

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

105278

MİKRODALGA ENERJİSİNİN KİMYASAL REAKSİYONLAR ÜZERİNE OLAN
ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI : PİRİT MİNERALİNİN
[$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5,03 \text{H}_2\text{O}$] ÇÖZELTİLERİNDE
MİKRODALGA ENERJİSİ İLE ÇÖZÜNDÜRÜLMESİ

Soner KUŞLU

Yönetici : Prof. Dr. Mahmut BAYRAMOĞLU

105278

Doktora Tezi

EC. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMAN YON MERKEZİ

JURİ ÜYELERİ

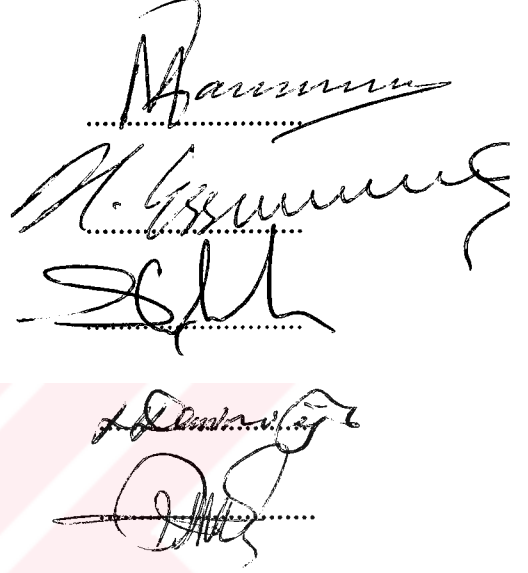
Prof.Dr.Mahmut BAYRAMOĞLU

Prof.Dr.Hürriyet ERŞAHAN

Prof.Dr.Sabri ÇOLAK

Yrd.Doç.Dr.Nuhi DEMİRCİOĞLU

Yrd.Doç.Dr.Abdusselam KURTBAŞ

The image shows five handwritten signatures in black ink, each on a dotted line. The signatures are: 1. Mahmut Bayramoğlu, 2. Hürriyet Erşahan, 3. Sabri Çolak, 4. Nuhi Demircioğlu, and 5. Abdusselam Kurtbaş.

19.07.2001 tarihinde 21/167 kararla kurulan jürimiz iş bu Doktora
tezini 20.08.2001 tarihinde kabul etmiştir.

ÖZET

Mikroalga kimyası hem endüstriyel ve hemde akademik sahada oldukça popüler bir bilim haline gelmektedir. Bu çalışmada; mikroalga enerjisinin kimyasal reaksiyonlar üzerine olan etkilerinin araştırılması , endüstriyel ve bilimsel sahalardaki uygulamaları ve yapılacak deneysel bir çalışma ile bu alandaki çalışmalara katkıda bulunulması hedef alınmıştır. İleri sürülen görüş, değerlendirme ve hipotezlere de yer verilmiştir.

Bu sahaya katkısı olması amacı ile, Artvin-Murgul bölgesinden temin edilen pirit cevherinin sülfirik asit destekli Fe^{+3} çözeltileri içerisindeki çözünme hızı, tane boyutu, Fe^{+3} ve H_2SO_4 konsantrasyonları, sıcaklık ve mikroalga enerjisi parametreleri altında; hem klasik ve hemde mikroalga deney sistemlerinde incelenmiştir.

Deneysel sonuçlara göre, dönüşüm kesrinin Fe^{+3} ile H_2SO_4 konsantrasyonlarının, reaksiyon sıcaklığının ve mikroalga enerjisinin artması ile arttığı, tane boyutunun artması ile azaldığı tespit edilmiştir.

Reaksiyon hızının kimyasal kontrollü olduğu tespit edilmiş ve mikroalga enerjisinin hem aktivasyon enerjisini hemde Arrhenious eşitliğindeki A faktörünü düşürdüğü gözlenmiştir. Klasik ve mikroalga sistemler için aktivasyon enerjisi, sırasıyla, 33,43 ve 18,72 kJ/mol olarak tespit edilmiştir.

Sonuç olarak, hem klasik ve hemde mikroalga deney sistemlerinde elde edilen sonuçlardan çözünme denklemleri klasik ve mikroalga sistemleri için sırasıyla aşağıdaki şekilde bulunmuştur :

$$X(\text{klasik}) = 1 - (1 - (t \cdot 78,33 \cdot e^{(-4028/T)} \cdot (C_{Fe^{+3}}^t)^{1/2} \cdot (C_{H_2SO_4}^t)^{1/2} / (R \cdot 0,0417))$$

$$X(\text{Mikroalga}) = 1 - (1 - (t \cdot 1,82 \cdot e^{(-2256/T)} \cdot (C_{Fe^{+3}}^t)^{1/2} \cdot (C_{H_2SO_4}^t)^{1/2} / (R \cdot 0,0417))$$

SUMMARY

Microwave Chemistry is becoming increasingly popular both in industry and academia. The aim of this study is to declare the effect of microwaves on the chemical reactions, to use of microwaves in industry and academic region and, to add an idea in microwave chemistry by doing an experimental study both in classic and microwave experimental systems. In addition there are many idea and hypothesis connected with the effect of microwaves on chemical reactions. These ideas and hypothesis are investigated in this thesis.

In order to add an idea in microwave chemistry, the dissolution rate of a pyrite mineral from Artvin- Murgul Copper mine in ferric sulfate solutions supported with sulfuric acid was investigated both in classic and microwave experimental systems. Particle size, the concentration of ferric sulfate and sulfuric acid , temperature and microwave power was chosen as parameters.

According to the experimental results, it was observed that the dissolution rate of pyrite increased with increase of reaction temperature, ferric sulfate, acid concentration and microwave power, and decreased with increase of particle size.

It was established that, the reaction rate between pyrite and ferric sulfate supported with sulfuric acid was chemically controlled and that the microwave power causes decreasing both activation energy and pre-exponential factor A in Arrhenius equation. The activation energy in classic and microwave systems was established as 33,43 and 18,72 kJ/mol respectively.

As a result the rate expression associated with the dissolution rate of pyrite may be summarized as follows in classic and microwave systems , respectively :

$$X(\text{klasik}) = 1 - (1 - (t \cdot 78,33 \cdot e^{(-4028/T)}) \cdot (C_{Fe^{+3}}^t)^{1/2} \cdot (C_{H_2SO_4}^t)^{1/2} / (R \cdot 0,0417))$$

$$X(\text{Mikrodalga}) = 1 - (1 - (t \cdot 1,82 \cdot e^{(-2256/T)}) \cdot (C_{Fe^{+3}}^t)^{1/2} \cdot (C_{H_2SO_4}^t)^{1/2} / (R \cdot 0,0417))$$

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmalarım boyunca yakın ilgi ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen saygıdeğer hocam Prof. Dr . Mahmut BAYRAMOĞLU'na en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma, Üniversitemiz Araştırma Fonu tarafından 1998/34 nolu proje ile desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı Araştırma Fonu Yönetim Kurulu Üyelerine, çalışmalar boyunca her türlü imkanı karşılamaya çalışan Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanlığı'na, her konuda destek olan Y. Doç. Dr. Hüseyin OKUR ve Y. Doç. Dr. Taner TEKİN'e, bölümümüzdeki tüm hocalarım ve mesai arkadaşlarıma, ve eşim Yasemin KUŞLU'ya katkı ve desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Soner KUŞLU

2001

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
SUMMARY.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
KISALTMALAR VE SİMGELER.....	vii
1.GİRİŞ.....	1
1.1. Literatür Özeti.....	3
1.1.1. Mikrodalga Destekli Mineral Liçingi.....	3
1.1.2. Pirit İle İlgili Olarak Yapılan Çalışmalar.....	5
2. ELEKTROMAGNETİK DALGALAR VE TEORİSİ.....	8
2.1. Tarihçe.....	8
2.2. Elektromagnetik Dalganın Tanımı.....	9
2.3. Yüksek Frekanslı Bir Elektromagnetik Alan Etkisinde Bulunan Bir Maddenin Davranışı.....	13
2.4. Mikrodalga Isıtma.....	21
3. MİKRODALGA ENERJİSİNİN ENDÜSTRİYEL KULLANIMI	25
3.1.Mikrodalga Enerjisinin Metajurji Endüstrisinde Kullanımı.....	25
3.1.1.Minerallerin ve İnorganik Ürünlerin Mikrodalga Enerjisi ile Isıtılması.....	25
3.1.2 Sinterleme.....	34

3.1.3 Karbotermik İndirgeme.....	35
3.1.4. Diğer İşlemler.....	36
3.2. Atık Giderme -Değerlendirme.....	38
3.3. Polimer Endüstrisinde Uygulamalar.....	39
3.4. Mikrodalga Destekli Kurutma ve Dehidratasyon.....	40
3.5.Gıda Sektöründe Mikrodalga Enerjisinin Kullanılması.....	42

4. MİKRODALGA ENERJİSİNİN KİMYADA KULLANIMI

(MİKRODALGA KİMYASI)	43
4.1. Mikrodalga Işımanın Termal Aktivasyonu.....	47
4.2. Mikrodalga Işımanın Termal Olmayan Etkisi.....	48
4.2.1.Kızgın Nokta (Lokalize Isınma) Etkisi.....	48
4.2.2.Moleküler Düzeyde Hareketlenme Etkisi.....	50
4.2.3.Moleküllerin Taşınma Özelliklerine Dayanan Etki.....	51
4.2.4.Diğer Etki Türleri.....	52
4.2.5.Mikrodalga Işımadan Kaynaklanan Ürün Seçiciliği.....	53
4.2.6. Mikrodalga Işıma Üzerinde Daha Üstün Mekanik Özellikler.....	53
4.3. Mikrodalga Enerjisinin Atermal Etkilerine Atfedilen Çalışmalar.....	54
4.4. Mikrodalga Etkiye Atfedilen Çalışmalar.....	57
4.5. Mikrodalga Enerjili Sistemlerde Yapılan Kinetik Çalışmalar.....	65

5.MATERYAL VE METOD.....

5.1.Pirit Hakkında Kısa Bilgi.....	67
5.2.Materyallerin Temini ve Hazırlanması.....	69
5.3.Analitik Yöntemler.....	69
5.4.Mikrodalga Deney Sistemi.....	71
5.5.Klasik Termal Deney Sistemi.....	76

6. DENEL KISIM.....

6.1. Tane Boyutunun Değiştirilmesi.....	79
---	----

6. 2 . Fe ⁺³ Konsantrasyonunun Değiştirilmesi.....	82
6.3. Asit Konsantrasyonunun Değiştirilmesi.....	84
6.4. Sıcaklığın Değiştirilmesi.....	86
6.5. Mikrodalga Enerjisinin Değiştirilmesi.....	88
7. TARTIşMA VE SONUÇ.....	90
7.1. Çözünme Reaksiyonları.....	90
7.2. Kinetik Modelleme.....	91
7.3. Parametrelerin Değerlendirilmesi.....	92
7.3. 1.Tane Boyutuna Bağımlılık.....	92
7.3.2. Fe ⁺³ ve H ₂ SO ₄ Konsantrasyonuna Bağımlılık.....	95
7.3.3. Reaksiyon Sıcaklığına Bağımlılık.....	100
7. 4. İstatistik Analiz.....	104
8. ÖNERİLER.....	108
KAYNAKLAR.....	109
EKLER.....	115
Ek A. Reaksiyon Kinetiği Hakkında Genel Bilgi.....	116
Ek B.Pirit Mineralinin X-Ray ve TG-DTA Sonuçları.....	121
Ek C.CSC 2200 µSCADA Projesinin Tanıtım Bilgileri ve Sonuçları.....	127
Ek D. t Cetveli.....	135
Ek E. F Tablosu.....	136

KISALTMALAR VE SİMGELER

Sembol	Anlamı	Birimi
A	Ön üstel sabit	-
b	1 mol A ile reaksiyona giren katının mol sayısı	-
C	Işık Hızı	km/s
D ₀	Penetrasyon derinliği	m
De	Difüzyon katsayısı	m ² /s
E	Elektrik alan	W/m ²
E	Aktivasyon enerjisi	kJ/mol
f	Frekans	hertz
Fe ⁺³	Çözeltideki Fe ⁺³ Konsantrasyonu	g/L
Fe ⁺²	Çözeltideki Fe ⁺² konsantrasyonu	g/L
H [*]	H'in eşleneği	-
H	Magnetik Alan	W/m ²
Hz	Hertz	1 dönüş / s
J	Herhangi bir noktada akım yoğunluğu	W
k _s	reaksiyon hız sabiti	cm/dk
k _g	kütle iletim katsayısı	mol/m ² s
m	Pirit miktarı	g
M _B	Katının ortalama molekül ağırlığı	g/mol
P	Isıya dönüşen güç yoğunluğu	(W/m ³)
P _{ort.}	Ortamda toplam ortalama güç	W
R	Katı parçacığın yarıçapı	cm
t	Zaman	dk
V	Reaktör İçindeki Çözelti Hacmi	L
λ	Dalga Boyu	m
ε	Bağıl Geçirgenlik	-

ϵ'	Bağıl geçirgenliğin gerçek kısmı	-
ϵ''	Bağıl geçirgenliğin imajiner kısmı	-
Tang δ	Kayıp açısı	-
λ_0	Boşluktaki dalga boyu	m
α_t	Toplam dielektrik polarizasyon	-
α_e	Elektronik polarizasyon	-
α_a	Atomik polarizasyon	-
α_d	Dipolar polarizasyon	-
α_i	Arayüzey polarizasyonu	-
X1	7.1 nolu reaksiyon için dönüşüm kesri	-
X2	7.2 nolu reaksiyon için dönüşüm kesri	-
ρ_B	Katı parçacığın ortalama yoğunluğu	mol/cm ³
t^*	Tam dönüşüm için gerekli süre	dk

1.GİRİŞ

Elektromagnetik teori üzerinde yoğun araştırmaların yapıldığı 1940'lı yıllarda, elektromagnetik dalgalar ile ilgili teknolojik uygulamalar, daha çok haberleşme ve radar üzerine yoğunlaşmış, daha sonra radyo ve televizyon gibi alanlarda da önemli ölçüde kullanılmaya başlanmıştır. Araştırmaların , elektromagnetik dalgaların çeşitli maddelerle olan etkileşimleri üzerine yönelmesiyle, dalgaların sadece haberleşme alanında değil ve fakat aynı zamanda bazı endüstriyel işlemlerde de kullanılabileceği ortaya çıkmış ve bu yöndeki çalışmalara hız verilmiştir.

Günümüzde; mikrodalga enerjisi, mikrodalga fırınlar, plastik, lastik , beton, cam seramik, metalurji, gıda ,tarım vb. endüstriyel alanlarda kurutma, kızdırma, kalsinasyon, sinterleştirme gibi termal işlemlerde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (1).

Elektromagnetik enerjinin klasik enerjilere göre önemli avantajları; enerjinin maddenin içine kadar nüfuz ederek endüstriyel işlemin daha aktif ve hızlı yapılmasını sağlaması, sistemlerin kolaylıkla otomatize edilebilmesi, optimum şartlarda klasik sistemlere nazaran enerji ve zaman tasarrufu sağlaması ve bunun sonucunda enerji kaybının minimum olması, uzaktan etki yapması, enerjiyi malzemeye taşıyan doğrudan bir aracın bulunmaması, kullanılan ortamda kirlenme olmadığından sistemin daha sağlıklı ve temiz olarak kullanılabilmesi ve sistemlerin kesikli ve sürekli olacak şekilde esnek olarak uygulanabilmesi sayılabilir (1).

Kimya endüstrisinin enerji kullanımı oldukça yoğundur . Enerji, genelde kontrolü zor değişkenlerden biridir. Doğru yer, zaman ve miktarda kullanılan enerji, kimyasal reaksiyonların ve diğer birim işlemlerin en yüksek performansda gerçekleşmesini sağlar. Yanlış yer, zaman ve miktarda enerjinin kullanılması; arzu edilen ürünün veriminin düşük olmasına ve/veya istenmeyen ürünlerin oluşmasına sebep olur. Dolayısıyla proses tasarımı; araştırmalar, bir sistemde kullanılacak enerjinin tipi, miktarı ve zamanlamasının kontrolü üzerinde de yoğunlaşmalıdır.

Kimya alanında, özellikle, son 20 yıldır yapılan yoğun çalışmalar sonucunda, uluslararası alanda “mikrodalga kimyası” adı ile yeni bir bilimsel faaliyet ve çalışma alanı oluşmuş, yepyeni kimyasal sentezler gerçekleştirilmiş ve bu sentezlerde mikrodalga enerjisinin kullanılmasının zaman ve verim açısından üstünlükleri gözlenmiştir. Mikrodalga enerjisinin kimyasal reaksiyonlar üzerindeki etkilerini; termal ve atermal etkiler şeklinde açıklamaya çalışan değişik hipotezler ileri sürülmüş, fakat bu konuda henüz ortak bir fikir oluşmamıştır .

Kimyanın başka alanlarında da mikrodalga enerjisinden faydalanılmaktadır; fizikokimyacılar maddenin moleküler özelliklerini ortaya koymak için mikrodalga’yı kullanmaktadırlar. Analitik kimyacılar ise, özellikle, nümune çözmede ve ayırma işlemlerinde mikrodalga enerjisini tercih etmektedirler (1).

Bu hususlar göz önüne alındığında; Türkiye’nin de, yeni fikir ve uygulamalara açık olan “Mikrodalga Kimyası” alanında uluslararası bilimsel yarış ve rekabetten uzak kalmaması gerektiği ortaya çıkmaktadır. Tezin konusu, öncelikle böyle bir rekabete katkıda bulunmak üzere seçilmiş olup, aşağıdaki hususların gerçekleşmesi hedeflenmiştir :

- 1- Mikrodalga enerjisinin kimya ve kimya mühendisliği açısından kullanım alanlarının belirlenmesi,
- 2- Kimyasal uygulamalara yönelik, mikrodalga deney sisteminin projelendirilmesi, planlanması ve kurulması,
- 3- Pirit mineralinin sülfürik asitli ortamda demir (III) sülfat ile olan çözünme reaksiyonunun klasik ve mikrodalga enerjisi şartlarında kinetiğinin incelenmesi ve aralarında ortaya çıkabilecek farklılıkların tespit edilerek tartışılması.

1.1. Literatür Özeti

Tez çalışmasının amacı; piritin, sülfürik asitli ortamda demir(III) sülfat ile olan çözünme kinetiğini hem klasik ve hemde mikrodalga şartlarında inceleyerek, aralarında meydana gelebilecek farklılığı ortaya koymak ve mikrodalga'nın etkisini görmektir.

Bu kısımda öncelikle, dar kapsamda tezin konusu ile ilgili olduğundan, mikrodalga enerjisi kullanılarak gerçekleştirilen mineral liçingi konusunda literatür özeti verilecektir. Daha sonra, pirit liçingi üzerinde yürütülmüş olan, klasik (mikrodalgasız) yöntemlerin konu olduğu çalışmalardan bahsedilecektir.

1 . 1 . 1. Mikrodalga Destekli Mineral Liçingi

Analitik kimyacılar (kimyasal analizde) değişik kimyasal ürünlerin, minerallerin ve metallerin çözünme analizleri ile ilgili olarak mikrodalga ısıtma cihazlarını kullanmaktadırlar. Mikrodalga ısıtma hızı klasik ısıtma hızından büyüktür ve dolayısıyla çözünme hızı da mikrodalga enerjisi ile hızlanır. Analitik örneklerin çözünme prensipleri, maden yada konsantre numune ihtiva eden değişik minerallerin liçing işlemine de uygulanır (2).

Kruesi ve Frahm, nikel, kobalt ve demir oksitleri ihtiva eden lateritic minerallerinin mikrodalga destekli liçingini ele almışlardır. Bu minerallerin metalleri kendi klorürlerine, 1200 W gücünde ve 2450 MHz frekanstaki mikrodalga enerjisi ile, azot atmosferinde 177 ile 322 °C sıcaklık aralığında 4-5 dakika içerisinde dönüştürülmüştür. Aynı işlem su liçingi ile 88 °C'de 30 dakika içerisinde gerçekleştirilmiştir. Nikel ve kobalt ekstraksiyonu, sırasıyla, %70 ve %85 olarak bulunmuştur. Benzer şekilde oksidli yada sülfürlü mineraller ihtiva eden bakır minerallerinin veya konsantrelerinin çözünürlüğü yine 350-700 °C'de demir(II) yada demir(III) klorür ile gerçekleştirilmiştir. Bakır ekstraksiyonu %96 olmuştur (2).

Nikel ekstraksiyonu için Chunpeng ve ark., mikrodalga ısıtma ile klor atmosferinde demir (II) klorür ile pendlandite konsantresinin kuru klorizasyonunu incelemişlerdir. Nikel taşınımı %99 olarak elde edilmiştir (2).

Peng ve Liu , asidik demir (III) klorür ile sphalerite'nin liçingi işlemine mikrodalga enerjisi uygulamışlardır. Sıcaklık, tanecik boyutu ve demir(III) klorür konsantrasyonu gibi parametrelerle çalışmışlardır. Deney sonuçlarına göre, hem mikrodalga ve hemde klasik sistemde sıcaklığın artması ile çinkonun liçing hızının arttığı belirtilmiştir. 0,1 M HCl ve 1,0 FeCl₃'de mikrodalga enerjisi ile 60 dakikada elde edilen çinko ekstraksiyonu %95 iken aynı şartlarda klasik liçing sisteminde bu değer %50 olmuştur (2).

Weian, Cu₂S ve CuFeS₂ gibi bakır sülfür konsantrelerinin liçing işlemlerini asidik demir (III) klorür içerisinde mikrodalga enerjisi ile gerçekleştirmiştir. Liç karışımı 2450 MHz ve 700 W mikrodalga enerjisi ile değişik sürelerde ısıtılmıştır. Klasik sistemlerde 2 saatlik sürede elde edilen %99 ekstraksiyon verimine mikrodalga enerjisi ile 40-45 dakika da ulaşılmıştır. Sonuç olarak, mikrodalga destekli liçing işlemi ile bakırın daha hızlı bir çözünme hızına sahip olduğu, ve bakır sülfür konsantresinin liçingi sırasında mineral yüzeyinde oluşan elementel kükürtün olumsuz etkisinin mikrodalga enerjisi ile giderildiği ileri sürülmüştür (2).

Antonucci ve Correa, %30,1-30,3 oranında bakır ihtiva eden kalkopirit konsantresinden bakırın sülfürik asit ile ekstraksiyonu işlemini, laboratuvar testleri için 2450 MHz ve pilot tesis testleri için 915 MHz deki mikrodalga enerjisi ile gerçekleştirmişlerdir. Pilot tesis reaktörü 35 litre kapasiteli olup, teflondan yapılmıştır. En yüksek bakır ekstraksiyonu değerine en yüksek sülfürik asit konsantrasyonunda ulaşılmıştır. %96'dan büyük bakır ekstraksiyonu elde edebilmek amacı ile mikrodalga enerjisi ile çalışıldığında kullanılması gereken karışım miktarının 1,8 kg asit/ kg konsantre olması gerektiği belirtilmiştir (3).

Joret ve ark., 7 M nitrik asit içerisinde CeO₂ ve Co₃O₄'ün çözünme hızları üzerine mikrodalga enerjisinin etkisini incelemişlerdir. Bu metal oksitler, refrakter mineral materyalleri oldukları için, seçilmişlerdir. Sırasıyla, 103 ve 111 kJ/mol olarak aktivasyon

enerjileri bulunmuştur. Mikrodalga enerjisinin çözünme denemeleri üzerine termal etkisinin bulunduğunu, mikrodalga enerjisinin kullanımının oldukça ilginç olduğunu ve süper ısıtma olayından dolayı kimyasal reaksiyon hızında artış meydana geldiğini ifade etmişlerdir (4).

1.1.2 . Pirit İle İlgili Olarak Yapılan Çalışmalar

Bayrakçeken ve ark., sulu ortamda piritin klor ile çözündürülme kinetiğini incelemişlerdir. Parametreler, tanecik boyutu, süre, sıcaklık, ve karıştırma hızı olarak seçilmiştir. Hız kontrol basamaklarının 13-35 °C aralığında kimyasal kontrollü ve 40-60 °C aralığında difüzyon kontrollü olduğu bulunmuştur. Aktivasyon enerjileri kimyasal ve difüzyon kontrollü hız basamakları için sırasıyla 36,7 ve 3,7 kJ/mol olarak bulunmuştur (5).

Papangelakis ve ark., 5-20 atm basınç aralığında ve 140-180 °C' sıcaklık aralığında piritin basınç oksidasyonunu deneysel olarak çalışmışlardır. Reaksiyonu kontrol eden basamağın kimyasal reaksiyon olduğunu, aktivasyon enerjisini 140-160 °C aralığı için 46,2 ve 160-180 °C için 110,5 kJ/mol olarak bulmuştur. 160 °C üzerinde sıcaklık değerlerinde reaksiyonun ilerlediğini fakat 160 °C altındaki sıcaklıkta yüzey üzerinde elementel kükürt oluşumundan dolayı reaksiyonun engellendiği ortaya konmuştur (6).

Çolak ve ark., pirit mineralinden Cu, Co gibi değerli metallerin taşınımı ve ekstraksiyonu için, sulu klorlama prosesinin optimizasyonunu değişik parametrelerde incelemişlerdir (7).

Kadioğlu ve ark., pirit 'in nitrik asit çözeltileri içerisindeki yükseltgenme kinetiğini incelemişler ve kömür piriti ile ilgili sonuçların aksine, saf pirit ile yapılan çalışmada yüksek sıcaklık ve yüksek nitrik asit konsantrasyonlarında elementel kükürt oluşumu eğiliminin daha fazla olduğu bulunmuştur. Sıcaklık, nitrik asit konsantrasyonunun artması ile ve piritin tane boyutunun azalması ile reaksiyon hızının arttığı gözlenmiştir (8).

Antonijevic ve ark., piritin oksidasyonunu sülfürik asit çözeltileri içerisinde potasyum dikromat varlığında incelemiştir. Reaksiyonun aktivasyon enerjisi 50 kJ/mol ve kimyasal kontrollü olarak bulunmuştur. Pirit oksidasyonu üzerine dikromat konsantrasyonunun etkisinin olmadığı, sülfürik asit konsantrasyonunun etkisinin 1. derece olduğu bulunmuştur. Klor iyonlarının ilavesinde de pirit oksidasyonunun değişmeden kaldığı belirlenmiştir(9).

Kadioğlu ve ark., piritin sulu çözeltilerde nitrik asit ile olan oksidasyon kinetiğini değişik parametrelerle incelemiştir. Pirit içerisindeki kükürtün, liçing sırasında elementel kükürte ve sülfata okside olduğu, okside olan piritik kükürtün büyük bir kısmının sülfat çözeltisi içerisinde bulunduğu, elementel kükürtün tamamının reaksiyon tamamlanmaya gittiği müddetçe sülfata okside olduğu belirtilmiş ve değişik nitrik asit konsantrasyonları ve sıcaklıklar için elde edilen aktivasyon enerjisi hesapları gösterilmiştir (10).

M.Dimitrievic ve ark., piritin perklorik asit içerisindeki çözünme kinetiğini hidrojen peroksit mevcudiyetinde incelemiştir. Perklorik asit konsantrasyonunun çözünme üzerinde etkisi olmadığını, çözünmeye ait aktivasyon enerjisinin 57 kJ/mol olduğunu ve çözünme olayının kimyasal kontrollü olduğunu ortaya koymuştur (11).

Kadioğlu ve ark., doğal pirit numunelerinin çözünme kinetiğini klor ile doyurulmuş karbon tetra klorür ve su-tetraklorür ortamında reaksiyon süresi, sıcaklık, piritin tanecik boyutu, karıştırma hızı ve su-karbontetra klorür oranını parametre seçerek incelemişler, sonuçta her iki ortamda da pirit çözünürlüğünün sıcaklığın artması ile ve tanecik boyutunun azalması ile arttığını tespit etmişlerdir. Ayrıca su-karbontetraklorür ortamında çözünme hızının karıştırma hızından bağımsız olduğu, fakat saf karbontetraklorür ortamında çözünme hızının, karıştırma hızının artması ile arttığı tespit edilmiştir. Saf karbontetraklorür ortamında çözünmenin difüzyon kontrollü ve su-tetraklorür ortamında ise, kimyasal kontrollü olduğu tespit edilmiştir. Difüzyon ve kimyasal kontrol basamaklarına ait aktivasyon enerjileri sırası ile 32,3 ve 22,3 kJ/mol olarak bulunmuştur (12).

Antonijevic ve ark., piritin sülfürik asit çözeltilerindeki çözünürlüğünü hidrojen peroksit mevcudiyetinde, karıştırma hızı, tanecik boyutu ile perklorik asit konsantrasyonlarının değişik parametreleri altında incelemişlerdir. Aktivasyon enerjisi 68 kJ/mol olarak bulunmuş ve çözünme kinetiğinin yüzey reaksiyon kontrollü büzülen çekirdek modeline uygun olduğunu tespit edilmiştir (13) .

Arslan ve ark., piritin NaCl çözeltileri içerisinde elektro-oksidasyon mekanizmasını 35-40 °C de %10 NaCl ihtiva eden hücre içerisinde hem hipoklorit üretimi ve hemde piritin oksidasyonu izlenmiştir. Oksidasyon hızının akım ile direkt olarak ilişkili olduğu ortaya çıkmıştır (14).

Karaca ve ark., yine su ve su-karbontetraklorür ortamında iki Türk linyiti içerisindeki piritin klorlanma kinetiğini incelemişler ve ince pirit taneciklerinin kömür içerisine gömülü olduğunu ve hız kontrol basamağının klordan kül tabakasına olan difüzyon kontrollü olduğunu belirtmişlerdir (15) .

S.B.Kanungo, yayınlanmış olan 2 çalışmasından birincisinde pirit mevcudiyetinde seyreltik HCl içerisinde manganezin indirgenme liçingine ait proses hızını etkileyen faktörleri (16), ikincisinde de manganezin liçing sırasındaki davranışını tartışmıştır(17) .

2. ELEKTROMAGNETİK DALGALAR VE TEORİSİ

2.1. Tarihçe

19. asrın başlarında İngiliz Fizikçisi Faraday , değişken magnetik alanın elektriksel alan ve değişken elektriksel alanın da magnetik alan oluşturduğunu bulmuş, böylece bugünkü elektromagnetik dalga teorisinin temelini atmıştır. 1864 yılında, Maxwell elektromagnetik dalga teorisini bilimsel yöntemlerle ortaya koymuştur. 1877 yılında, Rayleigh çok yüksek frekanslı elektromagnetik dalgaların borulardan iletilebileceğini öne sürmüştür. Yine 1877 yılında Hertz kıvılcımlı bir jeneratör kullanarak dalga boyu 60 cm'ye inen mikrodalgaları üretebilmiş ve bunların optik özelliklere sahip olduğunu ispatlamıştır. 1896'da, G.Marconi-E.Brandly tarafından ilk telsiz bağlantısının gerçekleştirilmesiyle bilimsel ve teknik gelişmeler başlamıştır. 1906 yılında, De Frost triyot lambasını bularak telsiz haberleşmesini sağlamak suretiyle, elektromagnetik dalgaları uygulama alanına koymuştur. Dalga boyu, lambanın boyundan daha kısa olan frekanslarda bu lambaların kullanılamadığı görülmüştür. 1920 yılında Alman Barkhousen ve Kurz kendi adları verilen pozitif ıskaralı osilatörleri geliştirmişlerdir. 1921 yılında A.W.Hull Magnetronu bulmuştur. Daha sonra 1939 yılında Varian kardeşlerin klistronu yapmaları ile mikrodalganın üretilmesi konusunda büyük gelişme kaydedilmiştir. 1940'lı yıllardan sonra çeşitli maddelerin yüksek frekanslı elektromagnetik alandaki davranışlarının ve dielektrik özelliklerinin araştırılmasına başlanmıştır. Böylece, yüksek ve çok yüksek frekanslı elektromagnetik enerjinin telekominikasyon amaçlı kullanımları dışında özellikle birçok endüstriyel işlemlerde de kullanılabileceği ortaya çıkmıştır. Bu arada, frekans karışıklığını önlemek üzere, uluslararası frekans dağılımının tespiti için Birleşmiş Milletlere bağlı ve merkezi cenevre'de bulunan UIT (Union International des Telecommunications) teşkilatı kurulmuştur (18).

Çok yüksek frekansların üretilmesi çalışmalarının yanı sıra iletilmesi ve yayınımlı konusunda da sürekli çalışmalar yapılmış, verici ve alıcı cihazlar ile antenler arasındaki bağlantılar için koaksiyal kablolar ve iletim boruları (dalga klavuzu) geliştirilmiş, değişik tipte antenlerden yararlanılmıştır. Mikrodalga fırın ,1945 yılında Prey Spencer Raython

tarafından icad edilmiş, 1950 yılında ABD de, bu alanda ilk patent alınmış ve ilk ticari mikrodalga fırın, 1947 yılında görülmüştür(18).

Günümüzde artık magnetron ve klistron gibi çok yüksek frekanslı lambaların kullanılmasının yanısıra, carcinitron gibi daha yeni lambaların yapımı ile 1000000 MHz (0,3 mm dalga boylu) frekans sınırlarına kadar çıkılabilmektedir. Böylece, mikrodalga değişik hizmetlerde kullanılmasından dolayı önemli bir bilim haline gelmiştir.

2.2. Elektromagnetik Dalga'nın Tanımı

Elektromagnetik enerjiyi; kısaca elektrik ve magnetik alan tesiriyle enerjinin dalgalar halinde taşınması olarak tanımlayabiliriz. Işık, ısı dalgaları, X ışınları, radyo dalgaları, gamma ışınları, ultraviyole ışınları, enfraruj ışınların hepsi birer elektromagnetik dalgadan ibarettir (18).

Hareketsiz bir elektrik yükü etrafında daima bir elektrik alanı vardır. Bu alan, civardaki başka herhangi bir elektrik yüküne itme veya çekme şeklinde bir kuvvet tatbik eder. Hareketsiz elektrik yükü, eğer hareket ederse etrafında manyetik alan meydana gelir ki; bu alan civardaki bir manyetik metal parçasına veya mıknatısa manyetik itme veya çekme kuvveti tatbik eder. Elektrik ve manyetik alan, netice olarak, elektromanyetik alan olarak adlandırılır. Bir elektromanyetik alan içindeki herhangi bir değişiklik, elektromanyetik dalga olarak yayılır. Elektromagnetik dalgalar, basit olarak, frekans ve dalga boylarıyla karakterize edilir. Elektromagnetik spektrumdan dalgaların çeşitli özelliklerini anlamak mümkündür. Spektrumun çok küçük bir aralığını teşkil eden elektromagnetik dalgalar gözle görülür. Dalgaların hızı, içinden geçtikleri ortama göre değişir. Frekansları ise, ortama göre değişmez (18).

İndüksiyon teorisine göre, değişken magnetik alanlar elektrik alanlarını ve aynı şekilde değişken elektrik alanlarda magnetik alanlarını oluşturur. Elektrik ve magnetik alanların karşılıklı indüklenmeleri olayı uzayda kendi kendini oluşturan elektromagnetik

salınımlara sebep olurlar. Bunlar boşlukta ışık hızı ile ilerleyen dalgalardır. Nokta yükün aniden hareket ettirilmesi ile bu yükün etrafında oluşturduğu elektrik alanlarda da ani değişimler olur. Bu da, indüklenmiş bir magnetik alan oluşturur. Sonuç olarak; bu şekilde oluşan elektromagnetik puls, uzayda küresel bir dalga halinde yayılır. Bu dalgalar, aynı zamanda, elektromagnetik enerji taşıyıcılarıdır (19).

Aşağıdaki Tablo 2.1’de elektromagnetik spektrum görülmektedir (19).

Tablo 2.1. Elektromagnetik Spektrum

<u>DALGA BOYU (metre)</u>																						
10 ⁸	10 ⁷	10 ⁶	10 ⁵	10 ⁴	10 ³	10 ²	10	1	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶	10 ⁻⁷	10 ⁻⁸	10 ⁻⁹	10 ⁻¹⁰	10 ⁻¹¹	10 ⁻¹²	10 ⁻¹³	
Radyo Dalgaları																						
TV											Enfraruj Işın											
A _m -F _m -Radyo Yayın											Görünür ışık							X Işınları				
Haberleşme Bandı																						
Mikrodalgalar																		Gamma Işınları				
Radar																						
1	10 ¹	10 ²	10 ³	10 ⁴	10 ⁵	10 ⁶	10 ⁷	10 ⁸	10 ⁹	10 ¹⁰	10 ¹¹	10 ¹²	10 ¹³	10 ¹⁴	10 ¹⁵	10 ¹⁶	10 ¹⁷	10 ¹⁸	10 ¹⁹	10 ²⁰	10 ²¹	10 ²²
<u>FREKANS (Hertz)</u>																						

Radyo dalgaları iletken tellerden geçen ivmeli yüklerin sonucudur. Bu dalgalar elektronik cihazlar vasıtası ile oluşturulur. Radyo ve televizyon iletişim sistemlerinde kullanılırlar (19).

Mikrodalgalar (kısa-dalgaboylu radyo dalgaları), 1mm ile 30 cm arasında değişen dalgaboylarına sahiptirler ve elektronik cihazlarla meydana getirilirler. Kısa dalgaboylarından dolayı, hava yolculuklarında kullanılan radar sistemleri ve maddenin atomik ve moleküler parametrelerinin incelenmesi için, çok uygundurlar. Mikrodalga fırınlar, bu dalgaların evlerdeki ilginç uygulamasını temsil eder. Güneş enerjisinin,

uzaydaki bir güneş kolektöründen yeryüzüne düşen parlak mikrodalgalar vasıtası ile yararlı hale getirilebileceği önerilmiştir (19).

Kızılötesi dalgalar, 1 mm'den görünür ışığın en uzun dalga boyu olan 7×10^{-7} m' ye kadar değişen dalga boylarına sahiptirler. Sıcak cisimler ve moleküller tarafından oluşturulan bu dalgalar, çoğu maddelerce kolaylıkla soğurulurlar. Bir maddenin soğurduğu kızılötesi enerjisi, ısı şeklinde kendini gösterir ki bazen ısı dalgaları adını da alır. Çünkü madde tarafından soğurulan bu enerji vasıtası ile, cismin atomları yerinden oynadığında, onların titreşim ve ötelenme hareketleri artar, dolayısıyla, maddede bir sıcaklık artması meydana gelir. Kızılötesi radyasyonun fizik tedavi, kızılötesi fotoğrafçılığı ve titreşim spektroskopisini içeren birçok pratik ve bilimsel uygulamaları vardır (19) .

Görünür dalgalar insan gözünün gördüğü spektrum olarak tanımlanabilir. Işık, atom ve moleküllerdeki elektronların yeniden düzenlenmeleri ile oluşur. Görünür ışığın çeşitli dalga boyları, mordan ($\lambda = 4 \times 10^{-7}$ m) kırmızıya kadar ($\lambda = 7 \times 10^{-7}$ m) değişen renklerle sınıflandırılırlar. Gözün duyarlılığı, dalga boyunun bir fonksiyonudur Duyarlılık $5,6 \times 10^{-7}$ m (sarı-yeşil) civarındaki bir dalga boyunda maksimum olmaktadır (19).

Morötesi dalgalar, 380 nm ($3,8 \times 10^{-7}$ m) ile 60 nm ($6,0 \times 10^{-8}$ m) arasındaki dalga boylarını kapsar. Güneş, morötesi ışınların en önemli kaynağıdır. Güneşten gelen morötesi ışığın çoğu, üst atmosferdeki veya stratosferdeki atomlar tarafından yutulur(19).

X ışınları, 10^{-8} m(10 nm) ile 10^{-13} m (10^{-4} nm) aralığında dalga boylarına sahip elektromanyetik dalgalardır. X-ışınlarının en genel kaynağı, bir metal hedefi bombardımana tabi tutan yüksek enerjili elektronların yavaşlamasıdır. X- ışınları tıpta bir tanı aracı olarak ve belirli kanser türlerinin tedavisinde kullanılır. X-ışınları canlı dokulara ve organizmalara zarar verici veya öldürücü etki yaptığından, bu ışınlar maruz kalmamasına dikkat edilmelidir. Kristal yapının incelenmesinde de X-ışınları kullanılmaktadır, çünkü; X- ışını dalga boyları katı cisimlerdeki atomlararası uzaklık 0,1 nm mertebesindedir(19).

Gamma ışınları, radyoaktif çekirdekler tarafından (^{60}Co ve ^{137}Cs gibi) ve belirli nükleer tepkimeler süresince yayılan elektromanyetik dalgalarlardır. Dalga boyları 10^{-10} m ve 10^{-14} m bölgesindedir. Bu ışınlar yüksek derecede girginlik özelliğine sahiptirler; canlı dokular tarafından soğurulduğunda ciddi zararlar oluşturmurlar(19).

Bütün dalgasal hareketlerde olduğu gibi elektromagnetik dalgaların en önemli iki temel büyüklüğü f frekansı ve genliğidir. Dalga boyu, frekansa; $f=c/\lambda$ bağıntısı ile bağlıdır. Tablo 2. 2.'de endüstriyel, bilimsel ve tıbbi sahada kullanılmak üzere tahsis edilen frekanslar verilmiştir(19).

Tablo 2. 2. ISM FREKANSLARI

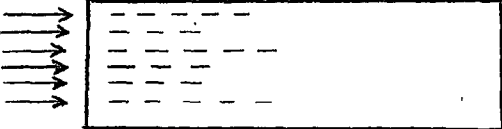
Merkez	Frekansı	Band	Uygulama Alanı
13.56	MHz	%0.6	Yalıtkan kayıplarla ısıtmada
27.12	MHz	%0.6	Yalıtkan kayıplarla ısıtmada
40.68	MHz	%0.6	Yalıtkan kayıplarla ısıtmada
120	MHz	%1	Isıtmada ve Tıpta (kanser hastalığının tedavisinde)
0350-450	MHz		Deri ve kanser hastalıklarının tedavisinde
915	MHz	20	Tıbbi ve Endüstriyel uygulamalarda
2450	MHz	50	Tıbbi, Bilimsel ve Endüstriyel uygulamalarda
9800	MHz	%1	Deri hastalıklarının tedavisinde ve çok ince ipliksel maddelerin işletilmesinde
55	GHz		Yeni uygulamaların araştırılmasında
120	GHz		Biyolojik etkilerin incelenmesinde
250	GHz		Çok ince cisimlerin ısıtılmasında

Elektromanyetik dalgalar enerji taşırlar ve uzayda yayılırken yollarının üzerinde bulunan cisimlere enerji aktarabilirler. Bir elektromagnetik dalgaın enerji yoğunluğu zamanla değişir. Yani bir elektromagnetik dalga için manyetik alanla ilgili anlık enerji yoğunluğu,

elektrik alanla ilgili anlık enerji yoğunluğuna eşittir. Böylece belli bir hacimdeki enerji, iki alan tarafından eşit olarak paylaşılır. Toplam anlık enerji yoğunluğu, elektrik ve manyetik alanlara ait enerji yoğunluklarının toplamına eşittir. Elektromanyetik dalganın şiddeti, ortalama enerji yoğunluğunun ışık hızı ile çarpımına eşittir(19).

Elektromanyetik dalgalar çizgisel momentum da taşırlar. Bu nedenle, bir elektromagnetik dalga bir yüzey üzerine çarptığı zaman, yüzey üzerinde basınç (radyasyon basıncı) oluşur(19).

2.3. Yüksek Frekanslı Bir Elektromagnetik Alan Etkisinde Bulunan Bir Maddenin Davranışı

	<u>Madde Tipi</u>
	Geçirgen (Isınma yok)
	Yansıtıcı (Isınma yok)
	Absorbe Edici (Madde Isınır)

Şekil 2.1. Materyaller ile mikrodalgaların etkileşimi

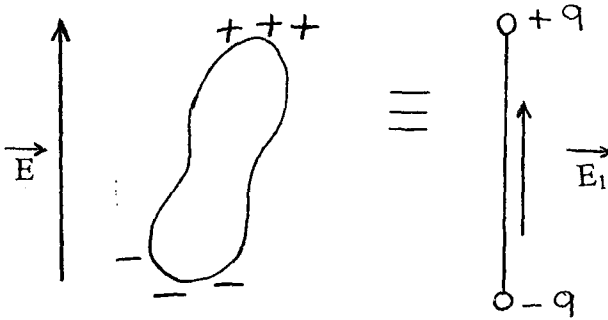
Elektromagnetik teori yönünden bütün maddeler 2 sınıfta toplanırlar. İletkenler ve yalıtkanlar. Bir iletken(metal), yüksek frekanslı elektromagnetik alan içerisine sokulduğu zaman, yüzeyinde bir akım hasıl olur ve elektromagnetik dalga, pratik olarak iletken içerisine nüfuz edemez. Yüksek frekanslı elektromagnetik alanların iletkenler üzerindeki

bu özelliğinden yararlanılarak, iletkenlerin yüzeyleri ısıtılarak endüstride demire su vermede, kaynakçılıkta ve lehimcilikte yararlanılır(20).

Yüksek frekanslı bir elektromagnetik alanın etkisinde kalan bir yalıtkanın davranışı, iletkeninkinden tamamiyle farklıdır.

Yalıtkanın iletkenliği sıfır değil ise, yani zayıf bir iletkenliğe sahip ise, sıcaklıkla bu iletkenlik belirli bir değere yükseldiği zaman, bu malzeme tam olarak ne bir iletken ne de bir yalıtkandır. Bu yüzden ki, elektronikte iletken ve yalıtkanların dışında üçüncü bir iletkenlik çeşidi olan yarı iletkenler (silisyum, germanyum) vardır(20).

Mükemmel bir yalıtkanda (hava, teflon, polietilen) elektromagnetik dalgalar zayıflamadan yayılırlar. Elektromagnetik alanın etkisine giren yalıtkan maddenin moleküllerinin elektrik yükleri, E Elektrik alanının etkisi ile yönelirler. Sonuç olarak, elektrik yüklerin yönelmesi yalıtkanın cinsine bağlı olarak belirli bir zamanda olur (dinlenme zamanı). Dinlenme zamanının tanımladığı zaman sabiti ile ilgili olan frekansa Debye frekansı denir. E elektrik alanının etkisi ile yalıtkanın moleküllerinin elektrik yükleri yönelerek, E 'nin yönüne göre $+$ ve $-$ yükleri iki ayrı uçta toplanarak kendi aralarında bir E_1 alanı hasıl ederler ve molekül, bir elektrik dipoluna eşdeğer olarak dikkate alınabilir(20).



Şekil 2.2. Bir Elektrik Dipolünün Sıraya Girmesi

Yarı iletkenin birim hacminde moleküllerin oluşturduğu toplam elektrik alanı E_1 ise;

$$E_t = E + E_1 \quad (2.1)$$

$$E_t = \epsilon \cdot E \quad (2.2.)$$

yazılır. Burada $\epsilon < 1$ olup, buna ortamın bağıl geçirgenliği adı verilir. Bağıl geçirgenlik ortamın yapısına bağlıdır(20).

Elektromagnetik alan zamanla değişirse ,pratikte belirli bir f frekansı ile sinüzoidal olarak, Şekil 2.2'deki E alanında zamanla değişir ve bunun etkisiyle ortaya çıkan E_1 alanı da aynı değişime ayak uydurur. Dolayısıyla eşdeğeri olan elektrik dipolün yükleri zamanla aynı salınımları yapar. Diğer bir deyişle, uyarılmış moleküllerin yükleri, her periyot esnasında yani saniyede f defa kutup değiştirerek molekülün 2 ucu arasında gidip gelirler. Enerjinin korunumu prensibine uygun olarak, bu salınımların devam etmesi için elektronlar, elektromagnetik dalgalardan enerji alırlar ve bu enerji ortamda ısı olarak açığa çıkar. Bu şekilde yalıtkanın kayıplı olduğu söylenir. Bu kayıplar yalıtkanın yapısına bağlıdır. Kayıpları ϵ' ve geçirgenliği ϵ'' ile göstererek,

$$\epsilon = \epsilon' - j \epsilon'' \quad (2.3)$$

veya

$$\epsilon = \epsilon' (1 - j \tan \delta) \quad (2.4)$$

$$\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon' \quad (2.5)$$

(2.5) ile yalıtkanın kayıp açısı tanımlanır.

Ortam mükemmel bir yalıtkan olmadığı zaman, yani çok küçük olsa da bir iletkenliği varsa, ortamda yalıtkan kayıpları dışında Joule kayıpları meydana gelir. Bu durumda, yalıtkan ortamda ısıya dönüşen enerji, yüksek frekanslı alanın etkisi altında moleküllerin uyarılması ile meydana gelen dipoller üzerinde elektronların yaptıkları salınımlardan dolayı ısıya dönüşen enerji (mikrodalga enerjisi) ile iletkenlikten dolayı ortaya çıkan Joule kayıplarının toplamına eşittir. Endüstriyel uygulamalar açısından mikrodalgalarla işleme tabii tutulan yalıtkan malzemelerin yalıtkanlık kayıpları çok yüksek olup, iletkenlikleri pratik olarak çok küçüktür (20).

Çok yüksek frekanslı (mikrodalgalar) elektromagnetik dalgaların yayıldığı sonsuz boyutlu bir yalıtkan ortamında ısıya dönüşen güç yoğunluğu, aşağıdaki bağıntı ile verilmiştir(27).

$$P = 55,6 \cdot E^2 \cdot f \cdot \varepsilon \cdot 10^{-6} \quad (\text{W/m}^3) \quad (2.6)$$

Ortamda ısıya dönüşen güç yoğunluğu; E^2 , frekans ve yalıtkan kayıpları ile orantılıdır. Hernekadar frekansın çok yüksek olması ısıya dönüşen gücün artacağı düşünülürse de bir taraftan ISM frekanslardan biri olması, diğer taraftan ε'' frekansla değiştiği için, ε'' 'nin o frekanstan mümkün olduğu kadar büyük bir kayıp göstermesi gerekir(20).

Mikrodalgaların endüstriyel uygulamalarında, enerji büyüklüğü yanında diğer bir önemli büyüklükte, elektromagnetik dalgaların taşıdığı enerjinin malzeme içerisine nüfuz etme derinliğidir. Nitekim, elektromagnetik dalgalar malzeme içinde yayılırken, ısıya dönüşerek zayıflar. Bir nüfuz derinliği tanımlanırsa; bu büyüklük, malzemenin yüzeyine gelen elektrik alanı E_0 ise, $0,368 E_0$ ' a kadar zayıflaması için elde edilen derinliği gösterir. Yalıtkan malzemenin yalıtkanlık sabiti ε' ve kayıp faktörü $\tan \delta$ ve λ_0 boşluktaki dalga boyu olmak üzere, bu derinlik,

$$D_0 = 0,269 \cdot \lambda_0 / (\varepsilon'^{1/2} \cdot \tan \delta) \quad (2.7)$$

bağıntısı ile verilir(20).

Verilen yalıtkan bir malzemenin yüksek frekanslı elektromagnetik enerji ile işlenmesi (kurutulması, pişirilmesi, pastörize edilmesi) halinde, enerjinin malzeme içine nüfuz ettiği D_0 derinliği gözönünde tutularak, uygun bir frekans tespiti sözkonusu olur.

Yüksek ve çok yüksek frekanslı elektromagnetik enerjinin dielektrik kayıplarla ısıya dönüşmesi elektromagnetik alan büyüklükleri ile ortam parametreleri arasında bağıntılar kurularak incelenir. Dolayısıyla bu inceleme, bir taraftan elektromagnetik teori ve diğer taraftan malzeme yapısını içerir. Elektromagnetik alanlarla malzeme arasındaki etkileşimin derecesi hem alan büyüklüklerine ve hem de malzemenin yapısına (kimyasal ve fiziksel) bağlıdır. Etkileşimin derecesine bağlı olarak, malzemede ısıya dönüşen güç değişir. Genel olarak, bir malzemenin elektromagnetik büyüklükler altındaki etkisi dielektrik sabiti ile ifade edilir. En genel halde bir malzemenin dielektrik sabiti sanal bir büyüklüktür(20).

$$\epsilon = \epsilon' - j.\epsilon'' \quad (2.8)$$

Genel olarak, bir elektromagnetik enerji ısıma etkisinde bulunan belirli bir ortamda herhangi bir noktada birim yüzeyden geçen güç yoğunluğu;

$$P = E . H \quad (2.9)$$

büyüklüğü ile ifade edilir. Burada;

E:Elektrik alan

H:Magnetik alan

Ortamdaki toplam ortalama güç ise;

$$P_{ort} = 0,5 . \iint (E \times H) ds \quad (2.10)$$

olur. (H, H^* 'ın eşleneğidir)

Ortamda herhangi bir noktada J , akım yoğunluğu olmak üzere, Maxwell denklemlerinden

$$\nabla \times H = J + j \cdot \omega \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot E \quad (2.11)$$

bağıntısı yazılır.

$$J = \tau \cdot E \quad \epsilon = \epsilon' - j \cdot \epsilon'' \quad (2.12)$$

(2.11) ile (2.12) bağıntısı ile (2.13) ve (2.14) elde edilir.

$$\nabla \times H = \tau \cdot E + (\omega \cdot \epsilon_0 \epsilon'' + j \cdot \omega \cdot \epsilon_0 \epsilon') \cdot E \quad (2.13)$$

$$= \omega \cdot \epsilon_0 \epsilon''_{\text{efektif}} \cdot E + j \cdot \omega \cdot \epsilon_0 \epsilon' \cdot E \quad (2.14)$$

Ortamda iletkenlik ve dielektrik kayıplarını ifade eden;

$$\epsilon''_{\text{efektif}} = \epsilon'' + (\sigma / \omega \cdot \epsilon_0) \quad (2.15)$$

büyüklüğü dielektrik kayıplarla ısıtmanın niteliğini ve önemini belirleyen bir büyüklüktür.

Elektromagnetik teoride, Maxwell denklemleri kullanılarak 2.13 eşitliği

$$(\nabla \times E) \cdot H^* - (\nabla \times H) \cdot E = -j \cdot \omega \cdot \rho_0 \cdot \rho \cdot H \cdot H^* + j \cdot \omega \cdot \epsilon_0 \epsilon' \cdot E \cdot E^* - \omega \cdot \epsilon_0 \epsilon''_{\text{efektif}} \cdot E \cdot E^* \quad (2.16)$$

şeklinde yazılır. V hacmi üzerinden integral ve diverjans teoreminden;

$$\iiint_V \nabla \times (E \cdot H^*) dV = \iint_S (E \cdot H) dS = -j \cdot \omega \cdot \iiint_V \rho_0 \cdot \rho \cdot H \cdot H^* - \epsilon_0 \epsilon''_{\text{efektif}} \cdot E \cdot E^* dV \quad (2.17)$$

bulunur. Buna göre, ortamda kaybolan ortalama toplam güç;

$$P_{\text{ort.}} = 0,5 \cdot W \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon''_{\text{efektif}} \cdot \iiint_V E^2 dV \quad (2.18)$$

olur. $E \cdot E^* = E$ olduğu göz önüne alınırsa eşitlik ifadesi;

$$E \cdot E^* = |E|^2 \quad (2.19)$$

olduğu göz önüne alınırsa

$$P_{\text{ort.}} = W \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon''_{\text{efektif}} \cdot \iiint_V E^2 dV \quad (2.20)$$

şeklinde yazılır. V hacminde elektrik alanın sabit olduğu varsayılırsa;

$$P_{\text{ort.}} = W \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon''_{\text{efektif}} \cdot E^2 V \quad (2.21)$$

şeklinde yazılır. Eşitlik (2.9) ifadesi belirli bir ortamda kaybolan gücü göstermektedir. Daha önce belirtildiği gibi E elektrik alanı ortam şartları ve mikrodalga fırının yapısı ile sınırlı bir büyüklüktür.

Eşitlik (2.21) ifadesindeki E elektrik alanı, dielektrik maddenin içindeki alandır. Gelen enerjinin bir kısmı maddenin yüzeyinden içeriye nüfuz eder; diğer kısmı ise, yansır. Yüzeyde yansıyan enerji, dielektrik permittivitesi (ϵ) ne kadar büyük olursa o kadar büyük olur.

Elektromagnetik dalganın malzemenin yüzeyinden başlayarak içeriye dalması ve dalma boyunca dielektrik kayıplarla enerjinin ısıya dönüşmesi sonucunda dalga zayıflar. Buna göre dalganın yayınım derinliği tanımlanır. Dalganın gücünün, malzeme üzerindeki değerinin ilk değerinin %10'una düştüğü anda alınmış olan mesafeye (derinliğe) yayınım derinliği denir.

Madde içerisindeki dalga boyu, dielektrik sabiti ile şu şekilde ilişkilidir:

$$\lambda = \lambda_0 / \epsilon^{1/2} \quad (2.22)$$

(2.22) eşitliğinde;

λ = Madde içinde dalga boyu,

λ_0 = Serbest boşluktaki dalga boyu,

Mikrodalganın elektrik alanı, bileşik içerisinde bulunan yüklü parçacıklar üzerinde güç uygular. Eğer yüklü parçacıklar serbest olarak elektriksel alana doğru hareket edebiliyorsa, elektrik akımı oluşur. Yüklü parçacıkların bileşikte bağlı bulunması, hareketlerini sınırlar ve yalnızca faz içindeki hareketleri elektriksel alana yönelir. Bu durum, “dielektrik polarizasyon” olarak ifade edilir. Elektrik polarizasyon, madde içindeki yüklü parçacıkların farklı tiplerine bağlı olarak dört bileşenden oluşur: elektronlar, çekirdek, sürekli dipoller ve arayüzey yükleri (21) .

$$\alpha_t = \alpha_e + \alpha_a + \alpha_d + \alpha_i \quad (2.23)$$

Burada;

α_t = toplam dielektrik polarizasyon,

α_e = çekirdeğin etrafını saran elektronların polarizasyonundan kaynaklanan elektronik polarizasyon,

α_a = çekirdeğin polarizasyonundan kaynaklanan atomik polarizasyon ,

α_d = madde içerisindeki sürekli dipollerin polarizasyonundan kaynaklanan dipolar polarizasyon ,

α_i =arayüzeydeki yüklerin polarizasyonundan kaynaklanan arayüzey (interfacial) polarizasyonudur.

Mikrodalga elektrik alanın yön değiştirmesi, dielektrik polarizasyonun da yön değiştirmesine sebep olur. Atomik ve elektronik polarizasyon ile depolarizasyon; mikrodalga elektrik alan yön değiştirmesinden daha hızlı bir zamanda gerçekleşir. Bu nedenle dielektrik ısıtma etkisine katkıda bulunmaz (atomik polarizasyon ve elektronik rezonans frekansı sırasıyla ultraviyole ışınlarından, görünür ve kızılötesi frekansları içindedir). Molekül içindeki sürekli dipollerin yönlenme zamanı, mikrodalga alanındaki elektrik alanın yönlenme zamanı ile aynıdır. Mikrodalga alanında; faz içinde dipoller ters elektrik alanı ile birlikte aynı hizaya döner. Dipolar polarizasyonun derecesi, dipol momentin gücü, alanın enerjisi ve dipolün devinimine (mobilité) bağlıdır. İç yüzeydeki polarizasyon; iletken parçacıklar, homojen maddedeki yalıtkan ortam içinde asılı durduğunda, dielektrik ısınmaya yardım eder. Kondüksiyon ve dielektrik polarizasyon maddenin mikrodalga ısınmasına sebep olurlar(21).

Dipolar bir madde mikrodalga ısımasına maruz bırakıldığı vakit, moleküller daha yüksek rotasyonel ve vibrasyonel enerji seviyelerine doğrudan uyarılmaz. Madde tarafından absorbe edilen enerji maddenin iç enerjisini artırır. Bu iç enerji ısıtma metodundan bağımsız bir şekilde, titreşim, vibrasyonel ve rotasyonel enerjileri arasında paylaşılır(21).

2.4 . Mikrodalgalarla Isıtma

Elektromagnetik dalgalar, herhangi bir ikinci etki ve radyoaktivite tesiri göstermezler. Yani akım kesildiği zaman, elektromagnetik enerjinin etkisi ortadan kalkar. Elektromagnetik enerjinin ısıya dönüşmesi, yalnız malzemenin kapladığı hacim içinde hasıl olur ve civarı soğuk kalır. Başka bir deyişle, ısıya dönüşen elektrik miktarı ancak malzemeyi ısıtmakta harcanmış olur, ve böylece, klasik ısıtma işlemleri ile mukayase edildiğinde, elektromagnetik enerjinin kullanılmasının çoğu hallerde enerji tasarrufu sağladığı ortaya çıkmış olur. Bu olay ısıtılan malzeme ne kadar ısısal yalıtıcı ise, o kadar

geçerlidir. Bazı besin maddelerinin ısıtılmasında ve kurutulmasında sıcak hava, infraruj gibi klasik sistemler yerine elektromagnetik enerjinin kullanılmasının diğer bir önemi, enerjinin elektromagnetik dalgalar halinde malzemenin en derinliklerine kolayca nüfuz etmesi, böylece bütün hacimde homojen bir sıcaklığın elde edilmesidir (21).

Dielektrik bir madde alternatif elektrik alanına maruz bırakıldığında, maddedeki dipoller elektrik alanı ile kendilerini yönlendirmek isterler. Dipollerin hareket miktarları maddenin iç kuvvetlerine bağlıdır. Dipol momentine zıt hareket eden iç sürtünme, ısınmaya sebep olur. Alternatif elektrik alanında; moleküllerin hareketi kolay ise, moleküller arasındaki sürtünme ve dolayısıyla ısı üretimi azdır. Eğer sürtünme fazla ise, daha fazla ısı üretimi olur (22).

Mikrodalgalar ile enerji transferi klasik ısıtmada olduğu gibi kondüksiyon veya konveksiyon yolu ile değil, dielektrik kayıplar ile olur. Maddeler mikrodalga enerjisini başlıca 2 ana mekanizma ile alırlar (22).

Dipol rotasyon (dönme) ve iyonik kondüksiyon.

Dipol rotasyon sürekli veya indüklenen dipollere sahip olan moleküllerin ısınımının elektrik alan bileşeni ile sıraya konmasını sağlar. 2450 MHz'de alan saniyede $4,9 \times 10^9$ kez salınır (titreşir). Ve moleküllerin ahenkli hareketleri ısı üretir. Dipol rotasyon içerisinde ısı üretiminin etkinliği numunenin karakteristik dielektrik dinlenme süresine bağlıdır (22).

İkinci mekanizma olan iyonik kondüksiyon, salınan (titreşen) elektrik alan ile çözünen iyonların hareketidir. Isı üretimi bu iyonların boyu, şarjı ve kondüktivitesine bağlı olan ve çözücü ile oluşan sürtünme kayıplarından dolayıdır. Yüksek dielektrik sabitine sahip olan bileşikler (su, etanol, asetonitril) mikrodalga ısıması altında hızlı bir şekilde ısınma eğilimindedirler. Hal böyle iken, düşük polar yapıdaki maddeler (aromatik ve alifatik hidrokarbonlar) veya net dipol momentleri olmayan bileşikler (CO_2 , dioksan, CCl_4) ve yüksek oranda düzenli materyaller mikrodalga ısımayı çok az absorblarlar (22).

Özetle, mikrodalgalar (1, 2) :

- *Proses hızı klasik metodlardan daha hızlıdır,
- *Kimyasal maddeleri direkt olarak ısıtır,
- *Karışımlarda seçici ısıtma sağlar,
- *Mikrodalga ekipmanları otomatik sistemlerle kolaylıkla adapte edilebilir,
- *Güç seviyesi elektronik olarak görülebilir,
- *Klasik ısıtmanın aksine, sıcaklık gradyeni üreten volumetrik bir prosestir,
- *Kor kısmı yüzeyden daha sıcaktır,
- *Kayıp faktörü, sıcaklık, belirli bir kritik sıcaklığa ulaştığı zaman çok hızla yükselir. Bu durum mikrodalga ile ısıtılan maddede sıcaklıkta ani bir yükselme meydana getirir,
- *Isıtma doğrudan ve merkezdendir,
- *Enerji elektromagnetik dalgalarla taşındığından ortamda enerji kaybı meydana gelmez.
- *Maddede sıcaklık gradienti minimum olur.

Örneğin bir madde içerisinde en fazla su içeren bölümler daha fazla ısınır. Suyun elektromagnetik enerjiyi yutma gücü çok fazla olduğundan, malzemenin nemli olan bölgelerinde enerji yutulması dolayısı ile sıcaklık artışı daha fazla olacaktır.

Mikrodalgayı geçiren veya kayıp değerleri düşük maddelerin ısıtılmasında 2 ana zorluk söz konusudur. Madde temelde mikrodalgayı geçirdiği için, bu maddelerin proses

sıcaklıklarına ısıtılmaları için oldukça fazla güç harcanır. Ayrıca; düşük kayıplı seramiklerin elektriksel iletkenlikleri sıcaklık ile üstel olarak değişir. Termal kaçaklarda, maddenin sıcaklığı kontrolsüz olarak artar, maddenin sıcaklığı kritik sıcaklığa ulaşır. Buna rağmen, bu kritik sıcaklık genellikle arzu edilen proses sıcaklığından düşüktür. Bütün bu zorlukların üstesinden gelinebilmesi için uygun bir metod, yüksek kayıba sahip maddelerle ile düşük kayba sahip seramikleri çevrelemektir. Bunlar , mikrodalga ısımayı hızlı bir şekilde absorbe edebildikleri için, düşük kayıplı malzemeyi kondüksiyon ile ısıtır ve daha az güç harcanmasına sebep olurlar. Araştırmalar, yüksek kayıplı bir madde kullanıldığı zaman, termal kaçakların olduğu kritik sıcaklığın arttığını göstermiştir. Bu işlem, bir yandan termal kaçaklardan korunurken bir yandan da düşük kayıplı malzemenin arzu edilen proses sıcaklığına ısıtılmasını sağlar (20).



3.MİKRODALGA ENERJİSİNİN ENDÜSTRİYEL KULLANIMI

Mikrodalga enerjisini günümüzde yaygın olarak kullanan endüstriler şunlardır (1, 2) :

- *Metalurji endüstrisi,
- *Gıda sektörü,
- *Tekstil endüstrisi,
- *Plastik ve lastik endüstrisi,
- *Beton, cam ve seramik endüstrileri.

Bu endüstrilerde temel kullanım alanları; ısıtma, kurutma, buharlaştırma, kızdırma, kalsinasyon, sinterleştirme, indirgeme ,öğütme öncesi işleme, liçing v.s. sayılabilir (2).

3.1. Mikrodalga Enerjisinin Metalurji Endüstrisinde Kullanımı

Mikrodalga enerjisi ile ısıtma; mineral davranışı, ısıtma, kurutma, öğütme, liçing, kavurma, oksit minerallerinin karbotermik indirgenmesi, refrakter altın konsantresi veya, karbon rejenerasyonu ve atık değerlendirme gibi metal taşınım proseslerindeki uygulamalarda önemli bir endüstriyel potansiyele sahiptir. Mikrodalga enerjisi elektrik enerjisinden daha pahalıdır, ancak mikrodalga ısıtma sonucu elde edilen verim klasik ısıtma ile elde edilen verimden daha yüksektir (2).

Aşağıda bu konu ile ilgili yapılan çalışmalardan bazı örnekler sunulmuştur.

3.1.1. Minerallerin ve İnorganik Ürünlerin Mikrodalga Enerjisi ile Isıtılması

Ford ve Pei, birçok metal oksit ve sülfürün mikrodalga enerjisi ile ısıtılmasını incelemişlerdir. 10-200 g aralığındaki miktarlarda alınan numunelere 2450 MHz'de mikrodalga enerjisi uygulanmıştır. Test sonuçları Tablo 3.1'de verilmiştir. Sonra, Wong ve Tinga birçok metal oksitin mikrodalga ısıtılmasını gerçekleştirmiştir. Bu sonuçlar ile

diğer sonuçlar karşılaştırılmış ve bileşikler hiperaktif, aktif ve inaktif olarak sınıflandırılmıştır. Sonuçlar Tablo 3.2' de verilmiştir (2) .

Tablo 3.1. Bazı Oksit ve Sülfürlü Bileşiklerin Mikrodalga ile Isıtılmaları

Bileşik	Isıtma Süresi(dakika)	Max.Sıcaklık(°C)
Al ₂ O ₃	24	1900
C	0,2	1000
CaO	40	200
Co ₂ O ₃	3	900
CuO	4	800
CuS	5	600
Fe ₂ O ₃	6	1000
Fe ₃ O ₄	0,5	500
FeS	6	800
MgO	40	1300
MnO ₂	a	-
MoO ₃	46	750
MoS ₂	0,1	900
Ni ₂ O ₃	3	1300
PbO	13	900
UO ₂	0,1	1100

a : Çok şiddetli etkileşim olduğundan sıcaklık not edilemedi.

Chen ve ark., 2450 MHz'lik frekansta işlem gören 40 mineralin ısınma sonuçlarını yayınlamışlardır . Tablo 3.3. 'de 2450 Mhz'de 3-5 dakika ısımaya maruz kalan oksit ve uranyum minerallerinin mikrodalga ısınma sonuçları ve Tablo 3.4 'da yine 2450 MHz'de 3-5 dakika ısıma altında kalan maden filizlerinin mikrodalga ısınma ile ilgili sonuçları sunulmuştur (2) .

Tablo 3.2. Mikrodalga Isıtma Hızına Bağlı Olarak Bazı Materyallerin Sınıflandırılması

Materyal Sınıflandırılması	Rapor edilen Isıtma Hızı	Max. Sıcaklık (°C)	Notlar
a)Hiperaktif	<u>°C/saniye</u>		
UO ₂	200	1100	
MoS ₂	150	900	
C	100	1000	
Fe ₃ O ₄	20	500/1000	Fe ₂ O ₃ / Fe ₃ O ₄ 'e bağlı
FeS ₂	20	500	> 20° C/s
CuCl ₂	20	450	
MnO ₂	-	-	
b)Aktif	<u>°C/dakika</u>		
Ni ₂ O ₃	400	1300	şiddetli
Co ₂ O ₃	300	900	şiddetli
CuO	200	800	
Fe ₂ O ₃	170	1000	
FeS	135	800	
CuS	120	600	
c)Isıtılması Zor Olan	<u>°C/dakika</u>		
Al ₂ O ₃	80	1900	
PbO	70	900	
MgO	33	1300	
ZnO	25	1100	
MoO ₃	15	750	
d)İnaktif	<u>°C/dakika</u>		
CaO	5	200	
CaCO ₃	5	130	
SiO ₂	2-5	70	

Tablo 3.3 2450 Mhz, 3-5 Dakika Işımaya Maruz Kalan Oksit ve Uranyum minerallerinin Mikrodalga Isınma Sonuçları

Mineral	Güç(W)	Isıtmaya Cevabı	Ürün muavenesi
Allanite	>150	Isıtmaz	Değişim yok,allanite
Cassiterite	40	Hızla ısınır	Değişim yok,cassiterite
Columbite(%40)	60	Soğuk olunca ısıtmak zor	Niobium minerals
silicatlardaki pyrochlore			Değişim yok
Fergusonite	>150	Isınmaz	Değişim yok,fergusonite
Hematite	50	Hızla ısınır, yüksek sıcaklıklarda ark yapar	Değişim yok,hematit
Magnetite	30	Hızla ısınır	Değişim yok,magnetite
Monazite	150	Isınmaz	Değişim yok,monazite
Pitchblend(%90) chlorite, galena ve calcite içerir	50	Hızla ısınır	UO ₂ ,U ₃ O ₈ ,ThO ₂ ve Fe-Al-Ca—SiO ₂ cam

Tablo 3.4. 2450 Mhz de, 3-5 Dakika Işıma Altında Kalan Maden Filizlerinin Mikrodalga Isınma ile İlgili Sonuçları

Mineral	Güç(W)	Isıtmaya cevabı	Ürün eldesi
Arsenopyrit	80	Isınır,biraz kıvılcım çıkar	S ve As gazlaşır, Pyrrhotite, As, Fe - arsenide ve arsenopyrite
Bornite	20	Hızla ısınır	Bornitede bazı değişimler chalcopyrite-digenite;bazı değişimler
Chalcopyrite	15	Sülfür gazları çıkar hızla ısınır	İki Cu-Fe sülfidler yada pyrite ve Cu-Fe sülfidler
Covellite/Anilite (%60)	100	Isınması zor	Tek kompozisyonun sinterlenmesi
Galena	30	Fazla ark ile hızla ısınır	Galenanın kütlesi ile sinterlenir
Nikeline/Cobaltite(%3)	100	Isıtmak zor	Biraz gazlaşma olur ,birçoğu etki etmez
Pyrite	30	Hızla ısınır, Sülfür gazlaşır.	Pyrrhotite ve S gazları
Pyrrhotite	50	Yüksek sıcaklıkta ark ile hızla ısınır	Biraz gazlaşma, birçoğu etkilenmez
Sphalerite (Yüksek Fe oranlı)	>100	Soğuk olunca ısıtmak zor	Wurtzite'ye dönüşür
Stibnite	>100	Isınmaz	Değişim yok,stibnit
Tennantite	100	Soğuk olunca ısınması zor	Tennantite-chalcopyrite, arsenite gazlaşması olur
Tetraherrite	35	Hızla ısınır	Ag-Sb alaşımı , PbS, Cu-Fe-Zn Sulphide ve Cu-Fe-Pb sulfide

Mikrodalga ısıtmaya maruz kalan minerallerin davranışı onların bileşimine bağlıdır; örneğin, sphalerit içerisinde demir ile çinko yerdeğiştirdikleri takdirde yüksek demir ihtiva eden sphalerite mikrodalga ile etkileşmeye başlar. Bu test sonuçları, mikrodalga enerjisinin mineral davranışı ve metal taşınım proseslerinde uygulanabileceğini gösterir(2).

McGill ve Walkiewicz ile Walkiewicz ve ark., inorganik bileşik ve minerallerin mikrodalga enerjisi ile ısıtılmasına ait deney sonuçlarını elde etmişler ve sunmuşlardır. Burada sunulan tüm test değerleri 25,0 g numune üzerinde elde edilmiştir. Sıcaklıklar inconel tipi termometreler ile monitordan elde edilmiştir. Test sonuçları Tablo 3.5. ve 3.6 da sunulmuştur. Test sonuçlarına göre, en yüksek sıcaklıkların karbon ve NiO , MnO_2 , Fe_3O_4 , Co_2O_3 , CuO ve WO_3 gibi metal oksitlerde gözlenmiştir. Birçok metal sülfürün mikrodalga ile iyi ısıtıldığı ortaya konmuştur. Metal tozlarının ve birkaç ağır metal halojenürlerin de iyi ısındığı fakat quartz, calsite ve feldspar gibi gang minerallerinin ısınmadığı, ayrıca bu çalışma ile maden filizi minerallerinin mikrodalga ile muamelelerinin sonunda mineral sınırları boyunca mikro çatlakların oluştuğunu gösteren etkili ve büyük termal gerilimlerin oluştuğuda ortaya çıkmıştır (2, 23).

Chunpeng ve ark., birkaç oksid, sülfür ve karbonat minerallerini test etmiştir. Tüm testleri 50 g numuneler ile yapmış ve 4 dakika boyunca 2450 MHz frekansta 500 W güçte enerji vermişlerdir. Test sonuçları Tablo 3.7’de verilmiştir. Bu tabloda verilen sonuçlara göre, bol miktarda oksitli ve sülfürlü minerallerinin çok iyi ısıtıldığı ortaya konmuştur (2).

Standish ve ark., mikrodalga ile ısıtmada, tanecik büyüklüğünün önemli fakat gerekli olmayan bir faktör olduğunu belirtmişlerdir. Mikrodalga ile ısıtılan ganular alumina ve magnetit ile ilgili yaptıkları çalışmada, ince Al_2O_3 ün kaba Al_2O_3 ’e göre daha hızlı ısındığı, fakat kaba Fe_3O_4 ’ün ince Fe_3O_4 ’e göre daha hızlı ısındığını belirtmişlerdir (24).

Tablo 3. 5. Bazı Bileşiklerin ve Elementlerin Mikrodalga İle Isıtılmaları Sonucu Elde Edilen Maksimum Sıcaklıklar ve Bu Sıcaklıklara Ulaşılan Zaman Süreleri

<u>Kimyasal</u>	<u>Sıcaklık(°C)</u>	<u>Zaman(dak.)</u>	<u>Kimyasal</u>	<u>Sıcaklık(°C)</u>	<u>Zaman(dak.)</u>
Al	577	6	Mo	660	4
AlCl ₃	41	4	MoS ₃	1106	7
C	1283	1	NaCl	83	7
CaCl ₂	32	1,75	Nb	358	6
Co	697	3	NH ₄ Cl	31	3,5
Co ₂ O ₃	1290	3	Ni	384	1
CoS	158	7	NiCl ₂	51	2,75
Cu	228	7	NiO	1305	6,25
CuCl	619	13	NiS	251	7
CuCl ₂ .2H ₂ O	171	2,75	Pb	277	7
CuO	1012	6,25	PbCl ₂	51	2
CuS	440	4,76	S	163	6
Fe	768	7	Sb	390	1
FeCl ₂	33	1.5	SbCl ₃	224	1,75
FeCl ₃	41	4	Sn	297	6
FeCl ₃ .6H ₂ O	220	4,5	SnCl ₂	476	2
Fe ₂ O ₃	134	7	SnCl ₄	49	8
Fe ₂ (SO ₄) ₃ .9H ₂ O	154	6	Ta	177	7
Hg	40	6	TiCl ₄	31	4
HgCl ₂	112	7	V	557	1
HgS	105	7	YCl ₃	40	1,75
KCl	31	1	W	690	6,25
Mg	120	7	WO ₃	1270	6
MgCl ₂ .6H ₂ O	254	4	Zn	581	3
MnCl ₂	53	1,75	ZnCl ₂	609	7
MnO ₂	1287	6	Zr	462	6
MnSO ₄ .H ₂ O	47	5			

Tablo 3.6. Doğal Mineraller Üzerine Mikrodalga Isıtmanın Etkisi

<u>Mineral</u>	<u>Kimyasal Bileşim</u>	<u>Sıcaklık(°C)</u>	<u>Zaman(dak.)</u>
Albite	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	82	7
Arizonite	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$	290	10
Chalcocite	Cu_2S	746	7
Chalcopyrite	CuFeS_2	920	1
Chromite	FeCr_2O_4	155	7
Cinnabar	HgS	144	8
Galena	PbS	956	7
Hematite	Fe_2O_3	182	7
Magnetite	Fe_3O_4	1258	2,75
Marlb	CaCO_3	74	4,25
Molybdenite	MoS_2	192	7
Orpiment	As_2S_3	92	4.5
Orthoclase	KAlSi_3O_8	67	7
Pyrite	FeS_2	1019	6,76
Pyrrhotite	Fe_{1-x}S	886	1,75
Quartz	SiO_2	79	7
Sphalerite	ZnS	87	7
Tetrahedrite	$\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	151	7
Zircon	ZrSiO_4	52	7

US Bureau mineral şirketi , sabit bir ısıtma süresi altında giren mikrodalga gücünün bir fonksiyonu olarak birkaç mineral ve bileşiğin mikrodalga ısınma test sonuçlarını sunmuşlardır . Tablo 3.8’de bu sonuçlar verilmiştir. Bu sonuçlara göre, giren güç seviyesi artırıldığı zaman, maddenin ısınma hızının arttığı gözlenmiştir. Tabii ki burada herhangi bir güç seviyesinde iyi ısınmayan düşük kayıplı materyallerin (SiO_2 , CaCO_3) istisna olarak ısınmadığı ve yüksek kayıplı materyallerin (PbS , Fe_3O_4) tüm güç seviyelerinde hızla ısındığı ortaya çıkmıştır (2) .

Tablo 3.7. 500 W , 2450 MHz' de Değişik Minerallerin Sıcaklığı Üzerine Mikrodalga Enerjisinin Etkisi

Mineraller	Kimyasal Bileşim	Zaman (dak.)	Sıc.(°C)
Jamesoite	$Pb_2Sb_2S_3ZnS$	2	850
Titanomagnetite	$xTiO_{2-y}Fe_3O_4$	4	1000
Galena	PbS	4	650
Chalcopyrite	$CuFeS_2$	4	400
Pentlantite	$(FeNi)_{9-x}S_8$	4	440
Nickel pyrrhotite	$(FeNi)_{1-x}S$	4	800
Cu-Cosuphide consantre	xCu_2S_yCoS	4	800
Sphalerite	ZnS	4	160
Molybdenite	MoS_2	4	510
Stibnite	Sb_2S_3	4	oda sıc.
Pyrrhotite	$Fe_{1-x}S$	4	380
Bornite	Cu_3FeSO_4	4	700
Hematite	Fe_2O_3	4	980
Magnetite	Fe_3O_4	4	700
Limonite	$mFeO_{2-n}H_2O$	4	130
Cassiterite	SnO_2	4	900
Cobal hydrate	$CoO.nH_2O$	4	800
Lead molybdenate	$PbMoO_4$	4	150
Iron titanite	$FeTiO_3$	4	1030
Rutile	TiO_2	4	oda sıc.
Lead carbonate	$PbCO_3$	4	180
Zinespar	$ZnCO_3$	4	48
Siderite	$FeCO_3$	4	160
Serpentine	$Mg(Si_4O_{10})(OH)_3$	4	200
Melaconite	$(Cu_{2-x}Al_x)H_{2-x}(SiO_2O_3)(OH)_4$	4	150
Antimon okside	Sb_2O_3	4	150

Tablo 3.8 . Giren Mikrodalga Enerjisinin Bir Fonksiyonu Olarak Bazı Kimyasal ve Minerallerin Isınma Hızı (2450 MHz)

Kimyasallar	Örnek ağırlığı ,g	500 W		1000 W		1500 W		2000 W	
		Sıc.(°C)	Zaman(s)	Sıc. (°C)	Zaman(s)	Sıc. (°C)	Zaman(s)	Sıc. (°C)	Zaman(s)
Al ₂ O ₃	15	385	7	473	7	498	7	547	7
CaCl ₂	17	35	7	43	7	53	7	58	7
CuCO ₃	10	32	7	42	7	51	7	55	7
CuCl	25	425	3,b	400	1, b	400	0,75, b	462	0,5, b
CuFeS ₂	25	908	0,75, c	930	0,33, d	>1500	0,25, c	>1200	0,13, f
CuO	25	1083	1,5, b	1088	0,25, b	1088	0,5, b	>1200	0,25, c
Cr ₂ O ₃	20	84	7	>1200	4, b	>1250	2,5, b	>1200	2, b
FeCr ₂ O ₄	30	110	7	>1200	6,25, c	>1200	3,25, c	>1200	2, c
Fe ₃ O ₄	25	1118	7	1144	3,5, d	1123	3, d	905	1, d
FeS ₂	20	698	7	800	7	700	0,75, d	375	0,17, d
PbS	50	984	0,5, d	992	0,4, d	-f	-	-f	-
SiO ₂	25	33	7	44	7	55	7	73	7
TiO ₂	10	67	7	109	7	150	7	228	7
ZnO	9,5	87	7	128	7	184	7	301	5,75, c
ZnS	30	139	7	236	7	>1200	6, c	>1200	3,75, c

a :Ulaşılan Maksimum Sıcaklık

b : Örnek Eridiğinden Test Sona Erdi

c :Sıcaklık Düşmeye Başladığından Test Sona Erdi

d : Örnekte Ark Olduğu İçin Test Sona Erdi

e :Sıcaklık Termokupl'ın Ölçüm Sınırı Üzerine Çıktığı İçin Test Sona Erdi

f :Düşük Güçte Çok Hızlı Isınma Olduğu İçin Test Sona Erdi,

3.1.2.Sinterleme

Seramiklerin ve kompozit maddelerin mikrodalga proseslemesi klasik ısıtmaya alternatiftir. Klasik ısıtmaya nazaran birçok üstünlükleri vardır. Klasik ısıtmada maddenin yüzeyi ısınır ve ısıtma kondüksiyon ile olur. Bu olay büyük bir sıcaklık gadyentine sebep olur. Mikrodalga ısıtmada daha küçük sıcaklık gadianti oluşur çünkü mikrodalgalar madde içine nüfuz ederler ve volumetrik ısınma sağlarlar. Hızlı ısı transferi ve proses süresinin kısalığı mikrodalga proseslemenin diğer üstünlükleridir. Ayrıca, termal ısıtma sonunda ortaya çıkan uzun süreli geri kalma olayı mikrodalga ile ortadan kalkar. Çünkü ısıtma etkisi mikrodalga enerjisinin verilmesi ile başlar ve kesilmesi ile son bulur. Mikrodalga ısıtma süresince maddenin mikrodalgaya karşı dielektrik cevabı maddenin proses işlemini optimum eden temel değerdir. Mikrodalga saha ve maddenin dielektrik cevabı, mikrodalga enerjisi ile ısı üretilmesini sağlar (2).

Bu konuda yapılmış çalışmalara örnek olarak alümina ve seramiğin mikrodalga enerjisi ile sinterlenmesi gelmektedir. Janney ve Kimrey alüminanın klasik sistemlerle olan sinterlenme işlem süresinin, mikrodalga enerjisi ile olan sinterlenme işlem süresinden daha fazla olduğunu ve mikrodalga metodu ile aktivasyon enerjisinin % 70 oranında düşürüldüğünü belirtmişlerdir (25).

Oktay ve ark., seramiklerin kurutulmasını ve sinterlenmesini mikrodalga enerjisi ile incelemişlerdir ve sonuçta klasik sistemlere alternatif olarak mikrodalga enerjisinin kullanılabileceğini belirtmişlerdir. Bu sonuca götüren temel noktalar, enerjinin maddenin tüm hacminde aynı oranda dağılması, malzemenin doğrudan ısıtılması ve sıcaklık gadientinin içten dışa doğru olmasıdır. Böylece mikrodalga enerjisi ile ürün kalitesinin iyileştirilmesi, enerji tasarrufunun sağlanması, üretim maliyetinin ve proses süresinin azalması ile birlikte yeni mamüllerin geliştirilmesi gibi teknolojik olanaklarda sağlamaktadır (26).

Kayıp hedefli mikrodalga ısıtma durumunda ise, mikrodalgalar volumetrik olarak ısıtma yaptıkları için, mikrodalga ışımasına maruz kalan bir madde içerisindeki sıcaklık

yüzeyindeki sıcaklıktan daha büyüktür. Sinterlenmede, mikrodalga işleminin en önemli avantajı maddeyi üniform bir şekilde ısıtmasıdır. Termal gadyenleri düşürmek için, birkaç araştırmacı kayıp hedefler etrafında düşük kayıplı yalıtımı çalışmışlardır (2). Bütün bu değerlendirmeler matematiksel olarak modellenmiş ve analiz edilmiştir. Elektriksel iletkenliği farklı 2 madde içine alır. Bu iletkenliklerin oranı bir teoremin gelişiminde küçük bir parametre olarak işlenir. İlk olarak, düşük kayıplı seramik madde ile çevrelenir. Burada, asimptotik teori lineer olmayan Volterra integral eşitliğini indirgeyen basit eşitlikler verir. Bu integral eşitliği analiz içindir, ve sonuçlar fiziksel olarak açıklanır. İkinci durumda, kayıplı materyal düşük kayıplı materyal tarafından çevrilmiştir. Bu durumda asimptotik teori nümerik teknik içerisinde analiz edilebilen basitleştirilmiş eşitlikler vermiştir. Sonuçlar tekrar fiziksel olarak yorumlanmış, dinamiklerin ve parametrelerin seramik mikrodalga ısıtmaya bağlılığı değerlendirilmiştir (2).

3.1.3 Karbotermik İndirgeme

Karbon ve ağır metal oksitlerin en yaygınları da mikrodalga ısıtma işlemine tabii tutulurlar. Bu nedenle, mikrodalga enerjisi ile metal oksitlerin karbotermik indirgenmesi mümkündür. Eğer metal oksit düşük kayıplı ise, ilave edilecek olan karbon, mikrodalga ısıtma işleminin etkili olmasını sağlar. Değişik araştırmacılar hematit ve magnetit gibi demir oksitlerin karbon ile karışımlarının mikrodalga ısınma sonucu metalik demir'e indirgendiğini belirtmişlerdir (2).

Mikrodalga indirgeme ile klasik indirgenme arasında farkı mukayese yapabilmek amacı ile Standish ve ark., hematit maden filizi taneleri, kok ve kireç tozu karışımı üzerinde bu testi yapmışlardır. Herbir karışım elektrik fırınında 1000 °C'de ve mikrodalga enerjisinde 1,3 kW'da işleme tabii tutulmuştur. Elde edilen sonuçlara göre, mikrodalga ısıtma hızının klasik ısıtma hızından daha büyük olduğu belirlenmiştir. Bazı faz değişimleri gözlenmiş ve bu faz değişimlerinin ısınma hızını artırdığı ortaya çıkmıştır (2).

Chunpeng ve ark., titanomagnetik konsantre üzerine mikrodalga destekli karbotermik indirgenmeyi araştırmıştır. Linyit tozu ve CaCO₃ ile karıştırılan konsantre titanomagnetit

örneği, 2450 MHz ve 500 W gücündeki mikrodalga güç ile ısıtılmıştır. Klasik ısıtma test sonuçları ile mukayese edildiğinde metal oksitlerin mikrodalga ısıtma ile indirgenmesinin klasik ısıtmaya göre daha hızlı olduğu ortaya çıkmıştır. Demir oksitlerin karbotermik indirgenmelerinin yanısıra, araştırmacılar klasik metodlar ile üretilmesi zor olan değerli ürünlerin mikrodalga enerjisi kullanılarak üretilebileceğini düşünmüşlerdir (2) .

3.1.4.Diğer işlemler

Baysar ve Kuester, mikrodalgaların alternatif enerji kaynağı olarak kullanılmasını akışkan yatak reaktörü ısıtarak araştırmışlardır. Reaktöre 20-25 cm yüksekliğinde farklı boyutlarda saf silisyum tanecikleri koyularak reaktörün alt kısmındaki kuartz pencere ve distribütör plakası yardımı ile gönderilen 0-30 kW'lık güce kadar ayarlanabilir mikrodalga enerjisi ile ısıtarak zaman-sıcaklık grafiklerini elde etmişlerdir. Reaktör yatağı hava veya azot gazı ile akışkanlaştırılmıştır. Denemeler değişik yatak yükseklikleri ve farklı boyuttaki silisyum tanecikleri için tekrarlanarak zaman-sıcaklık verileri elde edilmiştir. Bu çalışma ile, mikrodalgalarla ısıtılan bir akışkan yataklı reaktör kullanıldığı takdirde, bu enerjinin yaklaşık olarak 50 kat azalacağı ve silisyumun kimyasal buhar dekompozisyonu için reaktörün gerekli sıcaklıklara (yaklaşık olarak 700 °C) mikrodalga enerjisi ile kısa sürede ısıtılabilceği belirtilmiştir (27).

J.J.Thomas ve ark., sıcaklık gadyenini maksimum yaparak dahili-harici bir reaksiyon gerçekleştirmek için ,çubuk şekilli silikonları mikrodalga üretici içerisinde en az yalıtım kullanılarak nitride etmiştir. Bu örnekler, Si₃N₄ 'e üniform olmayan bir dönüşüm ve ardarda yüksek ve düşük yoğunlukta bölgeler içeren, zayıf mikroyapılara sahip tamamiyle nitrürlendirilmiş alanlar oluşturulmuştur. Bunun nedeni, silikon zerrelere reaksiyonun ilk evrelerinde ön ısıtmanın sebep olduğu elektriksel iletkenlikle ortaya çıkan sinterleşme-topaklaşma- ve numunelerin nitrürlendirilirken gösterdiği mikrodalga ısıtma davranışındaki büyük değişikliklerdir. Numunelerdeki bileşim profilleri ve sıcaklık, sayısal model kullanılarak simule edildi. Silikon buharının örneklerin içine difüzyonunun nedeninin maksimum nitridasyon oranına sahip alanlardaki yüksek sıcaklık ve sıcaklık gadyeni olduğu gözlemlendi. Silikon parçacıklarının topaklanmasından kaçınmak için silikon

tozu ve silikon nitrür tozu karışımından bazı bileşikler oluşturuldu. Yazarlar, dahili-harici bileşim profilleriyle üniform olarak nitrürlenmiş bu numunelerde topaklaşmanın önüne geçilebildiği takdirde saf silikonun nitridasyonu için mikrodalga enerjisi ile ısıtmanın yararlı olacağını ileri sürmüşlerdir (25).

Chunpeng ve Jinhui, ortama kontrollü olarak verilen oksijen mevcudiyetinde mikrodalga enerjisi ile pyrrhotite'yi muamele etmişler ve pyrrhotitedeki sülfürün %90 dan fazlasını elementel kükürte çevirmişlerdir. Demir ile nikel Fe_3O_4 , NiO , NiFe_2O_4 ve FeSiO_4 şeklinde okside olmuştur (2) .

Yine, Chunpeng ve ark., Ni-Cu sülfürü , Ni-Cu maddesine (alaşımına) dönüştürmüşlerdir. Kontrollü oksijen altında bu işlem mikrodalga prosesi ile yapılmış ve sülfür elementel kükürte dönüştürülmüştür. Yaklaşık olarak %96 oranında kükürt taşınımı gerçekleştirilmiştir (2).

Peng ve Liu, PbS ve PbO karışımının mikrodalga desteği ile eritilmesine ait test sonuçları Argon atmosferinde yapılmıştır. PbS, PbO'den daha hızlı ısınmıştır. Mikrodalga enerjisi ile PbS ile PbO'in 13 dakikada %90 reaksiyon verdiği durumda bu işlem klasik ısıtma ile aynı süre içerisinde %60 civarında olmuştur. Buharlaşmadan dolayı meydana gelen metal kaybı klasik sisteme göre mikrodalga enerjisinde daha az bulunmuştur (2).

Sülfür minerallerinin genellikle mikrodalga enerjisi ile kolayca ısıtılmasından dolayı, mikrodalga enerjisi ile altın konsantrelerinin ön işleme tabii tutulması mümkündür. Haque, laboratuvar ölçümlü bir test cihazında arsenopiritik refrakter altın konsantresini mikrodalga ile muamele etmiştir. %80'den fazla As ve S, sırasıyla As_2O_3 ve SO_2 olarak uzaklaşmışlardır. As_2O_3 ve SO_2 bileşiminden kaçınmak için bu test işlemi azot atmosferi altında yapılmıştır (2).

Altın endüstrileri, proseslerinde aktif karbonu sıkça kullanırlar. Karbon, altın siyano kompleksin herbir adsorbsiyon ve desorbsiyonundan sonra rejenere edilir. Genellikle, bu harcanmış karbon yüksek sıcaklıklarda dıştan ısıtmalı bir dönmeli fırında 600-750 °C'de

asit ile muamele edilir. Karbonun mikrodalga enerjisi ile yüksek sıcaklıklara (1000 °C) kolaylıkla ısıtılabilmesinden dolayı , Haque ve ark., mikrodalga ısıtma ile bu işlemi gerçekleştiren laboratuvar ölçekli bir mikrodalga destekli karbon rejenerasyon sistemi kurmuşlardır. Neticede, mikrodalga enerjisi kullanılarak yapılan karbon rejenerasyonun klasik olarak elde edilen rejenere karbondan daha iyi olduğu ve sistem performansının oldukça iyi olduğu ortaya çıkmıştır. Sonra bu işlemin uygun olduğuna Strack ile Bradshaw ve ark., yaptıkları çalışma ile karar vermişlerdir (2) .

Walkiewicz ve ark., mikrodalga enerjisini absorbe eden mineraller ihtiva eden maden filizinin hızlı ısınmasında termal gerilmelerin oluştuğunu ortaya çıkarmışlardır. Bu termal gerilmelerin mineral tane sınırları boyunca mikro kırılmalara yol açtığı tespit edilmiştir. Yazarlar, mineral işleme operasyonlarında enerjinin %50-70'inin ezme işlemlerinde tüketildiğini belirtmişlerdir. Klasik ezme işlemlerinde enerji verimi %1 dir. Buna göre, bir demir mineralinin mikrodalga enerjisi ile ön ısıtılması sonucu elde edilen ezme verimi % 9,9 - % 23,9 olmuştur (2, 23).

Roussy ve Pearce, CaF_2 'nin flotasyonunda flotasyon karışımının mikrodalga ile ısıtılması sonucu flotasyon hızının arttığını belirtmişlerdir (2) .

3.2. Atık Giderme-Değerlendirme

Son yıllarda yapılan çalışmalarda mikrodalga enerjisi katı, sıvı ve gaz atıkların giderilmesinde de kendini göstermektedir. Cha, endüstriyel gazlardaki SO_2 ve NO_x 'i elementel azot ve kükürte dönüştürmek için mikrodalga enerjisinden faydalanmıştır. İlk basamakta toksik gazların absorblanması için içerisinde aktif karbon bulunan bir kolon içerisinde, SO_2 ve NO_x ihtiva eden gaz akımı geçirilmiş, sonra karbon ile yüklenmiş kolon mikrodalga enerjisi ile ısıtılmış ve nihayetinde CO , CO_2 ve N_2 atmosfere bırakılmıştır. Kükürt bir spray bölümde soğutulup toplanmıştır (2).

H_2S çok zehirli bir gazdır. Ham petrolün arıtılması sırasında oluşur. Genellikle; hidrojen sülfürlü artık gaz akımındaki H_2S , Clauss prosesi ile kısmen kükürt ve suya okside olur.

Bunun için uygun bir oksidant gereklidir. Moskova'daki Kurchatov Enstitüsü yeni bir proses oluşturmuş ve mikrodalga plazma kullanarak, hidrojen sülfürün hidrojen ve kükürte dönüşümünü sağlamışlardır. Hidrojen sülfür artık akımı, mikrodalga üreten plazma reaktörden geçirilince hidrojen ve kükürte ayrışır. Bu işlem tek bir geçiş başına %65-80 oranında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen enerji ve ekonomik analiz sonuçlarına göre, bu işlemi yapan artım endüstrisinin 40-70 trilyon Btu yada 500-1.000 milyon \$ tasarruf sağladığı belirtmişlerdir (2).

Ghoresky ve Pickles, 2450 MHz ve 999 W mikrodalga enerjisi kullanarak elektrik ark fırınında tozlaşmış karbon ile karışmış tozdan çinko'yu %90 oranında elde etmişlerdir. Çinko taşınımı mikrodalga enerjisi ile hızlı ve seçici olmuştur (2).

Hatton ve Pickles, mikrodalga enerjisinin çamurların fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirme özelliğinden dolayı, laboratuvar ölçekli mikrodalga test cihazını kullanarak üretilcek çelik içinde bulunabilen demirin alınması için karışım içerisine karbon yada magnetit ilave etmiştir. Aynı zamanda, bu işi karbon yada magnetit ilave etmeden de yapmıştır. Sonuçta, hem karbon ve hemde magnetit ilavesiyle çamurun ısınma hızı artmıştır. Karbon ile 1000 °C'ye ve magnetit ile 800 °C 'ye ulaşılmıştır. Isıtma süresinin artması ile demir taşınımı artmış ve %90 seviyelerine ulaşmıştır (2).

3.3. Polimer Endüstrisindeki Uygulamalar

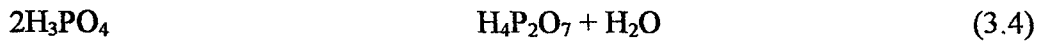
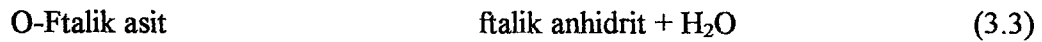
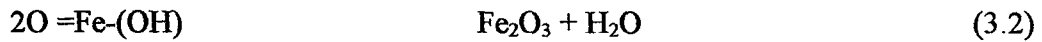
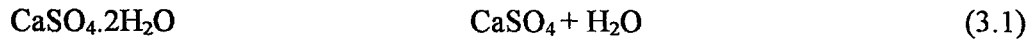
Polimerlerin ve kompozitlerinin düşük termal iletkenliğe sahip olmalarından dolayı, istenilen mekanik özelliklere kavuşulması için uzun iyileştirme zamanlarına ihtiyaç duyulur. Yine seramiklerde olduğu gibi mikrodalga enerjisi ile polimerlerin sinterlenmesi işlemide klasik sistemlerle uzun süren proses sürelerini kısaltmış ve bu kısa sürede polimerlerin istenen mekanik özelliklere kavuşmasına yol açmıştır.

Marand ve ark., Wei ve ark., ve Jordan ve ark., epoksi reçine sistemlerinin iyileşme kinetiğini incelemişler ve her araştırmacı mikrodalga ısınma sayesinde reaksiyon hızının arttığını ve jelatin ve vitrifikasyon sürelerinin azaldığını belirtmişlerdir (22).

3.4.Mikrodalga Destekli Kurutma ve Dehidratasyon

Mikrodalga enerjisinin kullanım alanlarından biride kurutma işleminde kullanılmasıdır. Kurutma işlemi, sanayide en fazla süre ve enerji gerektiren ısı işlemlerden birisidir. Klasik kurutma yöntemleri ile karşılaşılan en önemli sorun maddenin yüzey sertleşmesinin sonucu olarak ısı ve kütle geçişinin yavaşlamasıdır. Mikrodalga kurutma ile, yalnızca materyal içerisindeki su ısıtıldığından son sıcaklık kendiliğinden kontrol edilebilir ve kalan su tamamıyla uzaklaştırılabilir. Ayrıca madde içerisinden sıcaklık içerden dışarıya doğru azaldığından içerdeki su daha kolay uzaklaştırılır. Yüzey sertleşmeside meydana gelmediğinden kütle aktarımı yavaşlamaz .

Mikrodalga enerjisi zirai , kimyasal ve besin ürünlerinin, tekstil, kağıt, kereste gibi değişik yapıdaki ürünlerin ve maddelerin kurutulması ile ilgili uygulamalarda da kullanılmıştır. Genellikle, kurutma işlemi su,asid yada yüksek buhar basıncına sahip olan organik maddeler (alkol, aseton, eter, aromatikler, halogene olmuş hidrokarbonlar) gibi fiziksel olarak adsorbe olan maddelerin taşınımı ile ilgilidir. Anhidratasyon işlemi ile ilgili tipik reaksiyonlar aşağıdadır (2) .



Schiffmann , genellikle çözücülerin çoğunun mikrodalga enerjisi ile kolaylıkla ısıtıldığını belirtmiştir (2).

Haque, kurutulacak maddenin dielektrik kayıp faktörünün çözücünün kaybı ile azaldığını, mikrodalga ısıtma ile $\text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 'dan suyun uzaklaştırılabileceğini ve goethitenin ($\text{O}=\text{Fe}-\text{OH}$) hematite(Fe_2O_3)'e dönüştürülebileceğini belirtmiştir (2).

George, eğer kurutulacak olan madde veya çözücü mikrodalga enerjisi ile ısıtılamıyorsa, o halde karbon , magnetit yada silikon karbür gibi mikrodalga ısıtma hızlandırıcılarının mutlaka sisteme ilave edilmesi gerektiğini ve böylece çözücünün uzaklaşmasının sağlanacağını ifade etmiştir (2).

S.Kocakuşak ve ark., sodyum perborat tetrahidrat ve çeşitli sodyum perborat hidratların mikrodalga enerjisi ile dehidrasyonu ve sodyum perborat monohidrat üretimini çalışmışlardır. Çalışmalar 2450 MHz frekansta ve 700 W gücünde 5 kademeye ayarlanabilen Arçelik ARMD-580 mikrodalga fırın kullanılarak yapılmıştır. 4 mol kristal suyu içeren rafine sodyum perborat tetra hidrat türleri kullanılmış ve 1 mol yapı suyu içeren sodyum perborat monohidrat elde edilmiştir. Çalışmalarda, 350 W gücünde çalışılmıştır. Mikrodalga enerjisi, özellikle, ön ısıtmalar, son kurutmalar ve dehidrasyon işlemleri için çok uygundur. Kütlenin iç bölgeleri yüzeyden daha sıcak olduğu için suyun buharlaşması ve difüzyonu içten dışa doğru olmakta, kuruma esnasında kabuk oluşmadığı için kütleden su kolay kaçmaktadır. Isıtma işlemi bilinen diğer yöntemlere göre çok hızlıdır ve ısıtma hızı kolaylıkla ayarlanabilir olduğundan kontrolü hızlı, hassas ve etkilidir (28) .

A.Karagöz, şeker mikrodalga enerjisi ile kurutmuştur. Çalışma sonunda şekerin mikrodalga enerjisi yardımı ile daha kısa sürede ve etkin olarak kurduğunu gözlemiştir (29) .

Oktay ve ark., karakteristiklerinin iyileştirilmesi, daha yüksek ısı değere ve çevre üzerinde daha az etkilere sahip kömür elde edilmek amacı ile, kömürün kurutulmasında mikrodalga enerjisinin etkinliğini linyit kömürü üzerinde incelemiştir. Mikrodalga enerjisinin ön ısıtma sistemi olarak sıcak hava gibi klasik bir ısıtma sistemi ile birlikte kullanılmasının , enerji tasarrufu , kurutma süresinin kısalığı ve daha kaliteli kömür elde edilmesi bakımından büyük gelişmeler sağlayacağını belirtmiştir (30).

3.5. Gıda Sektöründe Mikrodalga Enerjisinin Kullanılması

Mikrodalga enerjisinin besin, tarım ve gıda ürünleri ile ilgili olarak endüstride uygulama alanı bulmuş bazı uygulamaları şunlardır (20):

- Donmuş et ve balıkların ısıtılması,
- Zirai ürünlerin kurutulması,
- Et,süt ve sebzenin sterilizasyonu,
- Meyve suyu ve biranın pastörizasyonu,
- Küfün yok edilmesi,
- Besin ve yiyeceklerin pişirilmesi,
- Tarım ürünlerinin zararlı böcek ve haşerelerden temizlenmesi .

4. MİKRODALGA ENERJİSİNİN KİMYADA KULLANIMI (MİKRODALGA KİMYASI)

Mikrodalga enerjisinin bilimsel çalışmalara ışık tutmaya başlaması ile birlikte, mikrodalga enerjisi kimya alanında da kendine yeni bir uygulama sahası bulmuştur. “Mikrodalga Kimyası” uluslararası sahada önemi giderek artan ve 4 yıl önce başlayarak 2 yılda bir gerçekleştirilen uluslararası sempozyum ile bu konuda yapılmış çalışmaları değişik başlıklar altında toplayan, inceleyen ve tartışan bir bilim dalı haline gelmiştir. Bu bilim dalında ele alınan temel konular aşağıda verilmiştir (1, 31, 32) .

- *Maddelerin dielektrik özelliklerinin tespiti,
- *İnorganik kimya , organik kimya ve çözünme reaksiyonlarının mikrodalga enerjisi ile gerçekleştirilmesi,
- *Mikrodalga enerjisinin katalitik etkisi,
- *Polimerler ve kompozitleri üzerine mikrodalga enerjisinin etkileri,
- *Biokimya, doğal ürünler ve çevre üzerine olan etkiler,
- *İnorganik ve seramik bileşiklerinin mikrodalga enerjisi ile muamelesi.

Karakteristik olarak mikrodalgalar, reaksiyon süresinde belirli azalmalar sağlamak suretiyle polar maddelerin hızlı bir şekilde ısınmasını sağlar , ve klasik ısıtmadan elde edilen çalışmalara nazaran daha kolay çalışmalar ve daha açık reaksiyonlar verir. Çoğu zaman daha yüksek verimlerle reaksiyonları sonuçlandırır. Aslında; önemli olmalarına rağmen, bütün bunlar bu tekniğin getirmiş olduğu avantajların hepsi değildir (21) .

Mikrodalga ısıma ile yapılan çalışmaların ilk günlerinde , reaksiyonlar ticari mikrodalga fırınlarda yapıldı. Isımanın odaklanmış olması , güç ve sıcaklık kontrollerinin yapılmasını sağlayan ve bunların yapılmasına imkan tanıyan yeni cihazların geliştirilmesi ile şu anda reaksiyonlar daha uygun ortamlarda yapılmakta ve deneysel şartların modifiye edilme ihtiyacı olmaksızın bu reaksiyonlar yürütülmektedir (21) .

Mikrodalga enerjisi ile ısıtma, öncelikle numunenin içerisinde oluşur ve sonra ısıma dışarı çıkar. Bu olay klasik ısıtma ile terstir. Klasik ısıtmada ısı dış bölgede üretilir ve merkeze doğru yönlendirilmelidir. Bu olay reaksiyon süreleri daha kısa olan reaksiyonlarla birleştirilince distilasyon gibi operasyonlarda bir gelişim oluşturur, ve enerjide önemli bir tasarruf sağlar. Kimya endüstrisinde prosesin gelişimi seviyesinde önemli bir adım teşkil eder (21) .

Ultrason , yüksek basınç veya vakum, ani termoliz gibi klasik olmayan enerji kaynaklarının tersine, mikrodalgalar kolaylıkla endüstriyel kullanıma uyma eğilimindedirler. Burada; belirli ürün proseslerinde mikrodalga enerjisi birçok avantajlar sağlamaktadır (21) .

Destek ortam üzerinde ve/veya çözücü olmaksızın ortaya konan reaksiyonlar ile bu metodoloji, organik çözücüler ve mineral asitler gibi atık oranları yüksek olan maddelerin yenilenmesini sağlar. Ayrıca, enerji harcama fiyatını düşüren değerlerde ürün verimini yükseltici bir davranış gösterir ve çevre açısından da temiz bir teknik oluşturur(21 , 25).

Hızlı ısıtma şeklinde izah edilemeyen bazı sonuçların mevcudiyeti, değişik yazarlar tarafından mikrodalga etkisi olarak ortaya konmuştur. Dolayısıyla; reaksiyonlarda meydana gelen reaktivite ve seçicilik değişimlerinin hızı spesifik radyasyon etkisi ile izah edilebilir, ve sadece termal etki ile izah edilemez şeklinde yorumlar yapılmıştır. (21) .

Mikrodalga enerjisinin kimyasal sentez alanında ve çeşitli kimyasal reaksiyonlarda kullanımı giderek artan bir hızla yaygınlaşmaktadır. Mikrodalga büyük uygulama alanı bulsa bile, bunun maddelerle etkileşiminin kimyasal mekanizması henüz anlaşılmış değildir. Mikrodalga, kataliz alanında, farklı maddelerle farklı şekilde etkileşirler. Sentizer adı verilen mikrodalgayı güçlü şekilde absorplayan uygun madde olarak, genellikle, mikrodalgayı absorplayan ve kimyasal reaksiyonu başlatmak için diğer maddelere iletenler tercih edilmiştir. Bu kavram, katalitik reaksiyonların başlangıç ve kontrolünde temel ilke olarak kullanılmıştır. Üründe istenilen kimyasal seçicilik, yeterli

mikrodalga eğilim ile başarılabilmektedir. MORE (reaksiyon hızlandırıcı mikrodalga fırın) kimyası alanında polar moleküllerin polar olmayan moleküllere göre daha fazla mikrodalgayı absorbladığı görülmüştür. Mikrodalga fırınlarda hızlı reaksiyonun gerçekleşmesinde çözücünün seçimi önemli olmuştur. Oysa “mikrodalga spesifik” hareket, gerçekte mikrodalga radyasyona özgü tek bir interaksiyon mu, reaksiyon mu, yoksa aktivasyon mu olduğu tartışılan bir kavram olmuştur. Geleneksel ısıtma yöntemleriyle saatler hatta günler alabilen reaksiyonlar mikrodalga radyasyon kullanılarak çok kısa bir sürede gerçekleşebilmektedir. Bu mikrodalga etkisinin yeterli bir açıklaması şimdiye kadar gerçekleşmemiştir(21 , 25) .

Genel olarak, hız artışları aşağıdaki sebeblere dayandırılmaktadır (21, 25).

- 1-Sıcak noktalardan dolayı reaksiyon hızındaki artışı (lokalize olmuş ısıtma etkisi),
- 2-Süper ısıtmadan dolayı reaksiyon hızındaki artış (süper ısıtma etkisi),
- 3-Organik moleküllerin geliştirilmiş (düzenlenmiş) taşınım özelliklerinden dolayı reaksiyon hızındaki artış (difüzyon artışı),
- 4-Seçici ısıtmadan dolayı reaksiyon hız artışı (aktif yan ısıtma, heterojen kataliz),
- 5-Kimyasal reaksiyonun seçiciliğinin değişiminden kaynaklanan hız artışı (hızlı ısıtma).

Ayrıca mikrodalga enerjisinin kimyasal reaksiyonlar üzerinde herhangi bir etkisinin olmadığına dair düşüncelerde vardır. Bunların genelde dayandıkları temel şudur : Spesifik mikrodalga aktivasyonu gerçekte eşsiz bir etkileşme, reaksiyon veya aktivasyona, mikrodalga ışımaya temel teşkil eder. Termal olmayan mikrodalga etkisi hakkındaki bazı spekülasyonlar, mikrodalganın 2450 MHz’de rotasyonel davranışı meydana getirebileceğine dair çok büyük bir yanlış anlaşılardan kaynaklandığı belirtilmektedir. Bu görüşe, göre bir bileşik 2,45 GHz’deki mikrodalgayı absorbe ederse, sıcaklığının yükselmesinden dielektrik ısıtma sorumludur ve ışıma molekülü daha yüksek vibrasyonel

veya rotasyonel enerji seviyesine direkt olarak getirmez. Üstelik, 2,45 GHz'de mikrodalga ile gelen enerji 0,3 kcal/mol seviyesinde olup kimyasal zincirleri bölmek için çok küçük olduğu belirtilmiş ve eğer kinetikte verimi ve seçiciliği iyileştirmede sonuçlanan bazı klasik olmayan etkilerin olabileceği düşünüldüğü takdirde , doğru mikrodalga aktivasyona ulaşılabilceği ifade edilmiştir (21 , 25).

Mikrodalga'nın reaksiyonu hızlandırması konusunda yapılan araştırma çalışmalarından çıkarılan iki kimyasal mekanizma modeli öne sürülmüştür. Bunlardan birincisinde reaksiyon süresinde önemli bir düşüşe sebep olan mikrodalga reaksiyon esasında, reaksiyon kinetiği veya mekanizmasının değişmediğine dair olan görüştür. Reaksiyonun oranını artıran etkinin sistem sıcaklığının büyük ölçüde artmış olmasıdır. Bu düşünceye göre, reaksiyon oranının artması basitçe "termal dielektrik ısıtma faktörü" ile izah edilmiştir. Alternatif düşünceye göre ise, dielektrik ısınma olmadan daha önce mikrodalga radyasyondan kaynaklanan "spesifik aktivasyon faktörü" nün söz konusu olmasıdır. Bu termal olmayan mikrodalga faktörü olarak da düşünülebilinmiştir. Temel anlaşmazlığın birisi, genellikle, ısımaya maruz kalan maddede dielektrik ısınmaya neden olan mikrodalga'nın bulunuşu; yani, reaksiyona neden olan mikrodalga ile birleşmesidir (21) .

Burada amaç, sadece, iyi bir verim ve reaksiyon süresinin kısa olduğu durumları ortaya koymak değil, aynı zamanda böyle bir etkinin varlığına karşı olan ve olmayan her iki tartışmaya yönelik olarak makalelerin bütünü bir araya getirmekle ortaya çıkan mikrodalga etkisinin durumunu ortaya koymaktır. Mikrodalgaların reaksiyonun ilerlemesinde temel bir etki olarak görüldüğü literatürler ve mikrodalga ısımasının, klasik ısıtma ile elde edilen yada seçicilik ile ilgili sonuçlarda ürün dağılımının farklı olmasına yol açan durumlarla ilgili literatürler verilecektir. Mikrodalga kimyası alanında yapılan çalışmalarda, genellikle, üzerinde durulan noktalar veya ortaya konan hipotezler, mikrodalga enerjisinin reaksiyonlar üzerinde meydana getirdiği etkilerin, termal olan ve termal olmayan etkileşimler sonucu ortaya konulduğu görülmüştür. Termal olmayan etkileşimler de; sıcak noktalara (hot spot) yani lokalize ısıtma etkisine, moleküler tahrik'e, moleküllerin sıraya girmiş transport özelliklerine, mikrodalga'nın diğer

etkilerine, ürün seçiciliğine ve mikrodalga ısımanın üstün mekanik özelliklerine atfedilmiştir (21, 25) .

Bu konuda yapılmış çalışmaların literatür özetleri aşağıda sunulmuştur.

4.1. Mikrodalga Isımanın Termal Aktivasyonu

Gedye ve ark., mikrodalga fırında, kapalı teflon kutu içindeki organik reaksiyonların artma oranı, yaygın termal yöntemle göre 10-1200 kat daha fazla gerçekleştiğini gözlemişlerdir (33).

Giguere ve ark., benzer şekilde mikrodalga fırın kullanarak birçok organik reaksiyonda reaksiyon süresinin azaldığını ispatlamıştır (21) .

Baghurst ve ark., mikrodalga enerjisi ile mikrodalga otoklav içerisinde organometalik bileşiklerin sentezlenme zamanını azaltmayı başarmışlardır (21).

Raner ve ark., diğer ısıtma yöntemi ile 2-propanol'da 2,4,6-trimetil benzoik asitin, asit kataliz esterifikasyonunun Arrhenius parametrelerini ve reaksiyon kinetiğini belirlemişlerdir. Bu parametreleri kullanarak parçacık sıcaklığında, mikrodalga fırındaki reaksiyon ürünlerinin konsatrasyonunu tahmin etmiş ve tahminlerinin doğru olduğunu kanıtlamışlardır. Mikrodalga reaktörde ele alınan reaksiyon derecesi, yağ banyosu deneylerinde, Arrhenius parametrelerinden hesaplananla aynı olduğu görülmüştür. Ayrıca, carvone'nin carvocola asit kataliz esterifikasyonunun ve anthracene ile dimetil meleate arasındaki Diels-Alder reaksiyonlarını, mikrodalga radyasyon ve diğer ısıtma yöntemlerinde aynı sıcaklıkta incelemişlerdir. Her iki koşulda değişik sıcaklıklardaki oran sabitleri ölçülmüş ve aktivasyon parametreleri tahmin edilerek sonuçlar karşılaştırılmıştır. Her iki koşul altında reaksiyon derecelerinin benzer olduğu görülmüştür (21).

Gedye ve ark. ile Giguere ve ark., birçok organik reaksiyonun mikrodalga ısıması altında çok hızlı bir şekilde gerçekleştirilebileceğini belirtmişlerdir. O zamandan beri, birçok

araştırma grubu susuz ortamda organik reaksiyonların hızlandırılmasını tartışmışlardır. Bütün bu reaksiyonlar, genellikle, bir teflon kapta veya küçük ölçekli bir tüp içerisinde yapılmıştır ve reaksiyon hızındaki artış, mikrodalga fırın içinde birkaç dakika içerisinde oluşan yüksek basınç ve sıcaklığa atfedilmiştir (21) .

4.2. Mikrodalga Isımanın Termal Olmayan etkisi

Mikrodalga enerjisinin “spesifik ”etkisini açıklamak üzere teklif edilen hipotezler 6 grup altında sınıflandırılabilir (21 , 22 , 25).

1-Kızgın Nokta (Lokale Isınma) Etkisi,

2-Moleküler Düzeyde Hareketlenme Etkisi,

3-Moleküllerin Taşınma Özelliklerine Dayanan Etki,

4-Diğer Etki Türleri,

5-Mikrodalga Isımadan Kaynaklanan Ürün Seçiciliği,

6-Mikrodalga Isıma Üzerinde Daha Üstün Mekanik Özellikler.

4.2.1. Kızgın Nokta (Lokale Isınma) Etkisi

Ticari mikrodalga fırını kullanıldığında, kuru ortam içerisinde, alüminyum oksit üzerindeki uzun alkil asetat zinciri sentezinin 300 kat daha fazla olduğu gözlenmiştir. Yazarlar bu konudaki reaksiyonlarla ilgili olarak, basit dielektrik ısıtmanın, gözlenen reaksiyon artış oranını açıklamak için yeterli olmadığını belirtmişlerdir (21) .

Lewis ve ark., mikrodalga ve diğer klasik ısıtma sistemleri ile polimerlerin kurutma kinetiğini incelemişlerdir. 160 °C’de 34 kat artış oranı ve 170 °C’de 20 kat artış oranı

belirlenmiştir. Bu grup, epoksi sistemin iyileştirilmesi üzerine de çalışmıştır. Termal kurutma karşılaştırılabilir sıcaklıkta izlenerek, kurutma işleminde reaksiyonun %100 tamamlanması için gerekli olan süre mikrodalga ile 8-10 kat azalmıştır. Yazarlar, mikrodalga etkisini bölgesel süper ısınma etkisi ile açıklamışlardır (21).

Marand ve ark., epoksi maddelerinin (DGEBA ve DDS) izotermal polimerizasyonunu, 140-200 °C sıcaklıkta kontrol ederek dielektrik özellikleri ve enfraruj spektrayı izlemişlerdir. Sonuçta çapraz bağlanma oranının termal yöntemle göre mikrodalga ile kurutulmuş örnekte çok daha yüksek olduğu bulunmuştur. Bu hızlı çapraz bağlanmanın sebebinin reaksiyona giremeyecek kadar rijit yapıdaki moleküler ağ olduğu belirtilmiş ve diğer yöntem esasında reaktif polar moleküller mikrodalgayı seçerek reaksiyonu hızlı bir şekilde artırmakta ve bütün moleküller reaksiyon olmadan önce ısınmışlardır şeklinde sonuca varmışlardır. Fiberglas matrix üzerinde DGEBA ve DDS reçinesinin mikrodalga kurutması da reaksiyon oranında artış ile sonuçlanmıştır. T_g 'ye benzer polimer, mikrodalga ile kurutulmuş kompozitler için kullanılan radyasyonun gücüne bağlı olarak 13-20 dakikada oluştuğu kanıtlanmıştır (21).

Berlan ve ark., ürenin cyclic trimerizasyonu ile beraber, bazı Diels-Alder reaksiyonlarının reaksiyon artış oranını incelemişlerdir. Reaksiyon hızları aynı sıcaklık değerlerinde mikrodalga ve diğer klasik yöntemlerle karşılaştırıldı. Yazarlar reaksiyona, mikrodalga hareketin moleküler skaladaki dielektrik gevşemeden kaynaklanan, "kızgın noktalar"ın sebep olduğunu belirtmişlerdir (21).

Baghurst ve ark., organometalik sentezde, reaksiyon artış oranının diğer geri akış yöntemlerine göre 6-40 kat daha fazla olduğu görülmüştür. Mikrodalga radyasyonun reaksiyonu hızlandırmasının nedenleri; mevcut olan çok sayıdaki iyonun halihazırda bulunması ile kızdırma etkisinin meydana gelmesi , karışmayan sıvıların ve reaktantların karışmasının etkisinin birlikte sınırladığı kızdırma etkisi, mikrodalga dielektrik etkisinin neden olduğu reaksiyon sıcaklığının hızlı artması olarak düşünülmüştür (21).

Stuerga ve ark., kızgın noktaların varlığını desteklemişlerdir. Bu nedenle 1-2 naftalin sulfonik asit elde etmek için naftalinin sulfonasyonunu incelemişlerdir. 1. ile 2. arasındaki seçicilik uygulanan ısımaya bağlıdır. Bu seçiciliğin temelinde uygulanan ısımadaki değişimin sebep olduğu söylenmiştir. Yazarlar bu nedenle, klasik yolla ulaşılamayacak olan ısıtma hızlarına ve termal gradyenlere mikrodalga ısıtma ile ulaşılabileceğini belirtmiştir (21).

Straus ve ark., da kızgın noktaların varlığını desteklemişlerdir. Reaksiyon hızları üzerine yaptıkları çalışmalar homojen ortamda reaksiyon hızının hem mikrodalgada ve hemde klasik şartlarda aynı olduğunu, ve özellikle sıcaklık ölçümlerinde ortaya çıkan teknik zorluklardan dolayı birbiri ile çelişen yorumlar olabileceğini belirtmişlerdir (21).

Hajek, mikrodalga ısıtmayı, homojen ve heterojen reaksiyonlara uygulayarak sonuçlarını kimyasal reaksiyonların aktivasyon enerjisi değerlerinde mukayese etmiştir. Polar çözücülerde mikrodalgaların, etkili çiftleşmesinden ortaya çıkan termal dielektriğin ısıtma etkisine sebep olduğu belirtilmiştir. Yazara göre, hızlanma, aktif kenarların “seçici ısıtılması” veya kızgın noktası ile elde edilmiştir. Homojen ve heterojen reaksiyonların her ikisinde de termal olmayan aktivasyonun (spesifik etkinin) kabul edilmediği bildirilmiştir (21).

Stuerga ve Galliard, sıcaklığın uzaysal dağılımına göre, mikrodalga ısıtma ile yapılan izotermal olmayan kinetikleri araştırmışlar, ve açıkça mikrodalga ısıtma ile lokalize hız artışına sebep olan lokalize süper ısınmanın sağlanabileceğini belirtilmişlerdir. Yazarlara göre mikrodalga, sentez kimyasında yeni kapılar açacaktır. Burada yazarlar, potasyum asetatlı alüminanın sıcaklık dağılımını çalışmışlardır. İnorganik maddeler ile organik maddeler birleşimi bunların mikrodalgaları absorbe etme yeteneklerini artırır. Alümina yada silika ile potasyum asetatın birleşimi mikrodalga enerjisi güçlü bir şekilde absorbe edecek bir alan oluşturduğu tespit edilmiştir. Sonuçlara göre, klasik ve mikrodalga ısıtma arasında meydana gelen verim farklılığı lokalize süper ısınma ile izah edilebilmiştir. Lokalize hız artışının bu etkileri inorganik katılar (alümina, silika veya kil) üzerinde organik sentezlerin yapılabilmesi için çok olumlu sonuçlar doğurmuştur(21, 25).

4.2.2. Moleküler Düzeyde Hareketlenme Etkisi

Mikrodalga, bileşiğin moleküllerinde bulunan dipollerin hızlı değişmesine neden olur. Moleküller arası bağlar, elektromanyetik radyasyonu takip eden dipollerde geri kalmaya sebep olan dipollerin devrine engel olurlar. Bu olay , mikrodalga radyasyon etkisinde kalmış örnek üzerinde ısıtma etkisi için bir sebep olarak açıklanabilir. Bu proses, moleküler karışma veya hareketlenmede de gözlenmektedir (21) .

Chen ve ark., sıcağa dayanıklı b-dallanmış (branched) amino asitlerin sentezinde, mikrodalga radyasyonun mekanik hareketi değiştirdiğini bildirmişlerdir. Mikrodalga radyasyon ile peptitlerde 8-10 kat artış olduğu görülmüştür. Bu yüksek etki; yüksek sıcaklık ve mikrodalga tarafından meydana getirilen moleküler dipol momentteki karışıklıktan kaynaklanmıştır. Yazarlar, mikrodalga yapmış olduğu karışıklık ve hareketlenmenin, mikrodalga termal olmayan etkisiyle ortaya çıktığını öne sürmüşlerdir (21).

4.2.3. Moleküllerin Taşınma Özelliklerine Dayanan Etki

Katı faz reaksiyonlarında en yavaş basamak, reaktanların bir yerden reaktif olmayan ortama doğru difüzyon hareketidir. Reaksiyonu kontrol eden basamak en yavaş basamak olduğundan dolayı, reaktanların difüzyon hızını artıracak herhangi bir proses reaksiyonun hızının artmasına sebep olacaktır.

Seramik malzemelerin işlenmesi üzerine çalışan araştırmacılar mikrodalga ısıma ile taşınım özelliklerinin artırılabilirliğini ortaya koymuşlardır. Pyrex camlar içinde değişik katyonların ve polivinil klorür içinde etilen oksid'in difüzyon hızları, klasik ve mikrodalgalı sistemlerde çalışılmıştır. Her iki durumda da hem aynı sıcaklıklarda ve hemde daha düşük sıcaklıklarda yapılan çalışmaların sonunda, mikrodalga ısıma sonucu elde edilen difüzyo hızının klasik duruma göre,daha hızlı olduğu ortaya çıkmıştır. Reaktanlar üzerinde mikrodalga aktivasyonu polivinil klorürde etilen dioksidin desorbsiyonunda çalışılmıştır. Mikrodalga ısıma ile yapılan bu işlem, etilen dioksit ile

polivinil klorür arasındaki hidrojen bağlarının aktif olarak parçalanmasıyla sona ermiştir (25).

Hedrick ve ark., amin , maleimide ve nadimide gibi sonlu gruplar ihtiva eden polyamilen eter keton'un zıt bağlarının indüklenmesini mikrodalga ile incelemişlerdir. Soxlet cihazında gerçekleştirilen bu işlem klasik olarak 72 saat sürerken, mikrodalga ısıma sayesinde bu süre 20 kat azaltılmıştır. İşlem süresinde oluşan bu azalmanın mikrodalga ile reaktif iyonların difüzyon hızında meydana gelen artıştan kaynaklandığı belirtilmiştir (25).

Yine benzer bir sonuca DGEBA/DDS ve DGEBA / mPDA sistemindeki ince filmlerin mikrodalga ile işlenmesi sonucunda varılmıştır. Mikrodalga işlem sonunda araştırmacılar gözlemlenen reaksiyon hız artışına, reaktanın taşınım hızının yol açtığı sonucuna varmışlardır. MMA'nın jel etkisinin mikrodalga ışımadan etkilendiği ortaya çıkmıştır. MMA'nın mikrodalga işlemi jel etkisi ile oluşan polimerin molekül ağırlığında bir azalma olduğunu ve bunun mikrodalga ısımanın jel etkisinde difüzyon kontrollü proses üzerinde etkin olmasından kaynaklandığı belirtilmiştir (21) .

4.2.4.Diğer Etki türleri

Bose ve ark., MORE kimyası üzerinde çalışmışlardır. 2,45 GHz'de çalışan ticari mikrodalga fırında deneylerini yapmışlardır. Termal ısıtmanın olmadığını göstermek için bir buz bloğu içine reaksiyon şişesini koymuş ve şişe ile birlikte buz bloğunu mikrodalga ışımaya tabii tutmuştur. Deneye başladıktan 3 dakika sonra, arzu edilen ürün alınabilmektedir. Bunun sonucu olarak, mikrodalga reaksiyon artışının basit termal etkilerden olduğunu dile getirmişlerdir (34).

Jullien ve ark., ulaşılan en yüksek sıcaklıkların dönüşüm basamağının bir fonksiyonu olmadığını belirtmişlerdir. Yazarlara göre; mikrodalgaların spesifik titreşimi, yüksek dönüşüme sebep olmuştur. Hatta, C^{13} nükleer magnetik rezonans kullanılarak kısa

zamanlarda tekrarlama periyotlu mikrodalga ısıma, DGEBA ve DDS sistemlerinin tekli polimerizasyonuna sebep olmuştur (21).

Bütün bu sonuçlar mikrodalga ısıma sonucu yapılan bu reaksiyonların numune içindeki sıcaklık artışına bağlı olmadığını göstermektedir (21) .

4.2.5. Mikrodalga Isımadan Kaynaklanan Ürün Seçiciliği

Mikrodalga ısıma sonunda oluşan ürün seçiciliği birkaç reaksiyonla incelenmiştir. 6 dimetiloksi-b-dihydrohebine ile aşırı metilvinilketon'un vermiş olduğu Diesel-Alder reaksiyonu klasik şartlarda yapılmış ve yaygın olan polimerizasyon ürünleri verirken aynı reaksiyon mikrodalga ısıma altında yapılırca daha az polimerik madde elde edilmiştir (21).

Alloum ve ark., birkaç kuru organik reaksiyonu incelemişler ve arzu edilen ürünün yüksek verimine mikrodalga ısıma ile ulaşmışlardır. Aynı reaksiyon klasik yolla yapılmış, fakat sadece arzu edilen ürünün bir kısmı elde edilmiştir. Örneğin, KSF kil'in üzerinde adsorbe edilen asetilen alkol'ün 5 dakikalık mikrodalga ısıma altında adsorbe oranı %95 iken 5 dakikalık klasik yol ile elde edilen sonuç %2 olmuştur. Spesifik bir mikrodalga etkisi zeolitler üzerindeki neopentanin parçalanmasında görülmektedir. Klasik ısıtmaya göre mikrodalga ısıtma altında neopentandan daha fazla metan elde edilmiştir. Aynı sonuç, Pt/Al₂O₃ kataliz yatağı üzerinde, metil 2 pentan reaksiyonunda gözlenmiştir. Mikrodalga ısıma benzenin üretimini klasik ısıtmaya göre daha iyi sağlamıştır (21).

4.2.6. Mikrodalga Isıma Üzerinde Daha Üstün Mekanik Özellikler

Mikrodalga spesifik aktivasyonu üzerine yazılan literatürler, büyük ölçüde reaksiyon hız artışı üzerine yoğunlaşmıştır ve birkaç makalede mikrodalga ile muamele edilen numuneler ile klasik yolla muamele edilen numunelerin mekaniksel ve morfolojik özelliklerini belirtmektedir. Karmazisin ve ark., 600 s boyunca 75 W mikrodalga ısıma altında (sıcaklık 375 K'den düşük) polimerleşen sertleştirici HY991 ve ticari epoksi

reçinelerinin AY 103 Young Modülleri, klasik şartlar ile 1 saat boyunca 373 K'de klasik fırında elde edilen Young Modülleri ile karşılaştırmış ve mikrodalga ile elde edilen sonucun %10 daha iyi olduğunu görmüştür (21, 25).

Singer ve ark., mikrodalga ve klasik şartlar altında yapılan epoksi amin sisteminin gerilim mukavemetini ve Young modülünü mukayese etmişler ve sonuçta mikrodalga ısımaya tabii tutulan numunenin kesin olarak daha yüksek Young modülüne ve belirli bir şekilde daha düşük gerilme mukavemetine sahip oldukları ortaya çıkmıştır (25).

Yine benzer şekilde Boey ve ark., 175 W mikrodalga ısıma altında işlenen epoksi cam kompozitlerinin (DGEBA/DDS sistemi) 20 dakikalık muamele sonunda 20 MPa'lık maksimum mukavemete sahip olduğunu ve aynı işlemin klasik metodlarla 12 saat boyunca 120 °C sıcaklıkla ancak 15 MPa'lık bir mukavemetle sonuçlandığını bildirmiştir. Karbon fiber kompozitlerinin mukavemetlerinin mikrodalga enerjisi ile geliştiği belirtilmiştir (25).

4.3. Mikrodalga Enerjisinin Atermal Etkilerine Atfedilen Çalışmalar

Mikrodalga'nın atermal etkilerini görmek amacıyla yapılan ilk çalışma, Sun ve ark., tarafından nükleoti trifosfatlarda phospho anhidrid zincirlerinin hidroliz çalışmasıdır. Hidroliz hızı mikrodalga ısıması altında klasik ısıtmaya göre 12-15 kat daha hızlı olmuştur. Bu sonuçların, sıcaklıkta belirli bir artış olmadan mikrodalga enerjinin lokalize edilmiş absorpsiyonunu elde etmek için kullanılabileceğine ait sonuçlar olabileceği belirtilmiştir (22).

Fakat Jonghen ve ark., Sun ve ark.,'nın mikrodalga etkisi sonuçları ile elde edilen hidroliz hız artışının gerçekte termal gradyenden olduğunu ve mikrodalga ısıtmanın hiçbir özel ATP hidrolizi üzerinde etkisinin olmadığını bildirmişlerdir (21).

Lubec ve ark., sütün mikrodalga ile ısıtılması sonucunda D-prolininin L-prolineye dönüştüğünü belirtmiştir. Prolinin bu son şekli nötrotoxiddir. Bu sonuçlar, Fay ve ark.,

tarafından reddedilmiştir ki; bunlara göre, bu dönüşüm doğrudan doğruya mikrodalga ısıtmanın termal etkilerinden gelen sonuçlardır (25) .

Pollington ve ark., spesifik zincir aktivasyonu olarak iddia edilen gerçek etkileri uygun şişeler kullanarak ve neticede yüksek basınçlarda ısıtma yaparak hız artışına yol açmışlardır. Bunlar mikrodalga varlığında ve yokluğunda ve diğer parametreler aynı tutularak her 2 durumda ethanoik asit ile propan -1-ol'ün asit katalizli reaksiyonunun hızını mukayese etmişlerdir. Sonuçta, mikrodalga ısıtmanın reaksiyon hızı üzerine etkisinin olmadığı belirtilmiştir (21).

Bose ve ark., mikrodalga ısıtma altında gözlenen hız artışlarına bir ad vermek için mikrodalga fırın uygulamalı reaksiyon hızı MORE etkisini bildirmişlerdir. Bir denemede reaksiyon şişesi hiçbir termoliz olayının olmadığını belirleyebilmek için buzlu su ile dolu bir kab içerisine yerleştirildi. Bu buz bloğu mikrodalga fırın içinde 3 dakikada ayrıldı ve sadece buz bloğunun dış yüzeyinin belirli şekilde eritilmesine rağmen bu reaksiyon iyi bir verimle tamamlandı. Yazarlara göre, bu durum mikrodalga ısıtma ile indüklenen atermal etkinin mevcudiyetini kanıtlar (21).

Bose ve ark., dimetil fumerat ve anthracene'nin cycloaddion'unu çalıştılar ve ilave edilen ürünün mikrodalga ısıtma ile ön ısıtmalı yağ banyosunda aynı olduğunu bulmuşlardır (25).

Laurent ve ark., karbonil eneophyle'leri içeren ene reaksiyonlarını çalışmışlardır. Reaksiyon verimi ve teorimerlerin oranı ısıtma modu ile değişmemiştir (21).

Esterfikasyon reaksiyonları, mikrodalga ısıtma ile ve bir yağ banyosunda ısıtma ile yapıldı. Sonuçlara göre, esterin son ürün veriminin sadece sıcaklığa bağlı olduğu ve ısıtma modelinden bağımsız olduğu belirlendi (21) .

Welt ve Tong, thiaminin indirgenmesi üzerine mikrodalga ısıtma etkisinin, düşük sıcaklıkta ve nisbeten yüksek mikrodalga gücü kullanılmasına rağmen sadece termal olduğu görülmüştür (21).

Mikrodalgaların etkisi üzerine kritik bir görüş, nem, hayvansal olan ve olmayan proteinler, karbonhidratlar, lipidler, mineraller ve vitaminler için Gros ve Fung tarafından ileri sürülmüştür (25).

Base ve ark., mikrodalga yada klasik ısıtma durumunda ön ısıtmalı bir banyo ile numunelerin kullanıldığında reaksiyon hızında yada çalışılan reaksiyon veriminde makul bir fark gözlenmediğini belirtmişlerdir (21).

Chamet ve ark., karboksilik diasitler ile nitril'in kuru hidrolizinde klasik ve mikrodalga denemeler açısından belirli bir fark olmadığını bildirmişlerdir (21).

İnorganik maddeler ile organik ayraçların birleşimi (destek için kullanılan alümina, kil, silika) mikrodalgaların absorblanma kapasitelerini artırmak içindir. Loupy ve Bron silika yada alümina ile potasyum asetat birleşiminin mikrodalga enerjiyi güçlü bir şekilde absorbladığını bildirmiştir (25) .

Kashyap ve Wyslovsil , bir mikrodalga fırında ısıtılan bir obje içerisindeki termal gradyeni gösterdiği infrared resimlerini yapmışlardır. Ticari fırınlarda kullanılan enerji yoğunluğu ile bir dakikadan daha az bir süre içerisinde çevre sıcaklığından 200 °C'ye çıkmak etkilidir ve toplam reaksiyon süresi 10^3 faktörüne yakın olacak şekilde indirgenir (21) .

Ürün bileşimi üzerinde mikrodalga ısıtma ile elde edilen daha yüksek sıcaklıkların etkileri Gedye ve ark., tarafından izah edildi. Bunlar Diesel-Alder reaksiyonlarında endo ve exo seçiciliği arasındaki hızların değişimini analiz ettiler. Ürün bileşimindeki değişim mikrodalga ısıtmanın reaksiyon üzerindeki herhangi bir spesifik etkisinden ziyade reaksiyon sıcaklığının değişiminden dolayıdır (21, 25).

Gedye ve ark., na göre, bu sonuçlar önemlidir, çünkü, bunlar mikrodalga ısıtmanın reaksiyonu değiştirmedığını fakat basit olarak organik reaksiyonların oluşumu için daha hızlı ve etkili bir metod (daha yüksek sıcaklık) temin ettiğini belirtmişlerdir. Gedye ve ark.,na göre mikrodalga reaksiyonlar klasik riflax teknikleriyle elde edilen reaksiyonlardan farklı ürünler oluşturabilirler. Mikrodalga ısıtma belirli bir şekilde reaksiyon sıcaklığını artırdığından dolayı, mikrodalga reaksiyon sıcaklığı ile daha düşük riflaks sıcaklığında mümkün olmayan yeni bir reaksiyon için ihtiyaç duyulan sıcaklıklara ulaşmak mümkündür (21, 22).

Loupye ve ark., çözücüsüz katı-sıvı PTC şartları altında mikrodalga aktivasyonu kullanarak birkaç dakika içerisinde esterlerin kolayca sabun haline getirildiğini bildirmişlerdir. Mikrodalga ile klasik ısıtma mukayesesi yapıldığında elde edilen sonuçlarda, mikrodalga'nın belirli avantajlarının bulunduğu ve bunların sadece daha iyi verim elde etmek değil ve fakat aynı zamanda mikrodalga sistemin çok kolayca icra edilmesi de sayılmaktadır. Mikrodalga ısımasını termal olmayan etkileri, nisbeten zayıf reaktif esterler ile esasen kanıtlanmıştır (21).

Stuerga ve ark., naftalinin sülfonasyonunda izomerik oranı kontrol etmek için mikrodalga ısıtma ile alakalı ısıtma hızını kullanmışlardır. Çalışma sonucunda mikrodalga ısıtmanın klasik ısıtma ile yapılamayan çok hızlı ısıtmaları elde etmek için kolay bir yol olduğu ortaya çıkarılmıştır. Mikrodalga ısıtma ile uygun-güvenli kapların birlikteliği sentetik kimya için yeni bir yoldur (özellikle, kinetik kontroller için). Hipotez şeklinde olan "termal olmayan etki"nin organik sentezlerde mikrodalga'nın kullanımının doğru olabileceğini gösterdiği bu çalışma ile vurgulanmıştır (21) .

4.4. Mikrodalga Etkiye Atfedilen Çalışmalar

Jacob ve ark., mikrodalga etkiye atfedilen sentetik sonuçlar üzerine bir makale yayınlamışlardır. Değişik yazarlar mikrodalga ısıtma altında termodinamik parametrelerdeki değişimlerin, bu etkinin bir sebebi olduğu hakkında öneri getirmişlerdir.

Halbuki, bütün bu teorilerin bazıları diğer yazarlar tarafından müteakiben ortaya konmuş ve aslında bunlar, aynı yazarlar tarafından da ortaya konmuştur (25).

Berlan ve ark., ksilen veya dibütil eter içinde icra edilen cycloaddition reaksiyonlarda hızların mikrodalga ısıma altında arttığını belirtmişlerdir . Yazarlar modifikasyonunun değiştiğinin, belki de sistemin entropisinde bir değişim olduğunu belirtmişlerdir. “Ultrason Kimyası” gibi tanımlanan analogilerde olduğu gibi, kızgın noktaların varlığını önermişlerdir. Müteakiben Strauss ve ark., bu reaksiyonları ve diğer reaksiyonların kinetiğini benzer olarak mikrodalga ısıma ve klasik ısıtma altında gerçekleştirilmişler ve spesifik bir etkinin olmadığını belirtmişlerdir (35).

Metil acrylate ve cyclopentadiene arasındaki cycloaddition’ daki sonuçlar Gedye ve ark., tarafından belirlenmiştir. Mikrodalga radyasyon bu reaksiyonun endo/exo seçiciliğini değiştirmemiştir, ve gözlemlenen değişimlerin mikrodalga ışıması şartları altında yapılan reaksiyonların riflex’dakine nazaran daha yüksek sıcaklıklarda oluşmasından kaynaklanmasından dolayı olduğunu bildirilmiştir. Aynı şekilde, Bond ve Strauss, dikkatli bir şekilde kontrol edilen sistemlerde icra edilen esterfikasyon reaksiyonlarında , reaksiyon hızlarının mikrodalga ışıması varlığında ve yokluğunda aynı olduğunu ve son ürün veriminin sadece sıcaklık profiline bağlı olduğunu, ısıtma moduna bağlı olmadığını belirtmişlerdir (22).

Jahngen ve ark., Atp’nin hidroliz hızının mikrodalga ışıması altında elde edilen değerinin, klasik şartlar altında elde edilen hıza göre 25 kat büyük olduğunu ortaya koymuşlardır. Bu yazarlar, bu hızlanmayı radyasyonun direkt olarak absorpsiyonuna yada çözelti üzerinde hidrasyon suyunun seçici uyarılmasına bağlanmıştır. Yazarlar, mikrodalgalar ile spektroskopik ısıtmanın, ısıma enerjisinin direkt olarak absorpsiyonuna göre, çözücünün kinetik enerjisinin artırılabilmesine atfetmişlerdir. Neticede, bu yazarlar hidroliz hızının sıcaklığa bağlı olduğunu ve ısıtma metoduna bağlı olmadığını ortaya koymuşlardır (22) .

Hem Berlan ve ark., ve hemde Strauss ve ark., mikrodalga radyasyonun rotasyonel geçişleri değiştirebileceğini ortaya koymuşlardır. Bir bileşik mikrodalga enerjisini absorblarsa dielektrik ısıtma, sistem sıcaklığında bir artışa neden olur. Sistemin iç enerjisi yükseldiği zaman, bu geçiş, rotasyonel veya vibrasyonel enerjiler arasında ısıtma moduna bağlı olmaksızın dağıtılır. Netice itibariyle, eğer sıcaklık biliniyor ise, ve çözelti termal olarak homojen ise, mikrodalga ile ısıtılan reaksiyonlar ile klasik olarak ısıtılan reaksiyonlar arasında hiçbir kinetik farklılık beklenmemelidir. Moleküler oynaklık ve hareketlilik de, mikrodalga ısımasına atfedilen etkilerin izahı için kullanılan faktörlerdir (21, 35).

Son zamanlarda, sodyumbikarbonatın termal ayrışması çalışılmıştır. Bu çalışmayı yapan araştırmacılar reaksiyonun aktivasyon enerjisinin mikrodalga enerjisi ile azaldığını ortaya koymuşlardır. Bütün bu denemelerde sıcaklık kontrolünün çok önemli olduğunu ifade eden yazarlar, sıcaklığın güvenliğini temin etmek için çaba sarf etmişlerdir. Burada mekanizmanın çok iyi anlaşılmış olmamasına rağmen, dielektrik maddelerin mikrodalga saha uygulamaları, moleküllerin polarize olan dipollerin hızlı rotasyonuna yol açar. Başka bir ifade ile, bu olay, moleküller ve atomlar arasındaki temasın artması sonucu sürtünmeden dolayı ısı oluşur , ve reaksiyon hızı artar ve aktivasyon enerjisi azalır, şeklinde tanımlanır (36).

Binner ve ark., titanyum karbid'in sentezi ile ilgili çalışmalarından sonra , moleküler taşınımın mikrodalga sahasının mevcudiyetinde artabileceğini belirtmişlerdir (21).

Kısmen stabilize olan zirconia'nın sinterlenme sıcaklığında mikrodalga kullanımı ile 80-100 derece sıcaklık azalması olmuştur . Bu termal olmayan bir etkidir. Wroe ve Rowley, yüzeyde oluşan düzenli difüzyondan ziyade ya tane sınır mekanizması ya da hacim sınır mekanizmasını mikrodalga sahanın oluşturduğunu göstermişlerdir, ki bu düşük sıcaklıklarda daha baskındır. Mikrodalgalar mükemmel bir şekilde numune içerisindeki tanecik sınırlarının içerisindeki boşlukları artırır (21) .

Soya fasülyesi yağının heterojen faz indirgemesi üzerine amonyum şekilat ile yapılan kinetik bir çalışma sonucu , hidrojenasyon hızının aynı sıcaklıkta klasik şartlara göre mikrodalga çalışma şartlarında 8 kat daha büyük olduğu ortaya çıkmıştır. Gözlemlenen bu etki sıcaklık veya basınç etkisine atfedilmemiştir, bu etki mikrodalga ısıtmanın kataliz-yağ-su arayüzeyinde taşınım prosesine yardımcı olduğu şeklinde belirtilmiştir. x-D glukoz l'in p-D glukoz 'a dönüşümü ile ilgili çalışmada 1:1 oranında , klasik ısıtmaya oranla mikrodalgalar ile elde edilen daha hızlı bir dengeden başka ; mikrodalgaların denge polarizasyonunda bir değişime sebep olmuştur, ki bu olay ; x-D glukoz'un büyük bir miktarı klasik ısıtmaya göre elde edilenden daha büyük miktarda elde edilmiştir. Bu ilave düzenli etki klasik ısıtma etkisi ile izah edilemez ve bu etkinin sebebi mikrodalga radyasyon sahası ile oluşturulan mümkün olabilen spesifik bir hareketin en önemli bir örneğidir (21) .

Marcel ve ark., normal olarak ısınması için birkaç saat gereken uzun zincirli yağ asitlerinin kimyasal dönüşümlerinde mikrodalga fırını bir enerji kaynağı olarak kullanmış ve yağ asit türevlerinin dönüşümünün birkaç dakika içerisinde olduğunu bildirmişlerdir. Trigliseridlerin hidrolizi, serbest yağ asitlerinin esterifikasyonu, doymamış yağ asit esterlerinin epoksidasyonu, furanoid türevleri içerisinde okso doymamış yağ asit esterlerinin ve dioksistearatların cyclizasyonu, epoksi stearatların oksostearat türevlerine dönüşümü ve tosly grupları ile azide'nin tümünün yerdeğiştirmesinin birkaç dakika ve yüksek verimlerde olduğunu belirtmişlerdir. Yazarlar mikrodalgaların kullanılmasının sadece reaksiyon süresini azaltmakla kalmadığını, aynı zamanda rapor edilen klasik metodoloji'lere mukayese olarak kullanılan reaktanların daha düşük miktarlarının ve çözücülerin daha az miktarlarının kullanılmasına sebep olduğunu belirtmişlerdir (25) .

Raymond . ve ark., Diezel-Alder, Claisen ve Ene reaksiyonlarını ticari mikrodalga fırında incelemişler ve bu reaksiyonların tamamlanma sürelerinin önemli ölçüde azaldığını tespit etmişlerdir. Ayrıca, yüksek ve düşük dielektriğe sahip belirli çözücü etkilerinde araştırmışlardır. Sonuçta, mikrodalga termoliz olayının kimyasal reaksiyonların hızlandırılmasında önemli bir potansiyel olduğu belirtilmiştir. Çeşitli reaksiyonlar mikrodalga ışıması ile gerçekleştirilerek elde edilen sonuçlar süre, verim reaksiyon süresi

açısından literatür değerleri ile mukayese edilmiş ve mikrodalga'nın üstünlüğü belirtilmiştir (25).

Csiba ve ark., termotropik sıvı kristalin gösteren galakton-1,4-lakton'un acetal türevlerini, mikrodalga ışıması kullanarak kuru montmonirrolite KSF'nin mevcudiyetinde çözücüsüz olarak sentezlediler. Ürünler için klasik metotta ve mikrodalga ısıma metodunda elde edilen verimler incelenmiş ve her durum için mikrodalga ile elde edilen verimin daima klasik metoddan elde edilen verime göre daha büyük olduğu belirlenmiştir. Bunlar, yüzey aktif maddeler ve sıvı kristaller için önemli sonuçlardır. Kuru ortam şartları ile mikrodalga aktivasyon' nun kombinasyonu en iyi durumdur (25) .

Reechstenier ve ark., kil K10 veya silika üzerinde aminlerin veya aminoesterlerin değişik miktarlarının beta-diketonlar ile olan reaksiyonunun mikrodalga ışıması altında açık bir kapta birkaç dakika içerisinde iyi bir verimle aminoketonlar vererek gerçekleştirildiğini ve reaksiyon süresinin kısaldığını belirtmişlerdir (25) .

Bram ve ark., ticari ev mikrodalga fırını kullanarak mikrodalga ısımanın kuru ortamda alkalizasyon reaksiyonunda uzun zincir halideleri ile dikkate değer hız artışı vererek çözücü olmadan alümina üzerine potasyum asetatın aktivasyonunun çok verimli bir şekilde yapıldığını belirtmişlerdir. Yazarlar mikrodalga'nın genellikle organik kökenli (esterfikasyon, rearrangement, Diesel-Alder, Claisen ve ene reaksiyonları gibi) reaksiyonlar için kullanıldığını ,ve bu yöntemin reaksiyonların hızlanmasında ve temiz şekilde işletilmesinde yardımcı olduğunu belirtmişlerdir (25) .

Kundu ve ark., aldehidler ile acrylik türevleri arasındaki intermoleküler Bayliss-Hilman reaksiyonlarında önemli hız artışlarını mikrodalga ışıması ile elde etmişlerdir. Buna göre, aldehitler ve arcylyate ya da arcylyonitrile ile reaksiyon hızı belirli bir şekilde artmış, doymamış aldehitlerin Bayliss-Hilman reaksiyonunda (çok yavaş bilinmesine rağmen) mikrodalga ile önemli bir artış gözlenmiştir (25) .

Loupy ve Thach, eugenol'ün izomerizasyonunu (kimyasal olarak parfümeri ve tatlandırıcı sahasında önemli bir başlangıç maddei) çözücü olmadan K₂O₂Bu ve katalitik miktarın 2.2 mol ekivalent miktarında yaptılar. Yazarlar en uygun şartların, 18 dakika içinde %94 verimle, açık bir kapta (Maxidigest MX-350 mikrodalga reaktörde) gerçekleştiğini ve bu reaksiyonun zaman ve veriminde mikrodalga tekniği ile klasik duruma göre önemli bir gelişme elde edildiği vurgulamışlardır (21).

Morcuende ve ark., polyolardan ve dibütil oksitlerden gelen dibütilstanylen oluşumunu mikrodalga ısıtma ile hızlandırmışlardır. Bu metodun değişik polyoların bölgesel seçiciliğine uygulanabileceğini belirtmişlerdir. Burada ilginç olan nokta dibütilstanyle asetal'in polyoların ve dibütil oksitlerin karışımının ticari mikrodalga fırında birkaç dakika içerisinde elde edilmesidir. Bu süre normal şartlarda saatler alır. Eşit miktarda dibütiloksitle polyoların benzoilin korunmasında değişik başlangıç maddeleri kullanılarak sunulmuş ve tüm durumlarda mikrodalga fırında dibütilstanyle asetal'in oluşumunun çok hızlı olduğu belirlenmiştir. Bunun en önemli yaklaşımının termal şartlar altında 7 saat süren bir işlemin mikrodalga ile 9 dakika içerisinde tamamlanmasıdır (37) .

Khan ve Williams, bir mikrodalga fırın kullanarak, HCl/CH₃OH veya NaOH/CH₃OH ile acyl glycerollerden gelen yağ asitlerinin metanolizi için bir teknik geliştirmişlerdir. Bu teknikte kısa bir süre içerisinde düşük bir ayraç konsantrasyonu kullanılarak oksijensiz ortamda acylglycerollerin tam bir esterifikasyonu sağlanmıştır. Belirtilen reaksiyonlar klasik fırınlarda da gerçekleştirilmiş ve mikrodalga ile mukayese edilmiştir. Buna göre, 0,5 mm kalınlıktaki silikajel TLC plakaları(tabletleri) tam mikrodalga güçle 10 dakika içerisinde sonuçlanırken aynı durum klasik fırında 110 °C'da 4 saat'de gerçekleştirilmiştir. Yağ asitlerinin karışımının farklı konsantrasyonları HCl/CH₃OH mevcudiyetinde ve mikrodalga fırın ile 1 dakikada, klasik fırın ile 6-8 saat'de işlem görmüştür. Daha yüksek konsantrasyonlardaki yağ asitleri, maksimum verim için 2 dakika süre ile ısımaya tabii tutulmuştur. Sonuçta, lipid analizinde kullanılan mikrodalga metodunun etkili, hızlı ve güvenli bir metod olduğu vurgulanmıştır (37) .

Villemin ve Sauvget, ayarlı mikrodalga ışıması altında naftalinlerin çiftini indükleyen çözücüsüz demir (III) klorür hekzahidratın hızlı ve etkili olduğunu ve klasik şartlar altında çok yavaş gerçekleşen elektron-geri çekme olayına sebep olan naftolların birleşiminin bu şartlar altında mümkün olabileceğini belirterek mikrodalga ışıması ile çözücüsüz olarak kuru ortamda demir (III) klorür ile naftolün oksidasyonunun hızlandırıldığını belirtmişlerdir (37) .

Varma ve ark., mikrodalga ışıması kullanarak alümina yüzeyi üzerinde çözücüsüz ve uygun şartlar altında oluşan benzil ester için basit ve yüksek verimli bir metod geliştirmişlerdir. Pahalı olmayan alüminyum oksit ve yaygın olarak evlerde kullanılan mikrodalga fırınların kullanılması ile uygun şartlar altında benzil esterlerin debenzilasyonu için etkili bir metod olduğu belirlenmiştir. Yapılan çalışmada mikrodalga ışıması altında nötr yada asidik alümina üzerine absorpsiyon derecesi uygun şartlar altında 10 dakika veya daha az sürede yüksek verimde karboksilik asitlerin hızlı bileşiminde debenzilasyon reaksiyonu oluşmuştur. Aynı sonuç klasik fırın yada yağ banyosunda daha uzun sürede yapıldı. Benzil esterlerin alümina (asidik/nötr) üzerindeki mikrodalga destekli çalışma sonuçları ile çeşitli yağ banyosu sonuçları arasındaki mukayese verilmiş ve mikrodalga enerjisi ile kısa sürede sonuç elde edildiği belirlenmiştir (37) .

Adamek ve Hajek, mikrodalga ışıması ile tetraklorometan ve etil trikloroasetat'ın styren ile olan homojen katalitik ilave reaksiyonlarını gerçekleştirmişler ve klasik ısıtmaya göre, hızda 21 kat artma olmuştur (37) .

Christopher ve ark., mikrodalga enerjisinin, peptit zincirlerinin bölünme yerlerinin kontrolüne , katı faz peptit sentezinde çift etkisini artırmaya, nükleofilik ve seçici benzilasyonu olarak proline ile peptit zincir reaksiyon hızını artırmaya , geri dönmeli nişastanın çözünme ve hidrolizine ve çok uzun zincir yağ asidi analizleri için saponifikasyon hızını artırmaya uygun bir proses olduğunu belirtmiştir (22) .

Gedye ve ark., mikrodalga fırınların kimya laboratuvarlarında biyolojik ve jeolojik metaryellerin nem analizleri ve ıslak kül prosedürleri için kullanıldığını belirtmiştir.

Benzoik asit vermek için benzamidin asit hidrolizi, benzoik asit veren temel çözeltilerinde toluenin permanganat oksidasyonu, metanol, propanol ve bütanol ile benzoik asidin esterifikasyonu ve 4-cyanohenoksideter vermek üzere sodyum 4 cyeanophenoksit ve benzenklorid arasındaki SN2 reaksiyonu incelenmiş ve reaksiyon hızlarının mikrodalga ile arttığı tespit edilmiştir (37) .

Puluso ve ark., mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$) ile alüminyum titanat ($-\text{Al}_2\text{TiO}_5$) seramiklerinin sinterlenme reaksiyonları esastaki durumunu ve densifikasyonunu, 2,45 GHz'de çalışan 1,2 Kw'lık bir mikrodalga fırın ile mikrodalga yolla ve 3 Kw'lık bir elektrik fırında klasik olarak gerçekleştirmişlerdir. Mikrodalga ile çalışılırken reaksiyonun sinterlenme safhasında termal gradiente sebep olunmuştur. Mikrodalga kullanımı ile sinterlenmenin başladığı sıcaklık değeri azalmıştır. Bu çalışma sonunda mikrodalga etkinin var olduğuna dair kanaatin geçerli olduğuna ve bunun hem reaksiyon ve hemde densifikasyon için uygun olduğuna karar verilmiştir (37) .

Elder, tetrafenilsiklopentadien ve dimetil tetrafenilflata'nın sentezinde mikrodalga ile ısıtmanın kullanılmasının faydalı olacağını belirtmiştir. Bu mikrodalga metodunun Diezel-Alder reaksiyonlarının kondenzasyonunda sadece hızlı olmakla kalmadığını aynı zamanda işletimi kolaylaştırdığını ve yüksek saflıkta ürün verdiğini bildirmiştir (37) .

Hwank ve ark., yaptıkları çalışma ile mikrodalga enerjisinin kullanıldığı mikrodalga fırınların hızlı ısıtma kapasitelerinin reaksiyon süresini azalttığını, ve bu tekniğin radiopharmaceutical'ların veya diğer radio bileşiklerin sentezi için çok uygun olduklarını ve yüksek radiochemical ürünler verdiğini belirtmişlerdir (37) .

Kooyman ve ark., tarafından, n hekzanın oxyfunctionalasition'u ile katalizlenen TS-1 zeoliti bir model reaksiyonu olarak sulu hidrojenperoksit ile kullanarak, mikrodalga ısıtma klasik ısıtmaya göre mukayese edilmiştir. Hekzan içindeki oksijenin birleşme etkisine rağmen, mikrodalga ısıtma kullanılarak, hidrojenperoksit dönüşümü klasik ısıtmaya göre daha büyük oldu. Sonuçta, kataliz olarak TS-1'in kullanıldığı ve

hidrojenperoksit ile n-hekzanın oxyfunctionlization'unun reaksiyon hızı mikrodalga ısıtma kullanılması ile büyük oranda artmıştır (37) .

4.5.Mikrodalga Enerjili Sistemlerde Yapılan Kinetik Çalışmalar

Mikrodalga ısıtma altında gerçekleştirilen kimyasal reaksiyonların meydana gelme sürelerinde klasik yöntemle göre 10-100 kat değerlerine varan ölçülerde azalmalar olmuştur. Bu konuda yapılan ilk çalışmalar dielektrik aktivasyonun “non-termal” etkisine atfedilmiştir. Her iki ısıtma rejimi altında gerçekleştirilen reaksiyon şartlarının dikkatli bir şekilde incelenmesi bu etkilerin ortaya çıkarılmasını gerektirir (21, 25) .

Stuerga ve ark., aynı reaktant için 2 tersinir reaksiyonun tamamlandığı bir sistem için kinetik sonuçları değerlendirmiştir. İleri ve geri reaksiyonlar için elde edilen farklı aktivasyon enerji değerleri ve hız sabitleri göz önüne alınarak, ürün seçiciliğinin dT/dt oranına bağlı olduğunu ortaya koymuşlardır. Teoriksel sonuçlar, naftalinin 1-2 naftalin sülfürik asit verdiği sulfanasyon reaksiyonundan elde edilen sonuçlarla uyum içindedir. Seçicilik ısıtma hızının direkt sonuçlarıdır ve teoriksel olarak ısıtma modundan bağımsız olmalıdır. Dolayısıyla bu etki mikrodalga ısıtmadan ileri gelen basamak sıcaklık artışında gözlemlenebilir (21).

Stuerga ve Gaillard, mümkün olabilen lokalize süper ısıtma (hot spot) ile ilgili kinetik etkileri de incelemiştir. Alümina, dielektrik absorpsiyonunu artırmak için %0,1'lik potasyum asetat ile muamele edilerek , 30 s boyunca 200 W'lık tekmodlu bir kap içerisinde ısıtılmıştır. Yüzey ile çekirdek (nüve) arasındaki sıcaklık farkını minimize edebilmek amacı ile alümina yüzey kalınlığı sadece 2 mm kalınlığında olmuştur. İnfrared kamera yardımı ile yüzey sıcaklığı monitörden kontrol edilmiştir. Yüzey sıcaklığının 50 ile 120 °C arasında, termal gradientin 7 ile 70 °C cm⁻¹ arasında değiştiği gözlenmiştir. Ölçülen üst sıcaklık 340 K ve süre 10 s'dir. Kızgın nokta %2 ve sıcaklık gradyenti 70 °C lik sıcaklık gradyenti oluşunca modele ilave edildi (21, 25).

Raner ve ark., çeşitli reaksiyonlara ait kinetik çalışmaları mikrodalga ısıtması ve klasik ısıtma altında gerçekleştirmişlerdir. Bu reaksiyonlar carvano'nun carvanol'e olan asit katalizli izomerizasyonu ile anthrasenile dietil melaat arasındaki Diesel-Alder reaksiyonlarıdır. Bu reaksiyonların hızları , deneysel hatalar çerçevesinde, aynı sıcaklıkta farklı ısıtma modlarında aynı bulunmuştur. İzomerizasyon için yağ banyosunda yapılan reaksiyonda elde edilen aktivasyon enerjisi değeri $E = 89 \text{ kJ / mol}$ ve $\ln A=21,5$ olurken, bu değerler mikrodalga ısıtma ile, $E=83 \text{ kJ/mol}$ ve $\ln A=19,7$ olarak bulunmuştur. Diesel -Alder reaksiyonu için yağ banyosunda, $E=94 \text{ kJ/mol}$ ve $\ln A=15,6$ olmuş aynı reaksiyon mikrodalga ısıtmada, $E=88 \text{ kJ/mol}$ ve $\ln A=13,9$ bulunmuştur (21) .



5.MATERYAL VE METOD

5.1. Pirit Hakkında Kısa Bilgi

Pirit, çakmaktaşı gibi kıvılcım çıkardığından, yunanca ateş anlamında olan pirit kelimesinden türetilmiş olup ateş çıkaran taş demektir. Temel bileşeni FeS_2 (%46,6 Fe ve %53,4 S) olup, ayrıca, Cu, Au, Se, Ni, Co, Zn, As gibi safsızlıklarda içerir. FeS_2 iki farklı kristal yapısında bulunabilmektedir. Kübik kristal yapısında olana pirit, ortorombik kristal yapısında olana ise markazit adı verilmektedir. Yoğunlukları, sırasıyla, 5,0 ve 4,87 g/ml'dir (38) .

Pirit küp sisteminin pentagonal hemiedri sınıfında kristallenir ve 60 kadar değişik şekilleri bilinmektedir. Pirit sodyum klorür tipi bir yapıya sahip olup Fe(II) iyonu, disülfür(S_2^{-2}) ile sarılmış durumdadır. Herbir demir iyonu, altı adet kükürt atomuna tutunmuştur(39) .

Piritin düşük sıcaklıklarda reaktivitesi son derece azdır. Yüksek sıcaklıklarda birçok madde ile reaksiyon verebilir. Doğal olarak demir sülfürün, organik madde ile etkileşmesi sonucu oluşur. Sentetik olarak'da , H_2S ile FeCl_2 'nin reaksiyonu sonucu veya demir sülfürün aşırı kükürtlü ortamda ısıtılması ile elde edilebilir. Pirit nemli çevrelerde bozunarak sülfürik aside ve diğer kimyasal birleşimlere dönüşebilir. Bu nedenle kuru yerde tutulmalı ve asla su ile yıkanmamalıdır. Yandığı zaman güçlü bir sülfürik asit kokusu verir. Pirit kömür üzerinde üfleç ile kızdırılırsa mavimsi alev ile SO_2 çıkarır ve eriyerek siyahımsı renkli yuvarlak olur. Tüpte ısıtılırsa kükürt süblimatı verir. HCl'de çözünmez, HNO_3 'de çözünür (40).

Pirit dünyada en çok bulunan ve değişik çevrelerde görülebilen minerallerdendir. Milyonlarca yıl önce sıcak kayaların sularla temas etmesi ile ortaya çıkan kayalarda daha sık bulunur. Bu kayalar yerbilimciler tarafından hidrotermaller olarak adlandırılır. En zengin yatakları; başlıca İspanya, Norveç, İsveç, Almanya,Fransa, doğu Alpler, Slovakya 'da bulunur. Türkiye de, başlıca Kastamonu iline bağlı Küre dolaylarında çıkarılmaktadır.

Ülkemizdeki en verimli pirit yatakları Karadeniz ve Doğu Anadolu Bölgesindedir. Bu yatakların büyük bir bölümü bakır içerir. Bakırın yanısıra, çinko ve kurşun içeren pirit yatakları da vardır. Türkiyede başlıca pirit yatakları Artvin, Rize, Trabzon, Giresun, Elazığ ve Siirt illerindedir. Yalnız Artvin ilindeki bakırlı pirit mineralinin görünür rezervi yaklaşık olarak 53 milyon ton'dur. MTA verilerine göre Türkiye'de pirit içeren tüm önemli mineral yataklarının görünür rezervi 75 milyon ton, muhtelif rezervi 68 milyon ton, mümkün rezervi 4 milyon ton, potansiyel rezervi 47 milyon tondur (38) .

Piritin genel özellikleri Tablo 5.1'de verilmiştir (38).

Tablo 5.1. Pirit Mineralinin Genel Özellikleri

Grubu	Sülfürik
Kristalik sistemi	Kübik
Alışkı	Kübik, pritohedra, oktahedra yada bu formların kombinasyonu
Kimyasal Formülü	FeS_2
Sertlik	6.5
Yoğunluk	5
Bölünüm	Yok
Kırılma	Konkav
Renk	Sarı
Çizgi	Siyah/yeşilimsi siyah
Parlaklık	Metalik
Işınırılık	Yok

Pirit, içerisinde ısıt işlemlerle çıkarılan demire sahip olduğu için, genellikle çelik imalatında kullanılır ve içindeki demir ısıyla çıkarılır. Ayrıca petrol rafinerisinde, boya ve patlayıcılarda kullanılan sülfürik asit'de pirit'ten elde edilir. Özellikle, mermerin bulunduğu yerlerde görülür. Gerçek pirit kıvılcım çıkarmak için elverişli olması nedeni ile Yunanlılar tarafından ateş yakmak için kullanılmıştır. 16.yüzyılda barut icad edildiğinde

pirit, silahların mekanizmasında en gerekli parçalardan birisi idi. Kırılgan olduğu için çakmak taşında da kullanılır (40).

5.2. Maddelerin Temini ve Hazırlanması

Deneylerde kullanılan pirit minerali Artvin-Murgul bakır işletmelerindeki Damar bölgesinden alındı. Mineral çeneli kırıcıda kırıldıktan sonra, önce seyreltik HCl ile ve sonra destile su ile yıkandı, vakum altında kurutulduktan sonra ve ASTM standart elekler ile -50 + 70, -70 + 100, -100 + 120 ve -120 + 140 mesh'lik elek fraksiyonlarına ayrıldı. Ham pirit mineralinin pirit ihtivası % 88,98 oranında idi. Mineralin elementel analizleri volumetrik (kompleksometrik ve manganometrik) ve gravimetrik yöntemlerle yapılmıştır(41, 42,43).

Pirit mineralinin X-Ray ve Termal Analiz sonuçları Ek B' de verilmiştir.

Ham minerale ve ham mineralin tane boyutlarına ait Fe, S ve FeS₂ analiz sonuçları aşağıdaki gibidir.

Bileşen (Ağırlıkça %)	Ham mineral	-50+70	-70+100	-100+120	-120+140
Fe	46,35	47,45	48,48	45,56	46,12
S	47,52	48,99	50,61	51,43	44,01
FeS ₂	88,98	91,73	94,76	96,48	82,40

5.3. Analitik Yöntemler

Denemeler sırasında belirli zaman aralıklarında reaksiyon ortamından çekilen örnekler, önce reaksiyonu durdurmak için mavi bant süzgeç kağıdı ile vakumlu ortamda çok hızlı bir şekilde süzüldü ve süzüntüde Fe⁺³, Fe⁺² analizleri yapıldı.

*Fe⁺³ analizleri, sülfosalisilik asit indikatörlüğünde pH değerinin 2-2,5 olduğu aralıklarda Titriplex III (EDTA, molekül ağırlığı =372,24 gr/mol) çözeltisi ile kompleksometrik olarak bulunmuştur. Takriben 20 mg kadar Fe⁺³ ihtiva eden çözelti, destile su ile 100 ml'ye seyreltilmiştir. Çözeltinin pH değeri yaklaşık olarak 2-2,5 arasında ayarlandı. Üzerine 1 ml sülfosalisilik asit indikatörü ilave edilerek meydana gelen kırmızı renk kayboluncaya kadar Titriplex III çözeltisi ile titre edildi ve sarfiyattan Fe⁺³ konsantrasyonu hesap edildi. Tayinde yeterli miktarda indikatör bulunması bilhassa önemlidir. Aksi takdirde erken nihai noktaya ulaşılarak yanlış sonuç alınabilir. Bunun önüne geçmek için, titrasyon sonlarına doğru birkaç damla daha indikatör ilave etmek faydalıdır. Kırmızı renk görüldüğü takdirde titrasyona devam edilmelidir. Ayrıca titre edilen çözeltide 20 mg'dan daha fazla demir olduğu takdirde dönüm noktasına yine kesin bir şekilde ulaşamamaktadır. Bu nedenle reaktif çözelti konsantrasyonu hesaplanırken buna uygun olacak şekilde gerekli seyreltmeler yapılarak titrasyon yapılmıştır (41) .

*Fe⁺² analizi için manganometrik metod kullanıldı. Fe⁺² ile permanganat arasındaki reaksiyon hızlı ve nettir. Asidik çözeltilerde permanganat, yükseltgen olarak etki eder. Analizi yapılacak örnek üzerine 10-15 ml kadar Zimmermann -Reinhardt çözeltisi ilave edilerek 0.001 N potasyum permanganat ile meydana gelen renksiz çözelti, açık menekşe renk alıncaya kadar titre edildi. Bu tayinde Zimmermann-Reinhardt çözeltisinin kullanılmasının sebebi, ortamda bulunan Fe⁺³ iyonları ile kompleks yapması ve titrasyon sırasında Fe⁺³'ün sebep olabileceği olumsuz etkiyi gidermesinden dolayıdır. Demir II'nin seçimli olarak yükseltgenmesini sağlayacak tedbirler alabilmek amacı ile çözeltiye Zimmermann-Reinhardt çözeltisi ilave edilir (43).

*Kükürt analizi, gravimetrik olarak yapılmıştır. Çözeltiden elde edilen örnek üzerine ortamda mevcut olan demiri indirgemek ve ortamdan uzaklaştırmak için NH₃ ilave edilmiş ve bu işlem 2 kere yapıldıktan sonra süzüntüler birleştirilmiş ve HCl kullanılarak pH değeri 2-2.5 civarına ayarlanmıştır. Sonra kaynama sıcaklığında bulunan bu çözeltiye ağırlıkça %10'luk BaCl₂.2H₂O çözeltisi damla damla ilave edilerek BaSO₄ halinde çöktürülmüş ve daha önceden kül fırınında sabit tartıma getirilen krozelerde 800-850 °C sıcaklıkta yakılarak ,her 2 tartım farkından BaSO₄ ağırlığına geçilmiştir. Elde edilen

BaSO₄ ağırlığını S için hesaplanan gravimetrik faktör ile çarparak çözeltideki S miktarı hesaplanmıştır (42) .

Denemelerde kullanılan çözeltiler 1200 ml hazırlandı. 600 ml'si mikrodalga deney sistemi denemelerinde, diğer 600 ml'si ise, klasik deney sistemindeki denemelerde kullanılmıştır.

5.4. Mikrodalga Deney Sistemi

Mikrodalga enerjisinin kimyasal reaksiyonlar üzerine olan etkisinin araştırılması için yapmış olduğumuz çalışmada kullanmış olduğumuz deney sistemi Şekil 5.1 'de verilmiştir.

Deney sisteminde ve mikrodalga teknolojisinde kullanılan bazı terminolojik ifadeler ve anlamları şöyledir (2, 44 , 45)

Aplikatör veya Kavity : Maddenin veya reaksiyon karışımının bulunduğu reaktörün mikrodalgaya maruz bırakıldığı kapalı yer.

Hertz : 1 Hz = 1 dönüş / s.

Mikrodalga Jeneratör : Elektrik enerjisinin mikrodalga enerjisine çevrilmesini sağlayan cihaz .

Dielektrik Kaybı veya Kayıp Faktörü : Maddenin mikrodalga enerjisini dağıtma kabiliyetinin bir ölçüsü.

Magnetron : Mikrodalga üretmek için kullanılan elektronik tüp . Çalışma prensibinde , birbirine dik elektrik ve magnetik alanların elektronlar üzerindeki ortaklaşa etkileri sonucunda osilasyon sağlaması esasına dayanmaktadır. Temel yapısı silindirik bir anot ile bunun ortasında bir katoddan ibarettir. Katod ile anoda uygulanan gerilim , aralarında radyal yani, merkezden dışa doğru bir elektriksel alan oluşturur. Magnetik alan katoda

paraleldir. Magnetik alan kutup başları katodun 2 tarafına gelecek şekilde sabit bir mıknatısla sağlanır.

Dielektrik : Mikrodalga madde içinden geçtiği zaman mikrodalga enerjisinin geçmesine engel olma kabiliyetinin ölçüsü .

Tek Modlu Aplikatör : Aplikatör veya kavite'nin boyutlarının mikrodalga dalganın dalga boyu ile mukayeseli olarak yapıldığı aplikatör.

Çok Modlu Aplikatör : Bu aplikatör boyutu, giren mikrodalga ışımanın dalga boyundan büyüktür.

Tuner : Mikrodalga enerjisine maruz bırakılan Maddenin enerjiyi maksimum oranda alabilmesi için kullanılan bir alet .

Dalga Klavuzu : Elektromagnetik dalgalara klavuzluk etmek ve onlara yön vermek üzere yapılmış boru biçimli iletim hatlarıdır. Mikrodalgaları kayıpsız ve kaçak olmaksızın jeneratörden aplikatöre ulaştıran taşıma sistemidir. Dalga klavuzunun boyut ve şekilleri iletilecek olan elektromagnetik dalga frekansına göre belirlenir . Dikdörtgen kesitli , kare kesitli , dairesel kesitli , tek veya çift girintili olan dalga klavuzları da vardır.

Kuplor : Madde veya karışım üzerine uygulanan güç ile absorbe olmadan geri gelen güç ölçümlerinin yapıldığı yer,

Sirkülatör : Madde tarafından absorbe edilemeyen mikrodalgaların geri dönüp magnetrona zarar vermesini önleyen ekipman,

Termal Kaçaklar : Mikrodalgalar ile ısıtılan madde kütleinde sıcaklığın kontrolsüz olarak yükselmesi.

Deney sistemimiz 3 kısıma ayrılabilir. Bunlar;

1-Mikrodalga güç kaynağı ve ısımanın elde edildiği magnetron,

2-Magnetrondan elde edilen ışımayı minimum kayıpla reaktör ortamına ulaştıracak mikrodalga taşıma sistemi (waveguide, stup tuner, mikrodalga kavite ve pyrex tipi mikrodalga cam reaktör),

3-Reaktör ortamının sıcaklığının ölçümünü yapan, ileri ve geri güç seviyelerinin değerlerini zamanla depolayan , reaktör içerisindeki sıcaklığı kontrol eden ve istenilen sıcaklık değerine set edilebilen programlanabilir kontrol ünitesi ,kontrol ünitesinin bağlı olduğu bilgisayar ve yan ekipmanlar.

Deneysel sistemimizde kullanmış olduğumuz Mikrodalga Güç Kaynağı 2450 MHz frekansta çalışan, 0-1 kw aralığında kontrol edilebilir gücü olan mikrodalga ısımasının elde edildiği ve magnetronla beslenen sistemdir.

Dalga klavuzu iletim sistemi (waveguide transmission system) WR-340 dikdörtgen kesitli dalga klavuzu'dur. Bunun yardımı ile mikrodalga güç kaynağından çıkan dalganın cam reaktöre minimum kayıpla ulaştırılması sağlanır. Magnetrondan elde edilen ve gücü bilinen mikrodalga ışıması Kuplör yardımı ile Tuner'e (3 Stub'lı) gelir. Dalga Klavuzu ile ilgili uzunluk bilgileri aşağıdaki Tablo 5.2'de verilmiştir (46).

Tablo 5.2. Dalga Klavuzuna ait Uzunluk Değerleri

Dalga klavuzu İle İlgili bilgiler			
Dalga klavuzu genişliği	86 mm	Üst genişlik	30 mm
Dalga klavuzu yüksekliği	43 mm	Üst merkez boşluk	7 mm
Dalga klavuzu yüksekliği	700 mm	Merkez	51 mm

Tuner üzerindeki stub'lar madde veya karışım tarafından absorbe edilemeyen ısımanın miktarını olabildiğince azaltmaya çalışan ayar düğmeleridir. Kuplör üzerine, reaktöre gönderilen (ileri güç seviyesi) mikrodalga ışımasının gücünü (P_i) ve absorblanmadan geri dönen(geri güç seviyesi) mikrodalga ışımasının gücünü (P_r) ölçmek için sensörler yerleştirilmiştir. Bu sensörlerden elde edilen ileri ve geri güç seviyeleri bilgileri deney sistemimizde kullandığımız programlanabilir kontrol ünitesi aracılığı ile bilgisayarda saklanmakta ve zamana göre değişim grafikleri elde edilebilmektedir. Kuplör'den sonra kullanmış olduğumuz tuner yardımı ile geri dönen gücü minimuma getirebilecek ayarlamalar tuner üzerinde bulunan ve 3 adet olan stup'lar yardımı ile gerçekleştirilmiştir. Bu yolla magnetronda korunmuş olacaktır (27 , 47, 48 , 49 , 50).

Belirli bir ileri güç seviyesinde bulunan ve geri güç seviyesi minimuma indirilen mikrodalgalar, mikrodalga kavity boyunca geçerek kavity içindeki pota (yuva) içerisine yerleştirilen ve kimyasal reaksiyonların olduğu camdan yapılmış pyrex tipi cam reaktöre gelir. Cam reaktör dairesel kesitli olup, 10,4 cm iç çapında, yuvaya yerleşebileceği şekilde üst flanşı ile birlikte 13,3 cm dış çapında ve 13,0 cm yüksekliğindedir. Cam reaktör mikrodalga kavity içerisinde bulunan yuva içerisine, mikrodalga ışımasına maksimum oranda maruz kalacak şekilde yerleştirilmiştir. Cam reaktör içerisine, reaktör içerisindeki kimyasal reaksiyon karışımının bir süspansiyon halinde dağılmasını sağlayacak bir karıştırıcı yerleştirilmiştir. Karıştırıcı cam baget üzerine yerleştirilmiş 4 pedallı teflon'dan ibarettir. Böylece mikrodalga ışımasından etkilenmez ve ark oluşması önlenir (27, 49). Arzu edilen duruma göre, bu karıştırıcı devre dışı bırakılabilmektedir. Reaktör içerisindeki sıcaklık, Pt-100 sensörlü bir termokupl yardımı ile ölçülmüş ve elde edilen sıcaklık değerleri ile ileri ve geri güç seviyeleri programlanabilir kontrol ünitesine sürekli olarak aktarılmıştır.

Reaktör kapağı üzerinde bulunan diğer delikli kısımlar;

- *reaksiyon devam ederken reaktör ortamına yeni maddelerin beslenebilmesi,
- *reaksiyonlar sonucu ortaya çıkabilecek olan buhar veya gaz ürünlerin reaktör sisteminden uzaklaştırılması,

*buhar veya gaz ürünlerin çeşitli analizlerinin yapılabilmesi için analizöre (Gaz kromatografisi vb.) gönderilmesi ,

*çözünmeyi takip edebilmek için numune çekilebilmesi amacıyla yapılmıştır.

Magnetrondan mikrodalga reaktör üzerine gelen ışımanın güç kontrolünü yapan ve kavity içerisinde reaktörün bulunmuş olduğu alan içerisindeki ışımanın şiddetinin maksimum olmasını sağlayan piston'da yine sisteme reaktörden sonra monte edilmiştir. Absorblanmayan mikrodalga ışıması, tekrar reaktör üzerine piston sayesinde gönderilebilmektedir. Ayrıca, pistonun ileri-geri hareketi ile bu ayarın yapılması ve her ayar sonunda elde edilen güç seviyelerinin programlanabilir kontrol ünitesi yardımı ile okunmasında mümkün olmaktadır.

Tasarlanan deney sisteminde kullanmış olduğumuz programlanabilir kontrol ünitesi yardımı ile sürekli olarak, ileri güç seviyesi, geri güç seviyesi, reaktör sıcaklığı ölçülebilmektedir. Sistem elle (manuel) ve otomatik olarak çalıştırılabilmektedir. Ayrıca, bu kontrol ünitesi (µscada sıcaklık ve güç kontrol programı, Ek C) yardımı ile reaktör içerisindeki sıcaklığın sabit kalmasını sağlayacak set değeri kontrol ünitesine verilmekte ve böylece otomatik olarak yapılan kontrol ile mikrodalga güç kaynağı ayarlanarak reaktör içerisindeki sıcaklık sabit tutulmaktadır. Yani, programlanabilir kontrol ünitesi yardımı ile magnetronu besleyen güç kaynağı cam reaktör ortamının sıcaklığına bağımlı olarak otomatik şekilde değiştirilebilmektedir .

Programlanabilir kontrol ünitesinden elde edilen veriler (ileri ,geri güç seviyeleri ve reaktör içerisindeki sıcaklık) Windows 95 uyumlu bir program ve kart yardımı ile bilgisayar ortamına aktarılmakta ve bilgisayarda ileri güç seviyesi, geri güç seviyesi ve reaktör içindeki sıcaklık verilerinin zamanla değişimleri elde edilebilmiştir (Ek C).

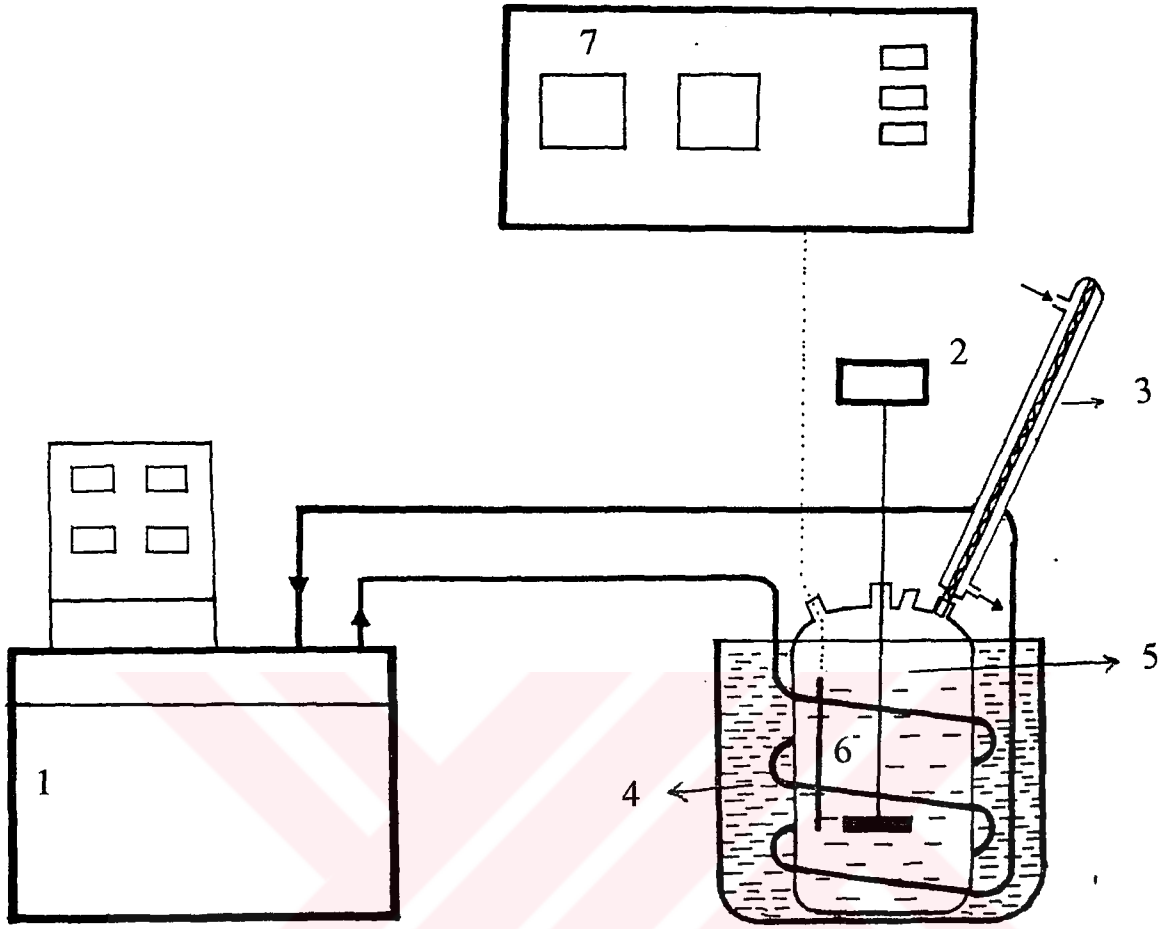
Deney sisteminde deneylere başlamadan önce, sistem şebekeden açılır. Bir süre beklendikten sonra, programlanabilir kontrol ünitesi devreye sokulur. Cam reaktör içerisine ilgili kimyasallar konulduktan sonra reaktör kapağı kapatılır. Mikrodalga

verilmeye başlandıktan sonra kontrol ünitesi yardımı ile ileri ve geri güç seviyeleri okunur ve Stub tuner'lar geri güç seviyesini minimuma indirebilmek için ayarlanır. Mikrodalga deney sisteminde çalışırken, kontrol ünitesi yardımı ile sıcaklığın sabit olarak tutulabilmesi için mikrodalgalar kesikli olarak verildi. Reaktöre sürekli bir güç beslemesi yapılmadı. Sistemi kapatırken, önce jeneratör güç seviyesi sıfırlanır ve kapatılır. Şebeke bir süre açık bırakılarak magnetronun soğutulması sağlanır. Sonra kontrol sistemi ve kaydedici kapatılır. Cam reaktör kapağı açılır, içerisindeki kimyasal reaksiyon ürünleri ve reaktanlar boşaltılır, reaktör temizlenir.

5.5. Klasik Termal Deney Sistemi

Deneylerimizin klasik termal şartlar altında yapıldığı deney sistemi Şekil 5.2'de verilmiştir.. Karıştırma işlemleri, IKA marka mekanik karıştırıcı ile taneciklerin cam reaktördeki çözelti içerisinde havada asılı kalmalarını sağlayacak bir hızda gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sıcaklıklarının termal şartlarda sabit kalmasını sağlamak için, HAAKE marka sabit sıcaklık su sirkülatörü kullanılmıştır. Denemeler sırasında, çözeltinin buharlaşıp deney ortamından uzaklaşmasını engellemek amacı ile bir geri soğutucu kullanılmıştır.

Mikrodalga enerjisinin bu kimyasal reaksiyonlardaki etkisinin gözlenebilmesini sağlamak amacı ile her 2 düzenekte yapılan denemelerde karıştırma hızı, tane boyutu, demir (III) ve sülfürik asit konsantrasyonları ve sıcaklıklar aynıdır. Bu denemelerde tek farklılık reaksiyonların mikrodalga enerjisi ile ve mikrodalga enerjisi olmaksızın yapılmasıdır. Klasik sistemde yapılan denemelerde, reaktör içerisindeki çözelti , sabit sıcaklık su sirkülatöründen hortumlar vasıtası ile gelen sabit sıcaklıktaki suyun ısıtmış olduğu sabit sıcaklık su banyosunun sıcaklığı ile ısıtmakta ve istenen sıcaklık değerinde sabit tutulmaktadır. Mikrodalga deney sisteminde ise, reaktör içerisindeki çözelti ve mineral direkt olarak mikrodalga ısımasına maruz bırakılmakta ve özellikleri, Ek C de verilen "CSC 2200 µscada uyumlu sıcaklık ve güç kontrol cihaz programı" ile çözeltinin sıcaklığı +1-2 °C sapmalarla sabit tutulabilmektedir.



Şekil 5.2. Klasik Deney Sistemi

Deney sisteminin başlıca elemanları:

- 1-Sabit sıcaklık su sirkülatörü,
- 2-Mekanik Karıştırıcı ,
- 3-Geri soğutucu,
- 4-Sabit Sıcaklık Su banyosu ,
- 5-Reaktör ,
- 6-PT-100 Termokupl,
- 7-Sıcaklık gösterge Cihazı,

6. DENEL KISIM

Pirit mineralinin sülfürik asitli Fe (III) çözeltileri içerisinde çözünme hızı üzerine tane boyutunun, asit konsantrasyonunun, demir(III) konsantrasyonunun, sıcaklığın ve mikrodalga enerjisinin etkisi incelenmiştir. Denemelerde reaktöre takribi olarak 1 g aralığında mineral ve 600 ml çözelti konuldu. Yani k/s = 1 / 600

6. 1. Tane Boyutunun Değiştirilmesi

Pirit mineralinin çözünme hızı üzerine tane boyutunun etkisi -50+70 , -70+100,-100+120 ve -120+140 mesh'lik fraksiyonlarda incelenmiştir. Pirit mineraline ait ortalama tane boyutları Tablo 6.1' de verilmiştir.

Tablo 6.1. Pirit mineraline Ait Fraksiyonların Ortalama Tane Boyutları

Tane boyutları(mesh)	Tane boyutu(μ m)	Ortalama Tane boyutu (μ m)
-50+70	-300+212	256,0
-70+100	-212+150	181,0
-100+120	-150+125	137,5
-120+140	-125+106	115,5

Denemeler , 60 °C sıcaklık , 1,0 N Fe^{+3} ve 1,0 N H_2SO_4 konsantrasyonlarında, 870 rpm sabit karıştırma hızında ve 400 W'lık mikrodalga enerji gücünde yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar, Tablo 6. 2 'de ve Şekil 6.1 ve 6. 2'de gösterilmiştir. Tablo 6.2 ve Şekil 6.1 ve 6. 2 'den görülebileceği gibi, tane boyutu küçüldükçe çözünme hızı artmaktadır. Tane boyutunun küçülmesi ile birim ağırlık başına düşen tanecik sayısı ve dolayısıyla yüzey alanı artmaktadır. Böylece akışkan(sıvı) reaktan ile katı tanecik arasında temas yüzeyi artacağından çözünme hızının artması da beklenen bir sonuçtur. Ayrıca; yine Tablo 6. 2 ve Şekil 6. 2 ye göre, mikrodalga enerjisinin kullanılması ile de dönüşüm hızının klasik sisteme göre attığı tespit edilmiştir.

Tablo 6. 2 . Pirit Mineralinin Çözünme Hızı Üzerine Tane Boyutunun Etkisi

Fe⁺³ Konsantrasyonu : 1,0 N

Asit Konsantrasyonu : 1,0 N

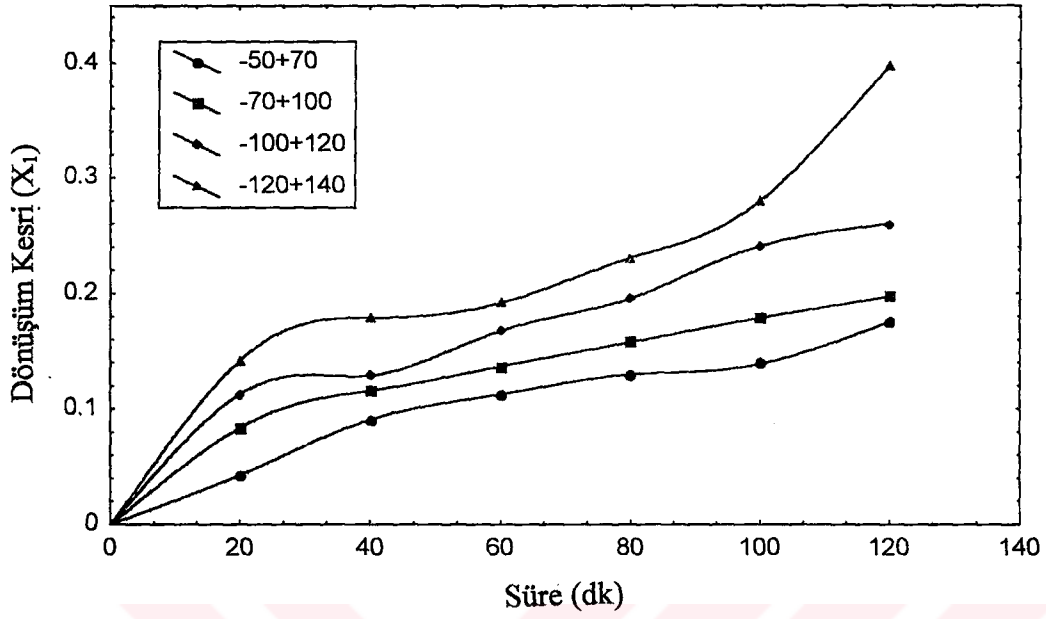
Sıcaklık : 60 °C

Karıştırma Hızı : 870 rpm

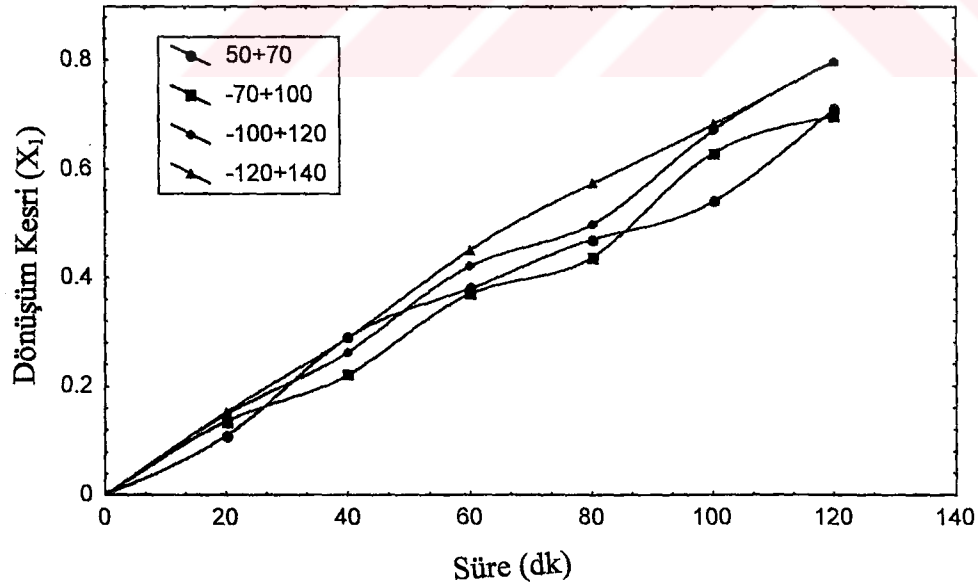
Mikrodalga gücü : 400 W

Katı / Sıvı : 1 / 600

Tane boyutu (mesh)	Süre (dk)	Dönüşüm Kesri (X ₁) (Klasik)	Dönüşüm Kesri(X ₁) (Mikrodalgalı)
-50+70	20	0.043	0.110
	40	0.091	0.290
	60	0.113	0.380
	80	0.130	0.470
	100	0.139	0.540
	120	0.175	0.710
-70+100	20	0.084	0.136
	40	0.116	0.221
	60	0.137	0.370
	80	0.158	0.437
	100	0.179	0.629
	120	0.197	0.698
-100+120	20	0.113	0.149
	40	0.129	0.263
	60	0.168	0.421
	80	0.196	0.498
	100	0.241	0.671
	120	0.260	0.799
-120+140	20	0.142	0.153
	40	0.179	0.290
	60	0.192	0.451
	80	0.231	0.573
	100	0.280	0.682
	120	0.397	0.800



Şekil 6.1. Pirit Mineralinin Çözünme Hızı Üzerine Tane Boyutunun Etkisi (Klasik)



Şekil 6. 2. Pirit Mineralinin Çözünme Hızı Üzerine Tane Boyutunun Etkisi (Mikrodalga)

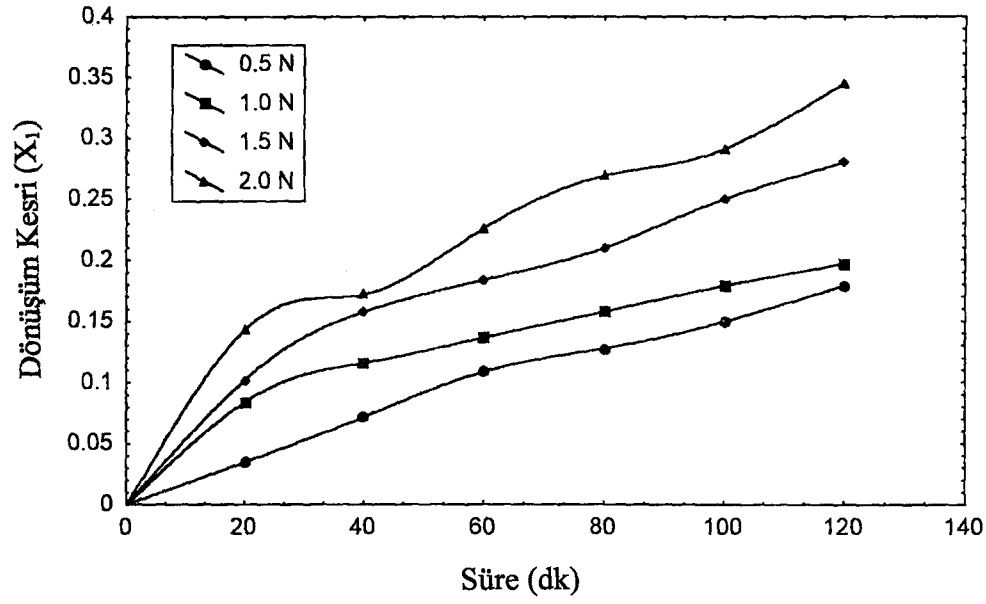
6. 2. Fe⁺³ Konsantrasyonunun Değiştirilmesi

Denemelerde pirit mineralinin çözünme hızı üzerine Fe⁺³ konsantrasyonunun etkisi için Fe⁺³ ün 0,5 , 1,0 , 1,5 ve 2,0 N'lik çözeltileri kullanılmıştır. Denemelerde mineralin -70 + 100 mesh' lik fraksiyonu kullanılmış, sıcaklık 60 °C'ta , H₂SO₄ konsantrasyonu 1,0 N , karıştırma hızı 870 rpm'de sabit tutulmuştur. Mikrodalga enerjisi ile yapılan denemeler 400 W'te yapılmıştır. Denemelerden elde edilen sonuçlar Tablo 6. 3 'de ve Şekil 6. 3 ve 6.4 'de klasik ve mikrodalga'lı olmak üzere verilmiştir. Tablo 6.3 ve Şekil 6.3 den görülebileceği gibi, Fe⁺³ konsantrasyonunun artması ile çözünme hızı yine artmaktadır. Ayrıca; yine, Tablo 6.3 ve Şekil 6.4'e göre mikrodalga enerjisinin kullanılması ile de dönüşüm hızının klasik sisteme göre arttığı tespit edilmiştir.

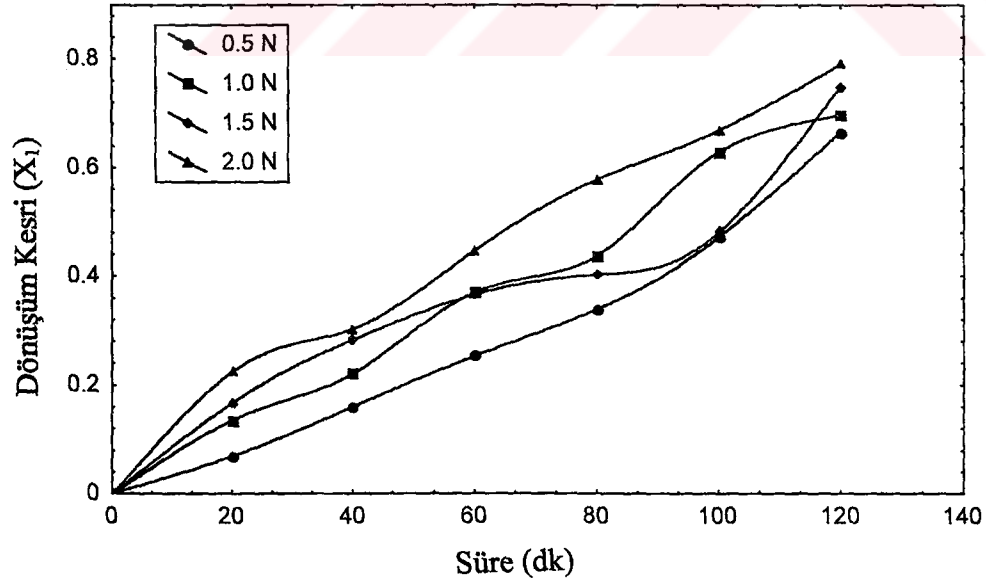
Tablo 6. 3. Pirit mineralinin Çözünme Hızı Üzerine Fe⁺³ Konsantrasyonunun Etkisi

Asit Konsantrasyonu : 1,0 N Sıcaklık : 60 °C Karıştırma Hızı :870 rpm
Mikrodalga gücü : 400 W Katı / Sıvı:1/ 600

Fe ⁺³ Kons. (N)	Süre (dk)	Dönüşüm Kesri(X ₁) (Klasik)	Dönüşüm Kesri (X ₁) (Mikrodalga)
0.5	20	0.035	0.070
	40	0.072	0.161
	60	0.109	0.253
	80	0.128	0.339
	100	0.150	0.472
	120	0.179	0.666
1.0	20	0.084	0.136
	40	0.116	0.221
	60	0.137	0.370
	80	0.158	0.437
	100	0.179	0.629
	120	0.197	0.698
1.5	20	0.102	0.168
	40	0.158	0.283
	60	0.184	0.366
	80	0.210	0.402
	100	0.250	0.481
	120	0.280	0.749
2.0	20	0.143	0.225
	40	0.172	0.303
	60	0.226	0.447
	80	0.269	0.578
	100	0.291	0.669
	120	0.345	0.790



Şekil 6.3. Pirit Mineralinin Çözünme Hızı Üzerine Fe^{+3} Konsantrasyonunun Etkisi (Klasik)



Şekil 6.4. Pirit Mineralinin Çözünme Hızı Üzerine Fe^{+3} Konsantrasyonunun Etkisi (Mikrodalga)

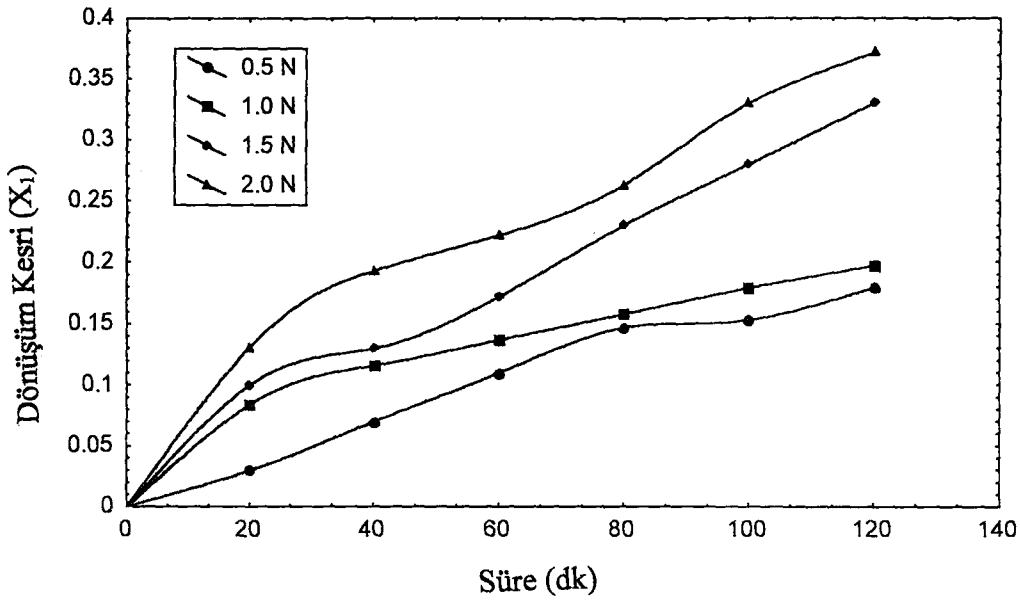
6.3. Asit Konsantrasyonunun Değiştirilmesi

Denemelerde pirit mineralinin çözünme hızı üzerine asit konsantrasyonunun etkisi için H_2SO_4 'ün 0,5 , 1,0 , 1,5 ve 2,0 N'lik çözeltileri kullanılmıştır. Denemelerde mineralin -70 + 100 mesh' lik fraksiyonu kullanılmış, sıcaklık 60 °C'ta sabit tutulmuş, Fe^{+3} konsantrasyonu 1,0 N olarak tutulmuş ve karıştırma hızı 870 rpm de tutulmuştur. Mikrodalga enerjisi ile yapılan denemeler 400 W'ta yapılmıştır. Denemelerden elde edilen sonuçlar Tablo 6. 4 'de ve Şekil 6.5 ve 6.6'da klasik ve mikrodalga'lı olmak üzere verilmiştir. Tablo 6.4 ve Şekil 6.5'den görülebileceği gibi, asit konsantrasyonunun artması ile çözünme hızı artmaktadır. Ayrıca; yine, Tablo 6.4 ve Şekil 6.5'e göre mikrodalga enerjisinin kullanılması ile dönüşüm hızının klasik sisteme göre attığı tespit edilmiştir.

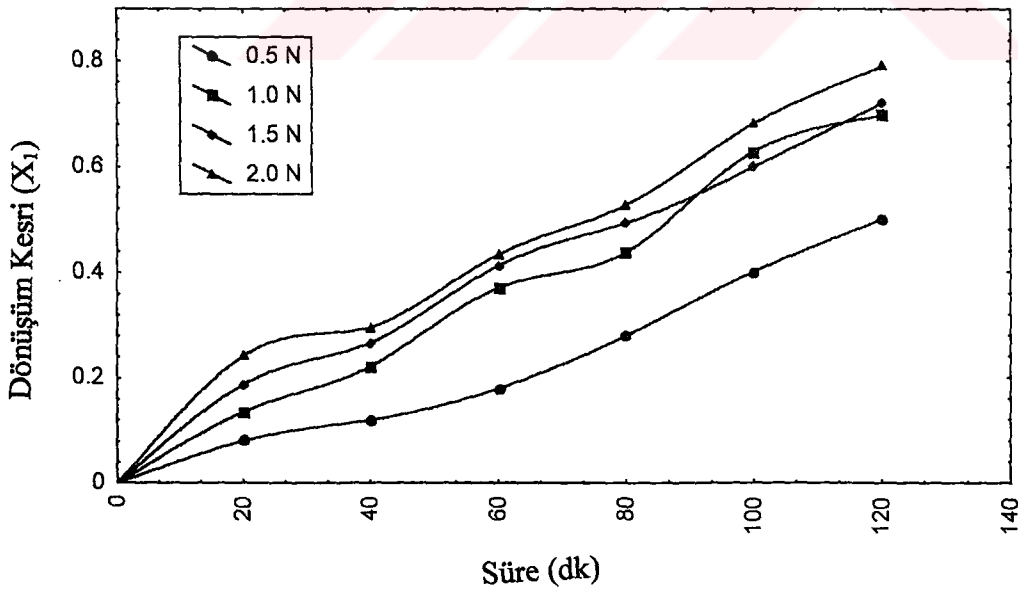
Tablo 6. 4. Pirit mineralinin Çözünme Hızı Üzerine Asit konsantrasyonunun Etkisi

Fe^{+3} Konsantrasyonu : 1,0 N Sıcaklık : 60 °C Karıştırma Hızı :870 rpm
Mikrodalga gücü : 400 W Katı / Sıvı:1 / 600

Asit kons. (N)	Süre (dk)	Dönüşüm Kesri(X_1) (Klasik)	Dönüşüm Kesri(X_1) (Mikrodalgalı)
0.5	20	0.030	0.081
	40	0.070	0.120
	60	0.110	0.184
	80	0.147	0.280
	100	0.153	0.401
	120	0.179	0.500
1.0	20	0.084	0.136
	40	0.116	0.221
	60	0.137	0.370
	80	0.158	0.437
	100	0.179	0.629
	120	0.197	0.698
1.5	20	0.100	0.188
	40	0.130	0.266
	60	0.172	0.412
	80	0.230	0.493
	100	0.280	0.600
	120	0.330	0.720
2.0	20	0.131	0.242
	40	0.193	0.296
	60	0.222	0.433
	80	0.263	0.527
	100	0.330	0.682
	120	0.372	0.790



Şekil 6.5. Pirit Mineralinin Çözünme Hızı Üzerine H_2SO_4 Konsantrasyonunun Etkisi (Klasik)



Şekil 6. 6. Pirit Mineralinin Çözünme Hızı Üzerine H_2SO_4 Konsantrasyonunun Etkisi (Mikrodalga)

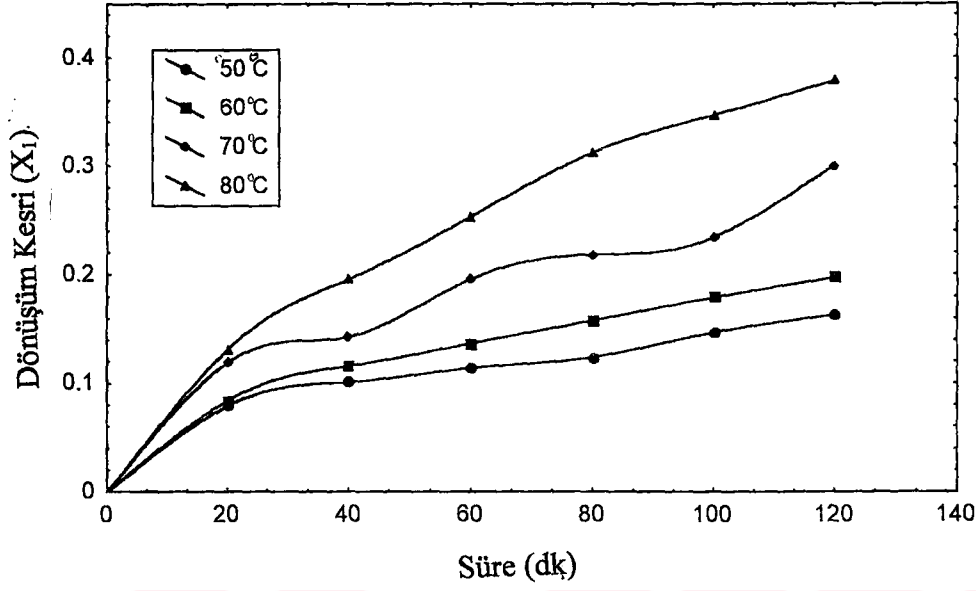
6.4. Sıcaklığın Değiştirilmesi

Pirit mineralinin çözünme hızı üzerine sıcaklığın etkisini görmek için 50 , 60 ,70 ve 80 °C sıcaklık değerleri kullanılmıştır. Mineralin -70 + 100 mesh' lik fraksiyonu kullanılmış, Fe^{+3} ve H_2SO_4 konsantrasyonları 1,0 N olarak alınmış ve karıştırma hızı 870 rpm de tutulmuştur. Mikrodalga enerjisi ile yapılan deneyler 400 W 'ta yapılmıştır. Denemelerden elde edilen sonuçlar Tablo 6.5 ' de ve Şekil 6.7 ve 6.8'de klasik ve mikrodalga'lı olmak üzere verilmiştir. Tablo 6.5 ve Şekil 6. 7'den görülebileceği gibi, sıcaklığın artması ile çözünme hızı artmaktadır. Ayrıca; yine, Tablo 6.5 ve Şekil 6.8'e göre, mikrodalga enerjisinin kullanılması ile dönüşüm hızının klasik sisteme göre attığı tespit edilmiştir.

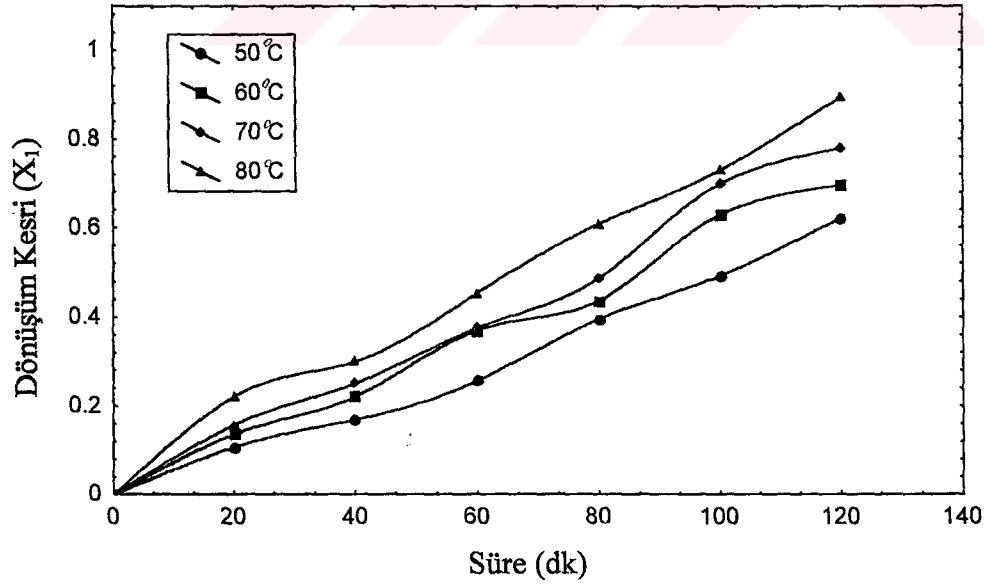
Tablo 6. 5. Pirit mineralinin Çözünme Hızı Üzerine Sıcaklığın Etkisi

Asit Konsantrasyonu : 1,0 N Fe^{+3} Konsantrasyonu : 1,0 N Karıştırma Hızı : 870 rpm
Mikrodalga gücü : 400 W Katı / Sıvı:1 / 600

Sıcaklık (°C)	Süre (dk.)	Dönüşüm Kesri(X_1) (Klasik)	Dönüşüm Kesri(X_1) (Mikrodalgalı)
50	20	0.079	0.107
	40	0.101	0.169
	60	0.114	0.257
	80	0.124	0.396
	100	0.147	0.493
	120	0.163	0.622
60	20	0.084	0.136
	40	0.116	0.221
	60	0.137	0.370
	80	0.158	0.437
	100	0.179	0.629
	120	0.197	0.698
70	20	0.119	0.157
	40	0.143	0.251
	60	0.196	0.376
	80	0.218	0.487
	100	0.234	0.699
	120	0.300	0.781
80	20	0.131	0.221
	40	0.196	0.300
	60	0.253	0.454
	80	0.312	0.609
	100	0.347	0.730
	120	0.379	0.894



Şekil 6.7. Pirit Mineralinin Çözünme Hızı Üzerine Sıcaklığın Etkisi (Klasik)



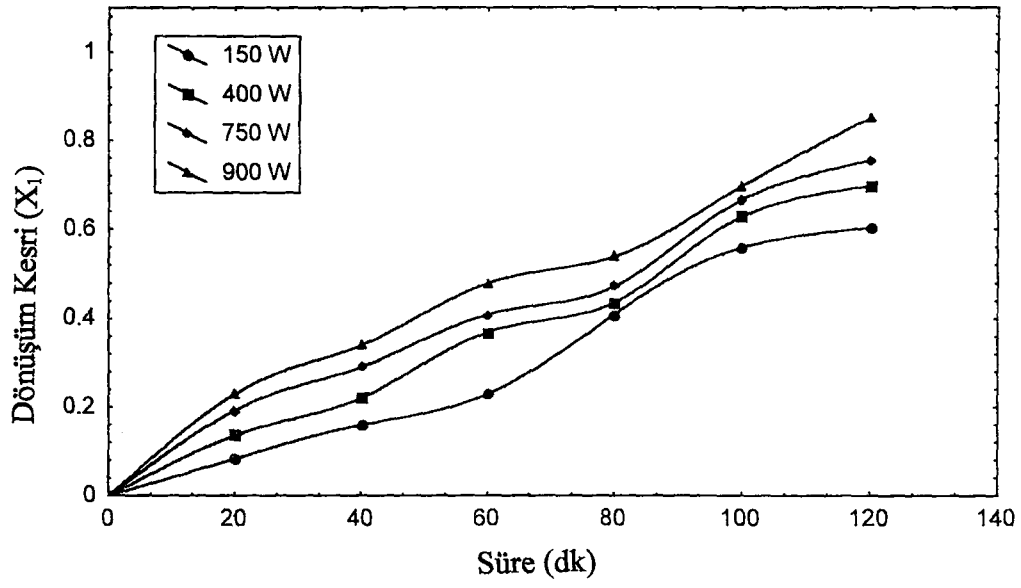
Şekil 6. 8 . Pirit Mineralinin Çözünme Hızı Üzerine Sıcaklığın Etkisi (Mikrodalga)

6. 5 . Mikrodalga Enerjisinin Değiştirilmesi

Pirit mineralinin çözünme hızı üzerine mikrodalga enerjisinin etkisini görmek için 150 , 400 ,750 ve 900 W değerleri kullanılmıştır. Mineralin -70 + 100 mesh' lik fraksiyonu kullanılmış, Fe^{+3} ve H_2SO_4 konsantrasyonları 1,0 N olarak alınmış ve karıştırma hızı 870 rpm de tutulmuştur. Denemelerden elde edilen sonuçlar, Tablo 6.6'de ve Şekil 6.9.'de verilmiştir. Tablo 6.6. ve Şekil 6.9.'dan görülebileceği gibi, mikrodalga enerjisinin artması ile çözünme hızı artmaktadır. Yine, Tablo 6.6 ve Şekil 6. 9'dan görülebileceği gibi, mikrodalga enerjisinin gücünün artması ile dönüşüm kesrinin arttığı tespit edilmiştir. Bu grup denemelerde reaksiyon sıcaklığı 60 °C'dir.

Tablo 6. 6 . Pirit Mineralinin Çözünme Hızı Üzerine Mikrodalga Enerjisinin Etkisi

Mikr. Ener. (W)	Süre (dk.)	Dönüşüm Kesri (X1)
150	20	0.084
	40	0.160
	60	0.230
	80	0.410
	100	0.560
	120	0.604
400	20	0.136
	40	0.221
	60	0.370
	80	0.437
	100	0.629
	120	0.698
750	20	0.193
	40	0.291
	60	0.410
	80	0.473
	100	0.667
	120	0.756
900	20	0.230
	40	0.340
	60	0.480
	80	0.540
	100	0.697
	120	0.851

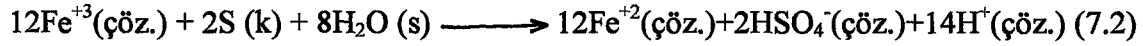
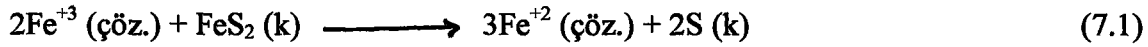


Şekil 6. 9. Pirit Mineralinin Çözünme Hızı Üzerine Mikrodalga Enerjisinin Etkisi

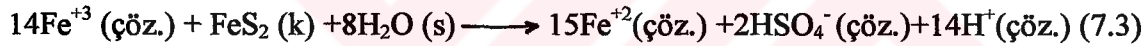
7. TARTIŞMA ve SONUÇ

7.1 . Çözünme Reaksiyonları

Denemelerimizde kullandığımız parametreler Fe^{+3} ve H_2SO_4 konsantrasyonu, tane boyutu, sıcaklık ve mikrodalga gücüdür. Meydana gelen reaksiyonlar, aşağıdaki gibidir (53):

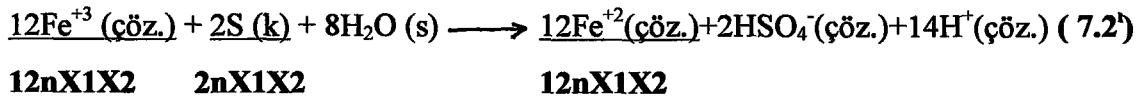
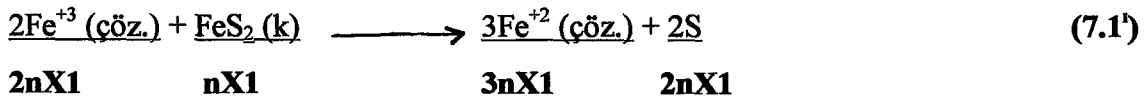


(7.1) ve (7.2) reaksiyonları birleştirildiği zaman, aşağıdaki reaksiyon elde edilir.



7.3 reaksiyonu 7.1 ve 7.2'den görülebileceği gibi 2 adımda oluşmaktadır. Bu reaksiyonlar seri reaksiyonlardır. Her birinin diğerinden bağımsız dönüşümü vardır (53).

Reaksiyonların her ikisi için mol denkliği yaptığımızda,



$$V.[C_{\text{Fe}^{+3}}^o - C_{\text{Fe}^{+3}}^t] = 2. \text{ n. X1} + 12. \text{ n. X1.X2} \quad (7.4)$$

$$V.[C_{\text{Fe}^{+2}}^t] = 3.\text{n. X1} + 12. \text{ n. X1. X2} \quad (7.5)$$

$$a = \frac{[C_{Fe^{+3}}^o - C_{Fe^{+3}}^t]}{[C_{Fe^{+2}}^t]} \quad (7.6)$$

olarak alınırsa,

$$X1 = V \cdot C_{Fe^{+2}}^t \cdot (1 - a) / n \quad (7.7)$$

$$X2 = (3 \cdot a - 2) / (12 - 12 \cdot a) \quad (7.8)$$

Belirli zaman aralıklarında çözeltiden alınan örneklerde Fe^{+2} ve Fe^{+3} analizleri yapılmış ve 7.6 eşitliği ile a değeri, 7.7 eşitliği ile de X1 dönüşüm kesri bulunmuştur.

Burada,

- n : Pirit miktarı (mol)
V : Çözelti hacmi (lt)
 $C_{Fe^{+3}}^o$: Fe^{+3} 'ün başlangıç konsantrasyonu (g/L)
 $C_{Fe^{+3}}^t$: Fe^{+3} 'ün herhangi bir t anındaki konsantrasyonu (g/L)
 $C_{Fe^{+2}}^t$: Fe^{+2} 'nin herhangi bir t anındaki konsantrasyonu (g/L)
X1 : (7.1) nolu reaksiyonunda piritin dönüşümü,
X2 : (7.2) nolu reaksiyonunda kükürtün dönüşümü

7. 1.nolu reaksiyonun hızı 7. 2 nolu reaksiyonun dönüşüm hızından fazladır (53). Bu çalışmada 7.1 nolu reaksiyon ile ilgili dönüşümler verilmiş ve mukayesesi yapılmıştır.

7. 2 . Kinetik Modelleme

Akışkan-Katı arasındaki heterojen reaksiyonların kinetiği değişik tekniklerle incelenmektedir. Bu teknikler Ek A 'da verilmiştir (51). Bunlar içerisinde mevcut en uygun model seçilir ve hız denklemleri vasıtası ile hızı kontrol eden parametreler

belirlenir. Bu çalışmada deneylerden elde edilen veriler, reaksiyonun kimyasal veya difüzyon kontrollü olduğu durumlar için çıkarılmış olan denklemler ile test edilmiş ve piritin sülfürik asit destekli Fe^{+3} çözeltileri içerisindeki çözünme kinetiğinin kimyasal kontrollü modele uyduğu tespit edilmiştir. Reaksiyon kimyasal kontrollü olduğu için, Ek A.'daki reaksiyon kinetiği hakkındaki genel bilgiler kısmında bulunan kimyasal reaksiyon kontrollü sistemler için türetilmiş denklemler kullanılmıştır. Kimyasal reaksiyon kontrollü sistemler için dönüşüm denklemi Ek A'da bahsedildiği gibi;



şeklindeki bir katı - sıvı reaksiyonuna ait hız ifadesi, kimyasal kontrollü durum için, aşağıdaki eşitlik ile verilmektedir:

$$t = \tau \cdot [1 - (1 - X_B)^{(1/3)}] \quad (7.11)$$

$$\tau = \frac{\rho_B R}{b k_s C_{Ag}} \quad (7.12)$$

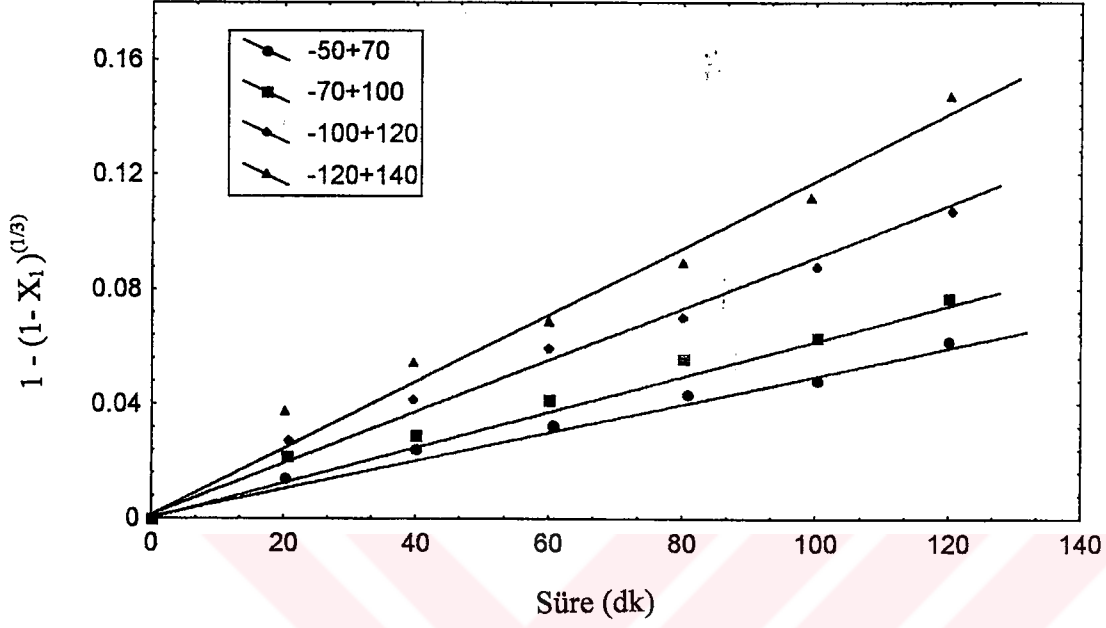
7.3. Parametrelerin Değerlendirilmesi

7.3.1. Tane Boyutuna Bağımlılık

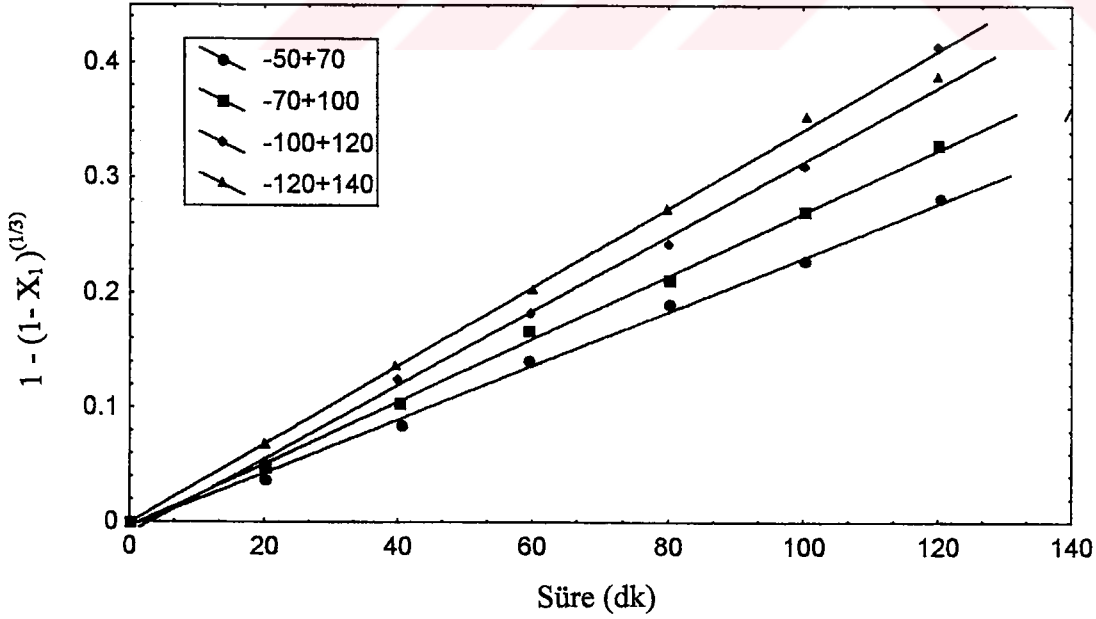
-50+70 , -70+100 , -100+120 ve -120+140 mesh'lik fraksiyonlarla yapılan mikrodalgalı ve klasik denemelerden elde edilen sonuçlar için , $1 - (1 - X_B)^{(1/3)}$ ile t arasında grafik çizilmiş (Şekil 7.1 ve 7.2) , ve herbir fraksiyon için bulunan τ değerleri Tablo 7. 1 de verilmiştir.

Tablo 7. 1. Değişik Tane Boyutlarında Elde Edilen τ Katsayılarına Ait Değerler

Tane boyutu (mesh)	τ (dk) (Klasik)	τ (dk) (Mikrodalga)
-50+70	2083,33	378,78
-70+100	1886,79	361,01
-100+120	1369,86	300,30
-120+140	943,39	293,25

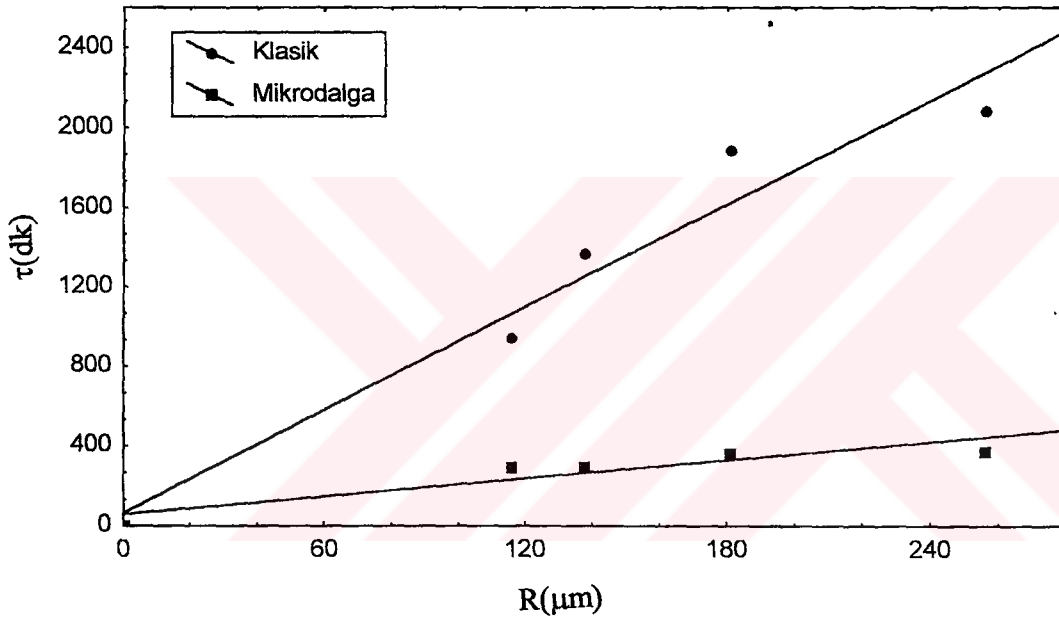


Şekil 7.1. Tane boyutu için t'nin $1-(1-X_1)^{1/3}$ ile Değişimi (Klasik)



Şekil 7.2. Tane boyutu için t'nin $1-(1-X_1)^{1/3}$ ile Değişimi (Mikrodalga)

Reaksiyonunun kimyasal kontrollü olduğu durumlarda (7.12 nolu) eşitlikten görüldüğü gibi , tanecik çapı ile τ katsayısı lineer değişmesi gerekmektedir. Bu nedenle tanecik çapına karşı klasik ve mikrodalgalı durumlar için hesaplanan τ değeri grafik edildiğinde Şekil 7.3 de görüldüğü gibi elde edilen eğrilerin lineer olması reaksiyonun kimyasal reaksiyon kontrollü olduğunu göstermektedir.



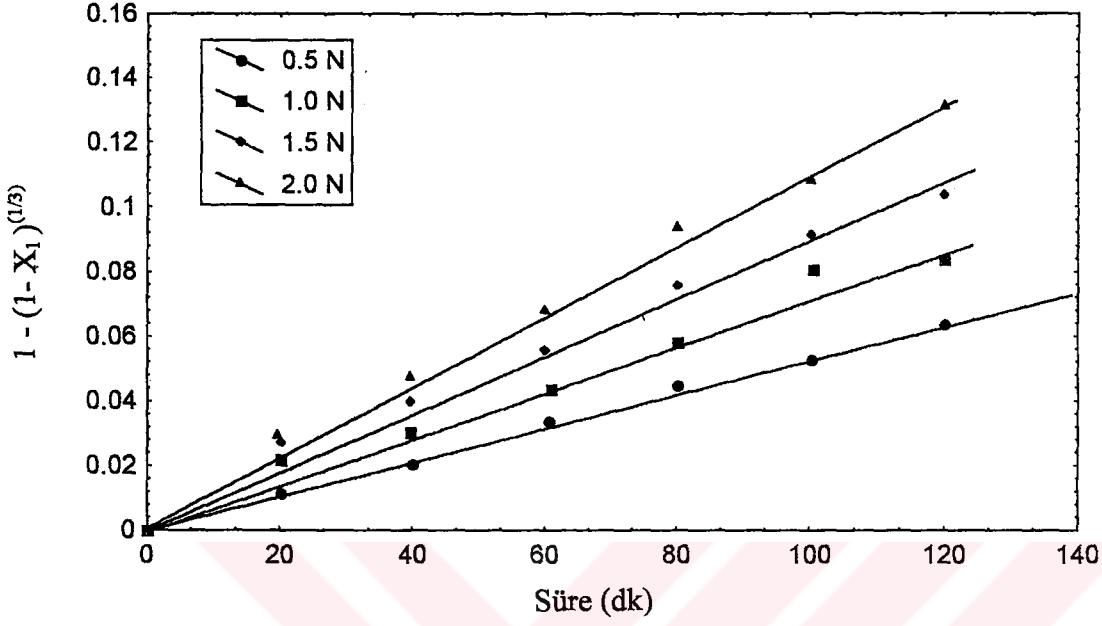
Şekil 7.3. Tanecik Çapı ile τ Katsayısı arasındaki İlişki

7. 3. 2. Fe^{+3} ve H_2SO_4 Konsantrasyonuna Bağımlılık

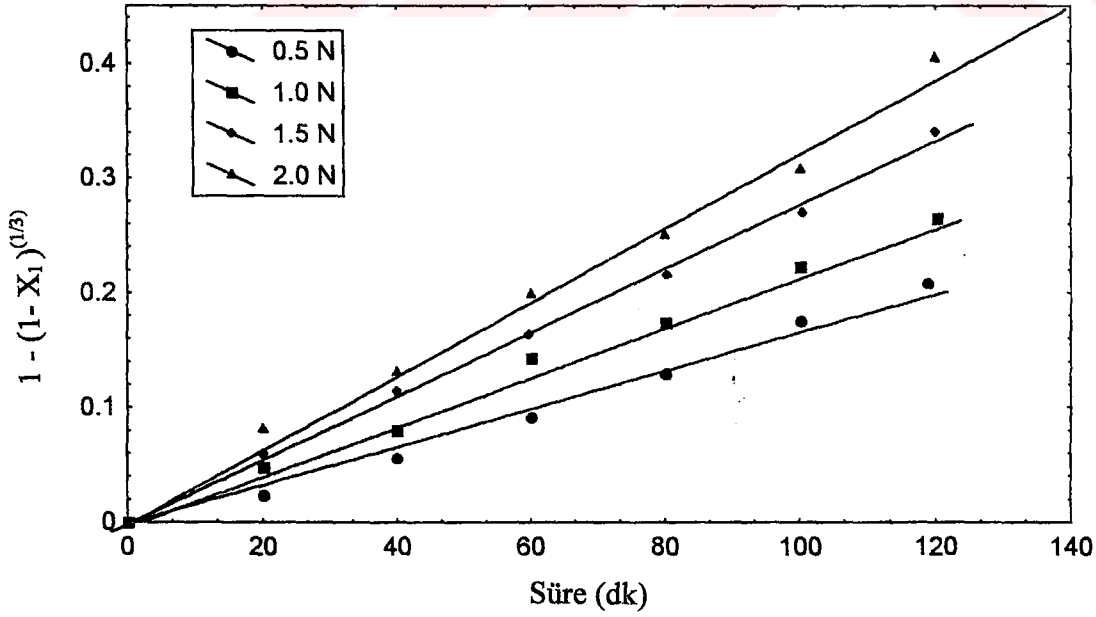
Denemelerde, 0,5, 1,0 , 1,5 ve 2,0 N 'lik Fe^{+3} ve H_2SO_4 çözeltileri kullanılarak yapılan mikrodalgalı ve klasik denemelerde elde edilen sonuçlar için , $1 - (1 - X_B)^{(1/3)}$ ile t arasında grafik çizilmiş (Şekil 7.4 , 7.5, 7.6 ve 7.7) ve her bir grafikten bulunan τ katsayısına ait değerler Tablo 7. 2 'de verilmiştir.

Tablo 7. 2 . Değişik Fe^{+3} ve H_2SO_4 Konsantrasyonları için Elde Edilen τ Değerleri

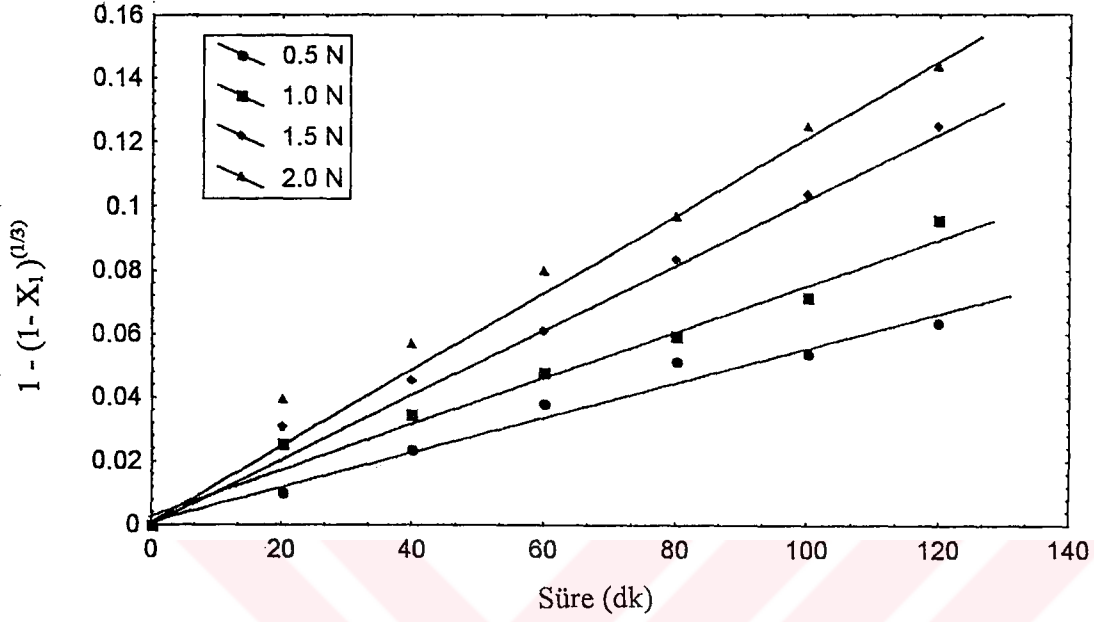
Fe^{+3} Konsantrasyonu (N)	τ (dk) (Klasik)	τ(dk) (Mikrodalga)
0,5	2000	666
1,0	1515	376
1,5	1234	363
2,0	1020	333
H_2SO_4 Konsantrasyonu (N)	τ (dk) (Klasik)	τ(dk) (Mikrodalga)
0,5	1818,0	595,0
1,0	1388,8	420,0
1,5	1020,0	362,6
2,0	909,1	313,4



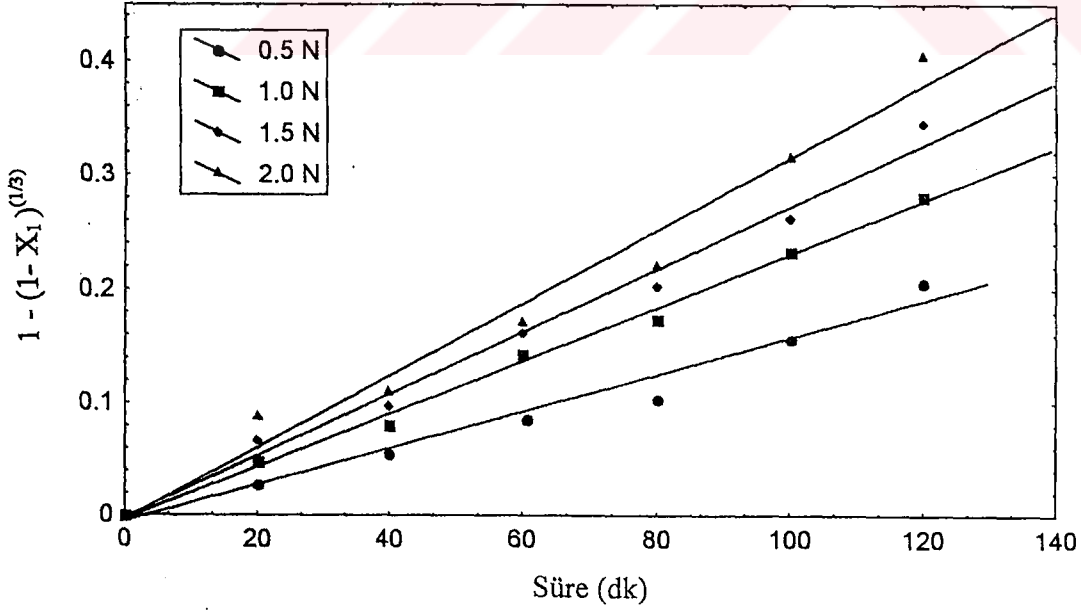
Şekil 7.4. Fe^{+3} Konsantrasyonu İçin t 'nin $1 - (1 - X_1)^{(1/3)}$ ile Değişimi (Klasik)



Şekil 7.5. Fe^{+3} Konsantrasyonu İçin t 'nin $1 - (1 - X_1)^{(1/3)}$ ile Değişimi (Mikrodalga)



Şekil 7.6. H_2SO_4 Konsantrasyonu İçin t 'nin $1 - (1 - X_1)^{1/3}$ ile Değişimi (Klasik)



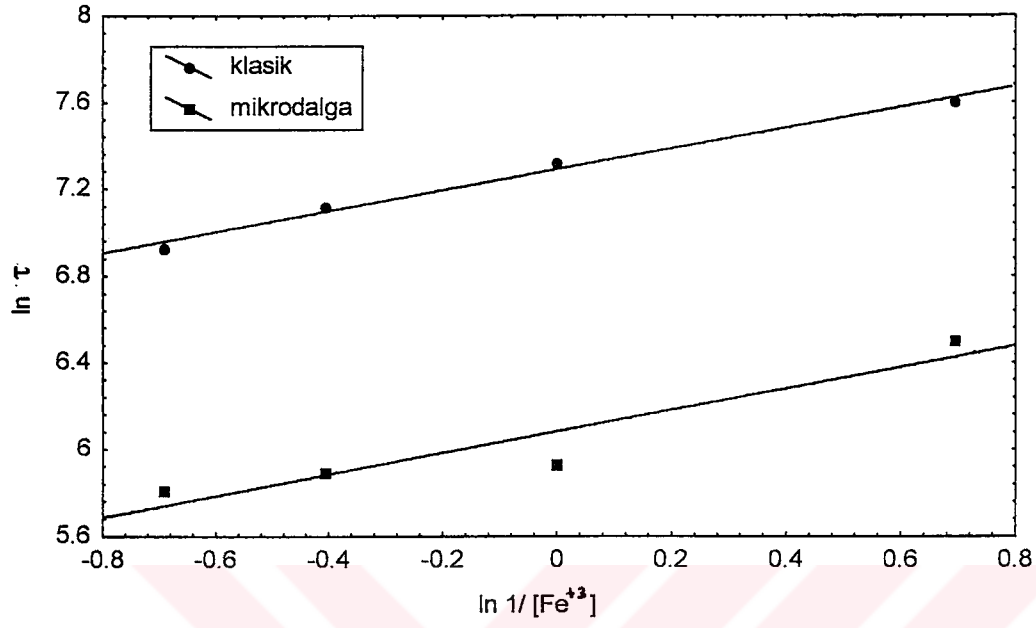
Şekil 7. 7. H_2SO_4 Konsantrasyonu İçin t 'nin $1 - (1 - X_1)^{1/3}$ ile Değişimi (Mikrodalga)

7.12 nolu denklemde verilmiş olan τ ile reaktan konsantrasyonları arasındaki ilişkiyi gösteren fonksiyon için genel hali ile ;

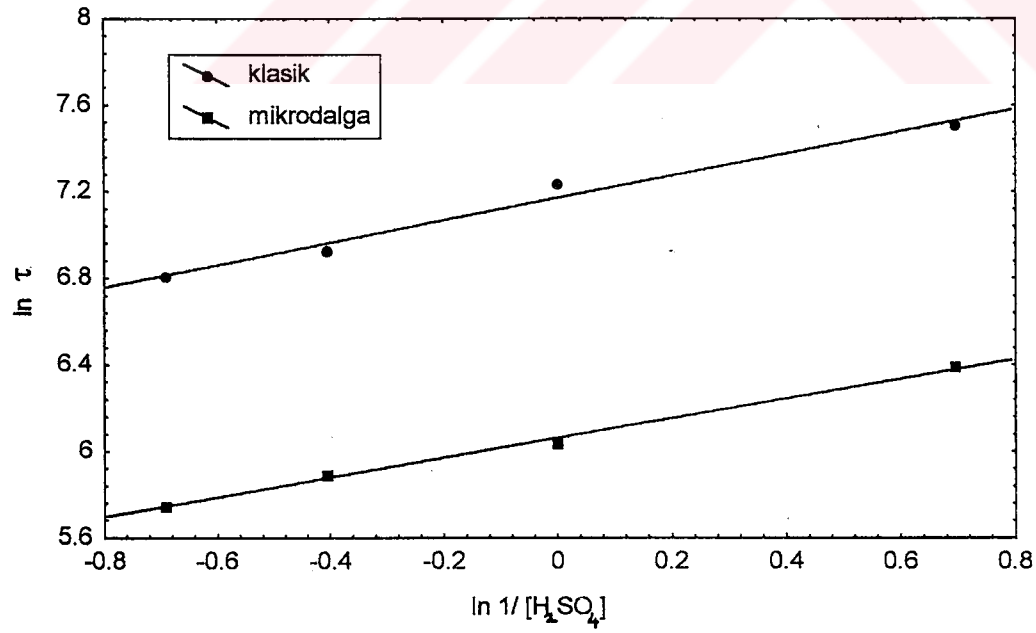
$$\tau = \frac{A}{f(C_{Fe^{+3}})(C_{H^+})} = \frac{A}{(C_{Fe^{+3}})^\alpha (C_{H^+})^\beta} \quad (7.13)$$

bağıntısı düşünüldü. Bunun için hem mikrodalgalı ve hemde klasik denemeler için $\ln \tau$ ile sırası ile, $\ln [1 / C_{Fe^{+3}}]$ ve $\ln [1 / C_{H^+}]$ arasında lineer regresyon yapıldı (Şekil 7. 8 ve 7. 9) ve α değeri mikrodalgalı denemeler için 0,496, klasik denemeler için 0,477 olarak bulunmuştur. Bu değer ortalama 0,5 olarak kabul edilmiş ve mikrodalga enerjisinin demir konsantrasyonunun mertebesine etki etmediği gözlenmiştir.

β değeri için ise, mikrodalgalı denemeler için 0,461, klasik denemeler için 0,511 olarak bulunmuştur. Yine bu değer ortalama 0,5 olarak kabul edilmiş ve mikrodalga enerjisinin asit konsantrasyonunun mertebesine de etki etmediği görülmüştür.



Şekil 7.8. $\ln 1/[\text{Fe}^{+3}]$ ile $\ln (\tau)$ Değerleri Arasındaki İlişki



Şekil 7.9. $\ln 1/[\text{H}_2\text{SO}_4]$ ile $\ln (\tau)$ Değerleri Arasındaki İlişki

7. 3. 3. Reaksiyon Sıcaklığına Bağımlılık

Denemelerde, 50, 60 , 70 ve 80 °C reaksiyon sıcaklığında yapılan mikrodalgalı ve klasik denemelerde elde edilen sonuçlar için , $1 - (1 - X_B)^{(1/3)}$ ile t arasında grafik çizilmiş (Şekil 7.10 ve 7.11) ve herbir eğriden bulunan τ değerleri ile ,

Cevherin ortalama tane çapı $R = 181 \times 10^{-4}$ cm,

Cevherin ortalama molekül ağırlığı = 119.84 gr/mol,

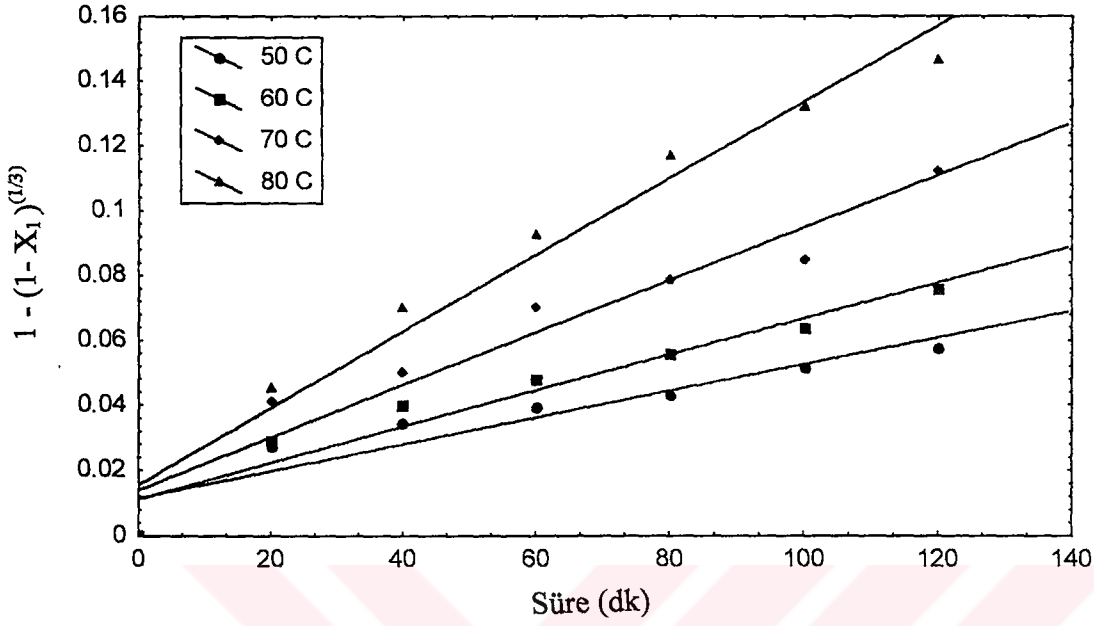
Cevherin ortalama yoğunluğu $\rho_B = 0.0417$ mol / cm³ ,

alınarak hesaplanan hız sabitlerine (k) ait değerler Tablo 7. 3’de verilmiştir.

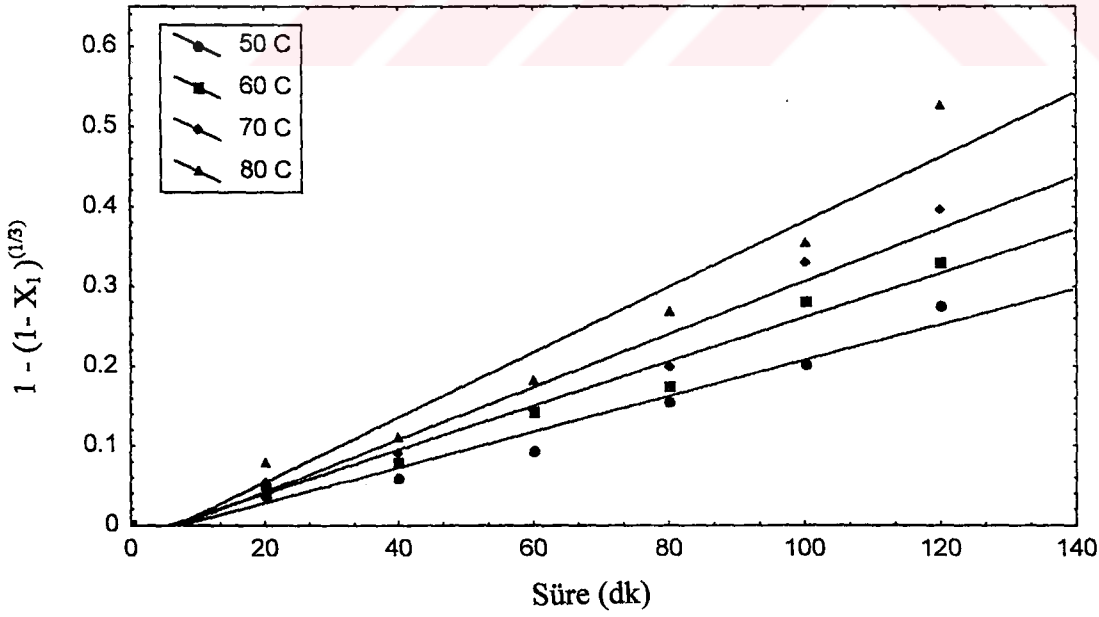
Tablo 7. 3. Değişik Sıcaklık Değerleri için Elde Edilen τ Değerleri

Sıcaklık (°C)	τ (dk) (klasik)	τ (dk) (mikrodalga)	k (cm / dk) (klasik)	k (cm/dk) (mikrodalga)
50	2439,0	446,0	$3,094 \times 10^{-4}$	$1,692 \times 10^{-3}$
60	1785,0	361,0	$4,228 \times 10^{-4}$	$2,090 \times 10^{-3}$
70	1234,5	303,0	$6,113 \times 10^{-4}$	$2,490 \times 10^{-3}$
80	847,0	245,7	$8,911 \times 10^{-4}$	$3,072 \times 10^{-3}$

Tablo 7.3’ten görülebileceği gibi, mikrodalga ile yapılan denemelerden elde edilen reaksiyon hız sabitinin klasik olarak yapılan denemelerden elde edilen reaksiyon hız sabitinden yaklaşık olarak 5 kat daha büyük olduğu belirlenmiştir.



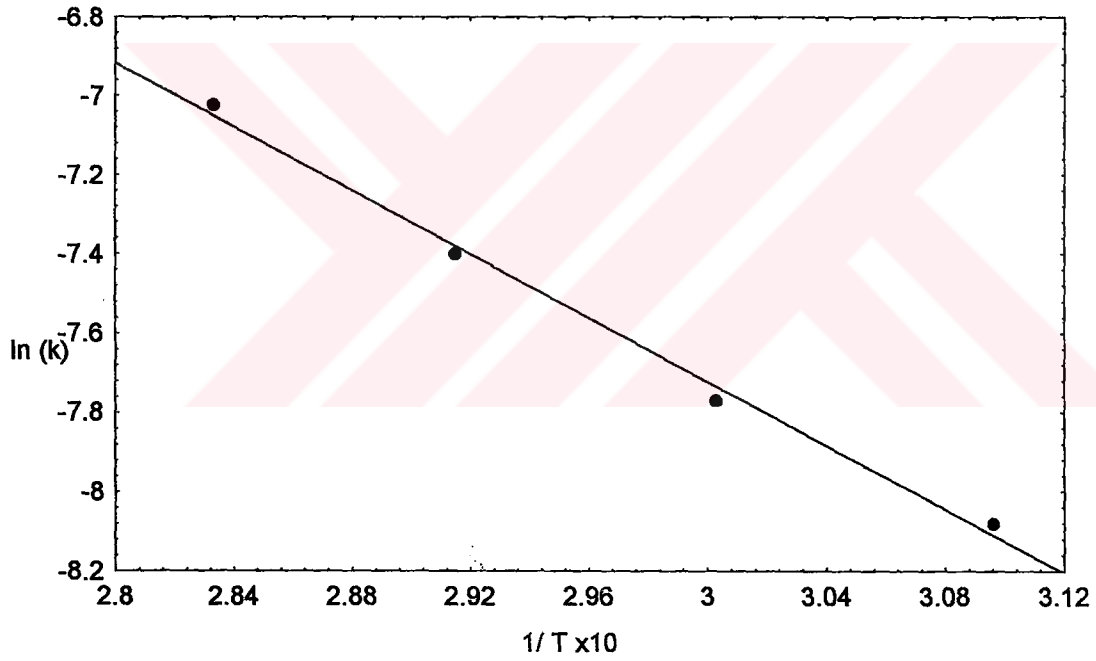
Şekil 7.10. Sıcaklık İçin t 'nin $1 - (1 - X_1)^{(1/3)}$ ile Değişimi (Klasik)



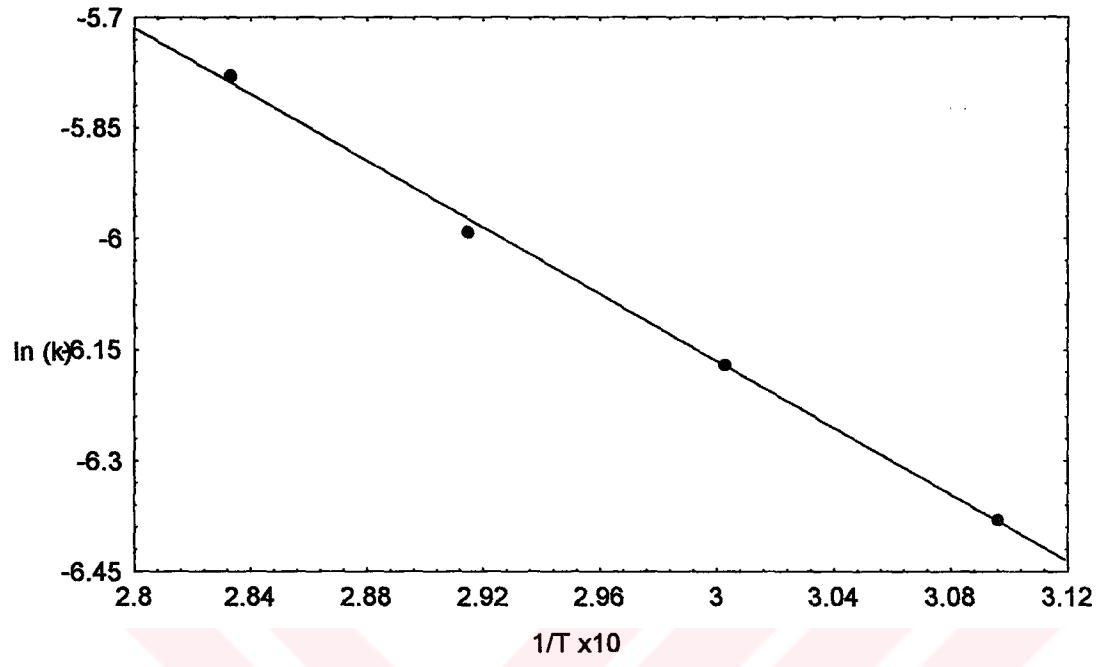
Şekil 7.11. Sıcaklık İçin t 'nin $1 - (1 - X_1)^{(1/3)}$ ile Değişimi (Mikrodalga)

Reaksiyonun aktivasyon enerjisinin belirlenmesi için, reaksiyon hız sabiti ile aktivasyon enerjisi arasındaki ilişkiyi veren $k=A.e^{-E/RT}$ Arrhenius bağıntısı kullanılarak, değişik sıcaklıklarda yapılan klasik ve mikrodalgalı denemeler için hız sabiti ile $1/T$ arasında grafik çizilmiştir (Şekil.7.12 ve 7.13)

Yapılan hesaplama sonuçlarına göre, mikrodalga kullanılarak yapılan çözündürme işlemi için aktivasyon enerjisi $E_a = 18,72$ kJ /mol , A katsayısı 1,82 , klasik yöntemle yapılan çözündürme işlemi için aktivasyon enerjisi ise, $E_a = 33,43$ kJ/mol ve A katsayısı 78,33 olarak bulunmuştur. Bu sonuca göre, mikrodalga enerjisinin aktivasyon enerjisini düşürdüğü tespit edilmiştir.



Şekil 7. 12 . $\ln(k)$ ile $(1/T)$ Değerleri Arasındaki Değişim (Klasik)



Şekil 7. 13 . $\ln(k)$ ile $(1/T)$ Değerleri Arasındaki Değişim (Mikrodalga)

7.4 . İstatistik Analiz

Piritin, sülfürik asit destekli Fe^{+3} çözeltileri içerisindeki çözünme hızının, klasik ve mikrodalga deney sistemlerinde yapılan denemelerde meydana gelen farklı dönüşüm hızları t testine tabi tutulmuştur. Klasik ve mikrodalga olmak üzere 2 grup varlığı düşünülmüş ve grup karşılaştırması yapılmıştır. Burada, mikrodalga deney sisteminde gerçekleştirilen denemelerde elde edilen dönüşüm hızlarının, klasik sistemle yapılan denemelerdeki dönüşüm hızlarından yüksek çıkması istatistiki olarak önemlidir değil midir sorusuna cevap aramak maksadı ile %95 güvenirlilik seviyesinde t testi ile grup karşılaştırması yapılmış ve 2 yöntem arasında önemli bir fark olup olmadığı test edilmiştir (52). Gruplar klasik sistem ve mikrodalga sistem olmak üzere 2 adettir.

Bu gruplar içerisinde tane boyutu, Fe^{+3} konsantrasyonu , H_2SO_4 konsantrasyonu , sıcaklık parametrelerinde elde edilen deneme sonuçları t testine tabi tutulmuştur.

Parametreler	Klasik			Mikrodalga		
	Ortalama	Varyans	n	Ortalama	Varyans	n
Tane boyutu	0,1704	0,005565	24	0,4475	0,046862	24
Fe^{+3}	0,1746	0,006131	24	0,4130	0,043647	24
H_2SO_4	0,1825	0,007919	24	0,3980	0,040506	24
Sıcaklık	0,1850	0,006881	24	0,4367	0,051824	24

Herbir gruba ait varyanslar mukayese edilerek,

$H_0 : \mu_k = \mu_m$ (Mikrodalga ile yapılan denemelerde elde edilen çözünme hızı klasik sistemle yapılan denemelerde elde edilen çözünme hızına eşittir).

$H_1 : \mu_m > \mu_k$ (Mikrodalga ile yapılan denemelerde elde edilen çözünme hızı klasik sistemle yapılan denemelerde elde edilen çözünme hızından büyüktür) (Tek Yönlü).

İki gruba ait varyans karşılaştırmasında F dağılışı kullanılır (52). Büyük olan varyans paya, küçük olan varyans paydaya yazılarak F_{hesap} değeri bulunur.

$$F_{\text{hesap}} = S_m^2 / S_k^2 \quad (7.4.1)$$

ile F_{hesap} bulunur.

F_{cetvel} değeri $F_{\alpha, (n_m-1, n_k-1)}$

α = ihtimal seviyesi,

n_m = serbestlik derecesi,

n_k = serbestlik derecesi,

$\alpha = 0.05$

$n_m = 24-1 = 23$

$n_k = 24-1 = 23$

$F_{\text{cetvel}} = F_{\alpha, (23,23)} = 2.01$ (Ek E , F tablosundan)

Herbir parametredeki F_{hesap} ile F_{cetvel} in karşılaştırılması

Parametreler	F_{hesap}	F_{cetvel}	Durum
Tane boyutu	8,420	2,01	$F_{\text{hesap}} > F_{\text{cetvel}}$
Fe^{+3}	7,119	2,01	$F_{\text{hesap}} > F_{\text{cetvel}}$
H_2SO_4	5,115	2,01	$F_{\text{hesap}} > F_{\text{cetvel}}$
Sıcaklık	7,531	2,01	$F_{\text{hesap}} > F_{\text{cetvel}}$

Herbir parametre için $F_{\text{hesap}} > F_{\text{cetvel}}$ çıktığına göre varyanslar heterojendir (52).

$n_m = n_k = 24$ olduğuna göre,

$t_{\text{cetvel}} = t_{\alpha, (n-1)} = t_{0.05, 23}$ değeri bulunur.

$t_{0.05, 23} = 1.712$ (Ek D, t test tablosu, Tek Yönlü)

$$t_{\text{hesap}} = \frac{(X_{\text{ort},m} - X_{\text{ort},k}) - (\mu_m - \mu_k)}{\sqrt{\frac{S^2_m}{n} + \frac{S^2_k}{n}}} \quad (7.4.2)$$

Buna göre, herbir parametrenin t_{hesap} değeri ile t_{cetvel} karşılaştırıldığı vakit;

Parametreler	t_{hesap}	t_{cetvel}	Durum
Tane boyutu	5,928	1,712	$t_{\text{hesap}} > t_{\text{cetvel}}$
Fe ⁺³ Kons.	5,235	1,712	$t_{\text{hesap}} > t_{\text{cetvel}}$
H ₂ SO ₄ Kons.	4,797	1,712	$t_{\text{hesap}} > t_{\text{cetvel}}$
Sıcaklık	5,089	1,712	$t_{\text{hesap}} > t_{\text{cetvel}}$

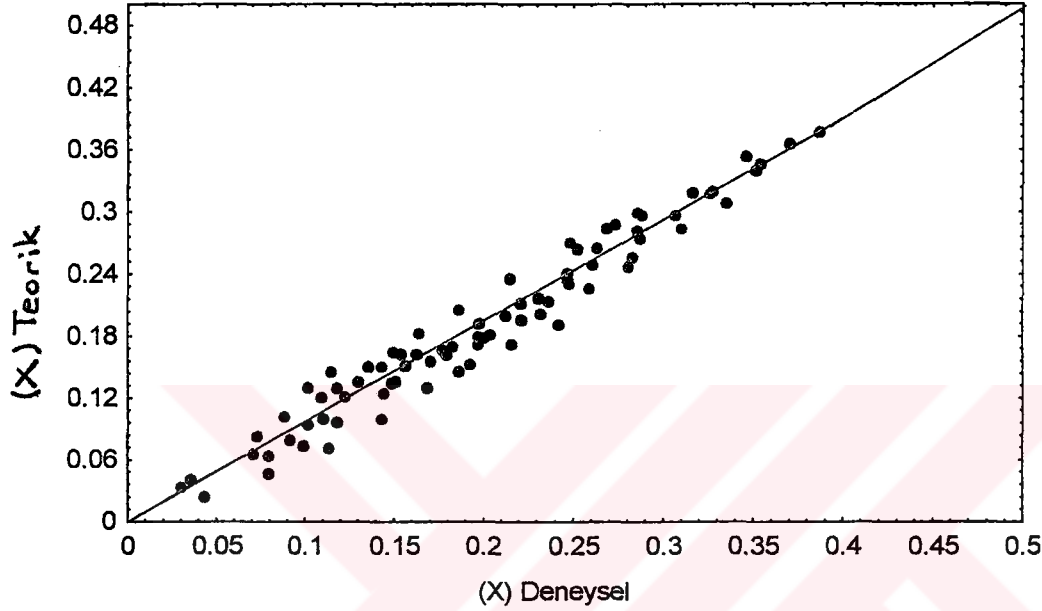
Herbir durum için $t_{\text{hesap}} > t_{\text{cetvel}}$ çıktığına göre, H_0 hipotezi reddedilir, H_1 hipotezi kabul edilir (52). Yani mikrodalga ile yapılan denemelerde elde edilen çözünme hızı klasik sistemle yapılan denemelerde elde edilen çözünme hızından büyüktür.

Sonuç olarak pirit mineralinin sülfürik asit destekli Fe⁺³ çözeltileri içerisindeki çözünme kinetiği üzerine mikrodalga enerjisinin etkisi incelendiğinde reaksiyonun 1. mertebeden kimyasal reaksiyon kontrollü modele uyduğu görülmüş ve bu durum, tane boyutu ile τ katsayısı değerlerinin lineer olarak değişimi ve $\ln(\tau)$ ile $\ln 1/C_{\text{Fe}^{+3}}$ ve $\ln 1/C_{\text{H}^+}$ arasında çizilen eğrilerden hesaplanan mertebe değerlerinin her iki konsantrasyon içinde yaklaşık olarak 0.5'e eşit olduğu ile ispat edilmiştir. Elde edilen sonuçlardan mikrodalga enerjisinin reaksiyonun aktivasyon enerjisini düşürüp hız sabitini artırmak suretiyle reaksiyon hızını da artırdığı gözlenmiştir. Ayrıca pirit mineralinin çözünmesi ile ilgili olarak bu iki metod (klasik ve mikrodalga) arasında ortaya çıkan farklılığın istatistiki olarak anlamlı olup olmadığına t testi ile grup karşılaştırması yapılarak bakılmış ve sonuçta mikrodalga metodunun klasik metot dan önemli derecede farklı sonuçlar ortaya koyduğu kabul edilmistir. Elde edilen sonuçlara göre pirit mineralinin sülfürik asit destekli Fe⁺³ çözeltileri içerisindeki çözünürlüğünde hem klasik hemde mikrodalgalı denemeler için aşağıda verilen ifadeler elde edilmiştir. Şekil 7. 13 ve 7.14 sırası ile klasik

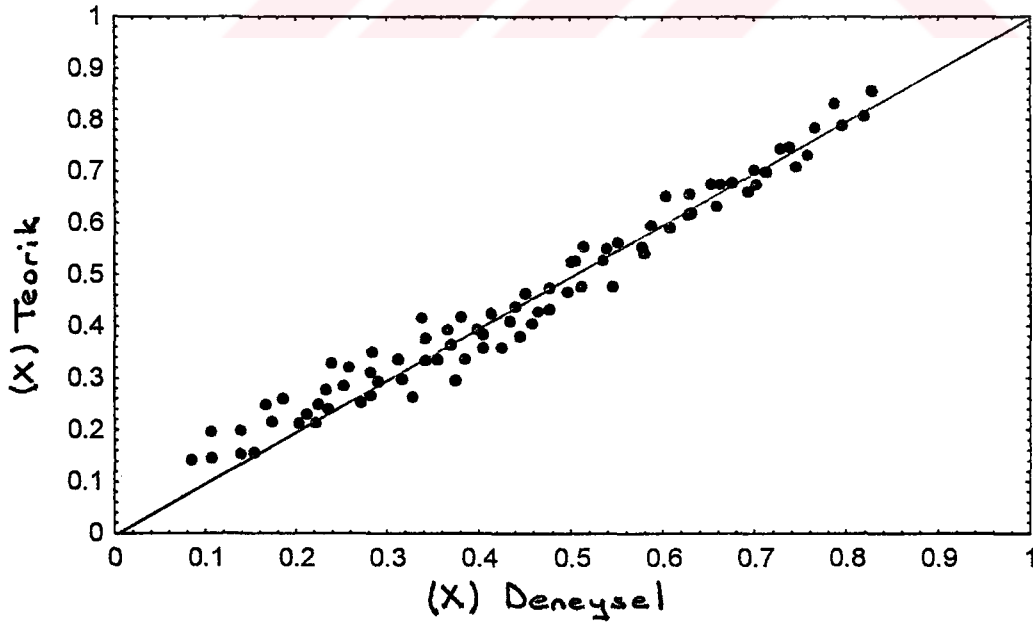
ve mikrodalgalı sistemler için elde edilen deneysel veriler ile teorik verilerin karşılaştırılması verilmiştir.

$$X_{\text{(klasik)}} = 1 - (1 - (t \cdot 78,33 \cdot e^{(-4028/T)} \cdot (C_{Fe^{+3}}^t)^{1/2} \cdot (C_{H_2SO_4}^t)^{1/2} / (R \cdot 0,0417))$$

$$X_{\text{(Mikrodalga)}} = 1 - (1 - (t \cdot 1,82 \cdot e^{(-2256/T)} \cdot (C_{Fe^{+3}}^t)^{1/2} \cdot (C_{H_2SO_4}^t)^{1/2} / (R \cdot 0,0417))$$



Şekil 7. 13 Deneysel ve Teorik Verilerin Karşılaştırılması (Klasik)



Şekil 7. 14 Deneysel ve Teorik Verilerin Karşılaştırılması (Mikrodalga)

8. ÖNERİLER

Mikrodalga enerjisinin klasik enerjilere göre önemli avantajlar içerdiği açıktır. Bunlar içerisinde enerjinin materyal içerisine nüfuz etmesi, sistemlerinin kolaylıkla kurulabilmesi, optimum şartlarda klasik sistemlere göre enerji ve zaman tasarrufu sağlaması, uzaktan etki yapması, enerjiyi doğrudan doğruya materyale ileten bir araç olmaması ve işlemlerinin kesikli ve sürekli yapılabilmesi sayılabilir. Mikrodalga enerjisinin bu önemli farklılıklarından yararlanıp endüstriyel ve akademik sahada bu türden çalışmalara sürekli devam edilmesi gereklidir.

Uluslararası sahada ortaya çıkan Mikrodalga Kimyası yeni bir bilimsel faaliyet alanı olması hasebiyle, araştırmaların bu bilim dalına da kaydırılması, mikrodalga deney sistemlerinin projelendirilip geliştirilmesi, tezde bahsi geçen diğer konulara da eğilinmesi ve özellikle son yıllarda ortaya çıkan mikrodalgalarla yeni maddelerin sentezlenmesi konuları dikkatle ele alınmalıdır. Reaksiyonlar üzerinde meydana getirmiş olduğu etkilerin üzerinde durulmalı, yapılacak çalışmalar ile yepyeni teori ve hipotezler ile bu sahadaki bilimsel rekabete katkıda bulunulmalıdır. Yeni fikir ve uygulamalara açık olan bu alanda Türkiye’inde bu bilimsel faaliyet sahasından uzak durmaması gereği açıktır.

KAYNAKLAR

- 1- Kingston, H. and Haswell, J.,1997, Microwave - Enhanced Chemistry, Fundamentals, Sample Preparation and Applications , American Chemical Society, Washington, DC , p 774.
- 2 - Haque, K.E., 1999, Microwave energy for mineral treatment process- a brief review, Int.J.Miner.Process., 57, 1-24 .
- 3 - Antonucci, V.and Correa., C., 1995, Sulphuric acid leaching of chalcopyrite concentrate assisted by application of microwave energy. , Proc. Of the Copper 95-Cobre 95, Int. Conf.,Vol. 111 , Santiago, Chile.
- 4 - Joret,L, Cote,G., Bouer, D., 1997, Effect of microwaves on the rate of dissolution of metal oxides (Co_3O_4 and CeO_2) in nitric acid, Hydrometallurgy ,45 , 1-12
- 5- Bayrakçeken, S., Yaşar, Y. and Çolak, S. , 1990, Kinetics of chlorination of pyrite in aqueous suspension, Hydrometallurgy , 25, 27-36 .
- 6 -Papangelakis, V.G. and Demopoulos, G.P. , 1991, Acid pressure oxidation of pyrite : reaction kinetics, 26, 309-325.
- 7- Çolak, S., Kayadeniz, İ., Ceyhun, İ.and Bayramoğlu, M., 1993, Optimization of sulphur removal and Cu,Co extraction from Turkish pyrite cinder by aqueous chlorination, Chimica Acta Turcica, 21, 7-16.
- 8- Kadioğlu, Y., Bayrakçeken, S.and Karaca, S., 1993, Pirit mineralinin nitrik asit çözeltilerindeki yükseltgenme kinetiği , IX.Kimya ve Kimya Müh. Sempozyumu Bildiri Özeti Kitabı, 514-515.

- 9 - Antonijevic, M.M., Dimitrijevic and M., Jankovic, Z., 1993, Investigation of pyrite oxidation by potassium dichromate, *Hydrometallurgy* , 32 , 61-72.
- 10- Kadioğlu, Y., Karaca, S., Bayrakçeken, S., 1995, Kinetics of pyrite oxidation in aqueous suspension by nitric acid, *Fuel Processing Technology*, 41, 273-287.
- 11 - Dimitrijevic, M., Antonijevic, M.M., Jankovic, Z., 1996, Kinetics of pyrite dissolution by hydrogen peroxide in perchloric acid, *Hydrometallurgy* , 42, 377-386.
- 12 - Kadioğlu, Y., Bayrakçeken, S., Çolak, S., 1996, Dissolution kinetics of natural FeS_2 in carbon tetrachloride and water-carbon tetrachloride media saturated by chlorine, *International Journal of mineral Processing* , 47, 219-229.
- 13 - Antonijevic, M.M., Dimitrijevic, M., Jankovic, Z., 1997, Leaching of pyrite with hydrogen peroxide in sulphuric acid, *Hydrometallurgy* , 46, 71-83.
- 14 - Arslan, F. and Duby, P.F., 1997, Electro-oxidation of pyrite in sodium chloride solutions, *Hydrometallurgy*, 46, 157-169.
- 15 - Karaca, S., Kadioğlu, Y., Bayrakçeken, S. and Gülaboğlu, Ş., 1997, Chlorination kinetics of pyrite mineral in two Turkish lignites, *Fuel Processing Technology*, 50, 225-234.
- 16 - Kanungo, S.B., 1999, Rate process of the reduction leaching of manganese nodules in dilute HCl in presence of pyrite. Part 1: Dissolution behaviour of iron and sulphur species during leaching, *Hydrometallurgy*, 52, 313-330.
- 17 - Kanungo, S.B., 1999, Rate process of the reduction leaching of manganese nodules in dilute HCl in presence of pyrite. Part 2 : Leaching behaviour of manganese, *Hydrometallurgy* , 52, 331-347.

- 18 - Milli Eğitim Bakanlığı Kitapları , Mikrodalga , 1983 , 1. Baskı , İstanbul .
- 19 - Çolakoğlu,K.,1996, Fen ve Mühendislik için Fizik, Modern Fizik İlaveli, Serway'dan çeviri , Cilt 1 , Palme Yayıncılık, 884 - 893.
- 20 - Oktay,A.,1978,Bazı Besin Maddelerinin Hazırlanmasında Elektromagnetik Enerjinin Kullanılması , İTÜ Dergisi , Cilt : 36 , Sayı : 3 , 1-15 .
- 21 - Jacob, J., Chia, L.H.L. and Boey, F.C., Rewiev thermal and non-thermal interaction of microwave radiation with materials, Journal of Materials Science , 30 ,1995 , 5321 - 5327 .
- 22 - Strauss,C.R. and Trainor, R.W.,1995, Invited Rewiev Developments in microwave-assisted organic chemistry , Aust J. Chem. 48 , 1665 - 1692 .
- 23 -Walkiewicz,J.W., Kazonich,G. and McGill,S.L.,1988, Microwave heating characteristics of selected minerals and compounds., Mineral and Metallurgical Processing, 5(1), 39-42.
- 24 - Standish, N., Worner, H.K. and Obuchowski, D.Y., 1991, Particle size effect in microwave heating of granular materials, Powder Technology, 66, 225-230.
- 25 -Langa, F., Cruz, P.L., De La Hoz, A., Ortiz, A.D. and Barra, E.D.,1996, Microwave irradiation : more than just a method for accelerating reactions, Contemporary Organic Synthesis , 373-386.
- 26 -Oktay,A. ,Akın,O.,ve Uğuz,A.,1999, Seramiklerin mikrodalga enerjisi ile kurutulması ve sinterlenmesi , Elektrik Mühendisliği 6. Ulusal Kongresi Kitabı 672 - 675.

- 27 - Baysar,A. ve Kuester,L.,1994, Mikrodalgalarla ısıtılan akışkan yataklı reaktörlerde saf silisyum üretimi , 1.Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi , 13-16 Eylül 1994 , Cilt 1 , 528-537 .
- 28 - Kocakuşak,S., Köroğlu, H.J.,Gözmen,T., Savaşçı, O.T. and Tolun R.,1996, Drying of wet boraks pentahydrate by microwave heating , Ind. Eng. Chem. Res., 35 , 159 - 163.
- 29 - Karagöz, A., Çetinkaya, E .ve Albaz, M., 1996 , Şekerin mikrodalga enerjisi ile kurutulması, İkinci Ulusal Kimya Mühendisliği Kongre Kitapçığı, İstanbul Teknik Üniv. ,399 - 405.
- 30 - Oktay, A. ve Akman, A. , 1998 , Kömürün kurutulmasında mikrodalga enerjisinin etkinliği, Elektrik, Elektronik, Bilgisayar Mühendisliği 7.Ulusal Kongresi, 256-259.
- 31-Proceedings of International Conference on Microwave Chemistry , Institute of Chemical Process Fundamentals, Septemper 6-11 , 1998 , Academy of Sciences of Czech Republic , Prague, Czech Republic.
- 32-Proceedings of International Conference on Microwave Chemistry , Association for Microwave Power in Europe for Resarch and Education, Septemper 4 -7, 2000 , Antibes, France.
- 33- Gedye, R.N., Smith, F.E. and Westeavay, K.C.,1988, Rate enhancement of organic reactions by microwaves at atmospheric pressure , Can. J. Chem. , 66 , 17-19.
- 34 -Bose, A. K. , Banik, B. K. , Barakat, K. J. and Manhas, M. S. , 1993 , Microwave induced organic reaction enhancement chemistry 5, Synlett , 8 , 575-576.

- 35 -Berlan,J.,1995, Microwaves in chemistry: Another way of heating reactions mixtures
Radiant. Phys. Chem., 45, 4, 581-589.
- 36 - Shibata,C., Kashima,T. and Ohuchi, K.,1996 , Nonthermal influence of microwave
power on chemical reactions , Jpn. J. Appl. Phys. , 35 , 1 , 316-319.
- 37 - Stuerger, D.and Gaillard, P.,1996,Microwave athermal effect in chemistry a myth's
autopsy, historical background and fundamentals of wave-matter
interaction, J. of Microwave Power and Elect. Energy ,312, 87-00.
- 38 - T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı, 1992 , Altıncı beş yıllık
kalkınma planı metal madenler özel ihtisas komisyonu bakır ve pirit
madenciliği raporu, Yayın No : DPT : 2310-ÖİK : 415
- 39 - Okay, A. C. , 1967 , Mineral Bilim Ders Kitabı, İ.Ü. Fen Fakültesi, Mineroloji ve
Petrografi Kürsüsü, 216-218.
- 40 - Bozkurt, M.R., Mineral Tanıma El Kitabı , 1985 , İ. Ü. Fen Fakültesi, Mineroloji ve
Petrografi Kürsüsü64,81,92,100,105,109.
- 41 - Gülensoy, H., 1977, Kompleksometrenin Esasları ve Kompleksometrik Titrasyonlar,
İstanbul Üniv. Yayınları, İstanbul, 116-118.
- 42 - Apak, R.,1997,Temel Analitik Kimya , İstanbul Üniversitesi Müh. Fak. Yayın No:95
- 43 - Sookg, D.A., West, D.W. , Holler, F.J., 1996, Fundamentals of analytical chemistry,
Seventh Edition, Saunders College Publishing , 837.
- 44 - D. E. , Clark , D. C. Folz , J. K. West , 2000 , Processing materials with microwave
energy , Materials Science and Engineering A287 , 153 - 158 .

- 45 - Thostenson, E.T. and Chou, T.W., 1999, Microwave processing: fundamentals and applications, Composites :Part A 30 , 1055-1071.
- 46 - Liu,F. , Turner,I. , Siores, E. and Groombridge, P. , 1996 , A numerical and experimental investigation of the microwave heating of polymer materials inside a ridge waveguide , Journal Of Microwave Power and Electromagnetic Energy , 31 , 2 , 71-82
- 47 - Kuester, J.L. , 1994 , Design, operation and analysis of microwave heated chemical reactors , Res. Chem. Intermed. , 20 , 1 , 51-59.
- 48 - Suard,C., Maurel,R.M., Cerdan, B. , Bart, G. and Feinberg, M.H. , 1996 , Modeling energy transfer in a focused microwave digester , Analitica Chimica Acta , 318 , 261-273.
- 49 - Piluso, P. ,Lequeux, N. and Bosh, P.,1993, Reaction and densification of mullite and aluminium titanate ceramics heat- treated in a 2.45 GHz microwave furnace , Ann. Chim. Fr. , 18 , 353-360.
- 50 - Plazl ,I., Pipus, G., and Koloini, T. , 1997 , Microwave heating of the continous flow catalytic reactor in a nonuniform electric field , AIChE Journal , 43 , 3 , 754 - 760.
- 51 - Levenspiel, O.,1972, Chemical Reaction Engineering ,Wiley , 2nd edition , NewYork
- 52 - Yıldız, N. ve Bircan, H. , 1994 , Uygulamalı İstatistik , Atatürk Üniversitesi Yayınları , No : 704 , Ziraat Fak. Ofset Tesisi, 140-143.
- 53 - Onganer, Y. , Kocakerim, M. M. and Alkan, M. , 1989 , A kinetic study of meyers' desulphurization of asphaltite , Fuel , Vol 68 , 1043-1047.

EKLER

Ek A. Reaksiyon Kinetiği Hakkında Genel Bilgi

Ek B. Pirit Mineralinin X-Ray ve TG-DTA Sonuçları

Ek C.CSC 2200 μ SCADA Projesinin Tanıtım Bilgileri ve Sonuçları

Ek D.t Cetveli

Ek E.F Tablosu

Ek A

REAKSİYON KİNETİĞİ HAKKINDA GENEL BİLGİ

A.1. Akışkan-Katı Reaksiyonları

Bu tür reaksiyonlarda akışkan (gaz veya sıvı) bir katı ile temasa gelir, onunla reaksiyona girerek ürünlere dönüşür. Bu şekildeki reaksiyonlar aşağıda gösterildiği gibi açıklanabilir:



Reaksiyon esnasında katı tanecikler, kabuk teşkil eden veya etmeyen bir kül bırakır. Bu tanecikler büyük miktarlarda safsızlıklar oluşturduğu zaman veya 2 ve 3 reaksiyonlarına göre kabuk teşkil eden katı bir ürün oluşturduklarında, katı tanecikler boyutça değişmeden kalırlar. Kabuk teşkil etmeyen bir kül oluştuğunda ise boyut değişir ve küçülür.

Akışkan-katı reaksiyonları, çok çeşitlidirler ve büyük bir endüstriyel öneme sahiptirler. Katı maddenin reaksiyon esnasında boyutça önemli bir değişiklik göstermemesinin sebebi, birkaç madde halinde kısaca şu şekilde açıklanabilir:

1. Metal sülfürlerin metal oksitler vermek üzere oksitlenmesi,
2. İndirgen atmosferde indirgenme ile oksitlerinden metallerin elde edilmesi,
3. Kalsiyum karbürün kalsiyum siyanata nitrojenasyonu,
4. Koruyucu bir yüzey oluşturmak üzere metallerin kaplanması.

4. Koruyucu bir yüzey oluşturmak üzere metallerin kaplanması.

Katı boyutunun değişme gösterdiği akışkan tanecik reaksiyonlarının en çok bilinenleri, kömür biriketleri, tahta gibi düşük kül içerikli karbonlu maddelerin reaksiyonlarıdır ve bu reaksiyonlar neticesinde ısı elde edilir.

Akışkan-katı reaksiyonlarının hız ifadelerini türetmek için iki model bulunmaktadır. Bunlardan biri ilerleyen dönüşüm modeli, diğeri ise reaksiyona girmemiş çekirdek modelidir.

A.1.1. İlerleyen Dönüşüm Modeli

İlerleyen dönüşüm modelinde, reaktanın partiküle girdiği ve daima partikülün her tarafı ile reaksiyon verdiği, ayrıca reaksiyonun tanecik içerisinde farklı noktalarda, muhtemelen farklı hızlarda meydana geldiği kabul edilir.

A.1.2. Reaksiyona Girmemiş Çekirdek Modeli

Bu modele göre reaksiyon, önce çekirdeğin dış yüzeyinde meydana gelir. Daha sonra reaksiyon, katının içine doğru hareket eder ve devam ettiği sürece, daima taneciğin merkezi istikametinde henüz reaksiyona girmemiş bir çekirdeğin kaldığı kabul edilir.

Kısmen reaksiyona girmiş olan katı taneciklerin ara kesitini incelerken, reaksiyona girmemiş olan katı maddenin bir kül tabakası ile çevrildiği görülür. Bu modelde tanecik boyutu, değişmeden kalabilmekte ya da zamanla küçülebilmektedir.

A.1.3. Boyutu Değişmeyen Küresel Tanecikler İçin Reaksiyona Girmemiş Çekirdek Modeli

Bu modele göre akışkan ile katı tanecik arasındaki reaksiyonun 5 kademedeyle gerçekleştiği kabul edilmektedir.

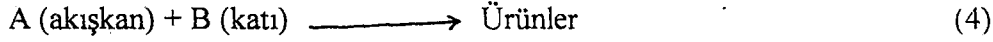
1. Akışkan reaktantın, akışkan ana kütlesinden kül (veya ürün) filminin yüzeyine gelinceye kadar, akışkan filminden difüzyonu.
2. Kül (veya ürün) filmi yüzeyine gelen akışkanın, reaksiyona girmemiş çekirdek yüzeyine gelebilmesi için kül filminden difüzyonu.
3. Çekirdek yüzeyine gelen akışkanın, bu reaksiyon yüzeyinde katı ile reaksiyona girmesi.
4. Reaksiyon yüzeyinde meydana gelen gaz veya sıvı ürünlerin, kül (veya ürün) filminden geçerek akışkan filmine difüzyonu.
5. Akışkan filmine gelen bu ürünlerin akışkan kütlesine geri dönebilmesi için akışkan filminden akışkan ana kütlesine difüzyonu.

Bu kademelerin hepsi her zaman sitemlerde bulunmaz. Örneğin, şayet gaz ürünleri oluşmaz veya reaksiyon tersinmez ise 4. ve 5. basamaklar reaksiyon direncine doğrudan katkıda bulunmazlar. Bu kademelerin her biri reaksiyonun hızı üzerinde bir direnç etkisini göstermekte ve bu dirençler, bir basamaktan diğerine genellikle büyük miktarda farklılıklar göstermektedirler. Böyle hallerde en yüksek direnci gösteren kademe, hızı kontrol edici kademe olur. Genel olarak, gerek boyutu sabit kalan tanecikler için gerekse küçülen tanecikler için reaksiyon hızının sadece bir dirençle kontrol edildiği kabul edilir.

Bu modelde üç tip kontrol mümkündür.

1. Akışkan filminden difüzyon kontrollü: Eğer akışkan filmi direnci kontrol ederse, bu basamak reaksiyon hızını kontrol eder.
2. Kül (veya ürün) filminden difüzyon kontrollü: Eğer kül filmi direnci kontrol ederse bu basamak reaksiyon hızını kontrol eder.
3. Kimyasal reaksiyon kontrollü: Eğer akışkan, doğrudan taneciğin reaksiyon yüzeyi ile temas ederse, bu basamak reaksiyon hızını kontrol eder.

Bu basamaklardan her hangi birinin hızı kontrol edip etmediğini öğrenmek için türetilen integre hız denklemleri Tablo A.1’de verilmiştir.



Şeklindeki bir reaksiyonun hız kontrol basamağını belirtmek için, en uygun yöntem deneysel sonuçlara göre Tablo A.1'de verilen t/t^* değerlerini t 'ye karşı grafik etmektir. Hangi basamağa ait t/t^* değerleri ile orjinden geçen en uygun doğru elde edilirse, reaksiyon hızının bu basamak tarafından kontrol edildiği sonucuna varılır.

A.1.4. Homojen Reaksiyon Modeli

Katı reaktanın gözenekli olduğu ve akışkanın taneciğinin içine kolayca nüfuz edebildiği hallerde, akışkan ile katı arasındaki reaksiyonun katı faz içinde homojen bir şekilde meydana geldiği ve homojen reaksiyonun hızı kontrol ettiği düşünülebilir. Böyle reaksiyonların hızı homojen reaksiyonlar için kullanılan hız denklemleriyle ifade edilir.

A.1.5. Büzülen Tanecik Modeli

Saf karbonun O_2 ile yakılmasından $C_{(k)} + O_2 \rightarrow CO_{(g)} + CO_{2(g)}$ reaksiyonları oluşur. Karbon saf olduğu için geride kül bırakmıyacak ve gittikçe küçülecektir. Burada bir kül tabakası oluşmadığı için, katı yüzeyinde reaksiyon meydana geldikçe tanecik küçülecektir. Bir katı direnci olmayacaktır. Fakat taneciğin etrafında daima bir akışkan filmi bulunacaktır. Böyle bir sistemde reaksiyonun ilerleyişi üç kademede meydana gelmektedir.

1. Akışkan reaktanın akışkan filminden geçerek katı taneciğin yüzeyine difüzyonu.
2. Akışkan reaktan ile katı arasında bir yüzey reaksiyonun oluşumu.
3. Oluşan akışkan ürünün, katının yüzeyinden tekrar akışkan filminden geriye geçerek akışkan ana kütesine difüzyonu.

Bu sistemde her üç kademeden direnci de hızı kontrol edebilir. Dolayısı ile ya akışkan filminden difüzyonla kontrol edilen bir sistem olacaktır, ya da kimyasal reaksiyonla kontrol edilen bir sistem olacaktır.

Eğer reaksiyon hızı kimyasal reaksiyon ile kontrol edilirse, bu durumda boyutu değişmeyen taneciklerde kullanılan hız ifadeleri geçerli olacaktır. Eğer reaksiyon hızı akışkan ürüne difüzyon ile kontrol ediliyorsa, bu takdirde tanecik yüzeyindeki film direnci, taneciğin boyutu ve akışkanın özelliklerine bağlı olacaktır.

Tablo A.1. Akışkan-Katı Reaksiyonları İçin İntegre Hız Denklemleri

Durum	Hız Kontrol Basamağı	İntegre Hız Denklemi	$X_B=1$ İçin Gerekli Süre (t^*)	t/t^*
Sabit Boyutlu Parçacıklar	Akışkan Filminden Difüzyon	$t = \frac{\rho_B R}{3bk_g C_{Ag}} X_B$	$t^* = \frac{\rho_B R}{3bk_g C_{Ag}}$	X_B
	Kül Filminden Difüzyon	$t = \frac{\rho_B R^2}{6bDeC_{Ag}} [1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)]$	$t^* = \frac{\rho_B R^2}{6bDeC_{Ag}}$	$[1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)]$
	Kimyasal Reaks.	$t = \frac{\rho_B R}{bk_s C_{Ag}} [1 - (1 - X_B)^{1/3}]$	$t^* = \frac{\rho_B R}{bk_s C_{Ag}}$	$[1 - (1 - X_B)^{1/3}]$
Büzülen Küre	Akışkan Filminden Difüzyon	$t = \frac{\rho_B R^2}{2bDeC_{Ag}} [1 - (1 - X_B)^{2/3}]$ Küçük parçacıklar için	$t^* = \frac{\rho_B R^2}{2bDeC_{Ag}}$	$[1 - (1 - X_B)^{2/3}]$
		$t \text{ (sabit)} = \frac{R^{2/3}}{C_{Ag}} [1 - (1 - X_B)^{1/2}]$ Büyük parçacıklar için	$t^* \text{ (sabit)} = \frac{R^{2/3}}{C_{Ag}}$	$[1 - (1 - X_B)^{1/2}]$
	Kimyasal Reaks.	$t = \frac{\rho_B R^{1/3}}{bk_s C_{Ag}} [1 - (1 - X_B)^{1/3}]$	$t^* = \frac{\rho_B R^{1/3}}{bk_s C_{Ag}}$	$[1 - (1 - X_B)^{1/3}]$

Bu denklemlerde, ρ_B : Katı parçacığın ortalama yoğunluğu, C_A : Akışkanın konsantrasyonu, R : Katı parçacığın yarıçapı, X_B : Katının dönüşüm kesri, b : 1 mol A ile reaksiyona giren katının mol sayısı, M_B : Katın ortalama molekül ağırlığı, De : Difüzyon katsayısı, k_s : reaksiyon hız sabiti, t : zaman, t^* : tam dönüşüm için gerekli süre, k_g : kütle iletim katsayısıdır.

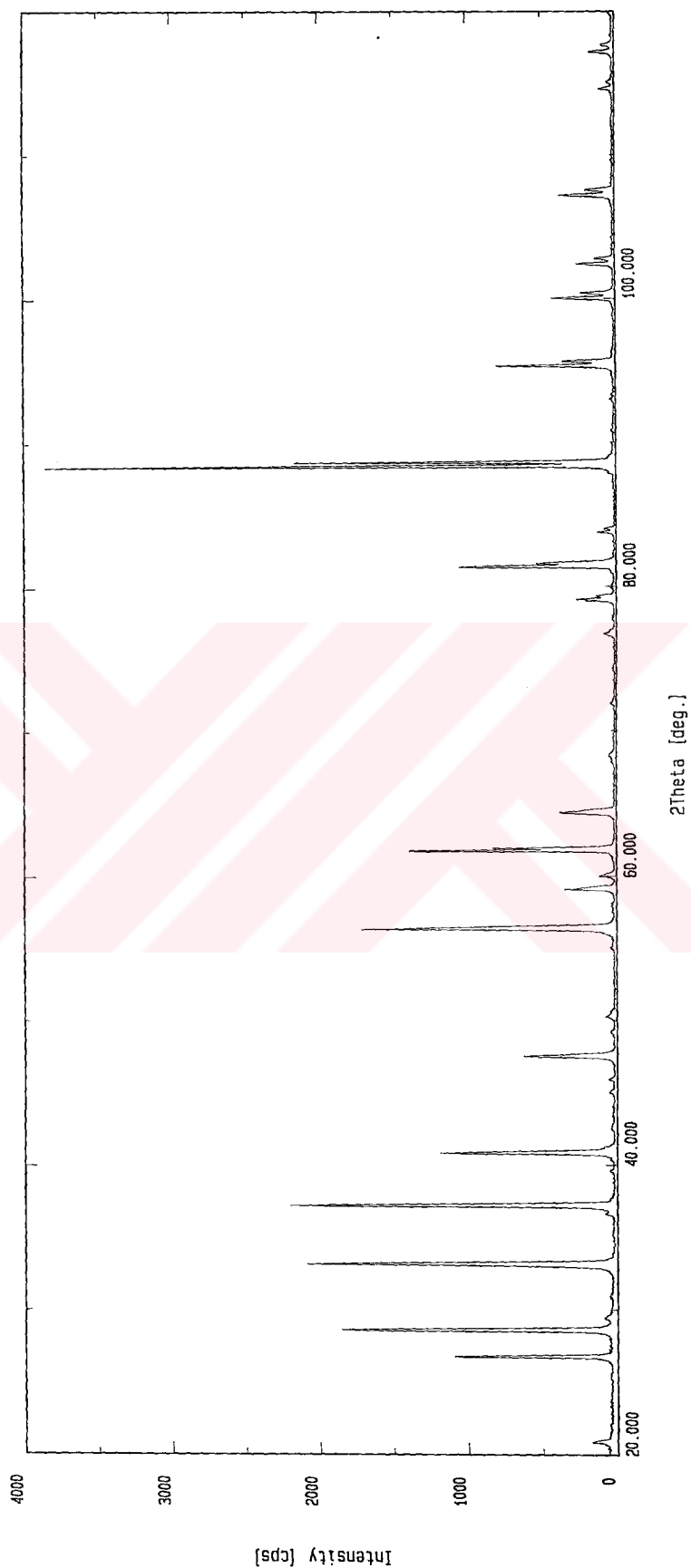
Raw

Sample : SONERbey-pirit
 File : SONERbey-pirit.1296
 Comment : right0001
 Date : 03-Apr-99 13:26
 Operator : RINT

X-ray : Cu K-ALPHA1 / 30 kV / 30 mA
 Goni : RINT2000 Wide angle goniometer
 Attachment : Standard Sample Holder
 Filter : Not installed
 I. Monochro :
 C. Monochro : Automatic monochromator
 Divergence slit: "1deg."
 Scattering slit: "1deg."
 Receiving slit: "0.6mm"

Counter : Scintillation counter

Scan mode : CONTINUOUS
 Scan speed : 1.5 deg./min.
 Scan step : 0.05 deg.
 Scan axis : 2 Theta / Theta
 Scan range : 20 -> 120 deg.
 Theta offset: 0 deg.
 Spin speed : 30.00 rpm



Peak search

Sample : SONERBey-pirit [Smoothing]
 File : SONERBey-pirit.1296[B.G. elimination]
 Comment : right0001
 Date : 03-Apr-99 13:26 [Ka2 elimination]
 Operator : RINT [Peak search]

A = FeS_2 B = FeSiS_4

Typical width : 0.15
 Minimum height : 66.837

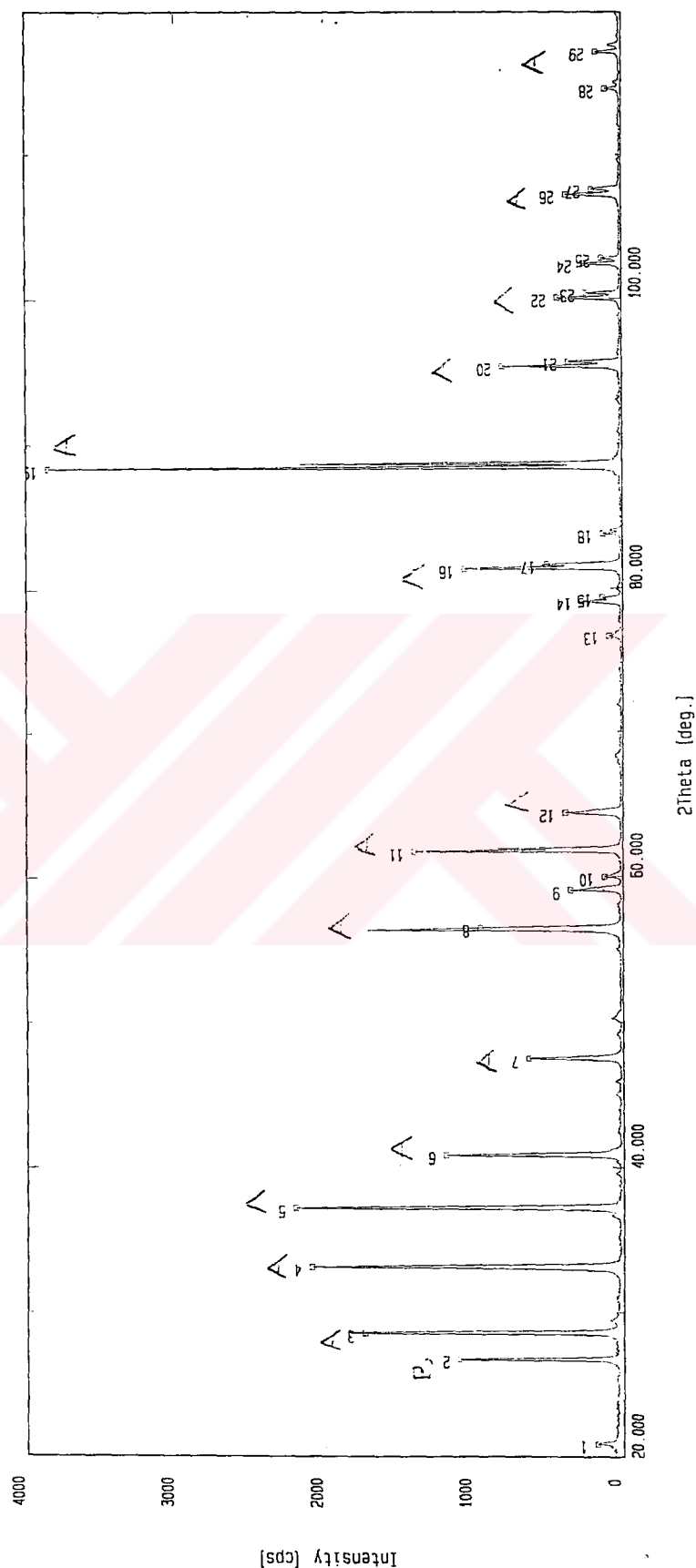
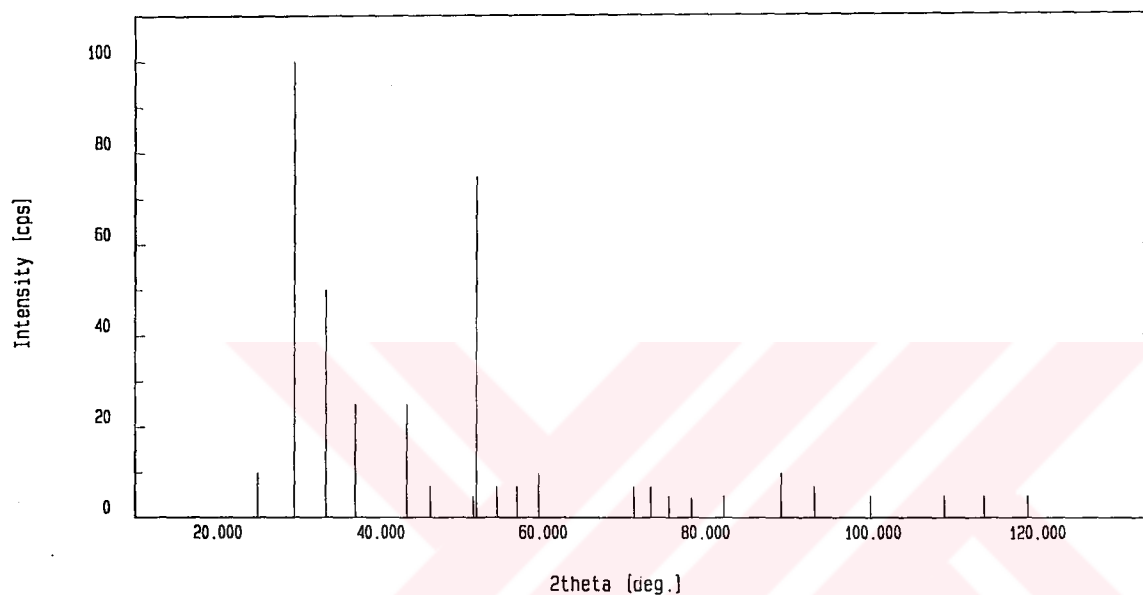


Chart List

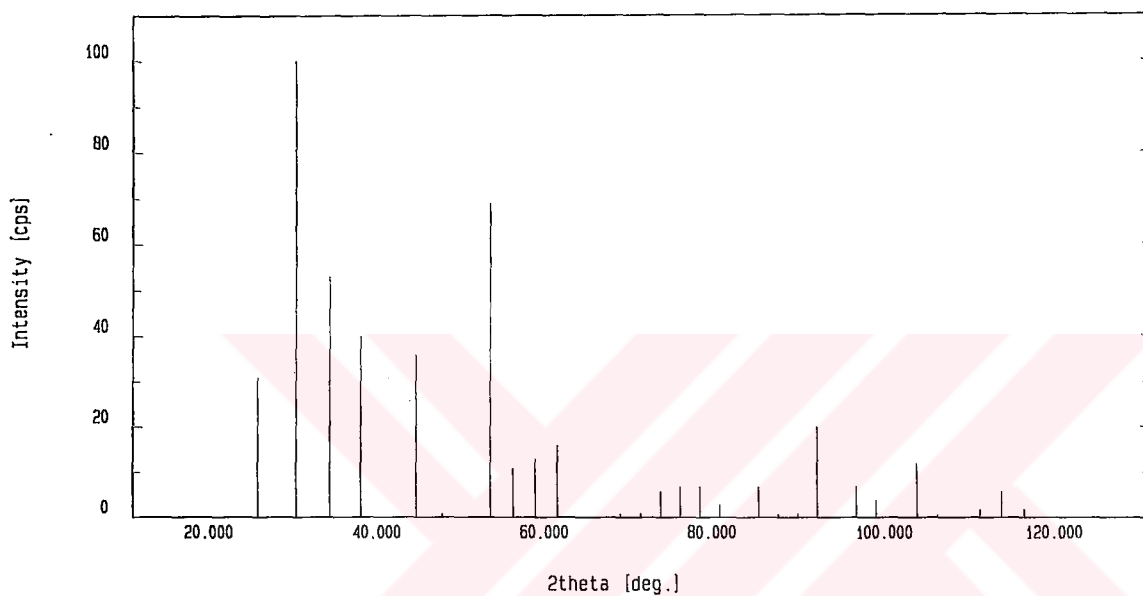
ICPDS File name : Inorganic
 Card No. : 20850
 Chem. formula : (Fe , Ni) S₂
 Mineral name : Pyrite, nickelian
 Elements : Fe Ni S
 Cell. signs : 0
 Target : Cu Wave length : 1.54050 Ang



Peak No.	d-value	Intensity	2theta	Peak No.	d-value	Intensity	2theta
1	3.2200	10	27.680				
2	2.7800	100	32.171				
3	2.4900	50	36.039				
4	2.2700	25	39.671				
5	1.9700	25	46.032				
6	1.8600	7	48.927				
7	1.6900	5	54.229				
8	1.6800	75	54.578				
9	1.6100	7	57.164				
10	1.5500	7	59.595				
11	1.4900	10	62.255				
12	1.2800	7	73.992				
13	1.2500	7	76.078				
14	1.2200	5	78.300				
15	1.1850	5	81.083				
16	1.1400	5	85.011				
17	1.0700	10	92.086				
18	1.0350	7	96.181				
19	0.9840	5	103.031				
20	0.9290	5	112.016				
21	0.9040	5	116.870				
22	0.8800	5	122.157				

Chart List

JCPDS File name : Inorganic
 Card No. : 421340
 C. formula : Fe S₂
 C. or mineral name : Pyrite
 Elements : Fe S
 Reli. signs : *
 Target : Cu Wave length : 1.54050 Ang

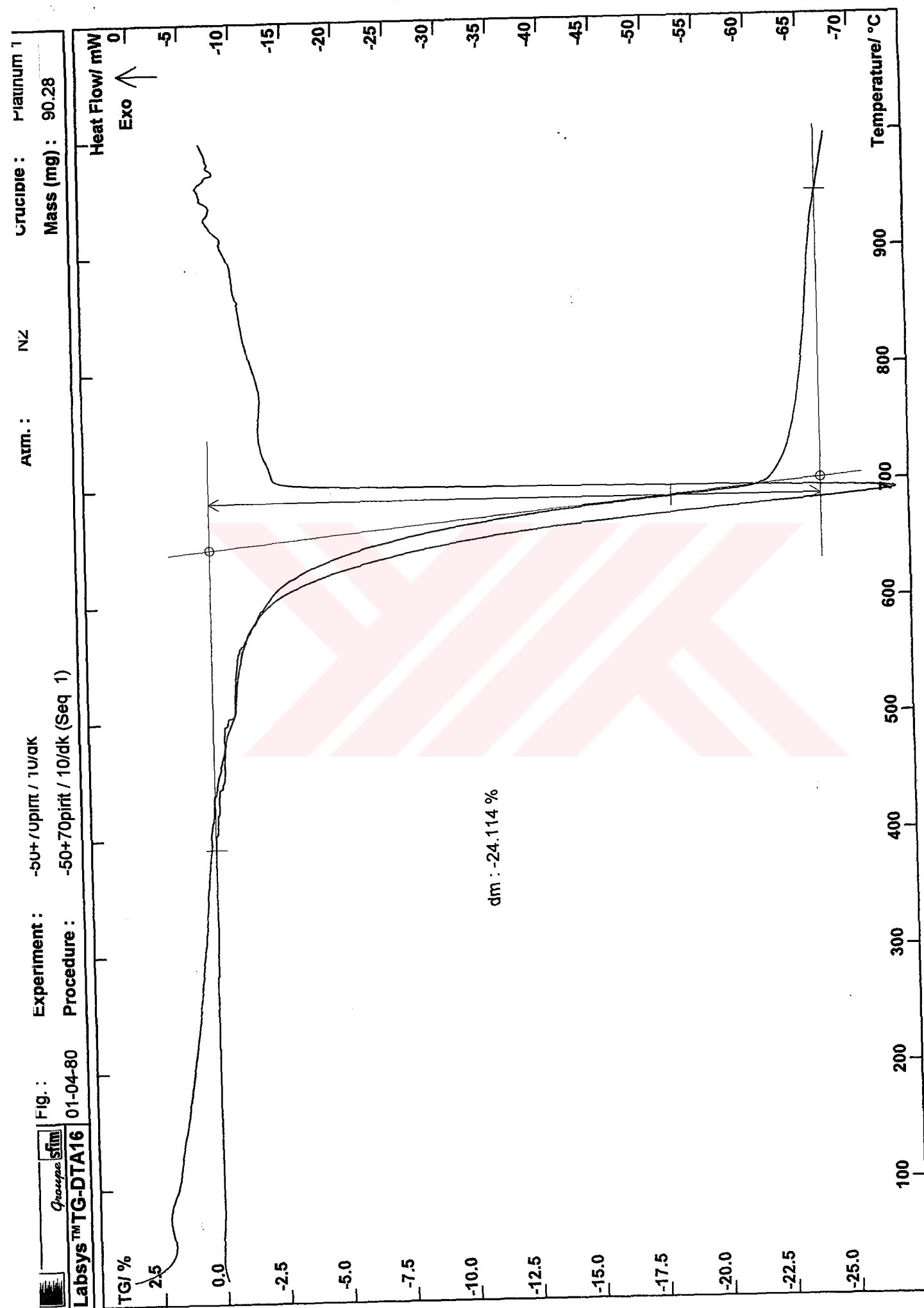


Peak No.	d-value	Intensity	2theta	Peak No.	d-value	Intensity	2theta
1	3.1280	31	28.511	26	0.9030	6	117.073
2	2.7055	100	33.082	27	0.8907	2	119.708
3	2.4209	53	37.104				
4	2.2107	40	40.781				
5	1.9160	36	47.408				
6	1.8061	1	50.488				
7	1.6333	69	56.275				
8	1.5639	11	59.013				
9	1.5023	13	61.690				
10	1.4479	16	64.278				
11	1.3141	1	71.768				
12	1.2770	1	74.195				
13	1.2429	6	76.591				
14	1.2115	7	78.954				
15	1.1823	7	81.311				
16	1.1552	3	83.633				
17	1.1060	7	88.284				
18	1.0834	1	90.626				
19	1.0625	1	92.924				
20	1.0427	20	95.240				
21	1.0062	7	99.909				
22	0.9892	4	102.279				
23	0.9577	12	107.080				
24	0.9432	1	109.499				
25	0.9158	2	114.504				

Peak search

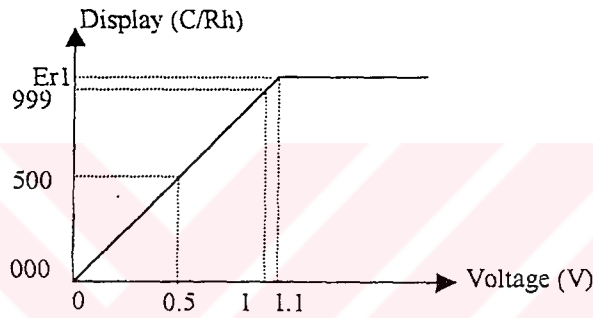
Sample : SONERbey-pirit File : SONERbey-pirit.1296 Comment : right0001
 Date : 03-Apr-99 13:26 Operator : RINT

Peak No.	2Theta	FWHM	d-value	Intensity	I/Io	Peak No.	2Theta	FWHM	d-value	Intensity	I/Io
1	20.850	0.176	4.2569	172	4						
2	26.750	0.176	3.3299	1098	29						
3	28.550	0.235	3.1239	1740	45						
4	33.150	0.176	2.7002	2093	54						
5	37.200	0.235	2.4150	2204	57						
6	40.850	0.118	2.2072	1191	31						
7	47.500	0.176	1.9126	630	16						
8	56.500	0.118	1.6274	955	25						
9	59.100	****	1.5619	353	9						
10	60.000	0.118	1.5406	122	3						
11	61.750	0.118	1.5010	1397	36						
12	64.400	0.235	1.4455	387	10						
13	76.700	0.118	1.2415	88	2						
14	79.100	0.118	1.2097	272	7						
15	79.350	0.118	1.2065	135	4						
16	81.350	0.176	1.1818	1057	27						
17	81.650	0.176	1.1782	509	13						
18	83.750	0.118	1.1540	128	3						
19	88.350	0.118	1.1054	3850	100						
20	95.350	0.176	1.0419	802	21						
21	95.650	0.118	1.0394	359	9						
22	100.050	0.235	1.0052	432	11						
23	100.400	0.176	1.0026	236	6						
24	102.400	0.176	0.9884	260	7						
25	102.800	0.176	0.9856	136	4						
26	107.200	0.176	0.9570	373	10						
27	107.550	0.176	0.9549	198	5						
28	114.600	0.176	0.9154	108	3						
29	117.200	0.118	0.9024	172	4						



PROJENİN TANITILMASI

CSC2200 μ SCADA UYUMLU SICAKLIK KONTROL CİHAZI'DIR. Cihaz tasarımından itibaren modülerlik ve kullanım kolaylığı amaç edinilmiş ve bu doğrultuda CSC2200 basit ve kullanışlı bir arayüz ile hazırlanmıştır. CSC2200 2 adet gerilim girişine sahiptir. Arka klemens etiketinden görüleceği gibi 1-2 ve 3-4 numaralı girişler A ve B olarak tanımlanan akım girişleridir. CSC 2200 gerilim girişlerine verilen 0-1 V 'luk değeri 0-999 arası display etmektedir. Normal olarak girişine 0 V uygulandığında displayde 000 değeri , 0,5 V uygulandığında 500 ve 1 V uygulandığında da 999 değeri displaylerde görülür. IN A ve IN B girişi sıcaklık için kullanılmaktadır.



Arka klemens etiketinde belirtilen LINE IN ve LINE OUT RJ 11 konnektörleri CSC 2200'ün bilgisayar bağlantısı için kullanılan klemenslerdir. LINE IN son SLAVE'den (yada ilk cihaz ise çeviriciden) gelen kablo girişidir. LINE OUT ise sisteme yeni eklenecek cihaz için kullanılacak çıkıştır. Ön panel üzerindeki μ SCADA logosunun yanında bulunan led; sistemin ana bilgisayar ile bağlantıda olup olmadığını kullanıcıya işaret eder.

SNC 2001 fonksiyonları 4 tuş yardımıyla ayarlanır.

• SET DEĞERLERİ AYARLANMASI

Cihaz normal konumunda çalışıyor iken Set tuşuna bir kez basıldığında display'lerde Nem SET1 için girilen değer gelir ve SET1 ledi yanar. (bu sırada sıcaklık displayleri sönmüş halde) > tuşuna basıldığında imleç yanıp sönmeye başlar ve ^ tuşu yardımı ile istenilen sayıya gelinceye kadar değer artırılır. Değer bir display için belirlendikten sonra Set tuşuna tekrar basılırsa bir sonraki displayde imleç yanıp sönmeye başlar. Değerin ayarlanması

HER TÜRLÜ HAKKI VEMUS LTD.ŞTİ.'NE AİTTİR.
ÜÇÜNCÜ ŞAHISLARA VERİLEMEZ VE ÇOĞALTILAMAZ

Dosya : PC //Vemus_srv\vega\projeler\snc 2001\snc2001_Tanitim.doc

Proje	UNIVERSAL DISPLAY & CONTROLLER	Firma	VEMUS	Resim No	1	Ü. Ağacı	
İsim	PROJENİN TANITILMASI	Malzeme			TEL	: 0 224 251 55 89	0.
Kodu	CSC 2200	Ürün Kodu	0230610216	Ölçek	Değişiklik	FAX	: 0 224 255 56 63
							Say

bittikten sonra eğer diğer değerler değiştirilmeyecek ise hiçbir tuşa basılmadığında cihaz verileri kaydeder ve normal gösterime geri döner. Eğer diğer set değerleri de ayarlanacak ise tekrar Set tuşuna basılır ve istenilen set değeri ledi yanıncaya kadar işlem tekrarlanır. İNA SET1, SET2 ve İNB SET1, SET2 olmak üzere bu şekilde 4 değer ayarlanması yapılabilir. NEM SET2 değeri ayarlandıktan sonra tekrar Prg basılması ile cihaz normal konuma verileri kaydederek döner.

PROGRAM FONKSİYONLARI

Prg tuşu yardımı ile cihaz programlara girer istenilen parametrik değerlerin bulunduğu programa gelinceye kadar Prg tuşuna basmak gerekir. İlk kez tuşa basıldığında displaylerde (Pr.1) görülür. Tuşa basmaya devam edilirse sırasıyla Pr.5'e kadar programlar görülür. Ayar yapılacak programa gelindiğinde Set tuşuna basılarak set değerlerinin ayarlanması gibi değerler değiştirilebilir.

- Pr.1 Alarm değerleri ayarlama
- Pr.2 Kontrol tipi (Oransal-ON-OFF)
- Pr.3 % Oransal bant değerleri ayarlama
- Pr.4 -
- Pr.5 Slave Adresi silme programı

• Pr.1 Alarm

Sıcaklık yada nem için alarm değerlerinin ayarlandığı programdır. Bilindiği gibi ölçü ve kontrol yapılırken istenmeyen sebeplerden dolayı değerler fazla yada az olursa kontrol dışı gelişen durumlar söz konusudur. Bu yüzden alarm çıkışları kullanılarak sistemin kritik değerlere doğru sapması halinde gereken önlemler alınabilir.

• Pr.2 Kontrol tipi

Uygulanan kontrol yöntemi sistemin bir çok özelliği göz önüne alınarak seçilmektedir. (Hacim , Doyma noktası, Soğurma , Yoğunlaşma) Bu yüzden kullanıcı cihazı kullanacağı yer ve şartları göz önüne alarak istediği kontrol yöntemini seçebilir. Bunlar On-Off yada oransal olarak iki tiptedir. On-Off kontrol yönteminde çıkış ; ölçülen değer set değerinin altında ise on üstünde ise off olarak kontrol yapmaktadır. Set değerinin 1 derece alt ve üstü histeresiz bölge olmaktadır. Oransal kontrol On-Off kontrole göre daha karmaşık bir yapıya sahiptir. Oransal kontrolde amaç çıkışa enerjiyi ihtiyaç duyduğu kadar vermektir.

İMİN HER TÜRLÜ HAKKI VEMUS LTD.ŞTİ.'NE AİTTİR.
ÜÇÜNCÜ ŞAHISLARA VERİLEMEZ VE ÇOĞALTILAMAZ.

Dosya : PC //Vemus_srv\vega\projeler\snc 2001\snc2001_Tanıtım.doc

0.4

0.4

0.4

0.4

0.4

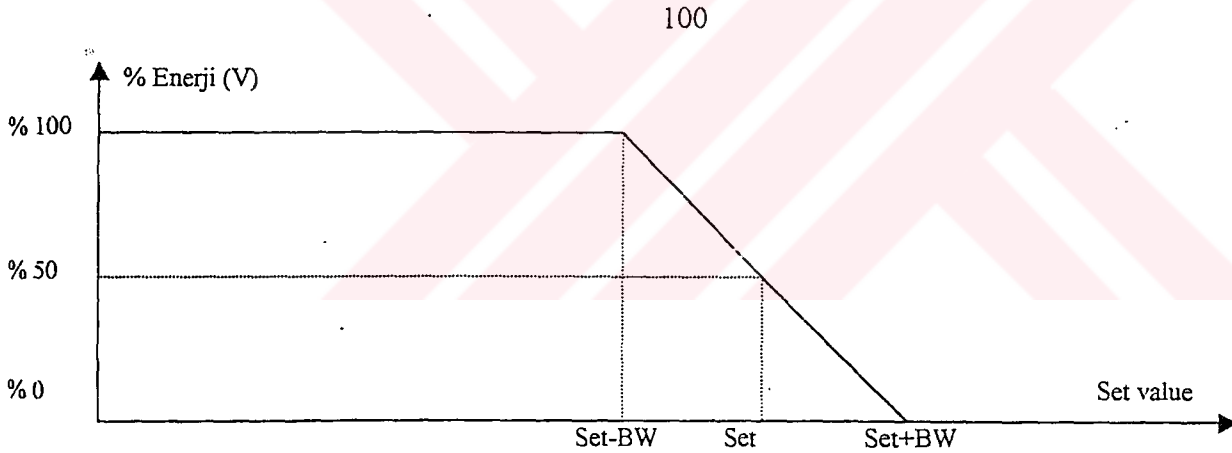
0.4

İstenilen set değerine yaklaşıldıkça enerji kısılarak sistemin istenmeyen aşımalar yapması engellenmektedir. Oransal kontrol CSC2200 ' de analog oransal olarak yapılmaktadır. Çıkış değeri ölçülen değer ve set değeri gözönüne alınarak artırılır yada azaltılır.

• Pr.3 Yüzde Oransal Bant

Eğer SNC2001 cihazında sıcaklık yada nem için oransal kontrol tipi seçilmiş ise Yüzde oransal bant değeri kontrol için en önemli parametrelerden biri olmaktadır. 10-59 arasında seçilebilen yüzde bant değerinin amacı cihazın bant genişliğinin belirlenmesidir. Bant genişliğinin hesaplanması aşağıdaki formülle gösterilmiştir. Bant genişliğine gelinceye kadar sistem %100 enerji ile çalışmakta bant içerisine girdikten sonra ölçülen değerle set değeri arasındaki fark oranında enerji çıkışı aktarılmaktadır.

$$\text{Bant Genişliği (BW)} = \frac{(\text{Set Değeri}) * (\text{Oransal Bant Değeri})}{100}$$



• Pr.4 Oransal Periyot

Bu cihaz için oransal periyot parametresi kullanılmamaktadır.

• Pr.5 Slave adresi silme

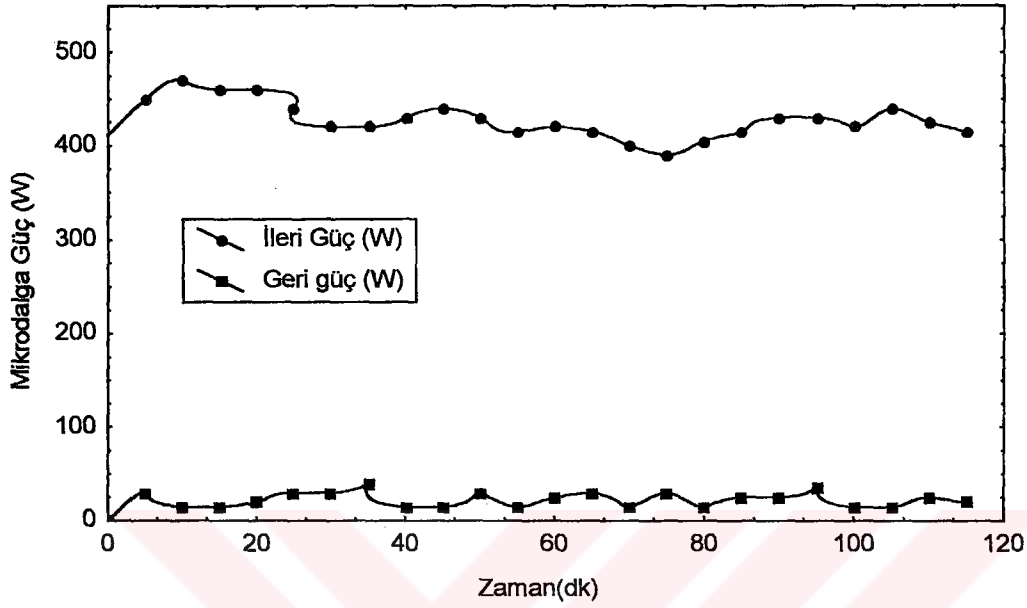
Cihaz bilgisayar'a ilk kez bağlanacaksa Yada Tekrar bağlantı yapılacaksa bir kereye mahsus slave adresini silmek gerekmektedir. Pr.5 'e gelinip 5 Sn kadar  tuşuna basılı tutulup tuş bırakıldığı zaman Rec yazısı görülüyorsa slave adresi silinmiş demektir. Cihaz bu durumda iken bilgisayar programından "yeni cihaz ekle" kısmı çalıştırılırsa cihaz bilgisayar tarafından tanınır.

Proje	UNIVERSAL DISPLAY & CONTROLLER	Firma	VEMUS	Resim No	1	Ü. Ağacı		0.
İzim	PROJENİN TANITILMASI	Malzeme			TEL	: 0 224 251 55 89		
İç Kodu	CSC 2200	Ürün Kodu	0230610216	Ölçek	Değişiklik	FAX	: 0 224 255 56 63	Say
İzleyen	MURAT NERGİZ	Tarih	5/11/99	Kontrol	000	Yür Tarih		

Bu kısımda da denemelerde program yardımı ile elde edilen ileri ve geri güç seviyelerinin değerleri verilmiştir. 400 W ortalama güç elde edilen verilen Tablo Ek C 1’de verilmiştir.

Tablo Ek C 1. İleri ve Geri Güç Seviye Değerlerinin Zamanla Değişimi

Zaman (dk)	Pi (W)	Pr (W)
0	0	0
5	450	30
10	470	15
15	460	15
20	460	20
25	440	30
30	420	30
35	420	40
40	430	15
45	440	15
50	430	30
55	415	15
60	420	25
65	415	30
70	400	15
75	390	30
80	405	15
85	415	25
90	430	25
95	430	35
100	420	15
105	440	15
110	425	25
115	415	20



Şekil : Ek C 1. Ortalama Olarak 400 W Mikrodalga Enerjisinin Elde Edildiği İleri ve Geri Güç Ölçüm Değerlerinin Zamanla Değişimi.

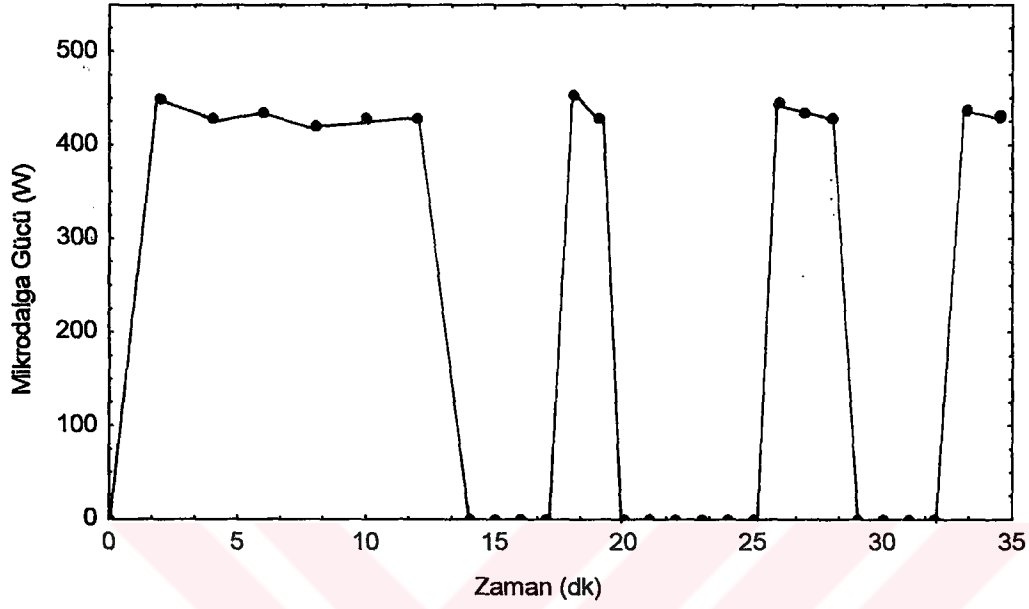
Sıcaklığın sabit olarak tutulduğu denemeler için yine ortalama olarak 400 W'a karşılık gelen ileri , geri güç ölçümleri ve reaktör içi sıcaklık değerlerinin zamanla değişimi Tablo Ek C 2'de verilmiştir.

Ayrıca ileri ve geri güç seviyelerinin zamanla değişim grafiği Şekil Ek C 1 ve Şekil Ek C 2'de verilmiştir.

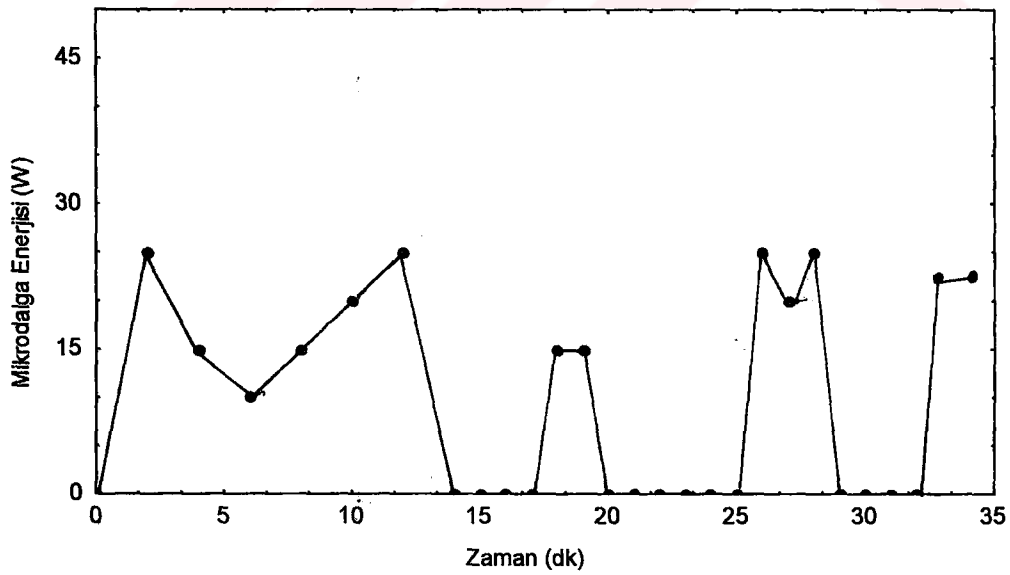
Yine Tablo Ek C 2'de reaktör içi sıcaklığının zamanla değişim grafiği Şekil Ek C 3'de verilmiştir.

Tablo Ek C 2 . 60 C Sıcaklıkta Sabit Tutulan Reaktör için İleri, Geri Güç Seviyeleri ve Reaktör İçi Sıcaklık Değerlerinin Zamana Karşı Değerleri.

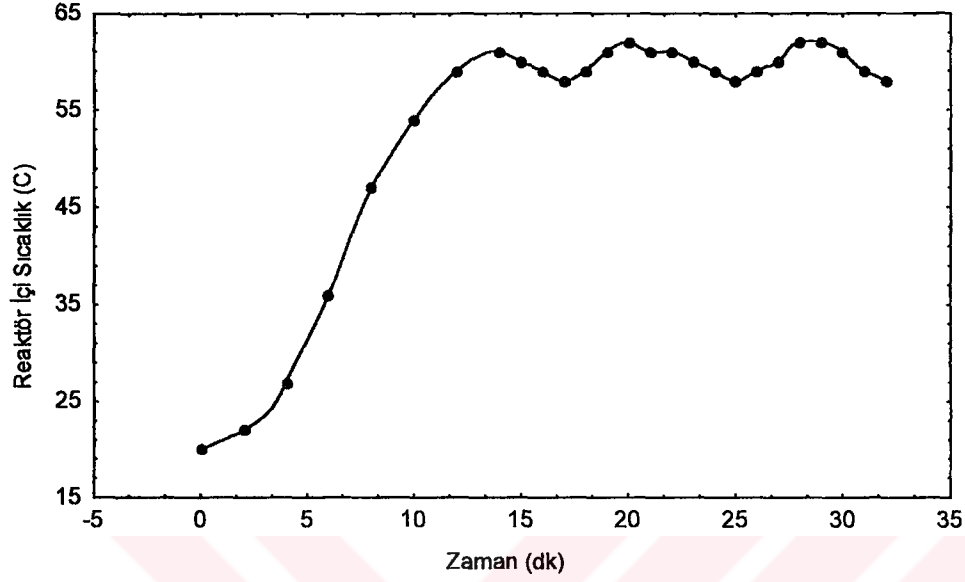
Zaman (dk)	Pi (W)	Pr (W)	Reaktör Sıcaklığı (°C)
0	0	0	20
2	450	25	22
4	430	15	27
6	435	10	36
8	420	15	47
10	430	20	54
12	430	25	59
14	0	0	61
15	0	0	60
16	0	0	59
17	0	0	58
18	455	15	59
19	430	15	61
20	0	0	62
21	0	0	61
22	0	0	61
23	0	0	60
24	0	0	59
25	0	0	58
26	445	25	59
27	435	20	60
28	430	25	62
29	0	0	62
30	0	0	61
31	0	0	59
32	0	0	58



Şekil : Ek C 1 . Ortalama 400 W Değeri İçin 60 C Sabit Sıcaklıkta Tutulan Reaktör Sıcaklığında Ortaya Çıkan İleri Güç Ölçüm Değerlerinin Zamanla Değişim Grafiği.



Şekil Ek C 2 . Ortalama 400 W Değeri İçin 60 C Sabit Sıcaklıkta Tutulan Reaktör Sıcaklığında Ortaya Çıkan Geri Güç Ölçüm Değerlerinin Zamanla Değişim Grafiği.



Şekil E C 3 . Yukarıda İleri ve Geri Güç Seviyeleri Verilen (Şekil Ek C 2.A ve Şekil 2.B) Değerlere Karşılık Reaktör İçerisindeki Sıcaklığın Zamanla Değişim Grafiği.
(60 °C Sabit Sıcaklık İçin).

Çift Yönlü									
SD	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1	0.05	0.02	0.01	0.001
1	1.000	1.376	1.963	3.078	6.314	12.706	31.821	63.657	636.619
2	.816	1.061	1.386	1.886	2.920	4.303	6.965	9.925	31.598
3	.765	.978	1.250	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841	12.941
4	.741	.941	1.190	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604	8.859
5	.727	.920	1.156	1.476	2.015	2.571	3.365	4.032	6.859
6	.718	.906	1.134	1.440	1.943	2.447	3.143	3.707	5.959
7	.711	.896	1.119	1.415	1.895	2.365	2.998	3.449	5.405
8	.706	.889	1.108	1.397	1.860	2.306	2.896	3.355	5.041
9	.703	.883	1.100	1.383	1.833	2.262	2.821	3.250	4.781
10	.700	.879	1.093	1.372	1.812	2.228	2.764	3.169	4.587
11	.697	.876	1.088	1.363	1.796	2.201	2.718	3.106	4.437
12	.695	.873	1.083	1.356	1.782	2.179	2.861	3.055	4.318
13	.694	.870	1.079	1.350	1.771	2.160	2.650	3.012	4.221
14	.692	.868	1.076	1.345	1.761	2.145	2.624	2.977	4.140
15	.691	.866	1.074	1.341	1.753	2.131	2.602	2.947	4.073
16	.690	.865	1.071	1.337	1.746	2.120	2.583	2.921	4.015
17	.689	.863	1.069	1.333	1.740	2.110	2.567	2.898	3.965
18	.688	.862	1.067	1.330	1.734	2.101	2.552	2.878	3.922
19	.688	.861	1.066	1.328	1.729	2.093	2.539	2.861	3.883
20	.687	.860	1.064	1.325	1.725	2.086	2.528	2.845	3.850
21	.686	.859	1.063	1.323	1.721	2.080	2.518	2.831	3.819
22	.686	.858	1.061	1.321	1.717	2.074	2.508	2.819	3.792
23	.685	.858	1.060	1.319	<u>1.712</u>	2.069	2.500	2.807	3.767
24	.685	.857	1.059	1.318	1.711	2.064	2.492	2.979	3.745
25	.684	.856	1.058	1.316	1.708	2.060	2.485	2.787	3.725
26	.684	.856	1.058	1.315	1.706	2.056	2.479	2.779	3.707
27	.684	.855	1.057	1.314	1.703	2.052	2.473	2.771	3.609
28	.683	.855	1.056	1.313	1.701	2.048	2.467	2.763	3.674
29	.683	.854	1.055	1.311	1.699	2.045	2.462	2.756	3.659
30	.683	.854	1.055	1.310	1.697	2.042	2.457	2.750	3.646
40	.681	.851	1.050	1.303	1.684	2.021	2.423	2.704	3.551
60	.679	.848	1.046	1.296	1.671	2.000	2.390	2.660	3.460
120	.677	.845	1.041	1.298	1.658	1.980	2.358	2.617	3.373
Sonuç	.674	.842	1.036	1.282	1.645	1.960	1.326	2.576	3.291
	0.25	0.2	0.15	0.1	<u>0.05</u>	0.025	0.01	0.005	0.0005

Tek Yönlü ↑

(% 5 Normal Tip, % 1 Koyu Tip)

f2	f1 Payın Serbestlik Derecesi																								f2
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14	16	20	24	30	40	50	75	100	200	500	∞	
14	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.77	2.70	2.65	2.60	2.56	2.53	2.48	2.44	2.39	2.35	2.31	2.27	2.24	2.21	2.19	2.16	2.14	2.13	14
	8.86	6.51	5.56	5.03	4.69	4.46	4.28	4.14	4.03	3.94	3.86	3.80	3.70	3.62	3.51	3.43	3.34	3.26	3.21	3.14	3.11	3.06	3.02	3.00	
15	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.70	2.64	2.59	2.55	2.51	2.48	2.43	2.39	2.33	2.29	2.25	2.21	2.18	2.15	2.12	2.10	2.08	2.07	15
	8.68	6.36	5.42	4.89	4.56	4.32	4.14	4.00	3.89	3.80	3.73	3.67	3.56	3.48	3.36	3.29	3.20	3.12	3.07	3.00	2.97	2.92	2.89	2.87	
16	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59	2.54	2.49	2.45	2.42	2.37	2.33	2.28	2.24	2.20	2.16	2.13	2.09	2.07	2.04	2.02	2.01	16
	8.53	6.23	5.29	4.77	4.44	4.20	4.03	3.89	3.78	3.69	3.61	3.55	3.45	3.37	3.25	3.18	3.10	3.01	2.96	2.98	2.86	2.80	2.77	2.75	
17	4.45	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.62	2.55	2.50	2.45	2.41	2.38	2.33	2.29	2.23	2.19	2.15	2.11	2.08	2.04	2.02	1.99	1.97	1.96	17
	8.40	6.11	5.18	4.67	4.34	4.10	3.93	3.79	3.68	3.59	3.52	3.45	3.35	3.27	3.16	3.08	3.00	2.92	2.86	2.79	2.76	2.70	2.67	2.65	
18	4.41	3.55	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51	2.46	2.41	2.37	2.34	2.29	2.25	2.19	2.15	2.11	2.07	2.04	2.00	1.98	1.95	1.93	1.92	18
	8.28	6.01	5.09	4.58	4.25	4.01	3.85	3.71	3.60	3.51	3.44	3.37	3.27	3.19	3.07	3.00	2.91	2.83	2.78	2.71	2.68	2.62	2.59	2.57	
19	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.55	2.48	2.43	2.38	2.34	2.31	2.26	2.21	2.15	2.11	2.07	2.02	2.00	1.96	1.94	1.91	1.90	1.88	19
	8.18	5.93	5.01	4.50	4.17	3.94	3.77	3.63	3.52	3.43	3.36	3.30	3.19	3.12	3.00	2.92	2.84	2.76	2.70	2.63	2.60	2.54	2.51	2.49	
20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.52	2.45	2.40	2.35	2.31	2.28	2.23	2.18	2.12	2.08	2.04	1.99	1.96	1.92	1.90	1.87	1.85	1.84	20
	8.10	5.85	4.94	4.43	4.10	3.87	3.71	3.56	3.45	3.37	3.30	3.23	3.13	3.05	2.94	2.86	2.77	2.69	2.63	2.56	2.53	2.47	2.44	2.42	
21	4.32	3.47	3.07	2.84	2.68	2.57	2.49	2.42	2.37	2.32	2.28	2.25	2.20	2.15	2.09	2.05	2.00	1.96	1.93	1.89	1.87	1.84	1.82	1.81	21
	8.02	5.78	4.87	4.37	4.04	3.81	3.65	3.51	3.40	3.31	3.24	3.17	3.07	2.99	2.88	2.80	2.72	2.63	2.58	2.51	2.47	2.42	2.38	2.36	
22	4.30	3.44	3.05	2.82	2.66	2.55	2.47	2.40	2.35	2.30	2.26	2.23	2.18	2.13	2.07	2.03	1.98	1.93	1.91	1.87	1.84	1.81	1.80	1.78	22
	7.94	5.72	4.82	4.31	3.99	3.76	3.59	3.45	3.35	3.26	3.18	3.12	3.02	2.94	2.83	2.75	2.67	2.58	2.53	2.46	2.42	2.37	2.33	2.31	
23	4.28	3.42	3.03	2.80	2.64	2.53	2.45	2.38	2.32	2.28	2.24	2.20	2.14	2.10	2.04	2.00	1.96	1.91	1.88	1.84	1.82	1.79	1.77	1.76	23
	7.88	5.66	4.76	4.26	3.94	3.71	3.54	3.41	3.30	3.21	3.14	3.07	2.97	2.89	2.78	2.70	2.62	2.53	2.48	2.41	2.37	2.32	2.28	2.26	
24	4.26	3.40	3.01	2.78	2.62	2.51	2.43	2.36	2.30	2.26	2.22	2.18	2.13	2.09	2.02	1.98	1.94	1.89	1.86	1.82	1.80	1.76	1.74	1.73	24
	7.82	5.61	4.72	4.22	3.90	3.67	3.50	3.36	3.25	3.17	3.09	3.03	2.93	2.85	2.74	2.66	2.58	2.49	2.44	2.36	2.33	2.27	2.23	2.21	
25	4.24	3.38	2.99	2.76	2.60	2.49	2.41	2.34	2.28	2.24	2.20	2.16	2.11	2.06	2.00	1.96	1.92	1.87	1.84	1.80	1.77	1.74	1.72	1.71	25
	7.77	5.57	4.68	4.18	3.86	3.63	3.46	3.32	3.21	3.13	3.05	2.99	2.89	2.81	2.70	2.62	2.54	2.45	2.40	2.32	2.29	2.23	2.19	2.17	
26	4.22	3.37	2.98	2.74	2.59	2.47	2.39	2.32	2.27	2.22	2.18	2.15	2.10	2.05	1.99	1.95	1.90	1.85	1.82	1.78	1.76	1.72	1.70	1.69	26
	7.72	5.53	4.64	4.14	3.82	3.59	3.42	3.29	3.17	3.09	3.02	2.96	2.86	2.77	2.66	2.58	2.50	2.41	2.36	2.28	2.25	2.19	2.15	2.13	

TC. YEREL YEREL
DOKÜMANI 01 000 001