İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KOLEMANİTİN SÜLFÜRİK ASİT İLE REAKSİYON KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Müh. Cenk BİLAL

Anabilim Dalı : KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

Programı : KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

HAZİRAN 2003

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KOLEMANİTİN SÜLFÜRİK ASİT İLE REAKSİYON KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Müh. Cenk BİLAL
(506011004)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 5 Mayıs 2003
Tezin Savunulduğu Tarih : 29 Mayıs 2003

Tez Danışmanı :	**Doç. Dr. Nergül TAYLAN**
Diğer Jüri Üyeleri	**Prof. Dr. A. Nusret BULUTCU (İ.T.Ü.)**
	Doç. Dr. İ. Ersan KALAFATOĞLU (M.A.M.)

HAZİRAN 2003

ÖNSÖZ

Dünyadaki en büyük bor rezervlerine sahip olan Türkiye'nin önemi, bor minerallerinin gittikçe daha çok kullanım alanı bulması nedeniyle daha da artmaktadır. Ülkemizin dünya bor üretimindeki etkinliğini artırmak için, bor bileşikleri üretim teknolojileri ile ilgili araştırmaların yapılması ülkemiz açısından büyük önem taşımaktadır. Bu çalışma, borik asit üretiminde kullanılan en önemli bor minerallerinden biri olan kolemanitin H_2SO_4 ile reaksiyon kinetiğinin incelenmesi amacıyla yapılmıştır.

Bu çalışmayı yapmamı sağlayan değerli hocam Doç. Dr. Nergül TAYLAN'a teşekkürü borç bilirim. Ayrıca çalışmalarım süresince, gerek teorik gerekse pratik bilgileriyle yardım eden değerli hocam Prof. Dr. A. Nusret BULUTCU'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince hem bilgilerini hem de arkadaşlıklarını paylaşan Yük. Müh. Abdullah CEYLAN'a ve Dr. Askar İLYASKAROV'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Benim bugünlere gelmemde büyük pay sahibi olan aileme bu vesile ile bana desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Mayıs 2003 Cenk BİLAL

İÇİNDEKİLER

TABLO LİSTESİ **v**
ŞEKİL LİSTESİ **vi**
SEMBOL LİSTESİ **vii**
ÖZET **viii**
SUMMARY **ix**

1. GİRİŞ VE AMAÇ **1**

2. KURAMSAL **3**
2.1. Boratlar 3
2.2. Borik Asit 6
2.2.1. Tinkalden Borik Asit Üretimi 6
2.2.2. Elektrolitik Yöntemle Borik Asit Üretimi 6
2.2.3. Kolemanitten Borik Asit Üretimi 7
2.2.4. Borik Asitin Fiziksel Özellikleri 9
2.3. Heterojen Katı-Sıvı Reaksiyonlar 10
2.3.1. Mikrofaz Etki 13

3. DENEYSEL BÖLÜM **19**
3.1. Deneylerde Kullanılan Malzemeler 19
3.2. Kullanılan Kimyasal Analiz Yöntemleri 20
3.2.1 B_2O_3 Analizi 20
3.2.2. Ca Analizi 20
3.2.3. İletkenlik-Konsantrasyon Kalibrasyonu 20
3.3. Deney Sistemi 21
3.4. Deneylerin Yapılışı 22
3.4.1. Kolemanitin Sülfürik Asit ile Reaksiyonu 22
3.4.2. Kolemanitin Borik Asit Çözeltilerindeki Çözünürlüğü ve Reaksiyonu 23
3.4.3. $CaSO_4.2H_2O$'in Mikrofaz Etkisi 24

4. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMALAR **25**
4.1. Kolemanitin Sülfürik Asit ile Reaksiyonu 25
4.1.1. Kolemanitin Sülfürik Asit ile Reaksiyonuna Seçilen Parametrelerin Etkisi 25
4.2. Reaksiyon Kinetiği 33

5. VARGILAR VE ÖNERİLER **36**

KAYNAKLAR **37**

EKLER **40**

ÖZGEÇMİŞ **54**

TABLO LİSTESİ

		Sayfa No
Tablo 2.1.	Ticari önemi olan bor mineralleri	3
Tablo 2.2.	Dünya bor rezervleri (1000 ton B_2O_3)	4
Tablo 2.3.	Borik Asitin Kullanım Alanları	5
Tablo 2.4.	Borik Asitin Sudaki Çözünürlüğü	9
Tablo 3.1.	Deneylerde Kullanılan Kolemanitin Bileşimi	19
Tablo 3.2.	Deneylerde Kullanılan Malzemeler	19
Tablo 3.3.	Deney Koşulları (I)	23
Tablo 3.4.	Deney Koşulları (II)	24
Tablo A.	Kolemanitin Sülfürik asit ile Reaksiyonunda Kullanılan Kalibrasyon Eğrileri	40
Tablo B.	Kolemanitin Borik Asit Çözeltilerinde ve Reaksiyonlarında Kullanılan Kalibrasyon Eğrileri ve Doğruları	45

ŞEKİL LİSTESİ

		Sayfa No
Şekil 2.1.	Katyon değiştirici membranlı elektroliz sistemiyle borik asit ve sodyum hidroksit üretimi	7
Şekil 2.2.	Heterojen Katı-Sıvı Reaksiyonu (sürekli reaksiyon modeli)	11
Şekil 2.3.	Heterojen Katı-Sıvı Reaksiyonu (büzülen çekirdek modeli)	11
Şekil 2.4.	Mikrofaz Etkisinin İşleyiş Modeli	13
Şekil 3.1.	Deney Düzeneği	21
Şekil 4.1.	Kolemanitin sülfürik asit ile reaksiyonuna tanecik çapının etkisi	26
Şekil 4.2.	Kolemanitin sülfürik asit ile reaksiyonuna karıştırma hızının etkisi	27
Şekil 4.3.	Kolemanitin sülfürik asit ile reaksiyonuna reaksiyon sıcaklığının etkisi	28
Şekil 4.4.	Kolemanitin sülfürik asit ile reaksiyonuna kolemanit miktarının etkisi	28
Şekil 4.5.	Kolemanitin sülfürik asit ile reaksiyonuna asit miktarının etkisi	29
Şekil 4.6.	Kolemanitin sülfürik asit ile reaksiyonuna borik asitin etkisi	30
Şekil 4.7.	Kolemanitin sülfürik asit ile reaksiyonuna başlangıçta ilave edilen $CaSO_4.2H_20$ etkisi	31
Şekil 4.8.	Kolemanitin sülfürik asit reaksiyona jipsin mikrofaz etkisi	32
Şekil 4.9.	Kolemanitin saf suda ve borik asit çözeltilerindeki çözünürlüğü	33
Şekil 4.10.	Reaksiyon ilk hızlarının başlangıçtaki sülfürik asit konsantrasyonu ile değişimi	34
Şekil 4.11.	Reaksiyon hız sabitinin sıcaklıkla değişimi	35
Şekil C.	Bazı Reaksiyonların Sonunda Alınan Katının X-ışınları Analizi	49

SEMBOL LİSTESİ

t	**:**	Reaksiyonda o ana kadar geçen zaman
t*	**:**	Tek bir katı taneciğin tamamen çözünmesi için gerekli zaman
X	**:**	Reaksiyonun dönüşüm fraksiyonu

KOLEMANİTİN SÜLFÜRİK ASİT İLE REAKSİYON KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Endüstriyel ve stratejik açıdan önemi gittikçe artan boratlar genel tanımıyla bor oksit içeren minerallerdir. Bor minerallerinin sayısının çok fazla olmasına rağmen ticari önemi olan bor mineralleri sınırlıdır. Borat mineralleri Türkiye ve A.B.D. başta olmak üzere çok az sayıdaki ülke tarafından üretilmektedir.

Kolemanitin sülfürik asit ile reaksiyonu sonucu borik asit üretimi aşağıdaki gibi gerçekleşmektedir.

$$Ca_2B_6O_{11}.5H_2O + 2H_2SO_4 + 6H_2O \longrightarrow 6H_3BO_3 + 2CaSO_4.2H_2O$$

Kolemanitin sıcak H_2SO_4 çözeltilerinde çözündürülmesiyle gerçekleşen reaksiyon sonucu borik asit çözeltide kalırken, jips çözeltide aşırı doygunluk değerine ulaşarak çökmektedir. Reaksiyon sırasında çöken jips reaksiyona girmemiş kolemanit taneciklerinin üzerinde birikip kolemanitin reaksiyona girmesini yavaşlatabilir. Ancak çöken jipsin mikrofaz etkisi göstermesi durumunda (1-10µm boyutundaki jips tanecikleri) çöken jips kolemanitin sıvı faza taşınmasını kolaylaştırarak reaksiyon hızını artırabilir.

Bu çalışmada kolemanitin sülfürik asit ile reaksiyon kinetiğine sıcaklık, katı-sıvı oranı, karıştırma hızı, kolemanitin tanecik boyutu, başlangıçta ilave edilen borik asit miktarının yanı sıra jipsin mikrofaz etkisi araştırılmıştır. Deneyler kesikli reaktörde yürütülmüş, reaksiyonun ilerleyişi iletkenlik ölçülerek belirlenmiş ve kalibrasyon eğrileri yardımıyla dönüşme ve konsantrasyon değerlerine çevrilmiştir.

Her bir parametrenin ayrı ayrı incelendiği deneylerde sıcaklığın artması ve kolemanitin tanecik boyutunun azalmasıyla reaksiyon hızının arttığı saptanmıştır. Kullanılan H_2SO_4 konsantrasyonunun artmasıyla reaksiyon hızı artmış, kullanılan kolemanit miktarının artması sonucunda ise dönüşme azalmıştır. Karıştırma hızı belli bir optimum değerin üzerinde reaksiyonu etkilememektedir. Başlangıçta eklenen borik asit ve jips reaksiyon hızını değiştirici belli bir etki yapmamıştır. Reaksiyonun mertebesi H_2SO_4 konsantrasyonuna göre 0.7536 olarak bulunmuştur. Reaksiyonun aktivasyon enerjisi ise Arrhenius eşitliği yardımıyla 29.67 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

THE REACTION KINETICS OF COLEMANITE WITH SULFURIC ACID

SUMMARY

Boron, which is an important element in the world from both strategic and industrial point of view, occurs in the form of borates in the nature but large deposits of commercially valuable boron minerals are to be found only in a very few locations. Turkey and U.S.A. are the world's largest producers of boron compounds. The Bigadic borate deposits represent the largest colemanite and ulexite reserves in the world.

Colemanite is one of the most important boron minerals for production of boric acid. When colemanite is dissolved in aqueous sulfuric acid solutions to produce boric acid, gypsum precipitates as by product because of its low solubility. The reaction is as follows:

$$Ca_2B_6O_{11}.5H_2O + 2H_2SO_4 + 6H_2O \longrightarrow 6H_3BO_3 + 2CaSO_4.2H_2O$$

During the reaction, gypsum can reduce the reaction rate by covering the surface of colemanite particles. However, precipitated gypsum (having microphase effect in the presence of gypsum particles of 1-10 μm) can increase the reaction rate by enhancing the transfer rate of colemanite to the liquid phase.

In this study, the reaction kinetics of colemanite in sulfuric acid solutions was investigated. The particle size of colemanite, temperature, stirring rate, initial sulfuric acid concentration, amount of initially added boric acid, and microphase effect of gypsum seeded or formed in the reaction are parameters investigated in the experiments. The experiments were carried out in a batch reactor and the progress of the reactions was determined by measuring the conductivity. Conductometric measurements were converted to conversion by using constructed calibration curves.

The experimental results show that as the particle size of colemanite decreases the reaction rate increases. Dissolution rate increases with increasing H_2SO_4 concentration. Increasing temperature has an increasing effect on the reaction rate. Stirring rate has no effect on the dissolution rate after an optimum value. The initially added boric acid and gypsum were found to have no significant effect on the dissolution rate of colemanite. The order of the reaction was found 0.75 in H_2SO_4 concentration and the activation energy was calculated 29.7 kJ/mol by using Arrhenius equation.

1. GİRİŞ ve AMAÇ

Bor endüstriyel ve stratejik bakımdan dünyadaki en önemli elementlerden biridir. Bor bileşikleri bir çok endüstri alanında (cam, deterjan, seramik, nükleer reaktör, vb.) kullanılmaktadır. Dünyadaki en büyük bor mineralleri rezervi Türkiye'de bulunmaktadır. Böyle bir yeraltı potansiyeline sahip olan ülkemizin bor piyasasında hak ettiği yeri alabilmesi için; bor ürünlerinin mevcut üretim yöntemlerinin geliştirilmesi, proses verimlerinin artırılması, yeni üretim yöntemlerinin geliştirilmesi ve ürün kalitesinin artırılmasına yönelik çalışmalar büyük önem taşımaktadır. Kolemanit ($2CaO.3B_2O_3.5H_2O$), ticari önemi olan en önemli bor minerallerinden birisidir. Birçok bor kimyasalının üretiminde ve endüstride B_2O_3 kaynağı olarak kullanılan borik asit (H_3BO_3) kolemanitin sülfürik asit ile reaksiyonu sonucu üretilmektedir. Bu heterojen (katı-sıvı) reaksiyon aşağıdaki gibi gerçekleşmektedir.

$$Ca_2B_6O_{11}.5H_2O + 2H_2SO_4 + 6H_2O \longrightarrow 6H_3BO_3 + 2CaSO_4.2H_2O \qquad (1.1)$$

Bu reaksiyon sonucu oluşan jips ($CaSO_4.2H_2O$) çözünürlüğü düşük olduğu için kristallenmekte ve reaksiyon ürünler açısından da heterojen hale gelmektedir. Bu tip heterojen (katı-sıvı) reaksiyon kristalizasyonu kimya endüstrisinde yaygın olarak kullanılmasına, kristalizasyon konusunda geniş bir deneyim ve bilgi birikimi olmasına rağmen, farklı koşullardaki kristalizasyon uygulamalarında hala bir çok sorun ile karşılaşılmaktadır. Ürünlerden veya yan ürünlerden birinin kristallendiği bu tip katı-sıvı heterojen reaksiyon sistemlerinde oluşan katı tanecikler reaksiyona girmemiş katı reaktanın yüzeyini kaplayarak reaksiyon hızının yavaşlamasına, hatta bloke ederek reaksiyonun durmasına, bu nedenle hem verimin azalmasını, hem de ürün içinde yüksek oranda safsızlık olarak reaktan kalması problemlerini beraberinde getirmektedir.

Ancak bu tip reaksiyonlarda çöken katı faz bazen mikrofaz etkiye sahip olabilir ve katı reaktanın sürekli faza transferini kolaylaştırıp, reaksiyon hızını artırarak reaksiyon

hızı üzerine otokatalitik etki yapabilir. Bu etki, prosesin optimizasyonunda kullanılan sıcaklık, karıştırma hızı, tanecik çapı gibi parametrelerin yanında kullanılacak ek bir parametre olarak değerlendirilebilir. Katı-sıvı reaksiyonlarında karşılaşılan bu iki farklı durumdan dolayı her reaksiyon sisteminin ayrı ayrı incelenip, çöken katı fazın etkileri sistem için araştırılmalıdır.

Bu çalışmanın amacı, kolemanitten H_2SO_4 ile borik asit üretiminin reaksiyon kinetiğine sıcaklık, katı-sıvı oranı, karıştırma hızı, kolemanitin tanecik boyutu, başlangıçta ilave edilen borik asit ve jipsin etkilerini araştırmaktır. Çalışmada, reaksiyon süresince kaydedilen iletkenlik ölçümleri kalibrasyon eğrileri yardımıyla dönüşme veya konsantrasyon değerlerine çevrilerek her bir parametrenin etkisi incelenmiştir.

2. KURAMSAL

2.1. Boratlar

Bor endüstriyel ve stratejik bakımdan dünyadaki en önemli elementlerden biridir. Bor doğada serbest olarak bulunmaz, ancak oksijenle birleşerek bor tuzları (boratlar) şeklinde veya silikatlar halinde bulunur. Bor elementi 200 civarında mineralin yapısı içinde yer almasına rağmen ekonomik değeri olan bor mineralleri genellikle kalsiyum, sodyum ve magnezyum elementlerinin boratları halinde bulunurlar. Doğada bulunan bor bileşikleri içinde ticari önemi olan bor mineralleri tinkal ($Na_2B_4O_7.10H_2O$), kolemanit ($Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$), üleksit ($NaCaB_5O_9.8H_2O$), probertit ($NaCaB_5O_9.5H_2O$), borasit ($Mg_3B_7O_{13}Cl$), szaybelit ($MgBO_2(OH)$), hidroborasit ($CaMgB_6O_{11}.6H_2O$) ve kernit ($Na_2B_4O_7.4H_2O$) olarak sıralanabilir [1].

Bu mineraller, dünyada sınırlı sayıda ülke tarafından üretilmekte ve dünya üretiminin % 90'ı ABD ve Türkiye tarafından gerçekleştirilmektedir. Doğada bulunan en önemli bor mineralleri ve bulundukları bölgeler Tablo 2.1.'de verilmiştir.

Tablo 2.1. Ticari önemi olan bor mineralleri[2]

Mineral	**Kimyasal Formülü**	**% B_2O_3**	**Bulunduğu Bölgeler**
Boraks	$Na_2B_4O_7.10H_2O$	36.5	Türkiye, ABD, Arjantin
Kolemanit	$Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$	50.8	Türkiye,ABD,Meksika
Kernit	$Na_2B_4O_7.4H_2O$	51.0	ABD,Arjantin, Türkiye
Üleksit	$NaCaB_5O_9.8H_2O$	43.0	Türkiye ,ABD, Şili
Probertit	$NaCaB_5O_9.5H_2O$	49.6	ABD, Türkiye
Hidroborasit	$CaMgB_6O_{11}.6H_2O$	50.5	Türkiye, Rusya
Szaybelit	$MgBO_2(OH)$	41.4	Kazakistan, Çin
Sasolit	H_3BO_3	56.3	İtalya, Kuzey Amerika
Pandermit	$CaB_{10}O_{19}.7H_2O$	49.8	Türkiye,KuzeyAmerika

Dünya bor rezervleri hakkında kesin bir rakam vermek güç olmakla birlikte, dünya bor rezervlerinin görünür bazda yaklaşık 497 milyon ton B_2O_3 ve muhtemel olarak 524 milyon ton B_2O_3 olarak verilmektedir. Dünyadaki önemli bor yataklarının Türkiye, Rusya ve ABD'de olduğu bilinmektedir. Dünya bor rezervleri Tablo 2.2.'de verilmektedir.

Tablo 2.2. Dünya bor rezervleri (1000 ton B_2O_3) [3]

Ülke	**Görünür Rezerv**	**Muhtemel Rezerv**	**Toplam**	**Rezerv**
Türkiye	375.000	269.000	644.000	% 63.0
ABD	45.000	60.000	105.000	% 10.3
Rusya	28.000	112.000	140.000	% 13.7
Çin	27.000	9.000	36.000	% 3.5
Şili	8.000	33.000	41.000	% 4.0
Bolivya	4.000	15.000	19.000	% 1.9
Peru	4.000	18.000	22.000	% 2.1
Arjantin	2.000	7.000	9.000	% 0.9
Sırbistan	3.000	-	3.000	% 0.3
İran	1.000	1.000	2.000	% 0.2
Toplam	497.000	524.000	1.021.000	-

Yeryüzünde belirli bölgelerde yoğunlaşmış bor yataklarının % 63'ü Türkiye'de bulunmaktadır; Tinkal cevheri Eskişehir Kırka'da, kolemanit cevheri Kütahya Emet, Balıkesir Bigadiç ve Bursa Kestelek'te ve üleksit cevheri Balıkesir Bigadiç'te bulunmaktadır.

Borun çok sayıda bileşiği olmakla beraber teknik olarak büyük miktarlarda üretilen ve uluslararası pazarda söz sahibi olan beş ana bileşiği vardır. Sanayide kullanılmak üzere veya laboratuar araştırmaları için üretilen diğer bor bileşikleri ise genellikle bu beş ana bileşikten üretilirler.

Bu bileşikler şunlardır:

1- Borik asit (H_3BO_3)

2- Boraks Dekahidrat ($Na_2B_4O_7.10H_2O$)

3- Boraks Pentahidrat ($Na_2B_4O_7.5H_2O$)

4- Susuz Boraks ($Na_2B_4O_7$)

5- Sodyum Perborat ($NaBO_2.H_2O_2.3H_2O$)

Türkiye'deki cevherlerden; tinkalin rafine edilmesiyle boraks pentahidrat ve dekahidrat, kolemanitin sülfürik asit ile reaksiyonu sonucu borik asit, tinkalin veya boraksın hidrojen peroksit ile reaksiyonu sonucu da sodyum perborat elde edilmektedir.

Bor bileşikleri cam, deterjan, tarım, bor elyafları, optik elyaflar, alev almayı geciktiriciler, tekstil, yapıştırıcılar, nükleer sanayi, zırh gibi bir çok alanda kullanılmaktadır. Bor, ilave edildiği malzemelerin katma değerini artırmakta ve bu nedenle de sanayinin tuzu olarak adlandırılmaktadır.

Borik asit (H_3BO_3), endüstride B_2O_3 kaynağı olarak en çok kullanılan bor bileşiğidir ve aynı zamanda bor karbür, ferrobor, bor esterleri gibi bir çok bor kimyasalın hazırlanmasında kullanılmaktadır. Tablo 2.3'de borik asitin kullanım alanları verilmiştir.

Tablo 2.3. Borik Asitin kullanım Alanları [2]

Ürün	**Kullanım Alanları**
Borik Asit (H_3BO_3)	Antiseptikler, bor alaşımları, nükleer, yangın geciktirici, naylon, fotoğrafçılık, tekstil, gübre, katalist, cam, cam elyafı,emaye, sır, süper kaydırıcı.

2.2. Borik Asit Üretimi

2.2.1. Tinkalden Borik Asit Üretimi

Tinkalden borik asit üretimi aşağıdaki reaksiyon denklemine göre yapılmaktadır.

$$Na_2B_4O_7.10H_2O + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + 4H_3BO_3 + 5H_2O \quad (2.1)$$

Yukarıdaki denklemden de görüldüğü gibi 1 mol H_2SO_4'den 4 mol H_3BO_3 üretilmektedir. Oysa kolemanitten borik asit üretiminde 1 mol H_2SO_4'den 3 mol H_3BO_3 üretilmektedir. Bu açıdan, tinkalden borik asit üretimi daha avantajlıdır. Aynı zamanda bu yöntemde yan ürün olarak Na_2SO_4 çıkmakta ve bu madde satılabilir bir ürün olmaktadır. Kolemanit kullanımında ise açığa çıkan jips'in ticari değeri bulunmamakta ve ayrıca atık madde problemi ortaya çıkmaktadır. Bunların yanında tinkalden borik asit üretimi prosesinin bazı dezavantajları da mevcuttur. Reaksiyon sonucunda ortaya çıkan Na_2SO_4 oldukça fazla çözünürlüğe sahiptir ve çözeltiden ayrılmada sorun çıkarmaktadır. Ülkemizde olduğu gibi doğal sodyum sülfat kaynakları yüksek olan yerlerde tinkalden borik asit üretmenin avantajı kaybolmaktadır [1].

2.2.2. Elektrolitik Yöntemle Borik Asit Üretimi

Ülkemizde geliştirilen bu yöntemde elektroliz kullanılarak tinkalden borik asit üretilebilmektedir. Bu yöntemde H_3BO_3 yanında NaOH'da üretilmektedir. Bu yöntemin önemli yanı, NaOH'ın NaCl'den üretiminde olduğu gibi yan ürün olarak klor çıkmaması, diğer bir deyimle elektroliz yolu ile klorsuz NaOH üretimine olanak tanımasıdır [1].

Prosesi gerçekleştiren reaksiyonlar aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

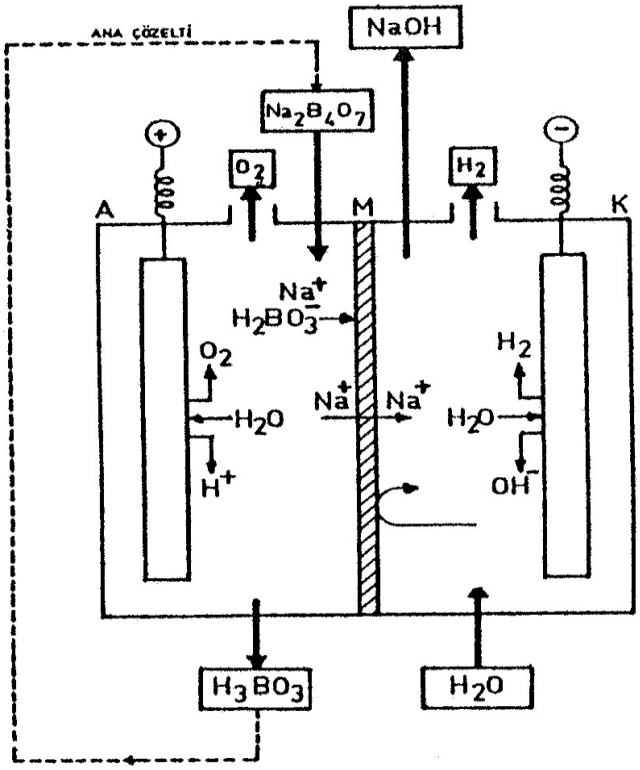
Çözünme ve hidroliz: $Na_2B_4O_7 + 5H_2O \longrightarrow 2Na+ + 2H_2BO_3^- + 2H_3BO_3$ (2.2)

Anod reaksiyonu : $2H_2BO_3^- + H_2O \longrightarrow 1/2O_2 + 2H_3BO_3 + 2e$ (2.3)

Katod reaksiyonu : $2Na^+ + 2H_2O \xrightarrow{+2e} H_2 + 2NaOH$ (2.4)

Toplam reaksiyon : $Na_2B_4O_7 + 8H_2O \longrightarrow 2NaOH + 4H_3BO_3 + H_2 + 1/2O_2$ (2.5)

Bu yöntemin temel prensibi Şekil 2.1.'de görülmektedir. Bu yöntem, hem civa katodlu elektroliz yoluyla hem de membranlı elektroliz yoluyla gerçekleştirilebilmektedir.



Şekil 2.1. Katyon değiştirici membranlı elektroliz sistemiyle borik asit ve sodyum hidroksit üretimi (A: Anod, B: Katod, M: Katyon değiştirici membran) [1].

2.2.3. Kolemanitten Borik Asit Üretimi

Eşitlik 1.1'de verilen reaksiyon denklemine göre kolemanitin H_2SO_4 çözeltilerinde çözündürülmesi sonucu borik asit (H_3BO_3) ve jips ($CaSO_4.2H_2O$) oluşmaktadır. Jips kristalleri çökerken borik asit çözeltide kalmaktadır.

Bu proses 80-95 ^{0}C arasında gerçekleştirilir. Sıcak çözeltide oluşan jipsin filtrasyonu yapıldıktan sonra, berrak çözelti soğutularak borik asit kristallendirilir. Fakat bu reaksiyon yukarıdaki denklem kadar basit değildir. Jipsin kolay filtrasyonu için uygun büyüklük ve şekilde jips elde edilmesi gerekir. İyi bir süzme için kristal büyüklüklerinin aynı olması istenir. Kristallerin çeşitli büyüklükte olmaları, süzme sırasında oluşan kekin geçirgenliğini azaltır ve süzme zorlaşır. Reaksiyonun ilerleyişini, istenmeyen ürün olan

jipsin filtrasyonunu etkileyen birçok faktör vardır. Bunlar aşağıdaki ana başlıklar halinde belirtilebilir [1,4] :

1- kolemanitin partikül boyutu

2- reaksiyon sıcaklığı

3- karıştırma hızı ve şekli

4- kolemanitle gelen safsızlıklar

5- asit konsantrasyonu.

Kolemanit cevherinden borik asit üretimi, cevherin fiziksel durumuna göre 3 şekilde gerçekleşir :

1- Yaş Yöntem

2- Kuru Yöntem

3- Kalsinasyonlu Yöntem

Yaş yöntem ile borik asit üretimi Hindistan ve Türkiye'de uygulanmaktadır. Bu yöntemde, kolemanit sulu ortamda öğütülmektedir. Kolemanit önce elenmekte ve elek üstü bir kırıcıda kırıldıktan sonra elek altı ile birlikte öğütücüye beslenmektedir. Sistemde devreden ana çözelti ile sulu öğütme yapılmakta ve çıkan öğütülmüş kolemanit süspansiyonu bir sınıflandırıcıdan geçirilerek iri taneler ayrılarak yeniden öğütücüye geri verilirken, süspansiyon halindeki kolemanit ise reaktöre beslenmektedir. Reaktörde kolemanit süspansiyonu, ana çözelti ve H_2SO_4 ile karışmakta ve açık buhar verilerek sıcakta reaksiyon yapılmaktadır. Reaksiyon karışımı tanktan, bir pompa ile çekilerek karıştırıcılı ve ısıtıcılı bir depoya verilmekte ve daha sonra da filtre edilerek berrak çözelti ayrılmaktadır. Sıcak berrak çözelti, adyabatik soğutmalı vakum kristalizöründe soğutularak H_3BO_3 kristalleri üretilmekte daha sonra santrifüj ile H_3BO_3 kristalleri ve çözelti birbirinden ayrılmaktadır. Ayrılan çözelti, reaktöre ve öğütücüye yeniden beslenirken, nemli borik asit ürünü kurutuculara gönderilerek kurutulmaktadır[1].

Kuru yöntemde ise kolemanit kuru olarak öğütülmekte ve belli boyutun altındaki taneler sistemde devreden ana çözelti ile seyreltilmiş H_2SO_4 ile birlikte, açık buharla reaksiyona sokulmaktadır [1].

Kalsinasyon yönteminde ise kolemanit 10 mm'ye kadar öğütülmekte ve 600-700 ^{0}C 'de bir döner fırında kalsine edilmektedir. Kolemanitin bir kısmı patlayıp, eridiğinden dolayı, karışım kalsine işleminden sonra bilyalı değirmende öğütülmektedir. Öğütülüp kalsine olmuş kolemanit reaktörde buhar ile ısıtılarak ana çözelti ve H_2SO_4 ile 80-95 ^{0}C'de karıştırılır. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım döner basınçlı filtrelerde süzülerek ardından da berrak çözelti kristalizörde 40 ^{0}C'ye kadar soğutularak borik asit kristallendirilir [1].

2.2.4. Borik Asitin Fiziksel Özellikleri

Ortoborik asit (H_3BO_3), molekül ağırlığı 61.83 gr/mol, B_2O_3 içeriği % 56.3, erime noktası 169^{0}C, özgül ağırlığı 1.44 gr/cm^3, oluşum ısısı – 1089 kJ/mol, çözünme ısısı +22.2 kJ/mol olan kristal yapılı bir maddedir. Oda sıcaklığında sudaki çözünürlüğü az olmasına rağmen, Tablo 2.4'den görüldüğü gibi sıcaklık yükseldikçe çözünürlüğü de önemli derecede artmaktadır. Sulu çözeltilerinde gliserin, mannitol gibi hidroksi bileşikleri ile borik asit-diol kompleksleri yapmakta ve bu özelliği kantitatif analizinde kullanılmaktadır [1].

Tablo 2.4. Borik asitin sudaki çözünürlüğü [4]

Sıcaklık (^{0}C)	**Doygun çözeltideki % H_3BO_3**
25	5.43
30	6.34
35	7.19
40	8.17
45	9.32
50	10.23
55	11.54
60	12.96
65	14.42
70	15.75
80	19.06
90	23.27
100	27.52
103.3 (K.N.)	31.0

2.3. Heterojen (Katı-Sıvı) Reaksiyonlar

Endüstride kullanılan bir çok kimyasalın üretiminde heterojen (katı-sıvı) reaksiyonlar çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Eğer reaksiyon tek bir fazda gerçekleşiyorsa buna homojen reaksiyon denir. Heterojen reaksiyonlarda ise en az iki faz mevcuttur.

Heterojen (katı-sıvı) reaksiyonlarda reaktanlar katı ve sıvı olmak üzere iki farklı fazdadır ve reaksiyon sonucu oluşan ürünlerden biri kristallenerek katı fazda oluşmaktadır. Bu tür reaksiyonlarda, en genel olarak katı reaktan A ile sıvı fazdaki B reaktanı reaksiyona girerek, katı fazda en az bir ürün veya yan ürün oluştururlar.

Katı-sıvı heterojen reaksiyonlarda, sıvı reaktan ile katı reaktan arasındaki reaksiyon, katı katalizör kullanılan heterojen reaksiyonlarına benzer bir şekilde aşağıdaki gibi sıralanabilir [5]:

1- Sıvı fazın katı taneciğin dış yüzeyine kütle transferi

2- Sıvı fazın tanecik içine difüzyonu

3- Sıvı fazın katı reaktanın aktif merkezlerine adsorbsiyonu

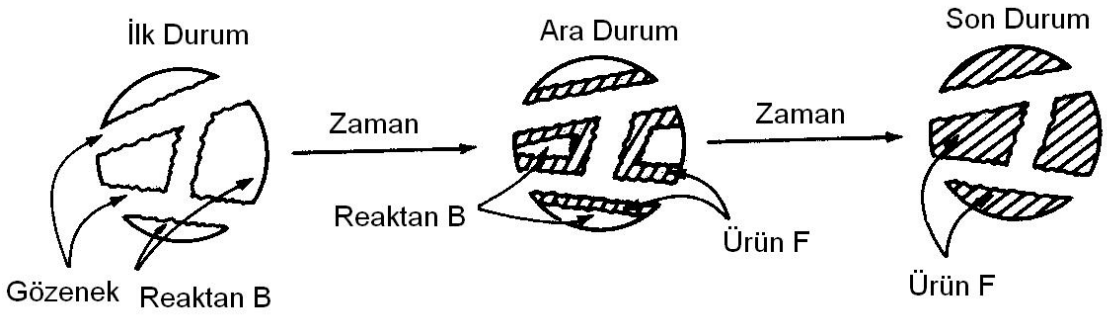
4- Aktif bölgede kimyasal reaksiyonun gerçekleşmesi

Buradaki önemli noktalardan biri, sıvı reaktanın adsorbsiyon hızının katı üzerindeki boş bölge konsantrasyonuyla orantılı olması ve bu boş bölge miktarının da katının yüzey alanına bağlı olmasıdır. Bunların yanı sıra kinetik model çıkarırken katı taneciğin gözenekliliği de önemli bir parametredir.

Eğer katı tanecikler, büyük miktarlarda safsızlık içeriyorsa reaksiyon sonunda boyutlarında değişme olmayabilir. Saf katı partikül kullanıldığında, reaksiyon ilerledikçe zamanla tanecik yüzeyinde tabaka halinde ürün oluşur ve katı tanecik zamanla küçülerek reaksiyon sonunda tamamen yok olur. Bu tür heterojen reaksiyonların açıklanmasında birkaç model kullanılır. Bunlardan önemli olanları : Büzülen çekirdek (shrinking core) modeli ve sürekli reaksiyon modelidir [5-7].

Sürekli reaksiyon modelinde katı reaktanın gözenekliliği çok fazladır ve sıvı reaktan hiçbir difüzyonel dirençle karşılaşmadan katının her tarafına erişebilir. Her tanecik için hız, katı reaktanın zamanla yüzeyinin değişmesiyle değişir ve aynı zamanda katı ürün

tabakası artar. Buradaki önemli faktör, reaktanın sıvı faz içindeki konsantrasyonunun taneciğin her bölgesinde aynı olmasıdır. Şekil 2.2.'de bu model şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Heterojen katı-sıvı reaksiyonu (sürekli reaksiyon modeli) [5]

Büzülen çekirdek (shrinking core) modelinde ise, reaksiyon katı reaktanın dış yüzeyinde gerçekleşir. Çünkü katı reaktan geçirgen değildir. Reaksiyon ilerledikçe, reaksiyona girmemiş katı taneciğin etrafında ürün tabakası oluşur ve reaksiyon sıvı fazın bu tabakaya difüzyonuyla ilerler. Böylece, reaksiyonun her anında, reaksiyon boyunca reaksiyona girmemiş küçük bir tanecik bölümü bulunur. Şekil 2.3.'de bu model şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Heterojen katı-sıvı reaksiyonu (büzülen çekirdek modeli) [6]

Tanecik boyutunun değişmediği durumlarda dönüşüm-zaman ilişkileri aşağıdaki eşitlikler ile verilmektedir:

$t/t^* = X$ (difüzyon kontrolü sıvı filminde olduğu durum için)

$t/t^* = 1 - 3*(1-X)^{2/3} + 2*(1-X)$ (difüzyon kontrolü ürün tabakasında olduğu durum için)

$t/t^* = 1- (1-X)^{1/3}$ (yüzey reaksiyonu kontrollü olduğu durum için)

Tanecik boyutunun zamanla azaldığı durumlarda ise eşitlikler aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır:

$t/t^* = 1- (1-X)^{2/3}$ (difüzyon kontrolü sıvı filminde küçük tanecikler için)

$t/t^* = 1 – (1-X)^{1/2}$ (difüzyon kontrolü sıvı filminde büyük tanecikler için)

$t/t^* = 1- (1-X)^{1/3}$ (yüzey reaksiyonu kontrollü olduğu durum için)

Katının gözenekliliğine bağlı olarak, bu iki modelin arasında kalan modifiye edilmiş modeller de mevcuttur. Yukarıdaki iki modelin yanında bir de katının çözünürlüğünden bağımsız sıvı faz reaksiyonlarının baskın olduğu prosesler vardır. Bu durumda katının çözünme prosesi ve ürünün kristallenmesi aynı zamanda ama farklı noktalarda sıvı faz içinde gerçekleşir. Ürün, çözelti aşırı doygunluk noktasına geldiğinde çöker. İdeal durumda katı reaktanın çöken ürün tarafından yüzeyinin kaplanması gerçekleşmez [7]. Bu durumda makro kinetik; katı reaktanın çözünme prosesi, gerçek reaksiyon ve aşırı doygunluğun aşılması sonucu oluşan nükleasyon ve kristal büyümesini içeren kademelerin bir birleşimi olacaktır. Prosesi etkileyecek başlıca parametreler aşağıda sıralanmıştır:

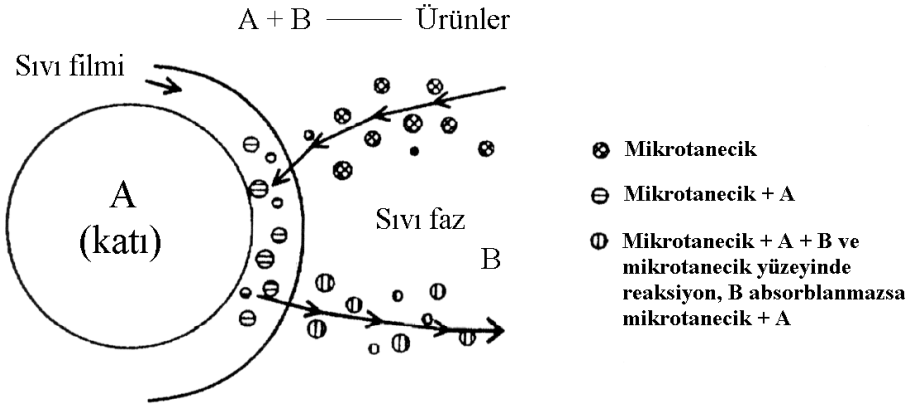
- Katı reaktanın tanecik boyutu
- Reaktanların ve ürünlerin başlangıç konsantrasyonları
- Sıcaklık
- Mikrofaz kullanımı

Katı reaktanın yüzeyinin kaplanması, yani yüzeyin bloke olması, katı-sıvı reaksiyon kristalizasyonu alanındaki en önemli problemdir. Böyle bir durumda reaksiyon hızının azalması kaçınılmazdır ve en kötü durumda da reaksiyon tamamen duracaktır. Böyle bir durum öncelikle katı reaktanın tamamen ürüne dönüşümünü engelleyecek, bu yüzden verim azalacak ve ürün içinde kalacak reaksiyona girmemiş reaktan sınır değerlerin üzerinde safsızlık oluşturacaktır.

2.3.1. Mikrofaz Etki

Zor çözünen katı reaktanla, sıvı fazdaki reaktanın reaksiyonu sonucu oluşan katı ürün, eğer mikrofaz boyutunda ise katı reaktanın etrafında biriken bu ürün katı reaktanın çözünürlüğünü artırabilir. Mikrofaz etki, mikrofazı oluşturan katı fazın tanecik boyutunun, katının difüzyon filmi genişliğinden daha az olması durumunda gerçekleşir. Difüzyon filmi genişliği genellikle 50-100 μm civarındadır. Mikrofazı oluşturan tanecik boyutu ise 10 μm'nin altında olmalıdır [8,9]. Daha büyük tanecik boyutuna sahip bir katı faz, mikrofaz etki göstermeyecektir. Mikrofazın temel etkisi, makro arayüzey yakınındaki katı reaktanı, ya reaksiyon ile veya sıvı faza taşınımını kolaylaştırarak ortamdan uzaklaştırmasıdır. Diğer bir deyişle mikrofaz, katı reaktanın reaksiyon ortamına kütle transferini kolaylaştırmaktadır.

Mikrofaz etkinin ne şekilde gerçekleştiği aşağıda şematik olarak görülmektedir. Katı reaktan (A), mikrofaz üzerine absorblanır, eğer (B) reaktanı da mikrofaz için bir çekime sahipse, o da mikrofaz üzerine difüze olur ve reaksiyon gerçekleşerek reaksiyon ürünü açığa çıkar. Eğer mikrofaz üzerinde B reaktanı bulunmuyorsa, katı A sıvı faza taşınacak ve sıvı fazda B ile reaksiyona girmek üzere serbest kalacaktır. Mikrofazın temel etkisi, A reaktanının makro arayüzey yakınından sıvı faza taşınımını kolaylaştırmasıdır. Ancak eğer reaksiyon film içinde gerçekleşirse, mikro tanecikler difüzyon filminin içinde oluşacak ve orada büyüyecektir.



Şekil 2.4. Mikrofaz etkisinin işleyiş modeli [8]

Mikrofazın neden olduğu reaksiyon hızı artışı, reaksiyonu kontrol eden mekanizmaya bağlıdır. Reaksiyonu kontrol eden mekanizma iki tipte olabilir ve bunlar, makrorejim ve mikrorejim olarak tanımlanabilir. Makrorejimler, makro arayüzeyin etrafındaki difüzyonu ve kimyasal reaksiyonları tanımlamak amacıyla kullanılır. Mikrorejimler ise mikro arayüzeylerdeki (mikrotanecik ve sürekli faz arasındaki arayüzey) olayları tanımlar.

Makrorejim; 1- çok yavaş reaksiyonlar, 2- yavaş reaksiyonlar, 3- hızlı reaksiyonlar, 4- ani reaksiyonlar olarak dört ana sınıfta toplanabilir.

Mikrorejimler ise mikrofaz ile katı reaktanın sıvı faza alınmasının kontrol faktörlerini açıklar. Mikrorejimlerde, reaksiyonu kontrol eden adım kinetik, film difüzyonu ve karışık tipte olabilir. Kinetik kontrol rejiminde, mikroparçacığın katı reaktanı alma hızı, mikropartikül üzerindeki reaksiyon hızı ile karşılaştırıldığında çok hızlıdır. Bu rejimde, mikrofazın katı reaktanı alışı, mikrofaz üzerindeki reaksiyon kinetiği ile yönetilir. Film difüzyonu kontrollü rejim (taşınım kontrollü rejim) ise, katı reaktanın mikroparçacık etrafındaki difüzyon filmi içine (mikroarayüzey) olan kütle transferi hızı tarafından belirlenir [8,9].

Katı-sıvı reaksiyonlarına örnek olarak, literatürde bulunan ve bor minerallerinin asidik çözeltilerdeki reaksiyonlarının incelendiği çalışmalardan bazıları aşağıda sıralanmıştır.

İmamutdinova ve çalışma arkadaşları uleksit, hidroborasit ve kolemanit gibi çeşitli bor minerallerinin $HClO_4$ çözeltilerindeki reaksiyon kinetiklerini $HClO_4$'nun farklı konsantrasyonlarında (% 0-50 ağ.) ve farklı sıcaklıklarda (25-95 ^{0}C) incelemişlerdir. İlk önceleri artan asit konsantrasyonlarıyla bor minerallerinin bozunma hızı artmış ancak sonra (yaklaşık % 10-20 ağ.) $HClO_4$ maksimum değerine eriştikten sonra hızla azalmaya başlamıştır. Artan sıcaklıkla bor minerallerinin bozunma hızının da arttığı saptanmıştır. Mineralin bozunması sonucunda, reaksiyon sonucu oluşan H_3BO_3, mineralin yüzeyinde bir tabaka oluşturmuş ve bu tabakanın çözünmesi boratların bozunmasının sınırlayıcı adımını oluşturmuştur. Hesaplanan aktivasyon enerjisi, boratların $HClO_4$ çözeltisindeki bozunmasının difüzyon karakterli bir proses olduğunu göstermiştir [10].

İmamutdinova tarafından yapılan diğer bir çalışmada ise doğal boratların, fosforik asit çözeltilerindeki reaksiyonu incelenmiştir. Çalışmada çeşitli boratların (inyoit, kolemanit,

uleksit, hidroborasit) 25, 50, 75, 95 ^{0}C'deki reaksiyonları incelenmiştir. Artan sıcaklıkla birlikte, reaksiyona giren borat miktarı da artmıştır. Reaksiyon sırasında inyoit ve uleksit yüzeyinde H_3BO_3 film tabakası oluşurken, hidroborasit ve kolemanit yüzeyinde fosfatlar içeren bir film tabakası oluşmuştur. Deneyler sonucunda, bütün çalışılan boratlar için reaksiyonun difüzyon karakterli olduğu bulunmuştur [11].

Zdanovskii ve İmamutdinova'nın yaptıkları çalışmada, çeşitli boratların sülfürik asit çözeltilerindeki reaksiyonlarını B_2O_3, $CaSO_4.2H_2O$, $CaSO_4$ ve $CaCO_3$ ile karşılaştırmalı olarak 25-98 ^{0}C deki sıcaklıklarda incelemişlerdir. Hidroborasit ve uleksitin reaksiyon hızlarının, kolemanite göre daha yüksek olduğu bulunmuştur. Ayrıca, çözeltiye $MgSO_4$ ve H_3BO_3 eklendiğinde reaksiyon hızının düştüğü belirlenmiştir [12].

Zdanovskii tarafından yapılan diğer bir çalışmada, kolemanitin sülfürik asit çözeltisi ile reaksiyonu sırasında, mineral yüzeyinde oluşan film tabakası incelenmiştir. İncelemeler sonucunda bu tabakanın özelliklerinin $CaSO_4$ hidratlarıyla uyumlu olduğu görülmüştür. Film tabakasının içeriğinin, sıcaklık ve H_2SO_4 konsantrasyonuna bağlı olarak değiştiği bulunmuştur. 15-75 ^{0}C'lerde ve % 15-50 H_2SO_4 konsantrasyonlarında $CaSO_4.2H_2O$ film tabakasının oluştuğu, 75-98 ^{0}C ve % 10-50 H_2SO_4 konsantrasyonlarında ise $CaSO_4.0.5H_2SO_4$ film tabakasının oluştuğu ve 98 ^{0}C ve % 50-80 H_2SO_4 asit konsantrasyonlarında $CaSO_4.H_2SO_4$ film tabakasının oluştuğu bulunmuştur [13].

Yapılan diğer bir çalışmada H_2SO_4, H_3PO_4, HNO_3 ve HCl'in konsantrasyonlarının ve sıcaklığın çeşitli boratların reaksiyon hızları üzerine etkisi incelenmiştir. Kullanılan boratlar inyoit, uleksit, kolemanit ve hidroborasitdir. Çalışılan sıcaklıklar ise 25, 50, 75, 95 ^{0}C'dir. H_2SO_4 çözeltisindeki reaksiyonlarda kristal yüzeyinde kalsiyum sülfat film tabakaları oluşmuş ve bu tabakalar boratların reaksiyonunda sınırlayıcı etken oluşturmuşlardır. Reaksiyonun difüzyon kontrollü olduğu belirtilmiştir. HNO_3 ve HCl çözeltilerinde ise, mineral yüzeyinde H_3BO_3 filmleri oluşmuştur. HNO_3 ve HCl çözeltilerindeki reaksiyon hızları H_2SO_4'e göre daha yüksek bulunmuştur. Tüm asitler için, aktivasyon enerjisi birbirine yakın değerlerde bulunmuştur [14].

İnyoit, uleksit, kolemanit ve hidroborasitin HNO_3 çözeltilerindeki reaksiyon kinetiği ise, HNO_3 konsantrasyonu ve sıcaklığın etkisi irdelenerek incelemiştir. Çalışmada kullanılan bütün boratlar, asitte difüzyon modeli ile çözünmüşlerdir. Reaksiyonların sınırlayıcı

adımı mineral yüzeyinde oluşan H_3BO_3 film tabakası olmuştur. Arrhenius denklemine göre elde edilen aktivasyon enerjileri 29-37 kJ/mol arasında bulunmuştur [15].

Küçük ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, kolemanitten borik asit eldesi prosesinde sülfürik asit yerine SO_2 ile doyurulmuş su alternatif olarak kullanılmış ve ilk yöntemde karşılaşılan filtreleme sorunları incelenmiştir. Çalışmada partikül boyutu, katı-sıvı oranı, karıştırma hızı ve reaksiyon sıcaklığı parametreleri incelenmiştir. Deneyler sonunda da, yarı ampirik bir model vasıtasıyla reaksiyonun aktivasyon enerjisi 39.53 kJ/mol bulunmuştur. Deneysel veriler ve yarı ampirik model çözünme prosesinin kimyasal reaksiyon kontrollü olduğunu göstermiştir [16].

Özmetin ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ise kesikli bir reaktörde kolemanitin asetik asit çözeltilerindeki çözünürlüğü çeşitli parametrelerin değiştirilmesi yoluyla incelenmiştir. Çözünürlük hızının, sıcaklığın artmasıyla arttığı, katı-sıvı oranı ve partikül boyutunun artması ile azaldığı saptanmıştır. Tanecik boyutu çözünürlük hızını en çok etkileyen parametre olarak bulunmuştur. Karıştırma hızının ise önemli bir etkisi görülmemiştir. Deneyler sonunda, aktivasyon enerjisi yarı ampirik matematiksel modelin uygulanmasıyla 51.49 kJ/mol bulunmuştur [17].

Yapılan diğer bir çalışmada kesikli reaktörde kolemanitin sülfürik asitteki çözünürlüğü sırasında oluşan ve büyüyen jipsin kinetiği çeşitli parametrelerin irdelenmesiyle incelemiştir. Bu parametreler, sıcaklık, karıştırma hızı ve katı-sıvı miktarıdır. Jips kristallerinin oluşumu, kalsiyum iyon konsantrasyonunun izlenmesi yardımıyla bulunmuştur. Jipsin kristalizasyon hızı $CaSO_4$ konsantrasyonuna göre 2. mertebeden bulunmuştur. Deneyler sonucunda reaksiyonun aktivasyon enerjisi 34 ± 2 kJ/mol olarak bulunmuştur [18].

Kolemanitin fosforik asit çözeltilerindeki çözünürlük kinetiğinin incelendiği bir çalışmada, çeşitli parametrelerin çözünürlük kinetiğine etkisine bakılmıştır. Sıcaklığın artması, partikül boyutunun ve katı-sıvı oranının azalmasıyla çözünürlük hızının arttığı bulunmuştur. %19.52 (ağ.) asit konsantrasyonuna kadar, artan asit konsantrasyonuyla çözünürlük artmış, daha sonra ise düşmüştür . Çözünürlük hızı, çeşitli heterojen ve homojen reaksiyon modellerine göre incelenmiş ve çözünmenin yüzey kimyasal

reaksiyon kontrollü olduğu bulunmuştur. Aktivasyon enerjisi 53.91 kJ/mol bulunmuştur [19].

Kolemanitin sülfürik asitteki çözünürlük kinetiğinin incelenmesinde ultrasesin reaksiyona etkisinin incelendiği çalışmada hem ultrases etkisi altında hem de normal şartlarda aktivasyon enerjisi 30 kJ/mol olarak bulunmuştur [20].

Boraksın propiyonik asit ile reaksiyonunun incelendiği diğer bir çalışmada ise katı boraks ile sıvı propiyonik asitin reaksiyonu sonucu borik asit katı fazda oluşmaktadır. Oluşan H_3BO_3'in reaksiyona girmeyen katı yüzeyinde bir tabaka oluşturduğu saptanmıştır [21].

Çeşitli bor minerallerinden inorganik veya organik asitlerle H_3BO_3 üretimi reaksiyonlarının incelendiği tüm bu çalışmalarda oluşan katı ürünün mikrofaz etkisinin olup olmadığı araştırılmamıştır.

Anderson ve çalışma arkadaşlarının borik asit üretim reaksiyonuna oldukça benzeyen katı kalsiyum sitratın H_2SO_4 çözeltileri ile reaksiyonunu inceledikleri çalışmada, reaksiyon sonucu oluşan $CaSO_4$'ın mikrofaz etkisi araştırılmıştır. Reaksiyon aşağıdaki şekilde gerçekleşmekte ve sitrik asit çözelti fazında kalırken $CaSO_4$ aşırı doygunluk değerine ulaştıktan sonra reaksiyon ortamında çökmektedir.

$$Ca_3(C_6H_5O_7)_{2(k)} + 3H_2SO_4 \longrightarrow 2C_6H_8O_{7(s)} + 3CaSO_{4(k)} \qquad (2.6)$$

Reaksiyona başlangıçta ilave edilen sitrik asitin, kalsiyum sitratın çözünürlüğünü artırdığı saptanmıştır. $CaSO_4$'ın mikrofaz etkisini araştırmak amacıyla reaksiyon mikrofazın bulunduğu ve bulunmadığı reaksiyon ortamlarında incelenmiştir. %0.1 (ağ.) H_2SO_4 varlığında ve çeşitli sıcaklıklarda (15, 20, 25 ^{0}C) yürütülen deneylerde reaksiyon ortamına ilave edilen $CaSO_4$'ın reaksiyon hızını artırdığı saptanmıştır. Elde edilen sonuçlardan, mikrofazın kullanıldığı reaksiyonlarda reaksiyon hızının % 43 oranında daha fazla olduğu bulunmuştur. Mikrofaz olarak kullanılan $CaSO_4$'ın tanecik boyutu 1-10µm arasında olup, reaksiyon ortamına farklı miktarlarda (0.57, 1.36, 1.87, 2.39, 2.85 gr/lt) ilave edilmiştir. Reaksiyonlarda kullanılan mikrofaz miktarı artıkça reaksiyon hızı da artmıştır [8,9].

Yukarıdaki çalışmalardan da görüldüğü gibi reaksiyon ürünlerinin veya yan ürünlerinin katı-sıvı reaksiyonların kinetiklerini ne şekilde etkilediğinin bilinmesi, proseslerin optimizasyonu için oldukça önemlidir. Reaksiyondaki ürün yada yan ürünlerin kullanılmasıyla reaksiyon hızını artırmanın diğer avantajı reaksiyon ortamına yabancı madde girdisi olmamasıdır.

3. DENEYSEL BÖLÜM

3.1. Deneylerde Kullanılan Malzemeler

Bursa Kestelek bölgesindeki cevher yatağından temin edilen kolemanit minerali, oldukça yüksek saflıkta olup önce kırılıp, elle ayıklanmış daha sonra yıkanıp kurutulmuş ve öğütülmüştür. Öğütülen kolemanit minerali ASTM standart elekler ile elenmiş ve tanecik çapına göre fraksiyonlara ayrılmıştır. Deneylerde +250-355 µm, +500-600 µm ve +850-1000 µm tanecik çaplı kolemanit minerali kullanılmıştır. Her bir fraksiyona ayrı ayrı kimyasal analizler uygulanmış ve Tablo 3.1'de görülen sonuçlar elde edilmiştir.

Tablo 3.1. Deneylerde Kullanılan Kolemanitin Bileşimi

Numune Boyutu(µm)	%B_20_3	%Ca0	%H_20	% safsızlık ve diğer
+1000	50.61	27.20	21.82	0.37
+850	50.72	27.21	21.87	0.20
+710	50.58	27.23	21.81	0.38
+600	50.68	27.18	21.85	0.29
+500	50.65	27.18	21.84	0.33
+355	50.68	27.20	21.85	0.27
+250	50.71	27.22	21.87	0.20
-250	50.70	27.21	21.86	0.23
Ortalama	50.67	27.20	21.85	0.28

Kolemanitin teorik bileşimi ise % 50.81 B_20_3, % 27.28 CaO ve %21.92 H_2O'dan oluşmaktadır. Tablo 3.1.'deki analiz sonuçlarına göre kullanılan kolemanitin %99.5 üstünde saflıkta olduğu belirlenmiştir.

Deneylerde kullanılan diğer kimyasalların özellikleri ise Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.2. Deneylerde kullanılan malzemeler

Malzeme	Markası
Sülfürik asit (H_2SO_4)	Merck
Borik asit (H_3BO_3)	Merck
Jips($CaSO_4.2H_2O$)	Riedel-de Haën

Tüm deneylerde, distile su kullanılmış ve deneylere uygulanan kimyasal analizlerde kullanılan diğer kimyasalların hepsi Merck firmasından alınmıştır.

3.2. Kullanılan Kimyasal Analiz Yöntemleri

Kolemanitin analitik saflık derecesini elde etmek için Ca ve B_2O_3 analizleri uygulanmıştır.

3.2.1. B_2O_3 Analizi

Borik asit tayini, analiz numunesi içindeki zayıf bir asit olan borik asidin mannitol yardımıyla kuvvetlendirilmesi ve standart bir baz çözeltisi ile titrasyonu temeline dayanır. Analiz numunesine önce 1:1 HCl ve indikatör ilave edilmiş sonra CO_2'i uzaklaştırmak amacıyla numune kaynatılmış ve oda sıcaklığına soğutulmuştur. Soğutulan numune içerdiği HCl fazlasını uzaklaştırmak amacıyla NaOH ile titre edilmiştir. Daha sonra çözeltiye mannitol ilave edilmiş ve standart NaOH çözeltisi ile fenolftalein indikatörü varlığında titrasyon yapılarak B_2O_3 miktarı belirlenmiştir [22].

3.2.2. Ca Analizi

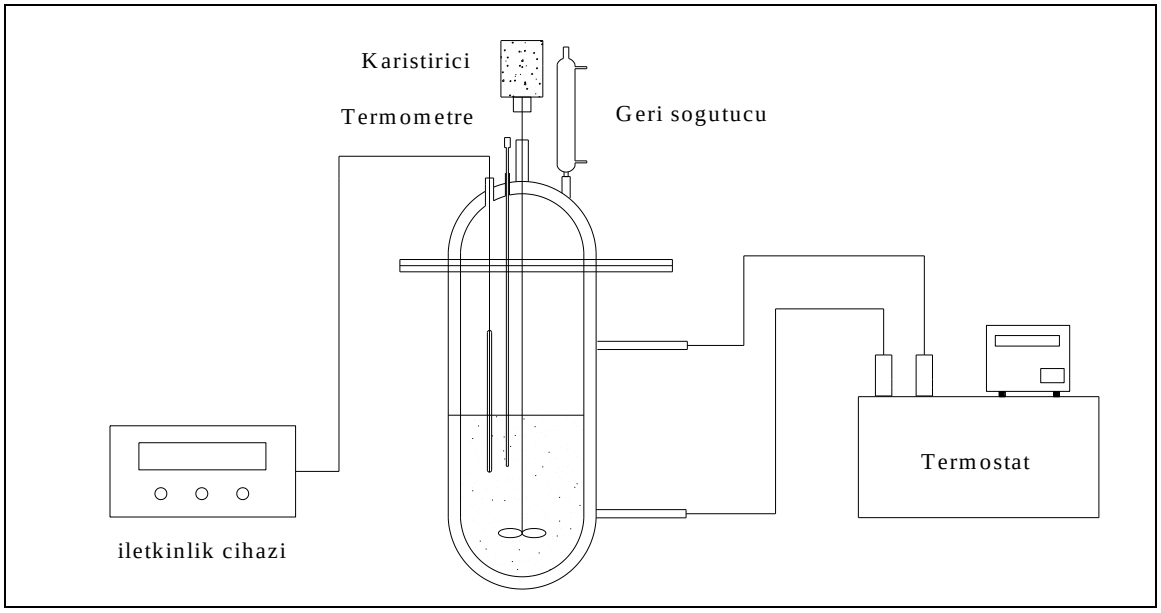
Analiz numunesi, önce derişik NaOH yardımıyla pH 12.5 olacak şekilde bazikleştirilmiş, sonra calcein-timoftalein indikatörü ilave edilerek 0.01 M veya 0.1 M EDTA çözeltisi ile renk değişimi koyu yeşilden flurosan moruna dönünceye kadar titrasyon yapılmıştır. EDTA sarfiyatından, gerekli hesaplamalarla CaO miktarı bulunmuştur [23].

3.2.3. İletkenlik-Konsantrasyon Kalibrasyonu

Deneylerde kullanılan iletkenlik ölçere bağlı platin elektrot yardımıyla öncelikle iletkenlik-konsantrasyon kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur. Çalışılacak reaksiyon koşulları belirlendikten sonra o koşullardaki sıcaklık ve H_2SO_4 konsantrasyonlarına sahip çözelti reaktöre konmuş ve bu çözeltiye belirli miktarlardaki kolemanit yavaş yavaş ilave edilerek her bir konsantrasyona karşılık gelen iletkenlik değeri okunmuştur [25,26]. Kullanılan kalibrasyon eğrileri Ek A ve Ek B'de verilmektedir.

3.3. Deney Sistemi

Kolemanitin, sülfürik asit ile reaksiyonunun ve kolemanitin suda ve borik asitteki çözünürlüğünün incelendiği deneyler, izotermal kesikli reaktörde gerçekleştirilmiştir. Çift cidarlı cam reaktör 1 litre hacimlidir. Deney düzeneği Şekil 3.1.'de şematik olarak görülmektedir. Reaktörün kapağında 4 giriş bulunmaktadır ve reaktör makanik bir karıştırıcı ile karıştırılmaktadır. Karıştırıcı eleman olarak, kanatlı karıştırıcı kullanılmıştır. Reaktörün sıcaklığı Julabo F 20 model bir soğutmalı termostat vasıtasıyla (± 0.1 ^{0}C) hassasiyetle sabit tutulmuştur. Reaktörün kapağındaki girişlerden birine yerleştirilen platin elektrot, Metrohm Herisau E 518 model bir iletkenlik ölçere bağlanmıştır. Reaksiyon ortamının iletkenliği iletkenlik ölçere bağlanan dijital gösterge ile belirlenmiştir. Reaktör kapağında bulunan diğer 2 girişe ise sırasıyla bir termometre ve buharlaşma kayıplarını önlemek amacıyla bir geri soğutucu yerleştirilmiştir.



Şekil 3.1. Deney düzeneği

3.4. Deneylerin Yapılışı

3.4.1. Kolemanitin Sülfürik Asit ile Reaksiyonu

Kolemanitin, sülfürik asit çözeltileri ile reaksiyon kinetiğinin incelenmesi amacıyla yürütülen deneylerde, reaktöre önce belli miktar ve konsantrasyondaki sülfürik asit konulmuş, reaktör istenilen reaksiyon sıcaklığına geldikten sonra, iletkenlik hücresi reaktöre yerleştirilmiş ve başlangıç iletkenlik değeri ölçülmüştür. Sabit sıcaklıktaki reaktöre belirli miktar kolemanit bir defada ilave edilmiş ve reaksiyonun başlangıcı olarak bu an alınmıştır. İletkenlik ölçere bağlı, dijital göstergeden zamanla iletkenlik değerleri okunarak kaydedilmiştir. Reaksiyonların süreleri, daha önce yapılan çalışmalar [4] gözönüne alınarak ve iletkenlik değerinin değişiminin çok yavaşlamasından dolayı 1 saate kadar sürdürülmüş ve bu süre sonunda, reaktör içeriği süzülerek katı ve çözelti birbirinden ayrılmıştır. Ölçülebilecek miktarda katı faz elde edilebilen deneylerde, açık havada kurutulmuş katı faza X-ışınları kırınım analizi uygulanmıştır. Sonuçlar Ek. C'de görülmektedir. Deney sonunda elde edilen çözelti fazın Ca iyonu içeriği ise kimyasal yöntemlerle belirlenmiş ve bu değerler iletkenlik ölçümü sonucu elde edilen değerlerle karşılaştırılmıştır.

Reaksiyon ilerleyişini takip etmek amacıyla kaydedilen iletkenlik değerleri, önceden reaksiyon koşullarında belirlenen kalibrasyon eğrileri [Ek.A] yardımıyla dönüşme (X = Çözünen B_2O_3/başlangıçta ilave edilen kolemanitin B_2O_3 içeriği) değerlerine çevrilmiştir. Tablo 3.3'de deney koşulları özet halinde verilmiştir.

Deneylerde bütün karışımlar ağırlık bazında hazırlanmıştır. Bunun nedeni sıcaklığın hacim üzerine olan etkisinden kurtulmaktır.

Tablo 3.3. Deney koşulları (I)

Deney No	Sıcaklık (^{0}C)	Kolemanit miktarı (g)	H_2SO_4 konsantrasyonu (%ağ.)	Karıştırma hızı (devir/dk.)	Partikül boyutu (µm)
1	30	6.2945	0.3	400	+500-600
2*	40*	6.2823	0.3*	400*	+500-600*
3	50	6.2816	0.3	400	+500-600
4	60	6.2806	0.3	400	+500-600
5	40	6.2853	0.3	400	+850-1000
6	40	6.2842	0.3	400	+250-355
7	40	4.0004	0.3	400	+500-600
8	40	8.0004	0.3	400	+500-600
9	40	6.2813	0.1	400	+500-600
10	40	6.2822	0.5	400	+500-600
11	40	6.2773	0.3	600	+500-600
12	40	6.2812	0.3	200	+500-600
13	40	6.2775	0.3	300	+500-600
14	40	6.2845	0.2	400	+500-600
15	40	6.2845	0.4	400	+500-600

(* ile işaretli değerler diğer parametreler incelenirken sabit tutulmuştur.)

3.4.2. Kolemanitin Borik Asit Çözeltilerindeki Çözünürlüğü ve Reaksiyonu

Kolemanitin, borik asit çözeltilerindeki çözünürlük deneyleri 30 ve 40 ^{0}C olmak üzere iki farklı sıcaklıkta yürütülmüştür. Reaktöre 1 kg destile su konularak, o sıcaklıktaki borik asitin çözünürlüğü [Tablo 2.4.] göz önüne alınarak, doygunluk değerine ulaşamayacak miktarda borik asit ilave edilmiş ve reaktörün sabit sıcaklığa gelmesi beklenmiştir. Sabit sıcaklıktaki reaktöre belirli miktarda kolemanit ilave edilmiş ve çözeltinin iletkenliği zamana bağlı olarak kaydedilmiştir.

Kolemanitin, sülfürik asit ile reaksiyonuna borik asitin etkisinin incelenmesi amacıyla gerçekleştirilen deneylerde ise reaktöre önce belli konsantrasyondaki sülfürik asit konulmuş ve bu çözeltiye belirli miktar borik asit ilave edildikten sonra reaktörün sabit sıcaklığa ulaşması beklenmiş ve bu çözeltinin iletkenliği kaydedilmiştir. Daha sonra, çözeltiye belirli miktar kolemanit ilave edilmiş ve reaksiyonun ilerleyişi iletkenlik değerleri ölçülerek takip edilmiştir.

Yine, önceden belirlenen kalibrasyon eğrileri ve doğruları [Ek.B] yardımıyla konsantrasyonlar belirlenmiştir. Tablo 3.4'de deney koşulları özet halinde verilmektedir.

Tablo 3.4. Deney Koşulları (II)

deney No	Sıcaklık (^{0}C)	Kolemanit miktarı (g)	H_2SO_4 konsantrasyonu (%ağ.)	Eklenen Borik asit (g)	Karıştırma hızı (d/dk.)	Partikül boyutu (µm)
1	40	6.2842	0.3	-	400	+250-355
2	40	6.2738	0.3	40.0013	400	+250-355
3	40	6.2848	0.3	10.001	400	+250-355
4	40	6.0005	-	-	400	+250-355
5	40	6.0049	-	10.0026	400	+250-355
6	40	6.0026	-	40.0048	400	+250-355
7	30	6.0060	-	-	400	+250-355
8	30	6.0013	-	10.0015	400	+250-355
9	30	6.0060	-	40.005	400	+250-355

3.4.3. $CaSO_4.2H_2O$'in mikrofaz etkisi

Bu grup deneylerde, belli sıcaklık ve konsantrasyondaki sülfürik asit çözeltisine kolemanit ilave edilmeden önce, belirli miktarda jips ilave edilmiş ve bu süspansiyona kolemanit eklenmiştir. Reaksiyonun ilerleyişi yine iletkenlik ölçülerek belirlenmiştir.

Bu grup deneylerde mikrofaz olarak kullanılan jips üç farklı şekilde elde edilmiştir:

I- Riedel-de Haën firmasının ürünü (havanda iyice öğütülmüş)

II- 60 ^{0}C'de +500-600 µm boyutlu kolemanitin ve % 0.3'lik H_2SO_4 ile reaksiyonu sonucu çöken jips (süzülüp, kurutulmuş)

III- 60 ^{0}C'de +710-850 µm boyutlu kolemanitin ve % 5'lik H_2SO_4 ile reaksiyonu sonucu ilk 5 dakikada çöken jips (süzülüp, kurutulmuş)

Bu deneyler 40 ^{0}C'de, 6.28 gr kolemanit (+500-600 µm) ve % 0.3 (ağ.) H_2SO_4 kulanılarak 400 d/dk karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde başlangıçta reaktöre ilave edilen jips miktarı 0.5 gr olarak sabit tutulmuştur.

Reaksiyonlar başlangıçta çözeltiye jips ilave etmek yerine, reaksiyonun yaklaşık olarak % 90 dönüşme gerçekleşecek şekilde ilerlemesi beklenerek ve reaksiyon ortamında jipsin aşırı doygunluğa ulaşması sonucu oluşan jips kristalleri görüldükten sonra stokiometrik oranda kolemanit ve H_2SO_4 reaksiyon ortamına ilave edilerek yapılmıştır. Reaksiyonun ilerleyişi yine reaktör içeriğinin iletkenlik değeri ölçülerek izlenmiştir.

4. DENEY SONUÇLARI ve TARTIŞMALAR

4.1. Kolemanitin Sülfürik Asit ile Reaksiyonu

Kolemanitin sülfürik asit ile reaksiyonu incelenirken prosesi etkilemesi muhtemel parametreler olarak :

- kolemanitin tanecik boyutu
- kolemanit ve H_2SO_4'in başlangıç konsantrasyonları
- sıcaklık
- karıştırma hızı
- başlangıçta ilave edilecek borik asit konsantrasyonu
- başlangıçta ilave edilecek jips (mikrofaz)

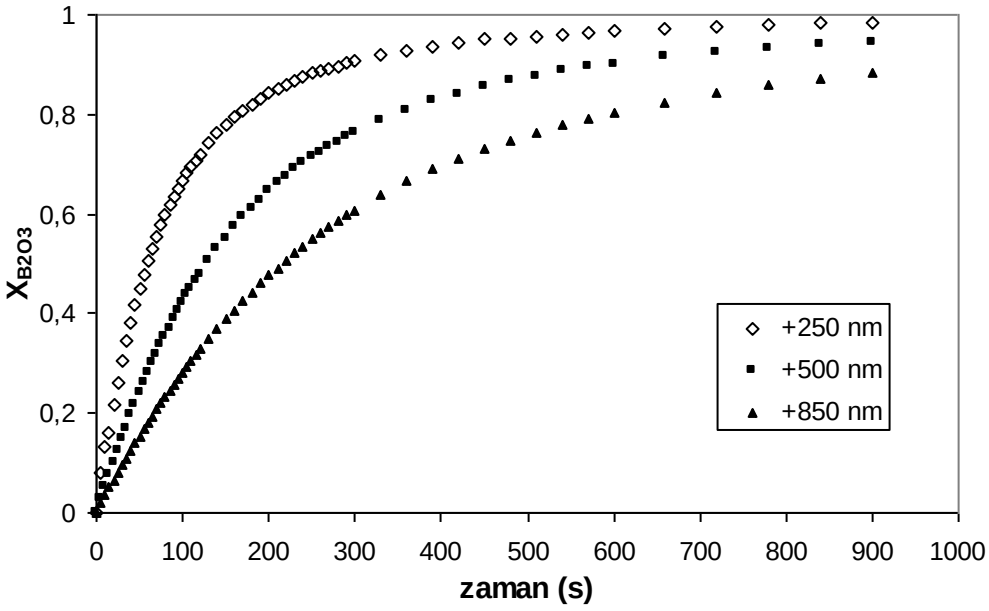
seçilmiştir.

Kesikli reaktörde gerçekleştirilen deneylerde reaksiyonun ilerleyişi, reaksiyon ortamının iletkenliği ölçülerek takip edilmiş ve bu iletkenlik değerleri dönüşüme veya konsantrasyona dönüştürülmüştür. Seçilen parametrelerin reaksiyon kinetiğini ne şekilde etkilediği aşağıda ayrı ayrı açıklanmıştır.

4.1.1. Kolemanitin Sülfürik Asit ile Reaksiyonuna Seçilen Parametrelerin Etkisi

Her bir parametrenin etkisi, Tablo 3.3.'de o parametre için verilen değerler kullanılarak araştırılmıştır. Seçilen parametrelerin etkisi incelenirken, diğer parametrelerin değerleri sabit tutulmuştur. Deneylerden elde edilen sonuçlar zamana karşılık dönüşme olarak grafik ile gösterilmiştir. Dönüşme X_{B2O3} = çözünen B_2O_3 miktarı/orijinal mineraldeki B_2O_3 miktarı olarak tanımlanmıştır.

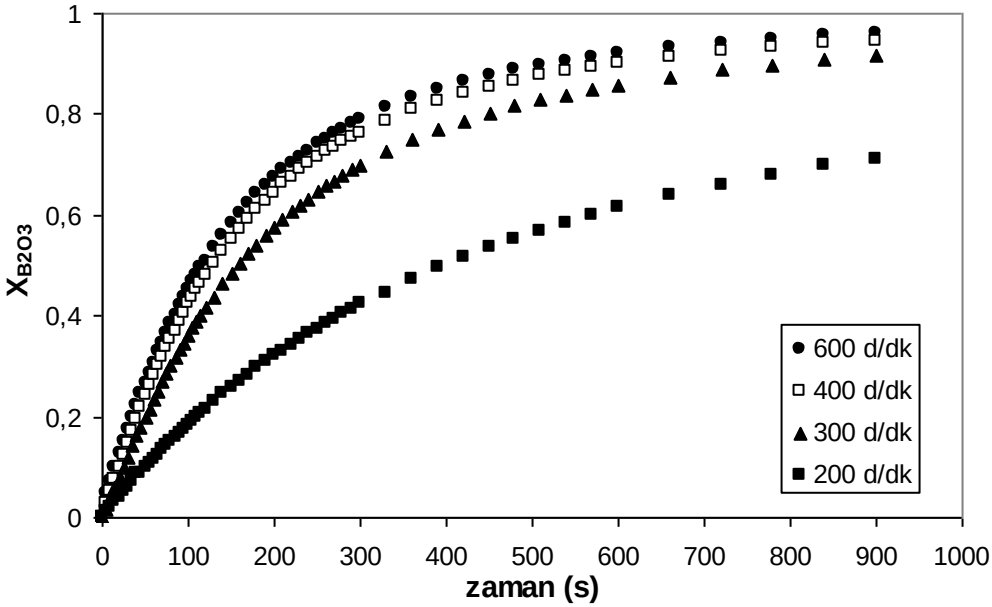
Kolemanitin tanecik boyutunun, reaksiyon kinetiğini ne şekilde etkilediğini araştırmak amacıyla yapılan deneylerde +250-355µm, +500-600µm, +850-1000µm tanecik boyutundaki kolemanit mineralleri kullanılmıştır. 40 ^{0}C'de, % 0.3 (ağ.) H_2SO_4, 6.28 g kolemanit/kg çözelti varlığında ve 400 d/d karıştırma hızında gerçekleştirilen deneylere ait sonuçlar Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Şekil 4.1'den de görüldüğü gibi kolemanitin tanecik boyutunun azalması, reaksiyon hızının artmasına neden olmuştur. Daha küçük boyuttaki taneciklerin, daha fazla yüzey alanına sahip olması dolayısıyla çözelti fazı ile daha fazla temas yüzeyine sahip olduğundan, reaksiyon hızı tanecik çapı azaldıkça artmıştır.



Şekil 4.1. Kolemanitin sülfürik asit ile reaksiyonuna tanecik çapının etkisi (T = 40 ^{0}C, % 0.3 (ağ.) H_2SO_4, 400d/d, 6.28 g kolemanit/kg çözelti)

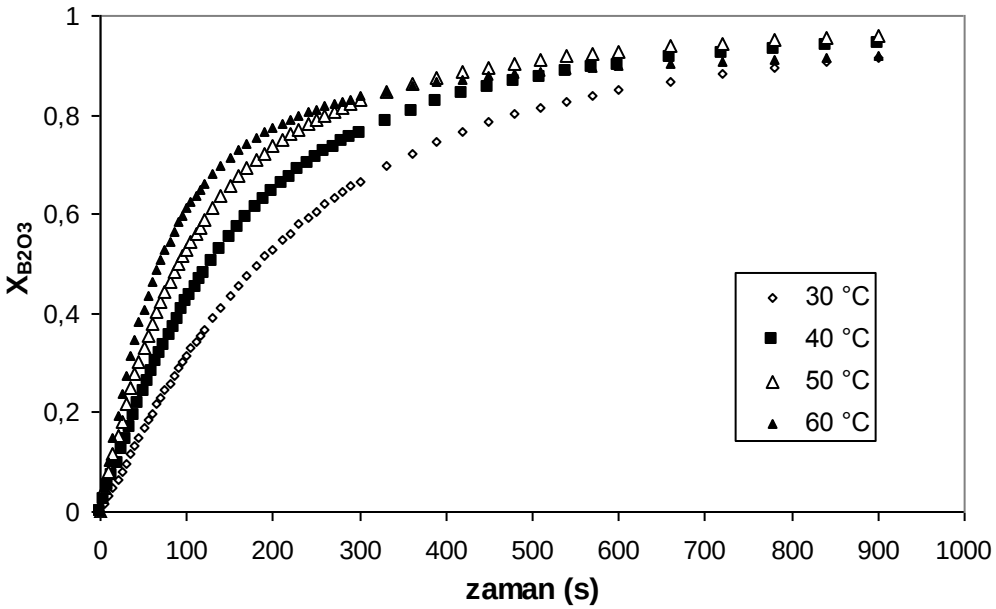
Karıştırma hızının, kolemanitin sülfürik asit çözeltilerindeki reaksiyonuna etkisini araştırmak amacıyla yapılan deneylerde, karıştırma hızı 200, 300, 400 ve 600 d/d olmak üzere değiştirilmiştir. Deneyler 40^{0}C'de % 0.3 (ağ.) H_2SO_4 ve 6.28 g kolemanit/kg çözelti varlığında +500-600µm boyuttaki kolemanit kullanılarak yapılmıştır ve sonuçlar Şekil 4.2'de verilmiştir. Şekil 4.2 incelendiğinde karıştırma hızının 200 d/d'dan 400 d/d'ya çıkmasıyla çözünme hızı da artmakta, 400 d/d'dan 600 d/d'ya arttırıldığında ise reaksiyon hızı çok fazla etkilenmemektedir. Düşük karıştırma hızlarında katı-sıvı reaksiyonunda kütle iletim sınırlamaları olmakta, karıştırma hızının artmasıyla katı

tanecik etrafındaki film tabakasının kalınlığı azalacağından reaksiyondaki kütle iletim sınırlamaları ortadan kalkmaktadır. 400-600 d/d karıştırma hızlarında reaksiyondaki kütle iletim sınırlamalarının ortadan kalktığı ve aynı dönüşme değerlerinin elde edildiği görülmektedir.

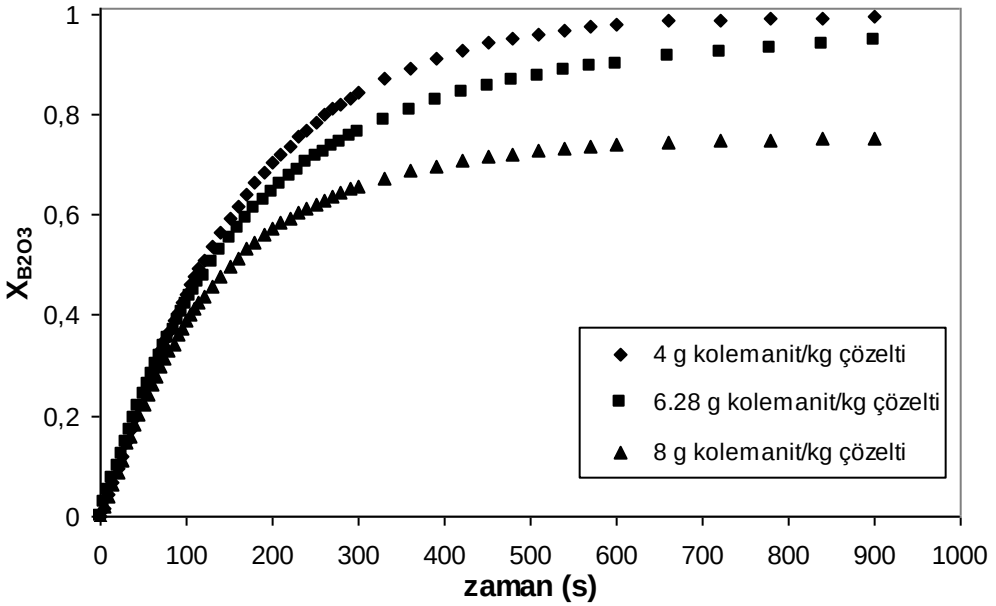


Şekil 4.2. Kolemanitin sülfürik asit ile reaksiyonuna karıştırma hızının etkisi (T =40 ^{0}C, % 0.3 (ağ.) H_2SO_4, +500-600µm, 6.28 g kolemanit/kg çözelti)

Şekil 4.3. kolemanitin sülfürik asit ile reaksiyonuna sıcaklığın etkisini göstermektedir. Reaksiyon % 0.3 (ağ.) H_2SO_4, 6.28 g kolemanit/kg çözelti varlığında 400 d/d karıştırma hızında yürütülmüş, +500-600µm tanecik boyutundaki kolemanit kullanılmıştır. Şekil 4.3.'den de görüldüğü gibi sıcaklığın artması ile reaksiyon hızının arttığı görülmektedir. Ancak jipsin yüksek sıcaklıklarda çözünürlüğünün daha düşük olması nedeniyle, 60 ^{0}C'de yapılan deneylerde jipsin % 80 dönüşümlerde, çözeltide aşırı doygunluğa ulaşması sonucu reaksiyon ortamında jips çökmesi başlamış ve oluşan jips kristalleri kolemanit taneciklerinin üzerini kaplayarak bloke ettiğinden reaksiyon yavaşlamıştır.



Şekil 4.3. Kolemanitin sülfürik asit ile reaksiyonuna reaksiyon sıcaklığının etkisi (% 0.3 (ağ.) H_2SO_4, +500-600µm, 6.28 g kolemanit,400 d/d)

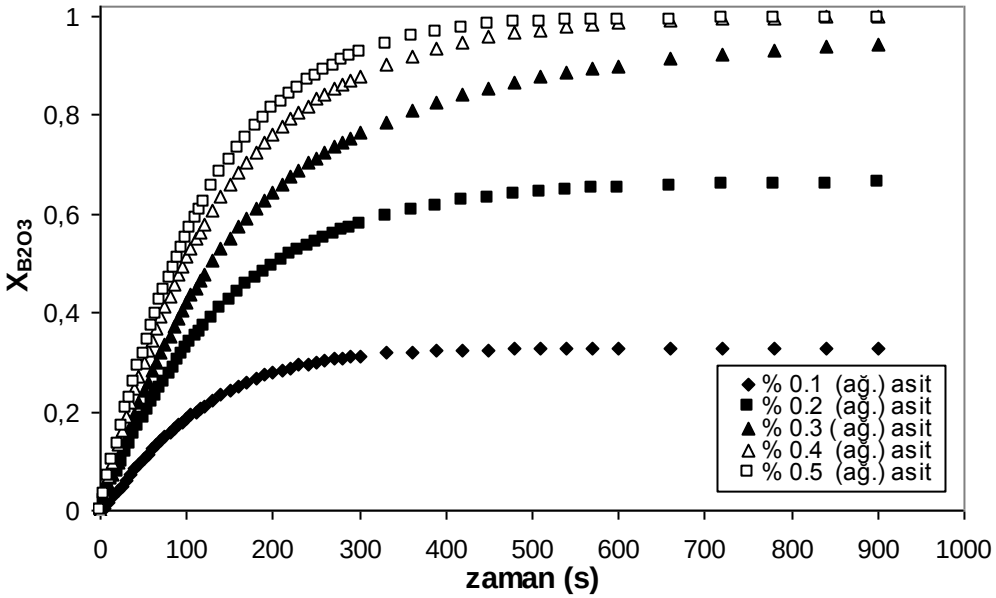


Şekil 4.4. Kolemanitin sülfürik asit ile reaksiyonuna kolemanit miktarının etkisi (T=40 ^{0}C, % 0.3 ağ. H_2SO_4, +500-600 µm, 400 d/d)

Şekil 4.4.'de kolemanitin sülfürik asit ile reaksiyonuna başlangıçta ilave edilen kolemanit miktarının etkisi görülmektedir. Reaksiyon % 0.3 (ağ.) H_2SO_4 varlığında, 40 ^{0}C'de, +500-600µm çaplı kolemanit kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 6.28 g kolemanit

% 0.3 H_2SO_4 çözeltisi ile reaksiyona girecek stokiometrik miktardır. Şekilden de görüldüğü gibi stokiometrik orandan daha fazla kolemanit konulması, ilave edilen kolemanitin tamamının çözünmesi için gereken asit miktarının ortamda bulunmaması nedeniyle % 100 dönüşme değerine ulaşamamıştır. Stokiometrik orandan daha az miktarda kolemanit beslenmesi durumunda ise reaksiyon stokiometrik besleme oranına göre daha hızlı olmuştur.

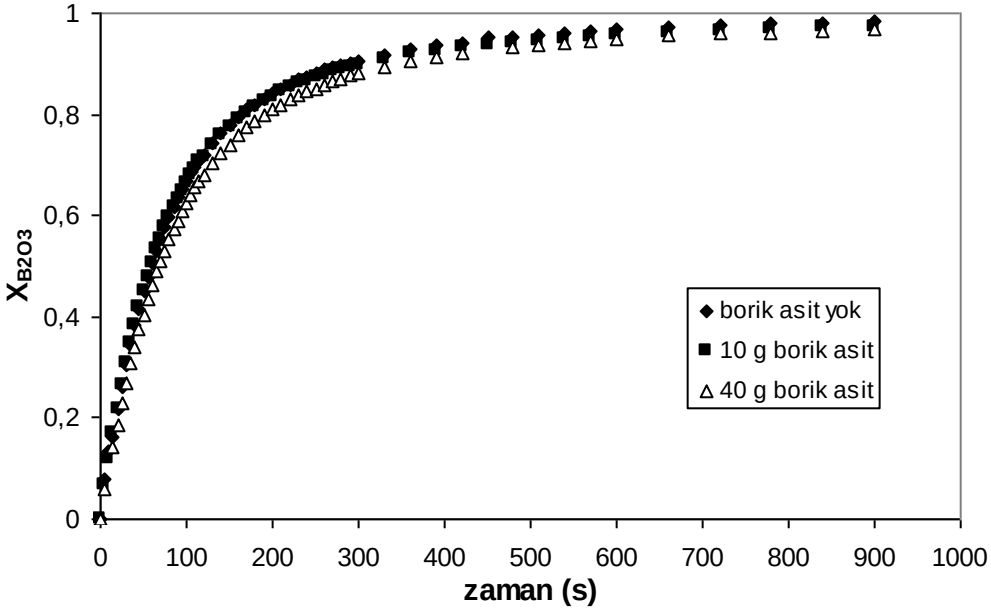
Kolemanitin sülfürik asit ile reaksiyonuna asit miktarının etkisinin incelendiği deneylerde ise reaksiyon ortamına ilave edilen kolemanit miktarı 6.28 g kolemanit/kg çözelti olarak sabit tutulmuş ve ilave edilen asit miktarları değiştirilmiştir. Stokiometrik asit gereksinimi % 0.3'e karşı gelmektedir. Şekil 4.5.'den görüldüğü gibi stokiometrik orandan daha fazla miktarda asit kullanılması durumunda reaksiyon daha hızlı gerçekleşmiş ve daha kısa zamanda daha yüksek dönüşüm değerlerine ulaşılmıştır.



Şekil 4.5. Kolemanitin sülfürik asit ile reaksiyonuna asit miktarının etkisi (T =40 ^{0}C, +500-600µm, 6.28 g kolemanit/kg çözelti, 400 d/d)

H_2SO_4'in ortamda stokiometrik orandan daha fazla bulunması durumunda reaksiyon ortamında oluşan $CaSO_4.2H_2O$ doygunluk değerine daha çabuk ulaşabilecek ve oluşan jips kristalleri de reaksiyon hızını etkileyebilecektir.

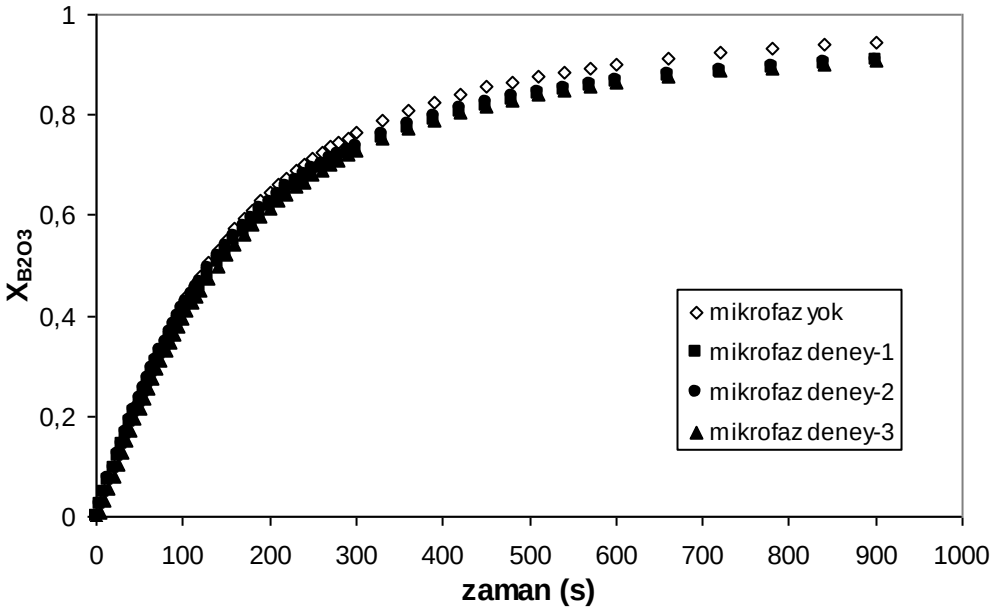
Kolemanitin, sülfürik asit ile reaksiyonuna oluşan ürünlerden borik asitin başlangıçta reaksiyon ortamına ilave edilmesi ile borik asit konsantrasyonunun reaksiyon hızını ne şekilde etkileyeceğini araştırmak amacıyla yapılan deneylere ait sonuçlar Şekil 4.6'da gösterilmiştir. % 0.3 (ağ.) H_2SO_4 içeren çözeltiye sırasıyla 10 g ve 40 g borik asit ilave edilmiş ve reaksiyon ortamına +250-355µm boyutundaki kolemanitten 6.28 g ilave edilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi çalışma koşullarında ilave edilen borik asit reaksiyon hızını çok fazla değiştirmemektedir. Kullanılan borik asit miktarları ve ilave edilen kolemanitin dönüşmesi sonucu oluşan borik asitin toplamı 40 ^{0}C'deki çözünürlük değerinden [Tablo 2.4.] daha azdır. Dolayısıyla bu koşullar altında çözeltide H_3BO_3 aşırı doygunluğa erişmediğinden literatürde belirtilen kolemanitin H_3BO_3 kristalleri ile kaplanması [15] durumu söz konusu değildir.



Şekil 4.6. Kolemanitin sülfürik asit ile reaksiyonuna borik asitin etkisi (T = 40 ^{0}C, %0.3 ağ. H_2SO_4, 400d/d, 6.28 g kolemanit, +250-355µm)

Kolemanitin sülfürik asit ile reaksiyonu sonucu oluşan jipsin, reaksiyona başlangıçta ilave edilmesi durumunda reaksiyon hızını ne şekilde etkilediğini incelemek amacıyla yapılan deneylere ait sonuçlar şekil 4.7.'de gösterilmektedir. 40 ^{0}C'de, % 0.3 (ağ.) H_2SO_4, 6.28 g kolemanit/kg çözelti varlığında yürütülen deneylerde, reaktöre kolemanit ilave edilmeden önce 0.5 g öğütülmüş veya daha önceden çöktürülen jipsler ayrı ayrı ilave edilmiştir. Mikrofaz deney-1'de Riedel-de Haën firmasının ürünü jips iyice

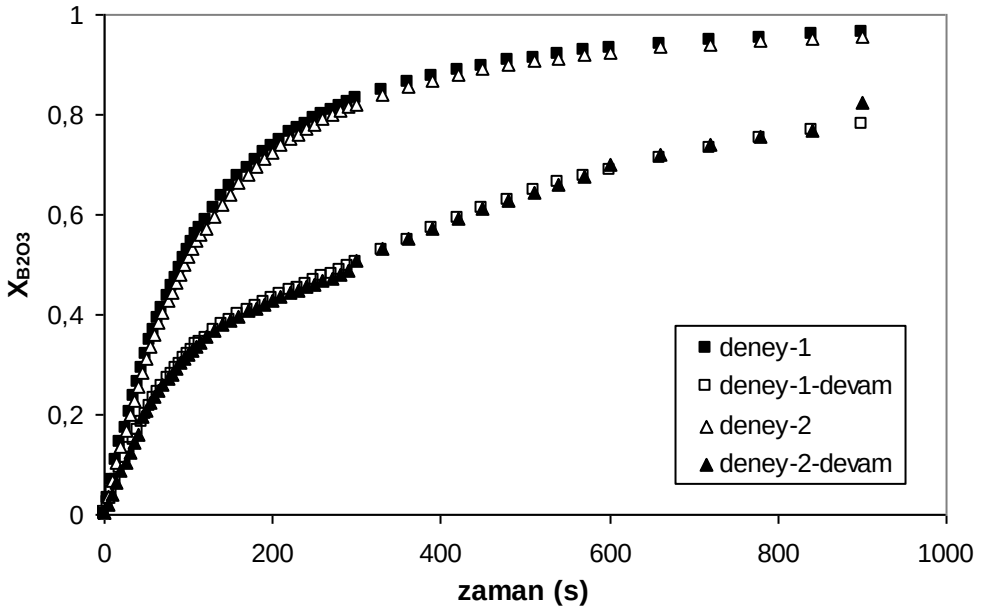
öğütülüp kullanılmıştır. Mikrofaz deney-2'de 60 ^{0}C'de +500-600 μm boyutlu kolemanitin % 0.3'lik H_2SO_4 ile reaksiyonu sonucu çöken jips (süzülüp, kurutulmuş) kullanılmış, mikrofaz deney-3'de ise 60 ^{0}C'de +710-850 μm boyutlu kolemanitin % 5'lik H_2SO_4 ile reaksiyonu sonucu ilk 5 dakikada çöken jips ve kolemanit (süzülüp, kurutulmuş) kullanılmıştır. Şekil 4.7.'den de görüldüğü gibi bu çalışma koşulları altında $CaSO_4.2H_2O$'in mikrofaz etkisi görülmemektedir. Literatürde [8,9] belirtildiği gibi çöken ürünlerin mikrofaz etkisi gösterebilmesi için mikrofazın tanecik boyutunun film tabakasından daha küçük olması gerekir. Kullanılan jipsin tanecik boyutu mikrofaz etki gösterebileceği tenecik boyutundan daha fazla olduğunda, jips kristalleri kolemanit taneciklerinin yüzeyini kaplayıp reaksiyon hızını düşürebilir. Deney sonuçları incelendiğinde, jips kristalleri varlığında reaksiyon hızının düştüğü görülmektedir. Bu da ilave edilen jips kristallerinin mikrofaz boyutundan daha büyük olabileceği ve reaksiyon hızını artırmak yerine azalttığını göstermektedir.



Şekil 4.7. Kolemanitin sülfürik asit ile reaksiyonuna başlangıçta ilave edilen $CaSO_4.2H_20$ etkisi (T = 40 ^{0}C, % 0.3 (ağ.) H_2SO_4, 400d/d, 6.28 g kolemanit/kg çözelti, +500-600 μm)

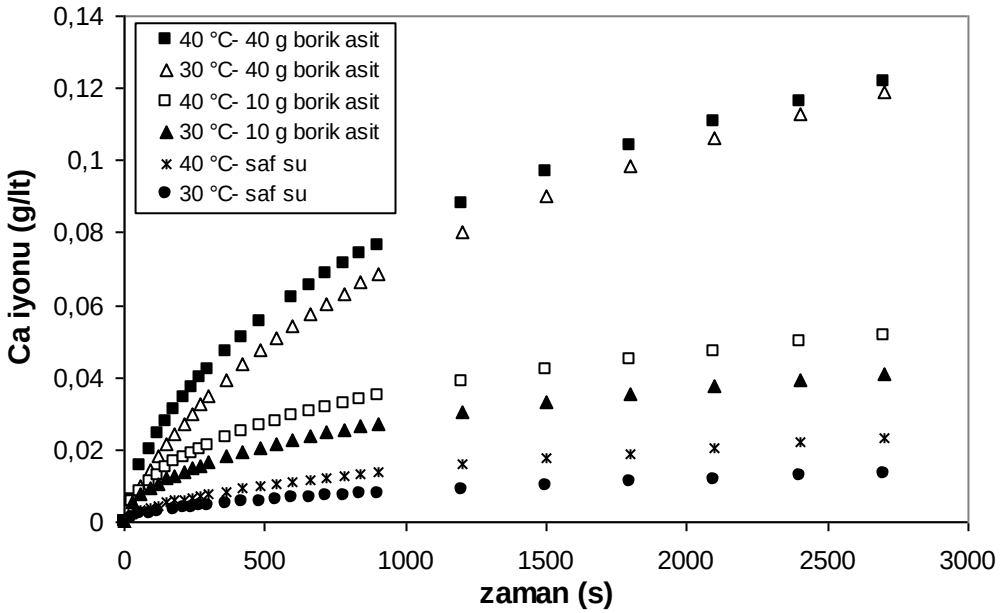
Jipsin öğütülerek mikrofaz olarak kullanılması sonucu, mikrofaz etkisinin görülememesinden dolayı reaksiyon ortamında, oluşabilecek jipsin mikrofaz etkisini incelemek amacıyla reaksiyonlar aşağıda açıklandığı gibi gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon

50 ^{0}C'de stokiometrik oranda kolemanit ve H_2SO_4 kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İlk reaksiyon %90 dönüşmelere ulaştığında karışıma tekrar stokiometrik oranda kolemanit ve H_2SO_4 ilave edilmiştir. Yapılan deney aynı koşullarda yeniden yapılmıştır. Bu deneylere ait sonuçlar şekil 4.8.'de görülmektedir. Şekil 4.8.'den de görüldüğü gibi ikinci kez reaksiyona ilave edilen kolemanit ve sülfürik asit arasındaki reaksiyon başlangıçtaki reaksiyondan daha yavaştır. Ancak ikinci bölümde elde edilen sonuçlara bakılacak olunursa reaksiyon sonucu oluşan jips nükleilerinin reaksiyon hızını değiştirdiği görülmektedir.



Şekil 4.8. Kolemanitin sülfürik asit reaksiyona jipsin mikrofaz etkisi (T = 50 ^{0}C, % 0.3 (ağ.) H_2SO_4, 400d/d, 6.28 g kolemanit/kg çözelti, +500-600 μm)

Kolemanitin sudaki ve borik asit çözeltilerindeki çözünürlüğünü incelemek amacıyla deneyler, 30 ve 40 ^{0}C'lerde olmak üzere iki ayrı sıcaklık ve iki ayrı konsantrasyonda, 10 g H_3BO_3/kg su ve 40 g H_3BO_3/kg su varlığında yürütülmüştür. Bu deneylere ait sonuçlar Şekil 4.9.'da görülmektedir. Kolemanitin sudaki çözünürlüğünün çok düşük olmasına rağmen, borik asit konsantrasyonu arttıkça kolemanitin çözünürlüğünün arttığı görülmektedir. Benzer şekilde sıcaklığın artması da kolemanitin hem sudaki hem borik asit çözeltilerindeki çözünürlüğünü artırmaktadır.

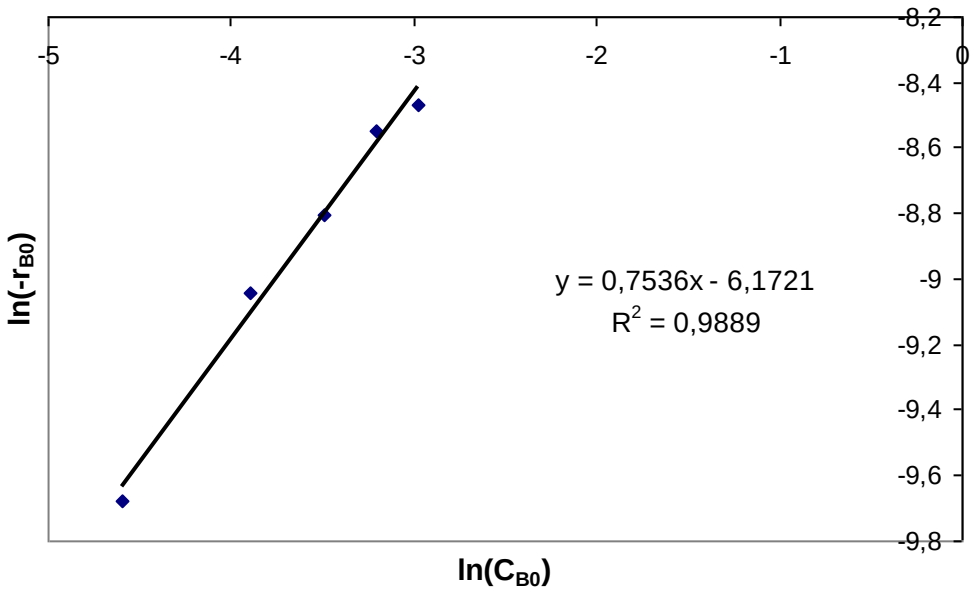


Şekil 4.9. Kolemanitin saf suda ve borik asit çözeltilerindeki çözünürlüğü (T = 30-40 ^{0}C, 400d/d, 6 g kolemanit/kg su, +250-355µm)

4.2. Reaksiyon Kinetiği

Bölüm 2.3.'de açıklanan modeller deneysel verilere uygulandığında, çalışma koşullarında bu modellerin hiçbirinin deneysel verileri tanımlamaya uygun olmadığı saptanmıştır.

Reaksiyon kinetiği, bu tür katı-sıvı reaksiyonlarında kullanılan $-dC_B/dt = -r_B = kC_B^m$ şeklindeki üstel ifadeyle tanımlanmıştır. Reaksiyon hız sabiti k ve reaksiyonun H_2SO_4 konsantrasyonuna bağlılığını gösteren m sabiti, reaksiyon kütle transferi sınırlamalı olabileceğinden ilk hızlar yöntemiyle saptanmıştır. Çünkü sadece t = 0 anında reaksiyon hızında kütle transferi etkileri olmayacaktır. Deneyler kolemanitin başlangıçtaki miktarı sabit tutularak, H_2SO_4'in başlangıç konsantrasyonları değiştirilerek yürütülmüştür. Şekil 4.5.'deki sonuçlara ilk hızlar yönteminin uygulanması sonucu $(-dC_B/dt)_0$ değerleri hesaplanmış ve $\ln(-dC_B/dt)_0 = \ln k + m \ln C_{B0}$ şeklinde lineerleştirilen denklemden k ve m değerleri hesaplanmıştır. Şekil 4.10.'da başlangıçtaki asit konsantrasyonlarının logaritmik değerlerine karşılık ilk hızların logaritmik değerleri gösterilmektedir. Reaksiyonun sülfürik asit konsantrasyonuna göre mertebesi m =0.7536 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.10. Reaksiyon ilk hızlarının başlangıçtaki sülfürik asit konsantrasyonu ile değişimi

Reaksiyona ait aktivasyon enerjisi aşağıda verilen Arrhenius eşitliği ile hesaplanmıştır:

$k = Ae^{(-E/RT)}$

Eşitlikte;

k : reaksiyonun T sıcaklığındaki hız sabiti

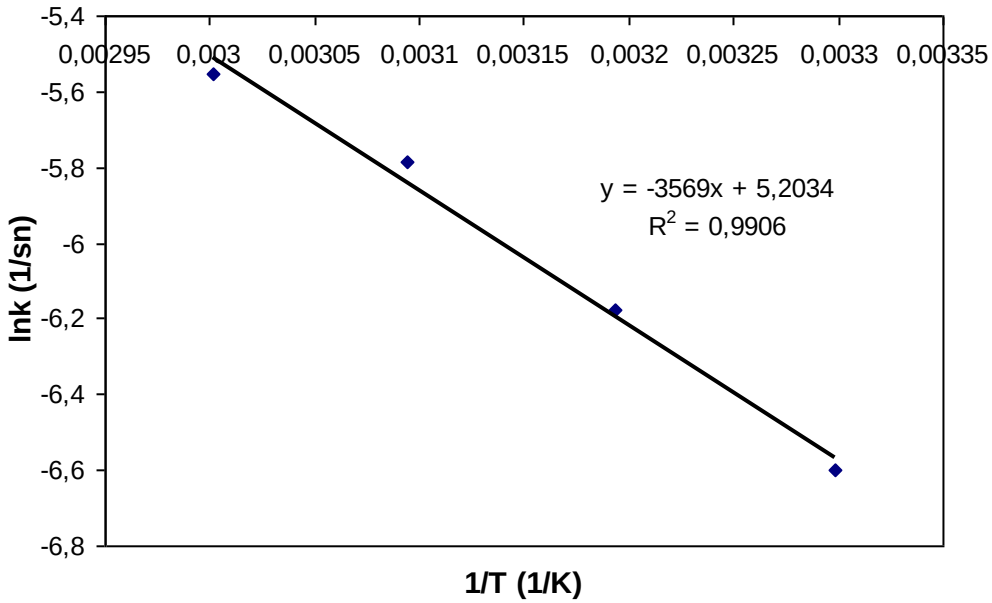
E : reaksiyonun aktivasyon enerjisi

R : ideal gaz sabiti

A : sıklık(frekans) faktörünü

ifade etmektedir [24].

Reaksiyonun aktivasyon enerjisini hesaplayabilmek için reaksiyon hız sabitinin farklı sıcaklıklardaki değerleri hesaplanmıştır. Sonuçlar Şekil 4.11.'da gösterilmektedir. Şekil 4.11.'nun yardımıyla reaksiyonun aktivasyon enerjisi 29,67 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.11. Reaksiyon hız sabitinin sıcaklıkla değişimi

5. VARGILAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada kolemanitin sülfürik asit ile reaksiyon kinetiğine, sıcaklığın, kolemanitin tanecik boyutunun, karıştırma hızının, H_2SO_4 konsantrasyonunun ve başlangıçta ilave edilen borik asit ve jipsin etkileri incelenmiştir.

a. Kolemanitin sülfürik asit ile reaksiyon hızının sıcaklık arttıkça arttığı görülmüştür.

b. Kullanılan kolemanitin tanecik çapı azaldıkça reaksiyon hızının arttığı belirlenmiştir.

c. Kullanılan H_2SO_4 konsantrasyonunun artmasıyla reaksiyon hızı artmış, kullanılan kolemanit miktarının artması sonucunda ise dönüşme azalmıştır.

d. İlk hızlar yöntemiyle değerlendirilen deneysel verilerden reaksiyonun mertebesinin H_2SO_4 konsantrasyonuna göre 0.7536 olduğu saptanmıştır. Ayrıca Arrhenius eşitliği yardımıyla reaksiyonun aktivasyon enerjisi 29.67 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

e. Reaksiyon ortamına başlangıçta ilave edilen borik asit reaksiyon hızını etkilemezken, reaksiyonsuz ortamda ilave edilen borik asit miktarı arttıkça kolemanitin çözünürlüğünün arttığı saptanmıştır.

f. Reaksiyona $CaSO_4.2H_2O$ ilavesiyle, jipsin mikrofaz etkisinin incelenmesi için yürütülen deneylerde kullanılan jipsin kolemanitin yüzeyini kaplayarak reaksiyonu yavaşlattığı saptanmıştır. Ancak reaksiyon dönüşmesinin % 90 civarında tamamlandığı ortama başlangıç reaktanlarının ilavesiyle yapılan deneylerde jipsin reaksiyon hızını değiştirdiği saptanmıştır. Fakat jipsin mikrofaz etkisinin kesin olarak ortaya konması için jipsin tanecik boyutunun belirlenerek etkisinin incelenmesi önerilmektedir.

KAYNAKLAR

[1] **Bulutcu, A.N., Civelekoğlu, H., Tolun, R.,** 1987. İnorganik Teknolojiler 1, İ.T.Ü. Maden Fakültesi Ofset Atölyesi, İstanbul.

[2] **Devlet Planlama Teşkilatı,** 2000. Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Özel İhtisas Komisyonu Raporu: Bor Bileşikleri, Ankara.

[3] **Bulutcu, A.N.,** 2001. Özelleştirmenin Gölgesindeki Borlarımızın Durumu, İ.T.Ü. Kimya Mühendisliği Bölümü, Özel Rapor, İstanbul.

[4] **Bulutcu, A.N., Gürbüz, H., Özcan, Ö., Yavaşoğlu, N., Gür, G., Sayan, P.,** 1997. Borik Asit Tesisi Araştırma ve Danışmanlık Hizmetleri, Proje Raporu, İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi, İstanbul.

[5] **Smith, J.M.,** 1981. Chemical Engineering Kinetics, McGraw-Hill Book Company, Singapore.

[6] **Levenspiel, O.,** 1972. Chemical Reaction Engineering, John Wiley & Sons, Inc., New York.

[7] **Ulrich, J., Bechtloff, B., Jüsten, P.,** 2001. The kinetics of heterogeneous solid-liquid reaction crystallization- an overview and examples, *Chemie Ingenieur Technik,* **73,** 453-460.

[8] **Anderson, J.G., Doraiswamy, L.K., Larson, M.A.,** 1998. Microphase-assisted 'autocatalysis' in a solid-liquid reaction with a precipitating product-I. Theory. *Chem. Eng. Sci.* **53,** 2451-2458.

[9] **Anderson, J.G., Doraiswamy, L.K., Larson, M.A.,** 1998. Microphase-assisted 'autocatalysis' in a solid-liquid reaction with a precipitating product-II. Experimental, *Chem. Eng. Sci.* **53,** 2459-2468.

[10] **Imamutdinova, V.M., Vladykina, A.N.,** 1969. Rates of decomposition of natural borates in perchloric acid solutions, *Zh. Prikl. Khim.,* **42,** 1172-5 (Chemical Abstracts, vol. 71, 83071p, 1969).

[11] **Imamutdinova, V.M.,** 1967. Rates of dissolving natural borates in phosphoric acid solutions, *Zh. Prikl. Khim.,* **40,** 2596-8 (Chemical Abstracts, vol.68, 53929v, 1968).

[12] **Zdanovskii, A.B., Imamutdinova, V.M.,** 1965. Effect of the concentration of H_2SO_4 and impurities of electrolytes on the dissolving velocity of borates, *Issled. v Obl. Khim. i Tekhnol. Mineral'n.,* **17** (Chemical Abstracts, vol. 65, 350a, 1966).

[13] **Zdanovskii, A.B., Imamutdinova, V.M.,** 1965. Films formed on boron minerals during their decomposition by sulfuric acid solutions, *Issled. v Obl. Khim. i Tekhnol. Mineral'n.,* **21** (Chemical Abstracts, vol. 65, 350d, 1966).

[14] **Imamutdinova, V.M.,** 1967. Kinetics of the dissolving of borates in inorganic acid solutions, *Zh. Prikl. Khim.,* **40,** 2593-6 (Chemical Abstracts, vol. 68, 63057y, 1968).

[15] **Imamutdinova, V.M., Bikchurova, A. Kh.,** 1967. Kinetics of dissolving borates in HNO_3 solutions, *Zh. Prikl. Khim.,* **40,** 1616-18 (Chemical Abstracts, vol. 68, 43583p, 1968)

[16] **Küçük, Ö., Kocakerim, M.M., Yartaşı, A., Çopur, M.,** 2002. Dissolution of Kestelek's Colemanite Contaning Clay Minerals in Water Saturated with Sulfur Dioxide, *Ind. Eng. Chem. Res.,* **41,** 2853-2857.

[17] **Özmetin, C., Kocakerim, M.M., Yapıcı, S., Yartaşı, A.,** 1996. A Semiemperical Kinetic Model for Dissolution of Colemanite in Aqueous CH3COOH Solutions, *Ind. Eng. Chem. Res.,* **35,** 2355-2359.

[18] **Çetin, E., Eroğlu, İ., Özkar, S., 2001,** Kinetics of gypsum formation and growth during the dissolution of colemanite in sulfuric acid, *J. Crystal Growth,* **231,** 559-567.

[19] **Temur, H., Yartaşı, A., Çopur, M., Kocakerim, M.M.,** 2000. The kinetics of dissolution of colemanite in H_3PO_4 solutions, *Ind. Eng. Chem. Res.,* **39,** 4114-4119.

[20] **Okur, H., Tekin, T. Özer, A.K., Bayramoğlu, M.,** 2002. Effect of ultrasound on the dissolution of colemanite in H_2SO_4, *Hydrometallurgy*, **67,** 79-86.

[21] **Tavare, N.S., Nezhad, B.Z., Manteghan, M.,** On the confluence of dissolution, reaction and precipitation: The case of boric acid production, *Chem. Eng. Sci.* **51,** 2547-2552.

[22] **Snell, F.D., Hilton, C.L.,** 1968. Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis Volume 7, John Wiley & Sons Inc. New york.

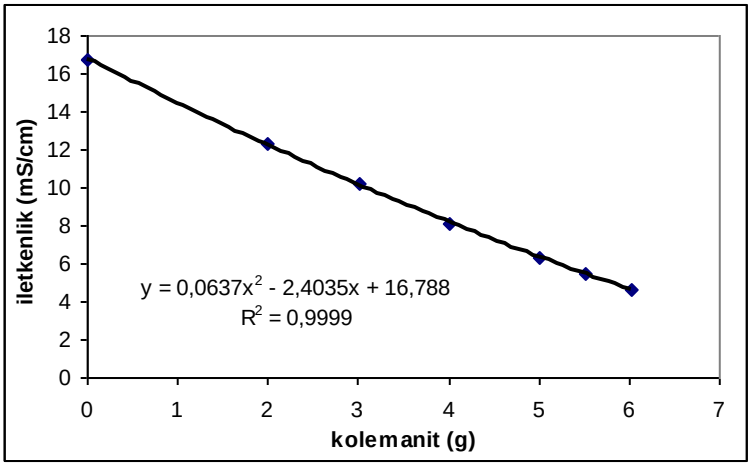
[23] **Franson, M.A.H.,** 1992. Standart Methods for Examination of Water and Waste Water, (18^{th}), American Health Association, Washington.

[24] **Fogler, H.S.,** 1999. Elements of Chemical Reaction Engineering, Prentice-Hall International Inc., New Jersey.

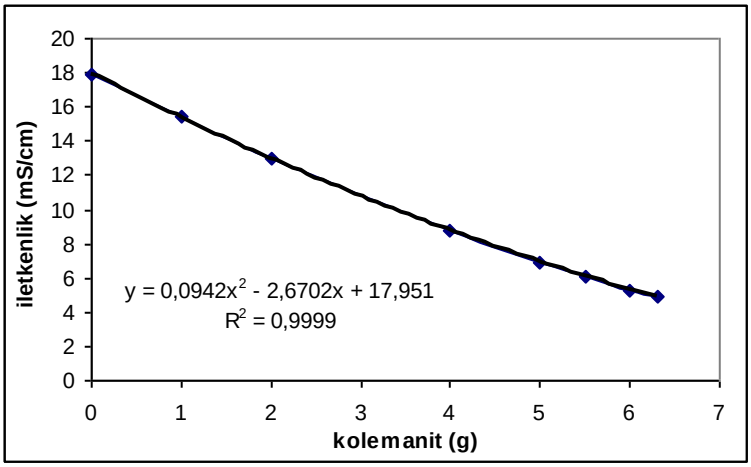
[25] **Perry, R.H., Green, D.W.,** 1984. Perry's Chemical Engineers' Handbook 6th Edition, McGraw-Hill Book Co. New York.

[26] **Lobo, V.M.M.,** 1989. Handbook of electrolyte solutions part A, Elsevier science publishing company Inc., New York.

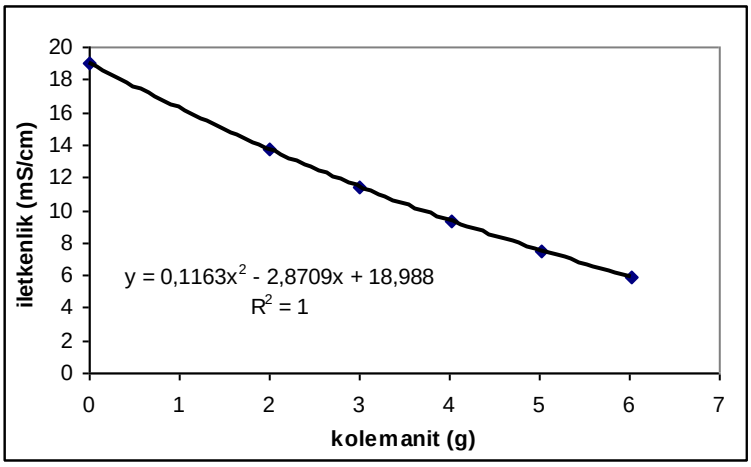
EK A. KOLEMANİTİN SÜLFÜRİK ASİT İLE REAKSİYONUNDA KULLANILAN KALİBRASYON EĞRİLERİ



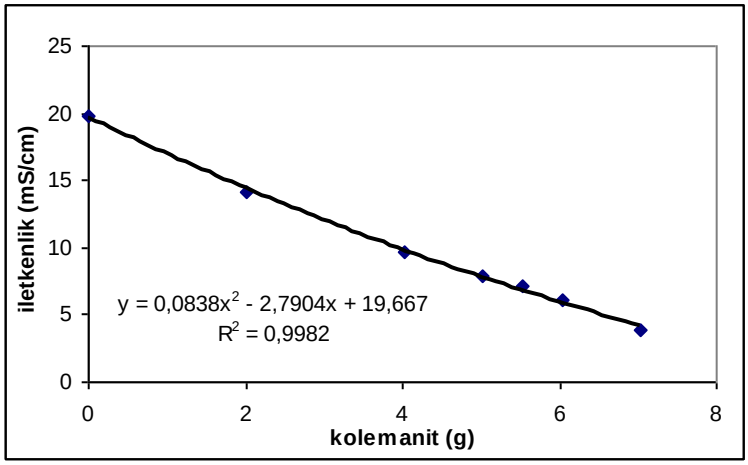
Ek A.1 1 no'lu deneyde kullanılan kalibrasyon eğrisi (Tablo 3.3.)



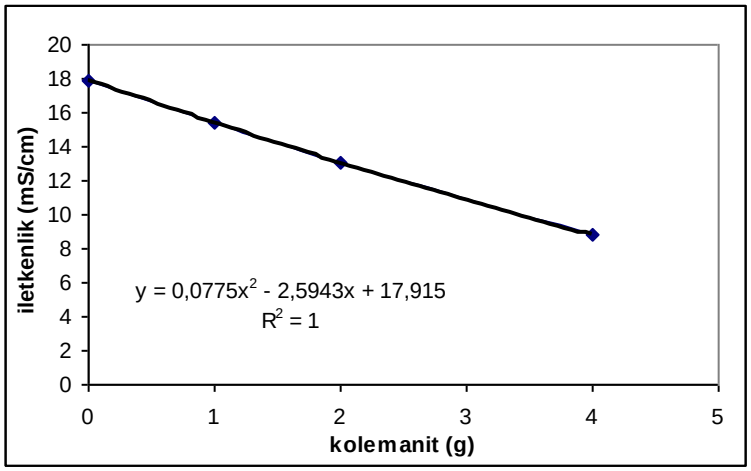
Ek A.2 2,5,6,11,12,13 no'lu deneylerde kullanılan kalibrasyon eğrisi(Tablo 3.3.)



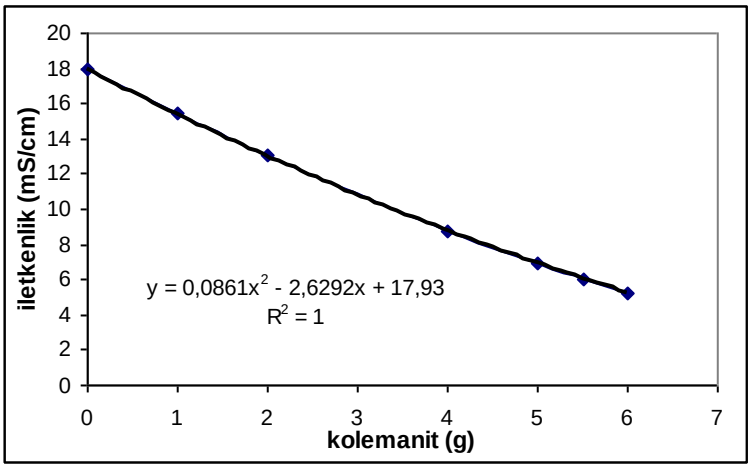
Ek A.3 3 no'lu deneyde kullanılan kalibrasyon eğrisi (Tablo 3.3.)



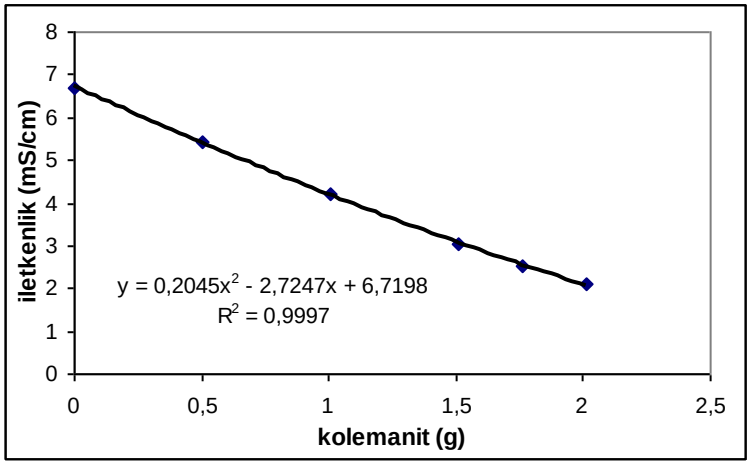
Ek A.4 4 no'lu deneyde kullanılan kalibrasyon eğrisi (Tablo 3.3.)



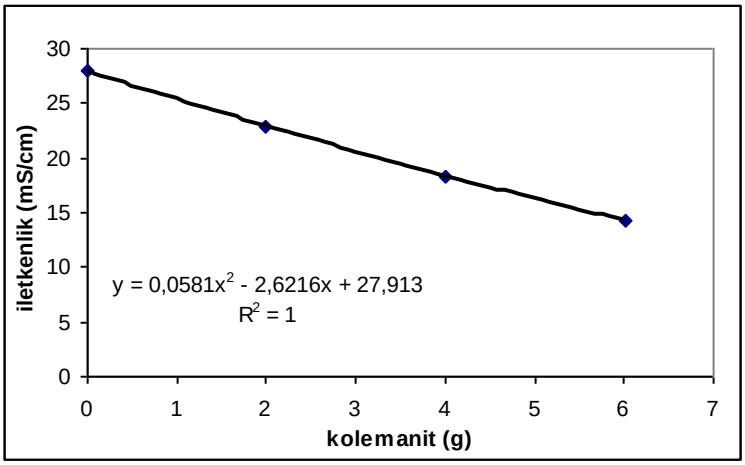
Ek A.5 7 no'lu deneyde kullanılan kalibrasyon eğrisi (Tablo 3.3.)



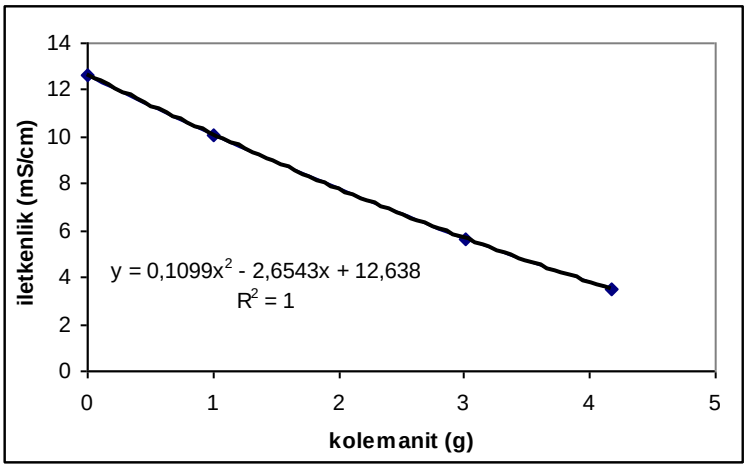
Ek A.6 8 no'lu deneyde kullanılan kalibrasyon eğrisi (Tablo 3.3.)



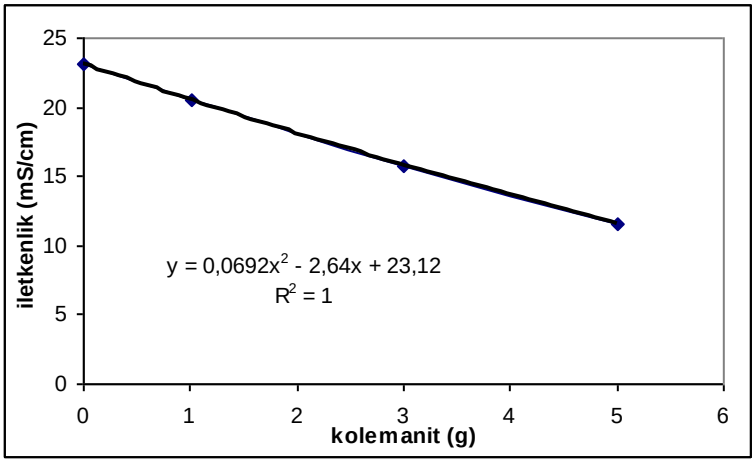
Ek A.7 9 no'lu deneyde kullanılan kalibrasyon eğrisi (Tablo 3.3.)



Ek A.8 10 no'lu deneyde kullanılan kalibrasyon eğrisi (Tablo 3.3.)

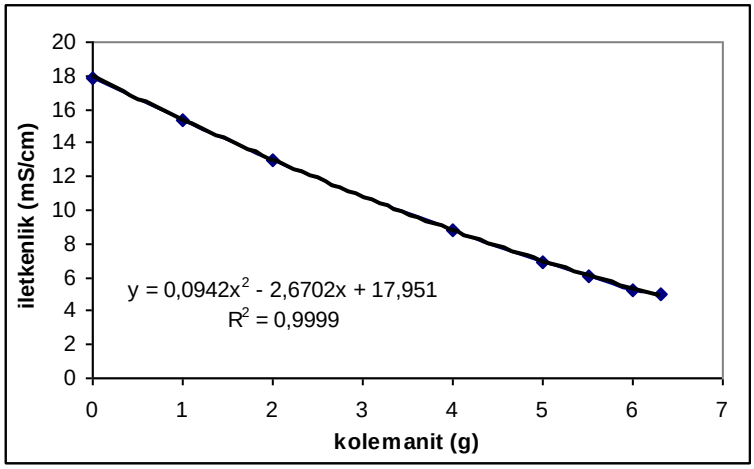


Ek A.9 14 no'lu deneyde kullanılan kalibrasyon eğrisi (Tablo 3.3.)

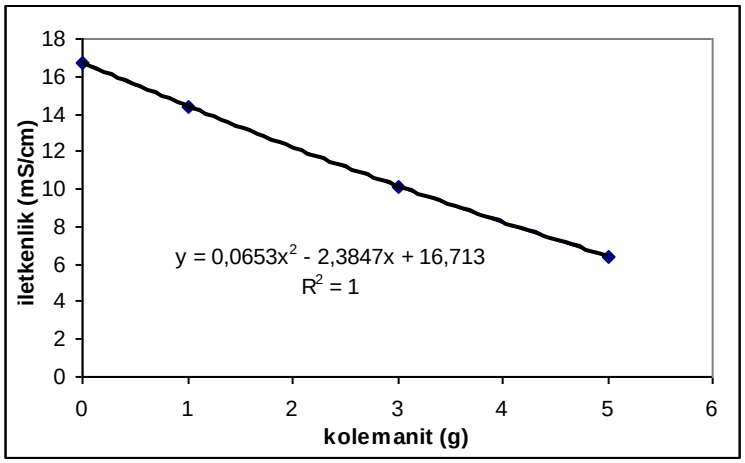


Ek A.10 15 no'lu deneyde kullanılan kalibrasyon eğrisi (Tablo 3.3.)

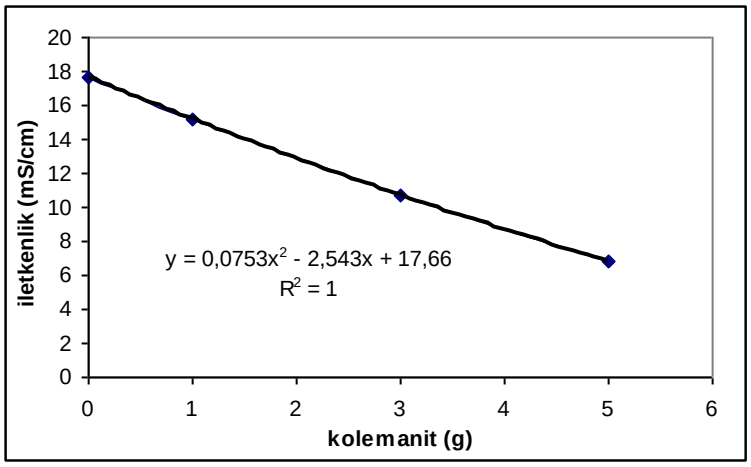
EK B. KOLEMANİTİN BORİK ASİT ÇÖZELTİLERİNDEKİ ÇÖZÜNÜRLÜĞÜNDE VE REAKSİYONUNDA KULLANILAN KALİBRASYON EĞRİLERİ VE DOĞRULARI



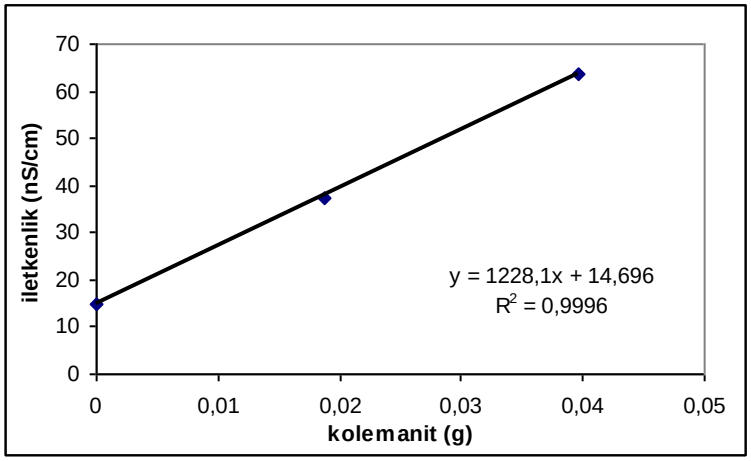
Ek B.1 1 no'lu deneyde kullanılan kalibrasyon eğrisi (Tablo 3.4.)



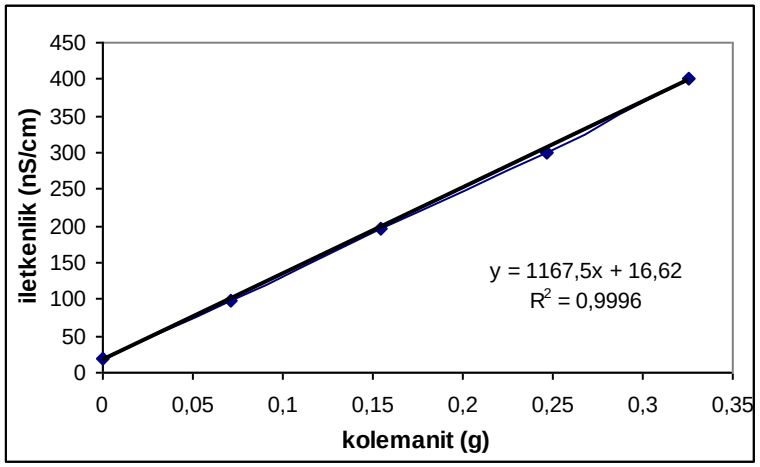
Ek B.2 2 no'lu deneyde kullanılan kalibrasyon eğrisi (Tablo 3.4.)



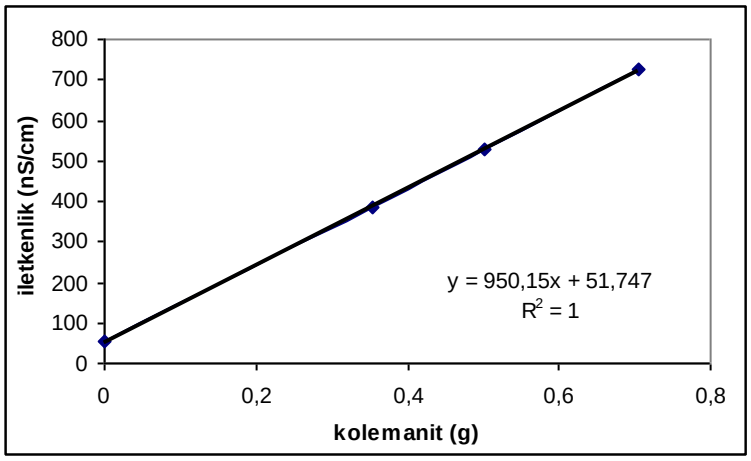
Ek B.3 3 no'lu deneyde kullanılan kalibrasyon eğrisi (Tablo 3.4.)



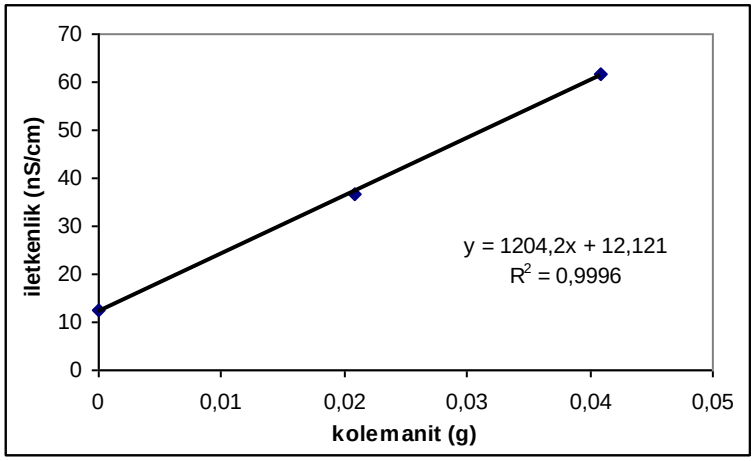
Ek B.4 4 no'lu deneyde kullanılan kalibrasyon doğrusu (Tablo 3.4.)



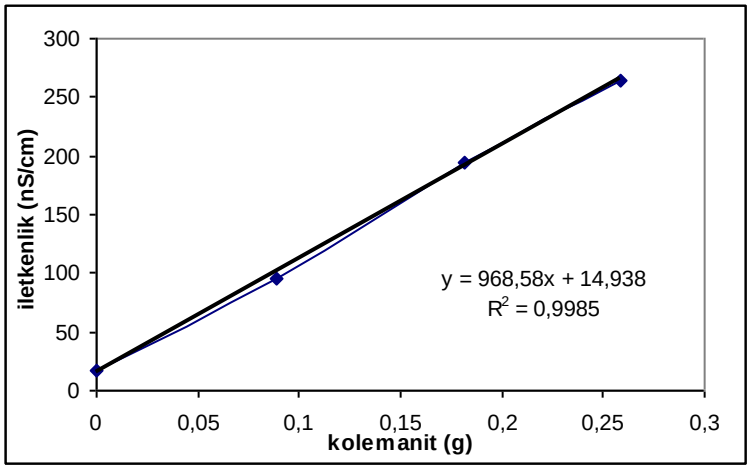
Ek B.5 5 no'lu deneyde kullanılan kalibrasyon doğrusu (Tablo 3.4.)



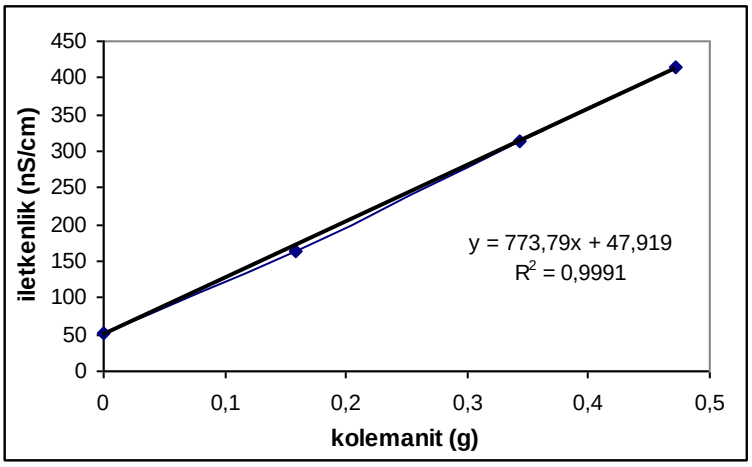
Ek B.6 6 no'lu deneyde kullanılan kalibrasyon doğrusu (Tablo 3.4.)



Ek B.7 7 no'lu deneyde kullanılan kalibrasyon doğrusu (Tablo 3.4.)

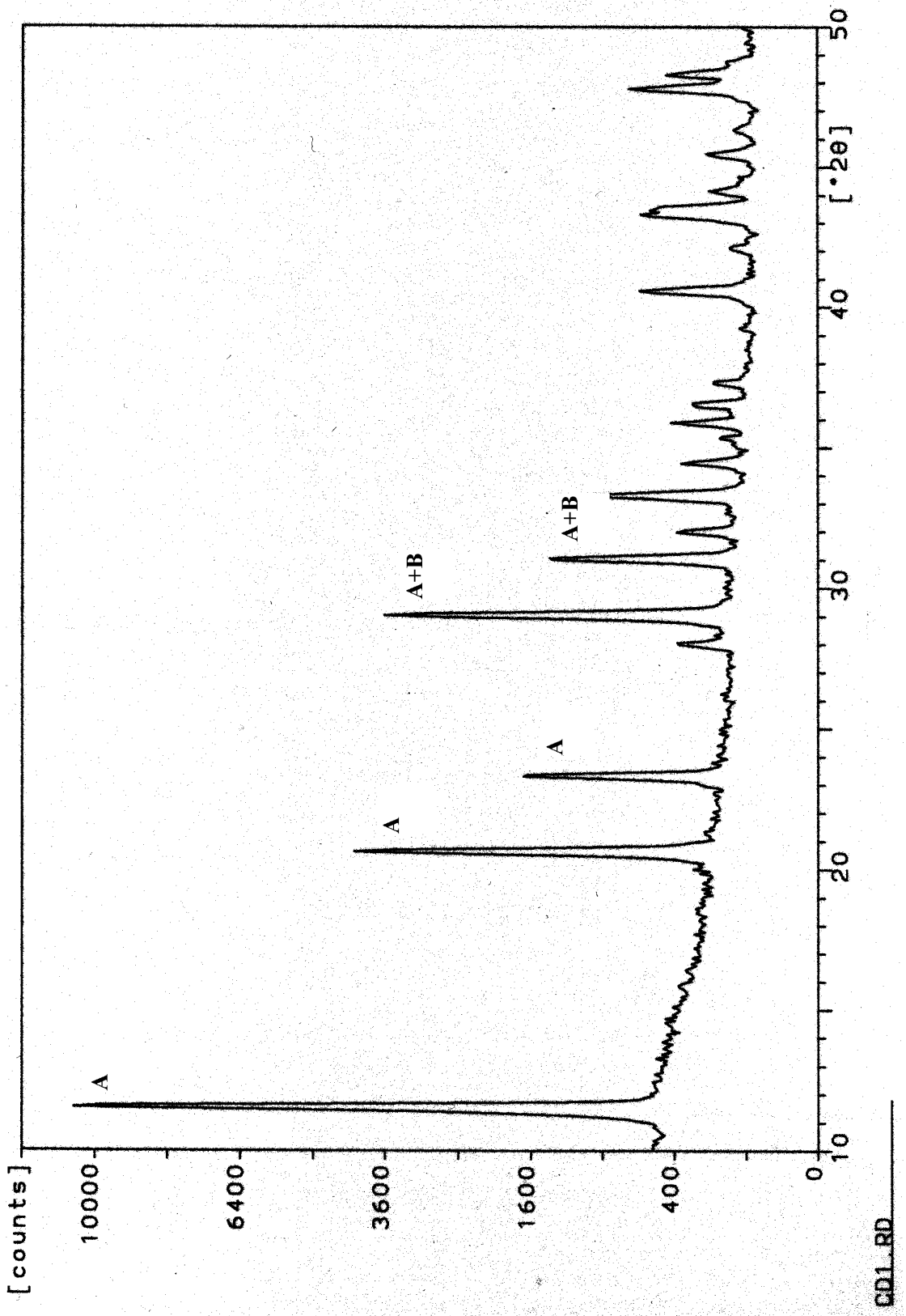


Ek B.8 8 no'lu deneyde kullanılan kalibrasyon doğrusu (Tablo 3.4.)

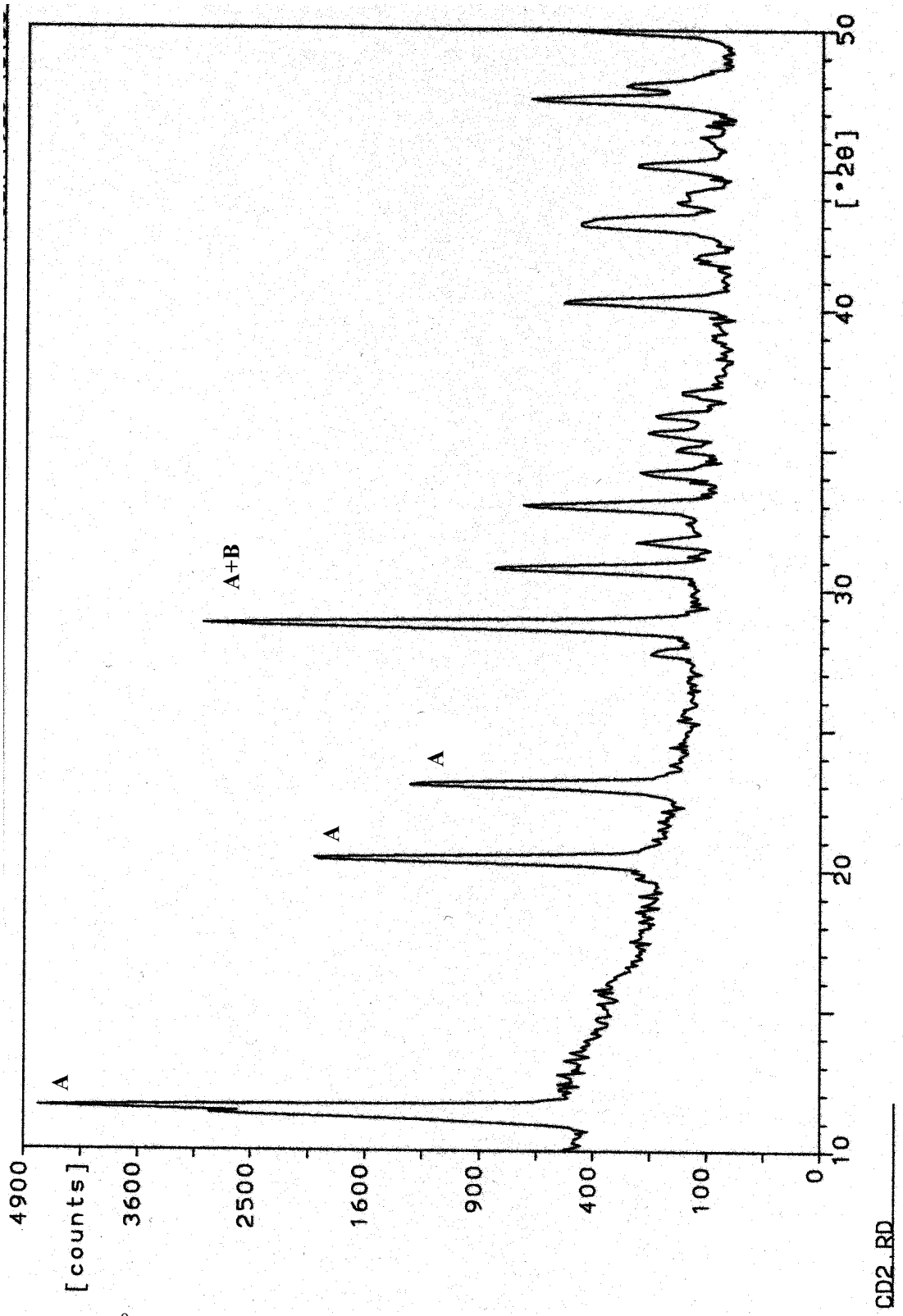


Ek B.9 9 no'lu deneyde kullanılan kalibrasyon doğrusu (Tablo 3.4.)

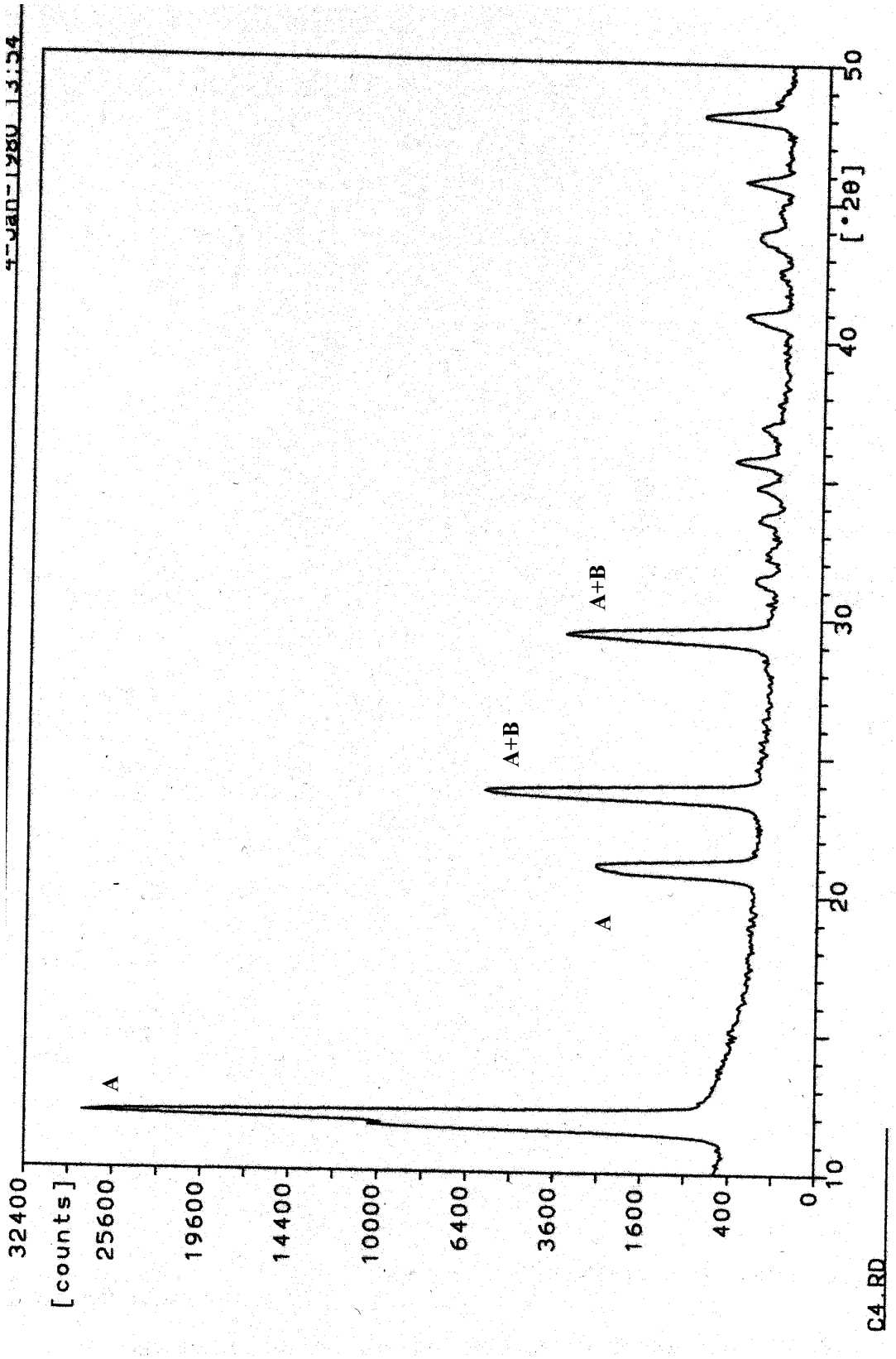
EK C. BAZI REAKSİYONLARIN SONUNDA ALINAN KATININ X-IŞINI KIRINIM GRAFİKLERİ



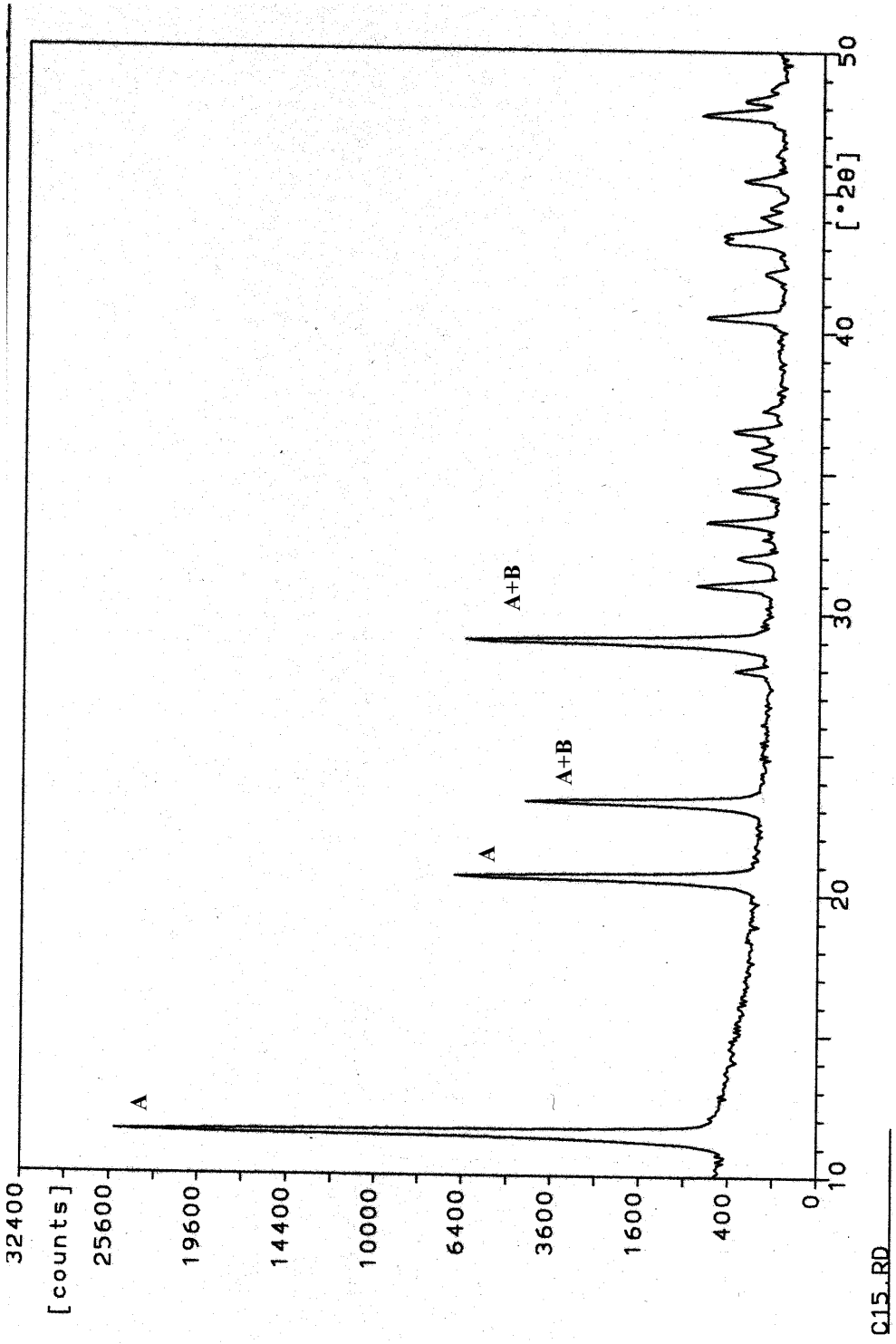
Ek C.1 30 ^{0}C'de reaksiyon sonunda elde edilen katının X-ışını kırınım grafiği
A: jips ($CaSO_4.2H_2O$), **B:** kolemanit ($Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$) [Tablo 3.3.]



Ek C.2 40 ^{0}C'de reaksiyon sonucu elde edilenkatının X-ışını kırınım grafiği
A: jips ($CaSO_4.2H_2O$), **B:** kolemanit ($Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$) [Tablo 3.3.]



Ek C.3 60 ^{0}C'de reaksiyon sonucu elde edilen katının X-ışını kırınım grafiği
A: jips ($CaSO_4.2H_2O$), **B:** kolemanit ($Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$) [Tablo 3.3.]



Ek C.4 40 ^{0}C'de %0.3'lük H_2SO_4 çözeltisine 0.5 gr jips eklenmesiyle mikrofaz etkinin incelendiği deney sonucu elde edilen katının X-ışını kırınım grafiği
A: jips ($CaSO_4.2H_2O$), **B:** kolemanit ($Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$)

ÖZGEÇMİŞ

Cenk Bilal 1979 yılında Balıkesir'de doğdu. İlk öğrenimini Altıeylül İlkokulunda, orta ve lise öğrenimini Balıkesir Sırrı Yırcalı Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 1997 yılında başladığı İ.T.Ü Kimya Mühendisliği eğitimini 2001 yılında tamamladı. Aynı yıl girdiği İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsüne bağlı Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda halen yüksek lisans öğrencisidir.