İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KOLEMANİTTEN ZAYIF ASİTLERLE BORİK ASİT ÜRETİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kim. Müh. Kerem BAY

Anabilim Dalı : KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

Programı : KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

HAZİRAN 2002

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KOLEMANİTTEN ZAYIF ASİTLERLE BORİK ASİT ÜRETİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kim. Müh. Kerem BAY
(506001106)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 9 Mayıs 2002
Tezin Savunulduğu Tarih : 25 Mayıs 2002

Tez Danışmanı : Prof.Dr. A. Nusret BULUTCU
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Selma TÜRKAY
Doç.Dr. Ersan Kalafatoğlu (TÜBİTAK MAM)

HAZİRAN 2002

ÖNSÖZ

Dünya bor cevherleri rezervinde başı çeken Türkiye, Dünya pazarındaki yerini sağlamlaştırmak ve geliştirmek ilkesi ile bor teknolojisinde her geçen gün ilerlemeler kaydetmektedir. Bu rekabet ortamında, yine önemli bir bor bileşiği olan borik asit üretimindeki bazı problemlere günümüzde halen yanıt aranmaktadır. Bu sorunlar şimdiki ve gelecekteki genç mühendislerin üzerinde durması gereken bir konudur.

Bu tez çalışmasında kolemanit cevherinden borik asit üretiminde karşılaşılan ve verimi düşüren Mg safsızlıklarına cevap aranmıştır. Proseste yapılabilecek değişikliklerle buna nasıl önlem alınabileceği ve üretim veriminin ne şekilde artacağı araştırılmıştır. Bu çalışmanın uygulanabilecek yeni teknolojilere ışık tutmasını umarım.

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca bende büyük emeği olan, yakın ilgisi ve içtenliği ile her zaman yanımda bulunan, tez çalışmam sırasında da hiçbir ilgi ve desteğini benden esirgemeyen, tecrübelerini benimle paylaşan saygıdeğer öğretmenim Prof. Dr. A.Nusret BULUTCU'ya en içten dileklerimle teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam esnasında, bana tecrübeleriyle yardım eden ve fikirler veren, Doç. Dr. Nergül Yavaşoğlu, Doç. Dr. Hale Gürbüz ve Dr. Perviz Sayan'a teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

İyi ve kötü günlerimi benimle paylaşan, arkadaşlarım Ar. Gör. Burcu Kuşkay, Ar. Gör. Abdullah Ceyhan ve Askar İlyaskarov başta olmak üzere tüm Kimya Mühendisliği Bölümü çalışanlarına yanımda olduklarından dolayı teşekkür ederim.

Benim bu günlere gelmemde büyük pay sahibi olan aileme bana desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

MAYIS 2002 Kerem BAY

İÇİNDEKİLER

TABLO LİSTESİ iv
ŞEKİL LİSTESİ v
ÖZET vi
SUMMARY vii

1. GİRİŞ VE AMAÇ 1

2. TEORİK KISIM 9
2.1. Bor minerallerinin yapısı 9
2.2. Kil minerallerinin yapısı ve asitlerle reaksiyonu 11
2.3. Kolemanit konsantresinin kimyasal yapısı 13
2.4. Kolemanitten borik asit üretiminde çözeltiye magnezyum ve silis geçişi ve etkileri 16

3. DENEYSEL TEKNİKLER VE ANALİTİK YÖNTEMLER 21
3.1. Deneylerde kullanılan hammaddeler 21
3.2. Kimyasal analiz yöntemleri 22
3.2.1. Borik asit tayini 22
3.2.2. Kalsiyum + Magnezyum tayini 22
3.2.3. Kalsiyum tayini 23
3.2.4. Magnezyum tayini 23
3.3. H_3BO_3 - $Ca(CH_3COO)_2$ - H_2O sistemi için çözünürlük izotermlerinin çıkarılması 23
3.4. Reaksiyon sistemi 25

4. DENEYSEL SONUÇLAR 29
4.1. H_3BO_3 - $Ca(CH_3COO)_2$ - H_2O sisteminin çözünürlük verileri 29
4.2. Kolemanit mineralinin asetik asit ile reaksiyonu 32
4.3. Kolemanit cevherinin CH_3COOH ve CH_3COOH - H_2SO_4 asit karışımları reaksiyonu sonucu çözeltiye magnezyum geçişi 35

5. TOPLU SONUÇLAR 38

KAYNAKLAR 40

EKLER 42

ÖZGEÇMİŞ 53

TABLO LİSTESİ

No		Sayfa
Tablo 2.1.	Önemli bor mineralleri (silikatlı bor mineralleri hariç)	10
Tablo 2.2.	Çeşitli kil minerallerinin tipik kimyasal yapıları	12
Tablo 2.3.	Değişik partikül boyutlu ve tenörlü Espey kolemanit konsantrelerinin kimyasal yapıları	15
Tablo 2.4.	Kimyasal yapısı verilen kolemanit cevherlerinin hesaplanan mineralojik yapısı	16
Tablo 3.1.	45 ^{0}C çözünürlük eğrisi için hazırlanan karışım	24
Tablo 3.2.	90 ^{0}C çözünürlük eğrisi için hazırlanan karışım	24
Tablo 3.3.	Saf kolemanitle yapılan reaksiyonlar için reaktan girdileri.....	27
Tablo 4.1.	H_3BO_3 – $Ca(CH3COO)_2$'un saf suda çözünürlük değerleri	29
Tablo 4.2.	90 ^{0}C H_3BO3 – $Ca(CH3COO)_2$ çözünürlük değerleri	30
Tablo 4.3.	45 ^{0}C H_3BO_3 – $Ca(CH3COO)_2$ çözünürlük değerleri	30
Tablo A	Reaksiyonlar için hazırlanan karışımlar ve teorik ürünler.....	42
Tablo B	Saf kolemanit ile yapılan reaksiyonlardaki konsantrasyon değişimleri.....	45
Tablo C	Kolemanit cevheri ile yapılan reaksiyonlardaki konsantrasyon değişimleri.....	48

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1 : Kolemanitten borik asit üretiminde saf asetik asitle tasarlanan prosesin basitleştirilmiş akım diyagramı..... 6

Şekil 1.2 : Kolemanitten borik asit üretiminde asetik asit ve sülfürik asit karışımlarıyla tasarlanan prosesin basitleştirilmiş akım diyagramı 7

Şekil 3.1 : Kesikli reaktör 25

Şekil 3.2 : Kesikli reaksiyonun akımları 27

Şekil 4.1 : $Ca(CH_3COO)_2 – H_3BO_3 – H_2O$ sistemi 31

Şekil 4.2 : Kolemanit mineralinin saf asitlerle reaksiyonundaki borik asit konsantrasyonunun değişimi ($T = 90\ ^0C$) 32

Şekil 4.3 : Kolemanit mineralinin saf asitlerle reaksiyonundaki Ca konsantrasyonunun değişimi ($T = 90\ ^0C$) 33

Şekil 4.4 : Kolemanit mineralinin asetik asit ve sülfürik asit karışımlarıyla reaksiyonundaki borik asit konsantrasyonunun değişimi 34

Şekil 4.5 : Kolemanit mineralinin asetik asit ve sülfürik asit karışımlarıyla reaksiyonundaki Ca konsantrasyonunun değişimi 34

Şekil 4.6 : Kolemanit saf asetik asitle reaksiyonunda çözeltiye geçen magnezyum konsantrasyonunun değişimi..... 36

Şekil 4.7 : Kolemanit saf asetik ve sülfirik asit karışımlarıyla reaksiyonunda çözeltiye geçen magnezyum konsantrasyonunun değişimi 37

Şekil D : Çözünürlük deneylerindeki çöken katının x-ışınları analizi (gowerit)..... 50

KOLEMANİTTEN ZAYIF ASİTLERLE BORİK ASİT ÜRETİMİ

ÖZET

Kolemanit cevherinden H_2SO_4 kullanımı ile borik asit üretimi temelde basit bir proses olmasına karşın birçok soruna sahiptir. En önemli sorun cevherdeki magnezyumlu bileşiklerin çözeltiye geçerek çözünürlüğü çok yüksek olan $MgSO_4$ oluşturmasıdır. Prosesten hiçbir doğal çıkış yolu olmayan bu $MgSO_4$ girdisi, çözelti atılması ile dengelenmekte ve proses veriminin önemli ölçüde düşmesine neden olmaktadır.

Bu çalışmada kolemanit cevherindeki kil minerallerine etki etmeyen zayıf asitler kullanılarak sisteme giren magnezyumun kontrol edilebileceği varsayımı ortaya atılmış ve bu amaçla ara bileşik olarak asetik asit kullanımına dayanan prosesler önerilerek, bu önerilerin deneysel olarak geçerliliği araştırılmıştır.

Deneylerde kalsiyum asetat – borik asit – su sisteminin çözünürlük diyagramı stokiometrik koşullarda 45 ^{0}C ve 90 ^{0}C'lerde incelenmiştir. Nötr ortamda ve 90 ^{0}C'de gowerit oluşumu ile ek bir katı fazın oluştuğu ve bu nedenle reaksiyonların asit fazlalığında yapılmasının gerekliliği bulunmuştur.

Saf CH_3COOH ve değişik oranlardaki H_2SO_4 – CH_3COOH asit karışımları ile yürütülen deneylerde kolemanitten çözeltiye geçen magnezyum konsantrasyonunun sadece H_2SO_4 kullanımına göre 10 kat azaldığı belirlenmiştir. Bu çalışma ile asetik asit varlığının H_2SO_4 – CH_3COOH asit karışımları ile yürütülen reaksiyonlarda tampon etkisi yaratarak ortam pH'sını yükselttiği ve kil minerallerine etki etmeyerek çözeltiye magnezyum geçişini düşürdüğü belirlenmiştir.

PRODUCTION OF BORIC ACID FROM COLEMANITE ORES BY WEAK ACIDS

SUMMARY

Although boric acid production from colemanite ores by the use of H_2SO_4 is basically a simple process, it has several problems particularly during the production stages. The most important problem is the transfer of magnesium compounds into the mother solution by the formation of highly soluble $MgSO_4$ salt. The input of $MgSO_4$, which has naturally no exit from the process, is balanced by the discharge of the solution and this causes substantial decrease in the process efficiency.

In this study, it has been assumed that the accumulation of magnesium impurity in the system may have been controlled by the use of weak acids, which does not decompose the clay minerals in the colemanite ores. In accordance with this fact, two different process models have been introduced and their validity has been investigated experimentally.

In the experiments the solubility of the ternary mixture calcium acetate – boric acid – water was determined in stoichiometric ratios and at various temperatures of 45 ^{0}C and 90 ^{0}C. Under neutral conditions an additional solid phase, gowerit, was formed above 80 ^{0}C. As result of this it has been found that the reactions must be carried out in the excess of acids in order to prevent the formation of gowerit.

In the experiments reaction is carried out, with pure acetic acid and different ratios of H_2SO_4 : CH_3COOH mixtures. It has been determined that the amount of magnesium passing into the solution has decreased about 10 times comparing to the use of pure H_2SO_4.

In this study it was observed that the presence of acetic acid in the dissolution reactions of colemanite carried out with varying CH_3COOH : H_2SO_4 mixtures cause an increase in the pH of the solution by creating a buffer effect and consequently preventing the release of magnesium to the solution by inheriting the decomposition of clay minerals.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Kolemanitten borik asit üretimi, aşağıdaki temel reaksiyona göre borik asitten daha kuvvetli bir asidin kolemanitle etkileşmesiyle oluşur.

$$Ca_2B_6O_{11}.5H_2O + 4HX + 2H_2O \rightarrow 6\ H_3BO_3 + 2CaX_2 \quad .....(1.1)$$

Endüstriyel olarak kullanılan hemen hemen tek asit, ucuzluğu ve kazandırdığı ek avantajlar nedeniyle sülfürik asittir. Bu reaksiyon :

$$Ca_2B_6O_{11}.5H_2O + 2H_2SO_4 + 6H_2O \rightarrow 2CaSO_4.2H_2O + 6H_3BO_3 \quad .....(1.2)$$

eşitliğine göre yürümekte olup, reaksiyon ürünü olan $CaSO_4.2H_2O$ (jips) oldukça düşük çözünürlüğü nedeniyle çözeltiden kolayca ayrılabilmekte ve kalan çözeltiden borik asit kristallendirilebilmektedir. Jipsin düşük çözünürlüğünün kazandırdığı proses basitliği, kalsiyum iyonu ile düşük çözünürlüklü tuzlar oluşturabilen diğer tüm asitler (örneğin fosforik asit, oksalik asit vs.) için de geçerlidir.

Kalsiyum iyonu ile yüksek çözünürlüğe sahip tuzlar oluşturan asitlerin borik asit üretim proseslerinde kullanımı, prosesin yapısını kısmen değiştirir. Çözünürlüğü yüksek kalsiyum tuzunun fraksiyonlu kristalizasyonla borik asitten ayrılması gereklidir. Ancak borik asit kristallerinin yüksek çözünürlüklü tuzların derişik çözeltilerinden ayrılmasında, yeterli saflıkta borik asit üretimi için, sülfürik asitli prosese göre çok daha etkin bir yıkama gerekir. Yıkama kademesinin varlığı sisteme su girdisi demek olup, prosesin su dengesini etkilemektedir.

Sülfürik asit kullanımının prosesin su dengesi açısından yararlı yanı, kalsiyum sülfatın kristal suyu içerecek şekilde çökmesidir. Eşitlik (1.1) ve (1.2)'in karşılaştırılmasından kolayca görülebileceği gibi, (1.2) reaksiyonunda 3 kat fazla su girdisi gerekmekte olup, bu su ürün kalitesini arttıracak tüm yıkama işlemlerinde kullanılmaktadır.

Yukarıda tartışılan tüm sorunlar, kolemanit mineralinin saf yapısı düşünülerek ve kolemanit cevherindeki yan minerallerin reaksiyonlara hiçbir şekilde katılmadığı, sadece çözünmeyen katı madde oluşturduğu varsayımı üzerine kurulmuştur. Borik asit üretim prosesleri ve temelde bu prosese benzeyen fosforik asit üretim proseslerinde yukarıda sayılan temel sorunlar uzun yıllardır tartışılmıştır.

Ancak kolemanitten borik asit üretim prosesinde, üzerinde fazla durulmamış, oldukça önemli bir problem vardır. Bu problem, üretim prosesinde kullanılan asidin, kolemanit cevherinin yan mineralleri ile verdiği reaksiyonlardan kaynaklanmaktadır [1].

Rezerv ve tenör açısından dünyanın en zengin kolemanit yataklarına sahip olan ülkemizde, cevher yatağından çıkartılan cevher, zenginleştirme işleminden sonra borik asit üretimine verilmektedir. Ortalama %40 H_3BO_3 içerikli bu konsantre, kolemanit mineralinin %50,9 B_2O_3 içeriği göz önüne alınırsa, yaklaşık %21 civarında kolemanit harici mineral içeriyor demektir. Ortalama konsantre tenöründen sapma olarak ±%2 B_2O_3 alınırsa, kolemanit harici minerallerin %17 – 25 seviyesinde olacağı görülür. Borik asit üreticileri, %42 ve daha üstü B_2O_3 içerikli konsantre alarak sorunlarını azaltmaya yönlenseler bile sorunu tam olarak çözmelerinin mümkün olmadığı, ikincil minerallerin oranındaki değişimin düşüklüğünden anlaşılabilir.

Kolemanit cevherindeki yan minerallerin cinsi ve yapısı sabit değildir. Bu yan minerallerin cinsi ve yapısı cevher yatağının işlenen yapısı ile ilgilidir. Ancak özellikle borik asit üretim prosesini etkileme faktörü göz önüne alınarak, yan mineralleri sınıflandırmak mümkündür.

Bu sınıflandırma aşağıdaki şekildedir:

a) Reaksiyon girdi ve ürünleri ile reaksiyon vermeyen mineraller.
b) Reaksiyon girdi ve ürünleriyle doğrudan reaksiyon veren mineraller.
c) Reaksiyon girdi ve ürünleriyle belirli koşullarda reaksiyon veren mineraller.

Kullanılan asit ile reaksiyon vermeyen mineraller, prosese bilinen etkiler (filtrasyon hızının değişmesi gibi) dışında ek bir etki getirmez. Bu nedenle bunları zararsız yan mineraller olarak görmek olasıdır. Doğal silis (SiO_2) bu gruptan olmasına karşın kolemanit cevherinde nadiren ve ancak düşük oranlarda bulunur.

Kolemanit mineralindeki yan mineral nitelikli her türden borat minerali, kullanılan asidin cinsi ne olursa olsun asit ile reaksiyon verir ve yan mineralin katyonu kullanılan asit ile çözünen veya çözünmeyen bileşikler oluşturur. Borik asit proseslerinin temel sorunu çözünen bileşiklerin oluşumudur. Zira sürekli üretim prosesinde oluşan bu ürünlere de çıkış olanağı sağlanmalıdır. Aksi halde sistemde birikerek çok farklı sorunlara yol açar.

Kolemanit ile birlikte bulunan diğer borat mineralleri genelde kalsiyum, magnezyum ve stronsiyum esaslıdır. Kolemanit harici diğer kalsiyumlu mineraller ya farklı hidrat seviyeli ya da farklı borat seviyeli mineraller olup, bu mineraller tıpkı kolemanit gibi reaksiyon verirler ve su dengesindeki etkileri haricinde hiçbir yan etkileri yoktur. Benzer etki stronsiyum boratlar için de geçerlidir. H_2SO_4 ile reaksiyonla, çözünürlüğü düşük $SrSO_4$ oluşturan bu minerallerin çözeltide düşük konsantrasyonlu stronsiyum iyonu oluşturmasından öte prosese hiçbir yan etkisi yoktur. Ancak magnezyum içeren tüm boratlar, her cins asit ile çözünürlüğü yüksek magnezyum tuzları oluştururlar. H_2SO_4 kullanımı ile oluşan $MgSO_4$'ın prosese sürekli girişi olmasına karşın hiçbir doğal çıkışı yoktur. Uygulanan hemen hemen tek ekonomik yöntem, proses çözeltisindeki magnezyum konsantrasyonunun proseste sorun yaratmayacak seviyeye kadar artışına izin vermek ve prosese giren magnezyuma eşdeğer magnezyum içeren çözeltiyi atmaktır. Bu işlem çevresel sorunlar yaratması yanında, B_2O_3 bazında verimi düşüren bir

etki oluşturur. Çevresel açıdan yanlış bu çözüm yerine biraz daha uygun bir çözüm, atık çözeltinin buharlaştırılarak derişikleştirilmesi, derişik çözeltiden borik asit kristalizasyonu ve çok daha düşük B_2O_3 debili ancak çok daha yüksek $MgSO_4$ içerikli çözeltinin, özellikle denize, deşarjıdır.

Magnezyum boratlarla ilgili olarak yapılan tüm açıklamalar alkali metal boratlar için de doğrudur.

Cevher yatağının yapısına müdahale etme hakkımız olmadığı göz önüne alınırsa yukarıda açıklanan sorunlarla mücadele etmek, bizlerin ve gelecek kuşakların üzerinde uğraş verdikleri konular olacaktır.

Benzer sorunlar, reaksiyon ürünü olan borik asidin kolemanit cevherindeki her türlü mineral içindeki iyonları kompleksleşmesi ile de oluşabilir. Boraksın benzer etkileri hakkında birçok bilgi olmasına karşılık, borik asidin bu tip etkileri çok az incelenmiş bir konudur.

Tüm yukarıda açıklananlar, reaksiyon girdi ve ürünleri ile doğrudan reaksiyon veren maddeler için geçerli olup, kaçınılmaz olarak oluşan bu tip olaylar, pahalı da olsa çözümlenmesi gereken problemleri oluşturur.

Tüm bu kaçınılmaz olayların aksine, reaksiyon girdi ve ürünleri ile belirli koşullarda reaksiyon veren minerallerin varlığındaki olaylar, koşulların kaldırılması ile çözümlenebilecek yapıdadır. Gerçekte çözümlenebilir yapıdaki bu olaylar borik asit üretim prosesinin en problemli kısmını oluştururlar.

Kolemanit cevherindeki en önemli yan mineral (veya mineraller) alümina silikat yapılı olanlardır. Uygun pH ve reaksiyon koşullarında tamamen inert yapılı olan bu mineraller, uygun olmayan koşullarda kullanılan asitle reaksiyon vererek bozunur ve sorun oluşturan ürünlere dönüşürler. Oluşan temel reaksiyonlar aşağıdaki şekilde basitleştirilebilir.

$$M^{+2}.SiO_3 + H_2SO_4 \rightarrow MSO_4 + H_2O + SiO_2 \qquad \text{.....(1.3)}$$

$$M_2^{+3}.(SiO_3)_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow M_2^{+3}(SO4)_3 + 3H_2O + SiO_2 \quad \text{.....(1.4)}$$

$$M_2^{+3}.(SiO_3)_3 + 6H_2O \rightarrow 2M^{+3}(OH)_3 + 3H_2SO_4 \quad \text{.....(1.5)}$$

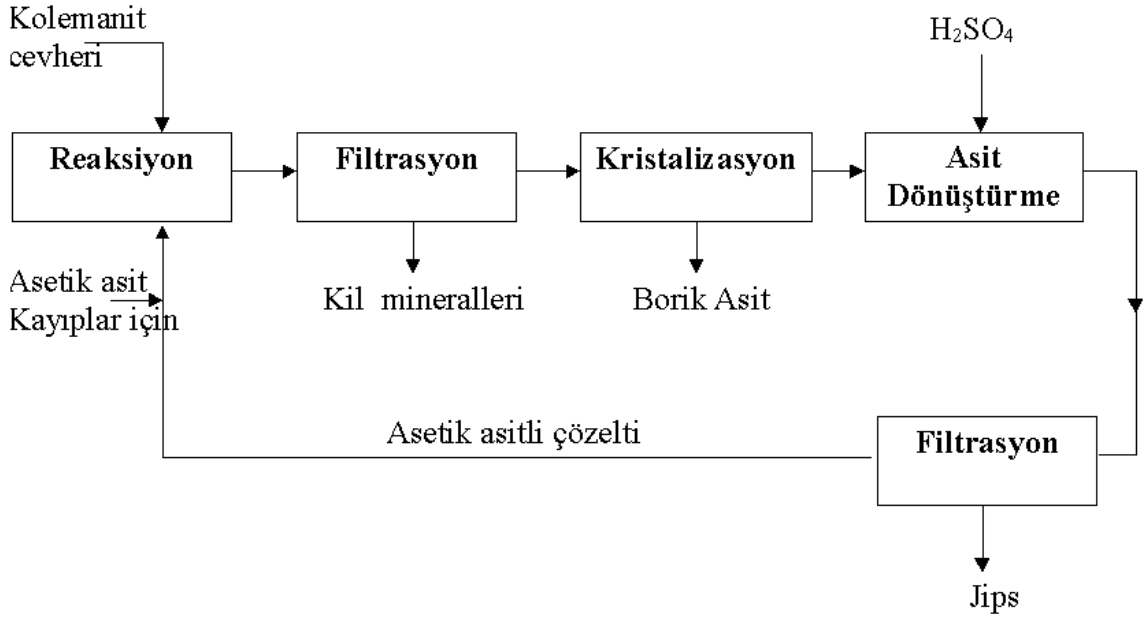
Bu kademede iki temel sorun ortaya çıkar. Birinci sorun, reaksiyon sonucu jel yapılı silis alüminyum hidroksit oluşumu nedeniyle filtrasyon kademesinin zorlaşması ve filtrasyon hızının düşmesidir. Ayrıca çözünen silis, borik asit kristalizasyonunda da ek sorunlar yaratmaktadır. İkinci önemli sorun, reaksiyonda oluşan metal sülfatların yüksek çözünürlüklü olanlarının yukarıdaki açıklanana benzer olarak sistemde birikme sorunları yaratmasıdır.

Silikat bozunması, kolemanit cevheri ile asidin reaksiyona girdiği tanktaki serbest asit konsantrasyonuna bağlıdır. Kesikli çalışan proseslerde serbest asit konsantrasyonu başlangıçta çok yüksek olup, reaksiyon ilerledikçe azalmaktadır. Bu koşullarda silikat bozunması çok etkin olup, sadece bu nedenle proses verimi çok düşmektedir. Sürekli proseslerde bu etki daha düşük seviyede de olsa hala mevcuttur. Özellikle asidin reaksiyon tankına besleme noktaları civarındaki lokal asit konsantrasyonları silikat dekompozisyonunu hızlandırmaktadır. Yüksek verimli proseslerde, silikat dekompozisyonu nedeniyle ortama giren çözünebilir tuzların düşük çıkış hızları, bu tuzların konsantrasyonlarının hızla yükselmesine neden olmakta ve verimi sınırlayıcı faktör olarak ortaya çıkmaktadır. Bu yolla oluşan verim kaybı %5 – 10 seviyesindedir.

Silikat dekompozisyonunu engellemenin en iyi yöntemi endüstride kullanılanın aksine proseste zayıf asitlerin kullanılmasıdır. Asetik asit ve daha zayıf asitlerin silikat esaslı kil minerallerini bozundurmadığı bilinmektedir [3]. Buna karşın, bu asitlerin çoğunluğu, borik asitten daha kuvvetli asitler oldukları için kolemaniti borik aside bozundurabilmektedir.

Bu çalışmanın amacı, kolemanitten borik asit üretiminde ara bileşik olarak asetik asit kullanılma olanaklarının araştırılmasıdır. Böyle bir olasılık iki farklı şekilde değerlendirilebilir.

1. **Yöntem**: Kolemanit bozundurma reaksiyonunda asetik asit kullanılarak, borik asit ve kalsiyum asetatı çözeltide tutarken, asitten etkilenmeyen kil minerallerini filtrasyonla ayırmak, çözeltiden borik asidi kristallendirmek, kalsiyum asetatlı çözeltiyi H_2SO_4 ile reaksiyona sokarak jipsi ($CaSO_4.2H_2O$) çöktürmek ve serbest hale geçen asetik asidi prosese geri beslemek. Önerilen bu yöntemin basitleştirilmiş akım diyagramı aşağıda verilmiştir.



Şekil 1.1 Kolemanitten borik asit üretiminde saf asetik asitle tasarlanan prosesin basitleştirilmiş akım diyagramı.

Bu prosesin görünen avantajı şunlardır:

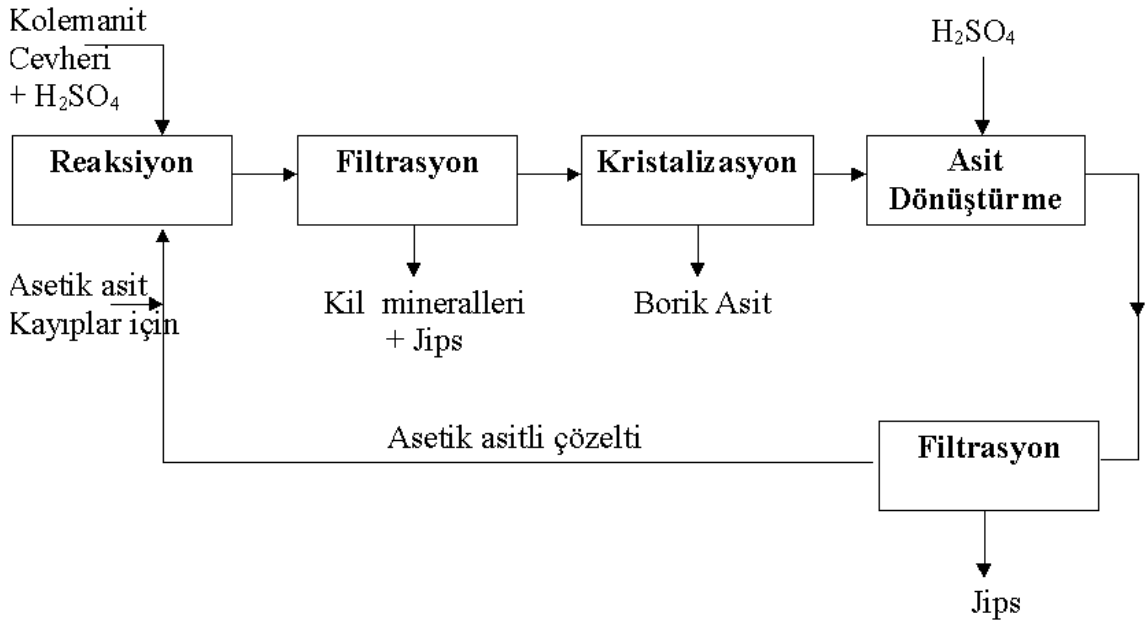
- Kil mineralleri kuvvetli asitle karşılaşmadığı ve bozunmadığı için proses verimi arttırılabilir.
- Kil mineralleri oldukça saf yapıda elde edilebileceği için özellikle seramik sanayinde kullanılabilecek yapıda bir yan ürün oluşturabilir.

Bu prosesin görünen dezavantajları ise şunlardır:

- Sistemde kaçınılmaz olarak asetik asit kaybı mevcuttur.
- Sistemde ek bir filtrasyon işlemi vardır.

- Yüksek kalsiyum asetatlı ortamda kristallendirilecek borik asidin mevcut uygulamalara göre çok daha yüksek miktarda su ile yıkanması gerekebilir.

2. **Yöntem**: Kolemanitin bozundurulmasında asetik asit ve H_2SO_4 karışımı kullanılarak ortam pH'sını tamponlamak, oluşan jips ve reaksiyondan etkilenmeyen kil minerallerini filtrasyonla ayırmak, borik asidi kristallendirmek, çözeltideki kalsiyum asetatı yeniden asetik aside dönüştürerek prosese geri beslemek. Bu yöntemin basitleştirilmiş akım diyagramı aşağıda verilmiştir.



Şekil 1.2 Kolemanitten borik asit üretiminde asetik asit ve sülfürik asit karışımlarıyla tasarlanan prosesin basitleştirilmiş akım diyagramı.

Bu prosesin konvensiyal proses ile en önemli farkı reaksiyon ortamında kuvvetli ve zayıf asidin birlikte kullanımıdır. Bu yöntemde zayıf asidin tamponlama etkisinden yararlanarak kil mineralleri reaksiyona sokulmazken, kolemanitin kalsiyumu asit kullanma oranına bağlı olarak, belirli oranda jips halinde çöktürülerek prosesin ileri aşamalarında karşılaşılabilecek sorunları asgariye indirmeyi amaçlamaktadır.

Bu prosesin avantajları:

- Uygun kuvvetli/zayıf asit oranlarında verimi yükseltir.
- Karşılaşılabilecek sorunlar birinci yönteme göre daha bilinir yapıdadır.
- Çok düşük asetik asitli ortamdaki reaksiyon koşullarında çok avantajlı hale gelir.

Bu prosesin dezavantajları:

- Cevherdeki kil mineralleri başka amaçla kullanımdan uzak bir yapıda elde edilmektedir.
- Jipsin daha düşük bir kısmı değerlendirilebilir yapıdadır.
- Sistemde ek bir filtrasyon kademesi vardır.
- Sistemde kayıpları karşılamak için asetik asit kullanımı gereklidir.

Bu proseslerin her ikisi hakkında da literatur bilgisi mevcut değildir.

Çalışmamızın temeli önerilen bu proseslerin:

- Mümkün olup olmadığını araştırmak.
- Hangisinin teknolojik açıdan daha uygun olduğunu saptamaktır.

2. TEORİK KISIM

2.1 Bor Minerallerinin Yapısı

Borik asit üretiminde içinde herhangi bir bor minerali olan hemen her cins cevher kullanılmaktadır. Ülkemizde mevcut üç temel cevher tinkal, kolemanit ve üleksit olup, bir cevherin ana yapısı o cevhere ismini veren mineral tarafından oluşturulmaktadır. Ancak her cevherde ana mineral haricinde farklı bor mineralleri de vardır.

Bor cevher yataklarının oluşumunun nedeni volkanik olup, volkanik faaliyetler sırasında uçuculuğu yüksek tüm maddeler buhar fazı olarak dışarı çıkarlar. Çıkan fazlar içinde yüksek uçuculuklu borik asit kaçınılmaz olarak bulunurken, alkali metallerin (Na, K, Li) klorür, bromür ve karbonatları buna refakat ederler. Bu gazın yoğuşması ile oluşan göller, alkali göller olarak isimlendirilir ve birçok kimyasal maddenin üretim kaynağını oluştururlar. ABD'deki Searles gölü bu oluşumun tipik bir örneğidir.

Göl sularına karışan borik asit alkali bikarbonatlarla reaksiyona girerek alkali boratları oluşturur. Bu alkali boratların aynı göl sularında mevcut toprak alkali metallerle reaksiyonu ile genelde yüksek kristal suyu içeren sodyum – kalsiyum, kalsiyum, magnezyum ve kalsiyum – magnezyum boratlar oluşur. İlk oluşanlar boraks yanında hemen her zaman üleksittir. Halen canlı yatak olarak tanımlanan Güney Amerika yatakları temelde bu iki minerali içerir.

Tinkal ve üleksit minerallerinin diğer kayaçlarla ikincil reaksiyonundan, koşullara bağlı olarak çok farklı mineraller oluşmaktadır. Bu oluşumda temel etki ikincil reaksiyona giren katyonların (özellikle toprak alkali metal iyonlarının) cinsi olup, bu etkiyi mineralin kristalografik yapısını belirleyen sıcaklık etkisi takip eder. Tablo 2.1 önemli bor minerallerinin yapısını ve bulunduğu yöreleri göstermektedir.

İkincil bir oluşum olan kolemanit yataklarında kalsiyum katyonu yanında hemen her zaman magnezyum, stronsiyum ve sodyum mineralleri mevcuttur. Bu katyonlardan en etkin olanı magnezyumdur.

Tablo 2.1 Önemli bor mineralleri (silikatlı bor mineralleri hariç).

Mineral ismi	**Kimyasal formülü**	**Oluşum bölgeleri**
Sasolit	H_3BO_3	İtalya, Kuzey Amerika
Tinkalkonit	$Na_2B_4O_7.5H_2O$	Dehidratasyon ürünü olarak boraksla birlikte bulunur
Kernit (Rasorit)	$Na_2B_4O_7.4H_2O$	Kuzey Amerika, Güney Amerika
Boraks (Tinkal)	$Na_2B_4O_7.10H_2O$	Türkiye, Kuzey Amerika, Güney Amerika, Tibet
Probertit	$Na_2CaB_5O_9.5H_2O$	Türkiye, Kuzey Amerika
Uleksit	$NaCaB_5O_9.8H_2O$	Türkiye, Güney Amerika, Kuzey Amerika, Çin
Nobleit	$CaB_6O_{10}.4H_2O$	
Gowerit	$CaB_6O_{10}.5H_2O$	
Kolemanit	$Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$	Türkiye, Kuzey Amerika
Meyerhofferit	$Ca_2B_6O_{11}.7H_2O$	Türkiye, Kuzey Amerika
İnyoit	$Ca_2B_6O_{11}.13H_2O$	Türkiye, Kuzey Amerika, Güney Amerika
Pandermit (Priceit)	$Ca_4B_{10}O_{19}.7H_2O$	Türkiye, Kuzey Amerika
Terçit	$Ca_4B_{10}O_{19}.20H_2O$	Türkiye
Kurnakovit	$Mg_2B_6O_{11}.15H_2O$	Türkiye, Kuzey Amerika, Güney Amerika
Inderit	$Mg_2B_6O_{11}.15H_2O$	Türkiye, Kuzey Amerika, Rusya
Hidroborasit	$CaMgB_6O_{11}.6H_2O$	Türkiye, Rusya
Veatekit	$SrB_6O_{10}.2H_20$	Kuzey Amerika, Türkiye
Aşarit	$Mg(BO_2)(OH)$	Orta Asya

Kalsiyum boratların (Kolemanit, gowerit, nobleit, meyerhofferit, inyoit, pandermit ve terçit) asitlerle olan reaksiyonu birbirinden farklı değildir. Bu mineraller aynı kimyasal

yapıların farklı kristal su içerikli fiziksel yapıları olarak göz önüne alınırsa üç ayrı grup oluşturulur. Bunlar mineralojik gösterimle aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.

$CaO_3.3B_2O_3.xH_2O$ (x = 4, 5) (Nobleit, gowerit)

$2CaO.3B_2O_3.xH_2O$ (x = 5, 7, 13) (Kolemanit, meyerhofferit, inyoit)

$4CaO.5B_2O_3.xH_2O$ (x = 7, 20) (Pandermit, terçit)

Bu sıra geçekte karşılaştıkları kalevi ortam ile ilişkilidir. Kolemanit minerali nispeten yüksek kalevi ortamda oluşan bir mineraldir.

Magnezyum boratlar, Orta Asya'daki (örneğin Kazakistan'dakiler) yataklar haricinde etkin mineraller değildir. Ancak ülkemiz bor yataklarında sıkça rastlanmaktadır.

Kolemanit cevherinin işlenmesindeki en önemli sorun kalsiyum harici katyonların oluşturduğu minerallerin de prosese girmesidir. Proseslerde sorun yaratan en önemli mineraller magnezyumlu boratlardır. Çünkü bu mineraller tıpkı kolemanit gibi asitlerle reaksiyona girerek borik asit oluştururken, yan ürün olarak çözünürlüğü yüksek magnezyum tuzlarını oluşturur.

2.2 Kil Minerallerinin Yapısı ve Asitlerle Reaksiyonu

Değişik cinsten kil mineralleri kolemanit cevherindeki ana mineralin kaçınılmaz komşularıdır. Doğal koşullarda kolemanit mineraline hiçbir yan etkisi olmayan, hatta su geçirmezlik özelliği nedeniyle çok zaman onun yapısını koruyan bu kil mineralleri, borik asit üretim proseslerinde sorunlar yaratabilmektedir. Bu sorunların anlaşılması için öncelikle bu kil minerallerinin kimyasal yapısı bilinmelidir.

Kil mineralleri, 0,01 - 2 μm boyutları ile son derece düşük partikül boyutlu maddelerdir [1]. Bu partikül boyutları ile, başka hiçbir sorun yaratmasalar bile, borik asit çözeltilerinin filtrasyonunda yeterince sorun yaratırlar. Varlıkları nedeniyle oluşan düşük filtrasyon hızları, gerekli filtre alanlarını büyütürken, yüksek yüzey alanları nedeniyle fazla çözelti adsorpsiyonuna neden olarak kayıpları arttırırlar. Tüm bu sorunlar, filtre alanları büyütülerek ve yeterli yıkama koşulları yaratılarak çözümlenebilir yapıdadır.

Kil mineralleri, temelde demir, alüminyum ve magnezyum hidratlı silikatlardan oluşur. Ancak bu yapıya, farklı iyonik eşdeğerli katyonlarda katılır. Genelleştirilmiş kil minerali yapısı aşağıdaki gibidir.

$$(M'_2O)_x.(M''O)_y.(M'''_2O_3)_z.(SiO_2)_m.(H_2O)$$

Burada M katyonları temsil etmekte olup, M' bir değerli (Na, K, Li) M'' iki değerli (Ca, Mg, Mn), M''' üç değerli (Al, Fe, vs.) katyonları göstermektedir. Kil minerallerinin ana yapısında etkin olan gruplar, SiO_2 yanında Al_2O_3 ve Fe_2O_3 (çok zaman ikisinin toplamı olan R_2O_3 olarak ifade edilir) ve MgO'tir. Bu nedenle kil minerallerine çok zaman magnezyum, alüminyum ve demir silikatların hidratlı yapısı olarak bakılır.

Tablo 2.2. çok sık karşılaşılan kil minerallerinin tipik analiz sonuçlarını vermektedir. Bu tabloda, kaolin grubu minerallerden nakrit ve diktit, montmorillonit minerallerinden sankonit ve nontronite ve ayrı grup oluşturan illite yer verilmemiştir.

Tablo 2.2 Çeşitli kil minerallerinin tipik kimyasal yapıları [15].

Grup	Mineral	105 ^{0}C'deki %nem	Kızdırma kaybı, %	%SiO_2	%R_2O_3	%CaO	%MgO
Kaolin mineralleri	Kaolinit	0,60	13,60	45,44	39,32	0,08	0,08
	Anauxit	1,38	12,07	52,46	33,89	0,03	-
	Halloysit	4,45	15,94	40,26	38,25	0,22	-
Montmorillonit mineralleri	Montmorillonit	14,81	7,99	51,14	20,59	1,62	3,22
	Hektorit	9,90	2,24	55,86	0,16	eser	25,03
	Saponit	13,65	6,85	42,99	8,09	2,03	22,96
Attapulgite	Attapulgit	9,73	10,13	55,03	13,77	-	10,49

Kaolin mineralleri çok düşük MgO ve CaO içerirken, çok yüksek oranda R_2O_3 (Al_2O_3 + Fe_2O_3) içeriklidirler. Bu minerallerde R_2O_3 toplamı SiO_2 % sine oldukça yakındır. Ülkemiz kolemanitleri nispeten yüksek MgO içerikli ve SiO_2/Al_2O_3 oranı genelde 2,5 -

3,5 arası olup, bu oran 4'e kadar yükselebilmektedir. Bu oranın genelde montmorillonit grubu minerallerince karşılandığı görülür. Ancak kolemanit konsantrelerindeki SiO_2/MgO oranının 2 – 4,5 arasında değişmesi, konsantrede ya magnezyum boratların varlığını veya birden fazla montmorillonit grubu kil minerallerinin varlığını göstermektedir.

2.3 Kolemanit Konsantresinin Kimyasal Yapısı

Kolemanit cevheri, cevher zenginleştirme yöntemleri kullanılarak, konsantre edildikten sonra borik asit üretiminde kullanılmaktadır. Konsantratör tesislerinden çıkan konsantreler genelde 3 farklı boyuta göre sınıflandırılmaktadır. Bu boyutlar:

- 25/100 mm bölgesindekiler : Genelde en yüksek B_2O_3 içerikli olup, en kaliteli kolemanit konsantresidir.
- 3/25 mm bölgesindekiler : Oldukça yüksek B_2O_3 içerikleri ile borik asit üretimi için iyi bir hammaddeyi oluştururlar.
- 0/3 mm bölgesindekiler : En kalitesiz konsantre türü olup genelde diğerleri ile harmanlanıp borik asit üretiminde kullanılırlar.

Tablo 2.3 Espey kolemanit konsantratöründe üretilen farklı boyutlu ve farklı B_2O_3 tenörlü konsantrelerin kimyasal yapılarını göstermektedir.

Tablo 2.3'teki kimyasal yapılardan giderek ve o yapıya ait x – ışınları difraksiyon sonuçlarını da göz önüne alarak ana yapıyı tahmin etmek oldukça güçtür. Zira , özellikle bazı katyonlar birden fazla mineral tarafından içerilebilmektedir. Örneğin kalsiyum, ana mineral olan kolemanitin önemli komponenti olmasına rağmen, kil minerallerinde de yer alır. Ayrıca dolomit ve kalsit mineralleri halinde de mevcut olabilir. Tüm bunlara ilave olarak kompleks boratlar halinde de bulunabilirler. Buna benzer olarak stronsiyum hem boratlar halinde hem de kil minerallerinin içinde mevcut olabilir.

Tablo 2.3'teki kimyasal yapılardan gidilerek aşağıdaki kabullerle mineralojik yapıları hesaplanmıştır. Yapılan kabuller:

- Tüm stronsiyum, veatekit ($SrB_6O_{10}.2H_2O$) mineralinden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle stronsiyuma eşdeğer B_2O_3 hesaplanarak toplam B_2O_3'ten çıkarılmaktadır.
- Kalan B_2O_3 kolemanitten kaynaklanmaktadır. Buradan giderek kolemanit minerali ve eşdeğer CaO miktarı hesaplanmaktadır.
- Toplam R_2O_3'in % 51 SiO_2, %21 R_2O_3, %1,5 CaO ve %3 MgO içerikli montmorillonit mineralinden kaynaklandığı varsayımı ile montmorillonit oranı hesaplanmaktadır.
- Kolemanit ve montmorillonit eşdeğerinden kalan CaO, $CaCO_3$ olarak göz önüne alınmaktadır.
- Kalan SiO_2'in %56 SiO_2 ve %25 MgO içerikli hektarit cinsi mineralden kaynaklandığı varsayımı ile eşdeğer MgO hesaplanmaktadır.
- Kalan MgO'in $MgCO_3$ eşdeğeri hesaplanmaktadır.
- Toplam mineralin %100 kısmına uygunluğu kontrol edilmektedir.

Bu varsayıma göre Tablo 2.3'teki kimyasal yapılardan hesaplanan mineral yapıları Tablo 2.4'te verilmiştir.

Tablo 2.3. Değişik partikül boyutlu ve tenörlü Espey kolemanit konsantrelerinin kimyasal yapıları.

Bileşen	25/100 mm	3/25 mm				0/3 mm					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
B_2O_3 (%)	46,93	42,79	44,17	44,97	45,42	45,89	37,33	38,46	39,18	39,93	40,69	41,52
SiO_2 (%)	2,66	6,23	5,08	4,91	4,20	3,50	11,04	9,88	10,52	9,1	8,40	7,02
Fe_2O_3 (%)	0,3	0,50	0,48	0,27	0,39	0,35	0,89	0,73	0,59	0,71	0,62	0,51
Al_2O_3 (%)	0,53	1,72	1,18	1,14	0,86	0,98	3,17	3,41	2,49	2,57	1,64	2,21
CaO (%)	24,76	25,13	25,43	25,11	25,71	25,23	21,38	21,55	22,1	22,86	22,89	24,08
MgO (%)	0,82	1,62	2,35	0,98	1,83	1,23	3,7	3,23	2,16	2,01	2,34	1,81
SrO (%)	1,60	1,62	1,28	1,61	1,10	0,95	3,37	2,13	2,61	2,13	2,25	1,86
Pe (%)	-	0,35	0,33	0,26	0,27	0,25	0,62	0,51	0,58	0,5	0,44	0,36
As (ppm)	485	725	455	495	815	540	910	1085	730	685	840	730
SO_4 (%)	0,132	0,12	0,05	0,2	-	0,01	0,08	0,17	0,20	0,004	0,06	0,13
Na_2O (%)	0,168											

Li (%)	0,0048											

Tablo 2.4 Tablo 2.3'te kimyasal yapısı verilen kolemanit cevherlerinin hesaplanan mineralojik yapısı.

Numune No	Vetahit %	Kolemanit %	Montmo. %	$CaCO_3$ %	Hektarit %	$MgCO_3$ %	Toplam
1	5,4	86,0	4,24	2,25	0,89	0,96	99,74
2	5,5	77,8	10,6	6,7	1,5	1,9	104,0
3	4,3	81,9	7,9	5,4	1,9	3,4	104,8
4	5,4	82,1	6,7	4,7	2,7	0,2	101,8
5	3,7	85,0	6,0	4,4	2,1	1,5	102,7
6	3,2	86,6	6,3	2,8	0,5	1,9	101,3
7	11,3	60,1	19,3	8,4	2,1	5,4	106,6
8	7,2	67,2	19,7	5,2	-	5,5	104,8
9	8,8	66,8	14,7	6,6	5,4	0,8	103,1
10	7,2	70,1	15,6	6,3	2,1	2,1	103,4
11	7,6	71,2	10,8	6,0	5,3	1,4	102,3
12	6,3	74,3	13,0	6,5	0,8	2,6	103,5

Hesaplanan sonuçlar yapılan kabullerin oldukça mantıklı olduğunu göstermektedir. En önemli sapmaların yüksek montmorillonit içerikli cevherlerde olduğu görülmektedir.

2.4 Kolemanitten Borik Asit Üretiminde Çözeltiye Magnezyum ve Silis Geçişi ve Etkileri

Düşük tenörlü kolemanitten (%38 B_2O_3 içerikli) H_2SO_4 kullanımı ile sürekli prosesle borik asit üretimini irdeleyen bir çalışmada, %18 H_3BO_3 içeren derişik bir çözelti elde edilmesinde çözelti ortamına % 0,11 Mg (1100 ppm) geçtiği tespit edilmiştir [2]. Sisteme giren bu magnezyumun, başka bir teknik uygulanmadığı durumda, tek çıkış yolu katı atıkla kaybedilen çözelti nedeniyledir. Yüksek verimli proseste,

sistemden mümkün olduğunca magnezyum gidermenin yöntemi, ana çözeltide magnezyum konsantrasyon artışına izin vermektir. Ancak bu artışın belirli bir teknik sınırı vardır. Ticari borik asit kristallerinde sülfat konsantrasyonun düşük olması istenmektedir. Yaklaşık 10 yıl önce 1000 ppm sülfat içeren borik asit doğal karşılanırken, daha sonra bu ürüne yüksek sülfat içerikli olarak bakılmış ve 500 ppm'in altındaki sülfat içerikli ürünler düşük sülfat içerikli olarak tanımlanmıştır. Ancak daha sonraki teknik gereksinimler, düşük sülfatlı borik asit tanımını 150 ppm'in altında sülfat içeren ürünlere değiştirmiştir. İlerleyen yıllarda bu tanımdaki sınır değerin 50 ppm'in altına düşmesi beklenmektedir. Bu denli düşük sülfat içeren borik asit üretimi için, sisteme giren Mg'un düşük değerde tutulması gerekmektedir. Zira kristalizasyona giden derişik çözeltilerdeki sülfat, magnezyum sülfattan kaynaklanmaktadır.

Yüksek verimli borik asit prosesinde çözeltideki magnezyum konsantrasyonu % 0,75 seviyesine çıkartılmasına izin verilse dahi sistemden kaybedilen magnezyum girenin 1/6'sı seviyesindedir[2]. Bu durumda çözeltideki $MgSO_4$ konsantrasyonu sürekli olarak artarak yaklaşık % 27,5 limit değerine ulaşmaktadır. Bu sonucun pratik anlamı yüksek verimli prosesin veriminin zorunlu olarak düşürülmesidir. Bu verim düşüklüğü prosesten çözelti atılması ile oluşturulmaktadır.

Prosese giren magnezyum debisinin düşürülmesi sorunun en iyi çözümüdür. Ancak bu çözüm yolu en kolay olan değildir.

Sorunun anlaşılabilmesi için borik asit üretim çözeltilerine magnezyumun hangi yollarla girdiğinin incelenmesi gerekir.

Kolemanit cevherindeki magnezyum bileşikleri aşağıdaki cinslerden birisi olacaktır.

Bunlar:

- Basit ya da kompleks magnezyum boratlar : Bu mineraller borik asitten kuvvetli her asit ile bozunarak borik asit verirler ve ortaya çözünebilir yapıda magnezyum tuzları çıkar.
- Dolomit veya magnezyum karbonatlar : Bu mineraller de karbonik asitten kuvvetli her cins asit ile bozunurlar.

- Silikat mineralleri : Bu mineraller zayıf asitlerle reaksiyona girmezken [3], kuvvetli asitlerle kısmen veya tamamen bozundurulabilirler.

Bu üç farklı grup mineralden ilk ikisi çözeltiye kaçınılmaz olarak magnezyum verirken, üçüncü mineral grubunun katkısı reaksiyon koşullarına bağlı olarak, önlenebilir veya azaltılabilir yapıdadır.

Borik asit çözeltilerine magnezyum girdikten sonra alınabilecek önlemler sınırlıdır. Alınabilecek önlemler aşağıda sıralanmıştır.

- İyon değiştiricilerle magnezyum giderme.
- Solvent ekstraksiyonu ile bor bileşiklerini geri kazanma.
- Magnezyum bileşiklerini kristalize ederek sistemden ayırma.

İyon değiştiricilerle magnezyum iyonunun giderilmesi için kuvvetli katyonik iyon değiştiricilerin kullanılması gereklidir. Ancak bu iyon giderme kademesinde sadece magnezyum değil kalsiyum iyonu da giderilmektedir. Oysa, kolemanitten sülfürik asit kullanımı ile üretilen borik asit çözeltilerinde kalsiyum konsantrasyonu jipsin ($CaSO_4.2H_2O$) çözünürlüğüne uyacak şekilde her zaman vardır. Bu nedenle giderilen kalsiyum reaksiyon aşamasında hemen aynı düzeye çıkacaktır.

Borik asidin solvent ekstraksiyonu ile çözeltiden organik faza alınması bilinen bir teknoloji olup ek bir tesis gereksinimi ortaya çıkarmaktadır.

Yukarıda belirtilen her iki teknoloji de çevre sorunları yaratan, ek yatırım ve kimyasal madde kullanımını gerektirmektedir.

Magnezyum tuzlarının kristallendirilerek sistemden ayrılması en zor olandır. Zira çok yüksek çözünürlüklü $MgSO_4$ tuzlarının kristallendirilmesi için buharlaştırılan su miktarının çok yüksek olması gerekir.

Yukarıda kısaca açıklanan nedenlerle ekonomik olarak en uygun çözüm borik asit çözeltisine magnezyum girdisinin azaltılmasıdır.

Özgen [7] kolemanit cevherindeki montmorillonit mineralinin iyon değiştirme özelliğinden yararlanmanın mümkün olup olmadığını sürekli reaksiyon koşullarında incelemiştir. %0 – 2,5 – 5 $MgSO_4$ içerikli ana çözeltilerle % 40,58 B_2O_3 içerikli kolemanit kullanılarak yapılan reaksiyonlarda magnezyum girdisinin azaltılamadığı belirlenmiştir. Çözeltiye % 0,06 seviyesinde magnezyum girdisi her koşulda gerçekleşmiştir.

Ceyhan [6], % 36,44 ve % 38,0 B_2O_3 içerikli kolemanit cevherleri ile sürekli reaksiyon koşullarında elde ettiği %18 H_3BO_3 içerikli derişik çözeltilere geçen magnezyum konsantrasyonunun % 0,2 – 0,3 seviyesinde olduğunu göstermiştir.

Özgen [7] ve Ceyhan'ın [6] benzer deney sonuçlarına göre çözeltiye geçen magnezyum, cevherin B_2O_3 içeriği ile önemli ölçüde değişmektedir. Bu sonuç düşük tenörlü cevherlerdeki magnezyum boratların ve dolomitin daha yüksek oranda mevcudiyetini gösterebildiği gibi, daha yüksek oranlı kil minerallerinin daha fazla bozunmasından da kaynaklanabilir.

Silikat minerallerinin H_2SO_4 etkisi ile parçalanması reaktördeki serbest asidin anlık ve lokal konsantrasyonlarına bağlıdır. Kesikli reaktörlerde anlık asit konsantrasyonu başlangıçta çok yüksek olup zamanla düşmektedir. Bu durum kesikli reaksiyon koşullarında daha yüksek oranda kil mineralinin parçalanmasına neden olmaktadır. Sürekli proseste ise asidin lokal konsantrasyonu önemlidir. Özellikle H_2SO_4 ve ana çözelti karışımının reaksiyon tankına beslendiği noktalarda asit konsantrasyonları kaçınılmaz olarak yüksektir.

Lokal serbest asit konsantrasyonunu düşürmenin iki temel yolu vardır. Bunlar:

a) Reaksiyon sonucu oluşan H_3BO_3 konsantrasyonunun düşürülmesi: Bu yolla aynı üretim debisi için sirküle edilen ana çözelti debisi artmakta ve H_2SO_4 – ana çözelti karışımındaki $\%H_2SO_4$ oranı düşürülmektedir.

Ceyhan [6], derişik çözeltideki $\%H_3BO_3$ konsantrasyonu %18,04 ile %16,4 arasında değişecek şekilde planlanmış sürekli reaksiyon koşullarında çözeltiye geçen magnezyum debisinde önemli bir değişim olmadığını göstermiştir. Ancak bu farklı koşullarda reaksiyona giren H_2SO_4 – ana çözelti karışımındaki $\%H_2SO_4$ ancak

%5,31 – 6,23 arasında değiştirilebilmektedir. Bu deneylerde derişik çözeltideki %H_3BO_3 azaldıkça $CaSO_4$'ça oluşan aşırı doygunluğun arttığı ve bu nedenle proseste sakınca oluşturan ilave bir faktörün ortaya çıktığı belirlenmiştir.

b) Derişik çözeltinin reaktöre resirkülasyonu ile H_2SO_4 konsantrasyonunun kontrolü: Bu yöntemde sürekli reaktörden çıkıp filtre edilerek üretilen derişik çözeltinin bir kısmı reaktöre geri beslenmektedir. Bu yöntemin sakıncalı yanı, H_2SO_4 - ana çözelti karışımına geri beslenen çözelti debisinin, uygun sayılabilecek asit konsantrasyonuna düşürülebilmesi için yüksek debide olma gereğidir.

Reaksiyon ortamındaki $MgSO_4$ konsantrasyonunun artışının en önemli sakıncası şüphesiz ürün borik asidin saflığının düşürülmesidir. Buna ek olarak ortamdaki $MgSO_4$ konsantrasyon artışı borik asidin çözünürlüğünü de düşürmektedir. Yüksek sıcaklıkta daha yüksek, düşük sıcaklıklarda daha düşük çözünürlük azalmasına neden olan $MgSO_4$ varlığı, prosesteki sirkülasyon debilerinde önemli değişiklikler yaratmaktadır. Bu konu Özgen [7] tarafından tartışılmıştır.

$MgSO_4$ varlığının H_3BO_3 kristal büyüme hızına etkisi Karakaya [8] tarafından incelenmiş ve $MgSO_4$ varlığının borik asidin dentritik büyümesini bastırdığı belirlenmiştir.

Borik asit çözeltilerine çözünebilir silis geçişi kil minerallerinin asitle bozundurulmasından kaynaklanmaktadır. Ceyhan [6] sürekli reaksiyon koşullarında derişik çözeltiye geçen çözünmüş silisin %0,02 – 0,03 arasında değiştiğini göstermiştir.

Çözeltiye silis geçişinin en önemli sakıncası filtrasyon hızını düşürmesidir. Kesikli proseslerde daha etkin olan bu faktör, çözelti kayıpları nedeniyle proses verimine en fazla etki eden faktörlerden birisidir.

Abakumov ve arkadaşları, borik asit çözeltilerindeki silisik asit konsantrasyon artışının borik asit kristallerinin tane boyutunu düşürürken, filtrasyon hızını

azalttığını göstermişlerdir [4]. Etkilerin temel nedeni borik asidin silisik asidin polikondenzasyonunu ve jel oluşumunu hızlandırması ve viskoziteyi yükseltmesidir.

3. DENEYSEL TEKNİKLER VE ANALİTİK YÖNTEMLER

3.1 Deneyde Kullanılan Hammaddeler

$Ca(CH_3COO)_2 – H_3BO_3 – H_2O$ sisteminin 90 ^{0}C ve 45 ^{0}C izotermlerini çıkarmak için kullanılan borik asit kristallerinin saflık dereceleri yüksek olup Riedel de Haen firmasından (Kod no : 31146) temin edilmiştir.

Çözünürlük eğrilerini belirlemede kullanılan kalsiyum asetat tuzu ($Ca(CH_3COO)_2.XH_2O$), Merck firmasının Kod No : 02052'lu tuzudur. Deneylerde bu tuzun ağırlıkça %10 su ihtiva ettiği göz önüne alınmıştır.

Reaksiyonlar için kolemanit cevheri kullanılmıştır. Saf asetik asit ve sülfürik asit – asetik asit karışımları ile kolemanit cevherinin bozundurulması ve reaksiyon koşularının belirlenmesi için kullanılan kolemanit cevheri %50,8 B_2O_3 içerikli saf mineral ve %38 B_2O_3 içerikli düşük tenörlü doğal cevherlerdir. Bu cevherler Hisarcık cinsi kolemanit olup, deneylerden önce ortalama 250 μm altı olacak şekilde bir çeneli kırıcıda ve ardından diskli öğütücü de ufaltılmış ve elenmiştir.

Reaksiyonlarda kullanılan H_2SO_4 % 95 – 98 saflıkta (Merck 713) ve CH_3COOH %99,9 saflıktadır (Merck 2709).

Cevherler dışında, diğer kimyasallar için herhangi bir ön işlem uygulanmamıştır. Bütün deneysel çalışmalarda kullanılan su destile edilmiş saf sudur.

3.2 Kimyasal Analiz Yöntemleri

3.2.1 Borik Asit Tayini

Kalsiyum asetat – borik asit – su üçlü sisteminin sıcaklık izotermlerinin çıkartılması ve reaksiyon deneylerinde reaksiyon hızının takip edilmesi sırasında H_3BO_3 tayininin çok hassas bir şekilde yapılması gerekmektedir.

Borik asit tayini, analiz numunesi içindeki zayıf bir asit olan borik asidin mannitol yardımıyla kuvvetlendirilmesi ve standart bir baz çözeltisi ile titrasyonu temeline dayanır. Zayıf bir asit olan borik asidin normal şartlarda kuvvetli bir baz olan NaOH titrasyonu ile belirlenmesi mümkün olamadığından, borik asit mannitol veya gliserin gibi polialkollerle poliborat kompleksleri oluşturulmuş ve asitlik derecesi arttırılmıştır. Bu numuneler daha sonra 0,2 N NaOH çözeltilerine karşı titre edilmiş ve B_2O_3 miktarı belirlenmiştir. [10, 11]

Çözelti ortamından enjektörle çekilen numuneler, 0,45 μm'lik membran filtreden filtre edilerek 250 mL'lik balonjojede seyreltilmiştir. Her bir titrasyon için standart pipetlerle 25 mL çözelti behere alındıktan sonra derişik (6N) HCl ile asitlendirilmiş ve CO_2'in uzaklaştırılması için hafifçe kaynatılmıştır. Soğuk su banyosunda hızla soğutulan çözeltideki asit fazlalığı NaOH ile giderilmiş ve numunedeki H_3BO_3 mannitolle kompleksleştirilmiştir. Numune daha sonra 0,2N NaOH standart çözeltisi ile fenolftalein ve metil kırmızısı indikatörlüğünde titre edilmiştir.

3.2.2 Kalsiyum + Magnezyum Tayini

Balonjojede seyreltilmiş olan analiz numunesinin 25 mL'si behere alınarak NH_3 – NH_4Cl tampon çözeltisi yardımıyla pH = 10 değerine getirilmiştir. Çözelti numunesindeki metal iyonlarını maskelemek için Hidroksilamin – HCl çözeltisi ve potasyum siyanür ilave edilmiştir. Değişik Ca ve Mg içerikli numuneleri uygun olan 0,1 veya 0,01 M EDTA çözeltileri ile Eriokrom Black T ve metil kırmızısı indikatörü varlığında dönüm noktası olan yeşil renk görülene kadar titre edilmiştir [12, 13, 14].

3.2.3 Kalsiyum Tayini

Analiz numunesi behere alındıktan sonra derişik NaOH çözeltisi ile pH'ı 12 ,5'e ayarlanmış, ardından 0,2 g calcein – timoftalein karışık indikatörü ilave edilerek 0,01 M veya 0,1 M EDTA çözeltisi ile titre edilmiştir [12, 13, 14].

3.2.4 Mg Tayini

Ortamda Mg ve Ca iyonları herzaman beraber bulunduğundan dolayı Ca + Mg tayini için harcanan EDTA sarfiyatından, sadece Ca için harcanan EDTA sarfiyatının farkı Mg miktarını belirlemede kullanılmıştır.

Bütün titrasyonlar kombine olarak beherden alınan iki numune için yapılmış ve ortalama titrasyonlar için harcanan sarfiyatlar hesaplamalarda kullanılmıştır analitik hatalar minimize edilmiştir.

3.3 H_3BO_3 – $Ca(CH_3COO)_2$ – H_2O Sistemi İçin Çözünürlük İzotermlerinin Çıkarılması

Bu deney ile borik asit – kalsiyum asetat – su üçlü sisteminin iki farklı sıcaklıktaki çözünürlük diyagramlarının bulunması amaçlanmıştır. Bu deney sistemi için sıcaklığı 0,1 ^{0}C hassasiyetle kontrol edilebilen bir çalkalamalı termostat kullanılmıştır.

Kolemanitten borik asit üretim proseslerinde, reaksiyonun 90^{0}C'de gerçekleştirilmesi, çözünmeyenlerin sıcakta filtrasyonu ve kristalizasyonla ana çözeltiden borik asidin adyabatik olarak 45 ^{0}C'ye soğutularak elde edilmesi öngörülmüştür. Bu nedenle bu üçlü sistemin 45 ve 90 ^{0}C'deki izotermleri bilinirse uygun proses bu diyagram üzerinden kurulabilecek ve reaksiyon koşulları belirlenebilecektir.

İncelenmek istenen sıcaklıklar için farklı oranlı katı karışımları (kalsiyum asetat – borik asit) hazırlanmış ve doygunluk değerlerinin altında kalacak şekilde saf su ilave edilmiştir. Böylelikle hazırlanan karışımların sulu çözeltileri oluşacak ve dipte bulunan katı da dengeyi sağlayacaktır. Hazırlanan bu karışımlar, kapaklı erlenlere

doldurularak 2 gün boyunca sabit sıcaklıkta çalkalamalı termostatta tutularak dengeye ulaşması sağlanmıştır. Dengedeki bu süspansiyonlardan enjektörle numune çekilmiş, membran filtreden geçirilmiş ve 250 mL'lik balonjojelerde seyreltilmiştir. Farklı bileşimdeki analiz çözeltilerinden numuneler alınarak Ca ve B_2O_3 tayini yapılmış ve çözünürlük diyagramı çıkarılmıştır.

Altta bulunan Tablo 3.1 ve Tablo 3.2 'de ise farklı yüzdelerdeki katı ve su miktarları verilmiştir. Karışımlar toplamda 150 g olacak şekilde hazırlanmıştır.

Tablo 3.1. 45 ^{0}C çözünürlük eğrisi için hazırlanan karışım.

No	CaAc [g]	H_3BO_3 [g]	H_2O [g]	Toplam [g]	Susuz bazda % CaAc	Susuz bazda % H_3BO_3
1	13,3348	48,0267	88,6360	149,9975	19,99	80,01
2	17,5067	36,7600	95,7478	150,0145	30,00	70,00
3	23,3373	31,5234	95,1684	150,0291	39,99	60,01
4	29,1655	26,1655	106,2313	161,5623	50,08	49,92
5	35,0016	21,0215	94,0443	150,0674	59,98	40,02
6	40,8834	15,7525	93,5159	150,1518	70,02	29,98
7	53,3416	12,0016	84,6685	150,0117	80,00	20,00
8	56,6688	9,0321	84,3607	150,0616	84,95	15,05

Tablo 3.2. 90 ^{0}C çözünürlük eğrisi için hazırlanan karışım.

No	CaAc [g]	H_3BO_3 [g]	H_2O [g]	Toplam	Susuz bazda % CaAc	Susuz bazda % H_3BO_3
1	13,3488	48,0263	89,9875	151,3626	20,01	79,99
2	17,5227	36,7528	95,7814	150,0569	30,03	69,97
3	23,3548	31,5045	95,2642	150,1235	40,02	59,98
4	29,1678	26,2504	94,5990	150,0172	50,00	50,00
5	35,0503	21,0011	94,0853	150,1367	60,03	39,97
6	40,8525	15,7564	98,0631	154,672	70,00	30,00
7	53,8452	12,0172	84,8225	150,6849	80,13	19,87
8	56,6713	9,0075	84,4953	150,1741	84,99	15,01

3.4 Reaksiyon Sistemi

Bu deneylerde, kesikli bir reaktörde kolemanit cevheri bozundurularak derişik borik asit çözeltileri elde edilmiştir. Kolemanitten borik asit üretim prosesinde kristalizasyondan gelen ve sistemde sirküle edilen çözeltinin %10 H_3BO_3 içerdiği ve reaksiyon sonunda %17 – 18'lik H_3BO_3 çözeltisi oluşacağı öngörülmüştür. Bu kabulle toplam hacmi 1L olan bir reaktör kullanılmış ve ona uygun bileşimler hesaplanmıştır.

Deneylerde kullanılan reaktör cam malzemeden yapılmış ve toplam hacmi 1L'dir. Reaktör ortamı bir karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Homojen bir süspansiyon dağılımı ve etkin bir karıştırma için tüm deneylerde karıştırma hızı 400 rpm olarak ayarlanmıştır [1]. Reaksiyon 90 ^{0}C'de yapılmış ve sıcaklık içine daldırılan bir termometre ile kontrol edilmiştir. Buharlaşma kayıplarını azaltmak için reaktör iyi bir şekilde yalıtılmış ve de üst kapağına bir geri soğutucu monte edilmiştir. Deneylerde kullanılan reaktör düzeneğinin resmi Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Kesikli reaktör.

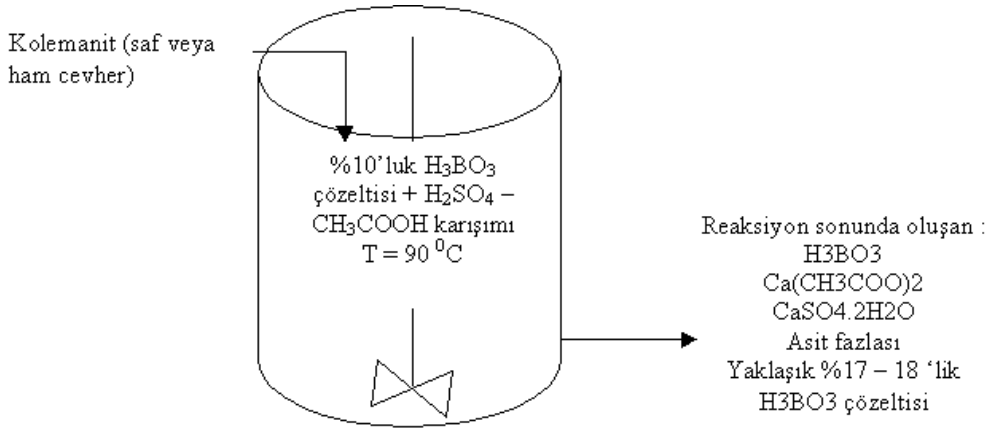
Reaksiyonlar için iki farklı tip cevher de kullanılmıştır. Saf olan cevherle reaksiyonun olabilirliği ve tamamlanma süresi araştırılırken, diğer ham cevherle de proses esnasında oluşacak ana çözelti bileşimleri incelenmiş ve proses koşulları irdelenmiştir.

Bu reaksiyon için reaktöre ana çözelti olarak ağırlıkça %10 borik asit içerecek şekilde, $H_3BO_3 - H_2SO_4$, $H_3BO_3 - CH_3COOH$ ve de H_3BO_3 – diğer iki asidin değişik yüzdelerdeki karışımları şarj edilmiş ve sıcaklık 90 ^{0}C olacak şekilde berrak çözelti hazırlanmıştır. Bu çözeltiye daha sonra saf ve ham cevherler eklenerek reaksiyon gerçekleştirilmiştir.

Reaksiyon süresince ortamdan belli sürelerde numune alınarak analizleri yapılmıştır. 5, 30, 60, 90, 120, 180 ve de 240'ıncı dakikalarda reaksiyon ortamından enjektörle çekilen numuneler filtre edilerek o andaki reaktör içerikleri incelenmiştir.

Kolemanitin H_2SO_4 ile reaksiyonu daha önce incelenmiş ve reaksiyon sonucunda anhidrit $CaSO_4$ oluşumu, reaksiyon için kullanılan H_2SO_4 fazlasıyla hızlandığı gösterilmiştir [2]. Sülfürik asidin %0,4 – 0,5 fazlası bu reaksiyon için sınır olmuştur. Böylelikle anhidrit oluşumu yavaşlatılacak ve sistemde su birikmesine yol açılmayacaktır.

Bu nedenlerden dolayı asit fazlalığı reaksiyonlarda 0,4 – 0,5 civarında tutulmuş ve bu değere göre reaktan girdileri hesaplanmıştır. Yapılan deneylerde kullanılan bileşimler Tablo 3.3'te verilmiştir. Şekil 3.2'de ise kesikli reaksiyonun basitleştirilmiş akım şema verilmiştir.



Şekil 3.2. Kesikli reaksiyon akımları.

Proseste oluşan temel reaksiyonlar ve kabuller:

a) $Ca_2B_6O_{11}.5H_2O + 2\ H_2SO_4 + 6\ H_2O \rightarrow 2\ CaSO_4.2H_2O + 6\ H_3BO_3$
b) $Ca_2B_6O11.5H_2O + 4\ CH_3COOH + 2\ H_2O \rightarrow 2\ Ca(CH_3COO)_2 + 6\ H_3BO_3$
c) Reaksiyonlar asit karışımları ile yapıldığında kuvvetli olan H_2SO_4'ın tamamı reaksiyonda harcanacak ve asit fazlası asetik asitten oluşacaktır.
d) Jips $CaSO_4.2H_2O$ şeklinde oluşacaktır.

Tablo 3.3 Saf kolemanitle yapılan reaksiyonlar için reaktanlar.

Saf Kolemanit [g]	H_2SO_4 [g]	CH_3COOH [g]	H_2O [g]	H_3BO_3 [g]
91,67	48,51	-	810,0	90,0
91,67	36,4	14,8	810,0	90,0
91,67	24,26	29,7	810,0	90,0
91,67	18,2	37,1	810,0	90,0
91,67	-	59,4	810,0	90,0

Saf kolemanitle yapılan reaksiyonlardan sonra, aynı bileşimlerdeki asit karışımları ile kolemanit cevheri de reaksiyonlarda bozundurulmuştur. Bu reaksiyonlarda kullanılan

asit veya asit karışımı ve %10'luk H_3BO_3 sabit tutulmuş, yine stokiometrik oranlarda ham cevher kullanılmıştır.

Kullanılan ham cevher :

Kolemanit minerali / B_2O_3 yüzdesi * Kolmanit cevheri B_2O_3 yüzdesi = ham cevher

= 122,55 g.

olarak hesaplanmıştır.

4. DENEYSEL SONUÇLAR

4.1 H_3BO_3 – $Ca(CH_3COO)_2$ – H_2O Üçlü Sisteminin Çözünürlük Eğrileri

Literatürde H_3BO_3 – $Ca(CH_3COO)_2$ – H_2O sistemi için çözünürlük verileri bulunmadığından dolayı, bu veriler proses kurmak amacıyla çıkarılmıştır. İki tuzun saf suda çözünürlükleri dikkate alınarak (Tablo 4.1), bölüm 3.3'te açıklandığı gibi katı faz içerecek şekilde hazırlanan karışımlardan alınan numunelerde Ca ve B_2O_3 analizleri yapılmıştır.

Tablo 4.1.H_3BO_3 ve $Ca(CH_3OO)_2$ çözünürlük değerleri [9].

Madde	45 ^{0}C'de doygunluk [g/g çözelti]	90 ^{0}C'de doygunluk [g/g çözelti]
H_3BO_3	9,32	23,27
$Ca(CH3COO)_2$	24,8	23,7

Çözeltideki kalsiyumun sadece kalsiyum asetattan ve B_2O_3 de borik asitten kaynaklanacağına göre bu analizlerle aynı zamanda bu iki tuzun doygunlukları hesaplanabilecektir. Buna göre hesaplanan bileşimler Tablo 4.2 ve Tablo 4.3'te verilmiş ve Şekil 4.1'de ise proses kurmak amacıyla oluşturulan üçgen diyagramda sunulmuştur.

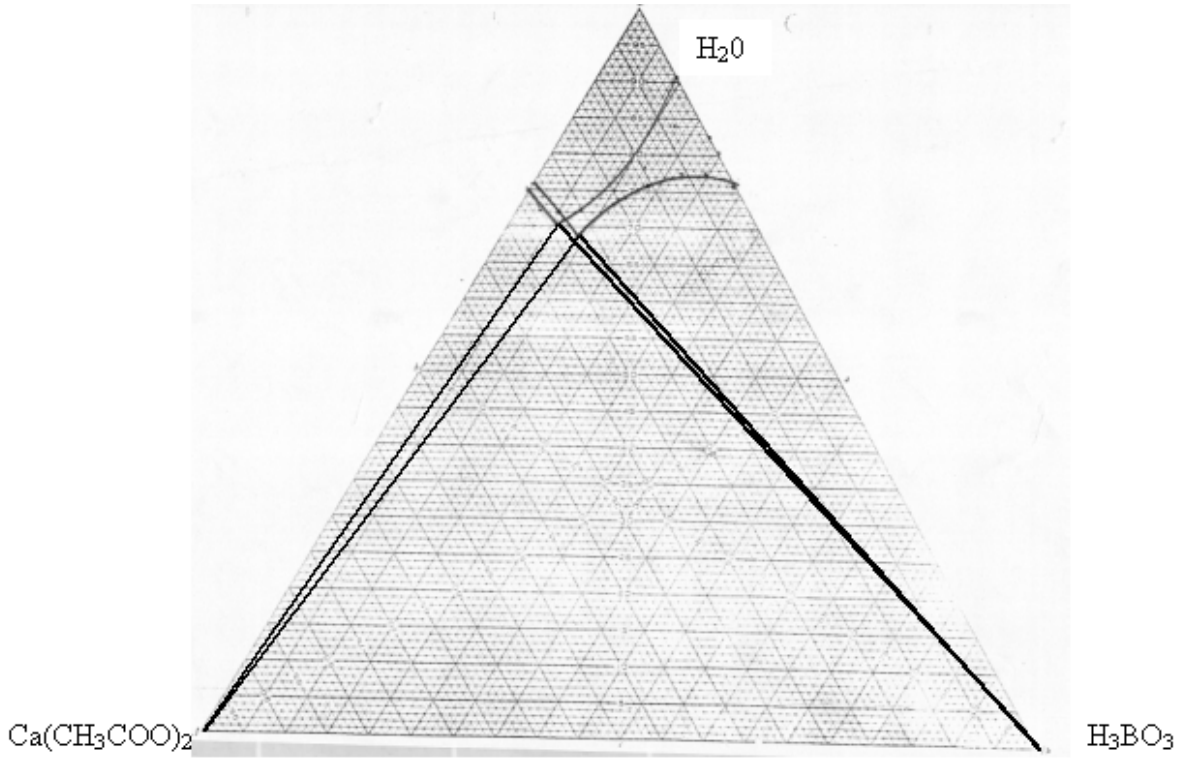
Tablo 4.2 90 ^{0}C'de çözünürlük.

Çözeltideki % $Ca(CH_3OO)_2$	Çözeltideki % H_3BO_3
2,36	19,89
5,88	16,39
10,56	13,63
15,49	11,19
20,34	9,07
22,41	7,33
22,4	6,78
22,63	5,75

Tablo 4.3 45 ^{0}C'deki çözünürlük.

Çözeltideki % $Ca(CH_3OO)_2$	Çözeltideki % H_3BO_3
4,89	9,89
5,95	10
9,93	11,2
13,97	9,1
20,01	7,57
24,55	6,81
24,31	5,77
24,50	2,93

Şekil 4.1'deki çözünürlük değişim verilerinden görüldüğü gibi 90 ^{0}C izotermi bir başka fazın oluştuğu tahmin edilmiştir. 90 ^{0}C'deki deneyler tekrar edilmiş, ancak yine aynı sonucu vermiştir. Bunun üzerine çözelti karışımların katıları analiz edilmiştir. Yapılan incelemelerde bu katı faz içerisinde suda çözünmeyen bir çökelti oluşumuna rastlanmıştır. Bu katı karışımı iyice yıkandıktan sonra x – ışınları analizi yapılmış ve bu fazın Gowerit ($CaO.3B_2O_3.5H_2O$) olduğu tespit edilmiştir. X – ışınları sonucu Ek.D'de verilmiştir.



Şekil 4.1. $Ca(CH_3COO)_2 – H_3BO_3 – H_2O$ sistemi.

Gowerit oluşumunun sıcaklıkla ilişkisini belirlemek için, 90 ^{0}C'nin altında doygun olan H_3BO_3 – $Ca(CH_3COO)_2$ karışımları hazırlanmış, kapalı bir erlende sürekli karıştırılarak ısıtılmıştır. 70 ^{0}C civarında berrak çözelti oluşmuştur. Ancak sıcaklık 83 ^{0}C'ye ulaştığında bulanıklık oluşmuş ve 90 ^{0}C civarlarında belirgin gowerit çökmesi gözlenmiştir.

Bu durum aşağıdaki reaksiyonla açıklanabilir:

$$Ca(CH_3COO)_2 + 6\ H_3BO_3 \rightarrow 2\ CH_3COOH + CaO.3B_2O_3.5H_2O$$

Gowerit minerali kolemanite göre daha yüksek olan $\%B_2O_3$ içeriklidir. Bu mineral asitli ortamda tıpkı kolemanitle olan reaksiyondakine benzer reaksiyonla borik aside dönüşecektir.

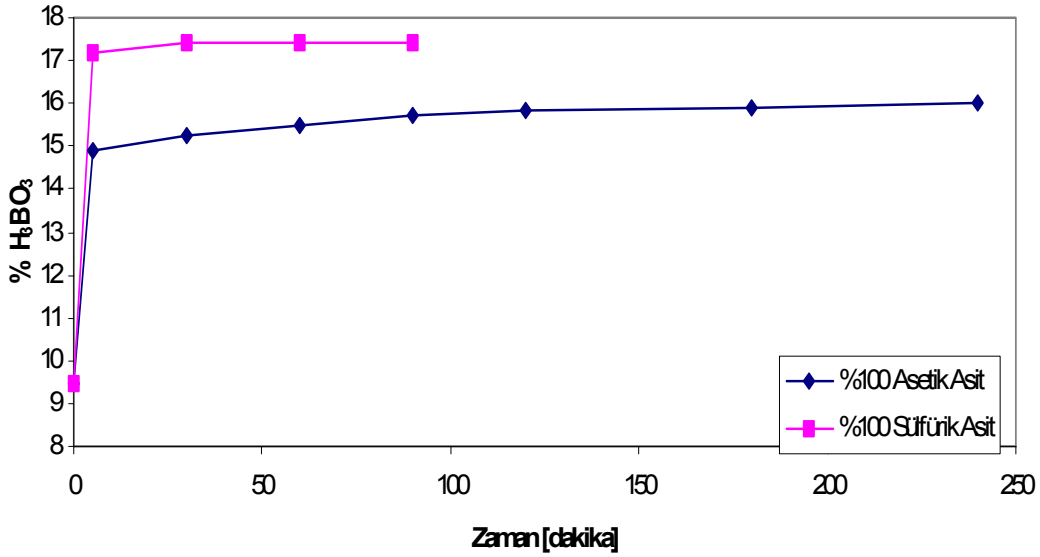
Bu veriler ışığında, kolemanitten asetik asitle borik asit üretimi sırasında, reaksiyon ortamında sürekli bir asit fazlalığının olması gerektiği göz önünde bulundurularak, 90 ^{0}C için hazırlanan karışımlara % 0,5 – 1 – 2 – 3 ve 4 oranında asetik asit

eklenerek tekrar ısıtılmıştır. Her bir asetik asit konsantrasyonunda gowerit oluşumu gözlenmemiştir.

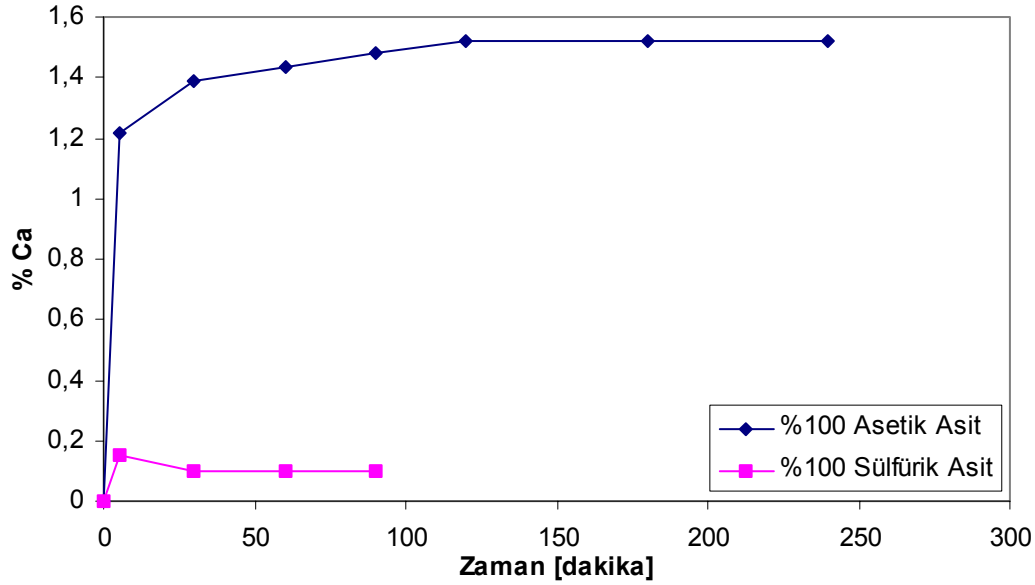
4.2 Kolemanit Mineralinin Asetik Asit ile Reaksiyonu

Kolemanitten borik asit üretim proseslerinin reaksiyon aşamasında, kolemanitin H_2SO_4 ile reaksiyonu yaklaşık 30 dakikada sona ermektedir. Ancak, $CaSO_4.2H_20$ aşırı doygunluğunun giderilmesi için reaksiyon çözeltisine yaklaşık 2 saatlik bir bekleme süresi tanınmaktadır [1].

Saf kolemanitin CH_3COOH ve değişik oranlardaki CH_3COOH – H_2SO_4 karışımları ile bozundurulması kinetiği, kesikli karıştırmalı bir reaktörde 90 ^{0}C'de incelenmiştir. Öncelikle asetik asit ve sülfürik asidin tek başlarına kolemaniti bozundurması karşılaştırılmıştır. Şekil 4.2'de bu reaksiyonlar sırasında zamanla borik asit konsantrasyonunun değişimi ve Şekil 4.3'te ise zamanla Ca konsantrasyon değişimleri verilmiştir.



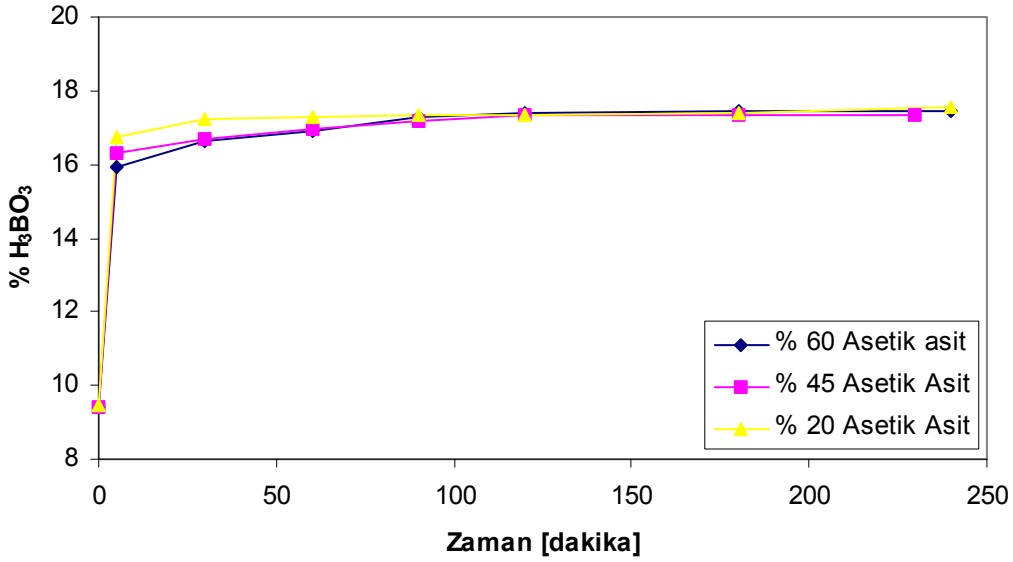
Şekil 4.2 Kolemanit mineralinin saf asitlerle reaksiyonundaki borik asit konsantrasyonunun değişimi (T = 90 ^{0}C).



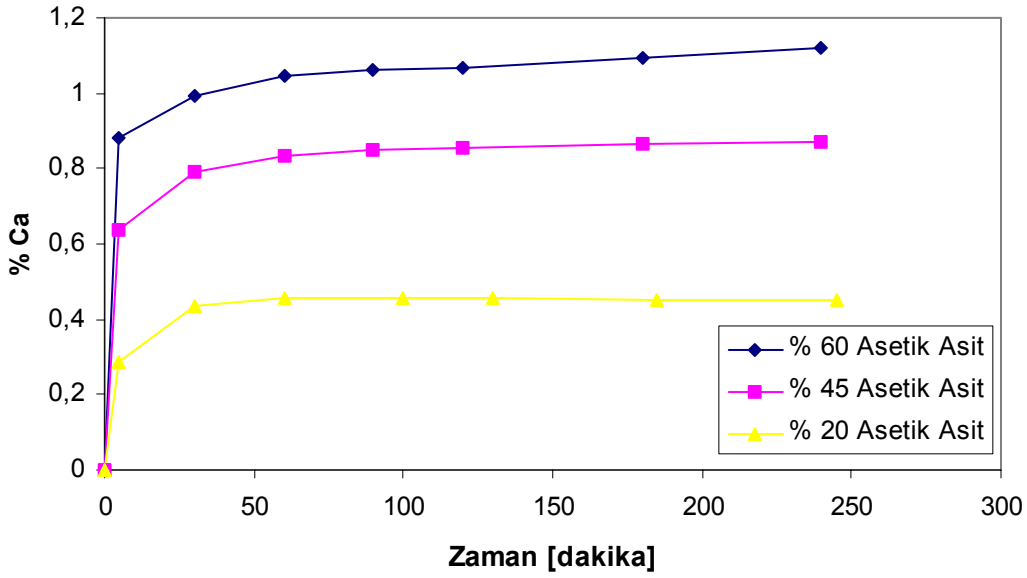
Şekil 4.3 Kolemanit mineralinin saf asitlerle reaksiyonundaki kalsiyum konsantrasyonunun değişimi (T = 90 ^{0}C).

Kolemanitin, saf H_2SO_4 ve de saf CH_3COOH ile reaksiyonları incelendiğinde, H_2SO_4 ile olan reaksiyonun 30 dakikada, CH_3COOH ile olan reaksiyonun 120 dakikada tamamlandığı görülmektedir.

Saf kolemanitin değişik asetik asit – sülfürik asit karışımları ile 90 ^{0}C'deki benzer olarak incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.4'te oluşan H_3BO_3 konsantrasyonu, Şekil 4.5'te ise oluşan Ca konsantrasyonu cinsinden verilmiştir. Bu deneylere ait veriler EK.B'de verilmiştir.



Şekil 4.4 Kolemanit mineralinin asetik asit ve sülfürik asit karışımları ile reaksiyonundaki borik asit konsantrasyonunun değişimi (T = 90 ^{0}C).



Şekil 4.5 Kolemanit mineralinin asetik asit ve sülfürik asit karışımları ile reaksiyonundaki Ca konsantrasyonunun değişimi (T = 90 ^{0}C).

Sekil 4.4'ten görüldüğü gibi tüm asit karışımları için oluşan borik asit konsantrasyonları deneysel hata sınırları içinde aynıdır. Şekil 4.5'ten görülebileceği gibi asit karışımındaki H_2SO_4 konsantrasyonu arttıkça reaksiyon süresinin az da olsa azaldığı, ancak her koşulda 120 dakikada reaksiyonun tamamlandığı belirlenmiştir.

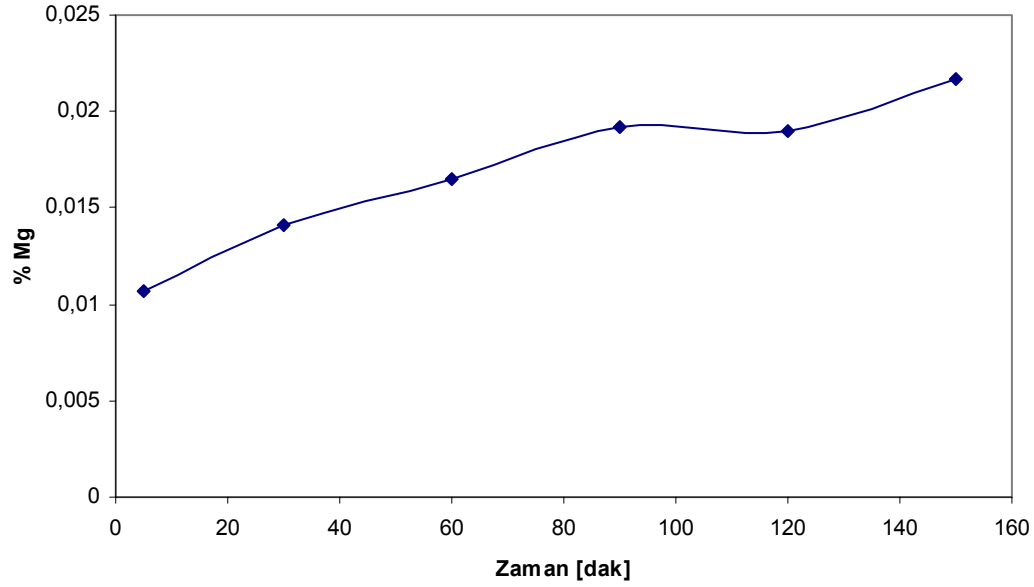
Bu sonuçlar, asetik asitli ortamda kolemanitten borik asit üretiminin mümkün olduğunu göstermektedir.

4.3. Kolemanit cevherinin CH_3COOH ve $CH_3COOH - H_2SO_4$ Asit Karışımları ile reaksiyonu sonucu çözeltiye Mg geçişi

Çalışmanın esas amacı, kolemanit cevherinden borik asit üretiminde magnezyum safsızlığının, reaksiyon kademesinde çözeltiye geçişini azaltarak düşürmektir. Bununla ilgili teori ve düşünceler bölüm 1.'de verilmiştir.

Magnezyumun çözeltiye geçişi, kolemanitin kesikli reaktörde bozundurularak, belirli zamanlarda reaksiyon ortamından alınan numunelerin analizleri ile takip edilmiştir. Ceyhan[6], kolemanitten H_2SO_4 ile borik asit üretimini incelemiş ve %16,4 – 18 H_3BO_3 içerikli çözelti oluşacak şekilde yaptığı sürekli reaksiyon deneylerinde çözeltiye geçen Mg konsantrasyonunun %0,2 seviyelerinde olduğunu göstermiştir.

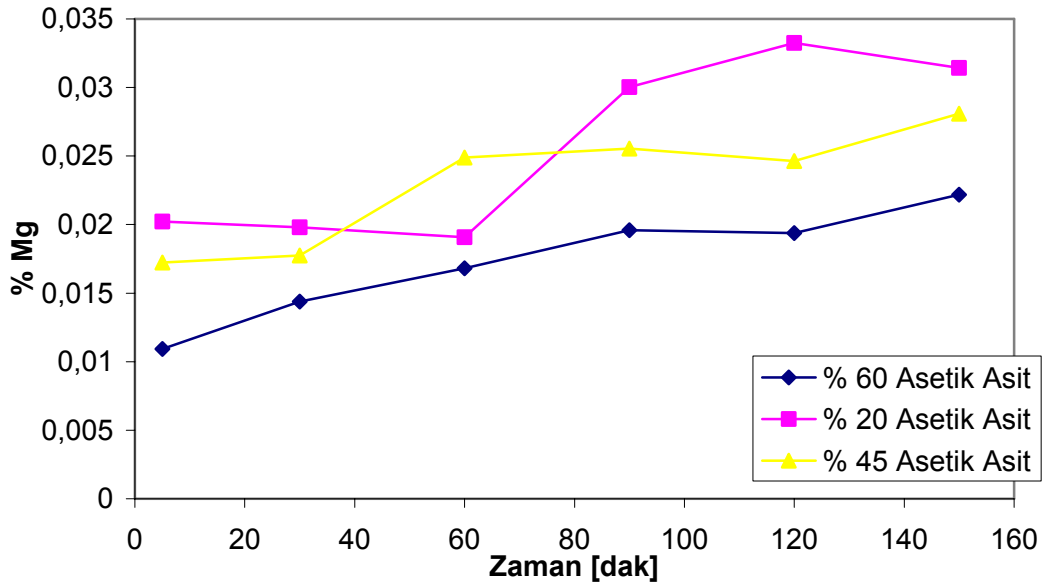
Şekil 4.6'da kolemanitin saf CH_3COOH ile reaksiyonunda, çözeltiye geçen Mg iyonunun konsantrasyon değişimi verilmiştir. Saf asetik asit ile yürütülen reaksiyonda çözeltiye geçen Mg iyon konsntrasyonu %0,025 civarındadır. Bu değer Ceyhan [6] tarafından verilen Mg konsantrasyonunun yaklaşık 1/10 seviyesindedir.



Şekil 4.6 Kolemanit cevherinin saf asetik asitle reaksiyonu sırasında çözeltiye geçen magnezyum konsantrasyonu.

Deneylerde, saf kolemanit minerali ile yapılan reaksiyon hızı ölçümlerindeki reaktanların oranları sabit tutulmuştur. % 16,9 – 17,4 H_3BO_3 içerecek çözeltiler oluşacak şekilde reaksiyonlar yapılmıştır.

Kolemanit cevheri daha sonra, farklı bileşimlerdeki H_2SO_4 – CH_3COOH asit karışımları ile reaksiyona sokulmuş ve çözeltiye geçen Mg iyonu konsantrasyonları en fazla %0,03 olarak tespit edilmiştir. Farklı bileşimdeki asit karışımlarının reaksiyonları sonucu ortaya çıkan Mg konsantrasyonları Şekil 4.7'de verilmiştir. Bu reaksiyonlar sırasında ortamın Ca ve H_3BO_3 konsantrasyonlarının zamanla değişimi tablolarda EK.C'de verilmiştir.



Şekil 4.7 farklı bileşimlerdeki asit karışımları ile yapılan reaksiyonlar sonucu çözeltiye geçen Mg konsantrasyonu.

Saf CH_3COOH ile kolemanit cevherinin reaksiyonu esnasında çözeltiye H_2SO_4 ile reaksiyona göre daha az Mg geçişi, CH_3COOH'nın asitliğinin H_2SO_4'e göre daha zayıf olması ile açıklanabilir. Böylelikle Mg içerikli killer, asitlik kuvveti daha düşük çözeltilerde dekompoze olmamaktadır.

Farklı asit bileşimi ile yapılan reaksiyonlarda ise çözeltiye Mg geçişinin azalması ise CH_3COOH'nın $Ca(CH_3COO)_2$ tuzu ile tampon etkisi yapması ile açıklanabilir. Reaksiyon sırasında oluşan kalsiyum asetat, asetik asitle tampon çözelti oluşturacak, bu da ortamın pH'sının H_2SO_4 ile yükselmesine engel olacaktır.

5. TOPLU SONUÇLAR

1) $Ca(CH_3COO)_2 - H_3BO_3 - H_2O$ sisteminin çözünürlük diyagramı stokiometrik oranlarda 45 ve 90 ^{0}C'lerde incelenmiştir.

   a) 90 ^{0}C'de ve nötr ortamda yapılan çözme işleminde ek bir katı fazın oluştuğu gözlenmiştir. Bu katı analiz edilmiş ve bu fazın gowerit olduğu tespit edilmiştir. Bu katı oluşumu aşağıdaki reaksiyonla açıklanabilir.

$$Ca(CH_3COO)_2 + 6\ H_3BO_3 \Leftrightarrow 2\ CH_3COOH + CaO.3B_2O_3.5H_2O$$

   b) Asidik ortamda ve 90 ^{0}C'de tekrarlanan çözme deneylerinde gowerit çökmesi olmamıştır. Bu da kolemanit bozundurma reaksiyonunun asit fazlalığında yapılması gerekliliğini göstermektedir.

   c) 45 ^{0}C'de yapılan çözme işleminde ise gowerit çökmesine rastlanmamıştır.

2) Kolemanit minerali, saf ve değişik oranlardaki $CH_3COOH - H_2SO_4$ asit karışımları ile bozundurulmuştur.

   a) Saf asetik asit ve asetik asit – sülfürik asit karışımları ile kolemanit mineralinin bozundurulabileceğinin mümkün olduğu gösterilmiştir.

   b) Reaksiyon saf asetik asit ile yürütüldüğünde reaksiyon 120 dakikada tamamlanmaktadır. Saf sülfürik asit kullanıldığında ise bu süre 30 dakikadır.

c) Farklı bileşimdeki sülfürik asit – asetik asit karışımları ile kolemanit minerali bozundurulduğunda, asit karışımındaki sülfürik asidin oranındaki artış reaksiyonu hızlandırmıştır. Tüm reaksiyonlar en geç 120 dakikada sona ermektedir.

3) %38 B_2O_3 içeren kolemanit cevheri saf ve farklı derişimlerdeki CH_3COOH – H_2SO_4 asit karışımları ile bozundurulmuştur.

a) Saf asetik asit ile yapılan reaksiyonlarda, derişik borik asit çözeltisine geçen magnezyum safsızlığı %0,028 seviyesinde bulunmuştur. Bu sonuç saf sülfürik asitle yürütülen kolemanitten borik asit üretimindeki reaksiyon sırasında çözeltiye geçen magnezyumun 1/10 seviyesindedir. Magnezyum safsızlığının çözeltiye geçişinin azalması asetik asidin asitliğinin zayıf oluşu ve cevherdeki killeri dekompoze etmemesiyle açıklanabilir.

b) Sülfürik asit – asetik asit karışımlarıyla yapılan kolemanit bozundurma reaksiyonlarında, çözeltiye geçen magnezyum safsızlığının %0,03 –0,035 seviyelerinde olduğu gösterilmiştir. Bu durum, reaksiyon ortmamında bulunan asetik asidin, kendi tuzu olan kalsiyum asetatla (CH_3COOH – $Ca(CH_3COO)_2$) tampon oluşturması ve ortamın pH'sını yükseltmesi ile açıklanabilir.

Bu sonuçlar ışığında kolemanit cevherinin asetik asitle bozundurma reaksiyonunun sürekli bir sistemde gerçekleştirilmesi ve çıkan derişik borik asit çözeltisinin filtrasyon kinetiğinin incelenmesi önerilmektedir.

KAYNAKLAR

[1] **Bulutcu, A.N., Gür, G., Gürbüz, H., Özcan, Ö., Sayan, P., Yavaşoğlu, N.,** 1997. Borik asit tesisi araştırma ve danışmanlık hizmetleri, *Proje Raporu*, İ.T.Ü. Kimya Metalurji Fakültesi, İstanbul.

[2] **Bulutcu, A.N.,** 1998. 100 000 t/y kapasiteli borik Asit tesisi tasarımı, *Bor Kimyasalları Danışmanlık Ve Mühendislik Hizmetleri Projesi,* İ.T.Ü. Gelişrtirme Vakfı, İstanbul.

[3] **Gdnaski**. **R.,** 1999. Formation mineral content key to successful sandstone acidizing,*Halliburton Energy Sevices Inc, , Oil & Gas Journal, Duncan, Okla*.

[4] **Abukumov, V.ı., Diarov, M.D., Kardashina, L.F., Kalachavo V.G.,** 1988. Affect of silicilik acid additions upon crystallization of boric acid and seperation of boric acid crystals from production solutions of sulfuric acid decomposition of alluvial borate ores., *Inst. Khim. Nefti Prir. Solei,USSR.*.

[5] **Özmetin C., Kocakerim M.M., Yapıcı S., Yartaşı A.**, 1996, A semiemprical kinetic model for dissolution of colemanite in aqueous CH_3COOH solutions, *Ind.Eng. Chem. Res.*, **35**, 2355-2359

[6] **Ceyhan,A.**, 2000. Kolemanit cevherindeki borik asit üretiminde magnezyum ve silisyumun etkileri, *Yüksek Lisans Tezi,* İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[7] **Özgen, B.**, 1999. Kolemanit cevherinden borik asit üretiminde $MgSO_4$ safsızlığının etkileri, *Yüksek Lisans Tezi,* İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[8] **Karakaya, C.**, Borik Asit Kristalizasyonu Üzerine Safsızlıkların Etkisi1990., *Doktora Tezi,* İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[9] **Linke, W.F., Seidell, A.,** 1965. Solubilities of inorganic and metalorganic compounds,American Chem. Soc., Vol 2, Washington.

[10] **Chepelevetskii, M.L., Brutskus, E.B., Kurteva, O.L., Yuzhnaya, .V.,** Neorg.Khim., 12(7), pp. 1919-1924

[11] **Braman, R.S.,** 1968. Boron determination encylopedia of industrial chemical analysis, Vol.7, pp.384-423 Interscience PublishersNew York.

[12] **Welher, F.J.,** 1963. Standart methods of chemical analysis, 6th Ed., Van Nostran Company Inc., Princeton.

[13] **Furman, N.H.,** 1962. Standart methods of chemical analysis, 6th Ed., Van Nostran Company Inc., Princeton.

[14] **Franson, M.A.H.,** 1992. Standart methods for examination of water and waste water, (18th), American Health Association, 2-36, Washington.

[15] **Standan, A.,** 1964. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Second edition Vol.5, p545 Interscience Publishers New York.

EK.A REAKSİYONLAR İÇİN HAZIRLANAN KARIŞIMLAR VE TEORİK ÜRÜNLER

Tablo A-1 % 80 Sülfürik Asit - % 20 Asetik Asit

Madde	Reaksiyon Başlangıcı	Reaksiyon Sonu	% Çözelti Bileşimi
H_2SO_4	36,4	-	-
CH_3COOH	14,8	4,92	0,50
H_3BO_3	90	172,74	17,62
H_2O	810	791,07	80,55
Kolemanit	91,67	-	-
$CaSO_4.2H_2O$	-	62,61	-
$Ca(CH_3COO)_2$	-	13,00	1,33

Tablo A-2 %55 Sülfürik Asit - %45 Asetik Asit

Madde	Reaksiyon Başlangıcı	Reaksiyon Sonu	% Çözelti Bileşimi
H_2SO_4	24,26	-	-
CH_3COOH	29,7	5,26	0,52
H_3BO_3	90	172,74	17,21
H_2O	810	793,72	79,06
Kolemanit	91,67	-	-
$CaSO_4.2H_2O$	-	41,73	-
$Ca(CH_3COO)_2$	-	32,18	3,21

Tablo A-3 %40 Sülfürik Asit - %60 Asetik Asit

Madde	Reaksiyon Başlangıcı	Reaksiyon Sonu	% Çözelti Bileşimi
H_2SO_4	18,2	-	-
CH_3COOH	37,1	5,38	0,53
H_3BO_3	90	172,74	17,01
H_2O	810	795,78	78,35
Kolemanit	91,67	-	-
$CaSO_4.2H_2O$	-	31,30	-
$Ca(CH_3COO)_2$	-	41,76	4,11

Tablo A-4 %100 Asetik Asit

Madde	Reaksiyon Başlangıcı	Reaksiyon Sonu	% Çözelti Bileşimi
H_2SO_4	0	-	-
CH_3COOH	59,4	5,39	0,56
H_3BO_3	90	172,74	16,44
H_2O	810	801,97	76,30
Kolemanit	91,67	-	-
$CaSO_4.2H_2O$	-	-	-
$Ca(CH_3COO)_2$	-	70,52	6,71

EK.B SAF KOLEMANİT İLE YAPILAN REAKSİYONLARDAKİ KONSANTRASYON DEĞİŞİMLERİ

Tablo B-1 % 100 Asetik Asit ile reaksiyon

Zaman [dakika]	% H3BO3	% Ca
0	9,46	0
5	14,90	1,22
30	15,26	1,39
60	15,49	1,44
90	15,69	1,48
120	15,86	1,52
180	15,89	1,52
240	16,01	1,52

Tablo B-2 %60 Asetik Asit - %40 Sülfürik Asit ile reaksiyon

Zaman [dakika]	% H3BO3	% Ca
0	9,42	0
5	15,95	0,88
30	16,62	0,1
60	16,91	1,05
90	17,28	1,06
120	17,39	1,07
180	17,42	1,09
240	17,43	1,12

Tablo B-3 %45 Asetik Asit - %55 Sülfürik Asit ile reaksiyon

Zaman [dakika]	% H3BO3	% Ca
0	9,43	0
5	16,29	0,64
30	16,71	0,79
60	16,94	0,83
90	17,19	0,85
120	17,33	0,85
180	17,34	0,87
240	17,33	0,87

Tablo B-4 %20 Asetik Asit - %80 Sülfürik Asit ile reaksiyon

Zaman [dakika]	% H3BO3	% Ca
0	9,46	0
5	16,72	0,29
30	17,25	0,44
60	17,27	0,46
90	17,32	0,46
120	17,35	0,45
180	17,39	0,45
240	17,54	0,45

Tablo B-5 %100 Sülfürik Asit ile reaksiyon

Zaman [dakika]	% H3BO3	% Ca
0	9,46	0
5	17,19	0,15
30	17,42	0,1
60	17,42	0,1
90	17,44	0,10

EK.C KOLEMANİTCEVHERİ İLE YAPILAN REAKSİYONLARDAKİ KONSANTRASYON DEĞİŞİMLERİ

Tablo C-1 %40 Asetik asit - %60 Sülfürik Asit karışımı ile reaksiyon

Zaman [dakika]	% H3BO3	% Ca	% Mg
0	9,43	-	-
5	15,88	0,85	0,01
30	16,72	0,99	0,01
60	16,75	1,04	0,02
90	17,03	1,06	0,02
120	16,97	1,06	0,02
180	17,17	1,1	0,02

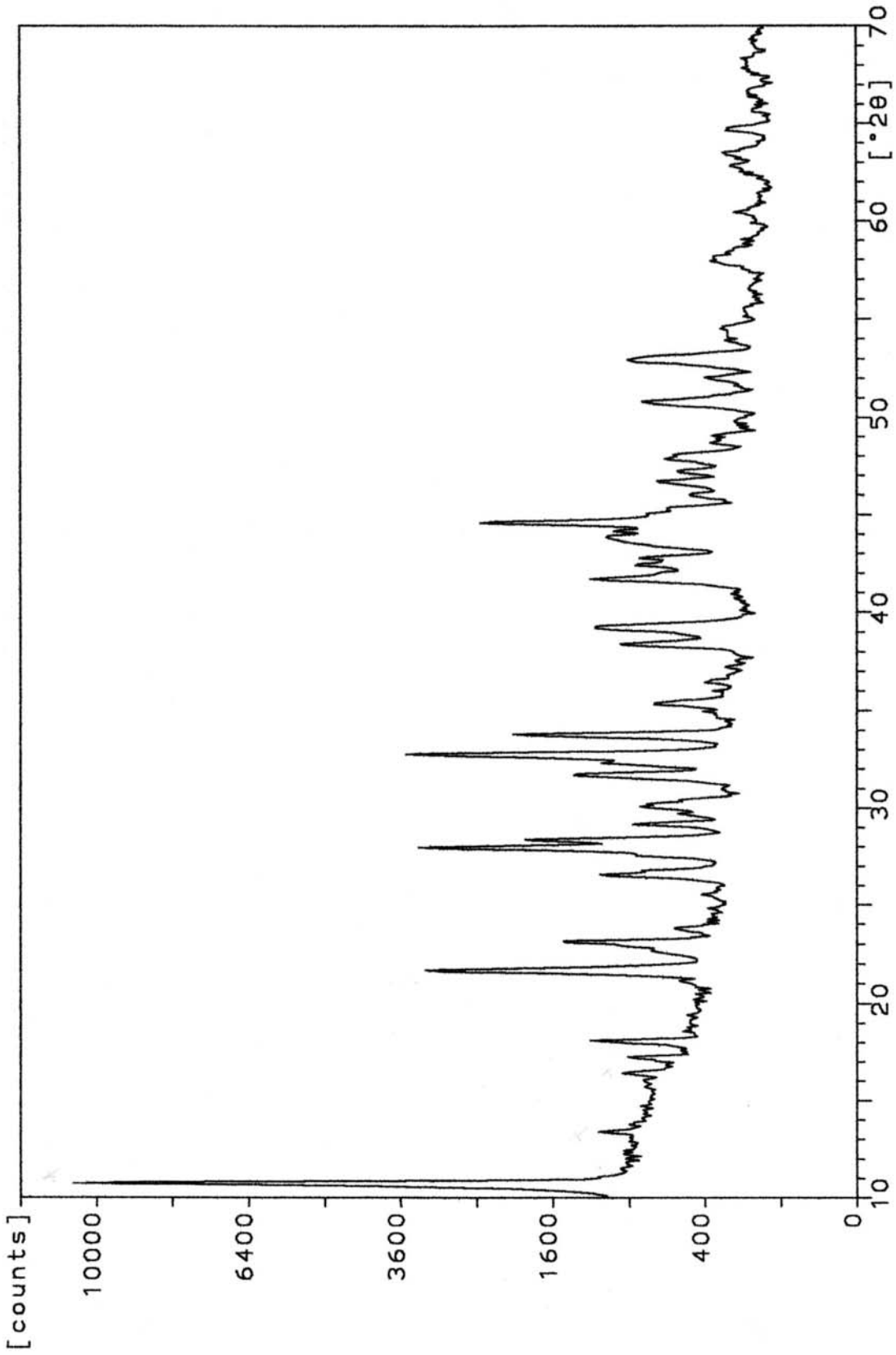
Tablo C-2 %45 Asetik Asit - % 55 Sülfürik Asit karışımı ile reaksiyon

Zaman [dakika]	% H3BO3	% Ca	% Mg
0	9,43	-	-
5	15,51	0,85	0,02
30	15,79	0,99	0,02
60	15,92	1,04	0,02
90	15,85	1,06	0,03
120	16,52	1,06	0,03
180	16,52	1,1	0,03

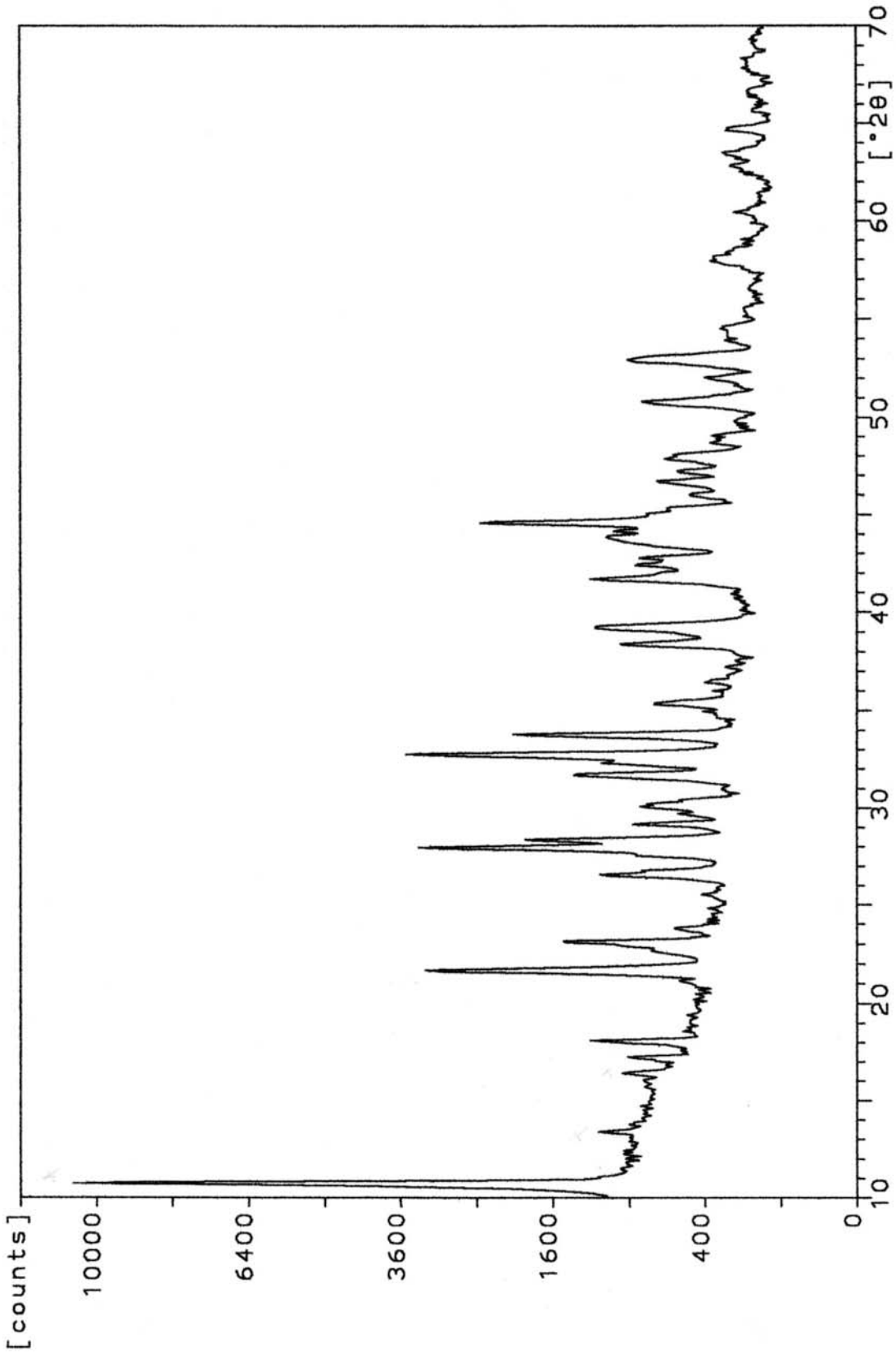
Tablo C-3 %20 Asetik Asit - %80 Sülfürik Asit karışımı ile reaksiyon

Zaman [dakika]	% H3BO3	% Ca	% Mg
0	9,43	-	-
5	15,71	0,4	0,02
30	16,25	0,53	0,02
60	16,89	0,57	0,02
90	17,05	0,59	0,03
120	17,09	0,6	0,02
180	17,05	0,61	0,03

EK.D ÇÖZÜNÜRLÜK DENEYLERİNDEKİ ÇÖKEN KATININ X-IŞINLARI ANALİZ SONUÇLARI (GOWERİT)



Şekil D.1 90 ^{0}C'de çözme esnsında oluşan katı fazın x-ışınları analizi [gowerit]



Şekil D.2 90 ^{0}C'de çözme esnsında oluşan katı fazın x-ışınları analizi [gowerit]

ÖZGEÇMİŞ

Kerem Bay 1977 yılında Kocaeli'nde doğdu. İlk öğrenimini İlhami Ahmed Örnekal İlkokulunda, orta ve lise öğrenimini Alman Lisesi'nde tamamladı. 1996 yılında başladığı İ.T.Ü. Kimya – Metalurji fakültesindeki lisans eğitimini 2000 yılında bitirdi. 2000 yılından itibaren İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsünde Kimya Mühendisliği Programı'nda yüksek lisans yapmakta ve Kimya – Metalürji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü'nde araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.