

Kolemanitten yeni bir yöntemle borik asit üretim prosesinin geliştirilmesi

Burcu KUŞKAY ÇELİKOYAN*, **A. Nusret BULUTCU**

İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Programı, 34469, Ayazağa, İstanbul

Özet

Kolemanitten borik asit üretiminde mevcut teknolojiye temel sorun kolemanit cevheri içindeki yan minerallerin reaksiyon ortamında bozunmasıyla safsızlık sorunu yaratarak prosteden, verim düşüklüğüne neden olan çözelti deşarji gerektirmesidir. Çalışmanın amacı, reaksiyonun sülfürik asit yanında propionik asit veya kalsiyum propionat katkı ortamında gerçekleştirilerek prosteste safsızlık kontrolünün mümkünliğini araştırmak, uygun proses koşullarını belirlemek ve yeni bir üretim prosesi geliştirmektir. Farklı proses alternatifleri değerlendirilerek prosteste devreden bileşenin kalsiyum propionat olduğu yöntem seçilerek modellenmiştir. Kimyasal ve mineralojik yapıları belirlenmiş beş değişik tenörlü kolemanit cevherlerinin %10'luk propionik ve sülfürik asitlerle bozundurulmasıyla çözeltiye safsızlık geçişleri incelenmiş ve propionik asitli ortamda kil minerallerinin bozunmasının engellenebileceği belirlenmiştir. Değişik oranda propionik asit-sülfürik asit karışımları ve değişik tenörlü kolemanit cevherleri kullanılarak kesikli veya sürekli çalışan reaktörde reaksiyonun yürüyüşü ve çözeltiye geçen safsızlıklar izlenmiş ve reaksiyonda oluşan süspansiyonların filtrasyon hızları ölçülmüştür. Deneylerden, kalsiyum propionat varlığının çözeltiye geçen magnezyum ve silis konsantrasyonlarını önemli ölçüde azalttığı, sodyum ve potasyum geçişini ise hemen hemen engellendiği görülmüştür. Ortamdaki kalsiyum propionat oranı arttıkça, kalsiyum propionatın kil minerallerini dağıtması nedeni ile filtrasyon hızının düştüğü belirlenmiştir. Sonuç olarak, kolemanitten sülfürik asit yanında kalsiyum propionat kullanılmasına dayanan yeni borik asit üretim prosesinde çözeltiye safsızlık geçişi azaltılarak proses veriminin yükseltilebileceği gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: *Borik asit, kolemanit, propionik asit, proses geliştirme, safsızlık kontrolü.*

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Burcu KUŞKAY ÇELİKOYAN. kuskayb@gmail.com; Tel: (212) 285 62 87.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Programı'nda tamamlanmış olan "Kolemanitten propionik asit varlığında borik asit üretim prosesinin geliştirilmesi" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 30.06.2008 tarihinde dergiye ulaşmış, 03.07.2008 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.07.2010 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Development of a new method for the boric acid production process from colemanite ore

Extended abstract

The most important problem of the current boric acid production process from colemanite ore is the decomposition of side minerals in colemanite ore in the reaction media, which leads to impurity problems and causes some of the process liquor to be purged, therefore process efficiency decreases and environmental problems arise.

The aim of this study is to investigate the possibility of impurity control in the process by performing the reaction in the presence of propionic acid or calcium propionate beside sulfuric acid, to determine the appropriate process conditions and to develop a new process that can be an alternative to the conventional one using solely sulfuric acid.

Since intake of the impurities into the solution is sourced from the side minerals in the colemanite ore in the boric acid production process, it is necessary to determine the chemical and mineralogical structure of the colemanite ores and their interaction with acids. For this purpose, firstly, chemical and mineralogical structures of different colemanite ores were determined. Subsequently, the concentration of impurities captured by the solution in the presence of solely propionic acid by decomposing these ores with 10% propionic acid solutions, and, the amount, the chemical and mineralogical structure of the remaining solid obtained from these decompositions were determined. Concentrations of impurities transferred into the solution were determined by also decomposing these ores with 10% sulfuric acid solutions. By comparing the concentrations of sodium, potassium, magnesium and aluminum in solutions obtained by decomposing ores in propionic and sulfuric acid solutions, where these impurities do not precipitate, it was concluded that in the presence of propionic acid the decomposition of clay and feldspar minerals could be prevented.

After assessing alternative models, the process model in which calcium propionate is the recycling component was selected and modeled. Batch and continuous reaction and filtration experiments were performed in accordance with this model.

Advance of the reaction was followed by chemical analysis, transfer rates of the impurities into the so-

lution were determined during batch reactions of different colemanite ores with different propionic acid-sulfuric acid mixtures and the filtration rates of the suspensions obtained from the reactions were measured under constant pressure difference. It was determined that the reactions could be performed in conformity with the model, provided that the concentration of calcium propionate is lower than 3% in the production liquor in order to prevent calcium borate precipitation.

Impurity concentrations captured by 18% boric acid solution in reaction conditions were determined and considered as the unavoidable impurity concentrations. By taking these unavoidable concentrations into consideration, it was shown that the concentrations of magnesium and silica transferred into the solution could dramatically be decreased and the transfer of the sodium and potassium could practically be prevented in the presence of propionic acid. Based on the filtration rate measurements of reaction products, it was determined that the filtration rates were decreased by increasing concentrations of calcium propionate in the media and the cause of this decrease was the swelling and consequently the dispersion of the clay minerals in the presence of calcium propionate.

It was investigated whether the reactions are performed in accordance with the model in the reactions of different colemanite ores with different sulfuric acid-propionic acid mixtures in the continuous reaction system. The impurity intake of the solutions obtained from the reactions was determined. Similar to the results obtained from batch reaction experiments, it was found out that the intake of magnesium, silica, sodium and potassium to the solution was decreased dramatically. From the measurements of first and second filtration rates under constant pressure difference, similar results were obtained to those obtained from batch experiments.

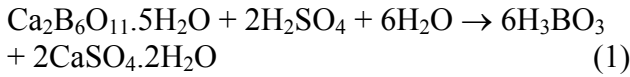
In conclusion, it was shown that product quality and process efficiency could be increased and the environmental impact of the process could be decreased by decreasing the impurity intake of the solution in the new boric acid production process based on the reaction of colemanite ore with sulfuric acid in the presence of calcium propionate.

Keywords: Boric acid, colemanite, propionic acid, process development, impurity control.

Giriş

Bor endüstriyel açıdan önemli elementlerden biridir ve yeryüzündeki en büyük bor cevherleri rezervi B₂O₃ bazında 851 milyon tonluk rezerv kapasitesi ile Türkiye’de bulunmaktadır (Roskill, 2006; Eti-Maden, 2006). Ekonomik değeri olan bor mineralleri genellikle kalsiyum, sodyum ve magnezyum elementlerinin boratları halinde bulunurlar. Türkiye kolemanit, üleksit ve tinkal cevherleri bakımından çok zengin olup bu cevherlerden kolemanit ve tinkal kullanılarak temel bor kimyasalları olan borik asit ve boraks penta ve deka hidratlar üretilmektedir. Diğer bor bileşikleri genellikle bu temel bileşiklerden üretilir.

Borik asit (BA) ülkemizde, kolemanitin (Ca₂B₆O₁₁.5H₂O) sülfürik asit (H₂SO₄) ile reaksiyonu sonucu üretilmektedir. Bu heterojen (katı-sıvı) reaksiyon aşağıda gösterildiği gibi gerçekleşmektedir .



Kolemanitin sıcak H₂SO₄ (SA) çözeltileriyle reaksiyonu sonucunda oluşan borik asit çözeltide kalırken, çözünürlüğü düşük olan jips (CaSO₄.2H₂O) çözeltide doyumluk (veya belirli bir aşırı doyumluk) değerine ulaşarak kristallenmektedir. 80-95°C’lerde yürütülen reaksiyonda çöken jips filtrasyon ile ayrıldıktan sonra, berrak çözelti soğutularak borik asit kristallendirilmektedir (Coleman, 1977). Reaksiyon sonucu oluşan jipsin düşük çözünürlüğe sahip olması çözeltiden kolayca ayrılabilmesini sağlayarak proses kolaylığı sağlamaktadır.

Borik asitin kolemanitten üretimi temelde basit bir proses olarak gözükmese de rağmen ham cevher bileşiminden kaynaklanan safsızlık problemleri nedeniyle pratikte karmaşık bir yapıya sahip olmakta ve piyasaca talep edilen ürün kalitesine erişebilmek için verimin düşürülme zorunluluğu ortaya çıkmaktadır.

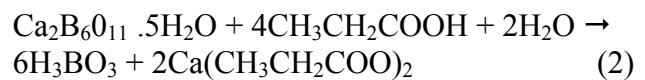
Proseste kullanılan sülfürik asit yalnızca kolemanit minerali ile değil cevherdeki kil mineraleriyle de reaksiyona girmekte ve bir yandan

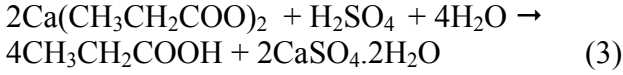
düşük çözünürlüklü silis jeli oluşurken diğer yandan yüksek çözünürlüğe sahip ve prosesin herhangi bir kademesinde çöktürülmesi mümkün olmayan MgSO₄ ve az miktarlarda Na₂SO₄ ve K₂SO₄ oluşmaktadır. Silis jeli çözünmeyen maddelerin filtrasyon hızını düşürüp çözelti kayıplarını artırırken, yüksek çözünürlüklü safsızlıklar, proses çözeltisinde giderek artan konsantrasyonları ile, ürün borik asit kristallerinin kirlenmesine neden olmaktadır. Bu durumu önlemede kaçınılmaz olarak ana çözelti deşarjı gerekir ki bu hem verimin düşmesine hem de çevresel sorunlar doğmasına neden olmaktadır. Ayrıca sisteme yıkama kademesinde yeterli ürün saflığını sağlayacak aşırı su kullanımı prosesin su dengesini de değiştirmektedir.

Çözeltide MgSO₄, Na₂SO₄, K₂SO₄ gibi yüksek çözünürlüklü safsızlıkların oluşumu için ana neden, cevherdeki kil minerallerinin asit ile parçalanmasıdır. Bu olaydan kaynaklanan safsızlık girişi yüksek verimli proses için kontrol edilmelidir.

Üretimde karşılaşılan problemler göz önüne alındığında safsızlık kontrolü için en etkin yöntemin, reaksiyonun cevherdeki yan minerallere etki etmeyecek ortamda yürütülmesi olduğu açıkça ortaya çıkar. Bu koşul cevherin, yan mineralleri etkilemeyecek kadar zayıf ancak borik asitten daha kuvvetli asitlerle reaksiyonu ile sağlanabilir. Bu temel fikre en uygun asitler asetik asit, propionik asit (PA) gibi organik asitlerdir (Bay, 2002; Ertekin, 2005; Bulutcu vd.,2008). Bu çalışmanın temel amacı, reaksiyonun propionik asit veya kalsiyum propionat katkılı ortamda gerçekleştirilerek proseste safsızlık kontrolünün yapılıp yapılamayacağını araştırmak, uygun proses koşullarını belirlemek ve sülfürik asit kullanılan proseste alternatif olabilecek uygulanabilirliğe sahip yeni bir prosesi geliştirmektir.

Borik asitin kolemanitten propionik asit kullanılarak üretimi aşağıda verilen temel reaksiyonlara dayanır:





Reaksiyon 2’de oluşan kalsiyum propionat tuzu jips gibi düşük çözünürlüğe sahip değildir. Bu tuz H_2SO_4 ile reaksiyona sokularak jips oluşturulabilir ve serbest hale geçen organik asit prosese iade edilebilir. Bu açıdan kullanılan propionik asit veya kalsiyum propionat bir ara bileşik görevi görür ve kayıplar haricinde proseste döngü içinde kalır. Safsızlık girdisi önlenemediği duruma etkin bir yıkama ile kayıpları düşürmek mümkündür. Bu reaksiyon sadece propionik asit kullanılarak gerçekleştirildiğinde çözeltideki kalsiyum konsantrasyonu çok yükselerek kalsiyum borat yapısında çökmelere ve bor kayıplarına neden olur. Bu nedenle bu çalışmada bor kayıplarına neden olmayacak ancak kil minerallerinin bozunmasını önleyecek yapıdaki sülfürik asit/propionik asit karışımlarının belirlenmesi hedeflenmiştir. Önerilen bu prosenin birçok avantajı vardır:

- a) Çözeltiye geçen yüksek çözünürlüklü tuz oluşumunu düşürerek ürün kalitesini ve proses verimini yükseltecektir.
- b) Cevherdeki killerin bozunmasının önlenileceği veya bozunma hızını düşürülebileceği için silis jeli oluşumu düşük olacaktır. Bu yolla, propionik asitin veya kalsiyum propionatı killer veya oluşan jips üzerine farklı etkisi olmadığı durumda, borik asit çözeltisindeki çözünmeyen maddelerin filtrasyon hızı artacak, katı atık ile oluşan çözelti kayıplarını düşecek ve koloidal olarak çözeltide kalacak silisin borik asitin kristalizasyonunu etkilemesi önlenecektir.
- c) Proseste kontrol edilebilir su dengesi kurulmasını sağlayacaktır.
- d) Prosesten çözelti deşarjını önleyerek veya deşarj edilmesi gereken miktarı azaltarak ve atıktaki suda çözünebilir maddelerin oranını düşürerek prosesin çevresel etkisini iyileştirecektir.

Deneysel çalışma planı ve deneysel sistemler

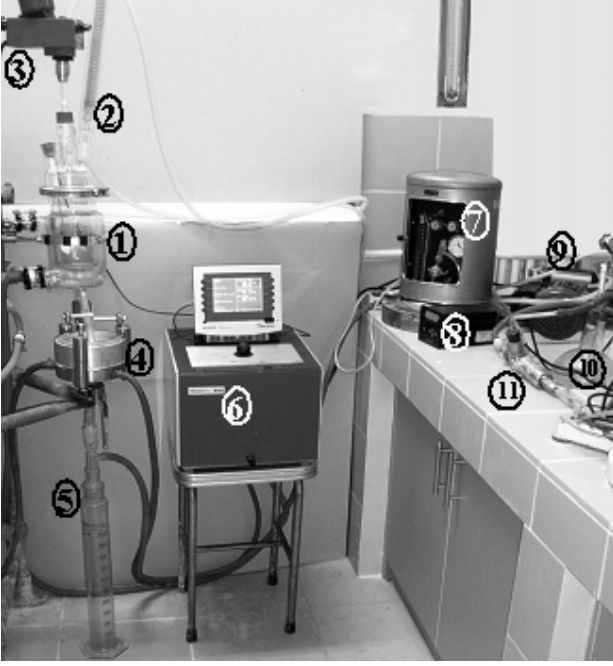
Bu çalışmada yapılan çalışmalar dört başlık altında toplanabilir:

a) Kolemanitten borik asit üretiminde çözeltiliye geçen safsızlıklar kolemanit cevherindeki yan minerallerden kaynaklandığı için prosese giren cevherin kimyasal ve mineralojik yapısının bilinmesi gereklidir. Bu amaçla, öncelikle beş adet değişik tenörlü kolemanit cevherinin kimyasal ve mineralojik yapısı belirlenmiştir. Daha sonra bu cevherlerin sulu propionik asit ile bozundurulması ile çözeltiliye yalnızca propionik asit varlığında ne kadar safsızlık geçişi olduğu, bu bozundurma sonucunda bozunmadan kalan katıların miktarları ve bu inert katıların kimyasal ve mineralojik yapıları belirlenmiştir. Son olarak, bu cevherler sulu sülfürik asit çözeltilerinde bozundurulmuş çözeltiliye geçen safsızlık miktarları bulunmuştur. Bozundurma işlemlerinde 15 g kolemanit 150 ml %10’luk asit çözeltisinde 80°C ’de 2 gün süreyle çalkalamalı su banyosunda bekletilmiş daha sonra kalan katı filtre edilip yıkandıktan sonra ele geçen çözelti 1 litreye tamamlanmıştır.

b) Modellenecek proses seçilmiş ve modellemede kullanılacak gerekli parametreler belirlenmiştir. Seçilen prosede devreden bileşen kalsiyum propionat olup modelleme için belirlenen parametreler şunlardır: Kalsiyum propionat varlığında borik asitin çözünürlüğünün değişimi; kalsiyum propionat içeren derişik borik asit çözeltilerinde kalsiyum boratların çökme riskinin incelenmesi ve kalsiyum propionat varlığının çözelti pH’ı üzerine etkisi.

Bu parametreler de kullanılarak mevcut üretim tesisi ile aynı üretim kapasiteli bir borik asit üretim tesisi modellenmiştir. Kesikli ve sürekli reaksiyon ve filtrasyon deneyleri bu modele uygun olarak gerçekleştirilmiştir.

c) Değişik oranda kalsiyum propionat/propionik asit-sülfürik asit karışımları ve değişik tenörlü kolemanit cevherleri kullanılarak kesikli reaktörde gerçekleştirilen reaksiyonlarda reaksiyonun yürüyüşü izlenmiş ve çözeltiliye geçen safsızlık hızları belirlenmiştir. Ayrıca, reaksiyon sonucu ele geçen süspansiyonun sabit basınç filtrasyonu ile filtrasyon hızları ölçülmüştür. Kullanılan deney düzeneği Şekil 1’de verilmiştir.



1)Ceketli reaktör 2)Geri soğutucu 3)Karıştırıcı 4)Filtre 5)Filtrat toplama mezürü 6)Termostat 7)Vakum Kontrolörü 8)Digital vakum ölçer 9)Vakum pompası 10)Vakum kapanı 11)Basınç sensörü

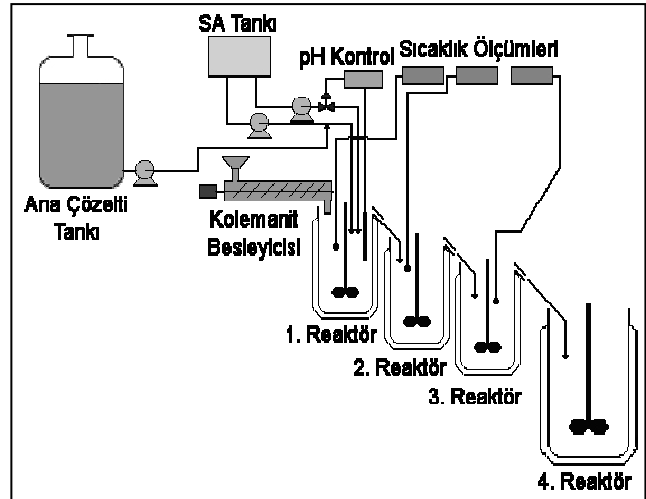
Şekil 1. Kesikli reaksiyonların ve filtrasyonun yürütüldüğü deney düzeneği

Reaksiyonlar 1 litre hacimli, ceketli, alttan çıkışlı cam reaktörde 400 rpm karıştırma hızında ve 88°C’de gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlar sonucu ele geçen süspansiyonların sabit basınçta filtrasyon hızlarının ölçülmesi için süspansiyonlar paslanmaz çelik malzemeden yapılmış ceketli bir filtreye direkt olarak beslenmiştir. Filtrasyondaki basınç farkı, sisteme hava vermeye yarayan bir iğne vanayı kontrol eden basınç ayarlayıcı ile sağlanmış ve basıncın anlık değeri bir basınç sensörü ile ölçülmüştür. Ölçümlerde 460 mbar’lık basınç farkı ile çalışılmış ve basınç farkındaki sapmaların 2 mbar’dan düşük olması sağlanmıştır. Filtreden çıkan berrak çözelti hacminin zamana karşı ölçülebilmesi için filtreye bağlı 1 litrelik bir mezür kullanılmıştır. Kullanılan filtrenin alanı 113 cm²’dir.

Reaksiyonun yürüyüşünü ve safsızlıkların çözeltiliye geçiş hızlarını belirlemek amacıyla reaksiyonun 5, 15, 60, 120 ve 180. dakikalarında numuneler alınmıştır. Numuneler reaksiyon or-

tamından enjektörle çekilmiş ve 0.45µm’lik membran filtreden süzülerek tartılmış bir balon jöjeye alınmıştır. Numune miktarları ağırlık olarak tesbit edilmiş ve balon jöje hacmine tamamlanarak analiz numunesi hazırlanmıştır. Alınan numunelerde Ca ve B₂O₃ analizi yapılarak reaksiyonun ilerleyişi takip edilmiş ve Na, K, Mg, Sr, Al, As, Si, Fe analizleri ile çözeltiliye safsızlık geçiş hızları belirlenmiştir.

d) Değişik tenörlü kolemanit cevherlerinin saf sülfürik asit ve değişik oranlı sülfürik asit propionik asit karışımları ile reaksiyonları sürekli reaksiyon sisteminde gerçekleştirilerek reaksiyonların modellenen şekilde gerçekleşip gerçekleşmediği araştırılmıştır. Reaksiyonlar sonucu çözeltiliye geçen safsızlık konsantrasyonları belirlenmiş, reaksiyon sonucu ele geçen süspansiyonların sabit basınç altında birinci ve ikinci filtrasyon hızları ölçülmüştür.



Şekil 2. Sürekli reaksiyon deneylerinin gerçekleştirildiği deney düzeneği

Sürekli reaksiyon deneylerinin yürütülmesi için Şekil 2’de görülen pilot ölçekli toplam hacmi 16 litre olan dört kademeli sürekli reaktör sistemi kullanılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı, seri bağlı ceketli dört reaktöre bağlanan bir termostat kullanılarak 88°C’de sabit tutulmuştur. Deneylerde kullanılan değişik tenörlü kolemanit cevherleri diskli öğütücü kullanılarak -250 µm boyutuna getirilmiştir. Kolemanit, 1. reaktöre vidalı bir besleyici kullanılarak sabit debide beslenmiştir.

Ana çözelti tankında reaksiyon süresi boyunca yetecek miktarda ve proses modeline uygun bileşimde 85-86°C'de bir ana çözelti hazırlanmış ve bir peristaltik pompa yardımıyla 1. reaktöre beslenmiştir. Sülfürik asit beslemesi ise yine bir peristaltik pompa kullanılarak ayarlanmıştır. Sülfürik asit ve ana çözelti 1. reaktöre girmeden önce bir Y borusunda karıştırılarak sülfürik asitin seyreltilerek reaktöre beslenmesi sağlanmıştır. Reaksiyonlar 6 saat süreyle yürütülmüş olup ilk 3 saatte elde edilen reaksiyon ürünleri atılmış, ikinci 3 saatte elde edilen süspansiyon filtrasyon sistemine beslenmiştir. Reaksiyonun 5.5 ve 6. saatlerinde 3. reaktörden ve reaksiyon sonunda 4. reaktörden alınıp filtrasyon sistemine aktarılan süspansiyondan numuneler alınmıştır. İlk üç reaktörde kalma süresi 0.5 saat olduğundan 3. reaktörden alınan numuneler 1.5 saat sonundaki, 4. reaktörden alınan numuneler ise 4.5 saat sonundaki reaksiyon ürünlerini temsil etmektedir. Alınan numunelerden kesikli deneylerin yürütülüşünde açıklandığı şekilde analiz numunesi hazırlanarak Ca, H₃BO₃, Mg, Si, Al, Fe, Na, K, Sr, As analizleri yapılmıştır.

Bu çalışmada, Ca ve H₃BO₃ analizleri yaş yöntemle, diğer analizler ise ICP-OES kullanılarak tayin edilmiştir. Katı numunelerin çözeltilmeye alınarak kimyasal analizinin yapılması için mikrodalga reaksiyon sistemi, katıların mineralojik yapılarının belirlenmesi için X-ışınları kırınımı yöntemi kullanılmıştır.

Deneysel çalışma sonuçları

Kolemanit cevherlerinin kimyasal ve mineralojik yapısının ve asitlerle etkileşimlerinin belirlenmesi

Kolemanit cevherlerinin kimyasal yapısının ve asitlerle etkileşiminin belirlenmesi amacıyla yukarıda açıklanan işlemler sonucunda elde edilen değerler %40.5'lük cevher için Tablo 1'de verilmiştir. Propionik ve sülfürik asitli bozundurmalarla çözelti ortamında çökmeyeceği kesin olan sodyum, potasyum, magnezyum ve alüminyumun çözeltideki konsantrasyonları kıyaslandığında, propionik asitli ortamın kil ve feldspat minerallerinin bozunmasını engelleyebileceği görülmektedir.

Ham kolemanit cevherlerinin ve inert katıların mineralojik yapıları X-ışınları kırınım analizi ile belirlenmiştir. Kolemanit içerisinde viçit-A, tünellit, realgar, orpiment, selestin, kalsit, smektit/montmorillonit, illit/mika ve peligorskit grubu kil mineralleri ve feldspat mineralleri piklerine rastlanmıştır. İnert katılarda ise smektit/ montmorillonit, peligorskit, illit/mika grubu kil mineralleri ve feldspat minerallerinin pikleri bulunmuştur. Bu sonuçlar daha önce yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlarla uyumludur (Çolak, vd., 2000; Helvacı, 1995; Helvacı, 2001).

Borik asit üretim prosesinin seçimi ve modellenmesi

Propionat iyonu varlığında yürütülecek üretim prosesini 3 farklı şekilde yürütmek mümkündür.

Tablo 1. Numune için toplu analiz sonuçları

%40.5'lük Numune	Fabrika Analizi (%)	Laboratuvar Analizi (%)	PA ile ele geçen		SA ile ele geçen süzüntü (ppm)
			Süzüntü (ppm)	İnert katı (%)	
B ₂ O ₃	40.53	40.50	0.60%	t.e.*	0.61%
CaO	23.05	22.95	0.34%	2.68	0.080%
Na ₂ O	0.055	0.060	4.77	0.17	6.17
K ₂ O	yapılmadı	0.51	4.39	3.15	39.84
SiO ₂	7.55	7.85	69.19	50.32	65.35
MgO	2.82	2.81	91.10	14.36	395.05
SrO	0.72	0.78	136.00	1.18	50.85
Al ₂ O ₃	0.80	0.91	0.63	6.11	151.73
Fe ₂ O ₃	0.31	0.32	0.29	2.31	77.65
As ₂ O ₃	0.34	0.37	15.84	1.83	18.12

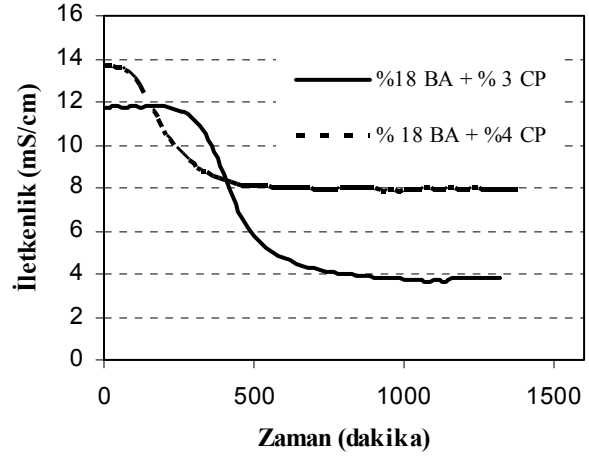
*t.e.: tayin edilemiyor.

Bu modellerde: Reaksiyona propionik asit girer ve kalsiyum propionat olarak çıkar; reaksiyona propionik asit girer ve propionik asit olarak çıkar veya reaksiyona kalsiyum propionat girer ve kalsiyum propionat olarak çıkar. Bu modellerin hepsinde ortamda bulunan propionik asit/kalsiyum propionat pH'ı yükselterek kil ve feldspat minerallerinin çözünme/bozunma hızını azaltabilir (Amram ve Ganor, 2005; Huertas, vd., 2001; Köhler, 2003). Birinci modelin ikinci bir filtrasyon aşaması gerektirmesi, ikinci modelin ise proseste devreden bileşen olan propionik asitin yüksek uçuculuğa sahip olması ve bunun proseste özellikle vakum kristalizasyonu aşamasında kayıplara neden olması sebebiyle üçüncü model seçilmiştir. Kalsiyum borat bileşiklerinin çökme davranışları kontrol edildiği ve borik asit kristallerinin etkin yıkandığı takdirde bu modelin daha avantajlı olduğu görülmüştür.

Seçilen prosesinin modellenebilmesi için borik asitin 25°C, 35°C ve 75°C'lerde kalsiyum propionat varlığındaki çözünürlük davranışı belirlenmiştir. Bu sıcaklıklardan 75°C, üretim prosesindeki derişik çözeltinin doyunluk sıcaklığı; 35°C, kristalizasyonun yapıldığı sıcaklık ve 25°C, borik asitin filtrasyon /yıkama ve santrifüjleme aşamalarını terkeden doyun çözeltinin sıcaklığıdır. Doynluk eğrileri çıkarılırken özellikle yüksek sıcaklık, yüksek borik asit ve kalsiyum propionat konsantrasyonlarında bazı kalsiyum borat bileşiklerinin çöktüğü belirlenmiştir. Kolemanitten kalsiyum propionat varlığında borik asit üretiminde reaksiyon süresi içinde herhangi bir kalsiyum borat bileşiminin çökmemesi için bu sürenin tam olarak tespit edilebilmesi gerekir. Bu amaçla 75°C (borik asit üretim çözeltilerinin doynluk sıcaklığı) ve 88°C'de (borik asit üretiminde reaksiyon sıcaklığı) değişik miktarlarda kalsiyum propionat içeren borik asit çözeltilerinin iletkenliği zamana bağlı olarak takip edilmiştir. 88°C için elde edilen sonuçlar Şekil 3'te verilmiştir.

Sürekli sistem deneylerde reaksiyon 1. reaktörde pH kontrolü yapılarak yürütülmektedir. Saf sülfürik asit ile çalışılırken bu pH

değeri 1.2'ye ayarlanmaktadır. Kalsiyum propionatlı ortamda yürütülen sürekli deneylerde modellenen koşullara erişebilmek için 1. reaktördeki pH değerinin bilinmesi gerekir. Kolemanitle reaksiyona giren asit karışımında %20 ve %35 propionik asit olacak şekilde kalsiyum propionat katkısı yapılarak yürütülen deneyler için kullanılan pH değerleri sırasıyla 4.3 ve 3.7 olarak belirlenmiştir.



Şekil 3. Değişik miktarlarda kalsiyum propionat içeren borik asit çözeltilerinin iletkenliğinin zamanla değişimi (88 °C)

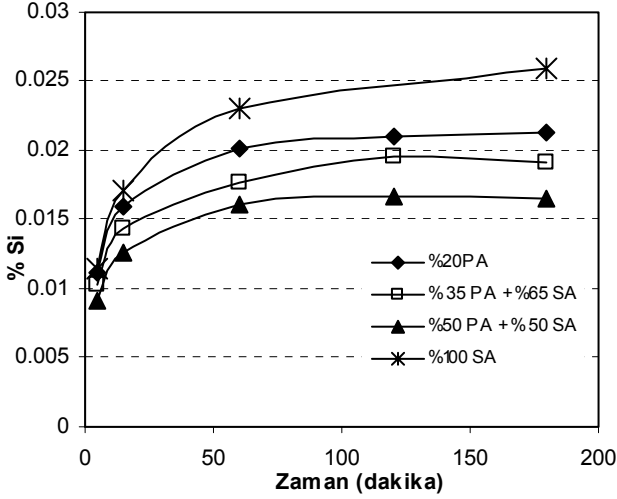
Yukarıdaki parametreler belirlendikten sonra 100,000 ton/yıl üretim kapasiteli bir borik asit üretim tesisi modellenmiştir. Kesikli ve sürekli reaksiyon ve filtrasyon deneylerinde kullanılan akım debileri/miktarları ve bileşimleri bu model uygundur. Bunlar:

- Sülfürik asit besleme miktarı/debisi;
- Kolemanit besleme miktarı /debisi;
- Kullanılacak ana çözelti bileşimi ve miktarı/debisi;
- Filtrasyonda kullanılacak ana çözelti ve yıkama suyu miktarlarıdır.

Kesikli reaksiyon ve filtrasyon deneyleri

Şekil 4'te %40.5 B₂O₃ içeren kolemanit cevherinin değişik oranlarda sülfürik asit/ propionik asit karışımları ile gerçekleştirilen reaksiyonlarında çözeltideki H₃BO₃ konsantrasyonunun zamanla değişimi verilmiştir. Tüm grafiklerden görülebileceği gibi propionik asit konsantrasyonu arttıkça reaksiyon hızı yavaşlamakta ancak

tüm koşullar için reaksiyon 120 dakika civarında tamamlanmaktadır. Reaksiyondaki bu gecikme jipsin aşırı doygunluğunun giderilmesi için gerekli minimum 2.5 tercihen 4 saatlik bekleme süresinden düşük olduğu için önemli bir sorun yaratmamaktadır (Bulutcu, vd., 1997).



Şekil 4. %40.5 B₂O₃ içeren kolemanit cevherinin değişik oranlarda SA/ PA karışımları ile gerçekleştirilen reaksiyonlarında çözeltideki BA konsantrasyonunun zamanla değişimi

Ancak %50 propionik asit varlığında çözeltideki borik asit konsantrasyonu diğerlerinde olduğu gibi %18 olarak programlanmasına rağmen %17.4 seviyesinde kalmıştır. Bunun muhtemel nedeninin yüksek kalsiyum ve borik asitli ortamda goverit yapısındaki bir kalsiyum borat bileşiğinin çökmesidir (Bay, 2002). Aynı reaksiyonlar için çözeltideki kalsiyum konsantrasyonunun takibinden de benzer sonuçlar elde edilmiş olup %20, %35 propionik asitli ve %100 sülfürik asitli ortamlarda teorik kalsiyum konsantrasyonlarına erişilmiştir.

Çözeltiye safsızlık geçişi reaksiyona giren asitlerin etkisiyle olabileceği gibi, çözeltiye safsızlık veren mineral veya bileşiklerin derişik borik asit çözeltisinde çözünmesinden de kaynaklanabilir. Bu etkiyi görebilmek için %40.5 B₂O₃ içeren kolemanit cevheri %18'lik H₃BO₃ çözeltisinde, 88°C'de, ilk 4.5 saat için karıştırmalı reaktörde kesikli deney koşullarına benzer olacak şekilde, daha uzun süreler için çalkalamalı termostatta çözündürülmüştür. Tablo 2, değişik

sürelerde alınan numunelerdeki safsızlık konsantrasyonlarını göstermektedir. Tablo 2'den görüleceği gibi %18'lik H₃BO₃ çözeltisine geçen en yüksek konsantrasyonlu iyon magnezyumdur. Tablo 1'deki kolemanitin ve inert katı bileşimleri dikkate alınırca, çözeltiye geçen magnezyumun önemli kısmının kil mineralleri haricindeki minerallerden (magnezyum borat veya dolomit'ten) kaynaklandığı ortaya çıkar.

Tablo 2. %40.5 B₂O₃ içeren kolemanit cevherinin 88 °C'de %18'lik H₃BO₃ çözeltisindeki çözünürlüğünün zamanla değişimi

Süre(h)	% Mg	% Si	% Na	% K
0	6.61E-5	0	0.0004	0.0001
1.5	0.0178	0.0065	0.0026	0.0015
2	0.0195	0.0072	0.0022	0.0015
3	0.0210	0.0074	0.0021	0.0015
4	0.0225	0.0076	0.0022	0.0015
4.5	0.0225	0.0078	0.0022	0.0015
24	0.0225	0.0078	0.0025	0.0014
48	0.0234	0.0077	0.0024	0.0016
120	0.0265	0.0091	0.0029	0.0014

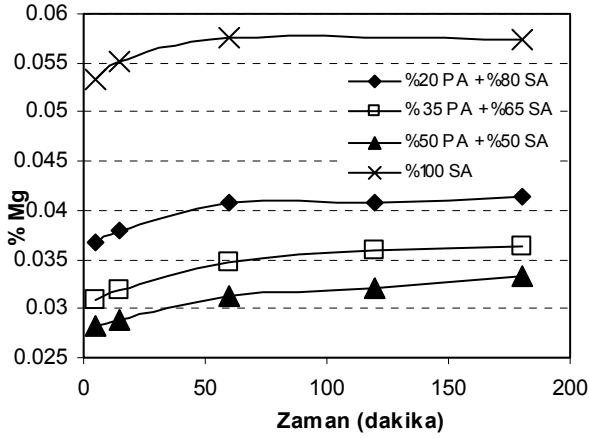
Benzer olarak sodyum ve potasyum iyonları inert katıdaki silisyuma olan oranlarından daha yüksek oranda çözünmektedir. Bu sonuç cevherde sodyum bazlı bor mineralinin (üleksitin) ve potasyum bazlı bor mineralinin varlığı olarak yorumlanmıştır.

Reaksiyonlar sırasında çözeltiye geçen Mg, Si, Sr, As, Fe, Al, Na, K konsantrasyonları takip edilmiştir. Bu safsızlıklardan en önemlileri olan Mg, Si, Na ve K'un çözeltiye geçiş mekanizmaları açıklanmıştır.

Şekil 5'te %40.5 B₂O₃ içeren kolemanit cevherinin farklı asit karışımlarıyla reaksiyonlarında çözeltiye geçen magnezyum iyonunun zamana karşı değişimi gösterilmiştir.

Tüm değişim eğrilerinden görülebileceği gibi ortamadaki propionik asit miktarı arttıkça çözeltiye geçen magnezyum konsantrasyonu azalmaktadır. Tablo 2' de verilen magnezyum konsantrasyonları çözeltiye kaçınılmaz olarak giren olarak göz önüne alınırca 3 saat sonra %0.0210 Mg konsantrasyon değeri Şekil 5'deki değerlerden çıkartılarak etkiyi daha açık görmek müm-

kündür. Bu düzeltmeler yapıldığında bu cevher için propionik asit varlığının magnezyum konsantrasyonunu %45 - %65 seviyesinde düşürdüğü görülür.

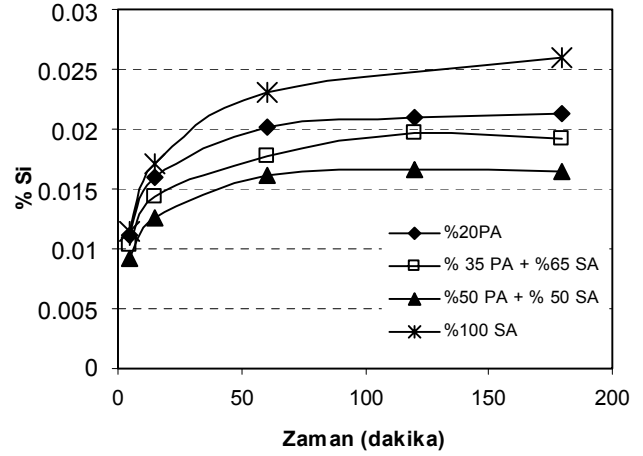


Şekil 5. %40.5 B₂O₃ içeren kolemanit cevherinin değişik oranlarda SA/ PA karışımları ile gerçekleştirilen reaksiyonlarında çözeltideki Mg konsantrasyonunun zamanla değişimi

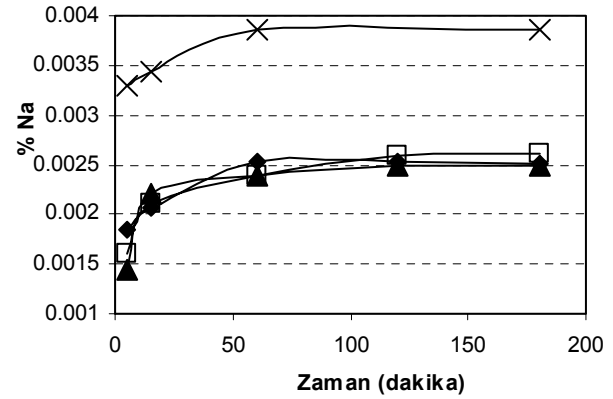
Şekil 6'da %40.5 B₂O₃ içeren kolemanit cevherinin farklı asit karışımlarıyla reaksiyonlarında çözeltideki silisyum konsantrasyonunun zamana karşı değişimi gösterilmiştir. Çözeltiye geçen silisyum konsantrasyonu kullanılan asit karışımındaki propionik asit miktarı arttıkça %20-%40 seviyesinde azalmaktadır. Ancak çözeltiye geçen silisin %100'lük sülfürik asitli ortamda çökmeye başlaması bu oranların daha yüksek olduğunu göstermektedir. Tablo 2'de verilen silisyum konsantrasyonları çözünme ile geçen olarak alınıp düzeltme yapılırsa propionik asitli ortamın kil minerallerinin bozunması üzerindeki olumlu etkisi daha belirgin hale gelir.

Şekil 7'de %40.5 B₂O₃ içeren kolemanit cevherinin farklı asit karışımlarıyla reaksiyonlarında çözeltideki sodyum konsantrasyonunun zamana karşı değişimi gösterilmiştir. Tablo 2'den görüleceği gibi, %40.5 B₂O₃ içerikli cevherin %18 H₃BO₃ çözeltisinde çözündürülmesinde 3 saat sonunda çözeltiye geçen sodyum konsantrasyonu %0.0021'dir. Bu değer propionik asitli ortamdaki reaksiyonlarda kil minerallerinden kaynaklanan sodyum geçişinin çok düşük seviyede olduğunu göstermektedir. %100 sülfürik asitli

ortamda çözeltiye geçen sodyum konsantrasyonu propionik asitli ortamlarda elde edilenlerle kıyaslanırsa çözünen sodyumun yaklaşık %65'inin üleksitten kaynaklandığı ortaya çıkar.



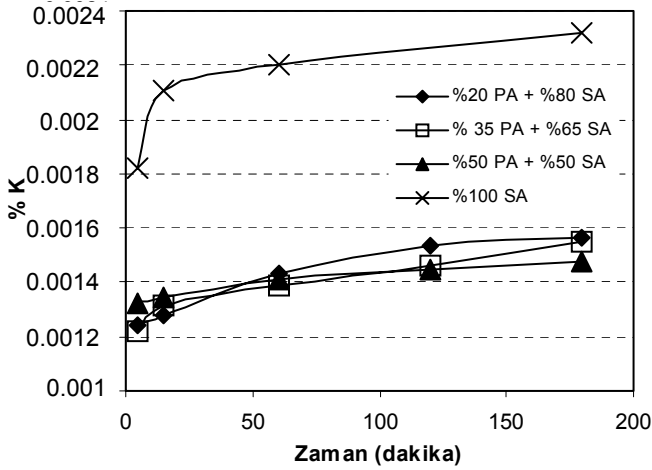
Şekil 6. %40.5 B₂O₃ içeren kolemanit cevherinin değişik oranlarda SA/ PA karışımları ile gerçekleştirilen reaksiyonlarında çözeltideki Si konsantrasyonunun zamanla değişimi



Şekil 7. %40.5 B₂O₃ içeren kolemanit cevherinin değişik oranlarda SA/ PA karışımları ile gerçekleştirilen reaksiyonlarında çözeltideki Na konsantrasyonunun zamanla değişimi

Şekil 8, değişik kolemanit cevherlerinin farklı asit karışımlarıyla reaksiyonları sonucunda çözeltiye geçen potasyum iyonu konsantrasyonlarını göstermektedir. %40.5 B₂O₃ içerikli cevherin %18 H₃BO₃ çözeltisinde çözündürülmesinde 3 saat sonunda çözeltiye geçen potasyum konsantrasyonu %0.0015'tir. Bu değer kaçınılmaz olarak gelen değer olarak alınırsa propionik asit varlığında kil minerallerini bozunmasıyla çözeltiye geçen potasyumun hemen hemen engellen-

diği görülmektedir. Tablo 1’de verilen inert katı maddedeki K_2O/Na_2O oranı 18 olmasına rağmen kil minerallerinin asitlerle bozundurulmasından çözeltiliye geçen potasyum konsantrasyonunun sodyum konsantrasyonundan düşük olması yüksek potasyum içeren feldspat minerallerinin her türlü asit karışımı ile kolay dekompoze olmadığını göstermektedir.

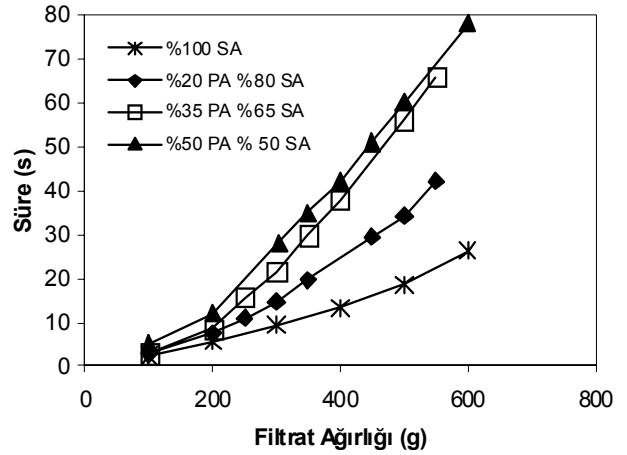


Şekil 8. %40.5 B_2O_3 içeren kolemanit cevherinin değişik oranlarda SA/PA karışımları ile gerçekleştirilen reaksiyonlarında çözeltideki K konsantrasyonunun zamanla değişimi

Üç farklı kolemanit cevherinin dört farklı asit karışımıyla kesikli olarak yürütülen reaksiyonları sonucunda ele geçen süspansiyonların sabit basınç farkında ölçülen filtrasyon hızları Şekil 9’da verilmiştir. Tüm ölçümlerden görülen genel özellik asit karışımındaki propionik asit oranı arttıkça filtrasyon hızının düştüğü yönündedir.

Filtrasyon hızındaki bu düşmeye neden olabilecek en önemli faktör kalsiyum propionatın veya reaksiyon ortamında oluşan propionik asitin kil mineralleri ile etkileşime girerek filtrasyon hızı düşük yapıların ortaya çıkmasıdır. Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Emet İşletme Müdürlüğü’nün Hisarcık ocağının kil katmanlarından alınan kil bloklarının su, kalsiyum propionat çözeltisi ve sulu propionik asit içindeki davranışlarından edinilen gözlem, kalsiyum propionat çözeltisi-

nin killerin parçalanmasında çok etkin olduğunu göstermiştir.



Şekil 9. %40.5 B_2O_3 içeren kolemanit cevheri ile yürütülen kesikli reaksiyonlar sonucu ele geçen süspansiyonlar için filtrasyon hızları

Sürekli reaksiyon ve filtrasyon deneyleri

Değişik oranlı asit karışımları varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda reaksiyonun planlanan şekilde gerçekleşip gerçekleşmediğini görmek amacıyla reaksiyon sırasında alınan numunelerde H_3BO_3 ve Ca analizleri yapılmıştır. Bu sonuçlar Tablo 3’te toplu olarak görülmektedir. Elde edilen tüm H_3BO_3 ve CaO konsantrasyonları teorik konsantrasyonlarla uyumludur. Bu durumda, sürekli reaksiyonların modele uygun olarak gerçekleştirildiği söylenebilir. Sürekli reaksiyon deneylerinden elde edilen çözelti bileşimleri Tablo 4’te toplu olarak verilmiştir.

Tablo 3. Sürekli reaksiyon sisteminde gerçekleştirilen reaksiyonların takibi

Asit karışım oranı	Numune	% H_3BO_3	% CaO
%20 PA+%80 SA	3. reaktör-1	17.85	0.475
	3. reaktör-2	17.90	0.478
	4. reaktör	17.97	0.465
%35 PA+%65 SA	3. reaktör-1	17.83	0.738
	3. reaktör-2	17.82	0.750
	4. reaktör	17.95	0.748
%100 SA	3. reaktör-1	18.12	0.182
	3. reaktör-2	18.11	0.175
	4. reaktör	18.09	0.084

Tablo 4 ve Tablo 2'nin kıyaslanmasından görülebileceği gibi, %40.5 B₂O₃ içeren cevherin propionik asit varlığında sürekli yürütülen reaksiyonlarında çözeltiye geçen magnezyum konsantrasyonu, aynı cevherden %18'lik H₃BO₃ çözeltisine geçen magnezyum konsantrasyonuna oldukça yakındır. Bu sonuç, propionik asit varlığının kil minerallerinin dekompozisyonunu büyük ölçüde engellediğini göstermektedir. %20 propionik asitli ortamda çözeltiye geçen magnezyum konsantrasyonu 300 ppm, %100 sülfürik asitli ortamdaki değer 700 ppm ve kaçınılmaz olarak giren magnezyum konsantrasyonu 225 ppm olarak alınır, propionik asit varlığının çözeltiye geçen magnezyum konsantrasyonunu 6.3 kat düşürdüğü ortaya çıkar.

Tablo 2'de görülen 75 ppm'lik silisyum konsantrasyonu kaçınılmaz olarak çözeltiye geçen konsantrasyon olarak göz önüne alınır ve Tablo 4'teki propionik asitli ortamda elde edilen silisyum konsantrasyonu ile karşılaştırılırsa, propionik asit varlığında kil dekompozisyonu ile giren silisyum konsantrasyonunun 10 ppm seviyesinde olduğu ortaya çıkar. Buna karşılık, %100 sülfürik asitli ortamda killerin bozunmasıyla oluşan silisyum konsantrasyonu minimum 225 ppm'dir. Bu ortamda, silisyumun çöktüğü dikkate alınır bu değer daha da yükselecektir. Bu sonuç, propionik asit varlığının killerin dekompozisyonunu çok büyük ölçüde engellediğini göstermektedir.

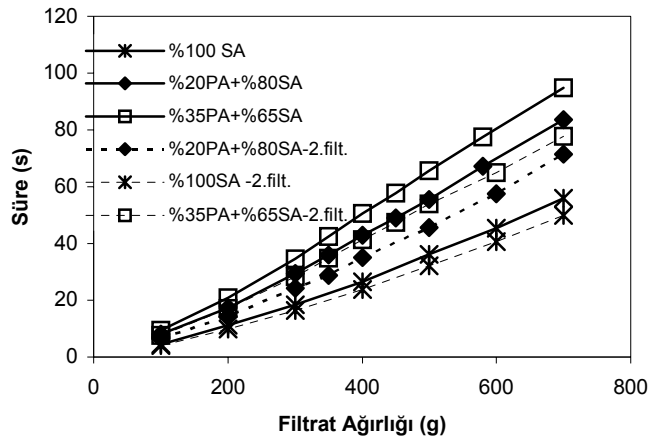
Tablo 4. Sürekli reaksiyon deneylerinde çözeltideki safsızlık konsantrasyonları

Asit karışım oranı	Num.	% Mg	% Si	% Na	% K
%20 PA +%80 SA	3.R-1	0.0251	0.0076	0.0025	0.0017
	3.R-2	0.0246	0.0083	0.0024	0.0017
	4.R	0.0297	0.0085	0.0025	0.0019
%35 PA +%65 SA	3 R-1	0.0256	0.0068	0.0023	0.0014
	3.R-2	0.0249	0.0067	0.0025	0.0015
	4.R	0.0280	0.0081	0.0025	0.0018
%100 SA	3.R	0.0650	0.0305	0.0045	0.0028
	3.R-2	0.0664	0.0298	0.0052	0.0034
	4.R	0.0712	0.0316	0.0055	0.0034

Num.:numune, R: reaktör

Tablo 4 ve Tablo 2'nin karşılaştırılmasından görülebileceği gibi %18'lik H₃BO₃ çözeltisi tara-

findan cevherden ekstrakte edilen sodyum konsantrasyonu sürekli deneylerde elde edilenden daha düşüktür fakat değerler birbirine oldukça yakındır. Tablo 2'deki sodyum konsantrasyonları kaçınılmaz olarak giren olarak göz önüne alınır %100 sülfürik asitle elde edilen sodyum konsantrasyonunun %20 propionik asitli ortamda elde edilenin 10 katı olduğu görülmektedir. Propionik asit varlığının çözeltiye geçen potasyum konsantrasyonu üzerindeki etkisi sodyum için bulunan sonuçlarla benzerdir.



Şekil 9. %40.5 B₂O₃ içeren kolemanit cevheri ile yürütülen kesikli reaksiyonlar sonucu ele geçen süspansiyonlar için filtrasyon hızları

Sürekli yürütülen reaksiyonlar sonucunda elde edilen süspansiyonların sabit basınç farkındaki birinci ve ikinci filtrasyon hız ölçümlerinden, kesikli deneylerdekine benzer olarak, asit karışımındaki propionik asit oranı arttıkça filtrasyon hızının düştüğü belirlenmiştir.

Sonuçlar

Elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Kolemanitten propionik asit varlığında borik asit üretim prosesi için ana çözeltide kalsiyum propionatın devrettiği model seçilmiştir ve prosesi modelleyebilmek için gerekli parametreler belirlenmiştir.
- Modellenen prosese uygun olarak gerçekleştirilen kesikli ve sürekli reaksiyon deneylerinde propionik asit varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda çözeltiye geçen safsızlık konsantrasyonlarının önemli ölçüde azaldığı, kaçınılması mümkün olmayan safsızlık

konsantrasyonları dikkate alındığında sodyum ve potasyum safsızlıklarının çözeltiye geçişinin hemen hemen engellendiği belirlenmiştir. Bu sonuç önerilen prosesin çözeltiye safsızlık geçişini azaltarak ürün kalitesini ve proses verimini yükselteceğini ve prosesin çevresel etkisini azaltacağını göstermektedir.

- Kesikli ve sürekli gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucunda elde edilen süspansiyonların sabit basınç farkı altında yapılan filtrasyon hız ölçümlerinden çözüldüğü kalsiyum propionat varlığının filtrasyon hızlarını düşürdüğü belirlenmiştir. Bu sonuç, kalsiyum propionatlı ortamda gerçekleştirilen üretim prosesinde daha büyük filtre alanları gerekeceğini göstermektedir.

Kaynaklar

- Amram, K. ve Ganor, J., (2005). The combined effect of pH and temperature on smectite dissolution rate under acidic conditions, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **69**, 2535-2546.
- Bay, K., (2002). Kolemanitten zayıf asitlerle borik asit üretimi, *Yüksek lisans tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Bulutcu, A. N., Ertekin, C. O. ve Kuskay Celikoyan, M. B., (2008)(baskıda). Impurity control in the production of boric acid from colemanite in the presence of propionic acid, *Chemical Engineering and Processing*.
- Bulutcu, A.N., Gürbüz, H., Özcan, Ö., Yavaşoğlu, N., Gür, G. ve Sayan, P., (1997). Borik asit tesisi

- araştırma ve danışmanlık hizmetleri proje raporu, İTÜ Kimya Metalurji Fakültesi.
- Coleman, D.A., (1977). Encyclopedia of chemical processing and design (Eds. Mc Ketta, J.J., Cunningham, W.A.), **5**, Marcel Dekker, Inc., NY, pp 57-66.
- Çolak, M., Helvacı, C. ve Maggetti, M., (2000). Saponite from the Emet colemanite mines, *Clays and Clay Minerals*, **48**, 4, 409-423.
- Ertekin, Ö., (2005). Kolemanitten propiyonik asitle borik asit üretimi, *Yüksek lisans tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Eti-Maden İşletmeleri A.Ş., (2006). Faaliyet raporu, Ankara.
- Helvacı, C., (1995). Stratigraphy, mineralogy and genesis of the Bigadiç borate deposits, Western Turkey, *Economic Geology*, **90**, 1237-1260.
- Helvacı, C., (2001). Türkiye borat yatakları: jeolojik konum, mineraloji ve depolanma ortamları, Türkiye borat yatakları, Workshop, İ.T.Ü. Maden Fakültesi, 11-35.
- Huertas, F.J., Caballero, E., Jimenez de Cisneros, C., Huertas, F. ve Linares, J., (2001). Kinetics of montmorillonite dissolution in granitic solutions, *Applied Geochemistry*, **16**, 397-407.
- Köhler, S.J., Dufaud, F. ve Oelkers, E.H., (2003). An experimental study of illite dissolution kinetics as a function of pH from 1.4 to 12.4 and temperature from 5 to 50°C, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **67**, 19, 3583-3594.
- Roskill Information Services, (2006). The economics of boron, 11th Edition, Roskill Informations Services Ltd., London.