

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KOLEMANİTTEN PROPİYONİK ASİT VARLIĞINDA
BORİK ASİT ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kim. Müh. C. Özge ERTEKİN

Anabilim Dalı: Kimya Mühendisliği
Programı: Kimya Mühendisliği

HAZİRAN 2005

**KOLEMANİTTEN PROPİYONİK ASİT VARLIĞINDA
BORİK ASİT ÜRETİMİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kim. Müh. C. Özge ERTEKİN
(506011003)**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 28 Haziran 2005

Tez Danışmanı : Prof. Dr. A. Nusret BULUTCU

Diğer Jüri Üyeleri: Prof.Dr. Ersan KALAFATOĞLU (M.Ü.)

Doç. Dr. G. Yıldız YÜKSEL (İ.T.Ü.)

HAZİRAN 2005

ÖNSÖZ

Dünya bor gereksiniminin %90'ına varan kısmı ülkemizdeki cevherler ile karşılanmaktadır. Bu cevher yataklarının maksimum verim ve minimum çevresel atık oluşturacak şekilde nasıl işleneceğinin araştırılması günümüz Türk araştırmacılarının görevidir.

Bu çalışmada en önemli bor bileşiklerinden birisi olan borik asidin, kolemanit cevherinden eldesinde verimi düşüren Mg safsızlıklarını azaltabilmek amacı ile proseste nasıl değişiklikler yapılabileceği araştırılmıştır.

Bu çalışmanın her aşamasında büyük emeği olan, lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca ilgisini, desteğini ve tecrübesini eksik etmeyen değerli öğretmenim Prof. Dr. A. Nusret Bulutcu'ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmaya yardımları ve yorumlarıyla destek olan öğretmenlerim Doç Dr. Nergül Yavaşoğlu'na , Doç. Dr. Hale Gürbüz'e ve arkadaşım Ar. Gör. Abdullah Ceyhan'a, teşekkürler.

Bu çalışma süresince hep yakınlarımda olan, onlara ihtiyacım olan her an hiç tereddüt etmeden yardımlarını ve içten dostluklarını eksik etmeyen Güven Yarkadaş, Ar. Gör. Burcu Kuşkay ve kardeşim Can Ertekin'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bugünümü ve yarınımı borçlu olduğum sevgili aileme üzerimdeki emekleri için minnettarım.

MAYIS 2005

C. Özge ERTEKİN

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	x
ÖZET	xv
SUMMARY	xvi
1. GİRİŞ	1
1.1. Giriş ve Amaç	1
2. TEORİK KISIM	9
2.1. Bor Kimyası ve Bor Minerallerinin Yapısı	9
2.2. Kolemanit Konsantresinin Kimyasal Yapısı	11
2.2.1. Kolemanit Cevherindeki Yan Minerallerinin Yapısı ve Sınıflandırılması	13
2.2.1.1. Kil Minerallerinin Yapısı ve Asitlerle Reaksiyonu	16
2.3. Borik Asidin Kimyasal ve Fiziksel Yapısı	18
2.4. Kalsiyum Propiyanatın Kimyasal ve Fiziksel Yapısı	20
2.5. Kolemanitten Sülfürik Asitle Borik Asit Üretiminde Jips Oluşumunun Etkisi	20
2.6. Borik Asit Üretim Yöntemleri	21
2.6.1. Tinkalden Borik Asit Üretimi	22
2.6.2. Kolemanitten Borik Asit Üretimi	22
2.6.2.1. Kolemanitten Sülfürik Asitle Borik Asit Üretimindeki Teknolojik Sorunlar	23
2.6.2.2. Kolemanitten Zayıf Asitlerle Borik Asit Üretimi	24
3. DENEYSEL KISIM	27
3.1. Deneylerde Kullanılan Hammaddeler	27
3.2. Kullanılan Kimyasal Analiz Yöntemleri	27
3.2.1. B ₂ O ₃ Analizi	28
3.2.2. Kalsiyum+Magnezyum Analizi	28
3.2.3. Kalsiyum Analizi	28
3.2.4. Magnezyum Analizi	28
3.3. İletkenlik-Konsantrasyon Kalibrasyonu	28
3.4. Deney Düzenegi	29
3.5. Deneylerin Yapılışı	30
4. DENEYSEL SONUÇLAR	32
4.1. Kolemanitin Propiyanik Asit Çözeltilerindeki Reaksiyonu	32
4.2. İletkenlik-Konsantrasyon Kalibrasyon Eğrileri	32
4.3. Saf Kolemanit ile Reaksiyonların Yürüyüşü	35
4.3.1. %70 PA+%30 SA ile Yürütülen Reaksiyon	35
4.3.2. %50 PA+%50 SA ile Yürütülen Reaksiyon	39

4.3.3. %30 PA+%70 SA ile Yürütülen Reaksiyon	42
4.3.4. %10 PA+%90 SA ile Yürütülen Reaksiyon	44
4.4. Konsantre Kolemanit ile Reaksiyonların Yürüyüşü	46
4.4.1. %70 PA+%30 SA ile Yürütülen Reaksiyon	47
4.4.2. %50 PA+%50 SA ile Yürütülen Reaksiyon	50
4.4.3. %30 PA+%70 SA ile Yürütülen Reaksiyon	53
4.4.4. %10 PA+%90 SA ile Yürütülen Reaksiyon	56
4.4.5. %100 SA ile Yürütülen Reaksiyon	59
4.5. Konsantre Kolemanitin PA+SA Asit Karışımları ile Reaksiyonu Sonucu Çözeltiye MgO Geçişinin Toplu Değerlendirilmesi	61
4.6. Saf Kolemanitin Değişik Oranlardaki PA+SA Asit Karışımları ile Reaksiyonu Sonucu Çözeltiye CaO Geçişinin Toplu Değerlendirilmesi	63
4.7. Konsantre Kolemanitin Değişik Oranlardaki PA+SA Asit Karışımları ile Reaksiyonu Sonucu Çözeltiye CaO Geçişinin Toplu Değerlendirilmesi	65
4.8. Saf Kolemanitin Değişik Oranlardaki PA+SA Asit Karışımları ile Reaksiyonu Sonucu Çözeltiye H ₃ BO ₃ Geçişinin Toplu Değerlendirilmesi	67
4.9. Konsantre Kolemanitin Değişik Oranlardaki PA+SA Asit Karışımları ile Reaksiyonu Sonucu Çözeltiye H ₃ BO ₃ Geçişinin Toplu Değerlendirilmesi	68
5. TOPLU SONUÇLAR	70
KAYNAKLAR	72
EKLER	75
ÖZGEÇMİŞ	104

KISALTMALAR

PA	: Propiyonik Asit
SA	: Sülfürik Asit
K.N.	: Kaynama Noktası

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1.1	Jipsin Çözünürlüğünün Borik Asit Konsantrasyonu ile Değişimi (T=90°C)..... 2
Tablo 1.2	Jipsin Borik Asit Çözeltilerindeki Ortalama Çözünürlüğü..... 2
Tablo 1.3	Reaksiyon Kademesinde Derişik Çözelti Konsantrasyonu Düşürülmesi ile Farklılaştırılan H ₂ SO ₄ Konsantrasyonunun Çözeltiye Geçen Mg Konsantrasyonuna Etkisi..... 5
Tablo 1.4	Asetik Asit ve Propiyonik Asidin Buhar Basınçları (T=90°C) ve Kaynama Noktaları..... 8
Tablo 2.1	Ticari Önemi Olan Bor Mineralleri..... 11
Tablo 2.2	Değişik Partikül Boyutlu ve Tenörlü Espey Kolemanit Konsantrelerinin Kimyasal Yapıları..... 14
Tablo 2.3	Kimyasal Yapısı Verilen Kolemanit Cevherlerinin Hesaplanan Mineralojik Yapısı 15
Tablo 2.4	Borik Asidin Sudaki Çözünürlüğü..... 19
Tablo 2.5	Kolemanitin Borik Asit Çözeltilerindeki Denge Çözünürlüğü.. 19
Tablo 2.6	Kalsiyum Propiyanatın Sudaki Çözünürlüğü..... 20
Tablo 3.1	Deneylerde Kullanılan Kolemanitin Bileşimi..... 27
Tablo 3.2	Saf Kolemanit ile Yürütülen Reaksiyonlar için Kullanılan Reaktan ve Miktarları..... 31
Tablo 3.3	Konsantre Kolemanit ile Yürütülen Reaksiyonlar için Kullanılan Reaktan ve Miktarları..... 31
Tablo 4.1	Deneylerde Sülfürik Asitle Harcanan Kolemanit Miktarı ile Kalibrasyon Eğrilerindeki Dönüm Noktalarına Karşılık Gelen Kolemanit Miktarlarının Karşılaştırılması..... 35
Tablo 4.2	Saf Kolemanitin PA + SA Karışımları ile Reaksiyonu Sonucu Çözeltiye CaO Geçişinin Toplu Değerlendirilmesi..... 64
Tablo 4.3	Konsantre Kolemanitin PA + SA Karışımları ile Reaksiyonu Sonucu Çözeltiye CaO Geçişinin Toplu Değerlendirilmesi ve Saf Kolemanit Kullanımı ile Kıyaslanması..... 67
Tablo B.1.1	Saf Kolemanit ile %70 PA+%30 SA Karışımının Reaksiyonunda H ₃ BO ₃ Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi 81
Tablo B.1.2	Saf Kolemanit ile %70 PA+%30 SA Karışımının Reaksiyonunda CaO Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi.... 81
Tablo B.2.1	Saf Kolemanit ile %50 PA+%50 SA Karışımının Reaksiyonunda H ₃ BO ₃ Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi 81
Tablo B.2.2	Saf Kolemanit ile %50 PA+%50 SA Karışımının Reaksiyonunda CaO Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi... 81

Tablo B.3.1	Saf Kolemanit ile %30 PA+%70 SA Karışımının Reaksiyonunda H_3BO_3 Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi	82
Tablo B.3.2	Saf Kolemanit ile %30 PA+%70 SA Karışımının Reaksiyonunda CaO Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi...	82
Tablo B.4.1	Saf Kolemanit ile %10 PA+%90 SA Karışımının Reaksiyonunda H_3BO_3 Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi	82
Tablo B.4.2	Saf Kolemanit ile %10 PA+%90 SA Karışımının Reaksiyonunda CaO Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi...	82
Tablo B.5.1	Konsantre Kolemanit ile %70 PA+%30 SA Karışımının Reaksiyonunda H_3BO_3 Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi	83
Tablo B.5.2	Konsantre Kolemanit ile %70 PA+%30 SA Karışımının Reaksiyonunda CaO Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi...	83
Tablo B.5.3	Konsantre Kolemanit ile %70 PA+%30 SA Karışımının Reaksiyonunda MgO Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi...	83
Tablo B.6.1	Konsantre Kolemanit ile %50 PA+%50 SA Karışımının Reaksiyonunda H_3BO_3 Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi	83
Tablo B.6.2	Konsantre Kolemanit ile %50 PA+%50 SA Karışımının Reaksiyonunda CaO Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi...	84
Tablo B.6.3	Konsantre Kolemanit ile %50 PA+%50 SA Karışımının Reaksiyonunda MgO Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi...	84
Tablo B.7.1	Konsantre Kolemanit ile %30 PA+%70 SA Karışımının Reaksiyonunda H_3BO_3 Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi	84
Tablo B.7.2	Konsantre Kolemanit ile %30 PA+%70 SA Karışımının Reaksiyonunda CaO Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi...	84
Tablo B.7.3	Konsantre Kolemanit ile %30 PA+%70 SA Karışımının Reaksiyonunda MgO Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi...	85
Tablo B.8.1	Konsantre Kolemanit ile %10 PA+%90 SA Karışımının Reaksiyonunda H_3BO_3 Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi	85
Tablo B.8.2	Konsantre Kolemanit ile %10 PA+%90 SA Karışımının Reaksiyonunda CaO Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi...	85
Tablo B.8.3	Konsantre Kolemanit ile %10 PA+%90 SA Karışımının Reaksiyonunda MgO Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi...	85
Tablo B.9.1	Konsantre Kolemanit ile %100 SA'ın Reaksiyonunda H_3BO_3 Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi.....	86
Tablo B.9.2	Konsantre Kolemanit ile %100 SA'ın Reaksiyonunda CaO Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi.....	86
Tablo B.9.3	Konsantre Kolemanit ile %100 SA'ın Reaksiyonunda MgO Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi.....	86
Tablo C.1.1	Saf Kolemanit ve %70 PA + %30 SA Asit Karışımının Reaksiyonu Sonucunda Elde Edilen Teorik Miktarlar.....	88
Tablo C.1.2	Saf Kolemanit ile %70 PA + %30 SA Asit Karışımının Reaksiyonu Sonucunda Elde Edilen Teorik Miktarlar ve İletkenlik Değerleri ile Hesaplanan Reaksiyon Sonu Miktarlarının Karşılaştırılması.....	88
Tablo C.1.3	Saf Kolemanit ile %70 PA + %30 SA Asit Karışımının Reaksiyonu Sonucunda Teorik Hesaplamalar, İletkenlik Değerleri ve Analizler Aracılığı ile Elde Edilen Reaksiyon Sonu H_3BO_3 ve CaO Miktarları.....	88
Tablo C.2.1	Saf Kolemanit ve %50 PA + %50 SA Asit Karışımının Reaksiyonu Sonucunda Elde Edilen Teorik Miktarlar.....	89

Tablo C.2.2	Saf Kolemanit ve %50 PA + %50 SA Asit Karışımının Reaksiyonu Sonucunda Elde Edilen Teorik Miktarlar ve İletkenlik Değerleri ile Hesaplanan Reaksiyon Sonu Miktarlarının Karşılaştırılması.....	89
Tablo C.2.3	Saf Kolemanit ile %50 PA + %50 SA Asit Karışımının Reaksiyonu Sonucunda Teorik Hesaplamalar, İletkenlik Değerleri ve Analizler Aracılığı ile Elde Edilen Reaksiyon Sonu %H ₃ BO ₃ ve %CaO Miktarları.....	89
Tablo C.3.1	Saf Kolemanit ve %30 PA + %70 SA Asit Karışımının Reaksiyonu Sonucunda Elde Edilen Teorik Miktarlar.....	90
Tablo C.3.2	Saf Kolemanit ve %30 PA + %70 SA Asit Karışımının Reaksiyonu Sonucunda Elde Edilen Teorik Miktarlar ve İletkenlik Değerleri ile Hesaplanan Reaksiyon Sonu Miktarlarının Karşılaştırılması.....	90
Tablo C.3.3	Saf Kolemanit ile %30 PA + %70 SA Asit Karışımının Reaksiyonu Sonucunda Teorik Hesaplamalar, İletkenlik Değerleri ve Analizler Aracılığı ile Elde Edilen Reaksiyon Sonu %H ₃ BO ₃ ve %CaO Miktarları.....	90
Tablo C.4.1	Saf Kolemanit ve %10 PA + %90 SA Asit Karışımının Reaksiyonu Sonucunda Elde Edilen Teorik Miktarlar.....	91
Tablo C.4.2	Saf Kolemanit ve %10 PA + %90 SA Asit Karışımının Reaksiyonu Sonucunda Elde Edilen Teorik Miktarlar ve İletkenlik Değerleri ile Hesaplanan Reaksiyon Sonu Miktarlarının Karşılaştırılması.....	91
Tablo C.4.3	Saf Kolemanit ile %10 PA + %90 SA Asit Karışımının Reaksiyonu Sonucunda Teorik Hesaplamalar, İletkenlik Değerleri ve Analizler Aracılığı ile Elde Edilen Reaksiyon Sonu %H ₃ BO ₃ ve %CaO Miktarları.....	91
Tablo C.5.1	Konsantre Kolemanit ve %70 PA + %30 SA Asit Karışımının Reaksiyonu Sonucunda Elde Edilen Teorik Miktarlar.....	92
Tablo C.5.2	Konsantre Kolemanit ve %70 PA + %30 SA Asit Karışımının Reaksiyonu Sonucunda Elde Edilen Teorik Miktarlar ve İletkenlik Değerleri ile Hesaplanan Reaksiyon Sonu Miktarlarının Karşılaştırılması.....	92
Tablo C.5.3	Konsantre Kolemanit ile %70 PA + %30 SA Asit Karışımının Reaksiyonu Sonucunda Teorik Hesaplamalar, İletkenlik Değerleri ve Analizler Aracılığı ile Elde Edilen Reaksiyon Sonu %H ₃ BO ₃ ve %CaO Miktarları.....	92
Tablo C.6.1	Konsantre Kolemanit ve %50 PA + %50 SA Asit Karışımının Reaksiyonu Sonucunda Elde Edilen Teorik Miktarlar.....	93
Tablo C.6.2	Konsantre Kolemanit ve %50 PA + %50 SA Asit Karışımının Reaksiyonu Sonucunda Elde Edilen Teorik Miktarlar ve İletkenlik Değerleri ile Hesaplanan Reaksiyon Sonu Miktarlarının Karşılaştırılması.....	93
Tablo C.6.3	Konsantre Kolemanit ile %50 PA + %50 SA Asit Karışımının Reaksiyonu Sonucunda Teorik Hesaplamalar, İletkenlik Değerleri ve Analizler Aracılığı ile Elde Edilen Reaksiyon Sonu %H ₃ BO ₃ ve %CaO Miktarları.....	93
Tablo C.7.1	Konsantre Kolemanit ve %30 PA + %70 SA Asit Karışımının Reaksiyonu Sonucunda Elde Edilen Teorik Miktarlar.....	94

Tablo C.7.2	Konsantre Kolemanit ve %30 PA + %70 SA Asit Karışımının Reaksiyonu Sonucunda Elde Edilen Teorik Miktarlar ve İletkenlik Değerleri ile Hesaplanan Reaksiyon Sonu Miktarlarının Karşılaştırılması.....	94
Tablo C.7.3	Konsantre Kolemanit ile %30 PA + %70 SA Asit Karışımının Reaksiyonu Sonucunda Teorik Hesaplamalar, İletkenlik Değerleri ve Analizler Aracılığı ile Elde Edilen Reaksiyon Sonu %H ₃ BO ₃ ve %CaO Miktarları.....	94
Tablo C.8.1	Konsantre Kolemanit ve %10 PA + %90 SA Asit Karışımının Reaksiyonu Sonucunda Elde Edilen Teorik Miktarlar.....	95
Tablo C.8.2	Konsantre Kolemanit ve %10 PA + %90 SA Asit Karışımının Reaksiyonu Sonucunda Elde Edilen Teorik Miktarlar ve İletkenlik Değerleri ile Hesaplanan Reaksiyon Sonu Miktarlarının Karşılaştırılması.....	95
Tablo C.8.3	Konsantre Kolemanit ile %10 PA + %90 SA Asit Karışımının Reaksiyonu Sonucunda Teorik Hesaplamalar, İletkenlik Değerleri ve Analizler Aracılığı ile Elde Edilen Reaksiyon Sonu %H ₃ BO ₃ ve %CaO Miktarları.....	95
Tablo C.9.1	Konsantre Kolemanit ile %100 SA'in Reaksiyonu Sonucunda Elde Edilen Teorik Miktarlar.....	96
Tablo C.9.2	Konsantre Kolemanit ile %100 SA'in Reaksiyonu Sonucunda Elde Edilen Teorik Miktarlar.....	96

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1	: CaSO_4 'ün Sudaki Çözünürlüğü.....	21
Şekil 2.2	: Kolemanit Mineralinin Saf Asitlerle Reaksiyonundaki Borik Asit Konsantrasyonunun Değişimi ($T=90^\circ\text{C}$).....	25
Şekil 2.3	: Kolemanit Mineralinin Asetik Asit ve Sülfürik Asit Karışımları ile Reaksiyonundaki Borik Asit Konsantrasyonunun Değişimi ($T=90^\circ\text{C}$).....	25
Şekil 2.4	:Kolemanit Cevherinin Saf Asetik Asit ile Reaksiyonu Sırasında Çözeltiliye Geçen Magnezyum Konsantrasyonu.....	26
Şekil 2.5	: Farklı Bileşimlerdeki Asit Karışımları ile Yapılan Reaksiyonlar Sonucu Çözeltiliye Geçen Magnezyum Konsantrasyonu.....	26
Şekil 3.1	: Deney Düzenegi.....	29
Şekil 4.1	: Saf Kolemanit ve %70 PA + %30 SA Asit Karışımı Kullanılarak Yürütülen Reaksiyondan Elde Edilen Kalibrasyon Eğrisi.....	32
Şekil 4.2	: Saf Kolemanit ve %50 PA + %50 SA Asit Karışımı Kullanılarak Yürütülen Reaksiyondan Elde Edilen Kalibrasyon Eğrisi.....	33
Şekil 4.3	: Saf Kolemanit ve %30 PA + %70 SA Asit Karışımı Kullanılarak Yürütülen Reaksiyondan Elde Edilen Kalibrasyon Eğrisi.....	33
Şekil 4.4	: Saf Kolemanit ve %10 PA + %90 SA Asit Karışımı Kullanılarak Yürütülen Reaksiyondan Elde Edilen Kalibrasyon Eğrisi.....	33
Şekil 4.5	: Saf Kolemanit ve %70 PA + %30 SA Asit Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analiz ile Elde Edilen H_3BO_3 Konsantrasyonu Değerinin Zamanla Değişimi.....	36
Şekil 4.6	: Saf Kolemanit ve %70 PA + %30 SA Asit Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analiz ve İletkenlik Değerleri Aracılığı ile Elde Edilen H_3BO_3 Konsantrasyon Değerinin Zamanla Değişim Grafiklerinin Karşılaştırılması.....	37
Şekil 4.7	: Saf Kolemanit ve %70 PA + %30 SA Asit Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analiz ile Elde Edilen CaO Konsantrasyonu Değerinin Zamanla Değişimi.....	37
Şekil 4.8	: Saf Kolemanit ve %70 PA + %30 SA Asit Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analiz ve İletkenlik Değerleri Aracılığı ile Elde Edilen CaO Konsantrasyon Değerinin Zamanla Değişim Grafiklerinin Karşılaştırılması.....	39
Şekil 4.9	: Saf Kolemanit ve %50 PA + %50 SA Asit Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analizle Elde Edilen H_3BO_3 Konsantrasyon Değerinin Zamanla Değişimi.....	40
Şekil 4.10	: Saf Kolemanit ve %50 PA + %50 SA Asit Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analiz ve İletkenlik Değerleri Aracılığı ile Elde Edilen H_3BO_3 Konsantrasyon Değerinin Zamanla Değişim Grafiklerinin Karşılaştırılması.....	40

Şekil 4.11	: Saf Kolemanit ve %50 PA + %50 SA Asit Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analiz ile Elde Edilen CaO Konsantrasyonu Değerinin Zamanla Değişimi.....	41
Şekil 4.12	: Saf Kolemanit ve %50 PA + %50 SA Asit Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analiz ve İletkenlik Değerleri Aracılığı ile Elde Edilen CaO Konsantrasyon Değerinin Zamanla Değişim Grafiklerinin Karşılaştırılması.....	41
Şekil 4.13	: Saf Kolemanit ve %30 PA + %70 SA Asit Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analiz ile Elde Edilen H ₃ BO ₃ Konsantrasyonu Değerinin Zamanla Değişimi.....	42
Şekil 4.14	: Saf Kolemanit ve %30 PA + %70 SA Asit Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analiz ve İletkenlik Değerleri Aracılığı ile Elde Edilen H ₃ BO ₃ Konsantrasyon Değerinin Zamanla Değişim Grafiklerinin Karşılaştırılması.....	43
Şekil 4.15	: Saf Kolemanit ve %30 PA + %70 SA Asit Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analiz ile Elde Edilen CaO Konsantrasyonu Değerinin Zamanla Değişimi.....	43
Şekil 4.16	: Saf Kolemanit ve %30 PA + %70 SA Asit Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analiz ve İletkenlik Değerleri Aracılığı ile Elde Edilen CaO Konsantrasyon Değerinin Zamanla Değişim Grafiklerinin Karşılaştırılması.....	44
Şekil 4.17	: Saf Kolemanit ve %10 PA + %90 SA Asit Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analiz ile Elde Edilen H ₃ BO ₃ Konsantrasyonu Değerinin Zamanla Değişimi.....	44
Şekil 4.18	: Saf Kolemanit ve %10 PA + %90 SA Asit Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analiz ve İletkenlik Değerleri Aracılığı ile Elde Edilen H ₃ BO ₃ Konsantrasyon Değerinin Zamanla Değişim Grafiklerinin Karşılaştırılması.....	45
Şekil 4.19	: Saf Kolemanit ve %10 PA + %90 SA Asit Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analiz ile Elde Edilen CaO Konsantrasyonu Değerinin Zamanla Değişimi.....	46
Şekil 4.20	: Saf Kolemanit ve %10 PA + %90 SA Asit Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analiz ve İletkenlik Değerleri Aracılığı ile Elde Edilen CaO Konsantrasyon Değerinin Zamanla Değişim Grafiklerinin Karşılaştırılması.....	46
Şekil 4.21	: Konsantre Kolemanit ve %70 PA + %30 SA Asit Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analiz ile Elde Edilen H ₃ BO ₃ Konsantrasyonu Değerinin Zamanla Değişimi.....	47
Şekil 4.22	: Konsantre Kolemanit ve %70 PA + %30 SA Asit Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analiz ve İletkenlik Değerleri Aracılığı ile Elde Edilen H ₃ BO ₃ Konsantrasyon Değerinin Zamanla Değişim Grafiklerinin Karşılaştırılması.....	48
Şekil 4.23	: Konsantre Kolemanit ve %70 PA + %30 SA Asit Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analiz ile Elde Edilen CaO Konsantrasyonu Değerinin Zamanla Değişimi.....	49
Şekil 4.24	: Konsantre Kolemanit ve %70 PA + %30 SA Asit Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analiz ve İletkenlik Değerleri Aracılığı ile Elde Edilen CaO Konsantrasyon Değerinin Zamanla Değişim Grafiklerinin Karşılaştırılması.....	49

Şekil 4.25	: Konsantre Kolemanit ve %70 PA + %30 SA Asit Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analiz ile Elde Edilen MgO Konsantrasyonu Değerinin Zamanla Değişimi.....	50
Şekil 4.26	: Konsantre Kolemanit ve %50 PA + %50 SA Asit Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analiz ile Elde Edilen H ₃ BO ₃ Konsantrasyonu Değerinin Zamanla Değişimi.....	51
Şekil 4.27	: Konsantre Kolemanit ve %50 PA + %50 SA Asit Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analiz ve İletkenlik Değerleri Aracılığı ile Elde Edilen H ₃ BO ₃ Konsantrasyon Değerinin Zamanla Değişim Grafiklerinin Karşılaştırılması.....	51
Şekil 4.28	: Konsantre Kolemanit ve %50 PA + %50 SA Asit Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analiz ile Elde Edilen CaO Konsantrasyonu Değerinin Zamanla Değişimi.....	52
Şekil 4.29	: Konsantre Kolemanit ve %50 PA + %50 SA Asit Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analiz ve İletkenlik Değerleri Aracılığı ile Elde Edilen CaO Konsantrasyon Değerinin Zamanla Değişim Grafiklerinin Karşılaştırılması.....	53
Şekil 4.30	: Konsantre Kolemanit ve %50 PA + %50 SA Asit Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analiz ile Elde Edilen MgO Konsantrasyonu Değerinin Zamanla Değişimi.....	53
Şekil 4.31	: Konsantre Kolemanit ve %30 PA + %70 SA Asit Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analiz ile Elde Edilen H ₃ BO ₃ Konsantrasyonu Değerinin Zamanla Değişimi.....	54
Şekil 4.32	: Konsantre Kolemanit ve %30 PA + %70 SA Asit Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analiz ve İletkenlik Değerleri Aracılığı ile Elde Edilen H ₃ BO ₃ Konsantrasyon Değerinin Zamanla Değişim Grafiklerinin Karşılaştırılması.....	54
Şekil 4.33	: Konsantre Kolemanit ve %30 PA + %70 SA Asit Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analiz ile Elde Edilen CaO Konsantrasyonu Değerinin Zamanla Değişimi.....	55
Şekil 4.34	: Konsantre Kolemanit ve %30 PA + %70 SA Asit Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analiz ve İletkenlik Değerleri Aracılığı ile Elde Edilen CaO Konsantrasyon Değerinin Zamanla Değişim Grafiklerinin Karşılaştırılması.....	56
Şekil 4.35	: Konsantre Kolemanit ve %30 PA + %70 SA Asit Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analiz ile Elde Edilen MgO Konsantrasyonu Değerinin Zamanla Değişimi.....	56
Şekil 4.36	: Konsantre Kolemanit ve %10 PA + %90 SA Asit Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analiz ile Elde Edilen H ₃ BO ₃ Konsantrasyonu Değerinin Zamanla Değişimi.....	57
Şekil 4.37	: Konsantre Kolemanit ve %10 PA + %90 SA Asit Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analiz ve İletkenlik Değerleri Aracılığı ile Elde Edilen H ₃ BO ₃ Konsantrasyon Değerinin Zamanla Değişim Grafiklerinin Karşılaştırılması.....	57
Şekil 4.38	: Konsantre Kolemanit ve %10 PA + %90 SA Asit Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analiz ile Elde Edilen CaO Konsantrasyonu Değerinin Zamanla Değişimi.....	58
Şekil 4.39	: Konsantre Kolemanit ve %10 PA + %90 SA Asit Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analiz ve İletkenlik Değerleri Aracılığı ile Elde Edilen CaO Konsantrasyon Değerinin Zamanla	

	Değişim Grafiklerinin Karşılaştırılması.....	58
Şekil 4.40	: Konsantre Kolemanit ve %10 PA + %90 SA Asit Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analiz ile Elde Edilen MgO Konsantrasyonu Değerinin Zamanla Değişimi.....	59
Şekil 4.41	: Konsantre Kolemanit ve %100 SA Asit ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analiz ile Elde Edilen H ₃ BO ₃ Konsantrasyonu Değerinin Zamanla Değişimi.....	60
Şekil 4.42	: Konsantre Kolemanit ve %100 SA Asit ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analiz ile Elde Edilen CaO Konsantrasyonu Değerinin Zamanla Değişimi.....	60
Şekil 4.43	: Konsantre Kolemanit ve %100 SA ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analiz ile Elde Edilen MgO Konsantrasyonu Değerinin Zamanla Değişimi.....	61
Şekil 4.44	: Konsantre Kolemanit ve Değişik Konsantrasyonlardaki Asit Karışımlarının Reaksiyonunda Yapılan Kimyasal Analizler Aracılığı ile Hesaplanan MgO Konsantrasyonlarının Zamanla Değişimi.....	62
Şekil 4.45	: Saf Kolemanit ve Değişik Konsantrasyonlardaki Asit Karışımlarının Reaksiyonunda Kimyasal Analizler Aracılığı ile Hesaplanan CaO Konsantrasyonlarının Zamanla Değişimi.....	63
Şekil 4.46	: Saf Kolemanit ve Değişik Konsantrasyonlardaki Asit Karışımlarının Reaksiyonunda İletkenlik Değerleri ile Hesaplanan CaO Konsantrasyonlarının Zamanla Değişimi.....	64
Şekil 4.47	: Konsantre Kolemanit ve Değişik Konsantrasyonlardaki Asit Karışımlarının Reaksiyonunda Kimyasal Analizler Aracılığı ile Hesaplanan CaO Konsantrasyonlarının Zamanla Değişimi.....	65
Şekil 4.48	: Konsantre Kolemanit ve Değişik Konsantrasyonlardaki Asit Karışımlarının Reaksiyonunda İletkenlik Değerleri ile Hesaplanan CaO Konsantrasyonlarının Zamanla Değişimi.....	66
Şekil 4.49	: Saf Kolemanit ve Değişik Konsantrasyonlardaki Asit Karışımlarının Reaksiyonunda Kimyasal Analizler Aracılığı ile Hesaplanan H ₃ BO ₃ Konsantrasyonlarının Zamanla Değişimi.....	68
Şekil 4.50	: Saf Kolemanit ve Değişik Konsantrasyonlardaki Asit Karışımlarının Reaksiyonunda İletkenlik Değerleri ile Hesaplanan H ₃ BO ₃ Konsantrasyonlarının Zamanla Değişimi.....	68
Şekil 4.51	: Konsantre Kolemanit ve Değişik Konsantrasyonlardaki Asit Karışımlarının Reaksiyonunda Kimyasal Analizler Aracılığı ile Hesaplanan H ₃ BO ₃ Konsantrasyonlarının Zamanla Değişimi.....	69
Şekil 4.52	: Konsantre Kolemanit ve Değişik Konsantrasyonlardaki Asit Karışımlarının Reaksiyonunda İletkenlik Değerleri ile Hesaplanan H ₃ BO ₃ Konsantrasyonlarının Zamanla Değişimi.....	69
Şekil A.1	: Saf Kolemanit ve %70 PA + %30 SA Asit Karışımı Kullanılarak Yürütülen Reaksiyondan Elde Edilen Kalibrasyon Eğrisinde Sadece Sülfürik Asidin Harcandığı Kısım.....	76
Şekil A.2	: Saf Kolemanit ve %70 PA + %30 SA Asit Karışımı Kullanılarak Yürütülen Reaksiyondan Elde Edilen Kalibrasyon Eğrisinde Sadece Propiyonik Asidin Harcandığı Kısım.....	76

Şekil A.3	: Saf Kolemanit ve %50 PA + %50 SA Asit Karışımı Kullanılarak Yürütülen Reaksiyondan Elde Edilen Kalibrasyon Eğrisinde Sadece Sülfürik Asidin Harcandığı Kısım.....	77
Şekil A.4	: Saf Kolemanit ve %50 PA + %50 SA Asit Karışımı Kullanılarak Yürütülen Reaksiyondan Elde Edilen Kalibrasyon Eğrisinde Sadece Propiyonik Asidin Harcandığı Kısım.....	77
Şekil A.5	: Saf Kolemanit ve %30 PA + %70 SA Asit Karışımı Kullanılarak Yürütülen Reaksiyondan Elde Edilen Kalibrasyon Eğrisinde Sadece Sülfürik Asidin Harcandığı Kısım.....	78
Şekil A.6	: Saf Kolemanit ve %30 PA + %70 SA Asit Karışımı Kullanılarak Yürütülen Reaksiyondan Elde Edilen Kalibrasyon Eğrisinde Sadece Propiyonik Asidin Harcandığı Kısım.....	78
Şekil A.7	: Saf Kolemanit ve %10 PA + %90 SA Asit Karışımı Kullanılarak Yürütülen Reaksiyondan Elde Edilen Kalibrasyon Eğrisinde Sadece Sülfürik Asidin Harcandığı Kısım.....	79
Şekil A.8	: Saf Kolemanit ve %10 PA + %90 SA Asit Karışımı Kullanılarak Yürütülen Reaksiyondan Elde Edilen Kalibrasyon Eğrisinde Sadece Propiyonik Asidin Harcandığı Kısım.....	79
Şekil D.1	: Saf Kolemanit ve %70 PA + %30 SA Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonun 120. Dakikasında Reaksiyon Ortamından Alınan Katının X Işınları Grafiği.....	98
Şekil D.2	: Konsantre Kolemanit ve %70 PA + %30 SA Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonun 120. Dakikasında Reaksiyon Ortamından Alınan Katının X Işınları Grafiği.....	99
Şekil D.3	: Saf Kolemanit ve %50 PA + %50 SA Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonun 120. Dakikasında Reaksiyon Ortamından Alınan Katının X Işınları Grafiği.....	100
Şekil D.4	: Konsantre Kolemanit ve %50 PA + %50 SA Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonun 120. Dakikasında Reaksiyon Ortamından Alınan Katının X Işınları Grafiği.....	101
Şekil D.5	: Saf Kolemanit ve %30 PA + %70 SA Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonun 60. Dakikasında Reaksiyon Ortamından Alınan Katının X Işınları Grafiği.....	102
Şekil D.6	: Konsantre Kolemanit ve %30 PA + %70 SA Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonun 60. Dakikasında Reaksiyon Ortamından Alınan Katının X Işınları Grafiği.....	103

KOLEMANİTTEN PROPİYONİK ASİT VARLIĞINDA BORİK ASİT ÜRETİMİ

ÖZET

Birçok bor kimyasalının üretiminde kullanılan borik asit, Türkiye’de ve Avrupa’da, kolemanitin sülfürik asit ile reaksiyonu sonucu üretilmektedir. Reaksiyon 80-102°C arasında gerçekleşebilmekte ve oluşan yan ürün jipsin filtrasyonu yapıldıktan sonra sıcak berrak çözelti soğutularak borik asit kristallendirilmektedir.

Kolemanitten sülfürik asit kullanımı ile borik asit üretiminde karşılaşılan en önemli sorun, cevherdeki magnezyumlu bileşiklerin kullanılan asitle reaksiyona girerek çözeltide çözünürlüğü çok yüksek olan $MgSO_4$ oluşturmastır. $MgSO_4$ ’ün prosesten hiçbir doğal çıkışı olmadığından; $MgSO_4$ konsantrasyonu prosesten çözelti atılması ile dengelenmekte, bu çözelti kaybı ise proses veriminin önemli ölçüde düşmesine neden olmaktadır.

Ticari borik asit kristallerinde sülfat miktarının 150 ppm’den az olması istenmektedir ve gelecek yıllarda bu değerin 50 ppm’in altına düşmesi beklenmektedir. Yüksek verimli ve düşük sülfat içerikli borik asit üretimi için ise sisteme giren magnezyumun düşük değerde tutulması gerekmektedir.

Borik asit çözeltilerine magnezyum geçtikten sonra alınabilecek önlemler sınırlıdır ve ekonomik olarak en uygun çözüm, çözeltiye minimum miktarda magnezyum geçişini sağlamaktır. Bu nedenle bu çalışmada, zayıf bir asit olan ve kolemanit cevherindeki kil minerallerine etki etmeyen propiyonik asit kullanımıyla sisteme giren magnezyum miktarının azaltılıp azaltılamayacağı, değişik konsantrasyonlardaki sülfürik asit-propiyonik asit karışımları ile kolemanit cevheri reaksiyona sokularak araştırılmıştır.

Deneyler kesikli reaktörde yürütülmüş ve reaksiyonun ilerleyişi iletkenlik ölçülerek sürekli takip edilmiş ve kimyasal analizlerle desteklenmiştir. Reaksiyon için kullanılan asit karışımındaki propiyonik asit oranındaki artmanın reaksiyon hızını kısmen düşürdüğü, çözeltiye geçen magnezyum konsantrasyonunun ise azalttığı belirlenmiştir.

BORIC ACID PRODUCTION FROM COLEMANITE BY THE USE OF PROPIONIC ACID

SUMMARY

Boric acid is produced in Turkey and Europe mainly by the reaction of colemanite with sulfuric acid leading to crystallization of gypsum. The reaction can be carried out at 80-102°C. Gypsum is removed by filtration and boric acid is crystallized by cooling the filtrate.

The most important problem in boric acid production from colemanite ores with H_2SO_4 is the formation of MgSO_4 coming from the gang mineral (magnesium borat and clay minerals). The amount of MgSO_4 is balanced by the discharge of the solution from the process and this leads to decrease the efficiency of the process.

It is desired that the amount of sulfate should be smaller than 150 ppm in the commercial boric acid crystals. It is expected that it will be smaller than 50 ppm in the near future. Therefore the inlet amount of magnesium should be kept in low level in high recovery process.

The precautions are limited when magnesium concentration reaches a certain level in the solution. The most appropriate solution is to achieve the minimum magnesium inlet to the solution. For this reason, in this study, the accumulation of magnesium impurity will be controlled by the use of propionic acid which does not decompose the clay minerals.

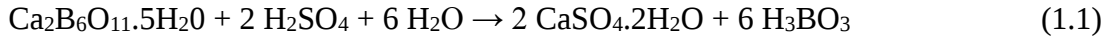
The reaction of colemanite with varying sulfuric acid-propionic acid mixtures has been investigated. The experiments have been carried out in a batch reactor and the progress of the reactions has been determined by measuring the conductivity and the results were supported by the chemical analysis. It was found that the dissolution rate and the amount of magnesium passing into the solution decreases with increasing propionic acid concentration in prepared acid mixtures for the reactions.

1. GİRİŞ ve AMAÇ

Kolemanit, dünya bor maden yataklarının %63'ünden fazlasına sahip olan Türkiye'nin en önemli yer altı zenginliklerinden biridir[1]. Yapısında değişik kil mineralleri içeren kolemanit, monoklinik kristal yapısı ile $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ formülüne sahiptir ve cam elyaf üretiminde doğrudan kullanıldığı gibi borik asit üretiminde de kullanılır [2, 3].

Literatürde; kolemanit, inyoit, hidroborasit, uleksit, boraks gibi bor minerallerinin, hidroklorik asit, fosforik asit, sülfürik asit, propiyonik asit, asetik asit, nitrik asit gibi asit çözeltileriyle borik asit oluşum reaksiyonları incelenmiştir [4, 5, 6, 7].

Endüstride kolemanitten borik asit aşağıdaki reaksiyon esas alınarak üretilir.



Kolemanitin sıcak H_2SO_4 çözeltilerinde çözündürülmesi ile gerçekleşen reaksiyon sonucu borik asit çözeltide kalırken, jips çözeltide aşırı doygunluk değerine ulaşarak çökmektedir [8]. Jipsin çöktürülmesine dayanan bu proses 80-98°C arasında gerçekleştirilebilir. Sıcak çözeltide oluşan jipsin filtrasyonu yapıldıktan sonra, berrak çözeltiden borik asit kristallendirilmektedir [9]. Jips yerine kalsiyum sülfat hemihidrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) çöktürülerek bu reaksiyon 102°C'ye kadar gerçekleştirilebilir.

Bu reaksiyon sonucunda oluşan jipsin çözünürlüğü Tablo 1.1'de verildiği gibi çok düşüktür ve borik asit konsantrasyonundan hemen hemen bağımsızdır. Tablo 1.2'de jipsin değişik sıcaklıklarda borik asit çözeltilerindeki çözünürlüğü verilmiştir.

Jipsin düşük çözünürlüğünün avantajı, çözeltiden kolayca ayrılabilmesi ve kalan çözeltiden borik asidin kristallendirilebilmesidir. Bu avantaj, kolemanit cevheri içerisindeki kalsiyum iyonu ile düşük çözünürlüklü tuz oluşturabilen tüm asitler için geçerlidir [10]. Ürünlerden veya yan ürünlerden birinin kristallendirildiği bu tip katı-sıvı heterojen reaksiyon sistemlerinde oluşan katı tanecikler, reaksiyona girmemiş

katı reaktanın yüzeyini kaplayarak reaksiyon hızının yavaşlamasına, hatta bloke ederek reaksiyonun durmasına, bu nedenle verimin azalmasına neden olmaktadır [8].

Tablo 1.1: Jipsin Çözünürlüğünün Borik Asit Konsantrasyonu ile Değişimi (T=90°C) [9].

%H ₃ BO ₃	%CaSO ₄	Katı Faz Yapısı
8.50	0.198	CaSO ₄ .2H ₂ O
10.74	0.196	CaSO ₄ .2H ₂ O
12.87	0.200	CaSO ₄ .2H ₂ O
14.93	0.197	CaSO ₄ .2H ₂ O
16.90	0.193	CaSO ₄ .2H ₂ O
19.04	0.196	CaSO ₄ .2H ₂ O
19.95	0.193	CaSO ₄ .2H ₂ O
21.31	0.200	CaSO ₄ .2H ₂ O

Tablo 1.2: Jipsin Borik Asit Çözeltilerindeki Ortalama Çözünürlüğü [9].

Sıcaklık (°C)	Çözeltideki %CaSO ₄
52	0.218
80	0.198
90	0.197
95	0.192

Endüstriyel olarak kullanılan hemen hemen tek asit, ucuzluğu ve kazandırdığı ek avantajlar nedeni ile sülfürik asittir [10].

Yukarıda kolemanit mineralinin saf yapısı düşünülerek tartışılan, çözünmeyen katı maddeler üzerine kurulu tartışmanın yanında, üretim prosesinde kullanılan asidin, kolemanit cevherinin yan mineralleri ile verdiği reaksiyonlardan kaynaklanan problemler de söz konusudur.

Proseste kullanılan sülfürik asit yalnızca kolemanit minerali ile değil cevherdeki kil mineralleriyle de reaksiyona girmekte ve ortamda yüksek çözünürlüğe sahip ve

prosesin herhangi bir kademesinde çöktürülmesi mümkün olmayan $MgSO_4$ ve az miktarda Na_2SO_4 oluşmaktadır [11].

Cevherin H_2SO_4 ile reaksiyonu sonucu çözeltiye geçen Mg, Na ve K iyonlarının sülfatlı tuzları borik asit üretim prosesini etkilemektedir. Etki, hem jips oluşumu hem de borik asit kristalizasyonu üzerinedir [9].

Bu etkilerden en önemlisi 15-30 g/l konsantrasyonlu $MgSO_4$ 'ın etkisidir. Mevcut bilgiler $MgSO_4$ varlığının kalsiyum sülfat'ın kristalizasyon süresin kısalttığı, filtrasyon hızını arttırdığı yönündedir. Borik asit kristalizasyonu ile ilgili deneysel veriler, $MgSO_4$ varlığının borik asit kristallerinin şeklini düzelttiği yönündedir. Ancak bu safsızlık, borik asit kristallerindeki çözünebilir sülfat içeriğini arttırmakta ve yıkama suyunun arttırılmasını gerektirmektedir [9].

$MgSO_4$ 'ın diğer önemli etkisi borik asit kristalizasyonu sırasında jips çökmesine neden olmasıdır. Zira borik asit kristalizasyonu sırasında, ana çözeltideki $MgSO_4$ konsantrasyonu yükselmekte ve sülfat iyonu konsantrasyonunun artışı, ortak iyon etkisi nedeni ile, kalsiyum sülfatın çözünürlüğünü düşürmektedir. Bu etki ile çöken jips, borik asitte giderilmesi güç safsızlık oluşturmaktadır [9].

Sisteme giren magnezyumun, başka bir teknik uygulanmadığı durumda, tek çıkış yolu, katı atıkla kaybedilen çözelti yoluyladır. Proses verimini yüksek tutabilmek için atılan çözeltideki borik asit debisi düşük tutulmalıdır. Bu koşul ancak ana çözeltideki $MgSO_4$ konsantrasyonu yükseltilip, sisteme girene eşdeğer $MgSO_4$ 'ın düşük debili çözelti halinde atılmasıyla sağlanabilir. Ancak bu artışın belirli bir teknik sınırı vardır. Ticari borik asit kristallerinde sülfat konsantrasyonunun 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 magnezyumun düşük değerlerde tutulması gerekmektedir. Çünkü kristalizasyona giren derişik çözeltideki sülfat, magnezyum sülfattan kaynaklanmaktadır [10].

Çözünürlüğü düşük sülfatların (jips, SrSO_4) oluşumu, kolemanit cevherinin yapısı ve H_2SO_4 ile yürütülen reaksiyonların gereği olup, doğaldır. Buna karşılık çözünürlüğü yüksek sülfatlı tuzların oluşumu, her zaman doğal olmayıp kontrol edilebilecek yapıdadır. Kolemanit cevherinde magnezyum ve sodyum boratlar varsa (bu varlık kalsiyum-magnezyum-sodyum boratlar şeklinde de olabilir), H_2SO_4 ile reaksiyon sonucu MgSO_4 ve Na_2SO_4 oluşumu kaçınılmazdır. Buna ilaveten kolemanit cevherinin yan minerali olan karbonatlı mineraller içinde magnezyum karbonatlar (örneğin dolomit, $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) varsa yine MgSO_4 oluşumu kaçınılmazdır. Ancak bu tip bir sorun, şimdiye kadar karşılaşılan cevherler de ya yoktur ya da çok düşük seviyededir. Yüksek verimli borik asit prosesinde çözünebilir sülfat oluşumu tehlikelidir. Zira proses ana çözeltisindeki konsantrasyonları giderek artarak, artan bir sorun yaratırlar. Çözeltide MgSO_4 oluşumu için ana neden, cevherdeki montmorillonit cinsi kil minerallerinin asit ile parçalanması sonucu oluşmasıdır. Bu olay kontrol edilebilir yapıdadır. Mevcut teknolojiye borik asitteki sülfat kirliliğinin azaltılması için aşağıdaki temel prensipler uygulanmaktadır [11]:

a) Reaksiyon koşullarında oluşan jips ve stronsiyum sülfattan en tehlikelisi jipstir. Zira stronsiyum sülfatın çözünürlüğü çok düşük olup oluşabilecek aşırı doygunluk durumunun ürün kirliliğine etkisi çok düşüktür. Buna karşılık ortalama % 0,2 değerindeki çözünürlüğe sahip jipsin aşırı doygunluk eğilimi çok fazla olup, çözeltideki çözünürlüğünün % 0,8' e kadar çıkabildiği bilinmektedir. Temel safsızlık sorunlarından birisi bu aşırı doygunluk oluşumundan kaynaklanmaktadır. O halde reaksiyon aşamasında bu aşırı doygunluk çok iyi kontrol edilmelidir ve mümkün en düşük seviyede tutulmalıdır. Reaksiyon süresince oluşan jipsin aşırı doygunluğunun giderilmesi için gerekli emniyetli süre 4 saattir. 2,5 saatlik sürede çözeltide kalan jips aşırı doygunluğu çok düşük olup ürün kalitesi açısından kabul edilebilir seviyededir. Reaksiyon süresinin artırılması, bu tipten oluşan safsızlık kontrolü için iyi bir yöntemdir.

b) Çözünebilir sülfatlı tuzların oluşumundaki en büyük etken H_2SO_4 ile kolemanitin reaksiyonu sırasındaki koşullardır. Reaksiyon ortamındaki ortalama veya lokal H_2SO_4 konsantrasyonu ne kadar yüksekse kil mineralin bozunarak ortama magnezyum ve diğer yüksek çözünürlüklü sülfatları vermesi de o kadar yüksek olur. Bu nedenle, reaksiyon tanklarındaki karıştırma etkinliği artırılarak lokal asit konsantrasyonlarının mümkün olduğunca düşük tutulması gerekir. Reaksiyon

ortamına giren H_2SO_4 – ana çözelti karışımındaki % H_2SO_4 miktarını düşürebilmek için kristalizasyona giden çözeltinin H_3BO_3 konsantrasyonunun düşürülerek sistemde sirküle eden ana çözelti debisinin artırılması diğer bir safsızlık kontrol yöntemidir. H_2SO_4 -ana çözelti karışımındaki % H_2SO_4 değerini düşürmenin bir yolu da filtrasyondan çıkan derişik çözeltinin kısmen geri döndürülmesidir.

Daha önce yapılan bir çalışmada %38 B_2O_3 içerikli kolemanit cevheri ve sülfürik asit kullanılarak yürütülen sürekli üretim deneylerinden elde edilen çözelti bileşimleri Tablo 1.3'te görülmektedir [12].

Tablo 1.3: Reaksiyon Kademesinde Derişik Çözelti Konsantrasyonu Düşürülmesi İle Farklılaştırılan H_2SO_4 Konsantrasyonunun Çözeltiye Geçen Mg Konsantrasyonuna Etkisi [12].

Derişik Çözeltideki Ortalama % H_3BO_3	Reaksiyon Kademesine Giren Ana Çözeltideki % H_2SO_4	Derişik Çözeltideki Ortalama %Mg
17.88	6.16	0.280
18.08	6.27	0.207
17.815	6.12	0.218
17.73	6.07	0.191
16.204	5.20	0.244
14.22	4.06	0.198
12.41	3.03	0.187

Tüm örnekler için çözeltiye geçen Mg^{+2} iyonu konsantrasyonu, ortalama %0.2 olacak şekilde, %0.15-0.3 bölgesinde dalgalanmalar göstermektedir. Bu dalgalanmanın sebebi çözeltiye Mg^{+2} iyonu veren silikatli minerallerin cevher içindeki dağılımının homojen olmaması ve cevherde bulunabilecek eser miktardaki farklı minerallerin (dolomit, magnezyum borat gibi) varlığıdır [12].

c) Çözünebilir sülfatların ürünlerdeki kirliliği sınırlı miktardaki su ile giderildiği için, yıkamadaki su oranını yükseltebilmek için ters akımlı çok kademeli yıkama uygulanır. Bu yolla yıkama ile kaybedilen borik asit miktarı sabit kalırken, yıkanarak giderilen $MgSO_4$ miktarı artar.

d) Berrak borik asit üretim çözeltisinde jips bakımından aşırı doygunluk oluşmuşsa veya bu oluşum kaçınılmaz olarak kristalizörde oluşmuşsa, jips çökmesi mümkündür. Ancak çökelen jips çok ince taneli olup kısmen serbest olarak bulunurken kısmen de borik asit kristallerinin içine girer. Serbest durumdaki jipsi ayırmak nispeten kolay olup kristalizörle santrifüj arasındaki hidrosiklon (veya tikener) cihazı ile ayrılabilir. Bu ayrılma hidrosiklonda daha etkindir. O halde, kristal madde üretim proseslerinde zorunlu olarak kullanılan kıvamlaştırıcılar (hidrosiklon, tikener v.s.) ürün saflaştırılmasında yardımcı bir aksamdır.

e) Hidrosiklondan kaçan ve yıkama ile giderilemeyen jips kristallerini gidermek için son şans kurutucudur. Kurutma sırasında partikül boyut sınıflaması yapılırsa ek bir saflaştırma etkisi elde edilir. Buradaki temel felsefe, düşük boyutlu jips kristallerinin gaz fazı ile birlikte daha kolay uçurulmasıdır. Bu faktörün etkili olması için bu koşulları sağlayan kurutucu kullanılmalıdır. Bu etkiye sahip en iyi kurutucu tipi akışkan yataklı kurutucudur.

Bu temel faktörler yanında safsızlık kontrolü için proseste kullanılacak cevherin tenörünü yükseltmek de düşünülebilir. Bu yolla prosese giren çözünebilir $MgSO_4$ miktarını düşürmek mümkündür [11].

Endüstride kolemanitten borik asit üretiminde sülfürik asit kullanılmasına rağmen, borik asit aşağıdaki reaksiyonla da üretilebilir.



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 gereklidir. Yıkama kademesinin varlığı sisteme su girdisi demek olup, prosesin su dengesini etkilemektedir [10].

Üretimde karşılaşılan problemler göz önüne alındığında verim ve safsızlık açısından en etkin yöntemin cevherdeki yan minerallere etki etmeyen ortamda yürütülecek reaksiyon olduğu açıkça ortaya çıkar. Bu koşul, cevherin yan mineralleri etkilemeyecek kadar zayıf ancak borik asitten daha kuvvetli asitlerle reaksiyonuna

dayanır. Bu nedenle, sülfürik asit kullanılan prosese alternatif olabilecek, uygulanabilirliğe sahip yeni üretim yollarının araştırılması kaçınılmazdır. Bu temel fikre en uygun asitler asetik asit, propiyonik asit gibi organik asitlerdir [11].

Kolemanit minerali ile saf asetik asit ve değişik oranlardaki asetik asit-sülfürik asit karışımları kullanılarak yapılan bir çalışmada [10], bu reaksiyonların mümkün olduğu, reaksiyon saf asetik asit ile yürütüldüğünde reaksiyonun 120 dakikada tamamlandığı, saf sülfürik asitle yürütüldüğünde ise bu sürenin 30 dakikaya indiği gözlemlenmiştir. Farklı bileşimlerdeki sülfürik asit-asetik asit karışımları ile kolemanit minerali bozundurulduğunda, asit karışımındaki sülfürik asidin oranındaki artış reaksiyonu hızlandırmıştır. %38 B_2O_3 içerikli kolemanit cevheri ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda, sadece asetik asit kullanıldığında, derişik borik asit çözeltisine geçen magnezyum safsızlığı %0,028 seviyesinde bulunmuştur. Bu miktar sadece sülfürik asitle yürütülen kolemanitten borik asit üretimindeki reaksiyon sırasında çözeltiye geçen magnezyumun 1/10'u seviyesindedir. Magnezyum safsızlığının çözeltiye geçişinin azalması, asetik asidin asitliğinin zayıf oluşu ve cevherdeki killeri dekompoze etmemesiyle açıklanabilir. Sülfürik asit-asetik asit karışımlarıyla yapılan kolemanit bozundurma reaksiyonlarında, çözeltiye geçen magnezyum safsızlığının %0,03-0,035 seviyelerinde olduğu gösterilmiştir. Bu durum, reaksiyon ortamında bulunan asetik asidin, kendi tuzu olan kalsiyum asetatla tampon oluşturması ve ortamın pH'nı tamponlaması ile açıklanabilir.

Reaksiyonda kullanılan asetik asit oranının artışı elde edilen çözeltideki Ca iyonu konsantrasyonunun artmasına ve yüksek sıcaklıktaki ve yüksek borik asit konsantrasyonlu çözeltiden Gowerit ($CaB_6O_{10}.5H_2O$) çökmesine neden olmaktadır. Bu yolla oluşacak B_2O_3 kaybının azaltılması için, düşük asetik asitli asit karışımları kullanmanın yararlı olacağı belirlenmiştir. Atmosferik reaktörlerde 90°C civarında yürütülen reaksiyonda asetik asitin buharlaşma kayıpları artmakta ve koku sorunu oluşturmaktadır. Bu nedenle buhar basıncı daha düşük olan propiyonik asit kullanımı daha avantajlı görülmüştür[11]. Tablo 1.4'te asetik asit ve propiyonik asidin buhar basınçları ve kaynama noktaları verilmiştir.

Bu çalışmada, zayıf bir asit olan ve kolemanit cevherindeki kil minerallerine etki etmeyen propiyonik asit kullanılarak sisteme giren magnezyumun kontrol edilip edilemeyeceği araştırılmıştır.

Tablo 1.4: Asetik Asit ve Propiyonik Asitin Buhar Basınçları (T=90°C) ve Kaynama Noktaları [13, 14]

Asit Adı	Buhar Basıncı (mm-Hg)	Kaynama Noktası (°C)
Asetik Asit	305,2	117,9
Propiyonik Asit	125,2	140,7

Kolemanitin sülfürik asit-propiyonik asit karışımları ile reaksiyonu incelenerek, asit konsantrasyonlarının reaksiyon üzerine etkileri araştırılmıştır. Reaksiyon süresince kaydedilen iletkenlik değerleri konsantrasyon değerlerine çevrilerek reaksiyonun ilerleyişi takip edilmiştir.

2. TEORİK KISIM

2.1. Bor Kimyası ve Bor Minerallerinin Yapısı

Bor, 1808 yılında Gay-Lussac, Thenard ve Davy tarafından aynı zamanlarda bulunmuştur. Kahverengimsi-siyah, biçimsiz bir toz görünümü vardır. Son derece serttir. Elektrik iletkenliği sıcaklıkla aşırı ölçüde artar. Kimyasal özellikleri bakımından karbon, silisyum ya da alüminyum gibi metallere benzemektedir. Ametaller arasında en elektropozitif olanıdır. Havada yeşil bir alevle yanarak borik anhidridi (B_2O_3) verir. Kükürt, azot, karbon ve halojenlerle bileşir. Metallerin çoğuyla brörürleri oluşturur. Özellikle iyi bir indirgendir; tüm ametal oksitlerle metal oksitlerin büyük bölümünü indirger.

Bor kimyası ortak değerlikli bileşiklerin kimyasıdır. Çok sayıda bor bileşiği, elektron eksikliği gösterir; çünkü bor atomunun çevresinde bilinen elektron sekizlisi oluşmaz. Giderek bu atom elektron alıcı bir eğilim gösterir. Bileşikleri Lewis'e göre asit niteliği taşır.

Bor bileşiklerinin kararlılığı ve kendisinin de yüksek birleşme eğiliminden dolayı, borun elde edilmesi çok zordur. Moissan [15], kızıl derece sıcaklıkta borik anhidridi magnezyumla indirgeyerek bor elde etmeyi başarmıştır. Ancak bor, $1300^{\circ}C$ 'ta, bor bromürün (BBr_3) tantal filamanı üzerinde hidrojenle indirgenmesinden de elde edilebilir. Ayrıca, KBF_4 'ün elektrikle ayrıştırılması da yüksek arılıkta bor verir.

Bor mineralleri doğada asla serbest halde bulunmaz, her zaman oksitleri şeklinde bulunur. Diğer elementlerin oksitleri ile kombinasyonundan ise borat bileşikleri oluşur. Endüstrinin değişik branşlarında kullanılan bor bileşikleri bor içeren cevherlerden elde edilir [16].

Bor cevher yataklarının oluşumunun nedeni volkaniktir. 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 yoğunlaşması ile oluşan göller, alkali göller olarak isimlendirilir ve birçok kimyasal

maddenin üretim kaynağını oluşturlar. ABD’de 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 [10].

Bor, doğada, özellikle kalsiyum ve sodyum olmak üzere metal boratlar olarak bulunur. Boratlar yaygın olarak çeşitli endüstrilerde, örneğin kimya, metalurji ve mühendislik alanlarında kullanılır [17].

Bor elementi 200 civarında mineralin yapısı içinde yer almasına rağmen, ekonomik değeri olan bor mineralleri, genellikle, kalsiyum, sodyum ve magnezyum elementlerinin boratları halinde bulunurlar. Doğada bulunan bor bileşikler içinde ticari önemi olan bor mineralleri, tinkal ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), üleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), probertit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), borasit ($\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$), szaybelit ($\text{MgBO}_2(\text{OH})$), hidroborasit ($\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ve kernit ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) olarak sıralanabilir [8].

Bu mineraller, dünyada sınırlı sayıda ülke tarafından üretilmekte ve dünya üretiminin %90’ı ABD ve Türkiye tarafından gerçekleştirilmektedir. Doğada bulunan en önemli bor mineralleri ve bulundukları bölgeler Tablo 2.1’de verilmiştir [8].

Borun çok sayıda bileşiği olmakla beraber, teknik olarak büyük miktarlarda üretilen ve uluslararası pazarda söz sahibi olan beş ana bileşiği vardır. Sanayide kullanılmak üzere veya laboratuvar araştırmaları için üretilen diğer bor bileşikler ise genellikle bu beş ana bileşikten üretilirler. Bu ana bileşikler, borik asit (H_3BO_3), boraks dekahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), boraks pentahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), susuz boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), sodyum perborattır ($\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) [8].

Borik asit (H_3BO_3), endüstride B_2O_3 kaynağı olarak en çok kullanılan bor bileşiklerinden birisidir ve bor karbür, ferrobor, bor esterleri gibi birçok bor kimyasalının hazırlanmasında kullanılmaktadır. Bunlara ek olarak antiseptiklerde, bor alaşımlarında, yangın geciktiricilerde, naylon üretiminde, fotoğrafçılıkta, tekstil endüstrisinde, gübre olarak, katalist olarak, cam ve cam elyafı üretiminde, emaye ve

sırlarda kullanılmaktadır. Son yıllarda süper kaydırıcı olarak da kullanım alanı bulmuştur [8].

Tablo 2.1: Ticari Önemi Olan Bor Mineralleri

Mineral	Kimyasal Formülü	%B ₂ O ₃	Bulunduğu Bölgeler
Boraks	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	36.5	Türkiye, ABD, Arjantin
Kolemanit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .5H ₂ O	50.8	Türkiye, ABD, Meksika
Kernit	Na ₂ B ₄ O ₇ .4H ₂ O	51.0	ABD, Arjantin, Türkiye
Uleksit	NaCaB ₅ O ₉ .8H ₂ O	43.0	Türkiye, ABD, Şili
Probertit	NaCaB ₅ O ₉ .5H ₂ O	49.6	ABD, Türkiye
Hidroborasit	CaMgB ₆ O ₁₁ .6H ₂ O	50.5	Türkiye, Rusya
Szaybelit	MgBO ₂ (OH)	41.4	Kazakistan, Çin
Sasolit	H ₃ BO ₃	56.3	İtalya, Kuzey Amerika
Pandermit	CaB ₁₀ O ₁₉ .7H ₂ O	49.8	Türkiye, Kuzey Amerika

2.2. Kolemanit Konsantresinin Kimyasal Yapısı

Kolemanit, monoklinik kristal yapısı ile 2CaO.3B₂O₃.5H₂O formülüne sahiptir ve genelde borik asit üretiminde kullanılır [3].

Türkiye'de önemli kolemanit yatakları Emet, Bigadiç ve Kestelek civarında bulunmaktadır [8]. Kolemanit cevheri, cevher zenginleştirme yöntemleri kullanılarak konsantre edildikten sonra borik asit üretiminde kullanılmaktadır.

Etibank Bigadiç Madenleri İşletmesi mevcut zenginleştirme tesisinde yapılan zenginleştirme; cevheri su ile yıkayarak kil minerallerinden ayırma ve ardından da sınıflandırma işleminden ibaret olup üç ayrı boyutta konsantre ürün elde edilmektedir. Tesise beslenen ortalama tüvenan cevher tenörü % 30-32 B₂O₃ olup, elde edilen kaba konsantre tenörü % 42 B₂O₃, ince konsantre tenörü % 36 B₂O₃ ve ara ürün tenörü % 29 B₂O₃ civarındadır. Artık ince ürün ise % 16 B₂O₃ içermektedir [2].

Etibank Emet Kolemanit İşletmesi'nde üretilen tüvenan cevheri zenginleştirmek amacı ile açık işletmenin bulunduğu Hisarcık bölgesine kurulan konsantratörde

yapılan başlıca işlemler kırma, sınıflandırma ve yıkamadan oluşmaktadır. Hisarcık'taki açık işletmeden elde edilen tüvenen tenörü yaklaşık % 29 B_2O_3 olup, konsantrator tesisi çıkış tenörü % 41 dolayında gerçekleşmektedir. Daha zengin olan Espey yeraltı tüvenan kolemanitinin ortalama tenörü % 46 B_2O_3 , ince konsantre tenörü % 44 olarak gerçekleşmektedir [2].

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 [10].

Bay [10], Espey kolemanit konsantratöründe üretilen farklı boyutlu ve farklı B_2O_3 tenörlü konsantrelerin kimyasal yapılarından yola çıkarak aşağıda verilen kabullerle mineralojik yapıları hesaplamıştır. Bu varsayımların nedeni kalsiyum ve stronsiyum gibi bazı katyonların birden fazla mineral içerisinde bulunabilmesidir.

- 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 'ün %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 eşdeğerlerinden kalan CaO, $CaCO_3$ olarak göz önüne alınmaktadır.
- Kalan SiO_2 'nin %56 SiO_2 ve %25 MgO içerikli hektarit cinsi mineralden kaynaklandığı varsayımı ile eşdeğer MgO hesaplanmaktadır.
- Kalan MgO'nin $MgCO_3$ eşdeğeri hesaplanmaktadır.

- Toplam mineralin %100 kısmına uygunluğu kontrol edilmektedir.

Tablo 2.2, değişik partikül boyutlu ve tenörlü espey kolemanit konsantrelerinin kimyasal yapılarını, Tablo 2.3 ise yukarıda yapılan kabullere göre kolemanit cevherlerinin hesaplanan mineralojik yapılarını vermektedir. Tablo 2.3'teki sonuçlara göre yapıdaki montmorillonit oranı arttıkça yapılan kabullerden sapmaların arttığı görülmektedir.

2.2.1. Kolemanit Cevherindeki Yan Minerallerin Yapısı ve Sınıflandırılması

Ülkemizde zenginleştirme işlemlerinden sonra borik asit üretiminde kullanılan kolemanit cevheri içerisindeki yan mineraller %17-25 civarındadır. Borik asit üretim prosesini etkileme faktörü göz önüne alındığında yan mineralleri aşağıdaki gibi sınıflandırmak mümkündür [10]:

- a) Reaksiyon Girdi Ve Ürünleri ile Reaksiyon Vermeyen Yan Mineraller: Bu mineraller filtrasyon hızının değişmesi gibi bilinen etkiler dışında prosesi etkilemez. Kuvarsında dahil olduğu bu sınıfa ait yan mineraller, kolemanit cevherinde düşük oranlarda bulunur.
- b) Reaksiyon Girdi ve Ürünleri ile Doğrudan Reaksiyon Veren Yan Mineraller: Kolemanit cevherindeki yan mineral nitelikli her türden borat minerali bu sınıfa girer. Kullanılan asit ile reaksiyon vererek çözünen veya çözünmeyen tuzlar oluştururlar. Borik asit proseslerinin temel sorunu, çözünen bileşiklerin oluşumudur. Çünkü, sürekli üretim prosesinde oluşan bu ürünlere de çıkış yolu sağlanmalıdır.

Aksi halde sistemde birikerek çok farklı sorunlara yol açar. Bu sınıfa giren yan mineraller genelde kalsiyumlu, stronsiyumlu ve magnezyumlu bor mineralleridir.

- a. Kalsiyumlu Mineraller: Ya farklı hidrat seviyeli ya da farklı borat seviyeli minerallerdir. Tıpkı kolemanit gibi reaksiyon verirler ve su dengesine etkileri haricinde bir yan etkileri yoktur.
- b. Stronsiyumlu Mineraller: Kalsiyumlu minerallerdeki benzer etki stronsiyum boratlar içinde geçerlidir. H_2SO_4 ile reaksiyon vererek çözünürlüğü düşük $SrSO_4$ oluşturarak çözeltide düşük konsantrasyonlu stronsiyum iyonu oluşturması haricinde prosese bir etkisi yoktur.

Tablo 2.2: Değişik Partikül Boyutlu ve Tenörlü Espey Kolemanit Konsantrelerinin Kimyasal Yapıları [10].

Bileşen	25/100 mm	3/25 mm					0/3 mm					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
B ₂ O 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 ₂ O 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 ₂ O 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 ₂ O(%)	0,168											
Li(%)	0,0048											

Tablo 2.3: Kimyasal Yapısı Verilen Kolemanit Cevherlerinin Hesaplanan Mineralojik Yapısı [10]

Numune No	Vetahit %	Kolemanit %	Montmorillonit %	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

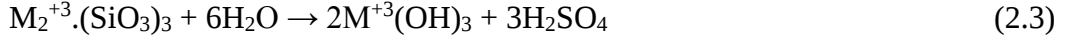
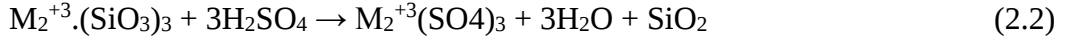
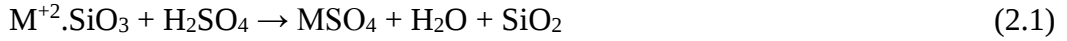
c. Magnezyumlu Mineraller: Magnezyum içeren tüm boratlar, asitlerle çözünürlüğü yüksek magnezyum tuzları oluşturur. H₂SO₄ kullanımı ile oluşan MgSO₄'ün prosese sürekli girişi olmasına rağmen hiçbir doğal çıkışı yoktur. Prosesten çıkışı için 2 yöntem kullanılır.

1.Yöntem: Proses çözeltisindeki magnezyum konsantrasyonunun prosesteki artışına izin verilir ve prosese giren magnezyuma eşdeğer magnezyum içeren çözelti atılır. Bu işlem çevresel sorunlar yaratması yanında B₂O₃ bazında verimi düşüren bir etki oluşturur.

2.Yöntem: Atık çözeltinin buharlaştırılarak derişikleştirilmesi, derişik çözeltiden borik asit kristalizasyonu ve çok daha düşük B₂O₃ debili ancak çok daha yüksek MgSO₄ içerikli çözeltinin deşarjıdır.

c) Reaksiyon Girdi ve Ürünleri ile Belirli Koşullarda Reaksiyon Veren Yan Mineraller: Uygun pH ve reaksiyon koşullarında tamamen inert yapıları olan silikat mineralleri, uygun olmayan koşullarda kullanılan asitle reaksiyon vererek bozunur

ve sorun oluşturan ürünlere dönüşürler. Oluşan temel reaksiyonlar aşağıdaki gibidir [18]:



Bu kademedeki iki temel sorun ortaya çıkar. Birinci sorun, reaksiyon sonucu jel yapılı silis oluşumu nedeniyle filtrasyon hızının düşmesidir[19]. Ayrıca, çözünen silis, borik asit kristalizasyonunda ek sorunlar yaratmaktadır. İkinci önemli sorun, reaksiyonda oluşan metal sülfatların yüksek çözünürlüklü olanlarının yukarıda açıklanan 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 kullanılan aksine, silikat esaslı kil minerallerini bozundurmadağı bilinen zayıf asitlerin proseste kullanılmasıdır [10].

2.2.1.1. Kil Minerallerinin Yapısı ve Asitlerle Reaksiyonu

Doğal koşullarda kolemanit mineraline hiçbir yan etkisi olmayan, hatta su geçirmezlik özelliğı nedeniyle çok zaman onun yapısını koruyan kil mineralleri, borik asit üretim proseslerinde sorunlar yaratabilmektedir [10]. Son derece düşük partikül boyutuna (0,01-2µm) [9] sahip olan kil mineralleri borik asit çözeltilerinin filtrasyonunda sorun yaratırlar. Varlıkları nedeniyle oluşan düşük filtrasyon hızları, gerekli filtre alanlarını büyütürken, yüksek yüzey alanları nedeniyle fazla çözelti

adsorbsiyonuna neden olarak kayıpları arttıırırlar. Tüm bu sorunlar, filtre alanları büyütölerek ve yeterli yıkama koşulları yaratılarak çözümlenebilir yapıdadır [10].

Kil minerallerinin temel özelliğı kimyasal bileşimlerinde alüminyum oksit (Al_2O_3) bulunması ve sulu alüminyum silikatlardan meydana gelmiş olmasıdır. Kil minerallerinin kesin bir sınıflandırması yapılmamakla birlikte kimyasal ve mineralojik özelliklerine göre aşağıdaki gibi sınıflandırılabilirler [20]:

- Kaolinit Grubu Kil Mineralleri (İki Tabakalı Kil Mineralleri):
 - Kaolinit: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ veya $\text{Al}_2(\text{OH})_4(\text{SiO}_2\text{O}_5)$,
 - Dikit ve Nakrit: $\text{Al}_2\text{SiO}_5(\text{OH})_4$ veya $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$,
 - Halloysit: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ veya $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,
 - Metahalloysit: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
- Montmorillonit Grubu Kil Mineralleri (Üç Tabakalı Kil Mineralleri):
 - Montmorillonit: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + n\text{H}_2\text{O}$,
 - Beiderit: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,
 - Montronit: $(\text{Al},\text{Fe})_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,
 - Saponit (Hektorit): $2\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,
 - Sautonit: $2\text{ZnO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,
 - Atapulgit, Sepiolit, v.s.: $(\text{Mg},\text{Al})_2(\text{OH})(\text{SiO}_{10}) \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$.
- Kil Mineralleri Grubu:
 - Hidrofillit,
 - Vermikülit,
 - Hidromuskovit,
 - Hidrobiyotit,
 - İlit.
- Amorf Killer Grubu:
 - Allofonit: $\text{X} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Y} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{ZH}_2\text{O}$.

Kil mineralleri temelde demir, alüminyum ve magnezyum hidratlı silikatlardan oluşur. Ancak bu yapıya farklı iyonik eşdeğerli katyonlar da katılır. Genelleştirilmiş kil yapısı $(M'_2O)_x(M''O)_y(M'''O_3)_z(SiO_2)_m \cdot (H_2O)$ şeklindedir. Burada M katyonları temsil etmekte olup, M' bir değerli (Na, K, Li), M'' iki değerli (Ca, Mg, Mn), M''' üç değerli (Al, Fe, v.s.) katyonları göstermektedir. Kil minerallerinin ana yapısında etkin olan gruplar, SiO_2 yanında Al_2O_3 ve Fe_2O_3 (çok zaman ikisinin toplamı R_2O_3 olarak ifade edilir) ve MgO 'tir. Bu nedenle kil minerallerine genelde magnezyum, alüminyum ve demir silikatların hidratlı yapısı olarak bakılır [10].

Kaolin mineralleri çok düşük MgO ve CaO içerirken, çok yüksek oranda R_2O_3 ($Al_2O_3+Fe_2O_3$) içeriklidir. Bu minerallerde R_2O_3 toplamı SiO_2 yüzdesine oldukça yakındır. Ülkemiz kolemanitleri nispeten yüksek MgO içeriklidir ve SiO_2/Al_2O_3 oranı genelde 2,5-3,5 arasında olup, bu oran 4'e kadar yükselebilmektedir. Bu oranın genelde montmorillonit grubu minerallerce 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 gösterir [10].

2.3. Borik Asidin Kimyasal ve Fiziksel Yapısı

Borik asitin (H_3BO_3) diğer isimleri ortoborik asit ve borasik asittir. Molekül ağırlığı 61,83 g/mol, B_2O_3 içeriği %56,3, erime noktası $171^\circ C$, özgül ağırlığı $1,44 \text{ g/cm}^3$, oluşum ısısı -1089 kJ/mol , çözünme ısısı $+22,2 \text{ kJ/mol}$ olan kristal yapılı bir maddedir. Oda sıcaklığında sudaki çözünürlüğü az olmasına rağmen sıcaklık yükseldikçe çözünürlüğü de önemli derecede artmaktadır (Tablo 2.4.). Bu nedenle sanayide, borik asidi kristallendirmek için, genellikle doymuş çözeltiyi $80^\circ C$ 'den $40^\circ C$ 'ye soğutmak yeterli görülmektedir [20, 21].

Borik asit çözeltilerindeki aşırı doymuşluk sınırı çok düşüktür. En fazla $0,8^\circ C$ seviyesinde aşırı doymuşluk değeri taşır. Endüstriyel kristalizasyonda verilen aşırı doymuşluk çok daha düşük olup $0,1-0,2^\circ C$ seviyesindedir. Bu nedenle çözeltilerin borulardan, filtrelerden geçirilmesi sırasında kristallenmemesi için doymuşluk sıcaklığından ortalama $10^\circ C$ daha yüksek sıcaklıkta tutulmalıdır [9].

Tablo 2.4: Borik Asidin Sudaki Çözünürlüğü [9]

Sıcaklık (°C)	Doygun Çözeltideki %H ₃ BO ₃
25	5,43
30	6,34
35	7,19
40	8,17
45	9,32
50	10,23
55	11,54
60	12,96
65	14,42
70	15,75
80	19,06
90	23,27
100	27,52
103,3 (K.N.)	31,0

Kolemanitin sudaki çözünürlüğü çok düşük olmasına karşılık, borik asit çözeltilerindeki çözünürlüğü, borik asit konsantrasyonunun artması ile artmaktadır (Tablo 2.5.). Bu özellikten borik asit üretim prosesinde çözelti pH'sının ayarlanmasında yararlanır.

Tablo 2.5: Kolemanitin Borik Asit Çözeltilerindeki Denge Çözünürlüğü [9]

Çözeltideki %H ₃ BO ₃	Sıcaklık (°C)	Çözünen Kolemanit (%)
18	90	2,12
10	90	0,79
7,5	90	0,466
7,5	40	0,50

2.4. Kalsiyum Propiyanatın Kimyasal ve Fiziksel Yapısı

Kalsiyum propiyanat beyaz, kristal toz görünümündedir ve $C_6H_{10}O_4Ca$ kimyasal formülü ve 186,22 g/mol molekül ağırlığına sahip bir maddedir. pH değeri 8-10 arasındadır [23, 14].

Kalsiyum propiyanatın sudaki çözünürlüğü Tablo 2.6’da görüldüğü gibi oldukça yüksek olup sıcaklık değişiminden çok az etkilenmektedir. Bu çözünürlük özelliği ile propiyonik asitle kolemanitten H_3BO_3 üretiminde kalsiyum propiyanat çökmesi olmaksızın borik asit kristalizasyonu mümkün olmaktadır.

Tablo 2.6: Kalsiyum Propiyanatın Sudaki Çözünürlüğü [24]

T(°C)	%Ca(C ₂ H ₅ COO) ₂
0	28,87
20	28,48
60	27,07
80	28,48
90	29,66
100	32,63

2.5. Kolemanitten Sülfürik Asitle Borik Asit Üretiminde Jips Oluşumunun Etkisi

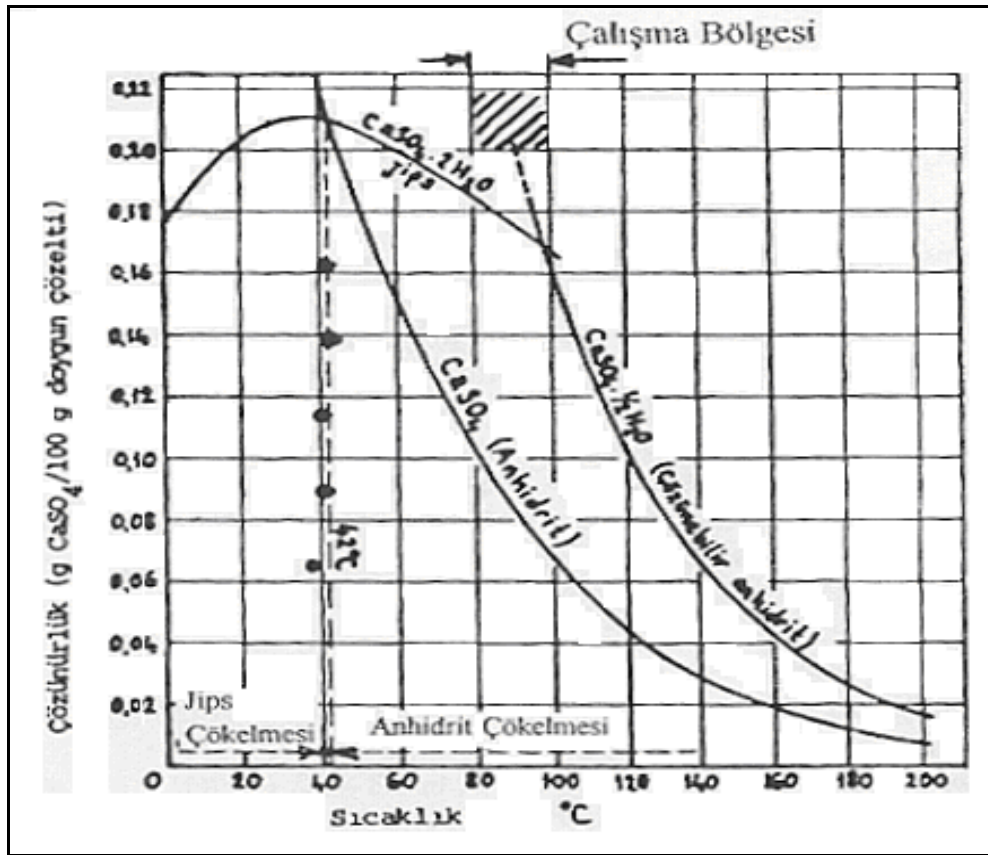
Borik asit Türkiye ve Avrupa’da genel olarak kolemanit ve sülfürik asitin reaksiyonu ile üretilir. Tüm reaksiyon [1-1] denkleminde verildiği gibidir. Bu reaksiyon sonucu jipsin oluşumu, kristallenmesi, filtrasyonu ve tüm bu aşamaların borik asit kristalizasyonunu nasıl etkilediği Bölüm 1’de açıklanmıştır.

Kalsiyum sülfatın altı değişik kristalografik yapıda oluştuğu iddia edilmesine rağmen, sulu çözeltilerden kristallenen kalsiyum sülfat, sıcaklık ve çözünmüş iyon konsantrasyonlarına bağlı olarak sadece 3 formda oluşur [25]:

- Kalsiyum sülfat dihidrat (Jips, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$)
- Kalsiyum sülfat hemihidrat ($CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$)
- Kalsiyum sülfat anhidrit ($CaSO_4$)

Şekil 2.1 CaSO_4 'ün sudaki çözünürlük davranışını göstermektedir. Borik asit üretim prosesinde sistemden su çıkışını artırmak, yıkama amaçlı su girdi miktarını artırdığı için avantajlıdır. Bu nedenle hemihidrat oluşumu engellenmeye çalışılır ve reaksiyon sıcaklığı dihidrat-hemihidrat dönüşüm sıcaklığı olan 97°C 'in altında tutulur. Su dengesi haricinde, hemihidratın çok yüksek aşırı doymunluk eğilimi nedeniyle ürün borik asidin kirlenme riskinin artması da bu sıcaklık seçiminde önemli rol oynar.

Hemihidrat oluşumu sıcaklığı ortamdaki H_2SO_4 fazlalığı nedeniyle de düştüğü için üretim proseslerinde, hemihidrat oluşumunun tamamen engellendiği sıcaklık olan 88 - 92°C 'ler arasında çalışılır.



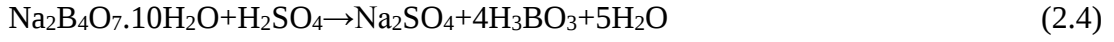
Şekil 2.1: CaSO_4 'ün Sudaki Çözünürlüğü [9]

2.6. Borik Asit Üretim Yöntemleri

Dünya sanayinde borik asit üretiminde başlıca iki hammadde söz konusudur. Bunlardan kolemanit Avrupa ve Türkiye'de, tinkal ise Amerika'da bu amaç için kullanılmaktadır.

2.6.1. Tinkalden Borik Asit Üretimi

Tinkalden borik asit üretimi aşağıdaki reaksiyon denklemine göre yapılmaktadır.



Bu denkleme göre 1 mol H_2SO_4 'ten 4 mol H_3BO_3 üretilmektedir. Oysa kolemanitten borik asit üretiminde 1 mol H_2SO_4 kullanımı ile 3 mol H_3BO_3 üretilmektedir. Bu açıdan borik asit üretimi için tinkal kullanımı daha uygundur. Ayrıca bu yöntemde yan ürün olarak Na_2SO_4 üretilebilmekte ve bu madde satılabilir bir ürün olmaktadır. Kolemanitten sülfürik asitle borik asit üretiminde açığa çıkan jipsin ticari değeri bulunmamakta ve ayrıca atık madde problemi çıkarmaktadır. Ancak kolemanit kullanımında açığa çıkan jips, çok düşük çözünürlüğe sahip olduğu için kolayca ayrılmakta ve proseste güçlük doğurmamaktadır. Buna karşılık tinkal kullanımında ortaya çıkan Na_2SO_4 oldukça fazla çözünürlüğe sahiptir [21]. Ülkemizde olduğu gibi doğal sodyum sülfat kaynakları yüksek olan yerlerde tinkalden borik asit üretmenin avantajı kaybolmaktadır [8].

Nezhad [26], tinkalden borik asit üretimini, sülfürik asitle yapılan ticari prosese alternatif olarak, zayıf bir asit olan propiyonik asit kullanarak kesikli reaktörde araştırmıştır. Çalışmada, proses değişkenleri olan karıştırma hızı, sıcaklık, propiyonik asit konsantrasyonu ve reaksiyona sokulan boraks kristallerinin boyut dağılımı, ürün olan borik asidin kristal boyut dağılımının ve dönüşüm oranının fonksiyonu olarak incelenmiş ve prosesi tanımlayan bir matematiksel model geliştirilmiştir. Yine bu çalışmada, petrokimya işletmelerinde yan ürün olarak büyük miktarlarda propiyonik asit üretildiği için, borik asit üretim tesislerinin bu işletmelerin yakınlarına kurulmasının ekonomik olarak daha doğru olacağı önerilmektedir.

2.6.2 Kolemanitten Borik Asit Üretimi

Kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ticari önemi olan en önemli bor minerallerinden biridir. Birçok bor kimyasalının üretiminde kullanılan borik asidin (H_3BO_3) kolemanitten üretimi, (1.2) reaksiyonuna göre, borik asitten daha kuvvetli bir asidin kolemanitle etkileşmesiyle oluşur [10].

Endüstride bu reaksiyonda kullanılan asit, kuvvetli bir asit olan sülfürik asittir. Üretimde, Bölüm 2.6.2.1'de anlatılacağı gibi, bir takım problemlerle

karşılaşılmaktadır. Bu sorunlar değerlendirildiğinde, cevherdeki yan minerallere etki etmeyecek bir reaksiyon ortamına ihtiyaç olduğu söylenebilir. Bu durumda, yan minerallere etki etmeyecek fakat borik asitten daha kuvvetli olan zayıf asitlerin bu reaksiyonda kullanılması araştırılmalıdır. Bu reaksiyon için en uygun asitler asetik asit, propiyonik asit gibi zayıf organik asitlerdir.

2.6.2.1. Kolemanitten Sülfürik Asitle Borik Asit Üretimindeki Teknolojik Sorunlar

Kolemanit mineralinin cevher yapısı, borik asit üretiminde bazı teknolojik sorunlar yaratmaktadır. Kolemanit cevherinde montmorillonit grubu kil mineralleri, stronsiyum boratlar, magnezyum boratlar, dolomit, kalsit ve arsenik bileşikleri bulunmaktadır. Yan minerallerin H_2SO_4 ile reaksiyonu veya borik asit ile çözündürülmesi ile çözeltiye geçen iyonlar, prosesin verimini önemli ölçüde etkilemektedir. Stronsiyum boratların bozundurulması ile oluşan $SrSO_4$ düşük çözünürlüğü nedeni ile katı halde sistemi terk ederken, magnezyum boratlar ve dolomitin bozundurulması ile oluşan $MgSO_4$ için doğal çıkış yolu mevcut değildir. Ana çözeltide konsantrasyonu giderek artan $MgSO_4$ ürün saflığını önemli ölçüde düşürmeye başlar. Oluşan $MgSO_4$ başka türlü uzaklaştırılamadığı durumda, çözelti ile atılması yoluyla sistemde denge kurulmaya çalışılır. Bu atık, verim kaybının en önemli kısmını oluşturur [27].

$MgSO_4$ oluşumu, cevherdeki magnezyum boratlar ve dolomit nedeniyle kaçınılmazdır. Buna karşılık kil minerallerinin H_2SO_4 ile bozundurulması sadece $MgSO_4$ safsızlığının oluşumuna neden olmaz, kilin bozulması ile SiO_2 jeli de açığa çıkar. Çözünmeden kalan SiO_2 filtrasyon hızını hızlı bir şekilde düşürür. Bu nedenle sürekli prosesle üretilen reaksiyon çamurunun filtrasyon hızı, kesikli yöntemle üretilenin on katı seviyesindedir. Gerçekte bu denli yüksek filtrasyon hız farkına sadece jel yapılı SiO_2 değil, oluşturulan jipsin fiziksel yapısı da etki eder [27].

Kil mineralleri bozundurulmadan borik asit üretimi ancak zayıf asitler varlığında mümkündür [27].

$MgSO_4$ 'ün oluşturduğu sorun daha düşük ölçüde de olsa, kil minerallerinin bozunması ile oluşan sodyum, potasyum ve lityum sülfatlarla da oluşur. Borik asit prosesi verimi yükseldikçe bu sorunlar daha bariz ortaya çıkmaktadır [27].

Borik asit üretim prosesinin diğer önemli özelliği jips oluşumunun sağlanması ile ilgilidir. Hemihidrat yapısındaki kalsiyum sülfat çökmesi filtrasyon hızını etkilemesi yanında sistemin su dengesini de olumsuz yönde etkilemektedir. %18 H_3BO_3 içeren sulu ortamdaki jipsin hemihidrata dönüşüm sıcaklığının sadece su içeren ortama göre çok değişmediği belirlenmiştir. Dönüşüm sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda hemihidrat oluşumunun nedeni lokal asit konsantrasyonunun yüksekliğidir [27].

Borik asit üretim prosesinin daha iyi anlaşılabilmesi için borik asidin kolemanit cevherindeki mineralleri ne şekilde ve hangi hızla komplekslediğini bilmek gerekir. Borik asidin kolemanit mineralini çözdüğü bilinmekte ve bu olgu üretim prosesinde kullanılmaktadır. Diğer mineraller için veri eksiktir [27].

Borik asit üretimindeki diğer önemli kademe kristalizasyondur. Dinamik koşullardaki borik asit kristalizasyonu hakkında sadece endüstriyel deneyimler varken, bilimsel veriler borik asit büyüme davranışının biraz farklı ve kendine özgü olduğunu göstermiştir. Tabakalı yapıda büyüyen borik asit, tabakanın eğrisel yapıda olması sonucu kendi kendini kapatmakta ve inklüzyona neden olmaktadır. Engellenmesi gereken bu olay kristal ürün saflığını önemli ölçüde etkilemektedir [27].

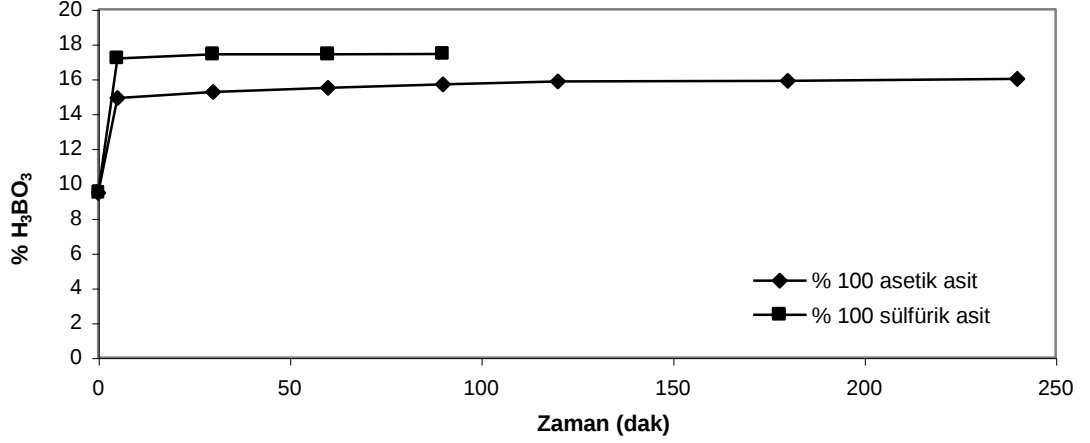
Borik asit üretim prosesinde dikkati çekmeyen, fark edilmesi gerçekten zor bir olay demir iyonlarının oluşturduğu olaylardır. Borik asitçe zayıf bir şekilde komplekslenerek çözeltiye alınan demir iyonları, demir boratlar halinde çökerek hem verim kaybına neden olmakta hem de borik asit kristalizasyonunu negatif yönde etkilemektedir. Bu konudaki bilgiler hala yeterli düzeyde değildir [27].

2.6.2.2. Kolemanitten Zayıf Asitlerle Borik Asit Üretimi

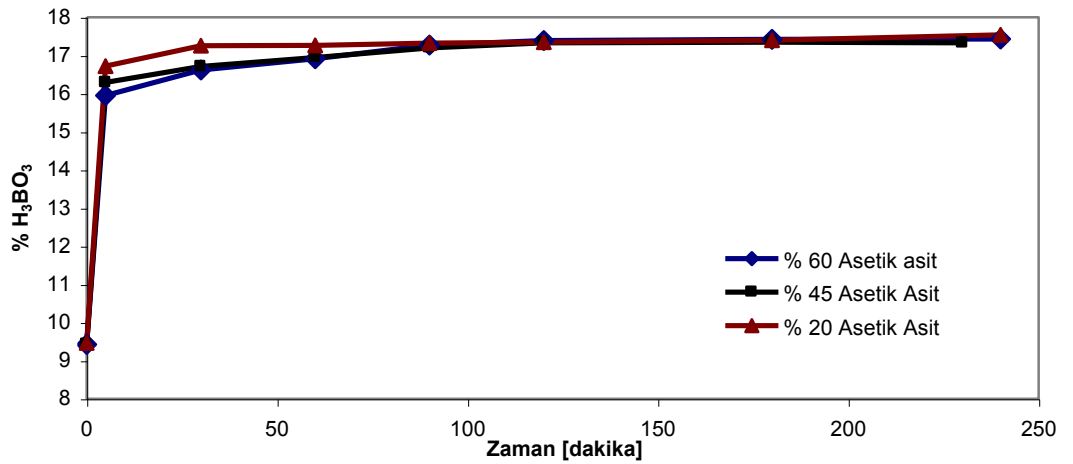
Kolemanitten sülfürik asitle borik asit üretiminde yukarıda değinilen teknolojik sorunlar nedeniyle, bu prosese alternatif olabilecek yeni prosesler araştırılmıştır. Kolemanit içerisindeki yan mineraller bozundurulmadan borik asit üretimi ancak asetik asit, propiyonik asit gibi zayıf asitler varlığında mümkündür. Literatür araştırması yapıldığında bu konuda henüz yeterli bilimsel altyapının oluşmadığı görülmüştür.

Bay [10], saf kolemanitin saf sülfürik asit, saf asetik asit ve sülfürik asit-asetik asit karışımları ile reaksiyonunu, 90°C’de ve kesikli bir reaktörde araştırmıştır. Saf sülfürik asit ile olan reaksiyonun 30 dakikada, saf asetik asit ile olan reaksiyonun ise

120 dakikada tamamlandığı belirlenmiştir (Şekil 2.2). Saf kolemanitin değişen asetik asit-sülfürik asit karışımlarındaki benzer reaksiyonlarının tamamlanmasının asetik asit konsantrasyonunun fonksiyonu olduğu belirlenmiştir (Şekil 2.3).



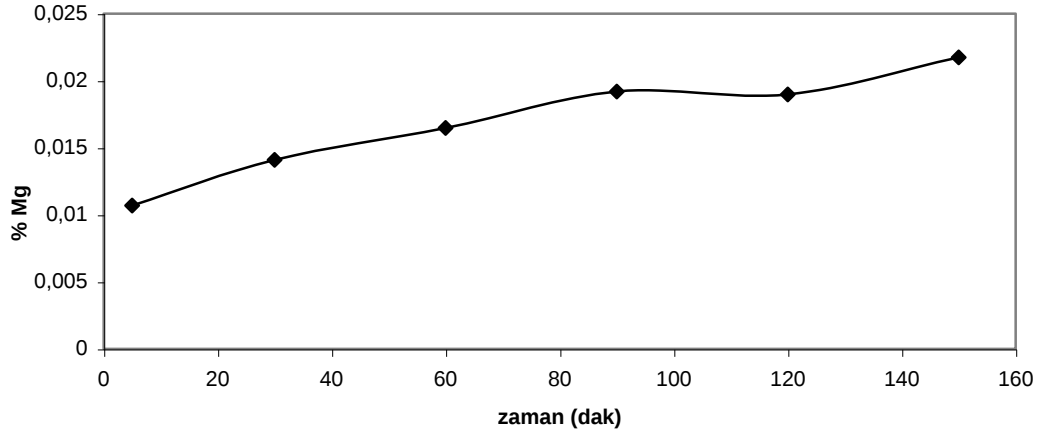
Şekil 2.2: Kolemanit Mineralinin Saf Asitlerle Reaksiyonundaki Borik Asit Konsantrasyonunun Değişimi (T=90°C) [10]



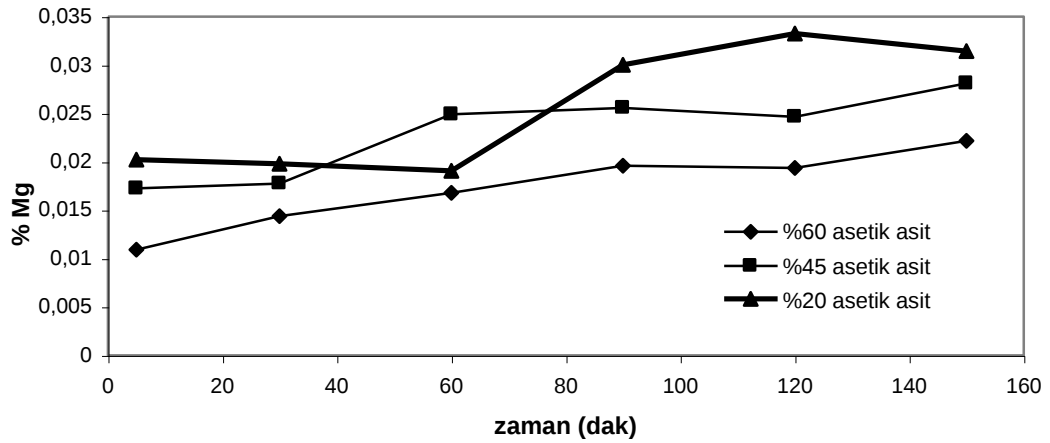
Şekil 2.3: Kolemanit Mineralinin Asetik Asit ve Sülfürik Asit Karışımları ile Reaksiyonundaki Borik Asit Konsantrasyonunun Değişimi (T=90°C) [10]

Bay'ın [10] yaptığı çalışmanın esas amacı, kolemanit cevherinden borik asit üretiminde magnezyum safsızlığının, reaksiyon kademesinde çözeltiye geçişini azaltmaktır. Ceyhan [12], kolemanitten H₂SO₄ ile borik asit üretimini incelemiş ve %16,4-18 H₃BO₃ içerikli çözelti oluşacak şekilde yaptığı sürekli reaksiyon deneylerinde çözeltiye geçen Mg konsantrasyonunun %0,2 seviyelerinde olduğunu göstermiştir. Bay [10], %38 B₂O₃ içerikli ham kolemaniti saf asetik asit ile 90°C'de bozundurduğu deneylerde, çözeltiye geçen Mg iyonu konsantrasyonunun, Şekil 2.4'ten de görülebileceği gibi, %0,025 civarında olduğunu belirlemiştir. Yani, zayıf bir asit olan asetik asitle yürütülen kolemanitten borik asit eldesinde, Mg iyonu

konsantrasyonu sadece sülfürik asit kullanıldığı duruma göre yaklaşık 1/10 oranında azalmıştır. Kolemanit cevherinin farklı bileşimlerdeki sülfürik asit-asetik asit karışımları ile reaksiyonunda, çözeltiye geçen Mg iyonu konsantrasyonu en fazla %0,03 olarak tespit edilmiştir (Şekil 2.5).



Şekil 2.4: Kolemanit Cevherinin Saf Asetik Asit ile Reaksiyonu Sırasında Çözeltiye Geçen Magnezyum Konsantrasyonu [10]



Şekil 2.5: Farklı Bileşimlerdeki Asit Karışımları İle Yapılan Reaksiyonlar Sonucu Çözeltiye Geçen Magnezyum Konsantrasyonu [10]

Saf asetik asit ile kolemanit cevherinin reaksiyonu esnasında çözeltiye sülfürik asitle kolemanit cevherinin reaksiyonuna nazaran daha az Mg iyonu geçişi asetik asitin sülfürik asitten daha zayıf bir asit olması ile açıklanabilir. Sülfürik asit-asetik asit karışımları ile yapılan çalışmalarda Mg iyonunun çözeltiye geçişinin azalması ise asetik asidin $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ tuzu ile tampon etki yapması ve dolayısı ile ortamın pH'sının H_2SO_4 ile yükselmesinin engellenmesi ile açıklanabilir.

3. DENEYSEL KISIM

3.1. Deneylerde Kullanılan Hammaddeler

Deneyler iki farklı kolemanit örneği ile gerçekleştirilmiştir. Bunlar:

- Bursa Kestelek ocağından özel olarak toplanan oldukça saf görümlü kolemanit mineralleri, yüzey ve iç kirlilikleri su ile yıkanarak giderildikten sonra çeneli kırıcı ve diskli öğütücü ile $-250\mu\text{m}$ boyutuna getirilerek kullanılmıştır. Bu numune örneği, saf kolemanit olarak isimlendirilmiştir.
- Bursa Kestelek ocağından temin edilen konsantre kolemanit, hiçbir ön temizlemeye uğratılmaksızın yukarıdakine benzer olarak $-250\mu\text{m}$ 'ye öğütülerek kullanılmıştır. Bu numune örneği, konsantre kolemanit olarak isimlendirilmiştir.

Kolemanit, teorik olarak %50,81 B_2O_3 , %27,28 CaO ve %21,92 H_2O 'dan oluşmaktadır. Deneylerde kullanılan saf ve konsantre kolemanitin kullanılacak fraksiyonlarına kimyasal analizler uygulanmış ve Tablo 3.1'deki sonuçlar elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre, kullanılan saf kolemanitin %99.7'nin üstünde saflıkta olduğu ve konsantre kolemanitin yaklaşık %86 saflıkta olduğu belirlenmiştir.

Tablo 3.1: Deneylerde Kullanılan Kolemanitin Bileşimi

Kolemanit Örneği	Tanecik Boyutu (μm)	% B_2O_3	% CaO	% MgO
Saf Kolemanit	-250	50,71	27,15	Eser miktarda
Konsantre Kolemanit	-250	44,11	22,79	1,12

Deneylerde ve analizlerde kullanılan diğer kimyasallar analitik saflıktadır. Deneylerde destile su kullanılmıştır.

3.2. Kullanılan Kimyasal Analiz Yöntemleri

Analitik hataların minimize edilebilmesi için bütün titrasyonlar iki kez yapılmış ve hesaplamalarda ortalama sarfiyatlar kullanılmıştır.

3.2.1. B₂O₃ Analizi

Analiz numunesi 1:1'lik HCl ilavesi ile asitlendirilir ve metil kırmızısı ilave edilir. CO₂'nin uzaklaştırılması amacı ile hafifçe kaynatılır ve soğuk su banyosunda oda sıcaklığına hızla soğutulur. Çözeltideki asit fazlalığı, 0,2N NaOH ile renk dönüşümüne kadar giderilir ve analiz numunesindeki zayıf bir asit olan ve bundan dolayı kuvvetli bir baz olan NaOH ile titre edilemeyen borik asit, mannitol ile kompleksleştirilerek kuvvetlendirilip fenol ftalein indikatörü varlığında 0,2N NaOH ile kırmızı renge kadar titre edilerek B₂O₃ miktarı belirlenir [28, 29].

3.2.2. Kalsiyum + Magnezyum Analizi

Analiz numunesi NH₃-NH₄Cl tampon çözeltisi ilavesi ile pH=10 değerine getirilir. Numunedeki metal iyonlarını maskelemek için hidroksil amonyum klorür çözeltisi ve katı potasyum siyanür ilave edilir. 0,01M EDTA çözeltisi ile eriokrom black-t indikatörü ve metil kırmızısı varlığında yeşil renge kadar titre edilir[30, 31].

3.2.3. Kalsiyum Analizi

Analiz numunesine hidroksil amonyum klorür çözeltisi ilave edilir ve derişik NaOH ilavesi ile pH=12-13 arasına ayarlanır. Potasyum siyanür ve calcein indikatörü ilavesinin ardından 0,01M EDTA çözeltisi ile flurosan moru rengine kadar titre edilir[30, 31].

3.2.4. Magnezyum Analizi

Ortamda magnezyum ve kalsiyum iyonları her zaman beraber bulunduğundan, kalsiyum+magnezyum tayini için harcanan EDTA sarfiyatı ile sadece kalsiyum için harcanan EDTA sarfiyatının farkı magnezyum miktarını belirlemede kullanılır[31].

3.3. İletkenlik-Konsantrasyon Kalibrasyonu

Deneylerin sürekli olarak takip edilebilmesi için, deneylerin yapıldığı sıcaklık ve hidrodinamik koşullarda, aynı asit karışım ve konsantrasyonlarında hazırlanan çözeltilere saf kolemanit beşer gramlık porsiyonlar halinde eklenmiş, reaksiyon sonunda sabit kalan iletkenlik değerleri okunmuştur. Bu değerlerden her bir reaksiyon ortamı için reaksiyona giren kolemanit-iletkenlik değişim grafiği çizilmiştir. Hazırlanan bu grafikler kullanılarak, deneylerin yürütülmesi sırasında

okunan iletkenlik değerlerinden herhangi bir anda reaksiyona giren kolemanit miktarı belirlenmiştir.

3.4. Deney Düzeneği

Deneyler şekil 3.1’de gösterilen deney düzeneğinde y r t lm ştir.



şekil 3.1: Deney Düzeneği

Deneylerde 1 litre hacimli, çift cidarlı, karıştırıcılı bir cam reaktör kullanılmıştır. Karıştırıcı elemanı 60 mm çaplı, 45  eğimli, 3 kanatlı t rb n karıştırıcıdır. Reaktör kesikli ve izotermal olarak çalıştırılmıştır. Etkin bir karıştırma ve homojen bir dağılım için tüm deneyler 400 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlar 90 C’de yapılmış ve reaktörün sıcaklığını sabit tutmak amacı ile $\pm 0.1^\circ\text{C}$ sıcaklık hasasiyetli Julabo F 20 model soğutmalı bir termostat kullanılmıştır. Buharlaşma kayıplarını gidermek amacı ile reaktör iyice yalıtılmış ve kapağına bir geri soğutucu yerleştirilmiştir. Reaktörün kapağındaki 4 girişten sonuncusuna ise InoLab marka bir iletkenlik cihazının elektrodu yerleştirilmiş ve reaksiyon ortamının iletkenliği ve sıcaklığı bu cihazın bağlandığı bilgisayardan dijital olarak okunmuştur.

3.5. Deneylerin Yapılışı

Saf kolemanit ile reaksiyonun olabilirliği ve tamamlanma süresi, konsantre kolemanit ile de proses esnasında oluşacak ana çözelti bileşimleri, proses koşulları, problemleri ve çözümleri irdelenmiştir.

Ana çözelti olarak sürekli üretim prosesine uyacak şekilde %10'luk H_3BO_3 çözeltisi kullanılmış olup, çözeltide kullanılacak kolemanit miktarına eşdeğer miktardan %0,2 fazla olacak şekilde sülfürik asit ve propiyonik asit eklenerek değişik konsantrasyonlardaki sülfürik asit-propiyonik asit karışımları elde edilmiştir. Reaksiyon ortamı istenilen sıcaklığa geldikten sonra ortama kolemanit eklenerek reaksiyonlar başlatılmıştır. Reaksiyonun başlangıç anı olarak kolemanitin ilave edilmeye başlandığı an alınmıştır. İletkenlik değerlerindeki değişimin oldukça yavaşladığının gözlemlendiği an ise reaksiyonun bitiş anı olarak kabul edilmiştir.

Reaksiyonun 5, 10, 20, 30, 60 ve 120'nci dakikalarında reaksiyon ortamından enjektörle numune çekilmiş, $0,45\mu m$ 'lik membran filtreden süzölmüş ve bu çözeltilerin kimyasal analizleri yapılmıştır.

Reaksiyonun ilerleyişi hem reaksiyon boyunca değişen iletkenlik değerleriyle, hem de reaksiyon ortamından çekilen numunelerde yapılan B_2O_3 analizleri yardımı ile takip edilmiştir.

Deneylerde, sıcaklığın hacim üzerindeki etkisinden kurtulmak amacı ile tüm analiz numuneleri ağırlık bazında hazırlanmıştır. Proseste oluşan temel reaksiyonlar ve kabuller aşağıdaki gibidir.

- $Ca_2B_6O_{11}.5H_2O + 2 H_2SO_4 + 6 H_2O \rightarrow 2 CaSO_4.2H_2O + 6H_3BO_3$ (1.1)
- $Ca_2B_6O_{11}.5H_2O + 4 CH_3CH_2COOH + 2 H_2O \rightarrow 2 Ca(CH_3CH_2COO)_2 + 6H_3BO_3$ (3.1)
- Reaksiyonlar asit karışımları ile yapıldığından kuvvetli olan H_2SO_4 'ün tamamı reaksiyonda harcanacak ve asit fazlası propiyonik asitten oluşacaktır.
- Jips $CaSO_4.2H_2O$ şeklinde oluşacaktır.

Saf kolemanit ile yürütölen reaksiyonların yürütöldöğü ortam Tablo 3.2.'de verilmiştir.

Tablo 3.2: Saf Kolemanit ile Yürütülen Reaksiyonlar için Kullanılan Reaktan ve Miktarları

Deney No	Asit Karışım Oranı	Saf Kolemanit	Sülfürik Asit	Propiyonik Asit	Borik Asit	Su
1	%70PA+%30SA	92 g.	17,5987 g.	41,0551 g.	90 g.	810 g.
2	%50PA+%50SA		26,9448 g.	26,9426 g.		
3	%30PA+%70SA		34,8847 g.	14,9493 g.		
4	%10PA+%90SA		41,7134 g.	4,6347 g.		

Deneylerin ikinci kısmında, 90°C’ta ve yine Tablo 3.2’deki asit karışım oranları kullanılarak konsantre kolemanit cevheri de reaksiyonlara sokulmuştur. Ana çözelti olarak kullanılan %10 H₃BO₃ konsantrasyonu yine sabit tutulmuş ve saf kolemanitinkilerle aynı B₂O₃ içeriğine sahip miktarda konsantre kolemanit cevheri kullanılmıştır. Reaksiyon ortamı Tablo 3.3’te verilmiştir. Kullanılacak konsantre kolemanit miktarı, saf kolemanitle aynı miktarda B₂O₃ içerecek şekilde, aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$\text{Kullanılan Konsantre Kolemanit Miktarı} = \frac{92 \text{ g.}}{44,1} * 50,71 = 105,76 \text{ g}$$

Tablo 3.3: Konsantre Kolemanit ile Yürütülen Reaksiyonlar için Kullanılan Reaktan ve Miktarları

Deney No	Asit Karışım Oranı	Konsantre Kolemanit	Sülfürik Asit	Propiyonik Asit	Borik Asit	Su
5	%70PA+%30SA	105,76 g.	17,5987 g.	41,0551 g.	90 g.	810 g.
6	%50PA+%50SA		26,9448 g.	26,9426 g.		
7	%30PA+%70SA		34,8847 g.	14,9493 g.		
8	%10PA+%90SA		41,7134 g.	4,6347 g.		
9	%100SA		44,7758 g.	-		

4. DENEYSEL SONUÇLAR

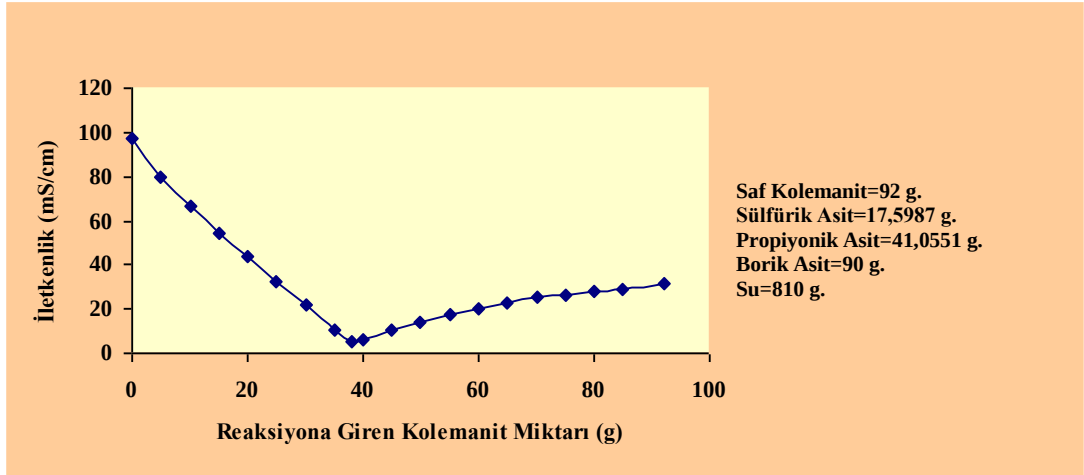
4.1. Kolemanitin Propiyonik Asit Çözeltilerindeki Reaksiyonu

Bu çalışmada, saf ve konsantre kolemanitin değişik oranlardaki propiyonik asit-sülfürik asit çözeltilerindeki reaksiyonu incelenmiştir. Deneyler kesikli reaktörde ve 90°C sıcaklıkta yürütülmüştür. Deneylerdeki reaksiyonlar, % 16,93 – 17,89 H_3BO_3 içeren çözeltiler oluşacak şekilde gerçekleştirilmiştir.

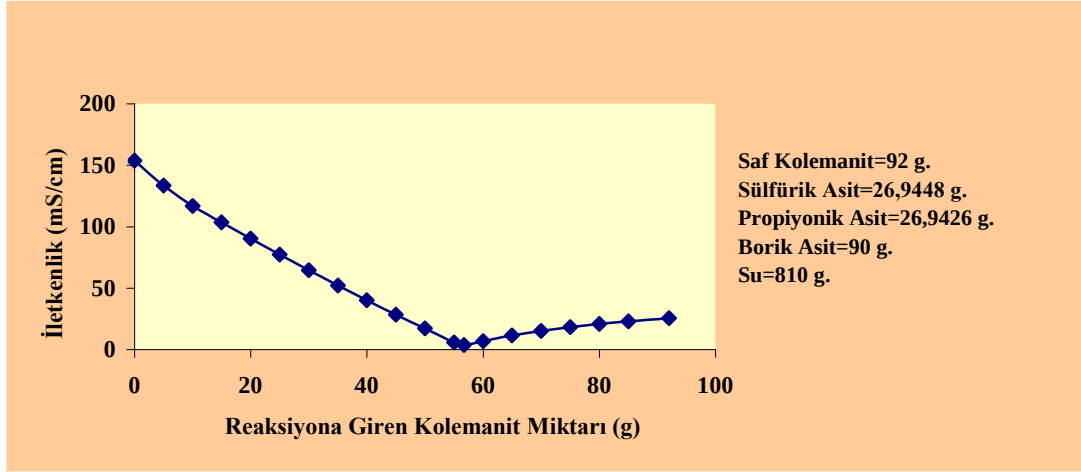
Reaksiyonun ilerleyişi hem reaksiyon boyunca değişen iletkenlik değerleriyle, hem de reaksiyon ortamından çekilen numunelerde yapılan B_2O_3 analizleri yardımı ile hesaplanan ana çözeltinin H_3BO_3 içeriğinin değişimi ile takip edilmiştir.

4.2. İletkenlik-Konsantrasyon Kalibrasyon Eğrileri

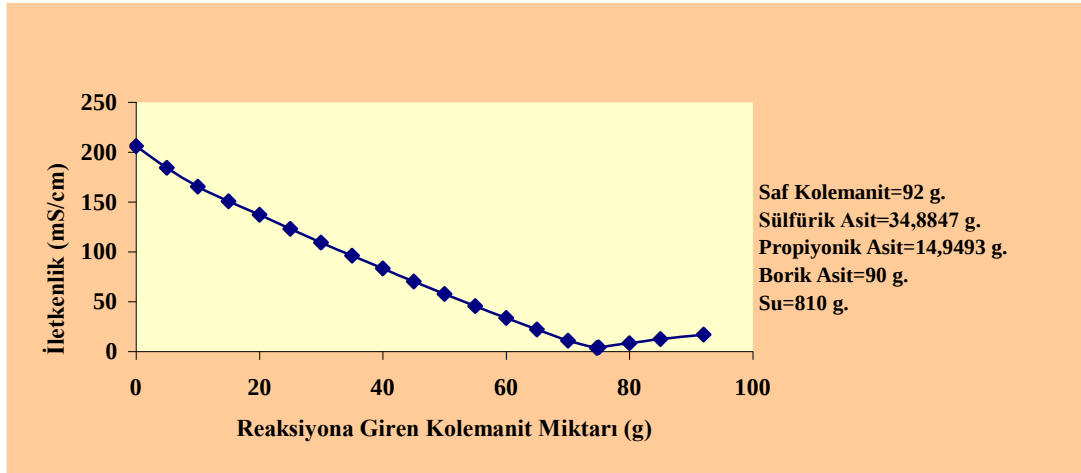
Standardizasyon deneyleri ile elde edilen iletkenlik-konsantrasyon kalibrasyon eğrileri Şekil 4.1, 4.2, 4.3 ve 4.4'te verilmiştir.



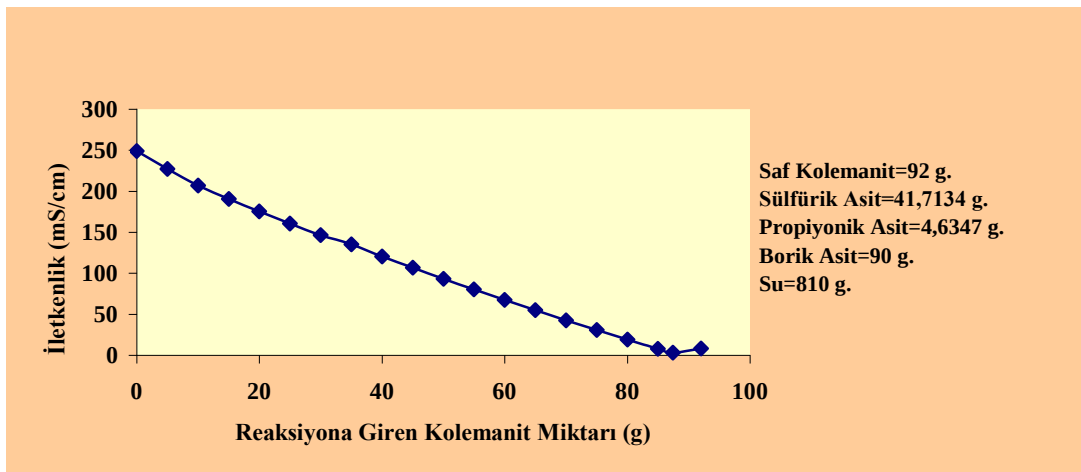
Şekil 4.1: Saf Kolemanit ve %70 Propiyonik Asit + %30 Sülfürik Asit Karışımı Kullanılarak Yürütülen Reaksiyondan Elde Edilen Kalibrasyon Eğrisi



Şekil 4.2: Saf Kolemanit ve %50 Propiyonik Asit + %50 Sülfürik Asit Karışımı Kullanılarak Yürütülen Reaksiyondan Elde Edilen Kalibrasyon Eğrisi



Şekil 4.3: Saf Kolemanit ve %30 Propiyonik Asit + %70 Sülfürik Asit Karışımı Kullanılarak Yürütülen Reaksiyondan Elde Edilen Kalibrasyon Eğrisi



Şekil 4.4: Saf Kolemanit ve %10 Propiyonik Asit + %90 Sülfürik Asit Karışımı Kullanılarak Yürütülen Reaksiyondan Elde Edilen Kalibrasyon Eğrisi

Reaksiyon başlangıcında ortamda sülfürik asit, propiyonik asit, borik asit, kolemanit ve su varken, zamanla [1-1] ve [3-1] denklemlerine göre borik asit, kalsiyum propiyanat ve jips oluşmaktadır. Bu reaktan ve ürünler arasında iletkenliği yüksek olanlar, sülfürik asit ve yüksek çözünürlüklü bir tuz olan kalsiyum propiyanattır.

Standardizasyon eğrileri incelendiğinde, başlangıç anından itibaren hızlı bir düşüş ve ardından reaksiyonun sonuna dek bir artış gözlemlenmektedir. Nedeni ise yaptığımız varsayımlardan biri olan sülfürik asidin propiyonik asitten daha kuvvetli bir asit olmasından dolayı daha hızlı reaksiyona girmesi ve ilk önce harcanmasıdır. Böylece önce yüksek iletkenlik değerine sahip sülfürik asit harcanması ve düşük iletkenlik değerlerine sahip jips ve borik asit oluşumu ile reaksiyon ortamının iletkenlik değerleri düşmekte; sonrasında, düşük iletkenlik değerine sahip propiyonik asidin harcanması ve yüksek iletkenlik değerine sahip kalsiyum propiyanat oluşumu ile reaksiyon ortamının iletkenlik değeri artmaktadır.

İletkenlik değerlerinden hesaplama yoluyla konsantrasyon değerlerine geçmek için kalibrasyon eğrilerinden bir polinom geçirilmesi gerekmektedir. Bu nedenle, eğriler dönüm noktaları itibarıyla ikiye ayrılmış ve her parçaya ayrı ayrı polinom uydurulmuştur. Oluşturulan bu eğriler ve geçirilen polinomlar Ek A'da sunulmuştur.

Deneylerde reaksiyon boyunca okunan iletkenlik değerlerine karşı gelen reaksiyona giren kolemanit miktarlarının incelenmesi, kalibrasyon eğrilerindeki dönüm noktaları ile ilgili yaptığımız açıklamaları ispatlamaktadır. Tablo 4.1, reaksiyon ortamına konulan sülfürik asit tarafından harcanacak kolemanit miktarlarını ve kalibrasyon eğrilerinin dönüm noktasına karşılık gelen kolemanit miktarlarını göstermektedir. Bu iki değer deneySEL hatalar içinde eşit olması, kolemanitin sülfürik asit-propiyonik asit karışımlarındaki reaksiyonunun önce H_2SO_4 ile oluştuğu, H_2SO_4 harcandıktan sonra propiyonik asidin reaksiyona girdiği varsayımını doğrulamaktadır.

Bu iki değer arasındaki küçük farklar, iki farklı kalibrasyon eğrisinin ekstrapolasyonla bulunan kesim noktalarının tespitindeki hatalardan kaynaklanmaktadır.

Tablo 4.1: Deneylerde Sülfürik Asitle Harcanan Kolemanit Miktarı ile Kalibrasyon Eğrilerindeki Dönüm Noktalarına Karşılık Gelen Kolemanit Miktarlarının Karşılaştırılması

Deney No	Deneylerde Kullanılan Asit Karışımları	Sülfürik Asitle Harcanan Kolemanit Miktarı	Kalibrasyon Eğrilerindeki Dönüm Noktalarına Karşılık Gelen Kolemanit Miktarları
Saf Kolemanit/1	%70 PA+%30 SA	38,1763 g.	38,1252 g.
Saf Kolemanit/2	%50 PA+%50 SA	56,4874 g.	56,7262 g.
Saf Kolemanit/3	%30 PA+%70 SA	74,9319 g.	74,6752 g.
Saf Kolemanit/4	%10 PA+%90 SA	87,4338 g.	87,4338 g.
Kolemanit Cevheri/5	%70 PA+%30 SA	38,1490 g.	38,1252 g.
Kolemanit Cevheri/6	%50 PA+%50 SA	55,3223 g.	56,7262 g.
Kolemanit Cevheri/7	%30 PA+%70 SA	72,8872 g.	74,6752 g.
Kolemanit Cevheri/8	%10 PA+%90 SA	87,4699 g.	87,4338 g.

4.3. Saf Kolemanit ile Reaksiyonların Yürüyüşü

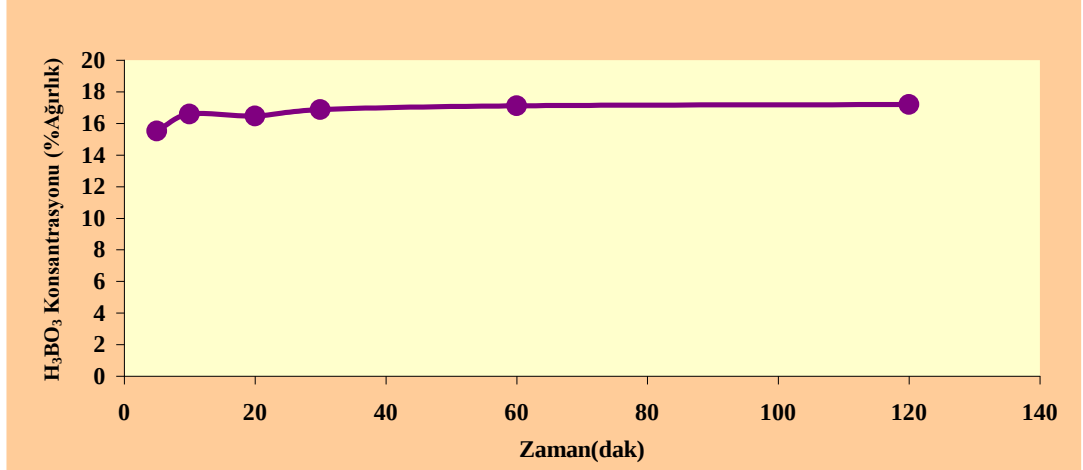
Kolemanitin sülfürik asit-propiyonik asit karışımları ile reaksiyonu incelenirken, prosesi etkilemesi olası parametre olarak, sülfürik asit ve propiyonik asit karışımlarının başlangıç konsantrasyonları alınmıştır. Değişik asit karışımları ile yürütülen reaksiyonlar, hem iletkenlik hem de kimyasal analizlerle takip edilmiştir. Gerçekleştirilen kimyasal analizlerle ilgili bilgiler Ek B’de tablolar halinde verilmiştir.

Saf kolemanitin farklı asit karışımları ile reaksiyonu sonucunda elde edilecek konsantrasyonların teorik hesaplamalarla elde edilen değerleri, iletkenlik değerleri ile kalibrasyon eğrilerinden hesaplanan konsantrasyon değerleri ve bu değerlerin kimyasal analiz sonuçları ile kıyaslanması Ek C’de sunulmaktadır.

4.3.1. %70 PA + %30 SA ile Yürütülen Reaksiyon

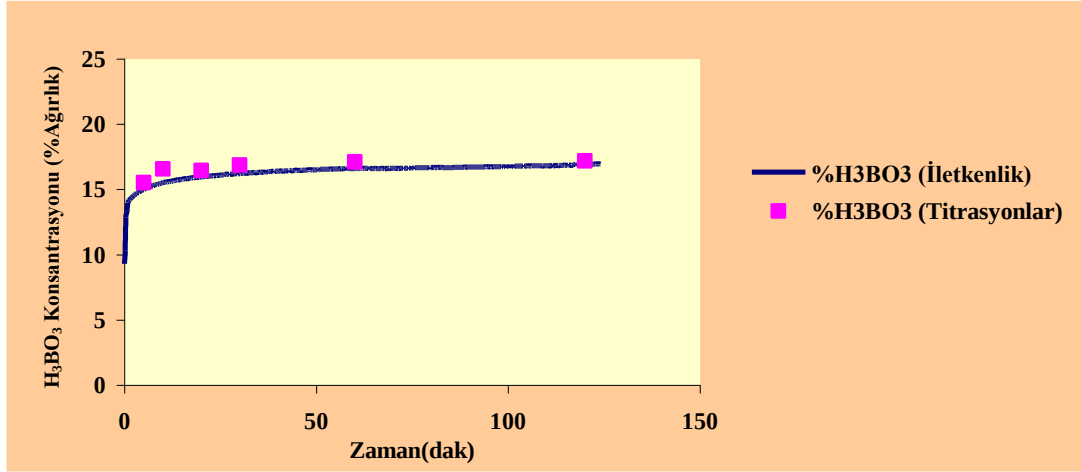
Saf kolemanitin %70 PA + %30 SA karışımı ile yürütülen reaksiyonu sırasında reaksiyon ortamından çekilen numunelerde titrimetrik olarak tayin edilen H_3BO_3 konsantrasyonlarının zamanla değişimi Şekil 4.5’te verilmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlara göre, ikinci saat sonunda elde edilen H_3BO_3 konsantrasyonu %17,19 olarak belirlenmiş olup bu değer teorik olarak hesaplanan %16,93 değeri ile deneysel

hatalar içinde uyumludur. Ek B’de verilen Tablo B.1.1’den görüleceği gibi reaksiyon ilk 10 dakika içinde %96,5 civarında tamamlanmaktadır. 10. dakikadan sonra reaksiyonun yavaşlaması, SA’in tamamen harcanmasının ardından PA ile oluşan reaksiyonun daha yavaş yürüdüğünü göstermektedir.



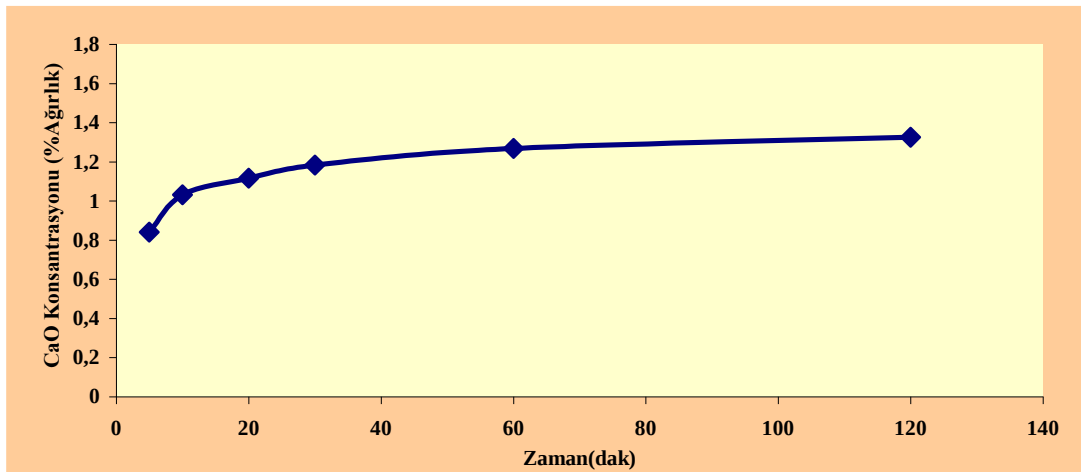
Şekil 4.5: Saf Kolemanit ve %70 PA + %30 SA Asit Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analizle Elde Edilen H₃BO₃ Konsantrasyonu Değerinin Zamanla Değişimi

Reaksiyon sırasında sürekli olarak takip edilen iletkenlik değerlerinden, Şekil 4.1’de verilen kalibrasyon grafikleri ile, önce reaksiyonda harcanan kolemanit miktarı belirlenmiş ve bu değerlerden de çözeltideki H₃BO₃ konsantrasyonuna geçilmiştir. Şekil 4.6 iletkenlik ölçüm sonuçlarına göre belirlenen H₃BO₃ konsantrasyonunun kimyasal analizle belirlenen H₃BO₃ konsantrasyonu ile kıyaslanmasını göstermektedir. İletkenlik ölçümlerinden 120. dakikada belirlenen H₃BO₃ konsantrasyonunun %16,94 olduğu ve bu değer teorik olarak hesaplanan değerle tam olarak uyumlu olduğu bulunmuştur. Bu uyumluluk kalibrasyon sırasındaki koşulların reaksiyon sırasında da gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 4.6: Saf Kolemanit ve %70 PA + %30 SA Asit Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analiz ve İletkenlik Değerleri Aracılığı ile Elde Edilen H_3BO_3 Konsantrasyon Değerinin Zamanla Değişim Grafiklerinin Karşılaştırılması

Şekil 4.7 bu deney sırasında alınan çözelti numunelerinde belirlenen CaO konsantrasyonunun zamanla değişimini göstermektedir. Ek B’de verilen Tablo B.1.2’deki sonuçlar da göz önüne alındığında, ilk 10 dakikada reaksiyonun %78 seviyesinde gerçekleştiği sonucu ortaya çıkmaktadır. Bu sonuç, H_3BO_3 analizinden elde edilen reaksiyonun %96,5 seviyesinde tamamlandığı sonucu ile çelişkilidir. Bu durum, kalsiyum propiyanat oluşumu nedeniyle çözeltideki Ca konsantrasyonunun artması ve yüksek H_3BO_3 içeren çözeltiden bir kalsiyum borat çökmesinin başlaması olarak yorumlanabilir. Gerçekten, Bay [10], asetik asitle yürüttüğü deneylerde benzer koşullarda gowerit ($CaB_6O_{10}.5H_2O$) çökmesinin olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.7: Saf Kolemanit ve %70 PA + %30 SA Asit Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analizle Elde Edilen CaO Konsantrasyonu Değerinin Zamanla Değişimi

Gowerit oluşumu aşağıdaki reaksiyondaki gibidir:



Gowerit minerali kolemanite göre daha yüksek %B₂O₃ içeriklidir ve oluşumu, yüksek sıcaklıklarda (90-100°C) ve yüksek CaO konsantrasyonlarında mümkündür [32]. Bu mineral, asitli ortamda tıpkı kolemanitle olan reaksiyondakine benzer bir reaksiyonla borik aside dönüşecektir [10].

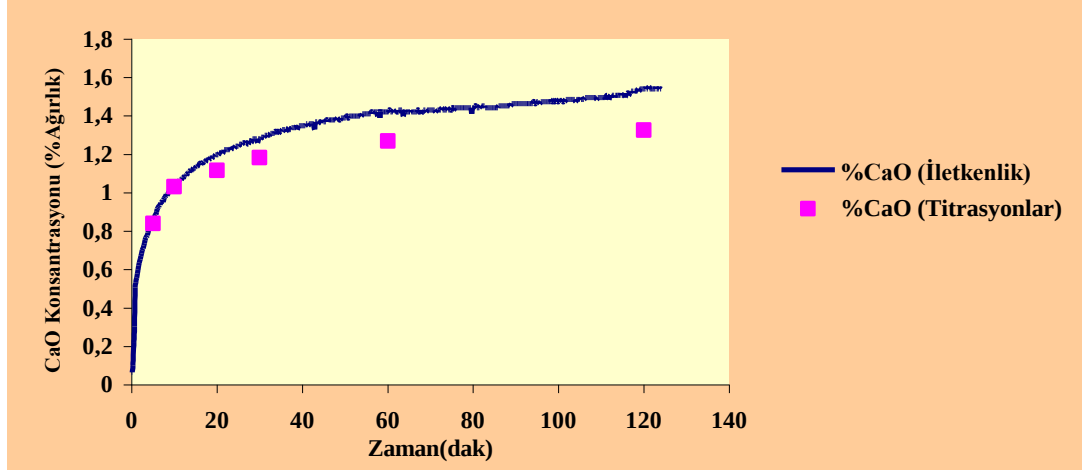
Gowerit %15,78 CaO ve %58,85 B₂O₃ içermektedir. Kimyasal analizle bulunanla iletkenlikle hesaplanan CaO konsantrasyonları arasında %0,212'lik bir fark vardır. Bu farka göre, goweritin çözünürlüğünün pratik olarak olmadığı durumda, reaksiyon sonunda oluşan gowerit 13,614 g olarak hesaplanmıştır. Bu durumda, katı fazda %30,8 gowerit oluşabileceği belirlenmiştir. 13,614 g gowerit çökmesinin çözeltiden 14,23 g H₃BO₃ harcanmasına neden olacağı düşünülürse, çözeltideki H₃BO₃ konsantrasyonunun %15,75 seviyesine düşmesi gerekir. Bunun deneysel olarak belirlenen %17,18 değerinden oldukça düşük olması ve Ek D'de sunulan deneylerde oluşan katının x ışınları analiz sonuçlarında gowerite rastlanmaması, oluşan kalsiyum bileşiğinin goweritten farklı bir bileşik olduğu düşüncesini doğurmaktadır. X ışınları analiz sonuçlarında oluşan pikler farklı yapıdaki kalsiyum boratların x ışınları datalarıyla da karşılaştırılmış ve aralarında bir uyuma rastlanamamıştır.

X-ışınları kırınım eğrilerinin incelenmesi, araştırılan reaksiyon ortamında jips yanında hemihidrat çökmesinin de olduğunu göstermiştir. Bu bulgu, çözeltiye geçen H₃BO₃ konsantrasyonu beklenen değerde olurken, CaO konsantrasyonunun düşük bulunmasını açıklamaktadır.

Bu bulgular, jips ve hemihidratın dönüşüm sıcaklığı olan 97°C'nin kalsiyum propiyonatlı ortamda değiştiğini ve kalsiyum propiyonat konsantrasyonunun artması ile düştüğünü işaret etmektedir. Bu varsayımın doğruluğu durumunda, reaksiyon ortamında oluşturulacak kalsiyum propiyonat konsantrasyonu düştükçe hemihidrat fazının kaybolması beklenmelidir. Şekil 4.8'de görülen farklılığın zamanla artması bu düşünceyi doğrulamaktadır.

Saf kolemanitin saf propiyonik asitle kesikli bir sistemde bozundurulması ve oluşan katının incelenmesi, jips ve hemihidrat harici bir bor bileşiğinin çöküp çökmediğinin belirlenmesi için önerilmektedir.

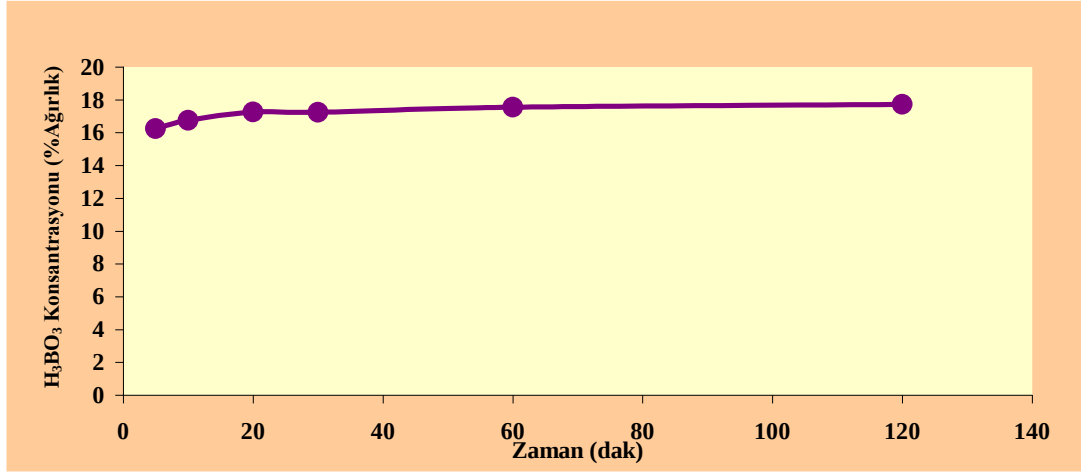
Şekil 4.8’de görülen, iletkenlikle ve kimyasal analizle elde edilen CaO konsantrasyonlarının farkının zamanla artması, kalsiyum bileşiğinin çökmesinin artmasından kaynaklanmaktadır. Zira, iletkenlikle yapılan kalibrasyonlarda eklenen tüm kolemanitin reaksiyona girerek H_3BO_3 ve jips oluşturduğu, bunun haricinde başka bir katı fazın oluşmadığı ve jipsin çözünürlüğünün değişmediği varsayılmıştır.



Şekil 4.8: Saf Kolemanit ve %70 PA + %30 SA Asit Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analiz ve İletkenlik Değerleri Aracılığı ile Elde Edilen CaO Konsantrasyon Değerinin Zamanla Değişim Grafiklerinin Karşılaştırılması

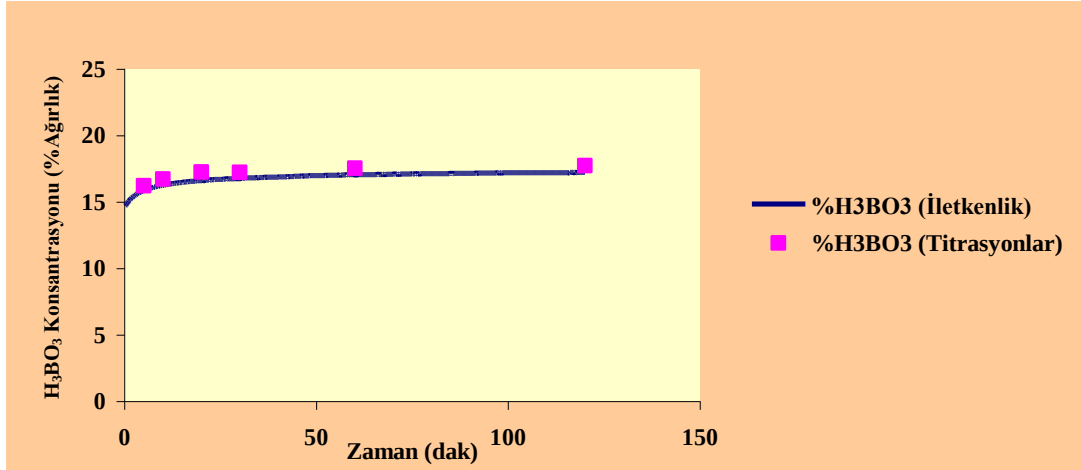
4.3.2. %50 PA + %50 SA ile Yürütülen Reaksiyon

Saf kolemanitin %50 PA + %50 SA karışımı ile yürütülen reaksiyonu sırasında reaksiyon ortamından çekilen numunelerde titrimetrik olarak tayin edilen H_3BO_3 konsantrasyonlarının zamanla değişimi Şekil 4.9’da verilmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlara göre, ikinci saat sonunda elde edilen H_3BO_3 konsantrasyonu %17,73 olarak belirlenmiş olup, bu değer, teorik olarak hesaplanan %17,29 değeri ile deneysel hatalar içinde uyumludur.



Şekil 4.9: Saf Kolemanit ve %50 PA + %50 SA Asit Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analizle Elde Edilen H₃BO₃ Konsantrasyonu Değerinin Zamanla Değişimi

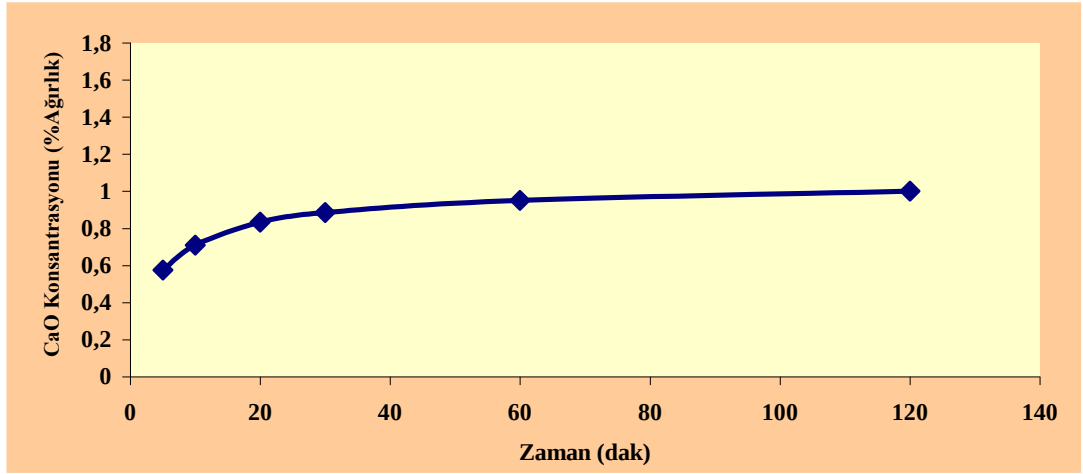
Şekil 4.10 iletkenlik ölçüm sonuçlarına göre belirlenen H₃BO₃ konsantrasyonunun kimyasal analizle belirlenen ile kıyaslanmasını göstermektedir. Her iki yöntemle belirlenen H₃BO₃ konsantrasyonları deneysel hatalar içinde uyumludur. İletkenlik ölçümlerinden, 120. dakikada belirlenen H₃BO₃ konsantrasyonunun %17,24 olduğu ve bu değer teorik olarak hesaplanan 17,29 değeri ile uyumlu olduğu bulunmuştur. Bu sonuç, kalibrasyon koşulları ile reaksiyon koşullarının da uyumlu olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.10: Saf Kolemanit ve %50 PA + %50 SA Asit Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analiz ve İletkenlik Değerleri Aracılığı ile Elde Edilen H₃BO₃ Konsantrasyon Değerinin Zamanla Değişim Grafiklerinin Karşılaştırılması

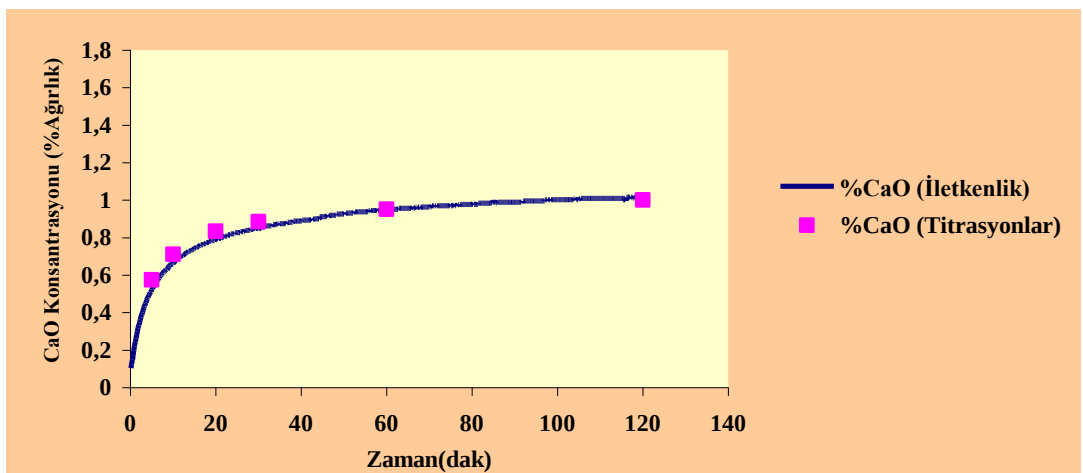
Şekil 4.11, bu deney sırasında alınan çözelti numunelerinde belirlenen CaO konsantrasyonunun zamanla değişimini göstermektedir. Ek B'de verilen Tablo

B.2.2'deki sonuçlara göre, 120. dakika sonucunda ulaşılan CaO konsantrasyon değeri %1,000 olup bu değer teorik olarak hesaplanan %1,033 değeri ile uyumludur.



Şekil 4.11: Saf Kolemanit ve %50 PA + %50 SA Asit Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analizle Elde Edilen CaO Konsantrasyonu Değerinin Zamanla Değişimi

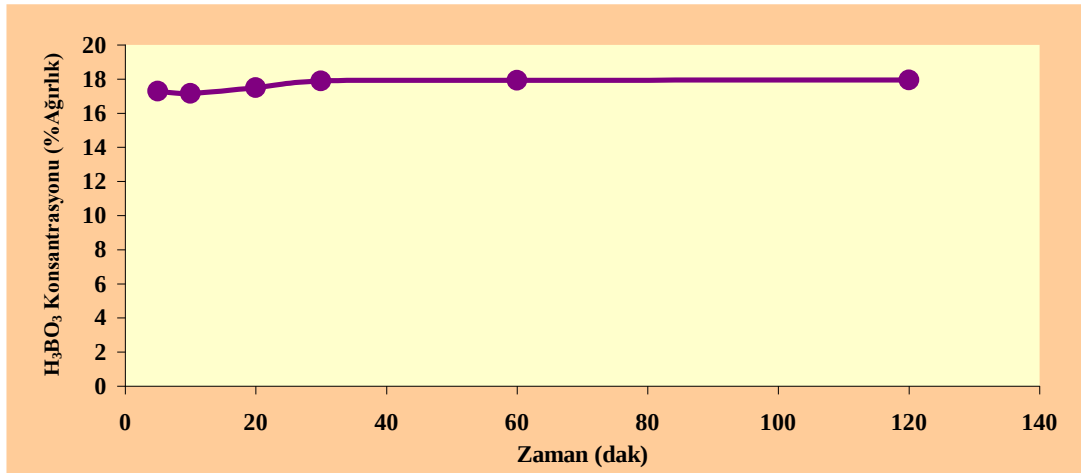
Şekil 4.12'de iletkenlikle ve kimyasal analizle elde edilen CaO konsantrasyonlarının karşılaştırılma grafiği sunulmakta olup, Şekil 4.8'de sunulan iletkenlik ve kimyasal analiz sonuçları ile elde edilen CaO konsantrasyonları arasında önemli fark gözlemlenmemektedir. Bunun nedeni, reaksiyon ortamında oluşan kalsiyum propiyonatın azalan propiyonik asit oranı ile azalması sonucunda, oluşan hemihidrat miktarının azalması olarak yorumlanmıştır. Ek D'de sunulan Şekil D.3'ten görülebileceği gibi, bu deney koşullarında da hemihidrat pikleri gözükmemektedir.



Şekil 4.12: Saf Kolemanit ve %50 PA + %50 SA Asit Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analiz ve İletkenlik Değerleri Aracılığı ile Elde Edilen CaO Konsantrasyon Değerinin Zamanla Değişim Grafiklerinin Karşılaştırılması

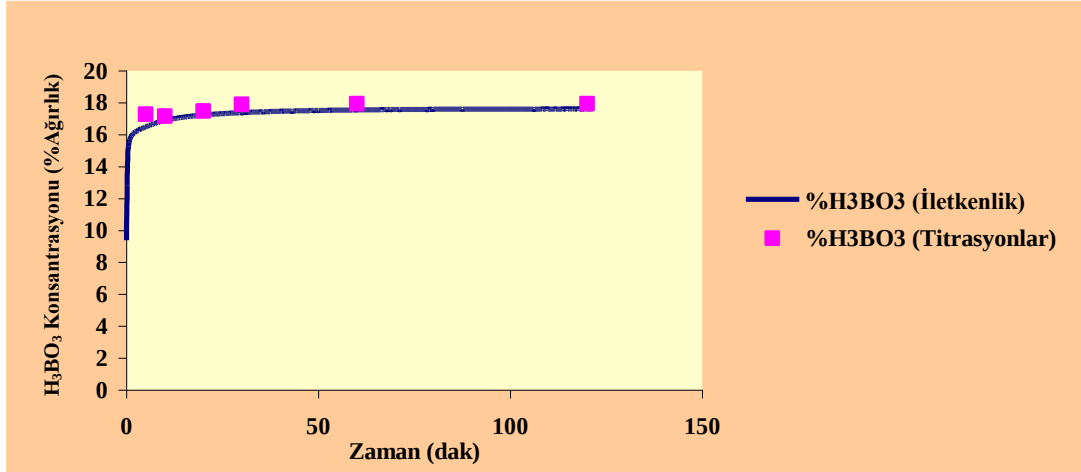
4.3.3. %30 PA + %70 SA ile Yürütülen Reaksiyon

Saf kolemanitin %30 PA + %70 SA karışımı ile yürütülen reaksiyonu sırasında reaksiyon ortamından çekilen numunelerde titrimetrik olarak tayin edilen H_3BO_3 konsantrasyonunun zamanla değişimi Şekil 4.13'te verilmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlara göre, ikinci saat sonunda elde edilen H_3BO_3 konsantrasyonu %17,94 olarak belirlenmiş olup bu değer, teorik olarak hesaplanan %17,61 değeri ile deneysel hatalar içinde uyumludur.



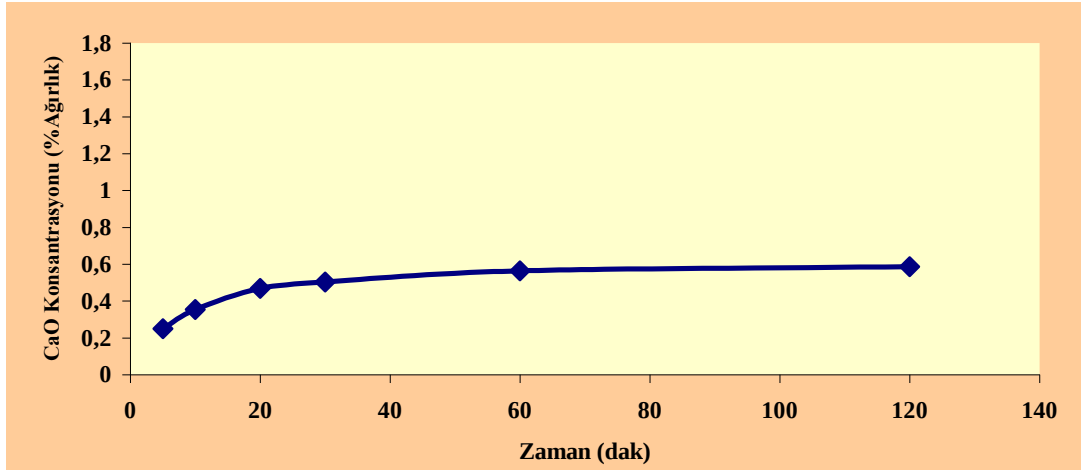
Şekil 4.13: Saf Kolemanit ve %30 PA + %70 SA Asit Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analizle Elde Edilen H_3BO_3 Konsantrasyonu Değerinin Zamanla Değişimi

Şekil 4.14 iletkenlik ölçüm sonuçlarına göre belirlenen H_3BO_3 konsantrasyonunun kimyasal analizle belirlenen ile kıyaslanmasını göstermektedir. İletkenlik ölçümlerinden, 120. dakikada belirlenen H_3BO_3 konsantrasyonunun %17,61 olduğu ve bu değer, teorik olarak hesaplanan değer ile tam olarak uyumlu olduğu bulunmuştur. Bu bulguyla, reaksiyon koşullarında kalibrasyon koşullarının sağlandığı sonucuna erişilmiştir.



Şekil 4.14: Saf Kolemanit ve %30 PA + %70 SA Asit Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analiz ve İletkenlik Değerleri Aracılığı ile Elde Edilen H_3BO_3 Konsantrasyon Değerinin Zamanla Değişim Grafiklerinin Karşılaştırılması

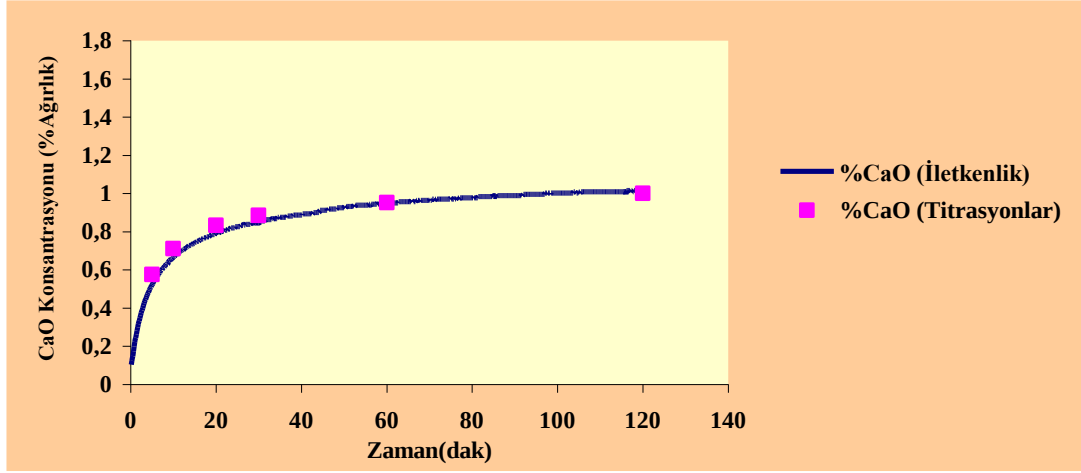
Şekil 4.15 bu deney sırasında alınan çözelti numunelerinde belirlenen CaO konsantrasyonunun zamanla değişimini göstermektedir. Ek B’de verilen Tablo B.3.2’deki sonuçlara göre, 120. dakika sonucunda ulaşılan CaO konsantrasyon değeri %0,587 olup bu değer teorik olarak hesaplanan %0,589 değeri ile uyumludur. Ek D’de sunulan Şekil D.5’ten görüleceği gibi katı fazın x-ışınları kırınım eğrilerinde hemihidrat oluşumuna rastlanmamıştır. Bu sonuç, hemihidrat oluşumunun kalsiyum propiyonat konsantrasyonuna bağlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.15: Saf Kolemanit ve %30 PA + %70 SA Asit Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analiz ile Elde Edilen CaO Konsantrasyonu Değerinin Zamanla Değişimi

Şekil 4.16’da iletkenlikle ve kimyasal analizle elde edilen CaO konsantrasyonlarının karşılaştırılma grafiği sunulmakta olup, Şekil 4.8’de sunulan iletkenlik ve kimyasal analiz sonuçları ile elde edilen CaO konsantrasyonları arasındaki fark bu deneyde de

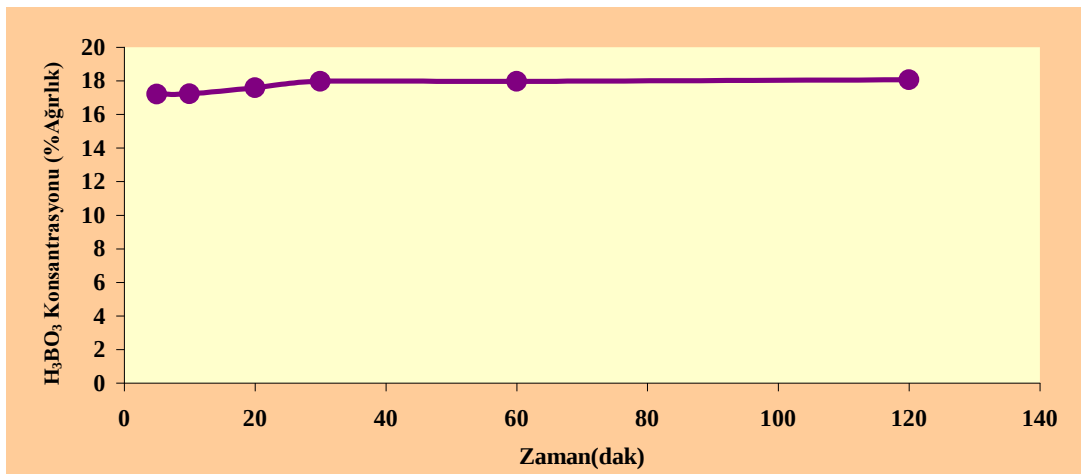
gözlemlenmemektedir. Sürekli takip edilen iletkenlik değerleri ile elde edilen 120. dakikadaki CaO konsantrasyonu %0,587'dir ve teorik olarak hesaplanan değerle uyumludur.



Şekil 4.16: Saf Kolemanit ve %30 PA + %70 SA Asit Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analiz ve İletkenlik Değerleri Aracılığı ile Elde Edilen CaO Konsantrasyon Değerinin Zamanla Değişim Grafiklerinin Karşılaştırılması

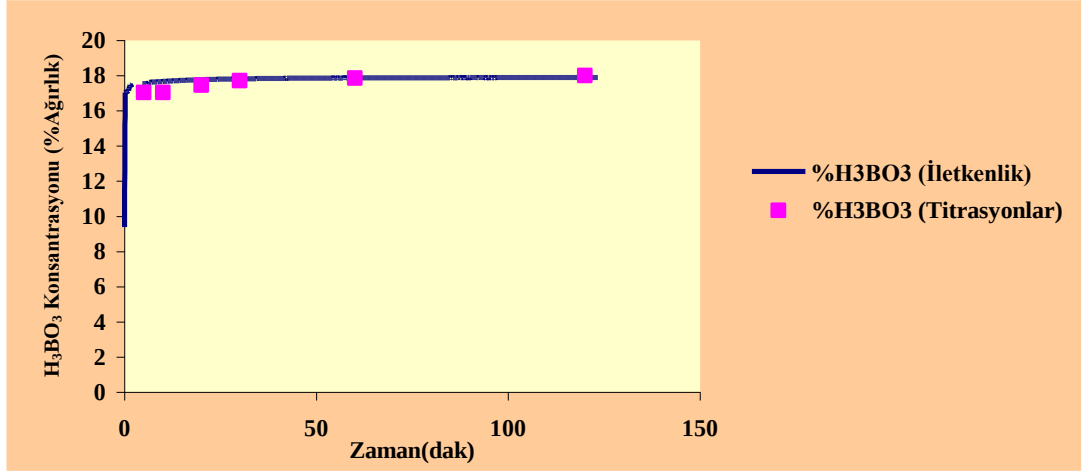
4.3.4. %10 PA + %90 SA ile Yürütülen Reaksiyon

Saf kolemanitin %10 PA + %90 SA karışımı ile reaksiyonu sırasında reaksiyon ortamından çekilen numunelerde titrimetrik olarak tayin edilen H_3BO_3 konsantrasyonlarının zamanla değişimi Şekil 4.17'de verilmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlara göre, ikinci saat sonunda elde edilen H_3BO_3 konsantrasyonu %18,06 olarak belirlenmiş olup bu değer teorik olarak hesaplanan %17,89 değeri ile deneysel hatalar içinde uyumludur.



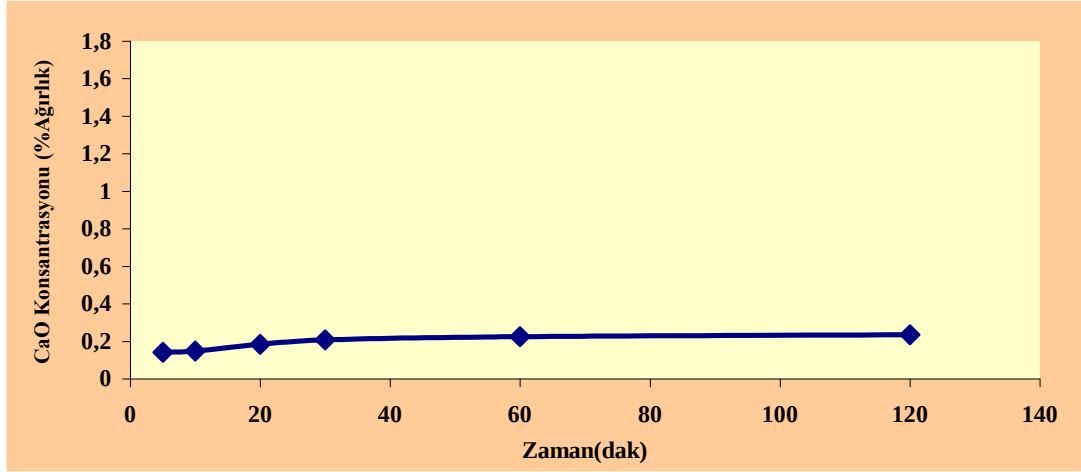
Şekil 4.17: Saf Kolemanit ve %10 PA + %90 SA Asit Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analizle Elde Edilen H_3BO_3 Konsantrasyonu Değerinin Zamanla Değişimi

Şekil 4.18 iletkenlik ölçüm sonuçlarına göre belirlenen H_3BO_3 konsantrasyonunun kimyasal analizle belirlenen ile kıyaslanmasını göstermektedir. İletkenlik ölçümlerinden, 120. dakikada belirlenen H_3BO_3 konsantrasyonunun %17,89 olduğu ve bu değer teorik olarak hesaplanan değer ile tam olarak uyumlu olduğu bulunmuştur. Bu sonuç, kalibrasyon ve reaksiyon koşullarının aynı olduğunu göstermektedir.



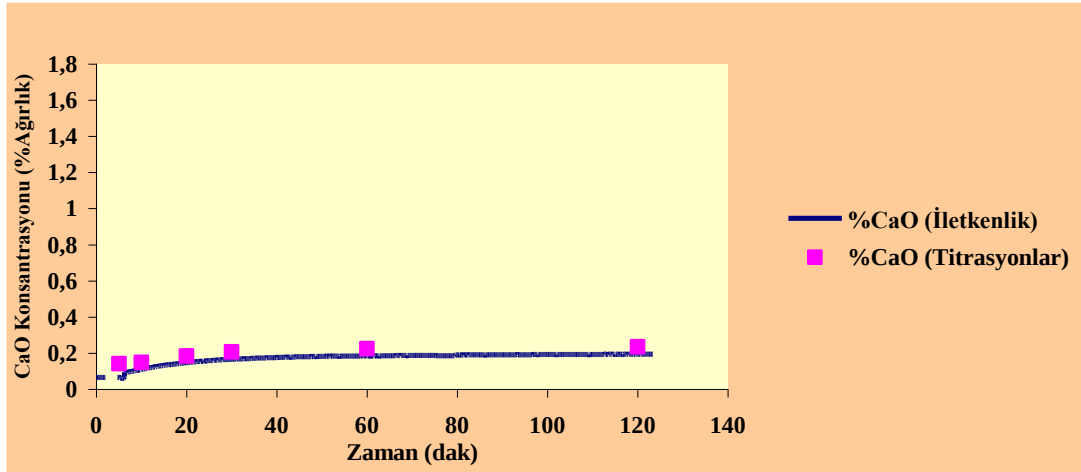
Şekil 4.18: Saf Kolemanit ve %10 PA + %90 SA Asit Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analiz ve İletkenlik Değerleri Aracılığı ile Elde Edilen H_3BO_3 Konsantrasyon Değerinin Zamanla Değişim Grafiklerinin Karşılaştırılması

Şekil 4.19, bu deney sırasında alınan çözelti numunelerinde belirlenen CaO konsantrasyonunun zamanla değişimini göstermektedir. Ek B’de verilen Tablo B.4.2’deki sonuçlara göre, 120. dakika sonucunda ulaşılan CaO konsantrasyon değeri %0,24 olup, bu değer, teorik olarak hesaplanan %0,21 değeri ile analitik hata sınırları içinde uyumludur.



Şekil 4.19: Saf Kolemanit ve %10 PA + %90 SA Asit Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analizle Elde Edilen CaO Konsantrasyonu Değerinin Zamanla Değişimi

Şekil 4.20’de iletkenlikle ve kimyasal analizle elde edilen CaO konsantrasyonlarının karşılaştırılma grafiği sunulmaktadır. Sürekli takip edilen iletkenlik değerleri ile elde edilen 120. dakikadaki CaO konsantrasyonu %0,20’dir ve teorik olarak hesaplanan %0,21 değeri ile uyumludur. Bu sonuçlar, bu deney sırasında kalibrasyon koşullarına erişildiğini ve tüm varsayımların doğru olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.20: Saf Kolemanit ve %10 PA + %90 SA Asit Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analiz ve İletkenlik Değerleri Aracılığı ile Elde Edilen CaO Konsantrasyon Değerinin Zamanla Değişim Grafiklerinin Karşılaştırılması

4.4. Konsantre Kolemanit ile Reaksiyonların Yürüyüşü

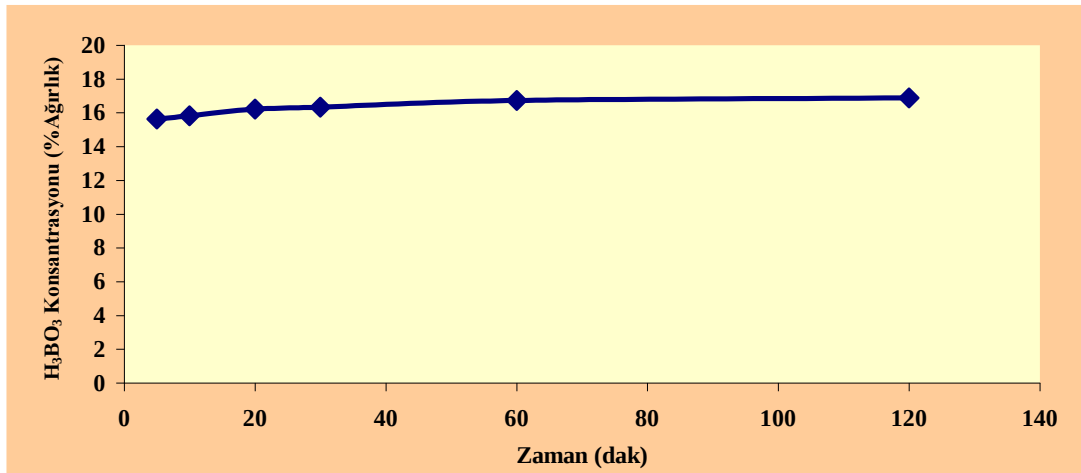
Bu deney serisinde, saf kolemanitle yapılanlara benzer olarak, 4 değişik konsantrasyondaki asit karışımı ile konsantre kolemanit bozundurulurken proses esnasında oluşacak ana çözelti bileşimleri, proses problemleri ve çözümleri irdelenmiştir. Sanayide kullanılan, kolemanitin sadece SA ile reaksiyona sokulduğu

prosesle karşılaştırmak amacı ile bir önceki deney serisinden farklı olarak sülfürik asitle de çalışılmış ve çözeltiye geçen MgO konsantrasyonu irdelenmiştir.

Değişik asit karışımları ile yürütölen reaksiyonlar hem iletkenlik hem de kimyasal analizlerle takip edilmiştir. Ancak, konsantre kolemanitle asit karışımlarının reaksiyonunda, saf kolemanitle olandan farklı olarak farklı reaksiyonların da olması, çözeltiye farklı iyonların geçebilmesini sağlamakta ve bu durum saf kolemanitle yapılan iletkenlik kalibrasyonunun dışına çıkılması sonucunu doğurmaktadır. Bu nedenle, bu deneylerde güvenilir sonuçlar, kimyasal analizle elde edilenlere aittir. Kimyasal analizlerle ilgili bilgiler Ek B’de tablolar halinde verilmiştir. Ayrıca, konsantre kolemanitin asit karışımları ile reaksiyonu sonucunda iletkenlik değeri, kimyasal analiz sonuçları ve teorik hesaplamalarla elde edilen konsantrasyon değeri Ek C’de sunulmaktadır.

4.4.1. %70 PA + %30 SA ile Yürütölen Reaksiyon

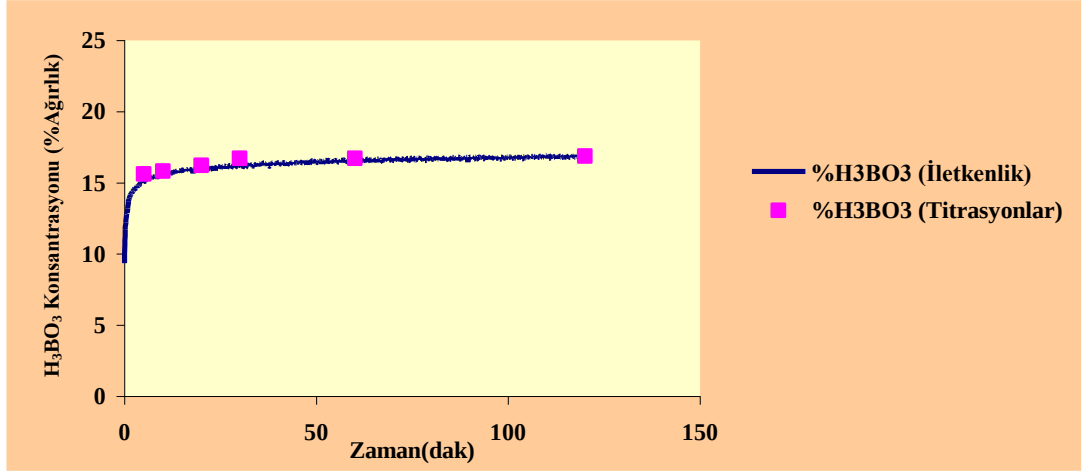
Konsantre kolemanitin %70 PA + %30 SA karışımı ile yürütölen reaksiyonu sırasında reaksiyon ortamından çekilen numunelerde titrimetrik olarak tayin edilen H_3BO_3 konsantrasyonlarının zamanla değişimi Şekil 4.21’de verilmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlara göre, ikinci saat sonunda elde edilen H_3BO_3 konsantrasyonu %16,88 olarak belirlenmiş olup bu değeri teorik olarak hesaplanan %16,93 değeri ile deneysel hatalar içinde uyumludur.



Şekil 4.21: Konsantre Kolemanit ve %70 PA + %30 SA Asit Karışımı ile Yürütölen Reaksiyonda Kimyasal Analizle Elde Edilen H_3BO_3 Konsantrasyonu Değeri Zamanla Değışimi

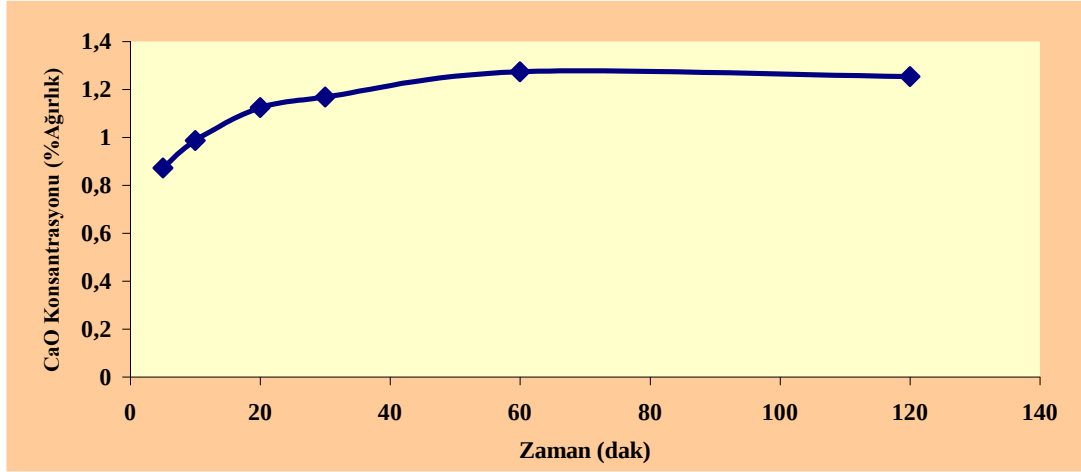
Reaksiyon sırasında sürekli olarak takip edilen iletkenlik değeri, Şekil 4.1’de verilen kalibrasyon grafiğı ile önce reaksiyonda harcanan kolemanit miktarı

belirlenmiş ve bu değerlerden de çözeltideki H_3BO_3 konsantrasyonuna geçilmiştir. Şekil 4.22 iletkenlik ölçüm sonuçlarına göre belirlenen H_3BO_3 konsantrasyonunun kimyasal analizle belirlenen ile kıyaslanmasını göstermektedir. İletkenlik ölçümlerinden, 120. dakikada belirlenen H_3BO_3 konsantrasyonunun %16,88 olduğu ve bu değer teorik olarak hesaplanan %16,93 değeri ile uyumlu olduğu bulunmuştur.



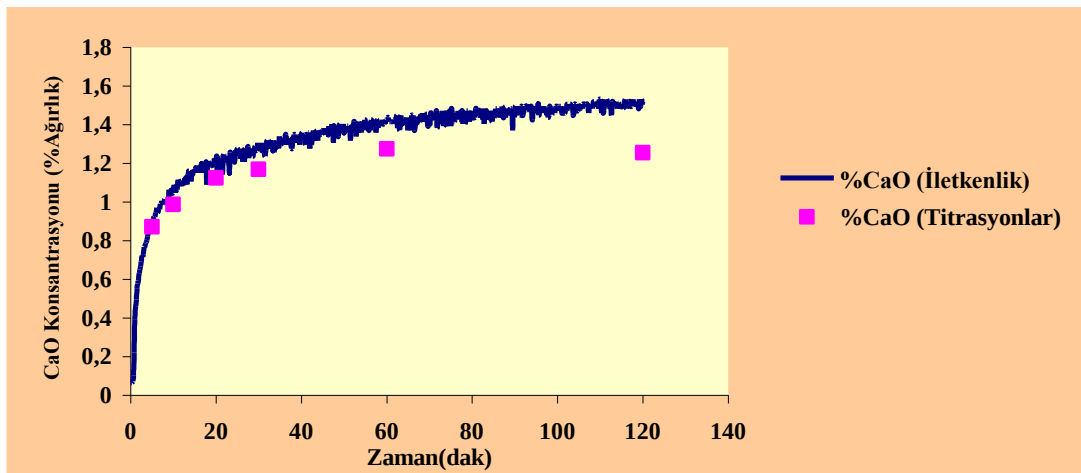
Şekil 4.22: Konsantre Kolemanit ve %70 PA + %30 SA Asit Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analiz ve İletkenlik Değerleri Aracılığı ile Elde Edilen H_3BO_3 Konsantrasyon Değerinin Zamanla Değişim Grafiklerinin Karşılaştırılması

Şekil 4.23, bu deney sırasında alınan çözelti numunelerinde titrimetrik olarak belirlenen CaO konsantrasyonunun zamanla değişimini göstermektedir. Ek B'de verilen Tablo B.5.2'deki sonuçlardan da görülebileceği gibi, kimyasal analizler ile 120. dakikada elde edilen CaO konsantrasyonu %1,254 değerindedir ve teorik olarak hesaplanan %1,537 değeri ile uyumlu değildir. Bu farkın birinci nedeni, aynı reaksiyon koşullarında saf kolemanitle yürütülen reaksiyonda olduğu gibi, kalsiyum propiyanat oluşumu nedeniyle jips yanında hemihidrat çökmesi, çözeltideki Ca konsantrasyonunun artması ve yüksek H_3BO_3 içeren çözeltiden kalsiyum borat çökmesinin mümkün olmasıdır. İkinci neden ise saf kolemanit kullanılarak geliştirilen kalibrasyon grafiklerinin konsantre kolemanit kullanıldığında tam olarak geçerli olmamasıdır.



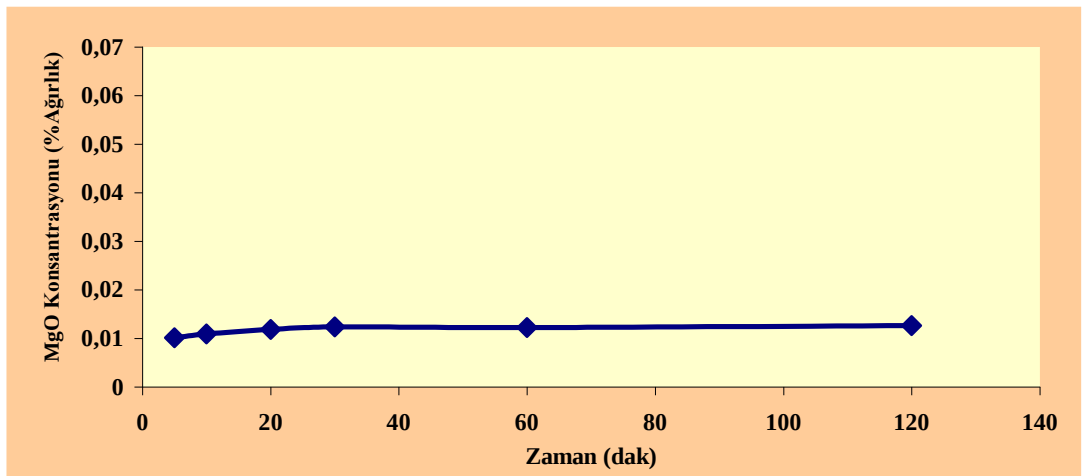
Şekil 4.23: Konsantre Kolemanit ve %70 PA + %30 SA Asit Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analizle Elde Edilen CaO Konsantrasyonu Değerinin Zamanla Değişimi

Şekil 4.24'te görüldüğü gibi titrimetrik olarak belirlenen CaO değerleri ile iletkenlik değerlerine göre hesaplanan CaO değerleri arasındaki fark, varsayımların geçerli olmadığını göstermektedir. 120. dakika sonunda, iletkenlik değerleri yardımı ile elde edilen CaO konsantrasyonu değeri %1,518 iken kimyasal analizler ile elde edilen değer %1,254'tür. Bu iki yöntemle elde edilen CaO konsantrasyonlarının farkının zamanla artması, saf kolemanitle elde edilene benzer olarak hemihidrat çökmesinin artmasından kaynaklanmaktadır. Bu farkın bir başka nedeni de, konsantre kolemanitin diğer asit karışımları ile yürütülen reaksiyonlarında da gözlemleneceği gibi, içerisinde bulunan ve çözeltiye geçerek iletkenliğini değiştiren diğer safsızlıklardır. Elde edilen katı fazın x-ışınları kırınım eğrileri Ek D'de sunulan Şekil D.2'de verilmekte olup katı fazda hemihidrat oluşumuna rastlanmıştır.



Şekil 4.24: Konsantre Kolemanit ve %70 PA + %30 SA Asit Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analiz ve İletkenlik Değerleri Aracılığı ile Elde Edilen CaO Konsantrasyon Değerinin Zamanla Değişim Grafiklerinin Karşılaştırılması

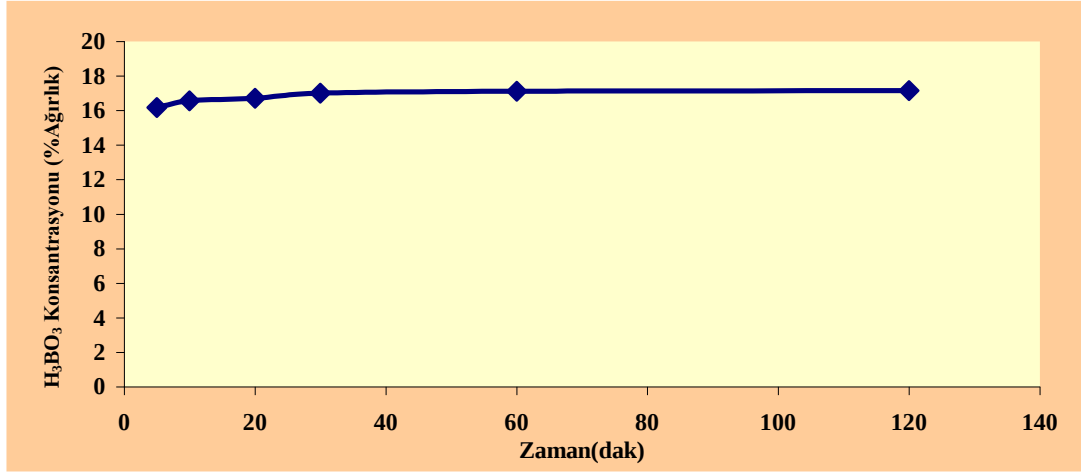
Şekil 4.25, reaksiyon ortamından çekilen numunelere yapılan kimyasal analizler sonucu elde edilen MgO konsantrasyon değerlerinin zamanla değişimi grafiği olup 120. dakika sonunda elde edilen konsantrasyon değeri %0,013'tür. Çözeltiye geçen MgO konsantrasyonunun zamanla değişimi, CaO konsantrasyonunun zamanla değişiminden farklı olarak, reaksiyonun 10. dakikasından itibaren sabitlenmiştir. Bu sonuç, çözeltiye geçen magnezyum iyonunun büyük oranda sülfürik asitle kolemanitin reaksiyonu sonucunda oluştuğunu, sülfürik asidin tamamen harcanmasından sonra başlayan propiyonik asitle yürüten reaksiyonun çözeltiye magnezyum iyonu geçişini önemli ölçüde etkilemediğini göstermektedir.



Şekil 4.25: Konsantre Kolemanit ve %70 PA + %30 SA Asit Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analizle Elde Edilen MgO Konsantrasyonu Değerinin Zamanla Değişimi

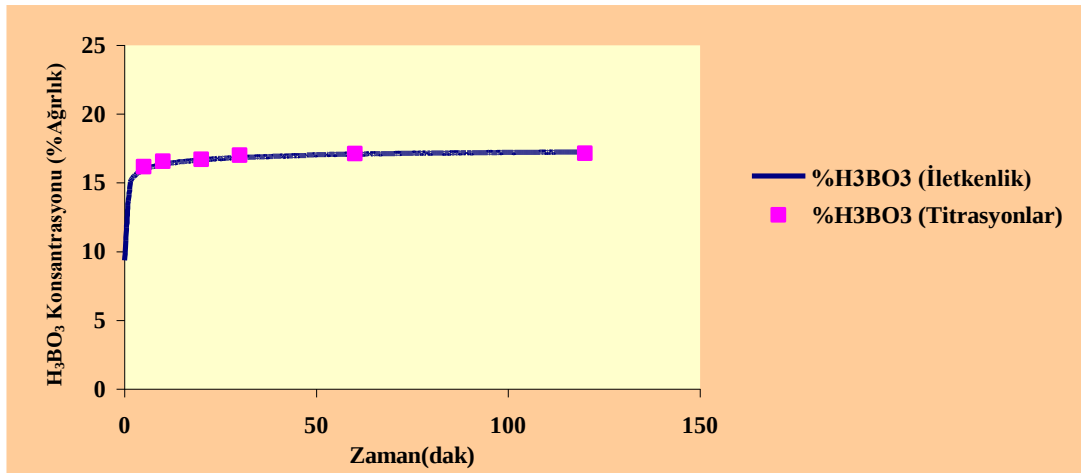
4.4.2. %50 PA + %50 SA ile Yürütülen Reaksiyon

Konsantre kolemanitin %50 PA + %50 SA karışımı ile yürütülen reaksiyonu sırasında reaksiyon ortamından çekilen numunelerde titrimetrik olarak tayin edilen H_3BO_3 konsantrasyonlarının zamanla değişimi, Şekil 4.26'da verilmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlara göre, ikinci saat sonunda elde edilen H_3BO_3 konsantrasyonu %17,14 olarak belirlenmiş olup bu değer teorik olarak hesaplanan %17,29 değeri ile deneysel hatalar içinde uyumludur.



Şekil 4.26: Konsantre Kolemanit ve %50 PA + %50 SA Asit Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analizle Elde Edilen H₃BO₃ Konsantrasyonu Değerinin Zamanla Değişimi

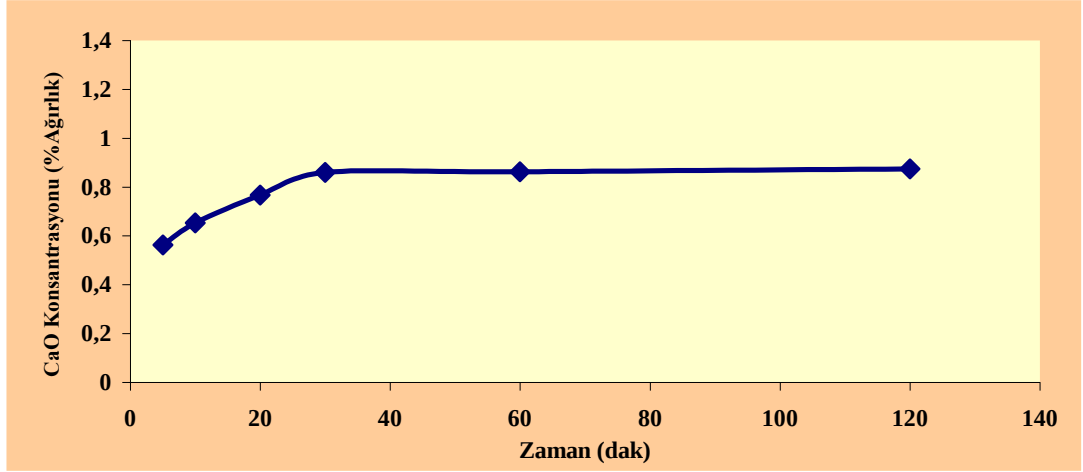
Şekil 4.27, iletkenlik ölçüm sonuçlarına göre belirlenen H₃BO₃ konsantrasyonunun kimyasal analizle belirlenen ile kıyaslanmasını göstermektedir. İletkenlik ölçümlerinden, 120. dakikada belirlenen H₃BO₃ konsantrasyonunun %17,25 olduğu ve bu değer teorik olarak hesaplanan %17,29 değeri ile uyumlu olduğu görülmektedir. Bu sonuç, kolemanitten kaynaklanan diğer iyonların iletkenlik üzerinde çok fazla etkili olmadığı sonucunu doğurmaktadır.



Şekil 4.27: Konsantre Kolemanit ve %50 PA + %50 SA Asit Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analiz ve İletkenlik Değerleri Aracılığı ile Elde Edilen H₃BO₃ Konsantrasyon Değerinin Zamanla Değişim Grafiklerinin Karşılaştırılması

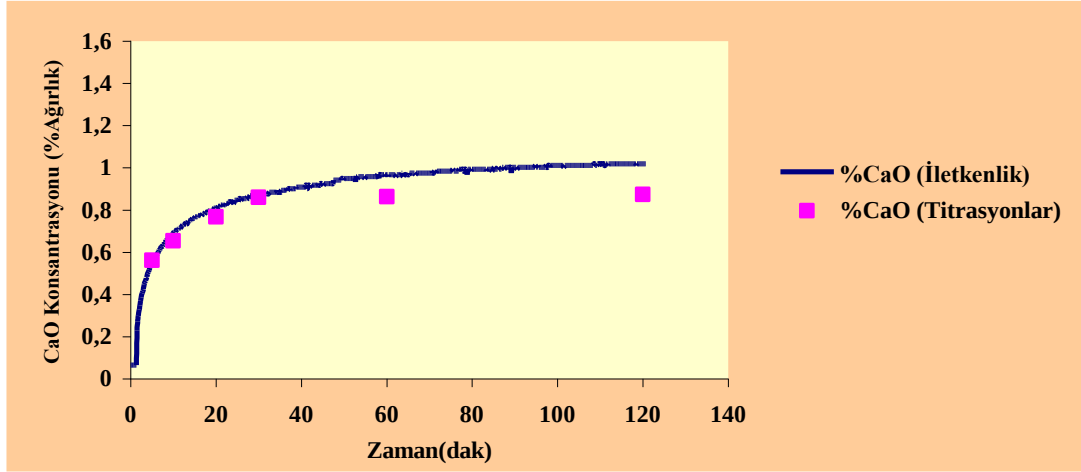
Şekil 4.28, bu deney sırasında alınan çözelti numunelerinde belirlenen CaO konsantrasyonunun zamanla değişimini göstermektedir. Ek B'de verilen Tablo B.6.2'deki sonuçlara göre, 120. dakika sonucunda ulaşılan CaO konsantrasyon değeri %0,874 olup, bu değerle teorik olarak hesaplanan %1,034 değeri arasında bir fark

bulunmaktadır. Bu mertebedeki farka saf kolemanitle yürütülen %50 PA + %50 SA karışımının kullanıldığı deneyde rastlanmaması, bu deney koşulları ile kalibrasyon koşullarının farklı olması yanında, konsantre kolemanitten kaynaklanan diğer iyonların hemihidrat oluşumunu hızlandırdığı yorumu ile açıklanabilir. Diğer iyonlar ve kalsiyum propiyonat varlığında jips-hemihidrat dönüşümü sıcaklığı, saf kolemanitle elde edilene göre daha da düşmüş olmalıdır.



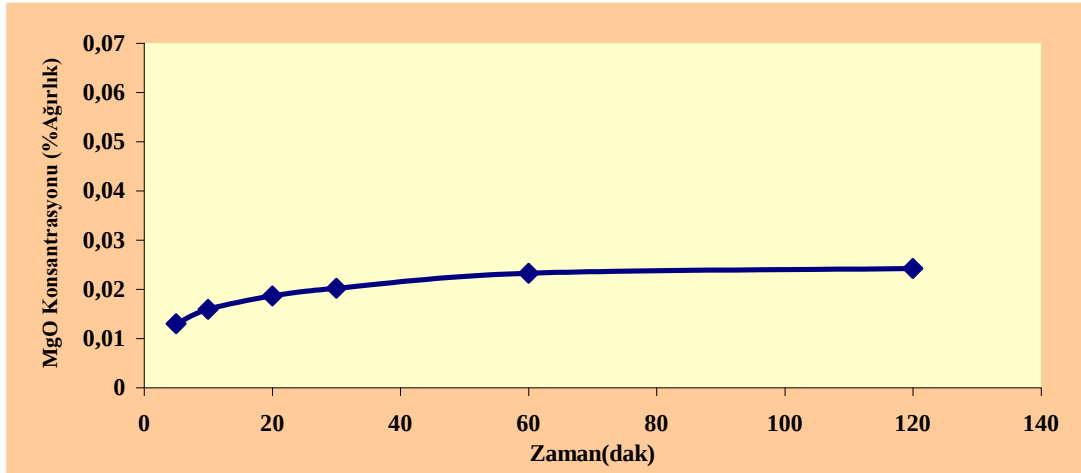
Şekil 4.28: Konsantre Kolemanit ve %50 PA + %50 SA Asit Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analizle Elde Edilen CaO Konsantrasyonu Değerinin Zamanla Değişimi

Şekil 4.29, hem kimyasal analizle hem de iletkenlik değerlerinden elde edilen CaO konsantrasyonlarının zamanla değişimini göstermektedir. Şekil 4.29'dan görüldüğü gibi, 120. dakika sonunda iletkenlik değerleri yardımı ile elde edilen CaO konsantrasyonu değeri %1,020 iken, kimyasal analizler ile elde edilen değer %0,874'tür. Aradaki farkın bir önceki deneye göre azaldığı açıktır ve nedeni de asit karışımındaki propiyonik asit oranının azalmasıyla oluşan hemihidratın daha da azalması olarak yorumlanmıştır. Ek D'de sunulan Şekil D.4'te, bu deneyde elde edilen katı fazın x-ışınları kırınım eğrileri verilmiş olup, hemihidrat fazına rastlanmıştır.



Şekil 4.29: Konsantre Kolemanit ve %50 PA + %50 SA Asit Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analiz ve İletkenlik Değerleri Aracılığı ile Elde Edilen CaO Konsantrasyon Değerinin Zamanla Değişim Grafiklerinin Karşılaştırılması

Şekil 4.30’da, reaksiyon ortamından çekilen numunelere yapılan MgO analizleri sonucu elde edilen değerlerin zamanla değişimi sunulmaktadır. Bu deneyden elde edilen sonuçlara göre, 120. dakika sonucunda çözeltiye geçen MgO konsantrasyonu %0,024’tür.

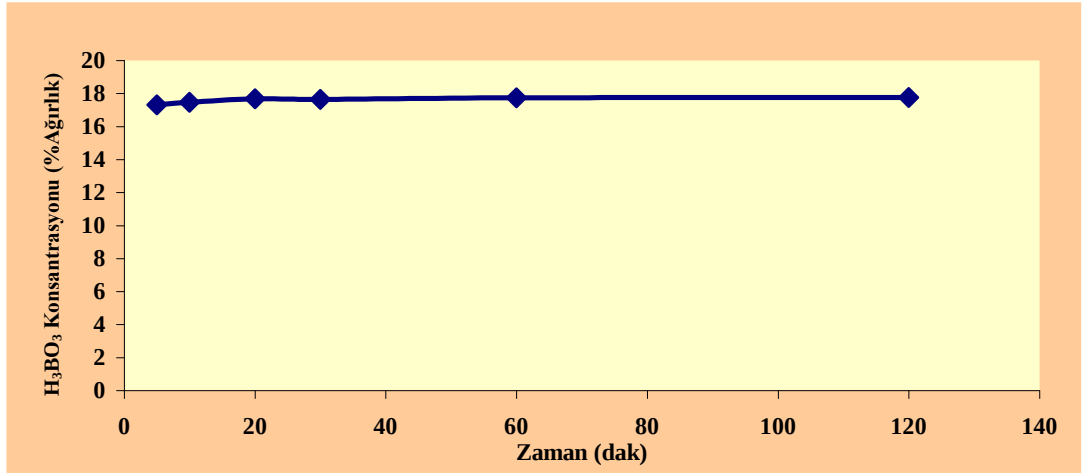


Şekil 4.30: Konsantre Kolemanit ve %50 PA + %50 SA Asit Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analizle Elde Edilen MgO Konsantrasyonu Değerinin Zamanla Değişimi

4.4.3. %30 PA + %70 SA ile Yürütülen Reaksiyon

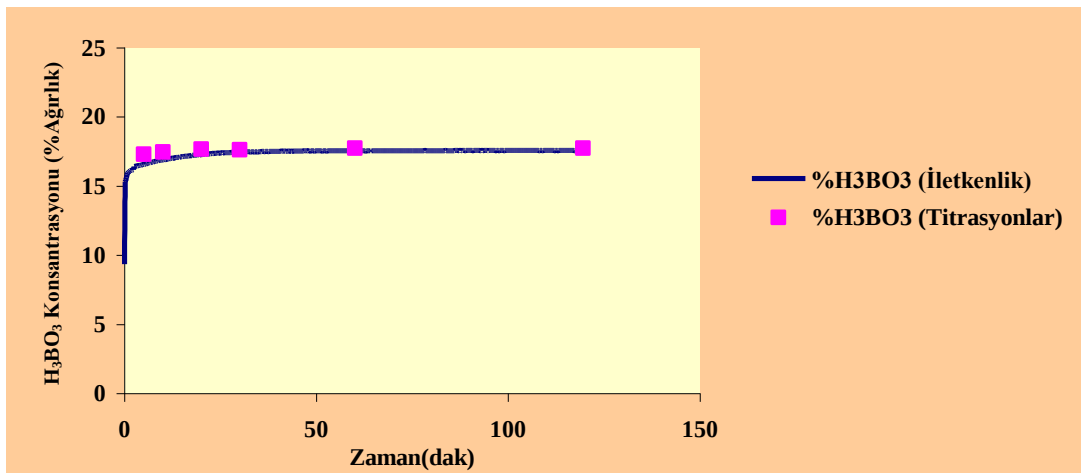
Konsantre kolemanitin %30 PA + %70 SA karışımı ile yürütülen reaksiyonu sırasında reaksiyon ortamından çekilen numunelerde titrimetrik olarak tayin edilen H_3BO_3 konsantrasyonlarının zamanla değişimi, Şekil 4.31’de verilmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlara göre 120. dakika sonunda elde edilen H_3BO_3 konsantrasyonu

%17,75 olarak belirlenmiş olup, bu değer, teorik olarak hesaplanan %17,61 değeri ile deneysel hatalar içinde uyumludur.



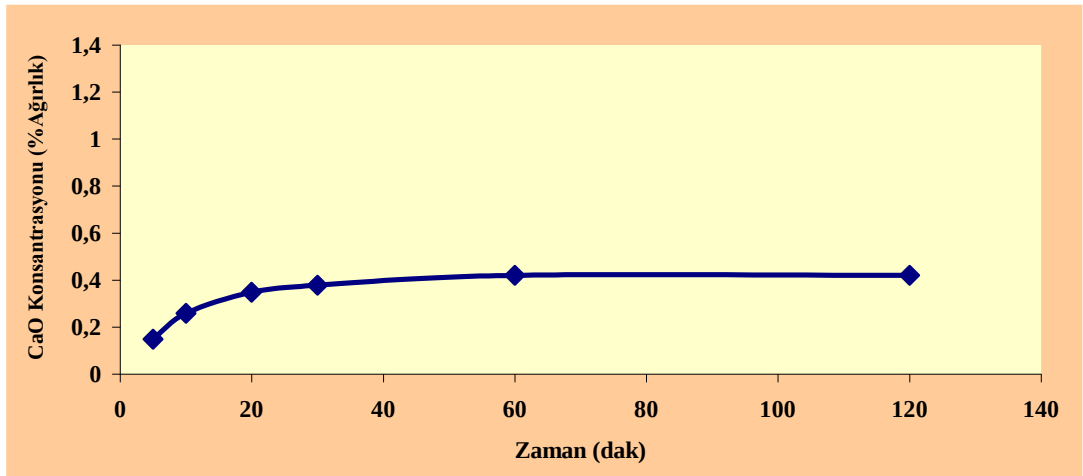
Şekil 4.31: Konsantre Kolemanit ve %30 PA + %70 SA Asit Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analizle Elde Edilen H₃BO₃ Konsantrasyonu Değerinin Zamanla Değişimi

Şekil 4.32’de, iletkenlik ölçüm sonuçlarına göre belirlenen H₃BO₃ konsantrasyonunun kimyasal analizle belirlenen ile kıyaslanması verilmiş olup her iki değer uyumlu olduğu görülmektedir. İletkenlik ölçümlerinden, 120. dakikada belirlenen H₃BO₃ konsantrasyonunun %17,58 olduğu ve bu değer teorik olarak hesaplanan değer ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Önceki deneylerde açıklandığı gibi, bu uyum, konsantre kolemanitten kaynaklanan diğer iyonların iletkenlik üzerine etkilerinin düşük olması ile açıklanmaktadır.



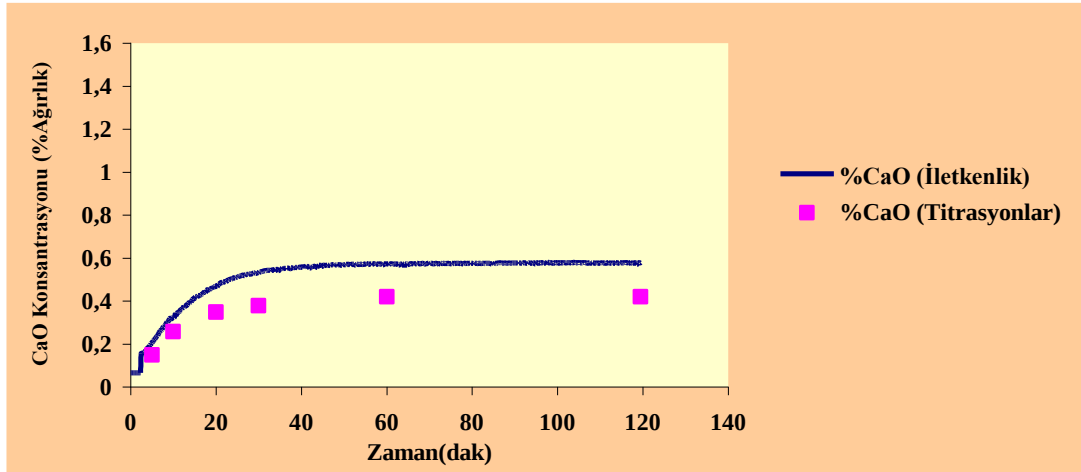
Şekil 4.32: Konsantre Kolemanit ve %30 PA + %70 SA Asit Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analiz ve İletkenlik Değerleri Aracılığı ile Elde Edilen H₃BO₃ Konsantrasyon Değerinin Zamanla Değişim Grafiklerinin Karşılaştırılması

Şekil 4.33, bu deney sırasında alınan çözelti numunelerinde belirlenen CaO konsantrasyonunun zamanla değişimini göstermektedir. Ek B’de verilen Tablo B.7.2’deki sonuçlara göre, 120. dakika sonucunda ulaşılan CaO konsantrasyon değeri %0,419 olup, bu değerle teorik olarak hesaplanan %0,589 değeri arasında bir fark bulunmaktadır. Reaksiyonlarda kullanılan asit karışımlarındaki propiyonik asit oranı azaldıkça, teorik olarak hesaplanan ve iletkenlik değerleriyle hesaplanan konsantrasyon değerleri ile kimyasal analizler yardımı ile hesaplanan konsantrasyon değerleri arasındaki farkın azaldığı gözlemlenmektedir. Bu durum daha önceki reaksiyonlar için yapılan yorumları doğrulamaktadır.



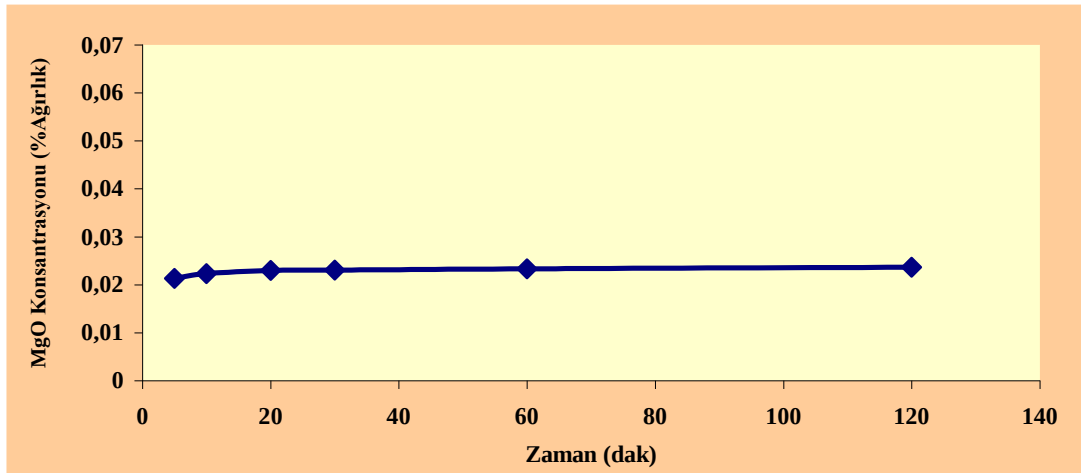
Şekil 4.33: Konsantre Kolemanit ve %30 PA + %70 SA Asit Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analizle Elde Edilen CaO Konsantrasyonu Değerinin Zamanla Değişimi

Şekil 4.34’te görüldüğü gibi, 120. dakika sonunda iletkenlik değerleri yardımı ile elde edilen CaO konsantrasyonu değeri %0,578 iken, kimyasal analizler ile elde edilen değer %0,419’dur. Ek D’de sunulan Şekil D.6’da bu deneyde elde edilen katı fazın x-ışınları kırınım eğrileri verilmekte olup, bu katıda hemihidrat fazına rastlanmamıştır. Belirlenen fark için, iletkenlik değerlerinin elde edildiği kalibrasyon koşulları ile bu deneydeki reaksiyon koşullarının farkından kaynaklandığı yorumu yapılmıştır. Ayrıca, oluşan kalsiyum propiyonat, jipsin çözünürlüğünü ortak iyon etkisi nedeniyle düşürebilir.



Şekil 4.34: Konsantre Kolemanit ve %30 PA + %70 SA Asit Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analiz ve İletkenlik Değerleri Aracılığı ile Elde Edilen CaO Konsantrasyon Değerinin Zamanla Değişim Grafiklerinin Karşılaştırılması

Şekil 4.35’de reaksiyon ortamından çekilen numunelere yapılan MgO analizleri sonucu elde edilen değerlerin zamanla değişimi sunulmaktadır. Bu deneyden elde edilen sonuçlara göre, 120. dakika sonucunda çözeltiye geçen MgO konsantrasyonu, Ek B’de sunulan Tablo B.7.3’te verildiği gibi, %0,024’tür.

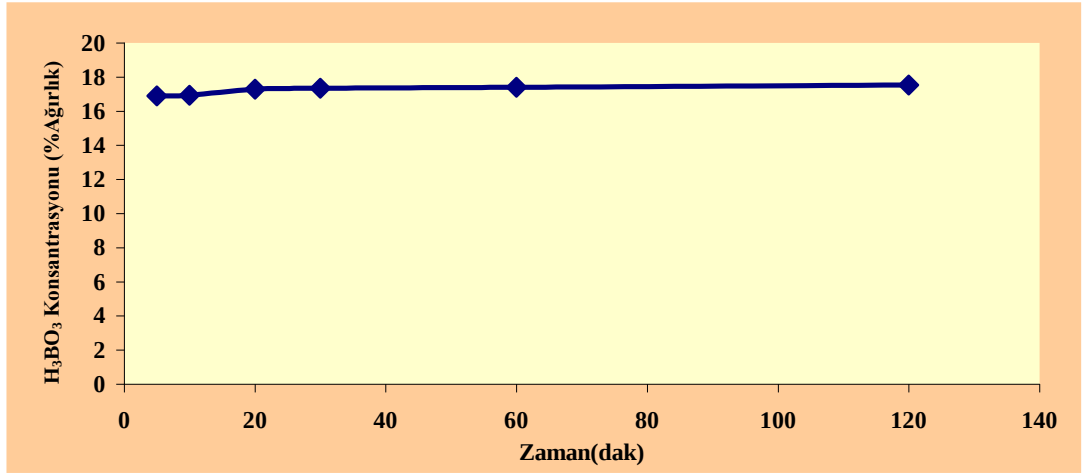


Şekil 4.35: Konsantre Kolemanit ve %30 PA + %70 SA Asit Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analizle Elde Edilen MgO Konsantrasyonu Değerinin Zamanla Değişimi

4.4.4. %10 PA + %90 SA ile Yürütülen Reaksiyon

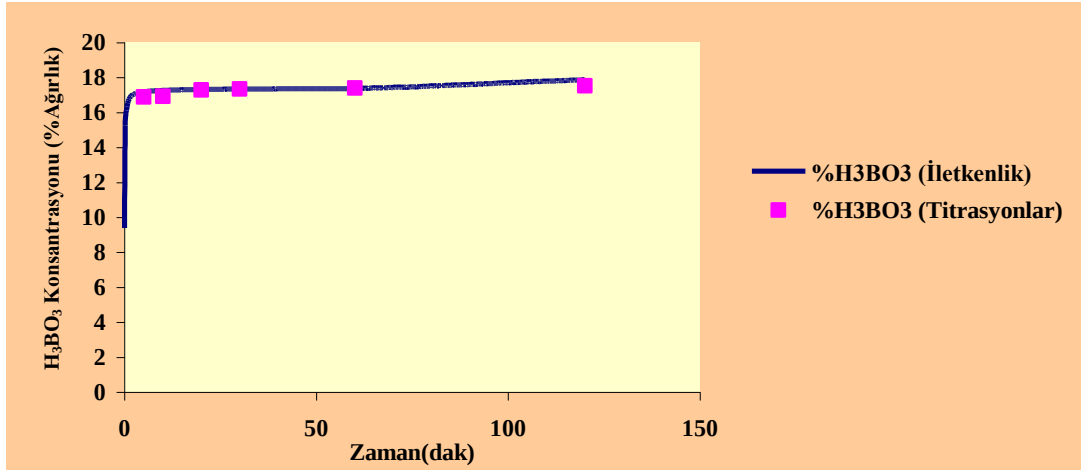
Konsantre kolemanitin %10 PA + %90 SA karışımı ile yürütülen reaksiyonu sırasında reaksiyon ortamından çekilen numunelerde titrimetrik olarak tayin edilen H_3BO_3 konsantrasyonlarının zamanla değişimi, Şekil 4.36’da verilmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlara göre, 120. dakika sonunda elde edilen H_3BO_3 konsantrasyonu

%17,53 olarak belirlenmiş olup bu değer, teorik olarak hesaplanan %17,89 değeri ile deneysel hatalar içinde uyumludur.



Şekil 4.36: Konsantre Kolemanit ve %10 PA + %90 SA Asit Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analizle Elde Edilen H₃BO₃ Konsantrasyonu Değerinin Zamanla Değişimi

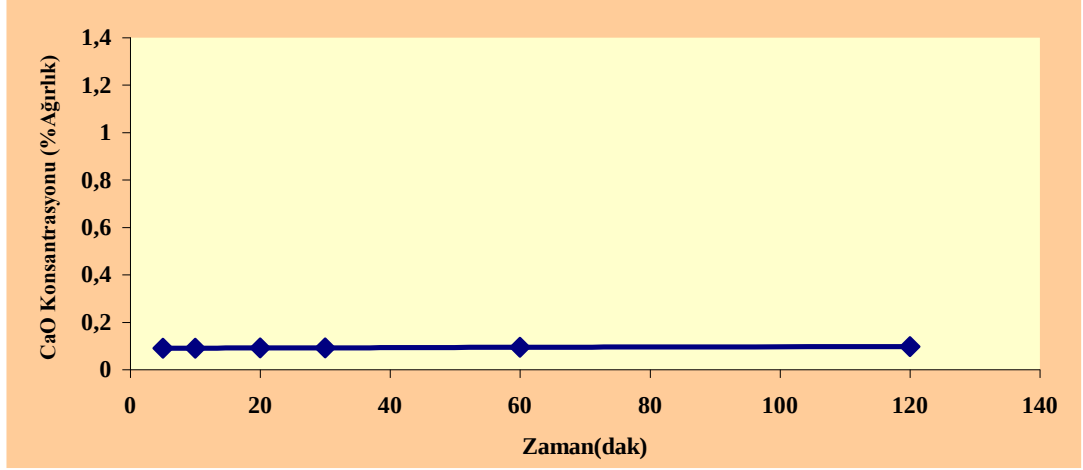
Şekil 4.37’de, iletkenlik ölçüm sonuçlarına göre belirlenen H₃BO₃ konsantrasyonunun kimyasal analizle belirlenen ile kıyaslanması ve sonuçların uyumlu olduğu görülmektedir. İletkenlik ölçümlerinden, 120. dakikadaki H₃BO₃ konsantrasyonunun %17,89 olduğu ve bu değer teorik olarak hesaplanan değer ile tam olarak uyumlu olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.37: Konsantre Kolemanit ve %10 PA + %90 SA Asit Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analiz ve İletkenlik Değerleri Aracılığı ile Elde Edilen H₃BO₃ Konsantrasyon Değerinin Zamanla Değişim Grafiklerinin Karşılaştırılması

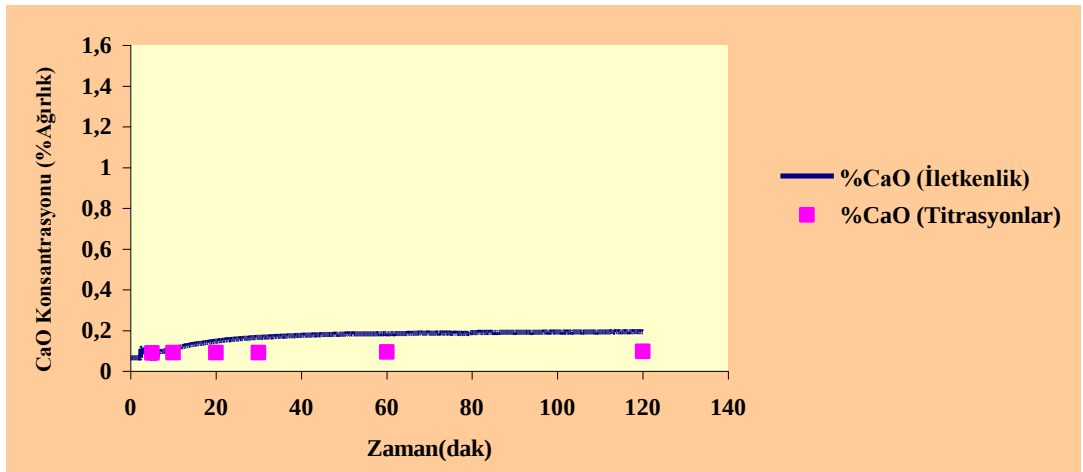
Şekil 4.38, bu deney sırasında alınan çözelti numunelerinde belirlenen CaO konsantrasyonunun zamanla değişimini göstermektedir. Ek B’de verilen Tablo B.8.2’deki sonuçlara göre, 120. dakika sonucunda ulaşılan CaO konsantrasyon değeri

%0,097 olup bu değerle teorik olarak hesaplanan %0,21 değeri arasında daha önceki deneylerdeki gibi bir fark gözlemlenmektedir. Bu farkın nedeni daha önce açıklananlarla aynıdır.



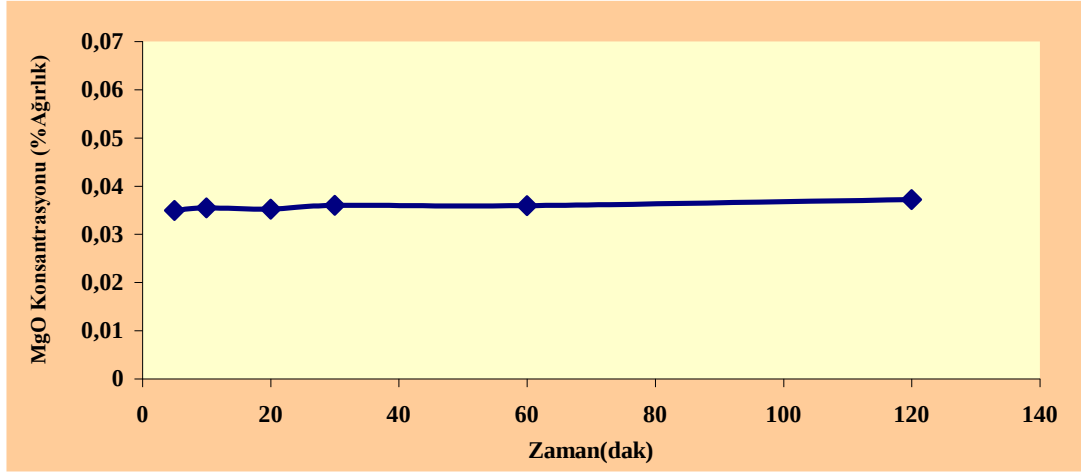
Şekil 4.38: Konsantre Kolemanit ve %10 PA + %90 SA Asit Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analizle Elde Edilen CaO Konsantrasyonu Değerinin Zamanla Değişimi

Şekil 4.39'dan görüldüğü gibi, 120. dakika sonunda iletkenlik değerleri yardımı ile elde edilen CaO konsantrasyonu değeri %0,19 iken, kimyasal analizler ile elde edilen değer %0,097'dir. Aradaki farkın nedeni önceki açıklananlarla aynıdır.



Şekil 4.39: Konsantre Kolemanit ve %10 PA + %90 SA Asit Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analiz ve İletkenlik Değerleri Aracılığı ile Elde Edilen CaO Konsantrasyon Değerinin Zamanla Değişim Grafiklerinin Karşılaştırılması

Şekil 4.40'ta, reaksiyon ortamından çekilen numunelere yapılan MgO analizleri sonucu elde edilen değerlerin zamanla değişimi sunulmaktadır. Bu deneyden elde edilen sonuçlara göre, 120. dakika sonucunda çözeltiye geçen MgO konsantrasyonu %0,037'dir.

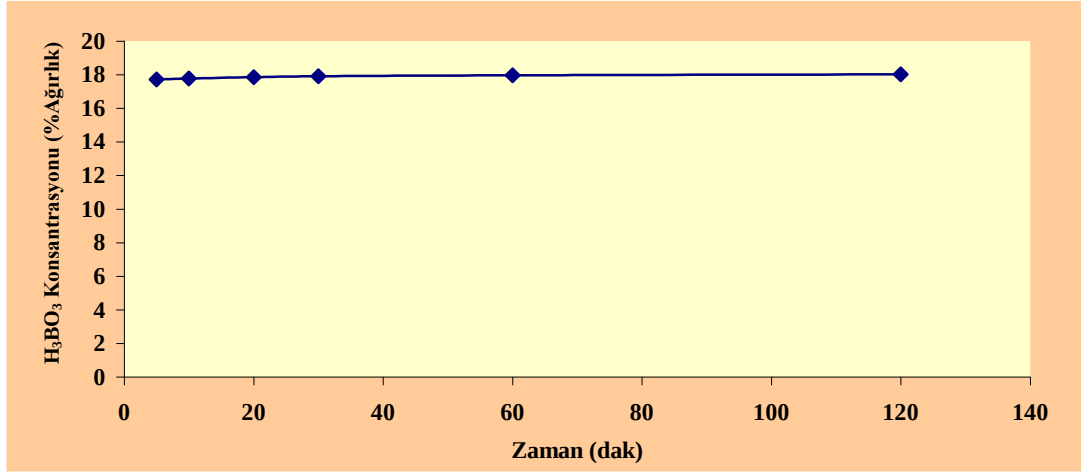


Şekil 4.40: Konsantre Kolemanit ve %10 PA + %90 SA Asit Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analizle Elde Edilen MgO Konsantrasyonu Değerinin Zamanla Değişimi

4.4.5. %100 SA ile Yürütülen Reaksiyon

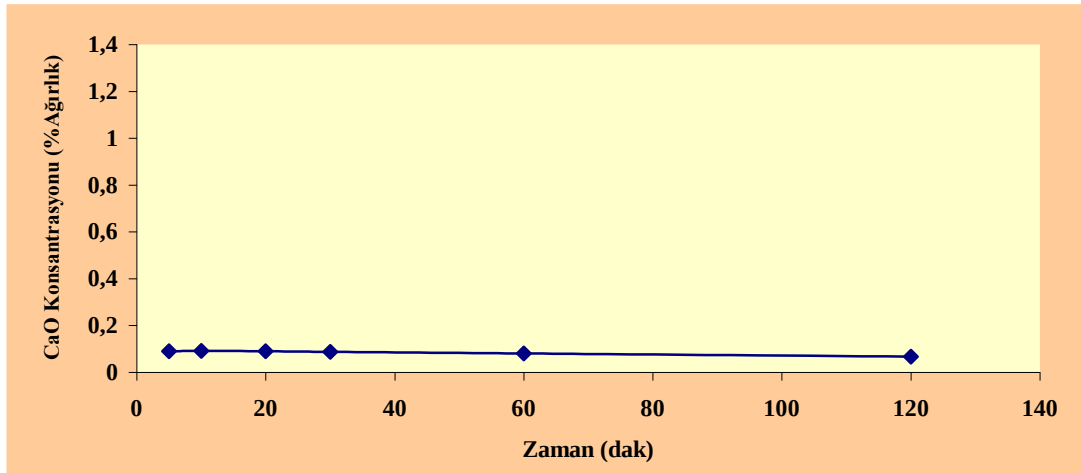
Kolemanitten borik asit üretim proseslerinin reaksiyon aşamasında, kolemanitin H_2SO_4 ile reaksiyonu yaklaşık 30 dakikada sona ermektedir. Ancak, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 'ın aşırı doygunluğunun giderilmesi için reaksiyon çözeltisine yaklaşık 2 saatlik bir bekleme süresi tanınmaktadır [9].

Konsantre kolemanitin saf sülfürik asit ile reaksiyonu sırasında reaksiyon ortamından çekilen numunelerde titrimetrik olarak tayin edilen H_3BO_3 konsantrasyonlarının zamanla değişimi, Şekil 4.41'de verilmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlara göre, ikinci saat sonunda elde edilen H_3BO_3 konsantrasyonu %18,03 olarak belirlenmiş olup bu değer, teorik olarak hesaplanan %17,99 değeri ile deneysel hatalar içinde uyumludur.



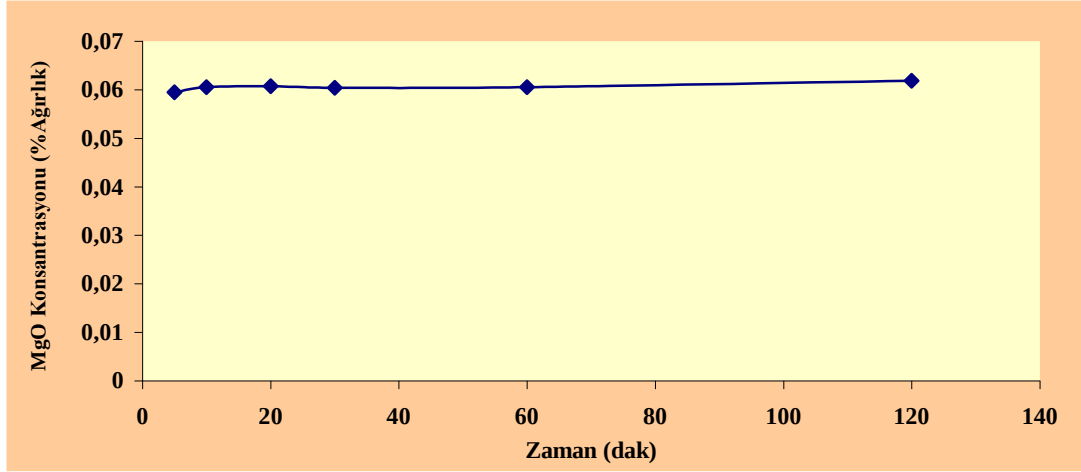
Şekil 4.41: Konsantre Kolemanit ve %100 SA ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analizle Elde Edilen H₃BO₃ Konsantrasyonu Değerinin Zamanla Değişimi

Şekil 4.42, bu deney sırasında alınan çözelti numunelerinde belirlenen CaO konsantrasyonunun zamanla değişimini göstermektedir. Ek B’de verilen Tablo B.9.2’deki sonuçlara göre, 120. dakikada ulaşılan CaO konsantrasyonu %0,066 olup, bu değer, teorik olarak hesaplanan %0,065 değeri ile uyumludur. Elde edilen bu değer CaSO₄ cinsinden değeri %0,226 olup bu değer literatürde verilen jipsin borik asit çözeltilerindeki çözünürlüğüne yaklaşık olarak uymaktadır [9].



Şekil 4.42: Konsantre Kolemanit ve %100 SA ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analizle Elde Edilen CaO Konsantrasyonu Değerinin Zamanla Değişimi

Şekil 4.43’te reaksiyon ortamından çekilen numunelerde yapılan MgO analizleri sonucu elde edilen değerlerin zamanla değişimi sunulmaktadır. Bu deneyden elde edilen sonuçlara göre 120. dakikada çözeltiliye geçen MgO konsantrasyonu %0,062’dir.



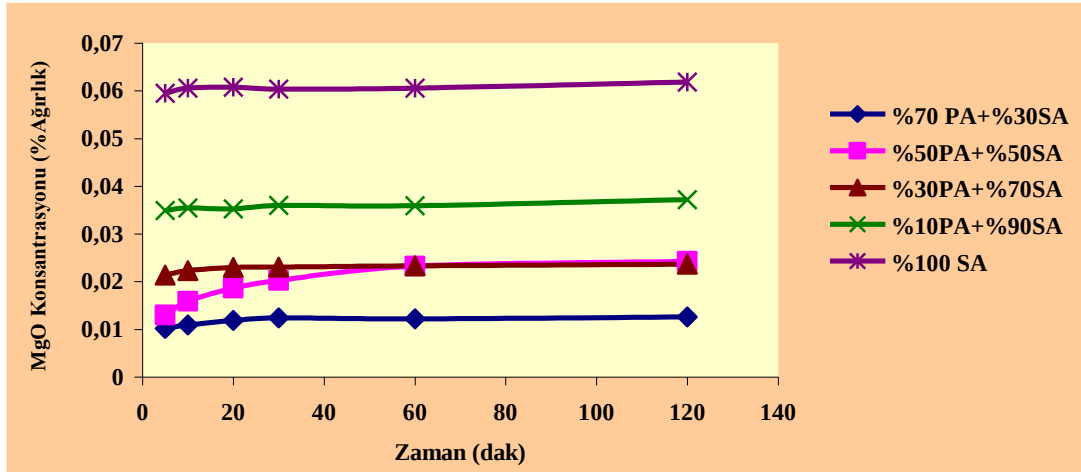
Şekil 4.43: Konsantre Kolemanit ve %100 SA ile Yürütülen Reaksiyonda Kimyasal Analizle Elde Edilen MgO Konsantrasyonu Değerinin Zamanla Değişimi

4.5 Konsantre Kolemanitin PA + SA Asit Karışımları ile Reaksiyonu Sonucu Çözeltiliye MgO Geçişinin Toplu Değerlendirilmesi

Kolemanitten borik asit üretim prosesinde çözeltiliye Mg iyonu geçişinin istenmemesinin nedenleri Bölüm 1 ve 2’de açıklanmıştır. Bu çalışmanın temel amacı kolemanit cevherini sülfürik asit+propiyonik asit karışımları ile bozundurarak çözeltiliye daha az Mg iyonu geçişini sağlamaktır. PA’ın SA’ten daha zayıf bir asit olması ve Mg içeren killerin pH’ı daha düşük çözeltilerde daha az dekompoze olması nedeni ile çözeltiliye Mg iyonu geçişinin azalması mümkün olmaktadır.

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ ’ın, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2$ tuzu ile tampon etkisi yapması ortamın pH’ının H_2SO_4 ’le yükselmesine engel olmakta ve böylece çözeltiliye magnezyum iyonu geçişi azalmaktadır.

Şekil 4.44’te konsantre kolemanitin değişik oranlarda SA+PA karışımları ile reaksiyonu sonucu çözeltiliye geçen MgO konsantrasyonlarının zamanla değişimleri sunulmaktadır.



Şekil 4.44: Konsantre Kolemanit ve Değişik Konsantrasyonlardaki Asit Karışımlarının Reaksiyonunda Kimyasal Analizler Aracılığı ile Hesaplanan MgO Konsantrasyonlarının Zamanla Değişimi

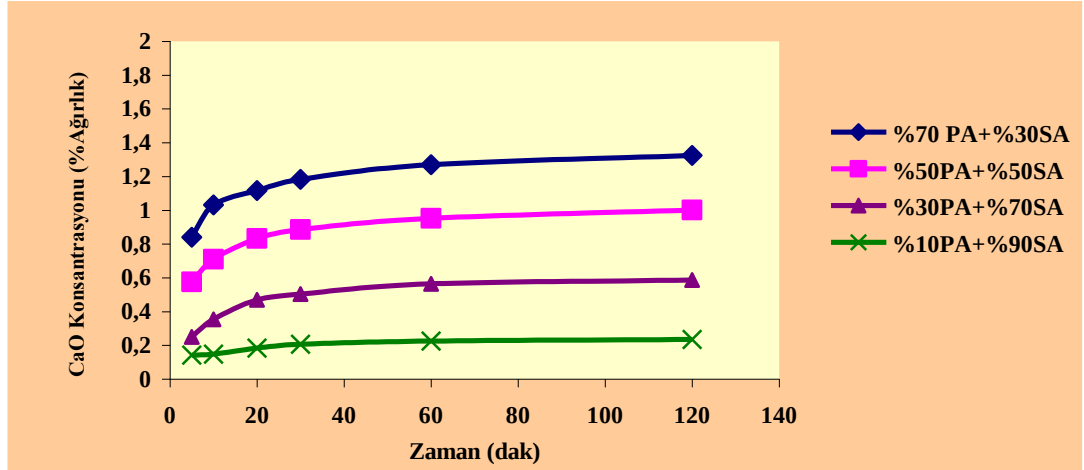
Şekil 4.44'te görülebileceği gibi, saf sülfürik asit ile yapılan reaksiyonlarda, reaksiyon ortamına geçen magnezyum safsızlığı %0,062 değerinde bulunmuştur. Buna karşılık %70 PA + %30 SA'li ortamda %100 SA'li ortama göre çözeltiliye Mg iyonu geçişi 1/6 seviyesinde azalmıştır. Bu çalışmada propiyonik asitin konsantrasyonunun en fazla olduğu %70 PA + %30 SA asit karışımının kullanıldığı deneyde çözeltiliye geçen MgO konsantrasyonu %0,013'tür. Reaksiyonda kullanılan asit karışımındaki PA oranı düştükçe çözeltiliye geçen MgO konsantrasyonu artmakta olup %10 PA + %90 SA'li ortamda çözeltiliye %0,037 konsantrasyonunda MgO geçmektedir. Bu sonuçlara göre, çözeltiliye geçen MgO konsantrasyonunu azaltmak için asit karışımındaki PA oranını artırmak avantajlıdır.

Bay'ın yaptığı çalışmada [10], %38 B₂O₃ içerikli konsantre kolemanitin saf CH₃COOH ile reaksiyonunda, çözeltiliye geçen Mg iyonunun konsantrasyonu %0,025 civarında bulunmuş olup bu konsantrasyon %0,041 MgO konsantrasyonuna denk gelmektedir. Bay, bu değeri Ceyhan [12] tarafından %100 SA kullanılarak sürekli reaksiyonla yürütülen deneylerden elde edilen çözeltideki magnezyum konsantrasyonu ile karşılaştırmış ve 1/10 seviyesinde azaldığını söylemiştir. Bay [10] daha sonra kolemanit cevherini farklı bileşimlerdeki H₂SO₄+CH₃COOH asit karışımları ile reaksiyona sokmuş ve çözeltiliye geçen Mg iyonu konsantrasyonlarını en fazla %0,03 olarak tespit etmiştir. Bu değer %0,05 MgO konsantrasyonuna denk gelmektedir. Bu çalışmadaki deneylerde kullanılan konsantre kolemanit %44 B₂O₃ içerikli olup, Bay tarafından kullanılabildiği göre daha az oranda yan mineralleri içermektedir. Konsantre kolemanitin B₂O₃ içeriği arttıkça ortama geçen MgO

konsantrasyonu da, saf sülfürik asitle yürütülen reaksiyona göre azalma oranı da düşmektedir. Bu nedenle, bu çalışmadaki deneylerde çözeltiye daha az oranda MgO geçmesi beklenir. Buna karşılık PA'nın asetik asitten daha zayıf bir asit olması aynı koşullardaki PA'nın asetik aside göre daha az MgO'nin çözeltiye geçmesine neden olması beklenmektedir. İlerideki bir çalışma için, konsantre kolemanitin B_2O_3 içeriğinin fonksiyonu olarak çözeltiye geçen MgO konsantrasyonunun belirlenmesi önerilmektedir.

4.6 Saf Kolemanitin Değişik Oranlardaki PA+SA Asit Karışımları ile Reaksiyonu Sonucu Çözeltiye CaO Geçişinin Toplu Değerlendirilmesi

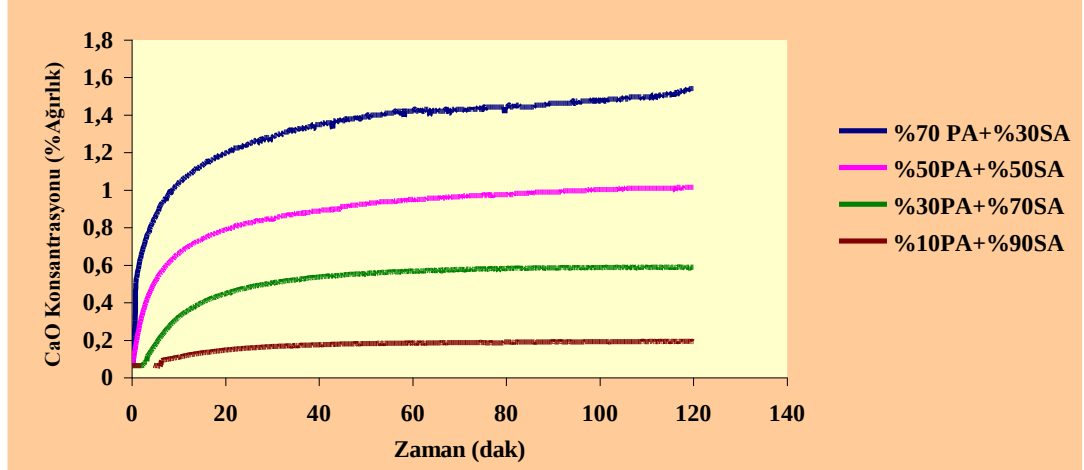
Değişik oranlı PA+SA karışımları kullanılarak saf kolemanitle yürütülen deneylerde kimyasal analizle çözeltiye geçen CaO konsantrasyonunun zamanla değişimi Şekil 4.45'te sunulmaktadır. Şekilden de görüleceği gibi, asit karışımındaki SA oranı arttıkça çözeltiye geçen CaO konsantrasyonu azalmaktadır. Bunun ana nedeni, artan SA konsantrasyonu ile çözünürlüğü düşük jips miktarının artması ve çözünürlüğü yüksek kalsiyum propiyanatın azalmasıdır.



Şekil 4.45: Saf Kolemanit ve Değişik Konsantrasyonlardaki Asit Karışımlarının Reaksiyonunda Kimyasal Analizler Aracılığı ile Hesaplanan CaO Konsantrasyonlarının Zamanla Değişimi

Şekil 4.46'da aynı reaksiyonların iletkenlik ölçümlerine dayanılarak ve kalibrasyon grafikleri kullanılarak belirlenen CaO konsantrasyonlarının zamanla değişimleri sunulmaktadır. Temelde Şekil 4.45 ve 4.46'nın birbirine benzemesine rağmen, asit karışımındaki PA oranının artması ile kimyasal analizlerle ölçülen ve iletkenlik değerleri ile hesaplanan değerler arasında farklar oluşmaktadır. Bu farkın, jipsle

birlikte hemihidrat çökmesinden kaynaklandığı, bunun nedeninin ise jips-hemihidrat dönüşüm sıcaklığının artan kalsiyum propiyanat konsantrasyonu ile düşmesi olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle, deneylerde belirlenen H_3BO_3 konsantrasyonuna erişilirken CaO konsantrasyonunda farklılıklar oluşmuştur.



Şekil 4.46: Saf Kolemanit ve Değişik Konsantrasyonlardaki Asit Karışımlarının Reaksiyonunda İletkenlik Değerleri ile Hesaplanan CaO Konsantrasyonlarının Zamanla Değişimi

Tablo 4.2, saf kolemanitle yürütülen deneylerde, çözeltide analize elde edilen ve jipsin borik asit çözeltilerindeki çözünürlük değeri kullanılarak teorik olarak hesaplanan CaO konsantrasyonu değerlerini, kullanılan asit bileşimine bağlı olarak topluca göstermektedir.

Tablo 4.2: Saf Kolemanitin PA+SA Karışımları ile Reaksiyonu Sonucu Çözeltiye CaO Geçişinin Toplu Değerlendirilmesi

Reaksiyona Giren Asit Bileşimi	Kimyasal Analizle Elde Edilen CaO Konsantrasyonu (% Ağırlık)	Teorik Hesaplamalarla Elde Edilen CaO Konsantrasyonu (%Ağırlık)	Fark (%Ağırlık)
%70 PA + %30 SA	1,325	1,537	0,212
%50 PA + %50 SA	1,000	1,033	0,033
%30 PA + %70 SA	0,587	0,589	0,002
%10 PA + %90 SA	0,240	0,210	-0,030

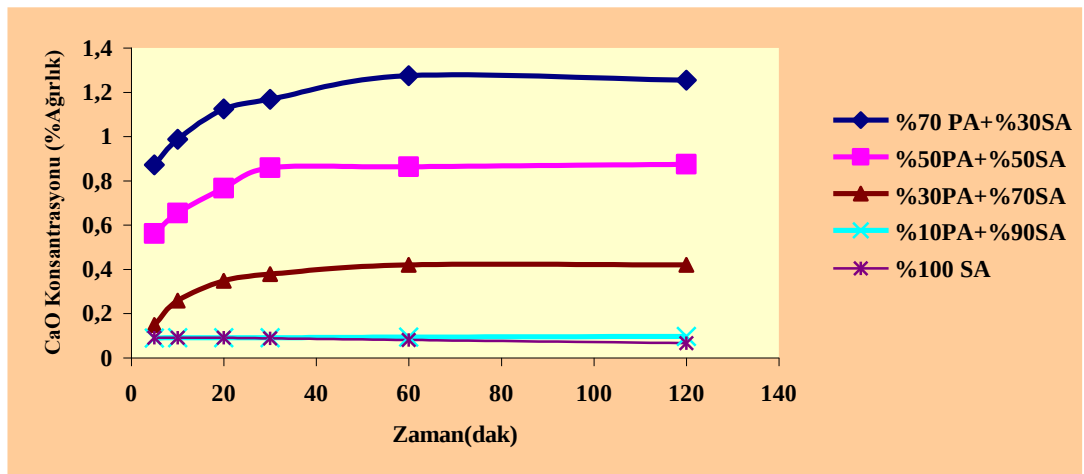
Çözelti ortamındaki kalsiyum iyonu konsantrasyonunun artışının jipsin çözünürlüğünü ortak iyon etkisi nedeniyle düşürmesi beklenmelidir. Ancak, Tablo

4.2'deki teorik hesaplamalar ve kimyasal analizlerle elde edilen değerler arasındaki farkın ne kadarının hemihidrat oluşumu nedeniyle ne kadarının jipsin çözünürlüğündeki düşme nedeniyle oluştuğu belli değildir. Bu belirleme ancak çözeltide yapılacak sülfat iyonu tayini ile mümkündür. İlerideki çalışmalarda bu konunun araştırılması yerinde olacaktır. Ancak, teorik olarak hesaplanan ve kimyasal analizle elde edilen CaO konsantrasyonu değerleri arasındaki farkın asit karışımındaki propiyonik asit yüzdesi arttıkça artması, çözeltideki kalsiyum propiyonat konsantrasyonu artışının jipsin çözünürlüğünü etkilediğini göstermektedir.

Çözeltide artan kalsiyum konsantrasyonunun farklı bir kalsiyum borat oluşumuna neden olup olmadığının araştırılması için, sadece propiyonik asit ve saf kolemanitle kesikli bir reaksiyon yürütülmesi yerinde olacaktır.

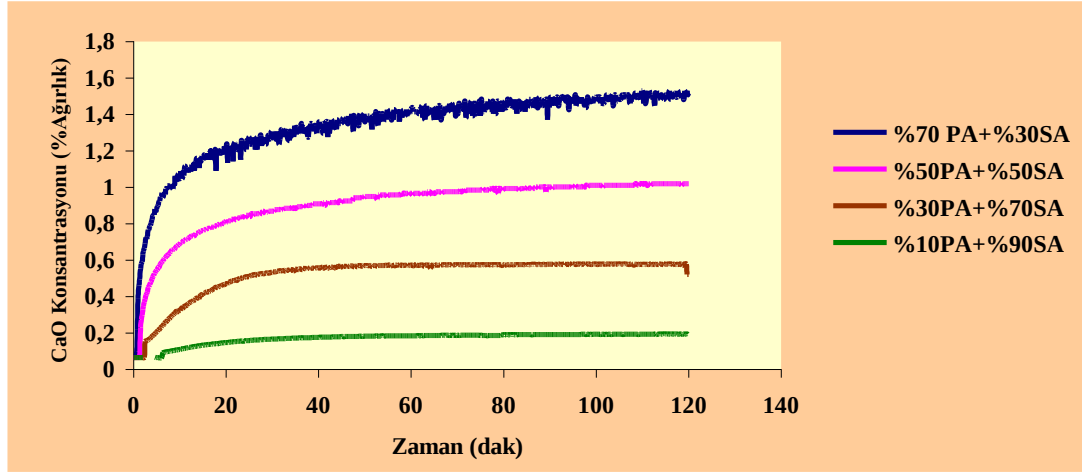
4.7 Konsantre Kolemanitin Değişik Oranlardaki PA+SA Asit Karışımları ile Reaksiyonu Sonucu Çözeltiye CaO Geçişinin Toplu Değerlendirilmesi

Konsantre kolemanit ve değişik oranlı PA+SA karışımları kullanılarak yürütülen reaksiyonlarda, çözeltiye geçen CaO konsantrasyonunun kimyasal analizle belirlenen değerlerinin zamanla değişimi, Şekil 4.47'de sunulmaktadır. Şekilden de görüleceği gibi asit karışımındaki SA oranı arttıkça, çözeltiye geçen CaO konsantrasyonu azalmaktadır. Bunun ana nedeni, artan SA konsantrasyonu ile çözünürlüğü düşük jips miktarının artması ve çözünürlüğü yüksek kalsiyum propiyanatın azalmasıdır.



Şekil 4.47: Konsantre Kolemanit ve Değişik Konsantrasyonlardaki Asit Karışımlarının Reaksiyonunda Kimyasal Analizler Aracılığı ile Hesaplanan CaO Konsantrasyonlarının Zamanla Değişimi

Şekil 4.48’de, aynı reaksiyonların iletkenlik ölçümlerine dayanılarak ve kalibrasyon grafikleri kullanılarak belirlenen CaO konsantrasyonlarının zamanla değişimleri sunulmaktadır. Asit karışımındaki PA oranının artması ile kimyasal analizlerle ölçülen ve iletkenlik değerleri ile hesaplanan değerler arasında farklar oluşmaktadır. Bu fark, jipsle birlikte hemihidrat çökmesinden kaynaklanmaktadır ve bu nedenle deneylerde belirlenen H_3BO_3 konsantrasyonuna erişilirken CaO konsantrasyonunda farklılıklar oluşmuştur.



Şekil 4.48: Konsantre Kolemanit ve Değişik Konsantrasyonlardaki Asit Karışımlarının Reaksiyonunda İletkenlik Değerleri ile Hesaplanan CaO Konsantrasyonlarının Zamanla Değişimi

Tablo 4.3, konsantre kolemanitin değişik oranlardaki PA+SA karışımları ile reaksiyonu sonucu çözeltiye geçen CaO konsantrasyonunun asit karışımları oranlarına bağlı olarak topluca değerlendirilmesini, elde edilen sonuçların saf kolemanitle yürütülen reaksiyonlardan elde edilen çözeltilerde kimyasal analizle belirlenen CaO konsantrasyonları ile kıyaslanmasını göstermektedir.

Bu tablodan aşağıdaki sonuçları çıkartmak mümkündür:

a) Teorik olarak hesaplanan ve kimyasal analizle elde edilen CaO konsantrasyonları arasındaki fark asit karışımlarında PA oranı arttıkça artmaktadır. Bu açıdan sonuçlar, saf kolemanitle yürütülen deneylerin sonuçlarına benzemektedir. Ancak %10 PA + %90 SA ve %30 PA + %70 SA’li ortamda saf kolemanit kullanımı durumunda bu değerler arasında fark mevcut değilken, konsantre kolemanit kullanımı durumunda belli bir fark oluşmuştur.

b) Saf kolemanit ve konsantre kolemanit kullanımlarında aynı koşullarda elde edilen çözeltilerdeki CaO konsantrasyonları da farklıdır. Tüm asit karışımları için konsantre

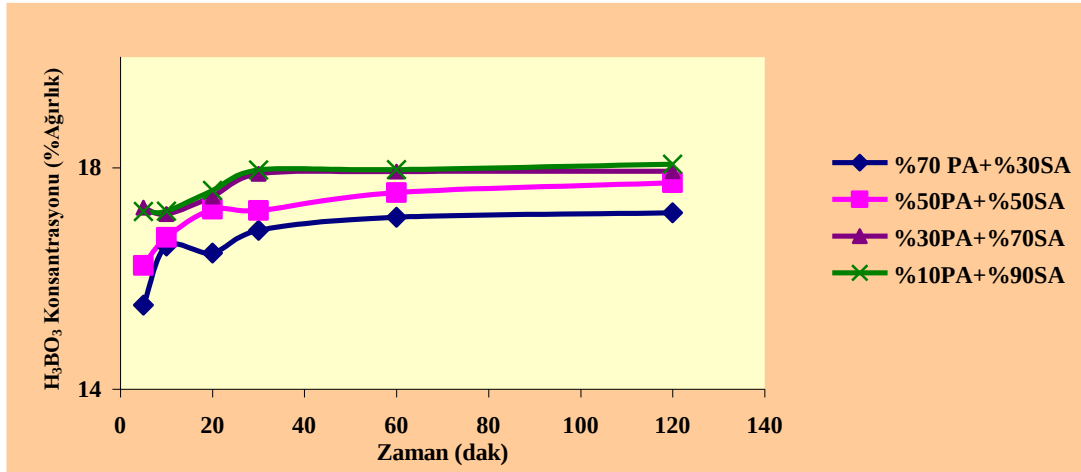
kolemanit kullanımı durumunda çözeltide oluşan CaO konsantrasyonu saf kolemanitinkinden daha düşüktür. Saf kolemanit durumunda farklı bir çözünen madde ve farklı bir katı olmaması, konsantre kolemanitle yürütülen deneylerde kalsiyum konsantrasyonunu düşürecek farklı bir mekanizmanın varlığını göstermektedir. Bu farklılık, jipsin çözünürlüğünün reaksiyon ortamında çözünen diğer iyonlarla düşmesi, diğer iyonlarla çözünürlüğü daha düşük kalsiyum bileşiklerinin oluşması ve/veya reaksiyona girmeyen kil mineralleri ile iyon değişimi yoluyla da olabilir. Ancak farkın küçük olması sebebiyle neden belirlenememiştir.

Tablo 4.3: Konsantre Kolemanitin PA+SA Karışımları ile Reaksiyonu Sonucu Çözeltiye CaO Geçişinin Toplu Değerlendirilmesi ve Saf Kolemanit Kullanımı ile Kıyaslanması

Reaksiyona Giren Asit Bileşimi	Çözeltiye Geçen CaO Konsantrasyonu (% Ağırlık)		Fark (% Ağırlık)	Saf Kolemanit Kullanımında Kimyasal Analizle Çözeltiden Elde Edilen CaO Konsantrasyonu (% Ağırlık)
	Kimyasal Analizlerle	Teorik Hesaplamalarla		
%100 SA	0,066	0,065	-	-
%10 PA+%90 SA	0,097	0,190	0,093	0,240
%30 PA+%70 SA	0,419	0,578	0,159	0,587
%50 PA+%50 SA	0,874	1,020	0,146	1,000
%70 PA+ %30 SA	1,254	1,518	0,268	1,325

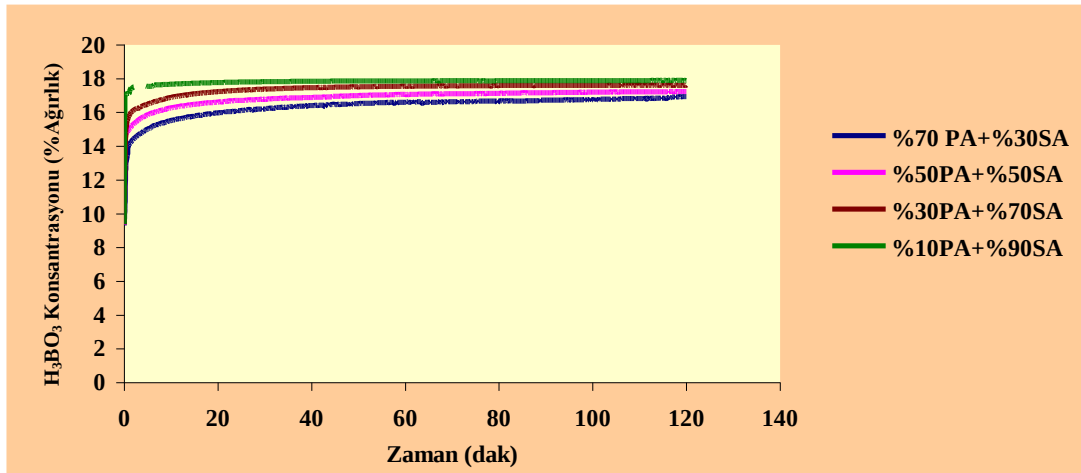
4.8 Saf Kolemanitin Değişik Oranlardaki PA+SA Asit Karışımları ile Reaksiyonu Sonucu Çözeltiye H₃BO₃ Geçişinin Toplu Değerlendirilmesi

Şekil 4.49’da, saf kolemanit ve değişik bileşimlerdeki asit karışımları ile yürütülen deneylerde, kimyasal analizler ile belirlenen H₃BO₃ konsantrasyonu değerlerinin zamanla değişimi sunulmaktadır. Değişik konsantrasyonlardaki asit karışımları ile yürütülen tüm reaksiyonlarda oluşturulan H₃BO₃ miktarları sabit olmasına rağmen H₃BO₃ konsantrasyonlarının farklı olması, çöken jips ve hemihidrat miktarının farklı olması ve bu nedenle oluşan çözelti miktarlarının farklılaşmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.49: Saf Kolemanit ve Değişik Konsantrasyonlardaki Asit Karışımlarının Reaksiyonunda Kimyasal Analizler Aracılığı ile Hesaplanan H_3BO_3 Konsantrasyonlarının Zamanla Değişimi

Şekil 4.50’de ise sürekli olarak takip edilen iletkenlik değerleri ve oluşturulan kalibrasyon eğrileri ile hesaplanan H_3BO_3 konsantrasyon değerlerinin zamanla değişimi sunulmaktadır. Bu sonuçların, Şekil 4.49’da verilen kimyasal analizler ile elde edilen H_3BO_3 konsantrasyon değerleri ile uyumlu olduğu görülmektedir.

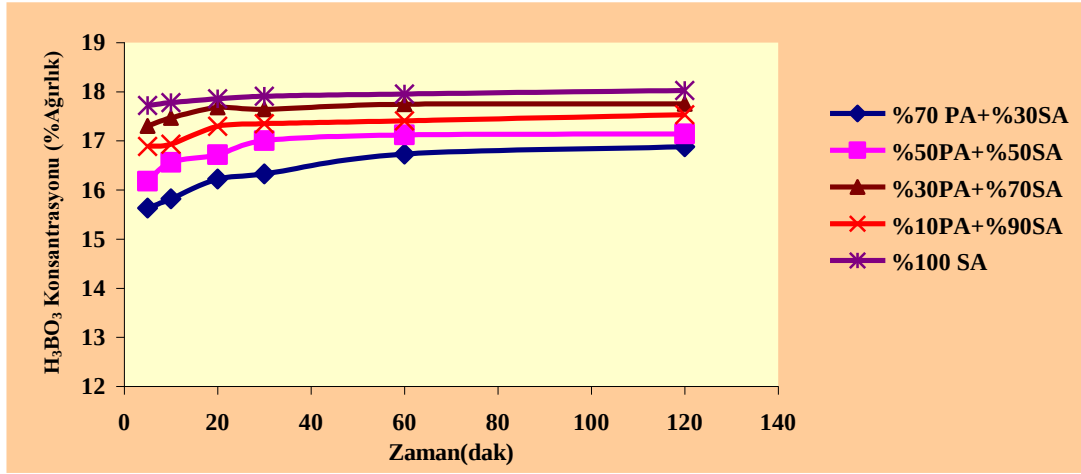


Şekil 4.50: Saf Kolemanit ve Değişik Konsantrasyonlardaki Asit Karışımlarının Reaksiyonunda İletkenlik Değerleri ile Hesaplanan H_3BO_3 Konsantrasyonlarının Zamanla Değişimi

4.9 Konsantre Kolemanitin Değişik Oranlardaki PA+SA Asit Karışımları ile Reaksiyonu Sonucu Çözeltiye H_3BO_3 Geçişinin Toplu Değerlendirilmesi

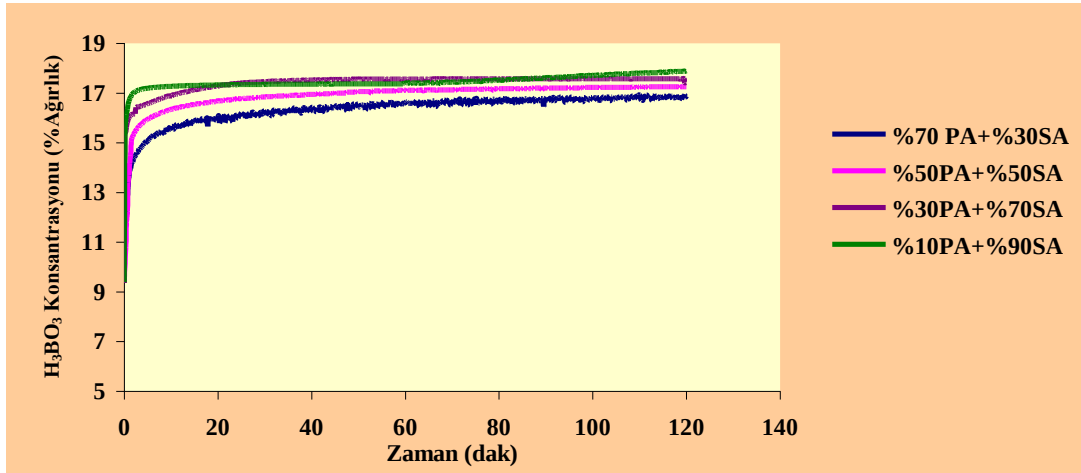
Şekil 4.51’de, konsantre kolemanit ve değişik bileşimlerdeki asit karışımları ile yürütülen deneylerde kimyasal analizler ile hesaplanan H_3BO_3 konsantrasyon değerlerinin zamanla değişimi sunulmaktadır. Asit karışımındaki SA konsantrasyonu arttıkça reaksiyon süresinin az da olsa kısaldığı ve reaksiyon sonunda elde edilen

H_3BO_3 konsantrasyonlarının saf kolemanitle aynı koşullarda yürütülen deneylerde elde edilen konsantrasyonlarla uyumlu olduğu görülmektedir.



Şekil 4.51: Konsantre Kolemanit ve Değişik Konsantrasyonlardaki Asit Karışımlarının Reaksiyonunda Kimyasal Analizler Aracılığı ile Hesaplanan H_3BO_3 Konsantrasyonlarının Zamanla Değişimi

Şekil 4.52’de ise sürekli olarak takip edilen iletkenlik değerleri ve oluşturulan kalibrasyon eğrileri ile hesaplanan H_3BO_3 konsantrasyon değerlerinin zamanla değişimi sunulmaktadır. Bu sonuçların, Şekil 4.51’de verilen kimyasal analizler ile elde edilen H_3BO_3 konsantrasyon değerleri ile uyumlu olduğu görülmektedir.



Şekil 4.52: Konsantre Kolemanit ve Değişik Konsantrasyonlardaki Asit Karışımlarının Reaksiyonunda İletkenlik Değerleri ile Hesaplanan H_3BO_3 Konsantrasyonlarının Zamanla Değişimi

5. TOPLU SONUÇLAR

1. Kolemanit ve değişik oranlarındaki SA+PA karışımları ile yürütölen deneylerden, SA+PA karışımları ile borik asit üretiminin mümkün olduğu ve reaksiyonların en fazla iki saat içerisinde tamamlandığı görölmüşür.
2. Reaksiyonlarda oluşın kalsiyum propiyanatın, jipsin hemihidrata dönüşüm sıcaklığını düşürerek, propiyonik asit konsantrasyonunun yüksek olduğu reaksiyon ortamlarında hemihidrat oluşmasına neden olduğu belirlenmiştir. Hemihidrat oluşumu, borik asit üretim proseslerinde istenmeyen bir oluşumdur. Kolemanitten propiyonik asit varlığında borik asit üretiminde, reaksiyon sıcaklığı düşürölerek bu oluşumun önüne geçilebilir.
3. Deneylerde oluşın kalsiyum propiyanatlı reaksiyon ortamlarında, ortak iyon etkisi nedeniyle jipsin çözünörlüğü düşmektedir. Dolayısıyla kimyasal analizlerle ve teorik hesaplamalarla elde edilen CaO konsantrasyonları arasındaki farkın nedenleri arasında, hemihidrat oluşumu yanında jipsin çözünörlüğünün düşmesi de sayılabilir.
4. Saf kolemanitle yürütölen reaksiyonlarda, iletkenlik ölçümü ile reaksiyon takibinin mümkün olduğu görölmüşür. Fakat konsantre kolemanitle yürütölen reaksiyonlarda, çözeltiye farklı iyonların girmesi nedeniyle, reaksiyonun iletkenlik ölçümü ile sağlıklı olarak takip edilmesi mümkün değildir.
5. Konsantre kolemanit kullanımı ile çözeltiye geçen CaO konsantrasyonu, aynı koşullarda saf kolemanit kullanımı ile çözeltiye geçen CaO konsantrasyonundan daha düşüktür.
6. Kolemanitin SA+PA karışımları ile yapılan reaksiyonlarında, önce sülfürik asit harcanmakta, sülfürik asit bitimi ile propiyonik asit reaksiyona girmeye başlamaktadır.
7. Reaksiyonlarda elde edilen katı fazların x-ışınları kırınım analizlerinde hemihidrat ve jips haricinde başka bir kalsiyum borat fazına rastlanmamıştır. Buna göre, başka bir kalsiyum borat çökmesi olmaksızın %70'e kadar propiyonik asit içeren asit karışımları ile kolemaniti reaksiyona sokmak mümkündür.

8. Konsantre kolemanitten propiyonik asit varlığında borik asit üretiminde çözeltiye geçen magnezyum iyonu konsantrasyonu, reaksiyonda kullanılan asit karışımındaki propiyonik asit oranı ile kontrol edilebilir. Bu yolla borik asit üretim prosesinin verimini artırmak mümkündür.

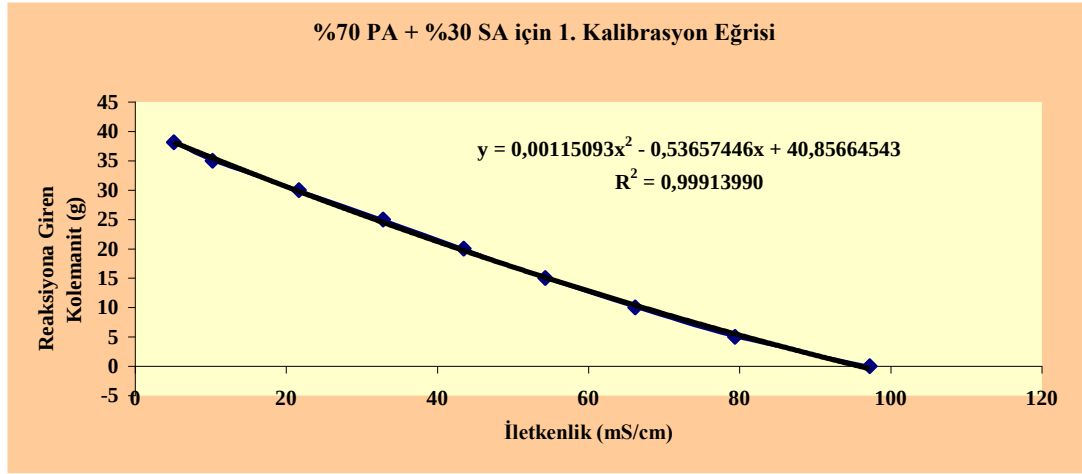
KAYNAKLAR

- [1] **Bulutcu, A.N.**, 2001, Özelleştirmenin Gölgesindeki Borlarımızın Durumu, İ.T.Ü. Kimya Mühendisliği Bölümü.
- [2] **T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı**, 1995, Yayın No: DPT: 2414-ÖİK:474, *Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Kimya Sanayi Hammaddeleri Grubu Raporu, Bor Mineralleri-Trona-Sodyum Sülfat-Stronsiyum Mineralleri-Tuz*.
- [3] **Garret, D.E.**, 1998, Borates, Academic Press Ltd., New York.
- [4] **Imamutdinova, V.M.**, 1968. Rates of Dissolving Natural Borates in Phosphoric Acid Solutions, Chemical Abstracts, **68**, 53929v.
- [5] **Imamutdinova, V.M.**, 1967. Kinetics of The Dissolving of Borates in Inorganic Acid Solutions, Chemical Abstracts, **68**, 63057y.
- [6] **Zdanovskii, A.B., Imamutdinova, V.M.**, 1966, Effect of The Concentration of H_2SO_4 and Impurities of Electrolytes on The Dissolving Velocity of Borates, Chemical Abstracts, **65**, 350a.
- [7] **Zdanovskii, A.B., Imamutdinova, V.M.**, 1966, Films Formed on Boron Minerals During Their Decomposition by Sulfuric Acid Solutions, Chemical Abstracts, **65**, 350d.
- [8] **Bilal, C.**, 2003, Kolemanitin Sülfürik Asit ile Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [9] **Bulutcu, A.N., Gürbüz, H., Özcan, Ö., Yavaşoğlu N., Gür, G. ve Sayan, P.**, 1997, *Borik Asit Tesisi Araştırma ve Danışmanlık Hizmetleri, Proje Raporu*, İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi, İstanbul.
- [10] **Bay, K.**, 2002, Kolemanitten Zayıf Asitlerle Borik Asit Üretimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [11] **Kuşkay, B.**, 2004, *Kolemanitten Propiyonik Asit Varlığında Sürekli Sistemle Borik Asit Üretim Prosesinin Geliştirilmesi, Doktora Tez Öneri Raporu*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

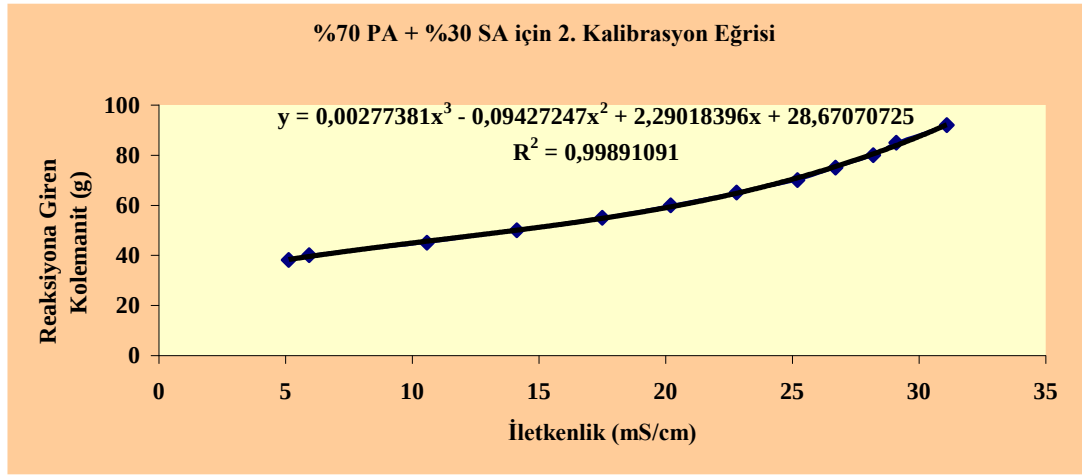
- [12] **Ceyhan, A.**, 2000, K Colemanit Cevherindeki Borik Asit Üretiminde Magnezyum Ve Silisyumun Etkileri, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [13] **Perry, R.H., Green, D.W.**, 1997, Perry's Chemical Engineer's Handbook, Seventh Edition, Mc. Graw Hill.
- [14] **www.chemfinder.com**, Database and Internet Searching, 2005
- [15] **Moissan, H.**, 1892, Compt. Rend., 114, 319
- [16] **Kemp, H.P.**, 1956, The Chemistry of Borates: Part I. Borax Consolidated Ltd., London,
- [17] **Alkan, M. and Doğan, M.**, 2003, Dissolution Kinetics of Colemanite in Oxalic Acid Solutions, Chemical Engineering and Processing, (2003)1-7, Balıkesir.
- [18] **Abukumov, V.I., Diarov, M.D., Kardashina, L.F. and 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.
- [19] **Gdnaski. R.**, 1999, Formation Mineral Content Key To Successful Sandstone Acidizing, Halliburton Energy Sevices Inc, , Oil & Gas Journal, Duncan, Okla.
- [20] **T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı**, 2001, DPT: 2614-ÖİK:625, *Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu*, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Toprak Sanayi Hammaddeleri IV (Çimento Hammaddeleri) Çalışma Grubu, Ankara.
- [21] **Bulutcu, A.N., Civelekoğlu, H., Tolun, R.**, 1987, İnorganik Teknolojiler 1, İ.T.Ü. Maden Fakültesi Ofset Atölyesi, İstanbul.
- [22] **ETİ Holding A.Ş. Research & Development Department**, 2003, *Boric Acid Health and Safety Data Sheet*, Ankara.
- [23] **The Commission of The European Communities**, 1996, Commision Directive 96/77/EC, Laying Down Specific Purity Criteria on Food Additives Other than Colurs and Sweeteners, pp 27-28.

- [24] **Linke, W.F.**, 1958, Solubilities-Inorganic and Metal Organic Compounds, Volume 1, pp. 511, Fourth Edition, American Chemical Society, Washington D.C.
- [25] **Çetin, E., Eroğlu, İ., Özkar, S.**, 2001, Kinetics of Gypsum Formation and Growth During the Dissolution of Colemanite in Sulfuric Acid, Journal of Crystal Growth 231(2001) pp 559-567.
- [26] **Nezhad, B.Z.**, 2004, Direct Production of Crystalline Boric Acid through Heterogeneous Reaction of Solid Borax with Propionic Acid: Operation and Simulation, Korean J. Chem. Eng., 21(5), 956-962(2004).
- [27] **Bulutcu, A.N.**, 2002, Rafine Bor Ürünlerinin Üretimindeki Teknolojik Sorunlar, *Balıkesir Bor Sempozyumu*, Balıkesir.
- [28] **Braman, R.S.**, 1968, Boron Determination Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, Vol. 7, pp. 384-423, Interscience Publishers, New York.
- [29] **Snell, F.D., Hilton, C.L.**, 1968, Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, Vol. 7, John Wiley & Sons Inc., New York.
- [30] **Franson, M.A.H.**, 1992, Standard Methods for Examination of Water and Waste Water, (18th), American Health Association, Washington.
- [31] **Furman, N.H.**, 1962, Standard Methods of Chemical Analysis, 6th Ed., Van Nostran Company Inc., Princeton.
- [32] **Lehmann, H.A., Schaarschmidt, K., Günther, I.**, 1965, Zur Chemie und Konstitution Borsaurer Salze XIV. Über Bildungs- und Existenzbedingungen Von Gowerit, $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, und Nobleit, $\text{CaB}_6\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Sowie Ihre Unwandlung in $\text{Ca}_3\text{B}_{20}\text{O}_{33} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, Institut für Anorganische und Anorganisch-Technische Chemie der Technischen Universität, Dresden.

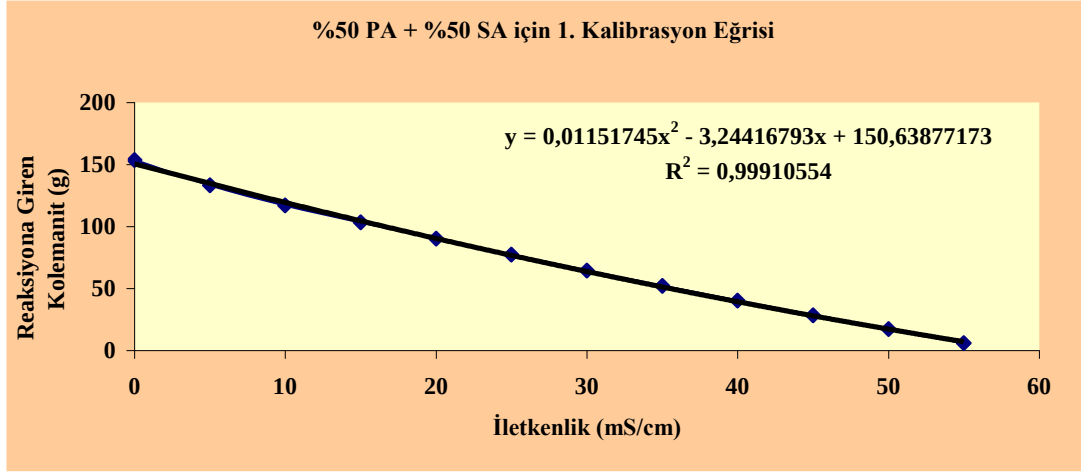
EK A: KALİBRASYON EĞRİLERİ



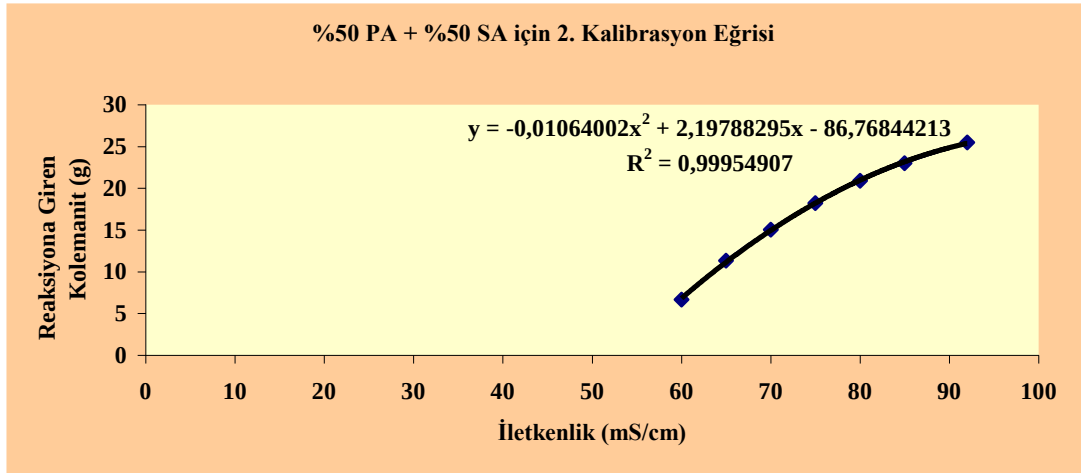
Şekil A.1: Saf Kolemanit ve %70 PA + %30 SA Asit Karışımı Kullanılarak Yürütülen Reaksiyondan Elde Edilen Kalibrasyon Eğrisinde Sadece Sülfürik Asidin Harcandığı Kısım



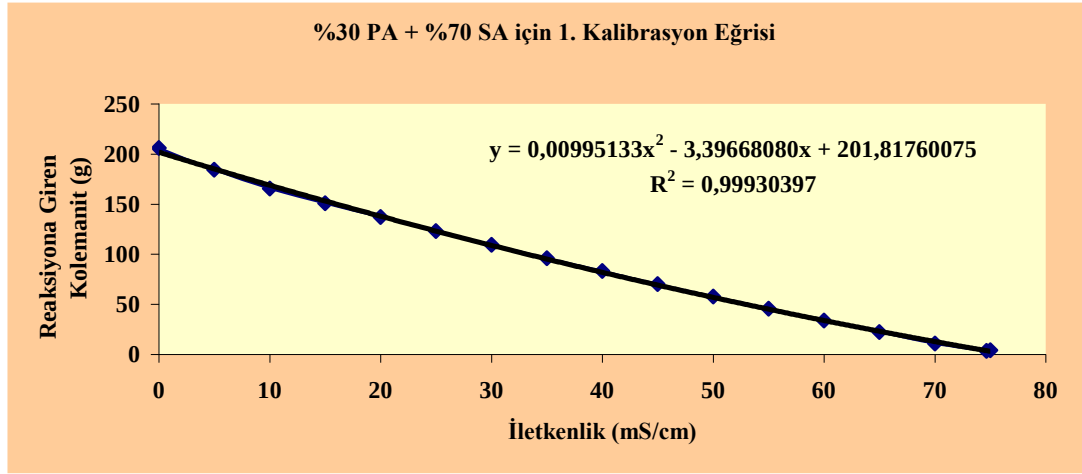
Şekil A.2: Saf Kolemanit ve %70 PA + %30 SA Asit Karışımı Kullanılarak Yürütülen Reaksiyondan Elde Edilen Kalibrasyon Eğrisinde Sadece Propiyonik Asidin Harcandığı Kısım



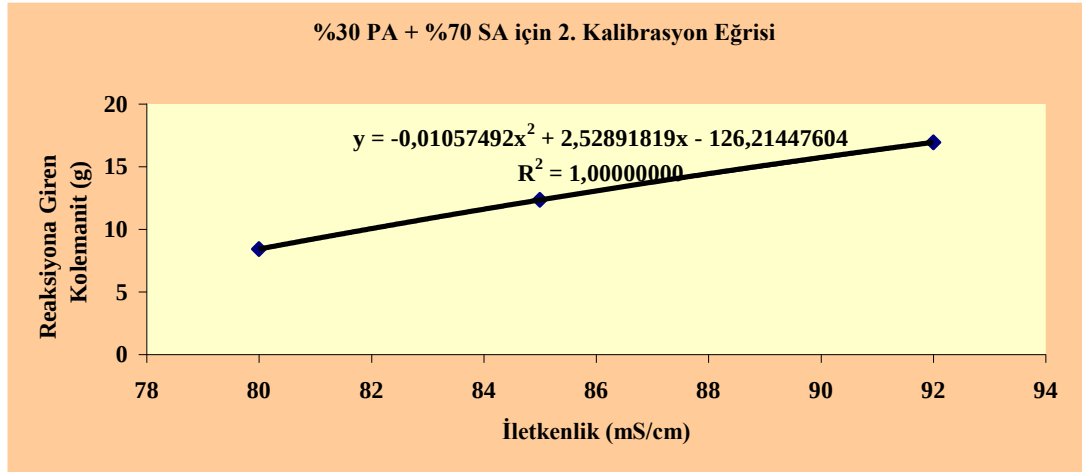
Şekil A.3: Saf Kolemanit ve %50 PA + %50 SA Asit Karışımı Kullanılarak Yürütülen Reaksiyondan Elde Edilen Kalibrasyon Eğrisinde Sadece Sülfürik Asidin Harcandığı Kısım



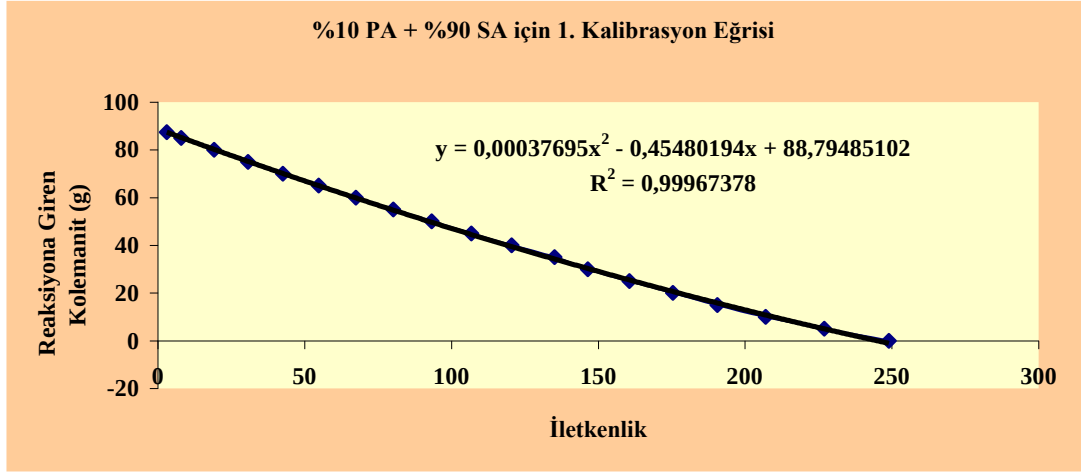
Şekil A.4: Saf Kolemanit ve %50 PA + %50 SA Asit Karışımı Kullanılarak Yürütülen Reaksiyondan Elde Edilen Kalibrasyon Eğrisinde Sadece Propiyonik Asidin Harcandığı Kısım



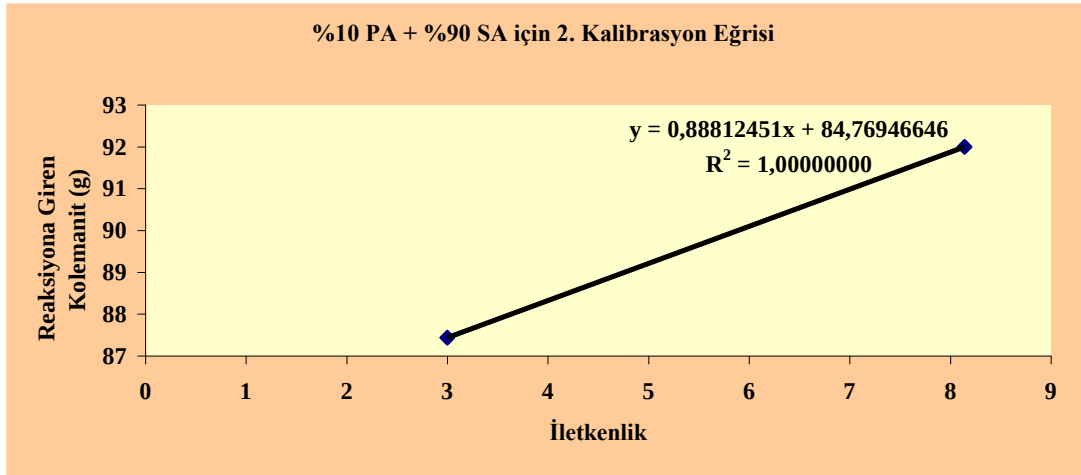
Şekil A.5: Saf Kolemanit ve %30 PA + %70 SA Asit Karışımı Kullanılarak Yürütülen Reaksiyondan Elde Edilen Kalibrasyon Eğrisinde Sadece Sülfürik Asidin Harcandığı Kısım



Şekil A.6: Saf Kolemanit ve %30 PA + %70 SA Asit Karışımı Kullanılarak Yürütülen Reaksiyondan Elde Edilen Kalibrasyon Eğrisinde Sadece Propiyonik Asidin Harcandığı Kısım



Şekil A.7: Saf Kolumanit ve %10 PA + %90 SA Asit Karışımı Kullanılarak Yürütülen Reaksiyondan Elde Edilen Kalibrasyon Eğrisinde Sadece Sülfürik Asidin Harcandığı Kısım



Şekil A.8: Saf Kolumanit ve %10 PA + %90 SA Karışımı Kullanılarak Yürütülen Reaksiyondan Elde Edilen Kalibrasyon Eğrisinde Sadece Propiyonik Asidin Harcandığı Kısım

**EK B: DENEYLER SONUCUNDA ELDE EDİLEN H_3BO_3 , CaO, MgO
ANALİZLERİNİN SONUÇLARI**

Tablo B.1.1: Saf Kolemanit ile %70 PA+%30 SA Karışımının Reaksiyonunda H_3BO_3 Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi

Zaman(dak)	Numune(g)	V_1 (ml)	V_2 (ml)	V_{ORT} (ml)	% H_3BO_3
5	8,2169	5,3000	5,3400	5,3200	15,51898527
10	2,8252	1,9500	1,9600	1,9550	16,58659553
20	4,3827	3,0100	3,0100	3,0100	16,46206992
30	3,8083	2,7000	2,6600	2,6800	16,86798987
60	4,0140	2,8500	2,8800	2,8650	17,10830359
120	7,6694	5,4500	5,5500	5,5000	17,1894108

Tablo B.1.2: Saf Kolemanit ile %70 PA+%30 SA Karışımının Reaksiyonunda CaO Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi

Zaman(dak)	Numune(g)	V_1 (ml)	V_2 (ml)	V_{ORT} (ml)	%CaO
5	8,2169	6,4200	6,4200	6,42	0,840321025
10	2,8252	2,7100	2,7100	2,71	1,031664049
20	4,3827	4,5500	4,5500	4,55	1,116574888
30	3,8083	4,2000	4,1800	4,19	1,183316918
60	4,0140	4,7500	4,7200	4,735	1,268705488
120	7,6694	9,4600	9,4400	9,45	1,325221957

Tablo B.2.1: Saf Kolemanit ile %50 PA+%50 SA Karışımının Reaksiyonunda H_3BO_3 Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi

Zaman(dak)	Numune(g)	V_1 (ml)	V_2 (ml)	V_{ORT} (ml)	% H_3BO_3
5	11,0592	7,5000	7,4800	7,4900	16,23371046
10	7,1229	4,9800	4,9700	4,9750	16,74156017
20	5,9876	4,2900	4,3300	4,3100	17,253777
30	8,3610	6,0300	5,9900	6,0100	17,2296295
60	5,9072	4,3500	4,3000	4,3250	17,54947492
120	5,8602	4,3000	4,3700	4,3350	17,73112755

Tablo B.2.2: Saf Kolemanit ile %50 PA+%50 SA Karışımının Reaksiyonunda CaO Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi

Zaman(dak)	Numune(g)	V_1 (ml)	V_2 (ml)	V_{ORT} (ml)	%CaO
5	11,0592	5,9200	5,9000	5,91	0,57475396
10	7,1229	4,7000	4,7100	4,705	0,710429495
20	5,9876	4,5900	4,6900	4,64	0,833457395
30	8,3610	6,8400	6,9200	6,88	0,88501049
60	5,9072	5,2100	5,2400	5,225	0,951311667
120	5,8602	5,4300	5,4700	5,45	1,000235508

Tablo B.3.1: Saf Kolemanit ile %30 PA+%70 SA Karışımının Reaksiyonunda H_3BO_3 Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi

Zaman(dak)	Numune(g)	V ₁ (ml)	V ₂ (ml)	V _{ORT} (ml)	%H ₃ BO ₃
5	10,1551	7,2700	7,3700	7,3200	17,27772538
10	8,1701	5,8500	5,8500	5,8500	17,16280168
20	8,8293	6,4300	6,4500	6,4400	17,48313391
30	5,2249	3,9000	3,9000	3,9000	17,89148194
60	5,6415	4,2100	4,2300	4,2200	17,92988684
120	9,1255	6,8300	6,8300	6,8300	17,94005311

Tablo B.3.2: Saf Kolemanit ile %30 PA+%70 SA Karışımının Reaksiyonunda CaO Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi

Zaman(dak)	Numune(g)	V ₁ (ml)	V ₂ (ml)	V _{ORT} (ml)	%CaO
5	10,1551	2,4000	2,3000	2,35	0,248886799
10	8,1701	2,6800	2,7000	2,69	0,354114012
20	8,8293	3,8500	3,8500	3,85	0,468978204
30	5,2249	2,4300	2,4600	2,445	0,503290907
60	5,6415	2,9600	2,9500	2,955	0,563353629
120	9,1255	4,9600	5,0000	4,98	0,586936174

Tablo B.4.1: Saf Kolemanit ile %10 PA+%90 SA Karışımının Reaksiyonunda H₃BO₃ Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi

Zaman(dak)	Numune(g)	V ₁ (ml)	V ₂ (ml)	V _{ORT} (ml)	%H ₃ BO ₃
5	10,2655	7,3400	7,4000	7,3700	17,20866066
10	9,7812	7,0000	7,0500	7,0250	17,21527163
20	8,5170	6,2000	6,3000	6,2500	17,58948242
30	4,9378	3,6500	3,7500	3,7000	17,96089272
60	5,5036	4,1000	4,1500	4,1250	17,96539544
120	6,7876	5,1000	5,1300	5,1150	18,06296695

Tablo B.4.2: Saf Kolemanit ile %10 PA+%90 SA Karışımının Reaksiyonunda CaO Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi

Zaman(dak)	Numune(g)	V ₁ (ml)	V ₂ (ml)	V _{ORT} (ml)	%CaO
5	10,2655	1,3500	1,3500	1,35	0,141439875
10	9,7812	1,3500	1,3500	1,35	0,148443038
20	8,5170	1,4600	1,4600	1,46	0,184367519
30	4,9378	0,9500	0,9500	0,95	0,206922784
60	5,5036	1,1500	1,1500	1,15	0,224734207
120	6,7876	1,4800	1,4800	1,48	0,234511248

Tablo B.5.1: Konsantre Kolemanit ile %70 PA+%30 SA Karışımının Reaksiyonunda H₃BO₃ Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi

Zaman(dak)	Numune(g)	V ₁ (ml)	V ₂ (ml)	V _{ORT} (ml)	%H ₃ BO ₃
------------	-----------	---------------------	---------------------	-----------------------	---------------------------------

5	4,4855	2,8900	2,9600	2,9250	15,6306
10	3,1592	2,0800	2,0900	2,0850	15,8193
20	5,5991	3,8100	3,7700	3,7900	16,2248
30	4,2363	2,8700	2,9000	2,8850	16,3237
60	1,0174	0,7000	0,7200	0,7100	16,7273
120	3,1740	2,2400	2,2300	2,2350	16,8784

Tablo B.5.2: Konsantre Kolemanit ile %70 PA+%30 SA Karışımının Reaksiyonunda CaO Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi

Zaman(dak)	Numune(g)	V ₁ (ml)	V ₂ (ml)	V _{ORT} (ml)	%CaO
5	4,4855	3,6200	3,6500	3,635	0,87159
10	3,1592	2,8900	2,9100	2,9	0,98728
20	5,5991	5,8500	5,8500	5,85	1,12371
30	4,2363	4,6000	4,6000	4,6	1,16786
60	1,0174	1,2100	1,2000	1,205	1,27384
120	3,1740	3,7000	3,7000	3,7	1,25376

Tablo B.5.3: Konsantre Kolemanit ile %70 PA+%30 SA Karışımının Reaksiyonunda MgO Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi

Zaman(dak)	Numune(g)	V _{ORT} CaO+MgO(ml)	V _{ORT} CaO(ml)	V _{ORT} MgO(ml)	%MgO
5	4,4855	3,8	3,635	0,165	0,01015888
10	3,1592	3,025	2,9	0,125	0,01092712
20	5,5991	6,09	5,85	0,24	0,01183766
30	4,2363	4,79	4,6	0,19	0,01238624
60	1,0174	1,25	1,205	0,045	0,012215
120	3,174	3,845	3,7	0,145	0,01261635

Tablo B.6.1: Konsantre Kolemanit ile %50 PA+%50 SA Karışımının Reaksiyonunda H₃BO₃ Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi

Zaman (dak)	Numune (g)	V ₁ (ml)	V ₂ (ml)	V _{ORT} (ml)	%H ₃ BO ₃
5	6,3714	4,2800	4,3200	4,3000	16,1768
10	7,9979	5,5500	5,5000	5,5250	16,5583
20	6,5970	4,6000	4,6000	4,6000	16,7136
30	6,6974	4,7500	4,7500	4,7500	16,9999
60	5,5297	3,9500	3,9500	3,9500	17,122
120	5,6979	4,0700	4,0800	4,0750	17,1424

Tablo B.6.2: Konsantre Kolemanit ile %50 PA+%50 SA Karışımının Reaksiyonunda CaO Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi

Zaman (dak)	Numune (g)	V ₁ (ml)	V ₂ (ml)	V _{ORT} (ml)	%CaO
-------------	------------	---------------------	---------------------	-----------------------	------

5	6,3714	3,3200	3,3400	3,33	0,56212
10	7,9979	4,8600	4,8600	4,86	0,65355
20	6,5970	4,7300	4,6800	4,705	0,76706
30	6,6974	5,3800	5,3200	5,35	0,85914
60	5,5297	4,4300	4,4400	4,435	0,8626
120	5,6979	4,6300	4,6300	4,63	0,87395

Tablo B.6.3: Konsantre Kolemanit ile %50 PA+%50 SA Karışımının Reaksiyonunda MgO Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi

Zaman(dak)	Numune(g)	V _{ORT CaO+MgO} (ml)	V _{ORT CaO} (ml)	V _{ORT MgO} (ml)	%MgO
5	6,3714	3,63	3,33	0,3	0,013
10	7,9979	5,32	4,86	0,46	0,0159
20	6,597	5,15	4,705	0,445	0,0186
30	6,6974	5,84	5,35	0,49	0,0202
60	5,5297	4,9	4,435	0,465	0,0232
120	5,6979	5,13	4,63	0,5	0,0242

Tablo B.7.1: Konsantre Kolemanit ile %30 PA+%70 SA Karışımının Reaksiyonunda H₃BO₃ Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi

Zaman(dak)	Numune(g)	V ₁ (ml)	V ₂ (ml)	V _{ORT} (ml)	%H ₃ BO ₃
5	6,6002	4,7800	4,7500	4,7650	17,3048
10	4,0905	2,9600	3,0000	2,9800	17,4622
20	6,7923	5,0000	5,0200	5,0100	17,6799
30	6,8957	5,0500	5,1000	5,0750	17,6408
60	5,1000	3,8000	3,7500	3,7750	17,7422
120	5,1927	3,8300	3,8600	3,8450	17,7485

Tablo B.7.2: Konsantre Kolemanit ile %30 PA+%70 SA Karışımının Reaksiyonunda CaO Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi

Zaman(dak)	Numune(g)	V ₁ (ml)	V ₂ (ml)	V _{ORT} (ml)	%CaO
5	6,6002	0,9200	0,9000	0,91	0,14829
10	4,0905	0,9800	0,9800	0,98	0,25767
20	6,7923	2,1800	2,2200	2,2	0,34836
30	6,8957	2,4300	2,4200	2,425	0,37823
60	5,1000	1,9800	2,0000	1,99	0,41966
120	5,1927	2,0100	2,0400	2,025	0,41942

Tablo B.7.3: Konsantre Kolemanit ile %30 PA+%70 SA Karışımının Reaksiyonunda MgO Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi

Zaman(dak)	Numune(g)	V _{ORT CaO+MgO} (ml)	V _{ORT CaO} (ml)	V _{ORT MgO} (ml)	%MgO
------------	-----------	-------------------------------	---------------------------	---------------------------	------

5	6,6002	1,42	0,91	0,51	0,0213
10	4,0905	1,31	0,98	0,33	0,0223
20	6,7923	2,765	2,2	0,565	0,023
30	6,8957	3	2,425	0,575	0,023
60	5,1	2,42	1,99	0,43	0,0233
120	5,1927	2,47	2,025	0,445	0,0237

Tablo B.8.1: Konsantre Kolemanit ile %10 PA+%90 SA Karışımının Reaksiyonunda H_3BO_3 Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi

Zaman(dak)	Numune(g)	V_1 (ml)	V_2 (ml)	V_{ORT} (ml)	% H_3BO_3
5	6,7995	4,8000	4,7800	4,7900	16,88567
10	8,1046	5,7000	5,7500	5,7250	16,93182
20	8,4274	6,0400	6,1200	6,0800	17,29297
30	5,7212	4,1300	4,1500	4,1400	17,34494
60	7,5752	6,2800	6,2800	5,5000	17,40317
120	6,3516	4,6500	4,6400	4,6450	17,52921

Tablo B.8.2: Konsantre Kolemanit ile %10 PA+%90 SA Karışımının Reaksiyonunda CaO Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi

Zaman(dak)	Numune(g)	V_1 (ml)	V_2 (ml)	V_{ORT} (ml)	%CaO
5	6,7995	0,5800	0,5600	0,57	0,09016
10	8,1046	0,7000	0,6600	0,68	0,090239
20	8,4274	0,7300	0,7000	0,715	0,09125
30	5,7212	0,4700	0,5000	0,485	0,091174
60	7,5752	0,6500	0,6800	0,665	0,094416
120	6,3516	0,6000	0,5500	0,575	0,097365

Tablo B.8.3: Konsantre Kolemanit ile %10 PA+%90 SA Karışımının Reaksiyonunda MgO Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi

Zaman(dak)	Numune(g)	$V_{ORT\ CaO+MgO}$ (ml)	$V_{ORT\ CaO}$ (ml)	$V_{ORT\ MgO}$ (ml)	%MgO
5	6,7995	1,43	0,57	0,86	0,0349
10	8,1046	1,72	0,68	1,04	0,0354
20	8,4274	1,79	0,715	1,075	0,0352
30	5,7212	1,23	0,485	0,745	0,036
60	7,5752	1,65	0,665	0,985	0,0359
120	6,3516	1,43	0,575	0,855	0,0372

Tablo B.9.1: Konsantre Kolemanit ile %100 SA'in Reaksiyonunda H_3BO_3 Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi

Zaman(dak)	Numune(g)	V_1 (ml)	V_2 (ml)	V_{ORT} (ml)	% H_3BO_3
------------	-----------	------------	------------	----------------	-------------

0					
5	7,0144	5,2000	5,1700	5,1850	17,718132
10	8,8042	6,5500	6,5100	6,5300	17,778003
20	8,3902	6,2400	6,2600	6,2500	17,85531
30	3,5677	2,6500	2,6800	2,6650	17,904763
60	7,4827	5,5800	5,6300	5,6050	17,954651
120	10,2053	7,6500	7,7000	7,6750	18,026537

Tablo B.9.2: Konsantre Kolemanit ile %100 SA'in Reaksiyonunda CaO Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi

Zaman(dak)	Numune(g)	V ₁ (ml)	V ₂ (ml)	V _{ORT} (ml)	%CaO
5	7,0144	0,5800	0,6000	0,59	0,0904648
10	8,8042	0,7500	0,7500	0,75	0,0916198
20	8,3902	0,7300	0,6800	0,705	0,0903722
30	3,5677	0,3000	0,2800	0,29	0,0874234
60	7,4827	0,5600	0,5600	0,56	0,0804911
120	10,2053	0,6300	0,6300	0,63	0,0663946

Tablo B.9.3: Konsantre Kolemanit ile %100 SA'in Reaksiyonunda MgO Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi

Zaman(dak)	Numune(g)	V _{ORT CaO+MgO} (ml)	V _{ORT CaO} (ml)	V _{ORT MgO} (ml)	%MgO
5	7,0144	2,1	0,59	1,51	0,059
10	8,8042	2,68	0,75	1,93	0,061
20	8,3902	2,55	0,705	1,845	0,061
30	3,5677	1,07	0,29	0,78	0,06
60	7,4827	2,2	0,56	1,64	0,061
120	10,2053	2,915	0,63	2,285	0,062

**EK C: KOLEMANİT CEVHERİNİN ASİT KARIŞIMLARI İLE
REAKSİYONU SONUCUNDA İLETKENLİK DEĞERLERİ, ANALİZ
SONUÇLARI VE TEORİK HESAPLAMALAR ARACILIĞI İLE
ELDE EDİLEN KONSANTRASYON DEĞERLERİ**

Tablo C.1.1: Saf Kolemanit ve %70 PA + %30 SA Asit Karışımının Reaksiyonu Sonucunda Elde Edilen Teorik Miktarlar

Madde		Başlangıç	Son	% Çözelti Bileşimi
Sülfürik Asit		17,5987 g.	-	-
Propiyonik Asit		41,0551 g.	1,3261 g.	0,13
Borik Asit		90 g.	173,0290 g.	16,93
Su		810 g.	801,9107 g	78,48
Kolemanit		92 g.	-	-
Jips	Çöken Miktar	-	28,8504 g	-
	Çözeltiye Geçen Miktar	-	2,0436 g.	0,19
Kalsiyum Propiyanat		-	43,4940	4,26
Reaksiyon Sonunda Jips Hariç Toplam Çözelti Miktarı			1019,7598 g.	
Reaksiyon Sonunda Toplam Çözelti Miktarı			1021,8034 g.	

Tablo C.1.2: Saf Kolemanit ile %70 PA + %30 SA Asit Karışımının Reaksiyonu Sonucunda Elde Edilen Teorik Miktarlar ve İletkenlik Değerleri ile Hesaplanan Reaksiyon Sonu Miktarlarının Karşılaştırılması

Madde		Teorik Miktarlar	İletkenlik Değerleri ile Hesaplanan Miktarlar
Sülfürik Asit		-	-
Propiyonik Asit		1,3261 g.	1,3218 g
Borik Asit		173,0290 g.	173,1503 g.
Su		801,9107 g	801,9296 g.
Kolemanit		-	-0,1509 g.
Jips	Çöken Miktar	28,8504 g	28,8502 g.
	Çözeltiye Geçen Miktar	2,0436 g.	2,0439 g.
Kalsiyum Propiyanat		43,4940 g.	43,6133 g.
Jips Hariç Toplam Çözelti Miktarı		1019,7598 g.	1019,9107 g.
Toplam Çözelti		1021,8304 g.	1021,9546 g.

Tablo C.1.3: Saf Kolemanit ile %70 PA + %30 SA Asit Karışımının Reaksiyonu Sonucunda Teorik Hesaplamalar, İletkenlik Değerleri ve Analizler Aracılığı ile Elde Edilen Reaksiyon Sonu %H₃BO₃ ve %CaO Miktarları

Yöntem	%H ₃ BO ₃	%CaO
Teorik Hesaplamalar	16,93	1,537
Analiz Sonuçları	17,19	1,325
Ortam İletkenliği Yardımıyla Yapılan Hesaplamalar	16,93	1,537

Tablo C.2.1: Saf Kolemanit ve %50 PA + %50 SA Asit Karışımının Reaksiyonu Sonucunda Elde Edilen Teorik Miktarlar

Madde		Başlangıç	Son	% Çözelti Bileşimi
Sülfürik Asit		26,9448 g.	-	-
Propiyonik Asit		26,9426 g.	1,3326 g.	0,13
Borik Asit		90 g.	173,0140 g.	17,29
Su		810 g.	796,2028 g	79,57
Kolemanit		92 g.	-	-
Jips	Çöken Miktar	-	45,3000 g	-
	Çözeltiye Geçen Miktar	-	2,0010 g.	0,19
Kalsiyum Propiyanat		-	28,0370 g.	2,80
Reaksiyon Sonunda Jips Hariç Toplam Çözelti Miktarı			998,5964 g.	
Reaksiyon Sonunda Toplam Çözelti Miktarı			1000,5874 g.	

Tablo C.2.2: Saf Kolemanit ve %50 PA + %50 SA Asit Karışımının Reaksiyonu Sonucunda Elde Edilen Teorik Miktarlar ve İletkenlik Değerleri ile Hesaplanan Reaksiyon Sonu Miktarlarının Karşılaştırılması

Madde		Teorik Miktarlar	İletkenlik Değerleri ile Hesaplanan Miktarlar
Sülfürik Asit		-	-
Propiyonik Asit		1,3326 g.	1,8326 g
Borik Asit		173,0140 g.	172,3880 g.
Su		796,2028 g	796,1822 g.
Kolemanit		-	0,6938 g.
Jips	Çöken Miktar	45,3000 g	45,3011 g.
	Çözeltiye Geçen Miktar	2,0010 g.	1,9998 g.
Kalsiyum Propiyanat		28,0370 g	27,4898 g.
Jips Hariç Toplam Çözelti Miktarı		998,5864 g.	997,8926 g.
Toplam Çözelti		1000,5874 g.	999,8924 g.

Tablo C.2.3: Saf Kolemanit ile %50 PA + %50 SA Asit Karışımının Reaksiyonu Sonucunda Teorik Hesaplamalar, İletkenlik Değerleri ve Analizler Aracılığı ile Elde Edilen Reaksiyon Sonu %H₃BO₃ ve %CaO Miktarları

Yöntem	%H ₃ BO ₃	%CaO
Teorik Hesaplamalar	17,29	1,0339
Analiz Sonuçları	17,73	1,000
Ortam İletkenliği Yardımıyla Yapılan Hesaplamalar	17,24	1,000

Tablo C.3.1: Saf Kolemanit ve %30 PA + %70 SA Asit Karışımının Reaksiyonu Sonucunda Elde Edilen Teorik Miktarlar

Madde		Başlangıç	Son	% Çözelti Bileşimi
Sülfürik Asit		34,8847 g.	-	-
Propiyonik Asit		14,9493 g.	1,3333 g.	0,14
Borik Asit		90 g.	173,0140 g.	17,61
Su		810 g.	791,3417 g	80,54
Kolemanit		92 g.	-	-
Jips	Çöken Miktar	-	59,2740 g	-
	Çözeltiye Geçen Miktar	-	1,9650 g.	0,19
Kalsiyum Propiyanat		-	14,9060 g.	1,52
Reaksiyon Sonunda Jips Hariç Toplam Çözelti Miktarı			980,5950 g.	
Reaksiyon Sonunda Toplam Çözelti Miktarı			982,5600 g.	

Tablo C.3.2: Saf Kolemanit ve %30 PA + %70 SA Asit Karışımının Reaksiyonu Sonucunda Elde Edilen Teorik Miktarlar ve İletkenlik Değerleri ile Hesaplanan Reaksiyon Sonu Miktarlarının Karşılaştırılması

Madde		Teorik Miktarlar	İletkenlik Değerleri ile Hesaplanan Miktarlar
Sülfürik Asit		-	-
Propiyonik Asit		1,3333 g.	1,3348 g
Borik Asit		173,0140 g.	173,0125 g.
Su		791,3417 g	791,3409 g.
Kolemanit		-	0,0017 g.
Jips	Çöken Miktar	59,2740 g	59,2741 g.
	Çözeltiye Geçen Miktar	1,9650 g.	1,9651 g.
Kalsiyum Propiyanat		14,9060 g	14,9049 g.
Jips Hariç Toplam Çözelti Miktarı		980,5950 g.	980,5931 g.
Toplam Çözelti		982,5600 g.	982,5582 g.

Tablo C.3.3: Saf Kolemanit ile %30 PA + %70 SA Asit Karışımının Reaksiyonu Sonucunda Teorik Hesaplamalar, İletkenlik Değerleri ve Analizler Aracılığı ile Elde Edilen Reaksiyon Sonu %H₃BO₃ ve %CaO Miktarları

Yöntem	%H ₃ BO ₃	%CaO
Teorik Hesaplamalar	17,61	0,5896
Analiz Sonuçları	17,94	0,5869
Ortam İletkenliği Yardımıyla Yapılan Hesaplamalar	17,61	0,5869

Tablo C.4.1: Saf Kolemanit ve %10 PA + %90 SA Asit Karışımının Reaksiyonu Sonucunda Elde Edilen Teorik Miktarlar

Madde		Başlangıç	Son	% Çözelti Bileşimi
Sülfürik Asit		41,7134 g.	-	-
Propiyonik Asit		4,6347 g.	1,3349 g.	0,14
Borik Asit		90 g.	173,0140 g.	17,89
Su		810 g.	787,1592 g	81,40
Kolemanit		92 g.	-	-
Jips	Çöken Miktar	-	71,2922 g	-
	Çözeltiye Geçen Miktar	-	1,9348 g.	0,19
Kalsiyum Propiyanat		-	3,6130 g.	0,37
Reaksiyon Sonunda Jips Hariç Toplam Çözelti Miktarı			965,1211 g.	
Reaksiyon Sonunda Toplam Çözelti Miktarı			967,0551 g.	

Tablo C.4.2: Saf Kolemanit ve %10 PA + %90 SA Asit Karışımının Reaksiyonu Sonucunda Elde Edilen Teorik Miktarlar ve İletkenlik Değerleri ile Hesaplanan Reaksiyon Sonu Miktarlarının Karşılaştırılması

Madde		Teorik Miktarlar	İletkenlik Değerleri ile Hesaplanan Miktarlar
Sülfürik Asit		-	-
Propiyonik Asit		1,3349 g.	1,3612 g
Borik Asit		173,0140 g.	172,9956 g.
Su		787,1592 g	787,1439 g.
Kolemanit		-	0,0367 g.
Jips	Çöken Miktar	71,2922 g	71,2928 g.
	Çözeltiye Geçen Miktar	1,9348 g.	1,9340 g.
Kalsiyum Propiyanat		3,6130 g.	3,5838 g.
Jips Hariç Toplam Çözelti Miktarı		965,1211 g.	965,0845 g.
Toplam Çözelti		967,0551 g.	967,0186 g.

Tablo C.4.3: Saf Kolemanit ile %10 PA + %90 SA Asit Karışımının Reaksiyonu Sonucunda Teorik Hesaplamalar, İletkenlik Değerleri ve Analizler Aracılığı ile Elde Edilen Reaksiyon Sonu %H₃BO₃ ve %CaO Miktarları

Yöntem	%H ₃ BO ₃	%CaO
Teorik Hesaplamalar	17,89	0,21
Analiz Sonuçları	18,06	0,24
Ortam İletkenliği Yardımıyla Yapılan Hesaplamalar	17,89	0,20

Tablo C.5.1: Konsantre Kolemanit ve %70 PA + %30 SA Asit Karışımının Reaksiyonu Sonucunda Elde Edilen Teorik Miktarlar

Madde		Başlangıç	Son	% Çözelti Bileşimi
Sülfürik Asit		17,5987 g.	-	-
Propiyonik Asit		41,0551 g.	1,3261 g.	0,13
Borik Asit		90 g.	173,0290 g.	16,93
Su		810 g.	801,9107 g	78,48
Kolemanit		92 g.	-	-
Jips	Çöken Miktar	-	28,8504 g	-
	Çözeltiye Geçen Miktar	-	2,0436 g.	0,19
Kalsiyum Propiyanat		-	43,4940	4,26
Reaksiyon Sonunda Jips Hariç Toplam Çözelti Miktarı			1019,7598 g.	
Reaksiyon Sonunda Toplam Çözelti Miktarı			1021,8034 g.	

Tablo C.5.2: Konsantre Kolemanit ve %70 PA + %30 SA Asit Karışımının Reaksiyonu Sonucunda Elde Edilen Teorik Miktarlar ve İletkenlik Değerleri ile Hesaplanan Reaksiyon Sonu Miktarlarının Karşılaştırılması

Madde		Teorik Miktarlar	İletkenlik Değerleri ile Hesaplanan Miktarlar
Sülfürik Asit		-	-
Propiyonik Asit		1,3261 g.	1,8555 g
Borik Asit		173,0290 g.	172,3515 g.
Su		801,9107 g	801,9037 g.
Kolemanit		-	0,7342 g.
Jips	Çöken Miktar	28,8504 g	28,8519 g.
	Çözeltiye Geçen Miktar	2,0436 g.	2,0421 g.
Kalsiyum Propiyanat		43,4940 g.	42,9147 g.
Jips Hariç Toplam Çözelti Miktarı		1019,7598 g.	1019,0255 g.
Toplam Çözelti		1021,8304 g.	1021,0677 g.

Tablo C.5.3: Konsantre Kolemanit ile %70 PA + %30 SA Asit Karışımının Reaksiyonu Sonucunda Teorik Hesaplamalar, İletkenlik Değerleri ve Analizler Aracılığı ile Elde Edilen Reaksiyon Sonu %H₃BO₃ ve %CaO Miktarları

Yöntem	%H ₃ BO ₃	%CaO
Teorik Hesaplamalar	16,93	1,537
Analiz Sonuçları	16,88	1,254
Ortam İletkenliği Yardımıyla Yapılan Hesaplamalar	16,88	1,518

Tablo C.6.1: Konsantre Kolemanit ve %50 PA + %50 SA Asit Karışımının Reaksiyonu Sonucunda Elde Edilen Teorik Miktarlar

Madde		Başlangıç	Son	% Çözelti Bileşimi
Sülfürik Asit		26,9448 g.	-	-
Propiyonik Asit		26,9426 g.	1,3326 g.	0,13
Borik Asit		90 g.	173,0140 g.	17,29
Su		810 g.	796,2028 g	79,57
Kolemanit		92 g.	-	-
Jips	Çöken Miktar	-	45,3000 g	-
	Çözeltiye Geçen Miktar	-	2,0010 g.	0,19
Kalsiyum Propiyanat		-	28,0370 g.	2,80
Reaksiyon Sonunda Jips Hariç Toplam Çözelti Miktarı			998,5864 g.	
Reaksiyon Sonunda Toplam Çözelti Miktarı			1000,5874 g.	

Tablo C.6.2: Konsantre Kolemanit ve %50 PA + %50 SA Asit Karışımının Reaksiyonu Sonucunda Elde Edilen Teorik Miktarlar ve İletkenlik Değerleri ile Hesaplanan Reaksiyon Sonu Miktarlarının Karşılaştırılması

Madde		Teorik Miktarlar	İletkenlik Değerleri ile Hesaplanan Miktarlar
Sülfürik Asit		-	-
Propiyonik Asit		1,3326 g.	1,7308 g
Borik Asit		173,0140 g.	172,5154 g.
Su		796,2028 g	796,1864 g.
Kolemanit		-	0,5525 g.
Jips	Çöken Miktar	45,3000 g	45,3009 g.
	Çözeltiye Geçen Miktar	2,0010 g.	2,0001 g.
Kalsiyum Propiyanat		28,0370 g	27,6013 g.
Jips Hariç Toplam Çözelti Miktarı		998,5864 g.	998,0339 g.
Toplam Çözelti		1000,5874 g.	1000,0339 g.

Tablo C.6.3: Konsantre Kolemanit ile %50 PA + %50 SA Asit Karışımının Reaksiyonu Sonucunda Teorik Hesaplamalar, İletkenlik Değerleri ve Analizler Aracılığı ile Elde Edilen Reaksiyon Sonu %H₃BO₃ ve %CaO Miktarları

Yöntem	%H ₃ BO ₃	%CaO
Teorik Hesaplamalar	17,29	1,034
Analiz Sonuçları	17,14	0,874
Ortam İletkenliği Yardımıyla Yapılan Hesaplamalar	17,25	1,020

Tablo C.7.1: Konsantre Kolemanit ve %30 PA + %70 SA Asit Karışımının Reaksiyonu Sonucunda Elde Edilen Teorik Miktarlar

Madde		Başlangıç	Son	% Çözelti Bileşimi
Sülfürik Asit		34,8847 g.	-	-
Propiyonik Asit		14,9493 g.	1,3333 g.	0,14
Borik Asit		90 g.	173,0140 g.	17,61
Su		810 g.	791,3417 g	80,54
Kolemanit		92 g.	-	-
Jips	Çöken Miktar	-	59,2740 g	-
	Çözeltiye Geçen Miktar	-	1,9650 g.	0,19
Kalsiyum Propiyanat		-	14,9060 g.	1,52
Reaksiyon Sonunda Jips Hariç Toplam Çözelti Miktarı			980,5950 g.	
Reaksiyon Sonunda Toplam Çözelti Miktarı			982,5600 g.	

Tablo C.7.2: Konsantre Kolemanit ve %30 PA + %70 SA Asit Karışımının Reaksiyonu Sonucunda Elde Edilen Teorik Miktarlar ve İletkenlik Değerleri ile Hesaplanan Reaksiyon Sonu Miktarlarının Karşılaştırılması

Madde		Teorik Miktarlar	İletkenlik Değerleri ile Hesaplanan Miktarlar
Sülfürik Asit		-	-
Propiyonik Asit		1,3333 g.	1,6380 g
Borik Asit		173,0140 g.	172,6329 g.
Su		791,3417 g	791,3286 g.
Kolemanit		-	0,4224 g.
Jips	Çöken Miktar	59,2740 g	59,2750 g.
	Çözeltiye Geçen Miktar	1,9650 g.	1,9643 g.
Kalsiyum Propiyanat		14,9060 g	14,5729 g.
Jips Hariç Toplam Çözelti Miktarı		980,5950 g.	980,1724 g.
Toplam Çözelti		982,5600 g.	982,1366 g.

Tablo C.7.3: Konsantre Kolemanit ile %30 PA + %70 SA Asit Karışımının Reaksiyonu Sonucunda Teorik Hesaplamalar, İletkenlik Değerleri ve Analizler Aracılığı ile Elde Edilen Reaksiyon Sonu %H₃BO₃ ve %CaO Miktarları

Yöntem	%H ₃ BO ₃	%CaO
Teorik Hesaplamalar	17,61	0,5896
Analiz Sonuçları	17,75	0,4194
Ortam İletkenliği Yardımıyla Yapılan Hesaplamalar	17,58	0,5782

Tablo C.8.1: Konsantre Kolemanit ve %10 PA + %90 SA Asit Karışımının Reaksiyonu Sonucunda Elde Edilen Teorik Miktarlar

Madde		Başlangıç	Son	% Çözelti Bileşimi
Sülfürik Asit		41,7134 g.	-	-
Propiyonik Asit		4,6347 g.	1,3349 g.	0,14
Borik Asit		90 g.	173,0140 g.	17,89
Su		810 g.	787,1592 g	81,40
Kolemanit		92 g.	-	-
Jips	Çöken Miktar	-	71,2922 g	-
	Çözeltiye Geçen Miktar	-	1,9348 g.	0,19
Kalsiyum Propiyanat		-	3,6130 g.	0,37
Reaksiyon Sonunda Jips Hariç Toplam Çözelti Miktarı			965,1211 g.	
Reaksiyon Sonunda Toplam Çözelti Miktarı			967,0551 g.	

Tablo C.8.2: Konsantre Kolemanit ve %10 PA + %90 SA Asit Karışımının Reaksiyonu Sonucunda Elde Edilen Teorik Miktarlar ve İletkenlik Değerleri ile Hesaplanan Reaksiyon Sonu Miktarlarının Karşılaştırılması

Madde		Teorik Miktarlar	İletkenlik Değerleri ile Hesaplanan Miktarlar
Sülfürik Asit		-	-
Propiyonik Asit		1,3349 g.	1,3356 g
Borik Asit		173,0140 g.	173,0129 g.
Su		787,1592 g	787,1597 g.
Kolemanit		-	0,0012 g.
Jips	Çöken Miktar	71,2922 g	71,2927 g.
	Çözeltiye Geçen Miktar	1,9348 g.	1,9341 g.
Kalsiyum Propiyanat		3,6130 g.	3,6118 g.
Jips Hariç Toplam Çözelti Miktarı		965,1211 g.	965,1201 g.
Toplam Çözelti		967,0551 g.	967,0542 g.

Tablo C.8.3: Konsantre Kolemanit ile %10 PA + %90 SA Asit Karışımının Reaksiyonu Sonucunda Teorik Hesaplamalar, İletkenlik Değerleri ve Analizler Aracılığı ile Elde Edilen Reaksiyon Sonu %H₃BO₃ ve %CaO Miktarları

Yöntem	%H ₃ BO ₃	%CaO
Teorik Hesaplamalar	17,89	0,21
Analiz Sonuçları	17,53	0,10
Ortam İletkenliği Yardımıyla Yapılan Hesaplamalar	17,89	0,19

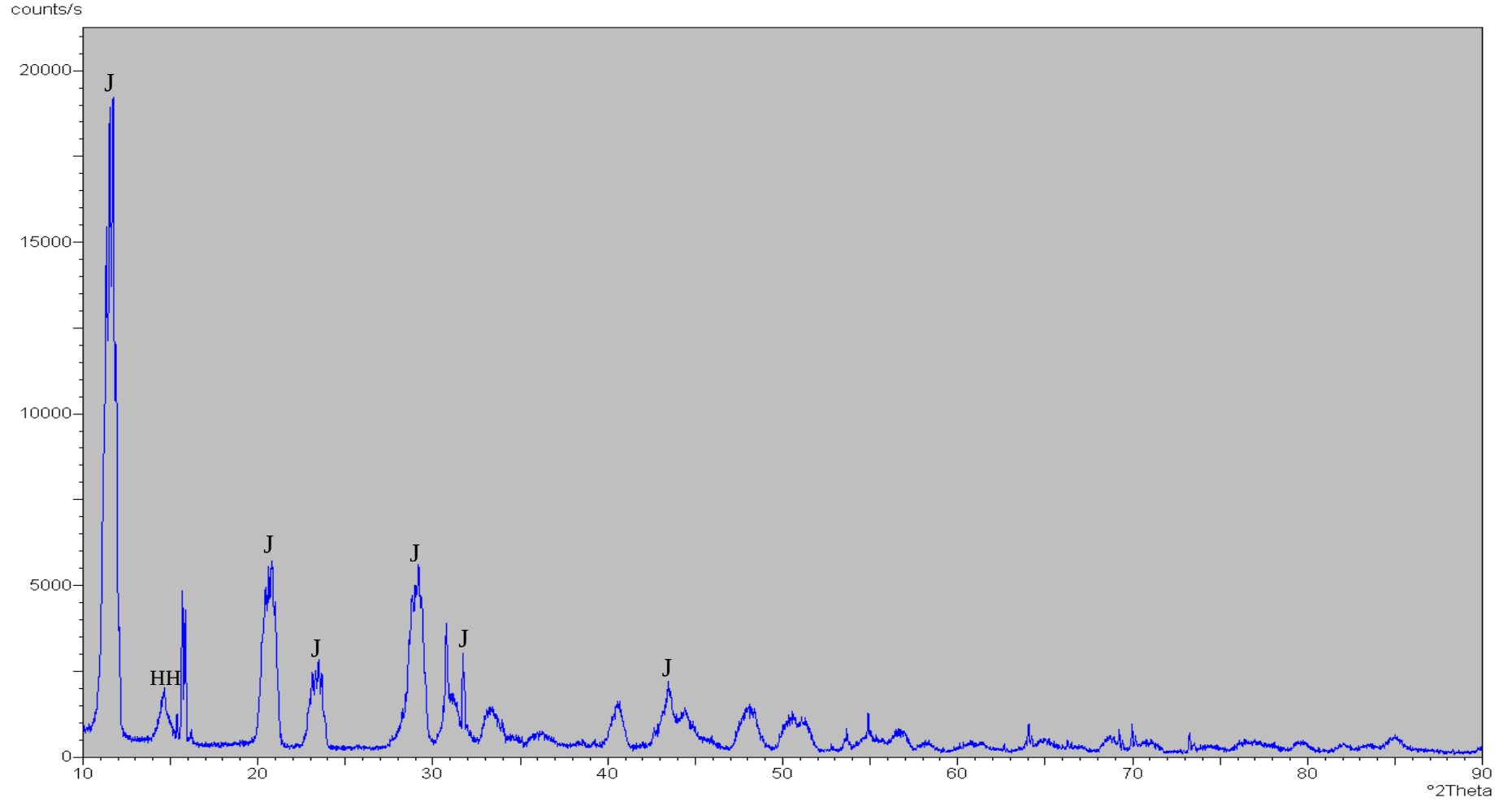
Tablo C.9.1: Konsantre Kolemanit ile %100 SA'in Reaksiyonu Sonucunda Elde Edilen Teorik Miktarlar

Madde		Başlangıç	Son	% Çözelti Bileşimi
Sülfürik Asit		44,7758 g.	0,8779 g.	0,09
Propiyonik Asit		-	-	-
Borik Asit		90 g.	173,0140 g.	17,99
Su		810 g.	785,8222 g	81,72
Kolemanit		92 g.	-	-
Jips	Çöken Miktar	-	75,1384 g	-
	Çözeltiye Geçen Miktar	-	1,9233 g.	0,20
Kalsiyum Propiyanat		-	-	-
Reaksiyon Sonunda Jips Hariç Toplam Çözelti Miktarı			959,7141 g.	
Reaksiyon Sonunda Toplam Çözelti Miktarı			961,6374 g.	

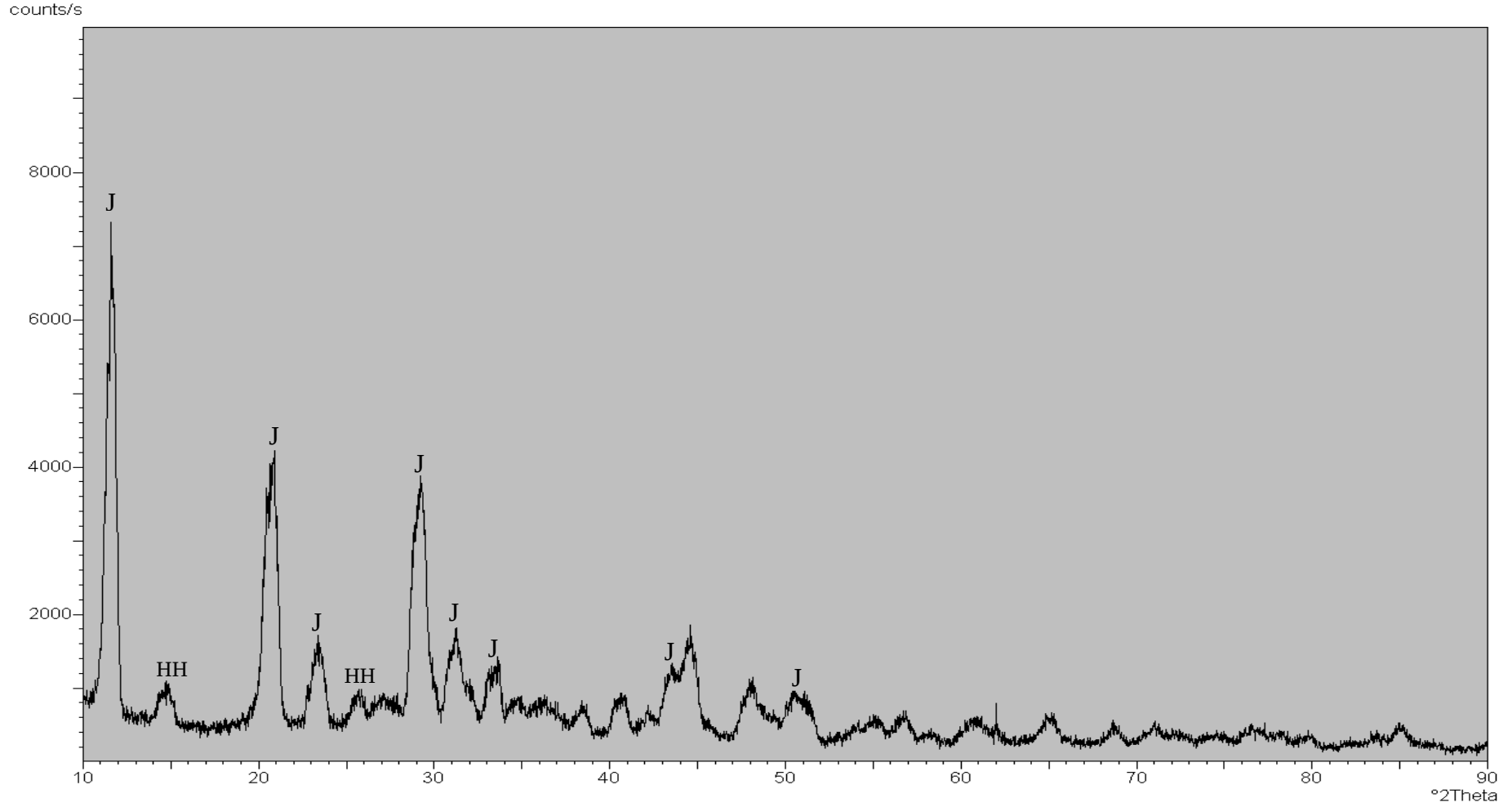
Tablo C.9.2: Konsantre Kolemanit ile %100 SA'in Reaksiyonu Sonucunda Teorik Hesaplamalar ve Analizler Aracılığı ile Elde Edilen Reaksiyon Sonu %H₃BO₃ ve %CaO Miktarları

Yöntem	%H ₃ BO ₃	%CaO
Teorik Hesaplamalar	17,99	0,065
Analiz Sonuçları	18,03	0,066

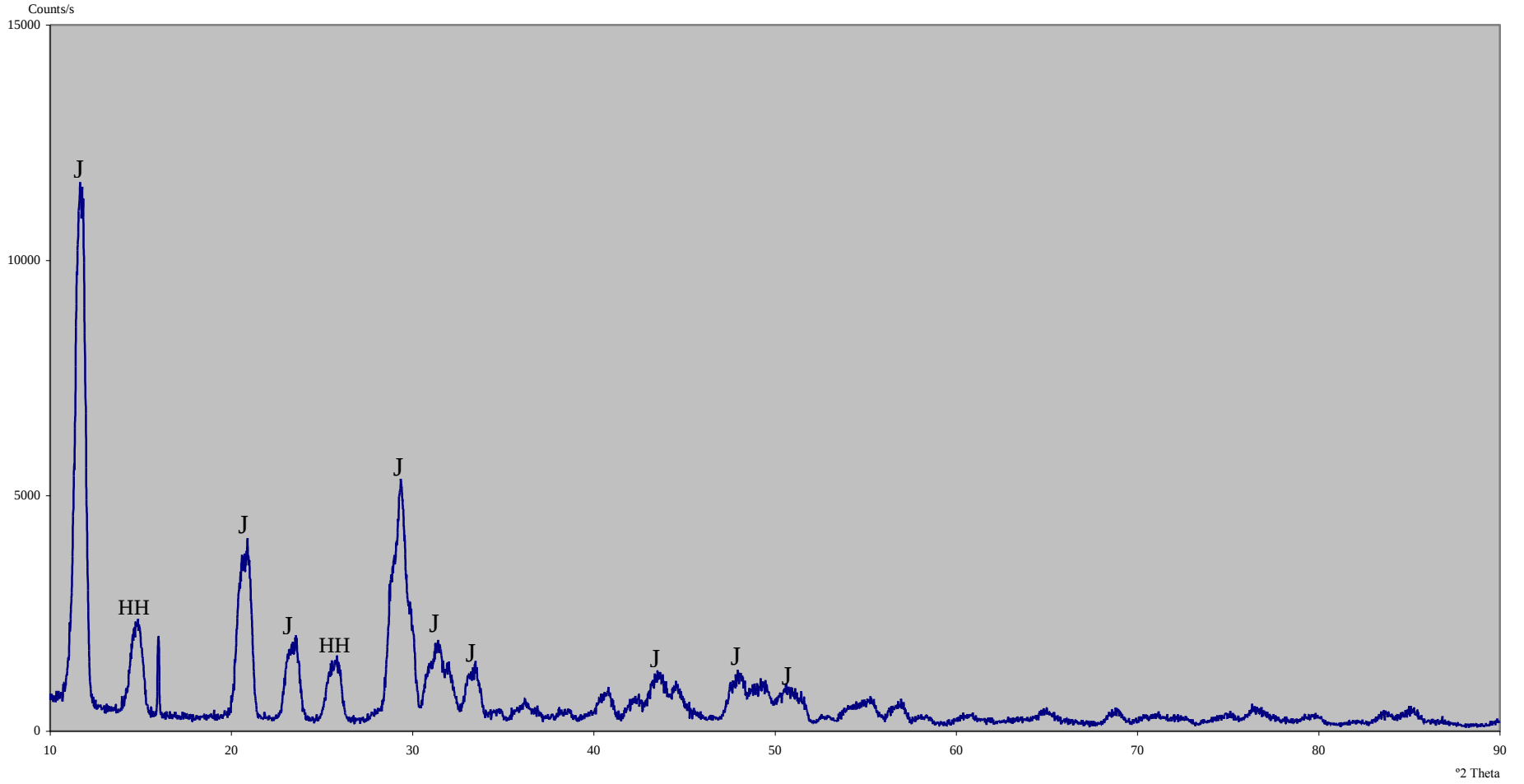
**EK D: DENEYLERDE ÇÖKEN KATININ X-IŞINLARI ANALİZ
SONUÇLARI**



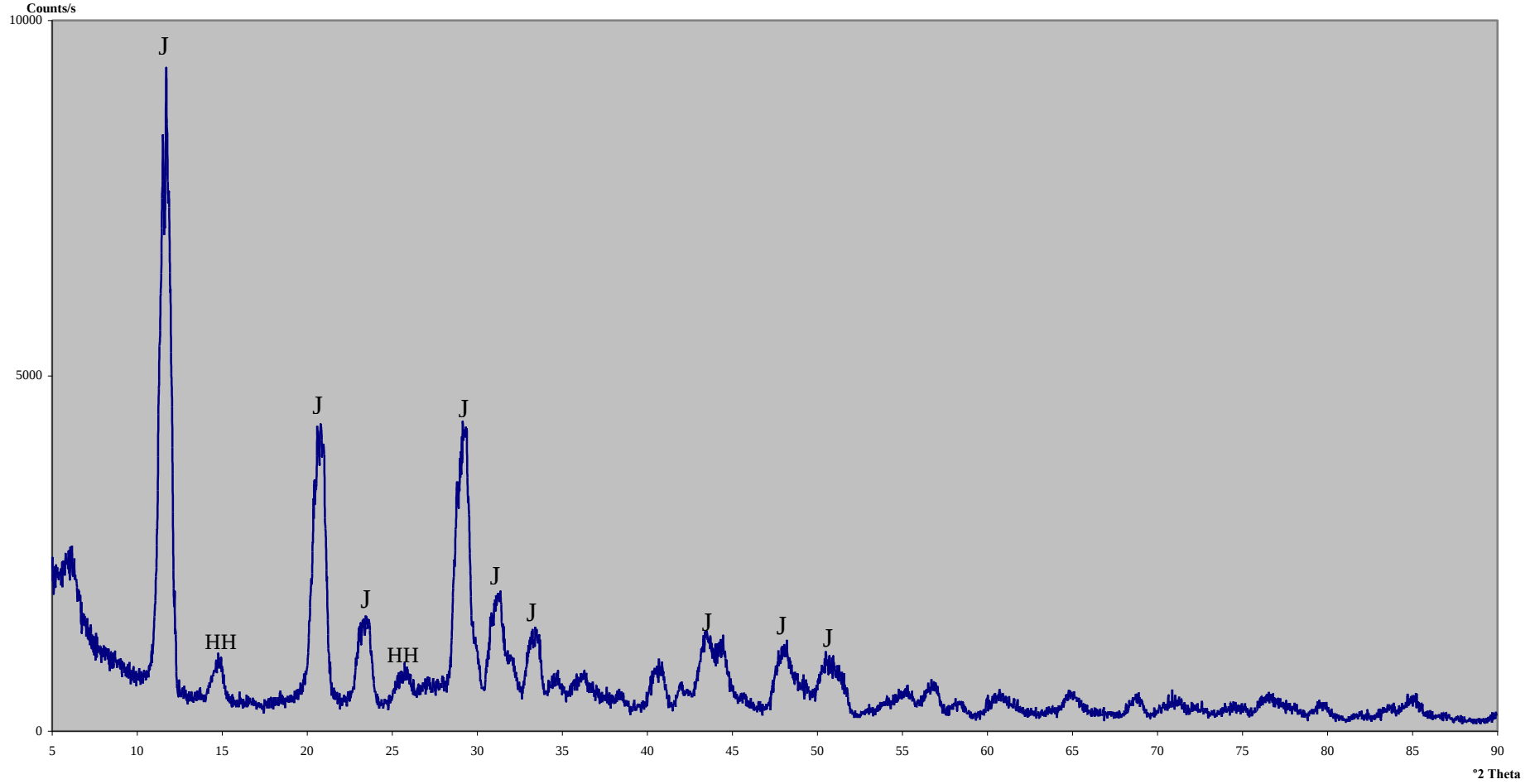
Şekil D.1: Saf Kolemanit ve %70 PA + %30 SA Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonun 120. Dakikasında Reaksiyon Ortamından Alınan Katının X Işınları Grafiği



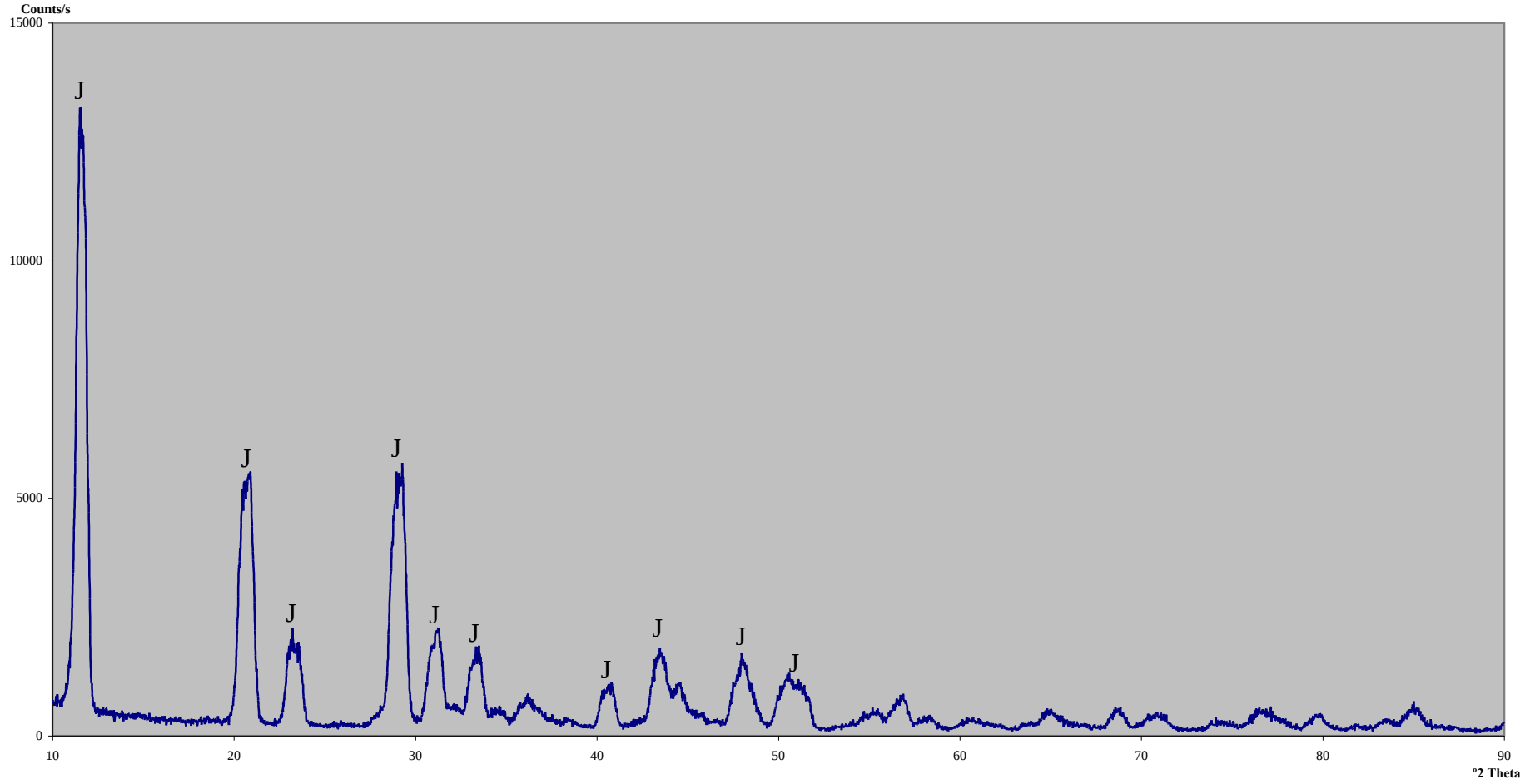
Şekil D.2: Konsantre Kolemanit ve %70 PA + %30 SA Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonun 120. Dakikasında Reaksiyon Ortamından Alınan Katının X Işınları Grafiği



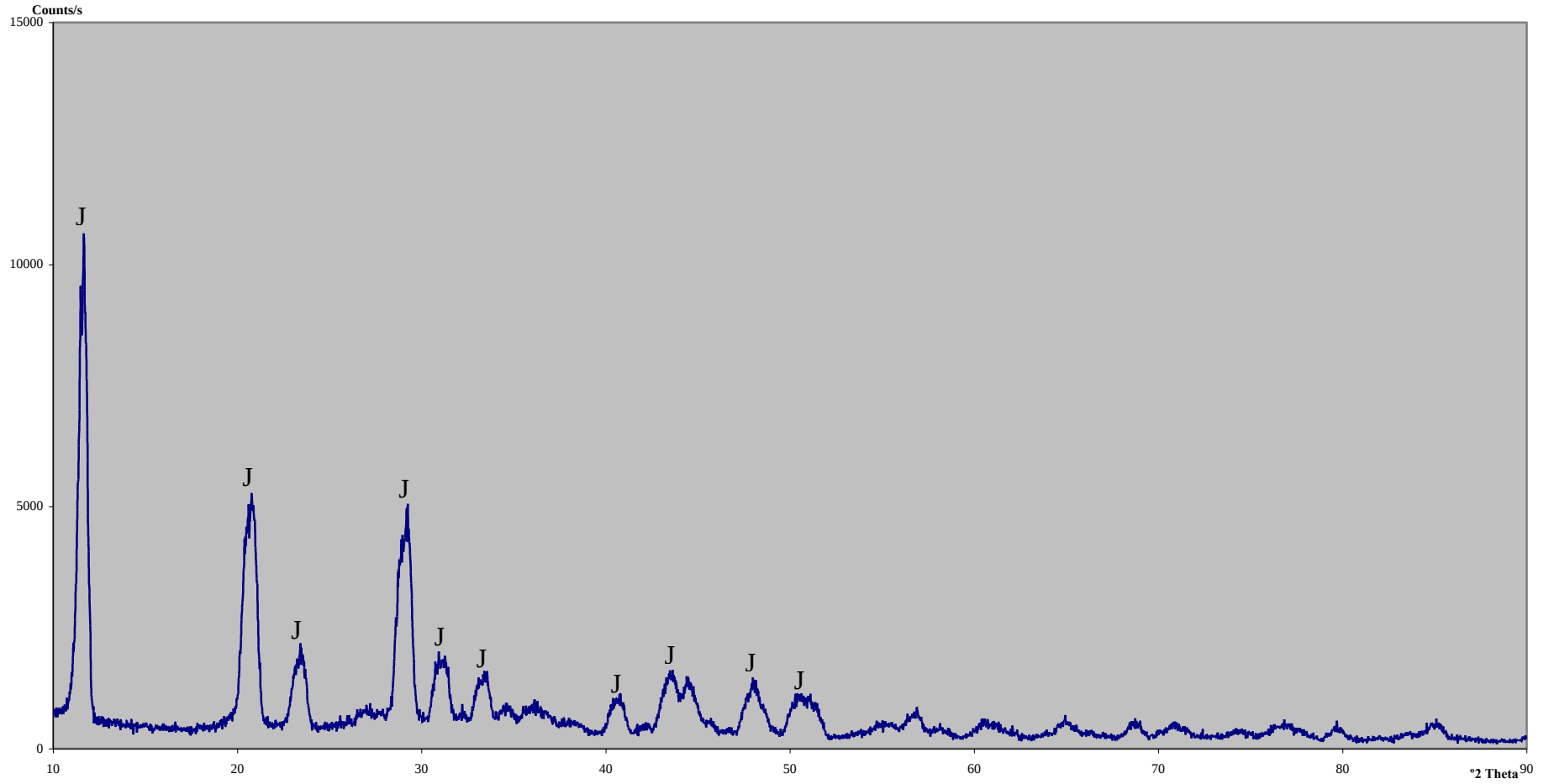
Şekil D.3: Saf Kolemanit ve %50 PA + %50 SA Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonun 120. Dakikasında Reaksiyon Ortamından Alınan Katının X Işınları Grafiği



Şekil D.4: Konsantre Kolemanit ve %50 PA + %50 SA Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonun 120. Dakikasında Reaksiyon Ortamından Alınan Katının X Işınları Grafiği



Şekil D.5: Saf Kolemanit ve %30 PA + %70 SA Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonun 60. Dakikasında Reaksiyon Ortamından Alınan Katının X Işınları Grafiği



Şekil D.6: Konsantre Kolemanit ve %30 PA + %70 SA Karışımı ile Yürütülen Reaksiyonun 60. Dakikasında Reaksiyon Ortamından Alınan Katının X Işınları Grafiği

ÖZGEÇMİŞ

C. Özge Ertekin, 1978 yılında Zonguldak'ta doğdu. İlk öğrenimini Çapa İlkokulunda, orta öğrenimini Çapa Ortaokulu'nda ve lise öğrenimini Üsküdar Fen Lisesi'nde tamamladı. 1994 yılında başladığı İ.T.Ü. Kimya–Metalurji Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'ndeki lisans eğitimini 2001 yılında bitirdi. 2001 yılından itibaren İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü-Kimya Mühendisliği Programı'nda yüksek lisans yapmaktadır.