

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KOLEMANİTTEN PROPİONİK ASİT VARLIĞINDA
BORİK ASİT ÜRETİM PROSESİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

**DOKTORA TEZİ
Y. Müh. Burcu KUŞKAY ÇELİKÖYAN**

Anabilim Dalı : KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

Programı : KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

HAZİRAN 2008

**KOLEMANİTTEN PROPİONİK ASİT VARLIĞINDA
BORİK ASİT ÜRETİM PROSESİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

**DOKTORA TEZİ
Y. Müh. Burcu KUŞKAY ÇELİKOYAN
(506022001)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 20 Mayıs 2008
Tezin Savunulduğu Tarih : 30 Haziran 2008**

**Tez Danışmanı : Prof.Dr. A. Nusret BULUTCU
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Ersan KALAFATOĞLU (M.Ü.)
Doç.Dr. Hale GÜRBÜZ (İ.T.Ü.)
Prof.Dr. Nuran DEVECİ AKSOY (İ.T.Ü.)
Doç.Dr. Perviz SAYAN (M.Ü.)**

HAZİRAN 2008

ÖNSÖZ

“Bir milletin tealisi yeraltı zenginliklerinin işlem ve değerdendirilmesine bağıdır.”

M. Kemal ATATÜRK

Dünyadaki bor rezervlerinin %70'ine sahip olan ölkemizde bor ürünleri üretiminde özel bor ürünlerinin üretimi için yeni teknolojilerin geliştirilmesi kadar birincil bor ürünlerinin üretiminde kullanılan mevcut teknolojilerin de iyileştirilmesi gereklidir. Bu çalışmada kolemanitten propionik asit varlığında borik asit üretim prosesi geliştirilerek mevcut prosesteki düşük proses veriminin ve düşük ürün kalitesinin yükseltilmesi ve çevresel etkilerin azaltılması hedeflenmiştir.

Çalışmamın her aşamasında katkılarıyla beni yönlendiren ve sürekli destekleyen değerli hocam Prof. Dr. Nusret BULUTCU'ya emekleri için en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam boyunca verdikleri fikirlerle çalışmama destek olan Prof. Dr. Ersan KALAFATOĞLU ve Doç.Dr. Hale GÜRBÜZ'e teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmamı, “Kolemanitten Yeni Bir Yöntemle Borik Asit Üretim Prosesinin Geliştirilmesi” adlı projeyle destekleyen Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü'ne ve bu projede beraber çalıştığım Şenel KARANCI'ya çok teşekkür ederim.

Çalışmam boyunca tüm analizlerimi beraber gerçekleştirdiğim Kimya Yük. Müh. Esra ENGİN'e ve deneysel çalışmalarımda yardımcı olan Yrd. Doç. Dr. Abdullah CEYHAN'a çok teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında bana inanan ve yaptıklarımın arkasında duran annem Sevgi KUŞKAY, babam Dr. Yılmaz KUŞKAY, kardeşim Gizem KUŞKAY ve eşim Dr. Murat ÇELİKOYAN'a tez çalışmam boyunca da beni destekledikleri için saygı ve sevgilerimi sunarım.

Mayıs, 2008

Burcu KUŞKAY ÇELİKOYAN

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	vi
TABLO LİSTESİ	vii
ŞEKİL LİSTESİ	ix
ÖZET	xiii
SUMMARY	xv
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. TEORİK İNCELEMELER	5
2.1 Bor Mineralleri	5
2.2 Türkiye Borat Yatakları	6
2.2.1 Borat yataklarındaki yan mineraller	7
2.2.2 Kristal yapılı kil mineralleri	8
2.3 Borik Asit	12
2.4 Borik Asit Üretim Yöntemleri	14
2.4.1 Genel bilgiler	14
2.4.2 Tinkalden borik asit üretimi	15
2.4.3 Kolemanitten borik asit üretimi	15
2.4.3.1 Kolemanitten borik asit üretimindeki safsızlık sorunları	18
2.4.3.2 Kolemanitten borik asit üretiminde zayıf asitlerin kullanımı	23
3. KULLANILAN ANALİTİK YÖNTEMLER	27
3.1 Kimyasal Analizler	27
3.1.1 Borik asit tayini	27
3.1.1.1 Kalsiyum propionat varlığında borik asit analizi için uygun yönteminin belirlenmesi	27
3.1.2 Kalsiyum Tayini	29
3.1.3 Mg, Al, Sr, Si, Na, K, Fe, As Tayinleri	29
3.2 Katılarda Mineralojik Yapının Belirlenmesi	29
3.3 Katılarda TGA Analizi	29
3.4 Reaksiyon Ortamındaki Katıların Mineralojik Yapılarının Takibi	29
4. KOLEMANİT CEVHERLERİNİN KİMYASAL VE MİNERALOGİK YAPISININ VE ASİTLERLE ETKİLEŞİMLERİNİN BELİRLENMESİ	30
4.1 Cevherin Kimyasal Analizi ve Asitlerle Etkileşimleri	30
4.2 Cevherin ve İnert Katının Mineralojik Yapılarının Belirlenmesi	36

5. BORİK ASİT ÜRETİM PROSESİNİN SEÇİMİ VE MODELLENMESİ	38
5.1 Kalsiyum Propionat Varlığında Borik Asitin Çözünürlüğünün Değişimi	40
5.2 Kalsiyum Propionat İçeren Derişik Borik Asit Çözeltilerinde Kalsiyum Boratların Çökme Riskinin İncelenmesi	43
5.3 Kalsiyum Propionat Varlığının Çözelti pH'ı Üzerine Etkisi	44
5.4 Borik Asit Üretim Prosesinin Modellenmesi	45
5.4.1 Akışkan yataklı kurutucu için kütle dengesi	48
5.4.2 Siklon için kütle dengesi	48
5.4.3 Gaz yıkayıcısı için kütle dengesi	49
5.4.4 Bant filtre ve santrifüj için kütle dengesi	50
5.4.5 Kristalizasyon ve hidrosiklon için kütle ve enerji dengeleri	51
5.4.6 Temel reaksiyonlar	53
5.4.7 Toplam kütle dengesi	54
5.4.8 İkinci ana çözelti tankı için kütle dengesi	56
5.4.9 Yeniden süspansiyonlaştırma tankı için kütle dengesi	57
5.4.10 İkinci filtrasyon için kütle dengesi	58
5.4.11 Kek yıkama için kütle dengesi	58
5.4.12 Birinci ana çözelti tankı için kütle dengesi	59
6. KESİKLİ REAKSİYON VE FİLTRASYON DENEYLERİ	60
6.1 Deneysel Düzenegi	60
6.2 Deneylerin Yürütülmesi	61
6.3 Reaksiyonun Takibi	63
6.4 Çözeltiye Safsızlık Geçiş Hızları	67
6.4.1 Magnezyumun çözeltiye geçiş hızı	68
6.4.2 Silisyumun çözeltiye geçiş hızı	68
6.4.3 Stronsiyum çözeltiye geçiş hızı	72
6.4.4 Arseniğin çözeltiye geçiş hızı	73
6.4.5 Demirin çözeltiye geçiş hızı	76
6.4.6 Alüminyum çözeltiye geçiş hızı	78
6.4.7 Sodyumun çözeltiye geçiş hızı	81
6.4.8 Potasyumun çözeltiye geçiş hızı	82
6.5 Kesikli Reaksiyon Deneyleri Sonunda Ele Geçen Süspansiyonların Filtrasyon Hızları	82
6.6 Yıkama Testleri	89
6.7 Reaksiyonun Raman Spektrometresi ile Takibi	89
7. Sürekli Reaksiyon ve Filtrasyon Deneyleri	91
7.1. Deney Düzenegi ve Deneylerin Yürütülüşü	91
7.2 Reaksiyonların Takibi	95
7.3 Çözeltiye Geçen Safsızlık Konsantrasyonları	96
7.3.1 Magnezyumun çözeltiye geçişi	98
7.3.2 Silisyum çözeltiye geçişi	99

7.3.3 Stronsiyumun çözeltiye geçişi	100
7.3.4 Arseniğin çözeltiye geçişi	101
7.3.5 Demirin çözeltiye geçişi	102
7.3.6 Alüminyumun çözeltiye geçişi	102
7.3.7 Sodyumun çözeltiye geçişi	103
7.3.8 Potasyumun çözeltiye geçişi	103
7.4 Filtrasyon Hızları	104
7.5 Yıkama Testleri	107
8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	109
KAYNAKLAR	114
EKLER	118
ÖZGEÇMİŞ	153

KISALTMALAR

SA	: Sülfürik asit
PA	: Propionik asit
BA	: Borik asit
CP	: Kalsiyum propionat
AÇ	: Ana çözelti
ORP	: Oksidasyon redüksiyon potansiyeli

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1 Bazı Önemli Bor Mineralleri	5
Tablo 2.2 Dünya Bor Rezervlerinin Ülkelere Göre Dağılımı	6
Tablo 2.3 Kristal Yapılı Kil Minerallerinin Sınıflandırılması	8
Tablo 2.4 90 °C' deki Borik Asit Çözeltilerinin pH Değerleri	13
Tablo 2.5 Değişik Bor Mineralleri ve Farklı Asit/ Asit Karışımları Kullanılarak Yapılan Çalışmalardan Bazı Örnekler.....	14
Tablo 2.6 Jipsin Borik Asit Çözeltilerindeki Ortalama Çözünürlüğü	17
Tablo 2.7 88°C' de % 18 H ₃ BO ₃ Çözeltilerinde Kolemanit Çözünmesinin pH' a Etkisi.....	18
Tablo 2.8 Reaksiyon Kademesinde Derişik Çözelti Konsantrasyonu Düşürülmesi ile Farklılaştırılan H ₂ SO ₄ Konsantrasyonunun Çözeltiye Geçen Mg Konsantrasyonuna Etkisi.....	21
Tablo 3.1 Titrasyon Eğrileri Çıkarılan Numunelerin İçerikleri ve Titrasyon Koşulları	28
Tablo 4.1 Beş Farklı Kolemanit Cevherine Ait İnert Katıların Kompleksleştirme İşlemi Uygulandığı ve Uygulanmadığı Durumlar İçin Elde Edilen Analiz Sonuçları.....	31
Tablo 4.2 1. Numune İçin Toplu Analiz Sonuçları	32
Tablo 4.3 2. Numune İçin Toplu Analiz Sonuçları	32
Tablo 4.4 3. Numune İçin Toplu Analiz Sonuçları	32
Tablo 4.5 4. Numune İçin Toplu Analiz Sonuçları	33
Tablo 4.6 5. Numune İçin Toplu Analiz Sonuçları	33
Tablo 4.7 Değişik Tenörlü Kolemanit Cevherlerinin Sulu Propionik Asit Varlığında Çözündürülmesi Sonucu Elde Edilen İnert Katının Cevherdeki Yüzdesi	36
Tablo 4.8 Kolemanit Cevherinde Bulunabilecek Kil ve Feldspat Minerallerinin Kimyasal Yapısı	37
Tablo 5.1 Kalsiyum Propionatın Sudaki Çözünürlüğü	40
Tablo 5.2 Borik Asitin 75°C'deki Çözünürlüğünün Kalsiyum Propionat Varlığında Değişimi	42
Tablo 5.3 Akışkan Yataklı Kurutucu İçin Kurulan Kütle Dengesi	48
Tablo 5.4 Akışkan Yataklı Kurutucu İçin Hesaplanan Akım Değerleri	48
Tablo 5.5 Siklon İçin Kurulan Kütle Dengesi	49
Tablo 5.6 Siklon İçin Hesaplanan Akım Değerleri	49
Tablo 5.7 Gaz Yıkayıcısı İçin Kurulan Kütle Dengesi.....	50
Tablo 5.8 Gaz Yıkayıcısı İçin Hesaplanan Akım Değerleri.....	50
Tablo 5.9 Bant Filtre ve Santrifüj İçin Kurulan Kütle Dengesi	51
Tablo 5.10 Bant Filtre ve Santrifüj İçin Hesaplanan Akım Değerleri.....	51
Tablo 5.11 Kristalizör ve Hidrosiklon İçin Kurulan Kütle Dengesi	52
Tablo 5.12 Kristalizör ve Hidrosiklon İçin H ₃ BO ₃ Dengesi	52
Tablo 5.13 Kristalizör ve Hidrosiklon İçin Enerji Dengesi.....	52

Tablo 5.14	Kristalizör ve Hidrosiklon İçin Hesaplanan Akım Değerleri.....	53
Tablo 5.15	Reaksiyon Özeti	55
Tablo 5.16	Prosesin Toplam Kütle Dengesi.....	56
Tablo 5.17	Prosesin Toplam H_3BO_3 Dengesi.....	56
Tablo 5.18	Tüm Prosese Giren/Çıkan Ana Akım Değerleri	56
Tablo 5.19	Prosesin Toplam H_3BO_3 Debileri.....	56
Tablo 5.20	İkinci Ana Çözelti Tankı İçin Hesaplanan Akım Değerleri.....	57
Tablo 5.21	İkinci Ana Çözelti Tankına Giren/Çıkan Akımlar	57
Tablo 5.22	İkinci Filtrasyon İçin Hesaplanan Akım Değerleri	58
Tablo 5.23	Kek Yıkama İçin Hesaplanan Akım Değerleri	59
Tablo 5.24	Birinci Ana Çözelti Tankı İçin Hesaplanan Akım Değerleri	59
Tablo 6.1	Kesikli Deneylerde Kullanılan Madde Miktarları.....	62
Tablo 6.2	Farklı Kolemanit Cevherleri ve Değişik Oranlı Sülfürik Asit/Propionik Asit Karışımları Kullanılarak Gerçekleştirilen Reaksiyonlarda Çözeltideki Teorik Olarak Hesaplanan CaO Miktarları.....	63
Tablo 6.3	%40.5 B_2O_3 İçeren Kolemanit Cevherinin 88°C’de %18’lik H_3BO_3 Çözeltisindeki Çözünürlüğünün Zamanla Değişimi	67
Tablo 6.4	Analitik Safılıktaki Kalsiyum Propionat Kullanılarak Hazırlanan %1’lik Kalsiyum Propionat Çözeltisindeki Safsızlık Konsantrasyonları	68
Tablo 6.5	%40.5’luk Kolemanit Cevheri ve Değişik Asit Karışımları Kullanılarak Elde Edilen Borik Asitin Kademeli Yıkınması Sonucu Bileşimlerdeki Değişiklikler	89
Tablo 7.1	Sürekli Reaksiyon ve Filtrasyon Deneylerinde Kullanılan Besleme Debileri, Kullanılan Çözelti Miktarları ve Bileşimleri.....	92
Tablo 7.1	(devamı): Sürekli Reaksiyon ve Filtrasyon Deneylerinde Kullanılan Besleme Debileri, Kullanılan Çözelti Miktarları ve Bileşimleri.....	93
Tablo 7.2	Sürekli Reaksiyon Sisteminde Gerçekleştirilen Reaksiyonların Takibi .	96
Tablo 7.3	Sürekli Reaksiyon Deneylerinde Çözeltideki Safsızlık Konsantrasyonları.....	97
Tablo 7.4	Gıda Safılığındaki Kalsiyum Propionat Kullanılarak Hazırlanan %1’lik Kalsiyum Propionat Çözeltisindeki Safsızlık Konsantrasyonları	98
Tablo 7.5	%40.5 B_2O_3 İçeren Kolemanit Cevherinin Farklı Asit Karışımlarıyla Kesikli ve Sürekli Reaksiyonları Sonucunda Çözeltiye Geçen Magnezyum, Silisyum, Sodyum Ve Potasyum Konsantrasyonları.....	105
Tablo 7.6	Yıkama Kademesinde Elde Edilen Çözelti ve Kek Bileşimleri.....	108

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1: İllitin Değişik pH'larda Çözündürülmesi Sonucunda Çözeltiliye Geçen Silisyum Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi	10
Şekil 2.2: a) Bentonitin Çözünme Hızına Sıcaklığın Etkisi b) Bentonitin Çözünme Hızına pH'ın Etkisi	11
Şekil 2.3: Smektit SAz-1 Referans Numunesinin Çözünme Hızının (Silisyum Bazında) pH ve Sıcaklıkla Değişimi	11
Şekil 2.4: Borik Asitin Sudaki Çözünürlüğünün Sıcaklıkla Değişimi	13
Şekil 2.5: CaSO ₄ 'ın Sudaki Çözünürlüğü.....	16
Şekil 2.6: %38 B ₂ O ₃ İçeren Kolemanit Cevherinin Farklı Bileşimlerdeki Asetik Asit/ Sülfürik Asit Karışımları ile Yapılan Reaksiyonları Sonucu Çözeltiliye Geçen Mg Konsantrasyonu.....	24
Şekil 2.7: Saf Kolemanitin Farklı Bileşimlerdeki Asetik Asit/Sülfürik Asit Karışımları ile Reaksiyonlarında Çözeltideki Borik Asit Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi	25
Şekil 2.8: %44.1 B ₂ O ₃ İçeren Kolemanit Cevherinin Değişik Bileşimlerdeki Propionik Asit /Sülfürik Asit Karışımları ile Reaksiyonlarında Çözeltideki Borik Asit Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi	26
Şekil 2.9: %44.1 B ₂ O ₃ İçeren Kolemanit Cevherinin Farklı Bileşimlerdeki Propionik Asit/ Sülfürik Asit Karışımları ile Yapılan Reaksiyonları Sonucu Çözeltiliye Geçen MgO Konsantrasyonu.....	26
Şekil 5.1: Saf Kolemanit Mineralinin Farklı Asit Karışımları ile Reaksiyonlarında İletkenlik Değişimleri.....	39
Şekil 5.2: Borik Asitin 25°C'deki Çözünürlüğünün Kalsiyum Propionat Varlığında Değişimi	41
Şekil 5.3: Borik Asitin 35°C'deki Çözünürlüğünün Kalsiyum Propionat Varlığında Değişimi	42
Şekil 5.4: Borik Asitin 75°C'deki Çözünürlüğünün Kalsiyum Propionat Varlığında Değişimi	42
Şekil 5.5: Değişik Miktarlarda Kalsiyum Propionat İçeren Borik Asit Çözeltilerinin İletkenliğinin Zamanla Değişimi (75°C).....	43
Şekil 5.6: Değişik Miktarlarda Kalsiyum Propionat İçeren Borik Asit Çözeltilerinin İletkenliğinin Zamanla Değişimi (88°C).....	44
Şekil 5.7: %18 H ₃ BO ₃ İçeren Çözeltilerde 2 Farklı Kalsiyum Propionat Konsantrasyonu İçin Çözelti pH'ının Serbest H ₂ SO ₄ Konsantrasyonu ile Değişimi	45
Şekil 5.8: %45.5'lik Kolemanit Cevheri, %80 Sülfürik Asit ve %20 Propionik Asite Eşdeğer Miktarda Kalsiyum Propionat Kullanılarak Gerçekleştirilen Sürekli Üretim Prosesinin Akım Diyagramı.....	47
Şekil 5.9: Akışkan Yataklı Kurutucunun Giriş/Çıkış Akımları.....	48
Şekil 5.10: Siklonun Giriş/Çıkış Akımları	49
Şekil 5.11: Gaz Yıkayıcısının Giriş/Çıkış Akımları.....	49

Şekil 5.12:	Bant Filtre ve Santrifüjün Giriş/Çıkış Akımları	50
Şekil 5.13:	Kristalizör ve Hidrosiklonun Giriş/Çıkış Akımları	52
Şekil 5.14:	Tüm Proses İçin Giriş/Çıkış Akımları	54
Şekil 5.15:	İkinci Ana Çözelti Tankının Giriş/Çıkış Akımları	57
Şekil 5.16:	Yeniden Süspansiyonlaştırma Tankının Giriş/Çıkış Akımları	57
Şekil 5.17:	İkinci Filtrasyonun Giriş/Çıkış Akımları	58
Şekil 5.18:	Kek Yıkama İçin Giriş/Çıkış Akımları	58
Şekil 5.19:	Birinci Ana Çözelti Tankının Giriş/Çıkış Akımları	59
Şekil 6.1:	Kesikli Reaksiyonların ve Filtrasyonun Yürütüldüğü Deney Düzenegi.....	60
Şekil 6.2:	%45.5'luk Kolemanit Cevheri, %80 Sülfürik Asit ve %20 Propionik Asit Kullanılarak Gerçekleştirilen Modelin Akım Diyagramı.....	61
Şekil 6.3:	Değişik Tenörlü Kolemanit Cevherleri ve Değişik Sülfürik Asit/Propionik Asit Karışımları Kullanılarak Gerçekleştirilen Reaksiyonlarda H_3BO_3 Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi	65
Şekil 6.4:	Değişik Tenörlü Kolemanit Cevherleri ve Değişik Sülfürik Asit/Propionik Asit Karışımları Kullanılarak Gerçekleştirilen Reaksiyonlarda CaO Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi	66
Şekil 6.5:	Farklı Kolemanit Cevherleri İçin Yürütülen Reaksiyonlarda Magnezyumun Çözeltiye Geçiş Hızları	70
Şekil 6.6:	Farklı Kolemanit Cevherleri İçin Yürütülen Reaksiyonlarda Silisyumun Çözeltiye Geçiş Hızları	71
Şekil 6.7:	Farklı Kolemanit Cevherleri İçin Yürütülen Reaksiyonlarda Stronsiyumun Çözeltiye Geçiş Hızları	74
Şekil 6.8:	Farklı Kolemanit Cevherleri İçin Yürütülen Reaksiyonlarda Arseniğin Çözeltiye Geçiş Hızları.....	75
Şekil 6.9:	Farklı Kolemanit Cevherleri İçin Yürütülen Reaksiyonlarda Demirin Çözeltiye Geçiş Hızları	77
Şekil 6.10:	$Fe(OH)_3$ İçin Denge Çözünürlük Diyagramı.....	78
Şekil 6.11:	$Al(OH)_3$ İçin Denge Çözünürlük Diyagramı.....	79
Şekil 6.12:	Farklı Kolemanit Cevherleri İçin Yürütülen Reaksiyonlarda Alüminyumun Çözeltiye Geçiş Hızları	80
Şekil 6.13:	Farklı Kolemanit Cevherleri İçin Yürütülen Reaksiyonlarda Sodyumun Çözeltiye Geçiş Hızları	83
Şekil 6.14:	Farklı Kolemanit Cevherleri İçin Yürütülen Reaksiyonlarda Potasyumun Çözeltiye Geçiş Hızları.....	84
Şekil 6.15:	Farklı Kolemanit Cevherleri İle Yürütülen Kesikli Reaksiyonlar Sonucu Ele Geçen Süspansiyonlar İçin Filtrasyon Hızları	86
Şekil 6.16:	Filtrasyon Hızlarının Kolemanit Cevherinin Tenörüne Gore Kıyaslanması	87
Şekil 6.17:	%45.5 B_2O_3 İçeren Cevherle Yürütülen Reaksiyonlardan Çıkan Çamurun Fotoğrafları	88
Şekil 7.1:	Sürekli Reaksiyon Deneylerinin Gerçekleştirildiği Deney Düzenegi	94
Şekil 7.2:	Farklı Kolemanit Cevherleri İle Yürütülen Sürekli Reaksiyonlar Sonucu Ele Geçen Süspansiyonlar İçin Filtrasyon Hızları	106
Şekil A.1:	Farklı Numuneler İçin Titrasyon Eğrileri (Titrasyon aralığı pH 6-8.2)	120
Şekil A.2:	Farklı Numuneler İçin Titrasyon Eğrileri (Titrasyon aralığı pH 8.2-8.2).....	121
Şekil B.1:	%40.5'luk Kolemanit Cevherine Ait İnert Katının TGA Analizi	123
Şekil B.2:	%38.0'lik Kolemanit Cevherine Ait İnert Katının TGA Analizi	124

Şekil B.3:	%41.5'lük Kolemanit Cevherine Ait İnert Katının TGA Analizi	125
Şekil B.4:	%42.4'lük Kolemanit Cevherine Ait İnert Katının TGA Analizi	126
Şekil B.5:	%45.5'lük Kolemanit Cevherine Ait İnert Katının TGA Analizi	127
Şekil C.1:	Değişik Tenörlü Kolemanit Numunelerine Ait X-ışınları Kırınım Desenleri (5-30°).....	129
Şekil C.2:	Değişik Tenörlü Kolemanit Numunelerine Ait X-ışınları Kırınım Desenleri (30-40°).....	130
Şekil C.3:	Değişik Tenörlü Kolemanit Numunelerine Ait X-ışınları Kırınım Desenleri (40-60°).....	131
Şekil D.1:	Propionik Asit Varlığında Bozunmayan İnert Katılara Ait X-Işınları Kırınım Desenleri (5-29°)	133
Şekil D.2:	Propionik Asit Varlığında Bozunmayan İnert Katılara Ait X-Işınları Kırınım Desenleri (29-60°)	134
Şekil E.1:	Değişik Miktarda Kalsiyum Propionat İçeren 75°C'deki Borik Asit Çözeltilerinde Çöken Maddelerin X-ışınları Kırınım Desenleri (5- 25°).....	136
Şekil E.2:	Değişik Miktarda Kalsiyum Propionat İçeren 75°C'deki Borik Asit Çözeltilerinde Çöken Maddelerin X-ışınları Kırınım Desenleri (25- 38°).....	137
Şekil E.3:	Değişik Miktarda Kalsiyum Propionat İçeren 75°C'deki Borik Asit Çözeltilerinde Çöken Maddelerin X-ışınları Kırınım Desenleri (38- 60°).....	138
Şekil F.1:	%45.5'lik Kolemanit Cevheri, %65 Sülfürik Asit ve %35 Propionik Asite Eşdeğer Miktarda Kalsiyum Propionat Kullanılarak Gerçekleştirilen Sürekli Üretim Prosesinin Akım Diyagramı	140
Şekil F.2:	%45.5'lik Kolemanit Cevheri, %50 Sülfürik Asit ve %50 Propionik Asite Eşdeğer Miktarda Kalsiyum Propionat Kullanılarak Gerçekleştirilen Sürekli Üretim Prosesinin Akım Diyagramı	141
Şekil F.3:	%45.5'lik Kolemanit Cevheri, %100 Sülfürik Asit Kullanılarak Gerçekleştirilen Sürekli Üretim Prosesinin Akım Diyagramı	142
Şekil F.4:	%40.5'lik Kolemanit Cevheri, %80 Sülfürik Asit ve %20 Propionik Asite Eşdeğer Miktarda Kalsiyum Propionat Kullanılarak Gerçekleştirilen Sürekli Üretim Prosesinin Akım Diyagramı	143
Şekil F.5:	%40.5'lik Kolemanit Cevheri, %65 Sülfürik Asit ve %35 Propionik Asite Eşdeğer Miktarda Kalsiyum Propionat Kullanılarak Gerçekleştirilen Sürekli Üretim Prosesinin Akım Diyagramı	144
Şekil F.6:	%40.5'lik Kolemanit Cevheri, %50 Sülfürik Asit ve %50 Propionik Asite Eşdeğer Miktarda Kalsiyum Propionat Kullanılarak Gerçekleştirilen Sürekli Üretim Prosesinin Akım Diyagramı	145
Şekil F.7:	%40.5'lik Kolemanit Cevheri, %100 Sülfürik Asit Kullanılarak Gerçekleştirilen Sürekli Üretim Prosesinin Akım Diyagramı	146
Şekil F.8:	%42.4'lük Kolemanit Cevheri, %80 Sülfürik Asit ve %20 Propionik Asite Eşdeğer Miktarda Kalsiyum Propionat Kullanılarak Gerçekleştirilen Sürekli Üretim Prosesinin Akım Diyagramı	147
Şekil F.9:	%42.4'lük Kolemanit Cevheri, %65 Sülfürik Asit ve %35 Propionik Asite Eşdeğer Miktarda Kalsiyum Propionat Kullanılarak Gerçekleştirilen Sürekli Üretim Prosesinin Akım Diyagramı	148
Şekil F.10:	%42.4'lük Kolemanit Cevheri, %50 Sülfürik Asit ve %50 Propionik Asite Eşdeğer Miktarda Kalsiyum Propionat Kullanılarak Gerçekleştirilen Sürekli Üretim Prosesinin Akım Diyagramı	149

Şekil F.11: %42.4'lük Kolemanit Cevheri, %100 Sülfürik Asit Kullanılarak Gerçekleştirilen Sürekli Üretim Prosesinin Akım Diyagramı	150
Şekil G.1: Jips ve Hemihidrata Ait Raman Spektrumları	152
Şekil G.2: Saf Kolemanitin%100 Sülfürik Asit ile Reaksiyonunda Reaksiyon Ortamından Değişik Zamanlarda Elde Edilen Raman Spektrumları	153

KOLEMANİTTEN PROPİONİK ASİT VARLIĞINDA BORİK ASİT ÜRETİM PROSESİNİN GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Kolemanitten borik asit üretiminde kullanılan mevcut yöntemdeki en önemli sorun kolemanit cevheri içindeki yan minerallerin reaksiyon ortamında bozunarak safsızlık sorunu yaratmasıdır. Özellikle yüksek çözünürlüklü safsızlıkların çözeltideki konsantrasyonları gittikçe artmakta ve bu durum, ürün kalitesinin istenilen değerde tutulabilmesi için proseste çözelti deşarjına sebep olmakta, bu nedenle proses verimi düşmekte ve çevresel problemler ortaya çıkmaktadır.

Bu çalışmanın amacı, reaksiyonun sülfürik asit yanında propionik asit veya kalsiyum propionat katkılı ortamda gerçekleştirilerek proseste safsızlık kontrolünün yapıp yapılamayacağını araştırmak, uygun proses koşullarını belirlemek ve sadece sülfürik asit kullanılan klasik proseste alternatif olabilecek uygulanabilirliğe sahip yeni bir prosesi geliştirmektir.

Kolemanitten borik asit üretiminde çözeltiye geçen safsızlıklar kolemanit cevherindeki yan minerallerden kaynaklandığı için proseste giren cevherin kimyasal ve mineralojik yapısının ve asitlerle etkileşiminin bilinmesi gereklidir. Bu amaçla, öncelikle beş adet değişik tenörlü kolemanit cevherinin kimyasal ve mineralojik yapıları belirlenmiştir. Daha sonra bu cevherlerin %10'luk propionik asit çözeltileriyle bozundurulması sonucu çözeltiye yalnızca propionik asit varlığında ne kadar safsızlık geçişi olduğu, bu bozundurma sonucunda bozunmadan kalan katıların miktarları ve bu inert katıların kimyasal ve mineralojik yapıları belirlenmiştir. Bu cevherler sulu sülfürik asit çözeltiğinde de bozundurularak çözeltiye geçen safsızlık miktarları bulunmuştur. Propionik ve sülfürik asitli bozundurmalarla çözelti ortamında çökmeyeceği kesin olan sodyum, potasyum, magnezyum ve alüminyumun çözeltideki konsantrasyonları kıyaslandığında, propionik asitli ortamın kil ve feldspat minerallerinin bozunmasını engelleyebileceği görülmüştür.

Proses modeli için farklı alternatifler değerlendirilerek proseste devreden bileşenin kalsiyum propionat olduğu model seçilmiştir. Modellemede kullanılacak gerekli parametreler belirlenmiş ve bu parametreler de kullanılarak mevcut üretim tesisi ile aynı üretim kapasiteli bir borik asit üretim tesisi modellenmiştir. Kesikli ve sürekli reaksiyon ve filtrasyon deneyleri bu modele uygun olarak gerçekleştirilmiştir.

Değişik oranda propionik asit-sülfürik asit karışımları ve değişik tenörlü kolemanit cevherleri kullanılarak kesikli reaktörde gerçekleştirilen reaksiyonlarda reaksiyonun yürüyüşü kimyasal analizlerle izlenmiş, safsızlıkların çözeltiye geçiş hızları belirlenmiş ve reaksiyon sonucu ele geçen süspansiyonun sabit basınç farkında filtrasyon hızları ölçülmüştür. Modele uygun olarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda ele geçen çözeltilerin borik asit ve kalsiyum içeriklerine dayanarak, kalsiyum propionatın üretim çözeltisindeki konsantrasyonunun %3'ün altında kalması şartıyla, reaksiyonların modele uygun olarak gerçekleştiği belirlenmiştir. Çözeltiye safsızlık

geçiş reaksiyona giren asitlerin etkisiyle olabileceği gibi, çözeltiye safsızlık veren mineral veya bileşiklerin derişik borik asit çözeltisinde çözünmesinden de kaynaklanabilir. Bu sebeple, öncelikle reaksiyon koşullarında borik asit çözeltisine geçen safsızlık konsantrasyonları kaçınılması mümkün olmayan konsantrasyonlar olarak belirlenmiştir. Bu konsantrasyonlar da dikkate alındığında çözeltiye geçen magnezyum ve silis konsantrasyonlarının propionik asit varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlar için önemli ölçüde azaltıldığı, sodyum ve potasyum geçişinin ise hemen hemen engellendiği görülmüştür. Reaksiyon ürünlerinin filtrasyonlarında, ortamdaki kalsiyum propionat oranı arttıkça filtrasyon hızının düştüğü, bu düşüşün sebebinin ise çözeltide kalsiyum propionat varlığının kil minerallerini şişirerek dağıtması olduğu belirlenmiştir.

Değişik tenörlü kolemanit cevherlerinin saf sülfürik asit ve değişik oranlı sülfürik asit propionik asit karışımları ile reaksiyonları sürekli reaksiyon sisteminde gerçekleştirilerek reaksiyonların modellenen şekilde gerçekleşip gerçekleşmediği araştırılmış ve tek önemli farklılığın filtre keklerinin %60 olarak öngörülen katı içeriğinin %50 olduğu bulunmuştur. Sürekli sistemde yürütülen reaksiyonlar sonucu çözeltiye geçen safsızlık konsantrasyonları belirlenmiştir. Kesikli reaksiyon deneylerinde elde edilen sonuçlara benzer olarak magnezyum, silis, sodyum ve potasyumun çözeltiye geçişinin önemli ölçüde azaltıldığı ve çözeltiye geçen diğer safsızlıkların da reaksiyon koşullarında uygun seviyede kaldığı belirlenmiştir. Reaksiyonlar sonucu ele geçen süspansiyonların sabit basınç farkında birinci ve ikinci filtrasyon hızlarının ölçülmesinden kesikli yürütülen deneylerdeki benzer sonuç elde edilmiştir. İkinci filtrasyondan elde edilen filtre keklerine modele uygun olacak şekilde yıkama testleri yapılmış ve yıkama etkinliğinin modelde öngörülenden daha yüksek olduğu bulunmuştur.

Sonuç olarak, bu çalışma ile kolemanitten sülfürik asit kullanılarak borik asit üretiminde ortamda kalsiyum propionat bulundurulmasına dayanan yeni üretim prosesinde çözeltiye safsızlık geçişini azaltılarak ürün kalitesinin ve proses veriminin yükseltilebileceği ve prosesin çevresel etkisinin azaltılabileceği gösterilmiştir.

DEVELOPMENT OF BORIC ACID PRODUCTION PROCESS IN THE PRESENCE OF PROPIONIC ACID

SUMMARY

The most important problem of the current boric acid production process from colemanite ore is the decomposition of side minerals in colemanite ore in the reaction media, which leads to impurity problems. Particularly, increasing of the concentrations of soluble impurities in solution causes some of the process liquor to be purged in order to ensure desired product purity, therefore process efficiency decreases and environmental problems arise.

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

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

After assessing different alternative models, the process model in which calcium propionate is the recycling component was selected. Unknown parameters, which will be needed in the modeling, were determined and a boric acid production process having the capacity of 100,000 tons per year was modeled by using these parameters. Batch and continuous reaction and filtration experiments were performed in accordance with this model.

Advance of the reaction was followed by chemical analysis, transfer rates of the impurities into the solution were determined during reactions of different colemanite ores with different propionic acid-sulfuric acid mixtures and the filtration rates of the suspensions under constant pressure difference obtained from the reactions were measured. Based on boric acid and calcium contents of the solutions obtained from

the reactions performed according to the model, it was determined that the reactions could be performed in conformity with the model, provided that the concentration of calcium propionate is lower than 3% in the production liquor in order to prevent any boron loss due to calcium borate precipitation.

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

It was investigated whether the reactions are performed in accordance with the model in the reactions of different colemanite ores with different sulfuric acid-propionic acid mixtures in the continuous reaction system and the only difference was determined that solid content of the filtration cake was actually 50% where it was predicted as 60%. The impurity intake of the solutions obtained from the reactions performed in the continuous reaction system was determined. Similar to the results obtained from batch reaction experiments, it was found out that the intake of magnesium, silica, sodium and potassium to the solution was decreased dramatically and the other impurities captured by the solution remained in proper levels in reaction conditions. From the measurements of first and second filtration rates under constant pressure difference, similar results were obtained to those obtained from batch experiments. Washing tests pursuant to the model were applied to the filtration cakes obtained from secondary filtration and it was determined that the washing efficiency was higher than the predicted efficiency.

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

1. GİRİŞ VE AMAÇ

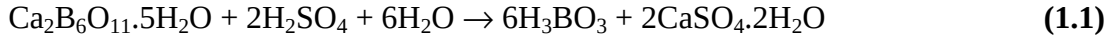
Bor endüstriyel açıdan önemli elementlerden biridir ve yeryüzündeki en büyük bor cevherleri rezervi B_2O_3 bazında 851 milyon tonluk rezerv kapasitesi ile Türkiye’de bulunmaktadır (Roskill, 2006; Eti-Maden, 2006). Ekonomik değeri olan bor mineralleri genellikle kalsiyum, sodyum ve magnezyum elementlerinin boratları halinde bulunurlar. Türkiye kolemanit, üleksit ve tinkal cevherleri bakımından çok zengin olup bu cevherlerden kolemanit ve tinkal kullanılarak temel bor kimyasalları olan borik asit ve boraks penta ve deka hidratlar üretilmektedir. Diğer bor bileşikleri genellikle bu temel bileşiklerden üretilir.

Ülkemiz, borik asit üretimindeki temel hammadde olan kolemanitce çok zengin olmasına rağmen zenginleştirilemeyen, düşük tenörlü (%38 civarında B_2O_3 içerikli) ve bu nedenle borik asit üretim prosesinde değerlendirilemeyen cevherler giderek artan tonajlarda yığılarak bekletilmektedir. Gelecekte bu konudaki çıkmazdan kurtulabilmek için bu tip düşük tenörlü cevherleri de değerlendirecek teknolojinin geliştirilmesi zorunludur. Mevcut teknoloji ile bu cevherler, ancak düşük verim, yüksek üretim maliyeti ve çevresel açıdan sakıncalı olan yüksek sıvı atık oranları ile çalıştırılabilmektedir. Ülkemiz dışındaki ülkelerde daha düşük B_2O_3 tenörlü cevherlerden de borik asit üretildiği bilinmekte ise de bu üretimler ya tesis konumunun bu atığa elverişli olduğu (Rusya’da Sibirya’ya yakın Dalnegorsk, ABD de çöl bölgeleri veya güney Amerika’daki yüksek And dağları platoları gibi) yörelerde kurulmuştur, ya da tesisler çevresel kirlenme nedeniyle kapatılmıştır. Yerleşim olarak uygun gözükse bile mümkün atık alanları dolan ve yeni atık alanlarının açılma sorunları olan yörelerde üretim ya kesintili olarak devam edebilmiş (Rusya’da Dalnegorsk tesisleri) ya da ürün tipi değiştirilmiş ve üretim debisi zorunlu olarak (ABD’deki Fort Cady tesislerinde olduğu gibi) düşürülmüştür.

Ülkemizin bor cevher yatakları, dünyanın diğer yörelerinden farklı olarak, yoğun zirai üretimin yapıldığı ve ülkemizin en verimli topraklarına sahip bölgelerinde yer almaktadır. Bu yörelere, bor ürünleri üretim pahasına, zirai üretim için tehlike

oluşturabilecek katı veya sıvı atık atılması son derece sakıncalıdır. Bu nedenle geliştirilecek üretim teknolojileri bu sakıncaları ortadan kaldırıcı yönde olmalıdır.

Borik asit ülkemizde, kolemanitin ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) sülfürik asit (H_2SO_4) ile reaksiyonu sonucu üretilmektedir. Bu heterojen (katı-sıvı) reaksiyon aşağıda gösterildiği gibi gerçekleşmektedir.



Kolemanitin sıcak H_2SO_4 çözeltileriyle reaksiyonu sonucunda oluşan borik asit çözeltide kalırken, çözünürlüğü düşük olan jips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) çözeltide doymunluk (veya belirli bir aşırı doymunluk) değerine ulaşarak kristallenmektedir. 80-95°C’lerde yürütülen reaksiyonda çöken jips filtrasyon ile ayrıldıktan sonra, berrak çözelti soğutularak borik asit kristallendirilmektedir. Reaksiyon sonucu oluşan jipsin düşük çözünürlüğe sahip olması çözeltiden kolayca ayrılabilmesini sağlayarak proses kolaylığı sağlamaktadır.

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

Proseste kullanılan sülfürik asit yalnızca kolemanit minerali ile değil cevherdeki kil mineralleriyle de reaksiyona girmekte ve bir yandan düşük çözünürlüklü silis jeli oluşurken diğer yandan yüksek çözünürlüğe sahip ve prosesin herhangi bir kademesinde çöktürülmesi mümkün olmayan MgSO_4 ve az miktarlarda Na_2SO_4 ve K_2SO_4 oluşmaktadır. Silis jeli çözünmeyen maddelerin filtrasyon hızını düşürüp çözelti kayıplarını artırırken, yüksek çözünürlüklü safsızlıklar, proses çözeltisinde giderek artan konsantrasyonları ile, ürün borik asit kristallerinin kirlenmesine neden olmaktadır. Ticari borik asit ürünlerinde, ürünün kullanıldığı proseslerde sakınca yaratması nedeniyle, 150 ppm’in altında sülfat içeriği istenmektedir. Bu sülfat safsızlığı proses çözeltisindeki yüksek çözünürlüklü sülfatlı tuzlardan kaynaklanmaktadır. Proseste yüksek çözünürlüklü sülfatlı tuzların oluşumunda H_2SO_4 ile kolemanitin reaksiyonu sırasındaki koşullar çok önemlidir. Ortamdaki H_2SO_4 konsantrasyonu yükseldikçe kil mineralleri daha çok bozunur ve MgSO_4 ve diğer yüksek çözünürlüklü sülfatların ortama geçiş hızı artar. Özel bir saflaştırma

tekniği kullanılmadıkça çözeltiye geçen çözünebilir safsızlıkların tek çıkış yolu, cevherden gelen killer ve reaksiyon sırasında oluşan çökeltilerden oluşan katı fazla birlikte atılmasıdır. Kararlı bir proseste, çözeltideki denge safsızlık konsantrasyonu, giren ve çıkan safsızlık debileri eşit olduğundaki durumda oluşur. Ancak prosesin safsızlık açısından kararlı hale gelmesi beklendiğinde çözeltide oluşan safsızlık konsantrasyonu o kadar çok yüksek değerlere ulaşır ki prosesi yürütmek mümkün olamaz ve ürün saflığı önemli ölçüde bozulur. Yüksek çözünürlüklü safsızlıkların borik asit kristallerinden yıkanarak ayrılması ise teorik olarak mümkün gözükmesine rağmen, yıkama çözeltileri prosten atılmadığı sürece çözüm oluşturmamaktadır. Bu durumda kaçınılmaz olarak ana çözelti deşarjı gerekir ki bu hem verimin düşmesine hem de çevresel sorunlar doğmasına neden olmaktadır. Ayrıca sistemin yıkama kademesinde yeterli ürün saflığını sağlayacak aşırı su kullanımı prosesin su dengesini de değiştirmektedir.

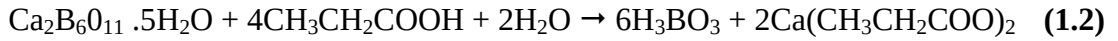
Çözeltide $MgSO_4$, Na_2SO_4 , K_2SO_4 gibi yüksek çözünürlüklü safsızlıkların oluşumu için ana neden, cevherdeki kil minerallerinin asit ile parçalanmasıdır. Bu olaydan kaynaklanan safsızlık girişı yüksek verimli proses için kontrol edilmelidir.

Üretimde karşılaşılan problemler göz önüne alındığında safsızlık kontrolü için en etkin yöntemin, reaksiyonun cevherdeki yan minerallere etki etmeyecek ortamda yürütölmesi olduğu açıkça ortaya çıkar. Bu koşul cevherin, yan mineralleri etkilemeyecek kadar zayıf ancak borik asitten daha kuvvetli asitlerle reaksiyonu ile sağlanabilir. Bu temel fikre en uygun asitler asetik asit, propionik asit gibi organik asitlerdir.

Bu çalışmanın temel amacı, reaksiyonun propionik asit veya kalsiyum propionat katkılı ortamda gerçekleştirilerek proseste safsızlık kontrolünün yapıp yapılamayacağını araştırmak, uygun proses koşullarını belirlemek ve yalnızca sülfürik asit kullanılan prosese alternatif olabilecek uygulanabilirliğe sahip yeni bir prosesi geliştirmektedir.

Propionik asitin asetik asite tercih edilmesinin nedenleri, propionik asitin daha zayıf asit olması ve kaynama noktasının asetik asitinkinden oldukça yüksek olmasıdır. Daha zayıf asit olması kil minerallerinin daha az bozunmasını sağlayabilecekken, yüksek kaynama noktalı olması buharlaşma kayıplarının (özellikle vakum altında adyabatik soğutmanın yapıldığı kristalizörde) düşük olmasını temin edecektir.

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



Reaksiyon 1.2’de oluşan kalsiyum propionat tuzu jips gibi düşük çözünürlüğe sahip değildir. Bu tuz H_2SO_4 ile reaksiyona sokularak jips oluşturulabilir ve serbest hale geçen organik asit prosese iade edilebilir. Bu açıdan kullanılan propionik asit veya kalsiyum propionat bir ara bileşik görevi görür ve kayıplar haricinde proseste döngü içinde kalır. Safsızlık girdisi önlenemediği duruma etkin bir yıkama ile kayıpları düşürmek mümkündür.

Bu reaksiyon sadece propionik asit kullanılarak gerçekleştirildiğinde çözeltideki kalsiyum konsantrasyonu çok yükselerek kalsiyum borat yapısında çökmelere ve bor kayıplarına neden olur. Bu nedenle bu çalışmada bor kayıplarına neden olmayacak ancak kil minerallerinin bozunmasını önleyecek yapıdaki sülfürik asit/propionik asit karışımlarının belirlenmesi hedeflenmiştir.

Önerilen bu prosesin birçok avantajı vardır:

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

2. TEORİK İNCELEMELER

2.1 Bor Mineralleri

Bor mineralleri yapılarında değişik oranlarda bor oksit (B_2O_3) içeren mineraller olup genellikle Ca, Ca-Na, Na, Mg ve Sr boratlar olarak görülürler. Literatürde bor minerallerinin tam listesine ulaşılabilir (Anovitz ve Grew, 1996). Tablo 2.1 önemli bazı bor minerallerinin kimyasal formüllerinin ve B_2O_3 içeriklerini göstermektedir.

Tablo 2.1: Bazı Önemli Bor Mineralleri (Smith ve McBroom, 1992)

Mineral	Kimyasal formül	B_2O_3 içeriği (% ağı.)
Sasolit	$B(OH)_3$	56.3
Kolemanit	$2CaO.3B_2O_3.5H_2O$	50.8
İnyoit	$2CaO.3B_2O_3.13H_2O$	37.6
Meyerhofferit	$2CaO.3B_2O_3.7H_2O$	46.7
Boraks (tinkal)	$Na_2O.2B_2O_3.10H_2O$	36.5
Kernit	$Na_2O.2B_2O_3.4H_2O$	50.9
Tinkalkonit	$Na_2O.2B_2O_3.4.67H_2O$	48.8
Üleksit	$Na_2O.2CaO.5B_2O_3.16H_2O$	43.0
Probertit	$Na_2O.2CaO.5B_2O_3.10H_2O$	49.6
Hidroborasit	$CaO.MgO.3B_2O_3.6H_2O$	50.5
İnderit	$2MgO.3B_2O_3.15H_2O$	37.3
Datolit	$2CaO.B_2O_3.2SiO_2.H_2O$	21.8
Hovlit	$2CaO.5B_2O_3.2SiO_2.5H_2O$	44.4

Bor mineralleri, dünyanın birçok yerinde eser miktarlarda bulunmasına karşın, belli alanlardaki bor konsantrasyonunun çok fazla olması ekonomik bor yataklarını oluşturur. Türkiye’de Emet, Kırka, Bigadiç, Kestelek; ABD’de Kaliforniya; Rusya’da Dal’negorsk ve Arjantin’de And Dağları en önemli ekonomik yataklardır. (Helvacı, 2001; Smith ve Medrano, 1996). Tablo 2.2 dünyadaki önemli bor rezervlerine sahip ülkelerin rezerv miktarlarını göstermektedir.

Tablo 2.2: Dünya Bor Rezervlerinin Ükelere Göre Dağılımı (Roskill, 2006; Eti-Maden, 2006).

Ülke	Görünür ekonomik rezerv*	Muhtemel mümkün rezerv*	Toplam rezerv*	Toplam rezervdeki pay (%)
Türkiye	227,000	624,000	851,000	71.69
Rusya	40,000	60,000	100,000	8.43
A.B.D.	40,000	40,000	80,000	6.74
Çin	25,000	22,000	47,000	3.96
Şili	8,000	33,000	41,000	3.45
Peru	4,000	18,000	22,000	1.85
Bolivya	4,000	15,000	19,000	1.60
Kazakistan	14,000	1,000	15,000	1.26
Arjantin	2,000	7,000	9,000	0.76
Sırbistan	3,000	0	3,000	0.26
Toplam	367,000	820,000	1,187,000	100.00

* Rezerv miktarları bin ton B₂O₃ olarak gösterilmiştir.

Bazı ham bor cevher türleri, tuvenan olarak çok sınırlı alanlarda ve çok az miktarlarda kullanılmakta, bor cevherlerinin yapılarındaki kil bileşiklerinden arındırılması için uygulanan zenginleştirme işlemi ile elde edilen konsantre bor ürünleri ve rafine bor ürünleri ise geniş kullanım alanlarına sahiptir. Birincil rafine bor ürünleri; borik asit, boraks pentahidrat ve boraks dekahidrattır. Bu birincil ürünler ya doğrudan ya da diğer bor ürünlerinin (sodyum perborat, susuz boraks, susuz borik asit, sodyum metaborat, çinkoborat, trimetil borat gibi) üretiminde kullanılır. Bu ürünler dışında genellikle ileri teknoloji gerektiren metotlar ile dünyada ticari olarak üretilen ve değişik kullanım alanları olan özel bor ürünleri de (sodyum borhidrür, elementer bor, ferrobor, bor karbür ve bor nitrür gibi) mevcuttur.

2.2 Türkiye Borat Yatakları

Türkiye'nin bilinen borat yataklarının tümü Batı Anadolu'da yer almaktadır. Günümüze kadar saptanmış olan borat yatakları, Marmara Denizi'nin güneyinde, doğu-batı doğrultusunda yaklaşık 300 km'lik ve kuzey-güney doğrultusunda ise 150 km'lik bir alan içinde Bigadiç, Sultançayırı, Kestelek, Emet ve Kırka bölgelerinde bulunmaktadır (Helvacı, 2001).

Türkiye'deki tüm bor yatakları volkanik etkinlikler sonucunda oluşmuştur. Türkiye'deki yataklarda gözlenen borat mineralleri, başlıca Ca, Na-Ca, Na ve Mg-boratlarıdır ve tüm boratlar içinde kolemanit, üleksit ve boraks, ekonomik değeri olan başlıca bor mineralleridir. Kırka, Emet ve Bigadiç'te ender olarak Sr-boratlar bulunmaktadır. Bunun yanı sıra Emet yöresinde Ca-As-boratların varlığı bilinmektedir (Helvacı ve Firman, 1976; Helvacı, 1984; Helvacı, 2001).

Bigadiç borat yataklarında her iki borat zonunda da kolemanit ve üleksit egemendir. Diğer bor mineralleri olan havlit, probertit ve hidroborasit alt borat zonunda; inyoit, meyerhofferit, pandemit, terçit, hidroborasit, havlit ve tünellit ise, üst borat zonunda bulunmaktadır (Helvacı, 1995; Helvacı, 2001).

Kestelek yataklarında egemen olarak kolemanit, üleksit ve probertit mineralleri ile ender olarak hidroborasit bulunurken Sultançayırı yataklarında egemen mineral pandermittir. Bu yatakta ender olarak kolemanit, havlit ve bakerit bulunur (Helvacı, 2001).

Emet bölgesindeki borat düzeyinde, kolemanit değişik şekillerde egemen bileşen olarak yer alır. Diğer boratlar meyerhofferit, üleksit, probertit, tünellit, terüjit, kahnit, hidroborasit ve viçit-A'yı ($\text{Sr}_2\text{B}_{11}\text{O}_{16}(\text{OH})_5\cdot\text{H}_2\text{O}$) kapsar. (Helvacı, 1984; Çolak ve diğ., 2000; Helvacı, 2001). Kırka borat yatağı ise, boraks, kernit, tinkalkonit, üleksit, inyoit, meyerhofferit, kolemanit, inderborit, hidroborasit, kurnakovit, inderit ve tünellitten oluşan bor minerallerine sahiptir (Helvacı, 2001).

2.2.1 Borat yataklarındaki yan mineraller

Tüm yataklarda boratlarla birlikte değişik oranlarda borat olmayan mineraller gözlenmektedir. Borat mineralleri, genellikle kalsit, dolomit, anhidrit, jips, selestin, realgar ve orpiment ile birlikte bulunmaktadır. Kalsit, kuvars, çört ve jips bütün yataklarda yaygındır. Tüm yataklarda smektit/montmorillonit ve illit/mika grubu kil mineralleri yaygındır (Helvacı, 2001 ; Çolak ve diğ., 2000). Realgar, orpiment, selestin, tabii kükürt ve jips Kırka yatağında görülmemektedir. Buna karşın bu mineraller bütün Emet yataklarında bol olarak bulunmaktadır. Dolomit Emet yataklarında gözlenmemektedir. Anhidrit, yalnızca Bigadiç yataklarında gözlenmiştir (Helvacı, 2001).

Bor yatakları K-feldispat minerallerince de zengindirler. Hatta karasal kapalı havzalarda, otijenikboron içeren K-feldispatların bulunuşu, evaporitlerin özellikle de bor minerallerinin varlığını ortaya koyan en önemli belirteçtir (Helvacı, 2001).

2.2.2 Kristal yapılı kil mineralleri

Kil mineralleri borat cevherlerinin önemli bir bileşeni olup birincil bor ürünlerinin üretim teknolojilerini önemli ölçüde etkiler. En önemli etkileri çözeltilere safsızlık vermesi ve proses çözeltilerine uygulanan katı-sıvı ayırımındaki filtrasyon hızlarını düşürmesidir. Farklı kil minerallerinin birbirinden farklı özellikler taşıması (şişme , katyon değiştirme, asitler varlığında bozunma hızları gibi) farklı sorunlar yaratmasına neden olduğu için bu mineraller hakkında bilgi edinilmesini gerektirmektedir. Bu kısımda kil mineralleri hakkında kısa bir bilgi gösterilmiştir.

Kristal yapılı kil mineralleri çok küçük partikül boyutlarına sahip, tabakalı veya zincir yapılı hidrate silikatlardır.

Kil minerallerinin karakterize edilmelerindeki güçlükler bu minerallerin sınıflandırmalarını da güçleştirmektedir. Teknolojinin gelişmesiyle karakterizasyon yöntemleri de gelişmekte ve literatürde mevcut olan tanımlarda ve sınıflandırmalarda değişiklikler yapılmaktadır. Literatürde yer alan genel sınıflandırmalar Tablo 2.3’de verildiği gibi özetlenebilir.

Tablo 2.3: Kristal Yapılı Kil Minerallerinin Sınıflandırılması (Mackenze, 1959; Olphen,1963; Bailey, 1980; Worrall,1986).

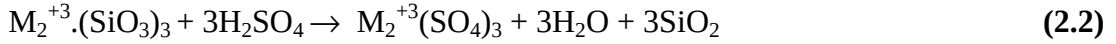
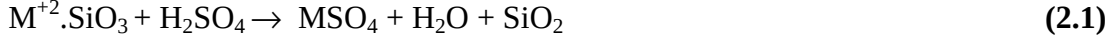
Yapı	Grup	Örnek mineraller
Tabakalı	Kaolinit-Serpentin	Kaolinit, dikit, halloysit, nakrit, amesit
	Pirofillit-Talk	Pirofillit, talk
	Smektit/Montmorillonit	Montmorillonit, beidellit, saponit, hektorit, sasonit
	Vermikülit	Vermikülit
	Mika/İllit	Muskovit, flogopit, biotit
	Klorit	Sudoit, Nimit
Zincir yapılı	Peligorskit	Peligorskit, sepiolit

Smektit grubu gibi şişme özelliği taşıyan kil mineralleri, elektron verme eğilimi olan tabakalar ve bunların arasında yükü dengeleyen katyonlar içeren bir ara tabakadan oluşurlar. Bu minerallerin şişmesi iki farklı mekanizma ile gerçekleşebilir. Birinci

mekanizma, kilin suya daldırıldığında ara tabakadaki katyonların hidrate duruma geçmesi ve bu durumda açığa çıkan hidratasyon enerjisinin ana tabakalar arasındaki çekim kuvvetlerini yenerek tabakalar arası mesafeyi açması şeklinde açıklanmıştır. Diğer bir mekanizma ise suyun oksijen yüzeylerinde hidrojen bağları kurarak adsorbe olmasına dayanmaktadır. Bu iki mekanizmadan hangisinin geçerli olduğunu açıklamak çok zor olsa da katyon değişimi özelliği kesin olan mineraller için iyon hidratasyonu mekanizmasının diğer mineraller için ise yüzey hidratasyonu mekanizmasının geçerli olabileceği söylenebilir (Olphen, 1963; Giese ve J.van Oss, 2002). Bazı killerin bazı organik maddeler varlığında şişmesi endüstriyel olarak yarar sağlayabildiği gibi (cevherden killerin kolay ayrılmasını temin etmesi gibi) proses zorlukları da getirebilmektedir (şişme sırasında parçalanan killerin partikül boyutu düşerek filtre direnci artırmaları gibi). Killerin şişme özelliği değişik polar sıvılar veya çözeltiler içinde de tespit edilmiş ve şişmenin hangi mekanizma veya mekanizmalar üzerinden gerçekleştiği araştırılmıştır (Brindley ve diğ., 1969; Olejnik ve diğ., 1974).

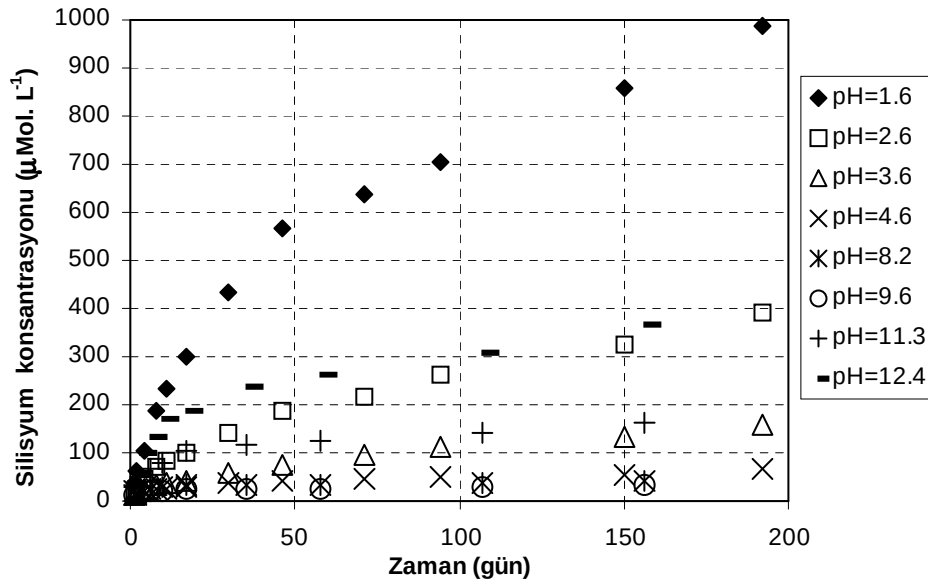
Killerin şişme özelliği filtrasyon hızlarıyla oldukça ilişkilidir. Bu çalışmada, filtrasyon hızı ölçümü yapılan deneylerde reaksiyon ortamına yapılan katkı kalsiyum propionattır. Reaksiyonda kalsiyum propionat önce sülfürik asitle reaksiyona girip ortamda propionik asit oluşmakta daha sonra bu propionik asit kolemanitle reaksiyona girerek reaksiyon ortamında tekrar kalsiyum propionata dönüşmektedir. Bu koşullar altında killerin şişme özelliğinin saf sülfürik asitle yürütülen reaksiyonlara göre nasıl değişeceği önemlidir. Organik maddeler kil minerallerine iki farklı şekilde adsorbe olabilir. Birinci mekanizma, kilde doğal olarak bulunan inorganik katyonun ortamda bulunabilecek organik katyonla iyon değiştirmesine; ikinci mekanizma ise nötr organik molekülün kil partikülünün dış yüzeyine adsorplanmasına dayanır (Giese ve J.van Oss, 2002). Yüzey adsorpsiyonu ise yüzeyde kompleks oluşumunun olduğu veya olmadığı iki farklı şekilde gerçekleşebilir ve bu iki mekanizmadan hangisinin hangi durum için etkin olduğunu söylemek güçtür. Yapıları çok benzemesine rağmen sadece bazı killerin bazı organik asitleri yüzeyde kompleks oluşturarak adsorpladığı, ancak adsorbe olan maddenin su ile kolayca uzaklaştırılabildiği için adsorpsiyonun zayıf olduğu (İllit grubu için yüksek moleküllü asitler hariç) daha önce yapılan bir çalışmada gösterilmiştir (Kubicki ve diğ., 1999).

Kolemanit cevherinin asitlerle reaksiyonlarında kolemanit cevheri içinde bulunan killerin çözeltiye geçişi iki farklı şekilde olur. Birincisi killerin reaksiyon koşullarında (pH, sıcaklık) reaksiyona giren asitlerle bozunmasıdır. Killerin saf sülfürik asit varlığında bozunma reaksiyonları Eşitlik 2.1 ve 2.2’de gösterilmiştir (Abakumov ve diğ., 1988).



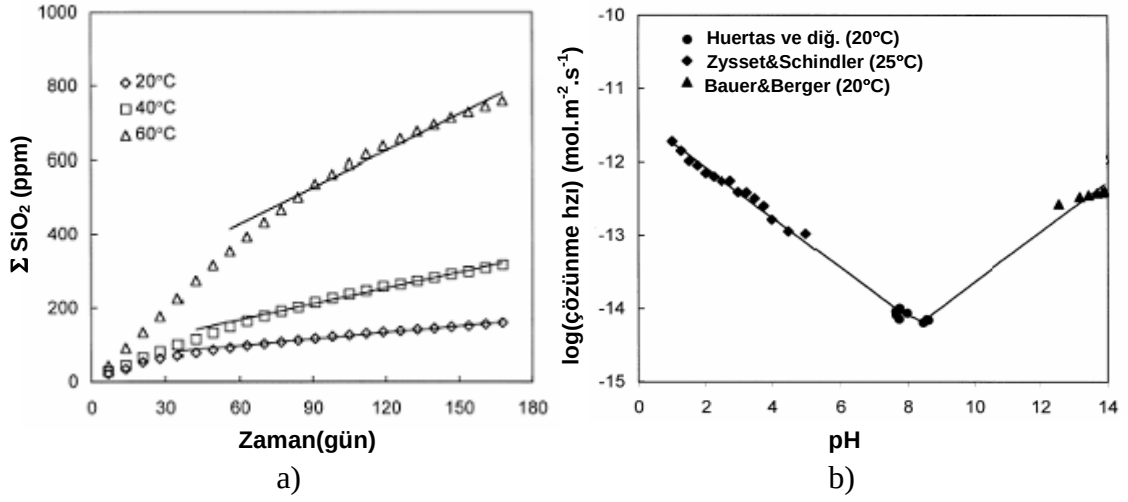
İkincisi ise killerin reaksiyon koşullarındaki borik asit çözeltisinde çözünmesidir. Ancak bu konuda bilgi mevcut değildir.

Literatürde değişik kil minerallerinin farklı pH ve sıcaklık koşullarındaki çözünürlükleri (gerçekte bu asidik koşullarda bozunmadan kaynaklanmaktadır) birçok kaynakta bulunabilir. Bu çalışmalarda yapılan çözündürme işlemlerinin süreleri çok uzun olup bu çalışmadaki reaksiyon süresi olan 3-4.5 saat ile karşılaştırılması uygun değildir. Fakat bu çalışmaların sonuçları pH’ın ve sıcaklığın değişik kil minerallerinin çözünmesi üzerine yaptığı genel etkiyi görmek için faydalı olabilir.

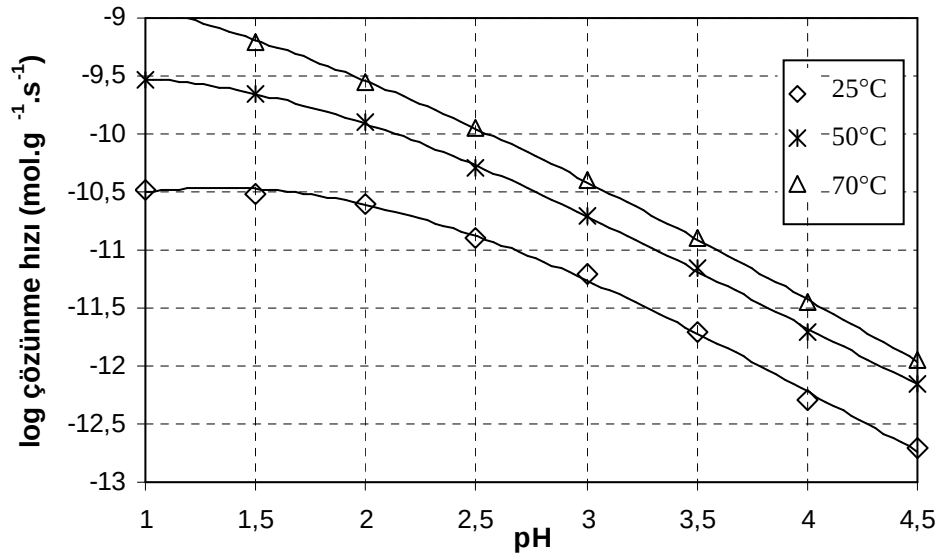


Şekil 2.1: İllitin Değişik pH’larda Çözündürülmesi Sonucunda Çözeltiye Geçen Silisyum Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi (Köhler ve diğ, 2003).

Şekil 2.1 ve Şekil 2.2 b'den görülebileceği illit ve smektit grubu kil mineralleri içinde yer alan bentonitin yüksek asidik ve yüksek alkali koşullarda çözünme hızı artmaktadır.



Şekil 2.2: a) Bentonitin Çözünme Hızına Sıcaklığın Etkisi (Huertas ve diğ., 2001)
b) Bentonitin Çözünme Hızına pH'ın Etkisi (Huertas ve diğ., 2001; Zysset ve Schindler, 1996; Bauer ve Berger, 1998).



Şekil 2.3: Smektit SAz-1 Referans Numunesinin Çözünme Hızının (Silisyum Bazında) pH ve Sıcaklıkla Değişimi (Amram ve Ganor, 2005)

Bu çalışmadaki sürekli reaksiyon deneylerinde pH değeri, saf sülfürik asit kullanılarak gerçekleştirilen deneyler için 1.2; kolemanitle reaksiyona girecek asit karışımında %20 ve %35 oranında propionik asit olacak şekilde gerçekleştirilen deneylerde ise sırasıyla 4.3 ve 3.7 olarak sabit tutulmuştur. Bu koşulların seçimi

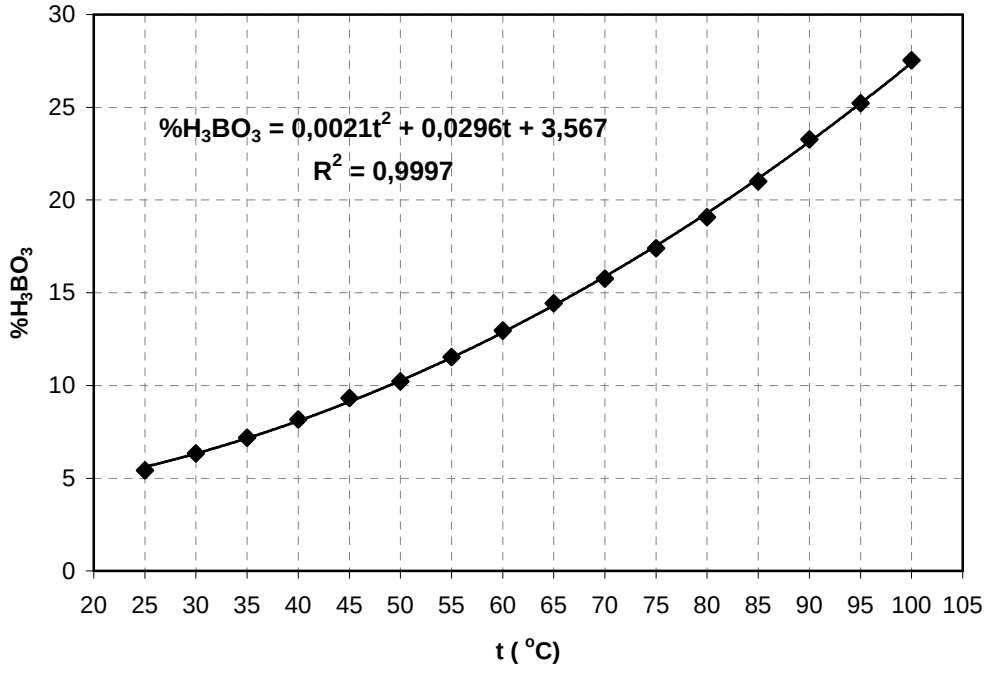
Bölüm 4'te açıklanmıştır. Propionik asit varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda pH'ın etkisiyle cevherde bulunan killerin bozunma hızlarında düşme olması olasıdır.

Şekil 2.2 a'da ise bentonitin çözünme hızı üzerine sıcaklığın etkisi görülmektedir. Çözündürme işleminin yapıldığı sıcaklığın 20°C'den 60°C'ye artması çözünürlüğü çözeltiye geçen toplam SiO₂ bazında yaklaşık 5 kat arttırmıştır. Şekil 2.3'de uluslararası referans bir smektit örneği olan SAz-1'in çözünme hızına pH (asidik koşullarda) ve sıcaklığın etkisi toplu olarak gösterilmiştir. Burada verilen sonuçların da yukarıda açıklananlarla uyumlu olduğu gözükmemektedir. Kolemanitten borik asit üretim prosesinde kolemanit cevherinin yüksek miktarda kil minerali içerdiği ve reaksiyonun 88-90°C'de gerçekleştirildiği düşünülürse üretim çözeltilerine kil minerallerinden kaynaklanan birçok safsızlığın geçmesi kaçınılmazdır. Bu proseste reaksiyon sıcaklığının düşürülemeyecek olması kil minerallerinin çözünürlüğünün azaltılması için reaksiyon pH'ının değiştirilmesi gerektiğini işaret etmektedir. Bu sebeple, reaksiyonun propionik asit varlığında daha ılımlı pH değerlerinde gerçekleştirilebilecek olması önemlidir.

2.3 Borik Asit

Ortoborik asit, borasik asit olarak da isimlendirilen borik asit (H₃BO₃, B(OH)₃) kristal yapılı, kokusuz, beyaz bir maddedir. Molekül ağırlığı 61.83 g/mol-g, B₂O₃ içeriği %56.3, yoğunluğu 1.5172 g/cm³, oluşum ısısı -1094.3 kJ/mol ve çözünme ısısı +22.2 kJ/mol'dür (Smith ve McBroom, 1992).

Şekil 2.4, borik asitin sudaki çözünürlüğünün sıcaklıkla değişimini göstermektedir. Şekilden de görülebileceği gibi borik asitin çözünürlüğü sıcaklıkla önemli derecede artmaktadır. Kolemanitten borik asit üretiminde uygulanan endüstriyel proseste, yaklaşık 90°C'de reaksiyonla hazırlanan yaklaşık %17-18 H₃BO₃ içeren derişik çözeltinin 35 - 45°C'ye soğutulması ile borik asit üretilmektedir.



Şekil 2.4: Borik Asitin Sudaki Çözünürlüğünün Sıcaklıkla Değişimi (Linke ve Seidell, 1965).

Borik asit son derece zayıf bir asittir. Tablo 2.4 farklı derişimli borik asit çözeltilerinin 90°C 'deki pH değerlerini göstermektedir. Konsantre borik asit çözeltilerin asitlik gücü ise asetik asite yaklaşmaktadır (Nies and Campbell, 1964).

Tablo 2.4: 90°C 'deki Borik Asit Çözeltilerinin pH Değerleri (Bulutcu ve diğ., 1997)

H₃BO₃ Konsantrasyonu (% ağı.)	pH
0.00	6.65
2.38	4.46
3.53	4.11
4.65	3.90
6.82	3.52
8.89	3.23
9.89	3.09
10.87	2.98
12.77	2.78
14.58	2.58
15.46	2.49
16.33	2.42
18.00	2.24

2.4 Borik Asit Üretim Yöntemleri

2.4.1 Genel bilgiler

Borik asit bor minerallerinin değişik asit çözeltileriyle reaksiyonu sonucu oluşmaktadır (Coleman, 1977). Literatürde; kolemanit, üleksit, boraks gibi bor minerallerinin, hidroklorik asit, fosforik asit, sülfürik asit, propiyonik asit, asetik asit, nitrik asit gibi asit çözeltileriyle borik asit oluşum reaksiyonları incelenmiştir. Tablo 2.5’de bu çalışmalardan bazıları gösterilmiştir. Bu çalışmalarda, genel olarak reaksiyon kinetiği belirlenerek, karıştırma hızı, reaksiyon sıcaklığı, kullanılan hammaddenin tanecik boyutu, asit konsantrasyonu gibi parametrelerin reaksiyon hızı üzerine etkileri incelenmiş, çalışmaların bazılarında ise bor minerallerinin içindeki yan minerallerden kaynaklanan safsızlıkların çözeltiliye geçiş hızları belirlenmiştir. Fakat, çözeltiliye safsızlık geçişiyle ilgili sınırlı sayıdaki bu çalışmalarda özellikle magnezyum geçişi incelenmiş olup tüm önemli safsızlıkları inceleyen bir çalışma mevcut değildir.

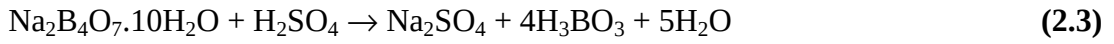
Bu çalışmada ise kolemanit ve değişik oranlı sülfürik asit/ propionik asit karışımları kullanılarak gerçekleştirilen tüm kesikli ve sürekli reaksiyon deneyleri sürekli üretim proses modeline uygun olarak gerçekleştirilmiş olup çözeltiliye Al, Mg, Na, K, Si, Sr, As, Fe iyonlarının geçişi incelenmiştir.

Tablo 2.5: Değişik Bor Mineralleri ve Farklı Asit/ Asit Karışımları Kullanılarak Yapılan Çalışmalardan Bazı Örnekler.

Bor minerali	Asit	Kaynak
Kolemanit	Sülfürik asit	Taylan ve diğ., 2004
	Fosforik asit	Temur ve diğ., 2000
	Asetik asit	Bay, 2002
	Propionik asit	Ertekin, 2005
	Okzalik asit	Alkan ve Doğan, 2004
Tinkal	Okzalik asit	Abalı ve diğ., 2006
	Propionik asit	ZareNezhad, 2004
	Okzalik asit	ZareNezhad, 1995
	Propionik asit	
Üleksit	Hidroklorik asit, Sülfürik asit, Nitrik asit, Fosforik asit	Imamutdinova, 1967
	Sülfürik asit	Tunç ve diğ., 2001
	Okzalik asit	Alkan ve diğ., 2004

2.4.2 Tinkalden borik asit üretimi

Endüstride uygulanan tinkalden borik asit üretim prosesi Eşitlik 2.3’de verilen reaksiyon denklemine dayanmaktadır. Tinkalin sülfürik asitle reaksiyonu sonucu oluşan sodyum sülfat ve borik asit çözeltiden kristallendirilerek ürün borik asit elde edilmektedir.

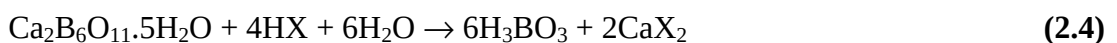


Tinkalden borik asit üretiminin kolemanit kullanılarak yapılan üretime göre üstünlükleri, Eşitlik 2.3 ve Eşitlik 1.1’de verilen reaksiyon denklemlerine göre 1 mol sülfürik asit kullanılarak 1 mol daha fazla borik asit üretilmesi, kolemanit kullanılarak yapılan üretimde oluşan jipsin ticari değeri olmamasına ve atık problemi yaratmasına karşın tinkal kullanılarak yapılan üretimde reaksiyon sonucu oluşan sodyum sülfatın ticari değerinin olmasıdır. Fakat sodyum sülfatın çözünürlüğü yüksek olduğundan, tinkal kullanılarak yapılan üretimde yan ürünün borik asitten ayrılması proses zorluğu doğurmaktadır. Kullanılan yöntemlerden birisi, derişik reaksiyon çözeltisinin 35°C’ye soğutularak borik asit kristalizasyonuna ve bunu takip eden yüksek sıcaklıklarda evaporatif olarak Na₂SO₄ kristalizasyonuna dayanır (Coleman, 1977). İkinci yöntem ise, 35°C’de yapılan borik asit kristalizasyonundan sonra çözeltiye NaOH eklenerek borik asit yüksek çözünürlüklü sodyum pentaborat yapısına getirilmesine ve daha düşük sıcaklıklara soğutularak Glauber tuzu (Na₂SO₄·10H₂O) halinde kristallendirilmesine dayanır (Emir, 1979). Ancak bu ikinci yöntemin endüstriyel uygulaması yoktur. Ülkemizde, kolemanit rezervlerinin tinkal rezervleri kadar yüksek olması ve doğal Na₂SO₄ kaynaklarının oldukça fazla olması kolemanit kullanılarak yapılan üretimi daha uygun kılmaktadır.

Tinkalden borik asit üretimine yönelik bir patent boraksın elektrolizine dayanmaktadır (Tolun ve diğ., 1984). Bu proses, pilot ölçek çalışmaları yapılmasına rağmen henüz endüstriyel olarak uygulanmamaktadır.

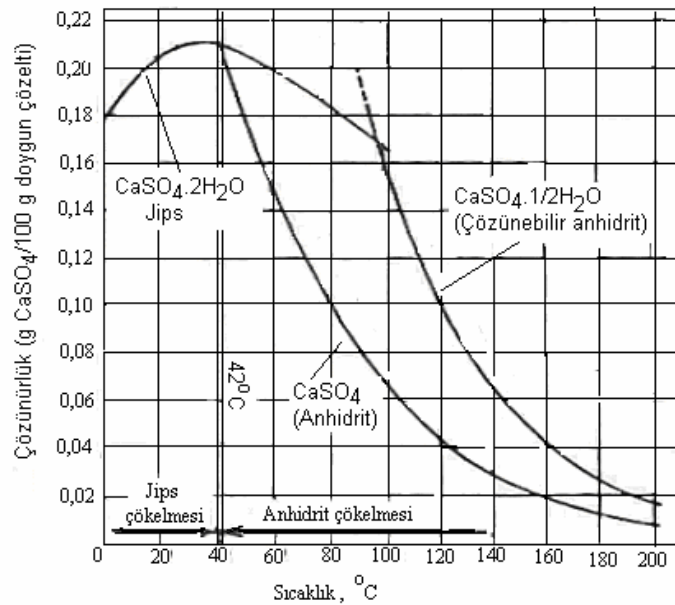
2.4.3 Kolemanitten borik asit üretimi

Kolemanitten borik asit üretimi Eşitlik 2.4’de verilen kolemanitin borik asitten kuvvetli herhangi bir asitle reaksiyonu sonucu üretilmektedir.



Endüstride uygulanan proses Eşitlik 1.1’de verilen H_2SO_4 ile reaksiyona dayanmaktadır. Bu reaksiyon sonucunda oluşan borik asit çözeltide kalırken, Şekil 2.5’den görüleceği gibi, çözünürlüğü çok düşük olan jips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) çözeltide doygunluk (veya belirli bir aşırı doygunluk) değerine ulaşarak kristallenir ve cevherdeki asitte çözünmeyen diğer maddelerle birlikte filtrasyonla çözeltiden ayrılır. Çözeltide kalan borik asit ise $35-45^\circ C$ ’de kristallendirilerek elde edilir.

Kolemanitten borik asit üretiminde, reaksiyondan çıkan katıların yıkanmasına olanak sağlayacak kadar suyun kullanılabilmesi için kalsiyum sülfat ile mümkün olduğunca fazla suyun çıkması yani kalsiyum sülfatın jips halinde çöktürülmesi gerekir. Ayrıca, hemihidrat oluşumu, hemihidratın çözünürlüğü jipse göre daha yüksek olduğu için, kristalizasyona giren çözeltideki $CaSO_4$ konsantrasyonunun artmasına ve kristalizasyon sırasında jips halinde çökerek ürün borik asiti $CaSO_4$ açısından kirlenmektedir. Bu nedenle reaksiyon sıcaklığı hemihidrat oluşumuna izin vermeyecek kadar düşük olarak seçilir. Fakat reaksiyon ortamındaki serbest asit konsantrasyonu veya diğer iyonların varlığı transizyon sıcaklığını düşürerek hemihidrat oluşumuna neden olabilir. Bu olay gerçek reaksiyon ortamında şimdiye kadar incelenmemiş olup alınan katı örneklerinin X-ışınları kırınımı analizi düşük sıcaklıkta hemihidrat kolaylıkla dihidrata dönüşeceği için uygun bir yöntem değildir. Bu olay ancak yerinde ölçüme olanak tanıyan Raman spektrometresi ile takip edilebilir.



Şekil 2.5: $CaSO_4$ 'ın Sudaki Çözünürlüğü (d'Ans, 1955).

Reaksiyon süresi içinde jipsin aşırı doygunluğunun giderilip giderilmediğini belirleyebilmek için jipsin reaksiyon koşullarındaki (sıcaklık, borik asit konsantrasyonu) çözünürlüğünü bilmek gerekir. Tablo 2.6 değişik sıcaklıklarda jipsin borik asit çözeltilerindeki çözünürlüğünü CaSO_4 cinsinden göstermektedir. Jipsin çözünürlüğü çözeltideki borik asit konsantrasyonu ile pratik olarak değişmediği için bu tabloda farklı konsantrasyonlu borik asit çözeltilerinde elde edilmiş çözünürlük değerlerinin ortalamaları gösterilmiştir. Ancak borik asit çözeltilerine giren ve çözeltide giderek artan konsantrasyonlara çıkan safsızlıklar da jipsin çözünürlüğünü etkilemektedir. MgSO_4 'ın jipsin çözünürlüğü üzerine etkisi incelenmiştir. 90°C 'deki %18'lik borik asit çözeltilerinde, ortamda %0.5 oranında MgSO_4 varlığı jipsin çözünürlüğünü %0.224'e çıkarırken, bu konsantrasyonun üzerindeki MgSO_4 konsantrasyonları çözünürlüğü düşürmekte, %3.5'luk MgSO_4 konsantrasyonu için çözünürlük %0.097'ye düşmektedir (Bulutcu ve diğ.,1997).

Tablo 2.6: Jipsin Borik Asit Çözeltilerindeki Ortalama Çözünürlüğü (Bulutcu ve diğ., 1997)

t ($^\circ\text{C}$)	Çözeltideki CaSO_4 Konsantrasyonu (% ağı.)
52	0.218
80	0.198
90	0.197
95	0.192

Kolemanitin sudaki çözünürlüğü çok düşük olmasına karşılık, borik asit çözeltilerindeki çözünürlüğü, borik asit konsantrasyonunun artması ile artmaktadır. Kolemanitin borik asit çözeltilerinde çok hızlı çözüldüğü ve %18'lik borik asit çözeltisindeki denge çözünürlüğünün %2.12 olduğu bulunmuştur (Bulutcu ve diğ., 1997). Borik asit çözeltisinde çözünen kolemanit çözeltinin pH'ını değiştirmektedir. Tablo 2.7 saf borik asit çözeltilerine % 0.8'e kadar kolemanit eklenmesi ile oluşan pH' ları göstermektedir.

Kolemanitin saf sülfürik asitle reaksiyonuna dayanan proseste kolemanit cevheri ile sisteme giren ve asitlendirme sırasında çözeltiliye geçen Fe ve As safsızlıklarını gidermek için pH'nın 3'ün üzerinde olması ve bu iyonların Fe^{+3} ve As^{+5} durumlarına okside edilmeleri gerekmektedir. Kolemanitin borik asit çözeltilerindeki bu çözünürlük davranışından, borik asit üretim prosesinde, reaksiyonda kolemanit fazlası kullanılarak Fe ve As safsızlıkların kontrolü için yararlanabilir. Bu şekilde pH

kontrolü yapabilmek için iki farklı yol önerilmiştir. Reaksiyon pH'ının 1.5-1.8 arasında tutulduğu 1. reaktördeki bekleme süresi azaltılarak reaksiyona girmemiş kolemanitle diğer reaktörlerde pH yükseltilebilir veya 3. reaktöre uygun miktarda kolemanit beslemesi yapılarak pH ayarlanabilir. Fakat burada eklenebilecek en fazla kolemanit %0.5'in altında olmalıdır. Çünkü derişik üretim çözeltisinde çözülebilen daha yüksek oranlı kolemanit, borik asit kristalizasyonu sırasında borik asit konsantrasyonunun düşmesi nedeniyle kristalize olarak ürün saflığını bozabilir. Tablo 2.7'den görülebileceği gibi %0.4'e kadar kolemanit fazlalığı istenilen pH değışikliğini oluşturmaktadır. Kolemanitin değışik oranlı propionik asit/sülfürik asit karışımlarındaki reaksiyonlarında ise reaksiyon pH'ı 3.7-4.3 arasında olduğundan kolemanitin çözünürlüğünden yararlanılarak yapılan pH kontrolüne gerek duyulmayacaktır. Ayrıca bu ılımlı pH değerlerinin tüm reaktörlerde geçerli olması reaktörlerdeki korozyon hızını da azaltacaktır.

Tablo 2.7: 88°C' de % 18 H₃BO₃ Çözeltilerinde Kolemanit Çözünmesinin pH' a Etkisi (Bulutcu ve diğ., 1997)

Çözeltideki kolemanit konsantrasyonu (% ağı.)	pH
-	2.24
0.1	2.82
0.2	3.25
0.3	3.47
0.4	3.62
0.6	3.79
0.8	3.97

Kolemanitin sülfürik asit ile reaksiyonunda, kullanılan kolemanitin partikül boyutu, ve reaksiyon süresi incelenmiş ve optimum koşullar belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre 85-90°C'de yürütülen reaksiyonlarda; reaksiyonun tamamlanması için kolemanitin partikül boyutunun -250 µm'nin altında, jipsin aşırı doygunluğunun giderilmesi için reaksiyon süresinin minimum 3 saat, tercihen 4 saat olması gerektiği belirlenmiştir (Bulutcu ve diğ.,1997).

2.4.3.1 Kolemanitten borik asit üretimindeki safsızlık sorunları

Kolemanitten borik asit üretim prosesinde üretim çözeltisine hangi safsızlıkların geçebileceği, cevherin içindeki yan minerallerin cinsiyle ilgilidir. Kolemanit cevherinde bulunan yan minerallerin genel yapıları aşağıda gösterilmiştir:

- a) Değişik cinsten kil mineralleri ve feldspatlar
- b) Değişik cinsten borat mineralleri (Üleksit, viçit, diğer kompleks boratlar)
- c) Arsenikli mineraller (realgar veya orpiment)
- d) Kalsit ve dolomit
- e) Selestin
- f) Demir içeren mineraller
- g) Kalsiyum sülfat içeren mineraller (Jips, anhidrit veya hemihidrat)

Eşitlik 2.1 ve 2.2’de verilen reaksiyonlar sırasında kilin bozundurulması ile 2 değerlikli iyonlar (Mg, Ca gibi) yanında 3 değerli iyonlar (Fe, Al gibi) ve kil mineralleri bünyesindeki 1 değerlikli iyonlar da (Na, K gibi) çözeltiye geçecektir. Bu safsızlıklardan magnezyum, sodyum ve potasyum kil minerallerinin bozunması dışında cevher içindeki kalsiyum-magnezyum-sodyum boratlar, dolomit veya potasyum tuzlarının bozunmalarından ötürü de çözeltiye geçebilir. Kil ve feldspat minerallerinin haricindeki minerallerden çözeltiye geçen safsızlık konsantrasyonları kaçınılması mümkün olmayan safsızlık konsantrasyonları olarak düşünülebilir. Bunların dışında çözeltiye, cevherdeki stronsiyumlu ve arsenikli minerallerden stronsiyum ve arsenik geçişi olacaktır. Killerin bozunması ile oluşan silis doygunluk konsantrasyonuna kadar çözeltiye geçerken, fazlası kolloidal veya çökelmiş olarak reaksiyon ortamında kalır. Çözünmüş silis kristalizasyon aşamasında oluşan konsantrasyon değişimi ile çökerek ürünü kirletirken, borik asitin kristalizasyon hızını da düşürür (Abakumov ve diğ., 1987; Abakumov ve diğ., 1988). Jel yapılı çökelmiş silis ise reaksiyon çamurunun filtrasyon hızının düşmesine ve çözelti kayıplarının artmasına neden olur.

Borik asit kristallerindeki en önemli safsızlık olan sülfat iki farklı nedenle oluşmaktadır. Birinci neden, reaksiyon sırasında oluşan düşük çözünürlüklü sülfatların (örneğin kalsiyum sülfat dihidrat ve stronsiyum sülfat gibi) reaksiyon aşamasında çökmesini tamamlamayarak aşırı doygun halde kalması ve bu aşırı doygunluğun kristalizasyon aşamasında giderilerek kristallerle birlikte çökmesidir. Bu çökelti halindeki sülfat safsızlığını üründen gidermek pratik açıdan mümkün değildir. Bu nedenle kristal içinde oluşacak bu tip sülfatlı tuz çökelmesinin engellenmesi gereklidir. İkinci neden, kolemanitin H_2SO_4 ile reaksiyonu sırasında

oluşan ve çöktürülmesi o koşullarda mümkün olmayan sülfatlı tuzların oluşumudur. Bu tuzların tipik örneği magnezyum sülfat olup, az miktardaki sodyum ve potasyum sülfatlar da bu işleme katılır. Borik asit kristallerinin santrifujlenmeden önce su ile yıkanarak çözünebilir safsızlıklardan kurtarılması gerekir. Çözünebilir sülfatlı tuzların yıkanarak ayrılması teorik olarak çok kolay gözükmesine rağmen, borik asit üretim prosesinde bazı zorluklar gösterir. En büyük zorluk yıkama için kullanılacak su miktarının sınırlı olması veya fazla su kullanımının prosesin su dengesini bozarak atık çözelti oluşumuna ve bu nedenle H_3BO_3 kayıplarından ötürü proses veriminin düşmesine sebep olmasıdır.

Çözünürlüğü düşük sülfatların oluşumu kolemanit cevherinin yapısı ve reaksiyon gereği olup doğaldır. Buna karşılık çözünürlüğü yüksek sülfatlı tuzların oluşumu her zaman doğal olmayıp kontrol edilebilecek yapıdadır. Kolemanit cevherinde magnezyum, sodyum ve potasyum boratlar varsa (bu varlık kalsiyum-magnezyum-sodyum boratlar şeklinde de olabilir), H_2SO_4 ile reaksiyon sonucu $MgSO_4$, Na_2SO_4 ve K_2SO_4 oluşumu kaçınılmazdır. Buna ilaveten kolemanit cevherinin yan minerali olan karbonatlı mineraller içinde magnezyum karbonatlar (örneğin dolomit ($CaCO_3.MgCO_3$) halinde) varsa yine $MgSO_4$ oluşumu kaçınılmazdır. Buna karşılık kil minerallerinin bozunması ile oluşacak safsızlıkları kontrol etmek mümkündür. Yüksek verimli borik asit prosesinde çözünebilir sülfat oluşumu tehlikelidir. Zira proses ana çözeltisindeki konsantrasyonları giderek artarak zorunlu çözelti deşarjına ve verimin düşmesine neden olurlar.

Mevcut teknolojiye borik asitteki sülfat kirliliğinin azaltılması için aşağıdaki temel prensipler uygulanmaktadır:

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 (d'Ans, 1955). Temel safsızlık sorunlarından birisi bu aşırı doygunluk oluşumundan kaynaklanmaktadır. Bu nedenle 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 H_2SO_4 konsantrasyonu (ortalama veya lokal olarak) ne kadar yüksekse kil minerallerinin bozunarak ortama magnezyum ve diğer yüksek çözünürlüklü sülfatları vermesi de o kadar yüksek olur. Lokal yüksek asit konsantrasyonunun oluşumu reaktördeki karıştırma hızı artırılarak engellenir. Ortalama asit konsantrasyonu ise, derişik H_2SO_4 'in reaksiyon ortamına direkt olarak verilmesi yerine prodesteki ana çözelti ile reaksiyon öncesi karıştırılması ile düşürülür. Borik asit üretim prosesinde kullanılacak H_2SO_4 ve devreden ana çözelti debileri belirli olduğu için H_2SO_4 -ana çözelti karışımındaki asit konsantrasyonu bir dereceye kadar düşürülebilir. Asit konsantrasyonunu daha da düşürebilmek için iki farklı yöntem uygulanabilir. Birinci yöntem reaksiyonda oluşturulan H_3BO_3 konsantrasyonunu düşürerek veya kristalizasyon sıcaklığı yükseltilerek ana çözelti debisinin artırılmasıdır. İkinci yöntem ise 1. filtrasyondan çıkan derişik çözeltinin bir kısmının geri döndürülmesidir. Her iki yöntemde de aynı üretim kapasitesi için bazı proses ekipmanlarının büyütülmesi gerekir.

Daha önce yapılan, reaksiyonda oluşturulan H_3BO_3 konsantrasyonunu düşürerek safsızlık konsantrasyonunun düşürülmesine dayanan bir çalışmada %38 B_2O_3 içerikli kolemanit cevheri kullanılarak yürütülen sürekli üretim deneylerinden elde edilen çözelti bileşimleri Tablo 2.8'de görülmektedir.

Tablo 2.8: Reaksiyon Kademesinde Derişik Çözelti Konsantrasyonu Düşürülmesi ile Farklılaştırılan H_2SO_4 Konsantrasyonunun Çözeltiye Geçen Mg Konsantrasyonuna Etkisi (Ceyhan, 2000).

Derişik çözeltideki ortalama H_3BO_3 konsantrasyonu (% ağı.)	Reaksiyon kademesine giren ana çözeltideki H_2SO_4 konsantrasyonu (% ağı.)	Derişik çözeltideki ortalama Mg konsantrasyonu (% ağı.)
17.88	6.16	0.280
18.08	6.27	0.207
17.82	6.12	0.218
17.73	6.07	0.191
16.20	5.20	0.244
14.22	4.06	0.198
12.41	3.03	0.187

Tüm örnekler için çözeltiye geçen magnezyum iyonu konsantrasyonu ortalama %0.2 olacak şekilde %0.19-0.3 bölgesinde dalgalanmalar göstermektedir. Bu dalgalanmanın sebebi, çözeltiye magnezyum iyonu veren silikatlı minerallerin ve cevherde bulunabilecek farklı minerallerin (dolomit, magnezyum borat gibi) cevher içindeki dağılımının homojen olmaması olarak açıklanmıştır. Deney sonuçları reaksiyon ortamındaki asit konsantrasyonunun %3'e kadar düşürülmesinin çözeltiye magnezyum geçişi açısından etkin olmadığını göstermiştir. Buna karşılık, diğer bir çalışmada, kolemanitin sülfürik asit ile %9 civarında H_3BO_3 oluşturacak şekilde gerçekleştirilen reaksiyonunda, sülfürik asitin başlangıç derişiminin %9'dan %4.8'e düşürülmesinin safsızlık geçişini kısmen engellediği gösterilmiştir (Kalafatoğlu ve diğ., 2000)

c) Çözünebilir sülfatların ürünündeki kirliliği sınırlı miktardaki su ile giderildiği için, yıkamada suyu etkin şekilde kullanabilmek için ters akımlı çok kademeli yıkama uygulanır. Bu yolla yıkama ile kaybedilen borik asit miktarı sabit kalırken, yıkanarak giderilen $MgSO_4$ miktarı artar. Bu yöntem, sadece sülfat safsızlığının değil ürünündeki diğer çözünebilir safsızlıkların azaltulması için de etkilidir.

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 tikner) ile ayrılabilir. Bu ayrılma hidrosiklonda daha etkindir.

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 akışkan yataklı tiptir.

Bu temel faktörler yanında safsızlık kontrolü için proseste kullanılacak cevherin tenörünü yükseltmek de düşünülebilir. Bu yolla prosese giren safsızlık miktarını düşürmek mümkündür.

Literatürde verilen safsızlık incelemeleri $MgSO_4$ üzerine yoğunlaşmıştır Buna ek olarak Fe ve As safsızlıklarının, daha önce açıklandığı gibi, nasıl giderilebileceği de incelenmiştir (Bulutcu ve diğ.,1997). Oysa kolemanitten gelebilecek bir çok farklı safsızlık da mevcuttur. Bunların çözeltiye geçiş mekanizması, hızı ve proses üzerine etkileri de incelenmelidir. Bu çalışmada literatürdeki bu boşluk da doldurulacaktır.

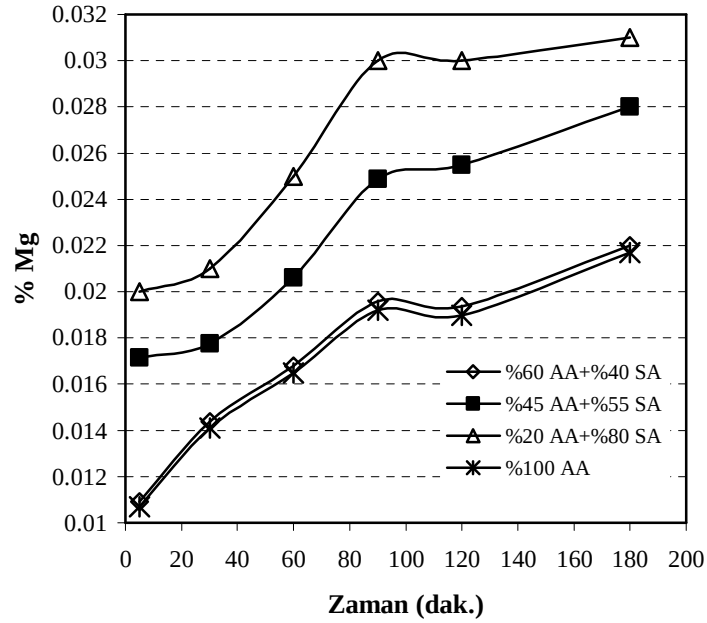
2.4.3.2 Kolemanitten borik asit üretiminde zayıf asitlerin kullanımı

Kolemanitten borik asit üretiminde ürün kalitesinin düzelmesine yönelik tüm önlemler, Bölüm 2.4.3.1’de açıklandığı gibi, ya verimin düşmesine ya da üretim maliyetinin yükselmesine neden olurlar. Bu proseste, üretim çözeltisine geçen safsızlıkların, kolemanit cevherinin sülfürik asit ile reaksiyonu sırasında gerçekleşen yan reaksiyonlarla oluştuğu göz önüne alındığında, bu reaksiyonun mümkün olabilecek en az miktarda safsızlık geçişine sebep olacak şekilde gerçekleştirilmesi gerektiği sonucu ortaya çıkar. Bu nedenle, bu reaksiyonun zayıf asitler veya zayıf asit/sülfürik asit karışımlarıyla yürütülmesi iyi bir alternatiftir.

Jipsin düşük çözünürlüğünün sağladığı proses kolaylığı düşük çözünürlüklü bir kalsiyum tuzu oluşturan farklı asitler (örneğin okzalik asit) kullanıldığında da geçerli olup reaksiyon sonucunda jips yerine kullanılan asitin cinsine göre farklı tuzlar ürün olarak ortaya çıkmaktadır. Kullanılan asitin cinsine göre reaksiyonda yüksek çözünürlüklü bir tuz oluşuyorsa, prosesin bu yüksek çözünürlüklü tuzun veya zayıf asitin proseste devredeceği şekilde kurulması gerekir. Bu çalışmada önerilen model Bölüm 4’te detaylı olarak açıklanmıştır.

Şekil 2.6’dan görüldüğü gibi, %38 B_2O_3 içeren kolemanit cevherinin saf asetik asit ile dört saat süreyle yürütülen kesikli reaksiyonunda çözeltiye geçen magnezyum konsantrasyonunun %0.02 seviyesinde olduğu bulunmuştur (Bay, 2002). Bu sonuç, aynı kolemanit cevherinin %100 sülfürik asit ile sürekli reaksiyonunda elde edilenin yaklaşık 1/10’u kadardır (Ceyhan, 2000; Bay, 2002). Sülfürik asit-asetik asit karışımları kullanıldığında ise çözeltiye geçen magnezyum safsızlığı %0.03-0.035 seviyelerindedir. Çözeltiye magnezyum geçişinin azalması asetik asitin zayıf bir asit olması ve kendi tuzu olan kalsiyum asetatla tampon oluşturarak pH’ı yükseltmesi nedeni ile cevherdeki kil minerallerinin dekompozisyonunu azaltmasıyla açıklanmıştır (Bay, 2002).

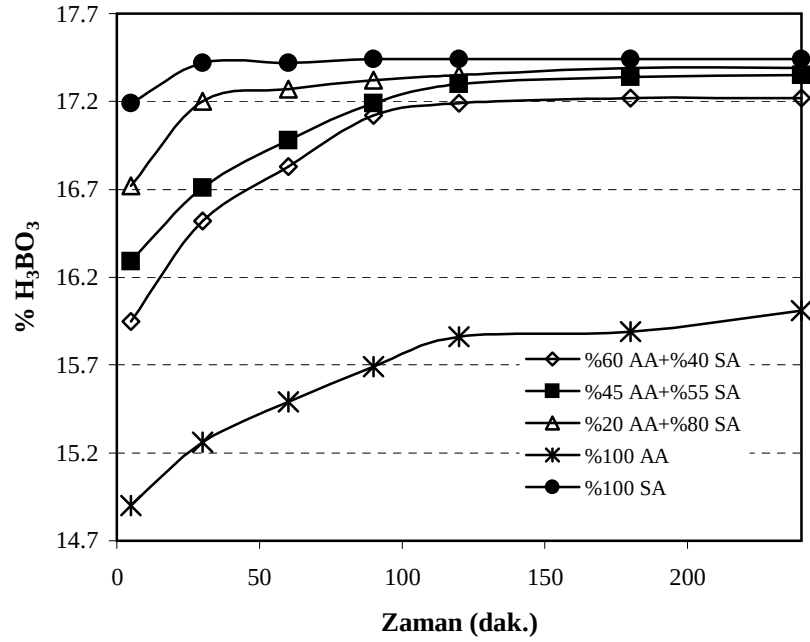
Şekil 2.7, kolemanit mineralinin değişik oranlı asetik asit/sülfürik asit karışımları ile 90°C'deki reaksiyonunda borik asit konsantrasyonunun zamanla değişimini göstermektedir. Reaksiyonun tamamlanma süresi saf asetik ve saf sülfürik asit kullanıldığı durumlar için sırasıyla 120 dakika ve 30 dakikadır. Asit karışımları kullanıldığında sülfürik asitin oranındaki artışın reaksiyonu başlangıçta hızlandırdığı ancak tüm reaksiyonların 120 dakikada sona erdiği görülmektedir.



Şekil 2.6: %38 B₂O₃ İçeren Kolemanit Cevherinin Farklı Bileşimlerdeki Asetik Asit/ Sülfürik Asit Karışımları ile Yapılan Reaksiyonları Sonucu Çözeltiye Geçen Mg Konsantrasyonu (Bay, 2002).

Reaksiyonda kullanılan asit karışımındaki asetik asit oranının artmasının, reaksiyon sırasında kalsiyum asetat oluştuğu için, elde edilen çözeltideki kalsiyum konsantrasyonunun artmasına; yüksek sıcaklık, yüksek borik asitli çözeltide geverit (CaB₆O₁₀.5H₂O) çökmesine neden olduğu belirlenmiştir. Bu yolla oluşacak B₂O₃ kaybının azaltılması için düşük oranda asetik asit içeren asit karışımlarının kullanılmasının yararlı olacağı belirtilmiştir (Bay, 2002).

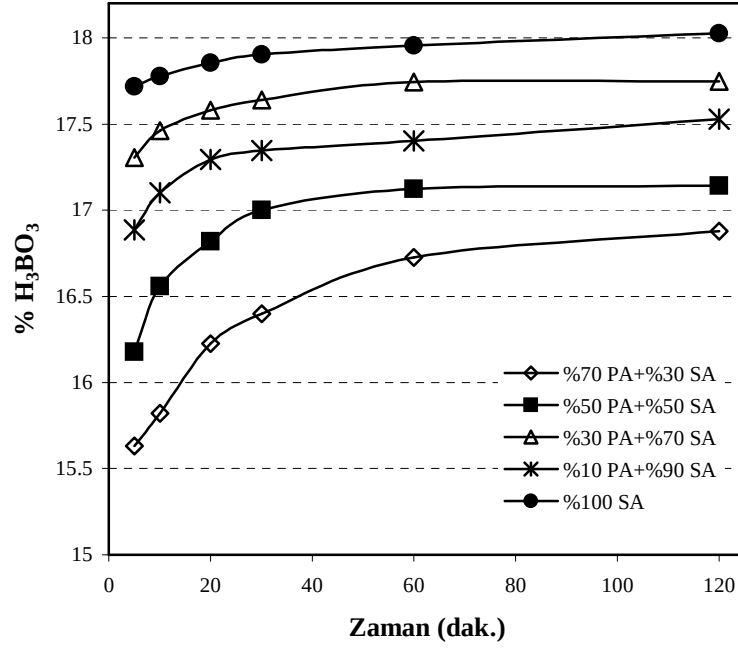
Atmosferik reaktörlerde 90°C civarında yürütülen reaksiyonda asetik asitin buharlaşma kayıpları artmakta ve koku sorunu oluşturmaktadır. Bu nedenle reaksiyonda, buhar basıncı daha düşük olan propionik asit kullanımının daha uygun olacağı belirtilmiştir (Bay, 2002).



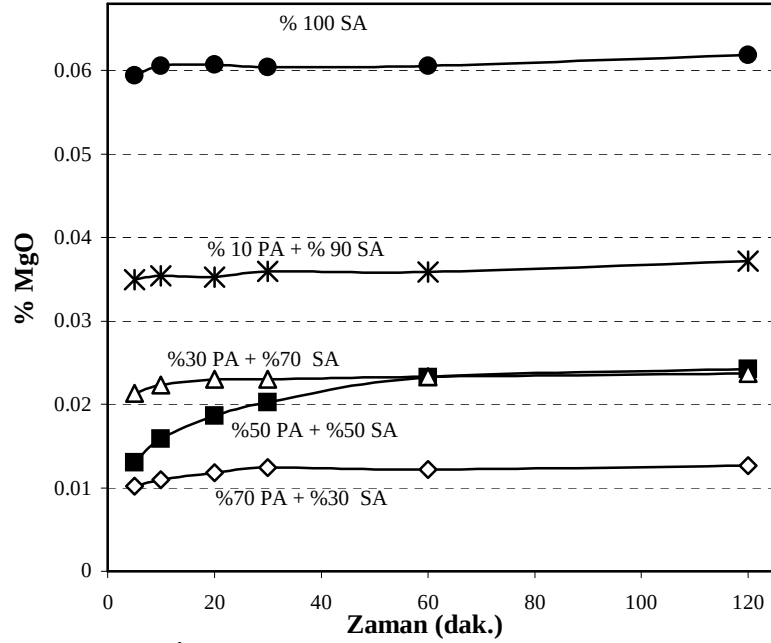
Şekil 2.7: Saf Kolemanitin Farklı Bileşimlerdeki Asetik Asit/Sülfürik Asit Karışımları ile Reaksiyonlarında Çözeltideki Borik Asit Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi (Bay, 2002).

Propionik asit kullanılarak kesikli ortamda yürütülen reaksiyonlarda reaksiyon hızının değişimi ve reaksiyon sırasında çözeltiye magnezyum geçişi incelenmiştir. Şekil 2.8’de %44.1 B_2O_3 içeren oldukça yüksek tenörlü kolemanit cevherinin değişik bileşimlerdeki propionik asit /sülfürik asit karışımları ile reaksiyonunda çözeltideki borik asit konsantrasyonunun zamanla değişimi gösterilmiştir. Şekil 2.7 ve Şekil 2.8’in kıyaslanmasıyla reaksiyon hızı açısından her iki asitin de benzer eğilimler verdiği görülebilir.

Şekil 2.9’da değişik bileşimlerdeki propionik asit ve sülfürik asit karışımları kullanıldığında çözeltiye geçen magnezyum konsantrasyonları gösterilmiştir. Asit karışımındaki propionik asit oranı arttıkça çözeltiye geçen magnezyum konsantrasyonu azalmaktadır. %70 propionik asitli ortamda elde edilen magnezyum konsantrasyonu saf sülfürik asitli ortamda elde edilenin 1/6’sı seviyesindedir. Ancak yüksek propionik asitli ortam kalsiyum borat çökmesi ile bor kaybına neden olduğu için tercih edilmemelidir.



Şekil 2.8: %44.1 B₂O₃ İçeren Kolemanit Cevherinin Değişik Bileşimlerdeki Propionik Asit /Sülfürik Asit Karışımları ile Reaksiyonlarında Çözeltideki Borik Asit Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi (Ertekin, 2005; Bulutcu ve diğ., 2008).



Şekil 2.9: %44.1 B₂O₃ İçeren Kolemanit Cevherinin Farklı Bileşimlerdeki Propionik Asit/ Sülfürik Asit Karışımları ile Yapılan Reaksiyonları Sonucu Çözeltiye Geçen MgO Konsantrasyonu (Ertekin, 2005; Bulutcu ve diğ., 2008).

Deneysel veriler zayıf organik asitler varlığında yürütülen reaksiyonlarla çözeltiye safsızlık girişinin kontrol edilebileceğini göstermektedir.

3. KULLANILAN ANALİTİK YÖNTEMLER

3.1 Kimyasal Analizler

3.1.1 Borik asit tayini

Borik asit tayini, analiz numunesi içindeki çok zayıf bir asit olan ve bu nedenle bazlarla doğrudan titre edilemeyen borik asidin, içerebileceği kuvvetli asitler/bazlar nötralize edildikten sonra mannitol yardımıyla kuvvetlendirilmesi ve standart bir baz çözeltisi ile titrasyonu temeline dayanır. Bu yöntem borik asite özgü ve işlem kademeleri iyice belirlenmiş bir yöntemdir (Braman, 1968).

Çözelti ortamından enjektörle çekilen numuneler, 0.45 µm'lik membran filtreden filtre edilerek 250 mL'lik balon jodede seyreltilir. Her bir titrasyon için otomatik pipetle uygun miktarda çözelti behere alındıktan sonra derişik (6N) HCl ile metil kırmızısı indikatörün renk değişim noktasına kadar asitlendirilir ve CO₂'in uzaklaştırılması için hafifçe kaynatılır. Soğuk su banyosunda hızla soğutulan çözeltideki asit fazlalığı NaOH ile giderilir ve numunedeki H₃BO₃ mannitolle kompleksleştirilir. Numune daha sonra standart NaOH çözeltisi ile fenolftalein ve metil kırmızısı indikatörlüğünde titre edilir.

3.1.1.1 Kalsiyum propionat varlığında borik asit analizi için uygun yönteminin belirlenmesi

Bölüm 3.1.1'de verilen yöntemin ikinci bir zayıf asit olan propionik asit/kalsiyum propionat varlığındaki güvenilirliğini araştırmak amacıyla, deneylerdeki bileşimlere yakın olacak şekilde, yaklaşık %18 borik asit ve bilinen miktarda kalsiyum propionat içeren çözelti numuneleri hazırlanmış ve analiz edilmiştir. Analizlerde değişken olarak, asitlendirmenin yapıldığı asitin cinsi ve titrasyonların başladığı ve tamamlandığı pH değerleri alınmıştır. HCl ile yapılan asitlendirmelerde ortamda oluşan CaCl₂'in borik asiti kuvvetlendirme etkisinin titrasyonu etkileyip etkilemediğini görmek için asitlendirme H₂SO₄ ile de yapılmıştır.

Yukarıda verilen indikatör kullanmaya dayanan (pH değişim aralığı yaklaşık olarak 6.2-8.5 arasındadır) standart metot uygulandığında kalsiyum propionat içeren

numunelerde aynı borik asit miktarı için daha fazla NaOH harcadığı ve paralel analizler arasında uyum olmadığı belirlenmiştir. Bu durumu araştırmak amacıyla Tablo 3.1’de verilen numunelerin, indikatör yerine pH metre kullanılarak, farklı pH aralıklarında titre edilmiştir. Bu titrasyonlara ait titrasyon eğrileri Ek A’da verilmiştir. Titrasyon eğrilerinden görülebileceği gibi kalsiyum propionat içeren ve içermeyen numunelere ait titrasyon eğrileri birbirine benzemektedir ve dönüm noktasının 8.2 olarak alınması tüm numuneler için uygundur.

Tablo 3.1: Titrasyon Eğrileri Çıkarılan Numunelerin İçerikleri ve Titrasyon Koşulları.

Numune No.	Hazırlanan çözeltideki		Titrasyonda uygulanan pH aralığı	Asitlendirmede kullanılan asit cinsi	NaOH sarfiyatı (mL)
	H ₃ BO ₃ miktarı (g)	Kalsiyum propionat miktarı (g)			
1	0.1085	-	6.0-8.2	HCl	17.83
2	0.1085	0.0336	6.0-8.2	HCl	18.09
3	0.1085	0.2053	6.0-8.2	HCl	19.09
4	-	0.2053	6.0-8.2	HCl	1.11
10	0.1085	0.2055	6.0-8.2	H ₂ SO ₄	19.17
5	0.1085	-	8.2-8.2	HCl	15.57
6	0.1085	0.0336	8.2-8.2	HCl	15.81
7	0.1085	0.2053	8.2-8.2	H ₂ SO ₄	15.65
8	0.1085	-	8.2-8.2	H ₂ SO ₄	15.65
9	-	0.2053	8.2-8.2	HCl	0.02

Tablo 3.1’den görüleceği gibi, başlangıç pH’ı 6.0 ve titrasyon sonu pH’ı 8.2 olan titrasyonlarda ortamda hiç borik asit yokken (numune 4) NaOH sarfiyatı vardır ve ortamda hiç kalsiyum propionat yokken (numune 1) yapılan harcama artan kalsiyum propionat miktarı (numune 2 ve 3) ile artmaktadır. Bu pH aralığı için asitlendirmenin HCl veya H₂SO₄ ile yapılması arasında fark görülmemiştir. 8.2-8.2 arasındaki pH aralığındaki titrasyonlarda ise kalsiyum propionat için harcama yapılmadığı (numune 9), ortamda kalsiyum propionat varken asitlendirmenin HCl ile yapılmasının düşük değerler verdiği ve asitlendirmenin H₂SO₄ ile yapılması durumunda kararlı sonuçlar elde edildiği belirlenmiştir.

Bu veriler göz önüne alınarak deneylerden elde edilen numunelerdeki borik asit tayinlerinde; kullanılan NaOH’in borik asit eşdeğeri saf borik asite karşı belirlenmiş, asitlendirmelerde H₂SO₄ kullanılmış ve pH’ı 8.2’ye getirilmiş örnekler mannitol ilavesinden sonra yeniden 8.2’ye kadar titre edilmiştir.

3.1.2 Kalsiyum Tayini

Analiz numunesi behere alındıktan sonra derişik NaOH çözeltisi ile pH'ı 12.5'e ayarlanıp ortama demir iyonlarını komplekslemek için KCN ve 0.2 g calcein – timoftalein karışık indikatörü ilave edilerek uygun konsantrasyonlu EDTA çözeltisi ile titre edilir (Franson, 1992).

3.1.3 Mg, Al, Sr, Si, Na, K, Fe, As Tayinleri

Çözelti veya katıdan hazırlanan çözelti numunelerindeki tayinlerde Perkin Elmer 2100 DV model ICP-OES cihazı kullanılarak analizler gerçekleştirilmiştir. Katı numuneler ise Anton Paar marka Multiwave 3000 model mikrodalga çözündürme sistemi ile HNO₃, HF ve HCl varlığında yüksek sıcaklık ve basınçta çözündürülmüştür. Çözeltiye geçen bazı iyonların florürlü tuzları halinde çökmemesi için her 1 mL HF için 6 mL %5'lik borik asit çözeltisi eklenerek yine aynı sistemde kompleksleştirme işlemi yapılarak berrak analiz numuneleri hazırlanmıştır.

3.2 Katılarda Mineralojik Yapının Belirlenmesi

Katıların minerolojik yapıları PANalytical firmasının X'pert PRO model cihazı kullanılarak X-ışınları kırınım yöntemi ile belirlenmiştir.

3.3 Katılarda TGA Analizi

Propionik asitle bozundurularak borlu minerallerden kurtarılmış inert katıların 500°C'ye kadar ağırlık kayıplarını belirlemek için Perkin Elmer firmasının Diamond TG/DTA cihazı kullanılmıştır.

3.4 Reaksiyon Ortamındaki Katıların Mineralojik Yapılarının Takibi

Kolemanitin sülfürik asitle reaksiyonundan oluşan kalsiyum sülfatın reaksiyon ortamında hangi kristal yapıda olduğu Raman spektrometresi kullanılarak belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla Kaiser firmasının RXN 1 Analyzer model cihazı kullanılmıştır.

4. KOLEMANİT CEVHERLERİNİN KİMYASAL VE MİNERALOJİK YAPISININ VE ASİTLERLE ETKİLEŞİMLERİNİN BELİRLENMESİ

Kolemanitten borik asit üretiminde çözeltiye geçen safsızlıklar kolemanit cevherindeki yan minerallerden kaynaklandığı için prosese giren cevherin kimyasal ve mineralojik yapısının bilinmesi gereklidir. Bu amaçla, öncelikle beş adet değişik tenörlü kolemanit cevherinin kimyasal ve mineralojik yapısı belirlenmiştir. Daha sonra bu cevherlerin sulu propionik asit ile bozundurulması ile çözeltiye yalnızca propionik asit varlığında ne kadar safsızlık geçişi olduğu, bu bozundurma sonucunda bozunmadan kalan katıların miktarları ve bu inert katıların kimyasal ve mineralojik yapıları belirlenmiştir. Son olarak, bu cevherler sulu sülfürik asit çözeltilerinde bozundurularak çözeltiye geçen safsızlık miktarları bulunmuştur.

4.1 Cevherin Kimyasal Analizi ve Asitlerle Etkileşimleri

Bu bölümde, ham kolemanit cevherlerinin kimyasal bileşimleri, propionik asit ve sülfürik asit ile muameleleri sonucunda ele geçen çözeltilerin kimyasal analizleri ve propionik asit varlığında elde edilen katının kimyasal analizi verilmiştir. Bu işlemler için uygulanan yöntemler aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

- a) Ham kolemanit analizleri: Etibor A.Ş. Bandırma tesislerine ait laboratuarlarda yapılan ham kolemanit analizleri (fabrika analizi) temin edilmiş ve 0.5 g ham kolemanit cevherinin mikrodalga reaksiyon sisteminde bozundurma ve bunu takip eden kompleksleştirme işlemlerinden sonra elde edilen çözeltinin kimyasal analizleri (laboratuvar analizi) yapılmıştır.
- b) PA ile ele geçen süzüntülerin analizleri: 15 g ham kolemanit 150 mL %10'luk propionik asit çözeltisi ile iki gün boyunca 80°C'de muamele edilerek, bozunmayan katı filtrelenip sıcak su ile yıkandıktan sonra ele geçen çözelti 1 litreye tamamlanarak analiz edilmiştir.
- c) İnert katıların analizleri: Propionik asit varlığında bozunmayan katıdan 0.3 g alınarak, bu katı mikrodalga reaksiyon sisteminde uygulanan bozundurma ve kompleksleştirme işlemleri ile çözeltiye alınmış ve analiz edilmiştir. Daha önce

Bölüm 3’de açıklandığı gibi, bozundurmaının ardından borik asit çözeltisiyle kompleksleştirme işlemi uygulanmazsa, bazı elementler, bozundurma işleminde kullanılan HF’in fazlasıyla florürlü bileşikler halinde çökmektedir (Kulkarni ve diğ., 2007). Bu durum kompleksleştirme işleminin uygulanmadığı durum için gözlemlenmiş olup Tablo 4.1’de kompleksleştirme yapıldığı (C+) ve yapılmadığı durumlar (C-) için elde edilen analiz sonuçları gösterilmiştir. Tablo 4.1’deki sonuçlar, kompleksleştirme yapılmadığı durumlarda Al, Mg ve Fe konsantrasyonlarının önemli ölçüde düştüğü ve çökmeler nedeniyle bu elementlerin çözeltiye tam olarak alınamadığını göstermektedir.

Tablo 4.1: Beş Farklı Kolemanit Cevherine Ait İnert Katıların Çözündürülmesinde Kompleksleştirme İşlemi Uygulandığı ve Uygulanmadığı Durumlar İçin Elde Edilen Analiz Sonuçları (0.3 g inert katı/litre).

Safsızlık Cinsi	Çözeltideki iyon konsantrasyonu (ppm)									
	İnert-1		İnert-2		İnert-3		İnert-4		İnert-5	
	C+	C-	C+	C-	C+	C-	C+	C-	C+	C-
Al	12.32	8.589	16.61	10.22	10.97	7.842	12.02	8.343	12.35	8.477
Mg	26.65	9.148	19.87	10.09	25.89	9.471	23.07	9.245	26.31	9.158
Na	0.369	0.497	0.446	0.568	0.243	0.428	0.457	0.486	0.305	0.459
K	9.545	7.880	14.30	13.56	8.421	8.168	9.477	8.948	9.529	9.018
Si	70.45	61.90	70.04	66.18	67.33	60.41	69.30	64.29	71.22	63.86
Sr	3.102	2.907	2.504	1.749	1.537	1.328	3.704	2.621	1.128	1.211
As	6.031	5.951	3.721	3.380	3.243	2.917	6.349	5.568	5.190	4.849
Fe	6.024	3.249	7.015	4.811	5.302	3.357	5.500	3.716	5.815	3.707

d) SA ile ele geçen süzüntülerin analizleri: 15 g ham kolemanit 150 mL %10’luk sülfürik asit çözeltisi ile iki gün boyunca 80°C’de muamele edilerek oluşan jips ve inert katının filtrelenip sıcak su ile yıkanmasından sonra ele geçen çözelti 1 litreye tamamlanarak analiz edilmiştir.

Beş değişik kolemanit cevheri için yukarıda açıklanan işlemler sonucunda elde edilen kimyasal analiz sonuçları ağırlık yüzdesi olarak Tablo 4.2-4.6’da gösterilmiştir. Bu tablolarda C+ değerleri göz önüne alınarak inert katı yapısı belirlenmiştir. İnert katıların 500°C’ye kadar ağırlık kayıpları belirlenerek bu tablolara eklenmiştir. Ağırlık kayıplarını gösteren TGA grafikleri Ek B’de gösterilmiştir.

Tablo 4.2: 1. Numune İçin Toplu Analiz Sonuçları.

1. Numune	Fabrika Analizi (%)	Laboratuar Analizi (%)	PA ile ele geçen		SA ile ele geçen süzüntü (ppm)
			Süzüntü (ppm)	İnert katı (%)	
B ₂ O ₃	40.53	40.50	0.60%	t.e.*	0.61%
CaO	23.05	22.95	0.34%	2.68	0.080%
Na ₂ O	0.055	0.060	4.77	0.17	6.17
K ₂ O	yapılmadı	0.51	4.39	3.15	39.84
SiO ₂	7.55	7.85	69.19	50.32	65.35
MgO	2.82	2.81	91.10	14.36	395.05
SrO	0.72	0.78	136.00	1.18	50.85
Al ₂ O ₃	0.80	0.91	0.63	6.11	151.73
Fe ₂ O ₃	0.31	0.32	0.29	2.31	77.65
As ₂ O ₃	0.34	0.37	15.84	1.83	18.12
500 °C'ye kadar TGA ile belirlenen ağırlık kaybı (%)				8.25	

Tablo 4.3: 2. Numune İçin Toplu Analiz Sonuçları.

2. Numune	Fabrika Analizi (%)	Laboratuar Analizi (%)	PA ile ele geçen		SA ile ele geçen süzüntü (ppm)
			Süzüntü (ppm)	İnert katı (%)	
B ₂ O ₃	37.99	38.02	0.57%	t.e.*	0.57%
CaO	21.51	21.98	0.33%	2.04	0.065%
Na ₂ O	0.047	0.055	4.28	0.20	5.67
K ₂ O	yapılmadı	0.97	4.54	5.74	76.83
SiO ₂	10.95	9.07	65.87	52.71	65.93
MgO	2.95	2.71	108.63	12.14	384.86
SrO	0.81	0.84	156.00	0.87	49.01
Al ₂ O ₃	1.11	1.63	0.29	9.95	144.27
Fe ₂ O ₃	0.42	0.55	0.10	3.34	96.98
As ₂ O ₃	0.33	0.39	19.66	1.60	23.29
500 °C'ye kadar TGA ile belirlenen ağırlık kaybı (%)				6.96	

Tablo 4.4: 3. Numune İçin Toplu Analiz Sonuçları.

3. Numune	Fabrika Analizi (%)	Laboratuar Analizi (%)	PA ile ele geçen		SA ile ele geçen süzüntü (ppm)
			Süzüntü (ppm)	İnert katı (%)	
B ₂ O ₃	40.69	41.02	0.62%	t.e.*	0.61%
CaO	23.07	23.64	0.35%	4.03	0.084%
Na ₂ O	0.050	0.047	5.06	0.11	5.47
K ₂ O	yapılmadı	0.45	3.42	3.38	60.18
SiO ₂	7.58	6.85	72.36	50.00	57.98
MgO	2.81	2.70	101.7	15.74	404.74
SrO	0.67	0.72	149.50	0.61	49.95
Al ₂ O ₃	0.88	0.87	0.26	6.91	111.39
Fe ₂ O ₃	0.33	0.32	0.22	2.53	46.48
As ₂ O ₃	0.30	0.27	13.05	1.43	13.98
500 °C'ye kadar TGA ile belirlenen ağırlık kaybı (%)				12.71	

Tablo 4.5: 4. Numune İçin Toplu Analiz Sonuçları.

4. Numune	Fabrika Analizi (%)	Laboratuvar Analizi (%)	PA ile ele geçen		SA ile ele geçen süzüntü (ppm)
			Süzüntü (ppm)	İnert katı (%)	
B ₂ O ₃	42.4	42.4	0.63%	t.e.*	0.64%
CaO	24.38	24.76	0.37%	3.40	0.072%
Na ₂ O	0.043	0.053	4.71	0.21	5.17
K ₂ O	yapılmadı	0.42	2.89	3.81	34.39
SiO ₂	6.05	5.75	77.38	49.50	66.08
MgO	2.08	2.01	92.44	13.20	281.50
SrO	0.83	0.88	159.50	1.46	50.46
Al ₂ O ₃	0.60	0.80	0.21	7.57	70.52
Fe ₂ O ₃	0.25	0.28	0.18	2.62	44.90
As ₂ O ₃	0.32	0.37	11.42	2.79	10.08
500 °C'ye kadar TGA ile belirlenen ağırlık kaybı (%)				8.24	

Tablo 4.6: 5. Numune İçin Toplu Analiz Sonuçları.

5. Numune	Fabrika Analizi (%)	Laboratuvar Analizi (%)	PA ile ele geçen		SA ile ele geçen süzüntü (ppm)
			Süzüntü (ppm)	İnert katı (%)	
B ₂ O ₃	45.50	45.55	0.68%	t.e.*	0.68%
CaO	24.40	24.38	0.37%	2.87	0.066%
Na ₂ O	0.042	0.032	3.08	0.14	3.84
K ₂ O	yapılmadı	0.34	2.39	3.83	32.80
SiO ₂	4.75	4.80	68.46	50.87	61.35
MgO	1.60	1.57	48.47	14.53	236.95
SrO	0.58	0.67	168.02	0.45	50.36
Al ₂ O ₃	0.55	0.68	0.27	8.52	64.96
Fe ₂ O ₃	0.20	0.24	0.12	2.77	34.83
As ₂ O ₃	0.15	0.21	4.89	2.15	5.13
500 °C'ye kadar TGA ile belirlenen ağırlık kaybı (%)				7.67	

*t.e.: tayin edilemiyor.

Tablo 4.2-4.6'dan aşağıdaki sonuçlara erişilmiştir:

- Kolemanit cevherleri ile sisteme giren, propionik asit varlığında çözeltiye geçen ve inert katıda kalan miktarlar arasında herbir element için kütle dengesi kurulduğunda stronsiyum haricindeki elementler için giren ve çıkan miktarların eşit olduğu görülmektedir. Bu nedenle, stronsiyum ile ilgili hesaplamalarda kolemanit ile giren miktar yerine çözelti ve inert katı ile çıkan miktarların toplamı kullanılmıştır.

- b) Propionik asitli ortamda çözeltiye geçen sodyum iyonu konsantrasyonu sülfürik asitli ortamdaki ile yaklaşık aynı boyutta ancak sülfürik asitli ortamdaki biraz büyüktür. Bu sonuç çözeltiye geçen sodyum iyonunun her iki ortamda da büyük ölçüde çözünen üleksitten kaynaklandığını işaret etmektedir.
- c) Propionik asitli ortamda çözeltiye geçen potasyum iyonu konsantrasyonu sülfürik asitli ortamdakine göre 1/10 -1/18 kadar daha düşüktür. Bu sonuçlar, %10'luk sülfürik asitin kil minerallerini önemli ölçüde bozundurduğu ve %10'luk propionik asitin potasyum içeren kil ve feldspat minerallerini hiç bozundurmadığı varsayılırsa cevherde az miktarda da olsa kolayca çözünebilir potasyum tuzlarının olabileceğini göstermektedir.
- d) Propionik asitli ve sülfürik asitli ortamlarda elde edilen silisyum konsantrasyonları aynı seviyededir. Ancak silisyum konsantrasyonlarına bakılarak bozunma farklılıkları hakkında fikir yürütmek mümkün değildir. Zira kil minerallerinin bozunması sonucu oluşan düşük çözünürlüklü SiO_2 , doygunluk konsantrasyonuna eriştikten sonra çökeceği için yaklaşık aynı konsantrasyon değerlerini verecektir. Numune hazırlama sırasında kullanılan su ile seyreltme göz önüne alınırsa her iki ortamda da SiO_2 'nin yaklaşık 450 ppm çözünürlüğe sahip olduğunu göstermektedir. Bu değer SiO_2 'nin sudaki 80°C için verilen çözünürlüğü olan 350 ppm'den yüksektir (Linke ve Siedell, 1965). Bozundurma ortamında oluşan borik asit konsantrasyonu yaklaşık %7 olduğu göz önüne alınırsa borik asitin SiO_2 'nin çözünürlüğünü yükselttiği ortaya çıkar.
- e) Propionik asitli ortamda çözeltiye geçen magnezyum iyonu konsantrasyonu sülfürik asitli ortamdakine göre 1/3–1/5 kadar daha düşüktür. Bu oranın potasyum iyonu için bulunan orandan daha yüksek olması cevher içindeki çözünebilir magnezyum oranının çözünebilir potasyuma göre daha yüksek olduğunu göstermektedir. Tablo 4.2'de analiz sonuçları verilen 1 nolu numune için propionik asitli ortamda çözünen miktarlar çıkartıldığında; cevherdeki $\text{MgO}/\text{K}_2\text{O}$ oranı 4.5 iken, sülfürik asit ile elde edilen çözeltideki oranın yaklaşık 9'a yükselmesi sülfürik asitin yüksek potasyum içerikli kil minerallerini daha az etkilediğini göstermektedir.

- f) Propionik asitli ortamda çözeltiye geçen stronsiyum iyonu konsantrasyonunun sülfürik asitli ortamdakinden daha yüksek olması stronsiyum propionatın çözünürlüğünün stronsiyum sülfattan daha yüksek olması nedeniyledir. Propionik asitli ortamda elde edilen çözeltideki stronsiyum konsantrasyonu çözeltide ve inert katıdaki toplam stronsiyum miktarı ile kıyaslandığında stronsiyumun yaklaşık %85-95'inin çözeltiye geçtiği görülmektedir. Bu durum, cevherde stronsiyum boratların yanında SrSO_4 'ın bulunabileceğini göstermektedir. Bölüm 5'te verilen proses modelinde cevherdeki tüm stronsiyumun stronsiyum borat halinde olduğu varsayılmıştır.
- g) Al_2O_3 ve Fe_2O_3 ile ilgili sonuçlar propionik asitli ortam pH'ının bu iyonların çökmesi için uygun olması nedeni ile her iki asit için kıyaslanabilir değildir. Ancak cevherin yapısı göz önüne alınarak sülfürik asitli ortamda çözünen Al_2O_3 değerleri K_2O değerleri ile kıyaslanırsa sülfürik asitinin yüksek potasyum içerikli kil ve feldspat minerallerini daha az etkilediğini göstermektedir. Benzer durum magnezyum için de elde edilmiştir.
- h) Propionik asitle yapılan bozundurma sonucu elde edilen inert katıda önemli miktarda arsenik olması ve sülfürik asit ve propionik asitli ortamlarda elde edilen arsenik iyonu konsantrasyonlarının yaklaşık olarak aynı olması cevherde asitler varlığında kolay dekompoze olmayan arsenikli bileşiklerin varlığını göstermektedir.

Bölüm 5'te verilen proses modelinde jips ile birlikte prostesten çıkacak inert katı madde miktarının belirlenmesi amacıyla sulu propionik asit varlığında bozunmayan katı filtre edilip yıkanarak miktarı belirlenmiştir. Değişik tenörlü kolemanit cevherleri için elde edilen inert katıların yüzdesi Tablo 4.7'de gösterilmiştir. Burada verilen inert katı madde miktarları alüminyum ve demirin hidroksitli bileşikleri halinde çökmesinden, ayrıca doygunluk konsantrasyonunu aşan silisyumun yine çökmüş olmasından ötürü çok hassas değerler değildir. Fakat çöken bu madde miktarlarının toplam inert katı madde miktarı yanında çok düşük miktarda olduğu göz önüne alınarak bu farklılık ihmal edilmiştir. Belirlenen inert katı madde miktarları %100 sülfürik asit kullanılan prosesin modellenmesinde de kullanılmış olup bu ortamda dekompozisyonun daha yüksek olması yine ihmal edilmiştir.

Tablo 4.7: Değişik Tenörlü Kolemanit Cevherlerinin Sulu Propionik Asit Varlığında Çözündürülmesi Sonucu Elde Edilen İnert Katının Cevherdeki Yüzdesi.

Kolemanit cevherinin tenörü	Inert madde miktarı (%)
%38.0 B ₂ O ₃	16.34
%40.5 B ₂ O ₃	15.50
%41.0 B ₂ O ₃	12.65
%42.4 B ₂ O ₃	10.56
%45.5 B ₂ O ₃	8.54

4.2 Cevherin ve İnert Katının Mineralojik Yapılarının Belirlenmesi

Ham kolemanit cevherlerinin ve inert katıların mineralojik yapıları X-ışınları kırınım analizi ile belirlenmiştir. Ham kolemanit cevherlerine ait X-ışınları kırınım desenleri Ek C’de gösterilmiştir. Burada kolemanite ait piklerin şiddetleri çok yüksek olduğu için kolemanit haricindeki mineralleri tayin etmek oldukça zor olup viçit-A, tünellit, kalsit, realgar, orpiment, selestin, smektit/montmorillonit, illit/mika ve peligorskit grubu kil mineralleri ve feldspat minerallerine ait piklere rastlanmıştır.

İnert katıların X-ışınları kırınım desenleri Ek D’de gösterilmiştir. Bu analizler sonucunda inert katıda feldspat mineralleri, montmorillonit ve illit grubundan kil minerallerine rastlanmıştır. Kolemanit cevheri içerisinde, kil ve feldspat minerallerinden tam olarak hangi mineralin bulunduğunu söylemek güçtür. Çünkü X-ışınları kırınım analizlerinde aynı gruptan minerallerin pikleri üst üste çakışmaktadır. Tablo 4.8’de inert madde içerisinde bulunabilecek yan mineraller ve bu minerallerin kimyasal yapıları gösterilmiştir. Minerallerin cinslerinin belirleyebilmek için X-ışınları kırınımı analizleri ve inert katılara ait kimyasal analizlerin beraber değerlendirilmesi de kesin bir sonuç vermemektedir. Çünkü Tablo 4.8’den görülebileceği gibi mineraller aynı gruptan olsa da kimyasal analizleri farklılık göstermektedir.

Tablo 4.8: Kolemanit Cevherinde Bulunabilecek Kil ve Feldspat Minerallerinin Kimyasal Yapısı (Arizona Üniversitesi Yer Bilimleri Bölümü Online Bilgi Bankası, 2008).

Kimyasal bileşim (%)	İnert katıda bulunabilecek kil ve feldspat mineralleri										
	İllit/mika grubu			Smektit/Montmorillonit grubu			Peligorskit grubu		Feldspat mineralleri		
	Flogopit	Glokonit	Biotit	Saponit	Montmorillonit	Hektorit	Peligorskit	Sepiolit	Ortoklas	Sanidine	Albit (Plajiolklas)
SiO₂	42.00	47.90	36.25	51.26	51.14	53.68	55.03	52.50	65.39	64.79	68.71
Al₂O₃	12.70	3.89	13.90	4.42	19.76	0.60	10.24	0.60	18.45	18.50	19.63
Fe₂O₃	0.28	26.13	23.24	1.14	0.83	-	3.53	3.77	-	-	-
MgO	28.60	4.25	11.80	23.54	3.22	25.34	10.49	21.31	-	-	-
Na₂O	1.19	0.16	0.10	1.14	0.11	3.00	-	-	1.08	-	11.72
CaO	0.04	0.63	-	1.25	1.62	0.52	-	0.47	-	-	0.22
K₂O	8.46	6.84	9.57	0.18	0.04	0.07	0.47	-	14.76	16.79	0.03
H₂O	1.51	10.42	2.80	16.66	22.80	15.52	19.86	21.27	-	-	-

5. BORİK ASİT ÜRETİM PROSESİNİN SEÇİMİ VE MODELLENMESİ

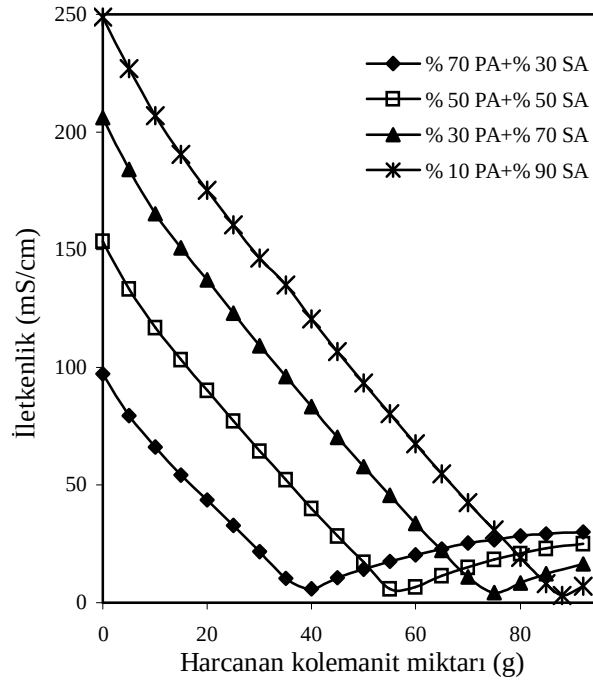
Saf kolemanit ve değişik oranlı sülfürik asit - propionik asit karışımlarının reaksiyon mekanizması ile ilgili bir çalışmada kolemanitin önce sülfürik asit ile, sülfürik asit tamamen tüketildiğinde ise propionik asit ile reaksiyon verdiği belirlenmiştir (Ertekin, 2005; Bulutcu ve diğ., 2008). Şekil 5.1 iletkenlik ölçümüne dayanan bu davranışı göstermektedir. Reaksiyon başlangıcında ortamda sülfürik asit, propionik asit, borik asit, kolemanit ve su varken, zamanla borik asit, kalsiyum propionat ve jips oluşmaktadır. Bu reaktan ve ürünler arasında iletkenliği yüksek olanlar, sülfürik asit ve yüksek çözünürlüklü bir tuz olan kalsiyum propionattır.

Şekil 5.1'deki eğriler incelendiğinde, iletkenlikte başlangıç anından itibaren minimum bir değere kadar hızlı bir düşüş ve ardından reaksiyonun sonuna dek bir artış gözlemlenmektedir. Bunun nedeni sülfürik asitin propionik asitten daha kuvvetli bir asit olmasından dolayı daha hızlı reaksiyona girmesi ve ilk önce harcanmasıdır. Bu şekilde, çözeltinin iletkenlik değeri, önce yüksek iletkenlik değerine sahip sülfürik asitin harcanması ve düşük iletkenlik değerlerine sahip jips ve borik asit oluşumu ile düşmekte; sonrasında, düşük iletkenlik değerine sahip propionik asidin harcanması ve yüksek iletkenlik değerine sahip kalsiyum propionat oluşumu ile artmaktadır. Bu davranışı açıklamak amacıyla değişik asit karışımları için sülfürik asitle harcanacak kolemanit miktarları hesaplanmış ve bu miktarların Şekil 5.1'de verilen eğrilerdeki kırılma noktalarına denk geldiği gösterilmiştir.

Propionat iyonu varlığında yürütülecek üretim prosesini 3 farklı şekilde modellemek mümkündür. Bunlar:

- a) Reaksiyona propionik asit girer ve kalsiyum propionat olarak çıkar: Sürekli proseste reaksiyona yeniden propionik asit sokulabilmesi için ara kademedeki kalsiyum propionatın sülfürik asit ile yeniden reaksiyona sokulması gerekir. Bu modelde oldukça saf yapıllı jips üretilebilecek olması cazip görünse de ikinci bir filtrasyon ve yıkama aşaması gerektirmesi bu prosesi daha karmaşık yapmaktadır. Reaksiyonun propionik asit ile başlatılmasının özel bir etkisi

olmadıkça bu modelin seçilmesinin avantajı yoktur. Böyle bir durumun varlığı araştırılarak Bölüm 6’da açıklanmıştır.



Şekil 5.1: Saf Kolemanit Mineralinin Farklı Asit Karışımları ile Reaksiyonlarında İletkenlik Değişimleri.

- b) Reaksiyona propionik asit girer ve propionik asit olarak çıkar: Bu modelin gerçekleştirilebilmesi için reaksiyona giren sülfürik asit cevher için stokiometrik olarak gereken miktarda olmalıdır. Ortamda sülfürik asit oldukça Şekil 5.1’den de görüldüğü gibi kolemanit yalnızca sülfürik asitle reaksiyona girecektir. Bu modelde, proste devreden bileşen yüksek uçuculuğa sahip propionik asit olduğundan özellikle vakum altında yürütülen kristalizasyon aşamasında önemli ölçüde propionik asit kaybı olacak ve koku problemi oluşacaktır. Bu nedenle bu model tercih edilmemiştir.
- c) Reaksiyona kalsiyum propionat girer ve kalsiyum propionat olarak çıkar: Bir önceki modelde olduğu gibi bu modelin de gerçekleştirilebilmesi için reaksiyona giren sülfürik asit cevher için stokiometrik olarak gereken miktarda olmalıdır. Fakat, reaksiyona giren çözünmüş haldeki kalsiyum propionat önce sülfürik asit ile çok hızlı bir reaksiyon vererek ortamda propionik asit oluşacak; daha sonra kolemanitin bir kısmı öncelikle kalan sülfürik asit ile, diğer kısmı ise açığa çıkan propionik asitle reaksiyon verecektir. Bu prosesin sakıncalı yönü derişik borik asit çözeltisinde yüksek

kalsiyum propionatın kalsiyum borat çökmesine neden olabilmesi ve ürün borik asitteki kalsiyum safsızlık seviyesinin artmasına neden olmasıdır. Bu nedenle uygulanabilecek kalsiyum propionat konsantrasyonları sınırlıdır. Tablo 5.1’de verildiği gibi kalsiyum propionatın yüksek çözünürlüğü kristalizasyon aşamasında çökme riskini ortadan kaldırmaktadır. Ayrıca bu modelde serbest propionik asit sadece reaksiyon aşamasında buharlaşarak kaybedilirken, b’de verilen modelde hem reaksiyon hem de kristalizasyon aşamasında daha yüksek buharlaşma kayıpları oluşur.

Tablo 5.1: Kalsiyum Propionatın Sudaki Çözünürlüğü (Linke ve Seidell, 1965).

Sıcaklık (°C)	CP Konsantrasyonu (% ağı.)
0	28.87
20	28.48
60	27.07
80	28.48
90	29.66
100	32.63

Yukarıda açıklanan modellerin hepsinde ortamda bulunan propionik asit/kalsiyum propionat pH’ı yükselterek kil ve feldspat minerallerinin çözünme/bozunma hızını azaltabilir. Fakat, kalsiyum borat bileşiklerinin çökme davranışları kontrol edildiğinde ve borik asit kristallerinin etkin yıkanması ile sakıncalar ortadan kaldırılabileceği için c’de verilen modelin daha avantajlı olduğu görülmüştür. Kalsiyum propionat varlığında yürütülecek üretim prosesi klasik teknolojiyen farklılıklar içerdiği için prosesin tasarımında kullanılacak aşağıdaki parametrelerin belirlenmesi gerekir:

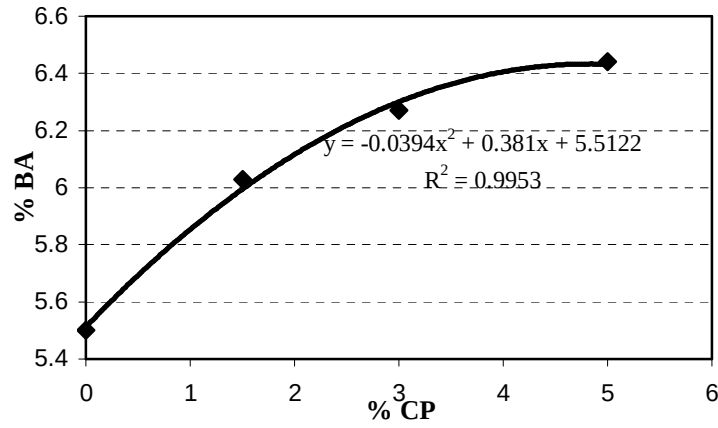
- Kalsiyum propionat varlığında borik asitin çözünürlüğünün değişimi
- Kalsiyum propionat içeren derişik borik asit çözeltilerinde kalsiyum boratların çökme riskinin incelenmesi
- Kalsiyum propionat varlığının çözelti pH’ı üzerine etkisi

5.1 Kalsiyum Propionat Varlığında Borik Asitin Çözünürlüğünün Değişimi

Seçilen prosesinin modellenebilmesi için borik asitin 25°C, 35°C ve 75°C’lerde kalsiyum propionat varlığındaki çözünürlük davranışı belirlenmelidir. Bu sıcaklıklardan 75°C, üretim prosesindeki derişik çözeltinin doygunluk sıcaklığı;

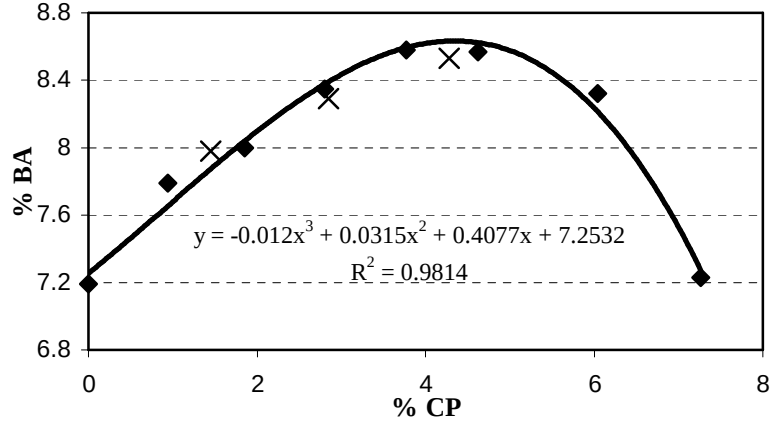
35°C, kristalizasyonun yapıldığı sıcaklık ve 25°C, borik asitin filtrasyon /yıkama ve santrifüjleme aşamalarını terkeden doymuş çözeltinin sıcaklığıdır.

Borik asitin kalsiyum propionat varlığındaki çözünürlük davranışını belirlemek amacıyla farklı miktarlarda kalsiyum propionat içeren çözeltiler hazırlanmıştır. Bu çözeltilere çözünürlük değerinden fazla miktarda borik asit eklenerek çalkalamalı su banyosunda 4 gün sabit sıcaklıkta bırakılmıştır. 0.45 µm por çaplı ve çalışma sıcaklığına ısıtılmış membran filtre ile süzülerek alınan numunelerde Ca ve B₂O₃ analizleri yapılmıştır. Üç değişik sıcaklık için elde edilen sonuçlar Şekil 5.2, 5.3 ve 5.4’de gösterilmiştir. Şekil 5.4’deki çözeltilerin bileşimleri ve çözeltiler hazırlanırken ortama eklenen kalsiyum propionat miktarları Tablo 5.2’de ayrıca gösterilmiştir.

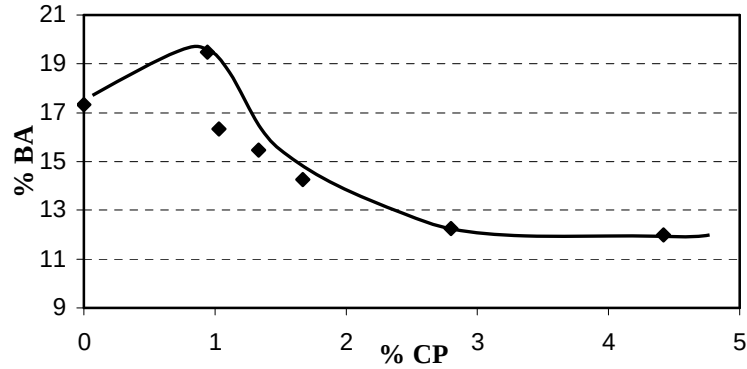


Şekil 5.2: Borik Asitin 25°C’deki Çözünürlüğünün Kalsiyum Propionat Varlığında Değişimi.

Ayrıca, değişik oranda propionik asit-sülfürik asit karışımları ve saf kolemanit kullanılarak kesikli reaktörde gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucu ele geçen süspansiyonun filtrelenmesinden sonra çözeltide borik asit 35°C’de kristallendirilmiş ve bu sıcaklıktaki doymuş çözeltinin analizi yapılmıştır. Elde edilen çözelti bileşimleri Şekil 5.3’e eklenmiştir. Bu çözeltilerin kalsiyum propionat içeriği belirlenirken jipsin çözünürlüğü dikkate alınmıştır. Çözelti bileşimleri 35°C’deki doymunluk eğrisi ile uyumludur.



Şekil 5.3: Borik Asitin 35°C'deki Çözünürlüğünün Kalsiyum Propionat Varlığında Değişimi (x Değerleri Kesikli Deney Sonuçlarıdır).



Şekil 5.4: Borik Asitin 75°C'deki Çözünürlüğünün Kalsiyum Propionat Varlığında Değişimi.

Tablo 5.2: Borik Asitin 75°C'deki Çözünürlüğünün Kalsiyum Propionat Varlığında Değişimi.

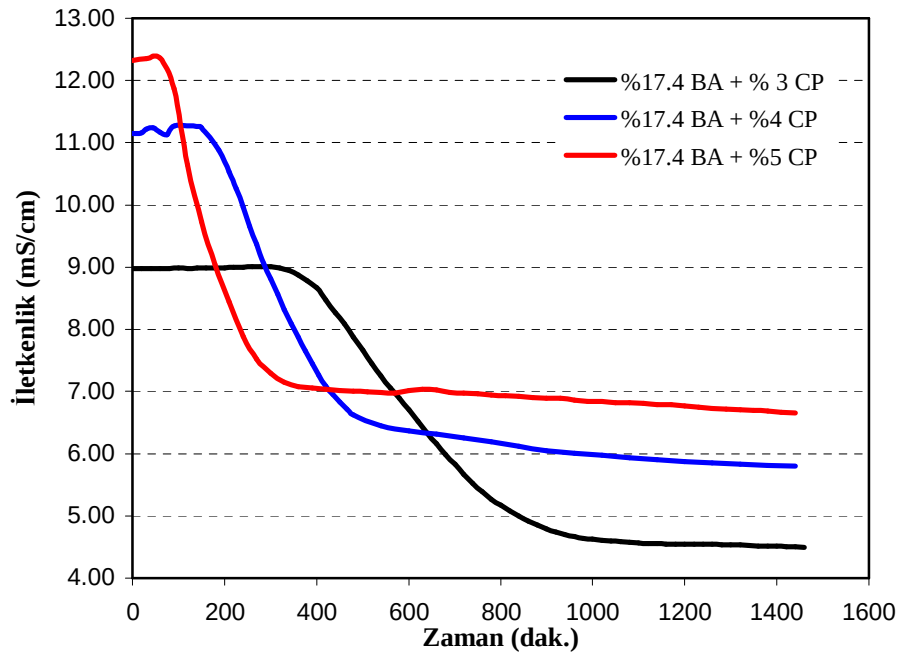
Eklenen CP Yüzdesi (% ağı.)	Çözeltideki CP Konsantrasyonu (% ağı.)	Çözeltideki BA Konsantrasyonu (% ağı.)
0	0	17.32
1	0.94	19.48
3	1.03	16.33
4	1.33	15.48
5	1.67	14.26
7	2.80	12.26
9	4.42	11.99

Doygunluk değerleri Şekil 5.4'de verilen çözeltilerde önemli ölçüde çökmeler gözlemlenmiş olup bu çökmelerin zamanın fonksiyonu olduğu gözlenmiştir. Ortamdaki fazla borik asit metanol ile yıkanarak ayrıldıktan sonra kalan katının x-ışınları desenleri Ek E'de gösterilmiştir. Katı fazlarda çoğunlukla goverit ($2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), inyoit ($2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$) ve yüksek kalsiyum propionat

konsantrasyonlarında meyerhofferit ($2\text{CaO}.3\text{B}_2\text{O}_3.7\text{H}_2\text{O}$) olduğu belirlenmiştir. Kalsiyum propionatlı ortamda kalsiyum boratların çökmesi dezavantaj olmasına karşılık düşük kalsiyum propionatlı ortamda çözünürlük artışı proste, asitte çözünmeyen maddelerin ve jipsin filtrasyonunda oluşabilecek borik asit kristalizasyonunu engelleyeceği için avantaj yaratmaktadır. Bu etki, sürekli reaksiyon deneylerinden elde edilen karışımların filtrasyon sistemine aktarılması sırasında belirgin olarak gözlenmiştir.

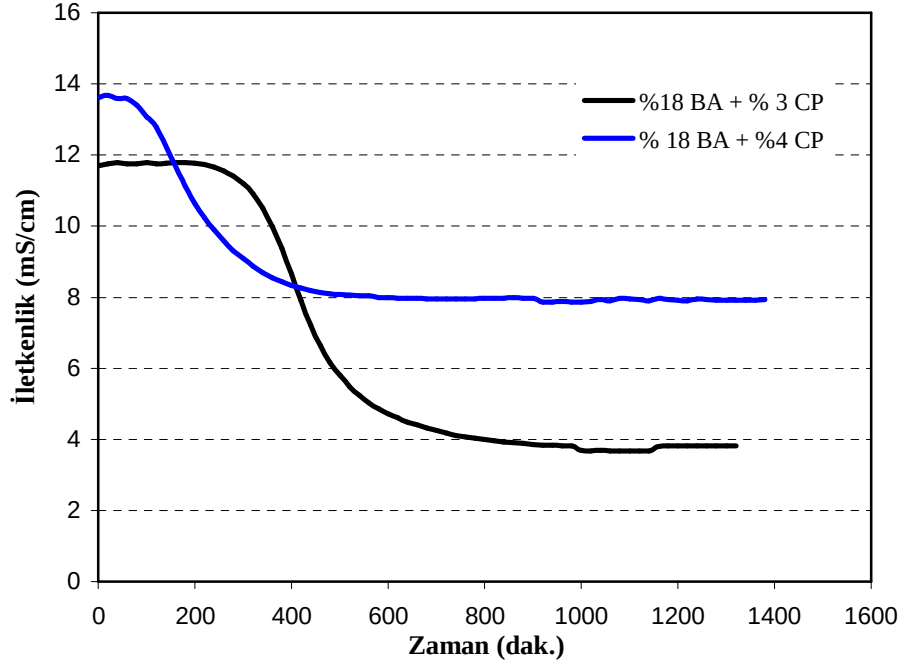
5.2 Kalsiyum Propionat İçeren Derişik Borik Asit Çözeltilerinde Kalsiyum Boratların Çökme Riskinin İncelenmesi

Çalkalamalı su banyosunda 75°C 'de doyunluk değerine gelmesi beklenen çözeltilerde çökmenin belli bir zaman sonra gerçekleştiği gözlenmiştir. Kolemanitten kalsiyum propionat varlığında borik asit üretiminde reaksiyon süresi içinde herhangi bir kalsiyum borat bileşiğinin çökmemesi için bu sürenin tam olarak tespit edilebilmesi gerekir. Bu amaçla 75°C (borik asit üretim çözeltilerinin doyunluk sıcaklığı) ve 88°C 'de (borik asit üretiminde reaksiyon sıcaklığı) değişik miktarlarda kalsiyum propionat içeren borik asit çözeltilerinin iletkenliği zamana bağlı olarak takip edilmiştir.



Şekil 5.5: Değişik Miktarlarda Kalsiyum Propionat İçeren Borik Asit Çözeltilerinin İletkenliğinin Zamanla Değişimi (75°C).

Şekil 5.5 ve 5.6'dan görülebileceği gibi çözeltinin %3'den fazla kalsiyum propionat içerdiği durumlarda çökme zamanı reaksiyon süresinin (180 dakika) altında kalmaktadır. Reaksiyon ortamında kontrolsüz kalsiyum borat çökmesinin engelenebilmesi için ortamdaki kalsiyum propionat miktarının bu değerin altında kalma zorunluluğu vardır.

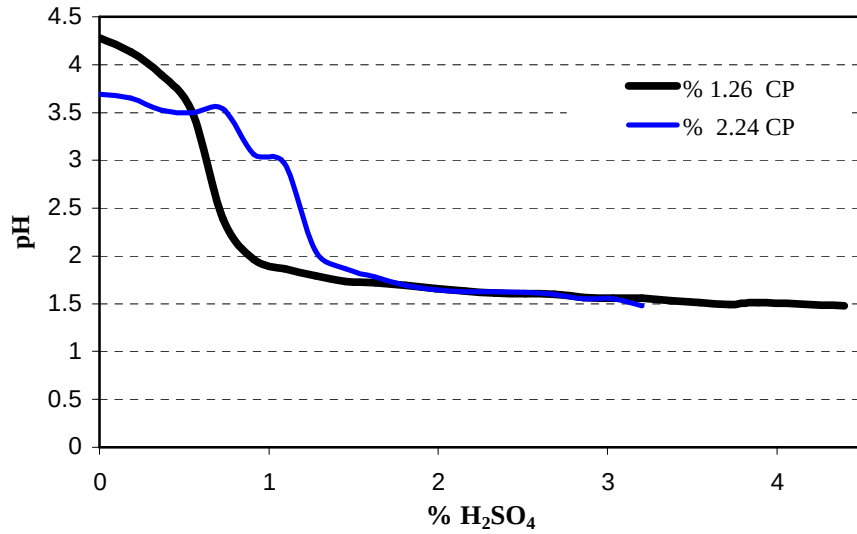


Şekil 5.6: Değişik Miktarlarda Kalsiyum Propionat İçeren Borik Asit Çözeltilerinin İletkenliğinin Zamanla Değişimi (88°C).

5.3 Kalsiyum Propionat Varlığının Çözelti pH'ı Üzerine Etkisi

Sürekli sistem deneylerde reaksiyon 1. reaktörde pH kontrolü yapılarak yürütülmektedir. Saf sülfürik asit ile çalışılırken bu pH değeri 1.2'ye ayarlanmaktadır. Kalsiyum propionatlı ortamda yürütülen sürekli deneylerde modellenen koşullara erişebilmek için 1. reaktördeki pH değerinin bilinmesi gerekir. Çünkü kalsiyum propionat içeren çözeltilerde ortamdaki serbest sülfürik asit kalsiyum propionatla öncelikle reaksiyona girerek çözeltide propionik asit oluşmakta ve ortam pH'ı değişmektedir. Bu nedenle değişik miktarlarda kalsiyum propionat içeren borik asit çözeltilerin pH'ının 88°C'de sülfürik asit konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi incelenmiştir (Şekil 5.7). Burada, kalsiyum propionat konsantrasyonlarının seçimi modellenen proses değerleri göz önüne alınarak yapılmıştır. %1.26 ve %2.24'lük kalsiyum propionat konsantrasyonları, reaksiyonun

sırasıyla %20 ve %35 propionik asit varlığında gerçekleştirilmesi sonucu üretim çözeltisinde oluşan kalsiyum propionat konsantrasyonlarıdır.



Şekil 5.7: %18 H_3BO_3 İçeren Çözeltilerde 2 Farklı Kalsiyum Propionat Konsantrasyonu İçin Çözelti pH'ının Serbest H_2SO_4 Konsantrasyonu ile Değişimi (88°C).

Sürekli deneylerde 1. reaktörde serbest H_2SO_4 'in olmadığı pH değerleri temel alınarak reaksiyonlar yürütülmüş ve bu yolla deneylerde modellenen değerlere erişilmiştir. Şekil 5.7 kalsiyum propionat varlığının %4'e kadar olan serbest H_2SO_4 varlığında bile pH değerini 1.5'in altına düşmeye izin vermediği ve bu nedenle en yüksek korozyonun görüldüğü 1. reaktörde korozyon inhibitörü rolü oynayacağını da göstermektedir.

5.4 Borik Asit Üretim Prosesinin Modellenmesi

Kesikli ve sürekli reaksiyon deneylerinin yürütülebilmesi için aşağıdaki miktarların/debilerin belirlenmesi gerekir:

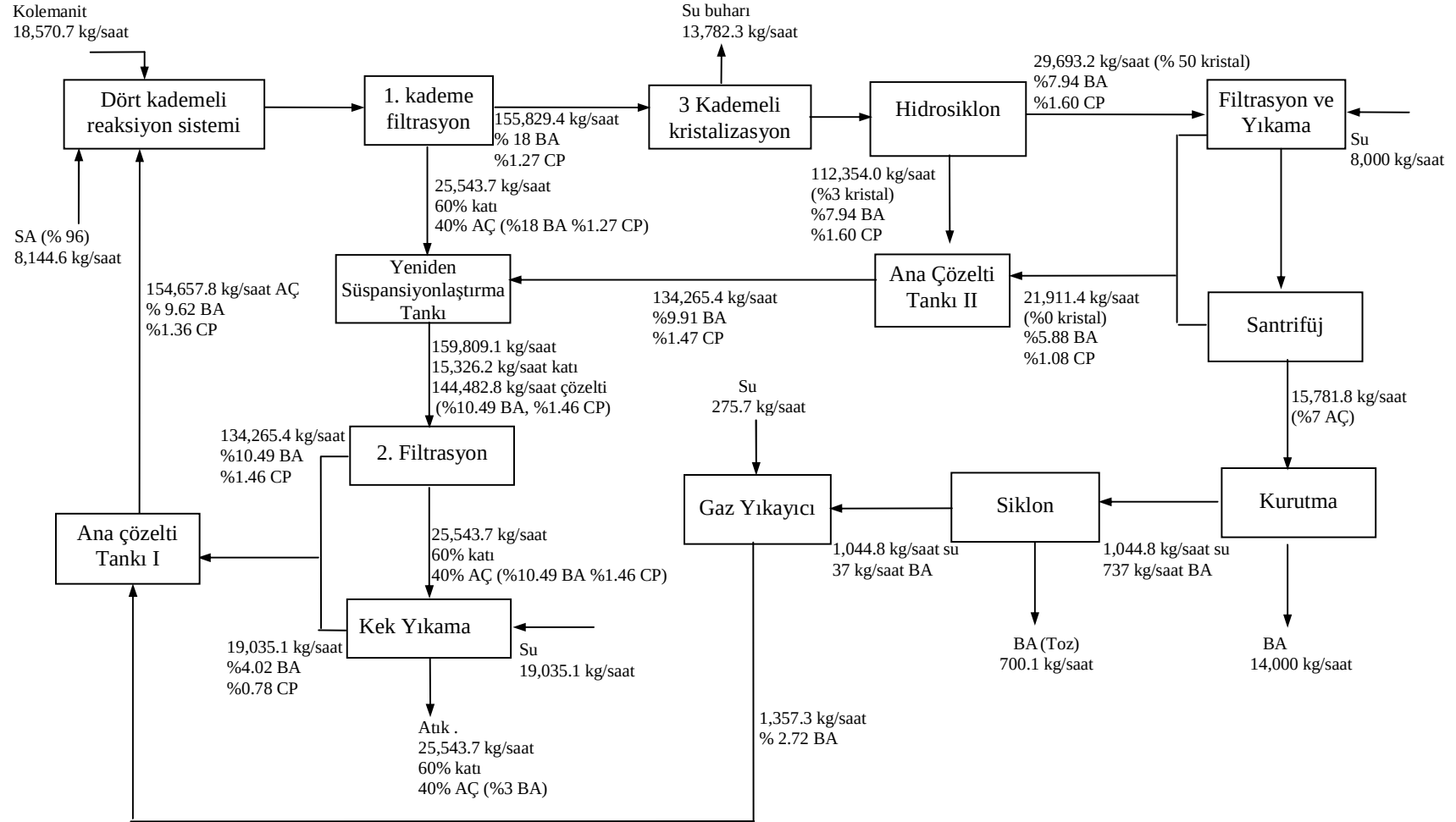
- Sülfürik asit besleme miktarı/debisi
- Kolemanit besleme miktarı /debisi
- Kullanılacak ana çözelti bileşimi ve miktarı/debisi
- Filtrasyonda kullanılacak ana çözelti ve yıkama suyu miktarları

Bu amaçla 100,000 ton/yıl H_3BO_3 üretim kapasiteli tesis modellenmiş ve değişik koşullardaki modellerden elde edilen miktarlar/debiler sabit oranlarda küçültülerek

kullanılmıştır. Şekil 5.8, %45.5 B_2O_3 , %0.67 SrO, %8.54 inert madde içeren kolemanitin %80 sülfürik asit ve %20 propionik asite eşdeğer miktarda kalsiyum propionatla reaksiyona girdiği proses için yapılan hesaplama sonuçlarını topluca göstermektedir. Değişik tenörlü kolemanit cevherleri ve değişken kalsiyum propionat konsantrasyonlu farklı proses koşulları için hesaplanan modeller ise Ek F'de gösterilmiştir.

Verilen akım şemasına göre 100,000 ton/yıl borik asit üretimi için kurutucudan başlanarak yapılan hesaplama detayları aşağıda verilmiştir. Bu hesaplamalarda endüstriyel üretim prosesindeki deneyimlere dayanılarak aşağıdaki kabuller yapılmıştır:

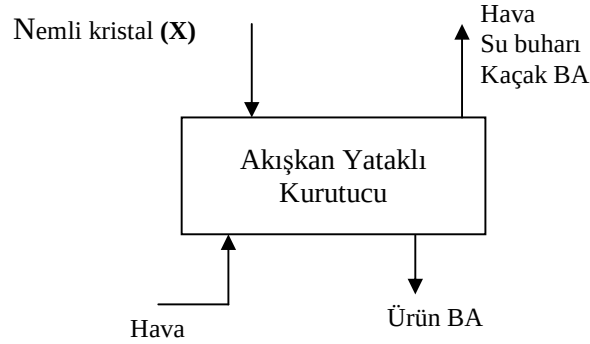
- a) 1. ve 2. kademe filtrasyondan çıkan çamurlar %60 katı içeriklidir.
- b) Yıkanmış katı atığın tuttuğu ana çözelti %3 H_3BO_3 içermektedir.
- c) Kristalizasyon final sıcaklığı $35^{\circ}C$ 'dir. Kristalizör çıkışındaki çözeltide H_3BO_3 bakımından aşırı doymunluk kalmamaktadır.
- d) Hidrosiklonda kristalizörden gelen kristal lapası %50 kristal oranına yükseltilmektedir. Hidrosiklonun üst akımındaki kristal içeriği %3'tür.
- e) Kristal yıkama filtresinden ve santrifüjden kristal kaçağı yoktur.
- f) Kurutucuya gelen nemli ürün %7 ana çözelti içeriklidir.
- g) Kurutucudaki kristal kaçağı kurutucuda kurutulmuş kristalin %5'idir



Şekil 5.8: %45.5'lik Kolemanit Cevheri, %80 Sülfürik Asit ve %20 Propionik Asite Eşdeğer Miktarda Kalsiyum Propionat Kullanılarak Gerçekleştirilen Sürekli Üretim Prosesinin Akım Diyagramı.

5.4.1 Akışkan yataklı kurutucu için kütle dengesi

Şekil 5.9'dan görüldüğü gibi, akışkan yataklı kurutucuya santrifüjden gelen %7 ana çözelti (25°C'de doymuş, %5.43 H_3BO_3) içeren H_3BO_3 kristalleri beslenerek nem içermeyen ürün H_3BO_3 elde edilmektedir. Tablo 5.3, kurulan kütle dengesini, Tablo 5.4 ise hesaplanan akım değerlerini göstermektedir.



Şekil 5.9: Akışkan Yataklı Kurutucunun Giriş/Çıkış Akımları.

Tablo 5.3: Akışkan Yataklı Kurutucu İçin Kurulan Kütle Dengesi.

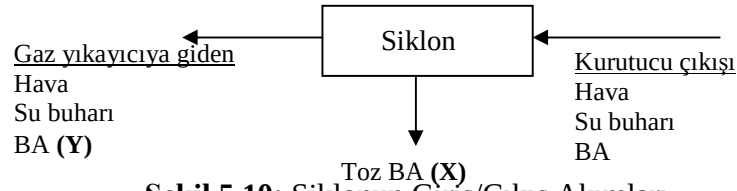
Giren/çıkan akımlar ve özellikleri	Debi (kg/saat)
+Nemli madde (%7 AÇ tutuyor)	X
- Su buharı	$0.07 \cdot X \cdot (1 - 0.0543) = 0.0662X$
-Kaçaklar (kuru maddenin %5'i)	$(1 - 0.0662) \cdot X \cdot (0.05) = 0.0467X$
=Ürün BA	14,000

Tablo 5.4: Akışkan Yataklı Kurutucu İçin Hesaplanan Akım Değerleri.

Giren/çıkan akımlar	Debi (kg/saat)
+Nemli madde	15,781.8 kg/saat
- Su buharı	1,044.8 kg/saat
-Kaçaklar	737 kg/saat
=Ürün BA	14,000 kg/saat

5.4.2 Siklon için kütle dengesi

Şekil 5.10'dan görüldüğü gibi, akışkan yataklı kurutucudan gelen hava, su buharı ve kaçak H_3BO_3 siklona beslenerek %95 verimle toz borik asit tutulmaktadır. Hesaplama sistemi ve sonuçlar Tablo 5.5 ve 5.6'da gösterilmiştir.



Şekil 5.10: Siklonun Giriş/Çıkış Akımları.

Tablo 5.5: Siklon İçin Kurulan Kütle Dengesi.

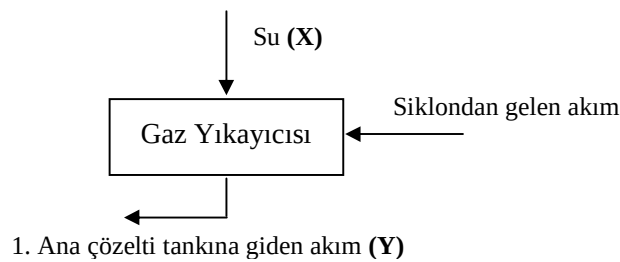
Giren/çıkan akımlar ve özellikleri	Debi (kg/saat)
+ Kurutucudan gelen BA	737
- Gaz yıkayıcısına giden BA	Y
= Siklondan alınan toz BA	$X = 737 \cdot (0.95)$

Tablo 5.6: Siklon İçin Hesaplanan Akım Değerleri.

Giren/çıkan akımlar	Debi (kg/saat)
+ Kurutucudan gelen BA	737
- Gaz yıkayıcısına giden BA	36.9
= Siklondan alınan toz BA	700.1

5.4.3 Gaz yıkayıcısı için kütle dengesi

Siklondan çıkan gaz akımı gaz yıkayıcısında yıkanarak içerdiği H_3BO_3 partiküllerinden arındırılmaktadır. Şekil 5.11 gaz yıkayıcısına giren ve çıkan akımları göstermektedir. 1. ana çözelti tankına giden akımın bileşimi, $25^\circ C$ 'de doymuş H_3BO_3 çözeltisinin bileşiminin yarısı olarak seçilmiştir. Tablo 5.7, bilinen ve hesaplanması gereken değişkenleri, Tablo 5.8 ise hesaplama sonuçlarını göstermektedir.



Şekil 5.11: Gaz Yıkayıcısının Giriş/Çıkış Akımları.

Tablo 5.7: Gaz Yıkayıcısı İçin Kurulan Kütle Dengesi.

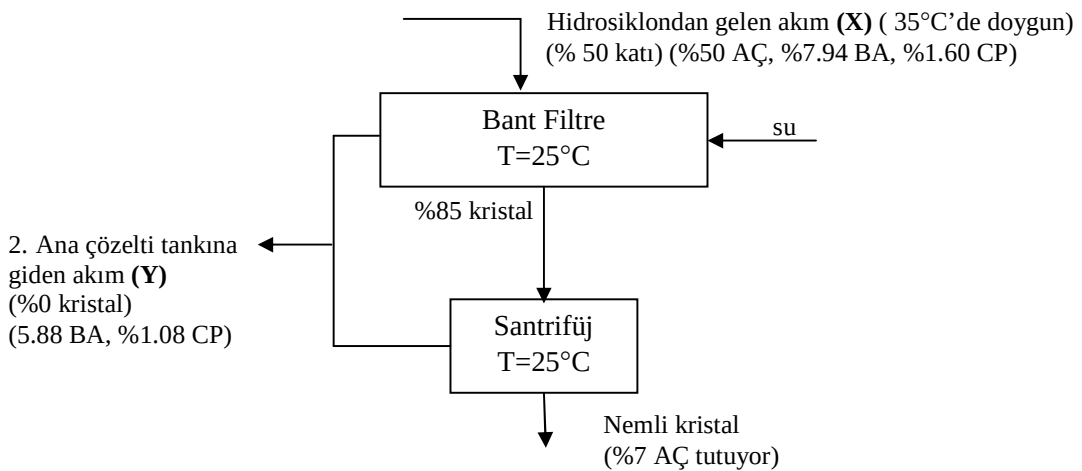
Giren/çıkan akımlar ve özellikleri	Debi (kg/saat)
+Su	X
+ Siklondan gelen akım	1,081.7
Siklondan gelen akımdaki BA miktarı	36.9
= 1.Ana çözelti tankına giden akım (%2.72 BA)	Y= 36.9/0.0272

Tablo 5.8: Gaz Yıkayıcısı İçin Hesaplanan Akım Değerleri.

Giren/çıkan akımlar	Debi (kg/saat)
+Su	275.7 kg/saat
+ Siklondan gelen akım (BA)	36.9 kg/saat
= 1.Ana çözelti tankına giden akım(%2.72 BA)	1,357.3 kg/saat

5.4.4 Bant filtre ve santrifüj için kütle dengesi

Hidrosiklonda kristal içeriği %50'ye yükseltilmiş lapa bir bant filtrede filtre edilip safsızlıklardan kurtarmak için yıkanmakta ve sonra santrifüjlenerek nem içeriği düşürülmektedir. Şekil 5.12, prosesin bu kısmına giren ve çıkan akımları göstermektedir. Kristalizörden çıkan 35°C'deki çözeltide ve bant filtre ve santrifüjden çıkan 25°C'deki çözeltideki borik asitin doygunluk değerleri kalsiyum propionat konsantrasyonu ile değiştiği için kararlı prosesteki değerler Şekil 5.2 ve 5.3 kullanılarak deneme-yanılma yöntemi ile bulunmuştur. Tahmin edilen değerlerle proses çevrilmiş ve doygunluk değerlerine yakınsayana kadar çevrime devam edilmiştir. Tablo 5.9 sisteme giren/çıkan akım debilerini ve deneme yanılma yöntemi ile belirlenen H₃BO₃ ve kalsiyum propionat konsantrasyonlarını vermektedir. Bu hesaplamada bant filtredeki etkin yıkama nedeni ile nemli kristalin kalsiyum propionat içermediği varsayılmıştır.



Şekil 5.12: Bant Filtre ve Santrifüjün Giriş/Çıkış Akımları.

Tablo 5.9: Bant Filtre ve Santrifüj İçin Kurulan Kütle Dengesi.

Giren/çıkan akımlar ve özellikleri	Debi (kg/saat)
+Hidrosiklondan gelen akım (%50 katı)	X
35°C’de doymuş H ₃ BO ₃ çözeltisinin bileşimi*	%7.94 BA
+İlave edilen su	8000
- 2.Ana çözelti tankına giden çözelti (%0 kristal)	Y
25°C’de doymuş H ₃ BO ₃ çözeltisinin bileşimi*	%5.88 BA
= Nemli madde (%7 AÇ)	15,781.8

* Deneme yanılma ile bulunan değerler

Tablo 5.10 kütle ve H₃BO₃ dengesi kullanılarak hesaplanan değerleri vermektedir.

Tablo 5.10: Bant Filtre ve Santrifüj İçin Hesaplanan Akım Değerleri.

Giren/çıkan akımlar	Debi (kg/saat)
+Hidrosiklondan gelen akım (%50 katı)	29,693.2
+İlave edilen su	8,000
- 2.Ana çözelti tankına giden çözelti (%0 kristal)	21,911.4
= Nemli madde	15,781.8

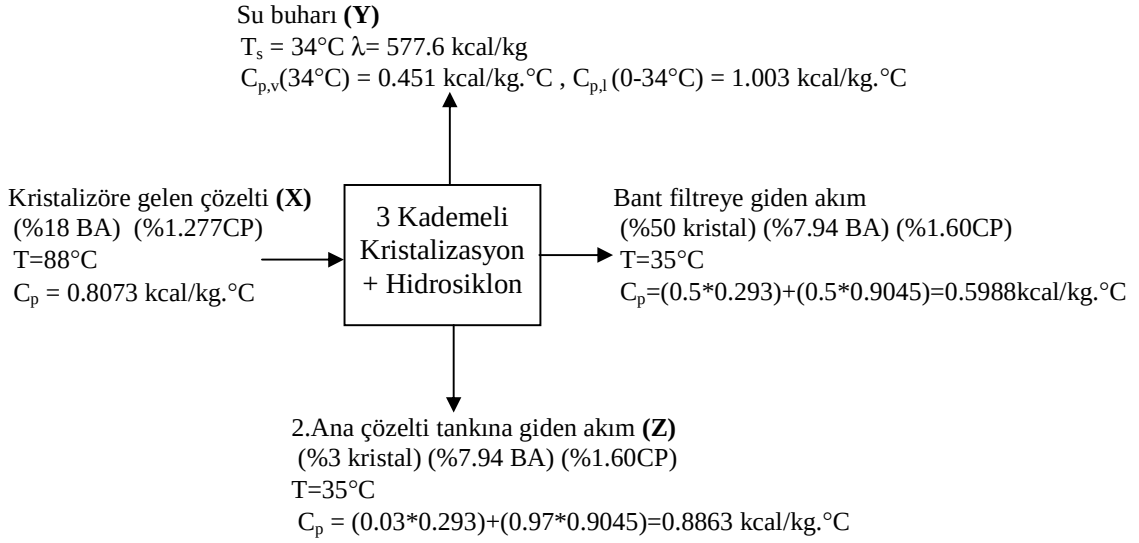
5.4.5 Kristalizasyon ve hidrosiklon için kütle ve enerji dengeleri

Kristalizasyon adyabatik vakum soğutma tekniği ile yapılacağından buharlaşan suyu hesaplayabilmek için kütle ve komponent dengesi yanında enerji dengesinin de göz önüne alınması gerekir. Şekil 5.13 tüm akımlar için bilinen ve hesaplanması gereken değişkenleri göstermektedir. Burada verilen çözeltilere ait ısı kapasitesi (C_p) değerleri Eşitlik 5.1’e göre hesaplanmış olup x , g çözünen madde/g çözelti cinsinden konsantrasyondur:

$$C_p = 1 - x \quad (5.1)$$

Şekil 5.13’de verilen çözelti C_p ’leri deneme-yanılma sonucu bulunan borik asit ve kalsiyum propionat konsantrasyonları kullanılarak hesaplanmış değerlerdir.

Borik asitin sonsuz seyreltiklikteki çözünme ısısı 5.4 kcal/mol olarak verilmektedir (Mullin, 2001). Kristalizasyon ısısı derişik çözeltideki çözünme ısısının tersi olup yukarıda verilenden biraz daha düşüktür. Kristalizasyon ısısının 5 kcal/mol seviyesinde olacağı öngörülerek 80.9 kcal/kg değeri kullanılmıştır.



Şekil 5.13: Kristalizör ve Hidrosiklonun Giriş/Çıkış Akımları.

Tablo 5.11: Kristalizör ve Hidrosiklon İçin Kurulan Kütle Dengesi.

Giren/çıkan akımlar ve özellikleri	Debi (kg/saat)
+Kristalizöre giren çözelti	X
- 2.Ana çözelti tankına giden akım (%3 kristal)	Z
- Buharlaşan su	Y
= Bant filtreye giden çözelti (%50 kristal)	29,693.2
35°C'de doymun H_3BO_3 çözeltisinin bileşimi*	%7.94 BA

* Deneme yanılma ile bulunan değerler

Tablo 5.12: Kristalizör ve Hidrosiklon İçin H_3BO_3 Dengesi.

Giren/çıkan akımlar	H_3BO_3 miktarı (kg/saat)
+Kristalizöre giren çözelti	$X \cdot 0.18$
- 2.Ana çözelti tankına giden akım (%3 kristal)	$Z \cdot (0.03 + 0.97 \cdot 0.0794)$
- Buharlaşan su	0
= Bant filtreye giden çözelti (%50 kristal)	$29,693.2 \cdot (0.5 + 0.5 \cdot 0.0794)$

Tablo 5.13: Kristalizör ve Hidrosiklon İçin Enerji Dengesi.

Giren/çıkan akımlar	H_3BO_3 miktarı (kg/saat)
+Kristalizöre giren çözelti	$X \cdot (0.8073) \cdot (88)$
- 2.Ana çözelti tankına giden akım (%3 kristal)	$Z \cdot 0.8863 \cdot 35 - Z \cdot 0.03 \cdot 80.9$
- Buharlaşan su	$Y \cdot [577.6 + 34 \cdot 1.003 + 1 \cdot 0.451]$
= Bant filtreye giden çözelti (%50 kristal)	$29,693.2 \cdot (0.5988) \cdot 35 - 29,693.2 \cdot 0.5 \cdot 80.9$

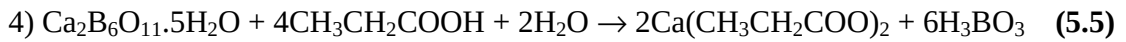
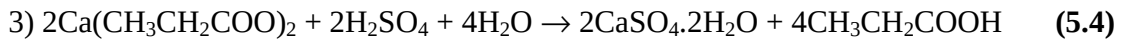
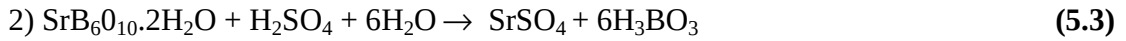
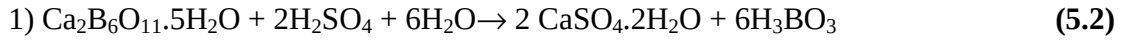
Tablo 5.11, 5.12 ve 5.13 kristalizör ve hidrosiklon için kurulan sırasıyla, kütle, H_3BO_3 cinsinden komponent ve enerji dengelerini vermektedir. Bu üç denklem beraber çözülürse kristalizör ve hidrosiklonun giriş/çıkış akımları için Tablo 5.14’de verilen değerler elde edilir.

Tablo 5.14: Kristalizör ve Hidrosiklon İçin Hesaplanan Akım Değerleri.

Giren/çıkan akımlar	Debi (kg/saat)
+Kristalizöre gelen çözelti	155,829.4
- 2.Ana çözelti tankına giden akım (%3 kristal)	112,354.0
- Buharlaşan su	13,782.3
= Bant filtreye giden çözelti (%50 kristal)	29,693.2

5.4.6 Temel reaksiyonlar

Reaksiyon aşamasında aşağıda verilen temel reaksiyonlar gerçekleşmektedir. Eşitlik 5.2 ve 5.5’de verilen 1. ve 4. reaksiyonlar kolemanitin sülfürik asit ve propionik asitle verdiği reaksiyonları, Eşitlik 5.4’de verilen 3. reaksiyon ise proseste devreden kalsiyum propionatın sülfürik asit ile reaksiyonu sonucu propionik asit oluşumunu göstermektedir.



Eşitlik 5.3’de verilen 2. reaksiyon, kolemanit cevheri içinde bulunan stronsiyum boratın sülfürik asitle reaksiyonunu göstermektedir. Burada, stronsiyum boratın yalnızca kuvvetli bir asit olan sülfürik asitle reaksiyon verdiği kabulü yapılmıştır. Bu kabulün gerçekliği reaksiyon sırasında çözeltiye geçen stronsiyum konsantrasyonlarına dayanarak irdelenecektir. Bölüm 4’de açıklandığı gibi cevherdeki tüm SrO ’ın $SrB_6O_{10}.2H_2O$ mineralinden kaynaklandığı varsayılacaktır. Stronsiyum oksit içeriği %0.67 olan %45.5’luk cevherin stronsiyum borat içeriği Eşitlik 5.6’dan hesaplanmış ve

Eşitlik 5.7’den hesaplanan miktardaki stronsiyum boratın B_2O_3 içeriği bulunmuş ve Eşitlik 5.8 ve Eşitlik 5.9 kullanılarak cevherdeki kolemanit yüzdesine geçilmiştir.

$$\% SrB_6O_{10} \cdot 2H_2O = (\% SrO) \times \frac{348.36}{103.61} = \%2.25 \quad (5.6)$$

$$(\%B_2O_3)_{SrB_6O_{10} \cdot 2H_2O} = 0.599 \times (\% SrB_6O_{10} \cdot 2H_2O) = \%1.35 \quad (5.7)$$

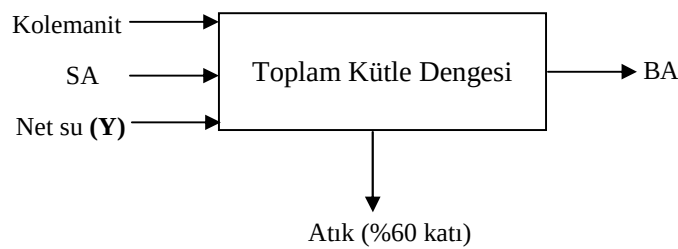
$$(\%B_2O_3)_{Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O} = (\%B_2O_3)_{toplam} - (\%B_2O_3)_{SrB_6O_{10} \cdot 2H_2O} = \%44.15 \quad (5.8)$$

$$\%Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O = \frac{(\%B_2O_3)_{Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O}}{0.508} = \frac{44.15}{0.508} = \%86.91 \quad (5.9)$$

Prosesin reaksiyon aşamasındaki hesaplamalarda kolaylık sağlaması açısından reaksiyona giren kolemanit miktarı, (A+B) kg/saat olarak alınmıştır. Burada A, H_2SO_4 ile B ise $C_3H_6O_2$ ile reaksiyona giren kolemanit miktarıdır. Tablo 5.15, reaksiyonda kullanılan ve oluşan madde miktarlarını A ve B cinsinden göstermektedir. B’yi A cinsinden yazabilmek için kolemanit cinsinden ifade edilen sülfürik asit/propionik asit oranı modeldeki propionik asit/sülfürik asit oranına eşitlenir. Bu oranda kullanılan sülfürik asit miktarı m_{SA-2} ile gösterilmiştir. Çünkü m_{SA-1} değeri proseste devreden kalsiyum propionatın propionik asite dönüştürülmesi için gerekli sülfürik asit miktarını da içermektedir.

5.4.7 Toplam kütle dengesi

Şekil 5.14’de gösterildiği gibi prosesin toplam kütle ve komponent dengeleri kurulduğunda prosese girmesi gereken kolemanit, sülfürik asit, net su ve prosesten çıkan toplam atık miktarı hesaplanabilir. Tablo 5.16 ve Tablo 5.17 kurulan kütle ve komponent dengelerini Tablo 5.18 ise elde edilen akım değerlerini göstermektedir.



Şekil 5.14: Tüm Proses İçin Giriş/Çıkış Akımları.

Tablo 5.15: Reaksiyon Özeti.

A.Gerekli H ₂ SO ₄ (%100'lük) Miktarı			
Reaksiyon No	Denklem	m _{SA-1}	m _{SA-2}
1	$\frac{2A}{410.86} \times 98.02 \times 0.8691 = 0.4147A$	0.421A+0.421B	0.421A+ 0.0063B
2	$(A + B) \times \frac{98.02}{348.36} \times 0.023 = 0.0063A + 0.0063B$		
3	$\frac{4B}{410.86} \times 98.02 \times 0.8691 = 0.4147B$		
B.Gerekli C ₃ H ₆ O ₂ Miktarı (%100'lük)			
Reaksiyon No	Denklem	m _{PA}	
3-4	$\frac{4B}{410.86} \times 74.01 \times 0.8691 = 0.6262B$	0.6262B	
C.Asit karışım oranı		%80 H ₂ SO ₄ - %20 C ₃ H ₆ O ₂ 0.421A + 0.0063B = 4 x (0.6262B) B = 0.1685 A	
D.Oluşan Jips Miktarı			
Reaksiyon No	Denklem	m _{jips}	
1	$\frac{2A}{410.86} \times 172.08 \times 0.8691 = 0.7280A$	0.8507A	
3	$\frac{2B}{410.86} \times 172.08 \times 0.8691 = 0.7280B$		
E.Oluşan SrSO ₄ miktarı			
Reaksiyon No	Denklem	m _{SrSO4}	
2	$\frac{1.1685A}{348.36} \times 183.64 \times 0.023 = 0.0139A$	0.0139A	
F.Oluşan İnert Katı Madde Miktarı			
Denklem		m _{inert}	
$\frac{8.54}{100} \times (1.1685A) = 0.0998A$		0.0998A	
G.Oluşan Toplam Katı Madde Miktarı			
Denklem		m _{katı}	
m _{jips} + m _{SrSO4} + m _{inert}		0.9644A	
H. Oluşan H ₃ BO ₃ miktarı:			
Reaksiyon No	Denklem	m _{BA}	
1	$\frac{6A}{410.86} \times 61.78 \times 0.8691 = 0.7841A$	0.9443 A	
2	$\frac{6 \times (1.1685A)}{348.36} \times 61.78 \times 0.023 = 0.028A$		
4	$\frac{6B}{410.86} \times 61.78 \times 0.8691 = 0.1321A$		
I.Devreden/Reaksiyonda Oluşan CP miktarı:			
Reaksiyon No	Denklem	m _{CP}	
4	$\frac{2B}{410.86} \times 186.1 \times 0.8691 = 0.1327A$	0.1327 A	

Tablo 5.16: Prosesin Toplam Kütle Dengesi.

Giren/çıkan akımlar ve özellikleri	Debi (kg/saat)
+Giren kolemanit miktarı	1.1685A
+Giren SA (%100'lük)	0.4920A
+Net su	Y
-Toplam atık	0.9644A/0.6=1.6073A
Katı atık	0.9644A
= BA (Toz ürün dahil)	14,700.1

Tablo 5.17: Prosesin Toplam H₃BO₃ Dengesi.

Giren/çıkan akımlar ve özellikleri	Debi (kg/saat)
+Reaksiyon sonucu oluşan BA	0.9443A
-Atık ile çıkan (%60 katı)(%3 BA)	1.6073A*0.4*0.03=0.0193A
=BA (Toz ürün dahil)	14,700.1

Tablo 5.18: Tüm Prosese Giren/Çıkan Ana Akım Değerleri.

Giren/çıkan akımlar	Debi (kg/saat)
+Giren kolemanit miktarı	18,570.7
+Giren SA (%100'lük)	7,818.8
+Net su	13,854.3
-Toplam atık	25,543.7
Katı atık	15,326.2
= BA (Toz ürün dahil)	14,700.1

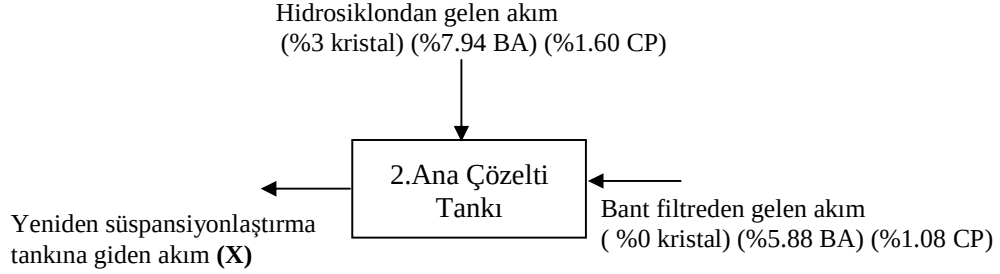
Tablo 5.19'da kütle ve komponent dengeleri kurularak belirlenen borik asit debileri gösterilmiştir. Bu tabloya göre prosesin verimi %97.96 olarak hesaplanmaktadır.

Tablo 5.19: Prosesin Toplam H₃BO₃ Debileri

Giren/çıkan akımlar	Debi (kg/saat)
+Reaksiyon sonucu oluşan BA	15,006.6
-Atık ile çıkan (%60 katı)(%3 BA)	306.5
=BA (Toz ürün dahil)	14,700.1

5.4.8 İkinci ana çözelti tankı için kütle dengesi

Şekil 5.15'den görüldüğü gibi, ikinci ana çözelti tankında hidrosiklon ve bant filtreden gelen akımlar karıştırılarak yeniden süspansiyonlaştırma tankına gönderilir. Gelen kristallerin çözünebilmesi ve yeniden süspansiyonlaştırma tankında 1. filtrasyondan gelen akımın soğuk çözeltiyle karşılaşmaması için bu tank ısıtılır. Tankta giren akımların özellikleri belli olduğu için çıkan akım kolaylıkla hesaplanır. İkinci ana çözelti tankı için hesaplanan akım değerleri Tablo 5.20'de gösterilmiştir.



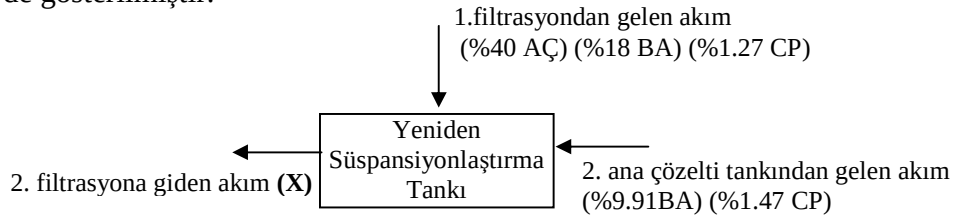
Şekil 5.15: İkinci Ana Çözelti Tankının Giriş/Çıkış Akımları.

Tablo 5.20: İkinci Ana Çözelti Tankı İçin Hesaplanan Akım Değerleri.

Giren/çıkan akımlar	Debi (kg/saat)
+Hidrosiklondan gelen akım(%3 kristal) (35°C)	112,354.0
+ Bant filtreden gelen akım (% 0 kristal) (25°C)	21,911.4
= Yeniden süspansiyonlaştırma tankına giden akım (%0 kristal) (%9.91 BA) (%1.47 CP)	134,265.4

5.4.9 Yeniden süspansiyonlaştırma tankı için kütle dengesi

Şekil 5.16’da gösterildiği gibi, birinci filtrasyondan gelen ıslak kek ikinci ana çözelti tankından gelen çözeltiyle yeniden süspansiyonlaştırma tankında homojen olacak şekilde karıştırılır ve 2. filtrasyona gönderilir. Bu tanka giren ve çıkan akımlar Tablo 5.21’de gösterilmiştir.



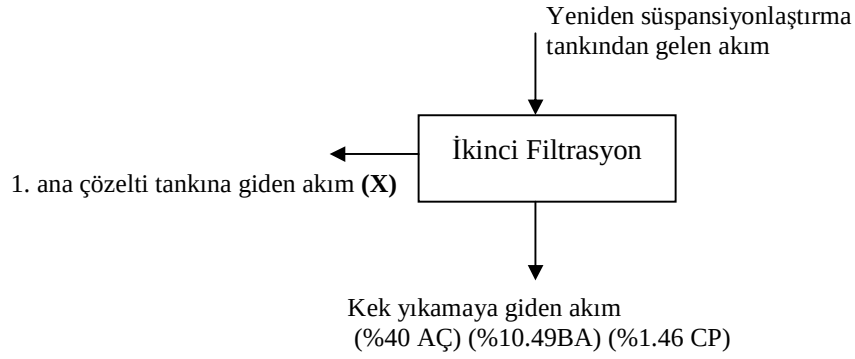
Şekil 5.16: Yeniden süspansiyonlaştırma Tankının Giriş/Çıkış Akımları.

Tablo 5.21: İkinci Ana Çözelti Tankına Giren/Çıkan Akımlar.

Giren/çıkan akımlar	Debi (kg/saat)
+2. ana çözelti tankından gelen akım	134,265.4
+ 1. filtrasyondan gelen akım	25,543.7
= 2. filtrasyona giden akım	159,809.1
2. filtrasyona giden çözelti miktarı (%10.49 BA) (%1.46 CP)	144,482.8

5.4.10 İkinci filtrasyon için kütle dengesi

Prosesin veriminin yükseltilmesi amaçlı olarak uygulanan bu kademe şematik olarak Şekil 5.17’de gösterilmiş olup hesaplanan akım değerleri Tablo 5.22’de gösterilmiştir.



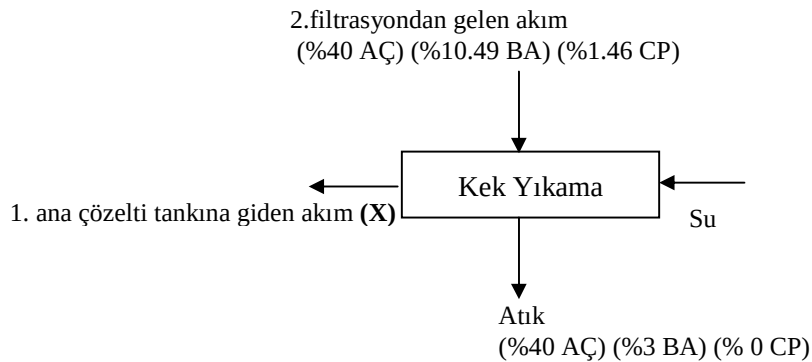
Şekil 5.17: İkinci Filtrasyonun Giriş/Çıkış Akımları.

Tablo 5.22: İkinci Filtrasyon İçin Hesaplanan Akım Değerleri.

Giren/çıkan akımlar	Debi (kg/saat)
+Yeniden süspansiyonlaştırma tankından gelen akım	159,809.1
- Kek yıkamaya giden akım	25,543.7
= 1. ana çözelti tankına giden akım (%10.49 BA) (%1.46 CP)	134,265.4

5.4.11 Kek yıkama için kütle dengesi

Burada filtrasyondan ayrı gösterilen kek yıkama aşaması gerçekte filtrasyon sırasında gerçekleşmektedir. Ancak bu kademe 2. kademe filtrenin farklı bölgelerinden çıkan çözelti bileşimlerini tanımlayabilmek için ayrı olarak Şekil 5.18’de gösterilmiştir. Hesaplanan akım değerleri Tablo 5.23’de gösterilmiştir. Yıkama için kullanılan su debisi net su ihtiyacına göre belirlenmiştir.



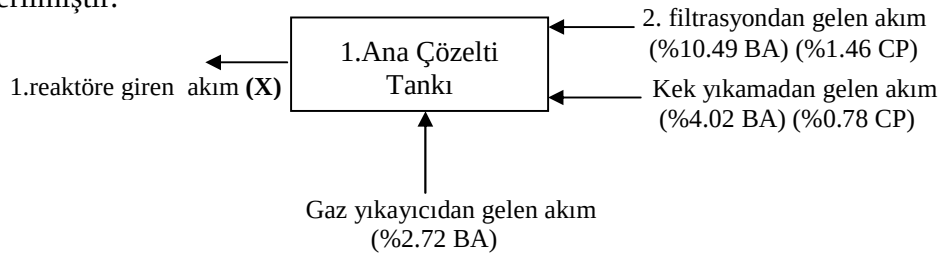
Şekil 5.18: Kek Yıkama İçin Giriş/Çıkış Akımları.

Tablo 5.23: Kek Yıkama İçin Hesaplanan Akım Değerleri.

Giren/çıkan akımlar	Debi (kg/saat)
+2. filtrasyondan gelen akım	25,543.7
+ Su	19,035.1
- Atık	25,543.7
= 1. ana çözelti tankına giden akım (%4.02 BA) (%0.78 CP)	19,035.1

5.4.12 Birinci ana çözelti tankı için kütle dengesi

Birinci ana çözelti tankında prosesten çıkan tüm borik asit çözeltileri birleştirilerek reaksiyon kademesine beslenir (Şekil 5.19). Tanka giren ve çıkan akımlar Tablo 5.24'te gösterilmiştir.



Şekil 5.19: Birinci Ana Çözelti Tankının Giriş/Çıkış Akımları.

Tablo 5.24: Birinci Ana Çözelti Tankı İçin Hesaplanan Akım Değerleri.

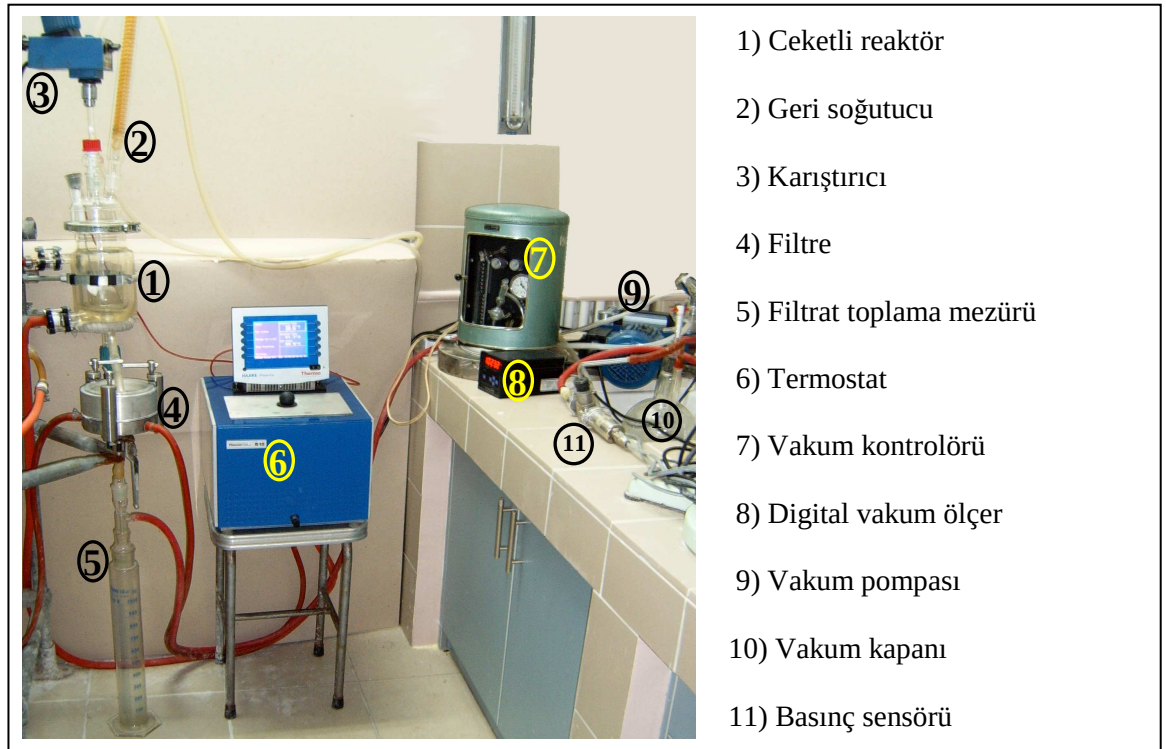
Giren/çıkan akımlar	Debi (kg/saat)
+2. filtrasyondan gelen akım	134,265.4
+Kek yıkamadan gelen akım	19,035.1
+ Gaz yıkayıcıdan gelen akım	1,357.3
= 1. reaktöre giden akım (%9.62 BA) (%1.36 CP)	154,657.8

6. KESİKLİ REAKSİYON VE FİLTRASYON DENEYLERİ

Çalışmanın bu aşamasında, değişik oranda kalsiyum propionat/propionik asit-sülfürik asit karışımları ve değişik tenörlü kolemanit cevherleri kullanılarak kesikli reaktörde gerçekleştirilen reaksiyonlarda reaksiyonun yürüyüşü izlenmiş ve çözeltiye geçen safsızlık hızları belirlenmiştir. Ayrıca, reaksiyon sonucu ele geçen süspansiyonun sabit basınç filtrasyonu ile filtrasyon hızları ölçülmüştür.

6.1 Deney Düzeneği

Şekil 6.1’de, öngörülen üretim prosesine uygun olarak gerçekleştirilen kesikli reaksiyonların ve filtrasyonun yürütüldüğü deney düzeneği verilmektedir.



Şekil 6.1: Kesikli Reaksiyonların ve Filtrasyonun Yürütüldüğü Deney Düzeneği.

Reaksiyonlar 1 litre hacimli, ceketli, alttan çıkışlı cam reaktörde 400 rpm karıştırma hızında ve 88°C’de gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlar sonucu ele geçen süspansiyonların sabit basınçta filtrasyon hızlarının ölçülmesi için süspansiyonlar

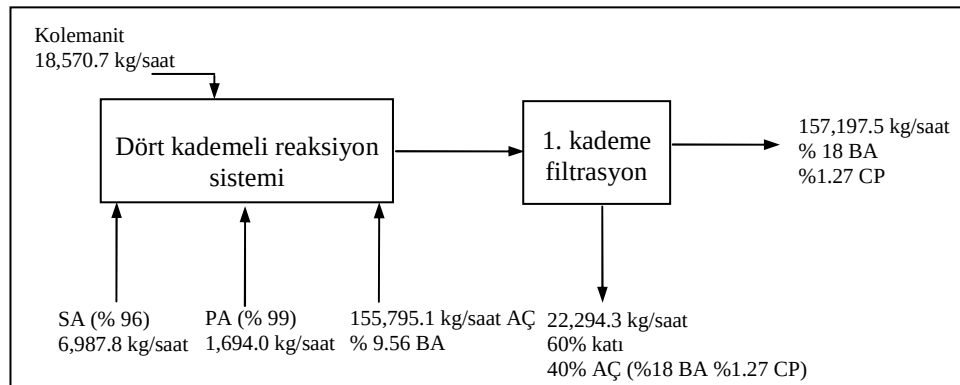
paslanmaz çelik malzemeden yapılmış ceketli bir filtreye doğrudan beslenmiştir. Süzme ortamı olarak kaba filtre kağıdı kullanılmıştır.

Filtrasyondaki basınç farkı, sisteme hava vermeye yarayan bir iğne vanayı kontrol eden basınç ayarlayıcı ile sağlanmış ve basıncın anlık değeri bir basınç sensörü ile ölçülmüştür. Ölçümlerde 460 mbar'lık basınç farkı ile çalışılmış ve basınç farkındaki sapmaların 2 mbar'dan düşük olması sağlanmıştır. Filtreden çıkan berrak çözelti hacminin zamana karşı ölçülebilmesi için filtreye bağlı 1 litrelik bir mezür kullanılmıştır. Kullanılan filtrenin alanı 113 cm²'dir.

6.2 Deneylerin Yürütülmesi

Reaksiyonlar, kesikli çalıştırılan reaktöre, sistem modeline uygun miktarlarda kolemanit, sülfürik asit, kalsiyum propionat içeren ana çözelti beslemesi yapılarak 180 dakika süre ile gerçekleştirilmiştir. % 45.5'luk kolemanit cevheri, %80 sülfürik asit ve %20 propionik asit oluşturmaya eşdeğer miktarda kalsiyum propionatın kullanıldığı koşullar için yapılan hesaplamalar sonucu elde edilen proses akım değerleri Şekil 5.8'de verilmişti. Şekil 6.2'de ise reaksiyonun yine % 45.5'luk kolemanit cevheri ve %80 sülfürik asit - %20 propionik asit karışımıyla yürütüldüğü, kolemanit miktarının ve üretim çözeltisi bileşiminin sürekli üretim prosesi ile aynı olacak şekilde hesaplandığı ve propionik asitin reaksiyon ortamına doğrudan beslendiği durumdaki akım değerleri verilmiştir.

Kesikli reaksiyonlar için 1/160 oranında bir küçültme yapılarak reaktöre beslenen miktarlar belirlenmiştir. Diğer proses koşulları için hesaplanan değerler Tablo 6.1'de gösterilmiştir.



Şekil 6.2: %45.5'luk Kolemanit Cevheri, %80 Sülfürik Asit ve %20 Propionik Asit Kullanılarak Gerçekleştirilen Modelin Akım Diyagramı.

Tablo 6.1: Kesikli Deneylerde Kullanılan Madde Miktarları.

Kolemanitin tenörü	Asit Karışım Oranı	Kolemanit (g)	Sülfürik asit (%96'luk) (g)	Kalsiyum propionat (g)	Borik asit (g)	Su (g)
% 40.5 B ₂ O ₃	%20PA+%80SA	130.68	50.78	13.21	93.84	861.05
	%35PA+%65SA			24.33	101.94	886.73
	%50PA+%50SA			36.87	107.13	897.85
	%100 SA			-	82.08	820.62
% 42.4 B ₂ O ₃	%20PA+%80SA	124.63	50.62	13.17	93.14	855.91
	%35PA+%65SA			24.25	101.20	881.51
	%50PA+%50SA			36.76	106.39	892.66
	%100 SA			-	81.35	815.31
%45.5 B ₂ O ₃	%20PA+%80SA	116.07	50.90	13.18	93.01	860.42
	%35PA+%65SA			24.39	100.95	885.39
	%50PA+%50SA			36.96	106.12	896.37
	%100 SA			-	81.06	819.19
	%20PA+%80SA	116.07	43.67	10.58*	93.09	880.63
	%35PA+%65SA		37.52	19.59*	100.60	921.77
	%50PA+%50SA		30.62	29.69*	106.27	955.33

* Katkı, propiyonik asit (%99'luk) olarak yapılmıştır.

Tablo 6.2, üretim prosesinin modeline uygun olarak gerçekleştirilen kesikli veya sürekli deneylerde teorik olarak elde edilmesi gereken %18 H₃BO₃ içerikli üretim çözeltilerinin CaO bileşimlerini göstermektedir. Bu tablodaki CaO değerleri, kalsiyum propionata eşdeğer CaO miktarına jipsin çözünürlük değişimi göstermediği varsayımıyla hesaplanan eşdeğer CaO miktarı eklenerek elde edilmiştir. Jipsin çözünürlüğünün %20'ye kadarki borik asit varlığında değişim göstermediği ve 90°C civarında CaSO₄ cinsinden %0.197 olduğu önceki bir çalışmada gösterilmiştir (Bulutcu ve diğ., 1997). Buradaki ek kabul kalsiyum propionatın kalsiyum sülfatın çözünürlüğünü değiştirmediği üzerinedir. Bu varsayımın doğruluğu deneysel veriler göz önüne alınarak irdelenecektir.

Tablo 6.2: Farklı Kolemanit Cevherleri ve Değişik Oranlı Sülfürik Asit/Propionik Asit Karışımları Kullanılarak Gerçekleştirilen Reaksiyonlarda Çözeltideki Teorik Olarak Hesaplanan CaO Konsantrasyonları.

Asit karışım oranları	Teorik CaO konsantrasyonu (% ağı.)		
	%40.5 B ₂ O ₃	%42.4 B ₂ O ₃	%45.5 B ₂ O ₃
%100 SA	0.081	0.081	0.081
%20 PA + %80 SA	0.460	0.460	0.463
%35 PA + %65 SA	0.755	0.755	0.758
%50 PA + %50 SA	1.074	1.083	1.083

Reaksiyonun yürüyüşünü ve safsızlıkların çözeltiye geçiş hızlarını belirlemek amacıyla reaksiyonun 5, 15, 60, 120 ve 180. dakikalarında numuneler alınmıştır. Numuneler reaksiyon ortamından enjektörle çekilmiş ve 0.45µm'lik membran filtreden süzülerek tartılmış bir balon jojeye alınmıştır. Numune miktarları ağırlık olarak tesbit edilmiş ve balon joje hacmine tamamlanarak analiz numunesi hazırlanmıştır. Numunenin alınması ve filtre edilmesi 10 saniyeden daha düşük sürede gerçekleştirilerek ve 90°C'ye ısıtılmış enjektör ve membran filtre kullanılarak borik asit kristalizasyonu engellenmiştir. Alınan numunelerde kalsiyum ve B₂O₃ analizi yapılarak reaksiyonun ilerleyişi takip edilmiş ve Na, K, Mg, Ca Sr, Al, As, Si, Fe analizleri ile çözeltiye safsızlık geçiş hızları belirlenmiştir. Reaksiyon sonunda filtreye direkt olan beslenen süspansiyonların sabit basınç farkındaki filtrasyon hızları ölçülmüştür.

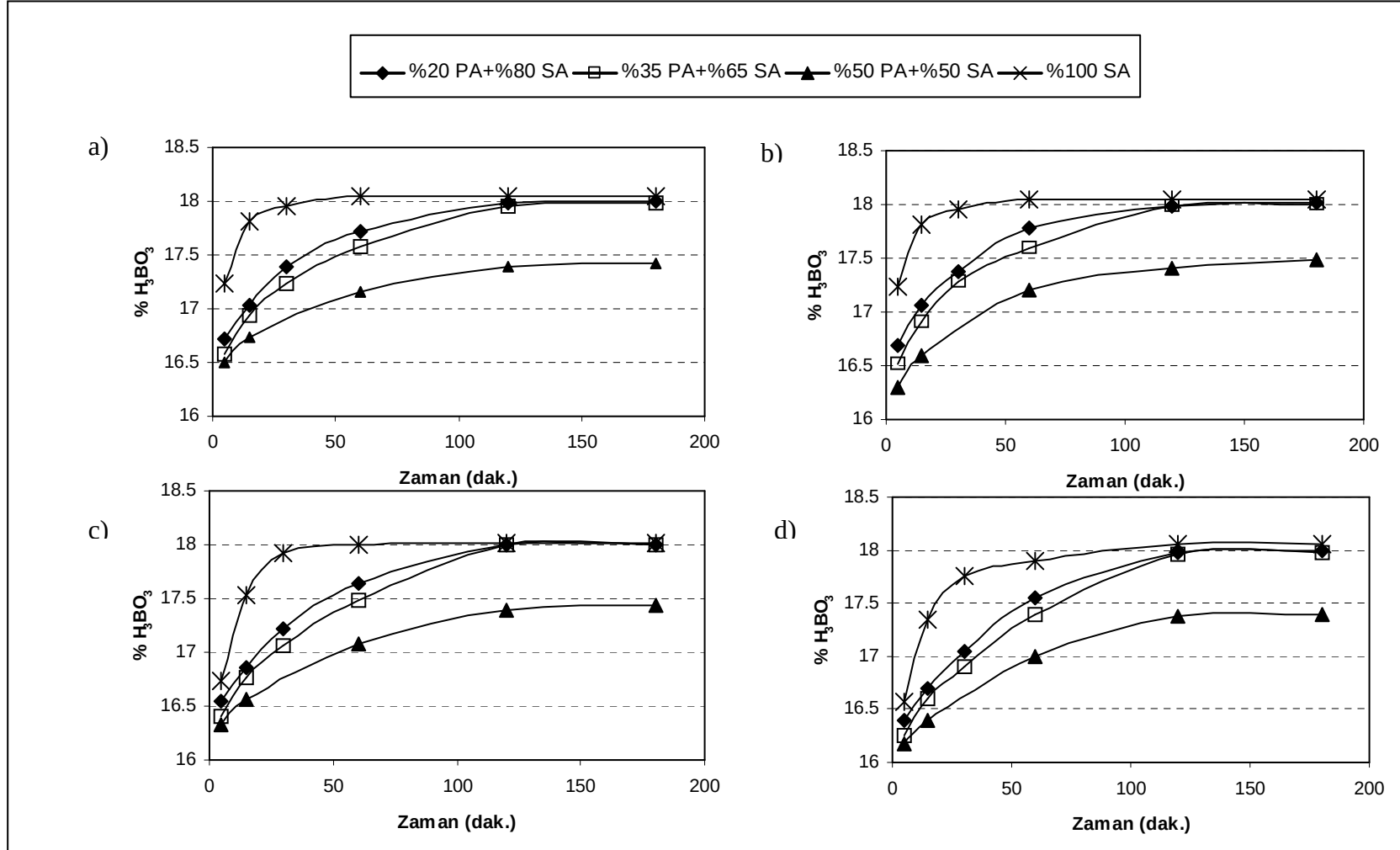
6.3 Reaksiyonun Takibi

Şekil 6.3'de değişik tenörlü kolemanit cevherleri ve değişik oranlarda sülfürik asit/kalsiyum propionat (propionik asit) karışımları ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda reaksiyonun ilerleyişi gösterilmiştir. Tüm grafiklerden görülebileceği gibi propionik asit konsantrasyonu arttıkça reaksiyon hızı yavaşlamakta ancak tüm koşullar için reaksiyon 120 dakika civarında tamamlanmaktadır. Reaksiyondaki bu gecikme jipsin aşırı doygunluğunun giderilmesi için gerekli minimum 2.5 tercihen 4 saatlik bekleme süresinden düşük olduğu için önemli bir sorun yaratmamaktadır (Bulutcu ve diğ.,1997). Ancak %50 propionik asit varlığında çözeltideki borik asit konsantrasyonu diğerlerinde olduğu gibi %18 olarak programlanmasına rağmen %17.4 seviyesinde kalmıştır. Bunun muhtemel nedeni, yüksek kalsiyum ve borik asitli ortamda goverit yapısındaki bir kalsiyum borat bileşiğinin çökmesidir (Bay, 2002). Bu sonuç, propionik asitli ortamda yürütülmesi öngörülen proseste, proseste

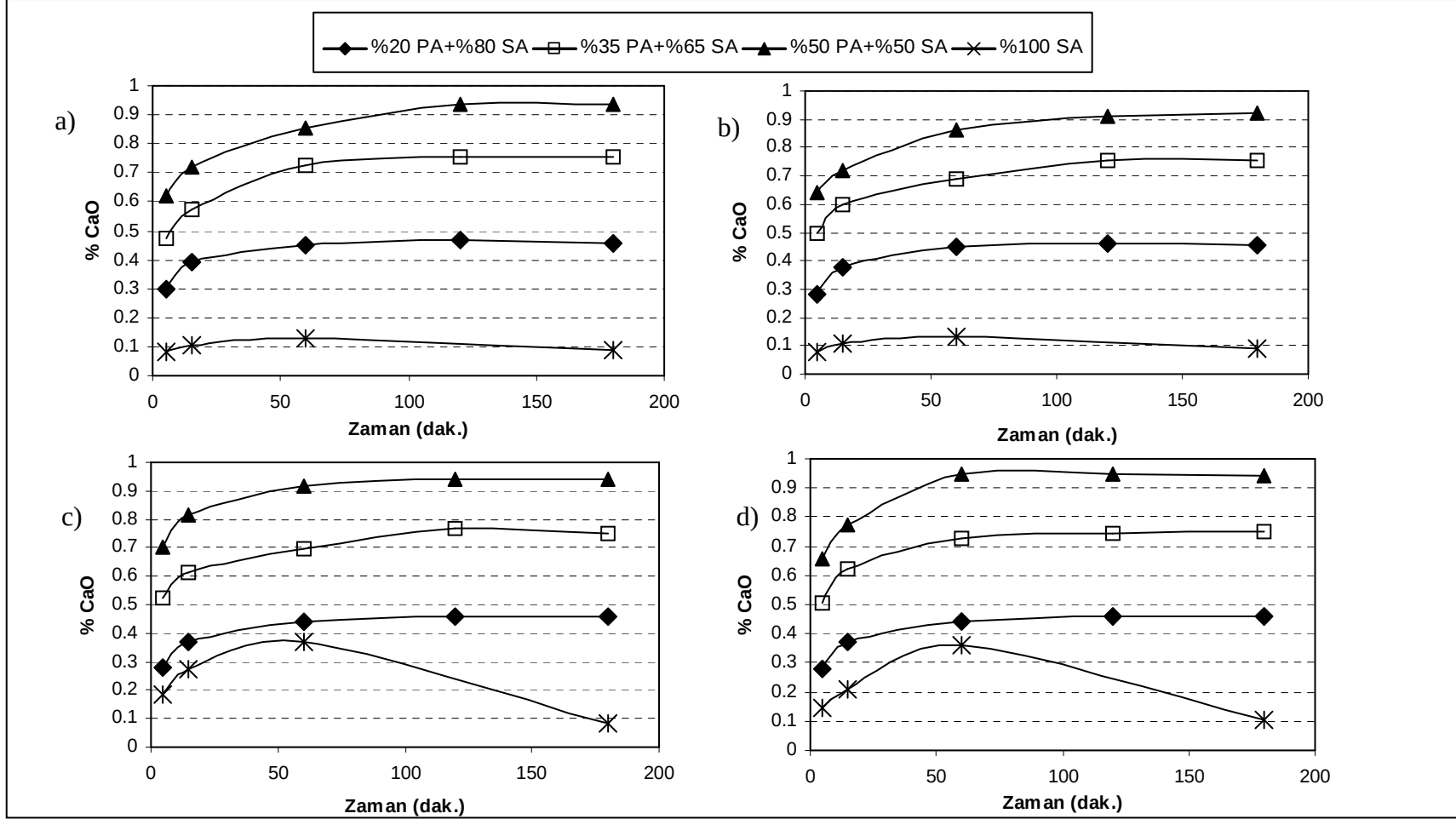
devreden bileşen kalsiyum propionat olarak seçildiğinde B_2O_3 kayıplarına neden olmamak için propionik asit yüzdesinin %50'nin altında olması gerektiğini göstermektedir. Benzer sonuç Bölüm 5'te de açıklanmıştır. Şekil 6.3'de kolemanit cevherinin B_2O_3 içeriği arttıkça reaksiyonun bir miktar hızlandığı görülmektedir. Bu sonuç daha önce yapılan bir çalışmada elde edilen sonuçlarla da uyumludur (Bulutcu ve diğ., 1997). Cevher tenörünün artmasıyla reaksiyon hızında daha yüksek artışlar gözlenememesinin sebebi tüm reaksiyon ortamlarında yeterince etkin bir karışmanın sağlanmış olması olabilir.

Şekil 6.4, aynı reaksiyonlar sırasında çözeltiliye geçen kalsiyum iyonu konsantrasyonunun CaO cinsinden değerini göstermektedir. Şekil 6.4 ve Tablo 6.2 karşılaştırıldığında %50 propionik asit varlığında beklenen CaO konsantrasyonundan daha düşük değerlerin elde edildiği görülmektedir. Bunun nedeni, daha önce de açıklandığı gibi bir kalsiyum borat bileşiğinin çökmesidir. Bölüm 5'te verilen kalsiyum propionat- H_3BO_3 - su sisteminin incelenmesinde de yüksek kalsiyum propionat varlığında kalsiyum boratların çöktüğü gösterilmişti.

%20 ve %35 propionik asit varlığında yürütülen deneylerde elde edilen CaO konsantrasyonları tüm cevherler için teorik olarak hesaplanan değere tam olarak uymuştur. Bu sonuç kalsiyum propionat varlığının jipsin çözünürlüğünü değiştirmediği varsayımını doğrulamıştır. %40.5 ve %42.4 B_2O_3 içeren kolemanit cevherleri ve %100 sülfürik asitle yürütülen deneylerde, çözeltideki CaO konsantrasyonunun 1 saat sonundaki değerinin, 88°C ve %18 H_3BO_3 içeren çözeltisindeki doygunluk konsantrasyonu olan 0.081 değerinin yaklaşık 4.5 katına kadar çıkabileceğini göstermektedir.



Şekil 6.3: Değişik Tenörlü Kolemanit Cevherleri ve Değişik Sülfürik Asit/Propionik Asit Karışımları Kullanılarak Gerçekleştirilen Reaksiyonlarda H_3BO_3 Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi a) %45.5 B_2O_3 b) %45.5 B_2O_3 (PA ile) c) %42.4 B_2O_3 d) %40.5 B_2O_3 .



Şekil 6.4: Değişik Tenörlü Kolemanit Cevherleri ve Değişik Sülfürik Asit/Propionik Asit Karışımları Kullanılarak Gerçekleştirilen Reaksiyonlarda CaO Konsantrasyonunun Zamanla Değişimi a) %45.5 B₂O₃ b) %45.5 B₂O₃ (PA ile) c) %42.4 B₂O₃ d) %40.5 B₂O₃.

6.4 Çözeltiye Safsızlık Geçiş Hızları

Çözeltiye safsızlık geçişi reaksiyona giren asitlerin etkisiyle olabileceği gibi, çözeltiye safsızlık veren mineral veya bileşiklerin derişik borik asit çözeltisinde çözünmesinden de kaynaklanabilir. Bu etkiyi görebilmek için %40.5 B₂O₃ içeren kolemanit cevheri %18'lik H₃BO₃ çözeltisinde, 88°C'de, ilk 4.5 saat için karıştırılmalı reaktörde kesikli deney koşullarına benzer olacak şekilde, daha uzun süreler için çalkalamalı termostatta çözündürülmüştür. Başlangıç anında alınan örnek, kullanılan saf borik asitten çözeltiye herhangi bir safsızlıktan önemli ölçüde gelip gelmediğini kontrol etmek amaçlıdır. %18'lik H₃BO₃ çözeltileri hazırlanırken saf H₃BO₃ kullanılmış ve kolemanitin bu sıcaklık ve konsantrasyondaki H₃BO₃ çözeltisindeki %2.1'lik çözünürlüğü de dikkate alınmıştır. Tablo 6.3, değişik sürelerde alınan numunelerdeki safsızlık konsantrasyonlarını göstermektedir.

Tablo 6.3: %40.5 B₂O₃ İçeren Kolemanit Cevherinin 88°C'de %18'lik H₃BO₃ Çözeltisindeki Çözünürlüğünün Zamanla Değişimi.

Süre (saat)	% Mg	% Si	% Sr	% As	% Fe	% Al	% Na	% K
0	6.61E-5	0	0.0003	2.57E-5	2.57E-5	0	0.0004	0.0001
1.5	0.0178	0.0065	0.0056	0.0043	8.18E-5	0.0002	0.0026	0.0015
2	0.0195	0.0072	0.0008	0.0045	6.06E-5	0.0001	0.0022	0.0015
3	0.0210	0.0074	0.0007	0.0049	5.70E-5	0.0001	0.0021	0.0015
4	0.0225	0.0076	0.0006	0.0051	3.83E-5	7.47E-5	0.0022	0.0015
4.5	0.0225	0.0078	0.0005	0.0052	3.57E-5	8.08E-5	0.0022	0.0015
24	0.0225	0.0078	0.0006	0.0047	7.59E-5	1.52E-5	0.0025	0.0014
48	0.0234	0.0077	0.0003	0.0049	1.70E-5	6.10E-5	0.0024	0.0016
120	0.0265	0.0091	0.0004	0.0055	1.82E-5	6.81E-5	0.0029	0.0014

Tablo 6.3'ten görüleceği gibi %18'lik H₃BO₃ çözeltisine geçen en yüksek konsantrasyonlu iyon magnezyumdur. Tablo 4.2'deki kolemanitin ve inert katı bileşimleri dikkate alınır, çözeltiye geçen magnezyumun önemli kısmının kil mineralleri haricindeki bir mineralden (magnezyum borat veya dolomitten) kaynaklandığı ortaya çıkar. Benzer olarak sodyum ve potasyum iyonları inert katıdaki silisyuma oranından daha yüksek oranda çözünmektedir. Bu sonuç cevherde sodyum bazlı bor mineralinin (üleksitin) ve potasyum bazlı bor mineralinin varlığı olarak yorumlanmıştır.

Katkının kalsiyum propionat olarak yapıldığı deneylerde çözeltiye kalsiyum propionattan ötürü geçebilecek olan safsızlık miktarının hesaplanıp safsızlık geçiş

hızlarında gerekli düzeltmeleri yapmak için kullanılan analitik saflıktaki kalsiyum propionatın kimyasal analizi yapılmıştır. Tablo 6.4 analiz sonuçlarını göstermekte olup kullanılan analitik saflıktaki maddede oldukça yüksek miktarda magnezyum, sodyum olduğu görülmüştür.

Tablo 6.4: Analitik Saflıktaki Kalsiyum Propionat Kullanılarak Hazırlanan %1’lik Kalsiyum Propionat Çözeltisindeki Safsızlık Konsantrasyonları.

Safsızlık cinsi	Konsantrasyon (ppm)
Al	0.010
Mg	21.05
Na	6.034
K	1.284
Si	0.140
Sr	2.626
As	0.030
Fe	0.005

6.4.1 Magnezyumun çözeltiye geçiş hızı

Şekil 6.5’de değişik tenörlü cevherlerin farklı asit karışımlarıyla reaksiyonlarında çözeltiye geçen magnezyum iyonunun zamana karşı değişimi gösterilmiştir. Tüm değişim eğrilerinden görülebileceği gibi ortama eklenen veya ortamda oluşturulan propionik asit miktarı arttıkça çözeltiye geçen magnezyum konsantrasyonu azalmaktadır. %45.5 B₂O₃ içeren cevherde doğrudan propionik asit eklenerek ve propionik asite eşdeğer miktarda kalsiyum propionat eklenerek yürütülen deneylerde çözeltiye magnezyum geçiş hızları tamamen aynıdır. Herhangi bir düzeltme yapılmadan Şekil 6.5’teki veriler değerlendirilirse propionik asit varlığı magnezyum konsantrasyonunu %30-%50 seviyesinde düşürmektedir.

Tablo 6.3’de verilen magnezyum konsantrasyonları çözeltiye kaçınılmaz olarak giren konsantrasyonlar olarak göz önüne alınırsa 3 saat sonra elde edilen %0.0210 magnezyum konsantrasyon değeri %40.5 B₂O₃ içeren cevher için Şekil 6.5 d’deki değerlerden çıkartılarak etkiyi daha açık görmek mümkündür. Bu düzeltmeler yapıldığında bu cevher için propionik asit varlığının magnezyum konsantrasyonunu %55-%70 seviyesinde düşürdüğü görülür.

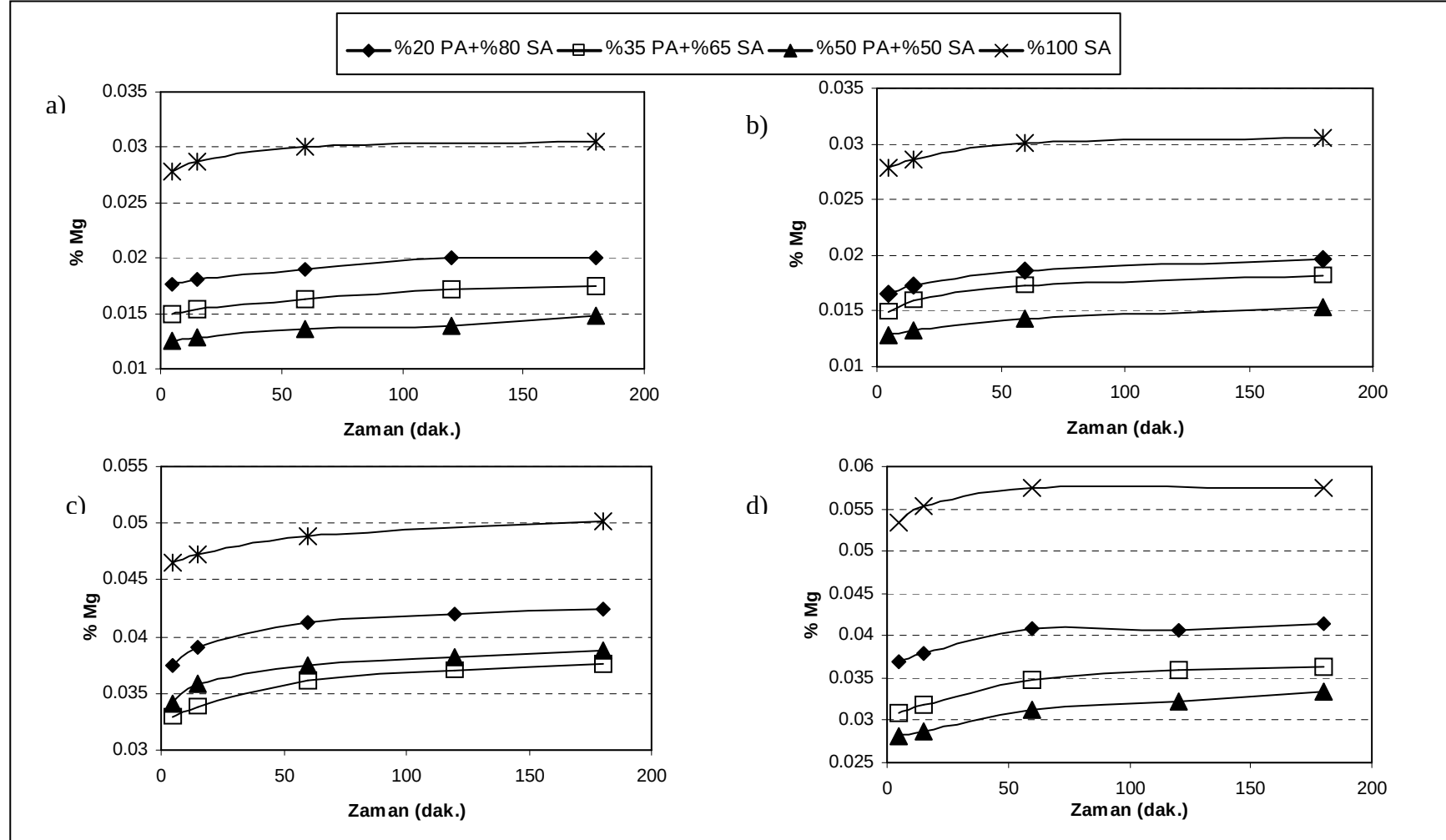
6.4.2 Silisyumun çözeltiye geçiş hızı

Silisyumun çözeltiye geçişi iki farklı mekanizma ile olur. Bunlar, silikat minerallerinin dekompozisyonu ve silikat minerallerinin %18 H₃BO₃ içeren ortamda

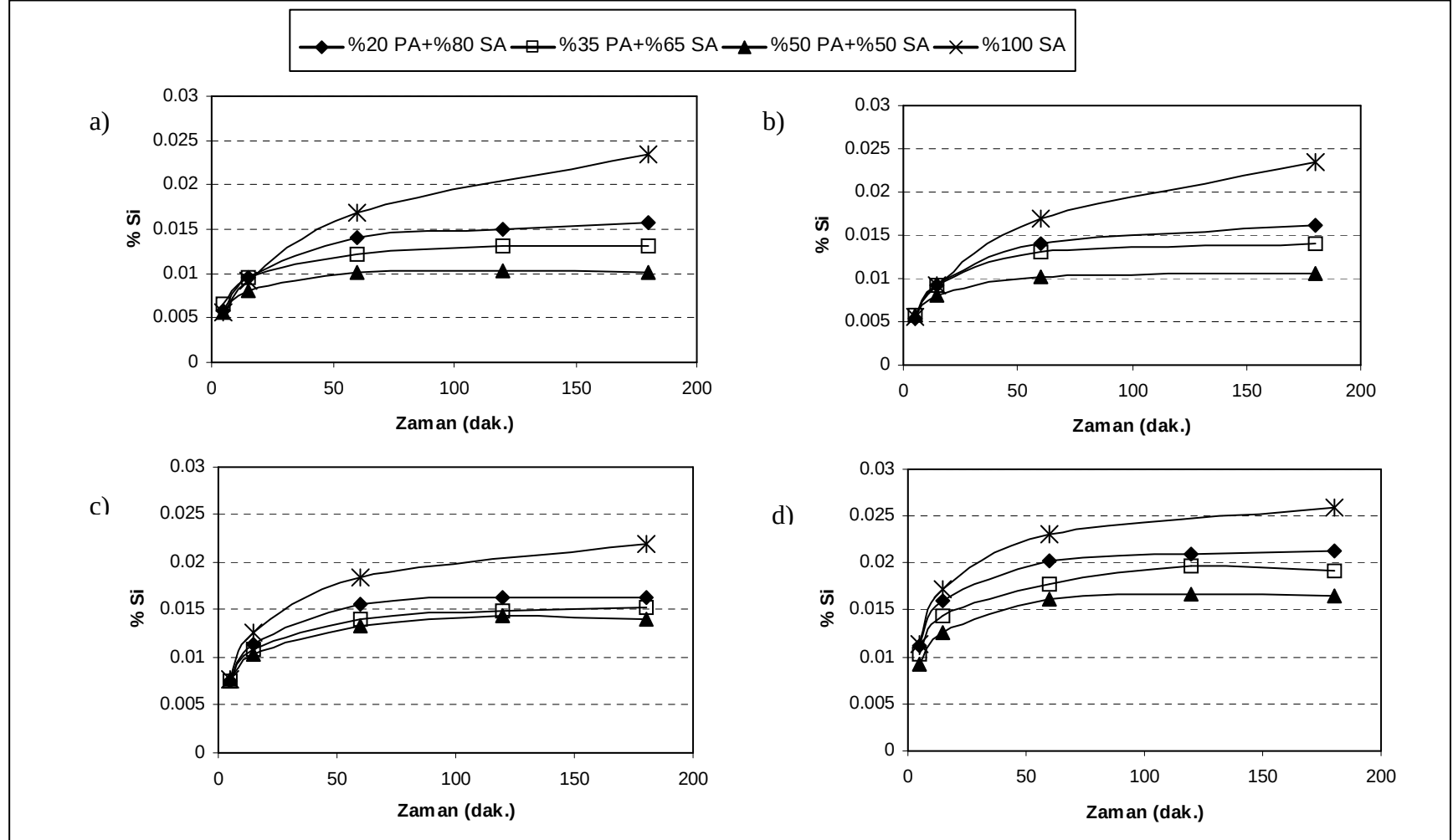
çözünmesidir. Silikatlı mineraller genelde kil mineralleri olup şayet mevcutsa borosilikat yapısındaki bor mineralleri de benzer davranış gösterir. Ortama geçen silisyum konsantrasyonu SiO_2 'nin doymunluk çözünürlüğünü aştığı durumda aşırı doymunluğunu SiO_2 çökmesi halinde vererek yaklaşık olarak çözünürlük değerine gelecektir. SiO_2 'nin 80°C 'deki sudaki çözünürlüğü %0.035 olarak verilmektedir (Linke ve Siedell, 1965). Ancak borik asitli ortamdaki çözünürlüğü hakkında bilgi mevcut değildir. Şekil 6.6'da değişik tenörlü cevherlerin farklı asit karışımlarıyla reaksiyonlarında çözeltiye geçen silisyumun zamana karşı değişimi gösterilmiştir. Bu eğrilerden görülebileceği gibi %100 sülfürik asit kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde çözülmüş silisyum konsantrasyonu %0.025 seviyesinde olup %0.053 SiO_2 'e eşdeğerdir. Bu sonuç %18 H_3BO_3 varlığında ve reaksiyon sıcaklığı olan 88°C 'de SiO_2 'nin çözünürlüğünün sudaki çözünürlüğüne göre arttığını göstermektedir.

SiO_2 'nin çözeltiye geçiş kaynağı sadece silikatlı mineraller olduğu için reaksiyona sokulan asit karışımındaki propionik asitin kil minerallerine etkisi magnezyumda görülen etkiye göre daha açıktır. Şekil 6.6'dan görülebileceği gibi cevher tenörünün düşmesi ile dekompozisyon artmaktadır. %50 propionik asitle gerçekleştirilen reaksiyonlarındaki dekompozisyon, saf sülfürik asitli ortama göre cevher tenörüne bağlı olarak %60 ile %250 arasında azalmaktadır. Buna karşılık %20 propionik asitle gerçekleştirilen reaksiyonlarda dekompozisyondaki azalma %20-%60 bölgesindedir. Ancak çözeltiye geçen silisin %100'lük sülfürik asitli ortamda çökmeye başlaması (eğer doymunluk konsantrasyonuna eriştiyse) bu oranların daha yüksek olduğunu göstermektedir.

Tablo 6.3'de verilen silisyum konsantrasyonları çözünme ile geçen olarak alınıp %40.5 B_2O_3 içeren cevher için düzeltme yapılırsa propionik asitli ortamın kil minerallerinin bozunması üzerindeki olumlu etkisi daha belirgin hale gelir.



Şekil 6.5: Farklı Kolemanit Cevherleri İçin Yürütülen Reaksiyonlarda Magnezyumun Çözeltiye Geçiş Hızları. a) %45.5 B₂O₃ b) %45.5 B₂O₃ (PA ile) c) %42.4 B₂O₃ d) %40.5 B₂O₃.



Şekil 6.6: Farklı Kolemanit Cevherleri İçin Yürütülen Reaksiyonlarda Silisyumun Çözeltiye Geçiş Hızları. a) %45.5 B₂O₃ b) %45.5 B₂O₃ (PA ile) c) %42.4 B₂O₃ d) %40.5 B₂O₃.

6.4.3 Stronsiyumun çözeltiye geçiş hızı

Kolemanit cevherindeki stronsiyum mineralleri iki farklı şekilde olabilir. Bunlar stronsiyum borat (viçit) ve stronsiyum sülfattır (selestin). X-ışınları kırınım analizleri cevherde her iki mineralin de mevcut olduğunu göstermektedir. Bölüm 4’de verilen kolemanit cevherinin %10 propionik asitli ortamda çözündürülmesiyle çözeltiye geçen ve katıda kalan stronsiyum miktarları göz önüne alınırsa stronsiyumun ana kaynağının (% 85’inden fazlası) stronsiyum boratlar olduğu ortaya çıkmaktadır.

Kolemanit cevherinin sülfürik asit veya sülfürik asit-propionik asit karışımları ile reaksiyonunda çözeltiye geçen stronsiyumun stronsiyum sülfat halinde çökmesi beklenir. Stronsiyum sülfatın 80°C’deki sudaki çözünürlüğü 0.011 g/100 g doymuş çözelti olarak verilmektedir (Linke ve Siedell, 1965). Bu çözünürlük stronsiyum cinsinden 52 mg/kg-çözelti değerine denk gelmektedir. Şekil 6.7 değişik tenörlü cevherlerin değişik asit karışımları ile reaksiyonu sırasında çözeltiye geçen stronsiyum konsantrasyonlarını göstermektedir. %100 sülfürik asit ile yapılan deneyler göz önüne alındığında üç saatlik reaksiyon sonucunda çözeltideki stronsiyum konsantrasyonunun %0.0041-%0.0044 değerine eriştiği ve çökmeye devam ettiği görülmektedir. Bu değerlere göre %18 H₃BO₃ varlığında stronsiyum sülfatın çözünürlüğünün düştüğü görülmektedir. Yine %100 sülfürik asit varlığında stronsiyum sülfatın aşırı doymuş hale gelişinde değişkenlik olduğu ve tüm cevherler için çözeltiye geçen stronsiyum ve kalsiyum konsantrasyonlarının zamana karşı değişimlerinin birbirlerine benzediği görülmektedir. Düşük tenörlü cevherlerde çözeltideki stronsiyum konsantrasyonu önce doymuşluk konsantrasyonunun yaklaşık üç katına kadar yükselip bu aşırı doymuşluğu zaman içinde verirken %45.5 B₂O₃ içeren yüksek tenörlü cevherde bu eğilim tespit edilememiştir. Bu davranış şekli ürün borik asitin stronsiyum içeriğini düşürebilmek için reaksiyon süresinin üç saate kadar uzatılması gerektiğini göstermektedir. Reaksiyon ortamındaki jipsin aşırı doymuşluğunun giderilmesi için de eşdeğer süre gerektiği için, stronsiyumun bu davranışı prosesin genel yapısını bozmamaktadır.

Reaksiyon ortamına propionik asit eklenmesi çözeltiye geçen stronsiyum konsantrasyonunu arttırmıştır. Bu artış genel olarak asit karışımındaki propionik asit konsantrasyonu yükseldikçe yükselmektedir. %45.5 B₂O₃ içeren cevherde doğrudan propionik asit eklenmesi veya kalsiyum propionat eklenerek eşdeğer miktarda

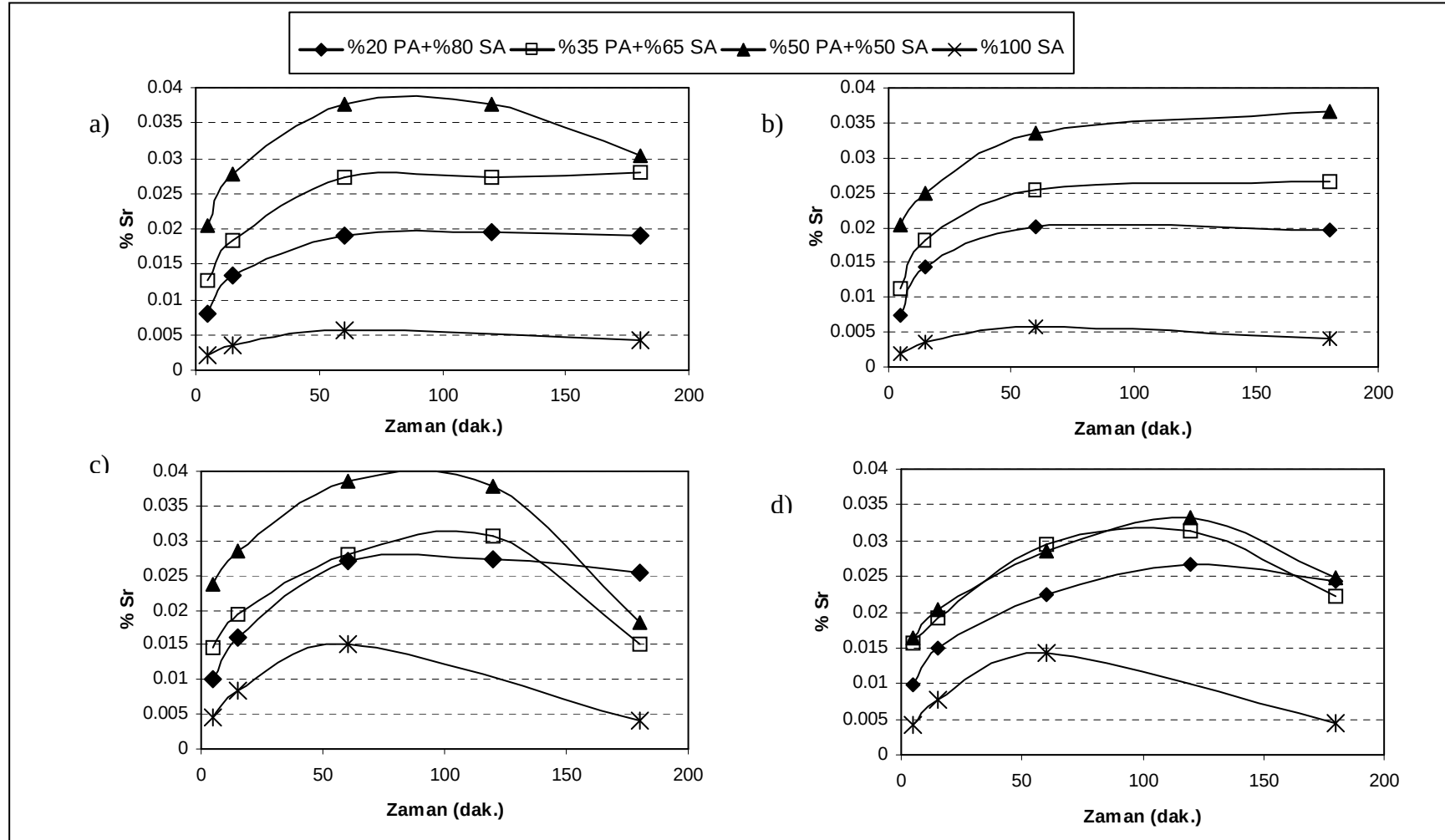
propionik asit oluşturulmasındaki davranış şekillerinin benzerdir. Önceki kısımlarda açıklandığı gibi çözeltiye geçen stronsiyum konsantrasyonu artışının kaynağı çözünürlük artışı veya aşırı doygunluk eğiliminin artışıdır. Özellikle %42.4 B_2O_3 içeren cevherde belirgin olarak gözüken konsantrasyonun artmasından sonra hızla azalması propionat iyonunun stronsiyum içeren çökeltilerin aşırı doygunluk eğilimini arttırdığını ve aşırı doygunluğun giderilmesi için oldukça uzun bekleme sürelerine ihtiyaç duyulduğunu göstermektedir.

Önerilen proses modelinde stronsiyum sülfatın çözünürlüğünün kalsiyum sülfatın çözünürlüğünün yaklaşık 18 katı düşük olması nedeniyle çözeltiye geçen tüm stronsiyumun öncelikle stronsiyum sülfat halinde çökeceğı öngörölmüştür. Ancak, yüksek çözünürlükte kalsiyum propionat oluşumu ortak iyon etkisi nedeniyle kalsiyum sülfatın çözünürlüğünü de düşürecektir. %50 propionik asit varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda çözeltiye geçen kalsiyum konsantrasyonu %0.64 (%0.9 CaO) mertebesinde olup kalsiyum sülfatın kalsiyum cinsinden sudaki doygunluk çözünürlüğü olan %0.058 değerinin 11 katı seviyesine çıkar. Bu durumda öncelikle stronsiyum sülfatın çökme zorunluluğı yoktur ve stronsiyum çözünürlüğü yüksek stronsiyum propionat olarak kalabilir.

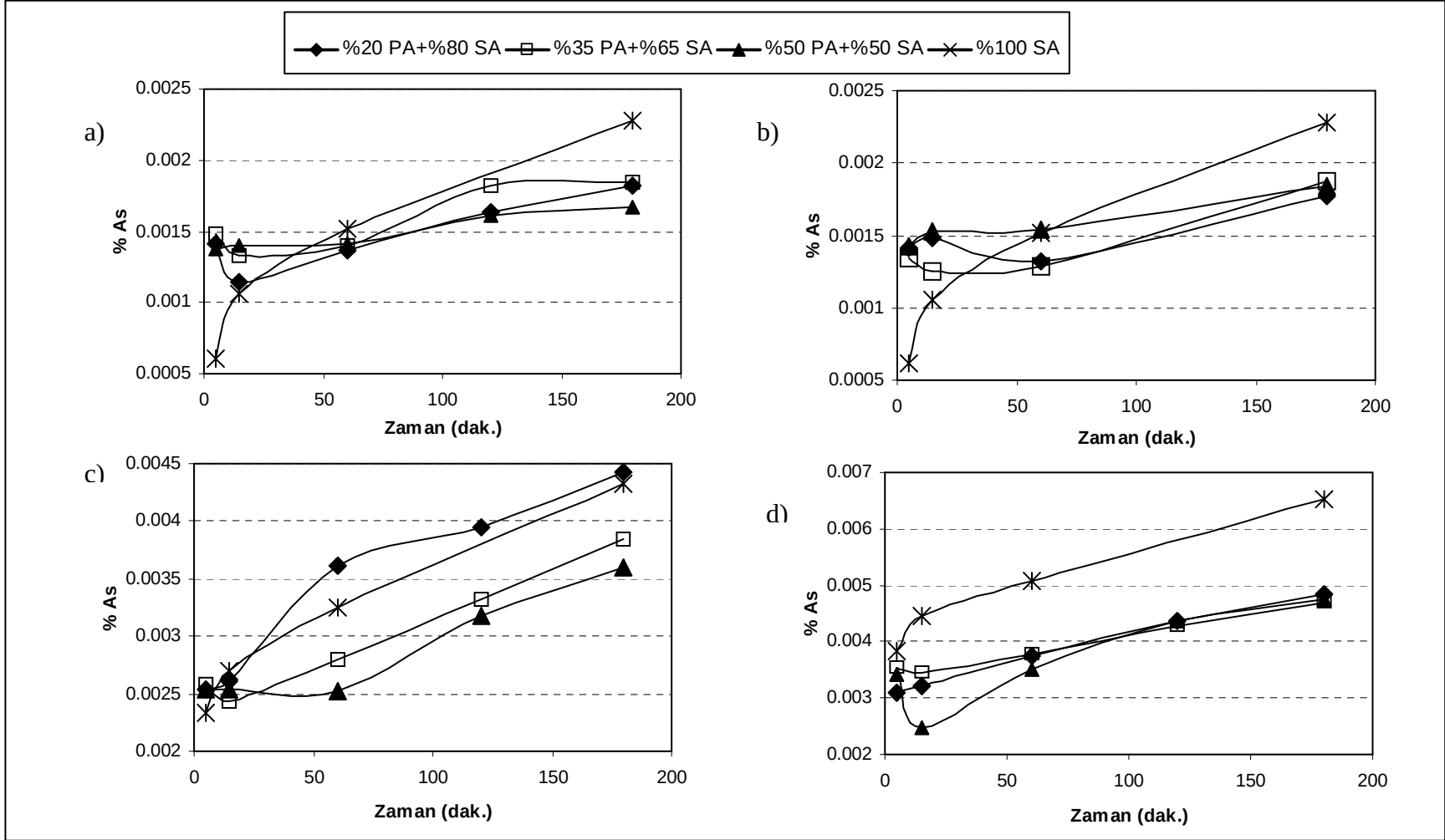
6.4.4 Arseniğın çözeltiye geçiş hızı

Bölüm 4'te verildiğı gibi değışik tenörlü kolemanit cevherlerinin %10'luk propionik asit ve %10'luk sülfürik asit ile bozundurulmasında çözeltiye geçen arsenik konsantrasyonları hemen hemen aynı olup bu sonuç, her iki asidin de arsenikli mineralleri aynı şekilde bozundurduğunu göstermektedir. Çözeltiye geçen arseniğın cevherdeki toplam arseniğe oranı kesikli deneylerin yürütöldüğü cevherler için %15-%25 bölgesindedir.

Şekil 6.8 üç farklı kolemanit cevherinin değışik asit karışımları ile gerçekleştirilen reaksiyonları sonucu çözeltiye geçen arsenik konsantrasyonunun zamanla değışimini vermektedir. Şekil 6.8'de verilen sonuçlar yukarıdaki düşünceyi desteklemektedir. Ancak üç saate kadar olan reaksiyon sürelerinde propionik asit varlığı çözeltiye giren arsenik konsantrasyonunu %20-%30 seviyesinde düşürmüştür.



Şekil 6.7: Farklı Kolemanit Cevherleri İçin Yürütülen Reaksiyonlarda Stronsiyumun Çözeltiye Geçiş Hızları. a) %45.5 B₂O₃ b) %45.5 B₂O₃ (PA ile) c) %42.4 B₂O₃ d) %40.5 B₂O₃.

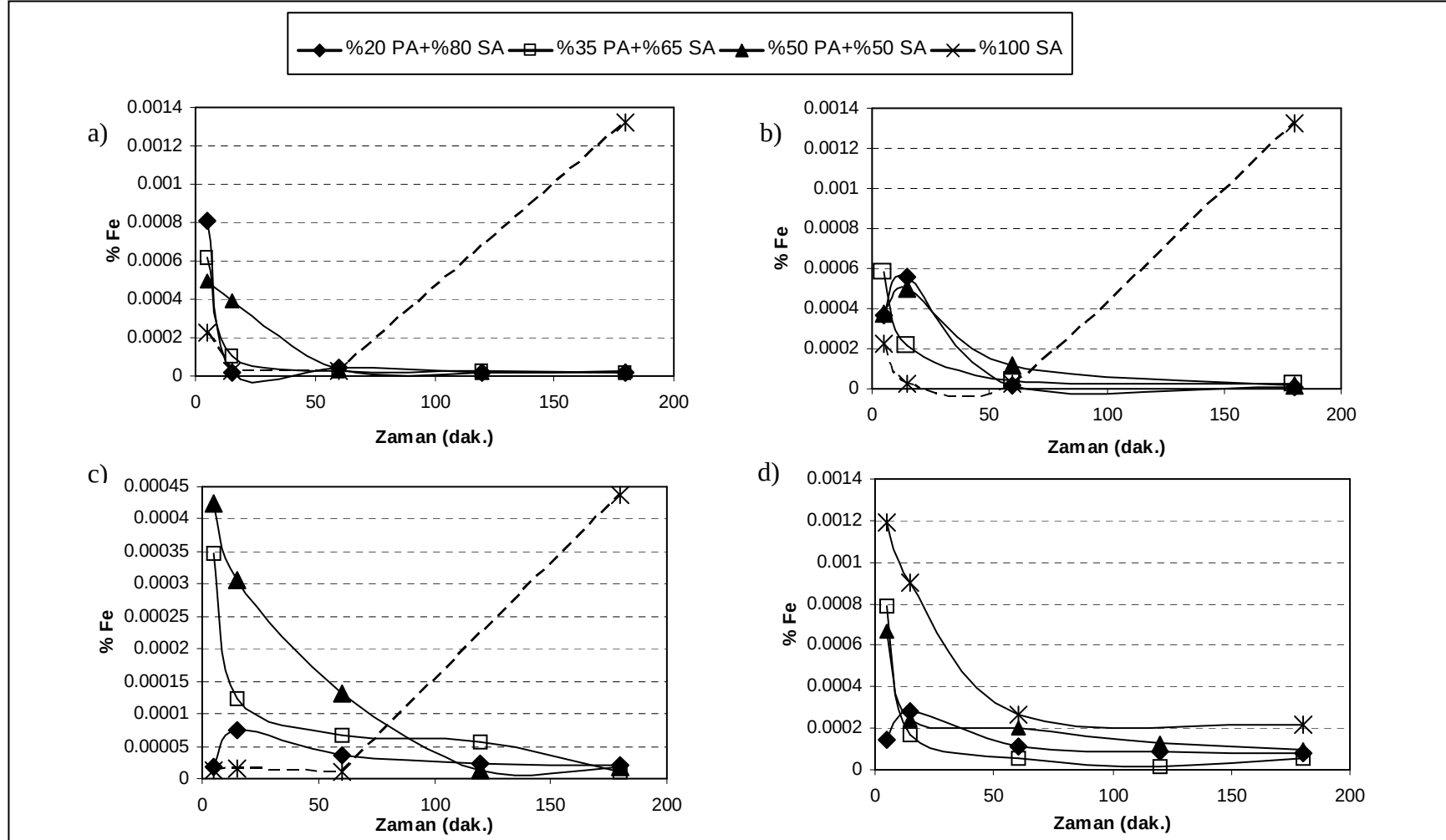


Şekil 6.8: Farklı Kolemanit Cevherleri İçin Yürütülen Reaksiyonlarda Arseniğin Çözeltiye Geçiş Hızları. a) %45.5 B₂O₃ b) %45.5 B₂O₃ (PA ile) c) %42.4 B₂O₃ d) %40.5 B₂O₃.

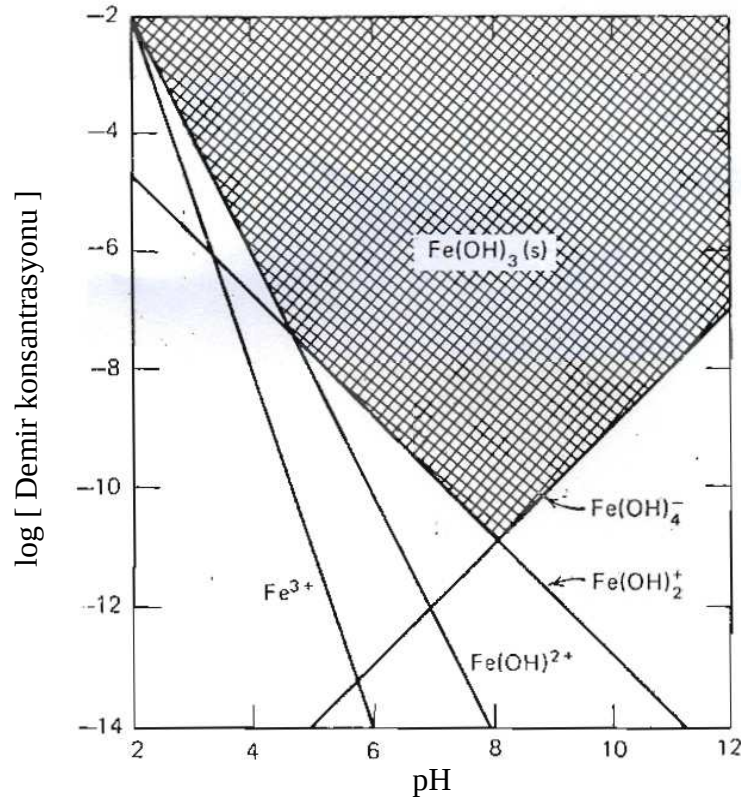
6.4.5 Demirin çözeltiye geçiş hızı

Şekil 6.9, değişik kolemanit cevherlerinin farklı asit karışımlarıyla reaksiyonu sonucunda çözeltiye geçen demir iyonu konsantrasyonlarını göstermektedir. Genel eğilim olarak propionik asitli ortamda çözeltideki demir önce aşırı doygun hale gelmekte daha sonra hızla çökerek 1 ppm'in altındaki bir konsantrasyona düşmektedir. Bu sonuç, propionik asit/sülfürik asit karışımları ile yürütülen reaksiyonlarda ortamın pH değişimiyle ilgilidir. Bölüm 5'te açıklandığı gibi, %18 H_3BO_3 'lü çözeltide kalsiyum propionat varlığında pH 1.5'in altına düşmemekte ve sülfürik asit konsantrasyonu azaldıkça pH 3.5-4.5 bölgesine kadar yükselmektedir. Bu pH özellikle $Fe(OH)_3$ 'ün çökmesi için uygun pH'tır. Şekil 6.10, $Fe(OH)_3$ 'ün çözünürlüğünün pH ile değişimini göstermektedir. Literatürde, çökmesi mümkün demir hidroksit bileşiklerinin sudaki pK değerleri $Fe(OH)_2$ için 15.1, $Fe(OH)_3$ için 38.8 olarak verilmektedir (Söhnle ve Garside, 1992). Bu değerlere göre pH yeterince yükseltilerek $Fe(OH)_2$ çökmesi sağlanırsa çözeltide kalabilecek demir konsantrasyonu 0.56 mg/l değerine düşecektir. Şayet Fe^{+2} , Fe^{+3} 'e yükseltgenirse çözeltideki demir konsantrasyonu iyice düşecektir. Propionik asit varlığı demir bileşiklerinin çökmesi için uygun pH ortamını sağlamaktadır.

%100 sülfürik asit ile yürütülen reaksiyonlarda sürekli reaksiyon deneyleri ile benzerlik sağlayabilmek için reaksiyonun 120. dakikasında ortam pH'ı 1.5-2 bölgesine gelecek kadar sülfürik asit ilavesi yapılmıştır. Demir konsantrasyonlarının yaklaşık 15 dakikalık reaksiyon süresi sonunda minimuma erişmesi reaksiyon ilerledikçe ortam pH'ının yükselmesinden kaynaklanmaktadır. Daha sonra sülfürik asit eklenmesiyle pH düştüğü için demir tekrar çözünür hale gelmiş ve konsantrasyon yükselmiştir. Ancak, %40.5 B_2O_3 içeren cevherde demirin önce aşırı doygunluk oluşturduğu daha sonra ise çöktüğü görülmektedir. Bunu muhtemel nedeni düşük tenörlü cevherlerin reaksiyon sırasında oksitleyici bir ortam yaratıp Fe^{+2} bileşiklerini, Fe^{+3} bileşiklerine çevirmesi olabileceği gibi sülfürik asitin yeterli olmaması ve reaksiyona girmeden kalan kolemanitin %18'lik H_3BO_3 çözeltisinde çözünerek pH'ı yükseltmesinden de olabilir (Bulutcu ve diğ., 1997). Ancak, reaksiyonda 120. dakikadan sonra pH'ın sülfürik asit ilavesiyle 1.5-2 bölgesine ayarlanmış olması bu son olasılığı ortadan kaldırmaktadır. Aynı cevher için çözeltiye geçen alüminyum konsantrasyonunun yükselmeye devam etmesi de bu düşüncelyi desteklemektedir.



Şekil 6.9: Farklı Kolemanit Cevherleri İçin Yürütülen Reaksiyonlarda Demirin Çözeltiye Geçiş Hızları. a) %45.5 B₂O₃ b) %45.5 B₂O₃ (PA ile) c) %42.4 B₂O₃ d) %40.5 B₂O₃.



Şekil 6.10: $\text{Fe}(\text{OH})_3$ İçin Denge Çözünürlük Diyagramı. Taralı Alan Katı $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 'in Stabil Olduğu Bölgeyi Göstermektedir (Singley,1970).

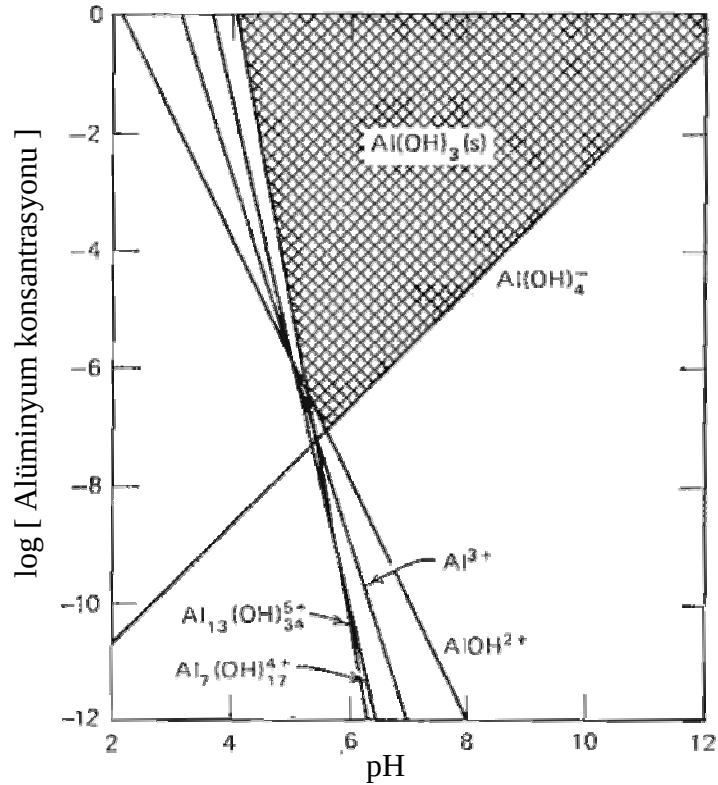
Borik asit üretim proseslerinde çözeltideki demir konsantrasyonunun arttığı ve borik asit kristalizasyonu sonucu azalan borik asit konsantrasyonu nedeniyle demir boratların çöktüğü bilinmektedir. Bu demir boratlar borik asit kristalizasyonunu nükleasyonu hızlandırarak kötü yönde etkilemektedir (Bulutcu ve diğ., 1991). Bunun engellenmesi için fazla kolemanit eklenerek pH'ın yükseltilmesi ve ORP kontrollü olarak Fe^{+2} 'nin, Fe^{+3} 'e yükseltgenmesi önerilmiştir (Bulutcu ve diğ., 1997). Propionik asitli ortamda pH'ın kendiliğinden sağlanması nedeniyle böyle bir işleme gerek yoktur.

6.4.6 Alüminyumun çözeltiye geçiş hızı

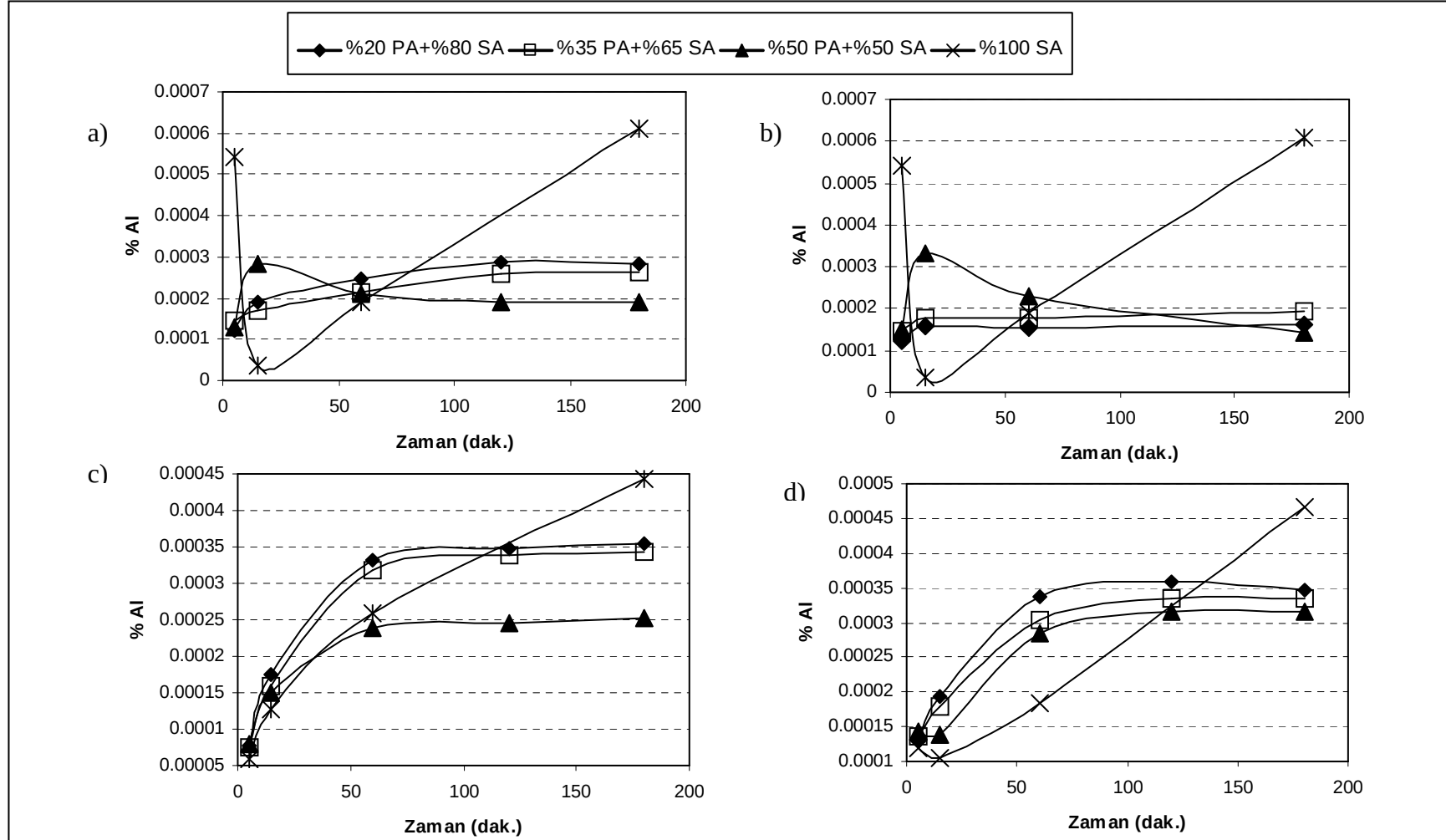
Şekil 6.12, değişik kolemanit cevherlerinin farklı asit karışımlarıyla reaksiyonları sonucunda çözeltiye geçen alüminyum iyonu konsantrasyonlarını göstermektedir. Değişik kolemanit cevherleri ve saf sülfürik asit ile yürütülen reaksiyonlarda, reaksiyon başlangıcındaki yüksek asit konsantrasyonlarında çözünen alüminyum, reaksiyonun yaklaşık 15. dakikasında pH'ın yükselmesiyle, Şekil 6.11'de verilen $\text{Al}(\text{OH})_3$ 'in sudaki çözünürlüğünün pH ile değişiminden de görülebileceği gibi

$\text{Al}(\text{OH})_3$ halinde çökmüş ve konsantrasyonu minimum değere erişmiştir. Ortama pH 1.5-2 olacak şekilde asit eklenmesiyle pH düşmüş ve alüminyum yeniden çözünür hale gelmiştir.

Buna karşılık, değişik oranlı propionik asit/ sülfürik asit kullanımında çözeltiye geçen alüminyum konsantrasyonu ortalama 3 ppm seviyesinde kalmıştır. Ancak bu reaksiyonlardaki ortam pH'ı $\text{Al}(\text{OH})_3$ 'in çökmesi için elverişli olduğu için sadece alüminyum konsantrasyonuna bakılarak kil minerallerinin bozundurulmasının ne ölçüde olduğunu söylemek mümkün değildir. Ancak pH'ı 2.58 olarak ölçülen %10 propionik asit ile yürüten bozundurma işlemlerinde çözeltiye geçen alüminyumun çok düşük olması çözeltiye geçen alüminyumı etkileyen esas faktörün sülfürik asit varlığı olduğunu göstermektedir.



Şekil 6.11: $\text{Al}(\text{OH})_3$ İçin Denge Çözünürlük Diyagramı. Taralı Alan Katı $\text{Al}(\text{OH})_3$ 'in Stabil Olduğu Bölgeyi Göstermektedir (Singley,1970).



Şekil 6.12: Farklı Kolemanit Cevherleri İçin Yürütülen Reaksiyonlarda Alüminyumun Çözeltiye Geçiş Hızları. a) %45.5 B₂O₃ b) %45.5 B₂O₃ (PA ile) c) %42.4 B₂O₃ d) %40.5 B₂O₃.

6.4.7 Sodyumun çözeltiye geçiş hızı

Kullanılan kolemanit cevherlerinin Na_2O içeriği %0.032-0.060 arasında değişmektedir. Bu Na_2O içeriği kısmen üleksit kısmen de kil minerallerinden oluşabilir. %10 propionik asit kullanılarak yapılan bozundurma işlemlerinde Na_2O 'ın ortalama %60 seviyesinde çözeltiye geçtiği belirlenmiştir. Propionik asitin kil minerallerinin dekompoze etmediği varsayılırsa cevherdeki Na_2O 'ın %60'ının üleksit kökenli olduğu sonucu çıkarılabilir. Kil minerallerindeki Na_2O içeriğinin düşük olması bu minerallerin dekompozisyonuyla çözeltiye geçen Na_2O 'ın üleksitten gelene kıyasla çok düşük seviyede olacağı ortaya çıkar. Gerçekten de Bölüm 4'te verildiği gibi %10 sülfürik asitle yapılan bozundurma işlemlerinde çözeltiye geçen Na_2O konsantrasyonları propionik asitle ele geçenle yaklaşık olarak aynı, fakat %10 propionik asitle bulunan değer biraz daha düşüktür.. Bu bozundurma işlemlerinde, 15 g kolemanit cevheri 150 ml %10'luk asit çözeltisi ile bozundurulup ele geçen süzüntü 1 litreye tamamlandığından, çözeltide yaklaşık altı kat bir seyreltme olmaktadır. Orijinal bazda düşünüldüğünde sülfürik asit ve propionik asit kullanıldığı durumlar arasındaki fark altı kat daha fazla olacaktır.

Şekil 6.13, değişik kolemanit cevherlerinin farklı asit karışımlarıyla reaksiyonları sonucunda çözeltiye geçen sodyum iyonu konsantrasyonlarını göstermektedir. Kalsiyum propionat eklenerek yürütülen deneylerde kalsiyum propionat konsantrasyonu arttıkça çözeltiye geçen sodyum konsantrasyonunun düştüğü görülmektedir. Bu sonuç bozundurma işlemlerinden elde edilen sonuçlarla uyumludur.

Tablo 6.3'den görüleceği gibi, %40.5 B_2O_3 içerikli cevherin %18 H_3BO_3 çözeltisinde çözündürülmesinde 3 saat sonunda çözeltiye geçen sodyum konsantrasyonu %0.0021 olarak belirlenmiştir. Bu değer propionik asitli ortamdaki reaksiyonlarda kil minerallerinden gelen sodyum geçişinin çok düşük seviyede olduğunu göstermektedir. %100 sülfürik asitli ortamda çözeltiye geçen sodyum konsantrasyonu propionik asitli ortamlarda elde edilenlerle kıyaslanırsa çözünen sodyumun yaklaşık %60-%70'inin üleksitten kaynaklandığı ortaya çıkar.

Cevherde mevcut üleksitin çözeltideki sodyum konsantrasyonunu artırarak magnezyumda olduğu gibi safsızlık sorunu yaratıp yaratmayacağı özellikle yüksek verimli üretim prosesleri için önemlidir. Aynı cevher için çözeltiye geçen

magnezyum konsantrasyonu sodyum konsantrasyonunun 10-15 katı seviyesindedir. Bu nedenle, temel proses sorununun çözünebilir magnezyumdan kaynaklandığı söylenebilir.

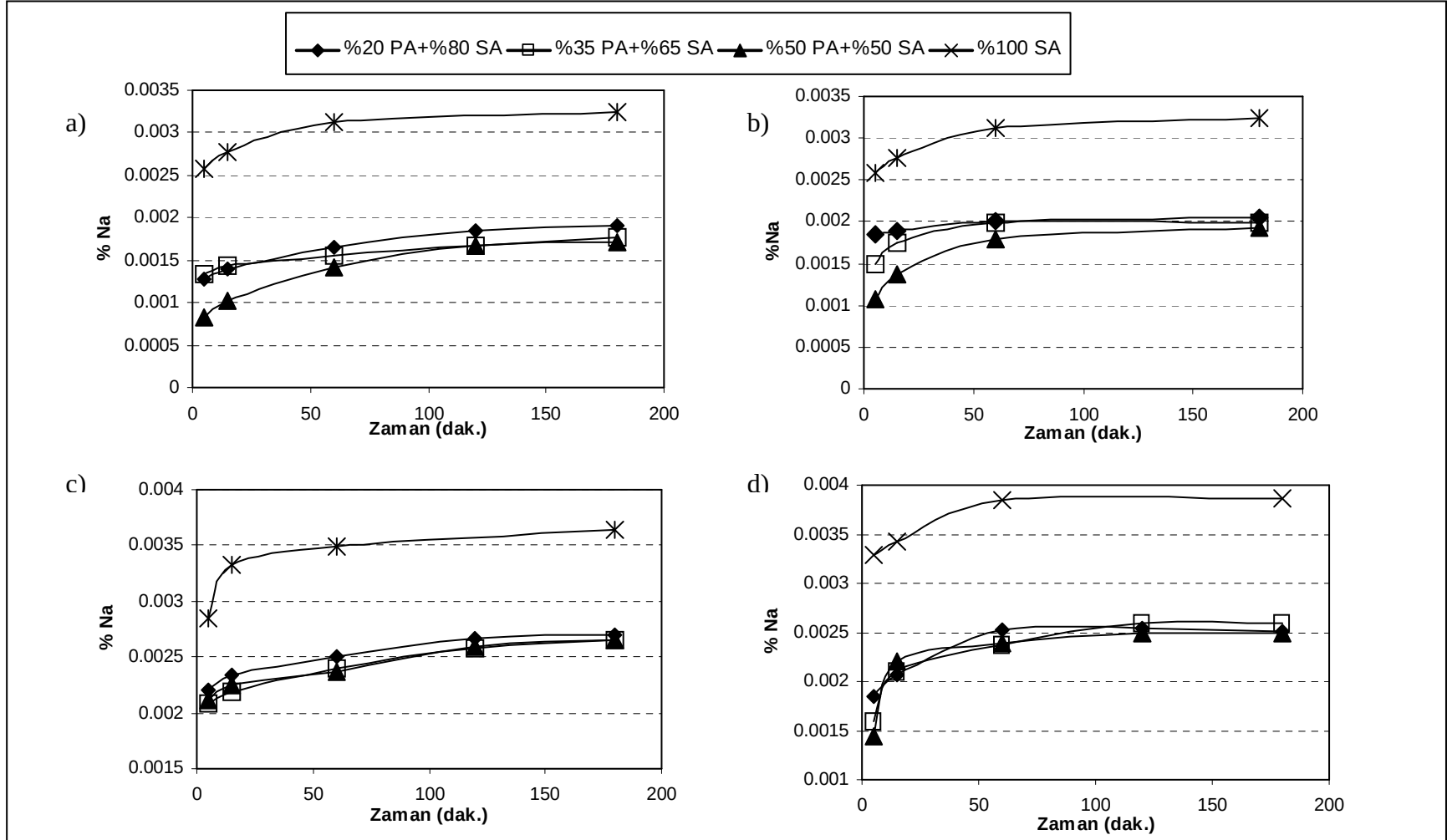
6.4.8 Çözeltiye potasyum geçiş hızı

Şekil 6.14, değişik kolemanit cevherlerinin farklı asit karışımlarıyla reaksiyonları sonucunda çözeltiye geçen potasyum iyonu konsantrasyonlarını göstermektedir. %40.5 B_2O_3 içerikli cevherin %18 H_3BO_3 çözeltisinde çözündürülmesinde 3 saat sonunda çözeltiye geçen potasyum konsantrasyonu %0.0015 dir. Bu değer kaçınılmaz olarak gelen değer olarak alınırsa çözeltiye geçen potasyumun yaklaşık %40'ı kil minerallerinin bozunmasından kaynaklanmaktadır. Kullanılan kolemanit cevherlerinin %10'luk propionik asit çözeltisinde bozundurulması sonucu ele geçen inert katıların K_2O/Na_2O oranı 18-24 arasında değişmesine rağmen kil minerallerinin asitlerle bozundurulmasından çözeltiye geçen potasyum konsantrasyonunun sodyum konsantrasyonundan düşük olması yüksek potasyum içeren kil ve feldspat minerallerinin her türlü asit karışımı ile kolay dekompoze olmadığını göstermektedir.

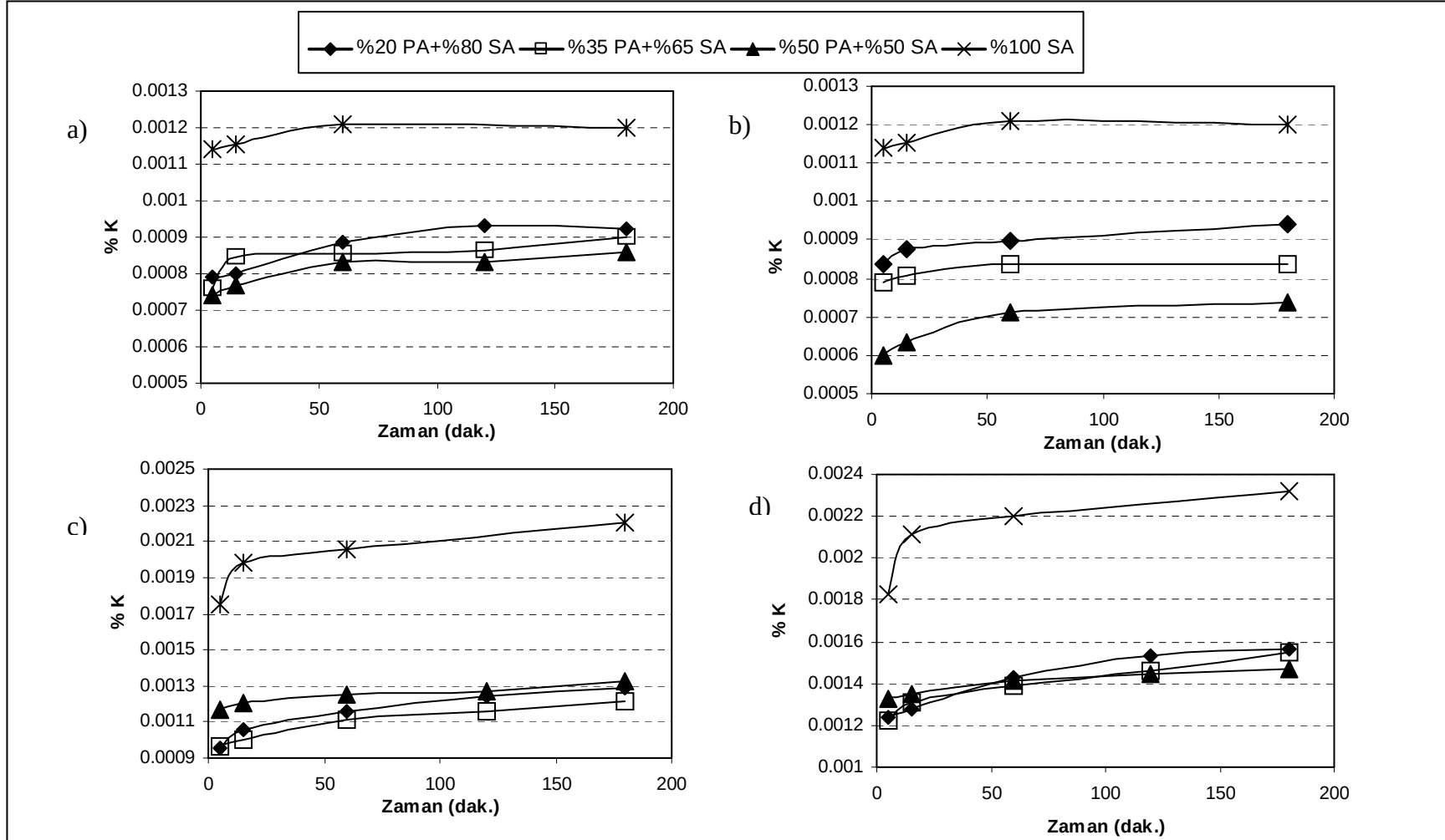
6.5 Kesikli Reaksiyon Deneyleri Sonunda Ele Geçen Süspansiyonların Filtrasyon Hızları

Üç farklı kolemanit cevherinin katkının kalsiyum propionat olarak yapıldığı dört farklı asit karışımıyla kesikli olarak yürütülen reaksiyonları sonucunda ele geçen süspansiyonların sabit basınç farkında ölçülen filtrasyon hızları Şekil 6.15'te gösterilmiştir. Tüm ölçümlerden görülen genel özellik asit karışımındaki propionik asit oranı arttıkça filtrasyon hızının düştüğü yönündedir. Şekil 6.16 ise aynı asit karışımı için farklı B_2O_3 içerikli cevherlerin filtrasyon hızlarının mukayese edilebilmesi için gösterilmiştir. Bu grafiklerden cevherdeki B_2O_3 tenörü düştükçe filtrasyon hızlarının arasındaki farkın giderek arttığı görülmektedir.

Kullanılan üretim prosesi modeline göre aynı cevherin kullanıldığı tüm reaksiyon karışımlarında aynı miktarda jips oluşmakta ve filtre edilen süspansiyonda bozunmayı göz önüne almaksızın aynı miktarda kil mineralleri bulunmaktadır. Bu nedenle filtrasyon hızını düşüren etken ortama eklenen kalsiyum propionattan veya reaksiyon ortamında oluşan ve daha sonra tekrar kalsiyum propionata dönüşen propionik asitten kaynaklanmaktadır.



Şekil 6.13: Farklı Kolemanit Cevherleri İçin Yürütülen Reaksiyonlarda Sodyumun Çözeltiye Geçiş Hızları. a) %45.5 B₂O₃ b) %45.5 B₂O₃ (PA ile) c) %42.4 B₂O₃ d) %40.5 B₂O₃.



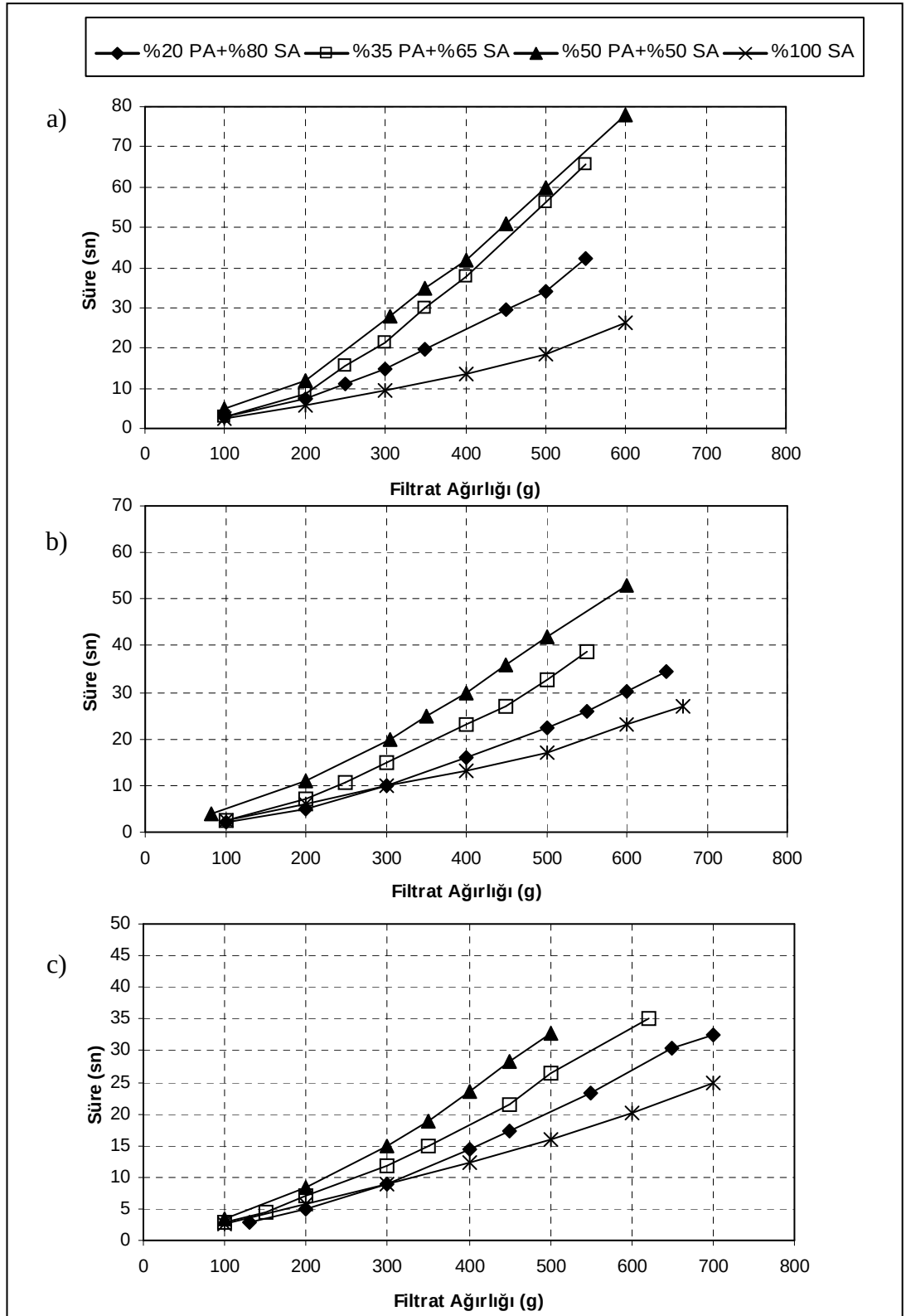
Benzer davranışa daha önceki bir çalışmada katkı olarak 250-500 ppm sitrik asit ilaveli reaksiyonlar sonucu ele geçen süspansiyonların filtrasyon hız ölçümlerinde de karşılaşılmıştır (Bulutcu ve diğ., 1997). Bu sonuçlar filtrasyon açısından reaksiyonun mümkün en düşük propionik asit varlığında gerçekleştirilmesi gerektiğini göstermektedir.

Filtrasyon hızındaki bu düşmeye neden olabilecek faktörler aşağıda verilmiştir:

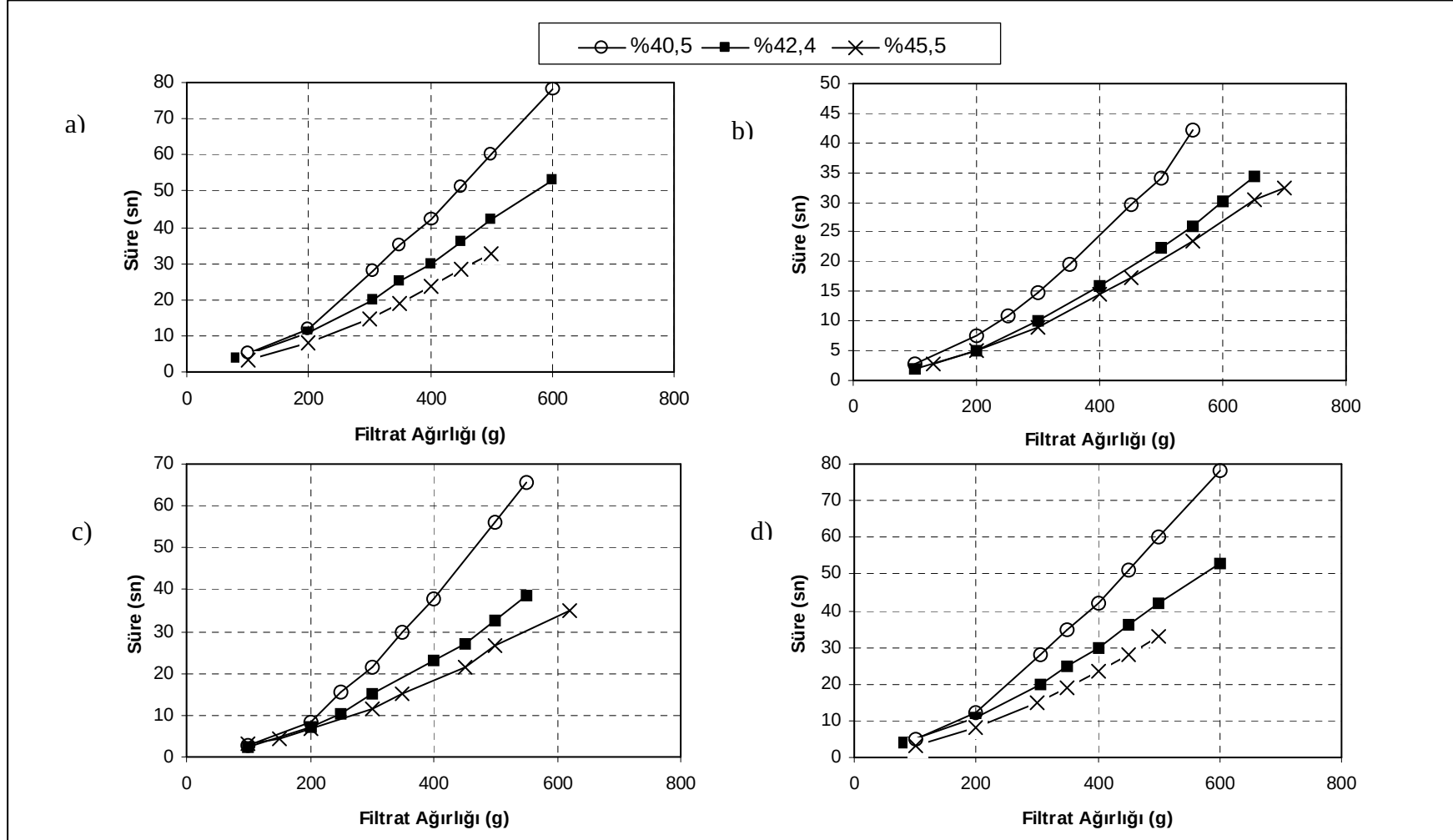
- 1) Reaksiyon ortamındaki kalsiyum propionat ve propionik asit varlığında jipsin hemihidrata dönüşüm sıcaklığı düşebilir ve filtrasyon hızı daha düşük olan hemihidrat oluşabilir.
- 2) Çözeltilerde sabit tutulan %18 H_3BO_3 yanında değişen oranlarda kalsiyum propionat varlığı çözelti viskozitesini arttırarak filtrasyon hızının düşmesine neden olabilir.
- 3) Kalsiyum propionat veya reaksiyon ortamında oluşan propionik asit kil mineralleri ile etkileşime girerek filtrasyon hızı düşük yapıların ortaya çıkmasına neden olabilir.
- 4) Reaksiyon çözeltisinde artan kalsiyum propionat varlığı çözeltideki kalsiyum konsantrasyonunu arttırdığı için jipsin nükleasyonunu hızlandırarak partikül boyutunun düşmesine sebep olabilir.

Şekil 6.17, %45.5 B_2O_3 içeren cevherle yürütülen reaksiyonlardan çıkan çamurun fotoğraflarını göstermektedir. Bu resimlerde reaksiyona giren asit karışımındaki kalsiyum propionata eşdeğer propionik asit oranı arttıkça kil partiküllerinin boyutlarının düştüğü izlenimi elde edilmiştir. Buna, propionik asit veya kalsiyum propionatın killerin tabakalar arasındaki mesafesini değiştirerek parçalaması sebep olabilir. Killerin bu tip davranış gösterebildiği Bölüm 2’de açıklanmıştır.

Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Emet İşletme Müdürlüğü’nün Hisarcık ocağının kil katmanlarından alınan kil bloklarının su, kalsiyum propionat çözeltisi ve sulu propionik asit içindeki davranışlarından edinilen gözlem, kalsiyum propionat çözeltisinin killerin parçalanmasında çok etkin olduğunu göstermiştir.

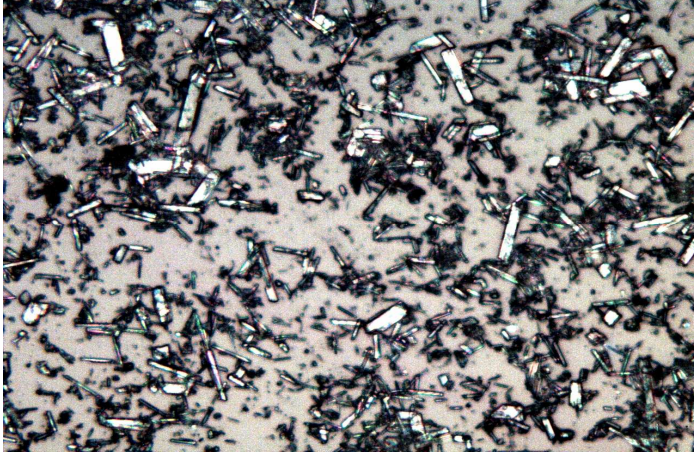


Şekil 6.15: Farklı Kolemanit Cevherleri İle Yürütülen Kesikli Reaksiyonlar Sonucu Ele Geçen Süspansiyonlar İçin Filtrasyon Hızları a) %40.5 B₂O₃ b) %42.4 B₂O₃ c) %45.5 B₂O₃.

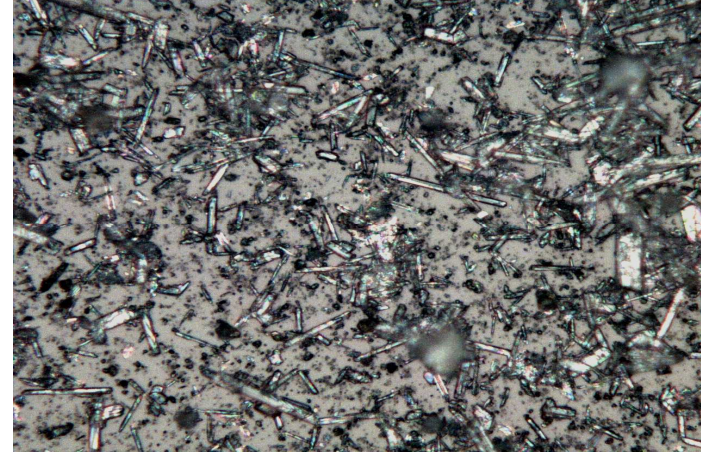


Şekil 6.16: Filtrasyon Hızlarının Kolemanit Cevherinin Tenörüne Gore Kıyaslanması a) %100 SA b) %20 PA+ %80 SA c) %35 PA + %65 SA d) %50 PA + %50 SA.

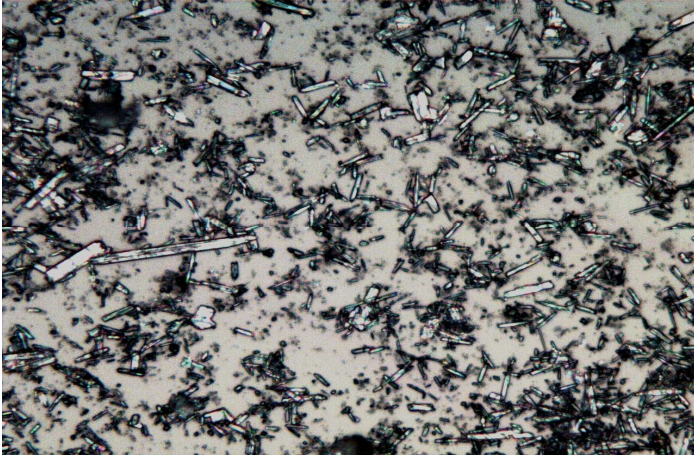
a)



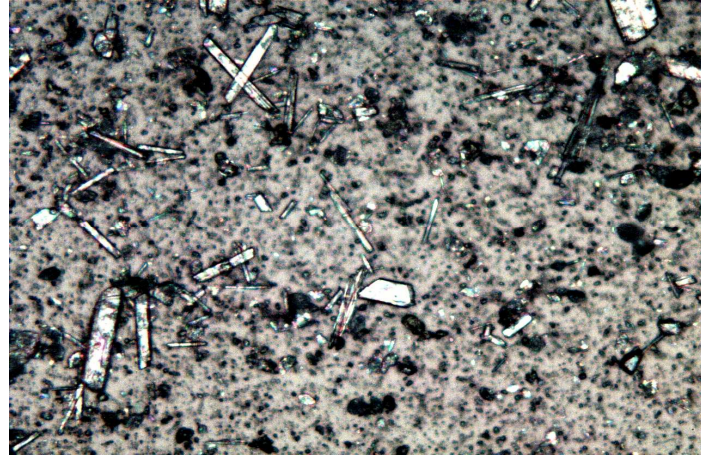
b)



c)



d)



Şekil 6.17: %45.5 B_2O_3 İçeren Cevherle Yürütülen Reaksiyonlardan Çıkan Çamurun Fotoğrafları a) %100 SA b) %20 PA+ %80 SA c) %35 PA + %65 SA d) %50 PA + %50 SA.

6.6 Yıkama Testleri

%40.5 B₂O₃ içeren kolemanit cevherinin değişik oranda kalsiyum propionat/sülfürik asit ile reaksiyonları sonucunda ele geçen süspansiyonlar filtrelendikten sonra elde edilen borik asit çözeltisi 35°C’de aynı soğutma hızlarında kristallendirilmiştir. Kristallenen borik asit modeldeki su miktarına uygun miktarda su kullanılarak endüstriyel uygulamaya benzer olarak üç kademeli olarak yıkanmıştır. Yıkanan üründe kalan kalsiyum, magnezyum ve silisyum miktarları Tablo 6.5’te gösterilmiştir.

Tablo 6.5: %40.5’luk Kolemanit Cevheri ve Değişik Asit Karışımları Kullanılarak Elde Edilen Borik Asitin Kademeli Yıkaması Sonucu Bileşimlerindeki Değişiklikler.

	Asit Karışım Oranı											
	%100 SA			%20 PA+%80 SA			%35 PA+%65 SA			%50 PA+%50 SA		
	%Mg	%Si	%Ca	%Mg	%Si	%Ca	%Mg	%Si	%Ca	%Mg	%Si	%Ca
Y.Ö.	0.0170	0.0070	0.0080	0.0120	0.0058	0.0400	0.0094	0.0043	0.0700	0.0083	0.0036	0.1001
1.y.	0.0018	0.0008	0.0010	0.0011	0.0005	0.0023	0.0009	0.0004	0.0031	0.0008	0.0003	0.0152
2.y.	0.0010	0.0006	0.0005	0.0006	0.0003	0.0013	0.0006	0.0003	0.0013	0.0004	0.0002	0.0022
3.y.	0.0009	0.0006	0.0003	0.0005	0.0003	0.0004	0.0004	0.0003	0.0005	0.0003	0.0002	0.0010

Y.Ö.: yıkama öncesi, 1.y.: 1.yıkama sonrası, 2.y.: 2.yıkama sonrası, 3.y.: 3.yıkama sonrası

Tablo 6.5’ten görüldüğü gibi reaksiyon ortamındaki kalsiyum propionat varlığı, yüksek çözünürlüklü kalsiyum propionat etkin şekilde yıkanabildiği için, üründe, %100 sülfürik asitli ortama göre çok daha fazla bir kalsiyum safsızlığı yaratmamaktadır. Tablo 6.5 1.kademe yıkamanın en önemli etkiyi yarattığını göstermektedir. Bu tablo 3. kademe yıkamaya gerek olmadığını göstermesine rağmen, sürekli proseste çözeltideki safsızlık konsantrasyon artışı, %50 propionik asitli ortamda elde edilen kalsiyum konsantrasyon değişimlerinden de görüleceği gibi, bu kademeye de gerek duyulacağını işaret etmektedir.

6.7 Reaksiyonun Raman Spektrometresi ile Takibi

Bölüm 2.4.3’te açıklandığı gibi, kolemanitle sülfürik asitin reaksiyonu sonucu oluşan CaSO₄’ın, birçok avantajından dolayı jips olarak çökmesi istenmektedir. Araştırmalarda oluşturulan katı faz filtrasyonla ayrılmakta ve yapı X-ışınımı kırınımı ile belirlenmektedir. Bu tip araştırmanın sakıncası CaSO₄-su sisteminin denge diyagramının incelenmesinden görülebilir.

Reaksiyon ortamında hemihidrat oluşsa bile ortam koşullarında yapılan X-ışınımı kırınım analizi sırasında, analiz için bekleme veya daha önceki numune hazırlama aşamasında jipse dönüşüm eğiliminde olacağı açıktır. Sonuçta katı fazda hemihidrata rastlanmaması gerçekleri tam olarak yansıtmaz. Bu nedenle analizin on-line yapılması zorunludur. Bu amaç için kullanılabilecek tek yöntem Raman spektrometresi ile on-line ölçümdür. Literatürde bu konuda yapılmış hiç bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Bu amaçla, öncelikle reaksiyon ortamında oluşan borik asit (çözeltide), jips ve hemihidratın (süspansiyonda) Raman spektrumları çekilerek kullanılan veri değerlendirme yazılımının kütüphanesine eklenmiştir. Ancak jips ve hemihidratın çok benzer yapıda Raman spektrumu verdiği görülmüştür. Reaksiyon ortamında herhangi bir olası dönüşümü belirlemenin mümkün olup olmadığını araştırmak amacıyla kesikli reaksiyon koşullarında saf kolemanit minerali kullanılarak yapılan reaksiyon 6 saat boyunca Raman spektrometresi ile takip edilmiştir. Fakat reaksiyonun başlangıç anından sonuna kadar 1 dakika arayla kaydedilen Raman spektrumlarında herhangi bir değişime rastlanmamıştır. Elde edilen tüm Raman spektrumları Ek G’de gösterilmiştir. Bu sonuçlar reaksiyonu Raman spektrometresi ile takip etmenin ve herhangi bir jips/hemihidrat dönüşümünü gözlemlemenin mümkün olmadığını göstermektedir.

7. SÜREKLİ REAKSİYON VE FİLTASYON DENEYLERİ

Çalışmanın bu aşamasında, değişik tenörlü kolemanit cevherlerinin saf sülfürik asit ve değişik oranlı sülfürik asit propionik asit karışımları ile reaksiyonları sürekli reaksiyon sisteminde gerçekleştirilerek reaksiyonların modellenen şekilde gerçekleşip gerçekleşmediği araştırılmıştır. Reaksiyonlar sonucu çözeltiye geçen safsızlık konsantrasyonları belirlenmiş, reaksiyon sonucu ele geçen süspansiyonların sabit basınç altında birinci ve ikinci filtrasyon hızları ölçülmüş ve ikinci filtrasyonda elde edilen kekler için yıkama testleri yapılmıştır. Reaktöre beslenen kolemanit, sülfürik asit ve ana çözelti debileri, ana çözeltinin bileşimi, 1. filtrasyon kekinin yeniden süspansiyonlaştırıldığı çözeltinin bileşimi ve miktarı, 2. filtrasyon kekinin yıkanması için kullanılan yıkama suyu miktarı, Bölüm 5'te verilen proses modellerine uygun olarak belirlenmiştir. Reaktörde kalma süresi 0.5 saat olarak alınarak değişik reaksiyon koşulları için hesaplanan besleme debileri, çözelti miktarları ve bileşimleri Tablo 7.1'de gösterilmiştir.

Bölüm 6'da verilen kesikli reaksiyon deneylerinde, %45.5 B_2O_3 içeren cevher ile yürütülen reaksiyonlar hem kalsiyum propionat varlığında hem de bu prosesin reaksiyonlarına benzeyecek şekilde planlanan direkt propionik asit katkılı ortamda gerçekleştirilmiş ve katkının cinsinin çözeltiye safsızlık geçişi açısından herhangi bir üstünlüğü olup olmadığı araştırılmıştı. Kalsiyum propionatın sülfürik asitle olan reaksiyonunun çok hızlı gerçekleşmesi sebebiyle, bu iki katkıyla yürütülen deneylerin sonuçları birbiri ile hemen hemen aynı olarak bulunmuştu. Sürekli reaksiyon deneylerinde katkı kalsiyum propinat olarak yapılmış olup proseste devreden bileşen de kalsiyum propionattır. Modelin bu şekilde seçilmiş olmasının sebepleri proses modelinin açıklandığı Bölüm 5'te verilmiştir.

7.1 Deney Düzenegi ve Deneylerin Yürütülüşü

Sürekli reaksiyon deneylerinin yürütülmesi için Şekil 8.1'de görülen pilot ölçekli toplam hacmi 16 litre olan dört kademeli sürekli reaktör sistemi kullanılmıştır.

Reaksiyon sıcaklığı, seri bağlı ceketli dört reaktöre bağlanan bir termostat kullanılarak 88°C’de sabit tutulmuştur.

Tablo 7.1: Sürekli Reaksiyon ve Filtrasyon Deneylerinde Kullanılan Besleme Debileri, Kullanılan Çözelti Miktarları ve Bileşimleri.

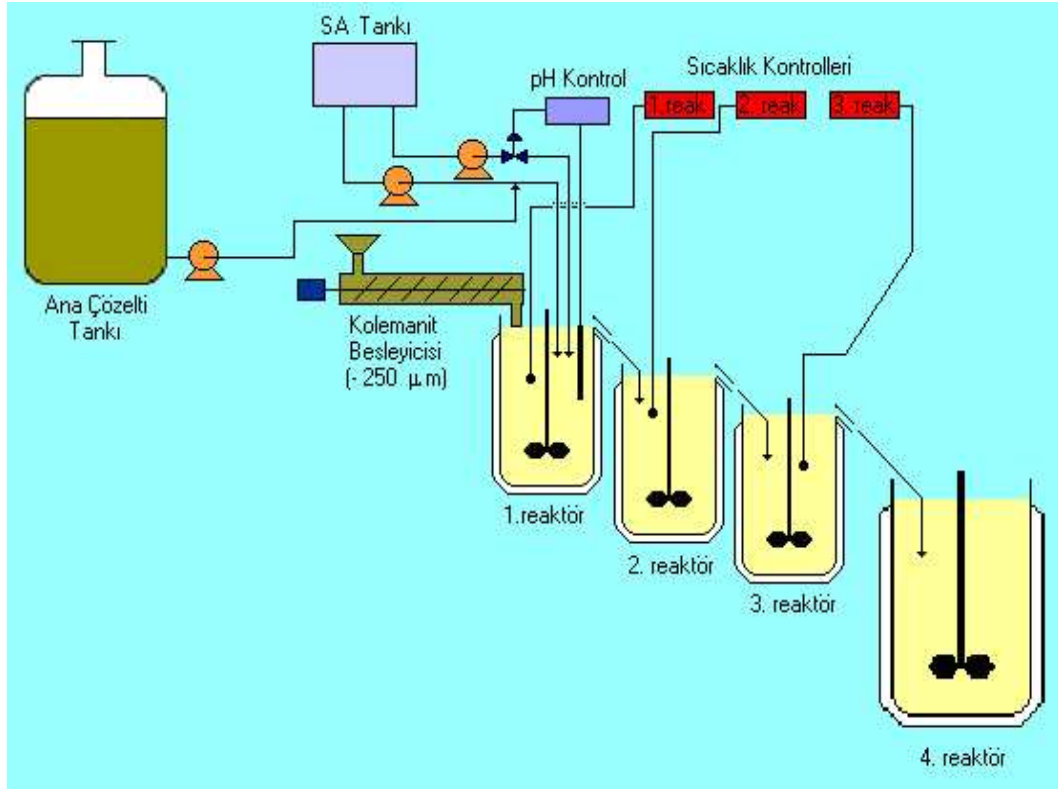
DENEY-1	
Kolemanitin tenörü	% 40.5 B ₂ O ₃
Asit karışım oranı	% 20 PA + %80 SA
1. reaktördeki pH	4.3
Kolemanit besleme debisi	550.5 g/saat
Sülfürik asit besleme debisi	1.94 mL/dak.
Ana çözelti besleme debisi	64.73 mL/dak.
Çözelti bileşimi	%9.69 BA + %1.36 CP
2. filtrasyonda kullanılan çözelti miktarı (250 g kek için)	1186.8 g
Çözelti bileşimi	9.90 BA + % 1.46 CP
Kek yıkamada kullanılan su miktarı	171.8 g
DENEY-2	
Kolemanitin tenörü	% 40.5 B ₂ O ₃
Asit karışım oranı	% 35PA + %65SA
1. reaktördeki pH	3.7
Kolemanit besleme debisi	526.7 g/saat
Sülfürik asit besleme debisi	1.85 mL/dak.
Ana çözelti besleme debisi	64.81 mL/dak.
Çözelti bileşimi	%10.06 BA + %2.404 CP
2. filtrasyonda kullanılan çözelti miktarı (250 g kek için)	1246.7 g
Çözelti bileşimi	10.35 BA + % 2.58 CP
Kek yıkamada kullanılan su miktarı	175.4g
DENEY-3	
Kolemanitin tenörü	% 40.5 B ₂ O ₃
Asit karışım oranı	%100 SA
1. reaktördeki pH	1.2
Kolemanit besleme debisi	589.1 g/saat
Sülfürik asit besleme debisi	2.07 mL/dak.
Ana çözelti besleme debisi	64.59 mL/dak.
Çzelti bileşimi	%9.09 BA
2. filtrasyonda kullanılan çözelti miktarı (250 g kek için)	1099.9 g
Çözelti bileşimi	9.17 BA
Kek yıkamada kullanılan su miktarı	166.1 g
DENEY-4	
Kolemanitin tenörü	% 42.4 B ₂ O ₃
Asit karışım oranı	% 20 PA + %80 SA
1. reaktördeki pH	4.3
Kolemanit besleme debisi	528.2 g/saat
Sülfürik asit besleme debisi	1.94 mL/dak.
Ana çözelti besleme debisi	64.72 mL/dak.
Çzelti bileşimi	%9.68 BA + %1.36 CP
2. filtrasyonda kullanılan çözelti miktarı (250 g kek için)	1275.4 g
Çözelti bileşimi	9.91 BA + % 1.47 CP
Kek yıkamada kullanılan su miktarı	175.4 g

Tablo 7.1 (devamı): Sürekli Reaksiyon ve Filtrasyon Deneylerinde Kullanılan Besleme Debileri, Kullanılan Çözelti Miktarları ve Bileşimleri.

DENEY-5	
Kolemanitin tenörü	% 42.4 B ₂ O ₃
Asit karışım oranı	%100 SA
1. reaktördeki pH	1.2
Kolemanit besleme debisi	565.5g/saat
Sülfürik asit besleme debisi	2.08 mL/dak.
Ana çözelti besleme debisi	64.59 mL/dak.
Çözelti bileşimi	%9.07 BA
2. filtrasyonda kullanılan çözelti miktarı (250 g kek için)	1181.9 g
Çözelti bileşimi	9.17 BA
Kek yıkamada kullanılan su miktarı	169.3 g
DENEY-6	
Kolemanitin tenörü	% 45.5 B ₂ O ₃
Asit karışım oranı	% 20 PA + %80 SA
1. reaktördeki pH	4.3
Kolemanit besleme debisi	489.6 g/saat
Sülfürik asit besleme debisi	1.94 mL/dak.
Ana çözelti besleme debisi	64.72 mL/dak.
Çözelti bileşimi	%9.62BA + %1.36 CP
2. filtrasyonda kullanılan çözelti miktarı (250 g kek için)	1314.1 g
Çözelti bileşimi	9.91 BA + % 1.47 CP
Kek yıkamada kullanılan su miktarı	186.3 g
DENEY-7	
Kolemanitin tenörü	% 45.5 B ₂ O ₃
Asit karışım oranı	%100 SA
1. reaktördeki pH	1.2
Kolemanit besleme debisi	524.6 g/saat
Sülfürik asit besleme debisi	2.08 mL/dak.
Ana çözelti besleme debisi	64.58 mL/dak.
Çözelti bileşimi	%9.00 BA
2. filtrasyonda kullanılan çözelti miktarı (250 g kek için)	1216.6 g
Çözelti bileşimi	9.17 BA
Kek yıkamada kullanılan su miktarı	179.9 g

Deneylerde kullanılan değişik tenörlü kolemanit cevherleri diskli öğütücü kullanılarak -250 µm boyutuna getirilmiştir. Kolemanit, 1. reaktöre vidalı bir besleyici kullanılarak sabit debide beslenmiştir. Vidalı besleyicinin çıkışı doğrudan reaktöre verildiğinde reaktördeki su buharı nedeniyle tıkanıdığı için, besleme titreşimli bir besleyici üzerinden sağlanmıştır. Ana çözelti tankında reaksiyon süresi boyunca yetecek miktarda ve proses modeline uygun bileşimde 85-86°C’de bir ana çözelti hazırlanmış ve bir peristaltik pompa yardımıyla 1. reaktöre beslenmiştir. Sülfürik asit beslemesi ise yine bir peristaltik pompa kullanılarak ayarlanmıştır. Sülfürik asit ve ana çözelti 1. reaktöre girmeden önce bir Y borusunda karıştırılarak sülfürik asitin seyreltilerek reaktöre beslenmesi sağlanmıştır. Sülfürik asitin ana çözelti ile ana çözelti tankında karıştırılarak verilmemesinin sebebi ana çözeltideki

kalsiyum propionatın sülfürik asit ile reaksiyon vererek jips çökmesine neden olmasıdır.



Şekil 7.1: Sürekli Reaksiyon Deneylerinin Gerçekleştirildiği Deney Düzenegi.

1. reaktördeki pH değeri, istenilen değer dışına çıktığında, bu reaktöre ayrı bir hattan pH kontrollü olarak sülfürik asit beslenerek sabit tutulmuştur. %100 sülfürik asit ile yürütülen reaksiyonlarda 1. reaktördeki pH 1.2 değerinde sabit tutulmuştur. Buna karşılık, kalsiyum propionat katkılı ortamlardaki reaksiyon pH'ları Bölüm 5'te belirlenen uygun pH'lara ayarlanmıştır. Kolemanitle reaksiyona giren asit karışımında %20 ve %35 propionik asit olacak şekilde kalsiyum propionat katkısı yapılarak yürütülen deneyler için kullanılan pH değerleri sırasıyla 4.3 ve 3.7 olarak alınmıştır.

Sistemi ilk devreye alıştı 1., 2. ve 3. reaktörlere %100 sülfürik asit ile gerçekleştirilen reaksiyonlar için sadece %16'lık borik asit çözeltisi, değişik sülfürik asit, propionik asit karışımları ile yürütülen reaksiyonlarda borik asitin yanında uygun miktarda kalsiyum propionat beslenerek sistemin dengeye daha hızlı sürede ulaşılabilmesi sağlanmıştır. Deneyler 6 saat süreyle yürütülmüş olup ilk 3 saatte elde edilen reaksiyon ürünleri atılmış, ikinci 3 saatte elde edilen süspansiyon filtrasyon sistemine beslenmiştir. Deneylerin 5.5 ve 6. saatlerinde 3. reaktörden ve reaksiyon

sonunda 4. reaktörden alınıp filtrasyon sistemine aktarılan süspansiyondan numuneler alınmıştır. İlk üç reaktörde kalma süresi 0.5 saat olduğundan 3. reaktörden alınan numuneler 1.5 saat sonundaki, 4. reaktörden alınan numuneler ise 4.5 saat sonundaki reaksiyon ürünlerini temsil etmektedir. Alınan numunelerden kesikli deneylerin yürütülüşünde açıklandığı şekilde analiz numunesi hazırlanarak Ca, H₃BO₃, Mg, Si, Al, Fe, Na, K, Sr, As analizleri yapılmıştır. Ca ve H₃BO₃ analizleri daha önce açıklandığı gibi yaş yöntemle, diğer analizler ise ICP-OES kullanılarak tayin edilmiştir.

Reaktörden alınan süspansiyon filtrasyon sistemine beslenmiştir. Kullanılan filtrasyon hızı ölçüm sistemi, kesikli olarak gerçekleştirilen deneylerde kullanılan sistemle aynıdır. Sisteme beslenen süspansiyonun 460 mbar basınç farkında birinci filtrasyon hızı ölçüldükten sonra elde edilen kek önceden hazırlanan modeldeki bileşime ve miktara uygun sıcak çözelti ile karıştırılarak yine aynı sabit basınç farkında ikinci filtrasyon hızı ölçülmüştür. İkinci filtrasyonda elde edilen kek endüstriyel uygulamadakine benzer olacak şekilde 85°C'deki su ile üç kademeli olarak yıkanmıştır. Yıkama işlemlerinde ilk iki kademedede kekin çatlayıp yıkama etkinliğinin değişmemesi için su seviyesi kek yüksekliğine eriştiği anda işlem durdurulmuştur. Son yıkamada yıkama suyu tamamen uzaklaştırılmıştır. İkinci filtrasyondan alınan ıslak kek tartılmış daha sonra kurutularak kuru kek ağırlığı tayin edilmiştir. Bu işlemler sırasında ikinci filtrasyon çözeltisinden, herbir yıkama kademesinden çıkan çözeltilerden, 1. filtrasyon kekinden ve yıkama sonunda elde edilen kekten numuneler alınarak ikinci filtrasyon çözeltisinde Mg, Ca ve H₃BO₃, diğer çözelti ve katılarda sadece H₃BO₃ tayini yapılmıştır.

7.2 Reaksiyonların Takibi

Üç farklı kolemanit cevheri ve değişik oranlı asit karışımları varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda reaksiyonun planlanan şekilde gerçekleşip gerçekleşmediğini görmek amacıyla reaksiyon sırasında alınan numunelerde H₃BO₃ ve Ca analizleri yapılmıştır. Bu sonuçlar Tablo 7.2'de toplu olarak görülmektedir.

%100 sülfürik asitle gerçekleştirilen reaksiyonlarda 3. ve 4. reaktörlerde belirlenen borik asit konsantrasyonlarının pratik olarak sabit olduğu göz önüne alınırsa reaksiyonun 1.5 saatlik sürede tamamlandığı ve kararlı hale erişildiği ortaya çıkar. Propionik asitli ortamda yürütülen deneylerde ise %18 H₃BO₃'lük konsantrasyona 4.

reaktörde erişilmiştir. Ancak, 1.5 saat sonunda belirlenen değerler de hedeflenen konsantrasyona oldukça yakındır. Bu sonuç, kesikli deneylerde belirlenen reaksiyon hızlarıyla da uyumludur.

Tablo 7.2: Sürekli Reaksiyon Sisteminde Gerçekleştirilen Reaksiyonların Takibi.

Kolemanitin tenörü	Asit karışım oranı	Numune	H ₃ BO ₃ konsantrasyonu (%ağ.)	CaO konsantrasyonu (%ağ.)
% 40.5 B ₂ O ₃	%20 PA+%80 SA	3. reaktör-1	17.85	0.475
		3. reaktör-2	17.90	0.478
		4. reaktör	17.97	0.465
	%35 PA+%65 SA	3. reaktör-1	17.83	0.738
		3. reaktör-2	17.82	0.750
		4. reaktör	17.95	0.748
	%100 SA	3. reaktör-1	18.12	0.182
		3. reaktör-2	18.11	0.175
		4. reaktör	18.09	0.084
% 42.4 B ₂ O ₃	%20 PA+%80 SA	3. reaktör-1	17.84	0.473
		3. reaktör-2	17.86	0.474
		4. reaktör	18.02	0.461
	% 100 SA	3. reaktör-1	17.96	0.188
		3. reaktör-2	17.97	0.177
		4. reaktör	18.01	0.086
% 45.5 B ₂ O ₃	%20 PA+%80 SA	3. reaktör-1	17.90	0.475
		3. reaktör-2	17.91	0.469
		4. reaktör	18.05	0.465
	% 100 SA	3. reaktör-1	17.98	0.115
		3. reaktör-2	17.97	0.099
		4. reaktör	18.03	0.083

Tablo 7.2 ve Şekil 6.4 karşılaştırıldığında değişik tenörlü kolemanit cevherlerinin farklı asit karışımlarıyla reaksiyonlarının sürekli veya kesikli olarak gerçekleştirilmesi durumlarında çözeltide elde edilen kalsiyum konsantrasyonlarının aynı olduğu görülmektedir ve elde edilen konsantrasyon değerleri Tablo 6.2’de verilen teorik CaO konsantrasyonlarıyla da uyumludur. Bu durumda, sürekli reaksiyonların modele uygun olarak gerçekleştirildiği söylenebilir.

7.3 Çözeltiye Geçen Safsızlık Konsantrasyonları

Farklı B₂O₃ içerikli üç cins kolemanit cevheri kullanılarak yürütülen sürekli reaksiyon deneylerinden elde edilen çözelti bileşimleri ağırlık yüzdesi olarak Tablo 7.3’de toplu olarak gösterilmiştir.

Tablo 7.3: Sürekli Reaksiyon Deneylerinde Çözeltideki Safsızlık Konsantrasyonları

Kolemanitin tenörü	Asit karışım oranı	Numune	% Mg	% Si	% Sr	% As	% Fe	% Al	% Na	% K
% 40.5 B ₂ O ₃	%20 PA+%80 SA	3. reaktör-1	0.0251	0.0076	0.0174	0.0043	6.68E-5	2.14E-4	0.0025	0.0017
		3. reaktör-2	0.0246	0.0083	0.0152	0.0045	2.68E-5	2.29E-4	0.0024	0.0017
		4. reaktör	0.0297	0.0085	0.0021	0.0046	6.47E-5	1.87E-4	0.0025	0.0019
	%35 PA+%65 SA	3. reaktör-1	0.0256	0.0068	0.0096	0.0038	4.16E-5	1.91E-4	0.0023	0.0014
		3. reaktör-2	0.0249	0.0067	0.0081	0.0037	2.73E-5	2.19E-4	0.0025	0.0015
		4. reaktör	0.0280	0.0081	0.0008	0.0045	2.89E-5	1.29E-4	0.0025	0.0018
	%100 SA	3. reaktör-1	0.0650	0.0305	0.0022	0.0028	3.41E-5	2.99E-5	0.0045	0.0028
		3. reaktör-2	0.0664	0.0298	0.0024	0.0030	3.25E-5	5.65E-5	0.0052	0.0034
		4. reaktör	0.0712	0.0316	0.0019	0.0054	6.53E-5	1.45E-5	0.0055	0.0034
% 42.4 B ₂ O ₃	%20 PA+%80 SA	3. reaktör-1	0.0319	0.0058	0.0180	0.0038	3.39E-5	2.87E-4	0.0020	0.0013
		3. reaktör-2	0.0336	0.0061	0.0143	0.0038	8.56E-5	2.30E-4	0.0025	0.0013
		4. reaktör	0.0356	0.0062	0.0017	0.0042	5.22E-5	1.73E-4	0.0026	0.0013
	% 100 SA	3. reaktör-1	0.0667	0.0321	0.0026	0.0029	3.20E-5	5.33E-5	0.0040	0.0026
		3. reaktör-2	0.0693	0.0292	0.0020	0.0031	4.24E-5	7.94E-5	0.0050	0.0025
		4. reaktör	0.0715	0.0310	0.0018	0.0045	5.05E-5	8.25E-5	0.0048	0.0028
% 45.5 B ₂ O ₃	%20 PA+%80 SA	3. reaktör-1	0.0113	0.0046	0.0177	0.0015	2.59E-5	1.72E-4	0.0015	0.0011
		3. reaktör-2	0.0118	0.0048	0.0142	0.0016	8.00E-5	2.03E-4	0.0013	0.0010
		4. reaktör	0.0135	0.0053	0.0010	0.0018	5.70E-5	1.14E-4	0.0014	0.0011
	% 100 SA	3. reaktör-1	0.0319	0.0295	0.0010	0.0011	3.04E-5	5.70E-5	0.0035	0.0014
		3. reaktör-2	0.0320	0.0303	0.0009	0.0012	3.81E-5	6.34E-5	0.0033	0.0018
		4. reaktör	0.0315	0.0309	0.0008	0.0022	4.25E-5	7.66E-5	0.0038	0.0020

Bu deneylerde asit karışımındaki maksimum propionik asit konsantrasyonu %35 olarak alınmış olup %50 propionik asit içeren ortam, kesikli deneylerde kalsiyum borat çökmesine neden olarak prosesin B_2O_3 verimini düşürdüğü belirlendiği için kullanılmamıştır. %40.5 B_2O_3 içeren cevherde üç farklı asit karışımı kullanılmıştır. %100 sülfürik asitle gerçekleştirilen reaksiyon mukayese unsuru olarak alınırsa propionik asit oranı yükseldikçe proses çözeltisine geçen safsızlık konsantrasyonlarının nasıl değiştiğini görmek ve asit karışımındaki uygun propionik asit oranını belirlemek mümkün olacaktır. Tablo 6.3'ten görüldüğü gibi propionik asit yüzdesinin %20'den %35'e yükseltilmesi incelenen sekiz farklı safsızlık için pratik olarak aynı değerleri vermiştir. Bu nedenle daha yüksek B_2O_3 içeren diğer iki cevherde sadece %20 propionik asit katkılı ortam denenmiştir.

Sürekli reaksiyon deneylerinde kullanılan gıda saflığında kalsiyum propionatın %1'lik çözeltisindeki safsızlık konsantrasyonları Tablo 7.4'te verilmiş olup Tablo 7.3'te verilen safsızlık konsantrasyonları hesaplanırken gerekli düzeltmeler yapılmıştır.

Tablo 7.4: Gıda Saflığındaki Kalsiyum Propionat Kullanılarak Hazırlanan %1'lik Kalsiyum Propionat Çözeltisindeki Safsızlık Konsantrasyonları.

Safsızlık cinsi	Konsantrasyon (ppm)
Al	0.059
Mg	10.51
Na	3.712
K	1.094
Si	0.187
Sr	1.484
As	0.026
Fe	0.001

7.3.1 Magnezyumun çözeltiye geçişi

%20 ve %35 propionik asit katkılı ortamda ve %40.5 B_2O_3 içeren kolemanit cevheri kullanılarak yürütülen sürekli reaksiyon deneylerinde çözeltiye geçen magnezyum konsantrasyonu pratik olarak aynı kalmıştır. Her bir kolemanit örneği için propionik asit katkılı ortamlarda elde edilen magnezyum konsantrasyonları %100 sülfürik asit ile elde edilene göre hemen hemen iki kat azalmıştır.

Tüm cevherlerdeki MgO yüzdesi SiO_2 yüzdesinden daha düşük olmasına rağmen, Tablo 7.3'den görülebileceği gibi çözeltiye geçen magnezyum konsantrasyonu silisyum konsantrasyonundan her zaman daha yüksektir. %100 sülfürik asit

varlığında oluşan silisyum çökmesi bu davranışı açıklayabilir. Ancak propionik asitli ortamda da magnezyum konsantrasyonunun silisyum konsantrasyonuna göre çok yüksek olması magnezyumun kil mineralleri haricindeki minerallerin borik asitte çözünmesinden ve düşük seviyede de olsa magnezyum boratların bozunmasından kaynaklandığını göstermektedir.

Tablo 7.3 ve Tablo 6.3'ün kıyaslanmasından görülebileceği gibi, %40.5 B_2O_3 içeren cevherin propionik asit varlığında sürekli yöntemle yürütülen reaksiyonlarında çözeltiye geçen magnezyum konsantrasyonu, aynı cevherden %18'lik H_3BO_3 çözeltisine geçen magnezyum konsantrasyonuna pratik olarak eşittir. Bu sonuç, propionik asit varlığının kil minerallerinin dekompozisyonunu büyük ölçüde engellediğini göstermektedir. Bu safsızlık açısından düşünüldüğünde %40.5 B_2O_3 içeren cevherin %20 propionik asit içeren ortamdaki reaksiyonundan elde edilen çözelti %45.5 B_2O_3 içeren cevherin %100 sülfürik asitli ortamdaki reaksiyonundan elde edilen çözeltiden daha düşük magnezyum konsantrasyonuna sahiptir. Tablo 6.3'teki konsantrasyon değerlerinin borik asit çözeltisinin cevherden ekstrakte edebildiği safsızlık konsantrasyonunu verdiği göz önüne alınırsa bu konsantrasyonları kaçınılmaz safsızlık konsantrasyonu olarak almak gerekir. %40.5 B_2O_3 içerikli cevher için %20 propionik asitli ortamda çözeltiye geçen magnezyum konsantrasyonu 300 ppm, %100 sülfürik asitli ortamdaki değer 700 ppm ve kaçınılmaz olarak giren magnezyum konsantrasyonu 225 ppm olarak alınırsa, propionik asit varlığının killerin bozunması ile çözeltiye geçen magnezyum konsantrasyonunu 6.3 kat düşürdüğü ortaya çıkar.

%100 sülfürik asit ile gerçekleştirilen sürekli reaksiyonlarda çözeltiye geçen magnezyum konsantrasyonları aynı şartlarda kesikli ortamda gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucu elde edilen konsantrasyonlardan biraz daha yüksektir. Bunun sebebi, sürekli yürütülen reaksiyonlarda, reaksiyonun büyük kısmının tamamlandığı 1.reaktördeki pH'ın 1.2 değerinde sabit tutulmasına karşılık kesikli yürütülen reaksiyonlarda pH'ın reaksiyonun 150. dakikasından sonra ayarlanmış olması sebebiyle sürekli reaksiyon ortamında daha fazla serbest sülfürik asitin bulunmasıdır.

7.3.2 Silisyumun çözeltiye geçişi

Çözeltiye geçen silisyum, cevherdeki borosilikat yapıli minerallerin bozunmasından, kil minerallerinin dekompozisyonundan ve derişik borik asit çözeltisinde doygunluk

konsantrasyonuna kadar çözünmesinden kaynaklanır. Burada yorumu basitleştirmek için cevherde borosilikat varlığı göz önüne alınmamıştır.

Tablo 6.3'ten görülebileceği gibi %40.5 B_2O_3 içeren kolemanit cevherinden %18'lik H_3BO_3 çözeltisine, uygulanan 4.5 saatlik bekleme süresinde 75 ppm silisyum geçmektedir. Çok uzun bekleme sürelerinde bu silisyum konsantrasyonu 90 ppm'e yavaş yavaş çıkmaktadır. Bu konsantrasyon kesikli deneylerde belirlenen 250 ppm'in üstündeki konsantrasyonunun altındadır. Buna karşılık, üç farklı cevher için %100 sülfürik asitli ortamda çözeltiye geçen silisyum konsantrasyonunun 300-310 ppm seviyesinde olması tüm çözeltilerde SiO_2 'nin doygunluğa eriştiğini göstermektedir. Tablo 6.3'te görülen 75 ppm'lik silisyum konsantrasyonu kaçınılmaz olarak çözeltiye geçen konsantrasyon olarak göz önüne alınırsa ve Tablo 7.3'teki propionik asitli ortamda elde edilen silisyum konsantrasyonu ile karşılaştırılırsa, propionik asit varlığında kil dekompozisyonu ile giren silisyum konsantrasyonunun 10 ppm seviyesinde olduğu ortaya çıkar. Buna karşılık, %100 sülfürik asitli ortamda killerin bozunmasıyla oluşan silisyum konsantrasyonu minimum 225 ppm'dir. Bu ortamda, silisyumun çöktüğü dikkate alınırsa bu değer daha da yükselecektir. Bu sonuç, propionik asit varlığının killerin dekompozisyonunu çok büyük ölçüde engellediğini göstermektedir.

7.3.3 Stronsiyumun çözeltiye geçişi

Çözeltiye giren stronsiyum konsantrasyonu kalsiyum propionatlı ortamlarda toplam bekleme süresinin 1.5 saat olduğu 3. reaktörde oldukça yüksek değerler vermiştir. Bekleme süresinin 4-4.5 saate kadar eriştiği 4. reaktörde ise konsantrasyon hızla azalmıştır. Bu sonuç, kesikli deneylerde belirlenen kalsiyum propionat varlığının stronsiyum içeren çökeltilerin aşırı doygunluk eğilimini artırdığı sonucu ile aynıdır. Kesikli reaksiyon deneylerinin birçoğunda reaksiyon süresi içinde yüksek stronsiyum konsantrasyonlarının elde edilmesi çözeltide stronsiyum sülfat yanında stronsiyum propionatın da bulunabileceği düşüncesini vermişti. Sürekli reaksiyon deneylerinde, hem propionik asit hem de saf sülfürik asitli ortamlarda sonuç stronsiyum konsantrasyonu hemen hemen aynıdır. Bu sonuç, stronsiyum sülfat yanında farklı çözünürlüklü stronsiyum propionatın da çökmediğini göstermektedir. Fakat reaksiyonun ara kademesinde stronsiyum propionat oluşarak daha sonra sülfürik asitle reaksiyona girip stronsiyum sülfat şeklinde çökmüş olabilir.

Reaksiyonlar sırasında stronsiyum bakımından aşırı doygunluğun 10 katı veya daha üstü seviyelere yükseldiği belirlenmiştir. Buna karşılık, %100 sülfürik asitli ortamda yürütülen reaksiyonlarda 1.5 saatlik bekleme sonucunda herhangi bir aşırı doygunluğa rastlanmamıştır. Bu sonuçlar propionik asitle yürütülen reaksiyonlarda ürün borik asitte stronsiyum kirliliğinin önlenmesi için 1.5 saatin oldukça üzerinde ve yaklaşık 4 saat bekleme süresine ihtiyaç olduğunu göstermektedir.

Tablo 7.3 ve Tablo 6.3'ün kıyaslanmasından görülebileceği gibi, sabit sıcaklıktaki çözme işlemi sırasında aşırı doygunluk yaratılmayacağı göz önüne alınırsa %18'lik H_3BO_3 çözeltisinin çözeltiye geçen stronsiyum üzerine önemli bir etkisi yoktur. Ancak, Tablo 6.3'ten görülebileceği gibi 1.5 saat sonunda stronsiyumun yükselip sonra düşmesi (aşırı doygunluk oluşması) borik asitle stronsiyum içeren minerallerin zayıf bir kompleks oluşturduğunu ve bu kompleksin muhtemelen stronsiyum borat halinde çökmeye neden olduğunu göstermektedir. Bor bileşiklerinin bu tip zayıf kompleks oluşturduğu ve bu kompleksin sonradan çökmeye neden olduğu bilinmektedir (Eren, 1996; Eroğlu, 1996; Sarı, 2008).

7.3.4 Arseniğin çözeltiye geçişi

Sürekli deneylerde çözeltiye arsenik geçiş eğilimi kesikli deneylerdeki eğilime oldukça benzemektedir. %100 sülfürik asit ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda reaksiyonun 1.5. saatinde alınan numunelerindeki arsenik konsantrasyonu reaksiyonun 4. saatinde alınan numunelerdeki arsenik konsantrasyonunun hemen hemen %50'si seviyesindedir. Buna karşılık, %20 ve %35 propionik asit varlığında yürütülen reaksiyonlarda arseniğin çözeltiye geçiş hızı saf sülfürik asitli ortama göre daha yüksek ancak elde edilen final konsantrasyonu biraz daha düşüktür.

Tablo 7.3 ve 6.3, ortamda serbest asit olsun ya da olmasın %18'lik H_3BO_3 çözeltisinin tüm arseniği çözeltiye alabildiğini göstermektedir. Tablo 6.3'te sonuçları verilen deneyler sırasında cevherin borik asit çözeltisine eklenmesinde, kesikli deneylerde de gözlemlendiği gibi, süspansiyon yüzeyinde kırmızı renkli As_2S_3 'lerin toplanarak gaz çıkışına ve köpük oluşumuna neden olduğu belirlenmiştir. Bu, borik asitin H_2S 'den daha kuvvetli bir asit olmasından kaynaklanmakta ve arsenikli bileşiklerin çözeltiye çözünmeyle değil reaksiyonla geçtiğini göstermektedir. Bu nedenle her bir cevher cinsi için farklı asit karışımları kullanıldığı durumlarda aynı arsenik konsantrasyonuna erişilmiştir. Gerçekte borik asitin pK değeri 9.27 (20°C)

olup H_2S 'in pK 'sı olan 7.05 (25°C) değerinden daha düşüktür (CRC Handbook, 2001). Bu değerlere göre borik asitin As_2S_3 'ü bozmaması gerekir. Ancak, çözeltideki borik asit konsantrasyonu yükseldikçe pH değeri hızla düşmektedir. 90°C'deki %18'lik H_3BO_3 çözeltisinin pH'ı 2.24 olarak ölçülmüştür (Bulutcu ve diğ., 1997). Daha önceki araştırmacılar tarafından gözlemlendiği gibi yüksek konsantrasyonlu borik asit çözeltilerindeki asitlik, pK 'sı 4.76 olan asetik asitle yaklaşık olarak aynı değere gelmektedir (Nies ve Campbell, 1964). Bu nedenle, %18'lik borik asit çözeltisi sülfürlü mineralleri bozabilmektedir.

Bu deneyler sırasında arseniğin hidrojen peroksit kullanılarak As^{+5} haline dönüştürülerek metal arsenatlar şeklinde çöktürülmesi yapılmamıştır. Bu durumda elde edilen çözeltilerdeki yüksek arsenik konsantrasyonunun borik asit kristalizasyonu sırasında ürünü kirleteceği açıktır. Bu nedenle endüstriyel proseste arsenik kesinlikle giderilmelidir.

7.3.5 Demirin çözeltiye geçişi

Tüm cevher cinsleri ve farklı asit karışımları için çözeltiye geçen demir konsantrasyonları 5×10^{-5} seviyesindedir. Elde edilen bu konsantrasyonlar kesikli deneylerde elde edilenlerle yaklaşık olarak aynı boyuttadır. Borik asit çözeltisinin demir bileşiklerini kompleksleyerek çözeltiye aldığı, demir konsantrasyonu yeterince yükseldiğinde uzun bekleme sürelerinde serbest sülfürik asit konsantrasyonunun düşük olması kaydıyla (pH 3-4 arası) demir boratlar halinde çöktüğü bilinmektedir (Bulutcu ve diğ., 1991). Tablo 6.3'te verilen mükemmel karıştırılmalı (0-4.5 saat) ve yavaş karıştırılmalı (24-120 saat) ortamlarda elde edilen değerlerin birbirinden bağımsız olarak değerlendirilmesi bu açıklamayı doğrulamaktadır.

7.3.6 Alüminyumun çözeltiye geçişi

Tablo 7.3'ten görülebileceği gibi tüm kolemanit cevherleri için %100 sülfürik asitle gerçekleştirilen reaksiyonlarda çözeltiye geçen alüminyum konsantrasyonu propionik asitli ortamlarda elde edilen konsantrasyonlara kıyasla daha düşük bulunmuştur. Bu sonuçlar kesikli deneylerle elde edilen sonuçlarla, son kademedeki eklenen sülfürik asitin pH'ın düşürülmesiyle elde edilen yüksek alüminyum konsantrasyonları hariç, benzerdir. Propionik asit varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda çözeltiye daha yüksek miktarda alüminyum geçişinin sebebi açıklanamamıştır. Ancak tüm

deneylerde elde edilen alüminyum konsantrasyonları borik asit kristallerinin saflığına etki edecek seviyede değildir.

7.3.7 Sodyumun çözeltiye geçişi

Reaksiyon ortamında propionik asitin varlığı çözeltiye geçen sodyum konsantrasyonunu %50 mertebesinde düşürmektedir. Tablo 7.3 ve 6.3'ün karşılaştırılmasından görülebileceği gibi, %18'lik H_3BO_3 çözeltisi tarafından %40.5 B_2O_3 içeren kolemanit cevherinden ekstrakte edilen sodyum konsantrasyonu aynı kolemanit cevherinin %20 ve %35 propionik asitli ortamdaki sürekli reaksiyonu ile elde edilenle hemen hemen eşittir. Bu sonuç, daha önceden de bahsedildiği gibi, propionik asit katkılı ortamda çözeltiye geçen sodyum iyonunun büyük ölçüde cevherdeki üleksit mineralinden kaynaklandığını ve propionik asit varlığının killerin bozunmasını önemli ölçüde düşürdüğünü göstermektedir. %100 sülfürik asitli ortamda yürütülen reaksiyonlarda ise killerin bozunması etkin hale gelmekte ve üleksitten kaynaklanana eşdeğer miktarda sodyum safsızlığı çözeltiye geçmektedir. Kaçınılmaz olarak gelen sodyum konsantrasyonu dikkate alındığında, %40.5 B_2O_3 içeren cevher ve %100 sülfürik asitle elde edilen sodyum konsantrasyonunun %20 propionik asitli ortamda elde edilenin yaklaşık 10 katı olduğu görülmektedir. %18'lik borik asit çözeltisinde çözeltiye sodyum geçişi üleksit mineralinin bu ortamda çözünmesinden kaynaklanmaktadır (Sarı, 2008).

7.3.8 Potasyumun çözeltiye geçişi

Potasyum iyonunun çözeltiye geçiş eğilimi sodyum iyonunun çözeltiye geçiş eğilimine çok benzemektedir. Çözeltiye geçen potasyum iyonu borik asit çözeltisinde çözünebilen tuzlardan veya potasyum içeren kil minerallerinin dekompozisyonundan kaynaklanabilir. Tablo 7.3 ve 6.3'ün kıyaslanmasından görülebileceği gibi %18'lik borik asit çözeltisinde çözünebilen potasyum konsantrasyonu %20 ve %35 propionik asitli ortamda yürütülen sürekli deneylerde elde edilen değerlere çok yakındır. %18'lik borik asit çözeltisinde oluşan 15 ppm'lik konsantrasyon kaçınılmaz potasyum konsantrasyonu olarak göz önüne alınırsa propionik asit varlığının killerin dekompozisyonu ile gelebilecek potasyum konsantrasyonunu çok düşük seviyeye çektiği görülmektedir. Potasyum iyonu açısından propionik asit varlığının killerin dekompozisyonunu engellemesi magnezyum ve sodyum safsızlıkları için bulunan sonuçlarla benzerdir.

Yukarıdaki açıklamalardan bağımsız olarak, yalnızca reaksiyonlar sonucunda çözeltide elde edilen potasyum konsantrasyonu açısından düşünülürse, %40.5 B_2O_3 içeren cevherin propionik asit içeren ortamdaki reaksiyonlarından elde edilen sonuçların %45.5 B_2O_3 içeren cevherin %100 sülfürik asitli ortamdaki reaksiyonundan elde edilen sonuçlara eşdeğer olduğu görülür.

Tablo 7.3 ve Şekil 6.14 karşılaştırıldığında, propionik asit varlığında gerçekleştirilen sürekli reaksiyon deneylerinde elde edilen potasyum konsantrasyonlarının aynı şartlarda yürütülen kesikli deneyler sonucunda elde edilenlerle hemen hemen aynı olduğu görülmektedir. %100 sülfürik asit ile gerçekleştirilen reaksiyonlar için ise sürekli deneylerde kesikli yürütülene kıyasla daha yüksek potasyum konsantrasyonları elde edilmiştir. Benzer duruma çözeltiye magnezyum geçişinde de rastlanmış olup bunun sebebi daha önce de açıklandığı gibi sürekli reaksiyon ortamında daha fazla serbest sülfürik asitin bulunmasıdır.

7.4 Filtrasyon Hızları

Üç farklı kolemanit cevherinin farklı asit karışımlarıyla sürekli olarak yürütülen reaksiyonları sonucunda ele geçen süspansiyonların sabit basınç farkında ölçülen filtrasyon hızları Şekil 7.2’de gösterilmiştir. Tüm ölçümlerden görülen genel özellik, kesikli deneylerde elde edilen sonuçlara benzer olarak, asit karışımındaki propionik asit oranı arttıkça filtrasyon hızının düştüğü yönündedir. Bu davranışın nedeni Bölüm 6.5’de açıklanmıştır.

Sürekli ve kesikli reaksiyonlar sonucunda elde edilen süspansiyonların filtrasyon hızları mukayese edildiğinde, kesikli reaksiyon ürünlerinin filtrasyon hızlarının tüm asit karışımları için daha yüksek olduğu bulunmuştur. %100 sülfürik asitli ortamda yürütülen sürekli deneyler sabit pH’da gerçekleştirilmekte ve killer bu pH’da daha uzun süre asitle etkileşime girmektedir. Kesikli deneylerde ise reaksiyon ilk 15 dakikada tamamlanmakta ve ortamda serbest asit kalmamakta ve killerle etkileşim daha kısa süreli olmaktadır. Bu, Tablo 7.5’ten görüldüğü gibi kesikli deneylerde çözeltiye geçen safsızlık konsantrasyonunun daha düşük olması ile kendini belli etmektedir. Bu ortamda, filtrasyon hızlarının düşmesinin muhtemel nedeni budur.

Propionik asitli ortamlarda ise özellikle çözeltiye geçen magnezyum ve silisyum konsantrasyonları sürekli deneylerde kesikli deneylere göre daha düşük bulunmuştur (Tablo 7.5). Bu ortamda filtrasyon hızlarının düşmesinin nedeni ise killerin

çözeltideki kalsiyum propionatla daha uzun süre etkileşime girerek killerin daha fazla dağılması sonucu filtrasyonu daha zor bir yapının ortaya çıkmasıdır. Bu sonuç, kalsiyum propionatlı ortamda gerçekleştirilen üretim prosesinde daha büyük filtre alanları gerekeceğini göstermektedir.

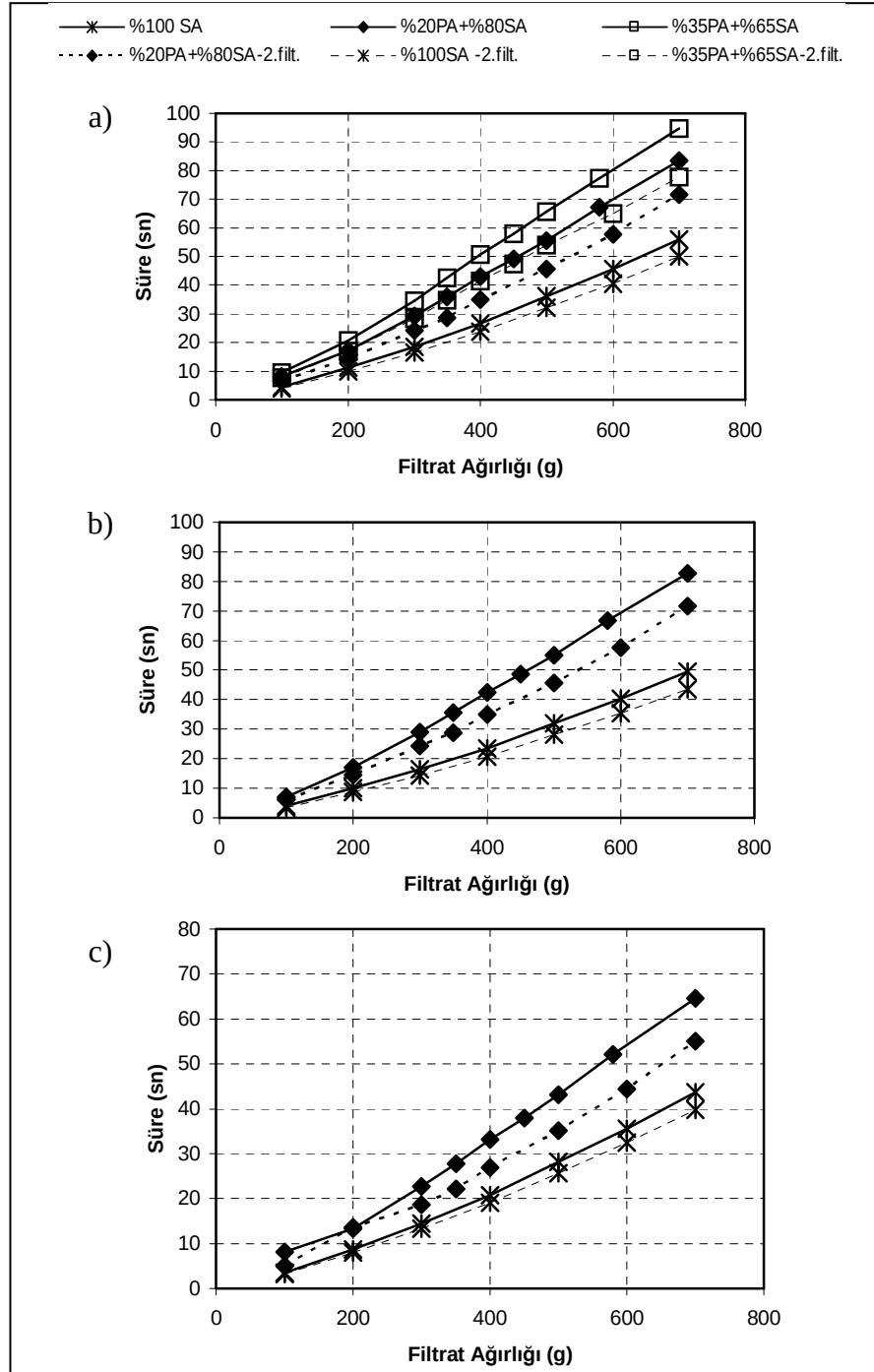
Tablo 7.5: %40.5 B₂O₃ İçeren Kolemanit Cevherinin Farklı Asit Karışımlarıyla Kesikli ve Sürekli Reaksiyonları Sonucunda Çözeltiye Geçen Magnezyum, Silisyum, Sodyum ve Potasyum Konsantrasyonları.

Reaksiyon Koşulları	% Mg	% Si	% Na	% K
%20 PA + %80 SA /Kesikli	0.0410	0.0220	0.0025	0.0016
%20 PA + %80 SA /Sürekli	0.0297	0.0085	0.0025	0.0019
%100 SA/Kesikli	0.0575	0.0255	0.0039	0.0023
%100 SA/Sürekli	0.0710	0.0316	0.0055	0.0034

Birinci filtrasyondan elde edilen kekler Tablo 7.1’de bileşimi ve miktarı verilen çözeltilerle homojen olarak karıştırıldıktan sonra ikinci kez filtre edilmiştir. Şekil 7.2’den görüldüğü gibi tüm asit karışımları için ikinci filtrasyon hızlarının davranışı birinci filtrasyondakine benzemektedir. İkinci filtrasyon hızları birinci filtrasyon hızlarından daha yüksektir. İkinci filtrasyon hızlarındaki artış kalsiyum propionat varlığında daha yüksektir.

İkinci filtrasyondan elde edilen çözelti bileşimleri Tablo 7.6’da gösterilmiştir. Bu bileşimler modellerde verilenlerden daha yüksek olup bunun nedeni modellerde kekin %40 ana çözelti tutacağı öngörülmüşken deneylerde yaklaşık %50 ana çözelti tutmuş olmasıdır.

İkinci filtrasyondan elde edilen çözeltilerin magnezyum ve kalsiyum içerikleri kontrol amaçlı olarak belirlenmiş ve Tablo 7.6’ya eklenmiştir.



Şekil 7.2: Farklı Kolemanit Cevherleri İle Yürütülen Sürekli Reaksiyonlar Sonucu Ele Geçen Süspansiyonlar İçin Filtrasyon Hızları a) %40.5 B₂O₃ b) %42.4 B₂O₃ c) %45.5 B₂O₃.

7.5 Yıkama Testleri

İkinci filtrasyon kekleri modele göre belirlenen yıkama suyu miktarlarının üç eşit porsiyon halinde kullanılarak Bölüm 7.1’de açıklandığı gibi yıkanmıştır. Tablo 7.6 elde edilen sonuçları toplu olarak göstermektedir. Bu sonuçlara göre:

- a) Birinci filtrasyon kekinin borik asit içeriği modelde öngörülenden daha yüksek olup bunun nedeni daha önce açıklandığı gibi kekin öngörülenden daha fazla ana çözelti tutmasıdır.
- b) Yıkama sonucu elde edilen filtre kekinin kuru bazda modelde öngörülenle hemen hemen aynı oranda borik asit içerdiği bulunmuştur. Deneylerde keklerin daha fazla ana çözelti tutmasına rağmen yıkama sonrasında aynı değerlere ulaşılmış olması yıkama etkinliğinin modelde önerilenden daha yüksek olduğunu göstermektedir.
- c) Reaksiyon ortamındaki propionik asit oranı arttıkça yıkanmış kekin borik asit içeriği düşmektedir.

Tablo 7.6: Yıkama Kademesinde Elde Edilen Çözelti ve Kek Bileşimleri.

Kolemanitin tenörü	Asit karışım oranı	Numune	% H_3BO_3	% Ca	% Mg
% 40.5 B_2O_3	%20 PA+%80 SA	2.filtrat	10.95	0.32	0.0059
		1.yıkama çözeltisi	9.75		
		2.yıkama çözeltisi	7.78		
		3.yıkama çözeltisi	2.20		
		1.filtrasyon keki (kuru)	15.10		
		Yıkama sonu keki (kuru)	1.95		
	%35 PA+%65 SA	2.filtrat	11.50	0.60	0.0065
		1.yıkama çözeltisi	9.95		
		2.yıkama çözeltisi	8.55		
		3.yıkama çözeltisi	2.30		
		1.filtrasyon keki (kuru)	15.65		
		Yıkama sonu keki (kuru)	1.82		
	%100 SA	2.filtrat	10.25	0.054	0.0147
		1.yıkama çözeltisi	9.90		
		2.yıkama çözeltisi	7.60		
		3.yıkama çözeltisi	2.50		
		1.filtrasyon keki (kuru)	15.00		
		Yıkama sonu keki (kuru)	2.08		
% 42.4 B_2O_3	%20 PA+%80 SA	2.filtrat	10.88	0.35	0.0059
		1.yıkama çözeltisi	9.95		
		2.yıkama çözeltisi	8.00		
		3.yıkama çözeltisi	1.93		
		1.filtrasyon keki (kuru)	14.98		
		Yıkama sonu keki (kuru)	1.75		
	% 100 SA	2.filtrat	10.55	0.049	0.0158
		1.yıkama çözeltisi	9.50		
		2.yıkama çözeltisi	8.60		
		3.yıkama çözeltisi	2.05		
		1.filtrasyon keki (kuru)	14.96		
		Yıkama sonu keki (kuru)	2.01		
% 45.5 B_2O_3	%20 PA+%80 SA	2.filtrat	11.30	0.30	0.0026
		1.yıkama çözeltisi	10.10		
		2.yıkama çözeltisi	8.93		
		3.yıkama çözeltisi	1.97		
		1.filtrasyon keki (kuru)	15.50		
		Yıkama sonu keki (kuru)	1.85		
	% 100 SA	2.filtrat	10.30	0.042	0.0055
		1.yıkama çözeltisi	8.85		
		2.yıkama çözeltisi	7.90		
		3.yıkama çözeltisi	2.30		
		1.filtrasyon keki (kuru)	15.30		
		Yıkama sonu keki (kuru)	2.33		

8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Kolemanitten borik asit üretim prosesinde çözeltiye geçen safsızlık konsantrasyonlarını düşürmek, proses verimini artırmak ve prosesin çevresel etkisini azaltmak amacıyla propionik asit katkılı ortamda yürütülen reaksiyona dayanan yeni bir yöntem önerilmiş, 100,000 ton/yıl H_3BO_3 üretim kapasiteli bir tesis yapılan kabullere göre modellenmiş ve modele uygun olarak gerçekleştirilen kesikli ve sürekli reaksiyon ve bunları takip eden filtrasyon deneyleriyle yöntemin uygunluğu araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

a) Beş değişik tenörlü kolemanit cevherinin kimyasal ve mineralojik yapıları incelenmiş ve %10'luk propionik ve sülfürik asitlerle 80°C'de uzun süre reaksiyona sokularak çözeltiye geçen safsızlık konsantrasyonları belirlenmiş ve reaksiyon ortamında çökme eğilimi göstermeyen, bu nedenle kıyaslanabilir olan safsızlıklardan magnezyum ve potasyumun çözeltiye geçişinin önemli ölçüde azaldığı bulunmuştur. Çözeltiye geçen sodyum iyonunun her iki ortamda da büyük ölçüde çözünen üleksitten kaynaklandığı belirlenmiştir.

b) Propionik asitli ortamda bozundurma sonucunda bozunmadan kalan katıların miktarları ve bu inert katıların kimyasal ve mineralojik yapıları belirlenmiştir. Bu analizler sonucunda inert katıda feldspat mineralleri, montmorillonit, illit ve peligorskit grubundan kil minerallerine rastlanmıştır.

c) Kolemanitten propionik asit varlığında borik asit üretim prosesi için ana çözeltide kalsiyum propionatın devrettiği model seçilmiştir. Bu modelin propionik asitin devreden bileşen olduğu modele göre en önemli avantajı özellikle kristalizasyon aşamasında meydana gelebilecek buharlaşma kayıplarının önlenebilir olmasıdır. Fakat bu modelde, kalsiyum borat bileşiklerinin çökme davranışlarının kontrol edilmesi ve borik asit kristallerinin etkin şekilde yıkanması gerekir. Bu nedenle, ana çözeltide kalsiyum borat bileşiklerinin çökme davranışı incelenmiş ve çökelmenin engellenmesi için çözeltinin kalsiyum propionat içeriğinin %3'ün altında kalması gerektiği belirlenmiştir. Ürün borik asitte yapılan yıkama testlerinde ise kalsiyum propionatın yüksek çözünürlüğünden ötürü etkin şekilde yıkandığı belirlenmiştir.

d) Kalsiyum propionatlı ortamda üretim prosesinin modellenenebilmesi için borik asitin 25°C, 35°C ve 75°C’lerde kalsiyum propionat varlığındaki çözünürlükleri incelenmiştir. Kalsiyum propionat varlığı borik asitin çözünürlüğünü 25°C’de %5 kalsiyum propionat konsantrasyonuna kadar 35°C’de ise %4 kalsiyum propionat konsantrasyonuna kadar artırmış ve daha yüksek konsantrasyonlarda düşürmüştür. 75°C’de ise borik asitin çözünürlük artışı yaklaşık %1 kalsiyum propionat varlığına kadar sürmüştür daha sonra değişik formlardaki kalsiyum borat çökmeleriyle azalmıştır.

e) Kalsiyum propionatın %18 borik asit içeren 88°C’deki çözeltilerin pH’ı üzerine etkisi değişik sülfürik asitli ortamda belirlenmiş ve serbest H₂SO₄’in olmadığı pH değerleri sürekli deneylerde 1. reaktörde reaksiyonların yürütülmesinde kullanılmıştır ve bu yolla deneylerde modellenen değerlere erişilmesi sağlanmıştır.

f) Değişik tenörlü kolemanit cevherleri ve değişik oranlarda sülfürik/propionik asit karışımları ile gerçekleştirilen kesikli reaksiyonlarda propionik asit konsantrasyonu arttıkça reaksiyon hızının yavaşladığı ancak tüm koşullar için reaksiyonun 120 dakika civarında tamamlandığı belirlenmiştir. %50 propionik asit varlığında ana çözeltideki teorik kalsiyum propionat konsantrasyonu %3’ün üstüne çıktığı için kalsiyum borat çökmesine rastlanmıştır ve B₂O₃ kayıplarına neden olmamak için propionik asit yüzdesinin %50’nin altında olması gerektiği gösterilmiştir.

g) %40.5 B₂O₃ içeren kolemanit cevheri %18’lik H₃BO₃ çözeltisinde, 88°C’de, kesikli deney koşullarına benzer koşullarda çözündürülerek kaçınılmaz olarak çözeltiye geçecek safsızlık konsantrasyonları belirlenmiştir.

h) Değişik tenörlü kolemanit cevherleri ile yürütülen kesikli reaksiyonlarda çözeltiye safsızlık geçişleri incelenmiş, propionik asit varlığının borik asit üretim prosesinin en önemli safsızlığı olan magnezyumun konsantrasyonunu kaçınılmaz olarak gelen hariç tutulduğunda %55-%70 seviyesinde düşürdüğü belirlenmiştir. Çözeltiye geçen arsenik konsantrasyonunu ise propionik asitli ortamlarda %100 sülfürik asitli ortama göre %15-%25 seviyesinde düşük bulunmuştur. Propionik asitle killerin bozunmasının azaltılması sonucu çözeltiye Si, Na ve K girişleri düşürülmüştür. Çözeltilerdeki demir ve alüminyum konsantrasyonları çözelti pH’larının farklı olmaları nedeniyle kıyaslanabilir değildir. %100 sülfürik asitle gerçekleştirilen proseste çözeltide olabilecek yüksek demir ve arsenik konsantrasyonlarının engellenmesi için fazla kolemanit eklenerek pH’ın yükseltilmesi ve ORP kontrollü olarak Fe⁺²,nin, Fe⁺³,e

yükseltgenmesi gerekmektedir. Propionik asitli ortamda ise pH'ın kendiliğinden sağlanması nedeniyle böyle bir işleme gerek yoktur.

i) Kesikli yürütülen reaksiyonlar sonucunda elde edilen süspansiyonların sabit basınç farkındaki filtrasyon hız ölçümlerinden asit karışımındaki propionik asit oranı arttıkça filtrasyon hızının düştüğü belirlenmiştir. Hisarcık kolemanit ocağından alınan kil bloklarının su, kalsiyum propionat çözeltisi ve sulu propionik asit içindeki davranışları kalsiyum propionat çözeltisinin killerin parçalanmasında çok etkin olduğunu ve bu etkinin filtrasyon hızının düşmesine neden olduğu sonucuna erişilmiştir.

j) Değişik tenörlü kolemanit cevherlerinin saf sülfürik asit ve değişik oranlı sülfürik asit propionik asit karışımları ile reaksiyonları sürekli reaksiyon sisteminde gerçekleştirilerek reaksiyonların ve filtrasyonların modellenen şekilde gerçekleşip gerçekleşmediği araştırılmış ve tek önemli farklılığın filtre keklerinin %60 olarak öngörülen katı içeriğinin %50 olduğu bulunmuştur.

k) Değişik tenörlü kolemanit cevherleri ile yürütülen sürekli reaksiyonlarda çözeltiye safsızlık geçişleri incelenmiştir. Kesikli ve sürekli reaksiyonlar karşılaştırıldığında %100 sülfürik asitin kullanıldığı durumlar için kesikli reaksiyonlarda elde edilen safsızlık konsantrasyonlarının sürekli sistemde elde edilenlerden daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu durumun nedeni sürekli reaksiyon deneylerinde 1. reaktördeki pH'ın 1.2'de sabit tutulması sebebiyle ortamda daha fazla serbest sülfürik asit olması ve killerin bu pH'ta asitle daha uzun süre etkileşime girmesi olarak açıklanmıştır. Propionik asit varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda ise sürekli deneylerde elde edilen safsızlık konsantrasyonları beklendiği gibi kesikli deneylerde elde edilenlerden daha düşük bulunmuştur.

l) Sürekli reaksiyon deneylerinde, %40.5 B₂O₃ içeren cevher için propionik asit varlığındaki reaksiyonlarda çözeltideki magnezyum konsantrasyonunun, kaçınılmaz olarak gelen konsantrasyon dikkate alındığında %100 sülfürik asit kullanılan durumlara göre 6.3 kat düşürüldüğü bulunmuştur. Benzer karşılaştırma silisyum için yapıldığında propionik asit varlığında killerin bozunmasını büyük ölçüde engellendiği belirlenmiştir. %100 sülfürik asitli ortamda SiO₂'nin çöktüğü de dikkate alındığında propionik asit varlığının etkisi daha iyi şekilde görülmektedir. Değişik asit karışımlarıyla ile gerçekleştirilen tüm reaksiyonlarda stronsiyumun final

konsantrasyonun hemen hemen aynı olduğu, fakat propionik asitli ortamlarda ara kademedede stronsiyum propionat oluşumu olduğu için bu final konsantrasyona daha geç sürelerde erişildiği belirlenmiştir. Propionik asit varlığında yürütülen reaksiyonlarda arseniğin çözeltiye geçiş hızının saf sülfürik asitli ortama göre daha yüksek ancak elde edilen final konsantrasyonun biraz daha düşük olduğu bulunmuştur. Tüm cevher cinsleri ve farklı asit karışımları için çözeltiye geçen demir konsantrasyonlarının 5×10^{-5} seviyesinde olduğu belirlenmiştir. Çözeltiye geçen alüminyum konsantrasyonları ise %100 sülfürik asitle yürütülen reaksiyonlar için biraz daha düşük olup tüm deneylerde elde edilen alüminyum konsantrasyonları borik asit kristallerinin saflığına etki edecek seviyede değildir. Çözeltiye sodyum ve potasyum geçiş eğilimleri birbirine benzemektedir. %40.5 B_2O_3 içeren cevher için kaçınılmaz olarak gelen konsantrasyonlar dikkate alındığında, propionik asit varlığının kil minerallerinin bozunmasını hem sodyum hem de potasyum açısından hemen hemen engellediği gösterilmiştir.

m) Sürekli yöntemle yürütülen reaksiyonlar sonucunda elde edilen süspansiyonların sabit basınç farkındaki birinci ve ikinci filtrasyon hız ölçümlerinden, kesikli deneylerdekine benzer olarak, asit karışımındaki propionik asit oranı arttıkça filtrasyon hızının düştüğü belirlenmiştir. Bunun sebebi, %100 sülfürik asit varlığında gerçekleştirilen sürekli reaksiyonlarda safsızlık geçişinin daha yüksek olması ve özellikle daha yüksek miktarda çökelen silisin bu etkiyi yaratabilecek olması; propionik asit varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda ise, killerin çözeltideki kalsiyum propionatla daha uzun süre etkileşime girerek killerin daha fazla dağılması sonucu filtrasyonu daha zor bir yapının ortaya çıkması olarak açıklanmıştır. Bu sonuç, kalsiyum propionatlı ortamda gerçekleştirilen üretim prosesinde daha büyük filtre alanları gerekeceğini göstermektedir.

n) İkinci filtrasyondan elde edilen kekler modele uygun olacak şekilde yıkanmış ve keklerin tuttuğu ana çözelti miktarının modelden daha yüksek olması nedeniyle kek ve çözelti bileşimlerinin modelden farklı olduğu belirlenmiş olup yıkama sonrası elde edilen kekin kuru bazda modelde öngörülenle hemen hemen aynı oranda borik asit içerdiği bulunmuştur. Deneylerde keklerin daha fazla ana çözelti tutmasına rağmen yıkama sonrasında aynı değerlere ulaşılmış olması yıkama etkinliğinin modelde önerilenden daha yüksek olduğunu göstermektedir.

o) Bu çalışma ile kolemanitten sülfürik asit kullanılarak borik asit üretiminde ortamda kalsiyum propionat bulundurulmasına dayanan yeni üretim prosesinde çözeltiye safsızlık geçişi azaltılarak ürün kalitesinin ve proses veriminin yükseltilebileceği ve prosesin çevresel etkisinin azaltılabileceği gösterilmiştir.

KAYNAKLAR

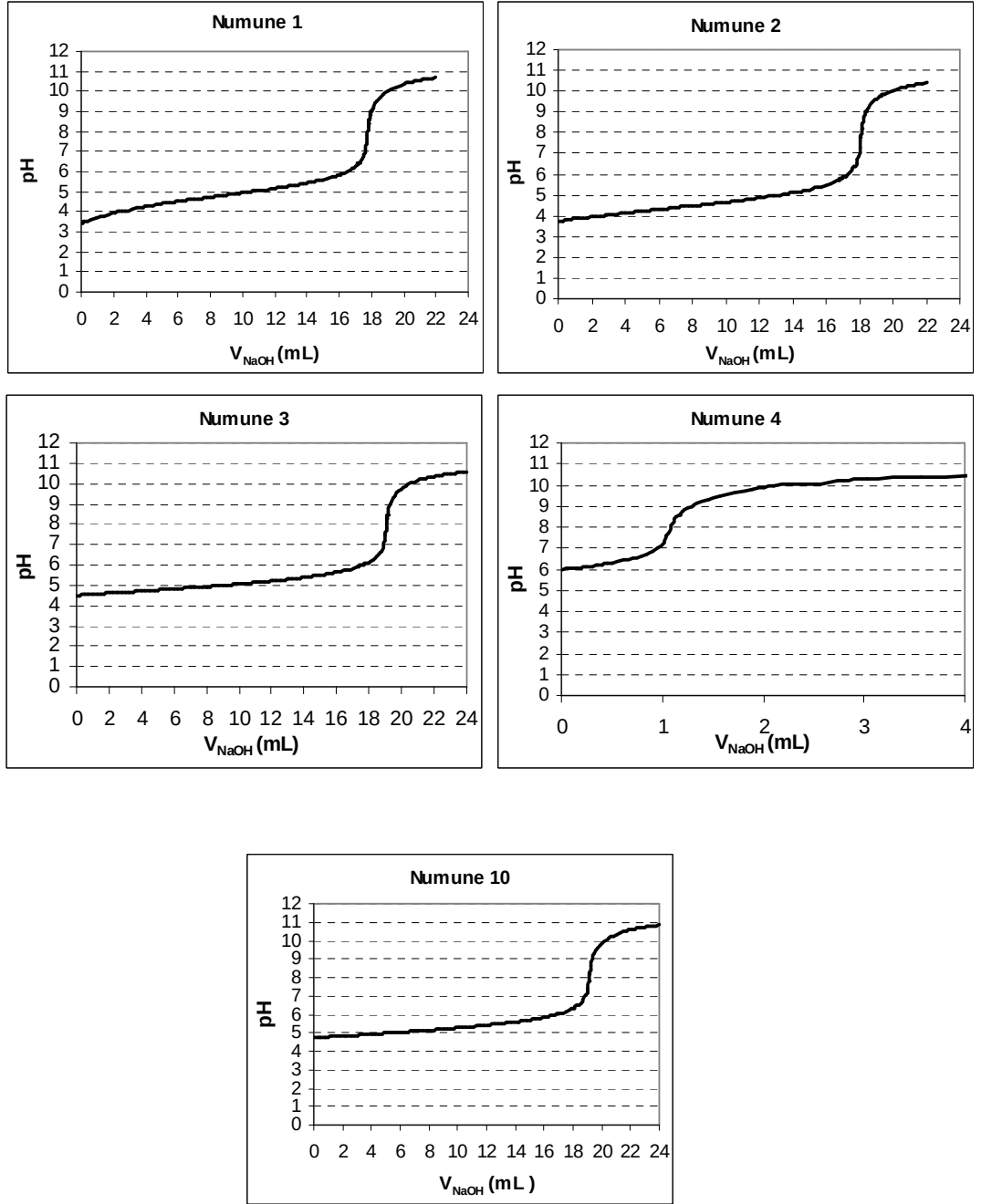
- Abakumov, V.I., Diarov, M.D., Kardashina, L.F. and Kalachavo, V.G.,** 1988. Affect of Silicic Acid Additions on Crystallization of Boric Acid and Separation of Boric Acid Crystals from Solutions of Sulfuric Acid Decomposition of Eluvial Borate Ores, *Izv. Akad. Nauk Kaz. SSR Ser. Khim*, **4**, 3-6.
- Abakumov, V.I., Shubin, A.S. and Kardashina, L.F.,** 1987. Influence of Silicic Acid on Kinetics of Separation of Boric Acid, *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, **60** (5), 1164-1166.
- Abah, Y., Bayca, S.U. and Mistincik, E.,** 2006. Kinetics of Oxalic Acid Leaching of Tincal, *Chemical Engineering Journal*, **123**, 25-30.
- Alkan, M. and Doğan, M.,** 2004. Dissolution Kinetics of Colemanite in Oxalic Acid Solutions, *Chemical Engineering and Processing*, **43**, 867-872.
- Alkan, M., Doğan, M. and Namli, H.,** 2004. Dissolution Kinetics and Mechanism of Ulexite in Oxalic Acid Solutions, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **43**, 1591-1598.
- Amram, K. and Ganor, J.,** 2005. The Combined Effect of pH and Temperature on Smectite Dissolution Rate under Acidic Conditions, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **69**, 2535-2546.
- Anovitz, L.M. and Grew, E.S.,** 1996. Boron: Mineralogy, Petrology and Geochemistry (Introduction) in *Reviews in Mineralogy*, Volume 33, Ed. Ribbe, P.H., The Mineralogical Society of America., USA.
- Arizona Üniversitesi Yer Bilimleri Bölümü Online Bilgi Bankası,** <http://rruff.geo.arizona.edu/doclib/hom>, 1/10/2007.
- Bailey, S.W.,** 1980. Summary of Recommendations of AIPEA (International Association for the Study of Clays) Nomenclature Committee on Clay Minerals, *The American Mineralogist*, **65**, 1-7.
- Bauer, A. and Berger, G.,** 1998. Kaolinite and Smectite Dissolution Rate in High Molar KOH Solutions in 35°C and 80°C, *Applied Geochemistry*, **13**, 905-916.
- Bay, K.,** 2002. K Colemanitten Zayıf Asitlerle Borik Asit Üretimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Braman, R.S.,** 1968. Boron Determination Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, Vol. 7, 384-423, Interscience Publishers, New York.
- Brindley, G.W., Wiewiora, K. and Wiewiora, A.,** 1969. Intracrystalline Swelling of Montmorillonite in Some Water-Organic Mixtures, *The American Mineralogist*, **54**, 1635-1644.

- Bulutcu, A.N., Ertekin, C. O. and Kuskay Celikoyan, M. B.,** 2008(baskıda). Impurity Control in the Production of Boric Acid from Colemanite in the Presence of Propionic Acid, *Chemical Engineering and Processing*.
- Bulutcu, A.N., Gürbüz, H., Özcan, Ö., Yavaşoğlu, N., Gür, G. ve Sayan, P.,** 1997. Borik Asit Tesisi Araştırma ve Danışmanlık Hizmetleri Proje Raporu, İTÜ Kimya Metalurji Fakültesi, İstanbul.
- Bulutcu, A.N., Karakaya, C., Sayan, P. ve Keleş, T.,** 1991. Etibank' ın Ürettiği Borik Asitin Ürün Kalitesinin Düzeltilmesi (Kekleşmenin Önlenmesi), İ.T.Ü Kimya - Metalurji Fakültesi, İstanbul.
- Ceyhan, A.,** 2000. Kolemanit Cevherinden Borik Asit Üretiminde Magnezyum ve Silisyumun Etkileri, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Coleman, D.A.,** 1977. Encyclopedia of Chemical Processing and Design, pp. 57-66, Eds. Mc Ketta, J.J., Cunningham, W.A., Volume 5, Marcel Dekker, Inc., NY, pp 57-66.
- CRC Handbook of Chemistry and Physics,** 2001. Ed. Lide, D. R., 82nd Edition, CRC Press LLC, Florida.
- Çolak, M., Helvacı, C. and Maggetti, M.,** 2000. Saponite from the Emet Colemanite Mines, *Clays and Clay Minerals*, **48** (4), 409-423.
- d'Ans, J.,** 1955. Calcium sulfate, *Kali u. Steinsalz*, **9**, 17-38
- Emir, B. D.,** 1979. Tinkal Konsantresinden Borik Asit ve Sodyum Sülfat Üretimi, *Doktora Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Eren, B.,** 1996. Kalsiyum Bazlı Minerallerin Boraks Çözeltilerinde Çözünme Mekanizması ve Kinetiği, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Eroğlu, M., O.,** 1996. Boraks Çözeltilerinde Probertit Çökme Kinetiği, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Ertekin, Ö.,** 2005. Kolemanitten Propionik Asitle Borik Asit Üretimi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Eti-Maden İşletmeleri A.Ş.,** 2006. Faaliyet Raporu, Ankara.
- Franson, M.A.,** 1992. Standart Methods for Examination of Water and Waste Water, 18th Edition , American Public Health Association, Washington, D.C., USA.
- Giese, R.F. and J. Van Oss, C.,** 2002. Colloid and Surface Properties of Clays and Related Minerals, Mercel Dekker, Inc., New York.
- Helvacı, C.,** 1984. Occurance of Rare Borate Minerals: Veatchite-A, Tunellite, Terrugite and Cahnite in the Emet Borate Deposits, Turkey, *Mineral Deposita*, **19**, 217-226.
- Helvacı, C.,** 1995. Stratigraphy, Mineralogy and Genesis of the Bigadiç Borate Deposits, Western Turkey, *Economic Geology*, **90**, 1237-1260.

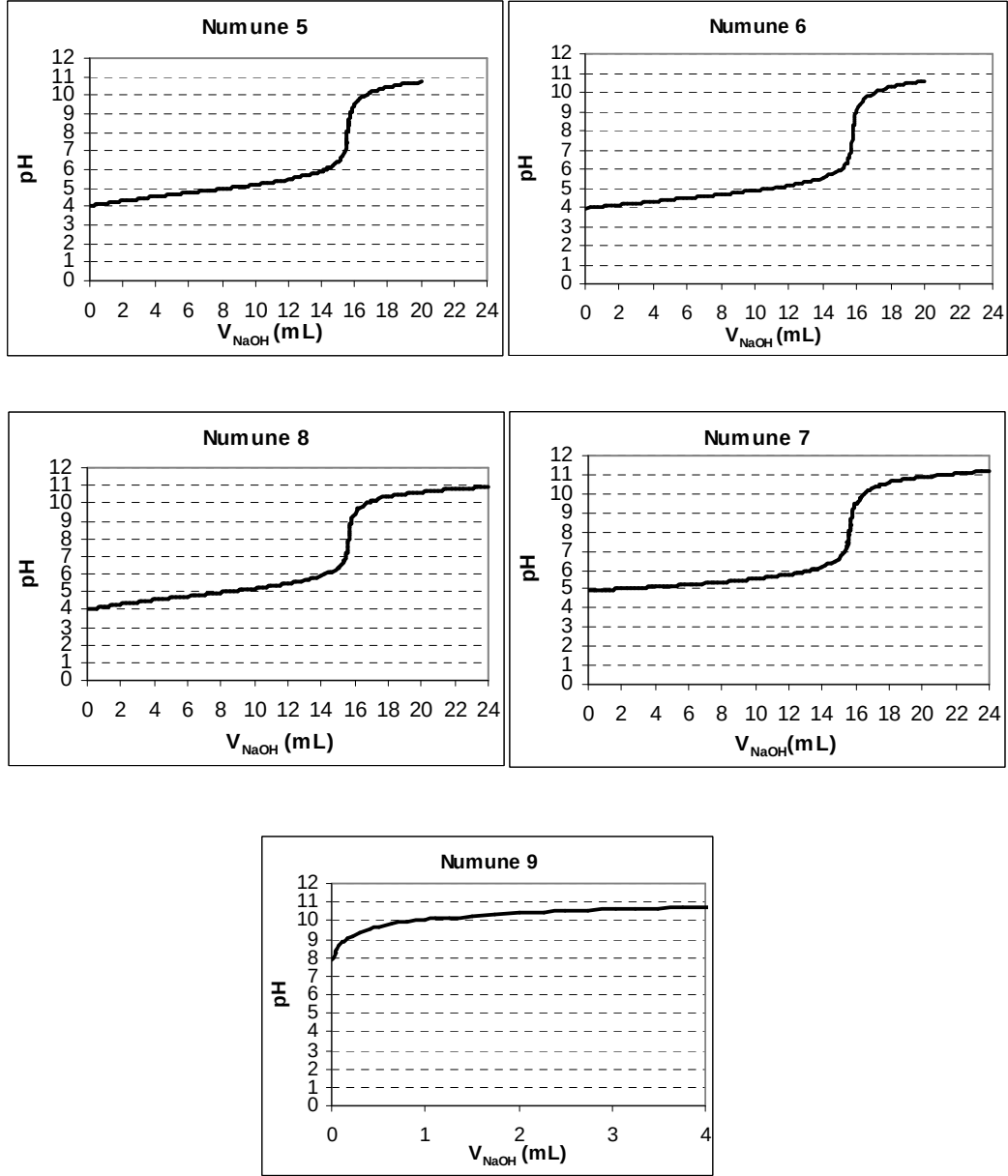
- Helvacı, C.**, 2001. Türkiye Borat Yatakları: Jeolojik Konum, Mineraloji ve Depolanma Ortamları, *Türkiye Borat Yatakları Çalıştayı*, İ.T.Ü. Maden Fakültesi, İstanbul, 16 Mart, 11-35.
- Helvacı, C. and Firman, B.J.**, 1976. Geological Setting and Mineralogy of Emet Borate Deposits, Turkey, *Applied Earth Sciences*, **85**, 142-152.
- Huertas, F.J., Caballero, E., Jimenez de Cisneros, C., Huertas, F. and Linares, J.**, 2001. Kinetics of Montmorillonite Dissolution in Granitic Solutions, *Applied Geochemistry*, **16**, 397-407.
- Imamutdinova, V.M.**, 1967. Kinetics of The Dissolving of Borates in Inorganic Acid Solutions, *Chemical Abstracts*, **68**, 63057y.
- Kalafatoğlu, İ.E., Örs, N. ve Özdemir, S.S.**, 2000. Hisarcık Kolemanitinin Sülfürik Asitle Çözünme Davranışı, 4. *Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi*, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, 4-7 Eylül, s. 263-268.
- Köhler, S.J., Dufaud, F. and Oelkers, E.H.**, 2003. An Experimental Study of Illite Dissolution Kinetics as a Function of pH From 1.4 to 12.4 and Temperature From 5 to 50°C, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **67**(19), 3583-3594.
- Kubicki, J.D., Schroeter, L.M., Itoh, M.J., Nguyen, B.N. and Apitz, S.E.**, 1999. Attenuated Total Reflectance Fourier-transform Infrared Spectroscopy of Carboxylic Acids Adsorbed onto Mineral Surfaces, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63**(18), 2709-2725.
- Kulkarni, P., Chellam, S., Flanagan, J.B. and Jayanty, R.K.M.**, 2007. Microwave Digestion- ICP-MS for Elemental Analysis in Ambient Airborne Fine Particulate Matter: Rare Earth Elements and Validation Using a Filter Borne Fine Particle Certified Reference Material, *Analytica Chimica Acta*, **599**(2), 170-176.
- Linke, W. F. and Seidell, A.**, 1965. Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds, Fourth Edition, American Chemical Society, Washington, D.C.
- Mackenzie, R. C.**, 1959. The Classification and Nomenclature of Clay Minerals, *Clay Minerals Bull.*, **4**, 52-66.
- Mullin, J.W.**, 2001. Crystallization, Fourth Edition, Butterworth-Heinemann, Oxford.
- Nies, N.P. and Campbell, G.W.**, 1964. Inorganic Boron-Oxygen Chemistry in *Boron, Metallo-boron Compounds and Boranes*, Ed. Adams, R.M., John Wiley&Sons Inc., New York.
- Olejnık, S., Posner, A.M. and Quirk, J.P.**, 1974. Swelling of Montmorillonite in Polar-Organic Liquids, *Clays and Clay Minerals*, **22**, 361-365.
- Olphen, H.V.**, 1963. An Introduction to Clay Colloid Chemistry for Clay Technologists, Geologists and Soil Scientists, Interscience Publishers, NY.
- Roskill Information Services**, 2006. The Economics of Boron, 11th Edition, Roskill Informations Services Ltd., London.

- Sarı, M.**, 2008. Değişik Minerallerin Borik Asit Çözeltilerinde Çözünme Kinetiği, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Singley, J.E.**, 1970. Water (Municipal) in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Second Edition, Volume 22, Eds. Dukes, E.P., Holzer, L., Klingsberg, A., Wronker, C.C., John Wiley & Sons Inc., New York.
- Smith, G.I. and Medrano, M.D.**, 1996. Continental Borate Deposits of Cenozoic Age in *Reviews in Mineralogy*, Volume 33, Ed. Ribbe, P.H., The Mineralogical Society of America., USA.
- Smith, R.A. and McBroom, R.B.**, 1992. Boron Oxides, Boric Acid and Borates in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Fourth Edition, Volume 4, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Söhnel, O. and Garside, J.**, 1992. Precipitation: Basic Principles and Industrial Applications, Butterworth-Heinemann Ltd., Oxford.
- Taylan, N., Gürbüz, H., Bilal, C. ve Bulutcu, A.N.**, 2004. Sulu Ortamda Kolemanitin Sülfürik Asit ile Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi, *Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi*, 7-10 Eylül, Ege Üniversitesi, İzmir.
- Temur, H., Yartaşı, A., Çopur, M., and Kocakerim, M.M.**, 2000. The Kinetics of Dissolution of Colemanite in H_3PO_4 Solutions, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **39**, 4114-4119.
- Tolun, R., Emir, B.D., Kalafatoğlu, İ.E., Kocakuşak, S. and Yalaz, N.**, 1984. Production of Sodium Hydroxide and Boric Acid by the Electrolysis of Sodium Borate Solutions, *United States Patent*, No:4444633 dated 24.4.1984.
- Tunç, M., Yapıcı, S., Kocakerim, M.M. and Yartaşı, A.**, 2001. The Dissolution Kinetic of Ulexite in Sulphuric Acid Solutions, *Journal of Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, **15**(4), 175-180.
- Worrall, W.E.**, 1986. Clays and Ceramic Raw Materials, 2nd Edition, Elsevier Applied Science Publishers, England.
- ZareNezhad, B., Manteghian, M. and Tavaré N.S.**, 1995. On the Confluence of Dissolution, Reaction and Precipitation: The Case of Boric Acid Production, *Chemical Engineering Science*, **51**(11), 2547-2552.
- ZareNezhad, B.**, 2004. Direct Production of Crystalline Boric Acid through Heterogeneous Reaction of Solid Borax with Propionic Acid: Operation and Simulation, *Korean Journal of Chemical Engineering*, **21**, 956-966.
- Zysset, M. and Schindler, P.W.**, 1996. The Proton Promoted Dissolution Kinetics of K-montmorillonite, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**, 921-931.

**EK A. KALSİYUM PROPİONAT VARLIĞINDA BORİK ASİT TAYİNİ İÇİN
ÇIKARILAN TİTRASYON EĞRİLERİ**

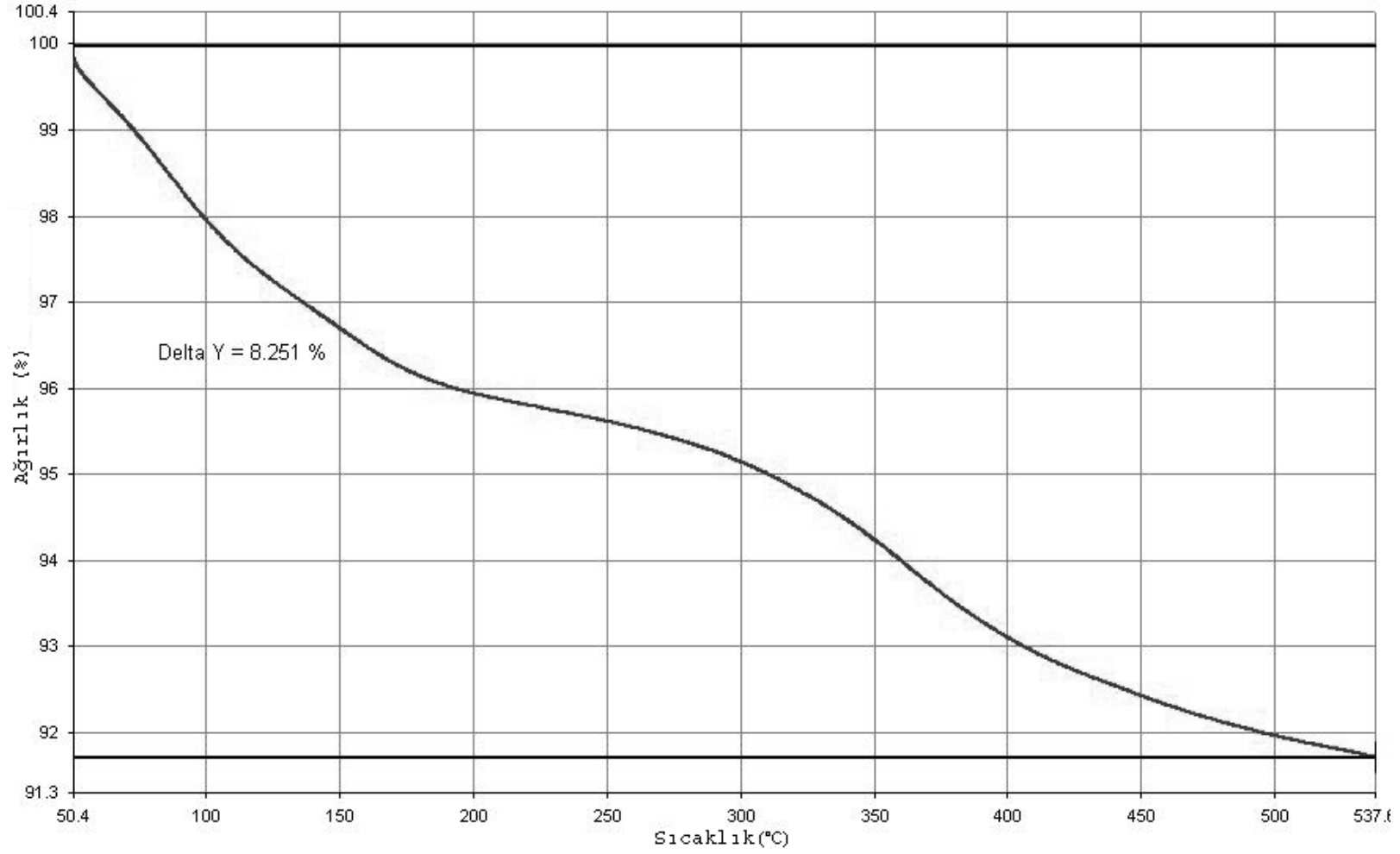


Şekil A.1: Farklı Numuneler İçin Titrasyon Eğrileri. (Titrasyon aralığı pH 6-8.2)

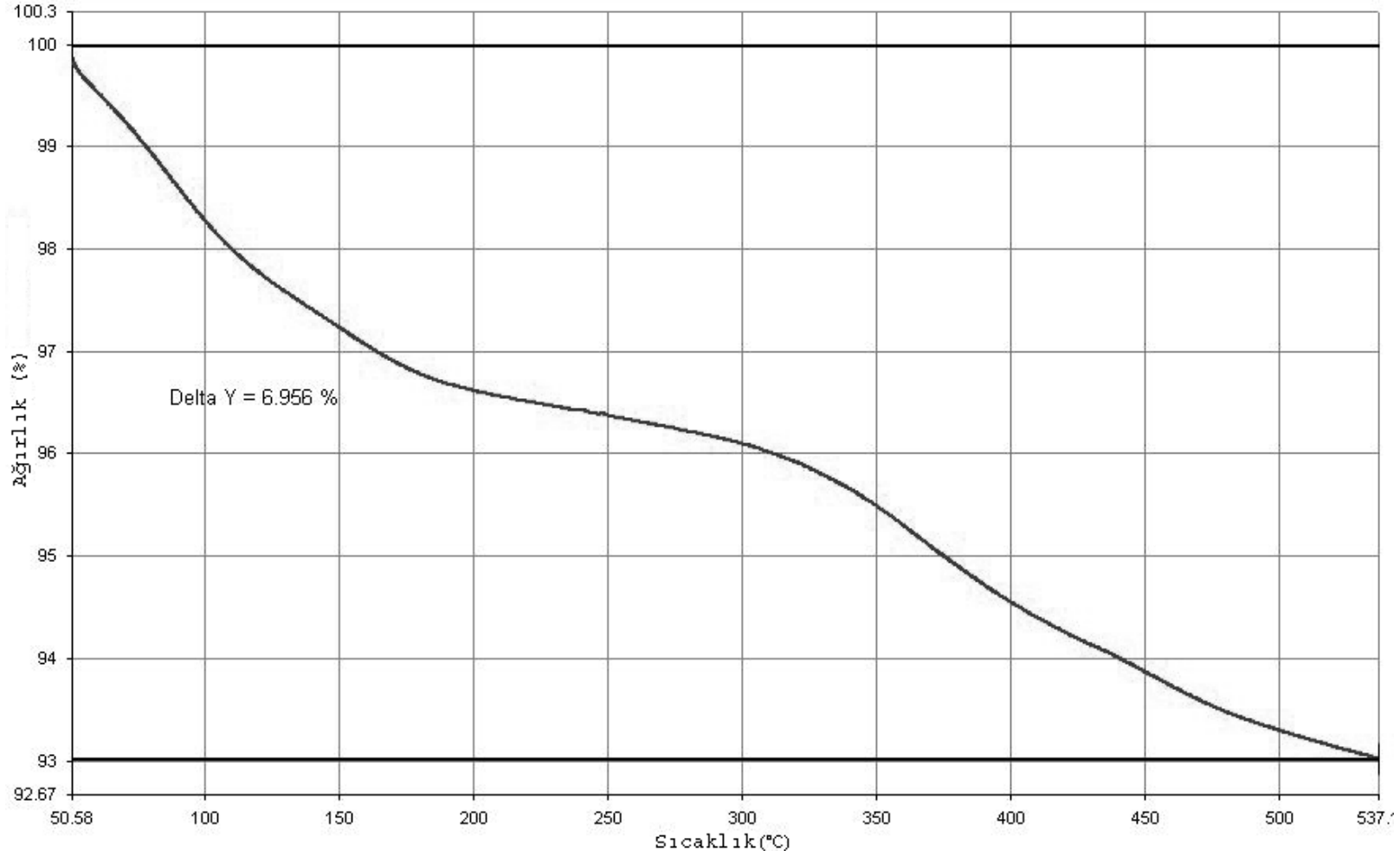


Şekil A.2: Farklı Numuneler İçin Titrasyon Eğrileri. (Titrasyon aralığı pH 8.2-8.2)

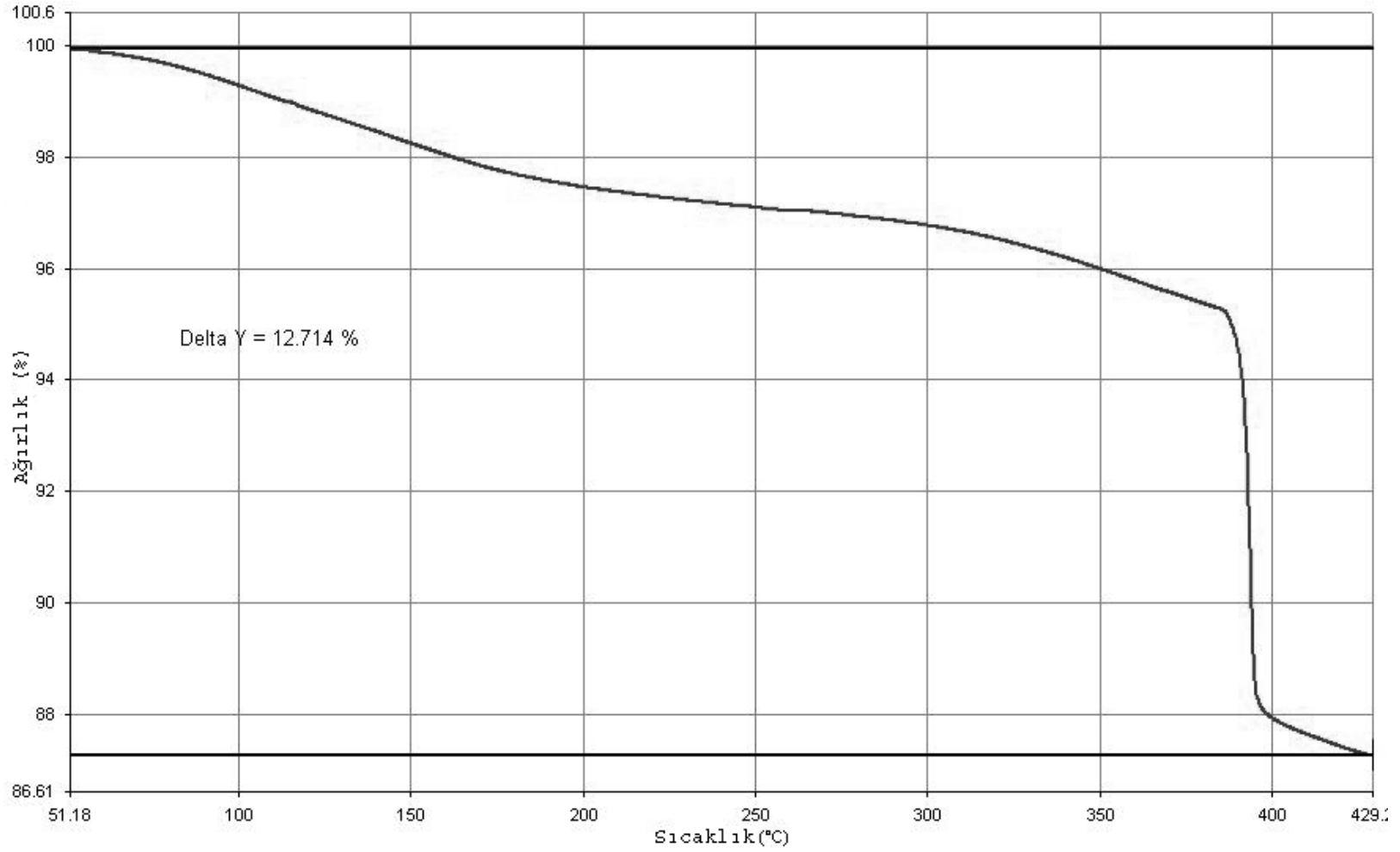
EK B. İNERT KATILARA AİT TGA ANALİZLERİ



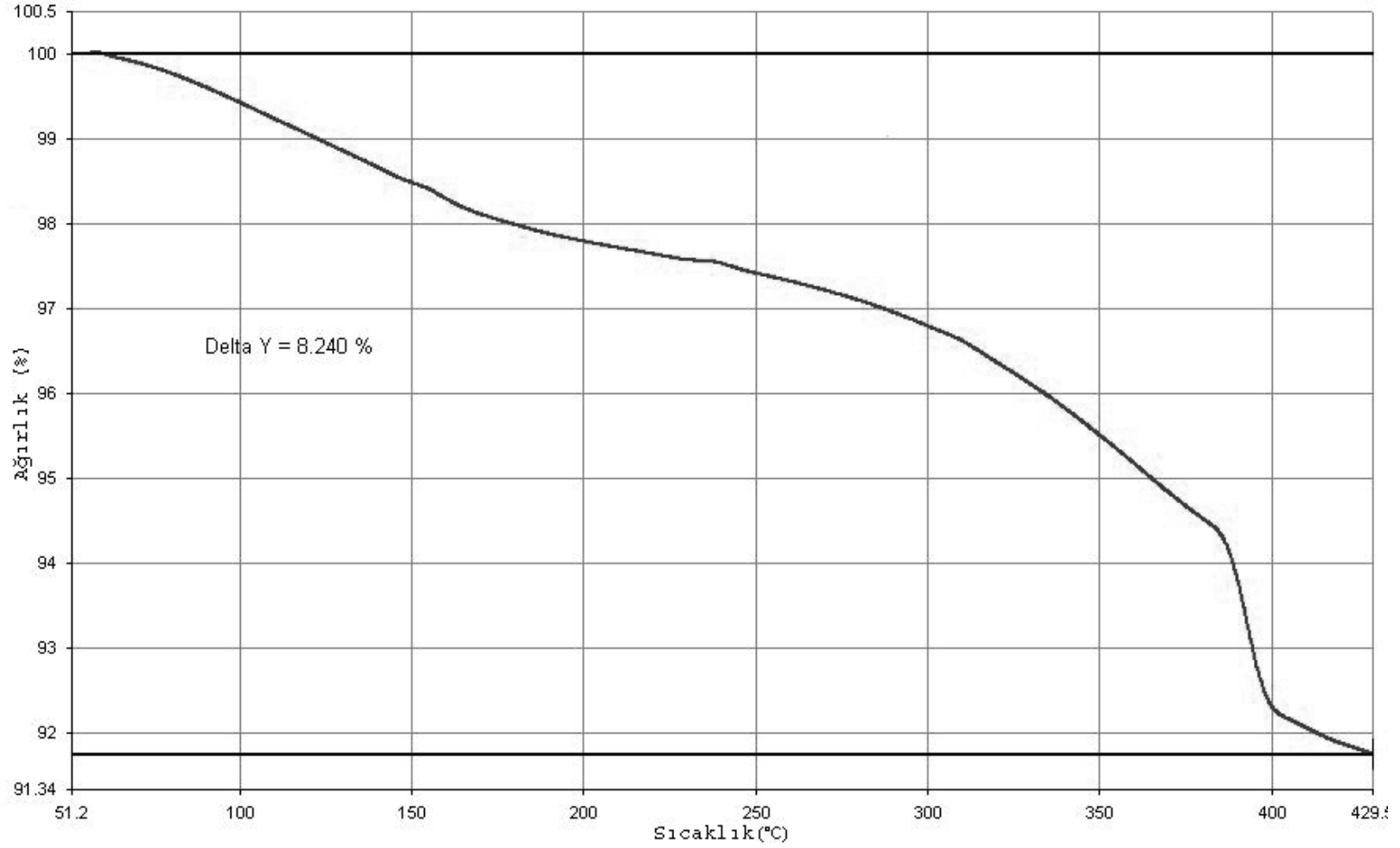
Şekil B.1: %40.5'luk Kolemanit Cevherine Ait İnert Katının TGA Analizi.



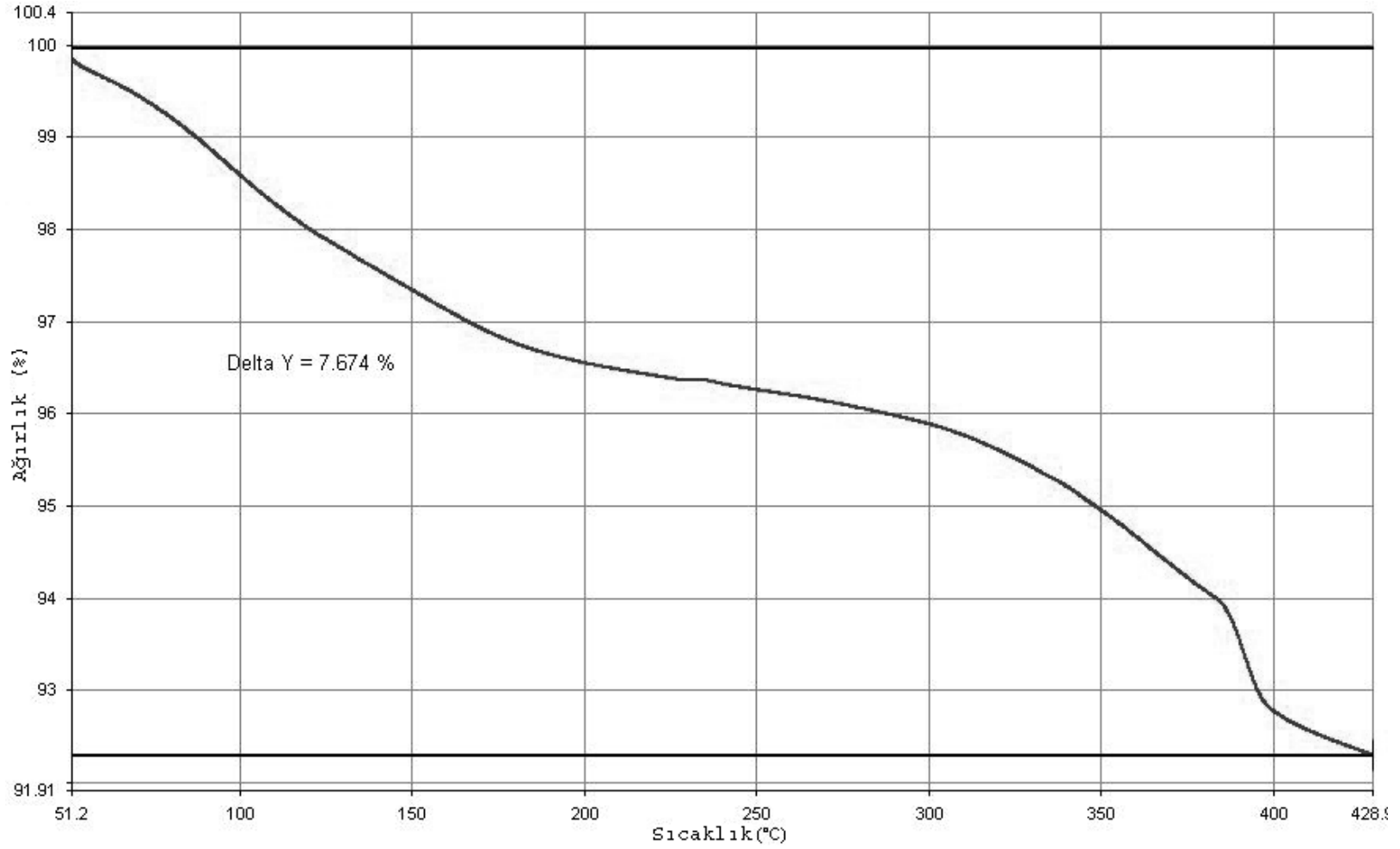
Şekil B.2: %38.0'lik Kolemanit Cevherine Ait İnert Katının TGA Analizi.



Şekil B.3: %41.5'luk Kolemanit Cevherine Ait İnert Katının TGA Analizi.

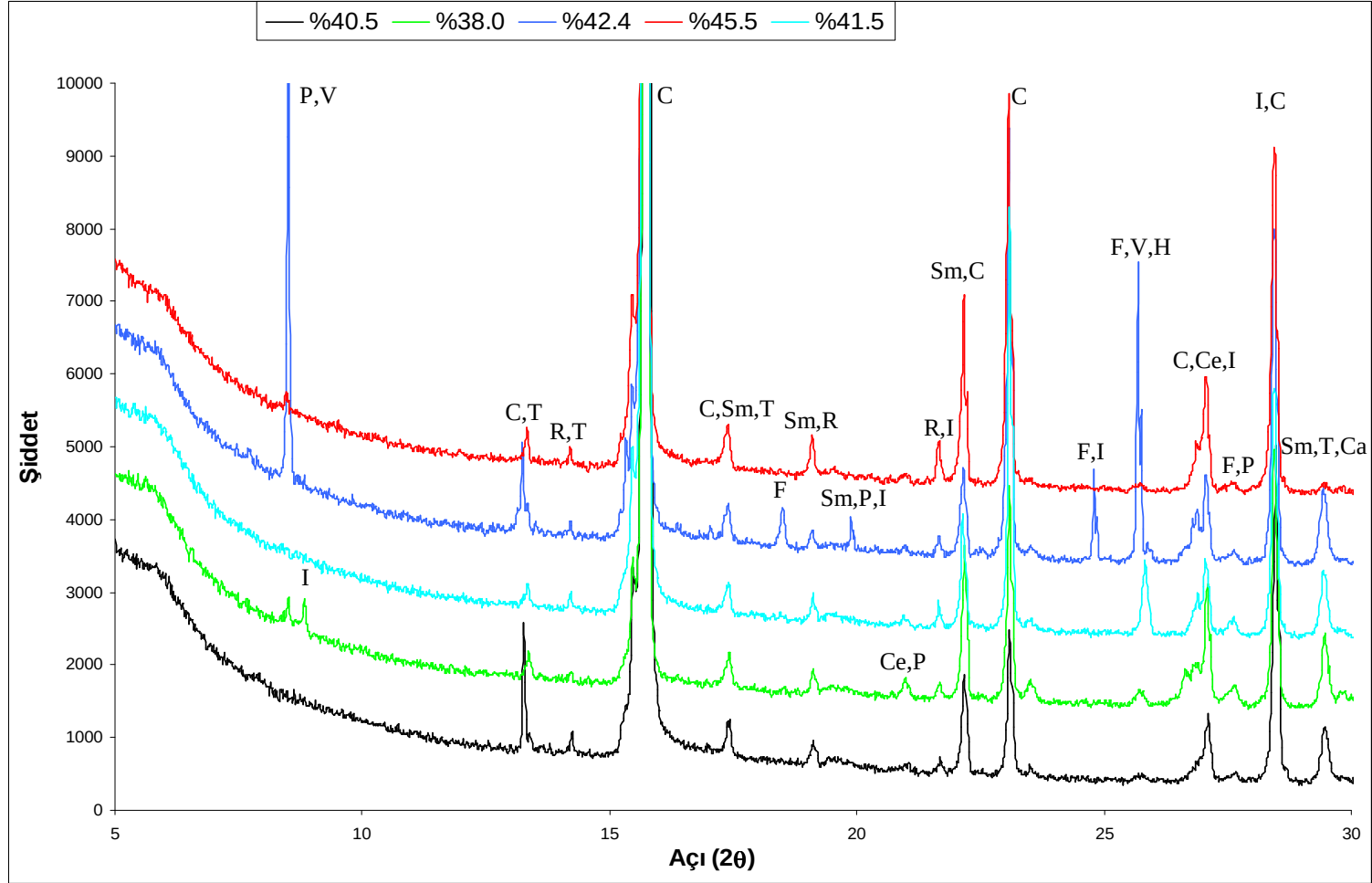


Şekil B.4: %42.4'lük Kulemanit Cevherine Ait İnert Katının TGA Analizi.

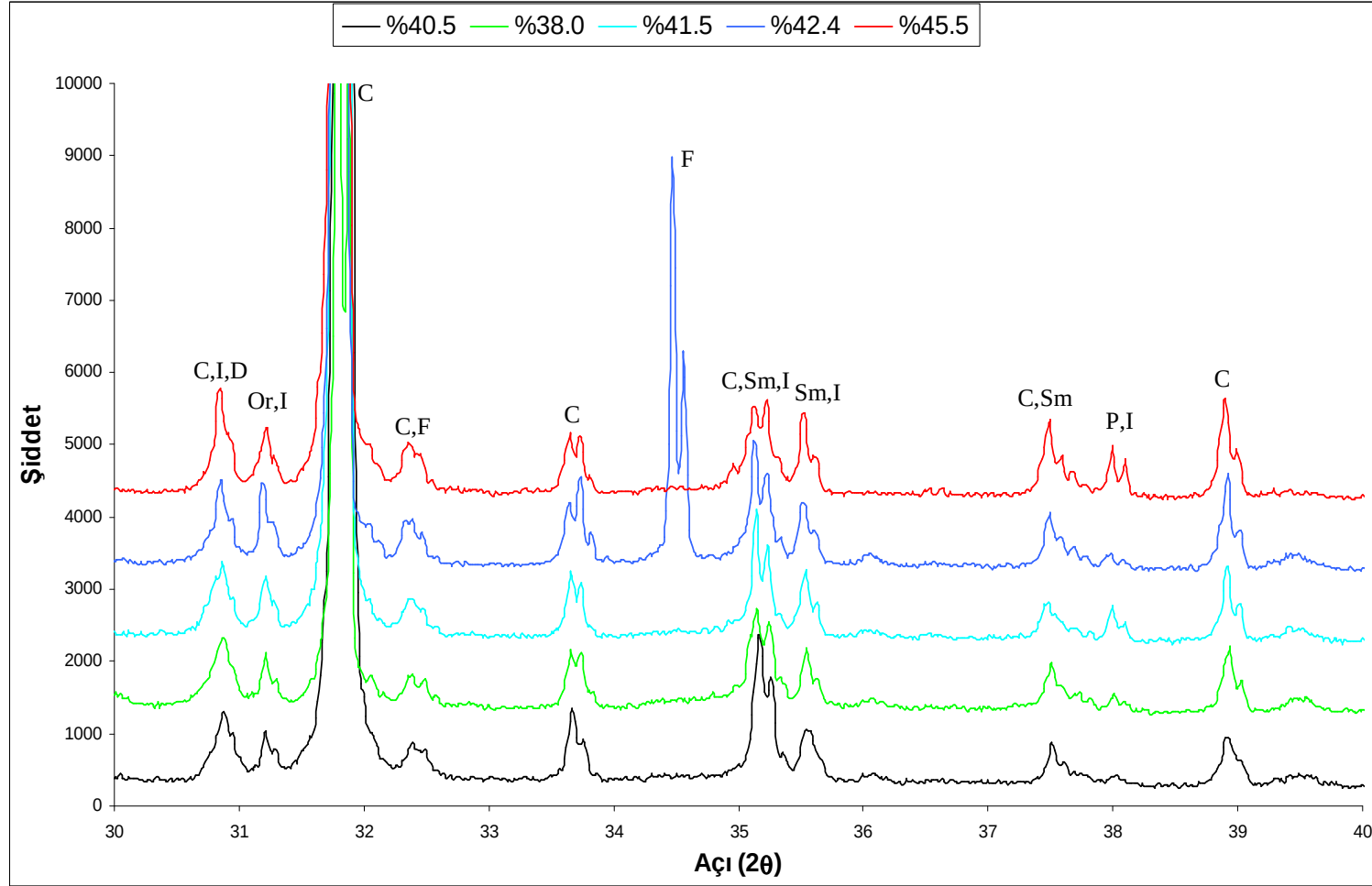


Şekil B.5: %45.5'luk Kolemanit Cevherine Ait İnert Katının TGA Analizi.

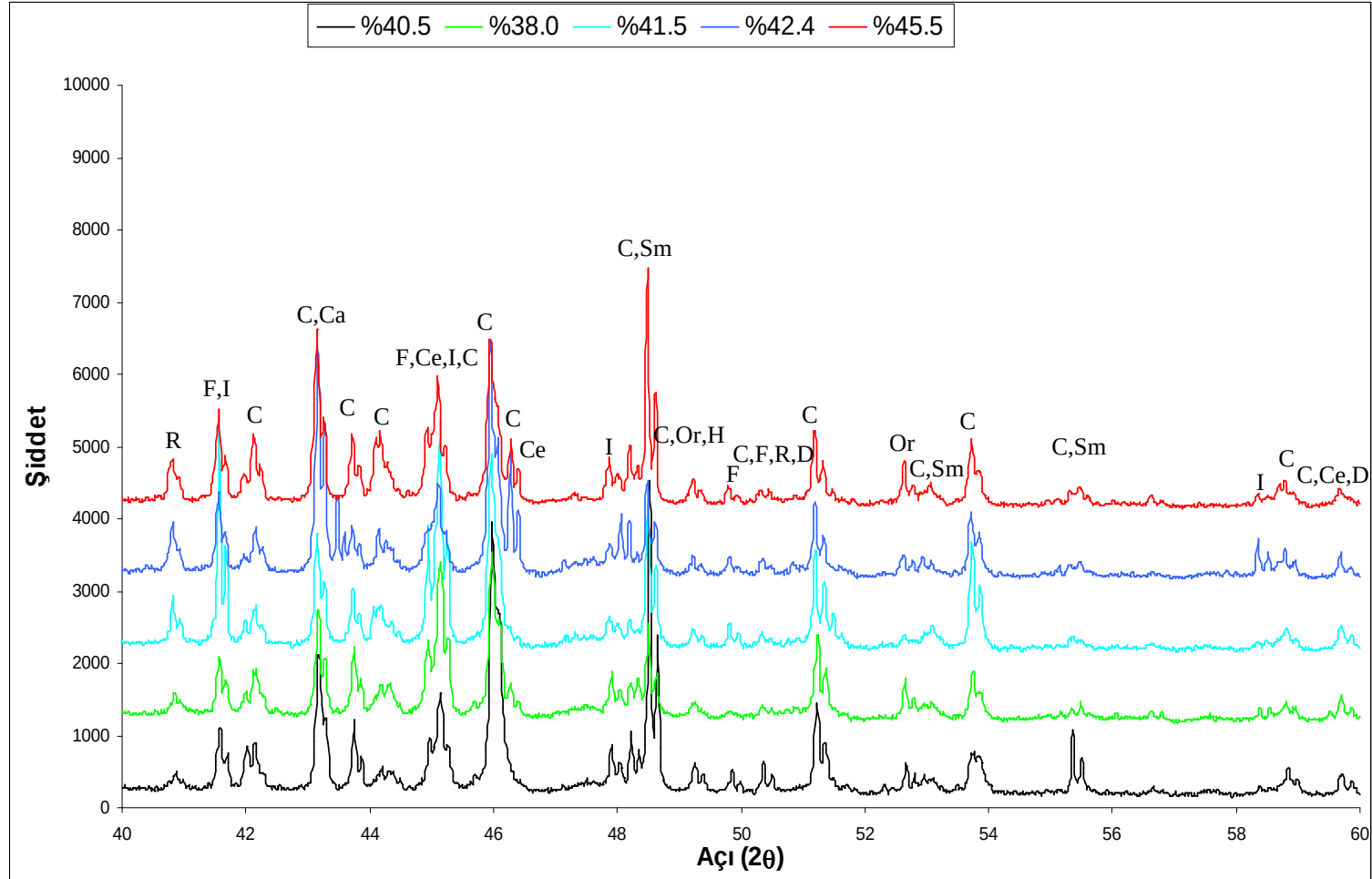
**EK C. DEĞİŞİK TENÖRLÜ KOLEMANİT NUMUNELERİNE AİT X-IŞINLARI
KIRINIM DESENLERİ**



Şekil C.1: Değişik Tenörlü Kolemanit Numunelerine Ait X-ışınları Kırınım Desenleri (5-30°) (C:Kolemanit, P:Peligorskite, V:Viçit-A, T:Tünellit, R:Realgar, Sm:Smektit, F:Feldspat, I:İllit, Ce:Selestin, H:CaSO₄.1/2H₂O, Ca:Kalsit, D:Dolomit, Or:Orpiment).

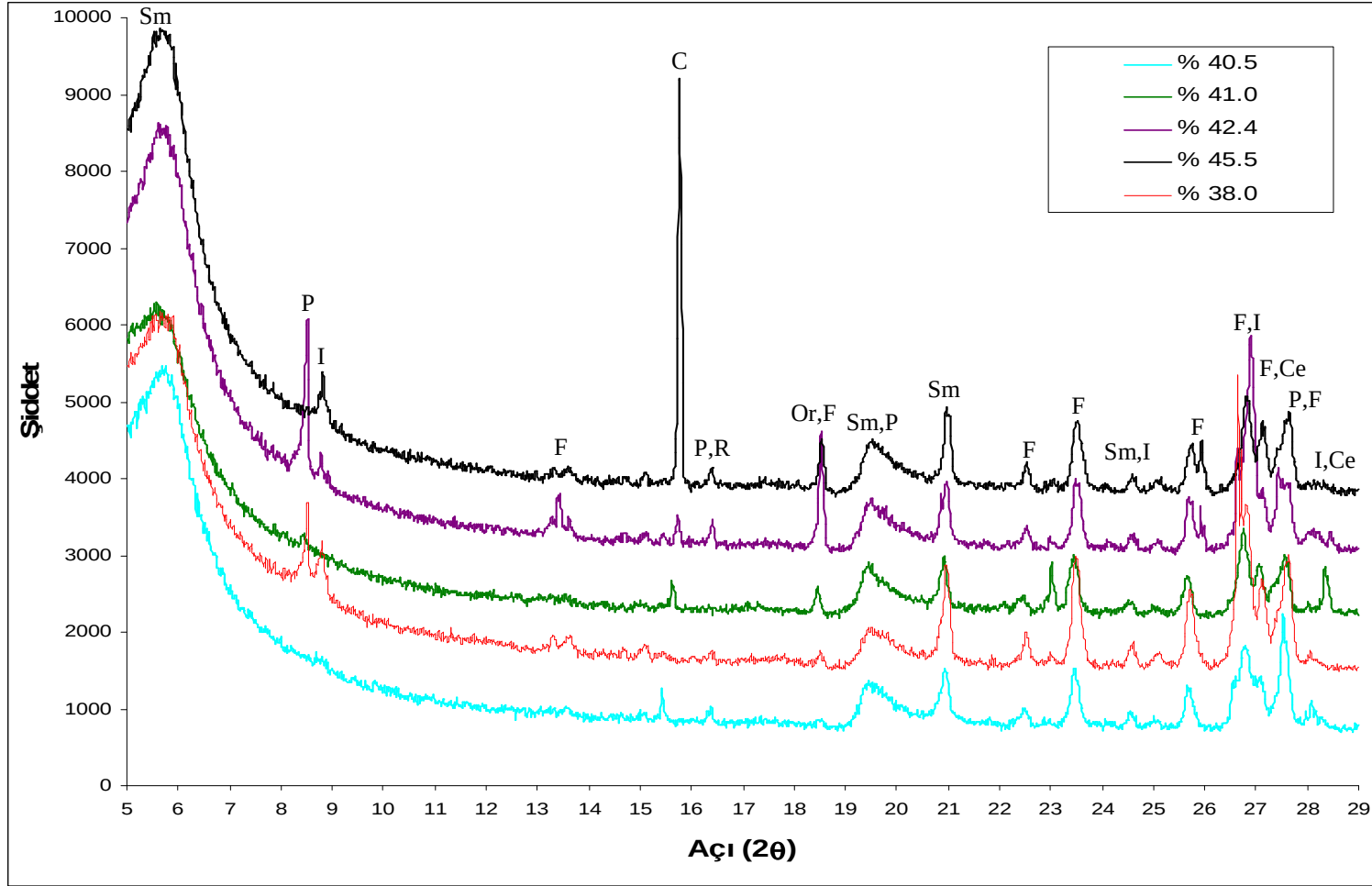


Şekil C.2: Değişik Tenörlü Kolemanit Numunelerine Ait X-ışınları Kırınım Desenleri (30-40°)(C:Kolemanit, P:Peligorskit, V:Viçit-A, T:Tünellit, R:Realgar, Sm:Simektit, F:Feldspat, I:İllit, Ce:Selestin, H:CaSO₄.1/2H₂O, Ca:Kalsit, D:Dolomit, Or:Orpiment).

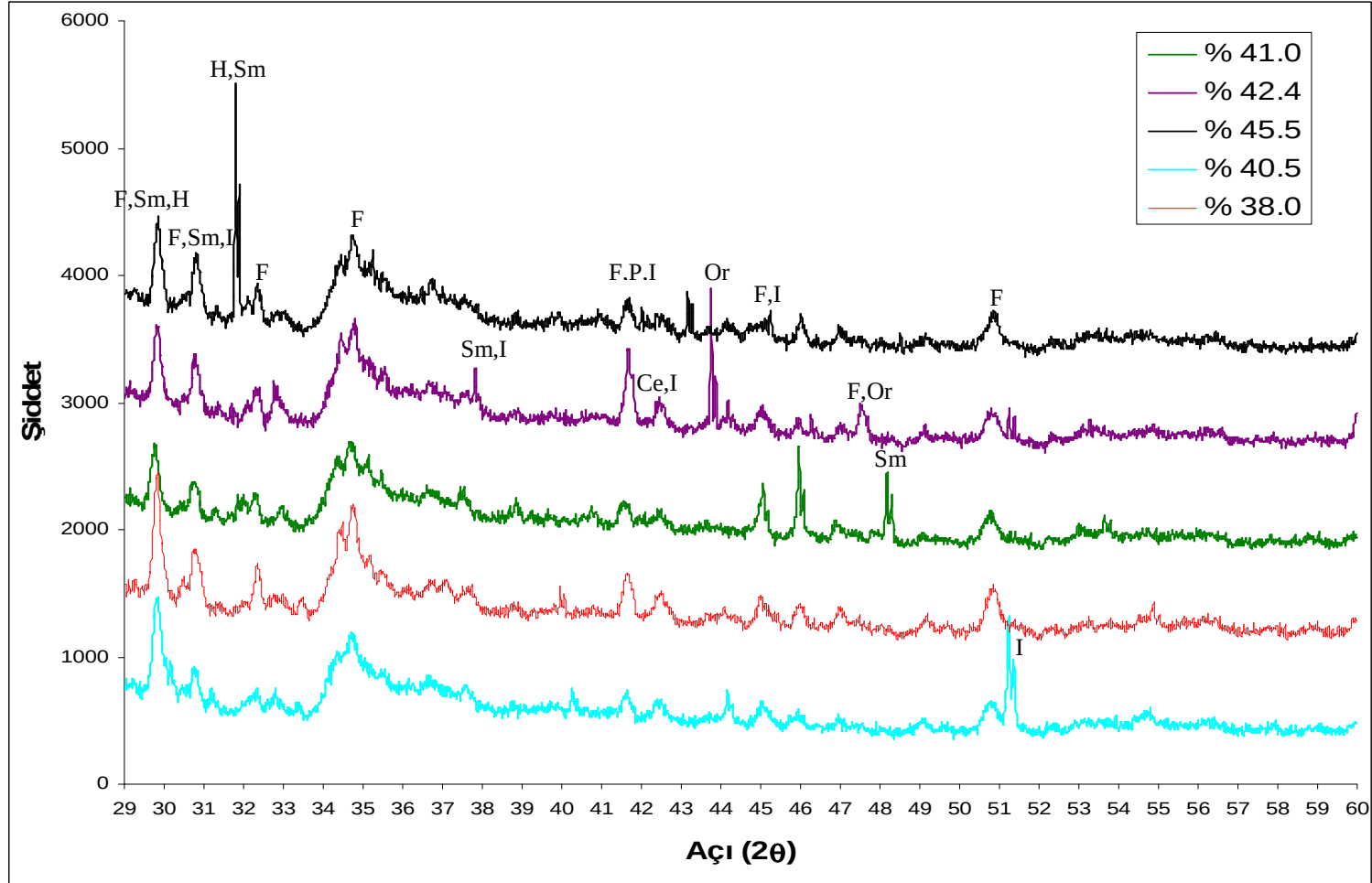


Şekil C.3: Değişik Tenörlü Kolemanit Numunelerine Ait X-ışınları Kırınım Desenleri (40-60°)(C:Kolemanit, P:Peligorskite, V:Viçit-A, T:Tünellit, R:Realgar, Sm:Simektit, F:Feldspat, I:İllit, Ce:Selestin, H:CaSO₄.1/2H₂O, Ca:Kalsit, D:Dolomit, Or:Orpiment).

**EK D. PROPİONİK ASİT VARLIĞINDA BOZUNMAYAN İNERT KATILARA
AİT X-IŞINLARI KİRİNİM DESENLERİ**

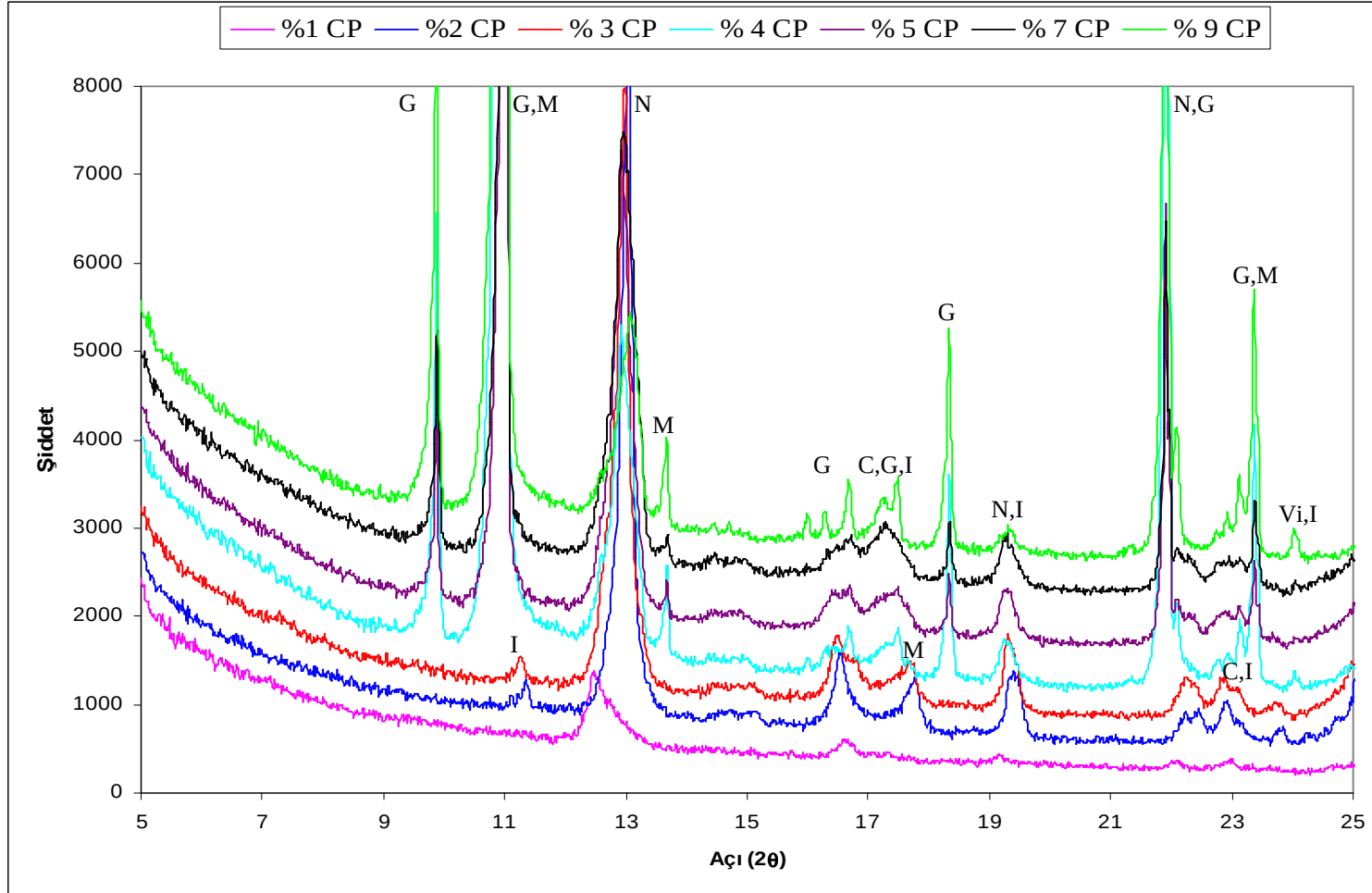


Şekil D.1: Propionik Asit Varlığında Bozunmayan İnert Katılara Ait X-Işınları Kırınım Desenleri (5-29°)(C:Kolemanit, P:Peligorskit, R:Realgar, Sm:Simenit, F:Feldspat, I:İllit, Ce:Selestin, H:CaSO₄.1/2H₂O, Or:Orpiment).

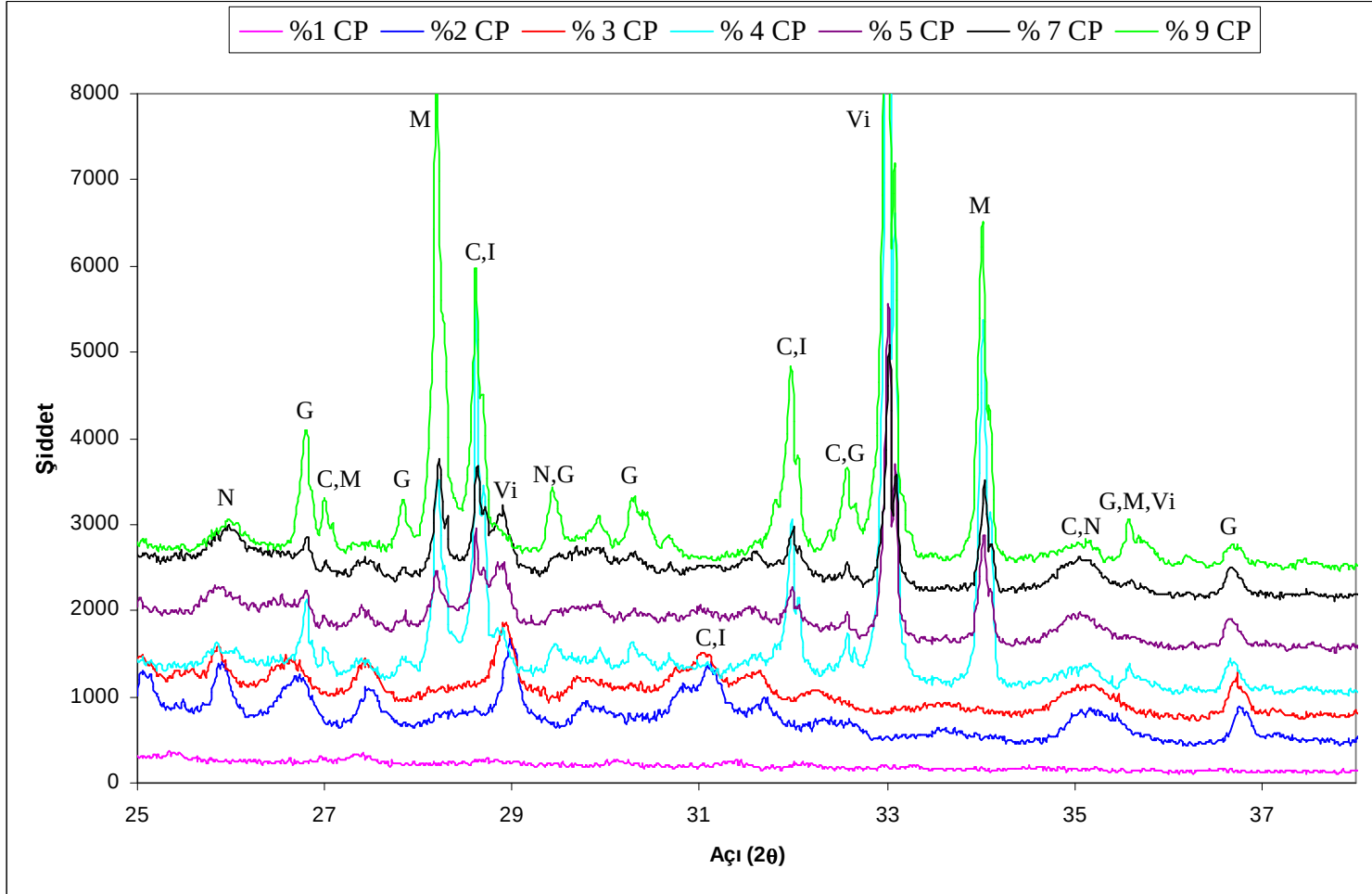


Şekil D.2: Propionik Asit Varlığında Bozunmayan İnert Katılara Ait X-Işınları Kırınım Desenleri (29-60°)(C:Kolemanit, P:Peligorskit, R:Realgar, Sm:Simektit, F:Feldspat, I:İllit, Ce:Selestin, H:CaSO₄.1/2H₂O, Or:Orpiment).

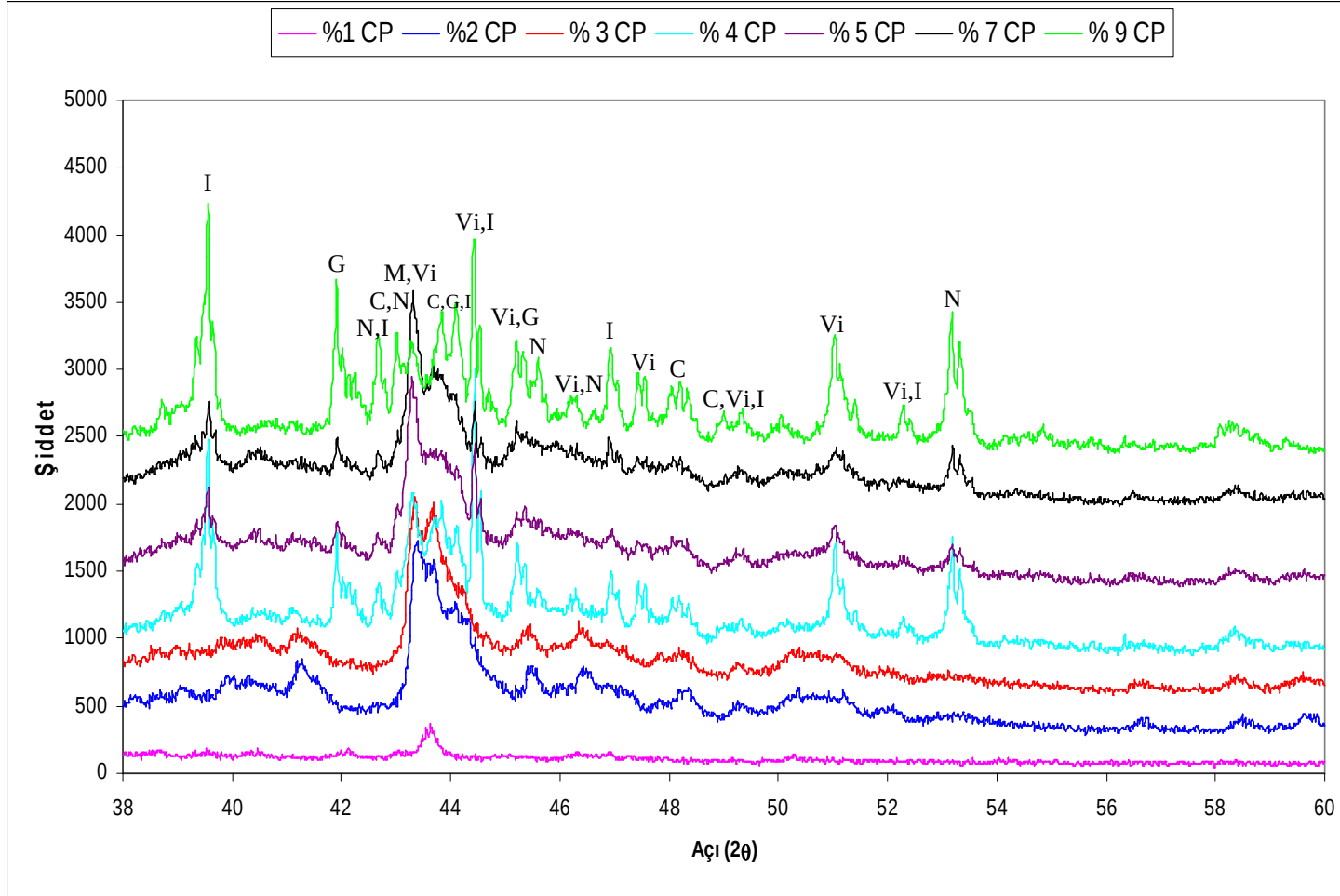
**EK E. DEĞİŞİK MİKTARDA KALSIYUM PROPİONAT İÇEREN 75°C'DEKİ
BORİK ASİT ÇÖZELTİLERİNDE ÇÖKEN MADDELERİN X-IŞINLARI
KIRINIM DESENLERİ**



Şekil E.1: Değişik Miktarda Kalsiyum Propionat İçeren 75°C'deki Borik Asit Çözeltilerinde Çöken Maddelerin X-ışınları Kırınım Desenleri. (5-25°) (G:Göverit, I:İnyoit, M:Meyerhofferit, N:Nobleit, C:Kolemanit, Vi:Vimsit).

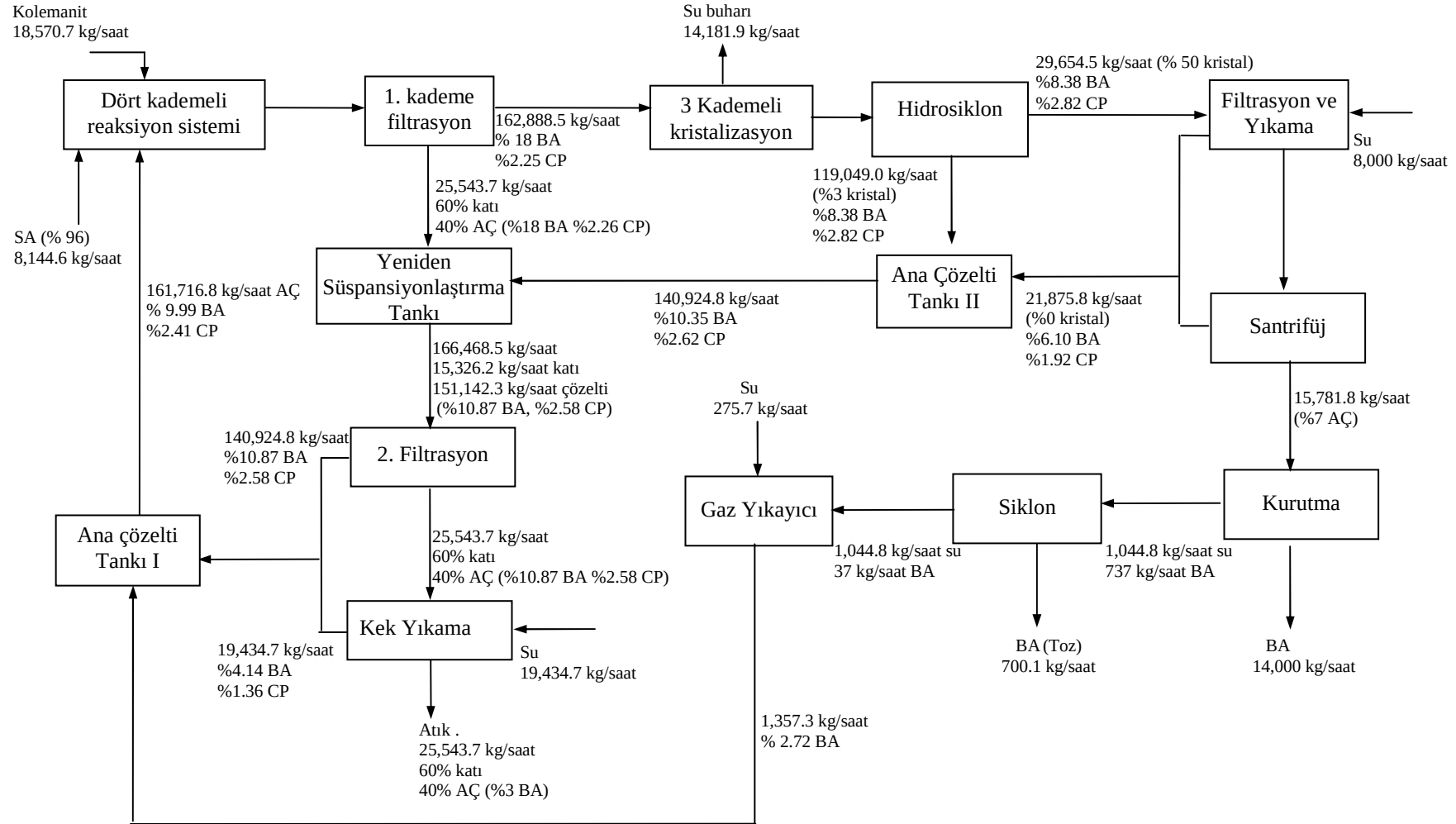


Şekil E.2: Değişik Miktarda Kalsiyum Propionat İçeren 75°C'deki Borik Asit Çözeltilerinde Çöken Maddelerin X-ışınları Kırınım Desenleri. (25-38°) (G:Goverit, I:İnyoit, M:Meyerhofferit, N:Nobleit, C:Kolemanit, Vi:Vimsit).

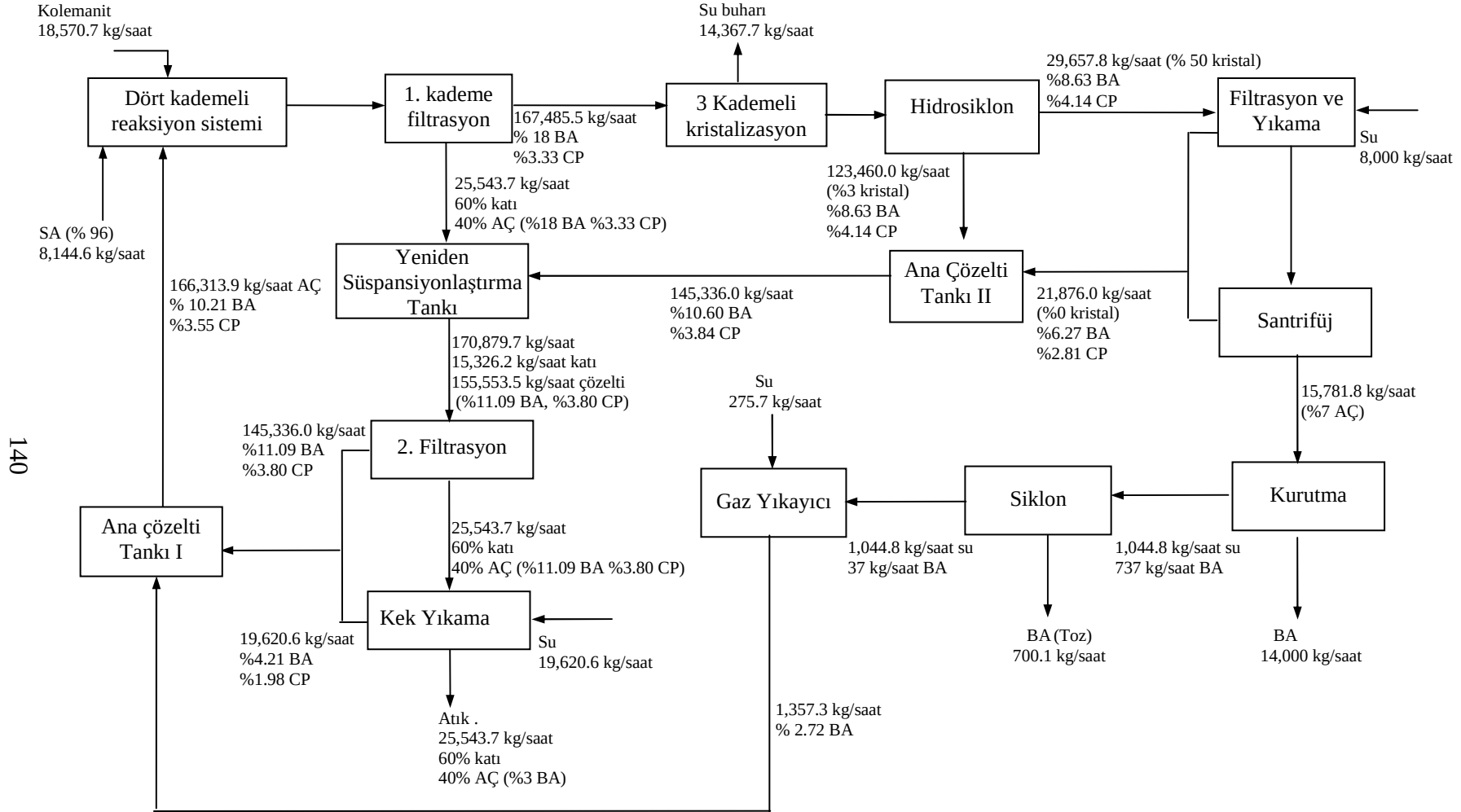


Şekil E.3: Değişik Miktarda Kalsiyum Propionat İçeren 75°C'deki Borik Asit Çözeltilerinde Çöken Maddelerin X-ışınları Kırınım Desenleri. (38-60°) (G:Goverit, I:İnyoit, M:Meyerhofferit, N:Nobleit, C:Kolemanit, Vi:Vimsit).

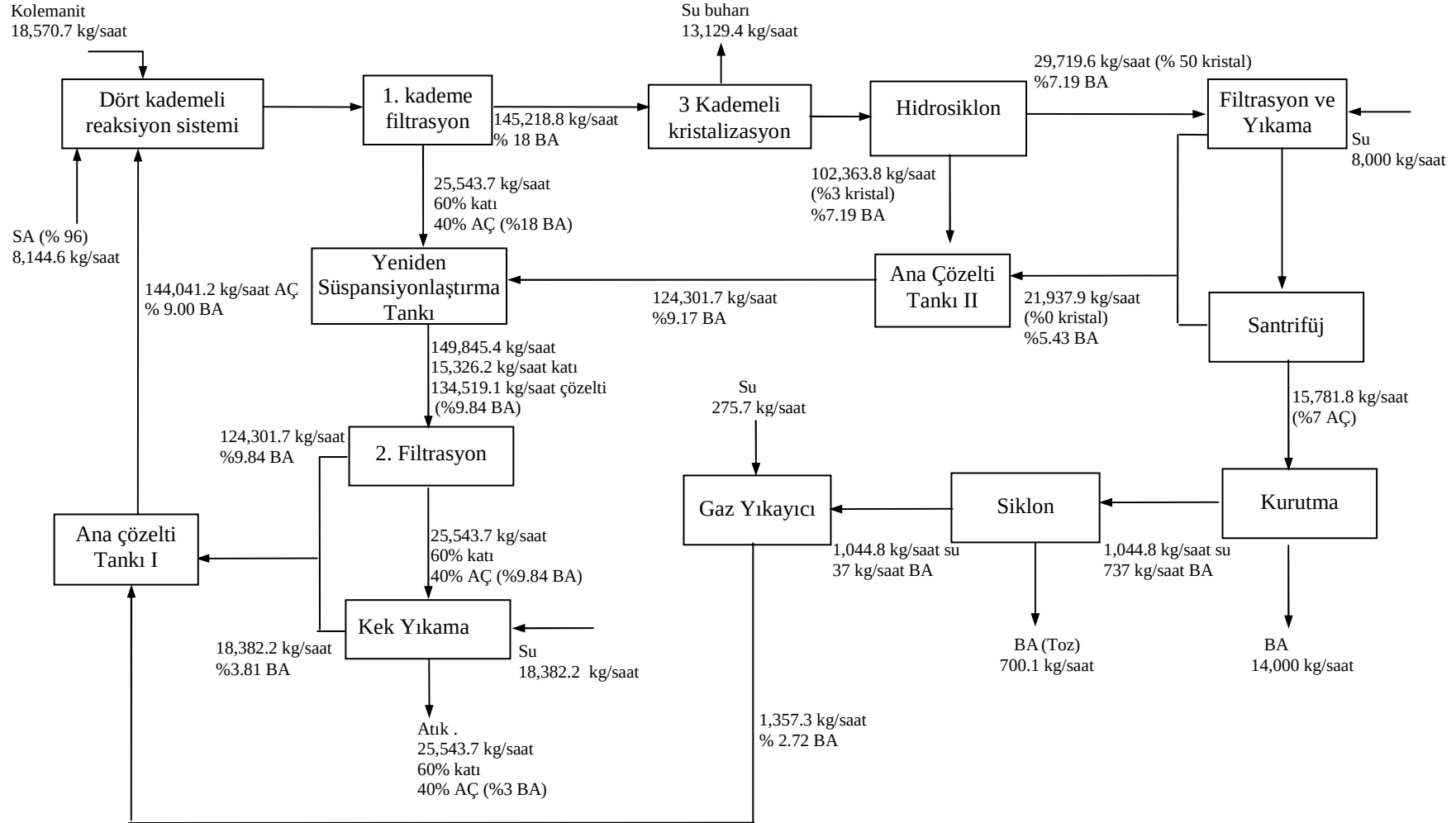
EK F. DEĞİŞİK KOŞULLAR İÇİN HESAPLANMIŞ PROSES MODELLERİ



Şekil F.1: %45.5’lik Kolemanit Cevheri, %65 Sülfürik Asit ve %35 Propionik Asite Eşdeğer Miktarda Kalsiyum Propionat Kullanılarak Gerçekleştirilen Sürekli Üretim Prosesinin Akım Diyagramı.

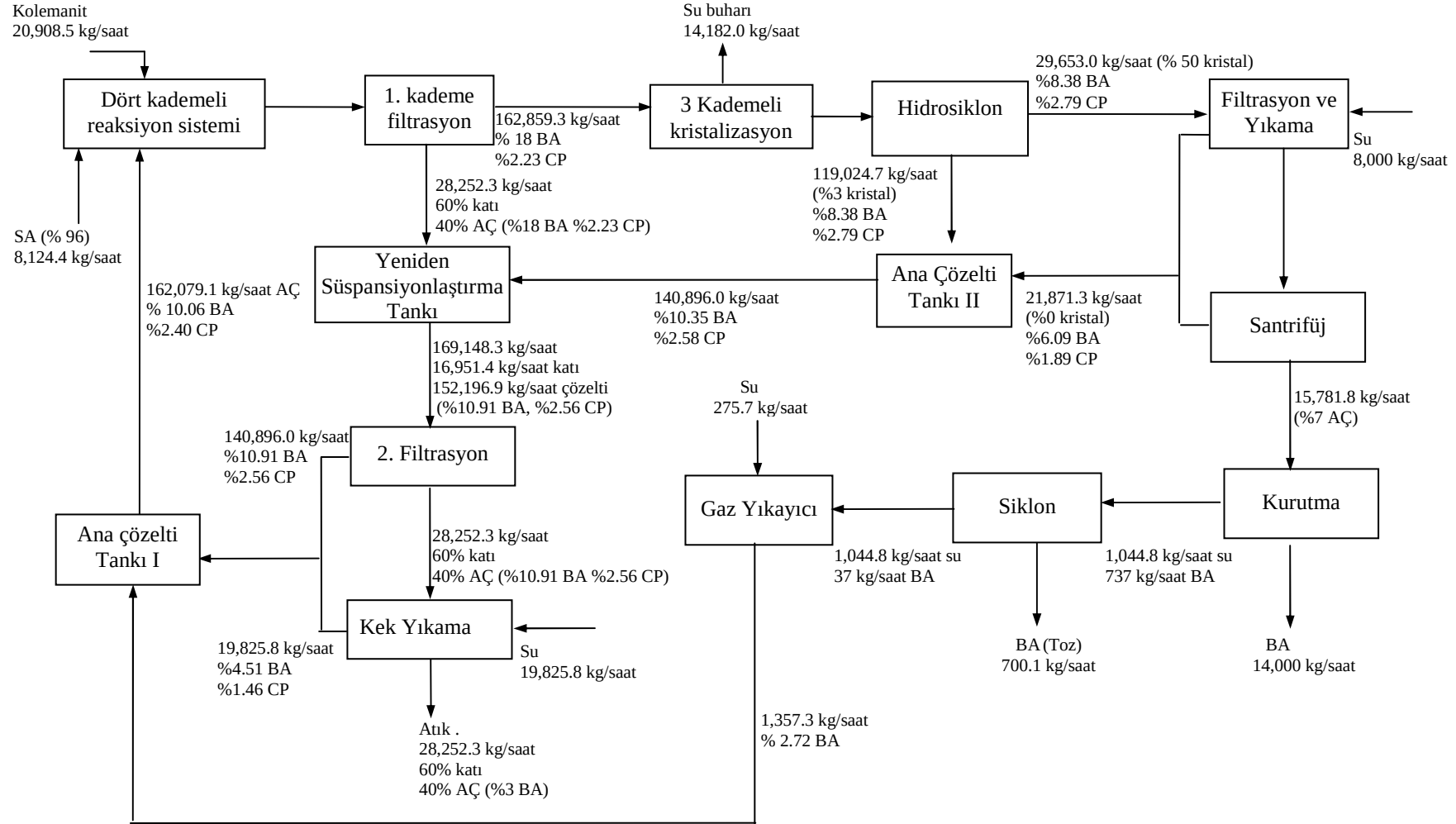


Şekil F.2: %45.5'lik K Colemanit Cevheri, %50 Sülfürik Asit ve %50 Propionik Asite Eşdeğer Miktarda Kalsiyum Propionat Kullanılarak Gerçekleştirilen Sürekli Üretim Prosesinin Akım Diyagramı.

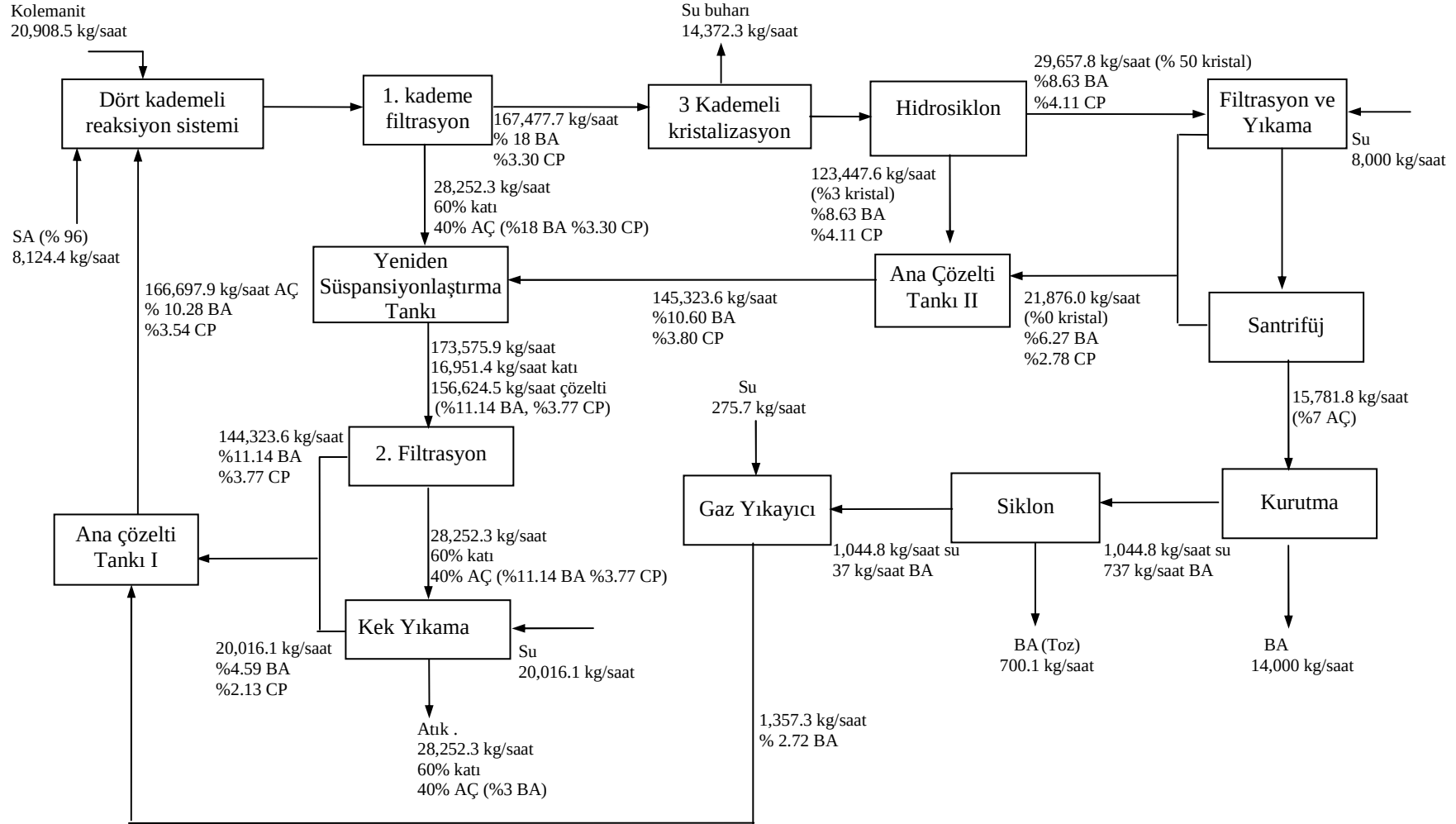


Şekil F.3: %45.5'lik Kolemanit Cevheri, %100 Sülfürik Asit Kullanılarak Gerçekleştirilen Sürekli Üretim Prosesinin Akım Diyagramı.

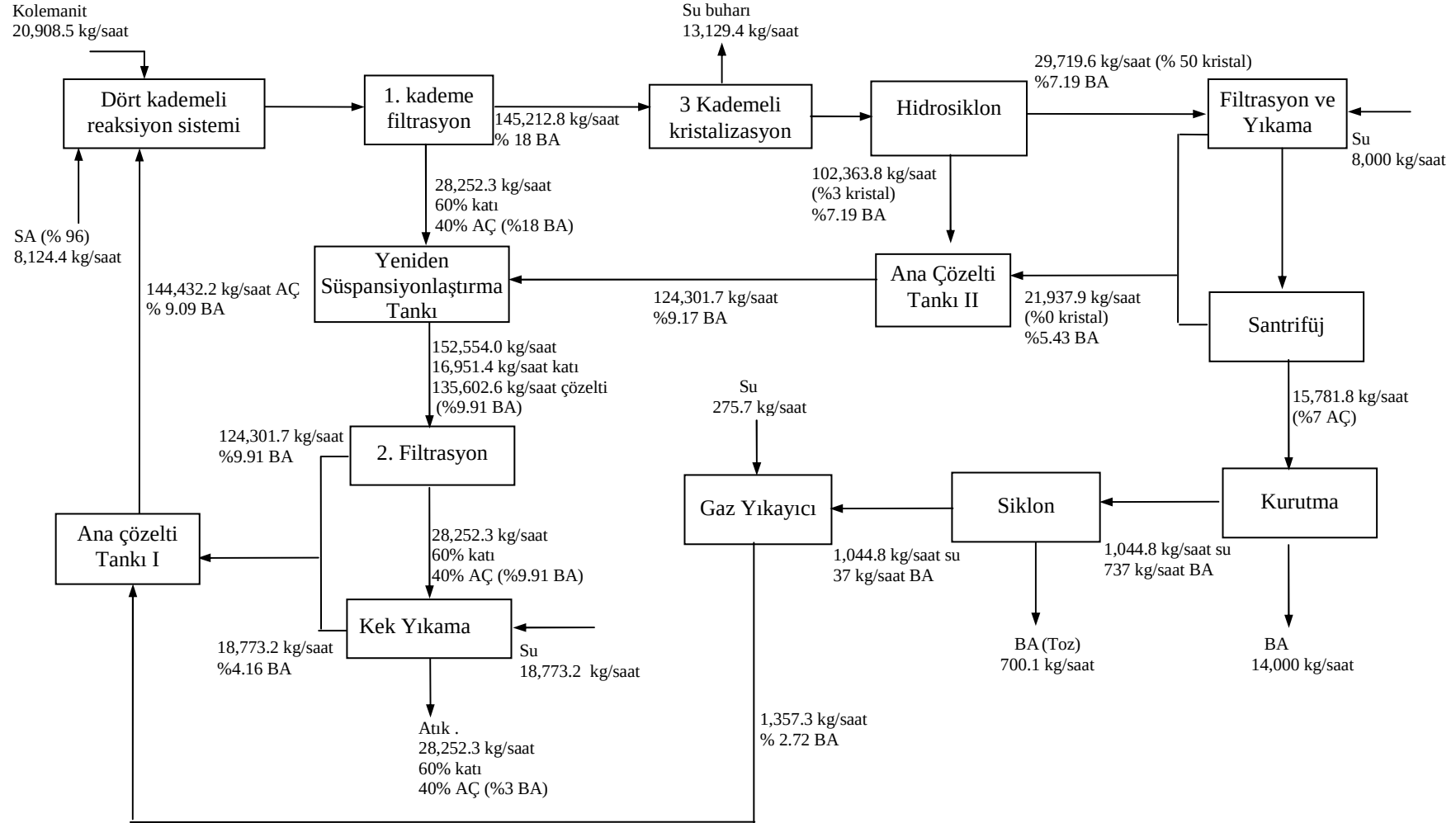
Şekil F.4: %40.5’lik Kolemanit Cevheri, %80 Sülfürik Asit ve %20 Propionik Asite Eşdeğer Miktarda Kalsiyum Propionat Kullanılarak Gerçekleştirilen Sürekli Üretim Prosesinin Akım Diyagramı.



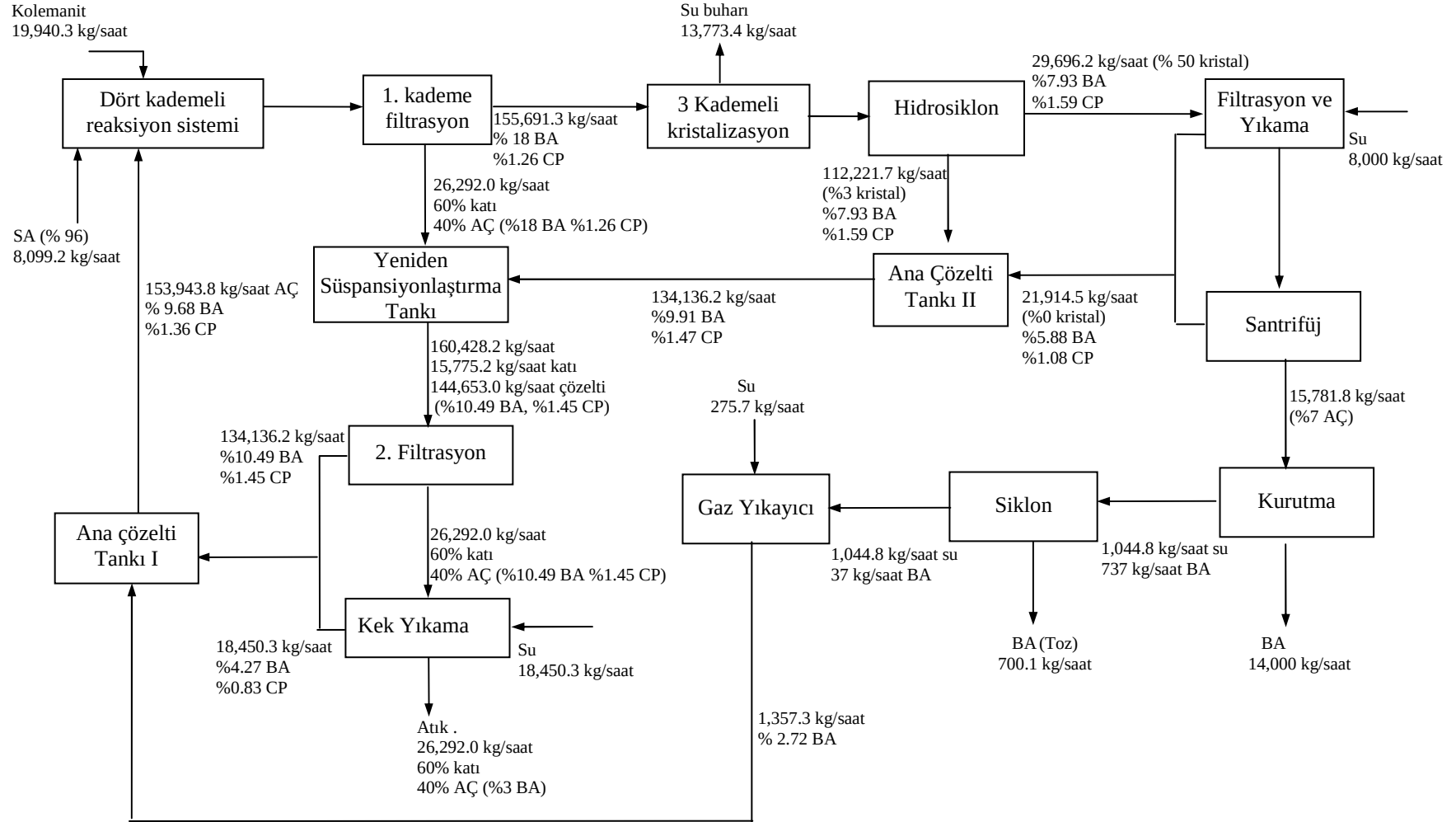
Şekil F.5: %40.5’lik Kolemanit Cevheri, %65 Sülfürik Asit ve %35 Propionik Asite Eşdeğer Miktarda Kalsiyum Propionat Kullanılarak Gerçekleştirilen Sürekli Üretim Prosesinin Akım Diyagramı.



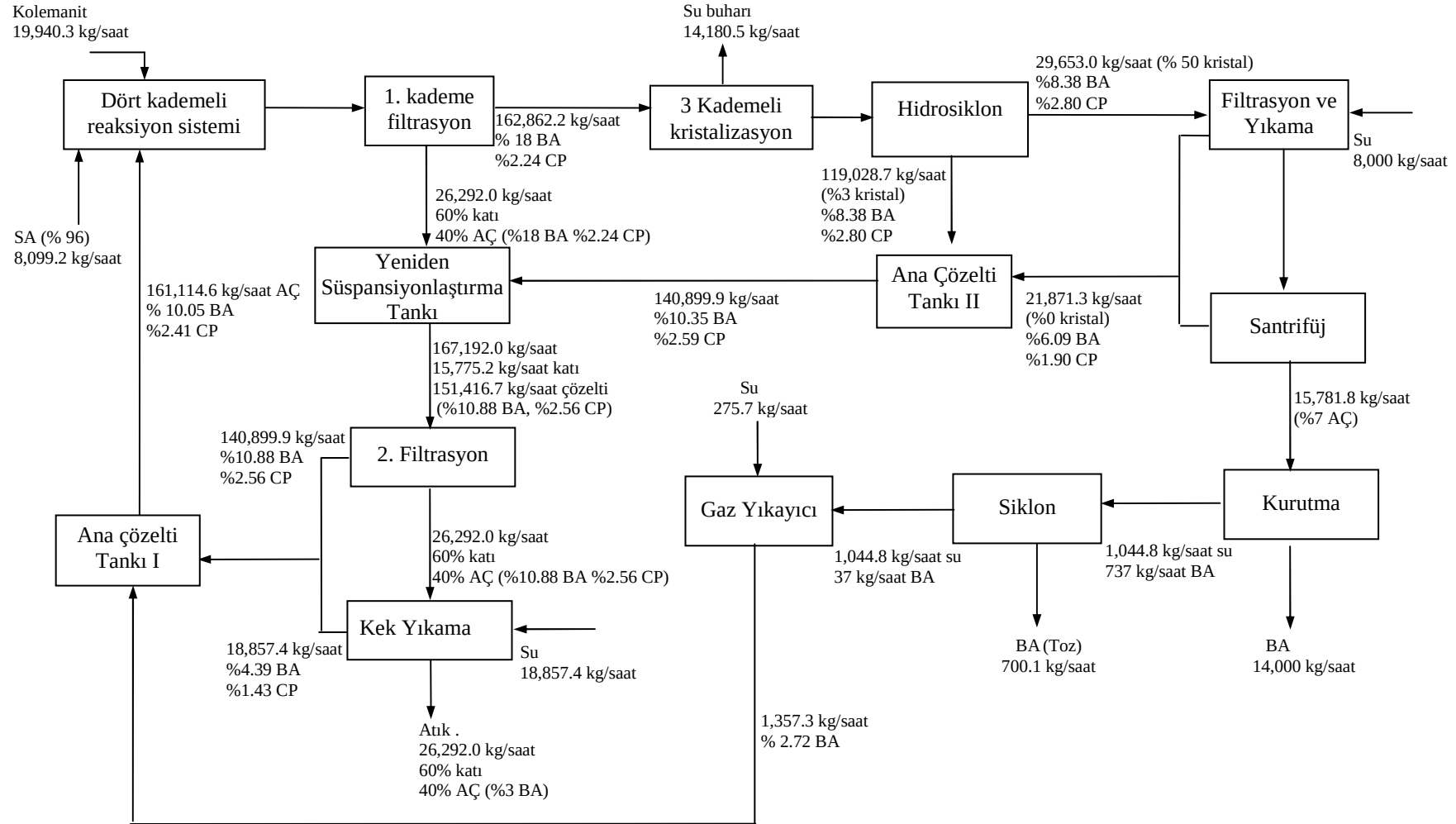
Şekil F.6: %40.5’lik K Colemanit Cevheri, %50 Sülfürik Asit ve %50 Propionik Asite Eşdeğer Miktarda Kalsiyum Propionat Kullanılarak Gerçekleştirilen Sürekli Üretim Prosesinin Akım Diyagramı.



Şekil F.7: %40.5'lik Kolemanit Cevheri, %100 Sülfürik Asit Kullanılarak Gerçekleştirilen Sürekli Üretim Prosesinin Akım Diyagramı.

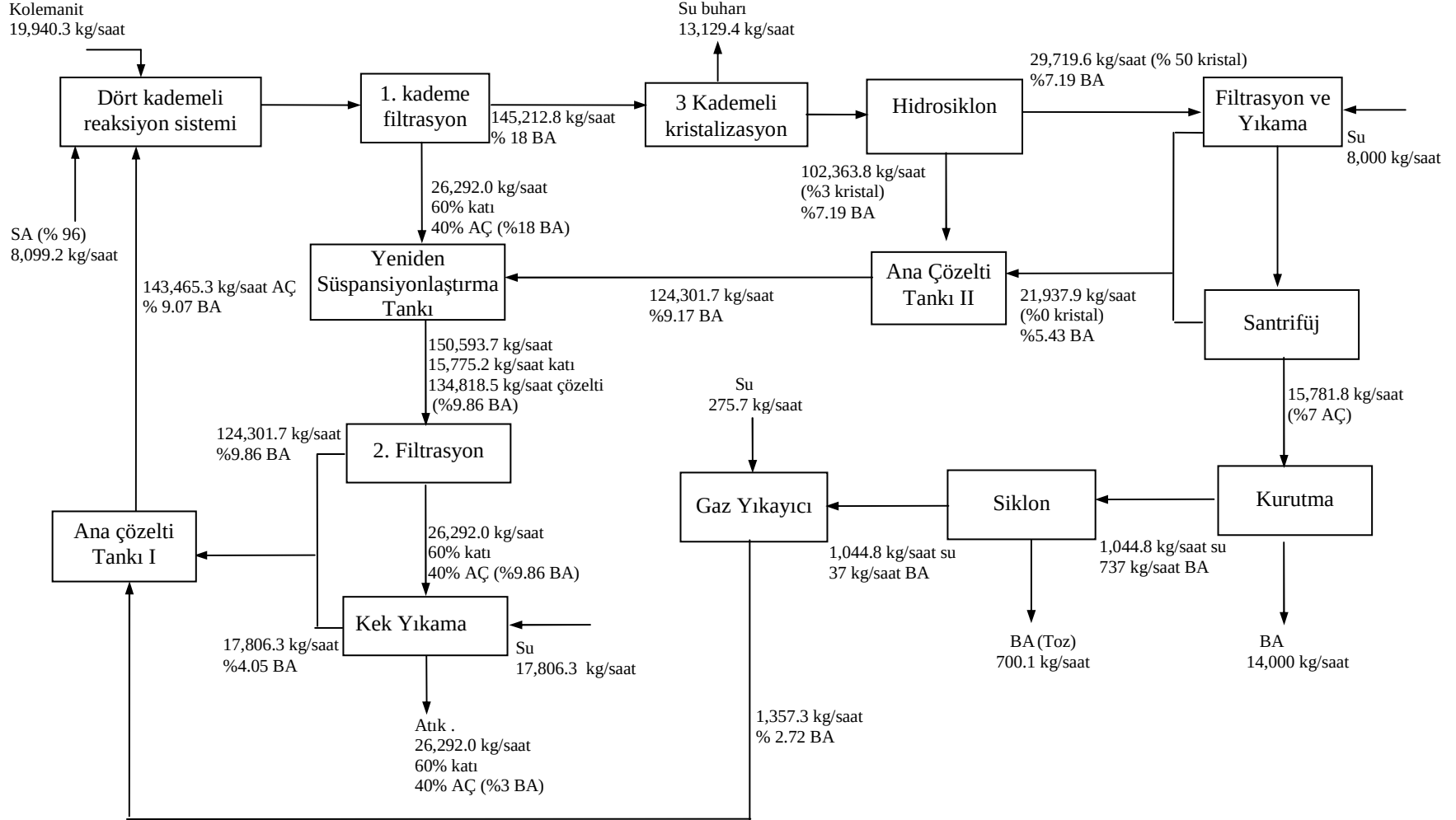


Şekil F.8: %42.4'lük Kolemanit Cevheri, %80 Sülfürik Asit ve %20 Propionik Asite Eşdeğer Miktarda Kalsiyum Propionat Kullanılarak Gerçekleştirilen Sürekli Üretim Prosesinin Akım Diyagramı.



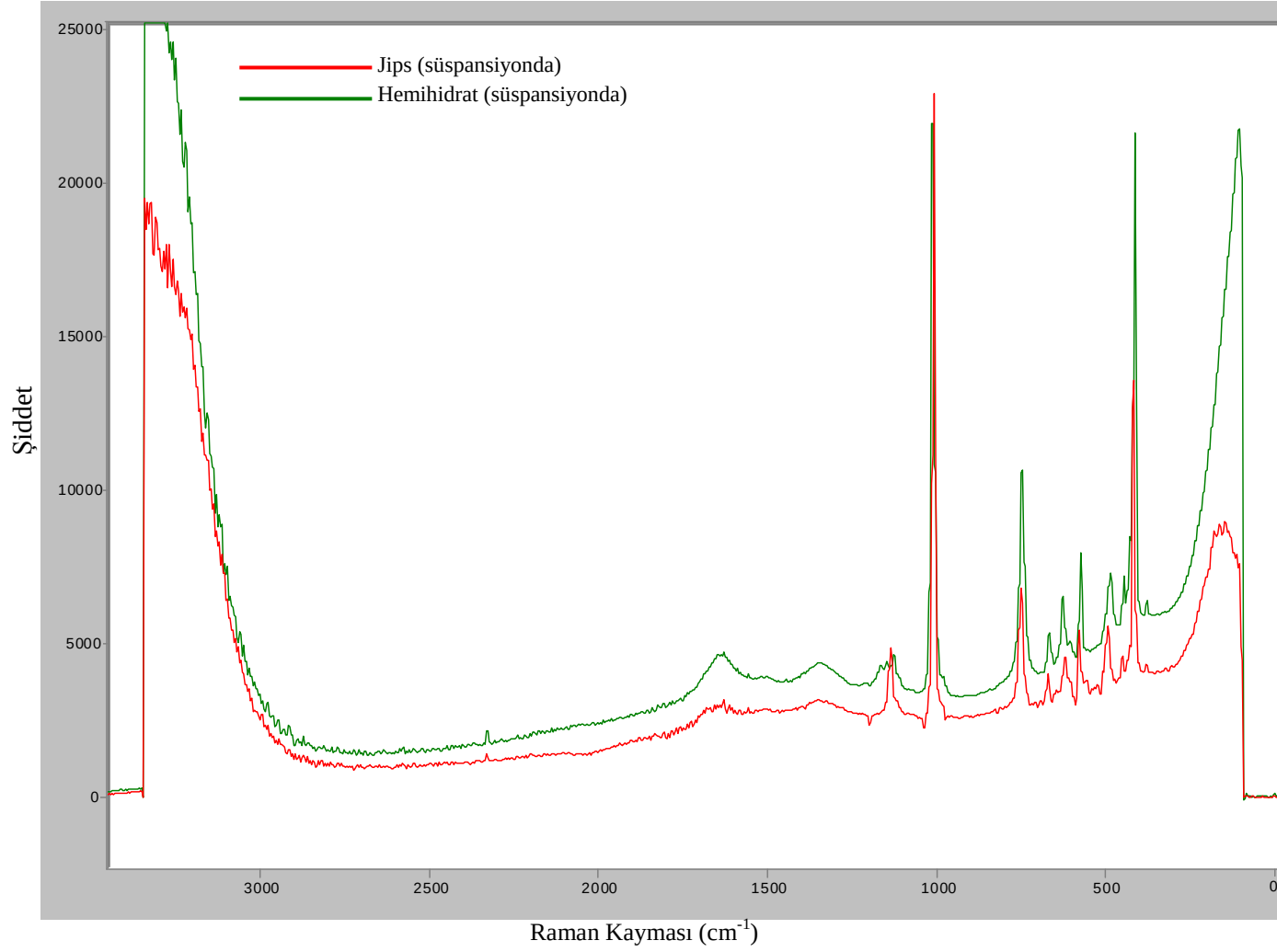
Şekil F.9: %42.4'lük Kolemanit Cevheri, %65 Sülfürik Asit ve %35 Propionik Asite Eşdeğer Miktarda Kalsiyum Propionat Kullanılarak Gerçekleştirilen Sürekli Üretim Prosesinin Akım Diyagramı.

Şekil F.10: %42.4'lük Kolemanit Cevheri, %50 Sülfürik Asit ve %50 Propionik Asite Eşdeğer Miktarda Kalsiyum Propionat Kullanılarak Gerçekleştirilen Sürekli Üretim Prosesinin Akım Diyagramı.

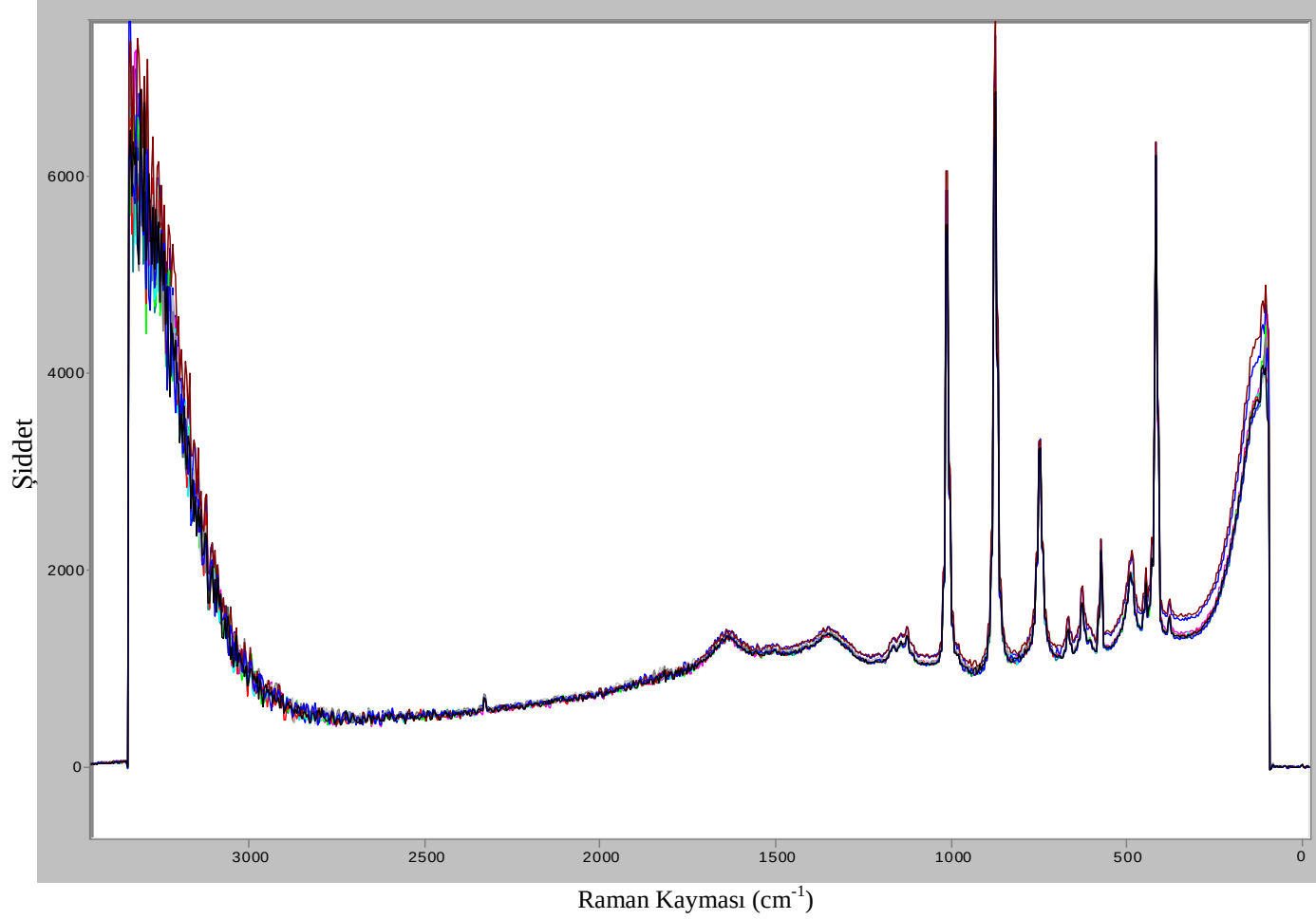


Şekil F.11: %42.4'lük Kolemanit Cevheri, %100 Sülfürik Asit Kullanılarak Gerçekleştirilen Sürekli Üretim Prosesinin Akım Diyagramı.

EK G. RAMAN SPEKTRUMLARI



Şekil G.1: Jips ve Hemihidrata Ait Raman Spektrumları.



Şekil G.2: Saf Kolemanitin%100 Sülfürik Asit ile Reaksiyonunda Reaksiyon Ortamından Değişik Zamanlarda Elde Edilen Raman Spektrumları.

ÖZGEÇMİŞ

Burcu Kuşkay Çelikoyan 1978 yılında Erzurum’da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Erzurum’da tamamladı. 2000 yılında İTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü’nden mezun oldu. 2002 yılında İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Yüksek Lisans Programını tamamladı ve aynı programda doktora eğitimine başladı. 2001-2007 yılları arasında İTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü’nde araştırma görevlisi olarak görev yaptı. Mesleki ilgi alanları kristalizasyon, proses tasarımı ve bor teknolojileridir. Uluslararası sempozyumlarda sunulmuş beş adet tam metin bildirisi ve uluslararası hakemli bir dergide yayınlanmış bir adet makalesi bulunmaktadır.