

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

75355

uygunlar
2. CARIK
Gardi
wbo
22-2-99

KOLEMANİT CEVHERİNDEN
BORİK ASİT ÜRETİMİNDE $MgSO_4$
SAFSIZLIĞININ ETKİLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MÜH. Birol ÖZGEN

F0696Y001

75355

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 11 Ocak 1999

Tezin Savunulduğu Tarih : 4 Şubat 1999

Tez Danışmanı : Prof. Dr. A. Nusret BULUTCU *A. Bulutcu*
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Sezai SARAÇ *Sezai SARAÇ*
Doç. Dr. Özgül ÖZCAN *Özgül ÖZCAN*

ŞUBAT 1999

ÖNSÖZ

Dünya, kolemanit cevher kaynağının büyük kısmına sahip olan ülkemizde borik asit üretimi yapılmasına rağmen, teknolojik bazı yetersizlikler yüzünden üretim istenilen seviyeye henüz ulaşamamıştır. Ancak son 10 yıl içerisinde borik asit üretiminde çok büyük ilerlemeler kaydedilmiştir.

Cevherde bulunan Mg'lu bileşikler saf ve yüksek verimle borik asit üretiminde büyük problem çıkartırlar.

Bu tez çalışmasında magnezyum safsızlığının borik asit üretim prosesinin her kademesine olan etkisi detaylı bir şekilde incelenmiş ve Etibank'ın Bandırma'daki borik asit tesislerinde cereyan eden bu problemine endüstriyel çapta uygulanabilir bir çözüm bulunmaya çalışılmıştır.

Bu çalışmanın yürütülmesi için gerekli her türlü olanağı sağlayan, çalışmanın her aşamasında çok büyük emeği geçen, yakın ilgisini, yardım ve desteğini esirgemeyen hocam, Sayın Prof. Dr. A. Nusret BULUTCU'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneylerin yürütülmesi sırasında göstermiş olduğu yakın ilgi ve yardımlarından dolayı Sayın Doç. Dr. Özgül ÖZCAN'a da teşekkürlerimi borç bilirim.

Çalışmam sırasında yapmış olduğu yardım ve yol göstermelerden dolayı Sayın Dr. Perviz SAYAN'A, hiçbir yardımı benden esirgemeyen Sayın Dr. Ömer ŞAHİN'e ve desteklerinden dolayı Sayın Dr. Gülsel GÜR'e teşekkürlerimi sunarım.

OCAK 1999

Birol ÖZGEN

İÇİNDEKİLER

TABLO LİSTESİ	iv
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
ÖZET	vi
SUMMARY	viii
1.GİRİŞ VE ÇALIŞMANIN AMACI.....	1
2. TEORİK KISIM	3
2.1. Kolemanit Cevherinden Borik Asit Üretimi	3
2.2. Borik Asit Üretimine Etki Eden Faktörler	6
2.2.1. Kolemanitin Partikül Boyutunun Etkisi	6
2.2.2. Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi	7
2.2.3. Karıştırma Hızının Etkisi	9
2.2.4. Sülfürik Asidin Konsantrasyonunun Etkisi	10
2.3. Kolemanit Cevherinin Yapısı.....	10
2.4. MgSO ₄ 'ın Çözünürlük Üzerine Etkisi	12
2.5. MgSO ₄ 'ın Jipsin Filtrasyon Hızına Etkisi.....	14
3. DENEYSEL TEKNİKLER VE ANALİTİK YÖNTEMLER.....	16
3.1. Deneyde Kullanılan Hammaddeler ve Hazırlanması	16
3.2. Kimyasal Analiz Yöntemleri.....	17
3.3. Denge Çözünürlüğünün İncelenmesi Yöntemi	18
3.4. Reaksiyon Sistemi	20
3.5. Filtrasyon Sistemi.....	22
3.6. Partiküllerin Karakterizasyon Yöntemleri	23
4. DENEYSEL KISIM	24
4.1. MgSO ₄ 'lı Ortamda H ₃ BO ₃ 'ün Çözünürlük Davranışı.....	24
4.2. Sürekli Reaksiyon Deneyleri	29
4.3. MgSO ₄ Konsantrasyonunun Jipsin Filtrasyon Hızına Etkisi	32
4.4. MgSO ₄ Konsantrasyonunun Cevherden Gelen MgSO ₄ Oranına Etkisi.....	34
4.5. MgSO ₄ 'lı Ortamda Endüstriye Uygulanabilir Tek Kademeli Filtrasyon Testleri.....	35
4.6. Değişik MgSO ₄ 'lı Ortamlarda Elde Edilen Jipsin İki Kademeli Filtrasyonu	36
5. SONUÇLAR.....	39
KAYNAKLAR.....	41

EKLER	43
ÖZGEÇMİŞ	59



TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Türkiye’deki Kolemanit Tesislerinin Durumu.....	11
Tablo 2.2. Değişik Tenörlü Hisarcık Kolemanitinin Kimyasal Yapısı.....	11
Tablo 2.3. Montmorillonit Gurubu Minerallerin Kimyasal Yapısı.	12
Tablo 3.1. Farklı Sıcaklık Değerleri İçin $MgSO_4$ İçeren H_3BO_3 Çözelti Listesi.....	19
Tablo 3.2. Ana Çözelti Bileşim Değerleri.....	21
Tablo 4.1. $MgSO_4$ ’lı Ortamda H_3BO_3 ’ce Doygun Çözelti Bileşimleri.....	25
Tablo 4.2. Çözeltideki $MgSO_4$ ’ın Borik Asit Kristalizasyonuna Etkisi. Kristalizöre Giriş Sıcaklığı 80°C de Doygun, Kristalizörden Çıkış Sıcaklığı 35°C de Doygun.....	29
Tablo 4.3. Farklı $MgSO_4$ Konsantasyonlarında, Berrak Çözeltideki Mg İçerikleri.....	34
Tablo 4.4. İnce Kek Kalınlıkları İçin Elde Edilen Filtrasyon Süreleri Katılan Polielektrolit 0,5 ml / lt. Süspansiyon ; % 0,2 Poliakrilamit Çözeltisi.	36
Tablo 4.5. Değişik $MgSO_4$ Ortamlarındaki İkinci Filtrasyon Süreleri	37

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. Kolemanit Cevherinden Borik Asit Üretimini Öngören Yöntemin Basitleştirilmiş Akım Diyagramı.....	4
Şekil 2.2. Saf Kolemanitin H_2SO_4 İle Reaksiyonunda Partikül Boyutunun Borik Asit Oluşum Hızına Etkisi ($t = 90\text{ }^{\circ}C$)	7
Şekil 2.3. $CaSO_4$ 'ın Sudaki Çözünürlüğü	8
Şekil 2.4. Kolemanitin H_2SO_4 İle Reaksiyonunda Karıştırma Hızının Borik Asit Oluşum Hızına Etkisi.....	9
Şekil 2.5. $MgSO_4$ Varlığında $CaSO_4$ 'ın Çözünürlüğü.	13
Şekil 2.6. $H_3BO_3 - MgSO_4 - H_2O$ Sistemi	14
Şekil 3.1. Kolemanitten Sürekli Yöntemle Borik Asit Üretimi Deney Düzenegi.	20
Şekil 3.2. Filtrasyon Hız Ölçümleri İçin Kullanılan Deney Düzenegi.	22
Şekil 4.1. $35\text{ }^{\circ}C$ de $MgSO_4$ 'ın H_3BO_3 'ün Çözünürlüğüne Etkisi	26
Şekil 4.2. $50\text{ }^{\circ}C$ de $MgSO_4$ 'ın H_3BO_3 'ün Çözünürlüğüne Etkisi	26
Şekil 4.3. $65\text{ }^{\circ}C$ de $MgSO_4$ 'ın H_3BO_3 'ün Çözünürlüğüne Etkisi	27
Şekil 4.4. $80\text{ }^{\circ}C$ de $MgSO_4$ 'ın H_3BO_3 'ün Çözünürlüğüne Etkisi	27
Şekil 4.5. Borik Asitin Çözünürlüğünün Sıcaklık ve $MgSO_4$ Konsantrasyonu ile Değişimi	28
Şekil 4.6. Sürekli Reaksiyon Deneyinin Yürütülüş Şeması.....	30
Şekil 4.7. Katkısız Ortamda Filtrasyon Hızı	32
Şekil 4.8. Katkılı Ortamda Filtrasyon Hızı	33

KOLEMANİT CEVHERİNDEN BORİK ASİT ÜRETİMİNDE MgSO₄ SAFSIZLIĞININ ETKİLERİ

ÖZET

Kolemanit cevherinden sülfürik asit ile borik asit üretimi sırasında, cevherden gelen birtakım safsızlık yapan maddeler bulunmaktadır. Ca ve Mg ağırlıklı bu minerallerin çözeltiye geçmesi sonucu ortama safsızlık karışmaktadır. Bunlardan bir kısmı reaksiyon sırasında çöker ve özel bir işlem gerektirmez, arsenik ve demir gibi bileşikler ise oksidasyon ve pH ayarlaması ile çöktürülür, ancak çöktürülemeyen maddeler çözeltide birikme yaparlar. Borik asit üretimi sırasında çözelti fazında olan bu safsızlığın artışı yüksek saflıkta borik asit üretimini engellediği için istenmeyen bir durum teşkil eder.

Endüstriyel üretim aşamasında, çözünen safsızlıklar içerisinde en büyük sorunu MgSO₄ oluşturmaktadır. MgSO₄'ın prosesten tek çıkış yolu, katı atık ile beraber atılan ana çözelti ile birlikte olmaktadır.

MgSO₄'ın borik asitin saflığını düşürmesinden başka bir diğer etkisi de filtrasyon üzerinedir. MgSO₄ dan gelen SO₄ iyonu artışı ile ortak iyon etkisi oluşmakta ve jipsin (CaSO₄.2H₂O) çözünürlüğü azalmaktadır. Jipsin çözünürlüğündeki bu azalış onun partikül boyutunu düşürerek, filtrasyon hızını olumsuz yönde etkilemektedir.

Bu durum endüstriyel aşamada, borik asit süspansiyonunun filtrasyon hızının düşmesine tekabül eder.

Ayrıca ortamda bulunan MgSO₄ borik asitin çözünürlüğünü etkileyebilmektedir.

Bu çalışmada öncelikle MgSO₄'ın, borik asitin çözünürlüğüne olan etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla çeşitli sıcaklıklarda ve MgSO₄ konsantrasyonlarında yürütülen deneylerle borik asidin çözünürlüğü tayin edilmiş ve bunlara ilişkin grafikler çizilmiştir. Daha sonra ise 4 kademeli reaktör sisteminde sürekli reaksiyon deneyleri düzenlenmiştir. Reaksiyon ortamındaki farklı MgSO₄ konsantrasyonunun jipse olan etkisini inceleyebilmek için bu deneyler değişik MgSO₄ konsantrasyonlu ortamlarda yapılmıştır. Daha sonra bu maksat ile jipsin partikül dağılımına bakılmış, mikroskop altında şekli incelenerek kristal büyüklüğü belirlenmiş ve jipsli borik asit süspansiyonunun filtrasyonu yapılarak, filtrasyon hızlarının tayini yapılmış ve bunun paralelinde 1. ve 2. kademe filtrasyon testleri uygulanmıştır.

Bunların yanı sıra kolemanit cevheri içerisinde bulunan iyon değiştirme özelliğine sahip bir kil minerali olan montmorillonitin ortamda bulunan Mg iyonlarını kendi bünyesine alarak çözeltiye geçen Mg iyon konsantrasyonunu düşürmesi etkisi de incelenmiş bu maksat ile çalışma boyunca reaksiyon ortamındaki

MgSO₄ konsantrasyonunun, cevherden çözeltiliye geçen MgSO₄'ın geçiş hızına etkisi çeşitli analizlerin yapılmasıyla takip edilmiştir.



THE EFFECTS OF MgSO_4 IMPURITY BY THE PRODUCTION OF BORIC ACID FROM COLEMANITE ORE

SUMMARY

During sulphate acid and boric acid production from colemanite ore, some elements coming from ore causes impurities. Mostly Ca and Mg based these minerals causes impurity through dissolution in the surrounding. Some of these precipitate during reaction do not need any special process, some like arsenic and iron precipitate by oxidation and pH, but the others that do not precipitate, accumulate in the solution. Accumulation of these impurities in the solution during the production of boric acid prevents the production of high pure boric acid which is an unwanted condition.

During industrial production, among the dissolved impurities MgSO_4 causes the biggest problem.

Beside decreasing the purity of H_3BO_3 , MgSO_4 also has an effect on filtration. SO_4 ions coming from MgSO_4 increases ionization and because of this, the dissolution of gypsum decreases.

This decrease in dissolution of gypsum causes a decrease in filtration rate through decreasing the particle size.

This case in industry, is the same as an decrease in the filtration rate of boric acid suspension.

Also MgSO_4 in the surrounding, effects the dissolution of boric acid.

In this study the effect of MgSO_4 on dissolution of boric acid is carried out. With this aim, the dissolution of boric acid is defined and some graphs are drawn according to experimental data, at different temperatures and MgSO_4 concentrations.

Then continous reaction experiments are carried on in a 4 stage reactor system. In order to observe the effect of different MgSO_4 concentration on gypsum in reaction conditions, these experiments are done at different MgSO_4 concentrations. After this, cause of this idea the particle distrubition of gypsum and it's shape are observed under the microscope and the filtration of boric acid with gypsum is carried out after this it's filtration rate is defined, first and second filtration experiments are carried out at parallel to this.

Beside this, the effect of montmorillonite found in colemanite ore which has the ability of ion exchange on decreasing Mg ion concentration by napping them into its structure is also observed. Because of this the effect of the concentration of

MgSO_4 in reaction surroundings on the dissolution of MgSO_4 from the colemanite ore to the solution is observed continuously by analysis.



1. GİRİŞ VE ÇALIŞMANIN AMACI

Borik asit ticari olarak kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) cevherinin sülfürik asit ile reaksiyonu sonucunda üretilmektedir. Bu prosesin kimyasal tarafı çok basit olarak gözükmese de teknolojik olarak birçok güçlüğü bünyesinde taşır. Bu prosesin yüksek verim ve kolaylık ile işletilebilir proses halinde yürütülebilmesi için birçok faktörün göz önüne alınması lazımdır. Göz önüne alınması gereken en önemli problem reaksiyon sırasında oluşan ve çökelen jips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) kristallerinin uygun partikül boyutunda oluşturulmasıdır. Bu partikül boyutu oluşumundaki en büyük etken reaksiyon ortamına eklenen sülfürik asidin ilave anındaki konsantrasyonu, ilave şekli ve reaktördeki hidrodinamik koşullardır. Reaksiyon sıcaklığının üst sınırı jipsin hemihidrata ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) dönüşüm sıcaklığı olup kolaylıkla belirlenebilmektedir. Buna karşılık kolemanit cevherinin doğal yapısından kaynaklanan ve reaksiyon sırasında çözeltiye geçen safsızlıkların etkisi tam olarak bilinmemektedir. Kolemanit cevherinde safsızlık olarak bulunabilecek maddeler şunlardır: montmorillonit cinsi kil mineralleri, CaCO_3 , As_2S_3 , demir oksitler ve az miktarlarda dolomit ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), stronsyum ve magnezyum boratlarıdır. Bu safsızlıklardan sülfürik asit ile reaksiyon sırasında oluşan stronsyum sülfatın çözünürlüğünün çok düşük olması nedeni ile çökelti fazında kalırken, çözeltiye geçen arsenik ve demir bileşikler oksidasyon ve pH ayarlaması ile çözüldükten sonra çöktürülebilmektedir. Çöktürülebilir iyonlar sistemde birikmeye neden olmazken, proses koşullarında çöktürülemeyen safsızlıklar çözeltide birikme eğilimi gösterirler. Yüksek verimli borik asit prosesinde bu birikmeler sorun yaratmaktadır.

Endüstriyel prosesten elde edilen deneyimler çözeltide MgSO_4 birikmesinin etkin olduğunu göstermiştir.

MgSO_4 'ın çözeltiye geçiş kaynağı cevherde mevcut olabilecek dolomit ve magnezyum boratların asit ile bozunması sonucunda olabildiği gibi yüksek magnezyum içerikli montmorillonit mineralinin asit ile bozunması sonucu olabilmektedir. Bir kez çözeltiye geçen MgSO_4 'ın prosesten tek çıkış yolu katı

atıklar üzerine yapışan ana çözelti yolu ile olmaktadır. Çözeltideki $MgSO_4$ konsantrasyonu, giriş hızı ile sistemi terk ediş hızının eşit olabildiği konsantrasyonda oluşmaktadır. Gerçekte bu denge konsantrasyonu sistemin veriminin bir fonksiyonu olup, verim yükseldikçe artmaktadır.

Pratik uygulamada temel ürün olan borik asidin saflığını arttırmak için bir miktar çözeltinin atılma zorunluluğu ortaya çıkmaktadır.

$MgSO_4$, prosesinin fizikokimyasal yönüne iki farklı şekilde etki edebilmektedir, bunlar :

- 1) Ortamda gereğinden fazla sülfat iyonun varlığına neden olduğu için $CaSO_4$ 'ın çözünürlüğünü müşterek iyon etkisi nedeni ile düşürecektir. Bu etki proses koşullarında jipsçe aşırı doygunluğun artmasına neden olacağı için oluşan jipsin partikül boyutunun düşmesine neden olacaktır. Jipsin filtrasyonda, filtrasyon hızını etkileyecek bu faktör genellikle arzu edilmeyen bir husustur.
- 2) Çözeltideki $MgSO_4$ borik asidin çözünürlüğünü etkileyebilmektedir.

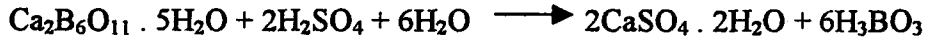
Literatürde bu etkiler hakkında bilgi mevcut değildir. Çalışmamızın temel amacı $MgSO_4$ 'ın borik asit prosesine etkisini incelemektir. Bunun için :

$H_3BO_3 - MgSO_4 - H_2O$ sistemi proses koşullarına uyan bölgede öncelikle incelenmiştir. İkinci etapta kolemanitin sülfürik asit ile sürekli halde yürütülen reaksiyonu değişik $MgSO_4$ konsantrasyonlarında incelenmiş ve bunun, jipsin partikül dağılımı, şekli ve filtrasyon hızına etkisi belirlenmiştir. Bu çalışma boyunca reaksiyon ortamındaki $MgSO_4$ konsantrasyonunun cevherden çözeltiye geçen $MgSO_4$ 'ın geçiş hızına etkisi de incelenmiştir. Bu son incelemenin temel düşüncesi iyon değiştirme özelliğine sahip Montmorillonit'in farklı bir yapısal parçalanma olmadığı takdirde bünyesine Mg iyonunu alarak çözeltiye geçen Mg iyonu konsantrasyonunu düşürmesidir.

2. TEORİK KISIM

2.1. Kolemanit Cevherinden Borik Asit Üretimi

Kolemanite H_2SO_4 eklenerek, borik asit (H_3BO_3) ve jips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) üretimi aşağıdaki reaksiyonun yürüyüşüne göre olmaktadır [1].



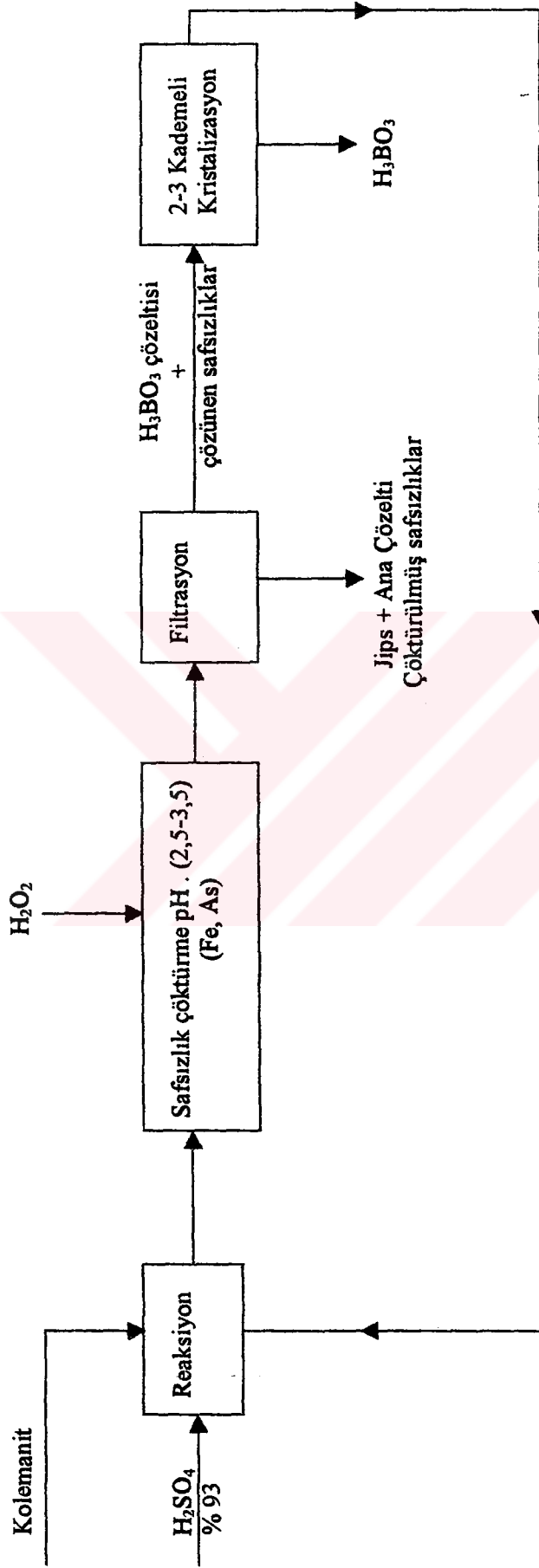
Jips kristalleri çökerken borik asit çözeltide kalmakta, daha sonra ise filtrasyon işlemi yapılarak borik asit içerikli ana çözelti, katı safsızlıklardan kurtarılmaktadır. Sıcak olarak ele geçen doymuş çözelti kademeli bir şekilde kristalize edilerek saf halde borik asit üretilmektedir [1].

Üretim yönteminin basitleştirilmiş akım şeması Şekil 2.1'de görülmektedir [1].

Borik asit üretiminde en önemli nokta, oluşan jipsin iyi bir süzme ile ayrılabilmesidir. İyi bir süzme işlemi için jips kristallerinin homojen yapıda olması gerekmektedir. Aksi halde süzme sırasında oluşan kekin geçirgenliği azalır ve süzme işlemi zorlaşır [2]. Kolemanit cevherinden borik asit üretimi, cevherin fiziksel durumuna göre 3 şekilde gerçekleşir :

- 1) Kuru Yöntem
- 2) Yaş Yöntem
- 3) Kalsinasyonlu Yöntem

Yaş Yöntem ile borik asit üretimi Hindistan ve Türkiye'de uygulanmaktadır [1]. Bu yöntemde, kolemanit sulu ortamda öğütülmektedir. Kolemanit önce elenmekte ve elek üstü bir kırıcıda kırıldıktan sonra elek altı ile birlikte öğütücüye



Şekil 2.1. Kolemanit cevherinden borik asit üretimini öngören yöntemin basitleştirilmiş akım diyagramı.

beslenmektedir. Sistemde devreden ana çözelti ile sulu öğütme yapılmakta ve çıkan öğütülmüş kolemanit süspansiyonu bir sınıflandırıcıdan geçirilerek iri taneler sedimentasyonla ayrılmaktadır. İri taneler, yeniden öğütücüye geri verilir. Süspansiyon halindeki kolemanit ise reaktöre beslenir. Reaktörde kolemanit süspansiyonu, ana çözelti ve H_2SO_4 ile karıştırılmakta ve açık buhar verilerek sıcakta reaksiyon yapılmaktadır. Reaksiyon karışımı tanktan, taşkan ile çekilerek karıştırıcılı ve ısıtıcılı bir depoya verilir, daha sonra da filtre edilerek berrak çözelti elde edilir. Sıcak berrak çözelti, adyabatik soğutmalı vakum kristalizöründe soğutularak H_3BO_3 kristalleri elde edilir. Santrifüj vasıtası ile H_3BO_3 kristalleri ve çözelti birbirinden ayrılır. Ayrılan çözelti, reaktöre ve öğütücüye yeniden beslenir [1,4].

Bu yöntemin sakıncalı yanı ana çözeltinin yaklaşık 1/3 ünün öğütme devresinde kullanılması, bu nedenle kalan ana çözeltinin H_2SO_4 ile karışımında yüksek H_2SO_4 konsantrasyonları elde edilmesidir. Yüksek konsantrasyonlu ana çözelti – H_2SO_4 karışımı reaktöre beslendiğinde jipsçe aşırı doygunluk yüksek olmakta ve jipsin partikül boyutunun düşmesine neden olmaktadır [1].

Kuru yöntemde ise kolemanit kuru olarak öğütülmekte ve 210 μm altı taneler sistemde devreden ana çözelti ile seyreltilmiş H_2SO_4 ile birlikte, açık buharla 85 °C’de reaksiyona sokulmaktadır [3].

Kullanılan reaktör birbirine bağlı 3-4 tane karıştırıcılı tanktan oluşmaktadır. Uygun pH aralığında yürütülen reaksiyon ortamına peroksit (H_2O_2) ilave edilerek safsızlık yapan çeşitli minerallerin (Fe, As) çöktürülmesi sağlanır. Daha sonra ise karışım filtre edilerek katı atıklardan kurtarılır [1]. Temizlenen çözelti seri halde adyabatik soğutmalı vakumlu kristalizörlerde kristallendirilmektedir. Birinci kristalizörde sıcaklık 65 °C, ikincide 47 °C, üçüncüde ise 30 °C’dir. Vakumun etkisiyle kaynama olacağından H_3BO_3 köpüğü oluşacaktır, bundan dolayı ortama köpük giderici maddeler de eklenebilmektedir. En son kristalizörden alınan iri H_3BO_3 kristalli süspansiyon santrifüjlenmekte ve döner kurutucuda, paralel akım ile ve 165 °C de giren hava ile kurutulmaktadır. Santrifüjden çıkan ve 30 °C de H_3BO_3 ’ce doygun olan ana çözelti yeniden devreye verilmektedir [1].

Etibank tarafından Bandırma’da daha önce uygulanan bir proste ise kolemanit 10 mm ye kadar öğütölmekte ve 600-700 °C de bir döner fırında kalsine edilmektedir [5]. Kalsinasyon işleminin amacı [1] :

- a) Kolemanit, doğrudan dolemit gibi kil mineralleri ile birlikte olduğundan, $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot xH_2O$ bileşiminde olan killer, kalsinasyon sırasında kristal sularını kaybederek plastik özelliklerini yitirir ve şişmezler, böylelikle de koloid oluşturmayıp filtreyi tıkamazlar.
- b) Kolemanit kristallerinin patlayarak küçük taneciklere ayrılması sonucu öğütme işlemini azaltması yüzünden kalsinasyon işlemi yapılır.

Kolemanitin bir kısmı patlamayıp, eridiğinden dolayı, karışım kalsine işleminden sonra bilyalı değirmende öğütölür. Öğütölüp kalsine olmuş kolemanit reaktörde buhar ile ısıtılarak ana çözelti ve H_2SO_4 ile 90-100 °C de karıştırılır. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım döner basınçlı filtrelerde süzölür ve ardından da berrak çözelti kristalizörde 40 °C ye kadar soğutulup kristallendirilmektedir [1].

2.2. Borik Asit Üretimine Etki Eden Faktörler

Borik asit üretimine etki eden faktörler daha önceki bir çalışmada [6] detaylı olarak incelenmiş ve gerekli koşullar tespit edilmiştir. Çalışmamızın deneysel kısmında genellikle bu çalışmadan elde edilen koşullar kullanılmıştır.

Borik asit üretim prosesine etki eden faktörler aşağıda kısaca açıklanmıştır.

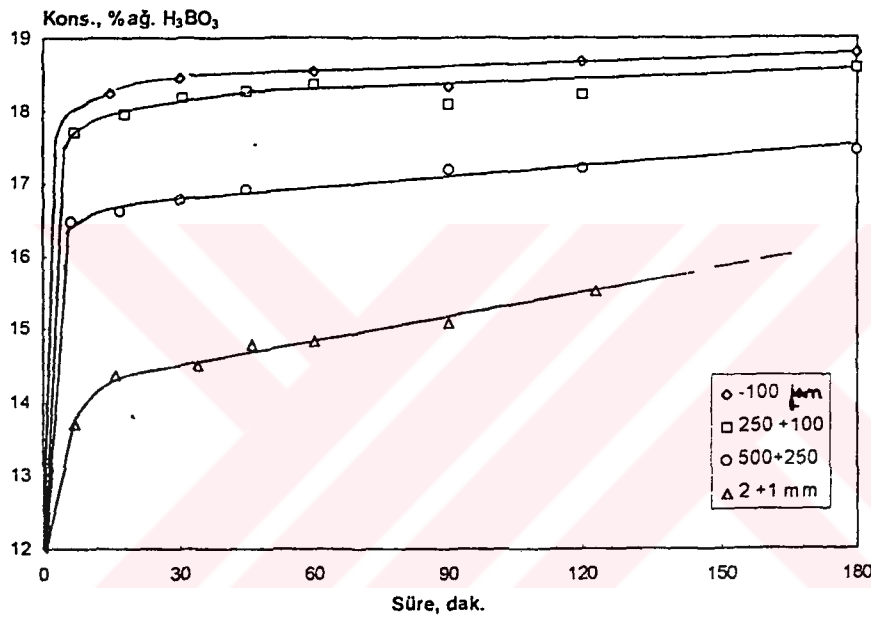
2.2.1. Kolemanitin Partiköl Boyutunun Etkisi

Reaksiyona sokulacak kolemanitin partiköl boyutu hem reaksiyon hızını dolayısıyla reaksiyonun tamamlanma süresini hem de prosesin verimini etkilemektedir. Kolemanitin partiköl boyutunun reaksiyon hızını etkilemesi doğal olup, partiköl boyutu küçöldükçe reaksiyon için gerekli yüzey artmaktadır. Partiköl boyutunun verimi etkilemesinin temel nedeni reaksiyon sırasında oluşan jipsin aşırı doygunluğunun kolemanit yüzeyinde en yüksek olmasıdır. Bu yüksek aşırı

doğunluk kolemanit yüzeyinde jipsin çökmesine ve reaksiyonun ilerlemesine engel olmaktadır, kısaca reaksiyon sonucunda reaksiyona girmemiş kolemanit kalmaktadır.

Bu çalışma sırasında kullanılan laboratuvar tipi pilot tesiste yapılan çalışmalar kolemanitin en azından 250 μm 'nin altına öğütülmesi gerektiğini göstermiştir.

Şekil 2.2. oldukça saf yapılı kolemanitin sülfürik asit ile reaksiyonunda partikül boyutunun etkisini göstermektedir [6].



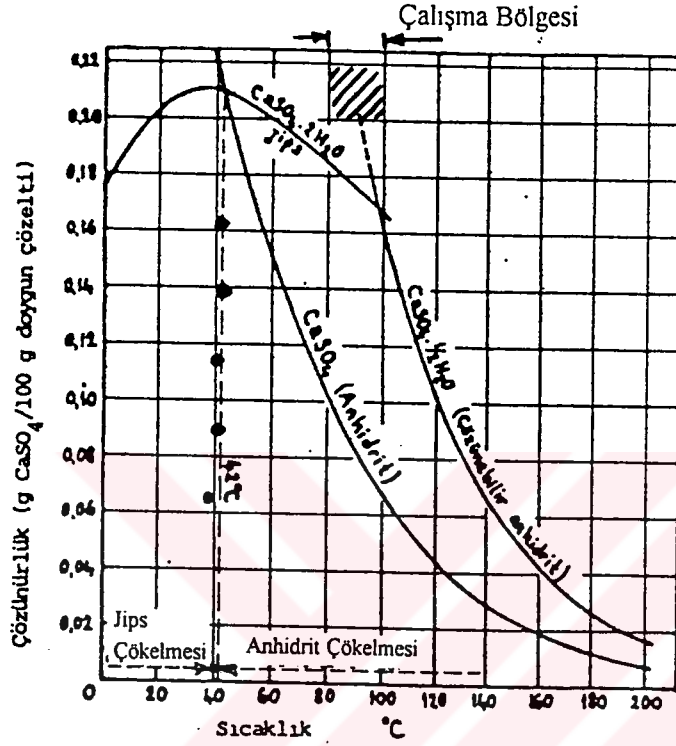
Şekil 2.2. Saf Kolemanitin H_2SO_4 İle Reaksiyonunda Partikül Boyutunun Borik Asit Oluşum Hızına Etkisi ($t = 90^\circ\text{C}$)

Bu bilgiler gözönüne alınarak deneysel kısımda kullanılan kolemanit 250 μm 'nin altına öğütülmüştür.

2.2.2. Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi

Kolemanitten borik asit üretiminde reaksiyon sıcaklığı jipsin kristal şeklini belirlediği için önemlidir. Bu etkiyi açıklamak için CaSO_4 'ın borik asit çözeltilerindeki davranışlarını bilmek gereklidir. Önceki çalışma [6] % 20 H_3BO_3 içerikli çözeltilere kadar ki borik asit konsantrasyonlarında jipsin çözünürlüğünün

etkilenmediği gösterilmiştir. Bu nedenle sıcaklığın etkisini açıklamak için CaSO_4 'ın sudaki çözünürlüğü göz önüne alınacaktır. Şekil 2.3. CaSO_4 'ın sudaki çözünürlüğünü göstermektedir.



Şekil 2.3. CaSO_4 'ın Sudaki Çözünürlüğü [7].

CaSO_4 42 $^{\circ}\text{C}$ ye kadar stabil faz olarak, 42-97 $^{\circ}\text{C}$ arasında ise metastabil faz olarak (jips) halinde çökmektedir. 97 $^{\circ}\text{C}$ nin üzerinde ise metastabil hemihidrat ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) oluşumu vardır.

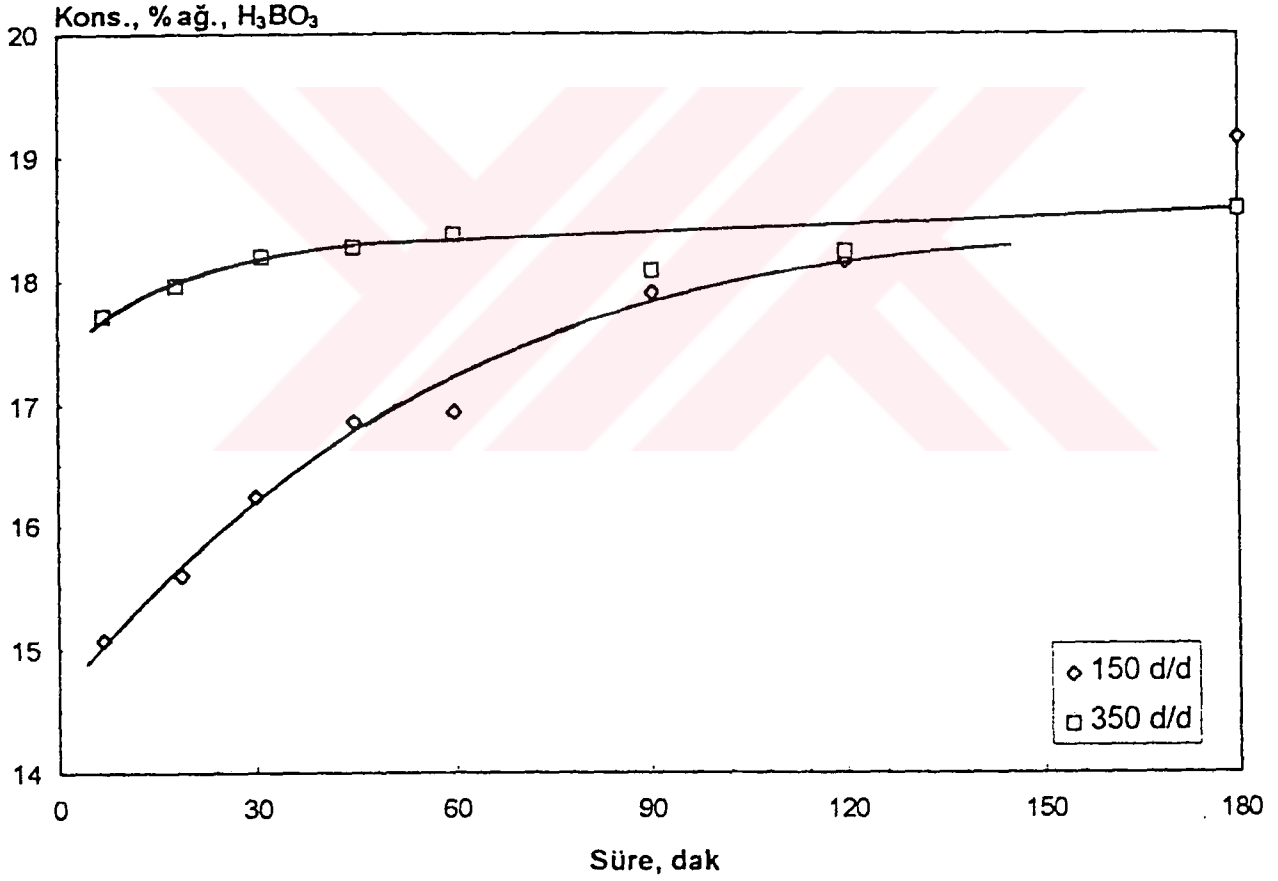
Borik asit üreim prosesinde hemihidrat oluşumu iki nedenle istenmez bunlardan birincisi hemihidrat jipse göre daha az kristal suyu çektiği için prosesin su dengesini kötü yönde etkiler. İkinci neden ise hemihidrat oluşumunda partiküllerin çok ince ve süzülmesinin zor olmasıdır. Bu yol ile elde edilen filtre keki bünyesinde daha fazla çözelti tutmakta ve çözelti kayıplarını arttırarak sistemin verimini düşürmektedir. Bu nedenle ise sülfürik asitli ortamda jipsin hemihidrata dönüşüm sıcaklığı biraz daha düşük olmaktadır. Yapılan çalışmalar reaksiyon sıcaklığının 90 $^{\circ}\text{C}$ nin altında olması gerektiğini göstermiştir [6].

Bu veriler göz önüne alınarak sürekli reaksiyon deneylerinde reaksiyon sıcaklığı olarak 88 °C kullanılmıştır.

2.2.3. Karıştırma Hızının Etkisi

Kolemanit partikülleri üzerinde jips çökmesi ve bu nedenle reaksiyon veriminin düşmesi sadece kolemanitin partikül boyutundan kaynaklanmamakta karıştırma hızından da etkilenmektedir [6].

Şekil 2.4. Karıştırma hızının etkisini göstermektedir [6].



Şekil 2.4. Kolemanitin H₂SO₄ İle Reaksiyonunda Karıştırma Hızının Borik Asit Oluşum Hızına Etkisi.

2.2.4. Sülfürik Asidin Konsantrasyonunun Etkisi

Endüstriyel proseste kullanılan H_2SO_4 % 93 - % 96 konsantrasyonludur. Bu asidin reaktöre doğrudan beslenmesi hem jipsin çok küçük partikül boyutlu olarak oluşumuna neden olmakta hem de hemihidrat oluşumunu hızlandırmaktadır. Borik asit prosesine çok benzer yapıda olan fosfat kayasından fosforik asit üretim prosesinde de benzer deneyimler elde edilmiştir. Fosforik asit üretimindeki tecrübeler, H_2SO_4 konsantrasyonu % 50 iken 70 °C'nin altında tamamen jips oluşumuna neden olduğu, 90 °C de jips yanında hemihidrat oluşumunun başladığı, % 60 iken 90 °C de hemihidrat yanında anhidrit de oluşturduğu, daha yüksek konsantrasyonlarda hemihidrat ve anhidrit oluşumunun arttığını göstermiştir [8]. Bu veriler sülfürik asidin ana çözelti ile seyreltilme zorunluluğunu getirmektedir. Bu ana etki yanında sülfürik asit konsantrasyonu kolemanitin jips ile kaplanmasını ve reaksiyon hızının düşmesine de neden olmaktadır. Fosforik asit üretiminde reaksiyon hızı % 5-7 H_2SO_4 ortamında maksimuma erişmektedir [9].

Sülfürik asit konsantrasyonunun diğer önemli etkisi çözeltiye geçebilecek safsızlıkları etkilemesidir, bu etki özellikle kil mineralleri üzerindedir.

H_2SO_4 konsantrasyonu yükseldikçe kil daha yüksek oranda parçalanmaya uğramakta, silikatlar süzülmesi güç silis jeli haline gelirken kildeki Na, K, Mg gibi iyonlar çözeltiye geçmektedir. Bu olay çalışmamızın temelini oluşturan $MgSO_4$ etkisinin başlangıcını oluşturmaktadır.

2.3. Kolemanit Cevherinin Yapısı

Ülkemizde kolemanit ETİ holding A.Ş. bünyesindeki ETİ bor A.Ş. genel müdürlüğüne bağlı 3 farklı tesiste üretilmektedir. Bu tesisler Emet, Bigadiç ve Kestelek'de kuruludur. En büyük rezerv Emet'de olup burada Espey ve Hisarcık'da bulunan iki farklı tesis vardır. Her üç tesisten elde edilen ham kolemanit cevheri cevher zenginleştirme tesislerinde konsantre edilerek satışa sunulmaktadır [10]. Tablo 2.1. bu tesislerin üretim kapasitelerini ve ürün bileşimlerini göstermektedir [10].

Tablo 2.1. Türkiye'deki Kolemanit Tesislerinin Durumu.

Tesis Adı		Emet		Bigadiç		Kestelek
		Hisarcık	Espey			
Üretim Kapasitesi (ton/yıl) (Konsantre olarak)		500.000		200.000		100.000
				3-125 mm	0,2-3 mm	
Ortalama Bileşim	B ₂ O ₃	%36-42	%36-42	%38	%25	%36-42
	SiO ₂	%3-10	%3-10	%1-3	%5-13	%2,5-15
	CaO	%23-27	%23-28	%16-18	%17-26	%24-29
	Na ₂ O	?	?	%4-6	%3-5	?
	As (ppm)	1800-3800	600-1200	?	?	20-55

Tablo 2.2. Değişik tenörlü Hisarcık kolemanitinin kimyasal yapısını daha detaylı olarak göstermektedir [10].

Tablo 2.2. Değişik Tenörlü Hisarcık Kolemanitinin Kimyasal Yapısı.

Bileşen	1. Numune	2. Numune	3. Numune	4. Numune
B ₂ O ₃ (%)	38,51	39,01	40,63	41,34
SiO ₂ (%)	7,53	6,866	6,305	5,794
R ₂ O ₃ (%) (Fe ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃ +TiO ₂)	1,385	1,057	1,230	0,893
CaO (%)	24,48	26,08	25,00	26,38
MgO (%)	3,69	2,86	2,83	1,46
SrO (%)	2,363	2,180	2,032	1,758
Fe (%)	0,444	0,370	0,350	0,325
As (ppm)	1705	1565	1490	1300

Hisarcık Kolemanitinin X Işınları difraksiyonu ile incelenmesi kolemanit yanında kalsitin (CaCO₃) varlığını göstermektedir [6]. Ancak kolemanit pikleri ile çakışması nedeniyle dolomitin varlığı gösterilememiştir [6].

Kolemanit cevherinin borik asit çözeltilerinde çözündürülerek kolemanit mineralinin tamamen çözünmesinden sonra ele geçen katı fazın incelenmesi cevherdeki mineralin montmorillonit gurubu mineralinden oluştuğunu göstermiş ve yine dolomit pikine rastlanmamıştır [11].

Tablo 2.3. Montmorillonit gurubu minerallerin kimyasal yapısını göstermektedir [12].

Tablo 2.3. Montmorillonit Gurubu Minerallerin Kimyasal Yapısı.

Grup	Mineral	105°C'de % Nem	Kızdırma Kaybı	SiO ₂ %	R ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %
Montmorillonit Mineralleri	Montmorillonite	14,81	7,99	51,14	20,59	1,62	3,22
	Hectorite	9,90	2,24	55,86	0,16	Eser	25,03
	Saponite	13,65	6,85	42,99	8,09	2,03	22,96

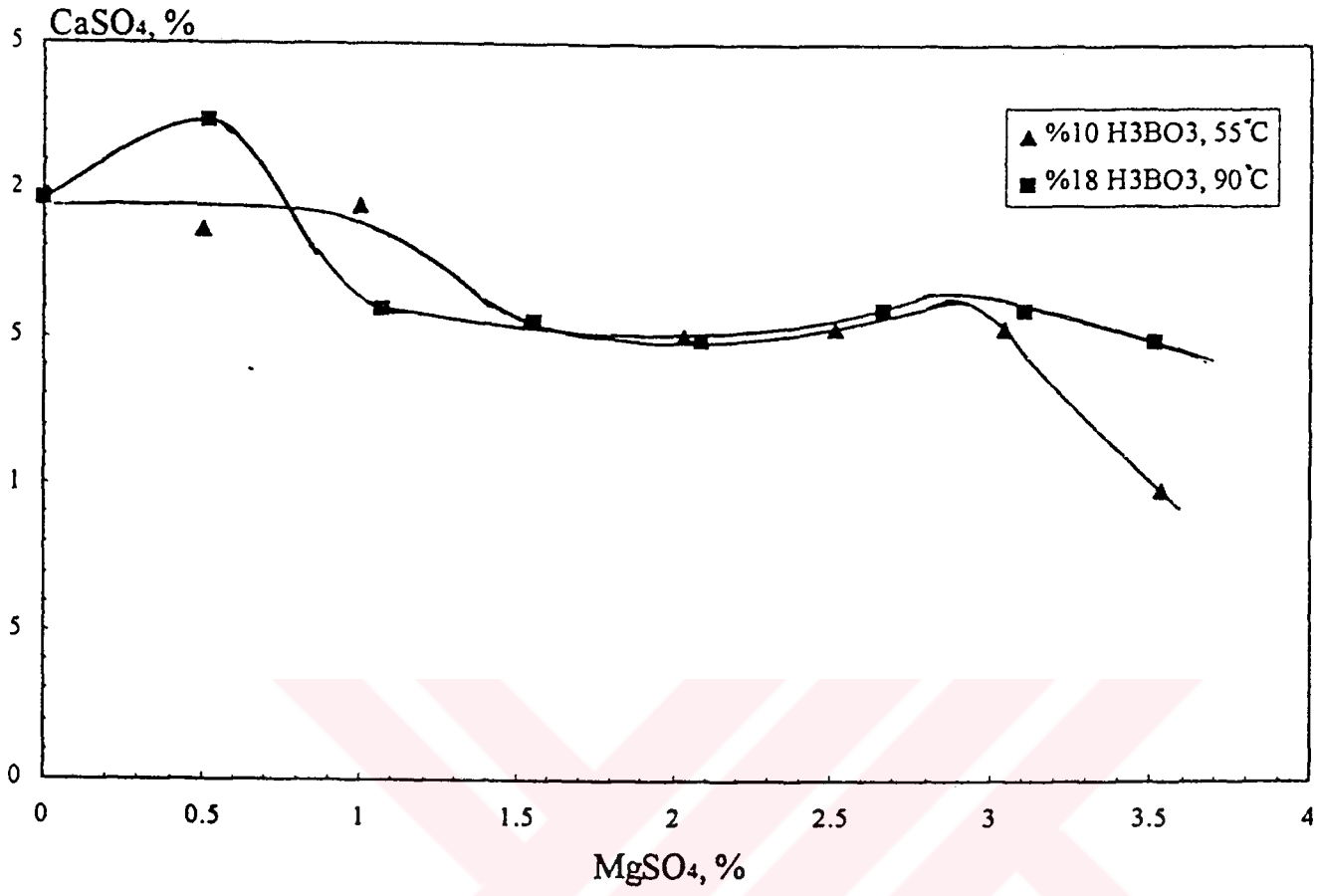
Tablo 2.3. ve Tablo 2.2. Kolemanit hariç tutularak kıyas edilirse, kolemanit içindeki kilin saponite minerali ile büyük benzeşim içinde olduğu görülür.

Tüm bu bilgiler kolemanit cevherinde dolomit mineralinin ya mevcut olmadığını, mevcut olsa da çok düşük miktarlarda olduğunu göstermektedir. Buna göre borik asit prosesinde magnezyum girdisinin kilin bozunması ile oluştuğu sonucu çıkartılmaktadır.

2.4. MgSO₄'ın Çözünürlük Üzerine Etkisi

MgSO₄ hem jipsin, hem de borik asidin çözünürlüğünü değiştirebilmektedir. Jipsin çözünürlüğündeki değişme, müşterek SO₄ iyon etkisiyle olurken borik asidin çözünürlüğündeki değişme, çözeltideki iyonik gücün artması nedeniyle [6]. Çözeltideki MgSO₄ konsantrasyonu değişiminin jipsin çözünürlüğüne etkisi daha önceki çalışmada gösterilmiştir.

Şekil 2.5. CaSO₄'ın çözünürlüğünün MgSO₄ konsantrasyonu ile olan değişimini göstermektedir [6].

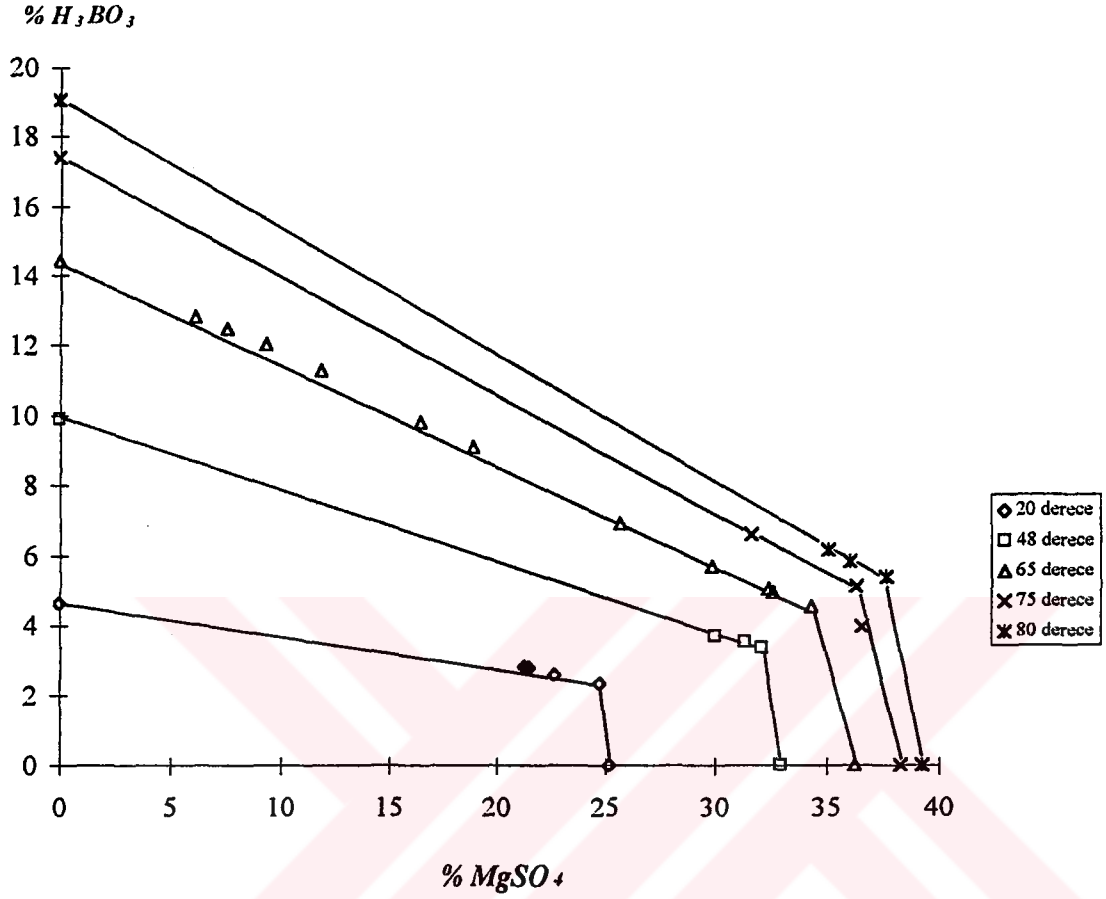


Şekil 2.5. MgSO₄ Varlığında CaSO₄'ın Çözünürlüğü.

MgSO₄'ın borik asidin çözünürlüğüne etkisi H₃BO₃ – MgSO₄ – H₂O sisteminde görülebilir [13].

Şekil 2.6. H₃BO₃ – MgSO₄ – H₂O sistemini göstermektedir [13].

Çözünürlük İzotermi



Şekil 2.6. H₃BO₃ – MgSO₄ – H₂O Sistemi

Şekil 2.6. tüm sistemi göstermektedir, oysa borik asit prosesi için düşük MgSO₄ konsantrasyonlarındaki çözünürlük değerleri gereklidir. Bu nedenle bu bölge tarafımızdan yeniden incelenmiştir.

2.5. MgSO₄'ın Jipsin Filtrasyon Hızına Etkisi

Kolemanitten borik asit üretim prosesinde çözeltideki MgSO₄'ın jipsin filtrasyon hızına ne şekilde etki edeceği bilinmemektedir. Ancak böyle bir etki beklenmektedir, çünkü MgSO₄ daha önceden de belirtildiği gibi jipsin partikül boyutunu değiştirebilmektedir. Bunun yanında kristalin şeklinde yapabileceği herhangi bir değişiklik de filtrasyon hızını pozitif veya negatif yönde etkileyecektir.

Bu konuda en yakın benzetişim yine fosforik asit üretiminden yapılabilir. Literatür bilgileri, MgSO_4 varlığının jipsin kristalizasyon süresini kısalttığını ve filtrasyonunu hızlandığını göstermektedir [14,15].



3. DENEYSEL TEKNİKLER VE ANALİTİK YÖNTEMLER

3.1. Deneyde Kullanılan Hammaddeler ve Hazırlanması

Çözünürlük inceleme sistemi için kullanılan H_3BO_3 tuzunun saflık derecesi yüksek olup Riedel de Haen firmasından (Kod no : 31146) temin edilmiştir. Torbalardan çıkartılan borik asit tuzu, toz yapısında olup deneylerde hiçbir ön işleme tabii tutulmadan kullanılmıştır.

Borik asidin yanısıra deneyde kullanılan $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ tuzu da kimyasal bakımdan çok saf olup, Surechem Product Ltd. firmasından (Kod no : M 1102) temin edilmiştir. Bu tuz da deneylerde kullanılırken herhangi bir ön hazırlama işlemine gerek duyulmamıştır.

Reaksiyon aşamasında da kolemanit cevheri kullanılmıştır. Cevher, Hisarcık cinsi kolemanit olup yapısında % 40,58 B_2O_3 içermektedir. Alınan kolemanit cevheri deneyden önce partikül boyutu $250 \mu m$ 'nin altına gelecek şekilde bir çeneli kırıcıda ve diskli öğütücüde ard arda öğütülmüştür. Reaksiyonda kullanılan H_2SO_4 (Merck 9025) % 95 – 98 konsantrasyonlarındadır.

Ayrıca fabrikadan % 70'lik hidrojen peroksit (H_2O_2) çözeltisi de reaksiyon aşamasında kullanılmak üzere alınmıştır. Filtrasyon testleri için gerekli olan flokülant Cyanamid adlı firmadan temin edilmiştir. Superfloc plus adı altında olup, N – 300 çeşidine mensuptur.

Tüm deneyler için gerekli olan saf su ise laboratuardaki cihaz tarafından üretilmiştir.

3.2. Kimyasal Analiz Yöntemleri

Borik Asit Tayini

Çözünürlük inceleme sisteminde ve reaksiyon deneylerinde H_3BO_3 'ün tayini büyük önem arz etmiştir. Özellikle, H_3BO_3 'ün denge eğrisi oluşturulduğundan, analizin çok hassas olarak yapılması ihtiyacı duyulmuştur.

Borik asit analizi için en çok kullanılan yöntem mannitol varlığında borik asidin standart bir baz ile titrasyonuna dayanmaktadır. Bu yöntemin dayandığı temel nokta ise zayıf bir asit olan ve normal olarak kuvvetli bir baz ile titrasyonu mümkün olmayan borik asidin, mannitol ve gliserin gibi polialkollerin varlığında poliborat kompleksleri oluşturarak asitlik kuvvetinin artmasıdır. Buna göre alınan sıvı numuneler mannitol kullanılarak 0,1 N NaOH çözeltisi ile indikatör olarak fenolftalein ve metil kırmızısı ilavesi ile titrimetrik olarak yapılmıştır [16 – 19].

Kalsiyum + Magnezyum Tayini

Analiz numunesine tampon çözelti ilave edilerek pH = 10 değerine getirilmiş, ardından metal iyonlarını bağlamak için ortama Hidroksilamin – HCl ilave edilmiştir. 0,01 M EDTA çözeltisi ile Erioblack T indikatörü varlığında ortama metil kırmızısı ilave edilerek dönüm noktası olan yeşil renk görülene kadar titre edilmiştir [18 – 20].

Kalsiyum Tayini

Analiz numunesi behere alındıktan sonra ; NaOH ilave edilerek pH metre ile ; pH = 12,5 değerine ayarlanmış, ardından indikatör olarak 0,2 gr Calcein – timolftalein ilave edilerek 0,01 M EDTA çözeltisi ile titre edilmiştir [16 – 19,21].

Mg Tayini

Ortamda sadece Mg iyonlarının bulunduğu denge çözünürlüğünün incelenmesi kısmında kullanılmıştır. Analiz numunesi behere alındıktan sonra tampon çözelti ilavesi ile pH = 10 değerine getirilmiştir. Hidroksilamin – HCl

ilavesinden sonra Erioblack – T indikatörü ilave edilerek metil kırmızısı varlığında 0,01 M EDTA çözeltisi ile titrimetrik olarak yapılmıştır [18 – 20].

SO₄ Tayini

Numune behere alındıktan sonra üzerine saf su ilavesi yapılmıştır. Metil kırmızısı indikatörü ilave edildikten sonra ortamın asitlendirilmesi için HCl eklenmiştir. Karışım ocak üzerinde karıştırılarak ısıtılmış ve kaynayan sıcak çözeltiye % 10'luk BaCl₂ çözeltisi sıcak olarak damla damla ilave edilmiştir. Böylece ortamdaki SO₄ iyonlarının BaSO₄ olarak çökmesi sağlanmıştır. Bu karışım 110 °C lik etüvde 1 gece bekletildikten sonra, sabit tartıma getirilmiş ve goch krozelerinden süzölmüştür [18,19].

3.3. Denge Çözünürlüğünün İncelenmesi Yöntemi

Bu deney düzeneğinde değişik sıcaklıklarda MgSO₄'lı ortamda H₃BO₃'ün çözünürlük değerlerini tayin etmek amaçlanmıştır. Bunun için çalkalamalı bir termostat kullanılmıştır. Cihazın sıcaklık hassasiyeti $\pm 0,5$ °C dir.

İncelenmek istenen çözünürlük değerleri 35, 50, 65 ve 80 °C dir. Bu düzenekte % 0-5 MgSO₄ içerikli çözeltilere, her bir sıcaklıktaki doygunluk değerini sağlayacak ve dipte katı H₃BO₃ içerecek kadar H₃BO₃ ilave edilmiş ve hazırlanan bu karışımlar, kapaklı erlenlere doldurularak cihaza yerleştirilmiştir. Termostatin sıcaklık ayarı yapıldıktan sonra kapağı kapatılarak, istenilen sıcaklıklarda çalkalama işlemi 2 gün süre ile yapılmış ve karışımların dengeye gelmesi sağlanmıştır. Daha sonra ise bu karışımlardan belli miktarlarda numune alınarak balonjojelere konmuş, ardından da H₃BO₃ ve MgSO₄ tayinleri yapılmıştır.

Tablo 3.1. Sıcaklığa göre değişen belli yüzdelerde MgSO₄ içeren H₃BO₃ çözeltilerinin durumunu göstermektedir. Çözeltiler 150 gr. olarak hazırlanmıştır.

Tablo 3.1. Farklı Sıcaklık Değerleri İçin MgSO_4 İçeren H_3BO_3 Çözelti Listesi

Sıcaklık (°C)	H_3BO_3 (gr)	MgSO_4 (%)	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (gr)	H_2O (gr)
35	10,800	0	-	139,200
		0,5	1,5353	137,665
		1	3,0700	136,130
		1,5	4,6060	134,594
		2	6,1400	133,060
		3	9,2124	129,987
		4	12,2832	126,917
		5	15,3540	123,846
50	15,345	0	-	134,655
		0,5	1,5353	133,119
		1	3,0700	131,585
		1,5	4,6060	130,049
		2	6,1400	128,515
		3	9,2124	125,442
		4	12,2832	122,372
		5	15,3540	119,301
65	21,630	0	-	128,370
		0,5	1,5353	126,834
		1	3,0700	125,300
		1,5	4,6060	123,764
		2	6,1400	122,230
		3	9,2124	119,157
		4	12,2832	116,087
		5	15,3540	113,016
80	28,590	0	-	121,410
		0,5	1,5353	119,874
		1	3,0700	118,340
		1,5	4,6060	116,804
		2	6,1400	115,270
		3	9,2124	112,197
		4	12,2832	109,127
		5	15,3540	106,056

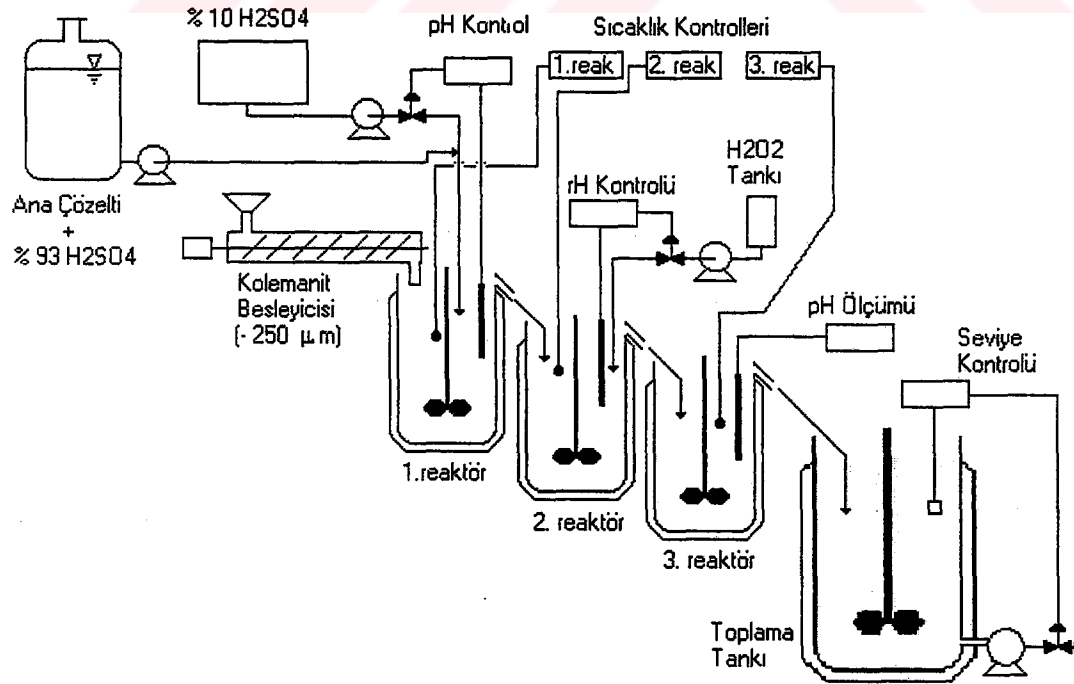
Bu bölümde, 35 °C de çalışılırken, numune alınması sırasında normal pipet kullanılmış, 50, 65, ve 80 °C de kristallenme olduğundan dolayı ağırlık pipetleri kullanılmıştır.

3.4. Reaksiyon Sistemi

Bu deney düzeneğinde, kolemanit cevherinden sürekli yöntem ile borik asit üretimi yapılmıştır. Reaksiyon 4 kademeli reaktör sisteminde yürütülmekte olup, son reaktörde reaksiyon olmayıp sadece toplama tankı görevi yapmaktadır. Buna göre toplam reaktör hacmi 16 litre olan laboratuvar tipi sürekli bir proses mevcuttur.

Şekil 3.1. kolemanitten sürekli yöntem ile borik asit üreten sistemin deney düzeneği görülmektedir

Deneyde 250 μm 'nin altına öğütülmüş kolemanit vidalı bir besleyici ile 630 g/h (10,5 g/dak.) sabit debi ile 1. reaktöre beslenirken, ana çözelti ve stokiometrik olarak B_2O_3 'e karşı gelen H_2SO_4 karışımı 85 °C de 4705 g/h (78,41 g/dak.) sabit debi ile aynı reaktöre beslenmiştir. Cevherden gelen dolomit, kalsit gibi asit harcayan maddeleri nötralize etmek için gerekli asit çözeltisi karışımı üçüncü bir hattan, pH kontrollü olarak reaktöre beslenmiştir. Reaksiyon ortamında bulunması istenen MgSO_4 konsantrasyonu hesaplanan miktarın ana çözelti – H_2SO_4 karışımına eklenmesi ile temin edilmiştir.



Şekil 3.1. Kolemanitten Sürekli Yöntemle Borik Asit Üretimi Deney Düzeneği.

1. reaktördeki pH 1,6 – 1,8 arasında sabit tutulmuştur. Tüm reaktörler ceketten termostattan beslenen sıcak su dolaşımı ile ısıtılmıştır. İlk üç reaktörde sıcaklık 85–86 °C iken, son reaktör sıcaklığı 87–88 °C olmuştur. 1. reaktör taşkanının beslendiği 2. reaktöre, oksidasyon – redüksiyon potansiyeli (ORP) kontrolü ile % 20’lik H₂O₂ çözeltisi beslenerek potansiyel 600 mv’da sabit tutulmuştur. Böylelikle Fe⁺² iyonları Fe⁺³’e oksitlenerek çökmekte öte yandan reaksiyon ortamına geçen arsenik bileşikleri de arsenat (As⁺⁵) yapısına okside olarak geçmekte ve reaksiyon ortamından FeAsO₄ olarak alınması sağlanmaktadır. 3. ve 4. reaktörlerde sadece sıcaklık ve pH ölçümleri yapılmıştır. Belirtilen reaksiyon 6–8 saat süre ile yürütülerek oluşan jipsin tane dağılımının dengeye gelmesi sağlanmıştır. İlk 4 saatlik reaksiyon ürünleri atılmış, sonraki numunelerde ise gerekli fiziksel ve kimyasal testler yapılmıştır.

Proseste kullanılan ana çözelti, reaktöre, peristaltik bir pompa ile beslenmiştir. pH değeri sınırların üzerine çıktığında üçüncü hattaki, asit çözeltisi karışımı devreye girmekte ve ortamın pH’ını istenen aralığa düşürmektedir. Bazı durumlarda bazik yapıdaki kolemanit cevherinin beslenme debisi düşürülerek veya ana çözeltinin debisi artırılarak pH’ın düşmesi sağlanmıştır. pH değeri sınırların altına düştüğünde ise bazen kolemanit’in beslenme debisi artırılmış, bazen de ana çözelti debisi kısılarak pH değeri istenen aralığa yükseltilmiştir. pH kontrol edicisine bağlı asit çözeltisinde 70 gr H₃BO₃, 66 gr. H₂SO₄, ve 1013 gr H₂O bulunmaktadır. Beslenme çözeltileri reaksiyon ortamında sırasıyla % 0, % 2,5 ve %5 MgSO₄ içerecek şekilde hazırlanmıştır.

Tablo 3.2. Ana çözeltinin bileşimini ifade etmektedir.

Tablo 3.2. Ana Çözelti Bileşim Değerleri.

Deney No	% MgSO ₄	H ₃ BO ₃ (gr)	H ₂ SO ₄ (gr)	MgSO ₄ .7H ₂ O (gr)	H ₂ O (gr)
1	0	3088	2100	-	32500
2	2,5	3088	2100	1978,33	31488
3	5	3088	2100	4058	30424

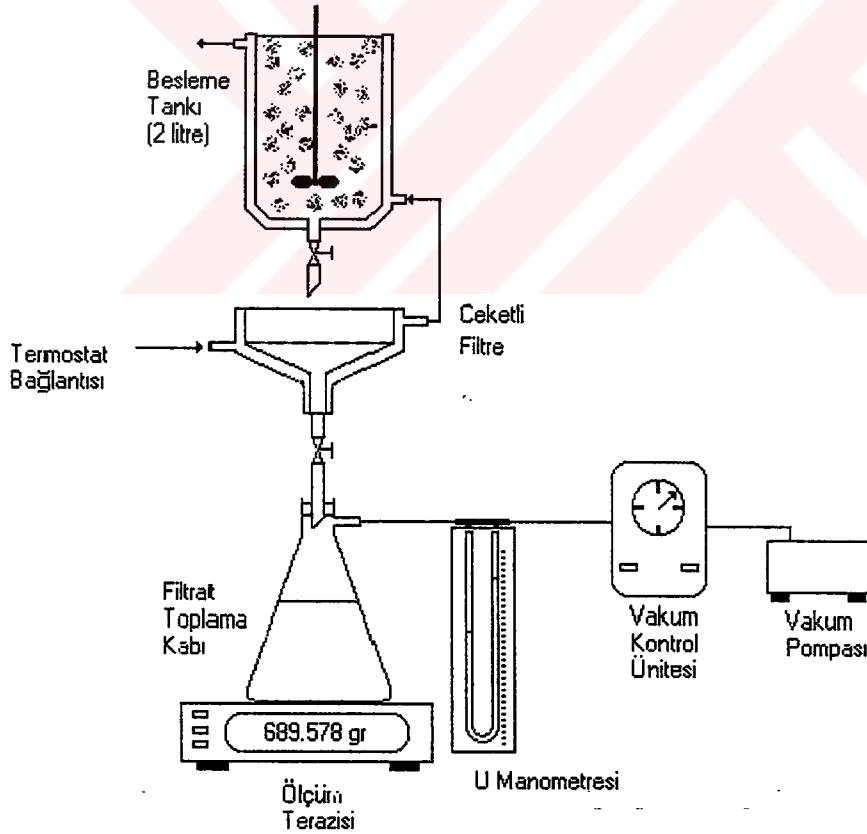
Sistemi ilk devreye alısta, dengeye daha hızlı erişilmesi için ilk üç reaktöre % 16,82’lik H₃BO₃ çözeltisi konmuştur. Bu değer miktar olarak 350 gr H₃BO₃ ve

1730 gr suya eşdeğerdir. Her üç reaktördeki karıştırıcıların hızı 500 devir/dak olarak ayar edilmiştir.

3.5. Filtrasyon Sistemi

Reaksiyon sonucu kararlı hale erişildikten sonra elde edilen süspansiyonlarda filtrasyon hız ölçümleri yapılarak $MgSO_4$ varlığının filtrasyon hızına etkisi incelenmiştir.

Süspansiyon 2 litre hacimli ısıtma ceketli cam reaktörün içerisine konulmuştur. Süspansiyon sıcaklığı $85^{\circ}C$ 'ye ulaştığında filtrasyon testleri yapılmıştır. Şekil 3.2. Filtrasyon hız ölçümlerinde kullanılan deneysel sistemi göstermektedir.



Şekil 3.2. Filtrasyon Hız Ölçümleri İçin Kullanılan Deney Düzeneği.

Filtrasyon için uygulanan ΔP basınç farkı (ΔP), vakum kontrol sistemi ile $\pm 0,5$ mm Hg duyarlılıkla ayarlanmış ve sabit tutulmuştur. Filtre edilmiş çözeltinin miktarı $\pm 0,5$ g duyarlılıkla terazi yardımı ile ölçülmüştür. Filtrasyon işleminde 12 cm çaplı filtre yüzeyi ve 350 mm Hg'lık basınç farkı kullanılmıştır.

3.6. Partiküllerin Karakterizasyon Yöntemleri

Sürekli reaksiyon sonucu elde edilen partiküllerin boyut dağılımı Coulter Counter (Coulter Multisizer II) cihazı ile ölçülmüştür. Elde edilen jipsin partikül şekli mikroskop altında incelenmiştir.



4. DENEYSEL KISIM

4.1. MgSO_4 'lı Ortamda H_3BO_3 'ün Çözünürlük Davranışı

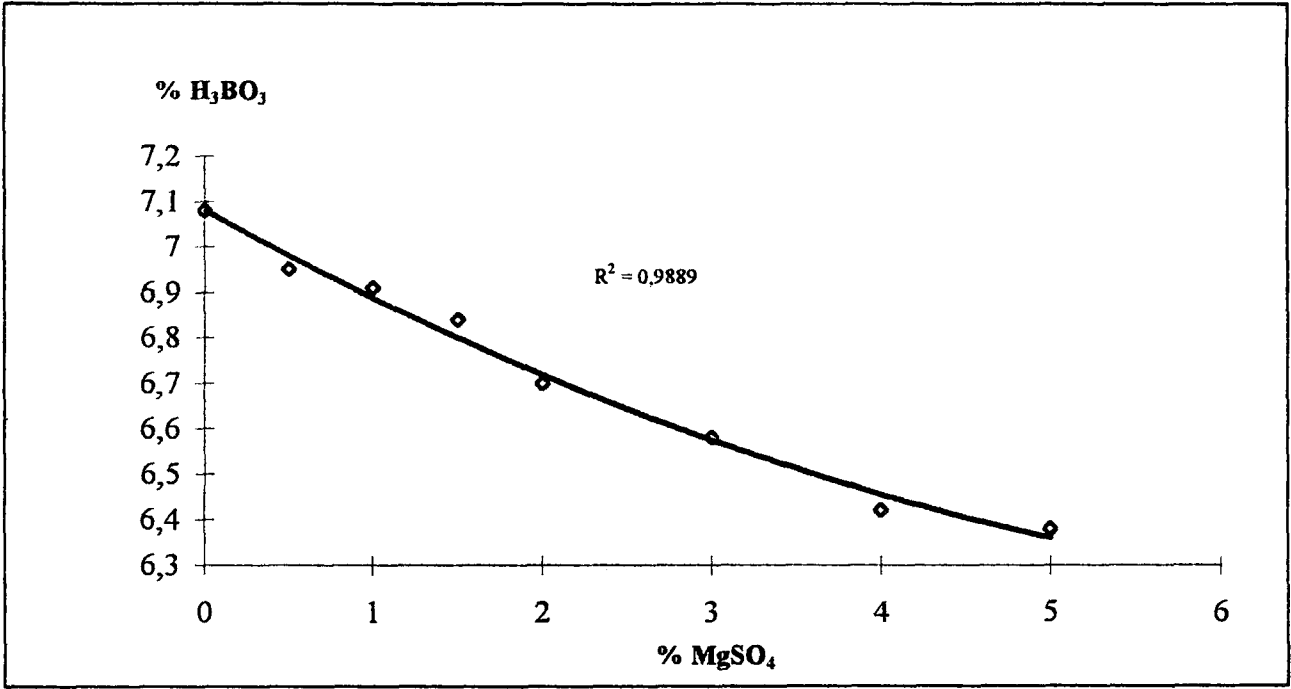
Manole Bezhan tarafından verilen [13] $\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ sisteminde detaylı çözünürlük verileri 65 °C de verilmiş, diğer sıcaklıklarda hemen hemen sadece 2 katı fazla doygun noktalar verilmekle yetinilmiştir. H_3BO_3 prosesinde özellikle düşük MgSO_4 içerikli çözeltilerin çözünürlüklerine ihtiyaç vardır. Bu nedenle çalışmamızın başlangıcında literatürdeki bu eksiklik giderilmeye çalışılmıştır.

Çalkalamalı termostata değişik MgSO_4 içerikli çözeltilere gereğinden fazla borik asit konularak yani katı fazda sürekli H_3BO_3 olması sağlanarak hazırlanan karışımların 2 gün süreyle dengeye gelmesi beklenmiş ve alınan numunelerde yapılan H_3BO_3 analizleriyle doygunluk çözünürlüğü tayin edilmiştir. Tablo 4.1. değişik sıcaklıklarda % 0 – 5 MgSO_4 bölgesinde borik asitce doygun çözeltilerin bileşimlerini göstermektedir.

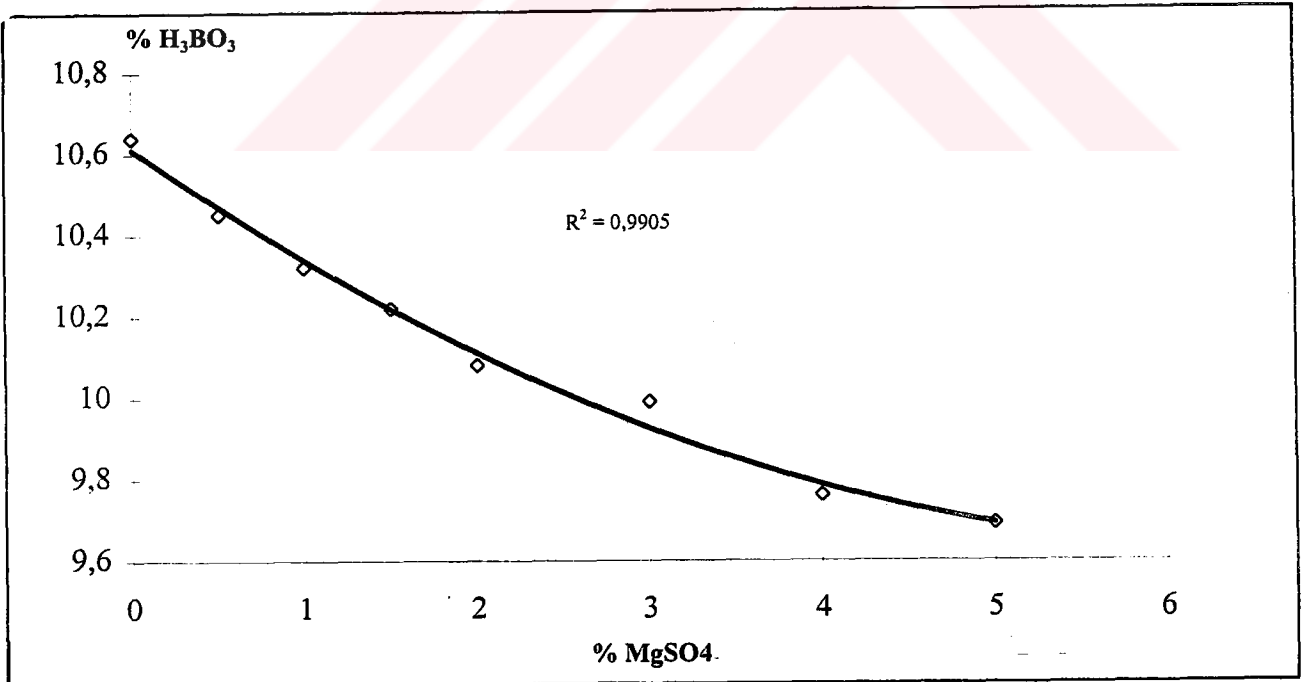
Tablo 4.1. MgSO_4 'lı Ortamda H_3BO_3 'ce Doygun Çözelti Bileşimleri

Sıcaklık	Doygun Çözeltideki		Katı Faz
	% MgSO_4	% H_3BO_3	
35 °C	0	7,08	H_3BO_3
	0,5	6,95	H_3BO_3
	1	6,91	H_3BO_3
	1,5	6,84	H_3BO_3
	2	6,70	H_3BO_3
	3	6,58	H_3BO_3
	4	6,42	H_3BO_3
	5	6,38	H_3BO_3
50 °C	0	10,64	H_3BO_3
	0,5	10,45	H_3BO_3
	1	10,32	H_3BO_3
	1,5	10,22	H_3BO_3
	2	10,08	H_3BO_3
	3	9,99	H_3BO_3
	4	9,76	H_3BO_3
	5	9,69	H_3BO_3
65 °C	0	14,18	H_3BO_3
	0,5	14,07	H_3BO_3
	1	13,97	H_3BO_3
	1,5	13,86	H_3BO_3
	2	13,76	H_3BO_3
	3	13,48	H_3BO_3
	4	13,37	H_3BO_3
	5	13,20	H_3BO_3
80 °C	0	19,26	H_3BO_3
	0,5	19,13	H_3BO_3
	1,5	18,89	H_3BO_3
	2,5	18,35	H_3BO_3
	3	18,29	H_3BO_3
	4	17,85	H_3BO_3
	5	17,46	H_3BO_3

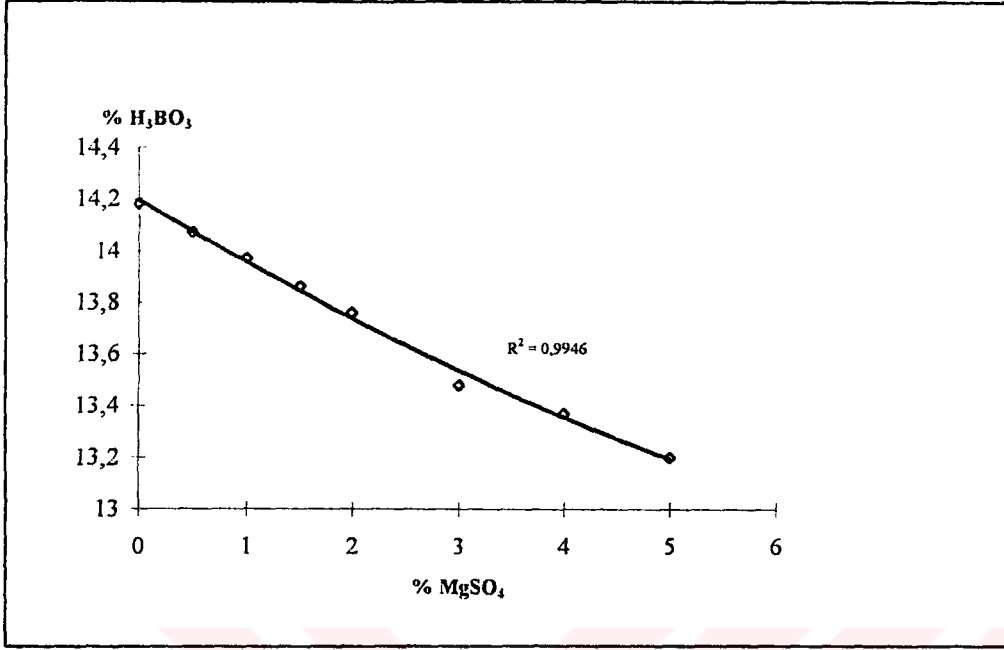
Şekil 4.1. – 4.4. % 5'e kadar varan MgSO_4 'lı ortamdaki H_3BO_3 'in çözünürlüğünü sırasıyla 35, 50, 65 ve 80 °C lerde göstermektedir.



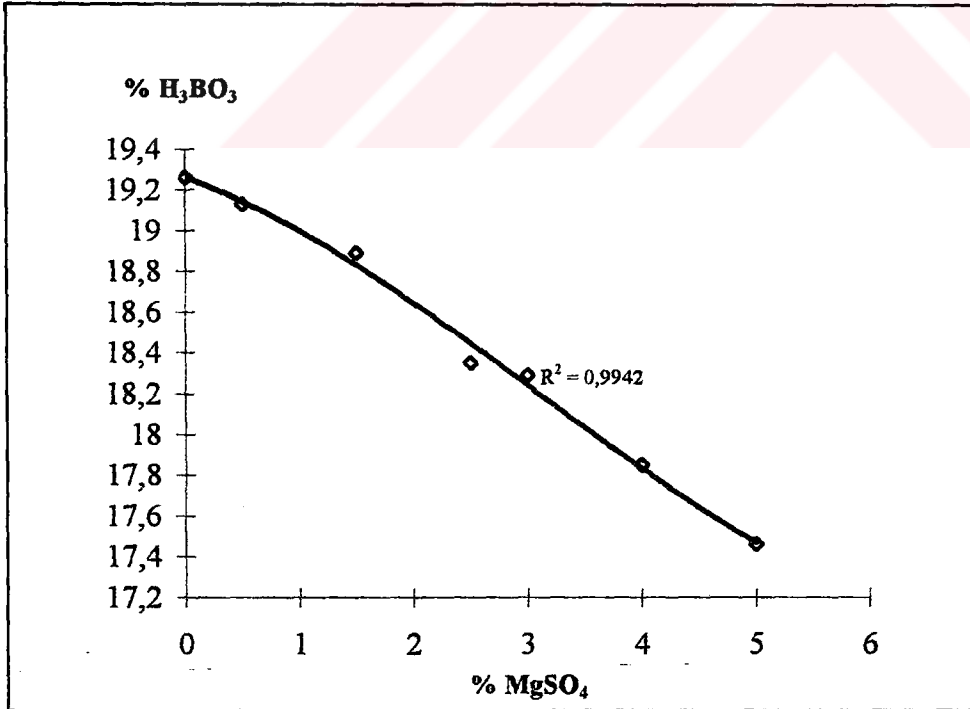
Şekil 4.1. 35°C de MgSO_4 'ın H_3BO_3 'ün Çözünürlüğüne Etkisi



Şekil 4.2. 50°C de MgSO_4 'ın H_3BO_3 'ün Çözünürlüğüne Etkisi



Şekil 4.3. 65 °C de MgSO_4 'ın H_3BO_3 'ün Çözünürlüğüne Etkisi

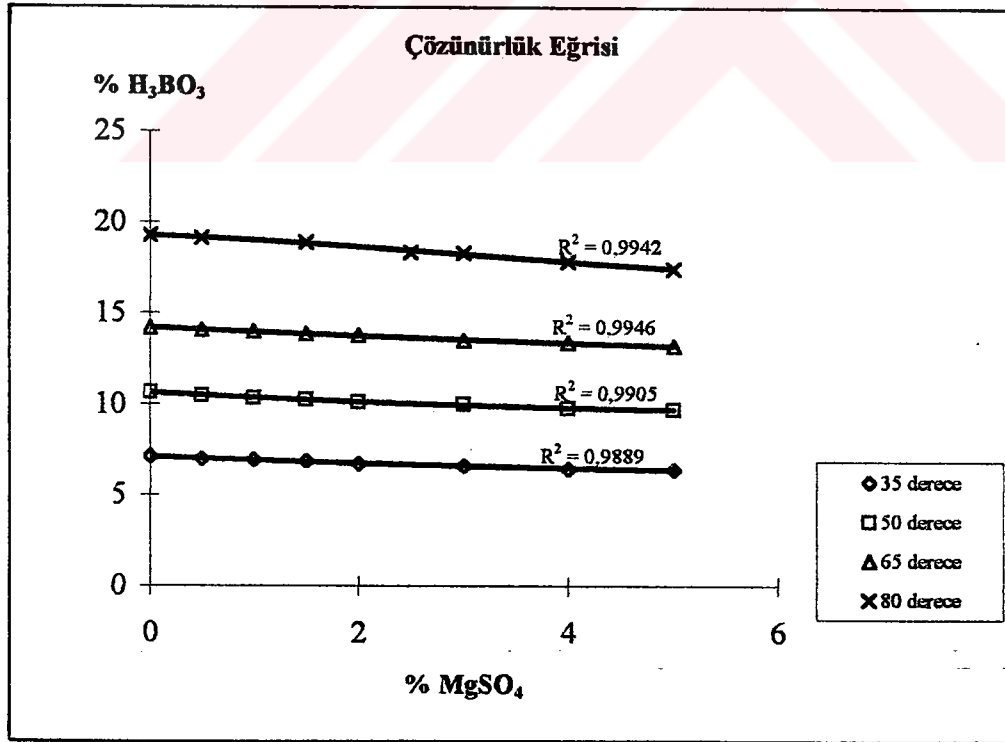


Şekil 4.4. 80 °C de MgSO_4 'ın H_3BO_3 'ün Çözünürlüğüne Etkisi

Her dört sıcaklıkta da beklenildiği gibi MgSO_4 konsantrasyonu arttıkça H_3BO_3 'ün konsantrasyonu azalmaktadır. Bu azalışın en etkin olduğu sıcaklık 80°C olup H_3BO_3 'ün çözünürlüğünde % 1,8 e varan bir çözünürlük düşmesi elde edilmiştir. Borik asit prosesinde çözeltideki MgSO_4 konsantrasyonunun % 5 seviyesine çıkmasına beklendiği için 80°C doymun olacak şekilde hazırlanan çözeltinin en fazla % 17,5 H_3BO_3 içerebileceği, tercihen bu konsantrasyonun biraz daha düşük tutulması gerektiği ortaya çıkmaktadır.

Çözünürlükteki bu değişme farklı sıcaklıklarda farklı değerlerde olduğu için H_3BO_3 üretim prosesini etkileyecektir. 80°C de H_3BO_3 'ce doymun olarak hazırlanan çözeltinin 35°C lik son sıcaklığa soğutulacağı göz önüne alınırsa farklı MgSO_4 konsantrasyonlarında kristalizörde farklı kristal yoğunlukları elde edilecektir.

Çözünürlük değişimini daha iyi görebilmek için Şekil 4.5. de dört farklı sıcaklıktaki çözünürlükler aynı diyagram üzerinde gösterilmiştir.



Şekil 4.5. Borik Asitin Çözünürlüğünün Sıcaklık ve MgSO_4 Konsantrasyonu İle Değişimi.

Tablo 4.2.'de Direkt soğutmalı bir kristalizasyon sırasında kristalizörde elde edilebilecek kristal yoğunluğunun MgSO_4 konsantrasyonu ile değişimi gösterilmiştir.

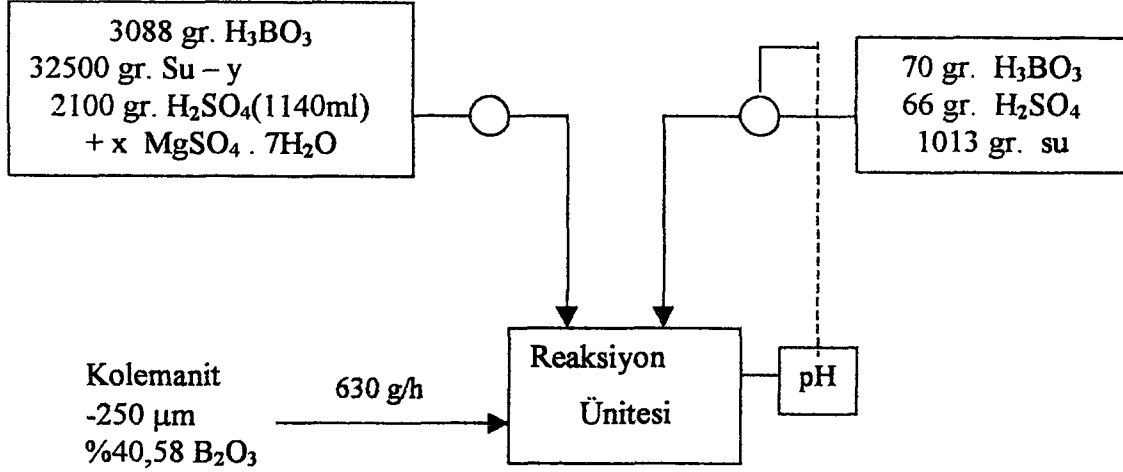
Tablo 4.2. Çözeltideki MgSO_4 'ın Borik Asit Kristalizasyonuna Etkisi. Kristalizöre Giriş Sıcaklığı 80 °C de Doygun, Kristalizörden Çıkış Sıcaklığı 35 °C de Doygun.

Ortamdaki % MgSO_4	Kristalizörde Elde Edilebilecek % Kristal Miktarı
--	13.10
3	12.54
5	11.84

Bu sonuçlar H_3BO_3 tesisinde aynı üretim debisinin elde edilebilmesi için çözeltideki MgSO_4 konsantrasyonu arttıkça daha fazla ana çözeltinin sistemde sirküle eden ana çözelti debisinin artırma gereğini ortaya koyar.

4.2. Sürekli Reaksiyon Deneyleri

Sürekli reaksiyon deneylerinde uygulanan deney planı Şekil 4.6.'da şematik olarak gösterilmiştir.



İstenen $MgSO_4$ Konsantrasyonu (%)	X (gr.)	Y (gr.)
0	--	--
2,5	1978,3	1012
5	4058	2075,7

Şekil 4.6. Sürekli Reaksiyon Deneyinin Yürütülüş Şeması

Reaksiyon bölüm 3.4.'de açıklandığı gibi yürütülmüş, sistem kararlı hale ulaşıktan sonra aşağıdaki filtrasyon testleri uygulanmıştır.

- 350 mm Hg basınç farkında katkısız ve 0,5 ml/lt. süspansiyon oranında % 0,2 lik noniyonik poliakrilamit (N-300) katkılı ortamdaki filtrasyon hızlarının ölçümü.
- Bu filtrasyondan elde edilen çözelti, ıslak kek ve 60 °C de kurutulmuş kek ağırlıklarının tespiti.
- Kurutulmuş kekteki % H_3BO_3 , % Mg, % Ca ve % SO_4 'ün tayini.
- Elde edilen kekteki partikül boyut dağılımının tespiti.

Elde edilen bu ana değerlerden sonra endüstriyel olarak uygulanabilecek tek ve iki kademeli filtrasyon testleri yapılmış ve kekin yıkanabilme davranışı incelenmiştir.

Bunun için

- a) Önceki deneylerde 30 saniyede süzöldüğü belirlenen miktarlar ile 350mm Hg basınç farkında filtrasyon tamamlanmış ve kek üzerinden 30 saniye daha hava geçirilerek susuzlaştırılmıştır.
- b) Benzer filtrasyon işlemi yürütölmüş toplam filtrasyon süresi 1 dakika olacak şekilde kek önce 25 ml. 80 °C deki su ile yıkanmış ve daha sonra hava geçirilerek susuzlaştırılmıştır.
- c) İki kademeli filtrasyon ve yıkama testlerinde
 - Filtrasyon 30 saniyede yukardakine benzer olarak tamamlanmıştır.
 - 30 saniye vakum altında hava geçirilerek kek susuzlaştırılmış
 - Islak kek yeniden reaktöre alınıp 150 gr. % 8.4 H₃BO₃ içerikli ana çözelti ile 85 °C de karıştırılmış ve ikinci filtrasyon hızı ölçölmüştür.
 - Filtre keki 3 kez 80 °C deki 50 ml su ile yıkanmış ve yıkama çözeltileri ayrı ayrı toplanmıştır.

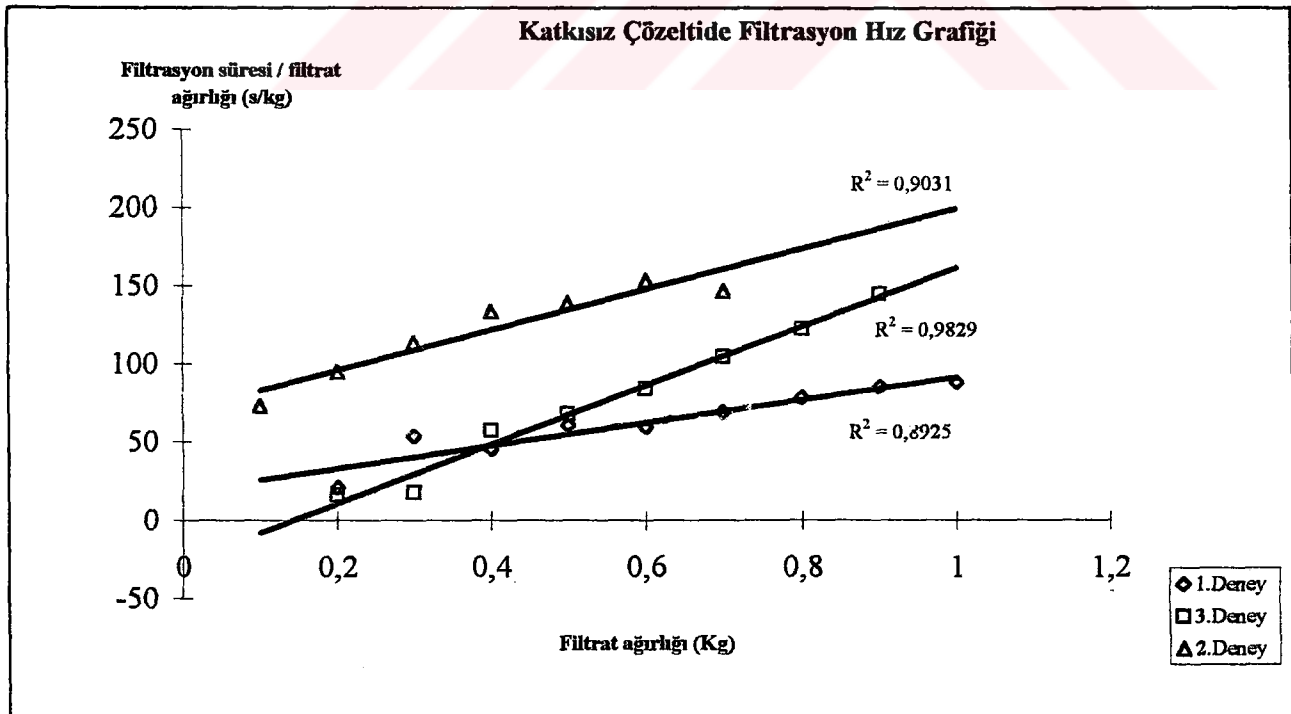
Bu deneylerden elde edilen filtrat ve katı fazlarda % H₃BO₃, % Mg, % Ca ve % SO₄ tayinlerine bakılmıştır.

% 0 - 2,5 – 5 MgSO₄ konsantrasyon değerleri için elde edilen toplu sonuçlar ek A.1, A.2 ve A.3 de sunulmuştur.

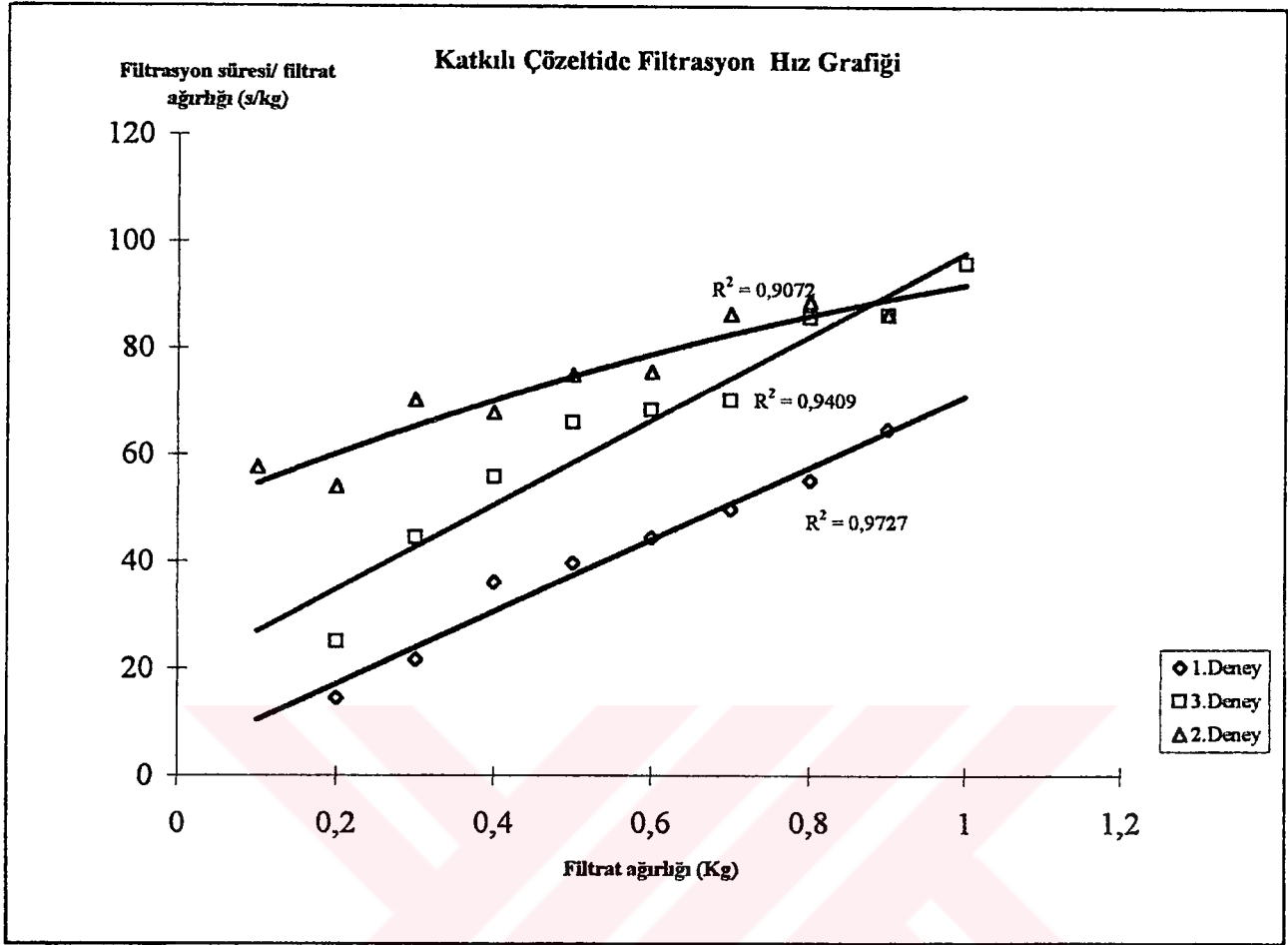
4.3. Mg SO₄ Konsantrasyonun'un Jipsin Filtrasyon Hızına Etkisi

% 0 - 2,5 -5 MgSO₄'lı ortamda % 40,58 B₂O₃ içerikli kolemanit cevherinden sürekli yöntemle oluşturulan jipsin katkısız ve 0,5 ml/lt. süspansiyon değerinde % 0,2'lik noniyonik poliakrilamit katkılı ortamda ölçülen filtrasyon hızları şekil 4.7 ve 4.8 de sırasıyla gösterilmiştir.

Her iki şekilden elde edilen genel sonuç MgSO₄'lı ortamda oluşan jipsin filtrasyon hızının daha düşük olmasıdır. Bu filtrasyonlar sırasında filtre yüzeyinde oluşabilecek H₃BO₃ kristalizasyonu filtrasyon hızını oldukça düşürmektedir. Şekil 4.7 deki % 2.5 MgSO₄'lı ortamda elde edilen filtrasyon hızının diğerlerinden düşük olması kristalizasyona işaret etmektedir. Buna karşılık Şekil 4.8'e göre polielektrolit katkılı ortamdaki filtrasyonda deneysel hatalar içerisinde % 2,5 - 5 MgSO₄ bölgesinde filtrasyon hızlarında önemli bir değişiklik olmadığı görülmektedir. Bu sonuçlar MgSO₄'ın jips oluşum şekline etki ettiğini göstermektedir.



Şekil 4.7. Katkısız Ortamda Filtrasyon Hızı.



Şekil 4.8. Katkılı Ortamda Filtrasyon Hızı.

Üç değişik ortamda elde edilen jips partiküllerinin mikroskopik resimleri ek B.1, B.2, ve B.3 de verilmiştir.

Bu resimlerin incelenmesinden görülebileceği gibi $MgSO_4$ 'sız ortamda elde edilen kristallerin boy/çap oranı düşük iken bu oran $MgSO_4$ konsantrasyonu arttıkça artma eğilimi göstermektedir. Genelde bir kristalin boy/çap oranı arttıkça filtrasyon hızının artması buna karşılık tuttuğu ana çözelti oranının yükselmesi beklenir.

Filtrasyon deney sonuçlarının buna uygun olmaması filtrasyon sırasında bir ayrışmanın söz konusu olduğunu göstermektedir.

Bu sonuçlara göre filtre kekinin alt kısmında filtrasyon direnci yüksek kil tabakası oluşurken üst kısmında filtrasyon hızı yüksek olması beklenen jips tabakası mevcuttur.

Ek C.1, C.2 ve C.3 de elde edilen jips partiküllerinin Coulter – Counter partikül boyut ölçüm sistemi ile ölçülen boyut dağılımları gösterilmektedir. $MgSO_4$ 'sız ortamda geniş bir partikül dağılımı elde edilirken % 2.5 ve % 5 $MgSO_4$ 'lı ortamda elde edilen partikül dağılımları hemen hemen aynıdır.

Bu sonuç reaksiyon ortamında $MgSO_4$ varlığının jipsin partikül boyutunu değil, şeklini etkilediğini göstermektedir.

4.4. $MgSO_4$ Konsantrasyonun'un Cevherden Gelen $MgSO_4$ Oranına Etkisi

Daha önce belirtildiği gibi cevherdeki Mg'lu mineraller örneğin montmorillonit, dolomit ve Mg boratlar çözeltiye Mg vererek sistemde birikmeye neden olmaktadır. Dolomitten ve Mg boratlardan kaçınılmaz olarak Mg girdisi varken montmorillonitin davranışları farklı olabilmektedir. Montmorillonitin iyon değişimi özelliği göstermesi çözeltiye geçen Mg oranını dengeleyebilir. Bu durumu anlayabilmek için sürekli reaksiyon deneylerinde elde edilen çözeltilerde Mg analizleri yapılmıştır.

Tablo 4.3. aynı koşullarda ancak farklı $MgSO_4$ konsantrasyonlarına karşı elde edilen berrak çözeltinin Mg içeriklerini göstermektedir.

Tablo 4.3. Farklı $MgSO_4$ Konsantrasyonlarında, Berrak Çözeltideki Mg İçerikleri

$MgSO_4$ Konsantrasyonu	% Mg	Mg girdisi olmadığı durumdaki % Mg	Sabit Mg girdisindeki % Mg
0	0,057	0	0,057
2,5	0,6280	0,505	0,562
5	1,00	1,01	1,067

Tablo 4.3.'deki sonuçlar reaksiyon ortamında $MgSO_4$ varlığının çözeltiye cevherden geçen Mg hızında önemli bir değişiklik yapmadığını göstermiştir. % 2,5 $MgSO_4$ cevherden varlığında hafif bir artış gözlenirken % 5 $MgSO_4$ durumunda bir azalış söz konusudur. Ancak bu fark çok önemli gözükmemektedir. Sonuç olarak kolemanitten H_2SO_4 ile H_3BO_3 üretim prosesinde kil mineralinin iyon değiştirme özelliği önemli bir rol oynamamaktadır.

4.5. $MgSO_4$ 'lı Ortamda Endüstriye Uygulanabilir Tek Kademeli Filtrasyon Testleri

Önceki filtrasyon testlerinde filtrasyon hızları hakkında bilgi sahibi olabilmek için kek kalınlığının 40 – 45 mm'ye çıkmasına izin verecek ölçüde süspansiyon kullanılmıştır. Kolemanitten H_3BO_3 üretimindeki mevcut uygulama filtrasyonda bel filtre kullanımı yönündedir. Bu tip filtrelerde filtrasyon süresi genellikle daha kısa olup filtrasyon ve vakum altında susuzlaştırma sürelerinin toplamı 1 dakika seviyesindedir. Bu sürenin yaklaşık yarısı filtrasyonda yarısı ise susuzlaştırma işleminde kullanılmaktadır. Bu nedenle çalışmamızda endüstriyel işleme benzer filtrasyon testleri yürütülmüştür.

Bu amaçla önceki deneylerde filtrasyon süresi 30 s. civarında olan süspansiyon hacimleri kullanılarak filtrasyon gerçekleştirilmiş ve filtre keklerinin 30 s. ilave süre ile vakum altında susuzlaştırılması temin edilmiştir.

Paralel bir deneyde ise bu filtrasyon testlerinden sonra kekin filtre üzerinde proses koşullarının izin verdiği çok düşük miktardaki su ile yıkanabilme testleri yapılmıştır. Filtrasyon testlerinde de önceki deneylerde olduğu gibi 350 mm Hg basınç farkı kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar Ek A.1 – A.3 deki tablolarda verilmiştir. Tablo 4.4. bu deneye ait filtrasyon sürelerini göstermektedir.

Tablo 4.4. İnce Kek Kalınlıkları İçin Elde Edilen Filtrasyon Süreleri Katılan Polielektrolit 0,5 ml / lt. Süspansiyon ; % 0,2 Poliakrilamit Çözeltisi.

Reaksiyon Ortamındaki % MgSO ₄	Filtre Edilen Süspansiyon Hacmi (ml)	Filtrasyon süresi (s.)
0	800	25
0	800	25
2,5	500	15
2,5	800	35
5,0	800	33
5,0	800	36

Bu tablolardan görüldüğü gibi % 2,5 ve % 5 MgSO₄'lı ortamdaki filtrasyon süreleri aynıdır. Bu sonuç daha önceki kısımda katkılı ortamda elde edilen filtrasyon sonuçlarına uymaktadır. Bunun nedeni filtrasyon sırasında kristalizasyonun olmamasıdır. Ek A.1 – A.3 deki sonuçlardan görülebileceği gibi kekin düşük miktarda su ile yıkanmasında kazanılabilecek H₃BO₃ miktarları çok düşük seviyelerdedir. Bunun nedeni yüksek H₃BO₃ içerikli çözeltinin filtrasyonu sırasında H₃BO₃ kristalizasyonunun hemen hemen kaçınılmaz olmasıdır.

Bu sonuçlar H₃BO₃ prosesinde 2 kademeli filtrasyonun yapılma zorunluluğunu getirmektedir. Bu sonuçlar önceki çalışma da elde edilen sonuçlarla [6] uyum içerisindedir.

4.6. Değişik MgSO₄'lı Ortamlarda Elde Edilen Jipsin İki Kademeli Filtrasyonu

İki kademeli filtrasyon, H₃BO₃ üretimini daha komplike hale getirmesine rağmen, borik asidin üretim verimini arttırdığı için yararlıdır. Bu işlem sırasında önceki deney gurubuna benzer olarak yaklaşık 30 s. de filtre edilen süspansiyon hacmi filtre edilmiş ve bu kekten 30 s. süreyle vakum altında hava geçirilerek susuzlaştırılmış ve daha sonra bu kek 150 gr. % 8,4 H₃BO₃ içerikli çözelti ile yeniden reaktörde yaklaşık 85 °C de dengeye getirilmiş ve 2. kez filtre edilmiş ve 3 kademede yıkanmıştır.

Tablo 4.5. bu deneylere ait 2. filtrasyon sürelerini göstermektedir.

Tablo 4.5. Değişik $MgSO_4$ Ortamlarındaki İkinci Filtrasyon Süreleri

Reaksiyon Ortamındaki % $MgSO_4$	Filtre Edilen Süspansiyon Miktarı (gr.)	Filtrasyon Süreleri (s.)
0	401,5	6
2,5	435	4
5	471,5	8

Bu grup deneylerdeki en düşük filtrasyon süresi % 2,5 $MgSO_4$ 'lı ortamda elde edilmiştir. Bunun nedeni ise diğerlerinde 1. kademe filtrasyonu sırasında karşılaşılan kristalizasyonun olmamasıdır. Bu sonuç filtrasyon hızına etki eden en önemli parametrenin yine filtre üzerinde gerçekleşen H_3BO_3 kristalizasyonu olduğunu göstermektedir. % 0 ve % 5 $MgSO_4$ 'lı ortamda elde edilen süspansiyonun ilk filtrasyonunda borik asidin kek içerisinde kristalize olduğu ; kekin % 8,4 H_3BO_3 içerikli çözelti ile karıştırılmasından ele geçen çözeltinin başlangıç çözeltisinden daha derişik olmasından anlaşılmaktadır.

Yıkama suyu miktarının kekte kalan çözelti ağırlığına oranı yıkama oranı olarak isimlendirilmektedir. Bu oran yıkama çözeltisindeki H_3BO_3 konsantrasyonlarına karşı çizilirse kekin yıkanabilme karakteristiği ortaya çıkmaktadır.

Ek D.1 % 0 $MgSO_4$ 'lı ortamda elde edilen süspansiyonun 2. kademe filtrasyonundan sonraki yıkanma karakteristiklerini göstermektedir. Elde edilen bu eğri Van der Sluis ve arkadaşları tarafından verilen fosforik asit üretim çamurlarındaki jipsin yıkanma eğrisine oldukça benzemektedir [22].

Literatürde verilen bu jips yıkanma karakteristiği, Ek D.1 de verilen yıkanma karakteristiği ile kıyas edilirse sürekli yöntem ile üretilen H_3BO_3 jipsinin daha iyi yıkanabilme özelliği gösterdiği ortaya çıkmaktadır. Benzer yıkama testleri % 2,5 ve % 5 $MgSO_4$ 'lı ortamda elde edilen jips çamurlarının 2. filtrasyon kekinin yıkanabilme karakteristiklerini sırasıyla Ek D.2 ve D.3 göstermektedir.

Ek D.1 – D.3’ deki yıkama eğrileri birbirine çok benzemektedir. Tek fark kekin başlangıçtaki borik asit kristalizasyon nedeni ile değişebilen borik asit içeriğidir. Kolemanitten borik asit üretiminde 2 kademeli filtrasyon tekniği kullanıldığında kek yıkaması için kullanılabilecek yıkama oranı 0,55 civarındadır.

Ek D.1 – D.3 de görülebileceği gibi bu oran ile yapılabilecek tek kademeli yıkamalarda kekin tutacağı ana çözelti konsantrasyonu çok yüksek olup, önemli miktarda borik asit kaybına neden olacaktır. Bu yıkama oranı ile verimi arttırmanın en makul yolu deneylerimizde de gösterildiği gibi 3 kademeli ters akımla olan yıkamadır. Bu yöntemle kekte kalacak borik asit konsantrasyonu 3 kademeli taze su ile yıkamaya göre daha yüksek olacaktır.



5. SONUÇLAR

Kolemanitten sülfürik asit etkisiyle borik asit üretim prosesinin çeşitli kademelerinde cevherden gelen ve proses çözeltisinde biriken MgSO_4 'ın etkisini araştırmaya yönelik bu çalışmadan aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- 1) Ağırlıkça % 5 konsantrasyona kadar MgSO_4 içeren çözeltilerdeki H_3BO_3 çözünürlüğü 35, 50, 65, 80 °C'lerde incelenmiş ve çözeltideki MgSO_4 konsantrasyonu arttıkça borik asidin çözünürlüğünün düştüğü belirlenmiştir. Çözünürlük değişimi tablo ve grafik halinde sunulmuştur.
- 2) MgSO_4 konsantrasyonunun yüksek ve düşük sıcaklıklardaki H_3BO_3 'in çözünürlüğüne etkisi farklı olduğu için çözeltideki MgSO_4 konsantrasyonu arttıkça, kristalizasyon kademesinde üretilcek kristal yoğunluğu düşmekte ve ana çözelti sirkülasyonu artmaktadır.
- 3) MgSO_4 'sız, % 2,5 ve % 5 MgSO_4 'lı ortamda gerçekleştirilen sürekli reaksiyon deneyleri sonucu elde edilen reaksiyon çamurunun filtrasyon hız ölçümlerinde, çözeltide MgSO_4 varlığının filtrasyon hızını düşürdüğü tespit edilmiştir.
- 4) Reaksiyon çamurunun filtrasyon hızına, en büyük etkinin filtrasyon sırasında filtre kekinde oluşan borik asit kristalizasyonu olduğu belirlenmiştir.
- 5) Kristalizasyonun engellendiği durumda çamurun filtrasyon hızı, MgSO_4 konsantrasyonundan hemen hemen bağımsızdır.
- 6) Reaksiyon çamurunun filtrasyon hızı, reaksiyon çamuruna katılan polielektrolit ile hızlandırılabilir.
- 7) Reaksiyon ortamındaki MgSO_4 varlığı, jipsin partikül boyutuna değil şekline etki etmektedir.

- 8) Reaksiyon ortamındaki MgSO_4 konsantrasyonunun artması cevherden gelen Mg'un giriş hızını etkilememektedir. Cevherdeki kil mineralinin iyon değiştirebilme özelliği proste etkin değildir.
- 9) Filtrasyon sırasında borik asit kristalizasyonunun varlığı ve oluşan kekin yıkanabilme özelliğinin düşük olması 2 kademeli prosesi zorunlu kılmaktadır.
- 10) Endüstriyel olarak uygulanabilir 2 kademeli filtrasyon ve yıkama testlerinde, verimi en çok etkileyen parametrenin birinci kademe filtrasyonu sırasında oluşabilen H_3BO_3 kristalizasyonu olduğunu göstermiştir.
- 11) 2. Kademe filtre kekinin yıkama eğrileri, yıkama oranı arttıkça kekte kalan H_3BO_3 oranının düştüğünü göstermiştir.
- 12) Endüstriyel olarak kullanılabilir yıkama oranı 0,55 civarında olduğu dikkate alınarak ikinci filtre kekinin tek kademeli yıkanmasının, verimi önemli ölçüde düşürdüğü belirlenmiş, uygun verim için ters akımlı 3 kademeli yıkamanın gerekliliği gösterilmiştir.
- 13) Borik asit kekinin filtrasyon karakteristikleri fosforik asit (H_3PO_4) üretimindeki benzer yapılı jipsin (fosfo jips) yıkanma karakteristikleri ile karşılaştırılmış, H_3BO_3 kekinin daha kolay yıkanabildiği belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Bulutçu, N., Civelekoğlu, H., Tolun, R., 1987. İnorganik Teknolojiler 1, İ.T.Ü Maden Fakültesi Ofset Atölyesi, İstanbul.
- [2] Ayok, T., Balkan, A., Emir, B., Tolun, R., 1979. Kolemanitten Sülfürik Asit Kullanımı İle Borik Asit Üretiminde Oluşan Jipsli Çökeltinin Filtrasyonu, Kimya Bölümü Yayını, 25, TÜBİTAK- MAE, Gebze.
- [3] Technique L'Ingenieur, J 6020 – 161, 21 rue Cassette, Paris VI.
- [4] Bekişoğlu, K.A., 1962. Türkiye’de Bor Yatakları ve Bunların Arzettiği Ehemmiyet, Ankara.
- [5] Ayok, T., Balkan, A., Emir, B., Tolun, R., 1980. Kolemanitten Borik Asit Üretiminde Oluşan Jipsli Çökeltinin Filtrasyonu, Kimya Bölümü Yayını, 1-2, TÜBİTAK – MAE, Gebze.
- [6] Bulutçu, A.N., Gür, G., Gürbüz, H., Özcan, Ö., Sayan, P., Yavaşoğlu, N., 1997. Borik Asit Tesisi Araştırma ve Danışmanlık Hizmetleri, Proje Raporu, İ.T.Ü Kimya Metalurji Fakültesi, İstanbul.
- [7] Linke, W.F., Seidell, A., 1965. Solubilities of inorganic and metalorganic compounds, Amer. Chem. Soc., Vol. 2, Washington.
- [8] Ito, M., Koike, N., Nagai, S., Yamada, T., 1959. Gypsum produced as a byproduct by the phosphoric acid process. V. Relation between the decomposition condition and the crystal form of gypsum, Sekko to Sekkai, 42, 19 – 23.
- [9] Brutskus, E. B., Chepelevetskii, M.L., Kurteva, O. I., Yuzhnaya, E.V., 1967. Zh. Neorg. Khim., 12(7), 1919 – 1924.
- [10] ETİ Holding A.Ş., 1998. Planlama Dairesi Başkanlığı, Etibank.
- [11] TÜBİTAK – MAM, Kimya Mühendisliğin’deki Yayınlanmamış Araştırma.
- [12] Kirk – Othmer’s Encyclopedia of Chemical Technology, 1992. Vol. 5, pp. 548, (4th.Ed.), Interscience Publishers.
- [13] Bezhan, B.A.M., 1956. Study of The System $H_3BO_3 - MgSO_4 - H_2O$, J. Appl. Chem., 29, 1241 – 1245, USSR.
- [14] Erich, H., 1995. German Patent, No : 923845. Dated 1995.

- [15] Kimhalov, A.A., 1969. Effects of Impurities on the Kinetics of Calcium Sulfate Crystallization, *Zh. Prikl. Khim.*, 42(12), 2700 – 2704.
- [16] Braman, R.S., 1968. Boron Determination, *Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis*, Vol. 7, pp. 384 – 423, Interscience Publishers, New York.
- [17] *Complexometric Assay Methods With Titriplex*, 1982. Merck.
- [18] Furman, N.H., 1962. *Standart Methods of Chemical Analysis*, (6th Ed.), D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton.
- [19] Welcher, F.J., 1963. *Standart Methods of Chemical Analysis*, (6th Ed.), D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton.
- [20] Franson, M.A.H., 1992. *Standart Methods for the Examination of Water and Waste Water*, (18th Ed.), American Health Association, 2 – 36, Washington.
- [21] Clesceri, L.E., Eaton, D.A., Greenberg, A.E., 1992. *Standart Methods for the Examination of Water and Waste Water*, (18th Ed.) American Health Association, 2 – 35, 38; 3- 93, 95, Washington.
- [22] Leenhosts, W.P., Sluis, V.D., Wesselingh, J.A., 1989. Filtration and Washing of Calcium Sulphate/phosphoric Acid Slurries, *Proceeding of the Filtration Society*, March – April.

EK.A

**% 0 – 2,5 – 5 MgSO₄ KONSANTRASYON DEĞERLERİ
İÇİN FİLTRASYON VE YIKAMA TESTLERİNİ KAPSAYAN
TOPLU SONUÇLAR.**

Tablo A.1. %0 MgSO₄ KONSANTRASYON DEĞERİ İÇİN FİLTASYON VE YIKAMA TESTLERİNİ KAPSAYAN TOPLU SONUÇLAR.

Filtasyon Kademesi	Süspansiyon Hacmi (ml)	Cinsi	Yıkama Suyunun Miktarı (gr)	Miktar (gr)	% Bileşim			
					H ₃ BO ₃	Ca	Mg	SO ₄
Tek Kademeli Katkısız Filtasyon	~ 2000	Filtrat	--	1446	17,82	0,049	0,057	0,403
		Islak Kek		562,5	h _{kek} = 45 mm			
		Kuru Kek		330,5	28,70	--	0,079	--
Tek Kademeli Polielektrot Katkılı Filtasyon	~ 2000	Filtrat	--	1500	--	--	--	--
		Islak Kek		568	h _{kek} = 47 mm			
		Kuru Kek		352,5	34,32	--	0,1291	--
Tek Kademeli Polielektrot Katkılı Filtasyon	800	Filtrat	--	644	--	--	--	--
		Islak Kek		232	h _{kek} = 18 mm			
		Kuru Kek		150	29,34	--	0,117	--
Tek Kademeli Polielektrot Katkılı ve Yıkamalı Filtasyon	800	Filtrat	25	663	--	--	--	--
		Islak Kek		256	h _{kek} = 20 mm			
		Kuru Kek		152	28,59	--	0,082	--
1. kademe		Filtrat	--	632	--	--	--	--
		Islak Kek		251,5	h _{kek} = 20 mm			
		Eklenen Çözelti		150	8,4	--	--	--
2. Kademe		Filtrat	--	103	19,30	0,060	0,061	0,297
		Islak Kek		298,5	h _{kek} = (-)			
		1. yıkama suyu		60	18,94	0,0564	0,0579	0,273
3. Kademe	800	2. yıkama suyu	50	61	17,94	0,0606	0,0497	0,320
		3. yıkama suyu	50	68	11,73	0,0515	0,0319	0,237
		Yıkanmış ıslak kek	--	209	h _{kek} = 15 mm			
		Yıkanmış kuru kek		106,5	2,46	--	0,085	--

Tablo A.2. %2,5 MgSO₄ KONSANTRASYON DEĞERİ İÇİN FİLTASYON VE YIKAMA TESTLERİNİ KAPSAYAN TOPLU SONUÇLAR.

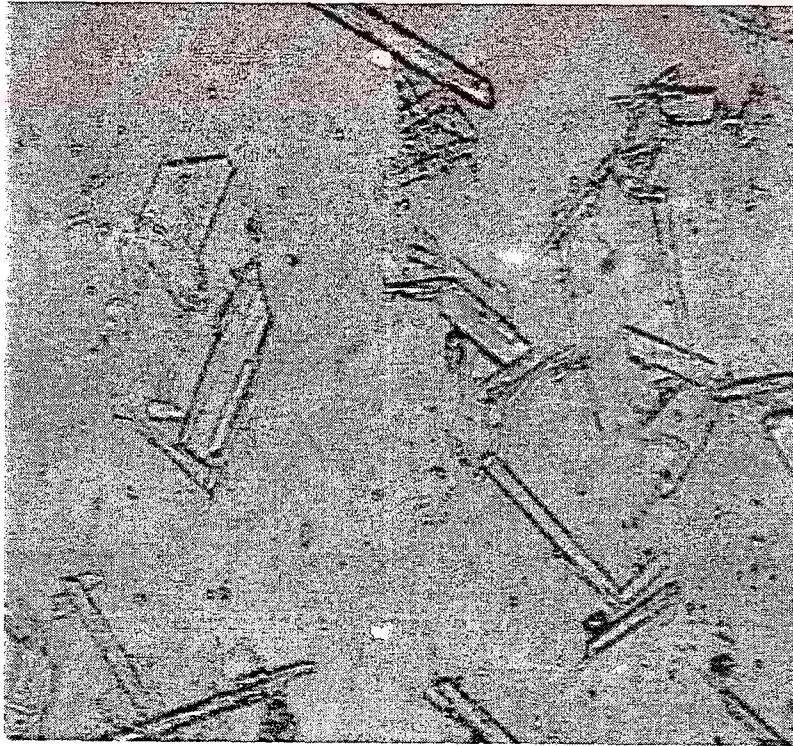
Filtasyon Kademesi	Süspansiyon Hacmi (ml)	Cinsi	Yıkama Suyunun Miktarı (gr)	Miktar (gr)	% Bileşim		
					H ₃ BO ₃	Ca	Mg SO ₄
Tek Kademeli Katkısız Filtasyon	~ 2000	Filtrat	--	1015	17,63	0,0565	0,628
		Islak Kek		421,5	h _{kek} = 40 mm		
		Kuru Kek		238	18,73	--	0,568
Tek Kademeli Polielektrot Katkılı Filtasyon	~ 2000	Filtrat	--	1140	17,03	0,0565	0,628
		Islak Kek		431,5	h _{kek} = 43 mm		
		Kuru Kek		246,5	15,66	--	0,642
Tek Kademeli Polielektrot Katkılı Filtasyon	500	Filtrat	--	505	17,82	0,0565	0,628
		Islak Kek		175	h _{kek} = 15 mm		
		Kuru Kek		105,5	18,79	--	0,526
Tek Kademeli Polielektrot Katkılı ve Yıkamalı Filtasyon	800	Filtrat	25	701,5	--	--	--
		Islak Kek		308	h _{kek} = 26 mm		
		Kuru Kek		151,5	24,83	--	0,495
1. kademe		Filtrat	--	443	17,83	0,0565	0,6280
		Islak Kek		285	h _{kek} = 25 mm		
		Eklene Çözültü		150	8,4	--	--
2. Kademe		Filtrat	--	86	12,40	0,0528	0,568
		Islak Kek		349	h _{kek} = (-)		
		1. yıkama suyu	50	25	12,30	--	--
3. Kademe	700	2. yıkama suyu	50	64,5	9,50	--	--
		3. yıkama suyu	50	124,5	6,00	--	--
		Yıkanmış ıslak kek	--	193	h _{kek} = 15 mm		
		Yıkanmış kuru kek		126	1,70	--	--

Tablo A.3. % 5 MgSO₄ KONSANTRASYON DEĞERİ İÇİN FİLTASYON VE YIKAMA TESTLERİNİ KAPSAYAN TOPLU SONUÇLAR.

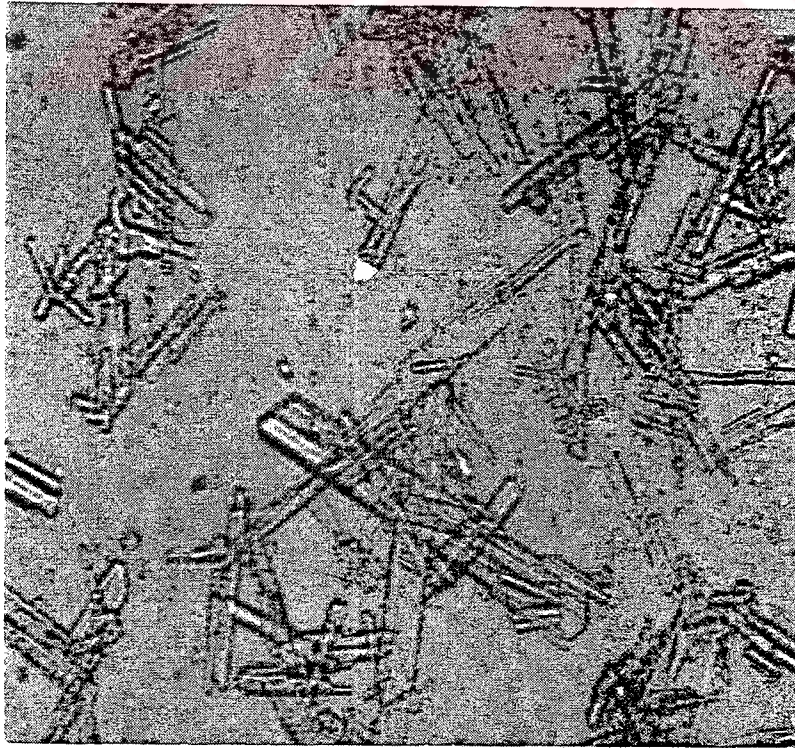
Filtasyon Kademesi	Süspansiyon Hacmi (ml)	Cinsi	Yıkama Suyunun Miktarı (gr)	Miktar (gr)	% Bileşim			
					H ₃ BO ₃	Ca	Mg	SO ₄
Tek Kademeli Katkısız Filtasyon	~ 2000	Filtrat	--	--	17,649	0,047	1	4,732
		Islak Kek		329,5	h _{kek} = 30 mm			
		Kuru Kek		188	18,32	--	1,13	--
Tek Kademeli Polielektrot Katkılı Filtasyon	~ 2000	Filtrat	--	1395	--	--	--	--
		Islak Kek		333	h _{kek} = 35 mm			
		Kuru Kek		187	18,74	--	1,157	--
Tek Kademeli Polielektrot Katkılı Filtasyon	800	Filtrat	--	645	--	--	--	--
		Islak Kek		241	h _{kek} = 18 mm			
		Kuru Kek		123,5	21,07	--	1,125	--
Tek Kademeli Polielektrot Katkılı ve Yıkamalı Filtasyon	800	Filtrat	25	709	--	--	--	--
		Islak Kek		238,5	h _{kek} = 17 mm			
		Kuru Kek		122,5	20,54	--	1,011	--
1. kademe		Filtrat	--	513	--	--	--	--
		Islak Kek		321,5	h _{kek} = (-)			
		Eklene Çözeltili		150	8,4	--	--	--
2. Kademe		Filtrat	--	181,5	15,84	0,0454	0,749	3,555
		Islak Kek		290	h _{kek} = (-)			
		1. yıkama suyu	50	51,8	15,73	0,0499	0,73	3,44
3. Kademe	800	2. yıkama suyu	50	78,5	13,83	0,0444	0,642	3,042
		3. yıkama suyu	50	118,5	7,12	0,045	0,311	1,549
		Yıkamış ıslak kek	--	146,5	h _{kek} = 12 mm			
		Yıkamış kuru kek		70,5	1,44	--	0,0977	--

EK.B

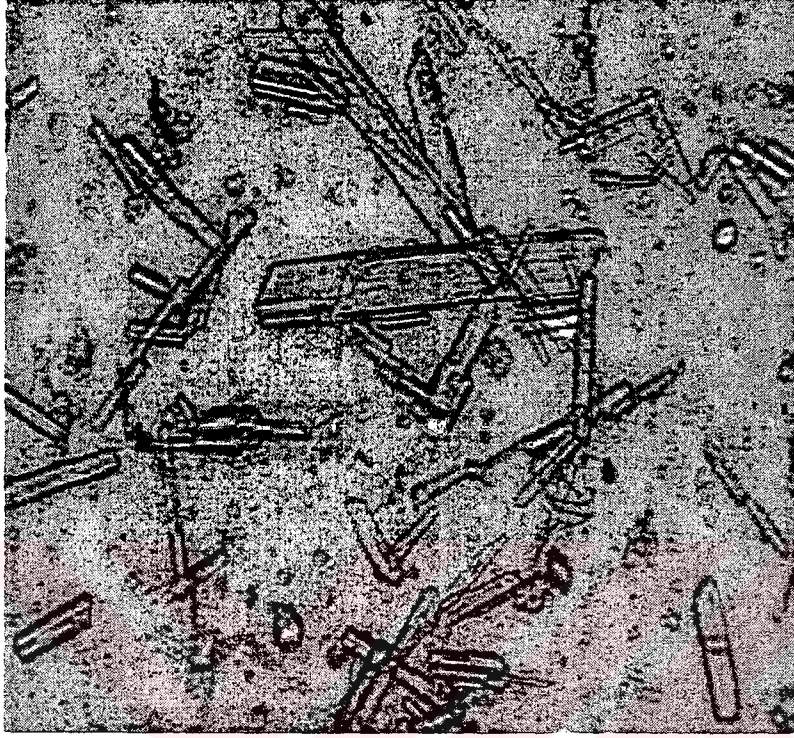
DEĞİŞİK MgSO_4 KONSANTRASYONLARINDAKİ
ORTAMLARDA ELDE EDİLEN JİPS PARTİKÜLLERİNİN
MİKROSKOP RESİMLERİ.



Şekil B.1 MgSO_4 Katkısız Ortamda Sürekli Reaksiyon Deneyi İle Elde Edilen Jips.



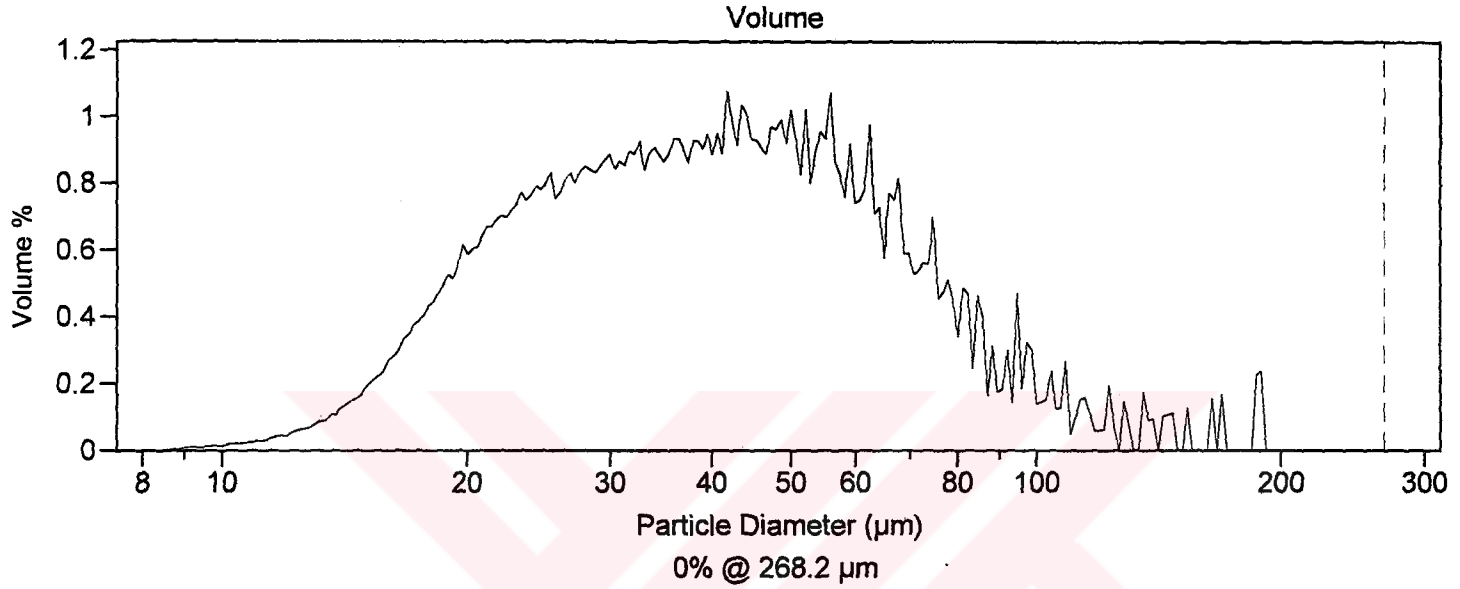
Şekil B.2 % 2,5 MgSO_4 'lı Ortamda Sürekli Reaksiyon Deneyi İle Elde Edilen Jips.



Şekil B.3 % 5 MgSO_4 'lı Ortamda Sürekli Reaksiyon Deneyi İle Elde Edilen Jips.

EK.C

DEĞİŞİK MgSO_4 KONSANTRASYONLARINDAKİ
ORTAMLARDA ELDE EDİLEN JİPS PARTİKÜLLERİNİN
COULTER – COUNTER PARTİKÜL BOYUT ÖLÇÜM
SİSTEMİ İLE ÖLÇÜLEN BOYUT DAĞILIMLARI.



Volume Statistics (Geometric)

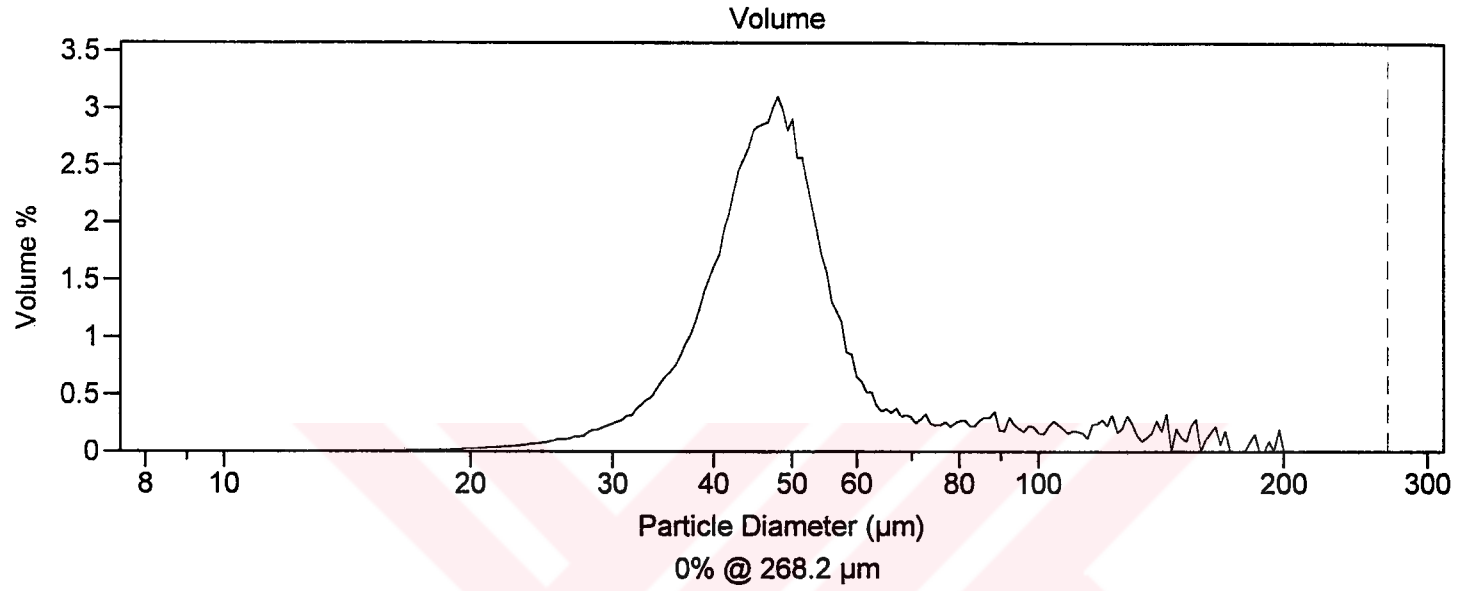
1dc.#01

Calculations from 7.766 µm to 270.1 µm

Volume	100.0%			
Mean:	39.65 µm	95% Conf. Limits:	39.54-39.76 µm	
Median:	39.62 µm	S.D.:	27.6 µm	
Mean/Median Ratio:	1.001	Variance:	759 µm ²	
Mode:	41.85 µm	C.V.:	69.5%	
Spec. surf. area:	0.173 m ² /ml	Skewness:	0.174 Right skewed	
		Kurtosis:	-0.258 Platykurtic	

% >	10	25	50	75	90
Size µm	77.40	57.19	39.62	26.68	20.02

Şekil C.1 MgSO₄'süz Ortamda Elde Edilen Jipsin Partikül Boyut Dağılımı.



Volume Statistics (Geometric)

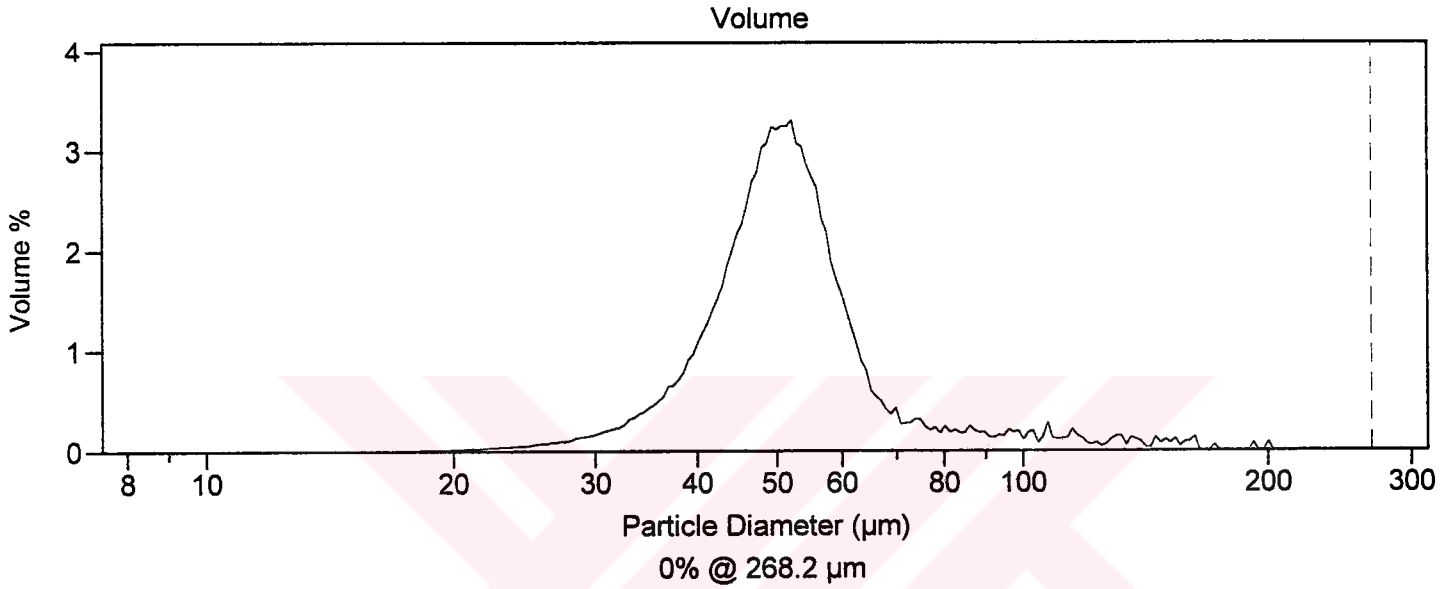
3dc.#01

Calculations from 7.766 μm to 270.1 μm

Volume	100.0%			
Mean:	51.23 μm	95% Conf. Limits:	51.11-51.35 μm	
Median:	47.95 μm	S.D.:	22.4 μm	
Mean/Median Ratio:	1.069	Variance:	504 μm ²	
Mode:	48.08 μm	C.V.:	43.8%	
Spec. surf. area:	0.124 m ² /ml	Skewness:	1.24 Right skewed	
		Kurtosis:	2.31 Leptokurtic	

% >	10	25	50	75	90
Size μm	86.92	55.28	47.95	42.22	36.62

Şekil C.2 2,5 MgSO₄ İçeren Ortamda Elde Edilen Jipsin Partikül Boyut Dağılımı.



Volume Statistics (Geometric)

2dc.#01

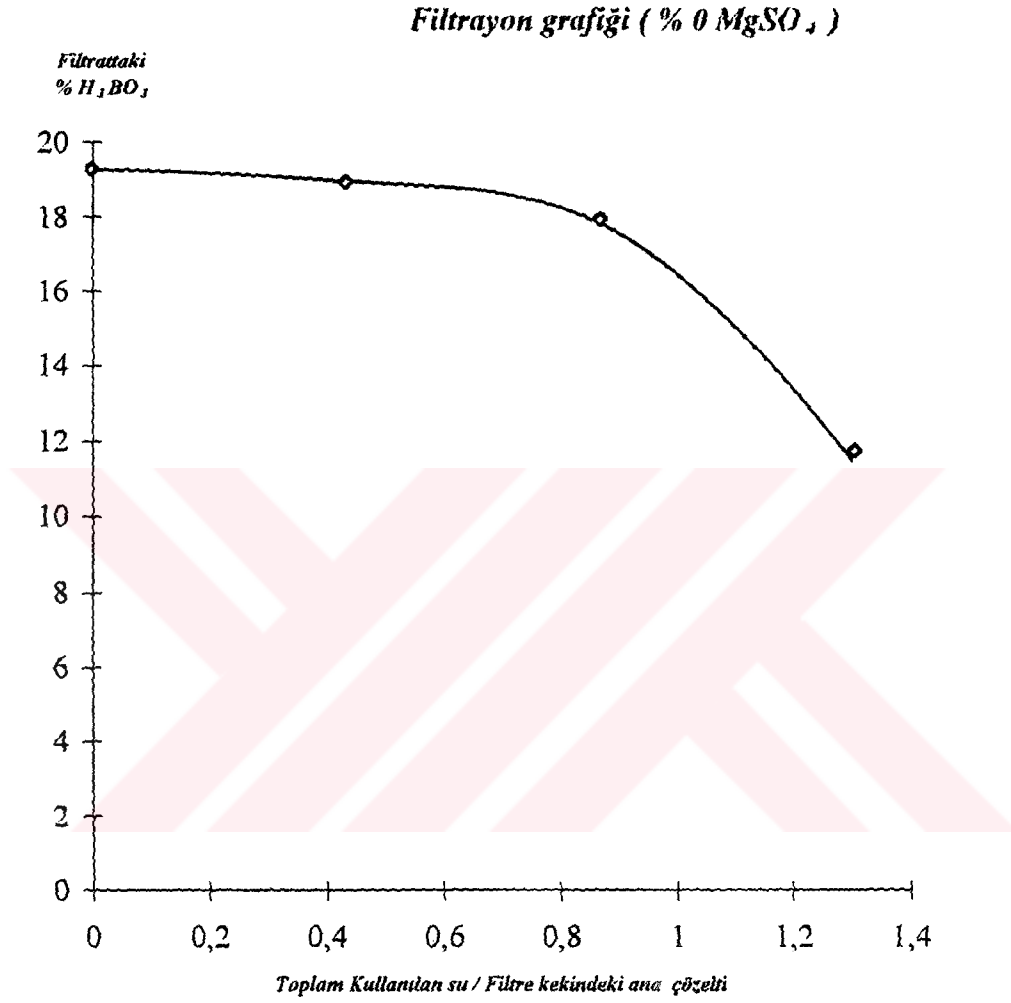
Calculations from 7.766 μm to 270.1 μm

Volume	100.0%	95% Conf. Limits:	51.94-52.13 μm
Mean:	52.03 μm	S.D.:	17.5 μm
Median:	50.83 μm	Variance:	306 μm ²
Mean/Median Ratio:	1.024	C.V.:	33.6%
Mode:	52.25 μm	Skewness:	1.02 Right skewed
Spec. surf. area:	0.120 m ² /ml	Kurtosis:	3.69 Leptokurtic

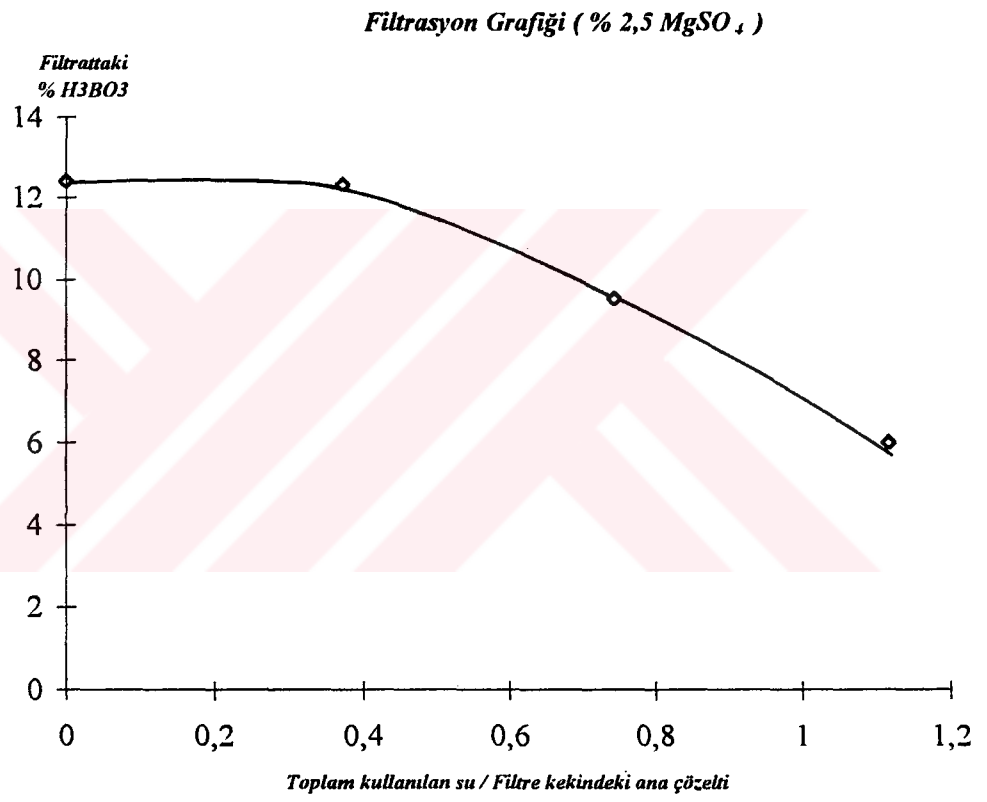
% >	10	25	50	75	90
Size μm	69.46	57.24	50.83	45.00	39.04

Şekil C.3 % 5 MgSO₄ İçeren Ortamda Elde Edilen Jipsin Partikül Boyut Dağılımı.

**EK.D % 0 – 2,5 – 5 MgSO₄ KONSANTRASYONLU ORTAMLARDA
ELDE EDİLEN JİPS ÇAMURLARININ 2. FİLTASYON
KEKİNİN YIKANABİLME KARAKTERİSTİKLERİ.**

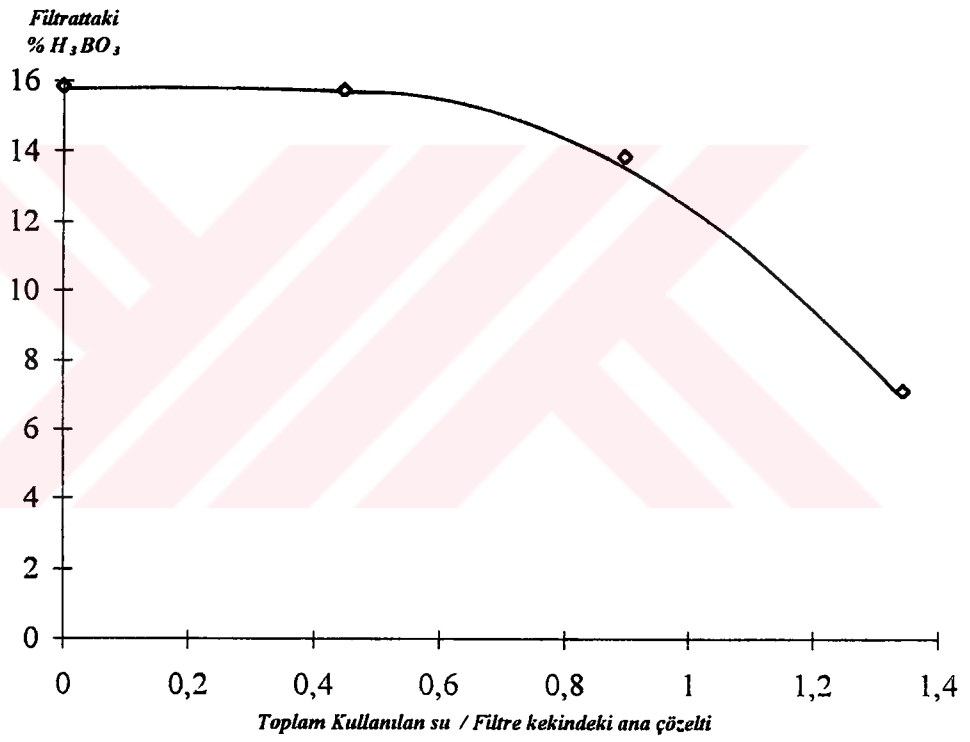


Şekil D.1 2. Kademe Filtrasyon Kekinin Yıkanabilme Karakteristiği
(Reaksiyon Ortamı % 0 $MgSO_4$)



Şekil D.2 2. Kademe Filtrasyon Kekinin Yıkanabilme Karakteristiği
(Reaksiyon Ortamı % 2,5 MgSO₄)

Filtrasyon Grafiği (% 5 MgSO₄)



Şekil D.3 2. Kademe Filtrasyon Kekinin Yıkanabilme Karakteristiği
(Reaksiyon Ortamı % 5 MgSO₄)

ÖZGEÇMİŞ

Birol Özgen, 1973 yılında İstanbul'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini İstanbul'da tamamladıktan sonra 1992 yılında İ.T.Ü. Kimya – Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümünde yüksek öğretime başladı. 1996 yılında aynı fakülteyi dereceyle bitirdi. Aynı sene İ.T.Ü. Kimya – Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü Kimyasal Teknolojiler Ana Bilim Dalında yüksek lisans öğrenimine başladı.

