



TÜBİTAK

TÜRKİYE BİLİMSEL VE TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU

VII. BİLİM KONGRESİ
MÜHENDİSLİK ARAŞTIRMA GRUBU
TEBLİĞLERİ
(KİMYA SEKSIYONU)

29 - Eylül 3 - Ekim 1980
Kuşadası - AYDIN

MÜHENDİSLİK ARAŞTIRMA GRUBU

TINKAL KONSANTRESİNDEN BORİK ASİT VE SODYUM HİDROKSİT ÜRETİMİ

Sıdıka Kocakuşak, Nuran Yalaz, Ersan Kalafatoğlu,
Bedri Emir, Raşit Tolun

TÜBİTAK - MAE Kimya Bölümü, GEBZE

ÖZET

Bu çalışmada, Türkiye'de büyük rezervi olan tinkal mineralinden, sodyum hidroksit ve borik asit üretimi incelenmiştir. Borik asit önemli bir dış satım ürünüdür. Sodyum hidroksit üretimi ise, yetersiz olduğundan dışalım yapılmaktadır.

Temel verilerin incelenmesi ve gerekli deneysel çalışmaların yapılması ile, amaçlanan üretimi gerçekleştirebilecek özgün bir akım şemasının tasarımı yapılmıştır. En uygun süreç koşulları ve kütle akımları bir bilgisayar programı yardımı ile hesaplanmıştır.

Deneysel çalışmalarda, laboratuvar ölçüsünde sürecin yürüyüşü denenmiş ve olumlu sonuçların alındığı görülmüştür.

GENEL BİLGİLER VE ÇALIŞMANIN AMACI

Dünyanın bilinen en zengin bor minerali rezervleri Türkiye'de bulunmaktadır. (1, 2). Toplam 170-200 milyon ton B_2O_3 olarak belirtilen rezervlerin dağılımı % 83 tinkal, % 16 kolemanit, geri kalanı ise diğer bor mineralleridir (1). Eskişehir yakınlığında Kırka'da bulunan tinkal yatağı, dünyanın en büyük tinkal sahasıdır ve burada 140 milyon ton B_2O_3 eşdeğeri tinkal ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) rezervi saptanmıştır (1).

Bor mineralleri hammaddesinden büyük ölçüde üretimi yapılan borik asit (H_3BO_3), Türkiye'de kolemanit ve sülfürik asit kullanımı ile üretilmektedir. Bu üretimde tinkale göre daha fazla asit gereksinimi olduğu ve yan ürün olan jips'in çevre sorunu yarattığı belirtilmiştir (3). Borik asit üretimi için tinkal kullanıldığında, daha az aside gereksinim olacağı ve borik asit yanında değerli sodyum tuzlarının üretileceği belirtilmiştir. (3,4).

Bu çalışmanın amacı, tinkal mineralinden hidrojen klorür gazı ile borik asit ve sodyum hidroksit üretiminin incelenmesidir. Bu yöntemde,

borik asit üretimi için süreç dışından herhangi bir asit gereksinimi olmayacaktır. Ayrıca, yurdumuzda üretimi yetersiz olan sodyum hidroksit üretilecektir. Çalışmalarımızın başlangıcında bu iki ürün için ön fizibilite çalışmaları yapılmış, üretimin çok karlı olacağı görülmüştür. (5).

TEMEL VERİLER VE AKIM ŞEMASININ TASARIMI

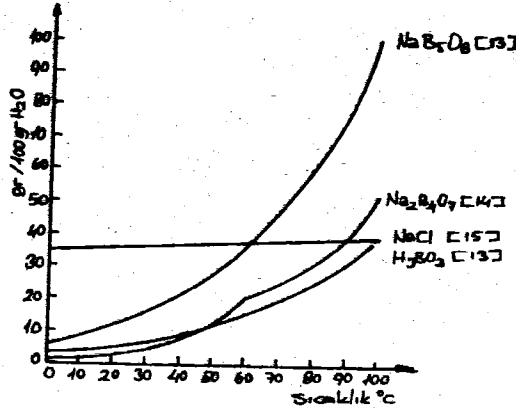
Çeşitli bor minerallerinden hidroklorik asit kullanımı ile borik asit üretimi ile ilgili çalışmalar ve patentler literatürde mevcuttur (6, 7, 8, 9). 1910 yıllarında başlayan hidroklorik asit kullanımı zamanla yerini sülfürik aside bırakmıştır (10, 11). Tolun ve arkadaşları hidroklorik asit uygulamasını incelemişlerdir (10). Konuray ve Tolun, hidroklorik asit kullanımı ile üleksitten ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) borik asit üretimini incelemiştir. (12).

Yapılan bu çalışmalarda, tınkal ve hidrojen klorür gazı kullanımını öngören bir süreç için ayrıntılı bilgi bulunamamıştır.

Bu çalışmada, temel verilerin incelenmesi ve gerekli deneysel çalışmaların yapılması ile özgün bir akım şeması tasarımı yapılmıştır.

H_3BO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ve NaCl ' ün çözünürlükleri Şekil 1.'de verilmiştir.

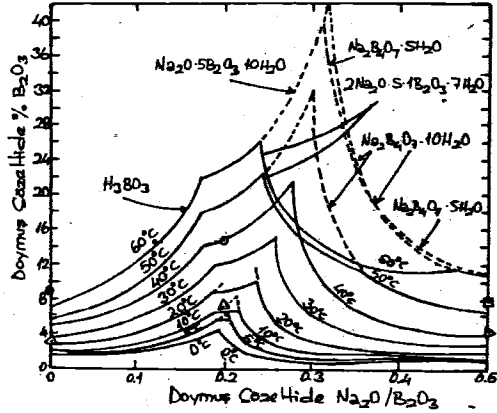
Şekil 1- H_3BO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$,
 NaB_5O_8 , NaCl ' in
Çözünürlükleri.



H_3BO_3 ve $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ arasında, çeşitli $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ mol oranlarındaki çözeltilerde B_2O_3 çözünürlükleri Şekil 2'de verilmiştir.

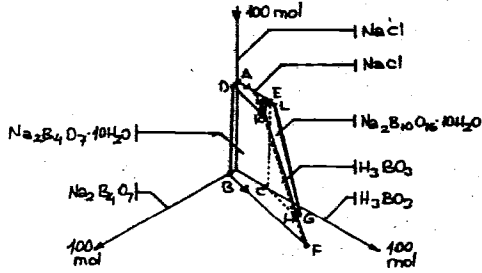
H_3BO_3 çözeltilerine NaCl ilavesinin H_3BO_3 'ün çözünürlüğü üzerine etkisinin, ihmal edilebilecek kadar az olduğu görülmüştür (17). Diğer taraftan doymuş NaCl ' lü ortamda $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ nin 0.2 ve 0.5 mol oranlarında olduğu çözeltilerde B_2O_3 çözünürlüğünün azalması Şekil 2'de görülmektedir.

$\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ sistemi süreç tasarımı için çok önemli olmasına karşın sadece 350C için incelenmiştir (17).



Şekil 2- Çeşitli Na₂O/B₂O₃ Mol Oranındaki Çözeltilerde B₂O₃ Çözünürlüğü ve Doymuş NaCl'in Etkisi.

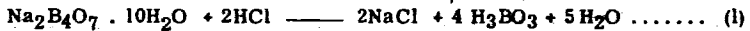
- △ 35°C'de Doymuş NaCl Çözeltisindeki B₂O₃ Çözünürlük Değeri (17)
- 75°C'de Doymuş NaCl Çözeltisindeki B₂O₃ Çözünürlük Değeri (17) (18)
- 85°C'de Doymuş NaCl Çözeltisindeki B₂O₃ Çözünürlük Değeri (19)



Şekil 3- NaCl - Na₂B₄O₇ - H₃BO₃ - H₂O Sistemi. (17). (TABLO 1)

Süreç tasarımında, çözeltilerin pH değerlerinin önceden bilinmesi gerekli olmaktadır. Borat anyonu içeren 0,1 molardan daha düşük çözeltilerde, poliborat anyonları oluşumu dolayısı ile pH değerinin seyreltikliğe bağlı olduğu bilinmektedir. (20). Seyreltik çözeltilere NaCl flavesinin pH değerini düşürdüğü bildirilmiştir (21) (22) (23).

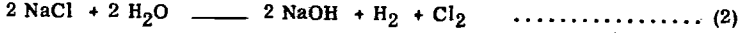
Tinkalden HCl yöntemiyle borik asit ve sodyumhidroksit üretimi süreci, iki aşamalı olarak düşünülebilir. Birinci aşamada, Tinkal ve HCl den borik asit ve sodyum klorür elde edilecektir.



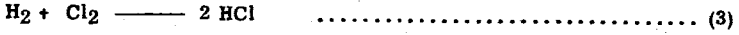
İkinci aşama, NaCl'in elektrolizi ile NaOH, H₂ ve Cl₂ nin elde edilmesidir.

TABLO 1 - NaCl - Na₂B₄O₇ - H₃BO₃ - H₂O - 35°C - Sistemi.

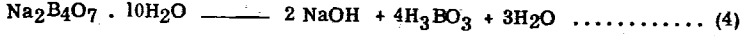
Nokta Kati Faz	Gram 100 gr Suda			Mol 1000 mol Suda			
	NaCl	Na ₂ B ₄ O ₇	H ₃ BO ₃	Toplam NaCl	Na ₂ B ₄ O ₇	H ₃ BO ₃	Toplam
A NaCl	36.3	-	-	36.3	55.8	-	55.8
B Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O	-	5.3	-	5.3	-	4.7	4.7
C H ₃ BO ₃	-	-	7.9	7.9	-	22.8	22.8
D NaCl, Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O	35.5	2.2	-	37.7	54.6	2.0	56.6
E NaCl, H ₃ BO ₃	36.8	-	8.2	45.0	56.6	-	80.5
F Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O, Na ₂ B ₁₀ O ₁₆ · 10H ₂ O	-	23.6	24.7	48.3	-	21.0	92.6
G H ₃ BO ₃ , Na ₂ B ₁₀ O ₁₆ · 10H ₂ O	-	8.4	18.4	26.8	-	7.5	61.0
H Na ₂ B ₁₀ O ₁₆ · 10H ₂ O	-	9.9	18.3	28.2	-	8.9	62.0
I NaCl, Na ₂ B ₁₀ O ₁₆ · 10H ₂ O	36.1	3.7	6.9	46.7	55.6	3.3	78.9
K NaCl, Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O, Na ₂ B ₁₀ O ₁₆ · 10H ₂ O	34.6	10.1	10.0	54.7	53.3	9.0	91.3
L NaCl, H ₃ BO ₃ , Na ₂ B ₁₀ O ₁₆ · 10H ₂ O	36.3	1.2	9.4	46.9	55.8	1.0	84.2



Elde edilen gazlardan HCl gazı üretilecektir.



Üretilen HCl yeniden tinkal ile reaksiyona girecek, böylelikle devre kapanmış olacaktır. Toplam reaksiyon, (1), (2) ve (3) ün toplamı olarak verilir :



Sodyum klorürün elektrolizi ile NaOH ve HCl elde edilmesi çok uygulanmış olan bir teknolojidir. Bu bakımdan tinkalden HCl ile borik asit ve sodyum klorür elde edilmesi aşaması önem kazanmaktadır. Süreç tasarımı ve deneysel çalışmalar bu kısım üzerine yapılmıştır.

Şekil 2'nin incelenmesinde, tinkalin çözeltiye alınması sırasında en yüksek B_2O_3 çözünürlüğünün sıcakta ve $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ mol oranı 0.25 çözeltilerde gerçekleşeceği görülmektedir. Tinkalin ana çözeltiler ve gerekirse HCl ile kısmen nötrleştirilmesi ile bu ortama ulaşılabilecektir. Bu çözeltinin pH sı 7-8 arasında olduğundan tinkalin içinde safsızlık olarak bulunan dolomitin çözünmesi önlenmiş olmaktadır. Safsızlıklar, karışımın flokülasyonu veya katkı maddeleri ilavesi ile süzülebilmeindedir (24) (25). Süzütünün HCl ile tam asitlenmesi sonucunda, borik asit ve sodyum klorür çözeltisi elde edilecektir.

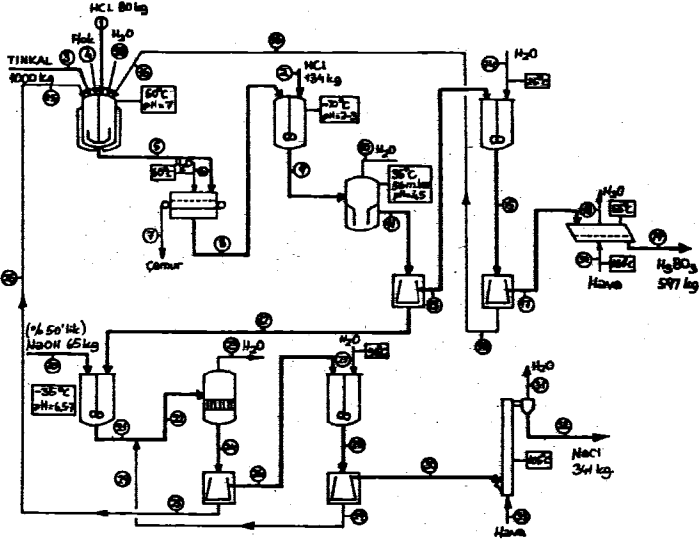
Şekil 1'de, borik asidin çözünürlüğünün sıcaklıkla arttığı, sodyum klorürün çözünürlüğünün ise sıcaklıkla çok az etkilendiği görülmektedir. Bu bilgilerden, borik asidin ayrılması için çözeltinin soğutulması gerekli olacağı anlaşılabilecektir. Güncel teknolojiye bu işlem için vakum kristalizasyonu geniş bir uygulama alanı bulmaktadır. Şekil 3'den, NaCl'in borik asitten ayrılması için en geçerli yöntemin evaporasyon olduğu görülmektedir. Borik asit çözeltisinin kısmen nötrleştirilmesi, evaporasyonun nötral ortamda yürütülmesini sağlayarak korrozyon etkisini azaltacak, aynı zamanda B_2O_3 çözünürlüğünü artırarak ayırma işleminin etkinliğini arttıracaktır.

Bu yöntemlerin uygulandığı bir akım şeması tasarımı yapılarak Şekil 4'de verilmiştir.

Akım şemasının kütle ve enerji hesaplamaları için BİRİM bilgisayar benzetim program paketi kullanılmıştır. Bu çalışmalarda doğrusal programlama tekniği uygulanarak yüksek saflıkta borik asit ve sodyum klorür üretimine olanak sağlayan en uygun kütle akımları ve süreç koşulları saptanmıştır. Bu koşullar genel olarak Şekil 1'de görülmektedir. Tüm sürecin kararlı haldeki kütle ve enerji akımları uzunluğu dolayısı ile başka bir çalışmada verilmiştir (26). Kararlı haldeki sürecin en önemli kütle akımları Tablo 2'de görülmektedir.

TABLO 2 - Kararlı Halde Kütle Akımları.

Akım No.	H ₂ O (kg)	H ₃ BO ₃ (kg)	NaCl (kg)	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O (kg)	NaOH (kg)	HCl (kg)	Çözünmeyen (kg)	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O (kg)	Toplam (kg)
1	-	-	-	-	-	79.5	-	-	79.5
2	-	-	-	-	-	133.5	-	-	133.5
3	-	-	-	-	-	-	80	920	1000
5	3682	-	658	623	-	-	80	-	5044
12	3205	251	863	-	-	-	-	-	4319
15	1033	654	8.8	-	-	-	-	-	1696
18	1003	57.5	8.6	-	-	-	-	-	1069
19	-	596.5	0.3	-	-	-	-	-	596.7
20	40.5	-	-	-	40.5	-	-	-	81
22	3670	-	977	176	-	-	-	-	4823
24	1422	-	977	176	-	-	-	-	2575
25	1400	-	522	173	-	-	-	-	2095
28	322	-	455	2.8	-	-	-	-	780
29	306	-	114	2.7	-	-	-	-	423
32	-	-	341	0.2	-	-	-	-	341.2
33	600	-	-	-	-	-	-	-	600



Şekil - 4 Tinkal'den HCl Gazı İle H₃BO₃ ve NaCl Üretimi Akım Şeması.

Akım şemasının yürüyüşü, deneysel olarak laboratuvar çapında incelenmiştir.

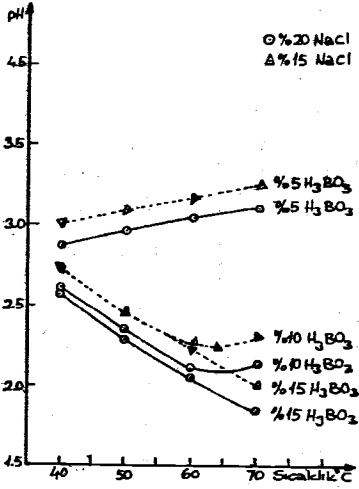
DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Temel Veri DeneYleri :

Bu deneylerde, çeşitli kütle akımlarında rastlanılan bileşimdeki çözeltilerde pH değerlerinin sıcaklıkla değişimi incelenmiştir. Deneylerde Radiometer PHM 62 marka bir pH metre ile cam/referans elektrot çifti kullanılmıştır. Bir seri deneyde derişik H₃BO₃ çözeltilerine çeşitli konsantrasyonlarda NaCl ilavesi ile pH değerlerinin sıcaklık ile değişimi incelenmiştir. H₃BO₃ çözeltiye geçtiği anda pH'nın sıcaklık artımı ile yükseldiği görülmektedir. Ortamdaki NaCl konsantrasyonunun artması çözeltilinin pH'sının azalmasına neden olmaktadır.

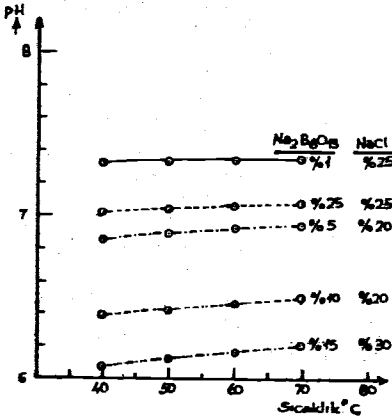
Diğer bir seri deneyde Na₂O/B₂O₃ mol oranı 0.2 olan çeşitli konsantrasyonlarda H₃BO₃ - Na₂B₄O₇ karışımları yapılmıştır. Bu çözeltiler Na B₅O₈ (sodyum, pentaborat) çözeltilerine tekabül etmektedir. Bu çözeltilere NaCl ilavesi ile pH/sıcaklık değişimi incelenmiştir. Ortamdaki NaCl konsantrasyonunun artması pH değerinin düşmesine neden olmaktadır.

Başka bir seri deneyde Na₂O/B₂O₃ mol oranı 0.25 olan çeşitli konsantrasyonlarda H₃BO₃ - Na₂B₄O₇ çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltilerdeki konsantrasyon bir hesap değeri olarak Na₂B₈O₁₃ cinsinden ifade edilmiştir. Bu çözeltilere de değişik konsantrasyonlarda NaCl ilavesi yapılarak pH/sıcaklık değişimi incelenmiştir. Ortam'daki NaCl konsantrasyonunun artması pH'nın düşmesine neden olmaktadır.

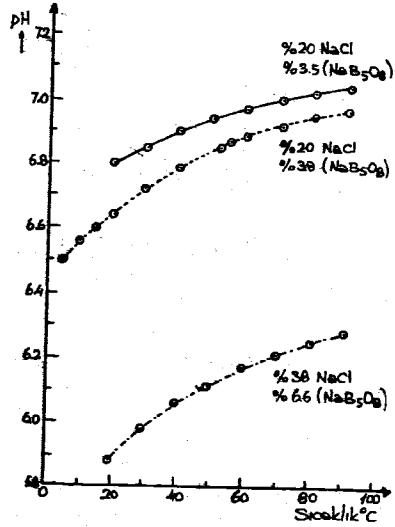


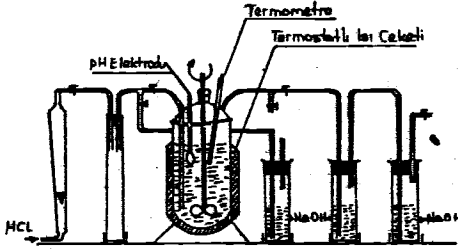
Şekil - 5 H₃BO₃ ve NaCl İçeren Karışımlarda pH/sıcaklık Değişimi.

Şekil 6 - Na₂O/B₂O₃ Mol Oranı 0.2 Olan ve NaCl İçeren Çözeltilerde pH/sıcaklık Değişimi.



Şekil - 7 Na₂O/B₂O₃ Mol Oranı 0.25 Olan ve NaCl İçeren Çözeltilerde pH/Sıcaklık Değişimi.





Şekil - 8 Deney Düzeni.

Tinkalin Çözeltiye Alınması :

Bu deneyler, süreç uygulamasında, tinkal'in çözeltiye alınması için en uygun koşulların saptanması amacı ile yapılmıştır. Deneylerde numune olarak tinkal konsantresi kullanılmıştır. Tinkal konsantresinin % 92 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ve % 8'inin dolomit, montmorillonitik kil ve çözünmeyen bor minerallerinden oluştuğu bildirilmiş ve tane büyüklüğü dağılımı verilmiştir (3). Deneylerde bir cam reaktör, gaz HCl tüpü, gaz akışının ölçüldüğü rotametre ve yıkama şişelerinden oluşan bir deney düzeni kullanılmıştır. (Şekil 8) Kullanılan reaktör, termostatl bir ısı ceketli, devri ayarlı bir karıştırıcı, çözelti sıcaklığını ölçen bir termometre ve cam, referans pH elektrot çifti ile donatılmıştır. Deneylerde pH değerinin ölçülmesi için Orion 70 l pH metresi kullanılmıştır.

Deneylerde 200 g tinkal konsantresi ve Tablo 1'deki bileşimlerine göre hazırlanan geri dönüş akımlarında çözeltiye alınmıştır. Reaksiyondan önce geri dönüş akımlarının pH'sı 60°C 'de 6.75 ± 0.5 olarak ölçülmüştür. Deney süresince gaz HCl ayarlı olarak verilerek çözelti pH'sının 7'nin altına düşmemesi sağlanmış, ve deney sonu pH sı 7'de tutulmuştur. HCl gazı verilmiyen deneyde ise, deney sonunda karışımın pH değeri 8 ± 0.5 (60°C) olarak gözlenmiştir.

Deney sonunda tüm karışım 200 ppm HOE CHST Boze flocc A-42 flokülant kullanılarak çöktürülmüş, vakum filtresinden süzölmüş, hesaplanmış olan miktarda su ile yıkanmıştır. Atık madde 105°C 'de kurutulmuş ve B_2O_3 analizi yapılmıştır.

Karıştırmanın yeterli bir düzeye ulaşmasından sonra karıştırma hızının katıdan sıvıya kütle transfer hızını etkilemediği bildirilmiştir (3). Bu deneyde karıştırma hızı, iyi bir karıştırmanın sağlandığı 500 devir/dak. da sabit tutulmuştur. Tane büyüklüğü, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi, ortamın pH'sı parametreleri değiştirilerek deneyler yapılmış ve bu parametrelerin atık madde üzerinde kalan B_2O_3 yüzdesine etkisi incelenmiştir. Deney koşulları ve sonuçlar Tablo 3'de verilmiştir.

Tüm deneylerde yıkama şişelerinde bulunan ayarlı NaOH çözeltileri geri titre edilerek HCl'in absorpsiyonu kontrol edilmiştir. Hiç bir deneyde yıkama şişelerine HCl geçmemiş olduğu görülmüştür. Bu sonuç deney koşullarından HCl'in tamamen çözeltiye geçtiğini belirtmektedir.

Tablo 3 deki sonuçların incelenmesinde, pH 7 deki reaksiyon süresinin artımı ile atıktaki B_2O_3 yüzdelерinin önemli sayılacak ölçüde etkilenmediği görülmektedir. Deney sıcaklığı artmasının ve tane büyüklüğünün azalmasının endüstriyel ölçülerde büyük avantaj sağlamadığı anlaşılmaktadır. Çözme işleminde HCl ilavesi yapılmadığı zaman atıktaki B_2O_3 yüzdesinin fazla etkilenmediği görülmektedir. Bu sonuç çok önemlidir, çünkü çözme işleminde HCl ilavesinde yerel pH düşmeleri dolayısı ile karbonatları çözme olanağı giderilmiş olacaktır. Bu konuda çalışmalar devam etmektedir.

Tablo - 3 Tinkal'in Çözeltiye Alınması Deney Sonuçları.

HCl Debisi (gr/dak)	Tane İriliği	HCl Gazı İlavesi	Sıcaklık (°C)	Deney Sonu pH'sı	Atıktaki % B_2O_3 (± %2)	Süre (dak)
0.798	Tuvönan (-1 mm)	Yapıldı	60	7	21.67	20
0.266	"	"	"	"	20.69	60
0.177	"	"	"	"	15.93	90
0.152	"	"	"	"	15.57	105
0.532	-65 Meş (Ø 0.2 mm)	"	"	"	28.53	30
0.798	Tuvönan	"	80	"	20.84	20
"	"	Yapılmadı	60	8	24.85	90

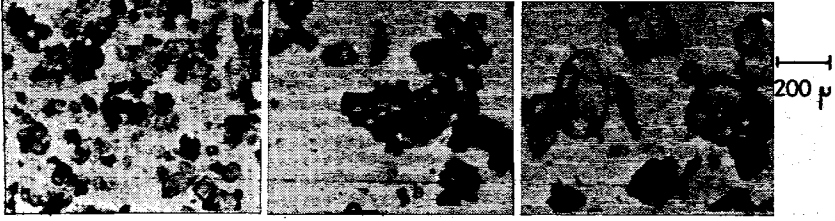
Borik Asit Üretimi :

Borik Asit üretiminin incelendiği deneyler iki grupta toplanmıştır. Birinci grupta, borik asidin $60^\circ - 70^\circ C$ de oluşumu sırasında HCl ilavesi hızının borik asit tane büyüklüğüne etkisi incelenmiştir. Bu reaksiyona çöktürme kinetiği prensipleri açısından bakıldığında, reaktant HCl ilavesinin hızı, oluşan borik asit miktarını etkileyeceği anlaşılmaktadır. HCl ilavesinin yavaş yapılması ile oluşacak H_3BO_3 kristallerinde nüve oluşumu kontrol edilebilecek ve büyük kristaller elde edilebilecektir. Bu kristaller, karışımın soğutulması ile tamamlanacak borik asit kristalizasyonu için aşırı kristali görevi yapacak ve büyük taneli borik asit kristalleri oluşumu sağlanacaktır.

Borik asit oluşumu için gerekli HCl in değişik sürelerde, ilavesinin $60^\circ C$ de oluşan borik asit tane büyüklüğüne etkisinin incelenmesi için Şekil 8 deki deney düzeni kullanılmıştır. Deneyler $60^\circ C$ de termostat içinde yapılmış, Üretilen kristaller $60^\circ C$ de süzölmüştür. Kristal numuneleri LE İTZ DİAVERT mikroskobu ile incelenmiş ve fotoğrafları çekilmiştir. Elde edilen kristaller Şekil 9'da görülmektedir.

Bu şekillerden HCl ilavesi süresi arttıkça elde edilen borik asit kristallerinin büyük taneli olduğu görülmektedir.

İkinci grup borik asit üretim deneyleri, üretilecek borik asit kristallerinin saflıklarını kontrol amacı ile yapılmıştır. Bu çalışmada aynen akım şemasında borik asit kristalizasyonu ve yıkaması yapılmıştır. Elde edilen borik asit üründe EPPENDORF Alev Fotometresi kullanılarak sodyum tayini yapılmıştır. Borik asit üretiminde gerekli HCl ilavesi sonucunda aynı şartlarda üç ayrı deney yapılmış ve ortamın pH sı 2 - 3 arasında tutulmuştur. Sonuçlar Tablo.4 de verilmiştir.



Şekil 9 - HCl İlavesi İle Çeşitli Sürelerde Elde Edilen H_3BO_3 Kristalleri.
a: 30 dak. b: 60 dak. c: 90 dak.

Tablo 4 - Üretilen H_3BO_3 Saflığı.

Deney No :	Ham H_3BO_3 de % NaCl.	Yıkamış H_3BO_3 de % NaCl
1	2.28	0.26
2	2.23	0.29
3	1.74	0.13

Tablo 4'deki sonuçlardan üretilecek yıkamış borik asit saflığının ticari, teknik borik asit için istenen %99.5 saflığına ulaştığı görülmektedir.

NaCl Üretimi :

NaCl Üretiminde elde edilen ürünün saflığının incelenmesi amacı ile, akım şemasında öngörülen NaCl üretimi laboratuvar ölçüsünde gerçekleştirilmiştir.

Deneylerde, borik asit süzüntü NaOH kullanımı ile Na_2O/B_2O_3 mol oranı 0.2 oluncaya kadar nötrleştirilmiştir. Bu çözeltinin pH sı 6.7 olarak ölçülmüştür. Akım şemasında öngörüldüğü gibi suyun fazlası buharlaştırılmış ve NaCl kristallendirilmiş ve yıkamıştır. Elde edilen üründe B_2O_3 tayini yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 5'de verilmiştir.

Tablo 5 - Üretilen NaCl'in Saflığı.

Deney No :	Ham NaCl de % B_2O_3	Yıkamış NaCl de % B_2O_3
1	0.13	0.06
2	0.49	0.11
3	1.33	0.05

Bu deneyler sonunda yüksek saflıkta NaCl üretiminin gerçekleşeceği belirlenmiştir.

SONUÇLAR

Bu çalışmada öngörülen akım şeması uyarınca yapılan deneysel çalışmalarda, yüksek saflıkta borik asit ve sodyum klorür üretiminin gerçekleştirildiği görülmüştür.

Süreç koşullarının incelenmesi için çalışmalar devam etmektedir. Planlanan çalışmalar arasında borik asit ve tuz için gerekli olan en uygun çöktürme ve kristalizasyon kriterlerinin bulunması, elde edilecek sonuçların ışığında pilot tesis çalışmalarına geçilmesidir.

Bu çalışmada öngörülen üretim süreci uygulamaya konulması halinde ülkemize çok yönlü ekonomik kazanç sağlanacaktır. Borik asit üretimi için ülkemizde yetersiz olan sülfürik asit kullanımı önenecek ve sülfürik asit dışalımını için gerekli dövizden tasarruf edilecektir. Sodyum hidroksit üretimi ile, halen yılda 20 000 000 \$ olan dış alımı için gerekli dövizden tasarruf edilecektir. Üretilen borik asidin dış satımından önemli döviz kazancı elde edilecektir. Ekonomimize büyük katkısı olacağı belirlenen bu sürecin uygulamaya konulmasında yarar görülmektedir.

KAYNAKLAR

- 1) DPT: IV. Beş Yıllık Kalkınma Planı. Ö.İ.K. Raporu, DPT. 1566-ÖİK 254, 1977.
- 2) Ferguson A., Treskon D.J., Davenport R.E., CEH Marketing Research Report on Boron Minerals and Chemicals, Chemical Economics Handbook, Stanford Research Institute, 717.1000 A, 1977.
- 3) Emir B., Tolun R., Tinkal Konsantresinden Borik Asit ve Sodyum Sülfat Üretimi, M.A.E. Kimya Ünitesi, 1979.
- 4) Kalafatoğlu E., Yalaz N., Sayın I., Balkan A., Akoğlu K., Tolun R., Tinkal Konsantresinden Sodyum Nitrat ve Borik Asit Üretimi, M.A.E. Kimya Ünitesi, 1979.
- 5) Kocakuşak S., Kalafatoğlu E., Tolun R., Tinkal Mineralinden Hidrojen Klorür Kullanılarak Borik Asit ve Sudkostik Üretimi, Sud Kostik Tesisi Ön Fizibilite Çalışması, M.A.E. Kimya Ünitesi, 1979.
- 6) Longobardi E. and Camus N., "Anales Soc. Quim. Argentina" New York, 1957.
- 7) Frank H. May and Vladimir V. Levasheff, United States Patent Office. 2, 855,276 Oct. 7, 1958.
- 8) Alfred Newman, United States Patent Office, 1, 888, 391 Nov.22, 1932.
- 9) Proce'de de fabrication de l' acide borique, Brevet Dinvention, No 1.233.091 C 01 b.
- 10) Tolun R., Göksoy M., Okay G., TÜBİTAK Mühendislik Araştırma Grubu. Proje No. 323, 1974
- 11) Mc Ketta J.J., Encyclopedia of Chemical Processing and Design, Marcel Dekker, Inc., Volume 5, 57-69, 1977.
- 12) Konuray M., Tolun R., Üleksit Mineralinden Hidroklorik Asit Kullanılarak Borik Asit Üretimi, MAE Kimya Ünitesi, 1975.
- 13) Blasdale, W.C. and Slansky, C.M: J.Am Chem. Soc, 61: 917-20, 1939.

- 14) Ullmanns : Encyklopadie der Technischen Chemie, Band 8, 665, 1974.
- 15) Seidell A., Linke W.F., Solubilities, Inorganic and Metal-Organic Compounds., 1965.
- 16) Adams R.M : Boron, Metallo- Boron Compounds and Boranes, John Wiley and Sons, Inc. 82, 1964.
- 17) Teeple. J.E : "The Industrial Development of Searles Lake Brines", The Chem. Catalogue Co., New York, N. Y., 164, 1929.
- 18) Peng Chung-Ming, Bull. Soc. Chim. France (5), 2 985-93, 1935.
- 19) Van't Hoff J.H., and Blasdale, Ber. Berl. Akad. 1088, 1905.
- 20) Adams R.M., Boron, Metallo-Boran Compounds and Boranes, John Wiley and Sons, Inc. 85, 1964.
- 21) Owen B.B and King J.E, J. Am Chem. Soc. 65 : 1612, 1943.
- 22) Manov et al., J. Res. National Bur. Std. 33 : 287, 1944.
- 23) Manov et al, J. Res National Bur Std. 36: 543, 1946.
- 24) Emir B., Tolun R., Tinkal Konsantresi Çözünmeyenlerinin Nötral Ortamda Çöktürülmesi ve Süzülmesi, TÜBİTAK - MAE Kimya Bölümü, VII Bilim Kongresi, 1980.
- 25) Konuray M., Tinkal Çözeltilisinin Süzülmesi ve Perlit Katkısının Etkisi "TÜBİTAK - MAE Kimya Bölümü - 1976".
- 26) Yalaz N., Kocakuşak S., Kalafatoğlu E., Emir B. Kimyasal Süreçlerde Kütle ve Enerji Dengesinin Ardışık Yaklaşımlarla Benzetimi, TÜBİTAK VII. Bilim Kongresi, 1980 İzmir.