



**DÖRDÜNCÜ ULUSAL
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ KONGRESİ
UKMK-IV**

Bildiri Kitabı

1. CİLT (Sözel Bildiriler)

Editörler

İsmail Boz, Metin Hasdemir ve M. Ali Gürkaynak

4-7 Eylül 2000, İstanbul Üniversitesi, Avcılar-İSTANBUL

1. Cilt ISBN No: 975-404-614-X

2. Cilt ISBN No: 975-404-615-8

Takım ISBN No: 975-404-613-1

HİSARCİK KOLEMANİTİNİN SÜLFÜRİK ASİTLE ÇÖZÜNME DAVRANIŞI

İ.E Kalafatoğlu *, N. Örs*, S. S. Özdemir*

* TÜBİTAK, Marmara Araştırma Merkezi, Malzeme ve Kimya Teknolojileri Araştırma Enstitüsü, P.K. 21, 41470 Gebze, Kocaeli

ÖZET

Kolemanit cevherinden ($2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) sülfürik asitle borik asit (H_3BO_3) üretiminde, eğer fazla miktarda sülfürik asit kullanılırsa veya çözünme ortamındaki sülfürik asit derişimi yüksek olursa kolemanitin yanısıra, cevherin içindeki bazı safsızlıklar da çözünmektedir. Böylece çözünürlüğü yüksek olan Na, Mg, Al ve Fe'nin sülfatlarının çözeltide birikmesi sonucu ana çözeltideki SO_4 derişimi yükselmekte ve ürün borik asitte sülfat kirliliğinin istenilen düzeye indirilememesine neden olmaktadır.

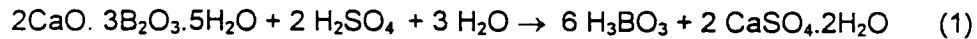
Borik asitteki sülfat kirliliğini azaltmanın bir yolu ana çözeltideki sülfat derişiminin yükselmesini önlemektir. Bu çalışmada Hisarcık kolemanitinin sülfürik asit ile çözünmesi incelenerek, safsızlıkları mümkün olduğunca az çözerek borun tamamının çözüldüğü, üründe safsızlık sorunu yaratmayacak en uygun sülfürik asit derişimi belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler : Hisarcık kolemaniti, borik asit üretimi, sülfat kirliliği.

GİRİŞ

Türkiye dünya bor cevherleri rezervlerinin yarısından fazlasına sahiptir. Bir kalsiyum borat olan kolemanitin ($2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ticari önemi olan yatakları sadece Türkiye'de bulunmaktadır. Emet, Kestelek, Hisarcık ve Espey yataklarından çıkarılan kolemanitten konsantre cevher ve borik asit (H_3BO_3) üretilmekte ve bu ürünlerin önemli bir bölümü ihraç edilmektedir.

Borik asit üretiminde, hammadde olarak kullanılan kolemanit cevheri ana çözeltinin bir kısmı ile yaş olarak öğütülerek, ana çözelti ve sülfürik asitle $80-90^\circ\text{C}$ 'de reaksiyona sokulmaktadır.



reaksiyonuna göre oluşan jips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve cevherden gelen çözünmeyen safsızlıklar süzülerek ayrıldıktan sonra çözelti soğutulularak ve/veya buharlaştırılarak borik asit kristallendirilmektedir. Süzülerek ana çözeltiden ayrılan borik asit kristalleri yıkandıktan sonra kurutulmaktadır. Ana çözelti ise öğütme ve reaksiyon bölümlerine geri çevrilmektedir.

Kolemanitin içerdiği kil ve diğer safsızlıkların asitle çözünmesi sonucu oluşan çözünürlüğü yüksek sodyum, alüminyum, magnezyum ve demir sülfatların birikmesiyle ana çözeltide sülfat derişimi yükselmekte ve ürün saflığını kötü yönde etkilemektedir.

Ürün borik asitteki sülfat kirliliği kaynağının belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmalar genellikle ince (<0.250 mm) ve iri (>0.850 mm) tanelerin sülfat içeriğinin, ürün ortalama sülfat içeriğinden yüksek olduğunu ortaya koymuştur. Ürün borik asitteki sülfatlar, cevherin içerdiği safsızlıkların reaksiyonda çözünmesiyle oluşan sodyum, alüminyum, magnezyum, demir vb. sülfatlar ve reaksiyonda kullanılan asit fazlasının oluşturduğu suda çözünebilen sülfatlar ile reaksiyon çözeltisinin çeşitli birimlerde (kristalizasyon, ara depo vb.) ısıtma-buharlaştırma gibi nedenlerle su kaybetmesi ve/veya aşırı doygunluğun kalkması sonucu çöken ve ürün içinde kalan jips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) gibi suda çözünmeyen sülfatlar halinde iki tip olabilir. İri taneler kristalizasyonda aglomerasyonla oluşurken içinde fazla miktarda ana çözelti hapsedeceğinden iri tane fraksiyonlarında sülfat kirliliğinin yüksek olması doğaldır. İnce taneler ise daha fazla ana çözelti tutacağından ürünün sülfat içeriğini yükseltecektir.

Borik asit ürününde sülfat miktarını azaltmak amacıyla yapılabilecek çalışmalar, ürünün yeniden kristallendirilmesi veya düşük sıcaklıklarda yıkanması [1-2], kristalizörde jips çökmesinin önlenmesi [3] ve ana çözeltide sülfat derişiminin yükselmesinin önlenmesi şeklinde olabilir.

Bu çalışmada endüstriyel ölçekte borik asit üretimi koşullarında reaksiyon ortamında kolemanitin içerdiği safsızlıkların çözünme oranının, dolayısıyla ana çözeltide sülfat ve katyon derişimlerinin en düşük olduğu sülfürik asit derişimi belirlenmiştir.

DENEYSEL

Mevcut borik asit üretiminde çoğunlukla Hisarcık kolemaniti kullanıldığı için laboratuvar deneylerinde öğütülmüş (>63 μm) Hisarcık kolemaniti kullanılmıştır. Tesiste uygulanan katı:çözelti oranında (~1:10) kolemanit örnekleri farklı derişimlerde sülfürik aside eklenmiş ve 90°C'de 90 dakika karıştırıldıktan sonra mavi bant filtre kağıdından süzülerek çözelti ve kek analizleri yapılmıştır. Analizlerde titrimetrik yöntemler ve Thermo Jarrell Ash Atom Scan 25 ICP (Inductively Coupled Plasma) spektrometresi kullanılmıştır.

SONUÇLAR

Kolemanit cevherleri çıkarıldıkları bölgelere göre farklı safsızlıklar içermektedir. Kolemanit cevherlerinde bulunan safsızlıkların hangi bileşimler olduğunu belirlenmesi amacıyla daha önce yapılmış çalışmalar incelenmiş farklı kökenli kolemanit cevherlerinin içinde safsızlık olarak genellikle kalsit (CaCO_3), montmorillonitik kil, marn olduğu [4], borik asit üretiminde kullanılan cevherlerde üleksit ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$), selestit (SrSO_4), realgar (AsS), opriman (As_2S_3), kalsit [5], Kestelek cevherinde ise kolemanit yanında üleksit ve hidroborasit ($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), kil, ince taneli kumtaşı ve demir kaynağı olarak biyotit ($\text{K}(\text{MgFe(II)})_3(\text{AlFe(III)})\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) ve klorit ($(\text{MgFe})_6(\text{SiAl})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$) gibi minerallerin bulunabildiği görülmüştür [6].

Çeşitli yataklardaki cevherler farklı safsızlıklar içerdiğinden Hisarcık cevherinin minerolojik analizi hakkında kesin bir veri bulunmadığından bazı yaklaşımlarla bileşimleri öngörölmeye çalışılmıştır. Bandırma'dan temin edilen Hisarcık kolemanit örneğinde X-ışını kırınım analizi yapılmıştır. Örnek hem olduğu gibi hem de % 18'lik H_3BO_3 'de kolemaniti büyük oranda çözüldükten sonra [7] safsızlıkları zenginleşmiş olarak analizlenmiş ve sonuçlar Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Hisarcık Kolemanit Cevherlerinin X-ışını Kırınım Analiz Sonuçları.

Orijinal örnek	Kolemanit, $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ASTM 33-627 Kalsit, CaCO_3 ASTM 5-586
%18 H_3BO_3 'de çözünmeyen	Montmorillonit, $\text{Ca}_{0.24}\text{Na}_{0.01}\text{Mg}_{0.36}\text{Fe}_{0.02}\text{Al}_{1.75}\text{Si}_{3.87}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 1.078\text{H}_2\text{O}$ ASTM 13-135 Kolemanit, $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ASTM 33-627

Kolemanitte bulunan magnezyum bileşiğinin ne kadarının seyreltik asitte çözünebilir (MgCO_3 gibi) ve ne kadarının kil bileşiminde olduğunun belirlenmesi amacıyla kolemanit örneği seyreltik asetik asit (0.1 M CH_3COOH) çözeltisinde ısıtılmıştır. Çözünebilir ve orijinal örnekteki magnezyum ve alüminyum miktarları Tablo 2'de verilmektedir.

Tablo 2. Hisarcık Kolemanit Örneğinin Magnezyum ve Alüminyum İçerikleri.

Örnek	MgO, [%]	Al_2O_3 , [%]
Orijinal	1.643	0.722
0.1 M CH_3COOH 'da çözünebilir	0.097	0.009

Tablo 2'den görülebileceği gibi seyreltik asitte çözünebilir magnezyum bileşiği içeriği (karbonatlar) oldukça düşük (% 6 civarında) denilebilir. Cevherde alüminyum sadece montmorillonitik kil içinde bulunduğu için, buna karşılık gelecek magnezyum miktarı hesaplanabilir. Çözünen bileşikteki ve kildeki magnezyum toplamdan düşüldüğünde bir miktar daha magnezyum kalmaktadır. Bunun bir magnezyum borat olan aşarite ($2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) minerali olduğu varsayılabilir.

Deneylerde kullanılan Hisarcık kolemanitinin (25-100 mm) kimyasal analiz sonuçları Tablo 3'de verilmektedir.

Olası mineral bileşimlerinin belirlenmesinde

- tüm Al'un montmorillonitte,
- toplam Mg'un % 10'unun magnezitte (MgCO_3),
- kalan Mg'un aşaritte ($2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$),
- toplam Na'un % 10'unun üleksitte ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$),
- kalan Na'un çözünmeyen sodyum silikatta (Na_2SiO_3),
- kalan B'un kolemanitte ($2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$),
- kalan Ca'un kalsitte (CaCO_3),
- tüm baryumun BaSO_4 'da
- kalan sülfatın selestitte (SrSO_4)
- tüm As'in oprimanda (As_2S_3),
- kilden ve sodyum silikattan kalan Si'in serbest SiO_2 'de ve
- kilden kalan Fe'in Fe_2O_3 'de

olduğu varsayılmıştır. Olası minerolojik bileşim Tablo 4'de verilmektedir.

Tablo 3. Deneylerde Kullanılan Kolemanit Örneğinin (Hisarcık, 25-100 mm) Kimyasal Analiz Sonuçları.

Bileşen	[%]
B ₂ O ₃	43.10
CaO	25.77
Na ₂ O	0.17
MgO	2.09
Al ₂ O ₃	1.27
SiO ₂	5.84
SO ₃	1.14
Fe ₂ O ₃	0.59
As ₂ O ₃	0.25
SrO	1.17
TiO ₂	0.019
K ₂ O	0.424
BaO	0.011

Tablo 4. Hisarcık Kolemanit Cevheri Olası Mineralojik Bileşimi, [%].

Mineral	Formül	Bileşim
Kolemanit	2CaO.3B ₂ O ₃ .5H ₂ O	77.74
Üleksit	Na ₂ O.2CaO.3B ₂ O ₃ .16H ₂ O	2.10
Aşarit	2MgO.B ₂ O ₃ .H ₂ O	3.39
Kalsit	CaCO ₃	5.93
Magnezit	MgCO ₃	0.42
Montmorillonit	Ca _{0.24} Na _{0.01} Mg _{0.36} Fe _{0.02} Al _{1.75} Si _{3.87} O ₁₀ (OH) ₂ .1.078H ₂ O	5.08
Baryum sülfat	BaSO ₄	0.02
Selestit	SrSO ₄	1.85
Stronsiyanit	SrCO ₃	0.13
Demir (III) bileşiği	Fe ₂ O ₃	0.55
Serbest silis	SiO ₂	2.46
Opriman	As ₂ S ₃	0.30
TOPLAM		100.00

Borik asit üretimi deneyleri sonucunda elde edilen çözelti bileşimleri, reaksiyon ortamında başlangıç sülfürik asit derişimine göre Tablo 5'de, orjinal cevherdeki bileşenlerin çözünme yüzdeleri ise Tablo 6'da verilmektedir. Bu tablolarda, reaksiyon sonunda çözeltideki alüminyum kilin çözünmesini gözlemek için, magnezyum değişik sülfürik asit derişimlerinde çözünürlüğü farklı magnezyum bileşiklerini izlemek için, miktarı oldukça fazla olan silis ve demir içerikleri verilmektedir. Baryum ve stronsiyum gibi sülfatları çözünmeyen bileşikler ile sodyum ve potasyum gibi miktarı oldukça az olan bileşikler tablolara alınmamıştır.

Tablo 5. Değişik Sülfürik Asit Başlangıç Derişimine Göre Reaksiyon Çözeltilerinin Bileşimleri.

Bileşik	Derişim, [%]						
	3.0	4.8	5.0	5.5	6.0	7.0	9.0
H ₂ SO ₄							
B ₂ O ₃	1.24	4.60	4.61	4.85	4.64	4.62	4.76
SiO ₂	0.017	0.032	0.043	0.060	0.063	0.068	0.047
CaO	0.156	0.167	0.077	0.085	0.117	0.162	0.20
MgO	0.007	0.023	0.058	0.135	0.144	0.177	0.175
Fe ₂ O ₃	0.017	0.018	0.013	0.036	0.039	0.039	0.049
Al ₂ O ₃	0	0	0.024	0.016	0.043	0.044	0.058

Tablo 6. Orijinal Cevherdeki Bileşenlerin Değişik Sülfürik Asit Derişimlerinde Çözünme Oranları.

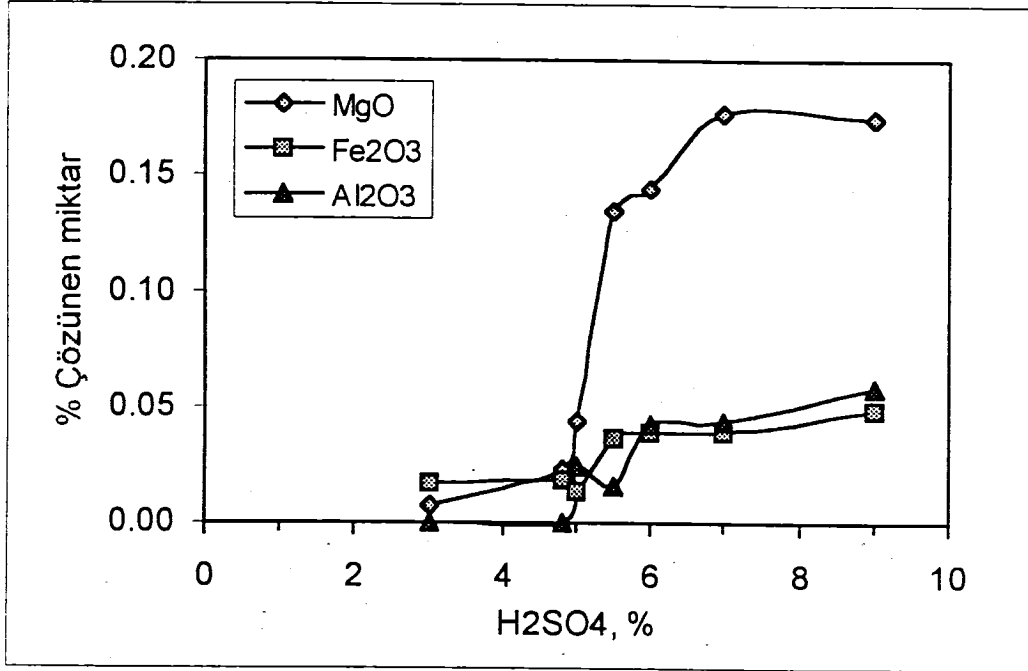
Bileşik	Çözünme oranı, [%]						
	3.0	4.8	5.0	5.5	6.0	7.0	9.0
H ₂ SO ₄							
MgO	3.0	9.5	20.0	57.6	61.3	77.3	78.1
Fe ₂ O ₃	26.4	26.9	20.3	54.9	58.9	60.5	77.8
Al ₂ O ₃	0	0	18.0	11.5	29.8	31.7	42.6

Çözeltilerin B₂O₃ içerikleri ve çözelti miktarlarından yapılan hesaplar, ilk deney dışında kullanılan asit miktarının yeterli olduğunu göstermiştir.

Tablo 5'den görülebileceği gibi silis içeriği bu bileşiğin asidik çözeltilerde çözünürlük davranışı ile uyum içindedir.

Kalsiyum içeriği % 5'lik H₂SO₄ derişiminde bir minimum göstermektedir (stokiyometrik oran). Bunun altında çözünen kalsiyum kolemanitle dengede, bunun üstünde de reaksiyon koşullarına bağlı olarak aşırı doygunluk nedeniyle yüksek kalsiyum çözünürlükleri gözlenmiştir..

Kolemanit cevherinde bulunan safsızlıkların sülfürik asit derişimine bağlı olarak çözünme eğrileri Şekil 1'de gösterilmektedir. Görüldüğü gibi % 5 H₂SO₄ derişiminin üstünde çözeltinin Mg, Fe ve Al içerikleri hızla artmaktadır. Bu durumda asit derişimi % 5 civarında tutulduğunda kilin ve diğer safsızlıkların çözünmesi en aza indirilmiş olacaktır. Proses koşullarında bu durum kolaylıkla ayarlanabilir.



Şekil 1. Kolemanitteki safsızlıkların değişik sülfürik asit derişimlerinde çözünürlüğü.

KAYNAKLAR

1. Alwood G.E., Cohran D.E., Sadan A., Burnett C., Tyree P.O., Fletcher A.W., "Cyclic solution mining of borate ores", U.S. Patent No: 447 57 71, 1984.
2. Bertocci P., Mazzinghi P., "Method for producing pure boric acid", U.S. Patent No: 508 42 60, 1992.
3. Kalafatoğlu İ.E., Örs N., Konukman A.E., Sain S., Koral M., İşbilir F., "Borik asit üretim prosesinin atık azaltma ve ürün kalitesini iyileştirme açılarından incelenmesi", TÜBİTAK-MAM, MKTAE Rapor No: KM326, Haziran 1998.
4. Ayok T., Örs N., Tolun R., Ekinci E., "Reduction in COD of colemanite by chemically enhanced decrepitation", *Flash Reaction Processes, NATO Advanced Research Workshop (ARW, 931108)*, İstanbul, 6-8 May, 1994.
5. Balkan A., Tolun R., "Kolemanitten borik asit üretiminde jips oluşumundaki etkenler", TÜBİTAK-MAE, Kimya Araştırma Ünitesi Teknik Rapor No: 42, Aralık 1979.
6. Özdağ H., Bozkurt R., Uçar A., "Kestelek bor yıkama atıklarından borun kazanılması", *Proceedings of the 2. Int. Mineral Processing Symposium*, İzmir, Oct 4-6, 282-288, 1988.
7. Gürbüz H., Öçgüder S., Yavaşoğlu S., Taylan N., Sayan P., Bulutçu A.N., "Kolemanitin borik asit çözeltilerinde çözünürlüğü", *UKM 3*, Erzurum, 2-4 Eylül, 1998.