



**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

BORİK ASİT ÜRETİMİNDE ÜRÜN SAFLIĞININ İYON DEĞİŞTİRİCİ REÇİNE KULLANILARAK ARTIRILMASI

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

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

** Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Enerji Bölümü, Gebze, Kocaeli.

ÖZET

Borik asit (H_3BO_3) genellikle inorganik boratların sülfürik asitle reaksiyonundan üretilmektedir. Ürün borik asit, cevherin içerdiği safsızlıkların reaksiyonda çözünmesiyle oluşan sodyum, alüminyum, magnezyum, demir vb. sülfatlar ve reaksiyonda kullanılan asit fazlasının oluşturduğu suda çözünmeyen sülfatlar ve reaksiyon çözeltisinin çeşitli birimlerde (kristalizasyon, ara depo vb.) ısıtma-buharlaştırma gibi nedenlerle su kaybetmesi sonucu çöken ve ürün içinde kalan jips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) gibi suda çözünmeyen sülfatlar halinde sülfat kirliliği içerir.

Borik asit ürününde sülfat miktarını azaltmanın bir yolu da kristalizörde jips çökmesinin önlenmesidir. Bu çalışmada kristalizör besleme çözeltisindeki Ca derişimi katyon selektif reçine ile jips doygunluk derişiminin altına indirilerek kristalizörde jips çökmesi önlenmeye çalışılmıştır.

Anahtar Kelimeler : Borik asit, sülfat kirliliği, iyon değıştirici reçine.

GİRİŞ

Borik asit (H_3BO_3), genellikle inorganik boratların sülfürik asitle reaksiyonundan üretilmektedir. A.B.D.'de ham madde olarak sodyum boratlar (kemit, $Na_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 4H_2O$), Avrupa'da konsantre kalsiyum boratlar (kolemanit, $2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$; üleksit, $Na_2O \cdot 2CaO \cdot 5B_2O_3 \cdot 16H_2O$) kullanılmaktadır. Türkiye'de ise borik asit üretimi konsantre kolemanit kullanılarak gerçekleştirilmektedir.

Borik asit üretiminde karşılaşılan en önemli sorunlardan biri ürün borik asitteki sülfat (SO_4^{2-}) kirliliğinin istenilen düzeye (<130 ppm) indirilememesidir.

Burada borik asit besleme çözeltisi, katyon değıştirici reçineden geçirilerek üründe çözünmeyen sülfatlar oluşturacak katyonik kirliliklerinden arıtılması yoluyla ürün borik asitte sülfat kirliliğinin istenilen düzeye indirilmesi çalışması sonuçları verilmektedir.

KURAMSAL

Kolemanitten borik asit üretiminde, öğütülmüş cevher konsantresi ana çözelti ve sülfürik asitle 80-90°C'de reaksiyona sokulmakta, cevherden gelen çözünmeyen safsızlıklar ve reaksiyonda oluşan jips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) süzüldükten sonra çözelti soğutulur ve/veya buharlaştırılarak borik asit kristallendirilmektedir.

Süzülerek ana çözültiden ayrılan borik asit kristalleri yıkandıktan sonra kurutulmaktadır.

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 iki tip olabilir:

1. cevherin içerdiği safsızlıkların reaksiyonda çözünmesiyle oluşan sodyum, alüminyum, magnezyum, demir vb. sülfatlar ve reaksiyonda kullanılan asit fazlasının oluşturduğu suda çözünebilir sülfatlar,
2. reaksiyon çözültisinin çeşitli birimlerde (kristalizasyon, ara depo vb.) ısıtma-buharlaştırma gibi nedenlerle su kaybetmesi sonucu çöken ve ürün içinde kalan jips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) gibi suda çözünmeyen sülfatlar.

Ürün kristallerindeki suda çözünebilir sülfat kirliliği süzmede etkin bir yıkama ile giderilebilir. Oysa suda çözünmeyen veya az çözünen sülfat kirliliğinin oluştuğundan sonra giderilmesi için rekristalizasyon gerekmektedir.

İri taneler kristalizasyonda aglomerasyonla oluşurken içinde fazla miktarda ana çözülti hapsedeceğinden iri tane fraksiyonlarında sülfat kirliliğinin yüksek olması doğaldır. Buharlaştırmalar nedeniyle kalsiyum sülfat doygunluğuna ulaşma sonucu oluşacak çökme çok ince taneli jips kristalleri vereceğinden, ürünün ince tane fraksiyonunda sülfat içeriğinin yüksek çıkmasına neden olacaktır. Ayrıca ince taneler daha fazla ana çözülti tutacağından sülfat içerikleri yükselecektir. Borik asit elek fraksiyonlarında yapılan sülfat ve kalsiyum analizi, ince tanelerdeki sülfat kirliliğinin jipsten kaynaklandığını doğrulamaktadır (Tablo 1).

Tablo 1. Borik Asit Elek Fraksiyonlarında Ca ve SO_4 Miktarları.

Elek		SO_4 [ppm]		Ca [ppm]
[mm]	[%]	Toplam	Jipse bağlı	
Orijinal		214	<72	<30
+1.000	1.60	961	<72	<30
-1.000 +0.850	2.82	288	<72	<30
-0.850 +0.425	48.32	108	<72	<30
-0.425 +0.250	27.28	185	<72	<30
-0.250 +0.106	14.49	413	72	30
-0.106 +0.075	2.37	483	72	30
-0.075	3.12	450*	600	250

* Analiz hassasiyeti nedeniyle.

Borik asit ürününde sülfat miktarını azaltmak amacıyla yapılabilecek çalışmalar üç grupta toplanabilir:

1. Ürünün yeniden kristallendirilmesi, düşük sıcaklıklarda yıkanması [1, 2].
2. Ana çözültide sülfat konsantrasyonunun yükselmesinin önlenmesi [3].
3. Kristalizörde jips çökmesinin önlenmesi.

Yıkamada borik asitin çözünürlüğünün oldukça yüksek olması (20°C 'de % 4.72) fazla su ve uzun süreli yıkamada ürün kaybına neden olacaktır ve ayrıca jipsten kaynaklanan sülfat kirliliğini gidermeyecektir. Borik asit kristallerini düşük sıcaklıkta yıkama ve sürekli reçine ile temizlenen kapalı devre su kullanılarak rekristalizasyon işlemi ise önemli ölçüde ek maliyet getirecektir.

Kristalizörde Jips Çökmesinin Önlenmesi

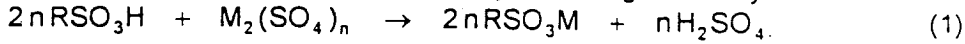
Kalsiyum sülfatın çözünürlüğü her ne kadar sıcaklıkla azalmakta (52°C'de % 0.218 ve 90°C'de 0.197 [4]) ise de borik asit kristalizöründe 85°C'den 46°C'ye soğuma vakum altında buharlaştırılan su ile sağlandığından jips kristallenmesi önlenememektedir. Bu kristaller borik asite kıyasla daha ince olmalarına rağmen oranı az olduğu için hidrosiklon gibi ayırıcılarda etkin bir şekilde ayrılamamaktadır. Diğer taraftan kristalizörde jips oluşumunun engellenmesi daha yüksek sıcaklıkta (daha az su buharlaştırarak) kristallendirmeye yapılabilirse de bu kristalizör kapasitesini önemli ölçüde düşürecektir.

Kristalizör besleme çözeltisindeki çözülmüş kalsiyum miktarı katyonik reçine kolonundan geçirilerek azaltılırsa,

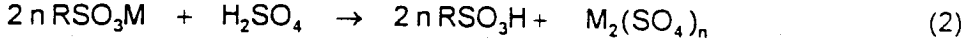
- kristalizör besleme çözeltisindeki kalsiyum yanında baryum, stronsiyum gibi suda çözünürlüğü çok az sülfatlar veren katyonlar önemli ölçüde giderildiğinden, üretimin daha sonraki aşamalarında bu katyonların sülfatlarının doygunluğa ulaşip çökmesi ortadan kalkacaktır,
- çözünmeyen sülfatları veren katyonların yanında magnezyum, demir, alüminyum gibi diğer katyonlar da giderileceğinden tüm sistemde dolaşan ana çözeltide çözülmüş sülfat konsantrasyonu azalacak ve ürün borik asitin yıkanmasında daha az su gerekecektir,
- ana çözeltideki katyon kirliliği konsantrasyonu daha düşük olacağından üründe katyon kirliliği miktarı daha az olacaktır.

DENEYSEL

Reçine ile çalışmada, kristalizör besleme çözeltisi bir katyonik iyon değiştiriciden geçirilerek içerdiği iki veya daha yüksek değerlikli katyonlar



bağıntısına göre tutulur. Reçine doygunluğa ulaştıktan sonra sülfürik asitle



bağıntısına göre rejenere edilerek yeniden kullanılır. Rejenerasyon atık çözeltisi ise sülfatları çözünmeyen sülfat (CaSO_4 , BaSO_4 vb.) halinde çöktürüldükten ve pH'ı ayarlandıktan sonra deşarj edilebilir.

Deneylerde hem tesisten alınan kristalizör besleme çözeltisi, hem de laboratuvarında hazırlanan sentetik borik asit çözeltileri (200 g/l H_3BO_3) kullanılmıştır (Tablo 2). Rohm&Haas ürünü Amberlite 200C ve Amberjet 1200Na, stiren divinil benzen kopolimeridir ve sulfonik asit fonksiyonel gruplara sahiptir. 75 cm yükseklikte ve 175 ml hacmindeki reçine yatağında katyonik reçineler H^+ formunda kullanılmıştır. Çözelti 10-15 yatak hacmi/saat hızında geçirilmiştir. Çalışma sırasında çözelti ve kolon sıcaklığı 90°C'de tutulmuştur. Reçineden geçen ilk 150 ml kolon ve bağlantı hatlarında bulunan suya karşılık geldiği için atılmış sonra her 250 ml'de bir örnek alınarak katyon analizleri Termo Jarrell Ash Atom Scan 25 ICP spektrometresi kullanılarak yapılmıştır.

Tablo 2. Reçine Kolonuna Beslenen Çözeltilerin Kirlilik İçerikleri [ppm].

	Ca	Mg	Al	Fe
1*	496	5631	1797	24
2*	515	2193	1447	57
3**	766	1936		

* Amberlite 200C reçinesi deneylerinde kullanılan.

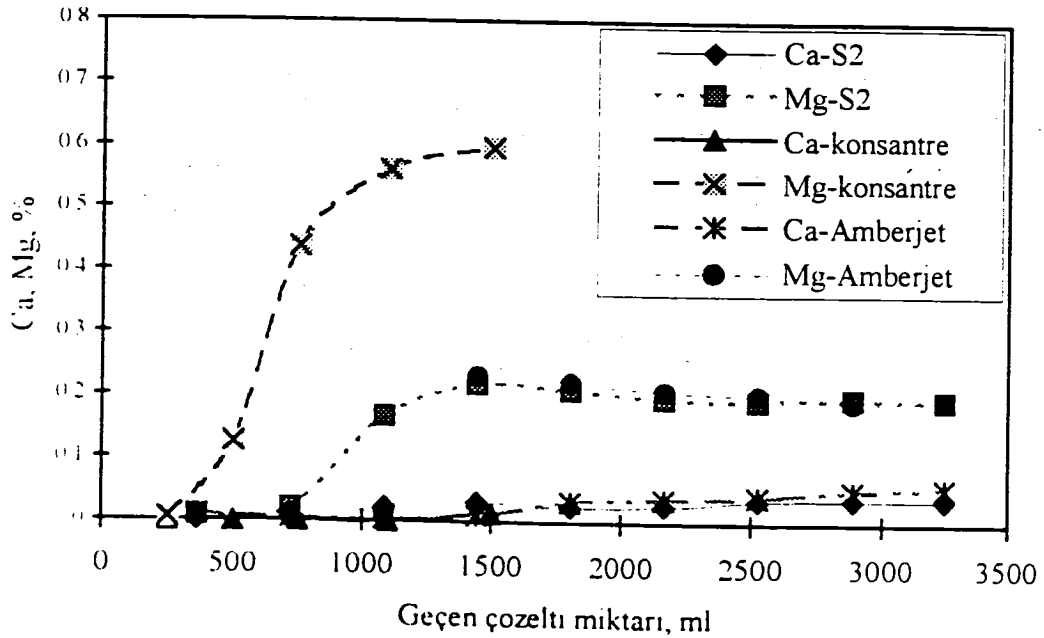
** Amberjet 1200Na reçinesi deneylerinde kullanılan.

SONUÇLAR

Reçine ile temizleme çalışmalarını sonuçları katyonik reçinenin seçici olarak kalsiyumu tuttuğunu, doygunluğa yaklaştığında magnezyum, alüminyum ve demiri artık tutmadığı ve geri vermesine rağmen kalsiyum tutmaya devam ettiğini göstermiştir (Tablo 3, Şekil 1).

Tablo 3. Seyreltik Ana Çözeltinin Amberlite 200C ile Temizlenmesi Laboratuvar Deneyi Sonuçları.

Geçen çözelti miktarı [ml]	Ca [ppm]	Mg [ppm]	Al [ppm]	Fe [ppm]
Örijinal	515	2193	1447	57
300	16	9	<28	<6
600	<40	190		
900	224	1658		
1200	316	2176		
1500	240	2076		
1800	279	1961		
2100	358	2293	1299	63
2400	371	1971		
2700	375	1947		



Şekil 1 Çeşitli reçinelerle temizlenen çözeltilerde Ca ve Mg değerleri.

Reçine kapasitesinin belirlenmesi çalışmasında beslenen ve temizlenen çözelti bileşimlerinden (Tablo 4) Amberlite 200C reçinesinin tutma kapasitesi 2.73 eşdeğer/l reçine olarak bulunmuştur ki üretici firma tarafından verilen ≥ 1.75 eşdeğer/l reçine değeriyle uyum içindedir.

Tablo 4. Amberlite 200C Reçinesinden (150 ml) Ana Çözelti (900 ml) Geçirildiğinde Temiz Çözelti Bileşimi ve Reçinede Tutulan Miktarlar.

Katyon	Orijinal çözelti [ppm]	Temiz çözelti [ppm]	Tutulan miktar [meşdeğer]
Ca	405	38	17
Mg	5195	1198	303
Al	1797	899	90
Fe	24	24	1

Prosesle reçine kolonunun ilavesinin toplam kütle dengesine ve atıksu miktarına etkisinin belirlenmesi amacıyla, prosesin yataşkın durum simülasyonu yapılmıştır. Simülasyonda METSIM (v.5.86) paket programı kullanılmıştır. Tablo 5'de bazı ana akımların kirlilik içerikleri fiili durum ve reçine kolonunun Tablo 4'de verilen koşullarda çalışma durumu için karşılaştırmalı olarak verilmektedir. Reçine kolonunun kullanılması ile ana çözeltideki toplam sülfat konsantrasyonu denge durumunda oldukça azaldığından ürün santrifüjde daha az su ile yıkanabilir. Yıkama suyunun 1/3'üne indirilmesinin ürün verimi, tüketimler ve atık miktarları açısından etkisi ise Tablo 6'da verilmektedir (123). Bu tabloda ayrıca sadece kalsiyum tutma ve bazı minimum atıkla çalışma simülasyon sonuçları da verilmektedir. Bu tablodan görüldüğü gibi reçine kolonundaki tutma miktarı ile ürün saflığı değişik proses koşullarına kolayca ayarlanabilmektedir.

Tablo 5. Reçine Kolonu Simülasyonunda ve Fiili Durumda Bazı Akımlardaki Kirlilik Değerleri [%].

	Ana çözelti		Reaktör çıkış		Kristalizör besleme	
	fiili	reçineli	fiili	reçineli	fiili	reçineli
SO ₄	4.04	1.07	4.12	1.71	4.14	1.71
Ca	0.0564	0.0036	0.0582	0.0582	0.0583	0.0037
Mg	0.801	0.161	0.793	0.2490	0.797	0.115
Al ₂ O ₃	0.121	0.118	0.124	0.119	0.124	0.118
Fe ₂ O ₃	0.178	0.0033	0.181	0.0385	0.182	0.0033
As	0.0291	0.0309	0.0297	0.0306	0.0298	0.0309

Tablo 6. Reçine Kolonu ilavesinin Prosesse Giren Ham ve Yardımcı Madde Miktarları ve Atıklar Üzerindeki Etkileri.

Parametre	Fiili*	122**	123	124	222	223
Ham su, [kg/kg AB]	3.287	0.47(3.28)	0.452	0.469	0.364	0.361
Yumuşak su, [kg/kg AB]	6.341	4.10(5.77)	3.191	1.211	3.478	2.787
Sülfürik asit, [kg/kg AB]	0.822	0.908	0.808	0.967	0.717	0.682
Atık çözelti, [kg/kg AB]	33.6	6.23(11.21)	4.587	3.357	5.143	4.370
Bor kaybı (B ₂ O ₃), [g/kg AB]	223	233	153	70	54	78
Atık çözeltide B ₂ O ₃ , [%]	0.5	2.6(1.45)	1.98	4.9	0.43	0.005
Üründe SO ₄ , [ppm]	399	49	49	122	51	55
Üretim verimi, [%]	70.5	71.0	78.9	70.8	88.2	91.7

* [3].

** 122- reçine tam tutma, 123- reçine tam tutma 1/3 yıkama, 124- reçine Ca tutma, 222- reçine tam tutma sıfır atık, 223- reçine tam tutma sıfır atık 1/3 yıkama.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Eti Bor A.Ş. Bor ve Asit Fabrikaları İşletme Müdürlüğü tarafından desteklenmiştir.

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 İyileştirme Açılımlarından İncelenmesi", TÜBİTAK-MAM, MKTAE Rapor No: KM326, Haziran 1998.
4. Yavaşoğlu-Taylan, N., Gürbüz, H., Özcan, Ö., Sayan, P., Gür, G., Bulutçu, A.N., "Kalsiyum Sülfatın Borik Asit Çözeltilerinde Çözünürlüğü ve Çözünürlük Üzerinde MgSO₄ ve H₂SO₄ Etkisi", UKMK3, Erzurum, 1998.