

BORİK ASİT ÜRETİMİNDE SÜLFAT
MİKTARININ AZALTILMASI

Remzi Beşiktaş

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Haziran - 2006

BORİK ASİT ÜRETİMİNDE SÜLFAT
MİKTARININ AZALTILMASI

Remzi Beşiktaş

Dumlupınar Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman : Prof. Dr. Yunus ERDOĞAN

Haziran - 2006

KABUL ve ONAY SAYFASI

Remzi Beşiktaş'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı Borik Asit Üretiminde Sülfat Miktarının Azaltılması başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

...../...../.....

Üye : Prof.Dr. Yunus ERDOĞAN

Üye : Prof.Dr. Tefvik GEDİKBEY

Üye : Doç.Dr. Asım OLGUN

Fen Bilimleri Enstitüsün Yönetim Kurulu'nun/...../..... gün ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

.....
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

BORİK ASİT ÜRETİMİNDE SÜLFAT MİKTARININ AZALTIMASI

Remzi Beşiktaş

Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2006

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Yunus Erdoğan

ÖZET

Kolemanitten borik asit üretiminde elde edilen ürün borik asit, cevherin içerdiği safsızlıkların reaksiyonda çözünmesiyle oluşan sodyum ve magnezyum sülfatlar gibi suda çözünebilir sülfatlar ve borik asitin kristallendirilmesi esnasında çöken ve ürün içinde kalan jips gibi suda çözünemeyen sülfatlar halinde sülfat safsızlığı içerir. Suda çözünebilir sülfat safsızlığı süzmede etkin bir yıkama ile giderilebilir.

Bu çalışmada, suda çözünmeyen jips oluşturan Ca^{+2} iyonlarının, kuvvetli asidik katyon değiştirici reçineler kullanılarak Na^+ ve H^+ iyonlarıyla yer değiştirmesi ve suda çözünebilir sülfatların oluşması amaçlanmıştır. Bunun için Eti Maden İşletmeleri Emet Borik Asit Fabrikası'ndan alınan katı borik asit numuneleri kullanılarak çalışmalar yapılmıştır. Bu numunelerle kristalizatör besleme çözeltisi şartlarında çözeltiler hazırlanıp reçinelerle muamele edilmiştir. İşlem sonunda reçineler ayrılıp, borik asit tekrar kristallendirilmiştir. Başlangıçtaki ve işlem sonundaki borik asit numunelerinin sülfat tayinleri yapılmıştır. Ayrıca yapılan deneylerin bir kısmında reçine kullanılmamış, çözelti doğrudan soğutularak kristallendirilmiştir. Bu şekilde reçine performansının tespit edilmesi amaçlanmıştır. Borik asit numunelerinin sülfat miktarının tayini HACH marka 2100N model türbidimetrede yapılmıştır.

Na^+ ve H^+ formundaki reçinelerle yapılan deneyler sonunda elde edilen sonuçlardan, borik asit içerisindeki sülfatın %80-90 oranında uzaklaştırılabildiği görülmektedir. Reçine kullanılmadan yapılan deneylerin sonuçlarındanda borik asit içerisindeki sülfatın ortalama %87 oranında uzaklaştırıldığı görülmektedir. Sonuçlar incelendiğinde, reçinelerin deneylerin yapıldığı koşullarda sülfatı uzaklaştırmada etkin olmadığı görülmektedir. Bu deneylerde sülfat miktarındaki azalma, borik asitin suda tekrar çözülerek kristallendirilmesi sonucu meydana gelmektedir.

Anahtar Kelimeler : Borik Asit, İyon Değiştirici Reçine, Sülfat Safsızlığı

DECREASİNG THE SULPHATE AMOUNT IN BORIC ACID PRODUCTION

Remzi Beşiktaş

Chemistry Department, M.S. Thesis, 2006

Thesis Supervisor: Prof. Dr. Yunus Erdoğan

SUMMARY

Boric acid - the product gained via boric acid production from colemanite - contains sulphate impurities such as water-soluble sulphates like sodium and magnesium which are formed due to dissolving of the impurities of the substance in the reaction, and water-insoluble sulphates like gypsum which deposit during boric acid crystallization and stay in the product. Filtering the water-soluble sulphate impurities can be achieved by effective washing.

In this study, we aimed to exchange Ca^{+2} ions, which form water-insoluble gypsum, with Na^{+} and H^{+} ions using strong acidic cation exchanger resins, and to compose water-soluble sulphates. For this aim, we studied on solid boric acid samples we got from Eti Mine Works, Emet Boric Acid Factory. We prepared solutions with these samples under the conditions of crystallizator feeding solution and treated them with resins. After this process, the resins were detached and the boric acid was re-crystallized. Sulphate analysis was done on the boric acid samples prior to and after this process. Moreover, in some of the experiments, we didn't use any resins and the solution was crystallized directly by cooling, by which we tried to determine the resin performance. The sulphate amount of the boric acid samples was determined in the HACH 2100N model turbidimeter.

We can see from the results of the experiments we carried out with resins in the form of Na^{+} and H^{+} that we could do away with sulphate in boric acid in the ratio of %80-90, and when we didn't use resins in the experiments this ratio was %87 on average. When the results were analysed, we saw that using resins in the conditions of the experiments wasn't effective in removing sulphate. In these experiments, the decrease in the amount of sulphate occurred due to the crystallization of boric acid by re-dissolving in water.

Key Words: Boric Acid, Ion Exchange Resins, Sulphate Impurity

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmalarım esnasında yardımlarını esirgemeyen danışmanım Sayın Prof. Dr. Yunus ERDOĞAN'a, tez çalışmalarım sırasındaki yardımlarından dolayı Sayın Doç. Dr. Adnan ÖZCAN'a ve Sayın Arş. Grv. Çiğdem ÖMEROĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca Eti Maden İşletmeleri Emet Bor İşletmesi Teknik Müdürü Sayın Dr. Mehmet SAVAŞ'a ve Laborant Sayın Tacettin AKBUNAR'a, Sel Dış Tic. Ve Kimya Sanayii A.Ş.'de görevli Kimya Mühendisi Sayın Eda Sevinç GÖKCAN'a yardımlarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. BOR VE BORİK ASİT	3
2.1. Bor ve Bor Mineralleri	3
2.1.1. Borun tarihçesi	3
2.1.2. Bor elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri	4
2.1.3. Bor mineralleri	5
2.1.4. Dünya bor rezervleri	7
2.1.5. Türkiye bor yatakları	9
2.1.5.1. Sultançayır (Susurluk) bor yatağı	10
2.1.5.2. Kırka bor yatakları	10
2.1.5.3. Emet bor yatakları	10
2.1.5.4. Bigadiç bor yatakları	11
2.1.5.5. Kestelek bor yatakları	11
2.1.6. Bor ürünlerinin başlıca kullanım alanları	11
2.1.6.1. Cam sanayi	11
2.1.6.2. Seramik ve emaye sanayi	12
2.1.6.3. Yanmayı geciktirici maddeler	12
2.1.6.4. Temizleme ve beyazlatma sanayi	12
2.1.6.5. Tarım	12
2.1.6.6. Metalurji sanayi	12
2.1.6.7. Nükleer uygulamalar	13
2.1.6.8. Diğer kullanım alanları	13
2.2. Borik Asit	14
2.2.1. Borik asitin fiziksel ve kimyasal özellikleri	14

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
2.2.2. Borik asit üretim yöntemleri	16
2.2.2.1. Kolemanitten borik asit üretimi	16
2.2.2.2. Tinkalden borik asit üretimi	23
2.2.2.3. Emet borik asit fabrikası üretim prosesi	25
2.2.3. Borik asit üretimi ile ilgili çalışmalar	27
2.2.3.1. Tinkalden elektroliz yöntemiyle borik asit üretimi	27
2.2.3.2. Kolemanitten NH_4HCO_3 ve NH_3 kullanılarak borik asit üretimi	28
2.2.3.3. Kolemanitten amonyum karbonat ile borik asit üretimi	28
2.2.3.4. Bor minerallerinden HCl kullanılarak borik asit üretimi	29
2.2.3.5. Kalsine kolemanitten karbonasyon yolu ile borik asit üretimi	29
2.2.4. Kolemanitten borik asit üretiminde ürün borik asit içerisindeki sülfat kirliliğinin kaynağı	30
3. İYON DEĞİŞİMİ	31
3.1. İyon Değişim Proseslerinin Gelişimi	31
3.2. İyon Değiştirici Reçineler	31
3.2.1. İyon değiştirici reçinelerin kimyasal yapısı	33
3.2.2. İyon değiştirici reçinelerin gruplandırılması	34
3.2.2.1. Kuvvetli asit katyon reçineler	35
3.2.2.2. Zayıf asit katyon reçineler	35
3.2.2.3. Kuvvetli baz anyon reçineler	36
3.2.2.4. Zayıf baz anyon reçineler	37
3.3. İyon Değişim İşlemi	38
3.3.1. Batch işlemi	38
3.3.2. Kolon işlemi	38
4. MATERYAL VE METOT	41
4.1. Numunelerin ve Reçinelerin Temini	41
4.2. İyon Değiştirici Reçinelerle Sülfat Giderimi Çalışmaları	41
4.2.1. Purolite C100E ile yapılan çalışmalar	41
4.2.2. Purofine PFC100H ile yapılan çalışmalar	42
4.3. Türbidimetre ile Sülfat Tayini	42

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
5. SONUÇLAR	45
5.1. Purolite C100E Reçinesi Kullanılarak Yapılan Deneylerin Sonuçları	45
5.2. Purofine PFC100H Reçinesi Kullanılarak Yapılan Deneylerin Sonuçları	47
6. TARTIŞMA VE ÖNERİLER	49
KAYNAKLAR DİZİNİ	51

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Türkiye’deki bor yatakları	10
2.2. Kuru öğütmeli sistemle kolemanitten borik asit üretimi	18
2.3. Sulu öğütmeli sistemle kolemanitten borik asit üretimi	20
2.4. Ön kalsinasyonlu yöntem ile kolemanitten borik asit üretimi	22
2.5. Tinkalden borik asit üretimi	24
2.6. Sodyum sülfatın çözünürlüğü	25
3.1. Çözeltiyle iyon değişimi	32
3.2. Paketlenmiş iyon değişim kolonu	39
3.3. İyon değiştirici kolonun verimi	40
4.1. Bulanıklık – konsantrasyon grafiği	44

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Bor elementinin özellikleri	5
2.2. Başlıca bor mineralleri ve özellikleri	7
2.3. Dünya bor rezervleri	8
2.4. Borik asidin fiziksel özellikleri	14
2.5. H ₃ BO ₃ in değişik sıcaklıklardaki çözünürlüğü	15
2.6. H ₃ BO ₃ çözeltilerinin 20 °C deki pH değerleri	15
2.7. Emet borik asit fabrikasında üretilen borik asidin özellikleri	27
5.1. 30 gr Purolite C100E kullanılarak yapılan deneyler sonunda borik asit kristallerinin sülfat içerikleri. (Başlangıç sülfat konsantrasyonu 175 ppm.)	45
5.2. 30 gr Purolite C100E kullanılarak yapılan deneyler sonunda borik asit kristallerinin sülfat içerikleri. (Başlangıç sülfat konsantrasyonu 245 ppm.)	46
5.3. 10 gr Purolite C100E kullanılarak yapılan deneyler sonunda borik asit kristallerinin sülfat içerikleri. (Başlangıç sülfat konsantrasyonu 245 ppm.)	46
5.4. Reçine kullanılmadan yapılan deneyler sonunda borik asit kristallerinin sülfat içerikleri. (Başlangıç sülfat konsantrasyonu 245 ppm)	47
5.5. Purofine PFC100H kullanılarak yapılan deneyler sonunda elde edilen borik asit kristallerinin sülfat içerikleri	47

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
ppm	Milyonda kısım
⁰ C	Celsius derecesi
K	Kelvin
kJ	Kilojoule
J	Joule
gr	Gram
m	Metre
km	Kilometre
cm	Santimetre
mm	Milimetre
µm	Mikrometre
L	Litre
ml	Mililitre
⁰ Be	Baume derecesi

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
M.Ö.	Milattan Önce
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
TÜBİTAK	Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu
TMMOB	Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği
DPT	Devlet Planlama Teşkilatı

1. GİRİŞ

Bor, yer kabuğunda nadir olarak bulunan elementlerden birisidir. Toprağın bor içeriği yaklaşık 10-20 ppm'dir. Deniz sularında 0,5-9,6 ppm oranında, tatlı sularda ise 0,001-1,5 ppm arasında bor bulunmaktadır. Bor doğada serbest olarak bulunmaz. Değişik oranlarda bor oksit içeriği ile 250 den fazla mineralin yapısında yer almaktadır. Ancak bunlardan ticari önemi olanlar tinkal, tinkalkonit, kernit, üleksit, kolemanit, pandermite, inyoit, hidroborasit, szaybelit, datolit, probertit, sasolit gibi minerallerdir.

Doğada az bulunmasına karşın dört yüzü aşkın kullanım alanının olması ve gelişen teknolojiyle kullanım alanlarının gün geçtikçe artması borun önemini ortaya koymaktadır. Bor başlıca; cam sanayinde, seramik ve emaye sanayinde, temizleme ve beyazlatma sanayinde, tarımda, metalurjide ve nükleer uygulamalarda kullanılmaktadır.

Dünya bor rezervleri hakkında oldukça farklı yayınlanmış bilgiler bulunabilmesine karşın, Eti Maden İşletmeleri tarafından verilen bilgiler dikkate alındığında, B₂O₃ bazında 369 milyon ton görünür, 807 milyon ton muhtemel ve mümkün olmak üzere toplam dünya bor rezervi 1,176 milyar ton olarak hesaplanmaktadır. Dünya toplam bor rezervinin yaklaşık %72,2'sinin Türkiye'de bulunması borun Türkiye için önemini açık olarak ortaya koymaktadır.

Bor türevleri içerisinde en önemlilerinden biri olarak gösterilebilecek olan borik asit, pek çok bor türevinin sentezinde ana çıkış maddelerinden biridir. En önemli tüketim alanı cam ve seramik endüstrisi olup, bor türevlerinin hazırlanması, kozmetik sanayi, nükleer teknoloji, tekstil ve metal endüstrisinde ve tarımda geniş olarak kullanım alanı bulmaktadır.

Dünyada borik asit üretiminde başlıca iki hammadde kullanılmaktadır. Avrupa ve Türkiye'de borik asit üretimi için kolemanit kullanılırken, Amerika'da tinkal kullanılmaktadır.

Kolemanitten borik asit üretimi, kolemanitin sülfürik asit ile reaksiyonu sonucu gerçekleştirilir. Reaksiyon sonucunda borik asit ve jips oluşmaktadır. Jips kristalleri çökerken borik asit çözeltide kalmaktadır. Jips filtrasyonla ana çözeltiden ayrıldıktan sonra borik asit kristallendirilerek ürün olarak elde edilir. Elde edilen ürün borik asit içerdiği sülfat miktarına göre düşük sülfatlı (130 ppm'den az sülfat içeren), normal sülfatlı (130-500 ppm arasında sülfat içeren) ve yüksek sülfatlı (500 ppm'den fazla sülfat içeren) olarak sınıflandırılmaktadır.

Bu çalışmada Emet Borik Asit Fabrikası'nda üretilen borik asit içerisindeki sülfat safsızlığının azaltılması amaçlanmıştır. Bunun için Emet Borik Asit Fabrikası'ndan temin edilen

ürün borik asit numuneleri kullanılarak, kristalizatör besleme çözeltisi ile aynı sıcaklıkta ve konsantrasyonda borik asit çözeltileri hazırlanmış, bu çözeltiler Na^+ ve H^+ formundaki kuvvetli asidik katyon değiştirici reçinelerle batch yöntemi uygulanarak işleme sokulmuştur. Bu şekilde kristallendirme esnasında ürün içinde kalan ve safsızlığa neden olan jips deki Ca^{+2} iyonlarıyla Na^+ ve H^+ iyonlarının yer değiştirmesi ve suda daha çok çözünen sülfatların oluşması amaçlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler, reçine miktarı ve temas süresi parametreleri değiştirilerek $88\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de reğinlerle işleme sokulmuştur. Sonrasında çözeltiler tekrar kristallendirilerek katı borik asit numuneleri elde edilmiştir. Başlangıçta ve deney sonunda borik asit numunelerindeki sülfat konsantrasyonları türbidimetre ile tayin edilmiş ve değişim değerleri incelenmiştir.

2. BOR VE BORİK ASİT

2.1 Bor ve Bor Mineralleri

2.1.1 Borun tarihçesi

Arapça buraq/baurach, Farsça'da burah kavramı ile tanımlanan bor bileşikleri günümüzden altı bin yıl öncesinden, Babilliler döneminden bu yana bilinmektedir. Mısırlılar, Çinliler, Tibetliler ve Araplarda bu doğal kaynaktan yararlanmışlardır. Örneğin Mısırlılar ve Mezopotamya uygarlıkları bazı hastalıkların iyileştirilmesinde ve ölümlerin mumyalanmasında boraks kullanmışlardır. M.Ö. 800 yıllarında Çinliler'ce porselen sırası olarak ve Himalaya topluluklarıncaya değerli metallerin eritilmesinde boraks kullanılmıştır. İki bin yıl öncesinden gelen Arapça ve Farsça yazıtlarda borakstan söz edildiği ve sanstrikçe yazıtlarda tinkal deyimini "tincanaé" sözcüğünün karşıladığı bilinmektedir [1].

Modern boraks endüstrisi ise 13. yüzyılda boraksın Tibet'ten Avrupa'ya getirilmesi ile başlar [2].

Bor ayrı bir element olarak ilk defa 1808'de Fransa'da Gay-Lussac ile Baron Louis Thenard ve bağımsız olarak İngiliz kimyacı Sir Humphry Davy tarafından bulunmuştur. 1892 yılında ise H. Moissan bor trioksiti magnezyum ile indirgeyerek % 95-98 saflıkta bor elde etmiştir [3].

1828 yılında Francesca Lardoret tarafından İtalya'da Tuscany yakınlarındaki sıcak su kaynaklarında borik asit varlığı saptanmıştır [1].

Endüstriyel anlamda ilk boraks madenciliği 1852'de Şili' de başlamış ve hemen hemen tüm dünya tüketimi bu kaynaktan karşılanmıştır. 1864 yılında Kaliforniya' daki tuzlu göllerde borun varlığı saptanmış ve aralıklı üretime geçilmiştir [2].

Ülkemizde ise ilk bor işletmeciliği 1865 yılında, Susurluk yakınlarında bir Fransız şirketi aracılığı ile başlamıştır [1].

Değişik ülkelerde 1927 yılına değin dağınık ve küçük ölçekli işletmeler biçiminde sürdürülen boraks madenciliği, bu dönemde Kaliforniya' daki boraks ve kernit yataklarının bulunması sonucunda değişmiş ve dünya tüketiminin büyük bölümü bu yataklardan karşılanmaya başlamıştır [1].

2.1.2 Bor elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Periyodik cetvelin 13. grubunun başında bulunan ve atom numarası 5 olan bor, doğada kütle numaraları 10 (%19,8) ve 11 (%80,2) olan iki kararlı izotopun karışımından oluşmaktadır [4].

Bor biri amorf ve altısı kristalin polimorf olmak üzere çeşitli allotropik formlarda bulunur. Alfa ve beta rombohedral formlar en çok çalışılmış olan kristalin polimorflardır. Alfa rombohedral yapı 1200 °C'nin üzerinde bozulur ve 1500 °C'de betarombohedral form oluşur. Amorf yapı 1000 °C'nin üzerinde betaromhedrale dönüşür ve her türlü saf bor ergime noktasının üzerinde ısıtılıp tekrar kristallendirildiğinde beta rombohedral forma dönüşür [5].

Bor elementinin amorf bir toz halindeki rengi koyu kahverengidir. Ancak çok gevrek ve sert yapılı monoklinik kristal halinin rengi ise sarımsı kahverengidir. Elmaştan sonra en sert elementtir [6].

Borun elektrik iletkenliği normal oda sıcaklığında düşük, yüksek sıcaklıklarda ise yüksektir [1].

Borun kimyası 13. gruptaki diğer elementlerden çok farklıdır. Bor ametaldir; kovalent bağ oluşturur. Alüminyum ve diğer grup 13 elementlerinden ziyade karbon ve silisyuma benzer. Karbon gibi çok sayıda hidrür ve silisyum gibi karmaşık yapılı oksijen içeren mineraller (boratlar) oluşturur [7].

Bor elementinin kimyasal özellikleri morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Mikron ebadındaki amorf bor kolaylıkla ve bazen şiddetli olarak reaksiyona girerken kristalin bor kolay reaksiyona girmez. Bor yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girerken borik asit ve diğer ürünleri oluşturur. Mineral asitleri ile reaksiyonu, konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak yavaş veya patlama şeklinde olabilir ve ana ürün olarak borik asit oluşur [6].

Kimyasal olarak ametal olan kristal bor, normal sıcaklıklarda su, hava ve hidroklorik/hidroflorik asitler ile soy davranışlar gösterirken, sadece yüksek konsantrasyonlu nitrik asit ile sıcak ortamda borik asite dönüşür. Öte yandan yüksek sıcaklıklarda saf oksijen ile reaksiyona girerek bor oksit (B_2O_3), aynı koşullarda azot ile bor nitrat (BN) ve titanyum diyorit (TiB_2) gibi endüstride kullanılan bileşikler oluşturur [6].

Bor elementinin bazı özellikleri çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1 Bor elementinin özellikleri [8,9]

Özellik	Değeri
Atom ağırlığı	10,811
Erime noktası	2075 °C
Kaynama noktası	4000 °C
Erime ısısı	50,2 kJ/mol
Buharlaşma ısısı	480 kJ/mol
Isı kapasitesi (25 °C)	11,087 J/mol.K
Özgül ağırlık	2,34 gr/cm ³
Elektronegatiflik	2,04
Oksidasyon sayısı	3
1. İyonlaşma enerjisi	800,6 kJ/mol
2. İyonlaşma enerjisi	2427,1 kJ/mol
3. İyonlaşma enerjisi	3659,7 kJ/mol
Isıl genleşme katsayısı	5 -7 µm/m.K
Mohs sertliği	9,5

2.1.3 Bor mineralleri

Yeryüzünün 51 yaygın elementi olan bor, yeryüzünde toprak, kayalar ve suda yaygın olarak bulunan bir elementtir. Toprağın bor içeriği genelde ortalama 10-20 ppm, deniz suyunda 0,5-9,6 ppm, tatlı sularda ise 0,001-1,5 ppm aralığındadır. Bor tabiatta serbest olarak bulunmaz. Bor elementi, doğada değişik oranlarda bor oksit (B_2O_3) içeriği ile 250 den fazla mineralin yapısında yer almaktadır[6]. Buna rağmen, ekonomik anlamda en önemli bor mineralleri kalsiyum, sodyum, magnezyum elementleri ile hidrat bileşikleri halinde bulunur ve bu elementlerine göre sınıflandırılırlar. Bor minerallerinden ticari değere sahip olanları, tinkal, kolemanit, üleksit, probertit, borasit, pandermite, szaybelit, hidroborasit ve kernittir [4].

Kimyasal bileşimi $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ olan boraks (tinkal) monoklinal sistemde kristallenir. Sertliği 2-2,5 arasında değişir. Özgül ağırlığı $1,7 \text{ gr/cm}^3$ 'dür. Bor içeriği %11,3, B_2O_3 içeriği %36,5'dir. En belirgin özelliği suda kolay çözünmesidir. Çözünürlük ve çözünme hızı, su sıcaklığı ile artar. Genellikle renksiz ve saydam olmasına karşın, bünyesindeki diğer bileşenlere göre pembe veya sarımsı gri renklere taşıyabilmektedir [10].

Kimyasal bileşimi $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ olan kernit monoklinal sistemde kristallenir. Sertliği 2,5-3, özgül ağırlığı $1,91 \text{ gr/cm}^3$ 'dür. Bor içeriği %15,8, B_2O_3 içeriği %50,9'dur. Boraksa göre suda daha yavaş çözünür. Renksiz ve saydamdır [10].

Kimyasal bileşimi $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ olan üleksit monoklinal sistemde kristallenir. Beyaza çalan hafif şeffaf görünüşünden dolayı üleksit, pamuk gülü olarak da adlandırılır. Sertliği 2,5 ve özgül ağırlığı $1,96 \text{ gr/cm}^3$ 'dür. Soğuk suda az, sıcak suda ve asit içerisinde kolayca çözünür. Bor içeriği %13,8, B_2O_3 içeriği %43'dür [10].

Kolemanit minerali monoklinaldır. Kimyasal bileşimi $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dur. Beyaz-gri ve yeşilimsi gri gibi tipik renkleri vardır. Sertliği 4-4,5 ve özgül ağırlığı $2,52 \text{ gr/cm}^3$ 'dür. Suda çok düşük bir çözünürlüğe sahip olup, asitte kolay çözünmektedir. Bor içeriği %15,7, B_2O_3 içeriği %50,8'dir [10].

Kimyasal bileşimi H_3BO_3 olan sasolit (katı borik asit) triklinik sistemde kristallenir. Sertliği 1, özgül ağırlığı $1,48 \text{ gr/cm}^3$ 'dür. Bor içeriği %17,5, B_2O_3 içeriği %56,3'dür. Beyaz ve yağlı parlak görümlü kristaller şeklindedir [2].

İşletilen bor yataklarında bulunan diğer önemli bor mineralleri çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2 Başlıca bor mineralleri ve özellikleri [10].

Mineralin adı	Formülü	B ₂ O ₃ (%)	H ₂ O (%)	Dünyada bulunduğu yer
Tinkal (Boraks)	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	36,5	47,2	Türkiye (Kırka), ABD (Boron, Kaliforniya), Arjantin
Tinkalkonit	Na ₂ B ₄ O ₇ .5H ₂ O	47,8	30,9	ABD (Kaliforniya), Türkiye, Arjantin
Kernit	Na ₂ B ₄ O ₇ .4H ₂ O	50,9	26,4	ABD (Boron, Kaliforniya), Arjantin
Üleksit	NaCaB ₅ O ₉ .8H ₂ O	43,0	35,6	ABD (Kaliforniya, Nevada), Arjantin, Şili, Peru, Tibet, Türkiye (Bigadiç)
Kolemanit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .5H ₂ O	50,8	21,9	Türkiye (Emet, Bigadiç, Kestelek), ABD (Kaliforniya, Nevada), Meksika
Pandermit	Ca ₄ B ₁₀ O ₁₉ .7H ₂ O	49,8	18,1	Türkiye
İnyoit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .13H ₂ O	37,6	42,2	Kazakistan, Arjantin
Hidroborasit	CaMgB ₆ O ₁₁ .6H ₂ O	50,5	26,2	Rusya (Kafkaslar), Arjantin
Aşarit (Szaybelit)	Mg ₂ B ₂ O ₅ .H ₂ O	41,4	10,7	Rusya ve Çin
Datolit	Ca ₂ B ₂ Si ₂ O ₉ .H ₂ O	21,8	5,6	Kazakistan
Probertit	NaCaB ₅ O ₉ .5H ₂ O	49,6	25,6	ABD (Kaliforniya)
Sasolit	H ₃ BO ₃	56,3	43,7	İtalya (Tuscany)

2.1.4 Dünya bor rezervleri

Yayınlanmış bor rezervleri ile ilgili bilgiler arasında önemli farklılıklar olmakla birlikte Eti Maden İşletmeleri tarafından verilen bilgiler dikkate alındığında, B₂O₃ bazında 369 milyon ton görünür, 807 milyon ton muhtemel ve mümkün olmak üzere toplam dünya bor rezervi 1,176 milyar tondur. Türkiye'nin bor rezervi 227 milyon ton görünür, 624 milyon ton muhtemel ve mümkün olmak üzere toplam 851 milyon tondur. Dünya toplam bor rezervinde Türkiye'nin payı %72,2 olmaktadır. ABD ise 40 milyon ton görünür, 40 milyon ton muhtemel ve mümkün rezervle toplam bor rezervinin %6,8'ine sahiptir.

Çizelge 2.3 Dünya bor rezervleri (Bin ton B₂O₃) [11].

Ülke	Görünür ekonomik rezerv	Muhtemel mümkün rezerv	Toplam rezerv	Toplam rezervdeki pay (%)	Toplam rezerv ömrü (yıl)
Türkiye	227.000	624.000	851.000	72,20	567
ABD	40.000	40.000	80.000	6,80	53
Rusya	40.000	60.000	100.000	8,50	67
Çin	27.000	9.000	36.000	3,10	24
Arjantin	2.000	7.000	9.000	0,80	6
Bolivya	4.000	15.000	19.000	1,60	13
Şili	8.000	33.000	41.000	3,50	27
Peru	4.000	18.000	22.000	1,90	15
Kazakistan	14.000	1.000	15.000	1,30	10
Sırbistan	3.000	0	3.000	0,30	2
TOPLAM	369.000	807.000	1.176.000	100,00	784

Çizelge 2.3'den de görüleceği üzere dünyanın en önemli bor yatakları Türkiye, ABD ve Rusya'da bulunmaktadır.

ABD'deki bor rezervlerinin çoğu Kaliforniya Eyaletindedir. En önemli rezervler ise Kramer bölgesinde Boron'daki %75 tinkal ve %25 kernit içeren yataklardır. Bu cevherler civardaki rafınasyon tesislerinde işlenerek, borik asit ve diğer bor türevleri üretilmektedir [12].

Death Valley (Vadisi) bor yatakları Kaliforniya'nın kuzeyinde Nevada yakınlarındadır. Bu yataktaki bor mineralleri kolemanit, üleksit, probertitdir. Üleksit ve probertit birincil mineral, kolemanit ise ikincil mineraldir [10].

Searles Lake (Gölü) bor yatakları Mojave Çölü'nün doğusundadır. Gölü besleyen Owens Nehri ortalama 1 ppm düzeyinde B₂O₃ içermektedir ve yılda yaklaşık 800 ton B₂O₃ taşımaktadır. Bu bölgede sodyum borat rezervleri bulunmaktadır [10].

Kaliforniya’da San Bernardino şehrinin batısında düşük tenörlü iki kolemanit yatağı daha bulunmaktadır. Bu iki yatağın B_2O_3 içeriği %5-17 arasındadır [13].

Ayrıca Utah’ta kolemanit içeren yataklar bulunmaktadır. Bu yatakların B_2O_3 tenörü %20 dolaylarındadır [12].

Rusya’da bor yatakları Hazar Denizi’nin 250 km kuzeyinde Inder Gölü bölgesinde yer alır. Bu bölgedeki mineraller magnezyum boratlar (szaybelit ve hidroborasit) ile kalsiyum boratlardan (pandermit, inyoit, kolemanit) oluşmaktadır [1]. Inder bölgesindeki yataklara ek olarak Kafkasya’da ve Baykal Gölü yakınlarında da büyük yataklar bulunmuştur [12].

Çin ve Tibet’teki bor yatakları çok küçüktür ve haklarında çok az bilgi bulunmaktadır. Tibet’teki yataklar termal kaynaklar çevresinde oluşmuş yataklardır. En iyi bilinen yatak Keşmir yakınlarındaki Puga Vadisi yatağıdır. Çin’deki en önemli yatak Tainghai Eyaletinde Tsaidan Havzasındaki, Iksaydam Gölü yöresinde oluşmuştur. Çin bu yataklardan iç tüketimine yetecek kadar bor üretmektedir [10].

Arjantin bor yatakları küçük ve dağınık yataklar halindedir. En önemli yataklar Salar del Hombre Muerto Havzasındaki Tincalayu bölgesindedir. Bu bölgedeki en önemli mineral tinkaldir. Diğer bir yatak Salar de Pastos Grandes olup, kolemanit ve hidroborasit elde edilmektedir [1].

Şili, ülkenin batısında bulunan Antofugasta Eyaletindeki Salar de Ascotan bölgesinde üleksit yataklarına sahiptir [12].

Peru, Arequipa bölgesinin doğusundaki Laguna de Salinas’da üleksit yataklarına sahiptir [10].

2.1.5 Türkiye bor yatakları

Türkiye’nin bilinen bor yataklarının tümü Batı Anadolu’da yer almaktadır. Günümüze dek saptanmış olan bor yatakları, Marmara denizinin güneyinde, doğu-batı doğrultusunda yaklaşık 300 km’lik ve kuzey-güney doğrultusunda ise 150 km’lik bir alan içinde Bigadiç, Sultançayır, Kestelek, Emet ve Kırka bölgelerinde bulunmaktadır. Kırka dışındaki tüm bor yataklarında kolemanit egemen mineraldir. Diğer taraftan bor yataklarının ayrıntılı mineralojisi önemli derecede farklılıklar gösterir [14].



Şekil 2.1 Türkiye'deki bor yatakları.

2.1.5.1 Sultançayır (Susurluk) bor yatağı

Türkiye'nin bilinen en eski bor yatağıdır. Bu yatakta egemen mineral pandermittir. Kolemanit ve havlit ise çok düşük ölçüde bulunmaktadır [1]. Yatak 1954 yılında rezervin bittiği gerekçesiyle kapatılmıştır [14].

2.1.5.2 Kırka bor yatakları

Kırka tinkal yatağı Eskişehir ilinin 60 km güneybatısında yer almaktadır. Yataktaki başlıca bor mineralleri tinkal, kolemanit ve üleksittir. Bu minerallere ilaveten yatakta tinkalkonit, tünelit, kurnakovit, inyoit, meyerhofferit ve hidroborasit mineralleri de oluşmuştur. Boraks konsantrasyonunun en yüksek olduğu yer, yatağın merkezi olan Sarıkaya'dır [13]. Kırka boraks yatağı dünyanın en büyük rezervine sahip olup, yatağın ortalama B_2O_3 tenörü %26-26,7'dir [6].

2.1.5.3 Emet bor yatakları

Emet bor yatakları Kütahya ilinin 60 km batısında yer almaktadır. Bölgedeki başlıca borat zonları; Hisarcık, Espey, Killik ve Harmanköy yörelerindedir. Yataklarda en çok bulunan bor minerali kolemanittir. Yan bor mineralleri olarak meyerhofferit, üleksit, tünelit, terugit, hidroborasit ve veatcit görülür [13]. Emet bor yataklarının B_2O_3 içeriği yaklaşık %26-28'dir [6].

2.1.5.4 Bigadiç bor yatakları

Bigadiç bor yatakları, Balıkesir ili Bigadiç ilçesinin kuzeydoğusunda yer almaktadır. Başlıca mineraller kolemanit ve üleksittir. Kolemanit yataklarındaki arsenik oranı çok düşüktür ki bu özellik cevherin önemini artırmaktadır [13]. Yataklardaki kolemanit ve üleksitin B_2O_3 içeriği ortalama %28-30'dur [6].

2.1.5.5 Kestelek bor yatakları

Kestelek kolemanit yatağı Bursa ilinin Mustafa Kemal Paşa ilçesinin güneydoğusunda yer almaktadır. Yataklardaki başlıca bor minerali kolemanit olup, hidroborasit, probertit, meyerhofferit, ve üleksit yan mineraller olarak görülür [13]. Yatağın ortalama tenörü %29-31 B_2O_3 'dür [6].

2.1.6 Bor ürünlerinin başlıca kullanım alanları

Endüstride çok yaygın ve çok çeşitli kullanım alanlarına sahip bor bileşiklerinin önemi ve kullanım alanı gün geçtikçe artmaktadır. Günümüzde 400 den fazla üründe vazgeçilmez bir element olarak kullanılmaktadır [15].

Ticari anlamda borlar, genelde içerdikleri B_2O_3 içeriğine göre tanımlanmakta ve satılmaktadır. Diğerleri içinde en fazla ticareti yapılan bor ürünleri boraks pentahidrat ve borik asittir. Bor bileşiklerinin kullanım alanları aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir [10].

2.1.6.1 Cam sanayi

Günümüzde üretilen borun %40' ı cam ve fiberglas sanayinde tüketilmektedir. Borosilikat camlar bor bileşiklerinin önemli bir kullanım alanını oluşturur. Bor camın termal genleşme katsayısını düşürür ve ısıya dayanıklı hale getirir. Bor işlem sırasında, hammaddenin erime noktasını ve ergimiş ortamın viskozitesini düşürür, camlaşmayı kolaylaştırır. Camın saydamlığını ve parlaklığını artırır. Camın kırılma indisini büyütür. Çizilmeye karşı dayanımı artırır [16]. Bu tip camlar fırınlarda, masa kaplamalarında, laboratuvar ve endüstriyel cam ürünleri üretiminde kullanılmaktadır [10].

Bor ayrıca kristalleşme eğilimini düşürmesi ve liflerin dayanıklılığını ve neme karşı direncini artırması nedeniyle cam elyafı üretiminde kullanılır. Cam elyafı her türlü yalıtımdan bilişim sektörüne kadar çok çeşitli alanlarda, farklı amaçlar için kullanılmaktadır [16].

2.1.6.2 Seramik ve emaye sanayi

Bor özellikle, seramiklerin sırlanmasında ve emaye sanayinde kullanılır. Bu sektör Türkiye' nin en çok bor tükettiği alanlardan birini oluşturmaktadır. Bor, seramik malzemelerin sırlanmasında kullanıldığında özellikle silisin kolay erimesi ve seramik yüzeyine çabuk yayılmasını sağlar. Sır için kullanılan karışımda silis miktarı azaltılır, bor miktarı artırılırsa; sır daha sert, daha dayanıklı ve parlak bir görünüm alır. Ayrıca bor, emaye sanayinde emayelerin parlaklığını, sertliğini ve dayanıklılığını arttırmak amacıyla kullanılır [10].

2.1.6.3 Yanmayı geciktirici maddeler

Borik asit ve boratlar yanmayı geciktirici özelliğinden dolayı tekstil üretiminde kullanılır. Ayrıca bor bileşikleri plastiklerde yanmayı önleyici olarak gittikçe artan oranlarda kullanılmaktadır. Bu amaç için kullanılan bor bileşiklerinin başında, çinko borat, baryum, metaborat, bor fosfatlar ve amonyum fluoborat gelir [10].

2.1.6.4 Temizleme ve beyazlatma sanayi

Dünya bor tüketiminin yaklaşık %20' si sabun, deterjan gibi temizlik ürünlerinin üretimine yöneliktir [16]. Sabun ve deterjanlara mikrop öldürücü ve su yumuşatıcı etkisi nedeniyle %10 boraks dekahidrat ve beyazlatıcı etkisini arttırmak için toz deterjanlara %10-20 oranında sodyum perborat katılmaktadır. Çamaşır yıkamada kullanılan deterjanlara katılan sodyum perborat aktif bir oksijen kaynağı olduğundan etkili bir ağartıcıdır [13].

2.1.6.5 Tarım

Bütün bitkilerin büyümeleri için bir miktar bora ihtiyaçları vardır. Çok az miktardaki bor bitkilerin gelişmesine yardım eder. Toprakta 0,5-1 ppm'in altında bor bulunması bor eksikliği yaratmaktadır. Bu nedenle gübrelere katılır. Toprakta 2-4 ppm'den fazla bor bulunması bitkiler için öldürücü etki yapar. Bu özellikten yararlanarak, yabancı otlar ile mücadelede kullanılır [10,16].

2.1.6.6 Metalurji sanayi

Boratlar; yüksek sıcaklıkta düzgün, yapışkan, koruyucu ve temiz, çapaksız bir sıvı oluşturma nedeniyle özellikle demir dışı metal sanayinde curuf oluşturu ve ergitmeyi hızlandırıcı madde olarak kullanılır. Bor bileşikleri; elektrolitik kaplama sanayinde, banyo bileşimlerinde kullanılmaktadır. Borik asit nikel kaplamada, fluoboratlar ve fluoborik asitler ise

kalay, kurşun, bakır, nikel gibi demir dışı metal banyo bileşimlerinde kullanılmaktadır. Çelik endüstrisinde çeliğin sertleştirilmesinde bor kullanılır. 50 ppm'e kadar bor çeliğe gerekli sertliği verebilir. Özel amaçlar için, çeliğin dış yüzü bor ile sertleştirilebilir. Bu işlemde bor yüzeyden içeri doğru işleyerek karbon veya nitrürlü çelikten daha dayanıklı Fe_2B ve FeB yi oluşturur. Bu tip çelik, su ile temas eden hareketli parçaların imalinde kullanılır [10].

Kanada, Almanya, Japonya ve Türkiye' de çelik üretiminde florit yerine kolemanit kullanılmaktadır[5].

Ayrıca stabor seramiği diye bilinen bor bileşiği metal ergitmede kullanılan potaların yapılmasında, daha dayanıklı olması nedeniyle zirkon potaların yerine kullanılmaktadır. Bor bileşiklerinin düşük özgül ağırlıklı ve yüksek dayanımlı olmaları bu bileşiklerden elde edilen fiberlerle desteklenmiş plastik ve metallerin çeşitli endüstri dallarında kullanılmalarını artırmaktadır. Örneğin uçak kanatları, helikopter pervaneleri, dar temel üzerine oluşturulmuş yüksek binalar, asma köprüler ve benzeri yapılar bu tip fiberler ile desteklenmiş plastik ve metallerden yararlanılarak yapılabilmektedir [10].

2.1.6.7 Nükleer uygulamalar

Bor karbür $2450^{\circ}C$ 'de eriyen, kimyasal reaksiyonlara ve radyasyona duyarlı, oldukça sert bir malzemedir. Özgül ağırlığının 2,4 olması yanında, elmas ve bor nitrür'den sonra en sert ve dayanımlı malzeme olması, uçak ve diğer askeri araçların yapımında kullanılmasını sağlar yine bor karbür nükleer enerji santrallerinde, nötron emici özelliği nedeniyle denetim çubukları yapımında kullanılan önemli bir maddedir [10]. Ayrıca nükleer atıkların depolanması için kolemanit kullanılır [5].

2.1.6.8 Diğer kullanım alanları

Bu kullanım alanları dışında bor bileşikleri; fotoğrafçılıkta, ilaç endüstrisinde, dokumacılıkta, döküm ve kaynakçılıkta, boya ve kağıt endüstrisinde, alçı ve benzeri maddelerin katılaşmasının geciktirilmesinde, plastik yapımında, dericilikte, sondaj çamurunda katkı malzemesi olarak, lastik ve lateks endüstrisinde pH kontrolünde ve daha bir çok alanda kullanılmaktadır [10].

2.2 Borik Asit

Bor oksit hidratları olarak değerlendirilen borik asit hem trihidrat (ortoborik asit, H_3BO_3) olarak, hem de monohidrat (metaborik asit, HBO_2) olarak bulunur. Bunlardan ticari değeri önemli olan ortoborik asit (H_3BO_3), kararlı bir yapıya sahip olup, genellikle kısaca borik asit olarak adlandırılmaktadır [17].

2.2.1 Borik asitin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Ortoborik asidin (H_3BO_3) bazı fiziksel özellikleri çizelge 2.4’de verilmiştir.

Çizelge 2.4 Borik asidin fiziksel özellikleri [9,18]

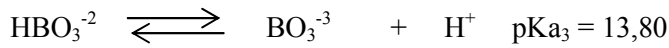
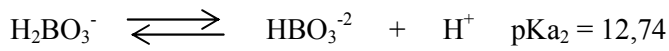
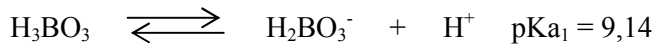
Özellik	Değeri
Molekül ağırlığı	61,83
% B_2O_3	56,3
Erime noktası	170,9 $^{\circ}C$
Erime ısısı	22,3 kJ/mol
Isı kapasitesi	86,1 J/mol K
Oluşum ısısı	-1094,3 kJ/mol
Özgül ağırlık	1,5 gr/cm ³

Ortoborik asit renksiz, kokusuz ve parlak pul şeklinde triklinik kristal yapıya sahiptir[17]. Oda sıcaklığında sudaki çözünürlüğü az olmasına karşı çizelge 2.5’de görüldüğü gibi sıcaklık yükseldikçe çözünürlüğü de önemli derecede artmaktadır. Bu nedenle sanayide borik asidi kristallendirmek için genellikle doymuş çözeltiyi 80 $^{\circ}C$ ’den 40 $^{\circ}C$ ’ye soğutmak yeterli görülmektedir. Çözeltilerindeki KCl, KNO_3 , K_2SO_4 , Na_2SO_4 gibi tuzlar çözünürlüğünü artırmakta, NaCl, $CaCl_2$ gibi tuzlar ise düşürmektedir. Boraks eklenmesi ile de poliboratlara oluşmaktadır [18].

Çizelge 2.5 H₃BO₃ in değişik sıcaklıklardaki çözünürlüğü.

Sıcaklık, °C	gr H ₃ BO ₃ /100 gr H ₂ O
0	2,78
20	4,80
40	8,92
60	14,95
80	23,60
100	38,10

Borik asit tribazik bir asit olup asit sabitleri aşağıda görüldüğü gibidir [18].

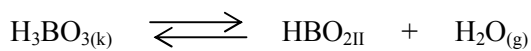


Borik asidin değişik konsantrasyondaki çözeltilerinin pH değerleri çizelge 2.6'da verilmiştir [18].

Çizelge 2.6 H₃BO₃ çözeltilerinin 20 °C'deki pH değerleri.

% Ağırlık	0,1	0,5	1,0	4,0
pH	6,1	5,6	5,1	3,9

Borik asit yavaş ısıtıldığı zaman suyunu kaybederek metaborik asite dönüşür. Metaborik asidin üç ayrı kristal modifikasyonu vardır; ortorombik metaborik asit (HBO_{2III}, erime noktası: 176 °C), monoklinik metaborik asit (HBO_{2II}, erime noktası, 200,9 °C), kübik metaborikasit (HBO_{2I}, erime noktası; 236 °C) [19].



Bu dengenin denge basıncı, ortamdaki havanın su buharı basıncından daha yüksek olduğunda HBO_{2H} oluşabilmektedir, yani katı H₃BO₃ in ısı ile bozunması ortamdaki havanın su buharı basıncına (bağıl nem oranına) bağlıdır. Bu nedenle, nemli borik asit kurutulurken kurtma havasının bağıl nemi kurutma sıcaklığını belirleyici etken olmaktadır [18].

2.2.2 Borik asit üretim yöntemleri

Borik asitin ticari olarak üretiminde, başta boraks (tinkal) ve kolemanit olmak üzere kernit, üleksit, probertit, hidroborasit, inderit, datolit ve aşarit gibi mineraller kullanılmaktadır. Kullanılan hammaddelerin bazılarının sudaki çözünürlüğü yüksek olmasına rağmen, bazı mineraller çok düşük çözünürlüğe sahiptir. Doğal borik asit (sasolit) hariç bu minerallerin tümü H₂SO₄, HCl, HNO₃, CO₂ gibi borik asitten daha kuvvetli asitlerle reaksiyona sokularak borik asit oluşturulmakta ve oluşan borik asit kristalizasyonla ayrılmaktadır [20].

Dünyada borik asit üretiminde başlıca iki hammadde kullanılmaktadır. Bunlardan kolemanit Avrupa ve Türkiye’de tinkal ise Amerika’da borik asit üretimi için kullanılmaktadır [18].

2.2.2.1 Kolemanitten borik asit üretimi

Kolemanitten borik asit üretimi, cevherin kırılması, zenginleştirilmesi, öğütülmesi, öğütülen kolemanitin sülfürik asitle reaksiyona sokulması, oluşan jipsin borik asit çözeltisinden filtrasyonla ayrılması, berrak ve sıcak haldeki borik asit çözeltisinin soğutulmasıyla borik asidin kristalizasyonu, kristallerin ana çözeltiden filtrasyonla ayrılması, ürünün kurutulması ve depolanması kademelerinden oluşmaktadır [21].

Dünyanın en zengin bor minerallerine sahip olan ülkemizde borik asit, kolemanit cevheri kullanılarak üretilmektedir. Kolemanite H₂SO₄ eklenerek aşağıdaki denkleme göre borik asit (H₃BO₃) ve jips (CaSO₄.2H₂O) oluşmaktadır. Jips kristalleri çökerken borik asit çözeltide kalmaktadır [18].



80-102 °C’lerde gerçekleştirilebilen bu reaksiyon sonucunda oluşan jips filtrasyonla ayrıldıktan sonra, berrak çözeltiden borik asit kristallendirilmektedir [20].

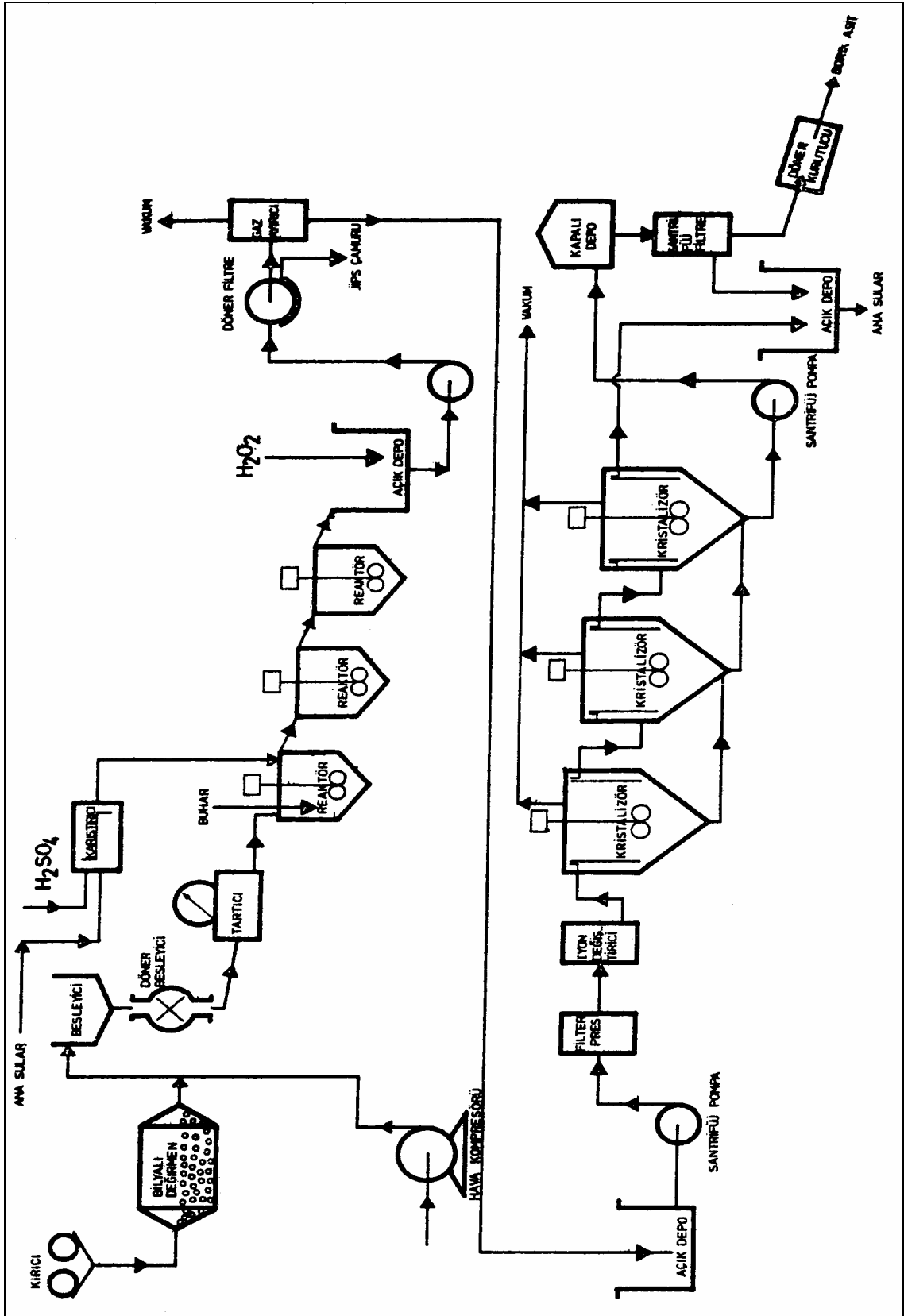
Üretimde en önemli nokta oluşan jipsin iyi bir süzme ile ayrılabilmesidir. Süzme kolaylığı içinde uygun büyüklük ve şekilde jips elde edilmesi gerekmektedir. İyi bir süzme için

jips kristal büyüklüklerinin aynı olması istenir. Kristallerin çeşitli büyüklükte olmaları, süzme sırasında oluşan kekin geçirgenliğini azaltır ve süzme zorlaşır [18].

Kristal büyüklüğünü etkileyen faktörlerin en önemlilerinden biri büyüyen kristallerin sayısı olup, kristallenme sırasında oluşan nüve sayısına bağlıdır. Nüve sayısı ise aşırı doyumluğa bağlı olup, jipsin çözünürlüğünü etkileyen yabancı iyon konsantrasyonları ile etkilenmektedir. Büyük ve üniform kristal üretimini etkileyen diğer önemli bir faktörde ortamda aşırı kristallerinin bulunmasıdır. Reaksiyon sonucu oluşan jips ortamdaki aşırı kristaller üzerine birikip onları büyütecek, nüve oluşumunu azaltacak, hatta oluşabilecek nüveler çözülüp büyük kristallerin üzerinde birikerek onları daha da büyütecektir. Çözeltideki sülfat konsantrasyonunun da oluşan kristallerin şekil ve büyüklüğüne etkisi oldukça önemlidir. Bu etki muhtemelen öncelikle büyüme hızındaki değişiklikler nedeniyledir. Sülfat konsantrasyonu CaSO_4 'ün çözünürlüğünü ve dolayısıyla aşırı doyumluk miktarını etkilemektedir. Böylece reaksiyon çözeltisinde H_2SO_4 'ün çok az miktarda fazlalığı sağlanarak, Ca^{+2} iyonlarının fazla aşırı doyumluğu önlenecektir. Yüksek derecedeki aşırı bir doyumluk kendiliğinden ani nükleasyona neden olabilmekte ve dolayısıyla çok küçük, yıkanması ve süzülmesi zor kristaller oluşabilmektedir [18].

Bu durumlar göz önüne alınarak modern fabrikalarda reaktanlar, reaksiyon ürünleri ile karıştırılmakta ve SO_4^{-2} konsantrasyonunun kontrolü ile, ani konsantrasyon artışını önlemek için bol ana çözelti ve süspansiyon geri dönüşü (resirkülasyon) yapılmaktadır. Aynı zamanda reaktörde homojen bir dağılımın sağlanması için iyi bir karıştırma yapılmaktadır [18].

Kolemanitten borik asit üretimindeki ilk uygulamalarda ve Türkiye' de, kolemanit sulu ortamda öğütülmekte ve sülfürik asitle çözeltide aşırı H_2SO_4 olacak şekilde ve yüksek sıcaklıkta (100°C) reaksiyon yapılmakta, litrede 1-2 gr aşırı H_2SO_4 kaldığı gözlemlendikten sonra süzülmemektedir. Şekil 2.2 de görülen Fransa' da uygulanan bir yöntemde ise kolemanit kuru olarak öğütülmekte, 65 meş altı taneler ana çözelti ile seyreltilmiş H_2SO_4 ile birlikte, açık buharla 85°C 'de reaksiyona sokulmaktadır. Kullanılan reaktör taşkan ile birbirine bağlı 3 tane karıştırıcılı tanktan oluşmaktadır. Reaksiyon sonrası karışıma bir miktar H_2O_2 eklenerek, hümitik asit cinsi organikler oksitlenmekte ve paslanmaz çeliği aşındırması önlenmektedir. Almanya' da ise H_2O_2 yerine KMnO_4 ve CaCO_3 katılarak pH değeri 4-5 yapılmakta ve demir çöktürülmektedir. Bundan sonra karışım önce vakumlu filtrelerden süzülmemekte, daha sonra aktif karbonlu basınçlı filtreden ve katyon değiştirici reçineden geçirilerek kabuk yapıcı, renk verici elemanlardan (Ca^{+2} , Mg^{+2} , Fe^{+2}) ayrılmaktadır. Temizlenen çözelti seri halde adyabatik soğutmalı vakum kristalizatörlerinde kristallendirilmektedir. Birinci kristalizatörde sıcaklık



Şekil 2.2 Kuru öğütmeli sistemle kolemanitten borik asit üretimi [18].

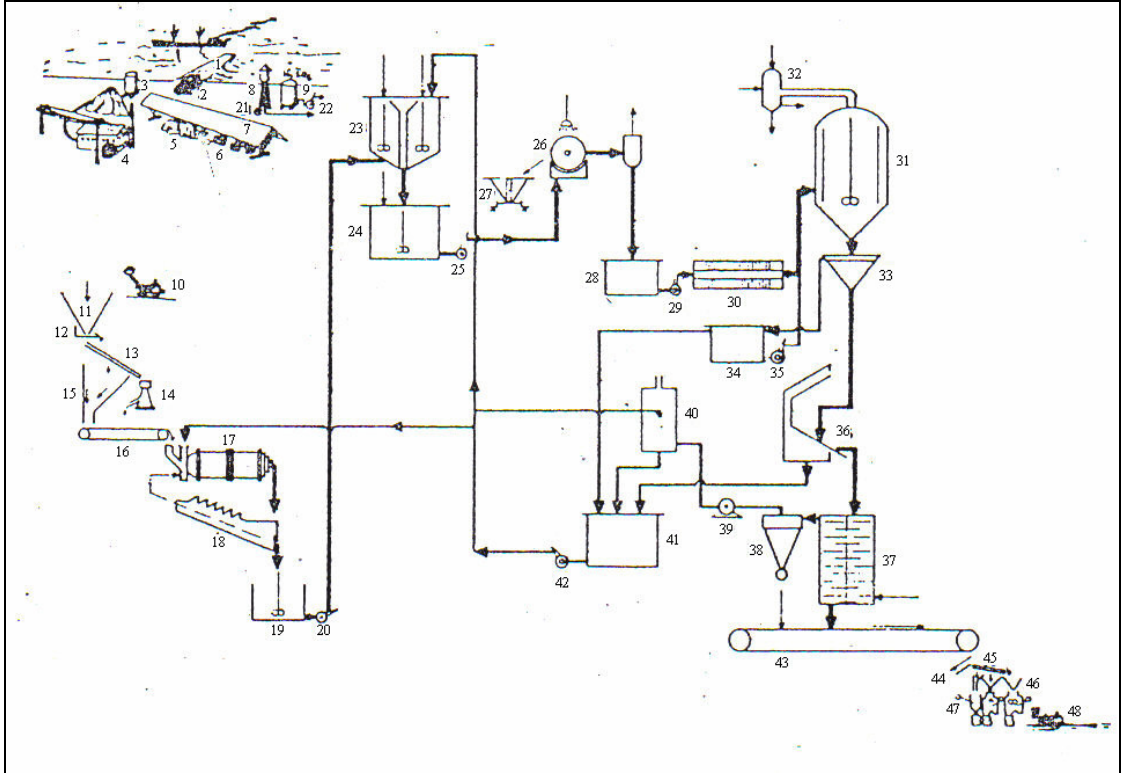
65 °C, ikinci kristalizatörde 47 °C, üçüncü kristalizatörde ise 30 °C'dir. Kristalizatörlerde vakum nedeniyle kaynama olup H₃BO₃ köpüğü oluşacağından köpük giderici maddelerde eklenebilmektedir. En son kristalizatörden alınan iri H₃BO₃ kristalli süspansiyon santrifüjlenmekte ve döner kurutucuda, paralel akımla ve 165 °C'de giren havayla kurutulmaktadır. Santrifüjden çıkan ve 30 °C'de H₃BO₃ ce doymuş olan ana çözelti yeniden devreye verilmektedir [22].

Fransızların modern prosesine karşılık daha basit olan bir üretim şeması şekil 2.3'de görülmektedir. Bu proseste kolemanit sulu ortamda öğütülmektedir. Sulu öğütme için sistemde devreden ana çözelti kullanılmakta ve öğütme, çubuklu veya bilyalı değirmenlerde yapılmaktadır. Hindistan' da ve Türkiye' de bu tip bir öğütme yöntemi kullanılmaktadır [22].

Silolardan alınan kolemanit önce elenmekte ve elek üstü bir kırıcıda kırıldıktan sonra elek altı ile birlikte öğütücüye beslenmektedir. 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 [22].

Reaktörde kolemanit süspansiyonu, ana çözelti ve H₂SO₄ ile karıştırılmakta ve buhar verilerek sıcakta reaksiyon yapılmaktadır. Tek bir tanktan ibaret olan reaktörden, reaksiyon karışımı bir taşkan ile çekilerek karıştırıcılı ve ısıtıcılı bir depoya verilmektedir. Karışım sıra ile vakum filtresi ve basınçlı filtreden (filtrepresten) geçirilerek berrak çözelti elde edilmektedir. Ayrılan jips döküntü alanına atılmaktadır [22].

Sıcak berrak çözelti, adyabatik soğutmalı vakum kristalizatöründe 70 °C'den 40 °C'ye soğutularak iri H₃BO₃ kristalleri elde edilmektedir. Kristalizatördeki aşırı doymuşluk kontrolü, sıcak besleme çözeltisine ana çözelti katılması ile sağlanmaktadır. Kristalizatörden alınan lapa, önce santrifüj hunisine alınmakta ve dekantasyon yolu ile lapadaki katı madde konsantrasyonu artırılmaktadır. Bu işlem santrifüjün yükünün azaltılmasına yardımcı olmaktadır. Santrifüj delikli bir filtre olup, iri kristaller önce bir süzme tabakası (prekot) oluşturmakta ve çözelti bu tabakalardan süzülmemektedir. Santrifüjden çıkan kristaller döner tepsili kurutucuda kurutulmaktadır. Kurutucudan kaçan tozlar bir siklondan geçirilip iri partiküller geri kazanılmakta, siklon çıkış havası ise ana çözelti püskürtülen bir kolonda yıkanarak içindeki ince H₃BO₃ tutulmaktadır. Taşkan suları, filtrat ve yıkama suları bir depoda toplanmakta ve buradan öğütücü, yıkama kolonu ve reaktöre yeniden beslenmektedir [22].



- | | |
|------------------------------|----------------------------------|
| 1 İskele | 25 Çamur pompası |
| 2 Kamyon | 26 Vakum filtre |
| 3 Kömür ve akaryakıt deposu | 27 Beşik araba |
| 4 Buhar ve elektrik santrali | 28 Depo |
| 5 Kolemanit | 29 Pompa |
| 6 Borik asit | 30 Filterpres |
| 7 Anbar | 31 Kristalizatör |
| 8 Su kulesi | 32 Vakum pompası |
| 9 Asit deposu | 33 Santrifüj besleme hunisi |
| 10 Yükleyici | 34 Depo |
| 11 Silo | 35 Pompa |
| 12 Dozer | 36 Santrifüj |
| 13 Elek | 37 Tablalı kurutucu |
| 14 Kırıcı | 38 Siklon |
| 15 Silo | 39 Hava suflanı |
| 16 Bant konveyör | 40 Toz tutucu |
| 17 Bilyalı değirmen | 41 Devreden atık su deposu |
| 18 Sınıflandırıcı | 42 Pompa |
| 19 Mikser | 43 Bant konveyör |
| 20 Cevher bulamaç pompası | 44 Magnetik ayıklayıcı |
| 21 Su pompası | 45 Elek |
| 22 Asit pompası | 46 Silolar (granüle, granül toz) |
| 23 Reaktör | 47 Değirmen, tartı, torbalama |
| 24 Isıtıcı mikser | 48 İstif traktörü |

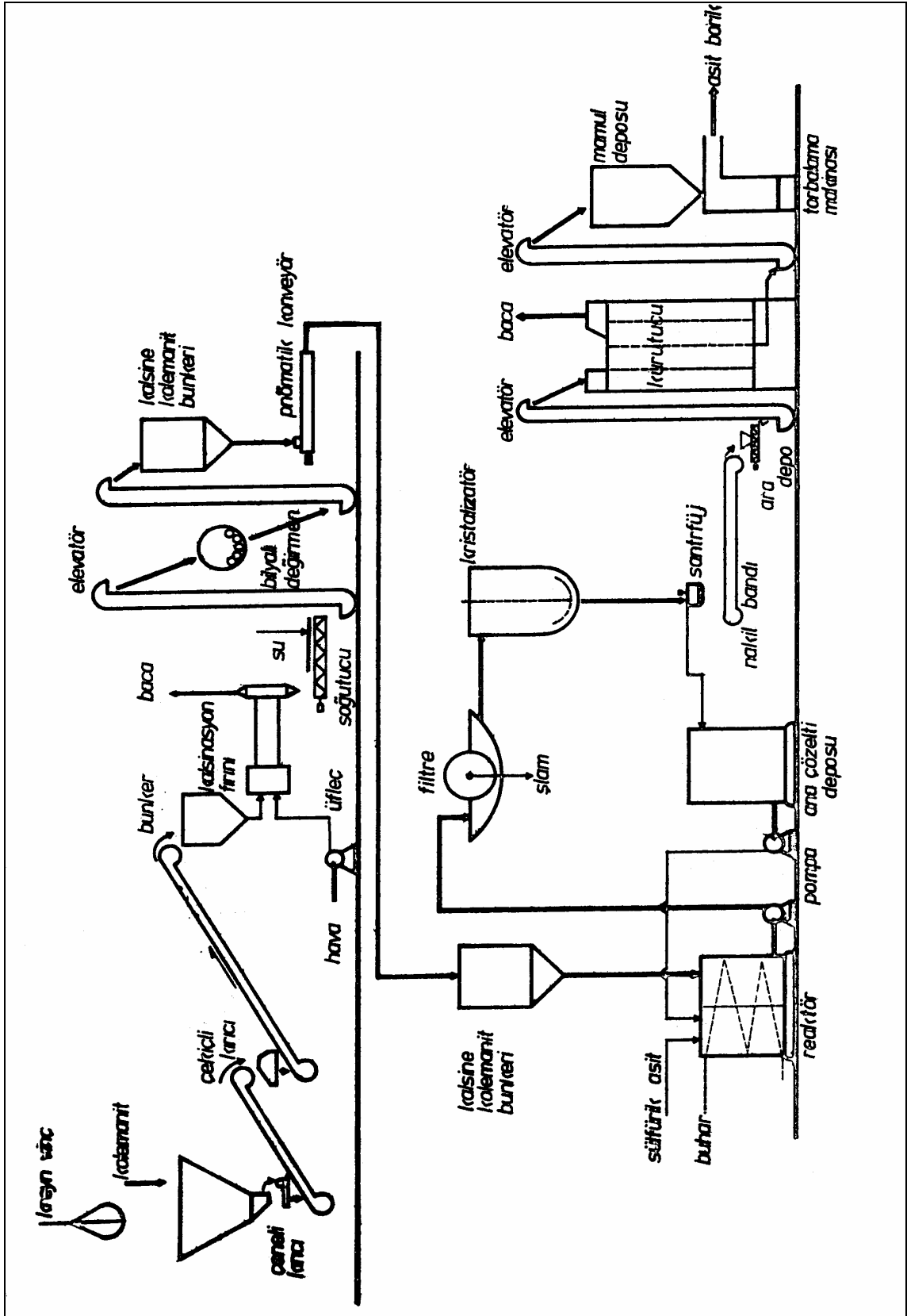
Şekil 2.3 Sulu öğütmeli sistemle kolemanitten borik asit üretimi[18].

Etibank tarafından Bandırma' da uygulanan ve şekil 2.4'de görülen proseste ise, kolemanit 10 mm'ye kadar öğütülmekte ve 600-700 °C'de bir döner fırında kalsine edilmektedir. Kolemanit doğada dolomit gibi kil mineralleri ile birlikte olduğundan, süzülme işleminde rahatlık sağlaması ve kolemanit kristallerinin patlayarak küçük taneciklere ayrılıp öğütme işlemini azaltması nedeniyle kalsine edilmektedir. $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot xH_2O$ bileşiminde olan killer, kalsinasyon sırasında sularını kaybederek plastik özelliklerini yitirirler ve şişmezler, böylece de kolloid oluşturulmayıp filtreyi tıkamazlar. Yalnız bu arada kolemanit er giyecek olursa, patlamamış ve erimiş kolemanitin öğütücüden geçirilmesi gerekir. Böylece hazırlanan kolemanit reaktörde buhar ile ısıtılarak ana çözelti ve H_2SO_4 ile 95-100 °C'de karıştırılır. Reaksiyon sonunda genellikle % 0,1-0,2 arası aşırı asit bulunması iri jips kristalleri oluşması açısından yararlı olmaktadır. İnce taneli jips kristallerinin süzmeyi zorlaştırmaması ve büyüebilmesi için, karışım bir saat kadar olgunlaşma süresi için bekletilmektedir. Bu karışıma aşırı kristallerini eklenmesi iri jips tanelerinin oluşması için önemlidir. Aşırı kristal ne kadar çok katılırsa, reaksiyon süresi de o kadar azalacaktır. Ancak çok fazla geri çevirim enerji tüketimini artıracaktır [22].

Genellikle yarı yarıya aşırı kristal içeren bir ortamda başlamak uygun olmaktadır. Bundan sonra döner basınçlı filtrelerde süzildükten sonra, borik asit spiralli su soğutmalı kristalizatörde 40 °C'ye kadar soğutulup kristallendirilmekte, ardından süreksiz çalışan santrifüjlerde suyu alınmaktadır. Yaklaşık %5 nem içeren H_3BO_3 kristalleri Wismont tipi döner tepsili kurutucularda 90-100 °C'de havayla kurutulmakta ve çıkışta soğuyup depolanmaktadır. Elde edilen H_3BO_3 %99,5 saflıkta olup, 100 mm'den küçük taneciklerin miktarı %10 dan az olmaktadır [22].

Bu yöntemde kullanılan kristalizatör spiralli su soğutucusu yardımıyla soğutulduğu için, kristalizatör içinde ve özellikle spiraller üzerinde taşlaşma olayı çok sık olur. Bu nedenle sık sık sıcak su ile temizleme işlemi gerektirir. Taşlaşmanın nedeni, çözünürlüğü sıcaklıkla oldukça fazla azalan H_3BO_3 ' in en soğuk yer alan spiral yüzeyinde kristallenmesidir [22].

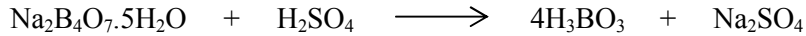
Kristalizatörden alınan H_3BO_3 kristallerinin tane boyutu soğutma süresine bağlıdır. Daha uzun süreli soğumada sisteme verilen aşırı doygunluk miktarı düşük olacağı için yeni nüve oluşumu azalacak ve kristaller büyümeye yönelecektir. Böylece daha iri tane boyutlu H_3BO_3 üretilebilecektir [22].



Şekil 2.4 Ön kalsinasyonlu yöntem ile kolemanitten borik asit üretimi[18].

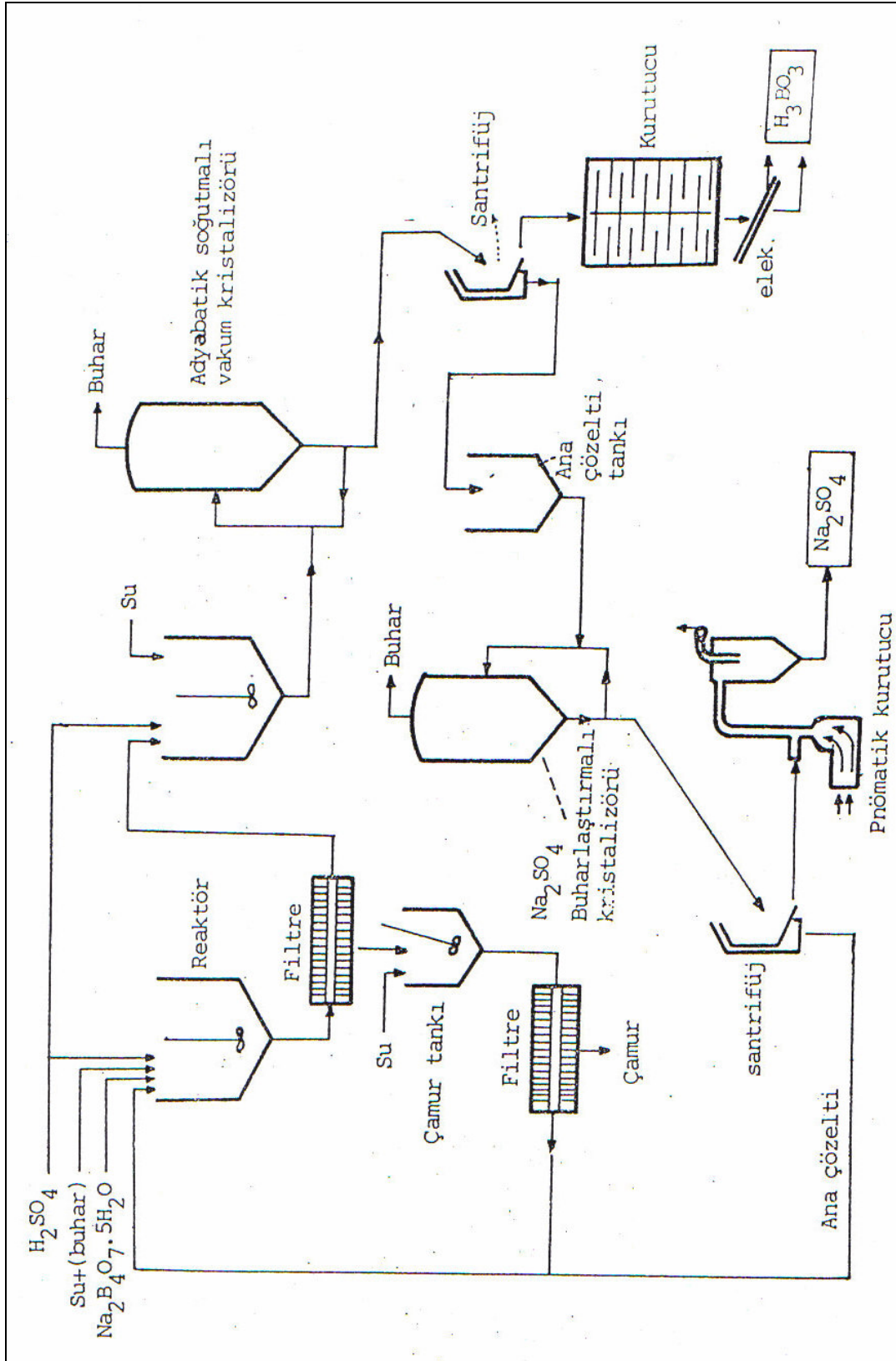
2.2.2.2 Tinkalden borik asit üretimi

Dünyada tinkalden en büyük borik asit üretimi Amerika’ da yapılmaktadır. Tinkalin kristal suyunun yarısı giderildikten sonra, ticari olarak piyasada Rasorit 46 adı altında görülmektedir. İçinde %46 B₂O₃ bulunan rasorit, tinkalden kalsinasyon yolu ile elde edilmekte ve boraksın stabil formu olan boraks pentahidrata tekabül etmektedir. Şekil 2.5’de ham boraks pentahidrattan borik asit üretimine ait proses akım şeması görülmektedir. Ham madde, sülfürik asit ve ana çözelti, içi asit tuğlalarıyla kaplı 40 m³’lük reaktörlerde açık buharla karıştırılmakta ve 93 °C’de 1 saatte tamamlanan reaksiyon sonunda pH’ ı 5.8 olan ve 70 °C’de H₃BO₃’ e doymun bir çözelti hazırlanmaktadır. Denklemi aşağıda verilen reaksiyon sonunda çözelti H₃BO₃ ve Na₂SO₄ içermektedir [18].

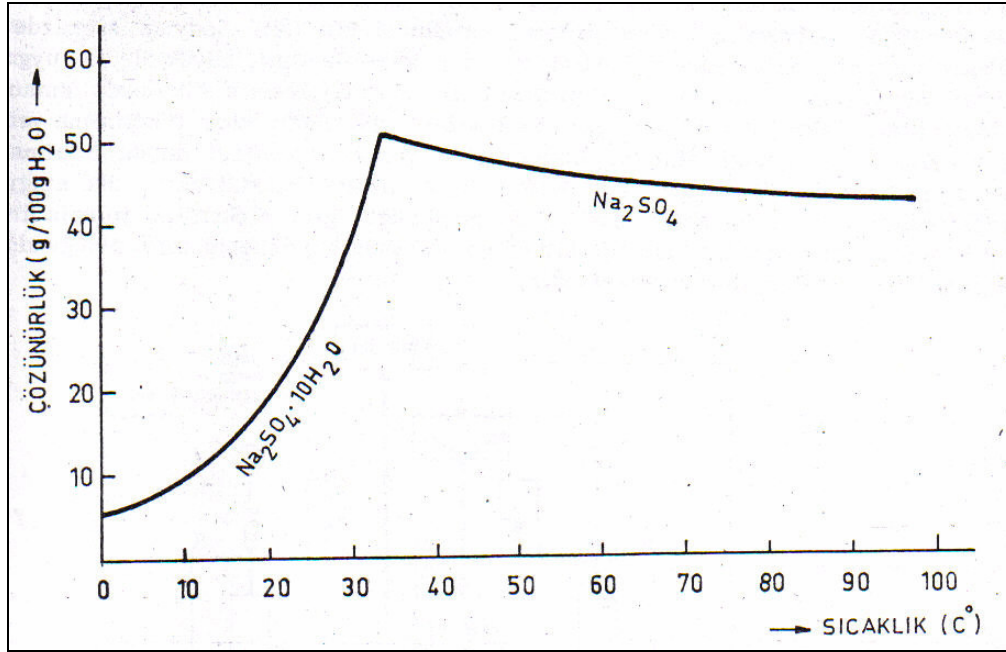


Elde edilen çözelti basınçlı filtreden süzülme ve filtre pastasında kalan H₃BO₃’ in geri kazanılması için pasta yeniden bir kapta karıştırılarak süzülme ve yıkama suları ana su olarak kullanılmaktadır. Filtreden geçen berrak çözeltiliye yeniden H₂SO₄, kristalizasyondan çıkan ana su ve hatta bir miktarda su eklenerek pH değeri 3’ e düşürülme ve kristallenirken yağmurlama (nükleasyon) olmaması için çözelti 34,5 °C’ ye getirilmektedir. Vakum buharlaştırmalı kristalizatörde sıcaklık 33 °C’ye düşürülerek, uygun boyutlarda kristallerden oluşan bir lapa elde edilmekte, santrifüjlenip, çıkış hava sıcaklığı 88 °C olan bir döner kurutucuda kurutulmaktadır. Kaçan tozları tutmak için kurutucunun üzerinde toz tutucular ve torbalı filtreler bulunmaktadır. Kurutucudan çıkan borik asit bundan sonra döner soğutucularda soğutularak, elenmekte ve %95’ i 35 meş elek üstü olan kristallerle, 200 meş üstü granüler H₃BO₃ ayrı ayrı torbalanmaktadır. Böylece, elde edilen borik asidi saflaştırmak için tekrar kristallendirme yapılabilir. Borik asit kristalizatöründen çıkan ana sudaki sodyum sülfatı kazanmak için ve H₃BO₃’ ü çözeltilde tutmak amacıyla 88 °C’de buharlaştırmalı vakum kristalizasyon yapılmaktadır [18].

Sodyum sülfat çözünürlüğü şekil 2.6’da görüldüğü gibi sıcaklıkla düşeceğinden buharlaştıkça kristallenmektedir. Kristal lapa santrifüjlenmekte ve kristaller döner bir kurutucuda yüksek sıcaklıkta kurutulmaktadır [18].



Şekil 2.5 Tinkalden borik asit üretimi [22].



Şekil 2.6 Sodyum sülfatın çözünürlüğü [18].

2.2.2.3 Emet borik asit fabrikası üretim prosesi

100 000 ton/yıl kapasiteye sahip Emet borik asit fabrikasının üretim kademeleri aşağıda özetlendiği şekildedir.

Borik asit üretiminde konsantre kolemanit cevheri kullanılmaktadır. Kolemanit cevheri konsantratörde üç boyut aralığında üretilmektedir. Bunlar, 25-100 mm, 3-25 mm, 0-3 mm' dir.

Her bir boyut aralığındaki cevher kara yolu ile konsantratörden fabrika sahasındaki cevher stok alanına nakledilir. 25-100 mm boyutundaki konsantre cevher, 100 ton/saat kapasiteli merdaneli kırıcıya beslenir. Maksimum 40 mm boyutuna kırıldıktan sonra 3-25 mm ve 0-3 mm boyutlu ceher ile karıştırılarak döner tablalı değirmene beslenir. Döner tablalı değirmende 150 mikron boyutuna kadar öğütüldükten sonra 2 adet (228 m³/adet) öğütülmüş kolemanit silosuna beslenir. Buradan da elevatör ile reaksiyon ünitesi cevher besleme silosuna alınır.

Günlük asit tankından gelen %92-95'lik sülfürik asit ve sistemden gelen ana çözelti statik mikserde karıştırılarak ilk reaksiyon tankına beslenir. Diğer taraftan reaksiyon besleme silosundaki öğütülmüş kolemanit beslenmektedir. Reaksiyon 5 kademede gerçekleştirilmektedir ve reaksiyon sıcaklığı 88 °C'dir. İlk reaktörden sonraki reaktörlerde ısı kayıplarını karşılamak amacıyla dıştan ısıtma yapılmaktadır. 5. tankta reaksiyon tamamlanmaktadır.

Reaksiyondan gelen jips çamuru, statik mikserde flokülün ile karıştırılıp belt filtreye beslenir. Filtrasyon iki aşamada gerçekleştirilmektedir. Birinci kademedede, iki adet belt filtre kullanılmaktadır. Birinci kademe filtrelerde yıkama yapılmamakta, sadece vakum uygulanmaktadır.

Birinci kademededen alınan kek, remix tankından sıcak ana çözelti ile karıştırılarak, ikinci kademe belt filtreye gönderilir. İkinci kademe filtrasyonda kek ters akımlı yıkamaya tabi tutulur. İkinci kademe filtrasyondan alınan kek, atık tankında toplanarak, atık barajına, ikinci kademe filtratı ise ikinci kademe filtrat toplama tankında toplanarak, ana çözelti tankına gönderilir ve reaksiyon ünitesine geri döner.

Birinci kademe filtrasyon filtratı kuvvetli çözelti tankında toplanarak, cila filtrelerine gönderilir. Birinci kademe filtrasyondan gelen kuvvetli çözelti az miktarda katı safsızlık içerir. Bu safsızlıklar cila filtresinde perlit ile tutularak filtrasyon verimi artırılmış olur.

Filtrelerden birisi çalışırken, diğeri bekleme durumunda ya da ön kaplama durumundadır. Perlit tankında, kuvvetli çözelti tankından alınan kuvvetli çözelti ile karıştırılan perlit, filtrelere sirküle ettirilerek ön kaplama yapılması sağlanır. Filtrelerde kalan çözelti, cila filtresi çamur tankında toplanarak, ikinci kademe belt filtreye gönderilmek üzere remix tankına gönderilir.

Borik asit kristalizasyonu üç adet seri çalışan vakum kristalizatörde yapılmaktadır. Kristalizatöre beslenen çözeltinin sıcaklığı 88 °C'dir. Kristalizasyon işlemi çözelti sıcaklığını, birinci aşamada 65 °C'ye, ikinci aşamada 55 °C'ye ve üçüncü aşamada 35 °C'ye düşürülerek gerçekleştirilmektedir. Kristalizatörden alınan çözelti bir tiknerden geçirilir. Sonrada sülfat içeriği düşürülmek amacıyla kristal yıkama filtresinde demi suyuyla yıkanır. Yıkanmış kristalleri repulp etmek için demi su kullanılmaktadır. Su ile karıştırılan kristaller santrifüje beslenir ve sonuçta %5-7 su içeren kristal ürün elde edilir.

Santrifüjle nemi %5-7'ye kadar düşürülen borik asit kristalleri iki adet döner tepsili kurutucuda sıcak hava ile % 0,01 su içeriğine kadar kurutulup soğutulduktan sonra paketleme ünitesine beslenmek üzere 2 adet 1000 tonluk ürün depolama tanklarına gönderilir.

Elde edilen borik asidin bazı özellikleri çizelge 2.7'de verilmiştir.

Çizelge 2.7 Emet Borik Asit Fabrikasında üretilen borik asidin özellikleri [11].

	Normal sülfat	Düşük sülfat
Safılık (%)	99,90	99,90
B ₂ O ₃ (%)	56,25	56,25
SO ₄ (ppm, max.)	500	130
Molekül ağırlığı	61,83	61,83
Özgül ağırlık (gr/cm ³)	1,435	1,435
Tane boyutu (mm)	0,06 – 1	0,06-1

2.2.3 Borik asit üretimi ile ilgili çalışmalar.

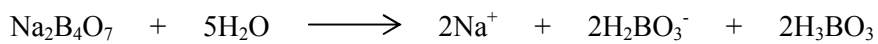
Bu bölümde daha önce açıklamaları yapılan borik asit üretim yöntemlerinden farklı yöntemle borik asit üretimi ile ilgili yapılmış bazı çalışmalar yer almaktadır.

2.2.3.1 Tinkalden elektroliz yöntemiyle borik asit üretimi

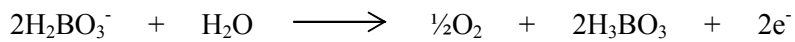
Tübitak Marmara Araştırma Enstitüsünde geliştirilen bu proseste H₃BO₃ yanında, yan ürün olarak NaOH elde edilmektedir [18].

Prosesi gerçekleştiren reaksiyonlar şu şekilde özetlenebilir:

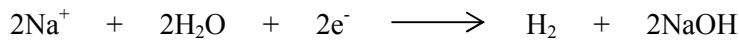
Çözünme ve hidroliz :



Anod reaksiyonu :



Katod reaksiyonu :

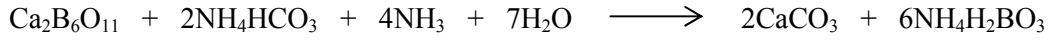


Toplam reaksiyon :

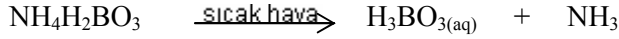


2.2.3.2 Kolemanitten NH_4HCO_3 ve NH_3 kullanılarak borik asit üretimi

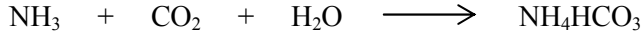
İtalyan Laderollo firmasınınca geliştirilen metotta, öğütülmüş kolemanit cevheri stokiometrik miktardan biraz daha fazla NH_4HCO_3 ve NH_3 içeren çözelti ile 20-45 °C'de birkaç saat uygun bir reaktörde karıştırılır. Meydana gelen reaksiyon aşağıda gösterilmiştir.



Reaksiyon gereğince katı halde CaCO_3 içeren $\text{NH}_4\text{H}_2\text{BO}_3$ çözeltisi oluşur. Önce filtrasyonla CaCO_3 ayrılır ve geriye kalan süzüntü buharlaştırılır. Hacmi yarıya incek şekilde buharlaştırılmış çözeltiden 90 °C'de sıcak hava geçirilerek NH_3 geri kazanılmış olur.



Reaksiyon gereğince geri kazanılan NH_3 , CO_2 ile sulu çözeltide NH_4HCO_3 ' e dönüştürülür.

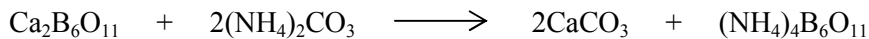


Sistemin ekonomik olması amonyağın geri kazanılan miktarına bağlıdır. Amonyacı uzaklaştırılan sıcak çözeltinin soğutulmasıyla borik asit kristallendirilir. Bu metotta mineraldeki B_2O_3 ' ün %97'si H_3BO_3 ' e dönüşmektedir [23].

2.2.3.3 Kolemanitten amonyum karbonat ile borik asit üretimi

Amerikan Potash and Chemical Corporation firmasınınca diğer bir çalışmada, kalsiyum borat minerallerinden, asitler veya diğer pahalı hammaddeler kullanılmadan, amonyum karbonat ile (veya amonyum bi karbonat ile) basit ve ekonomik bir şekilde borik asit üretilmiştir.

Bu iş için önce 600 °C'de bir kalsinasyona tabii tutulan kolemanit cevheri. -50 meşh tane boyutuna öğütülerek $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ çözeltisi ile 80 °C'de ekstrakte edilir.



Ekstraksiyon çözeltisi sıcak iken süzülerek CaCO_3 ayrılır. Süzüntüden kristallendirilen $(\text{NH}_4)_4\text{B}_6\text{O}_{11}$ ' in kalsinasyonu ile B_2O_3 ve NH_3 elde edilir.

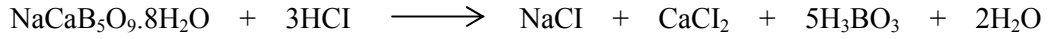


Kalsinasyon ürünü B_2O_3 su ile muamele edilip kristallendirilerek borik aside çevrilir. Prosesin ekstraksiyon verimi %98-99'dur [17].

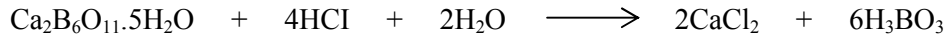
2.2.3.4 Bor minerallerinden HCl kullanılarak borik asit üretimi

Tübitak tarafından 1974 yılında yapılan bu çalışmada üleksit, kolemanit ve tinkal mineralleri kullanılarak HCl asitle borik asit üretilmiştir. Minerallerin HCl asitle verdikleri reaksiyonlar aşağıdaki gibidir.

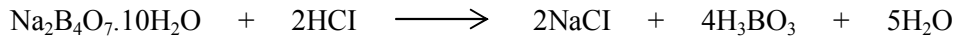
Üleksitin HCl ile reaksiyonu:



Kolemanitin HCl ile reaksiyonu



Tinkalin HCl ile reaksiyonu



Reaksiyon çözeltilerinden H_3BO_3 kristallendirilerek elde edilir [24].

2.2.3.5 Kalsine kolemanitten karbonasyon yolu ile borik asit üretimi

Tübitak tarafından 1973 yılında gerçekleştirilmiş bir projedir. Çalışmada kalsine kolemanitten borik asit üretiminde korozif olan H_2SO_4 yerine CO_2 kullanılarak daha düşük işletme giderlerine sahip bir proses oluşturulmuştur. Kalsine kolemanitten karbonasyon ile borik asit üretimi aşağıdaki reaksiyona göre gerçekleşir.



Reaksiyon sonunda elde edilen katı haldeki CaCO_3 süzülerek ayrıldıktan sonra geriye kalan çözeltinin buharlaştırılıp kristallendirilmesi ile H_3BO_3 elde edilir [23].

2.2.4 Kolemanitten borik asit üretiminde ürün borik asit içerisindeki sülfat kirliliğinin kaynağı

Kolemanitten borik asit üretiminde ürün borik asit içerisinde sülfatlar iki tip olabilir.

- 1- Cevherin içerdiği safsızlıkların reaksiyonda çözünmesiyle oluşan sodyum, magnezyum, alüminyum, demir, vb. sülfatlar ve reaksiyonda kullanılan asit fazlasının oluşturduğu suda çözünebilen sülfatlar.
- 2- Reaksiyon çözüntüsünün çeşitli birimlerinde (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 çözünebilen sülfat kirliliği süzmede etkin bir yıkama ile giderilebilir.

Kalsiyum sülfatın çözünürlüğü her ne kadar sıcaklıkla azalmakta ise de borik asit kristalizöründe 88°C 'den 35°C 'ye soğuma vakum altında buharlaştırılan su ile sağlandığından jips kristallenmesi önlenememektedir [25].

3. İYON DEĞİŞİMİ

3.1 İyon Değişim Proseslerinin Gelişimi

İyon değişim prosesleri basitçe çözültedeki iyonlarla çözünmeyen katı fazdaki iyonlar arasındaki kimyasal reaksiyon olarak tanımlanabilir. İyon değişiminde kullanılan teknik adsorpsiyon işlemlerinde kullanılan tekniğe büyük benzerlik göstermektedir ve bu nedenle de mühendislikte iyon değişimi adsorpsiyonun özel bir şekli olarak incelenmektedir [26].

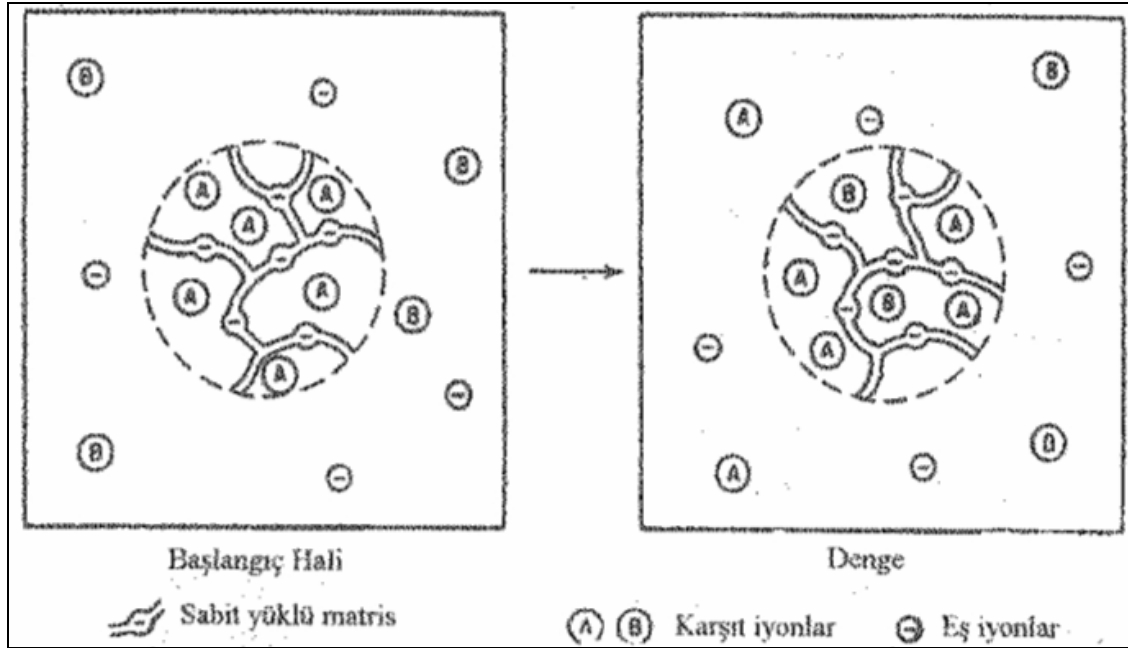
İyon değişim prosesleri büyük ölçüde su ve atık su hazırlamada istenilmeyen iyonik kirliliklerin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Başlangıçta iyon değişim prosesleri su yumuşatma işlemlerinde başlıca Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonlarının giderilmesinde kullanılmıştır. Bugün değişik alanlarda değişik uygulama imkanları olan, değişik tipte iyon değiştiriciler geliştirilmiştir [27].

İyon değiştiricilerle ilgili 19. yüzyılın ikinci yarısına kadar araştırmaya rastlanmamıştır. 1850' de Thompson ve Way, amonyum içeren sulu çözülteleri topraktan geçirmiş ve çözültedeki amonyum iyonlarının topraktaki kalsiyum ve magnezyum iyonlarıyla yer değiştirdiklerini göstermişlerdir. 1858' de Alman kimyacı Eichern topraktaki iyon değişim reaksiyonlarının tersinir olduğunu ortaya koymuştur. 1876' da Lemberg iyon değişim reaksiyonlarının tersinir olduğunu doğrulamış ve bu proseslerin stokiometrisini hesaplamıştır. 1905' de Gans su yumuşatma için bir proses geliştirmiştir. Bu proseste katyon değiştirici olarak sentetik sodyum alümino silikat kullanmıştır ve buna zeolit adını vermiştir. İyon değişimi tarihindeki en önemli olaylardan biri 1935' de Adams ve Holmes' un iyon değişimi özelliklerine sahip sentetik reçineleri keşfetmesidir. Bu şekilde istenilen özellikte iyon değiştirici reçinelerin sistematik üretimine başlamıştır. 1944' de D'Alelio stiren ve divinil benzen kopolimerizasyonuna dayalı katyon değiştirici reçinelerin gelişmesini sağlamıştır. 1948'de stiren divinil benzen kopolimerizasyonuna dayalı anyon değiştirici reçineler geliştirilmiştir. 1945'lerden günümüze değin iyon değiştiricilerle ilgili araştırmalar, çevresel sorunların önem kazanmasıyla, giderek artan ilgiyle sürmektedir [28, 29].

3.2 İyon Değiştirici Reçineler

Çevrelendiği çözültedeki diğer iyonlarla tersinir olarak değişebilen iyonlar içeren, çözünmez maddelere iyon değiştiriciler denir. Birçok farklı tabii ve sentetik reçine iyon değiştirme özelliği gösterir. Mineral iyon değiştiriciler, iyon değiştirici kömürler, sentetik inorganik iyon değiştiriciler, organik iyon değiştirici reçineler örnek olarak gösterilebilir. Bunlar

arasında en çok kullanılanları organik iyon değiştirici reçinelerdir. İyon değiştirici olarak kullanılan maddelerin kimyasal ve fiziksel bileşimleri ne olursa olsun hepsinin genel bir özelliği vardır. Bunlar özellikle çözünmez katı yada yarı katı maddelerdir[30].



şekil 3.1 çözeltiyle iyon değişimi [28].

İyon değiştiriciler kimyasal bağlarla veya örgü enerjisiyle bir araya getirilmiş çatıya sahiptirler. Bu atı, karşıt iyon adı verilen zıt işaretliliyonlarla dengelenen pozitif veya negatif elektriksel yük fazlalığını taşır. Karşıt iyonlar çatıda serbestçe hareket ederler ve aynı işaretlili diğer iyonlarla yer değiştirebilirler. Katyon değiştiricinin çatısına, makromoleküler kristal yapılı polianyon olarak bakılabilir. Bir anyon değiştirici çatısı ise polikasyon şeklinindedir. İyon değiştirici, gözeneklerinde karşıt iyonların yüzdüğü bir sünger görüntüsündedir. Sünger bir çözeltiye batırıldığında, karşıt iyonlar gözenekleri terk edebilirler. Bu işlemede elektriksel ntrlğn korunması gerekir. Süngerin elektriksel yük fazlalığı, her an gözeneklerdeki karşıt iyonların stokiyometrik olarak eř değer sayısıyla dengelenmelidir. Böylece anlık olarak diğer bir karşıt iyon girdiğinde ve çatıdaki yükün dengelenmesi koşuluyla, karşıt iyon süngeri terk edebilir. A bir karşıt iyon olmak üzere, A formundaki bir iyon değiştirici, BY elektrolitinin çözeltisine temas ettirilirse A karşıt iyonları değiştiriciden çözeltiye, B karşıt iyonları ise çözeltiden değiştiriciye g ederler. Yani karşıt iyon değiş tokuşu meydana gelir. Belli bir süre sonra, iyon değişim dengesi kurulur. Artık hem iyon değiştirici hem çözelti, hem A hem de B

karşıt iyon türlerini içerirler. Fakat, iki karşıt iyonun konsantrasyonunun, her iki fazda da aynı olması gerekmez [28].

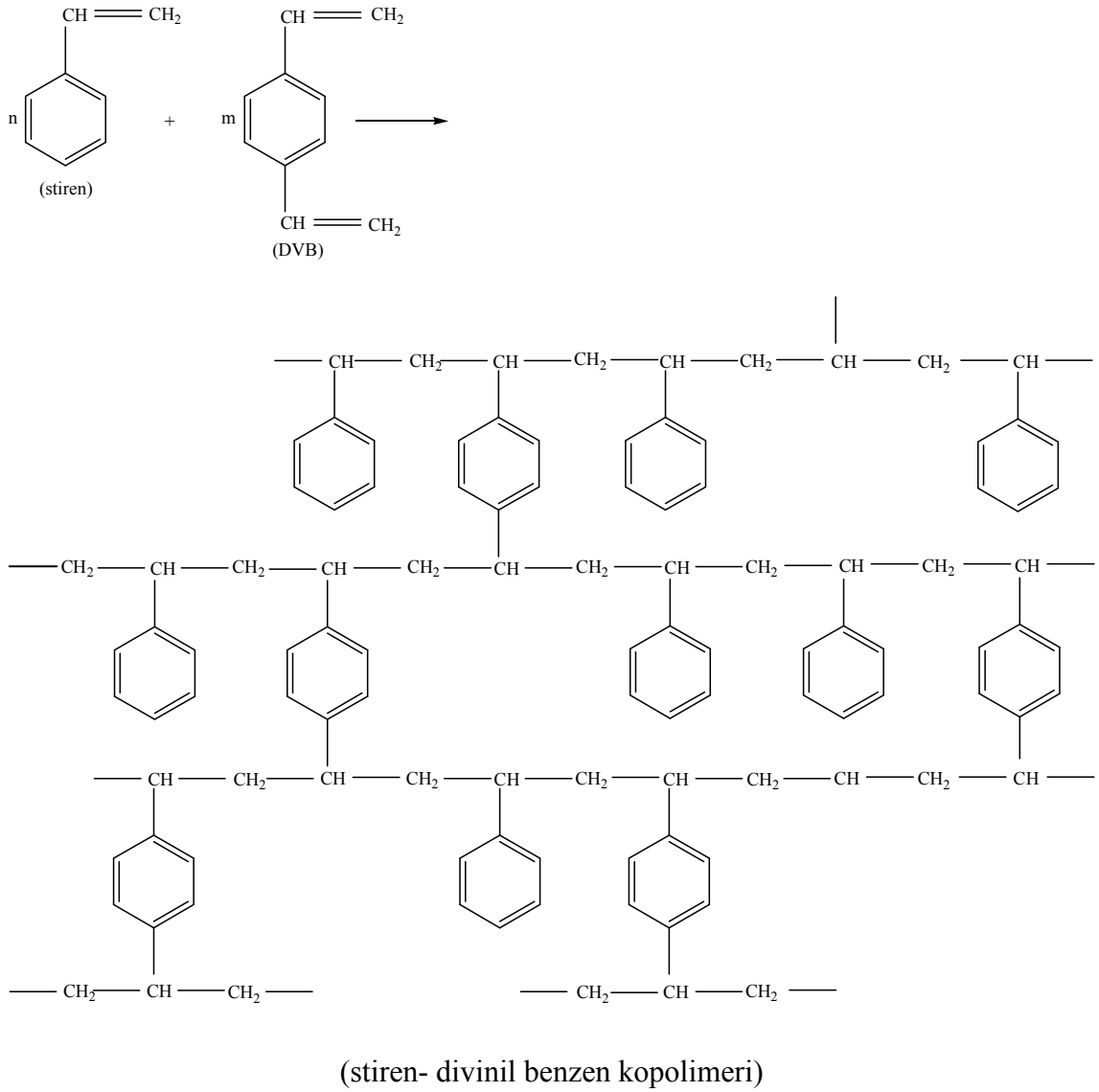
İdeal bir iyon değiştiricinin bazı önemli özellikleri düzenli bir yapıda olmaları, kontrollü ve etkin iyon değiştirici kapasiteye sahip olmaları, hızlı değiştirme, kimyasal kararlılık, fiziksel kararlılık, ısıl kararlılık ve tanecik büyüklüğünün uygun olmasıdır [30].

3.2.1 İyon değiştirici reçinelerin kimyasal yapısı

İyon değiştirici reçineler, değişim için pozitif yüklü hareketli iyonları bulunan katyon değiştiriciler ve değişebilir negatif yüklü iyonlara sahip anyon değiştiriciler olarak sınıflandırılabilir. Katyon değiştirici reçineler; kuvvetli asit katyon değiştirici reçineler ve zayıf asit katyon değiştirici reçineler olarak, anyon değiştirici reçinelerde, kuvvetli baz anyon değiştirici reçineler ve zayıf baz anyon değiştirici reçineler olarak sınıflandırılabilir [30].

Anyon ve katyon değiştiricilerin her ikisi de benzer temel organik polimerlerden üretilmişlerdir. Hidrokarbon ağına yönelen iyonlaşabilen grup içinde farklılık gösterirler. Buda fonksiyonel gruptur ve reçinenin kimyasal davranışını belirler. İyon değiştirici reçinelerin çoğunluğu, stiren-divinilbenzen (stiren-DVB) kopolimerleri olup, oluşum reaksiyonu aşağıda gösterilmiştir [30].

Kullanılan diğer polimerlere akrilik veya metakrilik asitler, fenol formaldehit, epokspoliamin ve piridin bazlı polimerler örnek verilebilir [27].

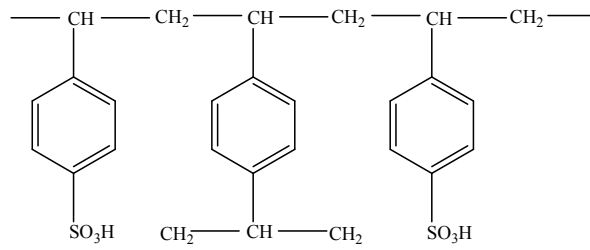


3.2.2 İyon değiştirici reçinelerin gruplandırılması

İyon değiştirici reçineler, iyon değiştirme özellikleri bakımından katyon değiştirici reçineler ve anyon değiştirici reçineler olarak gruplandırılabilir. Katyon değiştirici reçineler, kuvvetli asit katyon reçineler ve zayıf asit katyon reçineler, anyon değiştirici reçinelerde kuvvetli baz anyon reçineler ve zayıf baz anyon reçineler olarak gruplandırılabilir.

3.2.2.1 Kuvvetli asit katyon reçineler

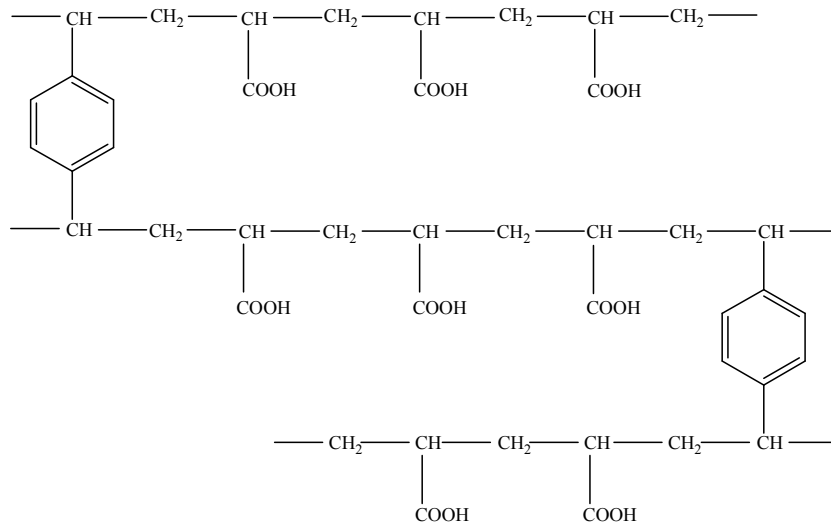
Katyon reçineleri negatif yüklü fonksiyonel grup bulunduran reçinelerdir [27]. Kuvvetli asit katyon değiştirici reçineler stiren-divinilbenzenin sülfolanmasıyla elde edilir. Kuvvetli asitlere benzer davranışlarından dolayı bu şekilde isimlendirilirler. Reçineler hem asit ($R-SO_3H$) hemde tuz ($R-SO_3Na$) formunda oldukça yüksek iyonize olurlar. Burada R reçinenin organik kısmını, SO_3 iyon aktif grubun hareketsiz kısmını göstermektedir [30]. Kuvvetli asit katyon değiştiricinin kimyasal yapısı şu şekildedir:



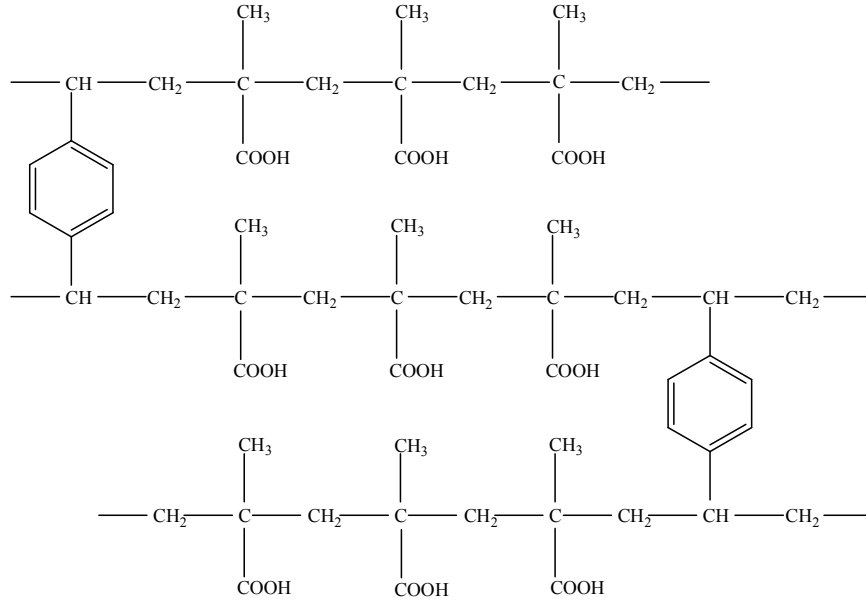
(kuvvetli asidik katyon değiştirici reçine)

3.2.2.2 Zayıf asit katyon reçineler

Zayıf asit katyon değiştirici reçineler akrilik veya metakrilik asitlerin divinil-benzen veya fenolik gruplara bağlanması ile elde edilir. Bunlar karboksilik asit fonksiyonel grubuna sahiptir ($COOH$). Kuvvetli asit reçineler gibi tamamen iyonlaşmazlar [30]. Akrilik ve metakrilik asitlerin divinilbenzen gruba bağlanmasıyla elde edilen reçinelerin kimyasal yapısı şu şekildedir:



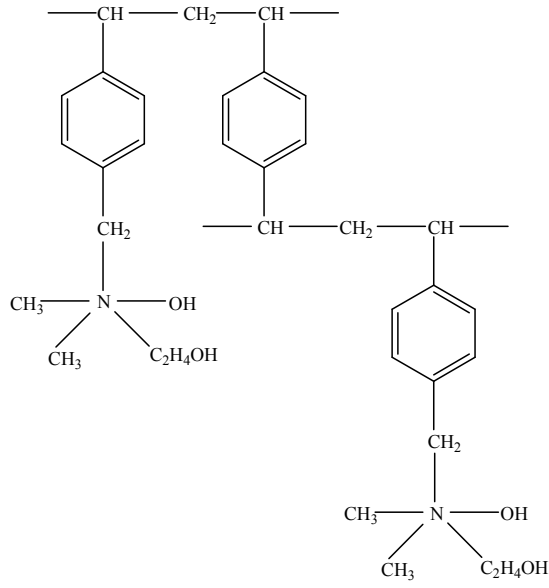
(akrilik asit tipi zayıf asit katyon değiştirici reçine)



(metakrilik asit tipi zayıf asit katyon değiştirici reçine)

3.2.2.3 Kuvvetli baz anyon reçineler

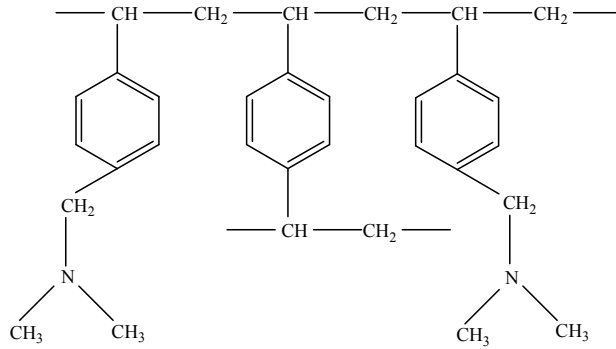
Anyon reçineler pozitif yüklü fonksiyonel grup bulunduran reçinelerdir. Kuvvetli baz anyon reçineler stiren divinilbenzen kopolimerine bağlanmış iki ayrı tipte fonksiyonel grup içeren reçinelerdir. Birinci tip anyon reçine trimetilamin, ikinci tip anyon reçine dimetiletanol amin fonksiyonel grubu içerir. Her iki tip reçinede kuvvetli asit reğinelere benzer olarak tamamen iyonlaşır ve çözeltideki anyonlarla reaksiyona girerler [27]. Dimetiletanolamin fonksiyonel grubuna sahip kuvvetli baz anyon değiştirici reçinenin kimyasal yapısı aşağıdaki gibidir:



(kuvvetli bazik anyon değiştirici reçine)

3.2.2.4 Zayıf baz anyon reçineler

Zayıf baz anyon değiştirici reçineler, tersiyer, sekonder veya primer amin fonksiyonel grupların stiren divinil benzen kopolimerine bağlanmasıyla elde edilir. Bu reçineler zayıf asit kation reçinelerde olduğu şekilde kısmen iyonlaşırlar [27]. Tersiyer amin fonksiyonel grubuna sahip zayıf bazik anyon değiştirici reçinenin kimyasal yapısı aşağıdaki gibidir:



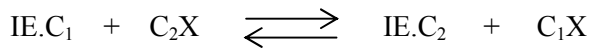
(tersiyer amin zayıf bazik anyon değiştirici reçine)

3.3 İyon Değişim İşlemi

İyon değişim uygulamalarında yararlanılan başlıca işlemler şunlardır;

- 1- Batch işlemi
- 2- Kolon işlemi

3.3.1 Batch işlemi



C_1 karşıt iyonlu formdan, C_2 karşıt iyonlu forma bir iyon değişiminde, iyon değiştiricinin karşıt iyonları ve elektrolit çözeltisinin eşit yüklü iyonları arasındaki değişim dengesi kuruluncaya kadar, iyon değiştirici, istenen türde bir kapta, çözeltiyle temas ettirilir. Denge kurulduktan sonra iyon değiştirici filtre edilir [28].

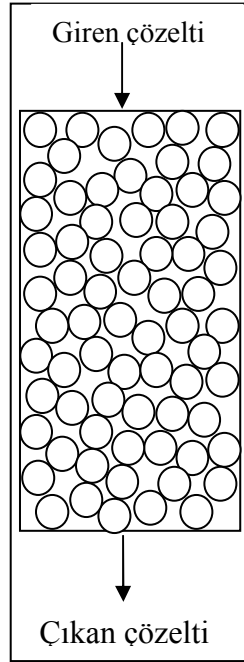
3.3.2 Kolon işlemi

Kolon işlemi, sık kullanılan bir laboratuvar tekniğidir. İyon değiştirici bir cam kolona paketlenir ve bütün işlemler bu yatakta meydana gelir [28].

BY elektrolitinden B iyonunun iyon değiştiricideki A iyonu ile yer değiştirdiğini kabul edelim. İlke olarak B ile A' nin yer değişimi, A formundaki iyon değiştiriciyle çözeltinin birbirleriyle temas ettiği batch işleminde de uygulanabilir. Bununla beraber B, çözeltiden tamamen uzaklaştırılmadan önce, iyon değişim dengesine ulaşılır. B' nin tamamen uzaklaştırılması ya oldukça uzun bir iyon değiştirici kolonu bulunması ya da çözeltinin kolondan tekrar tekrar geçirilerek, değiştiricinin tamamen A formundaki parçacıklardan oluşan katmanlarıyla temas etmesi halinde mümkündür. Şekil 3.2'de görülen kolonda çözeltinin bir seri batch dengelerinden geçtiği söylenebilir. Böylece B iyonlarının hepsi, çözelti kolonu terk etmeden önce yer değiştirir [28].

Çözelti kolona ilk kez gönderildiğinde, yatağın tepesindeki dar bir bölgede B iyonlarının tümü A' larla yer değiştirecektir. Şimdi AY elektrolitini içeren çözelti, kolonun alt kısmından değişim yapmaksızın geçecektir. Kolondan çözelti geçişi sürerken, yatağın üst tabakaları yeni BY çözeltisiyle karşılaşacak, belkide tamamen B formuna dönüşecek ve böylece B iyonu içermeyen çözelti dışarı atılacaktır. İyon değişiminin meydana geldiği bölge, böylece aşağıya doğru genişleyecektir. Sonunda bu bölge kolonun tabanına ulaşacaktır. Bu ise B' nin

kolondaki değiştiriciden sızıp geçmesi demektir. Bunu izleyen durumda, kolondan çıkan çözelti de, B iyonları görölmeye başlıyacaktır [28].

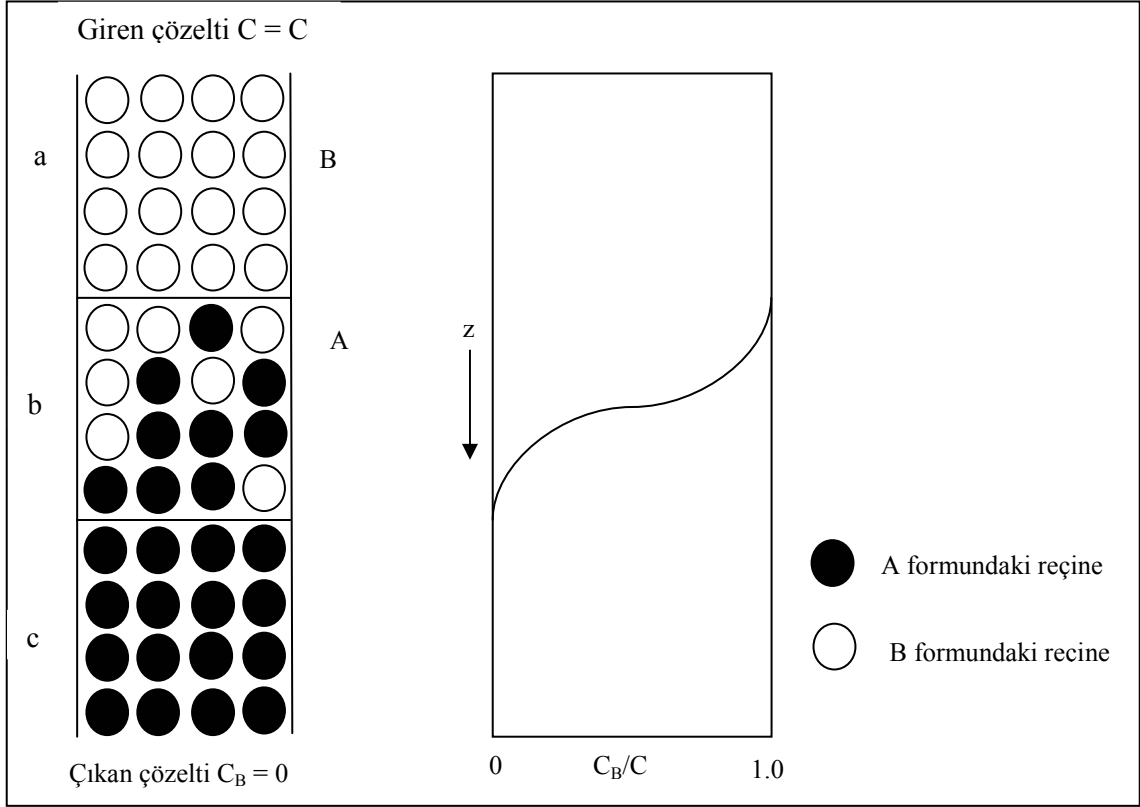


şekil 3.2 Paketlenmiş iyon değişim kolonu.

Değişim işlemi sızıp geçmeden önce veya sızıp geçme anında kesilecektir. Sızıp geçmenin ötesinde süren işlem, kolondaki B ile A' nın yer değiştirmesine neden olacaktır. Daha sonra, herhangi bir değişme yapmaksızın kolondan geçen BY özeltisiyle bütün yatak, dengede olacaktır (şekil 3.3) [28].

Soldaki şekilde, a, b ve c sırasıyla, iyon değişimini tamamlamış bölge, kısmen değişim yapılmış bölge ve değişim yapılmamış bölgedir. Belirli bir anda giren çözeltinin karşıt iyonuna ait C_B konsantrasyon profili sağdaki şekilde gösterilmektedir [28].

Giren özeltideki B karşıt iyonu, iyon değiştirici tarafından tercih edildiğinde iyon değişimi olasıdır, yataktaki A iyonu tercih edilirse iyon değişimi olası değildir [28].



Şekil 3.3 İyon değiştirici kolonun verimi.

4. MATERYAL VE METOT

4.1 Numunelerin ve Reçinelerin Temini

Çalışmalarda kullanılan borik asit numuneleri Eti Maden İşletmeleri Emet Borik Asit Fabrikası'ndan temin edilmiştir. Katı borik asit numuneleri %99,9 saflıkta olup, sülfat analizleri yapılmıştır.

Kullanılan iyon değiştirici reçineler Sel Dış Ticaret ve Kimya Sanayi A.Ş.'den temin edilmiştir.

Purolite C100E kuvvetli asidik katyon değiştirici reçinedir. Stiren divinil benzen kopolimeri olan reçine SO_3^- fonksiyonel grubuna sahiptir ve Na^+ formundadır.

Purofine PFC100H da kuvvetli asidik katyon değiştirici reçinedir. Bu reçinede Purolite C100E gibi stiren divinil benzen kopolimeridir ve SO_3^- fonksiyonel grubuna sahiptir. Ancak Purofine PFC100H H^+ formundadır.

4.2 İyon Değiştirici Reçinelerle Sülfat Giderimi Çalışmaları

İyon değişim çalışmalarında katı borik asit numuneleriyle hazırlanan sentetik borik asit çözeltileri katyon değiştirici reçinelerle işleme sokulmuştur. Bu işleme; sülfat iyonuyla suda az çözünen jips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) oluşturan Ca^{+2} iyonlarının Na^+ ve H^+ iyonlarıyla yer değiştirmesi ve suda daha çok çözünen sülfatların oluşması amaçlanmıştır. Bu şekilde borik asitin kristallendirilmesi esnasında sülfatın çözelti fazında kalması amaçlanmıştır.

İyon değişim işlemlerinde batch prosesi uygulanmıştır.

4.2.1 Purolite C100E ile yapılan çalışmalar

Purolite C100E reçinesi kullanılarak yapılan deneylerde katı borik asit numuneleri kullanılmıştır.

Katı borik asitten 102 gr'lık tartımlar 1 L'lik beherlere alınarak saf su ile hacmi 600 ml'ye tamamlanmış ve manyetik karıştırıcılı ısıtıcılarda $88^{\circ}C$ 'ye kadar ısıtılarak borik asitin tamamının suda çözünmesi sağlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerin borik asit konsantrasyonu 170 gr/L'dir. Çözeltilerin konsantrasyonu ve sıcaklığı Emet Borik Asit Fabrikası üretim prosesi

kristalizatör besleme çözeltisine ait konsantrasyon ve sıcaklık değerleri dikkate alınarak seçilmiştir.

Hazırlanan çözeltilere belirlenen miktarlardaki reçineler ilave edilmiştir. Sıcaklık 88 °C civarında tutularak sabit karıştırma hızında belirlenen sürelerde çözelti ve reçinelerin teması sağlanmıştır. Temas süresi sonunda çözeltiler adi süzgeç kağıtlarından süzülerek reçineler ayrılmıştır. Reçineden ayrılan borik asit çözeltileri ise havada soğutularak kristallendirilmiştir. Elde edilen borik asit kristalleri çözeltilerden yine adi süzgeç kağıtlarında süzülerek ayrılmıştır. Süzülen kristaller etüvde 80 °C'de 1 saat ve 50 °C'de 1 saat bekletilerek kurutulmuştur. Kurutulan borik asit kristallerinin sülfat miktarlarının tayini türbidimetre ile yapılmıştır.

Ayrıca reçinenin performansını tespit etmek amacıyla benzer şekilde 5 tane çözelti hazırlanmış ve bunlar reçineyle temas ettirilmeden doğrudan soğutularak kristallendirilmiştir. Kurutularak elde edilen kristallerin sülfat analizleri yapılmıştır.

4.2.2 Purofine PFC100H ile yapılan çalışmalar

Purofine PFC100H ile yapılan deneylerde de katı borik asit numuneleri kullanılmıştır.

Katı numunelerle daha önce açıklandığı şekilde çözeltiler hazırlanarak 88 °C sıcaklığa ısıtılıp borik asitin tamamının suda çözünmesi sağlanmıştır. Bu deneyler yapılırken çözeltiler deiyonize su kullanılarak hazırlanmıştır. Daha sonra sıcaklık sabit tutularak, sabit karıştırma hızında belirlenen miktarlardaki reçineler ilave edilmiş ve belirlenen sürelerde çözeltilerle reçinelerin teması sağlanmıştır. Sonra çözeltiler sıcak haldeyken adi süzgeç kağıdından süzülerek reçineler çözeltilerden ayrılmıştır. Çözeltiler havada soğutularak kristallendirilmiş ve adi süzgeç kağıtlarından süzülmüştür. Süzülen kristaller etüvde 80 °C'de 1 saat ve 50 °C'de 1 saat bekletilerek kurutulmuştur. Kurutulan borik asit kristallerinin sülfat analizleri türbidimetre ile yapılmıştır.

Ayrıca kullanılan reçinenin performansını tespit etmek amacıyla aynı koşullarda 1 adet borik asit çözeltisi hazırlanmış ve reçineyle temas ettirilmeden doğrudan soğutularak kristallendirilmiştir. Kristaller kurutulduktan sonra sülfat analizleri yapılmıştır.

4.3 Türbidimetre ile Sülfat Tayini

Türbidimetri yöntemi, bir ışın demetinin bulanık bir çözeltilerden geçmesi sonucu şiddetindeki azalmadan yararlanma esasına dayanmaktadır. Bulanık (süspansiyon halinde

parçacıklar içeren) bir çözelti üzerine bir ışın demeti düşürülünce, çözeltilerden demetin bir kısmı geçer, bir kısımda çeşitli yönler doğru dağılır. Işın demetinin çözeltilerden geçen kısmı ve dağılan kısmı söz konusu çözeltilerin bulanıklığına ve ışın yoluna bağlıdır. Türbidimetrede, çözeltilere gelen ışık şiddetinde çözeltilerdeki partiküllerin neden olduğu saçılmadan dolayı ortaya çıkan ışık kaybı ölçülür [31]. Çözeltilerin bulanıklığının değeri NTU (Nephelometric Turbidity Unit) ile verilir ve bu değere yararlanılarak bulanıklığa neden olan maddenin konsantrasyonu bulunur.

Yapılan deneylerde HACH marka 2100N model türbidimetre kullanılmıştır. Türbidimetre ile borik asit içerisindeki sülfat miktarının tayini aşağıda anlatılan şekilde yapılmıştır.

- Borik asit numunesinden 20 gr tartım 250 ml'lik behere alınır.
- Üzerine 200 ml sıcak saf su ve 5 ml %10'luk HCl ilave edilerek numune çözüne kadar ısıtılır.
- Sıcak olarak beyaz band süzgeç kağıdından 500 ml'lik balon jöjeye süzülür. Hacim saf su ile 500 ml'ye tamamlanır.
- Süzüntü oda sıcaklığına kadar soğutulur.
- 100 ml'lik kapaklı mezüre 50 ml numune alınır.
- Numune üzerine 0,2 gr BaCl₂ ilave edilir.
- Kapak kapatılarak çalkalayıcıda düzenli olarak 3 dakika çalkalanır.
- 3 dakika sonunda numune bekletilmeden türbidimetre küvetine aktarılır ve türbidimetrede bulanıklık NTU olarak okunur.
- Şekil 4.1 de görülen Bulanıklık-Konsantrasyon grafiğinden SO₄ miktarına geçilir.
- Aşağıdaki formülle sülfat yüzdesi hesaplanır.

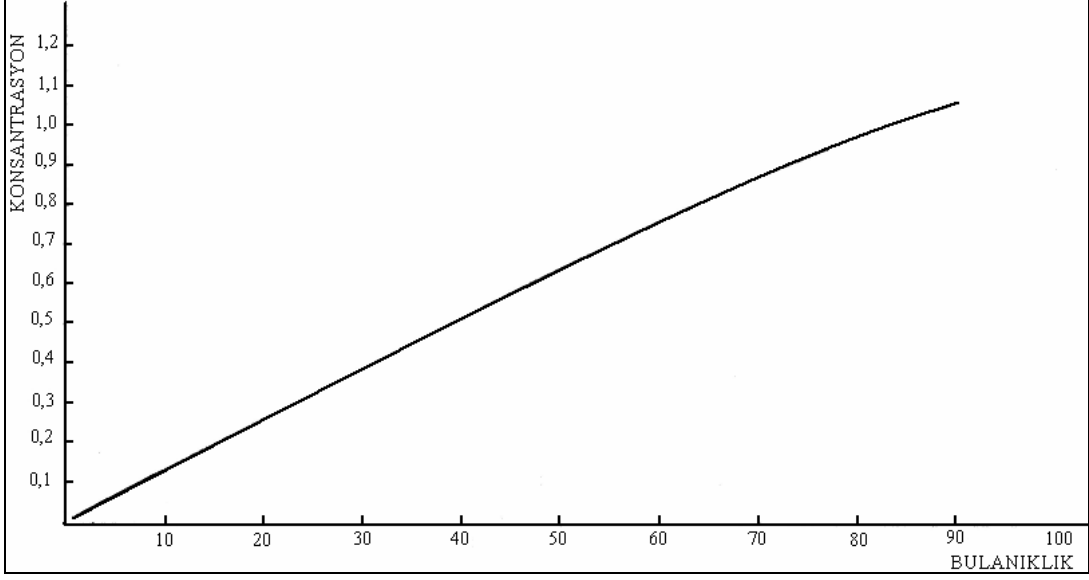
$$\%SO_4 = \frac{GOD \times (500 / V)}{T \times 1000} \times 100$$

Bu formülde ;

GOD : Grafikte bulanıklığa karşı okunan konsantrasyon,

V : 500 ml'lik balon jოდен çekilen numune hacmi,

T : Tartımdır.



Şekil 4.1 Bulanıklık – konsantrasyon grafiği

5. SONUÇLAR

5.1 Purolite C100E Reçinesi Kullanılarak Yapılan Deneylerin Sonuçları

Başlangıçta 175 ppm sülfat içeren borik asit numuneleri ile hazırlanan çözeltilerle 30 gr Purolite C100E reçinelerinin teması sonunda elde edilen borik asit kristallerinin sülfat konsantrasyonları çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1 30 gr Purolite C100E kullanılarak yapılan deneyler sonunda borik asit kristallerinin sülfat içerikleri. (Başlangıç sülfat konsantrasyonu 175 ppm.)

Numune no	Temas süresi (dakika)	Sülfat konsantrasyonu (ppm)	Sülfat konsantrasyonundaki değişim (%)
1	5	30	83
2	10	30	83
3	15	30	83
4	20	30	83
5	25	30	83

Çizelge 5.1’den de görüldüğü gibi yapılan tüm deneyler sonunda sülfat konsantrasyonu 30 ppm’e düşmüştür ve başlangıçtaki sülfat miktarının %83’ü giderilmiştir.

Başlangıçta 245 ppm sülfat içeren borik asit numuneleri ile hazırlanan çözeltilerle 30 gr Purolite C100E reçinelerinin teması sonunda elde edilen borik asit kristallerinin sülfat konsantrasyonları çizelge 5.2’de verilmiştir.

Çizelge 5.2’de görüldüğü gibi deneyler sonucunda elde edilen borik asit kristallerinin sülfat içerikleri ortalama 33,6 ppm’dir ve başlangıçtaki sülfat miktarının ortalama %86’sı giderilmiştir.

Başlangıçta 245 ppm sülfat içeren borik asit numuneleri ile hazırlanan çözeltilerle 10 gr Purolite C100E reçinelerinin teması sonunda elde edilen borik asit kristallerindeki sülfat konsantrasyonları çizelge 5.3’de verilmiştir.

Çizelge 5.3'den görüldüğü gibi deneyler sonucunda ortalama sülfat konsantrasyonu 27 ppm'dir ve başlangıçtaki sülfat miktarının ortalama %89'u giderilmiştir.

Çizelge 5.2 30 gr Purolite C100E kullanılarak yapılan deneyler sonunda borik asit kristallerinin sülfat içerikleri. (Başlangıç sülfat konsantrasyonu 245 ppm.)

Numune no	Temas süresi (dakika)	Sülfat konsantrasyonu (ppm)	Sülfat konsantrasyonundaki değişim (%)
1	1	48	80
2	2	40	84
3	3	21	91
4	4	38	84
5	5	21	91

Çizelge 5.3 10 gr Purolite C100E kullanılarak yapılan deneyler sonunda borik asit kristallerinin sülfat içerikleri. (Başlangıç sülfat konsantrasyonu 245 ppm.)

Numune no	Temas süresi (dakika)	Sülfat konsantrasyonu (ppm)	Sülfat konsantrasyonundaki değişim (%)
1	1	31	87
2	2	25	90
3	3	26	89
4	4	27	89
5	5	26	89

Çizelge 5.4'de başlangıçta 245 ppm sülfat içeren borik asit numuneleri ile hazırlanan 5 ayrı çözeltinin reçine ile temas ettirilmeden doğrudan soğutulmasıyla kristallendirilmesi sonucu elde edilen borik asit kristallerinin sülfat konsantrasyonları verilmiştir.

Çizelge 5.4'den görüldüğü gibi deneyler sonunda numunelerin ortalama sülfat içerikleri 32 ppm'dir ve başlangıçtaki sülfatın miktarının ortalama %87'si giderilmiştir.

Çizelge 5.4 Reçine kullanılmadan yapılan deneyler sonunda borik asit kristallerinin sülfat içerikleri. (Başlangıç sülfat konsantrasyonu 245 ppm)

Numune no	Sülfat konsantrasyonu (ppm)	Sülfat konsantrasyonundaki değişim (%)
1	25	90
2	35	86
3	33	87
4	37	85
5	30	88

5.2 Purofine PFC100H Reçinesi Kullanılarak Yapılan Deneylerin Sonuçları

Başlangıçta 245 ppm sülfat içeren borik asit numuneleri ile hazırlanan çözeltilerle, farklı miktarlardaki Purofine PFC100H reçinelerinin 20 dakika süre ile temas ettirilmesi sonucu elde edilen borik asit kristallerinin sülfat konsantrasyonları çizelge 5.5'de verilmiştir.

Çizelge 5.5 Purofine PFC100H kullanılarak yapılan deneyler sonunda elde edilen borik asit kristallerinin sülfat içerikleri.

Numune no	Reçine miktarı (gr)	Sülfat konsantrasyonu (ppm)	Sülfat konsantrasyonundaki değişim (%)
1	1	31	87
2	2	25	90
3	3	40	84
4	4	25	90
5	5	25	90

Çizelge 5.5' den görüldüğü gibi deneyler sonucunda numunelerin ortalama sülfat konsantrasyonları 29,2 ppm'dir ve başlangıçtaki sülfat miktarının ortalama %88'i giderilmiştir..

Reçine kullanılmadan , çözeltinin doğrudan soğutulmasıyla kristallendirilen borik asit numunesinin deney sonunda sülfat içeriği 24 ppm olarak ölçülmüştür. Başlangıçtaki sülfat miktarının %90'ı giderilmiştir.

6. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Sonuçlar bölümünde verilen tüm değerler incelendiğinde, yapılan çalışmalar sonunda, borik asit numunelerindeki başlangıç sülfat miktarının %80 ile %90 arasında değişen oranlarda giderilebildiği görülmektedir.

Deneylerde kullanılan tüm borik asit çözeltileri aynı konsantrasyon ve sıcaklık değerlerinde hazırlanmıştır.

Çizelge 5.1’de sonuçları verilen deneylerde, borik asit çözeltileri, eşit miktarlardaki (30 gr) Purolite C100E reçineleri ile farklı sürelerde temas ettirilmiştir. Ancak yapılan beş deneyde de borik asit içerisinde sülfat konsantrasyonunda da aynı oranda bir azalma olduğu görülmektedir.

Çizelge 5.2’de sonuçları verilen deneylerde, yine 30 gr’lık Purolite C100E reçineleri, daha kısa sürelerde çözeltilerle temas ettirilmiştir. Sonuçlardan, beş deneyde de, sülfat konsantrasyonundaki azalmanın, başlangıç sülfat konsantrasyonuna göre birbirine yakın oranlarda olduğu ve temas süresine bağlı olmadığı görülmektedir.

Çizelge 5.3’de sonuçları verilen deneylerde ise 10 gr’lık Purolite C100E reçineleri, borik asit çözeltileri ile farklı sürelerde temas ettirilmiştir. Bu deneylerin sonuçlarından da sülfat konsantrasyonundaki azalmanın, başlangıç sülfat konsantrasyonuna göre, beş deneyde de, birbirine yakın oranlarda olduğu ve temas süresine bağlı olmadığı görülmektedir.

Çizelge 5.2’deki sonuçlar ve çizelge 5.3’deki sonuçlar karşılaştırıldığında, sülfat konsantrasyonundaki azalmanın reçine miktarına da bağlı olmadığı görülmektedir.

Çizelge 5.4’de sonuçları verilen deneylerde hazırlanan beş borik asit çözeltisi, reçine ile temas ettirilmeden, doğrudan kristallendirilmiştir. Sonuçlardan beş deneyde de sülfat konsantrasyonundaki değişimin birbirine yakın oranlarda olduğu görülmektedir. Ayrıca bu deneyler sonunda, sülfat konsantrasyonundaki değişim miktarları, Purolite C100E reçinesi kullanılarak yapılan deneyler sonundaki değişim miktarlarına oldukça yakın değerlerdir.

Sülfat konsantrasyonundaki değişimin kullanılan reçine miktarına ve temas süresine bağlı olmaması ve reçine kullanılmadan yapılan deneyler sonucunda elde edilen sülfat giderimi ile reçine kullanılarak yapılan deneyler sonunda elde edilen sülfat giderimi oranlarının oldukça yakın olmasından iki sonuç çıkartılabilir;

- 1- Na⁺ formunda ki Purolite C100E reçinesi, deneylerin yapıldığı koşullarda, sülfat gideriminin de etkin olmamıştır
- 2- Sülfat konsantrasyonundaki azalma, borik asitin suda çözünmesi ve tekrar kristallendirilmesi sonucu meydana gelmektedir.

Çizelge 5.5' de sonuçları verilen deneylerde borik asit çözeltileri, farklı miktarlardaki Purofine PFC100H reçineleri ile 20 dakika süre ile temas ettirilmiştir. Sonuçlardan, beş deneyde de, sülfat konsantrasyonundaki değişimin, başlangıç sülfat konsantrasyonuna göre, birbirine yakın oranlarda olduğu ve reçine miktarına bağlı olmadığı görülmektedir. Ayrıca, bu deneyler sonundaki sülfat konsantrasyonundaki değişim miktarları, reçine kullanılmadan yapılan deneyler sonundaki değişim miktarlarına da oldukça yakın değerlerdir. Buda H⁺ formunda olan Purofine PFC100H reçinesinin de deneylerin yapıldığı koşullarda etkili olmadığını göstermektedir.

Borik asit içerisindeki sülfat safsızlığının giderilmesinde, borik asidin suda çözülerek tekrar kristallendirilmesi ise oldukça etkin olmuştur. Deneyler sonunda borik asit içerisindeki sülfat safsızlığı % 80 ile % 90 arasında değişen oranlarda giderilebilmiştir. Ancak işletme açısından bakıldığında, tekrar kristallendirme işleminin önemli ek maliyetler getireceği düşünülmektedir. Bunlar, uygun sıcaklığa ısıtılacak çözelti hazırlama tankı, ikinci bir kristalizasyon ünitesi gibi ek ekipmanlarla ilgili yatırım ve işletme giderleri, çözelti hazırlamada kullanılacak su ile ilgili yatırım ve işletme giderleri gibi ek maliyetlerdir. Sonuç olarak, tekrar kristallendirme işleminin sülfat giderme konusunda ekonomik bir yöntem olmayacağı düşünülmektedir. Borik asit içerisindeki sülfat safsızlığının giderilmesi çalışmaları, prosesin kristalizasyon aşamasından önceki kısımlarında yapılmalıdır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- [1] Bayrak, D., Bozbeyoğlu, F., Çağlan, D., Cengiz, İ. ve Çelebi, A., 2001, Özelleştirmenin odağındaki bor, TMMOB Jeoloji Mühendisleri Odası, 77 s.
- [2] Sarıız, K. ve Nuhoglu, İ., 1992, Endüstriyel hammadde yatakları ve madenciligi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, 452 s.
- [3] Lagowski, J., J., 1997, Mcmillan encyclopedia of chemistry, Mcmillan, New York, 1, 366 p.
- [4] KESK/ESM, TMMOB Jeoloji, Kimya, Metalurji Mühendisleri Odaları, 2003, Bor, Ankara, 330 s.
- [5] DPT, 2001, VIII. Beş yıllık kalkınma planı madencilik özel ihtisas komisyonu raporu endüstriyel hammaddeler alt komisyonu kimya sanayi hammaddeleri çalışma grubu raporu cilt II, Ankara, 179 s.
- [6] Kılıç, A., M., 2004, Bor madeninin Türkiye açısından önemi ve gelecekteki yeri, II. Uluslar arası Bor Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 31-41.
- [7] Miessler, G., L. and Tarr, D., A., 2002, İnorganik kimya, (Çev. N. Karacan ve P. Gürkan), Palme Yayıncılık, Ankara, 642 s.
- [8] Greenwood, N., N. and Earnshaw, A., 1998, Chemistry of elements, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1341 p.
- [9] Lide, D., R., 1999, CRC Handbook of chemistry and physics, CRC Press, New York, 2000 p.
- [10] Ediz, N. ve Özdağ, H., 2001, Bor mineralleri ve ekonomisi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 2, 133-151.
- [11] www.etimaden.gov.tr
- [12] Türkiye Sınai Kalkınma Bankası A.ř., 1980, Bor ve bor bileşikleri kimya sektör araştırması, İstanbul, 193 s.
- [13] DPT, 1995, VII. Beş yıllık kalkınma planı madencilik özel ihtisas komisyonu endüstriyel hammaddeler alt komisyonu kimya sanayi hammaddeleri çalışma grubu raporu, Ankara, 215 s.
- [14] Helvacı, C., 2003, Türkiye borat yatakları jeolojik konumu, ekonomik önemi ve bor politikası, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 5, 1, 4-41.
- [15] Çalık, A., 2002, Türkiye'nin bor madenleri ve özellikleri, Mühendis ve Makine Dergisi, 508.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [16] Acarkan, N., 2002, Bor ürün çeşitleri ve kullanım alanları, I. Uluslar arası Bor Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 1-5.
- [17] Akıcıoğlu, A., 1992, Arsenikli kolemanit cevherinden borik asit üretimi, Yüksek lisans tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 51 s.
- [18] Tolun, R., 1981, Anorganik bor bileşikleri ve üretim teknolojisi, TÜBİTAK Kimya Araştırma Bölümü, Gebze, 65 s.
- [19] Sevim, F., Okur, H., Demir, F., Mergen, A. ve Bilen, M., 2002, Termogravimetrik verilerden borik asitin dehidratasyon kinetiği, I. Uluslar arası Bor Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 84-91.
- [20] Yavaşoğlu- Taylan, N., Gürbüz, H., Özcan, Ö., Sayan, P., Gür, G. ve Bulutçu, A., N., 1998, Kalsiyum sülfatın borik asit çözeltilerinde çözünürlüğü ve çözünürlük üzerinde $MgSO_4$ ile H_2SO_4 ' in etkisi, III. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi Bildiriler Kitabı, 1084-1089.
- [21] Gürbüz, H., Özgüder, S., Yavaşoğlu-Taylan, N., Sayan, P. ve Bulutçu, A., N., 1998, Kolemanitin borik asit çözeltilerinde çözünürlüğü, III. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi Bildiriler Kitabı, 1259-1264.
- [22] Civelekoğlu, H., Tolun, R. ve Bulutçu, N., 1987, İnorganik teknolojiler 1, İstanbul Teknik Üniversitesi Maden Fakültesi, 307 s.
- [23] Şarda, D., 1994, Bor minerallerinden borik asit üretimi, Yüksek lisans tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 99 s.
- [24] Tolun, R., Göksu, M. ve Okay, G., 1974, Bor minerallerinden hidroklorik asit kullanılarak borik asit üretimi, TÜBİTAK Mühendislik Araştırma Grubu Proje no : 323, Ankara, 17 s.
- [25] Kalafatoğlu, İ., E., Örs, N., Konukman, A., E. ve Özdemir, S., S., 2000, Borik asit üretiminde ürün saflığının iyon değiştirici reçine kullanılarak artırılması, IV. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi Bildiriler Kitabı, 550-555.
- [26] Geankoplis, C.,J., 1993, Transport processes and unit operations, Prentice-Hall International, New Jersey, 921 p.
- [27] American Water Works Association and American Society of Civil Engineers, 2004, Water treatment plant design, McGraw-Hill Comp., New York.
- [28] Orhun, Ö., 1997, Zeolitlerde iyon değişimi, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir, 53s.
- [29] DeSilva, J., 1999, Essentials of ion exchange, 25 th Annual WQA Conference.
- [30] Göde, F., 2002, Reçinelerle ağır metal adsorpsiyonu ve atık sulara uygulanması, Doktora tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 119 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

[31] Gündüz, T., 1999, İnrümental analiz, Gazi Kitabevi, Ankara, 607 s.