

Kolemanitin HCl-H₂O, HCl-C₂H₅OH-H₂O ve HCl-C₂H₅OH Çözücü Ortamlarındaki Davranış

Dissolution Behaviour of Colemanite in HCl-H₂O, HCl-C₂H₅OH-H₂O and HCl-C₂H₅OH Solvent Systems

t Girgin, M. Ayabak

Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, 06532, Ankara

ÖZET: Bu çalışmada, kolemanitin 6M HCl derişimindeki HCl-H₂O, HCl-C₂H₅OH-H₂O ve HCl-C₂H₅OH çözücü ortamlarındaki davranışını incelenmiştir. Yalnızca 6M HCl çözeltisi ile gerçekleştirilen tepkimelerde katı faz olarak borik asit oluşmakta ve sıcaklık artışı kolemanitin toplam çözünürlüğünü artırmaktadır. Hacimce %25 ve %50 etanol içeren HCl-C₂H₅OH-H₂O ortamında (HCl=6M) gerçekleştirilen tepkimelerde de benzer bir eğilim gözlenmekte ve ortamdaki suyun etkisi ile büyük ölçüde katı borik asit oluşmaktadır. Karışık sulu çözeltilerdeki alkol oranının %75'e yükselmesi durumunda eğilim değişmeye başlamakta ve katı borik asit yanında etil borat (B(C₂H₅O)₃) da oluşmaktadır. Çözücü olarak HCl-C₂H₅OH kullanılması durumunda eğilim iyice değişmekte ve oluşan etil borat miktarının artışına bağlı olarak çözelti fazında kalan bor miktarı oldukça artarken katı borik asit oluşumu da aynı oranda azalmaktadır. Hidroklorik asit kullanılarak yapılan çalışmada, 30°C sıcaklıkta yaklaşık %90,2 olan toplam tepkime verimi 70°C sıcaklıkta %95,6'ya ulaşmaktadır. Borun en fazla oranda çözelti forada tutulması için en uygun çözücünün HCl-C₂H₅OH ve en uygun sıcaklığın da 50°C olduğu anlaşılmış ancak bu koşullarda toplam tepkime veriminin %89,3 dolaylarında kaldığı anlaşılmıştır. Buna karşılık, 50°C sıcaklıkta %75 etanol içeren HCl-C₂H₅OH-H₂O ortamının toplam tepkime açısından en uygun koşulu sağladığı ve toplam verimin de %99 dolaylarına çıktığı görülmüştür.

ABSTRACT: In this study, the behaviour of colemanite in HCl-H₂O, HCl-C₂H₅OH-H₂O ve HCl-C₂H₅OH solvents at 6M HCl concentration was investigated. In the reactions performed with 6M HCl, boric acid is formed as a solid phase and solubility of colemanite is increased with increase of temperature. Similar behaviour was observed in HCl-C₂H₅OH-H₂O solvents (HCl=6M) containing 25% and 50% ethanol by volume and the formation of solid boric acid was dominated due to the presence of water in the medium. The behaviour was started to change with increase of ethanol to 75% in the mixed-aqueous solvents and ethyl borate (B(C₂H₅O)₃) was also formed together with solid boric acid. The behaviour is completely changed in HCl-C₂H₅OH medium and with increase of ethyl borate formation, the amount of boron in solution is increased and a corresponding decrease in the amount of solid boric acid is observed. In the experiments performed with hydrochloric acid, the reactivity of boron increases from 90.2% at 30°C to 95.6% at 70°C. Maximum amount of boron in solution phase was observed in HCl-C₂H₅OH solvent system at 50°C, but the total recovery was limited to 89.3%. On the other hand, maximum recovery of 99% was achieved at 50°C in 75% ethanol containing HCl-C₂H₅OH-H₂O solvent system.

1. GİRİŞ

Kolemanit cevher ve konsantreleri doğrudan veya bir kalsinasyon işlemini takiben borik asit üretiminde kullanılmaktadırlar. Bu amaçla en çok kullanılan çözücüler sülfürik (Balkan ve Tolun,

1979; Polendo-Lorendo, 1988) ve hidroklorik (Tolun ve ark., 1974) asitler olmakla birlikte amonyak-amonyum bikarbonat veya amonyum karbonat (Gedikbey ve ark., 1978), amonyum sülfat (Dwyer, 1963), karbon dioksit (Çakaloz ve ark., 1975; Ata ve ark., 2000), kükürt dioksit (Wiseman,

/Girgin, M. Ayabak

1950; Küçük ve ark., 2002), sulu asetik asit çözeltisi (Özmetin ve ark., 1996) ve fosforik asitin (Temur ve ark., 2000) de çözücü olarak kullanılabilirliği denenmiştir.

Çözücü olarak sülfürik asit kullanıldığında tepkime ürünü olarak katı kalsiyum sülfat ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) ve borik asit oluşmaktadır. Ancak normal koşullarda çözünürlüğü çok yüksek olmadığı için borik asidin önemli bir kısmı da katı faz olarak oluşmaktadır. Tepkime sonucu oluşan her iki ürün de katı faz oluşturdukları için, tepkime mekanizması difüzyon kontrollü olmakta (Imamutdinova ve Kol'tsov, 1978) ve tepkimenin sonlanması olumsuz yönde etkilenmektedir. Ayrıca, her iki fazın katı oluşu tepkime sonunda birbirlerinden ayrılmayı da zorlaştırmaktadır. Bu zorlukları gidermek için tepkime 80-90°C sıcaklıkta gerçekleştirilerek oluşan borik asidin çözelti fazında tutulması sağlanmakta ve $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 'm filtrasyon yoluyla ayrılmasını takiben soğutma yoluyla borik asit kristallendirilmektedir (Çetin ve ark., 2001). Başka bir ifade ile yüksek verim sağlanması için pH ve sıcaklığın denetim altında tutulması gerekmektedir. Çözücü olarak hidroklorik asit kullanılması durumunda ise katı ürün olarak yalnızca borik asit oluşmakta ve filtrasyon yoluyla kolaylıkla ayrılabilir. Filtre keki sıcak su ile yıkanarak borik asit çözeltiliye alınmakta ve soğutma yoluyla kristalize edilerek ürün kazanılmaktadır.

Mineral asitleri kullanılarak borik asit üretimi dikkate alındığında, asit derişimi artışı ile borik asidin çözünürlüğünün azaldığı (Linke ve Siedell, 1958) ve buna karşılık, borik asidin alkol çözeltilerindeki çözünürlüğünün sulu ortam koşuUanna kıyasla daha yüksek olduğu bilinmektedir (Nies, 1964). Ancak, alkol çözeltilerinde su bulunması durumunda borik asidin çözünürlüğü önemli oranlarda azalmaktadır. Bu çalışmada kolemanitin $HCl-H_2O$, $HCl-C_2H_5OH-H_2O$ ve $HCl-C_2H_5OH$ ortamlarındaki tepkime davranımları incelenmiş ve borik asit eldesine yönelik bir değerlendirme yapılmıştır.

2. DENEYSSEL ÇALIŞMALAR

2.1 Malzemeler ve Çözücülerin Hazırlanması

Deneyselerde, 24 saat oda sıcaklığında kurutulduktan sonra 0.14 mm'nin altına öğütülmüş %43 B_2O_3

tenörlü Emet Kolemanit konsantresi, Merck kalitede hidroklorik asit, sülfürik asit ve mutlak etanol kullanılmıştır.

Bir kapiler tüple, derişik sülfürik asit*çözeltisi üzerine derişik hidroklorik asit ilave edilerek üretilen HCl gazı ile mutlak etanol doyurularak stok $HCl-C_2H_5OH$ çözücüsü hazırlanmıştır. Stok çözeltinin HCl derişimi mutlak etanol ilavesiyle ayarlanarak $HCl-C_2H_5OH$ çözeltileri hazırlanmıştır. $HCl-C_2H_5OH-H_2O$ çözeltileri ise stok çözeltinin su ve mutlak etanol ile seyreltilmesi veya derişik hidroklorik asit çözeltisinin mutlak etanol ile seyreltilmesi yoluyla hazırlanmıştır.

2.2 Tepkime Düzenegi ve Analizler

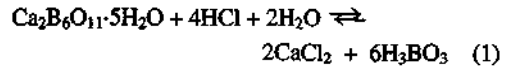
Tepkimeler manyetik kaşıntıncılı bir elektrikli ısıtıcı üzerine yerleştirilmiş üç girişli 250 ml hacminde Pyrex bir tepkime kabında gerçekleştirilmiştir. Girişlere bir geri soğutucu, bir termometre ve sıcaklığı $\pm 0.5^\circ C$ hassasiyette kontrol edebilecek bir termoçift yerleştirilmiştir.

Stok $HCl-C_2H_5OH$ çözeltilerinin HCl derişimüeri Volhard yöntemi ile klorür analizleri yapılarak belirlenmiştir. Kalsiyum ve bor analizleri ise sırasıyla EDTA ve $NaOH$ titrasyonu ile yapılmıştır (Furman, 1938).

2.3 Deneysel Yöntem

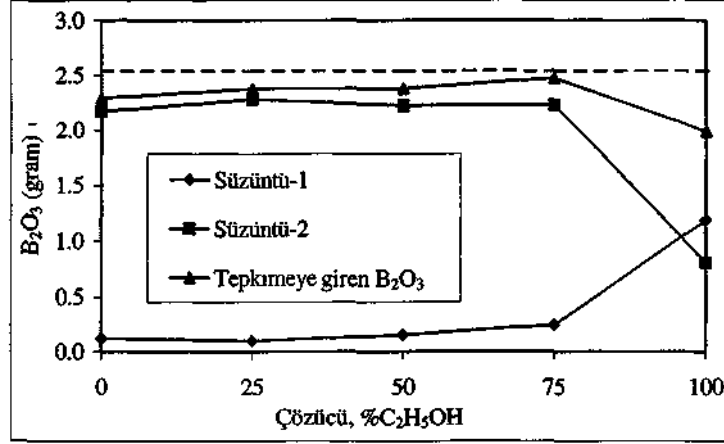
5,9317 g kolemanit konsantresi (2,54g B_2O_3) tepkime kabına yerleştirilerek kaü(g)/sıvı(ml) oram 0,5 olacak şekilde su ve/veya etanol ilave edilmiştir. Karışım tüm katılar askıda kalacak şekilde sabit kaşıntı hızında 15 dakika süreyle kaşıntılmış ve pH ölçümleri yapılmıştır. Sonra, öngörülen stokiyometrik miktara ulaşana kadar, 10 dakika aralıklarla 2 ml hacminde çözücü ilave edilmiş ve tepkimenin tamamlanması için 40 dakika daha kaşıntımaya devam edilmiştir. Tepkime bitiminde kaşıntı oda sıcaklığına soğutulmuş ve Whatman 42 filtre kağıdı kullanılarak katı kısım çözeltiliden (Süzüntü-1) ayrılmıştır. Oluşan katı borik asidi çözeltiliye almak için kaü kısım sıcak su ile yıkanmış ve filtrasyon yoluyla çözeltili (Süzüntü-2) katı kısımdan ayrılmış ve kalan artık 105°C sıcaklıkta 2 saat süreyle kurutulmuştur. Süzüntüler ve en son katı artıktaki bor ve kalsiyum analizleri yapılarak etkileşim derecesi belirlenmiştir.

3. DENEYSEL SONUÇLAR

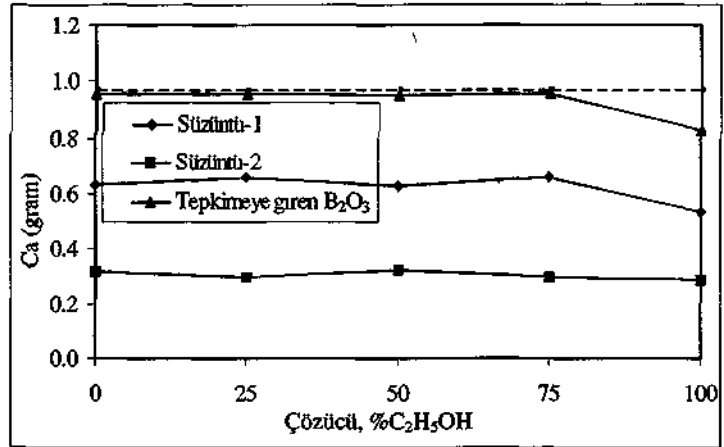


Kolemanit konsantrisi ile HCl-H₂O, HCl-C₂H₅OH-H₂O (%25 C₂H₅OH v/v), HCl-C₂H₅OH-H₂O (%50 C₂H₅OH v/v), HCl-C₂H₅OH-H₂O (%75 C₂H₅OH v/v) ve HCl-C₂H₅OH çözücüleri kullanarak, Tepkime-1 uyarınca 30°C, 50°C ve 70°C sıcaklıklarda deneyler yapılmıştır.

Şekil 1 ve 2, kalsiyum ve bor analizlerine bağlı olarak kolemanit konsantrisinin yukarıda belirtilen çözücülerde 30°C sıcaklıktaki etkileşim eğilimini vermektedir.



Şekil 1. 30°C sıcaklıkta kolemanitteki borun davranımı



Şekil 2. 30°C sıcaklıkta kolemanitteki kalsiyumun davranımı.

Şekil 1'den görüldüğü gibi tepkime sonucu çözelti fazında kalan bor miktarında (Süzüntü-1) çözücüdeki alkol oranı %75 olana kadar önemli bir değişim olmamakta ve önemli oranda katı borik asit oluşumu gerçekleşmektedir. Ancak, alkol

oranının %75'i aşması durumunda olay tersine dönmekte ve katı borik asit oluşumunda önemli bir azalma olarak çözelti fazında kalan bor miktarında önemli bir artış olmaktadır. Süzüntü-1 ve Süzüntü-2'deki bor miktarları dikkate alınarak yapılan toplu

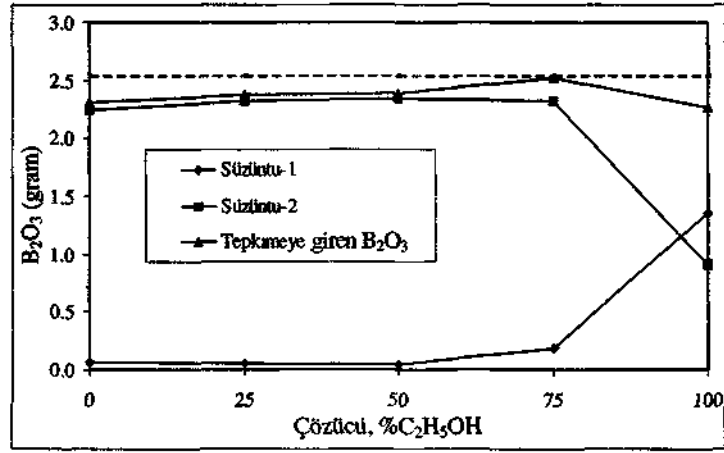
I. Girgin, M. Ayabak

değerlendirmede, HCl-H₂O ortamında %90,24 olan toplam reaktivite çözücüdeki alkol oranının %75'e çıkması ile HCl-C₂H₅OH-H₂O ortamında %97,44'e ulaşmakta ve HCl-C₂H₅OH ortamında azalma eğilimi göstererek %78,27'ye düşmektedir.

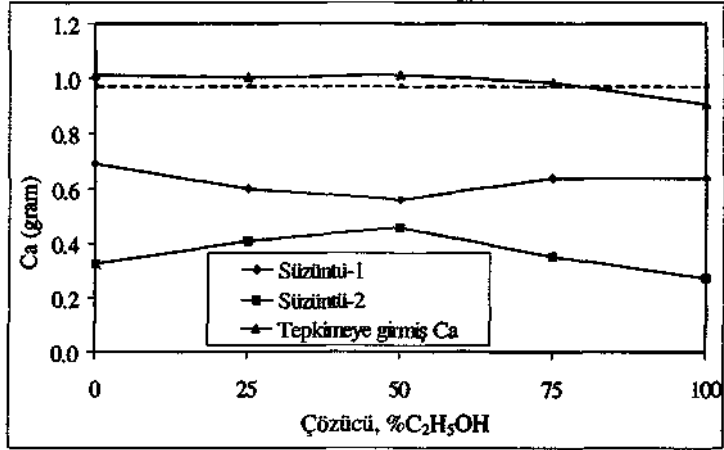
Şekil 3 ve 4'te 50°C sıcaklıktaki tepkime eğilimi verilmiştir. 30°C sıcaklıktakine benzer bir davranım gözlenmekte, HCl-H₂O ortamında %91,14 olan reaktivite, %75 C₂H₅OH içeren HCl-C₂H₅OH-H₂O

ortamında %99,06'ya çıkmakta ve HCl-C₂H₅OH ortamında da %89,29'a düşmektedir.

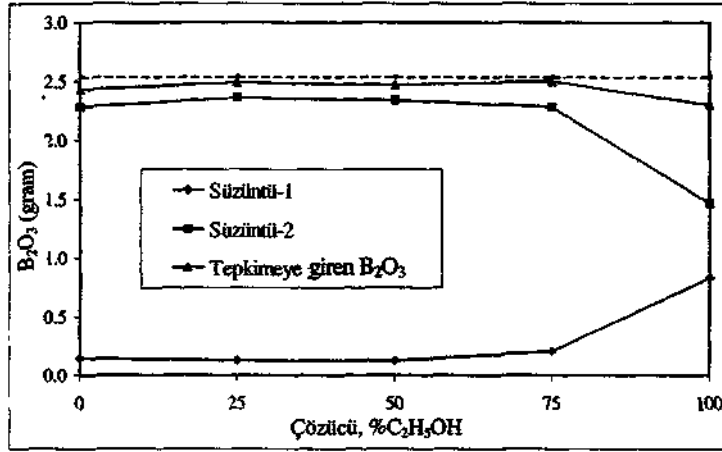
Şekil 5 ve 6'da 70°C sıcaklıktaki tepkime eğilimi verilmiştir. Görüldüğü gibi HCl-H₂O ortamında %95,59 olan reaktivite, %75 C₂H₅OH içeren HCl-C₂H₅OH-H₂O ortamında %98,31'e çıkmakta ve HCl-C₂H₅OH ortamında da %90,79'a düşmektedir. Süzüntü-1'de bor miktarı artması ve Süzüntü-2'deki azalmalar 30°C ve 50°C sıcaklıklardaki kadar olmamaktadır.



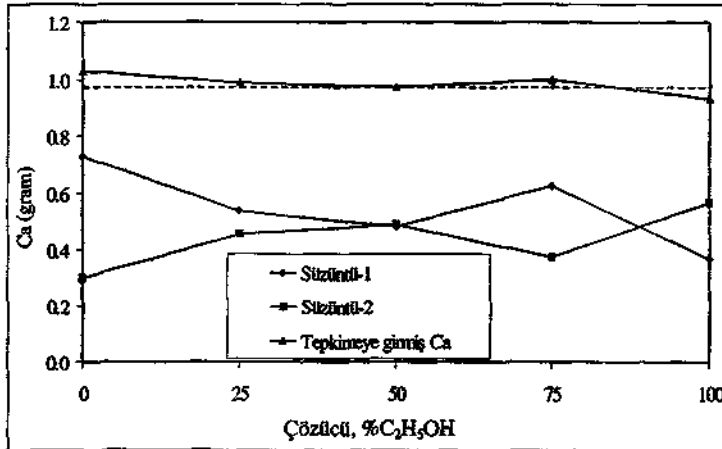
Şekil 3. 50°C sıcaklıkta kolemanitteki borun davranımı



Şekil 4. 50°C sıcaklıkta kolemanitteki kalsiyumun davranımı.



Şekil 5. 70°C sıcaklıkta kolemanitteki borun davranımı

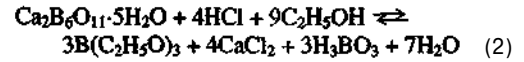


Şekil 6. 70°C sıcaklıkta kolemanitteki kalsiyumun davranımı

4. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Yalnızca 6M HCl çözeltisi ile gerçekleştirilen tepkimelerde katı faz olarak borik asit oluşmakta (Süzüntü-2), sulu ortamda borik asidin çözünürlüğüne bağlı olarak bir miktar bor çözelti fazında (Süzüntü-1) kalmakta ve sıcaklık artışı kolemanitin toplam çözünürlüğünü artırmaktadır. %25 ve %50 etanol içeren HCl-C₂H₅OH-H₂O ortamında (HCl=6M) gerçekleştirilen tepkimelerde de HCl ortamındaki tepkimelere benzer bir eğilim gözlenmekte ve ortamdaki suyun etkisi ile büyük ölçüde katı borik asit oluşumu başlan olmaktadır. Karışık sulu çözeltilerdeki alkol oranının %75'e

yükselmesi durumunda eğilim değişerek katı borik asit yanında etil borat (B(C₂H₅O)₂) da oluşmaya başlamaktadır (Tepkime-2).



Çözücü olarak HCl-C₂H₅OH kullanılması durumunda eğilim iyice değişmekte ve oluşan etil borat miktarının artmasına bağlı olarak çözelti fazında kalan bor miktarı oldukça artarken katı borik asit oluşumu da aynı oranda azalmaktadır. Çözücü ortam susuz olmakla birlikte kolemanitin kristal suyu ve tepkime sonucu oluşan su ortamda katı

/L. Girgin, M. Ayabak

borik asit oluşumuna neden olmaktadır. HCl-C₂H₅OH ortamında borun büyük ölçüde çözelti fazında tutulabilmesi için en uygun sıcaklığın 50°C olduğu görülmektedir. 70°C sıcaklıkta ise çözelti fazındaki bor miktarında azalma olmaktadır. Bu azalmayı, 50°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda CaCl₂-3C₂H₅OH şeklinde bir kristallerime oluşu (Linke ve Seidel, 1958) ile açıklamak mümkündür. Deneysel olarak CaCl₂-3C₂H₅OH oluşumu belirlenmemiş olmakla birlikte, 70°C sıcaklıkta katı fazdaki kalsiyum miktarının artışı (Şekil-6) bu olasılığı doğrulamaktadır.

Sonuç olarak, yalnızca HCl kullanılması durumunda 30°C sıcaklıkta yaklaşık %90,2 olan toplam tepkime verimi 70°C sıcaklıkta %95,6'ya ulaşmaktadır. Borun en fazla oranda çözelti fazında tutulması için en uygun çözücünün HCl-C₂H₅OH ve en uygun sıcaklığın da 50°C olduğu anlaşılmış ancak bu koşullarda toplam tepkime verimi %89,3 dolaylarında kaldığı belirlenmiştir. Buna karşılık, 50°C sıcaklıkta %75 etanol içeren HCl-C₂H₅OH-H₂O ortamı toplam tepkime açısından en uygun koşulu sağlamak ve toplam tepkime verimi %99 dolaylarına çıkmaktadır.

Bu çalışma sonuçları, etil borat-etanol azeotropu (B(OC₂H₅)-C₂H₅OH) oluşumu da dikkate alınarak (Steinberg, 1964), daha yüksek sıcaklık (80-90°C) ve alkol derişimlerinde kolemanitteki borun tümünün susuz HCl-C₂H₅OH ortamında çözelti fazında tutulabileceğini göstermektedir. Böyle bir durumda kaynama noktası 76,6°C olan azeotropun eş zamanlı olarak kazamlabilmesi ve su ile hidroliz yoluyla çok saf borik asit elde edilebilmesi mümkün görünmektedir. Bu yöndeki çalışmalar halen sürdürülmektedir.

KAYNAKLAR

- Ata, O.N., Çelik, S., Çopur, M. ve Çelik, C. 2000. *Determination of the Optimum Conditions for Boric Acid Extraction with Carbon Dioxide Gas in Aqueous media from Colemanite Containing Arsenic*, Ind. Eng. Chem. Res., No. 39,488-493.
- Balkan, A. ve Tolun, R. 1979. *Kolemanitten Borik Asit Üretiminde Jips Oluşumundaki Etkenler*, TÜBİTAK Marmara Bilimsel ve Endüstriyel
- Araştırma Enstitüsü-Kimya Araştırma Ünitesi, Proje No:0718017801, Gebze 60 s.
- Çakaloz, T., Baykara, H., Metin, L. ve Baç, N. 1975. *Kalsine kolemanitten Karbonasyon Yolu ile Borik Asit Üretimi*, TÜBİTAK Projesi No: MAG-234,47 s.
- Çetin, E., Eroğlu, İ. ve Özkar, S. 2001. *Kinetics of Gypsum Formation and Growth During the Dissolution of Colemanite in Sulfuric Acid*, J Crystal Growth, No.231,559-567.
- Dwyer, T.E. 1963. *Recovery of Boron Compounds from Boron-Containing Ores*, US3103412.
- Furman, N. H. (ed.), 1938, *Scott's Standard Methods of Chemical Analysis*, Volume-1, Fifth Edition, D. Van Nostrand Comp., Inc., 245-260
- Gedikbey, T., Gülensoy, H. ve Civelekoğlu, H. 1978. *Türkiye'deki Çeşitli Bor Cevheri Rezervleri ile Bunlardan Borik Asit Üretimi Konusundaki Alternatiflerin Değerlendirilmesi*, Kimya ve Sanayi, No.26,113,13-32.
- Imamutdinova, V.M. ve Kol'tsov, S.1.1978. *Role of Films of the Reaction Products in the Acid Dissolution of Borates*, J Applied Chemistry of USSR, No.51,2,249-251.
- Küçük, Ö., Kocakerim, M.M., Yartaşı, A. ve Çopur, M. 2002. *Dissolution of Kestelek's Colemanite Containing Clay Minerals in Water Saturated with Sulfur Dioxide*, Ind. Eng. Chem. Res., No.41,2853-2857.
- Linke, W., F. ve Seidel, A. 1958. *Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds*, D.Wan NostrandInc, NewYork, 4. Baskı, Cilt 1, 261-282.
- May, F.H., Levasheff, V.V. ve Hammar, H.N. 1958. *Recovery of Boric Acid from Trimethyl Borate*, US2833623.
- Nies, P.N. 1964. *Boron Oxides, Boric Acid, and Borates*, in Kirk-Ofhmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley and Sons, Inc., NY, 2nd Edition, Vol.3, 608-652.
- Özmetin, C, Kocakerim, M.M., Yapıcı, S. ve Yartaşı, A. 1996. *A Semiempirical Kinetic*

Model for Dissolution of Colemanite in Aqueous CH₃COOH Solutions, Ind. Eng. Chem. Res., No.35, 2355-2359.

Polendo-Loredo, J. 1988. *Process for the Obtainment of Boric Acid from Colemanite and/or Howlite Minerals*, US4756894.

Schlesinger, H.I., Brown, H.C., Mayfield, D.L. ve Gilbreath, J.R. 1953. *Procedures for the Preparation of Methyl Borate*, J American Chemical Society, No.75,213-215.

Steinberg, H. 1964. *Organoboron Chemistry*, Interscience Publ., NY, Vol 1, p.39.

Temur, H., Yartaşı, A., Çopur, M. ve Kocakerim, M.M. 2000. *77te Kinetics of Dissolution of Colemanite in H₃PO₄ Solutions*, Ind. Eng. Chem. Res., No.39,4114-4119.

Tolun, R., Göksu, M. ve Okay, G. 1974, Bor Minerallerinden Hidroklorik Asit Kullanarak Borik Asit Üretimi, TÜBİTAK, Proje No: MAG-323,17 s.

Wiseman, J. 1950. *Process for the Manufacture of Boric Acid*, US2531182.

