

Tinkalden Borik Asit Üretimi

A. Mergen, H. Demirhan, M. Bilen, H. Cebi & M. Gündüz
Eti Holding A.Ş., Ar-Ge Dairesi Başkanlığı, İstanbul Yolu Üzeri 9. kın Güvercinlik, Ankara, TÜRKİYE.

ÖZET: Bu çalışmada, Eti Bor A.Ş. Genel Müdürlüğü'ne bağlı Kırka Boraks İşletmesi ürünü tüvenan tinkal ve Eti Bor A.Ş. Bandırma Bor ve Asit Fabrikalarında üretilen boraks dekahidrat kullanılmak suretiyle borik asit üretimi laboratuvar ölçeğinde yapılmıştır. Ayrıca, endüstriyel uygulamalardaki çözelti yoğunlukları da dikkate alınarak 1240 g/l yoğunluğa sahip derişik ve 1180 g/l yoğunluğa sahip zayıf çözelti kullanılmak suretiyle borik asit üretim çalışmaları da gerçekleştirilmiştir. Yapılan laboratuvar çalışmasında elde edilen borik asit verim değerleri oldukça yüksektir. Üretilen borik asit rafinasyon işlemine tabi tutularak sülfat ve sodyumca düşük, yüksek saflıkta borik asit üretimi gerçekleştirilmiştir.

ABSTRACT: In this study, boric acid was produced by using run of mine tincal, produced by Kırka Boron Works which is a subsidiary of Eti Bor A.Ş., and from boraks decahydrate, a product of Bandırma Boron and Acid Factories of Eti Bor A.Ş. In addition, by taking the solution densities used in the industrial applications into consideration, saturated borax solution with a density of 1240 g/l and a weak borax solution with a density of 1180 g/l were used for boric acid fabrication. Boric acid production yield is high. A high purity boric acid with low sulphate and sodium was produced after refining.

1 GİRİŞ

Türkiye'de borik asit üretimi Eti Holding A.Ş. bünyesindeki Eti Bor A.Ş. Genel Müdürlüğü'ne bağlı Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletme Müdürlüğü'nde kolemanit konsantresi kullanılarak yapılmaktadır. Ancak, ülkemizin rezerv açısından zengin olan diğer bor bileşikleri tinkal konsantresinin kullanılması durumunda, borik asit üretimi için kullanılan sülfürik asit tüketiminin %33 oranında azalacağı ve kolemanit kullanımı sırasında yan ürün olarak elde edilen jipsin oluşturduğu süzme problemi ve atık problemlerinin ortadan kalkacağı düşünülmektedir. Ayrıca tinkalden, sülfürik asit kullanılarak borik asit üretimi sırasında yan ürün olarak elde edilen sodyum sülfatın kağıt ve deterjan sanayinde kullanımı mümkündür. Kolemanitten borik asit üretiminin getirdiği bazı problemler dikkate alınarak, tinkalden borik asit üretimi prosesinin uygulanabilirliğine yönelik laboratuvar çalışmaları yapılmıştır.

Tinkal cevheri ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) Eskişehir İline bağlı Kırka ilçesindeki sahalarda üretilmektedir.

Ocaktan çıkarıldığında ortalama %20-29 B_2O_3 içeren cevherin, konsantratör tesisinde

zenginleştirilmesi ile %32 B_2O_3 içerikli konsantre üretilmektedir. Zenginleştirme; kırma, mekanik dağıtma ve boyuta göre sınıflandırma ile tinkal cevheri içinde bulunan gang minerallerinin ayrılması ve uzaklaştırılması esasına dayanır. Üretilen tinkal konsantresinin bir kısmı boraks pentahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ve boraks dekahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) üretimlerinde kullanılmakta ve kalan kısmı ise yurt dışına satılmaktadır.

Tinkal cevherindeki suda çözünmeyen maddeler, dolomit, kil ve genellikle üleksit halindeki bor tuzundan ibarettir. Cevher yatağının büyük bir kısmını oluşturan bileşik cevherin içerdiği suda çözünmeyen maddelerin % 50-60'nın montmorillonit ve dolomitten oluştuğu, tabakalı cevherde ise bu oranın dolomit lehine değiştiği ve dolomit yanında kalsitinde bulunabildiği belirtilmektedir.

Literatürde tinkal konsantresinden başlayarak borik asit eldesinde farklı bir çok yöntem uygulanmaktadır. Uygulanan bir yöntem tinkal konsantresinin nitrik asit veya klorik asit ile çözülerek borik asit elde edilmesidir (Balkan vd. 1979). Ancak kuvvetli asidik ortamdan dolayı kullanılan ekipmanların ömrü kısa olmakta, borik asit maliyeti artmaktadır. Diğer bir yöntem ise tinkal

konsantrisinin 80°C'daki sulu çözeltisinin elektrolizi ile borik asit üretilmesidir (Tolun vd. 1981). Fakat enerjisi sarfiyatı çok yüksek olduğundan yöntemin uygulaması şu an mümkün görülmemektedir. Bu nedenle, genelde tinkalden başlayarak borik asit eldesinde sülfirik asit kullanılmıştır.

Literatürde sülfirik asit kullanılarak tinkalden borik asit ve sodyum sülfat üretiminde genel olarak iki farklı yöntem uygulanmaktadır. Birinci yöntem sodyum sülfatın sıcakta üretimini kapsamaktadır (Taylor 1953, Taylor 1956, Newman 1932). Bu yöntemde dayanılan temel nokta borik asitin çözünürlüğünün sıcaklıkla artması (100°C'a kadar), sodyum sülfatın çözünürlüğünün ise yaklaşık 33°C'a kadar artması, fakat bu sıcaklıktan sonra hafifçe azalmasıdır. Bu yöntemde sodyum sülfatın, yüksek sıcaklıkta (95-99°C) çözeltiden borik asit kristallendirilmeden önce kristallendirilmesiyle veya çözeltide borik asit düşük sıcaklıklarda (35-45°C) kristallendirildikten sonra, çözeltinin tekrar kaynatılarak suyunun buharlaştırılıp sodyum sülfata doymun hale getirilmesinden sonra sodyum sülfatın kristallendirilmesi yoluyla elde edilmektedir.

Uygulanan ikinci yöntem ise sodyum sülfatın borik asit çözeltisinden soğukta kristal lendirilerek ayrılmasını öngörmektedir (Bedri & Tolun 1979). Bu yöntemde sodyum sülfat, çözeltide borik asit kristalleri elde edildikten sonra çözeltinin daha düşük sıcaklıklara soğutulması ile elde edilir. Burada elde edilen sodyum sülfat dekahidrat halindedir. Sodyum sülfat dekahidrat fazla bir kullanım alanına sahip olmadığından yüksek sıcaklıklara ısıtılarak susuz hale getirilmesi gerekmektedir. Bu ise sistemin dezavantajı olup, ilave bir proses maliyeti anlamına gelmektedir. Ayrıca, soğukta uygulanan yöntemde borik asit eldesinden sonra sodyum sülfat eldesi için kullanılacak çözelti içerisindeki fazla asidin çeşitli ilaveler ile (örneğin, saf boraks dekahidrat, metaborat, sodyum hidroksit) nötr hale getirilmesi gerekmektedir. Bunun nedeni, sodyum sülfatın kristalisasyonunun nötral ortamda yapılması zorunluluğu ve proses evaporatörüne nötral çözelti döngüsü sağlamak amacıyla.

Bu çalışmada, borik asit üretiminde başlangıç hammaddesi olarak tüvenan tinkal, boraks dekahidrat ve endüstriyel ölçekte uygulanan 1240 g/l yoğunluğa sahip derişik çözelti ve 1180 g/l yoğunluğa sahip seyreltik çözelti kullanılmıştır. Borik asit üretiminde uygulanan yöntem sıcakta sodyum sülfat eldesine dayanmaktadır.

2 DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Kullanılan tüvenan tinkal kırka sahasından alınmıştır. Tüvenan tinkalin parça boyutları 10

mm'nin altındadır. Kullanılan boraks dekahidrat ise Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları Müdürlüğü'nden temin edilmiştir. Kullanılan tüvenan tinkalin ve boraks dekahidratın kimyasal analizleri Çizelge 1 ve Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 1. Tüvenan Tinkalin Kimyasal Analizi (%)

B ₂ O ₃	SiO ₂	R ₂ O	CaO	MgO	As
26.83	5.14	0.87	4.73	5.77	0.0013

Çizelge 2. Boraks Dekahidrat Kimyasal Analizi

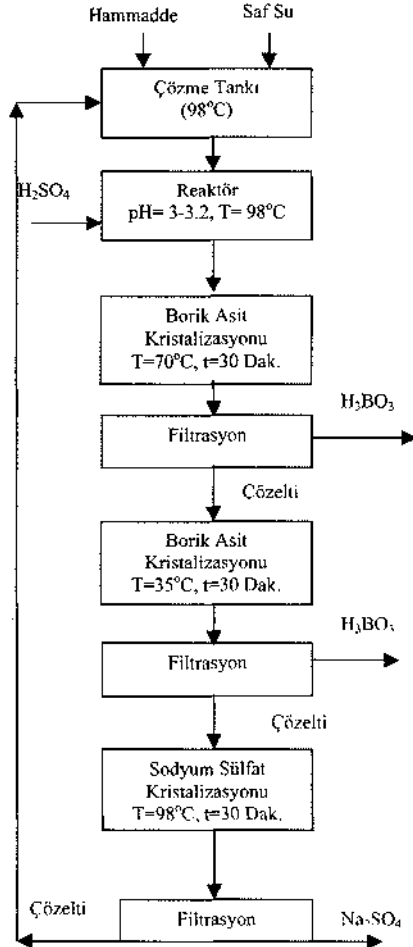
B ₂ O ₃	Na ₂ O	SO ₃	Cl	Fe
% 36.5	% 16.58	<70 ppm	<50 ppm	<10 ppm

Tüvenan tinkal ve boraks dekahidrata ilave olarak endüstriyel ölçekte uygulanan 1240 g/l yoğunluğa sahip derişik çözelti ve 1180 g/l yoğunluğa sahip seyreltik çözelti kullanılarak borik asit eldesi çalışmalarında yapılmıştır. Bu çözeltilerden borik asit üretim çalışması yapılmasının temel nedeni hali hazır durumda bu çözeltilerin endüstriyel ölçekte üretilmesi sebebiyledir. Borik asit üretiminde uygulanan akım şeması Şekil 1'de verilmiştir.

2.1 Çözeltiye Alma ve H₂SO₄ İlavesi

Tüvenan tinkal ve saf su kullanılarak 1/1, 1/2, 1/3 (g tinkal/g saf su) oranlarına tekabül edecek şekilde karışımlar hazırlanmıştır ve bu karışımlar 98°C'a ısıtılarak boraks çözeltiye alınmıştır. Bu safhada çözelti pH'ı 8-9 arasındadır. Elde edilen katı-çözelti karışımından katı, filtrasyonla ayrılmıştır. Filtrasyon gerçekleştirilirken çözeltinin soğuyarak içerisindeki boraksın kristallenmemesi için filtrasyon işlemi bir ısıtıcı üzerinde gerçekleştirilmiştir. Boraks dekahidrat kullanılarak borik asit üretiminde ise yine 1/1, 1/2 ve 1/3 oranlarında (g boraks dekahidrat/g saf su) karışımlar hazırlanarak boraks 98°C'da çözeltiye alınmıştır. Fakat boraks dekahidrat saf olduğundan çözeltinin filtre edilmesine gerek görülmemiştir. Derişik ve seyreltik çözeltiler kullanılarak yapılan deneylerde ise çözeltiler reaktör içerisinde 98°C'a ısıtıldıktan sonra çözelti içerisinde bulunabilecek çok ince taneli killerin ayrılması amacıyla filtrasyon işlemi uygulanmıştır.

Çözelti hazırlama safhasından sonra asit ilavesi ve kristalizasyon amacıyla çözelti, 1 litrelik bir hacme sahip ve etrafında gerekli ısıtma ve soğutma yapılmasına imkan verecek ceketli bir reaktör içerisine alınmıştır. Bir kreostat vasıtası ile reaktör içerisindeki çözelti sıcaklığı kontrol edilmektedir. Reaktöre alınan çözelti içerisinde pH metre ve sıcaklık probu daldırılarak hem sıcaklık hemde çözelti pH'ı ölçülmüştür. Çözelti pH'ını ve sıcaklığını kontrol etmek amacı ile Orion 720A marka bir pH Metre kalibre edilerek kullanılmıştır. 98°C'da bulunan 8-9 pH değerine sahip çözelti içerisine H₂SO₄ ilave edilerek pH değeri 3-3.2'ye düşürülmüştür. Bu esnada borik asit oluşmaktadır (Aytekin 1985).



Şekil 1. Ar-Ge Dairesi Başkanlığında Yapılan Çalışmada Uygulanan Akım Şeması.

Asit ilavesi esnasında çözelti karıştırıcı ile sürekli karıştırılmaktadır. Asit katıldıktan sonra çözelti 500 devir/dakika hızında 30 dakika süreyle reaksiyon oluşumunun tamamlanması amacıyla karıştırılmıştır. Deneylerde kullanılan sülfirik asit Merck firmasından alınmıştır (safiyet %95.1-98).

2.2 Borik Asit Eldesi

Asit katıldıktan sonra 98°C'da 30 dakika bekletilen çözeltiden borik asit kristalleri iki aşamada elde edilmiştir. Birinci aşamada, çözelti sıcaklığı 98°C'dan 70°C sıcaklığa düşürülerek çözelti 200 devir/dakika karıştırma hızında 30 dakika bekletilmiştir. Elde edilen borik asit kristalleri filtre edilmek suretiyle çözeltiden ayrılmıştır. Çözelti tekrar reaktöre geri boşaltılarak 70°C'da bulunan reaktör sıcaklığı ikinci bir borik

asit kristali eldesi için 35°C'a indirilmiştir. Bu sıcaklıkta çözelti 200 devir/dakika karıştırma hızında yaklaşık 30 dakika süreyle reaktörde bekletilmiştir. Elde edilen borik asit kristalleri aynı şekilde filtre edilerek çözeltiden ayrılmıştır.

2.3 Rafinasyon işlemi

Üretilen borik asidin safsızlığının giderilmesi amacıyla borik asit kristalleri rafinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Rafinasyon işlemi iki farklı şekilde uygulanmıştır. Püskürtme yönteminde borik asit kristallerinin yüzeyleri yıkanmak suretiyle safsızlıklar giderilmeye çalışılmıştır. Yıkama işleminde 15°C sıcaklıktaki saf su kullanılmıştır. Diğer rafinasyon yöntemi olan çözme yönteminde elde edilen borik asit kristalleri saf su kullanılarak çözeltilmeye alınmış ve tekrar kristallendirilmiştir. Çözme işleminde kullanılan saf su miktarı 1/1, 1/2 ve 1/3 (g borik asit/g saf su) olacak şekilde ayarlanmıştır. Çözme işlemi 98°C'da yapılmış ve 35°C'da borik asit kristellendirilmiştir. Elde edilen borik asit kristalleri 45-50°C'da 4-5 saat süreyle etüvde kurutulmuştur. Kurutma sıcaklığının düşük tutulmasının sebebi borik asidin 55-60°C'ın üzerinde dehidrasyona uğramasıdır (Kocakuşak vd. 1998).

Çözelti yoğunlukları, deneye başlamadan önce ve her kademe sonrasında dansimetre ile kontrol edilmiştir. Başlangıç hammmade analizleri (tüvenan tinkal ve boraks dekahidrat) Shimadzu Marka XRF-1700 Model X-Işınları Flörosan Spectrometre cihazı kullanılarak yapılmıştır. Üretilen borik asidin B2O3 analizi volumetrik ve içerdiği diğer empürilerin analizi ise spektrofotometre ile tayin edilmiştir.

Üretilen borik asidin sıcaklığa bağlı ağırlık kaybının ölçülmesi ve borik asidin sıcaklığa bağlı davranışının tespit edilmesi için SETARAM Labsys 3.0 DTA-TG sistemi (ısıtma hızı 10°C7dak) kullanılmıştır. Ayrıca, X-Işınları Difraktometre (XRD) analizi Siemens marka XRD cihazında Cu Ka radyasyonu kullanılarak 2°/dak tarama hızında yapılmıştır.

3 DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

3.1 Tüvenan Tinkal ve Boraks Dekahidrat

Tüvenan tinkal kullanılarak borik asit üretiminde öncelikle tüvenan tinkal 98°C'da suda (pH=8-9) çözülmüştür. Yani bu safıada herhangi bir asit ilavesi yoktur. pH=8-9 aralığında çalışılmasının nedeni tüvenan tinkalin safsızlık olarak önemli oranda dolomit ve monmorillonit içermesi ve bu safsızlıklardan özellikle dolomitin çözelti pH=7'nin altında bulunduğu durumlarda çözünmesidir. Oluşan magnezyum ise magnezyum sülfata dönüşmekte ve çözelti magnezyum iyonları ile kısa sürede doymun hale gelmektedir (Tolun & Bedri 1974.). Tüvenan tinkalin çözeltiye alınması esnasında nötral veya

alkali ortamlarda çalışılmasının diğer nedeni ise nötral ortamda B₂O₃ çözünürlüğünün artmasıdır (Adams 1964).

Borik asit üretiminde tüvenan tıtkal/saf su ve boraks dekahidrat/saf su oranları değişikçe elde edilen çözeltinin B₂O₃ konsantrasyonu dolayısıyla yoğunluk değeri değişmektedir. Bununla birlikte, tüvenan tıtkal/saf su oranı 1/1, 1/2 ve 1/3 olacak şekilde hazırlanan karışımlardan elde edilen çözeltilerin yoğunluk değerleri arasında çok büyük bir fark yoktur (Çizelge 3). Boraks dekahidrat/saf su oranı arttıkça doğal olarak çözeltinin yoğunluk değeri de artmaktadır. Çözeltiden borik asit elde edildikten sonra kalan çözeltilerin yoğunluk değerleri her durumda ilk çözeltinin yoğunluk değerinin biraz üzerinde çıkmaktadır. Bunun sebebi çözeltide kalan reaksiyona girmemiş sülfirik asit, oluşan sodyum sülfat veya çözeltide kalan empiüteler olabilir (Karakaya 1990).

Çizelge 3. Farklı Tüvenan Tıtkal-Saf Su ve Boraks Dekahidrat-Saf Su Oranlarında Çözelti Yoğunlukları ve Borik Asit Üretim Verimleri.

Tüvenan Tıtkal	1/1	1/2	1/3
İlk Çöz. Yoğ. (g/l)	1110-1130	1090-1110	1080-1090
Verim (%)	83	86	89
Son Çöz. Yoğ. (g/l)	1120-1150	1100-1130	1095-1115
Boraks Dekahidrat			
İlk Çöz. Yoğ. (g/l)	1195	1160	1120
Verim (%)	88	93	94
Son Çöz. Yoğ. (g/l)	1200-1220	1155-1175	1110-1135

3.1.1 Kristalizasyon ve Verim

Tüvenan tıtkal/saf su oranı 1/1, 1/2 ve 1/3 oranları baz alınarak hazırlanan çözeltilerden borik asit öncelikle olarak 70°C'da kristalize edilmeye çalışılmıştır. Fakat, verilen oranların hiçbirinde 70°C'da borik asit kristalleri elde edilememiştir. Bunun nedeninin ise çözeltinin başlangıç yoğunluğunun veya diğer bir deyişle çözeltinin B₂O₃ konsantrasyonunun 70°C'da borik "asit kristalleri elde edebilecek seviyelerde olmamasıdır. Bu nedenle, verilen oranlarda borik asit kristalleri sadece 35°C'da elde edilebilmiştir. Boraks dekahidrat/saf su oranı 1/1, 1/2 oranlarında 70°C'da borik asit elde edilmesine rağmen 1/3 oranında ise yukarıda belirtilen sebepten dolayı borik asit elde edilememiştir.

Tüvenan tıtkal/saf su ve boraks dekahidrat/saf su oranları 1/1, 1/2 ve 1/3 olduğu durumlarda elde edilen borik asit kristallerinin boyut olarak birbirinden gözle görülebilir bir farkı yoktur. Tüvenan tıtkal/saf su ve boraks dekahidrat/saf su oranları 1/1, 1/2 ve 1/3 baz alınarak yapılan çalışmalarda elde edilen verim değerleri arasında büyük bir fark olmadığı gözlenmiştir (Çizelge 3). Bununla birlikte, boraks dekahidrat kullanılarak yapılan deneylerde verim değerleri, tüvenan tıtkal

kullanılarak yapılan deneylerde elde edilen verim değerlerinden daha yüksektir. Bunun sebebi, tüvenan tıtkal kullanılarak yapılan deneylerde, boraks çözeltiye alındıktan sonra katı atığın çözeltiden ayrılması için yapılan filtrasyon esnasında killerin filtre yüzeyini tıkamaması ve B₂O₃ kayıplarına yol açmasıdır (Kocakuşak vd. 1979). Boraks dekahidrat saf bir malzeme olması sebebiyle süzmeden meydana gelebilecek B₂O₃ kaçağı olmamıştır.

3.1.2 Safiyet

Farklı tüvenan tıtkal/saf su ve boraks dekahidrat/saf su oranları (1/1, 1/2 ve 1/3) kullanılarak üretilen borik asit kristallerinin kimyasal analiz sonuçlarına göre borik asit içerisindeki %B₂O₃ miktarları birbirlerine yakın değerler olup %53.5-54.7 arasında değişmektedir (Çizelge 4). Borik asit (H₃BO₃) içerisinde teorik olarak %56.28 B₂O₃ olduğu göz önüne alındığında üretilen borik asitler %95-97.2 safiyettedir. Tüvenan tıtkal kullanılarak üretilen ham borik asit içerisindeki sülfat değerleri 1/1, 1/2 ve 1/3 oranlarında birbirine yakındır. Tüvenan tıtkalden üretilen ham borik asit içerisindeki sülfat değerleri %2.5, sodyum değerleri ise %1.20 civarındadır. Sülfat ve sodyum arasındaki oranlar sodyum ve sülfatın ürün içerisinde sodyum sülfat şeklinde olabileceğini göstermektedir.

Boraks dekahidrat kullanılarak borik asit ürünü içerisindeki sülfat değerleri % 1.5-3.25 arasında değişirken, sodyum değerleri ise %0.75-1.60 değerleri aralığındadır.

Tüvenan tıtkal kullanılarak borik asit üretiminde tüvenan tıtkal 98°C'da suda çözüldükten sonra elde edilen ve çözeltiden filtre edilerek ayrılan katı atığın B₂O₃ içeriği % 14-20 arasında değişmektedir (Çizelge 5). Ayrıca, katı atık yüksek oranlarda Ca, Mg ve Si içermektedir. Atık içerisindeki B₂O₃ içeriğinin yüksek olmasının sebebi, filtrasyon esnasında çözelti içerisindeki B₂O₃'ün soğuma nedeniyle kristalize olması ve katıda kalmasıdır. Tıtkal cevheri içerisinde bulunan killer, süspansiyonda ince dağılarak kısa sürede filtre yüzeylerini tıkamakta (Kocakuşak vd. 1979) bu ise sıcak çözeltinin filtrasyonunu zorlaştırarak soğumasına ve borik asidin kristallenmesine neden olmaktadır. Katı atığın Ca, Mg ve Si oranlarının yüksek olması ise katı atık içerisindeki dolomit ve kilden kaynaklanmaktadır (Tolun & Bedri 1974). Katı atık içerisindeki alüminyumun azlığı atık içerisindeki kilin montmorillonit tipi kil olduğunu göstermektedir (Bedri & Tolun 1979). Katı atık içerisindeki Na ise çözeltideki borun sodyumlu bir bileşik olarak (tıtkal veya boraks dekahidrat) çökmesinden ileri gelmektedir. Katı atık kısmının kimyasal analiz sonuçları incelendiğinde tüvenan tıtkal/saf su oranı 1/1 ve 1/2 olduğu durumda B₂O₃ içeriklerinin 1/3 karışım oranına göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu durum başlangıçtaki su oranı

artıkça borik asidin tüvenan tinkalden daha yüksek oranda kazanıldığını göstermektedir. Ayrıca, tüvenan tinkal ve boraks dekahidrat kullanılarak yapılan deneylerde borik asit elde edildikten sonra kalan çözeltinin kimyasal analiz sonuçlarına göre 1/1 ve 1/2 karışım oranlarında 1/3 oranına göre çözeltide daha fazla B₂O₃ kaldığı saptanmıştır. Bu ise başlangıçta kullanılan su miktarı arttıkça borik asitin çözeltiden daha yüksek oranda kazanıldığını göstermektedir. Çizelge 3'deki verim değerleri incelendiğinde 1/3 oranımnda veriminin daha yüksek olması bu durumu teyit etmektedir.

Derişik ve seyrettik çözeltileri kullanılarak yapılan deneylerde 98°C'da çözelti içerisinde asit ilave edildikten yaklaşık bir dakika sonra borik asit kristalleri oluşmaya başlamıştır (Çizelge 6). Bu esnada çözelti pH'ında çok az bir yükselme olmasına rağmen fazla bir değişim gözlenmemiştir. 98°C'da asit ilave edildikten hemen sonra borik asit kristallerinin oluşması, çözeltinin B₂O₃ konsantrasyonunun yüksek olmasıdır. Çözeltiden 98°C'da borik asit kristalleri alındıktan sonra, çözelti ikinci bir borik asit kristalizasyonu için sırasıyla 70°C ve 35°C'a soğutulması esnasında, tüvenan

3.2 Derişik (1240 g/l) ve Seyrettik (1180 g/l) Çözeltiler

Çizelge 4. Farklı tüvenan tinkal/safsu ve boraks dekahidratsafsu oranlarında üretilen borik asitlerin kimyasal analizi.

	NİHAİ ÜRÜN (70°C)			NİHAİ ÜRÜN (35°C)		
	H ₃ BO ₃			H ₃ BO ₃		
	% B ₂ O ₃	% SO ₄	% Na	% B ₂ O ₃	% SO ₄	% Na
Tüvenan Tinkal						
Ürün (1/3)*	Borik asit elde edilememiştir			53,95	2,60	1,17
Ürün (1/2)	Borik asit elde edilememiştir			53,64	2,54	1,25
Ürün (1/1)	Borik asit elde edilememiştir			53,96	2,45	1,13
Boraks Dekahidrat						
Ürün (1/3)	Borik asit elde edilememiştir			53,53	3,25	1,57
Ürün (1/2)	54,70	1,39	0,66	54,72	1,57	0,72
Ürün (1/1)	53,98	2,32	1,10	54,22	1,97	0,95

* Parantez içerisindeki değerler kullanılan g madde/g safsu oranını göstermektedir.

Çizelge 5. Tüvenan tinkal kullanılarak 1/3 karışım oranında boraksın çözeltiye alınmasından sonra çözünmeyen katı atığın kimyasal analizi.

%	B ₂ O ₃	SO ₄	Na	Ca	Fe	Mg	Al	Si
Katı Atık	18.5	3.15	3.92	21.46	0.19	11.43	0.46	11.87

Çizelge 6. Derişik çözelti kullanılarak üretilen borik asidin kimyasal analizi.

	NİHAİ ÜRÜN (98°C)			NİHAİ ÜRÜN (70°C)			NİHAİ ÜRÜN (35°C)		
	H ₃ BO ₃			H ₃ BO ₃			H ₃ BO ₃		
	% B ₂ O ₃	% SO ₄	% Na	% B ₂ O ₃	% SO ₄	% Na	% B ₂ O ₃	% SO ₄ *	% Na
Ürün	50.85	6.12	2.70	52.72	4.13	1.57	52.36	3.69	1.8

tinkal ve boraks dekahidrattan hazırlanan çözeltilerde de gözlemlendiği gibi, çözelti pH değeri yükselmeye başlamıştır. Meydana gelen yükselme çözelti içerisinde borik asit kristallerinin oluşumu sebebiyledir. Çözeltide borik asit kristalleri oluşumu esnasında H⁺ kationu (BO₃)³⁻ anyon kompleksi ile birleşir ve bu nedenle çözelti içerisinde asidik kation (H⁺) miktarı azaldığı için çözelti pH'ı yükselir. Çözelti pH'nın kristalizasyon süresinin yaklaşık son 20 dakikasında sabit hale geldiği görülmüştür. Bunun nedeni ise çözeltide borik asit kristalleri oluşturacak iyonların tükenmesi sebebiyledir. Diğer bir deyişle, çözelti içerisindeki mevcut H⁺ ve (BO₃)³⁻ iyonlarının hemen hemen tümünün borik asit oluşumunda tüketilmesidir.

1240 g/l yoğunluğa sahip derişik çözeltisi kullanılmak suretiyle borik asit üretiminde verim %93'dür (Çizelge 7).

1240 g/l yoğunluk değeri kullanılarak elde edilen borik asidin B₂O₃ değerleri yaklaşık %50.5-53 arasındadır. Fakat ham borik asidin sülfat ve sodyum içerikleri oldukça yüksektir. Ham borik asidin sülfat içeriği %3.7-6.1 arasında değişirken, sodyum içeriği ise %1.5-2.7 arasında değişmektedir (Çizelge 6).

1240 g/l'lik derişik çözelti kullanılarak üretilen ham borik asidin üretim verimleri yüksek olmasına rağmen bu yoğunluk değeri borik asit üretimi için uygun bir değer değildir. Bunun sebebi, bu yoğunluk değeri kullanılarak yapılan üretimlerde borik asit, reaksiyon süresinin hemen başlangıcında oluşmaktadır. Borik asitin çözelti daha reaktör içerisinde iken kristalize olması ise arzu edilen bir durum değildir. Ayrıca, bu

yoğunluk değerinde elde edilen ham borik asidin sülfat ve sodyum değerleri de oldukça yüksektir.

Çizelge 7. Derişik ve seyreltik çözeltilerden borik asit üretim verimi ve üretimden sonra kalan çözelti yoğunluğu

	Derişik Çözelti (1240 g/l)	Seyreltik Çözelti (1180 g/l)
Verim (%)	93	91
Son Çözelti Yoğunluğu (g/l)	1260	1200

Çizelge 8'de 1240 g/l yoğunluk değeri kullanılarak üretilen borik asit filtre edildikten sonra kalan çözeltinin analizi verilmiştir. Kalan çözelti içerisindeki sodyum ve sülfat değerlerinin yüksek olduğu görülmektedir.

Seyreltik çözelti (1180 g/l) kullanılarak yapılan deneyler, derişik çözelti kullanılarak yapılan deneylere benzerdir. Fakat seyreltik çözelti kullanı-

Çizelge 8. Derişik ve seyreltik çözeltilerden borik asit üretildikten sonra kalan çözeltinin kimyasal analizleri.

	B ₂ O ₃ (g/l)	SO ₄ (%)	Na (%)
Derişik Çözelti	80.6	22	9.01
Seyreltik Çözelti	76.2	13	5.5

arak yapılan çalışmada 98°C'da herhangi bir borik asit kristalizasyonu gözlenmemiştir. Bunun sebebi ise çözelti yoğunluğunun veya diğer bir deyişle çözelti içerisindeki B₂O₃ konsantrasyonunun 1240 g/l'lik çözelti kadar yüksek olmayışıdır.

1180 g/l yoğunluğa sahip seyreltik çözelti kullanılmak suretiyle yapılan borik asit üretiminde verim %91 olup, 1240 g/l yoğunluğa sahip çözeltilerden elde edilen borik asit verimine oldukça yakındır (Çizelge 7).

1180 g/l yoğunluk değeri kullanılarak elde edilen borik asidin B₂O₃ değerleri yaklaşık %54 civarında olup, sülfat ve sodyum içerikleri ise sırasıyla %1.8-2.1 ve %0.8-1.0 arasında değişmektedir (Çizelge 9). Çizelge 10'dan görüleceği üzere üretilen borik asidin diğer empürite (Ca, Fe, Mg, Al, Si) içerikleri oldukça düşüktür.

Borik asit filtre edildikten sonra kalan çözeltinin analiz sonuçlarına göre (Çizelge 8) çözelti içerisinde yaklaşık %17 sodyum sülfat oluştuğu görülmüştür. Bununla birlikte, çözelti içerisinde reaksiyona girmemiş sülfirik asitten kaynaklan yaklaşık %1.5 serbest sülfat mevcuttur.

Tüvenan tinkal, boraks dekahidrat ve derişik ve seyreltik çözeltilerden üretilen borik asit kristalleri empürite içerikleri açısından incelendiğinde genel olarak 70°C'da elde edilen borik asit kristallerinin 35°C'da elde edilen borik asit kristallerine göre daha yüksek oranda sülfat

icerdikleri tespit edilmiştir. Ayrıca, 70°C'da elde edilen borik asit kristalleri 35°C'da elde edilenlere göre daha koyu renklidir. Bu durum çözelti içerisindeki reaksiyona girmemiş sülfatın, çözeltide mevcut çok ince killerin ve/veya flokulanların ilk kristallendirme safhasında kristallerle birlikte alındığını göstermektedir.

Çizelge 9. Seyreltik çözelti (1180 g/l) kullanılarak üretilen borik asitin kimyasal analizi

	Urun (70°C)	ürün (35°C)
% B ₂ O ₃	54.06	54.04
% SO ₄	2.15	1.79
% Na	1.01	0.85
% Ca	0.006	0.004
% Fe	0.004	0.003
% Mg	0.0016	0.0005
% Al	0.004	0.0029
% Si	0.009	0.008

4 RAFİNASYON

Bölüm 3.2'de açıklanan sebeplerden dolayı 1240 g/l yoğunluğa sahip derişik çözelti borik asit üretimi için uygun değildir. Bu nedenle, bu yoğunluk değeri kullanılarak üretilen borik asit kristallerine rafinasyon işlemi uygulanmamıştır.

Tüvenan tinkal, boraks dekahidrat ve seyreltik çözeltileri kullanılarak üretilen borik asitlerin safiyetleri %95'in üzerindedir. Fakat üretilen ham borik asitlerin sülfat ve sodyum içerikleri ticari borik asite göre daha yüksektir. Bu nedenle, üretilen ham borik asidin rafine edilmesi gerekmektedir.

Rafinasyon işlemi püskürtme ve çözme yöntemi olmak üzere iki farklı şekilde yapılmıştır. Püskürtme rafinasyonu sonucunda elde edilen borik asitin safiyeti çözme yöntemine göre daha düşüktür. Ayrıca, püskürtme yöntemi ile rafine edilen borik asitin sülfat ve sodyum içerikleri daha yüksektir (Çizelge 10).

Çözme rafinasyon yönteminde saf su miktarının elde edilen borik asit safiyeti üzerindeki etkisini görebilmek için farklı borik asit/saf su miktarları kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Çözme rafinasyonu sonucunda borik asit/saf su oranı 1/1 alınarak elde edilen rafine borik asidin %B₂O₃ içerikleri, püskürtme rafinasyonu sonucunda elde edilen borik aside yakın olup 1/2 ve 1/3 ile karşılaştırıldığında B₂O₃ safiyetleri daha düşüktür, sülfat ve sodyum değerleri ise daha yüksektir (Çizelge 10). Püskürtme ve çözme yönteminde 1/1 oranı uygulanarak yapılan rafinasyonlar neticesinde üretilen rafine borik asidin safiyetleri yaklaşık %99.7 iken, çözme yönteminde 1/2 ve 1/3 karışım oranları kullanılarak üretilen rafine borik asitin safiyeti ise %99.9'un üzerindedir.

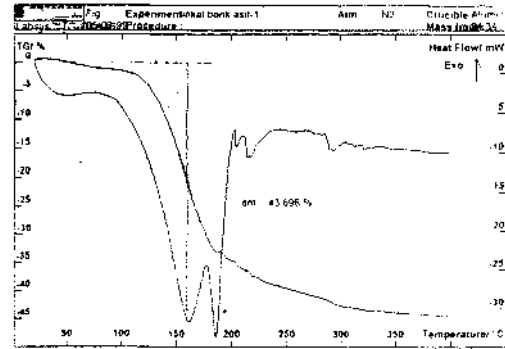
Püskürtme rafinasyonu ve çözme rafinasyonunda borik asit/saf su oranı 1/1 olduğu durumda sülfat ve sodyum miktarının yüksek çıkmasının nedeni suyun

borik asidi tamamen çözmek için yeterli olmamasıdır. Fakat çözme rafinasyonunda borik asit/saf su oranı 1/2 ve 1/3 olduğu durumda borik asit içerisindeki sülfat ve sodyum miktarının düşük olmasının sebebi ise su içerisinde borik asidin tamamen çözünmesi ve yeniden kristallenme esnasında sülfat ve sodyumun çözeltide kalmasıdır. Püskürtme rafinasyon yönteminin çözme rafinasyon yöntemine yakın sonuçlar vermesi sülfat ve sodyum empürilerinin borik asit kristallerinin daha çok yüzeylerinde bulunduğunu göstermektedir. Ayrıca, püskürtme yönteminde oda sıcaklığında bulunan saf su kullanılmasına rağmen, sülfatın ve sodyumun uzaklaştırılabildiği görülmektedir.

Fakat bununla birlikte, rafinasyon için kullanılan suyun miktarı arttıkça su içerisindeki çözünecek borik asit miktarında artacağından, rafinasyon esnasında daha az su kullanılması tercih sebebidir. Bu nedenle, rafinasyonda 1/2 karışım oranı uygun değer olarak görülmektedir. Rafinasyon işleminde uygulanan püskürtme ve çözme yöntemleri sonucunda elde edilen borik asitin partikül boyutları arasında gözle görülebilir farklar mevcuttur. Ayrıca, püskürtme ve çözme yöntemi uygulanarak yapılan rafinasyon işlemlerinde elde edilen borik asit kristalleri optik mikroskopda incelenmiş ve kristallerin tane boyut ve şekilleri açısından birbirinden farklı olduğu saptanmıştır. Püskürtme yöntemi uygulanarak rafine edilen borik asit kristallerinin rafinasyon esnasında yüzeyden çözünme dolayısıyla küçüldüğü ve deforme olduğu gözlenmiştir. Fakat çözme yönteminde borik asit yemden tamamen çözüldürülüp kristallendirildiği için daha uniform bir tane yapısı elde edilmektedir. Bu nedenle, çözme yöntemi rafinasyonu püskürtme yöntemi rafinasyonuna göre daha avantajlıdır.

5 XRD ve DTA-TG

Üretilen rafine borik asitlerin yapılan XRD incelemesi neticesinde sadece borik asit pikleri Ayrıca, rafine borik aside uygulanan DTA-TG analizleri neticesinde literatür ile uygun değerler elde edilmiştir (Şekil 2). TG analizinde 50-350°C arasında elde edilen ağırlık kaybı %43.696 olup, bu sonuç teorik borik asidin ağırlık kaybı olan %43.72 ile uyumludur. Yapılan DTA analizinde ise elde edilen pik sıcaklık değerleri literatür ile yaklaşık aynıdır (Marano & Shuster 1969).



Şekil 2. Rafine borik asitin DTA-TG grafiği.

6 SONUÇ

1. Farklı hammaddeler kullanılarak yapılan borik asit üretim çalışmasında minimum verim %83 olup, minimum borik asit safiyeti %95'dir.
2. Seyreltik çözeltisi kullanılarak %91 verimle yaklaşık %96 safiyette ham borik asit üretilmiştir.
3. Ham borik asit safiyeti çözme yöntemi rafinasyonu ile %99.95'e yükseltilmiştir.

Çizelge 10. Rafine borik asitin kimyasal analizi.

	H3BO ₃						
	% B ₂ O ₃	% S O ₄	% Na	% Ca	% Fe	% Al	% SiO ₂
Rafine (1/2)	56,10	0.040	0.071	0.0017	0.0067	<0.01	<0.1
Rafine (1/2)	56.25	0.0225	0.051	0.0017	0.0076	<0.01	<0.1
Rafine (1/3)	56.23	0.0292	0.051	0.0025	0.0076	0,01	<0.1
Püskürtme Rafine	56.18	0.05	0.07	0.0002	0.006	-	0.6
Püskürtme Rafine	56.10	0.04	0.09	0.0003	0.008	-	0.7

KAYNAKLAR

- Adams R.M., 1964. Boron, metallo-boron and boraranes, John Wiley and Sons, N.Y.
- Aytekin, Y. 1985. Tinkal konsantresinden borik asit ve sodyum sülfat üretimi *derleme çalışması*. Dokuz Eylül Üniversitesi. İzmir.
- Balkan, A., Sayın I., Kalafatoğlu E., B. Kayası N., Karakale B. & Tolun R. 1979. Tinkal Konsantresinden Sodyum Nitrat ve Borik Asit Üretimi Prosesi. *Tübitak Ön Raporu*.
- Bedri, D. E. & Tolun, R. 1979. Tinkal konsantresinden borik asit ve sodyum sülfat üretimi. *Tübitak Raporu*.
- Karakaya, C. 1990. Borik asitin kristalizasyonu üzerine safsızlıkların etkisi. *İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü*. Doktora Tezi.
- Kocakuşak, S., Kalafatoğlu, E. & Tolun, R. 1979. Tinkal mineralinden hidrojen klorür kullanılarak borik asit ve sud kostik üretimi ve sud kostik tesisi ön fizibilite çalışması. *Tübitak Raporu*.
- Kocakuşak, S., Akçay, K. Ayok, T. & Köroğlu, H. I 1998. Akışkan yatakta bor oksit üretim teknolojisinin geliştirilmesi. *Tübitak Raporu*.
- Marano, T. R. & Shuster, E. R. 1969. Differential thermal analysis of boric acid, boric oxide and potassium fluoborate. 1969. *Inorganic Materials and Physical Chemistry*. Academic Press, N.Y..
- Newman, A. 1932. Process of preparing boric Acid. *ABD Patenti (1,888,391)*.
- Taylor, D. S. 1953. Production and seperation of anhydrous alkali metal sulfate and boric acid. *ABD Patenti (2,637,626)*.
- Taylor, D. S. 1956. Production of boric acid and anhydrous sodium sulfate, *ABD Patenti (2,746,841)*.
- Tolun, R. & Bedri, D. E. 1974. Tinkal konsantresinden sülfirik asit ile borik asit. ve sodyum sülfat üretimi. *Tübitak Raporu*.
- Tolun, R., Emir B. D., Kalafatoğlu, E., Kocakuşak, E. & Yalaz, N. 1981. Tinkal konsantresinden elektroliz yöntemiyle sodyum hidroksit ve borik asit üretimi. *Tübitak Raporu*.