

Boraks Şlampsından Borun Sülfürik Asit Kullanılarak Katı-Sıvı Özütleme ile Geri Kazanılması*

The Recovery of Boron from Borax Sludge by Solid-Liquid Extraction Using Sulfuric Acid

İ. Kıpçak, M. Özdemir

Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Batı Meşelik, Eskişehir

ÖZET: Bu çalışmada boraks şlamp kütlesinden borun sülfürik asit kullanılarak katı-sıvı özütleme ile geri kazanılmasına çalışılmıştır. Katı-sıvı özütleme prosesi üzerine katı/sıvı oranının, reaksiyon sıcaklığının, çözücü derişiminin ve reaksiyon süresinin etkisi incelenmiştir. Sıvı faza alınan boroksit miktarı artan katı/sıvı oranıyla azalmış, reaksiyon sıcaklığının, sülfürik asit derişiminin ve reaksiyon süresinin artmasıyla artmıştır. En yüksek boroksit özütleme verimine 1 g/120mL katı/sıvı oranı, 75°C reaksiyon sıcaklığı, 1 mol/L sülfürik asit derişimi ve 60 dakika reaksiyon süresinde ulaşılmıştır. Katı-sıvı özütleme reaksiyonunun $X = 1 - \exp(-kt^n)$ bağıntısına uyduğu belirlenmiştir, n parametresi yaklaşık 0.21 olarak bulunmuştur.

ABSTRACT: The recovery of boron from borax sludge by solid-liquid extraction using sulfuric acid was investigated. In the extraction processes, solid/liquid ratio, reaction temperature, solvent concentration and reaction time were taken as parameters. The extracted boron oxide amount decreased with increasing solid/liquid ratio, increased with increasing reaction temperature, sulfuric acid concentration and reaction time. Maximum boron oxide extraction efficiency was obtained under the following working conditions: solid/liquid ratio, 1 g/120mL; reaction temperature, 75°C; sulfuric acid concentration 1 mol/L; reaction time, 60 min. It was determined that the solid-liquid extraction reaction fitted Avrami model in the form of $X = 1 - \exp(-kt^n)$ where the parameter n is about 0.21.

1. GİRİŞ

Bor mineralleri ve bileşikleri çok çeşitli alanlarda kullanılmakta ve kullanım alanları giderek artmaktadır. Türkiye 803 milyon ton bor rezervi ile dünya bor rezervlerinin %63'ünü bulundurmaktadır. Bor cevherleri Eskişehir-Kırka, Kütahya-Emet, Balıkesir-Bigadıç ve Bursa-Kestelek yörelerinden çıkarılmaktadır. Türkiye 1.72 milyon tonluk boraks üretimi ile ABD'den sonra en büyük bor minerali ve kimyasalları üreticisidir. Eskişehir Etibank Kırka Boraks Tesislerinde 800 000 ton/yıl tinal konsantresi, 160 000 ton/yıl boraks pentahidrat, 60 000 ton/yıl susuz boraks ve 17 000 ton/yıl boraks dekahidrat kapasiteleri ile üretim yapılmaktadır

(Anonim, 1995; Anonim, 1996). Üretim sırasında boraks konsantre ve boraks pentahidrat tesisinden yılda yaklaşık %8-10 B_2O_3 tenörlü 120 000 ton kil pestili katı atık olarak oluşmaktadır. Ayrıca konsantre tesisinden yılda 125 000 ton %20'ye yakın B_2O_3 içeren boraks şlampı atık göletine verilmektedir (Anonim, 2000). Epeyce yüksek tenörlü bu atıkların değerlendirilmemesi ülke ekonomisi için bir kayıp olduğu gibi, çevre açısından da sorun oluşturmaktadır. Bu nedenle bu atıkların değerlendirilmesi için yapılan çalışmalar önem kazanmaktadır.

Boraks katı atıklarından özütleme ile borun geri kazanılması ile ilgili çalışmalarda çözücü olarak su,

* Bu çalışma Osmangazi Üniversitesi, Araştırma Fonu tarafından desteklenmiştir (Proje No: 2003/15039).

1. Kıpçak, M. Özdemir

SO₂ ve CO₂ ile doyurulmuş su, sodyum karbonat ve sodyum bikarbonatın sulu çözeltileri kullanılmış, çeşitli sıcaklık, çözücü derişimi, katı/sıvı oranı ve çözme sürelerinde bor yüksek verimlerle geri kazanılmıştır (Boncukcuoğlu ve Kocakerim, 1998; Demirbaş vd., 2000; Özdemir vd., 2001; Boncukcuoğlu vd., 2003; Özdemir ve Kıpçak, 2003).

Bu çalışma, Etibank Kırka Boraks Tesislerinden üretim sırasında oluşan ve çevre kirliliğine neden olan katı atıkların değerlendirilmesi amacıyla yapılmıştır. Bunun için konsantratör tesisi atığı olan şlamp katısından BiO₃'ün su ve sülfürik asit çözeltileri ile özütlenerek geri kazanılmasına çalışılmıştır. Katı-sıvı özütleme prosesi üzerine reaksiyon sıcaklığı, katı/sıvı oranı, çözücü derişimi ve reaksiyon süresi parametrelerinin etkisi incelenmiştir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1 Örnek

Çalışmalarda kullanılan bor atığı Etibank Kırka Boraks Tesisi'nden temin edilmiştir. Konsantratör tesisinde boraks şlampı olarak bilinen katı-sıvı karışımı ise tesis sahasında bırakıldığı noktadan alınmıştır. Boraks şlampının katı kısmı, sıvı kısmından ayrıldıktan sonra açık havada serilerek kurutulmuştur. Daha sonra ASTM standartlı elekler kullanılarak 100 mesh altına elenmiştir. Deneylede -100 mesh tane boyutlu örnekler kullanılmıştır.

Çalışmada kullanılan atığın kimyasal analizi XRF ile yapılmış, % B₂O₃ içerikleri ise vommetrik yöntemle belirlenmiştir. Analiz sonuçlarına göre şlamp katısının %19.44 B₂O₃, %16.85 CaO, %13.01 MgO, %9.82 SiO₂, %10.30 Na₂O, %1.30 Al₂O₃, %1.49 Fe₂O₃, %1.01 K₂O ve %26.78 H₂O içerdiği saptanmıştır.

2.2 Yöntem

Katı atıktan bortrioksit geri soğutucu altındaki 150 mi hacimli ceketli-ısıtıcı cam reaktörde özütlenerek sıvı faza alınmıştır. 120 mi çözelti (distile su ya da H₂SO₄ çözeltisi) reaktöre konulmuş, reaktör sabit sıcaklıktaki MGW Lauda marka su banyosundan sirküle ettirilen sıcak su ile ısıtılmıştır. Sistem sıcaklığı istenilen reaksiyon

* sıcaklığına geldikten sonra belirli miktarda kan atık örneği reaktöre konulmuştur. Reaksiyon karışımı manyetik kaşürma ile 1250 devir/dakikalık sabit hızda sürekli olarak karıştırılmıştır. Belirli reaksiyon süresi sonunda reaksiyon karışımı süzülerek katı kısım sıvı kısımdan ayrılmıştır. Süzüntü hacmi distile su ile 250 mililitreye tamamlandıktan sonra kapalı bir pet şişeye alınmış ve analizler için stoklanmışır. Sıvı faza geçen B₂O₃, CaO ve MgO miktarları titrasyon yöntemi ile belirlenmiştir (Gülensoy, 1984). Bulunan sonuçlar katı atıktaki miktarlara oranlanarak sıvı faza geçen B₂O₃, CaO ve MgO verimleri bulunmuştur. Özütleme prosesim etkilemesi beklenen parametreler olarak katı/sıvı oranı, reaksiyon sıcaklığı, çözücü derişimi ve reaksiyon süresi seçilmiştir. Bu parametreler ve değerleri Çizelge 1'de verilmiştir.

Özütleme sonucu elde edilen süzüntüden boraks kristallendirilerek bu kristalin ve özütleme sonucu geride kalan katının kimyasal analizleri yapılmıştır.

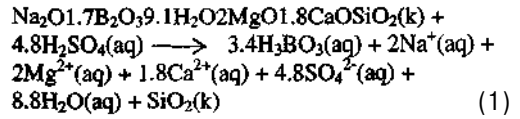
Çizelge 1. Deneylede kullanılan parametreler ve değerleri

Parametre	Değer
Reaksiyon sıcaklığı, °C	25, 30,40, 50,60, 75
Katı-sıvı oram, g/120mL	1, 2, 4, 8, 10
Çözücü derişimi, mol/L	0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0
Reaksiyon süresi, dk	3, 5, 10, 15, 30, 60

3. DENEYSEL BULGULAR VE TARIŞMA

3.1 Kati-sıvı özütleme reaksiyonları

Kimyasal analiz sonucuna göre katı atığın kimyasal formülü Na₂O1.7B₂O₃9.1H₂O2MgO1.8CaOSiO₂ olarak belirlenmiştir. Katı atık ile sülfürik asidin sulu çözeltisi arasında aşağıda verilen katı-sıvı özütleme reaksiyonu gerçekleşir.

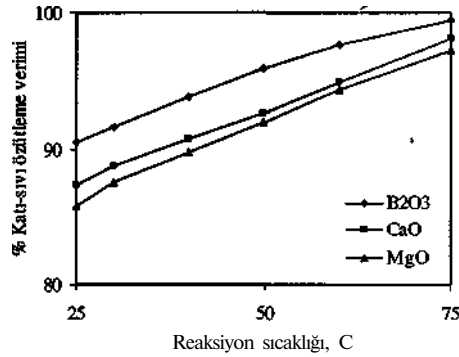


Yukarıdaki reaksiyon sonucu çözeltideki Ca^{2+} derişimi doymuş çözeltideki derişiminden daha büyük olduğunda, çözünürlük çarpımı gereğince $CaSO_4$ çökelmeye başlar.



3.2 Reaksiyon sıcaklığı etkisi

Reaksiyon sıcaklığının katı-sıvı özütleme prosesi üzerine etkisini incelemek için 25, 30, 40, 50, 60 ve 75°C reaksiyon sıcaklıklarında çalışılmış, katı/sıvı oranı 1 g/120mL alarak 1 mol/L H_2SO_4 ile 60 dakika süreyle özütleme yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 1'de verilmiştir. Şekil 1 incelendiğinde çözeltiye alınan B_2O_3 , CaO ve MgO miktarlarının sıcaklıkla hemen hemen aynı oranda arttığı gözlenmektedir. Bu sonuca sıcaklık artışı ile katı atıktaki bu bileşenlerin çözünürlüğünün artması neden olmaktadır.

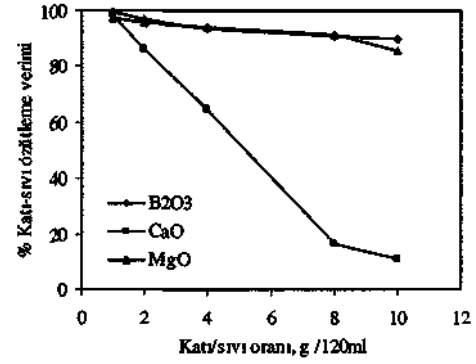


Şekil 1. Reaksiyon sıcaklığının katı-sıvı özütleme verimine etkisi

3.3 Katı/sıvı oram etkisi

Katı/sıvı oranının katı-sıvı özütleme verimine etkisini araştırmak için 1, 2, 4, 8 ve 10 g şlomp katısı 120 mL, 1 mol/L H_2SO_4 çözeltisinde 60 dk. süreyle özütlenmiş, reaksiyon sıcaklığı ise 75°C alınmıştır. Şekil 2'de verilen sonuçlar incelendiğinde katı/sıvı oranı arttıkça çözeltiye geçen B_2O_3 ve MgO miktarlarının azaldığı, CaO miktarının ise önemli bir şekilde düştüğü görülmektedir. Katı/sıvı oranının artmasıyla çözeltideki Ca^{2+} derişimi artmakta ve Eşitlik 2'ye göre $CaSO_4$ çökelmektedir. Oluşan $CaSO_4$ ise süzme sırasında çözünmeyen katı ile birlikte çözeltiden ayrılmaktadır. Bu yüzden çözeltideki

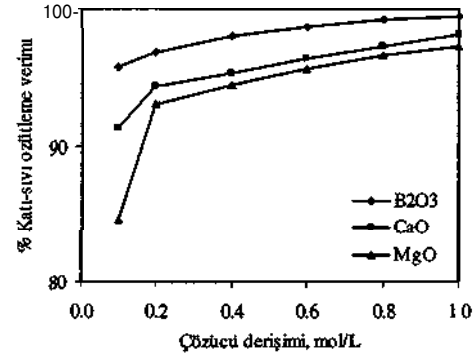
CaO miktarı yüksek katı/sıvı oranlarında düşük çıkmıştır.



Şekil 2. Katı/sıvı oranının katı-sıvı özütleme verimine etkisi

3.4 Çözücü derişimi etkisi

Çözücü derişiminin özütleme prosesi üzerine etkisini araştırmak amacıyla şlomp katısı 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 ve 1.0 mol/L H_2SO_4 çözeltilerinde özütlenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 3'te verilmiştir. Deneylerde katı/sıvı oram 1 g/120ml, reaksiyon sıcaklığı 75°C ve reaksiyon süresi 60 dakika olarak alınmıştır. Sonuçlar incelendiğinde B_2O_3 , CaO ve MgO çözünme oranlarının derişimin artmasıyla arttığı gözlenmektedir.



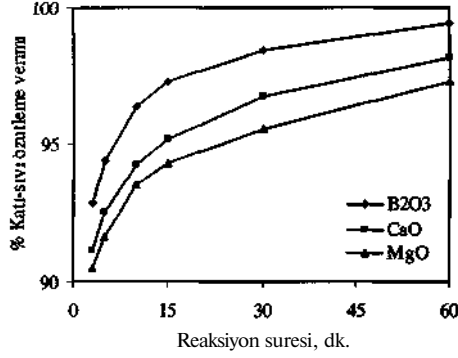
Şekil 3. Çözücü derişimin katı-sıvı özütleme verimine etkisi

3.5 Reaksiyon süresi etkisi

En yüksek çözünme oranının gözleendiği 75°C reaksiyon sıcaklığı, 1 g/120mL katı/sıvı oranı ve 1

L. Kıpçak, M. Özdemir

mol/L çözelti derişimi şartlarında reaksiyon süresinin katı-sıvı özütleme prosesi üzerine etkisi incelenmiş ve sonuçlar Şekil 4'te verilmiştir.

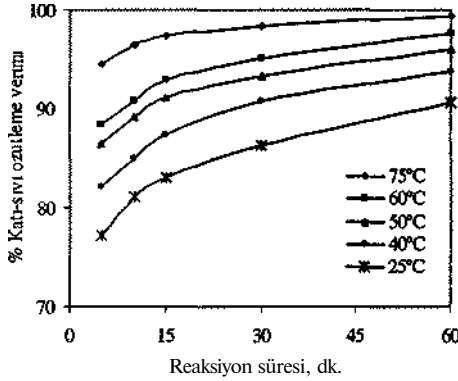


Şekil 4. Reaksiyon süresinin katı-sıvı özütleme verimine etkisi

Şekil 4 incelendiğinde reaksiyon veriminin ilk 3 dakika içinde %90'ın üzerine çıktığı ve B2O3, CaO ve MgO özütleme verimlerinin reaksiyon süresiyle arttığı gözlenmektedir.

3.6 Kinetik değerlendirme

Katı/sıvı oranı 1 g/120mL ve çözelti derişimi 1 mol/L alınarak, farklı sıcaklıklarda ve sürelerde şlamp katısından 1^oCVün katı-sıvı özütleme verimleri araştırılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 5'te verilmiştir.



Şekil 5. Reaksiyon süresi ve sıcaklığının B2O3 özütleme verimine etkisi

Şekil 5'teki veriler farklı homojen ve heterojen kinetik modellere uygulanmıştır. Regresyon analizi sonucu katı-sıvı özütleme reaksiyonunun

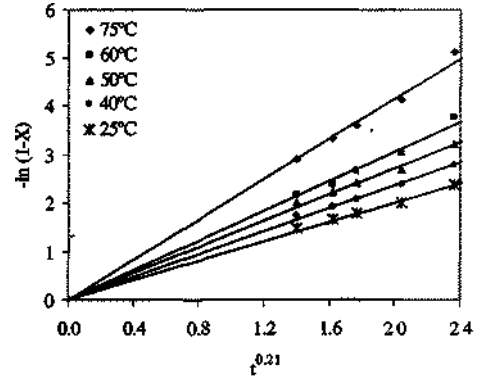
kinetiğinin Eşitlik 3'te verilen Avrami Modeline uyduğu saptanmıştır, n parametresi yaklaşık 0.21 olarak bulunmuştur.

$$X=1-\exp(-kt^n) \quad (3)$$

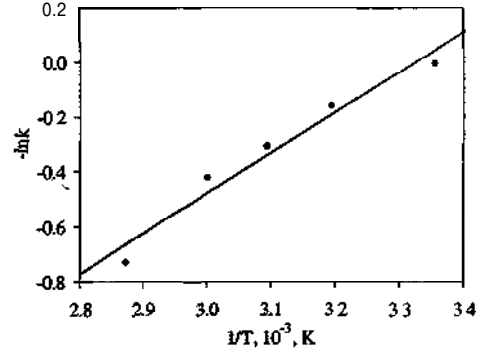
Eşitlikte X, dönüşüm; k ve n kinetik katsayılarıdır. n>1 olması çekirdeklenme ile katı faz dönüşümünü gösterirken, n<0.7 olması ise reaksiyon hızının difüzyon mekanizması tarafından kontrol edildiğini belirtir (Morales vd., 2000).

Reaksiyon hız sabitlerinin sıcaklıkla Arrhenius Eşitliğine göre değiştiği belirlenmiştir (Şekil 7). Reaksiyonun aktivasyon enerjisi ise 12.25 kJ/mol olarak bulunmuştur. Bulunan değerler Eşitlik 3'te yerine konulduğunda aşağıdaki kinetik ifade elde edilir.

$$-\ln(1-X) = 134.25 \cdot e^{-1474/T} \cdot t^{0.21} \quad (4)$$

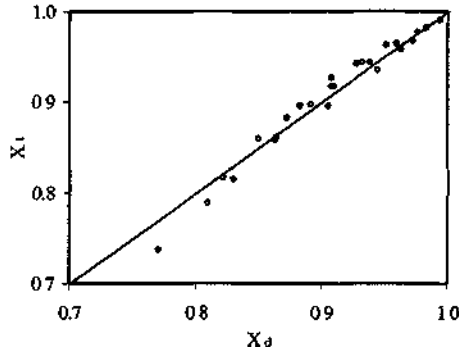


Şekil 6. Katı-sıvı özütleme veriminin zamanla değişimi



Şekil 7. Reaksiyon hız sabitinin sıcaklıkla değişimi Deneysel dönüşüm değerlerine karşı modele göre hesaplanan teorik dönüşüm değerlerinin grafiği

(Şekil 8) önerilen modelin uygun olduğunu göstermektedir.



Şekil 8. Teorik dönüşüm değerlerinin (X_t) deneysel değerler (X_a) ile karşılaştırılması.

3.7 Boraks eldesi

75°C reaksiyon sıcaklığında, 1 g/120mL katı/sıvı oranında, 0.2 mol/L H₂SO₄ çözeltisinde 60 dakika süreyle yapılan özütleme sonucu elde edilen çözelti süzülüp, katı ve süzüntü ayrılmıştır. Bu süzüntüdeki Ca²⁺ ve Mg* \ Ca₃(P₀)₂ ve MgNH₄P₀₄6H₂O olarak çöktürüldükten sonra kalan çözeltiden buharlaştırma ile bor bileşiği kristallendirilmiştir. Bu bileşiğin ve katı-sıvı özütleme sonucu özütlenmeden kalan katı ürünün kimyasal analizi yapılmış ve analiz sonuçları Çizelge 2'de verilmiştir. Elde edilen kristal %13.74 B₂O₃, %51.24 SO₃ ve %30.90 H₂O içermektedir. Kalsinasyon ile yaklaşık %77 B₂O₃ içeren bor bileşiği elde edilebilecektir.

Çizelge 2. Katı-sıvı özütleme ile elde edilen kristal ve özütlenmeden kalan katı ürünün kimyasal bileşimleri (% ağırlıkça).

Bileşen	Kristal	Katı ürün
B ₂ O ₃	13.74	1.11
CaO	0.86	0.81
MgO	0.13	2.83
SiO ₂	0.52	68.70
Na ₂ O	2.63	0.64
Al ₂ O ₃	-	6.40
Fe ₂ O ₃	-	1.22
K ₂ O	-	2.15
S ₀	51.24	4.75

K.K.	30.90	11.40
------	-------	-------

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada boraks şımp katısından borun sülfürik asit kullanılarak katı-sıvı özütleme ile geri kazanılması, katı/sıvı oranı, reaksiyon sıcaklığı, çözücü derişimi ve reaksiyon süresi değiştirilerek araştırılmıştır. En yüksek boroksit özütleme verimine lg/120mL katı/sıvı oranı, 75°C reaksiyon sıcaklığı, 1 mol/L sülfürik asit derişimi ve 60 dakika reaksiyon süresinde ulaşılmıştır. Özütleme sonucu elde edilen çözeltinin kristallendirilmesi ile %77 B₂O₃ içeren bor bileşiği elde edilebilecektir. Çalışma koşulları ayarlanarak; katı/sıvı oranı artırılıp, reaksiyon sıcaklığı, çözücü derişimi ve reaksiyon süresi azaltılarak katı-sıvı özütleme »Sonucu bora göre saflığı daha yüksek bor bileşiği elde edilebilecektir.

Katı-sıvı özütleme reaksiyonunun $X = 1 - \exp(-kt^n)$ bağıntısına uyduğu belirlenmiştir, n parametresi ve aktivasyon enerjisi sırasıyla 0.21 ve 12.25 kJ/mol olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar katı-sıvı reaksiyon hızının difüzyon ile kontrol edildiğini göstermektedir.

KAYNAKLAR

- Anonim. 1995. *Bor Mineralleri, Trona, Sodyum Sülfat, Stronsiyum Mineralleri, Tuz*, DPT: 2414.
- Anonim. 2000. *Etibank Kırka Boraks Tesisi Müdürlüğü*, Eskişehir.
- Anonim. 1996. *Bor Bileşikleri*, DPT:2427.
- Boncukcuoglu, R. ve Kocakerim, M. 1998. *Endüstriyel bir Atık Olan Boraks Şımpasından Boraks Üretimi*, Üçüncü Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 1-4 Eylül, Erzurum, 1501-1508.
- Boncukcuoglu, R., Kocakerim, M.M., Kocadağistan, E., Yılmaz, M.T. 2003. *Recovery of Boron of the Sieve Reject in the Production of Boraks*, Resources, Conservation and Recycling, 37, 147-157.
- Demirbaş, A., Yüksek, H., Çakmak, İ. 2000. *Recovery of Boric Acid from Boronic Wastes by*

7. Kıpçak, M. Özdemir

Leaching with Water, Carbon Dioxide- or Sulfur Dioxide-Saturated Water and Leaching Kinetics, Resources, Conservation and Recycling, 28,135-146.

Gülensoy, H. 1984. *Kompleksometrinin Esasları ve Kompleksometrik Titrasyonlar*, İ.Ü. Yay. No: 2352, İstanbul.

Morales, G.V., Capretto, M.E., Mercado Fuentes, L., Quiroga, O.D. 2000. *Dissolution Kinetics of Hydroboracite in Water Saturated with Carbon Dioxide*, Hydrometallurgy, 58,127-133.

Özdemir, M. ve Kıpçak, İ. 2003. *Boron Recovery from Boraks Sludge, Boron industrial Waste, by Solid-Liquid Extraction*, Ind. Eng. Chem. Res., 42,5256-5260.

Özdemir, M., Öztürk, N., Kıpçak, İ., Bektaş, T.E., Kavak, D. 2001. *Sulardan Adsorpsiyonla Bor Gideimi ve Bor Türevleri Tesisleri Atıklarının Değerlendirilmesi*, Osmangazi Üniversitesi Araştırma Fonu, Proje No: 2000/6.