

LİÇ PROSESİNDE KULLANIM AMACIYLA KALSİNE ULEKSİT HAZIRLANMASI

Preparation of Calcined Ulexite for Use in the Leaching Process

Geliş (received) 10 Şubat (November) 2011; Kabul (accepted) 01 Nisan (April) 2011

Nizamettin DEMİRKIRAN(*)Asım KÜNKÜL(**)

ÖZET

Kolemanit, tinkal ve ulexit gibi bor minerallerinin çoğu kristalizasyon suyu içerir. Kalsinasyon işleminin uygulanmasıyla bu mineraller farklı kalsinasyon sıcaklıklarında içerdikleri suyun bir kısmını verirler. Dehidrasyon işlemi teknolojik ve ekonomik sebeplerden dolayı uygulanır. Dehidrasyon işlemi ile gözenekli bir katı elde edilebilir ve mineralden borik asit ekstraksiyon hızının artması sağlanabilir. Bu çalışmada liç işleminde kullanılmak üzere kalsine ulexit hazırlanmasına bazı parametrelerin etkileri incelendi. Uleksitin dehidrasyonu izotermal ve nonizotermal metotlarla yapıldı. Uleksitin ağırlık kaybı üzerine sıcaklık, ısıtılma süresi, tanecik boyutu ve örnek miktarının etkisi incelendi. Dehidrasyon sıcaklığı ve ısıtılma süresinin artması, örnek miktarının ise azalmasının uleksitin ağırlık kaybı üzerinde önemli bir etkisinin olduğu, tanecik boyutundaki değişimin ise dehidrasyon hızı üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı belirlendi.

Anahtar Sözcükler: Ulexit, Dehidrasyon, Liçing

ABSTRACT

Most of boron minerals, such as colemanite, tincal and ulexite, include water of crystallization. Applying the calcination process, they lose some of their water of hydration at various calcination temperatures. Dehydration process can be applied due to technological and economical reasons. A porous solid may obtain by calcination process, and the rate of boric acid extraction from mineral can be increased. The effects of some parameters to prepare calcined ulexite for purpose of use in the leaching process were investigated in this study. The dehydration of ulexite was performed by using isothermal and nonisothermal methods. The effects of temperature, heating time, particle size and sample weight on the weight loss of ulexite were investigated. It was determined that an increase in dehydration temperature and heating time, and decrease in sample weight caused a significant increase in the weight loss of ulexite. The change in particle size does not have any significant effect on the dehydration rate.

Keywords: Ulexite, Dehydration, Leaching

(*) Yrd. Doç. Dr., İnönü Üniversitesi, Müh. Fak., Kimya Müh. Böl., MALATYA, ndemirkiran@inonu.edu.tr

(**) Prof. Dr., İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, MALATYA

1. GİRİŞ

Bor, genellikle sodyum, kalsiyum ve magnezyum gibi alkali ve toprak alkali metallerin boratları halinde veya borik asit olarak doğada bulunur (Kirk ve Othmer, 1978; Demirkıran, 2002). Borun doğada çok sayıda mineralinin bulunduğu bilinmesine karşın az sayıda olanı ticari öneme sahiptir. Bu minerallerden bazıları Çizelge 1' de verilmiştir (İpekoğlu ve Polat, 1987; Demirkıran, 2002). Özellikle tinkal, kolemanit ve uleksit minerallerinin ticari önemleri oldukça fazladır (Akçıl vd., 2009). Bor mineralleri içerdikleri B₂O₃ yüzdesine göre değer kazanırlar ve bileşimlerinde bulunan su miktarına, kristal yapılarına ve içerdikleri metal/metallere göre isimlendirilirler (İpekoğlu ve Polat, 1987; Demirkıran, 2002; Akçıl vd., 2009).

Çizelge 1. Ticari öneme sahip bazı bor mineralleri

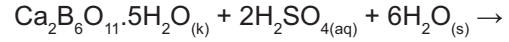
Mineral	Formül	%B ₂ O ₃
Hidroborasit	CaO.MgO.3B ₂ O ₃ .6H ₂ O	% 50,5
Kernit	Na ₂ O.2B ₂ O ₃ .4H ₂ O	% 51,0
Kolemanit	2CaO.3B ₂ O ₃ .5H ₂ O	% 50,8
Pandermit	4CaO.5B ₂ O ₃ .7H ₂ O	% 49,8
Probertit	Na ₂ O.2CaO.5B ₂ O ₃ .10H ₂ O	% 49,6
Sassolit	B(OH) ₃	% 56,4
Tinkal	Na ₂ O.2B ₂ O ₃ .10H ₂ O	% 36,5
Tinkalkonit	Na ₂ O.2B ₂ O ₃ .5H ₂ O	% 47,8
Uleksit	Na ₂ O.2CaO.5B ₂ O ₃ .16H ₂ O	% 43,0

Ülkemiz dünya bor rezervlerinin yaklaşık %60' ına sahip olup kolemanit, uleksit ve tinkal bu rezervler içersinde büyük paya sahip olan bor mineralleridir. Özellikle Kırka, Emet, Bigadiç borat yatakları ve Kestelek kolemanit yatakları önemlidir (Künkül, 1991; Anonim, 1995).

Teknolojinin hızlı gelişmesine bağlı olarak kullanım alanı da genişleyen bor, günümüzde gerek stratejik gerekse endüstriyel bakımdan en önemli elementlerden biri haline gelmiştir. Element olarak doğrudan kullanılmamasına rağmen bileşikleri geniş bir kullanım alanına sahiptir (Demirkıran, 2008). Bor minerallerinin %10' a yakın bir kısmı ham ve konsantre mineral olarak doğrudan kullanılırken, bu minerallerden elde edilen rafine bor bileşikleri ve özel bir takım bor kimyasallarının kullanım alanları daha fazladır (Anonim, 1995; Akçıl vd., 2009). Ticari olarak en fazla kullanılan bor bileşiklerinden birisi

borik asittir. Borik asit nükleer teknolojiden ısıya dayanıklı malzeme üretimine, katalizörlerden elektronik sektörüne kadar birçok alanda kullanılmaktadır. Sentetik organik borat tuzları, bor fosfatlar, fuloroborlar, bor esterler ve ferrobör gibi alaşımların hazırlanmasında da borik asitten yararlanılmaktadır (Ekmekyapar vd., 2008).

Borik asit ülkemizde Bandırma ve Emet' te kurulu bulunan Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü BorikAsit fabrikalarında hidrometalurjik yöntemle üretilmektedir. Proses esas olarak iki aşamayı içerir. Kolemanit cevherinin sülfürik asit ile liç edilmesi ve çözelti ortamına geçen borik asidin kristalizasyonu. Liç aşamasındaki net tepkime Bağın 1' deki gibi yazılabilir (Bulutçu vd., 2008).



Bu proseste tepkime eşitliğinden de görüldüğü gibi yan ürün olarak jips oluşmaktadır. Oluşan bu yan ürün filtre edilerek çözülden ayrılır. Filtrasyon işlemi, borik asidin kristalizasyonunu ve saflığını etkilediğinden çok önemlidir. İyi bir filtrasyon işlemi yapılmadığı takdirde kristallendirilen borik asitte sülfat safsızlığına sebep olur. Ayrıca borojips olarak adlandırılan bu atık ürünün depolanması bor içeriğinden dolayı su ve toprak kirliliği gibi çevresel sorunlara sebep olmakla birlikte, endüstriyel açıdan da fazla bir öneme sahip değildir (Temur vd., 2000; Taylan vd., 2007).

Gerek üretim aşamasında gerekse üretimden sonraki olumsuz yönlerinden dolayı, mevcut prosese alternatif olarak, tepkime neticesinde borik asit ana ürününün yanı sıra endüstriyel önemesahip daha değerli yan ürünler verebilecek, çevreye zarar vermeyecek prosesler geliştirmek üzere birçok araştırmacı tarafından çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda özellikle kolemanit ve uleksit cevherleri kullanılmış ve liç çözeltisi olarak da inorganik ve organik asitlerin yanı sıra inorganik amonyum tuzlarından da faydalanılmıştır (Özmetin vd., 1996; Temur vd., 2000; Kurtbaş vd., 2006; Tunç vd. 2007).

Çizelge 1' de verilmiş olan bor mineralleri incelendiği zaman yapılarında değişik miktarlarda kristal suyu içerdikleri görülmektedir. Yapılarında

kristal suyu bulunduran cevherler ısıtıldıkları zaman, sıcaklığa ve zamana bağlı olarak bu suyun bir kısmını veya tamamını verirler. Bu işlem dehidrasyon veya kalsinasyon olarak bilinir.

Bor minerallerine dehidrasyon/kalsinasyon işlemi teknolojik ve ekonomik sebeplerden dolayı uygulanır. Kalsinasyon işleminin uygulanmasıyla cevherin içermiş olduğu su miktarı azaltılabilir veya tamamen giderilebilir. Böylece, konsantre cevher elde edilerek tenör yükseltilmiş ve cevherin fiyatının artması sağlanmış olur. Bu işlem sonucunda gözenekli bir katı elde edilebilir. Oluşan bu gözenekli katı liç işleminde kullanıldığında reaksiyonun hızlanmasını sağlayabilir (Tunç vd., 1997; Şener vd., 2000; Flores ve Valdez, 2007).

Uleksitin dehidrasyonu ve kinetiği değişik araştırmacılar tarafından incelenmiştir. Bu çalışmalarda dehidrasyon verileri termogravimetrik olarak elde edilmiş ve kinetik analizler yapılmıştır. Alınan örnek miktarı ve tanecik boyutuna bağlı olarak uleksitin dehidrasyonunun 60-100 °C arasında başladığı, 190-240 °C' ye kadar dehidrasyonun oldukça hızlı olduğu, bu sıcaklıklardan sonra 500-530 °C' ye kadar reaksiyonun oldukça yavaş ilerlediği ve daha yüksek sıcaklıklarda hemen hemen hiç ağırlık kaybının olmadığı ifade edilmiştir (Şener ve Özbayoğlu, 1995; Erşahan vd., 1995; Tunç vd., 1997; Erdoğan vd., 1999; Şener ve Özbayoğlu, 2000; Şener vd., 2000; Okur ve Eymir, 2003). Uleksitin dehidrasyonu gaz-katı heterojen reaksiyon olup uygulanan sıcaklığa ve zamana bağlı olarak geniş bir sıcaklık aralığında cevherin yapısında bir takım değişiklikler meydana gelmektedir. Uleksitin termal dekompozisyonu esnasında dehidrasyon ve dehidroksilasyon olmak üzere iki tür reaksiyon gözlenmiştir (Stoch, 1992). Dehidrasyonla yapıya bağlı bulunan kristalizasyon suyu uzaklaşırken dehidroksilasyonla OH birleşmesi sonucunda oluşan su molekülleri uzaklaşır (Stoch, 1992; Şener vd., 2000). Dekompozisyon olayı iki dehidrasyon basamağı ile başlar. Dehidrasyonun ilk basamağı 118 °C' de başlar ve ikinci basamağı ise 118-260 °C aralığında gerçekleşir. Bu aralıkta 114 °C ve 152 °C' de su kaybı olur. 152 °C den sonra 500 °C' ye kadar iki dehidrasyon ve iki dehidroksilasyon reaksiyonu içeren çok basamaklı dekompozisyon meydana gelir. Burada dehidroksilasyonun ilk basamağı

180-260 °C arasında, ikinci basamağı ise 260-500 °C arasında gerçekleşir. Dehidroksilasyon süresince 160 °C' nin üzerinde amorflaşma başlar ve 260 °C de yapı tamamen amorflaşmış olur (Waclawska, 1998; Şener ve Özbayoğlu, 1995; Şener ve Özbayoğlu, 2000; Şener vd., 2000).

Termal dekompozisyon reaksiyonları sırasında oluşan su buharının yapıyı terk etmesiyle çok sayıda mikro çatlaklar meydana gelir ve gözenekli bir yapı oluşur. 240 °C' nin altındaki sıcaklıklarda gözeneklilik daha fazla iken bu sıcaklıktan sonra amorflaşma hızlanır ve sıcaklık arttıkça sert ve tamamen amorf yapı oluşur (Şener ve Özbayoğlu, 2000; Şener vd., 2000). Amorf yapının oluşması kalsinasyon sırasında meydana gelen gözeneklerin tıkanmasına sebep olur. Bu durum, cevherin yapısında kalan suyun dışarı difüzenmesini zorlaştırır ve bunun sonucunda da dehidrasyon için daha uzun süreler gerekir. Katının yapısının değişmesi uleksitin mineralojik dönüşüme uğradığını gösterir. Bu dönüşüm 120-260 °C aralığında meydana gelir ve amorflaşma 160 °C den sonra başlar (Şener ve Özbayoğlu, 2000).

Bir katı Kelvin olarak verilen erime sıcaklığının 0,4-0,5 katı kadar bir sıcaklıkta sinterleşmeye başlar ve bu sıcaklığa Tamman sıcaklığı denir. Uleksitin erime sıcaklığı yaklaşık 923 K (650 °C) civarında olup uleksit için Tamman sıcaklığı yani sinterleşmeye başladığı sıcaklık yaklaşık 180 °C civarındadır (Tekin, 2004). Sinterleşme gözenekli yapının bozulmasına sebep olur.

Yukarıda da ifade edildiği gibi dehidrasyon işleminin amaçlarından bir tanesi de gözenekli bir yapının oluşmasıyla mineralin kimyasal olarak daha aktif hale gelmesini sağlamaktır. Böylece liç reaktifi ile cevher arasındaki reaksiyonun kolaylaşmasıyla borik asidin ekstraksiyon hızı artırılmış ve liç işleminin daha kısa sürelerde gerçekleşmesi sağlanmış olur.

Bu amaçla, farklı liç reaktiflerinde kalsine uleksitin çözünme kinetiği incelenmiştir. Bu çalışmalarda hedeflenen dehidrasyon işleminin ve sıcaklığının liç hızını nasıl etkilediğinin belirlenmesi olmuştur. Sülfürik asit çözeltilerinde dehidrate uleksitin çözünürlüğü incelenmiş ve 170 °C' de kalsine edilmiş uleksit örneklerinin çözünürlüğünün en yüksek olduğu belirlenmiştir (Künkül vd., 1997). Amonyum klorür çözeltilerinde uleksitin

çözünürlüğünün incelendiği çalışmada 140 °C' de kalsine edilmiş örneklerin kullanıldığı deneylerde en yüksek çözünme hızı elde edilmiş ve daha yüksek sıcaklıklarda kalsine edilmiş örneklerin kullanıldığı deneylerde ise liç hızının azaldığı belirlenmiştir (Tekin vd., 1998). Liç reaktifi olarak EDTA' nın kullanıldığı bir çalışmada ise 140 °C' de kalsine edilmiş uleksitin daha fazla çözüldüğü tespit edilmiştir (Alkan vd., 2000). Uleksitin oksalik asit çözeltilerinde çözünme kinetiğinin incelendiği çalışmada 140, 200, 300 ve 400 °C' lerde kalsine edilmiş örneklerin çözünme davranışları da belirlenmiş ve 140 °C' de kalsine edilmiş uleksit örneklerinin en yüksek çözünme hızına sahip olduğu görülmüştür (Alkan vd., 2004). Amonyum klorür (Demirkıran ve Künkül, 2008), amonyum nitrat (Demirkıran, 2007) ve amonyum karbonat (Künkül ve Demirkıran, 2007) çözeltileri, çeşitli sıcaklıklarda kalsine edilmiş uleksit örnekleri için liç çözeltisi olarak kullanılmıştır. Bu çalışmalarda sırasıyla 140, 150 ve 160 °C' de kalsine edilmiş uleksit örneklerinin çözünürlüğünün, daha yüksek sıcaklıklarda kalsine edilmiş örneklerle göre daha fazla ve reaksiyon hızının da daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Daha yüksek sıcaklıklarda kalsine edilmiş örneklerin çözünürlüğünün azalmasının sebebi, uleksitin sinterleşmeye başlamasına bağlanabilir. Sinterleşmeyle birlikte gözeneklerin tıkanması sonucunda kalsine örneklerin gözenekliliği azalır ve liç çözeltisinin tanecik içine doğru difüzyonu zorlaşır. Bundan dolayı, daha yüksek sıcaklıklarda kalsine edilmiş örneklerin çözünme hızı azalır. Dolayısıyla liç işlemlerinde kullanmak amacıyla kalsine uleksit hazırlanması önemli bir işlem olmaktadır. Çünkü kalsinasyon her ne kadar çözünme hızını arttırsa da belli bir sıcaklıktan sonra reaksiyon hızının azalmasına sebep olmaktadır. Bundan dolayı eğer mineral hidrometalurjik bir işleme tabi tutulacaksa yüksek sıcaklıklarda kalsine ürün hazırlamak bir avantaj sağlamayacaktır.

Bu çalışmada liç prosesinde kullanılmak üzere kalsine uleksit örnekleri izotermal ve non-izotermal yöntemlerle hazırlanmıştır. Kalsinasyon sıcaklığı, örnek miktarı, tanecik boyutu ve kalsinasyon süresinin etkileri incelenmiştir.

2. MALZEME VE YÖNTEM

2.1. Malzeme Temini ve Hazırlanması

Çalışmada kullanılan uleksit minerali Eskişehir,

Kırka' dan temin edilmiştir. Mineral safsızlıklardan arındırıldıktan sonra ASTM standartlarına uygun eleklerle elenmiş ve 0,6375, 0,3375, 0,2150, 0,1650, 0,1370 mm ortalama boyutlarına sahip fraksiyonlarına ayrılmıştır.

2.2. Cevherin Kimyasal Analizi

Uleksit örneklerinin kimyasal analizleri aşağıda belirtildiği gibi yapılmıştır. Belli miktarlarda uleksit örnekleri HCl çözeltisinde çözüldürülmüştür. Çözünmeyen kısım filtrasyonla ayrıldıktan sonra süzöntü belli bir hacme tamamlanmıştır. Bu çözeltilerden alınan örneklerde kalsiyum ve bor içeriği titrasyon metodu (Gülensoy, 1984) ile, sodyum içeriği ise alev fotometresiyle belirlenmiştir Buna göre uleksit örneklerinin kimyasal bileşiminin % 42,08 B₂O₃, % 13,98 CaO, % 7,95 Na₂O, % 35,82 H₂O (kızdırma kaybı, 700 °C) ve % 0,17 çözünmeyen kısımdan ibaret olduğu tespit edilmiştir.

2.3. Kalsinasyon İşlemlerinin Yapılışı

İzotermal ve non-izotermal kalsinasyon işlemleri Heraus marka bir etüvde gerçekleştirilmiştir. Belli miktarlarda uleksit örnekleri porselen krozelere konulmuş ve belli sürelerde değişik sıcaklıklarda kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Uygulanan ısı işlem süresi sonunda krozeler etüvden çıkarılıp bir desikatöre konulmuş ve sabit tartıma getirilmiştir. Kalsine edilmiş cevherin kütesinden başlangıçtaki kütle çıkarılarak cevherden uzaklaşan su miktarı Bağın 2'deki denklemle hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Ağırlık Kaybı} = [(m_0 - m)/m_0] \times 100 \quad (2)$$

Bu bağınıtdaki m₀ dehidrasyon işleminden önce mineralin kütesini, m ise dehidrasyon işleminden sonra kalan mineralin kütesini göstermektedir. İzotermal dehidrasyon işlemleri 2-300 dakika aralığında farklı sürelerde yapılmıştır. Deney sonuçları kısmındaki şekillerden görüleceği gibi 180 dakikaya kadar olan sonuçlar verilmiştir. 180 dakikadan sonra 300 dakikaya kadar olan sürelerde mineralden uzaklaşan su miktarında önemli bir değişiklik olmadığı belirlenmiştir. Bu yüzden, 180 dakikadan sonraki zamanlar için belirlenen ağırlık kayıpları şekillerde gösterilmemiştir.

Kalsinasyon sıcaklığının ağırlık kaybına etkisinin incelendiği deneylerde 0,6375 mm tanecik

boyutuna sahip örneklerden 1 g alınarak 60-250 °C sıcaklık aralığında farklı sürelerde kalsinasyon yapılmıştır. Cevherin ağırlık kaybı üzerine tanecik boyutunun etkisinin incelendiği deneylerde 0,6375, 0,3375, 0,2150, 0,1650, 0,1370 mm boyutlarına sahip örneklerden 1'er gram alınarak kalsinasyon işlemi farklı süreler için 140, 150 ve 160 °C'lerde gerçekleştirilmiştir. Uleksit miktarının dehidrasyon hızı üzerine olan etkisinin incelendiği deneylerde ise 0,6375 mm ortalama boyutuna sahip örneklerden 0,1, 0,5, 1,0, 2,0, 3,0 ve 4,0 gram alınarak 140, 150 ve 160 °C'lerde kalsinasyon işlemi yapılmıştır.

Nonizotermal deneylerde etüv laboratuvar sıcaklığında iken belli miktarlarda uleksit örnekleri porselen krozelere konulmuş ve etüvün sıcaklığı 100-250 °C aralığında 10 °C artışlarla çeşitli sıcaklıklara ulaşınca kadar ısıtılmıştır. Bu deneylerde başlangıç sıcaklığı etüvün dengede olduğu oda sıcaklığıdır ve 22-24 °C arasında değişmektedir. Deneylerde 0,6375 mm ortalama boyutuna sahip uleksit örnekleri kullanılmış olup deneyler 0,1, 0,5, 1,0, 2,0, 3,0 ve 4,0 gram miktarlarında yapılmıştır. Etüvün ısınma hızının 4 °C/dak olduğu belirlenmiştir. 100 °C sıcaklığa 18 dakikada ulaşılmışken 250 °C'ye 54 dakikada ulaşılmıştır.

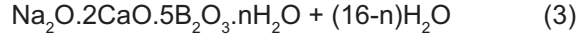
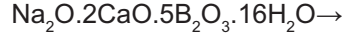
İzotermal ve nonizotermal deneylerin yanı sıra örneklerin önce nonizotermal ve hemen ardından izotermal işleme tabi tutulduğu deneylerde yapılmıştır. Bu birleştirilmiş deneylerde 1 gram 0,6375 mm boyutlu örnekler etüve konularak ısıtma başlatılmış ve etüv sıcaklığı istenilen sıcaklığa ulaştıktan sonra 60 dakika süreyle örnekler o sıcaklıkta bekletilmiştir.

3. DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRME

3.1. Ağırlık Kaybına Kalsinasyon Sıcaklığının Etkisi

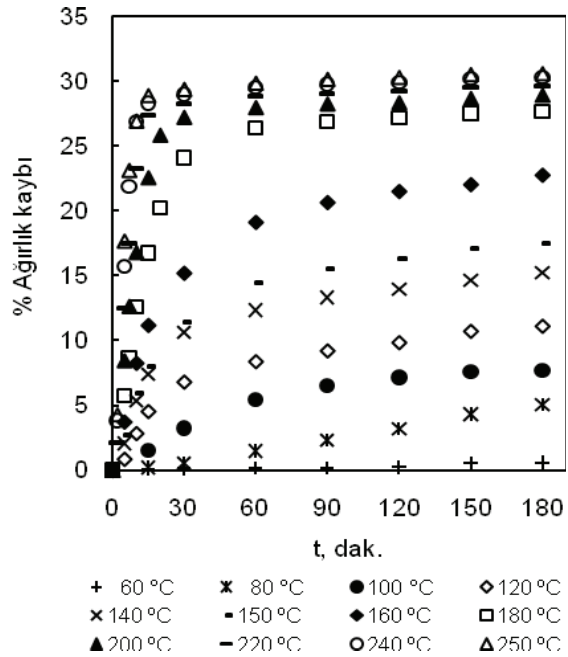
Cevherin ağırlık kaybı üzerine farklı kalsinasyon sıcaklıklarının etkisinin incelendiği deneylerden elde edilen bulgular Şekil 1'de gösterilmiştir. Bu şekilden görüldüğü gibi 100 °C'ye kadar suyun uzaklaşması yavaştır. Bu sıcaklıktan sonraki dehidrasyon sıcaklıklarında suyun uzaklaşması 180 °C'ye kadar oldukça hızlanmıştır. 180 °C den sonraki sıcaklıklarda yapılan dehidrasyon işleminde ise suyun uzaklaşma hızında çok

önemli bir değişim gözlenmemiştir. Uleksitin dehidrasyon reaksiyonu Bağıntı 3' deki gibi yazılabilir.

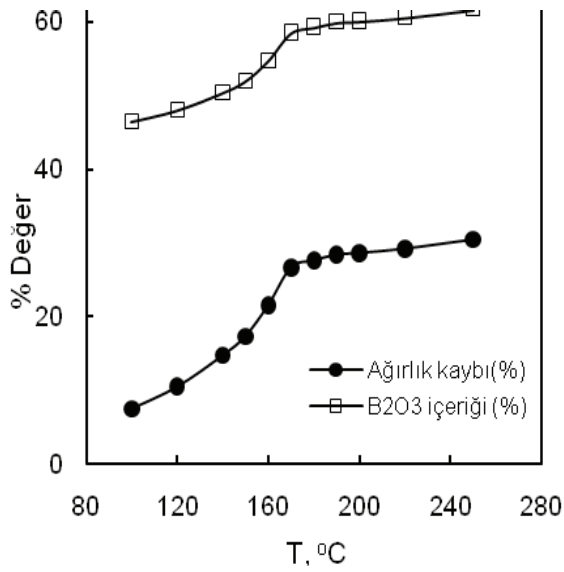


n burada sıcaklığa ve zamana bağlı olarak dehidrasyon işleminden sonra cevherde kalan suyun mol sayısını göstermektedir.

Kalsinasyon işlemi ile mineraldeki su miktarı azaldıkça B₂O₃ içeriği artar. Ağırlık kaybı ile B₂O₃ içeriğinin değişimi arasındaki ilişki Şekil 2' de gösterilmiştir. Bu şekildeki veriler 180 dakikalık bir dehidrasyon süresinden sonra elde edilen sonuçları göstermektedir.



Şekil 1. Çeşitli dehidrasyon sıcaklıklarında ağırlık kaybının zamanla değişimi.

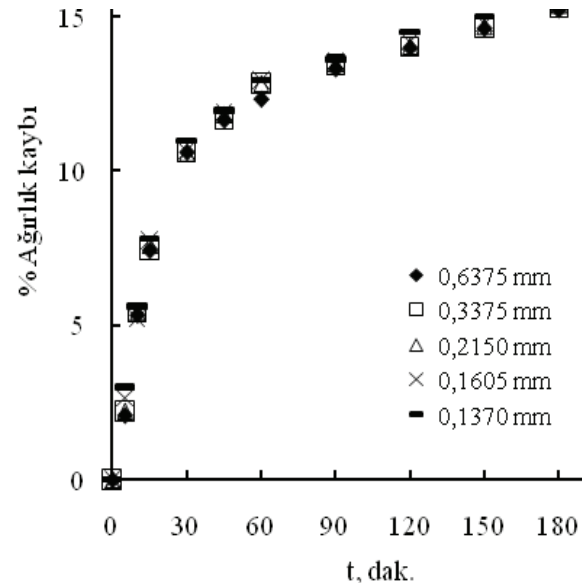


Şekil 2. Ağırlık kaybıyla B₂O₃ içeriğinin değişimi

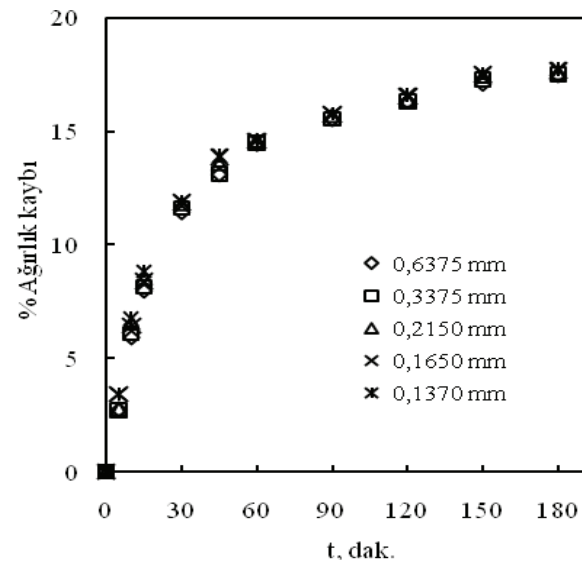
3.2. Ağırlık Kaybına Tanecik Boyutu Etkisi

Farklı tanecik boyutlarına sahip uleksit örneklerinin dehidrasyonunun incelendiği deneylere ait sonuçlar Şekil 3-5' de verilmiştir. Tanecik boyutunun küçülmesiyle dehidrasyonda bir miktar artış gözlenmiştir. Ancak şekillerden de anlaşılacağı gibi kalsinasyon sıcaklığı aynı iken tanecik boyutunun küçülmesiyle dehidrasyon hızındaki artış hissedilir ölçülerde değildir. Tanecik boyutunun küçülmesiyle dehidrasyon hızının bir miktar artması tanecikler arası etkileşimlerle açıklanabilir. Gaz-katı reaksiyonlarda tanecikler arasındaki ısı ve kütle transferi direncinin en aza indirilebilmesi için tanecik boyutunun mümkün olduğu kadar küçük olması istenir. Büyük boyutlu tanecikler arasındaki boşluk hacmi daha fazla iken, boyut küçüldüğü zaman bu boşluk azalır ve tanecikler birbirleri ile daha iyi temas ederler. Böylece ısı kayıpları en aza indirilmiştir olur. Tanecik boyutunun azalması sonucunda aynı miktar örnekteki tanecik sayısında artış olur. Boşluk hacminin azalması ve bunun sonucunda taneciklerin daha sıkı bir düzen oluşturmaları buharlaşan suyun uzaklaşmasına bir direnç oluşturabilir. Böylece tanecik boyutu azalınca daha fazla bir ağırlık kaybı olması gerekirken önemli değişimin gözlenmemesi bu düzenden dolayı olabilir. Bu durum kalsinasyon işleminde önemlidir, çünkü eğer tanecik boyutunun

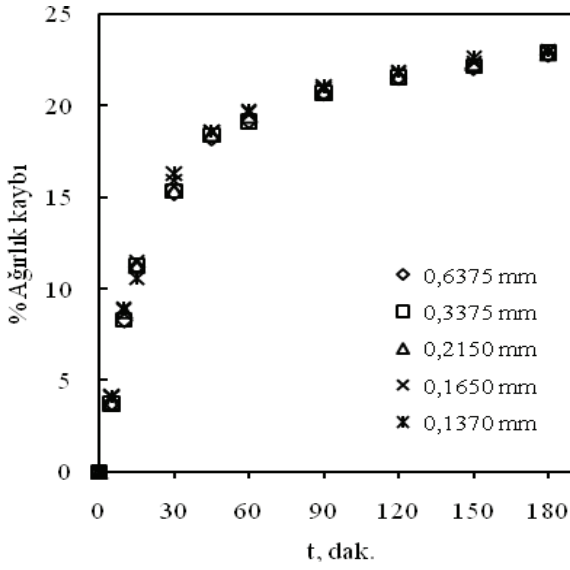
küçülmesi dehidrasyon hızında önemli bir değişime sebep olmuyorsa çok küçük tanecikler elde etmeye çalışmak enerji ve zaman kaybına sebep olacaktır. Deneylerde aynı tanecik boyutuna sahip örnekler farklı sıcaklıklarda kalsine edildikleri zaman ise dehidrasyon hızında bir artış gözlenmiştir. Bu durum Şekil 1' deki benzerdir.



Şekil 3. 140 °C'de tanecik boyutunun dehidrasyon hızına etkisi.



Şekil 4. 150 °C'de tanecik boyutunun dehidrasyon hızına etkisi.

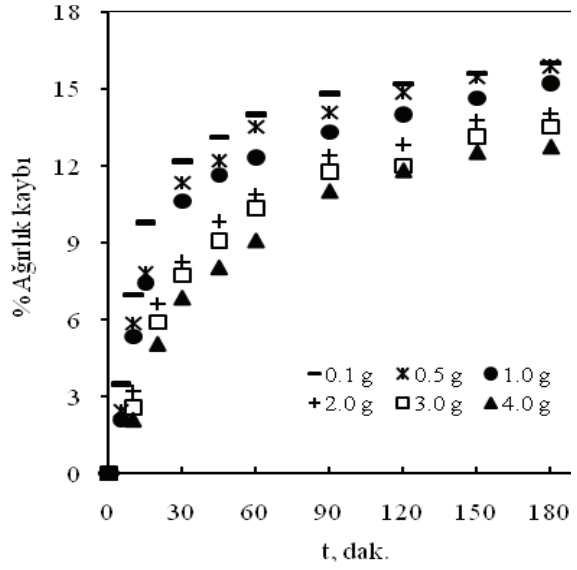


Şekil 5. 160 °C'de tanecik boyutunun dehidrasyon hızına etkisi.

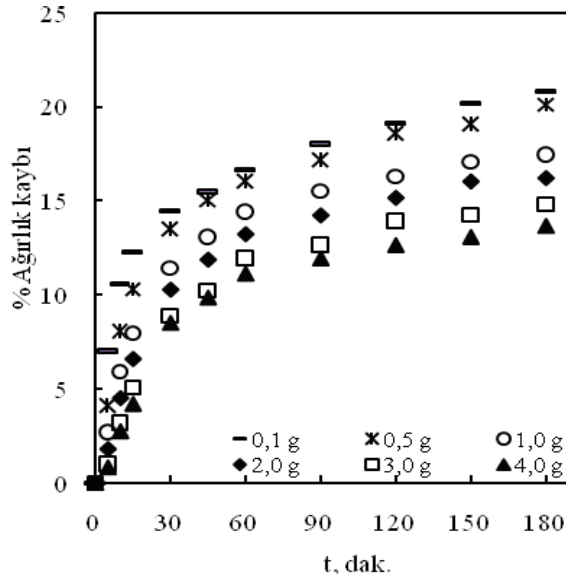
3.3. Ağırlık Kaybına Örnek Miktarının Etkisi

Madde miktarının kalsinasyon hızına olan etkisi farklı miktarlarda uleksit örnekleri kullanılarak incelenmiştir. Budeneylerle ilgili olan grafikler Şekil 6-8' de gösterilmiştir. Bu şekillerden görüleceği gibi madde miktarı arttıkça dehidrasyon hızında önemli azalmalar olmaktadır. Bu durumda tanecikler arası ısı ve kütle transferi direncinin önem kazandığı söylenebilir (Ar ve Doğu, 2001). Daha öncede ifade edildiği gibi kalsinasyon reaksiyonu bir gaz-katı reaksiyon olduğundan, madde miktarının artması gaz bileşenin (sıcak hava) daha iç kısımlardaki taneciklerle olan temasına bir direnç oluşturabilir ve ısı transferi zayıflayabilir (Ar ve Doğu, 2001).

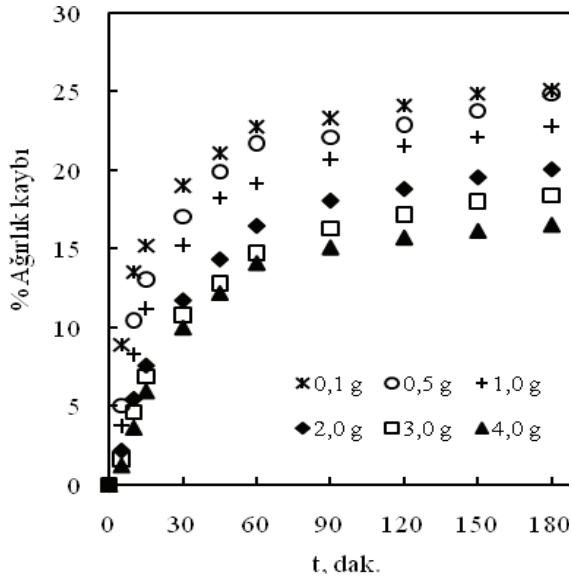
Aynı zamanda reaksiyon sonunda oluşan su buharının kütle transferine de bir direnç oluşturabilir. Bunun sonucunda da madde miktarı arttıkça dehidrasyon hızında bir azalma gözlenmektedir.



Şekil 6. 140 °C'de madde miktarının dehidrasyon hızına etkisi.



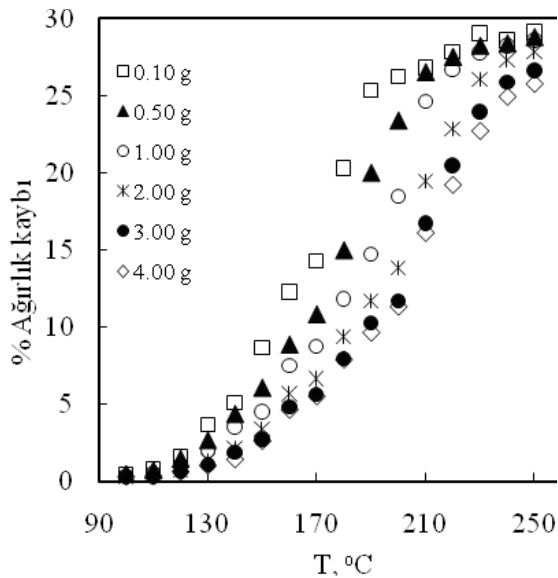
Şekil 7. 150 °C'de madde miktarının dehidrasyon hızına etkisi.



Şekil 8. 160 °C' de madde miktarının dehidrasyon hızına etkisi.

3.4. Nonizotermal Dehidrasyon Denemeleri

Kalsinasyon sıcaklığının sabit tutulmadığı durum için yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 9' da verilmiştir. Bu şekilden de görüleceği gibi örnek miktarı arttıkça izotermal deneylerde gözlenen duruma benzer olarak dehidrasyon hızında azalma olmaktadır.



Şekil 9. Nonizotermal dehidrasyon sonuçları.

3.5. İzotermal ve Nonizotermal Deney Sonuçlarının Karşılaştırılması

İzotermal ve nonizotermal deney sonuçları karşılaştırıldığı zaman deney süresi ve dehidrate olan su miktarı bakımından bazı farklılıklar gözlenmektedir. 0,6375 mm ortalama boyutlu 1 gramlık örneklerle yapılan deneyler karşılaştırılınca şu gözlemler ifade edilebilir. 100 °C' de izotermal olarak yapılan deneyde 15 dakikada % 1,55' lik bir ağırlık kaybı olurken, süre 180 dakikaya ulaştığında ağırlık kaybının % 7,72 olduğu belirlenmiştir. Nonizotermal deneyde 18 dakikada 100 °C' ye ulaşılmaktadır ve sadece % 0,36' lık bir ağırlık kaybı söz konusu olmaktadır. Benzer karşılaştırmalar 150 °C için yapıldığı zaman şu sonuçlar ifade edilebilir. İşlem nonizotermal olarak yapıldığı zaman 150 °C sıcaklığa 29 dakikada ulaşılmakta ve % 4,53 lük bir ağırlık kaybı olmaktadır. Dehidrasyon işlemi 150 °C de izotermal olarak yapıldığı zaman ise 30 dakikada % 5,90 lık bir ağırlık kaybı olurken 180 dakikada % 17,45 lik bir ağırlık kaybına ulaşılmaktadır. 100 ve 150 °C' ler için yapılmış karşılaştırmalara benzer olarak 180, 200 ve 250 °C gibi bazı sıcaklıklar içinde karşılaştırmalar yapılmıştır. Belirtilen bu üç sıcaklık için bulgular şu şekilde ifade edilebilir. Nonizotermal işlemde 180, 200 ve 250 °C sıcaklıklara sırasıyla 35, 40 ve 54 dakikalarda ulaşılmaktadır. Bu süreler sonunda yine sırasıyla % 11,84, %18,49 ve % 28,58 ağırlık kayıpları olmaktadır. Aynı sıcaklıklarda dehidrasyon işlemi izotermal olarak yapıldığında 180 °C için 10 dakikada % 12,58 ve 180 dakikada % 27,65; 200 °C için 15 dakikada % 22,52 ve 180 dakikada % 28,87; 250 °C de ise 15 dakikada % 28,85 ve 180 dakikada % 30,56' lık ağırlık kayıplarına ulaşılmaktadır. Burada ifade edilen ve diğer tüm sıcaklıklar için nonizotermal işlemde ulaşılan dehidrasyon değerlerine, işlem izotermal olarak yapıldığı zaman daha kısa sürelerde ulaşılmaktadır. Bilindiği gibi izotermal proseste fırın/etüv sıcaklığı öncelikle dehidrasyonun yapılacağı sıcaklığa getirilir ve ondan sonra örnekler fırına konularak o sıcaklıkta belli sürelerde bekletilir. Nonizotermal işlemde ise örnek başlangıçta fırına konular ve belli hızlarda ısıtma yapılarak istenen sıcaklığa ulaşılır ve ondan sonra örnek dışarı alınır. Bu iki proses mukayese edildiği zaman izotermal işlemde önce fırının ısıtılması gerektiği dolayısıyla çalışılacak sıcaklığa ulaşıncaya kadar belli bir zaman geçtiği ve bu sırada bir enerji harcadığı görülür. Bu enerjinin

değerlendirebilmesi amacıyla nonizotermal +izotermal işlem yapılması durumunda nasıl bir sonuç elde edilebileceğini görmek için bazı deneyler yapılmıştır. 150, 160, 180, 200 ve 250 °C için ulaşılan sonuçlar şöyledir. Belirtilen bu sıcaklıklarda reaksiyon süresi, nonizotermal işlemde o sıcaklığa ulaşmak için geçen süre ile 60 dakikalık izotermal işlem süresinin toplamı olup sırasıyla 89, 90, 95, 100, 104 dakikadır. Bu süreler sonunda yukarıda gösterilen sıcaklıklarda ulaşılan dehidrasyon değerleri sırasıyla % 14,25, %18,15, %26,62, %27,95 ve %29,13 olarak belirlenmiştir. Bu yöntemle yapılan dehidrasyon deneylerinde ulaşılan sonuçlar değerlendirildiği zaman bazı önemli sonuçlar belirlenmiştir. Elde edilen bulgulara göre özellikle 100-180 °C aralığında dehidrasyonun nasıl yapıldığı önemli olmaktadır. Bu sıcaklık aralığında nonizotermal deneylerle ulaşılan dehidrasyon değerleri düşük olup en fazla su 180 °C de (35 dakikada % 11,84) uzaklaşmıştır. Yine bu sıcaklık aralığında işlem izotermal olarak yapıldığında sıcaklığa ve süreye bağlı olarak uzaklaşan su miktarı artmaktadır. Nonizotermal ve izotermal işlem birlikte uygulandığında ise izotermal işleme göre daha kısa sürelerde, izotermal işlemdeki değerlere yakın sonuçlara ulaşılmaktadır. Böyle bir yöntem dehidrasyon işleminin ekonomikliği bakımından önemli olabilir. Yüksek sıcaklıklara çıkıldığı zaman, özellikle 220 °C' den itibaren, dehidrasyon işleminin hangi şekilde yapıldığı pek önemli olmamaktadır ve her üç yöntemle yapılan dehidrasyon işlemi sonucunda ulaşılan değerler çok az farkla birbirine oldukça yakın çıkmaktadır.

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada, liç prosesinde kullanılmak üzere dehidrate uleksit hazırlanmasında bazı parametrelerin etkileri incelenmiştir. Deneylerde üç farklı ısıtma işlemi uygulanmıştır. Deneylerin esasını izotermal metot oluşturmaktadır. Nonizotermal ve izotermal+nonizotermal yöntemlerde ilave olarak incelenmiştir. Deneyler sonucunda görülmüştür ki, izotermal yöntemde sıcaklığın yükselmesi ve daha uzun sürelerde işlemin yapılmasıyla, cevherden uzaklaşan suyun miktarında bir artış olmaktadır. Kalsine uleksitin değişik çözeltilerde liç edildiği çalışmalar incelendiği zaman genellikle 140-160 °C arasında kalsine edilmiş örneklerle en fazla çözünürlüğe ulaşıldığı için, 140, 150 ve 160 °C' lerde tanecik boyutu ve madde miktarının dehidrasyon hızı

üzerine olan etkileri de izotermal yöntemle incelenmiştir. Tanecik boyutunun küçülmesinin dehidrasyon hızı üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı gözlenmiş, madde miktarının değiştirilmesinin ise dehidrasyon hızı üzerinde önemli bir etkisinin olduğu belirlenmiştir. Madde miktarı arttıkça dehidrasyon hızı azalmaktadır.

Dehidrasyon işlemi nonizotermal yöntem kullanılarak da yapılmıştır. Bu yöntemde işlem daha kısa sürelerde gerçekleşmektedir fakat uzaklaşan su miktarı izotermal işleme göre daha az olmaktadır. Bu durum özellikle 100-180 °C aralığında daha belirgin olmakta ve 180-220 °C aralığında ise bu fark gittikçe azalmaktadır. 220 °C' den sonra izotermal ve nonizotermal işlem sonucunda elde edilen dehidrasyon verileri arasında önemli bir fark gözlenmemiştir ve sonuçlar birbirine oldukça yakındır.

İzotermal işlem için fırının önce istenen sıcaklığa kadar ısıtılması gerektiği için, bu sıcaklığa ulaşıncaya kadar harcanan enerjiyi değerlendirebilmek amacıyla nonizotermal ve izotermal işlem ard arda uygulanmış ve izotermal işlemde 180 dakikada ulaşılan dehidrasyon değerlerine daha kısa zamanlarda ulaşılmıştır. Bu çalışmada elde edilen sonuçlara göre, uleksitin dehidrasyonunu etkileyen en önemli parametrelerin, işlemin yapıldığı sıcaklık ve madde miktarı olduğu belirlenmiştir. İzotermal proseste dehidrasyon süresinin uzun olması da uzaklaşan su miktarının daha fazla olmasını sağlamaktadır. Ancak uygulanan sıcaklığa bağlı olarak 30 ile 90 dakika arasındaki sürelerin dehidrasyon için yeterli olabileceği, bu sürelerden daha uzun sürelerin uzaklaşan su miktarı üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığı gözlenmiştir. Bütün dehidrasyon sıcaklıklarında 180 dakikadan sonraki zamanlar için olan ağırlık kayıplarının yaklaşık olarak 180 dakikadaki değerlerle aynı olduğu belirlenmiştir. Dolayısıyla kalsinasyon işleminin daha ekonomik olması bakımından işlemin ne kadar süre ile yapılacağına dikkat etmek gerekir.

Literatür incelendiğinde belli bir sıcaklıktan daha yüksek sıcaklıklarda kalsine edilmiş uleksitin çözünürlüğü sinterleşmeden dolayı azaldığına ve genellikle 180 °C' den itibaren sinterleşme başladığına göre, liç prosesinde kullanılmak üzere 160, 170 °C' lere daha yüksek kalsinasyon sıcaklıklarında kalsine uleksit hazırlanması bir avantaj sağlamayacaktır.

KAYNAKLAR

Akçıl, A., Tuncuk, A. ve Deveci, H., 2009; "Borik asit üretiminde amonyum tuzları, inorganik ve organik asit liç sistemlerinin incelenmesi", Madencilik, **48**, 3-16.

Alkan, M., Çifçi, C., Ayaz, F. ve Doğan, M., 2000; "Dissolution kinetics of ulexite in aqueous EDTA solutions", Canadian Metallurgical Quarterly, **39**, 433-440.

Alkan, M., Doğan, M. ve Namlı, H., 2004; "Dissolution kinetics and mechanism of ulexite in oxalic acid solutions, Industrial and Engineering Chemistry Research, **43**, 1591-1598.

Anonim, 1995; "Kimya sanayi hammaddeleri yedinci beş yıllık kalkınma planı özel ihtisas komisyonu raporu", Ankara.

Ar, İ. ve Doğu, G., 2001; "Calcination kinetics of high purity limestone", Chemical Engineering Journal, **83**, 131-137.

Bulutcu, A. N., Ertekin, C. O. ve Kuskay Celikoyan, M. B., 2008; "Impurity control in the production of boric acid from colemanite in the presence of propionic acid", Chemical Engineering and Processing, **47**, 2270-2274.

Demirkıran, N., 2002; "Uleksit cevherinin amonyum sülfat çözeltilerindeki çözünme kinetiği", İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Malatya.

Demirkıran, N., 2007; "Leaching kinetics of calcined ulexite in ammonium nitrate solutions", Journal of Chemical Engineering of Japan, **40**, 755-760

Demirkıran, N., 2008; "A study on dissolution of ulexite in ammonium acetate solutions", Chemical Engineering Journal, **141**, 180-186.

Demirkıran, N. ve Künkül, A., 2008; "Dissolution kinetics of ulexite prepared under different calcination temperatures", Brazilian Journal of Chemical Engineering, **25**, 751-758.

Ekmekyapar, A., Demirkıran, N. ve Künkül, A., 2008; Dissolution kinetics of ulexite in acetic acid solutions, Chemical Engineering Research and Design, **86**, 1011-1016.

Erdoğan, Y., Zeybek, A., Şahin, A. ve Demirbaş, A., 1999; "Dehydration kinetics of howlite, ulexite, and tunellite using thermogravimetric data, Thermochemica Acta, **326**, 99-103.

Erşahan, H., Tunç, M., Ekmekyapar, A. ve Yapıcı, S., 1995; "Flash dehydration of ulexite and investigation of dehydration kinetics from thermogravimetric data" Thermochemica Acta **250**, 125-135.

Flores, H. R. ve Valdez, S. K., 2007; Thermal requirements to obtain calcined and frits of ulexite", Thermochemica Acta, **452**, 49-52.

Gülensoy, H., 1984; "Kompleksometrinin esasları ve Kompleksometrik Titrasyonlar", FatihYayınevi, İstanbul 137, 160, 250.

İpekoğlu, Ü. ve Polat, M., 1987, Bor endüstrisine genel bakış, Madencilik, **26**, 5-16.

Kirk, R.E. ve Othmer, D.E., 1978; "Encyclopedia of Chemical Technology" Vol. 2, 4, Wiley, New York.

Kurtbaş, A., Kocakerim, M. M., Küçük, Ö., Yartaşı, A., 2006; " Dissolution of colemanite aqueous solutions saturated with both sulfur dioxide (SO₂) gas and boric acid", Industrial and Engineering Chemistry Research, **45**, 1857-1862.

Künkül, A., 1991; "Uleksit cevherinin karbondioksitle doyurulmuş amonyak çözeltilerindeki çözünürlüğü" Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Erzurum.

Künkül, A., Tunç, M., Yapıcı, S., Erşahan, H. ve Kocakerim, M. M., 1997; "Dissolution of thermally dehydrated ulexite in sulfuric acid solutions", Industrial and Engineering Chemistry Research, **36**, 4847-4851.

Künkül, A. ve Demirkıran, N., 2007; "Dissolution kinetics of calcined ulexite in ammonium carbonate solutions", Korean Journal of Chemical Engineering, **24**, 947-952.

Okur, H. ve Eymir, Ç., 2003; "Dehydration kinetics of ulexite by thermogravimetric data using the cost-redfern and genetic algorithm method", Industrial and Engineering Chemistry Research, **42**, 3642-3646.

Özmetin, C., Kocakerim, M. M., Yapıcı, S., Yartaşı, A., 1996; "A semiempirical kinetic model for dissolution of colemanite in aqueous CH_3COOH solutions", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **35**, 2355-2359.

Stoch, L., 1992; "On a model of thermal internal decomposition of solids", *Thermochimica Acta*, **203**, 259-267.

Şener, S. ve Özbayoğlu, G., 1995; "Separation of ulexite from colemanite by calcination" *Minerals Engineering*, **8**, 697-704.

Şener, S. ve Özbayoğlu, G., 2000; "Investigation of structural chemistry of thermal processes applied for improvement of grindability of ulexite", *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, **34**, 25-33.

Şener, S., Özbayoğlu, G. ve Demirci, Ş., 2000; "Changes in the structure of ulexite on heating", *Thermochimica Acta*, **362**, 107-112.

Taylan, N., Gürbüz, H. ve Bulutcu A. N., 2007; "Effects of ultrasound on the reaction step of boric acid production process from colemanite", *Ultrasonic Sonochemistry*, **14**, 633-638.

Tekin, G., Onganer, Y. ve Alkan, M., 1998; "Dissolution kinetics of ulexite in ammonium chloride solution", *Canadian Metallurgical Quarterly*, **37**, 91-98.

Tekin, G., 2004; "Kalsine uleksitin amonyum klorür çözeltileri içinde çözünürleştirilmesi kinetiği", *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, **6**, 100-114.

Temur, H., Yartaşı, A., Çopur, M. ve Kocakerim, M. M., 2000; "The kinetics of dissolution of colemanite in H_3PO_4 ", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **39**, 4114-4119.

Tunç, M., Erşahan, H., Yapıcı, S. ve Çolak, S., 1997; "Dehydration kinetics of ulexite from thermogravimetric data", *Journal of Thermal Analysis*, **48**, 403-411.

Tunç, M., Kocakerim, M. M., Küçük, Ö., Aluz, M., 2007; "Dissolution of colemanite in $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ solutions", *Korean Journal of Chemical Engineering*, **24**, 55-59.

Waclawska, I., 1998; "Controlled rate thermal analysis of hydrated borates", *Journal of Thermal Analysis*, **53**, 519-532.