

Kolemanitin HCl Çözeltilerinde Çözünme Kinetiğinin İncelenmesi The Investigation of Leaching Kinetics of Colemanite in HCl Solutions

N. A. Başaran, C. Kahraman, İ. Yusufoglu

Istanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalürji ve Malzeme Müh. Bölümü, 34320, İstanbul

ÖZET: Bu çalışmada, kolemanitin HCl içeren çözeltilerde çözünme kinetiği ve reaksiyon hızı üzerine tane boyutunun, karıştırma hızının, asit konsantrasyonunun ve sıcaklığın etkileri araştırılmıştır. Reaksiyon hızının asit konsantrasyonunun ve sıcaklığın artması ve tane boyutunun küçülmesi ile arttığı belirlenmiştir. Reaksiyon hızı HCl konsantrasyonuna göre 0.5 mertebeden ve reaksiyona ait aktivasyon enerjisi 44750 J mol⁻¹ bulunmuştur. Liç prosesinin *daralan çekirdek model* ile uyum içinde olduğu ve hızı *kimyasal reaksiyonun* kontrol ettiği saptanmıştır. Fraksiyonel dönüşümün süre ile değişimini gösteren bağıntı aşağıdaki şekilde bulunmuştur :

$$\frac{dX}{dt} = 3(1-X)^{2/3} \frac{5.0637}{R_k} \exp\left\{-\frac{5382.49}{T}\right\} C_{H_3O^+}^{0.5}$$

ABSTRACT: In this study, the leaching kinetics of colemanite in HCl containing solutions and the effects of particle size, stirring speed, acid concentration and temperature on the reaction rate were investigated. It was found that the dissolution rate increases with increasing temperature and acid concentration and decreasing particle size. The order with respect to the HCl concentration was found as 0.5 and the activation energy for the reaction was calculated as 44750 J mol⁻¹. It was observed that the leaching process was in good agreement with the *shrinking core model* and the rate was under *chemical reaction* control. The equation that shows the change of the fractional conversion with time was found as follows :

$$\frac{dX}{dt} = 3(1-X)^{2/3} \frac{5.0637}{R_k} \exp\left\{-\frac{5382.49}{T}\right\} C_{H_3O^+}^{0.5}$$

1. GİRİŞ

Dünyada ticari olarak değerlendirilebilen bor rezervlerinin çoğu hidrate şekildedir (pandermite, uleksit, tinkal ve kolemanit). Dünyada bilinen rezervlerin yaklaşık yansından fazlasının ülkemizde olduğu bilinmektedir ve borun değerlendirilmesine yönelik sanayi ülkemizde gelişme arz etmektedir. Genelde borat minerallerindeki bor, asidik çözeltilerle çözünürleştirilerek H₃BO₃ şeklinde üretilmektedir. Batı Anadolu'daki üretim tesislerinde kolemanit H₂SO₄ içeren çözeltilerde

çözünürleştirilmekte ve yan ürün olarak CaSO₄.2H₂O oluşmaktadır.

Bor bileşikleri çok geniş endüstriyel uygulamalarda kullanım alanı bulmaktadır. Nükleer teknolojinin bu maddelere ihtiyacı, refrakter ve seramik gibi ısı-dirençli malzemelerin, yüksek kalitede çeliğin, ısı-dirençli polimerlerin ve katalizörlerin önem kazanması nedeniyle üretimde artış olmuştur. Ham madde, yanmamul ve mamul madde olarak bor bileşikleri cam, seramik, porselen, metalürji, tekstil,

IV. A. Başaran, C. Kahraman, f. Yusufoglu

savunma, havacılık, tarım gibi farklı sanayi kollarında tüketilmektedir.

Kolemanit, tane yüzeyinde meydana gelen reaksiyonla (topokimyasal reaksiyon) liç edilmekte ve asidin türüne bağlı olarak ya tamamen suda çözünen ürünler oluşturmakta veya sülfirik asitle liç reaksiyonlarında olduğu gibi hem çözünen (H_3BO_3) ve hem de çözünmeyen ($CaSO_4 \cdot H_2O$) ürünler oluşturmaktadır. Çözünürleştirme sırasında oluşan çözünmeyen ürünlerin kolemanit taneleri üzerinde örtücü bir tabaka oluşturması reaksiyon hızını olumsuz etkilemektedir. Bu nedenle daha küçük tane boyutu ile (ek öğütme masrafları) ve daha yüksek sıcaklıklarda çalışmak (ek maliyet artışı) gerekmektedir. HCl çözeltilerinde çözünme hızı geliştiği ve tüm reaksiyon ürünleri suda çözüldüğü için iri tanelerle oda sıcaklığında dahi çalışma imkanı doğmaktadır. Buradaki dezavantaj, HCl içeren çözeltinin hazırlanması sırasında çevreye yayılacak asit buharı ve buharın oluşturacağı korozyon problemidir. Ancak çelik sanayi önceden dekapaj banyolarında sülfirik asitli çözeltileri kullanırken bugün bu banyolar yerini, alman önemli çevre koruma teknikleri ile HCl içeren çözeltilere terketmektedir.

Tabii boratların HCl çözeltilerinde çözünme hızları incelenmiştir. % 5 HCl çözeltilerinde kolemanit ve hidroborasitin çözünmesinin maksimum olduğuna değinilmiştir. Çözünme reaksiyonu sonucu suda çözünebilir ürünlerin elde edildiği belirtilmiştir (Zdanovskii ve ark., 1963). HCl, H_2SO_4 , HNO_3 ve $HIPO_4$ çözeltilerinde inyonit, uleksit, kolemanit ve hidroborasitin çözünürleştirme kinetiği incelenmiş ve kullanılan çözeltilerin asit konsantrasyonu ile çözelti sıcaklığının çözünürlük üzerine etkileri belirlenmeye çalışılmıştır. H_2SO_4 içeren çözeltilerde tanelerin yüzeyinde $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ un oluştuğu, H_3PO_4 çözeltilerinde ise fosfatların oluştuğu belirlenmiştir. Bu çözünmeyen katı reaksiyon ürünlerinin çözünürleştirme reaksiyonlarının kinetiğini olumsuz etkilediğinden söz edilmiştir. Çözünme hızlarının H_2SO_4 çözeltilerinde en yavaş, HNO_3 çözeltilerinde en hızlı geliştiği belirlenmiştir (Imamutdinova, 1963, 1967). Tabii boratların HCl çözeltilerinde bozunma ve yüzey olaylarının kinetiği incelenmiştir (Shevyakov ve ark., 1974). Ayrıca uleksitin, hidroborasitin ve kolemanitin H_2SO_4 ve HCl çözeltilerinde çözünürleştirilmesi incelenmiştir

(Pocovi ve ark., 1992). Kolemanitin sulu asetik asit çözeltilerinde çözünme kinetiği de incelenmiştir (Özmetin ve ark., 1996). Kolemanitin H_2SO_4 çözeltilerinde çözünmesine ultrason etkileri incelenmiş ve Avrami modeli kinetik verileri açıklamakta kullanılmıştır. Oluşan kalsiyum sülfat hidratın kolemanit partikülleri üzerinde bir difüzyon tabakası oluşturduğu ve çözünme hızını düşürdüğü vurgulanmıştır (Okur ve ark., 2002). SO_2 ile doyurulmuş çözeltilerde kil minerali içeren Kestelek kolemanitinin çözünürlüğü incelenmiştir (Küçük ve ark., 2002, Kocakerim ve ark., 1988). Kolemanitin H_3PO_4 çözeltilerinde çözünürlüğü araştırılmıştır (Temur ve ark., 2000).

Bu çalışmanın amacı, oldukça saf olarak temin edilen kolemanit mineralinin HCl çözeltisi ile çözünürleştirilme kinetiğini incelemektir. Reaksiyon hızı üzerine tane boyutunun, karıştırma hızının, HCl konsantrasyonunun ve çözelti sıcaklığının etkilerinin belirlenmesi ve elde edilen deneysel verileri en iyi şekilde açıklayan kinetik modelin oluşturulması amaçlanmıştır. Değişik koşullarda elde edilen dönüşüm-süre eğrilerinin tümünü açıklayan ve deney parametrelerini içeren kinetik bağıntının türetilmesi mevcut bilgiler ışığında gerçekleştirilmiştir. Üretim aşamasında reaktör ve proses tasarlanmasının yapılmasında önem arzeden hız bağıntısı türetilmiştir.

2. MALZEME VE YÖNTEM

2.1 Kolemanit Minerali

Etibank Marmara Bölge Müdürlüğü'nden temin edilen oldukça saf olarak kristalize olmuş kolemanit minerali çözünürleştirme deneylerinde numune olarak kullanılmıştır. Önce tunc havanda iri parçalara kırılan mineral, havanda elle ufak tanelere öğütülmüştür. Öğütülmüş numunelerde boyut fraksiyonlaması Endecotts Octagan 200 model elek serisi kullanılarak yapılmıştır. Kolemanitin, HCl çözeltilerinde çözünme reaksiyonunun hızlı gelişmesi nedeniyle iri taneli fraksiyonların toplanmasına özen gösterilmiştir. Bu amaçla $-2.36 \cdot 10^{m^3} + 2.00 \cdot 10^{m^3}$; $-2.00 \cdot 10^{m^3} + 1.40 \cdot 10^{m^3}$ ve $-1.40 \cdot 10^{m^3} + 1.00 \cdot 10^{m^3}$ m tane boyutu aralığındaki taneler toplanmıştır. Bu tane boyut aralığındaki fraksiyonlarla HCl çözeltilerinde çözünürleştirme reaksiyonlarının kontrol edilebilir sürelerde gerçekleştirilmesi mümkün olmuştur.

2.2. HCl çözeltisi

Kolemaniti çözünürleştirme denemelerinde kimyasal analiz saflığında HCl çözeltisi (Merck, % 37) kullanılmıştır. HCl çözeltisine saf su katarak 400, 600, 800, 1000, 1200 mol m HCl çözeltileri hazırlanmıştır.

2.3. Hazırlanan HCl Çözeltilerinde Konsantrasyon Kontrolü

Hazırlanan HCl çözeltilerinin konsantrasyonları, ayarlı NaOH çözeltileri (Merck, titrisol) kullanılarak metiloranj indikatörlüğünde volumetrik olarak belirlenmiştir. Bu şekilde, deneylerde kullanılmak üzere hazırlanan çözeltilerin konsantrasyonlarının istenilen değerlerle uygunluğu kantitatif olarak belirlenmiştir.

2.4. Kantitatif Analiz Yöntemi

2.4.1. Çözünürleştirme Çözeltilisindeki Borik Asidin Kantitatif Analizi

Kolemanitin HCl çözeltilerinde çözünmesi ile H₃BO₃ oluşmakta ve çözünerek çözeltiye geçmektedir. Çözeltiye geçen H₃BO₃ün kantitatif analizi için volumetrik analiz yönteminden yararlanılmıştır (Furman, 1963). Çözeltideki H₃BO₃ miktarından çözünen kolemanit miktarı bulunmuştur. Çözünen kolemanit miktarını başlangıç miktarına oranlayarak fraksiyonel dönüşüm hesaplanmıştır.

2.4.2. Kolemanit Mineralinin Kantitatif Analizi

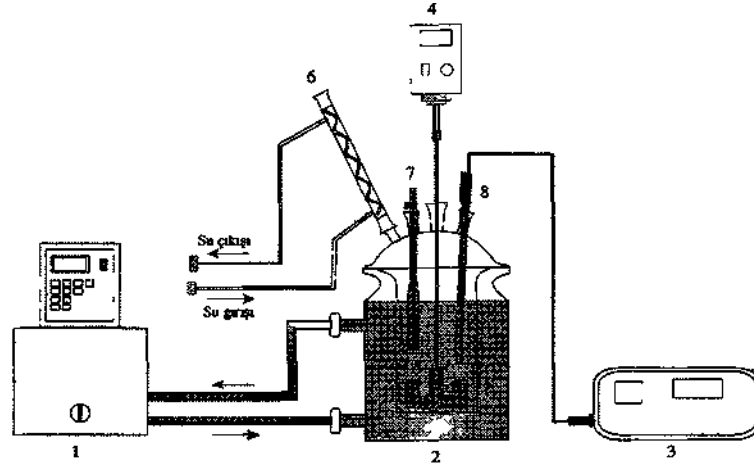
Etüvde 373 K sıcaklıkta 10800 s süre ile kurutulan kolemanit mineralinden belirli bir miktar tartılmış ve oda sıcaklığında 1000 mol m³ konsantrasyonundaki HCl çözeltisi ile çözündürülmüştür. Çözelti süzölmüş ve balonjode belirli bir hacme iblağ edilmiştir. Bu çözeltiye geçmiş kolemanit miktarı 2.4.1.'de verilen volumetrik yöntemle belirlenmiştir Asitte çözünmeyen çok az miktardaki kısım kantitatif süzgeç kağıdından (mavi bant) süzölmüş ve çökelti Pt-kroze içinde 1223 K sıcaklıkta 7200 s süre ile kızdırılmıştır. Pt-krozedeki çökelti üzerine sırasıyla H₂SO₄ ve HF çözeltileri ilave edilerek hot-plate üzerinde buharlaştırılmıştır. SO₃ buharlarının çıkışı sona erdiğinde Pt-kroze tekrar 1223 K sıcaklıkta kızdırılmıştır. Bu şekilde çökeltinin SiO₂ içerip içermediği araştırılmıştır.

2.5 X-Işını Toz Difraksiyon ve EDS Analizleri

Kolemanit mineralinin içerdiği fazların belirlenmesinde X-ışını toz difraksiyon analizinden yararlanılmıştır. X-ışını toz difraksiyon analizi Rigaku D-Max 2200 model aygıtta Cu-Ka monokromatik ışını kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kolemanit mineralinin kalitatif elementel analizi Jeol 733 I - XRF model aygıtta yapılmıştır.

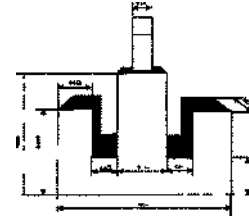
2.6 Kolemanit Mineralinin Çözünürleştirilmesinde Kullanılan Deney Düzenegi

Kolemanit mineralinin çözünürleştirilmesinde kullanılan deney düzenegi şematik olarak Şekil 2.1' de gösterilmiştir. Düzenekte kullanılan tüm aksamlar İstanbul Üniversitesi Rektörlüğü, Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliği'nin sağladığı destek ile temin edilmiştir. Deneylerde ısıya dayanıklı özel camdan imal edilmiş çift cidarlı, su ısıtmalı, 1,5.10³ m³ toplam hacimli cam reaktör (HWS) kullanılmıştır. Cam reaktör kapak ile kapatılmakta ve reaktörle kapak arasında viton conta yer almaktadır. Kapak, reaktör gövdesine klemensle sıkıştırılmaktadır. Kapakta değişik kesitlerde 4 adet norm şilifli bağlantı boyunları bulunmaktadır. Orta boyuna mekanik karıştırıcı bağlanmaktadır. Mekanik karıştırıcınının karıştırıcı kolunun ortasından geçtiği gaz sızdırmaz dinamik salmastra ile kapak ile mekanik karıştırıcı bağlantısı sağlanmakta ve asit kaçaqları önlenmektedir. Diğer boyunlara ucu norm şilifli bullu soğutucu (Teknik Cam), sıcaklık sensörü (HWS) ve numune alma aparatı konulmuştur. Soğuk su ile soğutulan bullu soğutucu yoğunlaştırıcı olarak kullanılmıştır. Reaksiyon ortamının sıcaklığı çözeltiye daldırılan sıcaklık sensörü (PT 100) yardımı ile sıcaklık ölçerde (HWS, Model KS 30) sürekli olarak okunmuştur. Özel olarak dizayn edilmiş berrak çözelti alma aparatı Borucam firmasına yaptırılmış ve ucundaki seramik G-3 ince seramik filtre yardımı ile numune alma sırasında katı reaktam çekme olasılığı bertaraf edilmiştir. Devir sayışım digital olarak gösteren iki kademeli mekanik karıştırıcıya (İKA, Model RW 200 ZM n) şekli ve boyutları Şekil 2.2' de gösterilen 10⁴ m kalınlığında teflon kaplı karıştırıcı kol tutturulmuştur. Paslanmaz çelikten mamul mekanik karıştırıcı kolunun teflon kaplaması Polikim firmasına yaptırılmıştır. Mekanik karıştırıcı ile karıştırıcı kol arasında bağlanan esnek bağlantı



Şekil 2.1. Deney Düzenegi (1- Termostat 2- Cam Reaktör 3- Sıcaklık Ölçer 4- Mekanik Karıştırıcı 5- Teflon Kaplı Karıştırma Kolu 6- Bullu Soğutucu

mekanizması ile aradaki gerilmeler bertaraf edilmiştir. Reaktörün ısıtılması sırasında kapalı devre sıcak su sirkülasyonu sağlayan termostatlı (Julabo, Model MV 4) sirkülatör kullanılmıştır. Termostatın su haznesi içine daldırılmış olan sıcaklık sensörü yardımı ile reaktör devamlı olarak sabit sıcaklıktaki su ile beslenmiştir ve bu sayede reaktör çözeltisinin sıcaklığı istenilen sıcaklıkta tutularak izoterm çalışma olanaklı hale gelmiştir. Kolemanit minerali sırlı seramik kayıkçık içine tartılmış ve deney sıcaklığına ayarlanmış etüvde tutulmuştur. Reaktör içindeki asit çözeltisinin sıcaklığı arzu edilen deney sıcaklığına geldiğinde kayıkçık içindeki numune, cam reaktörün şilifli kapağı açılarak bir defada çözelti içine boşaltılmıştır. Fraksiyonel dönüşüm analizi için belirli sürelerde reaktörden çözelti çekilmiştir. Ancak çekilen çözelti kadar deney sıcaklığındaki reaktif asit çözeltisi ilavesi yapılmış; böylelikle deneylerin gerçekleşmesi sırasında sıvı hacminin ve asit konsantrasyonlarının değişmemesi sağlanmıştır. Fraksiyonel dönüşümler o anda çekilen ve daha önceki periyotlarda çekilen miktarlar dikkate alınarak hesaplanmıştır. Denemelerde 3.10^{-3} kg kolemanit ve 1.10^{-3} m³ asit çözeltisi kullanılmıştır.



Şekil 2.2. Teflon kaplı karıştırma kolunun şekli ve boyutları (m)

3. BULGULAR

3.1 Kolemanit Minerali

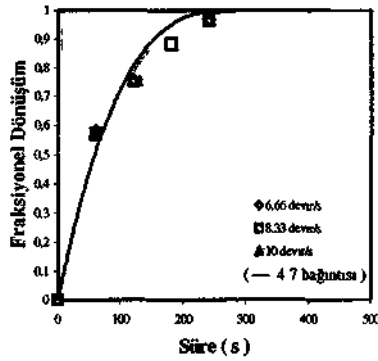
Bölüm 2.4.2'de anlatıldığı şekilde kantitatif analize tabi tutulan mineralin % 99.66 $2CaO.3B_2O_3.5H_2O$ ve % 0.28 SiO_2 içerdiği bulunmuştur. Kantitatif analiz sonuçları, deneylerde kullanılan kolemanit mineralinin oldukça saf olduğunu ve dolayısıyla elde edilecek kinetik verilerin $2CaO.3B_2O_3.5H_2O$ ile gösterilen maddeye ait olacağı göstermiştir. Toz halinde öğütülen ve etüvde kurutulan mineralin X-ışını toz difraksiyon diyagramı $2CaO.3B_2O_3.5H_2O$ maddesine ait tüm pikleri

içermekte (PDF: 33-267) ve bunun dışında pik içermemektedir. Kolemanit mineralinin EDS analizi sadece Ca, Si piklerini içermektedir. Ca, kolemanitten, Si ise safsızlık olarak bulunan SiCV den gelmektedir.

3.2 Kolemanit Mineralinin Çözünürleştirilmesi

3.2.1 Karıştırma Hızının Çözünürleştirme Üzerine Etkisi

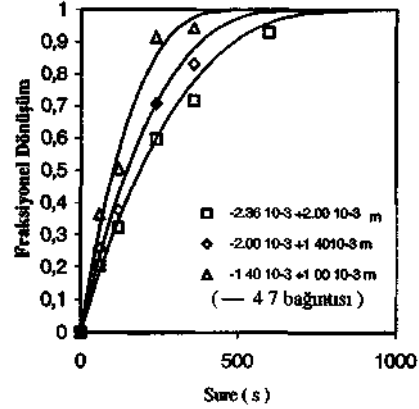
Tane boyut aralığı - $2,00.10^{n3} + 1,40.10^{n3}$ m olan, kolemanit minerali Şekil 2.1 'de gösterilen deney düzeneği kullanılarak 1200 mol m^{-3} HCl çözeltisinde 313 K sıcaklıkta 6.66, 8.33, 10 devir s^{-1} karıştırma hızlarında çözünürleştirme denemelerine tabi tutulmuştur. Herbir karıştırma hızında elde edilen fraksiyonel dönüşümün süre ile değişimi Şekil 3.1' de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. - $2,00.10^{n3} + 1,40.10^{n3}$ m tane boyut aralığındaki kolemanit için 1200 mol m^{-3} HCl çözeltisinde, 313 K sıcaklıkta; 6.66, 8.33 ve 10 devir s^{-1} karıştırma hızlarında elde edilen fraksiyonel dönüşümün süre ile değişimi

3.2.2. Tane Boyut Aralığının Çözünürleştirme Üzerine Etkisi

Tane boyut aralığı - $2,36.10^{n3} + 2,00.10^{n3}$; - $2,00.10^{n3} + 1,40.10^{n3}$ ve - $1,40.10^{n3} + 1,00.10^{n3}$ m olan kolemanit minerali Şekil 2.1' de gösterilen deney düzeneği kullanılarak 600 mol m^{-3} HCl çözeltisinde 313 K sıcaklıkta 8.33 devir s^{-1} karıştırma hızı ile çözünürleştirme denemelerine tabi tutulmuştur. Her bir tane boyutu aralığı için elde edilen fraksiyonel dönüşümün süre ile değişimi Şekil 3.2' de gösterilmiştir.



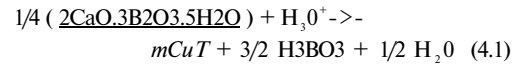
Şekil 3.2. 600 mol m^{-3} HCl çözeltisinde 303 K sıcaklıkta 8.33 devir s^{-1} karıştırma hızında kolemanit için farklı tane boyutu aralıkları için elde edilen fraksiyonel dönüşümün süre ile değişimi

3.2.3. HCl Konsantrasyonunun ve Çözelti Sıcaklığının Çözünürleştirme Üzerine Etkisi

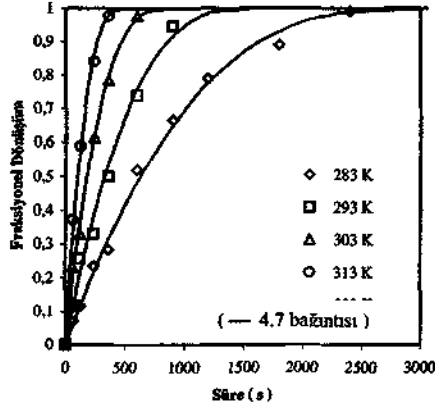
Tane boyut aralığı - $2,00.10^{n3} + 1,40.10^{n3}$ m olan kolemanit minerali Şekil 2.1' de gösterilen deney düzeneğinde 283, 293, 303 ve 313 K deney sıcaklıklarında ve 400, 600, 800, 1000, 1200 mol m^{-3} HCl çözeltisinde 8.33 devir s^{-1} karıştırma hızında çözünürleştirme denemelerine tabi tutulmuştur. Herbir HCl konsantrasyonunda ve farklı sıcaklıklarda elde edilen fraksiyonel dönüşümün süre ile değişimi Şekil 3.3 - 3.7' de gösterilmiştir.

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

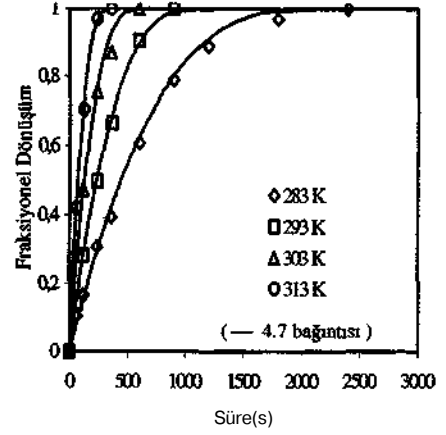
Kolemanitin HCl çözeltisi ile verdiği reaksiyon



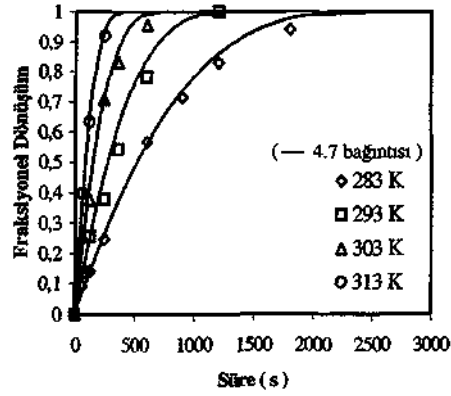
şeklindedir ve reaksiyon ürünlerinin tümü suda çözünür durumdadır. Denemelerde 3.10^{n3} kg kolemanit minerali ($\sim 7,3.10^3$ mol) kullanılmıştır. Dolayısıyla 4.1 reaksiyonuna göre kolemanitin tümü reaksiyona girdiğinde tüketen HCl miktarı $29,2.10^{n3}$ mol olacaktır. Çözünürleştirme reaksiyonlarında kullanılan asit konsantrasyonları dikkate alındığında çözünürleştirme reaksiyonlarının kesintisiz devam



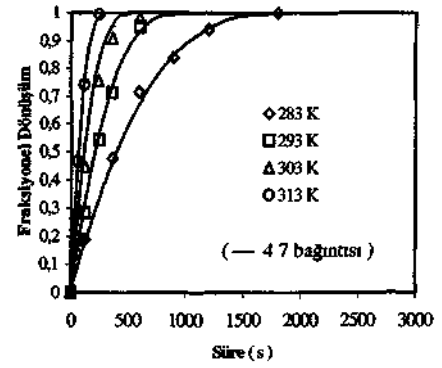
Şekil 3.3. - $2,00 \cdot 10^{-3} + 1,40 \cdot 10^{-3}$ m tane boyutu aralığındaki kolemanitin 400 mol m^{-3} HCl çözeltisinde, $8,33 \text{ devir s}^{-1}$ karıştırma hızında, değişik sıcaklıklarda elde edilen fraksiyonel dönüşümün süre ile değişimi



Şekil 3.5. - $2,00 \cdot 10^{-3} + 1,40 \cdot 10^{-3}$ m tane boyutu aralığındaki kolemanitin 800 mol m^{-3} HCl çözeltisinde, $8,33 \text{ devir s}^{-1}$ karıştırma hızında, değişik sıcaklıklarda elde edilen fraksiyonel dönüşümün süre ile değişimi

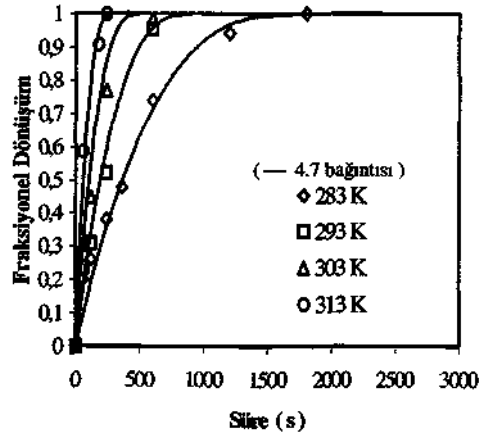


Şekil 3.4. - $2,00 \cdot 10^{-3} + 1,40 \cdot 10^{-3}$ m tane boyutu aralığındaki kolemanitin 600 mol m^{-3} HCl çözeltisinde, $8,33 \text{ devir s}^{-1}$ karıştırma hızında, değişik sıcaklıklarda elde edilen fraksiyonel dönüşümün süre ile değişimi



Şekil 3.6. - $2,00 \cdot 10^{-3} + 1,40 \cdot 10^{-3}$ m tane boyutu aralığındaki kolemanitin 1000 mol m^{-3} HCl çözeltisinde, $8,33 \text{ devir s}^{-1}$ karıştırma hızında, değişik sıcaklıklarda elde edilen fraksiyonel dönüşümün süre ile değişimi ettirilmesi durumunda

reaksiyon sonunda çözeltilde arta kalan asit miktarları ve başlangıç durumuna göre değişim miktarları Çizelge 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.7. - $2,00 \cdot 10^{n3} + 1,40 \cdot 10^{n3}$ m tane boyutu aralığındaki kolemanitin 1200 mol m^3 HCl çözeltilinde, $8,33 \text{ devir s}^{-1}$ kanştırma hızında, değişik sıcaklıklarda elde edilen fraksiyonel dönüşümün süre ile değişimi

Çizelge 4.1. Asit çözeltilisinin reaksiyon başlangıç ve sonundaki değerleri

Başlangıçta asit miktar (mol)	Reaksiyonda tüketilen asit miktarı (mol)	Artakalan asit miktar (mol)	Asit miktarındaki değişim (%)
$400 \cdot 10^{n3}$	$29,2 \cdot 10^3$	$370,8 \cdot 10^{n3}$	- % 7,30
$600 \cdot 10^{n3}$	$29,2 \cdot 10^3$	$570,8 \cdot 10^{n3}$	- % 4,87
$800 \cdot 10^{n3}$	$29,2 \cdot 10^3$	$770,8 \cdot 10^{n3}$	- % 3,65
$1000 \cdot 10^{n3}$	$29,2 \cdot 10^3$	$970,8 \cdot 10^{n3}$	- % 2,92
$1200 \cdot 10^{n3}$	$29,2 \cdot 10^3$	$1170,8 \cdot 10^{n3}$	- % 2,43

Çizelgenin incelenmesinden görüleceği üzere kinetik inceleme sırasında asit konsantrasyonunun sabit olarak kabul edilmesi ile yapılacak hata % 7,30 ile % 2,43 arasında olacaktır. Bu hatayı minimuma indirmek amacıyla analiz için belirli periyotlarda çekilen çözelti hacmi kadar taze asit çözeltisi beslenmiştir. Bu ilave aynı zamanda toplam çözelti hacminin değişmemesini de sağlamıştır.

Kolemanitin fraksiyonel dönüşümü

$$X = \frac{W_{kol}|_{t=0} - W_{kol}|_{t=t}}{W_{kol}|_{t=0}} \quad (4.1)$$

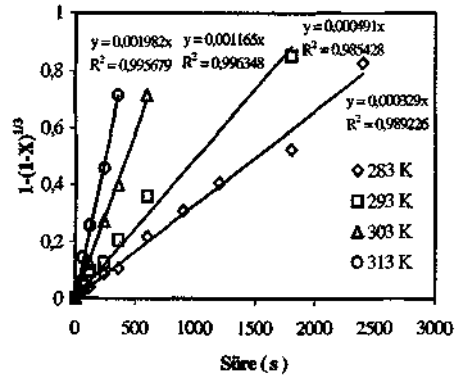
bağıntısından hesaplanmıştır.

Kolemanitin HCl çözeltilisinde çözünme hızı üzerine kanştırma hızının etkisini gösteren diyagramdan (Şekil 3.1) seçilen kanştırma hızlarında reaksiyon hızının değişmediği görülmektedir. $8,33 \text{ devir s}^{-1}$ kanştırma hızı seçildiğinde taneleri çevreleyen sıvı film tabakasının direncinin etkin olmayacağı görülmektedir. Bu şartlarda hızı, tanelerin yüzeyinde oluşan "kimyasal reaksiyon" kontrol etmektedir.

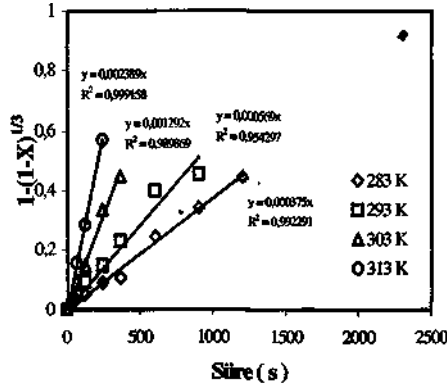
Küresel yoğun kolemanit taneleri reaksiyon süresince küçülmekte ve reaksiyon sonunda tamamen yok olmaktadır. Küresel taneler için "kimyasal reaksiyon adımının" hızı kontrol ettiği durumda fraksiyonel dönüşümün süre ile değişimini veren 4.2 nolu bağıntı geçerli olmaktadır (Arda ve ark., 2004).

$$1 - (1 - X)^{1/3} = \frac{(1/4)k_s C_m^m}{\rho_k R_k} t \quad (4.2)$$

Bu mekanizmanın kolemanit taneleri için geçerli olup olmadığını belirlemek için Şekil 3.3 - 3.7' de verilen deneysel bulgularla $1 - (1 - X)^m$ ile t arasında grafikler çizilmiştir. Bu grafiklerde elde edilecek doğrular modelin doğru seçimini teyit edecektir. Sözü edilen grafikler Şekil 4.1 - 4.5' de gösterilmiştir.

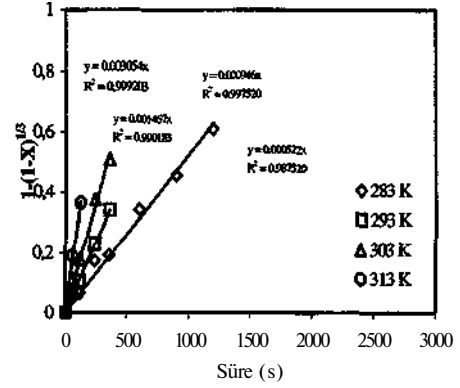


Şekil 4.1. - $2,00 \cdot 10^{n3} + 1,40 \cdot 10^{n3}$ m tane boyutunda kolemanitin $8,33 \text{ devir s}^{-1}$ kanştırma hızında, 400 mol m^3 HCl konsantrasyonunda, değişik deneme sıcaklıklarında çözünürleştirmesinde $1 - (1 - X)$ ile süre arasındaki değişim

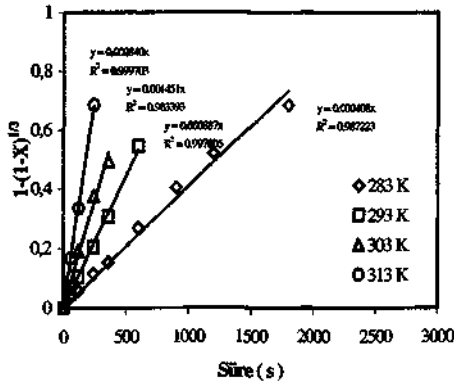


Şekil 4.2. - $2.00.10^3 + 1.40.10^3$ m tane boyutunda kolemanitin 8,33 devir s^{-1} karıştırma hızında, 600 mol m^{-3} HCl konsantrasyonunda, değişik deneme sıcaklıklarında çözünürleştirmesinde $1-(1-X)^{1/3}$ ile süre arasındaki değişim

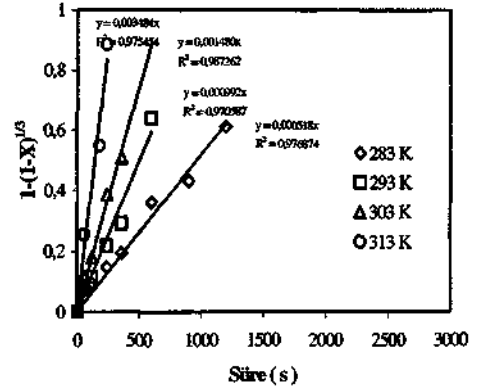
reaktör çözeltisinin sıcaklığı sabit kaldığından her bir deney sıcaklığında k_s sabit bir değere eşittir.



Şekil 4.4. - $2.00.10^3 + 1.40.10^3$ m tane boyutunda kolemanitin 8,33 devir s^{-1} karıştırma hızında, 1000 mol m^{-3} HCl konsantrasyonunda, değişik deneme sıcaklıklarında çözünürleştirmesinde $1-(1-X)^{1/3}$ ile süre arasındaki değişim



Şekil 4.3. - $2.00.10^3 + 1.40.10^3$ m tane boyutunda kolemanitin 8,33 devir s^{-1} karıştırma hızında, 800 mol m^{-3} HCl konsantrasyonunda, değişik deneme sıcaklıklarında çözünürleştirmesinde $1-(1-X)^{1/3}$ ile süre arasındaki değişim



Şekil 4.5. - $2.00.10^3 + 1.40.10^3$ m tane boyutunda kolemanitin 8,33 devir s^{-1} karıştırma hızında, 1200 mol m^{-3} HCl konsantrasyonunda, değişik deneme sıcaklıklarında çözünürleştirmesinde $1-(1-X)^{1/3}$ ile süre arasındaki değişim

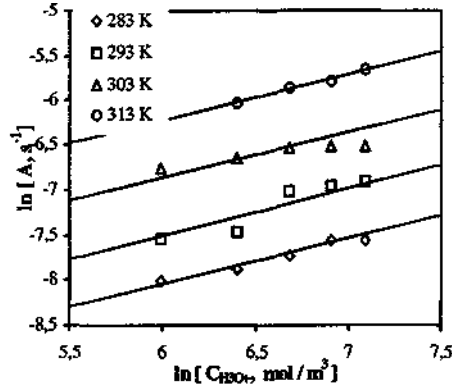
Şekil 4.1 - 4.5' de elde edilen doğrular, kolemanitin HCl çözeltisi ile reaksiyonunu deney koşullarında "kimyasal reaksiyon adımı" ran kontrol ettiğinin açık kanıtıdır. Bu grafiklerde elde edilen doğruların

eğimi 4.2 nolu bağıntıya göre $\left(\frac{(1/4)k_s C_{H_3O^+}^m}{\rho_k R_k} \right)$ terimine eşittir. İzoterm çalışma koşullarında

Dolayısıyla reaksiyon hızının, HCl konsantrasyonuna göre metresini bulmak için 4.3 bağıntısına göre

$$\ln \left(\frac{(1/4)k_s C_{H_3O^+}^m}{\rho_k R_k} \right) = \ln \left(\frac{(1/4)k_s}{\rho_k R_k} \right) + m \ln C_{H_3O^+} \quad (4.3)$$

Şekil 4.1 - 4.5' deki doğruların eğim değerlerinin logaritması ile asit konsantrasyonunun logaritması arasında grafik çizilmiştir. Çizilen grafik Şekil 4.6' da gösterilmiştir.



Şekil 4.6. Şekil 4.1 - 4.5'de elde edilen doğruların eğimleri ile $\ln C_{H_2O_2}$ arasındaki değişim

$$\left(A = \left(\frac{(1/4)k_s C_{H_2O_2}^m}{\rho_k R_k} \right) \right)$$

Şekil 4.6' da birbirine paralel doğrular elde edilmektedir. Bu paralel doğruların herbirinin eğimi ~ 0.5 bulunmaktadır ve HCl konsantrasyonunun mertebesini vermektedir ($m \sim 0.5$).

Şekil 4.6' da birbirine paralel doğruların ordinat eksenini kestiği değerler ise her bir deney sıcaklığı için $\ln \left(\frac{(1/4)k_s}{\rho_k R_k} \right)$ değerini vermektedir. Şekil 4.6'

da elde edilen $\ln \left(\frac{(1/4)k_s}{\rho_k R_k} \right)$ değerleri Çizelge 4.2' de verilmiştir.

Çizelge 4.2' de verilen $\ln \left(\frac{(1/4)k_s}{\rho_k R_k} \right)$ değerlerinden

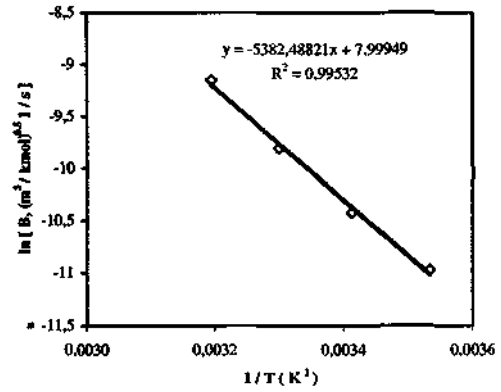
reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli aktivasyon enerjisini hesaplamak mümkündür. Bu amaçla 4.4 bağıntısına göre

$$\ln \left(\frac{(1/4)k_s}{\rho_k R_k} \right) = \ln \left(\frac{(1/4)k_0}{\rho_k R_k} \right) - \frac{E}{R T} \quad (4.4)$$

Çizelge 4.2. 283-313 K deney sıcaklıklarında elde edilen $\ln \left(\frac{(1/4)k_s}{\rho_k R_k} \right)$ değerleri

Deney Sıcaklığı (K)	$\ln \left[\frac{(1/4)k_s}{\rho_k R_k}, m^{1.5} mol^{-0.5} s^{-1} \right]$
283	-10.97429
293	-10.42079
303	-9.80759
313	-9.14948

$\ln \left(\frac{(1/4)k_s}{\rho_k R_k} \right)$ ile $1/T$ arasında grafik çizilecek olursa elde edilecek doğrunun eğimi $-(E/R)$ değerini, ordinatı kestiği değer ise $\ln \left(\frac{(1/4)k_0}{\rho_k R_k} \right)$ değerini verecektir. Çizilen grafik Şekil 4.7'de gösterilmiştir.



Şekil 4.7. $\ln \left(\frac{(1/4)k_s}{\rho_k R_k} \right)$ ile $1/T$ arasındaki değişim

$$\left(B = \left(\frac{(1/4)k_s}{\rho_k R_k} \right) \right)$$

Şekil 4.7' de elde edilen doğrunun eğiminden

$$-(E/R) = -5382.49 \quad (4.5)$$

ve ordinatı kestiği noktadan

$$\ln\left(\frac{1/4k_0}{\rho_k R_k}\right) = 7.999 \quad (4.6)$$

elde edilmiştir 4.5 bağıntısından koleraanitin HCl çözeltisi ile reaksiyonu için aktivasyon enerjisi 44750 J mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

Kolemanitin yoğunluğu piknometrik yöntemle 2420 kg m⁻³ olarak bulunmuştur. Kolemanitin mol ağırlığı 0,411096 kg mol⁻¹ dir. Bu durumda kolemanit için $\rho^* = 5887 \text{ mol m}^{-3}$ olmaktadır.

Deneylerde belirli bir tane boyutu aralığı ile çalışıldığı için hesaplamalarda aritmetik ortalama değeri kullanılmıştır. Bu durumda 4.3 - 4.6 bağıntılarından

$$k_s = 119.240 \exp\left\{-\frac{44750}{RT}\right\}, \quad k_0 = 119.240$$

olduğu bulunur ve bağıntıda aktivasyon enerjisi J mol⁻¹ cinsinden verilmiştir. Bu durumda 4.2. bağıntısından

$$X = 1 - \left\{1 - \frac{5.0637}{R_k} \exp\left(-\frac{44750}{RT}\right) (C_{H_3O^+})^{\rho_s t}\right\}^3 \quad (4.7)$$

4.7 bağıntısı elde edilir. $R_k = 1,7.10 \text{ m}$ aritmetik ortalama değeri alınarak (4.7) bağıntısı yardımıyla Şekil 3.1, 3.3 - 3.7'deki kesiksiz çizgilerle gösterilen eğriler çizdirilmiştir. Bu eğrilerin deneysel bulgularla uyumunun oldukça iyi olduğu görülmektedir.

600 mol m⁻³ HCl çözeltisinde 303 K sıcaklıkta 8,33 devir s⁻¹ karıştırma hızında değişik tane boyut aralıkları için elde edilen fraksiyonel dönüşümün süre ile değişimini gösteren grafikteki (Şekil 3.2) deneysel verilerin 4.7 bağıntısına uyum sağlayıp sağlamadığını belirlemek amacıyla kullanılan tane boyutu aralıklarının aritmetik ortalaması kullanılmıştır. R_k için aritmetik ortalama değerleri sırasıyla $2.18.10^{-3}$, $1.70.10^{-3}$ ve $1.20.10^{-3} \text{ m}$ değerleri hesaplanmış ve deney koşulları 4.7 denkleminde uygulandığında elde edilen eğriler Şekil 3.2 üzerinde kesiksiz çizgiler olarak gösterilmiştir. 4.7 bağıntısı deney koşullarında elde edilen tüm deneysel verilerle uyum içinde olup kolemanitin HCl çözeltisinde çözünürleştirilmesinde kullanılabilir.

4.7 bağıntısında fraksiyonel dönüşümün süreye göre türevi alınacak olursa

$$\frac{dX}{dt} = \frac{3}{4} (1-X)^{2/3} \frac{k_0}{\rho_k R_k} e^{-\frac{44750}{RT}} C_{H_3O^+}^{0.5} = 3(1-X)^{2/3} \frac{5.0637}{R_k} e^{-\frac{44750}{RT}} C_{H_3O^+}^{0.5} \quad (4.8)$$

4.8 bağıntısı elde edilir. Son bağıntı dönüşüm hızını vermektedir. 4.7 ve 4.8 bağıntılarında $0 < X < 1$ ve $0 < t < T$ olarak alınmalıdır. Tamamlanma süresini

$$\tau = \frac{\rho_k R_k}{\left(\frac{1}{4}\right) k_s C_{H_3O^+}^m} = \frac{R_k}{5.0637 \exp\left\{-\frac{44750}{RT}\right\} C_{H_3O^+}^{0.5}} \quad (4.9)$$

4.9 bağıntısından hesaplamak mümkündür.

Sonuç olarak, kolemanitin HCl çözeltilerinde çözünme kinetiği "daralan çekirdek model" ne göre açıklanabilmektedir. Liç reaksiyonu HCl konsantrasyonuna göre 0.5 mertebededir ve reaksiyonun aktivasyon enerjisi 44750 J mol⁻¹ dir. Aktivasyon enerjisinin 16000-17000 J mol⁻¹ den büyük bulunmuş olması reaksiyonu "kimyasal reaksiyon" un kontrol ettiğinin bir kanıtı olmaktadır (Burkin, 1966). Tanelerin küresel olduğuna dayandırılan Jdnetik modelin deneysel verilerle iyi bir uyum göstermesi de tanelerin küreselle yakın bir geometrik şekilde olduğunu kanıtlamıştır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı destekleyen İstanbul Üniversitesi Rektörlüğü, Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliği'ne (Proje No: 186 / 06032003) teşekkür ederiz.

SEMBOL LİSTESİ

- $C_{H_3O^+}$: Çözeltideki HCl'in konsantrasyonu (mol m⁻³)
 E : Aktivasyon enerjisi (J / mol)
 k_s : Hız sabiti $\left(\frac{\text{m}}{\text{s}} \left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}\right)^{0.5}\right)$

- ko : Frekans faktörü $\left(\frac{m}{s} \left(\frac{mol}{m^3} \right)^{0.5} \right)$
- m : HCl konsantrasyonuna göre merteye
- Rk : Kolemanit partikülünün t=0 anındaki yarıçapı (m)
- R : Universal gaz sabiti (J mol⁻¹ K⁻¹)
- t : Reaksiyon süresi (s)
- T : Mutlak sıcaklık (K)
- pk : Kolemanitin molar yoğunluğu (mol m⁻³)
- τ : Reaksiyonun tamamlanma süresi (s)
- X : Fraksiyonel dönüşüm
- Wk_m : Kolemanit partikülünün kütlesi (kg)

Of Colemanite In H2SO4, Hydrometallurgy, 67, 79-86.

Özmetin, C, Kocakerim, M. M., Yapici, S., Yartaşı, A. 1996, *A Semiempirical Kinetic Model For Dissolution Of Colemanite In Aqueous Ch₃COOH Solutions*, Ind. Eng. Chem. Res., 35 (7), 2355-2359.

Pocovi, R. E., Latre, A. A., Skaf, O.A., 1992, *Lixiviación De Ulexita, Hidroboracita Y Colemanita Con Acidos Sulfurico Y Clorhidrico*, Instituto De Beneficios De Minerales, Universidad Nacional De Salta.

Shevyakov, A. M., Serdyuk, V.V., Bykov, V.A., Kozlov, Y.A., Chebotarev, A.É., 1974, *Kinetics Of Decomposition And Surface Phenomena In The Reaction Of Natural Borates With Hydrochloric Acid*, Lensovatom Leningrad Technological Institute (Presented By Academician, Belov, January 28), 110-112

Temur H., Yartaşı, A., Çopur, M., Kocakerim, M.M., 2000, *The Kinetics Of Dissolution Of Colemanite In H3PO4 Solutions*, Ind. Eng. Chem. Res., 39 (11), 4114-4119

Zdanovskii, A.B. ve Imamutdinova, V. M., 1963, *Rate Of Solution Of Natural Borates In Hcl Solutions*, Zhurnal Prikladnoi Khimii, 36 (8), 1675-1680.

KAYNAKLAR

Başaran, A., Kahraman, C, Yusufoglu, L., 2004, *"Kolemanitin Asidik Ortamda Çözünme Kinetiğinin İncelenmesi"*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Burkin, A. R., 1966, *The Chemistry Of Hydrometallurgical Processes*, Spon's General & Industrial Chemistry Series., 4L

Furman, N. H., 1963, *Scott's Standart Methods Of Chemical Analysis*, 6. Edition, Vol 1, D. Van Nostrand Company Inc., 221-223.

Imamutdinova, V. M., 1963, *Mechanism Of Solution Of Native Borates In Hcl Solutions*, Zhurnal Prikladnoi Khimii, 37 (5), 1095-1099.

Imamutdinova, V. M., 1967, *Kinetics Of Dissolution Of Borates In Mineral Acid Solutions*, Zhurnal Prikladnoi Khimii, 40 (11), 2593-2596.

Kocakerim, M.M., Alkan, M., 1988, *Dissolutions Kinetics Of Colemanite In SO2 - Saturated Water*, Hydrometallurgy, 16, 385-392.

Küçük, Ö., Kocakerim, M. M., Yartaşı, A., Çopur, M., 2002, *Dissolution Of Kestelek's Colemanite Containing Clay Minerals In Water Saturated With Sulfur Dioxide*, Ind. Eng. Chem. Res., 41 (12), 2853-2857.

Okur, H., Tekin, T., Özer, A. K., Bayramoğlu, M., 2002, *Effect Of Ultrasound On The Dissolution*

