

**ULEKSİTİN (NH₄)₂SO₄ ÇÖZELTİLERİNDE ÇÖZÜNDÜRÜLMESİNİN
OPTİMİZASYONU**

KÜÇÜK Özkan, KOCAKERİM M. Muhtar, ÇOPUR Mehmet ve YARTAŞI Ahmet

**Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, ERZURUM
e-mail: okucuk@atauni.edu.tr**

ÖZET

Bu çalışmada konsantre uleksit'in (NH₄)₂SO₄ çözeltileri içerisinde çözündürülmesinin optimizasyonu incelenmiştir. Denemelerde, reaksiyon sıcaklığı, katı-sıvı oranı, tane boyutu ve reaksiyon süresi parametre olarak seçilmiştir. Konsantre uleksit'in amonyum sülfat çözeltilerinde çözünmesinin optimum olduğu değerler "Taguchi Metodu" kullanılarak aşağıdaki gibi belirlenmiştir.

Reaksiyon sıcaklığı: 88 °C

Katı-Sıvı oranı : 0,1 g.mL⁻¹

Tane boyutu : -170 mesh

Reaksiyon süresi : 20 dakika

Belirlenen bu optimum şartlarda tahmin edilen çözünme %98,6 ve deneysel olarak bulunan değer %98,36 dir.

Anahtar kelimeler: Uleksitin çözündürülmesi, Bor mineralleri, Taguchi Metodu, Amonyum Sülfat

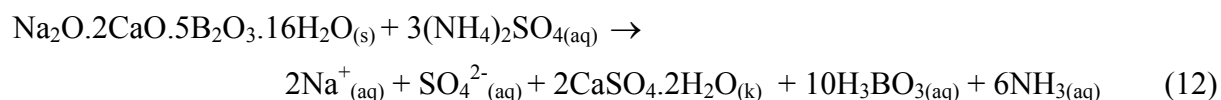
OPTIMISATION OF DISSOLUTION OF ULEXITE IN (NH₄)₂SO₄ SOLUTION

ABSTRACT

It is known that 50-60 % of boron deposits of earth is in Turkey. The most important boron ores in Türkiye are colemanite, tincal and ulexite. They are the raw materials in the

production of various boron compounds, such as refined boraxes, perborates and boric acid. Boron compound are used different industries, especially in glass, detergent, ceramic, textile industries. Ulexite, which is a sodium – calcium borate with a chemical formula of $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ is available in huge quantities in nature and is commercially important.

In this study, it is investigated the optimisation of original ulexite containing 16,57 % of unpurities such as clay and dolomite by using the Taguchi method. The ranges of experimental parameters were between 60-88 °C for reaction temperature, 0.05-0.15 g.mL⁻¹ for solid-to-liquid ratio, 5-20 min. for reaction time, and (-850+600) – (-90) µm for particle size. The optimum conditions for these parameters were found to be 88 °C, 0.1 g.mL⁻¹, -90 µm, and 20 min, respectively. Under these conditions, the dissolution percentage of ulexite in ammonium sulphate solutions was 98.36. The following reaction is occur for the dissolving process;



L₉(3⁴) orthogonal experimental design has been chosen in the studies and larger-the-best performance characteristics has been used for determining the optimum conditions in the following,

$$SN = -10 \text{Log} \left(\frac{1}{n} \sum_{n=1}^n \frac{1}{y^2} \right)$$

Here; SN: larger-the-best performance characteristics, n: experiment number, y: experimental dissolution value. The obtained optimum conditions are 88°C for reaction temperature, 0,1 g.mL⁻¹ for solid to liquid ratio, -170 µm for particle size and 20 min for reaction time. To estimate the dissolution value in those conditions has been the following equation:

$$y = \mu + \sum X + e$$

Here; y is estimated dissolution value, μ average, X , the effect on general average of each parameter level and e , error.

The dissolution estimated under optimum conditions is 98,6 % and value obtained experimentally 98,36 %.

Keyword: optimization, ammonium sulphate, ulexite, Taguchi method

GİRİŞ

Dünya bor rezervlerinin %60 kadarının Türkiye’de olduğu bilinmektedir. Türkiye’de en fazla bulunan bor cevherleri, kolemanit, tinkal ve uleksittir. Rafine boraks ve türevleri ile borik asit, diğer bor bileşiklerinin üretilmesinde başlangıç maddeleri olup bu cevherlerden elde edilmektedir. Bor bileşikleri kimya, metalurji ve nükleer mühendislik gibi sanayiinin bir çok dalında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yüzden bor bileşiklerinin işlenmesi ülke ekonomisi için büyük bir önem arz etmektedir. Böylece yaygın kullanım alanları olan boratların kullanım alanı gittikçe artmaktadır. Bor bileşikleri cam, seramik ve deterjan sanayileri başta olmak üzere çok çeşitli endüstri dalının hammaddesi arasındadır.

Sodyum kalsiyum boratı olan uleksit, Türkiye’de bol miktarda bulunan, sertliği 2,5, yoğunluğu $1,95-2 \text{ g/cm}^3$ ve kimyasal formülü $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ olan bor minerallerindedir. Uleksit bor bileşikleri için hammadde olarak büyük öneme sahiptir. Uleksit Türkiye’de Bigadiç ve Emet havzalarında bulunmaktadır.

Uleksit üzerine yapılan çalışmalar çok fazla olup bunlardan birkaçı aşağıda sıralanmıştır. Kolemanit ile birlikte çeşitli asit çözeltilerinde uleksitin çözünürlüğü ve çözünme kinetiği incelenmiştir¹⁻⁵. Ayrıca CO_2 ile doyurulmuş suda uleksit ve kolemanitin çözünme kinetiği üzerine önemli çalışmalar yapılmıştır^{6,7}. Diğer üç çalışma ise SO_2 ile doyurulmuş suda uleksitin, kolemanitin ve kil içeren kolemanitin çözünme kinetiği incelenerek önemli sonuçlar elde edilmiştir⁸⁻¹⁰. Uleksitten borik asit ve boraks üretiminin optimizasyonuna ait ayrıntılı incelemeler de vardır^{11,12}. Ayrıca Taguchi metodu kullanılarak yapılan optimizasyon araştırmalarından ikisi de, stibnit cevherinin HCl çözeltilerinde çözündürülmesi¹³, konsantre fosfat kayasının sulu ortamda $\text{Cl}_2\text{-SO}_2$ gazları karışımı ile çözündürülmesine ait optimum şartların tespit edilmesi¹⁴ olarak verilebilir.

Kolemanitin amonyum sülfat çözeltilerindeki çözündürülmesi hakkında bir patent yıllar önce alınmıştır. Ancak uleksit ile ilgili bir çalışma mevcut değildir. Bu yüzden, bu çalışmada uleksitin amonyum sülfat çözeltilerindeki çözünürlüğünün optimum şartları Taguchi yöntemi ile belirlenmesi amaçlanmıştır.

DENEYSEL BÖLÜM

Materyallerin Hazırlanması:

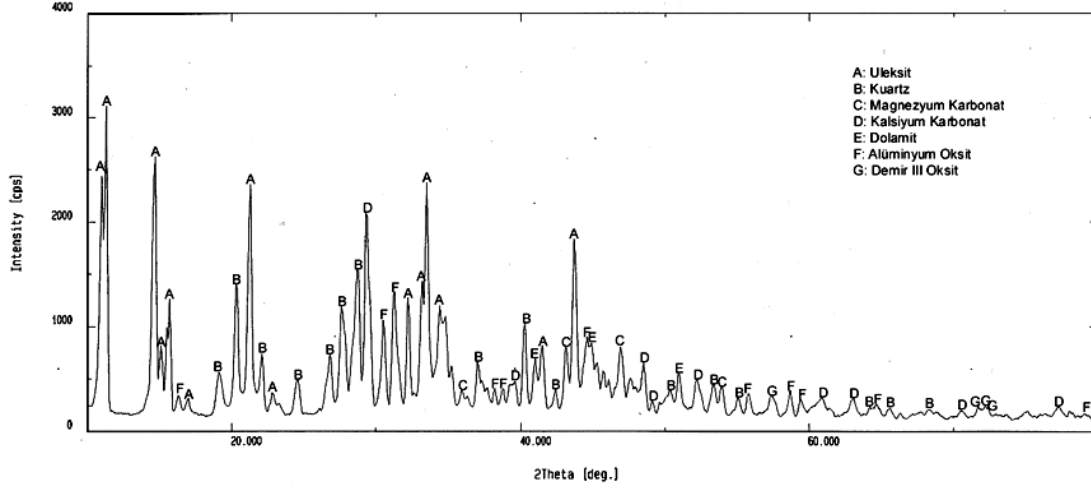
Çalışmada kullanılan Uleksit minerali, Bigadiç'ten temin edilmiştir. Orijinal mineral kırılıp öğütüldükten sonra ASTM standart eleklerle -20+30 mesh, -50+70 mesh ve -170 mesh'lik fraksiyonlara ayrılmıştır. Cevherin kimyasal analizi tablo 1 de ve farklı tane boyutları içindeki B₂O₃ miktarı tablo 2 de verilmiştir. Mineral örneğinin ve çözme işlemlerinden sonra arta kalan kısmın yapı tayini X-ray difraktometre cihazı ile yapılmış ve bulunan sonuçlar şekil 1 ve şekil 2 de verilmiştir.

Tablo1: Cevherin kimyasal analizi

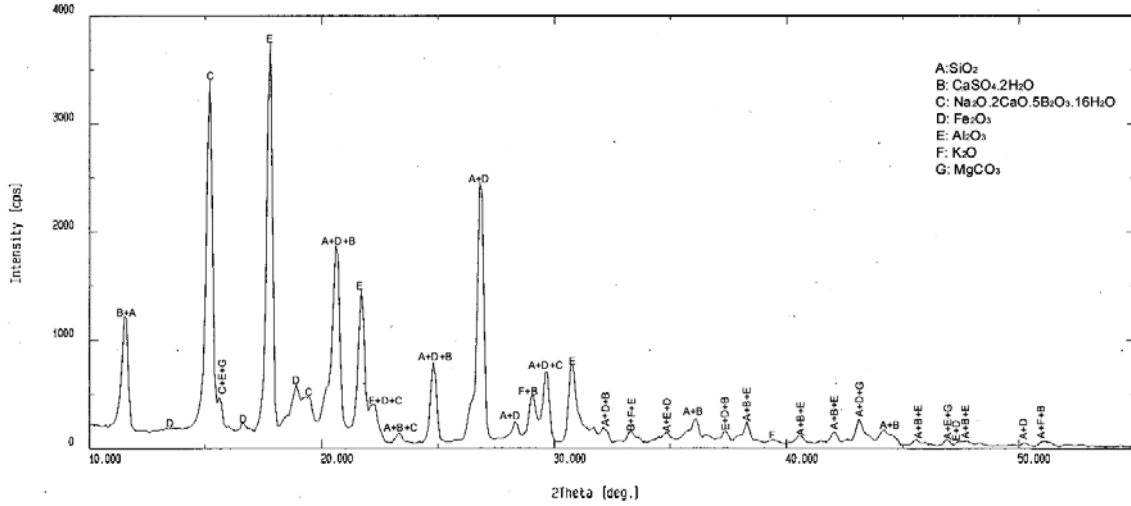
Bileşen	%B ₂ O ₃
B ₂ O ₃	35,85
CaO	15,22
Na ₂ O	6,38
H ₂ O	29,67
MgO	5,38
SiO ₂ + Diğerleri	7,50

Tablo 2: Deneylerde kullanılan farklı tane boyutlarında %B₂O₃

Tane Boyutu(mesh)	%B ₂ O ₃
-20+30	36,56
-50+70	35,51
-170	35,85



Şekil 1: Çalışmada kullanılan orijinal uleksitin X-ray difraktogramı



Şekil 2: Optimum şartlardaki çözme işleminden sonra kalan kısmın X-ray difraktogramı

Metot:

Çözme işlemleri 500 mL'lik ceketli bir cam reaktörde ve atmosfer basıncında yapılmıştır. Karıştırma işlemlerinde takometreli bir mekanik karıştırıcı ve reaksiyon sıcaklığını sabit tutmak için bir sabit sıcaklık sirkülatörü kullanılmıştır. Çözeltinin buharlaşmasını önlemek için reaktöre bir geri soğutucu bağlanmıştır. Çözme işlemlerinde reaksiyon kabına her seferinde 100 mL 3M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ çözeltisi konup, reaksiyon kabı ve muhtevası reaksiyon sıcaklığına getirilmiş, belirli miktarda katı örnek amonyum sülfat çözeltisine ilave edilip, belirlenen süreler boyunca kap muhtevası her deneyde 300 devir/dk hızla karıştırılmıştır.

Belirlenen sürelerin sonunda karıştırma işlemi durdurulmuş ve reaksiyon kabı süzülerek süzüntüde B₂O₃ tayini yapılmıştır¹⁵.

Taguchi Metodu:

Maliyetleri en düşük seviyede tutmak için en az deney yapma prensibine dayanan yöntemlerden biriside Japon bilim adamı Genichi Taguchi'nin geliştirmiş olduğu "Taguchi Yöntemi" dir¹⁶. Bu yöntemin diğer istatistiksel deney tasarım yöntemlerinden farkı; bir deneyi etkileyen parametreleri, kontrol edilebilen ve kontrol edilemeyen olmak üzere iki grupta incelenmesi ve çok sayıda parametreyi ikiden fazla seviyede incelemeye imkan sağlamasıdır. Genellikle ürün veya prosesin her birinin performans karakteristiği nominal değer veya hedef değere sahip olmalıdır. Amaç, bu hedef değer etrafındaki değişebilirliği azaltmaktır. Deneysel çalışma sonunda belirlenecek optimum çalışma şartları, farklı çalışma ortamları veya farklı zamanlarda her zaman aynı veya birbirine çok yakın performans değerini verebilmelidir. Bunun için kullanılacak optimizasyon kriteri, performans değeri etrafındaki değişkenliğin minimum düzeyde tutulmasını kontrol edebilmelidir. Taguchi'ye göre böyle bir optimizasyon kriteri performans istatistiğidir. Parametrelerin optimum seviyelerinin tespit edilmesinde aşağıdaki performans istatistiği formülleri kullanılmaktadır.

Daha büyük daha iyi için;

$$SN_L = -10 \text{Log} \left(\frac{1}{n} \sum_{n=1}^n \frac{1}{y^2} \right) \quad (1)$$

Daha küçük daha iyi için;

$$SN_S = -10 \text{Log} \left(\frac{1}{n} \sum_{n=1}^n y^2 \right) \quad (2)$$

Burada n: tekrar edilen deney sayısı, y: B₂O₃ çözünme kesridir. Bir proseste, amaç maksimum değere ulaşmak ise, SN_L'yi maksimum yapan parametre seviyeleri optimumdur. Eğer amaç minimuma ulaşmaksa SN_S'yi maksimum yapan parametre seviyeleri optimumdur¹⁷. Taguchi yönteminde belirlenen optimum çalışma şartlarına karşılık gelen performans değeri, Y_{it}= μ + X_i + e_i eşitliği yardımı ile tahmin edilebilir. Burada Y_{it}: i. deneyin tahmin edilen performans değeri, X_i: i. deneyde kullanılan parametre seviyelerinin toplam etkinlik boyutu, e_i: deneysel

hatadır. Deneysel sonuçları yüzde olarak verilmişse Y_{it} değeri hesaplanmadan önce yüzde değerleri $\Omega_i = -10 \cdot \log(y_i / (1 - y_i))$ formülü yardımı ile debisel değerine çevrilir. Bu formülde $\Omega(db)$: debisel değer, y_i : i. deneyin çözünme kesridir.

Parametrelerin Çözünme Üzerine Etkisi:

Mevcut çalışmalardaki denemelerde kullanılan parametreler ve seviyeleri Tablo 3'de verilmiştir. Optimizasyon çalışmaları için belirlenen parametre sayısı 4 ve her bir parametre içinde 3 farklı seviyenin incelenmesi düşünülerek $L9(3^4)$ Taguchi faktöriyel fraksiyonel deney tasarımı planı belirlenmiş ve deney sonuçları ile birlikte Tablo 4de verilmiştir.

Tablo 3: Seçilen parametreler ve seviyeleri

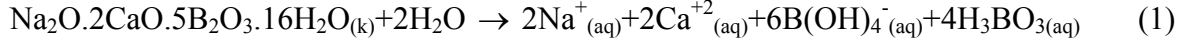
Parametreler		Seviyeler		
		1	2	3
A	Reaksiyon sıcaklığı (°C)	60	74	88
B	Katı/Sıvı oranı (g/mL)	0,05	0,1	0,15
C	Tane Boyutu (mesh)	-20+30	-50+70	-170
D	Reaksiyon Süresi (dakika)	5	13	20

Tablo 4: Seçilen $L9(3^4)$ deney planı

Deney No	A	B	C	D	B ₂ O ₃ çözünme kesri		
					1.Seri %B ₂ O ₃	2.Seri %B ₂ O ₃	Ortalama %B ₂ O ₃
1	1	1	1	1	58,98	57,11	58,05
2	1	2	2	2	73,95	72,08	73,02
3	1	3	3	3	73,02	71,77	72,40
4	2	1	2	3	95,95	95,91	95,93
5	2	2	3	1	83,24	81,88	82,56
6	2	3	1	2	68,16	66,96	67,56
7	3	1	3	2	88,67	87,76	88,22
8	3	2	1	3	90,48	87,76	89,12
9	3	3	2	1	70,58	69,37	69,98

TARTIŞMA VE SONUÇ**Çözünme Reaksiyonları:**

Uleksit aşağıdaki reaksiyona göre suda iyonize olur.



Amonyum sülfat suda %100 iyonize olur.



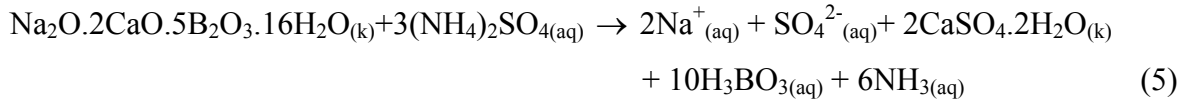
NH_4^+ iyonlarının sulu çözeltideki hidrolizi aşağıdaki gibidir.



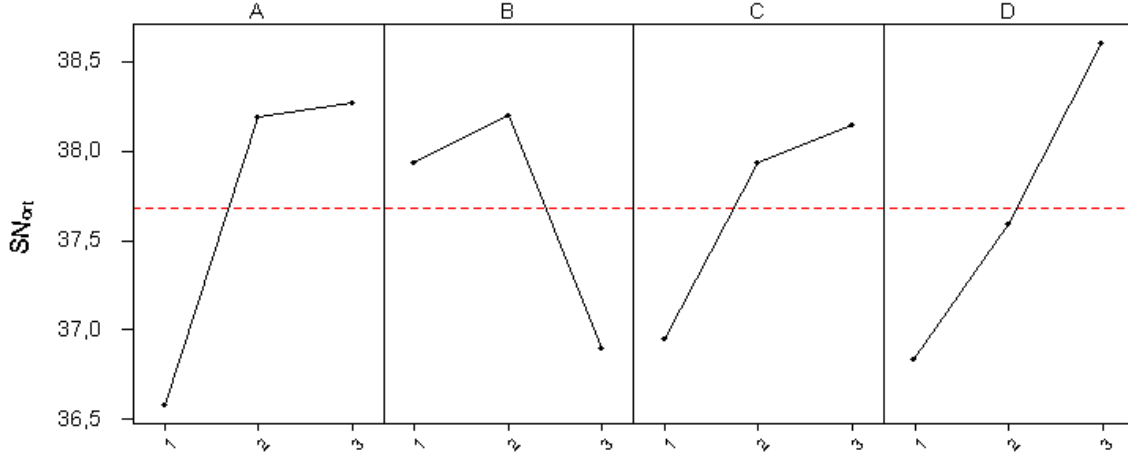
H_3O^+ ve $\text{B}(\text{OH})_4^-$ arasındaki nötralizasyon aşağıdaki reaksiyona göre meydana gelir.



Sonuç olarak toplam reaksiyon aşağıdaki gibidir.

**İstatistiksel Hesaplamalar:**

Uleksit cevherinin çözünmesini maksimum yapan parametre seviyelerinin tespit edilmesinde SN_L eşitliği kullanılmıştır. Uleksitin $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ çözeltileri içinde çözünmesini maksimum yapan parametre seviyelerini tespit etmek için çözünme kesirleri kullanılarak 1 nolu eşitlikten SN değerleri bulunmuştur. Bu SN değerleri yardımıyla parametre seviyeleri için SN_{ort} marjinal ortalama performans istatistiği değerleri hesaplanarak Şekil 3 de grafik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3: Parametre seviyelerine göre SN_{ort} değerleri

Şekil 3 incelendiğinde SN_{ort} değerini maksimum yapan parametre seviyeleri, A_3 , B_2 , C_3 ve D_3 olduğu görülmektedir. Dolayısıyla uleksit'in çözünme kesrini maksimum yapan parametre değerleri A_3 , B_2 , C_3 ve D_3 olacaktır. SN_{ort} değerini maksimum yapan parametre seviyelerine ait performans değerini tahmin etmek için $y = \mu + \sum x + e$ eşitliği kullanılmıştır.

Burada y : tahmin edilen %çözünme değeri, μ : ortalama, x : her bir parametre seviyesinin genel ortalama üzerine etkisi, e : hata dır.

Sonuç olarak, orijinal uleksitin $(NH_4)_2SO_4$ çözeltilerindeki çözünürlüğü istatistiksel olarak analiz edilmiş olup, analiz sonucunda uleksitin çözünürlüğünü maksimum yapan şartlar belirlenmiştir. Optimum şartlar; reaksiyon sıcaklığı $90^\circ C$, katı/sıvı oranı $0,1g.mL^{-1}$, tane boyutu -170 mesh ve reaksiyon süresi 20 dakika olarak bulunmuştur. Optimum şartlar altında tahmin edilen çözünme %98,6 ve deneysel olarak bulunan değerde %98,36 dır. Tahmin edilen değerlerin deneysel değere çok yakın çıkması, parametreler arasında bir iç etkileşimin olmadığını ve modelin parametrelerin etkisini açıklamakta yeterli olduğunu göstermektedir.

KAYNAKLAR

1. Imamutdinova, V.M., "Rates of Dissolution Natural Borates in Phosphoric Acid Solutions" Zh. Prikl. Khim. 40, 11, 2596-2598, 1967
2. Tunç, M., Çelik, C., "Uleksitin Sülfürik Asit Çözeltilerinde Çözündürülmesinin Optimum Şartlarını Belirlenmesi" , UKMK-3 Üçüncü Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 1, 539

3. Nouruzova, G. Kh., Benkovskii, V.G., “Kinetics of The Deconposition of Natural Borates in Aqueous Solutions of Dicarboxylic and Hydrocarboxylic Acids” Tr. Ins. Khim. Nefti Prir. Solei, Akad. Navk Kaz. SSR, 5, 19-23, 1973
4. Zdanovskii, A.B., Imamutdinova, V.M., “Relative Solution Velocities of Natural Borates in H₂SO₄ solutions, at 98°C”, Sb. Statei., 12-17, 1965
5. Kanonova, G.N., Nozhko, E.S., “Nature of the Sulphuric Acid Dissolution of Magnesium Borates”. Zh. Prikl. Khim. 54, 2, 379-399, 1981
6. Kocakerim, M.M., Çolak, S., Davies, T.W., Alkan, M., “Dissolution Kinetics of Ulexite in CO₂-saturated Water”, Canadian Metall. Quart., 32, 4, 393-396, 1993
7. Alkan, M., Kocakerim, M.M., Çolak, S., Dissolution Kinetics of Colemanite in Water Saturated by CO₂”, J. Chem. Tech. Biotechnol. 35 A, 382-386, 1985
8. Alkan, M., Kocakerim, M.M., “Dissolution Kinetics of Ulexite in Water Saturated by Sulphurdioxide” J. Chem. Tech. Biotechnol. 40, 215-222, 1987
9. Kocakerim, M.M., Alkan, M., “Dissolution Kinetics of Colemanite in SO₂- Saturated Water”, Hydrometallurgy, 19, 385-392, 1988
10. Küçük, Ö., Kocakerim, M.M., Yartaşı, A., Çopur, M., “Dissolution of Kestelek’s colemanite Containing Clay Minerals in Water Saturated With Sulphur Dioxide”, Ind. Eng. Chem. Res., 2002, 41, 2853-2857.
11. Demircioğlu, A., Gülensoy, H., “The Yield Studies in the Production of Borax from the Turkish Ulexite Ores”, Chim. Acta. Turc., 5, 1, 83-89, 1977
12. Yapıcı, S., Kocakerim, M., Künkül, A., “Optimization of Production of H₃BO₃ from Ulexite”, Tr. J. of Engineering and Environmental Sciences, 18, 91-94, 1994
13. Çopur, M., Çolak, S. and Yapıcı, S., “Solubility of Stibnite in HCl Solutions” Ind. & Eng. Chem. Res., 34, 3995-4002, 1995
14. Abalı, Y., Çolak, S. and Yapıcı, S., “The optimisation of the Dissolution of Phosphate rock with Cl₂-SO₂ gas mixture in aqueous medium”, Hydrometallurgy, 46, 27-35, 1997
15. Gülensoy, H., Kompleksometrinin Esasları ve Kompleksometrik Titrasyonlar, Fatih Yayınevi, İstanbul, 1984
16. Taguchi, G., System of Experimental Design, Quality Resources: New York, vol.1, 1987
17. Montgomery, D.C., Design and Analysis of Experiments, John Wiley & Sons Inc., ABD., 1991