

Citation: Selimoğlu, V. "Kalsine Üleksitin Sulu Ortamda Karbonatlaştırılması Ve Sodyum Pentaborat Eldesi".
Journal of Engineering Technology and Applied Sciences 3 (2) 2018 : 153-163.

KALSİNE ÜLEKSİTİN SULU ORTAMDA KARBONATLAŞTIRILMASI VE SODYUM PENTABORAT ELDESİ

Veysel Selimoğlu

Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Ankara / Türkiye
v.selimoğlu@hotmail.com

Özet

Türkiye %73 lük bir payla dünyanın en büyük bor rezervlerine sahip ülkesidir. Türkiye’de tinkal, kolemanit ve üleksit cevherleri çıkarılmaktadır. Tinkal, boraks ve kolemanit borik asit üretiminde kullanılmakta, üleksit ise konsantre halde ihraç edilmektedir. Genel bir proses olarak bu cevherlerin sülfürik asit ile reaksiyonundan borik asit elde edilmektedir.

Bu çalışmada sülfürik asit yerine saf karbondioksit gazı kullanılarak üleksitin çözünmesi ve elde edilen ürünler incelenmektedir. Bu suretle fosil yakıtların yanma ürünü olan ve çevre için zararlı olduğu bilinen karbondioksitin liç reaktifi olarak kullanılarak B₂O₃ içeriği yüksek bir bor ürünü elde edilmesi amaçlanmıştır.

Atmosferik basınç altında ve sulu ortamda 1 L lik ceketli cam reaktörde 160 °C de kalsine edilmiş üleksit örnekleriyle yapılan denemelerde sıcaklık, katı/sıvı oranı, tane iriliği ve zaman parametre olarak kullanılmıştır. Deney tasarımı Taguchi metoduna göre yapılmıştır.

Deney sonuçları varyans analizi ile analiz edilmiş, optimum çözünme şartları sıcaklık için 90 °C, katı/sıvı oranı için 1/5, tane iriliği için < 75 µm ve süre için 60 dak olarak belirlenmiştir. Optimum şartlar doğrulama deneyleri ile doğrulandıktan sonra, bu şartlarda elde edilen çözeltiler spray kurutucuda kurutularak elde edilen katı ürünün karakterizasyonu yapılmıştır. Bu ürünün XRD sinde kristal yapıda olmadığı görülmüş, kimyasal analizinde ise NaB₅O₈.xH₂O olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, çözünme işlemlerinde elde edilen katı bakiyede karbondioksitin CaCO₃ şeklinde stabilize edildiği XRD ve kimyasal analizlerle belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Üleksit, karbondioksit, çözünme, optimizasyon

PRODUCTION OF SODIUM PENTABORATE FROM CARBONIZATION OF CALCINED ULEXITE WITH CARBON DIOXIDE IN AQUEOUS MEDIUM

Veysel Selimoğlu

*Ministry of Environment and Urbanization, Ankara / Turkey
v.selimoglu@hotmail.com*

Abstract

Turkey is a largest boron reserves country with a share of 73% in the world. Tincal, colemanite and ulexite ores are extracted in Turkey. Tincal is used in the production of borax and also, colemanite, in the production of boric acid, while ulexite is exported in concentrated form. As a general process, boric acid is obtained by reacting boron ores with sulfuric acid. However, carbon dioxide is an acid gas.

In this study, the use of pure carbon dioxide gas instead of sulfuric acid is used to dissolve ulexite and then the products obtained are characterized. It is aimed to obtain a high boron product with B₂O₃ content by using carbon dioxide as a leaching reactant, which is a product of combustion of fossil fuels and known to be harmful to the environment.

In experiments carried out in a 1 L glass reactor under atmospheric pressure and in aqueous conditions with samples of ulexite calcined at 160 °C, temperature, solid / liquid ratio, particle size and time were used as parameters. The design of the experiment was made according to the Taguchi method.

Experimental results were analyzed by analysis of variance and optimum dissolution conditions were determined as 90 °C for the temperature, 1/5 for the solid / liquid ratio, <75 µm for the particle size and 60 min for the time. After confirming with the optimum conditions verification tests, the solids obtained in these conditions were dried in the spray drier and the solid product obtained was characterized. This product was found not to be in crystal structure in XRD, but in chemical analysis it was determined to be NaB₅O₈.xH₂O. It was also determined by XRD and chemical analyzes that the carbon dioxide was stabilized in the form of CaCO₃ in the residue obtained in the dissolution process.

Keywords: Ulexite, carbon dioxide, dissolution, optimization

1.Giriş

Bor cevherleri Türkiye'nin en önemli yeraltı zenginliklerindedir. Dünya'da 230 tür bor minerali bulunmakla birlikte ticari öneme sahip olanlar 7-8 i geçmez. Bunlardan kolemanit, tinkal ve üleksit Türkiye'de mevcuttur. Ve Türkiye dünya rezervlerinin %73 üne sahiptir. Bu cevherlerden kolemanit borik asit, tinkal boraks ve boraks hidratların üretiminde kullanılır. Üleksitten bazı ülkelerde borik asit üretilirse de Türkiye'de kullanılmaz ve ihraç edilir.

Üleksitin sulu ortamlarda çözünmesi ile ilgili bir çok çalışma mevcuttur. Üleksitin H₂SO₄, H₃PO₄ gibi mineral asitlerle, asetik asit gibi organik asitlerle çözünmesinin kinetiği incelenmiştir (Abalı et al.,2011, Bayca et al., 2014, Demirkıran et al., 2009, Ekmekyapar et al, 2008, Tunç et al.,2001, Küçük et al.,2004). Keza, SO₂, CO₂ gibi asidik gazlarla üleksitin

çözünmesinin kinetiği ve optimizasyonu konusunda da çeşitli çalışmalar vardır. Bir çalışmada Bigadiç Balıkesir’den temin edilen üleksit atığının SO₂ ile doyurulmuş sudaki çözünürlüğünün kinetik davranışı, sıcaklık, katı/sıvı oranı, tane boyutu, gaz akış hızı ve karıştırma hızı parametreleri kullanılarak incelenmiş, prosesin ürün filminden difüzyon kontrollü olduğu ve SO₂ tutulması ve B₂O₃ ün çözünmesi için aktivasyon enerjisi değerlerinin sırasıyla 6196 J.mol⁻¹ ve 15456 J.mol⁻¹ olduğu bulunmuştur (Karagöz et al., 2018). Üleksitin sıcaklık, tane boyutu, CO₂ kısmi basıncı, katı/sıvı oranı, ve karıştırma hızı parametreleri kullanılarak farklı CO₂ kısmi basınçlarında çözünme kinetiğinin incelendiği bir çalışmada, çözünme prosesinin Avrami modeline uyduğu ve aktivasyon enerjisinin 21,1 kJ.mol⁻¹ olduğu tespit edilmiştir (Elçiçek and Kocakerim, 2018).

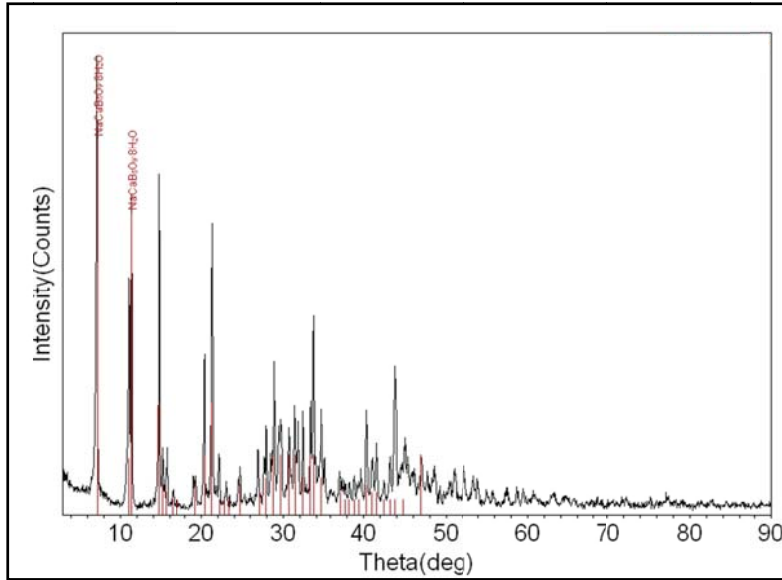
Son yıllarda özellikle fosil yakıtların emisyonu olarak atmosferde karbondioksit kirliliği ve giderilmesi önem kazanmıştır. Her yıl giderek artan atmosferdeki karbondioksit kirliliği en başta global ısınma ve iklim değişikliğine neden olmaktadır. Bu nedenle ülkeler bu emisyonu azaltacak ulusal ve uluslararası politikalar üretmektedirler (Anonim, 2008, Graham et al., 2008, Grande et al., 2008, Lee et al., 2008).

Bu çalışmada saf karbondioksiti asidik bir reaktif olarak kullanarak üleksitin sulu ortamda çözünmesinin optimum şartları belirlenmeğe çalışılmıştır.

2. Materyal ve yöntem

2.1 Materyallerin temini ve hazırlanması

Çalışmalarda Bigadiç'ten temin edilen üleksit örnekleri kullanılmıştır. Şekil 1. de XRD si görülen bu örnekler bir laboratuvar tipi öğütücü ile öğütülmüş ve standart eleklerle elenerek -250,-180,-150 ve -125 µm tane boyutuna getirilmiştir. Bu fraksiyonların kimyasal analizi Tablo 1.de verilmektedir.



Şekil 1. Çalışmalarda kullanılan üleksitin XRD grafiği

Tablo 1. Çalışmalarda kullanılan 160 °C de kalsine olmuş üleksitin çeşitli fraksiyonlarının kimyasal analizi

Fraksiyon, μm	% B_2O_3	% CaO	% Na_2O	% H_2O	% MgO	% Al_2O_3	% Fe_2O_3	% SiO_2	% SO_4
-150	50,61	20,75	6,99	17,25	1,66	0,04	0,03	2,64	0,03
-125	48,5	21	7,04	17,86	2,08	0,03	0,01	3,45	0,03
-75	45,74	22,14	5,89	16,36	2,8	0,06	0,03	6,95	0,03
-45	46,18	23,38	4,39	19,25	3,5	0,05	0,05	2,85	0,35

2.2 Deneylerde uygulanan parametreler ve seviyeleri

Denemelerde uygulanan parametreler ve bu parametrelerin seviyeleri önceden yapılan ön denemelerden elde edilen verilere göre belirlenmiş olup, bu parametreler katı-sıvı oranı, tane boyutu, sıcaklık ve zaman olarak saptanmıştır. Parametreler ve seviyeleri Tablo 2. de verilmektedir.

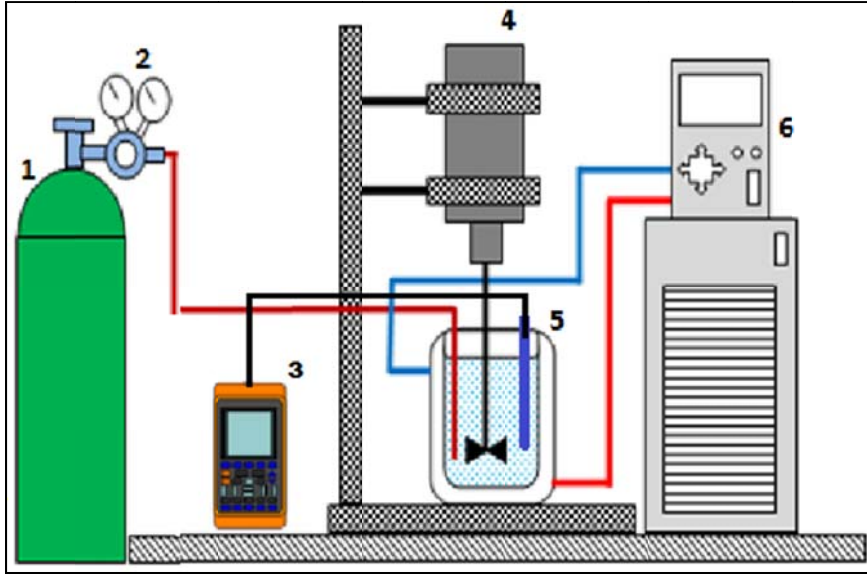
Tablo 2. 160 °C de kalsine olmuş üleksit örnekleriyle saf CO_2 gazı kullanılarak yapılan denemelerde kullanılan parametreler ve değerleri

Parametreler		Parametre Değerleri			
		1	2	3	4
A	Sıcaklık, °C	60	70	80	90
B	Tane Boyutu, μm	-150	-125	-75	-45
C	Süre, dak	60	90	120	150
D	Katı/Sıvı Oranı,g/500 g	100	130	200	235

2.3 Çözünme deneylerinin yapılışı

Atmosferik basınçta yapılan denemeler 1 L lik ceketli cam reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sıcaklığını kontrol için bir sabit sıcaklık sirkülatörü, çözeltinin pH sını kontrol için bir pH metre, reaksiyon karışımını homojen bir şekilde karıştırmak için bir mekanik karıştırıcı kullanılmıştır. Reaksiyon ortamına sabit bir debi ile bir gaz tüpünden karbondioksit gönderilmiştir. Bu deneylerde kullanılan düzenek Şekil 2. de görülmektedir. Deneylerde 500 g su istenen sıcaklığa getirildikten sonra karıştırılırken gereken miktarda cevher ilave edilmiş ve daha sonra da 300 mL/dak debi ile karbondioksit reaksiyon karışımından geçirilmiştir. Reaksiyon süresi sonunda reaksiyon karışımını mavi bant süzgeç kâğıdı kullanılarak ceketli bir Buchner hunisi ile süzölmüş ve ceketten geçen suyun sıcaklığı bir sabit sıcaklık sirkülatörüyle kontrol edilmiştir.

Katı yaş iken ve kurutulduktan sonra tartılmış, daha sonra öğütüldükten sonra suda çözünen B_2O_3 ve asitte çözünen B_2O_3 bakımından analiz edilmiştir. Denemeler iki defa tekrar edilmiştir. Çözeltilerde B_2O_3 , CaO , MgO analizleri, katı bakiyede ise suda çözünen B_2O_3 , asitte çözünen B_2O_3 analizleri ile XRD analizleri yapılmıştır. Katıda yapılan suda ve asitte çözünen B_2O_3 analizleri çözeltiye geçen B_2O_3 oranlarının hesaplanmasında kullanılmıştır.



Şekil 2. Deney düzeneği(1-CO₂ tüpü, 2-Gaz regülatörü, 3-pH metre, 4-Mekanik karıştırıcı, 5-Ceketli reaktör, 6-Sabit sıcaklık sirkülatörü)

Elde edilen çözelti Şekil 3. de görülen Yamato marka ADL311 model bir sprey kurutucuda kurutularak elde edilen katının XRD analizi ve kimyasal analizi yapılmıştır.



Şekil 3. Kristalizasyon çalışmalarında kullanılan sprey kurutucu

2.4 Deney tasarımı

Bu çalışmada, karbondioksit gazı ile üleksit cevherinin, atmosferik koşullarda çözünmesinin optimum şartlarının belirlenmesi amaçlanmıştır.

Bu amaçla yapılan çalışmalarda belirlenen parametre sayısı 4 ve her bir parametre için de 4 farklı seviyenin incelenmesi düşünülerek L_{16} (4^4) Taguchi faktöriyel fraksiyonel deney tasarımı planı yapılmıştır (Alsaran, 2001).

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Kalsine üleksitin sulu ortamda saf CO_2 gazı ile çözündürülmesi

Bu çalışmalarda dört farklı tane boyutundaki örnekler kullanılmıştır. Bu amaçla Tablo 2. de verilen parametreler ve parametre değerleri kullanılarak L_{16} (4^4) deney planına göre deneyler yapılmış ve her bir deney iki kez tekrarlanmıştır. Çözeltiye geçen B_2O_3 oranları katı atıktaki suda çözünen ve asitte çözünen B_2O_3 değerlerine göre hesaplanmıştır. Çözeltiye geçen B_2O_3 oranları Tablo 3. de verilmektedir.

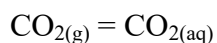
Tablo 3. 160 °C de kalsine edilmiş üleksitin sulu ortamda saf CO_2 ile çözünmesinde çözeltiye geçen B_2O_3 oranları

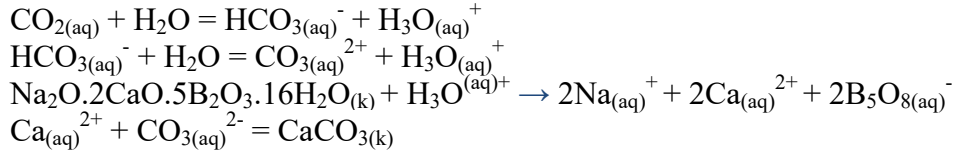
Deneme No	Parametreler				1. Seri Deney	2. Seri Deney	Ortalama
	A	B	C	D			
1	1	1	1	1	76,37	75,35	75,86
2	1	2	2	2	64,87	58,93	61,9
3	1	3	3	3	69,12	65,12	67,12
4	1	4	4	4	51,15	53,8	52,48
5	2	1	2	3	60,34	55,88	58,11
6	2	2	1	4	75,23	75,65	75,44
7	2	3	4	1	79,41	81,39	80,4
8	2	4	3	2	67,13	72,46	69,8
9	3	1	3	4	76,51	64,09	70,03
10	3	2	4	3	78,87	62,03	70,45
11	3	3	1	2	71,55	80,19	75,87
12	3	4	2	1	78,23	81,12	79,68
13	4	1	4	2	73,73	84,03	78,88
14	4	2	3	1	84,15	85,54	84,85
15	4	3	2	4	80,77	80,6	80,69
16	4	4	1	3	80,4	74,17	77,29

4. Sonuçlar

4.1. Reaksiyonlar

Sulu çözeltide CO_2 gazı çözüldüğünde aşağıdaki reaksiyonlar meydana gelmektedir.

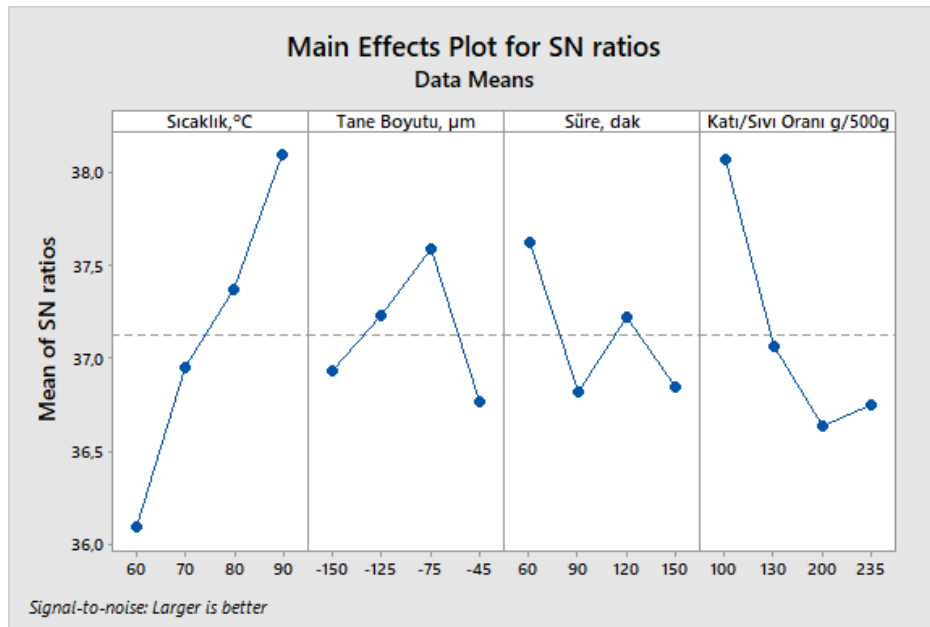




4.2 Kalsine üleksitin saf CO₂ gazı ile çözündürülmesine ait deney tasarım sonuçları

4.2.1 Parametrelerin etkinliği

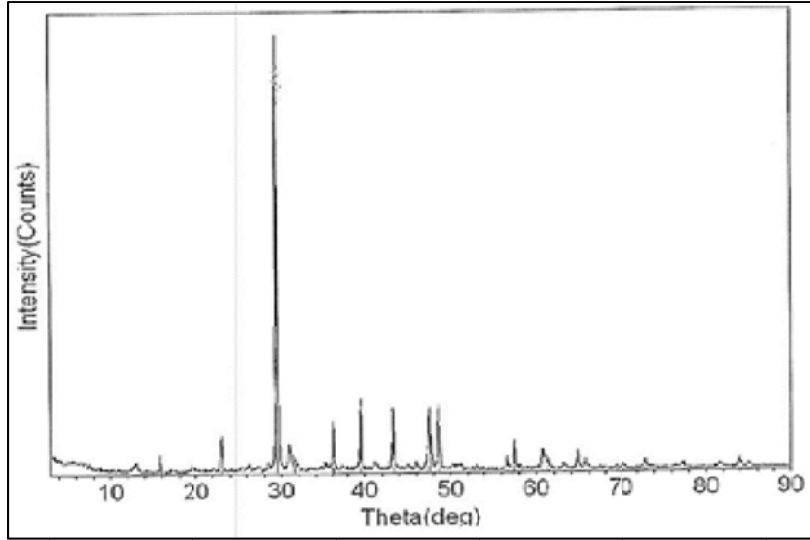
Tablo 2'ye göre seçilen optimum şartlar; 90 °C sıcaklık, -75 µm tane boyutu, 60 dk süre ve 100 g üleksit/ 500 g su olarak belirlenmiştir. Varyans analizine göre Tablo 4. deki F değerleri çözeltiye geçen B₂O₃ için her bir parametrenin etkinliğini göstermektedir. Buna göre bu denemelerde en etkin parametre sıcaklık ve katı/sıvı oranıdır.



Şekil 4. 160 °C sıcaklıkta kalsine edilmiş üleksitin sulu ortamda saf CO₂ ile çözündürülmesinde parametrelerin performans istatistiği (S / N) üzerine etkileri

Standart tablolar kullanıldığında, $F(3,19)_{0,99} = 5,01$ / $F(3,19)_{0,95} = 3,13$ olduğu görülmektedir. Tablo 4. deki A ve D parametrelerindeki F değerleri Ek 1-2 de bulunan F değerlerinden büyük olduğundan bu parametreler etkin, B ve C parametrelerindeki F değerlerinden küçük olduğu için de bu parametreler etkin değildir. Varyans analizi için minitab-17 programı kullanılmıştır.

Deneme sonunda elde edilen katı atığın XRD'si alınmış olup grafiği Şekil 5'de verilmiştir.



Şekil 5. 160 °C kalsine üleksitin sulu ortamda saf CO₂ ile çözünmesinde elde edilen katı bakiyenin XRD si

Tablo 4. Sulu ortamda saf CO₂ ile 160 °C de kalsine edilmiş üleksitin B₂O₃ çözünürlüğünün optimizasyonu için varyans analizi

Parametre	Kareler Toplamı (SS _i)	Serbestlik Derecesi (SD _i)	Kareler Ortalaması (MS _i)	F
(A)Sıcaklık	1074,41	3	358,14	10,48
(B)Tane B	183,88	3	61,29	1,79
(C) Süre	183,24	3	61,08	1,79
(D)K/S Or	686,62	3	228,87	6,7
Hata	649,3	19	34,17	-
Toplam	2777,45	31		

4.2.2.Gözlemlenen ve tahmin edilen çözünen B₂O₃ miktarları

Performans istatistik değerlerini maksimum yapan parametre seviyeleri A4, B3, C1 ve D1 olduğu görülmektedir. Optimum şartlar için tahmin değeri hesaplanmış, çalışmanın güven aralığını ve elde edilen modelin yeterli olup olmadığını belirlemek için doğrulama deneyi yapılmıştır. Optimum şartlarda ve farklı parametre seviyelerinde yapılan çalışmalar ve deney sonuçları Tablo 5. de verilmektedir. Buna göre güven aralığı için S_e (tahmin hatası için güven aralığı) değeri 13,86 olarak hesaplanmıştır. Optimum şartlar altında çözeltiliye geçen B₂O₃ için tahmin değeri %95,42 ve çözeltiliye geçen B₂O₃ için deneysel olarak bulunan iki değer ortalaması da %93,45 dir.

Elde edilen sonuçlara göre tahmin edilen değer ile deneysel değerler arasında bir uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Doğrulama deneyi sonuçları ile modelden hesaplanan değerlerin birbiri ile uyum içinde olması ve doğrulama deney sonuçlarının güven aralığında bulunması, parametre seçiminin doğru olduğunu ve parametrelerin iç etkileşimlerinin ihmal

edilebilir seviyede olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak bu model (additive model) bu prosesin çalışılan parametrelere bağlılığını tanımlamak için yeterli olduğunu göstermektedir.

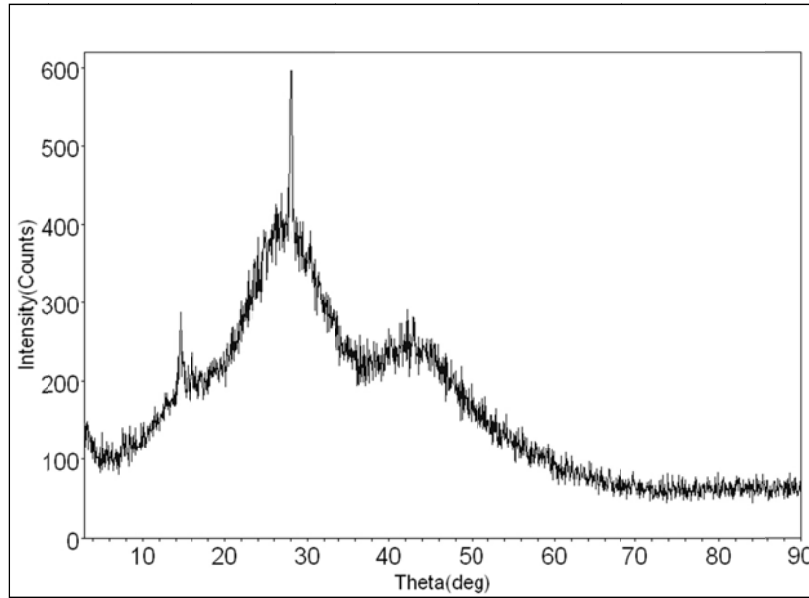
Tablo 5. 160 °C kalsine üleksitin sulu ortamda saf CO₂ ile çözünmesine ait gözlemlenen ve tahmin edilen %B₂O₃ miktarı

Parametreler		Değer	Seviye
A	Sıcaklık (°C)	90	4
B	Tane Boyutu (mm)	-75	3
C	Süre (dk)	60	1
D	Katı/sıvı oranı (g/500 g)	100	1
Gözlemlenen değer (2 deneye ait ortalama) (%)B ₂ O ₃		93,45	
Tahmin edilen değer (%)B ₂ O ₃		95,42	
Güven aralığı		95,42±13,86	

4.2.3.Sprey kurutucu ile kurutma işlemleri

Optimum şartlarda elde edilen çözelti Yamato marka ADL311 Model bir sprej kurutucuda kurutulmuş ve elde edilen katı ürünün XRD ve kimyasal analizleri yapılmıştır.

Ürünün XRD si Şekil 5. de görülmekte olup ürünün kristal bir yapı göstermediği anlaşılmaktadır. Ancak kimyasal analiz sonuçları bu ürünün NaB₅O₈.xH₂O yapısında ve sodyum pentaborat olduğunu göstermektedir.

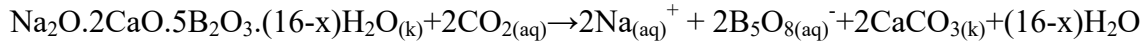


Şekil 6. Kalsine üleksitin sulu ortamda saf CO₂ ile çözünmesinde kazanılan çözeltinin sprej kurutucuda kurutulmasıyla elde edilen katı atığın XRD' si

4.2.4. Katı bakiyenin karakterizasyonu

Kalsine üleksitin karbondioksitle sulu ortamda çözünmesi sonunda elde edilen katı bakiyenin XRD ve kimyasal analizi yapılmıştır. Katı bakiyenin XRD si Şekil 6. da görülmektedir. Bu

sonular gstermektedir ki katı bakiyede CO₂, aşağıdaki eŐitlikte grldğ gibi CaCO₃ Şeklinde bađlanmıŐtır.



Sonu olarak sulu ortamda CO₂ gazı kullanmak suretiyle leksit zlebilmekte, leksitin Ca ieriği CaCO₃ olarak bağlanmakta, B₂O₃ ieriği ise elde edilen zlentinin bir sprey kurutucuda kurutulması ile sodyum pentaborat hidrat (NaB₅O₈·xH₂O) Şeklinde elde edilebilmektedir.

Referanslar

- [1] Abalı, Y., Bayca, S. U., MıŐtincık, E.. “Leaching kinetics of ulexite in oxalic acid. Physicochem”. Probl. Miner. Process, 47 (2011): 139-148.
- [2] Demirkıran, N.. “Dissolution Kinetics of Ulexite in Ammonium Nitrate Solutions”, Hydrometallurgy. 95(1) (2009): 198-202.
- [3] Ekmekyapar, A., Demirkıran, N., Knkl, A., “Dissolution Kinetics of Ulexite in Acetic Acid Solutions”, Chemical Engineering Research and Design, 86 (2008): 1011-1016.
- [4] Karagz, ., opur, M., Kocakerim, M.M., Kinetic Analysis of SO₂ using ulexite ore in an aqueous medium, 353 (2018): 214-226
- [5] Alsaran, A., Dupleks Yzey İŐlemi UygulanmıŐ Isı 5140 eliđinin Yapısal Mekanik ve Tribolojik zelliklerinin Belirlenmesi. Atatrk niversitesi, Fen Bilimleri Enstits, Makine Mhendisliđi Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 2001, Erzurum.
- [6] Bayca, S.U., Kocan, F., Abalı, Y., “Investigation of leaching kinetics of ulexite waste in oxalic acid solutions“, Chem. Biochem. Eng. Q., 28839(2014): 273-280.
- [7] Anonim, Chemanager Europe.October 2008,Page 29.
- [8] ifti, H., “Modelling and Kinetic analysis of boric acid extraction from ulexite in citric acid solutions”, Can. Metall.Q., 51(1) (2012): 1-10.
- [9] Demirkıran, N., Bayrakı, N., Asin, C., Dissolution of termally dehydrated ulexite in ammonium acetate solutions, Transac.Non ferrious Metal of China, 23(6) (2013): 1797-1803.
- [10] Diao, Y., Zheng, X., He, B., Chen, C., Xu, X., “Experimental Study on Capturing CO₂ Greenhouse Gas by Ammonia Scrubbing”. Energy Conversion and Management 45(2004): 2283–2296.
- [11] Dođan, H.T., Yartaşı, A., “Optimization of dissolution of ulexite in phosphoric acid solutions”, J.Chem. Soc. Pakistan, 36(4) (2014): 601-605.
- [12] Eliek, H., Kocakerim, M.M., “Leaching Kinetics of ulexite ore in aqueous medium at different CO₂ partial pressures”, Brez. J.Chem. Eng., 35(1) (2018): 111-122.
- [13] Graham, L. A., Rideout, G., Rosenblatt, D., Hendren, J., “Greenhouse Gas Emissions From Heavy-Duty Vehicles”, Atmospheric Environment, 42 (2008): 4665-4681.
- [14] Grande, C. A, Rodrigues, A. E., “Electric Swing Adsorption for CO₂ Removal From Flue Gases”, Int. J. Greenhouse Gas Control, 2 (2008): 194-202.
- [15] Kk, ., Kocakerim, M.M., opur, M., Yartaşı, A., “Optimization of Dissolution of Ulexite in (NH₄)₂SO₄ Solutions”, Can. Metall. Q., 44(1) (2004): 53-58.

- [16] Lee, S., Maken, S., Park, J., Song, H., Park, J., Shim, J., Kim, J., Eum, H., “A Study on the Carbon Dioxide Recovery from 2 ton-CO₂/day Pilot Plant at LNG Based Power Plant”, *Fuel*, 87 (2008): 1734-1739.
- [17] Tunç, M., Yapıcı, S., Kocakerim, M., and Yartaşı, A., “The Dissolution Kinetics of Ulexite in Sulphuric Acid Solutions”, *Chem. Biochem. Eng. Q*, 15(4) (2001): 175-180.