



Tinkal atıklarının SO₂ ile doyurulmuş çözeltilerde süzülebilirliği Filtrations of tincal wastes in SO₂ saturated solutions

Melike SINIRKAYA^{1*}

¹Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum.
melikesinirkaya@gmail.com

Geliş Tarihi/Received: 09.04.2016, Kabul Tarihi/Accepted: 04.07.2017
* Yazışılan yazar/Corresponding author

doi: 10.5505/pajes.2017.15986
Araştırma Makalesi/Research Article

Öz

Bor cevherleri çeşitli bor bileşiklerinin üretiminde kullanılır. Tinkalden elde edilen boraks onların en önemlilerinden biridir. Rafine boraks üretiminin en önemli sorunlarından biri sulu çözeltide koloidal olan ve süzülme-yen killi minerallerin tinkalden ayrılmasıdır. Bu amaçla çeşitli çöktürücü maddeler kullanılır ve bu da maliyeti artırır. Diğer taraftan bu işlem sırasında önemli miktarda boraks kaybı olur. Bunun için, daha önceki çalışmalarda CO₂ gazı kullanılmış, yeterli kuagülasyon sağlanamamıştır. Filtration zamanı uzun sürmüştür. Bu çalışmada koloidal halin bozulması için SO₂ gazı kullanılmıştır. Çalışmalarda sıcaklık ve karıştırma süresi parametre olarak seçilmiştir. Örnek çok küçük parçalara ayrıldığı için partikül boyutu parametre olarak seçilmemiştir. Böylece koloidal halin kaybolabileceği, çeşitli bor minerallerinin çözülebileceği ve sıvı ortamda bor kayıplarının minimum olabileceği sonucuna varılmıştır. Bu metot kullanılarak herhangi bir çökeltmeyi hızlandırıcı madde kullanmadan minimum bor kaybıyla daha hızlı filtrasyon elde edilebileceği gözlemlendi. Sonuçta, 60 dk.'lık karıştırma süresinde 50 °C'de B₂O₃ içeriğinin %99.5'inin kazanıldığı ve CaO'in yaklaşık %84'ünün ana çözeltiye geçtiği bulunmuştur.

Anahtar kelimeler: Boraks, Bor, Filtrasyon, Kükürt dioksit, Tinkal

Abstract

Boron ores are used in the production of various boron compounds. One of the most important of them is borax obtained from tincal. One of the most important problems in refined borax production is to separate tincal from the clay minerals which is in colloidal state in aqueous solution and cannot be filtered. For this reason, a lot of coagulants are used and this causes some increase in the cost. On the other hand, there is considerably losing of borax during these processes. For this purpose, CO₂ has been used in previous studies, But sufficiently coagulation has not been provided. Filtration time has been for a long time. In this study, in order to disappear the colloidal state, SO₂ has been used instead of a coagulant. The temperature and stirring time have been chosen as parameters in this work. Since the sample was having to broken into small pieces structure, particle size was not investigated as a parameter. Thus, it has been resulted that the colloidal state may disappear and various boron minerals may be dissolved, and in water aqueous media boron loses become minimum. Also, by using this method, it has been examined that without becoming necessary to use a coagulant it can be obtained a more rapid filtration with minimum boron lose. As a result, in a 60-min experiment at 50 °C, 99.5% of B₂O₃ contents waste was recovered. In addition, about 84% CaO in the waste was dissolved in the leaching solution.

Keywords: Borax, Boron, Filtration, Sulphur dioxide, Tincal

1 Giriş

Türkiye dünya bor cevherlerinin yaklaşık %70'ine sahiptir. Bor tabiiatta özellikle Na, Ca ve Mg gibi alkali ve toprak alkali metallerle birleşmiş hidratlı borat şeklindedir. Borax (Na₂O·2B₂O₃·10H₂O), kolemanit (CaO·2B₂O₃·6H₂O) ve ulexite (Na₂O·2CaO·5B₂O₃·16H₂O) en çok kullanılan bor mineralleridir. En yaygın bor minerallerinden biri olan boraks Na₂B₄O₇·10H₂O kristal formülüne ve monoklinik bir kristal yapısına sahiptir. Bor mineralleri, bor silikat camı, seramik yapımı, lehim, kaynak işleri, temizlik tozu, deterjan, sabun yapımında, mikrop öldürücü olarak, metalürji ve nükleer mühendisliği ve bunun gibi birçok endüstri dalında yaygın olarak kullanılır. Ticaret olarak kullanılan bor bileşikleri borik asit, boraks, bortrioksit, boraks hidratlar ve sodyum perboratlar şeklinde verilebilir.

Bor minerallerinden bor bileşikleri, özellikle borik asit ve boraks üretmek amacıyla birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalardan bazıları aşağıdaki gibi özetlenebilir. Gülensoy ve arkadaşları CO₂ ile doyurulmuş sulara kolemanitin çözündürülmesini inceleyerek bu mineralin jeolojik oluşumu üzerinde görüş bildirmişlerdir [1]-[3]. SO₂ ile doyurulmuş kil içeren kolemanitin ve saf kolemanitin çözünme kinetiği incelenmiş ve çözünme hızının kimyasal reaksiyonla kontrol edildiği bulunmuştur [4]. Karbondioksitli sulu amonyak

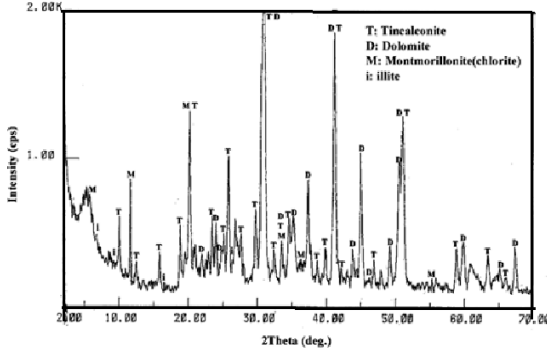
çözeltisi kullanılarak kalsiyum borat cevherinden amonyum borat [5] ve borik asit üretimi [6] karbondioksit ihtiva eden sodyum klorür veya deniz suyu kullanılarak kolemanit'den boraks üretimi [7], sülfürik asit ve borakstan borik asit üretimi [8], hidroklorik asit ile cevherden borik asit ve boraks üretimi [9] ve tinkal atıklarından borun geri kazanılması [10] yapılan çalışmaların bazılarıdır. Bor mineralleri üzerine yapılan üstteki çalışmalara ilave olarak birçok çalışma yapılmış olup, bu çalışmalar değişik asitler içeren farklı sulu ortamlarda kolemanit ve diğer bor minerallerinin çözündürülmesi üzerine gerçekleştirilmiştir [11]. Bu çalışmada tinkalden boraks üretimi sırasında oluşan reaktör atığı, SO₂ ile doyurulmuş saf suda çözündürülmeye çalışılmıştır. Çalışmanın amacı çözeltilerin liçinginin yapılması ve filtrasyon şartlarını belirlemektir. Böylece bor kayıpları azaltılmış olacak, prostele süzme işlemleri daha kolay ve ucuz hale gelecektir.

2 Deneysel

2.1 Materyal ve metod

Araştırmada kullanılan reaktör atığı Balıkesir, Bandırma Boraks ve Asit fabrikalarından temin edilmiş olup, boraks üretiminde kullanılan tinkalin çözünmeyen kısmından ibarettir. Cevher önce kırılıp ve öğütülmüş ve ASTM standart eleklelerle çeşitli fraksiyonlara ayrılmıştır. Çalışmalarda (-60+80) mesh'lik boyuttaki reaktör atığı kullanılmıştır.

Cevherdeki CaO miktarı 0.1 N'lik EDTA, B₂O₃ ihtivası ise 0.1 N'lik KOH ile titrasyonla hesaplanmıştır. Cevherde herhangi bir interfere madde olmadığından dolayı hesaplamalar doğrudan yapılmıştır. Deneylerde kullanılan atığın kimyasal analizinde %5.223 B₂O₃ %43.12 CaO ihtiva ettiği tespit edilmiştir. Ayrıca numunenin X-ray difraktogramı çekilerek Şekil 1'de verilmiştir. Bu şekle göre örneğin, tincalconite, dolomite ve montmorillonite (kil mineralleri) içerdiği bulunmuştur. Aynı zamanda örneğin SEM fotoğrafı Şekil 2'de verilmiştir.



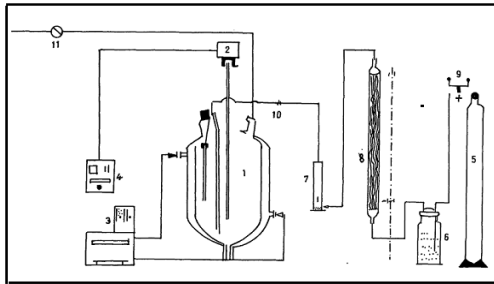
Şekil 1: Kırka boraks konsantrasyon atığının X-ray difraktogramı.



Şekil 2: Kırka boraks konsantrasyon atığının SEM fotoğrafı.

2.2 Deneysel metot

Çözme işleminin yapıldığı deney düzeneği Şekil 3'te gösterilmiştir.



1. Çift cidarlı reaktör
2. Mekanik karıştırıcı
3. Termostat
4. Takometre
5. Gaz tüpü
6. Gaz yıkama şişesi
7. Flowmetre
8. Kok kulesi
9. Dedantör
10. Üç volü musluk
11. Fan

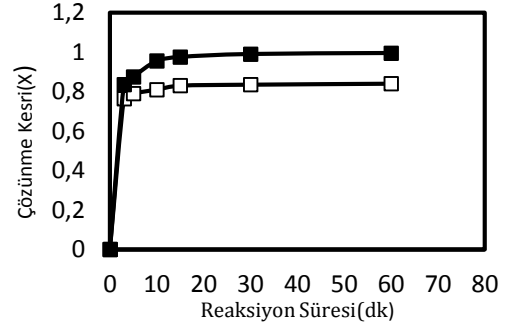
Şekil 3: Çözme işleminin yapıldığı düzeneği.

Deneyler 500 ml'lik çift cidarlı cam bir reaktörde ve atmosfer basıncında gerçekleştirilmiştir. Reaktör içeriği bir takometreli mekanik karıştırıcı ile karıştırılmış ve sıcaklığı bir sabit sıcaklık sirkülatörü ile kontrol edilmiştir. SO₂ gazı sisteme verilmeden önce sülfürik asit ile doldurulmuş bir gaz yıkama

şişesinden ve aktif karbonla doldurulmuş bir kurutma kulesinden geçirilmiştir. Her denemede 300 ml saf su kullanılmış olup gaz akış hızı 200 ml dk⁻¹ olarak sabit tutulmuştur. Saf su reaksiyon sıcaklığında SO₂ ile doyurulmuş ve daha sonra katı örnek reaktöre ilave edilmiştir. Reaksiyon süresi sonunda reaktör muhtevası süzülmüş ve süzüntüde B₂O₃ ve CaO analizleri yapılmıştır [12]. Elde edilen sonuçlardan, 50 °C'de SO₂ ile doyurulmuş suda reaktör atığındaki B₂O₃ ve CaO'nin çözünmesi üzerine reaksiyon süresinin etkisi Şekil 4'de gösterilmiştir. Süzme işlemleri atmosfer basıncında 2.5 µm'lik selüloz filtrelerle gerçekleştirilmiştir. Süspansiyonların süzülebilir özellikleri, her dört süspansiyon tipi için süzülme sürelerini mukayese ederek belirlenmeye çalışılmıştır.

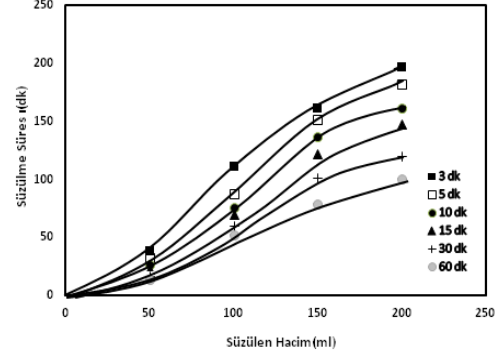
2.3 Deneysel sonuçlar

Çalışmalarda atıklardaki boraksı geri kazanmak için çözücü ortam olarak, SO₂ ile doyurulmuş su kullanılmıştır. Katı/sıvı oranı 5 g 300 ml⁻¹, karıştırma hızı 400 devir dk⁻¹ ve gaz akış hızı 200 ml dk⁻¹ olarak sabit tutulmuştur. Deneyler 5, 25, 35 ve 50 °C'de ve 3, 5, 10, 15, 30 ve 60 dk.'lık karıştırma sürelerinde yapılmıştır.

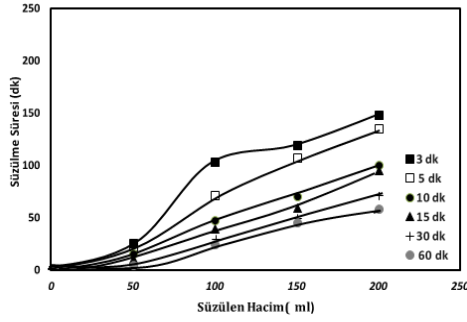


Şekil 4: 50 °C'de SO₂ ile doyurulmuş suda reaktör atığındaki (■) B₂O₃ ve (□)CaO'nin çözünmesi üzerine reaksiyon süresinin etkisi.

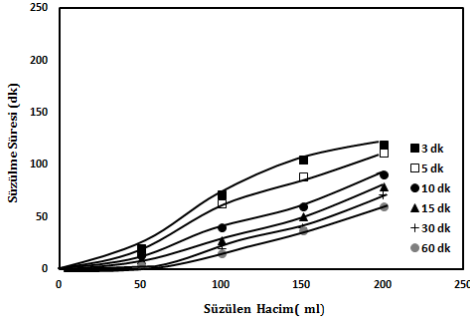
Sıcaklık ve karıştırma süresinin parametre olarak alındığı çalışmalarda 2.5 µm'lik selüloz filtrelerle süzme işi gerçekleştirildi. SO₂ ile yapılan çalışmalarda çözelti 200 ml'ye kadar süzülmüş ve süzülme zamanları her 50 ml'de bir kaydedilmiştir. Deney sonuçlarında çeşitli sıcaklık değerleri için süzülen hacme karşı süzülme süreleri, Şekil 5, 6 ve 7 ve 8 de gösterildiği gibi grafik edildi. Bu grafiklerin incelenmesinde karıştırma süresi ve sıcaklık arttıkça flokülasyon ilerlemesinden dolayı tanelerin büyüdüğü ve kek direncinin azaldığı bu nedenle de süspansiyonların daha kolay süzüldüğü anlaşılmıştır.



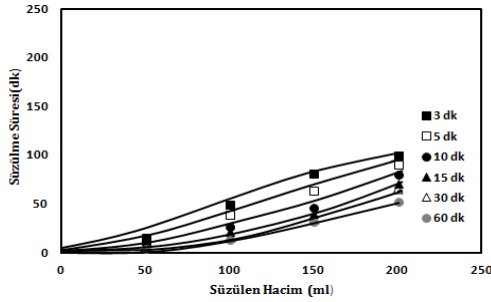
Şekil 5: Çeşitli karıştırma sürelerinde SO₂ ile doyurulmuş 200 ml süspansiyonun 5 °C'deki süzülme süresi.



Şekil 6: Çeşitli karıştırma sürelerinde SO₂ ile doyurulmuş 200 ml süspansiyonun 25 °C'deki süzülme süresi.



Şekil 7: Çeşitli karıştırma sürelerinde SO₂ ile doyurulmuş 200 ml süspansiyonun 35 °C'deki süzülme süresi.



Şekil 8: Çeşitli karıştırma sürelerinde SO₂ ile doyurulmuş 200 ml süspansiyonun 50 °C'deki süzülme süresi.

3 Sonuçlar

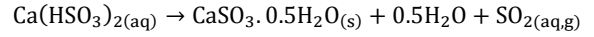
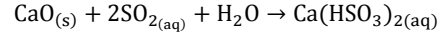
Reaksiyon süresinin artmasıyla çözünme hızının arttığı ve sıcaklığın artmasıyla B₂O₃'ün tamamının geri kazanılabileceği bulundu. Şekil 4 'den görüldüğü gibi SO₂ ile yapılan çözünme deneylerinde B₂O₃'ün tamamı 50 °C ve 60 dk.'lık reaksiyon süresinde geri kazanılmıştır.

Süzülebilirlik çalışmalarında sıcaklık ve karıştırma süresi parametre olarak alınmıştır. (-60+80) mesh büyüklüğündeki orijinal atıkla yapılan çalışmada katı/sıvı oranı 5 g 300ml⁻¹, karıştırma hızı 400 devir dk⁻¹, gaz akış hızı 200 ml dk⁻¹ olarak sabit tutulmuştur. Deneylerden elde edilen çözeltiler 200 ml'ye kadar süzölmüş ve her 50 ml'de bir süzülme süreleri kaydedilmiştir.

Süzülme süresinin süzülen hacme karşı olan grafiklerinde sıcaklıktaki artışla süzülme süresinin azaldığı görüldü. Süzülme süreleri 5 °C'de 60 dk.'lık karıştırma süresinde 101 dk. olurken 25 °C'de 60 dk.'lık karıştırma süresinde 60 dk. olmuş, bu süre 50 °C'de 60 dk.'lık karıştırma süresinde ise 52 dk. olmuştur. Bu durum SO₂'li ortamda 50 °C'de ve 60 dk.'lık karıştırma süresinde bor atığı süspansiyonundaki koloidal taneciklerin iyi bir şekilde kuagüle olduğunu ve kolay

süzülebildiğini, bu suretle atıktaki B₂O₃ içeriğinin tamamının kazanılabileceğini göstermektedir. Şekillerden anlaşılacağı gibi süspansiyonların süzülme süreleri sıcaklık arttıkça azalmaktadır. Ayrıca, karıştırma süresi arttıkça süzülme sürelerinin azaldığı görülmektedir. Grafikler incelendiğinde sıcaklık ve karıştırma süresi arttıkça B₂O₃ ve CaO'in çözeltiye geçme hızının arttığı görülür.

Bu durum, SO₂ kullanıldığında çözeltiye geçen CaO'in;



şeklinde bir reaksiyon vermesinden ileri geldiği düşünülmüştür.

Sonuçlar, liçing işleminin atıktaki B₂O₃ ve CaO'in büyük bir miktarını çözdüğünü gösteriyor. SO₂'li çözeltide B₂O₃'ten çok daha fazla Ca⁺² iyonu bulunduğu ve B₂O₃'ün büyük bir kısmı çözünürken çok daha fazla Ca⁺² çözeltiye geçtiğinden dolayı liçing çözeltisinden CaSO₃·0.5H₂O çöktürülebilir ve daha sonra boraks kristallendirilebilir. Sonuçta B₂O₃'ün geri kazanılmasıyla bor kayıpları önenebilir. Gerek çözeltilerden çöktürülen kalsiyum sülfür ve gerekse önemli ölçüde kalsiyum sülfür içeren kalan atık kalsiyum sülfürün tüketildiği yerlerde örneğin kâğıt endüstrisinde kullanılabilir.

4 Kaynaklar

- [1] Gülensoy H, Kocakerim MM. "Solubility of colemanite mineral in CO₂-containing water and geological formation of this mineral". *Bull. Miner. Res. Explor. Inst. Turk.*, 90, 1-19, 1979.
- [2] Elbeyli İY. "Production of crystalline boric acid and sodium citrate from borax decahydrate". *Hydrometallurgy*, 158,19-26,2015.
- [3] Özmetin C, Kocakerim MM, Yapıcı S, Yartaşı A. "A Semiempirical Kinetic Model for Dissolution of Colemanite in Aqueous CH₃COOH Solutions". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35(7), 2355-2359, 1996.
- [4] Kocakerim MM, Alkan M. "Dissolution kinetics of colemanite in SO₂-saturated water". *Hydrometallurgy*, 19, 385-392. 1988.
- [5] May FH, Levaheff VV. "Recovery of borate values from calcium borate ores". U.S. Patent, 3,018,138,1962.
- [6] Solvay et C. "Carbon dioxide and ammonia attack on calcium borate minerals". Belgian Pat, 797,137, 1973.
- [7] Lynn L. "Borax Ger. Offen" *Chem Abs.*, 81(2), 2,337,506,1974.
- [8] Dinu G, Mahar S, Adam I. " Boric acid from borax". Ram. Pat. 67,962, 1981.
- [9] Su YF, Yu DY, Che SD. "Process development of boron recovery from Ascharite". *International Solvent Extraction Conference*, Liege, Belgium, 6-12 September 1980.
- [10] Sınırkaya M, Kocakerim MM, Boncukçuoğlu R, Küçük Ö, Öncel S. " Recovery of Boron from Tincal Wastes". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44(3), 427-433, 2005.
- [11] Davies TW, Çolak S, Hooper RM. "Boric acid production by the calcination and leaching of powdered colemanite". *Powder Technology*, 65(1-3), 433-440,1991.
- [12] Gülensoy H. *Kompleksometrinin Esasları ve Kompleksometrik Titrasyonlar*. İstanbul, Türkiye; İstanbul Üniversitesi Yayınları, 1984.