

Üleksitin H₂SO₄ Çözeltisinde Çözünmesi Üzerine Ultrasesin Etkisi

Melike SINIRKAYA

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

(Geliş/Received: 22.07.2017; Kabul/Accepted: 07.05.2018)

Özet

Üleksit, borik asit üretiminde kullanılan en önemli minerallerden biridir. Borik asit, heterojen katı-sıvı reaksiyonlarında yan ürün olan jipsin kristallenmesine sebep olan, sülfürik asitin üleksitle reaksiyonundan elde edilir. Bu çalışmada H₂SO₄ çözeltilerinde, ultrasesin üleksitin çözünmesi üzerine etkisi incelendi. Reaksiyon süresi ve sıcaklık parametere olarak seçildi. Ultrasesli ortamda, reaksiyon sıcaklığı arttıkça B₂O₃'ün çözünme oranı azaldı. Yine ultrasesli ortamda, reaksiyon ilerledikçe, CaO'ün dönüşüm oranı 30°C ve 50°C' de arttı. Ancak bu oran 70°C' de azaldı. Oysa, ultrasessiz ortamda B₂O₃ ve CaO'ün çözünme fraksiyonları sıcaklık arttıkça arttı.

Anahtar kelimeler: Ultrases, Üleksit, Çözünme, Kavitasyon

Effect of Ultrasound on The Dissolution of Ulexite in H₂SO₄ Solution

Abstract

Ulexite is one of the most important minerals used in the production of boric acid. Boric acid is obtained from the reaction of sulfuric acid with ulexide, which causes crystallization of the by-product gypsum in heterogeneous solid-liquid reactions. In this study, the influence of ultrasound on the dissolution of ulexite in H₂SO₄ solutions was investigated. The reaction time and temperature were chosen as parameters. In the presence of ultrasound, as the reaction temperature increased, the dissolved fraction of B₂O₃ was decreased. Also, in the presence of ultrasound, the conversion fraction of CaO increased at 30°C and 50°C as the reaction proceed, but this ratio decreased at 70°C. However, in the absence of ultrasound, the dissolved fractions of B₂O₃ and CaO increased with increasing reaction temperature.

Keywords: Ultrasound, Ulexite, Dissolution, Cavitation

1.Giriş

Türkiye'nin yaklaşık %60'ın üzerinde dünyanın en büyük rezervine sahip olduğu bor bileşikleri, hemen hemen bütün endüstriyel sektörlerde farklı şekillerde kullanılmaktadır. Türkiye'nin ticari olarak geri kazanılabilir rezervlerinin arasında, kolemanit, üleksit ve tinkal yer almaktadır. Bunların arasında üleksit (Na₂O.2CaO.5B₂O₃.16H₂O), borik asit üretmek için ticari olarak en çok kullanılan minerallerden biridir. Türkiye'de üleksit, Balıkesir-Bigadiç ve Kütahya-Emet bölgelerinde mevcuttur [1].

Literatürde üleksitle ilgili pek çok çalışma görülebilir. Endüstriyel olarak borik asit, sülfürik asit kullanarak üleksitten elde edilir. Örneğin bir çalışmada üleksitin H₂SO₄, H₃PO₄, HNO₃ ve HCl

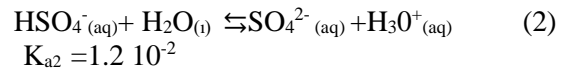
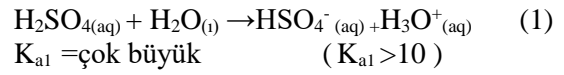
çözeltilerindeki çözünürlüğü incelendi. Bu çözeltilerde çözünme prosesleri difüzyon kontrollü olarak bulunurken, H₂SO₄ çözeltilerinin en düşük, HNO₃ çözeltilerinin ise en yüksek çözme oranına sahip olduğu görüldü. H₂SO₄ ile yapılan deneylerde, difüzyon sürecinin CaSO₄ ve CaSO₄·2H₂O'ün oluşumundan negatif olarak etkilendiği ileri sürülmüş ancak bu olay ispat edilememiştir [2]. Borik asit, Türkiye'de heterojen katı-sıvı reaksiyonlarında sülfürik asitin kolemanitle olan reaksiyonundan jipsin kristallenmesine yol açarak üretilir. Yüksek çözünürlüğe sahip olan borik asit, reaksiyon boyunca sıvı fazda kalırken (ağırlıkça % 18 H₃BO₃), jips yan ürün olarak elde edilir ve

reaktör içine çöker. Birçok endüstriyel kimyasalın üretiminde, ürünün kristalleşmesine yol açan katı-sıvı reaksiyonları büyük önem taşımaktadır.

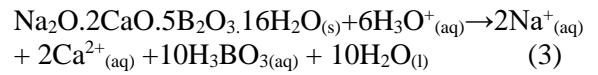
Literatürde, ürünlerin kristalleşmesine yol açan heterojen katı-sıvı reaksiyonlarının çeşitli örnekleri gösterilmiştir. Örneğin bir çalışmada Hagenon ve arkadaşları, faz transfer katalizörünün ve ultrasesin bir model reaksiyonu üzerine nispi etkilerini incelediler. Okur ve arkadaşları ise, ultrasesli ve ultrasessiz ortamlarda kolemanitin H₂SO₄ çözeltilerinde çözünme kinetiğini çalıştılar. Bir başka çalışmada Betchtloff ve arkadaşları, ürünlerin kristalleşmesine yol açan heterojen katı-sıvı reaksiyonlarından kalsiyum sitratın sülfürik asitle olan reaksiyonunu incelediler [3–5].

Ultrases uygulamasının kristallenme süreci üzerine önemli etkileri olduğu görülmüştür. Ultrases, heterojen sistemlerde kütle transferi ve reaksiyon oranlarını artırabilir, çünkü ultrases, süspansiyondaki katı-sıvı arayüzeydeki difüzyon katmanı kalınlığında azalmaya neden olur [3,4,6-8]. Katı/sıvı ve sıvı sistemlerde ultrases ile üretilen etkilerin çoğu, kavitasyonun meydana gelmesiyle ilişkilidir. Heterojen katı-sıvı sistemlerde arayüzey, sonik alanda kavitasyon kabarcıklarının asimetric bir şekilde çökmesine neden olan bir oyuklanma meydana getirir. Sonuçta arayüzeyde, rezonans kavitasyon büyüklüğünden bir kaç kez daha genişletilmiş yaklaşık 100 m.s⁻¹ olarak tahmin edilen hızda katı yüzeyle çarpışan kavitasyondan geçen bir mikro jet sıvısı oluşur. Bu olay, ultrasonik çukur açma ve yüzey temizleme için kullanılan bir erezyon etkisi meydana getirir [9]. Ultrasesin kristallenme üzerine etkisi, çekirdeklenme üzerine olan etkisi kadar çarpıcı görülmemekte, ve büyük oranda genişletilmiş hacim fazlı kütle transferinden ortaya çıkmaktadır. Hem kavitasyon hem de ultrasonik akış ile oluşturulan mekanik bozulmalar akışkan dinamiklerini değiştirir ve çözünen maddenin genişleyen kristal yüzeye hacimsel kütle transferini artırır. Bununla birlikte kristal yüzeyindeki yüzey çekirdeklenme ve birleşme etkileri, her bir yüzeydeki büyüme oranını ve dolayısıyla

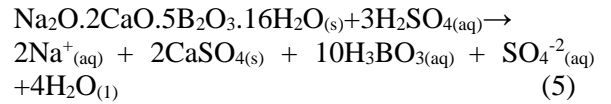
kristalin büyümesini belirlemektedir [10]. Konuyla ilgili yapılan bazı teoriksel çalışmalardan, Hickling [11], Hunt ve Jackson [12], gerekli termodinamik koşulların potansiyel kaynağı olarak çökmekte olan tek bir küresel kabarcığın davranışına odaklandılar. Özellikle, kabarcık çöküşü olarak meydana gelen yüksek basınç, buzun çekirdeklenme uyarısı olarak ileri sürülmüş [11,13], ancak bu evrensel olarak kabul görmemiştir [12,14]. Bu çalışmanın amacı ise, H₂SO₄ solüsyonunda üleksitin çözünmesi üzerine ultrases enerjinin etkisini incelemektir. Çözünme poseslerinde kullanılan H₂SO₄ sıvı ortamda aşağıdaki reaksiyonları vermektedir.



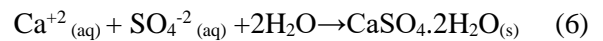
Yukarıdaki denklemlerde, K_{a1} değerinin çok büyük olması H₂SO₄'in H ve HSO₄'e büyük oranda ayrıştığını ve K değeri büyüdükçe asitin daha fazla kuvvetlendiğini göstermektedir. Üleksit çözeltiliye ilave edildiği zaman 3 numaralı denklemde görülen reaksiyon meydana gelir.

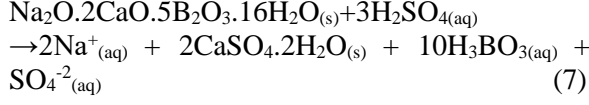


H₃O⁺ asit konsantrasyonunun artmasıyla çözünme oranı artmış, SO₄⁻² konsantrasyonunun artmasıyla çözünme oranı azalmıştır. CaSO₄'in oluşması 5. denklemde gösterilen reaksiyonu meydana getirirken, CaSO₄·2H₂O'in oluşumu ise, reaksiyonu 7. denklemde gösterildiği gibi etkiler.



veya

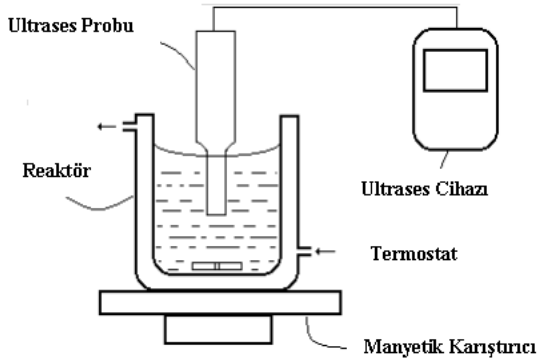




elde edilir.

2. Materyal ve Metot

Çalışmada kullanılan üleksit cevheri, Balıkesirin Bigadiç bölgesinden elde edilmiştir. Cevher önce kırılmış ve öğütülmüş daha sonra ASTM standart eleklerle 710–1000 µm, 500–710 µm, 355–500 µm, 250–355 µm, fraksiyonlarına ayrılmıştır. Çalışmalarda 500- 710 µm'lik boyuttaki reaktör atığı kullanılmıştır. Elde edilen tüm numuneler elektrikli bir fırında 105 °C'de kurutulduktan sonra kapalı bir desikatörlerde saklandılar. Yapılan kimyasal analizlerde, numunenin % 28.55 B₂O₃, % 21.11 CaCO₃, % 40 As ve % 10.34 çözünmeyen madde içerdiği (% 10'u SiO₂) tespit edildi. Cevherdeki % CO₂ miktarı önceden tartılan yaklaşık 1 g ağırlığındaki cevherin TGA da 1 h 550°C de ve 2 h 950°C de bekletilip desikatörde soğutulmasından sonra ağırlık azalmaları arasındaki farktan gravimetrik olarak hesaplanmıştır. Cevherin B₂O₃ ihtivası mannitol indikatörü kullanarak 0.1 N'lik KOH çözeltisi ile, As miktarı puffer tableti ile 0.1 N'lik EDTA ile CaO miktarı ise müreksit indikatörü ile 0.1 N'lik EDTA ile titrasyon yaparak volumetrik olarak hesaplanmıştır [15]. SiO₂ miktarı ise cevherin 900°C'de fırında kalsine edilmesiyle gravimetrik olarak tayin edilmiştir [16].



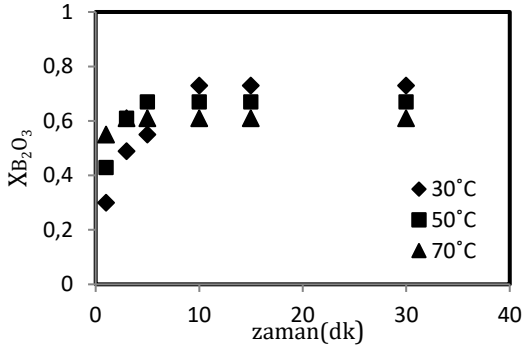
Şekil 1. Çözünme işleminin yapıldığı deney düzeneği

Deney düzeneği, Şekil 1'de şematik olarak gösterilmiştir. Düzenek, uç yarıçapı 1 cm olan bir prob ve bir termokupl ile donatılmış çözünme kabı ile birlikte ultrasonik jeneratörden meydana gelir.(Tip Cole Parmer,Ultrasonik homojenleştirici, 400 W, 20 kHz). Çözünme hızı üzerine, sıcaklığın etkisini incelemek için deneyler 30°C, 50°C ve 70°C de 0.1 M H₂SO₄ konsantrasyonda 800 rpm' lik karıştırma hızında 500-710 µm'lik partikül boyutuyla gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda, 500 ml H₂SO₄ kullanılmış ve önceden tespit edilen sıcaklığa geldikten sonra, katı üleksit reaktöre ilave edilmiş ve reaksiyon başlamıştır. Reaksiyon süreleri sonunda 3 ml'lik numuneler, önceden belirlenmiş zaman aralıklarıyla reaktörden çekilip, hemen süzülerek süzüntüde volumetrik yöntemle B₂O₃ ve CaO analizleri yapılmıştır.

3. Bulgular

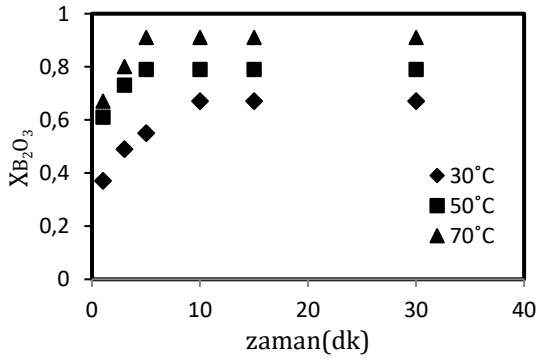
Deneyler, ultrasesin etkisini daha açık bir şekilde incelemek için hem ultrasesli (16.4 W) hem de ultrasessiz ortamlarda yapılmıştır. Tüm deneylerde, partiküllerin çökmesini önlemek amacıyla manyetik bir karıştırıcı ile 800 devir dak⁻¹'lik bir karıştırma hızı kullanılmıştır.

Ultrases kullanılan deneylerde sıcaklık arttıkça, B₂O₃'ün çözünme fraksiyonu azalmaktadır (Şekil 2). Bunun nedeninin sıcaklık arttıkça kristallenme hızının artmasına ve oluşan CaSO₄'ün çözünürlüğünün azalmasına bağlanmaktadır. Literatürde, ürünlerin kristalleşmesine yol açan heterojen katı-sıvı reaksiyonların çeşitli örnekleri tartışılmıştır. Bu çalışmalarda, reaktanın yüzeyine çöken ürünün reaktanın yüzeyini kaplamasıyla reaksiyon oranının düşmesine sebep olduğu, böylece verim kaybına yol açtığı tespit edilmiştir [3–5].

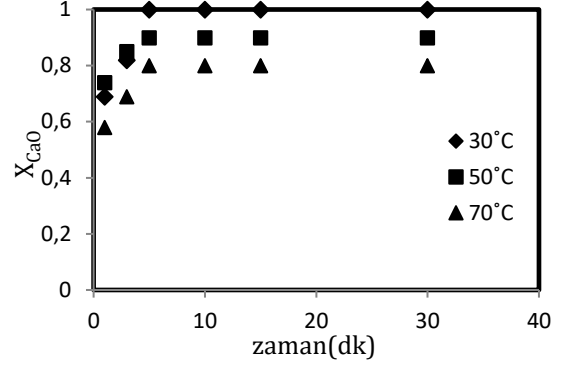


Şekil 2. Ultrasesli ortamda 0,1 M H₂SO₄' de B₂O₃'in çözünmesi üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi

Oysa, Şekil 3'de görüldüğü gibi ultrases yokluğunda çözünen B₂O₃ miktarı, incelenen değerler aralığında artan sıcaklıkla doğru orantılı olarak artmıştır. Şekil 4'den elde edilen sonuçlar, başlangıçta yüksek sıcaklıklarla CaO'in dönüşüm fraksiyonlarında düzensizlik olmasına rağmen, zamanın ilerlemesiyle 70°C'de en az dönüşümlerin elde edildiğini göstermektedir. Şekil 5' den elde edilen sonuçlar ise ultrasesiz ortamda CaO'in dönüşüm oranının sıcaklık arttıkça arttığını göstermektedir. Örneğin, bu oran 30 °C'de 30 dakikalık bir reaksiyon süresinden sonra % 74 olurken, 70 °C'de % 84,5'e ulaşmıştır.



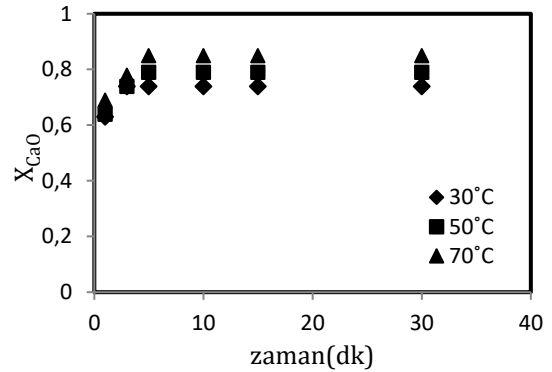
Şekil 3. Ultrasesiz ortamda 0,1 M H₂SO₄' de B₂O₃'in çözünmesi üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi



Şekil 4. Ultrasesli ortamda 0,1 M H₂SO₄' de CaO'in çözünmesi üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi

4. Sonuçlar

Üleksidin, sülfürik asit ortamında çözünmesi ultasesli ve ultrasesiz ortamlarda paralel olarak incelenmiştir. Deneylede, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi parametre olarak seçilmiş ve ultrasesli ortamda reaksiyon sıcaklığındaki artışla B₂O₃'ün çözünme fraksiyonunun azaldığı gözlenmiştir. Sonuçlar ultrasesli ortamda sıcaklık azaldıkça liç işleminin, cevherdeki CaO' in 30°C' de % 100' ünü çözdüğünü gösteriyor. Ultrasesin kullanıldığı deneylerde, yüksek sıcaklık ve yüksek basınçta yerel sıcak nokta oluşumuyla meydana gelen CaSO₄'ın, partiküllerin etrafında film direnci meydana getirmesinden dolayı, cevherdeki B₂O₃'in çözünme fraksiyonu azalmıştır.



Şekil 5. Ultrasesiz ortamda 0,1 M H₂SO₄' de CaO'in çözünmesi üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi

Ultrasesti ortamda sıcaklık arttıkça başlangıç sürelerinde CaO'ün dönüşüm oranında bir karmaşa olmasına rağmen, bu oran 5. dakikadan itibaren sıcaklığın artmasıyla azalmış ve 70°C' de en düşük dönüşümler elde edilmiştir. Ultrasessiz ortamda ise sıcaklığın azalmasıyla çözeltiliye geçen CaO miktarı azalmıştır. Kristallenme meydana gelmediğinden veya daha az meydana geldiğinden dolayı ana çözeltiliye geçen B₂O₃ miktarı sıcaklığın artmasıyla doğru orantılı olarak artmıştır. Ultrases, kristallenme üzerine mekanik etkilere sahiptir. Ultrases sıvı bir ortama uygulandığında, gücü yalnızca kütle transferi için bir itici güç olmakla kalmaz, aynı zamanda kavitasyon olarak bilinen önemli bir olayı da başlatır. Ses dalgalarının negatif basınç periyodu esnasında, kavitasyon kabarcıkları oluşur. Bir kavitasyon kabarcığı parçalandığında, güçlü bir şok dalgasının serbest kalmasıyla yüksek sıcaklık ve yüksek basınçta yerel bir sıcak nokta meydana gelir. Normalde bir kavitasyon kabarcığının çökme süreci oluşma süresine kıyasla çok kısadır. Ultrases ve kavitasyon olayının gücü, kristallenme olayı esnasında birincil çekirdeklenmeye sebebiyet verir [9]. Çalışmamızda, çözünme işlemi esnasında borik asit elde etmenin yanı sıra solüsyonda CaSO₄ kristalleri de elde edildi. Kristaller, ultrasesin kullanıldığı deneylerde daha net bir şekilde görüldü. Sonuç olarak, ultrasessiz ortamda B₂O₃'ün geri kazanılması ve çözeltiliye geçmesi ultrasesti ortama nazaran daha ekonomiktir. Ancak ultrasesti ortamlarda B₂O₃'ün geri kazanılmasına ilave olarak kristal oluşumu da gözlenecektir.

Buradan elde edilen kristaller, kimyasal, eczacılık ve petrokimya endüstrileri de dahil olmak üzere birçok endüstriyel alanda kullanılabilir. Örneğin uçucu kül, fosfojips, kireç çamuru, kırmızı çamur ve borojips gibi üretilebilen çeşitli endüstriyel atıkların kullanılması, çevreyi dejenerasyondan kurtarmak için önemlidirler [17,18].

Ayrıca, borojipsin çimentonun sertleşmesini %10 geciktirmek için ayarlayıcı madde olarak kullanılması tavsiye edilir. Bu nedenle, çok çeşitli endüstriyel jipsler, [19] çimento üretiminde klinkere eklenebilir. Diğer atık

alçılardan daha iyi özelliklere sahip bir çimento da elde edilebilir.

5. Kaynaklar

1. Gezer, B., Sert, H., Okyay, T.O., Bozkurt, S., Başkaya, G., Şahin, B., Ulutürk, C. and Sen, F. (2017). Reduced graphene oxide (rGO) as highly effective material for the ultrasound assisted boric acid extraction from ulexite ore. *Chemical Engineering Research and Design*, **117**: 542-548.
2. Imamutdinova, V.M. (1967). Kinetics of dissolution of borates in mineral acid solutions. *Zh. Prikl. Khim*, **40**: 2593-2596.
3. Hagenson, L.C., Naik, S.D and L.K. and Doraiswamy, L.K. (1994). Rate enhancements in a solid-liquid reaction using PTC, microphase, ultrasound and combinations thereof. *Chem. Eng. Sci.*, **49**:4787-4800.
4. Okur, H., Tekin, T., Ozer, A.K. and Bayramoglu, M. (2002). Effect of ultrasound on the dissolution of colemanite in H₂SO₄. *Hydrometallurgy*, **67**: 79-86.
5. Betchtloff, B., Justen, P.J. and Ulrich, J. (2001). The Kinetics of Heterogeneous Solid-Liquid Reaction Crystallizations—An Overview and Examples. *Chem. Ing. Tech*, **73**: 453-460.
6. Lyczko, N., Hassoun, M., Espitalier, F., Louisnard, O. and David, R. (2002). Crystallization of Potassium Sulphate Assisted by Ultrasound. *Chem. Eng. Trans.*, **1**: 209-214.
7. Teipel, U., Mikonsaari, I. and Ulrich, J. (2002). Ultrasonic Crystallization of Potassium Alum. *Chem. Eng. Trans.*, **1**: 239-243.
8. Hagenson, L.H. and Doraiswamy, L.K. (2000). The rate enhancing effect of ultrasound by inducing supersaturation in a solid-liquid system. *Chem. Eng. Sci.*, **55**: 3085-3090.
9. Cains, P.W., Martin, P.D. and Price, C.J. (1998). The Use of Ultrasound in Industrial Chemical Synthesis and Crystallization 1. *Applications to Synthetic Chemistry, Organic Process Research and Development*, **2(1)**: 34-48.
10. Luque de Castro, M.D and Priego-Capote, F. (2007). Ultrasound-assisted crystallization (sonocrystallization). *Ultrasonics Sonochemistry*, **14**: 717-724.
11. Hickling, R. (1965). Nucleation of freezing by cavity collapse and its relation to cavitation damage. *Nature*, **206**: 915-917.
12. Hunt, J.D and Jackson, K.A. (1996). Nucleation of solid in an undercooled liquid by cavitation. *J. Appl. Phys.*, **37**: 254-257.

13. Hickling, R. (1994). Transient, high pressure solidification associated with cavitation in water. *Phys. Rev. Lett.*, **73**: 2853–2856.
14. Hunt, J.D and Jackson, K.A. (1966). Nucleation of the solid phase by cavitation in an undercooled liquid which expands on freezing. *Nature*, **211**:1080–1081.
15. Gülensoy, H. (1984). Kompleksometrinin Esasları ve Kompleksometrik Titrasyonlar, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul, Türkiye. 144-146.
16. Furman, N.H. (1963). "Standart Methods of Chemical Analysis". D. Van. Nostrand Company, 6th ed, New Jersey, A.B.D, 798-865.
17. Singh, M. and Garg, M. (1999). Cementitious binder from fly ash and other industrial wastes. *Cem. Concr. Res.*, **29**: 309– 314.
18. Tosunoglu, V., Demirbag, R., Boncukcuoglu, R., Anapalı, Ö. and Öztepe, C. (2002). Pozzolanic properties of natural pisa. *Energy Educ. Sci. Technol.*, **8 (2)**: 77– 84.
19. Ozkul, H.M. (2000). Utilization of citri- and desulphogypsum as set retarders in Portland cement. *Cem. Concr. Res.*, **30**: 1755– 1758.