



BOR DERGİSİ

JOURNAL OF BORON

<http://dergipark.gov.tr/boron>



Borojipsin diamonyum hidrojen fosfat çözeltilerinde çözünürlüğünün incelenmesi

Havva Mumcu Şimşek^{1*}, Rövsen Guliyev², Ayşe Vildan Beşe³, Hacer İçen⁴

¹Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 80000 Osmaniye, Türkiye, ORCID ID orcid.org/0000-0002-8396-3771

²Ardahan Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 75000 Ardahan, Türkiye, ORCID ID orcid.org/0000-0003-2396-8201

³Atatürk Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 25240 Erzurum, Türkiye, ORCID ID orcid.org/0000-0001-5871-1559

⁴Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 80000 Osmaniye, Türkiye, ORCID ID orcid.org/0000-0002-2270-3642

MAKALE BİLGİSİ

Makale geçmişi:

İlk gönderi 10 Ocak 2017
Revize gönderi 20 Nisan 2017
Kabul 27 Ağustos 2017
Online yayınlanması 25 Eylül 2017

Araştırma Makalesi

Anahtar kelimeler:

Borojips,
Diamonyum hidrojen fosfat,
Kinetik

ÖZET

Bu çalışmada, borojipsin ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) diamonyum hidrojen fosfat ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) çözeltilerinde çözünürlüğü incelenmiştir. Deneyde kullanılan parametreler ve aralıkları; katı/sıvı oranı: 0,04-0,20, reaksiyon sıcaklığı: 15-53 °C, karıştırma hızı: 50-1000 devir.dakika⁻¹, çözelti konsantrasyonu: 1-4 M şeklindedir. Borojipsin çözünme hızı, katı-sıvı oranının azalması, çözelti konsantrasyonu ve sıcaklığının artması ile artmıştır. Çözünme hızının ürün (veya kül) filminden difüzyon ile kontrol edildiği belirlenmiştir. Aktivasyon enerjisi 14,38 kJ. mol⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

Investigation of solubility of borogypsum in diammonium hydrogen phosphate solvents

ARTICLE INFO

Article history:

Received 10 January 2017
Received in revised form 20 April 2017
Accepted 27 April 2017
Available online 25 September 2017

Research Article

Keywords:

Borogypsum,
Diammonium hydrogen phosphate,
Kinetics

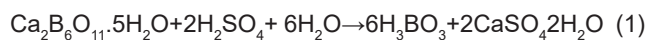
ABSTRACT

In this study, the dissolution of borogypsum was investigated in the diammonium hydrogen phosphate solutions. Parameters and their ranges used in the experiment were as solid-liquid ratio: 0.04-0.20, reaction temperature: 15-53 °C, stirring speed: 50-1000 rpm, concentration of solution: 1-4 M. The dissolution rate of borogypsum increased with decreasing solid-liquid ratio and increasing solution concentration and temperature. It was found that the dissolution rate was controlled by product (or ash) layer diffusion process. Activation energy was calculated as 14.38 kJ.mol⁻¹.

1. Giriş (Introduction)

Bor, yeryüzünde toprak, kayalar ve suda yaygın olarak bulunan bir elementtir. Dünyadaki önemli bor yatakları Türkiye, Rusya ve ABD'de bulunmaktadır. Türkiye, %72'lik payı ile dünyanın bilinen en büyük bor rezervine sahip ülkesidir. Türkiye'de rezerv açısından en çok bulunan bor cevherleri tinkal ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ve kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)'tir [1]. Borik asit (H_3BO_3), endüstride B_2O_3 kaynağı olarak en çok kullanılan bor

bileşiklerinden biridir. Ülkemizde borik asit, kolemanit cevherinin ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) sülfürik asit ile aşağıdaki reaksiyonuna göre üretilmektedir:



Reaksiyon süresince yan ürün olarak % 3-7 B_2O_3 ve diğer kirlilikleri içeren borojips oluşur. Türkiye'de yılda 385 bin ton borik asit üretilirken, 855-1155 bin ton borojips açığa çıkmaktadır [2]. Borojipsin içerdiği B_2O_3

*Sorumlu yazar: havvamumcu@osmaniye.edu.tr

yağmur suyu ile çözüldüğünden dolayı toprak ve suya karışır. Yüksek miktarlarda bor toksik etki gösterdiğinden dolayı çevresel kirliliğe neden olur [3].

Borojipsin depolanması için büyük alanlara ihtiyaç duyulması ve çevreye zararlı etkilerinden dolayı pek çok araştırmacı, borojipsin değişik alanlarda değerlendirilmesine yönelik çalışmalar yapmaktadır. Bunlardan bazıları; tuğla üretiminde [3], seramik üretiminde [4,5], çimento katkı maddesi olarak [6-8] ve gübre hammadde olarak [9,10] kullanımındadır.

Bu çalışmanın amacı borojipsin diamonyum hidrojen fosfat çözeltilerinde çözünmesi üzerine katı-sıvı oranı, karıştırma hızı, çözelti konsantrasyonu ve sıcaklığın etkisini incelemek ve çözünmeyi temsil eden reaksiyon modelini belirlemektir.

2. Malzemeler ve yöntemler (Materials and methods)

DeneySEL çalışmalarda kullanılan borojips, Bandırma Borik Asit Fabrikası'ndan temin edilmiştir. Nemli borojips laboratuvar ortamında kurutulmuş, öğütülmüş ve ASTM standart 150 µm elekten geçirilmiş ve çalışmada 150 µm altı tanecikler kullanılmıştır. Deneylerde kullanılacak numuneler etüvde (Gemo DT104) 100 °C sıcaklıkta sabit tartıma ulaşınca kadar kurutulmuştur. Deneylerde kullanılan borojipsin kimyasal bileşimi Çizelge 1'de gösterilmiştir.

Çizelge 1. Borojipsin kimyasal analizi (Chemical analysis of borogypsum).

Bileşen	B ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	SrO	As ₂ O ₃	H ₂ O
Bileşim (%) [*]	4,00	7,50	35,40	22,90	1,30	0,82	0,93	0,12	0,30	0,10	26,63

*Bileşim %'si ağırlıktadır.

Çözündürme işlemi 500 ml'lik cam reaktörde ve atmosferik basınçta yapılmıştır. Karıştırma işlemi dijital göstergeli mekanik karıştırıcı ile yapılmıştır. Reaktör içeriğini sabit tutmak için sabit sıcaklık sirkülatörü kullanılmıştır. Denemelerde belirlenen hacim ve konsantrasyonda diamonyum hidrojen fosfat çözeltisi ilave edilmiş ve istenilen sıcaklığa erişikten sonra belirlenen

miktarda katı ilave edilmiştir. Çözünme işlemi sonunda reaktör içeriği oda sıcaklığına soğutulup süzölmüş ve çözeltilde sülfat miktarı gravimetrik olarak belirlenmiştir [11]. Çalışmada kullanılan parametreler ve parametrelerin değerleri Çizelge 2'de verilmiştir.

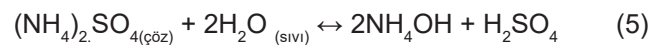
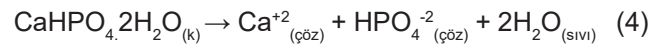
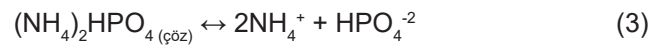
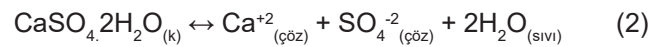
Çizelge 2. Çözünme işleminde kullanılan parametreler ve değerleri (Parameters and values used in the dissolving process).

Parametreler	Parametrelerin değerleri
Katı/sıvı oranı (g.ml ⁻¹)	1/5, 1/10, 1/15, 1/20*, 1/25
Karıştırma hızı (devir.dakika ⁻¹)	50, 200, 400, 600*, 800, 1000
(NH ₄) ₂ HPO ₄ konsantrasyonu (M)	1, 2*, 3, 4
Reaksiyon sıcaklığı (°C)	15, 23, 33*, 42, 53

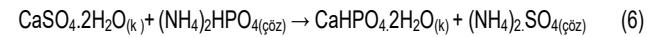
* Bir parametrenin etkisi araştırılırken sabit tutulan değerler

3. Sonuçlar ve tartışma (Results and discussion)

Borojips ile diamonyum hidrojen fosfat arasında meydana gelen reaksiyonların aşağıdaki gibi olduğu tahmin edilmektedir:

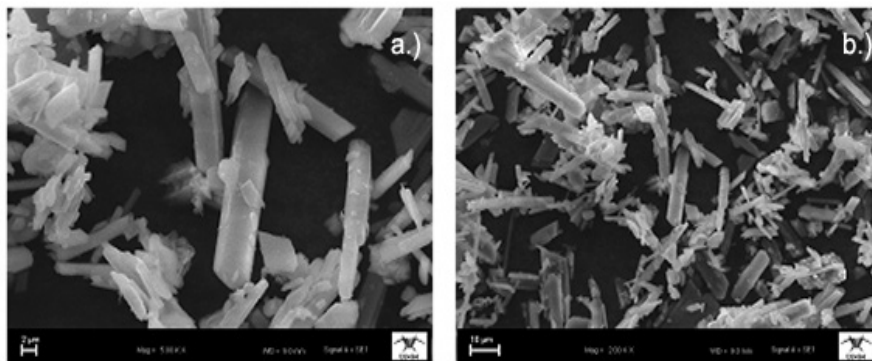


ve genel reaksiyon:

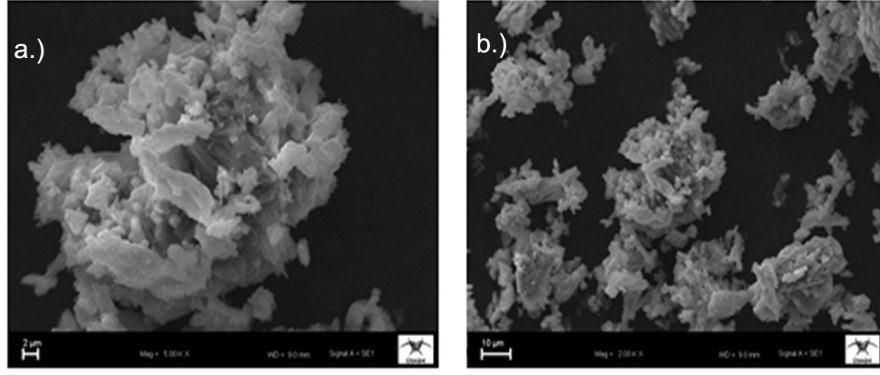


Şekil 1'de borojipsin, Şekil 2'de ise reaksiyon sonucu oluşan katı ürünün SEM fotoğrafları görülmektedir.

Şekillerden görüldüğü gibi reaksiyon sonucu oluşan katı ürünün yapısı borojipsten farklıdır ve tahmin edilen reaksiyonların gerçekleşmiş olabileceği söylenebilir.



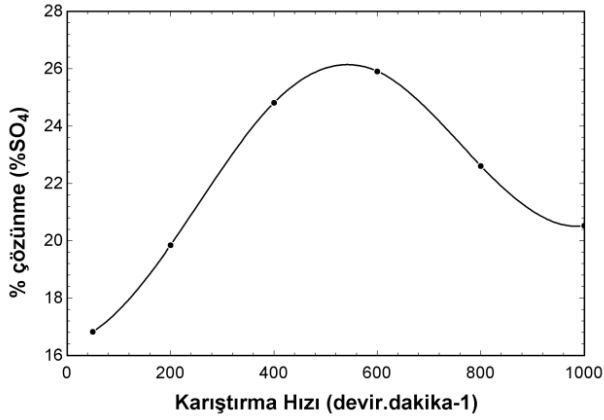
Şekil 1. Borojipsin SEM görüntüleri (a. 2µ, b. 10µ) (SEM images of borogypsum).



Şekil 2. Reaksiyon sonucu oluşan katı ürünün SEM görüntüleri (a. 2µ, b. 10µ) (SEM images of solid product formed after reaction).

Borojipsin çözündürülmesi üzerine bir parametrelerin etkisi incelenirken diğer parametreler sabit tutulmuştur. Sabit tutulan değerler Çizelge 2'de (*) ile gösterilmiştir.

Borojipsin çözünmesi üzerine karıştırma hızının etkisi 50-1000 devir.dakika⁻¹ aralığında incelenmiş ve sonuçlar Şekil 3'te gösterilmiştir.

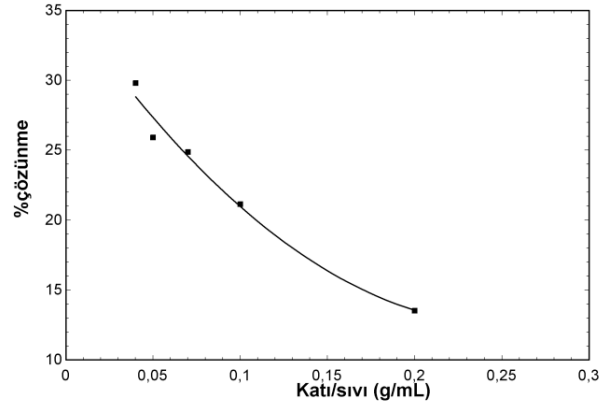


Şekil 3. Borojipsin çözünme hızı üzerine karıştırma hızının etkisi (The effect of stirring speed on the dissolution rate of borogypsum).

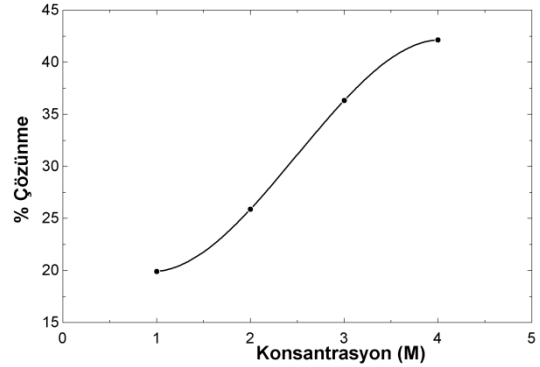
Şekil 3'ten görüldüğü gibi, 600 devir.dakika⁻¹'ya kadar olan karıştırma hızlarında dönüşüm değerinin artmış, 600 devir.dakika⁻¹'dan daha büyük karıştırma hızlarında ise dönüşüm değeri azalmıştır. Katı/sıvı oranının borojipsin çözünmesi üzerine etkisi 1/5, 1/10, 1/15, 1/20 ve 1/25 g.ml⁻¹ değerleri için çalışılmış ve sonuçlar Şekil 4'te gösterilmiştir.

Şekil 4, borojipsin çözünme miktarının katı/sıvı oranı arttıkça azaldığını göstermektedir. Borojipsin çözünme hızı üzerine konsantrasyonun etkisi 1, 2, 3 ve 4 M çözelti konsantrasyon değerleri kullanılarak incelenmiş ve sonuçlar Şekil 5'te gösterilmiştir. Çözelti konsantrasyonundaki artış ile çözünme hızının arttığı belirlenmiştir. Benzer sonuçlar üleksitin amonyum asetat çözeltisinde çözünmesinde gözlenmiştir [12].

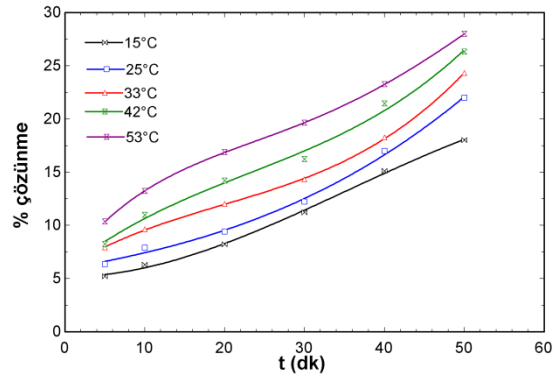
Sıcaklığının etkisi 15, 25, 33 42 ve 53 °C'lik değerler kullanılarak incelenmiştir ve sonuçlar Şekil 6'da gösterilmiştir.



Şekil 4. Borojipsin çözünme hızı üzerine katı/sıvı oranının etkisi (The effect of solid to liquid ratio on the dissolution rate of borogypsum).



Şekil 5. Borojipsin çözünme hızı üzerine çözelti konsantrasyonunun etkisi (The effect of solution concentration on the dissolution rate of borogypsum).



Şekil 6. Borojipsin çözünme hızı üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi (The effect of reaction temperature on the dissolution rate of borogypsum).

Grafikten görüldüğü gibi sıcaklık artışı çözünme miktarını arttırmıştır. Sıcaklık değerlerindeki bu davranış artan sıcaklığın moleküllerin kinetik enerjisinde artmaya neden olması ve birim zamanda etkin çarpışma sayısını artırması ile açıklanabilir [13-15].

Borojipsin di-amonyum hidrojen fosfat çözeltilerinde çözündürülmesi sonucu ile elde edilen değerler, aşağıdaki katı-sıvı heterojen reaksiyon modellerine uygulanmıştır.

Film difüzyon kontrol modeli;

$$\frac{t}{t^*} = x \quad t^* = \frac{\rho \cdot R}{3bkC} \quad (7)$$

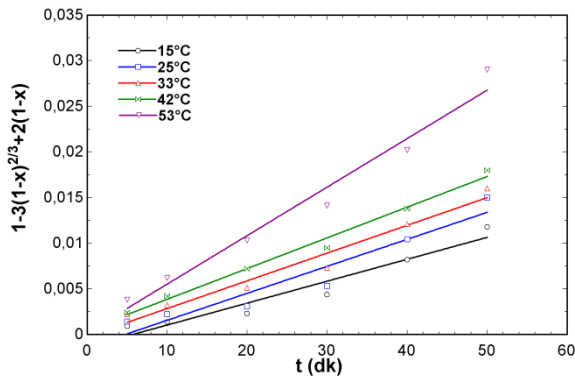
Yüzey kimyasal kontrol modeli;

$$t = t^* \left[1 - (1-x)^{1/3} \right], \quad t^* = \frac{\rho \cdot R}{b \cdot k \cdot C} \quad (8)$$

Ürün veya kül tabakasından difüzyon kontrol modeli;

$$t = t^* \left[1 - 3(1-x)^{2/3} + 2(1-x) \right], \quad t^* = \frac{\rho R^2}{6 \cdot b \cdot k_d \cdot C} \quad (9)$$

En yüksek regresyon katsayısı (R^2) ile ürün veya kül tabakasından difüzyon kontrol modeli en uyumlu denklem olarak bulunmuştur. Çalışılan sıcaklıklarda $[1-3(1-x)^{2/3}+2(1-x)]$ denklemi ile zaman arasındaki ilişki Şekil 7'de gösterilmiştir.



Şekil 7. Reaksiyon sıcaklığı için t ile $[1-3(1-x)^{2/3}+2(1-x)]$ arasındaki ilişki (The relationship between t and $[1-3(1-x)^{2/3}+2(1-x)]$ for the reaction temperature).

Kimyasal reaksiyonun ile sıcaklık arasındaki ilişki Arrhenius denklemi ile tanımlanır:

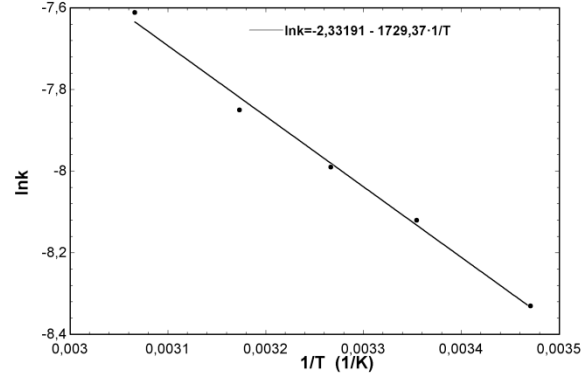
$$k = k_o \cdot e^{-E/RT} \quad (10)$$

veya

$$\ln k = \ln k_o - \frac{E}{RT} \quad (11)$$

$\ln k'$ nin $1/T$ ye karşı çizilen grafiğinin eğiminden aktivasyon enerjisi hesaplanır.

Elde edilen verilerden yararlanılarak her sıcaklık için hesaplanan hız sabitlerinin (k) $1/T$ 'ye karşı çizilen grafiği Şekil 8'de gösterilmiştir.



Şekil 8. $\ln k$ ile $1/T$ arasındaki ilişki (Relationship between $\ln k$ and $1/T$).

Şekil 8'de görülen doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisinin değeri $14,38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. $40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ değerinden daha düşük aktivasyon enerji değerlerinin reaksiyonu kontrol eden basamağın yüzey kimyasal reaksiyonu ifade etmektedir [16]. Benzer sonuçlar kolemanitin, potasyum hidrojen sülfat, oksalik asit ve fosforik asit çözeltilerinde çözündürülmesinde elde edilmiştir [17-19].

4. Sonuçlar (Conclusions)

Yapılan çalışmada borik asit fabrika atığı borojipsin di-amonyum hidrojen fosfat çözeltilerinde çözündürülmesi üzerine katı/sıvı oranı, karıştırma hızı, sıcaklık ve çözelti konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Katı/sıvı oranındaki artış çözünmeyi azaltmıştır. Bu durum, birim çözelti miktarı başına düşen borojips miktarının artması ile açıklanabilir. Benzer sonuçlar kolamanit cevherinin metanol ve potasyum hidrojen sülfat çözeltilerinde çözünmesinde de gözlenmiştir [15,17]. Çalışılan karıştırma hızlarında dönüşüm değerinin belirli bir değere kadar artması ve bu değerden sonra azalış göstermesinin nedeni, belirli bir hızdan sonra meydana gelen vortekslerin hacim daralmasına neden olması ve taneciklerin akışkanla beraber hareket etmesi sonucu, etkin bir temasın gerçekleşmemesidir. Benzer sonuçlar kolamanit cevherinin amonyum sülfat ve fosforik asit çözeltilerinde çözünme reaksiyonlarında da gözlenmiştir [13,14].

Sıcaklık ve çözelti konsantrasyonunun artışı çözünmeyi arttırdığı gözlenmiştir. Arrhenius denklemiindeki hız sabitinin üstel bağımlılığından beklendiği gibi sıcaklığın artması dönüşüm hızını da arttırmaktadır. Kolemanitin oksalik asit çözeltilerinde çözünme kinetiğinin incelendiği çalışmada reaksiyon sıcaklığı ve konsantrasyon parametrelerinin etkileri incelenmiş ve benzer sonuç bulunmuştur [18]. Çözelti konsantrasyonunun artması ile birim hacimdeki mevcut hidronyum iyonu artmış bu ise, reaksiyonun hızlanmasını sağlamıştır [20].

Çözünme hızı için en uygun modelin ürün (veya kül) filminden difüzyon kontrol modeli olduğu belirlenmiştir. Reaksiyon aktivasyon enerjisi $14,38 \text{ kJ.mol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Bulunan aktivasyon enerjisi değeri 40 kJ.mol^{-1} değerinin altında olduğu için reaksiyonun ürün veya kül filminden difüzyon kontrollü olduğu söylenebilir [21].

Ekonomik ve çevresel faktörler düşünüldüğünde, borojipsin değerlendirilmesi için çalışmaların artarak devam etmesinin gerekli olduğu görülmektedir. Borojipsin diamonyum hidrojen fosfat çözeltilerinde çözünmesi sürecinde oluşan reaksiyon ürünlerinin ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) gübre olarak değerlendirilmesi üzerine araştırmaların yapılmasının önemli olduğu düşünülmektedir.

Kaynaklar (References)

- [1] "Bor Sektör Raporu", Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, 2014.
- [2] "Bor Sektör Raporu", Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, 5/2016.
- [3] Emrullahoglu Abi C. B., Effect of borogypsum on brick properties, *Constr. Build. Mater.*, 59, 195–203, 2014.
- [4] Christogerou A., Kavas T., Pontikes Y., Koyas S., Tabak Y., Angelopoulos G. N., Use of boron wastes in the production of heavy clay ceramics, *Ceram. Int.*, 35 (1), 447-452, 2009.
- [5] Genç S., Sevinç V., Özseker A., Çaki M., Etibank Kırka Boraks İşletmesi konsantratör atığının sıra hammaddesi olarak değerlendirilmesi, 4. Seramik Kongresi, 119-124, 22-25 Eylül, 1998.
- [6] Kavas T., Olgun A., Erdogan Y., Setting and hardening of borogypsum–Portland cement clinker–fly ash blends, Studies on effects of molasses on properties of mortar containing borogypsum, *Cem. Concr. Res.*, 35 (4), 711-718, 2005.
- [7] Boncukcuoğlu R., Kocakerim M., Tosunoğlu V., Yılmaz M. T., Utilization of trammel sieve waste as an additive in Portland cement production, *Cem. Concr. Res.*, 32 (1), 35-39, 2002.
- [8] Elbeyli I. Y., Derun E. M., Gülen J., Pişkin S., Thermal analysis of borogypsum and its effects on the physical properties of Portland cement, *Cem. Concr. Res.*, 33 (11), 1729–1735, 2003.
- [9] Guliyev R., An investigation of borogypsum utilization for the production of triple superphosphate containing boron fertilizers, *Fresenius Environmental Bulletin*, 24 (3), 748-754, 2015
- [10] Chou M., Rostam-Abadi M., Lytle M., Manufacture of ammonium sulfate fertilizer from gypsum-rich byproduct of flue gas desulfurization: A prefeasibility cost estimate, *Prepr. Pap. - Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, 41, 1996.
- [11] Furman N. H., *Standarts Methods of Chemical Analysis*, 6th edition, D. Van. Nostrand Company, New Jersey, 1963.
- [12] Demirkıran N., A study on dissolution of ulexite in ammonium acetate solutions, *Chem. Eng. J.*, 141 (1-3), 180–186, 2008.
- [13] Tunç M., Kocakerim M. M., Küçük Ö., Aluz M., Dissolution of colemanite in $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ solutions, *Korean J. Chem. Eng.*, 24 (1), 55-59, 2007.
- [14] Temur H., Yartaşı A., Çopur M., Kocakerim M. M., The kinetics of dissolution of colemanite in H_3PO_4 solutions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39 (11), 4114-4119, 2000.
- [15] Kızılca M., Copur M., Kinetic investigation of reaction between colemanite ore and methanol, *Chem. Eng. Commun.*, 202, 1528–1534, 2015.
- [16] Jackson E., *Hydrometallurgical Extraction and Reclamation*, Ellis Harwood Ltd., Chichester, 1986.
- [17] Guliyev R., Kuşlu S., Çalban T., Çolak S. Leaching kinetics of colemanite in ammonium hydrogen sulphate solutions, *J. Ind. Eng. Chem.*, 18 (4), 1202-120, 2012.
- [18] Alkan M., Doğan M., Dissolution kinetics of colemanite in oxalic acid solutions, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, 43 (7), 867–872, 2004.
- [19] Yartaşı A., Özmetin C., Kocakerim M. M., Demirhan M. H., Kinetics and mechanism of leaching colemanite in boric acid solution, *Chim. Acta Turc.*, 26, 7-13, 1998.
- [20] Mumcu H., Yeşilyurt M., Kolemanitin Sodyum bisülfat Çözeltilerinde Çözünme Kinetiğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 2010.
- [21] Levenspiel O. K., *Chemical Reaction Engineering*. 2nd Edition, John Wiley and Sons, New York, p: 357-377, 1972.