

661.651
T 589 m

1996-1357

TÜRKİYE BİLİMSEL VE TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU

PROJE NO. : MAG - 235

Tinkal Mineralinin Arıtılması ve Dehidrasyonu

Prof. Dr. TEMEL ÇAKALOZ
Kim. Y. Müh. A. SELÇUK TOKLU
Kim. Y. Müh. NECMETTİN KAYNARCA
Kim. Y. Müh. ATILLA KİMYACIOĞLU

Bu proje
ODTÜ, Mühendislik Fakültesi
Kimya Mühendisliği Laboratuvarlarında yapılmıştır.

ANKARA, 1975

TÜRKİYE
BİLİMSEL VE TEKNİK
ARAŞTIRMA KURUMU
KÜTÜPHANESİ

661.651
T589m

TÜRKİYE BİLİMSEL VE TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU

PROJE NO : MAG - 235

TİNKAL MINERALİNİN ARITILMASI VE DEHİDRASYONU

Prof. Dr. TEMEL ÇAKALOZ

Kim. Y. Müh. A. SELÇUK TOKLU

Kim. Y. Müh. NECMETTİN KAYNARCA

Kim. Y. Müh. ATILIA KİMYACIOĞLU

Bu proje

ODTÜ, Mühendislik Fakültesi

Kimya Mühendisliği Laboratuvarlarında
yapılmıştır.

14537

ANKARA, 1975

Ö N S Ö Z

Bu çalışma TÜRKİYE BİLİMSEL ve TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU tarafından MAG - 235 sayılı proje olarak desteklenmiş ve ODTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında yürütülmüştür.

Adı geçen kurumlara bu çalışmaya olanak tanımalarından ötürü teşekkürü bir borç sayarız.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No.

ABSTRACT.....	i
ABSTRAKT.....	ii
GİRİŞ.....	1
LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	2
CIHAZLAR VE İŞLEMLER.....	8
DENEYLER VE SONUÇLARI.....	16
SONUÇLARIN YORUMU.....	30
SEMBOLLER.....	32
KAYNAKLAR.....	33
ÖZET.....	34
EK A, TINKAL ANALİZ RAPORU.....	35
EK B, TINKALDE B ₂ O ₃ TAYINI.....	36
EK C, SUDA ÇÖZÜNMEYEN MADDE TAYINI.....	38
EK D, TINKALDE KRİSTAL SUYU TAYINI.....	39
FIRÇALI SIYIRICI PİLOT TESİSİ	40
TARAKLI AYIRICI PİLOT TESİSİ	41

A B S T R A C T

This work prevails the investigations on purification of Tincal mineral of Kirka, from its clay content by wet scrubbing and dehydration by fluidized bed calcination method.

Separation of clay from the slurries of tincal fines was carried out in two individual units, a specially designed brush scrubber and a rake classifier. The latter was understood to be more efficient and less difficult to operate for which a maximum product grade of 83.5, 36 B₂O₃ and an overall recovery of 89.40 were achieved.

Dehydration of the tincal mineral obtained from scrubbing process was carried out in a bench size fluidized bed investigating the dehydration conditions, and activation energies.

A B S T R A K T

Bu çalışmada, kırka tinkal mineralinin içinde bulunan kilin yaş sıyırma (scrubbing) yoluyla ayrılması ve akışkan yatakta dehidrasyon yöntemi incelenmiştir.

Tinkalin öğütülmesi ile hazırlanan çamur, özel olarak yapılmış bir fırçalı sıyırıcı ile ve taraklı ayırıcı ile ayrı ayrı işleme sokulmuş ve sonuçlar karşılaştırılmıştır.

Yapılan deneylerden anlaşıldığına göre fırçalı sıyırıcıya oranla işletme ve tesirlilik yönünden taraklı ayırıcı daha uygun olup işlemin toplam B_2O_3 kaybı % 10 a kadar düşülmüş ve ürün % 35,36 B_2O_3 tenörüne kadar yükseltilebilmiştir.

Kilinden ayrılmış tinkalin, laboratuvar çapında hazırlanmış bir akışkan yatak içinde dehidrasyon şartları incelenmiş aktivasyon enerjisi hesaplanarak saf boraksın değerleriyle karşılaştırılmıştır.

G İ R İ Ő

Bu alıŐma, kırka bölgesinde iŐletmeye açılan tinkal mıneralinin içinde bulunan safsızlıklardan ayrılarak teknik kalite boraks üretim yönteminin geliŐtirilmesini ve dehidrasyon yolu ile anhidr boraks retim Őartlarını incelemektedir.

Son edinilen bilgilere göre kırka - Eskişehir Tinkal minerali için 480 milyon ton rezerv tespiti yapılmıştır (1). Mineral içinde Tinkal ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), tinkalkonit ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) esas unsurunu my-dana getirmekte ayrıca kil, uleksit, manyezit ve dolomit gibi safsızlıklar bulunmaktadır.

Tinkal saflaştırılması için nerilen "Cramer" yöntemine göre mineral sıcak su içinde üzülür, kil, floktlan kullanarak çöktürülür, ve ana zelti süzülerek kristallendirmeye verilir (2). Bu metod da rastlanan güçlük ana zeltinin kristallendirme kademesine kadar sıcak olarak muhafazasıdır. Ayrıca ısıtma masrafları da maliyeti arttırmaktadır. Bu nedenledirki, bu araştırmada kristallendirme ile saflaŐtırma metodu yerine, mekaniksel yolla mineralden kilin ayrılması incelenmiştir.

Ayrıca, Kırka bölgesinde ilk etapta 50.000 Ton susuz boroks üretim planlandığına göre (3), kilinden arıtılmış Tinkalin dehidrasyon özelliklerinin saptanmasında yarar olduğu kanısı ile hareket edilmiŐ ve seri deneyler yapılmıştır. Bu deneylerde ritme yolu yerine akışkan yatakta kalsinasyon yolu incelenmiştir. Dehidrasyon iŐleminde sıcaklığın duyarlı olarak kontrol edilmesi gerekmektedir, aksi halde dehidrasyon ana ürünleri topaklaŐarak kötüleŐmektedir. Bu nedenledirki, akışkan yatak kullanılarak sıcaklık kontrolunun uygulanması esas kabul edilmiştir.

Eritme yoluyla üretimde, enerji sarfının maliyete etkisi büyük olduğu, buna karŐın akışkan yatak için gerekli sıcak gazların baca gazları ile sağlama olanaklarının var olduğu bu yöntemin önemini arttırmaktadır.

Literatür araştırmaları aşağıdaki gibi gruplandırılabilir.

Sodyum tetraboratların özellikleri

Kilin genel özellikleri

Partikül çökme mekanığı

Boraks üretim yöntemleri

Anhidr boraks üretim yöntemleri

Boraks'ın termal bozunması

Termal bozunmanın kinetiğı

1. Sodyum tetraboratların özellikleri

1.1 Sodyum tetraborat dehidrat, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ monoklinik kristal yapısında olup polialkollerde çözünürlüğü yeksektir (4). 50 °C da pentahidrat a dönüşünür bu dehidrasyon zamanla geri dönüşebilir. Ya-vaşca ısıtıldığında önce amorf bir yapı meydana gelir sonra tekrar kristal yapıda penta hidratlar oluşur. Özgül ağırlığı 1.715 ve sertli-ğı 2-2.5 arasındadır (5). Doğada bulunan şekline tinkal denir.

1.2 Sodyum tetraborat pentahidrat, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ suda kristallendirir-lirse, Heksagonal veya rombik yapıda kristaller meydana geti-rir. Özgül ağırlığı 1.880 olup Doğa da Tinkal minerali ile bir-likte bulunur, buna Tinkalkonit adı verilir (5).

1.3 Sodyum tetraborat tetrahidrat, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kubik kristal yapı -sında olup suda çözünürlüğü penta hidrattan daha düşüktür. Suda aşırı çözünürlüğü eğilimi yüksektir. Özgül ağırlığı 1.908 ve sertliğı 2.0 dir (5).

1.4 Kırka tinkal minerali

Eskişehir kırka bölgesinde bulunan mineralin içinde tinkal ve tinkalkonit beraberce bulunmakta ve kil içinde cepler oluşturmak-tadır. Gang minerali olarak maryezit ve dolomit bulunmaktadır. Kırka Tinkal mineralinin tipik kimyasal analizi Ek A da veril -miştir (6).

2. Kilin genel özellikleri

Kil kimyaca içinde kristal suyu ve safsızlıklar bulunan bir alu-minyum silikattır. Doğada büyük mükyaasta bulunur ve belirli mik-tarda su ile karıştırıldığında plastik bir yapıya dönüşür. Su o-ranı yükseltildiğinde kolloidal bir çözelti (şlam) vermeye yat-

kandır. Özellikler genellikle, kristal yapıya bağlı olarak değişir. Kristal konumu, Oktoedr alumina ve tetraedr silikatabaka unitelerinden oluşur (7). Silika tabakasında bulunan silisyum katyonu yabancı bir katyonla yer değiştirmişse elektriksel bir dengesizlik meydana geleceğinden başka bir metal iyonu tarafından bu dengesizlik giderilir ve tabakalar arasında yeniden bir bağ sağlanır. Bu metal iyonunun eşdeğerliğine göre tabakalar arası bağ belirlenmiştir. Bu nedenle bazı killer kolay bazıları zor kolloidal hale geçerler (8).

Bazı polar yapıda organik bileşikler veya yüksek değerlikli metal katyonlar ilavesiyle kolloidal kil, çözeltide daha büyük taneli yapıya dönüşerek çöker (floktüle olur). Bu olayın mekanizması kısaca şöyle belirlenebilir: Kilin yapısında bulunan metal iyonu, organik bileşiklerle kompleks meydana getirerek moleküler ünitelerin büyümesine yol açar ve kilin sulu ortamda floktüle olmasını sağlar (9) veya kilin yapısında bulunan metal iyonları, yüksek değerlikli metal katyonları ile yer değiştirerek tabaka ünitelerinin bağlarının güçlenmesi sağlanır ve kil katı halde çöker. Tabaka üniteleri arası potansiyel farkı Zeta potansiyeli ile belirlenir (10).

3. Partikül Çökme Mekanizması

Katı partiküllerin bir akışkan içinde çökmesi, katı ile akışkanın yoğunluk farkı tarafından yaratılır. Çökme hızı ise sisteme etki eden kuvvet tarafından yönetilir.

Partikül üzerine etki eden kuvvetlerin dengesi kurulduğunda ve partikülün "Stokes" kurallarına uygun hareket ettiği varsayılırsa aşağıdaki denklem kurulabilir (11, 12).

$$U_m = \frac{D_p^2 g (\rho_s - \rho)}{18 \mu} \quad (1 - 1)$$

Burada,

U_m = Katı partikülün terminal hızı

g = yerçekimi kuvveti ivmesi

ρ_s, ρ = Katının ve akışkanın yoğunluğu

D_p = partikülün çapı (küre varsayımına göre)

μ = Akışkanın viskozitesi

Denklem bir katı partikülün serbestçe düşmesi üzerine kurulmuştur. Oysa büyük miktarda partiküllerin bir arada bulunduğu bir ortamda çökme için hız, u_t aşağıdaki formül ile düzeltilir (13).

$$u_t = \mu_m \epsilon^2 \phi (\epsilon) \quad (1 - 2)$$

Burada $\epsilon =$ sıvının hacimsel kesri

$\emptyset(\epsilon) =$ Hacimsel kesir fonksiyonu.

Denklem (1-2) genellikle, katının sıvı içinde ağırlık yüzdesi 15 i aş-
tığında kullanılır (11). Denklem 1-1 de, çökme halinde olan partiküller-
in küresel şekilde oldukları varsayılmıştır. Değişik şekilli kristal-
ler için formilde değişiklikler yapılmalıdır (14). İşlem yerçekimi kuv-
vetinden başka bir kuvvet altında yürüyorsa denklemdeki "g" terimi ,
kuvvetin ivme terimi ile değiştirilir.

4. Boraks üretim yöntemleri.

4.1. Kalsiyum tetraboratlar kullanılarak :

Kalsiyum tetraboratlar arasında en yaygın kullanma alanı olan
kolemanit boraks üretimi için kullanılabilir, ancak bu metod e-
konomik yönden uygun olmadığı için uygulama alana azalmaktadır
(15). Kolemanit kalsine edilir, reaktörlerde soda ve sodyum bi-
rokbanat ile çözünürlüştürülür. Çamur süzülür, süzüntü kristal-
lendirilir, kristaller kurutularak torbalanır (16).

4.2 Gölsuyu Karbonasyonu :

Amerika Birleşik Devletlerinde "Searsles lake" te uygulanan bir
yöntemdir. Gölün alkali tuzları çözeltisi içinden karbondioksit
geçirilmek suretiyle, sodyum bikarbonat çöktürülür ve $\text{Na}_2\text{O} / \text{B}_2\text{O}_3$
oranı ayarlanır ve çözünürlüğü yüksek olan $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{O}_{16}$, sodyum
penta borat ur oluşması sağlanır. Sodyum bikarbonat süzülerek ay-
rıldıktan sonra süzüntüye taze göl suyu ilave edilecek $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$,
sodyum tetra borat ur oluşması sağlanır, çözelti soğutularak bo-
raks kristallendirilir (17).

4.3 Tıncal'in saflaştırılması :

"Cramer" yöntemine göre, Tıncal ve kernit ten meydana gelmiş
cevher karılır ve öğütülür ve borakslı ana çözelti içinde sı-
cakta çözülür. Çözelti içinde çözünmemiş kısım kalınlaştırıcılar-
da çöktürülür. Süzüntü kristali zörlere sevk edilerek oda sıcak-
lığında, boraks kristallendirilir (17). Bu yöntem ana hatlarıyla
la Etibank, boraks fabrikasında uygulanmaktadır. Kırcık tıncalı
için önerilen bir yöntem göre (18) tıncalden soğukta süzülme bir
çamur yapılır bu çamurdan şlam ayrılabilir. Ancak rapor teknik
yönden ayrıntılara girmemektedir.

5. Anhidr boraks üretim yöntemleri :

5.1 Azeotropik destilasyon (19).

Bu metod ile boraks, suda çözünürlüğü çok az olan bir çözücü ile

süspansiyon haline getirilir. Süspansiyon bir reaktör içinde karıştırılarak kaynatılır buharla birlikte sürüklenen su sistemden uzaklaştırılır. Çözücü neaktöre geri verilir. Süspansiyon içindeki katı (anhidr boraks), santrifüj edilir ve kurutulur.

5.2 Yüksek vakumda dehidrasyon (20) :

Boraks, fosfor pentoksit muvacehesinde 0.1 mm Hg basıncı altında, 8 molekül billur suyunu kaybedebilmektedir.

5.3 Fırında eritme (21) :

Boraks önce bir döner fırında kalsine edildikten sonra bir fırına verilir. Fırının alt kısmında kalsine boraks yatağı üzerinde erime 850 °C ta yürütülür, eriyen boraks yatak üzerinde akarak , fırını terkeder. Böylece erimiş boraks ın korozyon etkisi azaltılmış olur. Erimiş boraks kalıplar halinde bir kırıcı-öğütücü sisteme verilir, elenir ve poketlenir.

Bu yöntem "Ameriken Potoah Co." tarafından anhidr boraks imalinde kullanılmaktadır. Yakıt olarak doğal gaz kullanılmaktadır.Fırının yapısı itibariyle karmaşıktırve patentlenmiştir.

6. Boraks'ın termal bozunması :

Boraks'ın bir akışkan yatakta değişik sıcaklıklarda termal bozunması incelenmiş ve bulgular Tablo I de verilmiştir (22).

Tablo I Boraksın termal bozunması

Sıcaklık °C	H ₂ O kaybı mol	Eutektik noktalar
50-80	0.78	-
80-100-105	2.20	Eutektik
105-120-140	5.10	Eutektik
140-160-170	8.08	-
170-220-300	9.20	Eutektik
300-480	9.70	Eutektik
530	-	Eutektik
640	-	Eutektik

Boraksın termal bozunması elektriksel iletkenlik metodu ile bir derivatograf kullanılarak incelenmiş (23)., ve kristal içindeki suyun mol miktarı değişik sıcaklıklarda denge halinde tespit edilmiştir. Bulgulara göre 450 °C da kristalde 0.05 mol su kalmaktadır.

7. Termal bozunmanın kinetiği :

Inorganik bileşiklerin dehidrasyonu veya termal bozunması A (S) → B (S) + C (g) modeline uyar. Genellikle zamana göre bozunma kesri, α nin değişimi grafikte gösterildiğinde S şeklinde uygun bir değişim elde edilir. Birinci periyotta yeni fazın, B (S), çekirdeği oluşur. İkinci periyotta çekirdek gelişir ve kütleye dağılır. Sonucu periyotta ise bozunmaya uğramamış A (S), ortama azaldığından toplam bozunma azalır.

Bozunmanın A (S) ve B (S) in sınır yüzeyinde olduğu öne sürülmektedir (24).

Çekirdeğin oluşmasına ilişkin dönüşüm hızı sabiti, k_1 , aşağıdaki formül ile belirlenir.

$$k_1 = \gamma \exp (\Delta G_1 / RT) \quad (1-3)$$

burada γ - kristal titreşim frekansı

ΔG_1 - Kristal oluşumu için gerekli aktivasyon enerjisi.

R - gaz sabiti

T - sıcaklık

Çekirdek oluşma hızı, dN/dt , t zamanında

$$\frac{dN}{dt} = k N_0 \exp (-k, t) \quad (1-4)$$

formülü ile hesaplanabilir.

Burada, N_0 - aktif molekül, A, sayısı (yüzeyde)

Şebeke içinde çekirdek oluşması ile gelişmesi bir arada yürütülür. Örneğin toplu bozunma hızı oldukça karmaşık bir durum arzeder. Çekirdek basitleştirmelerle, bir katı için bozunma kesri α , aşağıdaki formül ile belirlenebilir (25).

$$\frac{d\alpha}{dt} = k A_S \quad (1-5)$$

burada, A_S - toplam aktif yüzey

Denklemin çözümü olasılık teorisine uygun olarak yürütüldüğünde (26).

$$\alpha = 1 - \exp (-kt)^n \quad (1-6)$$

elde edilir.

burada, k- ortalama dönüşüm sabiti,

n- çekirdeğe ilişkin bir sabit.

Aktivasyon enerjisi, E, nin Arrhenius denkleminde göre deęerlen-
dirilmesi,

$$k = A \exp \left(\frac{-E}{RT} \right) \quad (1-7)$$

ile yapılabilir. Burada, A - atomik titreşim frekan-

sı

B Ö L Ü M - I I
C İ H A Z L A R V E İ Ş L E M L E R

Bu araştırmada, kilden arıtma ve dehidrasyon işlemleri için kullanılan yaş sıyırma ve dehidrasyon cihazları şunlardır.

Fırçalı sıyırıcı
Taraklı ayırıcı
Kil çöktürme ünitesi
Akışkan yatak kalsinatörü.

1. Fırçalı Sıyırıcı

Şekil 1 den görüldüğü gibi bir şafta bağlı iki fırça konik bir cıdar içinde monte edilmiştir. Şaft aynı zamanda, alt kısma bağlı bir santrifüj cihazını döndürmektedir. Santrifüj 30 cm çapında ve 15 cm yükseklüğünde olup 1425 rpm ile dönmektedir. Santrifüjün sepet kısmı 360 mikron doku aralıklı pamuklu bez ile sarılmıştır.

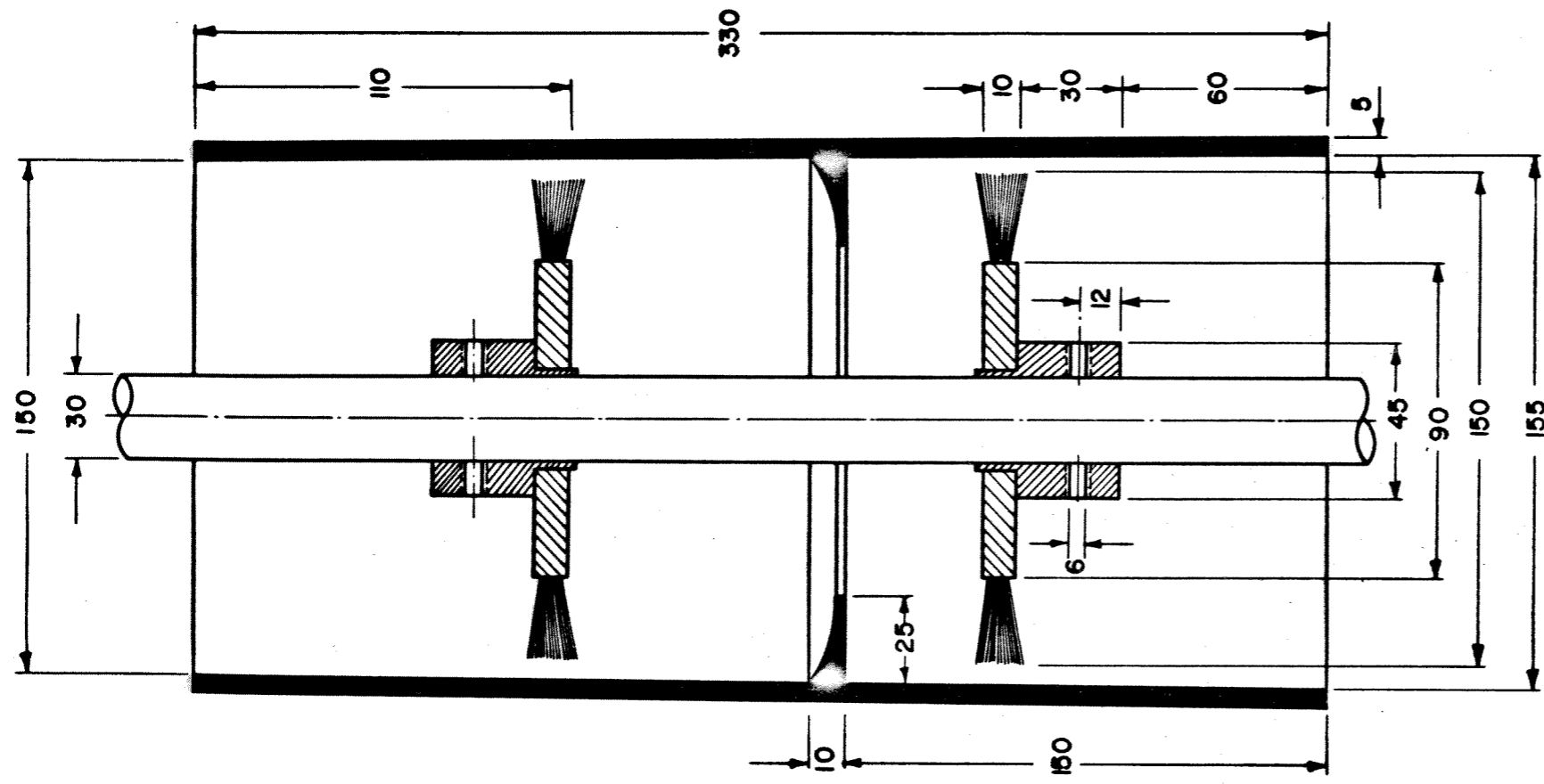
Fırçalı sıyırıcının içi iki bölmeli olup, üst kısımdan gelen tınkal ve boraks çözeltisi, fırça ile konik cıdar arasından geçtikten sonra ikinci bölmeye girmektedir. Aralık, konik cıdarın aşağı veya yukarı çekilmesiyle ayarlanabilmektedir.

Tinkal taneleri, boraks çözeltisi ile birlikte bu aralıktan geçerken, taneler, cıdar ve fırça üzerinde sürtünmeye maruz kaldıkları gibi kendi aralarında da sürtünme oluşturmaktadır. İç cıdardan santrifüje akan tinkal çamuru, santrifüj sepetinde kristal ve şlam a ayrılmaktadır. Ayrıca ayrılan kristaller yıkama suyu (boraks çözeltisi) ile yıkanabilmektedir. Yeterli miktar kristalin toplanması sonucunda, şaftın dönmesi durdurulmakta ve kristaller sepetten dışarı alınmaktadır.

Şlam, Şekil 2 de görüldüğü gibi çöktürme ünitesine gönderilip boraks çözeltisinden ayrılmaktadır. Boraks çözeltisinin bir kısmı fırçalı sıyırıcının üst kısmına gönderilip tinkal taneleri ile çamuru oluşturmakta, diğer kısmı da santrifüjde yıkama suyu olarak kullanılmaktadır.

2. Taraklı ayırıcı :

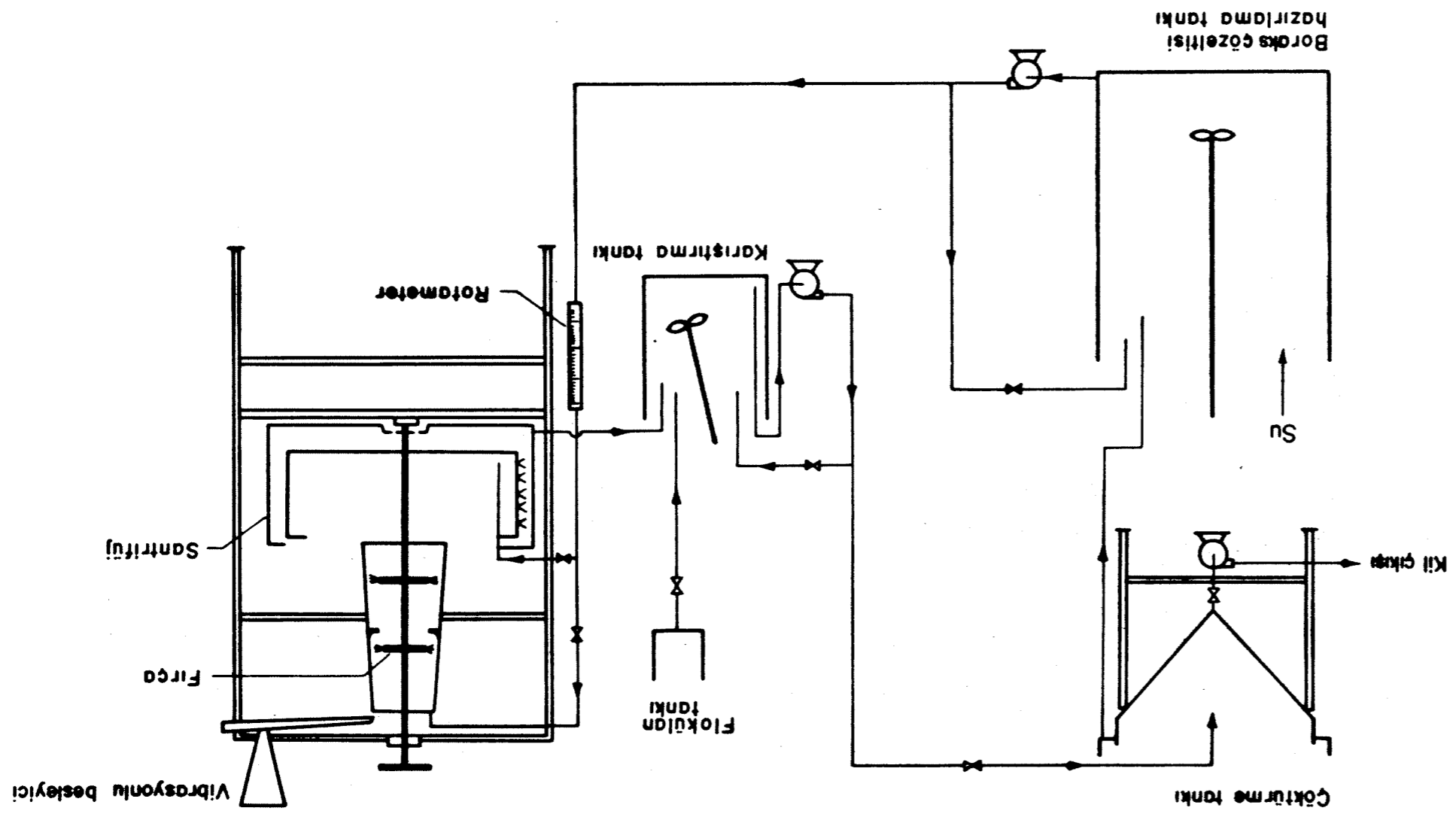
Şekil 3 den görüldüğü gibi " Dorr Rake Classifier" tipinde bir taraklı ayırıcıdır. Cihazın tarak kısmında birbirine paralel 38 plaka (e) vardır. Plakalar birbirinden 2 cm aralıkla yerleştirilmiştir. Plakaların bağlı olduğu yapı (d) ve (a), bir eksantrik sistemi (k) ile eğik yüzey (c) üzerinde ileri-geri hareket edebilmekte ve her ileri hareketin bitiminde 1 cm yukarı kalkarak geriye gidebilmektedir. Böylece depoya (b) verilen çamurdan tinkal parçaları eğik yüzey üzerinde yukarıya taşınmakta şlam kısmı ise depoda kalmaktadır. Yukarıya taşınan tinkal parçacıkları,



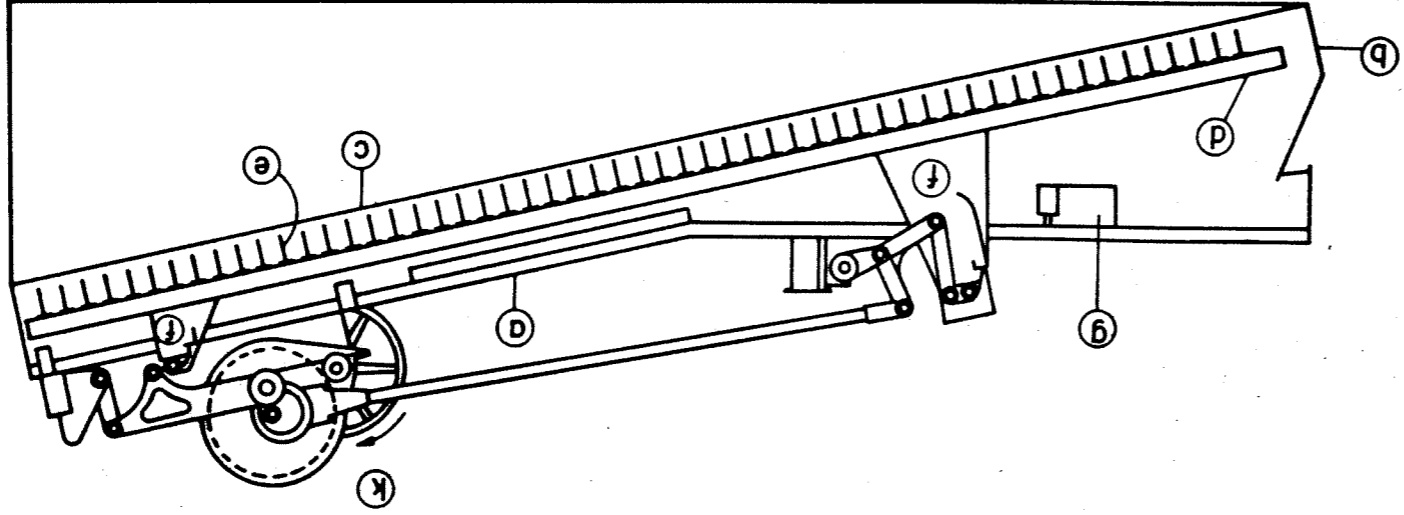
Ölçüler mm.

Şekil - 1 : Fırçalı Sıyırıcı.

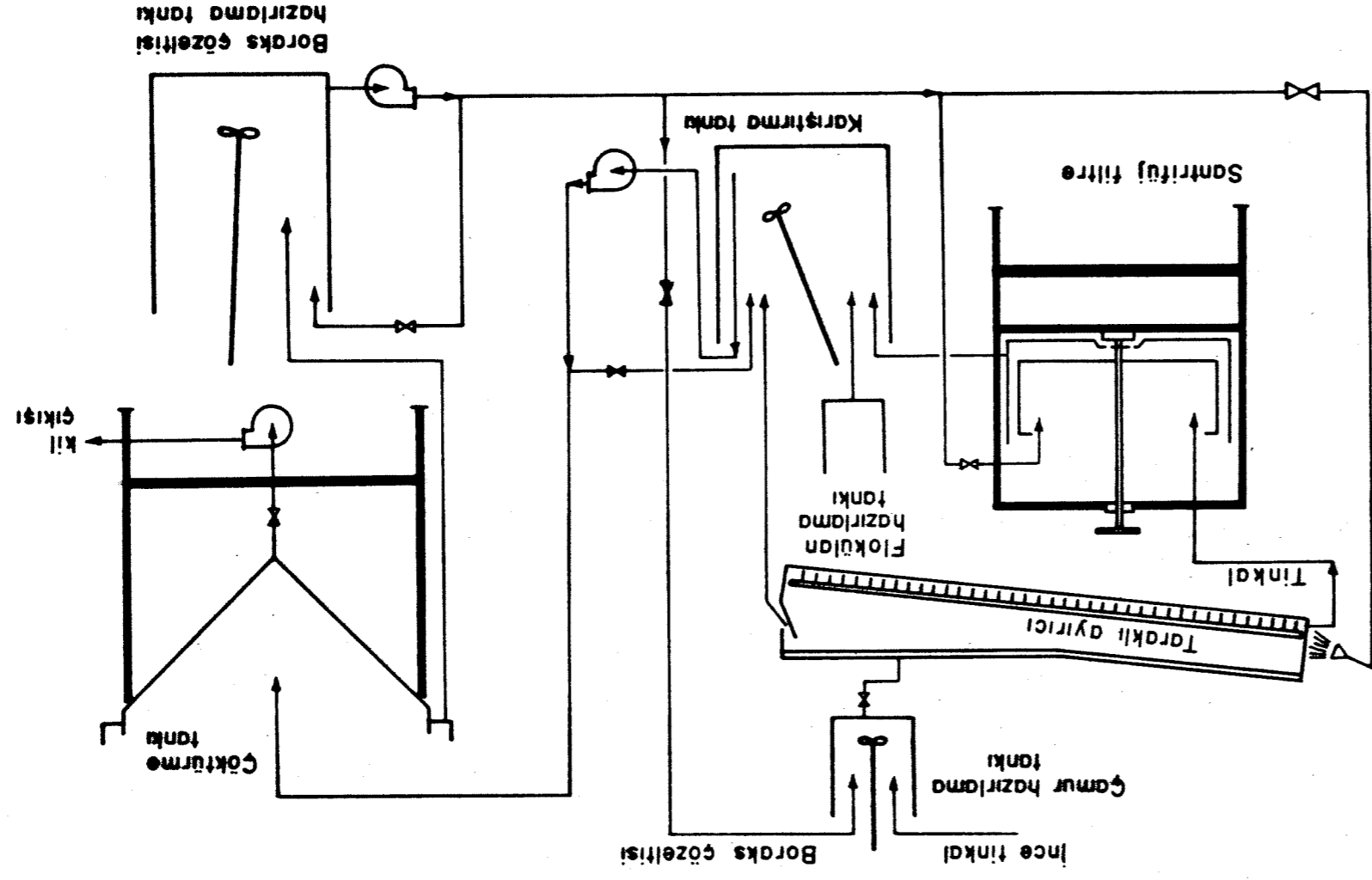
Şekil-2 : Fırçalı sıyırıcı ve kil cökürme ünitesi.



Şekil-3 : Taraklı ayırıcıdan bir kesit.



Şekil-4 : Tarklı ayırıcı ve kil çöktürme ünitesi .



Püskürtülmektedir. üzerlerine boraks çözeltisi eksenrik sistemini, 1/4 beygir gücünde bir motor, bir hız düşürücü yardımıyla dakikada 80 ileri-geri hareket yapacak şekilde döndürmektedir. Tarak sistemi (d) birbirine paralel iki üniteden ya - pılmış olup, aynı eksantrik sistemden hareket almakta ancak bir ünite ile ri hareket yaparken diğeri geri hareket etmekte ve cihazda dengeli impuls dağılımını sağlamaktadır. İnce Tinkal'in boraks çözeltisi ile verdiği çamur (Şekil 4) sürekli olarak taraklı ayırıcıya Şekil 3 de görülen bir çamur dağıtıcısı (g) yoluyla verilmede Tinkal parçacıkları tarakların hareketi ile yukarı taşınırken şlam taşkanı (b) plakasının üzerinden çöktürme tankına alınmaktadır. Yukarı taşınan tinkal parçacıklar ise sepetli santifürüjde (fırçalı sıyrıcı için kullanılan) önce kurutulur sonra boraks çözeltisi ile yıkanarak dışarıya alınır ve bir etüvde hava akımı ile 30 °C de 12 saat kurutulur.

3. Kıl Çöktürme Ünitesi :

Fırçalı sıyrıcı ve Taraklı ayırıcı cihazlarıyla birlikte kullanılmaktadır. Ünite, karıştırma tankı, çöktürme tankı, Boraks çözeltisi hazırlama tankı, pompa ve iştirak bağlantılarından oluşmaktadır (Şekil 2 ve 4).

3.1. Karıştırma Tankı

100 lt haciminde silindirik bir tanktır. Yaş sıyrıcıdan (fırçalı sıyrıcı veya taraklı ayırıcı) gelen kıl süspansiyonu burada flokülant ile muamele edilir. Flokülant olarak, ağırlıkça eşit miktarlarda kazein ve Alum, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ un sudaki çözeltisi (% 1 + 1) kullanılmıştır. Deneylerde flokulan/şlam oranı % 1 olarak tutulmuştur. Flokulan karışımı flokülant hazırlama tankında hazırlanmıştır.

3.2 Çöktürme Tankı :

Alt tarafı konik bir tanktır , ağız kısmı 80 cm çapında bir taşkan toplayıcısı ile çevrilidir. Çöktürme tankının kapasitesi 50 litredir. Konik kısmın altında toplanan çamur zaman zaman bir çamur pompası ile dışarıya alınır. Taşkan toplayıcısından sürekli akan boraks çözeltisi oldukça berrak görünüşde olup boraks çözeltisi hazırlama tankına verilmiştir.

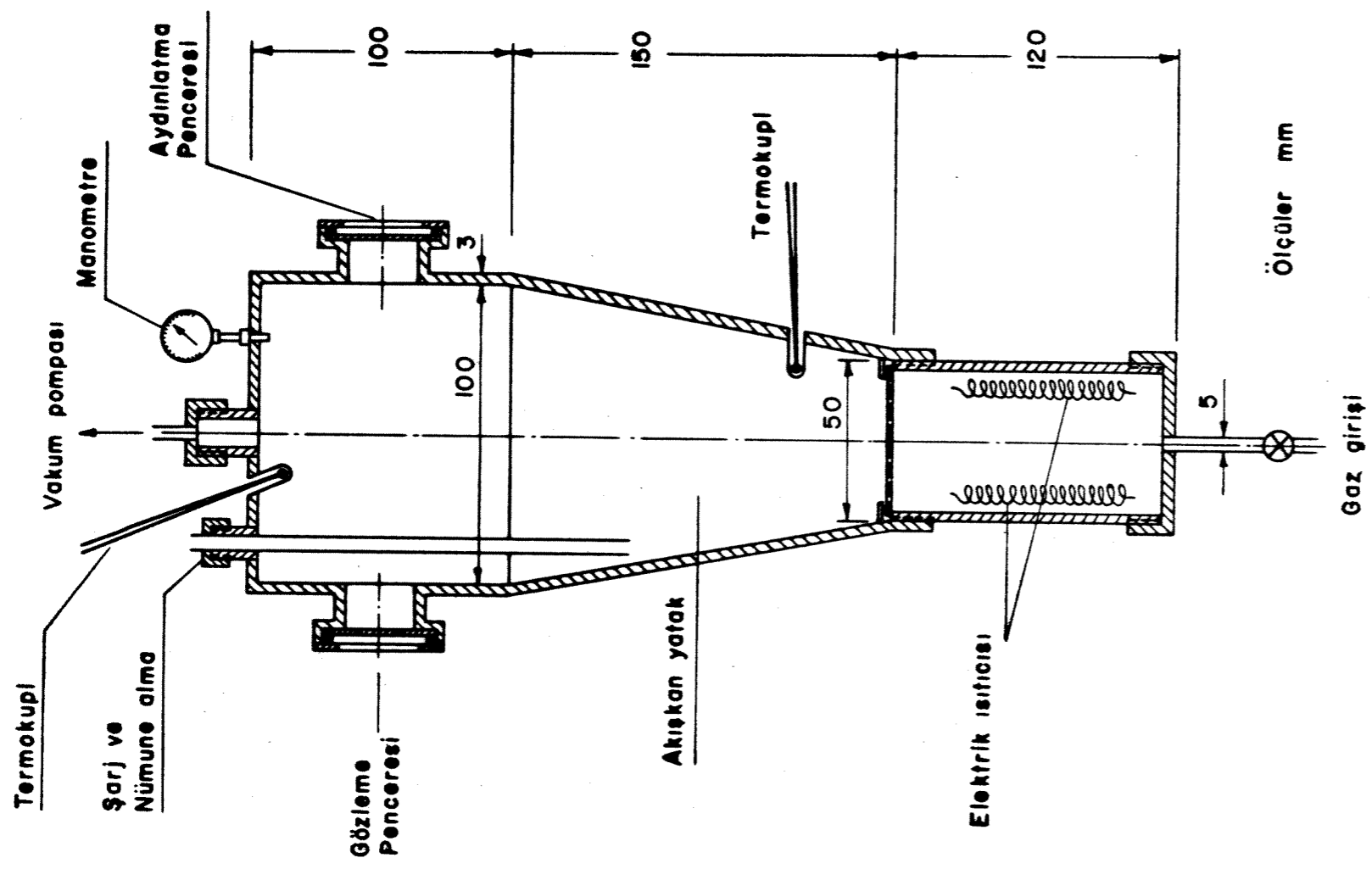
3.3. Boraks çözeltisi hazırlama tankı :

170 litre haciminde karıştırıcısı olan bir silindirik tanktır. Buradan bir santrifüj pompa yardımı ile yaş sıyrıcı ile sepetli santrifüj cihazlarına boraks çözeltisi sevkedilmiştir. Tank içinde bulunan çözeltilmiş olarak tutulabilmektedir. Yaş sıyrıcıda yıkama doymuş boraks çözeltisi ile yapıldığından tinkal zayıfatı minimum bir değerde tutulabilmektedir.

4. Akışkan yatak Kalsinatörü :

Şekil 5 te görüldüğü gibi konik biçimde ve paslanmaz çelikten yapılmış akışkan yatak kalsinatörünün etrafı asbest ipe sarılarak izole

edilmiştir. Belirli incelikteki tinkal, kilinden arıtılmış ve kuru olarak, ızgaranın üzerinde 10 cm yüksekliğe kadar doldurulmaktadır. Yatak sıcaklığı bir termokupl ile kayıt edilmektedir. Hava kalsinatöre alttan giren elektrikli ısıtıcılarla ısıtılmaktadır. Isıtıcılardaki sıcaklık bir varyak yardımıyla ayarlanabilmektedir. Izgara 0.5 mm çapında delikleri olan bir plakadır ve delikler arası 1,5 mm olup eşkenar üçgenin köşelerine yerleşmiş biçimde yapılmıştır. Havanın yatak içinde geçişi kalsinatörün üst kısmına bağlanan bir vakum pompası tarafından yapılmaktadır. Vakum yolunda toz tutucuları yerleştirilmiştir. Numune, yatak içine daldırılmış sonda ile , sondanın üst ucuna vakum uygulayarak bir şişeye alınmaktadır.



Şekil_5 : Akışkan yatak kalsinatörü.

D E N E Y L E R V E S O N U Ç L A R I

1. Fırçalı sıyırıcı :

Fırçalı sıyırıcıya verilen doymuş boraks çözeltisi miktarı, ve tinal inceliği değişgen olarak seçilmiş ve bu değişgenlerin tinalın B_{203} değeri ile tinalın geri kazanılma oranına ve suda çözünmeyen madde oranına olan etkisi incelenmiştir, ayrıca yıkanmış tinalın fırçalı sıyırıcıda arka arkaya yıkanması yapılarak B_{203} değeri zenginleşmesi ile geri kazanılma oranları değişimleri tespit edilmiştir.

Her işlemden sonra tinal partikül büyüklüğünün değişmesi de not edilmiştir.

Tinalde, B_{203} tayini 'Ek B' ye göre, suda çözünmeyen maddeler 'EkC' ye göre yapılmıştır.

500 g belirli incelikteki tinal vibrasyonlu besleyiciye konulmuş ve 20 dakika süre içinde belirli miktar boraks çözeltisi ile fırçalı sıyırıcıya beslenmiştir. Sepetli santrifüjde toplanan tinal'den numune alınarak B_{203} ve suda çözünmeyen maddeler tayinleri yapılmış ve toplam tinal miktarı ayrıca tayin edilmiştir.

Sonuçlar Tablo 2, 3, 4 de verilmiş olup ilgili grafikler şekil 6,7, 8, 9 ve 10 da gösterilmiştir.

TABLO 2

KILDEN ARITMA DENEYLERİ (FIRÇALI SIYIRICI)

Değişgenler : Dane büyüklüğü, Boraks çözeltisi miktarı.

14-20 Tyler Elek aralığında danecikler.

(Suda çözünmeyen madde % 24.9, B_{203} % 28.1)

Boraks Çöz. lt/kg tinal besleme	Suda çözünmeyen %	B_{203} %	Geril kazanma % B_{203}
12.95	7.58	31.34	64.5
11.40	7.73	31.10	67.1
9.70	7.95	30.80	69.8
8.15	8.07	30.65	73.6
6.60	8.16	30.40	79.1
5.04	8.22	30.20	81.0
3.36	8.29	29.90	81.8

20-28 Tyler elek aralığında tanecikler

(Suda çözünmeyen madde % 32.12, B_{203} % 22.1)

12.95	7.11	32.15	62.8
11.40	7.11	31.34	68.4
9.70	7.32	31.05	70.2
8.15	7.63	30.90	72.1
6.60	7.92	30.70	72.8
5.04	8.02	30.50	74.0
3.36	8.05	30.30	75.0

28-35 Tyler elek aralığında tanecikler
(suda çözünmeyen madde % 39.3 , B₂O₃ % 19,6)

12.95	6.71	33.28	63.20
11.40	6.86	32.15	63.00
9.70	6.97	31.90	64.50
8.15	7.12	31.40	65.40
6.60	7.27	31.10	67.25
5.04	7.41	30.90	68.75
3.36	7.63	30.60	68.60

TABLO 3

KILDEN ARITMA DENEYLERİ (FIRÇALI SIYIRICI)

Değişken : Yıkama sayısı

14-20 Tyler elek aralığında tanecikler.

(Suda çözünmeyen madde % 24.9 , B₂O₃ % 28.1)

Boraks Çözeltisi 5.04 lt/kg tinal.

Yıkama sayısı	Suda çözünmeyen %	B ₂ O ₃ %	geri kazanma % toplam
1	8.30	30.10	81.0
2	6.81	33.05	71.7
3	6.21	33.40	60.5

TABLO 4

YIKAMADA İNCELİK DEĞİŞMESİ DENEYLERİ

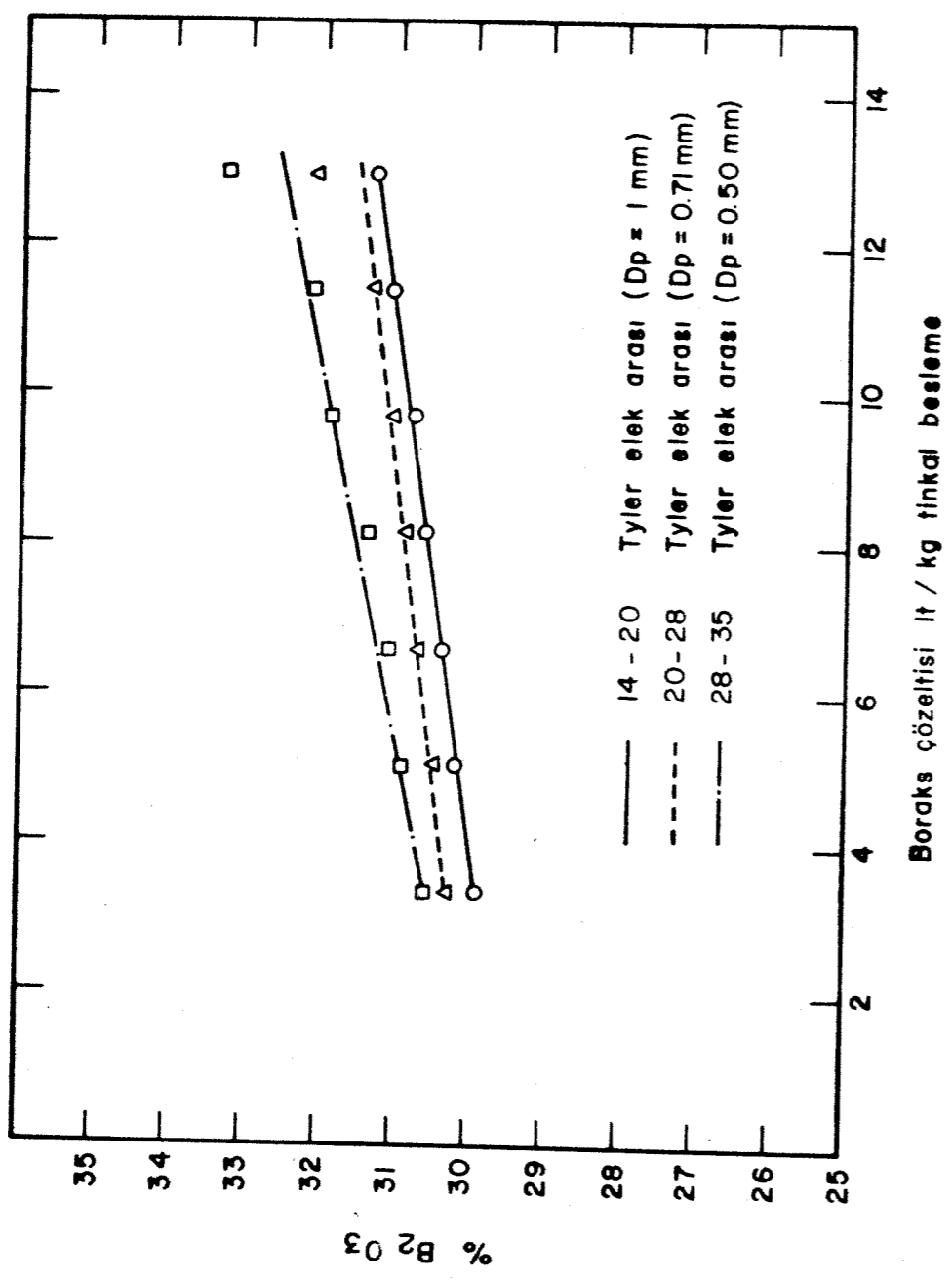
14-20 Tyler elek aralığında tanecikler (TABLO 3)

Tyler No geçen kalan	ortalama incelik,mm	1. Yıkama %	2. Yıkama %	3. Yıkama %
14 - 20	1.00	50.20	21.65	7.48
20 - 28	0.71	31.00	39.40	34.33
28 - 35	0.50	11.00	24.20	35.78
35 - 48	0.36	3.07	6.83	11.43
48 - 65	0.25	1.80	3.57	5.73
65 - 80	0.19	0.43	1.04	1.27
80 - Pan		2.50	3.31	3.88

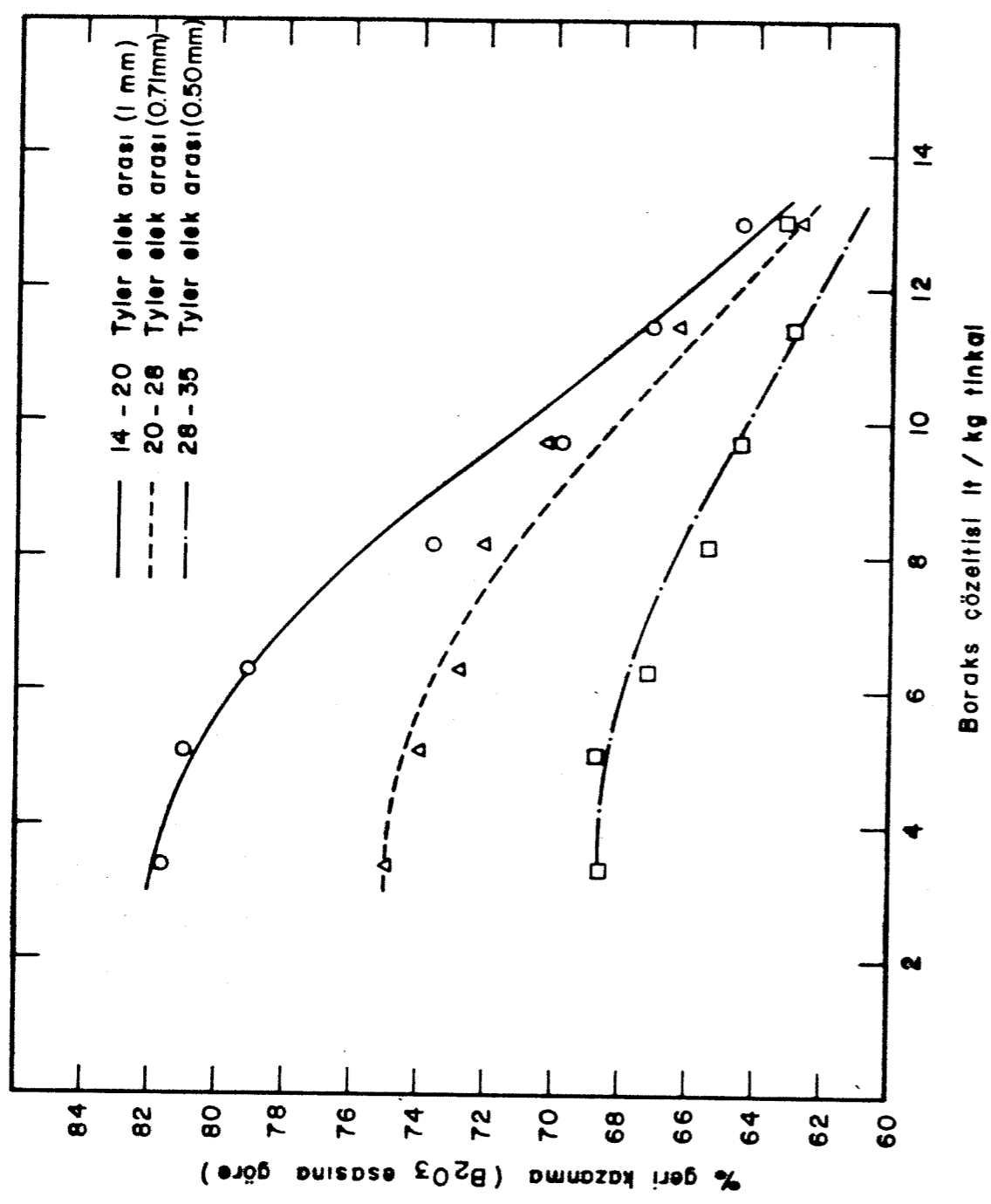
2. Taraklı Ayırıcı :

Taraklı ayırıcıya beslenen çamur 1/1 oranında kuru tinal ve sudan hazırlanmış olup, tinal inceliği değişgen olarak seçilmiştir. Ayırmadan sonra elde edilen ürünün B₂O₃ değeri ile tinalın geri kazanılma ve suda çözünmeyen madde oranına bu değişgenin etkisi incelenmiştir, ayrıca yıkamış tinalın taraklı ayırıcıda arka arkaya yıkaması yapılarak B₂O₃ değeri zenginleşmesi ile geri kazanılma oranları değişimleri tespit edilmiştir.

Tinkalde, B₂O₃ tayini 'Ek B' ye göre, suda çözünmeyen maddeler "Ek C" ye göre yapılmıştır. İnceltilmiş tinal minerali elenerek 12, 16, 20,28, 35 numaralı Tyler elek aralığındakilerle çalışılmıştır. 1000 g numune, 1000 g su ile sürekli olarak 5 dakika süre içinde akacak şekilde taraklı ayırıcıya beslenmiş ve işlem Şekil 4 e uygun şekilde yürütülmüştür. Çöktürme ünitesin-

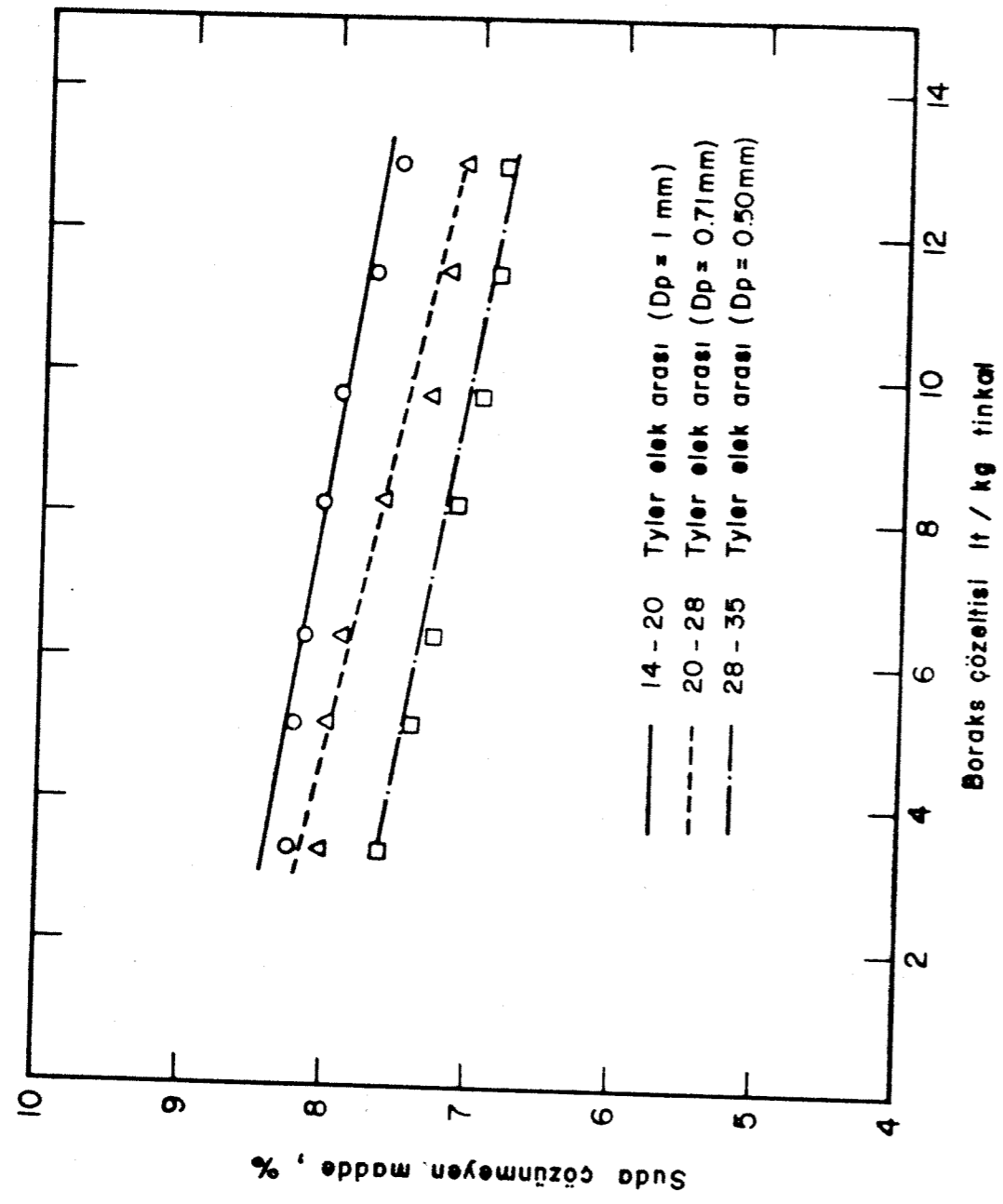


Şekil 6 : Kilden arıtma deneyleri. (firçalı sıyrıcı ile)
 Boraks çözeltisi ile B₂O₃ değişimi.
 Parametre : elek aralığı

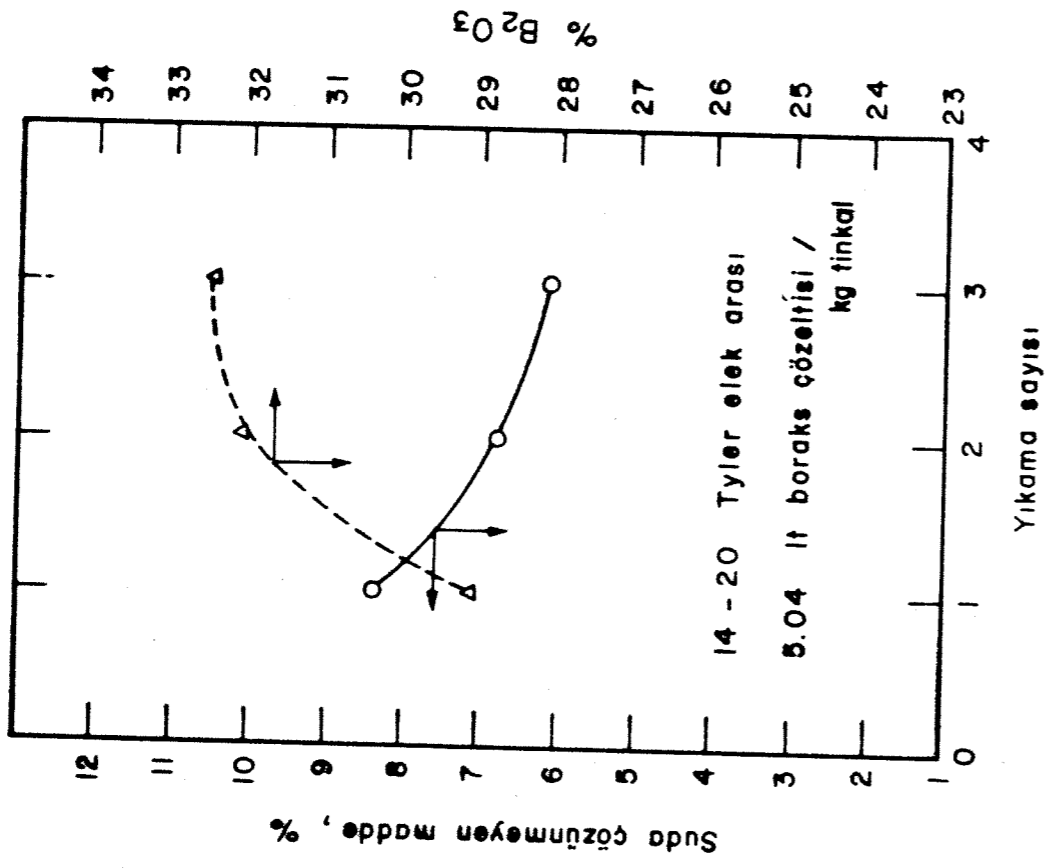


Şekil 7 : Kilden arıtma deneyleri.
(firçalı sıyrıcı ile)

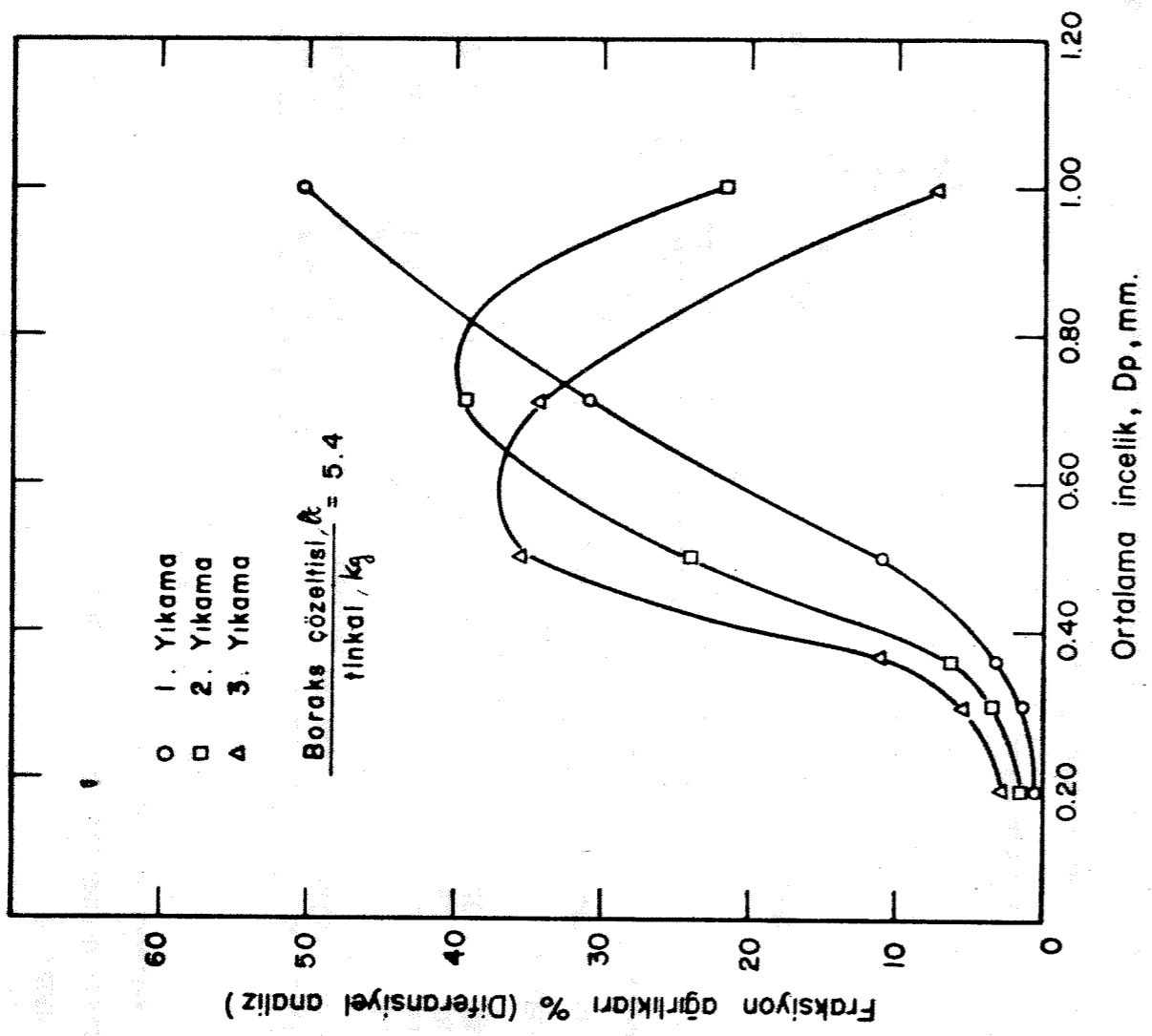
Boraks çözeltisi ile geri kazanma, %, değişimi.
Parametre : elek aralığı.



Şekil 8 : Kilden arıtma deneyleri. (fırçalı sıyırıcı ile)
 Boraks çözeltisi ile suda çözünmeyen maddenin
 değişimi.
 Parametre : elek aralığı.



Şekil 9 : Kilden arıtma deneyleri
(firçalı sıyırıcı ile)
Suda çözünmeyen madde ve
B₂O₃'nin yıkama sayısı ile değişimi.



Şekil 10 : Yıkamada incelik değişimi (Tablo 4)

deki işlemlerde Bölüm II - 3 e uygun şekilde yürütülmüştür.

Sonuçlar Tablo 5,6 da verilmiş olup ilgili grafikler Şekil 11, 12 de gösterilmiştir.

TABLO 5

KILDEN ARITMA DENEYLERİ (TARAKLI AYIRICI)

Değişken : dane büyüklüğü

Besleme akımı = 200 g kuru mineral/dak.

Katı / su = 1. ağırlıkça

No. geçen	Tyler No	Ortalama incelelik mm	B ₂₀₃ %	Suda çözünmeyen madde %	Besleme ürünü	Toplam geri kazanma % B ₂₀₃
1	12	1.19	32.22	35.36	22.57	2.88
2	16	0.91	32.08	35.35	11.80	2.47
3	20	0.71	31.84	35.35	12.89	2.07
4	28	0.50	30.60	36.19	20.43	1.96

TABLO 6

KILDEN ARITMA DENEYLERİ (TARAKLI AYIRICI)

Değişken : Yıkama sayısı

16-20 Tyler elek aralığında danecikler (Besleme akımı = 200 g kuru mineral/dak katı/su = 1, ağırlıkça,

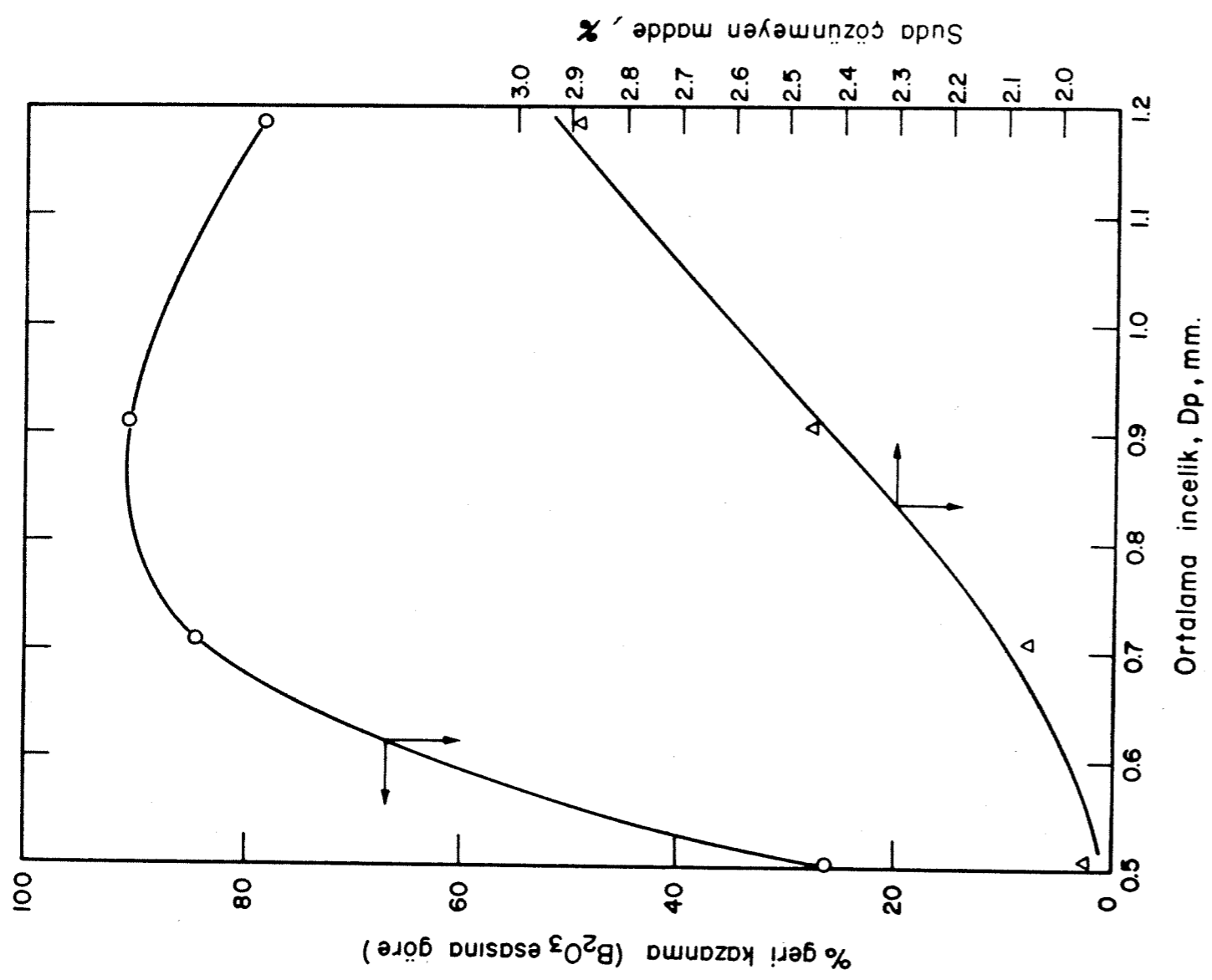
Yıkama sayısı	Suda çözünmeyen madde %	B ₂₀₃	Toplam geri kazanma % B ₂₀₃
1	2.47	35.35	90.40
2	2.19	36.29	89.78
3	1.78	38.03	89.56*
4	1.68	38.10	76.87

* grafiğe alınmamıştır.

3. Akışkan yatak kalsinatörü

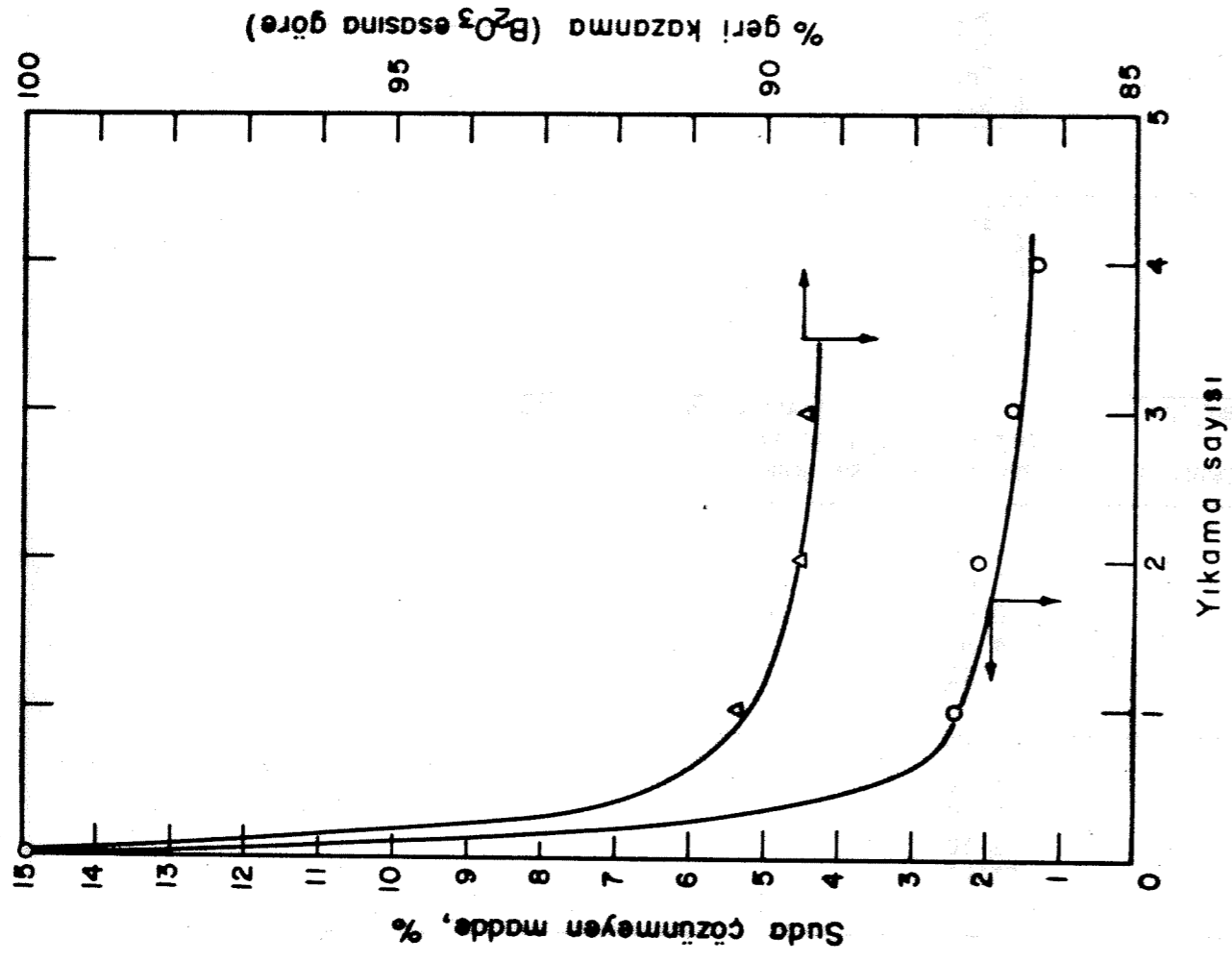
Akışkan yatak kalsinatörüne verilen tinal önceden taraklı ayırıcıda işlem görmüş olan ve Tablo 5 de özellikleri verilen 2. numaralı ürünlerle çalışılmıştır. Akışkan yatakta şarj usulüne göre çalışılmış ve her şarj için sıcaklık artışı her 10 dakikada 100 °C olacak şekilde düzgün bir rejimde yürütülmüştür. Sonuç sıcaklık 400, 450 veya 500 °C ta tutularak dehidrasyon hızı ile kalan kristal suyu arasında bir bağlantı kurulmuştur. Bu sonuç sıcaklıklarda, tinalin dehidrasyon aktivasyon enerjisi, dehidrasyon karakteristiği aydınlatılmıştır. Bütün deneyler 375 mm Hg basınç altında yürütülmüştür. Ürün içinde kalan kristal suyunun tayini Ek D ye göre yapılmıştır.

Sonuçlar Tablo 7,8 de verilmiş olup ilgili grafikler Şekil 13,14,15 de gösterilmiştir.



Şekil II : Kilden arıtma deneyleri (taraklı ayırıcı ile.)

% B₂O₃ geri kazanma ve suda çözünmeyen maddenin finkal inceliği ile değişimi.



Şekil 12: Kilden arıtma deneyleri (taraklı ayırıcı ile.) (Tablo 6)

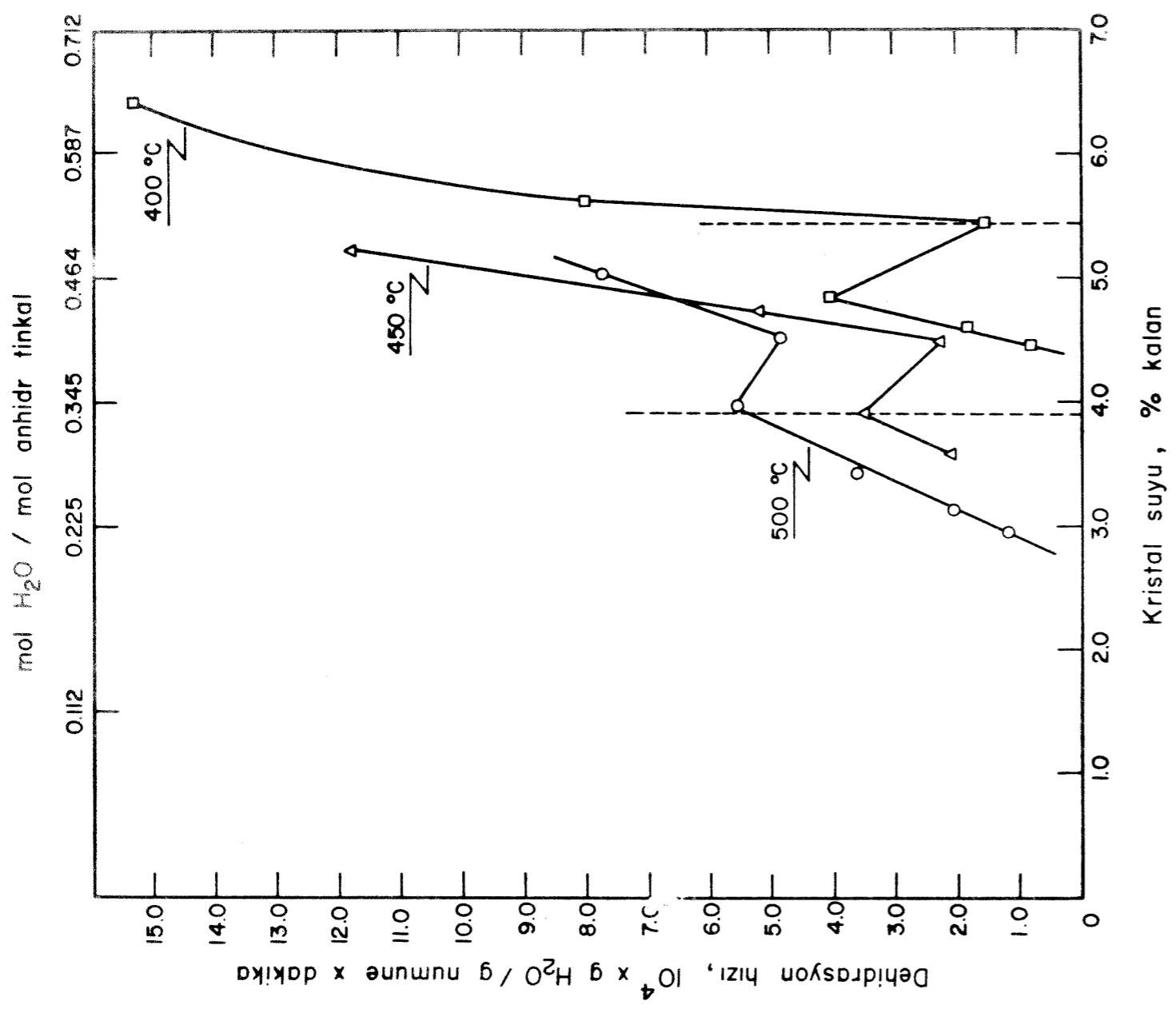
% B₂O₃ geri kazanma ve suda çözünmeyen maddenin yıkama sayısı ile değişimi.

TABLO 7. Tinkalin Dehidrasyon hızı

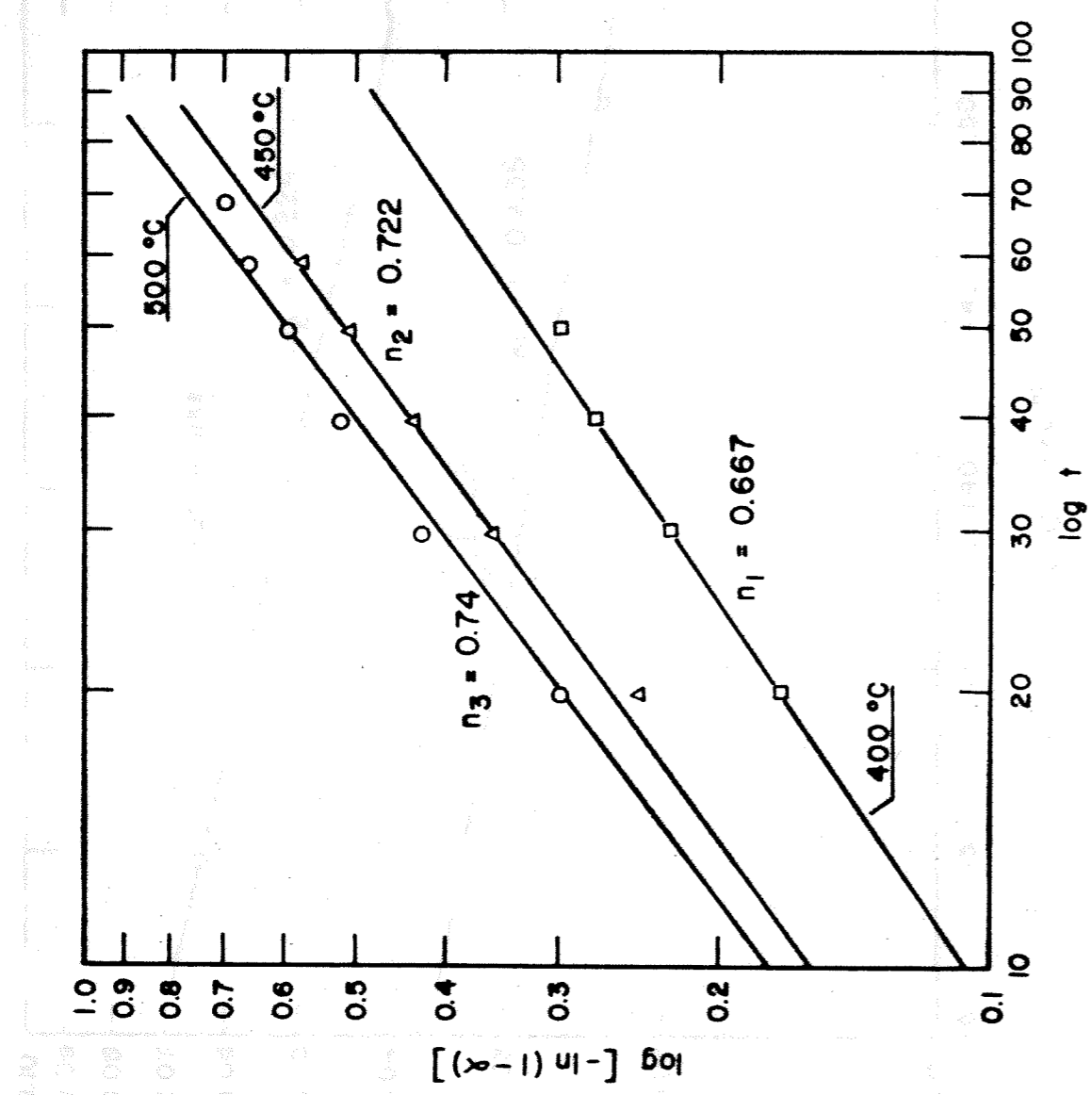
Incelik, D _p mm	Süre dak.	Kristal suyu % kalan	Dehidrasyon hızı 10 ⁴ x g su/g numune x dak.	Dehidrasyon sıcaklığı	
				400	500
0.91	40	7.95	-	15.30	-
	50	6.42	8.00	1.60	4.07
	60	5.62	1.80	1.80	1.80
	70	5.46	0.80	0.80	0.80
	85	4.85			
	100	4.58			
	115	4.46			
	45	6.40	6.40	-	11.80
	55	5.22	5.22	11.80	11.80
	65	4.70	4.70	5.20	5.20
0.91	75	4.48	2.20	2.20	2.20
	90	3.87	3.54	3.54	3.54
	105	3.55	2.13	2.13	2.13
	50	5.70	-	-	-
	60	5.02	6.80	6.80	6.80
	70	4.53	4.90	4.90	4.90
	80	3.97	5.60	5.60	5.60
	95	3.42	3.67	3.67	3.67
	110	3.11	2.06	2.06	2.06
	125	2.93	1.20	1.20	1.20

TABLO 8. Tinkalin Bozunma kesri, α
Incelik, D_p = 0,91 mm
Dehidrasyon sıcaklığı °C

Süre Dak.	Kristal suyu ml su/100 g	Dehidrasyon sıcaklığı	
		400	500
0	0.320	-	-
10	0.290	0.0937	0.153
20	0.270	0.156	0.256
30	0.255	0.203	0.406
40	0.245	0.234	0.478
50	0.238	0.256	0.500
0	0.320	-	-
10	0.282	0.119	0.153
20	0.250	0.219	0.256
30	0.225	0.297	0.406
40	0.207	0.353	0.478
50	0.193	0.397	0.500
60	0.183	0.428	0.500

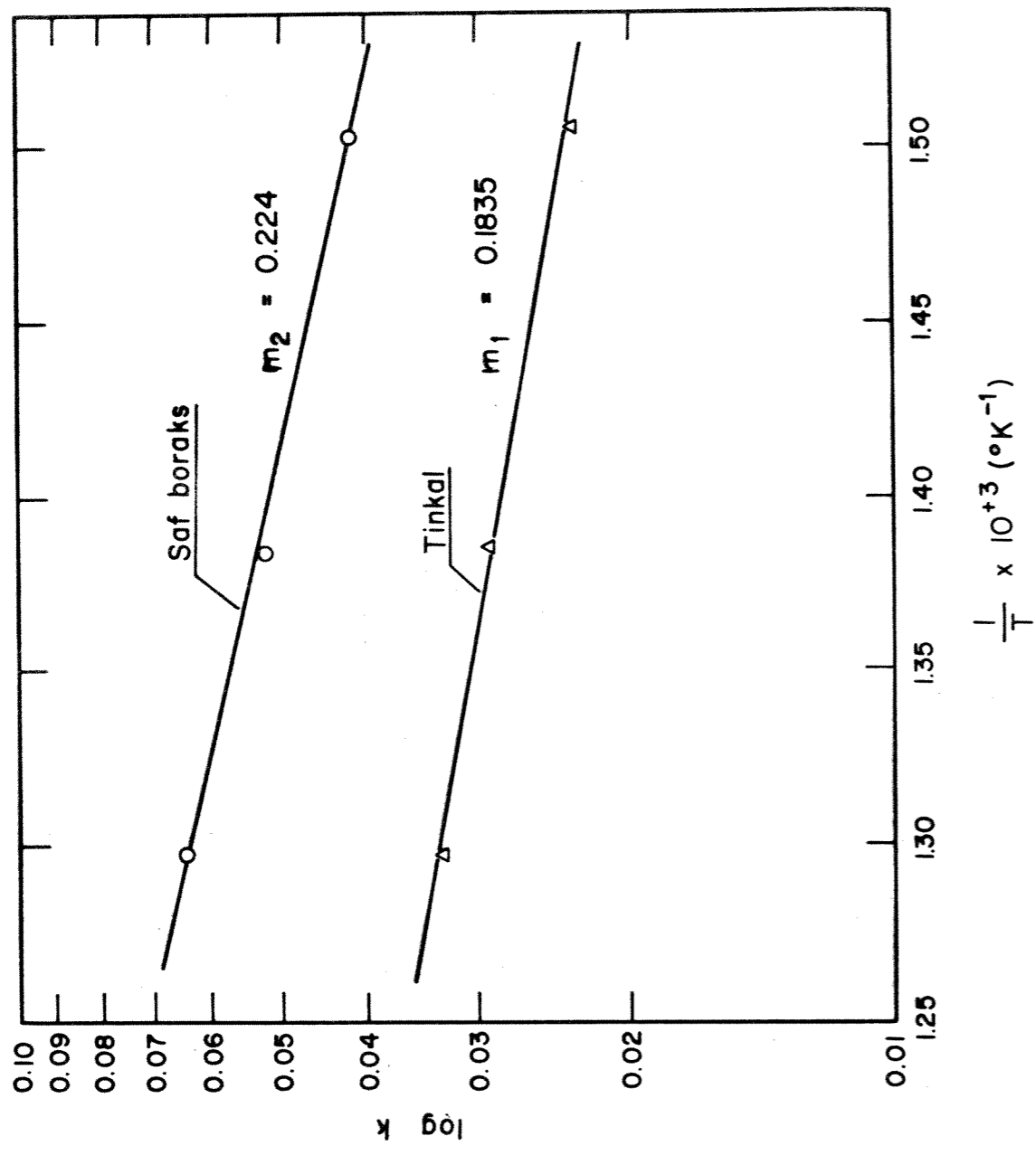


Şekil 13 : Tinkalın dehidrasyon hızı. (Tablo 7)



Şekil 14 : Ortalama dönüşüm hızının hesaplanması.

Tablo 8 in Denklem (1 - 6) ya uygulaması.



Şekil 15 : Aktivasyon enerjisinin hesaplanması.

Denklem (1 - 7) , Şekil 14 yardımı ile Saf boraks kaynak (30)dan aktarılmıştır.

S O N U Ç L A R I N Y O R U M U

1- Kilden arıtma deneyleri :

Kilden arıtma deneylerinde prensip yönünden iki değişik karakterde çalışan cihaz kullanılmıştır. Fırçalı sıyırıcıda tinkal çamuru, kilden, sürtünme kuvvetinin etkin olduğu bir dinamik karakterde ayrılmış, Taraklı ayırıcıda ise sürtünme kuvvetinin çok az etkin olduğu bir ortamda, Tinkal parçacıkları, boraks çözeltisi ile ters akım prensibine uygun olarak yıkamıştır.

İki sisteme de, B_2O_3 esasına göre geri kazanma yüzdesi, (verim) beslenedeki tinkal parçacık büyüklüğüne karşı duyarlı olup, parçacık büyüklüğü azaldıkça verim düşmektedir. Tinkal parçacığının küçülmesi halinde parçacığın çökme hızı, Denklem (1 - 1) uyarınca azalmakta ve kil partiküllerinin çökme hızına yaklaştığından artık çamur (şlam) la sürtüklenen tinkal parçacıkları verimi düşürmektedir.

Sisteme kullanılan, Boraks çözeltisi / tinkal, oranı arttıkça verimin düştüğü, fırçalı sıyırıcı için Şekil 7 den açıkça izlenmektedir. Verim düşmesi, özellikle büyük tinkal parçacıkları için daha etkin olarak göze çarpmaktadır. Bu husus fırçalı sıyırıcıda tinkalin ufalanmasının boraks çözeltisinin artmasıyla arttığına atfedilebilir, kuşkusuz, işletmede, Boraks çözeltisi / tinkal, oranının arttırılması pompalama masrafı ile Flokülansarfiyatını arttıracığından bu oranın optimum bir değerde tutulmasında zaruret vardır. Diğer taraftan bu oranın arttırılması ile elde edilen tinkal kristallerin B_2O_3 safiyeti artmaktadır (Şekil 6).

Tinkal ürününde safsızlıklar olarak bulunan suda çözünmeyen madde oranı, beslenede kullanılan tinkalin büyüklüğü arttıkça artmaktadır. Bu husus, her iki cihazda da tespit edilmiştir (Fırçalı sıyırıcıda B_2O_3 olarak) .

Yıkama sayısının arttırılması ile suda çözünmeyen madde oranını düşürmek verimin düşmesi bahasına gerçekleştirilebilir. (Şekil 9 ve 12), ancak ikinci yıkamadan sonraki yıkamalarda elde edilen değerlerde fark az olmaktadır.

Her iki mekanizmanın karşılaştırılmasında, Taraklı ayırıcı (Klasifayer tipi) sisteminde elde edilen ürünün saflığı ve verimi, sürtünmeli (skraper tipi) sisteminde elde edilenlere kıyasla daha yüksek olma şansına sahip olabileceği kanısı hasıl olmaktadır.

2- Dehidrasyon deneyleri :

Tinkal dehidrasyon hızı grafiğinde (Şekil 13) görüldüğü gibi dehidrasyon hızı kalan kristal suyu ile düzgülün olarak değişmemekle beraber $400^{\circ}C$,

450 °C ve 500 °C eğrilerinde bir benzerlik görünmektedir. Her eğrinin sağ uçundaki ani düşmeler, kristal suyunun ayrılması için aktivasyon enerjisi -sininin büyük olduğu olduğu anlamına gelmektedir, kristal suyu & 4-5 arasında a-normal hız artması, kristal içi dönüşüm reaksiyon enerjilerinin etkin olduğu anlamına gelebilir.

Denklem (1-6) uygulanması için çizilen Şekil 14' den, ortalama dönüşüm hızı, k değerininuygulama sıcaklıklarında hesaplanması mümkündür . Doğruların ordinatı kesim noktalarından k değerinin, 0.0231-0.0324 arasında değiştiği tespit edilmiştir. Bu değer aynı şartlarda saf boraks için 0.0420 - 0.0641 arasında değişmekte (30) olduğu düşünülürse, dehidrasyon hızı tinalde boraks dan daha yavaş yürümektedir. Bunun başlıca nedeni, tinalde bağlı kristal suyunun boraksa kıyasla daha düşük olmasına atfedilebilir.

Şekil 15 deki değişimin lineer olması dehidrasyon işleminin Arrhenius denklemi, Denklem (1-7) , ile uygunluk içinde olduğunu kanıtlamaktadır. Aktivasyon enerjisi olarak şekilden, $E = 875$ cal / mol, hesaplanmıştır. Bu değer boraks tan daha düşük olması ilginç karşılanmıştır. Bu husus kristal yapısı aydınlanmasıyla çözümlenebilir.

S E M B O L L E R

A	-	atomik titreşim frekansı,
A_s	-	toplam aktif yüzey,
E	-	aktivasyon enerjisi,
D_p	-	partikül çapı (küre varsayımına göre),
g	-	yerçekimi kuvveti ivmesi,
$\Delta G,$	-	Kristal oluşumu aktivasyon enerjisi,
K_1	-	Dönüşüm hızı sabiti
k	-	ortalama dönüşüm hızı sabiti,
n	-	çekirdeğe ilişkin bir sabit,
N	-	çekirdek sayısı,
N_0	-	yüzeyde aktif molekül sayısı
R	-	ideal gaz sabiti
t	-	zaman
T	-	sıcaklık,
U_m	-	Partikülün terminal hızı
U_t	-	maskelenmiş terminal hız,
α	-	katının bozunma kesri
γ	-	kristal titreşim frekansı
ϵ	-	Sıvının hacimsel kesri,
μ	-	akışkanın viskozitesi
ρ	-	akışkanın yoğunluğu
ρ_s	-	katının yoğunluğu
$\phi(\epsilon)$	-	Hacimsel kesir fonksiyonu

K A Y N A K L A R

1. ETIBANK faaliyet raporu 1969.
2. Thomas M. Cramer U.S. Patent 1678381, 1685214
3. Bor Bileşikleri Özel İhtisas Komisyonu Raporu Sahife 45, 1971.
4. R.M.Adams, "Boron,Metallo-Boron Compounds and Boranes", John Wiley and sons Inc. New York 1964.
5. C.Palache H. Berman, C. Fronden "The System of Minerology" John Wiley and Sons hic. New York 1951
6. Bor Bileşikleri Özel İhtisas Komisyonu Raporu Sahife 4, 1971.
7. Erim, 'Clay mineralogy" New York, Mc Graw - Hill Book Co. 1953.
8. Grimshaveir, "The Chemistry aud physics of Clays" New York, Interscience Inc. 1971.
9. H. Van Alpen, "An introduction to clay colloidal Chemistry " New York, John Wiley Sons Inc. 1963.
10. E.K. Fischer, "Colloidal Dispersions", New York, John Wiley Sons Inc. 1953.
11. H.A. Taggart, "Hand book of Mineral Dressing", New York, John Wiley Sons Inc. 1945
12. W.L. Mc Cabe and J.C. Smith, "Unit Operations of chemical Engineering, Mc Graw - Hill book Co. 1967.
13. H.A. Steiner , Ind. Eng. Chem. 36, 618, 1944.
14. E. Sarısoy , MS. Thesis, METU yayınları 1969.
15. A.Thomas, J. Treskon, Boron Minerals and Chemicals, Chemical Economics Handbook , Stanford Research Institute, Menlo park, Colifornia, U.S.A.
16. Bor Bileşikleri Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Sahife 6, 1971.
17. W.A Gale, "Borox to Boranes" American Chemical society , Washington D.C., 1961.
18. P. Hazdenge, Etibank hesabına hazırlanan araştırma raporundan.
19. M. Baccoredda, G. Nencetti, R. Tartarelli, İtaly-pat. 713 334 Sept. 21,1966.
20. A. Bezjak, et al, croat. Chem. acta, 35, 295, 1963 Zagrep, Yugasla-
via.
21. Encyclopedia of Chemical Thechnology, 2 nd edition Vol 3, P. 642-645, John Wiley and sons Inc. U.S.A. 1964.
22. L.E. Berlin et al, U.S.S.R. pat. 219-582, 1968.
23. Svakcs et. al., Lat . PSR zinat. Akad. Vestis. Kim. Ser. (3) ,259,1968.
24. Langmiur, I., J. Am. Chem. Soc. 38,2263, 1916
25. Fischteck, K.,Schnaidt,K., Z., Electrochem. 38,199,1932.
26. Erofeyer, B.V. Dokl. Akad. Navk. SSSR, 52,511, 1946.
27. Kettenring K.N., et al Chem Eng. Arogs, 46,139, 1950.
28. Walton and Levenspiel, Ind. Eng. Chen, 44, 1474, 1952
29. Leva,M.,Fluidization,Sahife 234-239 Mc Graw Hill Book Comp.Inc.New York 1959.
30. Kaynarca N. METU, MS Thesis 1972.

Ö Z E T

Eskişehir Kırka tinkal mineralinin kilinden arıtma deneylerinde iki değişik karakterli tipte cihaz kullanarak ürünün saflığı ve işlemin verimi pilot tesis çapında incelenmiştir. Sürtünme kuvvetinin etkin olduğu fırçalı sıyırıcı ile yapılan deneylerden elde edilen saflığa ve verime ait sonuçlar, sürtünme kuvvetinin az etkin olduğu fakat ters akım prensibine uygun yıkanma işleminin yürütüldüğü taraklı ayırıcıda elde edilenlere kıyasla daha düşük bulunmuştur. Çamurdaki tinkal partikül inceliğinin ve sistemde kullanılan boraks çözeltisi / tinkal oranının büyük tutulmasının verime olumsuz etkisi olduğu tespit edilmiştir.

Kilden arıtılan tinkalin dehidrasyon deneyleri de yürütülerek, kristal suyu ayrılma karakteristiği, ortalama dönüşüm hızı ve aktivasyon enerjisi hesaplanmış, bulunan değerler saf boraks için verilen değerlerle karşılaştırılmıştır.

EK.A

KIRKA TINKAL MİNERALİNİN KİMYASAL ANALİZİ

(Ortalama numune üzerinden)

B ₂ O ₃	<u>28.3</u>
Na ₂ O	11.6
Ca O	5.2
Mg O	5.7
Fe ₂ O ₃	0.47
Al ₂ O ₃	<1
As	0.004
Si O ₂	3.8
CO ₂	7.9
SO ₃	0.8
Cl	0.056
S	0.02
HCl de Çözünmeyen	5.2
Kızdırma zayıyatı (250 °C da)	30.6
(500 °C da)	34.8

TINKALDE B₂O₃ ORANI TAYINI

Bu yöntem, ham boraks, tinkalkonit, kernit, borasit, wleksit, kolemanit v.b., sodyum, kalsiyum ve magnezyumlu boratlardaki toplam B₂O₃ miktarını tayinde kullanılabilir. Silikonlu boratların önceden sodyum karbonatla eritilmesi gerekir. Demir, alüminyum, amonyum tuzları ve sodyum hidroksitle reaksiyona giren, borik asitten başka, maddeler çözeltide bulunmamalıdır.

1) Çözeltiler :

- 1 N. veya 0.5 N HCl ve NaOH (karbonatsız)
- 6 N HCl (Sabit kaynama noktalı asit yeterlidir)
- Doymuş NaOH çözeltisi (karbonatsız)
- Damıtık Su (karbondioksitten arınmış)
- 1 No. Sofnol Kırmızısı veya doymuş p-nitrofenol çözeltisi
- Fenolftalein : % 50 alkol çözeltisinde % 1 oranında
- Mannitol veya gliserin, İndikatöre nötr (e)

2) Asitle Özümleme İşlemi :

5 gr. iyi öğütülmüş örnek 250 ml'lik bir balona konur ; 15-20 ml. 6 N HCl ve eşit hacimde su eklenir. Balona geri akışlı bir soğutucu bağlanır, Karışım kaynayan kadar ısıtılır ve 20-25 dakika kaynamaya bırakılır. Biraz soğuduktan sonra soğutucu tüpünden balona 75 ml su eklenir, çözelti karıştırılır, ve tekrar ısıtılarak 10-15 dak. kaynatılır. Balon tekrar saşumaya bırakılır, ve soğutucu tüpünden balona 50 ml. su eklenir. Soğutucu ayrılarak balon soğuk su banyosunda soğutulur. Daha sonra 250 ml çizgisine kadar su eklenir, ayrıca gerekirse dipte kalan katı maddenin hacmi kadar su daha konur 1 gr. kalıntı 0.5 ml. den biraz az bir hacim kaplar. Genellikle kalıntı çok az olduğundan ek olarak su konması gereksizdir. Üstteki berrak çözelti kuru bir filtreden geçirilerek temiz ve kuru bir behere boşaltılır. Bu süzüntüden kısımlar alınarak analiz yapılır. Süzüntünün 50 ml.si başta-ki bir gr. örnek maddeye eşdeğerdir.

3) Demir ve Alüminyumun Ayrılması

Demir ve alüminyum tuzları, çözeltileri birleştiginde soğuyum hidroksitle kantitalif olarak reaksiyona girerler. Demirin bağladığı asit NaOH ile nötrleştiginde hidroksit olarak tamamen çöker. Fazla alkalinin demir hidroksiti daha çok flokülant yapmaktan başka bir etkisi yoktur. Alüminyum pH 6 ile 7.5 arasında iken çöker, fakat daha fazla alkali, çözünebilen sodyum alüminatı oluşturur. Böylece, alüminyum tekrar çözeltiye geçer. Alüminyum, borik asitli çözeltilerden, polihidrik alkollerin ortamda olmadığı bir zamanda sodyum hidroksit ile kantitatif olarak çöktürülebilir. p-nitrofenol

indikatörü kullanıldığında, alüminyum çökmesi için uygun ortamda indikatör sarı renge döner. İndikatör demir ve alüminyumun bütün bağlı asitinin nötrleştiği noktayı belirler. Borik asit çözeltilerinin demir ve alüminyumdan arıtılmasında bu özellikten yararlanılır. Böylece çöktürmede Na_4OH kullanılarak, borik asit tayinini olumsuz yönde etkileyecek bir amonyum tuzunun ortama girmesi de önlenmiş olur. Karbonatın çözeltilen ayrılması hafif asitli ortamda çözeltili kaynatılarak sağlanır. Bu işlemden borik asit kaybını önlemek için beherin üstü kapalı tutulmalıdır.

Beherdeki borik asit çözeltilisine 3-4 damla 1 No. sofnol kırmızısı veya p-nitrofenol indikatörü eklenir. İndikatörün sarı rengi oluşuna kadar standart NaOH konur. Bu noktada bütün demir ve alüminyum çökecektir. Çözelti hafifçe ısıtılır ve birkaç dakika bekletilir. Çökmüş demir ve alüminyum hidroksit süzülerek ayrılır ve filtredeki çökelek sıcak suyla yıkanır. Süzüntü ve yıkama suları birleştirilerek borik asit titrasyonu için verilen yöntem uygulanır.

4. Çözeltilde Tutulan Borik Asitin Kazanılması :

Demir ve alüminyum hidroksit borik asitin fazla olduğu bir ortamdan çöktürüldüklerinde hissedilir miktarda borik asit taşır. Eğer çöktürülen hidroksit fazla miktarda ise, hassas sonuçlar için taşınan borik asitin geri kazanılması gerekir. Hidroksitler filtreye yeterinden fazla 6 N HCl eklenerek çözülür. Asitli çözelti sıcak yıkama sularıyla birlikte bir beher alınır, 3-4 damla 1 No. sofnol kırmızısı veya p-nitrofenol eklenir. Çözeltiye nötrleşmeye yaklaşana kadar damla damla NaOH çözeltisi eklenir. Daha sonra indikatörün sarı rengi kalana kadar 9.5 N NaOH damlatılır. Çözelti hafifçe ısıtılır ve birkaç dakika bekletilir. Demir ve alüminyum hidroksit süzülerek ayrılır. Filtre kağıdı ılık suyla yıkanır. Süzüntü 0.5 N HCl ile asitlendirilir. Çözelti sofnol kırmızısı veya p-nitrofenol indikatörüne göre damla damla NaOH eklenerek nötrleştirilir. Daha sonra borik asit tayini mannitol veya gliserinli (yaklaşık olarak 5 ml) ortamda fenolftalein indikatörü kullanılarak, NaOH ile titre edilerek yapılır. Bu titrasyonu ana çözeltilen ayrı yapımla zaman kazanılır.

5. Borik Asit Titrasyonu

Demir ve alüminyum çöktürüldükten/elde edilen süzüntü tekrar HCl ile asitlendirilir ve NaOH ile sofnol kırmızısı veya p-nitrofenolün sarı rengine kadar dikkatle nötrleştirilir. Bundan sonra 10 damla fenolftalein, 25-50 ml. nötr gliserin veya katı mannitol (titre edilecek borik asit miktarına göre) eklenir ve indikatörün pembe-kırmızı rengi kesinlikle belirene kadar standart alkali ile titre edilir. Bu borik asitin gerçek dönüm noktasıdır. (PH = 11).

Not: 1 ml 1 N NaOH (0.03482 gr. B_2O_3 'e) (sonra) (0.08184 gr. H_3BO_3 'e) eşdeğerdir. (veya 0.09539 gr. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)

EK C.

SUDA ÇÖZÜNMEYEN HAMADE ORANI TAYINI

Tüokal mineralinde suda çözünmeyen madde oranı aşağıdaki şekilde belirlenir:

1) Çözelti ve Hazırlanması:

Kolloidal durumdaki kilin çöktürülmesi için "Magnafloc" flokülant çözeltisi kullanılır. Sıcak suda jelaşınlaşan özel bir organik polimere ticari olarak "Magnafloc" denmiştir. 1 litre damıtık suya 2,5 gr. bu maddeden eklenerek elde edilen çözelti kil süspansiyonu için flokülant olarak kullanılır. Çözelti kullanılmadan taze hazırlanmalıdır.

2) Cihaz:

a) Mineralde çözünebilir maddeleri ayırmak için, kaynayan su banyosu.

b) Mineraldeki çözünmeyen maddeleri çöktürmek için santrifüj çöktürücü.

3) İşlem:

0.5 gr. kadar ince öğütülmüş mineral kuru ve tartılmış bir santrifüj tüpüne konur, 2.5 ml. flokülant eklenir. 15 ml. damıtık su konduktan sonra, tüpler kaynar su banyosunda 5 dakika bekletilir. Daha sonra, santrifüj çöktürücüde 1 dakika tutulur. Çözünmeyen madde çöktükten sonra berrak çözelti alınır. Yukarıdaki işlem 15 ml. damıtık su eklenerek 5 defa tekrarlanır. Tüp ve içindekiler 150°C'lık bir fırında 3 saat kurutulur, ve soğuduktan sonra tartılır.

EK D.

TINKALDE KRİSTAL SUYU TAYINI

Dehidrasyon denemelerinde alınan numunelerde uygulanmıştır.

İşlem: 1.00 g. nümune, sabit tartıya getirilmiş bir platin kroze konur, 800°C a ayarlanmış bir elektrik fırında değişmez sıcaklığa gelinceye kadar kızdırılır. (Yaklaşık 2 saat). Fırında kırdırmadan önce kroze, bir bünzen bek'i üzerinde bir kaç dakika ilk kızdırma işlemine tabi tutulur.

$$\% \text{ KRİSTAL Suyu} = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100$$

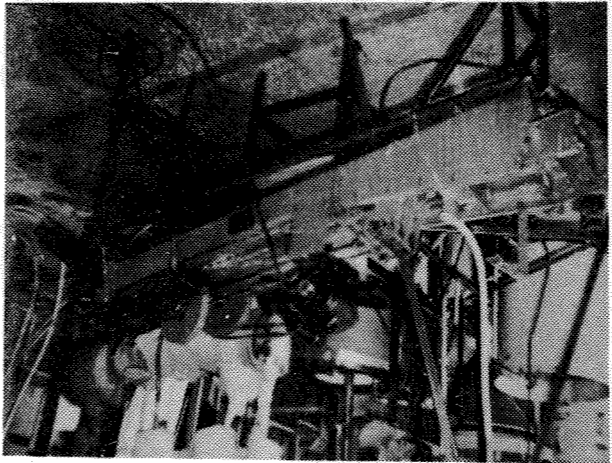
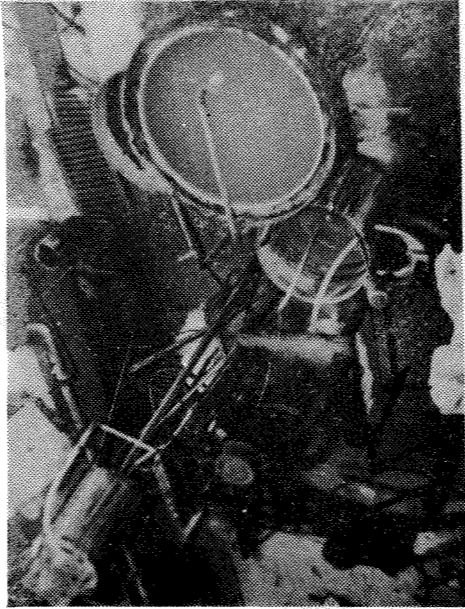
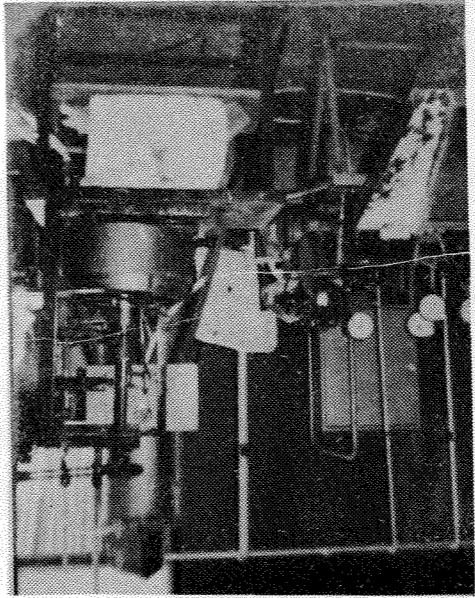
burada

m_1 = kızdırılmış numune ve kroze, g.

m_2 = Sabit tartılı kroze, g.

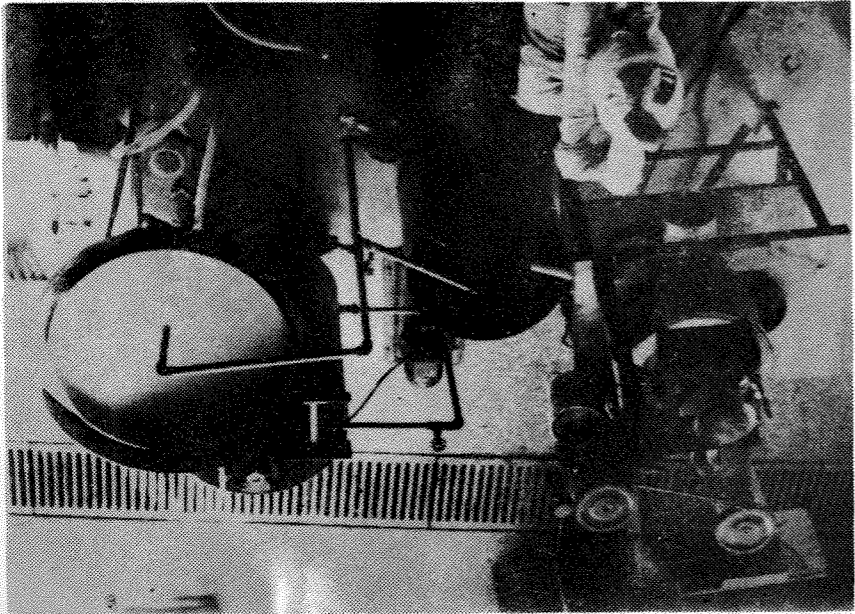
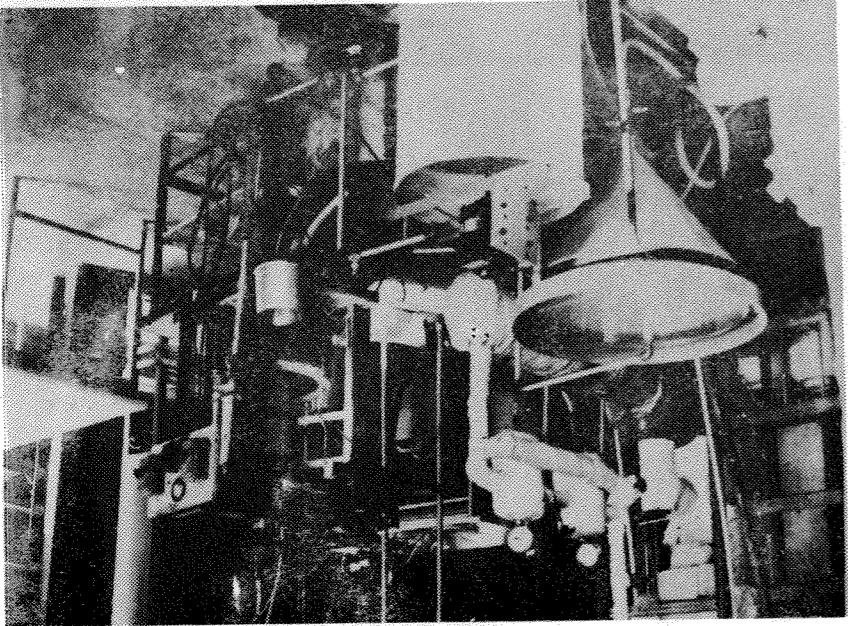
m = Numune, g.

LABAKLI AYIRICI PILOT TESISI



-41-

FIRCALI SIYIRICI PILOT TESISI



-40-

Yapıya göre
proje, her türlü
teknik ve diğer
malzeme miktarı 800 TL
Tutarı 1.000
Dolayısıyla

1.000 TL

1.000