

## Kolemanit ve Pandermit Minerallerinden Borik Asit Üretimi Boric Acid Production from Colemanite and Pandermite Minerals

T. Gedikbey, D. Şarda, E. Birlik  
Osmangazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 26480, Eskişehir

**ÖZET:**Bu çalışmada iki ayrı bor minerali, kolemanit ( $2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$ ) ve pandermit ( $4CaO \cdot 5B_2O_3 \cdot 7H_2O$ ) ile bunlardan elde edilen kalsine ürünlerin saf su ve farklı derişimli (0,025M; 0,05M; 0,075M) asetik asit, hidroklorik asit ve sülfirik asit çözeltilerindeki çözünürlükleri incelenmiştir. Doğal bor minerallerinin sulu ortamda çözünürlükleri kolemanit ve pandermit için sırası ile % 22,90 ve % 10,02 iken aynı bor mineralinin 500°C sıcaklıkta kalsine edilmesi durumunda da sulu ortamdaki çözünürlükleri sırası ile 52,34 ve 48,41 olarak belirlenmiştir.

**ABSTRACT:** In this work, two boron minerals; colemanite ( $2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$ ) and pandermite ( $4CaO \cdot 5B_2O_3 \cdot 7H_2O$ ) are studied as well as the solubility of calcined products derived from these minerals in pure water, acetic acid, hydrochloric acid and sulphuric acid solutions. The concentrations of acid solution were 0.025M, 0.05M and 0.075M for each acid. The solubilities of colemanite and pandermite in aqueous environment are detected as 22,09% and 10,02% respectively. The solubilities of colemanite and pandermite in water that these minerals were calcinated at 500°C are detected, as 52,34% and 48,41% respectively.

### 1. GİRİŞ

Yerkabuğunun yapısında % 0,001 oranında bulunan bora doğada serbest halde rastlanmaz. En yaygın bor bileşikler borik asit ve borun sodyum, kalsiyum ve magnezyum ile meydana getirdiği bileşiklerdir. Bor elementinin yeryüzündeki bilinen 100'e yakın bor mineralinden sadece 7 tanesinin ekonomik değeri vardır. Bunlar suda çözünebilen boratlar) boraks ve kernit, (suda çözünmeyen boratlar) kolemanit, uleksit ve pandermit, (magnezyum borat) borasit ve sassolit'tir. ( İzdar ve Köktürk, 1975).

Türkiye bor cevheri üretiminde, Dünyada A.B.D 'den sonra ikinci sırayı almaktadır. Türkiye'nin dünya bor üretimindeki yeri ve borun geniş kullanım alanı, son dönemlerde bu alandaki çalışmaların artışına sebep olmuştur (Gedikbey vd, 1978; Özcan vd,1986; Şarda, 1994; Sabah ve Yeşilkaya, 2000; Ediz ve Özdağ, 2002; Özdemir ve Kıpçak, 2003).

### 2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

#### 2.1 örnek

Kolemanit minerali Balıkesir-Bigadiç Bölgesi'nde bulunan özel sektöre ait Sırrı Yırcalı Ocakları'nda görevli mühendislerin refakatinde özenle temiz kristaller arasından seçilerek temin edilmiştir. Pandermit ise Susurluk ilçesi yakınındaki Sultan çayın mevkiinde bulunan ocaklardan toplanmıştır.

#### 2.2 Metod

##### 2.2.1. Kimyasal analiz

100 mesh tane boyutuna öğütülmüş örnekler 'asit ekstraksiyonu metodu' ile çözüldürülmüştür. Bu amaçla, 250mL'lik erlene yaklaşık 2,0g mineral, 15-20mL 6N HCl ve 15-20mL distile su konmuştur. Geri soğutucu altında manyetik kaşınıcı ısıtıcı üzerinde numune, tamamen

*T. Gedikbey, D. Şarda, E. Birlik*

çözünüceye kadar çözündürme yapılmıştır. Karışıma 50mL su ilave edilmiş ve 15-20dak bekletilmiştir. Karışım gözenek büyüklüğü en sık olan (Por no:4), 100°C'de sabit tartıma getirilmiş goche krozesinden süzümüştür. Süzüntü hacmi distile su ile 250mL'ye tamamlanmıştır. Goche krozesi ve katı etüvde 100°C sıcaklıkta 1 saat tutulmuştur. Kantitatif tartımı alınarak çözünmeyen katı miktarı belirlenmiştir. Çözeltiden 10mL alınarak bir polihidroksi kompleksleyici yanında, karbonat ihtiva etmeyen ayarlı NaOH çözeltisi ile titre edilerek içerdikleri B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yüzdeleri bulunmuştur. Kalsiyum oksit miktarları ise ayarlı EDTA çözeltisi ile yapılan volümetrik tayinlerle tespit edilmiştir. Numunelerdeki kristal suyu yüzdeleri ise, 600°C ye kadar ısıtılan kristallerin ağırlık azalmaları olarak tayin edilmiştir.

### 2.2.3. Bor minerallerinin dehidratasyon çalışmaları

Bor minerallerinin dehidratasyon çalışmalarında statik ve dinamik olmak üzere iki yöntemden yararlanılmıştır.

#### 2.2.3.1. Statik metod

100 mesh tane boyutuna öğütülmüş numuneler 100°C'den başlamak üzere 100-200 °C'deki çalışmalar etüvde, 300° C'den itibaren 50°C'lik artışlarla 500°C'ye kadar olan dehidratasyon çalışmaları fırında gerçekleştirilmiştir.

Çalışmalarda, sabit tartıma getirilip, kantitatif tartımı bilinen porselen krozeye kantitatif tartımı alınmış doğal cevherlerden yaklaşık 1,0g konularak cevher dehidratasyon sıcaklığında 2 saat süre ile bekletilmiştir. Kroze desikatörde soğutularak, kantitatif tartımı alınmıştır. Kantitatif tartım bulgularından ilgili sıcaklıkta % ağırlık kaybı değerleri hesaplanmıştır.

#### 2.2.3.2. Dinamik metod

100 mesh tane boyutuna öğütülmüş örneklerin D.T.A (diferiyansal termal analiz) eğrileri İstanbul Oniveritesi Kimya Fakültesi Sınai Kürsüsü'nde bulunan, otomatik rekoderli D.T.A cihazında gerçekleştirilmiştir. Örneklerin DTA eğrileri, hızı 10°C/dak olan cihazda, kızdırılmış TiO<sub>2</sub> referans maddesine karşı hava atmosferinde alınmıştır (Gedikbey,1979).

### 2.2.3.4. Çözündürme çalışmaları

Doğal ve kalsine edilmiş numunelerin çözündürülme çalışmaları 250mL balona, geri soğutucu altında gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla; balona yaklaşık 1,0g numune, üzerine 100mL distile su veya derişimi bilinen 100mL asit çözeltisi konulmuştur. Geri soğutucu takılıp, sistem manyetik karıştırıcın ısıtıcı üzerine yerleştirilmiştir. Karışım kaynama sıcaklığında 1 saat tutulmuştur. Çözündürme sonunda karışım goche krozesinden (por no:4) süzümüştür. Süzüntü hacmi 250mL'ye tamamlanmıştır. Süzüntüden 3 adet 10mL alınarak çözeltideki B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarı volümetrik yöntemle belirlenmiştir. Üç analiz ortalaması, çözünen B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarı olarak alınmıştır.

Çözündürme çalışmalarında distile su, sülfürik asit, hidroklorik asit ve asetik asitin sulu çözeltileri çözücü olarak kullanılmıştır. Her biri asit türü için 0,025; 0,05 ve 0,075M derişimli çözeltiler kullanılmıştır. İki farklı mineralin doğal ve farklı sıcaklıklarda hazırlanmış kalsine edilmiş örnekleri ile çözündürme çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

## 3.DENEYSEL BULGULAR

### 3.1. Kimyasal analiz

Çalışmalarda kullanılan bor numunelerinin kimyasal bileşimleri Çizelge. 1. 'de verilmiştir.

Çizelge. 1. Bor minerallerinin (%) kimyasal bileşimi

Bileşen	Bor minerali			
	Denel	Teorik	Denel	Teorik
	Kolemanit		Pandermit	
CaO	27,22	27,28	32,2	32,11
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50,78	50,81	49,69	49,84
H <sub>2</sub> O	21,99	21,91	18,10	18,05
Katı	0,01	-	0,01	-

### 3.2. Bor minerallerinin dehidratasyon çalışmaları

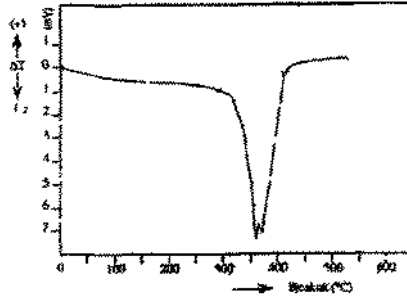
Değişik sıcaklıklarda dehidratasyona uğratılmış kolemanit ve pandermit numunelerinde yüzde ağırlık azalmaları, kristal suyu kayıpları değerleri

tesbit edilmiş olup, bu değerlere ilişkin bulgular Çizelge 2. de ve bu minerallere ait DTA eğrileri Şekil 1. ve Şekil 2 de verilmiştir.

Bor minerallerinin statik kızdırma kayıplarının kalsinasyon sıcaklığı ile değişimi D.T.A diyagramlarında gözlenen endotermik bozunmalara uyumlu olarak gerçekleşmektedir.

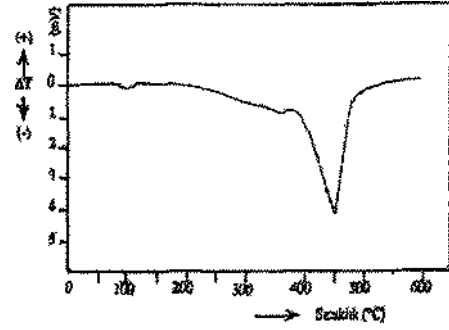
Çizelge 2. Bor mineralleri için kızdırma kaybının (%) kalsinasyon sıcaklığı ile değişimi

Kalsinasyon sıcaklığı (°C)	Bor minerali			
	Kolemanit		Pandermit	
	H <sub>2</sub> O mol	%Ağ. Azal.	H <sub>2</sub> O mol	%Ağ. Azal.
100	0,06	0,25	0,11	0,28.
* 150	0,15	0,64	0,28	0,73
200	0,17	0,76	0,80	2,07
250	0,20	0,88	1,14	2,94
300	0,37	1,63	1,60	4,12
350	0,41	1,81	2,37	6,11
400	1,19	5,20	2,97	7,67
450	4,60	20,14	3,96	10,23
500	4,85	21,24	6,89	17,76



Şekil 1 Kolemanit mineralinin D.T.A eğrisi

Kolemanit minerali için 350°C kadar kızdırma kaybı ağırlıkça %2 nin altında kalmaktadır. Etkin ve hızlı ağırlık kaybı endotermik bozunma sıcaklık bölgesinde (400-450 C) gerçekleşmektedir. 500°C sıcaklıkta mineral yapıdaki suyun hemen hemen tamamına yakını (ağırlıkça % 21,24; 4,85) yapıyı terk etmektedir.

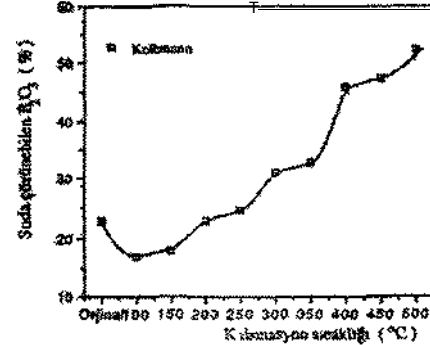


Şekil 2. Pandermit mineralinin D.T.A eğrisi

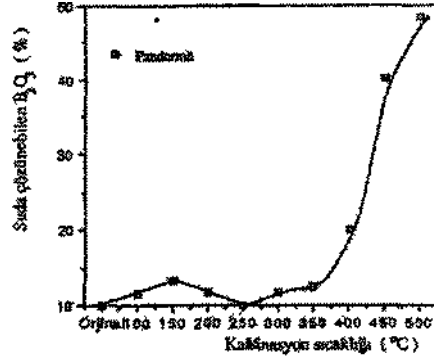
Kolemanit ile aynı grupta bulunan pandermit kızdırma kaybının kalsinasyon sıcaklığı ile değişimi kısmen farklı bulunmuştur. 150°C sıcaklıktan sonra artırımlan her sıcaklık için etkili kızdırma kaybı bulunmuştur. 150-400°C sıcaklık aralığında yapı suyunun yansına yakını (3mol) uzaklaşmakta, 450°C'nin üzerinde ise yapı suyu daha bazı olarak yapıyı terk etmektedir. 500°C de suyunun tamamına yakını uzaklaştığı için bu sıcaklıkta dehidratize ürün hazırlanabilecektir.

### 3.3. Çözündürme Çalışmaları

Orijinal ve belirli sıcaklıklarda dehidratasyona uğratılmış kolemanit ve pandermit numuneleri ile değişik çözücülerde çözündürme çalışmaları yapılmıştır. Şekil 3. ve Şekil 4 kolemanit ve pandermit minerallerinde %B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarının kalsinasyon sıcaklığı ile değişimi göstermektedir.



Şekil 3. Kolemanitte sulu ortama alınabilen % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarının kalsinasyon sıcaklığı ile değişimi



Şekil 4. Pandermitte sulu ortama alınabilen % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarının kalsinasyon sıcaklığı ile değişimi.

Kolemanit dehidratasyonun 450°C sıcaklıkta büyük oranda tamamlandığı dikkate alınır, dehidratize kolemanit ürün kullanılması durumunda sulu ortama alınabilen B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarı orijinal cevhere göre 2 kat daha fazla olduğu belirlenmiştir.

andermit minerali için sulu ortama alınabilen % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarı, mineralin 350°C'den daha düşük sıcaklıklarda kalsinasyonunda hissedilir bir değişim olmamaktadır. 400°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kalsine edilmesi durumunda sulu ortama alınabilen B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarı hızla artmaktadır.

Asetik asit, hidroklorik asit ve sülfirik asitin her biri için 0,025; 0,05 ve 0,075M sulu çözeltileri kullanılarak orijinal ve kalsine edilmiş bor minerallerinin çözündürülmesinde çözelti fazına alınabilen % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarları kolemanit için Çizelge 3'te, pandermit için Çizelge 4'te verilmiştir.

Çizelge 3 incelendiğinde her üç asit içinde çözünürlüğün termal işlem sıcaklığı ile değişiminde 100°C ve 400-500°C sıcaklık bölgelerinde maksimum, 200°C civarında ise minimum olduğu gözlenmektedir. Ayrıca orijinal kolemanit mineralinin asit çözeltilerindeki çözünürlüğü asit derişiminin artışı ile artmaktadır.

Çizelge 3. Kolemanit minerali çözünürlüğünün asit türü, asit derişimi ve kalsinasyon sıcaklığı ile değişimi

Kalsin. Sıcak.	CH <sub>3</sub> COOH			in	HCl		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
	cs 0 2	0	0 2		§ 2	π 0 2	m 0 2	π 0 2	
Orijinal	32,720	49,081	71,981	35,981	52,341	79,608	62,971	90,515	97,273
100	34,125	52,562	73,621	37,527	54,128	80,162	65,286	94,882	98,162
150	31,125	49,22	70,341	31,690	52,211	71,981	63,400	91,602	95,915
200	29,221	45,459	68,701	30,849	54,128	68,701	58,442	86,702	94,657
250	34,045	47,561	68,701	32,438	55,142	71,981	60,00	89,982	97,316
300	37,013	54,723	70,895	35,400	57,931	76,882	62,772	94,329	98,172
350	57,230	58,797	72,981	50,086	58,824	78,522	68,369	94,882	96,984
400	60,418	65,330	86,702	54,868	68,246	81,802	77,557	91,602	93,068
450	61,293	66,691	88,342	55,826	70,553	82,888	69,975	90,515	78,396
500	64,368	67,424	89,982	49,615	68,700	82,335	69,244	89,982	77,596

Çözünürlüğün asit derişimi ile arüşü asetik asit ve hidroklorik asit için „sürekli olmaktadır. Mono asitler için her derişimi ile artışı çözünürlüğün %50 daha fazlaşmasını sağlamakta, maksimum çözünme verimi; asetik asit için %72, hidroklorik asit için %80'e ulaşmaktadır.

Çizelge 4 incelendiğinde ise en düşük çözünme 150°C sıcaklıkta hazırlanan örnekte gerçekleşirken

en yüksek çözünmenin gerçekleştiği kalsinasyon sıcaklığı asit türü ve derişiminden etkilenmektedir. Çözünürlük asetik asit çözeltileri için kalsinasyon sıcaklığının artışı ile sürekli artarken, hidroklorik asit için 450°C de maksimum değerine ulaşmaktadır. Sülfirik asit çözeltisi için maksimum çözünürlüğün elde edildiği kalsinasyon sıcaklığı, asit derişiminin artışı ile düşmektedir. Yüksek derişimli sülfirik asit çözeltilerinde 300°C

üzerindeki kalsinasyonlarda çözünürlük etkili bir şekilde azalarak, orijinal mineral çözünürlüğü altına düşmektedir.

Çizelge 4. Pandermit minerali çözünürlüğünün asit türü, asit derişimi ve kalsinasyon sıcaklığı ile değişimi

Kalsin. Sıcak.	CH <sub>3</sub> COOH			HCl			H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
	0,025 M	0,05 M	0,075 M	0,025 M	0,05 M	0,075 M	0,025 M	0,05 M	0,075 M
Orijinal	27,784	40,876	45,281	32,540	41,733	61,209	52,580	91,794	94,455
100	26,693	39,947	43,984	24,125	40,060	59,427	51,588	78,447	93,467
150	24,969	33,146	42,687	23,198	39,947	58,427	46,986	70,100	90,141
200	24,909	33,787	43,984	23,696	40,060	59,527	49,091	71,774	94,016
250	26,501	37,260	45,281	24,301	42,313	60,080	50,151	80,120	93,972
300	28,505	39,066	46,240	26,133	42,242	61,080	50,540	90,141	93,457
350	29,780	40,742	46,562	26,637	42,313	63,445	50,671	78,447	89,341
400	30,832	45,205	49,156	32,358	46,248	65,209	50,867	76,774	86,315
450	45,448	50,446	54,328	49,456	64,446	75,120	59,956	75,120	86,187
500	56,285	61,791	62,093	48,059	60,414	70,100	59,038	71,774	81,011

#### 4. SONUÇLAR

Bor mineralleri ağırlık kaybının termal işlem sıcaklığı ile değişimi, mineralin D.T.A diyagramlarında belirlenen termal reaksiyonlara uyumlu olarak gerçekleşmektedir. Termal bozunma tepkimesinin gerçekleştiği sıcaklık bölgelerinden daha düşük sıcaklıklar için ağırlık kaybı kolemanit için ihmal edilecek kadar gerçekleşirken, pandermit için etkin bir oranda gerçekleşmektedir.

Aynı grupta yer alan kolemanit ve pandermit aynı sıcaklık bölgelerinde sırası ile 350-450 °C ve 380-500°C aralığında bozunmaktadır.

Bor minerallerinin termal bozundurmaya uğratılıp dehidratize hale getirilmesi durumunda sulu ortamdaki çözünürlükleri etkili bir şekilde artmaktadır. Kolemanit ve pandermit minerallerinin asitli ortamdaki çözünürlüğü termal işlem sıcaklığı ile önce düşmesine karşın tam dehidratize edilmesi durumunda ulaşılan çözünürlük değerleri orijinal mineral çözünürlüğünden daha yüksektir. Dehidratize olması durumunda çözünürlükteki artış asetik asit ve hidroklorik asitli çözeltilerde daha etkili olmaktadır. Bu durum asit türünden çok çözeltilerdeki asit miktarının stokiometrik orandan daha düşük olmasından kaynaklanmaktadır.

#### KAYNAKLAR

- Gedikbey, T., Gülensoy, H., Civelekoęlu, H., 1978, *Türkiyedeki çeşitli bor cevherleri ile bunlardan özellikle borik asit üretimi konusundaki alternatiflerin deęerlendirilmesi*, Kimya ve Sanayi, C.XXVI, S.113-114,13-25.
- Gedikbey, T., 1979, *Çeşitli bor minerallerinin kalevi çözeltilerdeki çözünürlüklerinin incelenmesi ve aynı minerallerden sodyum karbonat ve sodyum bikarbonata çeşitli temperatürlerde katı fazda boraks oluşmasının incelenmesi*, Doktora tezi, K.T.Ü., 65s.
- Ediz, N., Özdağ, H., 2002, *EtiborA.Ş. Kirka boraks işletmesi Tinkal Cevheri ve Atıklarının Doğrudan Zenginleştirilmesi*, Turkish J. Eng. Env. Sci. 26,107-116.
- İzdar, E. , Köktürk, U.; 1975, *Türkiye'de borat yataklarının jeolojisi ve yeni saha potansiyelleri ile ilgili bazı görüşler*, Türkiye madencilik bilimsel ve teknik 4. Kongresi, Maden Mühendisliği Odası,411-434
- Özcan, E., Bayat, C. ve Zeki, A.,1986, *Etibank boraks fabrikası atıklarından ham boraks, saf boraks, borik asit, perborat üretim şartlarının*

T. Gedikbey, D. Şarda, E. Birtik

*araştırılması*, Kimya ve Sanayi, C:30, S: 147-148,89-99.

Özdemir, M., Kıpçak, t., 2003, *Boron Recovery from Borax Sludge*, Boron Industrial Waste, by Solid-Liquid Extraction, Ind. Eng. Chem. Res. ,42, 5256-5260.

Sabah, E., Yeşilkaya, L., 2000, *Farklı tipte polimerlerle Kırka boraks işletmesi tıkal konsantratörü atıklarının çökme davranışlarının incelenmesi*, Cevher Hazırlama ve Zenginleştirme Derneği ayını, Sayı:3, İzmir: 1-12.

Şarda, D., 1994, *Bor minerallerinden borik asit üretimi*, OGÜ Fen bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.