

Uleksit ve Tünellit Mineralinden Borik Asit Üretimi Boric Acid Production from Uleksite and Tunellite Minerals

T. Gedikbey, D. Şarda, E. Birlik

Osmangazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 26480, Eskişehir

ÖZET: Bu çalışmada iki ayrı bor minerali, uleksit ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$), ve tünellit ($\text{SrO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ile bunlardan elde edilen kafeine 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 tünellit ve uleksit için sırası ile %46,52-ve %61,15 iken aynı bor mineralinin 500°C sıcaklıkta kalsitle edilmesi durumunda da sulu ortamdaki çözünürlükleri sırası ile 81,50 ve 55,19 olarak belirlenmiştir.

ABSTRACT: In this work, two boron minerals; tunellite ($\text{SrO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) and uleksite ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$) 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 tunellite and uleksite in aqueous environment are detected as 46,52% and 61,15% respectively. The solubilities of tunellite and uleksite in water that these minerals were calcinated at 500°C are detected, as 81,50% and 55,19% respectively.

1. GİRİŞ

Periyodik cetvelin üçüncü grubunun başında yer alan bor, oksijene olan yüksek ilgisi nedeniyle doğada serbest halde bulunmaz. Alkali ve toprak alkali elementlerin boroksidhidratlan halinde bulunur (Greenwood and Thomas, 1973).

Bor, cam seramik, tarım, metalürji, nükleer sanayi gibi çok değişik alanlarda kullanım alanına sahiptir.

Türkiye, büyük stratejik öneme sahip doğal bir kaynak olan bor yataklarının %64'üne sahiptir (Eti Holding A.Ş., 2000). Tinkal ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), kolemanit ($2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ve uleksit ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$) ekonomik değerleri olan bor cevherlerimizdir.

Bor maden rezervleri ve kalitesi yüzünden monopol durumda olan Türkiye bor madenleri, bor mineralleri üzerindeki çalışmalarını arttırmaktadır

(Hevlacı,1984; Kayadeniz vd, 1985; Akyol, 1990; Şarda,1994; Kavas ve Emrullahoğlu, 1999).

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1 Örnek

Uleksit mineralleri Balıkesir-Bigadiç Bölgesi'nde bulunan özel sektöre ait Sim Yırcah Ocaklarında görevli mühendislerin refakatinde özenle temiz kristaller arasından seçilerek teinin edilmiştir. Tünellit minerali Eskişehir-Kırka Bölgesi'ndeki öcenoluk mevkiinden, işletmelerde görevli maden mühendisleri yardımıyla, tinkal ocaklarından seçilmiştir.

2.2 Metod

2.2.1. Kimyasal analiz

100 mesh tane boyutuna öğütülmüş örnekler 'asit ekstraksiyonu metodu ile çözümlenmiştir. Bu

T. Gedikbey, D. Şarda, E. Birlik

amaçla, 250mL'lik ertene yaklaşık 2,0g mineral, 15-20mL 6N HCl ve 15-20mL distile su konmuştur. Geri soğutucu altında manyetik kaştıncılı ısıtıcı üzerinde numune, tamamen çözüneceye kadar çözdürme 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 süzölmüştür. Süzöntü 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 B₂O₃ yüzdeleri bulunmuştur. Kalsiyum ve stronsiyum 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 mialerinin dehidratasyon çalışlarında statik ve dinamik olmak üzere iki yöntemden yararlanılmıştır.

2.2.3.1. Statik metod

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

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

2.2.3.2. Dinamik metod

100 mesh tane boyutuna öğütölmüş örneklerin D.T.A (diferiyansal termal analiz) eğrileri İstanbul Üniveristesi Kimya Faköltesi Sınai Kürsüsünde

bulunan, otomatik rekoderli D.T.A cihazında gerçekleştirilmiştir. Örneklerin DTA eğrileri, hızı 10°C/dak olan cihazda, kızdırılmış TiO₂ referans maddesine karşı hava atmosferinde alınmıştır (Gedikbey, 1979).

2.2.3.3. Çözdürme çalışmaları

Doğal ve kalsine edilmiş numunelerin çözdürölme çalışmaları 250mL balonsa, 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 kaştıncılı ısıtıcı üzerine yerleştirilmiştir. Karışım kaynama sıcaklığında 1 saat tutulmuştur. Çözdürme sonunda karışım goche krozesinden (por no:4) süzölmüştür. Süzöntü hacmi 250mL'ye tamamlanmıştır. Süzöntüden 3 adet 10mL alınarak çözeltideki B₂O₃ miktan volümetrik yöntemle belirlenmiştir. Üç analiz ortalaması, çözünen B₂O₃ miktan olarak alınmıştır.

Çözdürme çalışlarında distile su, sülfirik asit, hidroklorik asit ve asetik asitin sulu çözeltileri çözücü olarak kullanılmıştır. Her bri asit türü için 0,025; 0,05 ve 0,075M derişimli çözeltiler kullanılmıştır. Dört farklı mineralin doğal farklı sıcaklıklarda hazırlanmış kalsine edilmiş örnekleri ile çözdürme çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

3.DENEYSSEL 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
	Uleksit		Tünellit	
Na ₂ O	7,68	7,65		
CaO	14,10	13,84		
SiO			27,10	26,94
B ₂ O ₃	42,60	42,95	54,05	54,32
H ₂ O	35,60	35,56	18,84	18,74
Kau	0,02	-	0,01	-

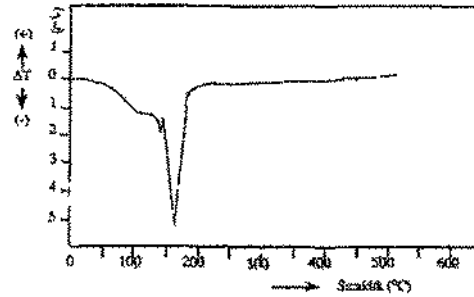
3.2. Bor minerallerinin dehidratasyon çalışmaları

Değişik sıcaklıklarda dehidratasyona uğratılmış uleksit ve tünellit numunelerinde yüzde ağırlık azalmaları, kristal suyu kayıplan 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 kayıplanın 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

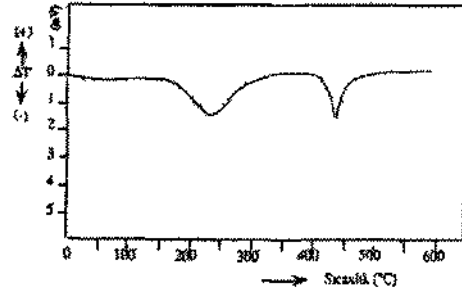
Kalsinasyon sıcaklığı (°C)	Bor minerali			
	Uleksit		Tünellit	
	H ₂ O mol	%Ağ. Azal.	H ₂ O mol	%Ağ. Azal.
100	3,68	8,18	0,10	0,45
150	3,16	11,46	0,82	3,84
200	12,26	27,26	1,66	7,76
250	13,16	29,25	2,41	11,28
300	16,61	30,26	2,64	12,37
350	14,39	32,00	2,80	12,87
400	14,87	33,06	3,11	14,59
450	15,45	34,35	3,73	17,47
500	15,47	34,43	3,73	17,74



Şekil 1. Uleksit mineralinin D.T.A eğrisi

Uleksitin bozunması 150°C sıcaklıkta başlayıp 200°C sıcaklıkta büyük oranda tamamlanmaktadır. 250°C 'ye kadar 16 mol suyunun 13 molü minerali terk etmektedir. Kalan 3 mol su, arttırılan sıcaklığa göre daha yavaş olarak minerali terk etmektedir. 500°C sıcaklıkta yapı suyunun tamamına yakını mineralden uzaklaşmaktadır.

Tünellit minerali için kalsinasyon sıcaklığının bağlı olarak kızdırma kaybı, D.T.A bulgularına uyumlu olarak, iki kademe gerçekleşmektedir.



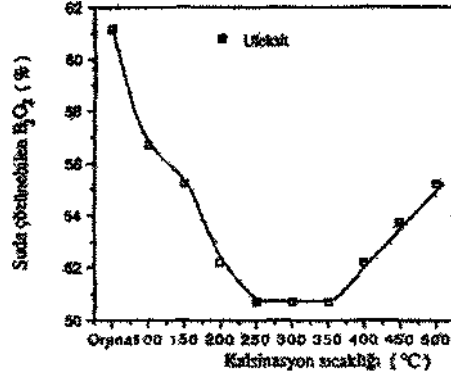
Şekil 2. Tünellit mineralinin D.T.A eğrisi

Birinci kademe kızdırma kaybı 300 °C sıcaklıkta, toplam 4 mol yapı suyunun 2,5 molü yapıyı terk etmesi ile tamamlanmaktadır. İkinci kademe bozunma 400 °C sıcaklıkta başlayıp 500 °C sıcaklıkta tamamlanmaktadır. Kalan yapı suyunun 1,5 molü bu kademe minerali terk etmektedir ve dehidratize ürün elde edilmektedir.

3.3. Çözündürme Çalışmaları

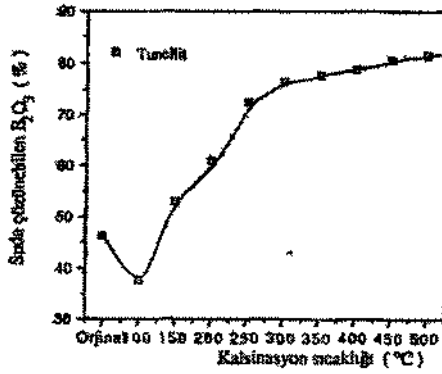
Orijinal ve belirli sıcaklıklarda dehidratasyona uğratılmış uleksit ve tünellit numuneleri ile değişik çözücülerde çözündürme çalışmaları yapılmıştır. Şekil 3. ve Şekil 4 uleksit ve tünellit minerallerinde %B₂O₃ miktarının kalsinasyon sıcaklığı ile değişimi göstermektedir.

Uleksit mineralindeki B₂O₃ ün sulu ortamda çözünürlüğü, mineralin kalsine edilemesi durumunda azalmaktadır. Mineral dehidratasyon tepkimesinin tamamlandığı 250-350°C sıcaklık aralığında çözünme minimum değere inmektedir.



Şekil 3. Uleksitte sulu ortama alınabilen % B₂O₃ miktarının kalsinasyon sıcaklığı ile değişimi

Uleksit mineralinde mevcut olup 400 °C'ye kadar yapıyı terk etmemiş son yapı sularının uzaklaştırılması ve dehidratize ürün haline getirilmesi durumunda (400-500°C arası) suda çözünür B₂O₃ miktarı artmasına rağmen orijinal mineral için suda çözünür B₂O₃ miktarına ulaşmamaktadır.



Şekil 4. Tünellitte sulu ortama alınabilen % B₂O₃ miktarının kalsinasyon sıcaklığı ile değişimi

Tünellit minerali için suda çözünür B₂O₃ miktarı, kalsinasyon sıcaklığının artışı ile artmaktadır. Tünellit dehidratasyon bozunma tepkimesinin I. kademesi tamamlandığında (300°C) çözünme maksimumuna ulaşmaktadır. U. Kademe bozunma tepkimesi suda çözünür B₂O₃

miktarını nisbi olarak arttırıyor ise de I. kademe bozunma tepkimesi kadar etkili rol oynamamaktadır. Tam dehidratize ürün haline getirilmiş örneğin çözündürülmesi durumunda, orijinal örneğe göre çözünme verimi %75 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 % B₂O₃ miktarları uleksit için Çizelge 3'te, tünellit için Çizelge 4'te verilmiştir.

Çizelge 3'den görüleceği gibi uleksit mineralinin asit çözeltilerindeki çözünürlüğü, mineralin termal işlem görmesi durumunda azalmaktadır. En büyük nisbi azalma, uleksit mineralinin termal bozunma tepkimesinin gerçekleştiği 150-200 °C aralığında termal işlem uygulanmasında gerçekleşmektedir. Bu sıcaklıktan daha yüksek sıcaklıklarda bozunduran uleksit çözünürlüğü genelde azalmaya devam etmiştir. Asetik asit için en düşük çözünürlük 400 °C (0,025M ve 0,05M çözeltiler için) veya 350 °C (0,075M çözeltiler için) sıcaklıkta gerçekleşmektedir. 0,075M çözeltide kısmen etkin olmak üzere daha yüksek sıcaklık termal işlem uygulanmasında çözünürlük artmıştır, fakat orijinal mineral çözünürlüğü altında gerçekleşmiştir-.

Kuvvetli asitler, hidroklorik asit ve sülfirik asit kullanılması da düşük derişimli çözeltilerde (0,025M) çözünürlük termal işlem sıcaklığı ile sürekli azalırken, derişim arttıkça (0,075M HCl ve 0,05 M H₂SO₄) 300°C sıcaklıkta en düşük çözünürlük gerçekleşmekte, daha yüksek termal işlem uygulamasında çözünürlük artarak orijinal mineral çözünürlüğü değerine ulaşmaktadır.

Çizelge 4'e göre asetik asit için çözünürlük, birinci kademe termal bozunma sıcaklığına (150 °C) kadar azalmakta ve minimum değere indikten sonra birinci kademe termal bozunma ile hızla artmaktadır. Birinci kademe termal bozunma tamamlandıktan sonra (300-350 °C) sonra termal işlem sıcaklığı ile çözünürlük aşırı değişmemektedir.

Hidroklorik asit çözeltilerindeki çözünürlük termal işlem sıcaklığı ile önce azalmakta, 300-350 °C için minimum değerine ulaştıktan sonra ikinci kademe

termal bozunmanın gerçekleştiği sıcaklık bölgesinde (450 °C) hızla artmaktadır. Dehidrasyonun tam gerçekleşmesi durumunda çözünürlük artmasına rağmen orijinal mineral çözünürlüğüne ulaşamamaktadır.

indikten sonra ikinci kademe bozunma sıcaklığına yakın sıcaklıklarda (350-400 °C) tekrar artış elde edilmiştir. Termal işlem görmüş tünellit minerali çözünürlüğü genelde, orijinal mineral çözünürlüğünden daha küçüktür.

Sülfirik asit çözeltilerinin kullanılması durumunda da termal işlem sıcaklığı ile çözünürlük önce azalmış ve 200-250 °C için minimum değere

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

Kalsin. Sıcak.	CH ₃ COOH			HCl .			H ₂ SO ₄		
	es		0 2	es			es	»o	
	0 2	0 2	0 2	0 S	0 2	0 2	0 2	0 2	0 2
Orijinal	67,873	68,612	74,594	70,453	76,716	78,018	70,108	73,099	74,594
100	66,049	65,762	71,603	62,747	70,453	74,594	65,083	70,108	64,388
150	65,083	64,725	68,612	59,675	68,509	71,603	60,753	69,612	63,401
200	53,171	53,171	67,135	49,908	61,847	70,108	50,996	68,612	54,103
250	51,185	52,779	64,144	49,082	60,517	69,621	49,962	68,612	53,171
300	48,900	52,029	62,648	48,900	60,349	59,675	49,082	67,610	52,779
350	47,937	50,729	62,648	47,175	59,927	69,621	47,677	68,612	51,709
400	44,639	48,970	65,639	45,440	58,262	71,603	44,945	71,603	49,939
450	47,509	49,864	67,135	44,574	60,418	74,594	44,575	71,603	49,473
500	48,918	49,939	68,612	43,046	60,652	74,594	45,492	73,099	50,868

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

Kalsin. Sıcak.	CH ₃ COOH			HCl			H ₂ SO ₄		
	es	S	0 2	es			»s		0 2
	0 2		0 2	0 2	0 2		es		0 2
Orijinal	49,156	71,156	75,890	77,625	87,571	97,031	77,625	80,203	82,103
100	46,034	69,638	75,031	68,293	8,671	87,968	75,983	77,625	80,203
150	41,390	62,208	69,859	64,442	83,656	85,018	70,909	76,328	79,841
200	58,505	64,256	78,906	63,906	82,343	82,375	68,622	75,890	79,360
250	59,670	69,638	80,203	64,395	80,354	81,500	67,142	77,625	79,243
300	66,890	71,613	81,062	65,603	80,487	81,500	66,641	78,906	77,091
350	67,785	72,241	81,500	66,301	75,382	80,203	65,194	78,906	76,902
400	69,409	72,921	82,359	68,293	78,763	82,796	65,006	80,203	73,481
450	69,611	74,466	82,796	74,206	79,017	87,968	63,864	78,906	71,847
500	70,242	76,960	84,093	72,279	80,661	87,968	63,528	77,625	70,272

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 bölgesinden daha düşük sıcaklıklar için ağırlık kaybı tünellit için etkin bir oranda gerçekleşmektedir.

Bor minerallerinin kafeine edilmesi durumunda asitli ortamdaki çözünürlükleri asit türü, asit

T. Gedikbey, D. Şarda, E. Birlik

derişimi, termal işlem sıcaklığı ve bor mineral türüne göre değişebilmektedir. Uleksit minerli için daha etkin olmak üzere uleksit ve tünellit mineralinin dehidratize edilmesi asit çözeltilerindeki çözünürlüğünün azalmasına neden olmaktadır. Tam dehidratize mineral çözünürlüğü, orijinal mineral çözünürlüğünden daha düşüktür.

KAYNAKLAR

Akyol, E. ve Akgün, F., 1990, *Bigadiç, Kestelek, Emet ve Kırka boratları neojen tortularının palinolojisi*, MTA dergisi, 111,165-173.

Eti Holding A.Ş. 2000. 2000 Yılı Aralık Ayı Rezerv Bilgileri.

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.

Greenwood, N. N., Thomas, B. S., *The Chemistry of boron*, Oxford, Pergamon Pres, 1973, 666-669.

Helvacı, C., 1984, *Ocurrence of pure borate minerals: Veatchite A, tunellite, teruggite and cahnite in the Emet borate deposit, Turkey*, Mineral Deposita, 19,217-226

Kavas, K., EmruUahoglu, Ö.F., 1999, *Seydişehir kırmızı çamuru ve Kırka bor atıklarının endüstriyel hammadde olarak kullanımı*. 1.Batı Anadolu Hammadde Kaynakları Sempozyumu. TMMOB Jeoloji Mühendisler Odası İzmir, 216-225.

Kayadeniz, I., Gülensoy, H., Yusufoglu, I., 1985, *Arsenikli kolemanit cevherindeki arseniğin kalsinasyon yöntemi ile giderilmesi*, İ.Ü, Kimya Fakültesi, 629-642

Şarda, D., 1994, *Bor minerallerinden borik asit üretimi*, Yüksek Lisans tezi, OGÜ, 99s.