

ARSENİKLİ KOLEMANİT CEVHERİNDEN BORAKS ÜRETİMİ

Ahmet SAKARYA, Ali Osman AYDIN

Özet- Ülkemiz rezerv yönünden ve üretim kapasitesi bakımından en önemli kolemanit işletmesi Kütahya ilinin Emet bölgesinde bulunmaktadır. Cevher kolemanit ve üleksit içerirken, hissedilir oranda orpiment (As_2S_3) ve realgar (As_2S_2) şeklinde arsenik içermektedir. Bu çalışmada adı geçen bölgeye ait kolemanit cevherlerinden en fazla arseniğe sahip olanları alınarak boraks üretim çalışmaları yapılmıştır. Kolemanit, sodyum karbonat ve sodyum bikarbonat karışımı ile muamele edilerek boraks üretilmiştir. Çalışmalar sonunda özellikle arsenikli olanların seçilerek toplandığı kolemanit cevherinde toplam arsenik miktarının %0,05 dolayında olduğu bulunmuştur. Bu arseniğin üretilen boraksa ise ancak %0,22 oranında geçtiği tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Kolemanit, Boraks, Arsenik

Abstract- In Turkey, the most important colemanite plant concerning reserve and production capacity locates in Emet region of Kütahya. The reserve of the region is nearly 105 million ton. The ore contains colemanite (As_2S_3) üleksit and arsenic. Comparing to others arsenic exists in a lesser degree in forms of orpiment (As_2S_3) and realgar (As_2S_2).

In this study, it has been tried to manufacture borax which has the highest degree of colemanite. The source of the colemanite was Emet.

Borax was produced by making a hybrid of colemanite with the complex of sodium karbonat (Na_2CO_3) and Sodyum bi karbonat ($NaHCO_3$).

One of the main conclusion of this study is that, the highest rate of the arsenic in the colemanite the highest degree is about %0,05. Only %0,22 of this arsenic could be transferred into the manufactured borax is another outcome of this thesis.

Keywords: Colemanite, Borax, Arsenic

Önemli derecede ihraç potansiyeline sahip bu cevherdeki arseniğin uzaklaştırılması konusunda bir çok araştırmalar yapılmıştır. Yapılan bir çalışmada arsenik içeren Emet kolemanit cevherleri 350-450°C arasındaki sıcaklıklarda ve 20 mm Hg basıncı altında kalsine edilerek, arsenik bileşikleri % 100 oranında kolemanitten uzaklaştırılarak bir toplama kabında yoğunlaştırılabileceği ortaya konmuştur[7]. Gene kolemanit cevherleri üzerinde yapılan çalışmada, özellikle realgar ve orpiment halinde bulunabilen arsenik bileşiklerinin bir akışkan yataklı kalsinasyon cihazında arıtılması konusu incelenmiştir. 400°C yatak sıcaklığında, yarı indirgen atmosfer altında geliştirilen deneylerde cevherde bulunan arseniğin %95,5'i kadarının giderilebildiği ortaya konmuştur[8,9].

Bu çalışmada Emet-Hisarçık bölgesinden getirilen arsenikli kolemanit cevherleri üzerine çalışılmıştır.

Cevherdeki arseniğin hazırlanan boraks ürünlerine hangi oranlarda geçebileceğini araştırmak çalışmanın amacını oluşturmuştur. Böylece Türkiye'nin en önemli ihraç mallarından olan kolemanit cevherindeki arsenik konusuna açıklık getirilmeye çalışılmıştır.

II.MATERYAL VE METOD

Numunelerin Temini Ve Hazırlanması

Cevher örnekleri Emet-Hisarçık bölgesinde bulunan ve açık ocak şeklinde işletilen kolemanit ocağından alınmıştır. Özellikle arsenikli olanları, orpiment ve realgarın renkleri göz önüne alınarak kırmızı ve sarı rengine bakılarak itina ile seçilmiştir. Bu kolemanit örnekleri ufak parçalar halinde kırıldıktan sonra bilyalı değirmende belirli tane büyüklüğüne kadar öğütülerek harmanlanmıştır. Yapılan çalışmalarda bu numune kullanılmıştır.

Kimyasal Analizler

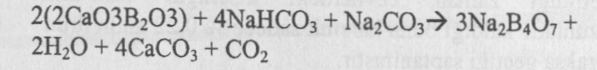
Hazırlanan orijinal arsenikli kolemanit cevherinden 3,0 gram numune alınarak agat havanında iyice öğütülerek tamamı bir behere aktarılmıştır. Üzerine 1 hacim HCl ve 2 hacim HNO_3 şeklindeki kral suyundan eklenecek ısıtılmıştır. Kuruluğa kadar buharlaştırılan karışıma 1/1 oranında HCl ve HNO_3 katılarak tekrar buharlaştırılmıştır. Daha sonra karışım sulu HCl ile çözelti fazına alınarak belirli hacme tamamlandıktan sonra B_2O_3 , CaO, As ve S tayini yapılmıştır. Ancak As_2S_2 ve As_2S_3 bileşiklerinin asidik ortamda çözümleri zor olduğu için örnekten alınan 3,0 gram bir tartım sodyum hidroksit ile 823 K'de Ni krozeder eritilmiştir. Elde edilen kütle 1/10 oranında seyreltilmiş HCl çözeltisi ile çözündürülerek belirli hacme tamamlanmış ve aynı şekilde B_2O_3 , CaO, As ve S tayinleri yapılmıştır.

Diğer taraftan kolemanitten boraks üretimi sırasında ele geçen fazlarda da ya doğrudan yada çözünüştürülerek arsenik tayini yapılmıştır.

Cevherdeki su miktarı belli miktardaki numunenin 823 K kadar ısıtılması sonucu ağırlık kaybından bulunmuştur. Arsenik tayinlerinde ise ICP spektroskopisi cihazı kullanılarak analiz yapılmıştır.

Boraks Üretim Çalışmaları

Boraks üretim çalışmasında agat havanda iyice öğütülmüş 20 gram numune aşağıdaki denklemden stoikremetrik olarak hesaplanan miktarın %50 fazlası $NaHCO_3$ ve Na_2CO_3 ile reaksiyona sokuldu. Reaksiyon 95°C civarında ve yaklaşık 30 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak gerçekleştirildi.



Karışım sıcak olarak süzülerek oluşan kalsiyum sülfat çamuru ayrıldı. 105 °C de sabit tartıma getirildi. Süzüntü ise buharlaştırılarak 100 ml hacime indirildi ve yavaş bir soğuma ile bir gece bekletildi. Oluşan boraks kristalleri süzülerek çözelti ortamından ayrıldı ve itina ile kurutuldu.

III .DENEYSEL BULGULAR TARTIŞMA

Çalışmada kullanılan kolemanit cevherinin kimyasal analizi sonucu elde edilen değerler tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Arsenikli kolemanit cevherinin kimyasal bileşimi

Bileşenler	CaO	B_2O_3	H_2O	As	S	SiO_2	Diğer
% Miktarı	26,92	50,05	22,41	0,05	0,03	0,06	0,48

Cevherin analizi için, özellikle arsenik miktarının tayini için yapılan çalışmalarda, sodyum hidroksit ile yapılan çözünürlüştürme sonunda daha net değerler elde edilmiştir. As_2S_2 ve As_2S_3 bileşiklerinin asidik ortamda çözümleri zor olduğu için böyle bir mineralin analizinde sodyum hidroksit ile eritilmesinin daha uygun olacağı anlaşılmıştır.

Bulunan arsenik ve kükürt değerleri üzerinden yapılan stokiometrik hesaplar sonunda As_2S_2 'nin ve As_2S_3 'nin %0,017 ve As_2S_3 'ün %0,064 dolayında olduğu bulunmuştur.

Sodyum karbonat ve sodyum bikarbonat karışımı kullanılarak hazırlanan boraksta bulunabilecek arseniğin ölçüm değerinin altında olduğu, yani %0,0002'den küçük

olduğu bulunmuştur. Bu sırada CaCO_3 çamurunda yapılan analiz sonucu arsenik içeriği %0,459 şeklinde tespit edilmiştir. Diğer taraftan çalışma sonucu elde edilen süzüntü bazında ise 22,4 ppm As olduğu anlaşılmıştır. Bu değerler göz önüne alınarak yapılan hesaplamalar sonucu cevherdeki arseniğin söz konusu fazlara ne oranda dağıldığı hesaplanarak elde edilen değerler tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Kolemanitteki arseniğin fazlara dağılımı

Fazlar	Boraks	Çamur	Süzüntü
% As (Arsenik)	0,22	45,78	54,00

Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde özellikle arsenikli olarak seçilen kolemanit cevherinden boraks üretildiği zaman, cevherdeki arseniğin %54'ünü süzüntüde kaldığı buna karşılık sadece % 0,22'sinin ürün boraksa geçtiği saptanmıştır.

IV. SONUÇ

Ülkemiz kolemanit cevherlerinin özellikle arsenikli olan örnekleri toplanarak yapılan çalışmalar arsenik miktarının en fazla 500 ppm civarında olduğunu ortaya koymuştur. Bu durum Türk kolemanit cevherinin arsenik içeriğinin bu alanda verilen standartların üzerinde olmadığını ortaya koymaktadır. Böyle bir cevherden boraks üretimi söz konusu olduğu zaman ürün boraksa geçecek arsenik miktarının en fazla 1,7 ppm civarında olacağı anlaşılmıştır. Kaldı ki Türk kolemanitlerinde bulunan arsenik miktarı bu çalışmada kullanılan örneklerle göre çok düşük olduğundan, ürün boraksa geçebilecek arsenik yok denebilecek kadar az olacaktır. Bu durumda Türkiye için çok önemli bir ihraç malı olan kolemanit cevherinin arsenikli olduğu ve bunun boraks ve borik asit üretiminde istenmeyen husus olduğunu ileri sürerek, dış piyasalarda yapılan haksız rekabete kesin bir şekilde cevap verilmiş olmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] Kirk and othmer, Encyclopedia of Chemical Technology Boron Compounds, Third Ed, 4, 97, John Wiley and Sons New York, 1978.
- [2] Türkiye Sınai Kalkınma Bankası A.Ş., Bor ve Bor Bileşikleri, Kimya Sektör Araştırması, Yayın No: Kimya 19 Şubat, 1980
- [3] Chemical Economics Handbook, Boron Minerals And Chemicals, Stanford Research Institut, Menlo Park, California 94025, 1977
- [4] Mehmet POLAT, Türkiye'de ve Dünyada Bor ve Bor Teknolojisinin Uygulamalarının Araştırılması, İzmir 1987.
- [5] İv. Beş Yıllık Kalkınma Planı Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Bor Bileşikleri, Yayın No : DPT : 1566, ÖİK : 254, Devlet Planlama Teşkilatı.
- [6] SANİGÖK Ü., Bor Ve Bor Bileşikleri Endüstrileri Anorganik Endüstriyel Kimya s.471-501 İstanbul 1982.
- [7] KAYERDENİZ İ., GÜLENSOY Hüseyin, YUSUFOĞLU İbrahim " arsenikli Kolemanit Cevherindeki arseniğin Vakum Kalsinasyonu yöntemi ile giderilmesi Aralık 1979 İstanbul.
- [8] ÇAKALOZ Temel, TAN Esin, ARIKUT Dikmen "Kolemanit Cevherinden Arsenik Ayrılması" Türkiye bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu MAG158 Etibank ODTÜ.
- [9] T.ÇAKALOZ, Kolemanit Cevherinden Arsenik Ayrılması Pilot Tesiste Çalışmalar, TÜBİTAK, Proje No. MAG-G-1/158, Ankara 1973.