

21. YÜZYILDA BOR TEKNOLOJİLERİ VE UYGULAMALARI

İ. Ersan KALAFATOĞLU ve S. Nuran ÖRS

**TÜBİTAK, Marmara Araştırma Merkezi, Malzeme ve Kimya Teknolojileri
Araştırma Enstitüsü, PK 21 41470 Gebze, KOCAELİ,
Ersan.Kalafatoglu@posta.mam.gov.tr, Nuran.Ors@posta.mam.gov.tr**

ÖZET

Doğada 200'den fazla bilinen bor minerali olmasına rağmen bunlardan ancak 15 kadarı ekonomik değere sahiptir. Yeryüzünde bor yatakları birkaç yerde yoğunlaşmıştır ve bunların yaklaşık % 66'sı Türkiye'dedir. Türkiye bor yatakları 1865 yılında bulunmasından sonra yabancılar tarafından işlenmiş, 1950'lerden itibaren Türk özel sektörü ve Etibank da işletmeye başlamıştır. 1978'de devletleştirme sonucu sadece Etibank tarafından işletilmeye devam edilmiştir.

Kullanım alanları ve üretim teknolojileri yönünden bor bileşikleri iki grupta incelenebilir:

1. Büyük miktarlarda üretilen ve yaygın kullanım alanlarına sahip bor mineralleri ve ticari boratlar.
2. Özel tüketim alanları olan ve kısıtlı miktarda üretimi yapılan özellikli bor ürünleri.

Ticari bor mineralleri ve boratlar klasik kimya mühendisliği birim işlemleriyle üretilir. En yaygın kullanım alanları cam, zirai uygulamalar, temizleme ve ağartma, alev geciktiriciler ve metalurjik uygulamalardır.

Bor, bor elyafı, bor karbür, bor nitrürler, bor hidrürler ve benzeri özellikli bor bileşikleri üretimleri daha özel koşullar gerektirmektedir ve genellikle ileri teknoloji alanlarında kullanılmaktadır. Son yıllarda bir hidrojen depolama ortamı olarak ortaya çıkan sodyum borhidrür yaygın kullanım potansiyeli oldukça yüksek görünen bir özellikli bor bileşiğidir. Türkiye hem mevcut teknolojilerini daha ekonomik, daha verimli ve daha çevre dostu olacak şekilde geliştirmeli, hem de yeni rafine borat bileşikleri ve özellikli uç bileşiklerin üretiminde de teknoloji sahibi olabilmesi için araştırmalarını yoğunlaştırmalıdır.

Anahtar kelimeler: Türk bor mineralleri, ticari bor bileşikleri, özellikli bor bileşikleri

BORON TECHNOLOGIES AND APPLICATIONS IN 21. CENTURY

ABSTRACT

There are approximately 15 boron minerals that have economic value although more than 200 boron minerals are known. Important boron mineral reserves are gathered in a few places around the world and more than two thirds of them are in Turkey. Only foreign companies from 1865 to 1960's exploited Turkish boron mineral reserves, than some private Turkish companies and Etibank started the beneficiation of the reserves. After the nationalization of the boron reserves and their exploitation in 1978, only Etibank continued.

Boron compounds may be classified under two groups with respect to their production technologies and usage areas:

1. Boron mineral concentrates and bulk borates which are produced in large quantities with classic chemical engineering unit operations and find widespread application areas, i.e. glass production, agriculture, metallurgy, fire retardants, detergents and bleaches, etc.
2. Specialty boron chemicals that are produced in limited amounts and have special application areas. Elemental boron, boron fiber, boron carbide, boron hydrides and similar specialty boron compounds require special production technologies and generally are used in high technology areas. Sodium borohydride that shows a great application potential as a hydrogen storage medium in recent years is one example of the specialty boron compounds.

Turkish boron industry should modify current production technologies to obtain higher yields with more economic and environmentally friendly manner as well as concentrate on research and development studies to develop technology of the production of new refined borate products and specialty boron compounds.

Key words: Turkish boron minerals, Bulk boron compounds, Specialty boron compounds

Dünyada ve Türkiye’de Boratlar

Medeniyetlerin ortaya çıkışından bu yana kullanıldığı bilinen bor cevherleri ve bileşikleri günümüz modern endüstrilerinin önemli bir girdisidir. Bor teknolojileri, bor madenciliği ile bor bileşiklerinin üretim ve tüketimlerinde yer alan teknolojilerdir. Bor madenciliği,

- Açık ocak madenciliği (Türkiye, A.B.D., Arjantin)
- Kapalı ocak madenciliği (Türkiye, A.B.D.)
- Çözelti madenciliği (A.B.D.)
- Çamurlardan üretim (Arjantin)
- Sulardan kazanma (A.B.D., İtalya)

yöntemleriyle gerçekleştirilmektedir^{1,2}. Dünya bor rezervlerinin ülkelere göre dağılımı Çizelge 1’de, bor minerali üretimi yapılan ülkelerde üretimin yıllara göre değişimi Çizelge 2’de, önemli bor üreticilerine göre dağılım ise Çizelge 3’de verilmektedir. En büyük üretici A.B.D.’de ham borat üretimi yıllara göre az bir artış göstermektedir. Türkiye’de 1975’den sonra üretim artışı, Rusya-Kazakistan’da azalan, Şili, Çin ve Arjantin’de 1980’lerden sonra artan bir üretim görülmektedir. Diğer ülkelerde kayda değer bir üretim yoktur.

Çizelge 1. Dünya bor (B_2O_3) rezervi dağılımı^{1,3}.

Çizelge 2. Dünya ham borat üretim miktarının zamanla değişimi (1000 ton B_2O_3)¹.

Çizelge 3. 1998 yılı dünya ham borat üreticileri ve üretim miktarı (1000 ton B_2O_3)¹.

Türkiye’de bor yatağı işletmeciliği 1865’de Desmazes Compaigne Industrielle des Mazures tarafından Susurluğun 9 km güneyinde Aziziye köyündeki yatakta başlamıştır. 1956’da Emet yakınlarında bulunan kolemanit yataklarını Etibank’ın işletmeye başlaması ve 1971-1978’de bor madenciliğinin devletleştirilmesine kadar çeşitli yerli ve yabancı şirketler tarafından işletilmiş ve ham maden olarak ihraç edilmiştir. Türkiye’de bor madenlerinin devletleştirilmesinden sonra, Etibank madenlerde konsantratörlerin yanında, Bandırma ve Kırka’da bor cevherlerinden temel bor tuzlarını üreten tesisler kurmuştur (Çizelge 4, 5). Türkiye’de bor madenciliği genellikle açık ocak madenciliği şeklinde yapılmaktadır. Çeşitli araştırma ve kaynaklardan, Türkiye’nin sadece dünyanın en büyük

bor rezervlerine sahip olmakla kalmayıp aynı zamanda bor içeriği en yüksek yataklara, işletilmesi ve kullanılması en kolay yataklara da sahip olduğu görülür^{1,3}.

Çizelge 4. Türkiye’de bor cevheri üretim kapasitesi.

Çizelge 5. Türkiye’nin bor tuzu üretim kapasitesi.

Bor Bileşiklerinin Kullanım Alanları Ve üretim Teknolojileri

Kullanım alanları ve üretim teknolojileri yönünden bor bileşikleri iki grupta incelenebilir:

1. Büyük miktarlarda üretilen ve yaygın kullanım alanlarına sahip bor mineralleri ve ticari boratlar.
2. Özel tüketim alanları olan ve kısıtlı miktarda üretimi yapılan özellikli bor ürünleri.

Ticari önemi olan bor mineralleri ve bileşikleri Çizelge 6’da, önemli kullanım alanları Çizelge 7’de ve dünyada tüketim alanlarına göre dağılımı Çizelge 8’de özetlenmektedir. Çizelge 7’den ticari bor bileşiklerinin çok önemli bir özelliği olan birbirinin yerine kullanılabilme özelliği açıkça görülmektedir. Ticari bor mineral konsantreleri ve bileşiklerinin üretim yöntemleri incelendiğinde (Çizelge 9), bunların özel koşullar gerektirmeyen klasik kimya mühendisliği birim işlemleriyle üretilebildiği görülür. Konsantre cevherden başlayarak ürünlerin fiyatları ve bor oksit bazında yaratılan katma değer Çizelge 10’da verilmektedir.

Çizelge 6. Ticari öneme sahip bor mineralleri ve bileşikleri.

Çizelge 7. Ticari önemi olan bor mineralleri ve bileşiklerinin önemli kullanım alanları.

Çizelge 8. Dünya ekonomik bölgeleri bor tüketim alanları^{1,4} (1000 ton B₂O₃, 1998,).

Çizelge 9. Ticari bor mineral konsantreleri ve bileşiklerinin üretim yöntemleri.

Çizelge 10. Bazı cevher ve rafine boratların fiyatları⁴.

Toplam bor tüketiminde % 25 orana (Çizelge 8) sahip olan özellikli bor bileşiklerinin kullanım alanları ve üretim yöntemleri Çizelge 11’de, bazı özellikli ürün ve özel işlem görmüş boratların fiyatları ise Çizelge 12’de verilmektedir.

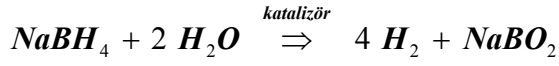
Çizelge 11. Özellikli bor bileşiklerinin kullanım alanları ve üretim yöntemleri.

Çizelge 12. Bazı özellikli ürün ve özel işlem görmüş boratların fiyatları⁴.

Günümüzde hidrojen taşıma ortamı olarak büyük bir önem kazanmış olan sodyum borhidrürün mevcut kullanım alanları

- özellikli arıtım kimyasalları,
- selüloz ağartma,
- metal yüzeylerin temizlenmesi,
- fotoğrafçılık ve metal yüzey işlemlerinde değerli metal kazanma,
- atık sulardan ağır metalleri giderme

olarak sıralanabilir. En önemli tüketiciler Avrupa'daki kağıt endüstrisidir. Sodyum borhidrür tüketiminde yıllık % 4 artış beklenen bir üründür^{1,5}. Sodyum borhidrür alkali çözeltileri katalitik olarak,



bağıntısı uyarınca hidrojen verir. Bu özelliğin diğer hidrojen taşıma ortamlarına göre avantajları:

- Ağırlıkça % 20 hidrojen depolayabilir.
- Yanıcı/patlayıcı değildir.
- Reaksiyon kolayca kontrol edilebilir.
- Hidrojenin yarısı hidrürden, diğer yarısı ise sudan gelmektedir.
- Katalizör ve sodyum metaborat tekrar kullanılır.

Sodyum borhidrür çözeltisinden katalitik olarak elde edilen hidrojen gazı,

- yakılarak,
- geri dönüşsüz pil olarak,
- yakıt pilinde

kullanılarak enerjiye dönüştürülebilir.

Sonuç

Dünyada ve Türkiye'de bor yatakları, bor minerali üretimi, bor bileşikleri üretim yöntemleri, kullanım alanları, pazar durumları incelendiğinde aşağıdaki sonuçlar çıkarılabilir:

- Bor yatakları dünyada birkaç bölgede yoğunlaşmıştır ve en önemli yataklar Türkiye'de bulunmaktadır.
- Bor bileşikleri, üretim yöntemi, tüketim miktarı ve kullanım alanlarına göre ticari boratlar ve özellikli bor bileşikleri olarak iki grupta toplanabilir.

- Türkiye’de maden konsantratörlerinin yanında ticari borat bileşikleri üreten tesisler mevcuttur.
- Ticari borat bileşikleri klasik kimyasal üretim teknolojileri ile üretilmekte, yaygın bir şekilde ve birbirinin yerine geçerek kullanılmaktadır.
- Özellikli ürünler daha özel üretim teknolojileri gerektirmekte, üretim miktarı sınırlı olmakta ve genellikle ileri teknoloji ürünlerinde kullanılmaktadır.

Dünyanın en büyük bor rezervlerine sahip olan Türkiye, bor minerali ve ticari boratlar üretiminde önemli bir yeredir. Ancak sahip olduğu cevheri en iyi şekilde değerlendirebilmek için ürün çeşidini artırması ve özellikli bor ürünleri üretimine geçmesi gerekir. Bu amaçla özellikli bor bileşiklerinin yurt içi ve yurt dışı pazar durumu, tüketim alanlarının geliştirilme potansiyeli ve üretim teknolojileri araştırmalarına ivedilikle başlamalıdır. Ayrıca sodyum borhidrür üretebilmek için Türkiye pazar araştırması, fizibilite, maliyet düşürmeye yönelik proses geliştirme gibi çalışmaları hızla tamamlamalıdır.

KAYNAKLAR

1. Roskill, “The Economics of Boron”, 9th edition, 1999.
2. D.E. Garrett, “Borates”, Academic Press, 1998.
3. A.N. Bulutcu, “Özelleştirmenin Gölgesindeki Borlarımızın Durumu”, Eti Holding için hazırlanmış özel rapor, 2001.
4. İ.E. Kalafatoğlu, S.N. Örs, “21. Yüzyılda Bor Teknolojileri Ve Uygulamaları”, Kritek 2000, TÜBİTAK-Marmara Araştırma Merkezi, Gebze, 2000.
5. Örs, N., Behmenyar, G., Özdemir, S.S., Boyacı San, F.G., Bahar, T., “Hidrojen Üretimi ve Depolama”, TÜBİTAK-Marmara Araştırma Merkezi, MKTAE.1.02.007, 2002.

Çizelge 1. Dünya bor (B_2O_3) rezervi dağılımı^{1,2,4}.

Ülke	Görünür milyon ton	%	Muhtemel milyon ton	Toplam milyon ton	%
Türkiye	375	66.3	483	858	58.2
ABD	60	10.6	149	209	14.2
Kazakistan	54	9.5	82	136	9.2
Rusya	28	5.0	112	140	9.5
Çin	27	4.8	9	36	2.4
İran	1	0.18	1	2	0.14
Sırbistan	3	0.53	0	3	0.20
Şili	8	1.41	33	41	2.8
Bolivya	4	0.71	15	19	1.3
Peru	4	0.71	18	22	1.5
Arjantin	2	0.35	7	9	0.61
TOPLAM	566		909	1475	

Çizelge 2. Dünya ham borat üretim miktarının zamanla değişimi (1000 ton B_2O_3)¹.

Ülke	1970	1975	1980	1985	1990	1995	1998
Türkiye	122	242	320	259	476	435	475
ABD	510	547	710	577	608	728	619
Arjantin	11	27	55	55	50	86	123
Rusya+Kazakistan	94	140	130	130	120	106	78
Çin	31	33	27	27	75	140	140
Şili			1	2	46	74	60
Diğer			7	4	10	17	16
TOPLAM	768	989	1250	1054	1385	1586	1511

Çizelge 3. 1998 yılı dünya ham borat üreticileri ve üretim miktarı (1000 ton B_2O_3)¹.

Şirket	Ülke	Üretim	%
Etı Bor	Türkiye	475	31.44
Rio Tinto Corp., U.S. Borax	ABD	560	37.06
Boroquimica Sanicaf	Arjantin	27	1.79
North American Chemical Co.	ABD	60	3.97
JSC Bor	Rusya	73	4.83
Kamu kuruluşları	Çin	140	9.27
Quiborax	Şili	60	3.97
SQM Solar	Şili	16	1.06
Inca Bor	Peru	13	0.86
Sucersal Argentina	Arjantin	30	1.99
Diğerleri		57	3.77
	TOPLAM	1511	

Çizelge 4. Türkiye’de bor cevheri üretim kapasitesi.

İşletme	Mineral adı	ton/yıl
Kırka	Tinkal	600,000
Emet	Kolemanit	500,000
Kestelek	Kolemanit	100,000
Bigadiç	Kolemanit	400,000
	Üleksit	128,000

Çizelge 5. Türkiye’nin bor tuzu üretim kapasitesi.

İşletme	Bor tuzu adı	ton/yıl
Kırka	Boraks pentahidrat	480,000
	Boraks pentahidrat (planlanan)	240,000
	Susuz boraks	10,000 fiili (60,000 tasarım)
Bandırma	Borik asit	85,000
	Boraks pentahidrat	50,000
	Sodyum perborat tetrahidrat	20,000
	Sodyum perborat monohidrat*	
Emet	Borik asit (2003’de)	100,000

* Talep olduğunda tetrahidrat üzerinden üretilmektedir.

Çizelge 6. Ticari öneme sahip bor mineralleri ve bileşikleri.

Mineral/bileşik adı	Kimyasal formül	B ₂ O ₃ içeriği, %
<i>Mineraller</i>		
Tinkal	Na ₂ B ₄ O ₇ · 10 H ₂ O	36.5
Tinkalkonit	Na ₂ B ₄ O ₇ · 5 H ₂ O	48.8
Kernit	Na ₂ B ₄ O ₇ · 4 H ₂ O	51.0
Kolemanit	Ca ₄ B ₆ O ₁₁ · 5 H ₂ O	50.8
Üleksit	NaCaB ₅ O ₉ · 8 H ₂ O	43.0
Probertit	NaCaB ₅ O ₉ · 5 H ₂ O	49.6
<i>Bileşikler</i>		
Boraks dekahidrat	Na ₂ B ₄ O ₇ · 10 H ₂ O	36.5
Boraks pentahidrat	Na ₂ B ₄ O ₇ · 5 H ₂ O	48.8
Susuz Boraks	Na ₂ B ₄ O ₇	69.12
Borik Asit	H ₃ BO ₃	56.4
Sodyum Perborat tetrahidrat	NaBO ₃ ·4H ₂ O	23.45
Sodyum Perborat monohidrat	NaBO ₃ ·H ₂ O	34.88
Bor Oksit	B ₂ O ₃	100.00

Çizelge 7. Ticari önemi olan bor mineralleri ve bileşiklerinin önemli kullanım alanları.

Kullanım alanı		Mineral/bileşik*
Cam	İzolasyon cam elyafı Tekstil cam elyafı Borosilikat camları Özel camlar	Tinkal, üleksit, probertit, BDH, BPH, SB, BA Kolemanit Tinkal, üleksit, probertit, kolemanit, BPH, SB, BA BDH, BPH, SB, BA
Cam seramikleri		Tinkal, üleksit, BDH, BPH, SB, BA
Emaye, sır, frit		Tinkal, üleksit, kolemanit, BDH, BPH, SB, BA, BO
Temizleme ve ağartma	Sabun, deterjan Kağıt hamuru	Sodyum perboratlar Sodyum borhidrür
Zirai Uygulamalar	Gübre Yabani ot öldürücüler Böcek öldürücüler	BDH, BPH, SB, BA, kolemanit BDH, BPH, BA, bakır metaborat, sodyum metaborat BDH, BPH, BA, disodyum oktaborat, glikol boratlar
Ahşap emprenyesi		BDH, BPH, BA
Alev geciktiriciler	Selülozik izolasyon malzemeleri Plastik malzemeler	BDH, BPH, SB, BA Çinko boratlar, amonyum fluoborat, baryum metaborat, sodyum pentaborat
Metallurjik uygulamalar	Borürleme Demir esaslı ve demir dışı borlu alaşımlar Flakslar	Bor halojenürler Susuz boraks, bor oksit, boratlar Susuz boraks, bor oksit, boratlar

* BDH: Boraks dekahidrat, BPH: Boraks pentahidrat, SB: Susuz boraks, BA: Borik asit, BO: Bor oksit.

Çizelge 8. Dünya ekonomik bölgeleri bor tüketim alanları^{1,4} (1000 ton B₂O₃, 1998,).

Bölge	Cam	Seramik	Tarım	Deterjan	Diğer	Toplam	%
K.Amerika	186	13	17	21	84	421	28
Latin Amerika	87	37	14	5	37	177	12
Batı Avrupa	159	69	14	242	208	692	46
Doğu Avrupa	40	12	2	8	16	78	5
Asya/Pasifik	69	30	11	4	30	141	9
Afrika/Ortadoğu	1	1	0	0	0	2	0.1
Toplam	642	162	58	280	377	1511	
%	42	11	4	18	25		

Çizelge 9. Ticari bor mineral konsantreleri ve bileşiklerinin üretim yöntemleri.

Konsantre/bileşik	Üretim yönteminde yer alan birim işlemler
Konsantre mineral	Kırma, öğütme, yıkama, sınıflandırma
Kristal borakslar	Çözme, süzme, kristalizasyon, kurutma
Susuz boraks	Ergitme, akışkan yatakta dehidrasyon
Borik asit	Reaksiyon, kristalizasyon, kurutma i) Kolemanit/tinkal + mineral asit ii) Çözeltilerden ekstraksiyon iii) Borat çözeltilerinin elektrolizi
Bor oksit	Borik asit dehidrasyonu
Metal boratlar	Borik asit/bor oksit/boratlar + metal hidroksit
Fluoboratlar	Borik asit + HF + metal hidroksit

Çizelge 10. Bazı cevher ve rafine boratların fiyatları⁴.

Bileşik	% B ₂ O ₃	USD/t	USD/t B ₂ O ₃	Bağıl
Kolemanit	40 – 42	285	695	1.0
Susuz boraks	68.1	802	1178	1.7
Boraks dekahidrat	36.5	346	948	1.4
Boraks pentahidrat	47.8	402	841	1.2
Borik asit	56.3	801	1422	2.1
Bor oksit	100	1996	1996	2.9
Sodyum perborat	22.5	760	3378	4.9

Çizelge 11. Özellikle bor bileşiklerinin kullanım alanları ve üretim yöntemleri.

Bor bileşiği	Üretim yöntemi	Kullanım alanı ve özelliği
Bor (amorf, kristal)	Bor trifluorür + H ₂ BA + Mg + ısı BO + Halojen + C + ısı	Askeri piroteknikler Nükleer silahlar, nükleer güç reaktörü kalkanı
Bor elyaf	W, C veya Ti filament üzerine CVD kaplama	Havacılık ve spor amaçlı uygulamalar için kompozitler
Bor karbür	BA + C + ısı BO + C + Mg + ısı	Yüksek sertlikte aşındırıcılar, refrakter, zırh, nötron soğurucu, kompozitler, katı yakıt
Bor nitrür, hekzagonal	BA/BO + NH ₃ /NH ₄ Cl/ CN bileşikleri + ısı	Refrakter, kaydırıcı, kimyasal inert malzeme, yüksek elektrik direnci
Bor nitrür, kübik	HBN + ısı + basınç	Sıcaklık dayanımı yüksek sert malzeme, yüksek ısı iletkenlik
Borlu mıknatıslar	Toz metallurjisi yöntemleriyle	Manyetik enerjisi ve demagnetizasyon dayanımı yüksek malzeme
Sodyum bor hidrür	Na + H ₂ + borat esterleri/boratlar borosilikat + H ₂ + indirgen İyon selektif membranlı elektroliz	Özellikli arıtım kimyasalları, selüloz ağartma, metal yüzeylerin temizlenmesi
Bor halojenürler	BO + C + ısı + halojenür BO + P ₂ O ₅ BF ₃ + AlBr ₃	İlaçlar, katalizörler, elektronik elemanlar, bor elyafları ve optik elyaf üretimi
Çeşitli özellikli sodyum boratlar		Fotoğrafçılık kimyasalları, yapıştırıcılar, tekstil apre bileşikleri
Fluoborik asit	BF ₃ + HF	Kaplama banyoları
Borat esterleri	BA + MeOH/EtOH/BuOH	Polimerizasyon katalizörleri, alev almayı geciktiriciler
¹⁰ B	BF ₃ fraksiyonel damıtma	Tıp uygulamaları, bor nötron soğurma terapisi
Borik asit		Süper kaydırıcı borik asit

* BDH: Boraks dekahidrat, BPH: Boraks pentahidrat, SB: Susuz boraks, BA: Borik asit, BO: Bor oksit.

Çizelge 12. Bazı özellikli ürün ve özel işlem görmüş boratların fiyatları⁴