

**KOLEMANİTLERDEKİ ARSENİĞİN BORİK ASİT VE BORAKS
ÜRETİMİNE ETKİSİ**

Ali Osman AYDIN, Hüseyin GÜLENSOY, Asiye AKICIOĞLU, Ahmet SAKARYA

aaydin@sakarya.edu.tr – SAÜ Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü. SAKARYA

ÖZET

Bu çalışmada, rezerv ve üretim kapasitesi en yüksek olan Kütahya ili Emet – Hisarcık yöresi kolemanit ocaklarından itina ile seçilerek toplanan sarı-turuncu renkli arsenikli kolemanit örnekleri incelendi. Arsenik içeriği % 0,05 olarak bulunan bu cevherden hazırlanan borik asit ve boraks ürünlerine söz konusu arseniğin hangi oranlarda geçtiği araştırıldı. Bu amaçla, sülfürik asit ve nitrik asit kullanılarak borik asit üretimleri yapıldı. Ayrıca, arsenikli kolemanit cevheri sodyum karbonat ve sodyum bikarbonat karışımı ile reaksiyona sokularak boraks üretildi. Deneysel çalışmalar sonunda elde edilen tüm fazlarda arsenik analizi yapıldı.

Anahtar Kelimeler: Kolemanit, Borik asit, Boraks, Arsenik, Realgar, Orpiment.

**THE EFFECT OF ARSENIC IN COLEMANITES TO BORIC ACID AND BORAX
PRODUCTION**

ABSTRACT

Yellow-orange arsenical colemanite which has carefully collected from mines in Emet-Hisarcık vicinity of Kütahya which have maximum reserve and production capacity, were investigated. The amount of arsenic content of this ore was 0.05 percent. The ratio of residual arsenic in the boric acid and borax products of this ore was investigated. Thus, boric acid production was carried out by using sulphuric and nitric acid. Also, in the production of borax, sodium carbonate and sodium bicarbonate were used.

Key Words: Colemanite, Boric acid, Borax, Arsenic, Realgar, Orpiment.

GİRİŞ

Bor, yerkabuğunun bileşimine giren elementler arasında en az bulunanlardan biri olup, yerkabuğunda % 0,001 oranında, deniz sularında ise 3-5 ppm düzeyinde bulunmaktadır (Doonan ve Lower, 1978). Bor minerallerinin en önemlisi olan boraks yaklaşık dört bin yıldır bilinmektedir. Ancak, ilk boraks madenciliği 1864 yılında Kaliforniya’da başlamış ve 1926 yılında Kern ile Kramer bölgesi razorit yataklarının bulunmasıyla maksimum düzeye ulaşmıştır (Türkiye Sınai Kalkınma Bankası, 1980). 1951 yılından itibaren de ülkemizde önemli ve çeşitli bor cevherleri bulunmuştur (Constable ve Tuğtepe, 1952; Gedikbey v.d., 1978). Dünyanın bilinen bor kaynaklarının büyük çoğunluğunu doğal boraks olan tinkal ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) oluşturmaktadır. Kolemanit ($2 \text{CaO} \cdot 3 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) ve üleksit ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2 \text{CaO} \cdot 5 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$) gibi ikinci derece büyük rezervler diğer önemli bor cevherleridir. Gerek tinkal ve gerekse kolemanit dünya rezervlerinin büyük bir kısmı Türkiye’de bulunmaktadır (Türkiye Sınai Kalkınma Bankası, 1980).

Bor türevleri içinde en önemlilerinde biri olarak bilinen borik asit pek çok bor türevinin sentezinde ana çıkış maddelerinden biridir. Cam ve seramik endüstrisinde büyük oranda kullanılan borik asit diğer bor türevlerinin hazırlanması, temizlik maddeleri üretiminde, gıda sektöründe, kozmetik sanayi, nükleer teknoloji, tekstil, metal endüstrisi ve tarımda geniş olarak kullanım alanı bulmaktadır (Rosenfelder, 1978; Polat, 1987).

Borik asit üretimi doğada bulunan herhangi bir bor cevherinin mineral asitlerden biri ile reaksiyonuna dayanmaktadır. Ancak, kullanılan asidin türüne göre değişik yan ürünler oluşmaktadır. Günümüzde kolemanitten borik asit üretiminde daha çok sülfürik asit kullanılmaktadır. Ham maddeden gelen çözünebilir safsızlıklar ve sülfürik asit fazlalığı üretimin en önemli kademesi olan kristalizasyonu etkilemektedir. Kolemanitin içinde bulunması muhtemel en önemli safsızlıklardan biri olan arsenik, daha çok orpiment (As_2S_3) ve realgar (As_2S_2) şeklinde bulunmaktadır (Çakaloz, 1971; Çakaloz, 1973). Cevherde bulunan açık kırmızı-kahve renkli realgarın oksidasyon sonucu açık sarı-kırmızı

renkli orpimente dönüşürken bir miktar As_2O_3 de oluşturabileceği belirtilmektedir (Kayadeniz v.d., 1979).

Ülkemizde rezerv ve üretim kapasitesi en yüksek kolemanit işletmesi Kütahya ili Emet-Hisarcık yöresinde bulunmaktadır. 105 milyon ton toplam rezerve sahip olan bölge kolemanitlerinin orpiment ve realgar şeklinde arsenik içerdiği literatürde belirtilmiştir (Türkiye Sınai Kalkınma Bankası, 1980). Kolemanit cevherlerindeki bu arseniğin giderilmesi yönünde değişik araştırmalar yapılmış ve ilgi çekici sonuçlar elde edilmiştir (Çakaloz, 1971; Çakaloz, 1973; Kayadeniz v.d., 1979). Gene arsenik içeren diğer bir bor mineralinden borik asit ve boraks üretimi halinde ürünlere arseniğin hangi oranlarda geçtiği konusunda araştırmalar yapılmıştır (Aydın ve Gülensoy, 1983).

Bu çalışmada, Emet-Hisarcık yöresinden getirilen arsenikli kolemanit cevheri üzerinde çalışıldı. Hazırlanan borik asit ve boraks ürünlerine cevherde bulunan arseniğin hangi oranlarda geçtiği araştırılarak, Türkiye'nin en önemli ihraç malı olan kolemanit cevherindeki arsenik konusuna açıklık getirilmeye çalışıldı.

MATERYAL VE METOD

Numunelerin Temini ve Hazırlanması

Cevher örnekleri Emet-Hisarcık bölgesinde bulunan ve açık ocak şeklinde işletilen kolemanit ocağından alındı. Orpiment ile realgarın kırmızı ve sarı renkleri göz önüne alınarak arsenikli olanları itina ile seçildi. Bu kolemanit örnekleri ufak parçalar halinde kırıldıktan sonra, gene özellikle arsenikli olanları seçilip, bilyalı değirmende belirli tane büyüklüğüne kadar öğütülerek harmanlandı. Yapılan çalışmalarda bu numune kullanıldı.

Kimyasal Analizler

Hazırlanan orijinal arsenikli kolemanit cevherinden alınan 3,0 gramlık tartım agat havanda iyice öğütülerek tamamı bir behere aktarıldı. Üzerine bir hacim HCl ve iki hacim HNO_3 şeklindeki kral suyundan eklenerek ısıtıldı. Kuruluğa kadar buharlaştırılan karışıma 1/1 oranında HCl ve HNO_3 katılarak tekrar buharlaştırıldı. Daha sonra karışım sulu HCl

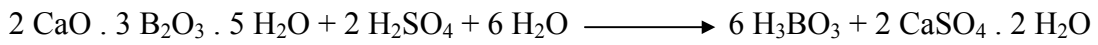
ile çözelti fazına alınarak, belirli hacme tamamlandıktan sonra B₂O₃, CaO, As ve S tayini yapıldı. Ancak As₂S₂ ve As₂S₃ bileşiklerinin asidik ortamda çözünmeleri zor olduğu için, örnekten alınan 3,0 gram bir tartım sodyum hidroksit ile 823 K de nikel krozede eritiş yapıldı. Elde edilen kütle 1/10 oranında seyreltik HCl ile çözüldürülerek belirli hacme tamamlandıktan sonra aynı şekilde B₂O₃, CaO, As ve S tayinleri yapıldı. SiO₂ miktarı ise çözüldürme işlemleri sonunda kalan kısım üzerinden bulundu. Diğer taraftan, kolemanitten borik asit ve boraks üretimi sırasında ele geçen fazlarda da ya doğrudan ya da çözüldürülerek arsenik tayini yapıldı.

Cevherdeki su miktarı belirli miktardaki numunenin 823 K de ısıtılması sonucu ağırlık kaybından bulundu. Arsenik tayinlerinde ise, ICP spektroskopisi cihazı kullanılarak analiz yapıldı.

Borik Asit Üretim Çalışmaları

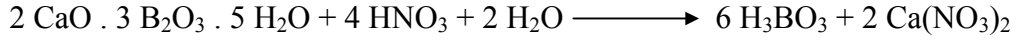
Borik asit üretimi, endüstride de uygulandığı gibi sülfürik asit kullanılarak ve nitrik asit kullanılarak iki yöntemle yapıldı. İkinci proses arsenik sülfürlerinin çözünebileceği bir ortam olarak düşünöldü.

Birinci yöntemde, öğütölmüş 20,0 gram cevher 450 mL destile su ile karıştırıldıktan sonra stokiometrik olarak gerekli olan H₂SO₄ azar azar ilave edildi ve daha sonra kaynama sıcaklığında bir saat karıştırıldı.



Meydana gelen karışım sıcak olarak süzölüp jips (CaSO₄ · 2 H₂O) ayrıldıktan sonra çözelti buharlaştırılarak borik asit kristallendirildi.

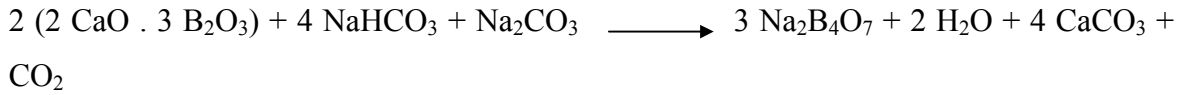
İkinci yöntemde de 20,0 gram öğütölmüş cevher 200 mL destile suda karıştırılarak stokiometrik olara gereken HNO₃ ortama azar azar ilave edildikten sonra tüm kütle çözünebilmesi için 20 saat karıştırmaya devam edildi.



Reaksiyon tamamlandıktan sonra konsantre haldeki çözelti kristallenmeye bırakıldı ve oluşan H_3BO_3 kristalleri süzülerek ayrıldı.

Boraks Üretim Çalışmaları

Boraks üretim çalışmasında, agat havanda iyice öğütülmüş 20,0 gram numune aşağıdaki denklemden stokiometrik olarak hesaplanan miktarın % 50 fazlası NaHCO_3 ve Na_2CO_3 ile reaksiyona sokuldu. Reaksiyon 368 K civarında ve yaklaşık 30 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak gerçekleştirildi.



Karışım sıcak olarak süzülerek oluşan kalsiyum karbonat çamuru ayrıldı. Süzüntü ise buharlaştırılarak 100 mL hacme indirildi ve yavaş bir soğuma ile bir gece bekletildi. Oluşan boraks kristalleri süzülerek çözelti ortamından ayrıldı ve itina ile kurutuldu.

DENYESEL BULGULAR VE TARTIŞMA

Cevherin analizi için yapılan çalışmalarda, diğer bileşenler aynı olmasına rağmen, arsenik miktarı asit ile çözündürmede % 0,042, sodyum hidroksit ile yapılan çözünürleştirme sonunda % 0,051 değerinde bulundu. Bu durum göz önüne alındığında, çalışmalarda kullanılan cevherin kimyasal analizi Tablo 1 de verilmiştir.

Tablo 1. Arsenikli kolemanitin bileşimi

Bileşenler	CaO	B ₂ O ₃	H ₂ O	SiO ₂	As	S	Diğer
% Miktarı	26,92	50,05	22,41	0,06	0,05	0,03	0,048

As_2S_2 ve As_2S_3 bileşiklerinin asidik ortamda çözünmeleri zor olduğu için böyle bir mineralin analizinde NaOH ile eritiş yapılmasının daha uygun olacağı anlaşılmaktadır. Bunun yanında, kullanılan cevher bir hayli sarı-kırmızı renkte olmasına rağmen içerdiği arsenik miktarının en fazla % 0,051 olarak bulunması önemli bir husustur.

Cevherde realgar ve orpiment şeklinde bulunması gereken kükürt miktarı % 0,03 olarak tespit edildi. Bulunan arsenik ve kükürt değerleri üzerinden yapılan stokiometrik hesaplamalar sonunda cevherin % 0,018 As_2S_2 ve % 0,063 As_2S_3 içerdiği bulundu. Kullanılan cevherin gözle yapılan incelenmesinde de bu durum anlaşılmaktadır. Çünkü materyal olarak kullanılan kolemanit cevherindeki safsızlıklar sarı veya sarıya bakan kırmızı renktedir. Bu ise orpimentin literatürde belirtilen rengi olmaktadır. Oysa realgarın rengi kahverengi-kırmızı olarak bilinmektedir.

Borik asit üretimi için endüstride uygulanmakta olan sülfürik asit ortamında realgar ve orpimentin çözünmediği bilinmektedir. Bundan dolayı arsenik sülfürlerinin çözünebileceği bir ortam olarak nitrik asit kullanıldı. Hem sülfürik asit hem de nitrik asit kullanılarak hazırlanan borik asit üretiminde, cevherdeki arseniğin fazlara dağılımı Tablo 2 de verildi.

Tablo 2. Borik asit üretiminde arseniğin dağılımı

Fazlar	H_2SO_4 kullanımı			HNO_3 kullanımı	
	H_3BO_3	Süzüntü	Çamur	H_3BO_3	Süzüntü
Arsenik dağılımı (%)	0,065	0,052	99,883	2,775	97,225

Sülfürik asit kullanılarak elde edilen borik asitte arsenik içeriğinin 0,667 ppm den daha az olduğu bulundu. Bu değer esasında analizde kullanılan ICP spektroskopisinin hassasiyet sınır değeridir. Diğer taraftan stokiometrik değerlendirmeler cevherdeki arseniğin hemen hemen tamamının (% 99,88) kalsiyum sülfat çamurunda kaldığını ortaya koymaktadır.

Nitrik asitle yapılan çalışmalarda ise, ürün borik asitteki arsenik miktarı yaklaşık 28,3 ppm olarak bulundu. Bu değer cevherdeki arseniğin % 2,77 sine karşılık gelmektedir.

Yani cevherdeki arseniğin gene çok büyük bir kısmı (% 97,23) çözültü fazında kalmaktadır.

Sodyum karbonat ve sodyum bikarbonat karışımı kullanılarak hazırlanan boraksta bulunabilecek arseniğin gene ölçüm sınır değerinin altında yani 1,66 ppm den küçük olduğu bulundu. Bu sırada ayrılan kalsiyum karbonat çamurunda % 0,046 oranında arsenik bulunurken, çalışma sonunda elde edilen süzöntü fazında 22,4 ppm değerinde arsenik olduğu tespit edildi. Bu değerler göz önüne alınarak yapılan hesaplamalar sonunda, cevherdeki arseniğin söz konusu fazlara ne oranda dağıldığı bulunarak Tablo 3 de verildi.

Tablo 3. Boraks üretiminde arseniğin dağılımı

Fazlar	Boraks	Çamur	Süzöntü
Arsenik dağılımı (%)	0,22	44,88	54,90

Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, özellikle arsenikli olarak seçilen kolemanit cevherinden boraks üretildiği zaman cevherdeki arseniğin % 54,9 unun süzöntüde ve % 44,8 inin de çamurda kaldığı, buna karşılık sadece % 0,22 sinin ürün boraksa geçtiği saptandı.

SONUÇ

Türk kolemanitlerinin arsenik içeriği literatürde çok farklı olarak verilmektedir. Özellikle arsenikli olan kolemanit örnekleri üzerinde yapılan incelemeler arsenik miktarının en fazla 500 ppm civarında olduğunu ortaya koydu. Kaldı ki ana yatakta bu tür cevherin miktarı % 1-3 değerini aşmamaktadır. Diğer taraftan, Türk kolemanitlerinden 50 ppm i geçmeyecek şekilde arsenik garantisi istenildiği belirtilmektedir (Kayadeniz v.d., 1979). Borik asit ve boraks üretiminde kullanılan arsenikli kolemanit miktarı ana cevherde % 10 oranında bile olsa arsenik içeriği gene bu sınır değerinin altında kalmaktadır.

Çalışmalarda, özellikle arsenikli olarak seçilen kolemanit cevherindeki toplam arseniğin % 0,065 i (<0,67 ppm) borik aside geçerken, boraks ürününe ise % 0,22 sinin (<1,66 ppm) geçtiği bulundu. Diğer taraftan Türk kolemanitlerinde bulunan arsenik

miktarı bu çalışmada kullanılan örneklerle göre çok düşük olduğundan, ürün borik asit ve boraksa geçebilen arsenik miktarı yok denecek kadar az olacaktır. Gerek materyal olarak kullanılan kolemanit cevherinde bulunan gerekse borik asit ve boraks ürünlerine geçen arsenik miktarı göz önüne alındığında, ülkemiz kolemanit cevherlerinde bulunan arsenik miktarının çok fazla abartılarak dış pazarlarda bir sınırlandırma unsuru olarak kullanıldığı ortaya çıkmaktadır.

KAYNAKLAR

1. Aydın A. O., Gülensoy H., “Studies On Teruggite Mineral”, Chim. Acta Turc., Vol. 11, No. 3, pp. 385-396, 1983.
2. Constable F.H., Tuğtepe M., “On The Velocity of Dissolution of Natural Pandemit”, Rev. Fac. Sci. Üniv. İstanbul, Vol. 17, No. 3, pp. 191-194, 1952.
3. Çakaloz T., “İndirgen Atmosferde Kalsinasyon Metoduyla Kolemanitlerden Arsenik Giderilmesi”, TÜBİTAK, Proje No. MAG-158, Ankara, 1971.
4. Çakaloz T., “Kolemanit Cevherinden Arsenik Ayrılması Pilot Tesiste Çalışmalar”, TÜBİTAK, Proje No. MAG-1/158, Ankara, 1973.
5. Doonan D.J., Lower L.D., “Boron Compounds”, Encyclopedia of Chemical Technologies, Third Ed., Vol. 4, John Wiley and Sons, New York, 1978.
6. Gedikbey T., Gülensoy H., Civelekoğlu H., “Türkiyedeki Çeşitli Bor Rezervleri ile Bunlardan Özellikle Borik Asit Üretimi Konusundaki Alternatiflerin Değerlendirilmesi”, Kimya ve Sanayi Dergisi, Sayı 113-114, Sayfa 13-25, 1978.
7. Kayadeniz İ., Gülensoy H., Yusufoglu İ., “Arsenikli Kolemanit Cevherlerindeki Arseniğin Vakum Kalsinasyon Yöntemi ile Giderilmesi”, TÜBİTAK, Mühendislik Araştırma Grubu, Proje No. 198, İstanbul, 1979.
8. Polat M., “Türkiye’ de ve Dünyada Bor ve Bor Teknolojisinin Uygulamalarının Araştırılması”, İzmir, 1987.
9. Rosenfelder W.J., “The Industrial Uses of Boron Chemicals”, Chemistry and Industry, 413-416, 17 June, 1978.
10. Türkiye Sınai Kalkınma Bankası A.Ş., “Bor ve Bor Bileşikleri”, Kimya Sektör Araştırması, Yayın No. Kimya 19, Şubat, 1980.