

Bor Minerallerinin Özellikleri ve Madenciliği

Ş. G. ÖZKAN, H. ÇEBİ, S. DELİCE, M. DOĞAN
Etnbank Bor Araştırma Merkezi, 35471, Menderes, İZMİR

ÖZET: Bu çalışmada, bor elementi ve mineralleri hakkında özet bilgilerle birlikte bor cevherlerinin değerlendirilmesine yönelik madencilik ve cevher hazırlama yöntemlerini içeren çeşitli derlemelere yer verilmiştir. Türkiye'nin maden ihracatında önemli bir paya sahip bor madenlerinin daha iyi tanıtılabilmesi için hazırlanan bu makalede, madencilik camiası için çok yararlı olacağına inandığımız ve her biri farklı kaynaklarda yer alan teknik bilgilerin bir araya getirilmesi amaçlanmıştır.

ABSTRACT: In this study, a brief information on elemental boron and boron minerals was presented while mining and mineral processing methods for evaluation of boron ores were investigated from several references. This paper covers the introduction of boron ores which dominates Türkiye's minerals export. The paper aims to gather technical information which we believe it will be useful for mining industry.

1. GENEL BİLGİLER

// Tanım ve Tarihçe

Yer kabuğunda 51. yaygın element olarak boratlar ve borosilikatlar halinde yer alan bor elementi, yaklaşık 3 ppm'lik konsantrasyon değerine sahiptir. Kimyasal sembolü "B" olup, periyodik cetvelde IHA grubunun metal olmayan tek elementidir. Atom numarası 5, atom ağırlığı 10,81 ve özgül ağırlığı 2,30-2,46 olan bor elementinin amorf bir toz halindeki rengi koyu kahverengi ve çok gevrek, sert yapılı monoklinik kristal halinin rengi ise sarımsı kahverengidir. Ergime noktası yaklaşık 2300 °C'dir. Elementlerin periyodik cetvelindeki MA grubunda karbon ve silisyum elementlerine benzerliği en fazla ve oksijene karşı afinitesi çok yüksek olan bir elementtir. Doğada sırasıyla % 19,10-20,31 ve % 79,69-80,90 oranında ¹⁰B ve ¹¹B ile gösterilen iki adet dengeli izotopa sahiptir. Bor izotoplarının doğada bulunuş miktarları bölgelere göre farklı olmasına rağmen, bilinen bor yataklarındaki ¹⁰B miktarı A.B.D. California'da düşük. Türkiye'de ise yüksektir.

Elementel bor 1808 yılında Fransız Kimyacı Gay Lussac, Thenard ve İngiliz Kimyacı Sir Humphry Davy tarafından aynı zamanda elde edilmiştir. Bu bilim adamları saflığı % 50'den fazla olup ayan koyu

renkli ve yanıcı özellik gösteren bor elementini elde etmeyi başarmışlardır. 1895 yılında Henri Moissan borik oksit ve magnezyumu indirgeme işlemine tabi tutarak yaklaşık % 86 saflıkta ve yüksek miktarda elementel bor elde edebilmiştir. Moissan prosesi günümüzde de ticari olarak düşük saflıkta bor elementi eldesinin temelini oluşturmaktadır. 1909 yılında Weintrauss BCl₃ bileşimini bir elektrik ark ocağında eriterek % 99 saflıkta bor elementi elde etmiştir. Bu tarihten sonra da yüksek saflıkta bor elementi eldesi için yeni yöntemler geliştirilmesine devam edilmektedir.

Bor içeren doğal minerallere genel olarak boratlar denilmekte ve boratlar insanoğlu tarafından binlerce yıldır kullanılmaktadır. Arapça'da boraks anlamına gelen "bourach" sözcüğüne 2000 yıl öncesinden kalan eski İran ve Arabistan'daki el yazmalarında rastlanılmaktadır. Boraks dekahidrat kimyasal bileşiminin doğal hali olan tinkal ise Sanskritçe'de boraks anlamına gelen tincana'dan türemiştir. Boratların M.Ö. 300 yıllarından kalan Çin seramiklerinde ve Babil uygarlığı zamanından önce altın dökümü için ergitici olarak kullanıldığı bilinmektedir. Marco Polo 13. yüzyılın sonlarında boraksı Tibet'ten Avrupa'ya getirmiş ve bu tarihlerde boraks lehimleme ve sırlama malzemesi olarak

kullanılmaya başlamıştır. Türkiye'deki boratlar ise 13. yüzyıldan bu yana bilinmesine rağmen son zamanlara kadar çok az miktarda kullanılmıştır. 1772 yılında İtalya'nın Tuscany bölgesindeki sıcak su kaynaklarında doğal borik asit olan sasolit minerali keşfedilmiştir. 1836 yılında ise Şili ve Arjantin'deki boratlar bulunmuş ve bu yataklar 19. yüzyılın sonlarına kadar Dünyada bor elde edilen en büyük kaynaklar haline gelmiştir. 1864 yılında A.B.D.'nin California ve Nevada eyaletlerindeki bor madeni yatakları keşfedilmiştir (Cebi ve Yersel, 1994), (Konuk ve Yersel, 1993), (Lyday, 1995), (Özkan, 1994), (Roskill, 1995).

1.2. Önemli Bor Mineralleri ve Doğada Bulunuş Şekilleri

Oksijene olan yüksek afinitesinden dolayı bor elementi yer kabuğunda serbest halde bulunmaz.

Özkan, (/.S., Çebi, H., Delice, S., Doğan, M

Doğadaki yaklaşık 150 mineralin bor elementi içerdiği bilinmesine rağmen, ticari açıdan değerlendirilen bor mineralleri tinkal, kolemanit, probertit, üleksit, kernit ve szaibelyite olarak sınırlı sayıdadır. Bu mineraller ve bunlara ait önemli özellikler Çizelge 1'de verilmektedir.

Ticari bor minerallerinin en önemlilerinden olan tinkal ya da doğal boraks dekahidrat, doğada genellikle renksiz ve saydam olmasına rağmen bünyesindeki diğer bileşenlere göre pembe veya sarımsı gri renkler de taşıyabilir. Sertliği 2-2,5 olup, dilinimi nadiren iyi, gevrek ve konkoidal kırınımlıdır. Monoklinal ve kristal yapısı kısa prizma şeklindedir. Özgül ağırlığı 1,72 olup, maden yataklarında killerle ara katkılı üleksit ve tinkalkonit ile birlikte bulunur. En önemli özelliği suda kolaylıkla çözünmesidir.

Çizelge 1 : Ticari Önem Taşıyan Bor Mineralleri (Özkan, 1994)

MİNERAL	KİMYASAL FORMÜL	B ₂ O ₃ -i %	BULUNDUĞU YERLER
Sasolit	B(OH) ₃	56.4	İtalya'daki volkanik sular
Tinkal	Na ₂ O.2 B ₂ O ₃ . 10H ₂ O	36.5	Türkiye, A.B.D., G. Amerika
Kernit (Razorit)	Na ₂ O.2 B ₂ O ₃ . 4 H ₂ O	51.0	A.B.D., G. Amerika
Kolemanit	2CaO.3 B ₂ O ₃ . 5 H ₂ O	50.8	Türkiye, A.B.D., G. Amerika
Üleksit	Na ₂ O.2CaO.5 B ₂ O ₃ . 16 H ₂ O	43.0	Türkiye, A.B.D., G. Amerika
Probertit	Na ₂ O.2CaO.5 B ₂ O ₃ . 10 H ₂ O	49.6	A.B.D., Türkiye
Inyoit	2CaO.3 B ₂ O ₃ . 13 H ₂ O	37.6	A.B.D., Türkiye
Hidroborasit	CaO.MgO.3 B ₂ O ₃ . 6 H ₂ O	50.5	B.D.T. (Rusya)
Borasit	MR ₂ B ₂ O ₇ Cl	62.2	Potas yataklarında yan ürün
Szaibelyite	MgB ₂ O ₇ (OH)	41.4	B.D.T. (Kazakistan), Çin
Datolit	Ca ₂ B ₄ Si ₂ O ₁₂ .2H ₂ O	26.7	B.D.T. (Kazakistan, Rusya)

Kolemanit minerali monoklinaldır ve bir çok yatakta parlak kristaller halinde ve oyuklar içinde yer alır. Beyaz-gri ve yeşilimsi gri gibi tipik renkleri vardır. Sertliği 4-4,5 ve özgül ağırlığı 2,52 olup suda hemen hemen hiç çözünmemesine rağmen asitte çok kolay erir. 25 °C'de sudaki çözünürlüğü yaklaşık 0.81 g/l'dir. 400 °C'nin üzerinde ısıtıldığı zaman çatırdayarak pudra halinde kavrulur (dekrepitasyon). Üleksit tek tek büyük kristallerden ziyade ipek gibi lif demetleri oluşturur. Beyaza çalan hafif şeffaf bir mineral olup görünüşüne uygun olarak pamuk gülü olarak da adlandırılır. Sertliği 2,5 ve özgül ağırlığı 1,96'dır. Üleksit soğuk suda az, sıcak suda ve asit içerisinde kolayca çözünür. 25 °C'de sudaki çözünürlüğü 7.60 g/l'dir. Kernit monoklinal olmasına rağmen kristal şekli genellikle yanılma ile

kaplanır. Yanılma iki yönde mükemmel olsa da diğer yönlerde bunun aksidir. Dağınık, kıymık lifler halinde kolayca ezilir. Doğada renksiz, saydam ve uzunlamasına iğne şeklinde küme kristaller halinde bulunur. Sertliği 2,5-3 ve özgül ağırlığı 1,91'dir. Soğuk suda az çözünür.

Dünyadaki önemli borat yatakları denizsel olmayan kil ve kireç taşı tabakaları arasında sıkışmış evaporitler halinde oluşmuşlardır. Bor kaynağı bölgelerdeki volkanik aktiviteye bağlıdır. Yüksek oranda bor içeren akışkanlar volkanik kaynaklar tarafından yatakların bulunduğu yere taşınır ve çözünmüş halde bulunan bor. burada buharlaşmaya bağlı olarak çökelmeye başlar. Bor. burada çökeldikten sonra kil ve kireç taşı çökellerinin oluşturduğu bir tabakanın altında kalarak jeolojik ortama yerleşir. Çözünürlüğü

yüksek olan boratlar, eğer üzerleri örtülü değilse yüzey suları ile çok kolay çözülmüş hale gelirler. Bununla birlikte, jeolojik olarak tersiyer yaş öncesinde denizsel olmayan ortamlarda oluşan bor yataklarının yokluğu, örtü tabakasının çözünmeden korunmak için yeterli olmadığı sonucunu doğurur. Denizsel olmayan boratlar genellikle tinkal ve kolemanit gibi sodyum ve kalsiyumca zengin ve ticari olarak işlenen bor mineralleridir. Denizlerdeki buharlaşmaya bağlı olarak oluşan borat yatakları diğer minerallerin de işlendiği yerlerde önem kazanır. Permyen yaşlı potas yatakları bazen borca zengindirler.

Böyle yatakların oluştuğu denizsel bölgelerde deniz altındaki volkanik damarlar aracılığıyla da bor elementi ortama taşınmaktadır. Denizsel borat yataklarının en yaygın bileşeni magnezyum boratlar olup, szaibelyite minerali bu yataklarda ticari önem kazanır.

Boratların çok yüksek çözünürlüğe sahip olmalarına bağlı olarak, bor elementi tuzlu bataklık çamurlarında da yer almaktadır. Bu çamurlar sadece içerdikleri bor için işletilmeler dahi, burada yer alan boratlar diğer minerallerin çözelti madenciliği yoluyla eldesinde ara ürün olarak değerlendirilirler.

Bor mineralleri genellikle senozoik yaşlı kuşaklarda oluşmaktadır. Bununla birlikte, borlu sahalarda volkanik kayalara da rastlamak mümkündür. Bu volkanik kayalar genellikle dasit ve andezitlerdir. Sedimanter tabaka görüntüsü veren tüf ve volkanik küllerden ibaret arakatlara da yer yer rastlanmaktadır. Bütün bu tabakaların en üstünde altere olmuş kalkerler bulunur. Bunların bor minerallerine kalsiyum verdiği ve bu suretle ramplase veya absorbe oldukları kabul edilmektedir. Stratigrafik bakımdan bor yataklarında en üstte kalker ve daha sonra sıra ile marn, volkanik arakatlı cevherli killer, taban marnları, volkanik tüfler, dasit ve andezit gelir. Andezitler en altta olmalarına rağmen genç kayalardır. Mevcut sedimanların sonradan altına girerek mineral izasyona sebep oldukları anlaşılmaktadır. Bor yataklarının oluşumu genel olarak pegmatit-pnömatolitik, ekskalatif-sedimanter ve sedimanter devre olmak üzere üç grupta incelenebilir.

Pegmatit-pnömatolitik devrede bor içeren silikat mineralleri oluşmaktadır. Özellikle turmalin ve platonitlerin kalkerle olan kontakt zonlarında oluşan aksinit ve ludwigite mineralleri bu devrede yer alırlar. Pnömatolitik devre bor elementi magmanın hafif uçucu kısımlarında büyük rol oynar.

Ekskalatif-sedimanter devre, bor içeren sıcak su kaynaklarından oluşmaktadır. Plutonik hidrotermal ve subvolkanik devrede bor oluşumuna rastlanmamasına rağmen volkanik-ekskalatif safhada önemli miktarda bor bulunmaktadır. Çabuk uçuğu ve yüksek buhar basınçlı ortamda bor elementi borik asite bağlı olarak oluşmaktadır. Volkanik ekskalasyonlarda meydana gelen borik asit göl suları içerisinden geçerken alkalilerle reaksiyona girerek sodyum ve kalsiyumlu boratları oluşturur.

Sedimanter devrede oluşan bor minerallerinin ana kayaçları konsantrasyona uğradıkları bölgelerin yakınlarındaki genç volkanik kayaçlar ve asidik ekstrüvizif kayaçlar olup, bor mineralleri bir çok şekilde yer değiştirmek zorunda kalmışlar, primer yataklarından akarsular tarafından eritilerek sürüklenip göl ve denizlere karışmışlardır, iklimin değişmesine bağlı olarak buharlaşmanın sonucunda çökelmiş ve boraks göllerinde toplanmışlardır (Lyday, 1995), (Özkan, 1994), (Özkan ve Lyday, 1995), (Roskill, 1995).

2. BOR MADENCİLİĞİ

2.1. Madencilik Yöntemleri

Doğadaki bor cevherlerinin işlenmesi, diğer endüstriyel hammaddelerin madenciliğinde olduğu gibi genellikle sığ derinliklerden, pazara yakın olan yataklardan ve çıkarılan mineralin kullanım alanının genişliğinden kaynaklanan faktörlerin teknik, ekonomik ve sosyal etkenler de göz önünde bulundurulması ile gerçekleştirilir. Günümüzde yerin 460 m altına kadar inilerek ekonomik olarak bor mineralleri madenciliği yapılabilir. Çizelge 2'de işletilebilir borat yataklarına ait minimum gereksinimler gösterilmektedir. Bor minerallerinin işletilmesi maden yatağında bulunan yararlı minerallere duyulan talep ve maden yatağına uygulanabilecek en uygun kazı yöntemi gibi faktörlerin göz önünde bulundurulmasıyla gerçekleştirilir. Günümüzde bor madenleri genellikle sığ derinliklerden açık işletme yöntemleriyle işletilmektedirler. Ancak, A.B.D. ve Türkiye'deki birkaç bor madeninde kapalı işletme yöntemleri uygulandığı da bilinmektedir. Açık ve kapalı işletme yöntemlerinin yanı sıra A.B.D.'deki göl sularından ve çözelti madenciliği yoluyla derin bor yataklarından bor işletilebilmektedir. Açık işletmelerde genellikle delme, patlatma, gevşetme, dekapaj ve basamaklandırma işlemleri uygulanmaktadır. Kapalı

işletmelerde ise bor minerallerinin yataklanmasına bağlı olarak geri dönüşümlü ilerletimli uzun ayak

yöntemi daha yaygın olarak uygulanmaktadır (Çebi ve Yersel, 1994), (Lyday, 1995). (Roskill, 1995).

Çizelge 2: Ekonomik Olarak İşletilebilir Bor Yataklarına Ait Özellikler (Özkan, 1994)

Mineraller	Kapasite (Milyon ton)	Minimum Tenor (B, O, %)	Maksimum Derinlik (m)
Tinkal	1.0-5.0	10	460
Kolemanit	0.5-2.0	15	460
Kompleks Göl Çamurları	Çok büyük	1	460
Üleksit	0.5-1.0	20	460

2.2 Cevher Hazırlama ve Zenginleştirme Yöntemleri

Bor minerallerinin her biri için uygulanan cevher hazırlama ve zenginleştirme yöntemi, üretilen bor ürünü için piyasada oluşan genel eğilime ve talebe bağlı olarak değişebilir. Bor cevherlerine uygulanan cevher hazırlama yöntemleri genel olarak kırma, öğütme, eleme ve sınıflandırma işlemlerini kapsar ve diğer endüstriyel ham maddeler için uygulanan yöntemlerle benzerlikler gösterir. Örneğin, iri kırma işlemleri için çeneli kırıcılar kullanılırken, ince kırma işlemleri için çekiçli ve şoklu kırıcılar tercih edilmektedir. Tüvenan bor cevherleri genellikle yüksek tenörlü olduğundan sadece kırma, eleme ve sınıflandırma işlemleri yoluyla da kolayca zenginleştirilebilmektedirler.

Bor cevherleri için uygulanan en eski ve önemli cevher zenginleştirme yöntemi optik ayırma ya da eski adıyla tavuklama işlemidir.

Tavuklama yönteminde, tüvenan bor cevherleri 100 mm tane boyunun altına kırıldıktan sonra 25 mm'lik elekte elenir ve -100 + 25 mm tane sınıfı bir bant üzerinden geçirilir. Bantın çevresindeki işçiler tarafından ayırma yapılan faydalı bor minerali ile yantaş arasındaki renk, özgül ağırlık v.b. gibi özelliklerden faydalanılarak zenginleştirme işlemi gerçekleştirilir. Piyasa talebine göre tane aralığı rahatlıkla değiştirilebilir. Yüksek B₂O₃ içerikli ve iri taneli bor cevherleri için tavuklama ya da triyaj işlemi halen Türkiye'deki birçok tesiste uygulanmaktadır.

Tavuklama işleminden önce 25 mm tane boyutunun altında kalan tüvenan bor cevherleri için kullanılan en yaygın yöntem aşındırarak yıkama ve boyuta göre sınıflandırma işlemleridir. Bu işlemler genellikle orta boydaki tane sınıfı için etkin olmakta, ancak taneler incelidikçe verim ve tenor değerlerinde istenilen

değerlere ulaşamamaktadır. Bor mineralleri, maden yataklarında genellikle killer ile birlikte bulunduğu ve karmaşık tabakalı yapı gösteren bu yataklarda selektif madencilik yöntemleri uygulanamadığından, tüvenan bor cevherleri iri boyutta yantaşlarından kolayca arındırılmasına rağmen, tane boyutu incelidikçe killerin bor mineralleri yüzeyine daha fazla yapışması yüzünden aşındırarak mekanik dağıtma ve yıkama işlemi ile faydalı bor minerali ve yantaşları olan killer birbirinden ayrılabilir. Ayırma işlemi için aktarma tamburu, spiral klasifikatör, pervaneli aşındırma hücreleri ve hidrosiklon gibi cihazlar kullanılmaktadır. Bor mineralleri genellikle yantaşa benzer özgül ağırlığa sahip olmakla birlikte, eğer maden yatağında faydalı bor mineralinden daha hafif ya da ağır mineraller mevcutsa özgül ağırlık farkına dayalı ağır ortam zenginleştirme işlemi de bu cevherlere uygulanabilmektedir. Jig ve ağır ortam tamburu gibi aygıtlar kullanan özgül ağırlık farkına dayalı işlemler genellikle iri tane sınıflarında verimli olabilmektedir. Klasik cevher hazırlama ve zenginleştirme yöntemleri ile çok ince tane boyutundaki bor cevherlerinin değerlendirilmesi pek mümkün olmamaktadır. Tavuklama, aşındırıcı yıkama ve sınıflandırma işlemlerinde çok ince tane boyutunda ve B₂O₃ içeriği yüksek malzeme artıl olarak tabir edilmektedir. Tesislerin verimlerin büyük ölçüde düşüren bu ince taneli bor cevherlerinin değerlendirilmesi için flotasyon, elektrostatik ve manyetik ayırma yöntemlerinin uygulanabilirliği konusunda araştırmalara halen devam edilmektedir (Konuk ve Yersel, 1993), (Özkan, 1994), (Özkan ve Lyday, 1995), (Poslu ve Arslan, 1995)

2.3 Metalurjik ve Kimyasal Zenginleştirme Yöntemleri

Bor cevherlerinin bazı sanayi kollarında rafine bor bileşiklerine dönüştürülmesi gerekmekte ve bu da metalurjik ve kimyasal işlemlerden geçirilmesini gerektirmektedir. Bu yöntemler genellikle ön metalurjik işlemler olan kalsinasyon ve kavurma ya da hidrometalurjik süreçler olan çözündürme, katı-sıvı ayırımı, kristalizasyon, evaporasyon, solvent ekstraksiyon ve ergitme gibi işlemlerdir.

Kolemanit cevherinden borik asit eldesinde, kolemanitin ısıtıldığında çatırdayarak patlaması olayı olan dekrepitasyon ya da kalsinasyon işlemi kullanılmaktadır. Konsantre kolemanitin direkt olarak sülfürik asitle çözündürülmesi yerine dekrepite edildikten sonra çözündürülmesi yoluyla daha verimli sonuçlar alınabilmektedir. Kolemanitin dekrepitasyon işlemi için genellikle 450-500 °C'lik sıcaklıklar kullanılmakta, kristal suyu bu yolla ayrılan ve toz haline gelen malzeme belli tane boyutunda elenerek kalsine ürün elde edilmektedir

Tinkal cevherlerinden rafine boraks deka ve pentahidrat eldesi için ise tinkalin sıcak suda kolayca çözünmesinden faydalanılmaktadır. Konsantre tinkal önce yaklaşık 90-100 °C'deki sıcak su içinde çözündürülmekte, daha sonra kristalizatör aracılığıyla kontrollü soğutma yoluyla, isteğe bağlı olarak boraks deka yada pentahidrat elde edilmektedir (Konuk ve Yersel, 1993). (Lyday, 1995), (Özkan, 1994), (Özkan ve Lyday, 1995), (Poslu ve Arslan, 1995).

Thesis, 208 s., The University of Birmingham, Birmingham, İngiltere

Özkan, Ş.G. ve Lyday, P.A., 1995, Physical and Chemical Treatment of Boron Ores, SME Annual Meeting, Phoenix, Arizona, A.B.D.

Poslu, K. ve Arslan, İ.H., 1995, Dünya Bor Mineralleri Üretiminde Türkiye'nin Yeri, Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, s. 33-42, izmir

Roskill Information Ltd., 1995, The Economics of Boron, Londra, İngiltere

KAYNAKLAR

Çebı, H. ve Yersel, E., 1994, DPT VII. Beş Yıllık Kalkınma Planı, Özel ihtisas Alt Komisyonu, Endüstriyel Hammaddeler Raporu (Bor Madenleri), Etibank Bor Araştırma Merkezi Yayını, Sayı:14, izmir

Konuk, I. ve Yersel, E., 1993, Borik Oksit, Borik Asit ve Boratlar, Etibank Bor Araştırma Merkezi Yayını. Sayı. 10, izmir

Lyday, P.A., 1995. Boron Annual Review, U.S Bureau of Mines. Washington. A.B.D.

Özkan, Ş.G., 1994, Flotation Studies of Colemanite Ores from the Emet Deposits of Türkiye, Ph.D.