

TINKAL VE KONSANTRE TINKALIN
DEHİDRATASYONU VE
DEHİDRATASYONUN SÜZÜLEBİLİRLİĞE
ETKİSİ

Suna GÜVEN (İSKÜZAR)

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

T. C.
Yükseköğretim Kurulu
Dokümantasyon Merkezi

Danışman : Doç. Dr. Tefik GEDİKBEY

Şubat - 1990

Suna GÜVEN'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "TINKAL VE KONSANTRE TINKALIN DEHİDRATASYONU VE DEHİDRATASYONUN SÜZÜLEBİLİRLİĞE ETKİSİ" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

..12../.3../.1990..

Üye : Doç. Dr. M.Ercengiz YILDIRIM



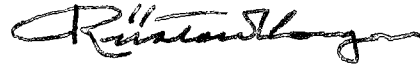
Üye : Doç. Dr. Tefrik GEDİKBEY



Üye : Doç. Dr. Halil ÇETİŞLİ



Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ..14 MART 1990
gün ve ..237/8..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Prof. Dr. Rüstem KAYA

ÖZET

Tinkal, doğada saf olarak bulunmayıp bir takım safsızlıklar içermektedir. Bu safsızlıklar, kırma ve yıkama işlemleriyle giderilerek konsantre tinkal elde edilmektedir.

Konsantre tinkalden çözme, süzme, kristallendirme ve kurutma işlemleri sonunda bor rafine ürünleri üretilmektedir. Üretim akışı esnasında killer ve diğer çözünmeyenlerin basınçlı süzme işlemiyle ayrılması en büyük dar boğazı oluşturmaktadır.

Bu çalışmada ; çeşitli sıcaklıklarda dehidratasyona tabi tutulan tinkal ve konsantre tinkal ürünlerinin, atmosfer basıncında dehidratasyon sıcaklığına bağlı olarak süzülebilirlikleri araştırılmıştır. Elde edilen ürünlerin süzülebilirliklerinde, dehidratasyon sıcaklığı ile orantılı bir artış gözlenmiştir. Özellikle bu artış 350°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda çok belirgindir.

Tinkal ve konsantre tinkalin içerdikleri kristal suyunun % 95' i 300°C'ye kadar uzaklaştırılabilmektedir.

Dehidratize ürünlerin saklanması, ambalajın ürünlerin nem almasında, açık ürünlere göre önleyici olduğu fakat, özellikle dördüncü aydan sonra yetersiz kaldığı gözlenmiştir.

SUMMARY

Tincal is not in pure state in nature, it contains some impurities. Concentrated tincal is obtained after getting rid of these impurities by crushing and washing processes.

Refined boron products are produced by dissolving, filtration, cristallization, and drying processes out of concentrated tincal. In the course of production, removing of clays and insoluble matters by pressure filtration proves to be the greatest difficulty.

In this work ; the filtration capacities of dehidrated tincal and concentrated tincal at various temperatures is investigated as a function of dehydration temperature at atmospheric pressure. Depending upon the dehydration temperature a proportional increase is observed in the filtration capacities. This increase is rather noticeable especially above 350 deg.C.

When the temperature of tincal and concentrated tincal is attained to 300 deg.C % 95 of cristal water is removed away.

In the storage of dehidrated products, packaging was observed more preventing against getting moisture, compare to unpackaged products. Nevertheless, packaging is not preventing after four months.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince bilgisini, desteğini, hoşgörü ve güvenini hiç bir zaman esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Tevfik GEDİK-BEY'e,

Çalışmalarımı bilgi ve hoşgörüyle sürekli destekleyen değerli hocalarım Prof. Dr. Raşit TOLUN ve Doç. Dr. Nusret BULUTÇU'ya,

Çalışma olanağı sağlayan ilgi ve güvenini eksik etmeyen Sayın Müessese Müdürümüz Mustafa KARACAOĞLU'na,

Çalışmalarımda bilgi ve desteğini esirgemeyen eşim Erol GÜVEN'e,

Maddi ve manevi desteklerini eksik etmeyen anne ve babama,

Deney ekipmanlarının yapılmasında ve kurulmasında yardımcı olan Nihat Yaşın, Mehmet Orhan ÖZEN, Şerafettin BAŞAK ve servis elemanlarına,

Çalışmalarımda değerli bilgilerinden yararlandığım Meserret DOĞAN'a,

Bilgi işlemede yardım eden H. Fehmi NEMLİ ve Seçkin BİRDAL'a,

Metni yazan Tevfik UYGUR'a ve şekillerin çizimini yapan Sezai BAKİ'ye,

Çalışmalarım sırasında yakın desteklerini gördüğüm yüksek lisans hocalarım ve arkadaşlarıma,

Çalışmalarım süresince hiç bir yardım ve desteğini esirgemeyen servis arkadaşlarım ve Etibank Kırka Boraks İşletmesi'nde çalışan tüm arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
RESİMLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. ÜLKEMİZDE BULUNAN BOR CEVHERLERİ VE DEĞERLENDİRİLMESİ	21
2.1. Ülkemizde Bulunan Bor Mineralleri	22
2.1.1. Kalsiyum boratlar	22
2.1.2. Sodyum - kalsiyum boratlar	25
2.1.3. Sodyum boratlar	25
2.1.4. Magnezyum - kalsiyum boratlar	26
2.1.5. Magnezyum boratlar	26
2.1.6. Stronsiyum boratlar	26
2.1.7. Silisyum - kalsiyum boratlar	27
2.1.8. Kompleks boratlar	27
2.1.9. Bileşik boratlar	27
2.1.10. Borat olmayanlar	27
2.2. Ülkemizde Bulunan Bor Cevherlerinin Değerlendirilmesi	28
2.2.1. Etibank Bigadiç kolemanit - uleksit işletmeleri	29
2.2.2. Etibank Emet kolemanit işletmesi	29
2.2.3. Etibank Kestelek kolemanit işletmesi	32
2.2.4. Etibank Kırka boraks işletmesi konsantratör tesisi	32
2.2.5. Etibank Kırka boraks işletmeleri bor türevleri üretimi	35

İÇİNDEKİLER (Devam)

	<u>Sayfa</u>
2.2.6. Etibank Bandırma boraks işletmeleri boraks dekahidrat üretimi	37
2.2.7. Etibank Bandırma boraks işletmeleri borak asit üretimi	39
2.2.8. Etibank Bandırma boraks işletmeleri sodyum perborat üretimi	39
3. BORAKS, BORİK ASİT VE SODYUM PERBORAT ÜRETİM TEKNOLOJİLERİ..	43
3.1. Boraks Üretim Teknolojileri	43
3.1.1. Kramer borat cevherlerinden boraks üretimi	43
3.1.2. G81 sularından boraks üretimi	45
3.1.3. Tinkal konsantresinden boraks üretimi	48
3.1.4. Susuz boraks üretimi	48
3.2. Borik Asit Üretim Teknolojileri.....	51
3.2.1. Kolemanitten borik asit üretimi	51
3.2.1.1. Kolemanitten kuru yöntemle borik asit üretimi	51
3.2.1.2. Kolemanitten yağ yöntemle borik asit üretimi	53
3.2.1.3. Kolemanitten kalsinasyon yöntemiyle borik asit üretimi	53
3.2.2. Tinkalden borik asit üretimi	56
3.3. Sodyum Perborat Üretimi	56
4. DENEYSSEL BÖLÜM	61
4.1. Deneyde Kullanılan Materyalin Temini, Özellikleri ve Deney İçin Hazırlanması	61
4.2. Çalışma Metodu	65
4.2.1. Dehidratasyon çalışmaları	65
4.2.2. Dehidratize ürünlerin nem alma özelliklerinin belirlenmesi	66
4.2.3. Dehidratize ürünlerin süzülme özelliklerinin belirlenmesi	66
5. DENEYSEL BULGULAR	69
5.1. Dehidratasyon Çalışmaları Deney Bulguları	69
5.2. Dehidratize Ürünlerin Nem Alma Çalışmaları Deney Bulgu-	

İÇİNDEKİLER (Devam)

	<u>Sayfa</u>
ları	69
5.3. Dehidratize Ürünlerin Süzülebilirlik Özellikleri Genel Bulguları	69
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	92
KAYNAKLAR DİZİNİ	95



ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Bor bileşiklerinin kullanım alanları	16
2.1. Türkiye'nin bor sahaları	28
2.2. Etibank Bige'diğ kolemanit-üleksit işletmeleri konsantra- tör tesisi akım şeması	30
2.3. Etibank Emet kolemanit işletmesi konsantratör tesisi a- kım şeması	31
2.4. Etibank Kestelek kolemanit işletmesi konsantratör tesisi akım şeması	33
2.5. Etibank Kırka boraks işletmeleri konsantratör tesisi a- kım şeması	34
2.6. Etibank Kırka bor türevleri üretim tesisi akım şeması ..	36
2.7. Etibank Bandırma boraks dekahidrat üretim tesisi akım şeması	38
2.8. Etibank Bandırma borik asit üretim tesisi akım şeması..	40
2.9. Etibank Bandırma sodyum perborat üretim tesisi akım şe- ması	41
3.1. Bor bileşiklerinin rafinasyonu ve üretimi	44
3.2. Kramer borat cevherlerinden boraks üretim tesisi akım şeması	46
3.3. Searles Lake'den boraks üretim tesisi akım şeması	47
3.4. Tinkalden boraks dekahidrat üretim tesisi akım şeması..	49
3.5. Susuz boraks üretim tesisi akım şeması	50
3.6. Kolemanitten kuru yöntemle borik asit üretim tesisi a- kım şeması	52
3.7. Kolemanitten yaş yöntemle borik asit üretim tesisi akım şeması	54
3.8. Kolemanitten kalsinasyon yöntemiyle borik asit üretim tesisi akım şeması	55
3.9. Tinkalden borik asit üretim tesisi akım şeması	57
3.10. Uğine yöntemine göre sodyum perborat üretim tesisi a- kım şeması	59

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.1. Boraks çözelti yoğunluğuna karşı B_2O_3 g/l değerleri.....	67
4.2. Süzülebilirlik deney düzeneği	68
5.1. Tinkal ve konsantre tinkal numunelerinin dehidratasyon sıcaklıklarında % ağırlık azalmaları	71
5.2. Dehidratize tinkal ürünlerinin ambalejli ortamda zamanla aldıkları % nem	73
5.3. Dehidratize tinkal ürünlerinin açık ortamda zamanla aldıkları % nem	76
5.4. Dehidratize konsantre tinkal ürünlerinin ambalejli ortamda zamanla aldıkları % nem	79
5.5. Dehidratize konsantre tinkal ürünlerinin açık ortamda zamanla aldıkları % nem	82
5.6. Dehidratize tinkal ürünleri çözeltilerinin zamanla süzüntüye geçen miktarları.....	87
5.7. Dehidratize konsantre tinkal ürünleri çözeltilerinin zamanla süzüntüye geçen miktarları	90

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sahife</u>
1.1. Borun doğadaki dağılımı	2
1.2. Önemli bor mineralleri ve bileşimi	3
1.3. Dünya bor cevherlerinin dağılımı	4
1.4. Dünya bor cevherleri üretimi	5
1.5. Türkiye bor rezervleri	6
1.6. Türkiye bor cevherleri üretimi	6
1.7. Türkiye bor bileşikleri üretimi ve kuruluş kapasiteleri .	7
1.8. Türkiye rafine bor ürünleri üretimi	7
1.9. Dünya bor rafine ürünleri üreten kuruluşlar	9
1.10.A.B.D., Batı Avrupa ve Japonya'da bor kullanım alanlarının sektörlere göre dağılımı	15
2.1. Türkiye borat yataklarında gözlenen bor mineralleri	23
4.1. Tinkal ve konsantre tinkal numunelerinin kimyasal analiz sonuçları	63
4.2. -2 mm tane boyutuna öğütülen tinkal ve konsantre tinkal numunelerinin elek analizleri	64
5.1. Tinkal ve konsantre tinkal numunelerinin dehidratasyon sı- caklıklarında % ağırlık azalmaları, kristal su kayıpları ve % B ₂ O ₃ değerleri	70
5.2. Dehidratize tinkal ürünlerinin ambalajlı ortamda zamanla aldıkları % nem	72
5.3. Dehidratize tinkal ürünlerinin açık ortamda zamanla aldık- ları % nem	75
5.4. Dehidratize konsantre tinkal ürünlerinin ambalajlı ortam- da zamanla aldıkları % nem	78
5.5. Dehidratize konsantre tinkal ürünlerinin açık ortamda zamanla aldıkları % nem	81
5.6. Dehidratize ürünlerin tartımlarının alındığı süreler iti- barıyla ortalama sıcaklık ve rutubet değerleri	84

ÇİZELGELER DİZİNİ (Devam)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
5.7. Dehidratize ürünlerin 300 ml'lik gözeltilerini hazırlayabilmek için alınması gereken miktarlar.....	85
5.8. Dehidratize tinkal ürünleri gözeltilerinin zamanla süzünüye geçen miktarları.....	86
5.9. Dehidratize konsantre tinkal ürünleri gözeltilerinin zamanla süzünüye geçen miktarları.....	89



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
A	Atomik titreşim frekansı.
E	Aktivasyon enerjisi, cal/mol.
d	Yoğunluk, g/ml.
Nu _p	Nusselt sayısı.
ppm	Milyonda kısım.
R	İdeal gaz sabiti, 1,98717, cal/mol. deg.
Re _p	Reynold sayısı.
T	Sıcaklık, °C veya °K.

Kısaltmalar

A.B.D.	Amerika Birleşik Devletleri.
B.D.H.	Boraks dekahidrat.
B.P.H.	Boraks pentahidrat.
D.E.Ü.	Dokuz Eylül Üniversitesi.
D.P.T.	Devlet Planlama Teşkilatı.
H.Ü.	Hacettepe Üniversitesi.
İ.T.Ü.	İstanbul Teknik Üniversitesi.
K.T.Ü.	Karadeniz Teknik Üniversitesi.
KT	Konsantre tinkal
M.T.A.E.	Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü.
T.M.M.O.B.	Türkiye Mimarlar Mühendisler Odası Birliği.
TÜBİTAK	Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu.
T	Tinkal.

1. GİRİŞ

Bor, yerkabuğunun bileşimine giren elemanlar içinde yaygın olmayanlar arasında yer alır. Periyodik sistemin üçüncü grubunun başında bulunan borun atom numarası 5 ve atom ağırlığı 10,811 g ve ergime noktası $2190 \pm 20^{\circ}\text{C}$ 'dir. Üç değerli bor elementi yüksek iyonlaşma potansiyelinden dolayı doğada serbest olarak bulunmaz. Metalik ve ametalik özellikler gösteren bor, borakstan elde edilmesi ve karbona benzerliği nedeniyle İngiliz literatüründe " Boron " olarak adlandırılır.

Birçok endüstri dalında kullanım alanı olan bor, ayrı bir element olarak ilk defa 1808'de Fransa'da Gay Lussac, İngiltere'de Sir Humprey Davy tarafından aynı sıralarda varlığı ortaya konduğunda, bor bileşikleri birçok uygarlıklar tarafından asırlardan beri kullanılıyordu. Örneğin, Mısır ve Mezopotamya uygarlıklarının, bazı hastalıkların tedavisinde ve ölümlerin mumyalanmasında boraksı kullandıkları biliniyordu. M.Ö 800 yıllarında Çin'liler porselen cilası olarak, Himalayalar'da Babilonlar kıymetli metallerin eritilmesinde boraksı kullanmışlardır. 2000 yıllık Arapça ve Farsça yazıtlarda borakstan söz edildiği, Sanskritçe yazılarda ise tinkale eş anlamda " Tincana " kelimesinin kullanıldığı görülmüştür (İleri, 1976).

Bor iyonik yarıçapının 4 değerli silisten daha küçük olması ve en önemlisi, yük değerinin silikat kristalleri yapısında dengesizlik yaratması nedeniyle, magmanın ilk kristallenmesi sırasında oluşan minerallerin kristal kafeslerinde yer almaz. Bu nedenle magmanın kristallenmesinden sonraki kalıntı sıvı ve gazlar içinde bulunur.

Volkanik gazlar içinde ve sıcak kaynak sularında bur miktarının yüksek olduğu (Çizelge 1.1), hatta bazı yerlerde ekonomik

Çizelge 1.1. Borun doğadaki dağılımı (İleri, 1976)

Borum bulunduğu ortam	Bor miktarı (ppm B ₂ O ₃)	Kaynak
Yerküresinde ortalama	10.	Mason, 1966
Okyanus sularında	4.6	Mason, 1966
Akarsularda (S.S.C.B.)	0.013	Konalov, 1959
Bor yatakları civarındaki sıcak kaynak sularında		
Türkiye	100.0	İzdar ve Köktürk, 1975
A.B.D. (genel)	100.0	Smith, 1960
Sulfur Bank (A.B.D.)	720.0	White, 1957
Magmatik kayalar		Goldschmidt, 1958
Granitler (14 örnek)	10.0	"
Gabro (11 örnek)	10.0	"
Bazalt	5.0	"
Bazalt	31.0	"
Liparit	100.0	"
Riyolit ve dasit (116 ör.)	32.0	"
Tortul kayalar		
Okyanus dibi çamurları	50-500	Goldschmidt, 1958
Siyah killeri (14 örnek)	240	"
Sahil çamurları (130 ör.)	450	"
Şeyller (359 örnek)	320	"
Boksit (3 örnek)	5-10	"
Ateşli killeri	10	"
Diğer killeri	310	"
Deniz organizma iskeletleri	500-1000	Goldschmidt, 1958
Kara bitkilerinin külleri	100-5000	"
Toprak (Granit+bazalt kökenli)	5-10	"
Toprak (Denizel tortul kökenli)	100	"

derişimlere ulaştığı bilinir. Örneğin, Türkiye ve A.B.D.'deki bor yataklarının bulunduğu bölgelerdeki kaynak sularında bor miktarı 100 ppm'in üzerindedir. (İzdar ve Köktürk, 1975 ; Smith, 1960).

Dünyada bor minerali olarak nitelendirilen 150'den fazla bileşik vardır. Bunlardan bir kısmı ticari değere sahip olup, bunların da yarısı cevher olarak kabul edilmektedir (Özbayoğlu vd, 1987).

Bor minerallerinin başlıcaları ve bileşenleri çizelge 1.2'de verilmiştir.

Çizelge 1.2. Önemli bor mineralleri ve bileşimleri (Tolum, 1981)

İsim	Bileşim	Formül	% B ₂ O ₃ , % H ₂ O
Tinkal (Ham boraks)	Na ₂ O.2B ₂ O ₃ .10H ₂ O	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	36,51 47,2
Tinkalkonit	Na ₂ O.2B ₂ O ₃ .5H ₂ O	Na ₂ B ₄ O ₇ .5H ₂ O	47,80 30,9
Kernit (rasorit)	Na ₂ O.2B ₂ O ₃ .4H ₂ O	Na ₂ B ₄ O ₇ .4H ₂ O	50,90 26,4
Üleksit	Na ₂ O.2CaO.5B ₂ O ₃ . 16H ₂ O	Na ₂ Ca ₂ B ₁₀ O ₁₈ . 16H ₂ O	43,00 35,6
Kolemanit	2CaO.3B ₂ O ₃ .5H ₂ O	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .5H ₂ O	50,90 21,9
Pandermit	4CaO.5B ₂ O ₃ .7H ₂ O	Ca ₄ B ₁₀ O ₁₉ .7H ₂ O	49,80 18,1
Priseit	5CaO.6B ₂ O ₃ .7,5H ₂ O	Ca ₅ B ₁₂ O ₂₃ .7,5H ₂ O	50,70 15,4
Borasit	5MgO.MgCl ₂ .7B ₂ O ₃	Mg ₃ B ₇ O ₁₃ Cl ₂	62,20 -
Hidroborasit	CaO.MgO.3B ₂ O ₃ .6H ₂ O	CaMgB ₆ O ₁₁ .6H ₂ O	50,50 26,1
İnyoit	2CaO.3B ₂ O ₃ .13H ₂ O	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .13H ₂ O	37,60 42,1
Aşarit	2MgO.B ₂ O ₃ .H ₂ O	Mg ₂ B ₂ O ₅ .H ₂ O	41,40 10,7
Datolit	2CaO.B ₂ O ₃ .2Si ₂ O. H ₂ O	Ca ₂ B ₂ Si ₂ O ₉ .H ₂ O	21,80 5,6
Sassolit (Dođal borik asit)	B ₂ O ₃ .3H ₂ O	H ₃ BO ₃ .	56,40 43,6
Meyerhofferit	2CaO.3B ₂ O ₃ .4H ₂ O	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .4H ₂ O	46,70
Kurnakovit	2MgO.3B ₂ O ₃ .15H ₂ O	Mg ₂ B ₆ O ₁₁ .15H ₂ O	37,30
Szabelit		MgBO ₂ (OH)	41,60

Dünyanın bilinen bor kaynaklarının büyük çoğunluğunu tinkal cevherleri oluşturmaktadır. Büyük rezervleri olan diğer bor cevherleri ise kolemanit ve üleksittir. Ticari açıdan önemli olan bu cevherler Türkiye, A.B.D., S.S.C.B., Arjantin ve Şili olmak üzere başlıca beş ülkede bulunmaktadır. Bu ülkelerdeki başlıca cevherler ve rezervleri çizelge 1.3'te, bor cevherleri üretim kapasiteleri de çizelge 1.4'te verilmiştir.

Çizelge 1.3. Dünya bor cevherlerinin dağılımı (Aytekin ve Polat,1985)

Ülke	Alan	Başlıca cevher	Rezerv (milyon ton B ₂ O ₃)
Türkiye	Bigadiç Emet Kırka	Kolemanit, Priseit, Üleksit Kolemanit, Tinkal, Kolemanit, Üleksit	530
A.B.D.	Boron, Kalifornia Searles gölü, Kalifornia Death Valley, Kalifornia	Tinkal, Kernit Göl suyu Kolemanit, Priseit, Üleksit,	330
S.S.C.B.	Inder	Aşarit, Mabelit	150
Arjantin	Tinkalayu	Tinkal, Kernit, Üleksit	10
Çin	Iksaydam	Szabelit	40

Tolun'a (1981) göre S.S.C.B.'de 60, Arjantin'de 15, Çin'de ise 15 milyon ton (B₂O₃ olarak) cevher olduğu sanılmaktadır. Dünya bor rezervlerine ait kesin veriler elde etmek oldukça güçtür. Aramaların devam etmesi nedeniyle mevcut rezervler gittikçe artmaktadır. Nitekim A.B.D. Breau of Mines'in verilerine göre B₂O₃ bazında dünya bor cevherleri rezervi 1985 yılında, 1980 yılına oranla % 210 artmıştır. Bu artış A.B.D. için % 354'dür. Ancak Türkiye'deki büyük rezerv artışları bu hesaba dahil edilmemiştir (Aytekin ve Polat, 1987).

Türkiye'de bor cevherlerinin varlığı çok eski yıllardan beri bilinmekle birlikte, en eskisi Sultançayır (Balıkesir) pandemit ya-

Çizelge 1.4. Dünya bor cevherleri (ham borat) üretimi, 1000 ton
(Özbayoğlu vd, 1987)

Ülke	1983	1984	1985 (tahmini)
A.B.D.	1181,8	1239,9	1151,9
Türkiye	702,0	894,3	897,9
S.S.C.B.	199,5	199,5	199,5
Peru	10,0	10,0	10,0
Çin	27,0	27,2	27,2
Şili	0,9	3,6	3,6
Arjantin	113,4	142,4	140,6
Toplam	2234,8	2516,8	2429,8

taklarıdır. Romalılar tarafından işletildiği belgelerle ileri sürülmesine karşılık, ilk işletme 1861 yılında bir Fransız şirketi tarafından Aziziye ocağında başlatılmıştır. 1954 yılında Bigadiç (Balıkesir) yöresindeki kolemanit yatakları bir maden çavuşu tarafından, Mustafa Kemalpaşa (Bursa) ilçesinin güneyindeki Kestelek yatakları da 1952 yılında köylüler tarafından bulunmuştur. Emet (Kütahya) bölgesindeki yatakların ise 1956 yılında M.T.A. Enstitüsü için linyit aramaları yapan Gawlik'in Hisarcık kolemanitlerini bir rastlantı sonucu bulmasıyla belirlenmiştir. Daha sonra yapılan araştırmalarla bugünkü yataklar ortaya konmuştur. Balıkesir, Bursa, Kütahya ve Eskişehir illerini içine alan dar bir bölgede toplanan bor yatakları mineraloji ve yerel jeoloji açısından büyük benzerlikler gösterirler (İleri, 1976).

Türkiye günümüzde en büyük bor mineralleri rezervlerine sahip olup (dünya rezervlerinin yaklaşık % 70-80'ini) üretimde de ikinci sıradadır. Dünya bor cevherleri üretimdeki payı, 1977 yılında A.B.D.'nin % 54,5, Türkiye'nin % 28,5'tur. (Karayazıcı ve Cezayir, 1980). 1984 yılında bu durum Türkiye için % 33'e yükselmiştir (TÜBİTAK Maden cevher. ihtisas kom. rp., 1985). Görüldüğü gibi Türkiye bor mineralleri üretimi A.B.D.'ne yaklaşmakta ve dünya tüketicilerinin taleplerini karşılamak üzere sürekli artmaktadır. Ülkemiz, Kırka'da çıkarılan tinkal ve Emet, Kemalpaşa ve Bigadiç'te çıkarılan kolema-

nit cevherleriyle yakın gelecekte dünya pazarlarına egemen olması beklenmektedir. Türkiye bor rezervlerinin bölgelere göre dağılımı çizelge 1.5'te gösterilmiştir. Muhtemel bor mineralleri rezervlerimiz oldukça fazla olup 650.000.000 ton B_2O_3 'e eşdeğerdir. En kötümser tahminlere göre bile rezervlerden yüzlerce yıl yararlanılabileceği hesaplanmıştır.

Çizelge 1.5. Türkiye bor rezervleri, 1985 (Baysal, 1986)

Bölge	Milyon ton	Toplamda % payı	Min.% B_2O_3 milyon ton	Max.% B_2O_3 milyon ton
Balıkesir (Bigadiç) ¹	1029	46,0	309	412
Eskişehir (Kırka)	520	19,4	130	135
Kütahya (Emet)	620	34,3	186	248
Bursa (Kestelek)	8	0,3	2,4	2,8
Toplam	2177	100,0	627,4	797,8

Çizelge 1.6. Türkiye bor cevherleri (Hamborat) üretimi, 1000 ton (Poslu, 1987).

İşletme	1984	1985	1986
Kırka Boraks	528,5	504,0	549,2
Emet Kolemanit	477,3	576,8	604,0
Bigadiç Kolemanit	108,0	158,7	136,5
Üleksit	197,5	160,2	190,2
Kestelek Kolemanit	88,5	127,3	140,8
Toplam	1399,8	1527,0	1620,7

Üretim değerleri kaynaklara göre değişiklik göstermektedir. Bu durumu Türkiye için çizelge 1.4'ü çizelge 1.6 ile karşılaştırarak görebiliriz.

¹ 1986 yılı verilerine göre Balıkesir (Bigadiç) rezervlerinin 2 milyon ton civarına yükseldiği ileri sürülmektedir.

Ülkemizde son yıllarda bor rezervlerinden üretilen konsantrelerden bor bileşiklerinin üretimine geçilmiştir. Çizelge 1.7'de tesisler ürün ve kapasiteleriyle birlikte verilmiştir.

Çizelge 1.7. Türkiye bor bileşikleri üretimi ve kuruluş kapasiteleri, 1984 (Özbayoğlu vd, 1987)

Tesisler	Ürün cinsi	Kuruluş kapasitesi (ton/yıl)
Etibank Bandırma Tesisleri	Dekahidrat	55.000
	Borik asit	40.000
	Sodyum perborat	20.000
Etibank Kırka Tesisleri	Dekahidrat	17.000
	Pentahidrat	160.000
	Susuz boraks	60.000
K. Göknuur Sınai Kimya	Pentahidrat	2.000
	Borik asit	2.000
Kimsan	Dekahidrat	12.000
	Pentahidrat	12.000
	Borik asit	6.000
	Sodyum metaborat	12.000
Atabay	Sodyum perborat	5.000

Türkiye rafine bor ürünleri üretimi çizelge 1.8'de verilmiştir.

Çizelge 1.8. Türkiye rafine bor ürünleri üretimi, bin ton (Poşlu,1987)

Ürün	1984	1985	1986
Dekahidrat	35,9	20,2	17,0
Pentahidrat	-	25,4	33,7
Borik asit	22,6	19,4	21,9
Sodyum perborat	16,6	17,6	16,7
Toplam	75,1	82,6	89,3

Dünya bor üretiminin yaklaşık % 90'ı A.B.D. ve Türkiye'de yapılmakta olup bor cevherleri ve ürünleri satışı da bu iki ülkenin elindedir. Diğer ülkelerin üretimleri, çok düşük dış satış değerlerinin yanı sıra kendi iç pazarlarına dönüktür. Üretim rezerv oranı Türkiye için % 0,07, A.B.D. için % 0,2'dir. A.B.D.'nde üretilen bor cevherleri ve ürünlerinin büyük bir kısmı yine A.B.D.'nde tüketilmektedir. A.B.D.'nin üretiminin büyük olmasının nedenlerinden biri de yüksek teknoloji ve ürün çeşitliliği olup kendisinin en büyük pazar olmasındandır. Türkiye'nin üretimi ise büyük çapta dış satışa yöneliktir. Bunun da büyük miktarı konsantre cevher olarak yapılmaktadır. Türkiye'nin bor rafine ürünleri üretiminin dış satıştaki payı düşüktür.

Dünya bor rafine ürünleri üreten kuruluşlar çizelge 1.9'da verilmiştir. Üretim kapasitesi bakımından ilk sırayı A.B.D. , ikinci sırayı büyük farkla Türkiye, üçüncü sırayı Federal Almanya almaktadır. Bu ülkeleri Fransa ve İtalya takip etmektedir. Görüldüğü gibi, A.B.D. dışındaki üretici ülkelerde çoğunlukla Türkiye cevheri kullanılmaktadır. Dünya bor piyasasında en büyük tüketici A.B.D., ikinci büyük tüketici ise Avrupa ülkeleridir. Türkiye'nin Avrupa'ya yakınlığı nedeni ile gelecekte Avrupa pazarlarına hakim olması beklenmektedir. Bu durum üretilen malların kalitesinin yüksek tutulması, üretimde sürekliliğin sağlanması ve fiyat politikasının iyi saptanmasıyla mümkün olacaktır.

Bor ürünleri birçok endüstri dalının ana ham maddesi olup, kullanım alanlarındaki tüketimi hızla artmaktadır. Fiberglass ve eczacılık maddelerinden suni gübre ve fotoğrafçılığa ait kimyasal maddelerin yapımına kadar yüzlerce ürün aynı temel hammaddeyi, boraksı içermektedir. Evlerde ve endüstride kullanılan temizleyiciler ile cam ve seramik yapımında en geniş biçimde kullanılan borların tüketimi, nüfusun artması ve dayanıklı malların kullanımı ile yakından ilgili olup, bu tüketim sürekli artış göstermektedir. Bir bor ürünü bir diğerinin yerini tutabilmesine rağmen, bugün için bor ürünlerinin yerini aynı kalite ve ucuzlukta tutabilecek başka bir ikame malı yoktur. Bu da bor ürünlerinin kullanımını artıran en önemli nedenlerden biridir. Halen dünya tüketim miktarı B_2O_3 bazında bir milyon ton civarındadır. Bu miktarın tahmini % 2,4'lük bir artış oranı ile 1990 yılında 1,230

Çizelge 1.9. Dünya bor rafine ürünleri üreten kuruluşlar (Aytekin ve Polat, 1987)

Şirket	Bölge	Kapasite (ton/yıl) Ürün	Hammadde
A.B.D. U.S. Borax-Chem. Corp.	Boron-Calif.	750.000 Boraksdekahidrat 200.000 Borik asit 35.000 Sodyum perborat	Boron tinkal cevheri kullanılmaktadır.
Kerr Mc Gee Chem. Corp.	Searles Lake Trona	25.000 Susuz boraks 25.000 Borakspentahidrat 36.000 Borik asit	Searles Lake tuzlu sularını kullanılmaktadır.
AVUSTURYA Borax Rehak GmbH Treibacher Chemische Werke AG.	West End Stadlau Treibach	20.000 Susuz boraks 15.000 Boraksdekahidrat 8.000 Borakspentahidrat 1.500 Borik asit 15.000 Sodyum perborat	Searles Lake tuzlu sularını kullanılmaktadır. Türk kolemaniti Türk tinkali., Kaliforniya boratı

Şirket	Bölge	Kapasite (ton/yıl) Ürün	Hammadde
BELÇİKA Degussa Antwerpen NV. Interax SA.	Antwerpen Jemeppe	80.000 Sodyum perborat 30.000 Sodyum perborat	Kaliforniya boratı Kaliforniya boratı
FRANSA L'Air Liquide SA. Borax Francois SA. Interax Chemie SA. Produits Chimiques Ugine Kuhmann SA.	Chalons Sur-Saone Branche Tavaux Benite Pierre Benite Premont	28.000 Sodyum perborat 50.000 Borik asit 25.000 Sodyum perborat 24.000 Borik asit 28.000 Sodyum perborat	Kaliforniya boratı Türk kolemaniti Kaliforniya boratı Kaliforniya boratı
FEDERAL ALMANYA Degussa Peroxide Chemie GmbH Sud. Deutsche cstru- fer Chem. Corp.	Rheinfelden Bad Hanningen Gernersheim	120.000 Sodyum perborat 55.000 Sodyum perborat 6.500 Boraksdehidrat	Kaliforniya boratı Kaliforniya ve Türk.tinka.

Çizelge 1.9.'un devamı

Şirket	Bölge	Kapasite (ton/yıl) ürün	Hammadde
İTALYA Caffaro SpA Inteax Chimica SpA Montesidon SpA Societa Chemical Larderello	Brescia Rosignano Bussi-Sol-Trino Larderello SpA	20.000 Sodyum perborat 40.000 Sodyum perborat 40.000 Sodyum perborat 40.000 Borik asit	Kaliforniya boratı Türk tinkali Kaliforniya boratı Türk kolemaniti
PORTEKİZ Interax Portuguesa Quimicas Ltd.	Prove-de-Santairia	3.000 Sodyum perborat	Türk tinkali
İSPANYA Forei SA Interax Qimica SA La Productura de Borax Articulas Quimicas SA	Barselona Tarre Levaga Badalona	25.000 Sodyum perborat 25.000 Sodyum perborat 12.000 Borik asit	Kaliforniya boratı Türk tinkali Türk kolemaniti

Çizelge 1.9.'ün devamı

Şirket	Bölge	Kapasite (ton/yıl) Ürün	Hammadde
İSVEÇ Aminkemi AB Electrokemisko AB	Kumla Surte	(2) 8.000 Kalsiyum borat Sodyum perborat	Kaliforniya boratı
İSVİÇRE Henkel-Cle AG Perbor	Pratteln Mels	10.000 Sodyum perborat 10.000 Sodyum perborat	Kaliforniya boratı Kaliforniya boratı
İNGİLTERE Borax Consolidater Ltd. Imperial Chemical Industries Ltd. Interax Chemicals Ltd.	Belvedere Runcorn Warrington	9.000 Borik asit 30.000 Sodyum perborat 40.000 Sodyum perborat	Türk kolemaniti Kaliforniya boratı Kaliforniya boratı
YUGOSLAVYA Belinka	Lubiana	30.000 Sodyum perborat	Kaliforniya boratı
JAPONYA Mitsubishi Gas Chem Co.	Yokkaichii	6.000 Sodyum perborat	Türk boratı

Çizelge 1.9.'un devamı

Şirket	Bölge	Kapasite (ton/yıl) Ürün	Hammadde
JAPONYA San Tokuchemical Ind. Co.	Miçogi	1.000 Sodyum perborat	Türk boratı
BREZİLYA Produquimica	Sao Paulo	(2) Boraks borik asit	(2)
ŞİLİ Productas Quimicos Ltd.	Proquipal	(2) Borik asit	Yerli boratlar
HİNDİSTAN Borax Morarji Ltd.	Bombay	16.000 Boraks	(2)
		3.000 Borik asit	
Southern Borax Ltd.	Madras	16.000 Boraks	(2)
TÜRKİYE Etibank	Bandırma	35.000 Borik asit +100.000 20.000 Sodyum perborat 55.000 Boraks dekahidrat	Emet kolemanit ve Kirka tinkali

Çizelge 1.9.'un devamı

Şirket	Bölge	Kapasite (ton/yıl) Ürün	Hammadde
TÜRKİYE Etibank	Kırka (1)	160.000 Boraks Pentahidrat 60.000 Susuz boraks 17.000 Boraks dekahidrat	Kırka tınkali
ARJANTİN Boroquímica SAMICAF Liq. Productorede Boruje	Buenos Aires	104.120 Boraks Dekahidrat	- Yerli
Coloidal S.A. Boraks Argentina S.A. Boroquímica Ltd.	Buenos Aires Pervince of Compa Quijano	Asit borik 11.590 Boraks Dekahidrat 10.800 Borik asit Boraks Dekahidrat	Boratlar -

(1) Bir miktar da boraks dekahidrat ve pentahidrat üretimi yapılmaktadır.

(2) Veri bulunamamıştır.

(3) 1984 yılında pilot çapta üretime başlamıştır.

milyon ton, 2000 yılında ise 1,560 milyon ton olacağı tahmin edilmektedir (Aytekin ve Polat, 1987).

Başlıca bor tüketicisi ülkelerin tüketimleri kullanım alanlarına göre çizelge 1.10'da verilmiştir. Tüketime dağılımı, A.B.D., Batı Avrupa ülkeleri ve Japonya'da farklıdır. A.B.D. ve Japonya'da tüketime yarısı cam ürünlerinde yapılırken, Batı Avrupa'da % 40'ı temizlik endüstrisinde olmaktadır (Aytekin ve Polat, 1987).

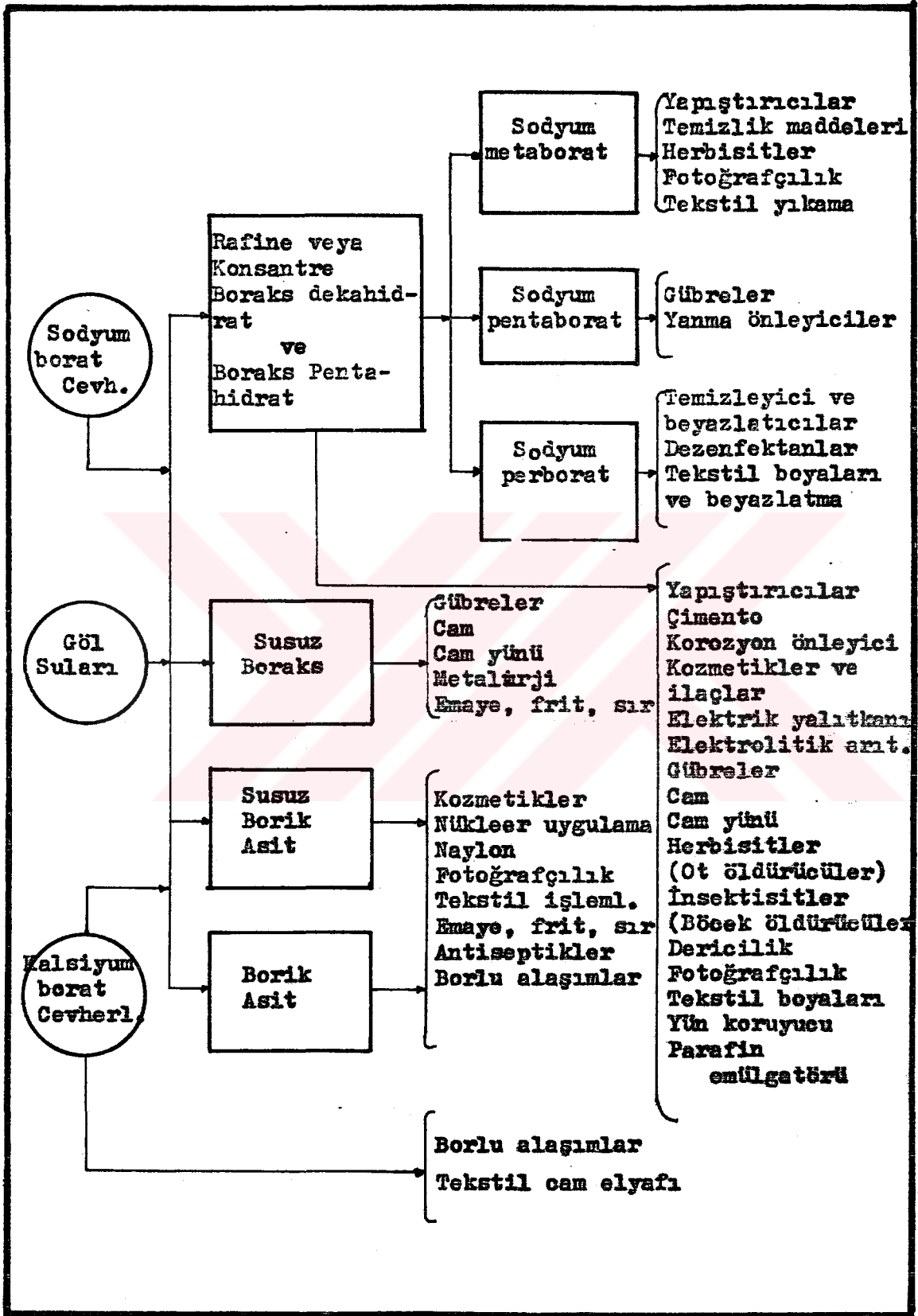
Çizelge 1.10. A.B.D., Batı Avrupa ve Japonya'da bor kullanım alanlarının sektörlere göre dağılımı (Aytekin ve Polat, 1987)

Kullanım alanı	A.B.D. (1983)	Batı Avrupa (1980)	Japonya (1980)
Cam ürünleri	54,3	34,0	56,0
Ateşe dayanıklı malzeme	9,2	-	-
Sabun-deterjan	8,9	30,0	2,0
Emaye, kaplama	3,3	17,0	16,0
Terim	4,2	-	-
Metalurji	1,1	-	3,0
Nükleer	0,3	-	-
Diğer kullanımlar	18,7	10,0	23,0
Toplam	100,0	100,0	100,0

Çeşitli bor cevherleri ve bor türevlerinin başlıca kullanım alanları da şekil 1.1'de verilmiştir.

Bor bileşikleri, erime noktalarının düşük olması ve bunun sonucu ergimeyi kolaylaştırdıkları için cam ve seramik endüstrisinde büyük miktarlarda kullanılmaktadır. Bor, camın termal genleşme katsayısını azaltarak ısıya karşı dayanıklılığını, yansıtma özelliğini, çizilmeye dayanıklılığını, rengini, parlaklığını ve asitlere karşı dayanıklılığını artırır (Tolun, 1981).

Boraks ve borik asit, mikrop öldürücü niteliği, su yumuşatıcı özelliği nedeniyle sabunlarda, temizleyicilerde ve deterjanlarda kul-



Şekil 1.1. Bor bileşiklerinin kullanım alanları (Telum, 1987).

lanılmaktadır. Sudaki yumuşak alkalite ve mikrop öldürücü özellikleri boraks ve borik asidi, diş macunu, gargara ve göz yıkama maddelerini hazırlamada da yararlı kılmaktadır. Boraksların sulu çözeltileri, tekstil boyamalarında, post ve derilerin temizlenmesinde, sıva ve boyalarda, nişastaların küflenmesini önlemek ve parlaklık vermek amacıyla kullanılmaktadır. Ziraatte bor, temel bitki besleyicisi olup gübrelere ilave edildiği gibi bor bileşikleri de yabancı otlara karşı kullanılmaktadır.

Bor bileşikleri, özellikle metallerin kaynak işinde, lehimcilikte ve metal arıtma işleminde kullanılırken, sertliği artırmak amacıyla çelik alaşımına ilave edilmektedir. Bor ve bor bileşikleri demirsiz metalurji reaksiyonlarda oksijen giderici olarak, alüminyum rafine işleminde tane arıtıcı, atomik reaktörlerde, geç ateşlemeli sigortalar içinde, termal nötron emici, radyo lambalarında ateşleyici ve güneş bataryalarında örtücü materyal olarak kullanılmaktadır (Helvacı, 1983).

Bor karbür, titan borür, turgesten borür ve bor nitrür gibi bor bileşikleri elmasa yakın sertliktedirler. Bor nitrür termik izolatör olarak ve cam imalatında kalıp yağlama maddesi olarak da yararlıdır. Bor karbür fırın parçalarının aşınmaya karşı dayanıklı kısımlarının imalatında, atomik enerji sahalarında, nükleer reaktör kontrol elementleri ve radyasyondan korunma zırhı olarak ultrasonik ölçütme ve sondaj için bir aşındırıcı olarak kullanılmaktadır. Bor triklorür katalizör, sentez ara mamulü ve söndürme maddesi olarak ; bor triflorür ise bir çok organik reaksiyonlar için katalizör olarak kullanılmaktadır.

Borat esterleri gibi organik bor bileşikleri dehidrasyon maddesi, özel eriticiler, katalizörler için bor kaynakları, latex boyası için yumuşatıcı ve yapıştırıcı katkı maddeleri, plastikler ve koruyucu tabakalarda ateş geciktirici olarak geniş kullanım alanları bulunmaktadır. Diboran (B_2H_6), pentaboran (B_5H_9), dekaboran ($B_{10}H_{14}$) ve alkali boranlar gibi bor bileşikleri potansiyel jet ve roket yakıtlarıdır (Helvacı, 1983).

Bor bileşikleri görüldüğü gibi kimya sanayinin ana kimyasal

maddelerinden olup, kullanıldığı bileşime ve miktara bağlı olarak, birbirine zıt görünen çeşitli amaçların gerçekleşmesinde yararlı olmaktadır. Patlayıcı maddelerle-ateşe dayanıklı maddeler yapımında, yabancı otların temizlenmesinde-gübrelerde, aşınmayı önleyici olarak -aşındırıcı vb. gibi çeşitli alanlarda birbirine zıt olarak kullanılabilir. Labilmektedir.

Toplumun büyük sektörlerindeki yaşam standartlarının hızla yükselmesi ve yeni buluşlar bor bileşiklerine duyulan taleplerin artmasına neden olacaktır. Bunun yanında bor ürünlerinin yerini alabilecek başka maddelerin hemen hemen olmayışı ve sahip olunan zengin rezervler nedeniyle bor cevherleri ve ürünleri Türkiye için büyük önem taşımaktadır.

Çeşitli ülkeler bor minerallerinin önemini kavramış olup, değerlendirilmeleri hususunda önemli çalışmalar yapmışlardır ve yapmaktadırlar da. Amerika ve İtalya'da bu minerallerden ve hatta bu mineralleri düşük oranda ihtiva eden bazı kaynaklardan bile boraks ve borik asit üretimi hususlarında dikkate değer çalışmalar yapılmıştır (Gedikbey, 1979).

Türkiye'de bor minerallerinin değerlendirilmeleri, özelliklerinin belirlenmesi ve üretim akışı içindeki teknolojik tıkanıklıklara çözüm aramak amacıyla çeşitli çalışmalar yapılmıştır.

Suda çözünmeyen kalsiyum borat minerali bir seri sıcaklıkta dehidratize edilerek, CO₂'li ve CO₂'siz sularda CaCO₃'a dönüştürülmek suretiyle çözünürlükleri incelenmiştir. Dehidratize kolemanitin, orijinal minerale oranla CO₂'li sularda yüksek bir çözünme gösterdiği ve sadece CO₂ ve H₂O yardımıyla (kalsiyum borat minerallerinden) şartlar gerçekleştirilebildiğinde H₃BO₃ üretilebileceği ortaya konmuştur. Çözünmenin B₂O₃ lehine en yüksek 450-600°C sıcaklıkta olduğu görülmüştür (Gülensoy ve Kocakerim, 1978).

Düşük tenörlü Bigadiç ince (0,200-3,00 mm) kolemanit cevherlerinin pilot tesis döner fırında kalsinasyonu sonucu zenginleştirilebileceği anlaşılmıştır (Buyuran ve Yıldırım, 1984).

Hidrate bor minerallerinin 20-1000°C arasında termik özellikleri ve değişimleri esnasında davranışları incelenmiştir. Özellikle bor cevherlerini işleyen işletmelerin üretimleri için gerekli termodinamik hesaplarında (stokiyometrik) kullanılabilecek veriler ve bor tuzlarının belirtilen sıcaklık aralıklarındaki bünyesel değişme sonuçları bu çalışmalarda açıklanmıştır (Pişkin, 1983).

Kırka tinkali içindeki safsızlıkların fırçalı sıyırıcı ve tarraklı ayırıcı ile alınarak teknik kalite boraks üretimi, kilden ayrılmış tinkalin akışkan yatak içinde dehidrasyonu işlemi sonunda anhidr boraks üretimi üzerine çalışmalar yapılmıştır. Sonuçlarda, tarraklı ayırıcı sisteminde elde edilen ürünün saflığı ve üretimi, fırçalı sıyırıcıda elde edilene kıyasla daha yüksek olduğu görülmüştür. Tinkalin aktivasyon enerjisi hesaplanarak saf boraks değerleriyle karşılaştırılmıştır. Tinkal dehidratasyon hızının saf borakstan daha yavaş yürüdüğü anlaşılmıştır. Bu durum tinkale bağlı kristal suyunun boraksa kıyasla daha düşük olduğu şeklinde açıklanmıştır (Çakaloz vd, 1975).

Tinkal konsantresi içindeki çözünmeyenlerin (safsızlıkların) süzülmesi sırasındaki tıkanıklıkları gidermek, filtre bezinin süzme süresini artırabilmek amacıyla filtre bezi yüzeyi süzme yardımcı maddesi perlit ile kaplanmıştır. Çalışmalarda perlitli uygun ön kaplama kalınlığı, perlit cinsi, perlit tane büyüklüğü ve perlitin tinkal çözültisi içine direkt ilavesinin değişik vakum basıncı altında süzmeye etkileri incelenerek optimum koşullar belirlenmeye çalışılmıştır. Basıncın artmasıyla süzme hızının arttığı, perlit ilavesiyle kekin bastırabilirliğinin ve bor kayıplarının azaltılabileceği sonucuna varılmıştır. Vakumda uygulanan ön kaplamalı ve perlit ilaveli süzme işleminin basınçlı filtrelerde de denenmesiyle en uygun süzme yönteminin belirlenebileceği öngörülmüştür (Yıldırım ve Emir, 1987).

Tinkal konsantre çözültisi içindeki safsızlıkların pelletleyici flokülasyon ile ayrılması işleminin, perlitli süzme işlemine göre daha kolay ve ekonomik olduğu ortaya konmuştur (Yıldırım ve Emir, 1988).

Akışkan yatakta, tinkal ve boraksın dehidratasyonuna tane boyu-

tu, sıcaklık ve basınç etkileri incelenmiştir. Deney sonuçları katı hal kinetiği, kütle ve ısı transfer teorileri yardımıyla analiz edilmiş, ısı transferi bağıntısı Reynold sayısının fonksiyonu olarak Nusselt eşitliği ile verilmiştir.

$$Nu_p = 5,5 \times 10^{-5} \cdot Re_p^{0,918}$$

Dehidratasyon aktivasyon enerjileri 400, 450 ve 500°C'de Arrhenius eşitliği ile açıklanmıştır (D.P.T. Raporu, 1972).

$$k = Ae^{-E/RT}$$

Boraks ve borik asitin belli sıcaklık aralıklarında dehidratasyon çalışmalarında ısı ve kütle transfer katsayıları aynı anda hesaplanmıştır (Somer, 1977).

Görüldüğü gibi tinkalden rafine ürünleri eldesinde, içindeki kil ve diğer çözünmeyenlerin üretim seyrinde tıkanıklıklara neden olması bu konuda çalışmaları yoğunlaştırmıştır. Bu safsızlıkların mevcut teknolojiye basınçlı filtrelerde süzülmesi sırasında filtre bezlerinin patladığı, killerin süreç içerisinde zamanla süspansiyon hale geçerek filtre bezlerinin deliklerini tıkadığı, uygulanan basınçla kekin sıkışması sonucu filtrelerin süzünü geçirmeyecek hal aldığı görülmüştür. Ayrıca filtre bezlerinin sık sık değiştirilmesi, filtrenin temizlenmesi işçilik ve enerji girdilerinin, dolayısıyla maliyetin artmasına neden olmaktadır.

Yukarıda verilen açıklamalardan açıkça görüleceği üzere, tinal cevherinden boraks üretiminde, cevher bünyesindeki killerin ortamdaki uzaklaştırılmaları, yani filtrasyonları önemli bir güçlük yaratmaktadır. Özellikle tinal cevherinin süzülmesi esnasında şişen killeri, filtre bezlerini tıkayarak süzmeyi zorlaştırmaktadır. Bu çalışmada tinal ve konsantre tinal cevherinin çeşitli sıcaklıklarda dehidratasyonu, cevher bünyesindeki killerin şişme özelliklerinin azaltılması ve bunun sonucu daha kolay süzülebilir bir karışımın elde edilmesi amaçlanmıştır.

2. ÜLKEMİZDE BOR CEVHERLERİ VE DEĞERLENDİRİLMESİ

Türkiye'nin bilinen borat yatakları, doğudan batıya yaklaşık 300 km'lik, kuzeyden güneye de 150 km'lik bir alan içinde, Marmara Denizi'nin güneyinde, İç Anadolu'nun batısında yer almaktadır. Bu yataklar başlıca aşağıda belirtilen yörelerde bulunmaktadır.

Mustafa Kemalpaşa (Bursa),
Susurluk ve Bigadiç (Balıkesir),
Emet (Kütahya),
Kırka (Eskişehir).

Türkiye borat yatakları gelişen göl ortamlarında kimyasal çökelmelerle oluşmuşlardır. Mineral yataklarının gömülme sürecinde yüksek sıcaklık ve basınç etkisinde kalmadıkları gözlenmiştir. Bu yatakların oluşumunda B_2O_3 , CaO , ve Na_2O esas bileşen olurken SrO , MgO , As_2O_3 ve SiO_2 'de ikinci derece önemli mineral olmuşlardır.

Borat yataklarının kayaç birimleri birbirlerinden biraz farklılıklar göstermelerine rağmen, genellikle çakıl taşı, kum taşı, tuf, kil, marn ve kireç taşı ile ara katmanlıdır. Borat mineralleri, kurak veya yarı kurak iklim koşullarında, ayrı ya da birbirleriyle bağlantılı göl havzalarında depolanmışlardır. Tüm borat yataklarında volkanik kayaların bulunması, borat oluşumu için volkanik aktivitenin gerekli olduğunu açıklamaktadır.

Türkiye'deki borat yataklarında çok yaygın olan kolemanit, Kırka dışındaki tüm borat yataklarında egemen mineraldir. Batı Anadolu borat yataklarının çökelimi göz önüne alınırsa, genel olarak yataklar aşağıda belirtildiği gibi kabaca sınıflandırılabilir.

1. Kalsiyum borat yatakları : Emet, Bigadiç, Kestelek, Sultançayır,

2. Sodyum borat yatakları : Kırka,

Çizelge 2.1. Türkiye'deki yataklarda bulunan bor minerallerinin tam bir listesini vermekte olup, her bir yatağın kendi minerallerinin karakteristik yapısını göstermektedir. Bunlar içinde kolemanit, üleksit ve boraks başlıca ekonomik olan bor mineralleridir.

2.1. Ülkemizde Bulunan Bor Mineralleri

Türkiye'deki yataklarda borat mineralleri, kimyasal bileşimlerine ve birbirleriyle olan minerolojik ilişkilerine göre on gruba ayrılabilir.

2.1.1. Kalsiyum boratlar

Genel formülleri ; $x\text{CaO} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ olup bu gruba giren kalsiyum boratlar aşağıda açıklanmıştır.

Inyoit ($2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$), Kırka ve Bigadiç yataklarındaki ocakların bazılarında görülmektedir. Renksizden beyaza kadar değişen bu tonlarda olup belirgin olarak, meyerhofferit, kolemanit ve üleksitle birlikte bulunmaktadır.

Meyerhofferit ($2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), Türkiye'deki yataklarda, kalsiyum borat çözeltilerinin doğrudan doğruya çökmesiyle veya inyoitin su kaybetmesiyle (dehidratasyon) oluşmaktadır. Küçük gri mavimsi modüller olarak, kolemanit, inyoit ve bazen de üleksit ile birlikte bulunmaktadır.

Kolemanit ($2\text{CaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), bor bileşikleri içinde en yaygın mineral olduğundan bazı bor yatakları ticari anlamda kolemanit yatakları olarak adlandırılmaktadır. Kolemanit, Kırka, Bigadiç ve Kestelek yataklarında üleksitin bozunmasından ve inyoitin dehidratasyonundan da oluşmaktadır (İnan vd, 1973 ; Helvacı, 1983).

Terçit ($4\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$), Bigadiç yataklarında sadece bir bölgede bulunmaktadır. Beyaz renkte olup, ipek gibi parlayan ince

Çizelge 2.1. Türkiye borat yataklarında gözlenen bor mineralleri (Helvacı, 1983)

Mineral adı	Kimyasal bileşimi	% B ₂ O ₃	Yatak	Kaynaklar
İnyoit	2CaO.3B ₂ O ₃ .13H ₂ O	37,62	Kırka, Bigadiç	Meixner, 1953
Meyerhofferit	2CaO.3B ₂ O ₃ .7H ₂ O	46,72	Emet, Kırka, Bigadiç	Meixner, 1953 ; Helvacı vd, 1976
Kolemanit	2CaO.2B ₂ O ₃ .5H ₂ O	50,81	Emet, Kırka, Bigadiç, Kestelek, Sultançayırı	Meixner, 1952
Terçit	4CaO.5B ₂ O ₃ .20H ₂ O	37,32	Bigadiç	Meixner, 1952
Pandermit (Presit)	4CaO.5B ₂ O ₃ .7H ₂ O	54,59 49,84	Bigadiç, Sultançayırı	Schlüter, 1958
Üleksit	Na ₂ O.2CaO.5B ₂ O ₃ .16H ₂ O	42,95	Emet, Kırka, Bigadiç, Kestelek	Meixner, 1953 ; Helvacı vd, 1976
Propertit	Na ₂ O.2CaO.5B ₂ O ₃ .10H ₂ O	49,72	Kestelek	Helvacı, 1983
Boraks	Na ₂ O.2B ₂ O ₃ .10H ₂ O	36,51	Kırka	İnan ve Baysal, 1972
Tinkalkonit	Na ₂ O.2B ₂ O ₃ .5H ₂ O	47,80	Kırka	İnan vd, 1973 ; Helvacı, 1977
Kernit	Na ₂ O.2B ₂ O ₃ .4H ₂ O	51,02	Kırka	Baysal, 1976 ; Helvacı, 1973
Hidroborasit	CaO.MgO.3B ₂ O ₃ .6H ₂ O	50,53	Emet, Kırka, Bigadiç	Özpeker, 1969 ; Helvacı, 1974

Mineral adı	Kimyasal bileşimi	% B ₂ O ₃	Yatak	Kaynaklar
İnderborit	CaO.MgO.3B ₂ O ₃ .11H ₂ O	41,49	Kırka	Baysal, 1973
İnderit	2MgO.3B ₂ O ₃ .15H ₂ O	37,32	Kırka	İnan, 1972 ; Baysal, 1973
Kurnakovit	2MgO.3B ₂ O ₃ .15H ₂ O	39,89	Kırka	İnan ve Baysal, 1973
Tünellit	SrO.3B ₂ O ₃ .4H ₂ O	54,32	Emet, Kırka, Bigadiç.	Baysal, 1972 ; Helvacı vd, 1976 ; Helvacı, 1983
Vigıt-A	4SrO.11B ₂ O ₃ .7H ₂ O	58,16	Emet	Helvacı, 1974 ; Helvalı vd, 1976 ; Helvacı, 1978 ; Kumba- sar, 1979
Havlit	4CaO.5B ₂ O ₃ .2SiO ₂ .5H ₂ O	44,49	Bigadiç, Sultança- yırı	Özpeker, 1969 ; Helvacı, 1983
Terugit	4CaO.MgO.6B ₂ O ₃ .As ₂ O ₅ . 20H ₂ O	32,76	Emet	Negro vd, 1973 ; Helvacı vd, 1976 ; Helvacı, 1978
Kahnit	4CaO.B ₂ O ₃ .As ₂ O ₅ .4H ₂ O	11,69	Emet	Helvacı vd, 1976 ; Helvacı, 1978

lifleri üleksit gibi görünmektedir(Meixner, 1952 ; Helvacı, 1983):

Pandermit ($4CaO \cdot 5B_2O_3 \cdot 5H_2O$), Sultançayırı ve Bigadiç yataklarında bulunduğundan bu yerin ismi verilmiştir. Pandermitin presitin özdeşi olduğu saptanmıştır. Pandermit ayrışınca kolemanit ve kalsite dönüşmektedir. Genellikle kolemanit, jips ve kalsit ile birlikte bulunmaktadır.

2.1.2. Sodyum-kalsiyum boratlar

Genel formülleri ; $Na_2O \cdot xCaO \cdot yB_2O_3 \cdot zH_2O$ olup bu gruba giren mineraller aşağıda açıklanmıştır.

Üleksit ($Na_2O \cdot 2CaO \cdot 5B_2O_3 \cdot 16H_2O$), Na-Ca borat serisinin en önemli mineralidir. Saf formu beyaz, yumuşak görünümündedir. Emet yataklarında üç düzeyde her zaman masif ve karnıbahar gibi nodüller halinde bulunmaktadır. Kırka yatağında, boraks-kil ara yüzeyindeki boraks tabakaları üzerinde borakstan türeyen ikincil mineral olarak bulunmaktadır.

Propertit ($Na_2O \cdot 2CaO \cdot 5B_2O_3 \cdot 10H_2O$), sınırlı bir dağılımı olup sadece, Kestelek yatağında kapalı işletmenin yapıldığı kesimde bulunmaktadır. Bu mineral kirli beyaz ve kirli açık sarımsı renklerde olup, kalsiyum-sodyum borat serisinin derin kısımlarında gelişmiştir.

2.1.3. Sodyum boratlar

Genel formülleri ; $Na_2O \cdot yB_2O_3 \cdot zH_2O$ olup bu gruba giren mineraller aşağıda açıklanmıştır:

Boraks ($Na_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 10H_2O$), Kırka yatağında en çok bulunan mineraldir. Türkiye'de sadece bu yataklarda görülmüştür. Boraks yüzdesi en fazla olan cevher, yatağın merkezindedir. Taze saf boraks renksiz ve saydamdır. (İnan vd, 1973).

Tinkalkonit ($Na_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 5H_2O$), Kırka yatağında bulunmaktadır.

Boraksın 5 mol kristal suyunu kaybetmesiyle (rutubet, sıcaklık ve atmosfere bağımlı olarak) meydana gelir (İnan vd, 1973).

Kernit ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), sadece Kırka'da kapalı işletmenin yapıldığı kesimde bulunmaktadır. Kernit, sodyum borat gövdesinin derin kısımlarında oluşmuştur. Atmosferle temas eden kernit zamanla tinkal-konite dönüşmektedir (Baysal, 1976).

2.1.4. Magnezyum-kalsiyum boratlar

Genel formülleri ; $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ olup bu gruba giren mineraller aşağıda açıklanmıştır.

Hidroborasit ($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), büyük yatakların hepsinde bulunmakta ve farklı yüzeylerdeki kiltabakalarında yersel olarak görülmektedir.

İnderborit ($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$), sadece Kırka yataklarında olup, çok az bulunmaktadır. Kurnukovit, üleksit ve kalsitle birlikte görülmektedir (Baysal, 1973).

2.1.5. Magnezyum boratlar

Genel formülleri ; $2\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ olup sadece kristal suyu bakımından birbirinden farklı bu mineraller aşağıda açıklanmıştır.

İnderit ($2\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), Kırka yatağında, yataktaki boraks zonunun sadece üst kısmında kurnukovit ile birlikte bulunmaktadır.

Kurnukovit ($2\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$), Kırka yatağının ana borat bölgesinin tam üstündeki kilde süreksiz bir düzeyde bulunmaktadır (İnan vd, 1973).

2.1.6. Stronsiyum boratlar

Genel formülleri ; $x\text{SrO} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ olup bu gruba giren mineral-

ler aşağıda açıklanmıştır.

Tünellit ($\text{SrO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), sınırlı bir dağılıma sahip olup, Emet yataklarında borat zonuun sadece üst kısımlarında, Kırka ve Bigadiç yataklarında ise çok az olarak kil tabakalarında bulunmaktadır.

Viçit-A ($4\text{SrO} \cdot 11\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), Emet yataklarında kolemanitle birlikte bulunmaktadır. Genellikle kil kapsamlı çok saf bir mineral olarak görülmektedir (Kumbasar, 1979).

2.1.7. Silisyum-kalsiyum boratlar

Havlit ($4\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), Bigadiç yataklarında, Özpeker (1969) tarafından sadece Domuz ocağında bulunduğu açıklanmıştır. Daha sonra yapılan araştırmalarda Avşar, Simav ve Kurtpınarı ocaklarında da görülmüştür.

2.1.8. Kompleks boratlar

Terügit ($4\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 6\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$), beyaz ve çok küçük biçimli kristaller içeren patates nodüller şeklinde Emet yataklarında az olarak bulunmaktadır (Negro vd, 1973).

2.1.9. Bileşik boratlar

Kahmit ($4\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), çok az bulunan bir mineraldir. İlk defa Helvacı ve Firman (1976) tarafından Emet borat yataklarında bulunduğu açıklanmıştır.

2.1.10. Borat olmayanlar

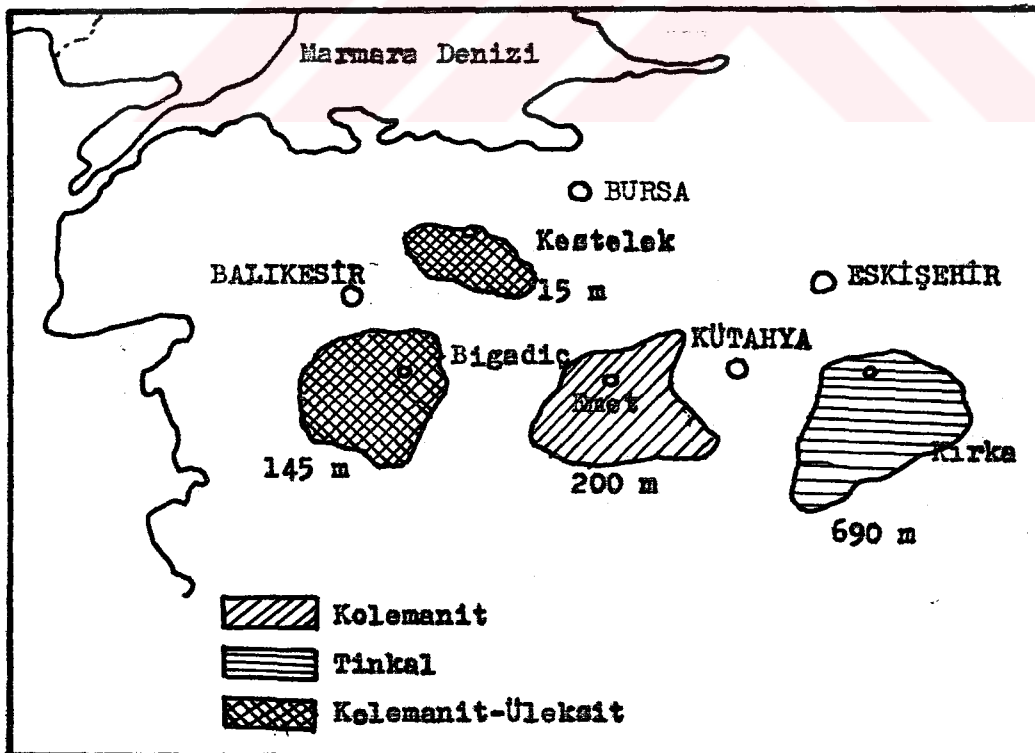
Yatakların borat zonlarında, boratlarla birlikte bulunan bir kaç borat olmayan mineral gözlenmektedir. Genellikle, borat mineral-

leri kalsit, dolomit, anhidrit (CaSO_4), jips ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), sölestin (SrSO_4), realgar (AsS - kırmızı zırnık) ve orpiment (As_2O_3 - sarı zırnık) ile birlikte bulunmaktadır. Belirtilen son iki mineralle sölestin, tabii kükürt ve jips Kırka yatağında görülmektedir. Kalsit, kuvars ve çört (SiO_2 - siliks) bütün yataklarda yaygındır. Jips ve kalsit diğer tüm borat yataklarında bulunan borat olmayan minerallerdir. Anhidrit, Bigadiç, dolomit de sadece Emet yataklarında bulunmaktadır.

Bütün yataklarda montmorillonit ve illit gibi kil mineralleri ve Emet yataklarında sülfat ve kükürt mineralleri her zaman bulunmaktadır.

2.2. Ülkemizde Bulunan Bor Cevherlerinin Değerlendirilmesi

Türkiye'nin şekil 2.1'de görülen bor sahaları Etibank tarafından işletilmektedir. Bu işletmelerin bir kısmı sadece kırma-yıkama



Şekil 2.1. Türkiye'nin bor sahaları (Etibank Bandırma Boraks İşletmesi, 1981).

Üniteleri olup cevherin zenginleştirilmesine yönelik çalışmaktadır. Bir kısmında ise rafine ürünlerinin üretimi yapılmaktadır. Bu işletmelerin çalışma şekli ve akım şemaları daha geniş bir şekilde aşağıdaki bölümlerde verilmiştir.

2.2.1. Etibank Bigadiç kolemanit-üleksit işletmeleri

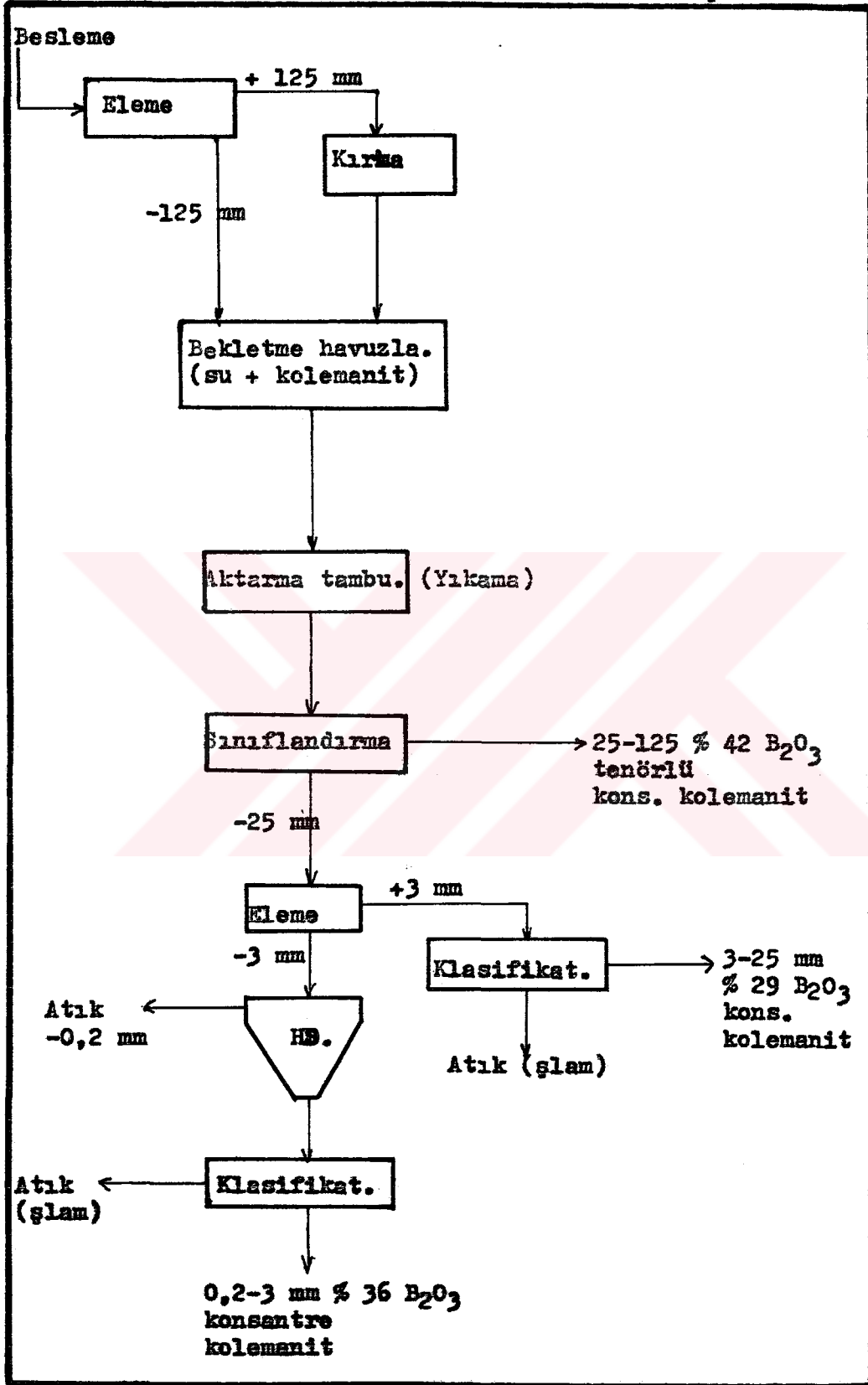
Rezerv miktarı 1984 yılı verilerine göre 665,7 milyon ton'dur. Cevherleşmenin % 90'ı kolemanit, % 10'u üleksitten ibarettir. Cevher tenörü % 30 B_2O_3 civarındadır. Mevcut tesis 1980 yılında devreye alınmış olup işletme kapasitesi 400.000 ton/yıl'dır. Ayrıca 400.000 ton/yıl ve 500.000 ton/yıl cevher işleme kapasiteli iki konsantratör tesisi ile 75.000 ton/yıl kapasiteli bir kalsinasyon tesisinin yapımı programlanmıştır.

Tesiste yapılan işlem, suyla yıkanarak kilden kurtarma ve sınıflandırma işleminden ibarettir. Kolemanit veya üleksit ayrı zamanlarda işlenmektedir. Şekil 2.2'den de görülebileceği gibi, tesiste cevher -125 mm'ye öğütüldükten sonra havuzlarda suyla ıslatılarak bekletilmektedir. Tambur eleklerde yıkanarak sınıflandırılan cevherde, ince kısımlar tekrar yıkanırken çok ince kısım siklonlarda ayrılarak atılmaktadır. Örneğin, kolemanit için % 30 B_2O_3 tenörlü cevher beslendiğinde % 42 B_2O_3 ve % 36 B_2O_3 tenörlü konsantreler elde edilirken, % 29 B_2O_3 tenörlü ara konsantrere elde edilmektedir. % 16 B_2O_3 içeren ince mal atık olarak göletlerde depolanmaktadır.

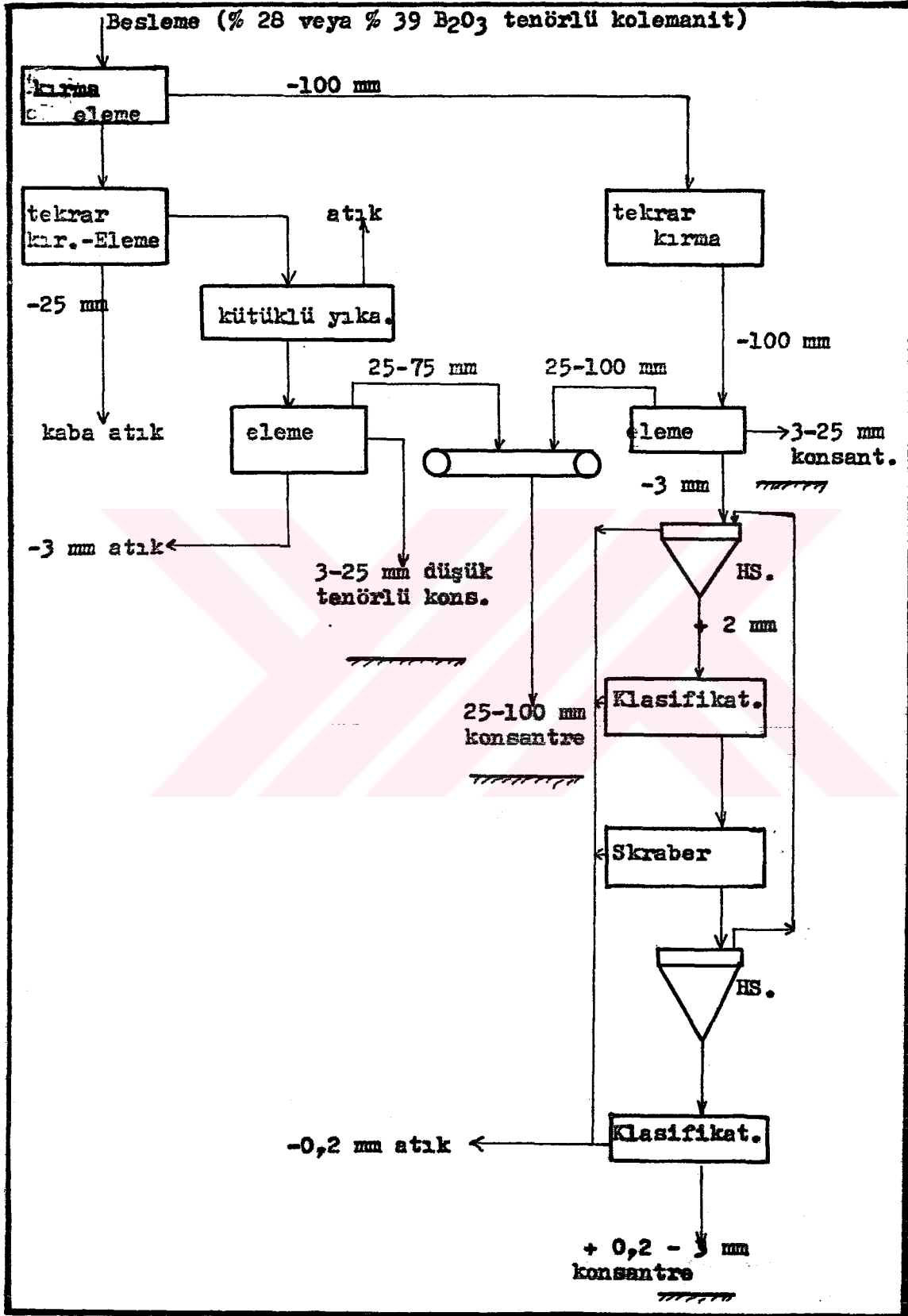
2.2.2. Etibank Emet kolemanit işletmesi

Konsantratör tesisi, yılda 900.000 ton cevher işleyip 450.000 ton konsantrere üretecek kapasitededir. Kapalı ve açık ocaklardan çıkarılan cevherler ayrı zamanlarda işlenmektedir. Kapalı ocak cevherinin tenörü % 39 B_2O_3 iken açık ocak cevherinin tenörü ortalama % 28 B_2O_3 'tür.

Tesiste zenginleştirme, kırma, yıkama ve klasifikasyon işlemleriyle gerçekleştirilmektedir. Şekil 2.3'te görüldüğü gibi



Şekil 2.2. Etibank Bigadiç kolemanit-üleksit işletmeleri konsantrator tesisi akın şeması (Aytekin ve Polat, 1987).



Şekil 2.3. Etibank Emet kolemanit işletmesi konsantrator tesisi akım geması (Aytekin ve Polat, 1987).

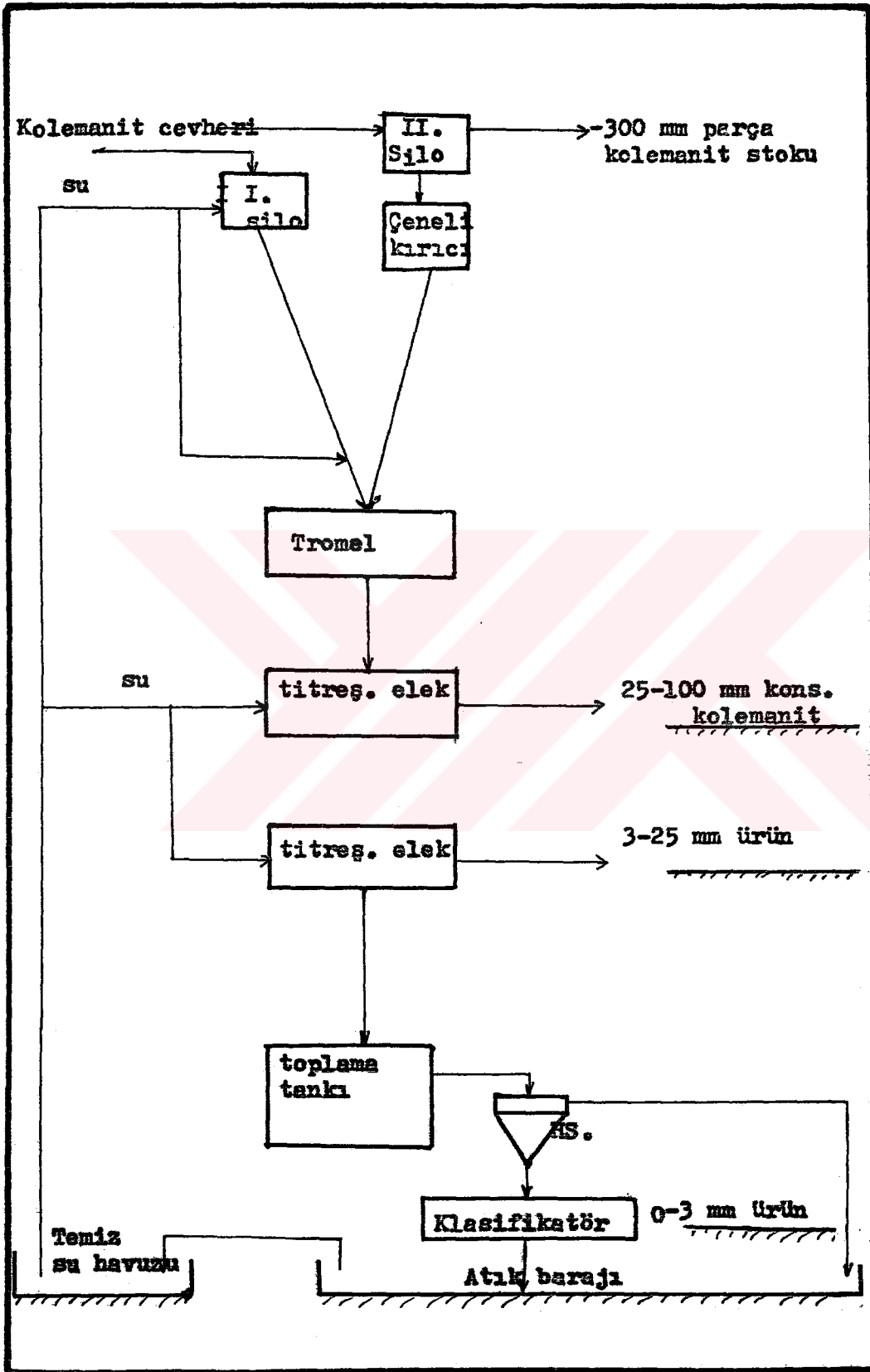
75-600 mm tane iriliğindeki cevher 100 mm tane boyutu altına öğütüldükten sonra 3 mm aralıklı tambur elekte yıkanmakta, tambur üstü cevher 25 ve 3 mm'lik eleklerden geçirilmektedir. 3 mm'den ince olan tambur altı ve elek altı siklonlardan geçirilerek, + 2 mm cevher konsantre olarak alınırken, - 0,2 mm cevher atık olarak gölete pompalanır. - 75 mm'lik cevher tekrar kırma ve eleme işleminden geçirilir. - 20 mm'lik cevher kaba atık olarak atılır. + 25 mm cevher kütüklü yıkayıcılarda temizlenir, elenir, + 25 mm ve + 3 mm alınarak konsantre ve ara ürün elde edilirken ince mal atık olarak gölete pompalanmaktadır. Böylece, tesiste değişik tane iriliklerinde üç ayrı konsantre, bir ara ürün, artık ile kaba artık ve triyaj artığı elde edilmiş olur. Ara ürünün zenginleştirilmesi amacı ile ilave proses çalıştırılmak üzeredir. Çünkü, açık ocak cevheriyle çalışıldığında % 26 B₂O₃, kapalı ocak cevheriyle çalışıldığında % 35 B₂O₃ içeren yüksek tenörlü bir ara ürün elde edilmektedir. Elde edilen ürünlerin tenörleri işlenen cevherin açık ocak veya kapalı ocak cevheri oluşuna göre değişmektedir.

2.2.3. Etibank Kestelek kolemanit işletmesi

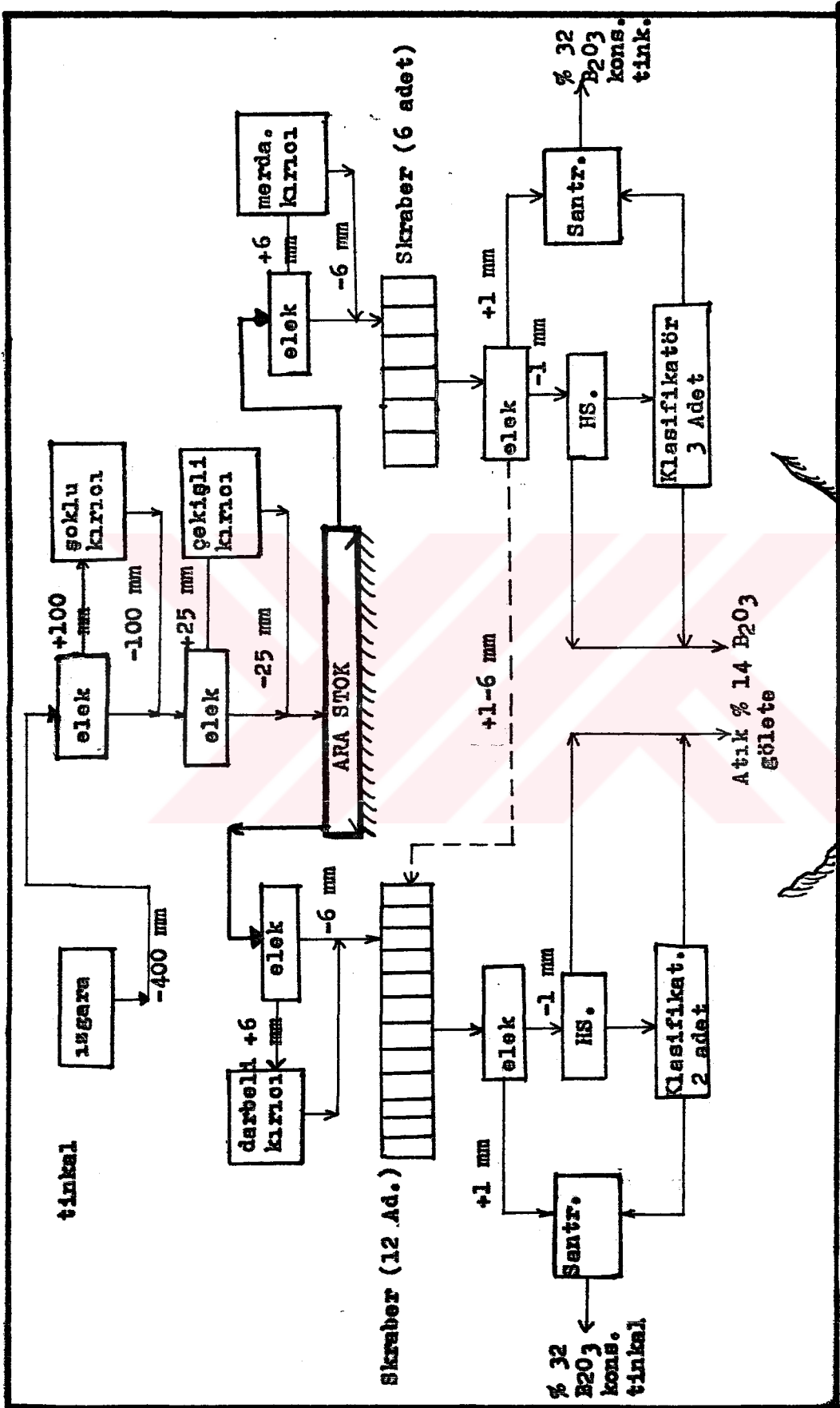
Şekil 2.4'te görüldüğü gibi I. silo ve geneli kırıcıdan alınan cevher tromel ve titreşimli eleklerden geçirilirken yıkanır ve sınıflandırılır. I. titreşimli elek üstü konsantre kolemanit olarak alınır. - 3 mm'lik cevher toplama tankına alınarak siklon ve klasifikatörlerden geçirilerek ikinci bir yıkamaya tabi tutulur. Atıklar ise baraja gönderilir.

2.2.4. Etibank Kırka boraks işletmeleri konsantratör tesisi

Açık ocaktan kamyonlarla tesise getirilen cevher, üzerinde 400 mm açıklığında ızgara bulunan 200 tonluk siloya boşaltılır. Çelik paletli besleyici ile şoklu kırıcıya verilen cevher - 100 mm tane boyutuna getirilir. 25 mm açıklığındaki elekten geçirildikten sonra, elek üstü çekişli kırıcıda - 25 mm'ye indirilir. Çekişli kırıcıdan çıkan cevher elek altı ile birleştirilerek stok sahasında depolanır.



Şekil 2.4. Etibank Kestelek kolemanit işletmesi konsantratör tesisi akım şeması (Etibank Kestelek kol.ışl.1990).



Sekil 2.5. Etibank Kırka Boraks işletmeleri konsantrator tesisi akım şeması (Etibank Kırka Boraks, 1989).

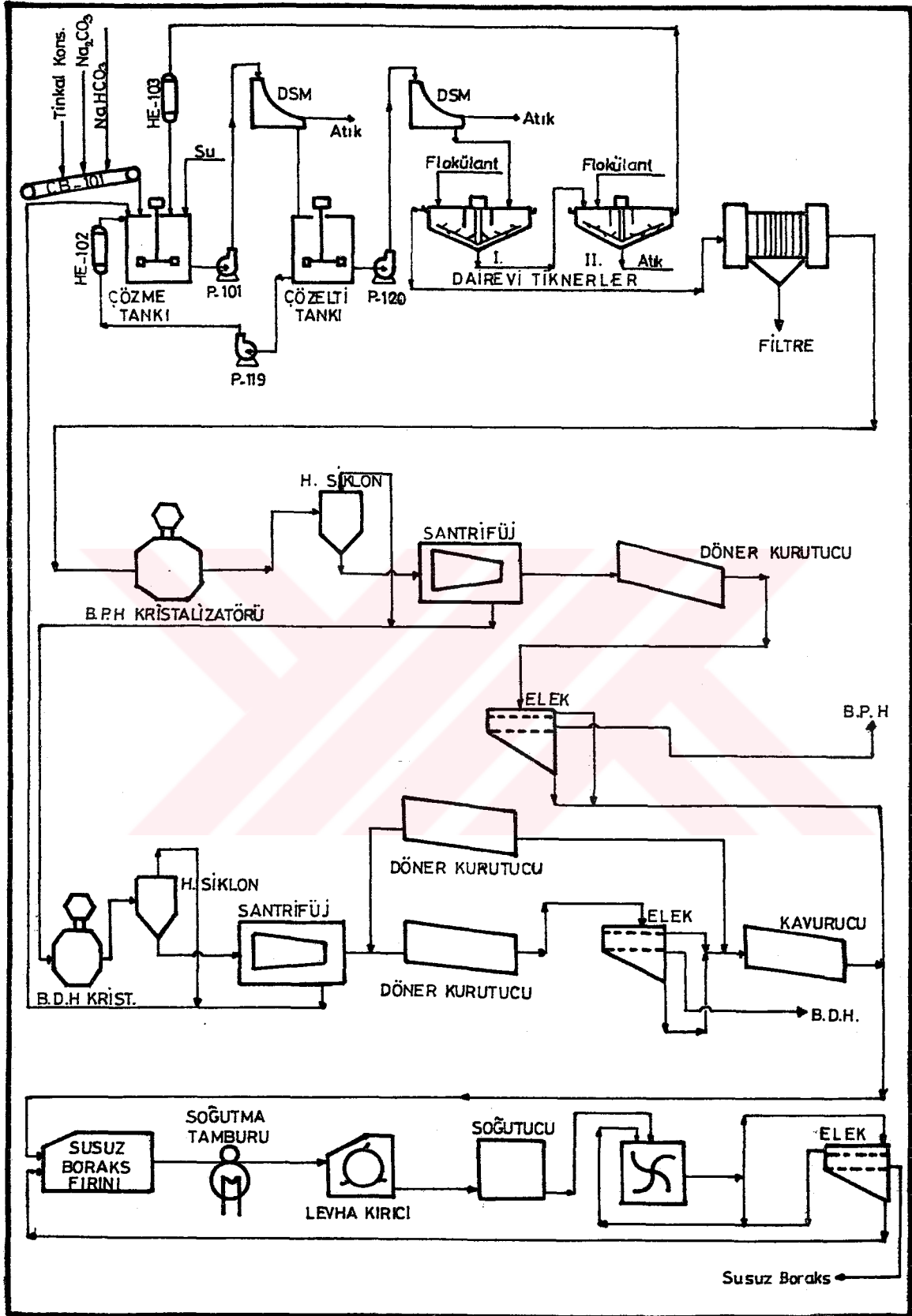
İşletmede paralel veya isteğe göre seri olarak çalışabilen iki adet yıkama tesisi mevcuttur. Şekil 2.5'te görüldüğü gibi, stok sahasından alınan -25 mm tane iriliğindeki cevher 6 mm'lik bir eleğe beslenir. Elek üstü merdaneli kırıcıdan (yeni tesiste darbeli kırıcı) geçirilerek cevher -6 mm tane boyutuna getirilir ve skraberlere verilir. Birbirine seri bağlı altı hücreden (yeni tesiste on iki adet) oluşan skraberlerde cevher yıkanarak kilinden serbest hale getirilir. Skraberlerden alınan bulamaç 1 mm'lik eleğe beslenir. Elek üstü santrifüjlere gönderilir. Elek altı hidrosiklonlara pompalanır. Hidrosiklonların üst akımı II. grup hidrosiklonlara pompalanırken alt akımı seri olarak çalışan 3 adet (yeni tesiste iki ad) mekanik klasifikatöre verilir. II. grup hidrosiklonların alt kısmı I. grup hidrosiklonların alt akımı ile birlikte klasifikatöre, üst akımları atık göletine pompalanır. Son klasifikatörden alınan iri mal 1 mm'lik elek üstü ile birleşerek santrifüjlere gönderilir. Elde edilen konsantrenin tenörü % 32 B₂O₃, ince kısım halindeki atığın ise tenörü % 14 B₂O₃'tür.

Her iki tesisin aynı anda paralel çalışması halinde üretim kapasitesi artarken, eski tesis +1 mm'lik cevherin yeni tesis skraberlerine verilmesiyle tesisler seri olarak çalıştığında yüksek tenörlü konsantre tinal elde edilmektedir.

2.2.5. Etibank Kırka boraks işletmeleri bor türevleri üretimi

Tesiste, konsantre tinal cevheri işlenerek, 160.000 ton/yıl B.P.H, 17.000 ton/yıl B.D.H ve 60.000 ton/yıl susuz boraks üretilmesi öngörülmüştür.

Tinal konsantresi şekil 2.6'da görüldüğü gibi, tesiste geri dönen zayıf çözelti su buharıyla 95-98°C'de çözündürülür. Sıcaklığın pentahidrat kristalizatörüne kadar bu derecede tutulması önemlidir. Tanktan alınan çözelti dairesel tiknerde flokülant ilavesiyle çözümlenmelerinden ayrılır. Tikner taşkanı basınçlı filitrelelere verilerek daha temiz bir çözelti elde edilir. Dairesel tikner altı lamelli tiknerlere verilir. Burada sulandırılır, tekrar çöktürülerek tikner taşkanı çözme tankına pompalanır. Tikner altı gölete gönderilir. Belli yoğunluktaki temiz boraks çözeltisi B.P.H vakum kristalizatörüne



Şekil 2.6. Etibank Kırka bor türevleri üretim tesisi akım şeması (Etibank Kırka Boraks İşletmesi, 1990).

verilerek (60°C, 0,23 atm.) pentahidrat kristalleri elde edilir. Kristalizatörden alınan pulp hidrosiklondan geçirilir. Hidrosiklon altı santrifüjlenir. Ortalama 105°C'ta ters akım prensibine göre çalışan döner kurutucularda kurutulur, elenir ve elek ortası ürün olarak depolanır.

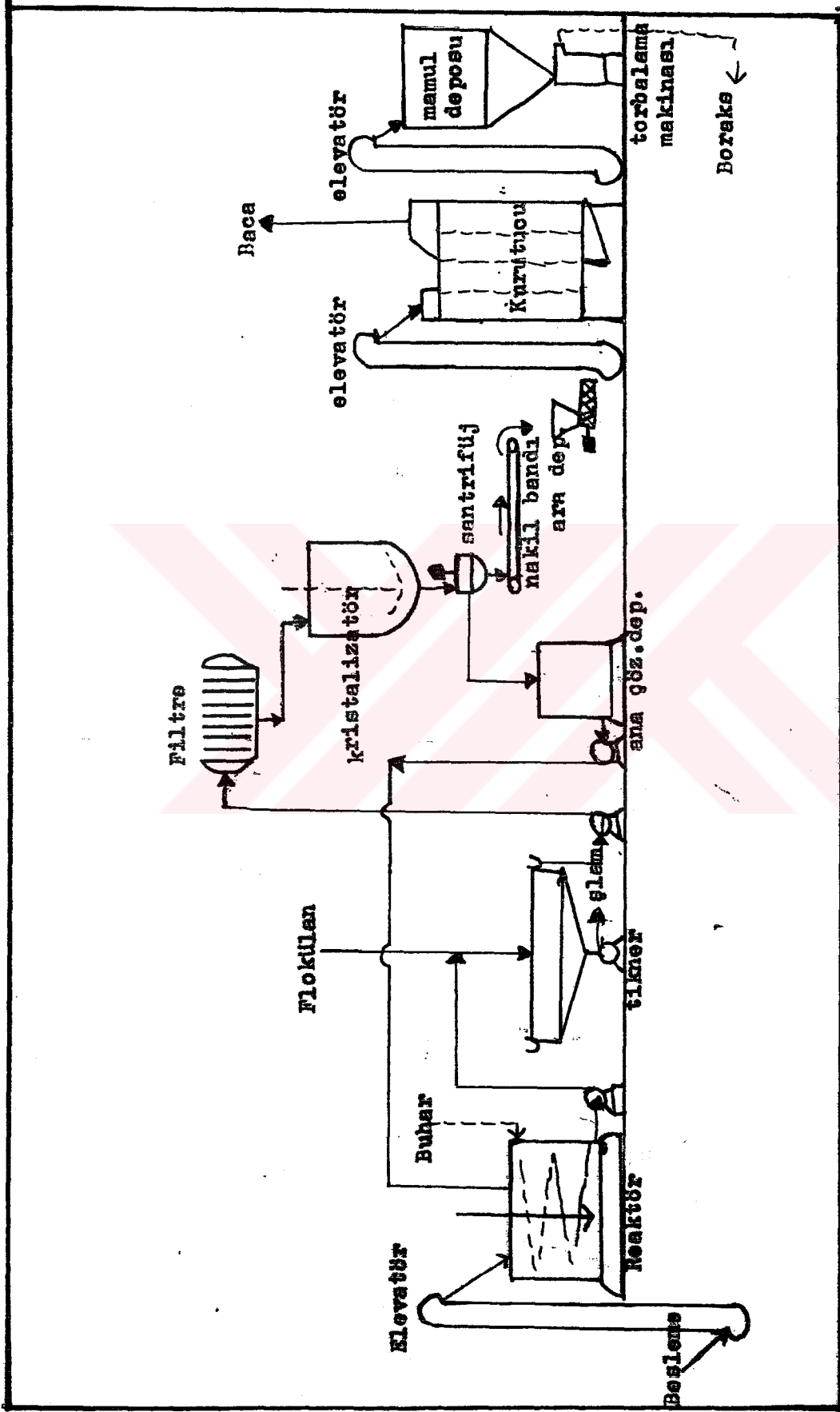
B.P.H hidrosiklon üst taşı ve santrifüj altı çözeltileri B.D.H kristalizatörüne verilir. Kristalizatörde 46°C'de ve 0.087 atm'de B.D.H kristalleri oluşturulur. Buradan alınan pulp halindeki çözelti hidrosiklon ve santrifüjlerden geçirilir. Hidrosiklon ve santrifüjlerden çıkan zayıf çözelti 95°C'ye kadar ısıtılarak çözme tankına gönderilir. Santrifüj çıkışı yaş kristaller yine ters akım prensibine göre çalışan döner kurutucuda kurutulur, elenir ve elek ortası ürün olarak depolanır.

B.D.H ve B.P.H eleklerinin elek altı ile fazla iri kristaller, döner kurutucuların toz tutma siklonlarından alınan ince malzeme ile birlikte kalsinatöre verilerek 3 mol kristal suyu içerecek şekilde kalsine edilir. Kalsine ürün 1000-1100°C'deki yüksek ısı fırınına verilerek susuz boraks elde edilir. Fırından alınan erimiş boraks soğutma tamburundan geçirilerek 480°C'de boraks levhaları oluşturulur. Levhalar kırıncıdan ve ortam havası ile soğutmayı sağlayan bir banttan geçirilir. Çekiçli değirmenlerde öğütülen mal elenir, elek ortası depolanır. İstenmeyen ince ve iri kristaller tekrar ergitme fırınına gönderilir. Susuz boraks fırınına 705°C'de terkeden baca gazlarındaki tozlar gaz temizleme kulelerinde tutulur.

2.2.6. Etibank Bandırma boraks işletmeleri boraks dekahidrat üretimi

55.000 ton/yıl B.D.H üretim kapasiteli tesisin besleme malı Kırka'da üretilen tinkal konsantresidir.

Konsantre tinkal, şekil 2.7'de görüldüğü gibi paletli besleyici ve elevatörle reaktöre beslenir. Tesiste geri dönen zayıf çözelti ile 95°C'de çözündürülür. Tiknerde flokülant ilavesiyle tinkal çözeltisinin içerdiği kil ve dolomit gibi safsızlıklar çöktürülür. Tikner taşkanı basınçlı filitrelerden geçirilir ve kristalizatöre verilir.



Şekil 2.7. Etibank Bandırma Boraks dekahidrat üretim tesisi (Etibank Bandırma İşlet, 1981).

Tikner içindeki kil üzerine yeniden bir miktar zayıf çözelti ilavesi ile ikinci çöktürme yapılır. Berrak faz bir sonraki çözme işleminde kullanılmak üzere bir ara tanka alınır. Kil içeren 30-50 cm'lik kısım kanala boşaltılır. Kristalizatörde çözelti tek kademedede 35°C'de kristallendirilir. Dört saatlik kristallendirme işlemi sonunda pulp santrifüjlenir, kristaller 50°C'de çalışan döner tepsili kurutucuda kurutulur, depolanır. Santrifüj çıkışı zayıf çözelti çözme tankına gönderilir (Etibank Bandırma boraks işletmesi, 1981).

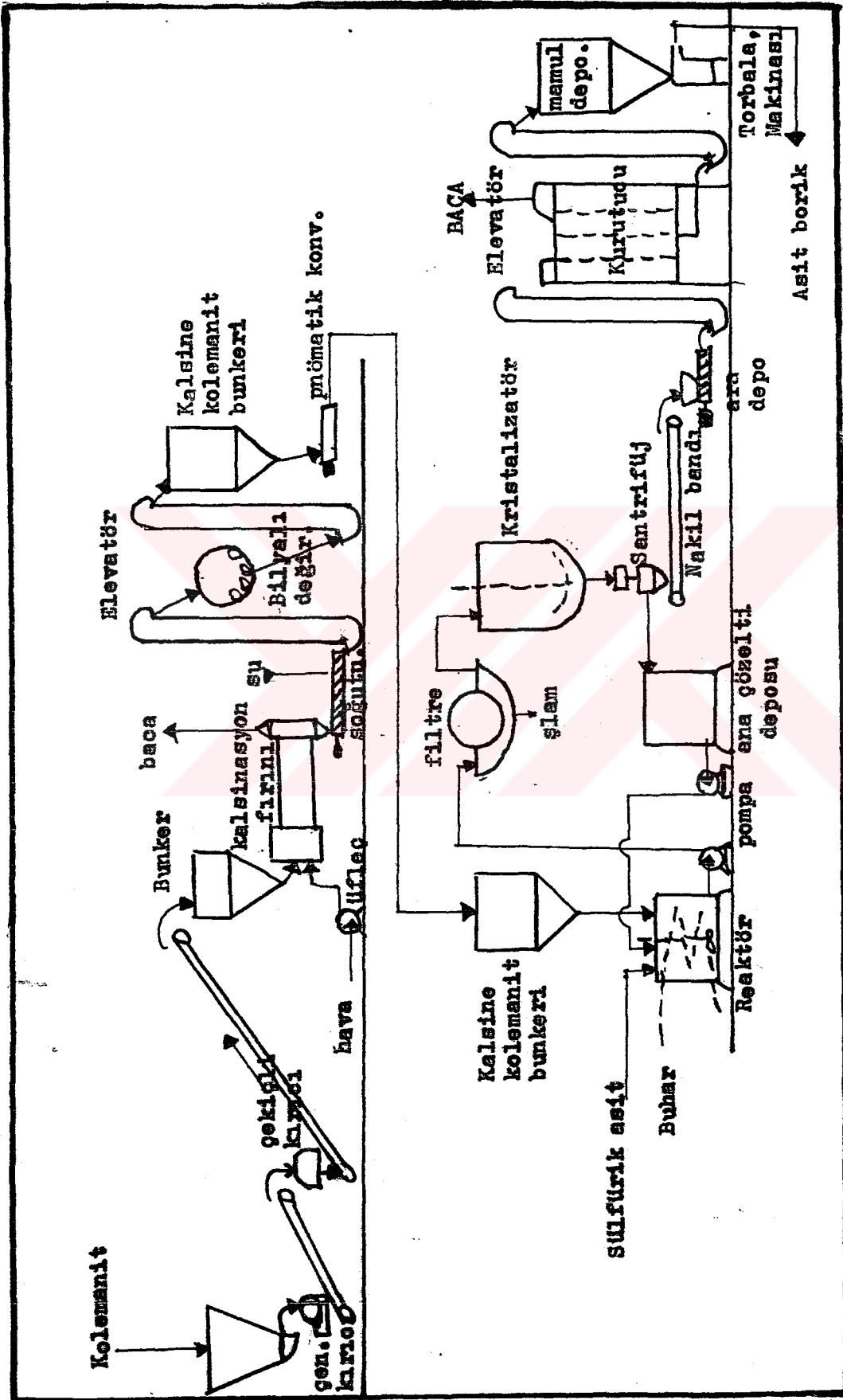
2.2.7. Etibank Bandırma boraks işletmeleri borik asit üretimi

Tesis, 25.000 ton/yıl borik asit üretim kapasitesinde olup, Besleme malı konsantre kolemanittir. Şekil 2.8'de görüldüğü gibi, çeneli kırıcıda 250 mm'den 50 mm'ye kırılan kolemanit cevheri çekiçli değirmende 50 mm'den 10 mm' tane boyutuna öğütüldükten sonra bir kısmı 600-700°C'de bir döner fırında kalsine edilir, bir kısmı da yaş öğütmeye gönderilir.

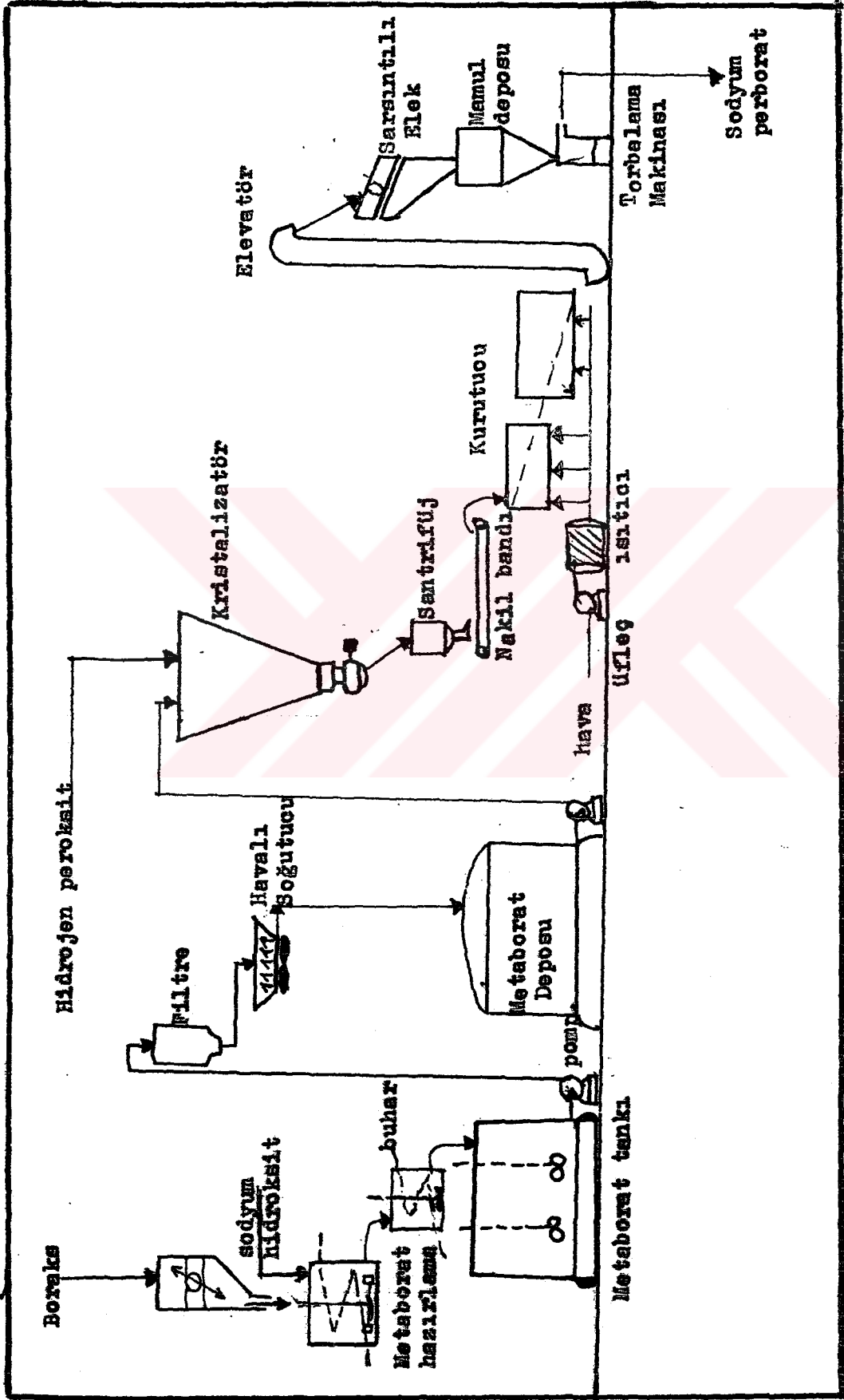
Kolemanit kil mineralleriyle beraber bulunduğu için, süzme işleminde rahatlık sağlaması ve kolemanit kristallerinin patlayarak küçük taneciklere ayrılıp öğütme işlemini azaltması nedeniyle kalsinasyon işlemi yararlı olmaktadır. Böylece kalsinatörde ve yaş öğütücüde hazırlanan kolemanit reaktörde buhar ile ısıtılarak ana çözelti H₂SO₄ ile 95-100°C'de karıştırılır. Reaksiyon sonucu oluşan jips (CaSO₄ . 2H₂O) çökler, borik asit ise çözeltide kalır. Jips ve çözünmeyen diğer katı maddeler filtrelerde ve filtre preslerde süzülür. Süzüntü serpantinli kristalizatörde soğutulur ve borik asit kristallendirilir ve santrifüjlere verilir. Santrifüjlerden alınan H₃BO₃ kristalleri kurutucularda kurutulur, 50 kg'lık torbalara konur. Santrifüjden çıkan ana çözelti reaktöre yeniden verilir (Etibank Bandırma boraks işletmesi, 1981).

2.2.8. Etibank Bandırma boraks işletmeleri sodyum perborat üretimi

Tesis, 20.000 ton/yıl sodyum perborat üretim kapasinde olup, besleme malı boraks ve sodyum hidroksittir. Şekil 2.9'da görüldüğü

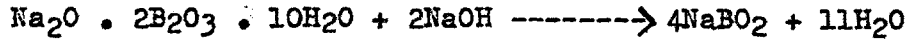


Şekil 2.8. Etibank Bandırma borik asit üretim tesisi akım şeması (Etibank Bandırma İşl., 1981).



Şekil 2.9. Etibank Bandırma Sodyum perborat üretim tesisi akım geması (Etibank Bandırma İşletmesi, 1991).

gibi, B.D.H ve sudkostik (NaOH) çözeltileri karıştırılarak metaborat çözeltileri elde edilir ;



bu çözeltiler basınçlı filitrelerde süzülüp soğutulduktan sonra, metaborat tankından kristalizatöre pompalanır. Kristalizatörde % 50'lik H_2O_2 ilave edilerek sodyum perborat kristallerinin teşekkülü sağlanır.



Kristalizatörden alınan sodyum perborat kristalleri santrifüjle çözeltilerden alınarak, kurutulup, sarsıntılı elekten elenir, 50 kg'lık kağıt torbalarda ambalajlanır (Etibank Bandırma boraks işletmesi, 1981).

3. BORAKS, BORİK ASİT VE SODYUM PERBORAT ÜRETİM TEKNOLOJİLERİ

Boraks (tinkal) 1927'den beri Kaliforniya'da (A.B.D.) üretilmekte olup, halen dünya tüketiminin en büyük payı buradan karşılanmaktadır. A.B.D.'nin ikinci büyük rezervi yine Kaliforniya'daki Searles Lake'nin tuzlu sularında bulunmaktadır.

Türkiye ise dünya rezervlerinin % 70-80'ini elinde bulundurmasına rağmen üretimde ikinci sırayı almaktadır. Üretilen boraks da genellikle cevher olarak satılmaktadır. Fakat son yıllarda Etibank tarafından işletilen bazı kuruluşlarda bor rafine ürünlerinin üretimine geçilmiştir.

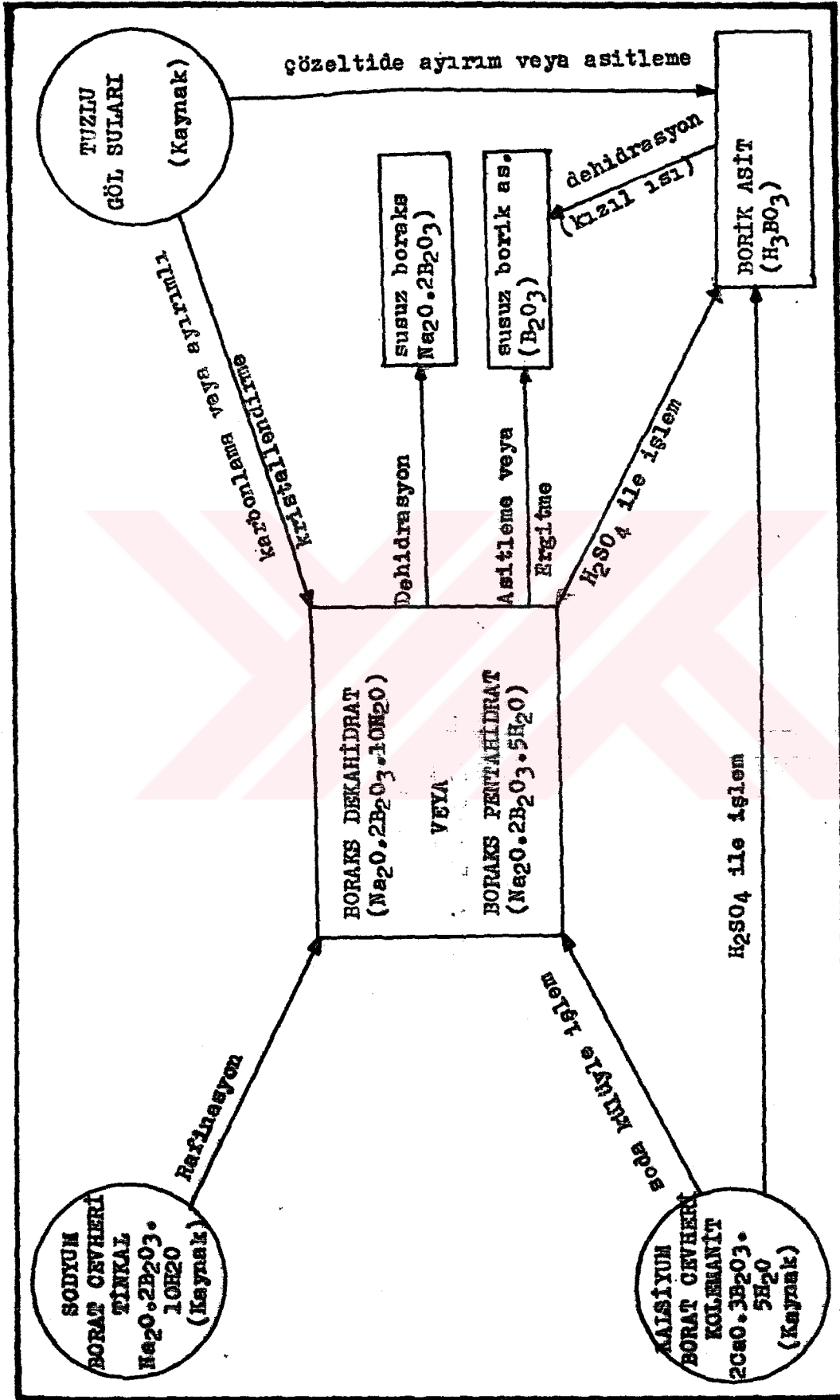
Bor rafine ürünlerinin üretiminde, ülkelerin bor cevherleri bileşimlerine göre teknolojiler ülkeden ülkeye değişiklik göstermektedir. Aşağıda çeşitli kaynaklardan boraks üretimi ile ilgili prosesler detaylı bir şekilde açıklanmaya çalışılmıştır.

3.1. Boraks Üretim Teknolojileri

Bu bölümde, bor yataklarında veya kaynaklarında boraks üretimi ile ilgili teknolojiler açıklanmıştır. Şekil 3.1'de bor bileşiklerinin rafinasyonu ve üretimi toplu bir şekilde gösterilmiştir.

3.1.1. Kramer borat cevherlerinden boraks üretimi

Bu yataklar, boraks ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), borakstan sadece kristal suyu bakımından farklı rasorit cevherlerine ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), filtrasyonu zorlaştıran kil ve hümitik asitli organik maddeleri içermektedir. Bunun için ham cevhere 1. ön kalsinasyon, 2. ön öğütme,



Şekil 3.1. Bor bileşiklerinin rafinasyonu ve üretimi (Absalom, 1980).

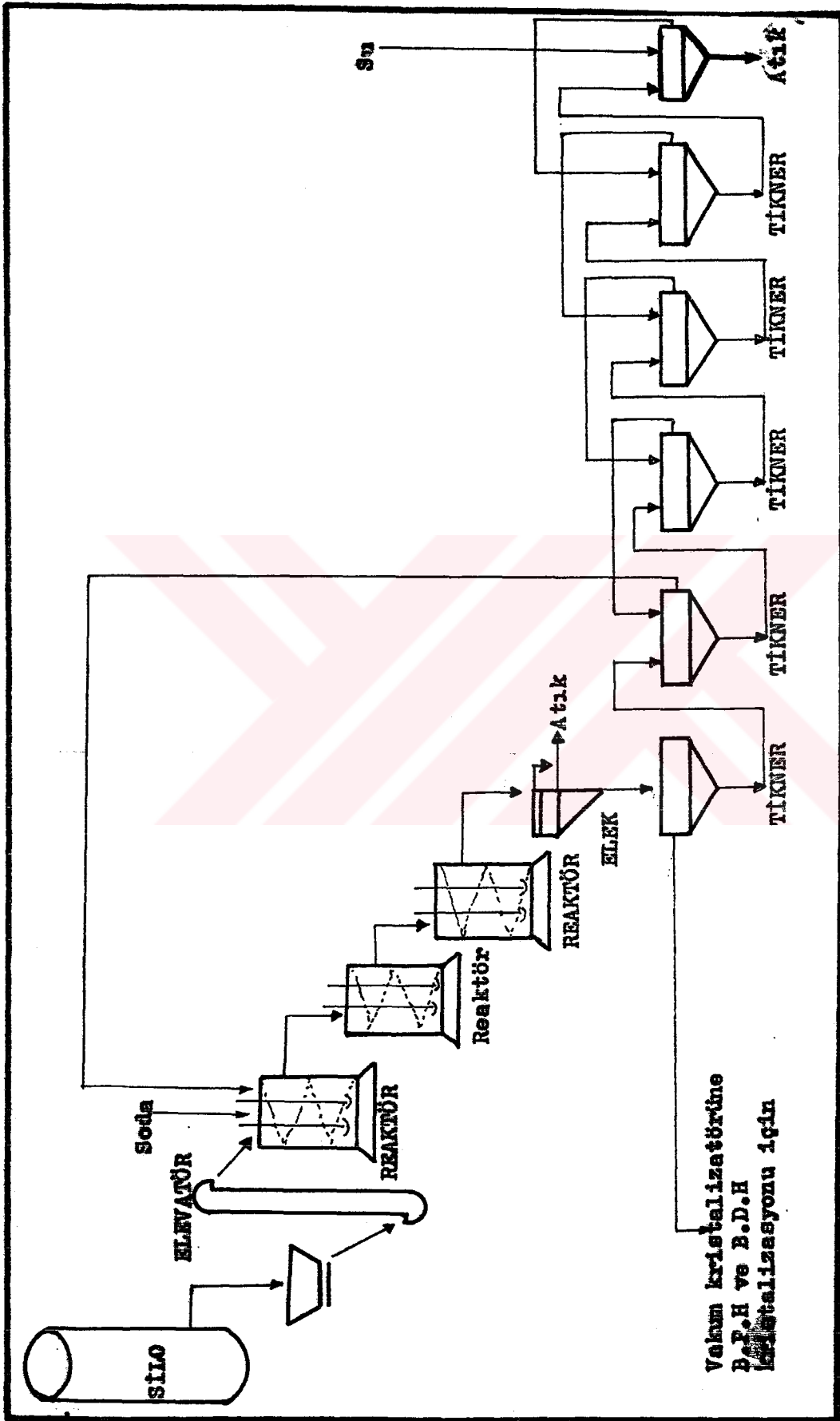
3. havalı klasifikasyon gibi ön temizleme işlemleri uygulanmaktadır. Bu ön işlemlere göre a) ham rasorit, b) hazırlanmış rasorit, c) ekt-ra hazırlanmış rasorit olmak üzere üç tip rasorit üretilmektedir.

Hazırlanmış rasorit, boraks endüstrisinde büyük kullanım alanı bulmuştur. Bunu elde etmek için cevher ön kalsinasyon, ön öğütme ve akışkan halde eleme işlemlerine tabi tutulur.

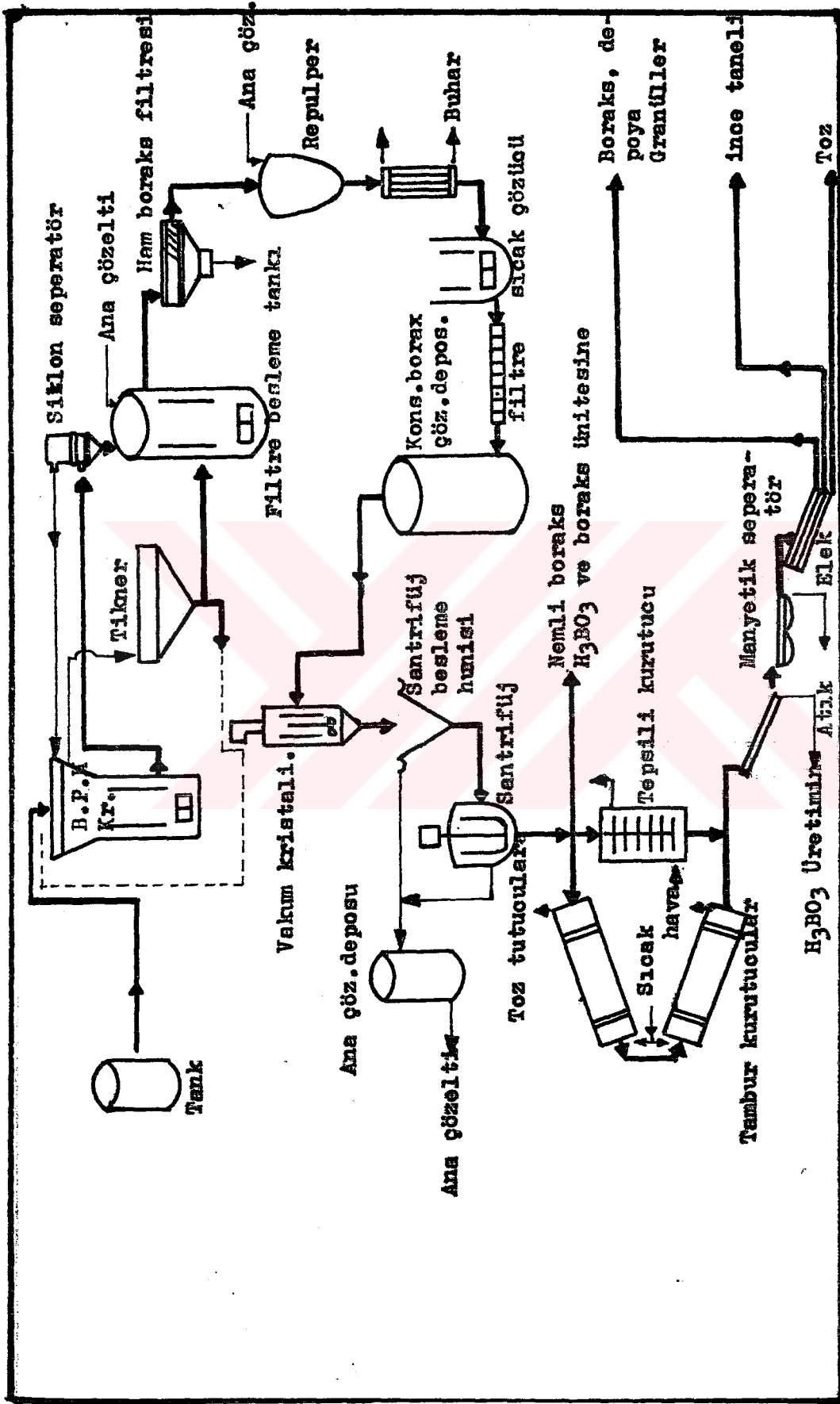
Kaliforniya'daki U.S. Borax'ın üretiminde şekil 3.2'de görüldüğü gibi, öğütülmüş ve belli bir B_2O_3 konsantrasyonuna getirilmiş cevher silodan elevatör yardımıyla $90-100^{\circ}C$ 'de reaktöre alınır. Çözme işlemi sırasında Ca^{++} ve Mg^{++} iyonlarına çöktürmek amacıyla çözeltiliye soda ilave edilir. Üç kademeli reaktörden alınan çözelti çözünmeyen iri tanelerden arındırmak için süzülür. Elek altı seri bağlı altı adet tiknerde, çözelti sıcaklığı sabit tutularak, ters akım prensibine göre seyreltilir. Son tiknerdeki şlam, çamur pompaları ile atık barajına gönderilir. Birinci tikner taşkanı kontinu çalışan vakum kristalizatörlerine verilerek B.P.H ve B.D.H kristallendirilir. Pulp otomatik santrifüjlerden geçirilir. $100^{\circ}C$ 'nin üzerinde B.P.H, $60^{\circ}C$ 'nin altında B.D.H döner kurutucularda kurutulur. Elenir ve satışa sunulur.

3.1.2. Göl sularından boraks üretimi

Şekil 3.3'de görüldüğü gibi, karbomasyon ünitesinden gelen bir miktar B.P.H içeren çözelti ile, potas ünitesinden gelen doygum boraks çözeltisi birleştirilerek B.P.H kristalizatörüne verilir. Kristalizatörden alınan ve hacimce % 6-8 çökmüş küçük B.P.H kristalleri içeren taşkan Dorr tiknerine gönderilerek çözeltideki kristallerin büyük bir kısmı çöktürülür. Dorr tikner taşkanı ham boraks filtresinden gelen çözelti ile birleştirilerek % 7-8 $Na_2B_4O_7$ ve % 12 KCl içeren bir çözelti halinde evaporasyon ünitesine gönderilir. Tikner alt akımının bir kısmı B.P.H kristalizatörüne, kalan kısmı filtre besleme tankına verilir. B.P.H kristalizatörü alt akımı kristalizatöre bağlı siklon seperatörlerden geçirilerek, kristaller 12 mesh boyutuna büyütülür ve bu karışım klasifikasyona tabi tutulur. Burada 60 mesh'in üzerinde % 70-80 çökmüş kristal içeren bir



Şekil 3.2. Kramer borat cevherlerinden boraks üretim tesisi akım şeması (Tolum, 1981).



Şekil 3.3. Searles Lake'den boraks üretim tesisi akım şeması (American potash and Chemical corp, Trona, California.) (Tolum, 1981).

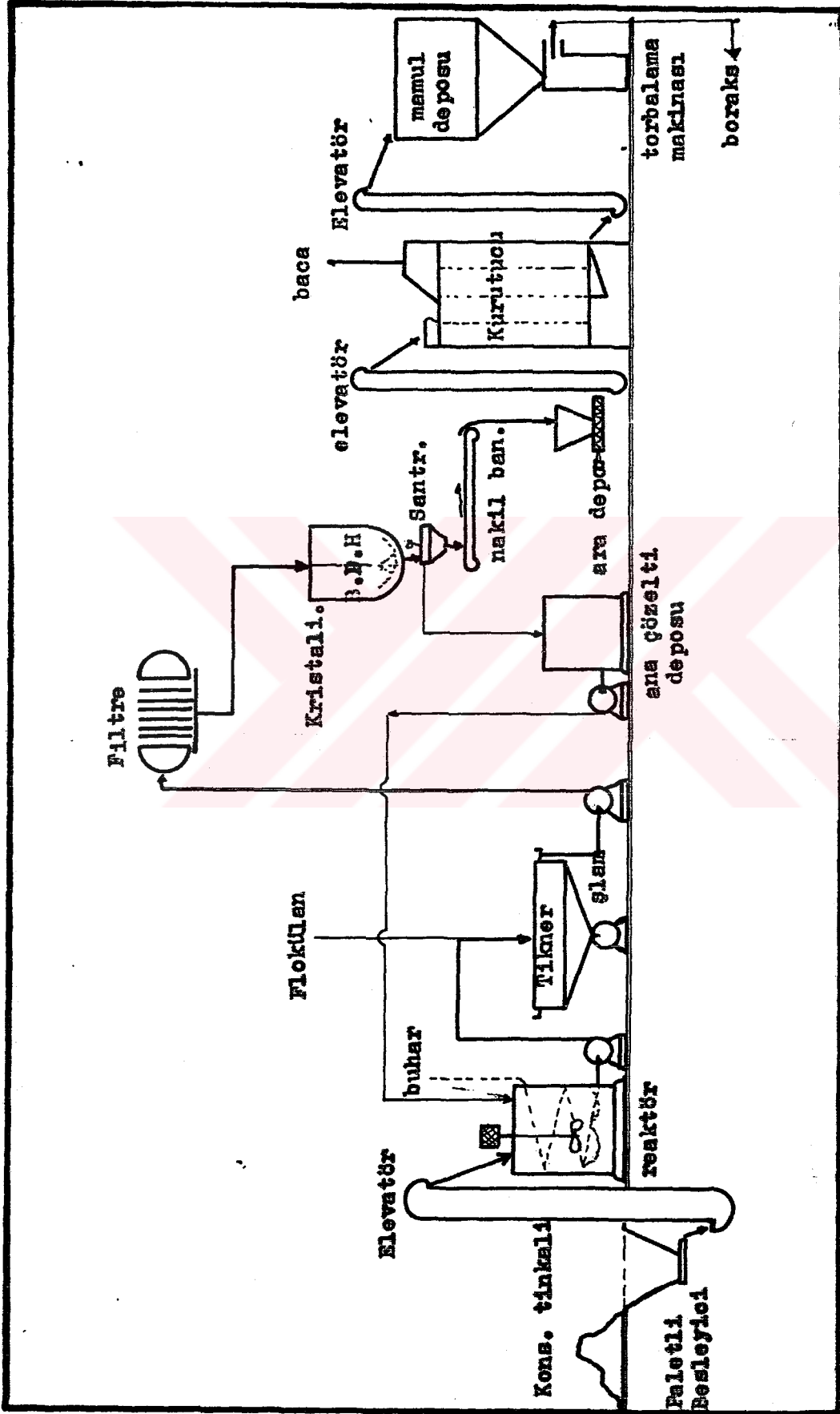
akım hazırlanarak filtre besleme tankına gönderilir. Bu geri besleme ile kristalizatörde devamlı aşu kristali bulunması sağlanır. Tanktan alınan lapa filtreden geçirilerek, 70°C'deki rafine boraksın ana çözeltisiyle karıştırılır. Bu karışım 95°C'ye ısıtılarak kristaller çözeltiye geçirilir. 95°C'deki konsantre boraks çözeltisi basınçlı filtrelerde süzülerek vakum kristalizatörlerine pompalanır. İsteğe göre B.P.H veya B.D.H kristalizasyonu yapılır. Kristalizatörlerden alınan lapa gravitasyonla bir besleme hunisine verilir. Hunide yoğunlaştırılan lapa santrifüjlenir. Kristaller üretime göre borik asit ünitesine veya susuz boraks ünitesine gönderilir. Bu ürünlerin üretimi istenmiyorsa santrifüj çıkışı döner kurutucularda kurutulur. Ürün elenir, manyetik seperatörlerden geçirildikten sonra piyasaya arz edilir.

3.1.3. Tinkal konsantresinden boraks üretimi

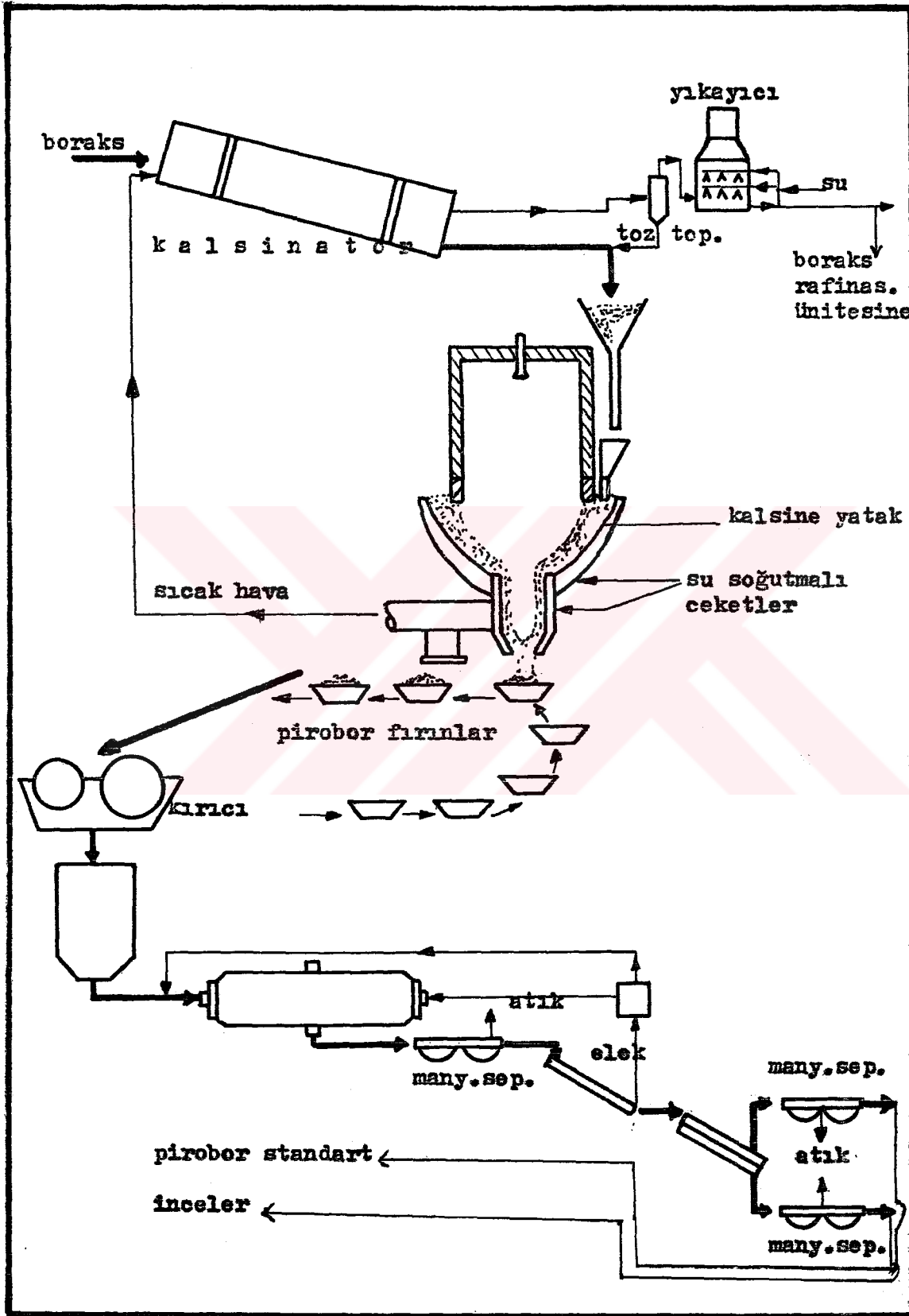
Konsantre tinkal, şekil 3.4'de görüldüğü gibi, elevatör ile 100°C'deki çözme reaktörüne sevk edilir. Çözünmüş tinkal pompa ile tiknere verilir. Burada çözünmeyen kil, dolomit gibi süspansiyon maddelerden arındırmak amacıyla flokülant ilave edilir. Sürekli ve yavaş karıştırma işlemiyle dibe çöktürülen çamur tikner altından zaman zaman atılır. Tikner taşkanı daha temiz bir çözelti için basınçlı filtrelerden geçirilir. Kristalizatöre verilen çözeltinin sıcaklığı spiralli soğutma helezonu ile sıcaklık 40°C'nin altına kadar düşürülür. Burada arka arkaya birkaç kristalizatör kullanılır. Yaklaşık dört saat kristallendirme işleminden sonra alınan lapa hidrosiklon-dan daha sonra santrifüjden geçirilir. 50°C'de sıcak hava ile çalışan tepsili kurutucuda kurutulur, depolanır.

3.1.4. Susuz boraks üretimi

Nakliye ücretinden tasarruf sağlamak amacıyla suyu alınmış bor tuzlarının üretimi son yıllarda artmaktadır. Ayrıca seramik ve cam endüstrisinde susuz boraks tercih edilmektedir. American Potash Chemical Corp. şirketinin susuz boraks üretimi ile ilgili şeması şekil 3. 5'de görülmektedir. Ergitme fırınları gazlarıyla en fazla



Şekil 3.4. Tınkaldan boraks dekahidrat üretim tesisi akım şeması (Tolun, 1981).



Şekil 3.5. Susuz boraks üretimi tesisi akım geması (Searles lake, American potash and chemical corp., Trona, California) (Tolun, 1981).

370°C'de ısıtılan iki döner tambura öğütülmüş dekahidrat beslenir. İlk kademede 4-5 mol, ikinci kademede 2-3 mol kristal suyu içeren sodyum borata dönüştürülür. Suyu azalmış boraks, sürekli bir şekilde ergitme fırınına verilir. Üst kısım yağ brülörleriyle ısıtılır. Sıvı tetra borat, katılaşmış tetra borattan oluşan krater şeklindeki bir yataktan alev fırınında eritilir ve su soğutmali yanmaz tahliye hunisinden sürekli olarak çekilir. Ergitilmiş boraks sonsuz zincir bandı üzerine lav şeklinde çıkar ve burada kristallendirilir. Soğutma işleminden sonra silindirik kırıcılara gönderilir, çubuklu değirmende öğütülür ve seperatörde ürün içindeki demir alınır. Düşük miktardaki nitrat ilavesi birinci döner tambur içindeki kömürleşmiş organik maddelerden ileri gelen susuz tetra boratın kararmasını önler.

Amerika'da susuz sodyum tetra borat 1. amorf yoğun materyal (boraks camı), 2. yarı amorf yoğun olmayan materyal (pirobor veya dehibor) olmak üzere iki ticari şekilde satılmaktadır.

3.2. Borik Asit Üretim Teknolojileri

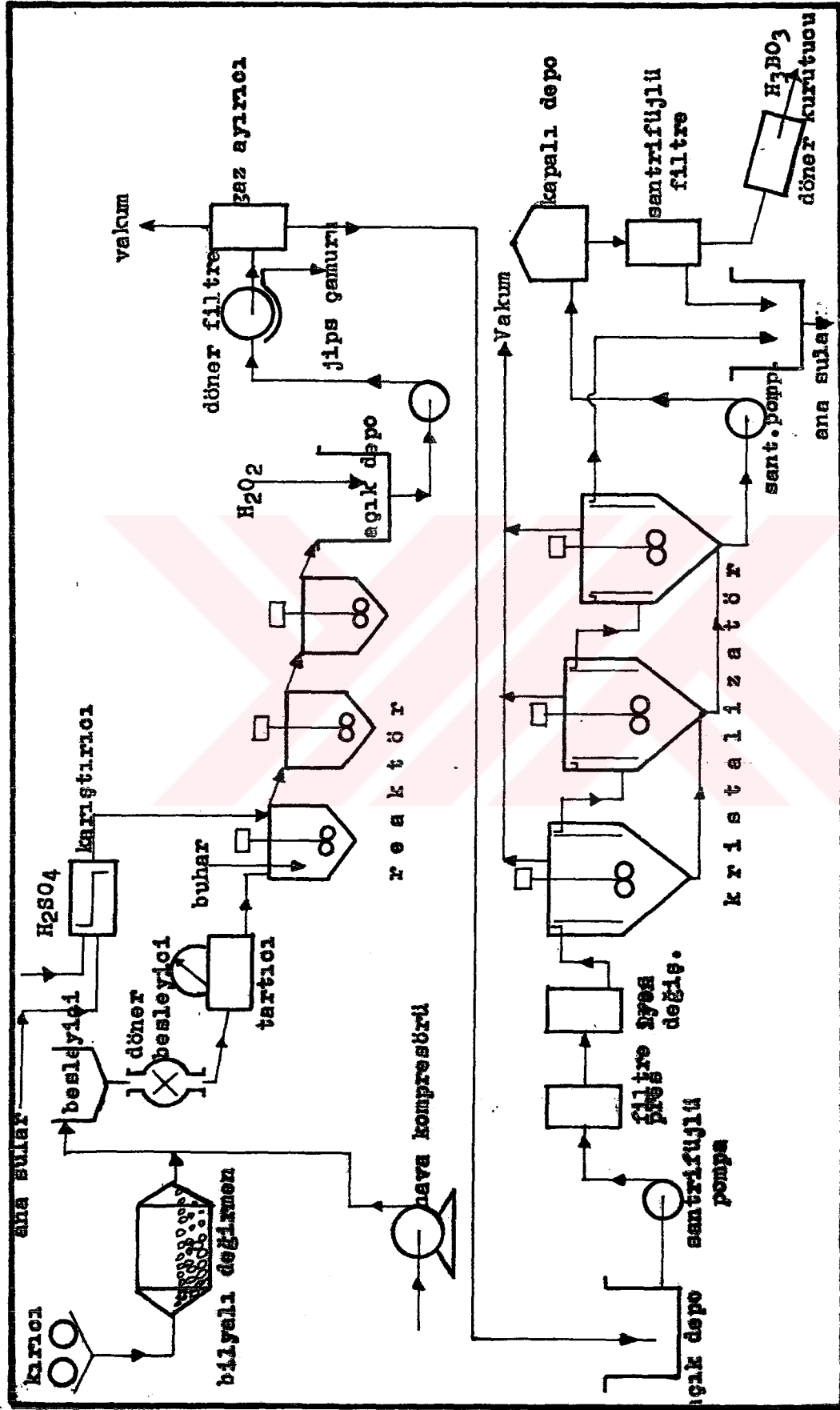
Ortoborik asit (H_3BO_3), molekül ağırlığı 61,83 g/mol, B_2O_3 içeriği % 56,3, erime noktası 169°C ve özgül ağırlığı 1,44'dür. Sulu çözeltilerinde gliserin, mannit gibi hidroksi bileşikleri ile borik asit-diol kompleksleri yapmakta ve bu özelliği kantitatif analizinde kullanılmaktadır.

3.2.1. Kolemanitten borik asit üretimi

Kolemanitten borik asit kuru, yağ ve kalsinasyon yöntemi olmak üzere üç şekilde üretilmektedir.

3.2.1.1. Kolemanitten kuru yöntemle borik asit üretimi

Fransa'da uygulanan bu yöntem şekil 3.6'da görüldüğü gibi, kolemanit kuru olarak öğütülmekte, 65 mesh altında kalan taneler ana çözelti ile seyreltilmiş H_2SO_4 ile birlikte 85°C'de karıştırılır.



Şekil 3.6. Kolemanitten kuru yöntemle borik asit üretim tesisi akım şeması (Tolun, 1981).

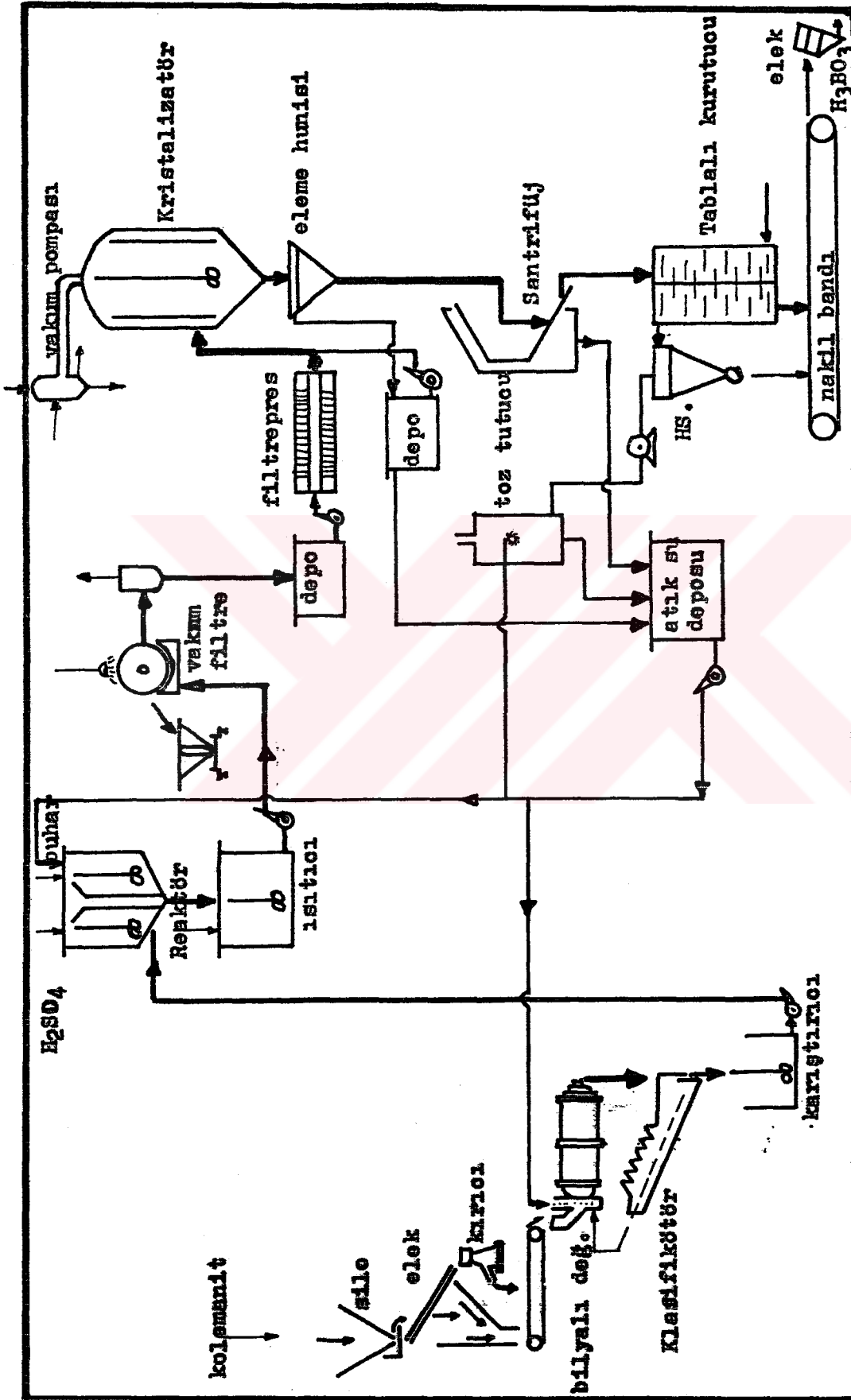
cılı birbirine taşkan ile bağlı üç adet reaktörde reaksiyona sokulmaktadır. Hümkik asit cinsi organiklerin oksitlenmesi ve paslanmaz çeliğin aşınmasını önlemek amacıyla reaksiyon sonunda bir miktar H_2O_2 eklenmektedir. Karışım önce vakumlu filitreden süzülmekte, sonra aktif karbonlu basınçlı filitreden ve katyon değiştirici reçineden geçirilerek kabuk yapıcı, renk verici maddelerden, Ca^{++} , Mg^{++} ve Fe^{++} ayrılmaktadır. Temizlenen çözelti seri halde adyabatik soğutmali $65^{\circ}C$, $47^{\circ}C$ ve $30^{\circ}C$ 'de çalışan üç adet vakumlu kristalizatörde kristallendirilmektedir. H_3BO_3 köpüğünü önlemek için köpük giderici madde ilave edilmektedir. En son kristalizatörden alınan H_3BO_3 lapası santrifüjlenmekte ve döner kurutucuda, paralel akımla ve $165^{\circ}C$ 'de giren hava ile kurutulmaktadır.

3.2.1.2. Kolemanitten yaş yöntemle borik asit üretimi

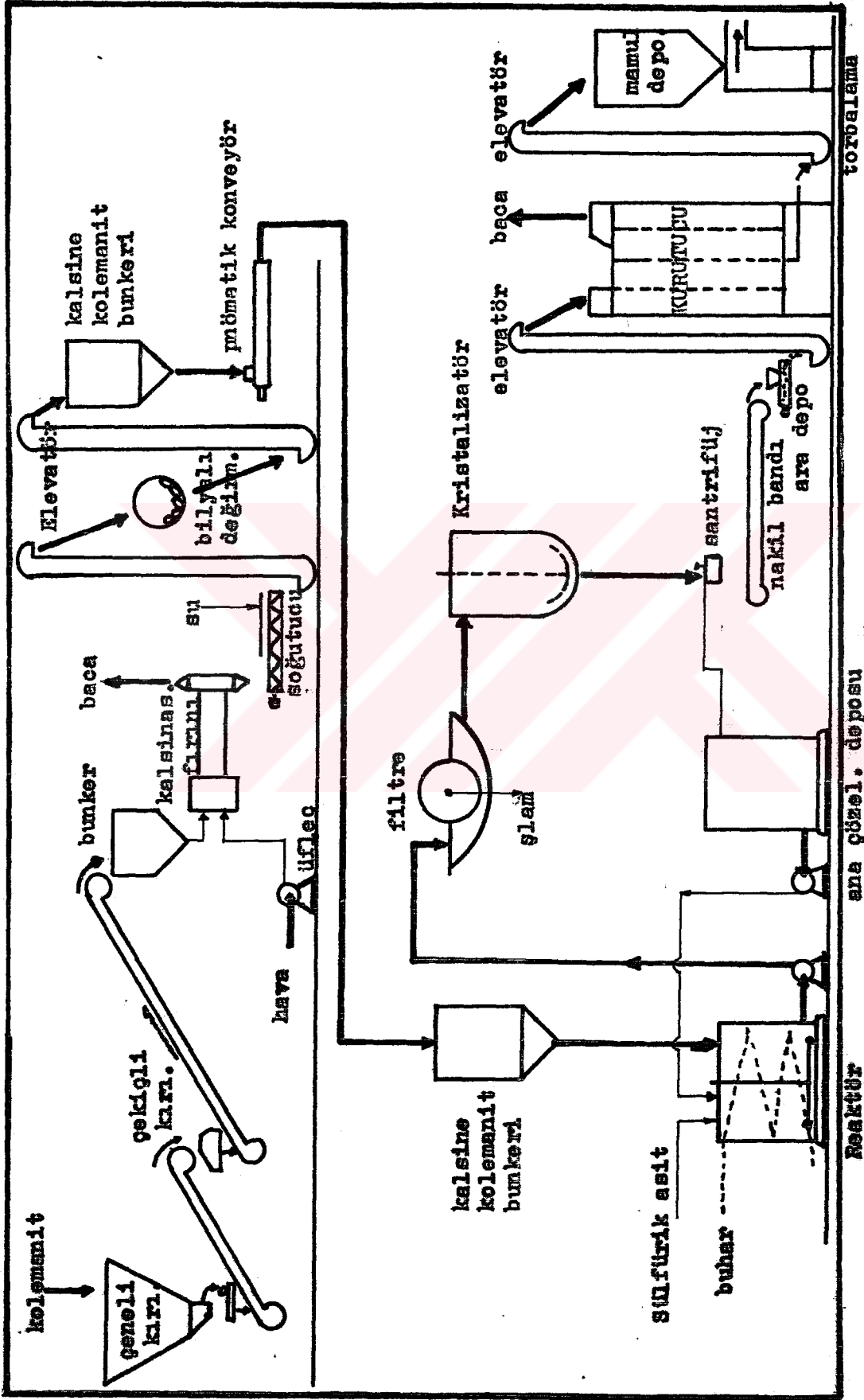
Şekil 3.7'de görüldüğü gibi, kolemanit çubuklu veya bilyalı değirmenlerde sulu olarak öğütülmekte, bir sınıflandırıcıdan geçirilerek sedimentasyonla iri taneler ayrılmaktadır. Hindistan ve Türkiye'de bu yöntem kullanılmaktadır. Süspansiyon halindeki kolemanit, ana çözelti ve H_2SO_4 ile açık buhar verilerek reaktörde reaksiyona sokulmaktadır. Reaksiyon karışımı taşkan ile karıştırılmalı tanka alınmaktadır. Süzme işlemi kuru yöntemle borik asit üretiminde olduğu gibi yapılmaktadır. Adyabatik vakum kristalizatörlerinde sıcaklık $70^{\circ}C$ 'den $40^{\circ}C$ 'ye düşürülerek H_3BO_3 kristalleri elde edilmektedir. Santrifüjlenen çözülden alınan kristaller, döner tepsili kurutucularda kurutulularak depolanmaktadır.

3.2.1.3. Kolemanitten kalsinasyon yöntemi ile borik asit üretimi

Şekil 3.8'de görüldüğü gibi 10 mm tane boyutuna öğütülen kolemanit, $600-700^{\circ}C$ 'de döner bir fırında kalsine edilmektedir. Kolemanit doğada dolomit ve kil mineralleriyle birlikte bulunduğu için, süzülme işleminde rahatlık sağlanması ve kolemanit kristallerinin patlayarak küçük taneciklere ayrılıp öğütme işlemini kolaylaştırması nedeniyle kalsine edilmektedir. Killer kalsinasyon sırasında sularını kaybederek plastik özelliklerini yitirirler. Böylece kolayca



Şekil 3.7. Kolemanitten yağ yöntemle borik asit üretim tesisi akım şeması (Tolun, 1981).



Şekil 3.6. Kolemanitten kalsinasyon yöntemiyle borik asit üretim tesisi (Tolum, 1981).

şışmeyen ve kolloid oluşturmeyen kile dönüştüklerinden filtreleri tıkmazlar. Bu şekilde hazırlanan kolemanit reaktörde buhar ile ısıtılarak, H_2SO_4 ile $95-100^\circ C$ 'de reaksiyona sokulmaktadır. Reaksiyon sonunda basınçlı filtrelerden süzülerek, spiralli su soğutmalı kristalizatörde $40^\circ C$ 'ye soğutulmuş olarak kristallendirilmekte, süresiz çalışan santrifüjlerden geçirilerek, tepsili kurutucularda $90-100^\circ C$ 'de hava ile kurutulmuş olarak depolanmaktadır.

3.2.2. Tinkalden borik asit üretimi

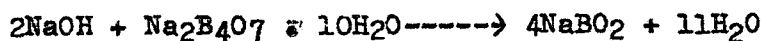
Tinkalin kristal suyunun yarısı giderildikten sonra şekil 3.9'da görüldüğü gibi, hammadde H_2SO_4 ve ana çözelti ile içi asit tuğlalarıyla kaplı bir reaktörde açık buharla $93^\circ C$ 'de yaklaşık bir saat süreyle reaksiyona tabi tutulmaktadır. Reaksiyon sonunda oluşan H_3BO_3 ve Na_2SO_4 'ı ayırmak için karışım basınçlı filtrelerde süzülmemektedir. Filtre pastasında kalan H_3BO_3 çözündürülerek yeniden süzülmemekte, yıkama suları ana çözelti olarak kullanılmaktadır. Vakum buharlaştırmalı kristalizatörlerden alınan H_3BO_3 kristalleri döner kurutucularda kurutulmakta, soğutulmuş olarak elenip depolanmaktadır. Sodyum sülfat çözeltisi buharlaştırmalı kristalizatörde kristallendirilmekte kristaller yüksek sıcaklıkta çalışan döner kurutucularda kurutulmuş olarak depolanmaktadır.

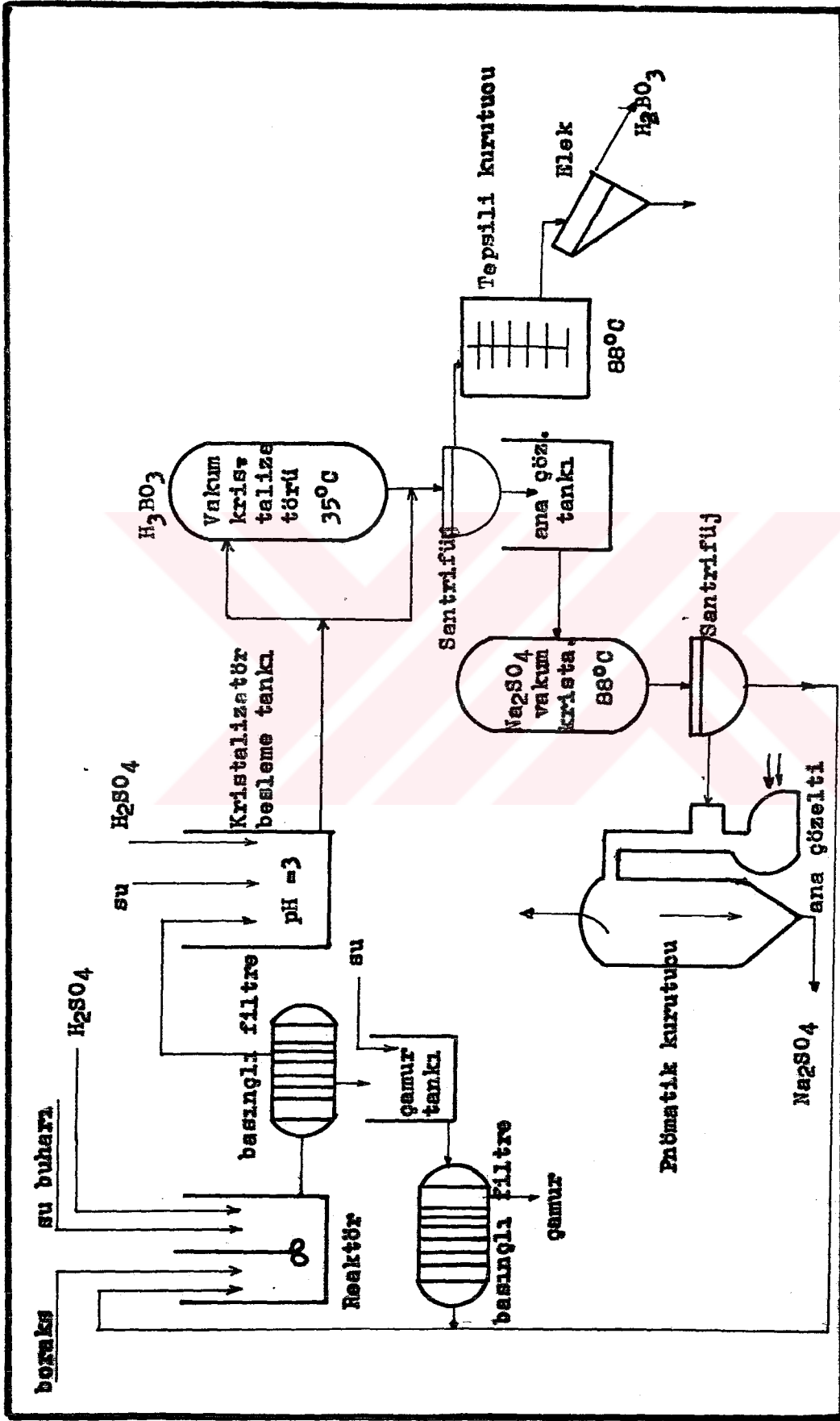
3.3. Sodyum Perborat Üretimi

Sanayide sodyum perborat üretimi elektrolitik ve kimyasal yöntem olmak üzere iki şekilde yapılır. Kimyasal yöntem ekonomik ve büyük ölçüde üretime uygun olduğundan tercih edilmektedir.

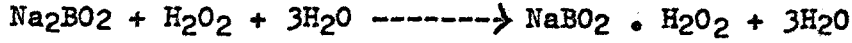
Sodyum perborat üretimi kimyasal yöntemle göre de üç değişik şekilde yapılabilmektedir.

1. Metaborat eldesiyle : Safsızlık içermeyen tinkal (B.D.H) ile $NaOH$ çözeltisi sıcak ortamda reaksiyona sokularak metaborat elde edilir. Reaksiyon aşağıdaki gibidir.

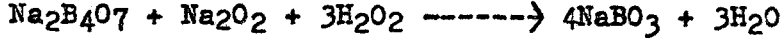




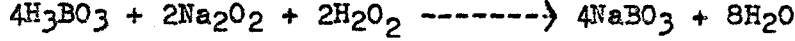
Şekil 2.9. Tinkalden borik asit üretim tesisi akım şeması (Tolun, 1981).



2. Direkt yöntem :



3. Borik asitli yöntem :

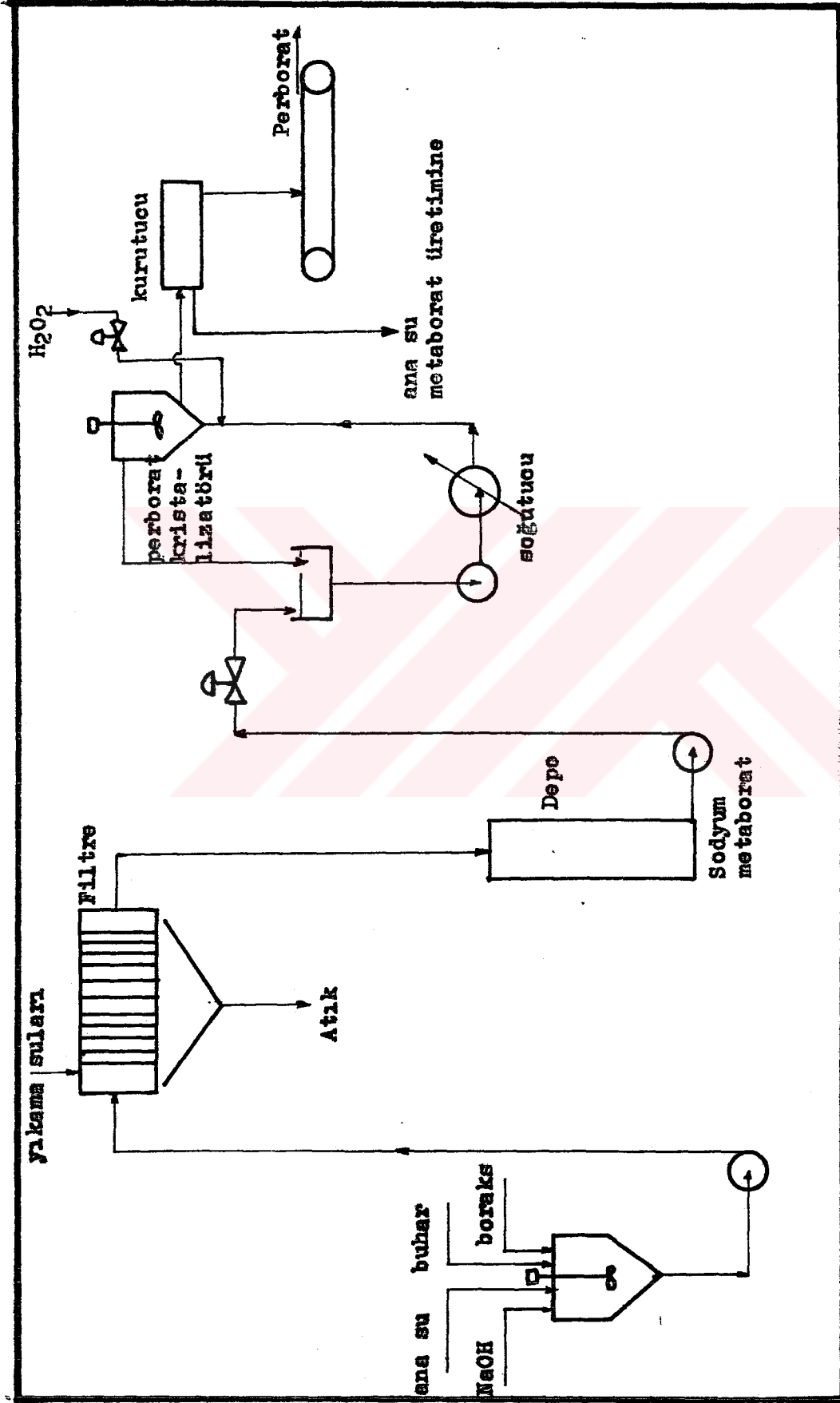


Bunlardan sanayide en çok kullanılan UGINE yöntemine göre sodyum perborat üretiminin akım şeması şekil 3.10'da görülmektedir. Bu yöntemde önce sodyum metaborat hazırlanmakta ve sodyum metaboratın hidrojen peroksit ile reaksiyonundan sodyum perborat üretilmektedir.

Tesiste, geri dönen ana çözelti, sudkostik (NaOH) ve boraks karıştırılarak buharla 90-95°C'de reaksiyona sokulur. Reaksiyon sonunda sodyum metaborat çözeltisi hazırlanır. Sıcaklık arttıkça sodyum metaboratın çözünürlüğüde artmaktadır.

İlk reaktörden çıkan 500-600 g/lit konsantrasyonundaki sodyum metaborat çözeltisi süzülüp depolanmadan önce soğutulması (30°C'ye) gerektiğinden, 200-250 g/lit sodyum metaborat içerecek şekilde sulandırılır. Bu stok çözeltisi reaktöre basılmadan önce ana suyla karıştırılarak yaklaşık 75 g/lit sodyum metaborat konsantrasyonuna getirilir. Perborat reaktöründen çıkan çözelti 225 g/lit'lik stok çözeltisi ile 2:1 oranında karıştırıldığında perborat reaktörüne yaklaşık 75 g/lit konsantrasyonunda gönderilir. Burada 300 g/lit H₂O₂ içeren çözeltiyle stokiometrik oranlarda kristalizatöre karıştırılmış olarak beslenir. Reaksiyon ekzotermik olduğu için önce bir soğutucudan geçirilir. Kristalizatörde devamlı aşırı kristal süspansiyonu bulunmaktadır. Kristalizatörde çözeltinin aşırı doygunluğunun alınması için en az bir saat beklemesi gerekir. Oluşan kristaller alt kısımdan alınarak santrifüjlenip sıcak hava ile kurutulularak torbalanır. Bu sistemde sodyum metaborat üretimi kesikli, sodyum perborat kristalizasyonu ise sürekli olarak yapılmaktadır (Tolun, 1981).

Bir diğer üretim yönteminde ise kesikli çalışan bir sistemde 139 kg kostik soda içeren 1263 lt çözelti (yaklaşık % 10'luk) 65 kg



Şekil 3.10. Ügine yöntemine göre sodyum perborat üretim tesisi akım şeması (Tolun, 1981).

boraks ile karıştırılmakta ve buna 15 kg magnezyum silikat ilave edilmektedir. Daha sonra ortamın sıcaklığı 15°C'ye getirilmekte ve içerisinde 107 kg H₂O₂ olacak şekilde % 20-30 veya % 40'luk H₂O₂ çözeltisi ortama verilmektedir. Bu sırada 25°C'ye yükselen sıcaklık 20°C'ye düşürülmektedir. Bu çözelti üç saat süreyle 0°C'ye yavaş yavaş soğutulmaktadır. Böylece 6 saatte bir kesikli sistem tamamlanmış olmakta ve kristalizatörden alınan ürün süzülüp, santrifüjlenip, kurutulmaktadır.

4. DENEYSEL BÖLÜM

4.1. Deneyde Kullanılan Materyalin Temini, Özellikleri ve Deney İçin Hazırlanması

Tinkal ve konsantre tinkal cevheri, Eskişehir-Kırka bölgesinde Etibank tarafından işletilmekte olan Sarıkaya açık ocak işletmesi ve konsantratör tesisinden temin edilmiştir.

Kırka bor yatakları Eskişehir'in güney-batısında yer alan ve Türkiye'nin bilinen tek sodyumlu bor yataklarıdır. Bu yatakların % 25-30 B_2O_3 tenörlü 500 milyon ton'un üzerinde cevher rezervine sahip olduğu bilinmektedir. Yatak kesitinin toplam yüksekliği 500-600 m olup çegitli serilerden oluşmaktadır. Bu seriler aşağıdaki şekilde dizilmişlerdir (Boysal, 1972 ; İleri, 1976).

- 5- Üst kısım kireç taşı serisi
- 4- Kil-marn serisi
- 3- Boraks serisi
- 2- Marn-kil serisi
- 1- Alt kısım kireç taşı serisi

Yatak içinde sodyum borat serisinin kalınlığının 160 m'ye ulaştığı görülmüştür. Tek egemen cevher tinkaldir. Bunun yanında az miktarlarda kernit, üleksit, kurnakovit ve diğer Ba, Ca, Mg, Sr'lu bor cevherleri de bulunmaktadır. Boraks (tinkal), yataklarının % 80'ini oluşturmakta olup ince ve kalın bantlar şeklinde düzenli olarak kil ve marnlarla ara katkılıdır. Borat serisinin tavan ve taban kısmında daha ince ve seyrek borat katmanları içeren killi ve marnlı birimler yer alır.

Mevcut yatak üç ana cins cevherden oluşmaktadır. Bunlar ;

a) Camsı cevher ; rekristalizasyona uğrayarak saflaşmış cevher cinsi olup suda çözünmeyen madde içeriği çok düşüktür. Bu cins cev-

her çok az olup gelişigüzel dağılım halindedir.

b) Tabakalı cevher ; yatağın yaklaşık % 10'unu oluşturan bu cevher cinsi tinkal ve suda çözünmeyen maddelerin katmanlar halinde dizilmesiyle oluşmuştur. Camsı cevher hariç tutulursa yatağın en iyi cins cevher yapısı olup % 27-29 B_2O_3 içermektedir. Tinkal tabakaları arasındaki çözünmeyen maddelerin çoğunluğunu dolomit esaslı maddeler oluşturmaktadır.

c) Bileşik cevher ; cevher yatağının yaklaşık % 90'ını oluşturan bu cevher daha düşük tenörlü olup genelde % 23-25 B_2O_3 içermekte ancak, taban zonunda tenör % 20 B_2O_3 'e kadar düşebilmektedir. Bileşik cevherde tinkal minerali ile suda çözünmeyen maddeler genelde yüksek silikatlı killerdir.

Tinkal cevheri içindeki kil montmorillonit türü olup kimyasal analiz sonuçları aşağıdaki gibidir.

SiO ₂	: % 50
R ₂ O ₃	: % 5
MgO	: % 15,3
CaO	: % 4,5

Cevher yatağındaki dolomitin kimyasal analiz sonuçları aşağıdaki gibidir.

CaO	: % 30,41
MgO	: % 21,87
CO ₃ ⁻²	: % 47,72

Cevher yatağının çoğunluğunu oluşturan kısımlarda gang minerallerinin % 50-60'ının montmorillonit ve kalanının dolomitten oluştuğu, tabakalı cevherde ise bu oranın dolomit lehine değiştiği bilinmektedir (Etibank Kırka Boraks İşl., 1989).

Sarıkaya borat yataklarında açık ocak işletmeciliği yapılmaktadır. Boraks tabakası üstünde boraks içermeyen 60-80 metre kalınlığındaki kil, marn ve kireçtaşı tabakası kaldırılarak tinkal cevherine ulaşılmaktadır. Dinamitle gevşetme yapılarak alınan cevher iri topaklar halinde Etibank Kırka konsantratör tesisine taşınmaktadır. 400 mm açıklığındaki ızgaradan geçirilen cevher sırasıyla şoklu, çekiçli ve merdaneli kırıcılarda -6 mm tane boyutuna getirilmektedir.

-6 mm % 25-28 B₂O₃ içeren tinkal cevheri skraber ve klasifikatör gibi yıkayıcılarda yıkanarak safsızlıklarından kısmen arındırılmakta ve % 32-34 B₂O₃ tenörlü konsantre tinkal olarak alınmaktadır.

Konsantratör tesisine getirilen tinkal cevheri ortalama olarak girişte % 4-5, çıkışta % 6-8 oranında rutubet içermektedir. Kırma ünitesinden alınan tinkal cevheri ve yıkama ünitesinden alınan konsantre tinkal cevheri oda sıcaklığında (22-24°C) 16 saat süreyle kurutulmuştur. Kurutulan tinkal ve konsantre tinkal numuneleri merdaneli kırıcıda -2 mm tane boyutuna öğütülmüştür. Her iki numunenin de kuru metotla elek analizleri yapılmış ve elde edilen sonuçlar çizelge 4.1'de verilmiştir. Çalışmalarda, -2 mm tane boyutunda numuneler kullanılmıştır.

Bu numunelerin özelliklerini belirleyebilmek için kimyasal analizleri yapılmıştır. Toz numunelerin "asit ekstraksiyon metodu" ile çözülmesinden sonra ve bir polihidroksi kompleksleyicisi (mannitol) mevcuduyetinde, karbonat ihtiva etmeyen ayarlı NaOH çözeltisi ile titre edilerek, % B₂O₃ değerleri bulunmuştur. SiO₂, B₂O₃, CaO ve MgO değerleri gravimetrik, Na ve H₂O kimyasal bileşiminden teorik hesaplamayla yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda çizelge 4.2'de açıklanmıştır.

4.2. Çalışma Metodu

Bu bölümde ; çalışmalara esas teşkil eden tinkal ve konsantre tinkalin dehidratasyonu gerçekleştirilmiş, dehidratize ürünlerin % ağırlık azalmaları, zamanla nem alma ve süzülme özellikleri belirlenmeye çalışılmıştır.

4.2.1. Dehidratasyon çalışmaları

-2 mm tane boyutuna öğütülmüş numuneler, 75°C'den başlamak üzere 100, 125, 150°C ve daha sonra her bir dehidratasyon sıcaklığı için 50°C'lik artışla 250°C'ye kadar etüvde, 300-500°C arasında fırında dehidratasyona uğratılmıştır.

Çizelge 4.1. -2 mm tane boyutuna öğütülen tınkal ve konsantre tınkal numunelerinin elek analizleri

Tane Boyutu (mm)	TINKAL			KONSANTRE TINKAL		
	Elek üstü (%)	Kümülatif Elek üstü (%)	Kümülatif Elek altı (%)	Elek üstü (%)	Kümülatif Elek üstü (%)	Kümülatif Elek altı (%)
+2,00	0,16	0,16	100,00	0,44	0,44	100,00
-2,00	6,46	6,62	99,84	14,54	14,98	99,56
-1,50	12,87	19,49	93,38	15,08	30,06	85,02
-1,20	13,09	32,58	80,51	13,28	43,34	69,94
-1,00	13,52	46,10	67,42	15,01	58,35	56,66
-0,75	12,95	59,05	53,90	11,54	69,89	41,65
-0,50	13,97	73,02	40,95	11,50	81,39	30,11
-0,30	7,80	80,82	26,98	6,76	88,15	18,65
-0,20	5,15	85,97	19,18	3,40	91,55	11,85
-0,10	10,90	96,87	14,03	6,81	98,36	8,45
-0,06	3,13	100,00	3,13	1,64	100,00	1,64

Çizelge 4.2. Tinkal ve konsantre tinkal numunelerinin kimyasal analiz sonuçları

Bileşen	Tinkal (%)	Kons.tinkal (%)
B ₂ O ₃	26,92	33,14
Na ₂ O	11,98	14,75
H ₂ O	34,83	42,85
SiO ₂	3,77	1,15
R ₂ O ₃ (Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , TiO ₂)	0,68	0,45
CaCO ₃	9,65	3,69
MgCO ₃	12,17	3,97

Çalışmalarda, her bir numune için porselen, cam ve alüminyum olmak üzere üç çeşit numune kabı kullanılmıştır. Numune kapları dehidratasyon sıcaklığında sabit tartıma getirilerek, porselen krozelere 2,0000 g, porselen kapsüllere 25 g, cam kapsüllere 15 g ve alüminyum tepsilere 100'er gram numune alınmıştır. Numuneler önce etüvde 80°C sıcaklıkta 3 saat, bunu takiben dehidratasyon sıcaklığına getirilmiş etüv ya da mufla fırın içerisinde 3 saat daha bekletilerek, toplam 6 saat süreyle dehidratasyona tabi tutulmuş, desikatörde soğutulularak tartılmıştır. Bu suretle, numunelerin uğramış oldukları ağırlık azalmaları belirlenmiştir. % ağırlık azalmaları aşağıda verilen bağıntıyla hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Ağırlık azalması} = \frac{m_1 - m_2}{N} \times 100$$

m_1 : Numune kabı + numune ağırlığı (g),

m_2 : Numune kabı + dehidratize ürün ağırlığı (g),

N : Numune ağırlığı (g).

Yüksek sıcaklıklara doğru dehidratize ürünler topaklaştığı, hatta sert bir kütle haline geldiği için, numuneler tekrar -2 mm tane boyutuna öğütülerek, bütün çalışmalar süresince bu şekliyle kullanılmıştır.

4.2.2. Dehidratize ürünlerin nem alma özelliklerinin belirlenmesi

Bir seri sıcaklıkta dehidratasyona uğratılmış tinkal ve konsantre tinkal ürünlerinden, önceden hazırlanmış petri kutularına ve naylon poşetlere hassas olarak 10.000'ar g civarında tartımlar alınmıştır. Naylon poşetlerin ağzı çok sıkı bir şekilde kapatılmış, petri kutuları içine alınan numuneler ise homojen olarak yayılıp ve bu halleri ile kapalı bir odada uzun süre bekletilmiştir.

Oda şartlarında bekletilen açık ve kapalı dehidratize numunelerin önce 1 gün, 2 gün, 1 hafta, 2 hafta ve sonra her ay periyodik olarak tartımları alınmıştır. Toplam 1 yıl süreyle bekletilen numunelerin zamanla nem çekme özellikleri belirlenmeye çalışılmıştır.

4.2.3. Dehidratize ürünlerin süzülme özelliklerinin belirlenmesi

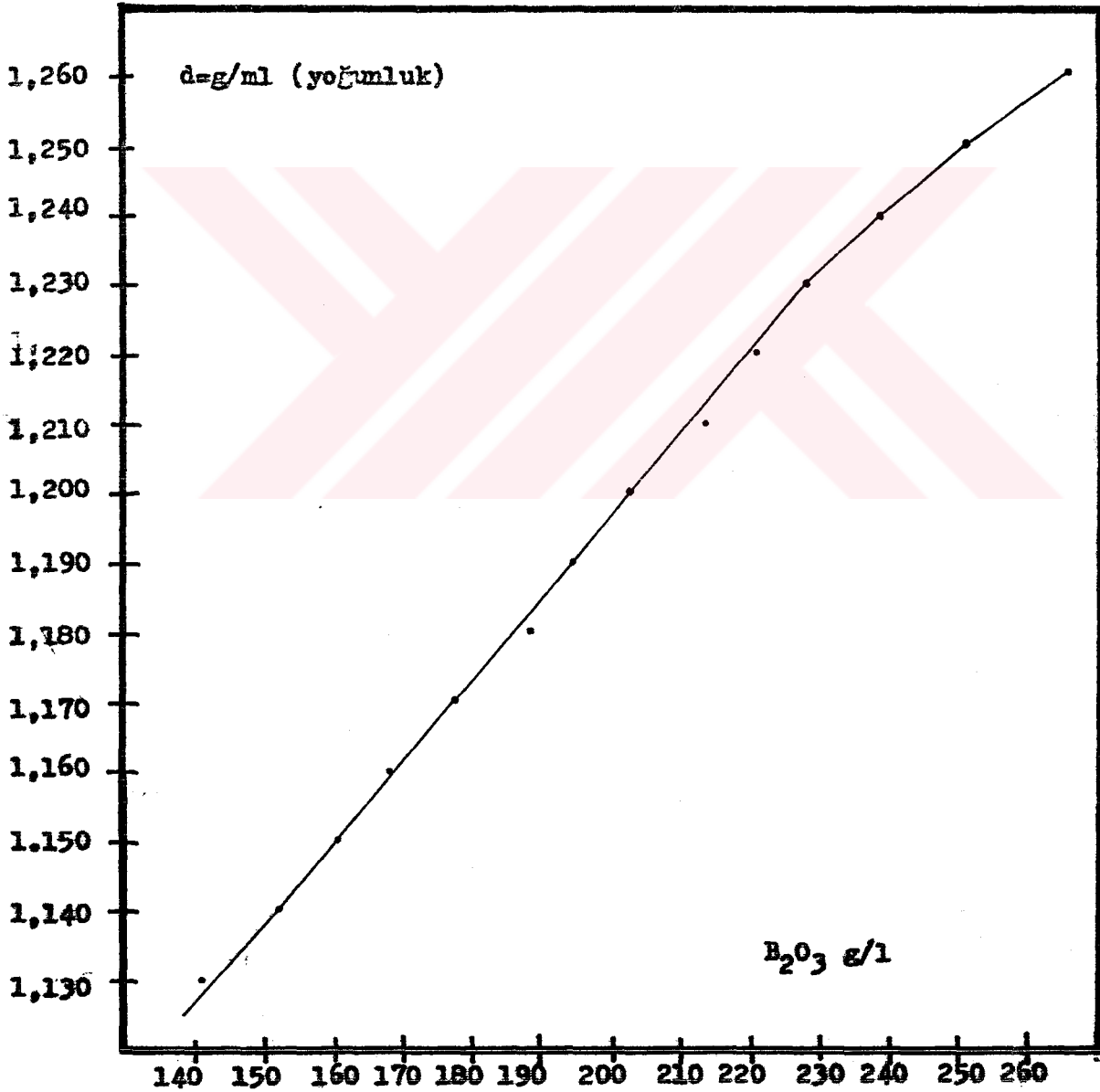
Dehidratize ürünlerin süzülme özelliklerini belirleyebilmek amacıyla şekil 4.2'de görüldüğü gibi bir deney düzeneği hazırlanmıştır. Galvanizli sactan yapılmış humilerin etrafına sarılan 0,7 mm çapındaki bakır borular içinde 1 atm. basınçta, 100°C'de buhar geçirilmiştir. Bakır serpantinler deney süresince çözeltilerde sıcaklık düşmesiyle oluşabilecek kristallenmeyi önleyebilmek ve sabit sıcaklıkta (95°C) süzme yapabilmek için kullanılmıştır.

Süzme çalışmalarında, tinkal çözeltileri için 1,150 g/ml, konsantre tinkal çözeltileri için 1,200 g/ml yoğunlukları seçilmiştir. Safsızlık içermeyen tinkal çözelti yoğunluğuna karşı B₂O₃ g/l değerlerinden (Şekil 4.1) yararlanılarak, 300 ml çözelti için gerekli dehidratize ürünlerin miktarları tesbit edilmiştir.

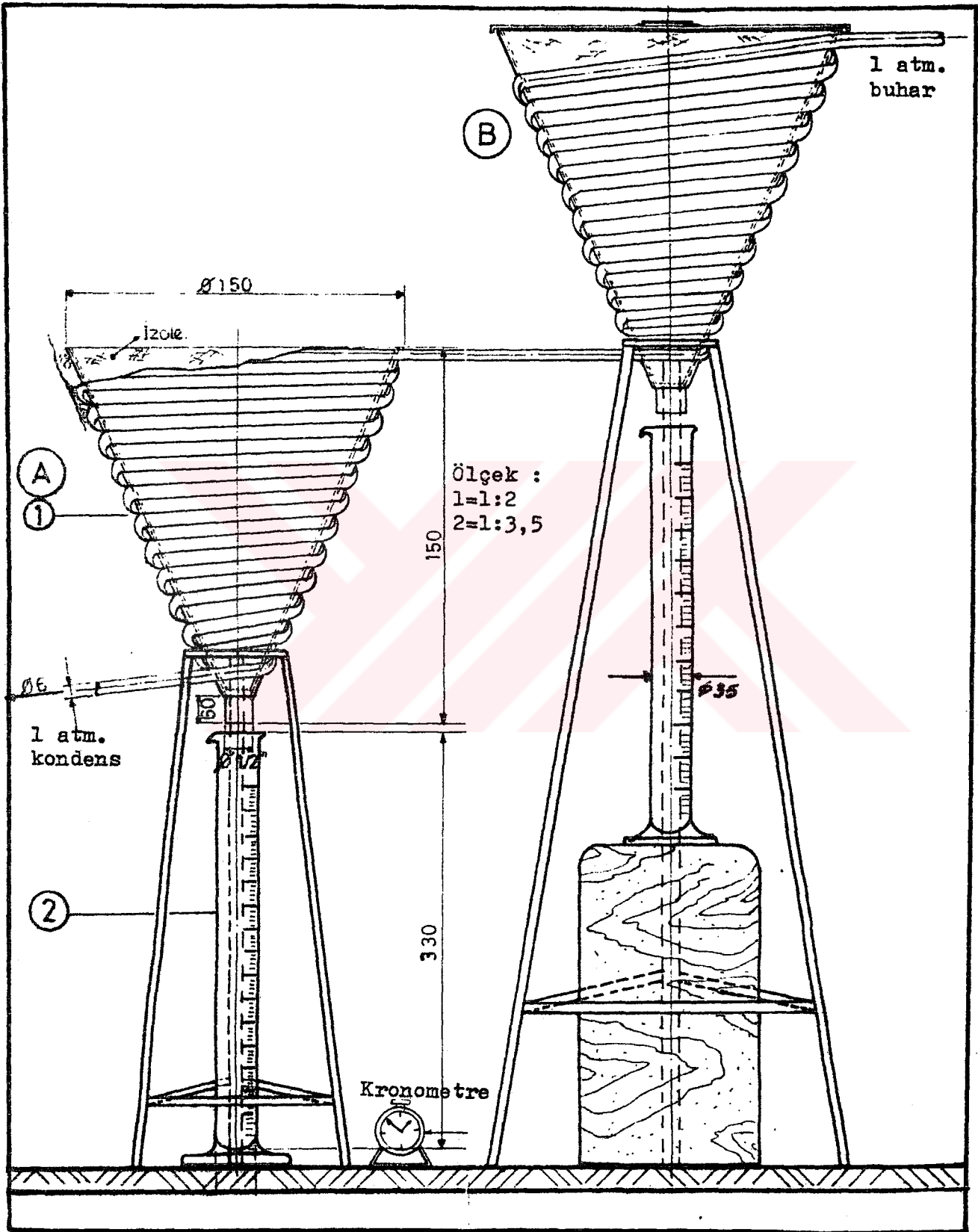
Çözme işlemi ; 400 ml'lik beherde, belirli tartımdaki dehidratize ürün üzerine, kaynamakta olan saf sudan yavaş yavaş ilave edilerek, karıştırma yapmak suretiyle tablalı elektrik ocağı üzerinde yapılmıştır. Daha sonra çözelti önceden hazırlanmış ve deney sıcaklığına getirilmiş humi içindeki filtre bezi¹ üzerine aktarılmıştır.

¹ İşletmede, basınçlı filtrelerde kullanılan filtre bezi olup, Finlandiya mali teamfield markadır.

Hümi ve mezür ağızları sıcaklık kaybını önleyebilmek için kapatılmıştır. İlk süzüntü damlasının mezür tabanına düştüğü anda kronometre çalıştırılmıştır. Bu andan itibaren zamanla süzüntüye geçen madde miktarları tesbit edilmiştir.



Şekil 4.1. Boraks özelti yoğunluğuna karşı B₂O₃ g/l değerleri.



Şekil 4.2. Süzülebilirlik deney düzeneği.

5. DENEL BULGULAR

Bu bölümde, tinkal ve konsantre tinkal numunelerinin dehidratasyonu, dehidratize ürünlerin nem alma ve süzülebilirlik özelliklerinin belirlenmesi çalışmalarında elde edilen bulgular verilmiştir.

5.1. Dehidratizasyon Çalışmaları Denel Bulguları

Bir seri sıcaklıkta dehidratasyona uğratılmış tinkal ve konsantre tinkal numunelerinde % ağırlık azalmaları, kristal suyu kayıpları ve % B_2O_3 değerleri tesbit edilmiş olup, bu değerlere ilişkin bulgular çizelge 5.1 ve şekil 5.1'de verilmiştir.

5.2. Dehidratize Ürünlerin Nem Alma Çalışmaları Denel Bulguları

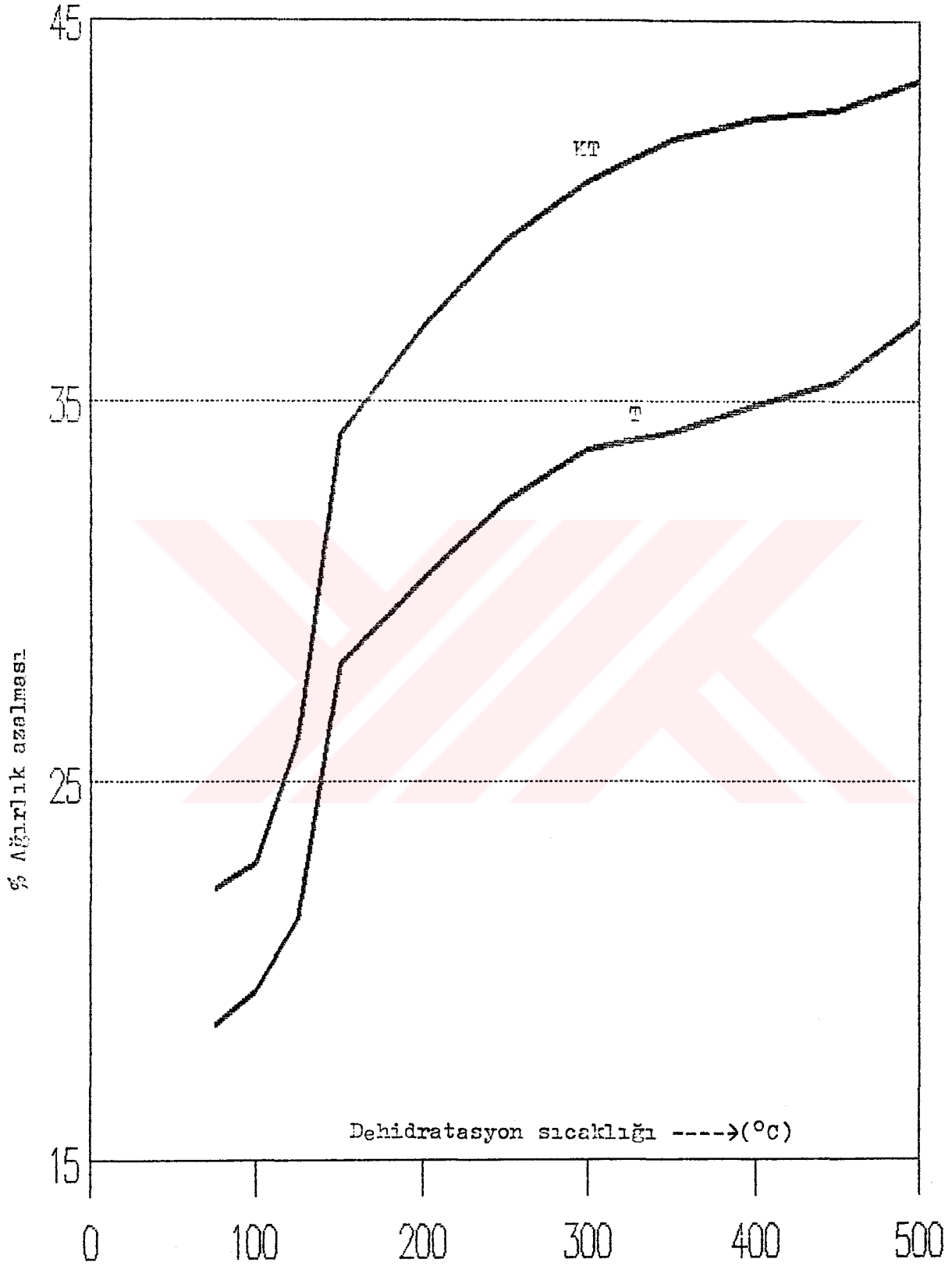
Dehidratize ürünlerin açık ve kapalı ortamlarda zamanla almış oldukları nem miktarları % değerler olarak çizelge 5.2, 5.3, 5.4, ve 5.5'de açıklanmıştır. Tartımların alındığı süreler içinde ortalama sıcaklık ve rutubet değerleri de çizelge 5.6'da verilmiştir.

5.3. Dehidratize Ürünlerin Süzülme Özellikleri Denel Bulguları

Dehidratize tinkal ve konsantre tinkal ürünlerinin belirlenen yoğunluklarda 300 ml'lik gözeltilerini hazırlayabilmek için alınması gereken dehidratize ürün miktarları çizelge 5.7'de verilmiştir. Bu gözeltilerin zamanla süzüntüye geçen miktarları tesbit edilmiş ve bulgular çizelge 5.8 ve 5.9'da, şekil 5.6 ve 5.7'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.1. Tinkal ve konsantre tinkal numunelerinin dehidrasyonun sıcaklıklarında % ağırlık azalmaları, kristal suyu kayıpları ve % B₂O₃ değerleri

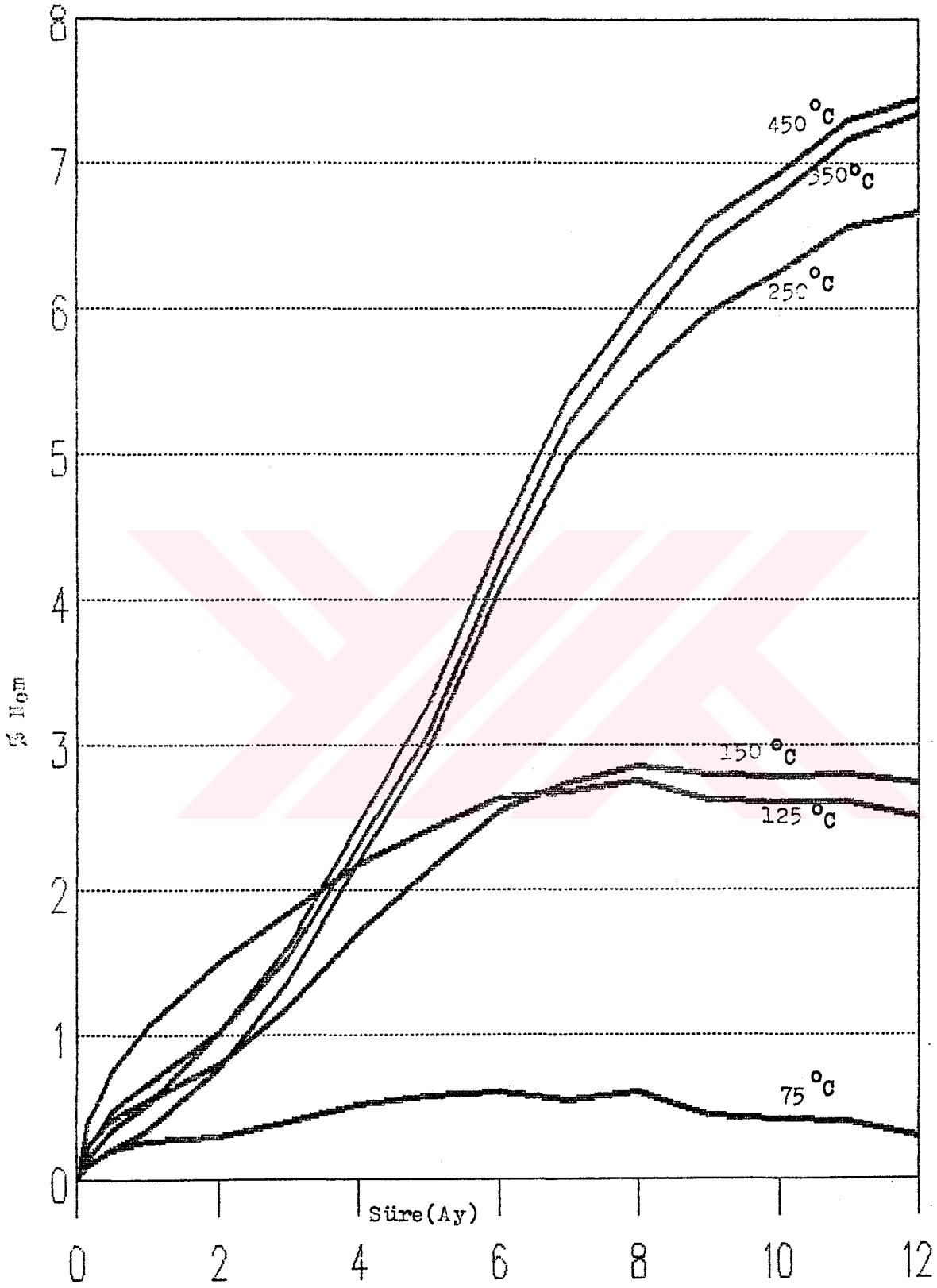
Dehidrasyon sıcaklığı (°C)	TINKAL			KONSANTRE TINKAL		
	% Ağ. azalması	Kristal suyu kaybı (mol)	% B ₂ O ₃	% Ağ. azalması	Kristal suyu kaybı (mol)	% B ₂ O ₃
75	18,57	5,30	34,10	22,18	5,18	43,82
100	19,50	5,60	34,69	22,82	5,32	43,91
125	21,38	6,13	35,26	26,09	6,09	45,83
150	28,10	8,06	38,73	34,13	7,97	51,56
200	30,28	8,70	39,69	36,92	8,62	53,84
250	32,32	9,28	40,92	39,17	9,14	55,65
300	33,70	9,67	41,72	40,75	9,51	57,07
350	34,14	9,80	42,04	41,82	9,76	58,30
400	34,88	10,10	42,54	42,41	9,90	58,72
450	35,47	10,18	42,98	42,60	9,94	58,83
500	37,07	10,64	44,03	43,98	10,26	59,67



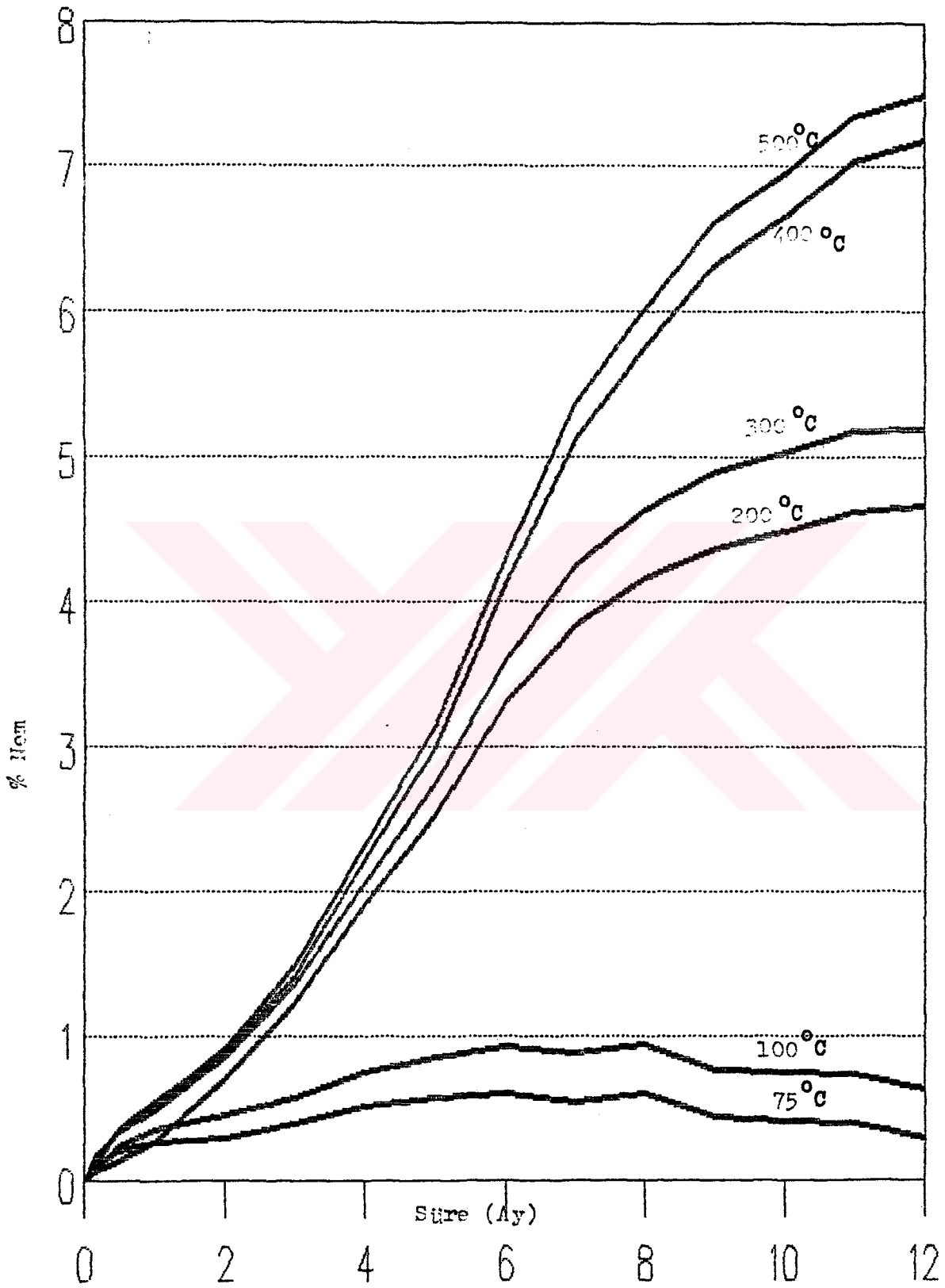
Şekil 5.1. Tinkal ve konsantre tinkal numunelerinin dehidratasyon sıcaklıklarında % ağırlık azalmaları.

Çizelge 5.2. Dehidratize tinkal ürünlerinin ambalajlı ortamda zamanla aldıkları nem

Dehidre (g)	Süre (gün)			Süre (ay)												
	1	5	8	15	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
75	0,02	0,12	0,14	0,21	0,27	0,30	0,40	0,52	0,58	0,60	0,55	0,60	0,44	0,42	0,40	0,30
100	0,02	0,11	0,14	0,24	0,35	0,46	0,58	0,75	0,86	0,93	0,88	0,94	0,77	0,75	0,74	0,64
125	0,03	0,42	0,50	0,75	1,06	1,51	1,84	2,18	2,41	2,63	2,68	2,76	2,62	2,60	2,60	2,50
150	0,03	0,24	0,29	0,41	0,55	0,80	1,19	1,71	2,13	2,55	2,74	2,86	2,80	2,79	2,80	2,74
200	0,02	0,18	0,22	0,34	0,48	0,85	1,35	2,06	2,75	3,61	4,26	4,64	4,90	5,03	5,18	5,20
250	0,02	0,24	0,30	0,47	0,67	1,02	1,53	2,31	3,09	4,23	5,21	5,85	6,44	6,78	7,17	7,34
300	0,02	0,17	0,22	0,36	0,54	0,89	1,41	2,22	3,00	4,14	5,12	5,76	6,33	6,65	7,03	7,18
350	0,02	0,16	0,21	0,34	0,52	1,01	1,60	2,46	3,28	4,42	5,40	6,04	6,61	6,93	7,30	7,45
400	0,03	0,15	0,20	0,34	0,51	0,92	1,49	2,32	3,15	4,32	5,37	6,02	6,62	6,95	7,35	7,50
450	0,02	0,11	0,14	0,21	0,34	0,77	1,37	2,20	2,98	4,08	4,97	5,53	5,98	6,25	6,57	6,67
500	0,02	0,06	0,09	0,14	0,27	0,71	1,23	1,92	2,53	3,31	3,85	4,16	4,38	4,49	4,62	4,66



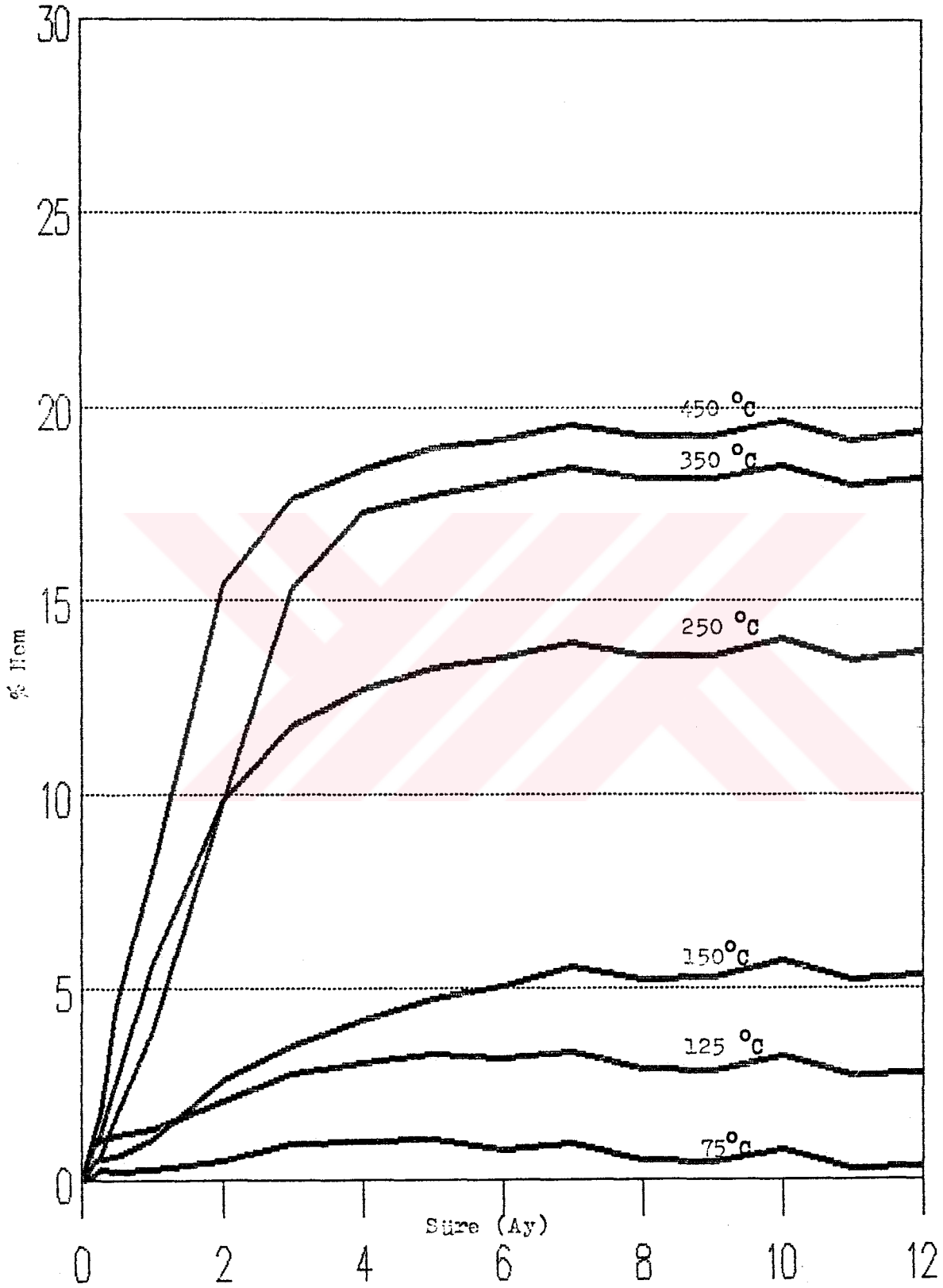
Şekil 5.2. Dehidratize tinal ürünlerinin ambalajlı ortamda zamanla aldıkları % nem.



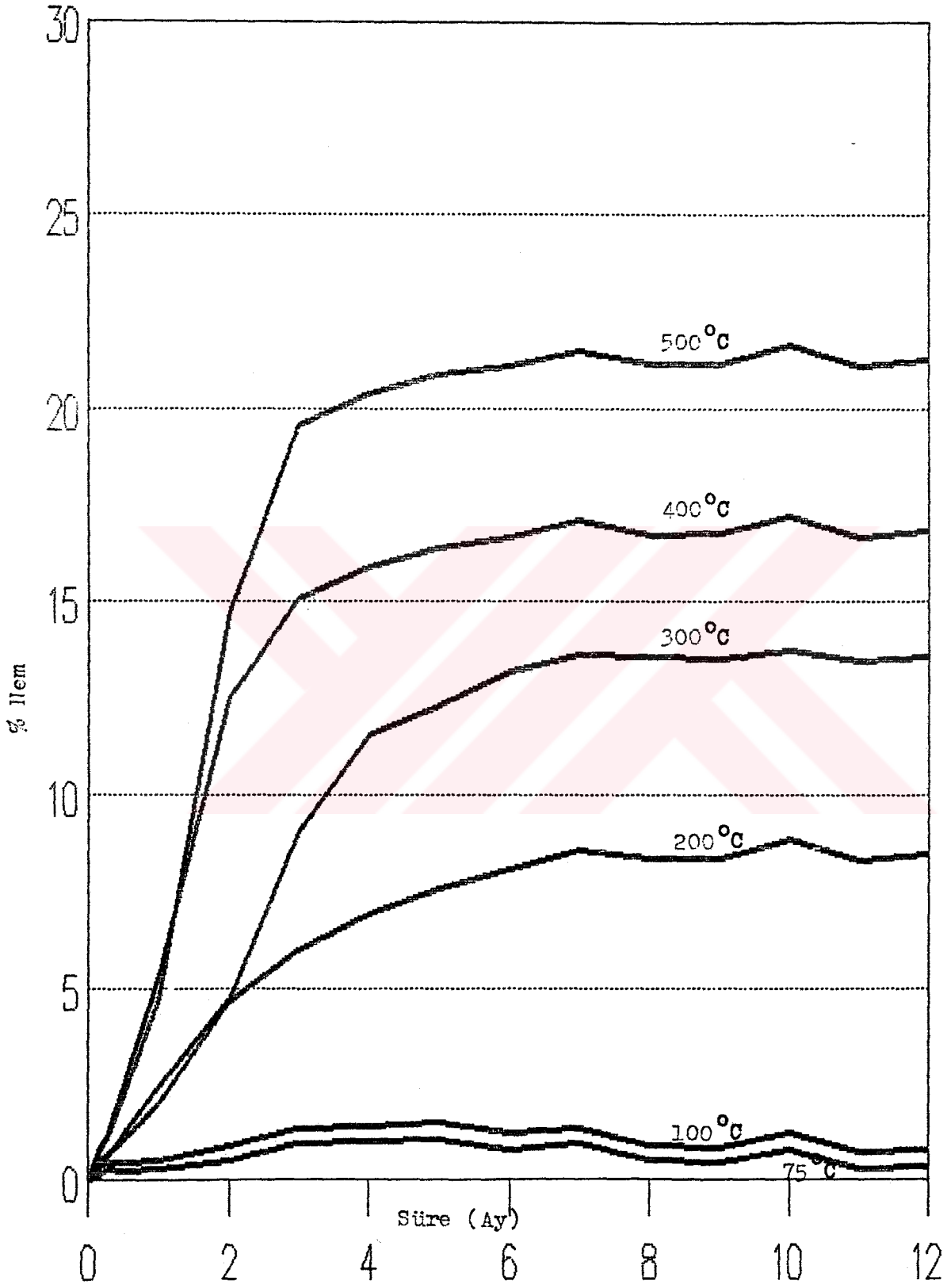
Şekil 5.2.'nin devamı.

Çizelge 5.3. Dehidratize tınkal ürünlerinin açık ortamda zamanla aldıkları % nem

Dehidra- syon % °C	Süre (gün)				Süre (ay)											
	1	8	8	15	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
75	0,02	0,12	0,30	0,22	0,29	0,53	0,92	0,98	1,06	0,78	0,92	0,48	0,42	0,79	0,29	0,34
100	0,06	0,32	0,45	0,43	0,50	0,89	1,32	1,40	1,48	1,21	1,34	0,90	0,85	1,22	0,70	0,76
125	0,17	0,88	1,08	1,17	1,34	2,07	2,78	3,06	3,27	3,13	3,32	2,90	2,84	3,23	2,70	2,79
150	0,08	0,42	0,54	0,63	1,04	2,58	3,50	4,17	4,67	5,02	5,50	5,20	5,27	5,69	5,17	5,30
200	0,10	0,50	0,67	1,01	1,97	4,63	5,97	6,91	7,56	8,04	8,54	8,35	8,35	8,82	8,30	8,45
250	0,17	0,84	1,23	2,62	5,56	9,82	11,79	12,69	13,24	13,53	13,92	13,60	13,60	14,04	13,50	13,67
300	0,16	0,82	1,17	2,39	5,31	12,54	15,08	15,88	16,40	16,68	17,10	16,75	16,76	17,22	16,67	16,86
350	0,22	1,09	1,78	4,52	8,00	15,38	17,62	18,40	18,92	19,18	19,57	19,25	19,26	19,68	19,18	19,37
400	0,15	0,73	1,05	2,09	4,70	14,74	19,56	20,40	20,85	21,07	21,47	21,12	21,17	21,64	21,07	21,26
450	0,08	0,39	0,69	1,66	3,87	9,75	15,28	17,28	17,72	18,06	18,42	18,17	18,15	18,48	18,02	18,18
500	0,06	0,30	0,54	1,18	2,43	4,68	8,98	11,55	12,30	13,17	13,63	13,58	13,55	13,77	13,48	13,60



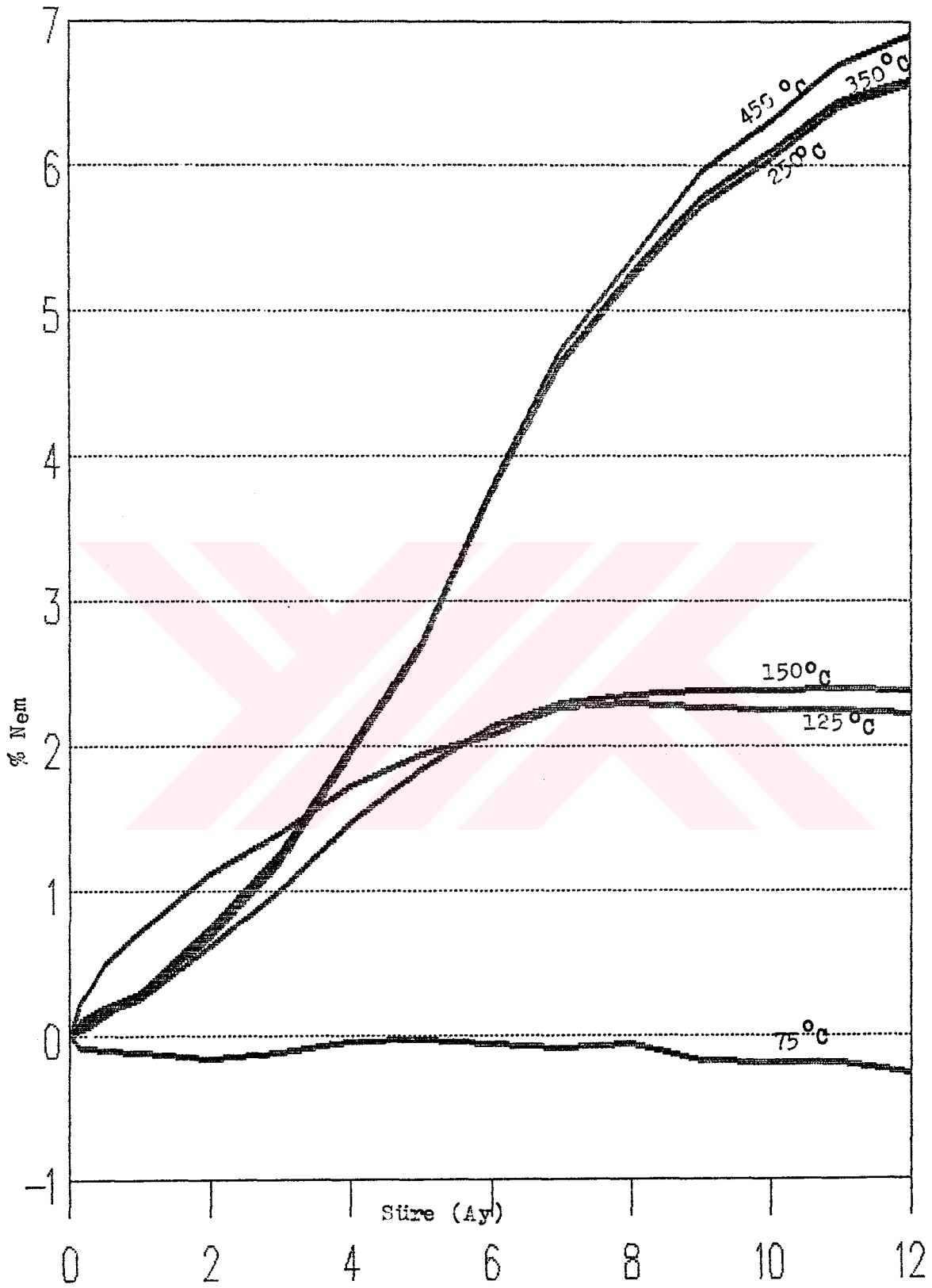
Şekil 5.3. Dehidratize tıncal ürünlerinin sıcak ortamda zamanla aldıkları % nem.



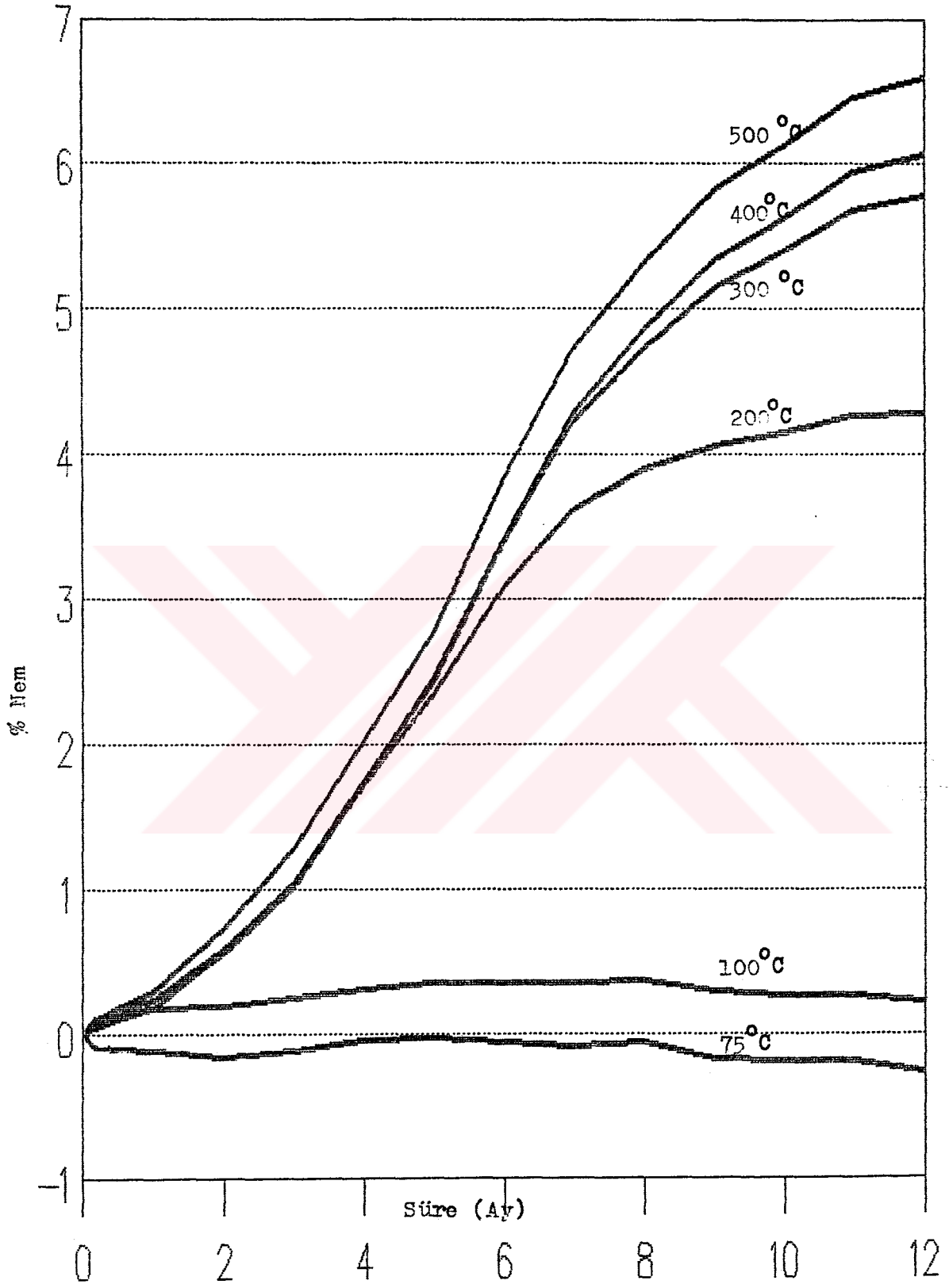
Şekil 5.3.'ün devamı.

Çizelge 5.4. Dehidratize konsantre tıncal ürünlerindir ambalajlı ortamda zamanla aldıkları % nem

Dehidr. sıcaklığı °C	Süre (ay)															
	1	5	8	15	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
75	-0,01	-0,08	-0,09	-0,10	-0,12	-0,16	-0,11	-0,04	-0,02	-0,05	-0,08	-0,06	-0,17	-0,19	-0,19	-0,26
100	0,02	0,08	0,10	0,15	0,18	0,19	0,25	0,31	0,35	0,35	0,35	0,37	0,29	0,27	0,27	0,22
125	0,03	0,24	0,31	0,49	0,73	1,12	1,40	1,72	1,95	2,08	2,27	2,30	2,27	2,26	2,26	2,22
150	0,01	0,09	0,12	0,17	0,25	0,62	1,01	1,48	1,84	2,14	2,30	2,36	2,38	2,38	2,40	2,38
200	0,01	0,10	0,12	0,18	0,24	0,59	1,05	1,73	2,35	3,10	3,62	3,90	4,07	4,16	4,27	4,29
250	0,01	0,08	0,11	0,17	0,27	0,71	1,22	1,97	2,72	3,78	4,73	5,35	5,96	6,30	6,70	6,91
300	0,02	0,08	0,10	0,18	0,29	0,74	1,28	2,04	2,79	3,84	4,73	5,32	5,83	6,13	6,47	6,60
350	0,02	0,10	0,13	0,20	0,29	0,68	1,19	1,94	2,68	3,74	4,65	5,26	5,79	6,10	6,45	6,60
400	0,02	0,06	0,10	0,16	0,24	0,56	1,02	1,73	2,48	3,43	4,29	4,86	5,34	5,62	5,95	6,07
450	0,01	0,04	0,06	0,14	0,30	0,75	1,27	2,00	2,72	3,74	4,63	5,21	5,73	6,03	6,41	6,56
500	0,02	0,04	0,06	0,10	0,18	0,57	1,05	1,76	2,45	3,40	4,22	4,73	5,15	5,40	5,69	5,78



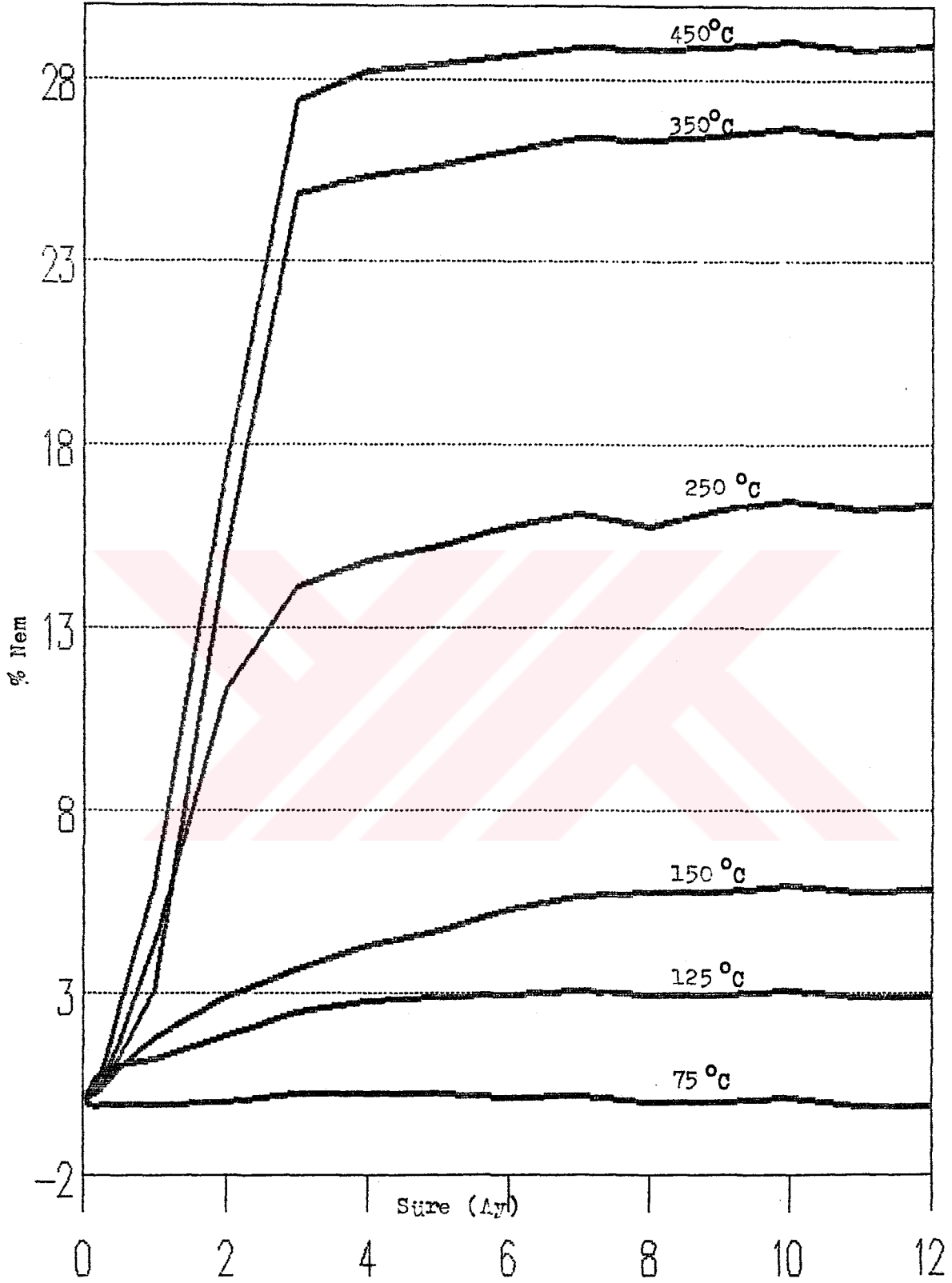
Şekil 5.4. Dehidratize konsantre tinal ürünlerinin ambalajlı ortamda zamanla aldıkları % nem.



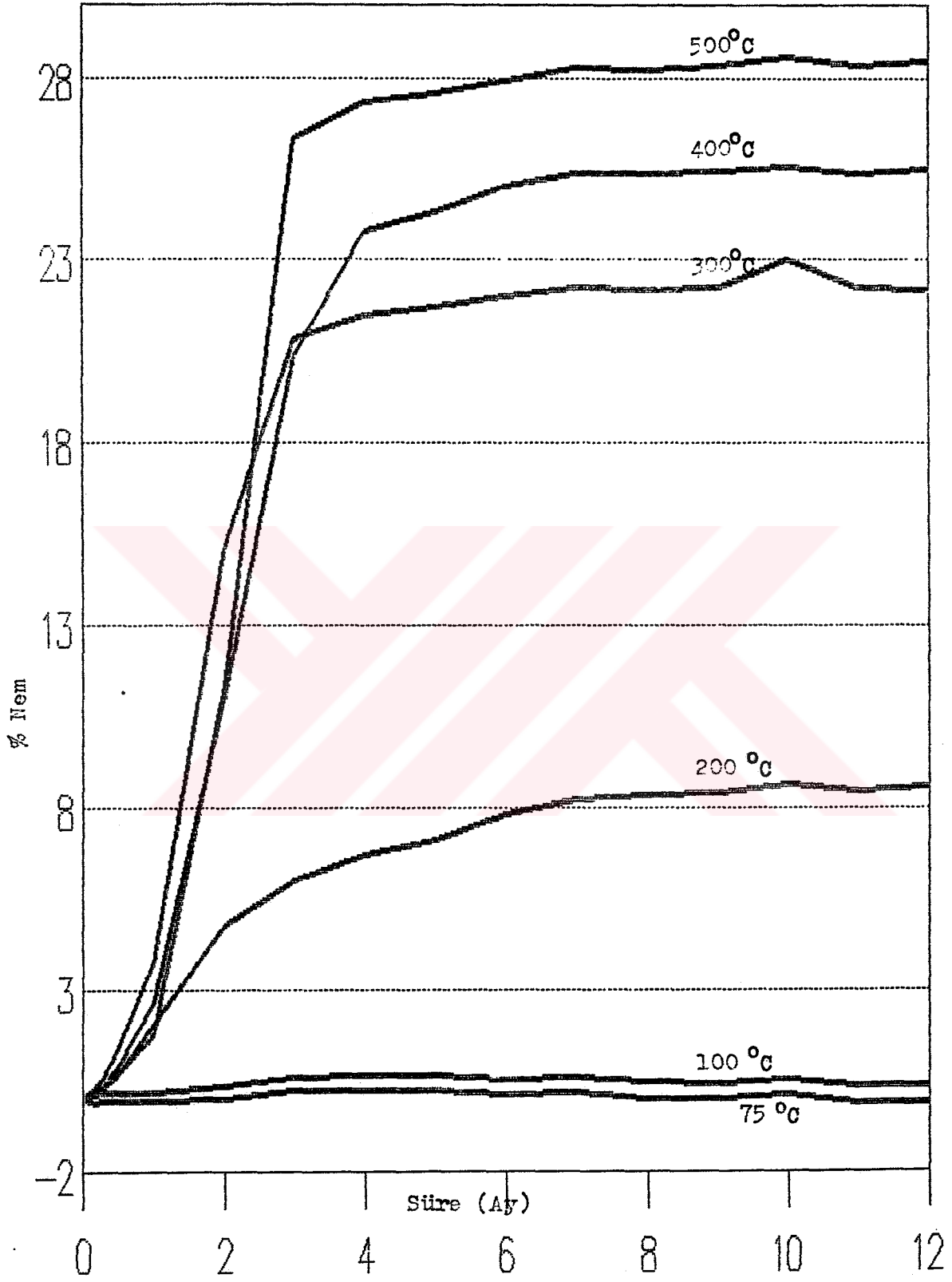
Şekil 5.4.'ün devamı.

Çizelge 5.5. Dehidratize konsantre tıncal ürünlerinin ağık ortama zamanla aldıkları % nem

Dehidra- tasyon sıcaklığı °C	Süre (ay)															
	1	5	8	15	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
75	-0,02	-0,10	-0,03	-0,07	0,03	0,03	0,26	0,24	0,11	0,18	0,03	-0,01	0,10	-0,10	-0,09	
100	0,02	0,13	0,18	0,18	0,39	0,60	0,66	0,67	0,55	0,61	0,48	0,44	0,55	0,36	0,37	
125	0,14	0,68	0,82	0,98	1,17	1,85	2,47	2,77	2,90	2,95	3,07	2,97	2,94	3,05	2,87	2,90
150	0,05	0,26	0,40	0,89	1,78	2,88	3,65	4,33	4,73	5,31	5,68	5,76	5,78	5,94	5,77	5,83
200	0,04	0,23	0,30	0,68	2,05	4,77	6,03	6,70	7,16	7,85	8,26	8,39	8,45	8,64	8,48	8,58
250	0,07	0,35	0,58	1,57	4,36	11,37	14,12	14,83	15,23	15,77	16,14	15,80	16,21	16,47	16,26	16,36
300	0,06	0,32	0,53	1,39	3,76	15,16	20,83	21,47	21,74	22,03	22,28	22,23	22,26	23,04	22,24	22,23
350	0,07	0,33	0,49	1,17	3,06	15,17	24,88	25,34	25,62	26,01	26,38	26,34	26,44	26,68	26,46	26,57
400	0,05	0,23	0,33	0,70	1,76	11,39	26,35	27,31	27,56	27,91	28,28	28,23	28,34	28,59	28,34	28,46
450	0,08	0,42	0,87	2,48	6,00	17,42	27,41	28,22	28,40	28,62	28,85	28,78	28,83	29,02	28,85	28,93
500	0,03	0,16	0,29	0,89	2,65	11,07	20,35	23,78	24,33	25,01	25,37	25,36	25,47	25,55	25,39	25,52



Şekil 5.5. Dehidratize konsantre tinal ürünlerinin açık ortamda zamanla aldıkları % nem.



Şekil 5.5.'in devamı.

Çizelge 5.6. Dehidratize ürünlerin tartımların alındığı süreler itibariyle açık hava ortamının, aylık ortalama sıcaklık ve rutubet değerleri

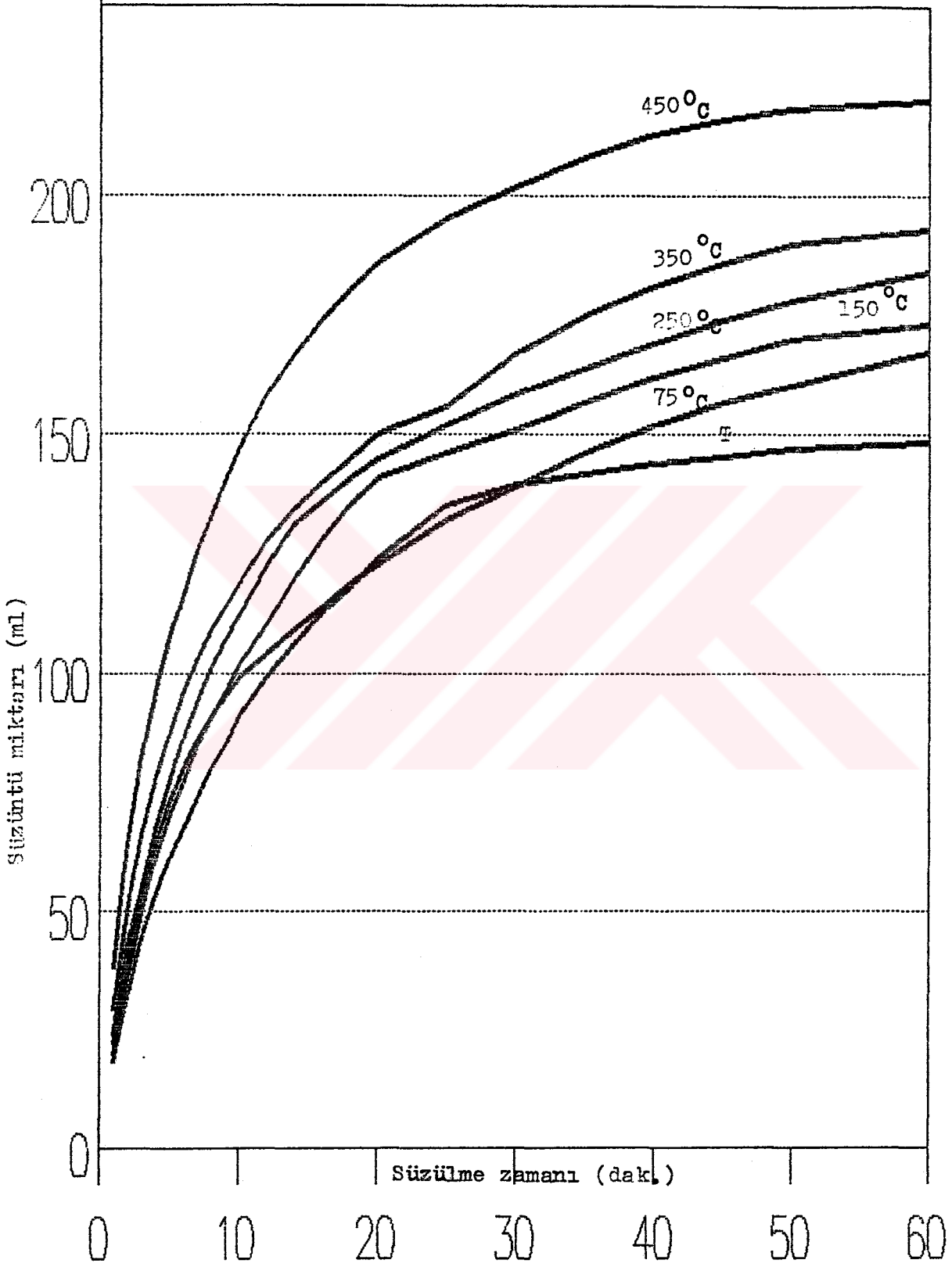
Ay - Yıl	Sıcaklık (°C)	Bağıl Nem (%)
Şubat - 1989	- 0,8	64,5
Mart - 1989	6,0	66,0
Nisan - 1989	13,5	33,8
Mayıs - 1989	12,5	59,6
Haziran - 1989	16,7	52,9
Temmuz - 1989	19,5	50,4
Ağustos - 1989	21,0	40,1
Eylül - 1989	15,5	46,2
Ekim - 1989	8,4	71,5
Kasım - 1989	4,7	73,5
Aralık - 1989	-0,1	78,9
Ocak - 1990	-3,19	71,9

Çizelge 5.7. Dehidratize ürünlerin 300 ml'lik gözeltilerini hazırlayabilmek için alınması gereken miktarlar.

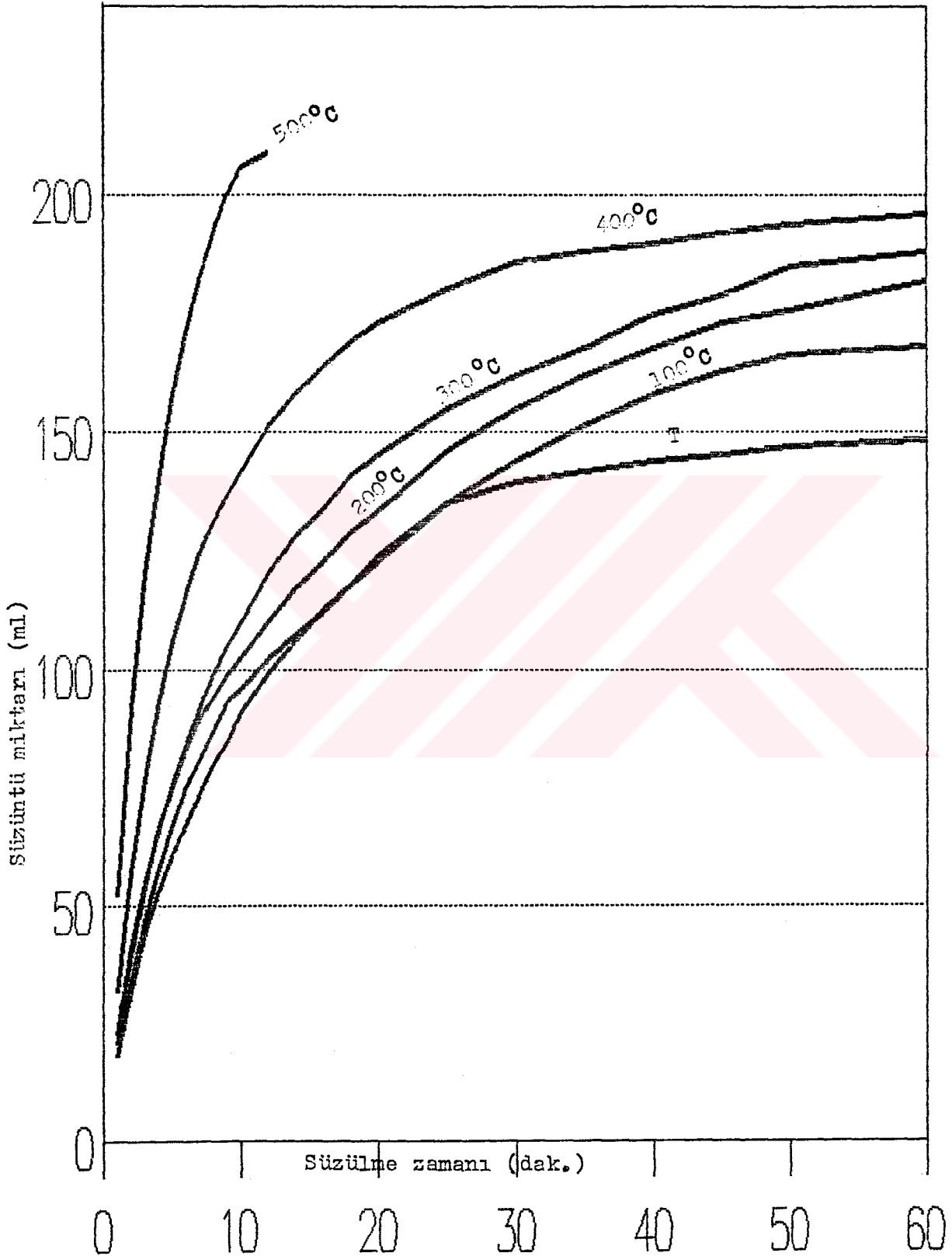
Dehidratasyon Sıcaklığı (°C)	TİNKAL		KONSANTRE TİNKAL	
	d = 1,150 g/ml		d = 1,200 g/ml	
	% B ₂ O ₃	Dehidratize ürün miktarı g/300 ml	% B ₂ O ₃	Dehidratize ürün miktarı g/300 ml
Orijinal	26,92	178,30	33,14	183,23
75	34,10	140,76	43,82	138,57
100	34,69	138,36	43,91	138,29
125	35,26	136,13	45,83	132,50
150	38,73	123,93	51,56	117,77
200	39,69	120,93	53,84	112,99
250	40,92	117,30	55,65	109,12
300	41,72	115,05	57,07	106,40
350	42,04	114,17	58,30	104,16
400	42,54	112,83	58,72	103,41
450	42,98	116,68	58,83	103,22
500	44,03	109,02	59,67	101,76

Çizelge 5.8. Dehidratize tinkal ürünleri çözeltilerinin zamanla süzül-
tüye geçen miktarları (ml)

Süz. zamanı Dk	Orj. Tinkal	Dehidratasyon sıcaklığı (°C)										
		75	100	125	150	200	250	300	350	400	450	500
1	18	22	23	26	24	21	20	23	29	32	38	52
2	32	39	40	44	43	34	36	41	50	57	64	92
3	44	53	54	55	54	47	49.5	55	66	77	82	120
4	53	64	66.5	68	67	58	61	66	77.5	93	96	140
5	61	73	75	77	77.5	67	70	76	87	106	108	158
6	67	80	83	85	86	75	77	84	96	116	116	171
7	74	86	89.5	90	94	81	85	92	103	125	126	182
8	80	91	94	97	101	87	90.5	99	109	131	133	192
9	85	95	99	102	107	93	96	105	114	137	140.5	200
10	91	99	102.5	107	112	96	101.5	110	119	142	147	206
12	99	104	110	116	122.5	102	110	120	127.5	151	158	209
14	106	109	117	125	131	107.5	119.5	128	134.5	158	166.5	209
16	112.5	114	123	131.5	136	112	128	134	140	164	174	-
18	118	119	129	138	141	118	135	141	145	169	180	-
20	124	123	133.5	143.5	145	123	141	145.5	150	173	186	-
25	135	132	146	153	152	135	146	155	156	180	195	-
30	139.5	139	155	160	158.5	144	151	162	167	186	202	-
35	142	146	162	166	164	151.5	157	168	175	188	208	-
40	144	152	168	170	169	158	162	175	181	190	213	-
45	145.5	157	173	175	174	163	166	179	186	192	216	-
50	147	160.5	176	179	178	166.5	170	185	190	194	218	-
60	148.5	167.5	182	184	184	168.5	173	188	193	196	220	-



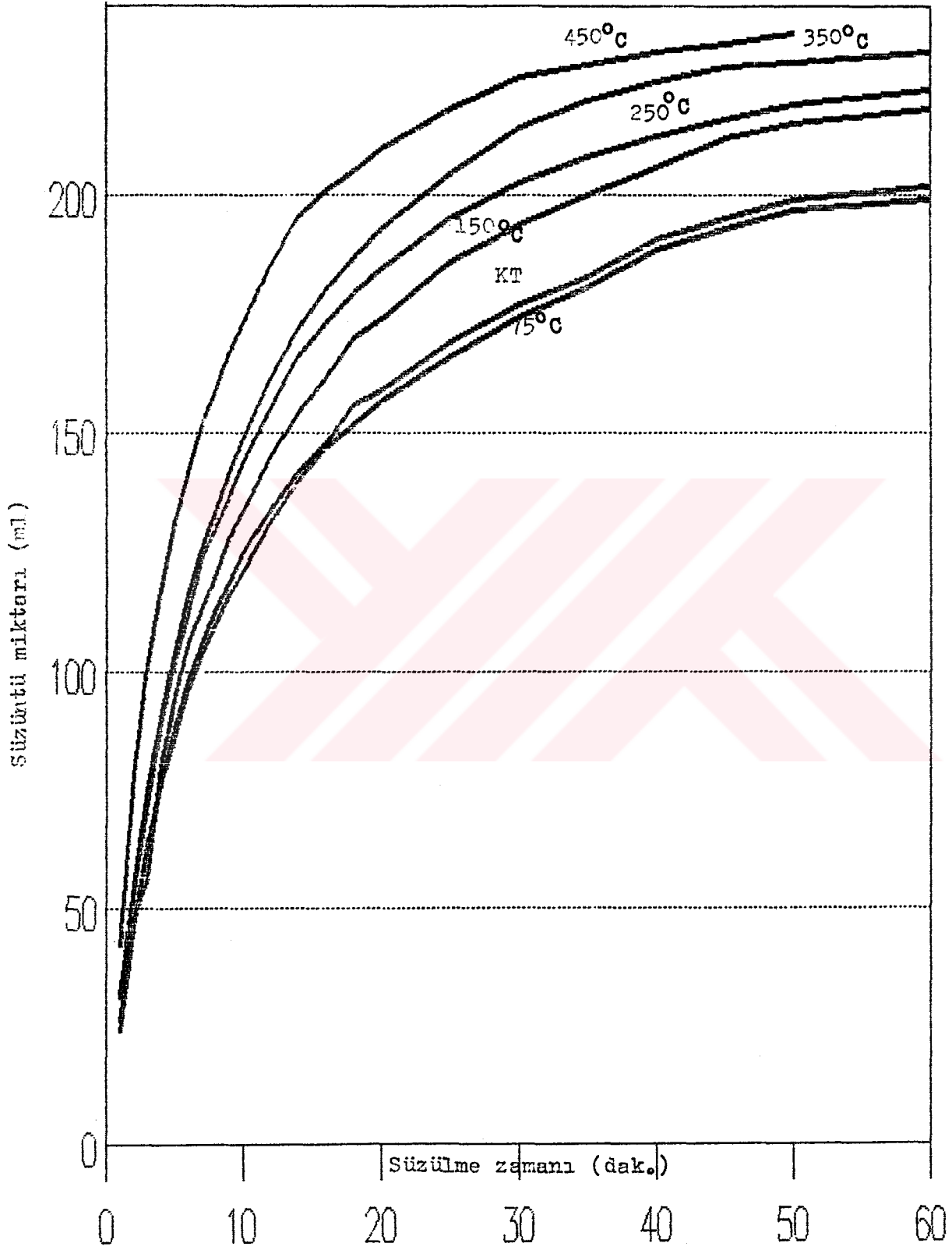
Şekil 5.6. Dehidratize tincal ürünleri çözeltilerinin zamanla süzünüye geçen miktarları.



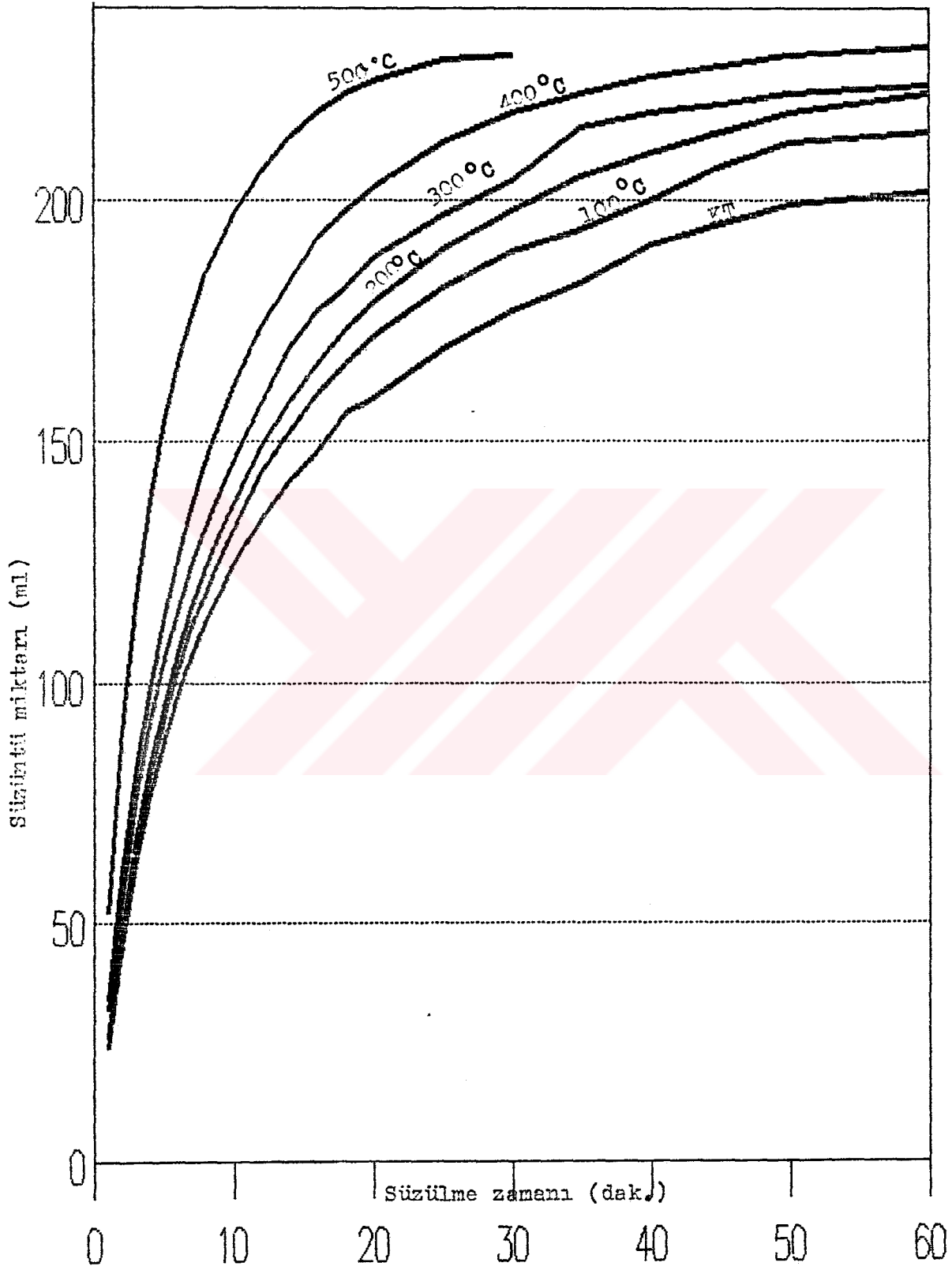
Şekil 5.6.'nın devamı.

Çizelge 5.9. Dehidratize konsantre tinkal ürünleri çözeltilerinin zamanla süzükütiye geçen miktarlara (ml)

Süz. zamanı Dk.	Kons. tinkal	Dehidratasyon sıcaklığı (°C)										
		75	100	125	150	200	250	300	350	400	450	500
1	24	26	26	26	26	26	31	32	32	34	42	52
2	46	47	45	50	48	49	54	56	55	61	78	90
3	63	63	66	70	56	68	72	77	75	82	101	118
4	77	76	81.5	84	80	83	89	92	90	99	117	138
5	88	86	93	95	94	95	102	105	104	114	131	154
6	98	96	103	105	106	107	112	115	116	126	142	166
7	106	104	112	116	113	116	124	125	126	137	152	176
8	113	110	119	121	120	124	130	132.5	134	146	159	185
9	119	116	126	130	128	131	137	139.5	142	154	167	191
10	125	121	132	136	134	137.5	144	146	149	161.5	173	197
12	134	131	143.5	145	145	149	155	157.5	161	173.5	185	206
14	142	140	152	152	154	158	166	169	172	183	195	213
16	148	147	160	162.5	161.5	166	173	177	180	192	201	218
18	156	152	166	168	170	173	179.5	182	187	198	206	222
20	159	157	172	173.5	174	179	184.5	188	193	202.5	210	225
25	169	166	182	183	186	190	195	197	204.5	212	218	229
30	177	174.5	189.5	191	194	198	202.5	204	214	218	225	230
35	183	180.5	194	196	200	205	208	215	220	222	227.5	230
40	191	188.5	200	202	206	210	212.5	218	224	225.5	230	-
45	195	193	207	208	212	214	216	220	227	228	232	-
50	199	197	212	210	215	218	219	222	228	230	234	-
60	202	199	214	212	218	222	222	224	230	232	-	-



Şekil 5.7. Dehidratize konsantre tincal ürünleri çözeltilerinin zamanla süzünüye geçen miktarları.



Şekil 5.7.'nin devamı

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. Sonuçlar

Analizlerde kullanılmak üzere -2mm tane boyutuna öğütülen tinkal ve konsantre tinkal numunelerinin elek analiz sonuçları incelendiğinde (Çizelge 4.1), tinkalin daha ince tane boyutundaki fraksiyonlarının, konsantre tinkale göre fazla miktarlarda olduğu görülmektedir. Bunun nedeni ise ; tinkal cevherinin, konsantre tinkale göre daha fazla miktarda kil içermesi ve kilin serbestleşme tane boyutunun bo-raksa göre daha küçük olmasındandır.

Aynı dehidratasyon sıcaklığı için yüzde ağırlık azalması, konsantre tinkalde tinkale göre daha fazla olduğu halde (Çizelge 5.1), kristal suyu kayıpları (mol olarak) yaklaşık aynı değerlerdedir. Her iki numunede, dehidratasyon 400-450°C'de tamamlanmaktadır. 500°C'de elde edilen yüzde ağırlık azalmaları, numunelerin içermiş olduğu toplam kristal suyu yüzdesinden biraz daha fazla olmuştur. Bu fark tinkal cevherinde daha da büyüktür. Farklılığın nedeni ise ; tinkal cevherinin ve konsantre tinkalin, tinkal cevherinde daha büyük oranda olmak üzere kil içermelerindedir. Bilindiği üzere, killerden 450°C'nin üzerinde yapı suyu uzaklaşmaktadır.

Dehidratize ürünlerin orijinal maddelere göre, dehidratasyon sıcaklığına bağlı olarak, kütlelerinde değişen oranlarda azalmalar olmaktadır.(Çizelge 5.1). Böylece, orijinal hallerine göre daha az bir kitleye sahip ürünlerin nakliyesinde, küçümsenemeyecek miktarlarda tasarruf sağlanabilir. Bu amaçla, numunelerin 150-200°C'de dehidratasyonu yeterli olabilecektir. Çünkü, 200°C'de her iki numunenin kristal sularının 8,5-9.0 mol'ü uzaklaşmaktadır. Bu sıcaklıktaki dehidratasyonun önemli bir yararı da : 200°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda yapılan dehidratasyonlarla elde edilen ürünlerin hacimce çok geniş-

mesinden dolayı, daha küçük hacimli yoğun ürünlerin elde edilmesidir. Böylece, 150-200°C'de elde edilen dehidratize ürünlerde, nakliye açısından kütlece ve hacimce önemli yararlar sağlanmış olacaktır.

Dehidratize ürünlerin ambalajlı ortamda açık ortama göre, çok daha az miktarda nem alarak uzun süre saklanılabileceği anlaşılmıştır (Çizelge 5.2, 5.3, 5.4 ve 5.5). Ancak, ambalaja rağmen nem alma özelliğinin tam önlenemediği, dördüncü aydan itibaren de yetersiz kaldığı görülmüştür. Bunun bir sonucu olarak, dehidratize ürünlerin ilk dört ay içinde kullanılmaları halinde, dehidratasyonla kazandırılan iyileşme özelliklerini koruyacakları aşıkardır. Dehidratize ürünlerin süzme işleminde, 300 ml'lik çözeltilerini hazırlayabilmek için, süzüntüye geçen boraks çözelti yoğunluğunu sabit tutabilmek için şekil 4.1'deki grafikten yararlanarak gerekli madde miktarları belirlenmiştir. Tinkal cevherinin çözelti yoğunluğu konsantre tinkal çözelti yoğunluğuna eşit alınarak hazırlanmış tinkal çözeltisinin süzme işlemi, alınan miktarın tam olarak çözünmemesinden dolayı gerçekleştirilememiştir. Bunu, tinkaldeki safsızlıkların konsantre tinkale göre yaklaşık üç kat daha fazla oluşuyla açıklamak mümkündür.

Dehidratize ürünlerin çözeltilerinin hazırlanmasında, dehidratasyon sıcaklığı artışıyla orantılı olarak, çözünme hızının arttığı görülmüştür. Yüksek dehidratasyon sıcaklıklarında elde edilen ürünler ekzotermik olarak çözülmüşlerdir. Bu ekzotermik çözünmeler ; ürünlerin dehidratasyonla kaybettikleri kristal sularını, çözünmeleri esnasında hızla geri kazanmaları ve dehidratasyon sırasında aldıkları ısı enerjisini dışarıya vermeleriyle açıklanabilir.

Dehidratize ürünlerin çözeltilerinin süzülebilirliklerinde, dehidratasyon sıcaklık artışıyla orantılı olarak artışlar gözlenmiştir. Özellikle, 350°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda elde edilen ürünlerde, bu artışlar maximum değerlere ulaşmaktadır (Şekil 5.6 ve 5.7). Ürünlerin süzülebilirliklerindeki bu artışlar ; numunelerin yapısında bulunan killerin 350°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda plastik özelliklerini kaybetmelerinden kaynaklanmaktadır.

6.2. Öneriler

1. Çalışmalarda ambalaj malzemesi olarak sadece polietilen torbalar denenmiştir. Ambalaj malzemesi olarak farklı maddelerin ve ambalaj metodlarının denenmesi, dehidratize ürünlerin saklanması sorunlarına çareler getirebileceği kanaatindeyiz.

2. Süzme çalışmaları açık hava basıncında gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın basınçlı filitrelerde tekrarlanmasıyla, basınç faktörünün süzülebilirliği etkisi incelenmelidir.

3. Çalışmalarda maliyet hesapları yapılmamıştır. Yapılacak maliyet hesaplarıyla çalışmanın ekonomikliği ortaya konmalıdır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Absalom, S.T., 1980, Boron, Mineral fact and problems, A.B.D. Bureau of mines, dept, of interior, Bulletin, 671, 105-119.
- Aytekin, Y., Polat, M., 1987, Bor Madenciliği ve Türkiye için önemi, Etibank Bülteni, 96, 97, 20-38.
- Baysal, O., 1973, New hydrous magnesium-borate minerals in Turkey ; kurnakovite, inderite, inderborite, Bull. Min. Res. Expl. Enst. Turkey, 80, 93-103.
- Baysal, O., 1976, Türkiye bor tuzları, H. Ü. Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 6, 207-226.
- Baysal, O., 1986, Bor madenciliğinin dünü, bugünü ve dış ticaretteki önemi, H. Ü., 21 s.
- Buyuran, S., Yıldırım, G., 1984, Bigadiç ince (0,2-3,0 mm) kolemanit cevherinin pilot tesis döner fırında kalsinasyonu ile zenginleştirilmesi, TÜBİTAK, Proje No 03, 61 s.
- Civelekeğlı, H., Tolun, R., Bulutçu, N., 1987, İnorganik teknolojiler, İ.T.Ü., 307 s.
- Çakaloz, T., Toklu, A.S., Kaynarca, N., Kimyacıoğlı, A., 1975, Tıncal minerallerinin arıtılması ve dehidratasyonu, TÜBİTAK, 235, 40 s.
- D.P.T. Endüstriyel hammaddeler özel ihtisas komisyon raporu, 1972, Dehydration of tincal and borax in fluidized bed, 49 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- D.P.T. IV. beş yıllık kalkınma planı, 1977, Bor bileşikleri özel ihtisas komisyonu raporu, 1566, 115 s.
- Etibank Bandırma boraks ve asit fabrikaları işletmesi, 1981, Brifing dosyası, 17 s.
- Etibank Kırka boraks işletmesi konsantratör tesisi, 1989, Brifing dosyası, 18 s.
- Gedikbey, T., 1979, Çeşitli bor minerallerinin kalevi gözelttilerinde ki çözünürlüklerinin incelenmesi ve aynı minerallerden sodyum karbonat ve sodyum bikarbonatta çeşitli sıcaklıklarda katı fazda boraks oluşmasının incelenmesi, Doktora tezi, K.T.Ü., 65 s.
- Gülensoy, H., Kocakerim, M.M., 1978, Kolemanit mineralinin karbondioksitli sularda çözünürlüğü ve jeolojik oluşumu hakkında tartışmalar, M.T.A. Enstitüsü Dergisi, 90, 19 s.
- Helvacı, C., 1983, Türkiye borat yataklarının mineralojisi, D.E.Ü. Mühendislik Fakültesi, 37-54.
- İleri, S., 1976, Bor bileşikleri, Yeryuvarı ve insan, 48-65.
- İnan, K., Dunham, A.C., Esson, J., 1973, The mineralogy, geochemistry and origin of the Kirka borate deposit, Eskişehir province, Turkey : Trans. Inst. Min. Metall., 82, 114-123.
- İzdar, E., Köktürk, U., 1975, Türkiye'de borat yataklarının jeolojisi ve yeni saha potansiyelleri ile ilgili bazı görüşler, Türkiye madencilik bilimsel ve teknik 4. kongresi, Maden Mühendisleri Odası yayınları, 411-434.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Karayazıcı, F., Cezayir, F., 1980, Bor ve bor bileşikleri, Türkiye Sınai ve Kalkınma Bankası A.Ş. Kimya sektörü araştırması, Kimya 19, 193 s.
- Kumbasar, I., 1979, Veatchite-A, a new modification of veatchite ; American Mineralogist, 64, 362-366.
- Negro, A.D., Kumbasar, I., Ungaretti, L., 1973, The crystal structure of teruggite, American Mineralogist, 59, 1034-1043.
- Özbayoğlu, G., İçöz, C., Karayazıcı, F., Seyhan, I., Aral, A.I., Atalay, Ü., 1987, Etibank'ın madencilik açısından Avrupa Ekonomik Topluluğu ile Entegrasyonu, Etibank Genel Müdürlüğü Araştırma-Geliştirme Daire Başkanlığı, 137 s.
- Özpeker, 1969, Batı Anadolu borat yataklarının mukayeseli ve jenetik etüdü, Doktora tezi, İ.T.Ü., 116 s.
- Pişkin, S., 1983, Hidrate bor minerallerinin termik özellikleri, Doktora tezi, İ.T.Ü., 102 s.
- Poslu, K., 1987, D.P.T. Bor özel ihtisas komisyonu için hazırlanan ön rapor, Etibank Kırka Boraks İşletmesi Müessesesi, 33 s.
- Somer, G.T., 1977, Simultaneous heat and mass transfer in the dehydration of boric acid and borax, Technische Hochschule Darmstadt Institut für Chemische Technologie, W. Germany, 121 p.
- Telun, R., 1981, Anorganik bor bileşikleri ve üretim teknolojisi, TÜBİTAK Marmara Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Enstitüsü, 65 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

Tolun, R., Bulutçu, N., Türkay, S., 1987, Tinkal konsantresinden boraks pentahidrat üretiminde çözünmeyen maddelerin ayrılması için filtre yerine alternatif yöntemler geliştirilmesi, İ.T.Ü., 71 s.

TÜBİTAK Maden cevherleri ihtisas komisyonları dizisi, 1985, Bor ihtisas komisyonu raporu, mühendislik araştırma grubu, 38 s.

Yıldırım, R., Emir, B.D., 1987, Türk tinkal cevherlerindeki safsızlıkların nötral ortamda perlit kullanılarak süzülmesi, T.M.M.O.B. Kimya mühendisliği dergisi, 125, 15-21.

Yıldırım, R., Emir, B.D., 1988, Kirka tinkal konsantresi safsızlıklarının peletleyici flokülasyonla ayrılması, Doğa, 12 (1), 97-107.