

ETİ MADEN MÜDÜRLÜĞÜ KIRKA BOR
İŞLETMESİ BOR ENDÜSTRİ ATIKLARINDA
ESER ELEMENTLERİN TAYİNİ VE LİTYUMUN

KAZANILMASI

Soner DIRAK

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Mart - 2011

ETİ MADEN MÜDÜRLÜĞÜ KIRKA BOR İŞLETMESİ BOR ENDÜSTRİ
ATIKLARINDA ESER ELEMENTLERİN TAYİNİ VE LİTYUMUN
KAZANILMASI

Soner DIRAK

Dumlupınar Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliği Uyarınca
Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Prof. Dr. Yunus ERDOĞAN

Mart - 2011

KABUL ve ONAY SAYFASI

Soner DIRAK'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı Eti Maden Müdürlüğü Kırka Bor İşletmesi Bor Endüstri Atıklarında Eser Elementlerin Tayini Ve Lityumun Kazanılması başlıklı bu çalışma, jürimizce Dumlupınar Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

...../...../2011

Üye: Prof. Dr. Yunus ERDOĞAN

Üye: Doç. Dr. Metin BÜLBÜL

Üye: Yrd. Doç. Dr. Kazım UYSAL

Fen Bilimleri Enstitüsün Yönetim Kurulu'nun/...../2011 gün ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Atalay KÜÇÜKBURSA
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

**ETİ MADEN MÜDÜRLÜĞÜ KIRKA BOR İŞLETMESİ BOR ENDÜSTRİ
ATIKLARINDA ESER ELEMENTLERİN TAYİNİ VE LİTYUMUN
KAZANILMASI**

Soner DIRAK

Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2011

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Yunus ERDOĞAN

ÖZET

Bu çalışmada, Eti Maden Müdürlüğü Kırka Bor İşletmesi bor endüstri atıklarında ki eser elementlerin tayini ve bu atıklardaki lityumun kazanılması çalışmaları yapılmıştır.

Ülkemizde bor endüstri atıkları yeterince değerlendirilmemektedir. Yapılan çalışmada bor endüstri atıklarında yüksek oranda lityum bulunduğu tespit edilmiştir. Son zamanlarda lityum doldurulabilir pillerde, uzay ve hava araçları için hafif alaşımların yapımında, elektrikle çalışan araçlarda ve nükleer füzyon yakıtlarında yer alana önemli bir element haline gelmiştir. Bunun sonucunda, lityum elementine olan talep gün geçtikçe artmaktadır.

Tez kapsamında, eser elementlerin tayini ICP-OES cihazı yardımıyla, lityumun kazanılması çalışmaları ise seçimli adsorbent LiMn_2O_4 ile yapılmıştır. Yapılan adsorpsiyon deneylerinin sonucunda LiMn_2O_4 tutma kapasitesi 24,13 mg/g olarak tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Bor Atıkları, ICP-OES, Lityum, Seçimli Adsorbent

THE ANALYSIS OF RARE ELEMENTS AND RECOVERY OF LITHIUM IN ETI MINE GENERAL MANAGEMENT KIRKA BORON INDUSTRY BORON WASTES

Soner DIRAK

Chemistry, Master Thesis, 2010

Advisor of the thesis: Prof. Dr. Yunus ERDOĞAN

SUMMARY

In this research, analysis of rare elements and recovery of lithium in Eti Mine General Works Kırka Boron Industry Boron wastes was studied.

Industrial boron waste can't be recovered enough in our country. In this research high rates of boron was determined in industrial boron wastes. Recently lithium became an important element which took part in rechargeable batteries, composites of space and aircraft, electric cars and nuclear fusion reactions.

This thesis involves ICP-OES analysis for rare elements, selective adsorbent LiMn_2O_4 for the recovery of lithium. As a result of adsorption experiments performed adsorption capacity was detected as 24,13 mg/g for LiMn_2O_4 .

Key Words: Boron Wastes, ICP-OES, Lithium, Selective Adsorbent

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmalarım esnasında yardımlarını esirgemeyen danışmanım Sayın Prof. Dr. Yunus ERDOĞAN'a, çalışmam sırasında yakın ilgi ve alakalarını gördüğüm, Kimya Bölümünün değerli hocalarına ve yüksek lisans arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında her türlü yardımlarını esirgemeyen devamlı fikir alışverişinde bulunduğum Dumlupınar Üniversitesi Seramik Mühendisliği hocalarından Dr. Cem ÖZGÜR'e çok teşekkür ederim.

Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü başta olmak üzere Kırka Bor İşletme Müdürlüğü'ne ve çalışanlarına yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Ayrıca tüm hayatım boyunca yanımda olup beni her zaman destekleyen aileme saygı ve sevgilerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiii
1.GİRİŞ	1
2. BOR	3
2.1. Bor Elementinin Özellikleri	4
2.1.1.Atomik yapısı	4
2.1.2 Fiziksel özellikleri	5
2.1.3. Kimyasal özellikleri.....	6
2.2. Ticari Öneme Sahip Bor Mineralleri	8
2.2.1. Boraks (Tinkal) ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)	9
2.2.2. Kernit ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	9
2.2.3. Üleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$).....	10
2.2.4.Kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$).....	10
2.2.5.Probertit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	11
2.2.6. Pandemit ($\text{Ca}_2\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).....	11
2.2.7. Hidroborasit ($\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).....	12
2.3. Bor Bileşikleri	12
2.3.1. Elementel bor.....	13
2.3.2. Bor karbür.....	13
2.3.3. Çinko borat	13
2.3.4. Bor Nitür	14
2.3.5. Ferrobor	15
2.3.6. Bor Fiberleri(Cam Elyaf lar)	15
2.3.7. Metal Borürler	16
2.4. Bor Elementinin Kullanım Alanları	17
2.4.1. Cam sanayi	17
2.4.2. Seramik sanayi	17
2.4.3. Temizleme ve beyazlatma sanayi	18
2.4.4. Alev geciktiriciler	18
2.4.5. Tarım	19

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
2.4.6. Metalürji	20
2.4.7. Nükleer uygulamalar	21
2.4.8. Bor Fiberleri	21
2.4.9. Uzay ve Havacılık	21
2.4.10. Enerji	21
2.4.11. Sağlık	22
2.4.12. Çimento	22
2.5. Dünya Bor Sektörünün Görünümü.....	23
2.5.1. Dünya bor rezervleri.....	23
2.5.2. Dünya bor üretim kapasiteleri	26
2.5.3. Dünya bor sektörü pazar durumu	27
2.6. Türkiye’de Bor Sektörünün Görünümü.....	28
2.6.1. Türkiye bor rezervleri.....	28
2.6.2. Türkiye bor kimyasalları ve ürün kapasiteleri.....	30
2.6.3. Eti maden bor ürünleri üretimi	31
2.6.4. Eti madenin dünya bor sektörü içindeki yeri.....	32
2.6.5. Dış ticaret	33
2.7. Türkiye Bor Endüstrisi	34
2.7.1. Emet Bor İşletme Müdürlüğü.....	35
2.7.2. Bigadiç Bor İşletme Müdürlüğü	36
2.7.3. Kırka Bor İşletme Müdürlüğü	38
2.7.4. Kestelek Bor Başmühendisliği	40
2.7.5. Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletme Müdürlüğü.....	40
3. BOR ENDÜSTRİ KURULUŞLARINDA OLUŞAN ATIKLAR	41
3.1. Bor endüstri atıklarının değerlendirilmesi.....	41
3.2. Atıklardan borun tekrar kazanılması	42
3.3. Atıkların Uygun Sektörlerde Kullanılması.....	44
3.3.1. Seramik ve tuğla endüstrisinde kullanılması	46
3.3.2. Duvar Karosu Üretiminde	49
3.3.3. Yer Karosu Üretiminde	49
3.3.4. Çimento Üretiminde Kullanımı	50
3.4. Eti Maden Kırka Bor İşletmesinde Oluşan Bor Atıkları	52
3.4.1. Eti Maden Kırka Bor İşletmesinde Oluşan Bor Atıkları İle Yapılan Çalışmalar.....	52

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4. LİTYUM	54
4.1. Lityumun Özellikleri	54
4.1.1. Fiziksel Özellikleri	54
4.1.2. Kimyasal Özellikleri.....	55
4.2. Kullanım Alanları.....	55
4.3. Lityumun Doğada Bulunuşu	56
4.4. Türkiye'deki ve Dünya'daki lityum rezervleri.....	57
4.5. Lityum üretimi.....	59
4.5.1. Cevherlerden	59
4.5.2. Tuzlu Su/Salamuralardan.....	59
4.5.3. Killerden.....	59
4.6. Lityum Ekonomisi.....	62
4.6.1. Lityum üreten ülkeler ve rezervleri	62
4.6.2. Üretim Miktar ve Değerleri	63
4.6.3. Lityum fiyatları.....	64
4.6.4. Türkiye'deki lityum ticareti.....	65
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	66
5.1. Numunelerin Temini ve Çeşitleri	66
5.2. Atıkların Analizleri.....	67
5.2.1. Analiz yöntemleri	67
5.2.2. Kullanılan cihazlar.....	67
5.3. Eser Elementlerinin Analizi	69
5.3.1. Numunelerin hazırlanması.....	69
5.3.2. Analiz sonuçları.....	69
5.4. Lityum iyonlarını adsorpsiyon yöntemiyle seçimli olarak kazanılması.....	69
5.4.1. Seçimli adsorbent	70
5.4.2. Seçimli adsorbent LiMn_2O_4 üretimi	71
5.4.3. Sentetik Numunelerde üretilen tozun denenmesi	71
5.4.4. Gerçek numunede seçimli adsorbent LiMn_2O_4 denemesi	76
6. SONUÇ VE TARTIŞMA	77
KAYNAKLAR DİZİNİ	79

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Bor Atomunun Kabuk Yapısı.....	4
2.2. Elementel borun (a)görünümü (b) kristal yapısı	6
2.3. Tinkal mineralinin görünümü.....	9
2.4. Kernit mineralinin görüntüsü	9
2.5. Üleksit mineralinin görüntüsü.....	10
2.6. Kolemanit mineralinin görüntüsü	10
2.7. Probertit mineralinin görüntüsü	11
2.8. Pandemit mineralinin görüntüsü.....	11
2.9. Hidroborasit mineralinin görüntüsü	12
2.10. Bor Elementinin kullanım alanları	17
2.11. Dünya Bor rezervleri.....	23
2.12. Dünya Bor rezervleri.....	25
2.13. Dünya Bor Üretimimin Ülkelere Göre Dağılımı	26
2.14. Dünya Bor Pazar Payı Dağılımı (miktar bazında)	28
2.15. Türkiye Bor Rezervleri	28
2.16. Emet açık ocaklarından bir görüntü	29
2.17. Bigadiç Simav açık ocağı görüntüsü.....	29
2.18. Bor kimyasalları ve eşdeğeri ürün kurulu kapasite ve üretimler.....	31
2.19. Katma değeri yüksek bor ürünleri ve konsantre bor satışlarının yıllara göre değişimi.	31
2.20. Eti Maden'in Yıllar İtibariyle Dünya Bor Pazarındaki Payı	32
2.21. Eti Maden Konsantre bor, Bor kimyasalları ve eşdeğeri ürün ihracatı	33
2.22. Türkiye'nin toplam Bor geliri	34
2.23. Türkiye Bor Endüstri Kuruluşları	34
2.24. Emet Bor işletmesi	35
2.25. Bigadiç Bor işletmesi	36
3.1. Bor atıklarının kullanıldığı sektörler(yüzde).....	44
4.1. Lityumun görünüşü	54
4.2. Salamurlardan Lityum eldesi	60
4.3. Killerden Lityum eldesi.....	61
4.4. Dünya Lityum üreticileri.....	63
5.1. İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi	68

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.2. İyon boyutuna duyarlı adsorban.....	70
5.3. pH değerlerine göre zeta-potansiyel değerleri Zeta Potansiyeli-Adsorpsiyon ilişkisi	71
5.4. Sürelere(dakika) göre yüzde Lityum salma kapasitesi.....	73
5.5. Sürelere(dakika) göre Lityum salma kapasitesi mg/g	73
5.6. Sürelere(dakika) göre yüzde Lityum tutma oranları	74
5.7. Sürelere(dakika) göre Lityum tutma kapasitesi	75

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Bor Atomunun Atomik Yapısı.....	5
2.2. Bor Elementinin Fiziksel Özellikleri	6
2.3. Bor Elementinin Kimyasal Özellikleri.....	7
2.4. Ticari Öneme Sahip Bor Mineralleri	8
2.5. Dünya Bor Rezervleri (2009)	25
2.6. Dünya Bor Üretim Kapasiteleri	26
2.7. Eti Maden Mineral Bazında Rezerv Miktarları.....	30
2.8. Türkiye Bor Kimyasalları ve kapasiteleri	30
3.1. Bor Endüstri atıklarıyla yapılan çalışmalar	45
4.1. Tüketimin bölgelere göre dağılımı	56
4.2. Ticari öneme sahip lityum mineralleri	57
4.3. Lityum rezervinin ülkelere göre dağılımı	58
4.4. Ülkemizde bazı göllerdeki lityum ve diğer iyon konsantrasyonu içeriği.....	58
4.5. Dünyada lityum minerali ve lityum bileşikleri üreten ülkelerin yıllara göre üretim miktarları, metalik lityum (Li) olarak.....	62
4.6. Dünya Lityum üretiminin ülkelere göre dağılımı	64
4.7. Lityum fiyatları	65
4.8. Türkiye'nin Lityum ve bileşiklerini ithal miktarları	65

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
ppm	Milyonda kısım
⁰ C	Celsius derecesi
K	Kelvin
kJ	Kilojoule
J	Joule
g	Gram
m	Metre
km	Kilometre
cm	Santimetre
cm ³	Santimetreküp
mm	Milimetre
µm	Mikrometre
L	Litre
ml	Mililitre
dk	Dakika
r	Yarıçap
Pa	pascal
W	watt
kg	kilogram
<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
ICP-OES	İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi
X-RD	X-ışını difraktometresi
MTA	Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
LCD	Liquid Crystal Display
ABC	American Borate Company

1. GİRİŞ

Günümüzde, dünya ölçüsünde bilimsel ve teknolojik gelişmelerin getirdiği çağdaş uygulamalara baktığımızda bor ürünlerinin 200’u alternatifsiz olmak üzere 250’yi aşkın malzemede kullanıldığını görmekteyiz. Bu bakımdan, bor mineralinden hammadde girdisi olarak başlayan uygulama ve etkinlikler pek çok sektör ve teknoloji alanını yakından ve doğrudan ilgilendiren bir “teknolo-ekonomik” unsur haline gelmiştir. Ülkemizin sahip olduğu bor yataklarının zenginliği göz önünde bulundurulduğunda bunun son derece önemli, hayati ve stratejik bir kaynak olarak değerlendirilmesi gerektiği açıkça görülmektedir [1].

Bor sadece bizim için değil, tüm dünya için önem arz eden ve geleceğin petrolü olarak değerlendirilebilecek bir madendir. Bor Mineralleri Türkiye'nin coğrafi konumu kadar büyük bir öneme sahip, stratejik bir madendir. Arap ülkelerinin petrolü, Rusya'nın doğalgazı onlar için ne ifade ediyorsa, Bor da Türkiye için aynı anlama gelmektedir.

Çeşitli metal veya ametal elementlerle yaptığı bileşiklerin gösterdiği değişik özellikler, endüstride pek çok çeşit bor bileşiğinin kullanılmasına imkân sağlamaktadır. Bor, bileşiklerinde metal dışı bileşikler gibi davranır, ancak, farklı olarak saf bor, karbon gibi elektrik iletkenidir. Bor hidratlar silikon ve karbon bileşiklerine benzer özellikler gösterir. Kristalize bor görünüm ve optik özellikleri açısından elmasa benzemektedir ve neredeyse elmas kadar serttir. Endüstriyel açıdan önemli bor bileşikleri arasında boraks (tinkal, sodyum kökenli bor bileşikleri), kolemanit (kalsiyum kökenli bor bileşikleri), üleksit (sodyum-kalsiyum kökenli bor bileşikleri) ana gruplaması altında kernit, probertit, szyabelit, datolit, sasolit, boraks dekahidrat, boraks pentahidrat, susuz boraks, borik asit, sodyum perborat, susuz borik asit, hidroborasit sayılabilir. Bor madenlerinin değeri genellikle içindeki B_2O_3 (bor oksit) ile ölçülmekte, yüksek oranda B_2O_3 bileşiğine sahip olanlar daha değerli kabul edilmektedir [2].

Coğrafya itibarıyla dünyanın son derece stratejik bölgesinde olan ülkemizde çok çeşitli madenler bulunmaktadır. Bu madenler içerisinde rezerv ve üretim kapasitesi bakımından dünyada söz sahibi olduğumuz en önemli madenimiz bor cevherleri olup, ülkemiz dünya bor rezervinin %72'sine sahiptir. Dünya üretiminin %30-40'ini gerçekleştirmektedir. Türkiye dışındaki ülkelerde bor rezervlerinin ömrü son 50 yıllık iken ülkemiz tüm dünyanın 1000 –1500 yıllık ihtiyacını karşılayabilecek bor rezervlerine sahip konumdadır [3].

Türkiye’de devlete ait olan Eti holding A.Ş. aracılığı ile bor madenleri, Burhaniye’den Savaştepe’ye, Susurluk’tan Dursunbey’e, Bigadiç’ten Sultançay’ına, Bursa Kestelek’ten Sındırgı’ya, Kütahya Emet’ten, Eskişehir Kırka’ya kadar 1 milyon 700 bin hektarlık bir bor maden rezervleri alanı kamulaştırılmış durumdadır.

Bu cevherlerin zenginleştirilmesi sonucunda değişik tenörlerde, boyutlarda ve önemli miktarlarda tesis atıkları ortaya çıkmaktadır. Çeşitli araştırmacılar, bu tesislerde açığa çıkan atık miktarının 3.500.000 ton/yıl olduğunu bildirmişlerdir [4-7].

Atık maddelerin çevre ve insan sağlığına zarar vermeyecek şekilde depolanmasının yüksek maliyeti sorunun ciddiyetinin başka bir boyutudur.

Çağımızın gereği olan hızlı üretim ve tüketim artışı, birçok sorunu da beraberinde getirerek mevcut hammadde kaynaklarına alternatif olabilecek ikincil hammadde kaynağı olarak görülen atıkların değerlendirilmesine yönelik çalışmaları gündeme getirmiştir [8].

Ülkemizde üretimi yapılmayan fakat gelişen teknoloji ve ihtiyaçlar doğrultusunda her geçen gün tüketimi artan lityum metalinin bor endüstri atıklarında bulunması bu atıkların önemini arttırmıştır.

Lityum; Hava vasıtalarında kullanılan hafif alaşımın imali; Elektrikle çalışan çevre dostu arabaların geliştirilmesi; $6\text{Li} + n \rightarrow 3\text{T} + 4\text{He}$ reaksiyonuna göre nükleer füzyonlar için geleceğin alternatif enerji yakıtı olması; Hareketli cihazların doldurulabilir pillerinin yapımı; LiBH_4 ‘ün hidrojen taşıması gibi kullanım alanlarının olması lityumu günümüzde ve gelecekte stratejik bir madde konumuna getirmiştir.

2. BOR

Bor, kelime kökeni olarak Arapça buraq/baurach ve Farsça'da burah kelimelerinden gelen bir elementtir. Borun saf elementi ilk kez 1808 yılında Fransız Kimyager J. L. Gaylussac ve Baron L. J. Thenard ile İngiliz kimyager H. Davy tarafından elde edilmiştir [9].

Periyodik sistemin üçüncü grubun başında bulunan ve atom numarası 5 olan bor elementi, kütle numaraları 10 ve 11 olan iki kararlı izotopundan oluşur. Kimyasal sembolü (B) olup, periyodik cetvelin 3A grubunun metal olmayan tek elementidir [10].

Bor madeni ilk bakışta beyaz bir kaya şeklinde olup, çok sert ve ısıya dayanıklı, doğada serbest bir element olarak değil, tuz bileşikleri şeklinde bulunmaktadır. Bor elementinin amorf bir toz halindeki rengi koyu kahverengidir. Ancak çok gevrek ve sert yapılı monoklinik kristal halinin rengi ise sarımsı kahverengidir. Elmastan sonra en sert elementtir [11].

Yeryüzünün 51. yaygın elementi olan bor, yeryüzünde toprak, kayalar ve suda yaygın olarak bulunan bir elementtir. Toprağın bor içeriği genelde ortalama 10-20 ppm, deniz suyunda 0,5-9,6 ppm, tatlı sularda ise 0.001-1,5 ppm aralığındadır. Yüksek konsantrasyonda ve ekonomik boyutlardaki bor yatakları, borun oksijenle bağlanmış bileşikleri olarak daha çok Türkiye ve Amerika'nın kurak volkanik ve hidrotermal aktivitesinin yüksek olduğu bölgelerde bulunmaktadır [10].

Bor, karbon ve silisyum elementlerine benzerliği en fazla olan ve oksijene karşı afinitesi çok yüksek olan bir elementtir. Bor suda çözülen, renksiz ve billursuz bir maden olan boraks, ısı etkisiyle önce ısı kaybetmekte, sonra erime özelliğine sahip bir elementtir [11-12]. Bor elmastan sonra ametaller arasında elektropozitifliği en yüksek olan elementtir. Oda sıcaklığında elektrik iletkenliği zayıftır fakat yüksek sıcaklıklarda çok yüksektir.

Proton ve elektron sayısı 5, nötron sayısı 6, atom çapı 1.78 \AA dır. Bor'un nükleon başına bağlama enerjisi mega elektron volt cinsinden $6,9'$ dur. Bor atomlarının yer kabuğunda çok fazla bulunmamasının yararı özellikle canlı hayat için çok önemli elementler olan karbon, azot ve oksijenin bolluk oranlarından daha az olması çok faydalı olmaktadır; şöyle ki nükleon başına bağlama enerjisi düşük olan atomlar hidrojen ve helyumla daha kolay birleşme reaksiyonlarına girerler. Bor atom çekirdekleri yıldız kütleleri içinde bu tür reaksiyonlarla C, N ve O sentezlerine yol açarlar [12].

Bor, yanıcı fakat tutuşma sıcaklığının yüksek olmasından dolayı, yanma sonucunda kolaylıkla aktarılabilecek katı ürün vermesi ve çevreyi kirletecek emisyon açığa çıkarmaması gibi bir özelliğe sahip olduğundan katı yakıt hücresi olarak ta kullanılmaktadır.

Bor mineralleri yapılarında bulunan Ca, Na ve Mg elementlerine göre sınıflandırılırlar. Na kökenli olanlara tinkal (boraks), Ca kökenli olanlara kolemanit ve Na-Ca kökenli olanlara üleksit denir [13].

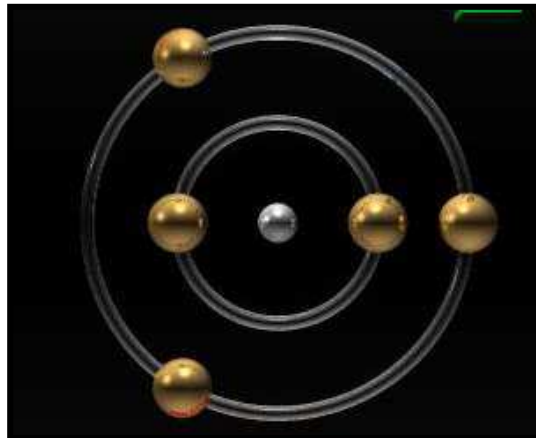
Bor doğada serbest olarak bulunmamaktadır. Doğada 250 'den fazla minerale bileşik halinde bulunmaktadır. Bu oluşan bor minerallerinden en önemlileri yapılarında (bünyelerinde) değişik oranlarda bor oksit (B_2O_3) içeren bor minerallerinin en önemlileri tinkal, kalemonit ve üleksittir [14].

Kimyasal olarak ametal olan kristal bor, normal sıcaklıklarda su, hava ve hidroklorik/hidroflorik asitler ile soy davranışlar göstermekte, sadece yüksek konsantrasyonlu nitrik asit ile sıcak ortamda borik asite dönüşebilmektedir. Öte yandan yüksek sıcaklıklarda saf oksijen ile reaksiyona girerek bor oksit (B_2O_3), aynı koşullarda nitrojen ile bor nitrat (BN) ve titanyum diyorit (TiB_2) gibi endüstride kullanılan bileşikler oluşturabilmektedir [15].

Bor elementinin kimyasal özellikleri morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Mikron ebadındaki amorf bor kolaylıkla ve bazen şiddetli olarak reaksiyona girerken kristalin bor kolay reaksiyona girmez. Bor yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girerek borik asit ve diğer ürünleri oluşturur. Mineral asitleri ile reaksiyonu, konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak yavaş veya patlama şeklinde olabilir ve ana ürün olarak borik asit oluşur [18].

2.1. Bor Elementinin Özellikleri

2.1.1. Atomik yapısı



Şekil 2.1 Bor Atomunun Kabuk Yapısı

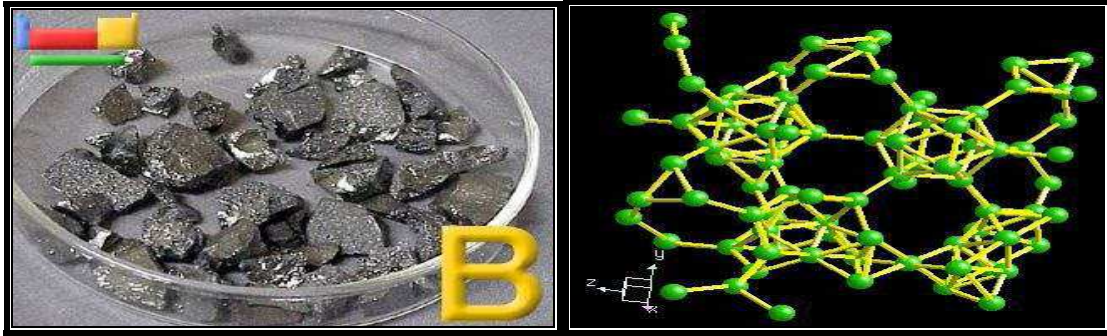
Bor 3A grubun tek ametal elementi olup, metaller ve ametaller arasında özelliklere sahiptir. Bor elementinin özel durumu, borun küçük bir atom olmasından kaynaklanır. Borda sadece değerlik elektronlarının altında bulunan K orbitali varken grubun öteki üyelerinde ilave bir orbital bulunur. Şekil 2.1. Bor atomunun kabuk yapısını temsilen gösterilmektedir. Bor atomunun asıl görünüşü bu şekilde değildir. Dolayısıyla bor atomu grubun diğer üyelerinden daha küçük olup elektronlarını uzaklaştırmak için daha fazla enerji gerekir. Bor elektronlarını çok sıkı tuttuğu için gruptaki diğer atomlar gibi bileşiklerinde +3 değerlikli iyon halinde bulunmaktan ziyade, kovalent bağlar oluşturur. Bununla beraber bileşiklerinde +3 değerlikli oldukları kabul edilir. Bor atomu küçük olduğundan B^{+3} iyonu suya konduğunda, suyun elektronlarını kendisine doğru kuvvetle çekerek OH^- bağlarının kopmasına, dolayısıyla H^+ iyonunun serbest kalmasına sebep olur. Yani $B(OH)_3$ ve B_2O_3 bileşikleri asidiktirler.

Çizelge 2.1 Bor Atomunun Atomik Yapısı

Atomik Çapı	1.17Å
Atomik Hacmi:	4.6cm ³ /mol
Kristal yapısı:	Rhombohedral
Elektron Konfigürasyonu:	1s ² 2s ² 2p ¹
İyonik Çapı:	0.23Å
Elektron Sayısı (yüksüz):	5
Nötron Sayısı:	6
Proton sayısı:	5
Valans Elektronları:	2s ² 2p ¹

2.1.2 Fiziksel özellikleri

Katı halde bor çok sert olup kırılıgandır. Şekil 2.2(a)'de gösterildiği gibi, donuk bir metalik parlaklığa sahiptir, fakat elektriği iyi iletmez. Bor elementinin kristal yapısı Şekil 2.2(b)'de gösterilmektedir [16].



(a)

(b)

Şekil 2.2 Elementel borun (a)görünümü (b) kristal yapısı

Bor bir yarı iletken olup sıcaklık arttıkça iletkenliği artar. Yarı iletkenlik şu şekilde açıklanabilir. Oda sıcaklığında elektronlar merkezi çekirdeğe sıkı bağlanmış olup serbest hale geçmeleri güçtür. Sıcaklık arttıkça serbest hale geçerek kristal içersinde harekete geçerler. Sıcaklık yükseldikçe kristal örgüsünün titreşiminin artmasından dolayı direnç artsa da serbest hale geçen elektron sayısı arttığından maddenin iletkenliği artar [16]. Bor elementinin fiziksel özellikleri kısaca Çizelge 2.2’de verilmektedir.

Çizelge 2.2 Bor Elementinin Fiziksel Özellikleri

FİZİKSEL ÖZELLİKLER	DEĞERİ
Atom Numarası	5
Atom Kütleli	10.811+0.003
Ergime Noktası	2190+20 °C
Kaynama Noktası	3660 °C
Isıl Genleşme Katsayısı (25-1050 °C arası için)	5x10 ⁶ -7x10 ⁶
Mohs Sertliği (elmas-15)	11

2.1.3. Kimyasal özellikleri

Kimyasal olarak alüminyum, galyum, indiyum ve talyumdan daha çok silisyum ve karbona yakındır. Karbon ve silisyum gibi kovalent, moleküler bileşik oluşturmaya büyük bir eğilimi olmakla birlikte, değerlik orbitalleri sayısından bir eksik değerlik elektronuna sahip

olmasıyla karbon ve silisyumdan farklılık gösterir. Borun kimyasal aktifliği saflığına, kristal yapısına ve sıcaklığa bağlıdır. Oda sıcaklığında sadece flor gazıyla reaksiyon verir ve yüzeysel olarak ta oksijen tarafından etkilenir. Diğer durumlarda inert bir maddedir. Yüksek sıcaklıklarda asal gazlar ve H, Ge, Te hariç bütün ametallerle doğrudan reaksiyon verir. Bor alt gurubundaki metaller hariç, yine yüksek sıcaklıklarda hemen hemen bütün metallerle kolaylıkla reaksiyon verir. Kristal haldeki bor kimyasal olarak inert olup kaynamakta olan HF ve HCl 'ye karşı dirençlidir. Sadece ince bir şekilde öğütüldüğünde, sıcak derişik nitrik asit tarafından yavaş bir şekilde etkilenir. Bununla birlikte bazlı ortamda bir yükseltgen ile ısıtıldığında borat vermek üzere kimyasal dönüşüme uğrar. Genellikle doğada tek başına değil, başka elementlerle bileşikler halinde bulunur. Borun inorganik kimyasının Periyodik Çizelge'deki herhangi bir elementinkinden çok daha çeşitli ve kompleks olduğu iddia edilmektedir. Gerçekten de son yıllarda çok çeşitli yapısal tipler ve bağ tipleri keşfedilmeye başlanmıştır. Borun kimyasal davranışı başlıca küçük çapı ve yüksek iyonlaşma enerjisiyle belirlenir. Bu özelliklerle birlikte B, C ve H'nin elektronegatifliklerindeki benzerlik, çok sayıda ve alışılmışın dışında kovalent bileşikler oluşmasını sağlar. Kovalent bileşiğe 4 orbital s, px, py ve pz'yi içeren sadece 3 elektronla katkıda bulunabilmesi, bora elektron çifti alıcısı olmasını (Lewis asidi) ve çok merkezli bağlanmayı sağlayan ilave özellikler kazandırır. Oksijene yüksek ilgisi, boratların ve oxo komplekslerin oluşmasını sağlayan diğer bir belirgin özelliğidir. Ayrıca, küçük boyutlu olması alaşım tipi metal borürlerin hazırlanmasına imkân verir. Bu metal borürler değişik stokiometrik oranlarda dallanmış ve dallanmamış yapıda olabildikleri gibi, üç boyutlu yapıda da olabilirler [16-17].

Çizelge 2.3 Bor Elementinin Kimyasal Özellikleri

KİMYASAL ÖZELLİKLERİ	DEĞERLERİ
Elektrokimyasal Eşdeğer	0.1344g/amp-hr
Elektronegativite (Pauling)	2.04
Füzyon Isısı	50.2kJ/mol
Valans elektron potansiyeli (-eV)	190
İyonizasyon potansiyeli	
Birinci	8.298
İkinci	25.154
Üçüncü	37.93

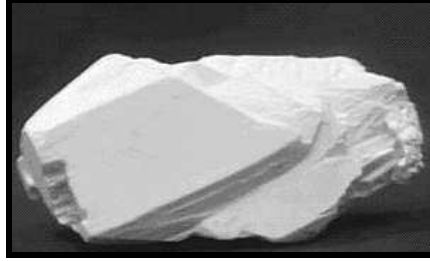
2.2. Ticari Öneme Sahip Bor Mineralleri

Bor elementi, doğada 250'den fazla mineralin yapısı içinde yer almasına rağmen, ekonomik anlamda bor mineralleri kalsiyum, sodyum, magnezyum elementleri ile hidrat bileşikleri halinde teşekkül etmiş olarak bulunur. Bor mineralleri, bünyelerinde değişik oranlarda bor oksit (B_2O_3) içeren mineraller olup, dünyada bor elementi kapsayan yüzlerce mineral bulunmasına rağmen ticari öneme sahip olanları çok azdır. Ticari önemi bulunan Bor Minerallerinin değerleri içerdikleri B_2O_3 ile doğru orantılıdır. Bor minerallerinden ticari değere sahip olanları Çizelge 2.4'te verilmektedir. Tinkal, Kolemanit, Üleksit, Probertit, Pandermit, Hidroborasit ve Kernit'tir [18].

Çizelge 2.4 Ticari Öneme Sahip Bor Mineralleri

Yapı	Mineral adı	Kimyasal formül	% B_2O_3	Bulunduğu Yer
Sodyum borat	Tinkal	$Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$	36,5	Kırka, Emet, Bigadiç, A.B.D
	Kernit	$Na_2B_4O_7 \cdot 4 H_2O$	51,0	Kırka, A.B.D., Arjantin
Kalsiyum borat	Kolemanit	$Ca_4B_6O_{11} \cdot 5 H_2O$	50,8	Emet, Bigadiç, A.B.D
	Pandermit	$Ca_4B_{10}O_{19} \cdot 7 H_2O$	49,8	Sultançayır, Bigadiç
Sodyum-Kalsiyum borat	Üleksit	$NaCaB_5O_9 \cdot 8 H_2O$	43,0	Bigadiç, Kırka, Emet, Arjantin
	Probertit	$NaCaB_5O_9 \cdot 5 H_2O$	49,6	Kestelek, Emet, A.B.D
Magnezyum-Kalsiyum borat	Hidroborasit	$CaMgB_6O_{11} \cdot 6 H_2O$	50,5	Emet

2.2.1. Boraks (Tinkal) ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)



Şekil 2.3 Tinkal mineralinin görünümü

Renksiz ve saydam olmasına rağmen, bileşimindeki çeşitli safsızlıklar nedeniyle pembe, sarımsı, gri renklerde bulunabilir. Sertliği 2-2,5 özgül ağırlığı 1,7'dir. B_2O_3 içeriği %36,5'dir. Tinkal çabuk bozunarak, suyunu kaybederek tinkalkonit'e dönüşebilir. Killer ara katkılı tinkalkonit ve üleksit ile birlikte bulunur.

Türkiye'de Eskişehir-Kırka yatağında bulunmaktadır [18].

2.2.2. Kernit ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)



Şekil 2.4 Kernit mineralinin görüntüsü

Renksiz, saydam beyaz, uzunlamasına bireysel iğne şeklinde küme kristaller halinde bulunur. Sertliği 3, özgül ağırlığı 1,95'dir. Atmosferik koşullarda tinkalkonit'e dönüşür. Soğuk suda yavaş çözünür. B_2O_3 içeriği % 51,0'dir. Kırka'da Na-borat kütesinin derin kısımlarında bulunur. Dünya'da ise Arjantin ve A.B.D.'de bulunur [18].

2.2.3. Üleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)



Şekil 2.5 Üleksit mineralinin görüntüsü

Masif, lifsi ve sütun şeklinde bulunur. Saf olanı beyaz olup gri renk tonlarında da bulunabilir. İpek parlaklığında olanları da vardır. Kolemanit, hidroborasit ve probertitle birlikte bulunur. B_2O_3 içeriği %43,0'dir. Türkiye'de Kırka, Bigadiç ve Emet'te, Dünya'da Arjantin'de bulunmaktadır [18].

2.2.4. Kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$)



Şekil 2.6 Kolemanit mineralinin görüntüsü

Monoklinik sistemde kristallenir. Sertliği 4-4,5 özgül ağırlığı 2,42'dir. B_2O_3 içeriği % 50'dir. Suda yavaş, HCl'de hızlı çözünür. Bor bileşikleri içinde en yaygın olanıdır. Killer içinde cevher boşluklarında iri, parlak, saydam kristaller halinde bulunur. Türkiye'de Emet, Bigadiç, Kestelek yataklarında ve Dünya'da A.B.D'de bulunur [18].

2.2.5. Probertit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)



Şekil 2.7 Probertit mineralinin görüntüsü

Kirli beyaz, açık sarımsı renklere olup ışınal ve lifsi şekilli kristaller şeklinde bulunur. Kristal boyutları 5mm ile 5cm arasında değişir, B_2O_3 içeriği % 49,6'dır. Kestelek yataklarında üleksitin yanında ikincil mineral olarak gözlenir. Ancak Emet'te uniform tabakalı birincil olarak, Doğanlar-İğdeköy bölgesinde kalın tabakalı olarak bulunur [18].

2.2.6. Pandermit ($\text{Ca}_2\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)



Şekil 2.8 Pandermit mineralinin görüntüsü

Beyaz renkte ve yekpare olarak gözükmektedir. Kireçtaşına benzemektedir. Sultançayırı ve Bigadiç yataklarında gözlenmektedir. Kolemanit ve kalsite dönüşmektedir. B_2O_3 içeriği % 49,8'dir [18].

2.2.7. Hidroborasit ($\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)



Şekil 2.9 Hidroborasit mineralinin görüntüsü

Bir merkezden ışınsal ve iğne şeklindeki kristallerin rastgele yönlendirilmiş ve birbirini kesen kümeleri halinde bulunur. Lifsi bir dokuya sahiptir. B_2O_3 içeriği % 50,5'dir. Beyaz renkte, bazen içerisindeki safsızlıklara bağlı olarak sarı veya kırmızımsı renklere (arsenik içeriğine göre) bulunur. Kolemanit, üleksit, probertit, tunelit ile birlikte bulunur. Türkiye'de en çok Emet-Doğanlar-İğdeköy sahasında ve Kestelek'te rastlanır [18].

2.3. Bor Bileşikleri

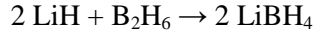
Bor, anorganik ve organik birçok bileşikler vermekle birlikte en önemlileri hidrojenli, oksijenli, halojenli ve azotlu bileşiklerdir.

Bor, çok yüksek sıcaklıklarda (2000°C) metallerle etkileşerek borürleri oluşturur. Bu bileşikler çok serttir ve kimyasal kararlılıkları fazladır. Yalnız Mg_3B_2 , bor hidrürleri karışımı vermek üzere suda hidroliz olur.

Bor yüksek sıcaklıklarda azot ile bor nitrür (BN) ve halojenler ile bor tri halojenürler vermek üzere etkileşir. BF_3 ve BCl_3 , gaz, BBr_3 sıvı ve BI_3 katı bileşiklerdir.

Bor hidrürleri, çok ilgi çekici ve özel bir seri hidrürlerdir. En basit bor hidrürün yapısının BH_3 olacağı beklenir. Fakat bu bileşik kararlı değildir ve kararlı en basit bor hidrür B_2H_6 yapısındadır ve "Diboran" olarak adlandırılır. Bu bileşik $-165,5^\circ\text{C}$ de donar ve $-92,5^\circ\text{C}$ de kaynar.

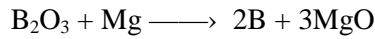
Bor, bor hidrür anyonları da oluşturur. En önemlisi, BH_4^- dür ve sodyum ve lityum bor hidrürler önemli indirgen maddelerdir. Lityum bor hidrür aşağıdaki tepkimeye göre eterde hazırlanabilir.



Borik asit 175°C ye kadar ısıtılırsa, metaborik asit HBO₂ oluşur ve meta asit suda hemen hidratlanmış orto aside dönüşür. Borik asitin seyreltik sulu çözeltisi antiseptik olarak kullanılır. Borik asit ise kâğıt ve pamuk için yanmayı önleyici ve ahşap için böceğe karşı koruyucu olarak işe yarar. Boraks ve sodyum perborat, borat anyonuna hidroliz oldukları için deterjanlarda suyu yumuşatıcı ve temizleyici olarak kullanılır [14].

2.3.1. Elementel bor

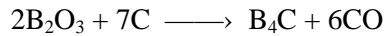
Bor ametal elementler grubunda yer almakta olup, B10, B11 olmak üzere iki kararlı izotopu vardır. Elementel bor üretimi için en yaygın metod, bor oksitin magnezyum metali ile redüksiyonudur. Reaksiyon sonucu oluşan kütleden borun ayrılması için asit uygulanır ve elde edilen bor yıkanıp kurutulduktan sonra paketlenir.



Elementel bor aşındırıcılar, motorlu araçların hava yastıkları, fişek ve askeri teçhizat, metalürji, neodimyum-demir-bor mıknatıslarında hammadde, nükleer uygulamalar gibi alanlarda kullanılmaktadır [19].

2.3.2. Bor karbür

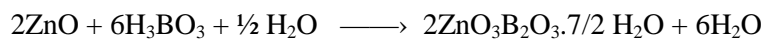
Bor ve karbon elementlerinin oluşturduğu, kimyasal metodlarla üretilen bir bileşiktir. Karbotermik yöntemle, elektrik ark veya rezistans fırınlarında bor oksitin karbonla redüklenmesi suretiyle üretilir.



Bor karbür; makina ve çalışma aletleri yüzeylerinin işlenmesinde, seramik ve sert çalışma malzemelerinin işlenmesinde, askeri zırh malzemelerinde kullanılmaktadır [19].

2.3.3. Çinko borat

Çinko borat, son yıllarda alev geciktirici olarak kullanılan bir bor bileşiğidir. Çinko borat, genel olarak borik asit ve çinko oksit hammaddeleri kullanılarak üretilmektedir. Borik asit 95-98 °C sıcaklıkta su içerisinde çözülmekte ve katı toz halindeki çinko oksit ile aş kristali olarak kullanılan çinko borat belli bir oranda çözeltiye ilave edilmektedir.



Oluşan karışım reaksiyon süresi boyunca bir reaktörde karıştırılmakta ve reaksiyon sonucunda oluşan katı çinko borat ve zayıf borik asit çözeltisi katı-sıvı ayırımına tabi tutulmaktadır.

Çinko borat kekinin tuttuğu çözeltildeki borik asit, kekin kademeli olarak sıcak ve soğuk yıkanması suretiyle kazanılmakta ve elde edilen zayıf borik asit çözeltisi yeniden sisteme geri çevrilmektedir.

Çinko borat, kullanılan yüzeyde daha ileri yanmayı engelleyici yüzey tabakası oluşturarak polimerin yanarak kömürleşmesini yavaşlatma özelliği nedeniyle alev geciktirici, duman bastırıcı, korozyon geciktirici olarak polimerde ve kaplamalarda kullanılır. Başlıca kullanım alanları, yanmaya dayanıklı kablolar, boyalar, kumaşlar, elektrik/elektronik parçalar, halı kaplamalar, taşıt araçları iç aksamaları, tekstil ve kâğıt endüstrisidir [20].

2.3.4. Bor Nitrür

Bor nitrür, taşıdığı yüksek ısıl şok direnci, ısıl iletkenlik, elektriksel yalıtkanlık, kimyasal kararlılık ve yağlayıcılık gibi üstün özelliklere sahip sentetik bir malzemedir. Bu özellikleri nedeniyle metalürjik yüksek sıcaklık uygulamalarında, elektrik-elektronik endüstrisinde, seramik kompozit malzemelerin yapımında ve kimya endüstrisinde toz, şekillendirilmiş kütleler, sprey ve macun biçimlerinde kullanılmaktadır ve yeni kullanım alanları bulmaya yönelik bir potansiyeli de sahip olduğu özelliklerde barındırmaktadır.

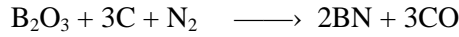
Bor nitrür'ün üç farklı kristal formu mevcuttur; hegzagonal formu (h)BN, kübik formu (c)BN. Üçüncü ticari Bor nitrür tipi ise kimyasal buhar indirgenmesi ile üretilen Piroliktik Bor Nitrür'dür. Bunlar çok farklı fiziksel özelliklere sahiptirler ve çok farklı uygulamalarda kullanılırlar

Hekzagonal bor nitrür günümüzde beyaz grafit olarak anılmaktadır. Yüksek sıcaklıkta yağlama malzemesi olarak kullanılmaktadır. Metalürji sektöründe kullanılır.

Kübik bor nitrür elmas sertliğinde mükemmel bir malzemedir. Suni elmas olarak ta anılmaktadır. İleride bu malzemenin hidrojen v.b. gazların taşıyıcı ortam olarak kullanılması gündemdedir.

Bor nitrür üretiminde kullanılan en yaygın metot; karbon, bor oksit ve azot gazının 1450-1650 °C arasında reaksiyona sokulmasıdır. Bu reaksiyon aşağıda görülmektedir. Bu proste önce B₂O₃ ve kömür tozları karıştırılıp bir peletleme diskinde peletlenmektedir. Bu peletler elektrik ısıtmalı bir fırına yüklendikten sonra azot gazı ortamında yaklaşık 2 saat süreyle

1450-1650 °C de ısıtılmaktadır. Böylece, aşağıda verilen reaksiyona göre bor oksit, karbon tarafından redüklenmekte ve açığa çıkan B ise derhal azot ile reaksiyona girerek bor nitrür oluşturmaktadır.



Üretilen Bor nitrür yaklaşık olarak %92 BN içermektedir, İçinde emprüte olarak B_2O_3 ve kül vardır. Fırından alınan ürün, içindeki emprütelerin uzaklaştırılması için, 1/1 oranında karıştırılmış hidroklorik asit / su çözeltisinde liç edilmektedir.

Liç çözeltisi disk filtreden geçirilmek suretiyle, bor nitrür filtrede tutulmaktadır. Buradan elde edilen bor nitrür refrakter ve seramik kalitelerde olmaktadır [21].

2.3.5. Ferrobor

Ferrobor % 10-20 civarında bor içeren bir demir-bor alaşımıdır. Demir ve borun FeB ve Fe_2B olmak üzere iki farklı bileşiği mevcuttur.

Ferrobor karbotermik metod ve alüminotermik metod olmak üzere ticari olarak iki yöntemle üretilebilir. Karbotermik yöntemde hammaddeler; borik asit, karbon ve demir tozları, bir ark fırınına beslenerek üretim gerçekleştirilir. Alüminotermik metotta ise borik asit, demir cevheri ve alüminyum ya da magnezyum tozları potalara beslenerek üretim gerçekleştirilir.

Ferrobor; çelik, dökme demir, sürekli mıknatıslar ve amorf metallerin üretiminde kullanılır. Dünya ferrobor üretiminin %50 den fazlası çelik endüstrisinde kullanılmaktadır. Üretimin %10 luk bir bölümü ise Nd-Fe-B mıknatıslarının üretiminde kullanılmaktadır [22].

2.3.6. Bor Fiberleri(Cam Elyaf)

Cam Elyaf 'ın günümüzde üç çeşit üretimi mevcuttur:

Tekstil Tipi Cam Elyaf, İzolasyon Tipi Cam Elyaf (cam yünü, kaya yünü) ve Optik Tipi Cam Elyaf
 Tekstil Tipi Cam Elyaf; yüksek çekme ve çarpma direncine sahip, ateşe karşı dayanıklı, ağırlıkça hafif, kimyasal reaksiyonlara karşı dirençli ve ucuza mal edilebilen bir malzemedir. Hem dokuma amaçlı olarak, hem de cam elyaf (kompozit) oluşturmak için kullanılabilir. Otomotiv sanayinde otomobillerin tampon, çamurluk gibi dış aksamlarında ve koltuk, ön panel gibi iç aksamlarında, motor bölümünde ve hava giriş manifoldlarında kullanılır. Elektronik sektöründe baskı devrelerinde ve diğer elektrik yalıtım uygulamalarında kullanılır. İnşaat sektöründe duvarlarda mahfaza panellerinde, sıhhi tesisatlarda, banyo malzemelerinde, duvar kaplamalarında, alev geciktirici örtülerde, yüzme havuzlarında ve yayalar için köprülerde,

kapı imalinde, boru yapımında ve yakıt tanklarında, kimyasal depolarda, tarımsal aletlerde ve endüstriyel makinalarda, koruyucu kask gibi spor aletleri ve deniz ulaşım araçlarında ve takviyeli polyester üretiminde kullanılır.

Cam elyaf takviyeli termoplastikler, malzeme taşıma ve stoklama işleminde kullanılan tahta paletlerin yerini de almaktadır [22].

2.3.7. Metal Borürler

Periyodik Çizelgede bulunan birçok element bor ile bileşik oluşturmaktadır. Bunlar metal borürler olarak bilinmektedir. Ticari olarak en önemli metal borürler TiB_2 , ZrB_2 , HfB_2 , NbB_2 , WB , ToB_2 , NiB , CoB_2 , CrB_2 , MoB_2 , VB_2 ve AlB_2 'dir. Metal Borürlerin üretimi için bilinen yöntemler şunlardır:

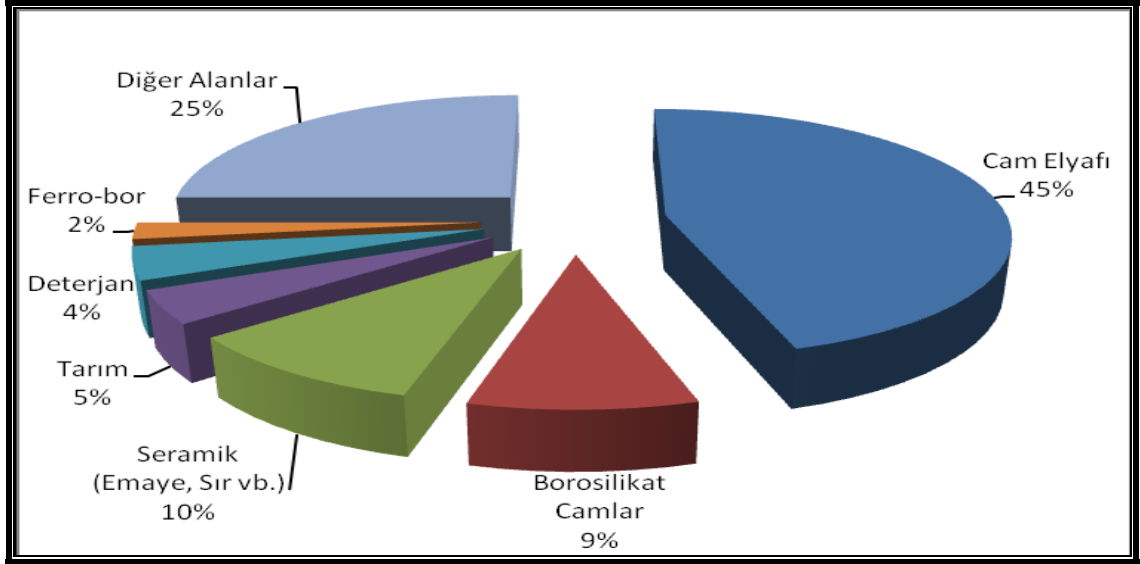
Metalik bor tozu ile istenen metal veya metal hidrür tozunun karışımının 1100-2000°C'de elektrik ark fırınında ergitilmesi.

Borik asit ve metal oksit karışımının inert atmosferde alüminyum, silis, magnezyum, karbon ile indirgenmesi sonucu.

Alkali veya toprak alkali boratları ile istenen metali içeren ergitilmiş tuz elektrolizi ortamında yaklaşık 1000 °C'de metal borür sentezleme.

Grafit veya refrakter metal yüzeyinde buhar karışımlarından katı alaşım çöktürme. Metal Borürlerin yoğunlukları 4,5(TiB_2)-15,3(WB) g/cm^3 , sertlikleri 1150(CoB_2)-3750(WB) HV, ergime sıcaklıkları ise 1020(NiB)-3040(ZrB_2) °C arasında değişmektedir. Metal borürler yüksek mukavemete, yüksek sertliğe, yüksek aşınma dayanımına, yüksek ergime noktasına ve kimyasallara karşı yüksek dirence sahiptirler [22].

2.4. Bor Elementinin Kullanım Alanları



Şekil 2.10 Bor Elementinin Kullanım Alanları [23].

2.4.1. Cam sanayi

Bor minerallerinin en fazla tüketildiği alan cam sektörüdür. Bor, ergimiş haldeki cam ara mamulüne katıldığında onun akışkanlığını artırmakta, son ürünün yüzey sertliğini ve dayanıklılığını yükseltmektedir. Bor oksit özellikle; borosilikat cam, tekstil tipi ve izolasyon tipi cam elyaflarında yoğun olarak kullanılmaktadır. Düz cam ve cam kaplarda ise bor kullanım oranı düşüktür. Borlu camların kullanıldığı bazı uygulama alanları sıvı kristal göstergelerinde, özel fırın kaplarında, laboratuvar malzemelerinde, arabaların far ve sinyal camlarında, cam yününde, tekstil tipi cam elyafında ve bazı bor içeren özel camların spesifik uygulama alanlarında (LCD (Liquid Crystal Display) ekranlar ve CRT camı (renkli tv katot tüpleri)) kullanılmaktadır. Bazı özel borlu camlar, optik ve elektrik özelliklerinden dolayı uzay sanayinde, elektronik endüstrisinde ve nükleer reaktörlerde kullanılmaktadır [23].

2.4.2. Seramik sanayi

Bor, seramik sanayinde çoğunlukla sır ve fritlerde kullanılmaktadır. Seramik sırlarında kullanılan bor oksit oranı ağırlıkça %8-24 arasında değişir. Sırlarda bor oksitin temel fonksiyonu, esas itibarıyla cam ve malzeme arasında ısısal açıdan uyum sağlamak ve sırrın ısısal genleşme kat sayısını düzenlemektir. Sırlara, bor ilavesinin diğer bir sebebi, ergimenin ilk aşamalarında cam oluşumunu sağlamaktır. Boratlar, aynı zamanda sırcaların refrakter endeksini

artırarak görünümünü de iyileştirmektedir. Sır'a bor eklenmesi mekanik gücü ve çizilme direncini artırır. Bor ayrıca, kimyasalların ve suyun etkilerine karşı direnci artırır. Diğer taraftan borlar renklendiricilerin katılımına taban oluştururlar.

Emayelerin akışkanlığını ve doyunlaşma ısını azaltan bor oksit %20'ye kadar kullanılabilir. Özellikle emayeye katılan hammaddelerin %17-32'si bor oksit olup, sulu boraks tercih edilir. Seramiği çizilmeye karşı dayanıklı kılan bor, %3-24 oranlarında kolemanit halinde sırlara katılır [23].

2.4.3. Temizleme ve beyazlatma sanayi

Sabun ve deterjanlara mikrop öldürücü (jermisit) ve su yumuşatıcı etkisi nedeniyle %10 boraks dekahidrat ve beyazlatıcı etkisini artırmak için toz deterjanlara %10-20 oranında sodyum perborat (mono veya tetra olarak) katılmaktadır. Sodyum perborat ($\text{NaBO}_2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) aktif bir oksijen kaynağı olduğundan etkili bir ağartıcıdır [23].

2.4.4. Alev geciktiriciler

Boratlar, çeşitli malzemelerde (ahşap, selülozik yalıtım, PVC ve tekstil) alev geciktirici amacıyla kullanılmaya başlanmıştır. Bor, yanan malzemenin üzerine oksijenle temasını kesecek şekilde kaplayarak yanmayı bastırır. Çinko borat, plastik malzemelerde; borik asit, boraks pentahidrat ve boraks dekahidrat gibi çözünebilir boratlar ise selülozik malzemelerde kullanılmaktadır. Bu malzemeler; tahta, kontraplak, ağaç fiber, kağıt ve pamuk gibi doğal fiberlerdir. Selülozik yalıtımda, boraks pentahidrat ve borik asit kullanılmaktadır. Bu ürünler, enerji verimliliğini artırmak, mantar ve diğer mikroorganizmaların gelişimini önlemek ve alev almaya karşı malzemenin direncini yükseltmek amacıyla kullanılmaktadır. PVC'de yanmayı önleyici olarak kullanılan bor bileşiklerinin başında çinko borat, baryum metaborat, bor fosfatlar ve amonyum fluoborat gelir. PVC yanarken HCl açığa çıkmaktadır. PVC'ye alev geciktirici olarak çinko borat katıldığı zaman, bu gaz uçucu olmayan çinko ve bor bileşikleri ile reaksiyona girerek zararlı gazların açığa çıkmasını engellemektedir. Boraks ve borik asit, tekstil alanında faydalı alev geciktiriciler olmakla birlikte, suda çözünebilme özellikleri nedeniyle üründen yıkanarak atılma sorunu ile karşılaşılabilir. Ahşabın mantar ve böceklerden uzun süreli korunabilmesinde, disodyum oktaborat tetrahidrat başarılı bir şekilde kullanılabilir. Bu malzeme, özel bir önlem alınmadan, spreyle, boyama veya basınç yoluyla keresteye çok kolay uygulanabilir [23].

2.4.5. Tarım

Bitki gelişiminde önemli bir yeri olan bor elementinin mutlak gerekliliği yaklaşık 82 yıl önce belirlenmesine rağmen bitki bünyesindeki fonksiyonları halen tam olarak anlayamamıştır.

Bor, hücredeki şeker geçişini, hücre bölünmesi ve gelişimi, fotosentez metabolizmasını düzenler. Gereken miktarlarda bor olmadan da bitkiler büyüyebilir ve yaprak açabilir ancak meyve veya tohum üretiminde kayıplar söz konusu olacaktır [23].

Sebzelerde:

Sebzelerin beslenmesi ve fizyolojisi üzerine yapılan araştırmalar göstermiştir ki; bor, sebzelerin büyümesini ve kalitesini çok büyük ölçüde iyileştirmektedir. Sebzelerde bor uygulaması ile büyüme noktalarının başlangıç ve gelişiminde, hücre içi şeker ve nişasta transferinde, besleyici maddelerin bitki içi dolaşımında, büyümeyi etkileyen hormonların oluşumunda, kök gelişiminde, çiçek ve tomurcuk oluşumunda artış gözlenmektedir.

Meyvelerde:

Bor elementi meyve ağaçları için çiçek açma, meyve verme ve meyve kalitesi yönünden vazgeçilmez bir mikro besleyicidir. Yeterli miktarda bor içeren bir meyve ağacında, çiçek açma ve meyve kapasitesinde artış, meyvenin içinde ve kabuğunda gözlenen yaralanma ve çürümelerde düşüş, şeker ve besleyicilerin yapraklardan meyveye iletiminde hızlanma, gelişmemiş dalların sayısında azalma ve buna bağlı olarak daldan düşen meyve sayısında azalma gözlenmektedir. Bitkilerin gelişimlerini tamamlayabilmeleri için ihtiyaç duydukları bor miktarı oldukça azdır. Bu sebeple uygulamada oldukça hassas davranılmalı, toprak analizi yapılmadan bitkiye bor takviye edilmemelidir. Bitki türleri arasında olduğu gibi, aynı türün çeşitleri arasında da bor kapsam ve toleranslarında önemli farklılıklar bulunabilmektedir. Örneğin hektar başına şekerpancarında 3 kg bor uygulanırken, bu miktar buğday için 1 kg olabilmektedir.

Bor, toprak bünyesine farklı bor kaynakları (borik asit, boraks vs) kullanılarak uygulanabilmektedir. Üzerinde durulması gereken nokta, uygulanacak bor kaynağının toprağın pH değerini bozmayacak şekilde nötr ve uygulama sırasında kolay çözünebilir olmasıdır. Bu amaçla Enstitümüz tarafından geliştirilen tarımsal amaçlı bor ürünü olan “Tarım Bor”, kullanılan ürünler arasında bu avantajlara sahip olacak şekilde üretilmiştir. BOREN tarafından geliştirilen “Tarım Bor”un üniversitelerimizin ziraat fakültelerinin katkıları ile, bor noksan alanlarda farklı doz uygulamalarıyla farklı bitkilerin gelişim, verim ve kalite özellikleri üzerine olan etkileri halen araştırılmaktadır. Şimdiye kadar yapılan çalışmalar

sonucunda sarımsak bitkisinde % 22, yoncada % 28, domateste % 11, çilekte %26, şekerpancarında %18, marulda %11, fındıkta % 19, buğdayda % 21 verim artışı olduğu saptanmıştır. Antep fıstığı, kolza, zeytin, mısır ve pamuk bitkilerinde yürütülen çalışmalar devam etmektedir [23].

2.4.6. Metalürji

Bor bileşikleri, yüksek sıcaklıklarda düzgün, yapışkan, koruyucu ve çapaksız sıvı oluşturma özellikleri nedeniyle demir dışı metal sanayinde koruyucu cüruf oluşturu ve ergitmeyi hızlandırıcı madde olarak kullanılmaktadır.

Flakslama uygulamalarında bor, bakır alaşımlarının ergitilmesinde ve altın analizlerinde ve rafinasyonunda, çeliğin lehim kaynağı yapılması sırasında ve gaz lehimlemede kullanılmaktadır.

Bor ilavesi çeliğin sertlik ve mukavemetini artırmaktadır. Çelikler 50 ppm düzeyine kadar bor ihtiva edebilirler. Borlu çeliklerin sertleşebilme kabiliyetleri daha yüksektir. Bor, paslanmaz çeliklere de ilave edilmektedir.

Ferrobör; çelik, dökme demir, sürekli mıknatıslar ve amorf metallerin üretiminde kullanılır. Dünya ferrobör üretiminin % 50'den fazlası çelik endüstrisinde kullanılmaktadır. Üretimin % 10'luk bir bölümü ise Nd-Fe-B sürekli mıknatıslarının üretiminde kullanılmaktadır.

Bor bileşiklerinin kullanıldığı diğer bir uygulama ise borlamadır. Borlama ile çelik yüzeylerinin sertliği artırılmaktadır. Borlanmış çelikler, yüksek derecede korozyona ve aşınma direncine sahip olup özellikle hidrolik aletlerin ve bazı petrol-kuyusu delme matkaplarının yüzeylerinin cilalanması gibi uygulamalarda kullanılmaktadır. Ayrıca, borlama işleminden geçirilmiş malzemeler, otomotiv endüstrisinde sürtünme katsayısını azaltmak ve hareketli aksamaları korumak için de kullanılmaktadır [23].

Bor nitrür yüzey kaplamada sürtünme katsayısını düşürücü etkisi nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Kaplama işlemi, yüksek vakum ve uygun sıcaklık altında h-BN' ün buharlaştırılarak c-BN film elde edilmesiyle gerçekleşmektedir.

Bor kimyasalları ayrıca elektro kaplama uygulamalarında temizleyici ve tampon olarak kullanılmaktadır. Borik asit ve flouoroborlar, yatakların gözeneğini ve çukurunu azaltmak için çok az miktarda kullanılırken, flouoroborik asit, kalay-kaplama tellerinin temizlenmesi (pickling) işleminde % 10 düzeyinde kullanılmaktadır[23].

2.4.7. Nükleer uygulamalar

Atom reaktörlerinde borlu çelikler, bor karbürler ve titan bor alaşımları kullanılır. Paslanmaz borlu çelik, nötron absorbanı olarak tercih edilmektedir. Yaklaşık her bir bor atomu bir nötron absorbe etmektedir. Bu nedenle, atom reaktörlerinin kontrol sistemleri ile soğutma havuzlarında ve reaktörün alarm ile kapatılmasında bor (10B) kullanılmaktadır.

Ayrıca, nükleer atıkların depolanması için bor cevheri olan kolemanit kullanılmaktadır [23].

2.4.8. Bor Fiberleri

Bor fiberleri, spor aletlerinden (balıkçılık, golf, kayak, bisikletler) uzay ve hava araçlarına kadar birçok alanda kullanılmaktadırlar. Bor fiber kompozitleri, bor fiberleri ile güçlendirilmiş polimer reçinelerden oluşmaktadır. Bor fiber kompozitleri, hava ve uzay araçlarının üretiminde kullanılan ilk ileri kompozit malzemedir. Bor fiberlerinin yüksek maliyetleri kullanım alanlarını sınırlamaktadır [23].

2.4.9. Uzay ve havacılık

Uçak ve havacılık endüstrisinde bor kullanımı giderek artan bir seyir izlemektedir. Aerodinamikteki gelişmeler, yüksek hız kanat uygulamaları, yüksek ısıya dayanımlı gövde, düşük ağırlık yüksek kapasite ve benzeri uygulamalar üzerinde yürütülen tasarım ve geliştirme çalışmaları havacılık ve uzay sanayinde kompozit malzeme kullanımını oldukça yaygınlaştırmıştır [23].

Borun yanıcı fakat tutuşma sıcaklığının yüksek olması, yanma sonucunda kolaylıkla aktarılabilir katı ürün vermesi ve çevreyi kirletecek emisyon açığa çıkarmaması ulaşım araçlarında bir avantaj olarak kabul edilmektedir.

Bor kimyasalları füze yakıtı olarak kullanılabilen olup hidrojen diboran (B_2H_6) ve hidrojen pentaboran (B_5H_9) gibi bor hidrürlerin uçaklarda yüksek performanslı potansiyel yakıt olarak kullanımı konusunda çalışmalar mevcuttur [23].

2.4.10. Enerji

Ticari olarak üretilip kullanılan bor hidrürlerin en önemlisi olan ve iyi bir hidrojen taşıyıcısı ve depolayıcısı olarak bilinen sodyum bor hidrür, hali hazırda kâğıt hamurunun ağartılmasında, tekstil atıklarının indirgenmesinde, atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılması gibi pek çok alanda da kullanılmaktadır.

Sodyum bor hidrür, yanıcı/patlayıcı olmaması, çevreye dost bir ürün olması, reaksiyonu sonucu oluşan sodyum metaboratın tekrar sodyum bor hidrüre dönüştürülebilmesi, elde edilen hidrojenin yarısının sodyum borhidrürden diğer yarısının ise sudan gelmesi, araçlarda yük ve yolcu taşıma yeri açısından problem yaratmaması gibi bazı özelliklerinden dolayı hidrojenin depolanması konusunda diğer yöntemlere göre avantajlı durumdadır. Sodyum borhidrür, gelecek yıllarda hidrojenin yakıt olarak kullanılmasının yaygınlaşması ile birlikte enerji alanında önemli bir ürün haline gelecektir. Hidrojeni depolama özelliğinin yanı sıra, yakıt pillerinde doğrudan yakıt olarak da kullanılabilir. Dünyanın değişik araştırma merkezlerinde yapılan çalışmalara paralel olarak BOREN koordinasyonunda doğrudan ve dolaylı kullanıma dönük çalışmalar yürütülmektedir [23].

2.4.11. Sağlık

Bor, insan vücudu tarafından az miktarlarda ihtiyaç duyulan, hücrelerde sentezlenemediği için besinlerle dışarıdan alınması gereken önemli bir besleyicidir. 1981 yılına kadar borun insanlar üzerinde bir etkisinin olmadığı düşünülmekteydi. Bu yıldan sonra yapılan çalışmalarla borun, birçok tedavi için vazgeçilmez bir element olduğu ve insan gelişiminde düşünülenin tam aksine etkin olduğu belirlendi. Metabolizmadaki bor, kalsiyum, magnezyum ve fosfor dengesini ayarlamakta olup sağlıklı kemiklerin oluşumuna, kasların ve beyin fonksiyonlarının gelişimine yardım eder.

Osteoporoz tedavilerinde, alerjik hastalıklarda, psikiyatride, kemik gelişiminde ve artiritte, menopoz tedavisinde bor aktif olarak kullanılmaktadır. Ayrıca kesinleşmiş bir tedavi olmamakla birlikte Bor Nötron Yakalama Tedavisi (BNCT) ile sağlıklı hücrelere zarar vermeden kanserli hücrelerin imha edilmesinde görev alan bor elementi, kanser tedavisinde yeni bir umut olmuştur.

Besinlerin yanı sıra kullandığımız deterjan ve kozmetik ürünler ile de bor, günlük yaşamımızda iç içe olduğumuz bir elementtir. Farklı formüllerde (sodyum perborat vs.) deterjan sanayinde kullanılan bor, ev temizliğinde, kişisel bakım ürünlerinde ve endüstriyel alanda ağartıcı ve bakterilere karşı koruyucu olarak karşımıza çıkmaktadır. Kozmetik sektöründe ürüne kazandırdığı yumuşaklık, yapışkanlık ve dayanıklılık özellikleri sebebi ile tercih edilen bir elementtir [23].

2.4.12. Çimento

Bir bor minerali olan kolemanit, %8 oranında çimento üretiminde kullanılarak klinker pişirme sıcaklığını düşürmekte ve çimentonun özelliklerini iyileştirmektedir. Borlu çimento;

mukavemet, su ve gaz geçirgenliği, hidrasyon ısısı gibi parametreler açısından portland çimentosuna göre daha iyi özellikler sergilemektedir. Hidrasyon ısısının düşük olması özellikle kütle betonlarında soğutma ihtiyacını önemli oranda azaltmaktadır.

Çimento üretiminde kolemanit kullanımı ayrıca, atmosfere salınan karbon dioksit miktarını % 25-30 oranında düşürmektedir. Borlu çimento üretimi, Kyoto protokolünün getirdiği sorumluluklar çerçevesinde sektör için can simidi olabilecek potansiyeli taşımaktadır [23].

2.5. Dünya Bor Sektörünün Görünümü

2.5.1. Dünya bor rezervleri



Şekil 2.11 Dünya bor rezervleri

Dünyadaki önemli bor yatakları Türkiye, Rusya ve A.B.D’de olup dünya ticari bor rezervleri 4 bölgede toplanmaktadır.

- ABD Kaliforniya Eyaletinin güneyinde yer alan “Mojave Çölü”
- Güney Amerika da yer alan “And Kemer”
- Türkiye’nin de yer aldığı “Güney-Orta Asya Orojenik Kemer”
- Doğu Rusya

Türkiye dışında diğer önemli bor rezervlerinin bulunduğu bor yataklarının rezerv dağılımı farklı kaynaklardan alınan bilgilere göre şöyledir;

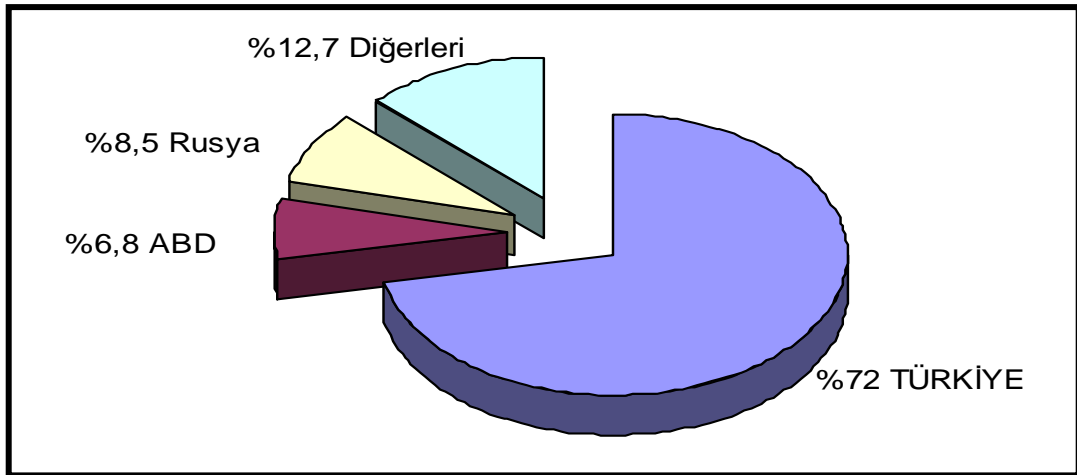
Rio Tinto firmasının 2009 yılı faaliyet raporunda ifade edildiğine göre, Kuzey Amerika'da RT Borax tarafından açık ocak işletmeciliği yöntemi ile işletilen Boron (Kramer) yataklarında toplam rezerv B_2O_3 bazında 24,6 milyon ton olarak verilmektedir. Tinkal tenörü %25,3-28 B_2O_3 , kernit tenörü ise %32 B_2O_3 'tür. Ayrıca, RT Borax işletme hakkını 2005 yılında aldığı Sırbistan'da bulunan Jadar bor havzasının tahmini rezervi B_2O_3 bazında 16,2 milyon tondur. Şu ana kadar söz konusu sahada üretim yapılmamış fakat Rio-Tinto 2015 yılında bu yatakta üretime başlamayı planladığını belirtmiştir. Fort Cady Minerals tarafından çözültü madenciliği yöntemi ile işletilen Fort Cady Bor Yatağı Mojave çölünde yer almakta olup düşük tenörlü ve derinde olması nedeniyle (410 metre) çıkarılması, işlenmesi zor ve maliyeti de yüksektir. Bu yatakta şu anda üretim yapılmamaktadır. American Borate Company (ABC) tarafından yer altı ocak işletmeciliği yöntemi ile işletilen Death Valley Bor Yatakları kolemanit, üleksit ve proterit içerir. Bu yatakta şu anda üretim yapılmamaktadır. Güney Amerika ülkelerindeki bor yataklarının en önemli özelliği genelde çok geniş alanlara küçük rezervler halinde yayılmasıdır. Diğer önemli bir özellik ise; bu yatakların And dağlarının ortalama 4.000 metrenin üzerindeki yüksek bölgelerinde yer alması ve çalışma mevsiminin kısa olmasıdır. Ayrıca, bu madenlerin genelde tenörleri düşüktür. Güney Amerika rezervlerinin büyük bir bölümünü üleksit (sodyum kalsiyum borat bazdan) oluşturmaktadır. Tincalayu (Arjantin-2007) 300 bin ton B_2O_3 bazında tinkal ve kernit rezervine, sahiptir. Şili'de deniz seviyesinden 4.050 m. yükseklikte bulunan Salar de Surire bor cevheri yatağı 1,5 milyar ton tüvönan (B_2O_3 bazında 30 milyon ton) rezervi ile dünyanın en büyük üleksit yataklarından biridir. Kuzey Şili'de SQM Salar tarafından işletilen Salar de Carcote ve Salar de Ascotan 7 milyon ton B_2O_3 bazında üleksit rezervine sahiptir. Peru'daki Laguna Salinas yatağı %25-27 B_2O_3 tenörlü 10 milyon ton tüvönan bor cevheri rezervine sahiptir [24].

Asya ülkelerindeki bor rezervleri genelde magnezyum borat (Askarit) ve sınırlı bölgelerde tinkal ve borosilikattan oluşur. Bu cevherler, genelde düşük tenörlü olup rafine ürün üretiminde teknolojik zorlukları olan yapıdadır. Askarit cevheri özellikle Çin ve Kazakistan da bulunmakta olup ortalama B_2O_3 tenörü % 8-10'dur. Çin'de doğal bor yataklarının geniş olmasına rağmen, yatakların %90'dan fazlasının tenörü %12 B_2O_3 'ün altındadır. Doğal bor üretiminin büyük bir bölümü Çin'in kuzeydoğu bölgesindeki askarit yataklarından gerçekleştirilmektedir. Bu rezervler azalmaktadır ve 2012 yılında tükenebilecektir. Qinghai (Çin) bor yatakları 4.000 mt. yükseklikte bulduklarından ve birbiriyle ilişkili mineral grupları içerdiklerinden (bor, lityum ve potasyum) Güney Amerika da yer alan bor yataklarına benzemektedirler. Rusya'nın en önemli bor yatağı, dünyada bilinen 3. önemli datolit bor yataklarından biri olan Dalnegorsk (Rusya) yatağı olup ortalama B_2O_3 tenörü % 9-12' dir [24].

Çizelge 2.5 Dünya Bor Rezervleri [25]

ÜLKELER	TOPLAM REZERV (Bin ton B ₂ O ₃)	DAĞILIM (%)
TÜRKİYE	866.000	72
A.B.D	80.000	7
RUSYA	100.000	8
ÇİN	47.000	4
ARJANTİN	9.000	1
BOLİVYA	19.000	2
ŞİLİ	41.000	3
PERU	22.000	2
KAZAKİSTAN	-	-
SİRBİSTAN	16.200	1
İRAN	1.000	0
TOPLAM	1.201.200	100

Sonuç olarak, Dünya toplam bor rezervi sıralamasında Türkiye %72'lik pay ile ilk sıradadır. Dünya toplam bor rezervi ve bugünkü tüketim değerleri dikkate alındığında, dünyada çok uzun yıllar bor cevheri sıkıntısı yaşanmayacağı görülmektedir.

**Şekil 2.12** Dünya Bor Rezervleri

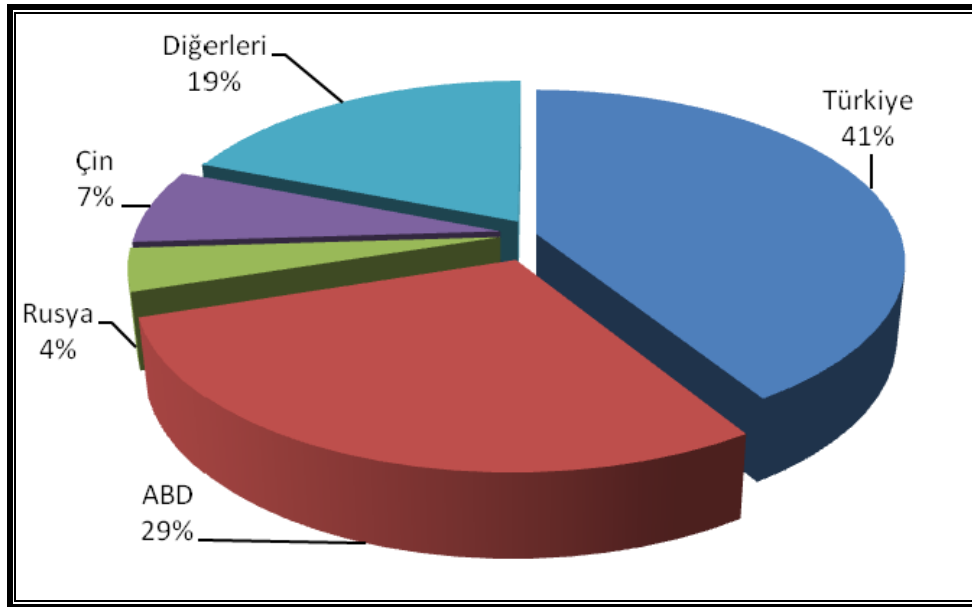
2.5.2. Dünya bor üretim kapasiteleri

Dünya bor üretim kapasitesinin 2009 yılında bir önceki yıla oranla bir miktar artarak 2,2 milyon ton B_2O_3 (4,8 milyon ton) seviyelerine ulaştığı tahmin edilmektedir.

Çizelge 2.6 Dünya Bor üretim Kapasiteleri [19].

ÜLKELER	KURULU KAPASİTE (Bin Ton)
TÜRKİYE	1700
A.B.D.	1.560
ARJANTİN	196
BOLİVYA	78
PERU	75
ŞİLİ	446
ÇİN	545
RUSYA	151
DÜNYA TOPLAMI	4.774

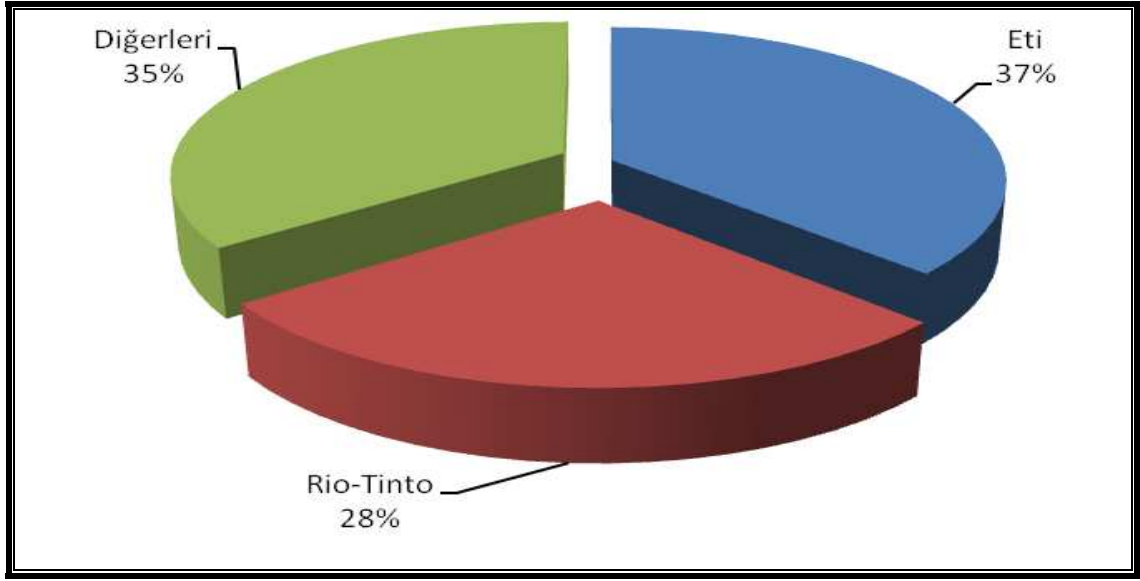
Bor üretiminde, yaklaşık olarak Avrupa (Türkiye) %41 pay ile birinci sırada yer alırken, bunu Kuzey Amerika (ABD) %29, Güney Amerika (Şili, Arjantin, Peru ve Bolivya) %18 ve Asya (Rusya, Çin ve Hindistan) %12 payla takip etmiştir [26].



Şekil 2.13 Dünya Bor Üretimimin Ükelere Göre Dağılımı(brüt bazda %) [19].

2.5.3. Dünya bor sektörü pazar durumu

Bor pazarı genel olarak düşük büyüme oranına sahip olup daha büyük büyüme oranları ancak genel ekonomik büyüme paralelinde olabilmektedir. 2003 yılından itibaren Çin öncelikli olmak üzere Uzak Doğu ülkelerinde cam sektöründeki üretim artışı bor tüketiminin artmasına neden olmuştur. Mevcut istatistikî bilgiler önümüzdeki yıllarda, LCD alt tabaka cam ve solar tüp sektöründeki gelişmelere paralel olarak başta borosilikat camlar olmak üzere bu sektördeki gelişmelerin devam edeceğini ve Uzak Doğu bor pazarının büyüme sürdüreceğini göstermektedir. Dünya ekonomisinin genel büyüme eğilimi paralelinde 2002 yılından bu yana artış eğiliminde olan bor ürünleri talebi ekonomik kriz nedeniyle ciddi bir azalma göstermiştir. Bor ürünlerine olan talep 2008 yılının son ve 2009 yılının ilk iki çeyreğinde en düşük seviyelerine ulaşmış ve 2009 yılının ikinci yarısında genel ekonomik düzelmeye doğrultusunda iyileşme eğilimine girmiştir. 2007 yılının ikinci yarısından itibaren en büyük bor pazarlarından olan ABD konut sektöründe görülen kriz, ABD'nin en önemli bor tüketim alanlarından olan cam yünü gibi inşaat ürünleri üretimini olumsuz etkilemiştir. Ayrıca, Dünyanın en büyük ekonomisi olan ABD ekonomisinde ve diğer gelişmiş ekonomilerde yaşanan küçülme daralan ihracat talebi nedeniyle birçok ülkenin ekonomisini, dolayısı ile bor tüketimini de olumsuz yönde etkilemiştir. Dünya bor tüketimi genel olarak dünya ekonomik büyümesi doğrultusunda bir seyir izlerken 2009 yılında bor tüketimindeki daralma dünya ekonomisindeki daralmanın çok üzerinde gerçekleşmiştir. Bu da ekonomik krizin, bor tüketiminin yaygın olduğu bölgeler ile inşaat ve otomobil gibi bor tüketimi açısından önemli olan sektörlerde çok daha yoğun yaşanmış olması ile açıklanabilir. Bu dönemde genel olarak bor tüketimi açısından önemli olan bütün bölgesel pazarlarda yüksek oranlarda talep daralması yaşanmıştır. Ekonomik kriz en fazla gelişmiş ekonomileri etkilemiş ve bu ekonomilerde büyüme negatif, yani küçülme olmuştur. Bor tüketimi açısından geleneksel pazarlar olan gelişmiş ekonomilerin yer aldığı bölgesel pazarlardan Batı ve Güney Avrupa'da bor ürünleri talebi yaklaşık %37, Kuzey Avrupa'da %14 civarında ve Kuzey Amerika'da yaklaşık %33 azalmıştır. Dünya bor tüketiminin 2009 yılında bir önceki yıla göre %26,3 azalarak 2,9 milyon tona gerilediği tahmin edilmektedir. Dünya bor talebinin yaklaşık %37'sinin Eti Maden, %28'inin RT Borax, %35'inin de diğer üreticiler tarafından karşılandığı tahmin edilmektedir [26].



Şekil 2.14 Dünya Bor Pazar Payı Dağılımı (miktar bazında) [19].

2.6. Türkiye’de Bor Sektörünün Görünümü

2.6.1. Türkiye bor rezervleri



Şekil 2.15 Türkiye Bor Rezervleri

Türkiye’de bilinen bor yatakları özellikle Kırka/Eskişehir, Bigadiç/Balıkesir, Kestelek/Bursa ve Emet/Kütahya’da bulunmaktadır. Türkiye’de rezerv açısından en çok bulunan bor cevherleri tinkal ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ve kolemanit ($2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)tir. Türkiye’de önemli tinkal yatakları Kırka’da kolemanit yatakları ise Emet ve Bigadiç civarında bulunmaktadır. Bunlara ilaveten, Bigadiç’te az miktarda üleksit rezervi mevcut olup Kestelek’te zaman zaman üleksit yan ürün olarak elde edilmektedir.



Şekil 2.16 Emet açık ocaklarından bir görüntü



Şekil 2.17 Bigadiç Simav açık ocağı görüntüsü

Rezerv miktarları mineral bazında aşağıda verilmektedir.

Çizelge 2.7 Eti Maden Mineral Bazında Rezerv Miktarları

CEVHER	TOPLAM (Milyon Ton)	PAY (%)
KOLEMANİT	2.257	74
ÜLEKSİT	47	2
TİNKAL	739	24
TOPLAM	3.043	100

2.6.2. Türkiye bor kimyasalları ve ürün kapasiteleri

Çizelge 2.8 Türkiye bor kimyasalları ve kapasiteleri

Ürünler	Bin ton /yıl
Boraks dekahidrat (Bandırma)	115
Borik asit (Bandırma)	95
Borik asit (Emet)	120
Sodyum perborat (Bandırma)	35
Bor oksit (Bandırma)	2
Boraks pentahidrat (Kırka)	600
Kalsine tinkal (Kırka)	5
Öğütülmüş kolemanit (Bigadiç)	300
Susuz boraks (Bigadiç)	5
Toplam	1.277

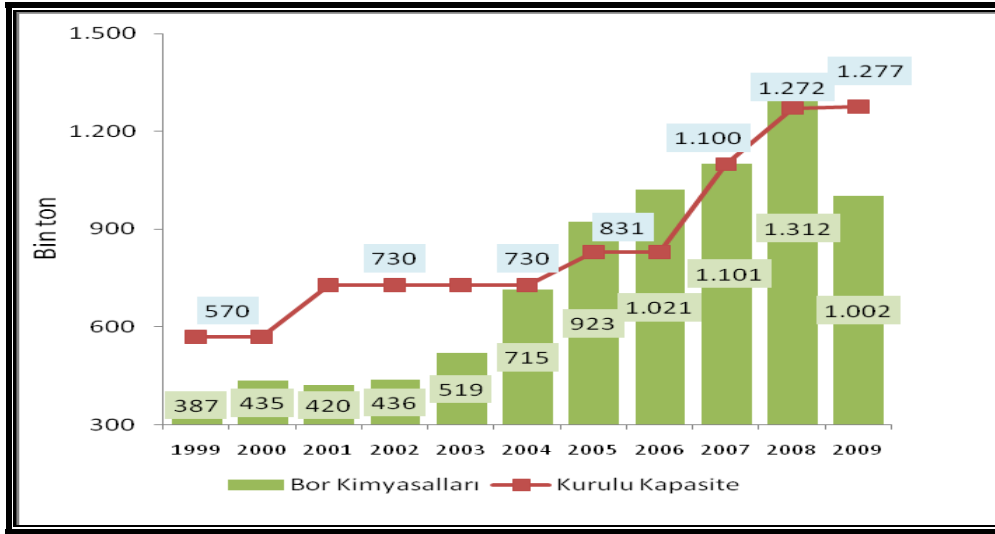
Mevcut durumda, Eti Maden'in yıllık toplam konsantre bor kapasitesi 2.450.000 ton ve bor kimyasalları ve eşdeğeri ürünler kapasitesi 1.277.000 ton/yıl'dır. Ancak üretilen konsantre borun büyük bir kısmı bor kimyasalları üretiminde girdi olarak kullanılmaktadır. 2009 yılında bor kimyasalları ve eşdeğeri ürün kapasitelerinde artış sağlayacak yeni ve tevsii yatırımlara devam edilmektedir. Devam eden ve yeni yatırımların faaliyete geçmesi ile bor kimyasalları ve eşdeğeri ürün üretim kapasitesinin 2013 yılında 2,158 milyon ton/yıl değerine ulaşması hedeflenmektedir [26].

Eti Maden, katma değeri yüksek bor kimyasalları üretilip satmayı temel politika olarak belirlemiştir. Bu politikaya uygun olarak gerçekleştirilen uygulamalar neticesinde bor ihracatımızda konsantre ürünlerdeki pay azalırken, katma değeri yüksek olan bor kimyasalları ve eşdeğeri ürünlerin payı sürekli artmaktadır. Eti Maden'in 1998 yılında toplam satışının

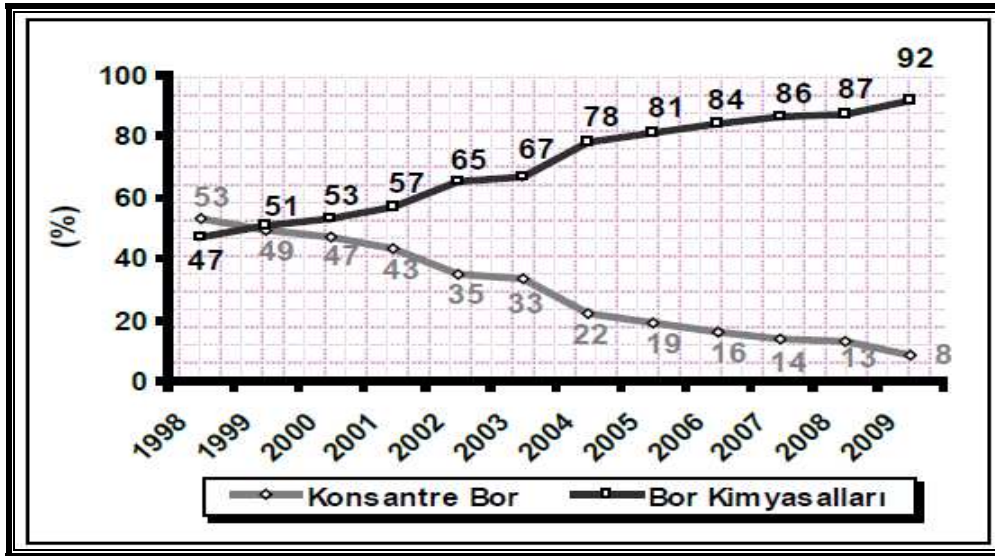
%53'ü konsantre bor satışından ve %47'si de bor kimyasallarından oluşurken, 2009 yılında ise toplam satış içerisindeki katma değeri yüksek bor kimyasallarının payı %92'dir [26].

2.6.3. Eti maden bor ürünleri üretimi

Eti Maden, 2009 yılında bor kimyasalları ve eşdeğeri ürün üretiminde 2002 yılına göre %130 artışla 1,002 milyon ton bor kimyasalları ve eşdeğeri ürün üretim değerine ulaşmıştır [26].



Şekil 2.18 Bor kimyasalları ve eşdeğeri ürün kurulu kapasite ve üretimler [26].



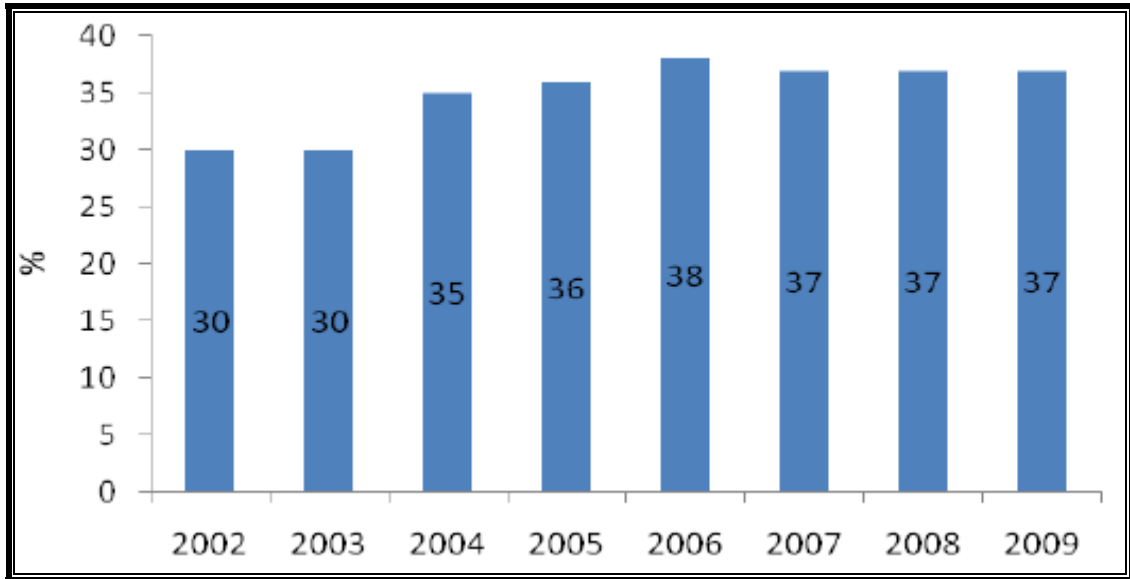
Şekil 2.19 Katma değeri yüksek bor ürünleri ve konsantre bor satışlarının yıllara göre değişimi

[26].

Eti Maden, katma değeri yüksek bor kimyasalları üretip satmayı temel politika olarak belirlemiştir. Bu politikaya uygun olarak gerçekleştirilen uygulamalar neticesinde bor ihracatımızda konsantre ürünlerdeki pay azalırken, katma değeri yüksek olan bor kimyasalları ve eşdeğeri ürünlerin payı sürekli artmaktadır. Eti Maden'in 1998 yılında toplam satışının %53'ü konsantre bor satışından ve %47'si de bor kimyasallarından oluşurken, 2009 yılında ise toplam satış içerisindeki katma değeri yüksek bor kimyasallarının payı %92'dir [26].

2.6.4. Eti madenin dünya bor sektörü içindeki yeri

Dünya bor pazarındaki dağılım itibariyle değerlendirme yapıldığında 1980'li yılların ortalarında % 25 olan ülkemizin miktar bazındaki pazar payı 2009 yılında %37 olarak gerçekleşmiştir. Dünya bor pazarında Eti Maden ve RT Borax talebin yaklaşık %65-70'ini karşılarken yıllar itibariyle pazara giren ve kapasitelerini artıran Rusya, Çin, Şili ve Arjantin gibi ülkeler de bor pazarından pay almaya başlamıştır. 2009 yılında Eti Maden ve RT Borax'ın talebin %65'ini (yaklaşık %37 Eti Maden, %28 RT Borax) karşıladığı tahmin edilmektedir. Öte yandan Eti Maden 2009 yılında da 2005 yılında yakaladığı dünya bor sektöründeki liderliğini korumuştur.

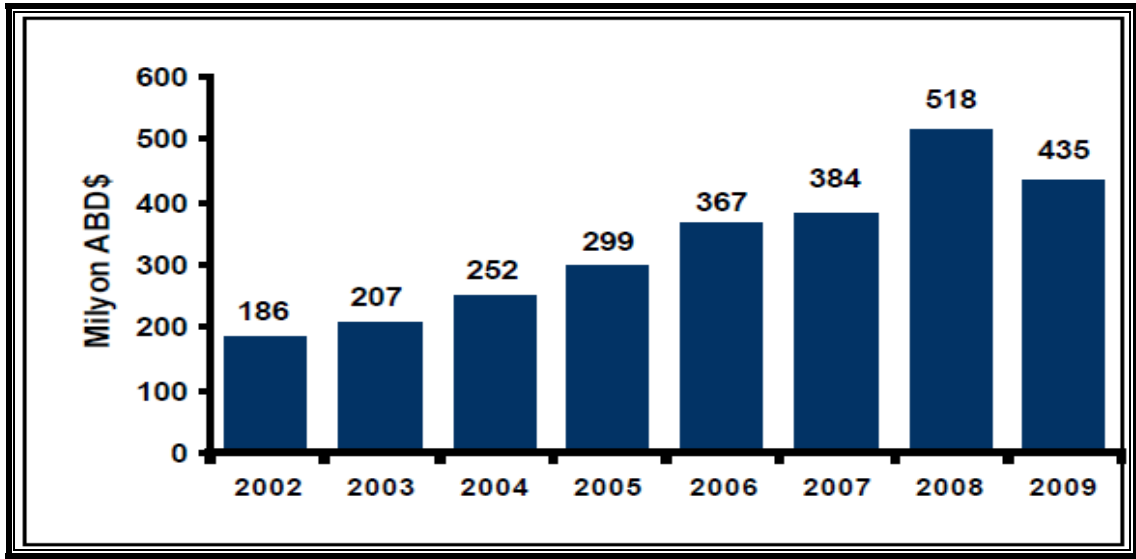


Şekil 2.20 Eti Maden'in Yıllar İtibariyle Dünya Bor Pazarındaki Payı [19]

Eti maden 2005 yılında yakaladığı dünya bor sektöründeki liderliğini hala devam ettirmektedir [26].

2.6.5. Dış ticaret

Türkiye, dünyanın en büyük ve en iyi kalitede bor rezervlerine sahip olan ve buna paralel olarak dünyada en yüksek bor üretimi gerçekleştiren ülkedir. İç piyasada bor talebinin tamamı karşılanmaktadır. Dünya bor talebinin de önemli bir kısmı Eti Maden tarafından sağlanmaktadır. Eti Maden'in 2009 yılı toplam satış gelirlerinin yaklaşık %96'sı yurt dışı satış gelirlerinden oluşmaktadır. Eti Maden'in ihraç ettiği başlıca bor ürünleri; konsantre kolemanit, konsantre üleksit, boraks pentahidrat, boraks dekahidrat, borik asit, kalsine tinkal, susuz boraks, bor oksit ve öğütülmüş kolemanittir. Bor kimyasalları ihracatında en yüksek paya Kırka'da üretilen ve ticari adı Etibor-48 olan Boraks Pentahidrat sahiptir. İkinci sırada ise borik asit gelmektedir. Eti Maden'in bor satışları 2009 yılında bir önceki yıla göre toplam ürün bazında %26 azalış göstermiş ve 1,1 milyon ton olarak gerçekleşmiştir. Yine 2009 yılında Eti Maden'in bor satışları bir önceki yıla göre değer bazında %16 azalış göstererek 451 milyon ABD\$ olmuştur [26].



Şekil 2.21 Eti maden konsantre bor, bor kimyasalları ve eşdeğeri ürün ihracatı (değer olarak)

[18].



Şekil 2.22 Türkiye'nin toplam bor geliri [19]

2.7. Türkiye Bor Endüstrisi



Şekil 2.23 Türkiye bor endüstri kuruluşları

Etü Maden bünyesinde bulunan 5 İşletme Müdürlüğünde Konsantre kolemanit/üleksit, bor kimyasalları ve eşdeğeri ürünler (boraks pentahidrat, boraks dekahidrat, borik asit, bor oksit, kalsine tinkal, susuz boraks ve öğütülmüş kolemanit) üretmek için iç ve dış piyasalara sunmaktadır. Satılık konsantre bor üretiminin tamamı Emet, Bigadiç ve Kestelek'te yapılmaktadır. Bor kimyasalları ve eşdeğeri ürünlerin üretimi ise çoğunlukla Kırka'da olmak üzere Bandırma ve Emet'te yapılmaktadır. Satılık konsantre borlarda en fazla üretim payına kolemanit; bor kimyasallarında ise boraks pentahidrat ve borik asit sahiptir. 1998 yılından itibaren öğütülmüş

kolemanit, 2006 yılından itibaren bor oksit, 2008 yılından itibaren de kalsine tinkal ve susuz boraks üretimine başlanmıştır. 2009 yılında Zirai bor üretim tesisi tamamlanmıştır. [19]

2.7.1. Emet Bor İşletme Müdürlüğü

Tesisler Emet İlçesinin 4 km kuzeyindeki Espey ve 12 km güneyindeki Hisarcık İlçesinde kurulmuş olup, Kütahya'ya 100 km mesafededir.



Şekil 2.24 Emet bor işletmesi

Türkiye bor mineralleri açısından önemli bir rezervi olan Kütahya-Emet yatağı 1956 yılında MTA Jeoloğu Dr.Gawlik tarafından bulunmuştur. 12.08.1958 tarihinde bölgedeki bor sahaları MTA tarafından Etibank'a devredilmiştir. 1957'den 1979'a kadar bölgede özel sektör tarafından üretim yapılmıştır. MTA tarafından Etibank'a devredilen sahalar; güneyde Hisarcık'a 4 km mesafedeki Hamamköy ile kuzeyde Emet'e 3.5 km mesafedeki Espey bölgesini içine almaktadır [18].

Espey bölgesinde 1969 yılından itibaren üretim yapılan olan yeraltı ocağı, 1990 yılında açık işletmeye dönüştürülmüştür. 1973 yılında Hisarcık ve 1997 yılında ise Espey Konsantratörü devreye alınmıştır [18].

Hisarcık ve Espey Açık Ocaklarından üretilen cevher yine buralardaki konsantratörlerde zenginleştirilerek satışa hazır hale getirilmektedir. Hisarcık konsantratörü tüvenan cevher işleme kapasitesi 9.000.000 ton/yıl ve konsantre cevher üretim kapasitesi ise 450.000 ton/yıl'dır. Espey konsantratörü cevher işleme kapasitesi 300.000 ton/yıl ve konsantre kolemanit elde etme kapasitesi ise 120.000 ton/yıl'dır.

Emet bölgesinde yapılan kolemanit üretimi iki adet açık işletmeden (Espey ve Hisarcık) yapılmaktadır. İşletmede basamak genişliği 12 m, basamak yüksekliği 10 m, genel şev açısı 45° ve basamak şev açısı 80° olarak seçilmiştir.

Üretilen tüvenan cevheri zenginleştirmek amacı ile açık işletmenin bulunduğu Hisarcık bölgesine kurulan konsantratörde yapılan başlıca işlemler kırma, kalsifikasyon ve yıkamadan oluşmaktadır. Hisarcık'daki açık işletmeden elde edilen tüvenan tenörü yaklaşık % 29 B_2O_3 olup, Konsantrator Tesisi çıkış tenörü % 41 dolayında gerçekleşmektedir [18].

Emet bölgesinde yapılan kolemanit üretimi iki adet açık işletmeden (Espey ve Hisarcık Açık Ocakları) yapılmaktadır. Ocaktan çıkarılan cevherler konsantratör tesislerinde zenginleştirildikten sonra bir bölümü konsantre ürün olarak satılmakta diğer bölümü ise İşletme bünyesindeki tesiste borik asit üretiminde kullanılmaktadır [3].

Ürünleri:

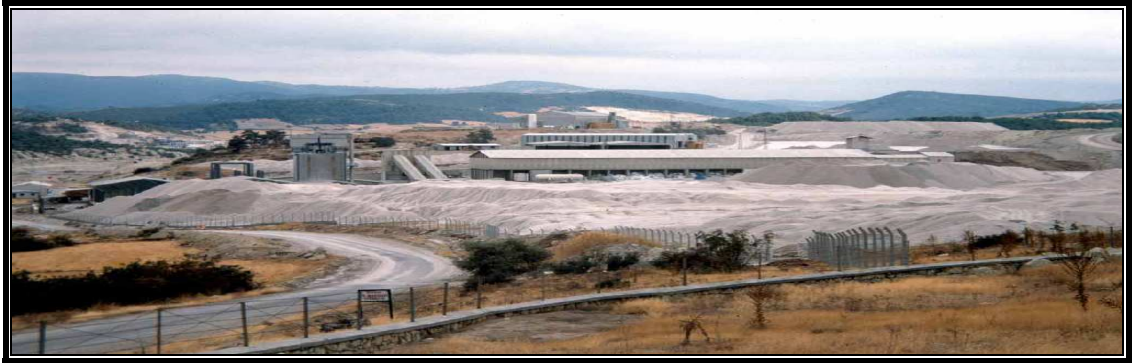
Hisarcık Kolemanit ($2CaO.3B_2O_3.5H_2O$)

Espey Kolemanit ($2CaO.3B_2O_3.5H_2O$)

Borik Asit ($B(OH)_3$)

2.7.2. Bigadiç Bor İşletme Müdürlüğü

Bigadiç ilçesinin 12 km kuzeydoğusundaki Osmanca köyü hudutları içinde kurulmuş olan İşletmede, kolemanit ve üleksit konsantreleri üretilmektedir.



Şekil 2.25 Bigadiç bor işletmesi

Yöredeki Bor yataklarının bulunuşu, 1950 yılında Muharrem Girgin isimli amatör madencinin Çamköy yakınlarında topladığı örneklerin Dr H. Yakal tarafından Kolemanit olduğunun tespiti ile olmuştur. Özel sektör tarafından işletilmekte olan maden ocakları, Fransız Şirketin saha sınır anlaşmazlığından dolayı Bakanlar Kurulu Kararı ile 13.02.1976 tarihinde şimdi Tülü Açık İşletmesinin bulunduğu sahanın Etibank'a verilmesi ile Etibank bölgede faaliyetlere başlamıştır [18].

Konsantratör Tesisi: Bigadiç'teki mevcut zenginleştirme tesisinin kapasitesi 600.000 ton/yıl tüvenan cevher işleme ve 400.000 ton/yıl konsantre cevher üretme kapasitesine sahiptir. Tesiste yapılan zenginleştirme; cevheri su ile yıkayarak kil minerallerinden ayırma ve ardından da sınıflandırma işleminden ibaret olup üç ayrı boyutta konsantre ürün elde edilmektedir. Tesise beslenen ortalama tüvenan cevher tenörü % 30-32 B_2O_3 olup, elde edilen kaba konsantre tenörü % 42 B_2O_3 , ince konsantre tenörü % 36 B_2O_3 ve ara ürün tenörü % 29 B_2O_3 civarında gerçekleşmektedir. Artık ince ürün ise % 16 B_2O_3 içermektedir. Tüvenanın üleksit olması halinde ise % 30 B_2O_3 'lük cevherden elde edilen kaba konsantrenin tenörü % 38 B_2O_3 , ince konsantre tenörü ise % 26 B_2O_3 olarak gerçekleşmektedir [18].

Kırma-Harmanlama Tesisi: Konsantratör tesisi tevsi'nin devamı olup, konsantre ürünün homojen karışımının sağlanması ve -25 mm ebadında kırılabilmesi için tek vardiyada 160.000 ton/yıl kapasiteli olarak dizayn edilmiştir [18].

Ham Bor Öğütme Tesisi : -25 mm konsantre kolemanit ve üleksit cevherlerinden bir kısmının -45 mikrona öğütülerek satılması için 30.000 ton/yıl kapasiteli olarak kurulmuş ve Haziran 1998'de üretime başlamıştır [18].

1998 yılı üretim faaliyetleri neticesinde, kapalı ocaklardan 86.796 ton tüvenan kolemanit, 26.242 ton tüvenan üleksit olmak üzere toplam 113.038 ton, açık ocaklarda ise 176.000 ton tüvenan kolemanit ve 307.500 ton tüvenan üleksit olmak üzere toplam 438.500 ton, işletme genelinde ise 262.796 ton tüvenan kolemanit, 333.742 ton tüvenan üleksit olmak üzere toplam 596.538 ton tüvenan cevher üretimi gerçekleştirilmiştir. 1.yıkama neticesinde % 37.68 B_2O_3 tenörlü 185.500 ton konsantre kolemanit ve % 37.14 B_2O_3 tenörlü 220.000 ton üleksit elde edilmiştir [18].

2005 yılı itibarıyla, Bigadiç'te üç adet açık (Tülü, Acep ve Simav) ocak mevcuttur. Ocaktan çıkarılan cevherler konsantratör tesisinde zenginleştirildikten sonra bir bölümü konsantre ürün olarak satılmakta diğer bölümü ise öğütülmüş kolemanit ve rafine bor ürünleri üretiminde kullanılmaktadır [3].

Ürünler

a) Konsantre Bigadiç Kolemanit ($2CaO.3B_2O_3.5H_2O$)

3-125 mm Kolemanit Konsantresi

25-125 mm Kolemanit Konsantresi

3-25 mm Kolemanit Konsantresi

0,2-3 mm Kolemanit Konsantresi

b) Konsantre Bigadiç Üleksit ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$)

3-125 mm Üleksit Konsantresi

0,2-3 mm Üleksit konsantresi

c) Öğütülmüş Bigadiç Kolemanit (-75 mikron)

d) Öğütülmüş Bigadiç Üleksit (-75 mikron)

2.7.3. Kırka Bor İşletme Müdürlüğü



Müessesenin kuruluş amacı; ülkemizin yeraltı zenginlikleri içerisinde önemli bir yeri olan bor cevherlerini aramak, işletmek, zenginleştirmek ve bunlardan kimyasal işleme bor bileşiklerini üretmektir. Dünyanın en büyük Boraks yatağı ve rezervinin önemli bir bölümünü oluşturan Kırka Sarıkaya Boraks yatağı, 1950-1960 yılları arasında Türk vatandaşları tarafından arama ruhsatı alınarak, yapılan aramalar neticesinde bulunmuştur. 1962 yılında tüm ruhsatlar Türkiye'deki Boraks yataklarına sahip olan, İngiliz Boraks Consolidated Ltd. Şirketinin eline geçmiştir. Kırka Sodyum Tuzu yataklarını ele geçiren Türk Borax adı altındaki İngiliz şirketinin, saha devri işlemlerinde kanuni noksanlıkların bulunmasından dolayı ruhsatları, iptal edilmiş, imtiyazları düşen Kırka Sodyum Tuzu yataklarından üç tanesinin işletme imtiyazı, 1968 yılından itibaren çeşitli tarihlerde Etibank'ın uhdesine geçirilmiştir [18].

1968 yılında M.T.A. tarafından yapılan arama sondajlarından, Kırka Sodyum Tuzu cevherinin Kalifornia'da bulunan Tinkal-Razorit-Kernit cevherinin benzeri olduğu saptanmıştır. Dünya piyasasında aranmakta olan bu tip bor minerallerinin Kırka'daki zengin yataklarını işletmek üzere, gerekli proje çalışmalarına 1969 yılında başlanmış ve 1970 yılında da tesislerin kurulması safhasına geçilmiştir. 1970 yılında şantiye teşkilatı ile başlanılan kuruluş 1972 yılında Konsantratörün devreye alınması ile tesis statüsüne kavuşmuş, Konsantratörün devreye alınması

ile birlikte 1975 yılında işletme statüsünde faaliyet göstermeye başlamıştır. 1979 yılına kadar çeşitli kişilerce üretim yapılmıştır [18].

Kırka bölgesinde bulunan doğal boraks (Tinkal) açık işletme yöntemiyle üretilmektedir. Üzerindeki örtü tabakası delme, patlatma ve ekskavatörlerle kaldırılmakta cevher yine delme ve patlatma ile gevşetildikten sonra kamyonlarla konsantrator tesisine nakledilmektedir. Yılda ortalama 1.150.000 ton tüvenan cevher işleme ve % 32-33 B₂O₃ tenörlü 800.000 ton/yıl konsantre tinkal üretim kapasitesine sahip Konsantratör tesisinde, cevher 40 cm'lik ızgaralardan geçirilerek önce 10 cm'ye sonra 2.5 cm'ye kırılarak 10.000 ton kapasiteli ara stok binasında stoklanmaktadır. Ara stok binasından düzenli olarak alınan malzeme, 6 mm'lik kuru elekte elenir. 6 mm boyutunun altındakiler %65 katı/sıvı pülp haline getirilerek içerisinde bulunan yabancı madde ve killerin eritilerek yıkınması için yıkama hücrelerine verilir. Buradan çıkan malzeme +1 mm'lik sulu elekten geçirilerek elek üstü santrifuj su arındırıcılardan geçirilerek stoklanır. 6 mm'lik malzeme üzerindeki malzeme tesislerdeki merdaneli ve paletli kırıcılarda kırılarak aynı işlemlerden geçirilir. Ortalama % 25-26 B₂O₃ tenörlü tinkal cevheri şoklu ve çeneli kırıcılar vasıtasıyla 25 mm boyutuna indirgenir ve stoklandıktan sonra yıkama ünitesine gönderilir. Aşındırıcı yıkama hücrelerinden geçerken killerden ayrılan tinkal daha sonra elekler, hidrosiklonlar ve klasifikatörler vasıtasıyla sınıflandırılır ve en son santrifüjle % 8 nem oranına indirgenerek yaklaşık % 32.5 B₂O₃ tenörlü konsantre tinkal elde edilir. İşletmede tek kademede boraks penta üretimi için çalışmalar devam etmektedir [18].

Dünyanın en büyük tinkal rezervine sahip maden ocağından açık işletme yöntemi ile üretilen tinkal cevheri, konsantre tinkal haline dönüştürüldükten sonra tamamına yakını işletme bünyesindeki bor türevleri tesislerine beslenerek boraks pentahidrat üretilmektedir. Ayrıca Tek Kademede Penta üretim tesisinde de tüvenan tinkal beslenerek elde edilen çözelti ile boraks pentahidrat üretilmektedir. Bir kısım tinkal (Tüvenan/Konsantre) ise Bandırma'da boraks deka ve boraks pentahidrat üretiminde kullanılmaktadır [3].

Ürünler

Tinkal (Na₂B₄O₇.10H₂O)

Etibor-48 (Boraks Pentahidrat) (Na₂B₄O₇.5H₂O)

Etibor-68 (Susuz Boraks) (Na₂B₄O₇)

Kalsine Tinkal (Sıkıştırılmış)

2.7.4. Kestelek Bor Başmühendisliği

Kestelek Bor İşletme Müdürlüğü üretim tesisleri, Mustafakemalpaşa ilçesinin güneydoğusunda, 23 km mesafedeki Kestelek'te kurulmuş olup, Bandırma'ya 83 km mesafededir. Kestelek'te yalnızca kolemanit minerali, bir adet açık ocaktan üretilmektedir. Bu ocaktan üretilen kolemanit cevheri, konsantratör tesisinde zenginleştirme işlemine tabi tutularak kolemanit konsantresi ve konsantre ürün üretiminde kullanılmaktadır [19].

Ürünleri:

Kestelek Kolemanit ($2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) [19].

2.7.5. Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletme Müdürlüğü



Bor madenlerini ve Bor rafinasyon tesislerini işletmek üzere kurulmuştur. Balıkesir iline bağlı Bandırma İlçesindedir. Boraks, Asitborik, Sodyum Perborat Fabrikaları ve Yardımcı Üniteleri Bandırma Balıkesir yolu üzerinde ilçe merkezine 4km mesafede 677.750 m^2 'lik bir alanda bulunmaktadır. Sülfürik asit Fabrikası Bandırma-Erdek karayolu üzerinde şehir merkezine 6 km. mesafede ve yardımcı üniteleriyle birlikte 247.350 m^2 'lik bir alanda kurulmuştur [19].

Ürünleri:

Boraks Dekahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)

Boraks Pentahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

Borik Asit (H_3BO_3)

Boron Oksit (B_2O_3)

Etidot-67 ($\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)

Sodyum Perborat

Tetrahidrat ($\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)

Monohidrat ($\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

Sülfürik Asit (Teknik-Saf)

Kalsine Pirit (Toz) [20]

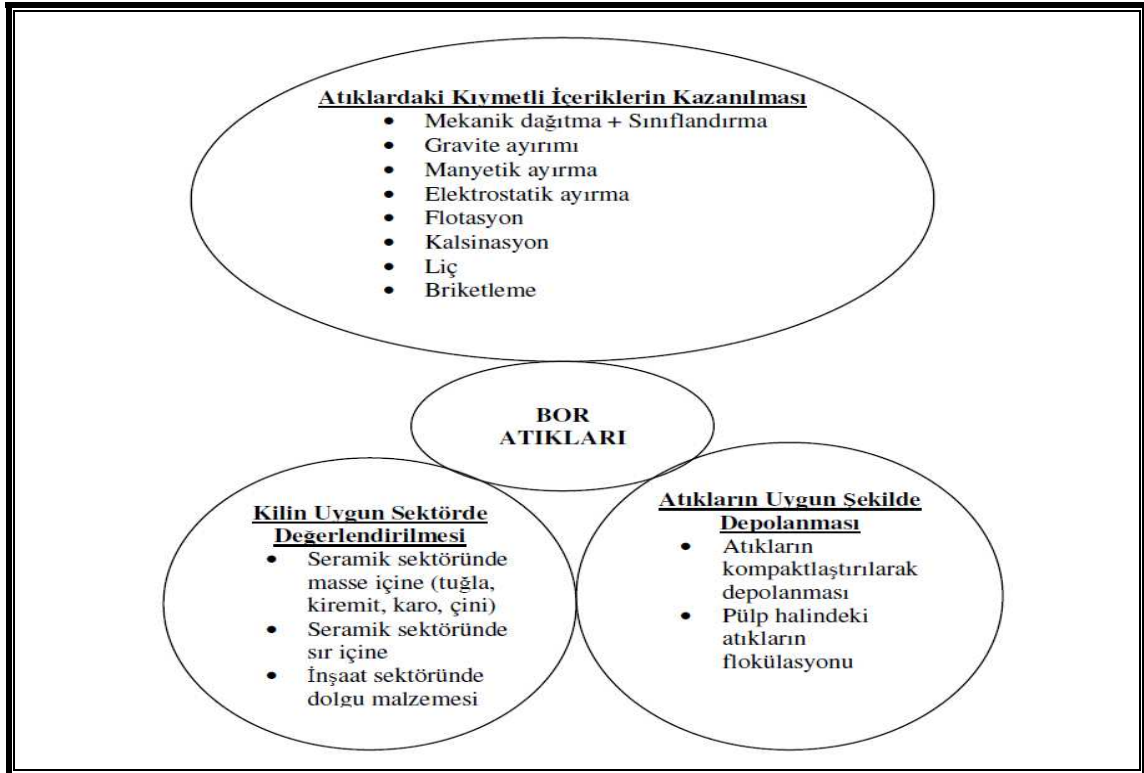
3. BOR ENDÜSTRİ KURULUŞLARINDA OLUŞAN ATIKLAR

Türkiye'de ticari öneme sahip bor minerallerinden Kırka tıncal minerali, birbirine yakın miktarlarda montmorillonit ve dolomit içeren gri killer ile dolomitçe zengin beyaz killerden ve kalsitten oluşmaktadır [27].

Bursa- Kestelek bor işletmelerindeki kolemanit atıkları ile Kütahya-Emet-Hisarçık işletmesindeki kolemanit atıkları montmorillonit, kalsit, klorit ve biyotit gibi paramanyetik mineraller içerir. Balıkesir- Bigadiç atıkları, montmorillonit, jips ve kalsit ihtiva etmektedir [28-29].

Bor atıklarının kil içeriği bakımından zengin oluşu, söz konusu atıkların değerlendirilmesine yönelik bilimsel çalışmaları; seramik başta olmak üzere, tuğla ve çimento sektörüne yönlendirmiştir. Bu çalışmalarda, bor atıklarından yeni bir ürün eldesinin yanında, bu ürünlerin fiziksel ve fizikomekanik özellikleri üzerindeki etkisine yer verilmesi dikkat çekilmesi gereken bir diğer husustur. Bor atıklarının çeşitli sektörlerde hammadde veya katkı maddesi olarak kullanımına yönelik Türkiye'de yapılan çalışmalar, değerlendirildikleri alanlara göre gruplandırılarak, verilmiştir [28-29].

3.1. Bor Endüstri Atıklarının Değerlendirilmesi



Cevher zenginleştirme tesislerinden çıkan atıklar genellikle ince boyutlu katı veya pülp halindedir. Çevre bilinci gelişmeden önce bu atıklar maden alanlarının yakınındaki sahalara, artık barajlarına, denizlere, göllere veya nehirlere boşaltılmaktaydı. Günümüzde ise zenginleştirme tesis atıklarından yararlanmak veya eğer bu mümkün değilse un uygun biçimde bertaraf etme yoluna gidilmektedir. Gelişmiş ülkeler başta olmak üzere, Dünya'nın birçok ülkesinde araştırmacılar ve işletmeler bu konuda yoğun çaba harcamaktadır. Yapılan araştırmalar daha çok yapı malzemeleri üretimine, cam ve seramik endüstrilerine hammadde hazırlamaya yöneliktir. Teknolojik gelişmelere bağlı olarak yeni yöntem ve ekipmanların geliştirilmesi ile cevherlerin ekonomik tenörleri aşağılara çekilmekte, artık konumundaki birçok depolanmış yığın da bu sayede değerlendirilmektedir. Buna göre atıkların atılmasında gelecekte muhtemel değerlendirilme olanakları göz önünde bulundurulmalıdır. Bor atıkları bu konuda belki de en önde gelen atıklardan biridir. Bu nedenlerden dolayı bor atıklarının depolanmasına azami önem göstermek gereklidir. Atıkların uygun bir şekilde değerlendirilmesinde elde edilecek avantajları aşağıdaki gibi sıralamak mümkündür.

- Atıkların stoklamadan doğan sorunları ve stoklama maliyeti azalacaktır.
- Stoklama maliyeti azalacaktır.
- Çevre kirliliği en az seviyeye inecektir.
- Üretilen yeni ürünle ek bir kazanç elde edilecektir.
- Atıkların yer altı ve yer üstü sularını kirletmesi önlenecektir.

Ülkemizde her yıl boron mineralleri üretimi sırasında 3.500.000 ton atık ortaya çıkmaktadır. Bu atıkların düzenli bir şekilde depolanması ile ileride kullanılabilme imkânı vardır. Bor atıklarının değerlendirilmesi ile aşağıdaki avantajlar sağlanmış olacaktır.

- Hali hazırda büyük bir potansiyel olan stoklar ülke ekonomisine kazandırılacaktır.
- Çevre kirliliği önlenmiş olacaktır.
- Atıkların atıldıkları göletlerin yapımı için işletmeler büyük meblağlar ödemeyecektir [30-31].

3.2. Atıklardan Borun Tekrar Kazanılması

Genelde bor atıklarına, zenginleştirme sırasında atığa kaçan borun tekrar kazanılması amacıyla suda bekletme, mekanik dağıtma, sınıflandırma, gravite yöntemleri, manyetik ayırma, elektrostatik ayırma, soda ve briketleme yöntemleri uygulanmaktadır [28-29-32].

Ayrıca son zamanlarda ses ötesi dalgaların kil uzaklaştırmadaki etkinliği ve atıklardaki borun doğrudan çözme helezonu ile kazanımı araştırılmış ve olumlu neticeler alınmıştır [33-35].

Bor konsantratör tesislerinde uygulanan elle ayıklama, mekanik dağıtma sınıflandırma yöntemleri ancak ince boyutlara uygulanabilmekte, ince boyuttaki (-0 5 mm) % 15-20 B₂O₃ tenorlu cevherler ise atık barajına gönderilmektedir [36]. Atıklardaki killerin içinde ferromanyetik ve paramanyetik minerallerin bulunması durumunda, sabit mıknatıslı yüksek alan şiddetli manyetik ayırıcılar etkili bir ayırım yapabilmektedir [37-38].

American Borate Corporation şirketinin kolemanit ve üleksit zenginleştirmede flotasyon ve kalsinasyon yöntemlerini kullandığını bildirmiştir. Flotasyonla yapılan bor zenginleştirmede mekanik dağıtma ve sınıflandırma ile kil içerikli şlamın atılması ve doygun bor çözeltilerinde çalışılması gereği üzerinde durulmaktadır [39]. Şlam halinde bulunan kilin bor mineralleri üzerine şlam kaplama mekanizması nedeniyle flotasyon verimini düşürdüğü kanıtlanmıştır [40]. %5 oranında kil varlığında bile flotasyon verimi büyük ölçüde düşmektedir [41].

Kilin kolemanit yüzeyine elektrostatik çekim mekanizmasıyla yapıştığı tespit edilmiştir. [40]. Kolemanit flotasyonunda sonik ve Ca⁺² iyonlarının birlikte etkisi ile kilin flotasyona olan olumsuz etkisinin azaltılarak %80-90'lara varan flotasyon verimine ulaşılabileceğini göstermiştir [38].

Bor minerallerine 400-600 °C'de kristal sularını uzaklaştırılması amacıyla yapılan işleme kalsinasyon denmektedir. Bor mineralleri kalsinasyon esnasında patlayarak ince boyutlara geçerken kil mineralleri agrega haline gelmektedir. Kalsinasyon yönteminin yaş yöntemlere göre daha verimli, ekonomik ve kolay olduğu yanında çevre kirliliği meydana getirmediği belirtilmektedir. Düşük tenörlü cevher ve atıkların kalsinasyon ile zenginleştirilmesinin TÜBİTAK tarafından proje kapsamında çalışıldığını ve hatta Etibank'ın Banaz'da pilot çapta bir tesiste denemeler yaptığını bildirmektedir [39].

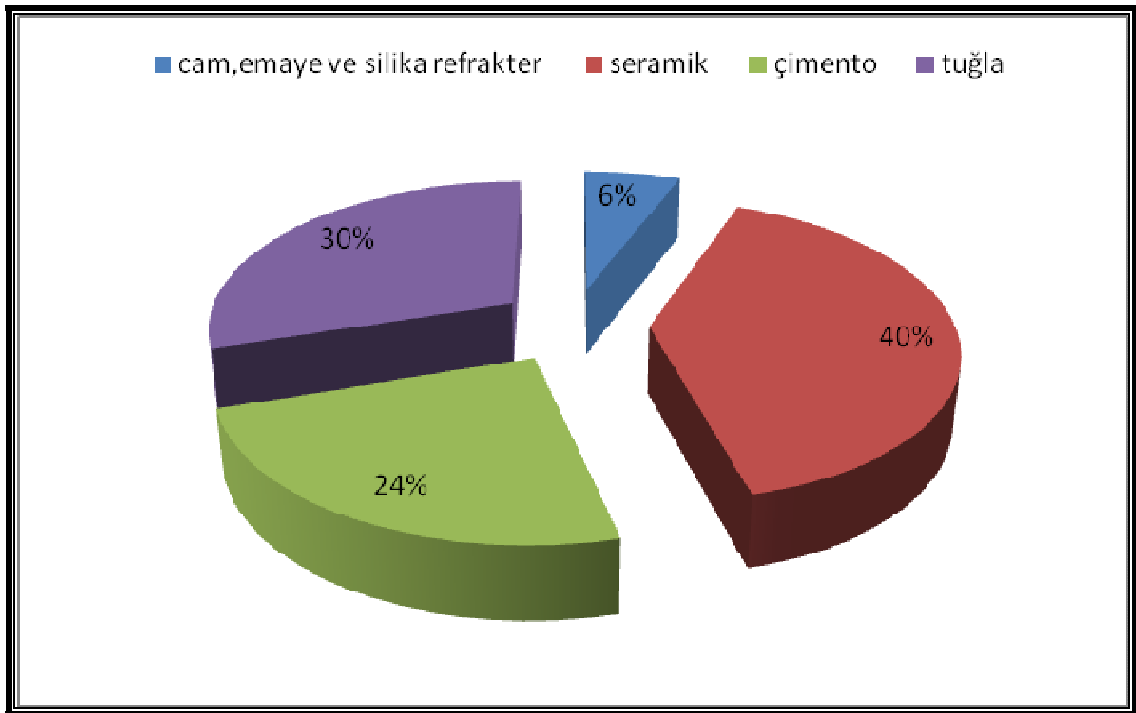
Araştırmalar bor atıkları içindeki borun kalsinasyon yöntemi ile kazanılabileceğini göstermiştir [35].

Bor minerallerinin kalsinasyon ile zenginleştirilmesi hakkında ayrıntılı çalışmalar yapılmıştır [42-43-44].

Mikrodalga enerji kullanarak susuz boraks üretmişler ve patent almışlardır. Bununla beraber akışkan yatak kullanarak da susuz boraks elde etmişler ve toz halindeki bu ürünleri satılabilir hale getirebilmek amacıyla presle peletlemişlerdir [45].

Bu çalışmalar atıkların değerlendirilmesinde önemli birer kaynaktır. İster ham cevher olsun ister konsantre olsun boratların çok İnce boyutta (-0.5 mm) satışının mümkün olmaması, bunların biriktleme ile boyut kazandırılmasını zorunlu hale getirmiştir. Bu amaca yönelik olarak boyut kazandırma çalışmaları yapmışlardır. Bu çalışmalardan çıkan ortak sonuç, tanelerin suyla veya borik asitle nemlendirilmesi ile istenen özellikte binketler elde etmek mümkün olduğu yönündedir [36-46-47-48].

3.3. Atıkların Uygun Sektörlerde Kullanılması



Şekil 3.1 Bor atıklarının kullanıldığı sektörler(yüzde)[19]

Çizelge 3.1 Bor endüstri atıklarıyla yapılan çalışmalar

Değerlendirilme Sektörü	Araştırma Konusu
Seramik	Kırka Boraks İşletmesi Tinkal Konsantratörü Atıklarındaki Kilin Flokülasyon ile Ayrıştırılması ve Kullanılabilirliğinin Araştırılması
	Kırka Boraks İşletmesindeki Artık Killerin Seramik Endüstrisinde Kullanılabilirliğinin Araştırılması
	Etibank Kırka-Boraks işletmesi Konsantratör Atığının Sıf Hammaddesi Olarak Değerlendirilmesi
	Kırka Boraks İşletmesi DSM Atık Kilinin Çini Hamura Yapımında Kullanılabilirliğinin Araştırılması
	Döküm Çamuruna %10 ve %20 Kolemanit ve Üleksit Atıkları İlavesinin Viskozite ve Mukavemet Özellikleri Üzerine Etkisi
	Tinkal Reaktörü Atığının Seramik Sanayinde Kullanılabilirliği
	Konsantre Boraks Atığının Duvar Karosu Sırlanında K-Feldispat Yerine Kullanımı
	Etibor Kırka Boraks İşletmesi Konsantre ve Türev Atıklarının Duvar Karosu Bünye Özelliklerine Etkisi
	Etibor Kırka Boraks İşletmesi DSM Elek Üstü Atığının Duvar Karosu Bünyesinde Katkı Malzemesi Olarak Kullanılabilirliğinin Araştırılması
	Etibor Kırka Boraks İşletmesi DSM Elek Üstü Atığının Duvar Karosu Bünyesinde Dolgu Malzemesi Olarak Kullanılabilirliğinin Araştırılması
	Etibor Kırka Boraks Atığının Yer Karosu Bünye Özelliklerine Etkisi
	Fritleştirilmiş Boraks Konsantre Atığının Yer Karosu Sırlarının Özelliklerine Etkisi
	Çimento
Cement Mixes Containing Colemanit From Concentrator Wastes	
Effects Of Colemanite Waste, Coal Bottom Ash and Fly Ash On The Properties Of Cement and Concrete	
Kula Cürufu, Bentonit ve Kolemanit Atıklarının Çimento Üretiminde Değerlendirilmesi	
Bor Endüstrisinde Üretim Esnasında Meydana Gelen Katı Atıkların Değerlendirilmesi	
Utilization of Borogypsum as Set Retarder in Portland Cement Production	
Utilization of Trommel Sieve Waste as an Additive in Portland Cement Production	
Utilization of Clay Wastes Containing Boron as Cement Additives	
Tuğla	Bor Atıklarının Yapı Malzemesi Üretiminde Değerlendirilmesi
	Bor Minerali Atıklarının Seramik Endüstrisinde Kullanılabilirliği
	Bor Atıklarının İnşaat Tuğlası Üretiminde Kullanılması
	Etibank Kırka Boraks İşletmesi Atıklarının Turgutlu Killeri ile Tuğla-Kiremit Denemesi
	Kırka Boraks işletmesi Atık Killerinin Tuğla Yapımında

3.3.1. Seramik ve tuğla endüstrisinde kullanılması

Emayelerin vizkositesini ve ergime sıcaklığını azaltan borik asit %20'ye kadar kullanılabilir. Özellikle emayeye katılan hammaddelerin %17-%32'si borik asit olup, sulu boraks tercih edilir. Bazı hallerde borik oksit veya susuz boraks da kullanılır. Metale kaplanan emaye, onun paslanmasını önler ve görünüşüne güzellik katar. Çelik, alüminyum, bakır, altın ve gümüş emaye ile kaplanabilir. Emaye ise aside karşı dayanıklılığı artırır. Mutfak aletlerinin çoğu emaye kaplamadır [49].

Konsantre boraks atığının duvar karosu sırlarına K-feldispat yerine kullanımı incelenmiştir. Karolara uygulanan standart testler sonucunda, Etibor Kırka boraks konsantre atığının endüstriyel koşullarda duvar karosu sırlarında feldispatın yaklaşık %89'unun yerine alternatif ergitici olarak kullanılabilmesi görülmüştür. Artan atık miktarıyla başlangıç reçetesinin beyazlık değeri az da olsa azalmış ve renk gözle tespit edilemeyecek ölçüde kırmızılığa doğru kaymıştır. Hazırlanan reçetelerin deformasyon sıcaklığı genelde artarken, akma sıcaklığı azalmıştır [49].

Fritleştirilmiş boraks atığının yer karosu sırlarının özelliklerine etkisi incelenmiştir. Etibor Kırka boraks konsantre atığı yer karosu fritinde %13,5'e kadar değerlendirilebilir kapasitesi sergilemiştir. Sırlar endüstriyel hızlı pişirim çevrimlerine tamamen uygun olup kolay bir biçimde olgunlaşmışlardır. İyi bir sır bünye uyumunun yanı sıra herhangi bir sır hatasına rastlanmamıştır. Atıkla beraber artan CaO, MgO ve Al₂O₃ miktarlarından dolayı nihai sırn opaklaşma oranı artmıştır. Sırlı karolara uygulanan standart testlerle bor atıklı fritlerle tatminkâr performans gösterebilen yer karosu sırları üretilebileceği saptanmıştır [50].

Kolemanit atığı, kömür külü ve uçucu külün çimentonun özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar neticesinde kolemanit atığının betonun mekanik özellikleri önemli bir etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. %3 Portland çimentosu ile kolemanit atığının yer değiştirmesi karışımın eğilme mukavemetini 28 günde büyük oranda artırdığı görülmüştür [50].

Döküm çamuruna %10 ve %20 kolemanit ve üleksit atıkları ilavesinin viskozite ve mukavemet özellikleri üzerine etkileri" incelenmiştir. Yapılan denemeler sonucunda viskozite değeri olarak en uygun sonuç Serel döküm çamuruna %10 atık ve 85 ml Na₂SiO₃ ilavesi ile sağlanmıştır. Ancak elde edilen bu çamurun pişme mukavemeti değeri Serel çamurunun yarısı kadar olmuştur. Serel döküm çamuruna kolemanit ve üleksit konsantratör atıklarının ilavesiyle çamurun viskozitesi istenen değere getirilmiş ancak pişme mukavemeti azalmıştır. Buna karşın yüzeysel camsı parlaklık artmıştır. Pişme sırasında ilave edilen atık oranına bağlı olarak erime

ile birlikte sırlaşma gözlenmiştir. Bu gözlemin atıktaki bor oksit varlığından kaynaklandığı belirtilmiştir. Bu nedenle atığın sır üretiminde kullanılmasının daha uygun olacağı belirtilmiştir [49].

Etibor Kırka boraks atığının yer karosu bünye özelliklerine etkisi incelenmiştir. Çalışmanın sonucunda; sinterleme sıcaklığı ve katkı miktarı arttıkça pişme küçülmesi % değeri artmış, görünür gözeneklik değeri ise azalmıştır. Sinterleme sıcaklığı artışı ile birlikte su emme değerlerinde özellikle 1200 °C’de önemli azalma meydana gelmiş, katkı miktarı artışı ile de 1000 °C ve 1100 °C’lerde önce artış sonra azalma olmuştur. Özellikle 1100 °C’ deki azalmanın çok fazla olduğu belirtilmiştir. Sinterleme sıcaklığı artışı ile kütle yoğunluğunda artışlar meydana gelmiştir. Üç nokta eğme ve basma dayanımı değerleri artan sinterleme sıcaklığı ile artmış, artan katkı miktarı ile önce %5’ e kadar olan katkı yüzdelerinde düşüş olmuş, %7,5 katkıda ise tekrar yükselmiştir. Katkı oranı arttıkça numune renklerinde koyulaşmalar meydana gelmiş, renk açık griden koyu griye dönmüştür. Katkılı numunelerin yüzeylerinde beyaz ve sarı renkte lekeler görülmüştür. Katkı oranı arttıkça bu lekelenmeler daha da artmıştır. Bu deneyler sonucunda Kırka boraks atığının yer karosu massesine katılması durumunda ürün özelliklerinin daha da iyileşeceği anlaşılmıştır [50].

Etibor Kırka boraks işletmesi konsantratör atıklarının pres tuğla üretiminde ergitici eleman olarak kullanılabilirliği incelenmiştir. Yapılan deneylerde %15 konsantratör kil pestili ve %10 konsantratör şlam atığı Afyon bölgesi tuğla harmanına ilave edilmiştir. Deneyler sonucunda üretilen numunelerinin normal üretim pişirme sıcaklığından daha düşük sıcaklıkta (800 °C) pişirilmelerine rağmen 900 °C’ de pişirilen normal pres tuğlaların basma dayanımı ve eğilme dayanımlarına ulaştığı, su emme değerlerinin düştüğü, birim hacim ağırlık değerlerinin arttığı ve pamuklaşma açısından büyük bir sorun yaşanmadığı saptanmıştır. Sonuç olarak %15 kil pestili atığının 800°C - 850°C’ de ve %10 şlam atığı içeren numunelerin 800°C de pişirilmesi ile iyi fiziksel dayanım değerleri elde edilmiş ve pişirme sıcaklığı 100°C düşürülerek, bor atığı kullanarak pişirme maliyetlerinin düşürülebileceği belirtilmiştir [49].

Etibor Kırka boraks işletmesi atıklarının tuğla katkısı olarak kullanılabilirliği incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda %30’ a kadar bor atığı ilavesiyle üretilen tuğlaların basma ve eğilme dayanımlarında artış, su emme, kuru küçülme ve pişme küçülmesi değerlerinde azalma görülmüştür. Genelde tuğla üretiminde kullanılan 900°C pişirme sıcaklığının 800 °C – 850 °C ye düşürülebileceği ve bu sıcaklıklarda oluşan camsı fazın artacağı bildirilmiştir [50].

Bor atığının tuğla sanayinde kullanılabilirliği incelenmiştir. Çalışmada bor atığı olarak Emet Kolemanit işletmesi bor atığı kullanılmıştır ve yapılan deneyler sonucunda TSE standartlarına uygun atık içeren tuğla reçeteleri geliştirilmiştir [50].

Yapı tuğlası üretiminde bir ilave olarak boraks atığının kullanılması incelenmiştir. Test sonuçları neticesinde, iyi kaliteli tuğla üretiminde şartların %18 nem içerikli %10 boraks atığının tuğlaya katılması ve 1000°C'nin üzerinde pişirilmesi olarak belirlemiştir [50].

Kırka boraks işletmesi atık killerin tuğla yapımında kullanılabilirliği incelenmiştir. Çalışmada Kırka tesislerinden alınan iki farklı atık malzeme tuğla bünyesine farklı oranlarda karıştırılmış, farklı sıcaklıklarda pişirilmiştir. Yapılan basınç dayanımı testlerine göre en iyi sonucu veren örnek grup, komple tuğla deneylerine tabi tutulmuştur. Deney sonuçlarından, Kırka bor türevleri tesisi atıklarının, belli oranlarda tuğla toprağıyla birlikte kullanılabileceğini ve tuğla pişirim sıcaklığının düşürülebileceği, böylece tuğla üretiminin en önemli maliyet unsuru olan enerji giderlerinde önemli bir azalma sağlanabileceği belirtilmiştir [50].

Etibor Kırka boraks işletmesi konsantre ve türev atıklarının duvar karosu bünye özelliklerine etkisi incelenmiştir. Konsantre atığının duvar karosu bünyesinde pegmatitin yerine alternatif akışkanlaştırıcı olarak maksimum %10' a kadar kullanılabilirliği tespit edilmiştir. Aynı durum %5 türev atığı içinde geçerli olduğu belirtilmiştir. Değirmen operasyonlarında sağladığı kolaylık, pişme mukavemeti ve su emme değerlerinin uygunluğu sebebiyle %5 konsantre (%5 konsantre atık 15 dakika öğütülmüş) ve %5 türev atığı reçetelerinin duvar karosu üretiminde kullanılabilecek en iyi reçeteler oldukları belirtilmiştir [49].

Etibor Kırka boraks atığı ile Afyon Reis mermer atığından beyaz tuğla üretiminin araştırılması incelenmiştir. Çalışma sonuçlarına göre, Kırka boraks atıklarında bağlayıcı görevi görebilecek kil minerallerinin bulunduğu XRD analizi ile tespit edilmiştir. Ayrıca bor minerallerinin 600-700 °C'lerde sıvı faz oluşturmaları, soğuyunca katılaşmaları da sıvı faz sinterlemeyi sağladığını göstermiştir. Elde edilen tuğla ürünlere uygulanan analizler sonucunda bor atıklarının beyaz tuğla üretiminde mermer tozu ile kullanılabileceğini göstermiştir [49].

Bor atıklarının yapı malzemesi üretiminde değerlendirilmesi incelenmiştir. Bu çalışmada bor atığı malzemesi pomza kumu ile karıştırılarak hafif yapı bloğu üretilmesi araştırılmıştır. Pomzanın bor atığı ile ağırlıkça %50 oranında karışımı yapılarak 900 °C sıcaklıkta pişirilmesi ile porozitesi yüksek, birim hacim ağırlığı düşük bir malzeme üretilabileceği belirlenmiştir [49].

Etibor Kırka boraks işletmesi DSM elek üstü atığının duvar karosu bünyesinde katkı malzemesi olarak kullanılabilirliğinin araştırılması incelenmiştir. Çalışma sonucunda gerek çamur hazırlama aşamasında çamur özelliklerinin standart reçetedeki değerlere uygunluğu gerekse su emme oranlarının TS EN 159'a uygunluğu nedeni ile R1, R2 ve R3 reçetelerinin (%3, %5 ve %7 DSM elek üstü katkılı atık katkılı) duvar karosu üretiminde kullanılabileceği belirtilmiştir [49].

3.3.2. Duvar karosu üretiminde

80'li yıllardan itibaren seramik endüstrisinde tek pişirim yöntemi uygulamasına geçilmesiyle, seramik bünye ve sır beraber pişerek yoğun bir yapı elde edilmektedir[50]. Ancak, bu yöntemde şekillendirme sonrası ürünlerin düşük mukavemet nedeni ile üretim hatlarında kayıplar oluşmaktadır. Duvar karosu üretiminde yaş ve kuru mukavemeti arttırmak amacıyla, DSM elek üstü bor atık malzemesini reçete bünyelerine ilave ederek aşağıda verilen sonuçlara ulaşılmıştır:

- Kalsit hammaddesi yerine bor atık malzemesi kullanımı sonucu kalsit tüketim giderlerinden ek kazanç,
- Atık bünyesindeki alkali oksitlerin, sinterleşme sırasında camsı faz oluşturması sonucu pişme mukavemetinde artış,
- Düşük porozite,
- Düşük su emme değerleri elde etmişlerdir.

Yine aynı araştırmacılar tarafından gerçekleştirilen bir başka çalışmada DSM elek üstü atığının, duvar karosu bünyelerinde silis kumu yerine %20 oranında dolgu malzemesi olarak kullanılabileceği belirlenmiştir [52].

Eti Bor Kırka Konsantratör ve Türev atığının, duvar karosu bünyelerinde pegmatit yerine alternatif akışkanlaştırıcı olarak da kullanılabileceğini tespit edilmiş, yine bu atığın duvar karosu sırlarında potasyum feldispatın yerine yaklaşık %89 oranında alternatif ergitici olarak kullanılabileceğine dair olumlu neticeler alınmıştır [52].

3.3.3. Yer karosu üretiminde

Kırka Boraks atığının yer karosu sırlarında kullanılabilirliğini incelemek amacıyla yer karosu firit reçetesine belli oranlarda (%13,5'a kadar) bor atığı ilave etmişler ve elde ettikleri ürünlere mekanik ve fiziksel testler uygulamışlardır. Kırka boraks atığının, düşük sıcaklıklarda

camlaşma yeteneğine sahip oluğu firitli yer karosu sırlarında Na-feldispat, borik asit ve dolomit yerine kullanılabilceğini göstermiş ve elde edilen ürünlerin iyi bir performans sergilediği belirlenmiştir.

Kırka Boraks atığının yer karosu massesine ilave edilmesine yönelik başka bir çalışmada;

- Düşük poroziteli,
- Dayanım değerleri yüksek,
- Su emme miktarı düşük,

ürünler elde edildiđi belirtilmiştir [52].

3.3.4. Çimento üretiminde kullanımı

Kolemanit konsantratörü atığı ilaveli Portland Çimentosu karışımına Potasyum sülfat kimyasalının katılmasıyla oluşan çimento karışımlarının mekanik özelliklerindeki değişimini araştırmışlar, deneysel bulgular neticesinde artan kolemanit konsantratör ilavesinde priz sonu sürelerinin standartların üzerine çıktığı, yine aynı şekilde basınç dayanım değerlerinin düştüğü sonucu ortaya çıkmıştır [53].

Bir bor minerali olan kolemanit konsantratör atıklarının PÇ-42.5 klinkerine Kula Cürufu ve Bentonit ile birlikte ikili karışımlar şeklinde %4 oranında ilave ederek alçı taşı ile birlikte karışımı kuru bir şekilde öğütürerek çimentonun mekanik özellikleri üzerindeki etkilerini incelemiştir [54].

Kolemanit konsantratörü atığının ilavesiyle oluşan çimento karışımlarında priz sonu değerleri diğer harçların priz değerlerinden daha fazla olmuştur. Basınç dayanım değerleri dikkate alındığında kolemanit konsantratörü atığı ilavesiyle oluşturulan çimento harçlarının basınç dayanım değerleri PÇ değerlerine göre düşük çıkmış ancak Kula cürufu ile birlikte ikili karışım harcı oluşturduğu için tüm basınç dayanım değerleri TS'ye uygun çıkmıştır. Fakat 60 ve 90 günlük basınç dayanım değerleri incelendiğinde %5 Bentonit ile birlikte kolemanit konsantratör atığı kullanılarak hazırlanan çimento harçlarının basınç dayanım değerleri TS değerlerinden yüksek çıkmıştır.

Kütahya Emet-Hisarçık Bor İşletme tesislerinden elde ettiği kolemanit konsantratör atığını yine bir Bor minerali olan tinkal ve uçucu kül ile ikili ve üçlü karışımlar şeklinde belirli

oranlarda Alünit ilave ederek PÇ klinkerine ilave etmiş, çimentonun mekanik özellikleri üzerine etkilerini araştırmıştır.

Sonuç olarak; kolemanit konsantratör atığı, uçucu kül ve alünit katkıli çimentoların priz süreleri, kolemanit konsantratör atığının klinkere ağırlıkça %1, %3 ve %5 oranında katıldığı çimentolarda TS' da verilen sınır değerlerine uygun olduğu belirlenmiştir. Tinkal katkıli çimento harçlarının çoğunda ise priz başlangıç değerleri tespit edilememiştir. Kolemanit konsantratörü atığının katkı miktarının artışıyla gerek basınç dayanım değerlerinin gerekse diğer mekanik özelliklerin TS değerlerinden saptığı yine aynı çalışmada gözlemlenmiş, bu atığın uçucu kül, Yüksek fırın cürufu vb katkılarla birlikte PÇ klinkerine ilavesiyle oluşturulan harçların mekanik özelliklerine katkı sağlayabileceği yine bu çalışma sonucu ortaya çıkmıştır.

Kütahya-Emet-Hisarcık Bor Konsantre Tesislerinden elde ettiği kolemanit konsantratör atığını PÇ klinkerine çeşitli oranlarda ilave ederek çimento karışımları hazırlamış ve bu çimentolardan oluşan harçların nötron tutma kapasitelerini incelemiştir.

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde; kolemanit konsantratör atığı ilavesiyle oluşturulan çimento karışımlarının katkısız çimentoya göre daha fazla suya ihtiyaç duyduğu tespit edilmiştir. Basınç dayanım değerleri de yine PÇ değerlerinden düşüktür. Borlu çimento harçlarının nötron tutma kapasiteleri incelendiğinde ise, %7 atık ilavesiyle oluşturulan çimento numunelerinde nötron geçirgenliğinin en az olduğu belirlenmiştir. Portland Çimentosu'yla hazırlanan bir betonun nötronları 4 cm kalınlıkta %60'ını tutabilirken %15 Hisarcık elek altı katkıli çimentolarla hazırlanan beton blokların nötron tutma kapasiteleri %76.2'dir.

Kütahya-Emet-Hisarcık Bor konsantratör tesislerinden elde ettiği kolemanit konsantratörü atığını önce %1, 3, 5, 7 ve 9 oranlarında tek başına PÇ klinkerine ilave etmiş ve karışımını alçı taşı ile birlikte öğütürerek çimento karışımları oluşturmuştur. Bu miktarlardaki kolemanit konsantratörü atığı katkıli karışımlara %4, 7, 10, 13 ve 16 oranlarında uçucu kül ilave ederek yeni seri çimento karışımları elde etmiş ve bu çimentolardan elde edilen harçların mekanik özelliklerini incelemiştir [54].

Elde ettiği verilere göre; kolemanit katkıli çimento harçlarının ve uçucu küle birlikte kolemanit konsantratör atığı ikili karışım harçlarının priz değerleri TS ' ye uygun çıkmıştır. Basınç dayanım değerleri incelendiğinde de kolemanit konsantratör atıklı harçların ve uçucu küle birlikte oluşturulan ikili karışım harçlarından elde edilen değerler TS değerlerine uygun 197 bulunmuş ancak kolemanit konsantratör katkı oranı %9'ları geçtiği takdirde standartların altında kalmaya başlamıştır. Bu çalışmadan çıkan diğer bir sonuç da kolemanit konsantratör

atığının uçucu külle birlikte kullanılmasıyla elde edilen çimento harçlarında elde edilen değerlerin TS değerleriyle daha uyumlu olduğu bazı katkı oranlarında geçtiği bile tespit edilmiştir.

Kütahya-Emet-Hisarcık Bor konsantre tesislerinden temin etmiş olduğu kolemanit konsantratör atıklarının değerlendirilme imkanlarını araştırmış ve kolemanit konsantratör atıklarının çeşitli endüstri dallarında kullanılmasının ekonomiye büyük katkılar sağlayacağı sonucuna varmıştır.

Ülkemizde bulunan bazı bor cevherleri ile bunların çimento üretiminde kullanılabilirliklerini araştırmışlardır. Araştırmalarının sonucunda; incelenen bor cevherleri ve atıkları içinde kolemanit ihtiva eden bor cevheri ve atıklarının çimento üretimi için en uygun hammaddeler olduğunu tespit etmişlerdir [54].

3.4. Eti Maden Kırka Bor İşletmesinde Oluşan Bor Atıkları

Eti Holding Kırka Boraks işletmesinde oluşan atıkların büyük boyutlara ulaşması ve çevre kirliliği meydana getirmesi nedenleriyle son yıllarda bu atıkların değerlendirilmesi ile ilgili birçok araştırma yapılmıştır.

3.4.1. Eti Maden Kırka Bor İşletmesinde oluşan bor atıkları ile yapılan çalışmalar

Seydişehir kırmızı çamuru ile Kırka bor atık killeri değişik oranlarda karıştırarak yüksek mukavemetli ve düşük su emme özelliğine sahip kaliteli tuğla imal etmişlerdir. Bu karışımın endüstriyel hammadde olarak, seramik ve inşaat sektöründe kullanılabileceği belirtilmiştir [55].

Kırka Bor İşletmesi konsantratör atıklarının, termal genleşme katsayılarının yüksek olmasından dolayı fayans sumada direkt olarak kullanılamayacağını, fakat genleşme katsayısını düşürecek şekilde reçete düzenlenmesi ile atıkların fayans ürünlerinde sır olarak kullanılabileceğini kanıtlamıştır [55].

Yapılan fiziksel testler sonucunda Kırka tesis atıklarının yer karosunda ve fayansta masse olarak kullanılabileceğini görülmüştür [55].

Bor türevleri atık killerin seramik sanayinde frit ve sır yapımında, pestil killerin ise hamur hazırlamada, bor türevleri atık killerin tuğla toprağı ile karıştırılarak tuğla yapımında kullanılabileceğini deneysel olarak göstermişlerdir [55].

Kırka boraks işletmesi atık malzemesi ve Bloksan tuğla-kiremit hammaddesinin mineralojik, kimyasal özelliklerini belirlemiş ve bu hammaddelerin %50 oranlarındaki karışımın 900 °C gibi düşük sıcaklıkta pişmesi ile enerji maliyetinin azaltacağını tespit etmiştir. Aynı çalışmada bu karışımın seramik malzemelerde aranan düşük su emme, düşük aşınma, yüksek mukavemet ve beyazlık gibi özelliklere sahip olduğu bildirilmiştir [55].

Kırka ve Bandırma bor atıklarının döşeme tuğlası, yer karosu ve fayans hamurlarına %6'ya kadar ilave edilebileceğini bildirmektedir. Yine başka bir çalışmada bor atıklarının kimyasal bileşimine göre borosilikat cam, emaye ve silika astarlara katkı malzemesi olarak kullanılabilirliği belirtilmektedir [55].

Bor türevleri tesisi DSM elek üstü atık kilinin %10 oranına kadar çini çamuruna ilave edilebileceğini deneysel olarak tespit etmişlerdir. Çalışmada elde edilen çini çamurun hem uygun fiziksel özellikleri taşıdığı hem de daha ekonomik olduğu belirtilmektedir [55].

Kırka Bor İşletmesi konsantratör atıklarındaki kilin salkımlaştırılarak sudan ayrılması ve seramik sanayinde kullanılabilirliği üzerinde araştırmalarda yapılmıştır. Konsantratör atığının seramik endüstrisinde sır üretiminde, katkı maddesi olarak kullanılabilirliği sonucuna varılmıştır. Boraks kristalleri içindeki dolomitli killerde, cevher içindeki ara yeşil killerde ve üleksit zonu üst killerde yüksek tenörde lityum (Li) ve stronsiyum (Sr) varlığını tespit edilmiştir [55].

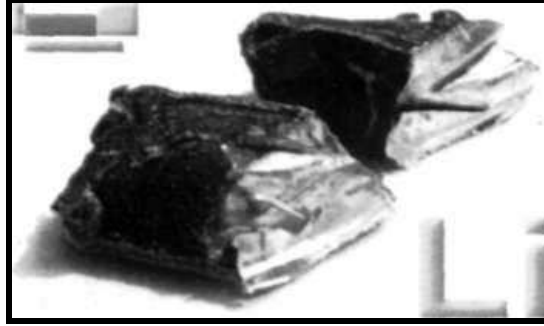
Kavurma ve su ile çözeltme yöntemleri ile bu killerdeki lityumun kazanılabileceğini deneysel olarak göstermişlerdir. Kırka boraks konsantratör atıklarındaki boraksların soda liçi ile kazanılma imkânları araştırılmıştır. Çalışma sonucunda tesisin çalışma koşullarına uygun bir akım şeması önerilmiştir [55].

Kırka Bor İşletmesi'nde üretim sırasında meydana gelen artığın çevre kirliliği oluşturmaması için kompaktlaştırılabilirliğini araştırmışlardır. Bu şekilde katı artığın, preslenerek bir göletten yüzlerce defa daha az bir yer kaplayacak şekilde depolanabileceği ve çevreye çok daha az zarar verebileceği bildirilmektedir [55].

Kırka Bor İşletmesi konsantratör atıklarının çökeltme davranışları incelenmiş, çökeltmenin etkinliği, ekonomik açıdan en uygun flokülant tipi ve dozajı belirlenmiştir [55].

Baca gazlarındaki azot oksitlerin çeşitli atık ve doğal malzemeler kullanarak adsorb edilebilirliğini araştırmışlardır. Tesis bazda elde edilen sonuçlara göre Kırka bor atıklarının baca gazındaki azot oksitlerin filtre edilmesinde kullanılabilirliği anlaşılmıştır [55].

4. LİTYUM



Şekil 4.1 Lityumun görünüşü

Lityum ismi Yunancada taş anlamına gelen “lithos” isminden gelmektedir. Lityum en düşük yoğunluğa sahip metal olup, periyodik Çizelgede hidrojen ve helyumdan sonra gelmektedir.

Periyodik cetvelde IA grubundadır. Alkali metaller içinde atom ağırlığı en küçük olanıdır. Atom numarası 3, atom ağırlığı ise 6,939’dur. Kütle numaraları 5 ile 9 arasında değişen 5 tane izotopu vardır. Tabiatta bulunan Lityum elementinin % 92,61’i ${}^6\text{Li}$, % 7,30’u da ${}^7\text{Li}$ izotoplarıdır. Diğer izotoplar radyoaktif olup, yarılanma süreleri oldukça kısadır. Yumuşak bir metal olup, gümüş beyazı rengindedir. Mohs ölçüsüne göre sertliği 0,6’dır. Yoğunluğu $0,534 \text{ g/cm}^3$, erime noktası 179°C , kaynama noktası 1814°C , spesifik ısısı $1,23 \text{ kal/g}$ ’dır. Elektron dizilişi $1s^2 2s^1$ şeklinde olup, bileşiklerinde +1 değerlidir. Oldukça elektropozitiftir. Havada hemen reaksiyon verir. Hatta alevlenerek Li_2O meydana getirir. Bu yüzden gaz yağı veya inert gaz ortamında saklanır [56].

4.1. Lityumun Özellikleri

4.1.1. Fiziksel özellikleri

Yoğunluğu: 0.535 g/ml

Erime noktası: 180.54°C (453.69K)

Kaynama noktası: 1342°C (1615K)

Molar hacmi: 13.02 ml/mol

Mineral Sertliği: 0.6

Isı iletkenliği(300K): $0.85 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Buharlaştırma Entalpisi: 147 kJ mol^{-1}

Atomlaştırma Entalpisi: 159 kJ mol^{-1} [56].

4.1.2. Kimyasal özellikleri

Elektronik konfigürasyonu: [He],2s¹

Kabuk yapısı: 2.1

Elektron ilgisi: 59.6 kJmol⁻¹

Elektronegatiflik: 0.98 (Pauling birimine göre)

0.89 (Sanderson elektronegatifliğine göre)

Atomik Yarıçapı: 145 pm (167 pm hesaplama ile)

Oksidasyon sayısı: 1

Özgül ısı: 3.582 J g⁻¹ K⁻¹ [56].

4.2. Kullanım Alanları

Lityumun çok çeşitli endüstrilerde kullanım alanı bulunmakta olup; seramik, cam, alüminyum, yağ, eczacılık ve pil sektörü bunlar içerisinde en önemlilerindendir. Ayrıca çeşitli metallerle alaşımlar da oluşturmaktadır (Li-Al, Li-Mg alaşımları). Seramik sektöründe lityum karbonat ya da mineral olarak kullanılan lityum, erime sıcaklığının ve ısıl genleşme katsayısının düşmesini sağlarken, akışkanlığı da artırmaktadır. Ayrıca lityum kullanılması ile daha toksik bileşiklerin kullanılmasının önüne geçilmektedir. Amerika'da pirosesamik sektörü lityum talebinin büyük çoğunluğunu oluşturmaktadır. Düşük demir içerikli spodümen ile petalit camın fiziksel özelliklerini artırmaktadır. Cam üreticileri, beher ve şişe cam üretimlerinde lityumu kullanarak daha hafif ve daha ince kalınlığa sahip ürünler elde etmektedirler. Lityum karbonat ya da lityum florit alüminyum potalara katılarak verimin artmasını sağlamaktadır. Ucuz olması dolayısıyla lityum karbonat daha çok tercih edilmektedir. Hücreye eklenen lityum karbonat, kriyolit ile reaksiyona girerek daha az yakıt tüketimini ve daha iyi akım verimini sağlamaktadır. Ayrıca flor emisyonlarının da %20- 30 kadar azalmasına neden olmaktadır. Lityum bileşikleri vitamin A 'nın sentezinde ve manik depresif hastalığının tedavisinde kullanılmaktadır. Gres yağı sektöründe kullanılan lityum bileşikleri, yüksek sıcaklık aralıklarında bile çalışma imkânı sağlamakta olup, suya karşı direncin artmasını da sağlamaktadır. Yüksek enerji yoğunluğu, düşük kütle ve diğer çevresel ve performans özellikleri lityumun, ikincil (şarj edilebilen) pil sektöründe taşınabilir elektronik cihazlardan araçlar için güç sağlayıcı olmasına kadar geniş bir aralıkta kullanımını sağlamaktadır. Li-metal anotların kullanımı kolayca yanıcı hale gelmesinden dolayı zamanla durdurulmasına rağmen polimerik Li iyon elektrolitleri

kullanılarak bu problemin ortadan kaldırılması sağlanmıştır. Pil sektöründe lityumun kullanımının artacağı düşünülmektedir. Lityum-Alüminyum alaşımları düşük yoğunlukları ve elastik modüllerinin daha yüksek olmasından dolayı diğer alüminyum alaşımlarına göre uçak gövdesinde daha yaygın olarak kullanılmaktadır [56].

Lityum en çok lityum karbonat olarak kullanılır. Onun da en çok kullanıldığı alan alüminyum endüstrisidir. Önceleri 1 ton alüminyum üretmek için 2,5- 3 kg. lityum gerekirken günümüzde bu rakam 2-2,5 kg.a kadar düşmüştür. Bu da bu alanda kullanılan lityum karbonat oranını azaltmıştır.

Lityumun ikinci büyük kullanım alanı cam endüstrisidir. Burada hem lityum karbonat hem de mineral olarak tüketilir. Özellikle kaliteli cam üretiminde lityum karbonat olarak kullanılır. Metalik lityumun yüksek fiyatı kullanımını sınırlayıcı en büyük etkidir. Buna rağmen yüksek dayanımlı hafif alaşımlar ve lityum pilleri alanlarında tüketim artışı beklenmektedir [56].

Çizelge 4.1 Tüketime göre bölgelere göre dağılımı (ton) [56]

Bölgeler	1989	1990	1991
Kuzey Amerika	12 750	13 000	12 500
Batı Avrupa	8 500	8 750	8 750
Uzak Doğu	5 500	6 000	6 000
Güney Amerika	2 500	2 250	2 250
Diğer Bölgeler	2 850	2 500	2 500
Toplam	32 100	32 500	32 000

4.3. Lityumun Doğada Bulunuşu

Lityum yeryüzündeki ortalama konsantrasyonu yaklaşık % 0,004 oranında olup, deniz suyunda da yaklaşık 0,1 ppm lityum olduğu sanılmaktadır. Lityumun doğadaki ana kaynakları killeri, minareler ve salamuralar (tuzlu yeraltı suları) olup ticari ölçekte üretimi mineraller ve salamuralardan yapılmaktadır.

Salamuralardan lityum kazanımı, madencilik yöntemlerine göre hem daha ucuz hem de daha kolaydır. Salamuralardan lityum kazanımı için gerekli olan lityum içeriği, mineraller ve killere göre daha azdır. Ancak salamuralardan lityum kazanımı için en önemli parametre Mg:Li oranı olup, bu oranın en çok 6:1 olması istenmektedir. Lityumun sanayi için kullanılan en

önemli bileşiği Li_2CO_3 olup, hem mineral hemde salamuralardan elde edilmektedir. Ancak, salamuralardan eldesinin pazar payı yukarıda açıklanan nedenlerden dolayı artmaktadır. Bu oran arttıkça proses miktarı da artmaktadır [56].

Yaklaşık 150'den fazla lityum mineralinin varlığı bilinmesine rağmen, bunların çok azının ticari olarak önemi bulunmaktadır. Ticari olarak öneme sahip lityum mineralleri; spodümen, lepidolit, petalit ve amblygonit'tir [57].

Çizelge 4.1 Ticari öneme sahip lityum mineralleri

Mineral	Formül	Teorik % Li_2O	Tipik % Li_2O
Spodümen	$\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$	8,0	1,5-7,0
Lepidolit	$\text{K}_2(\text{Li},\text{Al})_{5-6}[\text{Si}_{6-7}\text{Al}_{2-1}\text{O}_{20}(\text{OH},\text{F})_4]$	Değişken	3,0-4,0
Petalit	$\text{LiAl}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$	4,9	3,0-4,5
Amblygonit	$\text{LiAl}(\text{PO}_4)(\text{F},\text{OH})$	10,1	8,0-9,0
Eucryptit	LiAlSiO_4	11,9*	5,0

* Teorik olarak en çok lityum içeren mineral

4.4. Türkiye'deki ve Dünya'daki Lityum Rezervleri

Lityum, dünyada yaklaşık 12 ülke tarafından doğal tuzlu salamuralardan ve pegmatitlerden üretilmektedir. Üretimin en çoğu A.B.D, Rusya, Çin ve Zimbabve gibi birkaç ülkede gerçekleşmiştir. Son yıllarda Şili, Avustralya ve Kanada da yeni üretim imkânları ortaya çıkmıştır.

Lityum belli başlı iki biçimde bulunur; pegmatitlerin içinde mineral olarak ya da salamuralarda çözelti olarak. Bu ayırımı göre lityum rezervinin ülkelere göre dağılımı şöyledir:

Çizelge 4.3 Lityum rezervinin ülkelere göre dağılımı

Pegmatitik Yataklar (Toplam lityum mineralleri)	
Avustralya	435 000 ton
Kanada	1 000 000 ton
ABD	400 000 ton
Zaire	318 000 ton
Zimbabve	4 100 000 ton
Salamuralar (Toplam lityum içeriği)	
ABD	4 000 000 ton
Bolivya	5 500 000 ton
Şili	1 600 000 ton

Bunlar dışında ABD’de hektoritlerde 15 milyon ton, jeotermal kaynaklarda 40 milyon ton potansiyel rezerv olduğu sanılmaktadır. Ancak şu andaki teknolojilerle işletilmeleri pek mümkün görülmemektedir [57].

Türkiye’de lityum Yozgat-Sorgun bölgesinde pegmatitler içinde lepidolitin varlığı bilinmesine rağmen yapılan çalışmalardan önemli sonuçlar elde edilememiştir. Ülkemizdeki bazı göllerde yapılan çalışmalarda lityum içeriğinin 40 ppm’i aşmadığı görülmüş olup, Tuz Gölü’nde 325 ppm lityum tespit edilmiştir. Ancak Tuz Gölü’nün magnezyum içeriği 38000 ppm’dir. Yine yapılan çeşitli araştırmalar bor sahalarında killer içerisinde 2000 ppm’e yaklaşan lityum içeriğini göstermiştir. Bor madeni çıkarılan Kestelek, Emet, Kırka ve Bigadiç sahalarında yapılan çalışmalar sonucunda, Bigadiç ve Kırka bölgesindeki lityum içeriğinin Kestelek ve Emet bölgesine göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu sahalarda, bor içeriği ile lityum içeriği arasında ters bir ilişki olduğu görülmüş ve tane boyutu azaldıkça lityum içeriğinin arttığı tespit edilmiştir [57].

Bazı göllerimizde de küçümsenmeyecek miktarda lityum vardır.

Çizelge 4.4 Ülkemizde bazı göllerdeki lityum ve diğer iyon konsantrasyonu içeriği[57]

Göl (salamur)	Li⁺(ppm)	Mg⁺(ppm)	K⁺(ppm)	Na⁺(ppm)	Mg:Li
Acı Göl	16	4108	1000	46000	256
Burdur Gölü	3	970	46	5550	323
Eğridir Gölü	-	30	2,5	8,5	-
Tersakan Gölü	34	6300	2000	23500	185
Boluk Gölü	36	8800	2000	50000	244
Tuz Gölü	325	37500	12000	61000	115

4.5. Lityum Üretimi

Lityumun en önemli bileşikler olarak lityum karbonat (Li_2CO_3), lityum klorür (LiCl) ve lityum hidroksit (LiOH) sayılabilir. Bunların içinde lityum karbonat çok daha geniş kullanım alanı bulmaktadır.

Lityum mineralleri ile bunların işlenmesi ve göllerden direkt olarak elde edilen Li_2CO_3 çeşitli endüstri sektörlerinde hammadde olarak kullanılmaktadır. Lityum karbonat üretimi, tuzlu salamuralardan diğer ürünlerle birlikte yapılmaktadır. Bu proses madencilik yöntemlerine göre hem daha kolay, hem de daha ucuzdur. Bu sebeple dünya lityum karbonat üretiminde yüksek bir paya sahip olmaktadır.

Spodümen minerali ocaktan çıkarılıp kırıldıktan sonra, flotasyon yöntemiyle zenginleştirilerek konsantrasyon cevher elde edilmektedir. Konsantrasyon cevher 1100°C 'de kavrularak, mineralin kristal yapısı değiştirilmekte ve böylece sülfürik aside karşı daha reaktif hale gelmektedir. Dönüşmüş spodümen ile sülfürik asit 250°C 'ye ısıtılarak, lityum sülfat elde edilmektedir. Su ile liç işlemiyle çözeltiye alınan lityum, soda külü (Na_2CO_3) ile reaksiyona sokularak Li_2CO_3 çöktürülmektedir [58].

4.5.1. Cevherlerden

- Gravitasyon Yoluyla Zenginleştirme
- Flotasyon Yöntemi ile Zenginleştirme
- Ekstraksiyon İşlemleri
- Temel iyon değişimi
- Alkali işlem

4.5.2. Tuzlu su/Salamuralardan

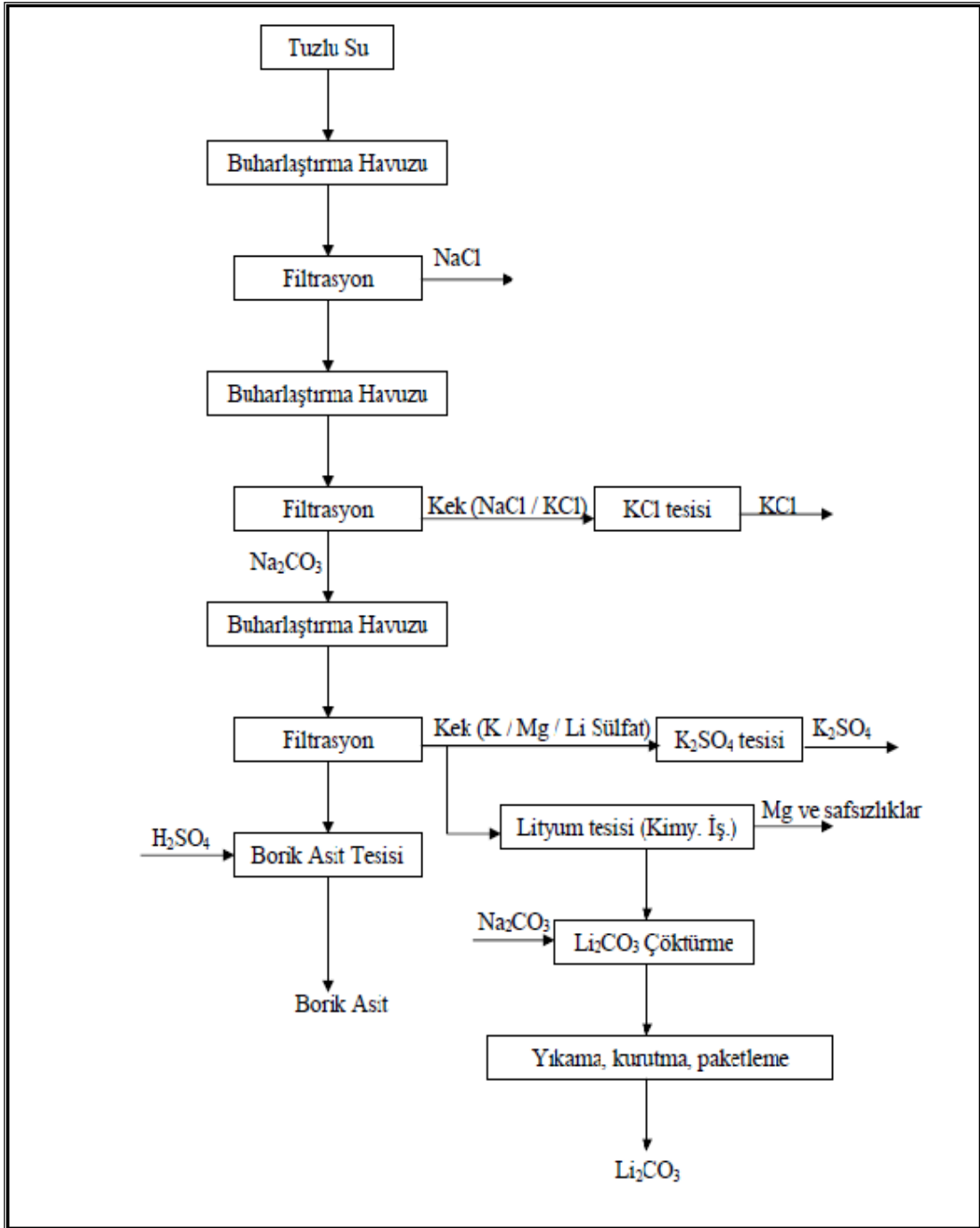
Dünya'daki değişik tuzlu su/salamura kaynaklarından lityum kazanımı, tuzlu suyun lityum derişimi, kimyasal bileşimi ve karakteri ile değişmektedir.

4.5.3. Killerden

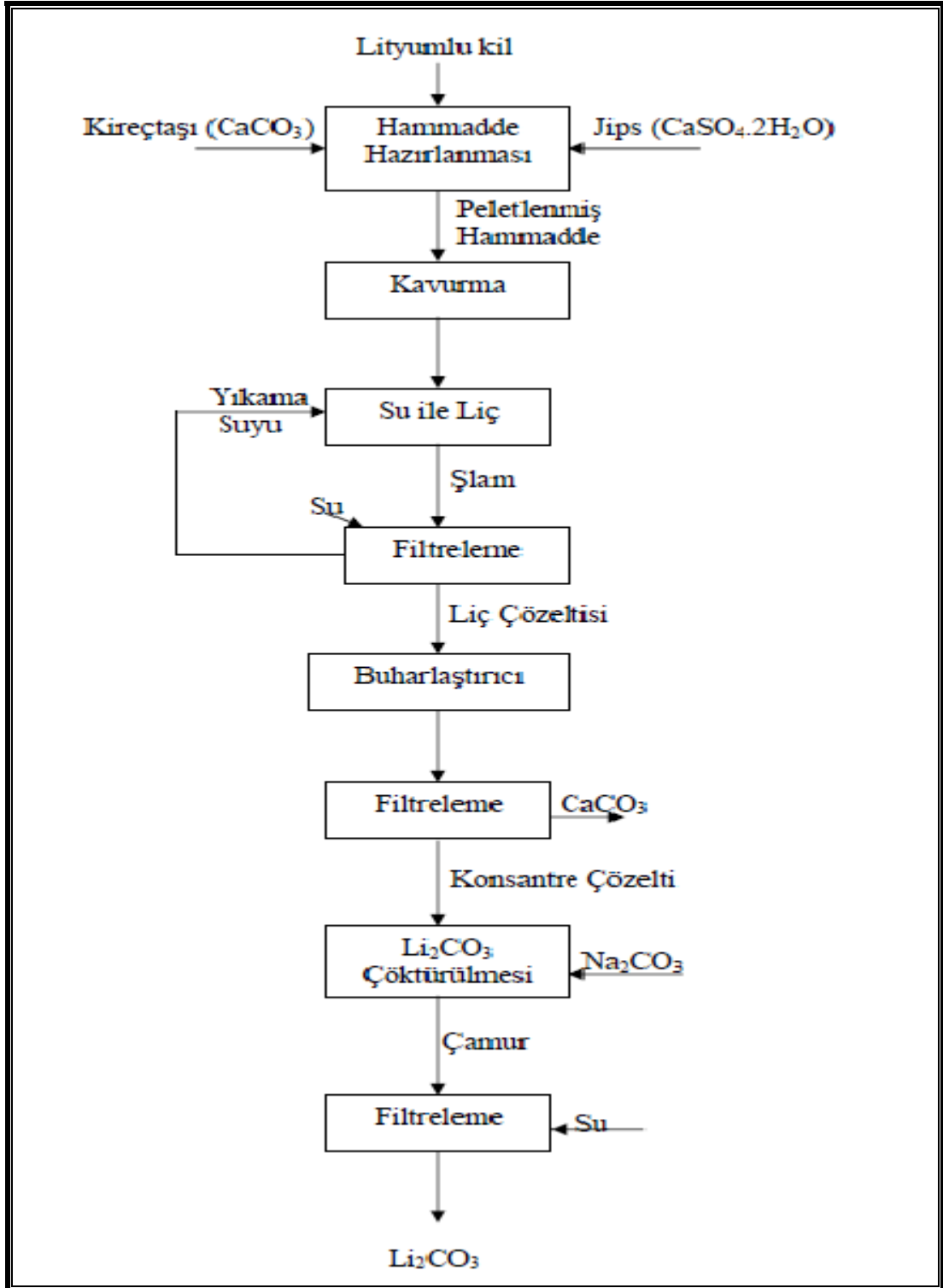
Killerden lityum ekstraksiyonu için araştırılan yöntemler şunlardır:

- Suda Çözünme;
- Hidrotermal Yöntem;
- Asit Liçi;
- Asitleme-Su Liçi;

Alkali Kavurma-Su Liçi;
 Sülfat Kavurması-Su Liçi;
 Klorür Kavurması-Su Liçi;
 SO₂ Atmosferinde Kavurma-Su Liçi;
 HCl Klorinasyonu;
 Kireçtaşı+Alçıtaşı Kavurması-Su Liçi;



Şekil 4.2 Salamurlardan lityum eldesi



Şekil 4.3 Killerden lityum eldesi

4.6. Lityum Ekonomisi

4.6.1. Lityum üreten ülkeler ve rezervleri

Dünyada lityum minerali ve lityum bileşikleri üreten ülkelerin yıllara göre üretim miktarları, metalik lityum (Li) olarak aşağıdaki Çizelge 4.5’de görülmektedir [59].

Çizelge 4.5 Dünyada lityum minerali ve lityum bileşikleri üreten ülkelerin yıllara göre üretim miktarları, metalik lityum (Li) olarak[59]

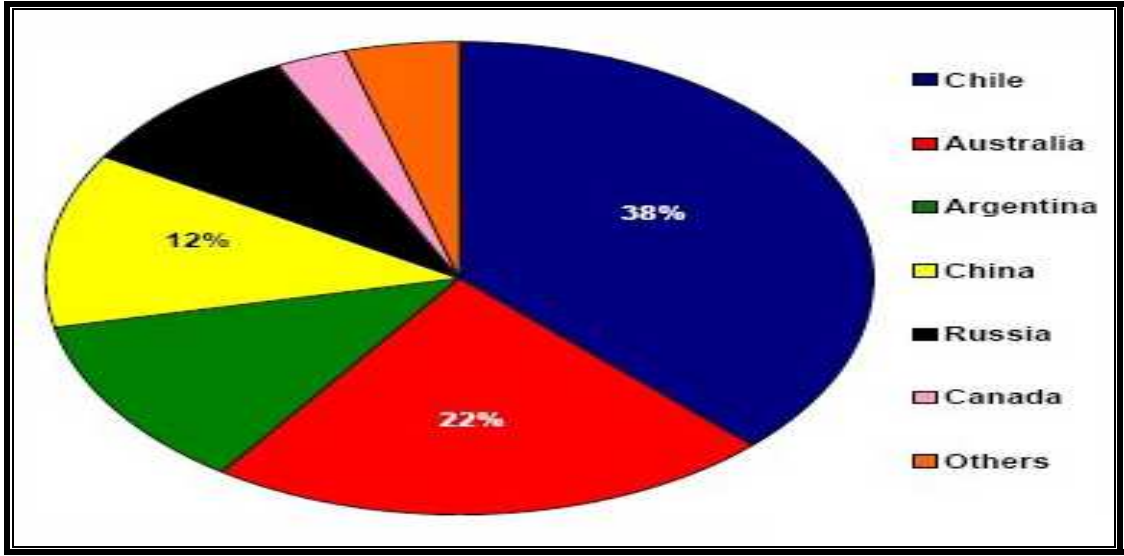
Ülke	1997	1998	1999	2000	2001	Baz Rezerv
A.B.D.*	-	-	-	-	-	410.000
Arjantin	8	1.130	200	200	200	Bilinmiyor
Avustralya	2.800	2.100	2.200	2.400	2.000	260.000
Bolivya**	-	-	-	-	-	5.400.000
Brezilya	32	32	32	30	220	910.000
Kanada	1.600	700	710	710	700	360.000
Şili	4.100	4.700	5.300	5.300	6.800	3.000.000
Çin	2.900	3.000	2.300	2.400	2.400	1.100.000
Portekiz	180	160	140	140	200	Bilinmiyor
Rusya	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	Bilinmiyor
Zimbabve	700	1.000	700	740	700	27.000

* A.B.D’deki üretim miktarları üretici şirket(ler)in isteği üzerine gizli tutulmaktadır.

** Bolivya’da şu anda üretim yoktur.

1999 yılı rakamlarına göre yıllık lityum tüketimi 10.000-12.000 ton arasında olup, bunun 4000 tonu mineral olarak tüketilirken, geri kalan tüketim ise lityum metali ve bileşikleri şeklindedir [59].

2002 yılında ise en önemli lityum mineralleri üreticisi olan Avustralya (Sons of Gwalia), Tanco (Kanada) ve Zimbabve’nin satışları sırasıyla 80.000, 15.000 ve 41.000 ton olmuştur. Bu firmaların üretim kapasiteleri ise sırasıyla 150.000, 21.000 ve 55.000 ton’dur .



Şekil 4.4. Dünya lityum üreticileri

4.6.2. Üretim miktar ve değerleri

Lityum üretimi genel olarak tüketimin üzerindedir. Seksenli yıllarda üretimde fazlaca bir artış olmuştur. Bunun nedeni tüketimde aşırı artış olacağı varsayımı ve düşük maliyetli üretim yapabilen bazı yeni yatakların bulunmasıdır. Üretim artışının kaynağı salamura yataklardır. Bu yataklar da ABD ve Şili'deki yataklardır.

Çizelge 4.6 Dünya lityum üretiminin ülkelere göre dağılımı

Ülkeler	1985	1986	1987	1988	1989	1991	1992
Portekiz (d)	130	1 800	9 380	14 109	18 264		
Eski Sov. Birliği (d)	55 000	55 000	55 000	55 000	55 000	50 000	45 000
Namibia (d)	1 873	855	927	1 642	1 398	1 200	1 000
Zimbabve (d)	27 910	32 760	14 959	15 073	20 647	20 000	21 00
Kanada (d)	4 500	7 500	10 000	15 000	15 000	15 000	16 000
ABD (a+b)	4 500	4 000	4 000	4 000	4 500		
Arjantin	35	184	178	119	104	100	100
Brezilya							
Amblygonit	118	49	52	-	-		
Lepidolit	26	30	-	-	-		
Petalit	1 323	164	2 946	3 500(d)	1 471(d)	1 400	1 300
Spodumen	107	366	505	-			
Şili (c)	4 508	4 458	6 139	7 332	7 508	8 000	9 000
Çin (d)	15 000	15 000	15 000	15 000	15 000	15 000	15 000
Avustralya (spod.)	12 009	8 530	16 621	27 396	30 000	30 000	29 000
Toplam (a)	7 600	7 200	7 400	7 900	8 600	8 600	8 550

(a) Li içeriği (b) Çoğunluk Spodumen (c) Karbonat (d) Amb.+Lep.+Spod.[57]

4.6.3. Lityum fiyatları

Yaklaşık 50 yıl boyunca lityum pazarı iki Amerikan üretici firma tarafından kontrol edilmesine rağmen, 1998 yılında Sociedad Quimica y Minera de Chile S.A.'nın (SQM) piyasaya girmesi ve fiyatların %50 oranında düşmesi neticesinde spodümeden üretimi gerçekleştiren bu iki firma ocaklarını kapatmak zorunda kalmıştır. SQM'in piyasaya girmesi ayrıca lityum pazarında rekabeti çok artırmış ve bundan dolayı fiyatlar hakkında sağlıklı bilgi edinmek zorlaşmıştır. Firmalar, müşterilerle karşılıklı pazarlıklar yaparak fiyatlarını belirlemektedirler. 1999 yılı sonunda %10 artan fiyatlar, 2000 ve 2001 yılında da aynı eğilimi izlemiştir. Lityum fiyatları 2002 senesinde, 1998 yılı seviyelerine yaklaşmaya başlamıştır.[56]

Çizelge 4.7 Lityum fiyatları

Lityum Bileşiği	Li ₂ O içeriği (%)	Fiyatı (\$/ton)	Yılı
Spodümen	7,6	350	1997
	5,0	170	1997
	6,9-7,5	365-395	2001
	4,8-5,0	215-235	2001
Petalit	1,8	115	1997
	4,2	175	1997
	4,3	180-270	2001
Li ₂ CO ₃	40,4	950	1967
	40,4	3420	1987
	40,4	4410	1996
	40,4	2070-2600	2001
	40,4	506000*	2003
Lityum Metal	----	16520	1967
	----	66000	1991
	----	95000	1998
Lityum Folvo		34 (25 gram)**	2003

* %99,999 saflıkta laboratuvar ölçekli üretim satış fiyatı **0,75 mm kalınlığında ve 19 mm eni olan folyanın laboratuvar ölçekli satış fiyatı (%99,99 saflıkta)

4.6.4. Türkiye'deki lityum ticareti

Lityum üretimimiz olmadığından talep ithalat yoluyla karşılanmaktadır. Almanya, ABD, İngiltere, Hollanda, Yugoslavya ve İtalya Türkiye'nin lityum ve bileşiklerini ithal ettiği başlıca ülkelerdendir. Bu ülkelerin yanında çok küçük miktarlarda bile olsa Belçika, Lüksemburg ve Japonya'dan belirli yıllarda lityum metal ve bileşikleri ithalatına gidilmiştir [56].

Çizelge 4.8 Türkiye'nin lityum ve bileşiklerini ithal miktarları

İthal edilen lityum	1999		2000		2001		2002*	
	Kg	\$	Kg	\$	Kg	\$	Kg	\$
Lityum	2690	5041	2175	1280	379	4147	200	399
Li ₂ O ve LiOH	83381	341463	112542	369754	69869	207752	107053	305941
Li ₂ CO ₃	108771	377051	107244	365645	134180	399952	106746	424621
TOPLAM**	194842	723555	221961	736679	204428	611851	213999	730961

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmanın konusu Kırka bölgesindeki bor endüstri atıklarındaki eser elementlerin analizini yaparak, bu atıklardan lityumu kazanmaktır. Bu tez kapsamında yapılacak çalışmalar için gerekli atık numuneleri Eti Maden İşletmeleri Kırka Bor İşletme Müdürlüğü'nden temin edilmiştir.

Kırka bölgesindeki bor endüstri atıklarındaki eser elementlerin analizini Dumlupınar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan PERKIN ELMER OPTIMA 4300 DV marka ICP-OES cihazı ile yapılmıştır.

Lityum iyonları adsorpsiyon yöntemiyle seçimli olarak kazanılacaktır. Seçimli adsorbent olarak LiMn_2O_4 tozu kullanılmıştır.

Lityum kazanılmasında; liç işlemi yapılarak seçimli adsorbentteki lityumu çözeltiye alma, lityumu çıkartılmış olan adsorbente lityum çözeltisinden tekrardan içersine lityum alınması ve buradan tekrar lityum boşaltılması ve kazanılması süreçleri takip edilecektir. Üretilen seçimli adsorbent sistemde tekrar kullanılabilir özellik taşımaktadır.

LiMn_2O_4 adsorbenti Dumlupınar Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Seramik Mühendisliği Bölümünde üretilmiştir.

5.1. Numunelerin Temini ve Çeşitleri

Çalışmalarda kullanılan numuneler Eti Maden Kırka Bor İşletme Müdürlüğü'nden temin edilmiştir. Açık ocak işletmesi ve konsantsatör tesisleri atıkları olarak çeşitli numuneler alınmış olup isim ve kodları aşağıda belirtilmiştir;

- S1: Montmorillonit
- S2: Konsantre tinal (-10, + 38 mm)
- S3: Bor türevleri ve çözme oluğu atığı
- S4: Marn
- S5: Bireşik cevher
- S6: Az miktarda eser camsı cevher
- S7: Tabakalı cevher

- S8: Montmorillonit
- S9: Kalsine tinkal
- S10: Atık barajı(sıvı)

5.2. Atıkların Analizleri

Eti Maden Kırka Bor İşletme Müdürlüğü açık ocak işletmesi ve konsantratör tesisleri atıklarını temsil edecek şekilde yaklaşık 15 – 20 kg numune alınmıştır. Alınan her numuneden temsili 1 kg alınarak, öncelikle 40°C’de kurutulmuştur. Numuneler kurutulduktan sonra çeneli kırıcıda 1 – 1,5 cm’nin altına kırıldıktan sonra halkalı öğütücüde öğütülmüşlerdir. Öğütmeden sonra numuneler yapılacak olan analizler için hazır hale gelmişlerdir.

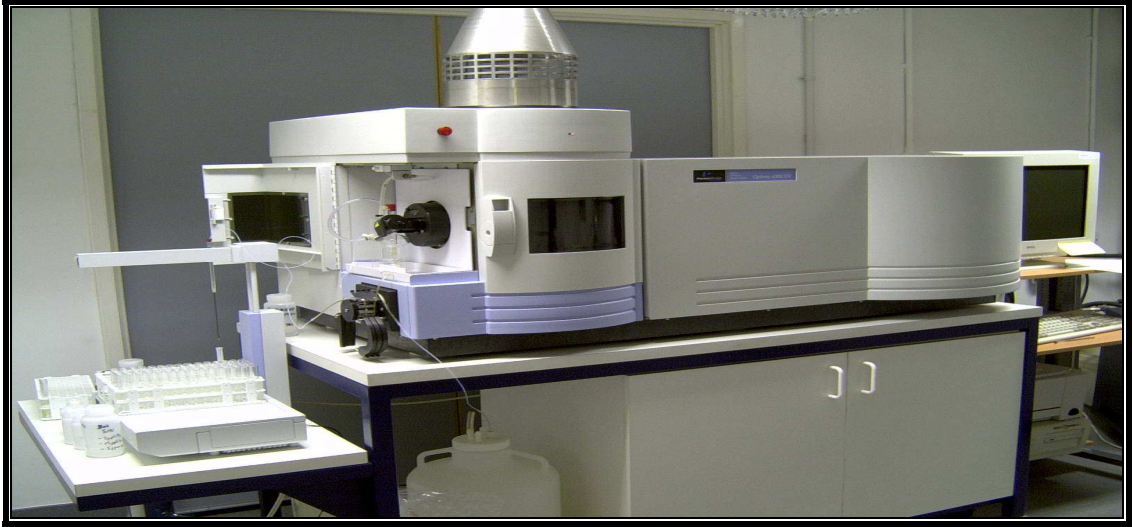
5.2.1. Analiz yöntemleri

Yapılan bu çalışmada Eti Maden Kırka Bor İşletmeleri atıkları üzerinde İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) metodu ile analiz yapılmıştır.

5.2.2. Kullanılan cihazlar

İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES)

ICP-OES, 70 civarında kimyasal elementin eser, minör ve majör konsantrasyon düzeylerinde analizine olanak tanıyan hızlı bir tekniktir. Çok sayıda örneğin hızlı bir şekilde ölçülebilmesine olanak tanıdığından çevresel analizler için etkin ve tercih nedenidir. ppb’den, % mertebesine kadar geniş bir ölçüm aralığına sahiptir. ICP-OES, nadir toprak elementlerinin saptanmasında tercih edilen önemli bir tekniktir. Her element kendine özgü enerji düzeylerine bağlı olarak emisyon yapabilecekleri dalga boylarına sahiptir. Dalga boyu ve emisyon şiddeti ölçülerek bir örnekte bulunan elementler ve miktarları saptanabilmektedir [46].



Şekil 5.1 İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) (PERKIN ELMER OPTIMA 4300 DV)

PERKIN ELMER OPTIMA 4300 DV model ICP-OES cihazının temel özellikleri aşağıda listelenmiştir:

Cihazın markası-modeli: Perkin Elmer Optical Emission Spectrometer Optima 4300 DV

Frekans: 40 MHz RF Jenerator

Güç verim: 1750-1500 Watt

Güç verim kararlılığı: < 0.1 %

Spray Chamber: Çift geçişli Scott-type

Nebulizer: Gem Tip Cross-Flow (HF duyarlı)

Dedektör: SCD tipi dedektör Plazma oluşumu bilgisayar kontrollü

Ek sistemler: Chiller (polyscience 6106 PE), Oto örnekleyici (Perkin Elmer AS 93) Kompresör (taşıyıcı gaz), Argon(plazma), Azot (temizleme gazı), tuzak

Numune özellikleri: Sulu ve asidik çözelti halinde (miktarı analizi istenen element sayısına bağlıdır).

İncelenen Madde İle İlgili Elde Edilebilecek Bilgiler: Örnekte bulunan makro ve eser miktardaki elementlerin % ve ppb seviyesinde kantitatif ve kalitatif analizi [45].

5.3. Eser Elementlerinin Analizi

5.3.1. Numunelerin hazırlanması

Öğütülmüş olan numunelere, ICP-OES cihazında analiz edilmek üzere öncelikle mikrodalgada çözme işlemi uygulanmıştır. Bu işlem için 250 mg numune ve 12 ml kral suyu (3 ml HNO₃ + 9 ml HCl) kullanılmıştır. Çözme işlemi mikrodalgada 200°C ve 850 watt ile 35 dakika tamamlanmıştır. Yapılan çözme işlemleri her bir numune için ayrı ayrı uygulanmıştır. Çözme işlemi bittikten sonra her bir numune 25 ml'ye seyreltilerek analize hazır hale getirilmiştir. Numuneler 0.5, 2, 4, 8, 16, 32 ppm'lik referanslar ile ICP-OES cihazında analiz edilmiştir.

5.3.2. Analiz sonuçları

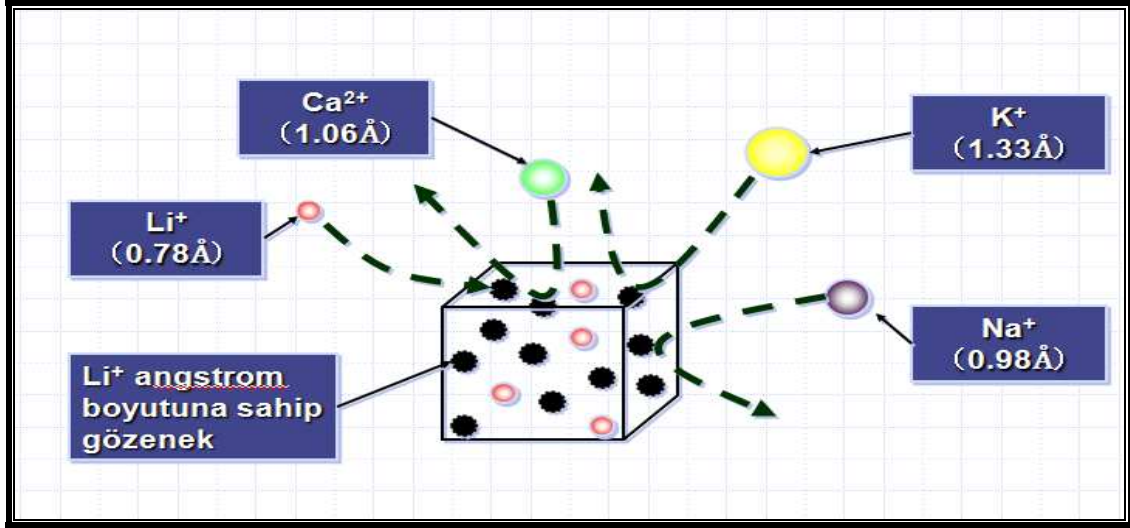
Numune	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
Lityum(ppm)	1576	398	1058	1096	224	111	295	920	194	99.04
Rubidyum(ppm)	-	-	-	-	-	520	-	-	-	288
Sezyum(ppm)	36.8	15.4	36.9	22	8.5	2.8	8.8	69.5	8.9	15.4

5.4. Lityum İyonlarını Adsorpsiyon Yöntemiyle Seçimli Olarak Kazanılması

Son zamanlarda lityum doldurulabilir pillerde, uzay ve hava araçları için hafif alaşımların yapımında, elektrikle çalışan, emisyon yaymayan araçlarda ve nükleer füzyon yakıtlarında kullanılan önemli bir element haline gelmiştir. Bunun sonucunda, lityum elementine olan talep gün geçtikçe artmaktadır.

Lityum elde edilmesinde lityum içeren doğal hammaddeler veya göl suları kullanılmaktadır. Göl sularında bulunan lityum düşük oranlarda bulunmakta olup büyük hacimli suların işlenmesini gerektirmektedir. Doğal hammaddelerden üretilmesi ise hammadde maliyeti yönüyle dikkat çekmektedir. Ülkemiz bor mineralleri yönüyle zengindir, hatta en fazla hammaddeye sahip olduğu da bilinmektedir. Bu malzemelerin atıklarında yüksek oranda lityum bulunduğu yapılmış olduğumuz çalışmada belirlenmiştir.

5.4.1. Seçimli adsorbent



Şekil 5.2 İyon Boyutuna Duyarlı Adsorbent

Lityumun çözeltilerden seçimli olarak kazanılmasında lityum eleği olarak ta bilinen spinel tip lityum mangan oksit ($\text{Li}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$) kullanılmaktadır. Spinel tip lityum mangan oksit fazları düşük maliyetleri ve yüksek kimyasal kararlılıkları gibi özelliklerinden dolayı bu amaçla kullanılması avantajlı gözükmektedir [60-61]

Genel amaçlı lityum içeren spinel fazlar, katı hal reaksiyonu [62- 63-64- 65], solüsyon yakma [66], sol-jel [67], sitrik asit takviyeli sol-jel metodu [68] ve ultrasonik sprej piroliz [69] gibi değişik yöntemler ile üretilmektedirler.

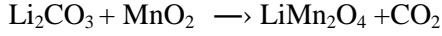
Katı hal reaksiyonu ile spinel fazın elde edilmesi için farklı Mn kaynakları (Mn_2O_3 , MnO_2 , MnCO_3 ...) ile farklı Li kaynaklarının (LiNO_3 , Li_2CO_3 ...) sıcaklık altında reaksiyonu sonucu $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ fazı elde edilecektir.

Başlangıç hammaddelerine göre üretilen tozların farklı özellikler gösterdikleri bilinmektedir. Başlangıç malzemesinin ne tür avantajlar sağlayacağı daha önceki çalışmalar göz önüne alındığında başlangıç malzemesinin ürün özellikleri üzerine etkisi bilinmektedir. Tane boyutunun oldukça düşük olması yüksek yüzey alanı sağlayacak ve Li iyonlarının absorplanma verimini arttıracaktır.

Araştırmalar sonucunda en uygun seçimli adsorbent LiMn_2O_4 olarak belirlenmiş ve bu fazı üretirken katı hal reaksiyonu yöntemi kullanılmasına karar verilmiştir.

5.4.2. Seçimli adsorbent LiMn_2O_4 üretimi

10 g LiMn_2O_4 üretimi için 1,956 g Li_2CO_3 ve 9 g MnO_2 kullanılmıştır.

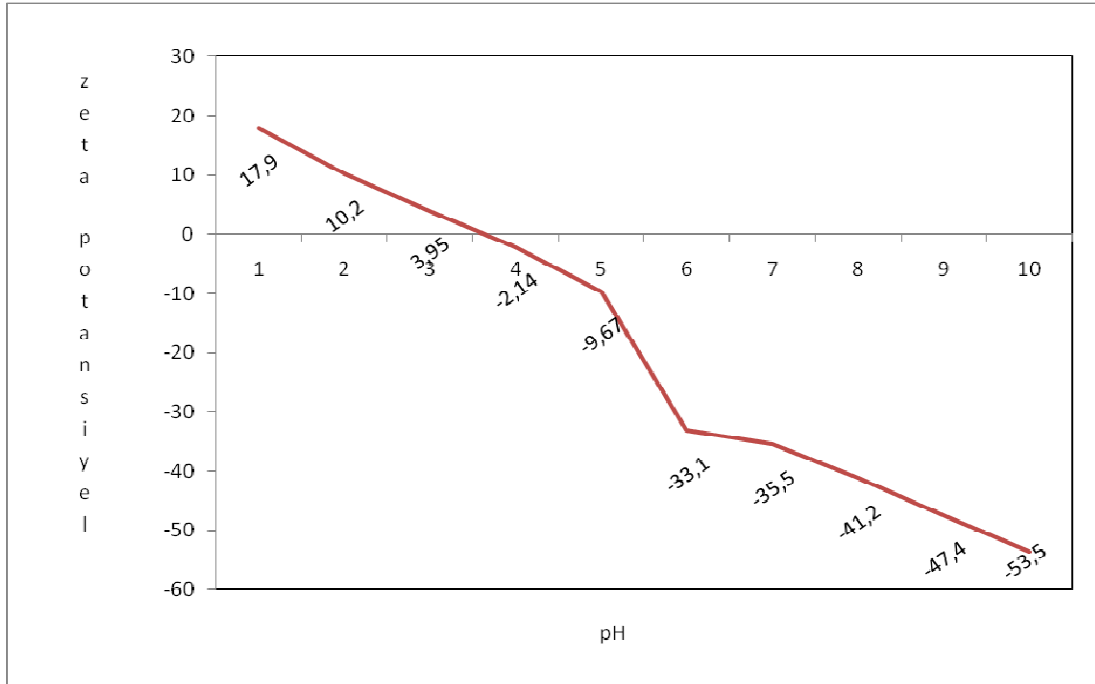


Tartılan maddeler bilyalı değirmende 300devir\dakika ile karıştırılma işlemi yapıldı. Bu işlemin amacı karışımı homojen hale getirmektir. Karıştırma işlemi 1 saat sürdü. Karıştırılan maddeler değirmenden elenerek alındı. Homojen hale gelen toz malzeme nemlendirildi ve preslendi. Preslenen malzeme kalsinasyon işlemi için fırına konuldu. Fırında 4 saatte 800°C ye yükseltildi. Preslenen malzeme 4 saat fırında kaldı. Fırından çıktıktan sonra soğutma işlemi uygulandı. Soğutma işlemi uygulanan malzeme havanda ezildi ve elekten geçirildi.

Böylelikle lityum eleği olarak bilinen seçimli adsorbent yapımızı, LiMn_2O_4 , elde etmiş olduk.

5.4.3. Sentetik numunelerde üretilen tozun denenmesi

Sentetik numunelerde yapmış olduğumuz deneylerin tümü pH:11,50 olarak alınmıştır. Bunun nedeni seçimli adsorbentin, LiMn_2O_4 , pH'ı 11 civarında daha verimli olarak çalışmasıdır. Bunu LiMn_2O_4 'un zeta-potansiyel değerlerinden öngörülmüştür.



Şekil 5.3 pH değerlerine göre zeta-potansiyel değerleri Zeta Potansiyeli-Adsorpsiyon ilişkisi

Sıvı çözelti içerisinde bulunan katı parçacıkların veya mineralin ölçülebilen yüzey potansiyeli olan zeta potansiyelinin birimi milivolt (mV) veya voltur. Zeta potansiyel değeri pozitif ve negatif değerli (bu yüzeyin elektriksel yükünü gösterir) veya sıfır olabilir. Zeta potansiyel değeri çözeltinin pH'sına, ortamdaki iyonlara (elektrolitlere) ve çözeltinin cinsine, iyon konsantrasyonuna bağlıdır. Yüzeğe iyonların adsorplanması zeta potansiyeli ile doğrudan ilgilidir. Bu nedenle zeta potansiyel verileri adsorpsiyon mekanizmalarını anlamamıza ve açıklamamıza yardımcı olmaktadır [70].Seçimli adsorbente pH 11 civarlarında elektriksel yük eksi değerlerde olduğu için ve adsorbe edilecek lityum iyonu artı değerlikli olduğu için pH 11 seçilmiştir.

Liç işlemi;

Bu işlemin amacı seçimli adsorbentten, lityum iyonlarının yapı içersinden boşaltılmasıdır.

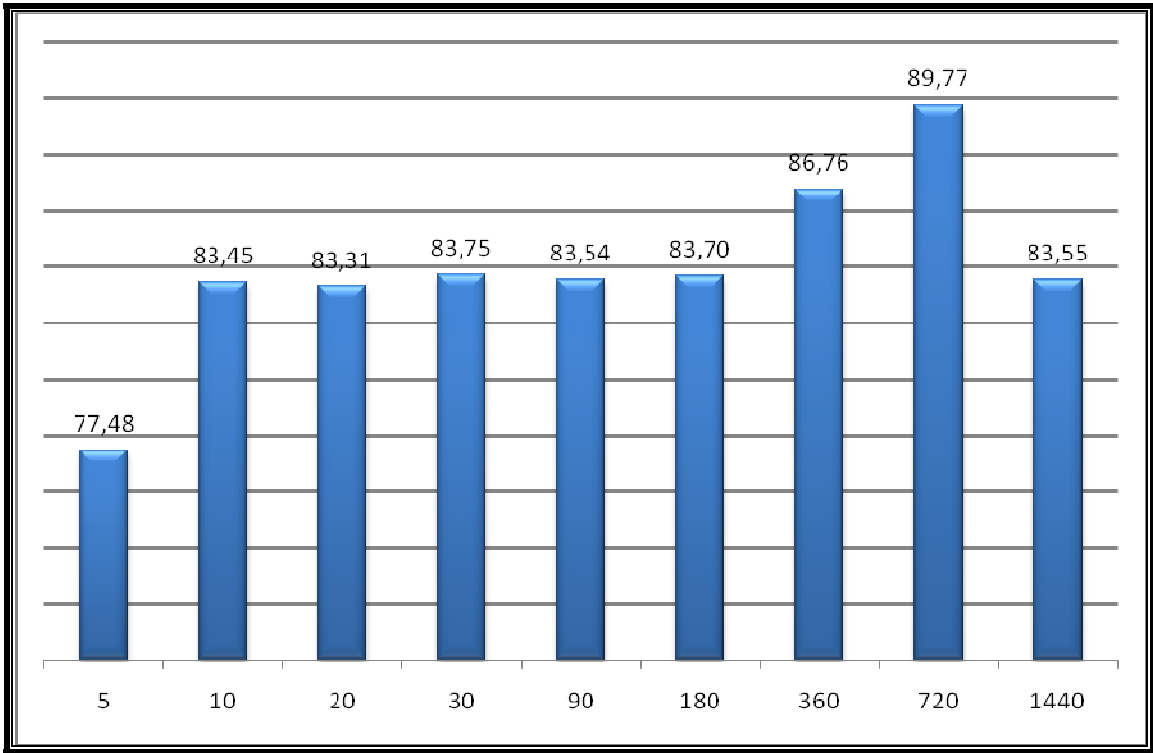
1g LiMn_2O_4 tozu alındı. 0,1 M 100mL HCl ile liç edildi.

Bunlar farklı sürelerde kontrol edilip sonuçlar alındı.

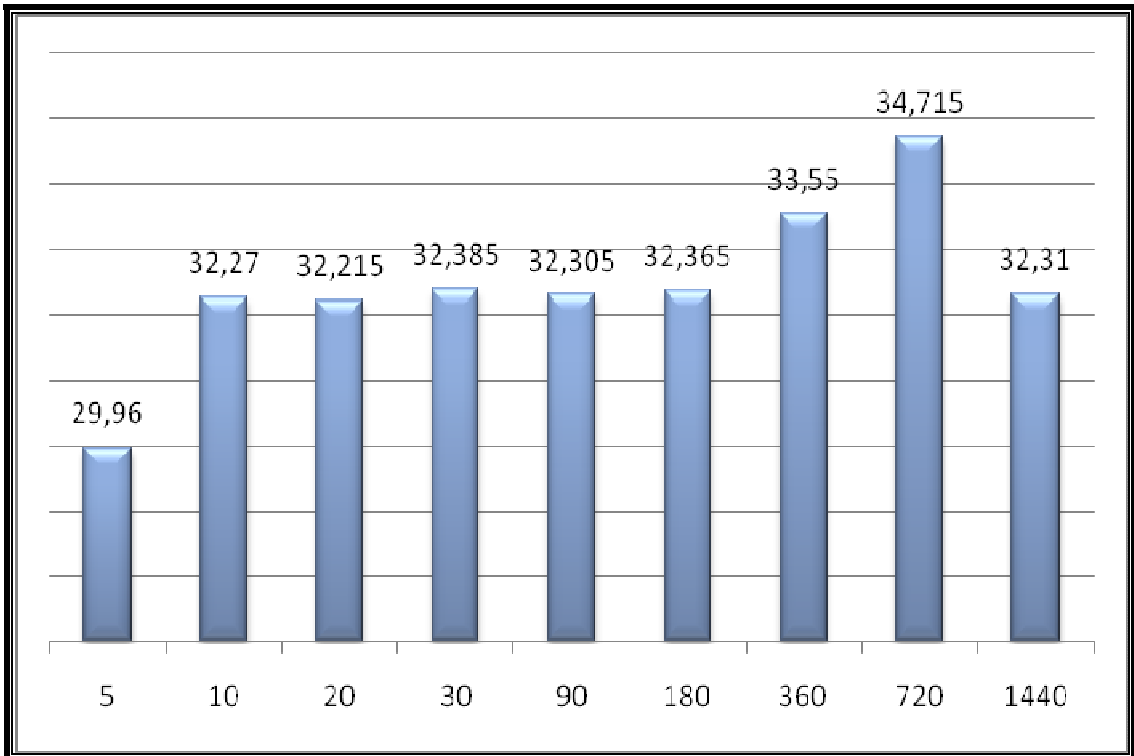
Bu işlemi yapmamızda ki amaç teorik olarak hesapladığımız LiMn_2O_4 'deki lityum miktarının (38.67 mg lityum) tozla liç edildikten sonra ne kadarının çözeltiliye geçtiğini hesaplamaktır.

Bu miktar 100mL ve 0.1M HCl ile yapıldığı zaman teorik olarak yüzde yüz çözüldüğünü varsayarsak 386.7 ppm lityum çözeltilimize geçmesi gereklidir.

Yapılan deneylerde alınan sonuçlar aşağıda verilmiştir.



Şekil 5.4 Sürelere(dakika) göre yüzde lityum salma kapasitesi (yüzde)



Şekil 5.5 Sürelere(dakika) göre Lityum salma kapasitesi (mg/g)

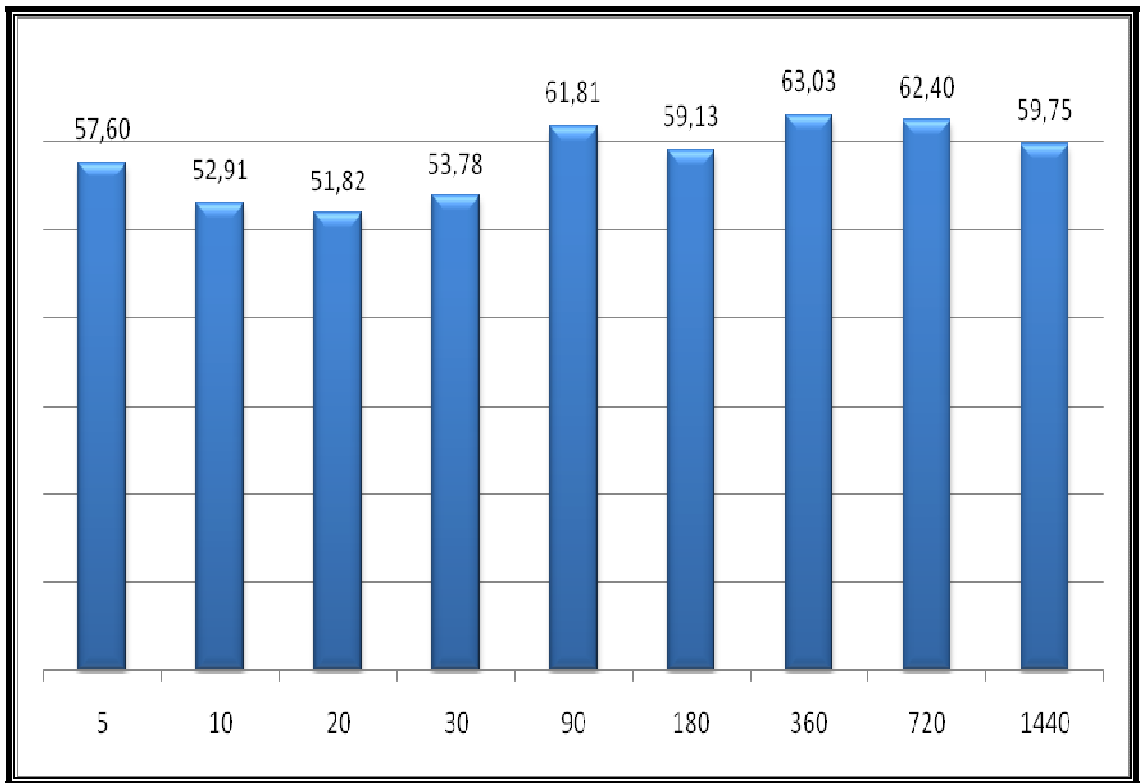
Liç işleminden sonra aldığımız adsorbenti kurutup diğer işlemler de kullanılmaya hazır hale getirdik.

Yaptığımız liç işlemiyle birlikte adsorbentimizin yapısında bulunan lityum iyonlarını çıkarmış olduk. Böylece adsorbentimizi lityum eleği olarak kullanılması için hazır hale getirdik.

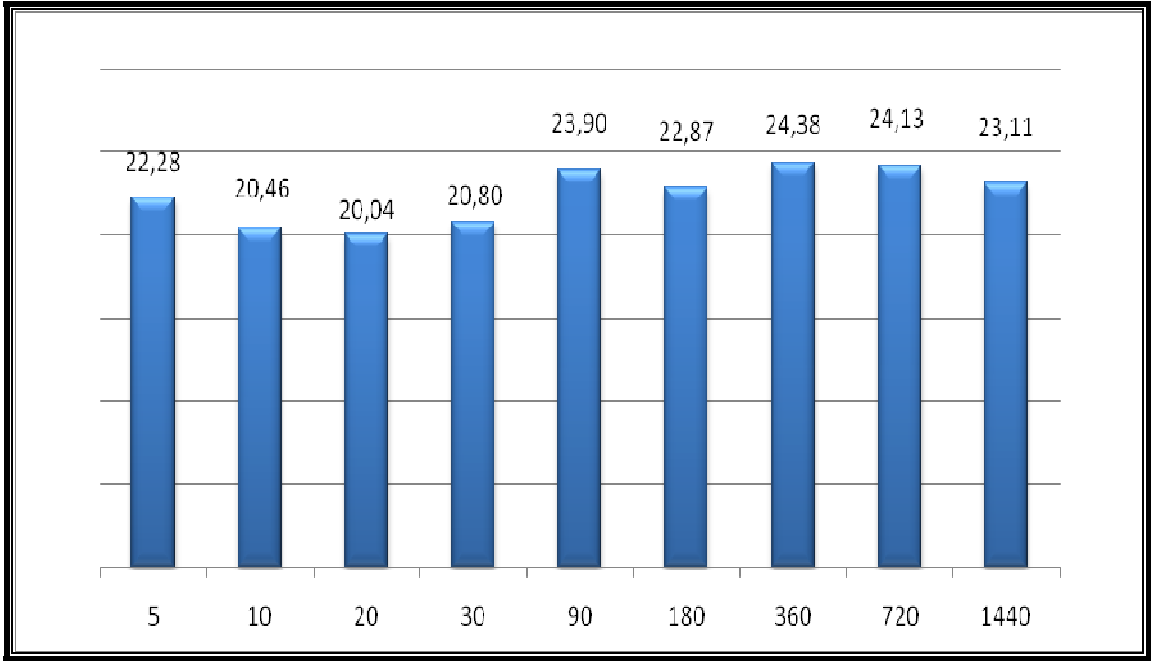
Sentetik olarak hazırladığımız ve içerisinde ne kadar lityum olduğunu bildiğimiz numunemizde bu sefer aynı sürelerde çalışarak tozumuzun tutma kapasitesi belirlenmeye çalıştık.

Hazırladığımız sentetik numune 531 ppm lityum içermektedir.

Bu işlemimizde 0,7 g toz ve 70 mL(531 ppm li içeren) çözelti kullanılmıştır.



Şekil 5.6 Sürelere(dakika) göre yüzde Lityum tutma oranları



Şekil 5.7 Sürelere(dakika) göre lityum tutma kapasitesi (mg/g)

Yaptığımız son işlemten sonra seçimli adsorbentimizin sürelerle göre tutma kapasitelerini öğrendik. Daha sonra tutma işlemi yaptırdığımız adsorbentimize 24 saat liç işlemi uygulayarak tuttuğu miktarların ne kadarını bıraktığını öğrendik. Sonuçlar aşağıdaki gibidir.

24 saatlik liç işlemi	Li salma kap (mg/g)	Li salma oranı (%)
5 dakikalık numune	20,36	52,65063357
10 dakikalık numune	19,17	49,57331265
20 dakikalık numune	19,12	49,44401345
30 dakikalık numune	19,99	49,10783553
90 dakikalık numune	19,67	50,86630463
180 dakikalık numune	18,53	47,91828291
360 dakikalık numune	17,76	45,92707525
720 dakikalık numune	17,23	44,55650375
1440 dakikalık numune	17,9	46,28911301

5.4.4. Gerçek numunede seçimli adsorbent LiMn_2O_4 denemesi

Yapılan deneyler ve öngörülen bilgiler göz önünde bulundurularak katı bor endüstri atıklarının çözme işlemi sırasında ve sonraki işlemler esnasında ekonomik olamayacağı göz önüne alınarak bundan sonraki işlemleri S10 sıvı numunesinden devam edilmiştir. Katı numunelerde farklı çalışmalarda deneyler yapılmaktadır.

Sentetik numunelerde yapılan işlemler bire bir oranında yeniden gerçek numune üzerinde denenmiştir.

Yapılan çalışmalarda alınan sonuçlar aşağıda verilmiştir.

Gerçek numunedeki Lityum miktarı: 99,04 ppm

Gerçek pH değeri:9,36

Tutulan Lityum miktarı (mg\g):14,76

6. SONUÇ VE TARTIŞMA

Ülke kalkınmasının temeli oluşturan endüstriyel ve ekonomik gelişmeler sanayileşmenin hızla ilerlemesiyle mümkün olmaktadır. Endüstriyel ve ekonomik anlamda gelişmişliği sağlamak açısından en önemli fırsatlardan birisini yaratan doğal kaynaklardır. Ülkeler doğal kaynaklarını en iyi şekilde değerlendirerek ülke ekonomisi içerisinde yer almasını sağlamalı ve bu kaynakları en iyi şekilde kullanmalıdır. Türkiye’de bulunan maden çeşitliliği ve rezerv miktarlarının çok olması Türkiye’nin bu durum açısından şanslı olduğunun kanıtıdır. Dünya madenleri açısından ayrı bir yere sahip olan bor madeni günümüzde ve önümüzdeki yüzyıllarda önemini giderek arttırmaktadır.

Dünya toplam bor rezerv miktarında 2009 yılında önemli bir değişim kaydedilmemiştir. Türkiye %72’lik pay ile ilk sırada yer alırken, onu %8 pay ile Rusya ve %7 pay ile ABD takip etmektedir.

Dünya bor talebinin yaklaşık %37’sinin Eti Maden, %28’inin RT Borax, %35’inin de diğer üreticiler tarafından karşılandığı tahmin edilmektedir.

Eti Maden, katma değeri yüksek bor kimyasalları üretip satmayı temel politika olarak belirlemelidir. Böylelikle katma değeri yüksek olan rafine ürünlerle daha geniş pazar ağı elde ederek çok daha fazla gelir sağlayacaktır.

Türkiye’de bor kullanımının artırılması gerekmektedir. Yurtiçinde bor kullanımı çok düşük seviyelerdedir. Dünya kullanımının sadece % 1-2’sini oluşturmaktadır. Bor kullanım alanlarının süratli bir biçimde artırılması sağlanmalıdır.

Bor madeni kullanım alanları yaratılmalıdır. Türkiye’deki tüm sanayi kuruluşları ile işbirliğine gidilmeli yeni uç ürünlerin geliştirilmesi için gerekli destek sağlanmalıdır.

Bor endüstri atıklarındaki kıymetli eser elementlerin ülke ekonomisine kazandırılması gerekmektedir. Bu özellik göz önüne alınarak ETİ MADEN KIRKA bor endüstri atıklarındaki eser elementlerin miktarlarının araştırılması ve bu atıklardaki lityumun kazanılmasını bu tez kapsamında araştırılmıştır.

Yapmış olduğumuz çalışmalarda bor endüstri atıklarındaki kıymetli olan Lityum, Rubidyum ve Sezyum miktarları tayini yapılmıştır. Bulduğumuz sonuçlarda bor endüstri atıklarında hiçte azımsanmayacak miktarda olduklarını gördük. Rubidyum ve Sezyum farklı çalışmalarda ülke ekonomisine katkı sağlaması amacıyla araştırılmaya başlanmıştır.

Yapmış olduğumuz çalışmada lityumun kazanılması amaçlanmış ve büyük ölçüde başarılı olunmuştur. Adsorbsiyon deneylerinde farklı süreler göz önüne alınarak LiMn_2O_4 iyi bir adsorbent olduğu ve tutma kapasitesinin önemli boyutlarda olduğu yukarıdaki Çizelgelerde verilmiştir.

Sentetik numunelerde tutma kapasitesinin gerçek numuneden fazla olmasının nedeni, gerçek bor atığının içindeki çeşitli iyonlar olması, bu iyonların adsorbente sterik engel yapması veya pH farklılıkları olmasından kaynaklandığı öngörülmektedir.

Sonuç olarak tutma kapasitesinin artırılması için atıkların içindeki çeşitli iyonları uzaklaştırmak, seçimli adsorbenti farklı şekilde üretilmesi, farklı fazlarda seçimli adsorbent üretilip denenmesi, farklı pH değerleri, farklı sıcaklık değerleri ile mümkün olabilir. Bütün bu özellikler farklı çalışma konusu olup araştırılabilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- [1] TÜBİTAK, 2003, Bor Raporu.
- [2] Ölçen, N., 2001, Bor Madeninin Enerji Alanındaki Önemi, Uludağ Üniversitesi Makine Müh.,Tez.
- [3] DPT, 2008, IX. Beş yıllık kalkınma planı kimya sanayi özel ihtisas komisyonu bor-soda külü-krom kimyasalları çalışma grubu raporu, Ankara.
- [4] Güyagüler, T., 2001, Türkiye bor potansiyeli, 4.Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, TMMOB Maden Mühendisleri Odası, Edis Köse, Arslan ve Tanrıverdi, İzmir, 18-27.
- [5] Aytekin, V., 1995, Maden Mühendisliğine Giriş, Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Yayınlan No: 167. İzmir, 271 s.
- [6] Erkal, F. ve Girgin, İ., 1992, Etibank Emet kolemanit işletmesi kaba atıklarının konsantre üretimi amacıyla değerlendirilmesi, 4.Uluslararası Cevher Hazırlama Sempozyumu, (Ed) Özbayoğlu, C.2 Antalya- 599-608
- [7] Yaman, C. ve Maraşoğlu, M., 1998, Bor minerali atıklarından üretilen camsı maddenin olası kullanım alanları, 4.Seramik Kongresi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, 97-102
- [8] F. Oruç, E., Sabah, Z. ve E., Erkan, 2004, Türkiye'de Bor Atıklarını Sektörel Bazda Değerlendirme Stratejileri, II.Uluslararası Bor Sempozyumu, Eskişehir, Türkiye.
- [9] Erdoğan, E., 2006, Çimentoya Bor Katkısı, Uçucu Kül, Yüksek Fırın Cürufu İlavesiyle Özelliklerinin İncelenmesi , Doktora Tezi.
- [10] Ediz, N. ve Özday, H., 2001, Bor Mineralleri ve Ekonomisi, D.P.Ü. FBE Dergisi, Sayı, 2,Kütahya
- [11] Bozkır, S. M., 1995 ,(Çev),Bor Ekonomisi, Raskill Information Services LTD. 2 Clapham Road London SW9 Oja - England 145 s.
- [12] Baykal E.D., 2003,Hidrotermal ve Mikrodalga Enerjiyle, Lityum İçeren Borath Fosfatlı Bileşiklerin Sentezlenmesi, Kristal Yapı ve Termokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Balıkesir Üniv. F.B .E, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir.
- [13] Topal, A., Mart 2001, Petrol Orada ise Bor'da Burada,Yeni Avrasya Dergisi.
- [14] Eti Holding., 2002, Bor Sektörüne Genel Bakış, Eti Holding A.Ş., Genel Müdürlüğü, Ankara.
- [15] Çınkır, M., 2001,Ulusal Maden Varlığımız ve Bor Gerçeği, Ankara Ticaret Odası, Ankara.
- [16] Büyükyıldız, E., 2007, Emet Borik Asit Fabrikası Atıklarından Bor'un Kazanılması, Yüksek Lisans Tezi.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

- [17] Tavman ,A., 2004, Bor Esaslı Yakıt Hücresi ve Bataryalar, Journal of Engineering and Natural Sciences.
- [18] DPT, 2001, VIII. Beş yıllık kalkınma planı madencilik özel ihtisas komisyonu raporu endüstriyel hammaddeler alt komisyonu kimya sanayi hammaddeleri çalışma grubu raporu cilt II, Ankara, 179 s.
- [19] www.etimaden.gov.tr, Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, 2010
- [20] Eti Holding A.Ş Genel Müdürlüğü, 2003, Çinko Borat Üretimi Öz Fizibilite Etüdü, Araştırma Geliştirme Dairesi Başkanlığı, Ankara.
- [21] Eti Holding A.Ş Genel Müdürlüğü, 2003, Bor Nitrür Öz Fizibilite Etüdü, Planlama ve Bilgi İşlem Dairesi Başkanlığı, Ankara.
- [22] Günümüzün ve Geleceğimizin Enerji kaynağı ‘‘Bor(boraks)’’
- [23] www.boren.gov.tr, Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü, 2010.
- [24] www.roskill.co.uk
- [25] USGS Mineral Commodity Summariers, January 2009
- [26] Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Bor sektör raporu, 2009
- [27] Sabah, E. ve Yeşilkaya, L., 2000, Farklı Tipte Polimerlerle Kırka Boraks İşletmesi Tinkal Konsantratörü Atıklarının Çökeltme Davranışlarının İncelenmesi, Cevher Hazırlama, Cevher Hazırlama ve Zenginleştirme Derneği Yayını, Sayı: 3, İzmir, 1-12.
- [28] Yaman, C., 1997, Bor Minerali Atıklarının Seramik Endüstrisinde Kullanılabilirliği, VIII. Ulusal Kil Sempozyumu, Dumlupınar Üniversitesi, Işık (ed), Kütahya, 345-352.
- [29] Yeşilkaya, L., 1989, Kırka Boraks İşletmesi Tinkal Konsantratörü Atıklarındaki Kilin Flokülasyon İle Ayrıştırılması ve Kullanılabilirliğinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [30] www.kimyamuhendisi.com/index.php?option=com_docman&task=cat_view&gid=19
- [31] Karadeniz, M., 1996, Cevher Zenginleştirme Tesis Artıkları Çevreye Etkileri Önlemleri, MTA MAT Daire Başkanlığı, Ankara, 332s
- [32] Özkan, Ş.G, Cebi, H., Delice, S. ve Doğan, M., 1997, Bor minerallerinin özellikleri ve madenciliği. 2.Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu. TMMOB Maden Mühendisleri Odası Ediz Köse&Arslan. İzmir. 224-228.
- [33] Sönmez, E. ve Aytekin, Y., 1992, Kırka tinkal Cevherinden doğrudan çözeltme ve üç kademeli ilokülasyon yoluyla B2O1 kazanılması. 4.Uluslararası Cevher Hazırlama Sempozyumu. Ed Özbayoğlu. C 2 Antalya 751-764.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

- [34] Yamık, A., Tosım, I.Y., Güneş, N. ve Topal, E., 1995, Kırka boraks atıklarının soda liçi, Endüstriyel Hammaddeler 257 Sempozyumu TMMOB Maden Mühendisleri Odası Ediz Köse&Kızıl İzmir 43-48.
- [35] Alp, L. ve Özdağ, H., 2000, Investigation of processing of colemanite tailings by ultrasonic, Mineral Processing on the Verge of the 21. Century 801 International Mineral Processing Symposium (Ed) Özbayoğlu. Hosten, Atalay, Hıçyılmaz&Arol Antalya 693-696
- [36] Özbayoğlu, G., Şener, S. ve Özdemir, Z., 2001, Toz üleksite boyut kazandırma, 4.Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu. TMMOB Maden Mühendisleri Odası. Ediz Köse, Arslan A Tanrıverdi. İzmir: 288-291.
- [37] Griffin, T.S. and Downing, T.L., 2001, Rio Tinto Borax's pond reprocessing and sustainable development, New Developments in Mineral Processing. 9,Balkan Mineral Processing Congress. (Ed) Önal, Atak, Güney, Çelik ve Yüce. İstanbul-319-324
- [38] Gündüz, M., Cebi, H., Bilici, M.S.U., Akçin, H., Karakoç, G. ve Doğan, A., 2001, Kestelek konsantratör tesisi ara ürün stoklan B₂O İçeriklerinin iyileştirilmesi çalışmaları, TUMAKS 2001 Türkiye 17.Madencilik Kongresi ve Sergisi. TMMOB Maden Müh. Odası (Ed) Ünal, Ünver&Tercan Ankara: 125-131.
- [39] Aytekin, Y. ve Badnık, M., 1992, Emet kolemanit cevherinin dekrepitasyon yoluyla zenginleştirilebilirliğinin araştırılması-1, Uluslararası Cevher Hazırlama Sempozyumu, (Ed) Özbayoğlu. C.2 Antalya: 549-562.
- [40] Gülgönül, L., Çelik, M.S. ve Çınar, M., 1997, Üleksit fiolasyonunda şlamın etki mekanizması, Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, TMMOB Maden Mühendisleri Odası (Ed) Köse&Arslan. İzmir. 70-75.
- [41] Hançer, M. ve Çelik, M.S., 1993, Flotation mechanisms of boron minerals. Separation Science and Tech. 28(9). 1703-1714.
- [42] Özkan, Ş.G. ve Cebi, H., 1999, Emet kolemanit atıklarının susuzlandırma olanaklarının araştırılması. 3.Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, TMMOB Maden Mühendisleri Odası (Ed) Köse, Arslan ve Tanrıverdi. İzmir: 147-151.
- [43] Çelik, M.S., Uzunoğlu, H.A. ve Arslan, F., 1993, Decrepitation properties of some boron minerals. Powder Technology. 79, 167-172
- [44] Çelik, M. S., Batar, T., Akın, Y. ve Arslan, F., 1998, Upgrading schemes for boron minerals through calcination. Minerals and Metallurgical Processing J. 15. 53-56.
- [45] Kocakuşak, S., Koral, M., Köroğlu, H.J., Savaşçı, Ö.T. ve Tolun, R., 1996, Effect of temperature on anhydrous borax compaction. Changing Scapes in Mineral Processing. 6 International Mineral Processing Congress, (Ed) Kemal, Akar ve Canbazoglu, 377-381.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

- [46] Kocakuşak, S., Köroğlu, J., Ayok, T. ve Tolun, R., 1992, Kalsine ince toz boraks hidratların kompaktanması, 4.Uluslararası Cevher Hazırlama Sempozyumu (Ed) Özbayoğlu C 2 Antalya: 911-923.
- [47] Özbayoğlu, G., Özdemir, Z. ve Şener, S., 2001, Briquetting of cotemaniie fine concentrate and calcined product, New Developments in Mineral Processing, 9. Balkan Mineral Processing Congress, (Ed) Önal, Atak, Güney, Çelik&Yüce. İstanbul: 307-3U.
- [48] Erten, M.H., 1976, Kolemanit flotasyon konsantrelerinin briketleme yolu ile aglomerasyonu, Maden Tetkik Arama Enstitüsü Dergisi, Sayı:87, Ankara, 70-76.
- [49] Kurttepe, Y., Bor Atıklarının Seramik Endüstrisinde Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi.
- [50] Şahin, Ş., E., 2008, Ham Ve Kalsine Kolemanit Atıklarının Tuğla Yapımında Kullanım Olanaklarının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi
- [51] Yurdakul, H. ve Topkaya, A., 2001, Eskişehir Kırka Boraks İşletmesi Konsantre ve Türev Atıklarının Duvar Karosu Bünyesinde Kullanılabilirliğinin Araştırılması, Bitirme Projesi, DPÜ Ser. Müh. Böl., Kütahya, 66 s.
- [52] F. Oruç, E., Sabah, Z. ve Erkan, E., 2004, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Afyon, II.Uluslararası Bor Sempozyumu, 23-25 Eylül 2004 Eskişehir Türkiye.
- [53] Erdoğan, E., 2006, Çimentoya Bor Katkısı, Uçucu Kül, Yüksek Fırın Cürufu İlavesiyle Özelliklerinin İncelenmesi ,Doktora Tezi.
- [54] Targan, Ş., Erdoğan, Y., Olgun, A., Zeybek, B. ve Sevinç, V., 2002, Kula Cürufu, Bentonit ve Kolemanit Atıklarının Çimento Üretiminde Değerlendirilmesi, I. Uluslararası Bor Sempozyumu, Kütahya, 259-266.
- [55] Emrulloğlu, Ö.F. ve Emrulloğlu C.B., Etibor Kırka Boraks Atığı ile Afyon Reis Mermer Atığından Beyaz Tuğla Üretiminin Araştırılması Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Seramik Mühendisliği Bölümü, Afyon.
- [56] Büyükburç, A., Lityum Gelecekte Önemi Artacak mı?
- [57] Lithium, M.Tamlin vd., Mining Engineering, Haziran 2002, sayfa 37
- [58] Ober, J.,2001,USGS Minerals Yearbook, Lithium 2001,
- [59] <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/lithium>
- [60] Özgür,C., 2009, Nanogözenekli süperhidrofilik seramik membran üretimi ve geliştirilmesi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,Seramik Müh. Anabilim Dalı, Doktora Tezi.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

- [61] Meng Chen., Shengjun Li. and Chuang Yang., 2008, Structure and electrochemical properties of La, F dual-doped $\text{LiLa}_{0.01}\text{Mn}_{1.99}\text{O}_{3.99}\text{F}_{0.01}$ cathode materials., Journal of University of Science and Technology Beijing Volume 15, Number 4, Page 468.
- [62] Lu Wang., Wei Ma., Ru Liu., Hai Yan Li. and Chang Gong Meng., 2006, Correlation between Li^+ adsorption capacity and the preparation conditions of spinel lithium manganese precursor., Solid State Ionics 177 (2006) 1421–1428.
- [63] Piszora, P., Inequality of quenched and high temperature structure of lithium deficient LiMn_2O_4 ., Journal of Alloys and Compounds 401 (2005) 34–40.
- [64] Tao Li., Weihua Qiu., Renhua Zhao, Hui X i., Hailei Zhao. and Jingjing Liu., 2008, Effect of sintering time on the electrochemical properties of spinel LiMn_2O_4 , synthesized by solid-state reaction., Journal of University of Science and Technology Beijing Volume 15, Number 1, P8ge 74.
- [65] Toshihide Tsuji., Masaki Nagao, Yasuhisa Yamamura and Nguyen Tien Tai., 2008, Structural and thermal properties of LiMn_2O_4 substituted for manganese by iron., Journal of University of Science and Technology Beijing Volume 15, Number 1, , P8ge 74.
- [66] Lu Wang., Chang Gong Meng. and Wei Ma., 2009, Study on Li^+ uptake by lithium ion-sieve via the pH technique., Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 334 ,34–39.
- [67] Cheng-Zhang Lu., George Ting and Kuo Fey., 2006, Nanocrystalline and long cycling LiMn_2O_4 cathode material derived by a solution combustion method for lithium ion batteries ., Journal of Physics and Chemistry of Solids 67 , 756–761.
- [68] E. Wolska., P. Piszora., J. Darul., W. Nowicki., 2004, Synchrotron X-ray diffraction studies on the phase transitions in the spinel $\text{Li}_x\text{Mn}_{32-x}\text{O}_4$ intercalation compounds ., Journal of Physics and Chemistry of Solids 65 ,223–227.
- [69] R. Thirunakaran ., A. Sivashanmugam ., S. Gopukumar ., Charles W. Dunnill. and Duncan H. Gregory., 2008, Electrochemical behaviour of nano-sized spinel LiMn_2O_4 and $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x \frac{1}{4} \text{Al}$: 0.00–0.40) synthesized via fumaric acid-assisted sol–gel synthesis for use in lithium rechargeable batteries., Journal of Physics and Chemistry of Solids 69, 2082– 2090.
- [70] Korkmaz, E., 2007, Eskişehir Yöresi Sepiyolitinin Zeta Potansiyelinin Tayini, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.