

**KIRKA TINKAL CEVHERİNİN
DEKRİPİTASYON
YÖNTEMİYLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ**

Ozan Şimşek

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Haziran 2006

**BENEFICIATION OF KIRKA TINCAL ORE
BY
DECIPITATION METHOD**

Ozan Şimşek

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Mining Engineering

June 2006

**KIRKA TİNKAL CEVHERİNİN
DEKRİPİTASYON
YÖNTEMİYLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ**

OZAN ŞİMŞEK

**Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Maden Mühendisliği Ana Bilim Dalı
Cevher Hazırlama Bilim Dalı
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.**

Danışman

Prof. Dr ENDER SÖNMEZ

Haziran 2006

ÖZET

Yapılan çalışmada Kırka boraks işletmesinde üretilmekte olan konsantre tinkal'ın uygulanan mevcut yöntemlerden farklı olarak ısıtma işlemleri yardımıyla dekrupitasyon yöntemleriyle zenginleştirilebilirliğinin araştırılması amaçlanmıştır.

Çalışmada ilk önce bor mineral ve bileşiklerinden bahsedilmiş, Türkiye ve dünyada ki bor rezervleri, üretim, tüketim ve ticaretine değinilmiş ve Türkiye'de ki bor üretim tesisleri incelenmiştir.

Patlatma deneylerinde kullanılmak üzere Kırka konsantratör tesisi ara stok binasından alınan % 25-26 B₂O₃ içerikli tüvenan tinkal numunesi Eskişehir Osmangazi Üniversitesi cevher hazırlama laboratuvarlarında bulun Lenton marka laboratuvar tipi sabit fırında patlatma işlemine tabi tutulmuştur.

Deneylerde tinkal'ın ısıtıldığında kristal suyunu kaybederek parçalanması özelliğinden faydalanılmıştır. Isıtma işlemi sonucu patlayarak pamuk yumağı benzeri yapı alan tinkal ile sertleşip taşlaşarak belirgin hale gelen kil taneciklerinin kolayca ayrılacağı görülmüştür.

Patlatma deneyleri ardından en iyi patlatma sonuçlarının görüldüğü dekrupite olmuş ürünler sırasıyla ufalama ve eleme işlemlerinden geçirilmiş, böylece boraks'ın kilden ayrılması sağlanmak suretiyle zenginleştirme işlemi tamamlanmıştır.

Ufalama ve eleme işlemleri ardından konsantre ve artık olarak ayrılmış numunelerin B₂O₃ oranları yapılan kimyasal analizler sonucu tespit edilmiştir. En iyi sonuç 550 °C / 25 dakika şartlarında patlatılan numunede görülmüştür. 550 °C / 25 dakika şartlarında patlatılan ürünün konsantresindeki B₂O₃ oranı % 56.78 artıktaki B₂O₃ oranı ise % 4.46 olarak tespit edilmiş verim % 92.7 olarak gerçekleşmiştir.

Anahtar Kelimeler: Tinkal, Kırka boraks işletmesi, Dekrupitasyon, Cevher Zenginleştirme, Bor

SUMMARY

The aim of this study is to research the feasibility of the beneficiation of concentrate tincal which is produced in the Kırka borax enterprise by the help of using heat treatment and decipitation methods, rather than the method which is currently being used.

In the study, boron and its compounds were mentioned initially. The boron reserves in Turkey and worldwide, its production, consumption and commerce circumstances were touched on and the boron production facilities were examined.

A sample of raw tincal which contains 25-26% B_2O_3 was taken from the interlude building of the Kırka concentrator facilities to be used in the popping experiment and was subject to the popping process that took place in the ore preparation laboratories of Eskisehir Osmangazi University with the use of a Lenton brand immobile oven.

The characteristic of tincal, which causes it to break when it loses its crystal water, was used in the experiment. After being popped by the help of heat treatment, tincal takes a cotton like structure and clay granules harden to a stone becoming more evident thus, it was noticed that this makes it easy to separate them.

After the popping experiments, the decipitated products which gave the best popping results were step by step put through the crumbling and sieving processes, and thus the beneficiation process by way of separating borax from clay is concluded.

After the crumbling and sieving procedures, the B_2O_3 percentages of the samples which were set aside as concentrate and residue was determined by chemical analyses. The best results were seen in the sample which was popped for 25 minutes at 550 °C degrees. The B_2O_3 percentage of the concentrate which was popped at 550 °C degrees for 25 minutes was % 56.78 and the percentage of B_2O_3 in the tailing was % 4.46, thus the determined efficiency is %92.6.

Key Words: Tincal, Kırka Borax Enterprise, Decipitation, Beneficiation of Ores, Boron

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının hazırlanmasında, değerli bilgi ve deneyimleriyle beni yönlendiren Sayın hocam Prof. Dr. Ender SÖNMEZ'e teşekkür ederim.

Araştırma aşamasında yardımlarını esirgemeyen Eti Maden İşletmeleri yöneticilerinden Genel Müdür Yardımcısı Sayın Adnan YILMAZ ve Daire Başkanı Sayın Necmettin ÇİÇEK'e ayrıca kimyasal analiz aşamasında olanak ve yardımlarını esirgemeyen Arge dairesi müdür yardımcısı Sayın Tanzer Ergül'ün şahsında tüm Arge Daire Başkanlığı çalışanlarına saygılarımı sunarım.

TGA Analizlerinin yapılmasında emeği geçen Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvarı çalışanlarına ayrıca ODTÜ çalışanlarından Sayın Ali Rıza ATAMTÜRK ve Sayın Yusuf ARSLAN'a teşekkürü borç bilirim.

Çalışmalarım boyunca yardımcı ve destek olan Sayın Zöre AKŞAHİN ve tüm dostlarıma ayrıca Öğrenim hayatım boyunca maddi manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen Sevgili aileme sevgi, saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1. Borun Tanımı Ve Tarihçesi	4
2.2. Bor Mineralleri	7
2.2.1. Bor'un oluşumu	7
2.2.1.1. magmatik kökenli oluşum.....	7
2.2.1.2. tortul kökenli oluşum	8
2.2.1.3. karmaşık kökenli oluşum.....	8
2.2.2. Bor minerallerinin dağılımı	9
2.2.3. Ticari değeri olan bor mineralleri.....	11
2.2.3.1. tinkal	12
2.2.3.2. kernit.....	12
2.2.3.3. üleksit.....	12
2.2.3.4. kolemanit	13
2.2.3.5. probertit.....	13
2.2.3.6. pandermit	13
2.2.3.7. hidroborasit.....	13
2.2.4. Türkiye'de bor minerallerinin dağılımı	14
2.3. Bor Cevherinin Zenginleştirilmesi.....	17
2.3.1. Bor zenginleştirme yöntemleri	17
2.3.1.1. triyaj.....	17
2.3.1.2. boyuta göre sınıflandırma.....	17

İÇİNDEKİLER (Devam)

	<u>Sayfa</u>
2.3.1.3. özgül ağırlık farkı (ağır ortam ayırması)	18
2.3.1.4. sıvı – sıvı ekstrasyonu	18
2.3.1.5. flotasyon.....	19
2.3.1.6. elektrostatik ve manyetik ayırma.....	19
2.3.1.7. kalsinasyon ve dekripiasyon.....	19
2.3.2. Türkiye’de bor zenginleştirme üzerine yapılan çalışmalar	20
2.4. Bor Ürünleri Ve Kullanım Alanları.....	25
2.4.1. Bor ürünleri	25
2.4.1.1. boraks dekahidrat	26
2.4.1.2. boraks pentahidrat	27
2.4.1.3. susuz boraks	27
2.4.1.4. borik asit.....	28
2.4.1.5. bor oksit (susuz borik asit).....	29
2.4.1.6. sodyum perborat.....	30
2.4.1.7. diğer bor bileşikleri	30
2.4.2. Bor’un kullanım alanları	32
2.4.2.1. cam ve seramik sanayii	32
2.4.2.2. emaye ve seramik sırrı yapımı.....	33
2.4.2.3. yangın önleyici(geciktirici) maddeler	34
2.4.2.4. sabun ve deterjan sanayi.....	34
2.4.2.5. metalürji sanayi	34
2.4.2.6. tarım.....	35
2.4.2.7. nükleer uygulamalar	35
2.4.2.8. diğer kullanım alanları.....	38
3. DÜNYA’DA BOR.....	41
3.1. Bor Üretim Yöntemleri	41
3.2. Dünya Bor Rezervleri.....	42

İÇİNDEKİLER (Devam)

	<u>Sayfa</u>
3.3. Dünya Bor Üretimi	44
3.3.1. Arjantin	46
3.3.2. Bolivya	46
3.3.3. Şili.....	46
3.3.4. Çin Halk Cumhuriyeti	47
3.3.5. Peru	47
3.3.6. Rusya ve Kazakistan	48
3.3.7. Sırbistan-Karadağ	48
3.3.8. İngiltere	49
3.3.9. Amerika Birleşik Devletleri	49
3.4. Dünya Bor Tüketimi.....	52
3.5. Dünya Bor Ürünleri Ticareti.....	54
4. TÜRKİYE'DE BOR.....	55
4.1. Mevcut Rezervler ve Kurulu Kapasite Durumu	55
4.2. Bor İşletmeleri.....	57
4.2.1. Bigadiç İşletmesi	57
4.2.2. Emet İşletmesi	61
4.2.3. Kestelek İşletmesi	64
4.2.4. Kırka İşletmesi.....	67
4.2.4.1. Kırka tinkal cevherlerinin özellikleri	67
4.2.4.2. konsantratör tesisi	71
4.2.4.3. bor türevleri tesisi.....	75
4.3. Türkiye Bor Ürünleri Ticareti	76

İÇİNDEKİLER (Devam)

	<u>Sayfa</u>
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	82
5.1. Malzeme Ve Yöntem	82
5.1.1. Malzeme.....	82
5.1.2. Yöntem.....	82
5.2. Zenginleştirme Çalışmaları	83
5.2.1. Patlatma deneyleri.....	83
5.2.1.1. ön patlatma ve sıcaklık tayini deneyleri.....	84
5.2.1.2. 450 °C sıcaklıkta yapılan patlatma deneyleri.....	85
5.2.1.3. 500 °C sıcaklıkta yapılan patlatma deneyleri.....	91
5.2.1.4. 550 °C sıcaklıkta yapılan patlatma deneyleri.....	97
5.2.1.5. 600 °C sıcaklıkta yapılan patlatma deneyleri.....	103
5.2.2. Ufalama ve Eleme	108
5.3. Kimyasal Analizler	110
5.4. TGA Analizleri.....	112
5.5. Deney ve Analiz Sonuçları	117
5.5.1. Patlatma deneyleri sonuçları.....	117
5.5.2. Kimyasal analiz sonuçları.....	119
5.5.3. TGA analiz sonuçları	120
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	122
KAYNAKLAR.....	126

EKLER

EK-A Kırka Boraks İşletmesi Üretim Akım Şeması

SEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
2.1. Batı Anadolu Havzasında Bor Yataklarının Dağılımı	14
2.2. Batı Anadolu Havzasına Ait Genelleştirilmiş Stratigrafik Kesitler	15
2.3. Borat Havzalarındaki Bor Minerallerinin Ölçeksiz Olarak Dağılımı	16
3.1. Dünya Bor Rezervinin Ülkelere Göre Dağılımı	42
3.2. B ₂ O ₃ Bazında 2004 Yılı Dünya Bor Üretimi	51
3.3. 2004 Yılı Dünya Bor Üretiminin Ülkelere Göre Dağılımı.....	52
3.4. Bor Tüketiminin Sektör Bazında Dağılımı	54
4.1. Yıllar İtibariyle Türkiye'nin Bor Rezerv Miktarı.....	55
4.2. Bigadiç Konsantratör Tesisinin Akım Şeması	60
4.3. Espey Konsantratörü Akım şeması	62
4.4. Emet Borikasit Tesisi Akım Şeması.....	63
4.5. Kestelek Konsantratör Tesisi Akım Şeması.....	66
4.6. Kırka Konsantratör Tesisi Akım Şeması	74
4.7. Yıllar İtibariyle Türkiye'nin Bor İhracatı	79
5.1. 450 °C / 20 Dk. Deney Şartlarında Patlatılan Tinkal	86
5.2. 450 °C / 25 Dk. Deney Şartlarında Patlatılan Tinkal	86
5.3. 450 °C / 30Dk. Deney Şartlarında Patlatılan Tinkal	87
5.4. 450 °C / 35 Dk. Deney Şartlarında Patlatılan Tinkal	88
5.5. 450 °C / 40 Dk. Deney Şartlarında Patlatılan Tinkal	88
5.6. 450 °C / 45 Dk. Deney Şartlarında Patlatılan Tinkal	89
5.7. 450 °C / 50 Dk. Deney Şartlarında Patlatılan Tinkal	90
5.8. 450 °C'de Yapılan Deneylerde Elde Edilen % Ağırlık Kayıpları	91
5.9. 500 °C / 10 Dk. Deney Şartlarında Patlatılan Tinkal	92
5.10. 500 °C / 15 Dk. Deney Şartlarında Patlatılan Tinkal	93
5.11. 500 °C / 20 Dk. Deney Şartlarında Patlatılan Tinkal	93
5.12. 500 °C / 25 Dk. Deney Şartlarında Patlatılan Tinkal	94
5.13. 500 °C / 30 Dk. Deney Şartlarında Patlatılan Tinkal	95
5.14. 500 °C / 35 Dk. Deney Şartlarında Patlatılan Tinkal	96

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

Şekil	Sayfa
5.15. 500 °C'de Yapılan Deneylerde Elde Edilen % Ağırlık Kayıpları	96
5.16. 550 °C / 10 Dk. Deney Şartlarında Patlatılan Tinkal	98
5.17. 550 °C / 15 Dk. Deney Şartlarında Patlatılan Tinkal	99
5.18. 550 °C / 20 Dk. Deney Şartlarında Patlatılan Tinkal	100
5.19. 550 °C / 25 Dk. Deney Şartlarında Patlatılan Tinkal	101
5.20. 550 °C / 30 Dk. Deney Şartlarında Patlatılan Tinkal	102
5.21. 550 °C'de Yapılan Deneylerde Elde Edilen % Ağırlık Kayıpları	102
5.22. 600 °C / 5 Dk. Deney Şartlarında Patlatılan Tinkal	103
5.23. 600 °C / 10 Dk. Deney Şartlarında Patlatılan Tinkal	104
5.24. 600 °C / 15 Dk. Deney Şartlarında Patlatılan Tinkal	105
5.25. 600 °C / 20 Dk. Deney Şartlarında Patlatılan Tinkal	105
5.26. 600 °C'de Yapılan Deneylerde Elde Edilen % Ağırlık Kayıpları	106
5.27. Ufalama-Eleme İşlemi Sonrası Elde Edilen Konsantre	109
5.28. Ufalama-Eleme İşlemi Sonrası Elde Edilen Artık.....	109
5.29. Kil Numunesinin % Ağırlık Kaybı-Sıcaklık Eğrisi.....	113
5.30. Kil Numunesinin % Ağırlık Kaybı-Zaman Eğrisi	113
5.31. Kil Numunesinin Diferansiyel % ağırlık Kaybı –Sıcaklık Eğrisi	114
5.32. Tinkal Numunesinin % Ağırlık Kaybı-Sıcaklık Eğrisi.....	115
5.33. Tinkal Numunesinin % Ağırlık Kaybı-Zaman Eğrisi	115
5.34. Tinkal Numunesinin Diferansiyel % Ağırlık Kaybı –Sıcaklık Eğrisi.....	116
5.35. Patlatma Sonucu Numunelerde Meydana Gelen % Ağırlık Kayıpları.....	118

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge	Sayfa
2.1. Bor Elementinin Fiziksel Özellikleri.....	5
2.2. Başlıca Bor Mineralleri ve % B ₂ O ₃ İçerikleri.....	10
2.3. Ticari Değeri Olan Bor Mineralleri ve Buldukları Yerler	11
2.4. Ticari Bor Mineral ve Konsantrelerinin Üretim Yöntemleri.....	20
2.5. Ham Cevherden Rafine Ürüne Geçiş	26
2.6. Boraks dekahidrat'ın Teknik Dehidrasyonu	27
2.7. Susuz Boraks'ın Çözünürlüğü	28
2.8. Borik asidin Çözünürlüğü	29
2.9. Ticari Değeri Olan Bor Mineral ve Bileşiklerinin Kullanım Alanları.....	37
2.10. Bazı Özel Bor Kimyasallarının Kullanım Alanları.....	40
3.1. Dünya Bor Rezervleri	43
3.2. 1975-2004 Yılları Arası Dünya Bor Üretimi	44
3.3. Bor Bileşikleri Üreticileri.....	45
3.4. Bor Üretimi Yapan Kuruluşlar ve Üretim Miktarları.....	50
3.5. Yıllara Göre Dünya Bor Üretimi	51
3.6. Nihai Kullanım Alanlarına Göre Dünya Bor Tüketimi.....	53
4.1. 2005 Yılı İtibariyle Eti Maden İşletmeleri Ham ve Rafine Bor Kurulu Kapasitesi ve Yeni Kapasite Artırım Çalışmaları	56
4.2. Bigadiç İşletmesi Üretim Miktarları.....	59
4.3. Emet İşletmesi Üretim Miktarları	64
4.4. Kestelek İşletmesi Üretim Miktarları.....	65
4.5. Kırka Tinkal Cevheri İçindeki Kilin Yapısı	69
4.6. Kırka Tinkal Cevherindeki Gang Minerallerinin Yaklaşık Yapıları.....	69
4.7. Çeşitli Minerallerin Sertlik ve Yoğunlukları	70
4.8. Kırka İşletmesi Üretim Miktarları	73
4.9. İşletmeler Bazında Yıllık Bor İhracat Miktarları	79
4.10. Konsantre Bor İç ve Dış Satış Miktarları	80
4.11. Rafine Bor Üretim ve Satış Miktarları.....	81

ÇİZELGELER DİZİNİ (Devam)

Çizelge	Sayfa
5.1. Patlatma Deneyleri Sonucu Ağırlık Kayıpları.....	107
5.2. Kimyasal Analiz Sonuçları	111
5.3. Konsantre ve Artıkların % B₂O₃ içerikleri.....	120

1. GİRİŞ

Günümüzde bor tuzlarının önemi her geçen gün artmakta ve bor, endüstrinin temel hammaddelerinden biri haline gelmeye başlamaktadır. Bor gelişen sanayide geniş bir kullanım alanı bulması ve bu alanlarda yerinin doldurulamaması sebebiyle değeri ve önemi hızla artan bir hammadde konumuna gelmektedir.

Dünya toplam rezervinin %72'sinin yani en büyük ve en kaliteli bor yataklarının ülkemizde bulunması, ham ve rafine bor üretiminde dünya üretiminin yaklaşık 1/3'ün den fazlasının ülkemizde yapılması, dünya bor pazarındaki payımız ve rekabet gücümüz nedeniyle, bor ülkemiz için önemli bir madendir. Ülkemiz dünya bor ihtiyacını tek başına karşılayabilecek rezervlere sahip durumdadır. Bu ülkemiz ekonomisi ve uluslararası alanda etkin olabilmemiz açısından kullanılması gereken bir potansiyeldir.

Boratlar büyük ölçüde B_2O_3 içeren borik asit tuzları veya esterleri olarak tanımlanırlar. Çok sayıda mineral bor-oksitler içerir ancak ticari olarak bunlardan birkaçı önemli sayılmaktadır. Bunların başında tinkal, üleksit ve kolemanit gelmektedir.

Dünya'da bor mineralleri en çok A.B.D. ve Türkiye'de üretilmektedir. A.B.D. ve Türkiye dünya bor üretiminin % 90'ına yakın bir kısmı gerçekleştirmektedir. A.B.D.'de ki üretim U.S. Boraks şirketi tarafından Kaliforniya'da Mojave çölünde bulunan yataklardan, North American Chemical Co. tarafından Searles gölü sularından ve Newport Mineral Ventures şirketi tarafından Death vadisinden üretilmektedir. Türkiye'de ise bor üretimi tamamı ile Eti Maden İşletmelerine bağlı Bigadiç Emet, Kırka ve Kestelek'te ki işletmelerde üretilmektedir. Bigadiç ve Emet'te ki yataklarda kolemanit ve üleksit, Kırka'da ise Tinkal üretilmektedir.

Boratlar içerdikleri B_2O_3 oranlarına göre tanımlanmakta ve satılmaktadırlar. Ticareti en fazla yapılan bor ürünleri boraks pentahidrat ve borik asittir. Bor ürünlerinin en önemli kullanım alanları yalıtım ve tekstil fiberleri, borosilikat camlar, deterjan ve seramik sanayidir. Ayrıca gübre sanayii'den ilaç sanayine nükleer endüstriden, askeri

sanayi'e kadar pek çok alanda bor ürün ve bileşikleri kullanılmaktadır. Gelişen teknoloji ile bor uç ürünleri olarak adlandırılan çeşitli bor bileşikleri çok çeşitli alanlarda ileri teknoloji sanayinde kullanılmaktadır.

Ülkemizde Eti Maden İşletmelerine bağlı tesislerde dünya piyasası'nın aradığı asgari özellikleri içeren konsantre ürünler üretilmektedir. Söz konusu tesislerde örneğin %32 B₂O₃ içerikli bir kolemanit cevherinden %42 tenörlü bir kolemanit konsantresi veya %26 tenörlü bir tinkal cevherinden %32 B₂O₃ tenörlü tinkal konsantresi üretilmektedir. Ancak elde edilen konsantre oranları oldukça düşük ve kayıplar oldukça fazladır.

Çalışmaya konu olan Kırka işletmesinde konsantrasyon yöntemi olarak yıkama yolu ile kilden kurtulma yöntemi seçilmiştir. Bu yöntemle konsantre elde edilirken, esas itibariyle birer tuz olan boratlarda suyla oldukça kolay çözülmektedirler. Bir sodyum tuzu olan tinkal için bu olay kolemanitten daha da fazladır. Bu nedenle üretim esnasında kil ile beraber büyük ölçüde tinkal de kaybedilmektedir. Üretim sırasında meydana gelen büyük ölçüdeki bu sulu atıkların çevreye zarar vermemesi ve atıklardan tekrar kazanımın sağlanması amacıyla çok büyük göletler yapma zorunluluğu doğmaktadır.

Son yıllarda artan üretim ile birlikte Kırka'da ki atık göletlerinde kapasiteler hemen hemen dolma noktasına gelmiş ve yeni göletler yapma zorunluluğu ortaya çıkmıştır. Yeni atık sahaları tesis etmek ve yeni göletler açmak oldukça maliyetli işlerdir. Ayrıca sulu yöntemle konsantre elde edilirken meydana gelen kayıplar hem çevre açısından tehdit edici niteliktedir, hem de kayıpların yüksek olması üretimin verimini etkilemektedir.

Yukarıda bahsedilen sebeplerden ötürü Kırka tinkal cevherinin daha yüksek verimle sulu yöntemden farklı bir yöntemle tek kademedede zenginleştirilebilirliğinin araştırılması bu çalışmanın dayandığı temeli oluşturmaktadır.

Daha önce konuyla ilgili yapılan çalışmalarında gösterdiği gibi bünyesinde kristal suyu içeren cevherler ısıtıldıklarında bu suyu kaybetmek suretiyle parçalanırlar. Bu parçalanma neticesinde tıncal pamuk yumağı benzeri bir yapıda gevrek ve gevşek şekilde kabarıırken kil taneleri iyice sertleşerek boraks kitlesinden ayrılırlar. Patlatma yoluyla zenginleştirme yöntemi henüz endüstriyel düzeyde uygulanmamakla birlikte konuyla ilgili yapılan az sayıda araştırma ve çalışma, yapılan çalışmalar için yol gösterici olmuştur.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Borun Tanımı ve Tarihçesi

Periyodik sistemin üçüncü grubunun başında bulunan bor elementi, kütle numaraları ^{10}B ve ^{11}B olan iki kararlı izotopundan oluşur. Bor elementi yer kabuğunda % 0.001 oranında, deniz suyunda ise 3–5 ppm düzeyinde bulunur.

Bor, biri amorf ve altısı kristalin polimorf olmak üzere, çeşitli allotropik formlarda bulunur. Alfa ve beta rombohedral formlar en çok çalışılmış olan kristalin polimorflarıdır. Alfa rombohedral yapı 1200 °C'nin üzerinde bozulur ve 1500 °C'de beta rombohedral form oluşur. Amorf form yaklaşık 1000 °C'nin üzerinde beta rombohedrale dönüşür ve her türlü saf bor ergime noktasının üzerinde ısıtılıp tekrar kristalleştirildiğinde beta rombohedral forma dönüşür.

Bor elementinin kimyasal özellikleri morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Mikron ebadındaki amorf bor kolaylıkla ve bazen şiddetli olarak reaksiyona girerken kristalin bor kolay reaksiyon vermez. Bor yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girerek borik asit ve bazı diğer ürünler oluşturur. Mineral asitleri ile reaksiyonu, konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak yavaş veya patlayıcı olabilir ve ana ürün olarak borik asit oluşur. (Eti Maden İşletmeleri Yayınları)

Çizelge 2.1.'de Bor elementinin fiziksel özellikleri görülebilmektedir.

Çizelge 2.1. Bor Elementinin Fiziksel Özellikleri

Bor Elementinin Fiziksel Özellikleri	
Özellik	Değeri
Atom ağırlığı	10.811+0.003 gr / mol
Ergime noktası	2190+20 °C
Kaynama noktası	3660 °C
Isıl genleşme katsayısı	5×10^{-6} - 7×10^{-6} (25~1050 °C arası, 1 °C için)
Knoop sertliği	2100-2580 HK
Mohs sertliği (elmas-15)	11
Vickers sertliği	5000 HV

Tarihte ilk olarak 4000 yıl önce Babiller Uzak Doğudan boraks ithal etmiş ve bunu altın işletmeciliğinde de kullanmışlardır. Mısırlılarında boru, mumyalamada, tıpta ve metalürji uygulamalarında kullandıkları bilinmektedir. İlk boraks kaynağı Tibet göllerinden elde edilmiş, torbalar içinde koyunlarla Himalayalar üzerinden Hindistan'a getirilmiştir. M.Ö. 800'lü yıllarda Çinliler bor tuzunu porselen cilası olarak kullanmışlardır. Eski Yunanlılar ve Romalılar boratları temizlik maddesi olarak kullanmıştır. İlaç olarak ilk kez Arap doktorlar tarafından M.S. 875 yılında kullanılmıştır.

Boratlar 13. yüzyıldan bu yana bilinmesine rağmen son zamanlara kadar çok az miktarda kullanılmıştır. 15. yüzyılda boraks ticaretinin Venediklilerin elinde bulunduğu bilinmektedir ve 200 yıl kadar da onlar tarafından sürdürülmüştür. 1772 yılında İtalya'nın Scany bölgesindeki sıcak su kaynaklarında doğal olarak borik asit "sasolit" minerali keşfedilmiştir. Bor tuzunun ilk kesin keşfi 1808'de Fransa'da Gay-Lussac, İngiltere'de Sir Humprey Davy tarafından aynı zamanlarda olmuştur. Dünyada ekonomik anlamda bor madenciliği 1852 yılında Şili ve Arjantin'deki üleksit yatakları, 1959 yılında ABD Nevada kolemanit yataklarının bulunması ile başlamış ve bu yataklar 19. yüzyılın sonlarına kadar dünyada bor elde edilen önemli yataklar olmuştur.

Anadolu'daki bor cevherinin ise ilk olarak Romalılar tarafından keşfedildiği tahmin edilmektedir. Büyük bir bor yatağının yer aldığı Eskişehir-Kırka yakınlarında Romalılara ait olduğu saptanan kalıntılar ve o dönemlerde bu bor yatağının yüzeyinden bor cevheri elde edildiğine dair izler bunun göstergesidir.

Türkiye'de gerçek anlamda bor madenciliği 1861 yılında Balıkesir'in Susurluk ilçesinin Sultançayırı bölgesinde bir yabancı firma tarafından başlatılmış ve daha sonraki yıllarda da, Osmanlı Devleti'nin son yılları ile Cumhuriyetin ilk çeyreğinde yabancı firmalar tarafından sürdürülmüştür. Ülkemizde doğal kaynakların tespitine yönelik bilimsel çalışmaların yapılması için 1935 yılında Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü (MTA), madencilik, enerji üretimi ve dağıtımını yapmak üzere de Etibank kurulmuştur. MTA ekonomik değeri olan alanları bularak ilgili bakanlık kanalıyla Etibank'a devretmekle, Etibank da bu kaynakları işletmekle görevlendirilmiştir. 1950 yılında Bigadiç'te, 1954'de Mustafa Kemal Paşa bölgesinde ve 1956'da Emet dolaylarında kolemanit yatakları, yine aynı dönemde Kırka'daki boraks yatağı ortaya çıkarılmıştır. Etibank ilk kez 1958 yılında Emet'te bor madeni işletmeciliğine adım atmıştır. 1964 yılında Bandırmada ilk rafine bor tesisinin temeli atılmıştır. 1960'lı yılların sonlarına doğru Kırka'daki bor yataklarını da devralan Etibank, Kırka' da bor rafine ürün üretim tesislerinin kurulması çalışmalarına başlamıştır. Tüm bunlara karşın ülkemizde bor cevherinin üretim ve ihracat, 1978 yılına kadar, büyük oranda yabancı ve yerli özel şirketlerin tekelinde kalmıştır. 1978 yılında ülkemizin dünya piyasasındaki gerçek değerine ulaşması ve borun ülke yararına işletilmesi amacıyla, bor yatakları, 04.10.1978 tarih ve 2172 sayılı kanun ile o zamanki adıyla Etibank' a devredilmiştir. 1983 yılında yürürlüğe giren 2840 sayılı yasayla ise bor madenlerinin devlet eliyle Etibank tarafından işletilmesi kesinlik kazanmıştır. Daha sonra Etibank yeniden yapılandırılarak önce Eti Holding A.Ş. daha sonra da Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü adını almıştır.

2.2. Bor Mineralleri

2.2.1. Bor'un oluşumu

Bor, doğada ortalama olarak karasal sularda 0,1 ppm, yer kabuğunda 3 ppm ve deniz suyunda 4,6 ppm oranında bulunan ender bir elementtir. Borun ekonomik olarak kabul edilebilecek konsantrasyona ulaştığı sayılı miktarda bölge vardır.

Konsantrasyonun olduğu yerlerde genelde yersel bir volkanik aktivite (bor kaynağı olarak), göl gibi bir su kütlesi (Bor bileşenlerini çözen), evaporasyon koşulları (çökeltme noktasında çözeltiyi konsantre eden) ve üstüne gelen koruyucu tortul tabaka (kolay çözülebilen bor minerallerini koruyan) yer alır.

Dünyadaki başlıca bor yatakları levha sınırları ile ilişkili tektonik olarak aktif açılmalı bölgelerde bulunur. ABD, Güney Amerika ve Türkiye'deki ekonomik yatakların çoğunun karasal tortullar ve Neojen yaşlı volkanizma ile ilişkili olduğu düşünülmektedir.

Yataklar oluşum türlerine göre magmatik, tortul, karmaşık kökenli oluşum şeklinde sınıflandırılabilirler. (Jeoloji Müh. Dergisi)

2.2.1.1. magmatik kökenli oluşum

Bor elemanı magma içerisinde vardır. Bundan dolayı intruzif ve evüzif taşların oluşumu sırasında uygun koşullarda bazı bor mineralleri de oluşmuştur. Örneğin Sasolit minerali $B(OH)_3$.

Bor minerali yaygın kayaç yapan minerallerin kafes yapısına kolaylıkla girememektedir ve bu nedenle magma kristalleşirken dışarı atılan su ile uzaklaştığı düşünülmektedir. 300–400 °C gibi yüksek sıcaklıklarda ve sokulum boyunca yüksek basınç altındaki akışkanlar yan kayaçtaki bir miktar borun ayrışmasına imkan vermektedir. Bu tür borlu skarn yatakları Rusya ve Çin'de işletilmektedir.

2.2.1.2. tortul kökenli oluşum

Bilinen en büyük bor yatakları kimyasal çökel şeklindedir ve kil taşları, çamur taşı, tuf, kireçtaşı ve benzer gösel tortullar ile birlikte bulunurlar. Bu yataklanmaların çoğu aktif volkanizma ile doğrudan ilgilidir.

Kayaçların içerisindeki serbest bor tuzlarının deniz veya göllere taşınması ve sonradan bu suların buharlaşması ile tuzların çökmesi (konsantrasyonu) sonucu oluşurlar. Bu çökme göllerde daha yoğundur. Tinkal, üleksit, razorit, bu grupta sayılabilirler. ABD'deki Boron, Searles Lake, Billie, Türkiye'deki Kırka, Sultançayırı, Bigadiç ve Emet yatakları bu tip cevherleşmeler için güzel örneklerdir.

Denizel borat yatakları, normal deniz suyunu borca zenginleştiren bir deniz tabanı kaynağı veya suyun uzaklaşarak borun konsantre olduğu kapalı havzalarla ilişkilidir. Bu tip boratlar sadece Avrupa'da ekonomik miktarlarda bulunmaktadır. Örn: Almanya; Stassfurt, İngiltere; Yorkshire yatakları.

2.2.1.3. karmaşık kökenli oluşum

Magmatik olaylar, sıcak yeraltı suları, hidrotermal olaylar ve çökme olayının etkisi ile oluşmuşlardır. Böylelikle kimyasal değişme, replasman, erime, yeniden kristalleşme olayları ile çeşitli bor mineralleri oluşabilmiştir.

Bazı volkanik kayaçlarda bor asidi, Ca ve Mg Boratlar vardır. Böyle bir kütlenin K ve Ca (hatta bor tuzları) içeren göllerle ilgisi ve ısı değişimi bazı kimyasal reaksiyonların oluşmasına neden olur ve yeni bor mineralleri oluşur. (Jeoloji Müh. Dergisi)

2.2.2. Bor Minerallerinin Dağılımı

Bor değişik elementler ve oksijenle birleşerek tuz oluşturur. Bunlar amorf ve kristalin formlardadır. Bu özelliği nedeniyle doğada yüzlerce bor minerali bulunmaktadır. Bor-Oksijen bileşimleri (B_2O_3) boratlar olarak tanımlanmaktadır. Doğada çoğunluğu sodyum, kalsiyum ve magnezyum tuzlarından yapılı 150'yi aşkın bor minerali tanımlanmıştır.

Kökenleri ve jeolojik ortamlarına göre bor mineralleri üç grupta toplanabilir:

- 1 – Genelde silikat ve demir oksitten oluşan skarn mineralleri,
- 2 – Denizel tortullar ile ilişkili magnezyum oksitler,
- 3– Karasal tortullar ve volkanik aktivite ilişkili sulu sodyum ve kalsiyum boratlar.

Çizelge 2.2'de yaygın bor mineralleri ve % B_2O_3 oranları görölmektedir.

Çizelge 2.2. Başlıca Bor Mineralleri ve % B₂O₃ İçerikleri

MİNERAL	FORMÜL	% B₂O₃
Sassolite	B(OH) ₃	56.4
Boraks (Tinkal)	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	36.5
Tinkalkonit	Na ₂ B ₄ O ₇ .5H ₂ O	48.8
Kernite	Na ₂ B ₄ O ₇ .4H ₂ O	51.0
Ulexite	NaCaB ₅ O ₉ .8H ₂ O	43.0
Probertite	NaCaB ₅ O ₉ .5H ₂ O	49.6
Priceite(Pandermite)	Ca ₄ B ₁₀ O ₁₉ .7H ₂ O	49.8
Inyoite	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .13H ₂ O	37.6
Meyerhofferite	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .7H ₂ O	46.7
Colemanite	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .5H ₂ O	50.8
Hydroboracite	CaMgB ₆ O ₁₁ .6H ₂ O	50.5
Inderborite	CaMgB ₆ O ₁₁ .11H ₂ O	41.5
Kurnakovite	Mg ₂ B ₆ O ₁₁ .15H ₂ O	37.3
Inderite	Mg ₂ B ₆ O ₁₁ .15H ₂ O	37.3
Szaibelyite	Mg ₂ B ₂ O ₅ .H ₂ O	41.4
Suanite	Mg ₂ B ₂ O ₅	46.3
Kotoite	Mg ₃ B ₂ O ₆	36.5
Pinnoite	MgB ₂ O ₄ .3H ₂ O	42.5
Boracite	Mg ₃ B ₇ O ₁₃ Cl	62.2
Datolite	Ca ₂ B ₂ Si ₂ O ₉ .H ₂ O	21.8
Cahnite	Ca ₂ AsBO ₆ .2H ₂ O	11.7
Danburite	CaB ₂ Si ₂ A ₈	28.3
Howlite	Ca ₄ Si ₂ B ₁₀ O ₂₃ .5H ₂ O	44.5
Vonsenite	(FeMg) ₂ FeBO ₅	10.3
Luwigite	(FeMg) ₄ Fe ₂ B ₂ O ₇	17.8
Tunnellite	SrB ₆ O ₁₀ .4H ₂ O	52.9

(Jeoloji Mühendisleri Odası Yayınlar, 2004)

2.2.3. Ticari Değeri Olan Bor Mineralleri

Endüstriyel açıdan bakıldığında sodyum borat olan boraks ve kernit, sodyum-kalsiyum borat olan üleksit ve probertit, kalsiyum borat olan kolemanit ve pandermit, kalsiyum-magnezyum borat olan hidroborasit önemli ekonomik değere sahip bor mineralleridir. Önemli bor mineralleri ve buldukları yerler Çizelge 2.3.'de görülmektedir.

Çizelge 2.3. Ticari Değeri Olan Bor Mineralleri ve Buldukları Yerler

Mineral	Formülü	%B ₂ O ₃	Bulduğu Yer
Boraks (Tinkal)	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	36,6	Kırka, Emet, Bigadiç, A.B.D
Kernit (Razorit)	Na ₂ B ₄ O ₇ .4H ₂ O	51,0	Kırka, A.B.D Arjantin
Üleksit	NaCaB ₅ O ₉ .8H ₂ O	43,0	Bigadiç, Kırka Emet, Arjantin
Probertit	NaCaB ₅ O ₉ .5H ₂ O	49,6	Kestelek, Emet A.B.D
Kolemanit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .5H ₂ O	50,8	Emet, Bigadiç, Kestelek, A.B.D
Pandermit (Priseit)	Ca ₄ B ₁₀ O ₁₉ .7H ₂ O	49,8	Sultançayırı, Bigadiç
Hidroborasit	CaMgB ₆ O ₁₁ .6H ₂ O	50,5	Emet
Datolit	Ca ₂ B ₄ Si ₂ O ₁₂ . 2H ₂ O	26,7	Kazakistan, Rusya
Sasolit	H ₃ BO ₃ .	56,3	İtalya

(Roskill 2002)

Doğal sodyum borat dekahidrat olan boraks bir diğer adıyla tinkal, borun en ekonomik kaynağı olup ABD, Arjantin ve Türkiye'de üretilmektedir. Sodyum-

kalsiyum borat karışımı olan üleksit ekonomik olarak Türkiye ve birkaç Güney Amerika ülkesinde üretilmektedir. Başlıca kalsiyum borat minerali olan kolemanit üretimi ise Türkiye ile sınırlıdır. Bir silikat minerali olan datolit ise sadece Rusya'da üretilmektedir.

2.2.3.1. Tinkal (Boraks)

Tinkal ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 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. Kille ara katkılı tinkalkonit ve üleksit ile birlikte bulunur. Türkiye'de Eskişehir-Kırka yatağında bulunmaktadır.

2.2.3.2. Kernit (Razorit)

Kernit ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 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 kütlelerinin derin kısımlarında bulunur. Dünya' da ise Arjantin ve A.B.D.'de bulunur.

2.2.3.3. Üleksit

Üleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) masif, karnabahar, lifsi ve sütun şeklinde bulunur. Saf olanı beyaz olup gri renk tonlarında da bulunabilir, ipek parlaklığında olanları da vardır. Kolemanit, hidroborasit ve probertitle birlikte bulunur. B_2O_3 içeriği %43,0'dir. Türkiye'de Kırka, Bigadiç ve Emet'te, dünyada Arjantin'de bulunmaktadır.

2.2.3.4. Kolemanit

Kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) mono klinik sistemde kristallenir. Sertliği 4-4,5 özgül ağırlığı 2,42'dir. B_2O_3 içeriği % 50'dir. Suda yavaş, HCl' de hızlı özünür. 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.

2.2.3.5. Probertit

Probertit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) kirli beyaz, açık sarımsı renklere olup ışınsal ve lifsi şekilli kristaller şeklinde bulunur. Kristal boyutları 5 mm ile 5 cm arasında değişir, B_2O_3 içeriği % 49,6'dir. Kestelek yataklarında üleksit'in yanında ikincil mineral olarak gözlenir. Ancak Emet'te uniform tabakalı birincil olarak, Doğanlar-Iğdeköy bölgesinde kalın tabakalı olarak bulunur.

2.2.3.6. Pandermit (Priseit)

Pandermit ($\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) beyaz renkte ve yekpare olarak gözükmekte, kireçtaşına benzemektedir. Sultanayı ve Bigadiç yataklarında gözlenmektedir. Kolemanit ve kalsite dönüşmektedir. B_2O_3 içeriği % 49,8'dir.

2.2.3.7. Hidroborasit

Hidroborasit ($\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$); Bir merkezden ışınsal ve iğne şeklindeki kristallerin rasgele yönlenmiş 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) ve kolemanit, üleksit, probertit, tunelit ile birlikte bulunur. Türkiye'de en çok Emet-Doğanlar-Iğdeköy sahasında ve Kestelek'te rastlanır. (Eti Maden İşletmeleri katalogları)

2.2.4. Türkiye’de bor minerallerinin dağılımı

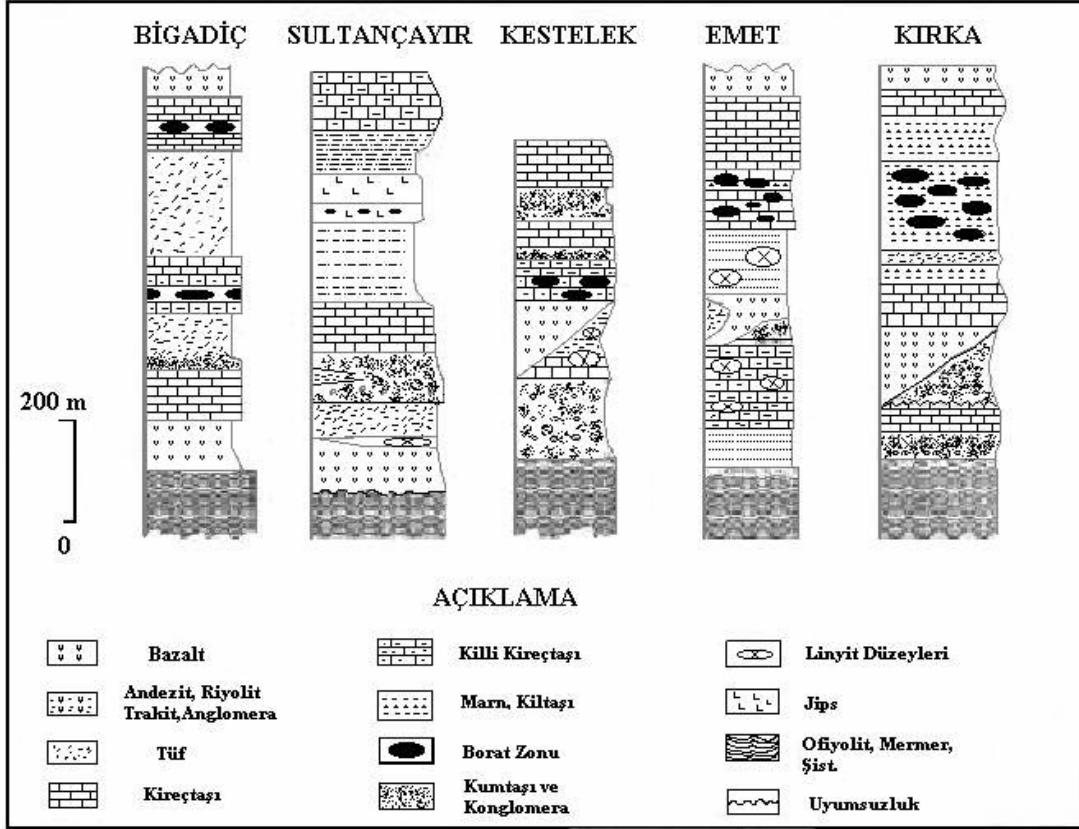
Türkiye’nin bilinen borat yataklarının tümü Batı Anadolu’da yer almaktadır. Günümüze dek saptanmış borat yatakları, Marmara denizinin güneyinde, doğu-batı doğrultusunda yaklaşık 300 km’lik ve kuzey-güney doğrultusunda ise 150 km’lik bir alan içinde Bigadiç, Sultançayırı, Kestelek, Emet ve Kırka bölgelerinde bulunmaktadır. Şekil 2.1.’de Batı Anadolu havzasında bor yataklarının dağılımı gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Batı Anadolu Havzasında Bor Yataklarının Dağılımı

Batı Anadolu bor yatakları tersiyer başında tüm Batı Anadolu’yu etkileyen büyüme fayları ve grabenleşme ile volkanik ve sismik yönden aktif sahalarda gelişmiş dağ arası kapalı havzalardaki ayırık ya da birbiriyle bağıntılı olabilen playa göllerinde oluşmuşlardır. Bor yatakları ayrıntılı incelendiğinde, katmanların tabaka eğimleri genellikle yataydan 20°’ye kadar değişir. Yataklar kuzeybatı-güneydoğu ve kuzeydoğu-güneybatı uzanımlı gravite faylar tarafından ornatılmıştır. Egemen olan fay tipi eğimleri 30°’den düşeye kadar değişen normal faylardır. Bu faylar çoğu kez bor düzeylerinin parçalanmasına ve zamanla fay zonlarında cevherin ayrışmasına neden olmuşlardır. (Jeoloji Mühendisleri Odası Yayınları 2004)

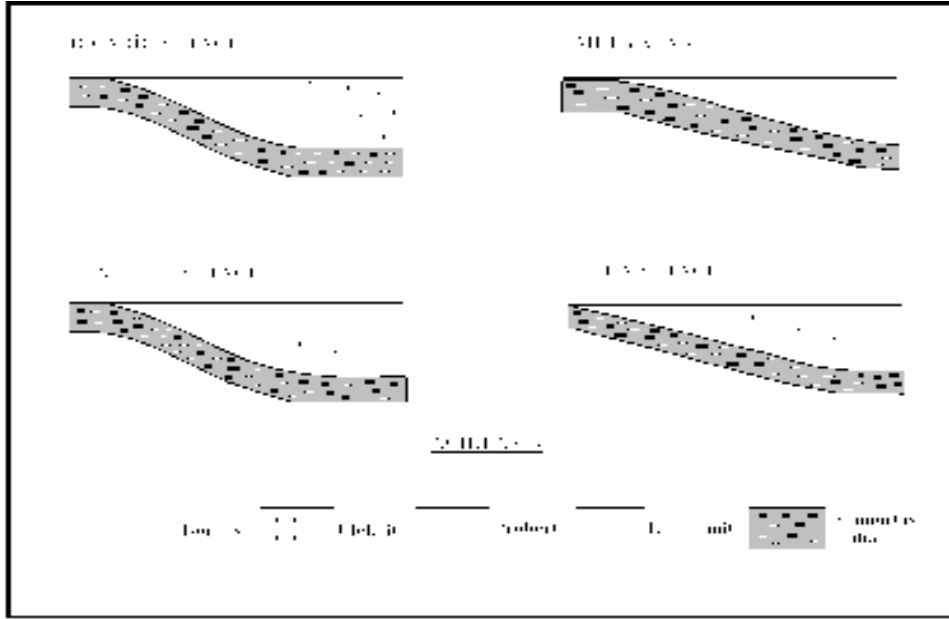
Şekil 2.2.'de Havzaya ait geliştirilmiş stratigrafik kesitler görülmektedir.



Şekil 2.2. Batı Anadolu Havzasına Ait Geliştirilmiş Stratigrafik Kesitler (Jeoloji Mühendisleri Odası Yayınları 2004)

Ülkemiz bor yataklarında hakim bor minerali olarak kolemanit, pandemit (Ca-borat); üleksit, propertit (Na-Ca-borat), ve daha az oranlarda hidroborasit (Ca-Mg-borat) gözlenmektedir. Borat yataklarımızı Ca-borat yatakları (Emet, Bigadiç, Kestelek, Sultançayırı), Na-borat yatakları (Kırka) olarak ikiye ayırabiliriz.

Kırka yatağında yapılan sondajlarda cevherli zon, genel olarak tabanda üleksit ve üleksitli killere başlamakta, bunların üzerine balsa renkli, kalın boraks seviyeleri gelmektedir. Cevherli zon ince kolemanit bantları da içerebilen üleksitli killere son bulmaktadır. Şekil 2.3.'de Borat havzalarındaki bor minerallerinin ölçsüz olarak dağılımı görülmektedir.



Şekil 2.3. Borat Havzalarındaki Bor Minerallerinin Ölçeksiz Olarak Dağılımı (Jeoloji Müh. Odası Yayınları 2004)

Ca-borat yatağı olarak bilinen Emet bor yatağında 2002 yılında yapılan sondajlarda hâkim cevher minerali olarak Na-Ca-boratlar (propertit ve üleksit) kesilmiştir. Az da olsa bazı seviyelerde ana cevher minerali kolemanittir. Bazı kuyularda önemsiz oranlarda hidroborasit de görülmektedir. 2002 yılı Emet sondajlarında cevherli zonlardan alınan kimyasal amaçlı numunelerin B_2O_3 içerikleri %29,90 - %37,36 arasındadır. 2002 yılında Balıkesir-Bigadiç işletmesinde Simav ocağının kuzeydoğusunda yapılan sondajlarda hâkim cevher minerali kolemanit olarak saptanmıştır. (Jeoloji Müh. Odası Yayınları 2004)

2.3. Bor Cevherinin Zenginleştirilmesi

2.3.1. Bor zenginleştirme yöntemleri

Bor cevherlerinin zenginleştirilmesi cevherin oluşma özelliğine ve zenginleştirmeden istenen amaca göre değişmektedir. Genelde bor cevherleri zenginleştirilerek ve nitelikleri yükseltilerek satışa sunulmaktadır. Zenginleştirme işleminden amaç, sadece B_2O_3 tenörünü yükseltmektir. İçerisindeki arsenik ve kükürt gibi zararlı iz elementleri, fiziksel zenginleştirme yöntemleri ile uzaklaştırmak mümkün değildir. Her cevherin konsantrasyonundan istenen tane iriliği zenginleştirme yöntemini belirler.

2.3.1.1. triyaj

Bor cevherleri mineralleri ile gang mineralleri arasındaki renk farklılığından yararlanılarak yapılan zenginleştirme yöntemidir. Triyaj yönteminde; tüvenan bor cevheri 100 mm'nin altına kırıldıktan sonra, 25mm'lik elekten elenir ve (-100 +25 mm) tane sınıfı bir bant üzerinden geçirilir. Bant'ın çevresindeki işçiler tarafından faydalı bor minerali ile yan taş renk, özgül ağırlık vs. özelliklerinden faydalanılarak ayrılır.

Bu tür zenginleştirme yöntemi bazen hazırlık, bazen de sonuç zenginleştirme işlemi olarak uygulanabilir. Bu tür zenginleştirme parça konsantrasyon elde etmek için kullanılır. Küçük kapasiteli ve tane iriliği uygun işletmelerde kullanılır. Verim oldukça düşüktür. Elde edilen artık daha sonra değerlendirilmek üzere stoklanır. Genellikle insan ve emek gücüne dayandığı için, işçi ücretlerinin düşük olduğu yerlerde ekonomiklik kazanabilir.

2.3.1.2. boyuta göre sınıflandırma

Boyut küçültme işlemleri sırasında bor cevheri oluşturan mineraller dayanıklılık, kırılış şekli ve dilinim gibi yapısal özelliklerine bağlı olarak farklı büyüklük ve şekilde kırılabilirler. Değerli mineral iri kalırken gang minerali fazla ufalanabilir. Bu durumda

boyuta göre sınıflandırma ile değerli mineral belirli ölçülerde zenginleştirilebilir. Bor cevherlerinde, kil minerali çok küçük boyutlara indiği halde diğer mineraller iri kalır. Cevher özelliklerine bağlı kalarak, ya doğrudan doğruya boyut küçültmeden sonra ya da yıkama ve dağıtma gibi işlemleri izleyerek uygulanmaktadır.

Boyuta göre sınıflandırma ile zenginleştirmenin en çok karşılaşılan uygulamaları yıkama ve dağıtma işlemlerini de içermektedir. Genellikle sonuç zenginleştirmeden önce yapılan bir işlem, bazen de sonuç zenginleştirme işlemi olarak görülür.

2.3.1.3. özgül ağırlık farkı (ağır ortam ayırması)

Yerçekimi etkisi ile yapılan bu zenginleştirme yönteminde büyük iki etken, mineraller arasındaki özgül ağırlık farkı ve tane boyutlarıdır. Tane boyutları denetlenebildiği için asıl etken değerli ve gang mineralleri arasındaki özgül ağırlık farklarıdır. Ancak ağır ortam zenginleştirilmesinde bor mineralleri arasında çok az yoğunluk farkının olması nedeniyle istenilen düzeyde zenginleştirme sağlanamamaktadır. Ağır ortamın yoğunluğu bor mineralleri ile gang mineralleri arasına getirilmekte ve ayırım sağlanmaktadır. Ağır ortam zenginleştirmesinde uygun tane iriliği 0,5 – 20 mm olmaktadır.

2.3.1.4. sıvı – sıvı ekstrasyonu

Bu yöntemle kireç taşı kalsine edilerek CO₂ elde edilir. Bu gaz daha sonra karışık tuzlu sulardan soda külünü çöktirmede kullanılır. Reaksiyona uğramış olan sular tiknerlerden ve ısı değiştiricilerden geçerler. Sonuçta boraks, soğuk tuzlu suların girişi ile nötralizasyona uğrar ve kristalize olur. Daha fazla soğutulduğunda tuzlu sulardan sodyum sülfat kristalleşir. Buradan elde edilen boraks, borik asit üretimi için kullanılmaktadır.

2.3.1.5. flotasyon

Kolemanit cevherine, kırma, eleme, öğütme, flotasyon, katı-sıvı ayırımı (tikner, filtre), kurutma ve kavurma işlemlerini içeren bir zenginleştirme uygulanır.

2.3.1.6. elektrostatik ve manyetik ayırma

Tesislerin verimini büyük ölçüde düşüren ince taneli bor cevherlerinin zenginleştirilmesi amacıyla, elektrostatik ve manyetik ayırma gibi yöntemlerin uygulanabilirliği konusundaki çalışmalar ve araştırmalar devam etmektedir.

2.3.1.7. kalsinasyon ve dekriptasyon

Kalsinasyon ve dekriptasyon işlemleri ısı işlemler olup Kalsinasyonla zenginleştirme işleminin temelini malzemenin (kolemanit veya tinkal), belli bir sıcaklığa kadar ısıtılması ve bu ısıtma sonucu kolemanit veya tinkal'in yapısındaki suyun atılarak ince toz halinde parçalanması oluşturur. Bu özelliği sayesinde kalsinasyon işleminin sonucunda elde edilen kalsine ürün, eleme ya da hava ile ayırma işlemine tabi tutularak kolemanitin veya tinkal'in kilden ayrılması sağlanır.

Çizelge 2.4.'de Ticari değeri olan bor mineral ve konsantrelerinin üretim yöntemleri görülebilmektedir.

Çizelge 2.4. Ticari Bor Mineral ve Konsantrelerinin Üretim Yöntemleri

Konsantre/Bileşik	Üretim Yönteminde Yer Alan İşlemler
Konsantre Mineral	Kırma, Öğütme, Yıkama, Sınıflandırma
Kristal Boratlar	Çözme, Süzme, Kristalizasyon, Kurutma
Susuz Boraks	Ergitme, Akışkan yatakta dehidrasyon
Borik Asit	Reaksiyon, Kristalizasyon, Kurutma i)Kolemanit/Tinkal + mineral asit ii)Çözeltilerden Ekstraksiyon iii)Borat çözeltilerinin elektrolizi
Bor Oksit	Borik asit dehidrasyonu
Metal Boratlar	Borik asit/ bor oksit/ Boratlar + Metal hidroksit
Fluoboratlar	Borik asit+HF+metal hidroksit

2.3.2. Türkiye’de bor zenginleştirme üzerine yapılan çalışmalar

Y. AYTEKİN ve arkadaşları (1988) kırka tinkal cevherinin flotasyon ile zenginleştirilebilirliğini deneysel olarak araştırmıştır. Deneysel olarak R-825, bastırıcı olarak nişasta ve köpürtücü olarak çam yağı kullanılmıştır. Sonuçta %43.80 B₂O₃ tenörlü konsantre, %36.47 toplam kazanma verimiyle elde edilmiştir.

Tinkal cevherinin zenginleştirilmesinde organik maddelerin etkisi ise N. Bulutçu ve arkadaşları tarafından (1988) araştırılmıştır. Sonuçta; yıkama çözeltilerindeki %5’lik aseton veya %10’luk üre konsantrasyonunun, konsantre tenörünü (15 dk ve %50 katı-sıvı oranındaki karıştırmada) % 5 civarında arttırdığı görülmüştür.

Tinkal cevherinin zenginleştirilmesinde iki kademeli yıkamanın etkisi H. Gürbüz ve arkadaşları (1990) tarafından incelenmiştir. Yapılan laboratuvar çalışmaları; tek kademeli yıkamada tenör artışını engelleyen en önemli etkenin süspansiyon yoğunluğu

olduğu, tek kademeli 30 dakikalık yıkamanın yerine, 15'er dakikalık iki kademeli yıkamanın tenörü %34 B₂O₃ ve daha yukarı çıkarttığını göstermiştir.

Kırka Tinkal cevheri ve konsantresinin zenginleştirilmesi üzerine E.Sönmez (1991) tarafından çalışılmıştır. Çalışmada cevher üzerine karıştırma-yıkama, flokülasyon ve çözeltme deneyleri yapılmıştır. (-6 +1) mm cevherin 400 d/dk da 3 dk karıştırılması sonucunda, %34,51 B₂O₃ seviyesine %93.8 verimle ulaşılmıştır. Flotasyon deneylerinde tinkal yüzdürülüp kil bastırılmış ve %35.32 B₂O₃ seviyesine %38.16 gibi düşük bir verimle ulaşılmıştır. Çözeltme flokülasyon deneyleri sonucunda ise üç kademeli flotasyon ile konsantredeki B₂O₃'ün %96.2 verimle, cevherdeki B₂O₃'ün %92.41 verimle kazanılabileceği belirlenmiştir.

Emet kolemanit cevherinin dekrupitasyon yoluyla zenginleştirilebilirliği Y. Aytekin ve M. Badruk tarafından araştırılmış. Sonuçlardan, önerilen yöntemin kullanılması halinde %28 tenörlü cevherle çalışılarak elde edilen %40-44 B₂O₃ tenörlü konsantre, %14 B₂O₃ tenörlü artık ve %80 verim yerine, %30.86 B₂O₃ tenörlü besleme malı ile %52 B₂O₃ tenörlü konsantre, %7 B₂O₃ tenörlü artık ve %95 verim elde edilebileceği anlaşılmıştır.

Kırka Tinkal cevherinden doğrudan çözeltme ve üç kademeli flotasyon yolu ile B₂O₃ kazanımı E. Sönmez ve Y. Aytekin tarafından araştırılmıştır. Deneyler sonucunda; tinkal cevherinin ön zenginleştirme yapılmadan çözeltilmeye alınabileceği ve çözeltilmenin üç kademeli bir flotasyon ile kilden arındırılarak, B₂O₃'ün %92.41 verimle kazanılabileceği görülmüştür.

Üleksitin kalsinasyon parametreleri ve kolemanitten ayrılması üzerine çalışan S. Şener ve G. Özbayoğlu (1992), sıcaklık, zaman ve tane boyu gibi kalsinasyon parametreleri ile ısı işlem yardımıyla, üleksitin kolemanitten ayrılabilirliğini deneysel olarak araştırmıştır.

Ş.G. Özkan ve arkadaşları (1993) Emet kolemanit cevheri üzerinde flotasyon çalışmaları yapmış ve kolemanit cevherinin, susuzlaştırma işlemlerinden sonra yapılan

tek kademeli selektif flotasyonda, anyonik tip kolektörler ile yüzdürülebileceğini ispatlamıştır.

M. Hançer ve arkadaşları (1993) ise doymuş çözeltilerde boraks flotasyonunu anyonik ve katyonik reaktiflerle inceleyerek; **i.** Katyonik reaktifler (dodesil amonyum nitroklorür), anyonik reaktiflere (sodyum dodesil sülfat) göre boraksı yaklaşık on kat daha düşük konsantrasyonlarda yüzdürebilmektedir. **ii.** Değişik killer doymuş çözeltilerde hem katyonik hem de anyonik reaktiflerle yüzmektedir. Saf boraks doymuş çözeltilerde oldukça iyi yüzmesine karşın, %1 oranında kil ilavesi bile flotasyon verimini düşürmeye yetmektedir sonuçlarına varmışlardır.

Tinkal cevherindeki killerin flotasyonuna etki eden faktörler G. Gür ve arkadaşları tarafından (1993) araştırılmıştır. Araştırmada tinkal cevherinde bulunan safsızlıkların bileşimleri saptanmış ve bunların zeta potansiyelleri ölçülerek, partiküllerin yüzey şarjlarının değişimi incelenmiştir. Sonuçta tinkal cevheri ile beraber bulunan killerin yüzey şarjlarının kilin cinsine, ortamın boraks konsantrasyonuna ve ortamda bekleme süresine bağlı olarak değiştiği saptanmıştır.

E. Yaşar ve arkadaşları (1994) kolemanit, üleksit ve boraks gibi bor minerallerinin elektrostatik ayırma mekanizmasını araştırmışlardır. Bu deneylerde kolemanit hem statik hem de kirliş tipi (beam type) elektrotlarda yalıtkan olarak davranmıştır. Uygulanan voltajın artırılması iletkenliği azda olsa arttırmıştır. Üleksit iletken indüksiyon altında, oda sıcaklığında artan voltaj ile artan iletkenlik göstermiştir. Sıcaklığın üleksitin iletkenliğini önemli ölçüde etkilediği gözlenmiştir. Oda sıcaklığında iletken olan üleksit, 80 °C'de yalıtkan hale gelmiştir. Boraks ise iletken minerallere benzer davranışlar göstermiştir. Bigadiç ve Kırka kil örnekleri (montmorillonit) iletken olarak davranmışlar ve artan sıcaklık, iletken karakterlerini değiştirmemiştir.

Tinkal şlamlarının flotasyonuna proses şartlarının etkisi G. Gür ve arkadaşları (1994) tarafından araştırılmıştır. Araştırma sonucunda; tinkal cevherinde değişik oranlarda suda çözünmeyen dolomit ve montmorillonit gibi maddeler bulunduğu, özellikle montmorillonit varlığının flokülasyon eğilimini etkilediği, düşük boraks

konsantrasyonlarında, floküle edilen yüzeyler üzerindeki polielektrolitlerin bağlanması fiziksel absorpsiyon olduğu ve bu nedenle sıcaklığa bağlı olduğu, yüksek boraks konsantrasyonlarında ise, montmorillonitten kaynaklanan ve iyon değişimi tarafından kontrol edilen yükün nötralleşme mekanizması başlattığı ve diğerlerinden önemli hale geçtiği tespit edilmiştir.

Ş. Özkan ve T. Veasey (1994) kolemanit flotasyonu üzerine şlam kaplama etkisini araştırmış ve şlam varlığının orta boyutlu kolemanit cevheri flotasyonunu etkilediği, 0.020 mm cevherde şlam uzaklaştırma yapılmadan flotasyonun uygulanamayacağı görülmüştür. Ancak şlam uzaklaştırmadan sonra, uygun flotasyon parametreleri seçilerek, emet kolemanitlerinin yüzdürülebilirliği belirlenmiştir.

Liç ve dekanter santrifüj kullanarak, tüvenan cevherden direkt boraks pentahidrat üretimi H. Çebi ve arkadaşları (1996) tarafından araştırılmış ve mevcut yöntemle karşılaştırılmıştır. Laboratuvar ve pilot çapta yapılan deneylerden, önerilen yöntem ile düşük tenörlü cevherlerde bile, mevcut sisteme yakın sonuçların elde edilebileceği görülmüştür.

Kolemanit flotasyonunda ultrasonik işlemlerin etkisi Ş.G. Özkan ve T.J.Veasey (1996) tarafından incelenmiştir. Şlamdan uzaklaştırılmış kolemanit örneklerinin flotasyon testlerinden sonraki nihai konsantrasyonları üzerinde, ultrasonik işlemlerin pozitif etkilerinin olduğu görülmüştür. Ultrasonik dalgaların flotasyon mekanizmasını etkilediği ve AP825 ile CA927 gibi kolektörler kullanıldığında, şlamdan uzaklaştırılmış kolemanit örneklerinin flotasyonuna olumlu etki yaptığı anlaşılmıştır.

G. Gür ve arkadaşları (1996) tinkal şlamlarının flotasyonu için toplayıcı reaktif olarak polietilen oksit ve poliakrilamidin kullanımını araştırmışlardır. Tinkal konsantrasyonlarından boraks deka ve pentahidrat eldesinde, tinkal cevherinin suda çözünmeyen kısımları; farklı sıcaklık, flokülant ve konsantrasyonlarda yüzdürülmüştür. Polietilen oksitlerin konsantratör atıklarının yüzdürülmesinde, iyonik olmayan poliakrilamidin boraks dekahidrat eldesinde ve %10 anyonik poliakrilamidin ise boraks pentahidrat eldesinde optimum flokülant olduğu belirlenmiştir.

G. Gür ve arkadaşları (1996) dolomitin borakslı ortamdaki flotasyon davranışlarını incelemiş ve dolomitin flokülasyon davranışının, dolomit-montmorillonit karışımlarından tamamen farklı olduğunu göstermiştir. Dolomit-montmorillonit karışımlarına, iyonik olmayan veya anyonik yapıdaki polimerlerin adsorpsiyonu hidrojen köprüleri üzerinden gerçekleşirken, yine negatif yük taşıyan dolomit tanecikleri üzerine sadece katyonik yapıdaki polimerler, elektriksel çekim kuvvetiyle adsorbe olmaktadır.

Kolemanit yüzeyinde kolektör kolloidlerinin adsorpsiyonu, optik ve atomik kuvvet mikroskobu ve görüntü işleme tekniği ile S. Veeramasuneni ve arkadaşları (1996) tarafından çalışılmıştır. pH 8 ve 11.5'da her iki yüzey de aynı yüklü olduğundan, kolemanit yüzeylerinde kolloidler önemli oranda bulunmamaktadır. Ancak pH 9.5'da yüzeyler ters yüklü olduğundan, çekim kuvvetleri ve dolayısıyla kolemanit yüzeylerinde kolloid konsantrasyonu yüksek olmaktadır.

Dekripitasyon yöntemiyle kolemanit ve tinkal cevherinin zenginleştirilmesi M. Akdağ ve arkadaşları (1996) tarafından araştırılmış ve yaş yöntemle kıyaslanmıştır. Araştırmalardan 15 dk'lık dekripitasyon süresi ve 3 kg/saat'lik besleme oranı her iki cevher içinde optimal bulunmuştur. Kolemanit için en uygun sıcaklık 570 °C ve tane boyutu (-4.76) mm olurken, tinkal cevheri için 425 °C ve (-9.51) mm optimal bulunmuştur. Kolemanitte B₂O₃ tenörü %32-34'den %51.3'e %91 verimle çıkarken, tinkal cevherinde %24 B₂O₃ tenörü %57.2'ye %94.2 verimle çıkmıştır.

Kırka'da üretilen tinkal kaba konsantresinin jigleme yolu ile değerlendirilmesi H. Çebi ve arkadaşları (1997) tarafından araştırılmış ve mevcut sisteme yeni yöntemler ile iyileştirmeler önerilmiştir.

Tinkal cevherinden elde edilen konsantre ve atığın kompaktlaştırılması ve konsantrenin çözülmesi M. Badruk ve arkadaşları (1997) tarafından araştırılmıştır. Çalışmada tinkal cevheri örneği kalsinasyona tabi tutulmuştur. Toz halinde elde edilen konsantrenin nakliye problemlerinin önlenmesi ve atık olarak elde edilen malzemenin

çevre kirliliğine neden olmaması için kompaktlaştırılabilirlikleri araştırılmıştır. Ayrıca briketlenmiş konsantrenin tekrar kullanılması durumunda, çözünürlüğünün belirlenmesi amacıyla çözeltme deneyleri yapılmıştır. Sonuç olarak kalsinasyon – klasifikasyon yöntemi ile üretilen tinkal konsantresi ile atığın briketlenmesinin mümkün olduğu, briket halindeki konsantrenin çözünmesinde ise bir problemin olmadığı görülmüştür.

Üleksit flotasyonunda şlamın etki mekanizması İ. Gülgönül ve arkadaşları (1997) tarafından araştırılmış, katyonik bir reaktifle (DAH) yüzdürülme deneylerinden, kilin üleksit yüzeyini kapladığı ve flotasyon verimini düşürdüğü görülmüştür. Ayrıca yüksek DAH konsantrasyonlarında ve pH değerlerinde, kilin şlam kaplama kapasitesinin minimum olduğu belirlenmiştir.

A. Taneri (1998) tarafından; tinkal kilinin pelet flokülasyonu yöntemiyle ayrılmasında pilot tesis verimi ve laboratuvar sonuçları kıyaslaması yapılmıştır.

2.4. Bor Ürünleri Ve Kullanım Alanları

2.4.1. Bor ürünleri

Bor cevherlerinin yapılarındaki kil bileşiklerinin arındırılması için yıkama ve zenginleştirme işlemi yapılması sonucu elde edilen ürün “ham bor” olarak tanımlanmaktadır. Bor mineralleri ham bor ve / veya öğütülmüş ham bor halinde piyasaya sanayi girdisi olarak belli miktarlarda sunulabilmekte, geriye kalanı ise sanayide “rafine bor” bileşikleri halinde kullanılmaktadır.

Eti Maden İşletmeleri Müdürlüğü’nün ham ürün olarak pazarladığı ve rafine ürün üretiminde kullandığı iki çeşit konsantre bor cevheri vardır;

1. Tinkal konsantre
2. Kolemanit konsantre

Üleksit ülkemizde rafine ürün üretiminde kullanılmamakta olup sadece konsantre ürün olarak satılmaktadır.

Elde edilen başlıca rafine ürünler ise;

1. Boraks Pentahidrat
2. Boraks Dekahidrat
3. Susuz Boraks
4. Borik Asit
5. Sodyum Perborat

Olarak sıralanabilir. Bor madenlerinden tinkalin rafine edilmesi ile boraks, kolemanitin sülfürik asit ile reaksiyonu sonucu borik asit, tinkalin veya boraksın hidrojen peroksit ile reaksiyonu sonucu da sodyum perborat elde edilmektedir.

Ham cevherden rafine ürünlere geçiş şematik olarak aşağıda gösterilmiştir.

Çizelge 2.5. Ham Cevherden Rafine Ürüne Geçiş

<u>Kolemanit Konsantre</u>	<u>Tinkal Konsantre</u>
↓	↓
Borik Asit	Boraks Pentahidrat
	Boraks Dekahidrat
	Susuz Boraks
	Sodyum Perborat

2.4.1.1. boraks dekahidrat

Teknolojik olarak alkali metal boratların en önemlilerinden biri, disodyum tetraborat dekahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) olarak da adlandırılan boraks dekahidrattır ve doğada tinkal minerali olarak bulunur. Molekül ağırlığı 381,4 gr/mol özgül ağırlığı 1.71 (oda sıcaklığında), özgül ısısı 0,385 kcal/gr/ $^{\circ}\text{C}$, oluşum ısısı -1497.2 kcal/mol'dür.

Renksiz, monoklinal kristal yapılı bir tuzdur. Sulu çözeltileri yaklaşık, konsantrasyondan bağımsız olarak hafif alkali reaksiyon gösterir (pH=9.2). Doymun boraks çözeltisi 105 °C'de kaynar. Boraks dekahidrat'ın teknik dehidrasyonu çizelge 2.6.'da verilmiştir. (Tolun, 1988)

Çizelge 2.6. Boraks dekahidrat'ın Teknik Dehidrasyonu

Sıcaklık (°C)	Toplam Dehidro Su Miktarı (Mol)
50-80	5,12
80-130	5,24
140-170	7,31
170-300	9,13
300-500	9,74
500-600	9,98

2.4.1.2. boraks pentahidrat

Disodyum tetraborat pentahidrat'ın ($\text{Na}_2 \text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) molekül ağırlığı 291.35 gr/mol, özgül ağırlığı 1.88, özgül ısısı 0.316 kcal/gr/°C ve oluşum ısısı -1143.5 kcal/mol'dür. Mineral adı tinkalkonit olan pentahidrat boraksın dehidrasyonundan oluşan birikintiler halinde bulunur. Boraks pentahidrat, doymuş boraks çözeltisinin 60 °C'nin üzerinde kristalleşmesi ile oluşur.

2.4.1.3. susuz boraks

Disodyum tetraborat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) molekül ağırlığı 201.27 gr/mol, özgül ağırlığı 2.3, oluşum ısısı -783.2 kcal / mol olan renksiz ve çok sert bir kristaldir. Kolay öğütülebilir kristalin bir kütle halinde bulunur. Ergime derecesi 741 °C' dir. Boraks hidratların

600–700 °C’de dehidrasyonu ile stabil yapıda susuz borak üretimi yapılabilir. Çizelge 2.7. de susuz boraks’ın değişik sıcaklıklarda 100 gr sudaki çözünürlüğü görülmektedir.

Çizelge 2.7. Susuz Boraks’ın Çözünürlüğü

Sıcaklık (°C)	Çözünürlük (Na ₂ B ₄ O ₇ / 100 gr H ₂ O)
0	1.3
20	2.7
40	7.2
60	20.3
80	31.5
100	52.5

2.4.1.4. borik asit

Borik asit (H₃BO₃) molekül ağırlığı 61.83 gr/mol, B₂O₃ içeriği %56.3, ergime noktası 169 °C, özgül ağırlığı 1.44, oluşum ısısı -1089 kj/mol, çözünme ısısı 22.2 kj/mol olan kristal yapılu bir maddedir. Oda sıcaklığında sudaki çözünürlüğü az olmasına rağmen sıcaklık yükseldikçe çözünürlüğü de önemli ölçüde artmaktadır. Bu nedenle sanayide borik asit kristallendirmek için genellikle doymun çözeltiyi 80 °C’den 40 °C’ye soğutmak yeterli olmaktadır. Çizelge 2.8.’de borik asidin değişik sıcaklıklardaki çözünürlüğü görülmektedir. (Tolun, 1988)

Çizelge 2.8. Borik asidin Çözünürlüğü

Sıcaklık (⁰ C)	Çözünürlük (H ₃ BO ₃ / 100 gr H ₂ O)
0	2.78
20	4.80
40	8.92
60	14.95
80	23.6
100	38.1

Bor minerallerinden üretilen borik asit büyük ölçüde cam, seramik, cam yünü sanayinde kullanılmaktadır ve kullanım alanları oldukça fazla ve çeşitlidir. Borik asit bor minerallerinin genellikle sülfürik asit ile asitlendirilmesinden elde edilir. Türkiye’de borik asit üretimi Bandırma’da Eti holding boraks ve asit fabrikaları işletmeleri tarafından yapılmaktadır.

2.4.1.5. bor oksit (susuz borik asit)

Ticari önemi olan bor oksit B₂O₃’tür. Genellikle borik asitten uygun sıcaklıkta su kaybettirilerek elde edilir. Renksiz cam görünüşlüdür. Ticari olarak satılan bor oksit genellikle %1 su içerir. Bor oksit ve susuz boraks cam sanayinde çok kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklıkta borik asitten su buharlaşırken B₂O₃ kaybı artmaktadır. Cam üretiminde borik asit yerine, bor oksit kullanılması enerji ve hammadde avantajı sağlamaktadır. (Kocakuşak, 1986)

Bor oksit porselen sırlarının hazırlanmasında, çeşitli camlarda, ergitme işlemlerinde, seramik kaplamalarda kullanılır. Pek çok organik reaksiyonun katalizörü ve pek çok bor bileşiğinin başlangıç maddesidir. (bor halojenürler, bor nitrürler, bor esterler, bor karbürler ve metalik borürler).

2.4.1.6. sodyum perborat

Sodyum perborat ($\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) genellikle tetrahidrat yapısındadır. Perborat üretiminde % 33 B_2O_3 içeren boraks minerali kullanılmaktadır. Sodyum perborat Bandırma'da Eti boraks ve asit fabrikaları işletmeleri tarafından üretilmektedir. Ağartıcı etkisi dolayısıyla yaygın olarak sabun ve deterjan sanayinde kullanılmaktadır. Ayrıca kozmetik maddelerin yapımında, tekstil endüstrisinde, mum, reçine, tutkal ve sünger sanayinde katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. (Sönmez, 1991)

2.4.1.7. diğer bor bileşikleri

boridler: Metalik karaktere sahip bor bileşikleridir. Metallerle veya metal oksitlerle borun reaksiyonu sonucu elde edilirler. Ticari olarak metalik karışımların ve borun; alüminyum, magnezyum veya karbon ile indirgenmesiyle elde edilirler. Boridler yüksek ergime noktasına, yüksek sertliğe ve iyi bir kimyasal stabiliteye sahiptirler. Oksidasyona karşı dirençlidirler. Bu nedenle metal yüzeylerinin kaplanmasında kullanılırlar. Ayrıca ısıya dayanıklı kazan ve buhar kazanları yapımında, korozyona dayanıklı malzeme üretiminde elektronik sanayinde kullanılırlar.

bor karbür: Bor-karbon sistemindeki tek bileşiktir, genellikle granül katı olarak elde edilir. Masif ürün olarak elde edilmek istendiğinde, 1800–2000 $^{\circ}\text{C}$ 'de grafit kalıplarda preslenirler. Saf bor karbür kristalleri hafif parlak görünümündedir. Yoğunluğu 2.52 gr/cm^3 , ergime sıcaklığı 2450 $^{\circ}\text{C}$ 'dir. Sıcak preslenmiş bor karbür, aşındırıcı parçalarda, contalarda, seramik zırlı yüzeylerin yapılmasında kullanılır. 2000 $^{\circ}\text{C}$ 'nin üzerindeki sıcaklıkların ölçülmesinde termoçift olarak kullanılır. Sertliği nedeniyle abrasiv malzeme yapımında kullanılır, ayrıca nükleer reaktörlerde nötron yakalama kapasitesi, kimyasal inertliği ve radyasyon stabilitesi gibi özelliklerinden

yararlanılır. (Sönmez, 1991)

bor nitrit: Bor nitrit çeşitli kristal yapılarda olmasına rağmen genellikle hegzagonal yapıda oluşur. Hegzagonal sistemde iken beyaz, talka benzeyen, 2.27 gr/cm³ yoğunluğunda bir tozudur. Kübik sistemde ise oldukça serttir. Teorik yoğunluğu 3.45 gr/cm³'tür ve iyi bir elektrik izolatörüdür. Ergitilerek masifleştirilmiş bor nitrit büyük bir kimyasal dirence sahiptir. Kübik yapıdaki bor nitrit çok iyi bir abrasif malzemedir. Bu özelliğinden dolayı kesici aletlerin yapımında ve sert alaşımların işlenmesinde kullanılır. (Sönmez, 1991)

bor halojenürler: Bor'un flor, klor, brom, iyot gibi halojenlerle yaptığı bileşiklerdir. Bor oksit'in derişik sülfürik asit ve florit, klorit, bromit, iyodit gibi halojenlerle ısıtılmasıyla elde edilebilirler. Bor klorür, düşük viskoziteli, renksiz ve ışığı kıran bir sıvıdır. Bor klorür'ün %95'i bor-fiber üretiminde kullanılır. Ayrıca organik reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılır. Bor florür ise renksiz, boğucu, kokulu ve yanıcı olmayan bir gazdır. Bor iyodür katıdır ve kuvvetli nem çekicidir (higroskopik), oksijen akımında yanar. (Sönmez, 1991)

boranlar: Boranlar, borun halojenle oluşturduğu bileşiklerdir ve yapı olarak karbona benzerler. Pek çok boran çeşidi mevcut olup boran kimyası oldukça karmaşıktır. Boran üretimi ekonomik olarak yapılamadığından endüstriyel alanda kullanımı azdır. Diboran gaz, pentaboran sıvı, dekaboran ise katıdır.

Sodyum tetrahidroborat (NaBH₄) ticari olarak sodyum hidroksitle birlikte solüsyon halinde satılır. Çeşitli eczaların, vitaminlerin, antibiyotiklerin ve bunun gibi kimyasal ürünlerin üretiminde indirgeyici olarak kullanılmaktadır. Deri üretiminde beyazlatıcı, gözenekli plastik üretiminde üfleyici olarak kullanılmaktadır.

Ortahidroksit borat (B₃H₈) genellikle amonyum tuzu olarak üretilmektedir. Katı roket yakıtlarında ateşleyici olarak, organik sentezlerde indirgeyici olarak kullanılmaktadır. Amin boranlar da fotoğraf çözeltilerinde ve böcek mücadelesinde kullanılmaktadır. (Sönmez, 1991)

Bu ürünler dışında genellikle yüksek teknoloji gerektiren yöntemler ile dünyada ticari olarak üretilen ve değişik kullanım alanları olan özel bor kimyasalları mevcuttur. 250 civarında sektörde nihai ürün olarak kullanılan bu ürünlerden en yaygın kullanım alanlarına sahip olanları; susuz borik asit, elementer bor, çinko borat, ferro bor, borazon, bor karbür, bor karpit ve bor nitrür olarak sıralanabilir.

2.4.2. Borun Kullanım Alanları

Çok geniş ve çeşitli alanlarda ticari olarak kullanılan bor mineral ve ürünlerinin kullanım alanları her geçen gün artmaktadır. Üretilen bor minerallerinin %10' yakın bir bölümü doğrudan mineral olarak tüketilirken geriye kalan kısmı ise bor ürünleri elde etmek için kullanılmaktadır.

2.4.2.1. cam ve seramik sanayii

Bor ürünleri cam ve seramik sanayiinde geniş bir kullanım alanına sahiptir. Borun cam sanayiinde kullanım alanları; cam elyafı yapımı, borcam yapımı, emaye ve seramik sırrı yapımında.

cam elyafı yapımında bor ürünleri: Ergimiş cama % 7 bor oksit verecek şekilde boraks pentahidrat veya üleksit-probertit katılmaktadır. Maliyetine bağlı olarak sulu veya susuz tipleri kullanılmakta, bazen borik asitten yararlanılmaktadır. Kullanılan bor oksit'in % 24'ü A.B.D.'de, % 14'ü B.Avrupa'da yalıtıcı cam elyafı imalinde tüketilmektedir. İstenen yalıtkanlık derecesine göre çeşitli spesifikasyonlar tanımlanır. Binalarda asbestin yerine ısı ve ses yalıtımında kullanılmaktadır.

Cam Elyafı, kullanıldığı malzemelerde sertlik ve dayanıklılık kazandırmakta, ayrıca malzemenin de hafif olmasını sağlamaktadır. Bu nedenle plastiklerde, lastiklerde, sınaî elyaflarda, otomotiv, uçak ve diğer sanayi sektörlerinde çelik ve diğer

metallerin yerine, spor malzemelerinde kullanılmaktadır. İngiltere'de otomobil başına 70-75 kg cam yünü tüketilmektedir. Bu gibi ürünlerde rafine kolemanit tercih edilmektedir.

Fiberoptik sanayiinde, lifler %6 borik asit ihtiva etmektedir. Philips' in Hollanda'daki fabrikasında bu lifler üretilmektedir. Optik cam elyafı ışık fotonlarının etkin biçimde transferlerini sağladığından günümüzde telekomünikasyonda tercih edilmekte olup kablo yerine kullanılmaktadır. Örneğin, Ankara-Çankaya ilçesinde optik cam elyafı Türk Telekom tarafından kullanılmıştır.

Borcam yapımında: Camın ısıya dayanımının artması ve cam imalatı sırasında çabuk ergimesini ve denitrifikasyonun önlenmesini sağlayan bor, aynı zamanda camın yansıtma, kırma, parlama gibi özelliklerini de artırmaktadır. Bor camı aside ve çizilmeye karşı korur. Cam eriyiğinin % 0,5 ile % 0.23'ü bor oksitten oluşmaktadır. Ateşe dayanıklı olan Pyrex camlarda %13,5 B₂O₃ vardır.

Genellikle cama, boraks, kolemanit, borik asit halinde karma olarak ilave edilerek bor cam elde edilir. Otolar, fırınlar, çamaşır makinesi, vb makinelerde bu tür camlar tercih edilir. ABD'de bu tür cam imal eden birçok firma vardır.

2.4.2.2. emaye ve seramik sırrı yapımı

Emayelerin viskozitesini ve doyunlaşma ısını azaltan borik oksit %20'ye kadar kullanılmaktadır. Sulu boraks ve bazı hallerde borik asit veya susuz boraks da kullanılır. Mutfak aletleri, banyolar, kimya sanayii teçhizatı, su tankları, silahlar, vb alanlarda da emaye kaplama kullanılır.

Seramiği çizilmeye karşı dayanıklı kılan bor % 3-24 oranında kolemanit halinde sırlara katılmaktadır. Avrupa'nın en önde gelen seramik üreticisi olan Türkiye seramiklerinde, İngiltere, İtalya ve İspanya'da kaolenden mamul eşyaları sırla kaplanır. Tuğlalara da bu sırdan sürülmektedir.

2.4.2.3. yangın önleyici (geciktirici) maddeler

Bor kendisinin oksit olması, ergime ısısının 2300 °C olması nedeniyle yanmaya karşı oldukça dayanıklıdır. Bu özelliğinden dolayı yanmayı önleyici madde olarak kullanılır veya bu özellikteki maddelerin içerisine değişik oranlarda katılır.

Özellikle, çinko borat, boraks, amonyum florborat ürünleri olan yangın önleyiciler antimuan trioksit ile birlikte kullanılmakta olup dumanın emilme hızını uzattığı, kor halindeki ateşi çabuk bastırdığı için daha üstün bir mamuldür. Ancak maliyetleri, (Alüminatrihidrat, magnezyum hidroksit) bileşimli olan yangın önleyicilere nazaran daha yüksektir.

2.4.2.4. sabun ve deterjan sanayii

Temizleyici maddeler klorinli veya peroksitli bileşiklerdir. Deterjanların ağırlığının % 20-25' i sodyum perborattır. En önemli rakip maddeler sodyum hidroksit, sodyum hipoklorit ve hidrojen peroksittir. Bulaşıktan çok çamaşırdaki tercih edilmektedir. Perborat ürününün % 90'i deterjan imalatında kullanılmaktadır.

Ancak bilinçsiz ve aşırı deterjan kullanımı nedeniyle, atık suların içerisindeki bor oranı yükseldiğinden çevre kirlenmesine sebep olmakta ve günümüzde bu konuda yoğun tartışmalar yapılmaktadır. Özellikle balıklarda Mankafa hastalığı olarak bilinen bir hastalığın bordan kaynaklandığı bilinmektedir.

2.4.2.5. metalürji sanayii

Kolemanit ve borik asit en çok kullanılan ürünlerdir. Çelik alaşımında kullanılan bor bileşiği ferrobora veya sulandırılmış bor alaşımıdır. Ferrobora borat konsantrasyonunun alüminotermik redüklenmesi ile elde edilir. Yüksek borlu (% 5) çelikler nükleer reaktörlerde nötron emilmesini sağlayan önemli bir alaşımdır. Borlu çelikler enerji tasarrufu sağlar. Yeni geliştirilen bazı borlu çelikler mekanik basınca karşı

dayanımları nedeniyle soğuk çekme, inşaat, tarım makineleri, vinçler, yaylar, greyder bıçakları, vites dişlileri gibi yerlerde tercih edilen çelik türleridir. Alüminyum izabesinde titanyum ile birlikte borlu bileşikler kullanılır. Diğer bir kullanım alanı da çelik yapımında florit yerine kolemanit veya üleksitin kullanılmasıdır.

Elektro kaplama sanayiinde, kaplama banyosuna borik asit veya serbest florborat ilave edilir. Demir, bor, karbon ve silikon ile yapılan deneysel camsı metal üretimlerinde başarılı olunmuştur. Transformatörlerdeki enerji kaybını 1/3'e indiren bu metaller hızlı bir gelişme göstermektedir.

2.4.2.6. tarım

Bor tarımda gübre, herbisit, pestisit ve algisit dallarında kullanılmaktadır. Herbisitler bitkiye kritik bir miktardan fazla verildiği zaman toksik etki gösterir. Ayrıca sulu bakır metaborat, kereste ve diğer selülozik maddelerde fungusit olarak işlev görmektedir. Bitkinin beslenmesi için az miktarda bora ihtiyaç vardır. Bitkilerde şekerin hücre zarından geçişini kolaylaştırdığı için büyümede etkilidir.

Topraklarında bor oranı düşük olan ülkelerde gübrelere katkı maddesi olarak toprağa %1–3 oranında bor verecek şekilde kullanılmaktadır. Bor oranı yüksek olan topraklarda ise verim düşürücü etkisi olmaktadır.

Yeni imal edilen, keresteyi böceklerden korumak için borik asit veya boraks pentahidrat banyosu kullanılmaktadır. Dizel ve uçak yakıtlarında gelişen funguslerin önlenmesi için borik asit esteri kullanılmaktadır. Karınca ve hamam böceği için de etkili bir öldürücüdür.

2.4.2.7. nükleer uygulamalar

Tüketim miktarı yönünden önemli olmamasına rağmen teknolojik ilerleme açısından büyük önemi olan bir kullanım alanıdır.

Bor mineral ve bileşikleri ^{10}B ve ^{11}B izotoplarını içerirler. B 'un nötron emme gücü çok yüksektir. Bor izotopları nükleer reaksiyon sırasında denetim kurulmasına olanak verdiği gibi, dimetileter, elementer bor, zenginleştirilmiş bor oksit veya asit veya ferrobora haline dönüştürüldüğünde nükleer reaktörün kontrol çubuklarının yapımında da kullanılır. Bu çubuklar % 2 bor içeren çelik/alüminyum alaşımlarıdır. ^{10}B nükleer reaktörlerde koruyucu kabuk olarak işe yaramaktadır.

Bor karpitler Phenix reaktörlerinde koruyucu kabuk olarak da kullanılmaktadır. Bor 304 adı verilen yeni bir paslanmaz çelik atık nükleer yakıtı taşıırken, içine konulduğu kapların yapımında kullanılır. Nükleer sanayiinde borun en yakın rakibi gadolinyum ve samaryumdur. California Üniversitesi'ndeki ^{11}B araştırmalarda ^{11}B 'in proton fizyonlanması sırasında radyoaktifitesiz enerji açığa çıkmıştır. Böylece temiz nükleer enerji elde edilmektedir.

Ticari değeri olan bor mineral ve bileşiklerinin kullanım alanları çizelge 2.9.'da verilmiştir.

Çizelge 2.9. Ticari değeri olan bor mineral ve bileşiklerinin kullanım alanları

KULLANIM ALANI		MİNERAL/BİLEŞİK
Cam	İzolasyon cam elyafı	Tinkal, Üleksit, Probertit, BDH, BPH, SB, BA
	Tekstil cam elyafı	Kolemanit
	Borosilikat camları	Tinkal, Üleksit, Probertit, Kolemanit, BPH, SB, BA
	Özel camlar	BDH, BPH, SB, BA
Cam seramikleri		Tinkal, Üleksit, BDH, BPH, SB, BA
Emaye, Sır, Frit		Tinkal, Üleksit, BDH, BPH, SB, BA, BO
Temizleme ve Ağartma	Sabun Deterjan, Kâğıt hamuru	Sodyum perboratlar, Sodyum bor hidrür
Zirai Uygulamalar	Gübre, Yabani ot öldürücü, Böcek öldürücü	BDH, BPH, SB, BA, Kolemanit, Bakır metaboratlar, Sodyum metaborat, Disodyum oktoborat, glikol boratlar.
Ahşap Emprenyesi		BDH, BPH, BA
Alev Geciktiriciler	Selülozik yalıtım malzemeleri	BDH, BPH, SB, BA, Çinko boratlar, Amonyum florborat, Baryum metaborat, Sodyum pentaborat
Metalürjik Uygulamalar	Borürleme Demir esaslı ve demir dışı borlu alaşımlar	Bor halojenürler, Susuz boraks, Bor oksit, Boratlar, Susuz borat, Bor oksit, Boratlar

(TÜBİTAK Bor raporu 2003)

(BDH : Boraks Dekahidrat, BPH : Boraks Pentahidrat, SB : Susuz Boraks, BA : Borik Asit, BO : Bor Oksit)

2.4.2.8. diğ er kullanım alanları

Borun ve özellikle bor uç ürünlerinin sanayinin pek çok alanında özellikle de ileri teknoloji ürün üretiminde kullanımını hızla artmakta, bu yönünde genel bir eğ ilim oldu ğ u herkes tarafından kabul edilmektedir. Bor'un diğ er bazı kullanım alanlarını ř u ř ekilde özetleyebiliriz;

Oto antifrizlerinde kullanılan boraks demirli metallerin eriyikte korozyona uğ ramasını önlemektedir.

Borun katalizör olarak kullanımını oldukça yaygındır. Hidrokarbonların havadan oksitlenmesindeki katalizör, borik asittir.

Bor triflorür (BF_3), gaz halinde asidik bir katalisttir. Alkol, asit ve ketonların sudan arındırılmasında, halojenasyonda, aromatik hidrokarbonların sülfürden kurtarılmasında, karbon monoksitin katıldığı reaksiyonlarda, polyesterin boyanmasında, kullanılır.

TiB_2 , ZrB_2 gibi metal boritler jet motoru parçaları, roket motoru parçaları, elektrik kontaktörleri, kesici aletler yapımında kullanılır.

Silikonborid (SiB), oksitlenmeye karşı çok dirençli, ısıya karşı aşırı dayanımı ve kolay işlenebilir olduğundan bor nitritle bor karpitin kullanılmadığı oksijenli ortamlarda refrakter olarak kullanılır.

Lantanyum ve Seryum heksaboritler katot yapımında; Lantanyum borid elektron mikroskopun termiyonik katoduna elverişlidir ve elektron ışınımında istikrarlıdır.

Jet ve roket motorlarının iç parçalarında, askeri zırhlı teçhizatıta seramik zırh olarak kullanılır. Bornitrit yüksek ısıda elektrik ve ısı izolasyonunun sağlanması için

kullanılır. Hegzagonal bor nitrit 3500 °C ısıya dayanır, ıslanmaz, dielektrik sabiti Al' un 4 katıdır.

Kübik bor nitrit elmastan sonraki en sert maddedir ve 1370 °C' ye kadar duyarlıdır. Kesici aletlerde kullanılır. Amborit çok hızlı dönen makine parçalarında tercih edilir.

(APBN) Anizotropik pirolitik bor nitrit mikrodalga lambalarında kullanılır.

Borlu elyaf kompozitleri tekniğin en son harikaları olarak kabul edilir. Ti, Al ve Mg' un bor lifleri ile güçlendirilmeleri sonucunda elde edilen kompozit mm²'de 360 kg' lık basınca dayanır. Karbon lifli kompozitten daha pahalıdır. Ti ve Tungsten tel üzerine bor buharı depozite edilerek elde edilen bu liflerin fiyatı 400-570 USD/kg olup, F-16 savaş uçağında % 2,1 oranında, F-18'de % 10 kadar ve uzay araçlarında kullanılır.

Lazer hücumunda ısıyı belirli bir noktadan uzaklaştırdığı için askeri amaçla kullanılır.

Talk pudrasında, bebe pudrasında, tıraş pudrasında borik asit % 5-10 arasında antiseptik olarak tüketilir. Kozmetik ve ilaç sanayiinde bor bileşikleri yaygın olarak kullanılmaktadır.

Na-borohidrit jet, bombardıman uçaklarının yakıtlarında redükleyici eleman olarak kullanılır.

Na₂SO₄, su ve boraks dekahidrattan oluşan bir bileşik oda döşemesindeki malzemeye entegre edilip, gündüz saatlerinde pencereden giren güneş enerjisini absorbe ederek, geceleyin soğumaya başlayınca bu enerjiyi açığa çıkararak odayı kendiliğinden ısıtmaktadır.

Siemens AG borik asitle amonyum pentaborattan elektrolitik kapasitör imal etmiştir.

Çizelge 2.10. Bazı Özel Bor Kimyasallarının Kullanım Alanları

ÜRÜN	KULLANIM ALANLARI
Amorf Bor	Askeri Piroteknik
Kristalin Bor	Nükleer Silahlar ve Nükleer Güç Reaktörlerinde Muhafaza
Bor Flamentleri	Havacılık için Kompozitler, Spor malzemeleri için Kompozitler
Bor Halidleri(tuzları)	İlaç Sanayii, Katalistler, Elektronik Parçalar, Bor Flamentleri ve Fiber Optikler
Özel Sodyum Boratlar	Fotoğrafçılık Kimyasalları, Yapıştırıcılar, Tekstil “Finishing” Bileşikleri, Deterjan ve Temizlik Malzemeleri, Yangın Geciktiricileri, Gübreler ve Zirai Araçlar
Fluoborik Asit	Kaplama Solüsyonları, Fluoborat Tuzlar, Sodyum Bor Hidrürler
Trimetil Borat	Sodyum Bor Hidrürler
Sodyum Bor Hidrürle (Sodyum Borohidrat)	Özel Kimyasalları Saflaştırma, Kâğıt Hamurunu Beyazlaştırma, Metal Yüzeylerin Temizlenmesi
Bor Esterleri	Polimerizasyon Reaksiyonları için Katalist, Polimer Stabilizatörleri, Yangın Geciktiricileri

(Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Katalogları)

3. DÜNYA'DA BOR

3.1. Bor üretim yöntemleri

Bor mineralleri doğada masif olarak diğer mineral ve kayalarla birlikte veya çözelti olarak sularda bulunmaktadır. Dolayısıyla üretim yöntemleri de buldukları yer ve derinliğe göre değişmektedir. Karada masif olarak bulunan bor birleşikleri, cevherin bulunduğu derinliğe ve fiziksel yapısına bağlı olarak açık ocak veya kapalı ocak yöntemi veya çözelti madenciliği yöntemi ile üretimi yapılmaktadır. Sularda bulunan borlar ise özellikle çözelti madenciliği yöntemi ile üretilmektedir.

Dünyada en fazla bor minerali açık ocak yöntemi ile üretilmektedir. Cevher, örtü tabakasının fiziksel özelliklerine göre delme-patlatma ile gevşetilir. Cevherin üzerindeki örtü tabakası alındıktan sonra; cevher çıkarılır. Bu işlemler sırasında ekskavatör ve loderler kullanılır. Amerika, Türkiye, Arjantin, Şili, Çin ve Rusya'da açık ocak yöntemi ile üretim yapılmakta olan ocaklar mevcuttur. Ayrıca, Güney Amerika ve Çin'de üst kayacın alınmasından sonra el ile selektif madencilik yapılmakta olduğu bilinmektedir. Açık ocak yöntemine göre daha pahalı olan yeraltı madenciliği ise Türkiye(Bigadiç), Amerika(Billie Madeni, Death Valley) ve Çin(Lioning)'de yapılmaktadır.

Diğer bir yöntem olan çözelti madenciliği ile Amerika Searles Lake, Kaliforniya ve Çin-Qinghai Basın'de ticari bor üretimi yapılmaktadır. 400 m derinlikteki, Kolemanit formasyonları, 20.000 ppm' lik bor, Forth Cady tarafından üretilmektedir. % 5'lik hidroklorik asit enjekte edilip 8 saat bekletildikten sonra yüzeye pompalanmaktadır. Daha sonra kireç eklenerek % 43 B₂O₃ içerikli kolemanit üretilmektedir. Aynı yöntemle borikasit üreten yerlerde mevcuttur.

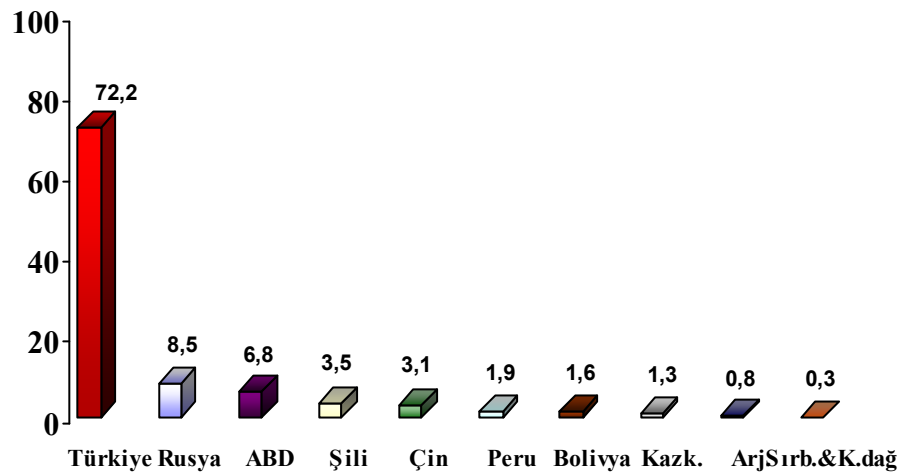
(<http://ekutup.dpt.gov.tr/madencil/sanayih/a/oik619.pdf>)

3.2. Dünya Bor Rezervleri

Günümüzde dünyada 10 ülkede bor madenciliği yapılmaktadır. Ekonomik boyutlu bor yatakları Türkiye, ABD, Rusya, Çin, İran, Kazakistan ve Güney Amerika'dadır (Arjantin, Bolivya, Şili). Türkiye bor kaynakları bakımından dünyanın en büyük rezervlerine sahiptir.

Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü tarafından işletilen; Eskişehir-Kırka, Kütahya-Emet, Balıkesir-Bigadiç, Bursa-Kestelek bor yataklarında %24,4–35,0 B₂O₃ içerikli yaklaşık 3,000 milyar ton bor rezervi mevcut olduğu yapılan 2004 yılı master arama çalışmalarıyla tespit edilmiştir. B₂O₃ bazında toplam 1176 milyon ton olan dünya bor rezervlerinin %72,2 si yani 851 milyon tonu Türkiye'de bulunmaktadır.

Ülkemizden sonra dünyanın bilinen en önemli bor yatakları ABD'nin Kaliforniya eyaletindeki Mojave Çölündedir. Yine aynı bölgede Searles Gölünde önemli borat yatakları mevcuttur. Ayrıca, Sırbistan'da bor yatakları bulunmuş olup, savaş dolayısıyla arama işlemleri tamamlanamamıştır.



Şekil 3.1. Dünya Bor Rezervinin Ükelere Göre Dağılımı

ABD ve Rusya rezerv bakımından Türkiye'den sonra gelmektedir. ABD rezervlerini uzun süredir endüstrinin çeşitli alanlarında kullanmakta olduğundan, yakın gelecekte bor rezervlerinin tükenmesi tehlikesi ile karşı karşıyadır. Bu sebeple ABD, kalan bor madenlerinin bir kısmını "stratejik rezerv" ilan ederek çıkarılmasını durdurmuştur. Türkiye'deki bor madenlerinin kalitesi ABD'dekinden yüksektir. ABD Türkiye'den yılda 350 – 400 bin ton ham ve rafine bor ithal etmektedir. Türkiye'nin aslında dünya rezervlerinin daha da büyük bir kısmını elinde tutuyor olabileceği tahmin edilmektedir. Türkiye'deki yeni bor rezervlerinin yerlerini ve miktarlarını belirleyecek kapsamlı bir araştırmanın yapılması durumunda, Türkiye'nin bor rezervlerinin iki katına çıkabileceği düşünülmektedir. (<http://ekutup.dpt.gov.tr/madencil/sanayiha/oik619.pdf>)

Çizelge 3.1.'de B₂O₃ bazında Dünya Bor rezervleri görülebilmektedir.

Çizelge 3.1. Dünya Bor Rezervleri (Milyon Ton B₂O₃)

Ülke	Görünür ekonomik rezerv	Muhtemel mümkün rezerv	Toplam rezerv	Toplam rezervdeki pay (%)
Türkiye	227	624	851	72,2
Rusya	40	60	100	8,5
ABD	40	40	80	6,8
Şili	8	33	41	3,5
Çin	27	9	36.	3,1
Peru	4	18	22	1,9
Bolivya	4	15	19	1,6
Kazakistan	14	1	15	1,3
Arjantin	2	7	9	0,8
Sırbistan&Karadağ	3	0	3	0,3
TOPLAM	369	807	1.176	100

(Eti Maden İşletmeleri Genel rezerv Bilgileri 2004)

3.3. Dünya Bor Üretimi

Dünya’ da 1970’de yaklaşık 770.000 ton B_2O_3 olan üretim miktarı, 1995’den itibaren yılda 1,5 milyon tona yükselmiştir. Bu durum, büyük ölçüde Türkiye’deki üretim artışından ileri gelmektedir. Ülkemizde bor üretimi 1970’de 122.000 ton B_2O_3 den, 2004 yılında 671.000 ton B_2O_3 ’e ulaşmıştır. ABD'nin bor üretimi ise, nispeten sabit kalarak aynı dönem içinde 510.00 - 562.000 ton B_2O_3 arasında değişim göstermiştir. Bu süre içinde Güney Amerika ve Çin’in üretimleri artmış, Rusya ve Kazakistan’ın ise düşmüştür. Bor bileşikleri ve üretici ülkeler çizelge 3.3.’de görülmektedir.

Çizelge 3.2.’ de Türkiye ve ABD’nin 1975-2004 yılları arasındaki üretimleri görülmektedir.

Çizelge 3.2. 1975-2004 Yılları Arası Dünya Bor Üretimi (Bin Ton B_2O_3)

Yıl	Türkiye	ABD	Diğer	Toplam	Yıl	Türkiye	ABD	Diğer	Toplam
1975	242	547	200	989	1990	476	608	301	1385
1976	220	572	170	962	1991	460	626	290	1376
1977	301	677	176	1144	1992	402	554	364	1320
1978	346	706	212	1264	1993	410	574	335	1319
1979	281	725	209	1215	1994	433	550	391	1374
1980	320	710	220	1250	1995	435	728	423	1586
1981	333	671	208	1212	1996	494	581	451	1526
1982	306	551	205	1062	1997	475	604	430	1509
1983	260	578	201	1039	1998	475	619	417	1511
1984	331	605	212	1148	1999	469	618	477	1564
1985	259	577	218	1054	2000	450	590	454	1494
1986	349	571	234	1154	2001	500	536	475	1511
1987	374	625	300	1299	2002	450	543	470	1463
1988	473	578	336	1387	2003	550	605	484	1639
1989	447	562	355	1364	2004	671	637	460	1768

Kaynak: (DPT (Bor Tuzları –Trona – Kaya Tuzu –Sodyum Sülfat –Stransiyum)

Çalışma Gurubu Raporu Cilt II, Ankara 2001), (Us Geological survey, 2005)

Çizelge 3.3. Bor Bileşikleri Üreticileri

Firma	Ülke	Ham madde	Ürün
Eti Maden İşletmeleri	Türkiye	Tinkal, Kolemanit, Üleksit	Boraks penta ve dekahidrat, Susuz boraks, Borik asit, Sodyum perborat tetra ve mono hidrat
U.S.Borax (Rio Tinto)	ABD	Kernit, Tinkal	Boraks penta ve dekahidrat, Susuz boraks, Borik asit, Bor oksit, özel kalite boraks, özel kalite borik asit, Disodyum oktoboratlara (Solubor, Timbor, Polybor), Sodyum metaborat dihidrat, Çinko boratlar, Amonyum boratlar, Potasyum boratlar
NACC	ABD	Searless gölü suyu	Susuz boraks, Borik asit, Boraks penta ve dekahidrat, Sodyum karbonat, Sodyum Sülfat, Lityum ve Potasyum bileşikleri
Boroquimica Samicaf(Rio Tinto)	Arjantin	Tinkal, Kolemanit, Hidroborasit, Üleksit	Boraks penta ve dekahidrat, Susuz boraks, Borik asit
Quiborax	Şili Bolivya	Üleksit, Kolemanit, Tinkal, hidroborasit	Konsantre Üleksit, Sentetik kolemanit, Borik asit, boraks
Inka Bor	Peru	Laguna salinas tuz gölü çöktelleri	Konsantre Üleksit, Boraks, Borik asit
JSC Bor	Rusya	Datolit	Borik asit, Bor Oksit, Boraks deka ve pentahidratlar, Susuz boraks, Sentetik kolemanit
Devlet Kuruluşları	Çin	Tuzlu göller, boromagnezit	Boratlar, Borikasit

3.3.1. Arjantin

Arjantin dünyada bor üretilen önemli ülkelerdendir. 2004 yılı itibariyle 192.000 ton B₂O₃ içeren 550.000 ton ham bor üretimi ile dünyada önemli bir yere sahiptir. Önemli bor rezervleri Jujuy, Salta ve Catamarca'da (Peru yakınlarında) bulunmaktadır. Genellikle kolemanit, üleksit, tinkal veya inyoit türü mineraller bulunmaktadır.

Arjantin'de bor sektöründeki önemli üreticiler ise; Rio Tinto Corp.'nin bağlı şirketi Borax Arjantina SA, Uluslararası SR Minerals Barbados şirketinin bağlı kuruluşu Sucersal Argentina ve Ulex SA'dır. Bu kuruluşlar vasıtasıyla Tinkal, kolemanit, üleksit ve inyoit/kernit üretilmektedir.

3.3.2. Bolivya

Bolivya'nın 2004 yılı üretimi yaklaşık 33.000 tondur. Yaklaşık 19 milyon ton ortalama % 55 B₂O₃ tenörlü (özellikle tinkal ve üleksit) ile %65 tenörlü borik asit rezervi mevcuttur. Bolivya'da Bor üretimini büyük oranda Boron Chemicals International Ltd ile Trans America Industries Ltd firmalarının ortak kuruluşu olan Boron Chemicals Proseses firması gerçekleştirmektedir. Bolivya' da diğer bor üreticileri ise Compania Minera Tierra Ltd, Copla Ltd ve Lithium Company of America'dır. Bu firmalardan Compania Minera Tierra Ltd ve Copla Ltd üleksit üretimi yapmaktadırlar. Compania Minera Tierra Ltd ürettiği üleksiti öğütülmüş konsantre olarak % 42 B₂O₃ bazında torbalı satmaktadır. Copla Ltd ise cüzi miktarda üleksit üretimi yaparak tamamını ihraç etmektedir. Bolivya'nın 2004 yılında 110.000 ton ham bor cevheri üretimi yaptığı belirtilmektedir. Üretimin büyük bölümünü üleksit oluşturur.

3.3.3. Şili

Şili bor yatakları Arjantin ve Bolivya sınırında oluşmuştur, ülke toplam 41 milyon ton bor rezervine sahiptir. Esas üretimi üleksittir. En büyük üretici Quiborax olup,

üleksit ve borik asit üretmektedir. Minera del Boro, Minera Ascotan, Boroquimica diğer küçük üreticilerdir. Şili 2004 yılında 401.000 ton ham bor cevheri üretmiştir. Üretimin büyük bir bölümünü üleksit oluşturmaktadır. Minera del Boro ürettiği üleksit ve borik asiti Brezilya, Kolombiya, ABD ve İsviçre'ye ihraç etmektedir.

Quiborax dünyada bilinen en büyük üleksit yataklarına sahiptir. Yıkılmış üleksit esas alınarak cam elyafı endüstrisi için üretim yapılmaktadır. Quiborax firması, Frank and Shulte/Almanya firmasının bir kolu olan Frank's Alloys and Mineral Corp.' u Asya, Avustralya ve Yeni Zelanda' da borik asit pazarlaması için ajan tayin etmiştir. Ayrıca Frank and Shulte, Quiborax firmasının üleksit ve sentetik kolemanit satışlarında da dünya ajanıdır. SQM firması ise borik asit ve üleksit üretmektedir. Az miktarda üleksit üreten Sdad Boroquimica ve borik asit üreten Occidental Chemical SAI gibi birçok şirket vardır.

3.3.4. Çin Halk Cumhuriyeti

Çin Mineral Endüstrisi (China' s Mineral Industry) verilerine göre Çin' in yıllık boraks üretimi 10.000 ila 18.000 ton/yıl borik asit ile yaklaşık 130.000 ton/yıl boraks olarak belirtilmiştir. Çin' deki rezervlerin % 59' unun % 8.4 B₂O₃ muhtevalı boro-manyezit içerikli cevher olduğu ve bütün rezervlerin ise 860.000 ton B₂O₃ seviyesinde olduğu rapor edilmektedir. Bu rezervlere ilave lityum bor rezervleri bulunmuştur. Net istatistikler olmamakla birlikte; 1994 yılında 188.000 ton olan bor üretimi 2004 yılı itibariyle 130.000 tona düşmüştür. (US Geological Survey 2005)

Jilin, Lianoing, Quinghai ve Tibet bölgelerinde; boraks, borik asit , ham bor, ham demir bor ile askerit ve tetrabor üretilmektedir.

3.3.5. Peru

Peru' da esas bor üretimi üleksit olarak yapılmaktadır. Ülkede toplam rezervin 22 milyon ton civarında olduğu tahmin edilmektedir. Yıkılmış öğütülmüş cevherin B₂O₃ içeriği % 32 ile % 36 arasında değişmektedir. Peru' da, 1998 yılında; Quimica Oquendo

firması tarafından yıllık 30.000 ton kapasiteli ve yüksek kaliteli borik asit tesisi açılmıştır. Şirket ayrıca; 15.000 ton/yıl kapasiteli üleksit tesisine sahiptir. Peru' da İtalyan Colorobbia Grup' un bir kolu olan Inka Bor tarafından da önemli oranda bor üretimi gerçekleştirilmektedir. Ülkenin 2004 yılı itibariyle bor üretimi 9.000 ton ham bor olarak gerçekleşmiştir. (US Geological Survey 2005)

3.3.6. Rusya ve Kazakistan

Uzun yıllar, eski Sovyetler Birliği' nin bor kaynaklarının büyük bir kısmının Kazakistan' da bulunduğu ve toplam üretiminin % 95' inin bu kaynaklardan karşılandığı rapor edilmiştir. 1974 yılında 319.000 ton olduğu tahmin edilen bor üretimi 1996 yılında itibaren 1 milyon tonu geçmiştir, 1997–1998 yıllarında bir miktar gerileyen bor üretimi 2000–2004 yılları arasında sabit kalarak yılda 1 milyon ton olarak gerçekleşmiştir.

Rusya' da bor rezervleri Vladivostok yakınlarında olup, danburite ve datolite olarak elde edilmektedir. Bu mineraller direkt olarak cam üretiminde kullanılabilir veya diğer bor bileşikleri üretimi için hammadde olabilmektedirler.

Boratlar; JSC (Dalnegorsk'da) Bor Firması tarafından üretilmektedir. Cevher % 40-54 datolite bazlı olup, % 8-10 B₂O₃' e tekabül etmektedir. JSC (Dalnegorsk'da) Bor, Rusya' da 200.000 ton/yıl kapasite ile en büyük borik asit üreticisi olup, 1994 yılında Japon Nippon Denko firmasıyla ortak bir kuruluş haline gelmiştir. Bu firmanın Japonya' da azalan borik asit üretimini karşılayacağı rapor edilmektedir.

Kazakistan 50 m derinlikte % 20 B₂O₃ içerikli 15 milyon ton bor rezervine sahiptir. 2004 yılı itibariyle Kazakistan'ın ham bor üretimi ise yıllık 30.000 ton olarak gerçekleşmiştir. Boratlar, JSC Inderbor tarafından üretilmektedir.

3.3.7. Sırbistan-Karadağ

Sırbistan'da da önemli bor rezervleri bulunduğu ifade edilmektedir. Baljevac'da %37 B₂O₃ tenörlü 140.000 ton görünür rezerv tespit edilmiştir. Piskanja'da ise % 36-40

B₂O₃ tenörlü 10-12 milyon ton cevher tespit edilmiştir. 1996 yılında; Ibar 5.000 ton/yıl kapasiteli borik asit tesisi planlamıştır. Savaş nedeniyle borların aranması ve diğer yatırımlar tamamlanamamıştır

3.3.8. İngiltere

İngiltere' de yerleşik RTZ Corp. PLC firması ABD ve Arjantin' de madencilik faaliyetleri yapan dünyanın en büyük bor üreticisi olan RTZ Borax' ın bir koludur. Firmanın Fransa ve İspanyada' daki borat rafinerilerinde ve Hollanda' da bulunan stoklama ve terminalleri ile İngiltere' deki depolama tesislerinde ortaklığı bulunmaktadır. RTZ Borax' ın bir yan kuruluşu olan Borax Consolidated Ltd, 1980' li yıllarda Belvedere'deki tesislerinde borik asit üretimi gerçekleştirmiş ancak 1990 yılında kapatılmıştır. Bu tesisin üretiminin durdurulması nedeniyle oluşan boşluk Borax Francais SA' nın Coudekerque / Fransa fabrikasından karşılanmaktadır.

3.3.9. Amerika Birleşik Devletleri

A.B.D. 2004 yılı itibariyle 1.210.000 ton ham 637,000 ton B₂O₃ içerikli cevher üretimiyle dünyada bor üretiminin %27.5 ' ini gerçekleştirmiştir ayrıca A.B.D. dünya görünür rezervlerinin % 24'üne sahiptir. A.B.D. Madencilik Bürosu (US Bureau of Mines)' nun 1996 tahminlerine göre A.B.D. görünür bor rezervleri 40 milyon ton B₂O₃ ve muhtemel rezervler 210 milyon ton B₂O₃' tür. Bütün A.B.D. rezervleri Güney Kaliforniya' da olup, başlıca cevherler tinkal, kernit ve tuzlu sulardaki boratlardır. Bunlar Boron, Searles Lake ve Death Valley' de bulunmaktadır.

US Borax tarafından Boron' daki rezervler toplam 25.9 milyon ton B₂O₃ olarak bildirilmektedir. Searles Lake' deki rezervler ise 40 milyon ton sodyum borat olarak verilmektedir. Death Valley' de ise önem sırasına göre kolemanit, üleksit ve probertit rezervleri bulunmakta ve bu rezervlerin ortalama % 18 ile 24 B₂O₃ bazlı olmak üzere 181.000 ton ile 13.6 milyon ton arasında olabileceği tahmin edilmektedir.

(<http://ekutup.dpt.gov.tr/madencil/sanayiha/oik619.pdf>)

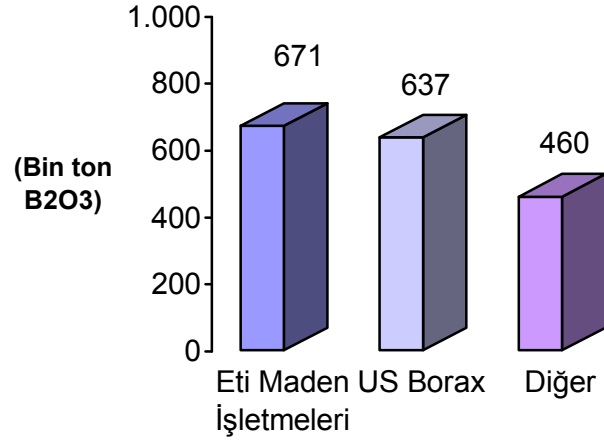
Çizelge 3.4.'de Dünyada bor üretimi yapan kuruluşlar ve 1998–2000-2004 yılları üretim miktarları görülebilmektedir.

Şekil 3.2.'de 2004 yılı B_2O_3 bazında Dünya bor üretiminin Üreticilere göre oransal dağılımı görülebilmektedir.

Çizelge 3.4. Bor Üretimi Yapan Kuruluşlar ve Üretim Miktarları (B_2O_3)

Kuruluş	Ülke	Üretim (Bin ton B_2O_3)		
		1998	2000	2004
Rio Tinto (U.S.Borax)	ABD	560	570	637
Rio Tinto BoraxArgentina	Arjantin	27	20	15
Eti Maden İşletmeleri	Türkiye	475	450	671
Devlet Organizasyonları	Çin	449	454	460
JSC Bor	Rusya			
NACC	ABD			
Quiborax	Şili			
Sucersal Argentine	Arjantin			
SQM Salar	Şili			
Inca Bor	Peru			
Toplam				

(<http://minerals.usgs.gov>,2005)

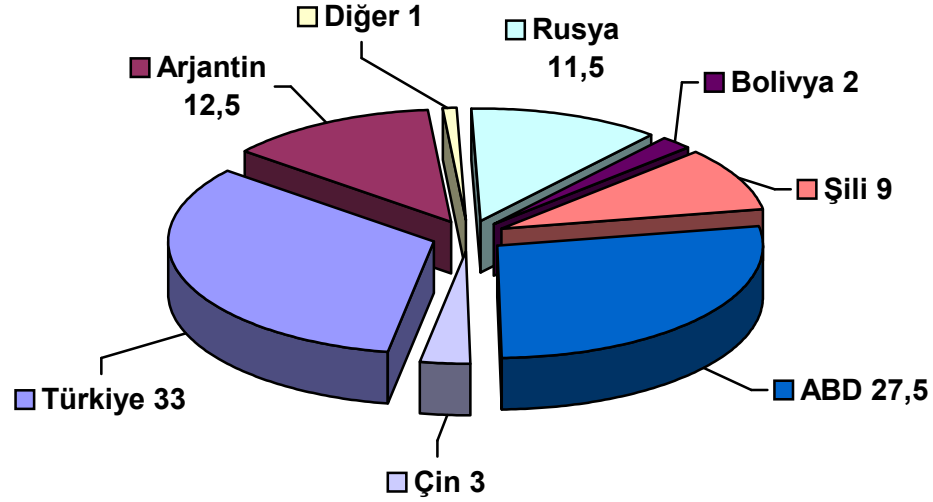


Şekil 3.2. B₂O₃ Bazında 2004 Yılı Dünya Bor Üretimi

Çizelge 3.5. Yıllara Göre Dünya Bor Üretimi (x1000 ton)

Ülke	2000	2001	2002	2003	2004
ABD	1070	1050	1050	1150	1210
Almanya	1	1	1	1	1
Arjantin	513	634	510	545	560
Bolivya	43	32	40	110	110
Çin	145	150	145	130	135
İran	4	3	2	3	3
Kazakistan	30	30	30	30	30
Peru	9	9	7	9	9
Rusya	1000	1000	1000	1000	500
Şili	338	328	431	401	401
Türkiye	1402	1493	1346	1370	1450
Toplam	4550	4730	4560	4750	4410

(US Geological Survey Minerals Yearsbook-2004)



Şekil 3.3. 2004 Yılı Dünya Bor Üretiminin Ülkelere Göre Dağılımı
(U.S. Geological Survey Minerals Yearsbook–2004)

3.4. Dünya Bor Tüketimi

Dünya bor cevherlerinin ve rafine bor bileşiklerinin tüketimlerinin artışı bu ürünlerin tüketiminin en fazla olduğu sanayileşmiş ülkelerdeki borların imalatta girdi olarak kullanıldığı yeni tüketim alanlarının bulunmasına bağlıdır. Mevcut nihai ürünlerin tüketimi endüstrinin tüketim taleplerine, gelişmiş ülkelerdeki (özellikle Batı Avrupa ve Kuzey Amerika) ekonomik duruma bağlı olarak değişmektedir. Bazı sanayi dallarında konsantre, bazılarında ise rafine bor ürünleri kullanılmaktadır. Bazı durumlarda ise fiyata göre rafine ve konsantre bor ürünleri birbirlerinin yerini alabilmektedir. Bazı bor ürünleri diğer bor ürünlerinin ham maddesi olabilmektedir.

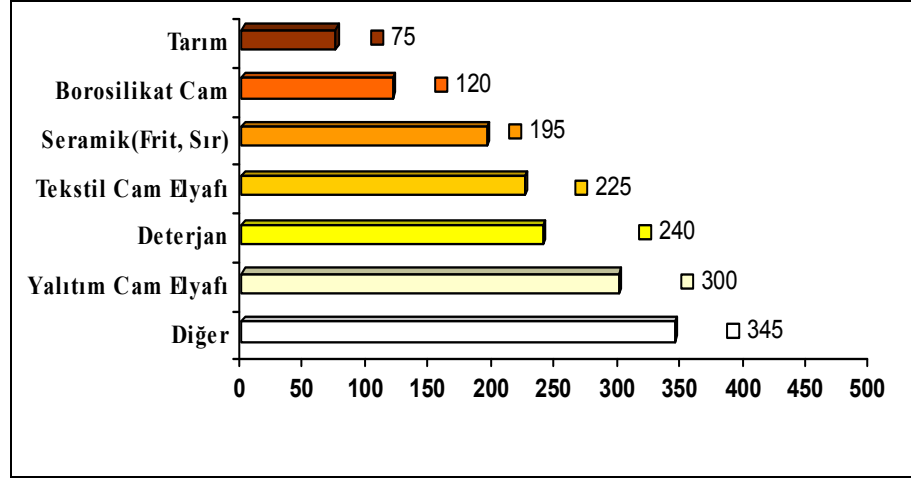
Çizelge 3.6. Nihai Kullanım Alanlarına Göre Dünya Bor Tüketimi (Bin ton)

	Kuzey Amerika	Güney Amerika	Batı Avrupa	Doğu Avrupa	Asya/ Pasifik	Afrika/ Ortadoğu	Toplam
Yalıtım Cam Elyafı	180	5	100	5	10	-	300
Tekstil Cam Elyafı	80	20	75	10	40	-	225
Borosilikat Cam	25	10	70	5	10	-	120
Seramik	15	30	80	20	45	5	195
Tarım	15	10	35	5	5	5	75
Deterjan	25	-	185	10	20	-	240
Diğer	35	75	140	45	35	15	345
Toplam	375	150	685	100	165	25	1.500

Economics of Boron (Roskill, 2002)

Dünya toplam borat tüketimi B_2O_3 içeriği olarak yaklaşık 1,5 milyon ton olarak tahmin edilmektedir. Tüketim değeri, üretim gibi 1970'den bu yana ikiye katlanmış olup, bu değere sabit yıllık artışlarla değil, daha ziyade, çok sayıda aşırı talep dönemlerinin sonucu olarak ulaşılmıştır. 1980'lerin başında Dünyadaki ekonomik durgunluk nedeniyle düşen bor talebi, 1988-91 arasında yılda 1,3 milyon tona yükselmiş, bu tarihten sonra durgunluk tekrar borat talebini düşürdüysen de, büyük pazarların yeniden canlanmasıyla 1994'den itibaren dünya talebi artarak 2000'li yıllarda 1,5 milyon ton seviyesine ulaşmıştır. Bu miktarın bölgelere göre dağılımı Çizelge 3.6.'da verilmiştir.

Nihai kullanım alanına göre dünya bor tüketimi ise Şekil 3.4.'de görülebilmektedir.



Şekil 3.4. Bor Tüketiminin Sektör Bazında Dağılımı (x1000 ton)

3.5. Dünya Bor Ürünleri Ticareti

Dünya toplam, doğal sodyum boratlar ve konsantre bor ihraç miktarları içinde Türkiye 1 milyon tonun üzerinde ihraç miktarı ile ham bor ihracatında dünyada % 95'in üzerinde bir paya sahiptir. Diğer önemli ihracatçılar ise; Şili , Peru ve Amerika'dır. Dolayısıyla Türkiye, dünyada ham bor cevheri ihracatçısı olan tek ülke sayılabilir. Türkiye son yıllarda ham bor cevheri ihracatı yanında rafine bor ürünü ihracatına da ağırlık vermektedir.

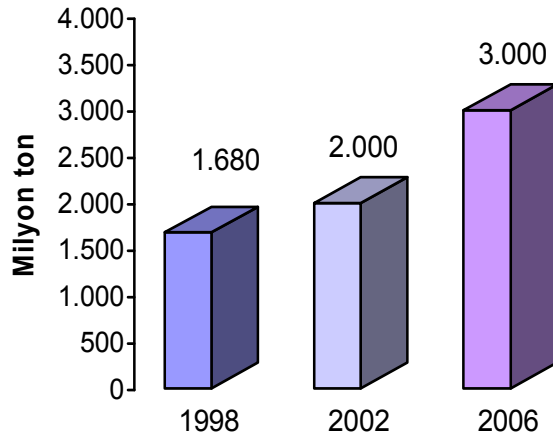
Dünyada önemli doğal bor, doğal sodyum boratlar ve konsantre bor ithalat miktarlarına bakımından İtalya en fazla ithal eden ülke konumundadır. İspanya ise ikinci sırada yer almaktadır. ABD, Türkiye'den önemli oranda konsantre bor ithal etmektedir. Bunların başında borik asit gelmektedir

4. TÜRKİYE'DE BOR

4.1. Mevcut Rezervler ve Kurulu Kapasite Durumu

Türkiye'deki bilinen borat yatakları özellikle Eskişehir-Kırka, Balıkesir-Bigadiç, Bursa-Kestelek ve Kütahya-Emet'te bulunmaktadır. Şekil 4.1.'de yıllar itibariyle Türkiye'nin bor rezerv miktarı görülebilmektedir

2004 yılında bor master arama çalışmaları kapsamında yapılan sondajlar ile 2002 yılı itibariyle 2 milyar ton olan toplam bor rezervi 1 milyar ton artırılarak 3 milyar ton seviyesine çıkarılmıştır. B_2O_3 içeriği olarak da rezerv miktarı 851 milyon tona ulaşmıştır.



Şekil 4.1. Yıllar İtibariyle Türkiye'nin Bor Rezerv Miktarı

Bor bileşikleri doğal bor cevherlerinden elde edilebilir. Türkiye'de büyük rezervlere sahip olan iki ana cevherden, tinkal ($Na_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 10H_2O$) ile kolemanitten ($2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$) bor ve bor bileşikleri elde edilmektedir. Türkiye'de önemli tinkal yatakları Kırka' da, önemli kolemanit yatakları ise Emet ve Bigadiç civarında

bulunmaktadır. Diğer bir önemli bor minerali olan Üleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ise Bigadiç'te üretilmektedir. Bor mineralleri, bileşikleri ve türevleri üretimi Eti Maden İşletmeleri'ne bağlı 5 müessese tarafından yapılmaktadır.

Çizelge 4.1.'de 2005 yılı itibariyle ham ve rafine bor kurulu kapasitemiz ve kapasite artırım çalışmaları neticesinde sahip olunacak yeni kapasite miktarları görülebilmektedir.

Çizelge 4.1. 2005 Yılı İtibariyle Eti Maden İşletmeleri Ham ve rafine bor kurulu kapasitesi ve Yeni Kapasite artırım Çalışmaları

İşletme	Ürün Adı	Kurulu Kapasite		Yeni Yatırım	
		Ham Bor	Rafine Bor	Ham Bor	Rafine Bor
		Bin ton/Yıl		Bin ton/Yıl	
Kırka	Tinkal Konsantre	800			
	Boraks Pentahidrat (Etibor 48)	-	480		240
Bandırma	Boraks Dekahidrat + Pentahidrat	-	55		45
	Borik Asit	-	85		100
	Sodyum Perborat (Tetra- mono)	-	20		14
	Bor Oksit	-	-	-	5
Bigadiç	Konsantre Kolemanit	500		325	
	Konsantre Üleksit	150			
	Öğütülmüş Kolemanit	-	90		
Emet	HisarcıkKonsantre Kolemanit + EspeyKonsantre Kolemanit	575			
	Borik asit	-	100		100
Kestelek	Konsantre Kolemanit	100			
TOPLAM		2125	830	325	604

Kırka'da 2003 ve 2004 yıllarında 160.000 ton/yıl kapasiteli III. Bor türevleri tesisi, Bandırma'da 100.000 ton/yıl kapasiteli yeni borik asit tesisi üretime başlamıştır.

2006 ve sonraki yıllarda tamamlanması planlanan bazı önemli yatırımlar ise; Bigadiç II. Bor Öğütme Tesisi, Bigadiç Konsantratör Tesisi Kapasite Artırımı, Emet Borik Asit Tesisi Tevsii ile Bandırma Bor Oksit Üretim Tesisi, Bandırma Sodyum Perborat Tesisi Tevsii ve Bandırma Boraks Dekahidrat Tesisi Tevsii projeleridir.

Eti Maden İşletmeleri bor ürünleri satış gelirini önümüzdeki yıllarda 500 milyon dolara yükselterek yaklaşık 1 milyar dolar olan dünya bor pazarının %50'sine hâkim olmayı hedeflemektedir.

Son dönemde Uzak Doğu'daki bor ürünleri pazarının büyüme göstermesi, Eti Maden İşletmelerinin bu bölgede de pazarlama organizasyonu yapılanma çalışmalarına hız vermesine neden olmuştur. Bu çerçevede, 2005 yılında uzakdoğu pazarına yapılacak bor ürünleri satışlarının hedeflere uygun olarak gerçekleştirilmesini teminen Rusya'da bir pazarlama şirketi kurulmuş olup, Çin'de de pazarlama şirketi kurulması amacıyla çalışmalar sürdürülmektedir.

4.2. Bor İşletmeleri

4.2.1 Bigadiç İşletmesi

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 Şirketinin saha sınır anlaşmazlığından dolayı Bakanlar Kurulu Kararı ile 13.02.1976 tarihinde şimdi

Tülü Açık İşletmesinin bulunduğu sahanın Etibank'a verilmesi ile Etibank Bölgede madencilik faaliyetlerine başlamıştır.

08.04.1976 tarihinde Emet Müessesesine bağlı "Etibank Bigadiç Kolemanit Şantiyesi" olarak kurulup ve 01.01.1984 tarihinde "Mahdut Mesuliyetli Etibank Bigadiç Madenleri İşletmesi Müessesesi Müdürlüğü", 01.05.1998 tarihi itibarıyla Eti Bor A.Ş. Genel Müdürlüğüne bağlı İşletme Müdürlüğü haline getirilmiştir. Ocak 2004 tarihinden itibaren tekrar yeniden yapılandırılarak Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğüne bağlı İşletme Müdürlüğü olmuştur.

İşletme Müdürlüğü Bigadiç ilçesinin 12 km kuzeydoğusunda Osmanca köyü hudutları içinde kurulmuştur. Bigadiç'te halen üç adet açık ocakta tüvenan kolemanit ve üleksit cevherleri üretilmektedir. Çıkarılan cevherler konsantrator tesisinde zenginleştirme işlemine tabi tutularak satılık ürün haline getirilmektedir.

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 B₂O₃ olup, elde edilen kaba konsantre tenörü % 42 B₂O₃, ince konsantre tenörü % 36 B₂O₃ ve ara ürün tenörü % 29 B₂O₃ civarında gerçekleşmektedir. Artık ince ürün ise % 16 B₂O₃ içermektedir. Tüvenanın üleksit olması halinde ise % 30 B₂O₃'lük cevherden elde edilen kaba konsantrenin tenörü % 38 B₂O₃, ince konsantre tenörü ise % 26 B₂O₃ olarak gerçekleşmektedir.

Üçü Açık ikisi kapalı olmak üzere toplam beş ocaktan kolemanit ve üleksit üretilmektedir. Üretim kapasitesi 700.000 ton/yıl konsantre 200.000 ton/yıl öğütülmüş olmak üzere toplam 900.000 ton/yıl'dır. 2005 yılında devreye girecek 100.000 ton/yıl kapasiteli yeni öğütme tesisiyle üretim kapasitesi toplam 1.000.000 ton/yıl olacaktır.

2004 yılı üretim rakamlarına göre işletme genelinde 156.000 ton tüvenan kolemanit, 184.000 ton tüvenan üleksit olmak üzere toplam 340.000 ton tüvenan cevher üretimi gerçekleştirilmiştir. Konsantre cevher üretimi ise 25-125 mm 131.941 ton, 3-25

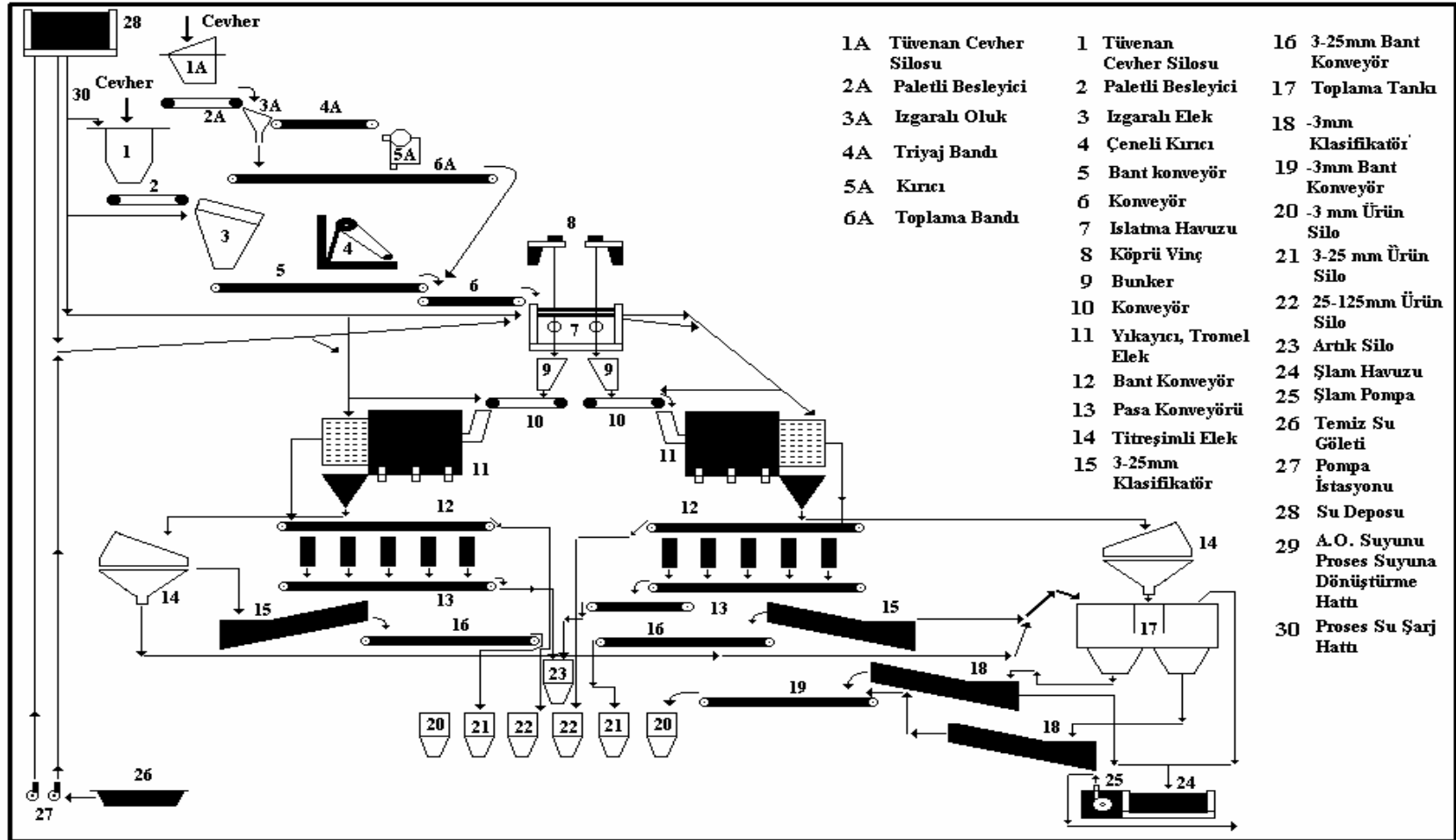
mm 79.046 ton, -3 mm 54.069 ton olmak üzere toplam 266.000 ton konsantre kolemanit. 3–125 mm 144.000 ton, -3 mm 10.000 ton olmak üzere konsantre üleksit. Ayrıca -25 mm 94.400 ton kırılmış kolemanit, -75 μ 81.200 ton öğütülmüş kolemanittir.

Çizelge 4.2.'de 1995–2004 yılları bor üretim miktarları görülmektedir.

Çizelge 4.2. Bigadiç İşletmesi Üretim Miktarları

Ürün Adı	Yıllar (x1000 ton)								
	1995	1996	1997	1998	2000	2001	2002	2003	2004
Tüvenan Kolemanit	182	250	256	263	127	211	295,5	388	156
Tüvenan Üleksit	267	360	360	334	252	274	131,5	141,5	184
Konsantre Kolemanit	131	164	187	189	97,6	176,9	209,8	265	266
Konsantre Üleksit	173	245	262,6	220	172	187,8	95,4	115,5	144
Kırılmış Kolemanit	10	23,5	31,5	27	38,63	47,2	60,85	71,4	94,4
Kırılmış Üleksit	-	-	845	-	-	-	-	-	-
Öğütülmüş Kolemanit	-	-	-	2,6	13,1	30,2	43,38	62,46	81,2

Bigadiç konsantratör Tesisinin akım şeması ise şekil 4.2.'de görülebilmektedir.



Şekil 4.2. Bigadiç Konsantratör Tesisinin Akım Şeması (Eti Maden İşletmeleri Yayınları)

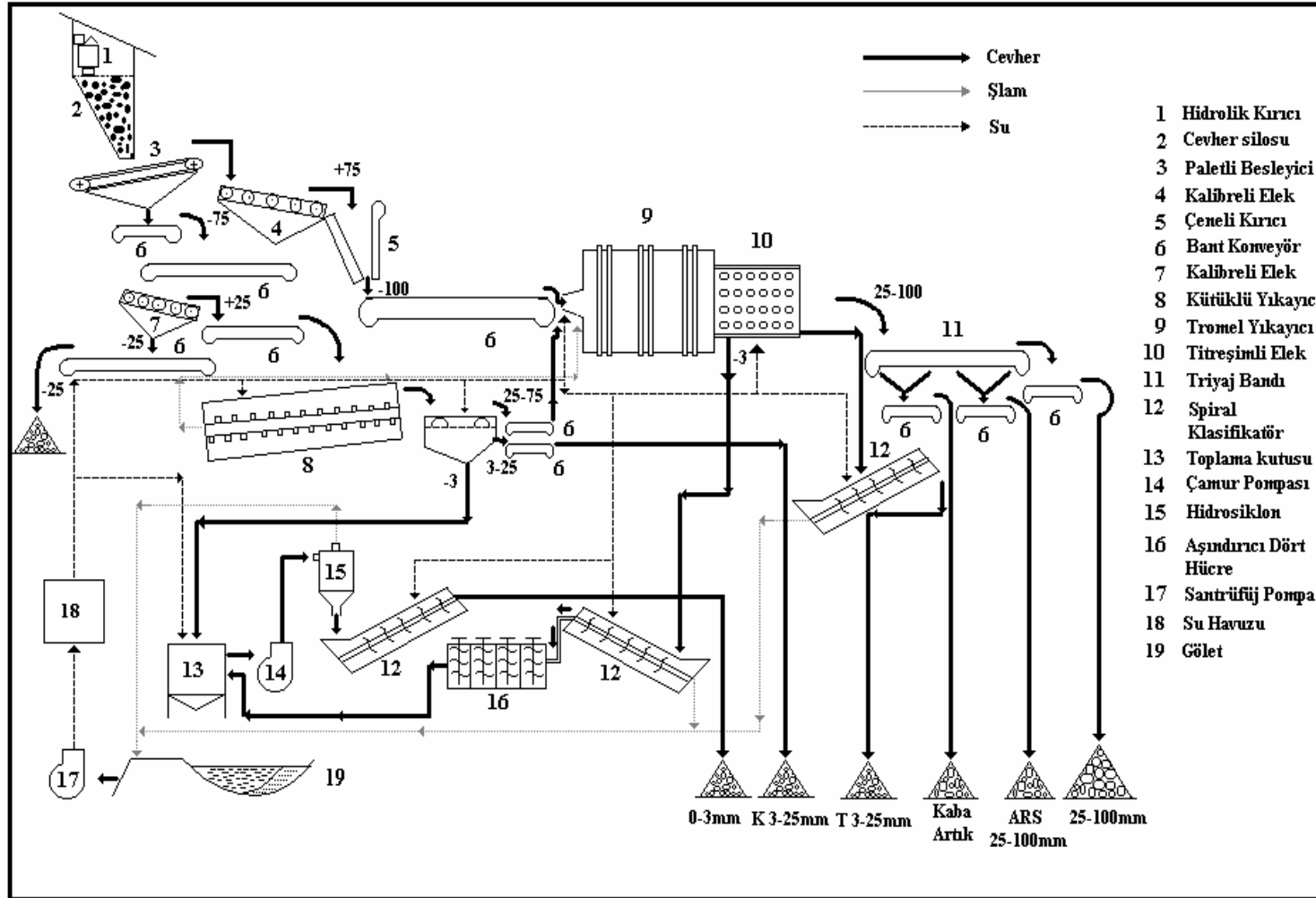
4.2.2. Emet işletmesi

Türkiye bor mineralleri açısından önemli bir rezerve sahip Kütahya - Emet yatağı 1956 yılında MTA Jeologu Dr. Gawlik tarafından bulunmuştur. 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. 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. 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 575.000 ton/yıl' dır. Espey konsantratörü cevher işleme kapasitesi 300.000 ton/yıl ve konsantre kolemanit elde etme kapasitesi ise 120.000 ton/yıl' dır. Çizelge 4.3.'de 1995-2004 yılları bor üretim miktarları görülmektedir.

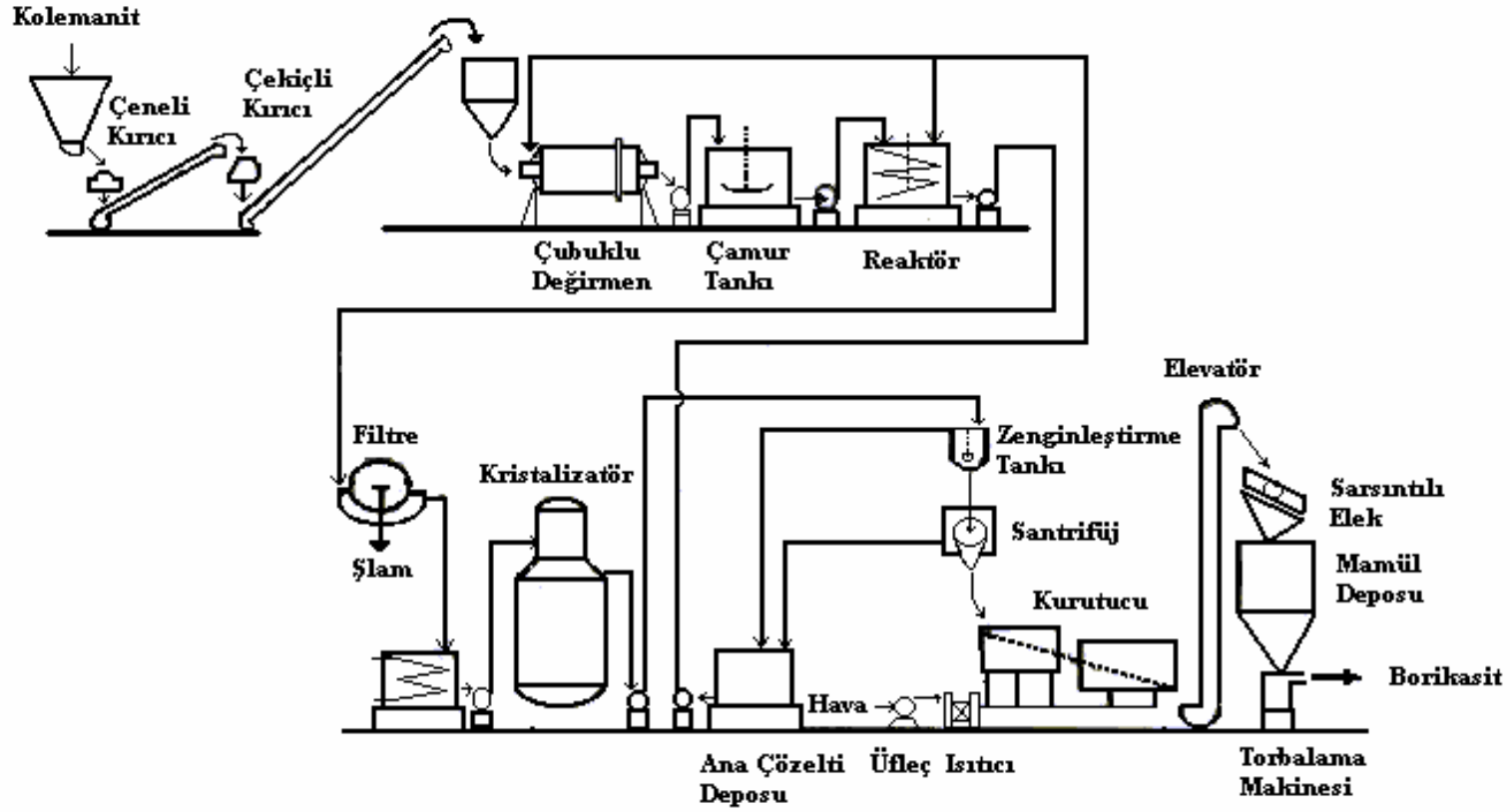
Emet bölgesinde yapılan kolemanit üretimi iki adet açık işletmeden (Espey ve Hisarcık) yapılmaktadır. İşletmede basamak genişliği 12 m, basamak yüksekliği 10 m, genel şev açısı 45° ve basamak şev açısı 80° olarak seçilmiştir. Üretilen tüvenan cevheri zenginleştirmek amacı ile açık işletmenin bulunduğu Hisarcık bölgesine kurulan konsantratörde yapılan başlıca işlemler kırma, klasifikasyon ve yıkama'dan oluşmaktadır. Hisarcık' daki açık işletmeden elde edilen Tüvenan tenörü yaklaşık % 29 B₂O₃ olup, konsantratör tesisi çıkış tenörü % 41 dolayında gerçekleşmektedir.

Konsantratör tesisinin akım şeması şekil 4.3.'de görülebilmektedir.

Emet borik asit tesisinin akım şeması ise şekil 4.4.'de verilmiştir.



Şekil 4.3. Espey Konsantratörü Akım Şeması (Eti Maden İşletmeleri Yayınları)



Şekil 4.4. Emet Borikası Tesisinin Akım Şeması (Eti Maden İşletmeleri Yayınları)

Çizelge 4.3. Emet İşletmesi Üretim Miktarları

Ürün Adı	Yıllar (x1000 ton)								
	1995	1996	1997	1998	2000	2001	2002	2003	2004
Hisarcık Tüvenan Kolemanit	505	556	610	800	500	419	581	322,5	354
Espey Tüvenan Kolemanit	150	180	172	183	271	294	10	72	-
Hisarcık Konsantre Kolemanit	284	299	324	269	255,5	301,9	306,6	159,9	146,6
Espey Konsantre Kolemanit	68	58	73	79	54	61,95	62,07	102,87	124
Borikasit	-	-	-	-	-	-	-	40	24

(Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Katalogları)

4.2.3. Kestelek işletmesi

Bölgede ilk çalışmalar MTA Enstitüsünün linyit prospeksiyonu ile başlamıştır. Bor cevheri ilk defa, 1954 yılında bulunmuştur. 1979 yılına kadar çeşitli kurumlarca işletilen saha, 1979 yılında Etibank' a devredilmiştir. Kestelek işletmesinde bir adet açık ocaktan üretilen kolemanit cevherleri konsantratör tesisinde zenginleştirme işlemine tabi tutularak satılık ürün haline getirilmektedir.

Konsantratör tesisi kırma, ıslatma, yıkama, eleme ve triyaj ünitelerinden oluşmakta olup konsantratörde işlenen tüvenan cevher kapasitesi 200.000 ton/yıl ve elde edilen konsantre ise 90.000 ton/yıl' dır.

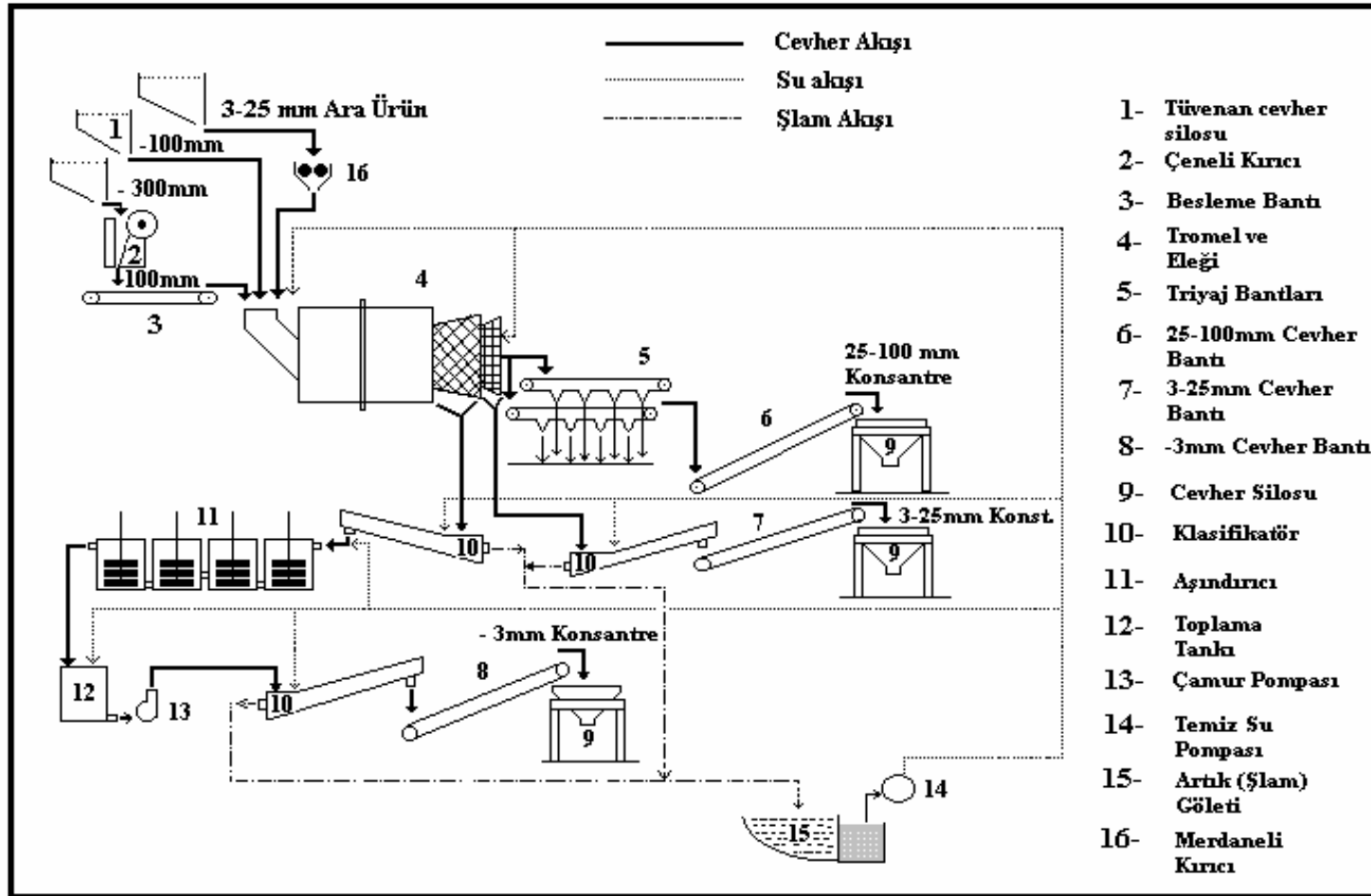
Konsantratör tesisinin akım Şeması Şekil 4.5.'de verilmiştir.

Çizelge 4.4.'de Kestelekte 1995-2004 yılları arasında gerçekleşen üretim miktarları görülmektedir.

Çizelge 4.4. Kestelek İşletmesi Üretim Miktarları

Ürün Adı	Yıllar (x1000 ton)								
	1995	1996	1997	1998	2000	2001	2002	2003	2004
Tüvenan Kolemanit	8	0	70	95	140,37	127,44	145,64	139,18	130,2
Konsantre Kolemanit	32	33	37	32	73,14	78,71	37,45	56,35	49,6

(Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü)



Şekil 4.5. Kestelek Konsantratör tesisi Akım Şeması (Eti Maden İşletmeleri Yayınları)

4.2.4. Kırka işletmesi

Kırka Boraks İşletmesi, Eskişehir ilinin 70 km güneyindeki Kırka ilçesinin 4,5 km batısında kurulmuştur. Müessesenin kuruluş amacı bor cevherlerini aramak, işletmek, zenginleştirmek ve bunlardan kimyasal işleme bor bileşiklerini üretmektir. Dünya'nın 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 eksiklerin bulunmasından dolayı ruhsatları iptal edilmiş, imtiyazları düşen Kırka Sodyum Tuzu yataklarından üç tanesinin işletme imtiyazı, 1968 yılından itibaren çeşitli tarihlerde Etibank'a geçirilmiştir. 1968 yılında M.T.A. tarafından yapılan arama sondajlarından, Kırka sodyum tuzu cevherinin Kaliforniya' 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, 1975 yılında işletme statüsünde faaliyet göstermeye başlamıştır. Kırka bölgesinde bulunan doğal boraks (Tinkal) açık işletme yöntemiyle üretilmektedir.

5.2.4.1. Kırka tinkal cevherlerinin özellikleri

Tinkal cevherindeki suda çözünmeyen maddeler, dolomit, kil ve genellikle üleksit halindeki bor tuzlarından ibarettir. Bunların yanı sıra hümik asit benzeri organik maddeler de mevcuttur. Bu maddelerin cevher yatağındaki dağılımı oldukça farklıdır. Çıkarılan cevherin ortalama tenörü % 26 B₂O₃ olup, bu değer % 24 – 29 arasında değişmektedir. Cevherin ana minerali tinkal (Na₂B₄O₇.10H₂O) olup, nadiren

kernit'e ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) rastlanır. Ham cevher yoğunluğu 1.7 -1.9 gr/cm³ tür.

Mevcut yatak üç ana cins cevherden oluşmaktadır.

a) Camsı cevher: Rekristalizasyona uğrayarak saflaşmış cevher cinsi olup, suda çözünmeyen madde içeriği çok düşüktür. Ancak bu cins cevher çok az olup, yatakta gelişi güzel dağılmıştır.

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

c) Bireşik cevher : Yatağın yaklaşık % 90'ını oluşturan bu cevher tipi daha düşük tenörlü olup, genelde, % 23 - 25 B_2O_3 içermektedir. Taban zonunda tenör % 20 B_2O_3 'e kadar düşebilmektedir. Bireşik cevherde tinkal minerali ile gang mineralleri iyice karışmış halde olup, suda çözünmeyen maddeler genelde yüksek silisli killerdir.

Cevher yatağında ayrıca ara bantlar halinde killer mevcut olup, düşük B_2O_3 içerikli bu kısımlar tumba sahasına atılmaktadır.

Kırka tinkal cevheri içindeki kilin montmorillonit cinsi olduğu ve bu kilin kimyasal analiz sonuçlarına göre aşağıdaki yapıya uyduğu bilinmektedir.

Çizelge 4.5. Kırka tinkal cevheri içindeki kilin yapısı

SiO ₂	% 50
R ₂ O ₃	% 5
MgO	%15.3
CaO	% 4.5
Kızdırma kaybı + nem	%25.2

Dolomitin yapısının ise, % 30.41 CaO, % 21.87 MgO ve % 47.72 CO₂'den oluştuğu bilinmektedir. Kırka cevherlerindeki gang mineralleri kalsit, dolomit ve montmorillonitten oluşmaktadır. Çizelge 4.6.'nın incelenmesiyle cevher yatağının çoğunluğunu oluşturan kısımlarda gang minerallerinin % 50-60'ının montmorillonit ve kalanın dolomitten oluştuğu, tabakalı cevherde ise bu oranın dolomit lehine değiştiği ve dolomit yanında kalsitin de var olabileceği görülmektedir.

Çizelge 4.6. Kırka Tinkal Cevherindeki Gang Minerallerinin Yaklaşık Yapıları

Gang Mineralleri	Montmorillonit %	Dolomit %	Kalsit %
Marnlı Kil	55	45	-
BireşikCevher İçindeki Mavi Kil	49	51	-
CamsıCevher içindeki Yeşil Kil	62	38	-
BireşikCevher İçindeki Beyaz Kil	15	85	-
TabakalıCevher İçindeki Beyaz Kil	15	65	20
Üleksitli Yeşil Kil	95	5	-
Üleksit	6	94	-

Mevcut tesisteki cevher zenginleştirme yönteminin esasını, ortam sıcaklığında boraksça doymuş yıkama çözeltisi ve -6 mm'ye kırılmış cevherin 1/1 oranındaki karışımının skraberlerde yıkanması oluşturmaktadır. Bünyedeki tinkal oda sıcaklığında, yüksek sıcaklıkta bulamaç yoğunluğuna bağlı olarak litrede 100-300 gr. değerleri arasında çözünebilmektedir. Bu durumda prosese taze su ilavesi gerektiğinde çözeltinin doymuşluğu azalacağından bor kazanımı açısından devreye beslenen tinkalin bir kısmının çözünmesiyle bir kayıp olacaktır.

Yıkama esnasında daha yumuşak ve dağılıbilir yapıdaki suda çözünmeyen maddeler ana çözeltide disperse olmaktadır. Suda çözünmeyen maddelerin disperse olmasındaki ana etki taneciklerin diğer taneciklerle, karıştırıcı ve cidar ile çarpışmasıdır. Bu yolla daha yumuşak maddeler ufalanarak yıkama çözeltisine geçmektedir. Tinkal mineralinin ve cevher içindeki gang minerallerinin sertlik ve yoğunlukları Çizelge 4.7.'de verilmiştir.

Çizelge 4.7. Çeşitli Minerallerin Sertlik ve Yoğunlukları

Mineral İsmi	Bileşimi	Sertlik	Yoğunluk
Tinkal	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	2,0- 2,5	1,71
Kernit	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2,5	1,91
Üleksit	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	2,5	1,95
Dolomit	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$	3,5- 4,0	2,86
Kalsit	CaCO_3	3,0	2,71- 2,94
Montmorillonit		1,0- 2,0	2,0- 3,0

Çizelge 4.7.'de verilen sertlikler incelendiğinde montmorillonit cinsi kilin kolayca disperse edilebileceği görülmektedir. Üleksit ise konsantrasyon işlemi sonunda tinkalle birlikte çözünmeden konsantrede kalacaktır. Üleksitin konsantrede kalmasının nedeni

diğer gang mineralleri ile bir arada olmaması, daha çok tinkal ile karışık halde bulunmasıdır. Dolomit ve montmorillonit genellikle çok ince ve kenetli partiküller halindedir. Yıkama esnasında çok ince ve kenetli partiküller halinde olan dolomit ve montmorillonit dispersiyona uğramaktadır. Ancak cevher içindeki killerin yüksek dolomit içeren kısmı, kısmen dağılmadan kalmakta ve tenörün yükselmesini önlemektedir. Üretilen tinkal konsantresi içindeki % 12'ye varan suda çözünmeyen maddeler bor türevleri tesisinde işlenmesi sırasında teknolojik güçlükler çıkarmakta, üretimin azalmasına ve fazla miktarda flokülant harcamasına neden olmaktadır.

5.2.4.2. konsantratör tesisi

Kırka konsantratör tesisi de Türkiye'deki diğer bor konsantratör tesisleri gibi bir yıkama tesisidir. Tesiste ana amaç cevheri kilden ayırmak ve rafinasyon tesisine istenilen tenörde ve boyutta besleme malı sağlanmaktadır. Konsantratör 1975 yılında faaliyete geçmiştir ve %80 B₂O₃ kurtarma randımanıyla % 33-34.5 B₂O₃ tenörlü tinkal konsantresi üretecek şekilde projelendirilmiştir. Proje değerlerine göre konsantratör tesisi yılda 600.000 ton tüvenan tinkal cevheri işleyerek 400.000 tali konsantre üretecektir. 1986 yılında yapılan ek tevsi ile kapasitenin 650.000 ton/yıl'a yükseltilmesinin yanı sıra konsantre tenörü de %1-2 B₂O₃ kadar arttırılmıştır. Şu an ki konsantratör kapasitesi 800.000 ton/yıl olup konsantre tenörü %32-33 B₂O₃'tür.

Konsantratör tesisinde ana hatlarıyla konsantre eldesi şu şekilde olmaktadır; Ortalama % 25-26 B₂O₃ tenörlü tinkal cevheri şoklu ve çeneli kırıcılar vasıtasıyla 25 mm boyutuna indirilir ve stoklandıktan sonra yıkama ünitesine gönderilir. Aşındırma yıkama hücrelerinden geçerken killerden ayrılan tinkal daha sonra elekler, hidrosiklonlar ve klasifikatörler vasıtasıyla sınıflandırılır ve en son santrifüjle % 8 nem oranına indirgenerek yaklaşık % 32-33 B₂O₃ tenörlü konsantre tinkal elde edilir. Artıklar ise kanallar yardımıyla atık göletlerine gönderilir.

İşletme sahasında üzerindeki örtü tabakası delme, patlatma ve ekskavatörlerle kaldırılan % 24-29 B₂O₃ tenörlü tinkal cevheri yine delme ve patlatma ile gevşetildikten sonra kamyonlarla yılda ortalama 1.150.000 ton tüvenan cevher işleme

ve % 32–33 B_2O_3 tenörlü 800.000 ton/yıl konsantre tinkal üretim kapasitesine sahip Konsantratör tesisine, getirilmektedir. Cevher ilk önce 400x400 mm' lik bir ızgaralardan geçirilerek kırma-eleme tesisinin üst katındaki 200 tonluk siloya boşaltılır. Silo çıkış ağzından bir paletli besleyici ile alınan cevher 100 mm açıklıklı titreşimli ızgaraya gelir. Izgara üstü bir şoklu kırıcıdan geçtikten sonra ızgara altı ile birleşerek bantlı konveyörler ile 25 mm' lik eleğe beslenir. Bir önceki kırma devresine benzer olarak elek üstü çekiçli kırıcıya beslenmekte ve kırıcının altından alınan malzeme elek altı ile birleşmektedir. Tamamen 25 mm'nin altına indirilmiş olan cevher 10.000 ton'luk bir stok sahasında stoklanmaktadır.

Ara stok binasından düzenli olarak alınan malzeme konsantratör tesisi yıkama bölümüne beslenir. Yıkama ünitesine giren cevher 6 mm' lik titreşimli elekte ön elemeye tabi tutulur. Elek üstü cevher eski tesiste (A ünitesinde) merdaneli kırıcıdan geçirilmekte ve oluşan kil pestilleri 10 mm'lik bir elekten geçirildikten sonra atılmaktadır. Atılan bu kil pestilleri tüvenan cevherin yaklaşık % 2 si kadardır ve % 12 B_2O_3 içermektedir. Yeni tesiste (B Ünitesi) merdaneli kırıcı yerine darbeli kırıcı bulunmaktadır. Kırıcıdan geçirilerek tamamı 6 mm'nin altına indirilen cevher ile boraksça doymun yıkama çözeltisinin 1/1 oranında karıştırılması ile elde edilen bulamaç pompalarla skraberlere beslenmektedir. Eski tesiste her biri 6.5 m³ hacimli 6 adet birbirine seri bağlı skraber, yeni tesiste ise aynı hacimde 12 adet birbirine seri bağlı skraber bulunmaktadır. Yeni tesiste yıkama süresi iki katına çıkartılmıştır. Skraberlerde pervaneler yardımıyla oluşturulan aşındırma ve sürtünme kuvvetlerinin etkisiyle cevherden ayrılan kil süspansiyon halinde suya karışmakta ve tinkal nispeten serbest hale geçmektedir. Skraberlerden alınan bu bulamaç 1 mm açıklığındaki son eleğe beslenmektedir. Eski tesiste elek altına geçen kısım 1.grup (2 adet) hidrosiklonlara pompalanır. Hidrosiklon alt akımı seri olarak çalışan 3 adet klasifikatörden geçirildikten sonra elde edilen ince konsantre 1 mm'lik elek üstü malzemesi olan 1-6 mm tane iriliğindeki kaba konsantreyle birleşerek nihai konsantre olarak santrifüjlere gönderilmektedir. 1. grup hidrosiklonların üst akımı ile klasifikatör taşanları ise birlikte 2. grup (2 adet) hidrosiklonlara basılmaktadır. 2. grup hidrosiklonların üst akımı bir kanal vasıtasıyla artık göletine gönderilmekte, alt akımı ise 1mm'lik elek altı malzemesiyle birlikte yeniden 1. grup hidrosiklonlara beslenmektedir. Yeni tesiste de

siklon-klasifikatör grubunun çalışması aynıdır. Sadece 6 yerine 12 adet skraber ve 3 yerine 2 adet klasifikatör kullanılmaktadır. Eski ve yeni tesis paralel olarak çalıştırıldığında kapasite artmaktadır. Seri olarak çalıştırıldığında ise yüksek tenörlü konsantre elde edilmektedir.

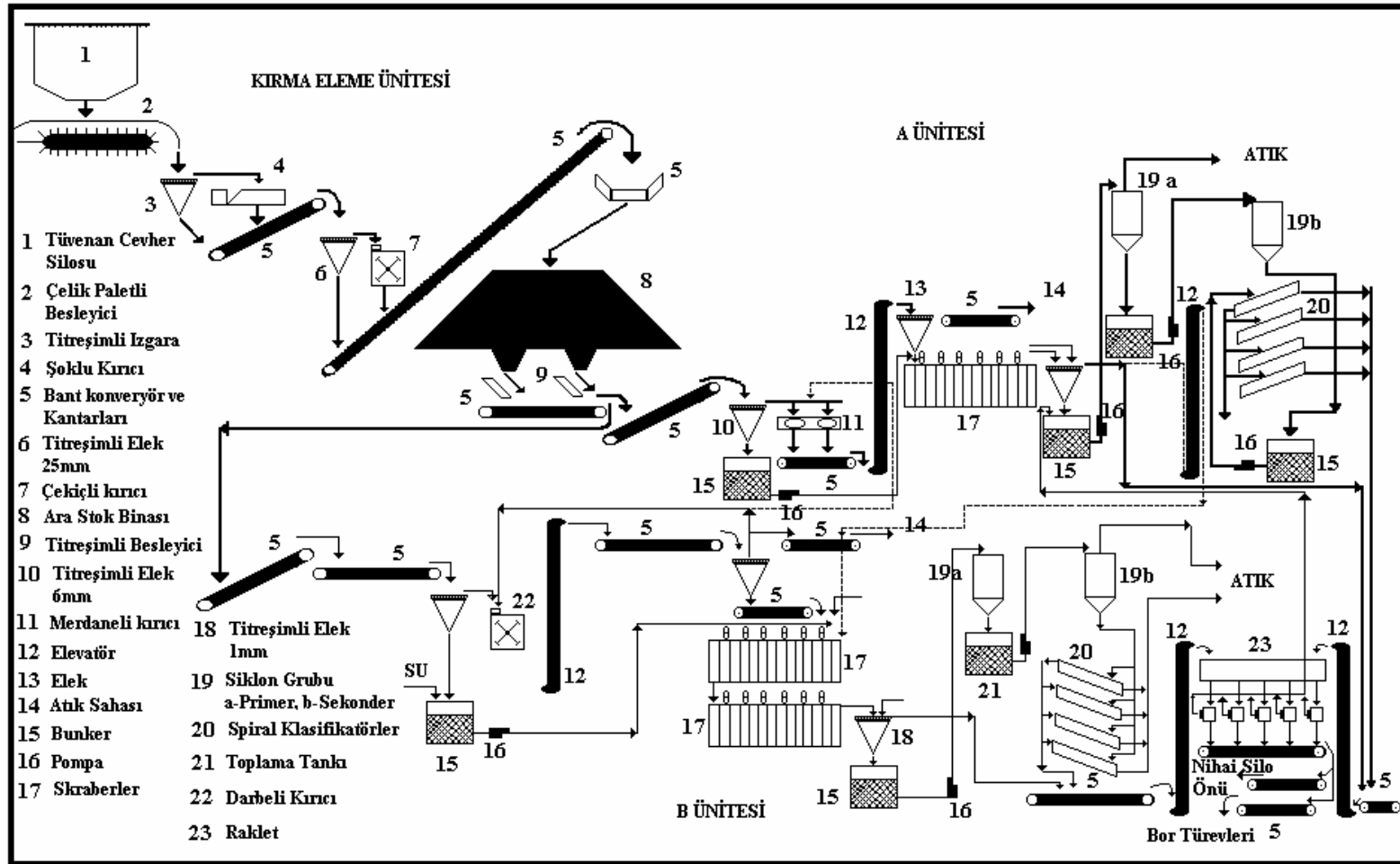
Şekil 4.6.'da Kırka konsantratör tesisinin akım şeması görülmektedir.

Kırka işletmesinin 1995-2004 yılları üretim miktarları Çizelge 4.8.'de görülmektedir.

Çizelge 4.8. Kırka İşletmesi Üretim Miktarları

Ürün Adı	Yıllar (x1000 ton)								
	1995	1996	1997	1998	2000	2001	2002	2003	2004
Tüvenan Tinkal	659	947	1135	1080	1104	1018,6	1052	1110	1068
Konsantre Tinkal	465	660	805	758	749	591,6	635	671	656
Boraks PH (Etibor 48)	-	-	-	-	269	250,6	253,5	283,6	306

(Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü)



Şekil 4.6. Kırma Konsantratör Tesisi Akım Şeması

5.2.4.3. bor türevleri tesisi

Eti Holding Kırka Boraks konsantratör tesisinde üretilen tinkal konsantresi rafine edilerek boraks üretilmektedir. Rafinerinin kurulmasına ait ilk proje çalışmaları 1972 yılında başlatılmıştır. 1978 yılında başlanan inşaat ve montaj çalışmaları 1984 yılında tamamlanmıştır. Projeye göre tesis yaklaşık % 34.5 B₂O₃ tenörlü tinkal cevheri işleyerek yılda 160.000 ton boraks pentahidrat, 60.000 ton susuz boraks ve 17.000 ton boraks dekahidrat üretecek şekilde kurulmuştur. Şu anda tesiste sadece boraks pentahidrat üretimi yapılmaktadır. Tesisin yıllık kapasitesi 480.000 ton boraks pentahidrat (etibor 48) olup 2004 rakamlarıyla yılda yaklaşık 250–300 bin ton arası boraks pentahidrat üretilmektedir.

Tesiste üretim 98 °C sıcaklıkta yapılan çözündürmeden sonra kristalizasyon ile boraks türevlerinin elde edilmesine dayanmaktadır. Bu amaçla çözündürülen cevher önce basınçlı filtrelerden geçirilerek çözünmeyen artıklardan kurtarılmakta, elde edilen temiz çözelti kristalizatörden geçirilerek boraks pentahidrat kristallendirilmektedir. Kurutulan kristaller elenerek belirli tane aralığında satışa sunulmaktadır.

Kırka tinkal konsantratöründen alınan cevher 10.000 ton'luk ara stokta depolanır. Buradan alınan konsantre tinkal bir siloya verilmektedir. Silo çözme tanklarının üzerinde bulunmakta ve çözme tanklarına homojen bir şekilde besleme yapılmaktadır. Çözme tankında sıcaklık 98 °C de tutulmaktadır. Bu sıcaklık kristalizatöre kadar sabit tutulmak zorundadır. Sıcaklığın kristalizatörden önce 95 °C'nin altına düşmesi durumunda çözünmüş haldeki tinkalin bir kısmı kristalleşir ve sistemde tıkanmalara yol açar. İçinde karıştırma tertibatı olan çözme tankında tinkal çözünerek solüsyona geçmektedir. 98 °C de ortalama % 25 - 26 Na₂B₄O₇ içeren çözelti içerdiği çözünmemiş safsızlıklarla birlikte sıcak ortamda çalışan basınçlı filtreler verilmektedir. Filtreler kesikli olarak çalışmakta ve çözünmeyen partiküller zaman zaman filtre açılarak temizlenmektedir.

Suda çözünmeyen safsızlıklardan arınmış çözelti bir ara tankta toplanmakta ve

buradan boraks pentahidrat kristalizatörüne gönderilmektedir. Kristalizatör vakum sistemiyle çalışmaktadır. Vakum sistemi ile basınç 0.23 atmosferde sabit tutulmaktadır. Kristalizatöre kadar 98 °C de gelen solüsyonun sıcaklığı tek kademedede 66 °C'ye düşürülerek boraks pentahidrat kristalleri elde edilir. Kristalizatörden alınan pentahidrat kristalleri içeren solüsyon pentahidrat siklonlarına gönderilir. % 40-60 pentahidrat içeren siklon alt akımı pentahidrat santrifüjlerine beslenir. Santrifüjlerden alınan % 95 pentahidrat içeren ürün ham pentahidrat kurutucusunda kurutulduktan sonra çift katlı bir pentahidrat eleğine gelmektedir. İki elek arası ürün ham pentahidrat olarak torbalanmaktadır.

Pentahidrat kurutucuları ters akımlı ve emme çekişli cihazlardır. Ters akımlı olmalarının nedeni sıcak gazların kristallerle ani temasını önlemektir. Bu şekilde düşük dökme yoğunluklu bir ürün oluşması önlenmiş olur.

Tesisin genel üretim akım şeması Ek - 1' de verilmiştir.

4.3. Türkiye Bor Ürünleri Ticareti

Ülkemiz, dünya bor rezervlerinin çok büyük bir kısmına sahiptir. Bunun yanı sıra borlarımız; bünyelerinde istenmeyen safsızlıkların (kullanıldığı alanlarda son ürünlerin karakterlerini olumsuz olarak etkilediği için) çok düşük olmasının yanı sıra, açık işletmeciliğin getirdiği maliyet avantajlarına da sahiptir. Bu nedenle, dünya ham bor ticaretinin tamamına yakını ülkemizin elinde bulunmaktadır. Diğer ülkelerin bu alanda bizimle rekabet etmesi söz konusu değildir.

Dünyanın en büyük ve en iyi kalitede bor rezervlerine sahip olan, büyük bir iç tüketimin olmamasına rağmen A.B.D ile birlikte en fazla bor üretimini gerçekleştiren ülkemiz satılabilir bor madeni üretiminin % 80 – 85' ini, rafine bor ürünlerinin ise % 60 -70'ini ihraç etmektedir. Ülkemiz bor üretimi, ihracata yöneliktir.

Türkiye, halen dünyada ham bor cevheri ihracatçısı olan tek ülke konumundadır. Türkiye bu handikabını ortadan kaldırmak için ayrıca rafine bor ürünü üretimine ve ihracatına ağırlık vermeye çalışmaktadır. Yıllık bor ürünleri ihracatı gelirlerinin % 53'ü ham bor ürünlerinden elde edilmektedir.

2003 yılında Türkiye'nin bor ihracatı yaklaşık olarak 741.000 ton iken 2005 yılı yurt dışı rafine bor satış miktarı, 2003 yılına göre yaklaşık %15 artarak 855.000 ton olarak gerçekleşmiştir. Başlıca alıcı ABD'dir. Türkiye önemli oranda ham bor ve borik asit ihraç etmektedir.

Diğer önemli ithalatçılar İtalya, İspanya ve İngiltere'dir. Türkiye'nin önemli miktarda rafine bor ihracatı da vardır.

Bor tüketim pazarını gelişmiş ülkeler oluşturmaktadır. Dolayısıyla Türkiye, ihracatının büyük çoğunluğunu bu ülkelere yapmaktadır. Ancak ihraç edilen bor esaslı ürünlerin gelişmiş ya da daha az gelişmiş ülkelere olan dağılımına bakıldığında, gelişmiş ülkelere daha çok cevher ve konsantre (ham bor) ürünlerinin satıldığı ortaya çıkmaktadır. Bu ürünler katma değeri daha düşük olan ürünlerdir. Diğer taraftan örneğin Orta Doğu ve Afrika ülkelerine yapılan ihracatın hemen hemen tümü rafine bor ürünleridir. Bu da gösteriyor ki özellikle Avrupa ve Japonya'ya ihraç edilen ham borların büyük bir kısmı bu ülkelerde rafine ürüne dönüştürülerek kullanılmaktadır.

Türkiye'nin ihracat pazarının %56'sını Batı Avrupa, %28'ini Amerika ve Uzak Doğu oluşturmaktadır. Orta Doğu ile İskandinavya %7, Doğu Avrupa %4 ve Afrika %0.5 paya sahiptir. Amerika'ya yapılan ihracatın %74'ünü, Avrupa'ya ve Uzak Doğu'ya yapılan ihracatın sırasıyla %51 ve %53'ünü ham borlar oluşturmaktadır. Bunun tam aksine, Orta Doğu ülkelerine yapılan ihracatının %100'ünü rafine ürünler oluşturmaktadır.

Bor ticareti, Türkiye'nin tek ham ve rafine bor üreticisi ve ihracatçısı durumundaki Eti Maden İşletmeleri tarafından gerçekleştirilmektedir. Çizelge 4.9.'da İşletmeler bazındaki ham bor ihracat miktarlarına bakıldığında; en yüksek ihracat

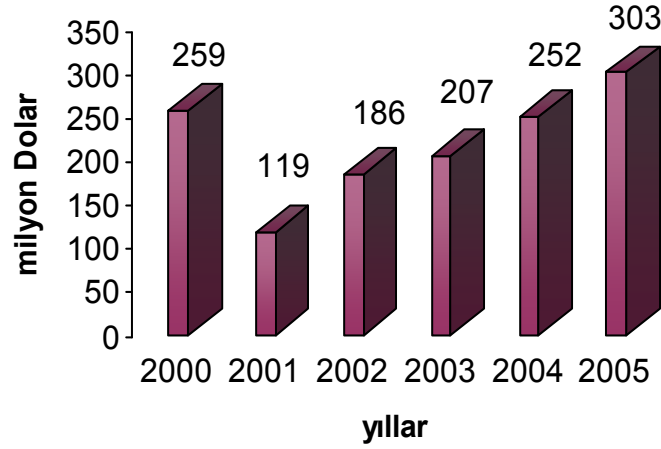
miktarlarının Kırka, Bigadiç ve Emet Bor İşletme Müdürlükleri tarafından gerçekleştirildiği görülmektedir. En yüksek satış ise tinkal ve kolemanit ürünlerinden olmaktadır. 2000 yılından sonra ise Boraks Pentahidrat (Etibor48) en büyük ihraç ürünü haline gelmiştir.

Yıllık artışlara baktığımızda 1998 yılından sonra Kestelek'te tüvenan kolemanit, 2002 yılından sonrada Kırka'da konsantre tinkal ihraç edilmemiştir. Kırka'da boraks pentahidrat ihracatı 2000 yılında itibaren artarak 2003 yılında en yüksek seviyesine ulaşmıştır. Bigadiç'te öğütülmüş kolemanit ihracatı 1998 yılından sonra büyük oranda artış göstermiştir.

Ham bor ihracatında fiyatlar 120 – 180 \$ arasında kalite özelliklerine göre değişmektedir. Rafine ürün ihracatında ise fiyatlar 450 – 650 \$ arasında değişmektedir. Türkiye'nin bor ihracatı 2000 yılında 259 milyon \$, 2001 yılında 119 milyon \$, 2002 yılında 186 milyon \$, 2003 yılında 207 milyon \$, 2004 yılında 252 milyon \$, 2005 yılında ise 303 milyon \$ olarak gerçekleşmiştir.

Eti Maden İşletmeleri bor ürünleri satış gelirini önümüzdeki yıllarda 500 milyon dolara yükselterek yaklaşık 1 milyar dolar olan dünya bor pazarının %50'sine hâkim olmayı hedeflemektedir.

Son dönemde Uzak Doğu'daki bor ürünleri pazarının büyüme göstermesi, Eti Maden İşletmelerinin bu bölgede de pazarlama organizasyonu yapılanma çalışmalarına hız vermesine neden olmuştur. Bu çerçevede, 2005 yılında uzak doğu pazarına yapılacak bor ürünleri satışlarının hedeflere uygun olarak gerçekleştirilmesini teminen Rusya'da bir pazarlama şirketi kurulmuş olup, Çin'de de pazarlama şirketi kurulması amacıyla çalışmalar sürdürülmektedir.



Şekil 4.7. Yıllar İtibariyle Türkiye'nin Bor İhracatı

Çizelge 4.9. İşletmeler bazında yıllık bor ihracat miktarları

İşletme Adı	Ürün	Yıllar (x1000 ton)							
		1996	1997	1998	2000	2001	2002	2003	2004
Kırka	Konsantre Tinkal	179	181	151	71,48	37,38	0	0	0
	BoraksPH (Etibor48)	-	-	-	245,2	248,1	251,8	279,5	288,2
Kestelek	Tüvenan Kolemanit	8	7	3	0	0	0	0	0
	Konsantre Kolemanit	2	6	18	48,5	43,8	38,8	43,3	44,2
Bigadiç	Konsantre Kolemanit	166	164	131	103,2	108,6	96,45	103,5	102,6
	Konsantre Üleksit	211	184	203	163,9	132,1	117	115,2	118
	Öğütülmüş Kolemanit	-	2	-	11,68	28,8	44,8	63,9	65,5
Emet	HisarcıkKonst. Kolemanit	155	137	123	114,1	106,8	66,45	61	68
	EspeyKonst. Kolemanit	39	59	39	44,2	33,15	19,8	25,1	34

(Eti Maden İşletmeleri Katalogları)

Eti Maden İşletmeleri'nin, 2004 yılı toplam konsantre bor iç ve dış satış miktarlarına bakıldığında; 2004 yılı toplam Konsantre bor satışının %90 civarının dış satışların oluşturduğu görülmektedir.

Çizelge 4.10.'da konsantre bor iç ve dış satış miktarları görülmektedir.

Çizelge 4.10. Konsantre bor iç ve dış satış miktarları(Ton)

İşletme	Ürün	Yıllık Program	İç Satış	Yıllık Program	Dış Satış	Toplam Satış
Bigadiç	Konsantre Kolemanit	-	1.000	105.000	103.580	104.580
	Konsantre Üleksit	11.000	7.860	150.000	115.205	123.065
	Kırılmış Kolemanit	-	-	-	9.000	9.000
	Öğütülmüş Kolemanit	-	-	50.000	63.955	63.955
Emet	Hisarcık konst. Kolemanit	60.000	20.000	75.000	60.990	80.990
	Kolemanit	13.530	15.030	29.000	25.189	40.219
Kırka	Konsantre Tinkal	2000	596	-	-	596
Kestelek	Konsantre Kolemanit	-	-	40.000	43.369	43.369
Toplam		86.530	44.486	449.000	421.288	465.774

(Eti Maden İşletmeleri Katalogları 2004)

2004 yılı konsantre, kırılmış, öğütülmüş bor ürünlerinde 372.530 ton olarak programlanan toplam 342.113 ton olarak gerçekleşmiştir. 161.000 ton konsantre üleksit

satış programına karşılık 37.935 ton eksikle 123.065 ton konsantre üleksit satışı gerçekleşmiştir.

Rafine bor üretim ve satış miktarları ise Çizelge 4.11.' de verilmiştir.

Çizelge 4.11. Rafine Bor Üretim Ve Satış Miktarları (Ton)

Ürün Cinsi	Üretim	İç Tüketim	İç satış	Dış Satış
Boraks Dekahidrat	33.030	-	4.333	28.612
Boraks Pentahidrat	15.380	-	8.454	7.014
Sodyum Perborat (Tetra)	26.300	11.450	10.749	5.304
Sodyum Perborat (Mono)	7.115	-	7.218	239
Borik Asit	89.600	-	10.665	78.229
Etibor-48	283.662	2.544	2.418	279.584
Rafine Ürünler Toplamı	455.087	13.994	43.837	398.982

(Eti Maden İşletmeleri Katalogları 2004)

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Malzeme ve Yöntem

5.1.1. Malzeme

Çalışmada Eskişehir - Kırka bölgesinde Eti Maden tarafından işletilmekte olan Sarıkaya açık ocak işletmesi konsantratör tesisi ara stok binasından alınan -25 mm boyutunda tüvenan tinkal cevheri kullanılmıştır.

Temsili cevher numunesinin tümü karıştırılarak homojen bir dağılım sağlanmıştır. Numune havada birkaç gün kurumaya bırakılmıştır. Havada kurutulan bu numune daha sonra konileme-dörtleme yöntemiyle homojen parçalara ayrılmış ve deneyde kullanılabilir hale getirilmiştir.

5.1.2. Yöntem

Bu çalışmada Kırka tinkal cevherinin ısı işlem karşısında davranışını görmek ve ısı işlem yardımıyla tek kademede zenginleştirilebilirliğini araştırmak amaçlanmıştır. Bu kapsamda hazırlanan numuneye belirli sıcaklık ve süreler altında ısı işlem uygulanmış, uygulanan bu ısı işlemler sonucunda malzemenin çeşitli sıcaklık ve sürelerdeki davranışları gözlenmiştir.

Sistemik yapılan patlatma deneylerinde tinkalin yapısındaki kristal suyunun atılması sonucu malzemenin patlayarak genişlediği anlaşılmıştır. Patlayan (dekripite olan) malzemenin yapısındaki bor oksit'in patlamış mısır benzeri bir hal alarak genişlediği, bunun yanında malzemenin içerisindeki kil'in patlamayıp sertleşerek toplandığı görülmüştür. Bu görüntü; patlamış mısır içerisinde patlamamış mısır tanelerinin kalması gibi, patlatılan tinkal içinde de killerin sertleşerek kabarıp genişmiş bor oksit içerisinde belirgin şekilde açığa çıkması şeklindedir.

Patlatma neticesinde elde edilen ürünler tartılmış, tartım sonuçları patlatma öncesi ilk tartım değerlerinden çıkartılarak ağırlık kayıpları tespit edilmiştir. En fazla ağırlık kaybının gerçekleştiği numunelerin süre ve sıcaklıkları tespit edilmiş, genişmiş ve gevrek yapıda ki bu numuneler bir merdane yardımı ile ezilerek sert halde bulunan kil ile gevrek ve gevşek yapıdaki boraks'ın birbirinden serbest hale gelmesi ve bunu takiben sınıflandırılarak boraks ve kil'in birbirinden ayrılması sağlanmıştır.

Konsantre ve artık olarak elde edilen ürünlerden en iyi neticenin gözlendiği sonuçların B_2O_3 yüzdelerinin tespiti amacıyla kimyasal analizleri yapılmıştır.

5.2. Zenginleştirme Çalışmaları

5.2.1. Patlatma Deneyleri

Patlatma deneyleri Eskişehir Osmangazi Üniversitesi cevher hazırlama laboratuvarında bulunan Lenton marka laboratuvar tipi sabit fırında gerçekleştirilmiştir.

Hazırlanan numuneler fırına kapaklı, yuvarlak bir çelik kap içinde verilmiştir. Çelik kap deney esnasında bünyesindeki suyu kaybeden tinkal cevheri buharının çıkışına izin verecek şekilde kapak kısmının çeşitli yerlerinden delinmiştir.

Deneylerde sıcaklık kaybına sebebiyet vermemek için, fırın istenilen patlatma sıcaklığına çıkana kadar çelik kapta boş olarak fırının içinde deney sıcaklığına kadar ısıtılmıştır. Fırın istenilen deney sıcaklığına geldiğinde çelik kap fırından çıkarılmış, hassas tartıda tartılıp deneyde kullanılacak miktarı ayarlanan numune hızla kaba konulmuş ve kap tekrar fırına verilmiştir.

Deney esnasında kullanılan numune miktarı kullanılan kap hacmi de dikkate alınarak patlatma esnasında tanelerin birbirlerini engellemelerine müsaade etmeyecek şekilde 400 g olarak belirlenmiştir.

Deney Şartları

Patlatma Sıcaklıkları:	450 - 500 - 550 - 600 °C
Patlatma Süreleri :	5-10-15-20-25-30-35-40-45-50 dk
Numune Tipi :	Tüvenan Tinkal
Numune Miktarı:	400 g
Tane İriliği:	-25 mm
Numune Tenörü:	%25- 26 B ₂ O ₃
Fırın Tipi :	Lenton (Laboratuar tipi sabit fırın)

Yukarıda verilen deney şartlarından da anlaşılacağı gibi, deneysel dekriptasyon (patlatma) çalışmaları; 450 °C, 500 °C, 550 °C, 600 °C sıcaklıklar ve 5 ile 50 dk arasında değişen patlatmada süreleri esas alınarak gerçekleştirilmiştir. Patlatma deneylerinin bu sıcaklık aralığında yapılmasının nedeni; konuyla ilgili daha önceden yapılmış araştırma ve çalışmalar incelendiğinde tinkal ve kil'in bünyesindeki kristal sularının uzaklaşması olayının 400 °C - 600 °C arasında maksimum boyutlara çıktığı ani kristal suyu kayıplarının bu aralıkta gerçekleştiğinin görülmüş olmasıdır. Ayrıca daha sonra ki bölümlerde değinilecek olan kil ve tinkal numunelerinin TGA (Termo gravimetrik analiz) analizleri sonucu elde edilen dehidrasyon eğrilerinden çıkarılan sonuçlarda da en uygun patlatma aralığının 450 °C – 600 °C olacağı görülmüştür.

5.2.1.1. Ön Patlatma ve Sıcaklık Tayini Deneyleri

Ön patlatma sıcaklığı olarak 550 °C ve 15 dakikalık patlatma süresi esas alınmıştır. Hazırlanan 400 gr tüvenan tinkal numunesi, daha önceden hazırlanmış ve ısı işlem esnasında kristal suyunun çıkışına müsaade edecek şekilde kapak kısmının bir kaç yerinden delinmiş çelik kap içerisine konularak istenilen sıcaklığa çıkarılmış olan fırına verilmiştir.

Bu sıcaklık değeri ve bu zaman zarfında yapılan ilk patlatma deneyi sonucunda tinkal'in ısı işlem neticesinde patlayarak genleştiği, pamuk yumağı benzeri bir hal aldığı bunun yanında kil tanelerinin sertleşerek belirgin hale geldiği görülmüştür.

Tüvenan tinkal'in bünyesindeki kristal suyunu büyük ölçüde kaybetmesi neticesinde patlayarak "dekripite" olarak tek kademede bir zenginleşmeye uğradığı gözlenmiştir.

Isıl işlem ile böyle bir ayrışmanın gerçekleşebileceğinin tespit edilmesi ardından en iyi patlatma koşullarını bulmak amacıyla farklı sıcaklık değerlerinde ve farklı sürelerde bir dizi patlatma deneyleri yapılarak en iyi patlatma koşullarını tespitine çalışılmıştır.

Deneylerde, farklı patlatma sıcaklığı ve farklı patlatma sürelerine göre patlatılan tinkal numunesinde meydana gelen ağırlık kayıpları tespit edilmiştir.

5.2.1.2. 450 °C sıcaklıkta yapılan patlatma deneyleri

Tüvenan tinkal cevherinin 450 °C sıcaklıkta, farklı sürelerde yapılan ısıl işlemler neticesindeki davranışını görmek ve bu sıcaklık değerinde farklı sürelerin kristal suyu kaybına etkisini tespit etmek amacıyla; 450 °C sıcaklık sabit tutularak 20, 25, 30, 35, 40, 45 ve 50 dakikalık dekripitasyon süreleri için ayrı ayrı deneyler tekrarlanmış ve numunelerin ağırlık kayıpları tespit edilmiştir.

İlk olarak 450 °C'de 20 dakika süre zarfında yapılan patlatma neticesinde patlatmanın tam olarak gerçekleşemediği, Malzemede bir miktar genleşme olmasına ve hafif patlamış kısımlar gözlenmesine rağmen tam olarak bir kabarma ve ayrışmadan söz edilemeyeceği görülmüştür. (Bkz. Şekil 5.1.)

Yapılan tartım neticesinde numune ağırlığının 400 g' dan 321,8 g' a düştüğü ve 78,2 gramlık yani %19,55'lik bir ağırlık kaybının meydana geldiği anlaşılmıştır.



Şekil 5.1. 450 °C / 20 Dk. Deney Şartlarında Patlatılan Tinkal

450 °C, 25 dakika şartlarında gerçekleştirilen patlatma deneyinde 20 dakikalık patlatmadan çok da farklı bir sonuç elde edilememiştir. Kabin kenar kısımlarında ve bazı tanelerde az oranda patlama gözlene de yine tam bir kabarma ve ayrılma gerçekleşmemiştir.

25 dakikalık patlatma sonucu ağırlık kaybı bir miktar artarak 85.2 gram olarak gerçekleşmiştir, bu da %21,3'lük bir kaybı ifade eder. Şekil 5.2.'de 25 dk sonunda elde edilen ürün görülmektedir.



Şekil 5.2. 450 °C - 25 Dk. Deney Şartlarında Patlatılan Tinkal

450 °C 30 dakika şartlarında yapılan deney neticesinde 20 ve 25 dakikalara göre patlama belirtileri biraz daha fazlalaşmış bazı tanelerde kabarma belirginleşmeye başlamıştır, buna rağmen kabarma ve ayrışmanın halen yeterli seviyede olmadığı ve tinkal ile kilin birbirinden ayrılacak duruma gelmediği görülmüştür. (Bkz. Şekil 5.3.)

Yapılan tartım neticesinde deney sonunda ağırlık kaybının 94,3 gram olduğu bununda %23,57'lik bir ağırlık azalmasına tekabül ettiği belirlenmiştir.



Şekil 5.3. 450 °C - 30 Dk. Deney Şartlarında Patlatılan Tinkal

450 °C 35 dakika şartlarında gerçekleştirilen patlatma işleminde ağırlık kaybının 102.1 grama yani % 25,52'lik bir orana yükseldiği tespit edilmiştir.

35 dakikalık dekriptasyon işlemi neticesinde daha önceki neticelerden farklı olarak kabarma ve ayrışma biraz daha belirginleşmeye ve bazı taneciklerde genişleme daha net görülmeye başlanmıştır, bunun yanında hala patlamamış ve ayrışmamış kısımlarda oldukça fazladır ve yine net bir ayrılmadan bahsetmek güçtür. (Bkz. Şekil 5.4.)



Şekil 5.4. 450 °C - 35 Dk. Deney Şartlarında Patlatılan Tinkal

450 °C 40 dakika şartlarında gerçekleştirilen patlatma neticesinde, patlatma sonrası tartılan numune ağırlığının 290,5 grama düştüğü görülmüştür. Bu 109.1 gramlık bir ağırlık azalmasına yani %27.3 lik bir kayba denk gelmektedir.

40 dakikalık dekriptasyon süresi neticesinde elde edilen ürün daha öncekilere göre oldukça kabarmış ve genişmiş, ayrılan kil taneleri belirginleşmiş, hacimde belirgin bir artış gözlenmiştir. Buna rağmen yinede patlamadan kalmış ve tam olarak ayrılmamış tanecikleri görmek mümkündür. (Bkz. Şekil 5.5.)



Şekil 5.5. 450 °C - 40 Dk. Deney Şartlarında Patlatılan Tinkal

450 °C 45 dakika şartlarında yapılan dekrupitasyon neticesinde ağırlık kaybı 110.2 gram olarak gerçekleşmiş ve 40 dakikalık patlatma deneyine göre fazla bir ağırlık kaybı olmamıştır.

Fazla bir ağırlık kaybı olmamakla birlikte 45 dakika süreyle yapılan patlatma sonucunda hacimdeki artış daha belirgin bir hal almış ve pamuk yumağı bezleri yapı netleşmiş. Sertleşip kararmaya başlayan kil tanecikleri daha da ayırt edilir bir biçim almıştır ve pamuk yumağına benzer yapının içine gömülmeye başlamıştır.

Şekil 5.6'da 45 dakikalık patlatma sonrası oluşan ürün görülmektedir.



Şekil 5.6. 450 °C - 45 Dk. Deney Şartlarında Patlatılan Tinkal

Son olarak 450 °C sıcaklık değeri için 50 dakika patlatma süresi denenmiş ve bu süre neticesinde elde edilen üründe kabarmanın daha da iyi bir düzeyde gerçekleştiği görülmüştür.

Tinkal patlamış mısır benzeri bir yapıda gevrek ve gevşek bir biçimde kabarmış, kil ise taneler halinde iyice belirginleşip sertleşerek boraks kitlesinden kolayca ayrılabilir hale gelmiştir. (Bkz. Şekil 5.7.)

50 dakika süre ile yapılan patlatma neticesinde elde edilen ürünün ağırlığı ilk ağırlığına göre 112,3 g azalarak 287.7 g olmuştur, bu da %28'lik bir ağırlık kaybına denk gelmektedir.

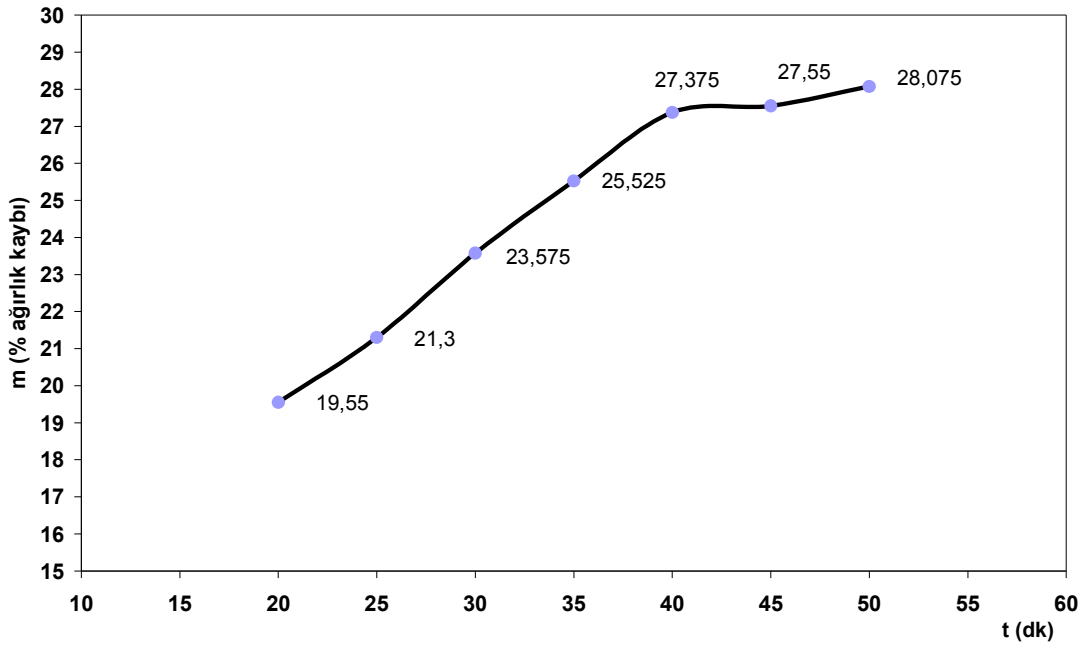


Şekil 5.7. 450 °C - 50 Dk. Deney Şartlarında Patlatılan Tinkal

40 ve 45 dakikalık patlatma şartlarında elde edilen ağırlık kayıpları 50 dakikada da fazla bir değişime uğramamış ve yatay bir konum almaya başlamıştır, bu da bize belli bir süre sonra yanma olayının meydana geleceğini göstermektedir. Yeterli ayrışmanın sağlandığı göz önünde bulundurularak optimum şartlara göre sürenin fazla uzaması ve ağırlık kaybının yatay bir seyir alması nedeniyle 450 °C sıcaklık değeri için süre daha fazla atılmayarak deneyler 50 dk da sonlandırılmıştır.

Çizelge 5.1.'de 450 °C'de yapılan patlatma deneyleri sonucu tespit edilen % ağırlık kayıpları görülebilmektedir.

Çizelgeden de görülebildiği gibi 450 °C'de yapılan patlatma deneylerinde 20 dakika'dan 40 dakika patlatma süresine kadar tinkal numunesinde lineere yakın bir ağırlık kaybı meydana gelmekte, 40 dk' dan sonra ise ağırlık kayıpları azalarak grafik yatay bir konum almaya başlamaktadır.



Şekil 5.8. 450 °C’de yapılan deneylerde elde edilen % ağırlık kayıpları

5.2.1.3. 500 °C’de yapılan patlatma deneyleri

450 °C’de yapılan deneyler ardından fırın sıcaklığı 50 °C artırılarak bu kez 10 - 35 dakika arasında değişen sürelerde 500 °C sıcaklıkta bir dizi patlatma deneyi yapılmıştır. Deneyler neticesinde numune bünyesindeki kristal suyu kaybına bağlı olarak ağırlık kayıpları belirlenmiştir.

500 °C’de tüvenan tinkal numunesine ilk olarak 10 dk’lık patlatma süresi uygulanmıştır. Fırın sıcaklığının 50 °C artırılmış olmasından dolayı patlatma işleminin daha çabuk gerçekleşebileceği varsayımından hareketle 450 °C de 20 dk’dan başlanan deney 500 °C de 10 dk’dan başlatılmıştır. 500 °C 10 dakika zaman zarfında yapılan deney sonucunda elde edilen numunede 76,8 g’lık bir ağırlık kaybı gözlenmiştir. Bu da %19,2’lik bir ağırlık azalmasına denk gelmektedir ki bu rakam 450 °C 20 dakikada yapılan deneyle hemen hemen aynıdır.

Yine 450 °C 20 dakika şartlarında yapılan deneyle hemen hemen benzer olarak 500 °C 10 dakika şartlarında yapılan deney neticesinde de tüvenan tinkal numunesinde tam olarak bir patlama ve ayrışma gerçekleşmediği, kil ve tinkalin birbirinden ayrılmadığı ve malzeme hacimde önemli bir artış olmadığı gözlenmiştir. (Bkz. Şekil 5.9.)



Şekil 5.9. 500 °C - 10 Dk. Deney Şartlarında Patlatılan Tinkal

500 °C 10 dk' dan sonra süre 5 dk arttırılarak bu kez numune 500 °C'lik fırında 15 dakika dekrpitasyon işlemine tabi tutulmuştur. Patlatma sonrası yapılan tartımda ağırlık kaybı %20,7 oranına tekabül edecek şekilde 82,8 g olarak gerçekleşmiştir. Bu ağırlık kaybı yine bir önceki 450 °C 25 dk şartlarında yapılan deney sonuçlarıyla paraleldir.

500 °C 15 dakika süreli deney neticesinde elde edilen ürünün çok iyi patlayıp kilden ayrıldığından ve iyi bir hacim artışı olduğundan söz etmek mümkün olmamaktadır ancak ağırlık kaybı hemen hemen aynı olmasına karşın 450 °C 25 dakikalık deney şartlarından daha iyi bir patlama meydana geldiği gözlemlenmiştir.

Şekil 5.10.'da 15 dakikalık patlatma sonrası ürün görülmektedir.



Şekil 5.10. 500 °C - 15 Dk. Deney Şartlarında Patlatılan Tinkal

500 °C 20 dakika deney şartlarında yapılan patlatma neticesinde ise bazı taneciklerde patlama, kabarma ve pamuk yumağı görüntüsü oluşmaya başladığı görülse de bu numunenin ayırma işlemi için yeterli düzeye ulaştığı anlamına gelmemektedir. Numune içinde hala patlamamış ve kilden ayrılmamış tinkal kitleleri mevcuttur. (Bkz. Şekil 5.11.)

Ağırlık kaybı ise bir önce ki deney şartlarına göre bir miktar daha artarak 91.5 g olarak gerçekleşmiştir.



Şekil 5.11. 500 °C - 20 Dk. Deney Şartlarında Patlatılan Tinkal

500 °C'de yapılan patlatma deneylerinde ani ve hızlı ağırlık kaybı 25 dakikalık patlatma süresinin uygulandığı deneyde gerçekleşmiştir. 500 °C 25 dakika şartlarında

yapılan dekripitasyon işlemi sonrası ağırlık kaybı bir önce ki 20 dakikalık patlatma deneyine göre ani bir artış göstermiş ve 109.8 g olarak gerçekleşmiştir bu da %27,45 lik bir ağırlık kaybını ifade etmektedir.

Ağırlık kaybına paralel olarak patlatma sonrası elde edilen dekripite olmuş ürünün bir önce ki deney ürününden farkı olarak hacminde belirgin bir artış gözlenmekte, pamuk yumağı benzeri yapının belirginleşip kil taneciklerinin kolay ayır edilebilir hale gelmeye başladığı görülmektedir. (Bkz. Şekil 5.12.)



Şekil 5.12. 500 °C - 25 Dk. Deney Şartlarında Patlatılan Tinkal

500 °C 25 dakika şartlarına iyi bir patlatma neticesi elde edilmesinin ardından süre 5 dakika daha arttırılarak bu kez numune 500 °C'de 30 dakika süreyle fırında tutulmuştur.

30 dakika ısıl işleme maruz bırakılan tüvenan tinkal'in patlatma sonrasında yapılan tartımda ağırlık kaybının bir önceki (500 °C / 25 dk.) şartlara göre hemen hemen hiç değişmediği ve aynı kaldığı görülmüştür.

25 dakikalık işlemde farklı olarak 500 °C 30 dakika şartlarında; kil tanelerinin patlayıp gevrek bir yapı alan boraks kitlesinin içinde biraz daha belirgin hale geldikleri ve bir miktar daha sertleştikleri tespit edilmiştir. 25 dakikalık patlatma sonucunda elde edilen netice Şekil 5.13.'de görülmektedir.



Şekil 5.13. 500 °C - 30 Dk. Deney Şartlarında Patlatılan Tinkal

500 °C'lik sıcaklıkta yapılan ısıl işlem deneylerinde son olarak 35 dakikalık patlatma süresi için deney gerçekleştirilmiştir. 35 dakika süre ile patlatma işlemine tabi tutulan tüvenan tinkal'in, yapılan tartım ile belirlenen ağırlık kaybının bir önceki patlatma deneyinde elde edilen ürünün ağırlık kaybından yaklaşık 5 g daha az olduğu tespit edilmiştir. Süre 5 dakika arttırılmış olmasına rağmen ağırlık kaybındaki bu azalma; numunenin kristal suyunu tamamen kaybettiğini ve yanmaya başladığını, bunun da numunede bir miktar ağırlık artışına neden olduğunu düşündürmektedir.

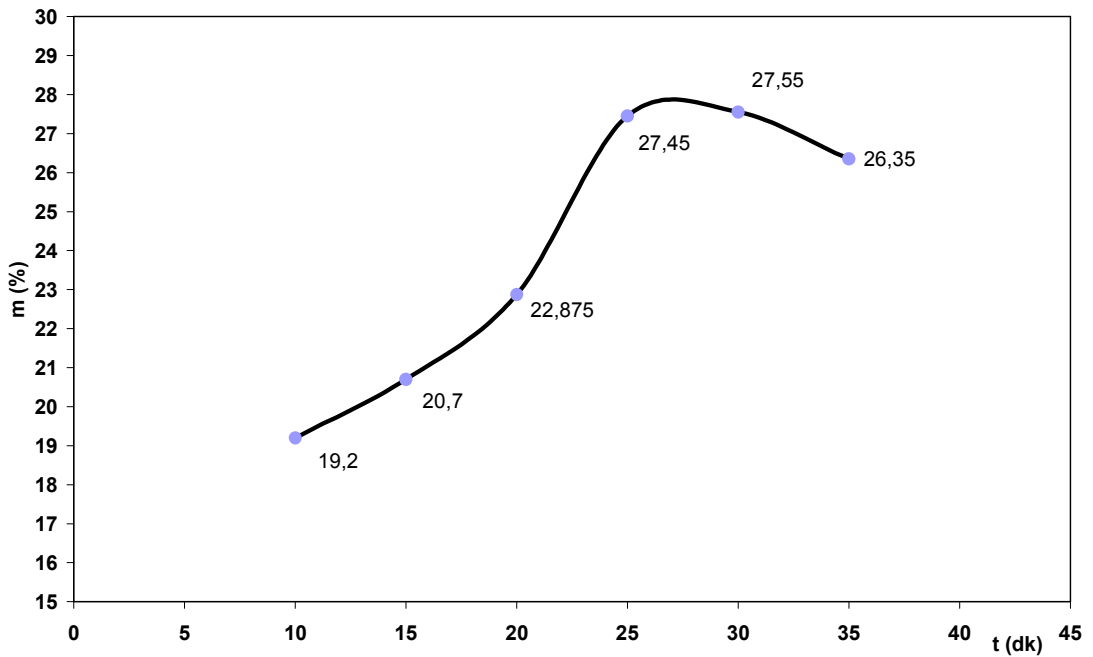
Daha önce yapılan 500 °C / 30 dakika ile 500 °C / 25 dakika deneyleri sonucu elde edilen ürünlerdeki ağırlık kayıplarının hemen hemen aynı olması ve ağırlık kaybının yatay bir seyir alması; bize numunenin kristal suyunu 25-30 dk aralığında büyük ölçüde kaybettiğini göstermektedir. Son deneyde sürenin 5 dakika daha arttırılması fakat ağırlık kaybının artacağı yerde bir miktar azalması gözle görülmemesine rağmen numunede yanmanın başladığını ve bozulmanın olduğunu işaret etmektedir.

Bu sebeple 35 dakikanın üzerine çıkmanın anlamsız olduğu ve daha uzun sürelerde yanmanın belirginleşeceği anlaşıldığından 500 °C'de yapılan deneyler yeterli görülmüş ve bu sıcaklık için başka deney yapılmamıştır.



Şekil 5.14. 500 °C - 35 Dk. Deney Şartlarında Patlatılan Tinkal

Şekil 5.15.'de de görülebileceği gibi 500 °C sıcaklıkta 10 ile 35 dakika dekrepitasyon süreleri için gerçekleştirilen deneylerde 25 dakikalık patlatma süresine kadar numunenin kristal suyu kaybına bağlı ağırlık azalması lineere yakın bir artış göstermekte, 25- 30 dakika aralığında ise hemen hemen yatay bir hal almaktadır. 30 dakikadan sonraki sürelerde ağırlık azalması durmakta ve grafik ağırlık artışı yönünde dönmektedir.



Şekil 5.15. 500 °C'de yapılan deneylerde elde edilen % ağırlık kayıpları

5.2.1.4. 550 °C’de yapılan patlatma deneyleri

450 °C ve 500 °C de farklı patlatma sürelerinde yapılan çalışmalar neticesinde bazı patlatma sürelerinde iyi sonuçlar alınmıştır ancak bu iyi neticeler daha çok uzun patlatma sürelerinde elde edilmiştir. Daha iyi patlatma neticelerini, daha kısa süre ısı işlem uygulayarak elde edebilmek için sıcaklık 50 °C daha arttırılarak 550 C’de 10 ile 30 dakika arasında değişen sürelerde tüvenan tinkal numunesine patlatma deneyleri uygulanmıştır.

İlk olarak sıcaklığı 550 °C’ye çıkarılan fırına 400 gram tüvenan tinkal numunesi çelik kap içine konularak yerleştirilmiş ve numune fırında 10 dakikalık bir patlatma işlemine tabi tutulmuştur.

550 °C 10 dakika deney şartlarında dekriptasyon işlemi uygulanan numuneden elde edilen ürün patlatma sonrası tartılmış ve ağırlık kaybı 89 gram yani %22,25’ lik bir ağırlık kaybına tekabül eden bir oranda gerçekleşmiştir. Bu ağırlık kaybı 500 °C 20 dakika deney şartlarında elde edilen üründeki ağırlık kaybıyla hemen hemen aynıdır.

Patlatılmış numunenin durumuna baktığımızda ise yine 500 °C 20 dakika deney şartlarında patlatılan numuneye benzer bir sonuç elde edilmiştir. Yapılan patlatma neticesinde bazı taneciklerde patlama, kabarma ve pamuk yumağı görüntüsü oluşmaya başladığı görülse de numune, ayırma işlemi için yeterli düzeye ulaşmamıştır. Numune içinde patlamamış ve kilden ayrılmamış tinkal kitlelerinin mevcudiyeti görülmüştür. (Bkz. Şekil 5.16.)



Şekil 5.16. 550 °C - 10 Dk. Deney Şartlarında Patlatılan Tincal

550 °C 10 dakika'nın patlatma için yeterli olmadığı görülmüş, süre arttırılarak patlatma çalışmalarına devam edilmiştir.

550 °C 15 dakika deney şartlarıyla patlatılan tincal numunesi fırından çıkarılarak tartılmış, tartım neticesinde numunede % 25,6'ya tekabül eden 102,4 gramlık bir ağırlık kaybı tespit edilmiştir.

Patlatma ürünü incelendiğinde bir önceki patlatmaya göre oldukça iyi bir patlatma ürünü görülmektedir, numunenin hacmi belirgin şekilde artmış, numune patlamış mısır benzeri bir yapı almıştır. 450 °C ve 500 °C sıcaklıklarda daha uzun sürelerde elde edilen benzer ürün bu sefer diğerlerine göre oldukça kısa bir sürede elde edilmiştir. (Bkz. Şekil 5.17.). Bunun yanında henüz patlatılmış numunenin hacim artışı istenilen boyutlarda gerçekleşmemiştir ve numune içerisindeki kil kütleleri yeterli belirginlik ve sertlikte boraks kitlesinden ayrılmamıştır.



Şekil 5.17. 550 °C - 15 Dk. Deney Şartlarında Patlatılan Tinkal

550 °C 15 dakika patlatma çalışmaları neticesinde elde edilen ürünün ağırlık kaybı ve dekrpitasyon durumu yeterli görülmemiş ve süre 5 dk arttırılarak deneylere devam edilmiştir.

550 °C'de 20 dakika patlatma işlemine tabi tutulan tüvenan tinkal numunesi fırından çıkartılarak tartılmış, numunede 115,9 gram yani yaklaşık % 29 oranında bir ağırlık azalmasının olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanın da numunedeki pamuk yumağı benzeri yapı oldukça büyük bir hacme ulaşmış, boraks kitlesi kil taneciklerinden belirgin denebilecek şekilde ayrılmaya başlamıştır. (Bkz. Şekil 5.18.)

550 °C 20 dakika deney şartlarında elde edilen patlatma ürünü 115,9 gramlık ağırlık kaybıyla 450 °C ve 500 °C de daha uzun sürelerde elde edilen en iyi patlamış ürünlerin ağırlık kaybından daha fazla ağırlık kaybına uğramıştır. Bunun yanında pamuk yumağı yapısı kabarma hacmi ve killerin ayrılma durumu da göz önünde bulundurulduğunda yine 450 °C ve 500 °C'de alınan en iyi sonuçlardan daha iyi bir sonuç ve daha iyi bir ürün elde edildiği söylenebilir.



Şekil 5.18. 550 °C - 20 Dk. Deney Şartlarında Patlatılan Tinkal

Ağırlık kaybının daha fazla devam edip etmeyeceğini ve daha iyi bir patlatmanın gerçekleşip gerçekleşmeyeceğini görmek için süre 5 dakika artırılarak bu kez tüvenan tinkal numunesi 550 °C'de 25 dakika dekrpitasyon işlemine tabi tutulmuştur.

İşlem sonunda fırından çıkartılan dekrpitemiş ürün tartılmış ve ağırlık kaybının yüksek bir oranda artarak 133.4 gr yani %33.35'ler seviyesine çıktığı tespit edilmiştir. Elde edilen dekrpitemiş tinkal numunesinin hacmi diğer tüm patlatma deneylerinde elde edilen ürünlere oranla oldukça artmıştır.

Kristal suyunun uzaklaşmasıyla dekrpitemiş boraks kitlesi pamuk yumağı tarzındaki bir yapıya dönüşmüş, oldukça kabarmış ve hacmen artmıştır. Bu kabarmış yapı içindeki kil tanelerinin ise iyice sertleştiği belirgin bir hal aldığı ve belli yerlerde toplandığı gözlemlenmiştir. (Bkz. Şekil 5.19.)

550 °C'de 25 dakika süreyle yapılan dekrpitasyon işleminin diğer tüm işlemlerden daha iyi sonuç verdiği tespit edilmiştir.



Şekil 5.19. 550 °C - 25 Dk. Deney Şartlarında Patlatılan Tinkal

Ağırlık azalması ve zenginleşmenin daha da devam edip etmeyeceğini görmek için süre 5 dakika daha arttırılarak 550 °C'de 30 dakikalık patlatma işlemi hazırlanan numuneye uygulanmıştır.

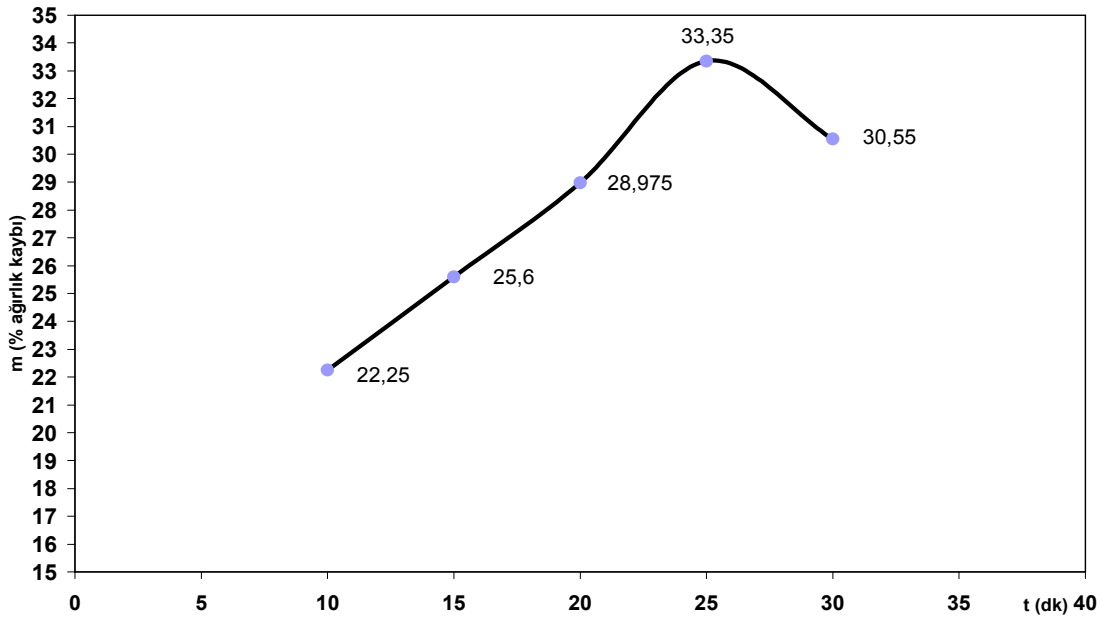
Patlatma işlemi neticesinde elde edilen ürün tartılmış ve ağırlık kaybının 122.2 gram yani %30.55 olarak gerçekleştiği tespit edilmiştir. Bu değerler patlatma süresinin uzatılmasına rağmen üründe ağırlık azalmasının yerine ağırlık artışının meydana geldiği göstermektedir. Buradan hareketle patlatma ürününün kristal suyunu tamamen kaybederek yanmaya başladığı bununda ağırlığı bir miktar attırdığı sonucu çıkarılmıştır.

30 dakikalık dekriptasyon süresi sonunda elde edilen üründe 25 dakika sonunda elde edilen ürüne benzer olarak iyi bir hacim artışı ve patlamış mısır benzeri bir yapı görülse de ürün yüzeyinde hafif sararma ve yanma belirtileri mevcuttur. Yanma olayını ürün fırından çıkartılırken hissedilen yanık kokusu da teyit etmektedir. (Bkz. Şekil 5.20.)



Şekil 5.20. 550 °C - 30 Dk. Deney Şartlarında Patlatılan Tinkal

Şekil 5.21.'de de görüldüğü gibi 550 °C de yapılan deneler neticesinde 10 dakikalık patlatma süresinden 25 dakikalık patlatma süresine kadar ağırlık kaybı ve dolayısıyla zenginleşme lineer bir biçimde artmakta, 550 °C - 25 dakika şartlarında % ağırlık kaybı değeri maksimum seviyeye ulaşmaktadır. 25 dakikadan sonra ağırlık azalması durmakta ve 30 dakika patlatma süresi uygulanan deneyde bir miktar ağırlık artışı meydana gelmektedir. Bu ağırlık artışının kristal suyunu tamamen kaybeden numunenin yanmaya başlamasının sonucu olarak görülebilir.



Şekil 5.21. 550 °C'de yapılan deneylerde elde edilen % ağırlık kayıpları

5.2.1.5. 600 °C'de yapılan patlatma deneyleri

550 °C sıcaklıkta yapılan deneyler neticesinde 20 ve 25 °C'lik patlatma sıcaklıklarında çok iyi neticeler alınmıştır. Bu neticeleri daha kısa sürelerde alınıp alınamayacağını görmek için fırın sıcaklığı 50 °C daha arttırılmış ve 600 °C'lik fırın sıcaklığında 5- 20 dakika arasında değişen sürelerde patlatma deneyleri yapılmıştır.

600 °C fırın sıcaklığında ilk olarak numune 5 dakika süre ile patlatma işlemine tabi tutulmuştur. Patlatma sonrası tartımı yapılan numunede 78 gramlık ağırlık kaybı meydana gelmiştir. Bu 450 °C 20 dakika şartlarında elde edilen ağırlık kaybına eşittir.

5 dakikalık ısı işlem neticesinde elde edilen üründe yeterli bir hacim artışı, patlama ve ayrışma tespit edilememiştir. Tinkal ve kil taneleri birbirinde ayırlanamamaktadır. (Bkz. Şekil 5.22.)



Şekil 5.22. 600 °C - 5 Dk. Deney Şartlarında Patlatılan Tinkal

600 °C fırın sıcaklığında süre 5 dakika daha arttırılarak bu kez 10 dakikalık bir patlatma işlemi gerçekleştirilmiştir. Fırından çıkartılıp tartılan dekripite olmuş üründe oluşan ağırlık kaybı 105.4 gramdır. Bu ağırlık kaybı, 5 dakikalık işlem neticesinde elde edilen ağırlık kaybından oldukça fazladır. Numunedeki ağırlık azalması 10 dakikalık bekleme süresi neticesinde %26.35 seviyesine gelmiştir. Bu oran, 500 °C 25 dakika ve 550 °C 15 dakika deney şartlarındaki ağırlık kayıplarıyla hemen hemen aynıdır.

10 dakikalık dekrpitasyon işlemi sonucunda patlatma ürününde pamuk yumağı benzeri yapının oluşmaya başladığı ve hacmin arttığı gözlenmiştir. Boraks kitlesi kil tanelerinden kabarak ayrılmaya başlamıştır. Kil tanecikleri belirginleşip ayrılabilir vaziyete gelmesine karşın boraks kitlesindeki kabarma ve hacim artışı halen yeterli düzeyde değildir. (Bkz. Şekil 5.23.)



Şekil 5.23. 600 °C - 10 Dk. Deney Şartlarında Patlatılan Tinkal

600 °C fırın sıcaklığında süre 5 dakika daha arttırılarak bu kez 15 dakikalık bir patlatma süresi için numune fırına verilmiştir.

Patlatma sonrası yapılan tartımda ağırlık kaybının devam ettiği ve 114.7 grama ulaştığı tespit edilmiştir bu %28,67'lik bir ağırlık azalmasına denk gelir ki bu da 550 °C 20 dakika deney şartlarında elde edilen ağırlık azalmasına eşittir.

600 °C 15 dakika deney şartlarındaki ağırlık kaybı 550 °C 20 dakika deney şartlarındakine eşit olsa da numunedeki hacim artışı ve kil taneciklerinin sertleşerek belirginleşmesi durumu 550 °C 20 dakika şartları kadar iyi değildir.

Ağırlık azalması devam etmiş olsa da 600 °C 10 dakika deneyinde elde edilen ürün ile 15 dakikada elde edilen ürün kabarma hacmi ve ayrışma durumu bakımından çokta farklı olmamıştır. (Bkz. Şekil 5.24.)



Şekil 5.24. 600 °C – 15 Dk. Deney Şartlarında Patlatılan Tinkal

600 °C fırın sıcaklığında yapılan deneylerde son olarak 20 dakika patlatma süresi denenmiştir. 600 °C de 20 dakika dekrpitasyon işlemine tabi tutulan tinkal numunesinde belirgin şekilde yanma ve kararmalar gözlenmiştir. Boraks kitlesinde ki kabarma ve kilden ayrılma iyi düzeyde gerçekleşse de, numunenin yüzey kısımlarında belirgin şekilde yanma ve kavrulma meydana gelmiştir. 20 dakikalık patlatma işleminden sonra, üründe meydana gelen yanma şekil 5.25.'de görülmektedir.

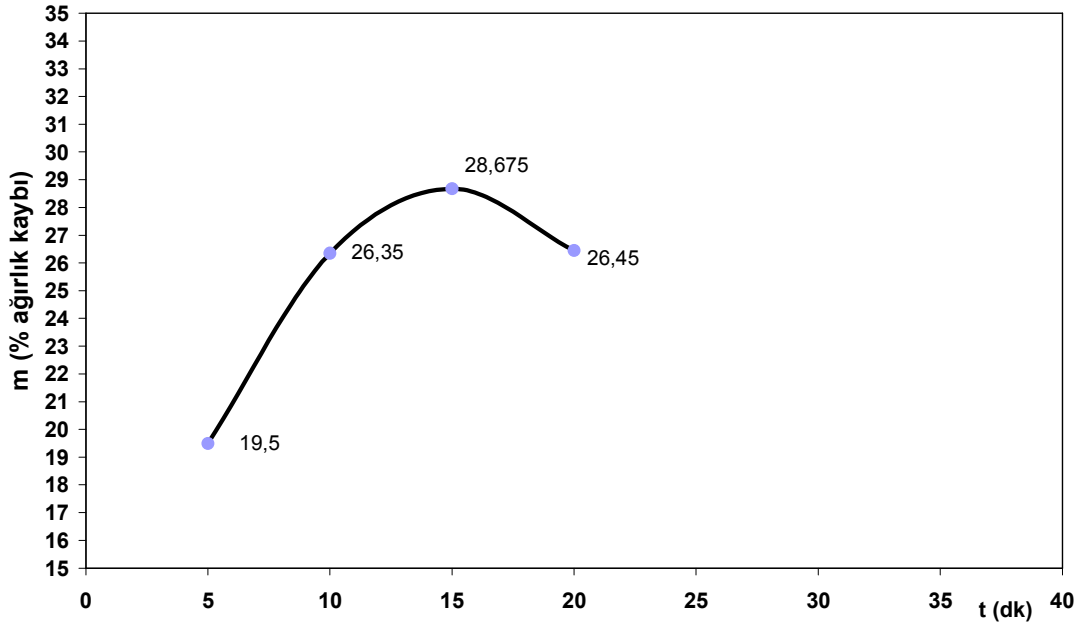
20 dakikalık patlatma ürünündeki ağırlık kaybı ise bir önceki işleme göre azalmış ve 10 dakika şartlarındaki kayıp seviyesinde 114.7 gram olarak gerçekleşmiştir. Bu olay numunenin kristal suyunu tamamen kaybetmesinin ardından yanması ve kavrulan ürünün ağırlığının bir miktar artması şeklinde yorumlanmıştır.



Şekil 5.25. 600 °C - 20 Dk. Deney Şartlarında Patlatılan Tinkal

20 dakikalık patlatma süresinde numunede kavrulma ve yanmanın meydana gelmesi nedeniyle, 600 °C sıcaklıktaki patlatma deneylerinde daha fazla süre artışına gerek görülmemiş ve deneyler 20 dakikalık patlatma süresinde sonlandırılmıştır.

600 °C'de yapılan patlatmalar neticesinde 5 ile 15 dakika aralığında ağırlık kaybında hızlı bir artış görülmüştür. 20 dakikalık deney sonucunda numunede yanmanın meydana gelmesi nedeniyle 15 dakikanın üzerinde ki patlatma sürelerinde yanmanın olacağı anlaşılmış ve deneyler 20 dakika'da sonlandırılmıştır.



Şekil 5.26. 600 °C'de yapılan deneylerde elde edilen % ağırlık kayıpları

450- 600 °C sıcaklık aralığında ve 5 -50 dakika arasında değişen patlatma sürelerinde yapılan dekripiasyon çalışmaları daha fazla sıcaklık artışına gerek görülmemesi ve istenilen patlatma neticelerinin elde edilmesi nedeniyle 600 °C'de sonlandırılmıştır.

Patlatma deneyleri sonucu elde edilen ağırlık kayıpları çizelge 5.1.'de toplu olarak görülmektedir

Çizelge 5.1. Patlatma Deneyleri Sonucu Ağırlık Kayıpları

Patlatma Sıcaklığı °C	Patlatma Süresi (dk)	Patlatma Öncesi Numune Ağırlığı (g)	Patlatma Sonrası Numune Ağırlığı (g)	Ağırlık Kaybı (g)	Ağırlık Kaybı %
450 °C	20	400	321,8	78,2	19,55
	25		314,8	85,2	21,3
	30		305,7	94,3	23,575
	35		297,9	102,1	25,525
	40		290,5	109,5	27,375
	45		289,8	110,2	27,55
	50		287,7	112,3	28,075
500 °C	10	400	323,2	76,8	19,2
	15		317,2	82,8	20,7
	20		308,5	91,2	22,8
	25		290,2	109,8	27,45
	30		289,8	110,2	27,55
	35		294,6	105,4	26,35
550 °C	10	400	311	89	22,25
	15		287,2	102,4	25,6
	20		284,1	115,9	28,975
	25		266,6	133,4	33,35
	30		277,8	122,2	30,55
600 °C	5	400	322	78	19,5
	10		294,6	105,4	26,35
	15		285,3	114,7	28,675
	20		294,2	105,8	26,45

5.2.2. Ufalama ve Eleme

Dekriptasyon işlemleri neticesinde bazı sıcaklık değerleri ve bazı patlatma sürelerinde boraks kitlesi ile kil taneleri arasında çok iyi bir ayrışma gözlenmiştir. Isıl işlem ile kristal suyunu kaybederek dekripite olan ürün bir miktar zenginleşse de patlatma işlemi tek başına bir zenginleşme sağlamamaktadır.

Patlatma işlemi ardından zenginleştirme işlemi tamamlamak, başka bir deyişle sertleşmiş kilin, gevrek ve gevşek yapıdaki boraks kitlesinden tamamen ayrılmasını temin etmek amacı ile dekriptasyon işlemleri neticesinde elde edilen ürünler ufalama ve eleme işlemlerine tabi tutulmuşlardır.

Isıl işlem neticesinde bünyesindeki kristal suyunu kaybeden tinal ve kil tanecikleri birbirlerinden belirgin şekilde ayrılmaktadır. Bu ayrışma sonrasında elde edilen ürün bünyesindeki boraks kitlesinin oldukça gevrek ve bir gevşek yapıda olduğu ve oldukça kırılabilir bir hal aldığı görülmüştür. Bunun yanında ürün bünyesinde taşlaşmak suretiyle boraks kitlesinin içinde gömülü bulunan ve belirginleşen kil tanelerini mevcuttur. Buradan hareketle gevrek ve gevşek yapıdaki boraks kitlesini, hafif bir güç uygulayarak toz halinde dağıtmak ve bu sayede sertleşmiş kil taneciklerini boraks kitlesi içinden serbestleştirmek suretiyle ayırmanın mümkün olabileceği görülmüştür.

Zenginleştirme işlemi için laboratuvar imkânları dâhilinde ilk önce ufalama ardından eleme ile sınıflandırma işlemleri yapılmıştır. Ufalama işlemi için bir merdane, eleme işlemi için ise laboratuvar tipi elek kullanılmıştır.

Patlatma işlemleri neticesinde her sıcaklık değeri için en iyi sonuçların elde edildiği ürünler bir merdane yardımıyla hafif bir güç uygulayarak ufalanıp dağıtılmıştır. Bu ufalama işlemi neticesinde kabarmış pamuk yumağı benzeri yapıdaki gevrek ve gevşek boraks kitlesi, sertleşmiş kil tanelerinden kolayca serbestleşerek toz haline gelmiştir. Birbirlerinden serbestleşerek ayrılmaya uygun hale gelen ürün 16 mesh (1.18mm) boyutlu elekten geçirilmiştir.

Eleme işlemi sonucunda elek üstünde +16 mesh boyutunda kil ve bir miktar kaçak tinal, elek altında ise -16 mesh boyutunda zenginleştirilmiş boraks kitesi ile bir miktar kaçak kil kalmıştır.

Aşağıdaki fotoğraflarda ufalama ve eleme işlemi sonucunda birbirlerinden ayrılmak suretiyle zenginleştirilmiş konsantre ürünü ve katı ve sert halde ki, içerisinde bir miktar kaçak boraks gözlenen artık görülmektedir.



Şekil 5.27. Ufalama-Eleme İşlemi Sonrası Elde Edilen Konsantre



Şekil 5.28. Ufalama-Eleme İşlemi sonrası Elde Edilen Artık

5.3. Kimyasal Analizler

Dekripitasyon işlemleri sonrası her sıcaklık değeri için elde edilen en iyi sonuçlar zenginleştirmenin tamamlanabilmesi için ufalama ve eleme işlemlerinden geçirilmiş ve zenginleştirilen ürünler konsantre ve artık olarak ayrılmıştır.

Farklı sıcaklık değerleri için elde edilen en iyi patlatma ürünlerinin kimyasal analizleri Eti holding Arge Daire başkanlığı laboratuvarlarında yapılmıştır.

Kimyasal analizler neticesinde konsantre ve artık olarak ayrılıp zenginleştirilmesi gerçekleştirilen ürünlerin B_2O_3 içerikleri tespit edilmiş, böylece farklı sıcaklık değerleri için elde edilen konsantrelerin B_2O_3 içerikleri belirlenmiştir.

450 °C / 50 dakika şartlarında patlatma işlemine tabi tutulan ürünün konsantre tenörü % 55.16 B_2O_3 , artık tenörü % 5.58 B_2O_3 'tür. 500 °C / 30 dakika şartlarında ise bu oranlar konsantrede % 52.85, artıktaki ise % 5.83 B_2O_3 olarak tespit edilmiştir. 550 °C / 25 dakika şartlarında ise konsantrenin tenörü % 55.78 artığına ise % 4.46 olarak tespit edilmiştir. 600 °C / 15 dakika şartlarında patlatılmış numunede ise konsantrenin tenörü %53.99 B_2O_3 artığın tenörü ise % 10.36 olarak gerçekleşmiştir.

Numunelerin tam kimyasal analiz sonuçları Çizelge 5.2.'de görülebilmektedir.

Yapılan kimyasal analizlerde patlatma deneyleri sonuçlarını teyit eder şekilde en iyi sonuç 550 °C / 25 dakika patlatma şartlarında elde edilen üründe görülmüştür. 550 °C / 25 dakika şartlarında patlatılan numunenin kimyasal analizi sonucu konsantre tenörü %56,78 artığın tenörü % 4.46 olarak tespit edilmiştir. Bu %92.7 oranında bir konsantrasyon verimini ifade etmektedir.

Çizelge 5.2. Kimyasal Analiz Sonuçları

Numune	Besleme (%B ₂ O ₃)	Ürün	% B ₂ O ₃	% Na ₂ O	% CaO	% MgO	% SiO ₂	% Diğer	KK (700 °C)
450 °C / 50 dk	21,7	Konsantre	55,16	25,46	0,96	0,41	0,36	0,76	16,89
		Artık	5,58	2,02	18,24	20,83	14,32	4,25	34,76
500 °C/ 30 dk	22,41	Konsantre	52,85	27,22	1,18	0,69	0,51	0,83	16,72
		Artık	5,83	1,95	18,99	20,72	13,17	3,54	35,80
550 °C/ 25dk	26,75	Konsantre	56,78	28,40	1,05	0,74	0,50	0,80	11,73
		Artık	4,46	1,64	19,04	21,05	14,31	3,9	35,60
600 °C/ 15dk	26,91	Konsantre	53,99	26,96	1,31	0,80	0,46	0,92	15,56
		Artık	10,36	3,09	16,95	18,52	12,56	4,25	34,27

5.4. TGA Analizleri

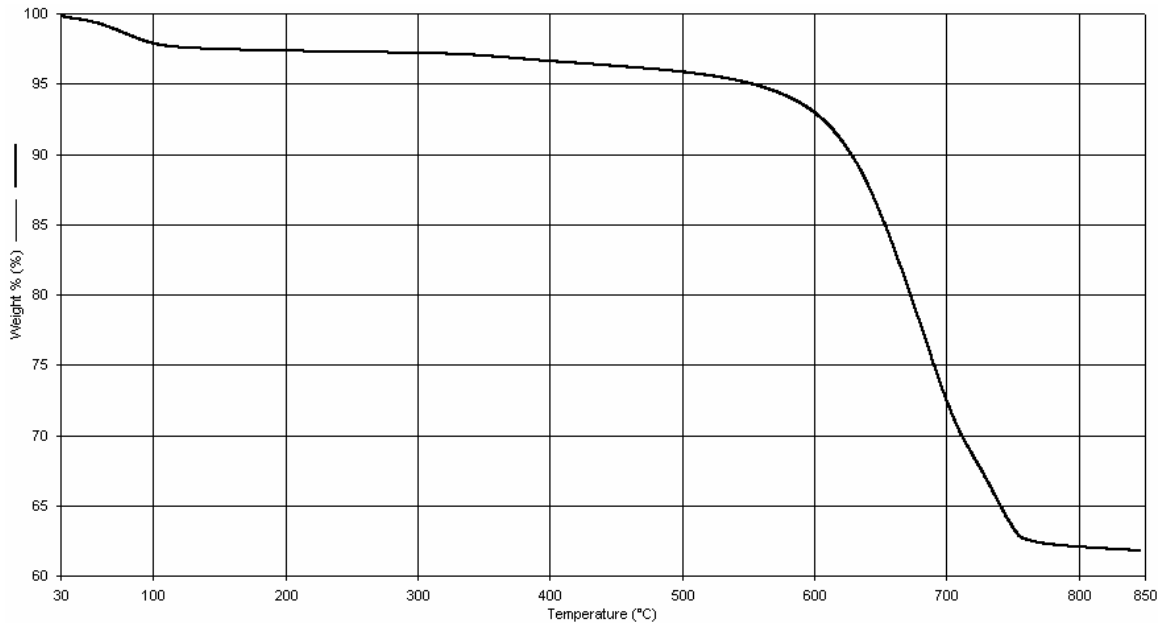
Deneylerde kullanılan tüvenan tinkalin bünyesinde bulunan kil ve tinkal tanelerinin dehidrasyon değerlerini belirlemek, tinkal'in ve kil'in ısı işlem karşısındaki davranışını anlamak, malzemelerin sıcaklık artışı karşısında kristal sularını büyük ölçüde kaybettiği noktaları tespit etmek ve deney sonuçlarıyla bir kıyaslamada bulunmak amacıyla tinkal ve kil numunelerine TGA (termo gravimetrik analiz) analizleri yapılmıştır.

Yapılması planlanan TGA analizleri için herhangi bir işleme tabi tutulmamış kil ve tinkal numuneleri kullanılmış, kil ve tinkal taneleri ayrı ayrı öğütülmüş ve -100 mikron boyutunun altına indirilerek analizde kullanılabilir hale getirilmiştir.

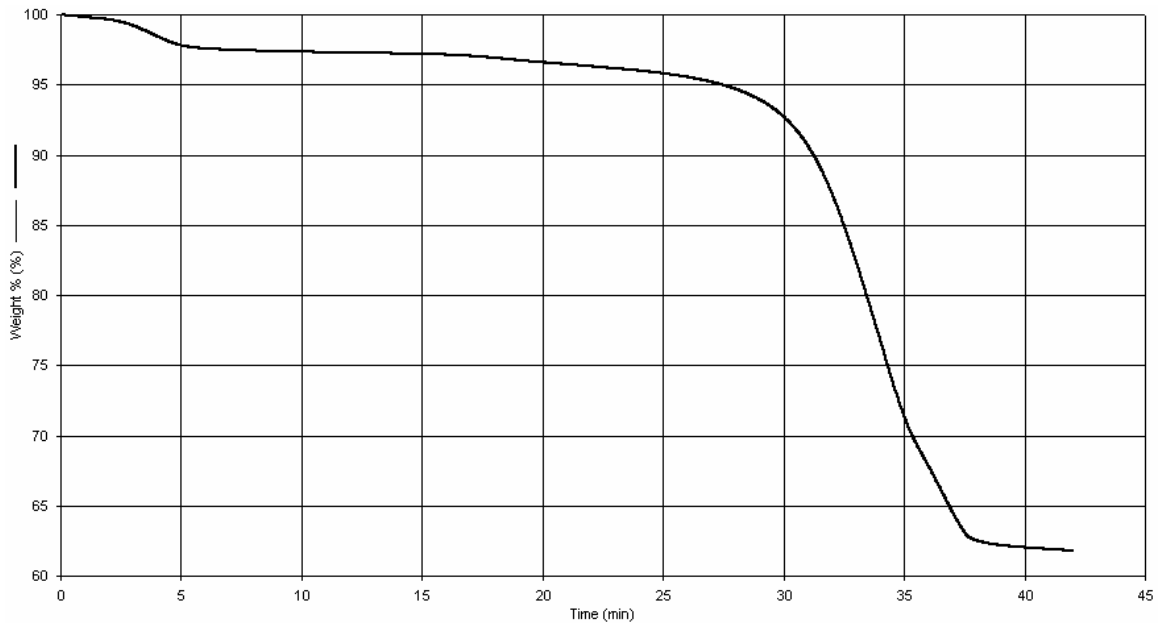
Hazırlanan numunelerin analizleri Ortadoğu Teknik Üniversitesi Merkezi laboratuvarında bulunan Termo gravimetrik analiz cihazında yapılmış, kil ve tinkal'in sıcaklık artışı karşısında gösterdiği davranış; ağırlık kaybı-zaman ve ağırlık kaybı-sıcaklık eğrileri elde edilerek tespit edilmiştir.

Yapılan analizlerde numuneler oda sıcaklığından 700 °C sıcaklığa 20 °C / dakika sıcaklık artış hızıyla çıkarılmış ve bu esnada numunelerde meydana gelen ağırlık kayıpları aletin eş zamanlı olarak çizdiği ağırlık kaybı-zaman ve ağırlık kaybı-sıcaklık grafiklerinde görülmüştür.

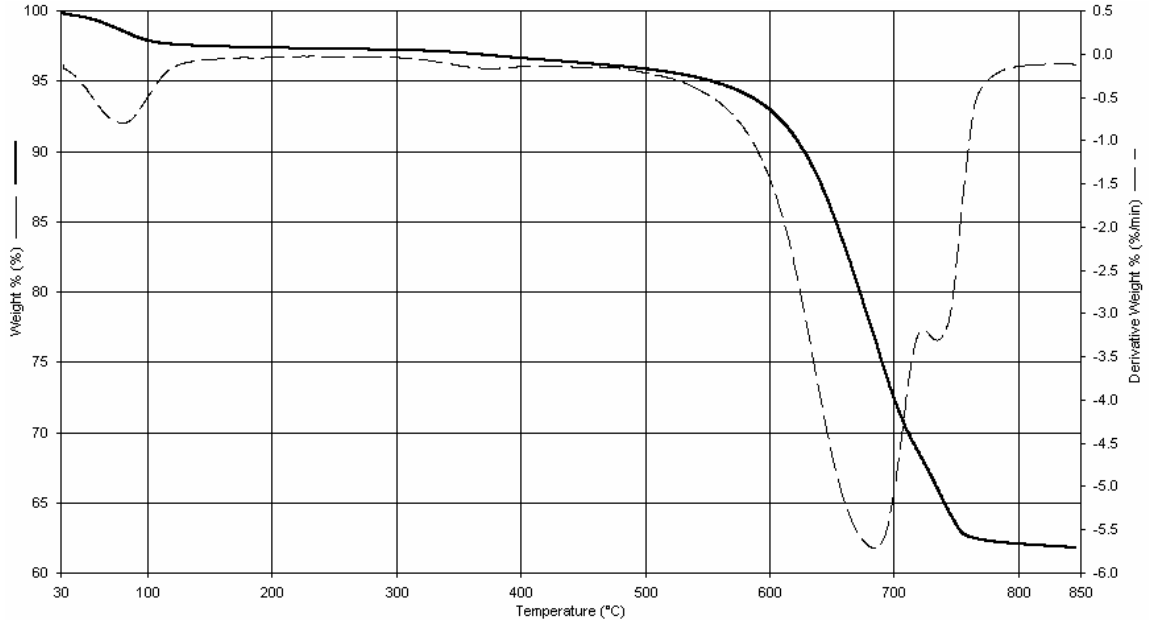
Kil numunesinin ağırlık kaybı-sıcaklık ve ağırlık kaybı-zaman değerlerini gösteren dehidrasyon eğrileri şekil 5.29. ve 5.30'da ayrıca hızlı ağırlık kayıplarının hangi sıcaklık değerleri civarında gerçekleştiğini görebileceğimiz diferansiyel ağırlık yüzdesi grafiği de şekil 5.31.'de görülmektedir.



Şekil 5.29. Kil Numunesinin % Ağırlık Kaybı - Sıcaklık Eğrisi



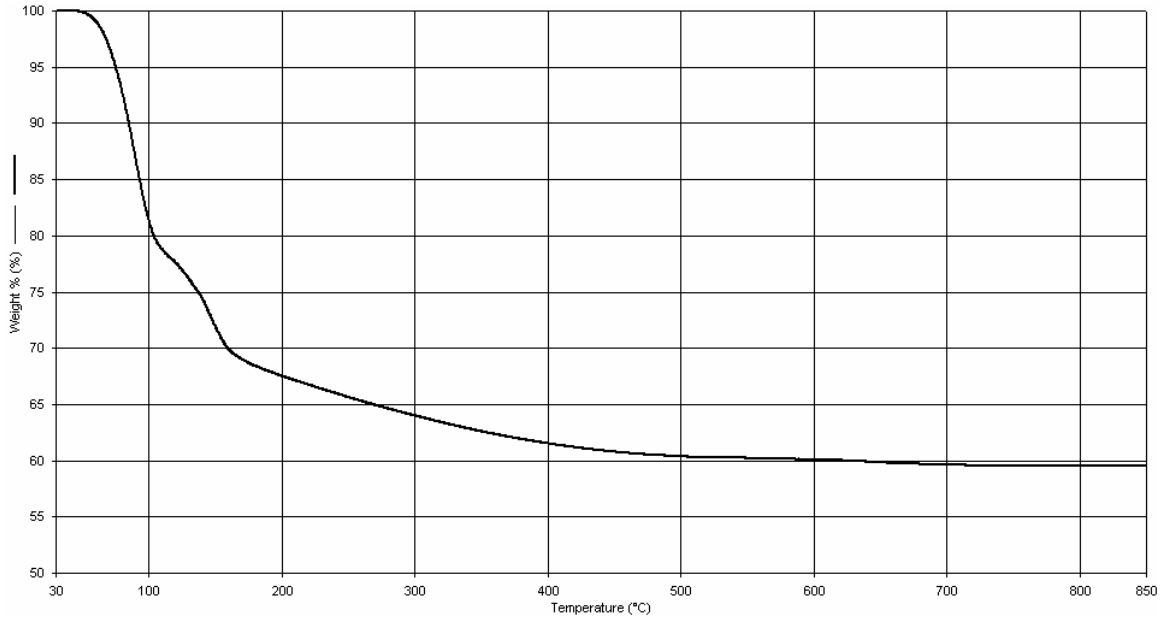
Şekil 5.30. Kil Numunesinin % Ağırlık Kaybı - Zaman Eğrisi



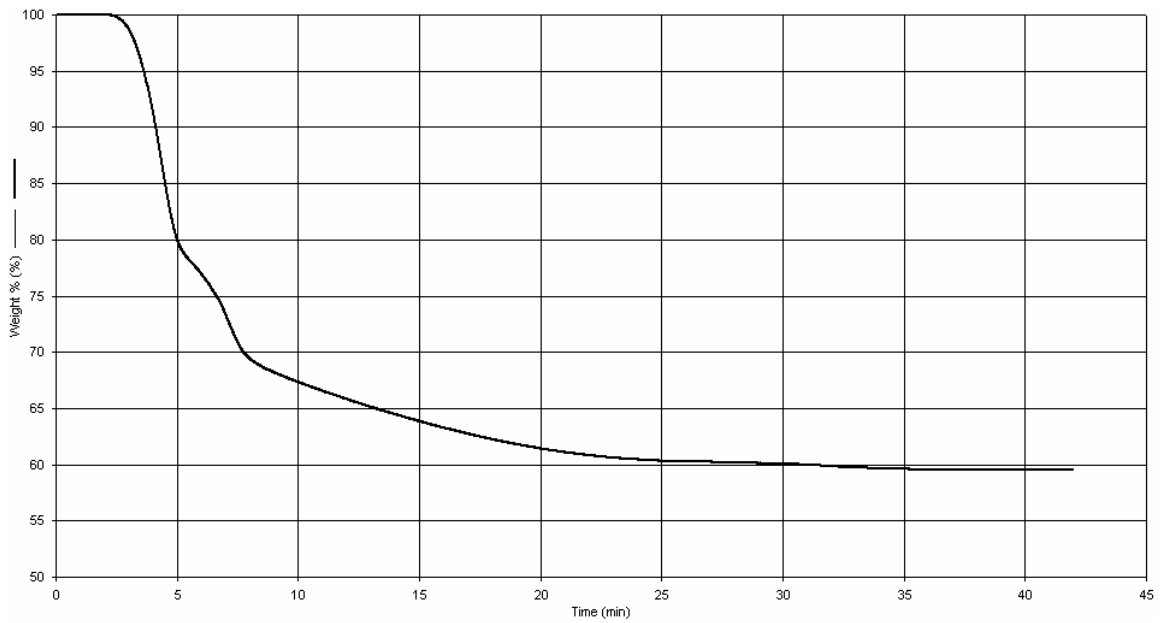
Şekil 5. 31. Kil Numunesinin Diferansiyel % Ağırlık Kaybı – Sıcaklık Eğrisi

Çizelgeler incelendiğinde görülebileceği gibi kil numunesinde 100 °C civarında 5. dakikada bir miktar ağırlık kaybı gözlenmiştir bu kayıp kilin yüzey suyunun yani neminin uzaklaşmasıyla meydana gelen ağırlık kaybıdır. Numunedeki esas ağırlık kaybı numune 550 °C sıcaklık civarına geldiğinde başlayan ve kil'in kristal suyunun uzaklaşması ile oluşan ağırlık kaybıdır.

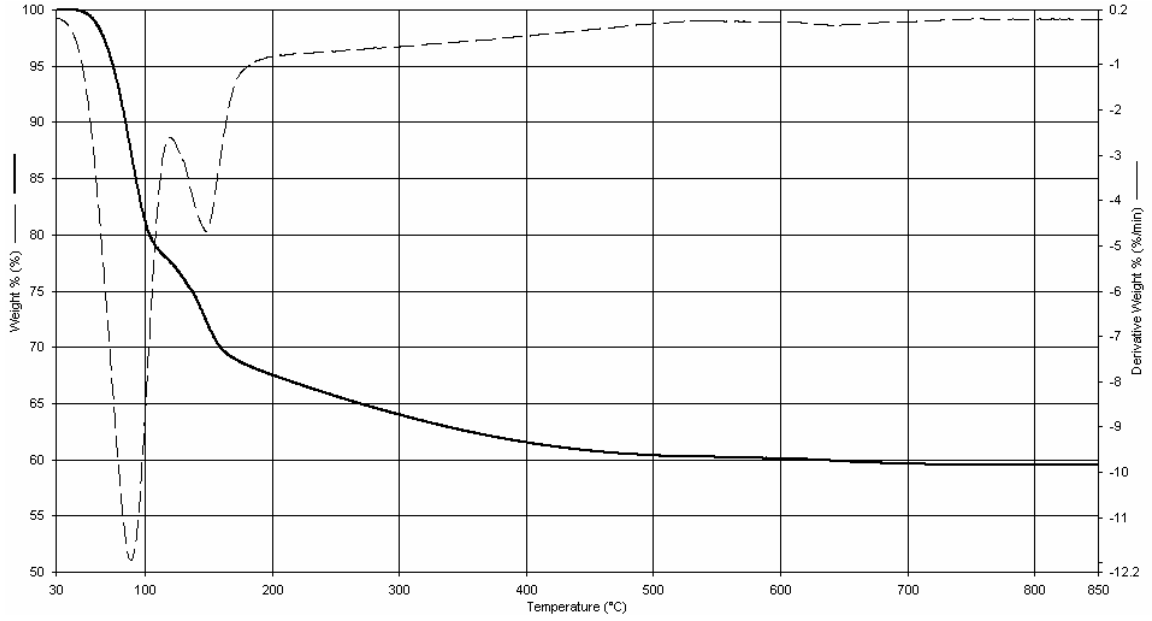
Ani ağırlık kaybı 550 °C den 700 °C' ye kadar hızla devam etmiş ve belli bir süre sonunda sabit kalmıştır. Kil'de ani ağırlık kaybının oluşmaya başladığı süre ise 25. dakika olarak tespit edilmiştir bu dakikadan sonra ağırlık kaybındaki ani düşüş 10 dakikadan fazla devam ederek daha sonra sabit kalmıştır.



Şekil 5.32. Tinkal Nununesinin % Ağırlık Kaybı-Sıcaklık Eğrisi



Şekil 5.33.. Tinkal Nununesinin % Ağırlık Kaybı - Zaman Eğrisi



Şekil 5.34. Tinkal Numunesinin Diferansiyel % Ağırlık Kaybı – Sıcaklık Eğrisi

Aynı şartlar altında tinkal numunesinin de termo gravimetrik analizi yapılmış, analiz sonucunda dehidrasyon eğrileri; ağırlık kaybı-zaman, ağırlık kaybı-sıcaklık ve diferansiyel ağırlık kaybı – sıcaklık olmak üzere üç ayrı şekilde çizilmiştir.

TGA analiz işlemleri neticesinde tinkal’ de ağırlık kaybının 100 °C civarında % 20’lere ulaştığı, bundan sonra 550 °C’ye kadar ağırlık kaybının devam ettiği ve 550 °C’de ağırlık kaybının %40 seviyelerine yaklaştığı görülmüştür. (Bkz. Şekil 5.33.) Bu noktadan sonra ağırlık kaybında çok küçük azalmalar olmuş ve ağırlık kaybının büyük ölçüde sabit kaldığı anlaşılmıştır.

Aynı şekilde ağırlık kaybının meydana geldiği süreler incelendiğinde şekil 5.34’de de görüldüğü gibi ilk 5 dakikada numune 100 °C civarına çıktığında, ağırlık kaybı %20 seviyelerine ulaşmış, 25 dakikada bu oran % 40’lara yaklaşmış ve bu dakikadan sonra ağırlık kaybı hemen hemen olmamıştır.

5.5. Deney ve Analiz Sonuçları

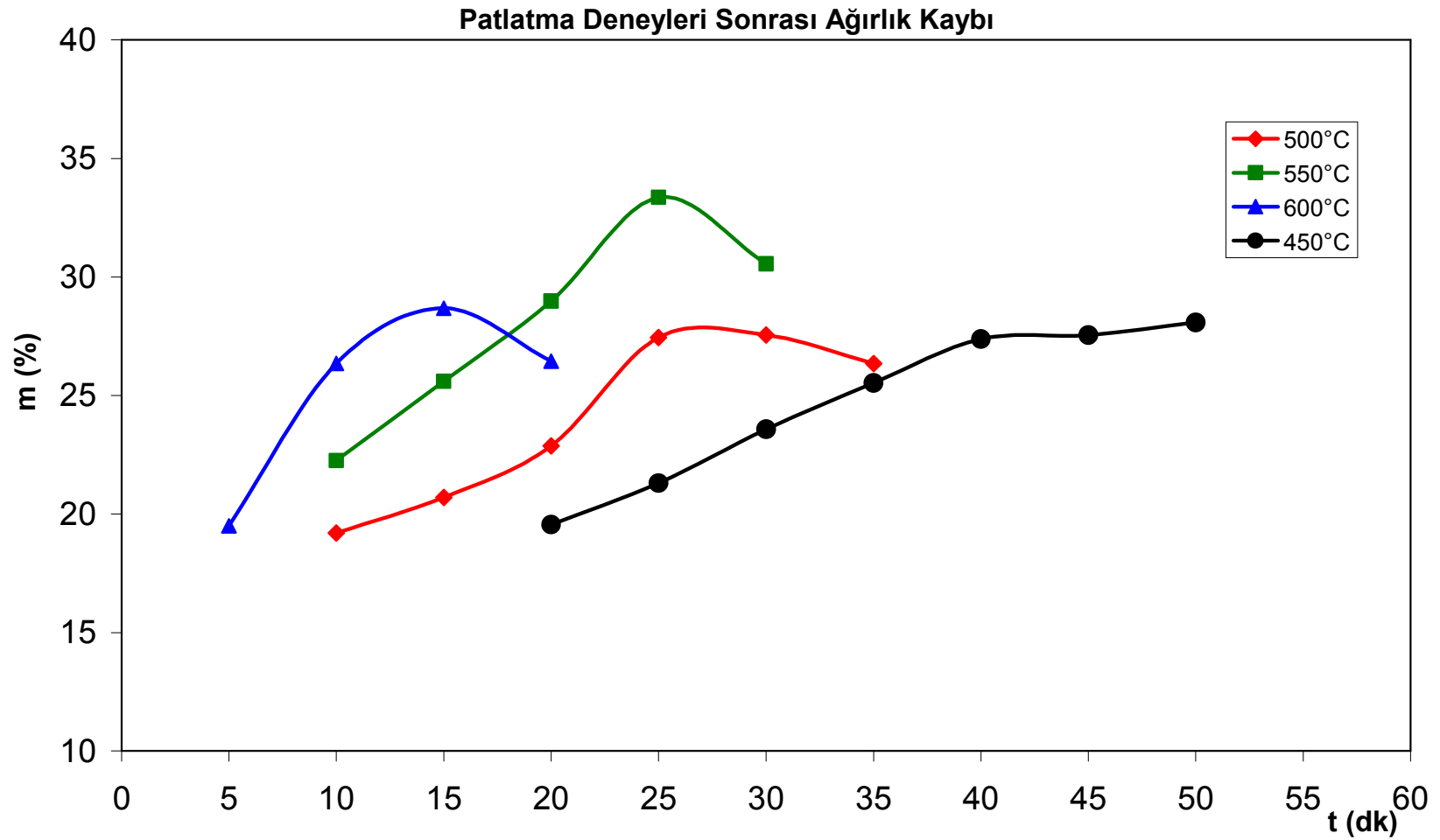
5.5.1. Patlatma Deneyleri Sonuçları

Tüvenan tinaların cevherinin belirli sıcaklıklarda ve belirli sürelerde dekriptasyon deneylerinin yapılması neticesinde; ısı işleme tabi tutulan numunelerin genişip kabarak patlamış mısır veya pamuk yumağı benzeri bir yapı aldığı görülmüştür. Malzemenin bünyesinde bulunan kil tanelerinin ise kristal sularını kaybetmeleri neticesinde kararır sertleşerek bu pamuk yumağı benzeri yapı içine gömülü halde bulunduğu tespit edilmiştir.

Farklı sıcaklık ve bekleme sürelerinde yapılan deneylerin tamamında bu yapının oluştuğundan bahsetmek mümkün olmamaktadır. Bazı deney şartlarında camlaşma olayı meydana gelmekte ve buna bağlı olarak kil taneleri ayırt edilememektedir. Bazı durumlarda ise patlama olmakta fakat numunede yanma ve kararma gözlenmektedir. Bazı şartlarda ise numunede hiç patlama olmamaktadır.

Dekriptasyon deneylerinde en fazla ağırlık kayıplarının meydana geldiği ve buna bağlı olarak numunelerde en iyi patlamanın gözlendiği sonuçlar 450 °C / 50 dakika, 500 °C / 30 dakika, 550 °C / 25 dakika ve 600 °C / 15 dakika şartlarında yapılan patlatma işlemleri neticesinde elde edilmiştir. Bunlar dışında 450 °C / 45 ve 40 dakikalar, 500 °C / 25 dakika ve 550 °C / 20 dakika deney şartlarında da benzer ve iyi sonuçlar elde edilmiştir. Bu sonuçlar içinde en fazla ağırlık kaybının meydana geldiği ve en iyi patlamanın gözlendiği sonuç 550 °C / 25 dakika deney şartlarında elde edilen sonuçtur. (Bakınız Şekil 5.35.)

Deneylerde 500 °C'de 35 dakika, 550 °C'de 30 dakika, 600 °C'de 20 dakika ve üstü bekleme sürelerinde yanma ve kavrulma olayının meydana geldiği gözlenmiştir. Ayrıca yapılan deneylerde 600 °C'de 10 dakikaya, 550 °C'de 15 dakikaya, 500 °C'de 25 dakikaya, 450 °C'de ise 40 dakikaya kadarki sürelerde numunelerde iyi bir patlama ve ayrışma meydana gelmediği anlaşılmıştır.



Şekil 5.35. Patlatma Sonucu Numunelerde Meydana Gelen % Ağırlık Kayıpları

Uygun deney şartlarında elde edilen genişmiş boraks kitlesinin gevrek ve gevşek bir yapıda olduğu, hafif bir kuvvetle parçalanıp toz halinde dağıldığı görülmüştür. Bu kitle içindeki sertleşmiş ve taşlaşmış durumdaki kil tanelerinin ise hafif bir ufalama neticesinde toz halinde dağılan boraks kitlesinden kolayca ayrıldığı tespit edilmiştir.

Ufalanmak suretiyle toz haline gelen boraks kitlesinin sertleşmiş ve iri taneler halinde kalmış kilden ayrılması için laboratuvar imkanları dâhilinde seçilen yöntem eleme olmuştur. Yapılan ufalama ve eleme neticesinde elek altında ince taneli yüksek B_2O_3 tenörlü konsantre, elek üstünde ise iri taneli kil bakımından zengin ve düşük B_2O_3 tenörlü artık elde edilmiştir.

5.5.2. Kimyasal Analiz Sonuçları

Patlatma deneylerini takiben yapılan ufalama ve eleme işlemleri ardından farklı sıcaklık ve patlatma süreleri için en iyi patlatma sonuçlarının alındığı numuneler konsantre ve artık olarak ayrılıp zenginleştirme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Konsantre ve artık olarak elde edilen ürünlerin B_2O_3 tenör ve verimlerini belirlemek için kimyasal analizleri yapılmıştır.

Kimyasal analizler neticesinde en iyi sonuç patlatma deneylerindeki en iyi sonucu teyit eder şekilde $550\text{ }^{\circ}\text{C} / 25$ dakika şartlarında patlatılan numunede görülmüştür.

Yapılan kimyasal analiz sonucuna göre $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 25 dakika ısıtılma tabii tutularak patlatılan, ardından ufalama ve eleme ile zenginleştirilen numunenin konsantresindeki B_2O_3 tenörü % 56.78, artıktaki B_2O_3 tenörü ise % 4.46 olarak gerçekleşmiştir. Bu % 92,7'lik bir verimi ifade etmektedir.

Kimyasal analizler neticesinde elde edilen konsantre ve artıkların tenörleri ve kazanma verimleri tablo halinde verilmiştir.

Çizelge 5.3. Tinkal Konsantre ve Artıkların % B₂O₃ İçerikleri

Numune	Konsantre (%B ₂ O ₃)	Artık (%B ₂ O ₃)	Verim (%)
450 °C / 50 dk.	55,16	5,58	91,8
500 °C / 30 dk.	52,85	5,83	90
550 °C / 25 dk.	56,78	4,46	92,7
600 °C / 15 dk.	53,99	10,36	83,9

5.5.3. TGA Analiz sonuçları

Tüvenan tinkalin bünyesinde bulunan kil ve tinkal tanelerinin dehidrasyon değerlerini belirlemek suretiyle tinkalin ve kil'in ısıtma işlemi karşısındaki davranışını anlamak amacıyla tinkal ve kil numunelerine TGA (termo gravimetrik analiz) analizleri yapılmıştır.

Yapılan analizler sonucu kil ve tinkal'in dehidrasyon eğrileri ağırlık kaybı-zaman, ağırlık kaybı-sıcaklık olarak elde edilmiştir. Bu eğriler incelendiğinde kil numunesinde 100 °C civarında bir miktar ağırlık kaybı gözlenmekte bu kaybın, kilin yüzey suyunun yani neminin uzaklaşmasıyla meydana gelen ağırlık kaybı olduğu anlaşılmaktadır.

Kil numunesindeki esas ağırlık kaybı ise numune 550 °C sıcaklık civarına geldiğinde kil'in bünyesindeki kristal suyunun uzaklaşmaya başlamasıyla meydana gelen ağırlık kaybıdır. Aslında kil'in 350–400 °C sıcaklıklarda kristal suyunu kaybetmeye başlaması gerektiği bilirse de kil'in içerisindeki safsızlıkların bünyesindeki kristal suyunun daha geç uzaklaşmasına yol açtığı görülmüştür.

Kil' de gözlenen ve 550 °C'den 700 °C'ye kadar hızla devam eden ağırlık kaybı 700 °C'den sonra hemen hemen sabit kalmaktadır. Ani ağırlık kaybının oluşmaya başladığı süre ise kil numunesi için 25. dakika olarak tespit edilmiştir.

Aynı şartlar altında termo gravimetrik analizi yapılan tinkal numunesinin de, analiz sonucunda dehidrasyon eğrileri çizilmiştir. Eğrilerden anlaşılabilceği gibi tinkal' de ağırlık kaybının 100 °C civarında % 20'lere ulaştığı, bundan sonra 550 °C'ye kadar ağırlık kaybının devam ettiği ve 550 °C'de ağırlık kaybının %40 seviyelerine yaklaştığı görülmüştür. Bu noktadan sonra ağırlık kaybı büyük ölçüde sabit kalmıştır. Bu bize tinkal'in bünyesindeki kristal suyunun 550 °C'de büyük ölçüde uzaklaştığını göstermektedir.

Elde edilen TGA sonuçlarının da gösterdiği gibi kil ve tinkal'deki ağırlık kayıpları dekriptasyon deneyleri sonucu elde edilen ağırlık kayıplarıyla benzerlik göstermektedir.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan deneyler neticesinde kırka tinal cevherinin mevcut uygulanan konsantrasyon yönteminden farklı olarak ısı işlemler vasıtasıyla, patlatma ve eleme işlemleri ile tek kademede zenginleştirilmesinin mümkün olduğu görülmüştür.

Dekripitasyon deneylerinde en iyi sonuç 550 °C fırın sıcaklığında 25 dakikalık patlatma işlemi neticesinde elde edilen üründe görülmüştür. Yapılan kimyasal analizler neticesinde en iyi deney şartlarında elde edilen ürünün konsantre tenörü % 56.78 B₂O₃ artı tenörü ise % 4.46 B₂O₃ olarak tespit edilmiştir. Bu kırka tinal cevherinin % 92.7' lik bir verimle dekripitasyon yöntemi ile elde edilebileceğini göstermektedir.

Yapılan patlatma işlemi neticesinde ulaşılan konsantrasyon oranı ve veriminin şu anda kullanılan yaş yöntemden oldukça iyi olduğu anlaşılmaktadır. Mevcut yöntemle elde edilen konsantrenin B₂O₃ tenörü % 32-34, artı içindeki kaçak B₂O₃ tenörü % 14'tür konsantrasyon verimi ise % 82 -84 arasındadır. Kullanılan yöntemle elde edilen üründe ise konsantre tenörü % 56.78 B₂O₃ artı tenörü ise % 4.46 B₂O₃ ve konsantrasyon verimini % 92.7 olarak gerçekleştirmiştir.

Bu konsantrasyon oranını ve konsantrasyon verimini daha da arttırmak mümkündür. Konsantrasyon verimini daha da arttırmak ve daha kısa sürede sonuca ulaşmak için sabit fırın yerine bir döner fırın kullanmak uygun olacaktır. Ayrıca patlatma işlemi sonrası kil ile boraks kitlesini ayrılması için laboratuvar imkânları dâhilinde el ile eleme işlemi yapılmış ve bu da verimde bir düşüşe yol açmıştır. Daha verimli bir kazanımı sağlamak için toz halinde ufalanmış boraks kitlesini bir mekanik elek ile ayırmak ve onu takiben elek üstünde kalan ve birbirlerinden serbest halde bulunan boroksit ile kili yoğunluklarının farklı olmasından faydalanarak bir havalı ayırıcı ile ayırmak daha yerinde olacaktır.

Patlatma işlemleri için bir döner fırın kullanılması halinde patlatma süresinin 550 °C için 15 ila 20 dakika aralığına düşeceği ve bu sürenin iyi bir patlatma için yeterli olabileceği söylenebilir. 550 °C'den daha düşük sıcaklıklar da iyi bir patlamanın uzun sürelerde gerçekleşmesi nedeniyle Patlatma sıcaklığı olarak 550 °C'den düşük sıcaklıklar tercih etmek zaman ve enerji kaybı yaratacağından verimli olmayacaktır. 550 °C'den yüksek sıcaklıklarda ise belli bir süreye kadar iyi bir patlama gerçekleşmemekte belli bir süreden sonra ise ani olarak yanma olmaktadır. Bu yüzden 550 °C'den yüksek sıcaklıklarda patlatma işlemi için pek verimli olmayacaktır.

Yapılan çalışmada farklı tane boyutları için patlatma işlemleri yapılmamış tüvenan tinkal cevheri kırka ara stok binasından alındığı şekliyle (-25 mm) aynen kullanılmıştır. Tane iriliğinin patlatmaya etkisiyle ilgili bir deney yapılmamakla birlikte tane iriliğinin artmasının elde edilen sonuçlarda bir kötüleşme değil azda olsa bir iyileşme yaratacağı daha önce konuyla ilgili yapılan çalışmalarda tespit edilmiştir (Y. Aytekin ve arkadaşları 1992). Bu da tinkal cevherinin herhangi ekstra bir ufalama işlemine gerek kalmadan ısı işleminin doğrudan gerçekleştirilebileceğini göstermektedir.

Elde edilen patlatma sonuçlarından anlaşılacağı gibi; patlatma yöntemiyle elde edilen sonuçlar, yıkama yöntemine göre oldukça iyidir. Dekriptasyon yöntemiyle daha kaliteli ürün daha yüksek verimle üretilmektedir. Yaş yöntemine göre dekrpitasyon yöntemindeki verim farkı yaklaşık %10 oranından daha fazladır ki bu da oldukça önemli bir orandır. Diğer taraftan bu yöntemle elde edilen artık tenörü yaş yöntemine göre oldukça düşüktür. Yaş yöntemde artıktaki B₂O₃ oranı %14'ler civarındayken bu oran patlatma yöntemiyle elde edilen artıktaki %5 seviyelerindedir. Dolayısıyla artıktaki kaçak yararlı madde miktarı oldukça düşürülmüştür.

Patlatma yöntemini mevcut yaş yöntemden daha üstün kılan başlıca özelliklerden biri de kuru yöntemin çevresel etkiler ve depolama güçlüklerini en aza indirmesidir. Kırka konsantratör tesisinden çıkan %14 B₂O₃ içerikli sulu artık çevre sağlığına zarar vermemesi için su geçirmez zeminli özel göletlerde toplanır. Bu göletler binlerce metrekaare arazi kaplayan oldukça maliyetli yapılardır, üretim artışına paralel olarak yeni gölet sahalarının hazırlanması bir zorunluluk haline gelmekte bu da Kırka'daki tesiste başlıca sorunlardan birini oluşturmaktadır. Patlatma işlemiyle elde edilen konsantre ve artık katı olarak elde edildiğinden depolama ve nakliyatta oldukça kolaylık sağlayacağı aşikardır.

Dekrepitasyon yöntemiyle elde edilen üründeki kil oranı mevcut yıkama yöntemiyle elde edilen konsantre içindeki kil oranından oldukça düşüktür. Elde edilen ürün içindeki kil oranının minimum düzeye yakın olması rafine ürün eldesinde kil'in çöktürülmesi için kullanılacak flokülant sarfiyatının da en aza indirmesi anlamına gelmektedir. Flokülant harcamalarının rafine ürün üretiminde önemli bir maliyet artışı yarattığı göz önünde bulundurulursa yöntemin rafinasyon verimi ve maliyetini de oldukça düşüreceği anlaşılmaktadır.

Patlatma neticesinde elde edilen katı atıkların preslenmek suretiyle herhangi başka bir katkı maddesine gerek kalmadan kompakt bir hale getirilebileceği daha önce yapılan çalışmalarda tespit edilmiştir. (Y. Aytekin ve Arkadaşları 1992). Buradan hareketle preslemek suretiyle kompakt hale getirilen bu artıkların kolayca depolanabileceği bu sayede çevresel etkilerin en aza indirilmesine ek olarak yüksek maliyetler gerektiren göletlerin yapılmasına da gerek kalmayacağı söylenebilir.

Elde edilen katı halde ki konsantrenin de aynı şekilde preslenip belli boyutlarda ambalajlanarak satılabileceği böylece nakliyat ve depolamada önemli ölçüde avantaj sağlanacağı düşünülmektedir.

Isıl işlemle elde edilen konsantrenin birim maliyetinin mevcut yöntemin birim maliyetinden düşük olup olmayacağı; dekriptasyon yönteminin mevcut yöntem yerine kullanılabilmesinin başlıca şartlarından biridir. Bu yüzden söz konusu yöntemin mevcut yöntemle maliyet kıyaslamasının yapılması gerekmektedir. Bu bağlamda endüstriyel ölçekte ısı işlemle konsantre eldesini sağlayacak tesisin maliyet hesabı yapıp elde edilen rakamların Kırka'da mevcut yöntemle üretim yapan tesisin birim maliyetleriyle karşılaştırılması gerekmektedir.

Sonuç olarak yapılan çalışmada patlatma yoluyla tüvenan tinkal' den yüksek tenörlü ve yüksek verimli konsantre elde edilebileceği görülmüş, bu yöntemin endüstriyel çapta kullanılmasının önemli avantajlar sağlayacağı kanaatine varılmıştır.

KAYNAKLAR

1. Aytekin, Y., Akdağ M., Aksoy, M., Ertene, A., Arman, H., Akçıl, A.U., Öztürk, İ., Badruk, M., 1992, “Kırka Tinkal Cevherinin Patlatma Yoluyla Zenginleştirilebilirliğinin ve Bu Yöntemin Mevcut Bilinen Yöntemler Yerine İkamesinin Araştırılması”, Tübitak Projesi – MAG 838(MİSAG 9), İzmir.
2. Aytekin, Y., Akdağ M., Aksoy, M., Ertene, A., Arman, H., Akçıl, A.U., Öztürk, İ., Kara, M., Tuncel, A., Keleş, E., 1992, “Kırka Tinkal Cevherinden, Tübitak Marmara Araştırma- Malzeme Bölümündeki Sürekli Çalışan Kontrol Edilebilir Dönü Fırında Patlatılan Ürünlerin Zenginleştirme Çalışmaları”, Gebze.
3. Aytekin, Y., Akdağ M., Aksoy, M., Ertene, A., Arman, H., Akçıl, A.U., Öztürk, İ., Badruk, M., 1993, “Kırka Tinkal Cevherinin Patlatma Yoluyla Zenginleştirme Olanaklarının Araştırılması”, Tübitak Projesi-MAG 838, İzmir.
4. Aytekin Y., 1992, “Emet kolemanit Cevherinin Dekrepitasyon Yoluyla Zenginleştirilebilirliğinin araştırılması”, 4. Uluslar arası Cevher Hazırlama Sempozyumu, Antalya
5. Badruk M., İpekoğlu Ü., 1999, “Tinkal Cevherinin Kalsinasyon-Klasifikasyon Yöntemi ile Zenginleştirilmesi”, 1.Batı Anadolu Hammadde Kaynakları Sempozyumu, İzmir
6. Badruk M., Yamık A., Akçıl A., 1997, “Tinkal Cevherinden elde edilen konsantre ve artığın kompaktlaştırılması ve konsantrenin çözeltmesi”, Türkiye 15. Madencilik Kongresi, Ankara, S.395-398
7. Bor Dünya’da ve Türkiye’de Önemi, 2001, MTA Değerlendirme raporu
8. “Bor Raporu”, TMMOB Maden Mühendisleri Odası, Şubat 2002
9. DPT, (Bor Tuzları –Trona – Kaya Tuzu –Sodyum Sülfat –Stransiyum) Çalışma Gurubu Raporu, 2001, Clit II, Ankara
10. Ediz N., 1999, The Use Of Single Stage Helical Transporter In Processing Of Boron Ores and Refining of Boron Containing Water, Ph.D. Thesis
11. Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Ürün Katalogları.
12. Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Üretim-Tüketim-Satış-stok katalogları
13. Eti maden İşletmeleri Faaliyet raporu, 2004

14. Helvacı, C., 2002, Evaporit Jeolojisi ve Türkiye Borat Yatakları, Kurs Notları, Ankara
15. Helvacı, C., 2004, TMMOB Jeoloji Mühendisleri Odası Yayınları, Sayı81, 1-6, 10, 15-16.
16. Sönmez, E., 1991, “Kırka Tinkal Cevheri ve Konsantresinin Zenginleştirilme Olanaklarının Araştırılması”, Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü
17. Yılmaz, A., 2002, Bor, TÜBİTAK Bilim ve Teknik Dergisi, Sayı 414, S 38-48
18. <http://die.gov.tr>
19. <http://dpt.gov.trhttp://ekutup.dpt.gov.tr/madencil/sanayiha/oik619.pdf>
20. <http://etimaden.gov.tr>
21. <http://mta.gov.tr>