

Kırka Tinkalinin Dehidratasyonun ve Çözünürlüğünün Belirlenmesi

Determination of Dehydratization and Solubility of Kırka Tincal Ore

T. Gedikbey, E. Birlik

Osmangazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 26480, Eskişehir

ÖZET: Bu çalışmada; tinkal ve konsantre tinkal numunelerinde dehidratasyon çalışmaları yapılarak, orijinal ve dehidratize tinkal numunelerinin asitteki ve sudaki çözünürlükleri incelenmiştir. Tinkal ve konsantre tinkalden 350-400°C 'de kristal sularının tamamının uzaklaştığı gözlenmiştir. Suda ve asit çözeltilerinde 350°C'ye kadar tinkal ve konsantre tinkalin çözünürlüklerinin arttığı, bu sıcaklıktan itibaren 550°C'ye kadar azaldığı belirlenmiştir.

ABSTRACT: In this study, dehydratization of both tinkal and concentrated tinkal samples were done, then the solubilities of original and dehydratized tinkal samples were studied both in water and in hydrochloric acide solution. It was observed that the crystalline water, of both tinkal and concentrated tinkal, was completely removed at 350-400°C. It was also observed that the solubilities of borax salts in water and asidic solutions tend to increase up to 350°C and tend to decrease above this temperature up to 550°C.

1. GİRİŞ

Boraks, borik asidin sodyum tuzudur. Renksiz, saydam, sudaki çözeltisi bazik reaksiyon gösteren bir tuzdur. (Taşçıoğlu,1992). Boraks, mineral halinde Tinkal ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), Tinkalkonit ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) olarak doğada bulunduğu gibi bazı boratlardan da elde edilebilir. Tinkal cevherinin Türkiye'deki en büyük rezervi Kırka'dadır. Doğada saf olarak bulunmaz, killer ve bir takım safsızlıklar içerir. Bu safsızlıklar ve killer, kırma ve yıkama işlemleriyle giderilerek konsantre tinkal elde edilir.

Bor mineralleri modern teknolojide gübre sanayinden ilaç sanayine, temizlik maddesi yapımından nükleer endüstriye kadar çok çeşitli ve yaygın bir kullanıma sahiptir.

Türkiye stratejik öneme sahip doğal bor yataklarının %64'üne sahiptir (Eti Holding A.Ş., 2000). Türkiye'nin dünya bor üretimindeki yeri ve borun geniş kullanım alan, son dönemlerde bu alandaki çalışmaların artışına sebep olmuştur (Gedikbey vd,1992; Ediz vd, 1997; Kavas ve Emrulloğlu,

1999; Sabah ve Yeşilkaya, 2000; Özdemir ve Kıpçak, 2003)

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1 örnek

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

Kırka bor yatakları Eskişehir'in güneybatısında yer alan ve Türkiye'nin tek sodyumlu bor yataklarıdır. Bu yatakları % 25-30 B_2O_3 tenörlü 500 milyon tonun üzerinde cevher rezervine sahip olduğu bilinmektedir (Baysal,1972; İleri,1976).

Sankaya borat yataklarında açık ocak işletmeciliği yapılmaktadır. Boraks tabakası üstünde boraks içermeyen 60-80 m kalınlığındaki, kil, marn ve kireçtaşı tabakası kaldırılarak tinkal cevherine ulaşılmaktadır. Dinamitle gevşetme yapılarak alınan

T. Gedikbey, E. Birlik

cevher iri topraklar halinde Eubank Kırka konsantratör tesisine taşınmaktadır. 400 mm açıklığındaki ızgaradan geçirilen cevher sırayla şoklu, çekiçli ve merdaneli kırıcılarda -6 mm tane boyutuna getirilmektedir. -6 mm % 25-28 B₂O₃ içeren tinkal cevheri skraber ve klasifikatör gibi yıkayıcılarda yıkanarak safsızlıklardan kısmen arındırılmakta ve % 32-34 B₂O₃ tenörlü konsantr tinkale dönüştürülmektedir.

2.2. Metod

2.2.1 Tinkal ve konsantr tinkalin dehidratasyon çalışmaları

Sankaya açık ocak işletmesinden temin edilen tinkal ve konsantr tinkal örneklerinin dehidratasyon çalışmaları termal analiz yöntemleri olan TG (termogravimetri), DTA (diferiyansal termal analiz) ve klasik gravimetrik yöntemlerle gerçekleştirilmiştir.

2.2.1.1 TG ve DTA çalışmaları

-2 mm tane boyutuna öğütülmüş tinkal ve konsantr tinkal örneklerinin, Anadolu Üniversitesi Seramik Araştırma Merkezinde bulunan, hızı 10°C/dak olan Linseis Marka cihazlarda, Al₂O₃ referans maddesine karşı, hava atmosferinde TG ve DTA eğrileri alınmıştır. Sonuçlar Şekil 2 ve 3'te verilmektedir.

2.2.1.2. Klasik gravimetrik yöntem

-2 mm tane boyutuna öğütülmüş numuneler 50° C'den başlamak üzere 75,100,150, 200, 250 °C'deki çalışmalar etüvde, 300° C'den itibaren 50°C'lik artışlarla 550°C'ye kadar olan dehidratasyon çalışmaları fırında gerçekleştirilmiştir.

Çalışmalarda porselen kroze kullanılmıştır. Numune kaplan dehidratasyon sıcaklığında sabit tartıma getirilerek, içine 3-4 g numune alınmıştır. Bu numuneler 3 saat süreyle dehidratasyon sıcaklığına getirilmiş etüv yada fırında bekletilmiştir. Daha sonra 30 dakika desikatörde soğutulmuş tartılmıştır. Bu suretle numunelerin uğramış oldukları ağırlık azalmaları belirlenmiştir. % ağırlık azalmaları aşağıdaki bağıntıyla hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Ağırlık azalması: } (m_1 - m_2) / N \times 100$$

m₁: numune kabı + numune ağırlığı (g)

m₂: numune kabı + dehidratize ürün ağırlığı (g)

N : numune ağırlığı(g)

2.2.2. Çözündürme Çalışmaları

Çözünürlük çalışmaları, saf suda ve asit çözeltilerinde denenmiştir. Numune olarak orijinal ve kalsine ürünler kullanılmıştır.

2.1.2.1 Saf suda çözündürme çalışmaları

1,000 g tinkal örneği tartılarak 200 mL'lik behere konup üzerine 200 mL karbondioksitsiz su ilave edilerek bir magnetik kanstıncıda 60 dak süreyle kanstınlmıştır.

Çalışma oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Örnekten üç fraksiyon (10 mL'lik) alınarak üzerine 25 mL 0,1 M'lik HCl ilave edilmiştir. Daha sonra aşın asit metil kırmızısı yanında sodyum hidroksit çözeltisi ile titre edilmiştir. Çözeltiye geçen tinkal şöyle hesaplanır;

Na₂O miktarını hesaplanması:

M_A(Na₂O): 61,982 g/mol

n_iNa₂O: 0,031 g/mekg

XNa₂O: Na₂O m.ekivalenti x 0,031

Na₂O mek. : Toplam HCl miktan - aşın HCl miktan

Na₂B₄O₇.10H₂O mik: Na₂O mik.x (381,28/61,982)

2.1.2.2 Asitte çözündürme çalışmaları

HCl çözeltisinin farklı derişimlerinde çözündürme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Karbondioksitsiz su kullanılarak hazırlanan ayarlı HCl çözeltilerine 1,000 g numune tartılarak ilave edilmiştir. 200 mL HCl çözeltisi 60 dakika süreyle magnetik kanstıncıda kanstınlmıştır. Oda sıcaklığında yapılan çalışmadan 60 dakika sonunda 3 fraksiyon (10 mL'lik)alınmış; fraksiyonların herbiri metil kırmızısı yanında nötral hale getirilmiştir. Nötral noktaya ulaşıldığında üzerine mannit ve fenolftalein

ilave edilerek NaOH çözeltisi ile titre edilmiştir. Hesaplamalar aşağıdaki şekilde yapılmıştır.

X: Tinkal miktar (g)

X: NaOH'in derişimi x $M_{BDH}(g/mekg)$ NaOH'in sarfiyatı

% BDH: $X.(200/10).(100/tartım(g))$

Çalışmalar 0,1; 0,075; 0,05 M HCl çözeltilerinde yapılmıştır.

3. DENEYSEL BULGULAR

3.1. Tinkal ve Konsantre Tinkalin Kimyasal Analizi

Çalışmalarda kullanılan tinkal ve konsantre tinkal numunelerinin kimyasal bileşimleri Çizelge. 1. 'de verilmiştir.

Çizelge 1. Tinkal ve Konsantre Tinkal Numunelerinin Kimyasal analiz Sonuçları (Gedikbey ve arkadaşları, 1992).

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

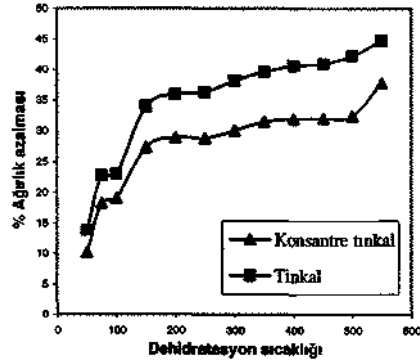
3.2. Dehidratasyon Çalışmaları

Değişik sıcaklıklarda dehidratasyona uğratılmış tinkal ve konsantre tinkal numunelerinde yüzde ağırlık azalmaları, kristal suyu kayıpları ve yüzde B₂O₃ değerleri tesbit edilmiş olup, bu değerlere ilişkin bulgular Çizelge 2. ve Şekil 1. de verilmiştir.

Çizelge 2. Tinkal ve konsantre tinkal numunelerinin dehidratasyon sıcaklıklarında % ağırlık azalmaları, kristal suyu kayıpları ve % B₂O₃

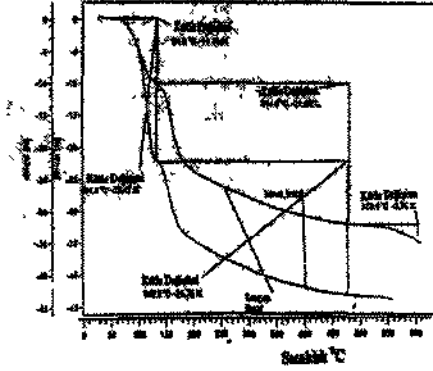
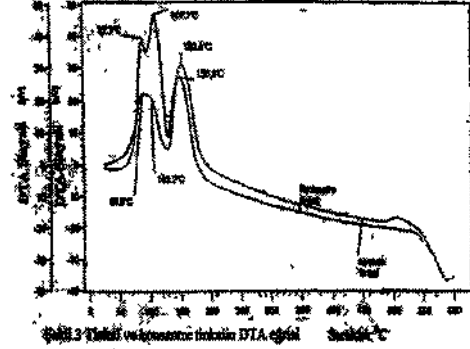
Dehid- Ratasyon Sıcaklığı	Tinkal	Kon. Tinkal
°C	% Ağırlık azalması	% Ağırlık azalması
	Kristal suyukayıb J (mol)	Kristal suyukayıb J (mol)
	% B ₂ O ₃	% B ₂ O ₃
50	10,16	-2,89
75	18,26	5,21
100	19,01	5,42
150	27,37	7,81
200	28,97	8,26
250	28,90	8,07
300	30,12	8,06
350	31,49	8,98
400	31,95	9,11
450	32,06	9,15
500	32,43	9,25
550	37,82	10,79

Çizelge.2. de görüldüğü gibi, çalışmalarımızda kullandığımız tinkal ve konsantre tinkal numunelerinin aynı dehidratasyon sıcaklığındaki yüzde ağırlık azalmaları farklıdır. Numunelerin 350-400 °C'de dehidratasyonu yeterli olabilir. Çünkü 350 °C'de her iki numunenin kristal sularının 9-9,5 molü uzaklaşmaktadır. Yüzde ağırlık azalması konsantre tinkalde, tinkale göre daha fazla olduğu halde kristal suyu kayıpları yaklaşık aynı değerdedir. 500-550 °C'de elde edilen yüzde ağırlık azalmaları, numunelerin içermiş olduğu toplam kristal suyu yüzdesinden biraz daha fazla olmuştur. Bu fark tinkalde konsantre tinkale göre daha fazladır. Tinkal, konsantre tinkale göre daha fazla oranda kil içermektedir. Killerden 450 °C üzerinde yapı suyu uzaklaşmaktadır.



Şekil 1. Tinkal ve konsantre tinkalin dehidratasyon sıcaklığında % ağırlık azalması

keskin endotermik piklerin gözükmemesi bu durumu doğrulamaktadır.



Sddl.2Tinkalvel(casiBttridalinTG-psi

Şekil 2 ve 3'de verilen TG ve DTA eğrilerinden, Şekil 1'de verilen dehidratasyon eğrisinden görüleceği üzere, tinkal ve konsantre tinkal 100°C'de 5, 150°C'de 8 mol kristal suyunu vermektedir. Buna paralel olarak da 100 ve 150°C civarlarında DTA eğrilerinde endotermik piklerde tepe noktaları oluşmaktadır. Yine bu sıcaklık bölgelerinde TG eğrilerinin eğimleri, diğer sıcaklık bölgelerine göre daha dikey olmaktadır.

Geriye kalan 2 mol suyun uzaklaşması daha zor gerçekleşmektedir. 350°C'de 9 mol kristal suyu uzaklaşmaktadır. 10 mol kristal suyunun uzaklaştırılması için 500-550°C'de çalışılması gerekmektedir. 150-550 °C'ler arasında TG eğrilerinde eğimin azalması, DTA eğrilerinde

Çizelge.2'de 550°C'de tinkalden 10,79 konsantre tinkalden 10,26 mol kristal suyunun uzaklaşmış olduğu görülmektedir. Tinkal ve konsantre tinkal saf sızlık halinde kil içermektedir. 450°C'nin üzerinde killer yapı suyu bozunmasma uğradığından, 550°C'deki dehidratasyonda, uzaklaşan su miktardan 10 molün üzerine çıkabilmektedir.

3.2. Çözündürme Çalışmaları

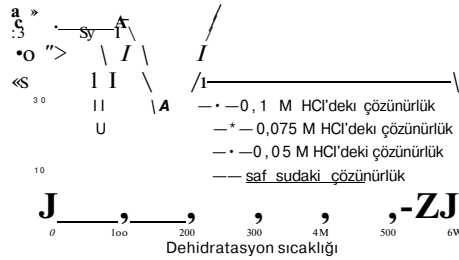
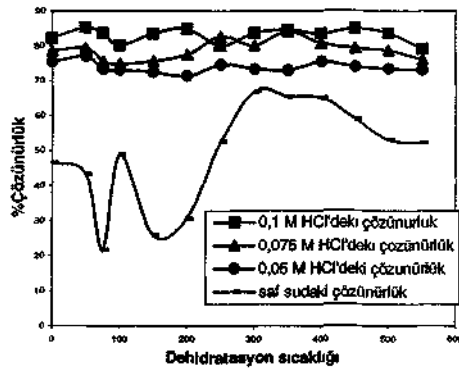
Orijinal ve belirli sıcaklıklarda dehidratasyona uğratılmış tinkal ve konsantre tinkal numuneleri ile değişik çözücülerde çözündürme çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalar saf suda ve 0,1 M; 0,075 M; 0,05 M HCl çözeltilerinde gerçekleştirilmiştir. Çizelge.3 ve Şekil.4'de orijinal ve dehidratize tinkal numunelerinin saf suda ve 0,05; 0,075 ve 0,1 M HCl çözeltilerindeki tinkal çözünürlükleri, sudakine göre önemli miktarda artmaktadır. Asit derişimi ile çözünürlükte % 10 kadarlık bir artış olmaktadır. Maksimum çözünürlük değerlerine 350-400°C'lerde dehidratize ürünlerde, 0,1 M HCl çözeltilisinde (%85) ulaşılmaktadır.

Çizelge 3. Orijinal ve dehidratize tinkal numunelerinin değişik çözücülerdeki çözünürlükleri

Dehid-ratize Konsantr Tinkal	0,1M HCl	0,075M HCl	0,05M HCl	Saf Su
Orijinal	82,19	78,62	75,49	46,52
50	85,23	79,36	77,16	43,49
75	83,61	75,57	73,47	21,68
100	80,29	75,02	73,33	48,89
150	83,31	75,59	72,55	25,82
200	84,85	77,50	71,41	30,71
250	80,10	82,71	74,85	52,50
300	83,63	80,05	73,42	67,12
350	84,37	83,99	73,09	65,41
400	83,36	80,66	75,44	65,06
450	84,92	79,35	74,15	59,09
500	83,65	78,73	73,58	52,99
550	79,16	76,19	73,17	52,12

Çizelge 4. Orijinal ve dehidratize konsantr tinkal numunelerinin değişik çözücülerdeki çözünürlükleri

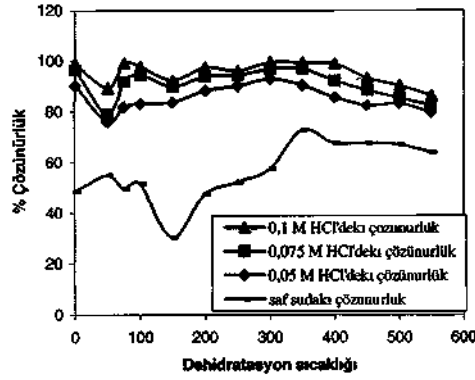
Dehid-ratize Konsantr	0,1M HCl	0,075M HCl	0,05M HCl	Saf Su
Orijinal	98,84	96,44	90,17	48,45
50	89,24	79,08	75,94	54,59
75	98,99	91,70	81,70	49,62
100	97,63	94,29	83,17	51,47
150	92,32	89,92	83,62	30,27
200	97,44	93,78	88,44	47,38
250	96,05	94,42	90,07	52,06
300	99,47	96,79	92,91	57,20
350	99,27	97,02	90,48	72,71
400	98,88	92,17	85,47	67,56
450	93,15	88,35	82,33	67,6
500	90,17	85,44	83,11	66,95
550	86,25	82,33	79,50	63,89



Şekil 4. Değişik çözücülerdeki orijinal ve dehidratize tinkal ürünlerinin yüzde çözünürlüğü

Çizelge 4 ve Şekil 5'de orijinal ve dehidratize konsantr tinkal numunelerinin saf suda ve HCl çözeltilerindeki çözünürlükleri görülmektedir. Konsantr tinkalde 350-400°C'de dehidratize edilmiş numunelerin 0,1 M HCl'de maksimum verimle (%99) çözünme gerçekleşmektedir. Tinkal ve konsantr tinkalin çözünürlükleri 450°C'nin üzerinde azalmaktadır. Bunun nedeni ise ; 500°C'de tinkal ve konsantr tinkalin kısmi sinterleşmesidir.

Çizelge 4 incelendiğinde, tinkalde olduğu gibi en yüksek verimi 0,1 M HCl çözeltisi ile yapılan deneysel çalışmadır. Fakat konsantr tinkalin çözünürlük değerleri tinkale göre daha yüksektir. Bunu nedeni ise, tinkal bünyesinde daha fazla kil mevcuttur. Konsantr tinkal kısmen bu killerin uzaklaştırılmış, cevherin zenginleştirilmiş halidir.



Şekil 5. Değişik çözücülerdeki orijinal ve dehidratize konsantrite tinkal ürünlerinin yüzde çözünürlüğü

4. SONUÇLAR

Tinkal ve konsantrite tinkalin 300-350°C'lerdeki dehidratasyonu, ürünlerin suda ve asit çözeltilerinde çözünmeleri maksimum değerlere ulaştırmaktadır. 400°C nin üzerindeki dehidratasyonlarda, kısmi sinterleşme ile çözünürlük sıcaklık artışıyla azalmaktadır. Bu nedenle; boraks hidratların ve borik asidin üretiminde kullanılacak olan tinkalin, maksimum 350-400°C'de kalsine edilmesi, daha yüksek sıcaklıklara çıkılmaması gerekir.

Konsantrite tinkalin pazarlanmasında, 350-400°C'de dehidratize ürün ile orijinal konsantrite tinkal % B₂O₃ içerikleri karşılaştırıldığında, dehidratize ürünün % B₂O₃ içeriği yaklaşık iki katına çıkmaktadır. Böylece, yapılan kalsinasyon masrafı, nakliye masrafının düşürülmesiyle karşılanabilir. Elde edilen ürünün, suda ve asitlerde çözünme verimi daha fazla olduğu için, ekonomik değeri konsantrite tinkale göre çok daha fazla olan bir ürün haline dönüştürülmüş olur. Dehidratize konsantrite tinkalin % B₂O₃ içeriği ve daha reaktif olması özellikleri dikkate alınarak, pazarlamada ekonomik avantajlar sağlanabilir.

KAYNAKLAR

Baysal, O., 1972, *Sancakaya (Kırka) borat yataklarında yeni bir stronsiyum borat minerali:*

Tünelit, Bull. Miner. Res. Explor. Inst. Türk, 79; 22-9.

Ediz, N., Seyfettinoğlu, M. A., Özdağ, H., 1997, *Kil minerallerinin Tügsaş-Kütahya azot fabrikası baca gazlarının filtrasyonunda kullanımının araştırılması*. 8. ulusal Kil Sempozyumu. Dumlupınar Üniversitesi. Ed. Işık. Kütahya: 315-325.

Eti Holding A.Ş. 2000. 2000 Yılı Aralık Ayı Rezerv Bilgileri.

Gedikbey, T., Şengil, İ. A., İşküzar, S., 1992, *Tinkalin Dehidratasyonu ve Dehidratasyonun Süzülebilirliğe Etkisi*, Anadolu Üniversitesi Müh. Mim. Fak. Dergisi, C. VHI, S.1,1992.

İleri, S., 1976 *Bor bileşikleri, Yeryuvarı ve insan*, 48-65

Kavas, K., Emrulloğlu, Ö. F., 1999, *Seydişehir kırmızı çamuru ve Kırka bor atıklarının endüstriyel hammadde olarak kullanımı*. 1.Batı Anadolu Hammadde Kaynakları Sempozyumu. TMMOB Jeoloji Mühendisler Odası İzmir, 216-225.

Özdemir, M., Kıpçak, İ., 2003, *Boron Recovery from Borax Sludge*, Boron Industrial Waste, by Solid-Liquid Extraction, Ind. Eng. Chem. Res. 42,5256-5260.

Sabah, E., Yeşilkaya, L., 2000, *Farklı tipte polimerlerle Kırka boraks işletmesi tinkal konsantratorü atıklarının çökeltme davranışlarının incelenmesi*, Cevher Hazırlama ve Zenginleştirme Derneği ayını, Sayı:3, İzmir:1-12.

Taşçıoğlu, S., 1992, *Bor ve silisyum kimyası*, Marmara Üniversitesi Yayını, İstanbul, 18İs.