



BOR DERGİSİ

JOURNAL OF BORON

<http://dergipark.gov.tr/boron>



Emet kolemanit -3 mm konsantratör artığından dekrepitasyon ve briketleme yöntemleriyle satılabilir ürün eldesinin araştırılması

Medine Koca¹, İsmail Bentli^{2*}

¹Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 43266 Kütahya, Türkiye

²İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, 44280 Malatya, Türkiye

MAKALE BİLGİSİ

Makale geçmişi:

İlk gönderi 26 Ekim 2016
Revize gönderi 21 Şubat 2017
Kabul 21 Şubat 2017
Online yayınlanması 16 Mart 2017

Araştırma Makalesi

Anahtar kelimeler:

Bor,
Kolemanit artığı,
Dekrepitasyon,
Briketleme,
Satılabilir ürün

ÖZET

Günümüz bor işletmelerinde bor artıklarının çevresel etkileri ve depolama maliyetleri en önemli sorunlar arasında gösterilmektedir. Bu sorunları çözümlenmenin en akılcı yolu, ekonomik faktörleri de göz önünde tutarak atıksız üretim teknolojilerini kullanmaktır. Bu amaca yönelik olarak, Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Emet Bor İşletme Müdürlüğü Espey Konsantratör Tesisinde açığa çıkan -3 mm kolemanit artıklarına laboratuvar ölçeğinde dekrepitasyon ve sınıflandırmaya müteakip borik asitle boyut kazandırma işlemi uygulanmıştır. Deneyler sonucunda, %43 B₂O₃ tenörlü, 30 mm çapında ve 30 mm yüksekliğinde satılabilir kolemanit briketleri elde edilebilmektedir. Isıl işleme tabi tutulmuş kil içerikli kalan artık malzeme seramik sanayinde değerlendirildiğinde, atıksız üretim teknolojisinin mümkün olabileceği belirlenmiştir.

Investigation of saleable product with decrepitation and briquetting methods from -3 mm Emet colemanite concentrator tailing

ARTICLE INFO

Article history:

Received 26 October 2016
Received in revised form 21 February 2017
Accepted 21 February 2017
Available online 16 March 2017

Research Article

Keywords:

Boron,
Colemanite waste,
Decrepitation,
Briquetting,
Saleable product

ABSTRACT

Among the main problems of borate companies, the storage cost and environmental hazards caused by waste materials are significant. To reduce the most reasonable these problems is use to tailing disposal production technologies keeping in mind the economic factors. For this purpose, -3 mm tailings from Eti Mine Works General Directorate Emet Boron Works Espey Colemanite Concentrator Plant were calcined and briquetted with boric acid. The saleable briquetted-colemanite products with an assay value of %43 B₂O₃ and dimension of 30 mm diameter and 30 mm height were produced from -3 mm Espey-Emet colemanite tailing by laboratory scale decrepitation and briquetting process. When the residual heat-treated clay material is evaluated in the ceramic industry, the non-waste technology is determined to be possible.

1. Giriş (Introduction)

Bor minerallerinin teknolojiye kullanıldığı yerler, ülke ekonomisine sağladığı katma değer ve dünya rezervlerinin büyük bir kısmının ülkemizde olması gibi nedenlerden dolayı, bor cevherlerinin önemi günümüzde herkes tarafından artık bilinen bir olgudur [1]. Dolayısıyla bu değerli kaynağın en uygun şekilde değerlendirilmesi gereklidir.

Ticari öneme sahip en önemli bor mineralleri boraks

veya tinkal (Na₂B₄O₇ · 10H₂O), kolemanit (Ca₂B₆O₁₁ · 5H₂O), üleksit (NaCaB₅O₉ · 8H₂O) ve kernit (Na₂B₄O₇ · 4H₂O) olarak sayılabilir. Kimyasal formüllerinden görüleceği üzere bu mineraller doğada hidrat formunda bulunmaktadır. Hidrat bor mineralleri sıcaklık altında su moleküllerini kaybederek ağırlık kaybına uğramaktadır. Bu esnada içten dışa doğru gelişen basınç nedeniyle kristal yapının genişlemesi ve mikro boşluk formasyonu sonucunda kristal yapıların bozulması ve parçalanması gerçekleşmektedir. Dekrepitasyon, bozulma sıcaklığına kadar ısıtılan kolemanit gibi bor

*Sorumlu yazar: ismailbentli@gmail.com

minerallerinin bu işlem esnasında çok ince boyutlara ayrılması olarak ifade edilmektedir [2]. Ancak minerallerin uçucularını uzaklaştırmak amacıyla onları oksit forma çeviren (örneğin kalsit, manyezit, barit gibi mineraller) kalsinasyon yöntemiyle dekrepitasyon yöntemini birbirinden ayırmak gereklidir. 14 farklı bor mineralinin termodinamik davranışına göre sadece kolemanitin dekrepitasyona uğradığı, dehidratasyon ve dekompozisyon başlangıcında sıcaklık farklılığı ve sonuç entalpi değişiminin bu ilginç doğal durumu açıklamak için önerildiği bildirilmiştir [3]. Bu özellikten faydalanılarak, birlikte bulunan kolemanit ve üleksitin 400°C üzerinde birbirinden ayrılması sağlanmıştır [4, 5]. Aynı zamanda dekrepitasyon sırasında gerçekleştirilecek mekanik aktivasyonun önemli avantajlar sağladığı belirtilmektedir [6].

Briketleme, boyut kazandırma veya kompaktlaştırma aynı anlamda kullanılmakla beraber, baskı ile boyut büyültme söz konusu olduğundan briketleme ifadesi kullanılması daha doğrudur. Briketleme çok az nem ve bağlayıcı madde ile tablet ve briket preslerinde veya dönen merdanelerde gerçekleştirilmektedir [7, 8]. Kalsinasyon ile elde edilen tıncal konsantrelerinin satışının ve nakliye edilmesinin mümkün olabilmesi ve depolanması kolay olması amacıyla da artıklar preslenmiştir [9]. Kalsine kolemanit konsantresi ve toz üleksit konsantresi bağlayıcısız ve borik asitle bağlayıcı olarak briketlenmiştir [10, 11]. Bununla beraber flotasyon kolemanit konsantreleri de borik asitle briketlenmiştir [12]. Tolon vd bor türevlerini pilot çapta merdanelerle kompaktlaştırılması üzerine 2 adet patent almıştır [13,14]. Kalsine kolemanitin organik bağlayıcılarla birlikte, manyetit peletlemede bentonite alternatif olabileceği bildirilmektedir [15]. Ülkemizde bor ürünlerine uygulanan boyut kazandırma çalışmaları laboratuvar ve pilot ölçekte kalmış ve maalesef endüstriyel ölçüğe geçememiştir [16]. Oysa ince boyutlu konsantrelerin, kalsine kolemanit konsantrelerin ve bazı bor türevlerinin daha kolay pazarlanabilmesi amacıyla boyut kazandırma işlemi gereklidir.

Bor atıklarının değerlendirilmesiyle ilgili olarak flotasyon [17-22] ve dekrepitasyon [23-25] yöntemleri en etkili yöntemler olarak karşımıza çıkmaktadır. Ancak dekrepitasyon yönteminin diğer alternatif yöntemlere göre birçok avantajları bulunmaktadır. Bunlar yeniden bir artık oluşturmaması, ürünün kolay çözünebilmesi, ayrılan kil içeriğinin seramik sanayinde kullanılabilirliği ve susuz bir yöntem olmasıdır [26, 27]. Ayrıca gölet masrafları, çevre sağlığı ve ürün kalitesi açısından yaş yöntemlere göre tercih sebebidir [28, 29].

Bu araştırmada, Emet-Espey Konsantrator tesisinden çıkan -3 mm artıklarından dekrepitasyon ve briketleme yöntemleriyle satılabilir ürün elde edilmesi amaçlanmıştır. Bu amaca yönelik olarak kolemanit atığı kalsine edildikten sonra eleme yöntemiyle ayrılmış daha sonra borik asit ilavesiyle basınç altında şekil verilmiştir [30].

2. Malzeme ve metot (Materials and methods)

2.1. Malzeme (Material)

Deneysel çalışmalarda kullanılan malzeme, Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Emet Bor İşletmesi Müdürlüğü Espey Konsantrator Tesisi artık göletinin 1,5-2 m derinliğindeki yarmalarının 5 farklı yerinden derinlik numunesi olarak alınmıştır. Numune konileme-dörtleme yöntemiyle yaklaşık 250 kg'a kadar indirilmiştir. Laboratuvara getirilen numunenin orijinal nemi %22,4 iken, oda sıcaklığında 25 gün kurutulmasıyla %9,3'e düştüğü tespit edilmiştir. Oda şartlarında kurutulan numunenin tamamı 3 mm'lik elekten elenerek oluşan topaklanmalar azaltılmıştır. Numune daha sonra konileme-dörtleme ve numune bölücü Jones Riffle kullanılarak 250'şer gramlık paketlere konmuş ve ağızları kapatılarak deneylerde kullanılmak üzere hazır hale getirilmiştir. Artık bor numunesinin kimyasal analizi havada kuru baza göre Çizelge 1'de verilmektedir.

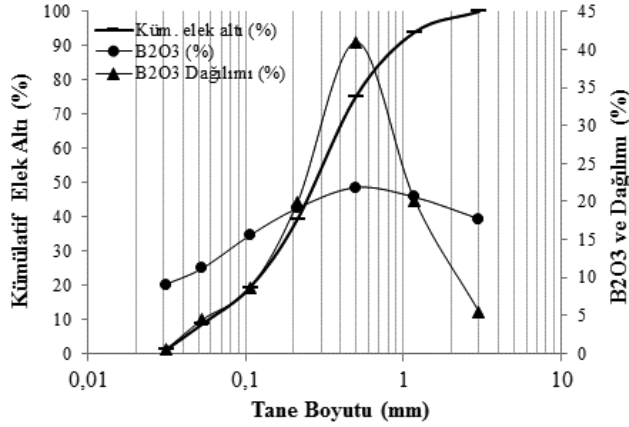
Çizelge 1'den görüldüğü gibi, kimyasal analiz sonuçları artık numunesinde yüksek oranda B_2O_3 , Fe_2O_3 ve Arsenik (As) olduğunu göstermektedir. Bilindiği gibi Arsenik kolemanit satışında istenen bir içerik değildir [31, 32]. $%B_2O_3$ analizi Carmine Kolorimetrik Metodu (TS 3661) yöntemiyle, Arsenik (As) analizi Gutzcit yöntemi ile gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 1. -3 mm artık bor numunesinin kimyasal analiz sonuçları (Chemical analysis of -3 mm boron tailing)

Bileşen	%
B_2O_3	19,20
SiO_2	26,01
CaO	12,09
MgO	6,10
Fe_2O_3	1,86
K_2O+Na_2O	1,98
$Al_2O_3+Ti_2O_3$	7,01
Ateş zayıtı	25,65
Arsenik (As)	2335 ppm

Deneylerde kullanılan artık numunenin tane boyutunu tespit etmek amacıyla kuru eleme yapılmıştır. Numunenin elek analiz sonuçları ve $%B_2O_3$ dağılımları Şekil 1'de verilmektedir. Şekil 1'den görüldüğü gibi numunenin %80'i 0,6 mm'nin altındadır. B_2O_3 dağılımı ise 3-0,016 mm arasında yoğunlaşmaktadır ve bu oran %85'dir.

Deneylerde kullanılan -3 mm Emet kolemanit artık numunesinin mineralojik analizi, Dumlupınar Üniversitesi Seramik Mühendisliği Laboratuvarında bulunan RIGAKU marka XRD cihazıyla tespit edilmiştir. XRD pik analizi sonuçları, artık numunesinde kolemanit, kalsit, illit, kuvars, dolomit, muskovit,



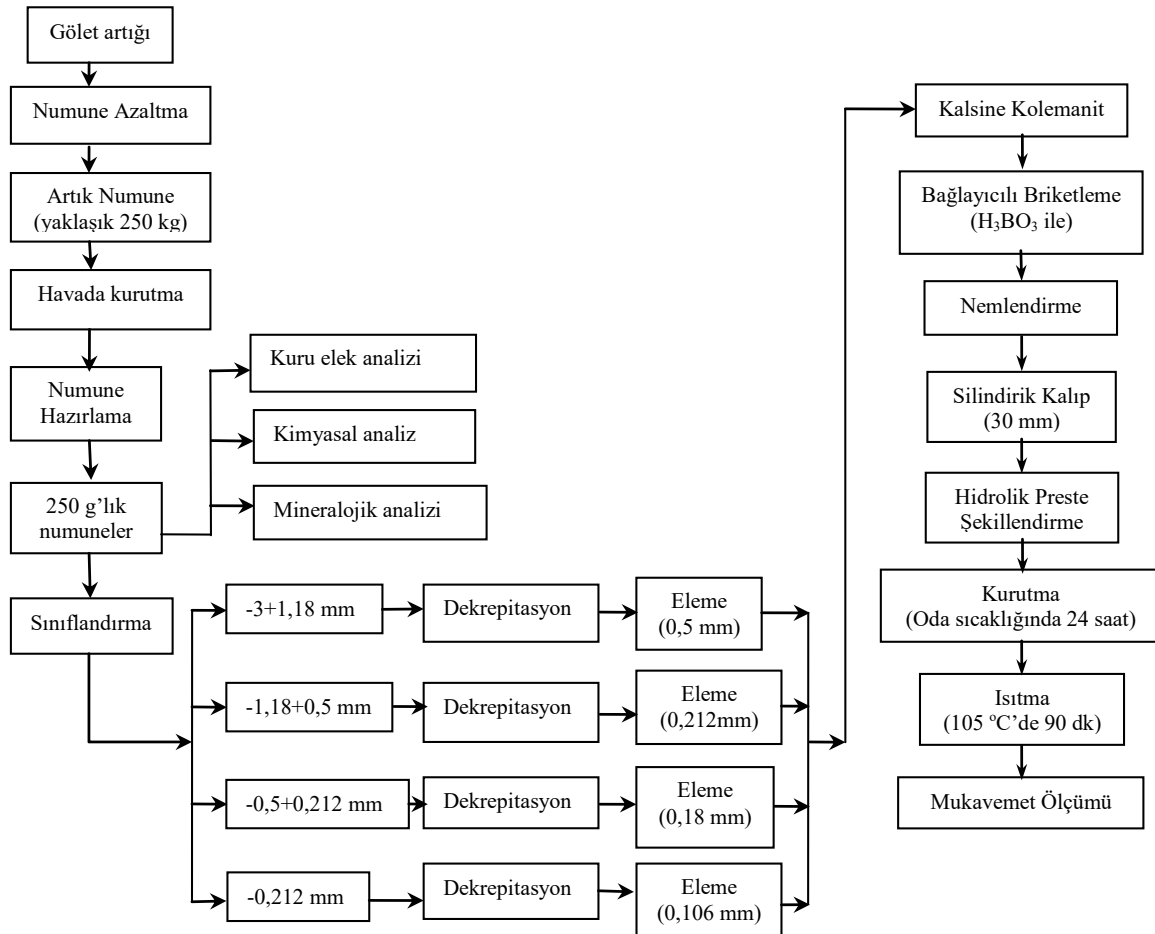
Şekil 1. Emep kolemanit -3 mm artık numunesinin tane boyutuna bağlı olarak %B₂O₃ tenör ve dağılımı (%B₂O₃ grade and distribution depending on particle size of -3 mm Espey-Emet colemanite tailings)

mika ve içerisinde Fe ve Ti bulduran yimenjit minerallerinin varlığını göstermektedir. Mineralojik analiz sonuçlarından artık kolemanit numunesinde, smektit kil grubundan illit ve bu kil grubunun kaynağı olan muskovit ve mika mineralleri belirlenmiştir [30].

2.2. Yöntem (Method)

Dekrepitasyon testleri, Nüve MF120 laboratuvar tip-te sıcaklık ayarı hassas olarak yapılabilen fırında gerçekleştirilmiştir. Numune torbalarında daha önce 250'şer gram olarak hazırlanmış numuneler, 3-1,18 mm, 1,18-0,5 mm, 0,5-0,212 mm ve -0,212 mm boyut aralıklarında dekrepitasyona tabi tutulmuşlardır. Boyut sınıflandırması hem dekrepitasyon sırasında tanenin hareketini hem de sonrasında eleme ile ayırımı kolaylaştırması nedenleriyle çok önemli bir parametredir [24, 32]. Dekrepitasyon işlemi 400-450-500-550-600-650-700-750-800-850-900 °C sıcaklıklarda ve 20-30-40-60-75-90 dakikalık dekrepitasyon sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Fırın öncelikle istenen sıcaklığa getirilmiş ve numuneler daha sonra fırına yerleştirilmiştir.

Dekrepitasyon yöntemi ile elde edilen ince kolemanit konsantrelerinin satılabilir bir ürün haline getirilmesi amacıyla briketleme deneyleri gerçekleştirilmiştir. Briketleme deneyleri 120*30 mm boyutunda silindirik kalıp kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Belirli miktarlarda su ile nemlendirilen ince boyutlu dekrepite ürün, bağlayıcı (nemle) ve bağlayıcı olarak borik asit (H₃BO₃) kullanılarak silindirik kalıp içine yerleştirilmiş ve hidrolik preste 10 mm/dk presleme hızında 15 dk süreyle briketlenmiştir. Briketleme deneylerinde kullanılan



Şekil 2. Deneysel çalışmalarda izlenen yol (The method followed in the experimental study) [30]

borik asit Emet Bor İşletme Müdürlüğü ürünü olup %99,99 H_3BO_3 saflıkta, %56,25 B_2O_3 tenöründe ve %65'i 0,063 mm'nin altındadır. Briketlemede kullanılan Dut Fub Devotrans Marka hidrolik pres elektronik göstergeli olup elle ve bilgisayarla kontrol edilebilmektedir. Dekrepatasyon ve briketleme deneylerinde gerçekleştirilen yöntem akım şeması Şekil 2'de gösterilmektedir [30]. Briketler oda sıcaklığında 24 saat kurutulduktan sonra 105 °C'de 90 dakika etüvde ısıtılmış ve ham mukavemetleri ölçülmüştür. Mukavemet ölçümleri Tritech Marka Tek Eksenli Basınç Cihazında gerçekleştirilmiştir.

3. Sonuçlar (Results)

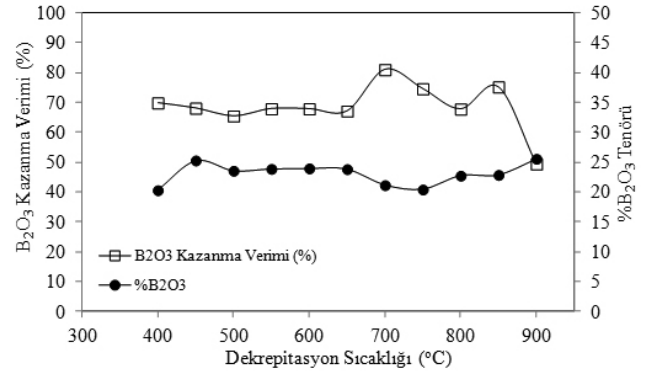
3.1. Dekrepatasyon sıcaklığının tespiti (Determination of decrepitation temperature)

Kalsinasyon süresi 30 dk sabit tutularak, 400-450-500-550-600-650-700-750-800-850-900 °C sıcaklıklarda dekrepitasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Kullanılan malzemenin kolemanit atığı olması, literatürde verilen sıcaklıklardan daha yüksek sıcaklığa kadar çıkılmasında etkili olmuştur [23-25]. Dekrepatasyon işlemi demir-krom kaplarda üstü kapalı olarak farklı sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirilmiştir.

Kalsine numuneler fırından çıkartıldıktan sonra soğumaya bırakılmış ve tartılmıştır. Dekrepatasyon sonrası fırından çıkarılan kapların kapakları açıldığında yoğunluk ve kütlece büyük olan parçaların tabanda, hafif ve ince olanların ise üstte birikerek sınıflandığı gözlenmiştir. Bu durum, dehidrasyon esnasında kolemanitin bünyesindeki kristal suyun uzaklaşırken patladığını, ısı ile agrega olan killerin ise altta biriktiğini ve bu yolla tane sınıflamasının olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte kalsine numunede görülen topaklanmaların dağıtılması amacıyla merdaneyle ezilerek ufalanması sağlanmıştır. Ayrıca kalsine ürün içerisinde kolemanit tanelerinin beyaz renkte, killerin ise griden kahverengine kadar değiştiği görülmektedir. Eğer bu boyutta renk farklılığına göre bir ayırım mümkün olsaydı, beyaz renkte kalsine kolemanit ve gri-kahverengi renklerde agrega kil tanelerinin birbirinden ayrılması çok daha verimli olurdu.

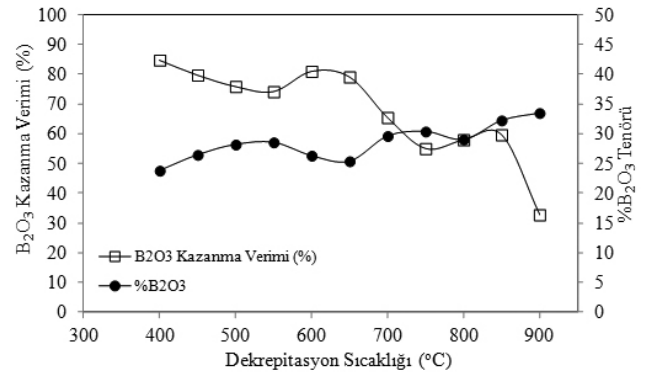
3-1,18 mm boyutu 0,5 mm'lik, 1,18-0,5 mm boyutu 0,212 mm'lik, 0,5-0,212 mm boyutu 0,18 mm'lik ve -0,212 mm boyut ise 0,106 mm'lik eleklerle elenerek elek altları kalsine ürün olarak alınmıştır. Bunların elek üstleri ise havalı ayırıcılarda ayrılarak ara ürün ve artık olarak ayrılmıştır. Bu makalede sadece kalsine konsantrelere yer verilirken, havalı ayırıcılarda elde edilen ara ürün değerlendirilmeye alınmamıştır. Tane boyutuna göre gerçekleştirilen dekrepitasyon deney sonuçları Şekil 3, Şekil 4, Şekil 5 ve Şekil 6'da gösterilmektedir.

Şekil 3'ten görüldüğü gibi, 3-1,18 mm tane boyutunda tüm sıcaklıklarda yapılan dekrepitasyon deneylerinde % B_2O_3 tenörü %20-25 arasında değişmektedir. Dolayısıyla iri boyutta bor tenörü üzerine sıcaklığın etkisinin belirgin olmadığı anlaşılmaktadır. Konsantre



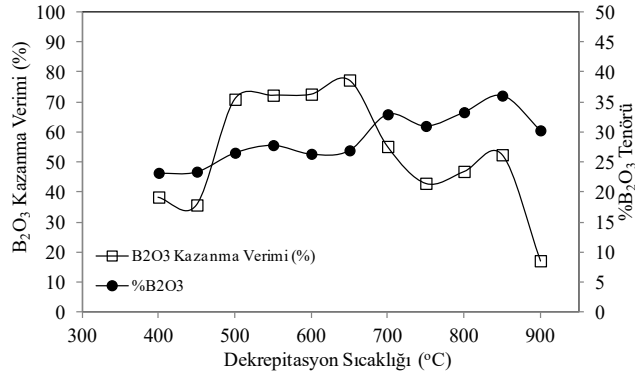
Şekil 3. 3-1,18 mm boyutunda sıcaklığa bağlı olarak değişen dekrepitasyon deney sonuçları (The results of study changing on decrepitation temperature in 3-1,18 mm particle size)

tenörünün düşük olmasının nedeni olarak bu boyuttaki B_2O_3 tenörünün nispeten düşük (%17,73 B_2O_3) ve iri boyutta dekrepitasyonun etkisinin azalmış olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [24]. Bu tane boyutunda, B_2O_3 veriminin en yüksek olduğu sıcaklık 700 °C'de olmasına rağmen, % B_2O_3 tenörü ve kazanma veriminin nispeten yüksek olduğu 850 °C'de çalışılması uygun görülmüştür. 850 °C'de %22,88 B_2O_3 tenörlü kalsine konsantre %75,2 kazanma verimiyle elde edilebilmektedir.



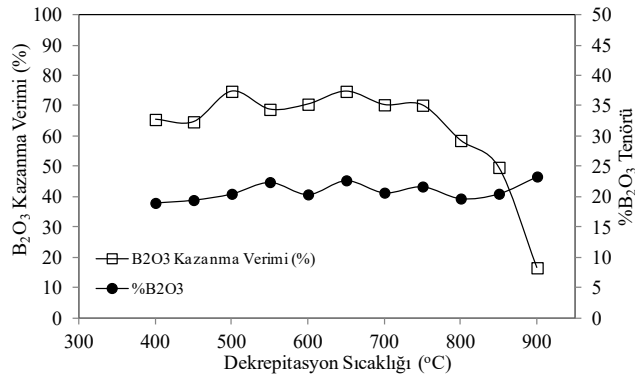
Şekil 4. 1,18-0,5 mm boyutunda sıcaklığa bağlı olarak değişen dekrepitasyon deney sonuçları (The results of study changing on decrepitation temperature in 1,18-0,5 mm particle size)

Şekil 4'ten görüldüğü gibi 1,18-0,5 mm tane boyutunda, dekrepitasyon sıcaklığı arttıkça % B_2O_3 tenörü %23,8'den %33,5'e artmakta, B_2O_3 kazanma verimi ise %84,8'den %32,7'ye kadar azalmaktadır. Beklendiği gibi dekrepitasyon sıcaklığı arttıkça bor tenörü yükselmekte, buna karşılık bor kazanma verimi azalmaktadır. Bu durum sıcaklığa bağlı olarak istenen bor tenöründe ve kazanma veriminde çalışma olasılığını göstermesi açısından önemlidir. Bu çalışmada amaç mümkün olduğunca yüksek tenörlü B_2O_3 almak olduğundan 850 °C dekrepitasyon sıcaklığı olarak kabul edilmiştir. 850 °C'de %32,24 B_2O_3 tenörlü kalsine konsantre %59,6 kazanma verimiyle elde edilebilmektedir.



Şekil 5. 0,5-0,212 mm boyutunda sıcaklığa bağlı olarak değişen dekrepitasyon deneyi sonuçları (The results of study changing on decrepitation temperature in 0,5-0,212 mm particle size)

Şekil 5'ten görüldüğü gibi 0,5-0,212 mm tane boyutunda, dekrepitasyon sıcaklığı arttıkça %B₂O₃ tenörü %23,2'den %36,1'e kadar yükselmektedir. B₂O₃ kazanma verimi ise 700 °C'ye kadar artmakta daha sonra ise azalmaktadır. Yüksek tenörlü B₂O₃ kalsine konsantre almak amacıyla 850 °C dekrepitasyon sıcaklığında %36,07 B₂O₃ tenörlü kalsine konsantre %52,4 kazanma verimiyle elde edilebilmektedir. Kullanılan atık içerisinde yüksek miktarda kil bulunması dekrepitasyon sıcaklığının yüksek seçilmesinin bir diğer nedenidir. Killerin sıcaklığa bağlı olarak aglomera olması nedeniyle elek altında geçen dekrepite üründe bor tenörü yükselmiştir. En etkili dekrepitasyon sonuçların 0,5-0,212 mm tane boyutunda elde edildiği belirlenmiştir.



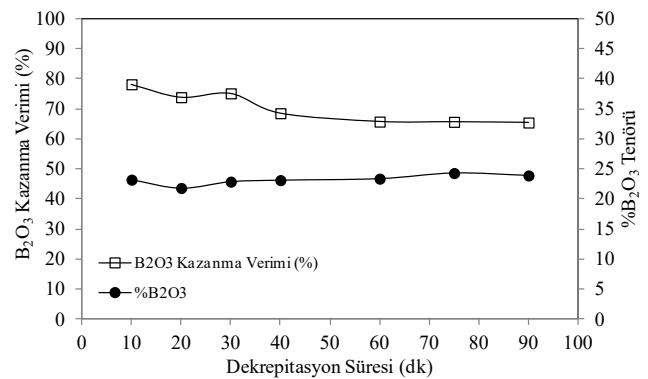
Şekil 6. -0,212 mm boyutunda sıcaklığa bağlı olarak değişen dekrepitasyon deneyi sonuçları (The results of study changing on decrepitation temperature in -0,212 mm particle size)

Şekil 6'dan görüldüğü gibi -0,212 mm tane boyutunda, dekrepitasyon sıcaklığı arttıkça %B₂O₃ tenörü göreceli olarak artmaktadır. B₂O₃ kazanma verimi ise 750 °C'ye kadar değişmemekte ve daha sonra ise azalmaktadır. B₂O₃ veriminin 750 °C'den sonra hızla azalması nedeniyle dekrepitasyon sıcaklığı olarak 750 °C alınmıştır. 750 °C'de %21,69 B₂O₃ tenörlü kalsine konsantre %70,2 kazanma verimiyle elde edilebilmektedir. Atık kolemanitte en ince boyut -0,212 mm olduğundan, en

fazla kil içeriği bu boyutta bulunmaktadır. Dolayısıyla bu boyuttaki ayırımın çok hassas yapılması gerektiği anlaşılmaktadır.

3.2. Dekrepitasyon süresinin tespiti (Determination of decrepitation time)

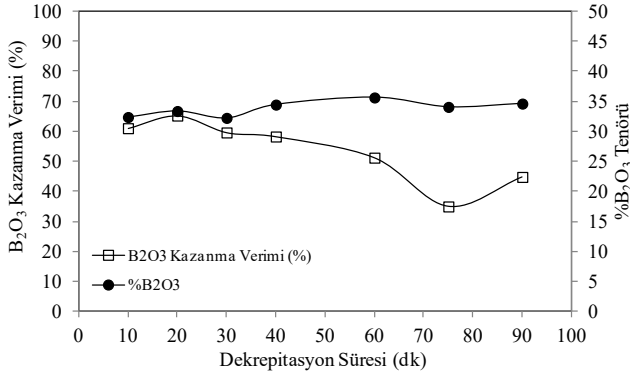
-3 mm Emet kolemanit artık numunesinin dekrepitasyon sıcaklığını tespit ettikten sonra, dekrepitasyon süresinin etkisini görmek amacıyla 10-20-30-40-60-75-90 dakikalarda dekrepitasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. 3-1,18 mm, 1,18-0,5 mm ve 0,5-0,212 mm için 850 °C, -0,212 mm için ise 750 °C optimum sıcaklıklar sabit tutularak gerçekleştirilen dekrepitasyon süreleri deney sonuçları Şekil 7, Şekil 8, Şekil 9 ve Şekil 10'da gösterilmektedir.



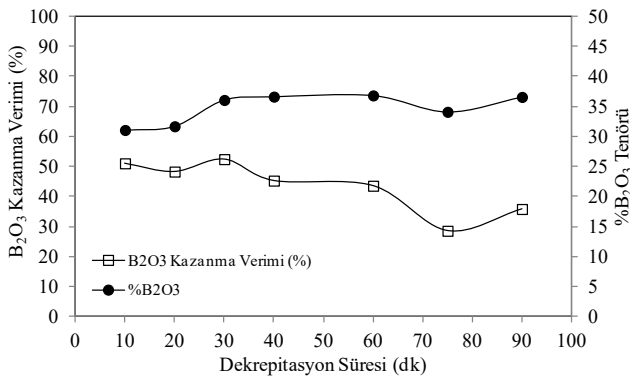
Şekil 7. 3-1,18 mm boyutunda gerçekleştirilen dekrepitasyon süresi deney sonuçları (The results of study changing on decrepitation time in 3-1,18 mm particle size)

Şekil 7'de görüleceği üzere dekrepitasyon süresi arttıkça %B₂O₃ tenörü göreceli olarak %21,82'den %24,31'e artmakta, buna karşılık B₂O₃ kazanma verimi %78,2'den %65,5'e kadar azalmaktadır. Ekonomiklik açısından düşünüldüğünde dekrepitasyon süresinin mümkün olduğunca az seçilmesi gerektiği düşünülerek optimum dekrepitasyon süresinin 10 dk seçilmesi uygun görülmüştür. 10 dakika dekrepitasyon süresinde %78,2 kazanma verimiyle %23,21 B₂O₃ tenörlü dekrepite ürün elde edilebilmektedir. Bu sonuçlar, dekrepitasyon sırasında kolemanit atığının kısa bir süre sonunda entalpi değerini aşarak patladığını ve daha fazla sürelerde ise kil minerallerinin de elek altına geçtiğini göstermektedir [3, 24].

Şekil 8'den görüleceği üzere dekrepitasyon süresine bağlı olarak B₂O₃ tenörü %32,24 ile %35,64 arasında değişmekte, B₂O₃ kazanma verimi ise %65,3'ten %34,9'a kadar düşmektedir. Bu boyutta yapılan dekrepitasyon deneylerinde iyi denebilecek seviyede zenginleştirme sağlanabilirken kazanma verimi %50-60 arasında değişmektedir. Bu boyutta optimum dekrepitasyon süresi olarak 20 dk seçilmesi uygun görülmüştür. 20 dk dekrepitasyon süresinde %33,38 B₂O₃ tenörlü kalsine kolemanit konsantresi %65,3 kazanma verimiyle elde edilebilmektedir.



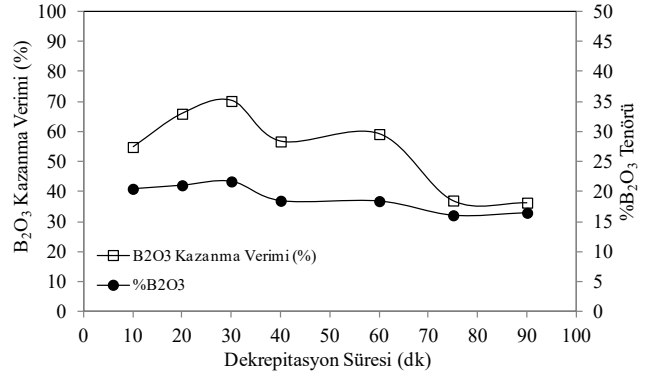
Şekil 8. 1,18-0,5 mm boyutunda gerçekleştirilen dekrepitasyon süresi deney sonuçları (The results of study changing on decrepitation time in 1,18-0,5 mm particle size)



Şekil 9. 0,5-0,212 mm boyutunda yapılan dekrepitasyon süresi deney sonuçları (The results of study changing on decrepitation time in 0,5-0,212 mm particle size)

Şekil 9'da görüleceği üzere 0,5-0,212 mm tane boyutunda, dekrepitasyon süresine bağlı olarak B₂O₃ tenörü %31,07'den %36,58'e kadar yükselmekte, B₂O₃ kazanma verimi ise 30 dk'ya kadar artmakta daha sonra ise azalmaktadır. Bu boyutta yapılan dekrepitasyon deneylerinde en başarılı zenginleştirme sağlanırken, yüksek sıcaklıklarda kazanma verimi %30-40'lara kadar düşmektedir. 30 dk dekrepitasyon süresinde kolemanit konsantresi %36,07 B₂O₃ tenörü ve %52,4 kazanma verimiyle elde edilebilmektedir. Daha iri boyutlarda karşılaşıldığı gibi, dekrepitasyon süresine bağlı olarak göreceli B₂O₃ kazanımına rağmen, kil mineralleri elek altına geçerek konsantreye kaçmaktadır. Bu durum literatürle uyumlu olarak kolemanit atığının belli bir sürede dekrepite olduğunun bir göstergesidir [3, 25].

Şekil 10'da görüleceği üzere -0,212 mm tane boyutunda, dekrepitasyon süresi arttıkça %B₂O₃ tenörü ve B₂O₃ kazanma verimi 30 dk'ya kadar artmakta daha sonra ise azalmaktadır. Önceki boyutlara göre iyi bir ayırım yapılamamasına rağmen en uygun dekrepitasyon süresi 30 dk olarak seçilmiştir. 30 dk'lık dekrepitasyon süresinde %21,69 B₂O₃ tenörlü kalsine kolemanit konsantresi %70,2 kazanma verimiyle elde



Şekil 10. -0,212 mm boyutunda yapılan dekrepitasyon süresi deney sonuçları (The results of study changing on decrepitation time in -0,212 mm particle size)

edilebilmektedir. En fazla kil minerallerinin bulunduğu bu boyutta dekrepitasyon süresinin nispeten biraz daha yüksek çıkması ve en ince boyutta dekrepitasyonun etkinliğinin azalması beklenen bir durumdur [3, 24, 25].

3.3. Yoğunluk analizi (Density analysis)

Dekrepitasyon yöntemi sonrasında ayırım mekanizmasının daha iyi anlaşılması amacıyla, 3-1,18 mm, 1,18-0,5 mm ve 0,5-0,212 mm boyutlarının kalsine ürünleri renk farklılığına göre elle ayrılarak temiz dekrepite kolemanit ve artık ürünler elde edilmiş ve bunların piknometre ile yoğunlukları ölçülmüştür (Çizelge 2).

Çizelge 2. Tane boyutuna göre dekrepite ürünün ve artığın yoğunluğu (Density of calcined colemanite and tailing according to particle size)

Tane Boyutu	Yoğunluk (g/cm ³)
3-1,18 mm temiz dekrepite ürün	2,45
3-1,18 mm artık	2,52
1,18-0,5 mm temiz dekrepite ürün	2,21
1,18-0,5 mm artık	2,56
0,5-0,212 mm temiz dekrepite ürün	2,32
0,5-0,212 mm artık	2,43

Çizelge 2'den görüldüğü gibi, kalsine kolemanit ve artık arasında dekrepitasyon sonrasında yoğunluk farkı mevcuttur. Kalsine kolemanit ve artık arasındaki ayırmada kolemanitin patlayarak ince boyutlara geçmesi, buna karşılık killerin agrega olarak boyutunun büyümesi sonucu oluşan ayırma, yoğunlukların az da olsa etkisinin olduğu belirlenmiştir. Dolayısıyla modifiye edilmiş bir havalı ayırıcı tasarlayarak ayırımın iyileştirilmesinde çok büyük faydalar vardır.

Ulaşılabilecek maksimum %B₂O₃ tenörünü görebilmek amacıyla renk farklılığına göre seçilen beyaz dekrepite kolemanitin analizi yaptırılmıştır. 1,18-0,5 mm boyutlu elle seçilmiş dekrepite kolemanitin tenörü %47,97 B₂O₃ olarak belirlenmiştir. Esasen burada kalsine numunenin ayırım yönteminin çok önemli olduğu ortaya çıkmaktadır.

3.4. Briketleme çalışmaları (Briquetting studies)

En iyi tenör ve verimim elde edildiği 1,18-0,5 mm ve 0,5-0,212 mm tane boyutları konsantrlerinin birleştirilmesiyle elde edilen dekrepite ürünün tenörü %35,9 B₂O₃ iken [30], satılabilir bir ürün elde etmek için bu tenörün %42-43 B₂O₃'lerin üzerine çıkarılması gerekmektedir. Borik asit ilavesi hem kalsine kolemanitin satılabilir bir tenöre çıkarılmasını sağlamakta hem de briketlemede bağlayıcı görevi görmektedir [11, 33]. Briketleme işleminde sabit tutulan ve değiştirilen çalışma parametreleri Çizelge 3'te verilmektedir.

Briketleme çalışmalarının neticesinde; kalıbın içine ilave edilen harç miktarı arttıkça briketlerin boyları artmakta ve doğal olarak briket dayanımı azalmaktadır. %30 nem miktarına, %40 Borik asit miktarına ve 12 kN basınç kuvvetine kadar briket mukavemetleri artmakta daha sonra ise azalmaktadır. Optimum briketleme deney şartları olarak 20 g numune miktarı, %30,28 borik asit miktarı, %25 nem ve 6 kN basınç kuvveti tespit edilmiştir. Bu koşullarda %43 B₂O₃ tenörüne sahip briketlerin ortalama basınç dayanımları 6,64 N/mm² olarak ölçülmüştür. Briketleme deneyleri sonucunda, 30 mm çapında ve 30 mm yüksekliğinde kolay taşınabilen ve satılabilir kalsine kolemanit briketleri elde edilebilmektedir. Şekil 11'de satılabilir ürün olarak briketlenmiş kalsine kolemanitler görülmektedir [34].

4. Tartışma (Discussion)

Bu çalışma, Emet Bor İşletme Müdürlüğü Espey Konsantratör Tesisi -3 mm kolemanit artıklarından satılabilir bir ürün elde etmek amacıyla yapılan dekrepitasyon ve briketleme çalışmalarını kapsamaktadır. Bor artıklarının değerlendirilmesi amacıyla kullanılan dekrepitasyon yöntemi, literatürde [24, 27-29] belirtildiği gibi kuru

bir zenginleştirme yöntemi olması, elde edilen ürünlerin daha sonra kullanılacak sektörlere uygun hale gelmesi, istenmeyen safsızlıkların giderilebilmesi gibi nedenlerden dolayı önemli avantajları bulunmaktadır.

Kimyasal analiz sonuçları, daha önce yapılan çalışmaya uyumlu olarak [32] atık numunesinde 2335 ppm gibi yüksek miktarda Arseniği göstermektedir. -3 mm Emet Kolemanit Espey konsantratör tesisi artıklarının kolemanit tenörü kalsinasyonla %19,2 B₂O₃'den %35,9 B₂O₃'e yükseltilebilmektedir ve aynı zamanda arseniğin uzaklaştırılması da mümkündür [30]. Daha önce yapılan bor dekrepitasyon çalışmalarında belirlendiği gibi [23, 24], en iri 3-1,18 mm ve en ince -0,212 mm tane boyutlarında ara boyutlara göre daha düşük tenörlü konsantrler elde edilmiştir. Bu boyutların kalsine halde seramik ve çimento sanayilerinde kullanılabilme olanakları mevcuttur.

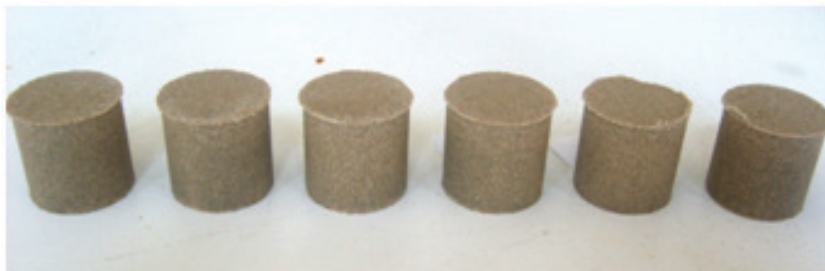
Dekrepitasyon sıcaklığı ve süresi parametreleri birlikte incelendiğinde, literatürle uyumlu olarak sıcaklık artışının süreye göre daha etkin bir parametre olduğu belirlenmiştir [2- 4, 23]. Deney sonuçları dekrepitasyon yöntemiyle bor artıklarının zenginleştirilebildiğini göstermektedir. Borun dekrepitasyonuna özel olarak, hem boyut farklılığına dayalı hem de yoğunluğa dayalı çalışan modifiye edilmiş bir havalı ayırıcı geliştirilmelidir.

Emet Espey -3 mm konsantratör artıkları ile yapılan laboratuvar ölçekli dekrepitasyon ve briketleme deneyleri sonucunda, tenörü %43 B₂O₃ ve boyutları 30 mm çapında, 30 mm yüksekliğinde satılabilir kolemanit briketleri elde edilebilmiştir. Briketleme deney sonuçları borik asidin literatürde belirtildiği gibi iyi bir bağlayıcı özelliğine sahip olduğunu göstermektedir [8, 10, 33].

Bölgede kolemanit rezervinin ve tenörünün yüksek olması nedenleriyle artıkların tekrar kazanılması için

Çizelge 3. Briketlemede sabit tutulan ve değiştirilen çalışma parametreleri (Operating parameters of constant and variable in briquetting)

Parametler	Değerler
Presleme süresi	15 dk
Basınç hızı	10 mm/dk
Numune miktarı	10 g - 15 g - 20 g - 25 g - 30 g
Borik asit miktarı	%0 - %12,25 - %22,49 - %30,28 - %39,30 - %48,31 - %57,33
Nem miktarı	%5 - %7,5 - %10 - %12,5 - %15 - %17,5 - %20 - %25 - %30 - %35 - %40
Presleme basıncı	1 ton - 2 ton - 4 ton - 5 ton - 6 ton - 8 ton 10 ton - 15 ton



Şekil 11. Briketlenmiş kalsine kolemanit numunelerinin görünüşü (Showing of briquetted decrepitation colemanite samples)

bir tesis bulunmamaktadır. Artıkların dekrepitasyon yöntemiyle zenginleştirilip sonrasında briketleme yöntemiyle boyut kazandırılıp kullanılması durumunda hem ülke ekonomisine katkıda bulunulacak, hem de stoklama maliyetleri ve gölet masraflarından tasarruf sağlanacaktır. Atık göletinden meydana gelen çevre kirliliği ve artığın yer altı ve yer üstü sularını kirletme potansiyeli önlenmiş olacaktır.

Kaynaklar (References)

- [1] Tombal T. D., Özkan Ş. G., Ünver İ. K., Osmanlıoğlu A. E., Bor bileşiklerinin özellikleri, üretimi, kullanımı ve nükleer reaktör teknolojisinde önemi, *Boron*, 1 (2), 86-95, 2016.
- [2] Aytekin Y., Badruk M., Emet kolemanit cevherinin dekrepitasyon yoluyla zenginleştirilebilirliğinin araştırılması, 4. Uluslararası Cevher Hazırlama Sempozyumu, Antalya, Cilt 2, 549-562, 20-22 Ekim, 1992.
- [3] Çelik M. S., Uzunoğlu H. A., Arslan F., Decrepitation properties of some boron minerals, *Powder Technol.*, 79, 167-172, 1994.
- [4] Çelik M. S., Suner F., A thermodynamics analysis of the decrepitation process, *Thermochim. Acta*, 245, 167-174, 1995.
- [5] Şener S., Özbayoğlu G., Separation of ulexite from colemanite by calcination, *Miner. Eng.*, 8 (6), 697-704, 1995.
- [6] Uysal T., Mutlu H. S., Erdemoğlu M., Effects of mechanical activation of colemanite ($Ca_2B_6O_{11} \cdot H_2O$) on its thermal transformations, *Int J Miner Process*, 151, 51-58, 2016.
- [7] Kemal M., Aglomerasyon, Dokuz Eylül Üniversitesi Müh-Mim. Fak. Yayın No:MM/MAD 90 EY 041, İzmir, 136 s, 1990.
- [8] Tolun R., Kocakuşak S., Köroğlu J., Ayok T., Kalsine ince toz boraks hidratların kompaktlaştırılması 4. Uluslararası Cevher Hazırlama Sempozyumu, Antalya, Cilt:2, 911-923, 20-22 Ekim, 1992.
- [9] Badruk M., Yamık A., Akçıl A., Tinkal cevherinden elde edilen konsantre ve artığın kompaktlaştırılması ve konsantrenin çözülmesi, Türkiye 15. Madencilik Kongresi, Ankara, 395-398, 1997.
- [10] Özbayoğlu G., Özdemir Z., Şener S., Briquetting of colemanite fine concentrate and calcined product, 9th Balkan Mineral Processing Congress, New Developments in Mineral Processing, Eds Önal vd., İstanbul, 307-311, 11-13 Eylül, 2001.
- [11] Özbayoğlu G., Şener S., Özdemir Z., Toz üleksite boyut kazandırma, 4. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, 288-291, 18-19 Ekim, 2001.
- [12] Erten M. H., Kolemanit flotasyon konsantrelerinin briketleme yolu ile aglomerasyonu, *MTA Dergisi*, 87, 70-76, 1976.
- [13] Tolun R., Kocakuşak S., Ayok T., Köroğlu H. J., Akçay K., Boraks dekahidratın kalsinasyon ve kompaktlanması yolu ile yeni granül bor bileşikleri üretilmesi, *Türk Patenti*, No: 25849, 10 s, 1993.
- [14] Tolun R., Kocakuşak S., Ayok T., Köroğlu H. J., Akçay K., Çolak O. N., Boraks pentahidrat ince toz ve kristallerinin kompaktlanarak granülasyonu, *Türk Patenti*, No: 25850, 11 s, 1993.
- [15] Sivrikaya O., Arol A. I., Eisele T., Kawatra S. K., The effect of calcined colemanite addition on the mechanical strength of magnetite pellets produced with organic binders, *Mineral Proc and Extr Metal*, 34 (4), 210-222, 2013.
- [16] Kocakuşak S., Köroğlu J., Ayok T., Tolun R., Kalsine ince toz boraks hidratların kompaktlanması, 4. Uluslararası Cevher Hazırlama Sempozyumu, Antalya, Cilt 2, 911-923, 20-22 Ekim, 1992.
- [17] Özdemir O., Çelik M. S., Surface properties and flotation characteristics of boron minerals, *The Open Mineral Processing Journal*, 3, 2-13, 2010.
- [18] Uçar A., Yargan M., Selective separation of boron values from the tailing of a colemanite processing plant, *Sep. Purif. Technol.*, 68, 1-8, 2009.
- [19] Gül A., Kaytaz Y., Önal G., Beneficiation of colemanite tailings by attrition and flotation, *Miner. Eng.*, 19, 368-369, 2006.
- [20] Çilek E. C., Üresin H., Beneficiation of borax by reverse flotation in boron saturated brine, *J. Colloid Interface Sci.*, 290, 426-430, 2005.
- [21] Çelik M. S., Hançer M., Miller J. D., Flotation chemistry of boron minerals, *J. Colloid Interface Sci.*, 256, 121-131, 2002.
- [22] Özkan Ş. G. Veasey T. J., The effect of slime coatings on colemanite flotation, 5th International Mineral Processing Symposium, Progress in Mineral Processing Technology, Kapadokya, 205-210, 1994.
- [23] Çelik M. S., Batar T., Akın Y., Arslan F., Upgrading schemes for boron minerals through calcination, *Miner. Metall. Process*, 15 (1), 53-56, 1998.
- [24] Batar T., Kahramana B., Cirit E., Celik M. S., Dry processing of borax by calcination as an alternative to wet methods, *Int J Miner Process*, 54, 99-110, 1998.
- [25] Tolun R., Yazar B., Gundiler İ., Kolemanit cevherlerinin dekrepitasyon yolu ile zenginleştirilmesi, *Madencilik*, 11 (5), 1-5, 1972.
- [26] Bentli İ., Özdemir O., Çelik M. S., Ediz N., Bor atıkları ve değerlendirilme stratejileri, 1. Uluslararası Bor Sempozyumu, Ed Erarslan, Kütahya, 250-258 3-4 Ekim, 2002.
- [27] Davies T. W., Çolak S., Hooper R. M., Boric acid production by the calcination and leaching of powdered colemanite, *Powder Technol.*, 65, 433-440, 1991.
- [28] Akar A., Mordoğan H., Kemal M., Batar T., Kahraman B., Bor cevherine uygulanan ısı işlemler, 1. Ulusal Bor Çalıştayı, Ankara, 209-216, 28-29 Nisan, 2005.
- [29] Akdağ M., Batar T., İpekoğlu Ü., Polat M., Processing of tinkal and colemanite ores by decrepitation method and comparison with wet method in terms of production cost, 6th International Mineral Processing Symposium, Changing Scopes in Mineral Processing, Eds Kemal vd, 389-393, 24-26 Eylül, 1996.

-
- [30] Koca M., Emet kolemanit konsantratör -3 mm atıklarından kalsinasyon ve briketleme ile satılabilir ürün eldesinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya, 95 s, 2007.
- [31] Lin J., Pan Y., Chen N., Mao M., Li R., Feng R., Arsenic incorporation in colemanite from borate deposits: Data from ICP-MS, μ -SXRF, XAFS and EPR analyses, The Canadian Mineralogist, 49, 809-822, 2011.
- [32] Arslan F., Arslan C., Çelik M. S., Arsenic removal through the decrepitation of colemanite ores, Powder Technol., 103, 260-264, 1999.
- [33] Bentli İ., Bursalı L., Ediz N., Tatar İ., Emet Hisarcık şlam atıklarının zenginleştirilmesi ve briketlenmesi, 2.Uluslararası Bor Sempozyumu, Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, 87-92, 23-25 Eylül, 2004.
- [34] Bentli İ., Koca M., Savaş M., Çetin M., Kalsine kolemanite boyut kazandırma, 4.Uluslararası Bor Sempozyumu, Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, 505-509, 15-17 Ekim 2009.