

TÜVENAN TİNKALDEN PİLOT ÖLÇEKTE MİKRONİZE KALSİNETİNKAL ÜRETİMİ

Orhan YILMAZ*, **Yücel YALÇINOĞLU***, **Murat BİLEN***, **Tümay ULUDAĞ***, **Bilal ŞENTÜRK***

*Eti Mine Works, Ayvalı Mah. Halil Sezai Erkut Cad., Afra Sok. No:1/A06010 Etlik-Keçiören/ANKARA
orhanymilma3@hotmail.com, yvalcinoglu@etimaden.gov.tr, bilenmuratx@hotmail.com,
tuludag@etimaden.gov.tr, bsenturk@etimaden.gov.tr

(Geliş/Received: 22.02.2013; Kabul/Accepted: 29.07.2013)

ÖZET

Bu çalışmada daha önce Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Teknoloji Geliştirme Dairesi Başkanlığında laboratuvara boyutta üretilen kalsine tinkal, laboratuvar da elde edilen veriler ışığında, endüstriyel boyuta taşınarak mikronize kalsine tinkal üretimi yapılmıştır. Bu amaçla, Kırka Bor İşletme Müdürlüğünde endüstriyel ölçekte kalsinasyon pilot tesisi kurulmuştur. Döner kalsinasyon fırını içerisinde tek kademede kalsine tinkal elde edilmiştir. Geliştirilen bu yönteme “Tek Kademede Kalsinasyon-Otojen Öğütme-Separasyon (KÖS) Yöntemi” adı verilmiştir. Bu metotla ısı işlem uygulanarak; tek kademede, yüksek B₂O₃ tenörlü, düşük H₂O ve safsızlık içeren ürünler üretilmiştir. Üretilen ürün mikron boyutunda olması nedeniyle Mikronize Kalsine Tinkal olarak adlandırılmış, üretim verimi B₂O₃ bazında yaklaşık %90 olarak gerçekleşmiştir. Gerçekleştirilen bu yöntem ile boraks penta üretimi için alternatif bir ürün olmasının yanı sıra yeni endüstriyel satışı olan bir ürün olarak patenti alınmıştır.

Anahtar kelimeler: Tinkal, Kalsine Tinkal, Bor Minerali

PRODUCTION OF MICRONIZED CALCINED TINCAL FROM RUN-OF-MINE TINCAL AT PILOT SCALE PLANT

ABSTRACT

In this study, the calcined tincal produced in laboratory scale at ETİ Mine Works General Management, Technology Development Department previously, in the light of the data obtained from the laboratory, micronize calcined tincal production has been made in industrial size. For this purpose, an industrial scale pilot plant has been established at The Directorate of Kırka Boron Works. In this plant, calcined tincal is obtained by single-stage in the rotary calcination furnace. This process is called as “single step calcination - autogenous grinding – separation method (CGS)”. In the mentioned process, by applying heat treatment; products were manufactured with higher B₂O₃ grade, lower H₂O content and lower impurities. Since its size is micron level, product was named "Micronize Calcined Tincal" and the production yield was about 90% on the basis of B₂O₃. The calcined tincal obtained by this method, is a new commercial product as well as an alternative input for the production of borax penta hydrate, was patented.

Keywords: Tincal, Calcined Tincal, Boron Mineral

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Bor elementinin birçok minerali vardır. Ancak bunlar içerisinde hepsinin rezerv durumları farklıdır. Önemli bor mineralleri, boraks, kernit, üleksit, probertit, kolemanit, pandemit, hidroborsittir. Türkiye de bor madeni yatakları özellikle Kırka, Emet, Bigadiç,

Kestelek’ te bulunmaktadır. Eti Maden Mineral Bazında Rezerv Miktarlarına göre tinkal % 24 oranında kolemanitten sonra ikinci sırada yer almaktadır [1, 2]. Kırka Bor İşletme Müdürlüğünde ortalama %20-27 B₂O₃ tenörler arasında açık işletme yöntemiyle çıkarılan tüvenan tinkal, boraks pentahidrat veya boraks dekahidrat üretiminde kullanılmak üzere kırma ve

eleme işlemlerinden sonra konsantratör ve çözme oluğu tesislerine gönderilmektedir. Konsantratör tesislerinde cevher, kırma ve yıkama işlemlerine tabi tutularak minimum %30 B₂O₃ tenörde ve maksimum %9 nem içerikli konsantre tinkal üretilmektedir.

Kırka İşletmesinde yılda yaklaşık 1.000.000 ton boraks pentahidrat üretimi gerçekleştirilmektedir. Mevcut üretim kapasitesine ilave olarak da 500.000 ton/yıl kapasitede yeni tesis kurma çalışmalarına başlanmıştır. Bor Türevleri fabrikalarında boraks pentahidrat üretimi için gerekli çözeltiler, çözme oluklarından sağlanmaktadır. Ancak, çözme oluklarında düşük tenörlü tüvenan tinkalle istenen kapasitelere ulaşamadığından Konsantratör tesisinden de konsantre tinkal takviyesi yapılmaktadır. Tüvenan tinkal ve konsantre tinkal (Na₂B₄O₇.10H₂O) kullanılarak yapılan üretim çalışmalarında kristal suyu (10 mol) ve yüzey neminin (10 % max.) yüksek olmasından dolayı proseslerde çözelti fazlalığı sorununa yol açmaktadır. Mevcut proseslerle yapılan üretimlerde mutlaka yeni göletlere ihtiyaç duyulmaktadır. Üretim kapasitesinin her geçen gün artmasıyla gölet sorunu da artarak devam etmektedir.

Kırka Gölet sorunlarına bir çözüm bulunulması amacıyla tüvenan tinkalin kalsinasyon yoluyla zenginleştirilerek yüksek tenörlü kalsine tinkal üretilmesi ve buna bağlı olarak üretim sonrası oluşan atıkların düşük B₂O₃ içerikli ve kuru olarak elde edilmesi sağlanarak atık göleti ve çevresel etki problemlerinin en az düzeye indirilmesi hedeflenmiştir. Ayrıca kalsinasyon sonucu üretilen kalsine tinkalin, hem boraks pentahidrat üretiminde girdi olarak kullanılabilmesi hem de satılabilir bir ürüne dönüştürülerek ürün portföyüne yeni bir ürünün katılması hedeflenmiştir [3].Tüvenan tinkalin zenginleştirilmesine yönelik uygulanabilecek alternatif bir yöntem de tinkalin kalsinasyon yoluyla zenginleştirilmesidir . Kalsinasyon yöntemi literatürde daha önce farklı bor ürünlerine,kolemanit [3] ve

tinkale [4] farklı yöntemlerle uygulanmış çeşitli çalışmalar bulunmaktadır.

Kalsinasyon esnasında tinkal genişlerken şişer [5, 6, 7]. Genleşme işlemi 100°C'nin üzerinde başlar ve 217°C'ye kadar genişlemenin %87'si tamamlanır [5]. 217°C'ye kadar meydana gelen genişleme %240 civarındadır. Kalsinasyonla beraber meydana gelen genişleme işlemi esnasında tüvenan tinkalin içerdiği kil gibi gang mineralleri tinkal yapısının içine hapsolür. Bu nedenle tinkalin killerden ayrılabilmesi için kalsine tinkalin parçalanarak ufalanması ve daha sonra iç yapıya hapsolmüş killerin serbest hale getirilerek bir şekilde tinkalden ayrılması için ayırma işleminin yapılması gerekmektedir.

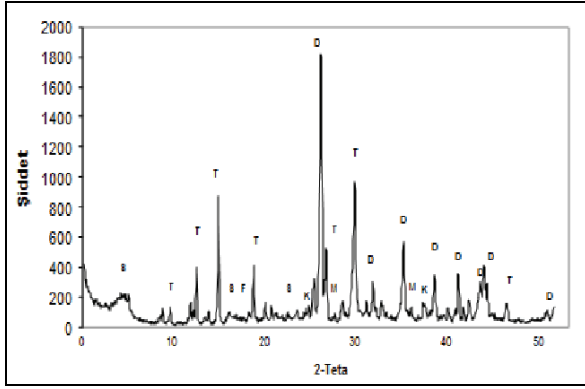
Kalsinasyon sonucunda ortaya çıkan atık katı fazda olup, bu katı atıkların atık barajları yerine tumba sahalarında depolanması imkanı mevcuttur. Özellikle son yıllarda çevresel konularda hassasiyetin artması nedeniyle atıkların katı olarak depolanması hem atık bertaraf maliyetini düşürecek hem de çevresel sorunların asgari düzeye indirilmesini sağlayacaktır. Ayrıca, boraks pentahidrat üretiminde daha düşük kil içerikli hammadde kullanılması, üretimde kapasite ve verimin artmasına neden olacaktır.

2. PİLOT TESİS ÇALIŞMALARI (PILOT PLANT STUDIES)

Pilot tesis çalışmaları kurulurken daha önce laboratuvar boyutunda yapılan çalışmalarda elde edilen veriler dikkate alınmıştır . Pilot tesis çalışmaları Kırka Bor İşletme Müdürlüğü bünyesinde kurulan pilot tesiste yine aynı işletmede üretilen tüvenan tinkal kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tüvenan tinkalin kimyasal ve fiziksel özellikleri Tablo 1'de, XRD incelemeleri Şekil 1'de TG-DTA incelemesi ise Şekil 2'de verilmiştir. Şekil 1 ve Şekil 2'den de anlaşılacağı gibi cevher tinkalden kil yapısında Dolomit, Smektit, Kalsitten oluşmaktadır.

Tablo 1. Tüvenan tinkalin kimyasal ve fiziksel özellikleri (Chemical and physical properties of run-of-mine tincal)

Kimyasal formülü	B ₂ O ₃	Safsızlık	Nem	Kristal suyu	Dökme yoğ.	Tane boyu
Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	20-29 %	25-45 %	4-7 %	10 mol	1,3 g/cm ³	-25 mm



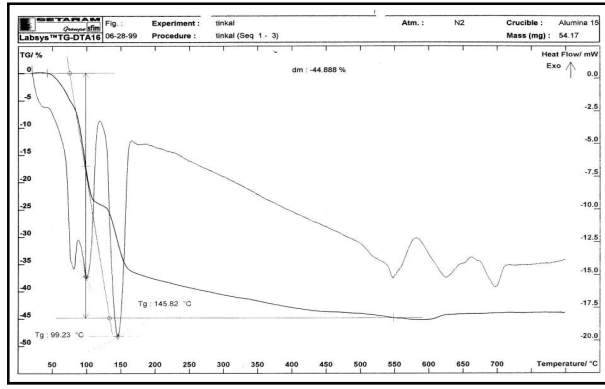
Şekil 1. Tüvenan tinkalin X-ışınları difraksiyonu analizi (X-ray diffraction analysis of run-of-mine tincal)(T:Tinkal, D:Dolomit, S:Smektit, K:Kalsit)..

X-ışınları difraksiyonu (Rigaku XRD, D/Max-2200, $\text{CuK}\alpha$, $2\theta=0-60^\circ$, tarama hızı= 2° dak^{-1}) ile tüvenan tinkal, elde edilen kalsine tinkal ve killerin yapıları incelenmiştir (Şekil.1). Tüvenan tinkal ve kalsinasyon sonucunda elde edilen kalsine tinkal ve kilde bor analizleri volumetrik, diğer safsızlıkların analizleri ise atomik absorpsiyon spektrofotometrisi (Varian SpectraAA-300) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, tüvenan tinkal ve kalsinasyon sonucunda elde edilen kalsine tinkal ve kil, hem diferansiyel termal analiz ve termogravimetrik analiz cihazı (DTA-TG sistemi, SETARAM Labsys 3.0) kullanılarak incelenmiştir (Şekil.2).

2.1. Pilot Tesis Mikronize Kalsine Tinkal Üretim Çalışmaları (Pilot Plant Studies of Micronized Calcined Tincal Manufacturing)

2011 yılında Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Teknoloji Geliştirme Dairesi Başkanlığı Laboratuvarlarında yapılan çalışmalarının olumlu sonuçlar vermesiyle kalsine tinkalin pilot ölçekte üretimi için gerekli tasarımlar yapılmıştır.

Kalsine tinkal üretiminde, “Tek Kademedeki Kalsinasyon-Otojen Öğütme-Separasyon (KÖS) Metoduyla Tüvenan Tinkalden Mikronize Kalsine Tinkal Üretimi” adı verilen üretim yöntemi uygulanmıştır. Bu metotta; 10 mol kristal suyuna sahip tüvenantinkal cevheri, plakalı taşıyıcı tip döner kalsinatöre sıcak hava akımına ters yönde beslenerek ısı işleme tabi tutulur. Tüvenan tinkalin kalsine edilmesi sırasında cevher içerisinde mevcut gang mineralleri (kil), rutubetini kaybederek sertleşmektedir. Cevher ise ısı işleme sonucu kaba rutubetini ve bünye suyunu kaybederek genişerek gevşek dokulu, pamuksu bir yapıya



Şekil 2. Tüvenan tinkalin TG-DTA grafiği. (TG-DTA chart of Tincal)

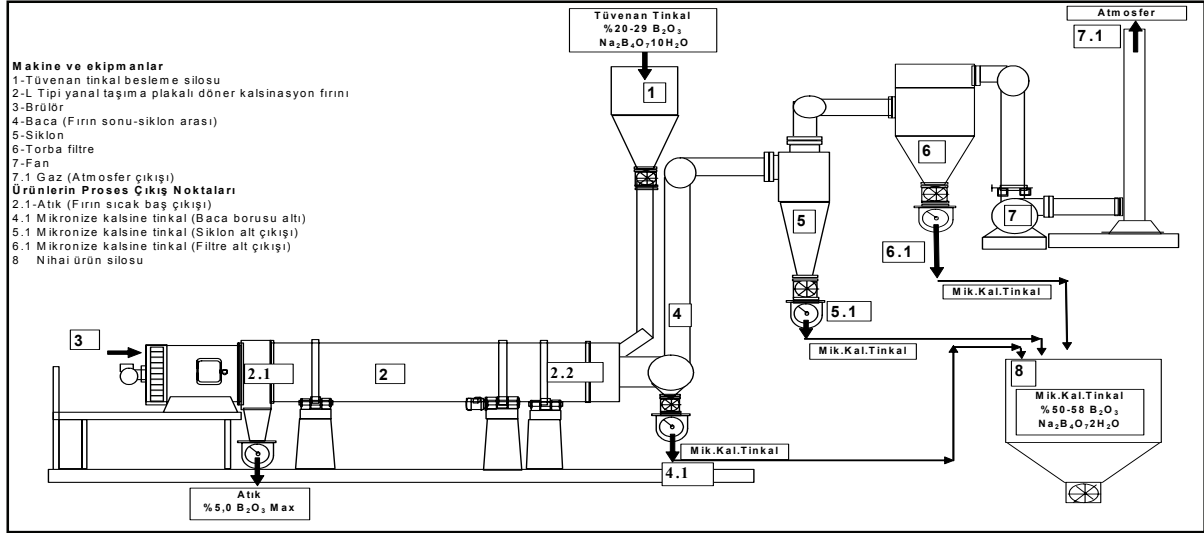
kavuşur. Boraksın genişleyen killerin sertleşmesi sonrasında, fırın içerisinde sertleşmiş killerin tincal cevheri üzerinde otojen öğütme etkisi göstererek genişleyen tincali parçalayarak düşük yoğunlukta mikronize hale getirir. Son olarak; mikronize olmuş kalsine tinkal, sıcak hava ile pnomatik ayırma tabi tutularak gangminerallerinden (safsızlıklardan) yüksek oranda arındırılır. Toz tutma ünitesinden yüksek B_2O_3 tenörlü düşük kristal sulu mikronize kalsine tinkal, ürün olarak elde edilir. Kil (gang) mineralleri ise yüksek yoğunluğa sahip olması nedeniyle hava akımıyla taşınarak fırın sıcak başından düşük B_2O_3 içerikli olarak alınır (Şekil 3)

2.2. Pilot Teknik Özellikleri (Technical Specifications of Pilot Plant)

Kalsinasyon Ünitesi

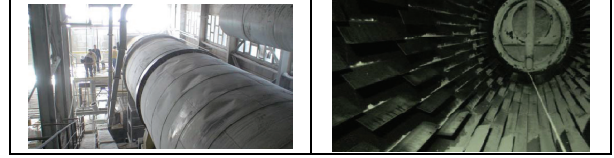
Besleme	10 ton/h
Üretim:	4 ton/h
Kals. Fırını	
Boy:	18 m
Çap:	3 m
Eğim:	2%
Brülör:	2.000.000-5.000.000 kcal
Fan:	52.500 m ³ /h
Pilot Tesis Top.	261,1 (kW)

Pilot tesiste KÖS Metodu ile kalsine tinkal üretimi yapılmıştır. Metodun uygulanmasında kullanılan makine ve ekipmanlar; döner kalsinasyon fırını (içerisi yanal plakalı), brülör, fan, siklon ve torba filtreden ibarettir (Şekil 3).



Şekil 3. Kalsinasyon Ünitesi Akış Diyagramı (Flow Diagram of Calcination Unit)

Üretim çalışmalarına başlanmadan önce, prosesin ön ısıtması yapılmıştır. -25 mm ebadında kırılan cevher, besleme bunkerine (1) şarj edilerek, fırının baş tarafından (2.2) sıcak hava akımına ters yönde fırına kademeli olarak nominal kapasiteye ulaşınca kadar artırılarak beslenmiştir. Besleme miktarı, sistem kapasitesine göre tayin edilmiştir. Ortamdan emiş fanı (7) tarafından çekilen hava, aynı zamanda yanmayı sağlayarak fırın boyunca beslemeye ters yönde hareket ederek fırın içerisinde oluşan ürün yatağının akışkanlığını sağlamıştır. Kalsinasyon fırını (2), ters akışlı bir fırın olup, fırın içerisinde hammadde ile sıcak gaz ters yönde hareket etmektedir. Yanma gazı fırından geçtikten sonra, öncelikle baca adı verilen gaz borusundan (4) siklon separatörüne (5), daha sonrada torbalı filtreden (6) geçerek atmosfere (7.1) atılmıştır. Hava kontrolü, emiş fanın klepesinden manuel olarak ayarlanmıştır (Şekil 3)[8, 9].



Şekil 4.L tipi yanıl taşıma plakaları olan döner fırın görüntüleri (Images of L-Type lateral plate-bearing rotary oven)

Mikronize kalsine tinal ürününün üretimiyle ilgili olarak yüksek tenörlü (%26,6-28,6 B₂O₃) tüvenan tinal ile düşük tenörlü (% 20-23,3 B₂O₃) tüvenan tinalle optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Test çalışmalarında, konsantratörde -25 mm'ye kırılan tüvenan tinal cevheri kullanılmıştır. Pilot tesiste çalışma sıcaklıkları (filtre giriş) hammadde besleme kapasiteleri, B₂O₃ tenörleri ve nem içerikleri Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Test çalışmalarında kullanılan tüvenan cevher özellikleri ve kapasiteleri (Properties and capacities of run-of-mine ore used in test studies)

Çalışma Sıcaklığı °C	%26,6-28,6 B ₂ O ₃ tenörlü tüvenan tinal çalışması				%20-23,3 B ₂ O ₃ tenörlü tüvenan tinal çalışması			
	ton/saat (yaş)	ton/saat (kuru)	nem (%)	B ₂ O ₃ (%)	ton/saat (yaş)	ton/saat (kuru)	nem (%)	B ₂ O ₃ (%)
120	5,00	4,81	3,90	28,60	6,25	5,68	9	20,8
110	4,76	4,59	3,54	28,45	6,67	6,07	9,0	21,0
100	4,63	4,39	5,00	26,53	6,14	5,60	9,0	21,6
90	6,03	5,82	3,85	27,10	7,47	6,72	10	22,0
80	6,13	5,81	5,31	26,63	7,90	7,11	10	23,3
70	6,96	6,60	5,17	27,60	8,80	7,92	10	22,6
60	8,39	7,97	5,00	28,50	8,83	7,95	10	20,0
70*					7,54	6,86	9	20,7

70*: Sürekli (kesintisiz) çalışmadır.

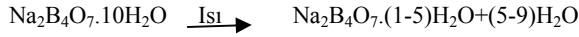
Pilot tesiste filtre girişi sıcaklıklarına göre otomatik kontrolü çalışmıştır. Bu sıcaklık değerleri; 120 °C, 110 °C, 100 °C, 90 °C, 80 °C, 70 °C ve 60 °C'dir.

Proseste ölçülebilen sıcaklık değerleri Tablo 3'de verilmiştir.

Tablo 3. Pilot tesis döner fırın çalışma sıcaklıkları (°C) (Operating tempratures of pilot plant rotary oven)

%26,6-28,6 B ₂ O ₃ tenörlü çalışma	
Filtre sıcaklığı	120 110 100 90 80 70 60
Fırın sonu (Baca)	122 114 101 90 80 70 60
Fan (Proses çıkışı)	88 80 72 65 60 54 50
Yanma odası	720-790 720-790 710-720 680-700 700-710 700-710 680-710
%20-23,3 B ₂ O ₃ tenörlü çalışma	
Filtre sıcaklığı	120 110 100 90 80 70 60
Fırın sonu (Baca)	120 110 101 90 81 71 61
Fan (Proses çıkışı)	80 80 74 64 60 50 50
Yanma odası	780 720 702 700 720 670 660

Tüvenan tinkalin kalsinasyon aşamasında, döner fırında yaklaşık 30 dakika kadar ısıl işleme tabi tutulması ile;



ifadesine uygun olarak kristal suyunun ayrılması sağlanmıştır.

Kalsinasyon aşaması: L tipi yanal taşıma plakaları olan döner fırında tüvenan tinkal cevherinin ısıl işlem karşısında öncelikle yüzey suyu buharlaşmış, daha sonra cevherin bünyesinde bulunan kristal suyun (10 mol) büyük bir kısmı genişmiş cevherin en zayıf noktasından patlayarak cevherin bünyesinden dışarı çıkarak buharlaşmıştır. Bünye suyunun bu genişleme ve patlama hareketi boraksın da hacimsel olarak genişmesine ve kırılğan bir yapıya dönüşmesine neden olmuştur. Cevher içerisindeki gang mineralleri (kil, dolomit) ise; ısıl işlem karşısında büzüşerek sertleşmiştir. Bu sertleşen killerin bir kısmı cevherden ayrılmış bir kısmı da cevher içerisine hapsolmüştür. Kalsinasyon sonunda boraks ve gang minerallerinin fiziksel yapısında bir değişim meydana gelmiştir. Tüvenan tinkal cevherinden uzaklaştırılan kristal su miktarı, proses çalışma sıcaklık değerine göre değişkenlik göstermiştir.

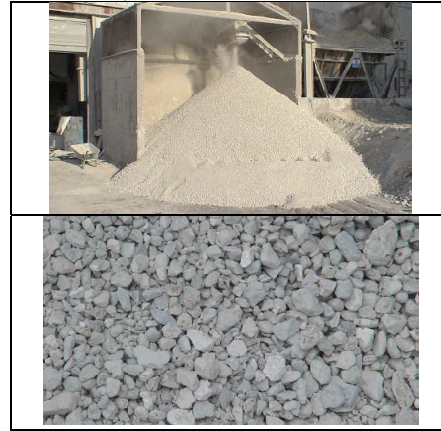
Otojen Öğütme Aşaması: Otojen öğütmenin yapılabilmesi için proseste gerekli olan unsurlar değirmen, öğütücü ortam ve öğütülecek malzeme aynı ortam içerisinde bir araya getirilerek uygun bir ortam hazırlanmıştır. Burada, değirmen görevini içinde L tipi yanal taşıma plakaları (kaldıraçları) bulunan kalsinasyon fırını, öğütücü görevini ise ısıl işlem karşısında sertleşmiş ve yoğunluğu artmış olan gang mineralleri üstlenerek ısıl işlem sonucunda kırılğan ve hafif yapıya dönüşen kalsine tinkal mineralleri öğütülmüştür.

Ayırma Aşaması: Döner fırın başından baca aspiratörü tarafından emilen sıcak hava, fırın içerisinde öğütülmüş mikronize kalsine tinkali toz tutma ünitesine taşımıştır. Siklon ve torba filtrelerde gaz ve tozun ayrıştırılması sağlanarak temiz gaz bacadan atmosfere (7.1) atılmıştır. Mikronize kalsine tinkal ise

proseste üç ayrı noktadan baca (4.1) tabir edilen fırın sonu siklon arasındaki gaz borusundan, siklondan (5.1) ve torbalı filtreden (6.1) alınmıştır (Şekil 3).

Toz tutma ünitesinden nihai ürün silolarına aktarılarak mikronize kalsine tinkal üretilmiştir. Gang mineralleri ise dökme yoğunluğunun daha yüksek olması nedeniyle, hava akımıyla taşınmayarak fırının eğimi ve dönüş hareketinin etkisiyle L tipi yanal taşıma plakalı döner fırının sıcak başından (2.1) kuru olarak alınmıştır.

Şekil 5. Kalsine tinkal atık resimleri (Photos of waste of calcined tincal)



2.3. Optimizasyon Çalışmalarında İzlenen Yöntem (Methods followed in optimization studies)

Tinkalin kalsinasyonu için gerekli olan ısı doğal gazla sağlanmaktadır. Çalışılan filtre girişi sıcaklıkları: 120 °C, 110 °C, 100 °C, 90 °C, 80 °C, 70 °C ve 60 °C'dir. Kalsinatör içerisinde bu sıcaklıklarda yapılan çalışmalarda, mikronize kalsine tinkal numuneleri; filtre, siklon ve baca ile ürünlerin karışarak birleştiği hat üzerinden 15-30 dakika aralıklarda alınmıştır. Numunelerde B₂O₃, nem, kızdırma kaybı, elek ve çözünmeyen madde (kil) analizleri yapılmıştır.

Proseste sıcaklık ölçüm noktaları; yanma odası, fırın sonu (baca), filtre girişi, fan (proses çıkışı) olup, fırın iç bölgesinin sıcaklık değerleri

okunamamıştır. Farklı koşullarda yapılan her test çalışması sonrasında sistemde (filtre, siklon) kalan mikronize kalsine tinkal ürünleri ile fırın içerisinde kalan atıklar (kil) tamamen boşaltılmış ve bir sonraki çalışmaya sistem boş iken başlanılmıştır. Her bir testin çalışma süresi 3 -4 saat olarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca yapılan kısa süreli çalışma sonuçlarını teyit etmek amacıyla 70 °C sıcaklıkta kesintisiz 17 saatlik (%20,7 B₂O₃ tenörlü) ayrı bir çalışma da yapılmıştır.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

İçerisinde yanal taşıyıcı plakaları bulunan döner fırında 200-350 C sıcaklık aralığında, ortalama % 50-58 B₂O₃ tenörlü, 1-2 mol kristal sulu, -250 mikron boyutlu, 0,2-0,3 g/cm³ dökme yoğunluğunda ve %3-12 safsızlık içeriğinde “Mikronize Kalsine Tinkal” adı verilen yeni bir ürün tek kademe üretilmiştir. Üretilen bu ürün adına [8,9] patent alınmış olup Mikronize kalsine tinkale ait ürünün özellikleri (Tablo 4)’de verilmiştir.

Tablo 4. Pilot Tesiste Üretilen Mikronize kalsine tinkalin ortalama özellikleri (Properties of produced micronized calcined Tincal)

Kimyasal formülü		Na ₂ B ₄ O ₇ .2H ₂ O
B ₂ O ₃	%	56
Na ₂ O	%	26
MgO	%	1,76
CaO	%	2,07
SiO ₂	%	1,6
Fe ₂ O ₃	%	0,05
Al ₂ O ₃	%	0,11
C org	%	0,06
As	ppm	5,35
Li	ppm	361
Cl	ppm	467
SO ₄	ppm	787
Kızdırma Kaybı	%	12
Safsızlık	%	6,9
Nem	%	0,2
Kristal Suyu	mol	1,7
Dökme yoğunluğu	g/cm ³	0,2
Tane Boyut	mikron	-250
Yığılma açısı	°	43,44
Isı ısıtması (% 54,0 B ₂ O ₃)	j/gK	1,179

Mikronize kalsine tinkal ürünleri yaklaşık olarak siklondan %70, filtreden %25 ve bacadan %5 şeklinde alınmıştır. Bu alınma oranı Tüvenan tinkal cevherinin tenörüne ve çalışma sıcaklığına bağlıdır.

Ancak, çalışma sıcaklıkları ayarlanarak istenilen tenörde kalsine tinkalin üretilmesinin mümkün olabileceği tespit edilmiştir (Tablo 5, Şekil7).

Yüksek tenörlü (%26,6-28,6 B₂O₃) tüvenan tinkal ile 120 °C sıcaklığında yapılan çalışmada; mikronize kalsine tinkal tenörü (siklon, filtre ve baca karışımı) ortalama % 55,00 B₂O₃ olmuştur. 10’ar °C sıcaklık azalmalarına karşılıklı üretilen mikronize kalsine tinkalin tenörü ortalama % 2 oranında düşüşler gözlenmiştir. Ancak 60 °C’de yapılan çalışmada bu oran 70 °C’de çalışmaya göre yaklaşık % 1 düşmüştür (Tablo 5, Şekil6).

Düşük tenörlü (%20,0-23,3 B₂O₃)tüvenan tinkal ile 120 °C ile 90 °C sıcaklarda yapılan çalışmada; mikronize kalsine tinkal tenörü ortalama % 50,00 B₂O₃ olmuştur. 90 °C’den 60 °C’ye kadar 10’ar °C sıcaklık azaltılarak yapılan çalışmalarda ise kalsine tinkal tenörü % 2,2-3 oranında azalarak üretilmiştir. Düşük tenörlü tüvenan tinkalden % 50 B₂O₃ üzerinde kalsine tinkal üretmek için 120 °C filtre sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda çalışılması gerektiği görülmektedir.

Yüksek ve düşük B₂O₃ tenöre sahip tüvenan tinkal ile yapılan çalışmalarda 70-80 °C sıcaklık aralığında üretilen kalsine tinkal B₂O₃ tenörleri yakın değerlerde (70 °C’de % 45,40 – 80 °C’de 47,50 B₂O₃) çıkmıştır. 60 °C sıcaklıkta çalışmada yüksek tenörlü tüvenan tinkalden üretilen kalsine tinkalin tenörü, düşük tenörlü tüvenan tinkalden üretilen kalsine tinkal tenörüne göre %2,19 daha yüksek üretilmiştir.

Yüksek ve düşük tenörlü tüvenan tinkallerden aynı kalsinasyon sıcaklığında üretilen mikronize kalsine tinkalin B₂O₃tenörleri arasında fark oluşmasının nedenleri Tüvenan tinkalin sahip olduğu kil oranlarının farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Bu kil oranları;

%26,6-28,6 B₂O₃Tenörlü Tüvenan tinkal için % 21-29,

%20-23,3 B₂O₃Tenörlü Tüvenan tinkal için % 45-36şeklinde değişmektedir.

Düşük tenörlü tüvenan tinkalle beraber daha yüksek oranda prosese beslenen kilin, Fırının içerisinde cevherin ısı işlem görmesini etkilediği, ısının büyük çoğunluğunu absorbe ettiği düşünülmektedir. KÖS metodunun separasyon aşamasında hava akımıyla kalsine tinkal ürününe daha fazla miktarda kilin karıştığı tespit edilmiştir. 120 °C’teki çalışmada düşük tenörlü tüvenan tinkalden üretilen kalsine tinkal içerisinde ortalama % 10,8, yüksek tenörlü tinkal ile çalışmada üretilen kalsine tinkalde ise % 7,37 kil bulunmuştur (Tablo 5, Şekil7).

Tablo 5. 60-120 °C Sıcaklık aralığında üretilen mikronize kalsine tinkal B₂O₃-Kil değişimi (The change of B₂O₃-clay ration of micronized calcined tincal produces in temperature range of 60-120 °C)

Çalışma Sıc.	1-(%26,6-28,6 B ₂ O ₃) Tenörlü çalışma			2-(%20,0-23,30 B ₂ O ₃) Tenörlü çalışma			Fark (1-2)	
	Kalsine Tinkal			Kalsine Tinkal			B ₂ O ₃ (%)	Kil (%)
°C	B ₂ O ₃ (%)	Kil (%)	Kil B ₂ O ₃ (%)	B ₂ O ₃ (%)	Kil (%)	Kil B ₂ O ₃ (%)	B ₂ O ₃ (%)	Kil (%)
120	55	7,37	1,9	50	10,8	2,7	5	-3,43
110	53,12	8,04	1,66	50	10,7	2,2	3,12	-2,66
100	51,23	8,14	2,44	49,97	10,6	2	1,26	-2,46
90	49,25	9,26	3,01	50,2	10,2	3	-0,95	-0,94
80	47,37	9,56	3,75	47,62	10,2	3	-0,25	-0,64
70	45,41	11,23	4,41	45,4	10,6	3,6	0,01	0,63
60	44,17	10,6	4,6	41,98	13,1	3,3	2,19	-2,5

Yüksek tenörlü tüvenan tinkalde kil oranı düşük olmasından dolayı yüksek çalışma sıcaklıklarında daha düşük oranda kil içeren kalsine tinkal üretilmiştir.

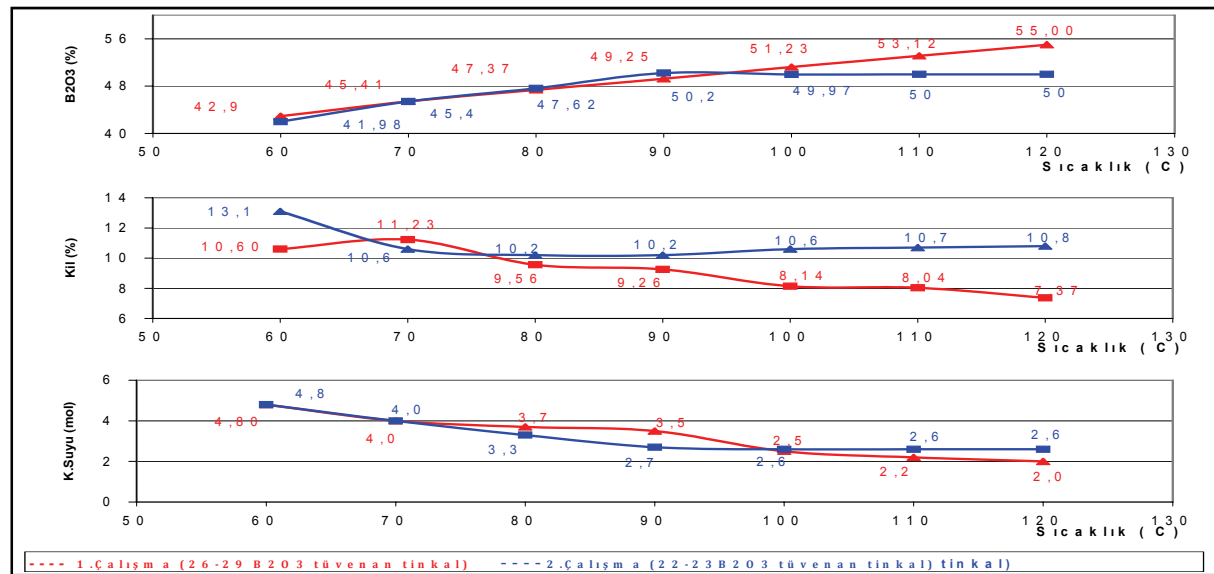
Filtre çalışma sıcaklığı yükseldikçe üretilen kalsine tinkalin tenöründe artış olmuştur. Bu sıcaklığa bağlı

olarak değişen tenörle beraber, mikronize kalsine tinkalin sahip olduğu kristal suyu ve çözünmeyen madde (kil) içeriği de değişmiştir. Filtre çalışma sıcaklığı düştükçe üretilen mikronize kalsine tinkalin yüzey nemi, kristal suyu ve kil miktarları artmıştır (Tablo 6, Şekil7).

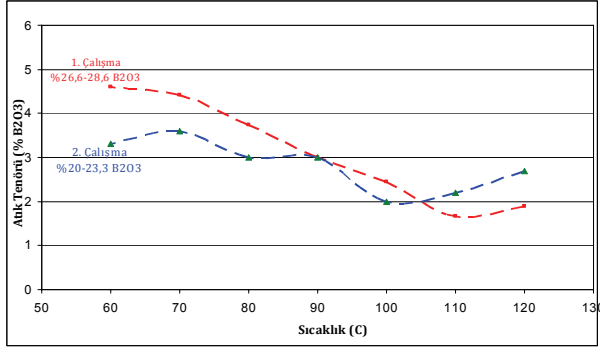
Tablo 6. Mikronize kalsine tinkalin B₂O₃-kızdırma kaybı-kristal suyu-kil-yüzey nem ilişkisi (The relation of B₂O₃-ignition loss-crystalline water-clay-surface moisture)

Çalış. Sıc.	%26,6-28,6 B ₂ O ₃ tenörlü çalışma					%20-23,3 B ₂ O ₃ tenörlü çalışma				
	B ₂ O ₃ (%)	Kil (%)	K. Kaybı (%)	Kris.Suyu (mol)	Nem (%)	B ₂ O ₃ (%)	Kil (%)	K.Kaybı (%)	Kris.Suyu (mol)	Nem (%)
120	55	7,37	14,61	2	0,26	50	10,8	16,8	2,6	0,31
110	53,12	8,04	14,71	2,2	0,26	50	10,7	16,75	2,6	0,25
100	51,23	8,14	16,06	2,5	0,29	49,97	10,6	17	2,6	0,33
90	49,25	9,26	22,36	3,5	0,39	50,2	10,2	17,51	2,7	0,31
80	47,37	9,56	23,29	3,7	0,54	47,62	10,2	21,6	3,3	0,38
70	45,41	11,23	25,32	4	0,66	45,4	10,6	23,95	4	0,5
60	42,9	10,6	26,94	4,8	0,66	41,98	13,1	26,21	4,8	0,5
70**						44,8	12	23,5	4	0,5

** Sürekli çalışma, Kızdırma kaybı 900 °C, 15 dakika

**Şekil6.** Mikronize kalsine tinkalin Proses çıkış sıcaklığına göre B₂O₃-kristal suyu-kil-yüzey nem grafiği (Mikronized calcined tincal's chart of B₂O₃-crystal water - clay - the surface humidity with regard to process exit temprature)

%20-28,6 B₂O₃ tenörlü tüvenan tinkalden kalsine tinkal üretiminde açığa çıkan kuru atık ortalama % 5 B₂O₃'ün altında kalmıştır (Tablo 5, Şekil7).

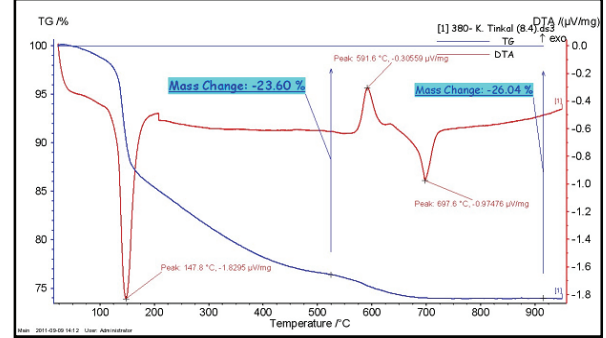


Şekil 7. Atıklardaki B₂O₃'ün çalışma sıcaklıklarına göre değişim (Change of B₂O₃ ratio in wastes with regard to exit temperatures)

Yüksek tenörlü tüvenan tinkalden üretilen kalsine tinkalin atık tenörü; filtre sıcaklığı 110-120 °C'de atık tenörü % 2 B₂O₃'ün altında olurken, 60-100 °C sıcaklık aralığında ise % 2-5 arasında kalmıştır. Düşük tenörlü tüvenan tinkalden üretilen kalsine tinkalin atık tenörü; filtre sıcaklığı 100-120 °C'de atık tenörü % 2 B₂O₃'ün altında olurken, 60-100 °C sıcaklık aralığında ise % 2-3,3 arasında kalmıştır (Tablo 5, Şekil7).

Kalsine tinkalin TG-DTA Eğrisi: % 44 B₂O₃ tenörde üretilen mikronize kalsine tinkalin TG-DTA eğrisi incelenmiştir. Yüksek tenörlü tüvenan tinkal kullanılarak 60 °C Filtre sıcaklığında üretilen % 44,17 B₂O₃ tenörlü mikronize kalsine tinkalin TG-DTA eğrisinden görüleceği üzere (Şekil8), kalsine tinkal 650 °C sıcaklıkta kristal suyunun tamamını kaybetmiştir. Kızdırma kaybı analizleri 900 °C'de 15 dakika yapılmıştır. 500 °C'deki kızdırma kaybı % 23,60, 900 °C'de ki kızdırma kaybı ise %26,04 olmuştur. Ağırlık kaybına karşılık olarak DTA eğrisinde 150°C ile 700°C civarlarında endotermik pikler görülmüş olup, ilk pikin kaybedilen su

nedeniyle, ikinci pikin ise boraksın ergimesi nedeniyle oluştuğu tahmin edilmiştir (700°C'de ağırlık kaybı yoktur) [10].



Şekil 8. 60 °C Filtre sıcaklığında üretilen mikronize kalsine tinkalin TG-DTA eğrisi (TG-DTA chart of micronized calcined Tincal produced at temperature of 60 °)

Proses giren tüvenan tinkalin proses çıkışından ürün ve atık olarak alınma oranları (ağırlıkça): Proses çıkışından alınan kalsine tinkal ve atık miktarlarının prosese beslenen tüvenan tinkalin tenörüne bağlı olarak değişmektedir. Yüksek tenörlü (26-29 B₂O₃) tüvenan tinkalin içerdiği bor miktarı, düşük tenörlü (%20-23 B₂O₃) tüvenan tinkale göre daha fazladır. Bundan dolayı prosese beslenen aynı miktar cevher için, yüksek tenörlü tüvenan tinkalle yapılan üretim çalışmasında düşük tenörlü tüvenan tinkalle yapılan çalışmaya göre daha fazla oranda kalsine tinkal üretilirken, daha düşük oranda atık (kil) alınmıştır (Tablo 7). Atıktaki B₂O₃ değerleri tüm çalışmalarda ortalama % 5'in altındadır (Tablo 7). Kalsinasyon sorası gang mineralleri, ortalama 1,0 g/cm³ dökme yoğunluğunda sert bir yapıya, tinkal cevheri ise fırın içerisinde otojen öğütme sonunda kalsine tinkale dönüşerek ortalama -250 mikron ebatında öğütülerek hacimsel olarak genişerek 0,2-0,4 g/cm³ dökme yoğunluğunda kırılabilir bir yapıya dönüşmüşlerdir.

Tablo 7. prosese beslenen tüvenan tinkalin proses çıkışından ürün ve atık olarak alınma oranları (kütleye) ve B₂O₃ kazanma verimi (Çalışma sıcaklık değerlerine göre) (The mass rate run-of-mine tincal obtained as product and waste, and B₂O₃ recovery with regard to operating temperatures)

Çalışma filtre sıcaklığı °C	120	110	100	90	80	70	60	70**
%26,6-28,6 B ₂ O ₃ tenörlü çalışma								
Tüvenan tinkal % B ₂ O ₃	28,6	28,5	26,5	27,1	26,6	27,6	28,5	
Kalsine tinkal alınma oranı%	48	48,7	47,1	48,9	48,5	45,4	44,7	
Atık alınma oranı%	27,7	21,8	23	21,7	23,4	25,7	28,8	
Kayıp oranı%	24,3	29,6	29,9	29,3	28,1	28,8	26,5	
B ₂ O ₃ Kazanma Verimi%	92,3	90,9	90,9	89	86,2	74,8	69,3	
Atık tenörü% B ₂ O ₃	1,9	1,7	2,4	3	3,8	4,4	4,6	
%20-23,3 B ₂ O ₃ tenörlü çalışma								
Tüvenan tinkal % B ₂ O ₃	20,8	21	21,6	22	23,3	22,6	20	20,7
Kalsine tinkal alınma oranı%	34,8	33,7	36,6	36,8	42	41,3	41,5	38,1
Atık alınma oranı%	36,3	31	39,4	29,3	26,7	34	30	37,5
Kayıp oranı%	28,9	35,3	24	34	31,2	24,7	24,7	24,4
B ₂ O ₃ Kazanma Verimi%	83,9	80,1	84,9	83,9	85,9	83,2	86,4	86,7
Atık tenörü% B ₂ O ₃	2,7	2,2	2	3	3	3,6	3,3	3

70** Uzun süreli çalışma verileridir.

B₂O₃ kazanma verimi: Yüksek tenörlü tüvenan tinkalle yapılan çalışmalarda; 120-80 °C filtre sıcaklığındaki çalışmalarda ortalama % 90 verim gerçekleşmiştir. 80 °C sıcaklığın altındaki çalışmalarda ise verim % 69'a kadar düşmüştür (Tablo 7).

Düşük tenörlü tüvenan tinkalle yapılan çalışmaların tamamında (60-120 °C); verim % 80-87 arasında gerçekleşmiştir.

70 °C sıcaklıkta sürekli (Kesintisiz) yapılan çalışmada B₂O₃ kazanma verimi % 86,7 olarak gerçekleştiği tespit edilmiştir (Tablo 7). Sürekli çalışılan 70 °C sıcaklıktaki atık tenörü de ortalama % 3,0 olarak alınmıştır.

Elek analizi ve dökme yoğunluğu: Mikronize kalsine tinkalin yaklaşık % 90'ı 250 mikron'un altında kalmıştır (Tablo 8).

Tablo 8. Çalışma sıcaklıklarına göre mikronize kalsine tinkalin elek analizleri (%) (Karışık) (Partical size analysis of micronized calcined tincal with regard to operating tempratures (%) (Mixed))

Boyut	%26,6-28,6 B ₂ O ₃ tenörlü çalışma						
Mikron	120 °C	110 °C	100 °C	90 °C	80 °C	70 °C	60 °C
+250	2	2,1	2,6	2,5	1	1,2	2
+150	8,9	7,8	7,3	11,8	4,6	4,5	6,9
+100	11,4	9,2	8,8	14,9	5,7	7,2	9
+63	45	43,2	41,1	49,3	29,7	30,5	37,8
+37	98,1	96,8	97,3	97,5	93,7	94	95,1
-37	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Boyut	%20-23,3 B ₂ O ₃ tenörlü çalışma						
Mikron	120 °C	110 °C	100 °C	90 °C	80 °C	70 °C	60 °C
+250	4,0	4,0	4,0	12,2	10,2	11,8	9,7
+150	12,6	15,2	12,6	25,2	28,0	18,0	19,6
+100	20,5	20,1	20,5	38,4	31,8	24,2	38,0
+63	50,0	48,5	50,0	54,2	50,0	40,6	45,6
+37	88,4	64,2	88,4	70,4	79,8	75,0	90,0
-37	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Dökme yoğunluğu: Mikronize kalsine tinkalin dökme yoğunluğu, 0,16-0,53 ton/m³ arasında değişmiştir. Çalışma sıcaklığı düştükçe dökme

yoğunluğu artmıştır (Tablo 9). Atık kil minerallerin dökme yoğunluğu ise ortalama 1 ton/m³ olarak ölçülmüştür.

Tablo 9. Çalışma sıcaklıklarına göre mikronize kalsine tinkalin dökme yoğunluğu (ton/m³) (Karışık numuneler) (Bulk density of micronized calcined tincal with regard to operating temperatures (mixed samples))

	120 °C	110 °C	100 °C	90 °C	80 °C	70 °C	60 °C
%26,6-28,6 B ₂ O ₃ tenörlü çalışma	0,16	0,25	0,28	0,29	0,30	0,30	0,30
%20-23,3 B ₂ O ₃ tenörlü çalışma	0,48	0,25	0,52	0,49	0,53	0,50	0,45

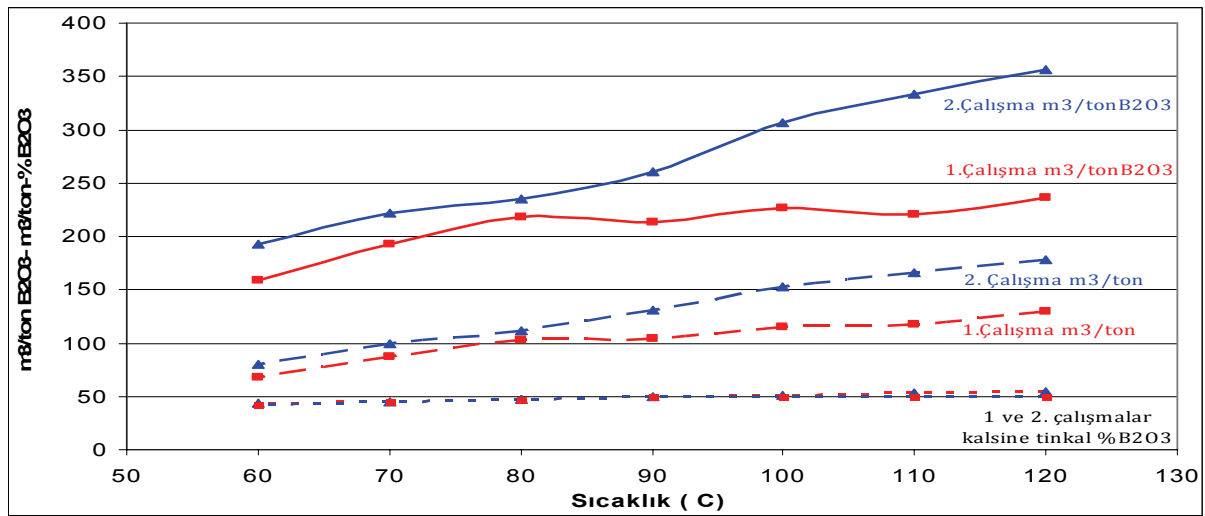
Gaz tüketimi: Gaz tüketimi, tüvenan tinkal cevherinin tenörüne ve nemine, üretilecek kalsine tinkal tenörüne, kalsinasyon sıcaklığına bağlıdır.

Gaz tüketim miktarları; çalışma sıcaklıkları, hammadde tenörü ve nemi, üretilen kalsine tinkalin tenörüne göre değişimi Tablo 10 ve Şekil4'de verilmiştir.

Tablo 10. Mikronize kalsine tinkal üretiminde gaz tüketiminin tenör-çalışma sıcaklık ilişkisi (The relation of grade-operating temperature and gas consumption in production of micronized calcine tinal)

Filtre çalışma sıcaklığı °C	% 26,6-28,6 B ₂ O ₃ tenörlü çalışma					% 20-23,3 B ₂ O ₃ tenörlü çalışma				
	Tüvenan tin		Kalsine Tin	Gaz Tüketimi		Tüvenan Tin		Kalsine Tin	Gaz	
	B ₂ O ₃ (%)	Nem (%)	B ₂ O ₃ (%)	m ³ /ton	m ³ /ton B ₂ O ₃	B ₂ O ₃ (%)	Nem (%)	B ₂ O ₃ (%)	m ³ /ton	m ³ /ton B ₂ O ₃
120	28,6	3,9	55	129,8	236,6	20	9	50	177,8	356,6
110	28,5	3,5	53,12	117,2	221,2	20	9	49,7	166,1	333,3
100	26,5	5	51,23	115,7	226,4	21,3	9	49,3	152,4	306,1
90	27,1	3,9	49,25	104,5	213	21,3	10	49,55	130,4	260,5
80	26,6	5,3	47,37	102,7	218	23,3	10	47,05	111,7	235,4
70	27,6	5,2	45,41	87,2	193,3	23	10	44,95	100	221,4
60	28,5	5	44,17	67,7	158,9	20	10	41,94	80,3	192,3
70**						20	9	44,80	118,7	266,3

70** Uzun süreli çalışma verileridir.

**Şekil 19.** Gaz tüketim miktarı-kalsine tinkal tenörü-çalışma filtre sıcaklığı ilişkisi (The relation of gas consumption calcined tinal grade and filter operation temperature)

Tüvenan tinkalin tenöründeki değişim, birim zamanda üretilen kalsine tinkal üretim miktarını etkilemiştir. Yüksek tenörlü tüvenan tinkalden, düşük tenörlü tüvenan tinkalle çalışmaya göre birim zamanda daha fazla kalsine tinkal üretimi yapılmıştır. Bundan dolayı aynı çalışma sıcaklığında düşük tenörlü tüvenan tinkalin kalsinasyonu daha düşük miktarda mikronize kalsine tinkal üretilmiş, bunun neticesinde de gaz tüketim miktarının artmasına neden olmuştur.

Gaz tüketim miktarındaki bu değişim dikkate alındığında 1 ton %42-45 B₂O₃ tenörlü kalsine tinkal

üretimi için tüvenan tinkal tenörüne bağlı olarak 67-100 m³/ton gaz tüketileceği tespit edilmiştir. Ancak bu gaz tüketim miktarı pilot tesis şartlarındadır. Pilot tesiste toz ve ısı kaçakları fazla olduğu tespit edilmiştir. Toz kaçakları ve ısı kayıpları minimize edilerek %90-95 verimle üretim yapan bir endüstriyel tesis şartlarında gaz tüketimi tüvenan tinkalin tenörüne bağlı olarak 50-85 m³/ton'a düşeceği ön görülmektedir.

Yapılan çalışmaların tamamı Tablo 11 ve Tablo 12'de verilmiştir

Tablo 11. Düşük Tenörlü (%20-23,3 B₂O₃)Tüvenan Tinkalden Kalsine Tinkal Üretimi Optimizasyon Çalışması (Optimization Study of production of Calcined Tincal from Low Grade (20 to 23,3%B₂O₃) run -of-mine tincal)

Filtre °C	Fırın girişi tüvenan tinkal				Kalsine Tinkal							Atık Tenörü (%)	Verim %
	B ₂ O ₃ (%)	Nem (%)	Beslenen (yaş) (ton/saat)	Üretim (ton/saat)	B ₂ O ₃ (%)	Çözünmeyen Madde Miktarı (%)	Kızdırma kaybı (%)	Kristal suyu (mol)	Nem (%)	Gaz tüketimi			
										m3/ton	m3/ton B ₂ O ₃		
120	20,8	9	6,25	1,985	50	10,8	16,8	2,6	0,31	177,8	356,6	2,7	83,9
110	21	9	6,67	2,04	50	10,7	16,75	2,6	0,25	166,1	333,3	2,2	80
100	21,6	9	6,14	2,05	49,97	10,6	17	2,6	0,33	152,4	306,1	2	84,9
90	22	10	7,47	2,478	50,2	10,2	17,51	2,7	0,31	130,4	260,5	3	83,9
80	23,3	10	7,9	3	47,62	10,2	21,6	3,3	0,38	111,7	235,4	3	85,9
70	22,6	10	8,8	3,3	45,4	10,6	23,95	4	0,5	100	221,4	3,6	83,2
60	20	10	8,83	3,3	41,98	13,1	26,21	4,8	0,5	80,3	192,3	3,3	86,7
70*	20,7	9	7,54	2,63	44,8	12	23,5	4	0,5	118,7	266,3	3	82,3

Tablo 12. Yüksek Tenörlü (%26,60-28,60 B₂O₃) Tüvenan Tinkalden Kalsine Tinkal Üretimi Optimizasyon Çalışması (Optimization Study of production of Calcined Tincal from Low Grade (26.60 to 28.60%B₂O₃) run -of-mine tincal)

Filtre °C	Fırın girişi tüvenan tinkal				Kalsine Tinkal							Atık Tenörü (%)	Verim %
	B ₂ O ₃ (%)	Nem (%)	Beslenen (yaş) (ton/saat)	Üretim (ton/saat)	B ₂ O ₃ (%)	Çözünmeyen Madde Miktarı (%)	Kızdırma kaybı (%)	Kristal suyu (mol)	Nem (%)	Gaz tüketimi			
										m3/ton	m3/ton B ₂ O ₃		
120	28,6	3,9	5	2,311	55	7,37	14,61	2	0,26	129,8	236,6	1,9	92,3
110	28,45	3,54	4,76	2,24	53,12	8,04	14,71	2,2	0,26	117,2	221,2	1,7	90,9
100	26,53	5	4,625	2,075	51,23	8,14	16,06	2,5	0,29	115,7	226,4	2,4	90,9
90	27,1	3,85	6,028	2,85	49,25	9,26	23,29	3,5	0,39	104,5	213	3	89
80	26,63	5,31	6,133	2,83	47,37	9,56	22,36	3,7	0,54	102,7	218	3,8	86,2
70	27,6	5,17	6,955	3,02	45,41	11,23	25,32	4	0,66	87,2	193,3	4,4	74,8
60	28,5	5	8,392	3,59	44,17	10,6	26,94	4,8	0,66	67,7	158,9	4,6	69,6

70*: Sürekli çalışmasından elde edilen verilerdir.

4.SONUÇLAR(CONCLUSION)

Kalsine Tinkal Pilot tesisinde, farklı tenörlerdeki tüvenan cevherlerden, farklı çalışma sıcaklıklarında çalışılarak %42-55 B₂O₃ tenörüne sahip kalsine tinkal üretilmiştir. Bu çalışmalarda; çalışma sıcaklığına ve tüvenan tinkal cevherin tenörüne bağlı olarak, elde edilen mikronize kalsine tinkalin tenörünün arttığı, atılan kildeki B₂O₃ oranının düştüğü tespit edilmiştir. Sıcaklığın artışıyla paralel olarak gaz tüketiminin de arttığı görülmüştür. Pilot tesiste yapılan çalışmalar neticesinde, yüzey nemi, kristal suyu ve kil içerikleri açısından bakıldığında, mikronize kalsine tinkalin boraks penta hidrat üretiminde kullanılabileceği düşünülmektedir. Kullanılacak mikronize kalsine tinkalin düşük tenörlü (%42-45 B₂O₃) olması gaz tüketimi açısından avantaj sağlayacaktır. Ayrıca prosesin su dengesi kurularak, yer altı su kaynakları kullanılmadan, çözelti fazlası problemini çözeceği ve atık gölet ihtiyacının en az düzeye indirilmesi sağlanacaktır.

Ancak proseslerin (kalsinasyon-çözme oluşu) ekonomisinin detaylı olarak incelenerek toplam bazda karşılaştırılmasına ihtiyaç vardır. Bu özellikteki mikronize kalsine tinkalle boraks pentahidrat üretim koşullarının ayrı bir çalışma konusu olarak incelenmesinin gerektiği düşünülmektedir. Ayrıca, işletmelerimizin tamamını ilgilendiren yer altı su kaynaklarının kullanılmasına yönelik olarak; Çevre ve Şehircilik Bakanlığı bünyesinde kurulan ve İklim Değişikliği Dairesi bünyesinde yürütülen “İklim Değişikliği Eylem Planı” Projesi – ÇOB, UNDP kapsamında Türkiye de 2024 yılından itibaren kurak bir iklim kuşağının hüküm süreceği 2030 yılından itibaren iklim değişikliğinin tamamlanacağına yönelik senaryolar geliştirilmiştir. Bu kapsamda; iklim değişikliğinin etkilerine karşı uyum (adaptasyon) tedbirleri paralelinde yeraltı sularının kullanımına yönelik kısıtlayıcı hükümler getirilecek ve yeraltı su kaynaklarının kullanımına yönelik stratejik tedbirler alınacaktır. Dolayısıyla bu kapsamda gerek işletmelerimizde ve gerekse ülkemizde tesislerin su optimizasyonu ve susuz proseslerin geliştirilmesi önem kazanacaktır.

Çalışılan tüm sıcaklık aralıklarında üretilen kalsine tinkalin tane boyutu ortalama -250 mikron boyutunda kalmıştır. Mikronize kalsine tinkal ürünü atmosferdeki nemi bünyesine absorbe etme özelliği vardır. Bu durum üründe kristal suyu artışına neden olduğundan atmosfer ile temasının olmayacak şekilde muhafaza edilmesi gerekmektedir.

Boraks pentahidrat üretiminde mikronize kalsine tinkal kullanılması durumunda su dengesi kurulduğu takdirde, çözelti fazlalığı problemi çözülerek yeni atık gölet ihtiyacı ortadan kaldırılabileceği ve yer altı su kaynakları kullanılmadan boraks pentahidrat üretiminin yapılabileceği düşünülmektedir.

- ✓ Mikronize kalsine tinkal üretim tenörleri: % 26,5-29 B₂O₃ ve % 20-23 B₂O₃ tenörlü tüvenan tinkallerden 120-60 °C sıcaklık aralığında % 42-55 B₂O₃ tenörler arasında mikronize kalsine tinkal üretilmiştir. Aynı sıcaklık çalışmasında üretilen mikronize kalsine tinkalin B₂O₃ tenörleri arasında fark oluşmuştur. Bunun nedenleri olarak;
 - % 20-23 B₂O₃ tenörlü tüvenan tinkalde % 26,5-29 B₂O₃ tenörlü tüvenan tinkale göre daha fazla miktarda bulunan kilin separasyon aşamasında hava akımıyla kalsine tinkal ürününe daha fazla karıştığı,
 - % 20-23 B₂O₃ tenörlü tüvenan tinkalle beraber yüksek oranda prosesegiren kilin fırın içerisinde cevherin ısı işlem görmesini etkilediği, ısının büyük çoğunluğunu absorbe etmesinden dolayı ürünün B₂O₃ tenörünün düşmesine neden olduğu,
 - Proses çalışma sıcaklığının etkisi olduğu, proses çalışma sıcaklığı düştükçe üretilen mikronize kalsine tinkalin yüzey nemi, kristal suyu ve kil miktarını arttırdığı, dolayısıyla B₂O₃ tenörünü düşürdüğü düşünülmektedir.
 - ✓ Atık tenörü: %20-28,6 B₂O₃ tenörlü tüvenan tinkalin KÖS metoduyla mikronize kalsine tinkal üretiminde açığa çıkan kuru atık tenörü maksimum % 5 B₂O₃ olmuştur.
 - ✓ Proses giren tüvenan tinkalin proses çıkışından ürün ve atık olarak alınma oranları (ağırlıkça); hammadde tenörüne bağlı olup, alınma oranları aşağıdaki şekilde gerçekleşmiştir.
 - % 26,6-28,5 B₂O₃ tenörlü Tüvenan tinkal için Mikronize Kalsine tinkal (% Alınma Oranı) % 45-49, Atık (% Alınma Oranı) 23-29,
 - % 20,0-23,3 B₂O₃ tenörlü Tüvenan tinkal için Mikronize Kalsine tinkal (% Alınma Oranı) % 35-42, Atık (% Alınma Oranı) 29-36,
 - ✓ Tüvenan tinkalin içerdiği kilin ayrıştırılması: Tüvenan tinkalle prosese beslenen kilin cevherden ayrıştırılması hammaddenin B₂O₃ içeriğine ve kalsinasyon çalışma sıcaklıklarına göre değişmiştir. Buna göre;
 - 60-120 °C sıcaklık çalışmada, %26,6-28,6 B₂O₃ tikal tenörlü tinkalde Atıkla alınan kil (Fırından çıkışı) 80-89 %, Kalsine tinkalle alınan kil % 11-19, Atık Tenörü (max) ise 5 % B₂O₃ olarak gerçekleşmiştir.
 - Yine 60-120 °C sıcaklık çalışmada, %20-23,3 B₂O₃ tikal tenörlü tinkalde Atıkla alınan kil (Fırından çıkışı) % 85-91, Kalsine tinkalle alınan kil % 9-15, Atık Tenörü (max) ise 5 % B₂O₃ olarak gerçekleşmiştir.
- Proses giren tüvenan kilin % 80'ninin üzerindeki kısmının çözme öncesi tek kademede ve kuru olarak alınması, Kırka atık göleti sorunu çözeceği gibi

boraks pentahidrat üretiminin çözelti hazırlama aşamalarında kolaylık getirecektir.

- ✓ B_2O_3 kazanma verimi; Kalsinasyon pilot tesisinde toz tutma sisteminde ve taşıma organlarından yüksek oranda toz kaçakları mevcuttur. Bu toz kaçaklarına rağmen elde edilen verim değerleri;
 - 80-120 °C sıcaklık çalışmada, % 26,6-28,6 B_2O_3 tikal tenörlü tinkalde, % 90 B_2O_3 Kazanma verimi, Atık Tenörü(max) ise % 4 B_2O_3 ,
 - 60-70 °C sıcaklık çalışmada, % 26,6-28,6 B_2O_3 tikal tenörlü tinkalde, % 69-75 B_2O_3 Kazanma verimi, Atık Tenörü(max) ise % 5 B_2O_3
 - 60-120 °C sıcaklık çalışmada, % 20-23,3 B_2O_3 tikal tenörlü tinkalde, % 80-87 B_2O_3 Kazanma verimi, Atık Tenörü(max) ise % 4 B_2O_3

Atıktaki B_2O_3 değerlerine baktığımızda B_2O_3 değerleri tüm çalışmalarda ortalama % 5'in altındadır. Bu da proseste sızdırmazlığın sağlanması durumunda B_2O_3 kazanma veriminin çok rahat % 90'lar seviyelerine çıkarılabileceğini göstermektedir.

- ✓ Elek analizi ve dökme yoğunluğu; mikronize kalsine tinkalin yaklaşık % 90'i 250 mikron'un altında kalmıştır. Dökme yoğunluğu ise 0,16-0,53 ton/m³ arasında değişmiştir.
- ✓ Kalsinasyon-otojen öğütme-seperasyon: Tüvenan tinkalin tüm B_2O_3 tenör aralığında ve 60-120 °C filtre çalışma sıcaklık aralığında KÖS Metodunun aşamaları (kalsinasyon, otojen öğütme ve separasyon) fırın içerisinde tek kademede gerçekleştirilmiştir.
- ✓ Gaz tüketimi; Boraks pentahidrat üretimi için kalsine tinkal tenörü olarak %42-45 B_2O_3 değerinin seçilmesinin uygun olduğu düşünülmüştür. Bu tenörlerdeki mikronize kalsine tinkal üretimi için gaz tüketimi Tablo 13'deki gibi gerçekleşmiştir.

Tablo 13. Gaz Tüketimi (Gas Consumption)

Tüvenan tinkal tenörü	% B_2O_3	28,50	20,00	22,6
Filtre çalışma sıcaklığı	°C	60	60	70
Kalsine tinkal tenörü	% B_2O_3	44,17	42,00	45,40
Kristal suyu	mol	4,8	4,8	4
Safsızlık	%	11,2	13,1	10,6
Gaz tüketimi	m ³ /ton	67,7	80,3	100
	m ³ /ton B_2O_3	158,9	182,3	221,4
Verim (B_2O_3)	%	70	87	83

Gaz tüketim miktarındaki değişim dikkate alındığında 1 ton % 42-45 B_2O_3 tenörlü mikronize kalsine tinkal üretimi için 67-100 m³/ton gaz tüketileceği tespit edilmiştir. Ancak, bu gaz tüketim miktarı pilot tesis şartlarındadır. Pilot tesiste toz ve ısı kaçakları fazla olduğu tespit edilmiştir. Toz kaçakları ve ısı kayıpları minimize edilerek %90-95 verimle üretim yapan bir endüstriyel tesis şartlarında gaz tüketimi tüvenan tinkalin tenörüne bağlı olarak 50-85 m³/ton'a düşeceği ön görülmektedir.

- ✓ Elektrik tüketimi: Tinkal üretimini torbalamak için kompaktör bölümü de çalıştırılmak zorunda kaldığından ölçülen elektriktüketimi kalsinasyon ve kompaktör üniteleri toplamından oluşmuştur. Elektrik birim tüketim miktarı üretilen saatlik kalsine tinkal üretim miktarına bağlı olarak 29-60 kwh/ton arasında değişmiştir

Sonuç olarak; pilot tesiste yapılan çalışmalar neticesinde, yüzey nemi, kristal suyu ve kil içerikleri açısından bakıldığında, mikronize kalsine tinkal satılabilir yeni bir ürün olarak üretilmiş aynı zamanda boraks pentahidrat üretiminde kullanılacağı düşünülmektedir. Ayrıca, kalsine prosesin su dengesi kurularak çözelti fazlası problemlerinin çözülmesini

ve atık gölet ihtiyacını en az düzeye indirilmesini sağlayacaktır. Ancak, proseslerin (kalsinasyon-çözme oluşu) ekonomisinin detaylı olarak incelenerek toplam bazda karşılaştırılmasına ihtiyaç vardır. Bu özellikteki mikronize kalsine tinkalle boraks pentahidrat üretim koşullarının ayrı bir çalışma konusu olarak incelenmesin gerektirdiği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- 1- M. İ. Ünlü, M. Bilen, M. Gürü "Kütahya-Emet Bölgesi Yeraltı Sularında Bor ve Arsenik Kirliliğinin Araştırılması"**J. Fac. Eng. Arch. Gazi Univ.** Vol 26, No 4, 753-760, 2011,
- 2- U. Aydoğan, M. Bilen, M. Gürü "Anortit Seramik Malzeme Üretiminde Uçucu Kül Ve Borik Asitin Kullanılabilirliği"**Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der.** Cilt 26, No 4, 761-769, 2011
- 3- Fatma Arslan, Cüneyt Arslan, Mehmet S. Çelik, "Arsenic removal through the decrepitation of colemanite ores"**Powder Technology** 103_1999.260–264
- 4- H. Akçın, T. Uludağ, B. Şentürk, T. Ergül, İ.Kayandan, C. Demirbağ, O. Yılmaz, Y.Yalçınoğlu & A. Mergen Eti Maden İşletmeleri

- Genel Müdürlüğü, “Tüvenan Tinkalden Kalsine Tinkal Üretimi” **III. International Boron Symposium**, 2006, Ankara
- 5- Batar, T., Kahraman, B., Cirit, E. ve Çelik, M.S., Dry Processing of Borax by Calcination as an Alternative to Wet Methods, **Int. J. Miner. Process.**, 54, 99-110, 1998.
 - 6- Şahin, Ö. ve Bultçu, N. 2002 Production of High Bulk Density Anhydrous Borax in Fluidized Bed Reactor. **Chemical Engineering and Processing.** 41, 135-141.
 - 7- Şahin, Ö., Genli, N., Özdemir, M. 2005 Anew Method For Producing Anhydrous Puffed Borax **Chemical Engineering and Processing.** 44, 1-6.
 - 8- PCT/ IB 2007/ 054225-EP 7118803.1. “Calcined Tincal Production method by Calcination Autogenic Grinding and Separation (CASG) Method in a Single Step”-
 - 9- TPE-2007/ 03372. Tek kademedede Kalsinasyon Otojen Öğütme ve Seperasyon Yöntemiyle (KÖS) Kalsine Tinkal Üretimi.
 - 10- **Handbook of Chemistry and Physics**, 61 Edition, CRC Pres, Florida, ABD, 1980-1981.