



YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

bor atıklarının seramik endüstrisi..

Yüksek Lisans Tezi

yiğitkurttepelî

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BOR ATIKLARININ SERAMİK ENDÜSTRİSİNDE
DEĞERLENDİRİLMESİ**

Metalürji ve Malzeme Mühendisi Yiğit Kurtteveli

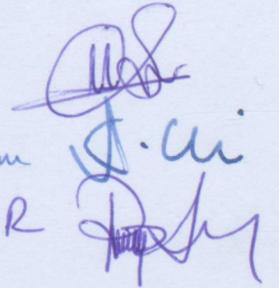
FBE Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında
Üretim Programında
Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Muhlis N. SARIDEDE

Prof. Dr. Ahmet GİCERİM

Doç. Dr. Recep ARTIR



İSTANBUL 2009

İÇİNDEKİLER

184

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	iv
KISALTMA LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	viii
ÖNSÖZ	ix
ÖZET	x
ABSTRACT	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. BORUN TANIMI.....	3
2.1 Bor Mineralleri ve Bileşikleri.....	4
2.1.1 Borasit.....	4
2.1.2 Üleksit.....	4
2.1.3 Boraks (Tinkal).....	5
2.1.4 Kernit.....	5
2.1.5 Kolemanit	6
2.1.6 Pandermit.....	7
3. BOR VE BOR BİLEŞİKLERİ KULLANIM ALANLARI	8
3.1 Bor Ürünleri ve Kullanım Alanları.....	11
4. DÜNYADAKİ VE ÜLKEMİZDEKİ BOR REZERVLERİ	16
4.1 Türkiye'deki Bor Madeni Ocakları	19
4.2 Bor Madeninin Stratejik Önemi	21
5. BOR ÜRETİM YÖNTEMLERİ.....	22
5.1 Ham Bor Ürünleri.....	26
5.2 Rafine Bor Ürünleri	26
5.3 İleri Teknoloji Bor Ürünleri	27
6. BOR ATIKLARI	28
6.1 Kırka Bor İşletmeleri Atıkları	30

7.	BOR ATIKLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ.....	32
7.1	Atıklardan Borun Tekrar Kazanılması	32
7.1.1	Jeotermal Sulardan Tekrar Kazanılması.....	33
7.1.2	İyon Değiştirme Yöntemi İle Tekrar Kazanılması	34
7.2	Atıkların Sektörel Uygulamaları	35
7.3	Atıkların Uygun Olarak Depolanması.....	35
8.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR	38
8.1	Kullanılan Hammaddeler ve Cihazlar	38
8.2	Deneylerin Yapılışı.....	43
9.	DENEYSEL SONUÇLAR.....	49
9.1	Pişirme Sonrası Gözlemler	49
9.2	Bulk(Yığınsal) Yoğunluk, Porozite, Su emme Ölçüm Sonuçları.....	50
9.3	Üç Noktadan Ölçüm Sonuçları.....	52
9.4	Numunelere Ait Mikroyapı Görüntüleri.....	55
9.4.1	Optik Mikroskop Mikroyapı Görüntüleri.....	55
9.4.1	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Mikroyapı Görüntüleri	60
9.4.2	Pişmiş Numune XRD Analizi Sonucu	65
10	TARTIŞMA.....	66
11	GENEL SONUÇLAR	68
	KAYNAKÇA	69
	ÖZGEÇMİŞ.....	71

SİMGE LİSTESİ

C_0	Başlangıç bor miktarı
V	Sıvı fazın hacmi
m	Kullanılan emici (reçine) miktarı
C	Nihai bor miktarı
q	Emilim kapasitesi

KISALTIMA LİSTESİ

WHO	World Health Organization
BNCT	Boron Neutron Capture Therapy
XRD	X-Ray Diffraction
DTA	Differential Thermal Analysis
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
TSW	The Solid Waste

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil-2.1	Bor atomunun kristal yapısının görünümü	3
Şekil-2.2	Üleksitin cevher halinde görünümü	5
Şekil-2.3	Tinkalin cevher halinde görünümü	5
Şekil-2.4	Kernitin cevher halinde görünümü	6
Şekil-2.5	Kolemanitin cevher halindeki görünümü	6
Şekil-2.6	Pandermitin cevher halindeki görünümü	7
Şekil-4.1	Türkiye ve ABD'nin bor üretimleri	18
Şekil-5.1	Bigadiç Tesisi üretim akış şeması	23
Şekil-5.2	Emet Tesisi bor üretim akışı şeması	24
Şekil-5.3	Borik asit üretim akış şeması	25
Şekil-6.1	Etibank Bandırma Fabrikası borik asit üretiminde atıkların teşekkül yerleri	29
Şekil-6.2	Kırka Boraks Tesisi atık göletlerinin şematik gösterimi.....	31
Şekil-7.1	Bor atıklarının değerlendirilmesi	32
Şekil-8.1	Kil Karışımının DTA analizi.....	39
Şekil-8.2	Kil Karışımının X-ışınları spektrofotometrisi.....	39
Şekil-8.3	Gölet atığının DTA analizi.....	41
Şekil-8.4	Gölet atığının X-ışınları spektrofotometrisi.....	42
Şekil-8.5	%5 gölet atığı ilaveli kompozisyonun DTA analizi.....	44
Şekil-8.6	%10 gölet atığı ilaveli kompozisyonun DTA analizi.....	44
Şekil-8.7	%20 gölet atığı ilaveli kompozisyonun DTA analizi.....	45
Şekil-8.8	Kil karışımı, %5, %10 ve %20 ilaveli kompozisyonların işlem sıcaklıklarının grafiksel gösterimi.....	47
Şekil-8.8	900°C'de kil karışımı, %5, %10 ve %20 ilaveli kompozisyonların işlem sıcaklıklarının grafiksel gösterimi	48
Şekil-9.1	900°C'de pişirilmiş numunelerin Makro Görünümleri.....	49
Şekil-9.2	800°C ve 900°C'de pişirilmiş numunelerin bulk yoğunluklarının atık katkısına göre değişimi.....	51
Şekil-9.3	800°C ve 900°C'de pişirilmiş numunelerin porozite miktarının atık katkısına göre değişimi.....	52
Şekil-9.4	800°C'de pişirilmiş numunelerin mukavemet değerlerinin atık katkısına göre değişimi.....	53
Şekil-9.5	900°C'de pişirilmiş numunelerin mukavemet değerlerinin atık katkısına göre değişimi.....	54
Şekil-9.6	800°C'de pişirilmiş atık ilavesiz numune mikroyapısı, 50 büyütme.....	55
Şekil-9.7	800°C'de pişirilmiş atık ilavesiz numune mikroyapısı, 100 büyütme.....	55
Şekil-9.8	900°C'de pişirilmiş atık ilavesiz numune mikroyapısı, 50 büyütme.....	55
Şekil-9.9	900°C'de pişirilmiş atık ilavesiz numune mikroyapısı, 100 büyütme.....	55
Şekil-9.10	800°C'de pişirilmiş %5 atık ilaveli numune mikroyapısı, 50 büyütme.....	56
Şekil-9.11	800°C'de pişirilmiş %5 atık ilaveli numune mikroyapısı, 100 büyütme.....	56
Şekil-9.12	900°C'de pişirilmiş %5 atık ilaveli numune mikroyapısı, 50 büyütme.....	56
Şekil-9.13	900°C'de pişirilmiş %5 atık ilaveli numune mikroyapısı, 100 büyütme.....	56
Şekil-9.14	800°C'de pişirilmiş %10 atık ilaveli numune mikroyapısı, 50 büyütme....	57

Şekil-9.15	800°C'de pişirilmiş %10 atık ilaveli numune mikroyapısı, 100 büyütme...57
Şekil-9.16	900°C'de pişirilmiş %10 atık ilaveli numune mikroyapısı, 50 büyütme.....57
Şekil-9.17	900°C'de pişirilmiş %10 atık ilaveli numune mikroyapısı, 100 büyütme...57
Şekil-9.18	800°C'de pişirilmiş %20 atık ilaveli numune mikroyapısı, 50 büyütme.....58
Şekil-9.19	800°C'de pişirilmiş %20 atık ilaveli numune mikroyapısı, 100 büyütme...58
Şekil-9.20	900°C'de pişirilmiş %20 atık ilaveli numune mikroyapısı, 50 büyütme.....58
Şekil-9.21	900°C'de pişirilmiş %20 atık ilaveli numune mikroyapısı, 100 büyütme...58
Şekil-9.22	900°C'de pişirilmiş %30 atık ilaveli numune mikroyapısı, 50 büyütme.....59
Şekil-9.23	900°C'de pişirilmiş %30 atık ilaveli numune mikroyapısı, 100 büyütme...59
Şekil-9.24	900°C'de pişirilmiş atık ilavesiz numune mikroyapısı, 500 büyütme60
Şekil-9.25	900°C'de pişirilmiş atık ilavesiz numune mikroyapısı, 1000 büyütme61
Şekil-9.26	900°C'de pişirilmiş %5 atık ilaveli numune mikroyapısı, 500 büyütme.....61
Şekil-9.27	900°C'de pişirilmiş %5 atık ilaveli numune mikroyapısı, 1000 büyütme...62
Şekil-9.28	900°C'de pişirilmiş %20 atık ilaveli numune mikroyapısı, 500 büyütme...62
Şekil-9.29	900°C'de pişirilmiş %20 atık ilaveli numune mikroyapısı, 1000 büyütme.63
Şekil-9.30	900°C'de pişirilmiş %20 atık ilaveli numuneye ait XRD analizi65

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 3.1	Bor cevheri ve kullanım alanları	9
Çizelge 4.1	Bor Dünya rezervi.	16
Çizelge 4.2	Önemli bor mineralleri ve buldukları yerler.	17
Çizelge 4.3	Bor madeni ocakları ve yöreleri	19
Çizelge 5.1	Ham bor ürünleri ve buldukları yerler	26
Çizelge 5.2	Ticari Rafine bor ürünleri.....	27
Çizelge 6.1	Etibank Bandırma Fabrikası borik asit ve boraks çamuru analizleri	30
Çizelge 8.1	Kil numunelerinin kimyasal analizi	38
Çizelge 8.2	Kil karışımının XRD analizinde tespit edilen fazlar	40
Çizelge 8.3	Kırka gölet atığı kimyasal analizi.....	40
Çizelge 9.1	800°C’de pişirilmiş numunelerin bulk yoğunluk, su emme ve porozite değerleri	50
Çizelge 9.2	900°C’de pişirilmiş numunelerin bulk yoğunluk, su emme ve porozite değerleri	50
Çizelge 9.3	800°C’de pişirilmiş numunelerin mukavemet değerleri.	52
Çizelge 9.4	900°C’de pişirilmiş numunelerin mukavemet değerleri..	53
Çizelge 9.5	900°C’de pişirilmiş atık ilavesi yapılmamaş numunenin noktasal analizi.....	64
Çizelge 9.6	900°C’de pişirilmiş % 5 atık ilavesi yapılmış numunenin noktasal analizi...	64
Çizelge 9.7	900°C’de pişirilmiş %20 atık ilavesi yapılmış numunenin noktasal analizi..	64

ÖNSÖZ

Ülkemizde gün geçtikçe önemini arttıran bor minerali ve bileşiklerinin üretim esnasında oluşturdukları atıkların sadece demir çelik sanayinde veya dolgu malzemesi olarak yol v.b. alanlarda kullanılmasına farklı ve faydalı bir bakış açısı getirmek amacı ile çalışmalarımızı gerçekleştirdik. Çalışmam boyunca bana katkılarını esirgemeyen saygıdeğer hocam Doç. Dr. Muhlis N. SARIDEDE'ye, İstanbul Teknik Üniversitesi'nde çalışmalarımı sürdürmemi sağlayan değerli öğretim üyesi Yrd. Doç. Dr. Burak ÖZKAL'a ve Ars. Gör. Hasan GÖKÇE'ye, yardımlarını tüm süreç boyunca benden esirgemeyen sevgili arkadaşlarım Nazım Özkan ASAN ile Zeynep ALBARAZ'a en içten teşekkürlerimi sunarım. Bu çalışmalar boyunca beni destekleyen annem Zerrin KURTTEPELİ ve babam Ertan KURTTEPELİ'ye teşekkürü bir borç bilirim.

OCAK 2009

Yiğit KURTTEPELİ

BOR ATIKLARININ SERAMİK ENDÜSTRİSİNDE DEĞERLENDİRİLMESİ

Yiğit KURTTEPELİ

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi

Günümüzde gerek cevher üretiminde, gerek ileri teknoloji bor üretimleri esnasında yüksek miktarda bor (B_2O_3) içeren atıklar açığa çıkmaktadır. Bu atıkların sadece dolgu malzemesi veya demir çelik sektöründe flakslaştırıcı olarak kullanılması, bu atıkların diğer sektörel uygulamalara veya endüstrilere adaptasyonunu cazip kılmaktadır.

Bu çalışmada Kırka Tesisi'nden edinilmiş olan gölet atığının, sektörel olarak kullanılan kil karışımı ile bellirlenmiş olan miktarlarda (%5, %10, %20 ve %30 olacak şekilde), kil karışımına ilave edilerek mekanik ve fiziksel özelliklerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Çalışmada kil ve gölet atığının DTA analizi ve XRD analizleri ışığında, seçilmiş olan 800°C ve 900°C'de pişirilmesi, mekanik özelliklerin tayin edilebilmesi için ise üç noktadan eğme ve bulk yoğunluklarının ölçümü ile süren deneyler, taramalı mikroskop görüntüleri ve optik mikroskop görüntüleri ile yorumlanmış ve sonuçlandırılmıştır.

Pişirme işlemleri ve mekanik özelliklerin tespit edilmesi için yapılan deneyler neticesinde, en uygun kompozisyonun %20 gölet atığı ilavesi ile sağlanmış olduğu görülmüştür. 800°C ve 900°C'de pişirilmiş olan numuneler içerisinde, %20 gölet atığı ilave edilmiş olan kompozisyon sırasıyla 5.47 Mpa ve 3.88 Mpa ile en yüksek mukavemet değerlerine sahip olmuştur. Ancak incelenen mikroyapılar neticesinde daha yüksek bir sinterleme sıcaklığında çalışılabileceği tespit edilmiştir. Öyle ki 800°C ve 900°C'de gerçekleşmiş pişirme işlemleri sıvı faz sinterlemesini başlatmış ama sonuçlandıramamıştır. O halde %20 atık ilave edilmiş kompozisyonun 900°C'nin biraz üzerindeki bir sıcaklıkta sinterlenmesi, yoğunluk ve mukavemet sonuçlarını iyileştirecektir. Bu durumda böylesine bir atığın deneye konu olan sektörde kullanılması uygun sonuçlar ortaya koyacaktır.

Anahtar Kelimeler: Bor Atıkları, Gölet Atığının Değerlendirilmesi, Seramik Endüstrisi

EVALUATION OF BORON WASTES IN CERAMIC INDUSTRY

Yiğit KURTTEPELİ

Metallurgy and Material Engineering, M.S. Thesis

Today's highly demanded production of boron or its technological applications result with intense amount of boron wastes. Usage of these wastes neither in steel industry nor in general road material manufacturing processes do not fit regularly. At that point the intense value of this highly valued waste should be estimate in a useful industry, such as Ceramic industry.

In this study, the necessary boron waste is collected from Kırka Boron Factory. The necessary waste is integrated in clay mixture such as %5, %10, %20 and %30 rates. With this study, experiments are carried out in two main steps. First step includes, obtaining of chemical compositions of boron waste and clay mixture. At the same time differential thermal analysis and X-ray diffraction experiments carried out for determine the path of sintering processes. Two sintering temperatures have applied to the compositions such as 800°C and 900°C respectively. After sintering processes, 3 point bending tests and bulk density tests have made to determine the effective composition. Plus scanning electron microscope and optical microscope microstructures studied to obtain the main structure characteristics.

As result %20 integrated of clay mixture rightened the optimal mechanical and physical values. After 800°C and 900°C sintered specimens strength value have determined as 5,47 Mpa and 3,88 Mpa respectively. But as a result of scanning electron microscope and optical microscope inspections showed the fluid phase sintering started in such ares of the structure. But the transformation of the glassy phase didn't finish yet. Such result showed us to use % 20 waste mixture at an higher sintering temperature such as above 900 °C. Thus results have pointed out that the true effect of boron waste for ceramic clay mixture.

Keywords: Boron Wastes, Evaluation of Boron Wastes, Ceramic Industry

1. GİRİŞ

Bor tuzları, 4000 yıl önce ilk kez Tibet'de kullanılmıştır. Bor, Mısırlılarda mumyalamada, Romalılarda cam yapımında, antik çağlarda Babilliler ve Etilerde, altın ve gümüş işletmeciliğinde lehim olarak, Eski Yunan ve Romalılarda zemine serpilerek arena temizliği için kullanılmıştır. Bor madeni Avrupa'ya, Tibet'ten Marko Polo tarafından getirilmiştir. 875 yılında ise, Araplar ilk kez bor tuzlarından ilaç yapmışlardır (Gürkan, 2001)

İlk borik asit; 1700 li yılların başında demir sülfat ile boraksın ısıtılması ile kimya öğretmeni William Homberg tarafından elde edilmiştir. Elementel bor ise 1808 yılında Fransız Kimyacı Gay-Lussac ile Baron Louis Thenard ve bağımsız olarak aynı zamanda İngiliz kimyacı Sir Humpry Davy tarafından bulunmuştur. Modern bor endüstrisi ise 13. yy'da Marco Polo tarafından Tibet'ten Avrupa'ya getirilmesiyle başlamıştır. 1771 yılında, İtalya'nın Tuscani bölgesindeki sıcak su kaynaklarında Sassolit bulunduğu anlaşılmıştır. 1830 yılında İtalya'da borik asit üretimi başlamıştır (Yılmaz, 2002).

1852'de Şili'de endüstriyel anlamda ilk boraks madenciliği başlamıştır. Nevada, California, Caliko Moutain ve Kramer yöresindeki yatakların bulunarak işletilmeye alınmasıyla ABD dünya bor gereksinimini karşılayan birinci ülke haline gelmiştir.

Türkiye'de ilk işletmenin 1861 yılında çıkartılan Maadin Nizannamesi uyarınca 1865 yılında bir Fransız şirketine 20 senelik işletme imtiyazı verilmesiyle başladığı bilinmektedir. 1850 yılında, Fransız mühendis Camille Desmazures'e İstanbul'da alçı taşından yapılmış bir heykel hediye edilmiştir. Fransız mühendis Desmazures, heykel üzerinde yaptırdığı analiz sonucunda, heykelin yüksek oranda boraks içerdiği anlamıştır. Bu şekilde, Anadolu'da bor madeninin varlığı ortaya çıkmıştır. Heykelin yapıldığı madenin geldiği yöre ise, Balıkesir'in Susurluk ilçesinin Sultan Çayırı'dır. Desmazures, Anadolu'da pandemit adı verilen bor madenine ulaşmış oldu. Desmazures ve ortağı Groppler, Pandemit madenini 20 sene süreyle alçı taşı olarak Avrupa'ya satmışlardır. Boraks üzerindeki bu oyun, uzun yıllar bu şekilde sürmüştür (Yılmaz, 2002).

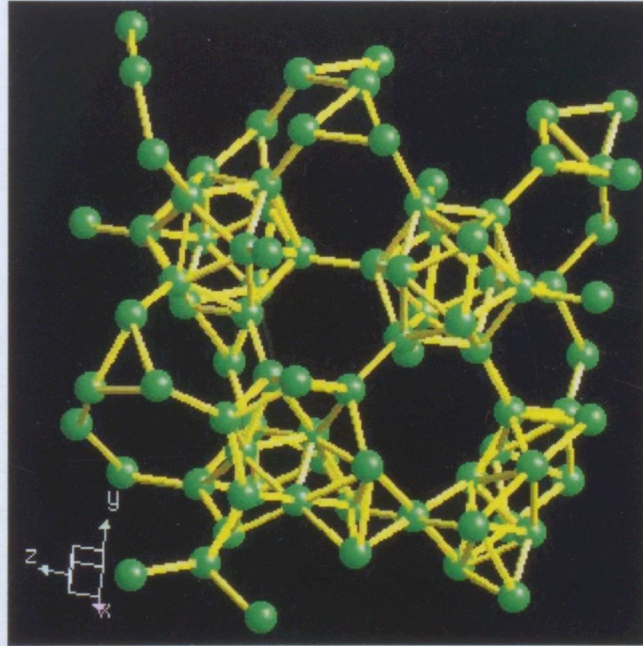
Osmanlılarca, bu cevherin bor madeni olduğunun anlaşılması üzerine, bu kez de yabancılar cevheri, buğdaylar altında yurt dışına kaçırılmaya devam etmişlerdir. Bu kurulan düzene, kapitülasyon sarmalında olan Osmanlı Hükümetinin karşı çıkması olanaksızdı. Çünkü yabancı ülkelerin elçileri ve onların atadığı komiserler, Osmanlı İmparatorluğu'nu idare ediyorlardı.

1968'de kurulan ilk boraks ve borik asit fabrikalarından bu yana Etibank'ta bor işletmeciliği konusunda önemli bir bilgi birikimi olmuştur. Birinci Bor Türevleri Tesisi'nde ortaya çıkan sorunların tümü ülke ve kurum içindeki mühendislik deneyimleri ve bilgi birikimi ile kısa zamanda çözümlenebilmiştir. Yine kurum elemanlarınca, üniversite-Etibank işbirliği sonucunda gerçekleştirilen proses ve mühendislik hizmetleriyle Kırka'da kurulan ikinci Boraks Pentahidrat Tesisi 1996 yılından bu yana devam etmektedir (Ölçen, 2001)

Bu tezle elde edilmek istenen; ülkemizdeki atıkların, özellikle gölette bulunan şlam atıklarının çok yaygın olarak kullanılan inşaat sektöründeki tuğlalarda kullanımına nasıl bir etki yaratacağı incelenmiştir.

2. BORUN TANIMI

Bor, periyodik tabloda B simgesiyle gösterilen, atom numarası 5, atom ağırlığı 10.81, yoğunluğu 2.84 gr/cm^3 , ergime noktası 2300°C ve kaynama noktası 2550°C olan, metalle ametal arası yarı iletken özelliklere sahip bir elementtir. Genellikle doğada tek başına değil, başka elementlerle bileşikler halinde bulunur. Tabiatta yaklaşık 230 çeşit bor minerali vardır. Oksijenle bağ yapmaya yatkın olması sebebiyle pek çok değişik bor-oksijen bileşimi bulunmaktadır. Bor-oksijen bileşimlerinin genel adı borattır. Şekil 2.1'de ise borun kristal yapısı görülmektedir (Ölçen, 2001)



Şekil 2.1 Bor'un kristal yapısı (Bilim ve Ütopya Dergisi, 2002)

Çeşitli metal veya ametal elementlerle yaptığı bileşiklerin gösterdiği değişik özellikler, endüstride pek çok çeşit bor bileşiğinin kullanılmasına imkân sağlamaktadır. Bor, bileşiklerinde metal dışı bileşikler gibi davranır, ancak, farklı olarak saf bor, karbon gibi elektrik iletkenidir. Bor hidratlar silikon ve karbon bileşiklerine benzer özellikler gösterir. Kristalize bor görünüm ve optik özellikleri açısından elmasa benzemektedir ve neredeyse elmas kadar serttir. Endüstriyel açıdan önemli bor bileşikleri arasında boraks (tinkal, sodyum kökenli bor bileşikleri) kolemanit (kalsiyum kökenli bor bileşikleri), üleksit (sodyum-kalsiyum kökenli bor bileşikleri) ana gruplaması altında kernit, probertit, szyabelit, datolit, sasolit, boraks dekahidrat, boraks pentahidrat, susuz boraks, borik asit, sodyum per borat,

susuz borik asit, hidroborasit sayılabilir. Bor madenlerinin değeri genellikle içindeki B_2O_3 (bor oksit) ile ölçülmekte, yüksek oranda B_2O_3 bileşimine sahip olanlar daha değerli kabul edilmektedir. (Gülgönül ve arkadaşları, 1997)

Çok sayıda mineral bor oksitler içerir, ancak ticari anlamda bunların üç tanesi önemli sayılmaktadır. Bunlar; boraks (tinkal), üleksit ve kolemanittir. Bu mineraller sınırlı sayıdaki ülkelerde üretilmektedirler. A.B.D. ve Türkiye dünya bor üretiminin %90'nını gerçekleştirmektedirler (Lyday, 1991)

Madencilik faaliyetleri sonucunda genellikle zenginleştirilmiş üleksit, tinkal, kolemanit, boraks veya borik asit gibi mineraller elde edilir. Bor kullanılarak üretilen bor bileşiklerinin ise en önemlileri boraks pentahidrat, susuz boraks, boraks dekahidrat ve borik asittir. Bor madenleri, topraktan çıkarıldıktan (tüvenan cevher) sonra kırma, eleme, yıkama ve öğütme işlemlerini müteakip, ilgili sanayilerin kullanımına hazır hale getirilmektedir (Gülgönül ve arkadaşları, 1997).

2.1 Bor Mineralleri ve bileşikleri

2.1.1 Borasit (Mg_3Cl / B_7O_{13})

Oda sıcaklığında ortorombiktir. $268^\circ C$ 'nin üstünde hegzagonal sistemde kristallenir. Renksiz veya mavimsi, yeşilimsi, sarımsı ve gri renkli olabilmektedirler. Sertliği 7, yoğunluğu $2.9-3 \text{ gr/cm}^3$ 'dür. Masif ve sık taneli, yumrulu ve kırnap gibi oluşuklara da rastlanmaktadır. Kristaller dilinim sunmazlar. Gevrek olan mineral midye kabuğu kırılması gösterir. Cam parlaklığında olup ışığı geçirir (DPT, 1995).

2.1.2 Üleksit $NaCaB_5O_6(OH_6).5 H_2O$

Triklinik sistemde kristallenir. Sertliği 2.5, yoğunluğu 1.96 gr/cm^3 olup saydam ipeksi parlaklıktadır. Çoğunlukla yuvarlak kütleler halinde, iğnemsî veya kılcal şekilde ince liflerden oluşur. (010)'a göre dilinimi mükemmeldir. Pamuk topları şeklindeki görünümü ve ipeksi parlaklığı üleksit için karakteristiktir. Isıtıldığında ergir ve beyaz renk alır daha sonra saydam, kabarcıklı cama döner. Alevi ise kırmızı renge boyar. Gösel ortamlarda evaporitik koşullarda boraksla birlikte oluşur. Dünyada önemli üleksit yatakları Türkiye, ABD, Şili, Arjantin ve Peru'da yer almaktadır. Şekil 2.2'de üleksitin mineral hali görülmektedir (DPT, 1995).



Şekil 2.2 Üleksit resmi (Bilim ve Ütopya Dergisi, 2002)

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

Monoklinik sistemde kristalleşir. Renksiz donuk ve sarı renklidir. Sertliği 2-2.5, yoğunluğu $1.7-1.8 \text{ gr/cm}^3$ tür. Kristaller kısa ve kalın prizmalar şeklindedir. Gevrek olan mineral midye kabuğu kırılması gösterir. Yağ parlaklığı gözlenir. Minerallerin yüzeyi zamanla donuk bir zarla örtülür. Genellikle yabancı maddeler kapsar. Üfleç önünde saydam bir inci oluşturur. Bu inci metal oksitlerini çözdüğünden boraks incisi birçok metalin tanınmasında kullanılır. Tuzlu bir tadı vardır. Kapalı göllerde evaporasyonla ve kurak bölgelerde buharlaşma ile oluşur. Boraks: tıpta antiseptik ve koruyucu yapımında, yıkamada temizlikte metalik oksitlerin kaynaklanmasında, çeşitli laboratuvar işlemlerinde kullanılır. Ayrıca oksitlenmeyi önleyici olarak, metal dışı alaşım yapımında, atomik reaktörler için nötron yakalayıcı olarak, ayrıca roket yakıtında kullanılır. Şekil 2.3'te ise tinkal mineralinin resmi görülmektedir (DPT, 1995).



Şekil 2.3 Tinkal resmi (Bilim ve Ütopya Dergisi, 2002)

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

Monoklinik sistemde kristalleşir. Çoğu hallerde saf ve renksizdir. Sertliği 2.5, yoğunluğu 1.95 gr/cm^3 tür. Çok büyük yapraksı kristaller gözlenir. (001) ve (100) yüzeylerine bağlı dilinimi

çok iyi gelişmiştir. Anadoludaki boraks yataklarında kernite rastlanmaktadır. Şekil 2.4'te kernitin mineral resmi gösterilmektedir (DPT, 1995).



Şekil 2.4 Kernit resmi (Bilim ve Ütopya Dergisi, 2002)

2.1.5 Kolemanit ($\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

Monoklinik sistemde kristalleşir. Renksiz ve çizgilerinin rengi beyazdır. Camsı yarı elmas parlaklığında, saydam veya yarı saydamdır. Sertliği 4.5, yoğunluğu 2.42 gr/cm^3 tür. Kristalleri düzgün büyümüş olup çok bol yüzeyler kaplarlar. Suda çözünmez, sıcak hidrolik asitte çözünürler (DPT, 1995).

Dünya bor rezervlerinin %70'i Türkiye'de yer aldığına göre bu alanda dünya tekeli Türkiye elinde bulundurmaktadır. Bigadiç'te 10-20 cm'yi bulan kristalleri gözlenmiştir. Batı Anadoluda büyük yatakları vardır. Eskişehir-Kırka, Balıkesir-Bigadiç ve Susurluk, Kütahya-Emet'te yaygın yatakları bulunur. Dünyada diğer oluşumları Şili, ABD, Kazakistan ve Arjantin'dir. Şekil 2.5'te ise kolemanitin fiziksel görünüşü görülmektedir (DPT, 1995).



Şekil 2.5 Kolemanit resmi (Bilim ve Ütopya Dergisi, 2002)

2.1.6 Pandermit ($\text{Ca}_5\text{B}_{12}\text{O}_{23}\text{OH}_2$)

Triklinik sistemde kristalleşir. Masif ve ince taneli yumrular biçiminde bulunur. Sertliği 3 ve yoğunluğu 2.4 gr/cm^3 'tür. Bu mineralin ihracatı Bandırma'dan yapıldığı için Pandermit (Şekil 2.6) adı verilmiştir. Sultançayırı, Balıkesir'de bol oranlarda bulunur (DPT, 1995).



Şekil 2.6 Pandermit resmi (Bilim ve Ütopya Dergisi, 2002)

3. BOR VE BOR BİLEŞİKLERİ KULLANIM ALANLARI

Hafifliği, gerilmeye olan direnci ve kimyasal etkilere dayanıklılığı sebebiyle; plastiklerde, sanayi elyafı üretiminde, lastik ve kağıt endüstrisinde, tarımda, nükleer enerji santrallerinde, roket yakıtlarında da kullanılmaktadır (Çizelge 3.1). Camın ısıyla genişmesini önemli ölçüde indirgediği, camı asite ve çizilmeye karşı koruduğu, titreşim, yüksek ısı ve ısı şoklarına karşı dayanıklılığı sağladığı için ısıya dayanıklı cam gereçleri ve elektronik ve uzay araştırmalarında kullanılacak üstün nitelikli camların üretiminde de önemli yeri vardır (Sarıhan, 2006).

Bazı bor bileşikleri yüksek sertlik derecesine sahiptir. (Mohs skalasına göre sertlik derecesi 9- elması 10). Bu sebeple, aşındırıcı ve ışık kırıcı olarak, metalleri ve süper alaşımları kesme, bileme ve cilalamada kullanılmaktadır. Bor bileşikleri tungsten karbürüne göre daha yüksek kesme oranına, sürekli ağır iş görme kabiliyetine sahiptir ve soğutuculara ihtiyaç göstermez.

Bor ve hidratları birim ağırlık başına yanma sıcaklığı en yüksek olan elementtir (25,120 Btu/lb) yanma sıcaklığına sahiptir (hava gazının 18,500 Btu/lb). Bu sebeple hava ve uzay taşıtları için yakıt olarak düşünülmektedir, ancak maliyetlerin yüksekliği ve zararlı son ürünleri ticari kullanımı engellemektedir. Dibor-hidrat (B_2H_6), penta bor (B_5H_9) and dekabor ($B_{10}H_{14}$)'un yakıt amaçlı kullanılması düşünülmüştür. Diğer taraftan, 10-hidroksi-9, 10-boroar-openatren hidrokarbon yakıtlar için çok etkin bir anti-oksidan katkı olup, sodyum bor hidrat da Amerikan Deniz Kuvvetlerinde aynı amaçla jet yakıtı olarak kullanılmaktadır. Yine, bor triklorid veya florid petrol arıtımında katalizör olarak ve bor nikel katalizörü de karbon monoksidin yakıtta çevrilmesinde kullanılmaktadır (Sarıhan, 2006).

Japon bilim adamlarınca, 2001 yılı Şubat ayında, magnezyum diboridin geleceğin süper iletkeni olabileceği keşfedilmiştir. Süper iletkenlik, sıcaklığın belli bir noktanın altına düşürülmesiyle (kritik sıcaklığın altına) her türlü elektriksel direncin kaybolması durumudur. Süper iletkenliğin genellikle -273 °C olan mutlak sıfır noktasına yakın sıcaklıkta gerçekleşmesi ve bu derece düşük bir sıcaklığı gerçekleştirmenin pahalı oluşu, çok daha yüksek kritik sıcaklığa sahip olan magnezyum diboridi ucuz ve verimli bir alternatif haline getirmektedir. Süper iletkenler, çok yüksek akım yoğunluklarını hiçbir enerji kaybına neden olmadan taşıyabildikleri için santrallerden şehirlere verimli enerji iletimi, güçlü mıknatıs isteyen uygulamalar (magnetik rezonans, maglev trenleri vs.), büyük miktarlarda enerjinin

manyetik alan depolanması ya da mikro elektronikte istenmeyen ısının önlenmesi gibi bir çok uygulama alanına sahiptir (Sarhan, 2006).

Çizelge 3.1 Bor Cevheri ve Kullanım Alanları (DPT, 1995).

Kalsiyum Borat Cevheri	Kalsiyum Sodyum Borat Cevherleri		Sodyum Borat Cevherleri	Borlu Göl Suları
<ul style="list-style-type: none"> • Cam • Metalurji • Nükleer • Tekstil Türü • Fiberglas 	<ul style="list-style-type: none"> • Selülozik • İzolasyon • Fiberglas • Metalurji • Nükleer • Cam 		Rafine boraks pentahidrat ve boraks dekahidrat, susuz boraks	
Boraks penta- ve dekahidrat, Susuz Boraks	Susuz Borik Asit	Sodyum Perborat	Borik Asit	
<ul style="list-style-type: none"> • Gübre • Fiberglas • İzolasyon • Metalurji • Cam Ağartıcı • Cam • Yapıştırıcılar • Kozmetik ve İlaç • Tarım • Fotoğraf • Tekstil Boyaları • Dericilik • Yün Koruyucu • Emaye, Frit, Sır 	<ul style="list-style-type: none"> • Antiseptik • Kozmetik • Yangın Söndürücü • Deri • Tekstil Boyaları • Metalurji • Naylon Tekstil Sanayi • Sabun ve Deterjanlar • Sır Kaplama • Fotoğraf 	<ul style="list-style-type: none"> • Deterjan ve Ağartıcılar • Dezenfektan • Tekstil Boyaları • Cam Boyaları 	<ul style="list-style-type: none"> • Cam • Zirai Mücadele • Böcek Öldürücü • Tekstil Boyaları • Fotoğraf • Sabun ve Deterjanlar • Naylon • Balmumu Yumuşatıcı • Ağaç Koruyucu • Sır Kaplama 	<ul style="list-style-type: none"> • Antiseptik • Kozmetik • Yangın Söndürücü • Sır Kaplama • Metalurji • Nükleer • Sabun ve Deterjanlar • Tekstil • Tekstil-Fiberglas

BNCT (Boron Neutron Capture Therapy) kanser tedavisinde kullanılmaktadır. Özellikle beyin kanserinin tedavisinde hasta hücrelerin seçilerek imha edilmesine yaraması ve sağlıklı hücrelere zararının minimum düzeyde olması nedeniyle tercih sebebi olabilmektedir.

Bor, bitki gelişimi için önemli 16 temel bitki besininden biridir. Toprağın üst tabakalarındaki bor'un çoğunluğu çürümüş bitki dokularından kaynaklanmaktadır. Bor, bitkilerde şekerin hormon faaliyeti üzerindeki etkisini, fotosentez miktarını, köklerin büyümesini ve havadan emilen karbon dioksit miktarını artırır. Bor'un bir diğer işlevi hücre büyümesi ve yapısı olup, bor eksikliği hücre duvarlarını inceltici etki yapmaktadır. Ancak, bor'un çok yüksek konsantrasyonda bulunması toksik etki de yapabilmektedir (Sarıhan, 2006).

Bor eksikliği görülen bitkilerde susuz boraks ve boraks pentahidrattan mamül bir gübre kullanılmaktadır. Ayrıca suda eriyebilen sodyum pentaborat veya disodyum ektaborattan mahsulün üzerine püskürtülmek suretiyle faydalanılmaktadır. Bor, sodyum klorat ve bromosol gibi bileşiklerle birlikte yabancı otların yok edilmesi veya toprağın sterilleştirilmesi gereken durumlarda da kullanılmaktadır. Atom reaktörlerinde borlu çelikler, bor karbürler ve titanbor alaşımları kullanılır. Paslanmaz borlu çelik, nötron absorbanı olarak tercih edilmektedir. Yaklaşık her bir bor atomu bir nötron absorbe etmektedir. Atom reaktörlerinin kontrol sistemleri ile soğutma havuzlarında ve reaktörün alarm ile kapatılmasında (B₁₀) bor kullanılır. Ayrıca, nükleer atıkların depolanması için kolemanit kullanılmaktadır.

Nükleer reaktörlerde radyoaktif malzemenin fisyonu sonucunda ısı, alfa ve beta parçacıkları, gama ışınları ve nötronlar açığa çıkar. Nötronlara kalkan olarak kullanılan en önemli malzemeler, hidrojen, lityum, polietilen ve su olup, kalkan olarak kullanılan malzemelerin çoğu ikincil gama ışını yaymakta, bu da ısı düşürme ve tekrar kalkan uygulamayı gerektirmektedir. Bor, termal nötronları emme kabiliyeti açısından tektir. Sadece hafif bir gama ışını çıkarmakta ve alfa parçacıklarını kolayca emmektedir (DPT, 1995).

Bor bileşiklerini çeşitli endüstriyel kullanımlara uygun hale getirmek için gereken işlemlerin derecesi çok çeşitlilik göstermektedir. Bazı sanayiler mineral konsantreleri kullanırken, diğerleri rafine bor ürünleri kullanır. Bazı durumlarda tüketiciler bulunabilirlik ve fiyata göre mineral konsantrelerle veya rafine borlar arasında veya farklı rafine borlar arasında ikame yapabilmektedirler. Üleksit, borik asit, boraks üretiminde ve sodyumun bulunması istenilmeyen çeşitli direkt uygulamalarda kullanılmaktadır. Boraks pentahidrat, boraks dekahidrat, susuz boraks, borik asit, bor oksit, zenginleştirilmiş kolemanit ve zenginleştirilmiş üleksit gibi hacimli bor ürünleri tüketilen toplam bor'un yüksek bir oranını oluşturmaktadır.

3.1 Bor ürünleri kullanım alanları

▪ Cam Elyafı

Kullanılan bor oksidin A.B.D.'de %40'lık, Avrupa'da ise %14'lük oranı yalıtımlı cam elyafına harcanmaktadır. Ergimiş cama %7 borik oksit verecek şekilde boraks pentahidrat veya üleksit, proberit katılmaktadır. Maliyetine bağlı olarak sulu veya susuz tipleri kullanılmakta, bazı hallerde de borik asitten yararlanılmaktadır. Arzulanan yalıtım derecesine göre çeşitli spifikasyonlar tanımlanır. R1, R7 gibi.Roll, loft veya sünger halinde imal edilmektedir. Binalarda yalıtım amacıyla kullanılmaya başlanmıştır (DPT, 1995).

Hafifliği, fiyatının düşüklüğü, gerilmeye olan direnci ve kimyasal etkilere dayanıklılığı nedeniyle plastiklerde, sinai elyafda, lastik ve kağıtta yer edinmiş olan cam elyaf kullanıldığı malzemelere sertlik ve dayanıklılık kazandırmaktadır. Böylece sertleşmiş plastikler otomotiv, uçak sanayilerinde çelik ve diğer metallerin yerlerini almaya başlamıştır. Ayrıca spor malzemelerinde de(kayaklar, tenis raketleri gibi) kullanılmaktadır. Yapılmakta olan araştırmalar yeni kullanım alanlarının da olacağını göstermektedir.

▪ Optik Cam Elyafı

Bu malzeme ışık fotonlarının etkin biçimde transferini sağlamaktadır. İngiliz Felcon firmasının ürettiği yeni bir elyaf saniyede 140 milyon baytı 27 km uzağa taşıyabilmektedir. Bu lifler %6 borik asit içermektedir. Günümüzde Phillips'in Hollanda'daki fabrikasında bu lifler üretilmektedir (DPT, 1995).

▪ Cam Sanayi

Bor; pencere camı, şişe camı gibi sanayilerde ender olarak kullanılmaktadır. Özellikle kullanıldığı alanlar ise özeltamlar olarak ön plana çıkmaktadır. Bu tip uygulamalarda borik asit vazgeçilmez bir girdidir. Bor asiti rafine sulu/susuz boraks, borik asit veya kolemanit/boraks gibi doğal hali ile kullanılmaktadır. Çok özel durumlarda potasyum pentaborat ve bor oksitler kullanılmaktadır. Bor ergimiş haldeki cam ara mamulüne katıldığında onun vizikozitesini azaltıp, yüzey sertliğini ve dayanıklılığını arttırdığından ısıya karşı izolasyonun gerekli görüldüğü cam mamüllerine katılmaktadır.

Camın ısıya dayanmasını, cam imalatı sırasında çabuk ergimesini ve devitrifikasyonun önlenmesini sağlayan bor; yansıtma, kırma, parlama gibi özelliklerini de arttırmaktadır. Bor camı asite ve çizilmeye karşı korur. Cam tipine bağlı olarak %0.5 ile %0.23 aralığında bor

asitten oluşmaktadır. Örneğin Pyrex'de %13.5 B₂O₃ halinde bor bulunmaktadır. Pyrex camı ise otomobillerden, fırınlara, çamaşır makinalarına kadar geniş bir alanda kendilerine kullanım alanı bulmaktadırlar. A.B.D.'de bu tür camları üreten 100'e yakın firma vardır. Bu firmaların başlıcaları; Corning Glass Works, General Electric, Andron Hocking olarak sıralanabilir (DPT, 1995).

▪ **Seramik Sanayi**

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

▪ **Temizlik Sanayi**

Sabun ve deterjanlara mikrop öldürücü (jermisit) ve su yumuşatıcı etkisi nedeniyle %10 boraks dekahidrat ve beyazlatıcı etkisini arttırmak için toz deterjanlara %10 ile %20 oranında sodyum perborat katılmaktadır. Çamaşır yıkamada kullanılan deterjanlara katılan sodyum perborat (NaBO₂H₂O₂.3H₂O) aktif bir oksijen kaynağı olduğundan etkili bir ağartıcıdır. Perboratların çamaşır yıkamada klorlu temizleyicilerin yerini alması sıcak veya soğuk su kullanımına bağlıdır. Çünkü perboratlar ancak 55°C'nin üstünde aktif hale geçerler. Ancak, A.B.D.'de kullanılan aktivatör kullanımı ile bu sorun giderilmeye çalışılmıştır. 1997 yılı deterjan sanayindeki bor tüketimi şöyledir. Batı Avrupa'da 242 bin ton ve Kuzey Amerika'da ise 21 bin ton'dur. Batı Avrupa'da tüketilen borun %35'i, Doğu Avrupa'da ise %5'i, deterjan sanayinde kullanılmaktadır. Dünya perborat talebinin %86'sı Batı Avrupa tarafından tüketilmektedir (DPT, 1995).

▪ **Yanmayı Önleyici (Geciktirici) Maddeler**

Borik asit ve boratlar selülozik maddelere, ateşe karşı dayanıklılık sağlarlar. Tutuşma sıcaklığına gelmeden selülozdaki su molekülleri uzaklaştırırlar ve oluşan kömürün yüzeyini kaplayarak daha ileri bir yanmayı engellerler. Ateşe dayanıklı madde olarak selülozik yalıtım maddelerinin kullanımı borik asit talebinin artmasına yol açmıştır. A.B.D.'de kullanılmakla birlikte, son yıllarda çok fazla yaygınlaşmamıştır. Bor bileşikleri plastiklerde yanmayı önleyici olarak giderek artan oranlarda kullanılmaktadır. Bu amaç için kullanılan bor

bileşiklerinin başında çinko borat, baryum metaborat, borfosfatlar ve amonyum floroborat gelir.

▪ **Tarım Sektörü**

Bor mineralleri bitki örtüsünün gelişmesini artırmak veya önlemek amacıyla kullanılmaktadır. Bor, değişken ölçülerde, birçok bitkinin temel besin maddesidir. Bor eksikliği görülen bitkiler arasında yumru köklü bitkiler (özellikle şeker pancarı), kaba yoncalar, meyva ağaçları, üzüm, zeytin, kahve, tütün ve pamuk sayılmaktadır. Bu gibi hallerde susuz boraks ve boraks pentahidrat içeren karışık bir gübre kullanılmaktadır. Bor, sodyum klorat ve bromosol gibi bileşiklerle birlikte otların temizlenmesi veya toprağın sterilleştirilmesi gereken durumlarda da kullanılmaktadır.

▪ **Nükleer Uygulamalar**

Atom reaktörlerinde borlu çelikler, bor karbürler ve titanbor alaşımlar kullanılır. Paslanmaz borlu çelik, nötron absorbanı olarak tercih edilmektedir. Yaklaşık her bir bor atomu nötron absorbe etmektedir. Atom reaktörlerinin kontrol sistemleri ile soğutma havuzlarında ve reaktörün kalkan ile kapatılmasında ^{10}B kullanılır. Ayrıca, nükleer atıkların depolanması için kolemanit kullanılmaktadır (DPT, 1995).

▪ **Metalurji Sanayi**

Boratlar yüksek sıcaklıklarda düzgün, yapışkan, koruyucu ve temiz, çapaksız bir sıvı oluşturma özelliği nedeniyle demir dışı metal sanayinde koruyucu bir curuf oluşturu ve ergitmeyi hızlandırıcı madde olarak kullanılmaktadır. Bor bileşikleri, elektrolit kaplama sanayinde, elektrolit elde edilmesinde sarf edilmektedir. Borik asit nikel kaplamada, fluoboratlar ve fluoborik asitler ise; kalay, kurşun, bakır, nikel gibi demir dışı metaller için elektrolit olarak kullanılmaktadır. Bu konuda ferrobora oldukça önem kazanmıştır. Çelik üretiminde 50 ppm bor ilavesi çeliğin sertleşme niteliğini geliştirmektedir. A.B.D. Flinkote firmasının aldığı bir patente BOF yöntemi ile çelik üretiminde kireç ergimesinin çabuklaştırılması ve curuf kontrolünde flor yerine bor kullanılmasının daha avantajlı olacağı tescil edilmiştir. Kanada, Batı Almanya, Japonya ve ülkemizde çelik üretiminde florit yerine kolemanit kullanılmaktadır.

▪ Enerji Depolama Sanayi

Termal depolama pillerindeki, sodyum, sülfat ve su ile yaklaşık %3 ağırlıktaki boraks dekahidratın kimyasal karışımı gündüz güneş enerjisini depolayıp, gece ısınma amacıyla kullanılabilir. Ayrıca, binalarda tavan malzemesine konulduğu takdirde güneş ışınlarını emerek, evlerin ısınmasını sağlayabilmektedir. Bor, demir ve nadir toprak elementleri kombinasyonu (metglas) %70 enerji tasarrufu sağlamaktadır. Bu güçlü manyetik ürün; bilgisayar disk sürücülerini, otomobillerde doğru akım motorları ve ev eşyaları ile portatif güç aletlerinde kullanılmaktadır.

▪ Otomobil Sanayi

Bor, hava yastıklarının hemen şişmesini sağlamak amacıyla kullanılmaktadır. Çarpma anında, elementel bor potasyum nitrat toz karışımı elektronik sensör ile harekete geçilir. Sistemin harekete geçirilmesi ve hava yastıklarının harekete geçirilmesi için geçen toplam zaman 40 milisaniyedir. Ayrıca antifiriz olarak ve hidrolik sistemlerde de kullanılmaktadır (DPT, 1995).

▪ Atık Temizleme Sanayi

Sodyum borohidrat, atık sulardaki civa, kurşun, gümüş, gibi ağır metallerin sulardan temizlenmesi amacı ile kullanılmaktadır.

▪ Petro Gaz Sanayi

Sodyum tetraborat, özel uygulamalarda yakıt katkı maddesi olarak kullanılmaktadırlar. Daha önce Amerikan donanması tarafından uçuş yakıtı olarak kullanılmıştır. Karboranlar için Amerikan Deniz Araştırma Ofisi ve Amerikan ordusu tarafından katı roket yakıtı olarak kullanılması için araştırmalar yapılmıştır.

Diboran, B_2H_6 ve B_5H_9 gibi bor hidrürleri; uçaklarda yüksek performanslı potansiyel yakıt olarak araştırılmışlardır. Boronlar, hidrojen ile karşılaştırıldığında daha yüksek performansla yanmaktadır. Fakat onlar, pahalı, toksik ve yakıldığında açığa çıkan bor oksit çevresel açıdan uygun değildir (DPT, 1995).

▪ Sağlık Sanayi

BNCT (Boron Neutron Capture Therapy) kanser tedavisinde kullanılmaktadır. Özellikle beyin kanserlerinin tedavisinde hasta hücrelerin seçilerek imha edilmesinde kullanılmakta ve sağlıklı hücrelere zararın minimum düzeyde olması nedeniyle tercih nedeni olabilmektedir.

İnsan vücudunda normalde bulunan bor, bazı ülkelerde tabletler şeklinde üretilmeye başlanmıştır.

▪ Bor'un Diğer Kullanım Alanları

Ahşap malzeme korunması için sodyum oktaborat kullanılır. %30'luk sodyum oktaborat çözeltisi ile muamele görmüş tahta malzeme yavaş yavaş kurutulursa bozunmadan ve küllenmeden uzun süre kullanılabilir.

Silisyum üretiminde bor triklorür, polimer sanayinde, esterleme ve alkilleme işlemlerinde ve etil benzen üretiminde bor trifluorür katalizör olarak kullanılmaktadır.

Bor karbür ve bor nitrür ise döküm çeperlerinde yüksek sıcaklığa dayanıklı (refrakter) malzeme püskürtme memelerinde de aşınmaya dayanıklı (abrasif) malzeme olarak kullanılan önemli bileşiklerdir.

Tekstil sanayinde, nişastalı yapıştırıcıların vizikositelerinin ayarlanmasında, kazeinli yapıştırıcıların çözücülerinde, proteinlerin ayrıştırılmasında yardımcı madde boru ve tel çekmede akıcılığı sağlayıcı madde, dericilikte kireç çöktürücü madde olarak boraks kullanılmaktadır. Borun önümüzdeki yıllarda önemli miktarda kullanılabileceği bir üretim dalı da çimento sanayidir (DPT, 1995).

4.DÜNYADAKİ VE ÜLKEMİZDEKİ BOR REZERVLERİ

Türkiye bor kaynaklarında dünyada birinci durumdadır. Dünya toplam rezervinin 63%'ü Türkiye'de bulunmaktadır. Bu rakamların devletleştirmeyi müteakip Eti Holding A.Ş.'de toplanan ve yaklaşık 20,000 km²'lik imtiyazlı sahalarda 15-20 yıl öncesine ait, kısmi çalışılmış bor havzalarına ait veriler olduğu göz önünde bulundurulmalıdır. Türkiye'deki bor madenlerinin yerlerini ve miktarlarını belirleyen kapsamlı bir araştırma henüz yapılmadığından, Türkiye'nin aslında dünya rezervlerinin daha da büyük bir kısmını elinde tutuyor olabileceği düşünülmektedir. Yeni arama çalışmalarının yapılmasıyla Türkiye bor rezervlerinin iki katına bile çıkabileceği iddia edilmektedir. Türkiye'den sonra ikinci kaynak ülke ABD olup, dünya rezervlerinin %13'ü civarında bir payı olduğu bilinmektedir. Ancak ABD, bor'u uzun süredir endüstrinin çeşitli alanlarında kullanmakta olduğundan, yakın gelecekte bor rezervlerinin tükenmesi tehlikesi ile karşı karşıyadır. Bu sebeple ABD, kalan bor madenlerinin bir kısmını "stratejik rezerv" ilan ederek çıkarılmasını durdurmuştur. Türkiye'deki bor madenlerinin kalitesi ABD'dekinden yüksektir. Dünya bor rezervlerinin kalan kısmı Rusya, Çin, Şili, Bolivya, Peru, Arjantin, Sırbistan'da bulunmaktadır. Dünyada işletilen toplam 496 milyon tonluk rezervin 375 milyon tonu Türkiye'dedir. Dünyada işletilen ve tahmin edilen bor madeni rezervlerinin B₂O₃ miktarlarına göre dağılım yüzdeleri aşağıdaki Çizelge 4.1'de verilmiştir (Sarıhan, 2006).

Çizelge 4.1 Bor Dünya Rezervi (Sarıhan, 2006)

ÜLKE	GÖRÜNÜR EKONOMİK REZERV	TOPLAM REZERV (GÖR.+MUH.+MÜ M.)	GÖRÜNÜR EKONOMİK REZERV ÖMRÜ (YIL)	TOPLAM REZERV ÖMRÜ (YIL)
	BİN TON B ₂ O ₃			
TÜRKİYE	375,000	644,000	240	412
ABD	45,000	105,000	33	76
RUSYA	28,000	140,000	16	78
ÇİN	27,000	36,000	17	23
ŞİLİ	8,000	41,000	5	26
BOLİVYA	4,000	19,000	3	12
PERU	4,000	22,000	3	14
ARJANTİN	2,000	9,000	1	6
SİRBİSTAN	3,000	3,000	2	2
TOPLAM	496,000	1,019,000	320	649

Türkiye'nin bor madenlerinin rezerv ömrü 412 yıl iken, dünyanın ikinci büyük rezerv ülkesi ABD'nin bor rezervleri 76 yıllık ömre sahiptir. Dünya rezervleri ve bu rezervlerin tüketim artış hızları göz önünde bulundurulduğunda 50-80 yıl sonra ülkemiz bor yataklarının dünyadaki tek bor kaynağı olma ihtimali yüksektir. Önemli bor mineralleri ve buldukları yerler aşağıdaki Çizelge 4.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.2 Önemli Bor Mineralleri ve Bulunduğu Yerler (DPT, 1995).

MİNERAL ADI	KİMYASAL FORMÜLÜ	B ₂ O ₃ (%)	BULUNDUĞU YER
TİNKAL	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	36,5	TÜRKİYE , ABD, ARJANTİN
KERNİT	Na ₂ B ₄ O ₇ .4H ₂ O	51	ABD , ARJANTİN
KOLEMANİT	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .5H ₂ O	50,8	TÜRKİYE, ABD, MEKSİKA
ÜLEKSİT	NaCaB ₅ O ₉ .8H ₂ O	43	TÜRKİYE , ABD
PROBERTİT	NaCaB ₅ O ₉ .5H ₂ O	49.6	ABD
SZAYBELİT	MgBO ₂ (OH)	41.4	KAZAKİSTAN , ÇİN
PANDERMİT	Ca ₄ B ₁₀ O ₁₉ .7H ₂ O	49,8	TÜRKİYE
DATOLİT	Ca ₂ B ₄ Si ₂ O ₁₂ .2H ₂ O	26,7	KAZAKİSTAN, RUSYA
SASOLİT(Doğal B. asit)	H ₃ BO ₃	56,3	İTALYA
GÖL SULARI	ERİMİŞ TUZLAR	33,1	ABD , ŞİLİ

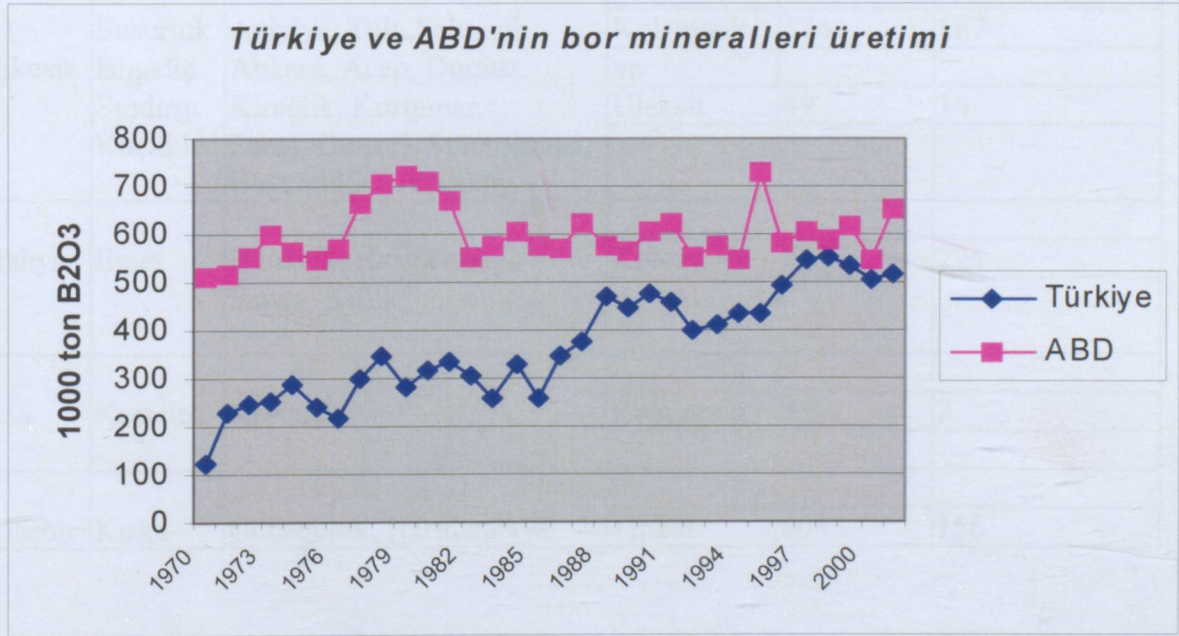
Dünyada az sayıda bor minerali üreticisi ülke bulunmaktadır. En büyük üreticiler Türkiye (Eti Bor A.Ş.) ve ABD (Rio Tinto Borax)'dir. Bor ürünleri sanayileri ise Batı Avrupa, Kuzey Amerika ve Japonya'daki az sayıda firmada yoğunlaşmıştır. Çin buna istisna teşkil etmektedir. Çin'de çok sayıda küçük firma kısıtlı çeşitte ürün üretmektedir (DPT, 1995).

4.1 Türkiye'deki Bor Madeni Üretimi

Bor Madeni Türkiye'nin özelliği taşıyan bir diğer madendir. Türkiye de bu alan

Brüt ağırlık olarak 1992 yılından beri Türkiye, ABD'yi geçerek bor minerallerinin dünyadaki en büyük üreticisi olmuştur. 2001 yılında ABD'nin bor mineralleri üretimi brüt ağırlık olarak 1,300,000 ton iken, Türkiye'ninki 1,476,000 tondur. Ancak, boroksit (B_2O_3) içeriği açısından değerlendirildiğinde, ABD'nin üretimi Türkiye'ninkini geçmektedir. Parasal bazda ise Eti Holding pazarın %20-23'üne sahipken, US Borax %65-70'ine sahip durumdadır. Bu durum büyük ölçüde Eti Bor A.Ş.'in pazarı yeterince kontrol edememesinden ve US Borax pazarda sadece katma değeri yüksek rafine bor ürünleri satarken Eti Bor A.Ş.'nin ürün portföyünde katma değeri düşük ham bor'un önemli yer tutmasından kaynaklanmaktadır.

Türkiye ve Amerika Birleşik Devletleri'nin bor mineralleri üretimlerinin (B_2O_3 bazında) yıllar içinde izlediği eğilim Şekil 4.1'de görülmektedir.



Şekil 4.1 Türkiye ve ABD'nin bor üretimleri (DPT, 2000).

Grafikten de açıkça görüldüğü gibi Türkiye'deki üretimin artış eğilimi ABD'ninkinin çok üstündedir. Son otuz iki yılda Türkiye'nin üretimi ortalama yıllık %6.47 oranında artarken, aynı rakam ABD'de %1.3'te kalmıştır (DPT, 1995).

4.1 Türkiye'deki Bor Madeni Ocakları

Bor madeni Türkiye'nin özellikle kuzey batı bölgelerinde bulunmaktadır. Türkiye'de bu güne kadar işletilmiş bor madeni ocakları ve buldukları yöreler Çizelge 4.3'te gösterilmiştir. Bor madenlerini ve bor rafinasyon tesislerini devlet adına Eti Bor A.Ş. Genel Müdürlüğü işletmekte olup, Genel Müdürlük merkezi Bandırma'da bulunmaktadır. Eti Bor A.Ş. Genel Müdürlüğüne bağlı beş İşletme Müdürlüğü: Emet Bor İşletme Müdürlüğü, Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletme Müdürlüğü, Kırka Bor İşletme Müdürlüğü, Bigadiç Bor İşletme Müdürlüğü ve Kestelek Bor İşletme Müdürlüğüdür (DPT, 1995).

Çizelge 4.3 Bor madeni ocakları ve yöreleri (DPT, 1995).

Şehir	İlçe-Yöre	Maden Adı	Maden Cinsi	Rezervler (milyon ton) (brüt ağırlık)	Rezervler (milyon ton) (B ₂ O ₃ içeriği)
Balıkesir	Susurluk, Bigadiç, Sındırgı, Küçükler	Aziziye, Tulu, Salmanlı, Ankara, Acep, Domuz, Kireçlik, Kurtpınar, Faraş, Günevi, Sultançayırı, Beğendikler, Yeniköy	Kolemanit	576	167
			ve		
			Uleksit	49	14
Kütahya	Emet	Hisarcık, Harmanköy, Espey, Killik	Kolemanit	835	225
Bursa	Kestelek	Kestelek	Kolemanit	7.5	2
Eskişehir	Kırka	Göçenoluk, Harmankaya	Tinkal	604	156

Kırka-Sarıkaya boraks yatağı Eskişehir ilinin 70 km güneyindeki Kırka bucağının 4.5 km batısındadır. Dünyanın en büyük rezervlerinden biri olup, 1950-1960 yılları arasında vatandaşlarımızın arama ruhsatı alarak yaptığı aramalar neticesinde bulunmuştur. 1962 yılında Türkiye'deki diğer boraks yatakları gibi Kırka boraks yatakları da İngiliz Boraks Consolidated Ltd. Şti.'nin eline geçmiştir. Ancak, Şirketin saha devir işlemindeki kanuni eksiklikler sebebiyle ruhsatları iptal edilmiş ve imtiyazı düşen Boraks yataklarının üçünün işletme imtiyazı 1968 yılında Etibank'a geçmiştir. 1968 yılında MTA'nın yaptığı aramalarda

Kırka Sodyum tuzu cevherinin Kaliforniya'daki Tinka-Razorit-Kernit cevherinin benzeri olduğu ve yatakların zengin olduğu tespit edilmiştir. Kırka'daki tinkal cevheri yaklaşık %25-26 civarında B_2O_3 ihtiva etmekte, çıkarılan cevher Kırka'daki 1.150.000 ton/yıl cevheri işleyecek kapasitedeki yoğunlaştırıcı (concentrator) tesislerinde zenginleştirilerek B_2O_3 oranı %32-33'e yükseltilmekte ve tane büyüklüğüne göre sınıflandırmaktadır. Kırka Konsantratör Tesisi 1975 yılından beri faaliyettedir. 1978 yılında bor türevi tesisleri kurulmaya başlamış ve 1984 yılında faaliyete geçmiştir. Üretilen başlıca ürünler tinkal, boraks pentahidrat ve susuz boraktır. Kütahya'nın 100 km güney batısındaki Emet'te bulunan maden 1956 yılında M.T.A jeologu Dr. Gawlik tarafından bulunmuş, 1958 yılında bölgedeki bor sahaları M.T.A. tarafından Etibank'a devredilmiştir (DPT, 1995).

Yaklaşık %28 ile %37 arasında B_2O_3 ihtiva eden kolemanit yataklarından çıkarılan cevher ise toplam 1.200.000 ton/yıl cevheri işleyecek kapasitedeki yoğunlaştırıcı (concentrator) tesisinde yıkanarak B_2O_3 oranı %43-45'e yükseltilmekte ve ürün sınıflandırılmaktadır.

Bigadiç ve yöresindeki bor yatakları 1950 yılında Muharrem Girgin adlı bir madencinin Çamköy yakınlarından topladığı örneklerin kolemanit olduğunun Dr. H. Yakal tarafından tespiti ile bulunmuştur. Önceleri özel sektörün elinde olan maden ocakları Fransız Şirketi ile olan saha sınır anlaşmazlığı sebebiyle Bakanlar Kurulu Kararı ile 1976 yılında Etibank'a devredilmiştir. Ortalama %30-32 civarında B_2O_3 ihtiva eden tüvenan kolemanit cevherini zenginleştirerek B_2O_3 oranını %40-44'e yükselten, cevher zenginleştirme tesisi 1979 sonundan beri işletmede olup, kapasitesi 600.000 ton/yıl tüvenan cevherdir. Kırmaharmanlama tesisi 1993 yılı sonunda, ham bor öğütme tesisi ise 1998'de üretime geçmiştir. Yörede boraks pentahidrat, boraks dekahidrat, asit borik, sodyum perborat, sülfürik asit üretilmektedir (İpekoğlu ve Polat, 1987).

Kestelek bor yatakları M.T.A.'nın bölgede linyit araştırmaları sırasında 1954 yılında bulunmuştur. 1979'a kadar çeşitli kişi ve kurumlarca bor cevheri üretimi yapılmış, 1979 yılında saha Etibank'a devredilmiştir. Bölgede 200.000 ton/yıl tüvenan cevher zenginleştirme kapasiteli yoğunlaştırıcı (concentrator) tesisi faaliyet göstermektedir (İpekoğlu ve Polat, 1987).

4.2 Bor Madeninin Stratejik Önemi

Bor ve borlu yakıtlar, 1950'li yılların başında ABD Savunma Programında geleceğin yakıtı olarak adlandırılmış ve nükleer silahlanma dışında ikinci önemli stratejik malzeme olarak nitelendirilmiştir. 1958-1961 yılları arasında ABD ve NATO tarafından bor, stratejik bir maden olarak ilan edilmiş, pazarlaması kontrol altına alınmış ve COCOM olarak nitelendirilen tedbirler kapsamında Varşova Paktı ülkelerine ihracı yasaklanmıştır. 1963 yılında bor NATO'nun stratejik maddeleri listesinden çıkarıldıysa da, ABD'nin bor alanındaki bazı stratejik çalışmaları gizlilik içinde yürüttüğü bilinmektedir.

Bor madeninin önemi, ülkeleri bu konuda çıkarlarını düşünmeye ve planlı davranmaya sevk etmektedir. Bor hakkında sürdürülen araştırmaların, bor bileşiklerinin yüksek teknolojik ürünlerdeki yeni kullanım alanlarını keşfetmesi, bu madeni gelecekte, petrol gibi üzerinde uluslararası mücadelelerinin yaşandığı bir ürün konumuna getirebilecektir. Bor madenin kullanım miktarındaki asıl önemli artış, bor'un yakıt taşıyıcısı olarak kullanılmasıyla sağlanabilecektir. Bir çok pil, akümülatör vs. enerji üretim aygıtında yakıt olarak kullanılan hidrojenin elde edilme, nakil ve depolama yöntemleri bu aygıtların verimliliğinin artırılması karşısındaki en önemli sorunlardır. Çünkü hidrojen çok düşük sıcaklıklarda sıvılaşmakta, (-252°C derece), gaz halindeyken çok yer kaplamakta, patlayıcı bir gaz olması sebebiyle taşıma ve depolama işlemleri sırasında tehlike arz etmektedir.

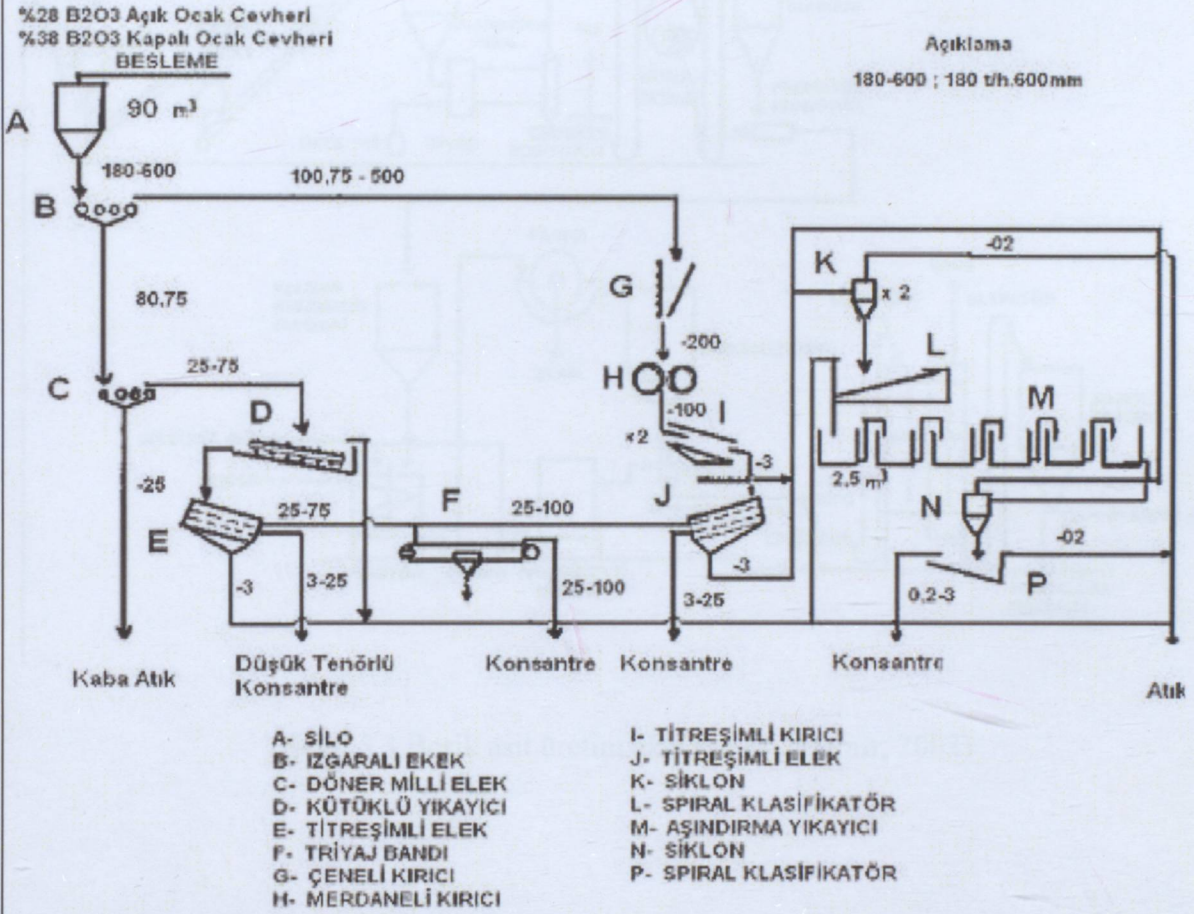
Bu sebeple, bor bileşiklerinin hidrojen taşıma kapasiteleri, bu bileşiklerin yakıt taşıyıcısı olarak yeni bir öneme kavuşabileceğine işaret etmektedir. ABD'ndeki Millenium Cell firmasınınca prototip bir araba üzerinde denenilen yöntemde, hidrojen ve su bazlı sodyum bor hidrid (NaBH_4) bileşeni halinde depolanmaktadır. Yanıcı olmayan bu çözelti, bir katalizörle temas geçtiğinde hidrojen vermektedir (aksi halde hidrojen üretilmemektedir). Hidrojen üretiminden sonra borohidrid yakıt bir bor çözeltisine dönüşmekte, bu çözelti bir tankta saklanıp tekrar borohidrid yakıtı dönüşürülebilmektedir. Diğer bir deyişle bor, bu ve benzeri uygulamalarda yakıt değil, yakıt taşıyıcısı olarak görev yapmakta ve tekrar tekrar kullanılabilir. Sodyum bor hidritli otomobiller, normal otomobillerin yaptığı kilometrenin iki katına kadar çıkabilmektedir. Akaryakıtla çalışana göre daha güvenli olmakta, çevre kirliliği yaratmamaktadır. Bu teknolojilerin bor element ve bileşiklerine getireceği talep artışını şimdiden kestirmek güç olup, talep, teknolojilerin göstereceği başarıya, kullanımında ulaşılabilecek yaygınlığa bağlı bulunmaktadır (DPT, 1995).

5. BOR ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Açık ocak yöntemi ile yapılan üretimde, örtü tabakasının kaldırılması gerekmektedir. Delme-patlatma ile gevşetilen örtü tabakasının kaldırılarak cevher üretimine geçilebilmektedir. Bor bileşikleri doğal bor cevherlerinden elde edilebilir. Türkiye’de büyük rezervlere sahip olan iki ana cevherden, tinkal ile kolemanitten bor ve bor bileşikleri elde edilmektedir. Türkiye’de önemli tinkal yatakları Kırka’da, önemli kolemanit yatakları ise Emet ve Bigadiç civarında bulunmaktadır. Bor mineralleri, bileşikleri ve türevleri üretimi Eti Bor A.Ş.’ye bağlı beş müessese tarafından yapılmakta olup, bu müesselerde uygulanan maden işletme, zenginleştirme ve türev üretme yöntem ve teknolojileri aşağıda verilmiştir (Kılınç vd 2001). Bir diğer önemli bor minerali olan üleksit ise Bigadiç’te açık ocak yöntemi kullanılarak üretilmektedir. Bor üretim yöntemleri üç ana yöntem olarak sıralanacak olur ise;

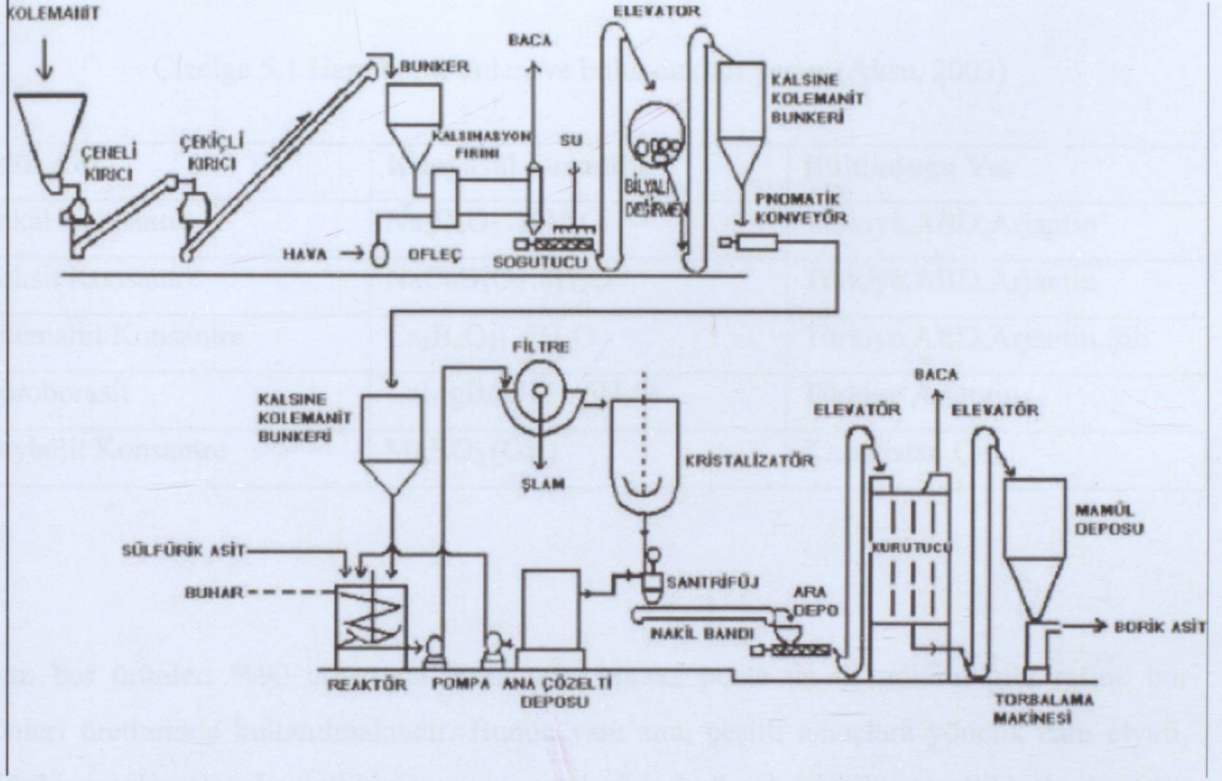
- **Açık ocak yöntemi**, dünyada en çok kullanılan yöntemdir. Cevherin üzerinde bulunan örtü tabakası, tabakanın fiziksel özelliklerine göre delme-patlatma ile gevşetilir. Cevherin üzerindeki örtü tabakası alındıktan sonra cevher çıkarılır. Bu işlemler sırasında ekskavator ve loderler kullanılır.
- **Kapalı ocak yöntemi**, yeraltı madenciliği diye anılan bu yöntem açık yöntem ile çıkarılması zor olan cevherler için kullanılır. Cevherin üzerindeki örtü tabakası kalın ve serttir. Üstten kırılarak alınması zor ve zahmetlidir. Bu nedenle cevher örtü tabakası delinerek (tüneller açılarak) alınır. Ülkemizde Bigadiç yatakları bu türdendir.
- **Çözelti madenciliği yöntemi**, ise sulara bulunan bor minerallerinin çıkarılmasında kullanılır. Su yatağına %5’lik HCl ilave edilip 8-9 saat beklendikten sonra çözelti yüzeye pompalanmaktadır. Daha sonra kireç eklenerek %43 B₂O₃ içeren kolemanit elde edilmektedir (Kılınç vd 2001).]

EMET KONDENSATÖR TESİSİ AKIŞ ŞEMASI



Şekil 5.2 Emet tesisi bor üretimi akış şeması (Demir, 2003)

Emet Tesisi'nde (Şekil 5.2) ise 90 metre yükseklikte taşıyıcı bantlar ile taşınır ve ızgaralı eleklerden geçirilir. Elek üstünde kalan cevherler kaba atık olarak ayrılır. 25 ile 75 mm olan kapalı ve açık ocaktan gelen cevherler titreşimli eleklerden geçirirler ve düşük tenörlü cevherler olarak ayrılırlar. Iızgaralı elekten geçemeyen büyük ebatlı cevherler ise tekrardan merdaneli kırıcı yardımı ile ufalanır. Boyutu 3 ile 25 mm olan kırma işlemini tamamlamış olan cevherler siklonlar yardımı ile spiral klasifikatörlere taşınarak 0.2 ile 3 mm olacak şekilde depolanırlar.



Şekil 5.3 Borik asit üretim akış şeması (Demir, 2003)

Ülkemizde borik asit kolemanitten üretilmektedir (Şekil 5.3). Kolemanit çeneli kırıcıda 35-50 mm'ye ve sonra çekiçli kırıcıda 10 mm'ye kadar kırılarak, bilyalı değirmende 1 mm'ye kadar öğütülür. Karıştırıcı bir reaktörde %92.5'lik H_2SO_4 ile $95^\circ C$ 'de reaksiyona girer. Reaktörden alınan reaksiyon karışımı filtreden süzülerek, oluşan jips süzüntüden ayrılır. Derişik süzüntü kristalleştiricide $30^\circ C$ 'ye kadar soğutulup, kristallendirilir. Ardından nakil bandı ile kristallendirilmiş ve soğutulmuş olan cevher depolanarak, elevatörden geçirilerek kurutulur ve mamül deposuna yönlendirilir. (Demir, 2003)

5.1 Ham Bor Ürünleri

Dünyada üretilen bor cevherlerinin hemen hemen tamamı bir zenginleştirme işleminden sonra, ya parça ya da öğütülmüş konsantre halinde pazarlanmakta ve kullanılmaktadır. Bu türdeki ürünlere ham bor ürünleri denilmektedir. Aşağıdaki Çizelge 5.1'de ham bor ürünlerinin mineral yapısı ve buldukları yerler gösterilmektedir (Aksu, 2003).

Çizelge 5.1 Ham bor ürünleri ve buldukları yerler (Aksu, 2003)

Ürün Adı	Kimyasal Formülü	Bulunduğu Yer
Tinkal Konsantre	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Türkiye, ABD, Arjantin
Üleksit Konsantre	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Türkiye, ABD, Arjantin
Kolemanit Konsantre	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Türkiye, ABD, Arjantin, Şili
Hidroborasit	$\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Türkiye Arjantin
Szaybelit Konsantre	$\text{MgBO}_2(\text{OH})$	Kazakistan, Çin

Ham bor ürünleri %90 civarında borik asit, boraks penta ve dekadidrat gibi rafine bor ürünleri üretiminde kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra, çeşitli amaçlara yönelik cam elyafı, nükleer uygulamalar, borosilikat cam ve metalurjide kullanılmaktadır. Özellikle borlu çelik yapımında kolemanit, çelik üretiminde fluorit yerine ağırlıklı olarak ferroalaşım olarak kolemanit tercih edilmektedir (Aksu, 2003).

5.2 Rafine Bor Ürünleri

Çizelge 5.2'de ticari boyutta kullanılmakta olan rafine bor ürünleri gösterilmektedir. Rafine bor ürünleri temel kullanım olarak sabun ve deterjan, seramik, yanmayı geciktirici gereçler, tarım, nükleer uygulamalar, metalurji, ilaç ve kozmetik sanayinde ağırlıklı olarak kullanılmaktadır.

Çizelge 5.2 Ticari Rafine Bor Ürünleri (Aksu, 2003)

Ürün Adı	Formülü	% B ₂ O ₃
Boraks Pentahidrat	Na ₂ B ₄ O ₇ .5H ₂ O	47,8
Boraks Dekahidrat	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	36,5
Susuz Boraks	Na ₂ B ₄ O ₇	69,3
Borik Asit	H ₃ BO ₃	56,5
Susuz Borik Asit	B ₂ O ₃	100
Sodyum Perborat	NaBO ₃ .4H ₂ O	22
Sodyum Metaborat	Na ₂ B ₂ .4H ₂ O	64,2
Sodyum Oktaborat	Na ₂ B ₈ O ₁₃	81,8

5.3 İleri Teknoloji Bor Ürünleri

Bu nitelikteki ürünlere uç ürünlerde denilmektedir. Daha önce belirtilen ham ve rafine ürünlerin en önemli özelliklerini ileri teknoloji gerektiren yöntemlerde kullanılması ile bu adı almışlardır. Burada nispeten daha büyük oranda üretilip, tüketilen uç ürünlere yer verilmiştir. Belli başlı uç ürünler arasında elementel bor, bor karbür, bor nitrür ve bor alaşımları (demirli, nikelli ve karbonatlı) sayılabilir. Elementel bor, günümüzde askeri faaliyetler sırasında aydınlatma amacı ile de kullanılmaktadır (Aksu, 2003).

Bor karbür, bu ürünler arasında sıklıkla kullanılanlardan biridir. Bu malzemenin en önemli özelliklerinden biri elmadan sonra ikinci en yüksek sertliğe sahip olmasıdır. Yüksek sıcaklığa dayanıklıdır ve nötron absorpsiyon yeteneği vardır. Bu sayılan özellikleri sayesinde askeri araçların zırhlanmasında ve nükleer reaktörlerde kullanılmaktadır (Aksu, 2003).

6. BOR ATIKLARI

Borik asit bor minerallerinin genel olarak sülfürik asit ile asitlendirilmesi ile elde edilmektedir. ABD’de borik asitin tamamı sodyum borat kökenli minerallerin veya Scarles gölünden elde edilen borakslı ana suların sülfürik asit ile reaksiyonundan elde edilmektedir (Evrin, 1982).

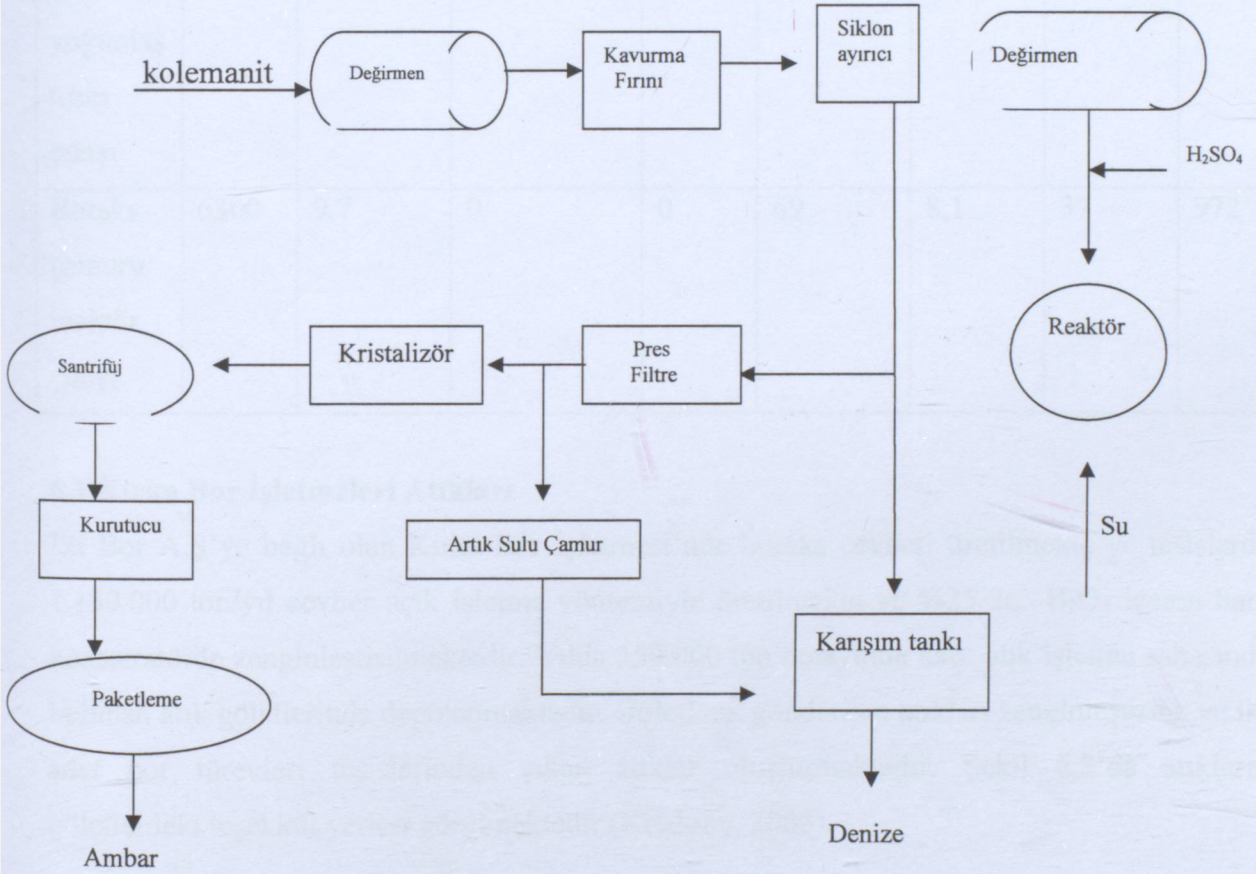
Ayrıca madencilik faaliyetleri sırasında ortaya çıkan atıkların, miktarlarının giderek artması, depolanacağı yer, doğa tahribatı ve ıslah çalışmaları başlıca çevre sorunlarıdır (Karadeniz, 1996).

Türkiye’de borik asit ile asit ile asit üretimi başlıca Bandırma’daki Etibank Boraks ve Borik Asit Fabrikaları İşletmeleri tarafından üretilmektedir. Bandırma Borik Asit Fabrikası, Türkiye’de geniş tinkal yataklarının bulunmasından önce kurulmaya başlamış tinkal yataklarının bulunmasından önce kurulmaya başlamış ve 1967 yılında kolemanitten, zor ve pahalı bir metod ile boraks üretimi için tinkal kullanılmaya başlamış ise de borik asit üretiminde genel olarak sodyumborat minerallerine sahip olan ülkeler bu mineralleri kullanmakta Avrupa ülkeleri ve Türkiye borik asit üretimi için kolemanit kullanılmaktadır. Türkiye, elinde borik asit üretimi için geniş tinkal rezervleri olmasına rağmen, borik asit üretimi için kolemanit kullanan dünyadaki tek ülkedir. Borik asit üretimi sırasında oluşan jips, sulandırarak Bandırma Körfezine atılmakta ve körfezde çevre kirliliğine yol açmaktadır (Evrin, 1982).

Bu fabrikalarda asit üretimi sırasında proseste oluşan atık su ve çamurların meydana geliş yerleri, reaktörlerden alınan çamur, pres filtrelerden geçirildikten sonra hasıl olan filtredeki mekanik olarak kazınmakta ve su ile akıcı hale getirilmek sureti ile dışarı taşınmaktadır. Böylece uzaklaştırılması filtre ile kekinde çok daha zor olan artık çamur elde edilmekte ve bu çamur karışım tankına gelmektedir (Evrin, 1982).

Bu atık olarak nitelendirdiğimiz sodyum borat kökenli mineraller su ile birlikte bir şlam oluşturacak şekilde tesis içerisindeki göletlerde depolanırlar. Bir kısım TSW(the solid waste) ise tekrardan cevher zenginleştirme işlemlerine tabi tutulmak üzere buldukları göletten tekrardan üretim çevrimine dahil olurlar. Burada ki atıkların B_2O_3 muhteviyatları %20-25 gibi sonderece yüksek değerlerdedir. Bu atıklar büyük oranda montmorillonite, illit ve vermicullit gibi başlıca kil mineralleri atıklarından oluşmaktadır. Atığın analizi ise Çizelge 6.1’de görülmektedir (Evrin, 1982).

Konsantratör tesisi katı atığının çoğunluğunu kil boyutundaki mineraller oluşturmakta ve ortalama %13-15 B_2O_3 içermektedir. Koyulaştırıcılarından elde edilen ve göletlere gönderilen şlam miktarı her bir bor türevi tesisi için 450.000 ton/yıl dolayındadır. Bu şlamın yaklaşık %20'sini, %20-25 içerikli katı atık oluşturmaktadır (Şekil 6.1). Bu atığın analizi ise Çizelge 6.1'de görülebilir. Reaktörlerden ve filtrelerin yıkanmasından gelen boraks çamurları bir koyulaştırıcıdan geçtikten sonra karışım tankına verilmektedir (Evrin, 1982).



Şekil 6.1 Etibank Bandırma Fabrikası Borik Asit Üretiminde Atıkların Teşekkül yerleri (Evrin, 1982)

Çizelge 6.1 Etibank Bandırma Fabrikası Borikasit ve Boraks Çamuru Analizleri (Evrım, 1982)

Numune	Bor iyonu (mg)	Sıcaklık °C	Aluminyum iyonu (mg)	Demir iyonu (mg)	Silisyum iyonu (mg)	Arsenik iyonu (mg)	Kals. iyonu (mg)	Mag. iyonu (mg)
Borik asit çamuru	1060	40	2	20	58	240	468	415
Boraks çamuru yoğunlaş tırıcı çıkışı	5500	9,6	0	0	65	21	36,5	984
Boraks çamuru reaktör çıkışı	6300	9,7	0	0	69	8,1	37	972

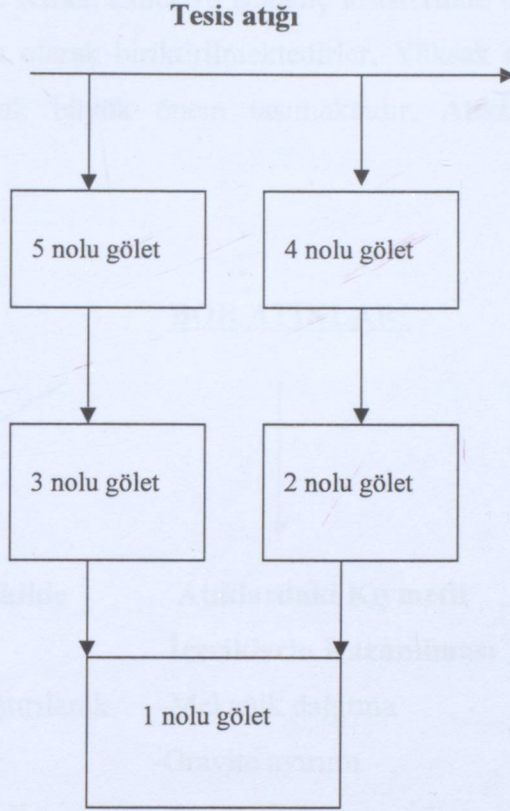
6.1 Kırka Bor İşletmeleri Atıkları

Eti Bor A.Ş.'ye bağlı olan Kırka Bor İşletmesi'nde boraks cevheri üretilmekte ve tesislerde 1.150.000 ton/yıl cevher açık işletme yöntemiyle üretilmekte ve %25-26 B_2O_3 içeren ham konsantratörde zenginleştirilmektedir. Yılda 350.000 ton dolayında katı atık işletme sahasında bulunan atık göletlerinde depolanmaktadır. Göletlere gönderilen atıkları zenginleştirme ve iki adet bor türevleri tesislerinden çıkan atıklar oluşturmaktadır. Şekil 6.2'de atıkların göletlerdeki teşekkül yerleri görülmektedir (Kökkılıç, 2003).

Konsantratör tesisi katı atığın çoğunluğunu kil boyutundaki mineraller oluşturmakta ve ortalama %13-15 B_2O_3 içermektedir. İşletmede konsantratöre ilaveten, boraks pentahidrat üreten 160.000 ton/yıl kapasiteli iki adet tesis mevcut bulunmaktadır. Bor türevleri tesislerinde, nemli kil ile şlam halinde katı atık elde edilmekte ve şlam atığıda konsantratör atığı gibi atık göletlerinde depolanmaktadır. Koyulaştırıcılardan elde edilen ve göletlere gönderilen şlam miktarı her bir bor türevi tesisi için 450.000 ton/yıl dolaylarındadır. Atık göletine gönderilen şlamın çözeltisi ise %4-5 düzeylerinde B_2O_3 içermektedir.(Şekil 6.2) (Kökkılıç, 2003).

7. BİR ATIKLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu atıklar özellikle Kırka Bor işletmesinde üretilen kırmızı çamur, çamur atıkları gibi gübrelik sulu çamur, kiremit atıkları, yabuk çamur, B_2O_3 kayması bu atıklar değerlendirilmede en büyük orana sahiptir. Atıklar Şekil 7.1'de görülmüş gibi sınıflandırılır.



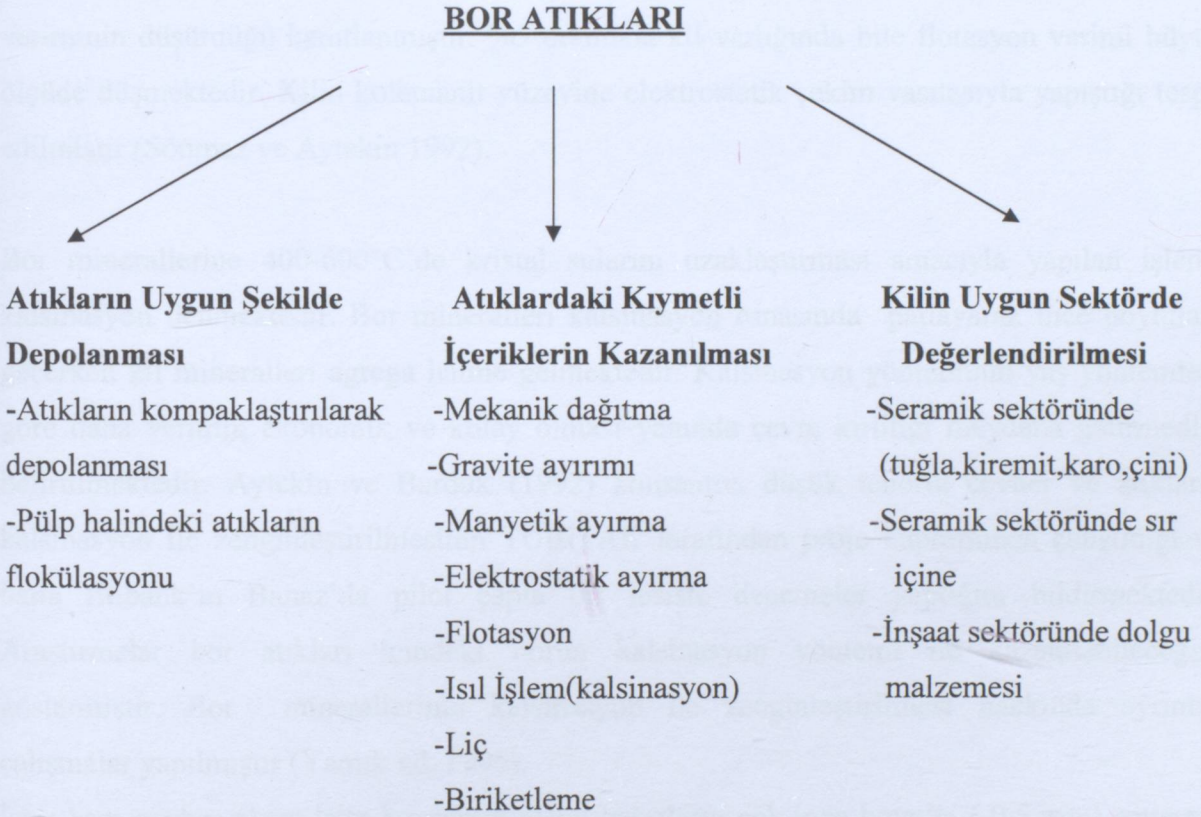
Şekil 6.2 Kırka Boraks Tesisi atık göletlerinin şematik gösterimi (Kökkılıç, 2003)

Özellikle Kavas ve Emrulloğlu (1999) Seydişehir kırmızı çamuru ile Kırka Bor atık killerini değişik oranlarda karıştırarak yüksek mukavemetli ve düşük su emme özelliğine sahip kaliteli tuğla imal etmişlerdir. Bu karışımın endüstriyel hammadde olarak, seramik ve inşaat sektöründe kullanılabileceği belirtilmiştir (Özdemir ve Ediz, 2001).

Buna ek olarak yapılmış bir diğer çalışmada şu veriler elde edilmiştir. Çolak (1997) Kırka boraks işletmesi atık malzemesi ve Bloksan tuğla-kiremit hammaddesinin minerolojik, kimyasal özelliklerini belirlemiş ve bu hammaddelerin %50 oranlarındaki karışımın 900°C gibi düşük bir sıcaklıkta pişmesi ile enerji maliyetinin azaltacağını tespit etmiştir. Aynı çalışmada bu karışımın seramik malzemelerde aranan düşük su emme, düşük aşınma, yüksek mukavemet ve beyazlık gibi özelliklere sahip olduğu bildirilmiştir (Özdemir ve Ediz, 2001).

7. BOR ATIKLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

Bor atıkları özellikle Kırka, Emet ve Bigadiç tesislerinde üretim sonrası ortaya çıkan atıklar olup göletlerde şlam olarak biriktirilmektedirler. Yüksek oranda B_2O_3 İçeren bu atıkların değerlendirilmesi çok büyük önem taşımaktadır. Atıklar Şekil 7.1'de görüldüğü gibi işlenmektedirler.



Şekil 7.1 Bor Atıklarının Değerlendirilmesi (Özdemir ve Ediz, 2001)

7.1 Atıklardan Borun Tekrar Kazanılması

Genelde bor atıklarına, zenginleştirme sırasında atığa kaçan borun tekrar kazanılması amacıyla suda bekletme, sınıflandırma, gravite yöntemleri, manyetik ayırma, elektrostatik ayırma, soda liçi, çözeltme, flokülasyon, flotasyon, ısıl işlem ve biriktirme yöntemleri uygulanmaktadır. Ayrıca son zamanlarda ses ötesi dalgaların kil uzaklaştırılmadaki etkinliği ve atıklardaki borun doğrudan çözme helezonu ile kazanımı araştırılmış ve önemli neticeler alınmıştır (Doğan vd 1997).

Atıklardaki killerin içinde ferromanyetik ve paramanyetik minerallerin bulunması durumunda sabit mıknatıslı yüksek olan şiddetli manyetik ayırıcılar etkili bir ayırım yapabilmektedir. Aytekin ve Barduk (1992) Amerikan Borate Corporation şirketinin kolemanit ve üleksit zenginleştirmede flotasyon ve kalsinasyon yöntemlerini kullandığını bildirmiştir. Flotasyonla yapılan bor zenginleşmede mekanik dağıtma ve sınıflandırma ile kil içerikli şlamın atılması ve doygun bor çözeltilerinde çalışılması gereği üzerinde durulmamaktadır. Şlam halinde bulunan kilin bor mineralleri üzerine şlam kaplama mekanizması nedeni ile flotasyon veriminin düşürdüğü kanıtlanmıştır. %5 oranında kil varlığında bile flotasyon verimi büyük ölçüde düşmektedir. Kilin kolemanit yüzeyine elektrostatik çekim vasıtasıyla yapıştığı tespit edilmiştir (Sönmez ve Aytekin 1992).

Bor minerallerine 400-600°C'de kristal sularını uzaklaştırması amacıyla yapılan işleme kalsinasyon denmektedir. Bor mineralleri kalsinasyon esnasında patlayarak ince boyutlara geçerken kil mineralleri agrega haline gelmektedir. Kalsinasyon yönteminin yaş yöntemlere göre daha verimli, ekonomik ve kolay olması yanında çevre kirliliği meydana getirmediği belirtilmektedir. Aytekin ve Barduk (1992) konsantre, düşük tenörlü cevher ve atıkların kalsinasyon ile zenginleştirilmesinin TÜBİTAK tarafından proje kapsamında çalışıldığı ve hatta Etibank'ın Banaz'da pilot çapta bir tesiste denemeler yaptığını bildirmektedir. Araştırmalar bor atıkları içindeki borun kalsinasyon yöntemi ile kazanılabileceğini göstermiştir. Bor minerallerinin kalsinasyon ile zenginleştirilmesi hakkında ayrıntılı çalışmalar yapılmıştır (Yamık vd. 1995).

İster ham cevher olsun ister konsantre olsun boratların çok ince boyutta (-0.5 mm) satışının mümkün olmaması, bunların briketleme ile boyut kazandırılması zorunlu hale getirmiştir. Bu amaca yönelik olarak çalışmalar yapılmış ve bu çalışmalardan çıkan ortak sonuç, tanelerin suyla veya borik asitle nemlendirilmesi ile istenen özellikte biriketler elde etmek mümkün olduğu yönündedir (Köse vd. 1989).

7.1.1 Jeotermal sulardan geri kazanılması

MTA tarafından jeotermal sulardaki bor iyonlarının giderilmesi ile ilgili olarak yapılan çalışmalarda kullanılan reçinenin kapasitesi 5.2 mg B/L dir. Bu reçine ile yapılan Kızıldere jeotermal suyunu bordan arıtma deneyleri, kolon operasyonunda 1 litre reçinenin 50 litre jeotermal suyun tamamen bordan arıtılabileceğini göstermiştir. Fakat jeotermal suda toplam çözülmüş madde miktarının oldukça yüksek olması (4000 ppm) iyon değiştirme

operasyonunu güçleştirmektedir. Özellikle jeotermal suyun yüksek oranda silis içermesi sonucu, silis monomerik durumdan kolloidal duruma geçerek reçinenin gerginliğini azaltmakta ve kolon operasyonunu güçleştirmektedir (Cantürk, 2004).

MTA'nın Kızıldere jeotermal suyu ile yaptıkları çöktürme denemeleri ise şu sonuçları vermiştir. 30 ppm B, 360 ppm SiO₂ ve diğer iyonları içeren jeotermal sudan CaO, MgO veya manyezit ile %90-99 oranında silisin kalsiyum silikat olarak çöktürülmesi olanaklıdır. En etkili silikat çöktürücüler sırası ile MgO, CaO ve manyezittir. Bu sırada suyun bor miktarında %30-35 oranında azalma olmaktadır. Kolon operasyonu ile yapılan denemeler 1 kg MgO'un 150 litre, 1 kg talaşın ise 3,3 litre jeotermal suyu bordan arıtılabileceğini göstermektedir. Borun magnezyum oksit yüzeyinde tutunması yönteminde magnezyum oksitin etkinliği ısıtmakla tekrar kazanılabilmektedir (Cantürk, 2004).

Tübitak tarafından 1980'li yıllarda yapılan araştırmalarda yukarıda değinilen literatüre dayalı bilgiler gözden geçirilerek jeotermal sulardaki bor iyonlarının giderilmesi ile ilgili olarak biyolojik arıtım ve ters osmozun etkisiz kaldığı belirtilmektedir. Sıvı-sıvı özütleme veya buharlaşma yöntemlerinin ise düşük konsantrasyonlarda bor içeren sular için uygun gözükmediği anlatılmıştır. Özellikle jeotermal sulara, bor yanında oldukça yüksek oranda diğer iyonların bulunması nedeniyle, suyun bir iyon değiştiriciden geçirilerek bütün iyonlarından arıtılması yönteminin de ekonomik olmayacağı vurgulanmıştır. Sonuç olarak jeotermal suyun bordan arıtımında kimyasal çöktürme ve bor-spesifik bir iyon değiştirici ile muamele yöntemlerinin uygun olacağı belirtilmiştir. Tübitak'ın yayınladığı raporda bor spesifik iyon değiştiriciler için Rohm and Haas Co. tarafından ticari olarak üretilen Amberlite XE-243 veya Amberlite IRA-943 isimli reçineler hakkında detaylı bilgiler verilmiş ve Kızıldere jeotermal suyu için kullanılabilirlikleri üzerinde durulmuştur (Cantürk, 2004).

7.1.2 İyon Değiştirme yöntemi ile geri kazanılması

Ekolijik gelişmeler ışığında ve buna uygun teknolojik gelişmeler ışığında bor ihtiva eden sulardan geri kazanım tüm dünyada önem arz etmektedir. Bor özellikle sulara Pb, Cd, Ni ve Cu gibi ağır metaller ile tehlikeli hale geçmekte ve taşınmaktadır. Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) bildirisine göre içme sularında maksimum 0.3 mg/L bor bulunabilir. Yöntemde basitçe borik asitin kimyasal denkleminde ve iyonların yer değiştirme mantığından hareket edilerek reçine yardımı ile çeşitli kimyasal reaksiyonlar yürütülür (Demirçivi ve Nasün, 2004).



Bu yöntemde bor konsantrasyonu tahmin edilen atık suda hacmen ilk ve son bor konsantrasyonu alınır ve sonuç hesaplanır (Demirçivi ve Nasün, 2004).

$$q = [(C_0 - C) / m] \times V$$

q = emilim kapasitesi (dakikkada emilen iyon miktarı)

C₀ = başlangıç bor miktarı (mg/L)

C = nihai bor miktarı (mg/L)

m = kullanılan emici (reçine) miktarı

V = sıvı fazın hacmi (L)

Geri kazanım verimliliği ise şu formül ile hesaplanır;

$$[(C_0 - C) / C_0] \times 100$$

Günümüzde bu yöntem özellikle atık suların arıtılmasında ve ihtiva ettiği boru geri kazanılmasında kullanılmaktadır (Demirçivi ve Nasün, 2004).

7.2 Atıkların Sektörel Değerlendirilmesi

Bor minerallerinin yan kayacının çoğunlukla kil mineralleri içermesi, bu atıkların seramik sanayinde değerlendirebileceğini akla getirmektedir. Atık killerin tuğla sanayinde değerlendirmesi ile hem tuğla sanayinde ek hammadde kaynağı sağlamakta hem de işletmede atıkların atılması sırasında ortaya çıkan problemler en aza indirilmektedir. Atık killer seramik sanayinde frit, sır ve masse yapımında kullanılabilir. Atık killer inşaat sektöründe çimento ve betona katkı malzemesi, yol, baraj ve köprü yapımında da dolgu malzemesi olarak değerlendirilebilir (Aksu, 2003).

7.3 Atıkların Uygun Şartlarda Depolanması

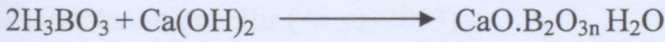
Atıkların atık sahasında çok fazla yer kaplamaması ve çevre kirliliğinin azaltılması amacıyla preslenerek kompaktlaştırılabilir. Atıkların göletlere verilmeden önce uygun flokülasyon ve koagülasyon yöntemleriyle katı sıvı ayırımına tabi tutulur. Susuzlaştırma ile göletlerin hızlı

bir şekilde dolması engellenebileceği gibi elde edilen sıvı tekrar kullanılmak üzere tesisede beslenebilecektir. Atıkların diğer sökterlerde kullanılabilmesi içinde susuzlaştırma işleminin gerekliliği göz ardı edilmemelidir (Aksu, 2003).

Borlu atık sular bilinen biyolojik arıtım sistemlerinden etkilenmeden geçerler. Atık suyun bor içeriğine bağlı olarak; sudaki borun kazanılmasında buharlaştırma-kristalizasyon, çözücü ekstraksiyonu, fiziksel adsorbsiyon, kimyasal çöktürme ve iyon değiştiriciler kullanılabilir.

-Kimyasal çöktürme atık sulardaki bor konsantrasyonu yüksek olduğu zaman kullanılan bu yöntemde kireç sütü, mangan, bakır kobalt ve magnezyum oksit gibi maddeler kullanılmaktadır (Aksu, 2003).

-Kalsiyum borat olarak çöktürme kireç sütü ile yapılan çöktürmede , çöktürme şartlarına bağlı olarak çeşitli kalsiyum boratlar çöktürülebilir. Bu yöntem ile %2,5 – 8 B₂O₃ içeriği % 0.2 – 0.25 B₂O₃ (620–775 ppm) düşürebilir.



Denklemine göre çöken 1:1:6 tuzdur.bu prosese sıcaklığın pH'ın ve kireç sütü kalitesinin etkileri vardır. Optimum şartlar sıcaklık için 22-27°C, pH için 11.4 veya 2.2 olarak belirlenmiştir (Aksu, 2003).

-Magnezyum borat çöktürme magnezyumlu minerallerden borik asit üretiminde açığa çıkan % 1.3- 1.6 B₂O₃ % 21-23 MgSO₄ ve % 0.2 H₂SO₄ içeren atık sudan bor, magnezyum oksit ile x B₂O₃ .yMgO. zH₂O halinde çöktürülebilmektedir. 95°C'de 2 saat karıştırma ve B₂O₃ : MgO oranı 1:4:5 olduğunda borun %90'ı kazanılarak atık çözeltinin bor içeriği % 0,26 B₂O₃'e (806 ppm) düşürülmektedir (Aksu, 2003).

-Anorganik sorbentlerle tutma sulu çözeltilerden borat çöktürülmesi sırasında bazı metal hidroksitleri belirli miktarda bor iyonu tutmaktadır. Bunun nedeni söz konusu metallerin boratlarının oluşmasıdır. Pratikte bu yöntem 1-3 g/L B₂O₃ (300 - 900 ppm) içeren çözeltilere uygulanır. Uygulamada üst konsantrasyon sınırı sorbentin doyma süresi, alt sınır rejenerasyon sırasında açığa çıkan çözeltinin konsantrasyonunu belirler (Aksu, 2003).

-Organik çözücülerle ekstraksiyon atık sulara borun solvent ekstraksiyon ile giderilmesinde organik çözücü olarak dioller ile monooller kullanılarak araştırmalar yapılmış ve diollerin monoollere göre daha iyi ekstraksiyonu gerçekleştirildiği belirlenmiştir. Buna karşın, monoollerin endüstriyel boyutta üretilmesi diollere göre bu solventlere avantaj sağlamaktadır. Çeşitli dioller ile yapılan solvent ekstraksiyonu çalışmasında dağılım katsayısı 13-50 arasında değişmektedir. Bu yöntemlerin ekonomik olması için atık suda ki B_2O_3 içeriği 3 g/L'den fazla diğer tuzların ise en fazla 200-300 g/L olması gerekmektedir. Bu yöntem doğal borlu sular ve endüstriyel atıklar için ekonomik değildir (Aksu, 2003).

-Termal yöntemlerle giderme bor gidermesi yöntemlerin temelinde atık suların kısmen buharlaştırılması ve daha sonra aşı kristali verilip, soğutulularak borik asitin kristalizasyonuna dayanır. Bu yöntemler genelde 10g/L H_3BO_3 içeren sular için uygulanır. Ayrıca galvaniz sanayi atık suları içinde bu yöntem uygulanmaktadır. Burada önce pH 8'e getirilerek metal hidoksitler çöktürülerek ayrılır. Borik asit ve organik kirlilikler içeren atık suyun temizlenmesinde doğrudan açık buharla atık su ısıtılarak borun H_3BO_3 halinde buharlaşması sağlanmaktadır. Özel olarak, ısıl yöntemleri enerji yoğun ve karmaşık teknolojikli prosesler olarak tanımlanabilir (Aksu, 2003).

8.DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada inşaat sektöründe kullanılan kil karışımına %5, %10, %20 ve %30 B₂O₃ içeren gölet atığı ilave edilerek, kil karışımının mekanik ve fiziksel özelliklerinin iyileştirilmesi hedeflenmiştir. Bu atıklar özellikle gölette bulunan şlam atıklarından kullanılmıştır.

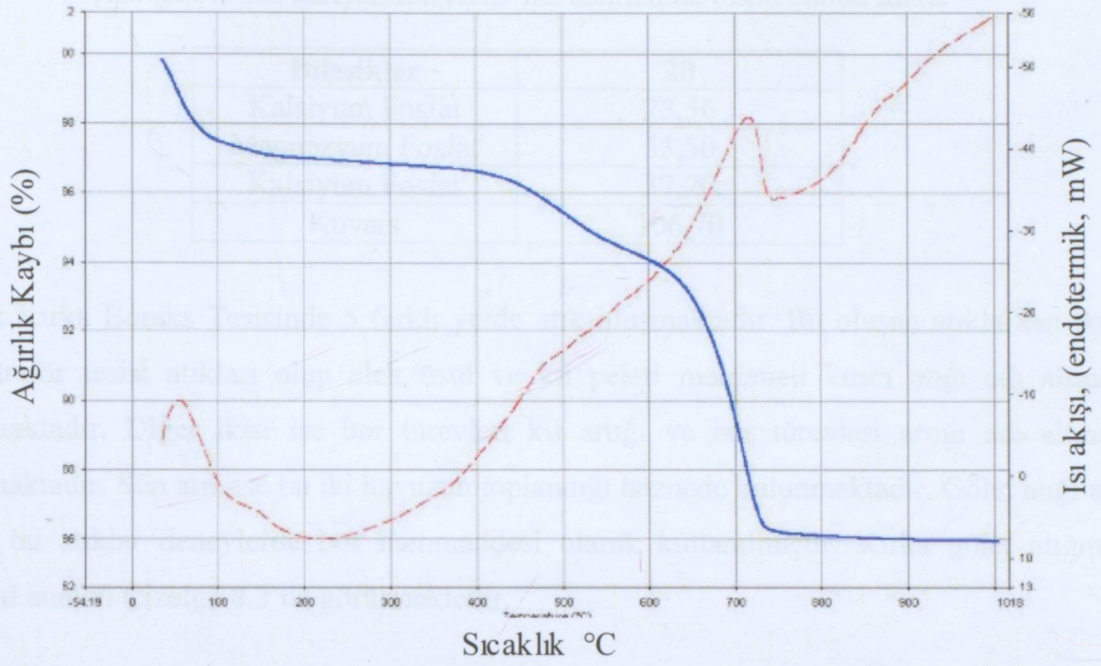
8.1 Kullanılan Hammaddeler ve Cihazlar

İnşaat tuğlası üretimi yapan Matel Hammadde Sanayi ve Ticaret A.Ş.'de farklı özelliklerdeki iki ayrı kil hammaddesi (mavi ve sarı renkli) bire bir karıştırılarak endüstriyel tuğla üretimi için uygun hammadde haline gelmektedir. Fabrika İzmit bölgesinde faaliyet göstermekte ve hammaddeler bu bölgedeki araziden tedarik edilmektedir. Deneysel çalışmalarda bu fabrikadan temin edilen kil karışımı kullanılmıştır. Yapılan kimyasal analiz sonuçlarına göre, kil numunelerinin bileşimleri Çizelge 8.1 de verilmiştir.

Çizelge 8.1 Kil numunelerinin kimyasal analiz sonuçları.

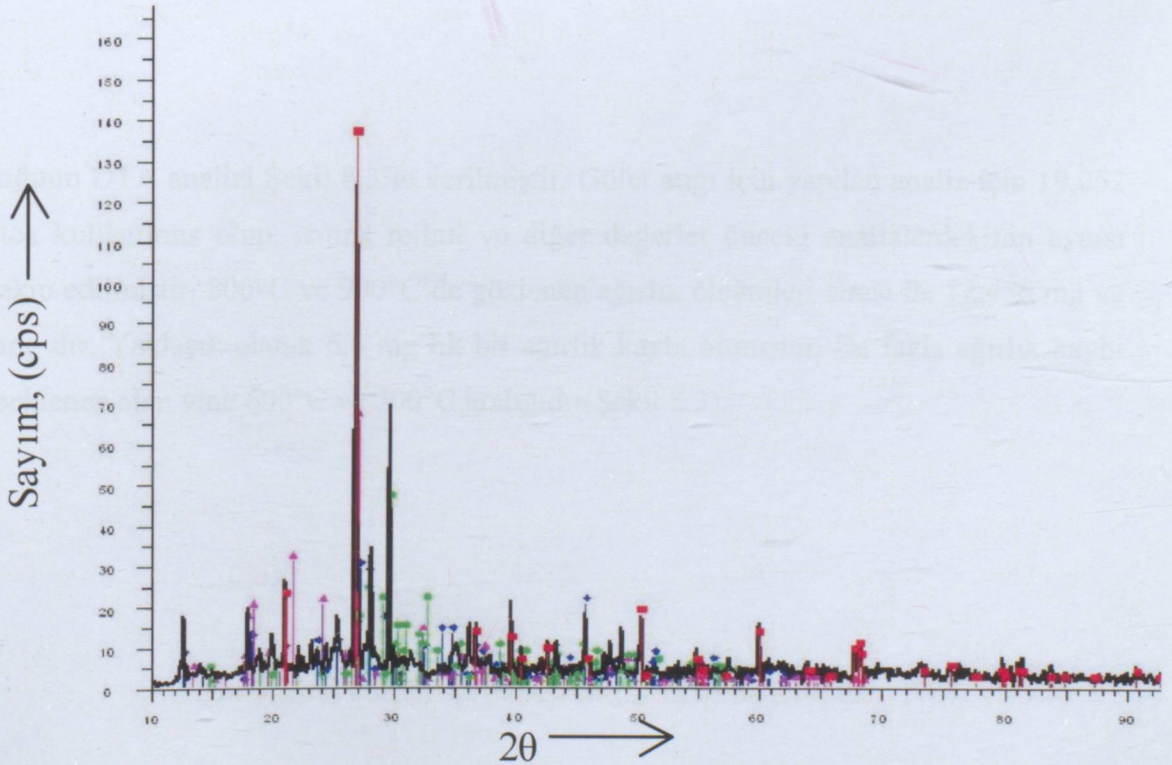
%Bileşim	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	Cr ₂ O ₃	K.K.
Mavi kil	47,5	13,65	5,95	0,64	11,71	3,00	0,88	2,18	0,13	0,37	0,08	13,79
Sarı kil	47,7	13,83	6,17	0,68	11,64	2,42	0,83	2,17	0,11	—	0,05	14,38
Karışım	48,1	13,79	6,08	0,66	11,47	2,75	0,92	2,19	0,12	0,20	0,08	13,54

Kil karışımının yapılan DTA analizinde (Şekil 8.1) 18,251 mg ağırlığında toz kullanılmıştır. Bu analiz içinde ısıtma rejimi diğer kompozisyonlara uygulanan gibidir. 50°C'den 1000°C'ye kadar 10°C/dk'lık bir rejim ile çıkılmıştır. 800°C'de ki ağırlık ölçümü 16,132 mg iken, 900°C'de ki ağırlık ölçümü 16,112 mg dır. Başlangıçtan itibaren gözlenen ağırlık kaybı yaklaşık olarak 2,6 mg dır. Özellikle 600°C ve 700°C arasında ağırlık kayıpları çok fazla olacağı tespit edilmiştir. Şekil 8.1'da bahsi geçen sıcaklıklardaki ağırlık kayıpları görülebilir.



Şekil 8.1 Kil karışımının DTA Analizi

Kil karışımının yapılan XRD analizinde (Şekil 8.2’de görüldüğü üzere) yüksek oranda quartz ve kalsiyum fosfat olduğu tespit edilmiştir. Bunların dışında magnezyum fosfatta bünyede bulunmaktadır.



Şekil 8.2 Kil karışımının X-ışınları spektrofotometresi

Çizelge 8.2 Kil karışımının XRD faz analizinde tespit edilen fazlar

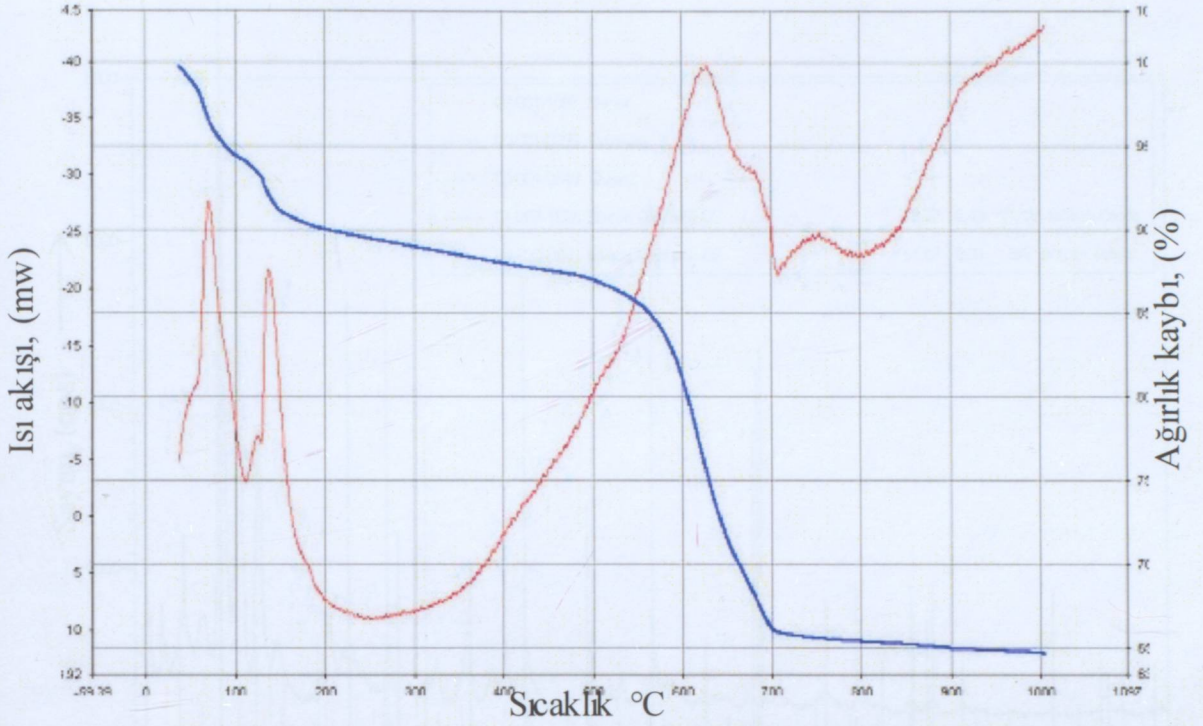
Bileşikler	2θ
Kalsiyum Fosfat	23,56
Magnezyum Fosfat	53,50
Kalsiyum Fosfat	37,20
Kuvars	106,70

Etibank Kırka Boraks Tesisinde 5 farklı yerde atık oluşmaktadır. Bu oluşan atıklardan ikisi konsantratör tesisi atıkları olup elek üstü ve kil peleti merdaneli kırıcı atığı adı altında toplanmaktadır. Diğer ikisi ise bor türevleri kil artığı ve bor türevleri artığı adı altında toplanmaktadır. Son atık ise bu iki havuzun toplandığı haznede bulunmaktadır. Gölet atığı adı verilen bu atıklar deneylerde bor hammaddesi olarak kullanılmıştır. Kırka gölet atığının kimyasal analizi Çizelge 8.2’de görülmektedir.

Çizelge 8.3 Kırka gölet atığı analizi.

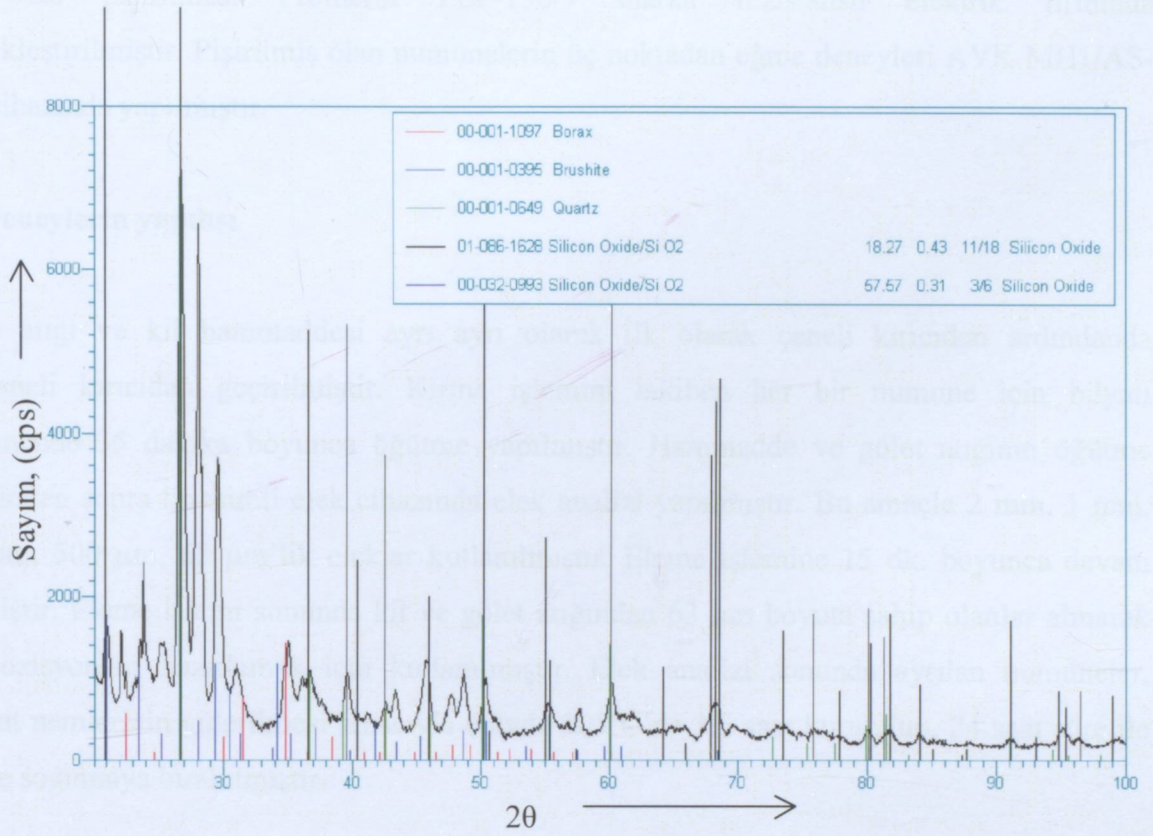
%Bileşim	B ₂ O ₃	SO ₄	CaO	Na ₂ O	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	As ₂ O ₃
Gölet atığı	16,19	0,67	12,01	7,43	13,47	12,60	1,02	0,25	0,001

Gölet atığının DTA analizi Şekil 8.3’te verilmiştir. Gölet atığı için yapılan analiz için 19,052 mg’lık toz kullanılmış olup, ısıtma rejimi ve diğer değerler önceki analizlerdekinin aynısı olarak takip edilmiştir. 800°C ve 900°C’de gözlenen ağırlık ölçümleri sırası ile 12,456 mg ve 12,371 mg dır. Yaklaşık olarak 6,6 mg’lık bir ağırlık kaybı olmuştur. En fazla ağırlık kaybı olması beklenen alan yine 600°C ve 700°C aralığıdır(Şekil 8.3).



Şekil 8.3 Gölet Atığının DTA analizi

Gölet atığının X-ışınları spektrofotometresine göre (şekil 8.4'te görüldüğü gibi), gölet atığının içerisinde yüksek oranda boraks(tinkal, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) görülmektedir. Bunu takiben quartz ve silisyum dioksit göze çarpmaktadır.



Şekil 8.4 Gölet atığının X-ışınları spektrofotometresi.

Hammadde ve gölet atığını istenilen boyuta getirebilmek için YTÜ, Metalurji ve Malzeme Müh.Böl., Cevher Hazırlama Laboratuvarında bulunan çeneli kırıcı ve bilyalı değirmen kullanılmıştır. -63 μm boyutuna getirilen kil numuneleri ve gölet atığının neminin giderilmesi etüvde gerçekleştirilmiştir.

Pişirme işleminden önce kritik sıcaklıkların belirlenebilmesi için DTA analizleri İTÜ, Metalurji ve Malzeme Müh.Böl., Metalurjik Ön İşlemler ve Demir Çelik Laboratuvarında bulunan Perkin Elmer Diamond marka TG/DTA cihazında yapılmıştır. Ayrıca gölet atığının ve hammaddenin X-ışınları analizleri (XRD) yine İTÜ, Metalurji ve Malzeme Müh. Böl., X-X-ışınları Analiz Laboratuvarında bulunan Tracor X-Ray Spectrace 5000 Si(Li) dedector, Rh target metal marka cihazında yapılmıştır.

Hazırlanmış olan karışımların kuru presleme işlemi için 5,4x1,1x1,1 mm boyutlarında çelik kalıp kullanılmıştır. Karışımlar hidrolik bir sistem ile manuel olarak çalışan ve İTÜ, Metalurji ve Malzeme Müh. Böl., Partikül Malzemeler Laboratuvarında bulunan 15 ton/cm²'lik yük kapasitesine sahip el presinde preslenmiştir. Preslenmiş olan numunelerin (her biri yaklaşık 5

gr) olan pişirilmesi Protherm PLF-150/9 marka rezistanslı elektrik fırınında gerçekleştirilmiştir. Pişirilmiş olan numunelerin üç noktadan eğme deneyleri AVK MH1/AS-102 cihazında yapılmıştır.

8.2 Deneylerin yapılışı

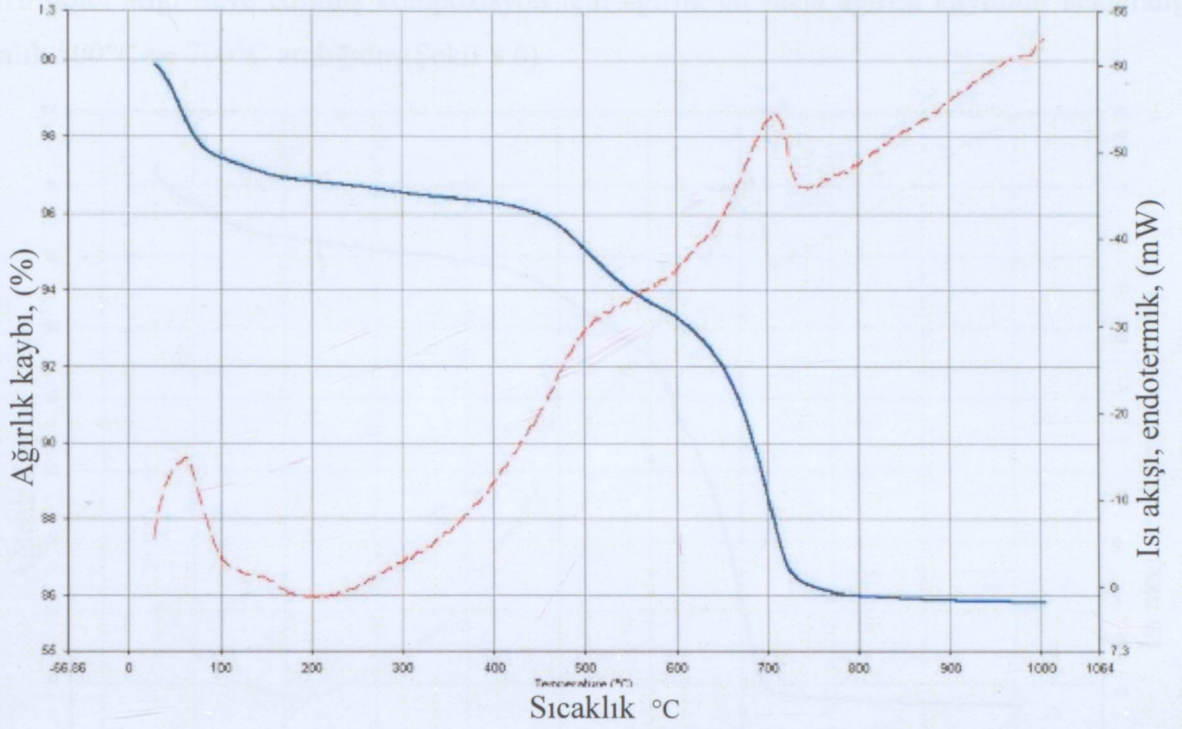
Gölet atığı ve kil hammaddesi ayrı ayrı olarak ilk olarak çeneli kırıcıdan ardından merdaneli kırıcıdan geçirilmiştir. Kırma işlemini takiben her bir numune için bilyalı değirmende 35 dakika boyunca öğütme yapılmıştır. Hammadde ve gölet atığının öğütme işleminden sonra titreşimli elek cihazında elek analizi yapılmıştır. Bu amaçla 2 mm, 1 mm, 0.5 mm, 500 µm, 63 µm'lik elekler kullanılmıştır. Eleme işlemine 15 dk. boyunca devam edilmiştir. Eleme işlemi sonunda kil ve gölet atığından 63 µm boyuta sahip olanlar alınarak kompozisyonları hazırlamak için kullanılmıştır. Elek analizi sonunda ayrılan numuneler, mevcut nemlerinin giderilmesi amacıyla etüvde 105°C'de 1,5 saat kurutulup, 24 saat süre ile etüvde soğumaya bırakılmıştır.

Karışım hazırlama

Deneylerde gölet atığı katkısının tuğla kili özelliklerine etkisini görmek amacıyla 4 farklı karışım hazırlanmıştır. Bunlar;

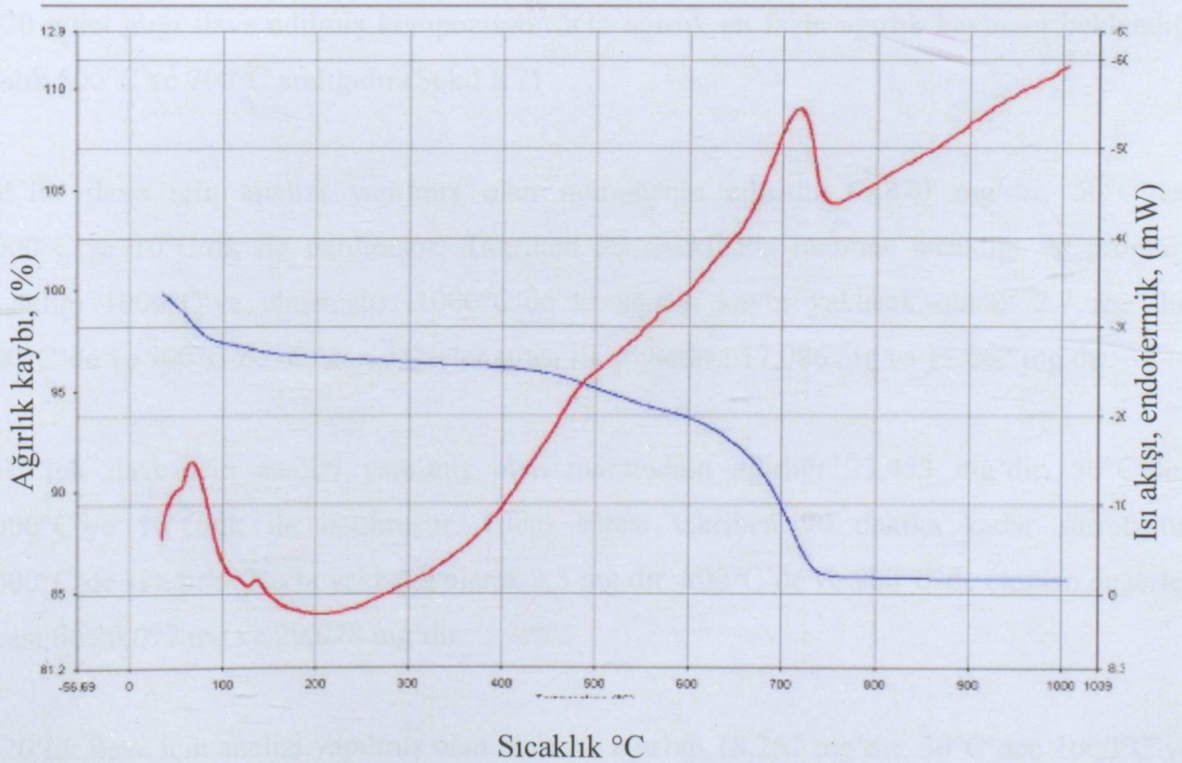
- %100 kil karışımı (gölet atığı yok)
- % 5 gölet atığı içeren kil karışımı
- % 10 gölet atığı içeren kil karışımı
- % 20 gölet atığı içeren kil karışımı
- % 30 gölet atığı içeren kil karışımı

Hazırlanan karışımlarında DTA analizleri yapılmış olup, Şekil 8.5, Şekil 8.6 ve Şekil 8.7'de gösterilmiştir.



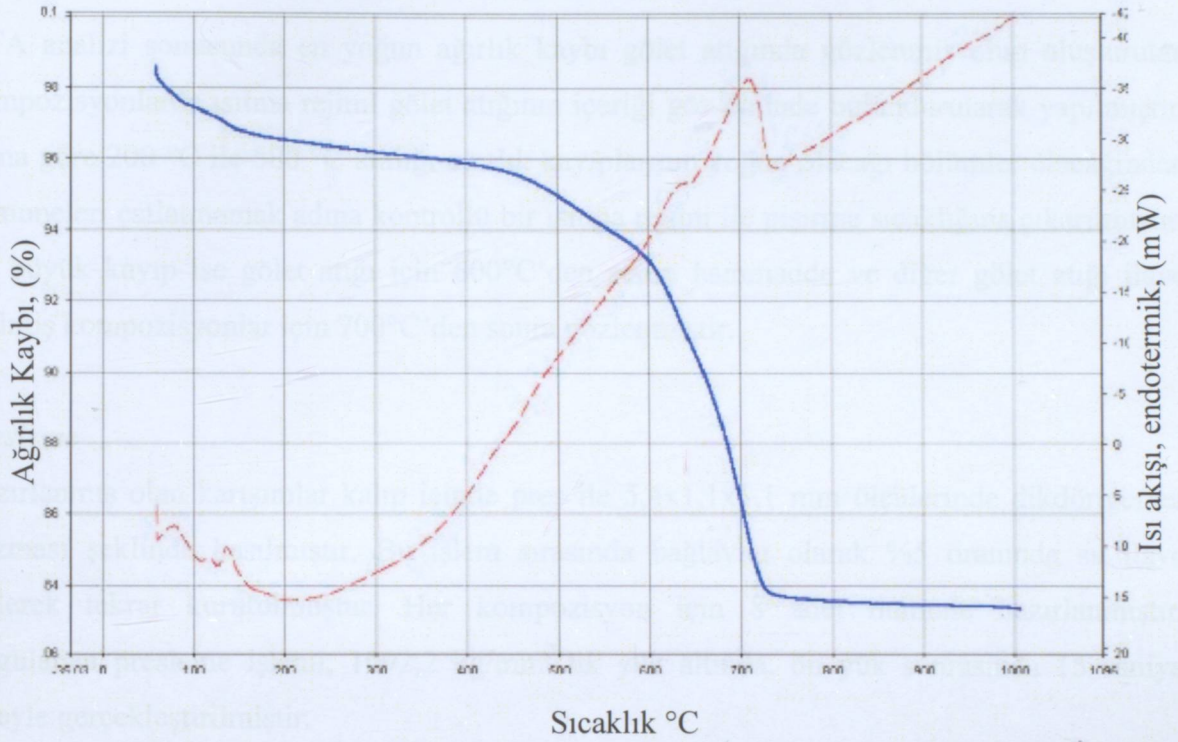
Şekil 8.5 %5 gölet atığı ilave edilmiş kompozisyonun DTA analizi

%5 gölet atığı ilave edilmiş kompozisyon için ağırlık en fazla ağırlık kaybının beklendiği aralık 500°C ve 700°C aralığıdır.(Şekil 8.5)



Şekil 8.6 %10 gölet atığı ilave edilmiş kompozisyonun DTA analizi

%10 gölet atığı ilave edilmiş kompozisyon için ağırlık en fazla ağırlık kaybının beklendiği aralık 500°C ve 700°C aralığıdır.(Şekil 8.6)



Şekil 8.7 %20 gölet atığı ilave edilmiş kompozisyonun DTA analizi

%20 gölet atığı ilave edilmiş kompozisyon için ağırlık en fazla ağırlık kaybının beklendiği aralık 500°C ve 700°C aralığıdır.(Şekil 8.7)

%5'lik ilave için analizi yapılmış olan numunenin ağırlığı 19,870 mg'dır. 50°C'den 1000°C'ye 10°C/dk ile ısıtılmıştır. Takriben 90 dakkada numune sıcaklığı ve program sıcaklığı 1000°C'ye ulaşmıştır. 1000°C'de ki ağırlık kaybı yaklaşık olarak 2,7 mg dır. 800°C'de ve 900°C'de okunan değerler sırası ile şöyledir ; 17,086 mg ve 17,062 mg dır.

%10'luk ilave için analizi yapılmış olan numunenin ağırlığı 23,453 mg'dır. 50°C'den 1000°C'ye 10°C/dk ile ısıtılmıştır. İşlem süresi takriben 90 dakika kadar sürmüştür. 1000°C'de ki ağırlık kaybı yaklaşık olarak 3,3 mg dır. 800°C'de ve 900°C'de okunan değerler sırası ile 20,097 mg ve 20,078 mg'dır.

%20'lik ilave için analizi yapılmış olan numune ağırlığı 18,251 mg'dır. 50°C'den 1000°C'ye 10°C/dk ile ısıtılmıştır. İşlem süresi takriben 90 dakkika kadar sürmüştür. 1000°C'de ki

ağırlık kaybı yaklaşık olarak 3,0 mg dır. 800°C'de ki ağırlık 15,240 mg ve 900°C'de ki ağırlık 15,227 mg olarak tespit edilmiştir.

DTA analizi sonucunda en yoğun ağırlık kaybı gölet atığında gözlenmiş olup oluşturulan kompozisyonlarda ısıtma rejimi gölet atığının içeriği göz önünde bulundurularak yapılmıştır. Buna göre 200 °C ile 500 °C aralığı ağırlık kayıplarının yoğun olacağı bölümler olacağından numuneleri çatlatmamak adına kontrollü bir ısıtma rejimi ile pişirme sıcaklığına çıkarılmıştır. En büyük kayıp ise gölet atığı için 600°C'den sonra hammadde ve diğer gölet atığı ilave edilmiş kompozisyonlar için 700°C'den sonra gözlenmiştir.

Presleme

Hazırlanmış olan karışımlar kalıp içinde pres ile 5,4x1,1x1,1 mm ölçülerinde dikdörtgenler prizması şeklinde basılmıştır. Bu işlem sırasında bağlayıcı olarak %5 oranında su ilave edilerek tekrar kurutulmuştur. Her kompozisyon için 8 adet numune hazırlanmıştır. Uygulanan presleme işlemi, 1092,2 kg/mm²'lik yük altında, ön yük sonrasında 15 saniye süreyle gerçekleştirilmiştir.

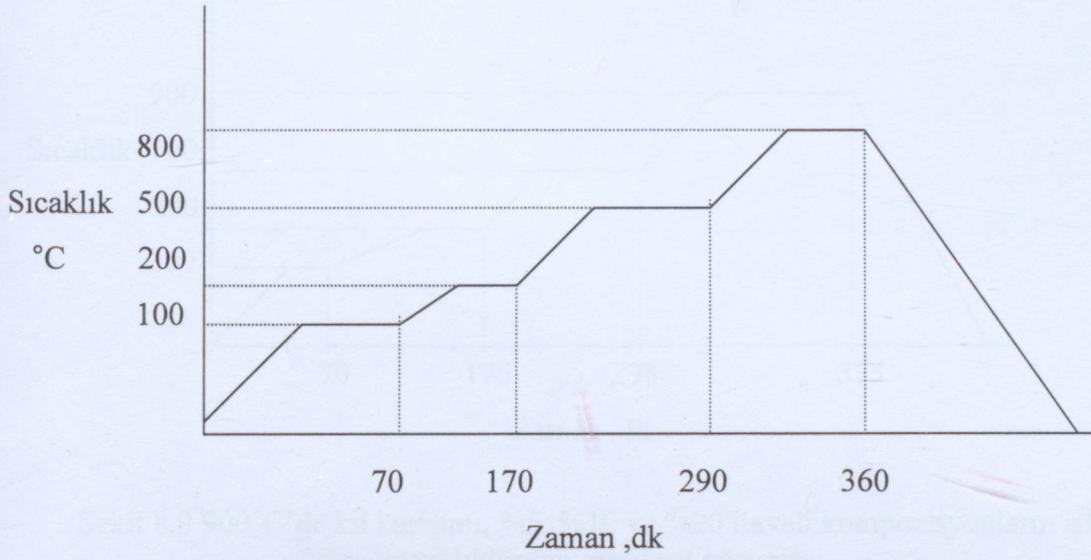
Pişirme

Presleme işlemi sonrasında iki farklı sıcaklıkta pişirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Numuneler 800°C ve 900°C'de pişirilmiştir. Her iki pişirme sıcaklığı için ısıtma rejimi DTA eğrileri dikkate alınarak kontrollü olarak gerçekleştirilmiştir. Isıtma rejimi kontrollü olarak takip edilmiş olup özellikle 500 ila 800°C arası ağır olarak geçilmiştir. En fazla ağırlık kaybının görüldüğü noktalardan biri bu bölgedir. Özellikle % 5 , % 10 , % 20 , % 30 ve hammaddelere ait olan numuneler maksimum ağırlık kaybına 700°C'den sonra uğramaktadırlar. Gölet atığı ise 600°C'den sonra büyük oranda ağırlık kaybı yaşamaktadır.

800 °C ve 900 °C'de ki pişirme işlemleri için 4 farklı bölge tespit edilmiş olup izlenen ısıtma rejimleri şöyledir:

800 ° C'deki pişirme işlemi için ısıtma rejimi Şekil 8.8'de gösterilmiştir.

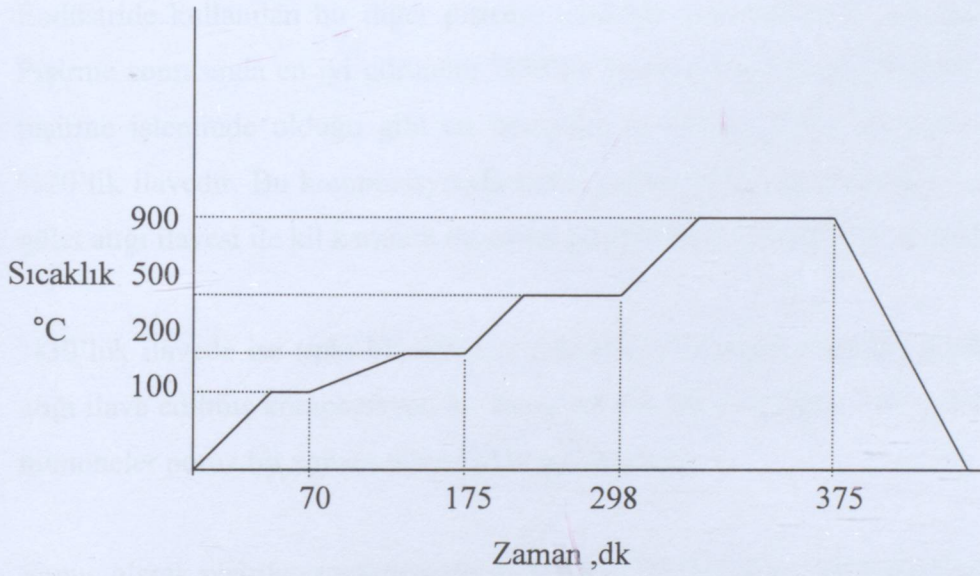
- I. 0 – 100°C, 1.5° C/dk, 70 dakika boyunca
- II. 100 – 200°C, 1°C/dk, 100 dakika boyunca
- III. 200 – 500°C, 2.5°C/dk, 120 dakika boyunca
- IV. 500 – 800°C, 5°C/dk, 70 dakika boyunca



Şekil 8.8 Kil karışımı, %5, %10 ve % 20 ilaveli kompozisyonların işlem sıcaklıklarının grafiksel gösterimi

900 ° C'deki pişirme işlemi için ısıtma rejimi Şekil 8.9'da gösterilmiştir;

- V. 0 – 100 °C, 1.5°C/dk , 70 dakika boyunca
- VI. 100 – 200 °C, 1°C/dk, 100 dakika boyunca
- VII. 200 – 500 °C, 2.5°C/dk, 120 dakika boyunca
- VIII. 500 – 900 °C, 5°C/dk, 70 dakika boyunca



Şekil 8.9 900°C'de kil karışımı, %5, %10 ve %20 ilaveli kompozisyonların işlem sıcaklıklarının grafiksel gösterimi

Piştirme işlemi üç kademedeki hedeflenen piştirme sıcaklığına çıkartılarak gerçekleştirilmiştir. İşlem süresi ise her iki piştirme işlemi için yaklaşık olarak 6 saat kadar sürmüştür. Piştirme işleminden sonra numuneler termal şoktan kaçınmak amacıyla fırın kapağı açılmaksızın soğumaya bırakılmıştır. Piştirme işlemlerinden sonra üç noktadan eğme ve bulk yoğunluk deneyleri yapılarak mekanik özellikler karşılaştırılmıştır.

9. DENEYSEL SONUÇLAR

9.1 Pişirme Sonrası Gözlemler

Piştirim sonrası yapılan gözle incelemede %20 gölet atığı ilave edilmiş olan kompozisyon renk olarak koyu sarı ve daha yoğun bir görünüme sahiptir. Bunların içinde hammadde koyu tuğla rengine sahip olduğu, %10'luk ilave açık turuncu, %5'lik ilave ise açık turuncu renge sahip olduğu görülmüştür. Hammaddede ise gözle görülen kılcal çatlaklar tespit edilmiştir.

Endüstride kullanılan bir diğer piştirme sıcaklığı olan 900°C'de numunelere uygulanmıştır. Piştirme sonrasında en iyi görünüm %20'lik kompozisyonda görülmüştür. Tıpkı 800°C'de ki piştirme işleminde olduğu gibi en kompakt ve yoğun görünüme sahip olan kompozisyon %20'lik ilavedir. Bu kompozisyonda kılcal çatlak veya yüzey çatlakları görülmemiştir. %20 gölet atığı ilavesi ile kil karışımı ile uyum gösterdiğinden ötürü sonuç böyle olmuş olabilir.

%30'luk ilavede ise tıpkı kil karışımı gibi kılcal çatlaklar oluştuğu gözlenmiştir. %30 gölet atığı ilave edilmiş kompozisyon ise koyu sarı bir renge sahiptir. %30 gölet atığı ilave edilmiş numuneler poroz bir yapıda olmadıkları gözlenmiştir.

Sonuç olarak piştirilen numunelerin en verimli olabilecek kompozisyonları mekanik ve görsel olarak belirlenmeye çalışılmıştır. Piştirme işlemi sırasında özellikle artan gölet atığı miktarı ile birlikte ağırlık kayıpları 600°C'den sonra yükselme eğilimi göstermiştir. Kılcal çatlakların numune yüzeylerinde belirgin hale gelmesinin en önemli nedenlerinden bir tanesi bu olabilir.



Şekil 9.1 900 °C'de piştirilmiş numunelerin makro görünümleri

9.2 Bulk (Yığınsal) Yoğunluk, Porozite ve Su emme Ölçüm Sonuçları

Çizelge 9.1'de ise 800 °C'de pişirilmiş numunelerin pişirim sonrası porozite, su emme ve bulk (yığınsal) yoğunlukları gösterilmektedir. Bulk yoğunluklar, porozite değerleri ve su emme değerleri hesaplama yöntemi ile bulunmuştur.

Çizelge 9.1 800 °C'de pişirilmiş numunelerin bulk yoğunluk, porozite ve su emme değerleri

800 °C	Su emme, (%)	Porozite, (%)	B.Yoğunluk, (gr/cm ³)
atık ilavesiz numune	15	27,2	1,81
%5 atık ilaveli num.	12,5	22,2	1,77
%10 atık ilaveli num.	12	20	1,66
%20 atık ilaveli num.	19	31	1,63
%30 atık ilaveli num.	17	29	1,7

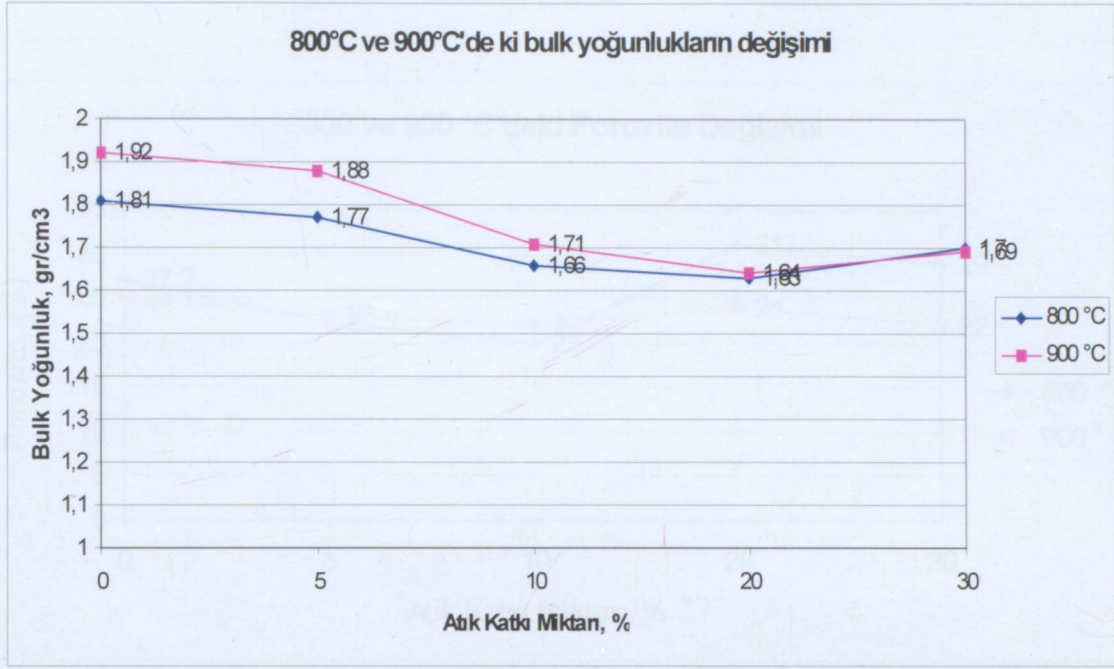
Çizelge 9.2'de ise 900 °C'de pişirilmiş numunelere ait porozite, su emme ve bulk (yığınsal) yoğunluk ölçümleri gösterilmektedir.

Çizelge 9.2 900 °C'de pişirilmiş numunelerin bulk yoğunluk, porozite ve su emme değerleri

900 °C	Su emme, (%)	Porozite, (%)	B.Yoğunluk, (gr/cm ³)
atık ilavesiz numune	13	25	1,92
%5 atık ilaveli num.	12,2	23	1,88
%10 atık ilaveli num.	12,8	22	1,71
%20 atık ilaveli num.	14,6	24	1,64
%30 atık ilaveli num.	13	22	1,69

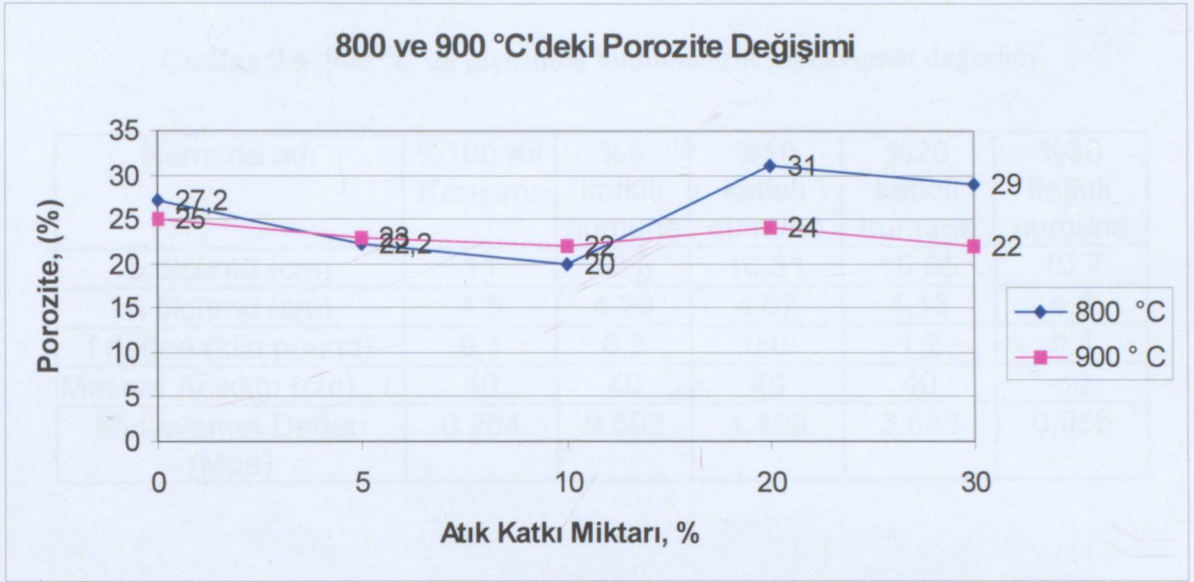
900 °C'de yapılmış olan pişirme işleminde yoğunluk değerleri artış göstermiştir.

Kompozisyonlar içerisinde çizelge 9.1 ve çizelge 9.2'tende görüldüğü gibi yüzde gözeneklilik oranında bir düşüş gözlenmektedir. Fakat kompozisyonlar içerisinde en poroz yapı, 800 °C'de pişirilmiş olan, % 20 atık ilaveli kompozisyondur.



Şekil 9.2 800°C ve 900°C'de ki numunelerin bulk yoğunluklarının değişimi

Tüm bulk yoğunluk sonuçları yapıların büyük porozitelere sahip olduğunu göstermektedir. Şekil 9.2'den de görüldüğü gibi 800 °C'de ve 900°C'deki yoğunluk sonuçları birbirlerine benzer niteliktedir. %20 gölet atığı ilavesi olan kompozisyonda her iki sıcaklıktada, % 100 kil karışımına göre düşük yoğunluk değerlerine sahiptir. Öyle ki %20'lik ilavedeki değerler kararlılık göstermiş ve her iki pişirme sıcaklığında da birbirine en yakın sonuçları vermiştir. En iyi değer yaklaşık olarak 1,71 gr/cm³ ile % 20 gölet atığı ilavesidir. % 5 atık ilavesine sahip olan kompozisyon, % 100 kil karışımına sahip kompozisyondan daha düşük, % 10 atık ilavesi yapılmış olan kompozisyondan ise daha yüksek yoğunluk değerlerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Artan katkı miktarı ile bulk yoğunluklarda % 20 atık ilavesine kadar düşüş gözlenmiş, ardından % 30'luk atık ilavesi ile hafif bir yükselme eğilimi sergilemiştir.



Şekil 9.3 800 °C ve 900 °C'de pişirilmiş olan numunelerin porozite değişimi

Şekil 9.3'ten görüldüğü gibi porozite miktarı 900 °C'de yapılmış olan pişirme işleminde düşüş göstermektedir. Özellikle bu düşüş %20 ve % 30 atık ilavesi olan kompozisyonlarda görülebilmektedir.

9.3 Üç Noktadan Eğme Sonuçları

Üç noktada eğme deneyi iki farklı sıcaklıkta pişirilmiş olan (800°C ve 900°C) numunelerin mukavemetlerini tespit etmek için gerçekleştirilmiştir. 800°C'de ve 900°C'de pişirilmiş olan numunelere ait değerler Çizelge 9.3'te sunulmuştur.

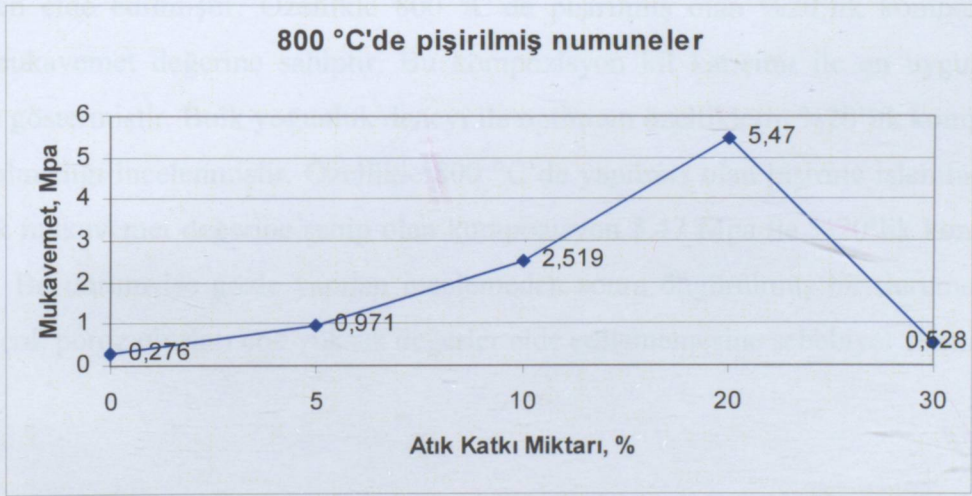
Çizelge 9.3 800 °C'de pişirilmiş numunelerin mukavemet değerleri

Numune adı	%100 Kil karışımı	%5 katkılı numune	%10 katkılı numune	%20 katkılı numune	%30 katkılı numune
b ölçümü (cm)	11	10,88	10,86	10,67	11
h ölçümü (cm)	4,4	4,33	4,66	4,71	4,5
f değeri (kilo pound)	0,1	0,6	0,9	2,2	0,2
Mesnet Açıklığı (cm) , L	40	40	40	40	40
Mukavemet Değeri (Mpa)	0,276	1.731	2.519	5,47	0,528

Aşağıda ise 900 °C pişirilmiş numunelerin mukavemet değişimi Çizelge 9.4’de verilmektedir.

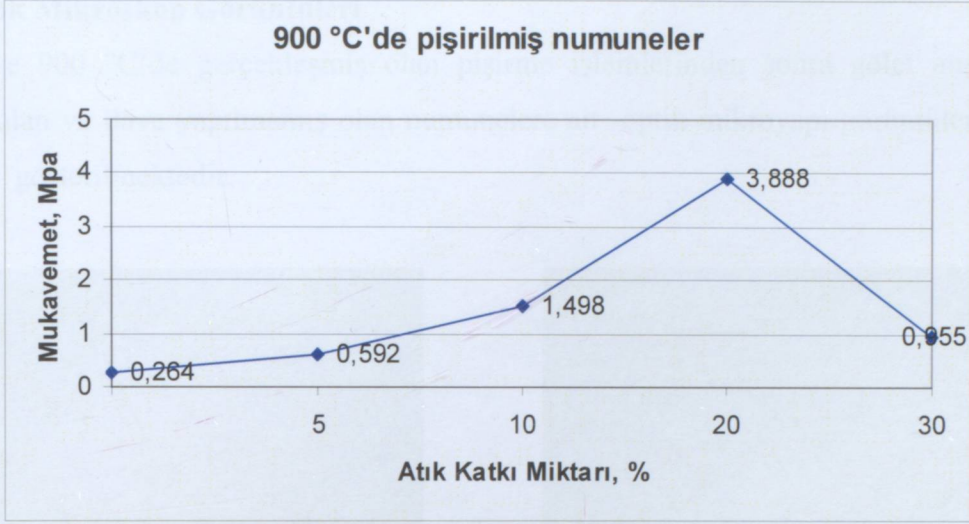
Çizelge 9.4 900 °C’de pişirilmiş numunelerin mukavemet değerleri

Numune adı	%100 Kil Karışımı	%5 katkılı numune	%10 katkılı numune	%20 katkılı numune	%30 katkılı numune
b ölçümü (cm)	11	10,8	10,81	10,65	10,7
h ölçümü (cm)	4,5	4,29	4,67	4,13	4,8
f değeri (kilo pound)	0,1	0,2	0,6	1,2	0,4
Mesnet Açıklığı (cm) , L	40	40	40	40	40
Mukavemet Değeri (Mpa)	0,264	0,592	1,498	3,888	0,955



Şekil 9.4 800°C’de pişirilmiş numunelerin mukavemet değerlerinin atık katkısına göre değişimi

% 20 gölet atığı içeren kompozisyon 5,47 Mpa ile en yüksek mukavemet değerine sahiptir. 800°C’de yapılmış olan pişirme işleminde gölet atığı ilavesinin artması ile ilk olarak bir artış gözlenmiştir, bu şekil 9.4’de görülebilir. En yüksek noktaya %20 gölet ilavesinin olduğu kompozisyonda ulaşılmıştır. Grafik en yüksek değere % 20’lik ilavede ulaşmış ardından ise bir düşüş yaşamıştır.



Şekil 9.5 900 °C'de işlem görmüş numunelerin mukavemetlerinin atık katkısına göre değişimi

Şekil 9.4 ve Şekil 9.5'ten görüldüğü üzere optimum mukavemet değeri %20'lik gölet atığı ilavesinden elde edilmiştir. Özellikle 800 °C'de pişirilmiş olan %20'lik kompozisyon en yüksek mukavemet değerine sahiptir. Bu kompozisyon kil karışımı ile en uygun pişirme sonucunu göstermiştir. Bulk yoğunluk deneyi ile optimum özelliklerin %20'lik kompozisyona ait olup olmadığı incelenmiştir. Özellikle 800 °C'de yapılmış olan pişirme işleminden sonra en yüksek mukavemet değerine sahip olan kompozisyon 5,47 Mpa ile %20'lik kompozisyon olmuştur. Bu durum ise gözle yapılan incelemeden sonra öngürülmüş bir durumdur. Fakat yapıların çok poroz oluşları çok yüksek değerler elde edilememesine sebebiyet vermiştir.

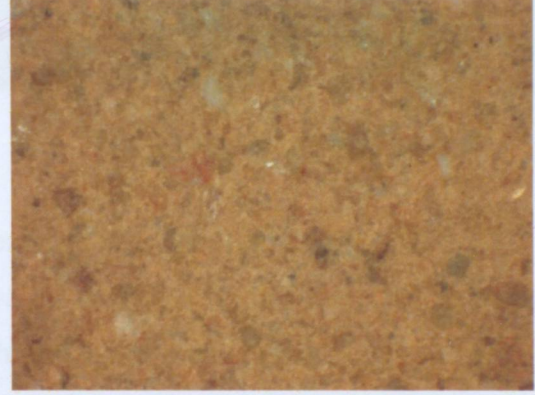
9.4 Numunelere Ait Mikroyapı Görüntüleri

9.4.1 Optik Mikroskop Görüntüleri

800 °C ve 900 °C'de gerçekleşmiş olan pişirme işlemlerinden sonra gölet atığı ilavesi yapılmış olan ve ilave yapılmamış olan numunelere ait optik mikroyapı görüntüleri aşağıda şekillerde gösterilmektedir.



Şekil 9.6 800 °C'de pişirilmiş katkısız numune, büyütme 50x

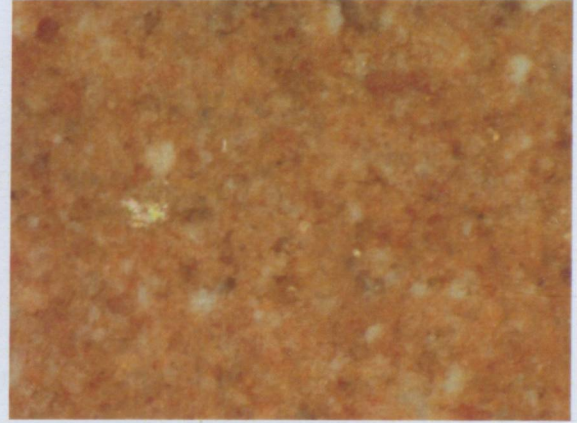


Şekil 9.7 800 °C'de pişirilmiş katkısız numune, büyütme 100x

800 C'de yapılmış olan pişirme işleminden sonra, atık ilavesi yapılmamış olan kompozisyonda çok farklı sayıda faz oluşumu mikroyapıdan saptanamamıştır. Yapı homojen ve bir miktar poroziteye sahip bir şekilde görülmektedir(Şekil 9.6 ve Şekil 9.7)



Şekil 9.8 900 °C'de pişirilmiş katkısız numune, büyütme 50x karanlık alan



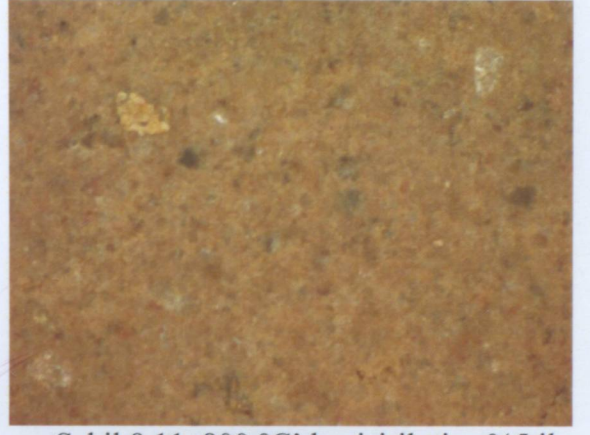
Şekil 9.9 900 °C'de pişirilmiş katkısız numune, büyütme 100xDIC

900 °C'de yapılmış olan pişirme işleminden sonra bakılan mikroyapılardan anlaşıldığı üzere, ana matris içerisinde daha yoğun bir yapı oluşumu gözlenmektedir (Şekil 9.9).

Şekil 9.8'ten görüldüğü gibi yapı homojen bir görünüme sahiptir.

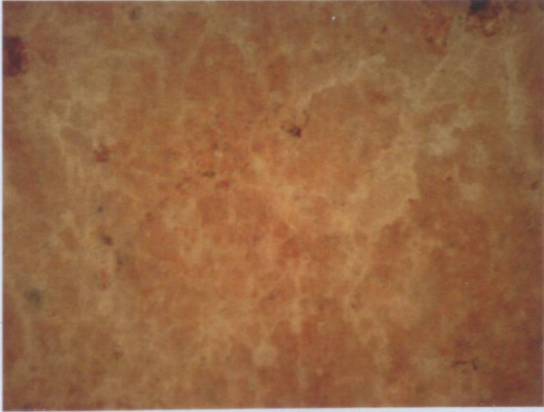


Şekil 9.10 800 °C'de pişirilmiş %5 atık il. numune, büyütme 50x DIC



Şekil 9.11 800 °C'de pişirilmiş %5 il. numune, büyütme 100xDIC

800 C'de pişirilmiş olan, % 5 atık ilaveli kompozisyonun mikro görüntüleri, Şekil 9.10 ve Şekil 9.11'de görülmektedir. Yine atık ilavesi yapılmamış olan kompozisyona benzer bir şekilde yapının homojen ve az sayıda gözeneğe sahip olduğu söylenebilir.

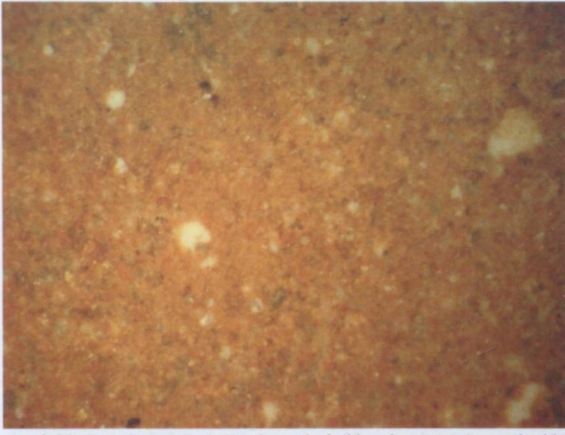


Şekil 9.12 900 °C'de pişirilmiş %5 atık il. numune, büyütme 50x DIC

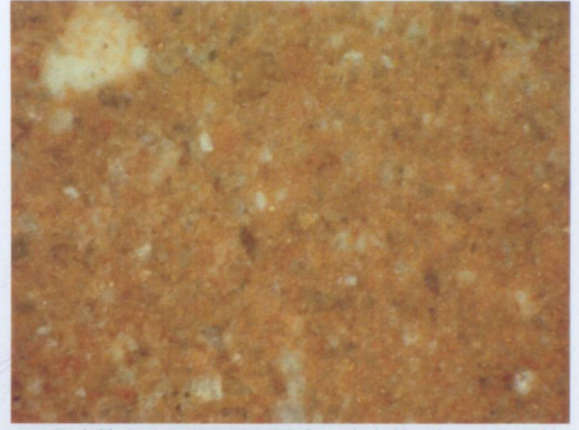


Şekil 9.13 900 °C'de pişirilmiş %5 il. numune, büyütme 100xDIC

Şekil 9.12 ve Şekil 9.13'te ise 900 °C'de pişirilmiş olan, %5 atık ilaveli kompozisyona ait mikroyapı görüntüleri yer almaktadır. Her iki büyütmedede etkin bir şekilde ana matrise dağılmış olan farklı fazlar göze çarpmaktadır.



Şekil 9.14 800 °C'de pişirilmiş %10 atık il. numune, büyütme 50x DIC



Şekil 9.15 800 °C'de pişirilmiş %10il. numune, büyütme 100xDIC

800 °C pişirilmiş olan % 10 atık ilaveli kompozisyona ait mikroyapı görüntüleri şekil 9.14 ve şekil 9.15'da görülmektedir. Yapı homojen olarak dağılmamış faklı nitelikteki tanelere sahip olduğu söylenebilir. Özellikle 100 büyütmede çekilmiş olan fotoğrafta, iri taneli yapılar matris içerisinde görülmektedir(Şekil 9.15).



Şekil 9.16 900 °C'de pişirilmiş %10 atık il. numune, büyütme 50x DIC



Şekil 9.17 900 °C'de pişirilmiş %10 il. numune, büyütme 100xDIC

900 °C'de pişirilmiş olan, % 10 atık ilavesine ait mikro yapı görüntüleri, şekil 9.16 ve şekil 9.17'de görülmektedir. Yapı 800 °C'de pişirilmiş olan aynı miktarda ilave yapılmış kompozisyon ile benzerlikler göstermektedir. Fakat yapının, 800 °C'de yapılmış pişirme işlemine göre daha az miktarda kaba tane içerdiği söylenebilir.

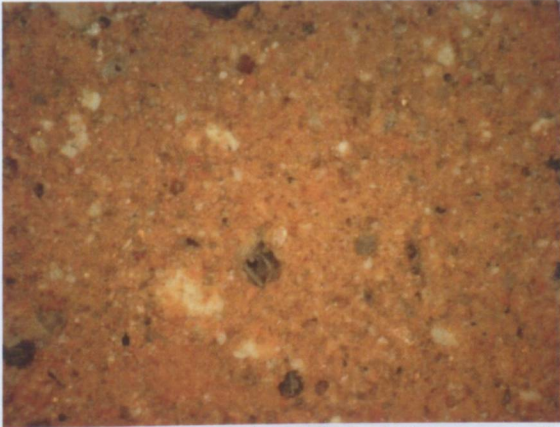


Şekil 9.18 800 °C'de pişirilmiş %20 atık il. numune, büyütme 50x DIC

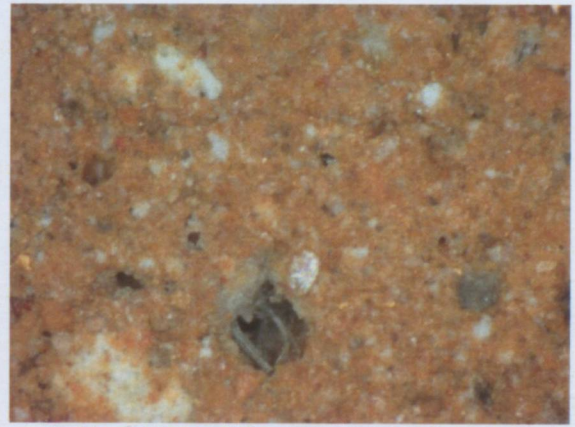


Şekil 9.19 800 °C'de pişirilmiş %20 il. numune, büyütme 100xDIC

Şekil 9.18 ve şekil 9.19'da ise, 800 °C'de pişirilmiş olan %20'lik atık ilavesine sahip kompozisyonun mikroyapıları görülmektedir. Ana matris ile uyumlu bir şekilde bünyeye dağılmış olan ilaveler görülmektedir. Bu uyuma karşın yapıdaki gözenekler açıkça görülmektedir(Şekil 9.18).

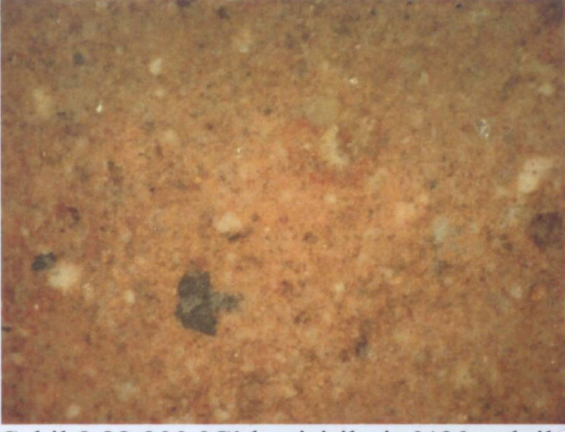


Şekil 9.20 900 °C'de pişirilmiş %20 atık il. numune, büyütme 50x DIC

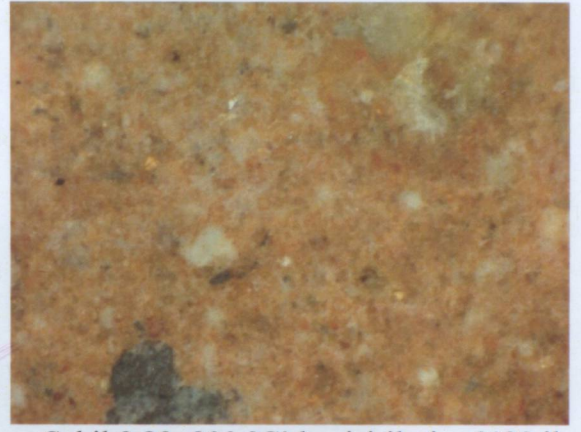


Şekil 9.21 900 °C'de pişirilmiş %20 il. numune, büyütme 100xDIC

900 °C'de pişirilmiş olan, % 20 atık ilavesine sahip kompozisyonun mikroyapı görüntüleri, şekil 9.20 ve şekil 9.21'de görülmektedir. Her iki mikroyapı görüntüsünde görüldüğü gibi bünyede yoğun bir şekilde gözeneklerin bulunduğu tespit edilebilmektedir.



Şekil 9.22 900 °C'de pişirilmiş %30 atık il. numune, büyütme 50x DIC

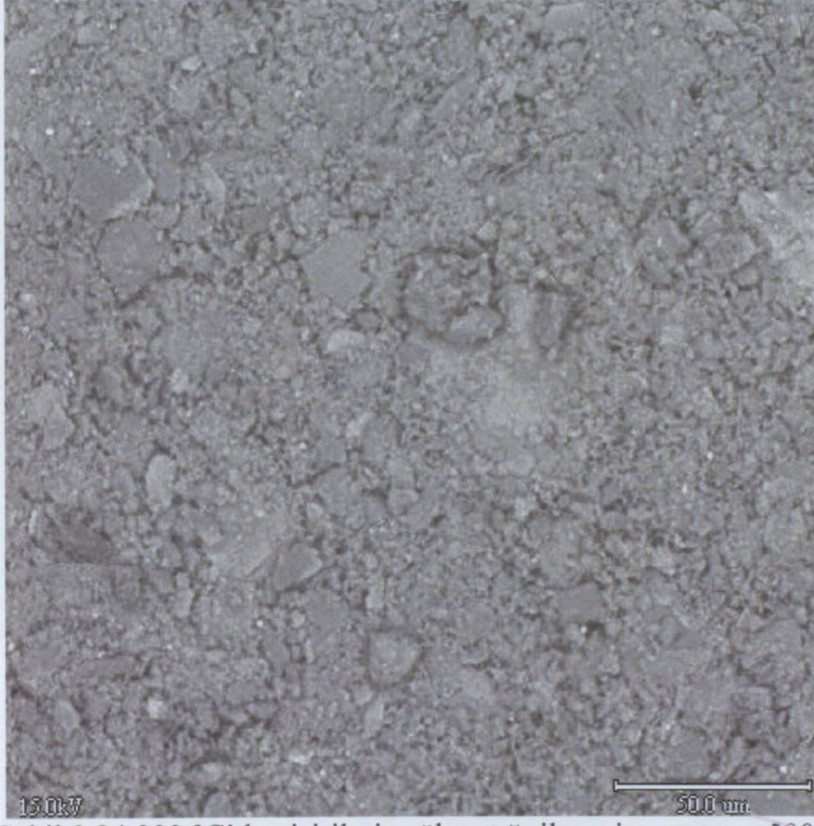


Şekil 9.23 900 °C'de pişirilmiş %30 il. numune, büyütme 100xDIC

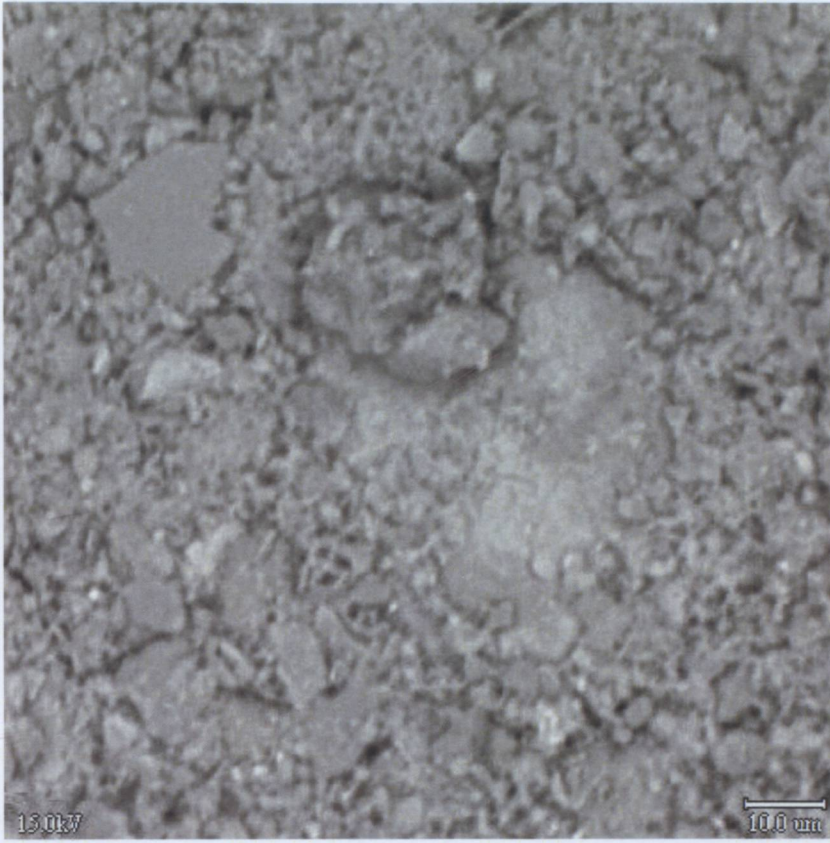
% 30 atık ilavesi yapılmış olan ve 900 °C'de pişirilmiş olan numuneye ait mikroyapı görüntüleri şekil 9.22 ve şekil 9.23'te görülmektedir. Yapıda yer yer büyük gözeneklere rastlanmaktadır. Fakat 900°C'de pişirilmiş, % 20 atık ilaveli numune kadar yoğun bir gözenek ağına sahip olmadığı söylenebilir.

9.4.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Görüntüleri

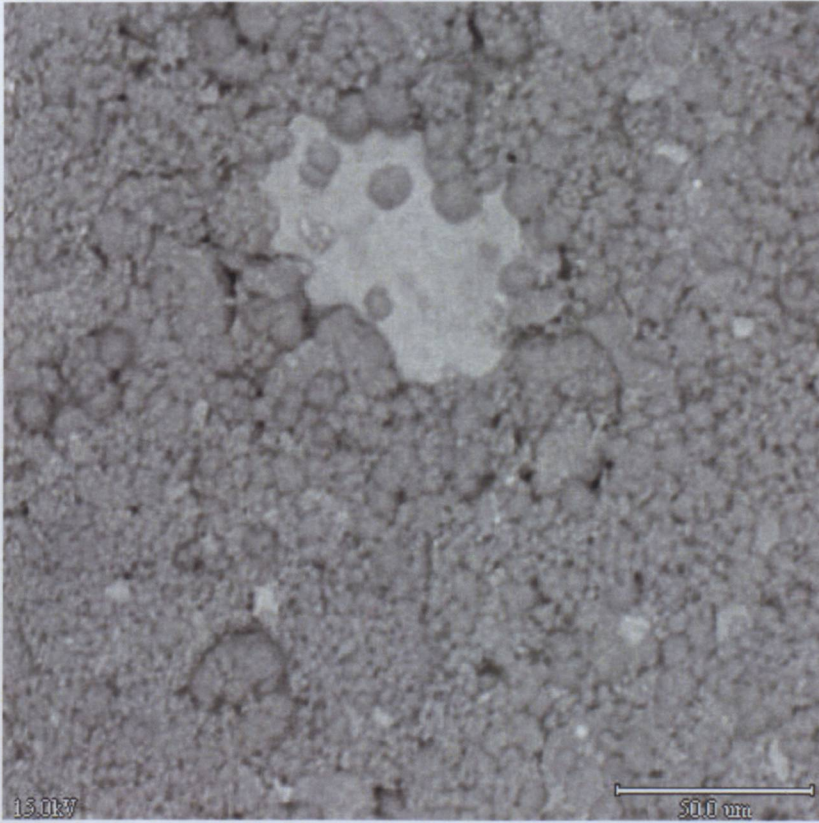
Piştirilmiş olan numunelerden alınmış olan , gölet atığı ilavesiz numune, % 5 gölet atığı ilaveli ve % 20 gölet atığı ilaveli numunelere ait mikroyapı görüntüleri aşağıda verilmektedir.



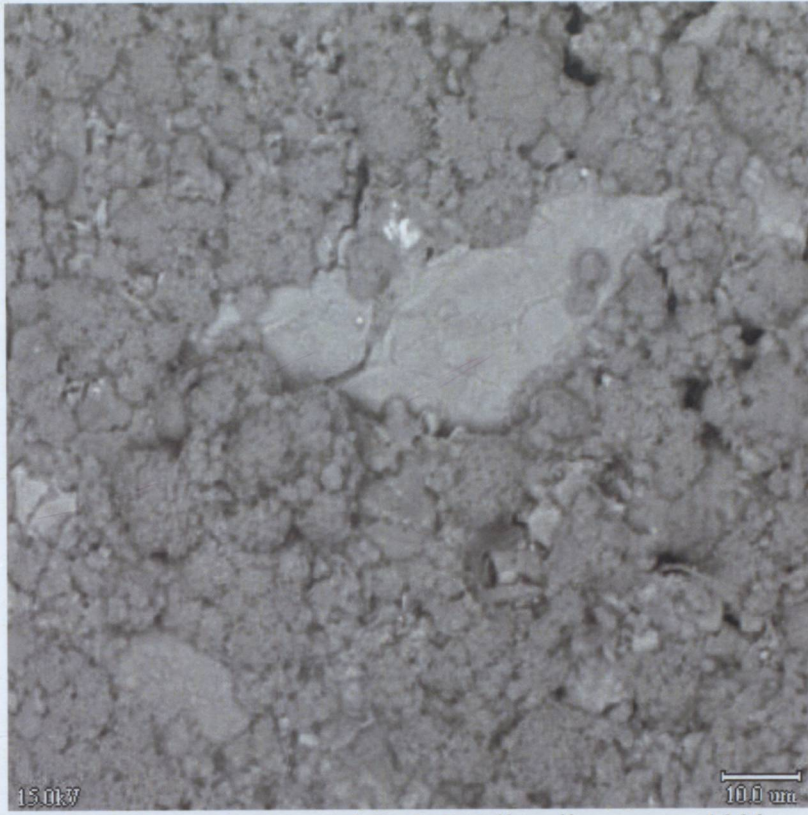
Şekil 9.24 900 °C’de piştirilmiş gölet atığı ilavesiz numune, 500x



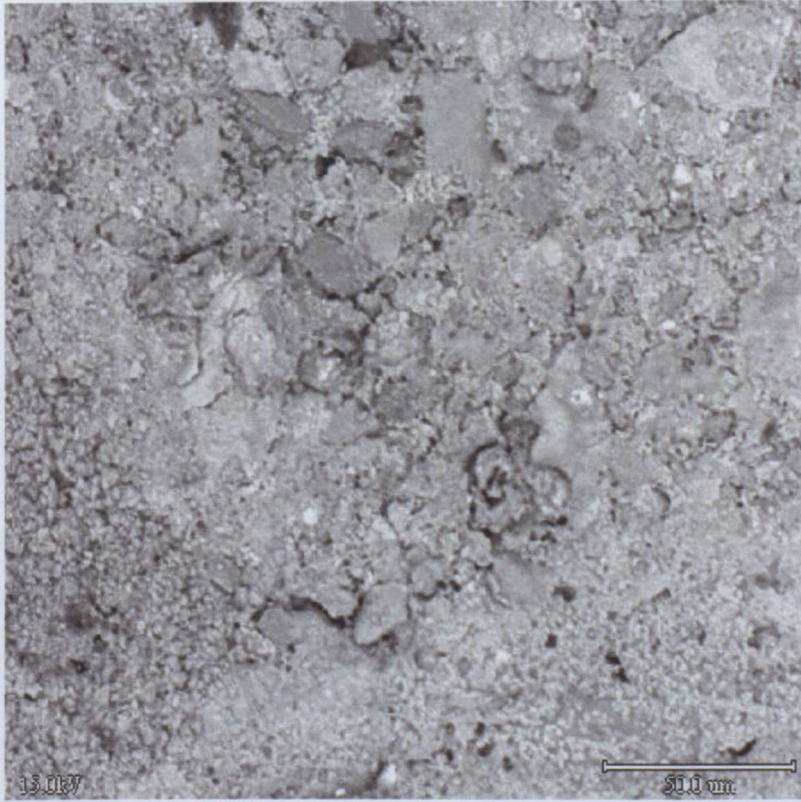
Şekil 9.25 900 °C'de pişirilmiş gölet atığı ilavesiz numune, 1000x



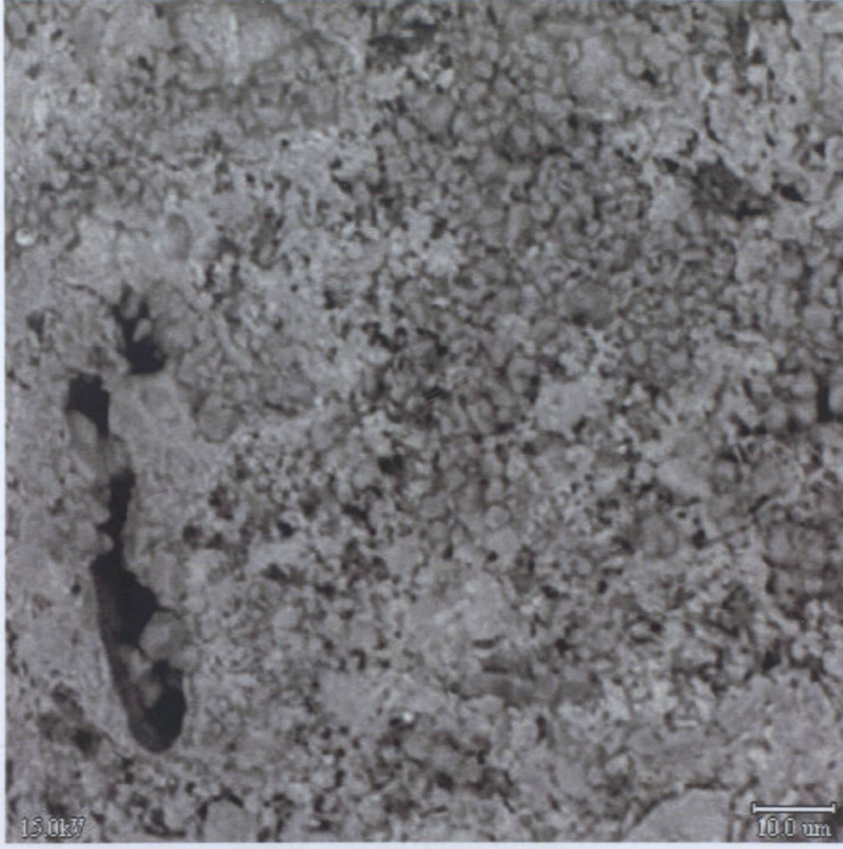
Şekil 9.26 900 °C'de pişirilmiş %5 ilaveli numune, 500x



Şekil 9.27 900 °C'de pişirilmiş %5 ilaveli numune, 1000x



Şekil 9.28 900 °C'de pişirilmiş %20 ilaveli numune, 500x



Şekil 9.29 900 °C’de pişirilmiş %20 ilaveli numune, 1000x

Görülmekte olan taramalı elektron mikroskobu görüntülerinden, % 20 gölet atığı ilave edilmiş olan numunenin birden fazla farklı faza sahip olduğu söylenebilir(Şekil9.28). Ayrıca % 20 gölet atığı ilave edilmiş olan numune diğer iki kompozisyonla karşılaştırıldığında daha poröz olarak adlandırılabilir(Şekil 9.29, Şekil 9.26 ve 9.24). Gölet atığı ilavesiz olan numune ise diğer iki kompozisyona göre daha az farklı sayıda faz içermekte olduğu söylenebilir (Şekil 9.25).

Gölet atığı ilave edilmemiş olan numunenin, % 5 atık ilave edilmiş numunenin ve % 20 atık ilave edilmiş olan numunenin noktasal analizleri çizelge 9.5, çizelge 9.6 ve çizelge 9.7’de görülmektedir.

Çizelge 9.5 900 °C'de pişirilmiş gölet atığı ilavesi yapılmamış numunenin noktasal analizi, analiz 500 büyütme aittir

Element	Şiddet, (c/s)	Ağırlık, (%)
O	47,32	24,846
Mg	17,77	0,887
Al	80,63	3,636
Si	173,39	7,774
S	58,00	3,070
Cl	5,53	0,300
K	22,42	1,280
Ca	676,06	44,949
Mn	4,17	0,643
Fe	30,64	5,658
Sr	56,80	6,959

Çizelge 9.6 900 °C'de pişirilmiş, % 5 atık ilaveli kompozisyonun noktasal analizi analiz 500 büyütme aittir

Element	Şiddet, (c/s)	Ağırlık, (%)
B	0,31	87,180
O	9,47	4,392
Al	19,67	0,720
Si	88,11	3,380
Ca	63,61	4,329

Çizelge 9.7 900 °C'de pişirilmiş, % 20 atık ilaveli kompozisyonun noktasal analizi analiz 500 büyütme aittir

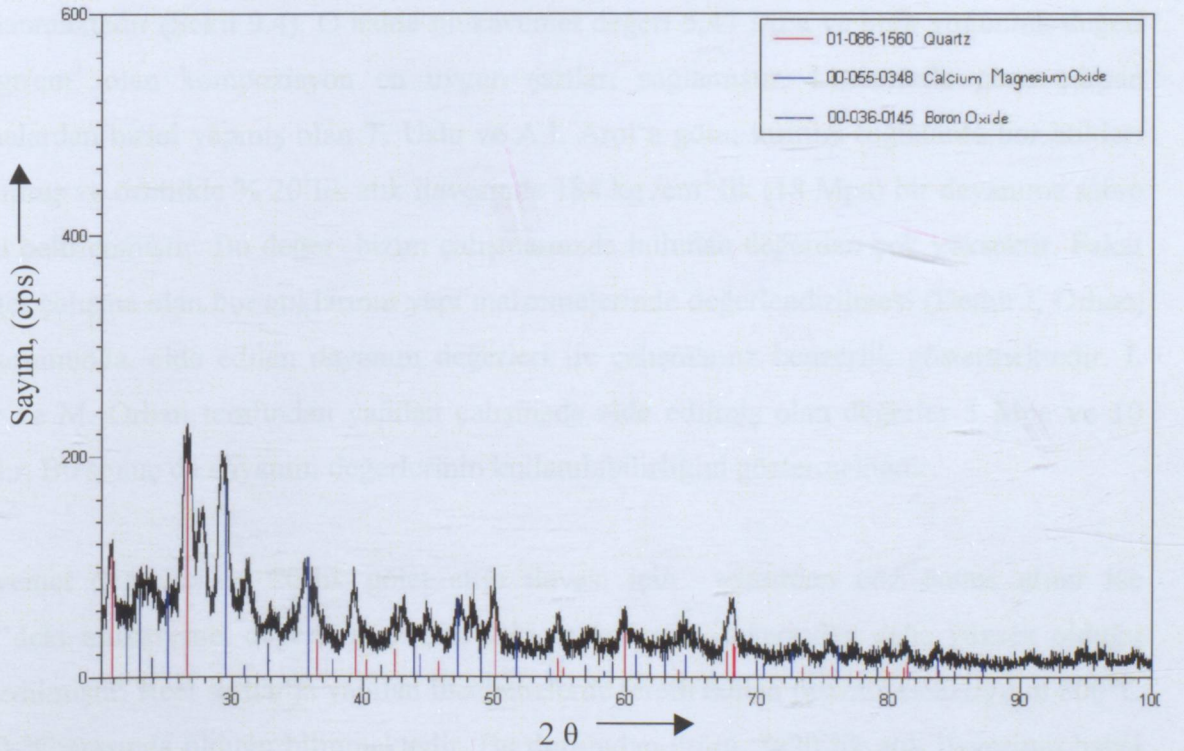
Element	Şiddet, (c/s)	Ağırlık, (%)
B	0,41	84,811
O	23,99	6,993
Al	26,80	0,647
Si	101,61	2,559
P	49,20	1,459
Ca	79,07	3,530

Belirtilen analizler ışığında % 5 atık ilavesi ve % 20 atık ilavesi yapılmış kompozisyonlarda, yoğun olarak bor elementine rastlanmıştır. Özellikle taramalı elektron mikroskobundan net bir şekilde görülmemekle birlikte, %20 atık ilavesi yapılmış olan kompozisyonda camsı fazı

oluşturabilecek elementlerin varlığı dikkat çekmektedir. Öyle ki bu elementler Ca, Al, P ve Si, oksitleridir. Her iki kompozisyondada (% 5 ilave ve % 20 ilave yapılmış olan kompozisyonlarda) camsı fazı oluşturacak elementlerin varlığı görülmektedir.

9.5 Pişmiş Numune XRD Analizi Sonucu

Şekil 9.30'da 900 °C pişirilmiş olan, % 20 atık ilaveli kompozisyonun X-ışınları analizi görülmektedir. Analizde görüldüğü gibi bünyede oluşmuş camsı fazın varlığı tespit edilmektedir. Özellikle kristal fazların piklerinin şiddetleri azalmış olup aynı zamanda camsı fazın artışı veya amorf yapının varlığına işaret eden piklerin netliğinde bozulma (background) 900 °C de belirgin hale gelmeye başlamıştır.



Şekil 9.30 900 °C'de pişirilmiş olan, % 20 atık ilaveye ait XRD analizi

10. TARTIŞMA

Yapılmış olan çalışmalar ışığında %20'lik gölet atığı ilavesinin mukavemetinin hem saf (gölet atığı ilavesiz) kompozisyondan, hem de diğer ilavelerden daha iyi değerler gösterdiği tespit edilmiştir. Gözle yapılan incelemede ise %20'lik atık içeren kompozisyon poroz görünümüne sahiptir. Bu durum; hafif ama mukavemeti yüksek bir ürün olarak, özelliklede seramik endüstrisinde kullanılabilirliğini arttıracaktır. Gölet atığı katkı miktarı arttıkça bulk (yığınsal) yoğunluk değeri ilk olarak sabit seyretmiş sonra ise bir düşüş göstermiştir. Bu durum şekil 9.2'den görülebilir. Bu düşüş, 800°C'de pişirilmiş numunelerde atık miktarı artışının; yapının gözeneklerini yeteri kadar kapatamaması durumuyla açıklanabilir. En yüksek bulk yoğunluklar ise, 800 °C ve 900 °C'de pişirilmiş olan kil karışımına aittir. 800°C ve 900°C'de yapılmış olan pişirme işlemi sonrasındaki optimum bulk yoğunluk değerleri %20'lik ilave içeren atığa aittir. Bu durumun en büyük nedeni ise artan atık miktarı ile kil karışımı, camsı bir faz oluşturmuş olma ihtimalidir. Öyle ki pişmiş numuneye ait olan X-ışınları spektrofotometresinden de anlaşılacağı gibi sınırlıda olsa camsı bir fazın varlığını doğrulanmaktadır (Şekil 9.4). O halde mukavemet değeri 5,47 MPa ve bulk yoğunluk değeri 1,71 gr/cm³ olan kompozisyon en uygun şartları sağlamıştır. Literatürde göze çarpan çalışmalardan birini yapmış olan T. Uslu ve A.I. Arol'a göre; kırmızı tuğlalarda bor atıkları kullanılmış ve özellikle % 20'lik atık ilavesinde 184 kg /cm² lik (18 Mpa) bir dayanıma sahip olduğu belirlenmiştir. Bu değer bizim çalışmamızda bulunan değerden çok yüksektir. Fakat bir diğer çalışma olan bor atıklarının yapı malzemelerinde değerlendirilmesi (Demir.İ, Orhan, M.) durumunda, elde edilen dayanım değerleri ile çalışmamız benzerlik göstermektedir. İ. Demir ve M. Orhan tarafından yapılan çalışmada elde edilmiş olan değerler 5 Mpa ve 10 Mpa'dır. Bu sonuç da dayanım değerlerinin kullanılabilirliğini göstermektedir.

Mukavemet değerleri % 20'lik gölet atığı ilavesi için tekrardan göz önüne alınır ise 800°C'deki mukavemet değerinin, 900°C'deki mukavemet değerinden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Reel şartlarda yapılan incelemelerde tercih edilen pişirme sıcaklığının 800°C ile 900 °C arasında olduğu bilinmektedir. Bu durumdan ötürü %20'lik atık ilavesinin bahsi geçen pişirme sıcaklığında optimum değerleri yakalamış olması beklenen bir sonuç olarak değerlendirilebilir. Bu bilgiler ışığında 900°C'de yapılmış olan pişirme işlemi sonucunda %20'lik gölet atığı ilavesinin dayanımı 3,88 MPa olarak bulunmuştur. Artan pişirme sıcaklığı ile mukavemet değerinin göstermiş olduğu düşüş, pişirme sıcaklığının artışına paralel olarak

artan amorf faza bağılı gevrekleşme ve yüksek sıcaklığın bünyede daha fazla ağırlık kaybına neden olması sonucu artan porozite ile açıklanabilir.

Tüm DTA analizleri sonucunda belirlenmiş kritik sıcaklıklar, tüm kompozisyonlar için benzer karakterdedir. Özellikle 500°C ve 700°C arasında meydana gelen ağırlık kaybı en yüksek seviyelerdedir. Bu sıcaklıklardan sonra ilave edilen gölet atığında mevcut bor oksidin ötektik oluşturma veya başka bir deyişle flaks etkisi göstermesi sonucu yapıda belirtilen sıcaklıklarda camsı bir faz oluşturma ihtimali ile açıklanabilir. Öyle ki yapının kompakt ve yoğun oluşu, belirtilen sıcaklıklarda oluşmuş camsı yapı ile açıklanabilir. Bu yapı pişmiş numuneye ait olan X-ışınları spektrofotometresinden tespit edilebilir (Şekil 9.30).

Piştirme işlemi sonrasında en düşük bulk yoğunluk değerine sahip olan kompozisyon %30 gölet atığı ilavesi olan kompozisyon olarak tespit edilmiştir. Bu durumun en büyük nedeni piştirme (800°C için) işlemi sonrasında numunenin çatlamış ve parçalanmış olmasıdır. Artan gölet atığına paralel olarak uçucu maddeler ve parçalanma ihtimali olan bileşiklerin oransal yüzdeleride arttığından piştirme sırasında bunların oluşturduğu iç basınç ve bünyeyi terk etme çabasıdan dolayı kılcal çatlaklar oluşmuş olabilir. Genel olarak artan katkı miktarı, % 100 kil karışımı göz önünde bulundurularak yorumlanır ise bulk yoğunluk değerlerinde % 20 atık ilavesi olan kompozisyona kadar düşüş göstermiştir. % 20 atık ilavesi sonrasında bulk yoğunluk değerinde az miktarda bir artış gözlenmiştir (Şekil 9.2). Bu durumun böyle olması piştirme sonrasında yapının kil karışımı ile en iyi faz ikilisini oluşturması ile açıklanabilir. Özellikle gerek gözle yapılan muayenelerde (en kompakt görünüm, çatlaksız bir yüzey), gerekse de mukavemet ve bulk yoğunluk ölçümlerinde optimum değerleri yakalamış olması öngörülerini haklı çıkarmıştır. Normal şartlarda, gölet atığının kompozisyonlardaki artışı ile doğru orantılı olarak mekanik özellikleri (%20'lik gölet atığı ilaveli kompozisyon için) iyileştirmesi beklenmiştir. Fakat %30'luk ilavede preslenmiş ve iki farklı sıcaklıkta (800°C ve 900°C) pişirilmiş numunelerde mukavemet ölçümleri sırası ile 0,528 Mpa ve 0,955 Mpa olarak bulunmuştur (Şekil 9.4 ve Şekil 9.5). Bu sonuçlar artan atık miktarının bünyede daha fazla ağırlık kayıplarına neden olması ile açıklanabilir. O halde % 30'luk atık ilavesinde beklenen optimum koşullar sağlanamamıştır. Sonuç olarak uygun koşulların sağlandığı %20 gölet atığı içeren kompozisyon; endüstriyel tuğla yapımında kullanılabilir nitelikte olduğunu laboratuvar ortamında göstermiştir. En uygun değerlerin yakalandığı bu kompozisyon olumlu sonuçlar oluşturmuştur.

11. GENEL SONUÇLAR

1. %20 gölet atığı ilave edilmiş kompozisyonda hem fiziksel hem de mekanik özellikler olarak başarı sağlamıştır.
2. Yapılmış olan deneyler ışığında bor atıkları seramik sektöründe değerlendirilebilir ve ileri safhalarda araştırmalar farklı kompozisyonlar üzerinde yapılarak daha uygun (optimum) sonuçlar elde edilmeye çalışılmalıdır.
3. Deneyler sonucunda en uygun pişirme sıcaklığı 800°C'de sağlanmıştır. Bu bilgi doğrultusunda, seramik sektöründe kullanılmak üzere bor atıklarının ilave edilmesi durumunda en ekonomik yöntemin belirlenmesi gerekmektedir. Özel sektörde kullanılacak olan atıkların maliyeti, bu atıkların mevcut fabrikalara taşınması v.b. koşulların pişirme sıcaklığında ve mukavemette değerlerinde oluşturduğu pozitif sonuçların reel masrafları dengeleyip dengeleyemeyeceği tayin edilmesi gerekmektedir. Kısacası bu konu hakkında bir fizibilite çalışması yapılmalıdır.
4. Deneyler ve gölet atıklarından oluşturulmuş olan kompozisyonların reel pişirme şartları dışında ki sıcaklıklarda, özellikle düşük pişirme sıcaklıklarında (700 °C) nasıl sonuçlar vereceği araştırılabilir.
5. Seramik sektörü dışındaki sektörlerde, gölet atıklarının değerlendirilmesinin uygunluğu araştırılmalıdır.
6. Pişirme sıcaklığının artırılarak 950 ve 1000 °C lerdeki fiziksel ve mekanik özellikler ve yoğunlaşma derecesi çalışması öneri olarak gelecekteki çalışmalarda incelenebilir.

KAYNAKÇA

Aksu, C. (2003), "Eti Bor A.Ş. Kırka Boraks İşletmesi Atık Göletlerindeki Killerin Değerlendirilmesi", Selçuk Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi

Aytekin, Y. ve Barduk M. (1992) "Emet Kolemanit Cevherinin Dekrepatasyon Yolu İle Zenginleştirilebilirliğinin Araştırılması", 1. Uluslararası Cevher Hazırlama Sempozyumu, Ed Özbayoğlu, C:2, Antalya:549-562

Bilim ve Ütopya Dergisi. (2002), "Bor Stratejik Bir Madendir", Sayı 94, Nisan

Cantürk, M. (2004), "Jeotermal Sulardan Borun Geri Kazanılması", Eti Holding A.Ş.

Çalık, A. (2000), "Türkiye'nin Bor Madenleri ve Özellikleri", S.D.Ü. Teknik Eğitim Fakültesi, Makine Eğitimi Bölümü, Mühendis ve Makine, Cilt:43, Sayı:508

Çolak, M. (1997), "Etibank Kırka Boraks İşletmesi Atıklarının Turgutlu Killeri İle Tuğla Kiremit Denemesi", 8. Ulusal Kil Sempozyumu, Dumlupınar Üniversitesi, Ed. Işık. Kütahya:277-286

Demir, C. (2003), "Bor Minerallerinin Enerji Kaynağı Olarak Değerlendirilmesi", Selçuk Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi

Demirçivi, P. ve Nasün, G. (2008), "Removal of Boron Waste Waters By Ion Exchange In A Batch System", International Journal of Chemical And Biomolecular Engineering 1;3

Doğan, M., Kaytaz, Y. (1997), "Bigadiç ve Kestelek Bor Atıklarının Isıl İşlem, Elektrostatik Ayırma ve Flotasyon İle Zenginleştirme Olanaklarının Araştırılması", 1. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, TMMOB Maden Mühendisleri Odası, Eds Köse ve Arslan, İzmir:76-85

D.P.T., (1995), "Bor Mineralleri, Trona, Sodyum Sülfat, Stronsiyum Mineralleri, Tuz", 2414-ÖİK:474

D.P.T., (2000), "Bor Mineralleri", 8. Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu, Ankara

Evrin, A. (1982), "Bor Atıklarının İyon Değiştirme Metodu İle Tasviyesi", İstanbul Teknik Üniversitesi, Doktora Tezi

Gülgönül, İ., Çelik, M.S., Çınar, M. (1997), "Üleksit Flotasyonunda Şlamin Etki Mekanizması", 2. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, 70-75

Gürkan, E. (2001), "A.T.O. Ulusal Maden Varlığımız ve Bor Gerçeği", Para Haber Dergisi Makalesi

İpekoğlu, Ü. Ve Polat, M. (1987), "Bor Endüstrisine Genel Bakış", Cilt 26, Sayı:1

Karadeniz, M. (1996), "Cevher Zenginleştirme Atıkları Çevreye Etkileri Ve Önlemleri", MTA, Daire Başkanlığı, Ankara:332

Kavas, K. ve Emrullohoğlu, O. (1999), "Seydişehir Kırmızı amuru ve Kırka Bor Atıklarının Endüstriyel Hammadde Olarak Kullanımı", Batı Anadolu Hammadde Kaynakları Sempozyumu, TMMOB Jeoloji Mühendisleri Odası, İzmir:216-225

Kılınç, E., Mordoğan, H. ve Tanrıverdi, M. (2001), "Bor Minerallerinin Önemi, Potansiyeli, Üretimi ve Ekonomisi", 4.Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir

Kökkılıç, O. (2003), "Kırka Bor İşletmesindeki Sulardan Boraks Kazanılması", Yüksek Lisans Tezi

Köse, M., Ertekin, S., Gündüz, M., Oztoprak, M. (1989), "Emet Konsantratör Atık Barajındaki Arsenik ve Kolemanitten Seçimli Olarak Kazanma İmkanları", Türkiye Madencilik Bilimsel ve Teknik 2. Kongresi, TMMOB Maden Mühendisleri Odası, Ankara:407-415

Lyday, P.A. (1991), "Boron-1990", Mineral Commodity Summaries, U.S. Berau of Mines, 9

Ölçen, N. (2001), "Bor Madeninin Enerji Alanındaki Önemi", Uludağ Üniversitesi Makine Müh. Böl., Lisans Tezi

Sarıhan, E. (2006), "İstanbul Ticaret Odası-Bor Sektör Profili"

Sönmez, E., AYTEKİN, Y. (1992), "Kırka Tinkal Cevherinden Doğrudan Çözeltme ve Üç Kademeli İlokülasyon Yoluyla B203 Kazanılması", 4. Uluslararası Cevher Hazırlama Sempozyumu, Ed Özbayoğlu, C2, Antalya:751-764

Yamık, A., Tosim, I.Y., Güneş, N., Topal, E. (1995), "Kırka Boraks Atıklarının Soda Liçi", 1. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, TMMOB Maden Mühendisleri Odası, Eds Köse ve Kızıl, İzmir:43-48

Yılmaz, A. (2002), "Her Derde Deva Hazinesimiz Bor", Tübitak-Bilim ve Teknik Dergisi, Ankara

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	09.06.1982	
Doğum yeri	İstanbul	
Lise	1993-1997	Özel Ata Koleji
Lise	1997-2000	Özel Doğuş Lisesi
Lisans	2000-2004	Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fak. Metalurji ve Malz. Müh. Bölümü

Çalıştığı kurum(lar)

2004-2007	Tamçelik Isıl İşlem ve Ticaret A.Ş
2007-	Schmolz-Bickenbach Çelik A.Ş.

