

Düşük Tenörlü Kolemanit Cevherinin Kalsinasyon Yöntemi ile Zenginleştirilmesi Concentration of Low Grade Colemanite Ore by Calcination

İ. Kayandan

Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Emet Bor İşletme Müdürlüğü, Emet/Kütahya

V. Pehlevan, B. Çağlayan, S. Türedi

Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Araştırma Geliştirme Dairesi Başkanlığı, Güvercinlik-Ankara

ÖZET: Türkiye'de bor konsantresi üretimi kırma, yıkama, sınıflandırma ve triyaj gibi zenginleştirme metotları ile yapılmaktadır. Bu zenginleştirme işlemleri esnasında önemli miktarlarda atık çıkmaktadır. Bu atıklar, aynı zamanda tabiatıyla büyük bir ekonomik değere sahiptirler. Atıklardaki B_2O_3 'ün geri kazanılması alternatif metotlar gerektirmektedir. Malzemenin tanımlanmasından sonra, en uygun zenginleştirme metodu olarak kalsinasyon işlemi belirlenmiştir. Laboratuvar ölçekli testlerin sonucunda, $430^\circ C$ sıcaklık ve 75 dakika süre sonunda %28,78 B_2O_3 tenörü ve %85,81 B_2O_3 kurtarma verimi ile kalsine konsantre üretimi yapılmıştır.

ABSTRACT: Boron concentrate is produced by beneficiation methods like crushing, washing, classification and triage in Turkey. During these beneficiation processes, considerable amounts of tailings are accumulated. Besides, boron content of tailings introduces an economical importance. After determination of the material, calcination is applied as the most suitable beneficiation method. As the result of the laboratory scaled experiments, by calcining at $430^\circ C$ in 75 minutes, calcined product with a grade of 28,78% B_2O_3 and with 85,81% efficiency is obtained.

1. GİRİŞ

Türkiye, dünya bor rezervlerinin yaklaşık %70'ine sahiptir. Türkiye'de, bor konsantresi üretimi Kütahya (Emet), Balıkesir (Bigadiç), Eskişehir (Kırka) ve Bursa (Mustafa Kemal Paşa)'da yapılmaktadır. Türkiye'deki tüm tesislerde bor konsantresi üretimi kırma-yıkama-sınıflandırma ve triyaj gibi zenginleştirme yöntemleri ile yapılmaktadır. Bor minerallerinin oluşumu esnasında borlarla birlikte çökelen killer ana empüriteleri; dolayısıyla zenginleştirme işlemleri esnasında açığa çıkan atığı oluşturmaktadırlar. Killeri ayırma esnasında kullanılan fiziksel zenginleştirme yöntemleri sonucunda atık olarak killerin yanında bor da atılmaktadır. Bu sebepten dolayı, bor içeriğine bağlı olarak atıklar ekonomik önem arz etmektedirler.

Ayrıca, bu atıkların stoklanması da başka bir problem olarak karşımıza çıkmaktadır. Atık

barajlarındaki B_2O_3 'ün geri kazanılmasıyla doğal olarak ekonomik faydalar sağlanacaktır.

2. MALZEMENİN TANIMLANMASI

Malzemenin tanımlanması için, numuneye yaş elek analizi uygulanmıştır. Daha sonra her bir fraksiyon kurutulmuş, tartılmış ve B2Q5 analizi yapılmıştır. Bu veriler kullanılarak, nem içerikleri ve yaş ağırlıklar da dikkate alınarak numuneye ait her bir fraksiyonun kuru ağırlığı hesaplanmıştır. Fraksiyonların ağırlık dağılımları, B_2O_3 içerikleri ve dağılımları Çizelge 1'de gösterilmiştir.

Çizelge 1'deki elek analizi sonuçları incelendiği zaman şu sonuçlara varmak mümkündür:

- B_2O_3 tenörü tane boyu aralığına göre %9,92-39,99 aralığında değişmekte olup, malzemenin ortalama tenörü %19,50 B_2O_3 'tür.

L. Kayandan, V. Pehlevan, B. Çağlanan, S. Türedi

Malzemenin %59,7'si 0,074 mm'nin; %93,07'si de 2,00 mm'nin altındadır.

Böylelikle, malzemenin ekonomik değere sahip olduğu ve "atık" olarak nitelendirilmemesi gerektiği anlaşılmaktadır.

Çizelge 1. Numuneye Ait Elek Fraksiyonlarının Ağırlık Dağılımları, B2O3 İçerikleri ve Dağılımları

6,93	6,93	-	39,99	14,21	-
5,40	12,33	93,07	38,99	10,80	85,79
4,70	17,03	87,67	39,43	9,51	74,99
7,08	24,11	82,97	34,38	12,48	65,48
8,51	32,62	75,89	29,41	12,84	53,00
8,08	40,70	67,38	24,13	10,00	40,16
59,30	100,00	59,30	9,92	30,16	30,16

3. DÜŞÜK TENÖRLÜ KOLEMANİT CEVHERİNDEN B2O3 KAZANIMI ÇALIŞMALARI

3.1. Amaç

Malzemenin yaklaşık %60'ı montmorillonit tipi kilden oluşmaktadır. Bu kil amorf yapıda olup, çok ince tane boyuna sahiptir. Bu özellikleri ile yoğunluk ve boyut olarak kolemanit mineraline yakın olması birbirlerinden ayrılmasında problem oluşturmaktadır. Kilin bu yapıyı değiştirerek daha şekilli bir yapıya kavuşmasını sağlamak, diğer yandan kolemanit mineralinin bünye suyunu kaybederek mikronize olması ile bu yapısal farklılıklardan faydalanarak düşük tenörlü malzemeden satılabilir kolemanit konsantresi üretmek ve/veya bu malzemenin borik asit üretiminde hammadde olarak kullanılabilir hale getirilmesi amaçlanmaktadır.

Bilindiği üzere, bu malzemenin liç yoluyla kazanılmasına engel olan iki önemli sebep vardır:

- Sülfürik asit liçi esnasında, ince kil parçaları kolemanitin yüzeyini kaplayarak kolemanitin asit

ile teması önlemekte ve liç reaksiyonunun oluşmasını engellemektedir.

- Liç esnasında killer kau-sıvı ayrım aşamasında filtrenin gözeneklerini tıkayarak sıvı geçişini engellemektedir. Bu sebeple katı-sıvı ayrımı yapılamamaktadır.

Kalsinasyon metodunun uygulanmasıyla bu problemlerin giderilmesi sağlanabilmektedir.

3.2. Kalsinasyon Metodu

Kalsinasyon, minerallerin formül yapılarındaki kristal sularını bırakarak yapısal değişime uğramalarıdır. Mineral belirli sıcaklık ve sürelerde içerdiği bünye suyunu ortama ısı vererek bırakmaktadır. Bu reaksiyon, dehidrasyon olarak nitelendirilmektedir. Bünyesindeki suyu bırakarak dehidre olan mineral, mikronize boyutta ufalanmaktadır. Kolemanit mineralinin kimyasal formülü $2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$ olup, bu formüle göre 1

g B_2O_3 0,431 g kristal suyu içermektedir. Kalsine olan kolemanit minerali mikronize olup ufanırken, diğer taraftan, esas safsızlık olan killer ise kalsinasyon sıcaklığının etkisi ile amorf yapısını terk ederek, daha şekilli bir yapıya Bürünmektedirler Yapısal değişim sonucunda ufanarak kalsine olmuş kolemanit minerali eleme ile ayrılıp, zenginleşmeye tabi tutularak kalsine kolemanit konsantresi üretimi yapılabilir. Kalsinasyonun yüksek sıcaklıklarda yapılması tercih edilmemektedir. Malzeme içindeki sütlü mineraller yüksek sıcaklıklarda oksitlenebilmektedir. Bu durum, asit liçi esnasında oksit minerallerinin kolayca çözünerek çözeltiliye geçmesinden dolayı istenmeyen bir durumdur. Bunun için kalsinasyon sıcaklığının en düşük seviyede tutulması tercih edilmektedir. Kalsinasyon sıcaklığının yüksek olması maliyeti de etkileyeceğinden ekonomik olmayacaktır.

3.3. Test Koşulları

Testler laboratuvar tipi ve hassas sıcaklık* ayarlı bir fırında yapılmıştır. Kalsinasyon işlemi öncesinde temsili numuneler hazırlanmış, 3 mm boyutunun altına kırılmış ve kolemanit için standart kurutma koşulu olan $105^\circ C$ 'de 4 saat boyunca etüvde kurutulmuştur. Kalsinasyon öncesi malzemenin giriş tenörü %18,05 B_2O_3 'tür. Numuneler 50'şer gr olacak şekilde bölünüp kapalı alüminyum kaplara konulmuş ve fırında öngörülen süre ve sıcaklıklara tabi tutulmuştur. Daha sonra numuneler fırından çıkarılmış, soğutulmuş ve tartılmıştır. Son olarak numuneler 0,5 mm'lik elekten elenerek kalsine konsantre elde edilmiştir. Hem kalsine konsantre hem de atıkta B_2O_3 analizleri yapılmıştır.

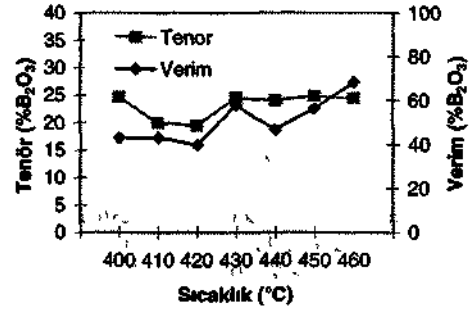
3.4. Testler

Ük olarak 45 dakika süre sabit tutularak 400, 410,420,430,440,450,460 $^\circ C$ sıcaklıklarda kalsine yapılması planlanmıştır. Bunun için fırın 400 $^\circ C$ 'ye ayarlanmış,, sıcaklık 400 $^\circ C$ 'ye çıkınca ilk numune konulmuş ve gözlenmiştir. Bu sırada sabitlenen fırın sıcaklığı değişmemiştir. 45 dakika sonunda numune çıkarılmış, soğutulmuş tartılmıştır. Ük numune çıkarıldıktan sonra fırın sıcaklığı 410 $^\circ C$ 'ye ayarlanmış, fırın sabitlenen sıcaklığa geldiğinde ikinci numune fırına konulmuştur. Bu şekilde tüm numuneler tamamlanmıştır. Öngörülen süre sonunda çıkarılan numunelerin kapakları

açıldığında, numunelerin kap içine konulduğu gibi durduğu gözlenmiştir. Kalsine olan numune ağırlığının 3,89 g kristal suyu ve tozuma kaybıyla birlikte yaklaşık olarak 45-46 g olması gerekirken, bu numunelerin ağırlığının 47 g civarında olduğu belirlenmiştir. Sonuçlar Çizelge 4 ve Şekil 1'de gösterilmiştir.

Çizelge 1. 45 Dakika Sabit Sürede Farklı Sıcaklıklarda Yapılan Kalsinasyon Test Sonuçları.

Sıcaklık ($^\circ C$)	Tenör (% B_2O_3)	Verim (% B_2O_3)	Tenör (% B_2O_3)	Verim (% B_2O_3)	Tenör (% B_2O_3)	Verim (% B_2O_3)
400	15,70	24,64	31,26	16,50	42,86	
410	19,43	20,00	27,60	18,62	43,06	
420	18,48	19,44	28,29	19,20	39,81	
430	21,30	24,52	25,97	14,64	57,87	
440	17,59	23,97	29,52	16,29	46,72	
450	20,47	24,83	26,53	14,86	56,32	
460	25,23	24,47	18,98	15,02	68,41	



Şekil 1. 45 Dakika Sabit Süreli Kalsinasyon Testinde Sıcaklığa Bağlı Tenor-Verim Grafiği.

Sonuç olarak 400, 410, 420, 430, 440, 450 ve 460 $^\circ C$ sıcaklıklarda 45 dakikada kalsinasyon olmamıştır.

İkinci olarak, bu kez sıcaklığın sabit tutulmasıyla süre 60, 75, 90 dakika olarak değiştirilip testlere devam edilmiştir. Bu seri testlerde 430, 440, 450, 460 $^\circ C$ sabit sıcaklıklar uygulanmıştır. Bu grup testlerde 60 dakikalık sürelerde kalsinasyon gerçekleşmemiştir (Çizelge 5). 75 ve 90 dakikalık testlerin tamamında fırın konan numune defaidrasyona başlayınca fırın iç sıcaklığında $5^\circ C$ 'ye

/ J. Kovandan, V. Pehlevan, B. Çağlayan, S. Türedi

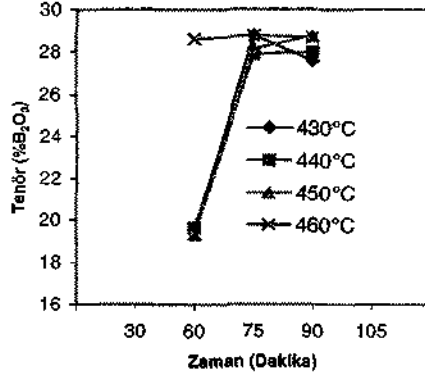
varan artışların olduğu ve öngörülen süre sonunda fırın kapağı açıldığında kutulann çevresinde kalsine kolemanitin dağıldığı gözlenmiştir.

Numuneler fırından çıkarılıp soğuduktan sonra tartılmıştır. Numune kaplarının kapakları açıldığında numune yüzeyinin pürüzsüz düzgünlükte olduğu; karıştırıldığında ise, yoğunluk ve kütlece büyük olan parçaların tabanda birikerek sınıflandığı görülmüştür. Bu durum, dehidrasyon esnasında kristal suyu buhar ortamı terk ederken

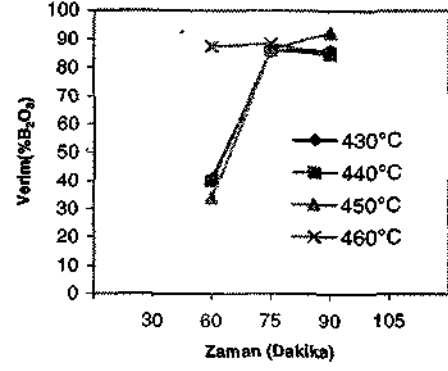
numuneyi kaşırdığımız ve bu yolla sınıflamanın olduğunu göstermektedir. Bu tür gözlemler numunenin kalsine olduğunun göstermektedir. Sonuçlar Çizelge 5 ile Şekil 2 ve 3'te gösterilmiştir. Testler sonucunda optimum koşul olarak belirlenen 430°C sıcaklık ve 75 dakika süre sonunda, kalsine kolemanitin tenörü %28,78 B₂O₃ ve B₂O₃ kurtarma verimi %85,81 olarak belirlenmiştir.

Çizelge 3. Kalsinasyon Testleri Sonuçları

KALINASYON SÜRESİ (Dk)	430	430	430	440	440	440
KALINASYON SÜRESİ (Dk)	60	75	90	60	75	90
GİRİŞ NEMİ (%)	50	50	50	50	50	50
GİRİŞ NEMİ (%)	18,05	18,05	18,05	18,05	18,05	18,05
KALSİNE KÜTLE (%)	18,85	26,91	28,18	18,38	27,87	27,37
KALSİNE KÜTLE (%)	19,57	28,78	27,57	19,67	27,87	27,98
AGRETE KÜTLE (%)	28,51	17,66	17,37	29,01	17,87	16,89
AGRETE KÜTLE (%)	14,23	7,20	7,20	13,56	7,00	7,00
AGRETE KÜTLE (%)	2,64	5,43	4,45	2,61	4,26	5,74
YERİNE (%)	40,87	85,81	86,08	40,06	86,06	84,85
KALINASYON SÜRESİ (Dk)	450	450	450	460	460	460
KALINASYON SÜRESİ (Dk)	60	75	90	60	75	90
GİRİŞ NEMİ (%)	50	50	50	50	50	50
GİRİŞ NEMİ (%)	18,05	18,05	18,05	18,05	18,05	18,05
KALSİNE KÜTLE (%)	15,86	27,71	28,97	27,59	27,72	26,68
KALSİNE KÜTLE (%)	19,32	28,14	28,78	28,61	28,77	28,66
AGRETE KÜTLE (%)	31,44	17,96	15,65	16,99	16,46	17,11
AGRETE KÜTLE (%)	18,96	6,80	4,40	6,60	6,30	8,00
AGRETE KÜTLE (%)	2,70	4,33	5,38	5,42	5,82	6,21
YERİNE (%)	33,95	86,39	92,35	87,46	88,36	84,72



Şekil 2. Kalsinasyon Testlerine Ait Tenör-Zaman Grafiği



Şekil 3. Kalsinasyon Testlerine Ait Verim-Zaman Grafiği

4. SONUÇLAR

- Malzemenin ortalama B₂O₃ içeriği %19,50 olup, malzeme bu haliyle ekonomik öneme sahiptir.
- Malzemenin zenginleştirilmesi için yaş eleme uygun bir yöntem gibi gözükmeyle birlikte, yaş eleme sonrası ek bir atık barajına ihtiyaç duyulacaktır. Ayrıca, ince malzemenin elenmesindeki işletme güçlükleri sebebiyle uygulanabilir bir yöntem olarak da gözükmemektedir.
- Malzemesinin zenginleştirilmesinde kalsinasyon yöntemi uygun bir yöntem olarak gözükmemektedir.
- Yapılan laboratuvar ölçekli kalsinasyon testleri sonucunda, optimum test koşulu 430°C sıcaklıkta 75 dakika süre ile yapılan test olarak belirlenmiştir. Bu şartlarda kalsine kolemanit konsantresi %28,78 B₂O₃ tenörü ve %85,81 B₂O₃ kurtarma verimi ile elde edilmiştir.

KAYNAKLAR

- Davies, T.W., Çolak, S., Hooper, S., (1991), Boric Acid Production From Powdered Colemanite by Calcination and Leaching, Powder Technology, vol 65, p. 433-440.
- Buyuran, S., Yıldırım, G., The Project on the Calcination and Beneficiation of the Bigadiç Low-Grade Colemanite Ore in Pilot Plant Rotary Furnace, TUBITAK-MAM Report, Project No: 03-5403-8401.
- Helvacı, G, (1977), Geological and Pétrographie Investigation of Emet Region, Dokuz Eylül University Doctorate Thesis

