

EMET - ESPEY BÖLGESİNDEKİ BORLU KİLLERDE ESER ELEMENT TAYİNİ

Bengü ERTAN¹, Yunus ERDOĞAN²

¹Giresun Üniversitesi, Espiye Meslek Yüksekokulu, bengu.ertan@giresun.edu.tr

²Dumlupınar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Kütahya, yunus.erdogan@dpu.edu.tr

ÖZET

Emet-Espey bölgesinde çeşitli zonlardan alınan Eti Maden işletmesinin atığı olan numunelerde eser elementlerin tayini yapılmıştır. Özellikle borlu kil numunelerinde bazı değerli eser elementlerin önemli miktarda olduğu gözlenmiştir. Teknolojideki hızlı değişim ve araştırma geliştirme çalışmalarının artması sonucunda lityum, rubidyum, sezyum ve titanyum vb. eser elementlerin önemi yıldan yıla artmaktadır. Bu elementlerden lityum, rubidyum ve sezyumun üretimine ya da kazanımına yönelik ülkemizde herhangi bir faaliyet yoktur. Titanyum mineralleri içeren yataklardan sistematik bir üretim yapılmadığı, ihtiyacın ithalatla karşılandığı bilinmektedir.

Anahtar Kelimeler: borlu kil, lityum, rubidyum, sezyum, titanyum

DETERMINATION OF THE TRACE ELEMENTS IN BORON CLAYS OF EMET - ESPEY REGION

ABSTRACT

The trace elements in boron clays which is the waste of Eti – Maden Factory in Espey area is determined. It is observed that particularly boron clay samples were contained significant amount of some valuable trace elements. Importance of lithium, rubidium, cesium, titanium etc. will increase that the result of rapid changing technology and increasing research and development activities from year to year. There is no activity that the production of these elements lithium, rubidium and cesium. It is known that there is not a systematical production of titanium bearing minerals and needs met by imports.

Keywords: boron clay, lithium, rubidium, cesium, titanium

1.GİRİŞ

Bilim ve teknolojik gelişmelerle birlikte kullanım alanlarının çokluğu nedeniyle bor ürünleri ve kimyasallarına olan talep gün geçtikçe artmaktadır. Türkiye, dünya bor rezervlerinin %72'sine sahiptir[1]. Dünyada en fazla bor rezervine sahip olan ülkemiz bu zenginliği maksimum ekonomik getiri sağlayacak şekilde değerlendirmelidir. Bor kimyasalları üretimi, Eti Holding Eti Bor A.Ş. ye ait Kütahya – Emet, Eskişehir – Kırka, Balıkesir – Bigadiç, Bursa – Kestelek işletmelerinde gerçekleştirilmektedir. Ülkemizdeki bor rezervlerinin yaklaşık %50'si Emet ve Hisarcık bölgesinde bulunmaktadır. Bu bölgede işlenen bor minerali kolemanittir. Konsantratörlerde kolemanit cevheri zenginleştirilirken cevherin yaklaşık yarısı atık olarak çıkmaktadır [2]. Bugüne kadar bor atıkları ile ilgili çalışmalar, atıkların içindeki B₂O₃'ü geri kazanımına, atıkların çevreye zarar vermeyecek şekilde kompaktlaştırılarak depolanmasına, atıkların çimento, inşaat ve seramik endüstrisinde kullanımına ve kil içerikli atıklarda lityum elementinin kazanımına yöneliktir.

Yaptığımız analizler sonucunda borlu killerde tespit ettiğimiz eser elementlerden lityum, rubidyum, sezyum ve titanyumun kullanım alanları, rezervleri ve fiyatları hakkında bilgi verilmiştir.

1.1.Lityum: Arjantin ve Şili'de lityum karbonat, lityum hidroksit ve lityum klorür kaynakları vardı. Dünya lityum üretiminin 2012 yılında geçen yıla oranla %8 artarak 36600 ton olacağı tahmin edilmektedir (U.S. üretimi hariç). Aynı yıla ait lityum ürünlerinin pazar payı; %35 pillerde, %26 seramik ve cam, %13 gres yağlama, %8 metalurji, %4 klima, %3 polimer, %3 sağlık uygulamaları ve %8 diğer kullanımlardır[3]. Diğer kullanımlar alaşımlar, çimento ve beton,

boya maddeleri, endüstriyel ağartma ve sanitasyon, havuz kimyasalları, özel inorganikleri kapsar[4]. Şarj edilebilir lityum piller cep telefonları, dizüstü bilgisayarlar, bunun yanı sıra ağır güç gerektiren aletlerde kullanılmaktadır.

2012 de ithal lityum karbonatın kilogramı \$4.22, lityum hidroksitin kilogramı \$6.45 olarak fiyat verilmiştir[5,6].

1.2.Rubidyum: Rubidyumun baskın metal olarak bulunduğu bir minerali yoktur. Bir potasyum lityum mika olan lepidolit %3,2'den fazla oranda rubidyum ve bir sezyum silikat olan polusit %1,4' den fazla oranda rubidyum içerir [7]. Rubidyum en çok lepidolitten, önemli oranda polusitten, nadir olarak pegmatitten elde edilir[8,9].

Rubidyum, sezyumla birlikte ya da birbirinin yerine birçok yerde kullanılır. Başlıca uygulama alanı fiber optik telekomünikasyon sistemlerinde kullanılan özel camlardır. Rubidyumun fotoemisif özelliği, gece görüş cihazları, fotoelektrik hücreler ve fotoçoğaltıcı tüplerde kullanımına neden olmuştur. Tıp alanındaki birkaç kullanımı ise pozitron emisyon tomografi (PET), epilepsi tedavisi, nükleik asitlerin ve virüslerin santrifüjle ayrılmasıdır. Araştırma geliştirme amacı ile, elektron tüplerinde oksijen giderici olarak, plazma jet motorlarında yakıt olarak kullanılır. Bilinen diğer kullanımları ise çeşitli organik reaksiyonlarda kokatalizör olarak ve telekomünikasyon ağı senkronizasyonu için frekans referans osilatörlerdir[10].

2011'de bir firma tarafından %99,75 saflıkta ampul halinde 1 g. rubidyum \$72.10 iken 100 gramının fiyatı \$1,321.00 dan satılmaktadır[11].

1.3.Sezyum: Sezyumun temel minerali olan polusit, Güney Dakota ve Maine'de pegmatit olarak bilinmesine rağmen Amerika Birleşik Devletleri %100 ithal etmektedir. Lepidolit, petalit ve spodumen ile bir arada pegmatit zonlarının içinde bulunan polusitin en büyük kaynakları Bernik Gölü, Manitoba, Kanada'dır. Kanada, Amerika Birleşik Devletlerinde bir şirket tarafından üretilmek için ithal edilen polusitin en büyük kaynağıdır. Sezyum, küresel konumlandırma uyduları, internet ve cep telefonu ve uçak rehberlik sistemlerinde hayati bir rol oynayan, atomik saatlerin yapımında bir atom rezonans frekans standardı olarak kullanılmaktadır. Sezyum – 131 ve sezyum - 137 kanser tedavisinde kullanılır. Daha kısa bir yarı-ömür ve daha yüksek enerjisi ile, sezyum -131 prostat kanseri tedavisinde iyot -125 ve palladyum-103'e alternatif olarak kullanılır. Sezyum - 137, aynı zamanda yaygın olarak maden ve jeofizik araçlar ve yiyecek, kanalizasyon, ve cerrahi ekipman sterilizasyonu için kullanılır. Sezyum, demir ve demir dışı metalurjide gazları ve diğer safsızlıkları giderici olarak kullanılır.

2012'de bir firma tarafından %99,98 saflıkta ampul halinde 1 g. sezyum fiyatı \$68.20 iken aynı saflıkta 100 g. fiyatı \$1,876.00 olarak belirlenmiştir[12].

1.4.Titanyum: Titanyum mineralleri arasında ekonomik değere sahip olanlar rutil ve ilmenittir. Rutil ve ilmenit, genel olarak monozit, zirkon, garnet, manyetit gibi ağır minerallerle birlikte sahil kumlarında yataklanmaktadır[13]. Titanyum mineralleri, boya, plastik ve kağıt endüstrilerinde, kullanılan titanyum dioksit pigmentinin yapımında, uzay endüstrisi, kimya ve elektrokimya endüstrileri başta olmak üzere pek çok endüstri dalında geniş kullanım alanına ve stratejik bir öneme sahiptir[14]. Dünya titanyum üretimi ve ticaretinde başı çeken ülkeler Avustralya, Güney Afrika Cumhuriyeti, Sri Lanka ve B.D.T.'dir. Ülkemizde titanyum mineralleri üretilmemekte, ihtiyaç ithalatla karşılanmaktadır[15]. Titanyum mineralleri pigment endüstrisinin, titanyum metal endüstrisinin, kaynak elektrodları kaplama endüstrisinin vazgeçilmez hammaddesidir. Bu ürünlere olan talep gün geçtikçe artmaktadır. Üretimin büyük bir kısmı (%90 kadarı) TiO₂ pigmenti üretiminde kullanılmaktadır. TiO₂ pigmentinin başlıca kullanım alanları %57 boya,%17 plastikler, %15 kağıt ve %11 diğer olmak üzere 1998 yılı baz alınarak verilmiştir[16].

Metalin ortalama satış fiyatı kilogram başına \$11.75 dir[12].

2.MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Numunelerin Hazırlanması

Espey bölgesinde çeşitli zonlardan alınan temsili kil numuneleri iyice harmanlanarak Dumlupınar Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Seramik ve Maden Mühendisliği Laboratuvarlarında bulunan Fritsch (100W-240W) ve Mortar Grinder Pulverisette2 (180W) markalı halkalı değirmenleri kullanılarak öğütülmüş, daha sonra 110°C de 2 saat kurutulmuştur. Numunelerin kodlarıyla birlikte alındığı yerler çizelge 1'de verilmiştir. Kil numunelerinin kantitatif analizi için Ankara Eti Maden İşletmesi Genel Müdürlüğü'nde bulunan Varian AA240FS marka AAS cihazı ve

Dumlupınar Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Seramik Mühendisliği Laboratuvarında bulunan Rigaku ZSX Primus marka XRF cihazı kullanılmıştır. Numunelerin kimyasal analizi sonuçları çizelge 2’de ve çizelge 3’de sunulmaktadır.

Çizelge 1. Espey Bölgesindeki Bor Killerinin Alındığı Yerler.

Numunenin Kodu	Numunenin Adı
F3	0 zon cevher kil (Espey)
F4	0-1 zon arası kil (Espey)
F6	1 zon cevher kili (Espey)
F7	1-2 zon arası kil (Espey)
F9	2 zon cevher kili (Espey)
F10	2-3 zon arası kil (Espey)
F12	3 zon cevher kili (Espey)

3. BULGULAR

3.1. Borlu Kil Numunelerinin Kimyasal Analizleri

Çizelge 2. Emet-Espey Bölgesindeki Bor Killerinin Eser Element Analizi AAS Sonuçları (ppm).

Element	F3	F4	F6	F7	F9	F10	F12
Li	350	690	715	480	550	470	505
Rb	573	1285	1292	1172	753	1235	1040
Cs	148	144	230	160	159	132	160
Ti	581	1325	1120	1150	777	967	630
Cr	31	53	83	77	48	79	57
Mn	387	455	725	688	500	690	413
Co	5,5	14	16	18	10	17	11
Na	431	700	708	592	512	607	669
Cu	11,5	11	20	20	57	16,5	22
Zn	74	136	126	153	105	150	106
As	855	185	1370	515	1735	350	360
Y	6	15	12	17	10	13	10
Ba	140	160	195	270	195	210	155
La	6	15	15	16	9	15	11
Ce	-	18	20	20	12	22	11
Pb	33,5	51	44	76	46	44	39
Ni	36	56	92	92	60	96	62

Tablodaki değerler üç değerın ortalaması alınarak bulunmuştur.. Sonuçlar %95 güven seviyesinde verilmiştir.

Bu numunelerin hepsi de kil numunesidir. Analiz sonuçlarına göre kil numunelerindeki Li, Rb, Cs, Ti, Mn, As ve Na oranları dikkat çekicidir. Genelde Espey bölgesindeki tüm atıklarda Mn, As ve Na değerleri benzer sonuçlar gösterirken; Li, Rb, Cs gibi eser elementlerin oranı killi atıklarda fazladır. Yukarıdaki çizelgeye göre özellikle F4 ve F6 numunelerinin içerdiği Li, Rb, Cs ve Ti metallerinin miktarları diğer kil numunelerinden daha yüksektir. Bu da bize bu eser elementlerin kazanımında özellikle kil içerikli bor atıklarının kullanılmasının uygun olacağını göstermektedir.

Çizelge 3. Emet-Espey Bölgesindeki Bor Killerinin XRF Analizi Sonuçları (%).

Bileşenler	F3	F4	F6	F7	F9	F10	F12
Na ₂ O	<0,063	<0,064	<0,066	<0,069	<0,060	<0,069	<0,060
MgO	6,112	7,575	9,155	5,548	6,735	5,704	6,530
Al ₂ O ₃	6,422	13,020	12,620	13,050	9,204	13,130	9,925
SiO ₂	28,330	53,360	52,570	47,910	39,590	47,650	38,980
P ₂ O ₅	0,128	0,192	0,206	0,186	0,179	0,197	0,190
SO ₃	0,034	0,043	0,074	0,135	0,286	0,163	0,124
Cl	0,003	0,002	<0,0002	0,00083	<0,0002	<0,0002	<0,0002
K ₂ O	2,094	5,695	4,799	4,980	3,484	5,431	4,011
CaO	17,510	1,849	1,801	5,752	9,782	5,910	9,342
TiO ₂	0,331	0,582	0,652	0,695	0,4767	0,638	0,488
Cr ₂ O ₃	0,021	0,015	0,022	0,017	0,012	0,019	0,015
MnO	0,062	0,072	0,121	0,120	0,095	0,117	0,073
Fe ₂ O ₃	2,783	5,523	5,924	6,033	4,320	6,024	4,432
ZnO	0,009	0,020	0,018	0,021	0,015	0,021	0,014

Tablodaki değerler üç değerın ortalaması alınarak bulunmuştur. Sonuçlar %95 güven seviyesinde verilmiştir.

XRF analizi sonuçlarına göre borlu kil numunelerinin yapısında büyük oranda SiO₂, Al₂O₃, MgO, K₂O, Fe₂O₃ ve CaO vardır. CaO oranları kil numunelerine göre değişim göstermektedir ve F3 numunesindeki oranı diğer numunelere göre oldukça büyüktür. Analiz sonuçlarına göre bir başka dikkat çeken nokta, yukarıda belirttiğimiz Li, Rb, Cs, Ti gibi eser elementlerin yüksek miktarda olduğu F4 ve F6 numunelerinde SiO₂ oranının da yüksek olduğudur. Kil numunelerinin tamamen çözülmesi sağlanamayabilir fakat numuneler kavurma gibi bazı ön işlemlerden geçirilerek ve farklı asitlerde çözmeye çalışılarak bu eser elementlerin çözeltiye geçirilmesi sağlanabilir.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Ülkemizde ve dünyada yeni teknolojik gelişmelerle kullanım alanlarının artması lityum, rubidyum, sezyum, titanyum metallerinin önemini artırmıştır. Lityumun doğadaki ana kaynakları killer, mineraller ve salamuralardır (tuzlu yeraltı suları). Ticari ölçekte üretim mineraller ve salamuralardan yapılmaktadır. Deniz suyunda yaklaşık 0,1 ppm lityum olduğu sanılmaktadır[17]. Ülkemizde bulunan bor mineralleri, bor killeri ve bor endüstri atıklarında ortalama 400-1500 ppm arasında lityum olduğu önceki çalışmalarda tespit edilmiştir[18,19].

Rubidyum ve sezyum metalleri ve bileşikleri özel kimyasal ve fiziksel özelliklere sahiptir ve fiber optik telekomünikasyon sistemlerinde, gece görüş cihazlarında ve metal katalizörü olarak kullanılır[20,21]. Son yıllarda rubidyum ve sezyum yeni enerji ve yeni materyaller gibi bazı yeni teknik alanlarda kullanılmaktadır[21,22,23]. Tüm dünyada rubidyum ve sezyum kaynaklarının azlığı bilinmektedir. Artan talep, metalin ve bileşiklerinin fiyatlarının da artmasına neden olmuştur[24]. Espey bölgesi borlu kil atıklarının 1000 ppm'in üzerinde rubidyum içermesi ve rubidyumun kendine has bir mineralinin olmaması bu elementin kazanımında borlu killerin bir kaynak olabileceğini göstermektedir.

İstanbul Maden İhracatçıları Birliği yıllık faaliyet raporları incelendiğinde ülkemizden (muhtemelen Manisa-Gördes Bölgesi'nde humuslu topraklar içinden toplama yoluyla elde edilen) 1994'ten beri bir miktar titanyum cevheri ihracatı yapıldığı görülmektedir. İhracat rakamlarımıza karşılık, en önemli titanyum minerallerinden olan ilmenit ve rutil büyük oranda ithal edilmektedir [25,26].

Deniz sularında 0,1 ppm olan lityumun kazanımına yönelik çok sayıda çalışmaların olması, rubidyum metalinin baskın olduğu hiçbir mineralin olmadığı ve lityum, sezyum gibi metallerin üretim prosesi sırasında bir yan ürün olarak elde

edildiği düşünülürken; borlu kil atıklarında kayda değer miktarda bulunan bu eser elementlerin kazanımına yönelik çalışmalar yapmak manidardır. Bu çalışmalar dışa bağımlılığın azalması ve ülke kaynaklarının en iyi şekilde değerlendirilmesi açısından çok büyük önem taşır.

KAYNAKLAR

- [1] Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Bor Sektör Raporu, Mayıs (2012).
- [2] M. Savaş, Emet Bor İşletme Müdürlüğü, teknik genel müdür yardımcısı, yazılı görüşme(2011).
- [3] Desormeaux, Daniela, Economic activity and lithium demand: Lithium Supply & Markets 2013, 5th, Las Vegas, NV, January 29–30, presentation, 24 p(2013).
- [4] FMC Corp., FMC lithium announces grand opening of new battery R&D facility: Philadelphia, PA, FMC Corp. press release, September 10. (Accessed October 5, 2008, via <http://www.fmcilithium.com/LinkClick.aspx?link=ContentDocsNewsReleasesPressReleaseNewDryRoomSept2008FINAL.pdf&tabid=2699&mid=7500>)(2008).
- [5] Rockwood Holdings, Inc., Rockwood lithium announces global price increases for lithium salts: Princeton, NJ, Rockwood Holdings, Inc. press release, May 14. (Accessed June 11, 2012, at http://www.rockwoodspecialties.com/rock_english/news/pr_2012_05a.asp)(2012b).
- [6] Rockwood Holdings, Inc., Rockwood lithium increases butyllithium prices: Princeton, NJ, Rockwood Holdings, Inc. press release, October 15. (Accessed October 19, 2012, at http://www.rockwoodspecialties.com/rock_english/news/pr_2012_10b.asp)(2012c).
- [7] F.S. Wagner, Rubidium and rubidium compounds, in Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology (4th ed.): New York, Wiley&Sons, v.21, p. 591-600(1997).
- [8] J.J. Norton, Lithium, cesium and rubidium-The rare alkali metals, in Brobst, D.A., and Pratt, W.P., eds., United States mineral resources: U.S. Geological Survey Professional Paper 820, p. 365-378(1973).
- [9] Houston Lake Mining, Rare metals and their applications, accessed October 7, 2003, at URL://www.houstonlakemining.com/properties/rare.html(2003).
- [10] U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January (2005).
- [11] U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January (2012).
- [12] U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January (2013).
- [13] S.İ Lefond., 'Titanium Minerals Industrial Minerals and Rocks' Vol.2, (1983).
- [14] M Akser., B. İpekoğlu, 'Concentration and Characterization of Rutile From a Feldspar (Albite) Flotation Reject Stream a Laboratory Study' For presentation at the SME Annual Meeting Denver, Colorado, March 1-3, (1999).
- [15] Industrial Minerals Dergisi, Ocak 1971- Mart 1995 Sayıları.
- [16] P. Dorman, 'Titanium Minerals-Market Research and Profitability of Norwegian Deposits' Erzmetall 47, (1994).
- [17] M. Sailer, "Lithium takes charge", Industrial Minerals, s.37(2000).
- [18] Y.Erdoğan, M. Aksu, A. Demirbaş, Y. Abalı, "Analyses of boronic ores and sludges and solubilities of boron minerals in CO₂ saturated water resources, conservation and recycling", 24,275-283(1998).
- [19] C. Helvacı, H. Mordoğan, M. Çolak, I. Gündoğan, "Presence and distribution of lithium in borate deposits and some recent lake waters of West-central Turkey" International Geology Review, 46(2), 177-190(2004).
- [20] J.J. Kennedy, The alkali metal cesium and some of its salts, Chem. Rev. 23, 157-163(1938).

- [21] V. Anan'ev, M. Miklin, N. Nelyubina, M. Poroshina, Optical spectra of uv-irradiated rubidium and cesium nitrate crystals, J. Photochem. Photobiol. A 162, 67-72(2004).
- [22] B. Jia, S. Harris, L.L. Lewis, J.P. Zhan, P.R. Brooks, Threshold behavior in electron-transfer collisions between rubidium atoms and CFCI or CFI molecules, J. Phys. Chem. A 109, 9213-9219(2005).
- [23] K. Dash, S. Trangavel, S.C. Chaurasia J. Arunachalam, Determination of traces of rubidium in high purity cesium chloride by electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS) using boric acid as a modifier, Anal. Chem. Acta 584, 210-214(2007).
- [24] R.F. Cui, M.C. Hu, L.H. Jin, S.N. Li, Y.C. Jiang, S.P. Xia, Activity coefficient of rubidium chloride and cesium chloride in methanol-water mixtures and a comparative study of Pitzer and Pitzer-Simonson-Clegg models (298,15 K), Fluid Phase Equilib. 251, 137-144(2007).
- [25] "Türkiye Ağır Mineral Araştırması Projesi" MTA Müdürlüğü (devam ediyor).
- [26] "Manisa-Gördes Bölgesi'nde Titanyum Minerallerinin Araştırılması Ön Etüdüleri" İpekoğlu, B., Du Pont (ABD) Ortaklığı