

Eti Maden Kırka Bor İşletmesi Artıklarından Rubidyumun Çözeltiye Geçirilmesi

Ayşegül Türk BAYDIR¹ Yunus ERDOĞAN²

¹Afyon Kocatepe Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Afyonkarahisar.

²Dumlupınar Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Kütahya.

Geliş Tarihi:25.07.2013; Kabul Tarihi:25.10.2013

Özet

Anahtar kelimeler

Bor,
Bor atıkları,
Rubidyum,
Rubidyumun
ayrılması.

Eti Maden Kırka Bor İşletmesinden temin edilen numunelerin XRF ve XRD analizleri yapılmıştır. XRF ve XRD analiz sonuçları birbirini destekler niteliktedir. Bu çalışmada yaptığımız XRD analiz sonuçlarına göre Kırka Boraks İşletmesinden temin edilen numunelerin dolomit, potasyum feldspat, boraks ve tinkalkonit yapısında olduğu görülmüştür. XRF analiz sonuçlarına göre KK8 numunesinde 1000 µg/g'in üzerinde Rb tespit edilmiştir. Bu çalışmada Eti Maden Kırka Bor İşletmesinden temin edilen bu numune rubidyum kaynağı olarak kullanılmıştır. Bu numune içindeki Rubidyum su ve asitlerde çözünmemektedir. CaCl₂-CaCO₃ kullanılarak yapılan eritme yöntemiyle rubidyum kaynağı çözülmeye çalışılmıştır. Çözeltiye geçen rubidyumun tespiti için ICP-OES cihazı kullanılmıştır. Bazı deney sonuçlarında 1000 mg/L üzerinde rubidyumun çözeltiye geçirildiği gözlenmiştir. Deneyler farklı sıcaklıklarda ve farklı tuz miktarlarıyla yapılarak en uygun deney parametreleri belirlenmiştir.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

Dissolution Of The Rubidium From Eti Mine Kırka Boron Management Waste

Abstract

Key words

Boron,
Boron waste,
Rubidium, Separation
of the rubidium.

XRF and XRD analyzes has been conducted of the samples that are obtained from Eti Mine Kırka Boron Management. XRF and XRD analysis results seem to support each other. According to the XRD analysis results, the samples obtained from Eti Mine Kırka Boron Management has been found Borax, dolomite, potassium feldspar, tinkalkonit structure. According to the results of XRF analysis in KK8 sample above 1000 µg/g Rb was determined. In this study, the sample is obtained from Eti Mine Kırka Boron Management was used as the source of rubidium. The rubidium in KK8 samples is insoluble in water and acid. Rubidium source is solved with the method of melting by using CaCl₂.CaCO₃. ICP-OES device was used for the determination of the rubidium in the solution. Some experimental results, showed that above 1000 mg / L rubidium was passed to the solution. As experiments were performed at different temperatures and different amounts of salt has determined appropriate test parameters.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1.Giriş

Dünyadaki önemli bor yataklarının Türkiye, ABD ve Rusya'da olduğu bilinmektedir. Dünyada toplam 1176 milyon ton B₂O₃ olup, bu rezervin % 72,2'si Türkiye'dedir(Lyday 2000). Kırka Borat Yatakları Ankara'nın 240 km batısında Eskişehir ili sınırları içerisindedir. Yataktaki başlıca bor mineralleri tinkal, kolemanit ve üleksittir. Kırka boraks yatağı dünyanın en büyük rezervine sahip olup, toplam rezerv 520 milyon ton dolayındadır. Yatağın ortalama B₂O₃ tenörü % 24.7'dir(Yedinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik özel ihtisas komisyonu

endüstriyel hammaddeler alt komisyonu 1995). Bu ocakta bulunan kil numuneleri de cevherlerle birlikte bor üretim fabrikalarına gitmekte ve artık olarak atılmaktadır. Atıkların iyi değerlendirilmesi bir ülkenin gelişmişliğinin göstergesidir. Bor artıklarının değerlendirilmesi amacıyla Türkiye de bilimsel çalışmalar yapılmaktadır. Şimdiye kadar bor atıkları ile yapılan çalışmalar üç ana grupta toplanabilir. Bunların ilki atıklardaki borun tekrar kazanılması, ikincisi atıkların çevreye zarar vermeden depolanması, üçüncüsü ise atıkların

seramik ve inşaat sanayinde kullanılmasıdır. Bor atıklarını değerlendirilmede en uygun strateji atıklar içindeki borun tekrar kazanılmasını müteakip kil içerikli malzemenin uygun sanayilerde kullanılmasıdır. Böylece hem atık durumunda bulunan bu potansiyel kaynaklar ülke ekonomisine kazandırılmış olacak hem de çevre kirliliği önlenmiş olacaktır(Bentli et al. 2002). Etibor Kırka Boraks İşletmesinin üretime başlamasından günümüze kadar 1000000 tona yakın tesis artığı gölette toplanmıştır(Sağlam and Emrullahoğlu 2004). Uslu ve Arol, Kırka bor artığını kırmızı tuğla yapımında kullanmışlardır ve tuğla ağırlığının % 30'una kadar yapılan eklemede tuğlanın kalitesinin arttığı gözlenmiştir(Uslu and Arol 2004). Boncukcuoğlu ve arkadaşları ise bor atıklarını portland çimentosu yapımında kullanarak çimentonun prizini hızlandırdığı ve binaları sağlamlaştırdığını görmüşlerdir(Boncukcuoğlu et al. 2002). Kurama ve arkadaşları kiremit yapımında boraks artığını kullanmışlar ve kiremitin özelliklerinin belirtilen parametrelerde iyileştirdiğini belirtmişlerdir (Kurama et al. 2007).

Bu çalışmada yaptığımız XRD analiz sonuçlarına göre Kırka Boraks İşletmesinden temin edilen numunelerin dolomit, potasyum feldspat, boraks ve tinkalkonit yapısında olduğu görülmüştür. Potasyum feldspatın en büyük kullanım alanı seramik sanayiidir. Bunu porselen, vitrifiye, izolator sır imalatı ve az da olsa emaye ve kaynak elektrotları izlemektedir(Hızal 1997). Dolomit, fiziksel ve kimyasal yapısına bağlı olarak endüstride bir çok alanda kullanılır. Bunların en önemlileri cam ve soda, refrakter ve demir-çelik'tir(II. Endüstriyel hammaddeler alt komisyonu 2001). Tinkalkonit ve boraks ise ticari öneme sahip bor mineralleridir.

Rb metali gramla satılmakta ve birim fiyatları metalin saflığına göre değişir. 2001 yılında ABD'de yerel bir şirket 1 g % 99,8 saflıkta metal için 52 \$, 2011 yılında 1 g % 99,75 saflıkta metal için 72,1 \$ önermiştir(Reese, R.G. 1999; Angulo 2012).

Yüksek fiyatından ve ticari olarak az bulunan metal olmasından dolayı ABD'de yıllık tüketimi 1 metrik tonu nadiren aşmaktadır ve tüm dünyada belki de bunun iki katıdır(Butterman and Reese 2003). Şu iyi

bilinmektedir ki Rubidyum ve sezyum kaynakları tüm dünyada sınırlıdır ve ihtiyaç arttıkça bu metallerin fiyatları da artmaktadır. Bu nedenle Rubidyum ve sezyum metali üzerine yapılan çalışmalar daha dikkat çekici olmaktadır(Cui et al. 2007). Rubidyumun kendisine ait mineral yatakları yoktur. Maksimum Rb içeren bazı potasyum minerallerinin Rb içerikleri mikrokilin (feldspat) % 3; muskovit (mika) % 2,1 biyotit (mika) % 4,1 ve karnalit ve silvit % 0,2'dir(Norton 1973; Butterman and Reese 2003). Lepidolit potasyum-lityum mikası olup % 3,2 Rb içerir ve polusit sezyum silikat olup % 1,4 Rb içermektedir(Wagner 2011). Rb, lepidolit ve polusitin prosesinin yan minörü olarak elde edilir. Rb metali ve bileşikleri oldukça değerli olup dünyada sadece birkaç ülkede üretimi yapılmaktadır. Rb talebiyle üretimi karşılaştırıldığında ise kaynakların oldukça yetersiz olduğu görülmektedir. Rb, pazarını oluşturan özel camlar fiber optik telekomünikasyon sistemlerinde ve gece görüş aletlerinde kullanılır(Kennedy 1938; Anan'ev et al. 2004; Butterman and Reese 2003). Bu tip camlara Rb₂CO₃ katkı maddesi olarak kullanılır, elektrik iletkenliğini düşürerek kararlılığı ve sürekliliği sağlar. Bazen sezyumla birlikte birbirinin yerine kullanılabilen Rb yeni tip atomik saatlerin yapımında kullanılır(Vecchio et al. 2010; Butterman and Reese 2003). Rb ve diğer alkali metaller (Na, Li, K, Cs) diğer elementlerden en iyi şekilde Berzelius ve Smith metoduyla ayrılır. Berzelius metodu HF-HClO₄-H₂SO₄ karışımını kullanarak materyali ayrıştırıp sonrasında uygun Rb bileşiklerinin çöktürülmesi için alkali sülfatlarını alkali klorürlerine dönüştürür. Smith'in metodu, Rb kaynağını CaCO₃ ve NH₄Cl karışımıyla birlikte ısıtarak ayrıştırır. CO₂ ve NH₃ ortamı terk ederken karışım kireçtaşı ve CaCl₂'e indirgenir(Denklem 1).

$$2CaCO_{3(k)} + 2NH_4Cl_{(k)} + ısı \rightarrow CaO_{(k)} + 2CO_{2(g)} + 2NH_{3(g)} + CaCl_{2(k)} + 2H_2O_{(s)}$$
 (Denklem 1).

Isıtmaya devam edildiğinde CaCl₂ kütlesi sinterlenirken çoğu metal düşük çözünürlüklü oksitine dönüşür. Soğutmadan sonra suyla ekstrakte edilebilir alkali metallerin tümü ve kalsiyumun belirli bir kısmı klorürleri olarak ekstrakte olur(Leddicotte 1962). Bu çalışmada Smith'in metodu referans alınarak rubidyum

kaynağı ayrıştırılmaya çalışılmıştır. Bunun için CaCO_3 ve NH_4Cl karışımı yerine $\text{CaCl}_2\text{-CaCO}_3$, kullanılarak çözeltiye geçen rubidyum miktarları hesaplanmıştır.

2. Deneysel Kısım

2.1. Materyal ve yöntem

Eti Maden Kırka Bor İşletme Müdürlüğü açık ocak işletmesinden her birinden temsili yaklaşık 15–20 kg olacak şekilde numuneler alınmıştır. Bu numuneler kil numuneleri(KK1, KK4, KK8), cevher (KK2, KK5, KK6, KK7), konsantre tinal(KK9) ve fabrika artığıdır(KK3). Bu çalışmada kil numuneleri de atık olarak değerlendirilmiştir.

Islak olan numuneler etüvde kurutulduktan sonra halkalı değirmenler kullanılarak 90µm ve altına öğütülmüştür. Alınan numunelere kod verilerek analiz için hazır hale getirilmiştir. Numuneler

üzerinde yapılan sınıflandırmalar sonucu Çizelge 1 oluşturulmuştur.

Numunelerin Emet Eti Bor işletmelerinde ve Ankara Üniversitesinde XRF analizleri Dumlupınar Üniversitesi Seramik Mühendisliğinde XRD analizleri yapılmıştır. Dumlupınar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan ICP-OES cihazı ile çözeltiye geçen rubidyum miktarları tespit edilmiştir.

Çizelge 1. Numunelerin kodları ve isimleri.

Kod	Numunelerin ismi
KK1	Montmorillonit
KK2	Konsantre Tinal
KK3	Bor türevleri ve çözme oluğu atığı
KK4	Marn
KK5	Bileşik cevher
KK6	Az miktarda eser camsı cevher
KK7	Tabakalı cevher
KK8	Montmorillonit atığı
KK9	Kalsine Tinal

Çizelge 2. Emet Eti Bor XRF cihazı ile alınan sonuçlar

Element	Birim	KK1	KK2	KK3	KK4	KK5	KK6	KK7	KK8	KK9
F	%	1,1	0,4	0,7	0,8	0,6	-	0,3	0,4	
Na ₂ O	%	2,0	30,3	9,6	1,3	26,1	42,3	35,1	5,1	38,8
MgO	%	28,1	9,4	20,5	27,5	9,7	0,5	4,4	2,6	1,8
Al ₂ O ₃	%	0,8	0,4	1,7	0,6	0,3	0,1	0,2	13,9	0,2
SiO ₂	%	27,1	6,7	21,2	17,3	7,9	0,6	5,4	50,0	1,8
P ₂ O ₅	%	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-
SO ₃	%	1,0	0,3	0,7	0,7	1,3	0,1	0,3	2,7	0,2
Cl	%	0,4	0,1	0,1	0,1	0,4	0,0	0,1	0,3	0,0
K ₂ O	%	0,4	0,2	1,1	0,5	0,1	0,0	0,1	12,6	0,1
CaO	%	32,5	12,0	28,5	47,1	7,1	0,2	8,2	0,2	2,6
TiO ₂	%	0,0	-	0,1	-	-	-	-	0,2	-
MnO	%	0,0	0,0	0,0	0,0	-	-	-	0,1	-
Fe ₂ O ₃	%	0,3	0,1	0,6	0,2	0,1	0,0	0,1	2,7	0,1
GeO ₂	%	0,0	-	0,0	-	0,0	-	-	-	-
As ₂ O ₃	%	0,0	0,0	0,0	0,0	-	-	-	0,0	-
Rb ₂ O	%	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-	0,0	0,2	0,0
SrO	%	3,0	1,2	4,0	3,0	0,8	0,0	0,8	0,0	0,3
Cs ₂ O	%	0,1	-	0,2	0,1	-	-	-	0,1	-
BaO	%	-	-	0,1	-	-	-	-	-	-
ZnO	%	-	-	-	-	-	-	-	0,0	-
Y ₂ O ₃	%	-	-	-	-	-	-	-	0,0	-
ZrO ₂	%	-	-	-	-	-	-	-	0,0	-
PbO	%	-	-	-	-	-	-	-	0,0	-
B ₂ O ₃	%	3,3	38,8	10,8	0,8	45,7	56,2	45,0	8,8	54,1

Çizelge 3. Ankara üniversitesi XRF sonuçları ($\mu\text{g/g}$)

Element	Birim	KK1	KK2	KK3	KK4	KK5	KK6	KK7	KK8	KK9
Na	%	0,0	14,0	4,0	0,0	10,4	11,4	10,3	3,5	17,4
Mg	%	12,5	3,5	9,1	11,3	2,6	0,1	2,5	1,7	0,5
Al	%	0,0	0,1	0,3	0,0	0,0	0,1	0,0	5,9	0,1
Si	%	9,8	2,4	7,9	5,9	2,0	0,3	2,4	23,7	0,8
P	%	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
S	%	0,3	0,1	0,2	0,2	0,1	0,0	0,1	1,2	0,0
Cl	%	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,3	0,0
K	%	0,2	0,1	0,5	0,2	0,0	0,0	0,0	8,2	0,0
Ca	%	13,1	4,1	11,3	17,3	1,9	0,0	2,6	0,1	0,9
Ti	%	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0
V	%	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Cr	%	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Mn	%	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Fe	%	0,1	0,0	0,2	0,1	0,0	0,0	0,0	1,4	0,0
Co	$\mu\text{g/g}$	10,8	6,1	18,2	< 5,9	< 2,0	0,8	< 1,8	14,2	1,9
Ni	$\mu\text{g/g}$	14,8	6,0	19,5	12,8	4,2	1,7	4,8	12,0	1,9
Cu	$\mu\text{g/g}$	2,3	2,1	2,6	1,3	1,2	1,1	1,3	3,2	1,1
Zn	$\mu\text{g/g}$	4,9	1,6	6,6	0,9	< 0,6	< 0,3	1,2	39,3	< 0,5
Ga	$\mu\text{g/g}$	1,8	0,4	2,9	0,6	0,6	< 0,4	0,5	16,2	< 0,5
Ge	$\mu\text{g/g}$	34,6	5,2	12,5	7,2	4,7	< 0,2	3,0	8,9	1,1
As	$\mu\text{g/g}$	26,3	5,4	22,5	12,7	2,4	< 0,2	2,0	178,4	2,0
Se	$\mu\text{g/g}$	1,9	0,5	1,7	1,5	< 0,3	< 0,2	< 0,3	< 0,5	< 0,3
Br	$\mu\text{g/g}$	11,3	1,8	4,2	3,6	1,8	0,1	2,1	9,6	1,2
Rb	$\mu\text{g/g}$	88,8	36,1	134,2	77,8	13,9	0,2	16,3	1148,0	14,0
Co	$\mu\text{g/g}$	45,5	14,8	55,5	< 5,1	< 2,1	1,5	< 1,9	110,2	0,8
Ni	$\mu\text{g/g}$	50,2	16,3	61,5	36,5	-1,8	1,7	1,2	128,1	0,4
Cu	$\mu\text{g/g}$	54,9	17,8	67,5	41,2	-4,8	1,8	0,9	145,9	0,0
Zn	$\mu\text{g/g}$	59,5	19,3	73,5	45,8	< 0,6	< 0,3	0,6	163,7	< 0,5
Mo	$\mu\text{g/g}$	< 3,0	< 1,7	< 2,9	2,6	< 1,3	1,7	< 1,5	12,3	< 1,8
Ag	$\mu\text{g/g}$	< 1,0	< 0,7	< 0,9	< 0,9	< 0,6	< 0,6	< 0,6	< 1,0	< 0,7
Cd	$\mu\text{g/g}$	< 0,9	< 0,6	< 0,8	< 0,8	< 0,5	< 0,5	< 0,6	1,3	0,5
In	$\mu\text{g/g}$	< 0,9	< 0,7	< 0,9	< 0,8	< 0,6	< 0,6	< 0,6	< 0,8	< 0,8
Sn	$\mu\text{g/g}$	< 1,0	< 0,7	1,0	< 0,9	< 0,7	< 0,7	< 0,7	6,5	< 0,9
Sb	$\mu\text{g/g}$	< 1,0	< 0,8	0,4	< 1,0	< 0,7	1,7	< 0,8	< 0,9	0,6
Te	$\mu\text{g/g}$	< 1,4	< 1,2	< 1,4	< 1,3	< 1,0	< 1,0	3,2	< 1,3	1,7
I	$\mu\text{g/g}$	4,3	2,6	< 2,4	2,6	2,0	4,7	< 1,9	< 2,4	< 2,5
Cs	$\mu\text{g/g}$	425,4	113,6	372,2	283,4	54,5	10,8	57,1	625,1	52,3
Ba	$\mu\text{g/g}$	47,3	22,2	53,5	33,4	11,9	12,6	15,5	110,7	9,4
La	$\mu\text{g/g}$	< 7,7	< 7,3	10,4	9,1	9,9	20,9	12,2	9,6	20,0
Ce	$\mu\text{g/g}$	19,3	10,4	27,5	< 10	18,8	24,3	< 9,3	13,2	17,9
Hf	$\mu\text{g/g}$	< 5,3	2,6	< 6,0	< 5,5	< 2,1	< 1,3	2,3	8,1	< 2,1
Ta	$\mu\text{g/g}$	< 5,0	< 2,9	< 6,2	< 4,9	< 2,1	< 1,3	< 2,0	4,3	< 1,9
W	$\mu\text{g/g}$	< 5,1	< 3,1	< 6,1	< 5,5	< 2,3	< 1,5	< 2,2	4,2	< 2,2
Au	$\mu\text{g/g}$	8,0	2,4	7,0	3,6	< 1,5	< 0,7	< 1,5	< 3,1	< 1,1
Hg	$\mu\text{g/g}$	< 4,5	< 1,5	< 3,4	< 2,7	< 1,1	< 0,4	< 1,0	< 1,9	< 0,7
Tl	$\mu\text{g/g}$	3,4	1,0	4,5	2,4	< 0,6	< 0,3	< 0,6	3,2	< 0,6
Pb	$\mu\text{g/g}$	13,3	6,1	18,6	9,6	2,7	< 0,5	3,4	58,9	2,9
Bi	$\mu\text{g/g}$	< 1,9	< 0,9	< 2,0	< 1,7	< 0,6	< 0,3	< 0,6	< 1,8	< 0,6
Th	$\mu\text{g/g}$	< 2,5	< 1,3	< 3,4	< 2,4	< 0,9	< 0,4	< 0,9	2,1	< 0,9

2.2. Bulgular

XRF analiz sonuçları aşağıda verilmiştir (Çizelge 2-3). Ankara üniversitesi XRF sonuçları incelendiğinde KK1, KK3 ve KK4'ün Mg ve Ca içeriklerinin yüksek olduğu görülmektedir. KK2, KK5, KK6, KK7 ve KK9 numunelerinin ise Na içeriği yüksektir. KK8 numunesinin Al, Si ve K içeriklerinin yüksek olduğu görülmektedir (Çizelge 3).

Emet Eti bor XRF cihazı ile alınan analiz sonuçları incelendiğinde KK1, KK3 ve KK4'ün Ca ve Mg içeriğinin yüksek olduğu görülmektedir. KK2 ve KK9'un XRF sonuçlarında Na ve B₂O₃ içeriğinin yüksek olduğu görülmektedir. KK5, KK6 ve KK7 incelendiğinde bu maddelerin Na ve B₂O₃ içeriklerinin yüksek olduğu görülmektedir. KK8'in XRF sonuçları incelendiğinde bu maddenin K, Si ve Al içeriğinin yüksek olduğu gözlenebilmektedir (Çizelge 2). KK8 numunesinde göze çarpan diğer sonuç ise rubidyum ve sezyum elementlerinin yüksek oluşudur. KK8 kodlu numunede Emet Eti Bor işletmelerinde yapılan analiz sonucu 1148 µg/g, Ankara Üniversitesinde yapılan analiz sonucu 1690 µg/g rubidyum tespit edilmiştir (Çizelge 4). Bu analiz sonuçlarına göre KK8 numunesinde 1000 µg/g'in üzerinde Rb olup, bu değer Rb gibi değerli bir metalin ayrıştırılması için oldukça yüksek bir derişim değeridir ve bu çalışmanın önem derecesini göstermektedir.

Çizelge 4. XRF cihazı ile yapılan analiz sonuçlarının rubidyum ve sezyum elementi için karşılaştırılması.

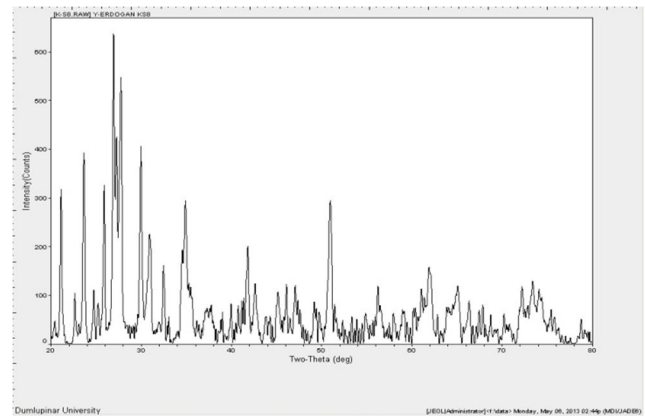
Kod	Emet Eti Bor XRF cihazı		Ankara üniversitesi XRF cihazı	
	Rb (µg/g)	Cs (µg/g)	Rb (µg/g)	Cs (µg/g)
KK1	195	943	88,8	425,4
KK2	99,6	-	36,1	113,6
KK3	285,6	1370	134,2	372,2
KK4	191	842	77,8	283,4
KK5	37,474	-	13,9	54,5
KK6	68,55	-	0,2	10,8
KK7	55,75	-	16,3	57,1
KK8	1690	790	1148	625,1
KK9	18,28	-	14	52,3

XRD analiz sonuçları XRF analiz sonuçlarıyla uyumlu olup XRF analiz sonuçları da birbirleriyle uyumludur. Buda analiz sonuçlarının doğruluğunu göstermektedir.

Bu çalışmada yaptığımız XRD analiz sonuçlarına göre Kırka Boraks İşletmesinden temin edilen numunelerin dolomit, potasyum feldspat, boraks ve tinkalkonit yapısında olduğu görülmüştür (Çizelge 5, şekil 1).

Çizelge 5. XRD analiz sonuçlarına göre numunelerin sınıflandırılması

Numune kodu	Numune kimyasal formülü	Numune adı
KK1, KK3 ve KK4	CaMg(CO ₃)	Dolomit
KK2 ve KK9	Na ₂ B ₄ O ₇ ·5H ₂ O	Tinkalkonit
KK5, KK6 ve KK7	Na ₂ B ₄ O ₅ (OH) ₄ ·8H ₂ O	Boraks
KK8	KAlSi ₃ O ₈	Potasyum feldspat



Şekil 1. KK8 numunesine ait XRD deseni

Yüksek rubidyum içeriğinden dolayı KK8 numunesiyle deneyler yapılmıştır. Bunun için ilk aşama rubidyum kaynağını çözmektir. Rubidyumun çözeltiye geçirilmesinde önce suyla işe başlanmıştır. Daha sonra seyreltik asit çözeltileri (0,1M HCl, 0,5M HCl, 1M HCl, 0,1M HNO₃, 0,5M HNO₃ ve 1M HNO₃) denenmiştir. Fakat bu yöntemlerle Rb için yeterince çözünme sağlanmamıştır. Bundan dolayı literatür verilerinden yararlanılmıştır. Smith, Rb kaynağını CaCO₃ ve NH₄Cl karışımıyla birlikte ısıtarak ayrıştırmıştır. CO₂ ve NH₃ ortamı terk ederken karışım kireçtaşı ve CaCl₂'e indirgenir. Isıtmaya devam edildiğinde CaCl₂ kütlesi sinterlenirken çoğu metal düşük çözünürlüklü oksitine dönüşür (Leddicotte 1962). Smith'in metodu referans alınarak eritiş için en uygun şartların belirlenmesine çalışılmıştır. Eritiş yönteminin dezavantajları olmasına rağmen bu yöntemle yüksek miktarlarda alkali klorürlerin seçici olarak çözeltiye geçmesi ise bir avantajdır.

Eritiş yönteminde çalışılan parametreler sıcaklık, derişim ve farklı kimyasal maddelerdir.

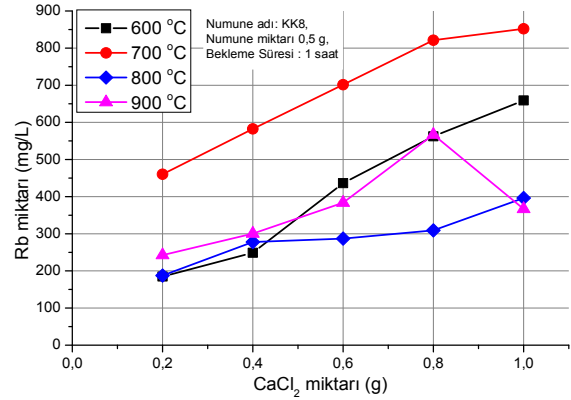
Fırın belirtilen sıcaklığa ayarlandıktan sonra 0,2 g, 0,4 g 0,6 g, 0,8 g ve 1 g CaCl₂ tartımı yapılmış ve tartılan bu maddeler 1 g CaCO₃ ve 0,5 g KK8 numunesi ile homojen bir karışım elde edilinceye kadar karıştırılmıştır. Porselen krozeeye alınan bu karışımlar belirtilen sıcaklıklarda 1 saat bekletildikten sonra fırından çıkartılıp soğumaya bırakılmıştır. Sonrasında distile su ilave edilip ısıtılmış 50 mL saf suyla muamele edilerek süzgeç kâğıdından süzölmüştür. Elde edilen karışım 100 mL'ye seyreltilmiş ICP-OES ile analiz edilerek içindeki Rb miktarları hesaplanmıştır.

Çizelge 6. Farklı sıcaklıklarda CaCO₃ ve CaCl₂ ile elde edilen deney sonuçlarından çözeltiliye geçen rubidyum miktarları

	CaCO ₃ miktarı (g)	CaCl ₂ miktarı (g)	Sıcaklık (°C)	Rb miktarı (mg/L)
Numune adı: KK8, Numune miktarı 0,5 g, Bekleme Süresi : 1 saat	1	0,2	600	184,8 ± 3,5
	1	0,4		248,8 ± 4,7
	1	0,6		436,4 ± 8,5
	1	0,8		562,4 ± 21,3
	1	1		659,0 ± 5,3
	1	0,2	700	460,4 ± 10,5
	1	0,4		582,4 ± 29,8
	1	0,6		701,4 ± 8,3
	1	0,8		821,2 ± 10,1
	1	1		852,2 ± 6,9
	1	0,2	800	187,6 ± 8,4
	1	0,4		277,8 ± 2,6
	1	0,6		287,0 ± 3,7
	1	0,8		309,2 ± 3,9
	1	1		396,2 ± 6,7
	1	0,2	900	242,4 ± 3,7
	1	0,4		300,4 ± 4,9
	1	0,6		383,6 ± 2,0
	1	0,8		566,8 ± 2,6
	1	1		366,8 ± 3,7

Deney sonuçlarından uygun parametreler belirlenmiştir. Ayrıca deneyler en az 3 tekrarla yapılmış deney sonuçlarının ortalaması verilmiştir. 900 °C, 800 °C, 700 °C, 600 °C çalışılan sıcaklıklar olup en uygun sıcaklık 700 °C olarak belirlenmiştir. Deney sonuçları çizelge 6'da verilmiştir.

Çizelge 6'daki veriler şekil 1 de verildiği şekilde grafiğe geçirilerek CaCO₃ ve CaCl₂ miktarlarının ve sıcaklığın çözeltiliye geçen rubidyum miktarına etkisi gözlenmiştir.



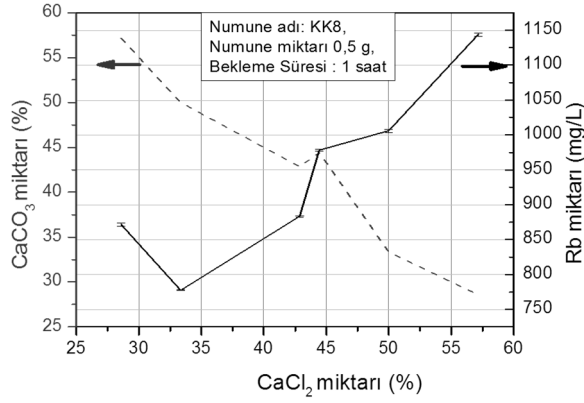
Şekil 2. Farklı sıcaklıklarda sabit CaCO₃(1 g) ve değişken CaCl₂ miktarlarında çözeltiliye geçen rubidyum miktarları

Şekil 1'de göröldüğü gibi en yüksek verim 700 °C'de gözlenmektedir. En iyi sonuçlar 700 °C'de alındığı için CaCO₃ miktarının etkisini görmek için deneyler 700 °C'de Çizelge 7.'de verilen miktarlarda yapılmıştır.

Çizelge 7. 700 °C'de CaCO₃ ve CaCl₂ ile elde edilen deney sonuçlarından çözeltiliye geçen rubidyum miktarları.

	CaCO ₃ miktarı (g)	CaCl ₂ miktarı (g)	Rb miktarı (mg/L)
Numune adı: KK8,	1,5	1,5	883,5 ± 0,8
	1,5	1	777,5 ± 0,5
Numune miktarı 0,5 g,	1	1,5	1006,0 ± 2,0
	1	2	1144,0 ± 2,1
Bekleme Süresi : 1 saat	2	2	978,2 ± 0,9
	2	1	871,7 ± 2,2

Çizelge 6 ve Çizelge 7'den göröldüğü gibi yüksek miktarlarda Rb çözeltiliye geçirilmiştir. 1144,0 ± 2,1 mg/L rubidyum 700 °C'de 1 g CaCO₃ ve 2 g CaCl₂ kullanılarak yapılan deney sonucunda çözeltiliye geçmiştir. Çizelge 7'deki deney sonuçları CaCl₂ ve CaCO₃ yüzdesiyle çözeltiliye geçen rubidyum miktarını daha iyi gözlemlenmek üzere grafiğe geçirilerek verilmiştir(Şekil 3).



Şekil 3. 700 °C de CaCO₃ ve CaCl₂ yüzdesinin çözeltiye geçen rubidyum miktarına etkisi

Şekil 3'den görüldüğü gibi CaCl₂ yüzdesiyle çözeltiye geçen rubidyum miktarı doğru orantılı CaCO₃ yüzdesiyle de ters orantılı şekilde değişmektedir. Bu deneylerde CaCO₃ alkali metallerin oksidi olarak çöktürülmesinde rol oynar. Oksijen kaynağıdır. CaCl₂ alkali metallerin klorürleri olarak suyla birlikte ekstrakte olmasında görev yapar. Yani klorür kaynağıdır. Yani klorür miktarı arttıkça daha fazla rubidyum klorür suyla birlikte ekstrakte olacaktır. Referans aldığımız kaynakta deney parametreleriyle ilgili hiçbir veri olmadığı halde bu çalışmada bu deney parametrelerine ulaşılmıştır. Çalışmanın amacı rubidyum kaynağını yüksek verimle çözmek olup bu amaca ulaşılmıştır.

4.Sonuçlar

Rubidyum ticari değeri yüksek ve önemli kullanım alanları olan bir elementtir. Literatürde rubidyumun potasyum minerallerinin içinde belirli ölçülerde bulunduğu belirtilmektedir. XRF sonuçlarından KK8 numunesinde Rb miktarının 1000 µg/g üzerinde olduğu görülmektedir. KK8 numunesinin XRD analiz sonuçlarına göre yapısı potasyum feldspat yapısındadır. Bu bilgiler analiz sonuçlarımızı doğrular niteliktedir. Buradan hareketle Türkiye de potasyum minerallerinin yapısındaki rubidyum miktarları araştırılabilir. Çünkü bu mineraller aynı zamanda rubidyum kaynağı olarak da kullanılabilir.

Rubidyumu çözeltiye alma aşamasında en uygun koşullar belirlenmiştir. 900 °C de CaCO₃ ve CaCl₂ ile elde edilen sonuçlardan en uygun koşul 1 g CaCO₃,

0,8 g CaCl₂, 0,5 g KK8 numunesi ile yapılan deney olup deney sonucunda 566,8 ± 2,6 mg/L Rb bulunmuştur. 800 °C'de CaCO₃ ve CaCl₂ ile elde edilen sonuçlardan en uygun koşul 1 g CaCO₃, 0,8 g CaCl₂, 0,5 g KK8 numunesi ile yapılan deney olup deney sonucunda 396,2 ± 6,7 mg/L Rb bulunmuştur. 700 °C'de CaCO₃ ve CaCl₂ ile elde edilen sonuçlardan en uygun koşul 1 g CaCO₃, 2 g CaCl₂, 0,5 g KK8 numunesi ile yapılan deney olup deney sonucunda 1144 ± 2,1 mg/L Rb bulunmuştur. 600 °C'de CaCO₃ ve CaCl₂ ile elde edilen sonuçlardan en uygun koşul 1 g CaCO₃, 1 g CaCl₂, 0,5 g KK8 numunesi ile yapılan deney olup deney sonucunda 659 ± 5,3 mg/L Rb bulunmuştur. Ayrıca tüm deney sonuçlarından en uygun koşul ise 700 °C'de yapılan deney olarak bulunmuştur.

Rubidyum kaynağı çözüldükten sonra rubidyum istenilen yöntemle ayırt edilebilecektir. Bu yöntem çöktürme yöntemi, absorpsiyon ya da ekstraksiyon yöntemi olabilir. Çözme işlemi bu çalışmada oldukça yüksek bir verimle gerçekleştirilmiştir.

Rubidyumu çözeltiye geçirme aşamasında minimum 1000 mg/L Rb hedef olarak belirlenmiştir. Bu yönüyle çalışma oldukça yüksek bir verimle başarıyla sonuçlandırılmıştır.

Kaynaklar

- Anan'ev, V., Miklin, M., Nelyubina, N., and Poroshina, M., 2004. Optical spectra of UV-irradiated rubidium and caesium nitrate crystals. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 162(1), pp.67–72.
- Angulo, M. A., 2012. Rubidium. In *U.S. Geological Survey Mineral Commodity Summaries 2012*. U.S. Department of the Interior, pp. 132–133.
- Bentli, T., Özdemir, O., Çelik, M. S., and Ediz, N., 2002. Bor Atıkları ve Değerlendirilme Stratejileri. In *The First International Boron Symposium*. Kütahya, pp. 250–258.
- Boncukcuoğlu, R., Kocakerim, M. M., Tosunoğlu, V., and Yılmaz, M. T., 2002. Utilization of trommel sieve waste as an additive in Portland cement production. *Cement and Concrete Research*, 32(1), pp.35–39. Available at: [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00625-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00625-1) [Accessed March 6, 2012].
- Butterman, W. C., and Reese, R. G., 2003. Mineral Commodity Profiles Rubidium. *U.S. Geological Survey Open-File Report 03-045*, pp.1–11. Available at:

- <http://pubs.usgs.gov/of/2003/of03-045/of03-045.pdf>.
- Cui, R.-F., Hu, M.-C., Jin, L.-H., Li, S.-N., Jiang, Y.-C., and Xia, S.-P., 2007. Activity coefficients of rubidium chloride and cesium chloride in methanol–water mixtures and a comparative study of Pitzer and Pitzer–Simonson–Clegg models (298.15K). *Fluid Phase Equilibria*, 251(2), pp.137–144. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2006.11.016> [Accessed March 6, 2012].
- Hızal, M., 1997. Potasyum Feldspatların Dünü, Bugünü ve Yarını. In 2. *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*. İzmir, Türkiye, pp. 31–39.
- <http://periodictable.com>, 2012. Rubidium. Available at: <http://periodictable.com/Elements/037/index.html>.
- II. Endüstriyel hammaddeler alt komisyonu, 2001. (Refrakter Killer ve Şiferton-Manyezit-Dolomit-Olivin-Zirkon-Disten, Sillimanit, Andaluzit) Çalışma Grubu Raporu. *Sekizinci beş yıllık Kalkınma Planı-Madencilik özel ihtisas komisyonu raporu*.
- Kennedy, J. J., 1938. The alkali metal cesium and some of its salts. *Chemical Reviews*, 23(1), pp.157–163.
- Kurama, S., Kara, A., and Kurama, H., 2007. Investigation of borax waste behaviour in tile production. *Journal of the European Ceramic Society*, 27(2-3), pp.1715–1720. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.05.014> [Accessed March 6, 2012].
- Leddicotte, G. W., 1962. *The radiochemistry of rubidium (Nuclear science series / National Academy of Sciences, National Research Council)*, Available at: <http://library.lanl.gov/cgi-bin/getfile?rc000003.pdf> [Accessed March 6, 2012].
- Lyday, P. A., 2000. Boron. Available at: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/boron/120400.pdf>.
- Norton, J. J., 1973. Lithium, cesium, and rubidium-The rare alkali metals. *United States mineral resources: U.S. Geological Survey Professional Paper*, 820, pp.365–378.
- Reese, R.G., J., 1999. Rubidium, in Metal prices in the United States through 1998. *U.S. Geological Survey*, pp.129–130.
- Sağlam, G., and Emrulloğlu, Ö. F., 2004. Kırka Bor Atığının Porselen Döküm Maddede Kullanılabilirliğinin Araştırılması. In Eskişehir: II.Uluslararası Bor Sempozyumu, Eskişehir, Türkiye, pp. 393–404.
- Uslu, T., and Arol, A. I., 2004. Use of boron waste as an additive in red bricks. *Waste Manag*, 24(2), pp.217–220. Available at: <http://www.hubmed.org/display.cgi?uids=14761761>
- Vecchio, F., Venkatraman, V., Shea, H., Maeder, T., and Ryser, P., 2010. Dispensing and hermetic sealing Rb in a miniature reference cell for integrated atomic clocks. *Procedia Engineering*, 5(1), pp.367–370. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1877705810006715>.
- Wagner, F. S., 2011. Rubidium and rubidium compounds. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, pp.1–11.
- Yedinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik özel ihtisas komisyonu endüstriyel hammaddeler alt komisyonu, 1995. Bor Mineralleri, Trona, Sodyum sülfat, stronsiyum mineralleri, tuz. *Kımya sanayii hammaddeleri çalışma grubu raporu*, DPT, 2414.