

**T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**BALIKESİR-BİGADIÇ BOR ATIKLARININ
FLOTASYON YÖNTEMİYLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ
ÇALIŞMALARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Orhan YILMAZ

**DANIŞMAN
Yrd. Doç Dr. İmdat KADAN**

Balıkesir, Ekim-2006

T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**BALIKESİR - BİGADIÇ BOR ATIKLARININ
FLOTASYON YÖNTEMİYLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ
ÇALIŞMALARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Orhan YILMAZ

DANIŞMAN

Yrd. Doç Dr. İmdat KADAN

Sınav Tarihi : 26.10.2006

Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Halil GÜLER (BAÜ)

Yrd. Doç. Dr. Abdülkerim PEKİN (BAÜ)

Yrd. Doç. Dr. İmdat KADAN (BAÜ)

H. Güler
A. K. Pekin
İ. İmdat Kadan

Balıkesir, Ekim-2006

ÖZET

Balıkesir-Bigadiç Bor Atıklarının Flotasyon Yöntemiyle Zenginleştirilmesi Çalışmaları

Orhan YILMAZ

**Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,
Kimya Anabilim Dalı**

(Yüksek Lisans Tezi / Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. İmdat KADAN

Balıkesir, 2006

Bu çalışmada, Eti-Bor A.Ş. Bigadiç işletmesi proses atıklarına köpük flotasyon yöntemi uygulanmış ve kısmi bir geri kazanma sağlanmıştır. Birinci aşamada, öğütülen ve elenen atık örneklerine çeşitli bastırıcı ve toplayıcı reaktifler eşliğinde geleneksel flotasyon testleri uygulanmış ve bir başarı elde edilememiştir. Ancak oleik asit toplayıcısının uygun bir toplayıcı olduğu saptanmıştır.

İkinci aşamada atık örneklerine doğrudan ve aktifleştirici eşliğinde mikrodalgalar gönderilmiş ve optimize edilmiş flotasyon koşulları altında flotasyon testleri uygulanmıştır. Sonuç olarak % 17 verimle % 17 B₂O₃ konsantre ürün elde edilmiştir.

Anahtar Sözcükler: Bigadiç ,bor, kolemanit, üleksit, köpük flotasyonu, atık, oleik asit, mikrodalga, aktifleştirici, üre.

ABSTRACT

Enrichment Studies of Boron Process Wastes from Balıkesir- Bigadiç Plant by Flotation Method

Orhan YILMAZ

Balıkesir University, Institute of Science, Department of Chemistry

(M.S.Thesis / Supervisor: Asist. Prof. Dr. İmdat KADAN

Balıkesir, 2006

In this study, froth flotation technique was applied to wastes of Eti-Bor A.Ş. boron processing plant at Bigadiç in Turkey and a recovery of tailings was partially achieved. At first step, traditional flotation tests were carried out on grounded and sieved tailing samples in associated with various depressant and collector agents. In this step, no recovery has achieved, but it was established that oleic acid collector is suitable for oxide minerals.

At second step, tailing samples were irradiated by microwaves both directly or together with urea activator and flotation tests were applied under optimized conditions. In result, a concentrate was obtained with a yield of 17 % and 17% B₂O₃ grade.

Key Words : Bigadiç ,boron, colemanite, ulexite, froth flotation, waste, tailing, oleic acid, microwave, activator, urea.

İÇİNDEKİLER

| | Sayfa |
|--|-------|
| ÖZET, ANAHTAR SÖZCÜKLER | ii |
| ABSTRACT, KEYWORDS | iii |
| İÇİNDEKİLER | iv |
| SEMBOL LİSTESİ | vii |
| ŞEKİL LİSTESİ | viii |
| ÇİZELGE LİSTESİ | x |
| ÖNSÖZ | xii |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 2. KURAMSAL BİLGİLER | 3 |
| 2.1 Mineraller | 3 |
| 2.1.1 Metalik Madenler | 5 |
| 2.1.2 Metalik Olmayan Madenler (Endüstriyel Hammaddeler) | 5 |
| 2.2 Bor Madenleri ve Mineralleri | 6 |
| 2.2.1 Kısa Bor Tarihçesi | 6 |
| 2.2.2 Borun Kimyasal Tanımı ve Oluşumu | 6 |
| 2.2.3 Bor Mineralleri ve Bileşimleri | 7 |
| 2.2.4 Bor Mineral ve Türevlerinin Kullanım Alanları | 10 |
| 2.2.4.1 Cam Endüstrisinde | 10 |
| 2.2.4.2 Emaye ve Seramik Sırı Yapımında | 10 |
| 2.2.4.3 Temizleme ve Beyazlatma Endüstrisinde | 10 |
| 2.2.4.4 Yanmayı Önleyici Madde Üretiminde | 11 |
| 2.2.4.5 Tarımda | 11 |
| 2.2.4.6 Metalurjide | 11 |
| 2.2.4.7 Nükleer Uygulamalarda | 11 |
| 2.2.4.8 Otomotiv Endüstrisinde | 12 |

| | |
|--|-----------|
| 2.3 Dünyada ve Türkiye’de Bor | 13 |
| 2.4 Bor Cevherlerini Zenginleştirme Yöntemleri | 14 |
| 2.4.1 Boyut Temelinde Zenginleştirme | 15 |
| 2.4.2 Gravite (Özgül Ağırlık Farkı) İle Zenginleştirme | 15 |
| 2.4.3 Manyetik Zenginleştirme | 16 |
| 2.4.4 Elle Ayıklama (Triyaj) İle Zenginleştirme | 16 |
| 2.4.5 Isıl İşlemler (Dekrepitasyon) Yöntemiyle Zenginleştirme | 16 |
| 2.4.6 Flotasyon Yöntemi İle Zenginleştirme | 17 |
| 2.4.7 Köpük Flotasyonu | 18 |
| 2.4.7.1 Kırma, Öğütme ve Eleme İşlemleri | 20 |
| 2.4.7.2 Flotasyon Cihazları | 20 |
| 2.4.7.3 Flotasyon Reaktifleri | 21 |
| 2.4.7.3.1 Toplayıcılar (Kollektörler) | 22 |
| 2.4.7.3.2 Köpürtücüler | 25 |
| 2.4.7.3.3 Düzenleyiciler | 26 |
| 2.4.7.4 Köpük Flotasyonunun Kuramsal Açıklaması | 27 |
| 2.4.7.4.1 Üç Fazlı Sistemler ve Temas Açısı | 28 |
| 2.4.7.4.1.1 Temas Açısının Ölçülmesi | 29 |
| 2.4.7.4.1.1.1 Durgun Damla Tekniği | 29 |
| 2.4.7.4.1.1.2 Tutuklu Kabarcık Tekniği | 31 |
| 2.4.7.4.2 Yüzey Yükü ve Sıfır Yük Noktası | 31 |
| 2.4.7.4.2.1 Yüzey Yükünün Ölçülmesi | 37 |
| 2.4.7.4.3 Elektriksel Çift Tabaka ve Zeta Potansiyeli | 39 |
| 2.4.7.4.3.1 Zeta Potansiyelin Ölçülmesi | 42 |
| 2.5 Mikrodalgalar ve Mineral İşleme Proseslerinde Kullanılması | 44 |
| 2.5.1 Mineraller ve Anorganik Materyallerin Mikrodalga Isıtılması | 46 |
| 2.6 Literatür | 48 |
| 3. MATERYAL, ARAÇ-GEREÇ VE YÖNTEM | 52 |
| 3.1 Kimyasallar | 52 |
| 3.2 Araç-Gereç ve Cihazlar | 52 |
| 3.3 Yöntem | 53 |
| 3.3.1 Asit Ekstraksiyonlu Volumetrik Titrasyon Yöntemiyle Borik Asit Tayini | 54 |

| | |
|---|-----------|
| 3.3.2 Elek Analizin Uygulanması | 56 |
| 3.3.3 Flotasyon Deneylerinin Uygulanması | 57 |
| 3.3.4 IR ve XRD Karakterizasyonları | 59 |
| 3.3.5 Mikrodalga Yardımlı Flotasyon Deneyleri | 60 |
| 4. BULGULAR | 61 |
| 4.1 Orjinal Atık Örneğinin Kimyasal Analizi | 61 |
| 4.2 Kaba ve İnce Öğütülmüş Atık Örneğinin Kimyasal Analizi | 61 |
| 4.3 Elek Analizi Sonuçları | 62 |
| 4.4 Kaba ve İnce Öğütülmüş Örnek Fraksiyonlarının Bor Oksit İçerikleri | 63 |
| 4.5 Köpük Flotasyon Deneyleri | 63 |
| 4.5.1 Parçacık Boyutunun Etkisi | 63 |
| 4.5.2 Pulp Yoğunluğunun Etkisi | 64 |
| 4.5.3 Karıştırma Hızının Etkisi | 65 |
| 4.5.4 Kondisyonlama Süresinin Etkisi | 66 |
| 4.5.5 Flotasyon Süresinin Etkisi | 67 |
| 4.5.6 Pulp pH'sının Etkisi | 68 |
| 4.5.7 Bastırıcı Tür ve Konsantrasyonunun Etkisi | 69 |
| 4.5.7.1 Sodyum Meta Silikatın Etkisi | 69 |
| 4.5.7.2 Sodyum Silikatın Etkisi | 70 |
| 4.5.7.3 Dekstrinin Etkisi | 71 |
| 4.5.8 Toplayıcı Tür ve Konsantrasyonunun Etkisi | 72 |
| 4.5.8.1 Oleik Asidin Etkisi | 73 |
| 4.5.8.2 SDS, DAH, α -Benzoin Oksim, Salisilaldoksim, Potasyum Etil Ksantat Toplayıcılarının Etkisi | 76 |
| 4.5.9 Mikrodalga Yardımlı Flotasyon Deneyleri | 77 |
| 5. SONUÇ VE TARTIŞMA | 81 |
| 6. KAYNAKÇA | 83 |

SEMBOL LİSTESİ

| <u>Simge</u> | <u>Adı</u> |
|--------------|--|
| a_{KS} | Katı-Sıvı Ara Yüzey Gerilimi |
| a_{SG} | Sıvı-Gaz Ara Yüzey Gerilimi |
| θ | Temas Açısı |
| σ_0 | Katı Yüzeyin Net Yükü |
| F | Faraday Sabiti |
| A | Katı Parçacığın Birim Hacimdeki Yüzey Alanı |
| ψ_0 | Katı Yüzey Potansiyeli |
| ξ | Katı Yüzeyinin Ölçülebilen Potansiyeli (zeta potansiyeli) |
| a | Stern Düzlemi |
| b | Katı Yüzeyi |
| d | Elektriksel Çift Tabaka Kalınlığı |
| σ | Stern Düzlemindeki Elektrik Yükü |
| σ_d | Difüze Tabakanın Elektrik Yükü |
| ψ_d | Elektrokinetik Potansiyel |
| Γ_+ | H^+ iyonunun yüzey fazlalığı |
| Γ_- | OH^- iyonunun yüzey fazlalığı |
| D | Suyun Dielektrik Sabiti |
| n | Mol Sayısı |
| Ma | Molekül Ağırlığı |
| m | Kütle |
| cm^{-1} | Dalga Sayısı |

ŞEKİL LİSTESİ

| Şekil Numarası | Adı | Sayfa |
|----------------|---|-------|
| Şekil 2.1 | Türkiye ve ABD'nin yıllara göre bor mineralleri üretimi | 14 |
| Şekil 2.2 | Alttan-havalandırılmalı köpük flotasyon cihazının şematik çalışması | 21 |
| Şekil 2.3 | Katı tanecik yüzeylerinde toplayıcı yönelmesi | 22 |
| Şekil 2.4 | Katı yüzeyindeki bir su damlası için çeşitli ıslanabilirlik derecelerini gösteren bağıl denge halleri | 28 |
| Şekil 2.5 | Temas açısının ölçülmesinde durgun damlaların kullanılması | 30 |
| Şekil 2.6 | (a) Galenin su içinde ölçülen temas açısı (b) Galenin ksantat çözeltisi içinde ölçülen temas açısı (c) Galenin parafin içinde ölçülen temas açısı | 31 |
| Şekil 2.7 | Katı oksit yüzeylerinde suyun kimyasal sorpsiyonu | 33 |
| Şekil 2.8 | Bir oksit yüzeyine suyun adsorpsiyonu | 34 |
| Şekil 2.9 | Oksit-sulu çözelti arayüzeyi | 36 |
| Şekil 2.10 | Yüzey yükünün potansiyometrik titrasyonla saptanması | 38 |
| Şekil 2.11 | Çift tabakayı temsili göstermenin iki yolu | 40 |
| Şekil 2.12 | (a) Mikrodalga ısıtma sistemi (b) Kesikli-tip donanım (c) Sürekli tip donanım | 46 |
| Şekil 3.1 | Bigadiç bor yıkama tesisinin girişinden, atık örneğinden ve atık havuzunun değişik yerlerinden görünüm | 53 |

| | | |
|-----------|---|----|
| Şekil 3.2 | Elek analizi için kullanılan ASTM ve Tyler standardlı elekler | 56 |
| Şekil 3.3 | D-12 model laboratuvar tipi Denver flotasyon cihazı | 57 |
| Şekil 3.4 | Flotasyon makinesinde yüzdürülen konsantre materyal görünümleri | 59 |
| Şekil 4.1 | Flotasyondan önce tüvenan kolemanit'in IR Spektrumu | 74 |
| Şekil 4.2 | Flotasyondan sonra tüvenan kolemanit'in IR spektrumu | 75 |
| Şekil 4.3 | Tüvenan kolemanit konsantresinin XRD toz deseni | 75 |

ÇİZELGE LİSTESİ

| Çizelge Numarası | Adı | Sayfa |
|-------------------------|--|--------------|
| Çizelge 2.1 | Ticari önemi olan bor mineralleri | 8 |
| Çizelge 2.2 | Rafine bor bileşikleri | 8 |
| Çizelge 2.3 | Bazı bor minerallerin mineralojik özellikleri | 9 |
| Çizelge 2.4 | Bazı bor türevleri ve kullanım alanları | 12 |
| Çizelge 2.5 | Dünya bor rezervleri ve rezerv ömrü | 13 |
| Çizelge 2.6 | Çeşitli katılar ve toplayıcılara ilişkin temas açısı değerleri | 24 |
| Çizelge 2.7 | Köpürtücü örnekleri | 25 |
| Çizelge 2.8 | Bazı oksit ve sülfür bileşiklerinin mikrodalgayla ısıtılması | 47 |
| Çizelge 4.1 | Orjinal atık örneğin kimyasal analizi | 61 |
| Çizelge 4.2 | Öğütülmüş örneklerin kimyasal analizi | 61 |
| Çizelge 4.3 | Kaba öğütülmüş kuru örneğin elek analizi sonuçları | 62 |
| Çizelge 4.4 | İnce öğütülmüş kuru örneğin elek analizi sonuçları | 62 |
| Çizelge 4.5 | Kaba ve ince öğütülmüş örnek fraksiyonlarının B ₂ O ₃ içerikleri | 63 |
| Çizelge 4.6 | Farklı parçacık boyutlarındaki atık örneklerinin flotasyon sonuçları | 64 |
| Çizelge 4.7 | Çeşitli pulp yoğunluklarında flotasyon sonuçları | 65 |
| Çizelge 4.8 | Farklı karıştırma hızlarında flotasyon sonuçları | 66 |
| Çizelge 4.9 | Farklı kondisyonlama sürelerinde flotasyon sonuçları | 67 |
| Çizelge 4.10 | Farklı flotasyon sürelerinde test sonuçları | 67 |
| Çizelge 4.11 | Farklı pH'larda atık flotasyon sonuçları | 68 |
| Çizelge 4.12 | Farklı sodyum meta silikat konsantrasyonlarında flotasyon sonuçları | 70 |

| | | |
|--------------|---|----|
| Çizelge 4.13 | Farklı sodyum silikat konsantrasyonlarında flotasyon sonuçları | 71 |
| Çizelge 4.14 | Farklı dekstrin konsantrasyonlarda flotasyon sonuçları | 71 |
| Çizelge 4.15 | Farklı oleik asit miktarlarında flotasyon test sonuçları | 73 |
| Çizelge 4.16 | Yüzen materyalin kimyasal analizi | 73 |
| Çizelge 4.17 | Tüvenan kolemanit örneğinin flotasyonu | 74 |
| Çizelge 4.18 | Farklı pH'larda oleik asitin flotasyon test sonuçları | 76 |
| Çizelge 4.19 | Farklı toplayıcıların değişik pH'larda flotasyon test sonuçları | 76 |
| Çizelge 4.20 | Doğrudan mikrodalga ısıtmalı atık örneklerinin flotasyon test sonuçları | 77 |
| Çizelge 4.21 | Aktifleştirici yardımcı mikrodalga flotasyon test sonuçları | 78 |
| Çizelge 4.22 | Doğal kolemanit örneklerinin mikrodalga flotasyon test sonuçları | 79 |
| Çizelge 4.23 | Yüksek pulp yoğunluğunda flotasyon test sonuçları | 79 |
| Çizelge 4.24 | Yüksek pulp yoğunluğunda mikrodalga flotasyon test sonuçları | 80 |

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezi olarak hazırladığım bu çalışma, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim Dalı Öğretim Üyelerinden Yrd. Doç. Dr. İmdat KADAN yönetiminde Fen–Edebiyat Fakültesi Anorganik Kimya ve Maden bölümü laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

Yüksek lisans öğrenimim boyunca ilgi ve desteği ile her zaman yanımda olan, çalışmamın her aşamasında engin düşünce ve fikirleriyle yol gösteren çok değerli hocam ve danışmanım Yrd. Doç. Dr. İmdat KADAN'a en derin saygılarımı sunarım.

Tez çalışmamın her aşamasında fikirleriyle yol gösteren ve manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Halil GÜLER'e gönülden teşekkür ederim.

Atık örneklerin XRF analizlerinin yapılmasında yardımcı olan Balıkesir SET Çimento fabrikasının kalite-kontrol laboratuvarında görevli Kimya Mühendisi Eren DEMİRAL'a teşekkür ederim.

Bu tez çalışması Devlet Planlama Teşkilatı Kurumunca desteklenen DPT 2003-K-120-230 kodlu proje imkanlarıyla gerçekleştiğinden DPT Kurumuna verdiği destekten dolayı teşekkür ederiz.

Tezimin basılmasında yardımlarını esirgemeyen Ferit KARANFİL ve Mehmet UÇKUN'a teşekkür ederim.

Maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen hayatımın her aşamasında yanımda olan aileme gönülden sevgi ve saygılarımı sunarım.

Balıkesir, 2006

Orhan YILMAZ

1. GİRİŞ

Türkiye, dünyanın en yüksek bor madeni rezervlerine sahip ülkesidir. Ürettiği bor mineral ve ürünleri şimdilik kendi iç tüketim talebini aştığı için ülkemiz, işlenmemiş bor mineral ve maden üretiminin %80-85'ini, rafine bor ürünlerinin ise %70-80'ini ihraç etmektedir. Nitelik ve nicelik bakımından bor rezervlerinin yüksek olması nedeniyle Türkiye'deki bor mineral ve konsantrelerin üretim maliyetleri diğer üretici ülkelere göre daha düşüktür. Bundan dolayı, ülkemizde üretilen bor mineralleri dünya pazarlarında tercih önceliği kazanmaktadır. Ancak şimdiki üretim koşullarında büyük üretim kayıp ve kaçakları da bulunmaktadır. Kayıp ve kaçaklar daha şimdiden çevre kirliliğine neden olmaktadır. Dinamik dünya ekonomisinden dolayı rezervlerin azalması koşullarında üretim kayıpları büyük bir kaynak israfına da yol açacaktır [1].

Ülkemizdeki Bandırma, Kırka, Emet, Kestelek ve Bigadiç Eti Bor A.Ş tesislerinde açık ocaklardan ham olarak çıkarılan bor madenleri öncelikle yıkama yöntemi ile atık diye nitelendirilen kil mineralinden bir ölçüde arındırılmaktadır. Büyük ve orta boyutlu mineral parçacıkları ile nispeten iri boyuttaki taneler bu yöntemle verimli sayılabilecek bir şekilde konsantre edilir yani zenginleştirilirken, yüksek oranda kil mineralleri içeren 0.2 mm boyutun altındaki ince taneler atık havuzlarına boşaltılmaktadır. Gerçekte, geri kazanılabilir özellikte yüz binlerce ton bor minerali taşıyan bu cevher atık yığınları hem ekonomik kaynak israfına neden olmakta hem de ciddi boyutlarda çevre kirliliğine yol açmaktadır [2,3,4,5].

Kıt kaynaklara karşılık orantısız ve hızlı nüfus artışı, günümüz koşullarında insanlığın karşılaştığı ve geleceğin dünyasında da karşılaşacağı gerçek yada potansiyel bir sorundur. Genel kabul gören böyle bir temel soruna bağlı olarak; temiz çevre, yeterli endüstriyel hammadde ve enerji ihtiyacı kapımızın eşliğinde durmaktadır. Bu zor ve zorlayıcı etkenlerden dolayı, mevcut dünya rezervleri aşırı bir hızla tüketilmektedir. Öngörülebilir bir gelecekte kesin bir kıtlığın baş

göstermesi ise kaçınılmaz olacaktır. Dolayısıyla bor madeni tesislerinin atık havuzlarında biriken ince taneli cevher yığınlarının tekrar geri kazanılması işlemi bir gereklilik olarak kendisini dayatacaktır. İşte bugün için çevre kirliliğinin engellenmesi, yakın gelecekte de potansiyel ekonomik kayıpların önlenmesi bağlamında, % 8-10 oranında bor oksit [B₂O₃] içeren işletme tesislerindeki ince taneli mineral atıklarını, zenginleştirme yöntemleriyle kazanmak mümkündür. Bu bağlamda, çalışmayı gerçekleştiren araştırmacı ekip, kimya biliminin bugünkü teorik ve pratik gelişme düzeyini dikkate almak suretiyle böylesi bir zenginleştirme çalışmasının zorunlu, haklı ve uygun olduğunu düşünmüştür. Türkiye'nin verili güncel koşullarında, bor madenlerinin enerji ve zenginlik alternatifi olması çerçevesinde gündeme gelen bu çalışma daha da dikkat çekici bir önem kazanmıştır [6,7]. Balıkesir Üniversitesi birimlerinde yürütülen bu tez çalışmasının amaç ve hedefi, Balıkesir-Bigadiç Bor atıklarının flotasyon yöntemiyle zenginleştirilme çalışmalarının araştırılmasıdır. Danışmanı BAÜ Fen-Ed. Fak. Kimya Böl. Öğretim Üyesi Yrd. Doç. Dr. İmdat KADAN ile birlikte uyumlu çalışan BAÜ Fen Bil.Enst. Kimya ABD Yüksek Lisans öğrencisi Orhan Yılmaz, sıkı bir literatür taraması yaptıktan sonra, geçmiş dönemdeki kuramsal-pratik bilgi birikimini de dikkate alarak deneysel çalışmalarını fiilen gerçekleştirmiş ve bu tezi ortaya koymuştur.

2. KURAMSAL BİLGİLER

2.1 Mineraller

Bilim literatüründe mineral terimi sık ve yaygın olarak kullanılmasına karşın farklı tarihsel dönemlerde farklı otoriteler tarafından çeşitli tanımlar verilmiştir ve bu tanımlar arasında az-çok farklılıklar bulunmaktadır. Tarihsel sırayla seçilmiş birkaç örnek tanım şöyledir: “Mineral, normal olarak jeolojik prosesler sonucu oluşan ve kristal yapıya sahip bir element veya kimyasal bileşiktir” [8], “Mineraller; belirli, öngörülebilir bir kimyasal bileşime ve fiziksel özelliklere sahip, doğal yoldan oluşmuş anorganik saf maddelerdir” [9], “Mineral; anorganik yoldan doğal olarak oluşmuş, belirli bir kimyasal bileşim ve düzenli atomik sıralanma gösteren, homojen bir katıdır” [10], “Bu...mineraller, doğrudan doğruya içerdikleri atomların türü ve bunların sıralanış tarzından ileri gelen karakteristik özelliklerle birbirinden ayırt edilebilirler”[11], “Mineral, doğada anorganik proseslerle oluşturulan, çoğu kez belirli bir kimyasal bileşime sahip, eğer uygun koşullar altında oluşursa belirli bir karakteristik atomik yapı gösteren ve dolayısıyla belirli bir karakteristik kristal şekli ve başka fiziksel özellikler sergileyen maddedir” [12], “Doğada anorganik yoldan oluşan, belirli bir molekül yapısına veya kristal sistemine sahip, belirli-yerleşmiş fiziksel özelliklerde, kendi başına var olabilen her kimyasal bileşik bir mineraldir” [13]. Bu çalışma ve tez boyunca yukarıda verilen tanımların tümü geçerli sayılacak ve yakın tarihli internet sitelerinden alınan bilgiler kullanılacaktır. Buna göre mineral deyince aklımıza doğada organik-olmayan bir şekilde oluşmuş, belirli özel bir yapıya ve karakteristik fiziksel özelliklere sahip bir materyal gelir. Mineral denilen bir kimyasal sistem, başka mineraller veya kayalar ile karışmış yada bütünleşmiş olarak kristaller formunda bulunabilir. Kaya denilen sistem ise genellikle mineral parçacıklarının kümelenmesinden oluşmuştur [14].

Mineraller; yerküreyi oluşturan, insanların üzerinde inceleme ve araştırma yapabildikleri temel bileşenlerden birisidir. Bu gezegen üzerinde yaşam ortaya

çıkmadan önce mineraller denizlerin yüzeyinde bulunuyordu. Yerküredeki şimdiki dağılımları dört milyar yıldan beri süregelen aktif etkileşmeler ve süreçlerin bir sonucudur [14].

Minerallerin oluşması çok değişik proseslerle gerçekleşebilir. Örneğin kükürt ve hematit gibi bazı mineraller yanardağ kraterlerinden püsküren gazların ve lavların soğumasıyla oluşabilir. Yine bazı mineraller, hayvanlar ve bitkilerin etkisiyle yada sıcaklık veya basınçtaki azalma sonucu buharlaşmayla sulu çözeltilerden ayrılabilirler. Başka bazı mineraller de sıcak suların veya yerküredeki kızgın magmanın etkisiyle doğrudan doğruya erimiş materyallerin soğuması sonucu oluşabilir. Nitekim, yerkürenin farklı yerlerinde rastlanabilen bakır, kalay, nikel, antimon, demir ve krom gibi birçok mineralin doğrudan doğruya erime ve soğuma süreciyle oluştuğu bulunmuştur [14].

Oluşma sürecinde, mineraller birçok fiziksel ve kimyasal süreçlerden etkilenerek değişime uğrarlar. Bu değişimler hızlı bir şekilde olabildiği gibi çok yavaş da olabilir. Örneğin, minerallerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştiren bir olgu kabuklanma yahut pullanmadır. Mineralin ufalanmasına yol açtığı için bu olgu en önemli değiştirici etkidir. Pullanma olgusu yeni bir çevrim üzerinden yeni minerallerin oluşmasına da neden olabilir. Dolayısıyla, mineraller, yerkürenin geçmişi ve tarihi ile önemli bir bağlantı noktası oluşturabilir. Bir başka deyişle, mineralleri inceleyerek üzerinde yaşadığımız gezegenin karmaşık tarihini araştırabilir ve anlayabiliriz [14].

Diğer taraftan, insan türünün enerji, araç-gereç ve yapı malzemelerine karşı duyduğu gereksinim arttıkça minerallere karşı bağımlılığı da artmaktadır. Değerli taşlara karşı tutku derecesindeki düşkünlük her geçen gün daha da büyümektedir. Mineraller olmaksızın hiçbir uygarlığın oluşup gelişemeyeceğini söylemek bir abartı değildir. Herhangi bir ulusun zenginliği, doğal kaynaklarının zenginliği ile doğrudan ilişkilidir ve mineraller de bu kaynakların en önemlilerinden birisidir [14].

Kimyager gözüyle bakılacak olursa mineral, kayalarda ve toprakta doğal olarak bulunan bir element veya bileşiktir. Bir mineral altın, gümüş, bakır gibi tek

bir elementten ibaret olabildiği gibi birbirine bağlanmış birçok element atomundan oluşan bileşikler de içerebilir. Örneğin kuvars, kolemanit, feldspat gibi minerallerin içeriği bileşiklerden ibarettir [15].

Mineraller, oda sıcaklığında fiziksel hali sıvı olan cıva dışında tutulacak olursa, büyük çoğunluğu katı halde bulunan oluşumlardır. Yarı saydam özellik gösteren bazı amorf mineraller dışında belirli bir kristal sistemine sahiptirler. Doğada bugüne kadar varlığı saptanan yaklaşık 3.500 kadar mineral bulunmaktadır ve değişik adlar altında yaklaşık 15.000 adet mineral adı bilinmektedir. Minerallerin ayırt edilmesi ve tanınmasında sertlik, yoğunluk, renk, parlaklık, radyoaktivite, manyetik ve elektriksel özellik, kristal yapıları ve mikroskop görüntüleri göz önüne alınır. Kimyasal işlemler uygulanarak birçok mineralden çok sayıda farklı maddeler elde edilebilir. Metallerin çoğu ve modern hayatta tüketilen birçok kimyasal ve endüstriyel ürün minerallerden elde edilmektedir. Çiftçilik ve toprağa dayalı ormancılık minerallsiz olmaz. Yer kabuğunun yüzeye yakın veya daha derin katmanlarında yer alan mineraller delme, kırma, patlatma ve gevşetme işlemleri uygulanarak, endüstri için en uygun ham madde sağlamak amacıyla yüzeye çıkartılır [16].

Çeşitli endüstriyel alanlarda kullanım olanağına sahip mineraller maden olarak adlandırılmaktadır. Madenler ise metalik olanlar ve olmayanlar (endüstriyel hammaddeler) olmak üzere ikiye ayrılmaktadır [17].

2.1.1 Metalik Madenler

Metalik madenler; demir, krom, alüminyum, bakır, kurşun, çinko, altın, gümüş vb. gibi bir çok yararlı metal ürünün kaynağını oluştururlar. Doğada metalik cevher mineralleri, genel olarak gang adı verilen bileşenlerle birlikte bulunurlar [17].

2.1.2 Metalik Olmayan Madenler (Endüstriyel Hammaddeler)

Endüstriyel hammaddeler; bor, trona (doğal soda), mermer, feldspat, kil, kaolen, bentonit, sepiyolit, manyezit, tuz, perlit, pomza, alçıtaşı, sölestin vb. gibi

metalik olmayan madenlerdir. Günlük yaşamımızda sıkça kullandığımız, seramik, cam, yapı malzemeleri, kimyasal ürünler gibi bir çok sanayi ürününün elde edilmesinde başlıca girdi olan endüstriyel hammaddeler, metalik madenlere oranla daha kolay ve basit işlemlerden geçirilerek kullanıma sunulmaktadır [17].

2.2 Bor Madenleri ve Mineralleri

2.2.1 Kısa Bor Tarihçesi

Arapça Buraq/baurach terimi ile ifade edilen bor bileşikleri yaklaşık 4000 yıl öncesinden beri, yani Babilliler döneminden bu yana bilinmekte ve çeşitli amaçlar için kullanılmaktadır. Mısır ve Mezopotamya uygarlıkları yara tedavisinde ve ölülerin mumyalanmasında, eski Yunanlılar ve Romalılar ise temizlik maddesi olarak bor bileşiklerini kullanmışlardır. Eski Çin uygarlığında porselen sırası olarak kullanılan bor bileşikleri Himalaya topluluklarında da değerli metalleri eritmek amacıyla kullanılmıştır. Elementel haldeki bor ilk kez 1808 yılında elde edilmiştir. İngiltere’de H.Davy, Fransa’da ise J.L.Gay-Lussac ve L.J. Thenard birbirlerinden habersiz olarak elementel bor izole etmişlerdir. Davy’nin yöntemi elektroliz olmasına karşın Gay-Lussac ve Thenard B_2O_3 ’ü potasyum ile indirgeyerek elementel bor elde etmişlerdir [18,19].

2.2.2 Borun Kimyasal Tanımı ve Oluşumu

Periyodik sistemin üçüncü grubunun başında yer alan ve atom numarası 5 olan bor elementi, kütle numaraları 10 ve 11 olmak üzere iki kararlı izotopa sahiptir. Atom ağırlığı 10.81 g/mol, erime noktası 2200°C, kaynama noktası 2500°C ve yoğunluğu 2.33 g/cm³’tür. Kristal yapılu elementel bor fiziksel görünüm ve optik özellikleri bakımından elmasa benzer ve hemen hemen elmas kadar serttir.

Elementel bor yapay olarak amorf ve kristal formda elde edilebilir. Amorf bor siyah ve kahve renkli toz şeklinde, kristal yapılu bor ise siyah, sert ve kırılğan parçalar halinde bulunur. Bor elementinin kimyasal özellikleri kristal yapısına ve

tane büyüklüğüne bağlıdır. Mikron düzeyindeki amorf bor kolaylıkla ve bazen şiddetli olarak reaksiyona girerken, kristal yapıları bor kolayca reaksiyona girmez. Bor yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girerek borik asit (H_3BO_3) ve diğer ürünleri oluşturur.

Bor elementi doğada serbest olarak bulunmaz. Çoğu zaman yüzeye yakın yerküre katmanlarında kolemanit, üleksit ve hidroborasit gibi borat mineralleri formunda yada volkanik kökenli kaynak sularında çözünmüş ortoborik asit formunda bulunur. Silikatlar yada oksijen molekülü ile birleşmiş bor tuzları halinde de bulunur. Sodyum, kalsiyum ve magnezyum ile oluşturduğu bileşikler doğada bulunan en yaygın türlerdir. Bilinen Na-borat, Na-Ca-borat, Mg-borat, Mg-Ca-borat, Sr-borat minerallerinin sayısı yüzü (100) aşmaktadır.

Bor elementi, yeryüzünde toprak, kayalar ve suda düşük bir bollukta bulunur, ancak dağılımı yaygındır. Toprağın bor içeriği genelde 10-20 ppm aralığındadır. Deniz suyunda 0.5-9.5 ppm, tatlı sularda ise 0.01-1.5 ppm aralığında bor bulunmaktadır. Yüksek konsantrasyonda ve ekonomik boyutlardaki bor yatakları, borun oksijen ile bağlanmış bileşikleri halinde, daha çok Türkiye ve A.B.D'nin kurak, volkanik ve hidrotermal aktivitesinin yüksek olduğu bölgelerde yer almaktadır [3,4,18,19,20,21].

2.2.3 Bor Mineralleri ve Bileşimleri

Doğadaki yaklaşık 150 mineralin bor elementi içerdiği bilinmesine rağmen, ticari açıdan değerlendirilen bor mineralleri kolemanit, üleksit, boraks, pandemit, hidroborasit, kernit, szaybelit ve probertit olarak sınırlı sayıdadır. Bu bor mineralleri içerdikleri B_2O_3 (bor trioksit) yüzdelerine göre endüstride pazarlanırlar. Bor minerallerine bazı özel isimler verilmemiş, bunun yerine birleştikleri yani kimyasal olarak içerdikleri katyon veya katyonların adlarıyla adlandırılmıştır (sodyum borat, kalsiyum borat, kalsiyum-magnezyum borat vb). Çizelge 2.1'de ticari önemi olan bor mineralleri, Çizelge 2.2'de işlenmiş rafine bor bileşikleri, Çizelge 2.3'te de bazı bor minerallerinin mineralojik özellikleri verilmiştir.

Yer kabuğundan çeşitli yöntemler ile (delme, patlatma, gevşetme gibi) çıkartılan bor cevherlerine bazı zenginleştirme işlemleri (yıkama, eleme, flotasyon gibi) uygulanmaktadır. Elde edilen zenginleştirilmiş mineraller daha ileri bir işlem uygulanmaksızın tüketilebildiği gibi daha ileri kimyasal işlemler uygulanarak rafine ve uç ürünlere de dönüştürülmektedir.

Çizelge 2.1 Ticari önemi olan bor mineralleri [21, 22]

| Mineralin Adı | Basit Formülü | % B ₂ O ₃ | Bulunduğu Yer |
|------------------|--|---------------------------------|--------------------------------|
| Boraks (Tinkal) | Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O | 36.5 | Kırka, Emet, Bigadiç, A.B.D |
| Kernit (Razolit) | Na ₂ B ₄ O ₇ .4H ₂ O | 51.0 | Kırka, A.B.D, Arjantin |
| Üleksit | NaCaB ₅ O ₉ .8H ₂ O | 43.0 | Bigadiç, Kırka, Emet, Arjantin |
| Kolemanit | Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .5H ₂ O | 50.8 | Bigadiç, Emet, Küçükler A.B.D |
| Probertit | NaCaB ₅ O ₉ .5H ₂ O | 49.6 | Kestelek, Emet, A.B.D |
| Pandermit | Ca ₄ B ₁₀ O ₁₉ .7H ₂ O | 49.8 | Bigadiç, Sultançayır |
| Borasit | Mg ₃ B ₇ O ₁₃ Cl | 62.2 | Almanya |
| Szaybelit | MgBO ₂ (OH) | 41.4 | Çin, Kazakistan |
| Hidroborasit | CaMgBO ₁₁ .6H ₂ O | 50.5 | Emet |

Çizelge 2.2 Rafine bor bileşikleri [1]

| Bileşik | Kimyasal Formülü | % B ₂ O ₃ | % H ₂ O |
|-----------------------------|---|---------------------------------|--------------------|
| Susuz Borik Asit | B ₂ O ₃ | 100 | 0 |
| Susuz Boraks | Na ₂ B ₄ O ₇ | 69.2 | 0 |
| Borik Asit | H ₃ BO ₃ | 56.4 | 43.6 |
| Boraks Pentahidrat | Na ₂ B ₄ O ₇ .5H ₂ O | 47.8 | 30.9 |
| Boraks Dekahidrat | Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O | 36.5 | 47.2 |
| Sodyum Perborat Tetrahidrat | NaBO ₃ .4H ₂ O | 22.7 | 46.8 |
| Sodyum Perborat Monohidrat | NaBO ₃ .H ₂ O | 34.8 | 18 |

Çizelge 2.3 Bazı bor minerallerin mineralojik özellikleri [2]

| Mineralin Adı | Rengi | Yoğunluk | Sertlik | Kristal Şekli | Diğer Özellikleri | Bulunduğu Yer |
|----------------------|----------------|----------|---------|-----------------------|----------------------------------|--------------------------------|
| Arobertite | Şeffaf | 2.14 | 3.6 | Monoklinik | Radyal prizma | A.B.D |
| Akzinit | Gri, bal rengi | 3.27 | 7 | Triklinik | Yassı kristaller, cam parlaklığı | A.B.D, İtalya, Fransa, Japonya |
| Boraks | Beyaz mavimsi | 1.7 | 2.5 | Monoklinik Prizmatik | Cam gibi, suda erir | Kaliforniya, Türkiye |
| Borasit | Beyaz | 2.9 | 7 | Ortorombik | Şeffaf | A.B.D |
| Deremeievit | Açık sarı | 3.28 | 6.5 | Ortorombik Hegzagonal | Hegza. prizmalar camsı parl. | Baykan dağları |
| Havlit | Beyaz | 2.58 | 3.5 | Monoklinik | Yarı camsı parl | Türkiye, A.B.D |
| Hidroborasit | Beyaz | 2 | 2 | Monoklinik | İpek parlaklığı | Saksonya, Kaliforniya |
| İnyoit | Beyaz | 1.87 | 2 | Monoklinik | Alevde çıtırdar | Türkiye, A.B.D |
| Kolemanit | Beyaz | 2.42 | 4 | Monoklinik Prizmatik | Ateşte çıtırdar | Türkiye, Arjantin |
| Kernit | Beyaz | 1.95 | 3 | Monoklinik | İnci gibi parlak | Kaliforniya |
| Kapelenit | Yeşil-kahve | 4.4 | 6 | Hegzagonal | Prizmatik itriyum içerir | Norveç |
| Komolit | Siyah | 3.38 | 5 | Monoklinik | Kolay alev alır | Norveç |
| Manandonit | Beyaz | 2.89 | 2.5 | Ortorombik Monoklinik | İnci gibi ipek parl. | Madagaskar |
| Mayehoffarit | Beyaz | 2.12 | 2 | Triklinik | Kristalleri camsı | Türkiye, A.B.D |
| Pinakiolit | Siyah | 3.88 | 6 | Ortorombik Monoklinik | Metalik parlaklığı | İsveç |
| Pandermit | Beyaz | 2.4 | 3.5 | Triklinik | Mikroskobik rombik levhalar | Türkiye, Arjantin |
| Sassolit (BorikAsit) | Beyaz | 1.48 | 1 | Triklinik | İnci renkli sedef parlaklığı | İtalya volkan krateri |
| Üleksit | Beyaz | 1.97 | 2.5 | Monoklinik Prizmatik | İpliğimsi kristaller | A.B.D, Şili Türkiye, Arjantin |

2.2.4 Bor Mineral ve Türevlerinin Kullanım Alanları

Dünyada ve Türkiye’de endüstri açısından önemi günden güne artan bor mineralleri ve bunlardan elde edilen bileşikler, modern yaşamın çeşitli alanlarında kullanılmaktadır. Üretilen bor minerallerinin % 10’a yakın bir bölümü doğrudan mineral olarak tüketilirken, geriye kalan kısmı bor bileşikleri elde etmek üzere çeşitli kimyasal işlemlerle rafine veya ileri uç ürünlere dönüştürülmektedir. Denebilir ki bor ürünlerinin kullanılmadığı alan yok gibidir. Yine de bor mineral ve bileşiklerinin en yaygın ve öne çıkan kullanım alanları birkaç ana başlık altında toplanıp özetlenebilir [7,18,21,23, 24].

2.2.4.1 Cam Endüstrisinde

Borosilikat camları, optik elyaflar, cam seramikleri, izolasyon malzemesi, tekstil, optik cam elyafı ve "pyrex" gibi diğer bazı özel camların üretiminde bor bileşiklerinden yararlanılmaktadır.

2.2.4.2 Emaye ve Seramik Sırı Yapımında

Emayeye katılan hammaddelerin % 17-32’si borik asittir. Borik asit emayenin akışkanlığını düşürür. Metaller, çelik, alüminyum, bakır, altın ve gümüş gibi malzemeler emaye ile kaplanarak asitlere karşı dayanıklılık artırılır ve malzemenin paslanması önlenir.

2.2.4.3 Temizleme ve Beyazlatma Endüstrisinde

Mikrop öldürücü (jermisit) ve su yumuşatıcı etkisinden dolayı sabun ve deterjanlara % 10 civarında boraks dekahidrat, toz deterjanlara da beyazlatıcı etkisini arttırmak için % 10-20 oranında sodyum perborat katılmaktadır.

2.2.4.4 Yanmayı Önleyici Madde Üretiminde

Borik asit ve boratlar selülozik maddelere, ateşe karşı dayanıklılık sağlar. Bu maddeler, henüz tutuşma sıcaklığına ulaşmadan selülozdaki su moleküllerini uzaklaştırır ve oluşan kömürün yüzeyini kaplayarak daha ileri bir yanmaya engel olur.

Bor bileşikleri yanmayı önleyici olarak plastiklerde kullanılmaya başlanmıştır. Bu amaç için kullanılan bor bileşiklerinin başında çinko borat, baryum metaborat, borfosfatlar ve amonyum fluoborat gelir.

2.2.4.5 Tarımda

Bor mineralleri bitkilerin gelişimini artırmak veya bazı durumlarda önlemek amacıyla kullanılmaktadır. Bor, değişik miktar ve oranlarda olmak üzere, birçok bitkinin temel besin maddesidir.

2.2.4.6 Metalurjide

Elektrolitik kaplama endüstrisinde elektrolit elde etmek amacıyla bor bileşikleri kullanılmaktadır. Ayrıca alaşımlarda, özellikle çeliğin sertliğini artırıcı bileşen olarak bor ürünleri kullanılmaktadır.

Kanada, Almanya, Japonya ve ülkemizde çelik üretiminde fluorit yerine kolemanit kullanılmaktadır.

2.2.4.7 Nükleer Uygulamalarda

Borlu çelikler, bor karbürler ve titan-bor alaşımları nükleer reaktörlerde nötron absorbanı olarak kullanılmaktadır. Yaklaşık her bir bor atomu başına bir nötron soğurulmaktadır. Ayrıca, nükleer atıkların depolanmasında da kolemanit minerali kullanılmaktadır.

Çizelge 2.4 Bazı bor türevleri ve kullanım alanları [20,21,22,23]

| Ürün | Kullanım Alanları |
|----------------------------------|---|
| Amorf Bor ve Kristalin Bor | Askeri piroteknik, nükleer silahlar ve nükleer güç reaktörlerinde. |
| Bor Halojenürleri | İlaç sanayii, katalizörler, elektronik parçalarda, bor filamentleri ve fiber optiklerde. |
| Özel Sodyum Boratlar | Fotoğrafçılık kimyasalları, yapıştırıcılar, tekstil, deterjan ve temizlik malzemelerinde. |
| Sodyum Bor Hidrürler | Özel kimyasalları saflaştırma, kağıt hamurunu beyazlaştırma, metal yüzeylerin temizlenmesinde. |
| Bor Esterleri | Polimerizasyon reaksiyonları için katalizör ve yangın geciktirici maddelerde kullanılmaktadır. |
| Kalsiyum Bor Cevheri (Kolemanit) | Tekstil cam elyafı, bor alaşımları, nükleer atıkların depolanmasında. |
| Borik Asit | Antiseptikler, bor alaşımları, yangın geciktirici, naylon, tekstil, gübre, cam, cam elyafı, emaye, sır. |
| Susuz Boraks | Gübre, cam elyafı, emaye, sır, yangın geciktirici. |
| Sodyum Metaborat | Yapıştırıcı, deterjan, tarımsal ilaç, fotoğrafçılık, tekstil |
| Magnezyum Diborür | Süperiletken olarak |
| Çinko Borat | PVC, halojenli polyester ve naylonlarda alev geciktirici, duman bastırıcı ve korozyonu önlemede kullanılmaktadır. |
| Kurşun Borat | Kurşun camlarda ve boyalarda kullanılmaktadır. |
| Bor Nitrür | Yüksek ısıya dayanıklı yağlarda ve yansıtıcı maddelerde kullanılmaktadır. |

2.2.4.8 Otomotiv Endüstrisinde

Elementel bor hava yastıklarının hemen şişmesini sağlamak amacıyla kullanılmaktadır. Çarpma anında, elementel bor ile potasyum nitratın toz halindeki karışımı elektronik sensör yardımıyla harekete geçirilir. Sistemin harekete

geçirilmesi ve hava yastıklarının şişmesi için geçen toplam süre 40 milisaniyedir. Elementel bor ve bazı bor bileşiklerinin enerji kaynağı (yakıt) olarak kullanılma potansiyel ve olanakları da güncel bir araştırma konusudur. Bor yakıtıyla çalışan otomobiller test aşamasındadır. Eğer teknoloji yerleşir ve üretim maliyetleri düşerse bor mineralleri stratejik bir materyal haline gelecek ve bu çalışmanın önemi çok artacaktır [24]. Çizelge 2.4'te bazı bor türleri ve kullanım alanları görülmektedir.

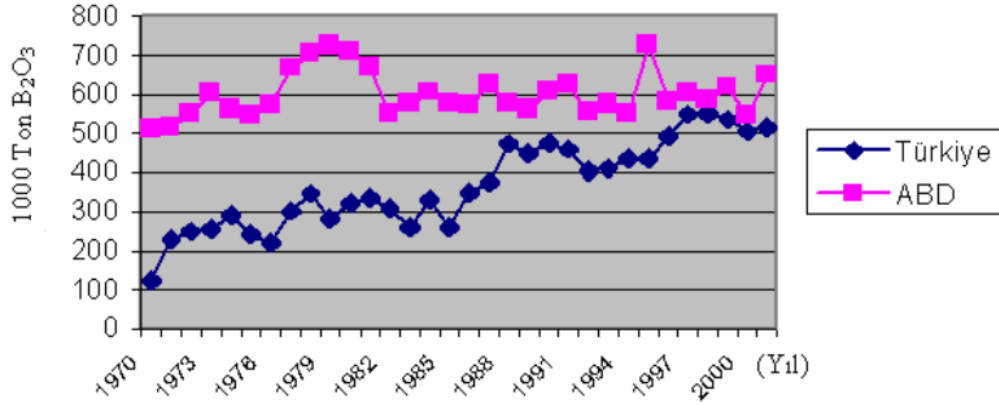
2.3 Dünyada ve Türkiye'de Bor

Dünya ölçeğinde 1970'de yaklaşık 770.000 ton B_2O_3 olan bor üretimi, 1995'den itibaren yılda 1.500.000 tona yükselmiştir. Bu durum büyük ölçüde Türkiye'deki üretim artışından ileri gelmektedir. Ülkemizde bor üretimi 1970'de 122.000 ton B_2O_3 'den, 2005 yılında 718.000 ton B_2O_3 'e ulaşmıştır. ABD'nin bor üretimi ise nispeten sabit kalarak aynı dönem içinde 560.000 ton B_2O_3 olarak gerçekleşmiştir. Çizelge 2.5'den de görüldüğü gibi dünya bor madeni rezervlerinin yaklaşık % 63'ü Türkiye'de yaklaşık % 16'sı da A.B.D.'de yer almaktadır [25].

Çizelge 2.5 Dünya bor rezervleri ($\times 10^3$ ton B_2O_3) ve rezerv ömrü [22]

| Ülke | Toplam Rezerv (Eti Holding, 2002) | Oranı, % | Rezerv Ömrü, Yıl | Toplam Rezerv (Mineral Commodity Summaries, 2002) |
|----------|---|----------|---------------------|---|
| Türkiye | 803.000 | 63.0 | 514 | 150.000 |
| A.B.D | 209.000 | 16.4 | 134 | 80.000 |
| Rusya | 136.000 | 10.7 | 87 | 100.000 |
| Şili | 41.000 | 3.2 | 26 | 41.000 |
| Çin | 36.000 | 2.8 | 23 | 36.000 |
| Peru | 22.000 | 1.7 | 14 | 22.000 |
| Bolivya | 19.000 | 1.5 | 12 | 19.000 |
| Arjantin | 9.000 | 0.7 | 6 | 9.000 |
| Toplam | 1.275.000 | 100.0 | | 470.000 |

Şekil 2.1’de Türkiye ve ABD’nin yıllara göre B_2O_3 üretimi görülmektedir. Şekilden 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’nde %1,3’te kalmıştır [26].



Şekil 2.1 Türkiye ve ABD’nin yıllara göre bor minerali üretimi (10^3 ton B_2O_3)

2.4 Bor Cevherlerini Zenginleştirme Yöntemleri

Topraktan çıkarılan mineraller, işlenmemiş durumdayken tüvenan cevher adını alır, zenginleştirilmiş cevher ise konsantre terimiyle ifade edilir. Ham cevherlerin işlenmesinden ele geçen konsantrelerden, değişik endüstri alanlarında pek çok bor ürünü elde edilmektedir. Diğer taraftan, safsızlıklarından olabildiğince arındırılmış yüksek tenörlü cevherler endüstride daha fazla tercih edilmektedir. Tenörü yani bor oksit içeriği yüksek mineralleri elde etmek için endüstride uygulanan zenginleştirme işlemlerinin temelinde, minerallerin fiziksel, kimyasal ve fizikokimyasal özellikleri yatmaktadır. Daha genel bir ifade kullanacak olursak, iki veya daha fazla mineralin birbirinden hangi yöntem veya yöntemlerle ayrılabilceği konusu araştırılırken, dikkate alınan etkenler minerallerin morfolojisi (dış görünüş ve kristal yapısı), sertlikleri, renkleri, parlaklıkları, özgül ağırlıkları, manyetik/elektiriksel özellikleri ve çözünürlükleridir. Kısacası, değerli bor mineralinin türü ve cevherdeki gang minerallerinin özellikleri seçilen zenginleştirme

yöntemini etkiler. Ancak getireceği maliyet ve elde edilen ürünün saflık derecesi de yöntem seçiminde önemlidir [27,28]. Yukarıda açıklanan mineral özelliklerine bağlı olarak uygulanan ve uygulanabilecek zenginleştirme yöntemleri birkaç başlık altında toplanabilir.

2.4.1 Boyut Temelinde Zenginleştirme

Farklı mineral karışımlarını içerdiği için cevherler küçük parçalara ayrılırken (kırma, ufalanma, öğütme) farklı büyüklük ve şekillerde kırılması söz konusu olabilir. Bir mineralin kırılmaya karşı dayanıklılığının diğer minerallerden çok farklı olması nedeniyle bir veya daha çok mineralin iri veya ince tanelerde önemli ölçüde zenginleşmesine yol açabilir. Daha sonra kırılma ürünü üzerinde yapılacak boyuta göre bir sınıflandırma ile bu ürün ince ve iri taneler halinde ayrılabilir ve bir ölçüde konsantre yada atık denilebilecek fraksiyonlar elde edilebilir. Boyuta göre sınıflama: elekler, klasifikatörler ve siklonlar ile yapılmaktadır. Bazı cevherler, örneğin bor cevherleri kil mineralleri ile birlikte bulunmaktadır. Böyle bir cevhere kırma işlemi uygulanırsa kil mineralleri ve diğer yararlı mineraller serbest hale gelebilir. Bu karışım su ile yıkanırsa kil mineralleri suda dağılarak çok ince bir şlam oluşturur. İnce taneli şlam, aktarma tamburunda boyuta göre sınıflandırma ile iri boyuttaki bor minerallerinden ayrılır. Böylece boyuta göre zenginleştirme işlemi gerçekleştirilmiş olur. Kili yıkama işlemleri sırasında kullanılan aygıtların başlıcaları; kütüklü yıkayıcı, pervaneli yıkayıcı ve aktarma tamburlarıdır. Karıştırma süresi, karıştırma hızı, yıkama çözeltisinin süspansiyon yoğunluğu, katı/sıvı oranı ve tane boyutu bu zenginleştirme işleminde önemli faktörlerdir [2,28,29,31].

2.4.2 Gravite (Özgül Ağırlık Farkı) İle Zenginleştirme

Bor cevherlerinde, gang mineralleri olarak genellikle montmorillonit gibi kil mineralleri ve karbonat mineralleri bulunur. Bor minerallerinin özgül ağırlığı 1,5-2,5 g/cm³, gang minerallerinin (killerin) ise ortalama 2-3 g/cm³'tür. Gravite zenginleştirmesinde, mineral parçacıklarının birbirinden ayrılması, aralarındaki özgül ağırlık farkı nedeniyle farklı taneciklerin akışkan ortamdaki hareket farklılığına dayanır. Akışkan ortam olarak genelde su, viskozitesi yüksek bir sıvı veya hava

kullanılmaktadır. Mineral taneciklerinin akışkan ortamdaki hareketleri, özgül ağırlığının yanı sıra tanecik şekli, tanecik boyutu ve ağırlığına bağlıdır. Bor mineralleri ile gang olarak bulunan kil mineralleri, boyut temelli zenginleştirme ve yıkama-dağıtma yöntemleriyle ayıramadıkları takdirde, ilk tercih edilen yöntem ekonomik olmasından dolayı gravite yöntemidir [30,31].

2.4.3 Manyetik Zenginleştirme

Manyetik ayırma cevher içerisinde bulunan veya sonradan karışmış olan demirli safsızlıkların temizlenmesi ve demir cevherinin zenginleştirilmesi için uygulanan bir yöntemdir. Genellikle kuvvetli manyetik özellik gösteren minerallerin zenginleştirilmesinde kullanılır. Kil içerisinde bulunan Fe_2O_3 içerikli biyotit minerali manyetik özellik gösterdiğinden dolayı manyetik zenginleştirme yöntemi ile kazanılabilir. Yer çekimi, merkezkaç ve sürtünme kuvvetleri ile parçacıklar arası elektrostatik itme ve çekme kuvvetleri, manyetik zenginleştirmeyi etkileyen etkenlerdir.

2.4.4 Elle Ayıklama (Triyaj) İle Zenginleştirme

Bu yöntemde birlikte bulunan bor cevherleri ile gang mineralleri, arasındaki renk, parlaklık ve kristal yapı özelliklerine bakılarak kabaca ayrılırlar. Eğer karışımdaki gang minerallerinin parça boyutları büyük ve serbestleşmiş haldeyse gang türleri yıkama işlemi ile uzaklaştırılır. Tersine bor mineralleri iri boyutluysa yıkama işlemi sonrasında bunlar konsantre ürün olarak ayrılır [2,31].

2.4.5 Isıl İşlemler (Dekrepitasyon) Yöntemiyle Zenginleştirme

Ülkemizde çok yaygın bir bor cevheri olan kolemanit'e ($Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$) ani ısıtma veya soğutma işlemi uygulandığında kristal suyunu kaybederek, dağılma ve ufalanma özelliği gösterir. Bu olaya "dekrepitasyon" adı verilmektedir. Dekrepitasyon işlemi sonunda kolemanit minerali zayıf ve kırılabilir bir yapıya dönüştüğü halde, gang mineralleri böyle bir davranış göstermez. Bundan yararlanarak kolemanit minerali ile gang mineralleri birbirinden kolaylıkla ayrılır.

Eleme işlemleri sırasında bor mineral taneciklerinin boyutu, kil minerallerinin daha altına düştüğünden elek altına geçer ve oradan alınır. Bu yöntemde; sıcaklık aralığı, ısı işlem süresi ve tane boyutu önemli etkenlerdir [2,32].

Yukarıda anlatılan zenginleştirme yöntemleri genellikle mineraller arasında yoğunluk ve tane boyutu bakımından önemli bir fark olduğunda kullanılmaktadır. Yoğunluk ve tane boyutu bakımından birbirlerine yakın minerallerin ayrılmasında flotasyon (yüzdürme) yöntemi tercih edilir.

2.4.6 Flotasyon Yöntemi İle Zenginleştirme

Yer kabuğunun yüzeye yakın yada daha alt tabakalarda çeşitli mineral karışımları halinde bulunan cevherleri kırma, öğütme, eleme işlemlerinden sonra yüzdürme yoluyla zenginleştirilmesi olayına flotasyon denilmektedir. Başka bir deyişle, flotasyon işleminde sıvı ortamında (genellikle su) bulunan öğütülmüş mineral parçacıkları uygun kimyasal reaktiflerle muamele edilirler ve daha sonra ortama gaz kabarcıkları gönderilir. Toz halindeki mineral parçacıklarından uygun özellikteki bazıları gaz kabarcıklarına tutunarak sıvı yüzeyine hareket ederler ve böylece diğer mineral parçacıklarından ayrılırlar. Bu işlemde mineral parçacık yüzeylerinin yapısı yanında kullanılan kimyasal reaktifler ile parçacık yüzeyleri arasındaki reaksiyonlar minerallerin yüzdürülmesinde önemli bir rol oynamaktadır [33].

Flotasyon yöntemi, gravite yöntemleri ile zenginleştirilmeleri mümkün olmadığı için değerlendirilemeyen düşük tenörlü veya kompleks yapıları pek çok cevherin işlenmesini sağlayarak madencilik endüstrisinde büyük bir gelişme ve üretim artışına yol açmıştır. Günümüzde bakır, çinko, kurşun, demir, gümüş gibi metaller ile birçok endüstriyel hammaddenin üretimi büyük ölçüde flotasyon yöntemine dayanmaktadır.

Tarihsel bakımdan mineral endüstrisindeki en önemli yenilik, günümüzden beş bin yıl önce bulunan ergitme (smelting) yöntemidir. Daha önceleri sadece saf halde bulunan bakır, altın gibi metaller işlenmekteydi. Fakat ergitme yöntemi

geliştirilince farklı katkı maddeleri kullanılarak, çeşitli minerallerden çinko, demir, kalay, kurşun gibi metaller elde edilmiş, değişik metallerin birlikte işlenmesiyle de çeşitli alaşımlara ulaşılmıştır. Tarihsel plandaki ikinci önemli buluş ise, yaşadığımız yüzyılın başlarında uygulanan, düşük tenörlü ve kompleks yapılı cevherleri kullanılabilir forma getiren flotasyon yöntemidir.

Flotasyonun en çok kullanıldığı alan, metal-sülfür minerallerinin zenginleştirilmesidir. Oksit yapılı bütün mineraller ve metalik-olmayan minerallerin tümü flotasyon yöntemiyle zenginleştirilmektedir. Flotasyon işleminin köpük, film ve yağ flotasyonu olmak üzere üç versiyonu bulunmaktadır. Maden ve metalurji endüstrisinde en çok kullanılan yöntem ise köpük flotasyonudur [28,34,35,36]. 1800'lü yılların ortalarından itibaren geniş bir uygulama alanı bulmakla birlikte, tekniğin büyük ölçüde gelişmesi 1900 ile 1925 yılları arasında olmuştur. Günümüzde, dünyanın bakır, kurşun, çinko, nikel, gümüş, molibden, magnezyum, krom, kobalt, tungsten ve titanyum içeren mineralleri köpük flotasyonu kullanılarak işlenmektedir. 1997'de, köpük flotasyonu yoluyla üretilen mineral miktarı küresel ölçekte yaklaşık iki milyar tona ulaşmıştır. Yöntemin yoğun olarak kullanıldığı bir başka alan kömür endüstrisidir. Flotasyon bu alanda kükürt giderme ve atıklardan ince taneli kömürleri geri kazanmak amacıyla kullanılır.

2.4.7 Köpük Flotasyonu

Köpük flotasyonu, ince tanecikler formuna sokulmuş katıların ayrılmasını temel alan yüzey-kimyasal bir işlemdir. Ayrılma prosesinin temelinde, katı tanecik yüzeylerinin ıslanabilme özelliklerinin farklı olması yatmaktadır. Katı yüzeyler çoğu kez su tarafından doğal bir şekilde ıslatılırlar ve böyle yüzeyler için "hidrofilik" terimi kullanılır. Su tarafından ıslatılmayan katı yüzeyler ise su-iticidir ve bunlar için de "hidrofobik" terimi kullanılır. Köpük flotasyonunda, ikili bir katı karışımının ayrılması, hidrofobik katı taneciklerinin gaz kabarcıklarına (genellikle hava) istemli bir şekilde tutunmasıyla sağlanabilir. Flotasyon tankı yada hücresi denilen bir kap içindeki hidrofobik tanecikler hava kabarcıklarına (yapışma, tutunma ve çarpışma kuvvetleri ile) tutunurken hidrofilik karakterli diğer katı tanecikler sıvı içinde kalır. Hava kabarcıkları ve su arasındaki yoğunluk farkı, kabarcıklara ve dolayısıyla

bunlara tutunmuş hidrofobik karakterli katı taneciklere yüzme özelliği kazandırır. Yüzme özelliği sayesinde hidrofobik tanecikler istemli bir şekilde sıvı yüzeyine yükselir. Sıvı yüzeyinde köpük tabakası bulunmazsa yüzeye çıkan hava kabarcığı boşalır ve dolayısıyla katı taneciğin yüzeyde kalması güçleşir. Bu yüzden ortama köpük yapıcı bir reaktif eklenir. Köpük yapıcı materyal yüzey gerilimini düşürür ve sıvı yüzeyinde peteğimsi bir köpük tabakası oluşturur. Bu tabaka sıvı yüzeyine yükselmiş hidrofobik karakterli katı tanecikleri tutar. Köpük tabakası zaman içinde katı tanecikleriyle doymuş hale geldiğinde sıvı yüzeyinden sıyrılarak bir toplama kabına aktarılır.

Hidrofobik katı taneciklerini yüzdürmek için kullanılan hava kabacıkları (a) atmosferik basınç altındaki sıvıya basınçlı havanın kabarcıklar halinde verilmesi (dispers hava flotasyonu), (b) basınç altındaki havanın sıvıda çözünmesi ve daha sonra basıncın kaldırılması (çözünmüş hava flotasyonu) yoluyla elde edilebilir.

Köpük flotasyonu özellikle 100 µm (150 meş)'in altındaki tanecik büyüklükleri için kullanışlıdır. Bu boyuttaki katı tanecikler özgül ağırlık temelli jigleme ve sarsıntılı masa teknikleriyle ayıramayacak ölçüde küçüktür. Tanecik boyutu 10-100 µm aralığında olan mineralleri ayrılmasında flotasyon işlemi başarılı sonuçlar vermektedir. 10 µm altındaki katı taneciklere, yüzey özelliklerindeki farklılıklarından yararlanarak seçimli hidrofobluk sağlanması zor olabilir. Diğer taraftan, 200 µm (65 meş)'den daha büyük boyutlu tanecikler, başka tanecikler veya kap çeperleriyle çarpışarak kabarcık yüzeylerinden kaçıp kurtulmaya (kırılma-kesilme) eğilimlidirler. Bununla birlikte kömür gibi nispeten düşük yoğunluklu materyaller 1600 µm (10 meş) boyuta kadar başarılı bir şekilde ayrılabilir [37,38,39].

Köpük flotasyonu günümüzde hem kuramsal hem de pratik bakımdan yerleşmiş temel işlemlerden biridir. Bu yerleşmişlik statüsüne ulaşma kolay ve çabuk olmamıştır. Tarihsel bakımdan 20 yy. başlarından itibaren hem akademik düzeyde çok yaygın araştırmalar yapılmış, hem de endüstriyel ve ticari ölçekte uygulamalar büyük bir çeşitlilik kazanmıştır. Başta madencilik ve kimya alanları olmak üzere flotasyon literatürünün içerik zenginliği ve hacmi her geçen gün kabarmaktadır. Bu kapsamlı literatürü bir tez düzeyinde sunmak özet olarak bile çok

zor bir iştir. Burada böyle bir döküm yapmak yerine yalnızca köpük flotasyon pratiği ana başlıklar halinde verilecek ve bu pratikte gözlenen çeşitli olguları anlama ve açıklamaya yönelik kuramsal araç-gereç yada terimler üzerinde durulacaktır.

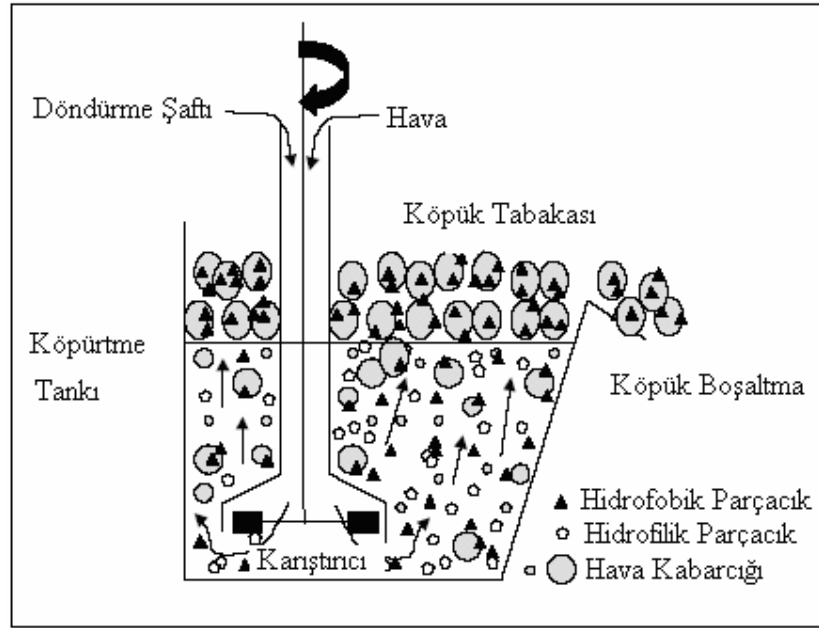
2.4.7.1 Kırma, Öğütme ve Eleme İşlemleri

Maden cevherlerine köpük flotasyon işlemi uygulanırken bir ön basamak olarak topraktan çıkarılan büyük kaya parçaları halindeki mineral topaklarına kırma, öğütme ve eleme gibi fiziksel işlemler uygulanması gerekmektedir. Yoksa kaya parçaları yüzmek yerine sudan nefret etseler bile batarlar. Kırma, öğütme ve eleme işlemleri sonunda cevherin içinde bulunan değerli ve değersiz mineral fazlarının birbirinden kabaca ayrılması sağlanır (serbestleşme olayı). Öğütme ve eleme işlemleri yapılmasının diğer bir amacı da, mineral parçacıklarının kütlelerini azaltarak yüzebilmelerini sağlamak ve mineralin yüzey alanını büyütmektir. Endüstri ölçeğinde kırma ve öğütme işlemleri için büyük kapasiteli çeneli kırıcılar, merdaneli kırıcılar ve bilyalı değirmenler gibi çeşitli cihazlar kullanılırken laboratuvar ölçeğinde bunların küçük modellerine başvurulur. Özellikle laboratuvar araştırmalarında önemli bir flotasyon değişkeni olması bakımından, öğütülmüş cevherlerin tanecik boyutlarının karakterize edilmesi gerekmektedir. Eleme amacıyla kullanılan elekler, standart delik sayısı yada açıklıklarıyla tanımlanmakta ve ASTM, Tyler gibi değişik standartlar kullanılmaktadır.

2.4.7.2 Flotasyon Cihazları

İnce taneler halinde öğütülmüş ve elenmiş cevher örnekleri flotasyon cihazlarına alınarak sulu bir karışım (süspansiyon yada pulp) hazırlanır ve bu karışıma kondisyonlama işlemi uygulanır. Pulpun kondisyonlaması demek pulp içine eklenecek flotasyon reaktiflerinin mineral tanecikleriyle etkileşmesini sağlamak üzere sulu ortamda difüzyonlarını beklemek veya karıştırmak demektir. Endüstriyel ölçekte kullanılan flotasyon cihazlarında tonlarca mineral alabilen seri yada paralel bağlı büyük tanklar kullanılır. Laboratuvar için kullanılan başlıca deneysel cihaz ise ilk kez Denver Equipment Company tarafından üretilen D-12 Laboratuvar Tipi flotasyon makinesidir. Şekil 2.2'de cihazın şematik çalışması,

Şekil 3.3’de ise cihazın genel bir görünümü verilmektedir. Kullanılan bu cihaz, tank içinde sürekli bir karışma ve katı/sıvı süspansiyonu meydana gelecek şekilde, flotasyon ortamını bir karıştırıcı yardımıyla çalkalar. Bunların dışında kolon flotasyonu gibi endüstriyel cihazlar yanında Hallimond tüp flotasyonu, elektroflotasyon iyon flotasyonu gibi test amaçlı başka cihazlar da kullanılmaktadır [44].



Şekil 2.2 Alttan-havalandırmalı köpük flotasyon cihazının şematik çalışması

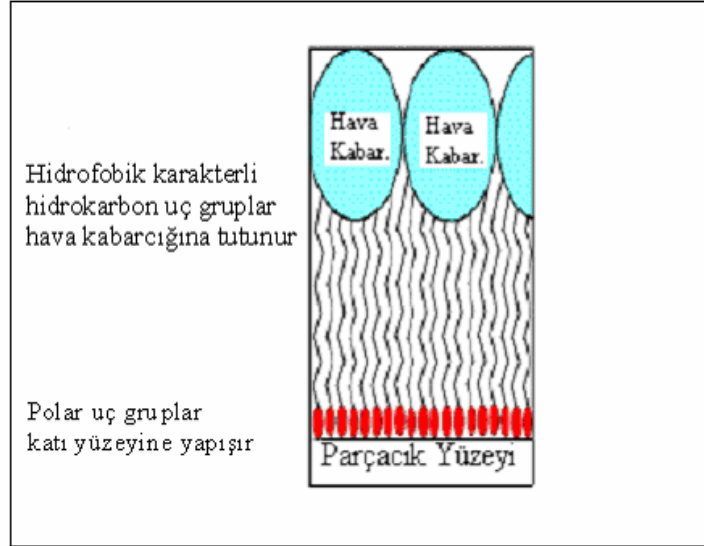
2.4.7.3 Flotasyon Reaktifleri

Öğütülmüş cevher örnekleri sulu bir karışım (pulp) hazırlamak üzere flotasyon tankı yada hücresine alındıktan sonra mineral taneciklerinin yüzey ve hidrodinamik özelliklerini seçimli olarak değiştirmek amacıyla çeşitli kimyasal reaktifler eklenir. Kondisyonlama işleminden sonra cihaza hava göndererek flotasyon işlemi gerçekleştirilir. Bu esnada flotasyon koşulları flotasyon değişkenlerinin çeşitli değerleriyle ayarlanır.

2.4.7.3.1 Toplayıcılar (Kollektörler)

Toplayıcı reaktifler; motorin, gaz yağı, kerosen tipi yağlar, petrol ürünleri vb., yüzdürülmek istenen minerallere hidrofobik özellik kazandırmak için kullanılan, polar ve apolar gruplar içeren karmaşık moleküler yapıları organik maddelerdir. Polar olmayan uç genellikle uzun zincir veya halkalı bir hidrokarbon grubudur ve hidrofobik özellik bu gruptan kaynaklanır.

Toplayıcının polar ucu katı tanecik yüzeyi ile iyonik bağlanma veya kimyasal sorpsiyon yoluyla etkileşerek katı etrafında hidrofobik bir yüzey meydana getirir. Hidrofobik yüzeye sahip katı parçacık hava kabarcığına yapışma, tutunma veya çarpışma yoluyla bağlanır [37,38]. Şekil 2.3'de, katı tanecik yüzeyi-toplayıcı-hava kabarcığının etkileşmesi şematik olarak gösterilmektedir [38].



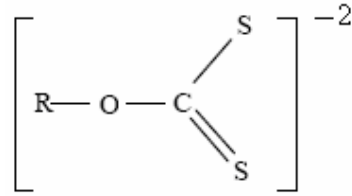
Şekil 2.3 Katı tanecik yüzeylerinde toplayıcı yönelmesi

Genelde toplayıcı terimiyle ifade edilen iyonik yüzey aktif maddeler flotasyon işleminde mineral yüzeylerine hidrofobik bir karakter kazandırmak için kullanılmaktadır. Yüzeyi doğal olarak hidrofobik olan grafit ve molibdenit minerallerinin flotasyonunda ise toplayıcıların kullanılmasına gerek duyulmaz. Bazı sistemlerde kollektörler hem toplayıcı hem de köpürtücü özelliği göstermektedirler.

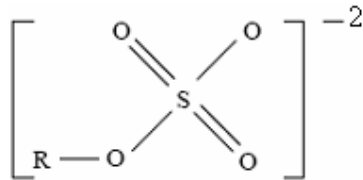
İyonik ve iyonik-olmayan toplayıcılar sırasıyla katı-sıvı ve sıvı-gaz ara-yüzeyinde adsorplanırlar [40].

Farklı tipte birçok toplayıcı kullanılmakta ve sulu çözelti ortamındaki ayrışma sonucunda oluşan iyonun türüne göre (anyonik veya katyonik olarak) sınıflandırılmaktadır. Örneğin, sodyum oleat bileşiği ($C_{17}H_{33}COONa$) yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu toplayıcı, hidrofobik karakterde bir apolar ($R = [-C_{17}H_{33}]$) grup ile polar karakterli bir karboksil grubundan $[-COO^- Na^+]$ oluşur. Sulu ortamda çözünme sonucu ayrışınca, çözeltiliye sodyum katyonlarına karşı anyonik bir karboksil grubu kazandırır.

Anyonik karboksil grubu Ca, Mg, Ba, Sr, oksit, sülfat ve karbonat içeren minerallerin flotasyonunda kullanılmaktadır. Anyonik toplayıcılara başka bir örnek, iki değerli kükürt içeren ksantat bileşikleridir. Sülfürlü minerallerin ayrılmasında yaygın olarak toplayıcı işlevi görmektedirler [41]. Ksantat anyonunun yapısı şöyledir:



Köpük flotasyonunda, ditiyofosfatlar ve alkil sülfat tuzları gibi başka anyonik toplayıcılar da kullanılır. Örnek olarak sodyum dodesil sülfat ve sodyum lauril sülfat bileşikleri verilebilir. Bunlar deterjan üretiminde ve barit, kyanit, şelit gibi minerallerin ayrılmasında kullanılmaktadır. Alkil sülfat anyonunun yapısı şöyledir:



Flotasyon sistemlerinde katyonik toplayıcıların kullanımı anyonik toplayıcılardan daha sınırlıdır. En yaygın kullanılan katyonik toplayıcılar aminlerdir. İyonlaşınca suya RNH_3^+ grubu kazandıran amin kollektörleri bazı nadir toprak oksitleri, fosfat tuzları ve silikatların flotasyonunda kullanılır [41].

Temas açısı kavram yada terimi kuramsal açıklamalarda öne çıkan bir terimdir. İleride daha ayrıntılı olarak açıklanacağı üzere, toplayıcı reaktiflerin katıların hidrofobik karakteri üzerine etkisi temas açısıyla (θ) ifade edilmektedir. Çeşitli mineraller için değişik toplayıcılar kullanılarak elde edilen temas açıları Çizelge 2.6'da verilmektedir.

Çizelge 2.6 Çeşitli katılar ve toplayıcılara ilişkin temas açısı değerleri

| Katı | Toplayıcı ve Koşullar | Temas Açısı (derece) |
|--------------|---|----------------------|
| kolemanit | Sodyum oleat, $5 \times 10^{-3} \text{M}$ | 43 |
| bakır metali | Sodyum oleat, $1,5 \times 10^{-4} \text{M}$ | 93 |
| fluorit | Sodyum oleat, $1 \times 10^{-5} \text{M}$, pH = 8.1 | 91 |
| ilmenit | Sodyum oleat, $1,3 \times 10^{-3} \text{M}$, pH = 8, T = 75°C | 80 |
| silika | Dodesilamonyum klorür, $1,1 \times 10^{-5} \text{M}$, pH = 10 | 81 |
| galen | Potasyum etil ksantat, $1 \times 10^{-3} \text{M}$ | 60 |
| grafit | Su | 86-96 |
| kömür | Su | 20-60 |
| stibnit | Su | 84 |
| kükürt | Su | 85 |
| molibdenit | Su | 75 |
| talk | Su | 88 |
| iyodirit | Su | 20 |

Kısacası, köpük flotasyonu ile başarılı bir ayırma sağlamak için, uygun bir toplayıcı kullanarak istenmeyen materyaller hidrofilik halde tutulmalı, yüzdürülmesi istenen materyal ise seçimli olarak hidrofobik hale getirilmelidir [37].

2.4.7.3.2 Köpürtücüler

Flotasyon hücresindeki havalandırma koşulları altında kararlı hava kabarcıklarının meydana gelmesi için, pulp içine eklenen, köpürtme özelliğine sahip doğal veya sentetik polialkollerdir. Köpürtücüler suya az miktarda eklendiğinde, suyun yüzey gerilimini değiştiren maddelerdir. Bu maddeler su yüzeyinde adsorbe olurlar ve bunların hava-su ara yüzeyinde bulunmaları köpüğe elastikiyet ve dayanıklılık verir. Bu maddeler kullanılmadığı zaman hava kabarcıkları su yüzeyine çıkar çıkmaz patlarlar.

Hidroksil ($-OH$), karboksil ($-COOH$), karbonil ($=C=O$), amino ($-NH_2$) ve sülfü ($-OSO_2OH$, $-SO_2OH$) gibi polar gruplar içerirler [42]. Çizelge 2.7’de bazı yaygın köpürtücüler, içerdikleri kimyasal gruplarla birlikte liste halinde verilmektedir.

Çizelge 2.7 Köpürtücü örnekleri

| Köpürtücü | Formül |
|--|---|
| Alifatik Alkoller | $CH_3(CH_2)_nCH_2OH$, $n = 3-5$ |
| MIBC (4-metil-2-pentanol) | $CH_3CH(CH_3)CH_2CH(OH)CH_3$ |
| 2-Etil 3-hekzanol | $CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CH_2OH$ |
| Halkalı Alkoller | |
| Çam yağı (terpineol) | $C_{10}H_{17}OH$ |
| Okaliptus yağı (kineol) | $C_{10}H_{16}OH$ |
| Fenoller | |
| Krezol | $CH_3C_6H_4OH$ |
| Ksilenol (örn., ksilitol) | $HOCH(CHOH)_3CH_2OH$ |
| Alkoksiparafınler | |
| 1,1,3-Trietoksibütan | $CH_3CH_2CH(OC_2H_5)CH(OC_2H_5)_2$ |
| Poliglikoller | |
| Poli (propilen glikol) monoalkil eterler | $R(OC_3H_6)_nOH$, $n = 2-5$, $R = CH_3, C_4H_9$ |

2.4.7.3.3 Düzenleyiciler

Köpük flotasyonu işlemlerinde toplayıcı (kollektör) ve köpürtücülere ek olarak aktifleştiriciler, bastırıcılar, dağıtıcılar (dispersanlar) ve pH düzenleyiciler gibi flotasyon ortamının çeşitli koşullarını düzenleyen reaktifler de yaygın olarak kullanılmaktadır. Aktifleştiriciler; tek başlarına etkili olmayan, fakat olağan koşullarda kollektörlerle etkileşmediği için hidrofilik karakter gösteren katı taneciklerinin kollektörlerle etkileşmesini artırarak yüzmesine yardım eden maddelerdir.

Flotasyon sistemindeki en uygun hidrofobluk koşulları belirli bir pH aralığı içinde sağlandığından dolayı, düzenleyiciler ortamın pH'sını kontrol etmek amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Köpürtücüler de kararlı hava kabarcıklarını oluşturabilmek için çoğu kez belirli bir pH aralığına ihtiyaç duyarlar. Bundan başka indirgeyici türlerin ortamda bulunması oksidasyon yoluyla istenmeyen bazı minerallerin yüzmesine yol açabilir (aktive eder) [37].

Flotasyon koşullarında bazı bileşenler hava kabarcıklarına veya suya karşı ortak bir davranış göstererek ayrılma zorluğu gösterebilirler. Bu durumda seçimliliği yada spesifikliği sağlayabilmek için bastırıcı adı verilen bazı reaktifler kullanılır. Bastırıcılar, katı parçacığın etrafında polar bir kimyasal çevre meydana getirir. Bu polar çevre katı parçacığın hidrofiliğini veya seçiciliğini artırır, buna karşın katının hidrofobik özelliğini azaltır. Katı parçacığın hidrofobik özelliği azaldığından dolayı kollektörle etkileşme de engellenir.

Bastırıcılar organik polimerler ve anorganik maddelerdir. Örneğin, anorganik asitlerin tuzları; sodyum metasilikat (Na_2SiO_3), kum ve zirkon gibi silikatlı mineralleri, sodyum siyanür (NaCN) ise kurşun-çinko-bakır gibi karmaşık cevherlerinde bakır ve çinko'yu bastırmak için kullanılır. Polimerik bastırıcılara örnek olarak, nişasta, tannin, kuebriho ve dekstrin verilebilir. Bunlar talk, grafit, kalsit, oksit ve silikat minerallerinin bastırılmasında kullanılmaktadır [41].

Polimerik bastırıcılar, mineral yüzeylerine hidrofobik etkileşme, hidrojen köprüsü, iyonik ve kovalent bağ gibi etkileşmeler yoluyla adsorplanırlar. Bu polimerler nötr, katyonik, anyonik olabildiği gibi hem katyonik hem de anyonik grupları da bir arada içerebilirler. Polielektrolitler gibi polimerik yapıli bastırıcılar aynı zamanda dağıtıcı olarak da kullanılmaktadır. Dağıtıcı reaktifler kollektörlerin ve hava kabarcıklarının tek tek parçacıklarla etkileşmelerini sağlamak amacıyla bir araya gelmiş (topaklanmış) parçacıkları dağıtırlar [43].

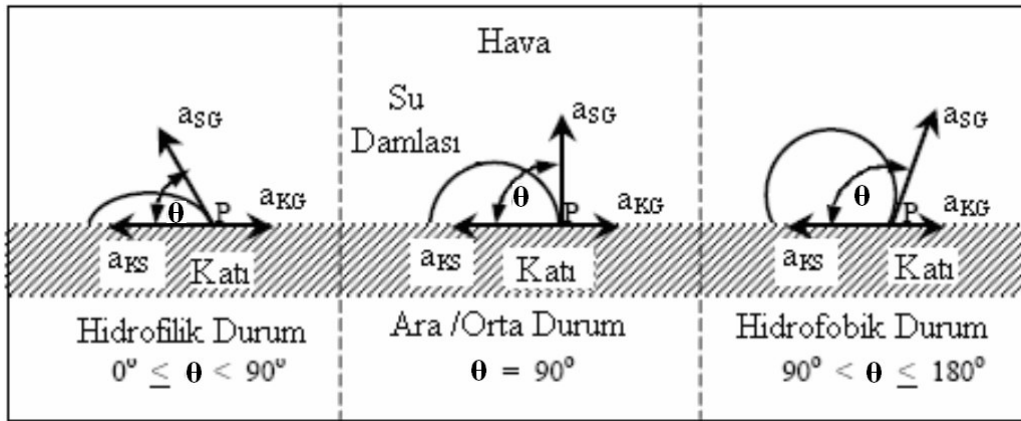
2.4.7.4 Köpük Flotasyonunun Kuramsal Açıklaması

Köpük flotasyon işlemini pratik açıdan makroskopik düzeyde ilk geliştirenler ve hemen arkasından yöntemle uygulama zenginliği kazandıranlar, mikroskopik düzeyde sağlam, yerleşmiş kuramsal bir bilgiye sahip değildiler. Ancak tarihsel dönem, genel bilim için olduğu kadar kimya bilimi için de ayakları üzerine doğrulma dönemiydi. Makroskopik olgu ve gözlemleri mikroskopik ölçekli atom, molekül ve iyonlar arasındaki etkileşmeler temelinde anlama ve açıklama yolu bir kez açılmıştı. Günümüzde bu yol ve yöntemle elde edilen bilgilere kuramsal bilgiler denilmektedir. Pratikte uygulanan köpük flotasyonu işleminin öğütölmüş mineral taneciklerinin yüzeyleri ile hava kabarcıkları arasındaki etkileşmelere dayandığı çabuk anlaşılmiş ve bu etkileşmeleri nitel anlamda ifade etmeye yönelik terim-kavramlar geliştirilmiştir. Kısa zamanda yüzey kimyasının gelişmesi sonucu kuramsal terim-kavramların nicel olarak saptanması mümkün olmuştur. Kimya biliminin gelişmiş pratiği çerçevesinde, özellikle spektroskopik tekniklerin gelişmesinden sonra, çeşitli terim-kavramlar kullanılmaya başlanmıştır. Güncel olarak, başta temas açısı, elektrokinetik potansiyel olmak üzere, yüzey/ara yüzey gerilimi, kapilerite, yüzey serbest enerjisi, yüzey yükü, sıfır yük noktası, izoelektrik nokta gibi çeşitli terim-kavramlar çok revaçtadır. Öyle görülüyor ki gözlemler çeşitlenip mevcut kuramsal bilgilerle açıklanamayan olgular çoğaldıkça, yeni terim kavramlar da gündeme gelecektir. Burada terim ve kavramların tümü açıklanmayacak, bunun yerine en sık kullanılan temas açısı ve elektrokinetik potansiyel terim kavramları üzerine durulacaktır.

2.4.7.4.1 Üç Fazlı Sistemler ve Temas Açısı

Köpük flotasyonu uygulanan öğütülmüş cevherlerdeki mineral tanecikleri flotasyon hücrelerine konulduğunda; sistem, sürecin başından sonuna değin katı, sıvı ve gaz fazları ile bunlara karşılık gelen katı-sıvı, katı-gaz, sıvı-gaz ara yüzeyleri yanında üçlü katı-sıvı-gaz ara yüzeyi de içermektedir. Katı-sıvı-gaz ara yüzeyi içeren katı tanecikler hidrofilik veya hidrofobik karakterde olabilir. Katı taneciğinin hangi karakterde olacağını tayin eden etken taneciğin ıslanabilirlik derecesidir. Islanabilirlik derecesini karakterize eden büyüklük üç faz (katı-sıvı-gaz) ara yüzeyindeki temas açısıdır (Şekil 2.4). Temas açısı (θ), katı-sıvı ara yüzeyi ile sıvı-gaz ara yüzeyi arasında yer alan deneysel olarak ölçülebilen ve belirli aralıklarda değerler alabilen bir büyüklüktür. Bu açının büyüklüğü ilgili fazlar arasındaki ara-yüzey gerilimlerine bağlıdır. İlgili fazların ara-yüzey gerilimleri (a) terimleri gösterilirse, söz konusu bağımlılık Eşitlik 2.1 ile verilir ve Young denge eşitliği adını alır [28,34,37,45].

$$a_{KG} = a_{KS} + a_{SG} \cos\theta \quad (2.1)$$



Şekil 2.4 Katı yüzeyindeki bir su damlasıyla temsil edilen üç fazlı sistem için çeşitli ıslanabilirlik derecelerini gösteren bağıl denge halleri.

Şekil 2.4'de P noktası katı-sıvı-gaz ara yüzey bölgesini temsil eder. Eğer su damlası katı tanecik yüzeyini kaplıyorsa tanecik hidrofiliktir ve P noktası ile temsil edilen bölgede su damlası ile katı yüzey arasında $0^\circ \leq \theta < 90^\circ$ lik bir temas açısı

gözlenir. Temas açısının bu aralıktaki değerlerinde hava kabarcıkları, su içindeki hidrofilik katı taneciklere kolayca yapışmaz. Buna karşın suyla ıslatılmayan katı tanecikler hava kabarcıkları ile daha fazla temas ederler ve temas açısı $90^\circ < \theta \leq 180^\circ$ aralığında olur. Temas açısının ara bir konumu ($\theta = 90^\circ$) söz konusu olduğunda, katı tanecik zayıfça hidrofilik veya hidrofobik karakter gösterebilir. Pratikte flotasyon sistemlerinde gözlenen temas açıları 100° 'yi pek de aşmaz. Taneciklerin ayrılması bağlamında önemli olan nokta, katı bileşenlerden birinin kendisinden ayrılacak olan diğer katılardan çok daha büyük bir temas açısına, yani daha büyük bir hidrofobik karaktere sahip olmasıdır.

Kabarcık bağlanması ve başarılı bir flotasyon için en az 20° lik bir temas açısı yeterlidir ve etkili bir ayırma için $\theta > 20^\circ$ olmalıdır. Minerallerin çoğu polar karakterlidir ve bunlar suda hidrofilik özellik gösterir. Fakat $\theta = 45 - 60^\circ$ olan grafit ve $\theta = 88^\circ$ olan talk mineral tanecikleri, su içinde doğal olarak hidrofobik karakter gösterirler [28,34,37].

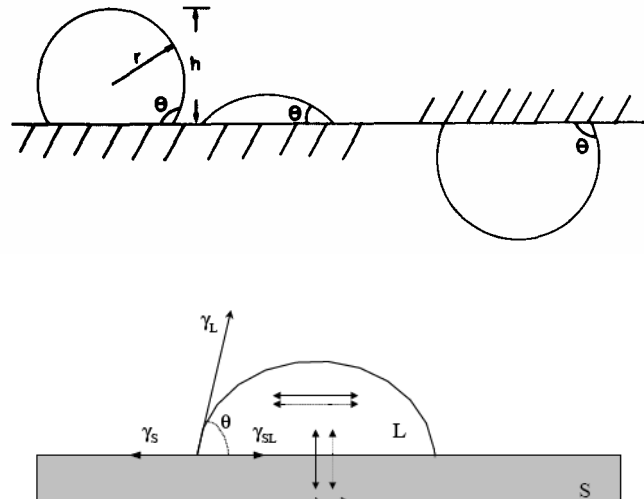
2.4.7.4.1.1 Temas Açısının Ölçülmesi

Temas açılarının deneysel yoldan ölçümü konusunda çok sayıda yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemlere ilişkin ayrıntılı bir döküm Neumann ve Good tarafından yayınlanmıştır. Yaygın olarak kullanılan iki yöntem durgun damla ve tutuklu kabarcık yöntemleridir. Bundan başka Wilhelmy levha tekniği, kapiler yükselme tekniği ve ince tabaka fitilleme tekniği gibi tekniklere de başvurulmaktadır. Bu teknik ve yöntemler, ölçme işleminin basit ve kolay olması nedeniyle araştırmacılara çekici gelmektedir. Ancak pratikte statik bir temas açısı ölçüldüğü için Young eşitliği tam olarak sağlanmayabilir. Böyle haller için dinamik bir temas açısı ölçümü amacıyla otomatik damla şekli izlemeye dayanan bir teknik geliştirilmiştir [34,46,47,48,49].

2.4.7.4.1.1.1 Durgun Damla Tekniği

Şekil 2.5'de durgun damla yönteminin temel çalışma ilkesi şematik olarak gösterilmektedir. Yatay konumda bulunan katı bir yüzeye yerleştirilmiş durgun bir

sıvı damlası ile katı yüzeyi arasındaki teğet çizgisi bir goniyometre yardımıyla doğrudan saptanır. Ticari temas açısı goniyometreleri, teğet ile yatay düzlem arasındaki açıyı doğrudan ölçmek amacıyla bir mikroskop objektifi kullanırlar. Daha gelişmiş cihazlarda aynı amaçla fotoğraflama veya dijital görüntüleme tekniğinden yararlanılmaktadır [34,46,47,48,49]. Şekilden görüldüğü üzere, bir sıvı damlası düz bir katı yüzey ile temas ettiğinde, sıvı içindeki moleküler kuvvetler (kohezyon) ile sıvı ve katı arasındaki moleküler kuvvetlerin (adezyon) göreceli büyüklüklerine bağlı olarak sıvı damlası son şeklini alır ve sonlu büyüklükte belirli bir temas açısı ortaya çıkar. Şu halde, temas açısı diye ölçülen büyüklük, sıvı damlasının kendi yüzey alanını en küçük yaparak küreselleşme eğilimi ile katı yüzeyine yayılarak yapışma eğilimi arasında süre giden rekabetin bir ölçüsüdür. Örneğin, düşük yüzey enerjili bir sıvı damlası, sıfır büyüklüğünde bir temas açısı vererek, katı bir yüzeyi ıslattığı zaman (yani $\gamma_L < \gamma_S$ olduğunda) katı ile sıvı arasındaki moleküler adezyon kuvveti sıvının molekülleri arasındaki kohezyon kuvvetinden daha büyüktür. Aksine, yüksek yüzey gerilimine sahip (yani $\gamma_L > \gamma_S$) sıvılar sıfır olmayan belirli ve sonlu bir temas açısı verme eğilimindedirler. Bu takdirde, kohezyon kuvvetinin sıvı ile katı arasındaki adezyon kuvvetinden daha büyük olduğu söylenir.



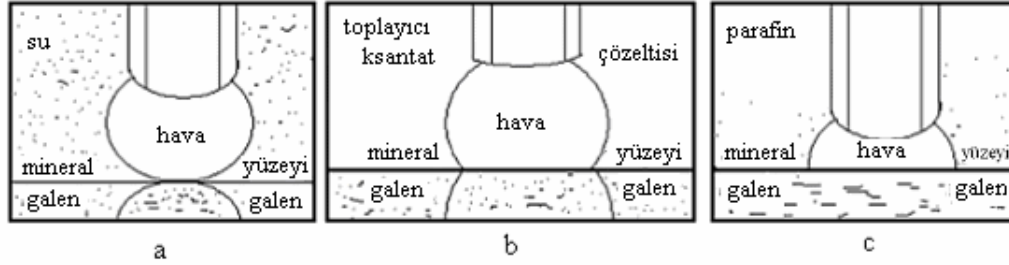
Şekil 2.5 Temas açısının ölçülmesinde durgun damlaların kullanılması

$\cos\theta$, L sıvısının molekülleri arasındaki kohezyon (yatay oklar) ile L sıvısı ve S katısı arasındaki adezyon (dikey oklar) arasında kurulan dengenin bir ölçüsüdür.

2.4.7.4.1.1.2 Tutuklu Kabarcık Tekniği

Bu teknikte, katı bir tanecik bir sıvının yüzeyine batırılır ve katı/sıvı ara yüzeyine bir hava kabarcığı (veya bir başka sıvı damlası) getirilir. Eğer katı taneciğin yüzeyi hidrofobik karakterde ise hava kabarcığı yüzeye yapışacaktır. Bu takdirde, katının yüzeyi ile hava kabarcığı arasındaki açı, kabarcık profilinin fotoğrafları veya bir goniyometre telemikroskobu yardımıyla sıvı faz içinden ölçülür. Bu tekniğin başlıca üstünlüğü, katı-buhar ara yüzeyi ile sıvının doygun buhar basıncı arasında denge kurulmasını garanti altına alınmasıdır.

Şekil 2.6'da tutuklu kabarcık yöntemiyle değişik ortamlarda saptanmış galen mineral taneciklerinin temas açıları verilmektedir. Görüldüğü üzere (a) su içinde 0° olan temas açısı, (b) ksantat çözeltisinde 60° 'ye ve (c) parafin içinde 105° 'ye yükselmiştir [34].



Şekil 2.6 (a) Galenin su içinde, (b) galenin ksantat çözeltisi içinde ve (c) galenin parafin içinde ölçülen temas açıları

2.4.7.4.2 Yüzey Yükü ve Sıfır Yük Noktası

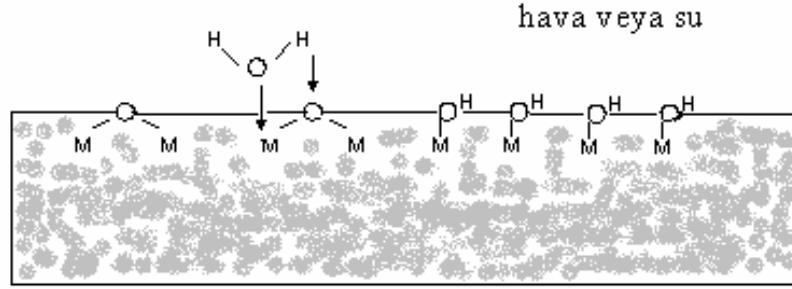
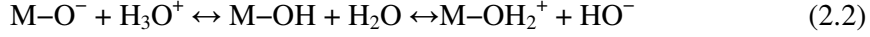
Bütün flotasyon sistemlerinde birbirleriyle temas halinde olan üç faz bulunmaktadır: yüzdürülen katı faz, iyon ve molekülleri içeren sıvı faz ve hava kabarcığını içeren gaz fazıdır. Üç fazın bir arada olduğu sistemler; sıvı-katı, katı-gaz, sıvı-gaz ve katı-sıvı-gaz ara yüzeylerini içerir. Diğer taraftan, sulu çözelti içinde katı parçacıklar içeren bir dispersiyon ortamı iki fazlı bir sistemdir. İki fazı ayıran ara yüzeyde sistem bir süreksizlik arz eder ve iki faz arasında madde takası

gerçekleşir. Temas bölgesindeki kalınlık/yüzey oranı çok küçük olduğundan dolayı bu takas proseslerini iki boyutlu bir uzaydaki kimyasal reaksiyonlar olarak düşünmek mümkündür. Bu temas bölgesindeki reaktanların davranışı yüzeyin çok uzağındaki sıvı faz içindeki davranışlarından çok farklıdır. Üstelik kimyasal reaksiyonlar katı fazların yüzeyini de kapsamaktadır. Dolayısıyla takas edilen iyonların ara yüzeydeki davranışları hem sıvı fazdakinden hem de katı fazdakinden farklıdır. Gerçekte, oksit veya hidroksit parçacıklarının yüzeyindeki katyonlar sabitlenmiş bir durumdadır. Bu iyonlar katı faza yakınlıkları nedeniyle gerilim altındadır ve asit-baz davranışları yanında ligand değişimi de gösterebilirler, çünkü bu iyonların koordinasyon kürelerinin bir tarafı hala daha çözelti ile temas halindedir. Ancak yüzeydeki bu iyonların özellikleri maruz kaldıkları yeni yapısal zorlanmalardan etkilenmez. Söz konusu bu iyonlar komşu çözgenin özelliklerindeki değişmelere (çözgenin yapısı, dielektrik sabiti gibi) karşı da duyarlılık gösterirler. Bu bağlamda oksit parçacıklarının yüzeyini karakterize eden ve parçacıkların fizikokimyasal özelliklerini belirleyen anahtar niteliğinde iki olgu vardır: (a) yüzey elektrikçe yüklüdür, (b) parçacık yüzeyi yüksek oranda hidratizedir [34,50,51].

Oksit parçacıklarının üzerindeki yük, yüzeydeki hidroksil gruplarının su ile temas sonucu iyonlaşmasından kaynaklanır. Makroskopik açıdan bakıldığında, birbiriyle temas eden iki fazdaki bileşenlerin kimyasal potansiyelleri arasında bir fark vardır. Kinetik (katı içindeki düşük iyonik mobilite) ve termodinamik (çözünürlük çarpımı) etkenlerden dolayı katyonların sıvı faz tarafına göçmesi ve oksidin çözünmesi gerçekleşmez. Oksijenin kimyasal potansiyelindeki fark suyun adsorpsiyonu ve adsorplanan moleküllerin ayrışması sonucu azalır. Oksit yüzeyindeki hidroksil grupların varlığını bu şekilde açıklamak mümkündür[50,52,53].

Mikroskopik yapısal açıdan bakıldığında ise katı bir metal oksitin yüzeyindeki katyonların koordinasyon sayısı katı içindeki iyonların koordinasyon sayısından daha düşüktür. Ortam atmosferi ile temasa geldiğinde suyun ayrışma ve birleşme yoluyla kimyasal olarak tutunmasının altında yatan yürütücü kuvvet, yüzey iyonununa ilişkin koordinasyon sayısının doyurulmasıdır. Şekil 2.7'de katı-sıvı ara yüzeyinde suyun kimyasal sorpsiyonu (tutulma) görülmektedir. Çözelti içindeki

hidrokso komplekslerinde olduğu gibi yüzey grupları da (M-OH) su ile temas ettiklerinde iyonlaşırlar (Eşitlik 2.2).



Şekil 2.7 Katı oksit yüzeylerinde suyun kimyasal sorpsiyonu

Yüzey grupların yükü oksit materyalinin doğası yada kimliğine bağlı olarak negatif, pozitif veya sıfır olabilir ve sırasıyla bazik, asidik veya nötral karakterli bir yüzey oluşur.

Yüzey ligandlarının asit-baz özellikleri çözültideki monomerik katyon üzerinde bulunan ligandın asit-baz özelliklerinden farklıdır. En başta yüzey grupların yapısı değişkendir. Bunlar katının yapısına ve parçacık kristalinin yönelmesine bağlı olarak mono-, di-, veya tri-koordine durumda bulunabilirler. Birbirlerine yakınlıklarından dolayı bu gruplar kısa mesafeli elektrostatik etkileşmeler de gösterirler. Böylesi etkileşmeler su moleküllerinin asitliğini ve okso ligandlarının bazlığını artırır. Her bir grup tipi kendi yapısına bağlı olarak farklı şekilde davranacaktır. Yüzeydeki yük dağılımı yoğunluk ve işaret yönünden homojen değildir ve daha dikkatli bir analizi gerektirir. Ancak net yüzey yük yoğunluğu, σ_0 ,

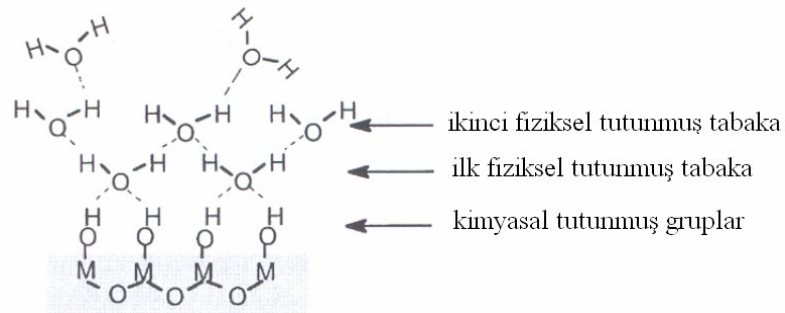
$$\sigma_0 = (F/A) \{ [M-OH_2^+] - [M-O^-] \} \quad (2.3)$$

eşitliği ile tanımlanır. Burada A: katı parçacıkların yüzey alanıdır ($m^2.l^{-1}$) ve parçacıkların birim hacmine düşen yüzey alanını temsil eder. F: Faraday sabiti ($96500 \text{ coulomb} \times \text{mol}^{-1}$) olup, köşeli parantez içindeki büyüklükler ise yüklü yüzey gruplarının (mol/l) olarak konsantrasyonudur. Net yüzey yük yoğunluğu $0,2-0,4 \text{ C.m}^{-2}$

kadar yüksek bir değer alabilir. Bu nicelik potansiyometrik titrasyon kullanılarak ölçülebilir [50,54].

Katı bir oksit parçacığının yüzey yükü asit-baz dengelerinin bir sonucudur. Dolayısıyla bu yüzey yükü çözeltilerin pH'sı ve iyonik şiddetinin bir fonksiyonudur, ortama bağlı olarak pozitif, negatif veya sıfır olabilir. Sıfır yük noktası (PZC) yüzeyin önemli bir karakteristiğidir. Bu nicelik yük yoğunluğunun (σ_0) sıfır haline geldiği ortamın pH'sını tanımlar. Dolayısıyla PZC yüzey asitliğinin bir yansımasıdır. $\text{pH} < \text{PZC}$ için yük pozitif, $\text{pH} > \text{PZC}$ için yük negatiftir. PZC'nin değeri doğrudan doğruya oksit parçacığının doğası ve kimliğine bağlıdır; yüzey gruplarının katyon tarafından polarizasyonu, kristal yapı ve parçacık morfolojisi, oksit parçacığının ısıl işlemleri ve fizikokimyasal geçmişi gibi faktörlere bağlı olarak değişim gösterir.

Sıvı su içindeki hidrojen köprüleri sıvının bir çok özelliğinden sorumludur ve sıvı içinde iyonların bulunması suyun lokal yapısını değiştirir. M-OH , M-OH_2^+ ve M-O^- yüzey grupları polarizedirler ve su ile çok kuvvetli etkileşim gösterirler. Bundan başka sıvı su üzerinde çok kuvvetli bir yapı geliştirici etkiye sahiptirler. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ve SiO_2 gibi oksitler üzerinde yapılan çeşitli ölçümler (daldırma ve adsorpsiyon ısıları, dielektrik ölçümleri gibi) kimyasal olarak tutunmuş ilk su tabakasına komşu konumda bulunan fiziksel tutunmuş 2-3 su tabakasının çifte hidrojen köprüleri üzerinden buzun yapısına benzer bir düzen içinde sabitlendiğini göstermektedir. Bu köprüler oda sıcaklığında bile varlığını sürdürmektedir (Şekil 2.8).



Şekil 2.8 Bir oksit yüzeyine suyun adsorpsiyonu

Solvasyon tabakalarının düzenli sıralanışı yüzeyden uzaklaştıkça ortadan kalkmaktadır. Oksidin kimliğine bağlı olarak birkaç angstrom ile 20-30 Å arasındaki bir uzaklığın ötesinde su kendi sıvı karakteristiklerini tekrar kazanır. Büyük miktarlarda su yüzeyin solvasyonuna katılabilir. Yarı elastik ışık difizyonu ile ölçülen parçacıkların hidrodinamik boyutu çoğu zaman SEM veya XRD ile gözlenen boyuttan daha büyüktür. 80 Å'luk γ -Fe₂O₃ parçacıkları (mikroskop ve XRD ile ölçülmüş) pH \approx 2'de (pozitif yüklü bir yüzey) yaklaşık 140 Å'luk bir hidrodinamik çapa sahiptir. Şu halde süspansiyon içinde hareket eden parçacıklar ile birlikte 30 Å'luk bir su tabakası taşınmaktadır [50].

Düzenli bir yapı sergileyen hidrasyon tabakasının kalınlığı çoğu zaman birkaç molekül çapındadır. Bu kalınlık yüzey polarlığı ve yüzey yük yoğunluğunun artmasıyla artar. Bu solvasyon suyu "Sıkı Stern Tabakası" nı oluşturur. Bu tabakanın karakteristiklerini (kalınlık, dielektrik sabiti) deneysel olarak tayin etmek zor veya imkansızdır. Fakat bu tabakanın varlığı sayesinde yüzey ile proton, hidroksil iyonu ve asit-baz bakış açısı yönünden aktif olmayan iyonlar gibi çeşitli elektrolitler arasındaki etkileşmelerin ayırt edilmesi mümkündür [50].

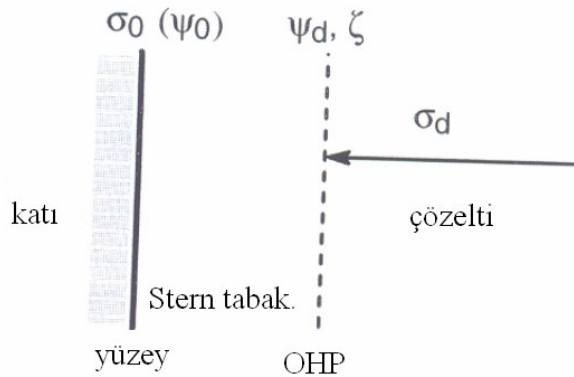
Düzenli yapıya sahip çözgen tabakaları (bunların ilki yüzeye kuvvetli bir şekilde bağlanmış) ile "sıvı" su arasındaki geçiş bölgesi çözgenin "yapı bozumu" ile karakterize edilmektedir. Bu proses çözeltilerdeki iyonlar çevresinde gerçekleşen prosesi andırmaktadır. Bu bölge geçiş bölgesi içindeki su molekülleri birbiriyle yarışan kuvvetlerin etkisi altındadır. Bir yanda çözelti içindeki komşu moleküllerden kaynaklanan kuvvetler, diğer yandan katı parçacığın yüzeyi tarafından enpoze edilen yönelmeden kaynaklanan kuvvetler. Geçiş bölgesi, çözgenin en düşük viskoziteye sahip olduğu ve katı parçacıklar hareket ettiği zaman çözgenin "kaymaya" veya "kırılmaya" başladığı bölgedir.

Solvasyon tabakalarında enpoze edilen yapı hidratize yüzeyler arasındaki kısa mesafelerde uygulanan kuvvetleri etkilemektedir. Katı parçacıklarının solvasyon tabakaları da dahil olmak üzere tüm sıvı faz içinde hidrojen köprülerinden oluşan bir ağ-yapının varlığı sayesinde H⁺ ve HO⁻ iyonları oksit yüzeyine doğru kolayca difüze edilirler. Bu iyonlar hidroksil grupları üzerinden meydana gelen kimyasal

reaksiyonlara katılırlar ve yüzeye yakın konumdaki suyun yapısı bunların hareketini engellemez. OH veya OH₂ ligandlarını oluşturduğu için bu iki iyondan kimyasal olarak tutunan yegane iyon protonudur. HO⁻ iyonları ise suyu oluşturmak üzere yüzey ligandlarından proton uzaklaştırılır. Bu iyonlar σ_o yükünden (Eşitlik 2.3) ve bu yük tarafından yaratılan potansiyelden sorumludurlar. Şu halde protonlara ve hidroksil iyonlarına potansiyel tayin edici iyonlar denilmektedir [50,55,56].

Yüzey yükünün yol açtığı spesifik-olmayan elektrostatik kuvvetler nedeniyle zıt işaretli iyonlar (karşıt iyonlar) birbirini çeker, aynı yüklü iyonlar (eş iyonlar) ise birbirini iterler. Karşıt iyonların kimliğine bağlı olarak bu iyonların yüzey ile etkileşmesi az çok kuvvetli olacaktır.

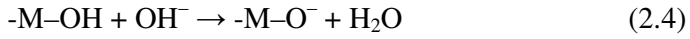
Nispeten zayıf yük yoğunluğuna sahip iyonlar {Cs⁺, [N(CH₃)₄]⁺, [ClO₄]⁻ gibi iyonlar} oksit yüzeyi yakınında, oldukça düzenli bir yapıya sahip su tabakasının içinden geçemezler. Bu iyonların katı yüzeyine yaklaşabildikleri minimum mesafe Stern tabakasının kalınlığına karşılık gelir. Bu limite dış Helmholtz düzlemi (OHP) adı verilir ve çözgenin “kayma-kırılma” düzlemine karşılık gelir (Şekil 2.9).



Şekil 2.9 Oksit-sulu çözelti ara-yüzeyi

2.4.7.4.2.1 Yüzey Yükünün Ölçülmesi

Genel olarak kolloidal çözeltilerin yüzey yükü ve potansiyeli, kolloidal çözeltiyi potansiyel tayin edici iyonlardan birinin çözeltisi ile titre ederek ölçülebilir. Teknik alumina, silika, demir oksit, zirkonya ve mangan dioksit gibi bir çok önemli oksit sistemine uygulandığında, yüzey alanı bilinen bir materyalden bilinen miktarda alınır ve bilinen konsantrasyonda KCl gibi bir zemin elektrolitin varlığında asit veya baz ile titre edilir. Bilinen konsantrasyonlu her baz ekleme işlemi sonunda çözeltiye kaç mol OH⁻ iyonu eklendiğini hesaplayabiliriz. Eğer pH değişimi ölçülecek olursa çözelti içinde kaç mol OH⁻ iyonu kaldığı bilinebilir. Aradaki farkın kolloidal oksitin yüzeyindeki net negatif yük artışına eşit olduğu varsayılır. Burada yapılan örtülü varsayıma göre çözeltilerden OH⁻ iyonu uzaklaştırmanın tek mekanizması bir hidroksil iyonunun adsorpsiyonu yada yüzeyden bir protonun uzaklaştırılmasıdır (Eşitlik 2.4).



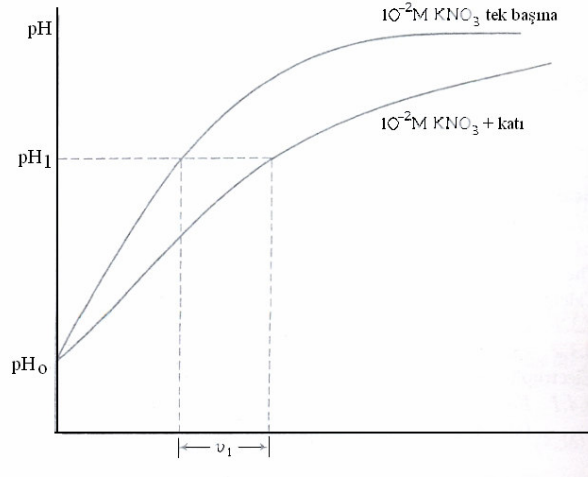
Eğer baz eklenmesi sonucu oksitin bir kısmı çözünseydi bu durum düzmece bir sonuca yol açardı. Bundan dolayı pratikte, zemin elektrolitin bir çözeltisi kullanılarak bir kör titrasyonu gerçekleştirilir. Oksit parçacıkları içeren çözeltide belli bir pH değişimi sağlamak için gerekli baz miktarları ile elektrolit çözeltisi içinde aynı değişimi oluşturmak için gerekli baz miktarları arasındaki farkın çözelti pH'sı ilk değerinden son değerine değiştiğinde adsorplanan negatif iyonun mol sayısına eşit olduğu kabul edilebilir (Şekil 2.10).

Kantitatif terimlerle ifade edilecek olursa, bilinen kütleli (m) katı bir oksit örneği bilinen konsantrasyonlu elektrolitin (örneğin 10⁻³M KCl) bilinen bir hacmine (V) eklenir. Başlangıç pH (pH₀) not edilir ve daha sonra örnek söz gelimi 10⁻² M KOH ile titre edilir. Büyük olasılıkla, her bir çözelti için eklenen baz hacmi ile pH değerleri arasındaki ilişki Şekil 2.10'daki eğriler gibi olacaktır (katı yüzeyinin çözelti ile dengelenebilmesi için yeterli bir zaman beklenmelidir). V ml 10⁻³ M tek başına elektrolit için elde edilen titrasyon eğrisini aynı diyagram üzerine yerleştirecek olursak; v₁ hacmi katı örneğinin pH=pH₁ olan bir çözelti ile dengelenebilmesi için

eklenecek baz miktarına karşılık gelir. Dolayısıyla birim alan başına (negatif) yüzey yükündeki net artış

$$-F(\Gamma_+ - \Gamma_-) = 10^{-5} \times v_1 \times F/mA \quad (2.5)$$

eşitliği ile verilir. Eşitlik 2.5’de A : katı örneğinin birim kütlesi başına düşen yüzey alanı olup v_1 hacmi cm^3 cinsinden alınır. Burada Γ simgeleri sırasıyla H^+ ve OH^- iyonlarının yüzey fazlalıklarını temsil etmektedir.



Şekil 2.10 Yüzey yükünün potansiyometrik titrasyonla saptanması

Bu hesaplama pH_0 'dan büyük tüm pH 'lar için tekrarlanır. Aynı işlem daha sonra pH_0 'dan düşük pH değerleri için, oksit örneğini bir asitle titre ederek tekrarlanır. Hemen belirtmek gerekir ki burada ölçülen nicelik **bağlı** yüzey yüküdür, çünkü titrasyonun başlangıcında katı oksit yüzeyindeki yükün ne olduğu bilinmemektedir. Bundan dolayı, daha sonra pH 'nın bir fonksiyonu olarak bağlı yüzey yükünü gösteren bir grafik çizilmelidir. Ayrıca izlenen prosedür aynı zemin elektrolitin başka konsantrasyonları (söz gelimi 10^{-2} ve 10^{-4} M) için de tekrarlanır ve ayrı ayrı grafikler aynı skalaya göre çizilir. Yüzey yükünün mutlak değerleri bu üç eğrinin ortak kesim noktası saptanmak suretiyle bu bağlı değerlerden elde edilir. Söz konusu eğrilerin ortak kesim noktası katı oksit örneğinin **sıfır yük noktası** olarak adlandırılır. Pratik güçlükler ortaya çıkarsa sıfır yük noktası elektrokinetik potansiyel üzerinden saptanır. Bundan başka yüzey yükü iyon değişim yöntemiyle de saptanabilir [47,54].

2.4.7.4.3 Elektriksel Çift Tabaka ve Zeta Potansiyeli

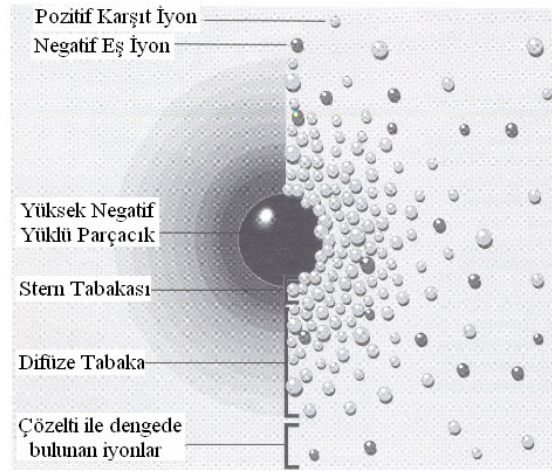
Katı oksit yada mineral parçacığı gibi bir cisim üzerinde elektriksel yük taşıdığına göre bu cisim ile kendisini kuşatan ortam arasında bu yükten kaynaklanan etkileşmeler oluşacaktır. Beklendiği üzere söz konusu etkileşmeler, tanecikler ve bunları kuşatan ortamın hangi tür ve büyüklükte yük taşıdığına bağlı olarak değişecektir. En başta oksit yada mineral tanecikleri ile kuşatıcı ortam arasında bir yüzey potansiyeli oluşacaktır. Bir çok durumda yüzey potansiyelini çözelti fazındaki potansiyel tayin edici iyonun konsantrasyon bilgisinden yola çıkarak hesaplamak mümkündür. Ancak oksitler için bu mümkün değildir çünkü oksitler Nernst eşitliğine uymazlar. Doğaldır ki yüzey potansiyeli çözelti ortamının pH'sına bağlı olarak değişecektir. Oksit parçacıklarında ise hidroksil kökenli türler ve bunların asidik-bazik karakterlerinden dolayı yüzey potansiyelinin pH bağımlılığı daha karmaşık hale gelecektir.

Yüzey potansiyelinin yeterince doğru hesaplanabildiği hallerde bile taneciklerin davranışını tahmin etmede çok fazla bir yararı dokunmaz. Eğer çözelti fazı parçacık yüzeyine kuvvetle adsorplanan yüzey aktif bir madde içeriyorsa, küçük miktarlarda yüzey aktif madde eklenmesiyle parçacığın yüzey yükü çok büyük ölçüde değiştirilebilir, hatta tersine döndürülebilir. Durum böyle olduğunda, parçacık üzerindeki **etkin yük**, bu parçacığa yaklaşan başka bir parçacık tarafından “görülen” yüküdür. Çünkü parçacıklar arasındaki etkileşmeyi tayin edecek olan yük, bu “görülen” yüküdür. Dolayısıyla süspansiyonun pıhtılaşması (koagülasyon) yada akışkanlığı gibi özellikler tanecik üzerindeki gerçek yüke değil de etkin yüke bağlı olacaktır. Etkin potansiyel yada yükü belirlemenin en iyi yolu çift tabakanın difüze kısmının potansiyeli yada yükünü belirlemektir.

Yüklü bir mineral taneciğin yakınındaki iyonik çevreyi temsili olarak göstermek ve elektriksel itici kuvvetlerin nasıl ortaya çıktığını açıklamak için çift tabaka modeli kullanılmaktadır. Bu modeli daha kolay bir şekilde açıklamak için parçacık çevresindeki iyonlar hızla civardan çekip gittiğinde *genelde* negatif yüklü tek bir parçacık etrafında meydana gelen olaylar dizisi göz önüne alınır. Öncelikle, *karşıt iyonlar* da denilen pozitif iyonlar üzerine mineral parçacığının etkisine

bakalım. Başlangıçta negatif yüklü mineral parçacığından ileri gelen çekim kuvveti pozitif iyonlardan bir kısmının katı parçacık yüzeyi civarında sıkıca tutulan bir tabaka oluşturmasına yol açar. Karşıt iyonlar içeren bu tabaka Stern Tabakası olarak bilinir. Bunlardan başka ilave pozitif yüklü iyonlar negatif yüklü mineral parçacığı tarafından hala daha çekilmektedir, fakat bu ilave pozitif yüklü iyonlar şimdi artık parçacığa yaklaşmaya çalışan diğer yakındaki pozitif iyonlar tarafından olduğu kadar pozitif stern tabakası tarafından da itilmektedir. Sonuçta dinamik bir denge ortaya çıkar ve bu dengenin sonucu olarak difüze bir karşıt iyonlar tabakası da oluşur. Difüze pozitif iyon tabakası mineral parçacığı yakınında yüksek bir konsantrasyona sahip olmasına karşın parçacığa uzaklık artııkça konsantrasyon yavaş yavaş azalır ve sonunda çözelti içindeki normal karşıt iyon konsantrasyonu ile dengeye gelir.

Benzer fakat zıt bir şekilde, parçacık yüzeyinin yakınında negatif iyonların eksikliği söz konusudur. Çünkü bu negatif iyonlar eksi yüklü parçacık yüzeyi tarafından itilirler. Negatif iyonlara eş iyonlar denir çünkü bunlar parçacık yüzeyi ile aynı yüklüdürler. Bunların konsantrasyonu da parçacık yüzeyinin itici kuvvetleri pozitif iyonlar tarafından perdelendiği için yüzeyden uzaklaştıkça giderek artar ve sonunda çözeltideki eş iyon konsantrasyonu ile dengeye ulaşır.



Şekil 2.11 Çift tabakayı temsili göstermenin iki yolu: sol kısım parçacık çevresindeki yük yoğunluğunun değişimini, sağ kısım ise yüklü parçacık çevresindeki pozitif ve negatif iyonların dağılımını göstermektedir.

Difüze tabaka parçacığı çevreleyen yüklü bir atmosfer olarak düşünülebilir. Yüzeyden herhangi bir uzaklıkta difüze tabakanın yük yoğunluğu o noktadaki pozitif ve negatif iyonların konsantrasyonları farkına eşittir. Parçacık yakınında yük yoğunluğu daha büyüktür. Yüzeyden uzaklaştıkça pozitif ve negatif iyonların konsantrasyonu gittikçe birbirine yaklaşır ve yük yoğunluğu hızlı bir şekilde sıfıra doğru azalır. Stern tabakasındaki tutulan karşıt iyonlar ile difüze tabakadaki yüklü atmosferin ikisine birlikte çift tabaka adı verilir. Çift tabakanın kalınlığı çözelti içindeki iyonların konsantrasyonuna bağlıdır. Çözelti içindeki iyonların yüksek konsantrasyonlarda bulunması demek parçacığı nötralize edecek daha fazla pozitif iyon bulunması demektir ve sonuç olarak çift tabakanın kalınlığı daha ince olur. Seyreltme gibi araçlarla iyon konsantrasyonunun azaltılması pozitif iyonların sayısını düşürecek ve sonuçta daha kalın bir çift tabaka oluşacaktır. İyonların konsantrasyonları ve iyon değerliklerinin artırılmasına *çift tabaka sıkıştırılması* adı verilmektedir [34,47,54,57].

Etkin potansiyeli saptamak için yüzeye kuvvetle adsorplanmış iyonlar tabakasının dışında parçacık yüzeyinden herhangi bir uzaklıktaki yük veya potansiyeli ölçmek gerekir. İdeal olarak, çift tabakanın difüze kısmının başlangıcındaki elektrokinetik potansiyeli (ψ_d) saptamak isterdik. Pratikte ise çoğu zaman bunu ölçemeyiz, ancak **elektrokinetik** yada **zeta potansiyelini** ölçmek suretiyle bu istenen niceliğe yalnızca yaklaşabiliriz [47,54].

Elektrostatik çekime ve termal titreşime maruz kaldıklarında karşıt iyonlar çözelti içinde ve OHP'nin ötesinde bir difüze tabaka oluştururlar. Yüzey yükünden kaynaklanan ve difüze tabakanın sınırındaki OHP'de ölçülen elektrokinetik potansiyel (ψ_d) zeta potansiyeli (ζ) adını alır ve elektroforetik mobiliteden hesaplanır. Bu potansiyel oksit parçacıkları için ölçülebilen yegane potansiyeldir. Difüze tabakanın yükü (σ_d) parçacığın karşıt yükünü temsil etmektedir (Şekil 2.9). Bu karşıt yük yüzey yükünü dengelediği için elektronötrallik ilkesine göre $\sigma_0 + \sigma_d = 0$ olmalıdır [50].

Bazı iyonlar elektrostatik kuvvetler tarafından yüzeye doğru çekilirler ve solvasyon tabakasına karşı özel bir ilgiye sahiptirler. Oksitler söz konusu olduğunda

yapı geliştirici iyonlar düzenli çözgen tabakasını en kolay şekilde geçerler çünkü bunlar o bölgedeki yerel düzeni koruma eğilimi gösterirler. Örneğin alkali metal kationları negatif yüklü oksit yüzeyinde $Li^+ > Na^+ \gg Cs^+$ sırasına göre adsorplanırlar. Bu sıranın temelindeki olgu, su moleküllerinin yüzey yakınında düşük mobiliteye sahip olması ve entropide oluşan kaybının hidratasyonu en kuvvetli olan kationlarla bağ yapılarak bağ enerjisinden karşılanmasıdır.

Solvasyon tabakaları içindeki iyonların mobilitesi tabakanın kuvvetli yapı geliştirme özelliğinden ve yüzey yakınındaki kuvvetli elektostatik kuvvetlerden dolayı sınırlıdır. Bu durum silika yüzeyinde adsorplanan ^{23}Na relaksasyon sürelerine ilişkin NMR incelemeleri ile gösterilmiştir. Adsorplanan Na^+ relaksasyon süresi çözelti fazındaki iyonlar için daha uzundur fakat yüzeydeki negatif yüklü gruplarla iyon çiftleri yada kompleksler oluşumunu sağlamaz. Adsorplanan Na^+ 'in solvasyon tabakalarının etkilendiği gözlenmez. Bu iyonlar sadece spesifik olmayan elektostatik kuvvetlere maruz kaldıkları için yalnızca parçacıkların solvasyon tabakaları dışında difüze olmaya zorlanırlar.

2.4.7.4.3.1 Zeta Potansiyelin Ölçülmesi

Zeta potansiyelinin belirlenmesi için bir çok farklı proses vardır. Bunların hepsine birden **elektrokinetik etkiler** adı verilmektedir. Ne zaman bir faz diğer bir faza göre hareket ettirilse bu etkiler ortaya çıkar ve iki faz arasındaki sınırda bir yük vardır. Flotasyon pulpu içindeki toz halindeki mineral parçacıklarından oluşan bir sistemi veya, gravite yahut santifriji etkisi ile çökelmeye uğrayan kolloidal bir süspansiyonu örnek olarak verebiliriz. Eğer parçacıklar bir elektrik yükü taşıyorlarsa bunlar çökdiklerinde, **sedimentasyon potansiyeli** denilen ölçülebilir bir potansiyel farkı sergileyeceklerdir. Pozitif yüklü parçacığın aşağı doğru hareketi, negatif iyonlar yukarıda kalmaya çalışacağı için difüze çift tabakanın hafifçe bozulmasına yol açacak ve sonuçta her bir parçacık çevresinde minik bir dipol meydana gelecektir. Dipollerin net toplamı ölçülebilir bir elektriksel potansiyel oluşturacak ve bu potansiyel süspansiyonun alt kısmını üst kısmına göre pozitif hale getirecektir. Volt mertebesindeki bu potansiyel farkını ölçmek suretiyle parçacıklar üzerindeki etkin yük veya potansiyeli (zeta potansiyeli) belirleyebiliriz.

Aynı potansiyel, süspansiyonu bir elektrik alanına koyup parçacıkların hızını ölçmek suretiyle de belirlenebilir. Bu prosese **elektroforezis** denilmektedir ve iyonların bir elektrik alanı tarafından taşınmasına analogtur, ancak kolloidal bir süspansiyon için tek tek parçacıkların hareketini uygun bir mikroskop tekniğiyle izlemek mümkündür. Parçacık hızı ile elektriksel yükü ve potansiyeli arasındaki ilişkiyi belirlemek için parçacık ile kuşatıcı ortam arasındaki sınırdaki biteni bilmek gerekir. Parçacığın yakınındaki çözgen tabakasının (genellikle su) daima parçacığa sabitlenmiş olduğu kabul edilebilir ve normal olarak ilk birkaç tabakanın böyle sabitlenmiş olduğu kabul edilebilir. Fakat parçacık yüzeyinden bir miktar uzaklaşıldığında durum değişir ve sıvı katıya göre hareket etmeye başlar. Her bir parçacığı kuşatan ve sıvının katıya göre ilk hareket etmeye başladığı bölgeyi işaret eden bu yüzeye **kayma** yada **kırılma** yüzeyi denir ve büyük bir düz yüzey söz konusu olduğunda bu yüzey **kayma düzlemi** adını alır. İşte ana çözelti fazındaki potansiyele göre bu düzlemdeki **elektrostatik potansiyel zeta potansiyeli** veya **elektrokinetik potansiyel** adını alır. Zeta potansiyeli belirlemenin, elektroozmos ve akış potansiyeli gibi başka elektrokinetik etkileri de vardır [47,54].

pH'nın bir fonksiyonu olarak çizilen zeta potansiyel değerlerinin oluşturduğu eğriye zeta potansiyel eğrisi adı verilmektedir. Zeta potansiyel eğrisinin pH eksenini kestiği noktada zeta potansiyel sıfırdır. Bu noktadaki pH değeri o madde için yüzey yükünün sıfır olduğu noktadır ve buna PZC (sıfır yük noktası) denir [2,47,54].

İnce taneciklerin bulunduğu süspansiyon sistemleri çok sayıda farklı iyon türleri içermektedir. Bu iyon türlerinin çözelti içindeki davranışları elektrokinetik (zeta) ölçümleri ile anlaşılabilir. Örneğin zeta potansiyel değerleri $\pm 15\text{mV}$ 'dan yüksek olan taneler dağılma özelliği, $\pm 15\text{mV}$ 'un altındakiler ise çökelme özelliği gösterirler. Taneciklerin yüzey yükleri pratikte

- a) pH'yı değiştirerek
- b) Çeşitli iyonlar eklenerek
- c) Yüzey aktif maddeler (kollektör, köpürtücü, aktifleştirici gibi) eklenerek değiştirilir.

Asit veya baz ilavesi suyun H_3O^+ ve OH^- dengesini ayarladığı için pH değişimi yüzey yükünü etkiler. pH 7'de su içinde $\text{H}_3\text{O}^+ = \text{OH}^-$ olmaktadır. Ancak

asit ilavesi ile (HCl) çözelti içindeki H_3O^+ iyonu sayısı OH^- iyonundan yüksek olmaktadır. Çünkü HCl su içinde



şeklinde iyonlarına ayrılmaktadır. Çözeltideki H_3O^+ iyonların sayısı arttığından pH değişir. Açığa çıkan H_3O^+ iyonları mineral yüzeyindeki bütün negatif (-) yükleri nötrleştirir ve mineralin net yükü pozitif yönde artar. Baz (NaOH) ilavesi ise OH^- iyonların miktarını artırır ve mineral taneciğinin net yükü negatif yönde artar [2].

2.5 Mikrodalgalar ve Mineral İşleme Proseslerinde Kullanılması

Mikrodalga enerji 300MHz ile 300GHz aralıklarında frekanslara sahip iyonlaştırıcı olmayan elektromanyetik bir ışımadır. Mikrodalga ışımalar üç bant halinde kullanılmaktadır: (a) ultra yüksek frekans (UHF: 300MHz-3GHz), (b) süper yüksek frekans (SHF: 3GHz-30GHz), (c) çok yüksek frekans (EHF: 30GHz-300GHz). Mikrodalgalar güncel olarak radar ve iletişim sektörlerinden gıda sektörüne, endüstriyel ve laboratuvar ölçekli sentez uygulamalarından örnek işleme ve hazırlama tekniklerine hatta metalurjik uygulamalara kadar çok değişik alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Mikrodalgalar metalik bir levha gibi basit bir aynadan yansıtılabilir, bir dielektrik ara yüzeyde kırılır ve parabolik yansıtıcılar veya boynuz antenlerle odaklanabilirler. Mikrodalga enerji elektrik enerjisinden türetilir ve dönüşüm birimi 2450MHz için % 50, 915MHz için %85'tir. Mikrodalgalar görünür bölge, UV veya IR gibi diğer elektromanyetik enerjili formlarından daha düşük enerjili ve daha uzun dalga boyludurlar [58].

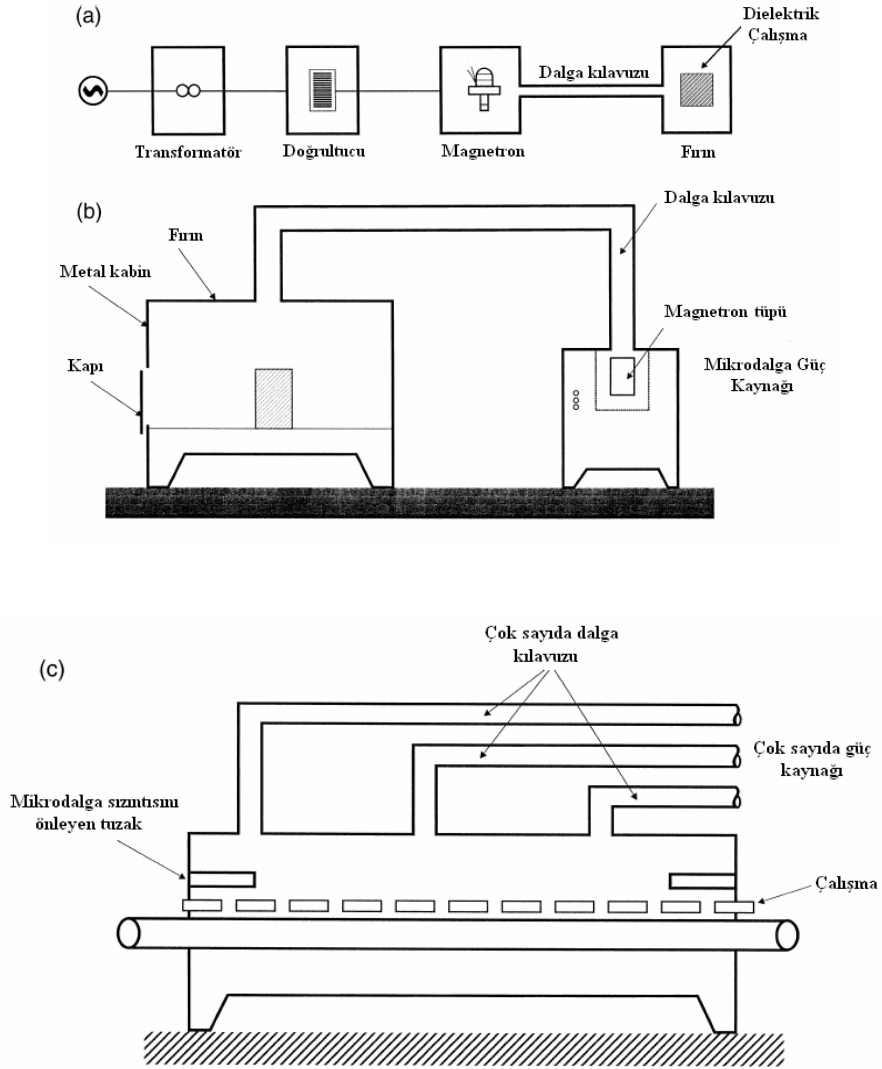
Mikrodalga ısıtma, bir çok geleneksel ısıtma tekniğine karşı üstünlükleri olan bir tekniktir. Tekniğin üstünlüklerine örnek olarak: temas sağlanmadan ısıtma, ısı transferi olmaksızın enerji transferi, hızlı ısıtma, materyal seçimli ısıtma, volumetrik ısıtma, çabuk başlatma ve durdurma, ısıtmayı materyalin iç kısmından başlatma, yüksek güvenlik ve otomasyon düzeyi gibi avantajları sayabiliriz.

Mikrodalgalar iyonik türlerin göçü ve/veya dipolar türlerin rotasyonu yoluyla moleküler harekete neden olurlar. Bir materyalin mikrodalga ile ısıtılması büyük

ölçüde “saçılma” yada “dağılma” faktörüne bağlıdır. Bu faktör dielektrik kaybının materyalin dielektrik sabitine oranıdır. Dielektrik sabiti materyalin kendi içinden geçerken mikrodalga enerjisini geciktirme becerisinin bir ölçüsüdür. Kayıp faktörü ise materyalin enerjiyi saçma veya dağıtma becerisinin bir ölçüsüdür. Başka bir ifadeyle “kayıp” faktörü materyale giren ve materyal içinde ısıya dönüşerek kaybolan mikrodalga enerji miktarını temsil eder. Şu halde yüksek kayıp faktörüne sahip bir materyal mikrodalga enerjiyle kolayca ısıtılır. Gerçekte, iyonik iletim ve dipolar dönme mikrodalga enerji kaybının (yani materyal içinde enerji saçılmasının iki önemli mekanizmasıdır). Mikrodalgaları çok yüksek oranda soğuran materyallere dielektrik malzeme denilmektedir [59].

Mikrodalga ısıtma sistemi dört ana bileşenden oluşur: güç kaynağı, magnetron, hedef materyalin ısıtılması için fırın ve jeneratörden fırına kadar mikrodalgaları taşımaya yönelik dalga kılavuzu. Şekil 2.12a’da mikrodalga sisteminin basitleştirilmiş bir diyagramı görülmektedir. Şekil 2.12b ve Şekil 2.12c ise endüstriyel ölçekte kesikli ve sürekli operasyonlarla mikrodalga ısıtma uygulanan sistemleri temsil etmektedir. Kesikli tip mikrodalga ısıtma sistemi ev tipi bir mikrodalga fırına benzer. Çalışma materyali ısıtma amaçlı bir metal fırın içine yerleştirilir ve ısıtma tamamlandığında uzaklaştırılır. Mikrodalga gücü sistemin kendisine monte edilmiş bir mikrodalga kaynağından temin edilir. Bu birim bir magnetron tüpü, transformatör, röle ve çeşitli kontroller içerir. Mikrodalga enerji fırın bir dalga kılavuzu ile yöneltir [58].

Sürekli tip mikrodalga ısıtma sisteminde materyali ısıtma fırını içinden geçirmek için taşıyıcı bir bant bulunur. Genellikle taşıyıcı bant bir yalıtıcı yapıdır. Yaygın olarak, endüstriyel ölçekli bir mikrodalga ısıtma sisteminde 915 MHz’lik bir frekansla çalışan 75 kW kadar yüksek güçlü bir magnetron bulunur ve ortalama çalışma süresi 6000 saattir. Sıcaklık, optik pirometreler ve ısı çiftleri yardımıyla ölçülür.



Şekil 2.12 (a) Mikrodalga ısıtma sistemi, (b) Kesikli-tip donanım, (c) Sürekli tip donanım

2.5.1 Mineraller ve Anorganik Materyallerin Mikrodalga Isıtılması

1967'ler gibi erken bir dönemde mikrodalga enerji bir çok metal oksit ve sülfür reaktifinin ısıtılması amacıyla kullanılmıştır. Bu çalışmalar kapsamında her bir partide 10,0g – 200,0g toz örneğinin ısıtılması için 2450MHz'lik dalgalar kullanılmıştır. Çizelge 2.8'de test sonuçları görülmektedir. İlk etapta renk koyuluklarına göre ayrılmışlardır. 1980'li yılların sonlarında ise bir çok metal

oksidin mikrodalga ısıtma davranışı incelenmiş ve elde edilen sonuçlar yayınlanan veriler ile karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma sonunda ısıtma hızı temel alınarak bileşikler hiperaktif, aktif, zor ısınan ve inaktif diye sınıflara ayrılmıştır. Bu çalışmalardan anlaşılmıştır ki mikrodalga enerji mineraller ve anorganik bileşiklerin ısıtılmasında etkili olabilir.

Çizelge 2.8 Bazı oksit ve sülfür bileşiklerinin mikrodalgayla ısıtılması

| Bileşik | Isıtma süresi (dak.) | Maks.sıcak. (°C) |
|--------------------------------|----------------------|------------------|
| Al ₂ O ₃ | 24 | 1900 |
| C | 0.2 | 1000 |
| CaO | 40.0 | 200 |
| Co ₂ O ₃ | 3 ^a | 900 |
| CuO | 4 | 800 |
| CuS | 5 | 600 |
| Fe ₂ O ₃ | 6 | 1000 |
| Fe ₃ O ₄ | 0.5 | 500 |
| FeS | 6.0 | 800 |
| MgO | 40 | 1300 |
| MnO ₂ | a | – |
| MoO ₃ | 46 | 750 |
| MoS ₂ | 0.1 | 900 |
| Ni ₂ O ₃ | 3.0 ^a | 1300 |
| PbO | 13 | 900 |
| UO ₂ | 0.1 | 1100 |

^a Şiddetli reaksiyonları göstermektedir; Tek başına MnO₂ bileşiği olduğunda sıcaklık değeri kaydedilememiştir.

1984'te Chen ve arkadaşları tek tek 40 mineralin mikrodalga enerji ile (2450 MHz) ısıtılmasına ilişkin sonuçları yayınladılar. Örnekler üzerine mikrodalgaların gönderilmesi sürecinde doğru sıcaklıkların saptanmasında güçlükler ile karşılaştıkları için bu araştırmacılar sıcaklıklar yerine mikrodalga giriş gücünü kaydetmişlerdir. Mineral örnekleri mikrodalga ısıtma işleminin öncesinde ve sonrasında karakterize edilmiştir. Test sonuçları iki gruba ayrılmıştır: (1) hiç ısınma olmayan veya çok az ısınan mineraller, bu gruptaki minerallerin özellikleri esas olarak değişmeden kalmıştır. (2) ısı çıkışı gözlenen mineraller; Bu gruptaki mineraller ise ya termal olarak kararlıydılar yada kimyasal reaksiyon veya bozulma yoluyla hızla farklı bir ürüne dönüştüler. Test sonuçları göstermiştir ki çoğu silikatlar, karbonatlar, sülfatlar bazı oksitler ve sülfidler ilk gruba girmektedir. Sentetik ve doğal jarosit, hematit, magnetit ve kasetirit gibi bazı metal oksitler kolayca ısınırlar ve ikinci gruba girerler. Çoğu sülfürler, sülfü tuzları ve arsenürler de ikinci gruba girmektedir [60].

Minerallerin mikrodalga ısıtması karşısındaki davranışı bileşimlerine bağlıdır. Örneğin sfalerit mineralindeki çinkonun yerine demir sokulacak olursa mikrodalgaya yanıt vermeyen sfalerit minerali yüksek demir içerdiğinden dolayı mikrodalga aktif hale gelmektedir. Bu sonuçlar, mikrodalga enerjinin mineral işlenmesinde ve metal kazanma proseslerde önemli bir uygulama alanı bulabileceğini göstermiştir [60].

1990'lı ve 2000'li yıllarda mikrodalga yardımıyla mineral ve metal işleme araştırma çalışmaları devam etmiş ve güncelliğini bugün de korumaktadır. Mikrodalga yardımcı cevher öğütmeyi, mikrodalga yardımcı metal oksidin karbotermik indirgenmesini, mikrodalga yardımcı kurutma ve anhidrazyonu, mikrodalga yardımcı metal özütlemeyi, sülfür mineral konsantrelerinin mikrodalga yardımcı kavrulma ve eritilmesini, altın konsantrelerinin mikrodalga yardımcı ön işlenmesini, mikrodalga yardımcı karbon geri kazanımı, atık değerlendirilmesini ve mineral flotasyonunu güncel örnekler olarak sayabiliriz [58,60,61].

2.6 Literatür

Flotasyon tekniği ve çeşitli alanlardaki uygulamalarını içeren teorik ve pratik kapsamlı genel literatür hacim ve ayrıntı yönünden son derece zengindir, bu çalışma çerçevesinde bir özet bile yapılamaz. Diğer taraftan genel kapsamlı bu literatür zenginliği bor mineral ve atıklarının zenginleştirilmesi söz konusu olduğunda bir miktar yoksulluğa dönüşmektedir. Bor minerallerinin yerkürede çok bol bulunmaması, mevcut rezervlerin de sınırlı birkaç ülkeye dağılması bu literatür yoksulluğunun olası nedenlerindedir. Buna rağmen bor mineral ve atıkları konusunda yapılan çalışmalara yönelik literatür bu tez çalışmasını temellendirmeye yetecek ölçüde zengindir.

Ticari bor minerallerinin zenginleştirilmesinde kullanılan yöntemler yıkama ve eleme gibi fiziksel temelli, kalsinasyon gibi kimyasal temelli, flotasyon gibi fizikokimyasal temelli yöntemlerdir [62]. Bor cevherleri değerli bileşen bakımından genellikle borat içerikli minerallerdir ve safsızlık (gang) olarak da çoğunlukla kil mineralleri ile birlikte bulunurlar. Bundan dolayı, bor madenleri denilen cevherlerin zenginleştirilmeksizin doğrudan kullanma olanakları sınırlıdır. Yüksek kil

içeriklerinin düşürülmesi için bir yıkama işlemiyle killerin büyük oranda uzaklaştırılması gerekir. Bu amaçla killerin su çekerek şişme özelliğinden yararlanılmaktadır. Mekanik dağıtma yoluyla tamburlarda dağıtılan bor cevherleri boyuta göre sınıflandırma yoluyla iri boyutlu bor mineralleri kil minerallerinden ayrılır [62,90].

Ticari bor mineralleri içerisinde yalnızca kolemanit minerali için flotasyonla zenginleştirme işlemi uygulanmaktadır. Böylesi bir seçkinlik Ca^{+2} içerikli kolemanit mineralinin yüzey yükü ve yüzey özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Genelde %20-30 oranında B_2O_3 içeren kolemanit cevheri 20 meş altına öğütülür ve siklon yardımıyla şlam denilen çok ince taneler ayrılır. Şlamı atılmış kolemanit cevherine %20-40 pulp yoğunluklarında köpük flotasyon işlemi uygulanır. Genelde sülfonat tipi kollektörler kullanılır ve karbonat anyonlarını bastırmak için nişasta, dekstrin ve kuebraho gibi bastırıcılara baş vurulur [62,90]. Genelden farklı bir uygulama olarak AYTEKİN ve arkadaşları, 1988 yılında flotasyon yöntemini tinal cevherini zenginleştirilmesine uygulamaya çalışmış, sülfonat tipi R-825 kollektörü, nişasta, $BaCl_2$ kullanarak % 36,47 verimle %34,80 B_2O_3 içerikli konsantre elde etmişlerdir [82].

Bor mineralleri tek-değerli katyonlardan çok değerli katyonlara kadar uzanan değişik katyonlar içerebildikleri için çok farklı kimyasal bileşim ve davranış sergilerler. Örneğin katyonun tipi ve değerliği mineralin çözünürlüğünü ve dolayısıyla da elektrokinetik davranışını belirlemektedir. Bor minerallerinin flotasyonu ve elektrokinetik özellikleri ile ilgili yapılan çalışmalarda Türk araştırmacılar başı çekmektedir ve onların bu alana yaptıkları katkılarla bilgi birikimi önemli oranda artmaktadır. Nitekim bu çalışmalar sonucunda kolemanitin hem anyonik hem de katyonik kollektörlerle yüzdürülebileceği ve sıfır yük noktasının (PZC) 10,5 gibi yüksek pH değerlerine rastladığı bildirilmiştir. ÇELİK ve arkadaşları tarafından 2002 yılında yayınlanan makale önemli bir olguya parmak basmaktadır. Saf ve/veya yapay kolemanit örnekleri ile çalışan bu araştırmacılar kil içeren örneklerin flotasyon veriminde büyük bir düşme olduğunu gözlemişlerdir [30,63-71].

Bor minerallerinin çoğu yapısal olarak hidratize halde bulunurlar ve belli bir sıcaklığa kadar ısıtıldıklarında kristal sularını kaybederler. Ayrıca termal ısıtma işlemi esnasında minerallerin yapılarında kalıcı değişimler de görülür. Örneğin mikro-gözenekler oluşur ve gerilimlerin eşitsiz dağılımı sonucu kristal matriksi genişler. Bu gerilimler nedeniyle kristaller parçalanmaya ve ufalanmaya uğrarlar. Benzer etkiler soğutma işlemlerinde de ortaya çıkar. Bu olguya dekrepitasyon denilmektedir. Çeşitli bor minerallerinin termal olarak ısıtılması ve soğutulması işlemlerinde uğradıkları fiziksel ve kimyasal değişimler kısmen araştırılmıştır. Bor minerallerinin elektriksel özellikleri ve bu temelde elektrostatik yoldan mineral ayrılmasıyla ilgili literatür çok azdır [72-81].

Bor minerallerinin hammadde halinde sanayi girdisi olarak kullanılabilmesi için kil minerallerinin yıkanarak uzaklaştırıldığı bir ön-zenginleştirme işlemi gerekmektedir. Ancak bor mineralleri oldukça gevrek ve ufalanabilir özellikte olduğundan ince parçacıklar halinde yıkama atıklarına karışırlar ve kayıp oluştururlar. Çoğu 0.2 mm'nin altındaki bu ince parçacıklar büyük miktarda değerli bor minerali içermektedir [69]. Bu ince parçacıkların geri kazanılması flotasyon gibi ileri bir zenginleştirme yöntemi gerektirir. Bu konuda flotasyon tekniği ABD'de uygulanmakla birlikte kullanılan teknoloji hakkında çok fazla bir bilgi yoktur. Türkiye'de ise Ayok ve Tolun, Yarar, Çelik ve arkadaşları çeşitli reaktiflerin varlığında kolemanit yüzebilirliğini incelemişlerdir [83-86].

Kolemanit kalsiyum içeren hidratize bir bor mineralidir. Anyonik ve katyonik kollektörler ile kolayca yüzdürülebilir. Ancak bu mineralin montmorillonit kiliyle birlikte bulunması halinde, kil parçacıklarının kolemanit yüzeyini kaplaması yüzünden flotasyon işlemi engellenir. Bu olguya şlam kaplaması denir, flotasyonda seçimlilik kaybına ve aşırı miktarlarda reaktif tüketimine yol açar [87-89].

Bor cevher atıklarının zenginleştirilmesi ve geri kazanılması konusunda da yine başını Türk araştırmacıların çektiği önemli sayıda araştırma yapılmıştır. Yarar tarafından 1973 yılında yapılan çalışmada düşük tenörlü kolemanit cevherinin flotasyonu ile %72-93 verimle %45-47 B₂O₃ içerikli konsantre ürün elde edildiği bildirilmiştir [63]. Özdağ ve arkadaşları ise 1988 yılında Kestelek işletmesi bor

atıklarından manyetik ayırma yöntemleriyle %42 B₂O₃ içerikli konsantre ürünü %95 verimle kazandıklarını öne sürmüşlerdir [91]. Gül ve arkadaşları, 2001 yılında %23 B₂O₃ içerikli Bigadiç kolemanit atıklarını flotasyonla geri kazanmaya çalışmışlar, %39 B₂O₃ içerikli konsantreyi %83 verimle elde ettiklerini bildirmişlerdir [92]. Göktepe'nin 2004 yılındaki çalışmasında ise %10 gibi çok düşük B₂O₃ içerikli Bigadiç bor atıklarının şlam atıldıktan sonra ters flotasyonla zenginleştirildiği bildirilmiştir. Bu çalışmada R-801, R-825, gaz yağı, Na₂SiO₃ reaktifleri kullanılmış ve hücre dibine batan üründe %60 verimle %17 B₂O₃ içerikli konsantre elde edilmiştir [90]. Ediz ve Özdağ, 2002 yılında tinkal cevher atıklarını fiziksel yoldan zenginleştirmeye çalışmışlar ve B₂O₃ çözünürlüğünü %87,83 olarak belirlemişlerdir [93]. Gül ve arkadaşları ise 2006 yılında yaklaşık %20 B₂O₃ içeren Kestelek kolemanit atıklarına eleme ve sınıflandırma işlemlerinden sonra flotasyon uygulamışlar ve % 68,4 verimle %44.5 B₂O₃ tenörlü konsantre elde etmişlerdir [94]. Gerek saf bor minerallerin gerek yapay örnek ve atıkların mikrodalgalar yardımıyla flotasyonu konusunda Eylül 2006'ya kadar hiçbir bilgiye raslanmamıştır, ancak bu çalışmayla Bigadiç kolemanit ve üleksit atıklarının mikrodalgalar yardımıyla yüzdürülebileceği gösterilmiştir.

Bütün bu kuramsal açıklamalar ve literatür bilgileri ışığında, çevre sorunlarına yol açan ve ekonomik kayıplara neden olan Bigadiç kolemanit/üleksit atıklarını köpük flotasyonu yoluyla zenginleştirerek geri kazanmayı hedefleyen bu tez çalışmasının zorunlu, haklı ve uygulanabilir olacağını düşünmek bilime uygun bir tutum olacaktır.

3. MATERYAL, ARAÇ-GEREÇ VE YÖNTEM

3.1 Kimyasallar

Literatür bilgileri ışığında flotasyon deneyleri için kullanılması tasarlanan ve satın alma yoluyla temin edilen aşağıdaki kimyasallar hiçbir ileri saflaştırma uygulanmadan kullanılmıştır:

Oleik asit (C₁₈H₃₄O₂): [%99 Fluka], **Sodyum dodesil sülfat (C₁₂H₂₅NaSO₄):** [%99 Fluka], **Dodesil amin hidroklorür (C₁₂H₂₇NHCl):** [%98-99 Sigma-Aldrich], **α -Benzoin oksim (C₁₄H₁₃NO₂):** [%99 Fluka], **Salisilaldoksim (C₇H₇NO₂):** [%99 Sigma-Aldrich], **Potasyum etil ksantat (C₃H₅S₂KO):** [%99 Fluka], **Dowfroth-250 (R(OC₃H₆)_nOH), (n=2-5, R=CH₃):** [% 98 Sigma-Aldrich], **Sodyum meta silikat (Na₂SiO₃.5H₂O):** [%98 Fluka], **Sodyum silikat (Na₂Si₃O₇):** [%98 Sigma-Aldrich], **Dekstrin (C₆H₁₂O₆):** [%99Sigma-Aldrich], **Hidroklorik asit:** [AG Merck], **Sodyum hidroksit:** [AG Fluka], **Sodyum karbonat (Na₂CO₃):** [AG Sigma-Aldrich], **D-Mannitol (CH₂OH(CHOH)₄CH₂OH):** [%98-99 Carlo Erba], **Üre [(NH₂)₂CO]:** [%99 Carlo Erba]

3.2 Araç-Gereç ve Cihazlar

Köpük flotasyonu deneylerinde Denver Equipment Company tarafından üretilen laboratuvar tipi Denver Micro Master flotasyon makinesi ve donanımı, atık örneklerinin öğütülmesinde Set Çimento A.Ş. Balıkesir çimento fabrikası kalite-kontrol laboratuvarında bulunan Retsch marka değirmen, atık örneklerini tanecik boyutları temelinde fraksiyonlara ayırmak için Balıkesir Üniversitesi Maden Bölümü laboratuvarında bulunan ASTM ve Tyler standartlı ELE model elekler ve sarsma makinesi kullanılmıştır. Atık örneklerinin kimyasal analizi, Philips Analytical marka X-Ray Spektrometre cihazı ile yapılmıştır. Mikrodalga ısıtma deneylerinde Vestel MD 17 model, 2.45 GHz, 700 W güçle çalışan mikrodalga fırın kullanılmıştır.

Örneklerin X-Işını toz difraksiyon çekimleri (XRD), [CuK α = 1,54056 Å, 40 mA, 50 kV] PANalytic X'Pert PRO marka X-Işını toz difraktometresi ile yapılmıştır. IR spektrumları Perkin Elmer BX2 FTIR spektrometresiyle 4000 – 400 cm⁻¹ aralığında alınmıştır. pH ölçümlerinde TM 39 model el pH metresi kullanılmıştır. Örneklerin bor oksit içeriklerinin tayininde ısıtma amacıyla Heidolph MR 3001 model ısıtıcıdan yararlanılmıştır. Deneyler için gerekli saf su Balıkesir Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi laboratuvarlarında bulunan deiyonize su cihazıyla elde edilmiştir.

3.3 Yöntem

Deneysel çalışmaya başlangıç olarak, Eti-Bor A.Ş. Bigadiç işletmesinin bor mineralleri yıkama tesisinin atık havuzlarından kuru örnekler alınmıştır. Örneklerin alındığı tesisin, atık örneğinin ve atık havuzunun değişik yerlerinden fotografik görünüm Şekil 3.1'de verilmektedir.



Şekil 3.1 Bigadiç bor yıkama tesisinin girişinden, atık örneğinden ve atık havuzunun değişik yerlerinden görünüm

Örneklerin kimyasal analizi, ilk önce Set Çimento A.Ş'nin Balıkesir çimento fabrikası kalite-kontrol laboratuvarındaki XRF cihazıyla yapılmıştır. Flotasyon deneylerinin her bir aşamasında XRF cihazını pratik olarak kullanma fırsatı bulunmadığından dolayı, örneklerin bor oksit (borik asit) içeriğini saptayabilmek için kolay bir yöntem seçilmiş ve test edilmiştir. Asit ekstraksiyonlu volumetrik titrasyon yöntemine dayanan bu analizler BAÜ Anorganik Kimya Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Kimyasal analizi yapılan örnekler iri taneli olduklarından, flotasyon deneylerinin gerçekleştirilebilmesi için yine çimento fabrikasının kalite-kontrol laboratuvarında Retsch marka değirmen kullanılarak 30 ve 45 dakika süreyle öğütülmüş, bu yolla kaba ve ince taneli örnekler elde edilmiştir. Öğütülen örneklerin asit ekstraksiyonlu volumetrik titrasyon yöntemiyle saptanan bor oksit içeriklerinde anlamlı bir farklılık bulunmamıştır. Diğer taraftan, hem tanecik boyutu temelinde zenginleştirme olanaklarını araştırmak hem de bir flotasyon değişkeni olarak farklı boyutta mineral tanecikleri elde edebilmek için ince ve kaba taneli örnekler, elek analizi uygulanarak çeşitli fraksiyonlara ayrılmıştır. İnce ve kaba öğütülmüş örnekler ve bunlara ait çeşitli fraksiyonlar arasında anlamlı bir bileşim farklılığı saptanamadığından dolayı tanecik boyutu temelinde zenginleştirme seçeneği göz ardı edilmiştir. Bu gözleme dayanarak ince ve kaba öğütülmüş örnek fraksiyonları elek analizi uygulandıktan sonra kendi aralarında birleştirilmiş ve tüm flotasyon deneyleri boyunca bu karma fraksiyonlar kullanılmıştır.

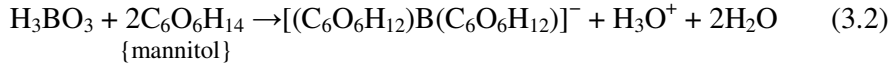
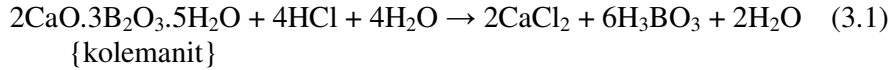
3.3.1 Asit Ekstraksiyonlu Volumetrik Titrasyon Yöntemiyle Borik Asit Tayini

Tüm flotasyon deneyleri boyunca kullanılan öğütülmüş örneklerin ve yüzdürme işleminden ele geçen konsantre ürünlerin bor oksit içeriklerinin saptanması için aşağıdaki yöntem izlenmiştir:

Tam olarak 1g atık örnek bir behere alınır, yaklaşık 120 ml. saf su eklenir ve kaynatmaksızın bir ısıtıcı üzerinde 90-100⁰C'de ısıtılır. Yarım saat ısıtma sonunda örneğin çözünmesi sağlanır. Sonra sıcak çözeltiye 6 M hidroklorik asitten 2 ml ilave edilir. Bu esnada gaz çıkışı bitene kadar ısıtma işlemi uygulanır ve arkasından mavi

süzgeç kağıdı ile süzülür. İşlemler süresince başlangıç olarak örneklerin pH değeri 8,5-9 iken asit ilavesiyle bu değer pH= 1,7-1,85 civarına düşer. Çözeltiye 1-2 damla metil kırmızısı indikatörü ilave edilir ve asidin aşırısı 0,5M standart sodyum hidroksit çözeltisi ile geri titre edilir, bu esnada renk kırmızıdan sarıya döner. Son aşama olarak çözeltiye yaklaşık 6 g mannitol ilave edilir ve 0,5M standart sodyum hidroksit çözeltisi ile tekrar titre edilir. Son titrasyon işleminde harcanan sodyum hidroksit hacminden borik asit miktarı hesaplanır [95,96,97].

Borik asit zayıf asit olduğundan ($pK_a = 9,25$) doğrudan titre edilemez. Bu yüzden mannitol ile kuvvetlendirilir. Mannitol-borat kompleksinin asitlik sabiti yaklaşık 5,2 olduğundan titre edilmesi mümkündür [95]. Borik asit miktarının belirlenmesi ve oluşan reaksiyonlar aşağıda gösterilmektedir. Örneğin içerisindeki kolemanit minerali sıcak hidroklorik asit çözeltisinde hızla çözünür (Eşitlik 3.1) [18].



Bir (1) mol borik asit çözeltiye bir (1) mol hidronyum iyonu verir (Eşitlik 3.2). Açığa çıkan hidronyum iyonu ise sodyum hidroksitten gelen hidroksil iyonu ile tepkimeye girer (Eşitlik 3.3) [98].



$$m \text{H}_3\text{BO}_3 = \text{mL} \times \text{M} \times \text{Ma} \quad (3.4)$$

Örnekteki borik asit miktarı Eşitlik 3.4'e göre hesaplanır. Burada m kütleyi, M sodyum hidroksit konsantrasyonunu (mol/L), Ma borik asidin molekül ağırlığını ifade etmektedir.

Eşitlik 3.4'e göre hesaplanan borik asit miktarı, bor oksit cinsinden şöyle ifade edilir.

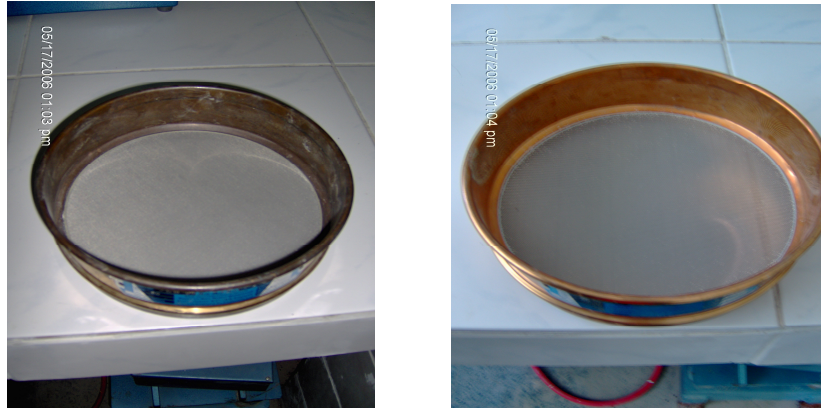
$$m = n/2 \times \text{Ma} \quad (3.5)$$

Burada m: kütle, n: borik asidin mol sayısı, Ma: bor oksidin mol kütesidir.

Asit ekstraksiyonlu volumetrik titrasyon yönteminin doğruluk ve güvenilirliğini test etmek için atık örneklerinin XRF ile belirlenmiş B_2O_3 içerikleri, bu yöntemle saptanmış B_2O_3 içerikleri ile karşılaştırılmış ve sırasıyla % 8,5 ve % 8,4 bulunmuştur.

3.3.2 Elek Analizin Uygulanması

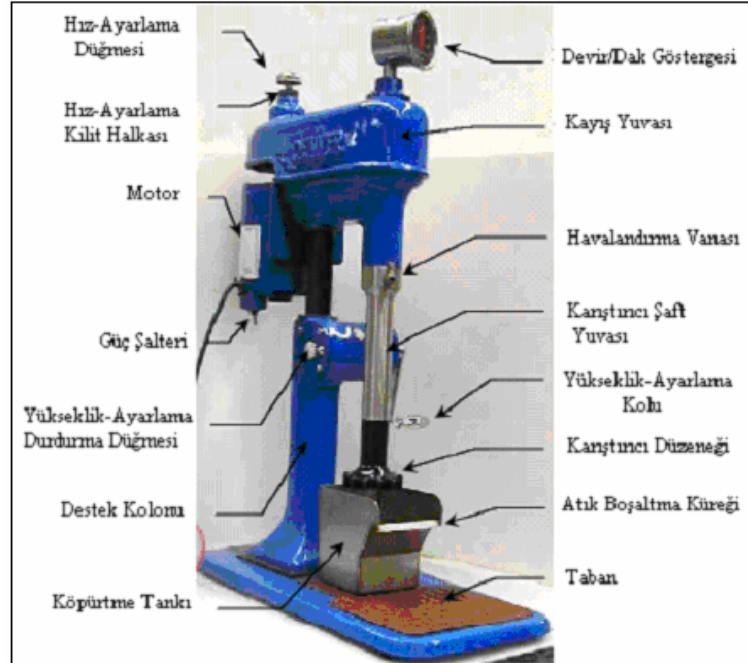
Atık örneklerinin tanecik boyutu temelinde fraksiyonlara ayrılması amacıyla kullanılan elekler, ASTM standartlarına göre delik sayısı veya elek açıklığı terimleriyle tanımlanmaktadır. ASTM standartlı eleklerin delik açıklığı mm ve μm ile Tyler standartlı eleklerin delik sayısı ise meş terimi ile ifade edilmektedir. Mesela, elek açıklığı 1 mm olan bir eleğin Tyler eşdeğeri 16 meş'dir. Bu çalışmada kullanılan ASTM ve Tyler standartlı elekler Şekil 3.2'de görülmektedir. Elek analizinin uygulanmasında, sırasıyla 20, 35, 48, 65, 100, 150, 200 meş Tyler standartlı eleklerden oluşan elek seti sarsma makinesine yerleştirilerek kaba ve ince öğütülmüş örnekler en üsteki eleğe 750 g.lık porsiyonlar halinde yerleştirilmiştir. Örnekler 20 ve 30 dakika süreyle elenmiş ve eleme sonunda her bir elek üstünde kalan fraksiyon tartılarak fraksiyonel dağılım belirlenmiştir. Sonuçlar, fraksiyonel dağılım üzerinde eleme süresinin etkili olmadığını göstermiştir. Bundan dolayı fraksiyonlar kendi aralarında birleştirilmiş ve tüm flotasyon deneyleri boyunca bu karma fraksiyonlar kullanılmıştır.



Şekil 3.2 Elek analizi için kullanılan ASTM ve Tyler standartlı elekler

3.3.3 Flotasyon Deneylerinin Uygulanması

Flotasyon deneylerine başlarken, literatür bilgileri ışığında, çalışmanın kuramsal olmak yerine pratik flotasyon koşullarının saptanmasına yöneldiği dikkate alınarak çeşitli flotasyon değişkenleri belirlenmiştir. Seçilen flotasyon değişkenleri ve başlangıç koşulları şöyledir: Tanecik boyutu (+20 meş), 4 g örnek, pulp yoğunluğu (2 g/l), kollektör tür ve konsantrasyonu (oleik asit, 1800 g/ton atık), köpürtücü (Dowfroth 250, 200 g/ton atık), pulp pH'sı (9,3), pH düzenleyici (sodyum karbonat, 1400 g/ton atık), kondisyonlama süresi (15 dakika), flotasyon süresi (4 dakika), karıştırma hızı (1000 devir/dak). Deneylerin ilerleyen aşamalarında bastırıcı kullanma gereği de ortaya çıkmış ve çeşitli bastırıcılar kullanılmıştır. Bastırıcı reaktifler ve başlangıç koşulları şöyledir: Sodyum meta silikat (1200 g/ton atık), sodyum silikat (1200 g/ton), dekstrin (1200 g/ton). Pratik flotasyon deneyleri BAÜ Maden laboratuvarında bulunan Denver Micro Master tipi köpük flotasyon cihazında gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3 D-12 model laboratuvar tipi Denver flotasyon cihazı

Cihazın özellikleri ve çalışma ilkesi şöyledir: Temel bir bileşen olarak cihazın üst kısmına monte edilmiş elektrik motoruyla döndürülen bir karıştırıcı, tank içinde sürekli bir karışma ve katı/sıvı süspansiyonu oluşturmak üzere flotasyon ortamını çalkalar. Karıştırıcının dikey konumu, cihazın sağ tarafında bulunan yükseklik ayarlama-durdurma düğmesi ile ayarlanır. Karıştırıcının dönme hızı (devir/dakika) motorun üstünde bulunan hız-ayarlar düğmesiyle değiştirilir. Havalandırma vanası yardımıyla, köpürmeyi sağlamak üzere köpürtme tankında bulunan sulu çözeltiyeye hava gönderilir.

Genellikle paslanmaz çelik malzemedan üretilen köpürtme tanklarının boyutları 1,5-5 L arasında değişmektedir. Tank içinde esas olarak çözelti ve katı tanecikler karışımı (pulp) bulunmaktadır. Kabarcık oluşturmak için gerekli hava pervane şaftını kuşatan boru ceketin üst kısmından emilir ve karıştırıcı pervane kanallarından pulp içine verilir (alttan-havalandırma). Pulp içine gönderilen hava kabarcıklar halinde yukarı yükselir. Kabarcıkların kararlılığı köpürtücü eklenerek sağlanır. Kollektör (toplayıcı) reaktifin eklenmesiyle aktive edilen hidrofobik tanecikler hava kabarcıklarına yapışır. Yoğunluk farklılıklarından dolayı, hava kabarcıkları çözeltinin yüzeyine yükselirler ve buradan bir aktarma düzeneği ile konsantre ürün bir toplama kabına aktarılır. Hidrofilik tanecikler ise çözeltide kalırlar ve sonunda atık olarak bir havuza boşaltılırlar.

Bu çalışmaya özgü deneylerde başlangıç olarak 4 g'lık öğütülmüş ve elenmiş atık örnekleri 2 l'lik flotasyon hücresine alınmış, flotasyon reaktifleri eklenerek pulp pH'sı saptandıktan sonra kondisyonlama işlemi tamamlanmış, arkasından da çeşitli flotasyon koşullarında yüzdürme işlemleri uygulanmıştır. Yüzdürme sonunda tanktan alınan örnekler ve bazen de tankta kalan atık örnekleri bor oksit içerikleri yönünden asit ekstraksiyonlu volumetrik titrasyon yöntemiyle analiz edilmiştir. Flotasyon değişkenlerinin etkisine ilişkin gözlemler sonunda değerlendirme yapılmış ve değerlendirmenin sonuçlarına göre değişen koşullarda yeni deneylere geçilmiştir. Yüzdürme deneyleri sonunda yüzeydeki köpük tabakasında ele geçen konsantre ürünlerinin görünümü Şekil 3.4'de verilmektedir.



Şekil 3.4 Flotasyon makinesinde yüzdürülen konsantre materyal görünüşleri

3.3.4 IR ve XRD Karakterizasyonları

Flotasyon deneyleri sonunda ele geçen konsantre ürünlerin bor oksit içerikleri, asit ekstraksiyonlu volumetrik titrasyon yöntemiyle belirlendiği için bunların tümünü değilse de bile kritik bazı deney ürünlerinin daha ayrıntılı karakterizasyonuna gerek duyulmuştur. Bu amaçla, % 32 B₂O₃ içerikli kolemanit örneği ile flotasyon işleminde ele geçen konsantre ürünün İnfrared spektrumları ve X-ışını toz difraktomları alınmıştır. İnfrared spektrumlarını almak için Perkin Elmer BX2 FTIR spektrofotometresi kullanılmıştır. Bu amaçla 2 mg örnek hazırlanmış, 100 mg KBr ile karıştırılarak preslenmiş ve elde edilen peletlerin spektrumları 4000 – 400 cm⁻¹ aralığında alınmıştır.

X-ışını toz difraksiyon çekimleri, Philips PANanalytic X'Pert PRO model XRD [CuK α = 1,54056 Å, 40 mA , 50 kV] cihazı ile yapılmıştır. Bu işlem için konsantre ürünler öncelikle homojen bir dağılım elde etmek üzere havanda öğütülmüş, uygun miktarlarda tartıldıktan sonra çekim yapılmıştır.

IR ve XRD çekimleri BAÜ Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

3.3.5 Mikrodalga Yardımlı Flotasyon Deneyleri

Mikrodalga yardımcı flotasyon deneylerinde ısıtma ve reaksiyon amacıyla 2.45 GHz frekansta, 700 W güçle çalışan Vestel marka MD17 model ev tipi mikrodalga fırın kullanılmıştır. Bu amaçla atık örneklerine ya doğrudan doğruya yada aktifleştirici bir reaktif yardımıyla mikrodalga ışıması uygulanmıştır. Doğrudan ısıtmada 7 g atık örneği fırına konulmuş ve 10 dakika süreyle ışıma uygulanmıştır. Aktifleştirici üre yardımcı ısıtmada ise 7 g atık örneği ile 3 g üre bir havanda öğütülerek karıştırılmıştır. Öğütülen homojen karışım üzerine mikrodalga fırında 10 dakika süreyle ışıma gönderilmiştir. Fırından alınan örnekler havanda öğütüldükten sonra, önceki prosedürlere uygun olarak flotasyon deneyleri uygulanmıştır.

4. BULGULAR

4.1 Orjinal Atık Örneğinin Kimyasal Analizi

Orjinal atık örneğinin % (w/w) bileşim olarak kimyasal analiz sonuçları Çizelge 4.1’de verilmektedir.

Çizelge 4.1 Orjinal atık örneğinin kimyasal analizi

| Bileşen | B ₂ O ₃ | SiO ₂ | MgO | CaO | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | SO ₃ | K ₂ O | Na ₂ O | K.K |
|---------|-------------------------------|------------------|-------|-------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------|------------------|-------------------|-------|
| % | 8,5 | 37,32 | 17,19 | 15,67 | 0,65 | 0,33 | 0,27 | 0,08 | 1,38 | 18,72 |

4.2 Kaba ve İnce Ögütülmüş Atık Örneğinin Kimyasal Analizi

Ögütülmüş kaba ve ince örneklerin % (w/w) bileşim olarak kimyasal analiz sonuçları Çizelge 4.2’de verilmektedir.

Çizelge 4.2 Ögütülmüş örneklerin kimyasal analizi

| Bileşen | B ₂ O ₃ | SiO ₂ | MgO | CaO | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | SO ₃ | K ₂ O | Na ₂ O | K.K |
|----------------|-------------------------------|------------------|-------|-------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------|------------------|-------------------|-------|
| Kaba öğüt. (%) | 8,4 | 38,10 | 17,87 | 15,77 | 0,58 | 0,26 | 0,19 | 0,09 | 1,42 | 17,32 |
| İnce öğüt. (%) | 8,7 | 39,00 | 18,03 | 16,23 | 0,52 | 0,30 | 0,17 | 0,10 | 1,37 | 15,58 |

4.3 Elek Analizi Sonuçları

Kaba öğütülmüş kuru örneğin farklı eleme süreleri sonunda ulaşılan elek analizi sonuçları % dağılım olarak Çizelge 4.3'te verilmektedir.

Çizelge 4.3 Kaba öğütülmüş kuru örneğin elek analizi sonuçları

| Kaba öğütülmüş örnek (20 dakika) | | Kaba öğütülmüş örnek (30 dakika) | |
|-------------------------------------|-----------|-------------------------------------|-----------|
| Meş | % Ağırlık | Meş | % Ağırlık |
| +20 | 52,7 | +20 | 51,37 |
| -20 / +35 | 18,2 | -20 / +35 | 18,5 |
| -35 / +48 | 6,3 | -35 / +48 | 6,4 |
| -48 / +65 | 5,7 | -48 / +65 | 5,7 |
| -65 / +100 | 2,97 | -65 / +100 | 3,5 |
| -100 / +150 | 3,84 | -100 / +150 | 3,9 |
| -150 / +200 | 1,87 | -150 / +200 | 1,93 |
| -200 | 8,3 | -200 | 8,7 |

İnce öğütülmüş kuru örneğin farklı eleme süreleri sonunda ulaşılan elek analizi sonuçları ise % dağılım olarak Çizelge 4.4'te verilmektedir.

Çizelge 4.4 İnce öğütülmüş kuru örneğin elek analizi sonuçları

| İnce öğütülmüş örnek (20 dakika) | | İnce öğütülmüş örnek (30 dakika) | |
|-------------------------------------|----------|-------------------------------------|----------|
| Meş | % Miktar | Meş | % Miktar |
| +20 | 1,3 | +20 | 1,5 |
| -20 / +35 | 0,8 | -20 / +35 | 0,6 |
| -35 / +48 | 1,68 | -35 / +48 | 1,71 |
| -48 / +65 | 2,86 | -48 / +65 | 2,83 |
| -65 / +100 | 2,18 | -65 / +100 | 2,41 |
| -100 / +150 | 23,7 | -100 / +150 | 22,4 |
| -150 / +200 | 11,3 | -150 / +200 | 10,2 |
| -200 | 56,18 | -200 | 58,35 |

4.4 Kaba ve İnce Öğütülmüş Örnek Fraksiyonlarının Bor Oksit İçerikleri

Kaba ve ince öğütülmüş örneklerin eleme sonucunda ele geçen değişik tanecik boyutlu fraksiyonlarının B_2O_3 içerikleri asit ekstraksiyonlu volumetrik titrasyon yöntemiyle belirlenmiş ve sonuçlar Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.5 Kaba ve ince öğütülmüş örnek fraksiyonlarının B_2O_3 içerikleri

| Meş | Kaba öğütülmüş örnek (% B_2O_3) | İnce öğütülmüş örnek (% B_2O_3) |
|----------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| +20 | 7,5 | 8,4 |
| -20 / +35 | 7,8 | 8,2 |
| -35 / +48 | 8,1 | 8,1 |
| -48 / +65 | 6,9 | 7,9 |
| -65 / +100 | 7,7 | 8,6 |
| -100 / +150 | 8,0 | 8,4 |
| -150 / +200 | 8,3 | 8,3 |
| -200 | 8,7 | 9,0 |
| Elenmemiş orjinal örnek | 8,4 | 8,7 |

4.5 Köpük Flotasyon Deneyleri

4.5.1 Parçacık Boyutunun Etkisi

Elek analizi sonucunda birleştirilmiş (harmanlanmış) her fraksiyondan alınan örnekler, başta gelen flotasyon değişkeni olarak tanecik boyutunun etkisini saptamak üzere, seçilen diğer flotasyon değişkenlerinin başlangıç değerleri altında [pulp yoğunluğu (2 g/l), kollektör tür ve konsantrasyonu (oleik asit, 1800 g/ton atık),

köpürtücü (Dowfroth 250, 200 g/ton atık), pulp pH'sı (9,3), pH düzenleyici (sodyum karbonat, 1400 g/ton atık), kondisyonlama süresi (15 dak.), flotasyon süresi (4 dak.), karıştırma hızı (1000 dev./dak.)] yüzdürülmüştür. Sonuçlar Çizelge 4.6'da verilmektedir. Yüzen materyal örneklerinin hiç birinde B₂O₃ saptanmamış olmasına karşın yüzen miktarlar dikkate alındığında en iyi sonucun -100/+150 meş fraksiyonunda olduğu sonucuna varılabilir. Ancak başarılı bir flotasyon gerçekleştirildiği söylenemez. Yüzdürme sonrası hücre dibinden alınan flotasyon atıklarının % 9.3 bor oksit içerdiğinin saptanması ters flotasyon olgusunu işaret etmektedir.

Çizelge 4.6 Farklı parçacık boyutlarındaki atık örneklerinin flotasyon sonuçları

| Deney Kodu | Parçacık Boyutu (meş) | Yüzen Miktar (g) | B ₂ O ₃ (%) | % Verim | Gözlemler |
|------------|-----------------------|------------------|-----------------------------------|---------|-----------------------------------|
| FD-1 | +20 | 0,10 | 0 | 0 | Topaklanma ve beyaz bir katı ürün |
| FD-2 | -20 / +35 | 0,10 | 0 | 0 | Topaklanma ve beyaz bir katı ürün |
| FD-3 | -35 / +48 | 0,11 | 0 | 0 | Beyaz bir katı ürün |
| FD-4 | -48 / +65 | 0,10 | 0 | 0 | Beyaz bir katı ürün |
| FD-5 | -65 / +100 | 0,12 | 0 | 0 | Beyaz bir katı ürün |
| FD-6 | -100/+150 | 0,15 | 0 | 0 | Beyaz bir katı ürün. |
| FD-7 | -150/+200 | 0,09 | 0 | 0 | Beyaz bir katı ürün |
| FD-8 | -200 | 0,08 | 0 | 0 | Beyaz bir katı ürün |

4.5.2 Pulp Yoğunluğunun Etkisi

Pulp yoğunluğunun flotasyona etkisini saptamak için bir önceki deney setinin sonucuna göre -100 / +150 meş fraksiyonlu karma örneklerden 4, 7, 10 g alınarak değişik pulp yoğunluklarında flotasyon testleri uygulanmıştır [kollektör tür ve

konsantrasyonu (oleik asit, 1800 g/ton atık), köpürtücü (Dowfroth 250, 200 g/ton atık), pulp pH'sı (9,3), pH düzenleyici (sodyum karbonat, 1400 g/ton), kondisyonlama süresi (15 dakika), flotasyon süresi (4 dak.), karıştırma hızı (1000 dev./dak.)). Sonuçlar Çizelge 4.7'de verilmektedir. Yalnızca yüzen miktar temelinde en iyi sonuç 3,5 g/l pulp yoğunluğunda alınmış olmakla birlikte yine başarısız bir flotasyon işlemiyle karşılaşmıştır. Ters flotasyon koşulları devam etmesine rağmen başarısız flotasyonunun literatürde öne sürüldüğü gibi şlam kaplamasından ileri geldiği söylenemez. Çünkü bu deneylerde yüksek tanecik boyutlu fraksiyon kullanılmıştır.

Çizelge 4.7 Çeşitli pulp yoğunluklarında flotasyon sonuçları

| Deney kodu | Pulp Yoğunluğu (g katı /litre) | Yüzen Miktar (g) | B₂O₃ (%) | % Verim | Gözlemler |
|-------------------|---------------------------------------|-------------------------|---------------------------------------|----------------|---------------------|
| FD-9 | 2 | 0,17 | 0 | 0 | Beyaz bir katı ürün |
| FD-10 | 3,5 | 0,25 | 0 | 0 | Beyaz bir katı ürün |
| FD-11 | 5 | 0,23 | 0 | 0 | Beyaz bir katı ürün |

4.5.3 Karıştırma Hızının Etkisi

Karıştırma (hava gönderme) hızının atık flotasyonuna etkisini incelemek amacıyla bir önceki deney setinin sonucuna göre -100 / +150 meş fraksiyonlu karma örneklerden 7'şer gram alınarak karıştırıcının değişik dönme hızlarında [kollektör tür ve konsantrasyonu (oleik asit, 1800 g/ton atık), köpürtücü (Dowfroth 250, 200 g/ton atık), pulp pH'sı (9,3), pH düzenleyici (sodyum karbonat, 1400 g/ton atık), kondisyonlama süresi (15 dak.), flotasyon süresi (4 dak.)] flotasyon deneyleri uygulanmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.8'de verilmektedir. Karıştırma hızını artırmanın yüzen miktar yönünden bir miktar iyileştirme sağladığı görülmekle birlikte yüzen

ürünün niteliği ve flotasyon verimi bakımından başarısızlık bu deney setinde de devam etmektedir.

Çizelge 4.8 Farklı karıştırma hızlarında flotasyon sonuçları

| Deney Kodu | Karıştırma Hızı (dev./dk.) | Yüzen Miktar (g) | B₂O₃ (%) | % Verim | Gözlemler |
|-------------------|-----------------------------------|-------------------------|---------------------------------------|----------------|---------------------|
| FD-12 | 800 | 0,06 | 0 | 0 | Beyaz bir katı ürün |
| FD-13 | 1000 | 0,15 | 0 | 0 | Beyaz bir katı ürün |
| FD-14 | 1400 | 0,19 | 0 | 0 | Beyaz bir katı ürün |
| FD-15 | 1600 | 0,23 | 0 | 0 | Beyaz bir katı ürün |
| FD-16 | 1800 | 0,27 | 0 | 0 | Beyaz bir katı ürün |

4.5.4 Kondisyonlama Süresinin Etkisi

Kondisyonlama süresinin atık flotasyonuna etkisini incelemek amacıyla bir önceki deney setinin sonucuna göre karıştırıcının dönme hızı, başlangıç değeri olan 1000 devir/dak.'dan yüzen miktarda en fazla artışın meydana geldiği 1800 devir/dakika'ya ayarlanmış ve 5, 10, 15 ve 20 dakika kondisyonlama sürelerinde [tanecik boyutu (-100 / +150 meş), pulp yoğunluğu (3,5 g/l), kollektör tür ve konsantrasyonu (oleik asit, 1800 g/ton atık), köpürtücü (Dowfroth 250, 200 g/ton atık), pulp pH'sı (9,3), pH düzenleyici (sodyum karbonat, 1400 g/ton atık), flotasyon süresi (4 dak.)] flotasyon deneyleri uygulanmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.9'da verilmektedir. Bu deney setinde yüzen materyal miktarının önemli oranda değiştiği görülmektedir. Bu nedenle kondisyonlama süresinin etkili bir flotasyon değişkeni olduğu söylenebilir ancak yüzen üründe B₂O₃ saptanamadığından flotasyon başarısından söz edilemez ve ters flotasyon koşulları geçerlidir.

Çizelge 4.9 Farklı kondisyonlama sürelerinde flotasyon sonuçları

| Deney Kodu | Kondisyon. Süresi (dakika) | Yüzen Miktar (g) | B₂O₃ (%) | % Verim | Gözlemler |
|-------------------|-----------------------------------|-------------------------|---------------------------------------|----------------|---------------------|
| FD-17 | 5 | 0,18 | 0 | 0 | Beyaz bir katı ürün |
| FD-18 | 10 | 0,22 | 0 | 0 | Beyaz bir katı ürün |
| FD-19 | 15 | 0,24 | 0 | 0 | Beyaz bir katı ürün |
| FD-20 | 20 | 0,34 | 0 | 0 | Beyaz bir katı ürün |

4.5.5 Flotasyon Süresinin Etkisi

Bir başka flotasyon değişkeni olarak yüzdürme yada flotasyon süresinin etkisini incelemek amacıyla bir önceki deneyler farklı yüzdürme süreleriyle tekrarlanmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.10'da dır. Görüldüğü gibi düşük flotasyon süresinde (2dk.) yüzen materyal miktarı düşük olmasına karşın yüksek flotasyon süreleri yüzen miktarı anlamlı ölçüde değiştirmemektedir. Flotasyon başarısızlığı devam etmektedir fakat sonraki deneyler için 4 dakikalık flotasyon süresi en iyi değer olarak alınmıştır.

Çizelge 4.10 Farklı flotasyon sürelerinde test sonuçları

| Deney Kodu | Flotasyon Süresi (dakika) | Yüzen Miktar (g) | B₂O₃ (%) | % Verim | Gözlemler |
|-------------------|----------------------------------|-------------------------|---------------------------------------|----------------|---------------------|
| FD-21 | 2 | 0,08 | 0 | 0 | Beyaz bir katı ürün |
| FD-22 | 4 | 0,32 | 0 | 0 | Beyaz bir katı ürün |
| FD-23 | 6 | 0,29 | 0 | 0 | Beyaz bir katı ürün |
| FD-24 | 8 | 0,30 | 0 | 0 | Beyaz bir katı ürün |

4.5.6 Pulp pH'sının Etkisi

Deneylerin bu aşamasında, kuramsal bilgilere göre önemli bir flotasyon değişkeni olması beklenen pulp pH'sının etkisi incelenmiştir. Bunun için değişik pH'larda pulplar hazırlanmış, 20 dakikalık kondisyonlama süreleri ve diğer flotasyon değişkenleri altında [pulp yoğunluğu (3,5 g/l), (tanecik boyutu (-100 / +150 meş), karıştırma hızı (1800 dev./dak.), kollektör tür ve konsantrasyonu (oleik asit, 1800 g/ton atık), köpürtücü (Dowfroth 250, 200 g/ton atık), flotasyon süresi (4 dak.)] yüzdürme testleri uygulanmıştır. Flotasyon reaktiflerini eklemeyen önce doğal pH'sı 9,5 civarında olan atık örneklerine flotasyon reaktifleri eklendikten sonra anlamlı bir pH değişimi olmadığı gözlenmiştir. Bu bilgi ışığında pulp örneklerinin pH'sını değiştirmek için Na₂CO₃-NaOH karışımı ve HCl kullanılarak, 5.0, 6.5, 8.5, 9.5, 10.5 ve 12.5 pH'lı örnekler hazırlanmış ve flotasyon uygulanmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.11'de görülmektedir. Yüzen materyal miktarının asidik koşullarda büyük oranda azaldığı, bazik koşullarda ise pek değişmediği görülmektedir. Çalışılan koşullar altında pH'nın önemli bir flotasyon değişkeni olmadığı, ters flotasyon koşullarının ve flotasyon başarısızlığının devam ettiği gözlenmiştir.

Çizelge 4.11 Farklı pH'larda atık flotasyon sonuçları

| Deney Kodu | pH | Yüzen Miktar (g) | B ₂ O ₃ (%) | % Verim | Gözlemler |
|------------|------|------------------|-----------------------------------|---------|---------------------|
| FD-25 | 5.0 | 0,01 | 0 | 0 | Beyaz bir katı ürün |
| FD-26 | 6.5 | 0,02 | 0 | 0 | Beyaz bir katı ürün |
| FD-27 | 8.5 | 0,12 | 0 | 0 | Beyaz bir katı ürün |
| FD-28 | 9.5 | 0,30 | 0 | 0 | Beyaz bir katı ürün |
| FD-29 | 10.5 | 0,28 | 0 | 0 | Beyaz bir katı ürün |
| FD-30 | 12.5 | 0,27 | 0 | 0 | Beyaz bir katı ürün |

Buraya kadar gerçekleştirilen flotasyon deneylerinde ortak bir özellik olarak konsantre niteliğinde yüzen bir materyal elde edilmiş fakat hiç bir konsantre ürünün bor oksit içermediği gözlenmiştir. Dolayısıyla başarılı bir flotasyon uygulamasına geçilememiştir. Ancak bor oksit içermeseler bile konsantre ürünlerin azımsanmayacak miktarlarda olması başarılı bir flotasyon beklentisine zemin oluşturmuştur. Bu beklentiye dayalı olarak, yeni deneylerde optimize edilmiş flotasyon koşulları [tanecik boyutu (-100 / +150 meş), pulp yoğunluğu (3,5 g/l), karıştırma hızı (1800 dev./dak.), kondisyonlama süresi (20 dak.) flotasyon süresi (4 dak.), pulp pH'sı (9,3)] ve eski başlangıç koşulları kullanılarak [kollektör tür ve miktarı (oleik asit, 1800 g/ton atık), köpürtücü (Dowfroth 250, 200 g/ton), pH düzenleyici (sodyum karbonat, 1400 g/ton atık)] yüzdürme deneyleri gerçekleştirilmiştir.

4.5.7 Bastırıcı Tür ve Konsantrasyonun Etkisi

Literatür bilgileri dikkate alındığında, önceki flotasyon deney setlerinde karşılaşılan başarısızlığın ilk akla gelen bir nedeni olarak atık örneklerindeki yüksek kil içeriği gösterilebilir. Gerçekten de orjinal atık örneğinin XRF analiz sonuçlarında temel bir kil bileşeni olan SiO₂ % 37,32 gibi yüksek bir oranda bulunmaktadır. Yine Bölüm 2'de açıklandığı gibi sodyum meta silikat bileşiği ve türevleri SiO₂ için sık kullanılan iyi bir bastırıcıdır. Bu bağlamda flotasyon deneylerinin yeni aşamasında başta sodyum meta silikat olmak üzere çeşitli bastırıcılar kullanılması düşünülmüş ve flotasyon deneyleri yeni koşullarda gerçekleştirilmiştir. Yeni bir flotasyon değişkeni olarak bastırıcı tür ve konsantrasyon etkisi de deneylere girmiştir.

4.5.7.1 Sodyum Meta Silikatın Etkisi

Etkili bir kil bastırıcısı olarak sodyum meta silikatın bor atık flotasyonuna etkisini görmek amacıyla optimize edilmiş yeni flotasyon koşulları [tanecik boyutu (-100 / +150 meş), pulp yoğunluğu (3,5 g/l), karıştırma hızı (1800 dev./dak.), kondisyonlama süresi (20 dak.), flotasyon süresi (4 dak.), pulp pH'sı (9,3)] ve eski başlangıç koşullarında [kollektör tür ve miktarı (oleik asit, 1800 g/ton atık),

köpürtücü (Dowfroth 250, 200 g/ton), pH düzenleyici (sodyum karbonat, 1400 g/ton)] kondisyonlanma öncesinde atık örneklere değişik konsantrasyonlarda [1200, 1700 ve 2000 g/ton atık] sodyum meta silikat çözeltileri eklenmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.12’dedir. Yine başarısız flotasyon koşullarının devam etmesine rağmen yüzen ürün miktarında küçük bir iyileşme vardır. Diğer taraftan konsantre ürünün B₂O₃ içermemesi sodyum meta silikatın bor atığı flotasyonunda etkili bir bastırıcı olmadığını göstermektedir.

Çizelge 4.12 Farklı sodyum meta silikat konsantrasyonlarında test sonuçları

| Deney Kodu | Bastırıcı (Sodyum Meta Silikat) | Yüzen Miktar (g) | B ₂ O ₃ (%) | % Verim | Gözlemler |
|------------|---------------------------------|------------------|-----------------------------------|---------|----------------------|
| FD-31 | 1200 g/ton atık | 0,32 | 0 | 0 | Beyaz bir katı ürün. |
| FD-32 | 1700g/ton atık | 0,31 | 0 | 0 | Beyaz bir katı ürün |
| FD-33 | 2000 g/ton atık | 0,33 | 0 | 0 | Beyaz bir katı ürün |

4.5.7.2 Sodyum Silikatın Etkisi

Sodyum silikat bastırıcısının bor atık flotasyonuna etkisini görmek amacıyla sodyum silikat çözeltileri hazırlanmış, optimize edilmiş yeni flotasyon koşulları [tanecik boyutu (-100 / +150 meş), pulp yoğunluğu (3,5 g/l), karıştırma hızı (1800 dev./dak.), kondisyonlama süresi (20 dak.), flotasyon süresi (4 dak.), pulp pH’sı (9,3)] ve bazı flotasyon değişkenlerinin başlangıç koşulları [kollektör tür ve miktarı (oleik asit, 1800 g/ton atık), köpürtücü (Dowfroth 250, 200 g/ton), pH düzenleyici (sodyum karbonat, 1400 g/ton)] altında yüzdürme deneyleri tekrarlanmıştır. Sodyum silikat çözeltileri atık örneklerine, konsantrasyonlar 1200, 1700 ve 2000 g/ton atık olacak şekilde eklenmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.13’te verilmektedir. Sonuçlara bakıldığında başarısız flotasyon koşullarının devam ettiği, fakat yüzen ürünün miktarında küçük bir artış olduğu görülmektedir. Sonuçlara bakıldığında sodyum silikat bor atığı için etkili bir bastırıcı olmadığı görülmektedir.

Çizelge 4.13 Farklı sodyum silikat konsantrasyonlarında flotasyon sonuçları

| Deney Kodu | Bastırıcı (Sodyum Silikat) | Yüzen Miktar (g) | B₂O₃ (%) | % Verim | Gözlemler |
|-------------------|-----------------------------------|-------------------------|---------------------------------------|----------------|----------------------|
| FD-34 | 1200 g/ton atık | 0,31 | 0 | 0 | Beyaz bir katı ürün. |
| FD-35 | 1700g/ton atık | 0,30 | 0 | 0 | Beyaz bir katı ürün |
| FD-36 | 2000 g/ton atık | 0,34 | 0 | 0 | Beyaz bir katı ürün |

4.5.7.3 Dekstrinin Etkisi

Literatürde oksit mineralleri için bastırıcı olarak kullanıldığı belirtilen dekstrinin bor atık flotasyonuna etkisini saptamak amacıyla, optimize edilmiş yeni flotasyon koşulları [tanecik boyutu (-100 / +150 meş), pulp yoğunluğu (3,5 g/l), karıştırma hızı (1800 dev./dak.), kondisyonlama süresi (20 dak.), flotasyon süresi (4 dak.), pulp pH'sı (9,3)] ve bazı flotasyon değişkenlerinin başlangıç koşulları [kolektör tür ve miktarı (oleik asit, 1800 g/ton atık), köpürtücü (Dowfroth 250, 200 g/ton), pH düzenleyici (sodyum karbonat, 1400 g/ton)] altında yüzdürme deneyleri tekrarlanmıştır. Dekstrin çözeltisi atık örneklerine, konsantrasyonlar 1200, 1700 ve 2000 g/ton atık olacak şekilde ilave edilmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.14'de verilmektedir. Bastırıcı olarak seçilen dekstrinin konsantre ürün miktarı üzerinde pek etkili olmadığı görülmektedir. Dolayısıyla, flotasyon işleminin konsantredeki B₂O₃ içeriği yönünden başarısızlığı bu deney seti için de geçerlidir.

Çizelge 4.14 Farklı dekstrin konsantrasyonlarda flotasyon sonuçları

| Deney Kodu | Bastırıcı (Dekstrin) | Yüzen Miktar (g) | B₂O₃ (%) | % Verim | Gözlemler |
|-------------------|-----------------------------|-------------------------|---------------------------------------|----------------|---------------------|
| FD-37 | 1200 g/ton atık | 0,32 | 0 | 0 | Beyaz bir katı ürün |
| FD-38 | 1700g/ton atık | 0,33 | 0 | 0 | Beyaz bir katı ürün |
| FD-39 | 2000 g/ton atık | 0,31 | 0 | 0 | Beyaz bir katı ürün |

4.5.8 Toplayıcı Tür ve Konsantrasyonunun Etkisi

Genel flotasyon literatürü, toplayıcı tür ve miktarının tüm flotasyon uygulamaları için önemli bir değişken olduğuna işaret etmektedir. Bu bağlamda, bizim bor atığı flotasyonu deneylerimiz için de çeşitli tür ve konsantrasyonlarda toplayıcı reaktif kullanma gereği ortadadır. Literatür bilgileri oksit mineralleri için en yaygın kollektör olarak oleik asit ve türevlerini belirttiği için başlangıç olarak karboksilat tipi oleik asit seçilmiş, kollektör miktarı optimize edildikten sonra diğer kollektörlerin etkisi test edilmiştir. Test edilen diğer kollektör türleri şunlardır: Sülfonat tipi sodyum dodesil sülfat (SDS), katyonik tip dodesil amin hidroklorür (DAH), oksim tipi α -benzoin oksim ve salisil aldoksim, ksantat tipi potasyum etil ksantat.

Önceki deney setlerinde bazı flotasyon değişkenleri optimize edilmiş fakat bastırıcıların etkili olmadığı saptanmıştır. Bu nedenle, kollektör tür ve miktarını test etmeye yönelik flotasyon deneylerine bastırıcı kullanılmadan optimize flotasyon değişkenleriyle başlanmış, pH düzenleyici ve ayarlayıcılar ile köpürtücüler konusunda bir değişiklik yapılmamıştır.

Oleik asit dışındaki toplayıcılar için miktarlar ayrı ayrı optimize edilmemiş, farklı toplayıcıların aynı miktarları için aynı pulp pH'larında yüzdürme testleri uygulanmış, arkasından tüm toplayıcılar aynı miktar artırılarak çeşitli fakat aynı pulp pH'larda yüzdürme testleri uygulanmıştır. Toplayıcı etkisine ilişkin tüm deneylerde kullanılan optimize flotasyon değişkenleri şöyledir: tanecik boyutu (-100 / +150 meş), pulp yoğunluğu (3,5 g/l), karıştırma hızı (1800 dev./dak.), kondisyonlama süresi (20 dak.), flotasyon süresi (4 dak.), pulp pH'sı (9,3) ve köpürtücü (Dowfroth 250, 200 g/ton), pH düzenleyici (sodyum karbonat, 1400 g/ton).

4.5.8.1 Oleik Asidin Etkisi

Oleik asidin bor atık flotasyonuna etkisini incelemek amacıyla atık örneklerine, konsantrasyonlar 1200, 1800, 2200 ve 2400 g/ton atık olacak şekilde oleik asit ilave edilmiş ve flotasyon testleri uygulanmıştır. Test sonuçları Çizelge 4.15'te verilmektedir.

Çizelge 4.15 Farklı oleik asit miktarlarında flotasyon test sonuçları

| Deney Kodu | Toplayıcı (Oleik asit) | Yüzen Miktar (g) | B ₂ O ₃ (%) | % Verim | Gözlemler |
|------------|------------------------|------------------|-----------------------------------|---------|---------------------|
| FD-40 | 1200 g/ton atık | 0,30 | 0 | 0 | Beyaz bir katı ürün |
| FD-41 | 1800g/ton atık | 0,32 | 0 | 0 | Beyaz bir katı ürün |
| FD-42 | 2200 g/ton atık | 0,33 | 0 | 0 | Beyaz bir katı ürün |
| FD-43 | 2400 g/ton atık | 0,40 | 0 | 0 | Beyaz bir katı ürün |

Çizelgeden görüldüğü üzere, konsantre olarak yüzen ürün miktarı ilk kez bu denli yükselmiştir. Ancak yüzen materyallerin hiç birinde asit ekstraksiyonlu volumetrik titrasyonla bor oksit saptanamamıştır. Bu noktada analiz yönteminden kuşkulandığı ve yüzen konsantre materyalin kimyasal analizi Balıkesir Çimento fabrikasındaki XRF cihazıyla tekrarlanmıştır. Yüzen materyalin XRF ile belirlenen analiz sonuçları Çizelge 4.16'da verilmektedir. Bu sonuçlar gösteriyor ki yüzen materyal gerçekten bor oksit içermemektedir ve volumetrik yöntem yeterince güvenlidir. Oleik asit toplayıcısının atık örneğindeki diğer oksitler ve kil minerallerine adsorplandığını ancak bor okside bağlanmadığını söylemek mümkündür. Ters flotasyon koşulları burada da geçerlidir.

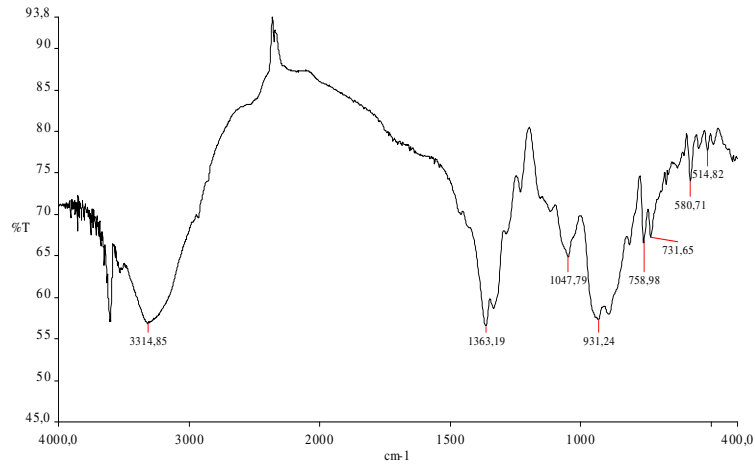
Çizelge 4.16 Yüzen materyalin kimyasal analizi

| Örnek bileşimi | B ₂ O ₃ | SiO ₂ | CaO | MgO | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | SO ₃ | K ₂ O | Na ₂ O | K.K |
|----------------|-------------------------------|------------------|------|------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------|------------------|-------------------|-------|
| % | 0 | 10,80 | 8,80 | 5,66 | 0,23 | 0,14 | 0,03 | 0,02 | 0,24 | 74,05 |

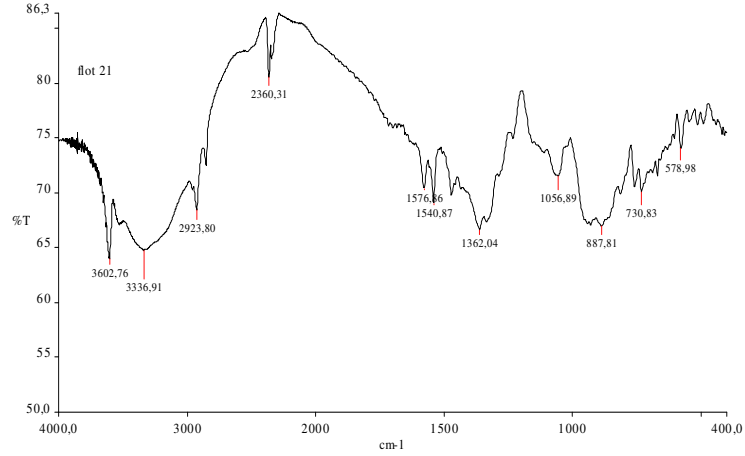
Diğer taraftan, oleik asidin bor oksitler için iyi bir yüzdürücü olup olmadığını test etmek üzere ayrı bir deney olarak atık yerine % 32 B₂O₃ içerikli tüvenan kolemanit kullanılmış ve atıkla aynı koşullarda flotasyon uygulanmıştır. Flotasyon koşulları şöyledir: Oleik asit (2400 g/ton atık), tanecik boyutu (-100 / +150 meş), pulp yoğunluğu (3,5 g/l), karıştırma hızı (1800 dev./dak.), kondisyonlama süresi (20 dak.), flotasyon süresi (4 dak.), pulp pH'sı (9,3), pH düzenleyici (sodyum karbonat, 1400 g/ton), köpürtücü (Dowfroth 250, 200 g/ton). Sonuçlar Çizelge 4.17'de verilmektedir. Bu test sonuçları, oleik asidin bor oksit flotasyonunda gerçekten başarılı bir toplayıcı olduğunu göstermektedir. Destekleyici kanıtlar elde etmek amacıyla, tüvenan kolemanit örneğinin flotasyon işleminden önce IR spektrumu alınmış ve konsantre ürünün IR spektrumu ile karşılaştırılmıştır (Şekil 4.1 ve Şekil 4.2). Şekil 4.3'te ise konsantre ürünün kristaller içerdiğini gösteren X-ışını toz difraksiyon deseni verilmektedir.

Çizelge 4.17 Tüvenan kolemanit örneğinin flotasyonu

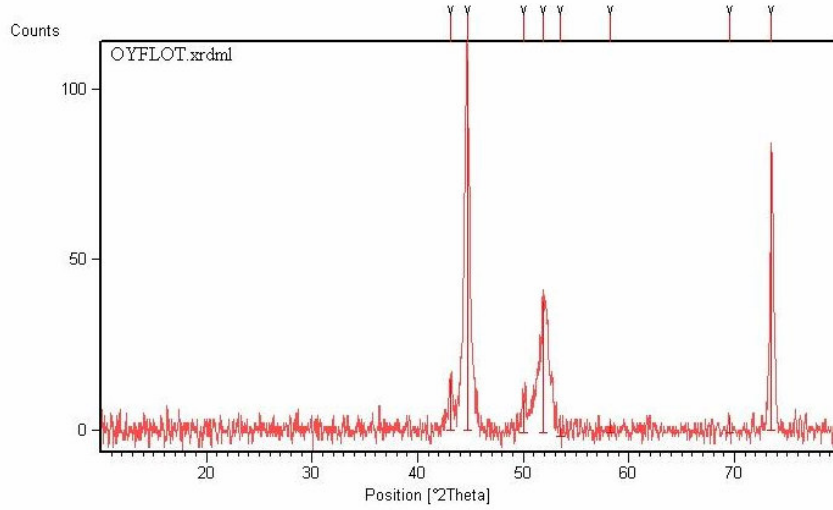
| Deney kodu | Yüzen miktar(g) | B ₂ O ₃ (%) | % Verim | Gözlemler |
|------------|-----------------|-----------------------------------|---------|-----------------|
| FD-44 | 2,4 | 16 | 18 | Beyaz katı ürün |



Şekil 4.1 Flotasyondan önce tüvenan kolemanit'in IR spektrumu



Şekil 4.2 Flotasyondan sonra tüvenan kolemanit'in IR spektrumu



Şekil 4.3 Tüvenan kolemanit konsantresinin XRD toz deseni

Gelinen noktada atık flotasyonu optimize koşullarda gerçekleştirildiği için oleik asit toplayıcısının bu kez farklı pulp pH'larındaki etkisini saptayabilmek amacıyla 5, 7, 9, 12 pH'lı pulplar hazırlanmış ve bu deney aşamasına kadar ulaşılan optimize koşullarda yüzdürme deneyleri gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.18'de verilmektedir. Görüldüğü üzere, yüzen ürünlerin hiç biri bor oksit içermemektedir. Ancak, yüzen ürün miktarı yönünden oleik asit için en uygun pH değerinin 9 olduğu anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.18 Farklı pH'larda oleik asit flotasyon test sonuçları

| Deney kodu | pH | Toplayıcı (Oleik asit) | Yüzen Miktar (g) | B ₂ O ₃ (%) | % Verim | Gözlemler |
|------------|----|------------------------|------------------|-----------------------------------|---------|---------------------|
| FD-45 | 5 | 2400 g/ton atık | 0,09 | 0 | 0 | Beyaz bir katı ürün |
| FD-46 | 7 | 2400 g/ton atık | 0,34 | 0 | 0 | Beyaz bir katı ürün |
| FD-47 | 9 | 2400 g/ton atık | 0,38 | 0 | 0 | Beyaz bir katı ürün |
| FD-48 | 12 | 2400 g/ton atık | 0,15 | 0 | 0 | Beyaz bir katı ürün |

4.5.8.2 SDS, DAH, α -Benzoin Oksim, Salisilaldoksim, Potasyum Etil Ksantat Toplayıcılarının Etkisi

Farklı kollektörlerinin bor atığı flotasyonuna etkisini saptamak üzere önceki deney setlerinin optimize flotasyon koşulları altında [tanecik boyutu (-100 / +150 meş), pulp yoğunluğu (3,5 g/l), karıştırma hızı (1800 dev./dak.), kondisyonlama süresi (20 dak.), flotasyon süresi (4 dak.), köpürtücü (Dowfroth 250, 200 g/ton atık)] değişik türden toplayıcılar farklı pH'larda ve konsantrasyonlarda hazırlanarak yüzdürme testleri uygulanmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.19'da verilmektedir. Görüldüğü üzere test edilen toplayıcıların hiç biri bor atığı flotasyonunda bor oksidin yüzeylerine ulaşamamakta ve ters flotasyon koşullarını ortadan kaldıramamaktadır.

Çizelge 4.19 Farklı toplayıcıların değişik pH'larda flotasyon test sonuçları

| Deney kodu | pH | SDS (g/ton atık) | DAH (g/ton atık) | α -Benzoin oksim (g/ton atık) | Salisil aldoksim (g/ton atık) | Potas. etil ksantat (g/ton atık) | B ₂ O ₃ (%) | Yüzen miktar |
|------------|------|------------------|------------------|--------------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|--------------|
| FD-49 | 5,5 | 1200 | 1200 | 1200 | 1200 | 1200 | 0 | 0 |
| FD-50 | 7,5 | 1800 | 1800 | 1800 | 1800 | 1800 | 0 | 0 |
| FD-51 | 9,5 | 2200 | 2200 | 2200 | 2200 | 2200 | 0 | 0 |
| FD-52 | 12,5 | 2400 | 2400 | 2400 | 2400 | 2400 | 0 | 0 |

Buraya kadar uygulanan flotasyon deneyleri yüzen materyalin bor oksit içeriği yönünden tümüyle başarısız olmuştur. Bu başarısızlığın bir nedeni olarak kolemanit-üleksit atık örneklerindeki yüksek kil içeriğini gösterebiliriz. Kil mineralleri muhtemelen bor oksit yüzeylerini kaplamakta yada bor oksit fazlarını hapsedmektedir. Bu yüzeyleri değiştirebilmek için mikrodalga ışımasının kullanılabileceği düşünülmüş ve flotasyon testleri bu uygulamaya kaydırılmıştır.

4.5.9 Mikrodalga Yardımlı Flotasyon Deneyleri

Mikrodalga yardımcı flotasyon deneylerinin uygulanması için önce harmanlanmış kuru atığın -100 / +150 meş fraksiyonundan 7,0 g'lık örnekler tartılmış, porselen bir kroze alınarak mikrodalga fırına konulmuş ve 10 dakika süreyle doğrudan ışımaya maruz bırakılmıştır. Bu süre sonunda fırından alınan örneklerde hiçbir fiziksel değişim gözlenmemiştir. Şu halde kuru kolemanit-üleksit atıklarının mikrodalgalara karşı bir aktivitesi yoktur. Fırından alınan 7,0 g'lık iki (2) örnek şimdi artık oleik asit toplayıcısıyla flotasyon testlerine alınmıştır. Koşullar: tanecik boyutu (-100/ +150 meş), pulp yoğunluğu (3,5 g/l), karıştırma hızı (1800 dev./dak.), kondisyonlama süresi (20 dak.), flotasyon süresi (4 dak.), pulp pH'sı (9,3), oleik asit 2400 g/ton atık, köpürtücü (Dowfroth 250, 200 g/ton atık), pH düzenleyici (sodyum karbonat, 1400 g/ton atık). Test sonuçları Çizelge 4.20'de görülmektedir.

Çizelge 4.20 Doğrudan mikrodalga ısıtmalı atık örneklerinin flotasyon test sonuçları

| Deney kodu | Örnek | Yüzen miktar (g) | B₂O₃ (%) | % Verim |
|-------------------|----------------|-------------------------|---------------------------------------|----------------|
| MDFD-53 | Atık Örnek (1) | 0,15 | 14 | 3,5 |
| MDFD-54 | Atık Örnek (2) | 0,14 | 15 | 3,5 |

Test sonuçlarıyla görülmüştür ki mikrodalgalarla ısıtma işlemi, bor atıklarının geri kazanılmasında bir flotasyon çaresi olarak kullanılabilir. Bu testlerde konsantre

ürünün bor oksit içeriği ve flotasyon verimi düşük olmasına rağmen kısmi flotasyon başarısına ulaşılmıştır. Bundan sonra tekniğin daha ayrıntılı ve etkili uygulamasına geçilmiştir.

Bu amaçla atık örneklerini mikrodalga aktif hale getirmek için üre reaktifine başvurulmuştur. 7 g atık örneği ile 3 g üre bir havanda öğütülerek karıştırılmıştır. Öğütülen homojen karışım üzerine mikrodalga fırında 10 dakika süreyle ışıma gönderilmiştir. Örneklerde renk koyulaşması, gaz çıkışı görülmüş ve kabarcıklanma yoluyla kimyasal bir reaksiyon gerçekleşmiştir. Fırından alınan örnekler havanda öğütüldükten sonra optimize edilmiş flotasyon koşullarında [tanecik boyutu (-100 / +150 meş), pulp yoğunluğu (3,5g/l), karıştırma hızı (1800 dev./dak.), kondisyonlama süresi (20 dak.), flotasyon süresi (4 dak.), pulp pH'sı (9,3), oleik asit 2400 g/ton atık, köpürtücü (Dowfroth 250, 200 g/ton atık), pH düzenleyici (sodyum karbonat, 1400 g/ton atık] yüzdürülmüştür. Sonuçlar Çizelge 4.21'de verilmektedir. Bu sonuçlar bor atık örneklerinin köpük flotasyonu yöntemiyle geri kazanılabileceğini gösteren başarılı bir flotasyon işlemini ortaya koymaktadır.

Çizelge 4.21 Aktifleştirici yardımlı mikrodalga flotasyon test sonuçları

| Deney kodu | Örnek | Yüzen Miktar (g) | B₂O₃ (%) | % Verim |
|-------------------|--------------------|-------------------------|---------------------------------------|----------------|
| MDFD-55 | Atık Örnek 1 + Üre | 0,50 | 17 | 17 |
| MDFD-56 | Atık Örnek 2 + Üre | 0,51 | 18 | 18 |

Atıklar için başarılı flotasyon test sonuçlarının doğal tüvenan kolemanit örnekleri için de uygulanıp uygulanamayacağını görmek üzere, üre aktifleştiricili flotasyon deneyleri aynı koşullarda bu kez doğal kolemanit için tekrarlanmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.22'de verilmektedir. Mikrodalga ışımlarının tüvenan doğal kolemanit minerallerinin flotasyonunda da başarıyla uygulanılabileceği bu test sonuçlarından görülmektedir.

Çizelge 4.22 Doğal kolemanit örneklerinin mikrodalga flotasyon test sonuçları

| Deneş Kodu | Örnek | Yüzen Miktar (g) | B₂O₃ (%) | % Verim |
|-------------------|-----------------------|-------------------------|---------------------------------------|----------------|
| MDFD-57 | Doğal Kolemanit 1+Üre | 1,9 | 25,0 | 20 |
| MDFD-58 | Doğal Kolemanit 2+Üre | 1,8 | 24,5 | 19 |

Pulp yoğunluğu konusunda literatür bilgileri daha yüksek değerleri işaret ettiğinden bir kontrol unsuru olarak pulp yoğunluğu optimize edilmiş değer olan % 1'den % 10'a yükseltılarak geleneksel flotasyon testleri de uygulanmıştır. Bu kontrol deneylerinde diğer flotasyon koşulları ise şunlardır: tanecik boyutu (-100 / +150 meş), karıştırma hızı (1800 dev./dak.), kondisyonlama süresi (20 dak.), flotasyon süresi (4 dak.), pulp pH'sı (9,3), oleik asit 2400 g/ton atık, köpürtücü (Dowfroth 250, 200 g/ton atık), pH düzenleyici (sodyum karbonat, 1400 g/ton atık. Yüzen ve batan ürünlerin bor oksit içerikleri volumetrik titrasyonla analiz edilmiş ve sonuçlar Çizelge 4.23'te verilmiştir. Ters flotasyon koşullarında önemli bir iyileşme sağlanamadığı açıkça görülmektedir.

Çizelge 4.23 Yüksek pulp yoğunluğunda flotasyon test sonuçları

| Deneş Kodu | Pulp yoğunluğu (% w/v) | Yüzen Miktar (g) | Yüzen B₂O₃ (%) | Batan B₂O₃ (%) |
|-------------------|-------------------------------|-------------------------|---|---|
| FD-59 | 10 | 1,8 | 1,5 | 9,5 |
| FD-60 | 1 | 0,4 | 0 | 10 |

Son bir kontrol unsuru olarak mikrodalga yardımcı flotasyon deneyi gerçekleştirilmiştir. 30 g üre reaktifi ile 200 g atık örneği bir havanda öğütülerek karıştırılmış ve öğütülen homojen karışım üzerine mikrodalga fırında 10 dakika süreyle ışıma gönderilmiştir. Örnek rengi koyulaşmış, gaz çıkışı görülmüş ve kimyasal bir reaksiyon gerçekleşmiştir. Fırından alınan örnek havanda öğütüldükten

sonra % 10 pulp yoğunluğunda ve optimize edilmiş flotasyon koşulları altında yüzdürülmüştür. Sonuçlar Çizelge 4.24'te verilmektedir. Görüldüğü üzere pulp yoğunluğunun atık flotasyonuna önemli bir etkisi gözlenememiştir.

Çizelge 4.24 Yüksek pulp yoğunluğunda mikrodalga flotasyon test sonuçları

| Deney Kodu | Pulp yoğunluğu (% w/v) | Yüzen Miktar (g) | Yüzen B₂O₃ (%) | Batan B₂O₃ (%) |
|-------------------|------------------------------------|-----------------------------|---|---|
| FD-61 | 10 | 3,5 | 11 | 9 |

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Eti-Bor A.Ş. Bigadiç tesislerinin atıklarını köpük flotasyonu yöntemiyle zenginleştirme ve geri kazanmayı amaçlayan bu tez çalışmasında ilk olarak atıkların karakterizasyonu ile işe başlanmış ve % 8,5 oranında B₂O₃ saptanmıştır. Bu bor oksit içeriği atıkların çevreye bırakılması halinde ileri derecede çevre kirliliğine yol açacak denli yüksektir. Tez çalışmasının zorunluluk ve haklılık boyutu buradan kaynaklanır. Diğer taraftan, söz konusu bor oksit içeriği, literatür bilgileri ile kıyaslandığında flotasyon tekniğinin uygulanması bakımından oldukça düşüktür. Ancak yer küredeki bor kıtlığına karşın atıklardaki bor oksit içeriği, bor elementinin güncel ve potansiyel önemi dikkate alındığında geri kazanmaya değecek kadar yüksektir. Bu nokta ise çalışmanın uygunluk boyutunu oluşturur.

Atık örneklerinin öğütülmesi ve elenmesiyle elde edilen sonuçlar bir serbestleşme boyutuna ulaşamadığını göstermektedir. Bu sonuç tanecik boyutu temelinde bir ayırmayı olanaksız kılmaktadır. Literatür bilgileriyle uyuşmayan sonuçlara ulaşılmıştır. Bu olgunun nedeni örneklerin doğal olmayışına ve kil içeriklerinin yüksekliğine bağlanabilir.

Geleneksel flotasyon değişkenlerinin optimizasyonu ile ilgili deneylerin tümünde bir yüzdürme ürünü elde edilmiştir. Bu durum tam bir flotasyon başarısı olarak değerlendirilemez çünkü ürünlerin hiç birinde yüzdürülmesi hedeflenen materyal yüzdürülemediği. Diğer taraftan flotasyon reaktiflerine yanıt veren oksit türlerinin kil mineralleri olduğu kesinlikle söylenebilir. Kil kaynaklı ters flotasyonu işaret eden kil engelli literatür bilgileri bu çalışmayla da doğrulanmıştır.

Diğer taraftan M.S Celik ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmayla önerilen sonuçlar, bu çalışmayla doğrulanamamıştır. Yüksek kil içerikli bor atıkları hiçbir pH değerinde ve hiçbir toplayıcı reaktifle yüzdürülemediği.

Oleik asit toplayıcısının bastırıcı ve bastırıcısız koşullarda kil minerallerini yüzdürmede çok başarılı olduğu, üstelik kil flotasyonunun bu türün konsantrasyonuna çok duyarlı olduğu görülmüştür. Bastırıcı reaktiflerin ise kil minerallerini belli ölçüde bastırdığı, fakat bor oksit atıklarının flotasyonunda etkili bir flotasyon çaresi olmadığı anlaşılmıştır. Doğal mineral örneklerinde ise oleik asit toplayıcısının etkili bir flotasyon reaktifi olduğu belirlenmiştir.

Tüm flotasyon testleri boyunca değişik toplayıcı türlerinin ve pulp pH' larının atık flotasyonu için etkili bir flotasyon değişkeni olmadığı saptanmıştır. Bu olgu, atık örneklerindeki bor oksit türlerinin kil türleri tarafından tümüyle kaplandığı yahut hapsedildiği varsayılarak açıklanabilir. Ancak bu açıklamayı destekleyecek kesin kanıtlar spektroskopik yüzey incelemeleriyle elde edilebilir.

Geleneksel flotasyon çarelerinin genel başarısızlığını açıklamaya yönelik yukarıdaki varsayımı destekleyici nitelikte ip uçları mikrodalga deneyleriyle elde edilmiştir. Doğrudan ve aktifleştirici yardımcı mikrodalga ışımasıyla bor oksit yüzeylerini kaplayan yahut bor oksitlerini hapseden türler mikrodalgalar yardımıyla yüzeylerden uzaklaştırılmış olmalı ki oleik asit toplayıcısı artık bor oksit taneciklerine adsorplanmaya başlamıştır. Bu deneylerle ilgili daha ayrıntılı ve mekanistik çalışmalara gerek vardır. Ancak şimdilik elde edilen sonuçlar geleneksel çarelerle olmasa bile atık flotasyonunun yine de mümkün olduğunu kesin olarak göstermiştir.

6. KAYNAKÇA

- [1] <http://www.istanbul.edu.tr/eng/maden> (15.06.2006).
- [2] Gülgönül, İ., Bor Minerallerinin Flotasyonunda Şlamın Etki Mekanizması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, (1995).
- [3] DPT Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Ankara, (2001).
- [4] Lyday, P. A., Boron, *U.S. Geological Survey Minerals Yearbook*, (1999).
- [5] Sayılı, B. S., Tuccar, E. and Elhan, A.H., *Reproductive Toxicology*, **12**, (1998), 297–304.
- [6] Balıkesir Üniversitesi-Tübitak Ulusal Bor Sempozyumu, Balıkesir, 2002.
- [7] Bigadiç Etibor Üretim Tesislerindeki Bor Minerallerinin (Üleksit ve Kolemanit) Zenginleştirme Atıklarının Flotasyon Yöntemiyle Geri Kazanılması, DPT Projesi-Tamamlandı, (2003).
- [8] Nickel, E. H., *The Canadian Mineralogist*, **33**, (1995), 689-690.
- [9] O'Donoghue, B. "American Nature Guides-Rocks and Minerals", *Gallery Boks*, New York, (1990).
- [10] Mason, B. and Berry, L. G., *Elements of Mineralogy*, *W. H. Freeman and Company*, San Francisco, (1968).
- [11] Sinkankas, J., *Mineralogy- First Course*, *D. Van Nostrand Company*, Princeton, New Jersey, (1966).
- [12] Ford, W. E., and Dana, E. S., *A Textbook of Mineralogy*, *John Wiley & Sons*, New York, (1932).
- [13] Brush, G.J., and Penfield, S.L., "Determinative Mineralogy and Blowpipe Analysis", *John Wiley & Sons*, (1898).
- [14] www.mocioman.gov.om/english/minerals/minerals.html (10.08.2006).
- [15] http://teach.fcps.net/trt20/projects/EKU/what_is_a_mineral.htm, (10.08.2006).
- [16] <http://www.mta.gov.tr/muze/mineraloji/mineraloji-petrografi.asp>(20.06.2006).

- [17] http://www.mta.gov.tr/muze/mineraloji/turkiye_yeralti_kaynaklari.asp, (11.06.2006).
- [18] Yılmaz, O., Ay, E., Hidrotermal ve Mikrodalga Enerji Yöntemiyle Lityum ve Borca Zengin Boratlı ve Borofosfatlı Bileşiklerin Sentezlenmesi, Lisans Bitirme Çalışması, Balıkesir Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Balıkesir, (2003).
- [19] Smith, R.A., Basic Geology and Chemistry of Borate, *Amer.Cer.Soc. Bull.*, **81**, (2002), 8.
- [20] <http://www.boraxtr.com/boraxtr/Anadosya/bornedir.html> (27.06.2006).
- [21] <http://www.boren.gov.tr/element.htm> (27.06.2006).
- [22] http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi134/d134_1158.pdf (27.06.2006).
- [23] <http://bor.balikesir.edu.tr/bor.html> (27.06.2006).
- [24] <http://www.genesis.rutgers.edu/Partners/millennium.html> (17.07.2006)
- [25] <http://www.etimaden.gov.tr> (04.07.2006).
- [26] <http://www.dtm.gov.tr/ead/bor/BOR%20VE%20TORYUM.doc> (04.07.2006).
- [27] Kadan, İ., Keban Molibdenit-Fluorit Filizinin Flotasyon Yöntemiyle Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Balıkesir, (1985).
- [28] Gaudin, A. M., Flotation, *Mc Graw Hill*, New York, (1957).
- [29] Tolun, R., Cevher Zenginleştirme Metotları, MTA Dergisi, **56**, (1961).
- [30] Çelik, S. M., Haçer, M. and Miller, D. J., "Flotation Chemistry of Boron Minerals", *J. Colloid Interface Science*, **256**, (2002), 121.
- [31] Kaytaç, Y., "Bigadiç ve Kestelek Bor Artıklarından Kolemanit Mineralinin Kazanılma İmkanlarının Araştırılması", Tübitak Araştırma Projesi, 693, İstanbul, (1987).
- [32] Celik, M. S., Uzunoglu, H. A., and Arslan, F., *Powder Technology*, **79**, (1994), 167-172.
- [33] Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, *John Wiley and Sons*, **11**, (1997), 40-54.

- [34] Atak, S., "Flotasyon İlkeleri ve Uygulaması" İ.T.Ü. Maden Fakültesi, İstanbul, (1982).
- [35] Laskowski, J. S., Frothing in Flotation II, *G&B Science*, Haziran, (1998).
- [36] Parekh, B. K., Miller, J. D., "Advances in Flotation Technology", *Soc. for Mining Metallurgy*, New York, (1999).
- [37] www.engr.pitt.edu/chemical/undergrad/labmanuals/flotation.pdf (08.03.2005).
- [38] Yoon, H. R., "The role of hydrodynamic and surface forces in bubble-particle interaction", *Int. J. Miner. Process.*, **58**, (2000), 129-143.
- [39] Ralston, J., Fornasiero, D., Hayes, R., *Int. J. Miner. Process*, **56**, (1999), 133-164.
- [40] Forssberg, K.S.E., and Rao, K.H., "Mixed collector systems in flotation", *Int. J. Miner. Process.*, **51**, (1997), 67-79.
- [41] Kaya, M., Cevher Hazırlama III (Flotasyon) Notları, O.Ü. Maden Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, (2000).
- [42] Haris, H. G. and Jia, R., "An improved class of flotation frothers", *J. Miner. Process.*, **58**, (2000), 35-43.
- [43] Bulatovic, M. S., "Use of Organic Polymers in The Flotation of Polymetallic Ores", *Minerals Engineering*, **12**, (1999), 341-354.
- [44] http://www.tu-cottbus.de/BTU/Fak4/Aufbtech/pages/5_flotation.pdf (06.09.2006).
- [45] Chibowski, E., Carpio, R. P., *Advances in Colloid and Interface Science*, **98**, (2002), 245-264.
- [46] Neumann, A. W. and Good, R. J. , Experimental Methods, *Surface and Colloid Science*, New York, (1979).
- [47] Adamson, A.W., Gast, A.P., Physical Chemistry of Surfaces, *Wiley*, New York, 1998.
- [48] Kwok, D. Y., Neumann, A. Y., *Colloids and Surfaces*, **161**, (2000), 31-48.
- [49] Yıldırım, İ., "Surface Free Energy Characterization Of Powders", Doktora Tezi, Virginia Polytechnic Institute and State University, Virginia, (2001).
- [50] Jolivet, J. P., "Metal Oxide Chemistry and Synthesis", *John Wiley&Sons Ltd*, England, (2000), 212.

- [51] Zecchina, A., Scarano D., Bordiga S. and Spoto, G. *Advances in Catalysis*, **46**, (2001), 266-380.
- [52] Parks, G. A., De Bruyn, P. L., *J. Phys. Chem.*, **66**, (1962), 967.
- [53] Micale, F.J., Kiernan, D., Zettlemoyer, A. C., *J. Colloid Interface Sci.*, **105**, (1985), 570.
- [54] Hunter, R. J., Introduction to Modern Colloid Science, *Oxford University Press Inc.*, New York, (1993).
- [55] Ninham, B. W., *Pure and Appl. Chem.*, **53**, (1981), 2135.
- [56] Israelachvili, J., "Intermolecular and Interface Forces", *Academic Press*, (1985).
- [57] Everything you want to know about Coagulation&Flocculation, *Zeta-Meter* 4th Ed., Virginia, U.S.A.,(1993).
- [58] Haque, K. E., *Int. J. Miner. Process*, **57**, (1999), 1-24.
- [59] Kingston, H. M., Jassie, L. B., Introduction to microwave sample preparation-theory and practice, *Am. Chem. Soc.*, (1985).
- [60] Chen, T. T., Dutrizac, J. E., Haque, K. E., Wyslouzil, W., Kashyap, S., *Can. Metal. Quart.*,**23**,(1984).
- [61] Scott, A.S., *Microwaves in Mining*, (2002).
- [62] Crozier, R. D., "Flotation Theory, reagents and ore testing", *Pergamon Press*, (1992), 232-233.
- [63] Yazar, B., Düşük Tenörlü Kolemanit Cevherinin Flotasyon Yolu ile Zenginleştirilmesi, Türkiye Madencilik Bilimsel ve Teknik III. Kongresi, Ankara, (1973), 571-588.
- [64] Celik,M.S., and Yasar, E., *Journal of Colloid and Interface Science*. **173**, (1995), 181.
- [65] Hancer, M., and Celik, M.S., *Sep. Sci. Technol.*, **28**, (1993), 1703.
- [66] Celik, M.S., Atak, S., and Onal, G., *Miner. Metall. Process*. **10**, (1993), 149.
- [67] Yazar, B., "Borates", *Economic Geology and Production*, New York, (1985)
- [68] Celik, M.S., Hancer, M., Atesok,G. and Emrullahoglu, O.F., Beneficiationof Phosphates, *Theory and Practice*, New York, **6**, (1993) 57.
- [69] Celik, M.S. and Hancer, M., *Miner. Metall. Process.*, **11**, (1994) 123.

- [70] Miller,J.D., and Yalamanchili,M.R., *Miner. Metall. Process.*, **11**, (1994) 121
- [71] Celik,M.S., Bulut,R., Onal, G., “Proceedings of III Latin-American Congress on Froth Flotation Concepcion, Şili, (1994).
- [72] Celik, M.S., Uzunoglu, H.A., and Arslan, F., *Powder Technology*, **79**, (1994),167.
- [73] Smith,P.R. and Walters,R.A., *Mining Eng.*, (1980), 199.
- [74] Emrullahoglu,O.F., Kara,M.,Tolun,R., and Celik,M.S., *Powder Technology*, (1993), 215.
- [75] Dawies,T.W., Colak,S., and Hooper,R.M. *Powder Technology*, **65**, (1991), 433.
- [76] Kahraman,F., Doctoral Dissertation, *Imperial College*, London, (1974), 74.
- [77] Austin,L.G., Bagga,P., and Celik,M.S., *Powder Technology*, **28**, (1981), 235.
- [78] Sener, S. and Ozbayoglu, G. Proc. Ivth Int. Mineral Processing Symp., Antalya, Turkey, (1992), 539.
- [79] Piskin, S. ,Thermal Properties of Hydrated Boron Minerals, Doctoral Dissertation, Istanbul Technical University, (1983).
- [80] Celik,M.S., and Yasar,E., *Minerals Engineering*, **8**, (1995), 829.
- [81] Defoe, M.E., “Review on Boron Minerals”, SME Mineral Processing Handbook, **29**, (1985), 6-7.
- [82] Aytekin, Y., Lübiç, C. ve Yamık, A., Kırka Tinkal Cevherinin Flotasyonla Zenginleştirilebilirliğinin Araştırılması, 2. Uluslararası Cevher Hazırlama Sempozyumu, (1988), 267-280.
- [83] Ayok,T. and Tolun,R., “Effect of Polyols on Colemanite Flotation”, Proceedings of V. Turkish Scientific Congress, (1975), 189-199.
- [84] Yazar, B., “The Surface Chemical Mechanism of Colemanite-Calcite Separation by Flotation”, SME Publication, (1985), 221-233.
- [85] Celik, M.S., Atak,S. and Onal,G., “Flotation of Boron Minerals”, Minerals and Metallurgical Processing, (1993).
- [86] Laskowski, J.S., “Challenges in Mineral Processin” SME Littleton, (1989), 15.
- [87] Akın,Y.,Gülgönül,I., and Celik,M.S. “The slime coating mechanism in flotation of colemanite/clay system”, Denver, (1997), 24-27.

- [88] Traher, W.J. and Warren, L.J. "Floatability Of Very Fine Particles", *Int.J.Miner.Process.*, (1976), 103-131.
- [89] Özkan,S.G.,Alp,M.S and Veasey, T.J. "Flotation studies of colemanite ores Emet deposit of Turkey". *Proceedings of XIII Turkish Mining Congress, Istanbul*, (1993), 451-457.
- [90] Göktepe, F., Bigadiç bor atıklarının flotasyonla zenginleştirilebilirliğinin ön araştırması, 2. Uluslararası Bor Sempozyumu Bildiriler Kitabı, Eskişehir, (2004), 81.
- [91] Özdağ, H., Bozkurt, R. ve Uçar, A., "Kestelek Bor Yıkama Atıklarından Borun Kazanılması, 2. Cevher Hazırlama Sempozyumu, (1998), 281-288.
- [92] Gül, A., Bulut, G., Tarkan, H.M., Kaytaç, Y., Beneficiation of colemanite tailings, VI SHMMT/XVIII ENTMM, Rio de Janeiro, Brazilya, (2001).
- [93] Ediz, N., ve Özdağ, H., Eti-Bor A.Ş Kırka Boraks İşletmesi Tinkal Cevheri ve Atıklarının Doğrudan Zenginleştirilmesi, *The Turkish Journal of Engineering and Environment Science*, (2002), 107-116.
- [94] Gül, A., Kaytaç, Y., Önal, G., *Minerals Engineering*, **19**, (2006), 368–369.
- [95] Genç, H., Ayas, A. P., and Yaylı, N., "Protecting Environment: Evaluation Techniques For Waste-Mud Produced by Boric Acid and Borax Factories", *Journal of Qafqaz University*, **1**, (1997).
- [96] www.iso.org (08.10.2005).
- [97] Sanayide Kullanılan Borik Asit Volumetrik Metot İle Borik Asit Miktarı Tayini", Türk Standartları Enstitüsü, TS 1820, Ankara, (1975).
- [98] Hu, H., and Brown, H.P., "Absorption of boron by plant roots", *Plant and Soil*, **193**, (1997), 49-58.