T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KOLEMANİT İÇEREN İNCE BOYUTLU BOR CEVHERİ VE ARTIĞININ ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

Havvanur UÇBEYİAY ŞAHİNKAYA

DOKTORA TEZİ

MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Konya, 2010

ÖZET

DOKTORA TEZİ

KOLEMANİT İÇEREN İNCE BOYUTLU BOR CEVHERİ VE ARTIĞININ ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

Havvanur UÇBEYİAY ŞAHİNKAYA

Selçuk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Alper ÖZKAN
2010, 171 sayfa
Jüri: Doç.Dr. Bahri ERSOY
Doç.Dr. Alper ÖZKAN
Doç.Dr. Salih AYDOĞAN
Yrd.Doç.Dr. Adnan DÖYEN
Yrd.Doç.Dr. Vildan Önen

Bu çalışma üç aşamadan meydana gelmiştir: İlkinde, yüzey aktif madde olarak sodyum oleat ve sodyum dodesil sülfat, inorganik tuzlar olarak ise magnezyum, baryum, alüminyum ve demir klorürler varlığında kolemanit mineralinin elektrokinetik, koagülasyon, makaslama flokülasyonu ve yağ aglomerasyonu özellikleri belirlenmiştir. İkincisinde, ince tane hazırlama yöntemleri olarak makaslama flokülasyonu, kolon ve flok flotasyonu ile kolemanit içeren bor cevherinin zenginleştirilmesi araştırılmıştır. Son olarak ise, aynı teknikler ile kolemanit cevher hazırlama tesis artığının zenginleştirilmesi çalışılmıştır.

Kolemanit numunesinin izoelektrik noktası pH 10.2 olarak belirlenmiş olup, pH 7-12 aralığında mineralin zeta potansiyeli yüzey aktif maddelerin adsorpsiyonu ile negatif değerlere sahip olmuştur. Ayrıca, inorganik tuzlar pH ve katyon konsantrasyonuna bağlı olarak kolemanitin yüzey şarjını ve koagülasyon davranışlarını değiştirmiştir. Kolemanitin sodyum oleat ve sodyum dodesil sülfat ile makaslama flokülasyonu özellikleri pH, yüzey aktif madde konsantrasyonu, karıştırma hızı, karıştırma süresi, inorganik tuzlar ve dispersant konsantrasyonuna bağlı olarak araştırılmıştır. Sodyum oleatın kolemanit süspansiyonunun flokülasyonunda SDS'dan daha etkili olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, 500 dev/dak'lık bir karıştırma hızı ve 3 dakikalık bir karıştırma süresinin kolemanit süspansiyonunun maksimum flokülasyonunun eldesi için gerekli olduğu bulunmuştur. Sodyum silikat, sodyum oleat ve SDS ile kolemanitin flokülasyonunu kuvvetle engellemiştir. Ancak, sodyum pirofosfat ve sodyum hekzametafosfat söz konusu olduğunda, kolemanit süspansiyonunun SDS varlığında dispersiyonu gözlenmemiştir.

Kolemanit içeren bor cevherinin ve artığının makaslama flokülasyonu, kolon ve flok flotasyonu yöntemleri ile zenginleştirilmesinde Aero 801'in performansı SDS'dan daha yüksek olup, sodyum pirofosfat ve sodyum hekzametafosfat ise seçimliliği artırmıştır. Elde edilen sonuçlar, kolemanit içeren bor cevheri ve artığının makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesinin kolon ve flok flotasyonuna göre daha etkili olduğunu göstermiştir. Optimum şartlar altında, %26.98 B_2O_3 içeren cevherden çift-aşamalı makaslama flokülasyonu ile %38.65 B_2O_3 tenörlü konsantre, %20.67 B_2O_3 içeren artıktan ise makaslama flokülasyonu ile %34.14 B_2O_3 tenörlü konsantre elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kolemanit, koagülasyon, makaslama flokülasyonu, kolon flotasyonu, flok flotasyonu.

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

ENRICHMENT OF FINE BORON ORE AND TAILING CONTAINING COLEMANITE

Havvanur UÇBEYİAY ŞAHİNKAYA

Selçuk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Mining Engineering

Supervisor: Assoc.Prof.Dr. Alper ÖZKAN
2010, 171 pages
Jury: Assoc.Prof.Dr. Bahri ERSOY
Assoc.Prof.Dr. Alper ÖZKAN
Assoc.Prof.Dr. Salih AYDOĞAN
Assist.Prof.Dr. Adnan DÖYEN
Assist.Prof.Dr. Vildan ÖNEN

This study is made of three stages: Firstly, electrokinetic, coagulation, shear flocculation and oil agglomeration characteristics of colemanite mineral were determined in the presence of sodium oleate and sodium dodecyl sulfate (SDS) as surfactants, and magnesium, barium, aluminum and ferric chlorides as inorganic salts. Secondly, enrichment of boron ore containing colemanite was investigated by shear flocculation, column and floc flotation as fine particle processing methods. Lastly, enrichment of tailing of colemanite processing plant was studied with the same techniques.

The isoelectric point of the colemanite sample was determined as a pH of 10.2, however the zeta potential of the mineral had negative values with the adsorption of the surfactants in the pH range of 7-12. Also, inorganic salts varied the surface charge and coagulation behaviours of colemanite, depending on pH and cation concentration. The shear flocculation properties of colemanite with sodium

oleate and sodium dodecyl sulfate were investigated depending on pH, surfactant concentration, stirring speed, flocculation time, inorganic salts and dispersant concentration. It was determined that sodium oleate was more effective in the flocculation of colemanite suspension than SDS. In addition, it was found that a stirring speed of 500 rpm and a flocculation time of 3 min were required to achieve the maximum degree of flocculation of the colemanite suspension. Sodium silicate strongly prevented the flocculation of colemanite with sodium oleate and SDS. However, in the case of sodium pyrophosphate and sodium hexzametaphosphate, dispersion of the colemanite suspension was not observed in the presence of SDS.

In the enrichment of boron ore and tailing containing colemanite by shear flocculation, column and floc flotation methods, the performance of Aero 801 was higher than SDS, and also sodium pyrophosphate and sodium hexzametaphosphate improved the selectivity. The obtained results showed that the beneficiation of boron ore and tailing containing colemanite by shear flocculation was more effective with respect to the column and floc flotation. Under the optimum conditions, the concentrate of 38.65% B_2O_3 could be recovered by two-stage shear flocculation from the ore containing 26.98% B_2O_3 and also the concentrate of 34.14% B_2O_3 could be obtained by shear flocculation from the tailing containing 20.67% B_2O_3.

Keywords: Colemanite, coagulation, shear flocculation, column flotation, floc flotation.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın her aşamasında büyük ilgi ve desteğini gördüğüm, değerli öneri ve yorumlarıyla beni yönlendiren danışman hocam Sayın Doç.Dr. Alper ÖZKAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma sırasında, desteklerini esirgemeyen Maden Mühendisliği Bölüm Başkanı Sayın Prof.Dr. M. Kemal GÖKAY'a, Tez İzleme Komitesi'inde bulunan Sayın Yrd.Doç.Dr. Vildan ÖNEN'e ve Sayın Yrd.Doç.Dr. Adnan DÖYEN'e teşekkür ederim. Yine bu çalışma süresince desteklerini esirgemeyen Sayın Doç.Dr. Salih AYDOĞAN'a, tecrübelerini ve bilgilerini hiçbir zaman esirgemeyen değerli Maden Mühendisliği Bölümü öğretim elemanlarına ve personeline teşekkürlerimi sunarım.

Bu günlere ulaşmamı borçlu olduğum ve bütün çalışmam süresince maddi ve manevi katkılarını hiçbir zaman esirgemeyen kıymetli aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

		sayfa no
ÖZET		i
ABSTRACT		iii
TEŞEKKÜR		v
İÇİNDEKİLER		vi
TABLOLAR DİZİNİ		x
ŞEKİLLER DİZİNİ		xiii
1.	GİRİŞ	1
2.	GENEL BİLGİLER	4
2.1.	Borun Tanımı	4
2.2.	Bor Mineralleri ve Kullanım Alanları	5
2.3.	Borun Önemi ve Gelecekteki Yeri	7
2.4.	Türkiye Bor Yatakları	10
2.4.1.	Kırka bor yatakları	10
2.4.2.	Emet bor yatakları	10
2.4.3.	Kestelek bor yatakları	11
2.4.4.	Bigadiç bor yatakları	11
2.5.	Bor Cevherlerinin Zenginleştirilmesi	14
2.5.1.	Boyuta göre zenginleştirme	14
2.5.2.	Gravite yöntemi ile zenginleştirme	15
2.5.3.	Manyetik zenginleştirme	15
2.5.4.	Dekrepitasyon yöntemi ile zenginleştirme	15
2.5.5.	Elektrostatik ayırma ile zenginleştirme	16
2.5.6.	Elle ayıklama ile zenginleştirme	16
2.5.7.	Flotasyon yöntemi ile zenginleştirme	17
2.6.	Cevher Hazırlamada Fizikokimyasal Özelliklere Dayanan Yöntemler	18
2.6.1.	Flotasyon	18
2.6.2.	Koagülasyon	21
2.6.3.	Makaslama flokülasyonu	23

2.6.4.	Yağ aglomerasyonu	30
2.6.5.	Sıvı-sıvı ekstraksiyonu	30
2.6.6.	Polimerik flokülasyon	31
3.	MALZEME VE YÖNTEM	33
3.1.	Malzeme	33
3.2.	Yöntem	37
3.2.1.	Zeta potansiyel ölçümleri	39
3.2.2.	Koagülasyon ve makaslama flokülasyonu deneyleri	39
3.2.3.	Yağ aglomerasyonu deneyleri	40
3.2.4.	Kolon flotasyonu ve flok flotasyonu deneyleri	41
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA	43
4.1.	Kolemanit Mineralinin Elektrokinetik, Koagülasyon, Makaslama Flokülasyonu ve Aglomerasyon Özelliklerinin Belirlenmesi	43
4.1.1.	Kolemanit mineralinin elektrokinetik özelliklerinin belirlenmesi	43
4.1.1.1.	Yüzey aktif maddeler varlığında kolemanitin elektrokinetik özellikleri	44
4.1.1.2.	İnorganik tuzlar varlığında kolemanitin elektrokinetik özellikleri	47
4.1.2.	Kolemanit mineralinin koagülasyonu	53
4.1.3.	Kolemanit mineralinin makaslama flokülasyonu	65
4.1.3.1.	Kolemanit mineralinin makaslama flokülasyonu özellikleri	65
4.1.3.2.	İnorganik tuzların kolemanit mineralinin makaslama flokülasyonuna etkisi	71
4.1.3.2.1.	Magnezyum iyonunun etkisi	71
4.1.3.2.2.	Baryum iyonunun etkisi	76
4.1.3.2.3.	Alüminyum iyonunun etkisi	81
4.1.3.2.4.	Demir iyonunun etkisi	86
4.1.3.2.5.	İnorganik tuzların kolemanitin makaslama flokülasyonuna etkilerinin karşılaştırılması	91

4.1.3.3. Dispersantların kolemanit mineralinin makaslama flokülasyonuna etkisi 93
4.1.4. Kolemanit mineralinin yağ aglomerasyonu özelliklerinin belirlenmesi 96
4.1.5. Kolemanitin elektrokinetik, koagülasyon ve makaslama flokülasyonu özelliklerinin karşılaştırılması 99
4.2. Kolemanit İçeren Bor Cevherinin Makaslama Flokülasyonu Yöntemiyle Zenginleştirilmesi 106
4.2.1. pH'ın kolemanit içeren bor cevherinin makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi 107
4.2.2. Yüzey aktif madde konsantrasyonunun kolemanit içeren bor cevherinin makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi 109
4.2.3. İnorganik tuzların kolemanit içeren bor cevherinin makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi 113
4.2.4. Dispersantların kolemanit içeren bor cevherinin makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi 120
4.2.5. Kolemanit içeren bor cevherinin çift aşamalı makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesi 125
4.2.6. Kolemanit içeren bor cevherinin optimum makaslama flokülasyonu şartlarının belirlenmesi 127
4.3. Kolemanit İçeren Bor Cevheri Zenginleştirme Tesisi
4.3.1. Artığının Makaslama Flokülasyonu Yöntemiyle Zenginleştirilmesi 129
İnorganik tuzların tesis artığının makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi 133
4.3.2. Dispersantların tesis artığının makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi 138
4.4. Kolemanit İçeren Bor Cevherinin Kolon ve Flok Flotasyonu Yöntemiyle Zenginleştirilmesi 142
4.4.1. Kolemanit içeren bor cevherinin kolon flotasyonu ile zenginleştirilmesi 143

4.4.2. Kolemanit içeren bor cevherinin flok flotasyonu ile zenginleştirilmesi 147
4.5. Kolemanit İçeren Bor Cevheri Zenginleştirme Tesisi Artığının
4.5.1. Kolon ve Flok Flotasyonu Yöntemiyle Zenginleştirilmesi 148
Tesis artığının kolon flotasyonu ile zenginleştirilmesi 149
4.5.2. Tesis artığının flok flotasyonu ile zenginleştirilmesi 151
4.6. Kolemanit İçeren Bor Cevheri ve Artığının Zenginleştirme Çalışmalarından Elde Edilen Deneysel Bulguların Değerlendirilmesi 153
5. SONUÇLAR 158
6. KAYNAKLAR 163

TABLOLAR DİZİNİ

		sayfa no
Tablo 2.1.	Ticari önemi olan bor mineralleri.	5
Tablo 2.2.	Dünya bor rezervleri.	9
Tablo 2.3.	Türkiye bor tuzu rezervlerinin ve B_2O_3 bazında rezervlerin havzalara dağılımı.	9
Tablo 2.4.	Etibank Bigadiç Madenleri İşletmesi Müessesesi ürünleri ve ortalama tenörleri.	13
Tablo 3.1.	Numunelerin kimyasal analiz sonuçları.	34
Tablo 4.1.	Kolemanitin optimum koagülasyon şartları.	65
Tablo 4.2.	İnorganik tuzlar varlığında kolemanitin 10 mg/dm^3 sodyum oleat ve SDS ile makaslama flokülasyonu sonucu elde edilen maksimum verim değerleri.	92
Tablo 4.3.	İnorganik tuzlar varlığında kolemanitin 60 mg/dm^3 sodyum oleat ve SDS ile makaslama flokülasyonu sonucu elde edilen maksimum verim değerleri.	92
Tablo 4.4.	Yüzey aktif madde konsantrasyonunun 2.5 g/dm^3 gaz yağı ile kolemanitin yağ aglomerasyonuna etkisi.	97
Tablo 4.5.	Gazyağı konsantrasyonunun 100 mg/dm^3 sodyum oleat ile kolemanitin yağ aglomerasyonuna etkisi.	97
Tablo 4.6.	Sodyum oleat konsantrasyonunun 10^{-4} M Fe^{+3} iyonu ve 2.5 g/dm^3 gaz yağı ile kolemanitin yağ aglomerasyonuna etkisi.	98
Tablo 4.7.	10^{-4} M Mg^{+2}, Ba^{+2} ve Al^{+3} iyonlarının 100 mg/dm^3 sodyum oleat ve 2.5 g/dm^3 gaz yağı ile kolemanitin yağ aglomerasyonuna etkisi.	98
Tablo 4.8.	Gaz yağı konsantrasyonunun 10^{-4} M Fe^{+3} iyonu ve 100 mg/dm^3 sodyum oleat ile kolemanitin yağ aglomerasyonuna etkisi.	98
Tablo 4.9.	Kolemanit mineralinin pH 11.5'te temas açısı ölçüm değerleri.	98

Tablo 4.10. pH 11.5'te tek aşamalı makaslama flokülasyonu ile kazanılan kolemanit konsantresinin % B_2O_3 tenör ve verim değerleri. 126

Tablo 4.11. pH 11.5'te çift aşamalı makaslama flokülasyonu ile kazanılan kolemanit konsantresinin % B_2O_3 tenör ve verim değerleri. 126

Tablo 4.12. Tüvenan cevherin pH 9.3 ve pH 11.5'te makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesiyle elde edilen maksimum B_2O_3 tenör ve verim değerleri. 127

Tablo 4.13. İnorganik tuzlar varlığında tüvenan cevherin pH 11.5'te makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesiyle elde edilen maksimum B_2O_3 tenör ve verim değerleri. 128

Tablo 4.14. Dispersantlar varlığında tüvenan cevherin pH 11.5'te makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesiyle elde edilen maksimum B_2O_3 tenör ve verim değerleri. 128

Tablo 4.15. Artığın pH 11.5'te 1 g/dm^3 sodyum pirofosfat ve inorganik tuzlar varlığında zenginleştirilmesi sonucu kazanılan kolemanit konsantresinin B_2O_3 tenör ve verim değerleri. 142

Tablo 4.16. Tüvenan cevherin pH 11.5'te 0,5 g/dm^3 sodyum pirofosfat ve inorganik tuzlar varlığında kolon flotasyonu ile zenginleştirilmesi sonucu kazanılan kolemanit konsantresinin B_2O_3 tenör ve verim değerleri. 146

Tablo 4.17. Tüvenan cevherin pH 11.5'te kolon flotasyonu ile zenginleştirilmesi sonucu kazanılan konsantrenin B_2O_3 tenör ve verim değerleri. 147

Tablo 4.18. Tüvenan cevherin pH 11.5'te flok flotasyonu ile zenginleştirilmesi sonucu kazanılan konsantrenin B_2O_3 tenör ve verim değerleri. 148

Tablo 4.19. Artığın pH 11.5'te 1 g/dm^3 sodyum pirofosfat ve inorganik tuzlar varlığında kolon flotasyonu ile zenginleştirilmesi sonucu kazanılan kolemanit konsantresinin B_2O_3 tenör ve verim değerleri. 151

Tablo 4.20. Tesis artığının pH 11.5'te kolon flotasyonu ile zenginleştirilmesi sonucu kazanılan konsantrenin B_2O_3 tenör ve verim değerleri. 152

Tablo 4.21. Tesis artığının pH 11.5'te flok flotasyonu ile zenginleştirilmesi sonucu kazanılan konsantrenin B_2O_3 tenör ve verim değerleri. 152

ŞEKİLLER DİZİNİ

		sayfa no
Şekil 2.1.	Bor minerali ve bor bileşiklerinin kullanım alanları.	6
Şekil 2.2.	Bigadiç konsantratör tesisi akım şeması.	12
Şekil 2.3.	Cevher hazırlamada fizikokimyasal ayırma yöntemleri.	18
Şekil 2.4.	Taneler arasındaki etkileşim enerjisi.	22
Şekil 2.5.	Seçimli flokülasyon yöntemi.	25
Şekil 2.6.	Makaslama flokülasyonu yöntemi ile γ_c değerinin belirlenmesinin şematik gösterimi.	29
Şekil 2.7.	Yağ-su ara yüzeyinde, hidrofobik (a) ve hidrofilik (b) katı taneciğinin davranışının şematik gösterimi.	31
Şekil 3.1	Deneysel çalışmalarda kullanılan numunelerin tane boyut dağılımları.	34
Şekil 3.2.	Kolemanit içeren bor cevher numunesinin XRD sonuçları.	35
Şekil 3.3.	Tesis artığı numunesinin XRD sonuçları.	36
Şekil 3.4.	Deneysel çalışmalarda izlenen akım şeması.	38
Şekil 3.5.	Koagülasyon ve makaslama flokülasyonu deneylerinde izlenen akım şeması.	40
Şekil 3.6.	Kolon flotasyonu deney düzeneği.	42
Şekil 4.1.	Kolemanit mineralinin zeta potansiyelinin pH'a göre değişimi.	44
Şekil 4.2.	Kolemanit mineralinin sodyum oleat ve SDS varlığında zeta potansiyelinin pH ile değişimi.	45
Şekil 4.3.	Kolemanit mineralinin zeta potansiyelinin sodyum oleat ve SDS konsantrasyonu ile değişimi.	46
Şekil 4.4.	Kolemanitin zeta potansiyelinin Mg^{+2} iyonu varlığında pH ile değişimi.	47
Şekil 4.5.	Kolemanitin zeta potansiyelinin Ba^{+2} iyonu varlığında pH ile değişimi.	48

Şekil 4.6. Kolemanitin zeta potansiyelinin pH 11.5'de Mg^{+2} iyonu konsantrasyonu ile değişimi. 49
Şekil 4.7. Kolemanitin zeta potansiyelinin pH 11.5'de Ba^{+2} iyonu konsantrasyonu ile değişimi. 49
Şekil 4.8. Kolemanitin zeta potansiyelinin Al^{+3} iyonu varlığında pH ile değişimi. 50
Şekil 4.9. Kolemanitin zeta potansiyelinin Fe^{+3} iyonu varlığında pH ile değişimi. 51
Şekil 4.10. Kolemanitin zeta potansiyelinin pH 11.5'de Al^{+3} iyonu konsantrasyonu ile değişimi. 52
Şekil 4.11. Kolemanitin zeta potansiyelinin pH 11.5'de Fe^{+3} iyonu konsantrasyonu ile değişimi. 52
Şekil 4.12. pH'ın Mg^{+2} iyonu ile kolemanitin koagülasyonuna etkisi. 54
Şekil 4.13. 10^{-4} M Mg^{+2} iyonu için tür diyagramı. 55
Şekil 4.14. Mg^{+2} konsantrasyonu ile kolemanitin koagülasyonunun değişimi. 56
Şekil 4.15. pH'ın Ba^{+2} iyonu ile kolemanitin koagülasyonuna etkisi. 57
Şekil 4.16. 10^{-1} M Ba^{+2} iyonu için tür diyagramı. 57
Şekil 4.17. Ba^{+2} konsantrasyonu ile kolemanitin koagülasyonunun değişimi. 58
Şekil 4.18. pH'ın Al^{+3} iyonu ile kolemanitin koagülasyonuna etkisi. 60
Şekil 4.19. 10^{-4} Al^{+3} iyonu için tür diyagramı. 60
Şekil 4.20. Al^{+3} konsantrasyonunun kolemanitin koagülasyonuna etkisi. 61
Şekil 4.21. pH'ın Fe^{+3} iyonu ile kolemanitin koagülasyonuna etkisi. 63
Şekil 4.22. 10^{-4} M Fe^{+3} iyonu için tür diyagramı. 63
Şekil 4.23. Fe^{+3} konsantrasyonunun kolemanitin koagülasyonuna etkisi. 64
Şekil 4.24. pH'ın kolemanitin sodyum oleat ile makaslama flokülasyonuna etkisi. 66
Şekil 4.25. pH'ın kolemanitin SDS ile makaslama flokülasyonuna etkisi. 66

Şekil 4.26. pH 9.5'te yüzey aktif madde konsantrasyonunun kolemanitin makaslama flokülasyonuna etkisi. 68
Şekil 4.27. pH 11.5'te yüzey aktif madde konsantrasyonunun kolemanitin makaslama flokülasyonuna etkisi. 68
Şekil 4.28. Karıştırma hızının kolemanitin makaslama flokülasyonuna etkisi. 70
Şekil 4.29. Karıştırma süresinin kolemanitin makaslama flokülasyonuna etkisi. 70
Şekil 4.30. pH'ın Mg^{+2} iyonu varlığında kolemanitin sodyum oleat ile makaslama flokülasyonuna etkisi. 72
Şekil 4.31. pH'ın Mg^{+2} iyonu varlığında kolemanitin SDS ile makaslama flokülasyonuna etkisi. 72
Şekil 4.32. Mg^{+2} katyon konsantrasyonunun kolemanitin 10 mg/dm^3 sodyum oleat ile makaslama flokülasyonuna etkisi. 73
Şekil 4.33. Mg^{+2} katyon konsantrasyonunun kolemanitin 10 mg/dm^3 SDS ile makaslama flokülasyonuna etkisi. 74
Şekil 4.34. Mg^{+2} katyon konsantrasyonunun kolemanitin 60 mg/dm^3 sodyum oleat ile makaslama flokülasyonuna etkisi. 75
Şekil 4.35. Mg^{+2} katyon konsantrasyonunun kolemanitin 60 mg/dm^3 SDS ile makaslama flokülasyonuna etkisi. 75
Şekil 4.36. pH'ın Ba^{+2} iyonu varlığında kolemanitin sodyum oleat ile makaslama flokülasyonuna etkisi. 77
Şekil 4.37. pH'ın Ba^{+2} iyonu varlığında kolemanitin SDS ile makaslama flokülasyonuna etkisi. 77
Şekil 4.38. Ba^{+2} konsantrasyonunun kolemanitin 10 mg/dm^3 sodyum oleat ile makaslama flokülasyonuna etkisi. 78
Şekil 4.39. Ba^{+2} konsantrasyonunun kolemanitin 10 mg/dm^3 SDS ile makaslama flokülasyonuna etkisi. 79
Şekil 4.40. Ba^{+2} konsantrasyonunun kolemanitin 60 mg/dm^3 sodyum oleat ile makaslama flokülasyonuna etkisi. 80
Şekil 4.41. Ba^{+2} konsantrasyonunun kolemanitin 60 mg/dm^3 SDS ile makaslama flokülasyonuna etkisi. 80

Şekil 4.42. pH'ın Al^{+3} iyonu varlığında kolemanitin sodyum oleat ile makaslama flokülasyonuna etkisi. 82
Şekil 4.43. pH'ın Al^{+3} iyonu varlığında kolemanitin SDS ile makaslama flokülasyonuna etkisi. 82
Şekil 4.44. Al^{+3} konsantrasyonunun kolemanitin 10 mg/dm^3 sodyum oleat ile makaslama flokülasyonuna etkisi. 83
Şekil 4.45. Al^{+3} konsantrasyonunun kolemanitin 10 mg/dm^3 SDS ile makaslama flokülasyonuna etkisi. 84
Şekil 4.46. Al^{+3} konsantrasyonunun kolemanitin 60 mg/dm^3 sodyum oleat ile makaslama flokülasyonuna etkisi. 85
Şekil 4.47. Al^{+3} konsantrasyonunun kolemanitin 60 mg/dm^3 SDS ile makaslama flokülasyonuna etkisi. 85
Şekil 4.48. pH'ın Fe^{+3} iyonu varlığında kolemanitin sodyum oleat ile makaslama flokülasyonuna etkisi. 87
Şekil 4.49. pH'ın Fe^{+3} iyonu varlığında kolemanitin SDS ile makaslama flokülasyonuna etkisi. 87
Şekil 4.50. Fe^{+3} konsantrasyonunun kolemanitin 10 mg/dm^3 sodyum oleat ile makaslama flokülasyonuna etkisi. 88
Şekil 4.51. Fe^{+3} konsantrasyonunun kolemanitin 10 mg/dm^3 SDS ile makaslama flokülasyonuna etkisi. 89
Şekil 4.52. Fe^{+3} konsantrasyonunun kolemanitin 60 mg/dm^3 sodyum oleat ile makaslama flokülasyonuna etkisi. 90
Şekil 4.53. Fe^{+3} konsantrasyonunun kolemanitin 60 mg/dm^3 SDS ile makaslama flokülasyonuna etkisi. 90
Şekil 4.54. Sodyum silikat konsantrasyonu ile kolemanitin makaslama flokülasyonunun değişimi. 94
Şekil 4.55. Sodyum pirofosfat konsantrasyonu ile kolemanitin makaslama flokülasyonunun değişimi. 95
Şekil 4.56. Sodyum hekzametafosfat konsantrasyonu ile kolemanitin makaslama flokülasyonunun değişimi. 96

Şekil 4.57. 10^{-4} M Mg^{+2} iyonu varlığında kolemanitin elektrokinetik, koagülasyon ve makaslama flokülasyonu davranışlarının pH ile değişimi. 100
Şekil 4.58. 10^{-3} M Ba^{+2} iyonu varlığında kolemanitin elektrokinetik, koagülasyon ve makaslama flokülasyonu davranışlarının pH ile değişimi. 100
Şekil 4.59. 10^{-4} M Al^{+3} iyonu varlığında kolemanitin elektrokinetik, koagülasyon ve makaslama flokülasyonu davranışlarının pH ile değişimi. 102
Şekil 4.60. 10^{-3} M Fe^{+3} iyonu varlığında kolemanitin elektrokinetik, koagülasyon ve makaslama flokülasyonu davranışlarının pH ile değişimi. 102
Şekil 4.61. Mg^{+2} konsantrasyonunun kolemanitin elektrokinetik, koagülasyon ve makaslama flokülasyonu davranışlarına etkisi. 103
Şekil 4.62. Ba^{+2} konsantrasyonunun kolemanitin elektrokinetik, koagülasyon ve makaslama flokülasyonu davranışlarına etkisi. 104
Şekil 4.63. Al^{+2} konsantrasyonunun kolemanitin elektrokinetik, koagülasyon ve makaslama flokülasyonu davranışlarına etkisi. 105
Şekil 4.64. Fe^{+3} konsantrasyonunun kolemanitin elektrokinetik, koagülasyon ve makaslama flokülasyonu davranışlarına etkisi. 105
Şekil 4.65. pH'ın tüvenan cevherin sodyum oleat varlığında makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi. 107
Şekil 4.66. pH'ın tüvenan cevherin SDS varlığında makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi. 108
Şekil 4.67. pH'ın tüvenan cevherin Aero 801 varlığında makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi. 109

Şekil 4.68. Sodyum oleat konsantrasyonunun tüvenan cevherin makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi. 111
Şekil 4.69. Sodyum dodesil sülfat konsantrasyonunun tüvenan cevherin makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi. 111
Şekil 4.70. Aero 801 konsantrasyonunun tüvenan cevherin makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi. 112
Şekil 4.71. Mg^{+2} iyonu konsantrasyonunun tüvenan cevherin SDS varlığında makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi. 114
Şekil 4.72. Mg^{+2} iyonu konsantrasyonunun tüvenan cevherin Aero 801 varlığında makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi. 114
Şekil 4.73. Ba^{+2} iyonu konsantrasyonunun tüvenan cevherin SDS varlığında makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi. 115
Şekil 4.74. Ba^{+2} iyonu konsantrasyonunun tüvenan cevherin Aero 801 varlığında makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi. 116
Şekil 4.75. Al^{+3} iyonu konsantrasyonunun tüvenan cevherin SDS varlığında makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi. 117
Şekil 4.76. Al^{+3} iyonu konsantrasyonunun tüvenan cevherin Aero 801 varlığında makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi. 117
Şekil 4.77. Fe^{+3} iyonu konsantrasyonunun tüvenan cevherin SDS varlığında makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi. 118
Şekil 4.78. Fe^{+3} iyonu konsantrasyonunun tüvenan cevherin Aero 801 varlığında makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi. 119

Şekil 4.79. Sodyum silikat konsantrasyonunun sodyum oleat varlığında tüvenan cevherin makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi. 121
Şekil 4.80. Sodyum silikat konsantrasyonunun SDS varlığında tüvenan cevherin makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi. 121
Şekil 4.81. Sodyum silikat konsantrasyonunun Aero 801 varlığında tüvenan cevherin makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi. 122
Şekil 4.82. Sodyum pirofosfat konsantrasyonunun SDS varlığında tüvenan cevherin makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi. 123
Şekil 4.83. Sodyum pirofosfat konsantrasyonunun Aero 801 varlığında tüvenan cevherin makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi. 123
Şekil 4.84. Sodyum hekzametafosfat konsantrasyonunun SDS varlığında tüvenan cevherinin makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi. 124
Şekil 4.85. Sodyum hekzametafosfat konsantrasyonunun Aero 801 varlığında tüvenan cevherin makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi. 125
Şekil 4.86. pH'ın artığın SDS varlığında makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi. 130
Şekil 4.87. pH'ın artığın Aero 801 varlığında makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi. 130
Şekil 4.88. Sodyum dodesil sülfat konsantrasyonunun pH 11.5'te tesis artığının makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi. 131
Şekil 4.89. Aero 801 konsantrasyonunun pH 9.3'te tesis artığının makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi. 132

Şekil 4.90. Aero 801 konsantrasyonunun pH 11.5'te tesis artığının makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi. 132
Şekil 4.91. Mg^{+2} iyonu konsantrasyonunun artığın makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi. 134
Şekil 4.92. Ba^{+2} iyonu konsantrasyonunun artığın makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi. 135
Şekil 4.93. Al^{+3} iyonu konsantrasyonunun artığın makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi. 136
Şekil 4.94. Fe^{+3} iyonu konsantrasyonunun artığın makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi. 137
Şekil 4.95. Sodyum pirofosfat konsantrasyonunun SDS varlığında tesis artığının makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi. 139
Şekil 4.96. Sodyum pirofosfat konsantrasyonunun Aero 801 varlığında tesis artığının makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi. 139
Şekil 4.97. Sodyum hekzametafosfat konsantrasyonunun SDS varlığında artığın makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi. 140
Şekil 4.98. Sodyum hekzametafosfat konsantrasyonunun Aero 801 varlığında artığın makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi. 141
Şekil 4.99. Sodyum dodesil sülfat konsantrasyonunun sodyum pirofosfat varlığında tüvenan cevherin kolon flotasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi. 143
Şekil 4.100. Sodyum dodesil sülfat konsantrasyonunun sodyum hekzametafosfat varlığında tüvenan cevherin kolon flotasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi. 144
Şekil 4.101. Aero 801 konsantrasyonunun sodyum pirofosfat varlığında tüvenan cevherin kolon flotasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi. 145

Şekil 4.102. Aero 801 konsantrasyonunun sodyum hekzametafosfat varlığında tüvenan cevherin kolon flotasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi. 145
Şekil 4.103. Sodyum dodesil sülfat konsantrasyonunun tesis artığının kolon flotasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi. 149
Şekil 4.104. Aero 801 konsantrasyonunun tesis artığının kolon flotasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi. 150

1. GİRİŞ

Doğadaki yüksek tenörlü cevher rezervlerinin azalmasıyla birlikte, nispeten düşük tenörlü olan kıymetli mineraller çoğunlukla kayaçlar içerisinde ince dağılımlı olarak bulunurlar. Bu nedenle, zenginleştirme öncesi kıymetli minerallerin serbestleştirilmesi gerekir ve bu, boyut küçültme işlemleri ile sağlanır. Ancak, özellikle öğütme sırasında oluşan ince boyutlu taneler, zenginleştirme işlemlerinin etkinliğinin azalmasına neden olur. Teknik bakımından şlam olarak adlandırılan bu boyuttaki malzemelerin flotasyon ile ayırımı da oldukça güçtür (Trahar ve Warren, 1976). Şlamlardan veya ince boyutlu malzemelerden kıymetli minerallerin kazanılmasında bir yol, önce onları seçimli flokülasyon, seçimli makaslama flokülasyonu veya aglomerasyon ile boyutlarının büyültülmesi ve daha sonra da oluşan bu flok ve aglomeratların flotasyon ile yüzdürülmesidir. Diğeri ise, seçimli polimerik flokülasyon, seçimli makaslama flokülasyonu veya seçimli yağ aglomerasyonu yöntemlerini değerli minerallerin kazanılması için kullanmaktır (Warren, 1975). Makaslama flokülasyonu tekniğinin endüstriyel amaçlı ilk uygulaması İsviçre'deki Yxsjoberg şelit işletmesinde yapılmıştır ve burada toplayıcı olarak yağ asidi kullanılmıştır (Grasburg ve Mattson, 1979). King Adası'ndaki şelit cevherinin zenginleştirilmesi üzerine yapılan pilot ölçekli bir tesiste ise, şelit mineralinin flotasyon verimini artırmak için ince tanelerin makaslama flokülasyonu ile ön zenginleştirmesi yapılmış ve şelit floklarının orijinal mineral tanelerine göre on kat daha hızlı yüzebildiği ifade edilmiştir (Koh ve Warren, 1980; Warren, 1992). Meksika'daki Rey de Plata sülfür cevherinin flotasyon öncesi makaslama flokülasyonu ile ön zenginleştirilmesi sonucunda da, makaslama flokülasyonunun artıktaki ince boyutlu değerli minerallerin kazanımını sağladığı ve flotasyondaki seçimliliği de artırdığı belirtilmiştir (Song ve ark., 2001).

Bor, ülkemizin sahip olduğu en önemli madenlerden biridir. Bazı alanlarda konsantre bor ürünleri kullanılabildiği gibi, bor ürünleri genel olarak rafine bor bileşiklerine ve özel bor kimyasallarına dönüştürüldükten sonra geniş bir kullanım

alanı bulmaktadır. Cam endüstrisinden sabun ve deterjanlara, gübre ve tarımsal ilaçlardan aleve dayanıklı malzemelere, yakıt pillerinden nükleer uygulamalara kadar geniş bir kullanım alanı olan bor ürünleri günümüz teknolojisinde önemli bir yere sahiptir. Dünyada gelişen teknoloji adeta bor tüketiminin bir teşvikçisi olmakta ve gün geçtikçe gelişen yeni kullanım alanları boru dünya ekonomisinde biraz daha vazgeçilmez yapmaktadır. Dünyada ekonomik anlamda önemli düzeyde bor kaynakları olan ülke sayısı oldukça sınırlı olup, bu ülkelerin başında Türkiye gelmektedir. Dünya bor rezervinin yaklaşık %72'sine sahip olan Türkiye üretim bakımından ABD'den sonra ikinci sıradadır (Bor Maden Raporu, 2009). Ülkemizde işletilmekte olan başlıca bor minerallerinden tinkal yatakları Eskişehir-Kırka'da, kolemanit yatakları Kütahya-Emet, Balıkesir-Bigadiç ve Bursa-Kestelek'te, üleksit yatakları ise Balıkesir-Bigadiç'te bulunmaktadır (Alp ve ark., 1995; Üncü, 2001).

Türkiye'deki tüm tesislerde bor zenginleştirmesi kırma-yıkama-sınıflandırma ve triyaj gibi basit fiziksel zenginleştirme yöntemleri ile yapılmaktadır. Bu zenginleştirme işlemleri sırasında önemli oranda kaba ve ince artık birikimi olmaktadır. Bu atıklar stoklama sorunlarına neden olurken atıklarla birlikte kaybedilen bor miktarı da ekonomik önem taşımaktadır (ETİ Holding Bor Araştırma Raporu, 2002). Atık madenciliğinin amaçları, evrensel kaynakların yeniden kazanımının maksimize edilmesi, atık maddelerdeki değerli mineralin tekrar elde edilmesi ve doğal kaynakların korunması ile doğaya ve dolayısıyla insanlığa zararı olan maddelerin veya minerallerin eliminesinin sağlanmasıdır (DPT, 2001). Kaybedilen büyük miktardaki atıkların tekrar kazanılması için alternatif yöntemlerin kullanılması gerekmektedir. Böylece kaybolan atıklar tekrar değerlendirilerek ekonomiye büyük fayda sağlayacaktır. Bunun yanı sıra yıllarca süren çalışmalar sonucunda belli kapasiteye sahip olan atık barajları dolarak yeni bir atık barajı yapımına gidilmesi gerekmektedir. Atık barajı yapımı işlemi büyük masraflar ve yeni yatırımlar gerektirmektedir. Atıkların yeniden değerlendirilmesi sayesinde bu tür olumsuzluklar azalacak ve ekonomik açıdan büyük faydalar sağlanmış olacaktır (ETİ Holding Araştırma Raporu, 2002).

Amaç: Kolemanit mineralinin kırılgan yapısı cevher hazırlama işlemleri sırasında önemli miktarda ince tanelerin yol açmasına neden olmaktadır. Flotasyon yönteminin endüstriyel olarak geniş bir kullanım alanı bulmasına rağmen, ince tane boyutlarında etkinliğinin azalması, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, koagülasyon, polimerik flokülasyon, makaslama flokülasyonu ve yağ aglomerasyonu gibi kolloidal yöntemlerin önemini artırmaktadır. Geçmişte yapılan araştırmalarda kolemanit mineralinin flotasyon özellikleri belirlenmiştir. Ancak, kolemanit içeren bor cevherinin ve özellikle şlam boyutlu olanların değerlendirilmesine yönelik yapılan fizikokimyasal zenginleştirme çalışmaları sınırlıdır. Dolayısıyla, kolemanitin flotasyon özelliklerine ilaveten koagülasyon, makaslama flokülasyonu, yağ aglomerasyonu, flok ve aglomerat flotasyonu davranışlarının ayrıntılı olarak ortaya konulması, ileride bu yöntemlerin endüstriyel olarak kullanılma durumunun güncellik kazanması ile endüstriyel uygulamalara ışık tutması bakımından önemli olacaktır. Yapılması düşünülen bu çalışmada; öncelikle kolemanit mineralinin flotasyon, koagülasyon, makaslama flokülasyonu, yağ aglomerasyonu, flok flotasyonu ve aglomerat flotasyonuna ait karakteristik özelliklerin belirlenmesi amaçlanmaktadır. Sonrasında ise, kolemanit içeren ince boyutlu bor cevheri ve artığının yukarıda verilen ince tane boyutlarında etkin olan yöntemlerle zenginleştirilebilirliğinin araştırılması hedeflenmektedir. Böylelikle, ülkemiz açısından büyük öneme sahip bor cevherlerinin ince tane boyutlarında değerlendirilebilirliğinin artırılması ve zenginleştirme kayıplarının azaltılmasında alternatif tekniklerin olabilirliğinin ortaya konulması amaçlanmaktadır. Ayrıca, günümüze kadar makaslama flokülasyonu ile yapılan çalışmaların büyük çoğunluğu mineraller üzerine yürütülmüştür. Bu çalışmada ise ince tane boyutlarında etkin olan bu yöntemin cevher üzerine uygulanabilirliğinin ortaya konulması, bu tez çalışmasına ayrı bir önem kazandırmaktadır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Borun Tanımı

Kimyasal sembolü “B” olan bor elementinin atom numarası 5, atom ağırlığı 10.82 ve ergime noktası 2190 °C’dir. Yerkabuğunda boratlar ve borosilikatlar halinde bulunan bor elementi periyodik cetvelde IIIA grubunun metal olmayan tek elementidir. 150’den fazla mineralin bileşiminde yer almasına rağmen oksijene ilgisi nedeni ile doğada serbest olarak değil, oksijene bağlanmış bileşikler halinde bulunur (MTA, 1982; Yaşar, 1994; Poslu ve Arslan, 1995; Kılınç ve ark., 2001; Güyagüler, 2001). Bor, saf element olarak ilk kez 1808 yılında Fransız kimyager J.L. Gay-Lussac ve L.J. Thenard ile İngiliz kimyager H. Davy tarafından elde edilmiştir (ECETOC, 2002).

Bor, yeryüzünde ve suda yaygın olarak bulunan bir elementtir. Borun element olarak kullanımı çok sınırlı olup, en çok kullanılan türü olan boraks binlerce yıldan beri bilinmektedir. Bor madeni ilk bakışta beyaz bir kayaç seklinde olup, çok sert ve ısıya dayanıklı, doğada serbest bir element olarak değil, tuz bileşikleri seklinde bulunmaktadır. Bor elementinin amorf bir toz halindeki rengi ise koyu kahverengidir. Ancak çok gevrek ve sert yapılı monoklinik kristal halinin rengi ise sarımsı kahverengidir. Oda sıcaklığında elektrik iletkenliği zayıf, fakat yüksek sıcaklıklarda çok yüksektir (Poslu ve Arslan, 1995; Özkan ve ark., 1997; Güyagüler, 2001; Kılıç, 2004). Bor, yanıcı fakat tutuşma sıcaklığının yüksek olmasından dolayı katı yakıt hücresi olarak da kullanılmaktadır (Kılıç, 2004).

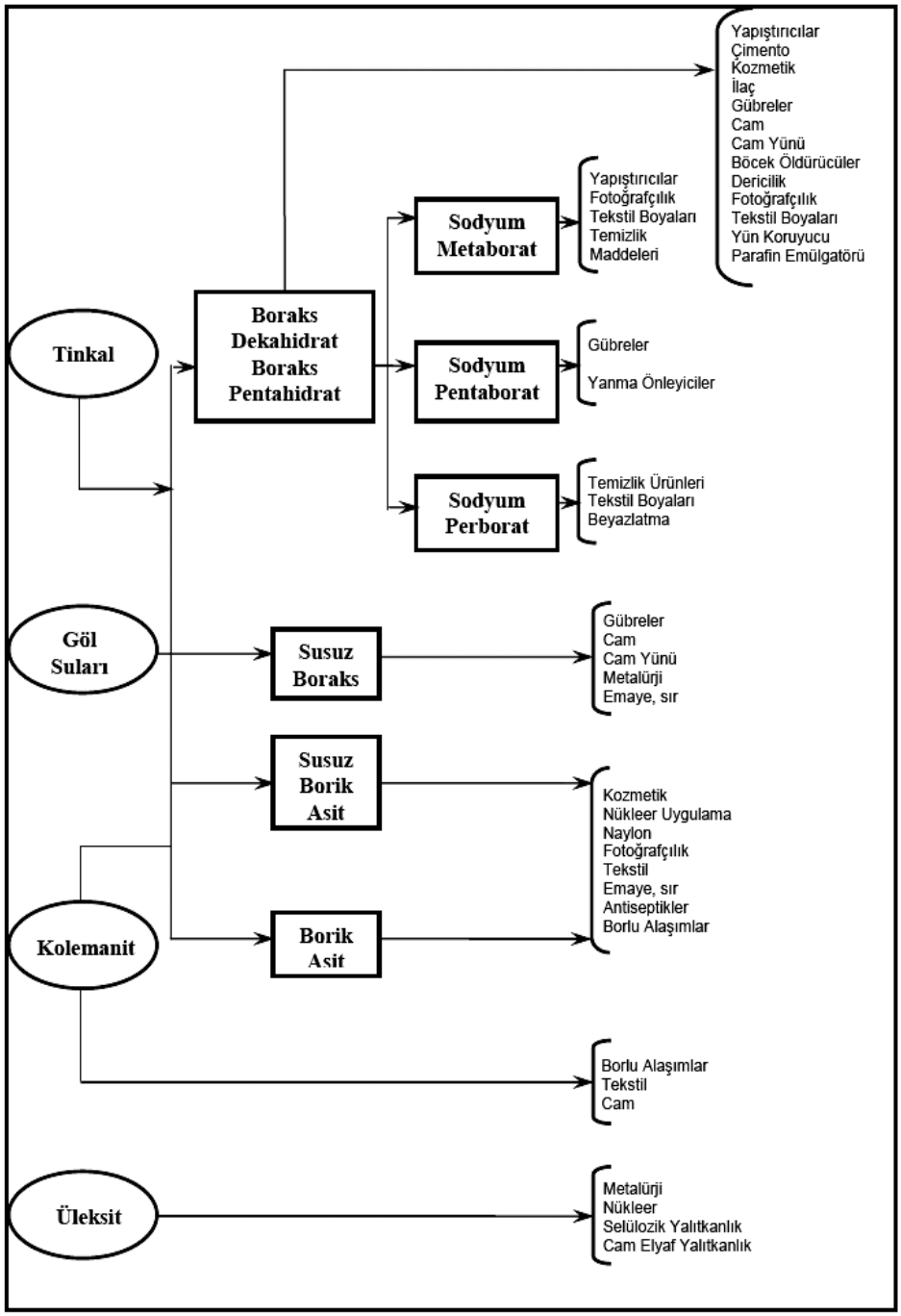
2.2. Bor Mineralleri ve Kullanım Alanları

Doğada yaklaşık 230 çeşit bor minerali olduğu bilinmektedir. Bor mineralleri yapılarında bulunan Ca, Na ve Mg elementlerine göre sınıflandırılır. Sodyum kökenli olanlara tinkal (boraks), kalsiyum kökenli olanlara kolemanit ve sodyum-kalsiyum kökenli olanlara ise üleksit denilir. Ticari önem taşıyan bor mineralleri genellikle sodyum, kalsiyum ve magnezyum bazlı borlardır (Güyagüler, 2001). Tablo 2.1'de ticari önemi olan bor mineralleri gösterilmektedir.

Tablo 2.1. Ticari önemi olan bor mineralleri (DPT, 2001-2005).

Mineral	Kimyasal formülü	B_2O_3 içeriği, %	Bulunduğu yer
Boraks (Tinkal)	$Na_2B_4O_7.10H_2O$	36.6	Türkiye (Kırka, Emet ve Bigadiç), A.B.D.
Kernit (Razorit)	$Na_2B_4O_7.4H_2O$	51.0	Türkiye (Kırka), A.B.D., Arjantin
Üleksit	$NaCaB_5O_9.8H_2O$	43.0	Türkiye (Bigadiç, Kırka ve Emet), Arjantin
Propertit	$NaCaB_5O_9.5H_2O$	49.6	Türkiye (Kestelek, Emet), A.B.D.
Kolemanit	$Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$	50.8	Türkiye (Emet, Bigadiç ve Küçükler), A.B.D.
Pandermit (Priseit)	$Ca_4B_{10}O_{19}.7H_2O$	49.8	Türkiye (Sultançayır ve Bigadiç)
Borasit	$Mg_3B_7O_{13}Cl$	62.2	Almanya
Szaybelit	$MgBO_2(OH)$	41.4	B.D.T.
Hidroborasit	$CaMgBO_{11}.6H_2O$	50.5	Türkiye (Emet)

Çok çeşitli sektörlerde kullanılan bor mineralleri ve ürünlerinin kullanım alanları giderek artmaktadır. Üretilen bor minerallerinin % 10 'a yakın bir bölümü doğrudan mineral olarak tüketilirken, geriye kalan kısmı bor ürünleri elde etmek için kullanılmaktadır (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Bor minerali ve bor bileşiklerinin kullanım alanları (MTA, 1982; Kılıç, 2004).

2.3. Borun Önemi ve Gelecekteki Yeri

Bor ve borlu yakıtlar, 1950'li yılların basında ABD Savunma Programında geleceğin yakıtı olarak adlandırılmış ve nükleer silahlanma dışında ikinci önemli stratejik malzeme olarak nitelendirilmiştir. 1958-1961 yılları arasında ABD ve NATO tarafından bor, stratejik bir maden olarak ilan edilmiş, pazarlaması kontrol altına alınmıştır (Alp ve ark., 1995; Üncü, 2001).

Bor hakkında sürdürülen araştırmaların, bor bileşiklerinin ileri teknoloji içeren ürünlerdeki yeni kullanım alanlarını keşfetmesi, bu madeni gelecekte petrol gibi üzerinde uluslararası mücadelenin yaşandığı bir ürün konumuna getirecektir (Alp ve ark., 1995; Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, 2001; Serpek, 2003; Kılıç, 2004).

Bor madeninin kullanım miktarındaki asıl önemli artış, borun yakıt taşıyıcısı olarak kullanılmasıyla sağlanabilecektir. Birçok pil, akümülatör gibi enerji üretim aygıtında yakıt olarak kullanılabilen hidrojenin elde edilme, nakil ve depolama yöntemleri bu aygıtların verimliliğinin artırılması karşısındaki en önemli sorunlardır. Çünkü hidrojen çok düşük sıcaklıklarda sıvılaşmakta (-252 °C), gaz halindeyken çok yer kaplamakta, patlayıcı bir gaz olması sebebiyle tasıma ve depolama işlemleri sırasında tehlike arz etmektedir. Bu sebeple, bor bileşiklerinin hidrojen taşıma kapasiteleri, bu bileşiklerin yakıt taşıyıcısı olarak yeni bir öneme kavuşabileceğine işaret etmektedir (Alp ve ark., 1995; Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, 2001; Kılıç, 2004).

Dünyada ve Türkiye'deki bor yatakları, bor minerali üretimi, bor bileşikleri üretim yöntemleri, kullanım alanları, pazar durumları incelendiğinde aşağıdaki sonuçlar çıkarılabilir:

- Bor yatakları Dünyada birkaç bölgede yoğunlaşmıştır ve en önemli yataklar Türkiye'de bulunmaktadır.
- Bor bileşikleri, üretim yöntemi, tüketim miktarı ve kullanım alanlarına göre ticari boratlar ve özellikli bor bileşikleri olarak iki grupta toplanabilir.
- Türkiye'de bor konsantratörlerinin yanında ticari bor bileşikleri üreten tesisler mevcuttur.

• Ticari bor bileşikleri klasik kimyasal üretim teknolojileri ile üretilmekte, yaygın bir şekilde ve birbirinin yerine geçerek kullanılmaktadır.

• Özellikli ürünler daha özel üretim teknolojileri gerektirmekte, üretim miktarı sınırlı olmakta ve genellikle ileri teknoloji ürünlerinde kullanılmaktadır (Kılıç, 2004).

Dünyanın en büyük bor rezervlerine sahip olan Türkiye, bor minerali ve ticari bor üretiminde önemli bir yerdedir. Ancak, sahip olduğu cevheri en iyi şekilde değerlendirebilmek için ürün çeşidini artırması ve özellikli bor ürünleri üretimine geçmesi gerekir. Bu amaçla özellikli bor bileşiklerinin yurt içi ve yurt dışı pazar durumu, tüketim alanlarının geliştirilme potansiyeli ve üretim teknolojileri araştırmalarına başlamalıdır. Ayrıca bor uç ürünlerini üretebilmek için Türkiye pazar araştırması, fizibilite, maliyet düşürmeye yönelik proses geliştirme gibi çalışmaları hızla tamamlanmalıdır (Alp ve ark., 1995; Kılınç ve ark., 2001; Yılmaz, 2002; Serpek, 2003).

Yakın bir gelecekte motorlu araçlarda kullanılan petrolün (benzin, mazot) alternatifinin "bor" madeni olacağını bilim adamları ifade etmektedir. Dünya bor rezervlerinin %72'si Türkiye'dedir. Türkiye, yüzyılımızda petrol kadar önemli ve hatta petrolden bile daha önemli olacağı varsayılan bor madeninin dünyadaki en büyük rezervine sahip ülkesidir. Türkiye'nin bor madenlerinin rezerv ömrü 412 yıl iken, dünyanın ikinci büyük rezerv ülkesi Rusya'nın bor rezervleri 85, ABD ise 76 yıllık ömre sahiptir (Kılınç ve ark., 2001; Yılmaz, 2002).

Dünya rezervleri ve bu rezervlerin tüketim artış hızları göz önünde bulundurulduğunda 50-80 yıl sonra ülkemiz bor yataklarının dünyadaki tek bor kaynağı olma ihtimali yüksektir. Ancak, bu konumun avantajlarını tam anlamıyla değerlendirememekte, gerek rafine (ticari boyutta üretilen) bor ürünleri, gerekse bor uç ürünleri (ham ve rafine ürünlerinden üretilen bor ürünleri) ihracatından potansiyelin altında gelir elde etmektedir (Kılınç ve ark., 2001; Güyagüler, 2001; Yılmaz, 2002; Kılıç, 2004).

Türkiye en büyük rezerv sahibi olarak bor dünya piyasasını ve fiyatlarını belirleyecek konumda olma imkanına sahiptir. Ancak, dünyadaki örnekler maden zengini gelişmekte olan ülkelerin, bu madenlerden yeterince yararlanamadığını, ham madene sahip ülkelerden ziyade, bu madenle ilgili teknolojiye sahip olan

gelişmiş ülkelerin piyasaları kontrol ettiğini göstermektedir (Alp ve ark., 1995; Kılınç ve ark., 2001; Üncü, 2001; Serpek, 2003; Kılıç, 2004).

Dünya bor mineralleri rezervleri hakkında güvenilir kesin bir rakam vermek güç olmakla birlikte, dünya rezervinin 1 milyar ton olduğu tahmin edilmektedir. Tablo 2.2'de dünya bor rezervleri belirtilmektedir. Türkiye rezervlerinin ise %37'si Bigadiç, %34'ü Emet, %28'i Kırka ve %1'i Kestelek bölgesinde bulunmaktadır (Tablo 2.3).

Tablo 2.2. Dünya bor rezervleri (B_2O_3 bazında) (DPT, 2001-2005).

Ülke	**Rezerv(1000 ton)**	**% Oranı**
Türkiye	851.000	72.20
A.B.D.	80.000	6.80
Rusya	100.000	8.50
Çin Halk Cumhuriyeti	36.000	3.10
Arjantin	9.000	0.80
Bolivya	19.000	1.60
Şili	41.000	3.50
Peru	22.000	1.90
Kazakistan	15.000	1.30
Sırbistan	3.000	0.30
Toplam	1.176.000	100.0

Tablo 2.3. Türkiye bor tuzu rezervlerinin ve B_2O_3 bazında rezervlerin havzalara dağılımı (Kar ve ark., 2006; Eti Maden, 2007).

Üretim Yeri	**Bor Minerali**	**Rezerv (milyon ton)**	**Tenör %B_2O_3**	**B_2O_3 Rezervi**
EMET	Kolemanit	835	26-28	225
BİGADİÇ	Üleksit	49	28-30	14
	Kolemanit	576	28-30	167
KESTELEK	Kolemanit	7.5	29-31	2
KIRKA	Tinkal	604	26-27.5	156

2.4. Türkiye Bor Yatakları

2.4.1. Kırka bor yatakları

Ankara'nın 240 km batısında Eskişehir ili sınırları içerisindedir. Yataklar Neojen tortuları arasında yer almaktadır. Kil, tüf ve marn ile ara katlı olup, kireçtaşı bor merceklerinin altında ve üstünde bulunur. Başlıca mineraller tinkal, kolemanit ve üleksittir. Kırka bölgesinde bulunan doğal tinkal açık işletme yöntemiyle üretilmektedir. Üzerindeki örtü tabakası delme, patlatma ve ekskavatörlerle kaldırılmakta cevher yine delme ve patlatma ile gevşetildikten sonra kamyonlarla konsantratör tesisine nakledilmektedir. Kırka tinkal yatağı dünyanın en büyük rezervine sahip olup, yatağın ortalama B_2O_3 tenörü %24.7'dir (Yaşar, 1994).

2.4.2. Emet bor yatakları

Kütahya'nın yaklaşık 60 km batısında yer alan Emet yöresinde Etibank tarafından işletilen Hisarcık, Hamamköy, Göktepe ve Espey ocakları vardır. Bölgenin toplam rezervi yaklaşık 40 milyon ton %40 B_2O_3 kadardır. Kolemanit killer içinde irili ufaklı yumrular şeklinde bulunur. Kolemanitle birlikte az miktarlarda üleksit ve kalsit de gözlenmiştir. Bunların yanında kolemanitin değerini düşüren arsenik mineralleri (realgar, orpiment), kolemanit yumrularının dışa yakın kısımlarında, bütün yumruyu çevreleyen bir zar şeklinde bulunur. Hamamköy, Espey ve Göktepe'de tek mineral kolemanittir. Hisarcık ve Espey bölgelerine kurulan konsantratörlerde yapılan başlıca işlemler kırma, klasifikasyon ve yıkamadan oluşmaktadır. Kırma sonrası önce elle ayıklama, daha sonra yıkama-dağıtma sonrası boyuta göre sınıflandırma ile zenginleştirme yapılır. Hisarcık ve Espey açık işletmelerinden elde edilen tüvenan tenörü yaklaşık %29

B_2O_3 olup, konsantratör tesisi çıkış tenörü %41 dolayında gerçekleşmektedir (Yaşar, 1994).

2.4.3. Kestelek bor yatakları

Bursa ilinin Mustafa Kemal Paşa ilçesinin güneydoğusunda yer almaktadır. Yatak, klasik Neojen sedimantasyonunda oluşmuştur. Başlıca bor minerali kolemanit olup, hidroborasit, propertit, meyerhofferit ve üleksit yan mineraller olarak görülür. Yatağın ortalama %29.4 B_2O_3 tenörlü toplam 7 milyon ton rezervi vardır (Yaşar, 1994).

2.4.4. Bigadiç bor yatakları

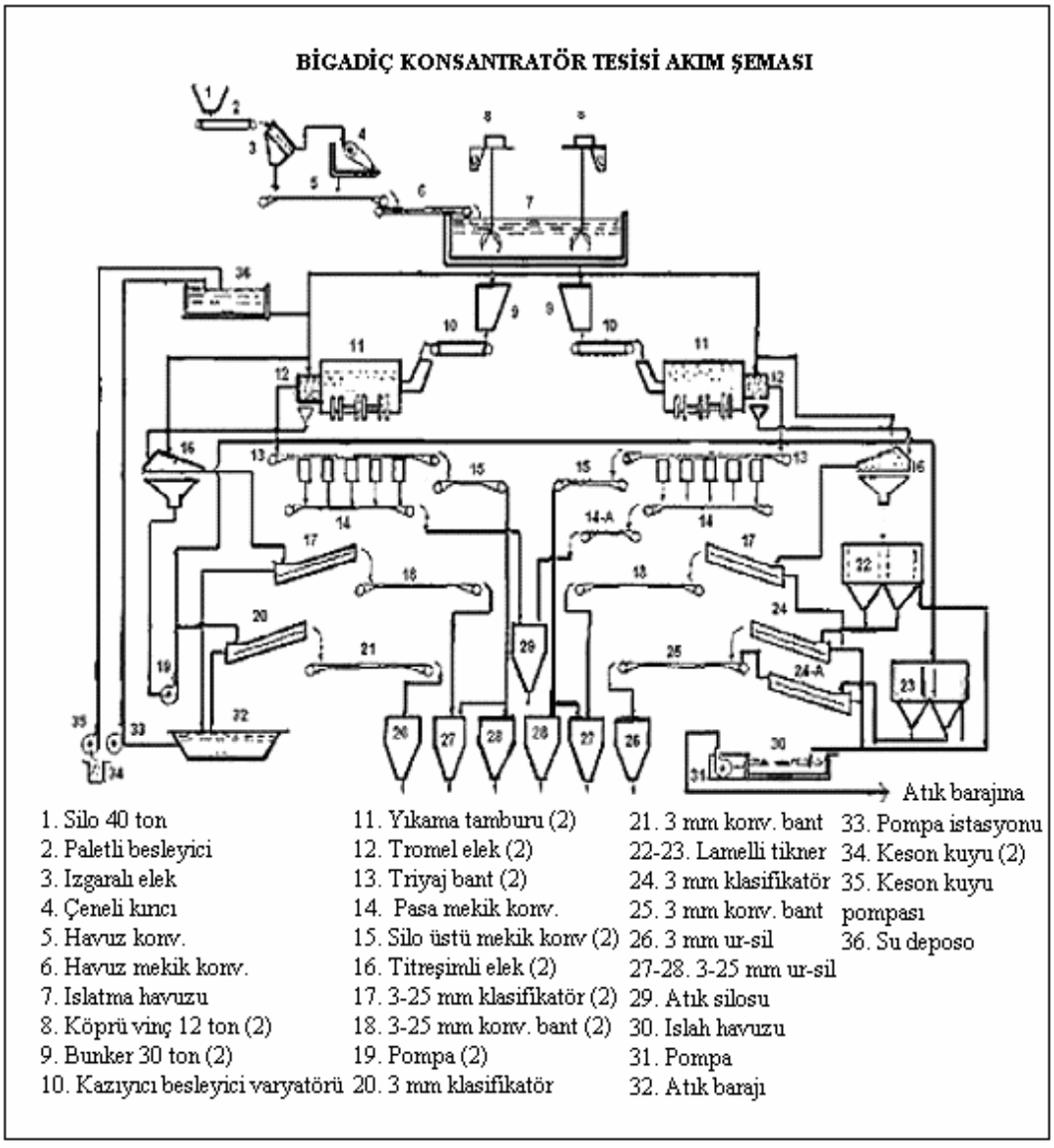
Yataklar, Balıkesir ili Bigadiç ilçesinin kuzeydoğusunda yer almaktadır. Bigadiç borat havzası yaşlı neojen tektonik bir gölün kapladığı alandır. Yataklarda; marn, borat, kil ve tüf ardışık dizilmişlerdir. Boratlar 1-3 m kalınlıkta tabakalar halinde killer arasında yer alır. Başlıca mineraller kolemanit ve üleksittir. Kolemanit yataklarındaki arsenik oranı çok düşüktür ki bu özellik cevherin önemini artırmaktadır (Güyagüler, 2001). Yatakların rezerv durumu;

Kolemanit: Toplam 58 milyon ton, ortalama %30 B_2O_3

Üleksit: Toplam 11 milyon ton, ortalama %30 B_2O_3

Bigadiç'te halen bir adet kapalı ve üç adet açık ocakta tüvenan kolemanit ve üleksit cevherleri üretilmektedir. Çıkarılan cevherler; konsantratör tesisinde zenginleştirme işlemine tabi tutularak satılık ürün haline getirilmektedir. Tesiste yapılan zenginleştirme; cevheri su ile yıkayarak kil minerallerinden ayırma ve ardından da sınıflandırma işleminden ibaret olup üç ayrı boyutta konsantre ürün elde edilmektedir. Elle ayıklama, tamburla aktararak dağıtma, boyuta göre sınıflandırma ile zenginleştirme yapılmaktadır. Şekil 2.2'de Bigadiç konsantratör

tesisi akım şeması gösterilmektedir. Tesise beslenen ortalama tüvenan cevher tenörü %30–32 B_2O_3 olup, elde edilen kaba konsantre tenörü %42 B_2O_3, ince konsantre tenörü %36 B_2O_3 ve ara ürün tenörü %29 B_2O_3 civarında gerçekleşmektedir. Artık ince ürün ise %16 B_2O_3 içermektedir. Tüvenan cevherin üleksit olması halinde ise %30 B_2O_3' lük cevherden elde edilen kaba konsantrenin tenörü %38 B_2O_3, ince konsantre tenörü ise %26 B_2O_3 olarak gerçekleşmektedir (Tablo 2.4).



Şekil 2.2. Bigadiç konsantratör tesisi akım şeması.

Tablo 2.4. Etibank Bigadiç Madenleri İşletme Müessesesi ürünleri ve ortalama tenörleri (Yaşar, 1994; DPT, 2001).

Bigadiç Kolemanit					
	Kimyasal Özellikler: (tipik)				
		(a)	(b)	(c)	(d)
	B_2O_3	41-43 %	33.5-35%	38 - 40%	26-28 %
	SiO_2	6.5 %mak.	8 %mak.	7 %mak.	13 %mak.
	CaO	26-28 %	24-28 %	26-28%	24-28 %
	SO_3	0.5 %mak.	0.6 %mak.	0.5 %mak.	0.8 %mak.
	As_2O_3	50 ppm mak.	50 ppm mak.	50 ppm mak.	60 ppm mak.
	Fiziksel Özellikler:				
	Tane Boyutu:				
		(a)	25-125 mm (konsantre)		
		(b)	3-25 mm (konsantre)		
		(c)	-25 mm (ön-kırma)		
		(d)	0.2-3 mm (konsantre)		

Kimyasal bileşimi $Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$ olan kolemanit mineralinin bileşiminde % 27.28 CaO , % 50.81 B_2O_3 ve % 21.91 H_2O bulunmaktadır. Kristal sistemi monoklinik, özgül ağırlığı 2.42 gr / cm^3 olup camsı parlaklığında, renksiz, beyaz, şeffaf-yarı şeffaf özelliğine sahiptir. Kristal formu, mükemmel dilinimi, diğer bor minerallerinden daha sert olması özelliklerindendir. Sıcak HCl'de çözünür ve çözelti soğuyunca borik asit ayrılır. Borik asit ayrışınca kalan malzeme kalsite dönüşür.

Kolemanitin toplam yurt içi tüketiminin % 75-80'i iç piyasa rafine bor talebini karşılamak ve ihracat amacıyla Etibank tarafından borik asit üretiminde kullanılmaktadır. Borik asit üretimi dışında kolemanitin yurt içi tüketiminin en fazla olduğu alan metalürji ve demir-çelik sanayiidir. 1982'den itibaren demir-çelik sanayiinde kolemanitin yurt içi tüketimindeki düşüş borik asit dışındaki toplam iç tüketimin azalmasına, metalürji sanayiinin tüketimdeki payının 1980'de % 95'den 1986'da % 74'e düşmesine sebep olmuştur. Diğer taraftan kolemanitin

seramik sanayiinde tüketim miktarı 1984'de 1980'e göre 39 kat artarak borik asit üretimi dışındaki kolemanit tüketimindeki payı % 0.4'den % 20-30'a çıkmıştır.

2.5. Bor Cevherlerinin Zenginleştirilmesi

2.5.1. Boyuta göre zenginleştirme

Cevherlerin farklı mineral karışımlarından meydana gelmesi nedeni ile ufalanma işlemleri esnasında farklı büyüklük ve şekillerde kırılması söz konusudur. Bir mineralin kırılmaya karşı dayanıklılığının diğer minerallere göre farklı olması, bir veya daha çok mineralin iri veya ince tanelerde önemli ölçüde zenginleşmesine olanak sağlayabilmektedir. Kırılmış ürün üzerine yapılacak bir boyuta göre sınıflandırma ile farklı ürünleri iri ve ince taneler halinde ayırıp bir ölçüde konsantre ve artık elde edilmektedir. Boyuta göre sınıflandırma, elekler, klasifikatörler ve siklonlar ile yapılabilir. Kırma işlemleri esnasında kristal yapılarındaki farklılıklar dolayısıyla cevheri oluşturan mineraller farklı şekilde kırılabilmektedirler. Bor mineralleri, kil mineralleri ile bir arada bulunmasından dolayı ufalamaya tabi tutulunca serbestleşme sağlanabilmektedir. Bu karışım su ile yıkanarak, kil minerallerinin dağılıp, çok ince bir şlam oluşturması sağlanmakta ve şlam karışımdan ayrılarak bor konsantresi kazanılmaktadır. Kil minerallerinin yıkanması işlemi için kullanılan başlıca aygıtlar; kütüklü yıkayıcılar, pervaneli yıkayıcılar ve aktarma tamburlarıdır. Bu zenginleştirme yönteminde etkili olan faktörler ise; karıştırma süresi, karıştırma hızı, yıkama çözeltisinin süspansiyon yoğunluğu, katı/sıvı oranı ve tane boyutudur (Önal ve Ateşok, 1994).

2.5.2. Gravite yöntemi ile zenginleştirme

Bor minerallerinde, mineralojik bileşim bakımından genellikle gang minerali olarak kil minerallerinin bulunduğu bilinmektedir. Bor mineralleri ile kil minerali arasındaki özgül ağırlık farkı nedeniyle akışkan ortamdaki hareket farklılığına dayanarak mineral tanelerinin birbirinden ayrılmaları sağlanmaktadır. Mineral tanelerinin akışkan ortamdaki hareketleri, özgül ağırlığının yanı sıra şekil ve tane boyutu ile de yakından ilişkilidir. Boyuta göre zenginleştirme ve yıkama-dağıtma yöntemlerinin başarısız olduğu durumlarda diğer yöntemlere göre daha ekonomik olması açısından gravite ile zenginleştirme yöntemi tercih edilmektedir (Önal ve Ateşok, 1994).

2.5.3. Manyetik zenginleştirme

Manyetik ayırma, bor cevherleri içerisinde bulunan veya sonradan karışmış olan demirli bileşenlerin temizlenmesinde kullanılabilir. Kil mineralleri içerisinde, Fe_2O_3 içerikli manyetik çekilebilirlik değeri 5.88-8.90 olan biyotit bulunmaktadır. Bu orta derecede manyetik olan mineral, bor mineralinin diamanyetik olmasından dolayı kolayca ayrılabilmektedir (Önal ve Ateşok, 1994).

2.5.4. Dekrepitasyon yöntemi ile zenginleştirme

Bor cevheri ısıl işleme tabi tutulduğunda kristal suyunu kaybederek şişme özelliği gösterip zayıf bir yapıya dönüşür ve gang minerali olan kile göre daha kırılgan bir yapı kazanır. Böylelikle, kilden eleme yöntemi ile kolayca ayrılmaktadır. Bu eleme işlemi esnasında bor minerali, kil mineralinin tane boyutundan daha ince bir boyuta indiğinden elek altından alınır. Bu yöntemde

etkili parametreler, sıcaklık aralığı, ısıl işlem süresi ve tane boyutudur (Yaşar, 1994; Doğan ve ark., 1997; Sönmez ve ark., 1996; Sönmez ve ark., 1997).

2.5.5. Elektrostatik ayırma ile zenginleştirme

Mineraller arası elektrik iletkenlik farkına dayanan, elektrostatik kuvvetlerin aktif olduğu bu yöntemde, minerallerin yüksek gerilim altındaki statik bir elektrik yükü kazanma, bu yükü bir süre kaybetmeme veya tamamen ileterek kaybetme özelliklerinden yararlanılmaktadır (Yaşar, 1994; Doğan ve ark., 1997). Kestelek -0.2 mm bor atıklarından kolemanitin tekrar kazanılması amacıyla mekanik dağıtma+sınıflandırma ile zenginleştirilen ön konsantreye, elektrostatik ayırma yöntemi uygulanmış ve çalışma sonucunda bu yöntem ile atıklardan borun tekrar kazanılabileceği ifade edilmiştir (Doğan ve ark., 1997).

2.5.6. Elle ayıklama ile zenginleştirme

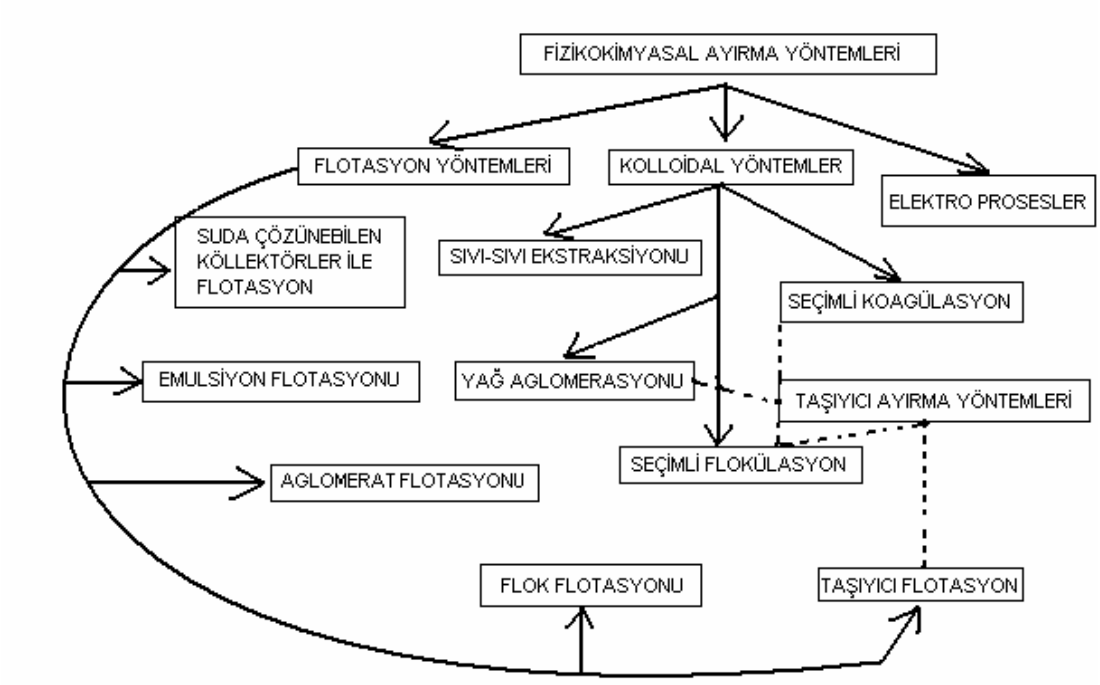
Yabancı dildeki karşılığı “triyaj” olan bu işlem, ayırma işlemlerinin en eski uygulamalarındandır. Bor minerali ile gang arasındaki renk, özgül ağırlık gibi farklılıklardan faydalanılarak zenginleştirme işlemi gerçekleştirilir. Piyasa talebine göre tane aralığı rahatlıkla değiştirilebilir. Yüksek B_2O_3 içerikli ve iri taneli bor cevherleri için triyaj işlemi halen Türkiye'deki birçok tesiste uygulanmaktadır (Özkan ve ark., 1997).

2.5.7. Flotasyon yöntemi ile zenginleştirme

Bor minerallerinin flotasyonu genellikle pH 9-10 ve katı oranı %25-35 değerlerinde yapılmaktadır. Toplayıcı olarak Ciyanamid R-825, R-801, bastırıcı olarak baryum klorür, köpürtücü olarak ise Dowfroth 250 ve Flotigol CD reaktifleri kullanılmaktadır (Önal ve Ateşok, 1994). Bor minerallerinin flotasyonla zenginleştirilmesi ile borik asit üretimi kolaylıkla yapılmaktadır. Çünkü borik asit toplayıcı kullanılmadan yüzebilen üründür. Az miktarda köpürtücü ile yüksek dereceli konsantre elde edilebilmektedir. Bu amaçla Rusya ve Amerika'da flotasyon yöntemi ile kolemanit ve diğer bor minerallerinden borik asit üretilmektedir. Bu işlemde borik asit, suda çözünen maddelerden ve suda çözünmeyen tuzlardan ayrılmaktadır. Bu yönteme Scelton-Knickerbocker borik asit eldesi adı da verilmektedir.

2.6. Cevher Hazırlamada Fizikokimyasal Özelliklere Dayanan Yöntemler

Cevher hazırlamada fizikokimyasal özelliklere dayanan yöntemler olarak flotasyon, koagülasyon, makaslama flokülasyonu, yağ aglomerasyonu, sıvı-sıvı ekstraksiyonu ve polimerik flokülasyon söylenebilir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Cevher hazırlamada fizikokimyasal ayırma yöntemleri.

2.6.1. Flotasyon

Flotasyon, ince boyutlu minerallerin birbirinden ayrılmasında günümüzde endüstriyel ölçekte yaygın olarak kullanılan önemli bir zenginleştirme işlemidir. Bu zenginleştirme işleminde, mineraller, uygun reaktiflerle muamele edildikten sonra bazı mineral yüzeylerinin havaya karşı, bazı mineral yüzeylerinin ise suya karşı seçimli yakınlaşmalarından yararlanılarak minerallerin birbirinden ayrılması sağlanır.

Flotasyon işleminde toplayıcılar ile muameleden sonra, hava kabarcığı mineral tanesine yapışmalı ve onu yüzeye kadar taşımalıdır. Hava kabarcığı mineral yüzeyine ancak su ile yer değiştirerek tutunabilir ve bu da mineral tanesinin suyu iten yani hidrofobik özellikte olması durumunda mümkündür. Ayrıca, hava kabarcığı mineral tanesini yüzeye taşıyacak kadar kuvvetli olmalıdır. Aksi halde patlar ve minerali tekrar sıvı içerisine düşürür. Süspansiyondaki hidrofobik (hava sever) taneler hava kabarcığına yapışarak yüzeye taşınırken, hidrofilik (su sever) taneler süspansiyonda kalır.

Kolon flotasyonu ise, ince tane boyutuna sahip cevherlerde seçimliliği artırmak amacıyla ters akım tekniğiyle çalışan bir flotasyon tekniğidir. Ayrıca, kolona giren ve çıkan malzemelerin kolaylıkla kontrol altında tutulabilmesi nedeniyle otomasyona uygun olması önemli bir avantajdır. Dünyada bakır cevherlerinin zenginleştirilmesinde kolon flotasyonunun kullanıldığı birçok işletme bulunmaktadır (Atak ve ark., 1993). Kolon hücreleri yüksek hidrofobisiteye sahip minerallerde oldukça iyi sonuçlar vermektedir. Köpükteki gang minerallerinin azaltılmasında, pülpte hava kabarcığının bulunma süresini artırarak seçimliliği yükseltmede ve enerji tasarrufunda önemli avantajlar sağladığı ifade edilmektedir (Yarar, 1988).

Cevher hazırlamada uygulanan diğer flotasyon yöntemleri ise aşağıda verilmiştir:

Emulsiyon flotasyonu

Bilinen flotasyon yönteminde yer alan hava kabarcıklarının yerini yağ damlacıklarının, köpüğün yerini ise yağ tabakasının aldığı bir flotasyon yöntemidir.

Flok flotasyonu

Çok ince tanelerin flotasyonunda sorunlar yaşanmaktadır (Trahar ve Warren, 1976). Dolayısıyla flotasyon verimini artırmak için uygulanan yöntemlerden biri, ayrılması istenen mineral tanelerinin seçimli flokülasyonu ve bunu takiben

flokların yüzdürüldüğü flok flotasyon tekniğidir. Oluşan floklar genelde hidrofobik flokülasyon ile elde edilmektedir. Hidrofobik floklar, polimer floklara nazaran daha sağlam olmakta ve bu durum flotasyonda avantaj sağlamaktadır (Warren, 1981).

İnce tanelerin flok flotasyonu ile ilgili geçmiş yıllarda bazı araştırmalar yapılmıştır. Kalsit (Seeton, 1961; Greene ve Duke, 1962), şelit ($CaWO_4$) (Koh ve Warren, 1979) makaslama flokülasyonu flotasyonu ile kazanılan mineraller arasındadır. Örneğin, galen ve sfaleritin köpük flotasyonu yöntemi ile floküle edilmiş galen ve sfaleritin flok flotasyonu araştırılmış, floküle edilmiş galen ve sfaleritin yüzebilirlik verim değerlerinin klasik flotasyon yöntemi ile elde edilen verim değerlerinden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir (Song ve ark., 2001).

Aglomerat flotasyonu

Aglomerat flotasyonunun diğer klasik flotasyondan en önemli ayrıcalığı, mineral tanecikleri yerine mineral taneciklerinin bir araya gelerek oluşturdukları aglomeratların yüzdürülmesidir (Wills, 1980). Bu nedenle yüzdürme işleminden önce aglomeratları oluşturacak şartların gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Hidrofilik mineraller söz konusu olduğunda toplayıcılar tane yüzeylerine hidrofobik özellik kazandırmak için kullanılmakta ve oluşan aglomeratlar flotasyon ile yüzdürülmektedir.

Aglomerat flotasyonu genellikle grafit, kükürt, molibdenit, kömür gibi hidrofobisitesi yüksek mineraller ile çok ince öğütülmüş ilmenit, manganez, demir, kasiderit cevherlerinde başarıyla uygulanmıştır. Genel olarak bilinen flotasyon için geçerli tane boyutlarından daha ince tanelerde ve daha yüksek pülp yoğunluklarında başarı oranı artmaktadır (Shergold, 1969; Fuerstenau, 1976).

Taşıyıcı flotasyon

Yüzdürülmek istenen mineralin flotasyonuna yardımcı olması amacıyla cevher pülpüne uygun boyutta taşıyıcı olarak adlandırılan mineral taneleri ilave edilmektedir. Pülpe atılan bu uygun taşıyıcı mineral, pülp içinde flotasyonu arzu

edilen tanelere temas ederek onları yüzeyine toplamakta ve sonrasında taşıyıcı mineral köpüğe taşınarak konsantre olarak alınmaktadır.

2.6.2. Koagülasyon

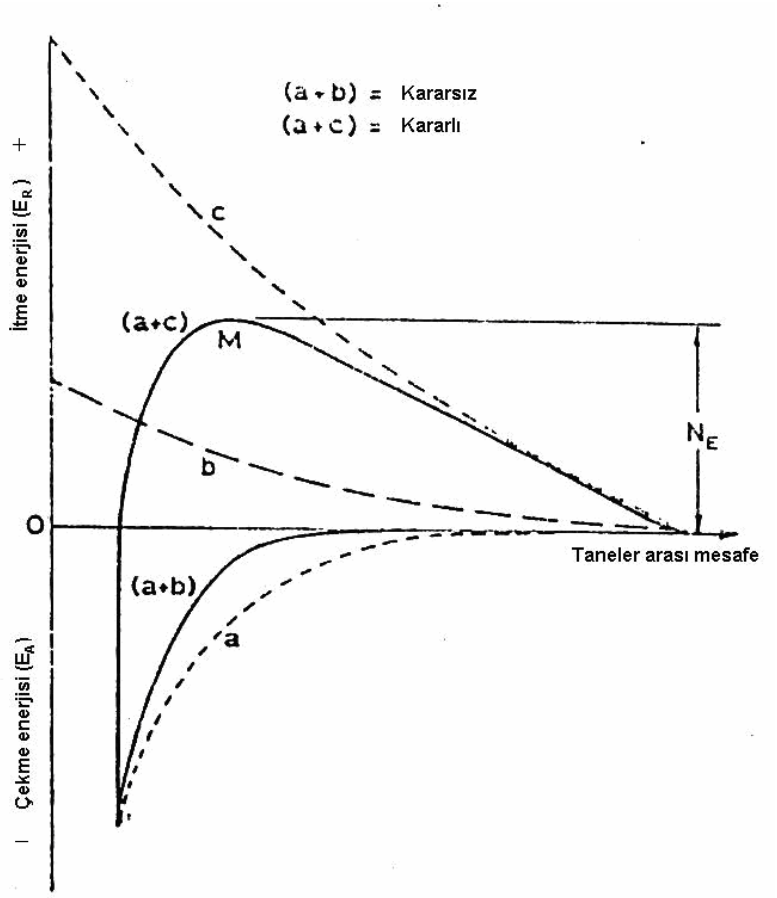
İnce öğütülmüş mineral taneleri ile suyun oluşturduğu süspansiyonlarda, taneler birbirlerine bağlanarak daha büyük taneler meydana getirebilirler. Bu olaya "flokülasyon (flocculation)" adı verilmektedir. Flokülasyon terimi bazen "koagülasyon (coagulation)" ile aynı anlamda kullanılmaktadır. Ancak, koagülasyon işlemi elektriksel çekim kuvvetleri ile kontrol edilen bir salkımlaşma iken, flokülasyon yüksek molekül ağırlıklı organik maddelerin kullanılmasıyla, taneler arasında fiziksel bir köprü meydana getirilerek elde edilir (Laskowski, 1992; İpekoğlu, 1997). DLVO teorisine göre, süspansiyon içerisindeki mineral tanelerinin dengesini kontrol eden iki tür kuvvet vardır (Derjaguin ve Landau, 1941; Verwey ve Overbeek, 1948). Bunlar:

1-Çekme kuvveti: En önemlisi "Van der Waals" kuvvetidir. İki yüzey birbirine yaklaştığı zaman bu kuvvetin etkisiyle koagülasyon meydana gelebilmektedir.

2-İtme kuvveti: Tane yüzeylerindeki elektriksel şarjlar itme kuvvetini oluşturan en önemli etkendir.

Süspansiyonların kararlılığı, taneler arası itme kuvvetlerine ve çekme kuvvetlerine bağlıdır. Şekil 2.4'de gösterildiği gibi taneler arasındaki net etkileşim enerjisi, bu iki tip enerjinin toplamıyla elde edilir. İki tane arasındaki belirli bir mesafede, E_A (çekme enerjisi) ve E_R'nin (itme enerjisi) büyüklüklerine bağlı olarak, net etkileşim enerjisi (N_E) maksimum bir noktaya (M) ulaşır. Bu enerji bariyeri tanelerin birbirlerine yaklaşmasına engel olur. Süspansiyonun karıştırılması ile sağlanan kinetik enerji, bu enerji bariyerini aşarsa sistem koagüle olabilecektir (Derjaguin ve Landau, 1941; Verwey ve Overbeek, 1948). DLVO teorisi makaslama flokülasyonu için tam olarak geçerli değildir (Song ve Ark., 2000a). Çünkü makaslama flokülasyonunda hidrofobik çekim kuvvetleri

(hydrophobic attraction) DLVO teorisinde dikkate alınmayan ve süspansiyonun flokülasyonuna neden olan ek bir faktördür.



Şekil 2.4. Taneler arasındaki etkileşim enerjisi (Yarar, 1984).

Zeta potansiyeli, mineral yüzeyine yakın (elektriksel çift tabaka içerisinde) bir kayma düzlemi üzerindeki elektrokinetik potansiyeldir (Hunter, 1988). Zeta potansiyelinin mutlak değer olarak önemli derecede düşürülmesi veya sıfıra getirilmesi ile ileri derecede bir koagülasyon gerçekleştirilebilir. Bu amaçla, mineralin yüzey yüküne göre ortama çok değerlikli elektrolitler (NaCl, $CaCl_2$, $MgCl_2$, Al_2Cl_3, $FeCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$ vb.) katılır. Bu elektrolitlerden gelen iyonların değerliği arttıkça koagüle etme kabiliyetleri de artmaktadır (Hunter, 1988).

2.6.3. Makaslama flokülasyonu

Süspansiyondaki ince tanelerin bir araya getirilmesi, polimerik flokülasyon ve koagülasyon yöntemlerinin dışında "makaslama flokülasyonu (shear flocculation)" ile de sağlanabilir. Makaslama flokülasyonunda, flotasyonda toplayıcı olarak da kullanılan yüzey aktif maddelerle tane yüzeylerinin hidrofobizasyonu sağlanmakta ve süspansiyonun uygun bir karıştırma hızında karıştırılması ile taneler floküle edilebilmektedir. Bu işlemde, taneler arasındaki hidrofobik çekim (hydrophobic attraction) ve tanelerin birbirine teması sırasında yüzeylere adsorplanan yüzey aktif maddelerin hidrokarbon zincirlerinin birleşmesi (hydrocarbon chain association) söz konusudur (Warren, 1975; 1992).

Temiz hidrofobik yüzeylerde, ince su filminden dolayı taneler birbirlerine yaklaştıkları zaman itici kuvvetler (hidrasyon kuvvetleri) etkili olmakta ve bu sebeple flokülasyon mümkün olmamaktadır. Toplayıcı ilave edildiğinde ise bu sıvı filminin yerini toplayıcıyı oluşturan iyonların hidrokarbon uçları almaktadır. Bu uçlar arasında hidrofobik bir bağ oluşmakta ve makaslama flokülasyonu gerçekleşmektedir. Hidrofobik yapılan tanelerin bir araya getirilmesi için gereken enerji, itici kuvvetlerin sağladığı enerjiden daha büyük olmalıdır. Bu da süspansiyonun karıştırılması ile mümkün olmaktadır. Karıştırma sırasında oluşan kinetik enerji, itici kuvvetlerin meydana getirdiği enerji bariyerini aşmakta ve tanelerin bir araya gelmesini sağlamaktadır (Warren, 1975).

İnce tanelerin kazanılması açısından makaslama flokülasyonunun avantajları şöyle sıralanabilir (Warren, 1981):

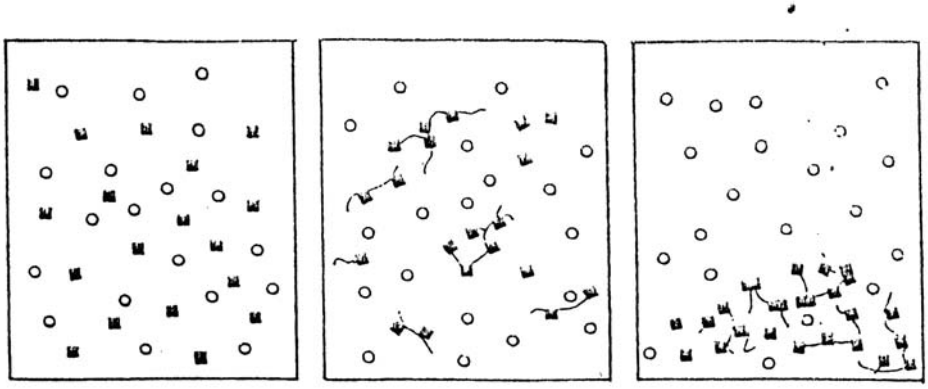
- Floklar zenginleştirme işlemleri süresince dağılmayacak kadar dayanıklıdırlar.
- Polimerlerle flokülasyonda hidrofilik floklar elde edilirken, makaslama flokülasyonunda floklar hidrofobik olduğu için doğrudan flotasyonla kazanılmaya uygundur.
- Kullanılan reaktifler ile ince tanelerin oluşturduğu flokların flotasyonu bireysel hallerine göre daha verimli olur.

Son otuz yıl içerisinde minerallerin yüzey aktif maddelerle makaslama flokülasyonu hakkında çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Bunlar arasında; şelit (Warren, 1975; Koh ve Ark, 1986), apatit (Hu ve Yu, 1988; Heiskanen ve Wang, 1992), rodoksit (Song ve Lu, 1990), volframit (Wei ve Ark., 1987), kasiderit (Bilgen, 1993), hematit (Song ve Lu, 1994), kuvars (Lu ve Ark., 1988; Özkan ve ark. 2009), kromit (Akdemir ve Hiçyılmaz, 1996), selestit (Aydoğan ve Akdemir, 1998; Özkan ve Yekeler, 2004; Özkan ve ark. 2006) yer almaktadır.

Kromit-serpantin karışımındaki kromitin seçimli makaslama flokülasyonu ile kazanılması ise Akdemir ve Hiçyılmaz (1996) tarafından araştırılmış ve sodyum oleat kullanılarak kromitin seçimli olarak floküle edilmesine çalışılmıştır. Sonuç olarak, sodyum oleat ile kromit-serpantinden oluşan bir karışımda makaslama flokülasyonu ile ayırımın mümkün olduğu belirtilmiştir Ayrıca, zeta potansiyeli değerinin kromitin makaslama flokülasyonu için önemli bir faktör olduğu ve zeta potansiyeli değerinin 20 mV'tan daha az olması gerektiği vurgulanmıştır.

Song ve Ark. (2000) tarafından ise galen mineralinin potasyum amil ksantat (KAX) ile hidrofobik flokülasyonu çalışılmış, artan KAX konsantrasyonu ile flok boyutunun arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca, KAX konsantrasyonuna bağlı olarak galenin zeta potansiyeli ve temas açısı ölçüm sonuçlarına göre, temas açısı değerleri artan KAX konsantrasyonu ile artarken, galenin zeta potansiyeli değerleri ise artan KAX konsantrasyonu ile negatif değerlere doğru hızla inmektedir. Sonuç olarak, bu çalışmada makaslama flokülasyonunun tane yüzey hidrofobisitesi ile yakın ilişkili olduğu vurgulanmıştır. Ayrıca, DLVO teorisinin aksine artan KAX konsantrasyonu ile artan yüzey şarjına rağmen, flokülasyon veriminin azalmadığı vurgulanmıştır.

Seçimli makaslama flokülasyonu ise, çeşitli minerallerin karışımından oluşan bir süspansiyonda ayrılması istenen mineral tanelerinin bir araya getirilip diğerlerinden ayrılması işlemi veya tersidir. Flotasyonda olduğu gibi, yüzey aktif maddelere ilaveten seçimliliği artırmak için de yine uygun dağıtıcılar ve bastırıcılar da kullanılabilmektedir (Şekil 2.5).



(a) (b) (c)

Şekil 2.5. Seçimli flokülasyon yöntemi. a) İki mineralden oluşan süspansiyon
b) Yüzey aktif madde ilavesi
c) Flokülasyon sonucu oluşan sediment

Minerallerin seçimli olarak floküle edilebilmesi için gerekli koşullar şunlardır:

- Gang minerallerinin dağıtılması ve/veya bastırılması suretiyle değerli minerallerle birlikte salkımlaşmasının önlenmesi,
- Uygun toplayıcılarla değerli mineral tanelerinin yüzeyinin hidrofobik yapılması,
- Salkımlaşmanın olabilmesi için pülpün yeterli bir hızda karıştırılması,
- Karıştırma sırasında pülp içinde girdap ve buna bağlı olarak hava kabarcıklarının oluşmasının önlenmesi.

Hu ve Yu (1988), rodoksit ve apatit mineralleri üzerinde çalışmalar yapmışlar, süspansiyonun pH değerini 9.5-11.5 arasında tutmuşlar ve ortama iki çeşit dispersant (dağıtıcı) ilave ederek apatitin flokülasyonunu, rodoksitin ise disperse olmasını sağlamışlardır. Lu ve Ark. (1988) ise siderit-kuvars ve rodoksit-kuvars mineralleri üzerinde çalışmalar yapmış ve seçimlilik için sodyum hekzametafosfat kullanarak bu iki mineralin flokülasyon ile ayırma işlemini gerçekleştirmişlerdir.

Makaslama flokülasyonunu etkileyen faktörler:

Tane hidrofobisitesi

Katı, sıvı ve gaz fazlarından oluşan flotasyon sisteminde katı faz, sıvıya göre gaz fazını tercih ediyorsa, katıya sıvıyı sevmeyen (hidrofobik), gaza göre sıvı fazı tercih ediyorsa, sıvıyı seven (hidrofilik) denir. Hidrofobik mineraller düşük yüzey enerjili minerallerdir (kömür, grafit, kükürt, talk gibi).

Birkaç istisna dışında tüm mineraller hidrofilik olarak tanımlanır. Hidrofobluk her ne kadar katı-sıvı-hava üçlü faz sistemindeki ara yüzeyler arasındaki ilişkiden kaynaklansa da hidrofobluğu ve yüzebilirliği basit eşitliklerle ve kurallarla ifade etmek için çok uzun zamanlardan beri çalışmalar yapılmaktadır (Gaudin ve ark., 1957; Drzymala, 1994). Katıların hidrofobluğu ya da hidrofilikliği katı-sıvı ve katı-hava ara yüzeyleri, kimyasal bağlar, katıların kristal yapısı, bulk özellikleri ve katıların su ile reaksiyona girebilmesi gibi özellikler bakımından incelenmiştir.

Karıştırma ile flokülasyonun olabilmesi için tane yüzeylerinin hidrofobik olması gerekmektedir. Birbirlerine yaklaşan taneleri çevreleyen su tabakasının inceltilmesi veya yok edilmesi için gerekli olan enerji, hidrofobik tanelerde hidrofilik tanelere nazaran daha azdır (Pugh ve Kitchener, 1971; Warren, 1975).

Son yirmi yıl süresince çok ince mineral tanelerinin makaslama flokülasyonu üzerine yapılan çalışmalar, tane hidrofobisitesinin makaslama flokülasyonunu etkileyen en önemli parametre olduğunu göstermektedir ve yüksek karıştırma hızı partiküllere enerji bariyerini aşabilecek yeterli kinetik enerjiyi sağlamaktadır (Song ve ark., 2000). Song ve arkadaşları yaptıkları çalışmalar sonucunda; yüzey aktif madde adsorpsiyonunun artması ile tane yüzeylerinin hidrofobikliğinin arttığını ve buna bağlı olarak temas açısının, makaslama flokülasyonunun ve flok yüzebilirliğinin arttığını belirtmişlerdir.

Karıştırma hızı

Tanelerin doğrudan teması ile hidrofobik etkileşim oluştuğu için, yüzey yükü fazla tanelerin bir araya getirilmesi, bunun için de tanelerin enerji bariyerini aşan bir kuvvetle birbirlerine doğru itilmesi gerekmektedir. Bu sebeple, pülpün karıştırılması ve karıştırma hızı makaslama flokülasyonunu etkileyen önemli bir faktördür.

Makaslama flokülasyonunun başarısı, süspansiyondaki tanelerin birbiri ile çarpışma derecesine ve bu çarpma neticesinde birbirlerine bağlanma olasılığına bağlıdır. Tane boyutu, karıştırma hızına etki eden önemli bir faktördür. İnce tanelerin salkımlaştırılması için gereken hız, daha büyük tanelerin salkımlaşması için gereken hızdan daha fazladır (Warren, 1975; Jarrett ve Warren, 1977; Dippeneaar, 1985). Ayrıca, ince tanelerin iri taneler ile salkımlaşması için gereken hız çok daha düşüktür (Warren,1975; Sivamohan, 1988).

Tank tasarımı

Flokülasyon tankının geometrisi, boyutu, tankta bulunan karıştırıcının yeri ve boyutu makaslama flokülasyonuna etki eden önemli parametrelerdir. Makaslama flokülasyonunu başlatmak için kritik bir makaslama oranı gerektiği için optimum tank şekli kesin olarak bilinmemektedir. Ancak, yüksek makaslama oranının meydana geldiği bölgelerde makaslama flokülasyonunun aktif olduğu kabul edilmektedir.

Yüzey şarjı

Tanelerin yüzey şarjı onların zeta potansiyelleri ile ilişkilidir ve makaslama flokülasyonunun derecesine etki eden önemli parametrelerden biridir. Tane yüzeylerindeki şarjın artması, taneler arası itme kuvvetlerinin artmasına neden olur. Bu bakımdan, hidrofobik şarjlı taneleri bir araya getirmek için gerekli kritik karıştırma hızının azalan yüzey şarjı ile azalacağı beklenir (Warren, 1992).

Flokülasyon süresi

Makaslama flokülasyonunun nispeten yavaş bir işlem olduğu belirtilmesine rağmen kısa sürelerde de yüksek verimlerin alındığı bilinmektedir. Salkımlaşma yavaş bir işlem olup belirli bir karıştırma süresi gerektirmektedir. Salkım büyümesinin yavaşlığı, yüzey yükü fazla tanelerde birbirlerine çarpma olasılığının zorluğu ile açıklanabilir (Jarrett ve Warren, 1977). Ancak, iri tanelerin ince taneler ile birleşmesi için gereken süre daha azdır (Sivamohan, 1988).

Tane boyutu

Çeşitli mineraller ile yapılan flokülasyon deneyleri sonucunda, tane boyutunun incelmesi ile toplam yüzey alanın artmasına paralel olarak kullanılacak reaktif miktarının da arttığı bilinir (Warren, 1975). Tane boyutu, karıştırma hızı ve karıştırma süresini de etkilemektedir. İnce tanelerin salkımlaşabilmesi için karıştırma hızını artırmak gerekirken, iri tanelerin salkımlaşması daha düşük karıştırma hızını gerektirmektedir.

Warren (1975), genellikle ince tanelerin iri tanelere nazaran daha büyük bir makaslama oranına ihtiyaç duyduğunu çalışmalarında belirtmiştir. Küçük bir karıştırma tankında, 850 dev/dak hız ile ve 10^{-4} mol sodyum oleat konsantrasyonunda, 1 μm boyutlu şelit tanelerinin makaslama flokülasyonunun düşük olduğu, ancak aynı koşullarda, 9 μm boyutundaki taneler üzerinde flokülasyonun iyi olduğu belirtilmiştir. Sonuç olarak, 5-20 μm tane boyutundaki malzemeler için karıştırma hızının 850 dev/dak, 1-2 μm tane boyutundaki malzemeler için ise 1700 dev/dak olması gerektiği ifade edilmiştir.

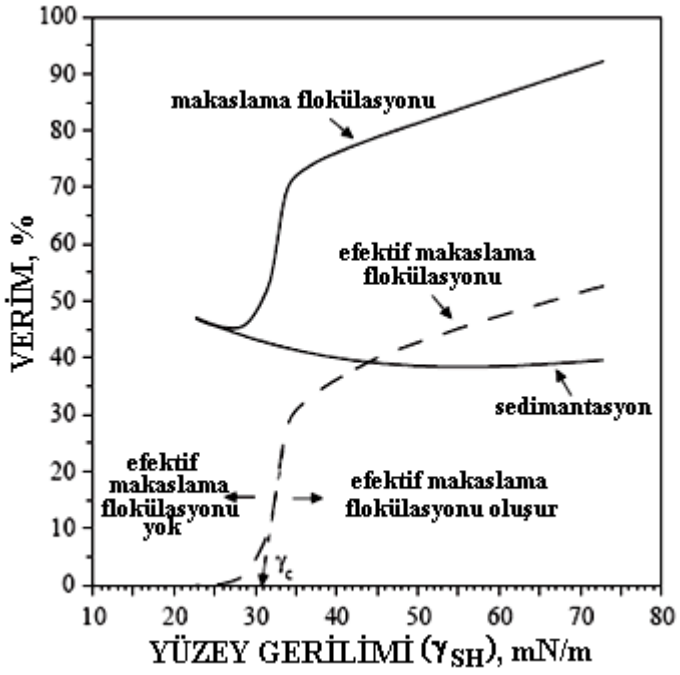
Tane konsantrasyonu

Makaslama flokülasyonu ile ilgili yapılan laboratuar çalışmalarının çoğu düşük tane konsantrasyonlarında gerçekleştirilmiştir ve bu değerin genelde litrede 10 gr'dan daha az olduğu belirtilmiştir. Bulanıklık değerini ölçmek için ise litrede 1 gr'dan daha az malzeme kullanılmaktadır (Warren, 1975).

Çözelti yüzey gerilimi

Zisman'ın kritik ıslanma yüzey gerilimi kavramının flotasyon işlemine tatbiki ile termodinamik flotasyon kriterinin izahına benzer olarak, makaslama flokülasyonunda büyük rol oynayan yüzey hidrofobisitesinin önemini Şekil 2.6 farklı bir açıdan izah etmektedir (Özkan, 2004).

Yüzey aktif madde ile muamele edilmiş minerallerin kritik ıslanma yüzey gerilimi değerlerini (γ_c) belirlemek için makaslama flokülasyonu yöntemi bir yaklaşım olarak kullanılabilir. Şekil 2.6'dan anlaşılacağı gibi $\gamma_c < \gamma_{SH}$ makaslama flokülasyonu mümkünken, $\gamma_c \geq \gamma_{SH}$ makaslama flokülasyonu mümkün değildir (Özkan, 2004). Burada; γ_c mineralin kritik ıslanma yüzey gerilimi, γ_{SH} çözelti yüzey gerilimidir.



Şekil 2.6. Makaslama flokülasyonu yöntemi ile γ_c değerinin belirlenmesinin şematik gösterimi (Özkan, 2004).

2.6.4. Yağ aglomerasyonu

Doğal hidrofobik veya uygun yüzey aktif maddeler ile hidrofobik yapılan süspansiyondaki ince tanelerin, kullanılan yağlar ile bir araya getirilmesi işlemine yağ aglomerasyonu adı verilmektedir. Oluşan aglomeratlar küresel bir yapı taşıdıklarından bu işleme küresel aglomerasyon da denilmektedir (Laskowski, 1992).

Çok ince mineral tanelerinin zenginleştirilmesine yönelik modern yöntemler içerisinde, yağ aglomerasyonunun ayrı bir önemi vardır. Çünkü çok ince tanelerin ilk agregasyonu olan yağ aglomerasyonu, bir sonraki adım olan ayırma işlemleri için önemlidir (Laskowski, 1992). Yağ aglomerasyonunda, klasik flotasyon işlemleri ile kazanılamayacak kadar ince tanelerin yağ eklenerek aglomerasyonu mümkündür. Bu metotta, yüksek pülp yoğunluğu ve uygun toplayıcı seçimi ile hidrofobik tanelerin yağ köprüsü ile bir araya getirilmesi sağlanmaktadır. Burada yağ-su ara yüzey gerilimi önemlidir. Yağ aglomerasyonu işleminde mineraller doğal hidrofobik değilse, uygun toplayıcılar ile aglomerasyon öncesinde hidrofobik yapılması gereklidir.

2.6.5. Sıvı- sıvı ekstraksiyonu

İki sıvı flotasyonu olarak da tanımlanan sıvı-sıvı ekstraksiyonunda, büyük miktardaki organik faz sıvı faz ile temas halindedir ve taneler, ıslanabilirliklerine bağlı olarak, su fazına veya organik faza geçerler. Hidrofobikliği yeterli olan mineral taneleri organik fazı tercih ederken, hidrofilik olanlar ise su fazını tercih ederler. Şekil 2.7'de, sıvı-sıvı ekstraksiyonu işleminde tanelerin hidrofobiklik özelliklerine göre organik faza veya su fazına çekilmeleri görülmektedir. Yüzey aktif madde kullanılması ve pH'taki değişimler katı tanelerin ve yağ damlacığının yüzey özelliklerini etkiler. Yağ damlacığı ve mineral taneleri arasındaki etkileşimi içeren ayırma mekanizması, yağ-su-katı üçlü faz sisteminin karmaşıklığı

dolayısıyla henüz tam anlamıyla anlaşılabilmiş değildir (Kusaka ve ark., 1998). Yağ damlacığı ve katı tane arasındaki adhezyon kuvvetinin mekanizması üzerine literatürde çok az çalışma mevcuttur. Bu adhezyon mekanizması, temelde katının yüzey hidrofobisitesine yani toplayıcı adsorpsiyonu ile ilişkili olarak mineral-yağ-su sisteminde temas açısının değişimine dayanan katının yağ ile ıslanabilirliği açısından tartışılmaktadır (Kusaka ve ark., 1993).



(a) (b)

Şekil 2.7. Yağ-su ara yüzeyinde, hidrofobik (a) ve hidrofilik (b) katı taneciğinin davranışının şematik gösterimi.

İki sıvı flotasyonu çok ince cevherlerin zenginleştirilmesi için önerilmiş bir teknik olup (Shergold ve Mellgren, 1969), minerallerin doğal hidrofobisitelerinin mukayeseli incelenmesinde bazı avantajlar sağlamaktadır.

2.6.6. Polimerik flokülasyon

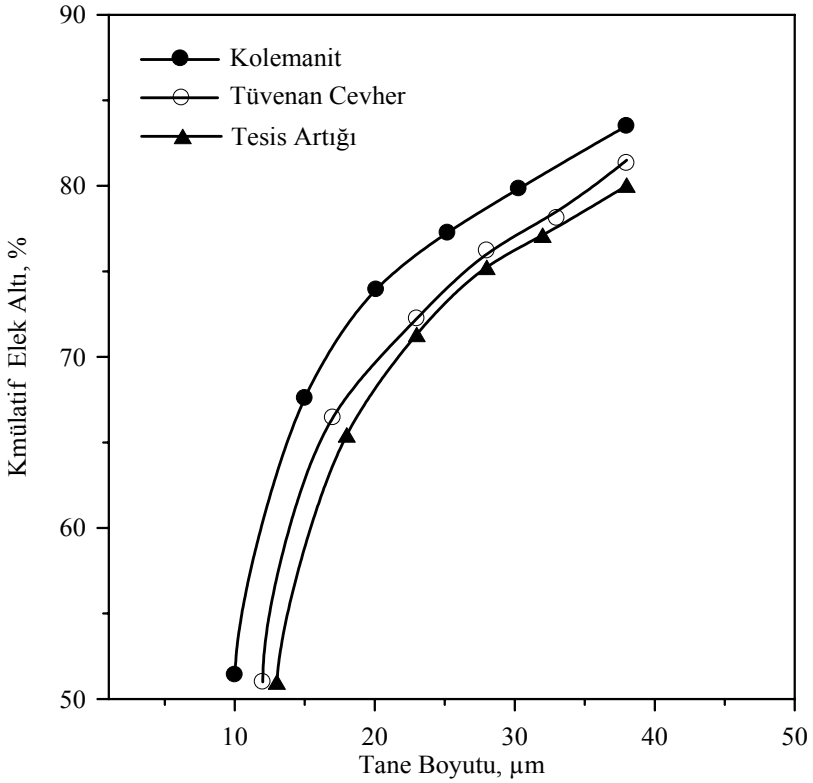
Polimerik flokülasyon suda çözünebilen yüksek molekül ağırlıklı polimerler kullanılarak taneciklerin bir araya getirilmesi işlemidir. Taneciklerin biraraya getirilmesi üç ayrı mekanizma ile yapılabilmektedir. Bunlar, taneciklerin polielektrolitler kullanılarak zeta potansiyellerinin düşürülmesi ve Van der Waals çekim kuvvetleriyle biraraya getirilmesi, tanecik yüzeyinde yüzey şarjına zıt kısımların oluşturulması ve bu kısımların diğer bir taneciği çekmesi ile taneciklerin biraraya getirilmesi (charge patch attraction) ve ayrıca taneciklerin polimer köprüleri ile biraraya getirilmesidir (polymer bridging). Flokülasyon için

kullanılan yüksek molekül ağırlıklı polimerlere flokülant adı verilir. Polimerler, doğal polimerler ve sentetik polimerler olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Doğal polimerlere nişasta, tutkal, jelatin, reçine örnek verilebilir. Kullanılan sentetik polimerlerin çoğu ise poliakrilamidin türevleridir ve süspansiyonların flokülasyonunda çok daha etkilidirler.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Malzeme

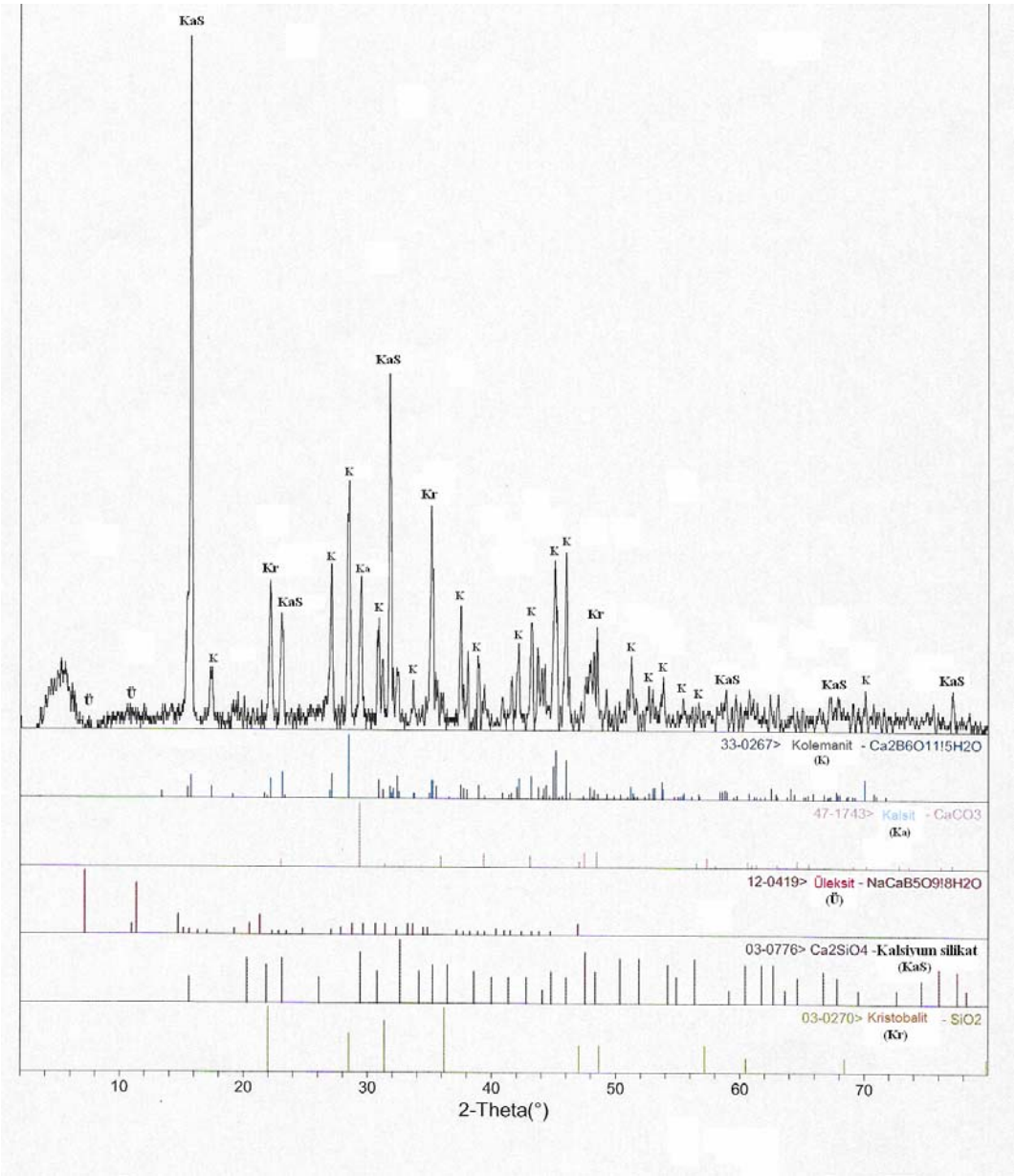
Çalışmalarda, Balıkesir (Bigadiç) yöresine ait safa yakın kolemanit minerali ($Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$), konsantratör tesisine beslenen kolemanit içeren bor cevheri (tüvenan cevher) ve tesis artığı kullanılmıştır. Temin edilen numuneler öncelikle laboratuar tipi çeneli kırıcıda kırılmış ve sonrasında çelik bilyalı değirmen kullanılarak –38 µm tane boyutuna kuru olarak öğütülmüştür. Öğütülen numunelerin tane boyut dağılımı Andreasen Pipet kullanılarak belirlenmiştir ve elde edilen sonuçlar Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Şekil 3.1'den görüldüğü gibi kolemanit minerali, tüvenan cevher ve tesis artığının birbirine yakın bir tane boyut dağılımına sahip olduğu söylenebilir. Bununla birlikte, öğütülen malzemelerin % 70'inin elek altına geçtiği tane boyutu kolemanit için yaklaşık 17 µm, tüvenan cevher için 20.5 µm, artık için ise 22 µm'dir. Numunelerin XRF ile elde edilen kimyasal analiz sonuçları ise Tablo 3.1'de verilmiştir. Ayrıca, XRD analiz sonuçlarına göre temin edilen cevher ve artıktaki başlıca minerallerin kolemanit, kalsit, üleksit, kristobalit olduğu tespit edilmiştir. Cevher ve artık numunesinin XRD sonuçları ise sırasıyla Şekil 3.2 ve Şekil 3.3'de verilmiştir.



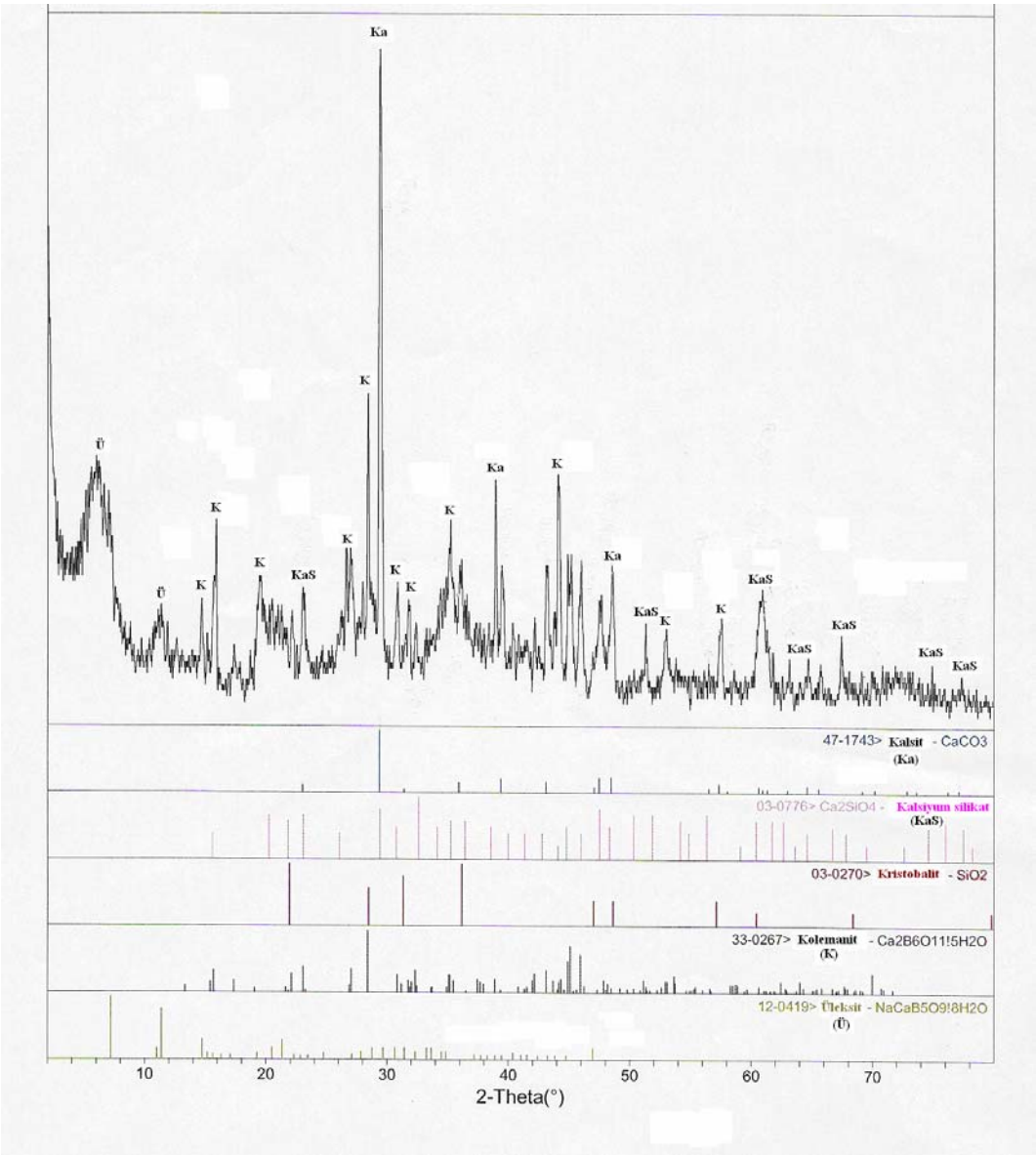
Şekil 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan numunelerin tane boyut dağılımları.

Tablo 3.1. Numunelerin kimyasal analiz sonuçları.

Bileşen	Konsantrasyon (%)		
	Kolemanit minerali	Kolemanit içeren bor cevheri	Tesis artığı
B_2O_3	41.18	26.98	20.67
CaO	30.06	24.26	16.00
SiO_2	4.76	14.71	31.22
MgO	0.20	5.69	13.33
Fe_2O_3	0.12	0.09	0.2
SO_3	0.06	0.36	0.33
Al_2O_3	0.01	0.01	0.01
MnO	0.01	0.01	0.02



Şekil 3.2. Kolemanit içeren bor cevher numunesinin XRD sonuçları.



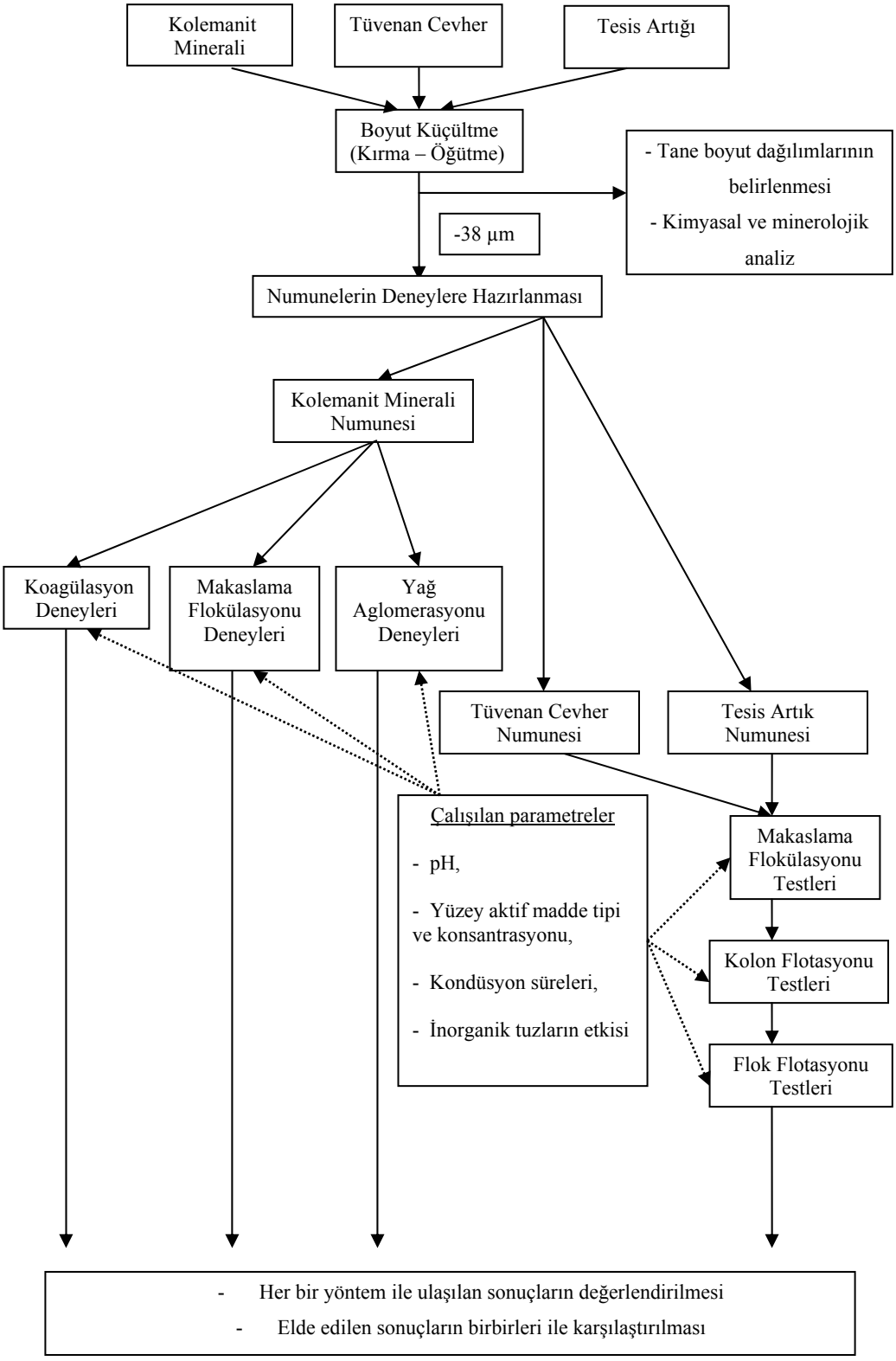
Şekil 3.3. Tesis artığı numunesinin XRD sonuçları.

Koagülasyon deneyleri için magnezyum klorür ($MgCl_2.6H_2O$) (Merck), baryum klorür ($BaCl_2.2H_2O$) (Merck), alüminyum klorür ($AlCl_3.6H_2O$) (Merck) ve demir klorür ($FeCl_3$) (Merck) kullanılmıştır. Makaslama flokülasyonu için yüzey aktif madde (surfaktant) olarak oleik asit ($C_{17}H_{33}COOH$) (Carlo Erba) ve sodyum hidroksit (NaOH) (Merck) ile hazırlanan sodyum oleat ($C_{17}H_{33}COONa$), sodyum dodesil sülfat (SDS, $C_{12}H_{25}SO_4Na$) (Merck) ve Aero 801 (petroleum sulfonate) (Cyanamid, 1989) kullanılmıştır. Aglomerasyon deneylerinde bağlayıcı sıvı olarak ise gazyağı kullanılmıştır. Kolon flotasyonu ve flok flotasyonu deneylerinde köpürtücü olarak Flotenal D-13 kullanılmıştır. Süspansiyonların pH ayarlaması hidroklorik asit (HCl) ve sodyum hidroksit (NaOH) ile yapılmıştır. Kolemanit cevheri ve tesis artığı ile yapılan deneysel çalışmalarda ise seçimliliği artırmak için dağıtıcı (dispersant) olarak sodyum silikat (Na_2SiO_3) (Merck), sodyum pirofosfat ($Na_4P_2O_7.10H_2O$) (Merck) ve sodyum hekzametafosfat $(NaPO_3)_6$ (Merck) kullanılmıştır. Yüzey aktif maddeler %1, HCl ve NaOH %1 ve %5, dağıtıcı reaktifler ise %5'lik hazırlanan çözeltilerinden kullanılmıştır. Tüm deneyler distile su kullanılarak yapılmıştır.

Karıştırma düzeneği olarak Heidolph RZR 2021 marka karıştırma hızı ayarlanabilir bir mekanik karıştırıcı, pH ölçümlerinde ise dijital bir pH metre kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

Kolemanit mineralinin koagülasyon, makaslama flokülasyonu ve aglomerasyon davranışlarının ve ayrıca kolemanit içeren bor cevheri ve tesis artığının makaslama flokülasyonu, kolon flotasyonu ve flok flotasyonu davranışlarının ayrıntılı olarak ortaya konulması ve belirtilen yöntemlerin bazı parametreler etrafında birbirleriyle ilişkilendirilmesi için Şekil 3.4'de gösterilen akım şeması izlenmiştir.



Şekil 3.4. Deneysel çalışmalarda izlenen akım şeması.

3.2.1. Zeta potansiyel ölçümleri

Zeta potansiyel ölçümleri Zeta Plus (Brookhaven) cihazı ile yapılmıştır. Deneyler için hazırlanan numuneden alınan 1 gr kolemanit (-38 μm boyutlu) 100 cm^3'lük distile su içinde 10 dakika karıştırıldıktan sonra nispeten iri tanelerin çökmesi için 5 dakika beklenmiştir. Süspansiyondan yaklaşık 10 cm^3 alınıp, ölçümde kullanılacak hücreye yerleştirilmiş ve aynı zamanda hücre içinde süspansiyonun katı kısmından 2-3 damla hücreye damlatılmıştır. Her bir zeta potansiyel ölçümü 3-5 defa tekrarlanmış ve bu ölçümlerin ortalaması alınmıştır. Tüm deneyler 22±2°C sıcaklıkta yapılmıştır.

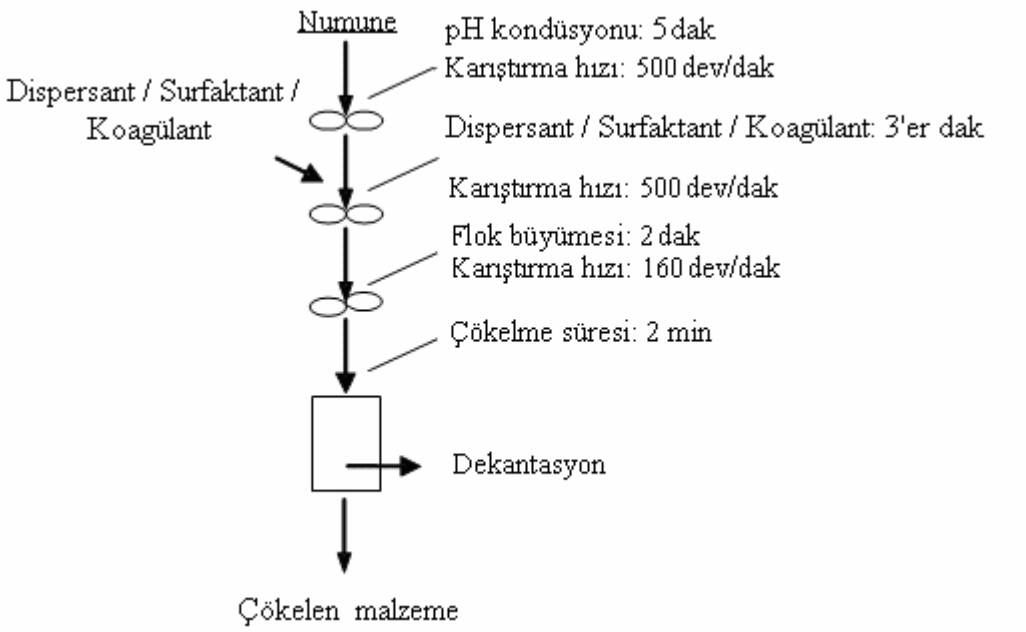
3.2.2. Koagülasyon ve makaslama flokülasyonu deneyleri

Koagülasyon ve makaslama flokülasyonu deneyleri Şekil 3.5'de verilen akım şemasına göre 400 cm^3'lük ve içerisinde dört adet bariyer bulunan bir cam beherde yürütülmüştür. Deneylerde 1 gr katı numune ve 300 cm^3 distile su kullanılmıştır. Disperse edilen süspansiyona, 500 dev/dak karıştırma hızında ilk olarak 5 dakikalık bir pH kondüsyonu ve daha sonra koagülant / yüzey aktif madde (surfactant) ilavesi yapılarak 3 dakikalık bir kondüsyon verilmiştir. Sonrasında karıştırma hızı 160 dev/dak'ya düşürülmüş ve süspansiyon 2 dakika daha karıştırıldıktan sonra sistem durdurulmuştur. Verilen 2 dakikalık bir çökelme süresinden sonra süspansiyonun hava-su ara yüzeyinden itibaren 4.5 cm'lik üst kısmı dekante edilmiş, beherde kalan floküle malzemenin ise filtre ve kurutma işlemini takiben ağırlığı belirlenmiştir. Verim değerleri aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır.

$$\%\ \text{Koagülasyon / Makaslama Flokülasyonu Verimi} = \frac{\text{Çökelen malzemenin ağırlığı}}{\text{Beslenen malzemenin ağırlığı}} \text{ x } 100$$

Kolemanit içeren bor cevherinin ve tesis artığının makaslama flokülasyonu deneyleri aynı deneysel akım şeması izlenerek yürütülmüştür. Sonrasında ise

çökelen / floküle olan katı malzemeden alınan numune kral suyu (hidroklorik asit + nitrik asit) ile çözündürülmüş ve Vista Ax Cdd marka ICP cihazı ile numunenin B tenörü belirlenerek B_2O_3 tenörleri ise hesaben bulunmuştur.



Şekil 3.5. Koagülasyon ve makaslama flokülasyonu deneylerinde izlenen akım şeması.

3.2.3. Yağ aglomerasyonu deneyleri

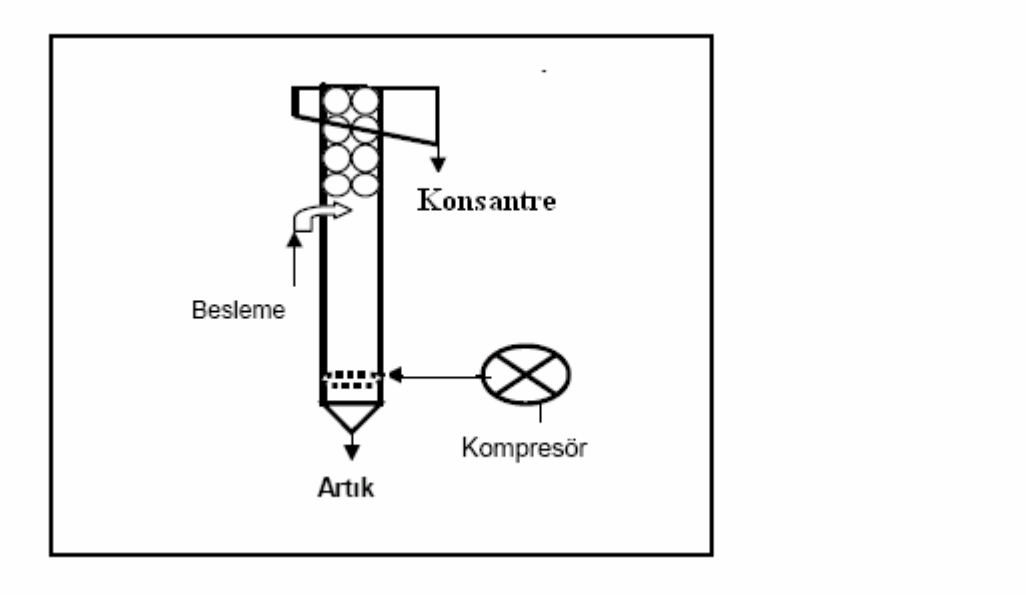
Aglomerasyon deneyleri koagülasyon ve makaslama flokülasyonu deneylerinde kullanılan cam beherde yürütülmüştür. Deneylerde 5 gr katı numune ve 300 cm^3 distile su kullanılmıştır. Disperse edilen süspansiyona, 1500 dev/dak karıştırma hızında ilk olarak 5 dakikalık bir pH kondüsyonu ve daha sonra koagülant / yüzey aktif madde ilavesi yapılarak 3 dakikalık bir kondüsyon verilmiştir. Sonrasında aynı karıştırma hızında süspansiyona bağlayıcı sıvı olarak gazyağı ilave edilmiş ve 3 dakikalık kondüsyondan sonra sistem durdurulmuştur. Deney sonrası beherdeki malzeme test eleğinden (53 μm) geçirilerek yıkanmış ve

sonrasında filtre edilerek kurutulmuştur. Kuruyan malzemenin aglomerasyon verimi aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır.

$$\%\ \text{Aglomerasyon Verimi} = \frac{\text{Aglomeratların ağırlığı}}{\text{Beslenen malzemenin ağırlığı}} \text{ x } 100$$

3.2.4. Kolon flotasyonu ve flok flotasyonu deneyleri

Kolemanit içeren bor cevheri ve artığının kolon ve flok flotasyonu deneyleri küçük ölçekli kolonda gerçekleştirilmiştir. Kolon 5x5 cm kare kesitli olup, 1 L hacminde ve 40 cm yüksekliğindedir. Besleme girişi kolon yüksekliğinin yaklaşık 2/3'ünden yapılmıştır. Kolon içerisine alt kısmın 2 cm yukarısına yerleştirilen hava kabarcığı üretecine bir kompresör yardımıyla hava beslenerek hava kabarcıkları üretilmiş olup, kolona beslenen havanın debisi 279 cm^3/dak'dır. Kolon flotasyonu deneylerinde, 10 gr katı numune ve 100 cm^3 distile su kullanılmıştır. Hazırlanan süspansiyon bir beherde 900 dev/dak karıştırma hızında ilk olarak 2 dakikalık kondüsyon, daha sonra dispersant / inorganik tuz ilavesi yapılarak 3 dakikalık bir kondüsyon daha verilmiştir. Toplayıcı ilavesinden sonra süspansiyona 3 dakikalık bir kondüsyon daha verilerek sistem durdurulmuştur. Kolon flotasyonu hücresine köpürtücü ilavesi yapıldıktan sonra hazırlanan süspansiyon sabit bir hızla kolona beslenmiştir. Yüzen ürün alınarak filtre edilip kurutulmuştur. Sonrasında elde edilen malzeme makaslama flokülasyonu deneyleri sonrasında olduğu gibi analiz edilerek B_2O_3 tenörleri belirlenmiştir. Kolon flotasyonu deney düzeneği Şekil 3.6'da gösterilmiştir.



Şekil 3.6. Kolon flotasyonu deney düzeneği.

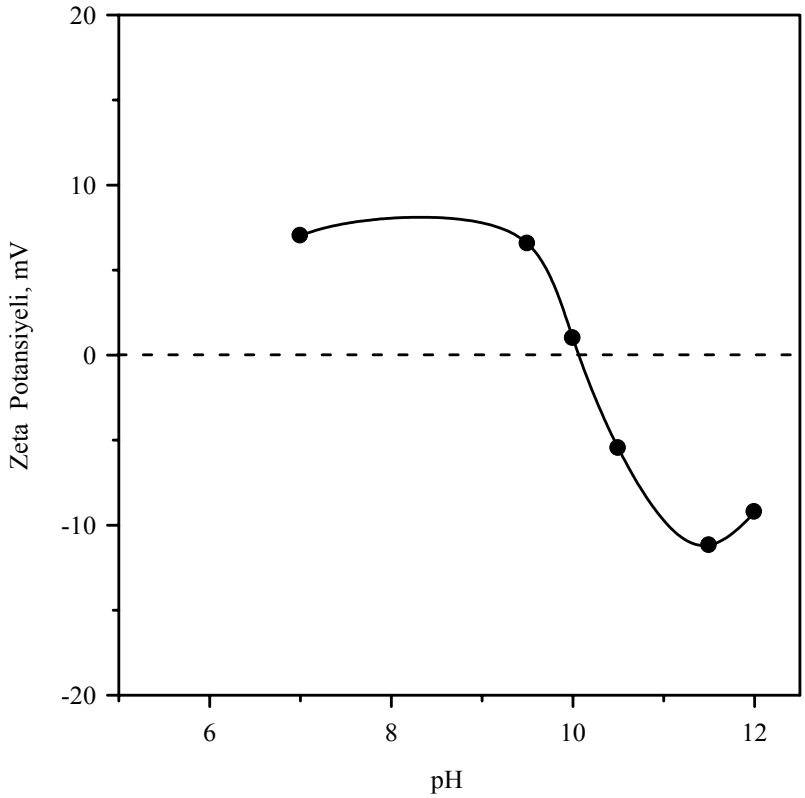
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Kolemanit Mineralinin Elektrokinetik, Koagülasyon, Makaslama Flokülasyonu ve Aglomerasyon Özelliklerinin Belirlenmesi

4.1.1. Kolemanit mineralinin elektrokinetik özelliklerinin belirlenmesi

Kolemanit mineralinin elektrokinetik özelliklerinin belirlenmesi için zeta potansiyel ölçümleri yüzey aktif maddeler (sodyum oleat ve SDS) ve inorganik tuzlar (magnezyum klorür, baryum klorür, alüminyum klorür ve demir klorür) varlığında gerçekleştirilmiştir.

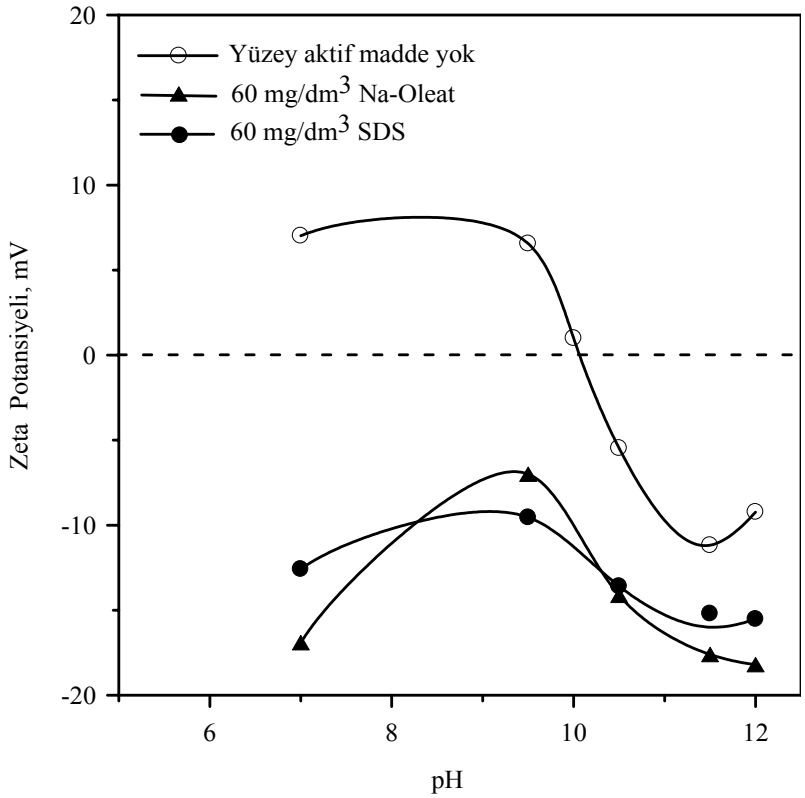
Kolemanit mineralinin zeta potansiyelinin pH'a göre değişimi Şekil 4.1'de verilmiştir. Kolemanit süspansiyonunun doğal pH değeri pH 9.3-9.5 aralığında olup, bu pH'larda kolemanit minerali pozitif yüzey şarjına sahiptir. Şekil 4.1'de görüldüğü gibi, çalışılan kolemanit minerali numunesinin i.e.p. noktası ise pH 10.2 olarak tespit edilmiştir. Aynı yöreye ait kolemanit mineralinin i.e.p. noktası pH 10.5 olarak daha önce rapor edilmiştir (Çelik ve Yaşar, 1995). Bu değerin altındaki pH'larda mineral pozitif, üzerindeki pH'larda ise negatif yüzey şarjına sahiptir. Yapılan araştırmalarda, kolemanit minerali için Ca^{+2}, $B_4O_7^{-2}$, H^+ ve OH^- iyonlarının potansiyeli tayin eden iyonlar olduğu ifade edilmiştir (Yarar, 1985; Çelik ve Yaşar, 1995).



Şekil 4.1. Kolemanit mineralinin zeta potansiyelinin pH'a göre değişimi.

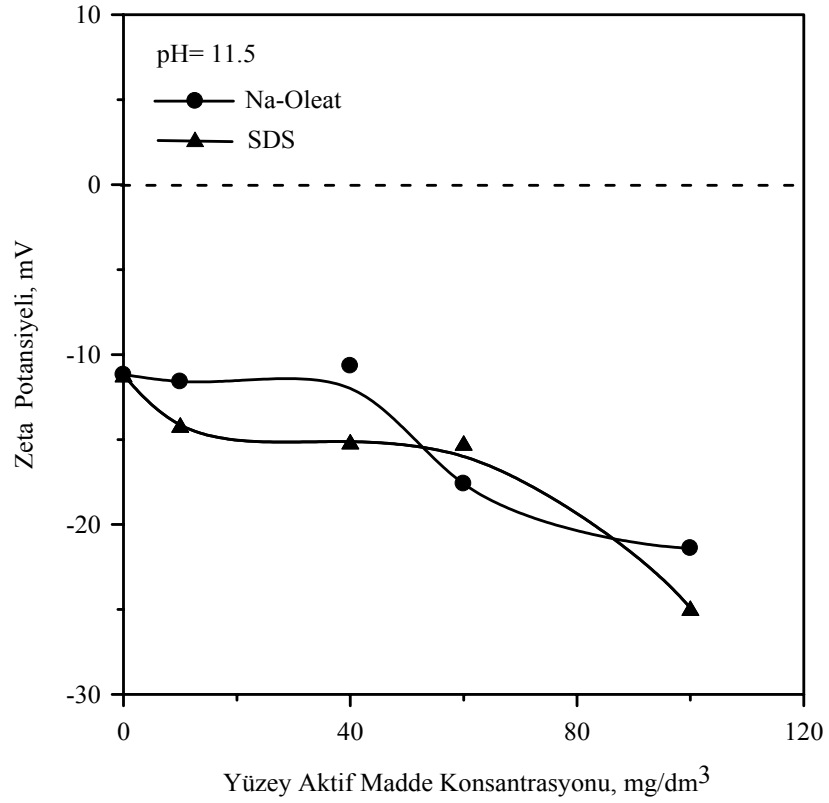
4.1.1.1. Yüzey aktif maddeler varlığında kolemanitin elektrokinetik özellikleri

Kolemanit mineralinin 60 mg/dm^3 sodyum oleat ve sodyum dodesil sülfat (SDS) varlığında zeta potansiyelinin pH ile değişimi Şekil 4.2'de gösterilmektedir. Anyonik birer toplayıcı olan sodyum oleat ve SDS'in kolemanit minerali yüzeylerine adsorpsiyonu sonucu, pH 10.2'nin altındaki pH'larda pozitif yüzey şarjı taşıyan kolemanit minerali negatif şarj değerlerine sahip olmuştur. pH 10.2 üzerindeki pH'larda ise, bu yüzey aktif maddelerin adsorpsiyonu ile kolemanit mineralinin yüzey şarj değerlerinin negatifliği artmıştır.



Şekil 4.2. Kolemanit mineralinin sodyum oleat ve SDS varlığında zeta potansiyelinin pH ile değişimi.

Kolemanit mineralinin zeta potansiyelinin pH 11.5'te sodyum oleat ve SDS konsantrasyonlarına bağlı olarak değişimi ise Şekil 4.3'te verilmektedir. Şekil 4.3'ten görüldüğü gibi, sodyum oleat ve SDS konsantrasyonlarındaki artış ile kolemanitin zeta potansiyeli değerinde negatif yönde bir artış gerçekleşmektedir. Bu durum, anyonik tip yüzey aktif maddeler olan sodyum oleat ve SDS'in pH 11.5'te negatif yüzey şarjına sahip olan kolemanit minerali yüzeylerindeki adsorpsiyon yoğunluğunun artan yüzey aktif madde konsantrasyonu ile arttığını göstermektedir.



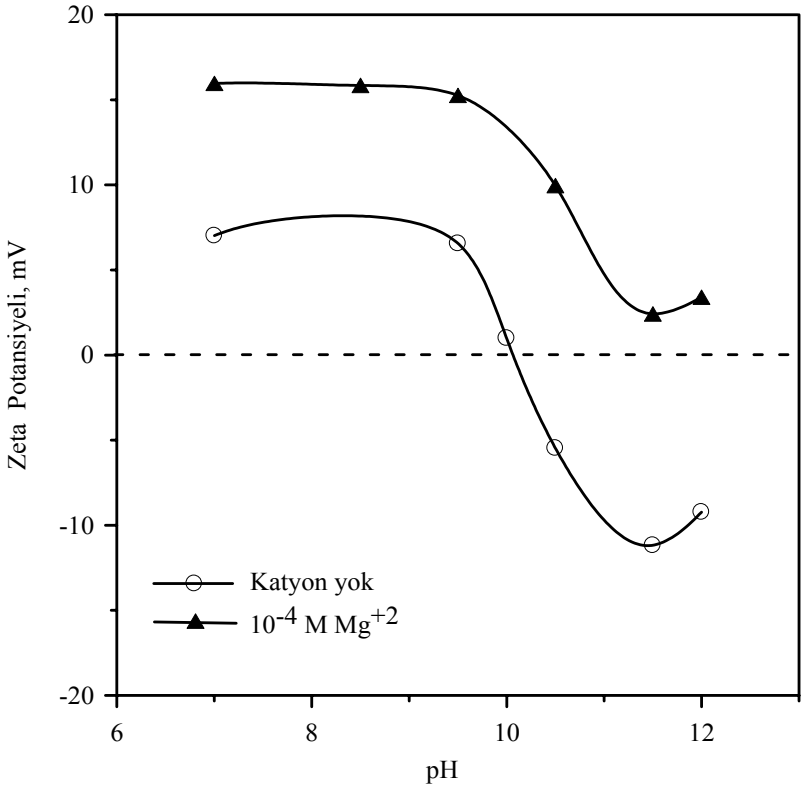
Şekil 4.3. Kolemanit mineralinin zeta potansiyelinin sodyum oleat ve SDS konsantrasyonu ile değişimi.

Çelik ve ark. (2002), herhangi bir inorganik tuz yokluğunda kolemanitin anyonik sodyum dodesil sülfat (SDS) ve katyonik dodesilamin hidroklorit (DAH) ile flotasyonunu sistemdeki elektrostatik etkileşimlere atfetmişlerdir. Yapılan diğer araştırmalarda (Fuerstenau ve ark., 1985; Somasundaran ve Huang, 2000; Zhang ve Somasundaran, 2006) ise SDS ve sodyum oleat gibi yüzey aktif maddelerin kolemanit minerali üzerine adsorpsiyonunun elektrostatik ve kimyasal olarak gerçekleştiği ifade edilmiştir. Kimyasal adsorpsiyon neticesinde tane yüzeylerinde, $[Ca(DS)_2]$ ve $[Ca(Oleat)_2]$ bileşikleri oluşmakta ve bu da yüzeylerin hidrofobizasyonunu sağlamaktadır. Ayrıca, süspansiyonda çökelme ürünü olarak oluşabilecek $Ca(Oleat)_2$ tuzunun pH 5-11 aralığında negatif yüzey şarjı taşıdığı da bilinmektedir (Sadowski, 2000). Sonuç olarak, pH 11.5'te negatif yüzey şarjı taşıyan kolemanit minerali yüzeylerine kullanılan anyonik tipteki yüzey aktif maddelerin adsorpsiyonu mümkün olmakta ve adsorpsiyon yoğunluğu artan yüzey aktif madde konsantrasyonu ile artmaktadır.

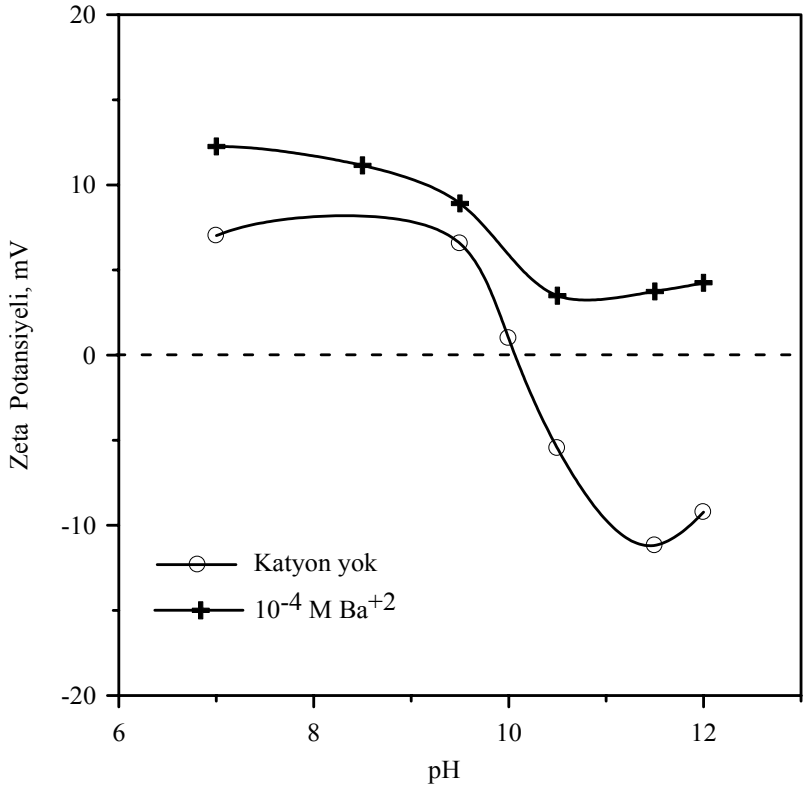
4.1.1.2. İnorganik tuzlar varlığında kolemanitin elektrokinetik özellikleri

Kolemanit mineralinin inorganik tuzlar olarak kullanılan magnezyum klorür, baryum klorür, alüminyum klorür ve demir klorür varlığında zeta potansiyelinin değişimi pH ve katyon konsantrasyonuna bağlı olarak araştırılmıştır.

Kolemanitin zeta potansiyelinin 10^{-4} M Mg^{+2} ve Ba^{+2} iyonları varlığında pH ile değişimi sırasıyla Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'te verilmektedir. Şekil 4.4 ve 4.5'te görüldüğü gibi, i.e.p. değerinin altındaki pH'larda Mg^{+2} ve Ba^{+2} iyonları kolemanit yüzeylerinin pozitif şarjını artırmakta, pH 10.2-12 aralığında ise kolemanitin zeta potansiyelini negatiften pozitife değiştirmektedirler.

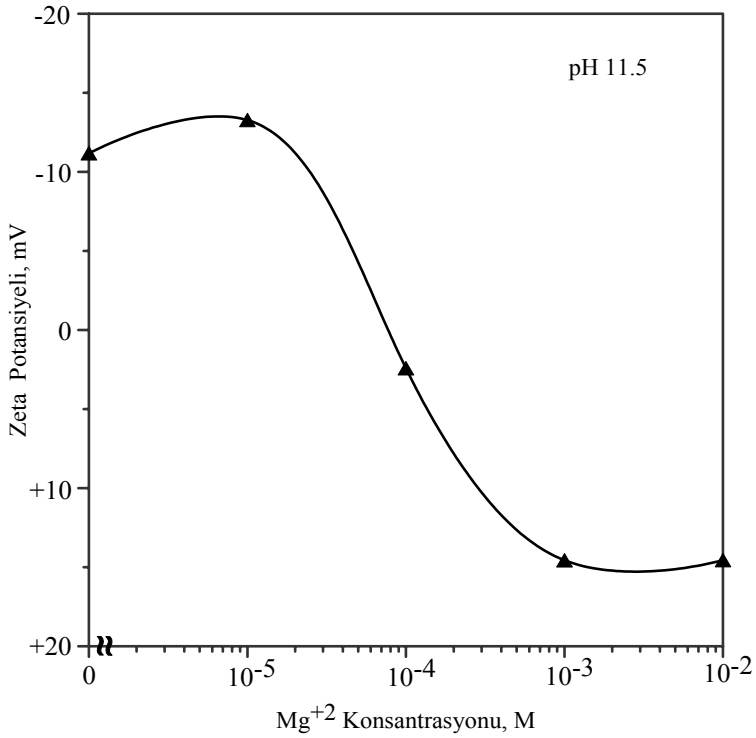


Şekil 4.4. Kolemanitin zeta potansiyelinin Mg^{+2} iyonu varlığında pH ile değişimi.

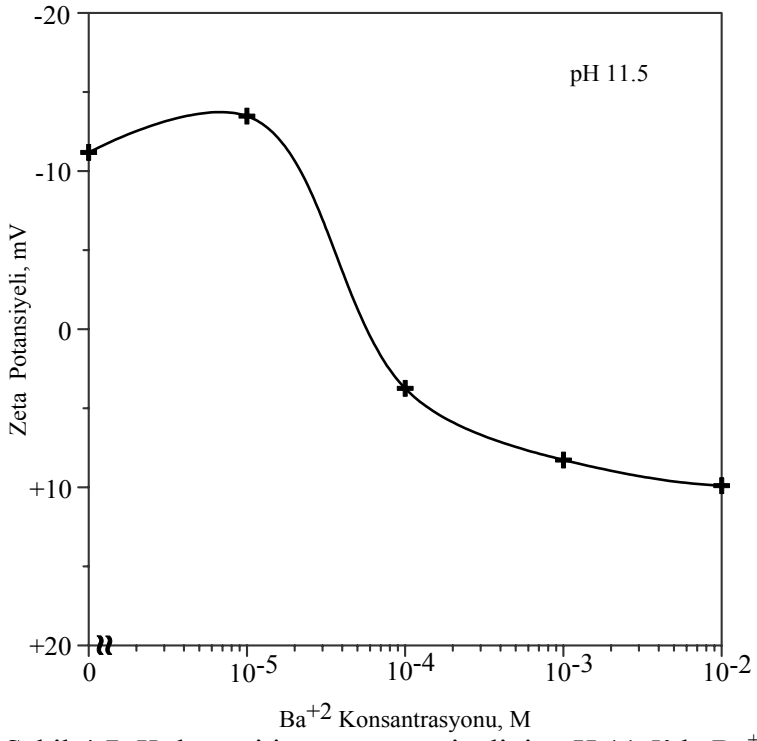


Şekil 4.5. Kolemanitin zeta potansiyelinin Ba^{+2} iyonu varlığında pH ile değişimi.

Kolemanit mineralinin zeta potansiyelinin pH 11.5'te Mg^{+2} ve Ba^{+2} konsantrasyonu ile değişimi ise sırasıyla Şekil 4.6 ve 4.7'de gösterilmektedir. Şekil 4.6 ve 4.7'de görüldüğü gibi, artan Mg^{+2} ve Ba^{+2} katyon konsantrasyonu ile kolemanitin negatif yüzey şarjının büyüklüğü azalmakta ve magnezyum iyonu ile $7x10^{-5}$ M konsantrasyonda, baryum iyonu ile ise $5x10^{-5}$ M konsantrasyonda şarjın sıfır noktasına ulaşılmaktadır. Daha yüksek iyon konsantrasyonlarında ise kolemanitin yüzey şarjı negatiften pozitife dönmekte ve artan konsantrasyon ile pozitif yüzey şarjının değeri de artmaktadır.

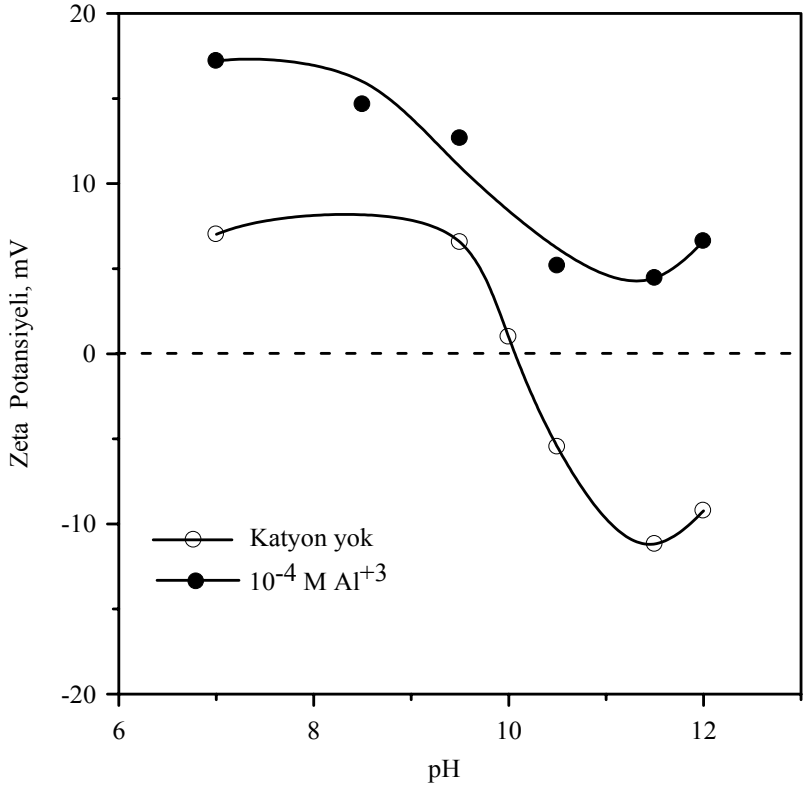


Şekil 4.6. Kolemanitin zeta potansiyelinin pH 11.5'te Mg^{+2} iyonu konsantrasyonu ile değişimi.

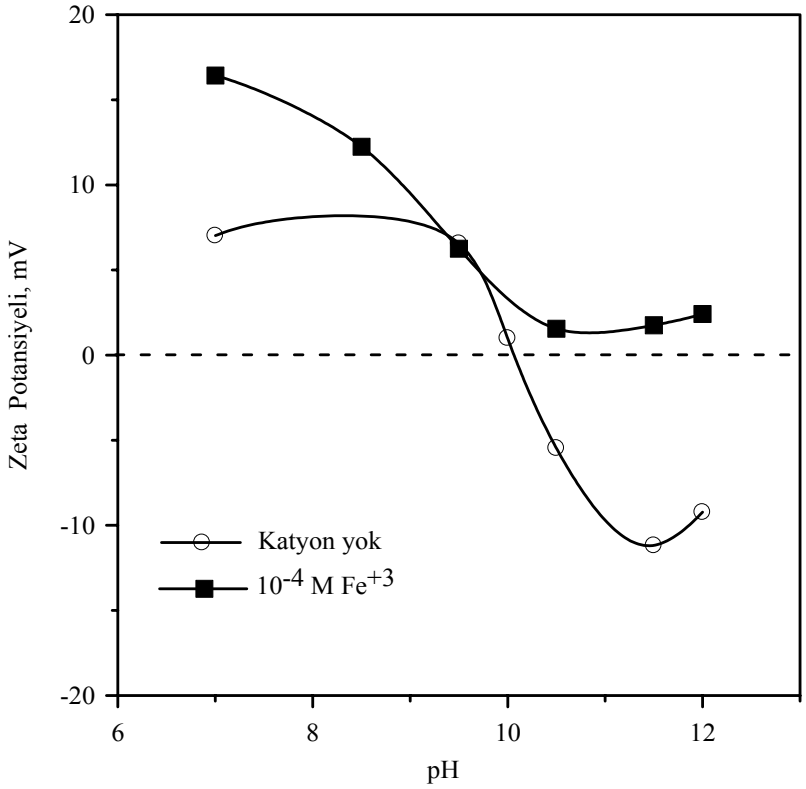


Şekil 4.7. Kolemanitin zeta potansiyelinin pH 11.5'de Ba^{+2} iyonu konsantrasyonu ile değişimi.

Kolemanit mineralinin zeta potansiyelinin 10^{-4} M Al^{+3} ve Fe^{+3} iyonları varlığında pH ile değişimi sırasıyla Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da verilmektedir. Şekil 4.8 ve 4.9'da görüldüğü gibi, Al^{+3} ve Fe^{+3} iyonları Mg^{+2} ve Ba^{+2} iyonlarına benzer özellik göstererek pH 7-10.2 aralığında kolemanitin pozitif yüzey şarjını artırmakta, pH 10.2-12 aralığında ise yüzey şarjını negatiften pozitife çevirmektedir.

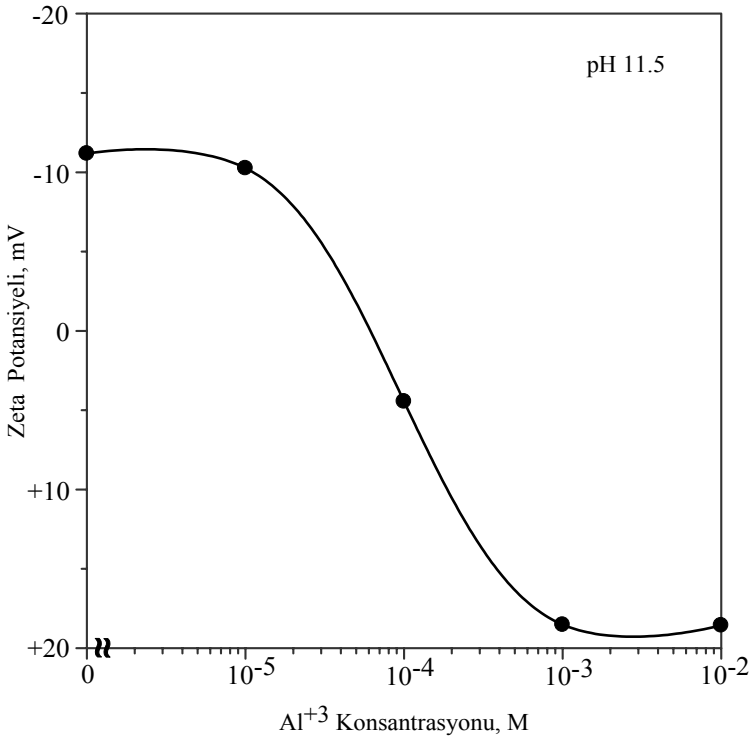


Şekil 4.8. Kolemanitin zeta potansiyelinin Al^{+3} iyonu varlığında pH ile değişimi.

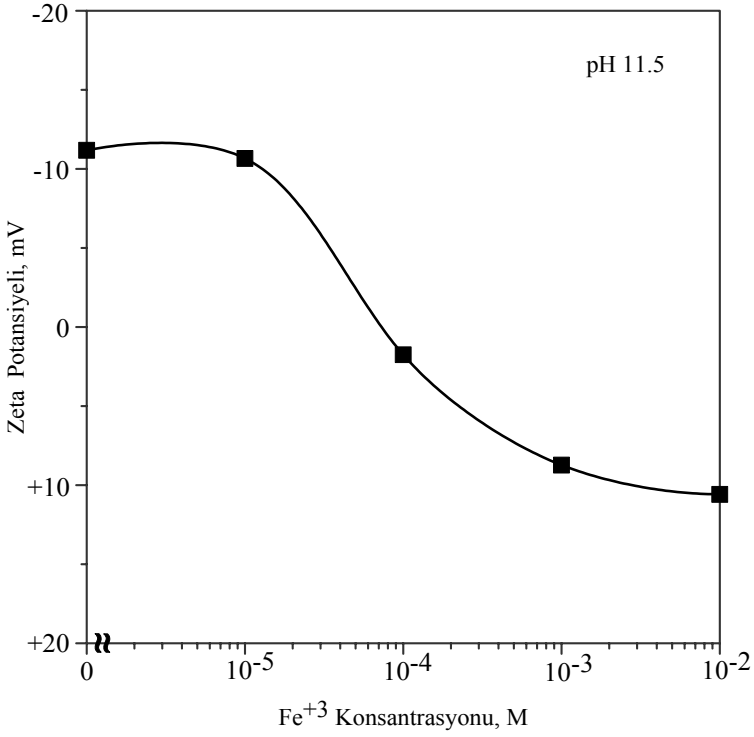


Şekil 4.9. Kolemanitin zeta potansiyelinin Fe^{+3} iyonu varlığında pH ile değişimi.

Kolemanitin zeta potansiyelinin pH 11.5'te Al^{+3} ve Fe^{+3} konsantrasyonlarına bağlı olarak değişimi ise sırasıyla Şekil 4.10 ve 4.11'de gösterilmektedir. Artan iyon konsantrasyonu ile kolemanit mineralinin zeta potansiyelinin negatifliği azalmakta ve özellikle Al^{+3} iyonu varlığında bu azalma daha etkili olmaktadır. Alüminyum iyonu ile $6x10^{-5}$ M konsantrasyonda şarjın sıfır noktasına ulaşılırken, demir iyonu ile ise bu noktaya $8x10^{-5}$ M konsantrasyonda ulaşılmaktadır. Daha yüksek iyon konsantrasyonlarında ise kolemanit mineralinin yüzey şarjı negatiften pozitife dönmekte ve artan konsantrasyon ile yüzey şarjının pozitifliliği de artış göstermektedir.



Şekil 4.10. Kolemanitin zeta potansiyelinin pH 11.5'de Al^{+3} iyonu konsantrasyonu ile değişimi.



Şekil 4.11. Kolemanitin zeta potansiyelinin pH 11.5'de Fe^{+3} iyonu konsantrasyonu ile değişimi.

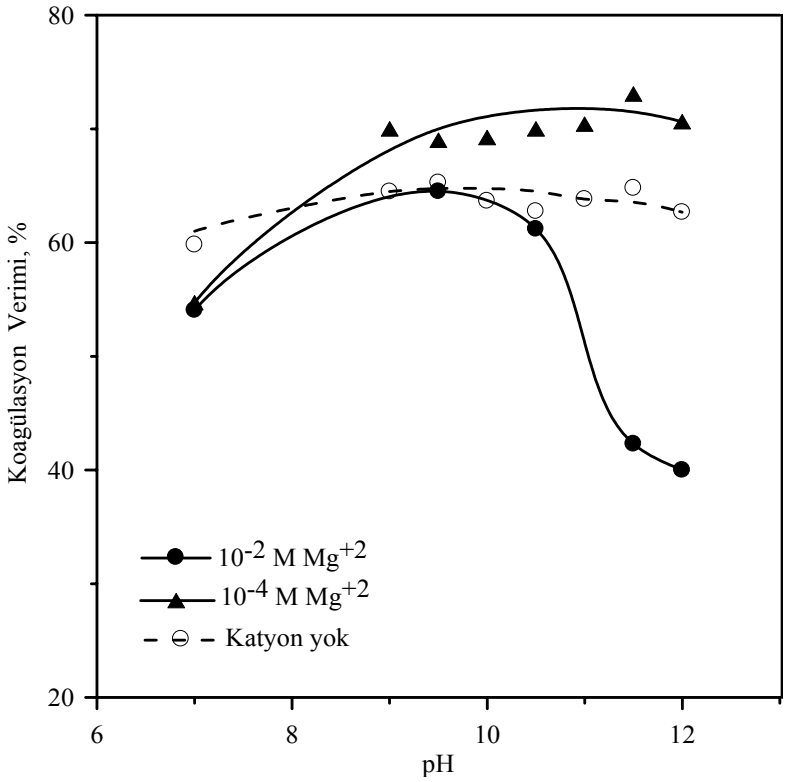
İnorganik tuzların minerallerin elektrokinetik özelliklerine etkisi, onların pH, konsantrasyon ve kimyasal yapılarına bağlı olarak sulu çözeltilerdeki hidroliz olma ve çökelme karakteristikleri dikkate alınarak açıklanabilir. Al^{+3} ve Fe^{+3} iyonları düşük pH'larda, Mg^{+2} ve Ba^{+2} iyonları ise daha yüksek pH'larda hidroliz olmaktadırlar. İnorganik tuzların hidroliz ürünlerinin tane yüzeylerine adsorpsiyon yeteneklerinin oldukça yüksek olduğu bilinmektedir. Katı yüzeylerine kuvvetli bir şekilde adsorbe olarak onların zeta potansiyelini tersine çevirdikleri ve pozitif şarjlı yüzeylere bile adsorbe oldukları literatürde belirtilmektedir (Clark ve Cooke, 1968; Iwasaki ve ark., 1980; Somasundaran, 1980). Kolemanit mineralinin, pH 10.2'nin altında pozitif yüzey şarjına, bu pH değerinin üzerinde ise negatif yüzey şarjına sahip olduğu daha önce ifade edilmişti. Süspansiyona ilave edilen inorganik tuzlar pH 10.2'nin üzerinde kolemanit mineralinin negatif yüzey şarjını azaltıcı bir etki göstermekte ve yeterli konsantrasyonda yüzey şarjını pozitife dönüştürmektedirler. pH 10.2'nin altındaki pH'larda ise kolemanit pozitif yüzey şarjı taşımasına rağmen katyonların yine yüzeylere adsorbe olabildikleri ve bu pozitif şarjın büyüklüğünü artırdıkları tespit edilmiştir.

4.1.2. Kolemanit mineralinin koagülasyonu

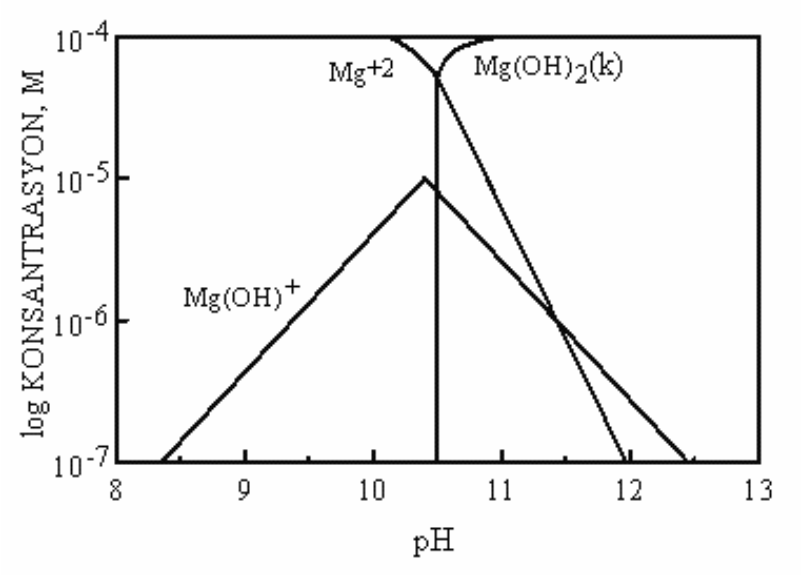
Kolemanit mineralinin koagülasyon özellikleri magnezyum klorür, baryum klorür, alüminyum klorür ve demir klorür varlığında, pH ve katyon konsantrasyonuna bağlı olarak araştırılmıştır.

10^{-4} M ve 10^{-2} M Mg^{+2} iyonu konsantrasyonu varlığında pH'ın kolemanitin koagülasyonuna etkisi Şekil 4.12'de verilmektedir. Şekil 4.12'de görüldüğü gibi, 10^{-2} M Mg^{+2} iyonu konsantrasyonunda kolemanit süspansiyonunun koagülasyonu çalışılan pH aralığında sağlanamamıştır. Hatta pH 8.5'in üzerinde artan pH değeri ile süspansiyonun dispersiyon kabiliyeti artmakta yani stabilizasyon gerçekleşmektedir. 10^{-4} M Mg^{+2} konsantrasyonu varlığında ise, pH 9'un yukarısında kolemanit süspansiyonunun koagülasyonu meydana gelmiştir. Kolemanit mineralinin i.e.p. değeri olan pH 10.2'nin üzerindeki pH'larda sahip

olduğu negatif potansiyeli, Mg^{+2} iyonu adsorpsiyonu ile azalmakta ve dolayısıyla azalan itme kuvvetleri nedeniyle koagülasyon sağlanmaktadır. Şekil 4.4'te verilen zeta potansiyeli eğrisinde görüldüğü gibi, pH 9.5'in üzerinde kolemanit pozitif yüzey şarjı taşımakla beraber bu şarj değeri artan pH ile azalmaktadır. Bu nedenle, pH 9-10.2 aralığında koagülasyonun gerçekleştiği söylenebilir. Diğer taraftan, Şekil 4.6'da görüldüğü gibi, pH 11.5'te $7x10^{-5}$ M konsantrasyonunun üzerindeki konsantrasyon artışı ile kolemanitin pozitif yüzey şarjı artmaktadır. Bu artış, kolemanit süspansiyonunun 10^{-2} M Mg^{+2} konsantrasyonunda olduğu gibi stabilizasyona neden olmaktadır. Şekil 4.13'te ise Mg^{+2} iyonunun pH'a bağlı tür diyagramı verilmiştir. 10^{-4} M konsantrasyonunda Mg^{+2} iyonu pH 8.4'ün üzerinde hidrolize uğrar ve magnezyum hidroksit $Mg(OH)_2$ pH_{PPT} 10.5'te çökelmeye başlar. Dolayısıyla, $Mg(OH)_2$ çökelmesi ile kolemanit süspansiyonunun dispersiyon karakterinin oluşmasının birlikte geliştiği söylenebilir. Magnezyum hidroksitin PZC değeri ise pH 12-12.5 civarındadır (Iwasaki ve ark., 1980).

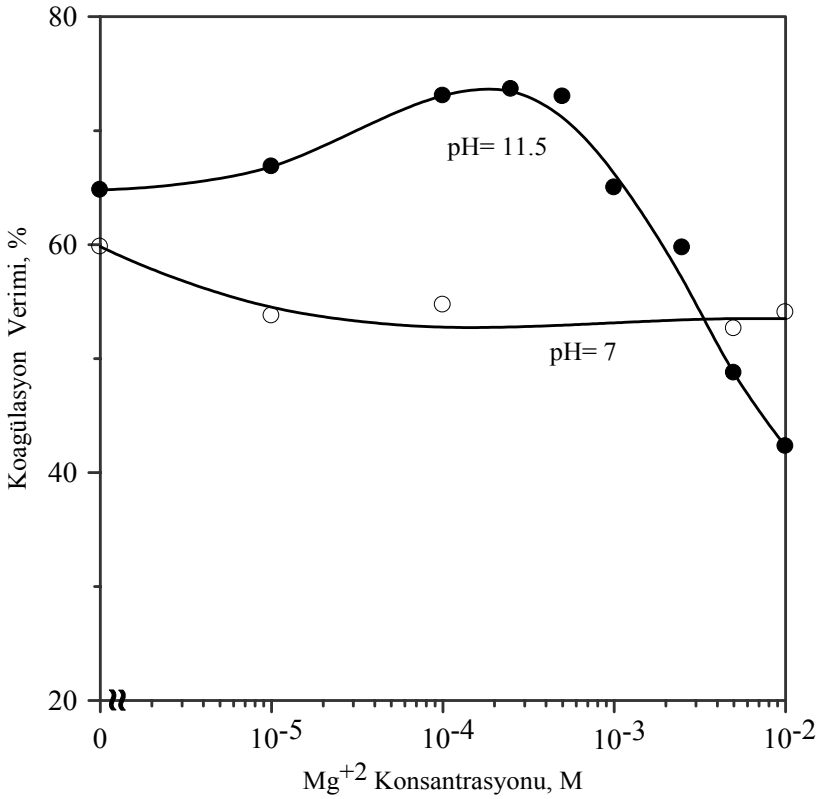


Şekil 4.12. pH'ın Mg^{+2} iyonu ile kolemanitin koagülasyonuna etkisi.



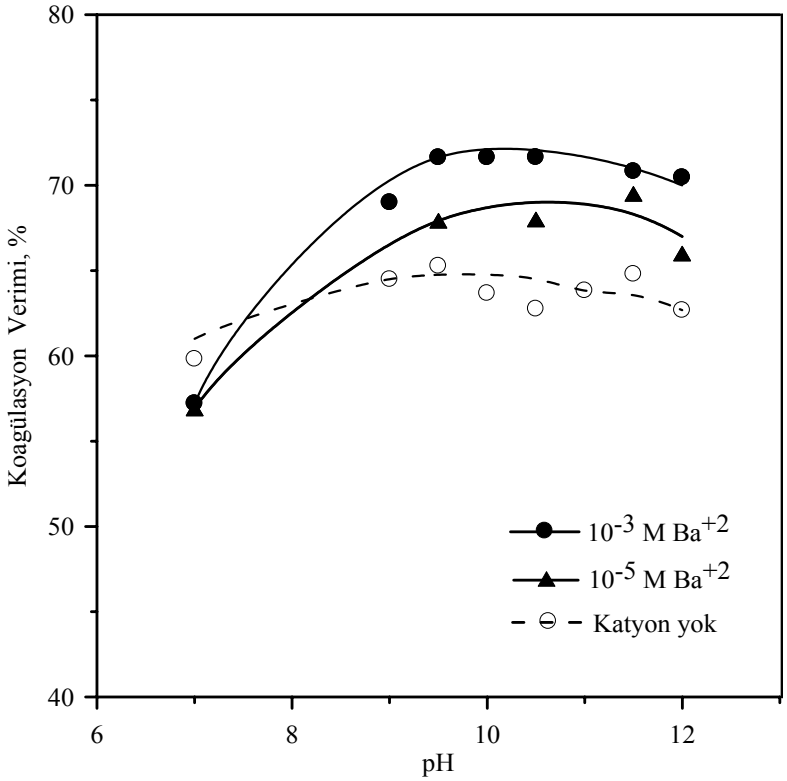
Şekil 4.13. 10^{-4} M Mg^{+2} iyonu için tür diyagramı (Butler, 1964).

Şekil 4.14'de pH 7 ve pH 11.5'te Mg^{+2} katyon konsantrasyonunun kolemanitin koagülasyonuna etkisi gösterilmektedir. Şekil 4.14'ten de anlaşılacağı gibi, pH 7'de artan Mg^{+2} konsantrasyonu ile kolemanit süspansiyonunun stabilizasyonunda zayıf da olsa bir artış gözlenmekte ve 10^{-5} M'dan sonra ise önemli bir değişim olmamaktadır. Bu durum, pH 7'de hidrate formdaki Mg^{+2} iyonlarının kolemanit yüzeyine bir miktar adsorbe olduğunu göstermektedir. Zeta potansiyelindeki artış (Şekil 4.4) da bunu desteklemektedir. Diğer taraftan, pH 11.5'te 10^{-4} M Mg^{+2} konsantrasyonunda maksimum koagülasyon verimine ulaşılmaktadır. Bu katyon konsantrasyonunda kolemanitin yüzey şarjı çok düşük olup (Şekil 4.6), zeta potansiyeli ile elde edilen koagülasyon sonuçları birbiriyle uyumludur. 10^{-4} M Mg^{+2} konsantrasyonu üzerinde ise kolemanit süspansiyonunun koagülasyonu hızla azalmaya başlamıştır. Bu durum, katyon konsantrasyon artışı ile kolemanit yüzeylerindeki artan $Mg(OH)_2$ çökelmesiyle açıklanabilir.

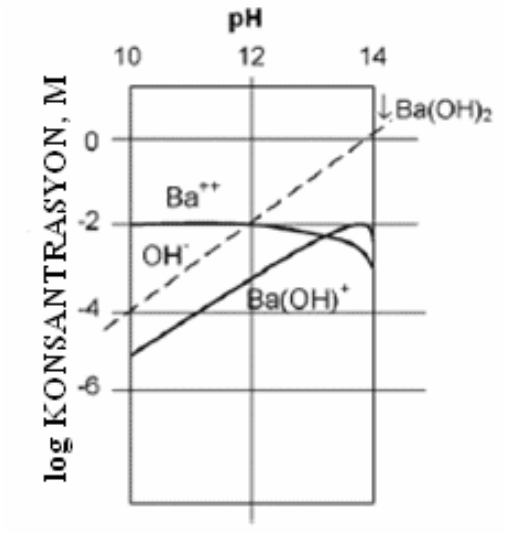


Şekil 4.14. Mg^{+2} konsantrasyonu ile kolemanitin koagülasyonunun değişimi.

10^{-5} ve 10^{-3} M Ba^{+2} iyonu varlığında pH'ın kolemanitin koagülasyonuna etkisi Şekil 4.15'te gösterilmiştir. Şekil 4.15'ten anlaşıldığı gibi, pH 9-12 aralığında Ba^{+2} iyonu koagülasyon verim değerlerini artırmakta ve süspansiyonun doğal pH değerinde maksimuma ulaştırmaktadır. Ba^{+2} iyonu ile elde edilen bu sonuç, Şekil 4.5'te verilen zeta potansiyeli eğrisine uygun olup, pH 9'un üzerinde kolemanitin pozitif yüzey şarjının azalmasına tekabül etmektedir. pH artışı ile hidrolize uğrayan baryum iyonu yüksek pH'larda baryum hidroksit $Ba(OH)_2$ olarak çökelmektedir (Şekil 4.16). 10^{-3} M Ba^{+2} iyonu ile elde edilen koagülasyon verimleri 10^{-5} M ile elde edilenlerden daha yüksektir. Bu durum, zeta potansiyeli ölçüm sonuçları ile açıklanabilir. 10^{-5} M Ba^{+2} konsantrasyonunda kolemanitin yüzey şarjı -14 mV civarında olup, 10^{-3} M Ba^{+2} konsantrasyonunda ise yaklaşık 8 mV'tur.

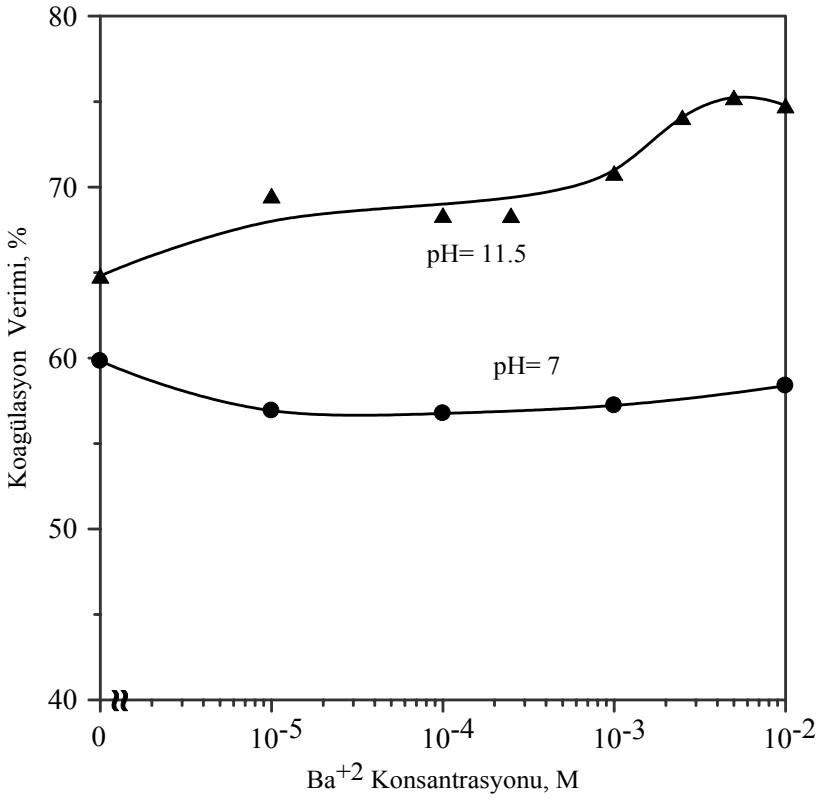


Şekil 4.15. pH'ın Ba^{+2} iyonu ile kolemanitin koagülasyonuna etkisi.



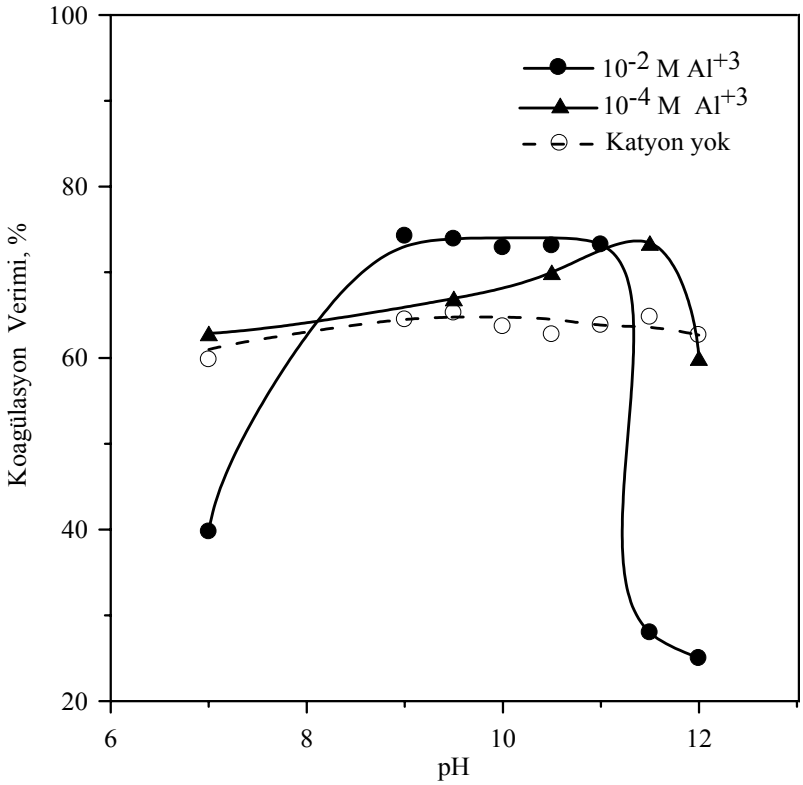
Şekil 4.16. 10^{-1} M Ba^{+2} iyonu için tür diyagramı (Dusoulier ve ark., 2009).

Şekil 4.17'de ise Ba^{+2} konsantrasyonunun kolemanit süspansiyonunun koagülasyonuna etkisi verilmiştir. Şekil 4.17'den görüldüğü gibi, Mg^{+2} iyonuna benzer olarak, kolemanit süspansiyonunun stabilizasyonunda pH 7'de bir miktar yükselme gözlenmiştir. pH 11.5'te ise $5x10^{-4}$ M Ba^{+2} konsantrasyonunun üzerinde kolemanitin koagülasyon veriminde daha açık bir artış gerçekleşmektedir. pH 11.5'te 10^{-2} M Ba^{+2} konsantrasyonunda kolemanitin yüzey şarjının düşük bir pozitif değerde olması (Şekil 4.6) kolemanitin dispersiyonuna neden olmamıştır. Mg^{+2} iyonu ile karşılaştırıldığında, baryum iyonu varlığında yüksek miktarda katyon hidroksit çökelmesinin meydana gelmemesi yüksek konsantrasyonda süspansiyonun koagülasyonunda bir azalmaya yol açmamıştır.

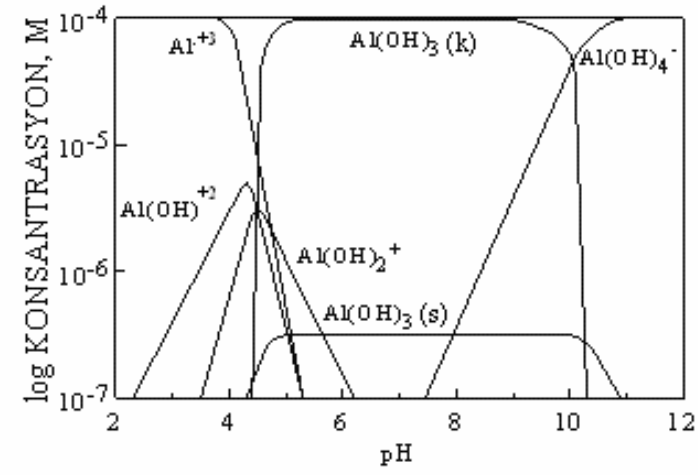


Şekil 4.17. Ba^{+2} konsantrasyonu ile kolemanitin koagülasyonunun değişimi.

10^{-4} M ve 10^{-2} M Al^{+3} iyonu konsantrasyonu varlığında pH'ın kolemanitin koagülasyonuna etkisi Şekil 4.18'de verilmektedir. Şekil 4.18'de görüldüğü gibi, 10^{-2} M Al^{+3} iyonu konsantrasyonunda, kolemanit süspansiyonunun koagülasyonu pH 9-11 aralığında sağlanmış olup, sonrasında artan pH ile süspansiyonun dispersiyon kabiliyeti oldukça artarak güçlü bir stabilizasyon gerçekleşmiştir. 10^{-4} M Al^{+3} konsantrasyonu varlığında ise, pH 9-11.5 aralığında kolemanit süspansiyonunun koagülasyonu meydana gelmekte, ancak sonrasında koagülasyonun başarısı azalmaktadır. Şekil 4.8'de verilen zeta potansiyeli eğrisinde görüldüğü gibi, pH 8'in üzerinde kolemanit minerali pozitif yüzey şarjı taşımakla birlikte bu şarj değeri artan pH ile azalmaktadır. Şekil 4.19'da Al^{+3} iyonunun pH'a bağlı tür diyagramı verilmektedir. Al^{+3} iyonu pH 2.4'ün üzerinde hidrolize uğrar ve alüminyum hidroksit $Al(OH)_3$ pH_{PPT} 4.4'de çökelmeye başlar. Ayrıca, alüminyum hidroksitin PZC değeri ise pH 9.3 civarındadır (Kragten, 1978). Dolayısıyla, süspansiyonda $Al(OH)_3$ çökelmesi varlığında kolemanitin koagülasyonun gerçekleştiği pH aralıkları şarjın sıfır noktasına yakın pH'lara tekabül etmektedir. Diğer taraftan, Şekil 4.10'da görüldüğü gibi, pH 11.5'te $5x10^{-5}$ M konsantrasyonunun üzerinde kolemanitin pozitif yüzey şarjı artmakta ve +20 mV'lara ulaşmaktadır. Bu artış kolemanit süspansiyonunun stabilizasyonuna neden olmaktadır. Al^{+3} iyonu varlığında pH 9.3'ün üzerinde kolemanit mineralinin sahip olması beklenen yüzey şarjı negatiftir. Çünkü gerek $Al(OH)_3$ çökeleğinin PZC değerinin 9.3 olması ve gerekse nötral pH'ın üzerinde süspansiyonda pozitif şarjlı bir alüminyum hidroliz ürününün olmaması bu beklentiyi artırmaktadır. Bununla birlikte, elde edilen zeta potansiyeli ölçüm sonuçları pH 7-12 aralığında pozitif yüzey şarjı taşıdığını göstermektedir.

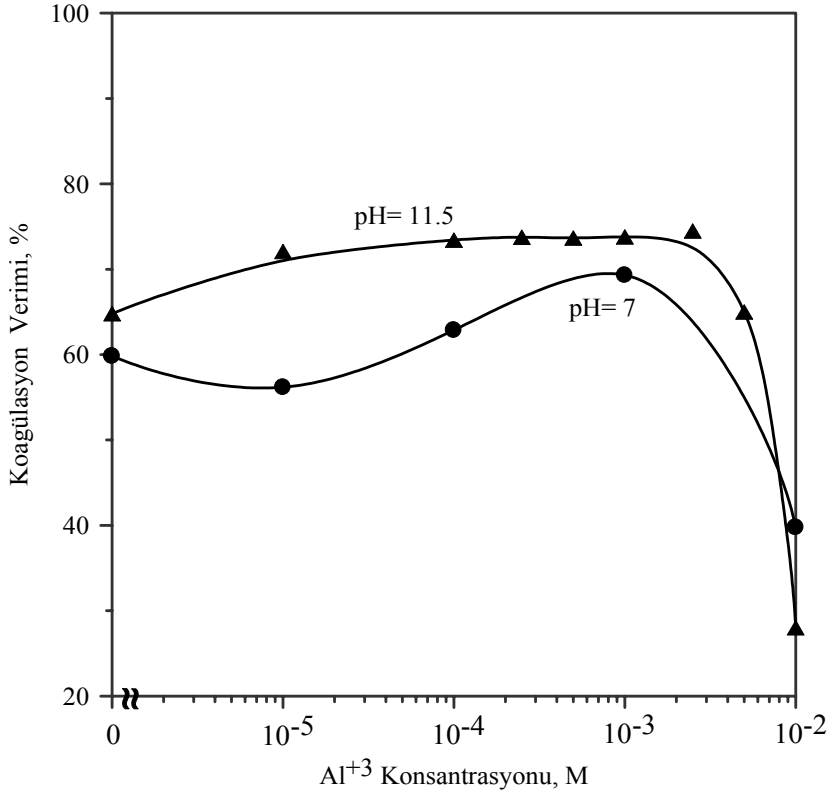


Şekil 4.18. pH'ın Al^{+3} iyonu ile kolemanitin koagülasyonuna etkisi.



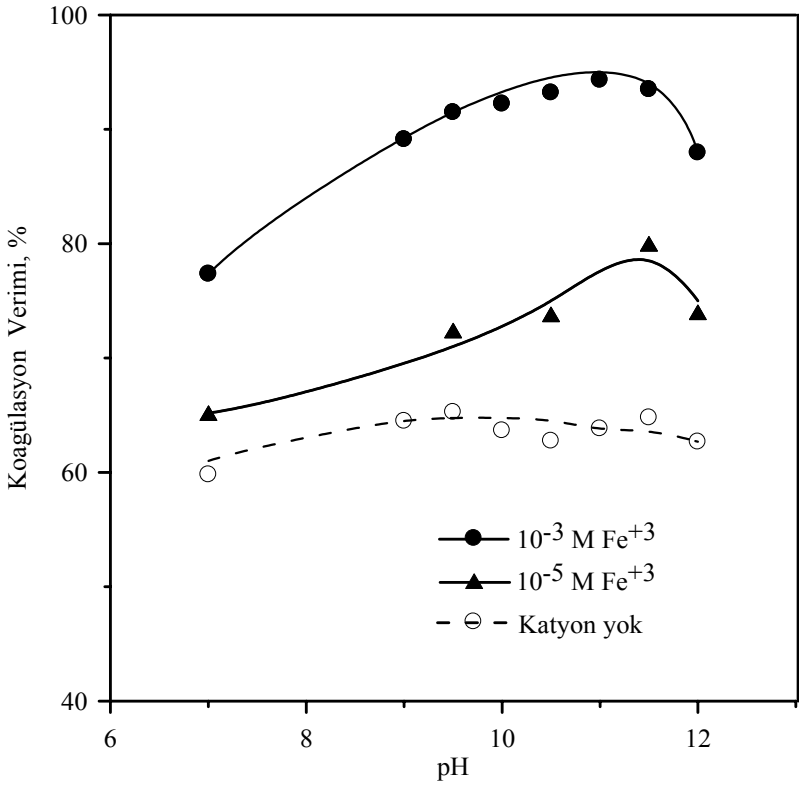
Şekil 4.19. 10^{-4} Al^{+3} iyonu için tür diyagramı (Kragten, 1978).

Şekil 4.20'de ise pH 7 ve pH 11.5'te Al^{+3} katyon konsantrasyonunun kolemanitin koagülasyonuna etkisi gösterilmektedir. Şekil 4.20'den görüldüğü gibi, pH 7 ve 11.5'te artan Al^{+3} iyonu konsantrasyonu ile kolemanit süspansiyonunun koagülasyonunda zayıf bir artış gözlenmekle birlikte, 10^{-3} M'dan sonra süspansiyonun stabilizasyonu gerçekleşmektedir. Alüminyum iyonu ile şarjın sıfır noktasına pH 11.5'te $6x10^{-5}$ M konsantrasyonunda ulaşılmakta olup, bunun üzerindeki konsantrasyon artışı kolemanitin zeta potansiyelini artırmaktadır. Bunun neticesinde ise 10^{-3} M'ın üzerinde gözlenen süspansiyonun stabilizasyon eğilimi gerçekleşmektedir.

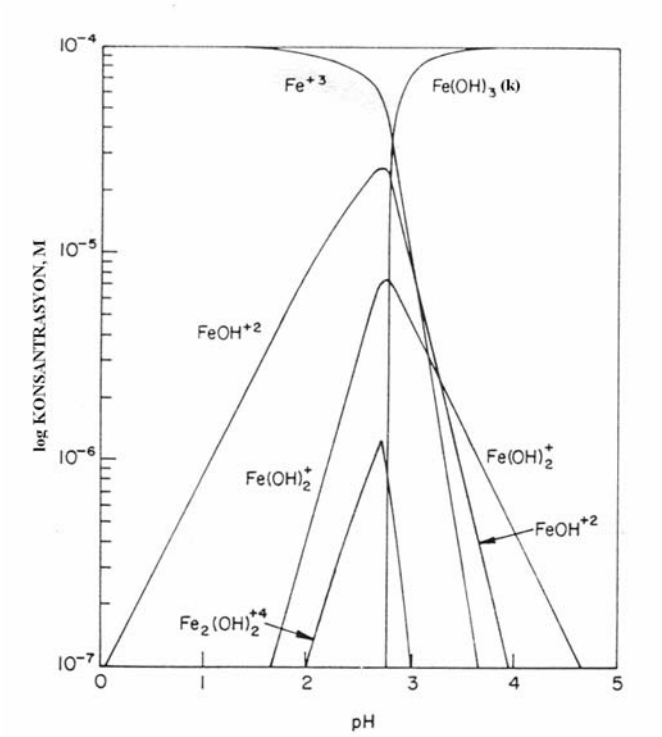


Şekil 4.20. Al^{+3} konsantrasyonunun kolemanitin koagülasyonuna etkisi.

Fe^{+3} iyonu varlığında pH'ın kolemanitin koagülasyonuna etkisi Şekil 4.21'de gösterilmiştir. Her iki Fe^{+3} konsantrasyonunda da pH 9-11.5 aralığında yüksek koagülasyon verim değerleri elde edilmektedir. Fe^{+3} iyonu ile elde edilen bu sonuç Şekil 4.9'da verilen zeta potansiyeli eğrisi ile de uyumludur. Yani, pH 9'un üzerinde kolemanitin pozitif yüzey şarjı azalmakta ve birkaç mV'a kadar düşmektedir. Artan pH ile hidrolize uğrayan demir iyonunun $Fe(OH)_3$ olarak çökelmesi ise pH 2.8'dedir (Şekil 4.22). Ayrıca, demir hidroksitin PZC değerinin ise pH 8 olduğu ifade edilmiştir (Kosmulski, 2009). Alüminyum iyonu ile elde edilen sonuçlara benzer olarak, demir iyonunun hidrolizi ve $Fe(OH)_3$'ün PZC değeri dikkate alındığında, kolemanit mineralinin demir iyonu varlığında pH 8'in üzerinde negatif şarja sahip olması beklenebilir. Ancak, yapılan zeta potansiyeli ölçümleri kolemanitin demir iyonu varlığında pH 7-12 aralığında pozitif bir şarja sahip olduğuna işaret etmektedir. Benzer sonuçlara literatürde de rastlanılmaktadır. pH 9-10 aralığında negatif şarjlı kaolin mineralinin, Cu^{+2} iyonları varlığında (bakır-hidroksitin PZC değeri 9.4) (Parks, 1965), pH 10'larda negatif şarja sahip olması beklenirken pozitif bir şarja sahip olmaktadır (Yükselen ve Kaya, 2003). Yapılan diğer bir araştırmada da benzer olarak, negatif şarjlı kuvars mineralinin pH 9-10 aralığında Cu^{+2} iyonu varlığında yüzey şarjının pozitif olduğu ifade edilmiştir. (Fornasiero ve Ralston, 2005). Diğer taraftan, 10^{-3} M Fe^{+3} iyonu ile elde edilen koagülasyon verimleri, 10^{-5} M ile elde edilenlerden daha yüksektir. pH 11.5'te 10^{-5} M Fe^{+3} iyonu varlığında kolemanit yaklaşık -12 mV'luk bir yüzey şarjına sahip iken, 10^{-3} M Fe^{+3} konsantrasyonunda +8 mV'luk bir yüzey şarjı taşımaktadır. Bu sonuç, elde edilen koagülasyon verim değerlerine de yansımıştır.

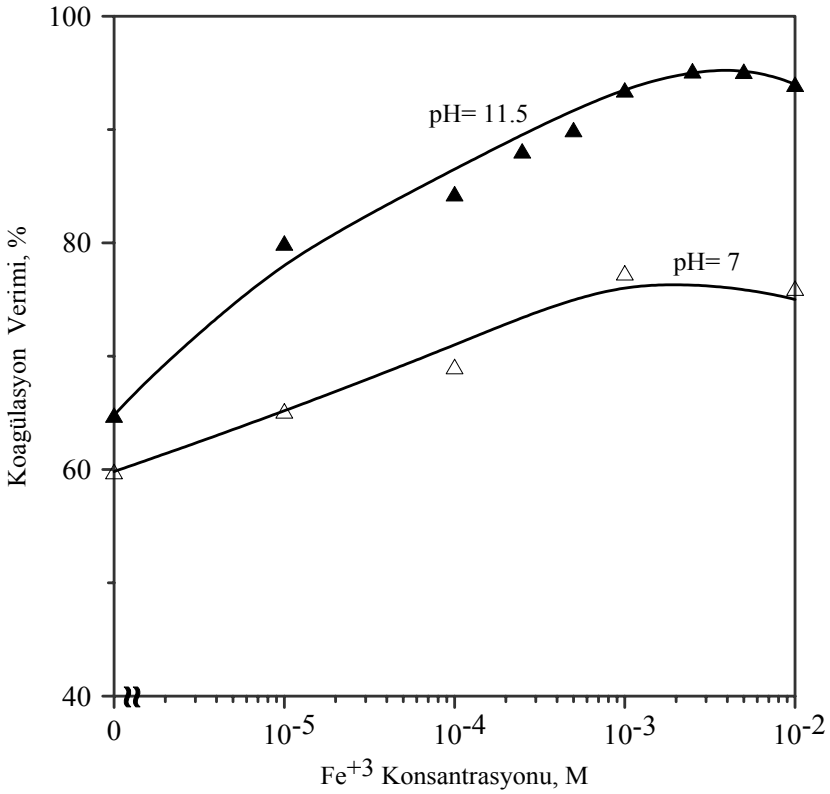


Şekil 4.21. pH'ın Fe^{+3} iyonu ile kolemanitin koagülasyonuna etkisi.



Şekil 4.22. 10^{-4} M Fe^{+3} iyonu için tür diyagramı (Butler, 1964).

Şekil 4.23'te Fe^{+3} konsantrasyonunun kolemanitin koagülasyonuna etkisi gösterilmektedir. Şekil 4.23'den görüldüğü gibi, pH 7'de kolemanitin koagülasyonunda 10^{-3} M Fe^{+3} katyon konsantrasyonuna kadar artış gözlenmekte, daha yüksek Fe^{+3} konsantrasyonlarında önemli bir değişiklik olmamaktadır. Diğer taraftan, pH 11.5'te $2.5x10^{-3}$ M Fe^{+3} konsantrasyonunda maksimum koagülasyon verimine ulaşılmaktadır. Bu katyon konsantrasyonunda kolemanitin yüzey şarjı pozitif olup 10 mV civarındadır (Şekil 4.11).



Şekil 4.23. Fe^{+3} konsantrasyonunun kolemanitin koagülasyonuna etkisi.

Kolemanit süspansiyonunun magnezyum klorür, baryum klorür, alüminyum klorür ve demir klorür varlığında koagülasyon özellikleri genel olarak değerlendirildiğinde, en yüksek koagülasyon verim değerlerinin elde edildiği pH ve katyon konsantrasyonları Tablo 4.1'de verilmiştir. Tablo 4.1'den anlaşılacağı gibi, koagülasyon verim değerleri magnezyum, baryum ve alüminyum iyonları ile birbirleri ile benzerlik göstermiş, demir iyonları ile ise maksimuma ulaşmıştır.

Tablo 4.1. Kolemanitin optimum koagülasyon şartları.

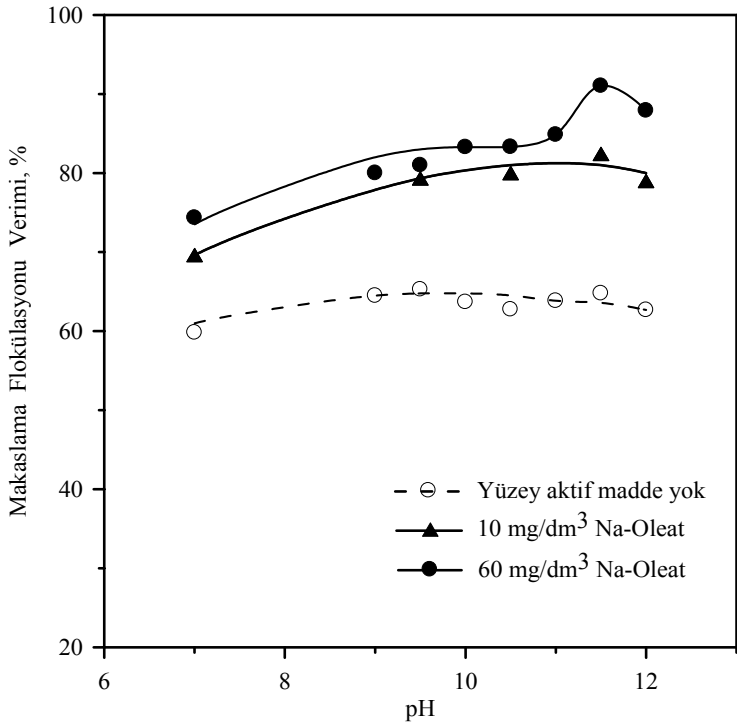
Katyon konsantrasyonu	pH	Koagülasyon verimi, %
10^{-4} M Mg^{+2}	9-11.5	70-73
10^{-3}-10^{-2} M Ba^{+2}	11.5	71-75
10^{-4} M Al^{+3}	9-11.5	66-73
10^{-4}-10^{-2} M Fe^{+3}	11.5	84-95

4.1.3. Kolemanit mineralinin makaslama flokülasyonu

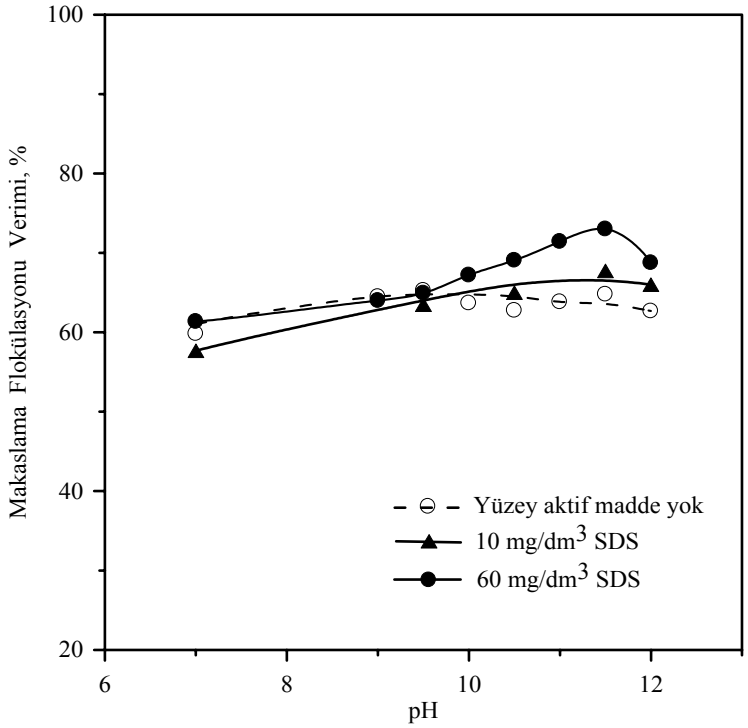
Kolemanit mineralinin makaslama flokülasyonu özellikleri öncelikle farklı pH, yüzey aktif maddeler (sodyum oleat ve SDS) ile bunların konsantrasyonu ve kondüsyon sürelerine bağlı olarak araştırılmıştır. Sonrasında ise inorganik tuzlar olarak magnezyum klorür, baryum klorür, alüminyum klorür ve demir klorür ile dispersantlar olarak sodyum silikat, sodyum pirofosfat ve sodyum hekzametafosfatın kolemanitin makaslama flokülasyonu üzerindeki etkileri belirlenmeye çalışılmıştır.

4.1.3.1. Kolemanit mineralinin makaslama flokülasyonu özellikleri

Kolemanit mineralinin makaslama flokülasyonu üzerine pH'ın etkisi sırasıyla Şekil 4.24 ve Şekil 4.25'te gösterilmiştir. Deneyler 10 mg/dm^3 ve 60 mg/dm^3 yüzey aktif madde konsantrasyonlarında ve pH 7-12 aralığında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.24 ve 4.25'te görüldüğü gibi, kolemanit süspansiyonu sodyum oleat ile nötral-yüksek pH, SDS ile ise yüksek pH ortamlarında daha iyi floküle edilmektedir. pH 11.5'te, 60 mg/dm^3 sodyum oleat konsantrasyonu ile flokülasyon verimi yaklaşık %90'lara ulaşırken, SDS ile %73'lük bir flokülasyon verimi elde edilmektedir.

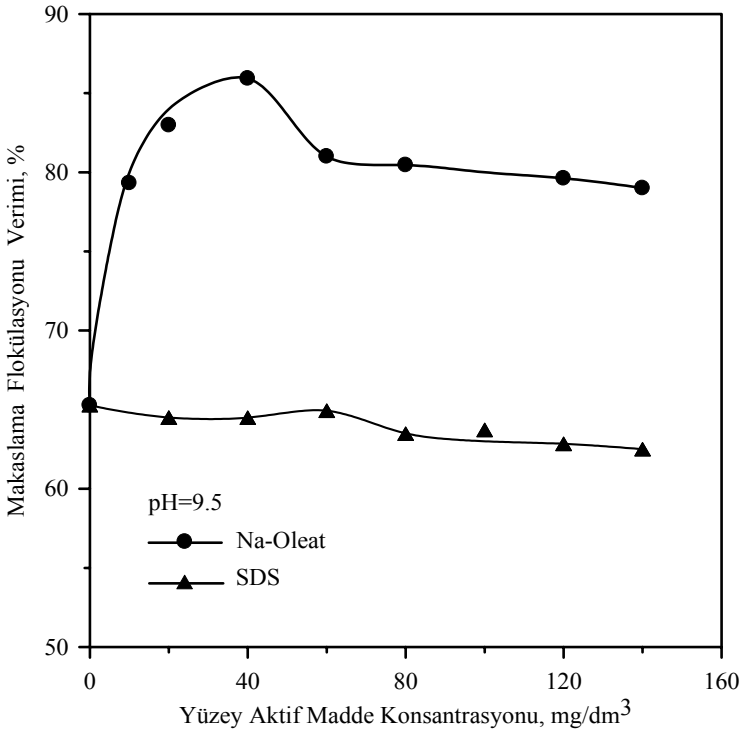


Şekil 4.24. pH'ın kolemanitin sodyum oleat ile makaslama flokülasyonuna etkisi.

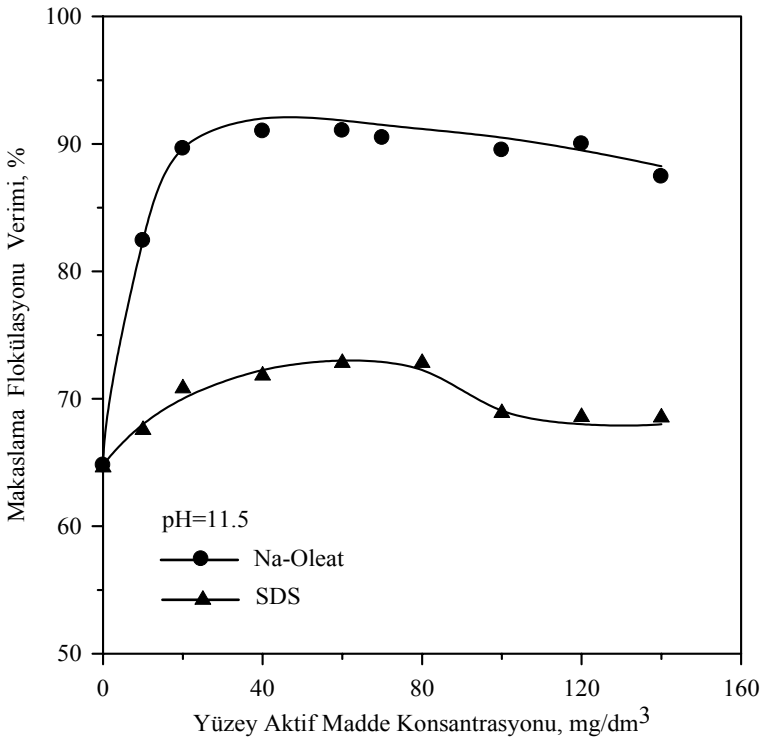


Şekil 4.25. pH'ın kolemanitin SDS ile makaslama flokülasyonuna etkisi.

Kolemanit mineralinin makaslama flokülasyonu üzerine sodyum oleat ve sodyum dodesil sülfat (SDS) konsantrasyonunun etkisi sırasıyla Şekil 4.26 ve Şekil 4.27'de verilmiştir. Şekil 4.26 ve Şekil 4.27'de görüldüğü gibi, doğal pH (pH 9.5) ve pH 11.5 değerlerinde kolemanit mineralinin flokülasyonu belirli bir sodyum oleat konsantrasyonuna kadar artmakta, sonrasında ise bir azalma göstermektedir. Ancak, pH 9.5'te SDS ile kolemanitin makaslama flokülasyonu sağlanamazken, pH 11.5'te artan SDS konsantrasyonu ile zayıf bir flokülasyon gözlenmiştir. Kolemanit süspansiyonu, pH 9.5'te 40 mg/dm^3 sodyum oleat konsantrasyonunda yaklaşık %86 verimle floküle edilmiştir. pH 11.5'te ise, 60 mg/dm^3 sodyum oleat konsantrasyonunda makaslama flokülasyonu verim değeri %91'e kadar ulaşmıştır. Makaslama flokülasyonunun mineral yüzeylerinin hidrofobluk derecesi ile ilişkili olduğu bilinir. Yani, artan hidrofobluk değeri ile mineralin makaslama flokülasyonunun başarısı da artar (Warren, 1992; Song ve ark., 2000). Bu nedenle, konsantrasyon artışı ile kolemanitin flokülasyon başarısının artması, tane yüzeylerinin hidrofobluk değerinin artması ile yakından ilişkilidir. Yüksek yüzey aktif madde konsantrasyonlarında flokülasyon verimlerinin azalması ise, tane yüzeylerindeki bu hidrofobluk değerinin azalması ve/veya yüzey aktif madde konsantrasyon artışı ile kolemanitin negatif zeta potansiyelindeki artış (Şekil 4.2) ile gerçekleşmiş olabilir.



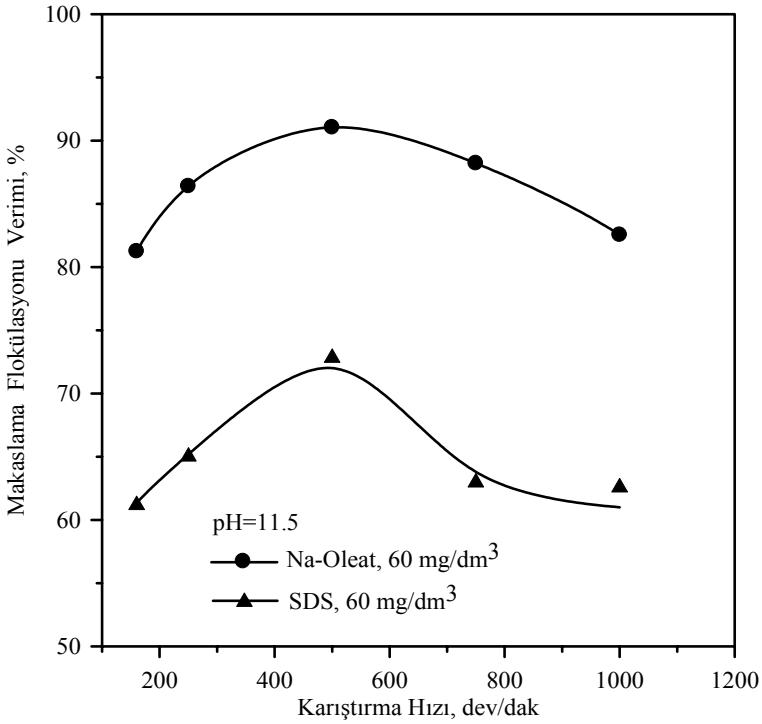
Şekil 4.26. pH 9.5'te yüzey aktif madde konsantrasyonunun kolemanitin makaslama flokülasyonuna etkisi.



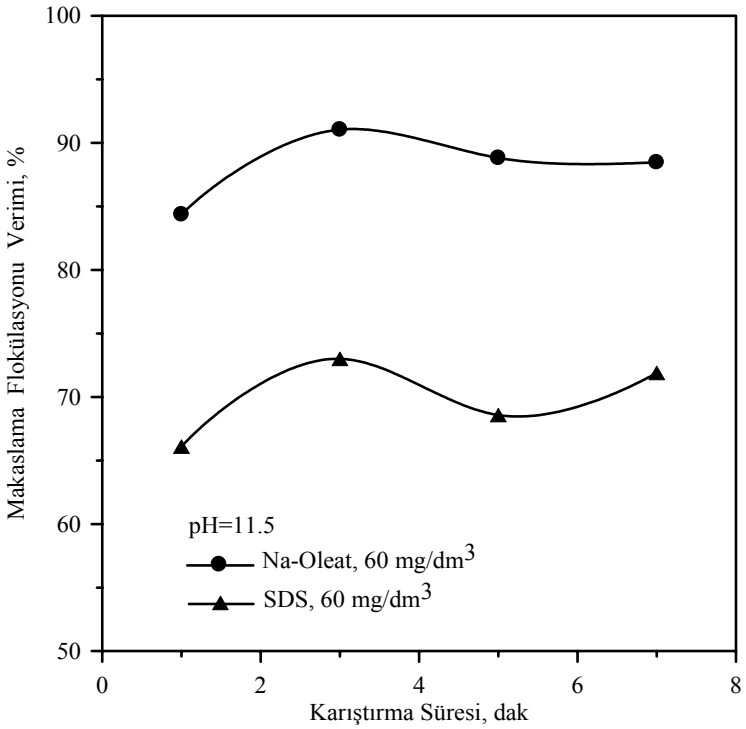
Şekil 4.27. pH 11.5'te yüzey aktif madde konsantrasyonunun kolemanitin makaslama flokülasyonuna etkisi.

Kolemanit mineralinin sodyum oleat ve SDS ile makaslama flokülasyonları karşılaştırıldığında, sodyum oleatın kolemanit süspansiyonunu SDS'e göre daha iyi floküle ettiği görülmektedir. Tane yüzeylerinde oluşan hidrofobik bileşiklerin çözülebilirlik ürünleri dikkate alındığında kalsiyum dodesil sülfatın [$Ca(DS)_2$] çözünürlüğü $1.3x10^{-10}$ (Çelik ve ark., 2002), kalsiyum oleatın [$Ca(Ol)_2$] çözünürlüğü ise $3.2x10^{-15}$'dir (Rao ve ark., 1988). Yani, sodyum oleat varlığında kolemanit yüzeylerinde daha kararlı kimyasal bileşikler oluşmaktadır. Ayrıca, hidrokarbon zincir uzunluğu fazla olan yüzey aktif maddelerin minerallerin makaslama flokülasyonunda daha etkili olduğu bilinmektedir (Zollars ve Ali, 1986). Çünkü taneler arasındaki hidrokarbon zincir bağının (hydrocarbon chain association) gücü, adsorbe olan yüzey aktif madde zincirinin karbon sayısına bağlıdır. Yani, sodyum oleatın ($C_{17}H_{33}COONa$) SDS'e ($C_{12}H_{25}SO_4Na$) göre daha uzun zincir yapısına sahip olması sebebiyle kolemanitin flokülasyonunda daha başarılı olduğu söylenebilir.

Karıştırma hızının ve karıştırma süresinin sodyum oleat ve SDS ile kolemanitin makaslama flokülasyonuna etkisi sırasıyla Şekil 4.28 ve Şekil 4.29'da verilmektedir. Şekil 4.28'de görüldüğü gibi, 160-1000 dev/dak'lık karıştırma hızı aralığında 500 dev/dak'lık karıştırma hızının tanelerin flokülasyonu için daha uygun olduğu bulunmuştur. Düşük karıştırma hızlarında taneler arasındaki çarpışmaların yetersiz olması nedeniyle flokülasyonun zayıf olduğu ifade edilebilir. Diğer taraftan, yüksek karıştırma hızlarında ise oluşan flokların tekrar parçalandığı ve bunun neticesinde düşük flokülasyon verim değerlerinin elde edildiği söylenebilir. Ayrıca, Şekil 4.29'da görüldüğü gibi, her iki yüzey aktif madde için de en yüksek flokülasyon verimleri 3 dakikalık karıştırma süresinde elde edilmiştir. Düşük karıştırma sürelerinin sodyum oleat ve SDS'in tane yüzeylerine yetersiz adsorpsiyonuna ve taneler arası yetersiz çarpışmaya neden olduğu ve bunun sonucu olarak da zayıf bir flokülasyonun gerçekleştiği görülmektedir. Optimum karıştırma süresinin üzerinde ise artan süre ile oluşan flokların kısmen parçalandığı ve flokülasyon verimlerinin bu nedenle az da olsa azaldığı ifade edilebilir.



Şekil 4.28. Karıştırma hızının kolemanitin makaslama flokülasyonuna etkisi.



Şekil 4.29. Karıştırma süresinin kolemanitin makaslama flokülasyonuna etkisi.

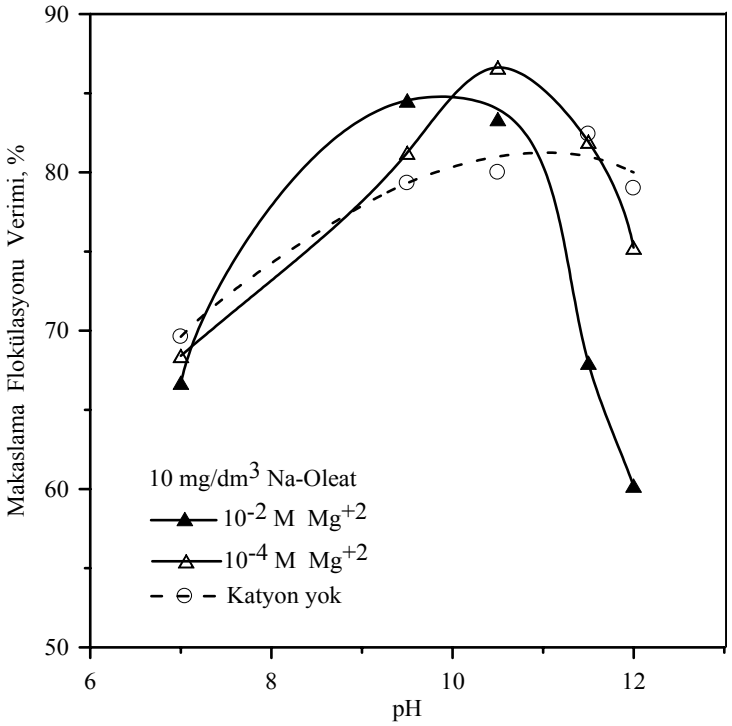
4.1.3.2. İnorganik tuzların kolemanit mineralinin makaslama flokülasyonuna etkisi

Kolemanit mineralinin sodyum oleat ve SDS ile makaslama flokülasyonu özellikleri magnezyum klorür, baryum klorür, alüminyum klorür ve demir klorür varlığında, pH ve katyon konsantrasyonuna bağlı olarak araştırılmıştır.

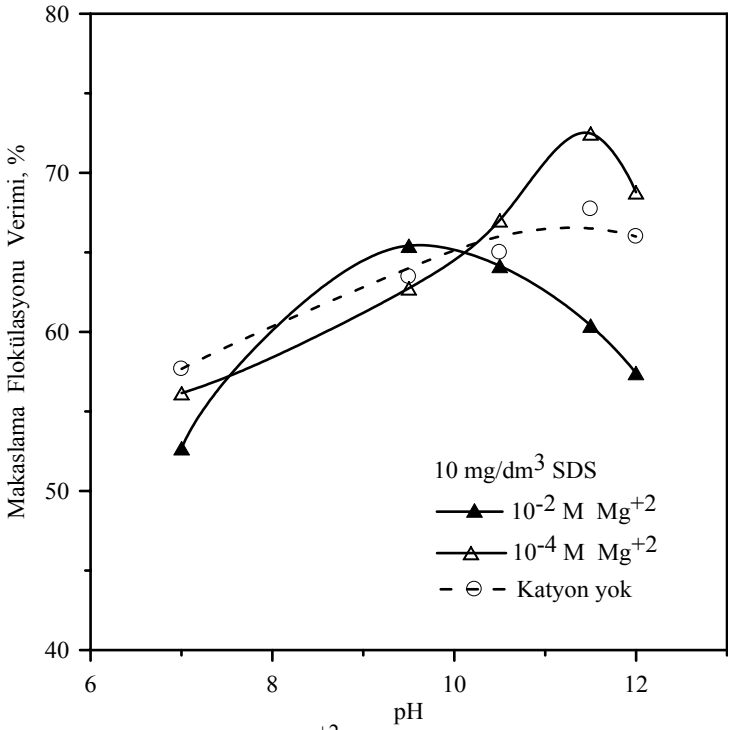
Çelik ve ark. (2002), kolemanitin SDS ile flotasyonunun çok değerlikli iyonlar ile aktivasyonunun üç ayrı bölge dahilinde gerçekleştiğini ifade etmişlerdir. 1. Bölge düşük iyon konsantrasyonlarına tekabül etmekte olup, bu iyonların kolemanit yüzeylerine adsorpsiyonunu takiben anyonik yüzey aktif maddelerin adsorpsiyonu gerçekleşmektedir. Daha yüksek iyon konsantrasyonlarına tekabül eden 2. ve 3. bölgelerdeki aktivasyon ise kolemanit yüzeyine metal dodesil sülfatın yüzey ve bulk çökelmesine atfedilmiştir.

4.1.3.2.1. Magnezyum iyonunun etkisi

10^{-4} ve 10^{-2} M Mg^{+2} iyonu konsantrasyonunda pH'ın kolemanitin sodyum oleat ve SDS ile makaslama flokülasyonuna etkisi sırasıyla Şekil 4.30 ve Şekil 4.31'de gösterilmektedir. Şekil 4.30'da görüldüğü gibi, oleat ile flokülasyonun aktivasyonu 10^{-4} M Mg^{+2} iyonu konsantrasyonu için pH 9.5-11.5, 10^{-2} M Mg^{+2} iyonu konsantrasyonu için ise pH 8-10.5 aralığında oluşmaktadır. Belirtilen pH aralıklarının üzerinde ise süspansiyonun stabilizasyonu meydana gelmekte ve özellikle yüksek katyon konsantrasyonlarında bu daha belirgin olarak gelişmektedir. SDS ile flokülasyonun aktivasyonu ise (Şekil 4.31), 10^{-4} M Mg^{+2} iyonu konsantrasyonunda pH 10.5-11.5 aralığında oluşmaktadır. Yüksek yani 10^{-2} M Mg^{+2} iyon konsantrasyonunda ise flokülasyonun aktivasyonu sınırlı olup, ancak pH 9.5 civarında gerçekleşmiştir. Bu pH'ın üzerinde ise yüksek katyon konsantrasyonu süspansiyonun stabilizasyonuna neden olmuştur.

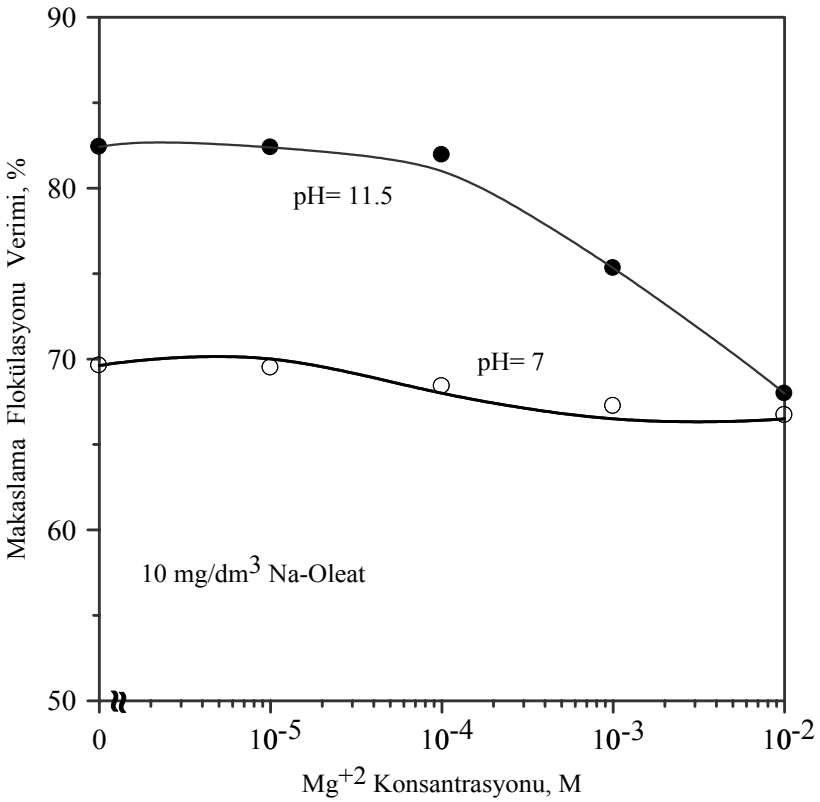


Şekil 4.30. pH'ın Mg^{+2} iyonu varlığında kolemanitin sodyum oleat ile makaslama flokülasyonuna etkisi.

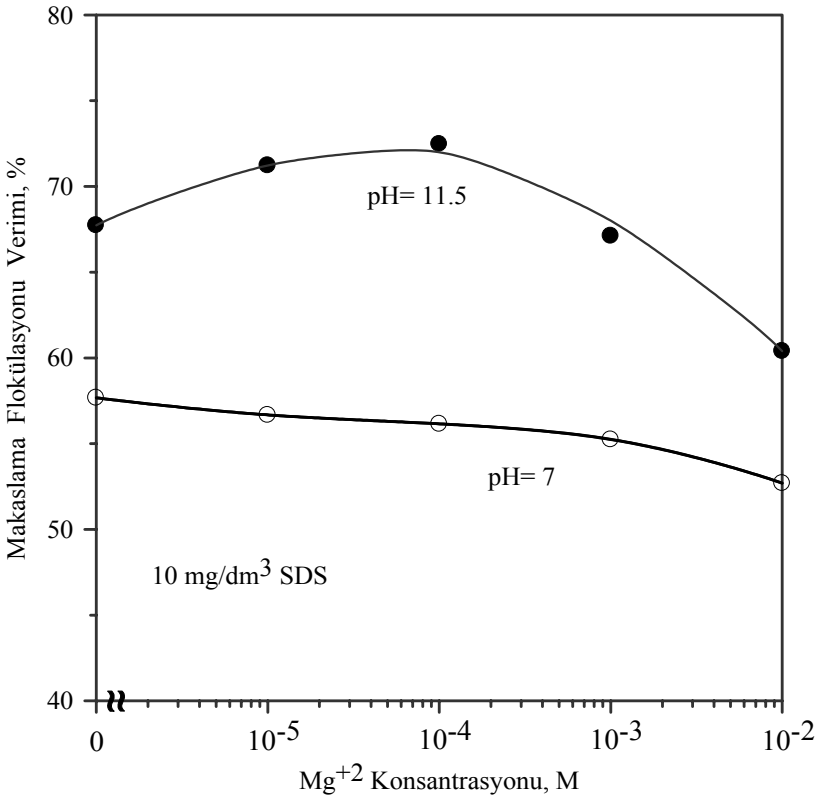


Şekil 4.31. pH'ın Mg^{+2} iyonu varlığında kolemanitin SDS ile makaslama flokülasyonuna etkisi.

Şekil 4.32'de pH 7 ve pH 11.5'te Mg^{+2} katyon konsantrasyonunun kolemanitin makaslama flokülasyonuna etkisi verilmiştir. Şekil 4.32'den anlaşılacağı gibi, pH 7'de artan Mg^{+2} iyon konsantrasyonu değişiminden kolemanit süspansiyonunun makaslama flokülasyonu önemli ölçüde bir etkileşim göstermemektedir. pH 11.5'te ise, 10^{-4} M Mg^{+2} konsantrasyonu üzerinde kolemanit süspansiyonunun flokülasyonu azalmaya başlamaktadır. Şekil 4.33'de ise, SDS ile flokülasyonun Mg^{+2} katyon konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi gösterilmektedir. pH 7'de Mg^{+2} konsantrasyon artışı ile kolemanitin makaslama flokülasyonunda önemli bir değişiklik olmamakla birlikte, pH 11.5'te 10^{-4} M Mg^{+2} iyon konsantrasyonuna kadar kolemanit süspansiyonunun flokülasyonu artmış ancak daha yüksek konsantrasyonlarda ise azalma gözlenmiştir.

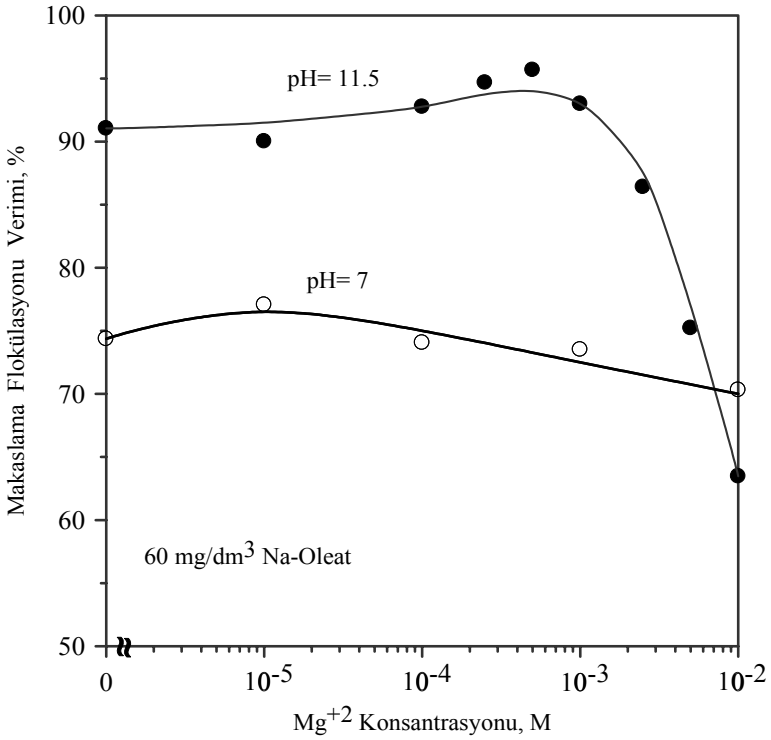


Şekil 4.32. Mg^{+2} katyon konsantrasyonunun kolemanitin 10 mg/dm^3 sodyum oleat ile makaslama flokülasyonuna etkisi.

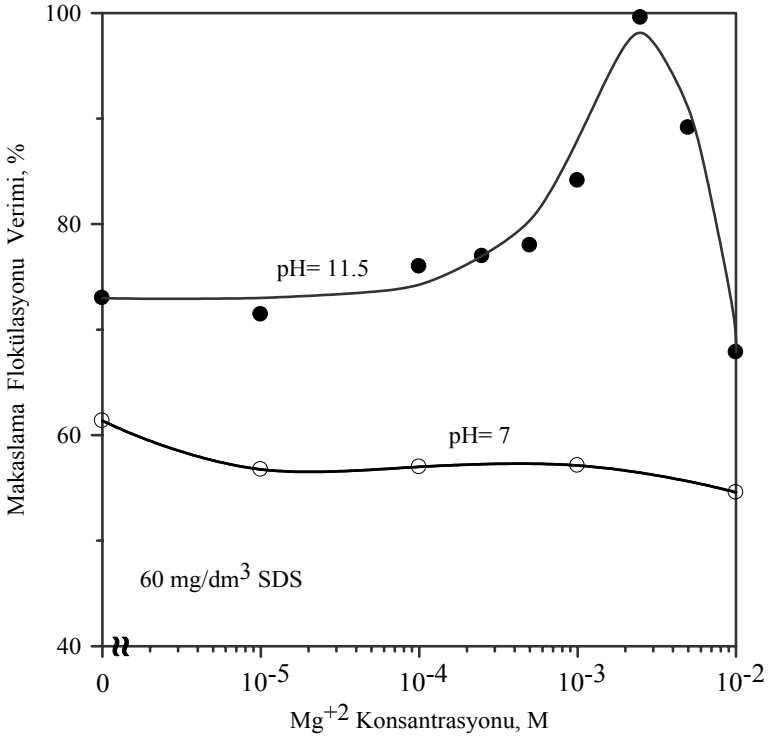


Şekil 4.33. Mg^{+2} katyon konsantrasyonunun kolemanitin 10 mg/dm^3 SDS ile makaslama flokülasyonuna etkisi.

Şekil 4.34 ve Şekil 4.35'te, 60 mg/dm^3 sodyum oleat ve SDS için Mg^{+2} konsantrasyonunun kolemanitin makaslama flokülasyonuna etkisi sırasıyla verilmektedir. Şekil 4.34 ve 4.35'te görüldüğü gibi, pH 7'de Mg^{+2} ile kolemanit süspansiyonunun makaslama flokülasyonu verim değerlerinde dikkate alınır bir değişim gözlenmemiştir. Ancak, pH 11.5'te sodyum oleat ile $5x10^{-4}$ M, SDS ile ise $2.5x10^{-3}$ M Mg^{+2} katyon konsantrasyonlarında maksimum flokülasyon verim değerlerine ulaşılmış olup, özellikle Mg^{+2} iyonu SDS ile kolemanitin %100'lük verimle floküle edilmesini sağlamıştır. Daha yüksek katyon konsantrasyonlarında ise kolemanit süspansiyonunun flokülasyonu hızla azalmaya başlamıştır. Yüksek Mg^{+2} iyonu konsantrasyonlarında, kolemanitin makaslama flokülasyonundaki azalma, katyon konsantrasyon artışı ile süspansiyondaki $Mg(OH)_2$ oluşumunun artmasıyla açıklanabilir.



Şekil 4.34. Mg^{+2} katyon konsantrasyonunun kolemanitin 60 mg/dm^3 sodyum oleat ile makaslama flokülasyonuna etkisi.

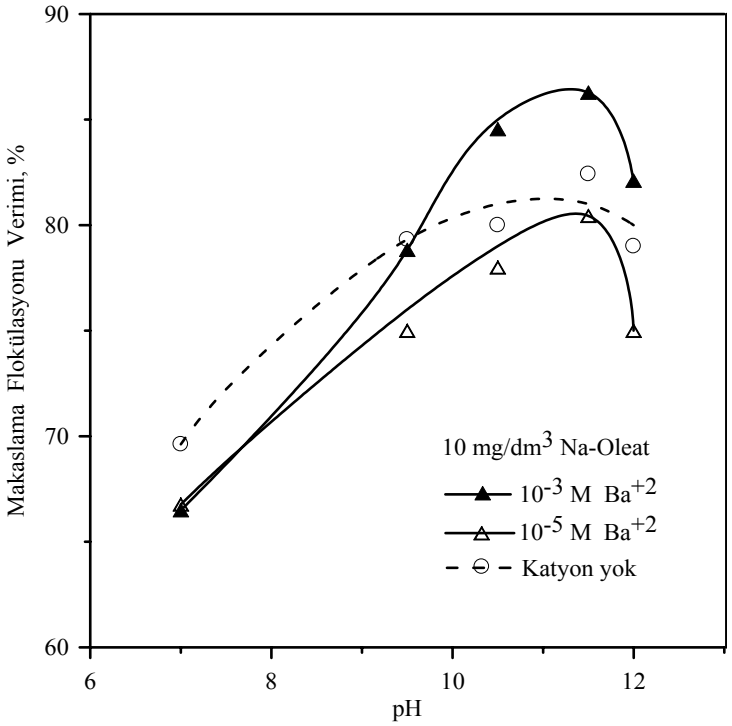


Şekil 4.35. Mg^{+2} katyon konsantrasyonunun kolemanitin 60 mg/dm^3 SDS ile makaslama flokülasyonuna etkisi.

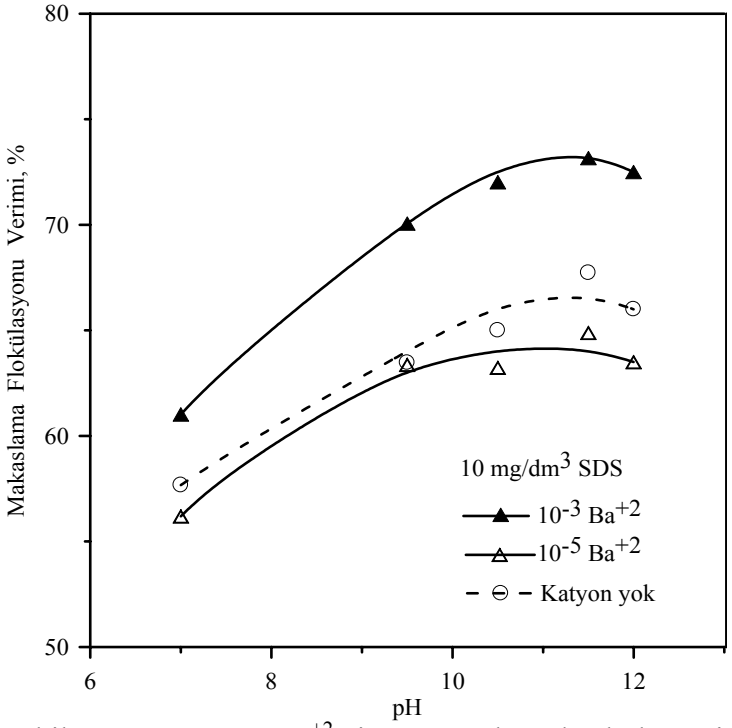
Magnezyum iyonunun kolemanitin flokülasyonu üzerine etkileri genel olarak değerlendirildiğinde, nötral ortamda bu iyonun kolemanitin flokülasyonu üzerine önemli bir etkisinin olmadığı söylenebilir. Ancak, yükselen pH ile katyonun hidrolize uğramasıyla birlikte kolemanit flokülasyonunun başarısı artmıştır. Bununla birlikte, $Mg(OH)_2$ çökelmesinin yüksek olduğu pH ve katyon konsantrasyonunda ise flokülasyon veriminde azalmalar gözlenmiştir. Ayrıca, sabit yüzey aktif madde konsantrasyonunda artan katyon konsantrasyonu, flokülasyonun aktive olduğu pH değerini düşürmüştür. Bunlara ilaveten, magnezyum iyonu varlığında kolemanit flokülasyonu yüzey aktif madde tipi ve konsantrasyonuna da bağlı olarak farklı özellikler sergilemektedir.

4.1.3.2.2. Baryum iyonunun etkisi

10^{-5} ve 10^{-3} M Ba^{+2} iyonu varlığında pH'ın kolemanitin sodyum oleat ve SDS ile makaslama flokülasyonuna etkisi sırasıyla Şekil 4.36 ve Şekil 4.37'de gösterilmiştir. Şekil 4.36 ve Şekil 4.37'den görüldüğü gibi, kullanılan her iki yüzey aktif madde için de 10^{-5} M Ba^{+2} iyonu varlığında flokülasyonun başarısında herhangi bir artış sağlanamamıştır. Ancak, 10^{-3} M Ba^{+2} iyonu konsantrasyonunda, SDS ile flokülasyonunda pH 7-12 aralığında, oleat ile flokülasyonunda ise pH 10-11.5 aralığında verimde önemli artışlar sağlanmıştır. Çelik ve ark. (2002), $4x10^{-5}$ M SDS konsantrasyonunda multivalent iyon konsantrasyonunun kolemanitin yüzebilirliğine etkisini araştırmışlar ve kolemanitin doğal pH değerinde artan Ba^{+2} konsantrasyonu ile yüzebilirliğinin de arttığını ifade etmişlerdir. Mg^{+2} iyonu ile karşılaştırıldığında ise, baryum iyonunun flotasyon başarısında daha etkin olduğu ifade edilmiştir. Flokülasyon için elde edilen bulgular bu sonuçlarla benzerlik taşımaktadır. Çelik ve ark. (1993) tarafından, metal iyonlarının dodesil sülfat ile çözünebilirlik ürünlerinin büyüklüğü dikkate alınarak baryum iyonu ile kolemanit flotasyonunun aktivasyon başarısının nedeni açıklanmıştır.

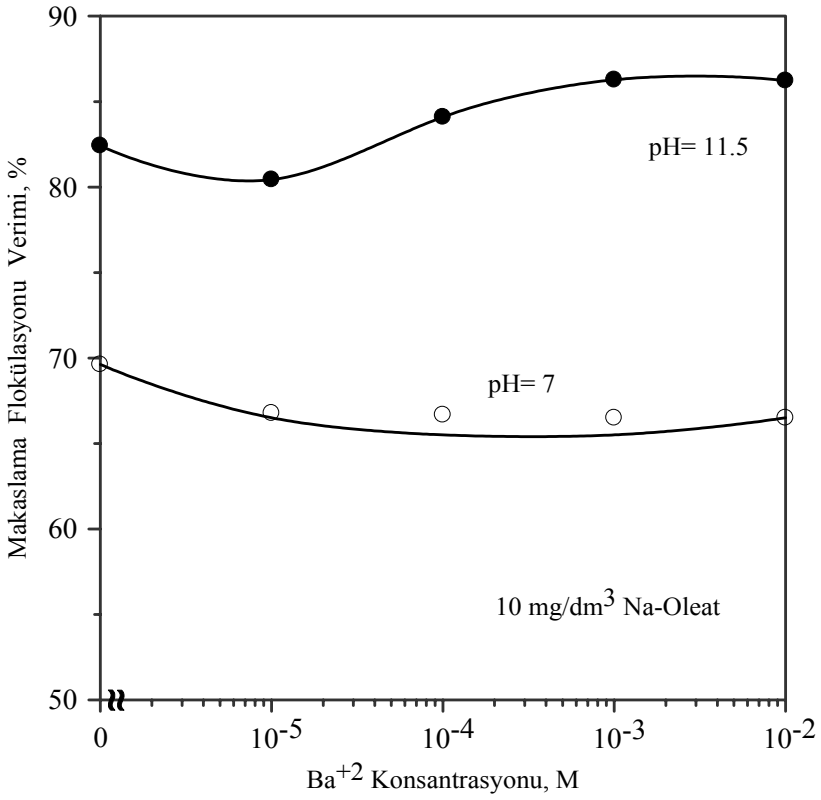


Şekil 4.36. pH'ın Ba^{+2} iyonu varlığında kolemanitin sodyum oleat ile makaslama flokülasyonuna etkisi.

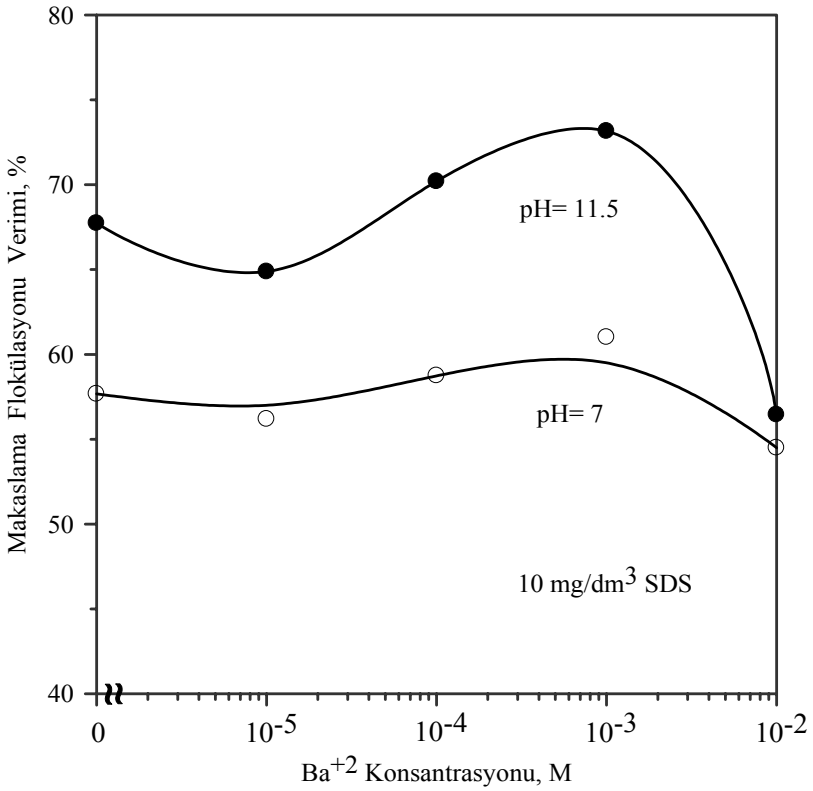


Şekil 4.37. pH'ın Ba^{+2} iyonu varlığında kolemanitin SDS ile makaslama flokülasyonuna etkisi.

Şekil 4.38'de Ba^{+2} konsantrasyonunun 10 mg/dm^3 sodyum oleat ile kolemanit süspansiyonunun makaslama flokülasyonuna etkisi verilmiştir. Şekil 4.38'de görüldüğü gibi, pH 7'de Ba^{+2} iyonunun flokülasyon verimine önemli bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir. pH 11.5'te ise, 10^{-4} M Ba^{+2} konsantrasyonunun üzerinde kolemanitin makaslama flokülasyonu veriminde az da olsa artış gerçekleşmektedir. Şekil 4.39'da ise Ba^{+2} konsantrasyonunun SDS ile kolemanitin makaslama flokülasyonuna etkisi gösterilmektedir. pH 7'de yine önemli bir etki gözlenmezken, pH 11.5'te 10^{-3} M Ba^{+2} konsantrasyonunda flokülasyon verimi maksimuma ulaşmış ve daha yüksek Ba^{+2} konsantrasyonlarında ise baryum hidroksit çökelmesinden dolayı azalma gözlenmiştir.

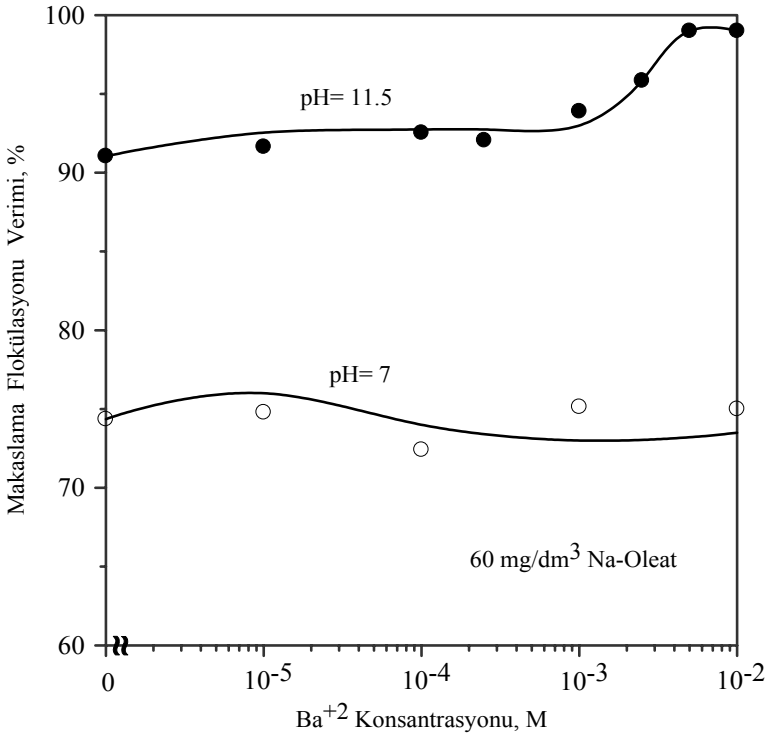


Şekil 4.38. Ba^{+2} konsantrasyonunun kolemanitin 10 mg/dm^3 sodyum oleat ile makaslama flokülasyonuna etkisi.

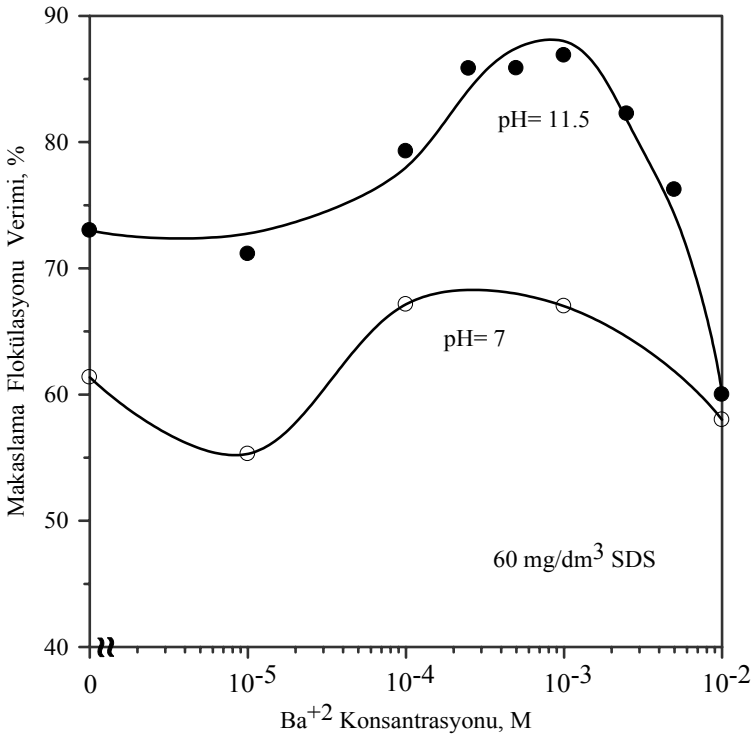


Şekil 4.39. Ba^{+2} konsantrasyonunun kolemanitin 10 mg/dm^3 SDS ile makaslama flokülasyonuna etkisi.

Ba^{+2} konsantrasyonuna bağlı olarak 60 mg/dm^3 sodyum oleat ile kolemanitin makaslama flokülasyonundaki değişim Şekil 4.40'da verilmiştir. pH 7'de Ba^{+2} iyonunun kolemanit süspansiyonunun flokülasyonuna önemli bir etkisinin olmadığı gözlenmektedir. pH 11.5'te ise, 10^{-3} M Ba^{+2} konsantrasyonunun üzerinde flokülasyon verimi artmış ve %99 verimle kolemanit minerali floküle edilebilmiştir. Şekil 4.41'de ise Ba^{+2} konsantrasyonunun 60 mg/dm^3 SDS ile kolemanitin makaslama flokülasyonuna etkisi görülmektedir. pH 11.5'te 10^{-4}-10^{-3} M Ba^{+2} konsantrasyonu aralığında yüksek flokülasyon verim değerleri elde edilmiş, daha yüksek Ba^{+2} konsantrasyonlarında ise kolemanit süspansiyonunun flokülasyonunda önemli bir azalma meydana gelmiştir.



Şekil 4.40. Ba^{+2} konsantrasyonunun kolemanitin 60 mg/dm^3 sodyum oleat ile makaslama flokülasyonuna etkisi.

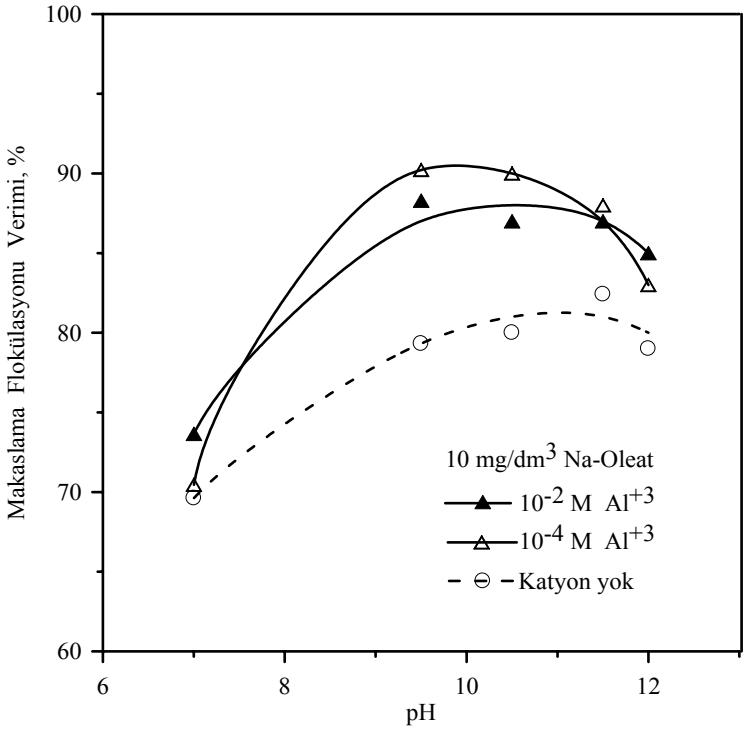


Şekil 4.41. Ba^{+2} konsantrasyonunun kolemanitin 60 mg/dm^3 SDS ile makaslama flokülasyonuna etkisi.

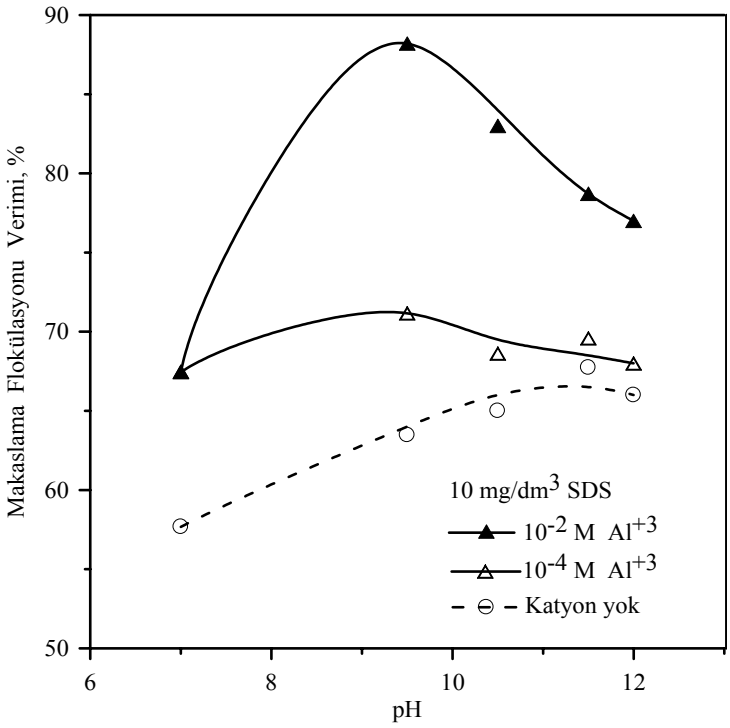
Baryum iyonunu varlığında kolemanitin flokülasyon özellikleri genel olarak değerlendirildiğinde ise, magnezyum iyonuna benzer olarak 10^{-3} M Ba^{+2} katyon konsantrasyonunda artan pH ile kolemanit flokülasyonunun başarısı da artmıştır. Ancak, daha yüksek değerlerdeki pH ve katyon konsantrasyonlarında kolemanit flokülasyonu yüzey aktif madde tipi ve konsantrasyonuna bağlı olarak farklı özellikler göstermiştir.

4.1.3.2.3. Alüminyum iyonunun etkisi

10^{-4} M ve 10^{-2} M Al^{+3} iyonu konsantrasyonunda pH'ın kolemanitin sodyum oleat ile makaslama flokülasyonuna etkisi Şekil 4.42'de verilmektedir. Şekil 4.42'de görüldüğü gibi, 10^{-2} M ve 10^{-4} M Al^{+3} iyonu konsantrasyonunda kolemanit süspansiyonunun sodyum oleat ile makaslama flokülasyonu pH 9-10.5 aralığında en yüksek seviyelere ulaşmış olup, sonrasında artan pH ile flokülasyon verimi azalmıştır. Katyon kullanılmadan elde edilen verim değerleri pH 9-10.5 aralığında %80 seviyelerinde iken, Al^{+3} iyonu ile bu değerler %90'lara ulaşmıştır. Şekil 4.43'te görülen SDS ile flokülasyon deneylerinde ise yüksek konsantrasyondaki Al^{+3} iyonu kolemanitin makaslama flokülasyonu verimini pH 9.5'te %90'lara ulaştırmış, ancak artan pH ile kolemanitin makaslama flokülasyonu veriminde azalma gerçekleşmiştir.

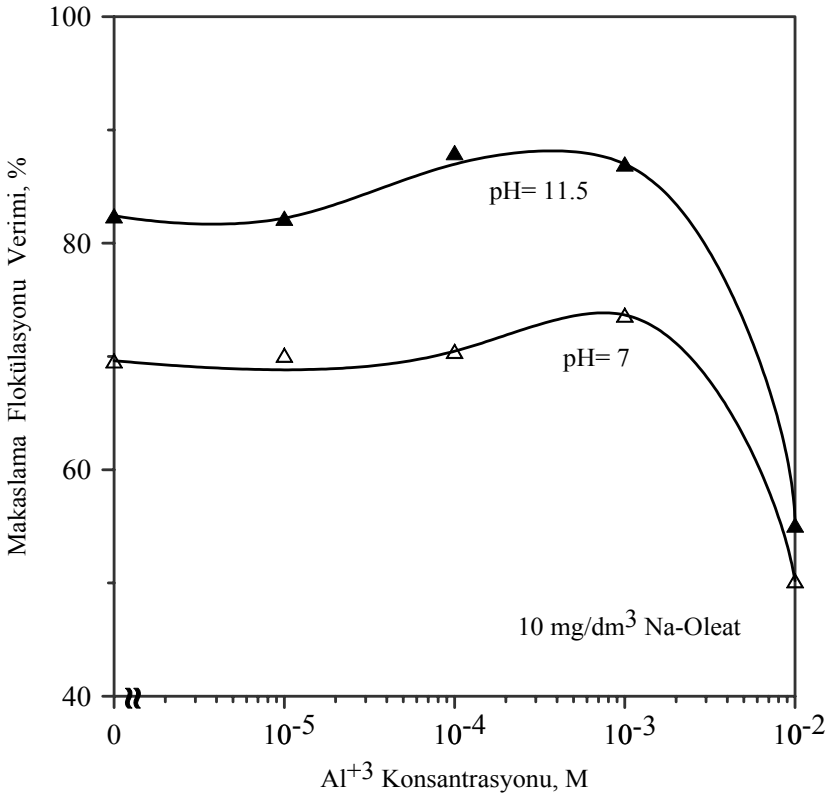


Şekil 4.42. pH'ın Al^{+3} iyonu varlığında kolemanitin sodyum oleat ile makaslama flokülasyonuna etkisi.

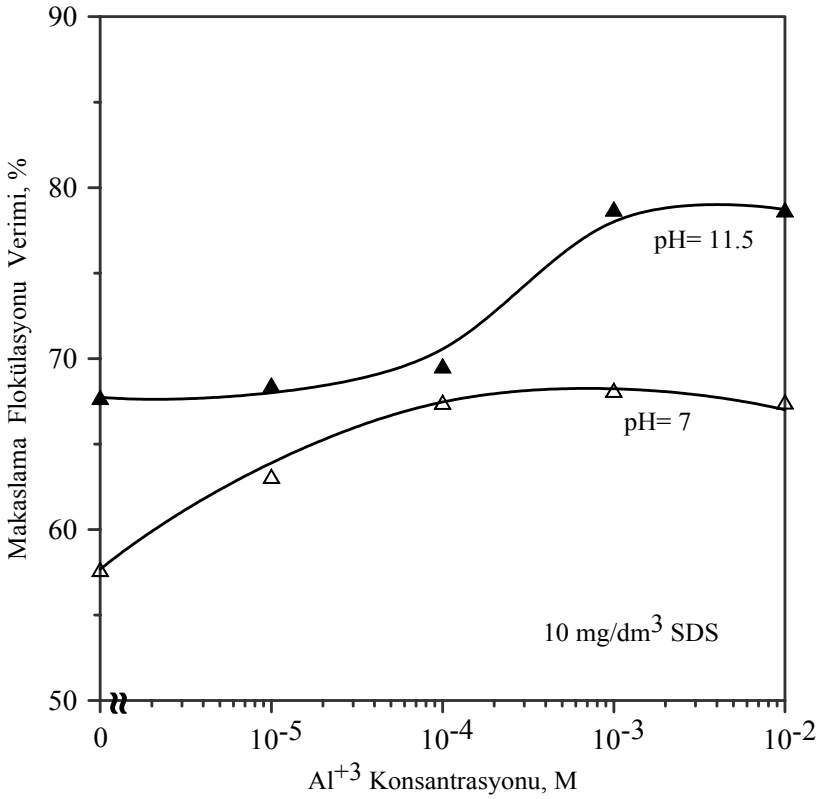


Şekil 4.43. pH'ın Al^{+3} iyonu varlığında kolemanitin SDS ile makaslama flokülasyonuna etkisi.

Şekil 4.44'de pH 7 ve pH 11.5'te 10 mg/dm^3 sodyum oleat varlığında Al^{+3} katyon konsantrasyonunun kolemanitin makaslama flokülasyonuna etkisi gösterilmektedir. Şekil 4.44'de görüldüğü gibi, pH 7 ve özellikle 11.5'te artan Al^{+3} iyonu konsantrasyonu ile kolemanit süspansiyonunun makaslama flokülasyonunda zayıf bir artış gözlenmekle birlikte, 10^{-3} M'dan sonra süspansiyonun dispersiyon yeteneği artmaktadır. Şekil 4.45'te ise 10 mg/dm^3 SDS varlığında Al^{+3} konsantrasyonunun etkisi verilmektedir. Artan Al^{+3} konsantrasyonu ile kolemanitin makaslama flokülasyonunda 10^{-3} M Al^{+3} konsantrasyonuna kadar artış gözlenmiştir.

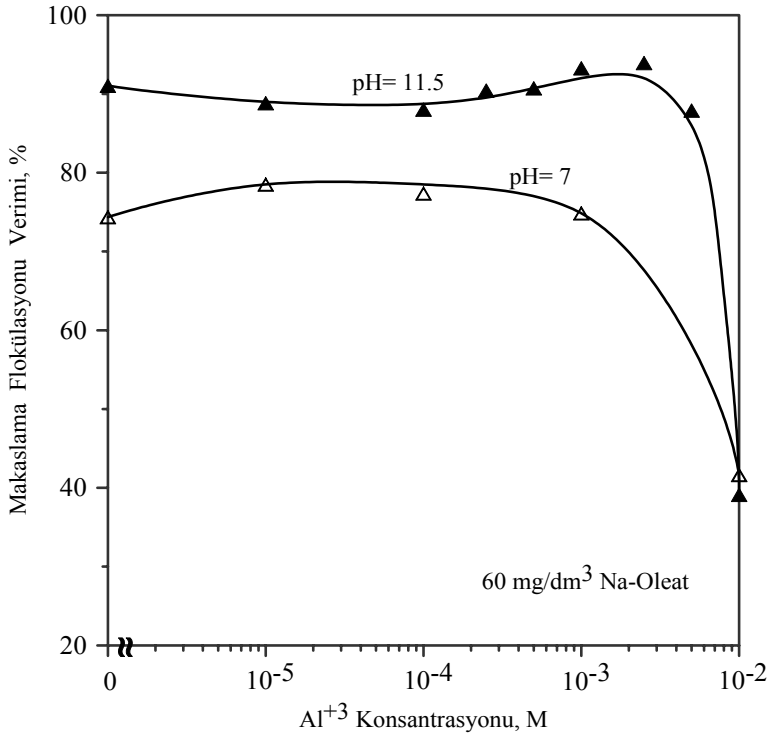


Şekil 4.44. Al^{+3} konsantrasyonunun kolemanitin 10 mg/dm^3 sodyum oleat ile makaslama flokülasyonuna etkisi.

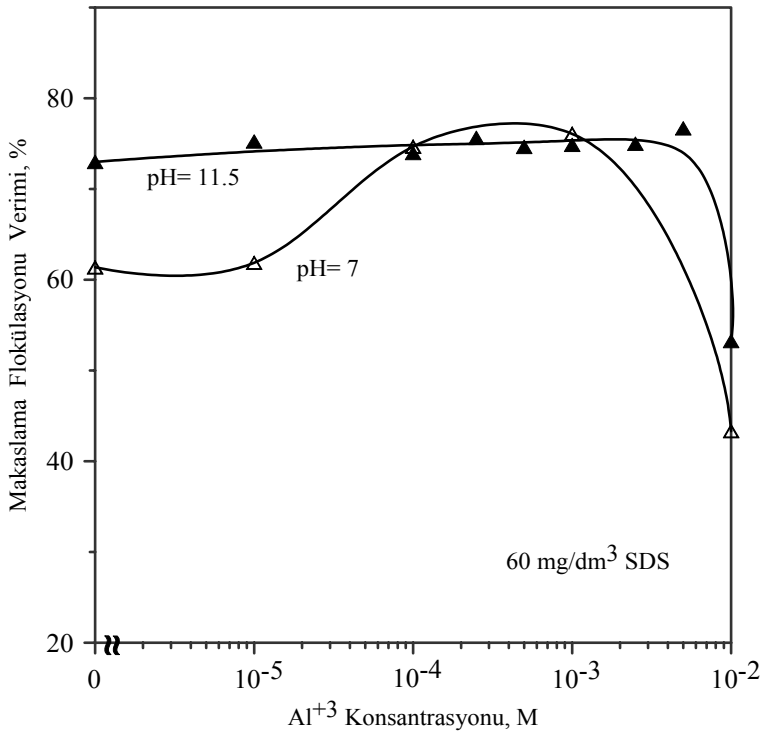


Şekil 4.45. Al^{+3} konsantrasyonunun kolemanitin 10 mg/dm^3 SDS ile makaslama flokülasyonuna etkisi.

Şekil 4.46'da 60 mg/dm^3 sodyum oleat varlığında Al^{+3} katyon konsantrasyonunun kolemanitin makaslama flokülasyonuna etkisi verilmiştir. Şekil 4.46'da görüldüğü gibi, pH 7'de Al^{+3} iyonu kolemanit süspansiyonunun stabilizasyonuna neden olmuştur. pH 11.5'te ise, $2.5x10^{-3}$ M Al^{+3} konsantrasyonuna kadar flokülasyonda zayıf da olsa bir artış gözlenmiş, daha yüksek Al^{+3} katyon konsantrasyonlarında ise yine süspansiyonun stabilizasyonu gerçekleşmiştir. 60 mg/dm^3 SDS varlığında ise Şekil 4.47'de görüldüğü gibi, pH 7'de artan Al^{+3} konsantrasyonu ile kolemanitin makaslama flokülasyonunda 10^{-3} M Al^{+3} konsantrasyonuna kadar artmış, daha yüksek Al^{+3} konsantrasyonlarında ise flokülasyon azalmıştır. pH 11.5 için ise benzer azalma $5x10^{-3}$ M Al^{+3} konsantrasyonundan sonra meydana gelmiştir.



Şekil 4.46. Al^{+3} konsantrasyonunun kolemanitin 60 mg/dm^3 sodyum oleat ile makaslama flokülasyonuna etkisi.



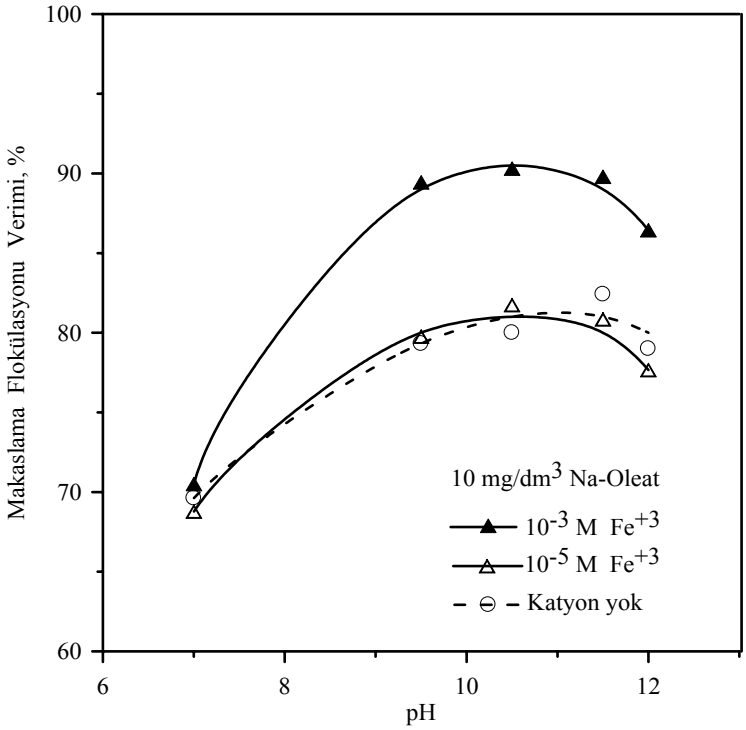
Şekil 4.47. Al^{+3} konsantrasyonunun kolemanitin 60 mg/dm^3 SDS ile makaslama flokülasyonuna etkisi.

Çelik ve ark. (1998), $2x10^{-4}$ M SDS konsantrasyonunda multivalent iyon derişiminin üleksitin yüzebilirliğine etkisini araştırmışlar ve 10^{-3} M'ın üzerindeki Al^{+3} konsantrasyonlarında yüzebilirliğin düştüğünü belirtmişlerdir. Belirli pH ve Al^{+3} konsantrasyonlarında oluşan toplayıcı-Al^{+3} türlerinin yerini $Al(OH)R_2$ ve $Al(OH)_2R$ gibi hidroksil sülfonat türlerinin aldığını ifade etmişlerdir. Dolayısıyla özellikle 10^{-2} M Al^{+3} konsantrasyonunda verimin çok düşük olması oluşan bu hidroksil sülfonat türlerinin tane yüzeylerindeki hidrofobizasyonu azaltmasına bağlanabilir. Kolemanitin Al^{+3} ile makaslama flokülasyonunda da benzer sonuçlar bulunmuştur. 10^{-3} M'ın üzerindeki Al^{+3} konsantrasyonlarında özellikle 60 mg/dm^3 yüzey aktif madde ile kolemanitin flokülasyonunda etkili bir azalmanın olduğu görülmüştür.

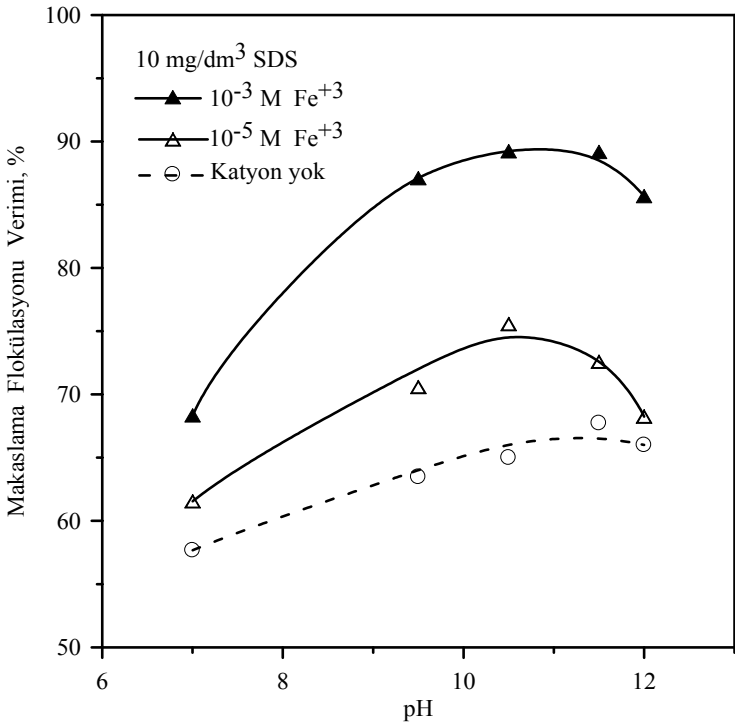
Alüminyum iyonunun kolemanitin nötral ortamda hidroksit flokülasyonu üzerine önemli bir etkisinin olduğu söylenebilir. Bununla birlikte, hidroksil çökelmesinin yüksek olduğu pH ve katyon konsantrasyonunda ise daha düşük flokülasyon verim değerleri elde edilmiştir. Alüminyum iyonu varlığında kolemanitin flokülasyonu kullanılan yüzey aktif maddenin tipi ve konsantrasyonuna bağlı olarak nispeten benzer özellik göstermektedir.

4.1.3.2.4. Demir iyonunun etkisi

pH'ın, Fe^{+3} iyonu varlığında sodyum oleat ve SDS ile kolemanitin makaslama flokülasyonu üzerine etkisi Şekil 4.48 ve Şekil 4.49'da sırasıyla gösterilmiştir. Her iki yüzey aktif madde ile de özellikle 10^{-3} M Fe^{+3} konsantrasyonunda pH 9-11.5 aralığında yüksek flokülasyon verim değerleri elde edilmektedir. Ayrıca, SDS kullanıldığında, Fe^{+3} iyonunun makaslama flokülasyonuna olumlu etkisi sodyum oleata göre daha yüksek olmuştur. pH 9.5'te katyon kullanılmadan elde edilen %78'lik flokülasyon verimi, Fe^{+3} iyonu ile %89'a kadar artırılabilmiştir.

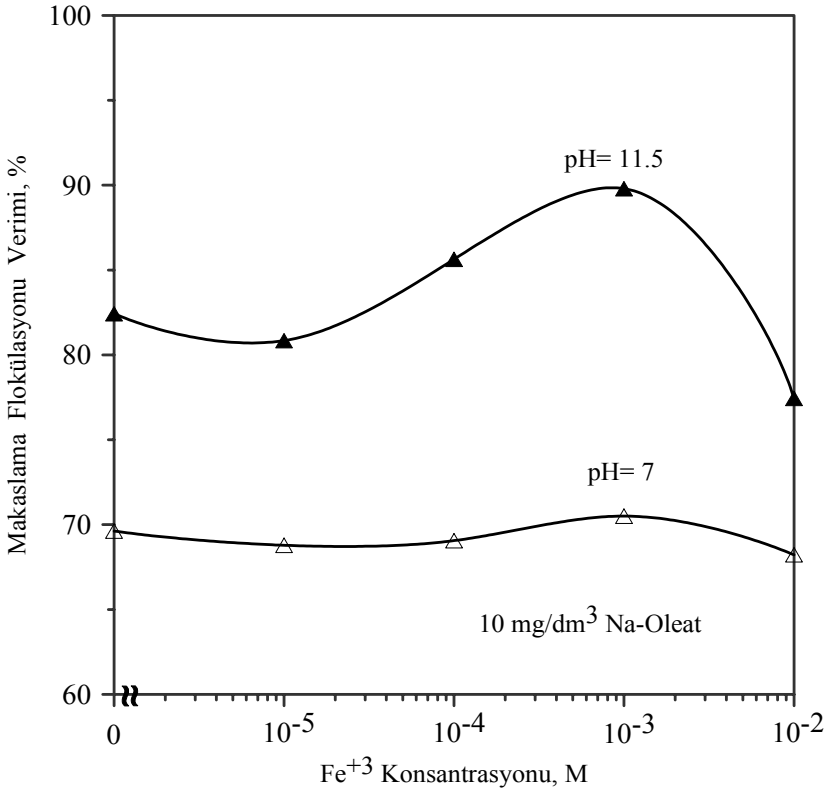


Şekil 4.48. pH'ın Fe^{+3} iyonu varlığında kolemanitin sodyum oleat ile makaslama flokülasyonuna etkisi.

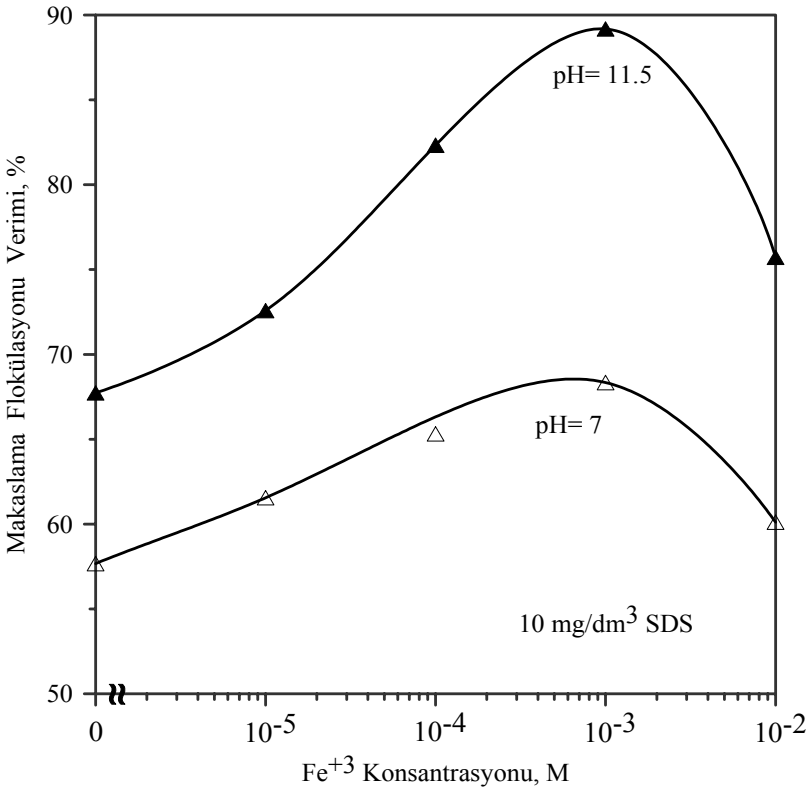


Şekil 4.49. pH'ın Fe^{+3} iyonu varlığında kolemanitin SDS ile makaslama flokülasyonuna etkisi.

Şekil 4.50 ve 4.51'de Fe^{+3} katyon konsantrasyonunun pH 7 ve pH 11.5'te kolemanitin makaslama flokülasyonuna etkisi gösterilmektedir. Şekil 4.50'de görüldüğü gibi, pH 7'de kolemanitin sodyum oleat ile makaslama flokülasyonunda önemli bir değişim olmamıştır. Ancak, pH 11.5'te 10^{-3} M Fe^{+3} iyonu konsantrasyonuna kadar artış göstermiş, sonrasında ise azalma gerçekleşmiştir. Diğer taraftan, pH 7 ve 11.5'te kolemanitin SDS ile makaslama flokülasyonunda 10^{-3} M Fe^{+3} konsantrasyonunda maksimum flokülasyon verimlerine ulaşılmaktadır.

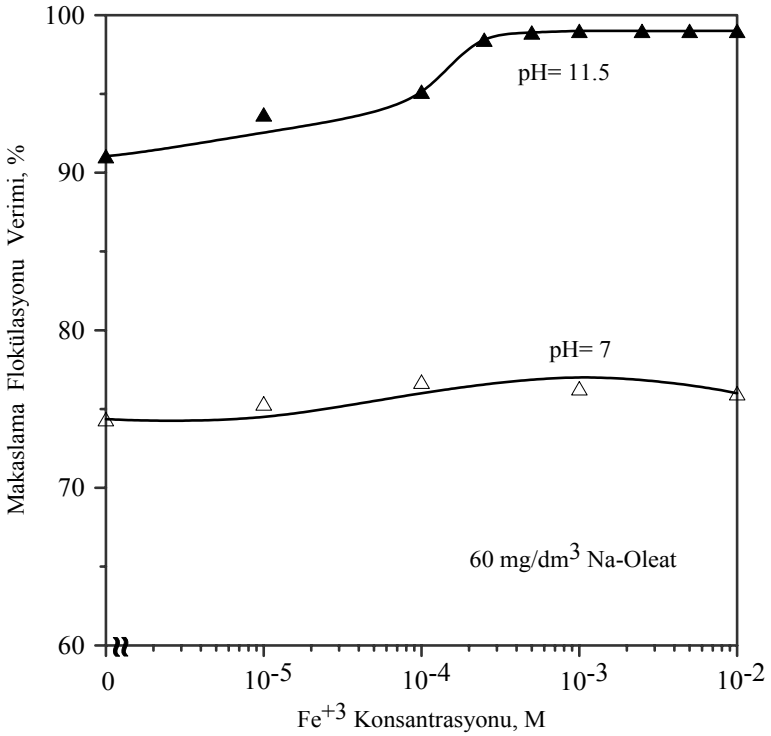


Şekil 4.50. Fe^{+3} konsantrasyonunun kolemanitin 10 mg/dm^3 sodyum oleat ile makaslama flokülasyonuna etkisi.

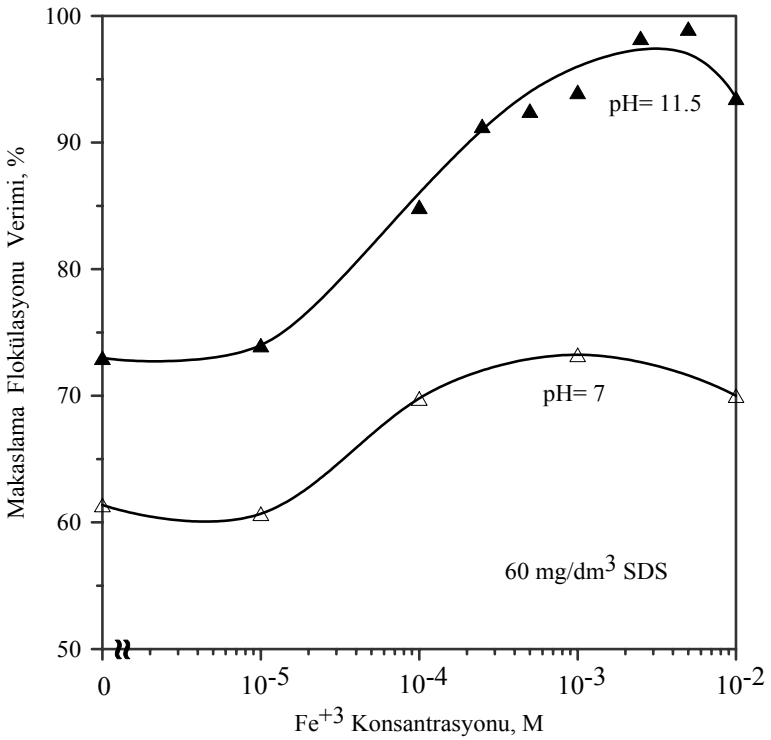


Şekil 4.51. Fe^{+3} konsantrasyonunun kolemanitin 10 mg/dm^3 SDS ile makaslama flokülasyonuna etkisi.

Şekil 4.52 ve 4.53'de ise Fe^{+3} katyon konsantrasyonunun 60 mg/dm^3 yüzey aktif madde ile kolemanitin flokülasyonuna etkisi sırasıyla verilmiştir. Sodyum oleat ile pH 7'de kolemanitin makaslama flokülasyonunda önemli bir artış olmamakla birlikte, SDS ile ise 10^{-3} M Fe^{+3} konsantrasyonunda kayda değer bir artış gözlenmiştir. pH 11.5'te ise özellikle SDS ile kolemanit süspansiyonunun flokülasyonunda artan Fe^{+3} konsantrasyonu ile hızlı bir artış gerçekleşmiş ve her iki yüzey aktif madde ile %100'e yakın verim değerleri elde edilmiştir.



Şekil 4.52. Fe^{+3} konsantrasyonunun kolemanitin 60 mg/dm^3 sodyum oleat ile makaslama flokülasyonuna etkisi.



Şekil 4.53. Fe^{+3} konsantrasyonunun kolemanitin 60 mg/dm^3 SDS ile makaslama flokülasyonuna etkisi.

Demir iyonu ile kolemanitin flokülasyonu yüksek Fe^{+3} konsantrasyonunda belirli bir pH aralığında etkili olmaktadır. Ancak bu etkinin azalmaya başladığı daha yüksek pH ve katyon konsantrasyonlarında kolemanitin flokülasyonunda azalma gerçekleşmektedir. Diğer taraftan, Fe^{+3} iyonu yüksek konsantrasyondaki yüzey aktif madde kullanımına bağlı olarak bu azalma eğilimini çok az göstermektedir.

4.1.3.2.5. İnorganik tuzların kolemanitin makaslama flokülasyonuna etkilerinin karşılaştırılması

Kolemanitin inorganik tuzlar varlığında makaslama flokülasyonu davranışlarının karşılaştırılmasında maksimum verim değerlerinin elde edildiği pH ve katyon konsantrasyonları Tablo 4.2 ve Tablo 4.3'de gösterilmiştir. Tablo 4.2'de görüldüğü gibi, kolemanitin makaslama flokülasyonu sonucu en yüksek verim değerleri 10 mg/dm^3 yüzey aktif madde konsantrasyonunda, Mg^{+2} ve Fe^{+3} iyonları ile pH 10.5'te, Ba^{+2} iyonu ile pH 11.5'te ve Al^{+3} iyonu ile ise pH 9.5'te elde edilmiştir. 60 mg/dm^3 sodyum oleat ve SDS ile ise farklı katyon konsantrasyonlarında maksimum flokülasyon verim değerleri pH 11.5'te elde edilmiş olup, özellikle SDS ile %73 olan kolemanitin flokülasyon verimi $2.5x10^{-3}$ M Mg^{+2} iyonu varlığında %99.58'e ulaşmıştır (Tablo 4.3). Buna göre, inorganik tuzların kolemanit süspansiyonunun elektrostatik ve/veya kimyasal adsorpsiyon ile makaslama flokülasyonunu gerçekleştirdiği söylenebilir.

Tablo 4.2. İnorganik tuzlar varlığında kolemanitin 10 mg/dm^3 sodyum oleat ve SDS ile makaslama flokülasyonu sonucu elde edilen maksimum verim değerleri.

Yüzey aktif madde	pH	Makaslama flokülasyonu verimi (%)	Katyon konsantrasyonu	Makaslama flokülasyonu verimi (%)
10 mg/dm^3 Sodyum oleat	10.5	80	10^{-4} M Mg^{+2}	86.63
	11.5	82.42	10^{-3} M Ba^{+2}	86.28
	9.5	79.32	10^{-4} M Al^{+3}	90.22
	10.5	80	10^{-3} M Fe^{+3}	90.31
10 mg/dm^3 SDS	11.5	67.73	10^{-4} M Mg^{+2}	72.48
	11.5	67.73	10^{-3} M Ba^{+2}	73.16
	9.5	63.47	10^{-2} M Al^{+3}	88.2
	10.5	65	10^{-3} M Fe^{+3}	89.24

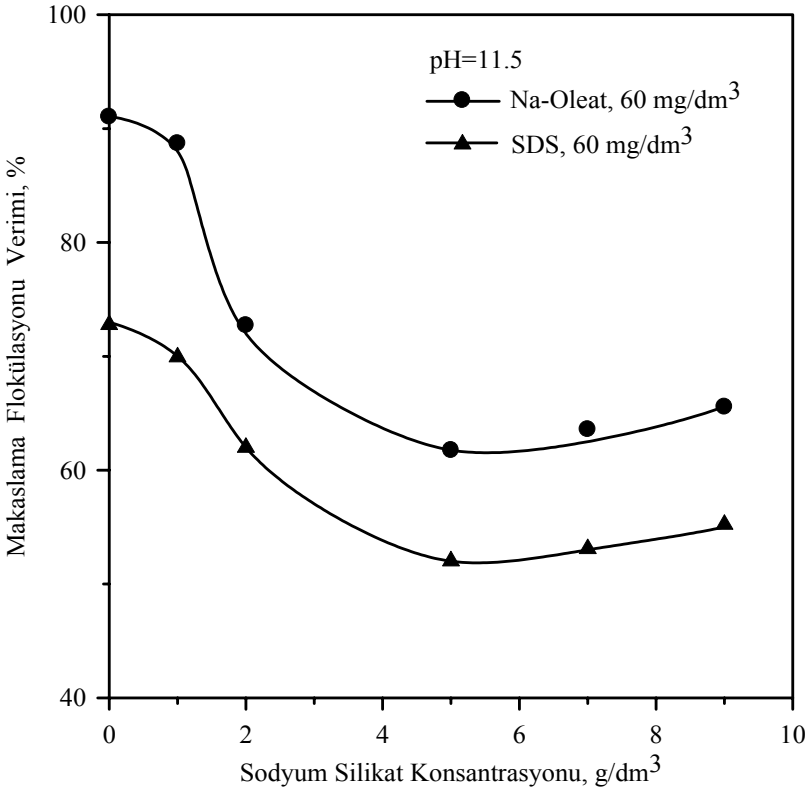
Tablo 4.3. İnorganik tuzlar varlığında kolemanitin 60 mg/dm^3 sodyum oleat ve SDS ile makaslama flokülasyonu sonucu elde edilen maksimum verim değerleri.

Yüzey aktif madde	pH	Makaslama flokülasyonu verimi (%)	Katyon konsantrasyonu	Makaslama flokülasyonu verimi (%)
60 mg/dm^3 Sodyum oleat	11.5	91.05	$5x10^{-4}$ M Mg^{+2}	95.69
	11.5	91.05	$5x10^{-3}$ M Ba^{+2}	99
	11.5	91.05	$2.5x10^{-3}$ M Al^{+3}	93.92
	11.5	91.05	10^{-3} M Fe^{+3}	99
60 mg/dm^3 SDS	11.5	73	$2.5x10^{-3}$ M Mg^{+2}	99.58
	11.5	73	10^{-3} M Ba^{+2}	86.88
	11.5	73	$5x10^{-3}$ M Al^{+3}	76.69
	11.5	73	$5x10^{-3}$ M Fe^{+3}	99

4.1.3.3. Dispersantların kolemanit mineralinin makaslama flokülasyonuna etkisi

Kolemanit mineralinin sodyum oleat ve SDS ile makaslama flokülasyonuna dispersant olarak kullanılan sodyum silikat, sodyum pirofosfat ve sodyum hekzametafosfatın etkisi araştırılmıştır.

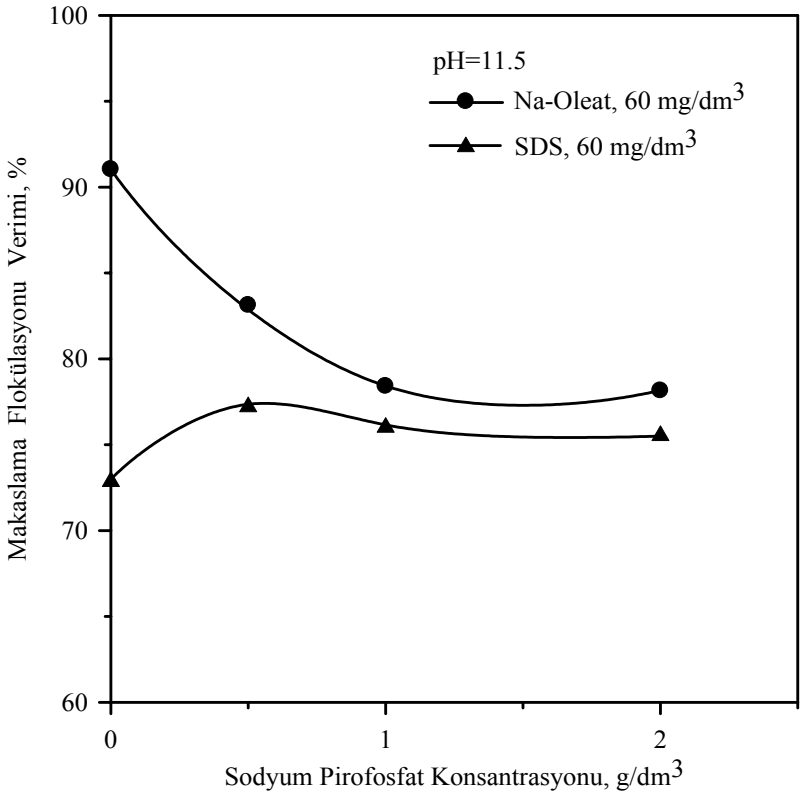
Sodyum silikat konsantrasyonunun kolemanitin sodyum oleat ve SDS ile makaslama flokülasyonuna etkisi Şekil 4.54'de verilmiştir. Artan sodyum silikat konsantrasyonu ile kolemanit süspansiyonunun makaslama flokülasyonu azalmış olup, 5 g/dm^3'lük sodyum silikat konsantrasyonunda flokülasyon verim değerleri sodyum oleat varlığında %61'e, SDS ile ise %52'ye düşmüştür. Sodyum silikat, sulu çözeltilerinde hidrolize uğrar ve hidroksilat türler oluşur. Bunlar: $Si(OH)_4$, $SiO(OH)_3^-$, $Si_2O_3(OH)_4^{-2}$, $Si_4O_8(OH)_4$ ve diğer türlerdir (Laskowski ve Pugh, 1992). Buna paralel olarak flokülasyon veriminin düşmesi, literatürde de belirtildiği gibi (Marinakis ve Shergold, 1985), sodyum silikat miktarının artması ile mineral yüzeylerine adsorbe olan bu silika komplekslerinin artması ve böylece, yüzey aktif maddelerin yüzeylere adsorpsiyonu engellemesiyle açıklanabilir. Diğer taraftan, bazı araştırmacılar kalsiyum iyonlarının bu silika kompleksleri ile biraraya gelerek kalsiyum silikat ($CaSiO_3$) bileşimini oluşturduklarını ve bu bileşimin mineral tane yüzeylerini daha da hidrofilik hale getirip yüzebilirliği azalttıklarını ifade etmişlerdir (Martinez ve ark., 1999; Martinez ve ark., 2003; Castro ve Hoces, 1993). Uçbeyiay ve Özkan (2006) da flokülasyondaki azalmayı benzer nedenlere bağlamışlar ve makaslama flokülasyonunun yüzey hidrofobisitesine dayanan bir zenginleştirme yöntemi olduğunu belirtmişlerdir.



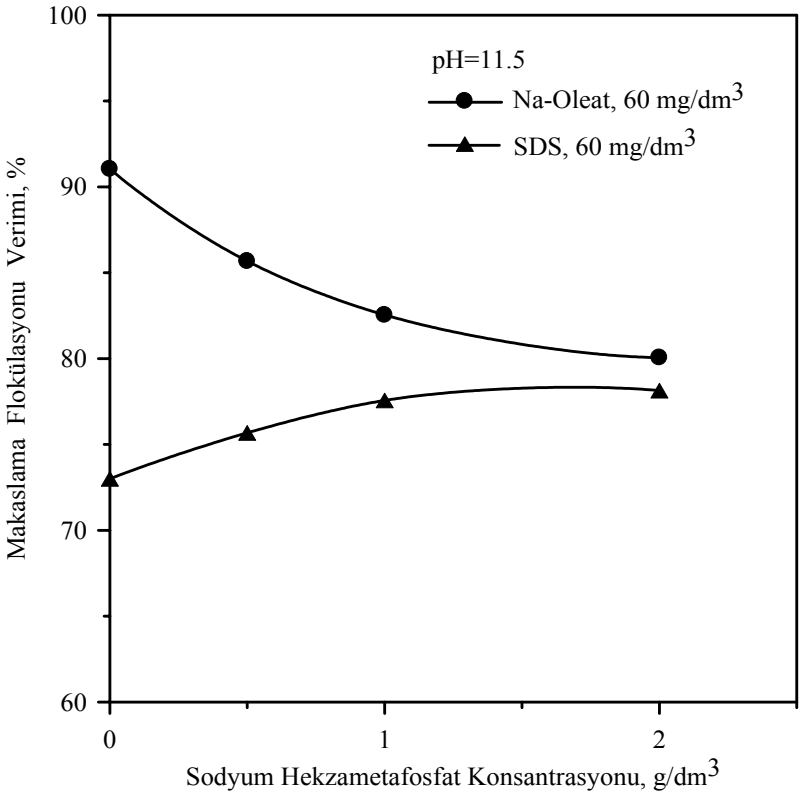
Şekil 4.54. Sodyum silikat konsantrasyonu ile kolemanitin makaslama flokülasyonunun değişimi.

Sodyum pirofosfat ve sodyum hekzametafosfat konsantrasyonunun kolemanitin sodyum oleat ve SDS ile makaslama flokülasyonuna etkisi Şekil 4.55 ve Şekil 4.56'da sırasıyla gösterilmektedir. Şekil 4.55'te görüldüğü gibi, sodyum oleat ile flokülasyonda artan sodyum pirofosfat konsantrasyonuna bağlı olarak kolemanit süspansiyonunun flokülasyon verimi azalma göstermiştir. Ancak, SDS varlığında ise 0.5 g/dm^3 sodyum pirofosfat konsantrasyonuna kadar flokülasyon artmakta, daha yüksek konsantrasyonlarda ise önemli bir değişim olmamaktadır. Yani, kolemanit mineralinin SDS ile flokülasyonu sodyum pirofosfat konsantrasyon değişiminden etkilenmemektedir. Şekil 4.56'da ise, benzer şekilde sodyum hekzametafosfat konsantrasyon artışına bağlı olarak sodyum oleat ile kolemanitin flokülasyonunda azalma gerçekleşmiştir. SDS kullanıldığında ise artan sodyum hekzametafosfat konsantrasyonu ile kolemanitin flokülasyon veriminde kısmi bir artış gözlenmiştir. Sodyum pirofosfata benzer olarak, kolemanit süspansiyonunun SDS ile flokülasyonunda sodyum hekzametafosfatın

disperse edici bir etkisi gözlenmemiştir. Bu durum, her iki dispersant varlığında da tane yüzeylerine SDS adsorpsiyonunun mümkün olduğunu göstermektedir. Ancak, oleat adsorpsiyonunun her iki dispersantın varlığından etkilendiği yine şekillerden anlaşılmaktadır. Diğer taraftan, bazı araştırmacılar sodyum hekzametafosfatın sodyum pirofosfata göre daha güçlü bir dispersant olduğunu ifade etmişlerdir (Conley, 1996; Lu ve ark., 1992) ve bu durumu, hekzametafosfat iyonlarının mineral yüzeylerine pirofosfata göre daha fazla adsorbe olmasına bağlamışlardır (Song ve ark., 2005). Bununla birlikte, düşük sodyum polifosfat ve sodyum fosfat konsantrasyonlarında selestitin SDS ile makaslama flokülasyonunda da benzer şekilde kısmi bir artışın olduğu belirlenmiştir (Özkan ve ark., 2006).



Şekil 4.55. Sodyum pirofosfat konsantrasyonu ile kolemanitin makaslama flokülasyonunun değişimi.



Şekil 4.56. Sodyum hekzametafosfat konsantrasyonu ile kolemanitin makaslama flokülasyonunun değişimi.

4.1.4. Kolemanit mineralinin yağ aglomerasyonu özelliklerinin belirlenmesi

Kolemanit mineralinin yağ aglomerasyonu özelliklerinin belirlenmesinde yüzey aktif madde (sodyum oleat ve SDS) konsantrasyonu, bağlayıcı sıvı olarak gaz yağı konsantrasyonu ve inorganik tuzların (magnezyum, baryum, alüminyum ve demir klorür) aglomerasyona etkisi incelenmiştir. Yağ aglomerasyonu deneyleri genelde yüksek makaslama flokülasyonu verim değerlerinin elde edildiği pH 11.5'te yürütülmüştür Kolemanitin yağ aglomerasyonu üzerine yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçların bazıları Tablo 4.4, 4.5, 4.6, 4.7 ve 4.8'de verilmiştir. Tablolardaki sonuçlar kolemanit mineralinin çalışılan deneysel şartlar altında başarılı bir yağ aglomerasyonu işleminin sağlanamadığını göstermektedir. Gerek yüzey aktif madde ve gerekse gaz yağı konsantrasyonunun artırılması aglomerasyon verimlerinde önemli bir artış getirmemiştir. Benzer

şekilde, süspansiyona katyonların ilavesi de kolemanitin başarılı bir yağ aglomerasyonunun sağlanmasını mümkün kılmamıştır. Yağ aglomerasyonu işleminin minerallerin belirli bir hidrofobisite derecesine ulaşıldıktan sonra mümkün olduğu bilinmektedir (Puddington ve Sparks, 1975; Laskowski, 2000; Özkan ve ark., 2009). Dolayısıyla, kolemanitin aglomerasyon işleminin istenilen ölçüde gerçekleşmemesi çalışılan yüzey aktif maddeler ile bu hidrofobisite derecesine ulaşılamadığını bir ölçüde gösterebilir. Katyonların kullanımı ile de kolemanitin yağ aglomerasyonu işlemi için yeterince bir aktivasyonun sağlanamadığı görülmektedir. Kolemanit mineralinin sodyum oleat, SDS ve inorganik tuzlar varlığında temas açısı ölçüm değerlerinden de anlaşılacağı gibi, kolemanitin aglomerasyonunu sağlayacak açı değerine ulaşılamamıştır (Tablo 4.9).

Tablo 4.4. Yüzey aktif madde konsantrasyonunun 2.5 g/dm^3 gaz yağı ile kolemanitin yağ aglomerasyonuna etkisi.

Sodyum oleat konsantrasyonu (mg/dm^3)	Yağ aglomerasyonu verimi, %	SDS konsantrasyonu (mg/dm^3)	Yağ aglomerasyonu verimi, %
20	22.17	20	11.24
40	22.45	40	10.65
60	23.22	60	12.23
80	23.34	80	14.21
100	25.11	100	11.43
120	25.07	120	11.05

Tablo 4.5. Gazyağı konsantrasyonunun 100 mg/dm^3 sodyum oleat ile kolemanitin yağ aglomerasyonuna etkisi.

Gazyağı konsantrasyonu (g/dm^3)	Yağ aglomerasyonu verimi, %
1	18.32
1.5	20.25
2	19.85
2.5	25.11
3	23.28
4	23.46

Tablo 4.6. Sodyum oleat konsantrasyonunun 10^{-4} M Fe^{+3} iyonu ve 2.5 g/dm^3 gaz yağı ile kolemanitin yağ aglomerasyonuna etkisi.

Sodyum oleat konsantrasyonu (mg/dm^3)	Yağ aglomerasyonu verimi, %
80	24.80
100	22.67
120	29.60
140	29.18

Tablo 4.7. 10^{-4} M Mg^{+2}, Ba^{+2} ve Al^{+3} iyonlarının 100 mg/dm^3 sodyum oleat ve 2.5 g/dm^3 gaz yağı ile kolemanitin yağ aglomerasyonuna etkisi.

İnorganik tuzlar	Yağ aglomerasyonu verimi, %
Mg^{+2}	20.89
Ba^{+2}	21.67
Al^{+3}	22.34

Tablo 4.8. Gaz yağı konsantrasyonunun 10^{-4} M Fe^{+3} iyonu ve 100 mg/dm^3 sodyum oleat ile kolemanitin yağ aglomerasyonuna etkisi.

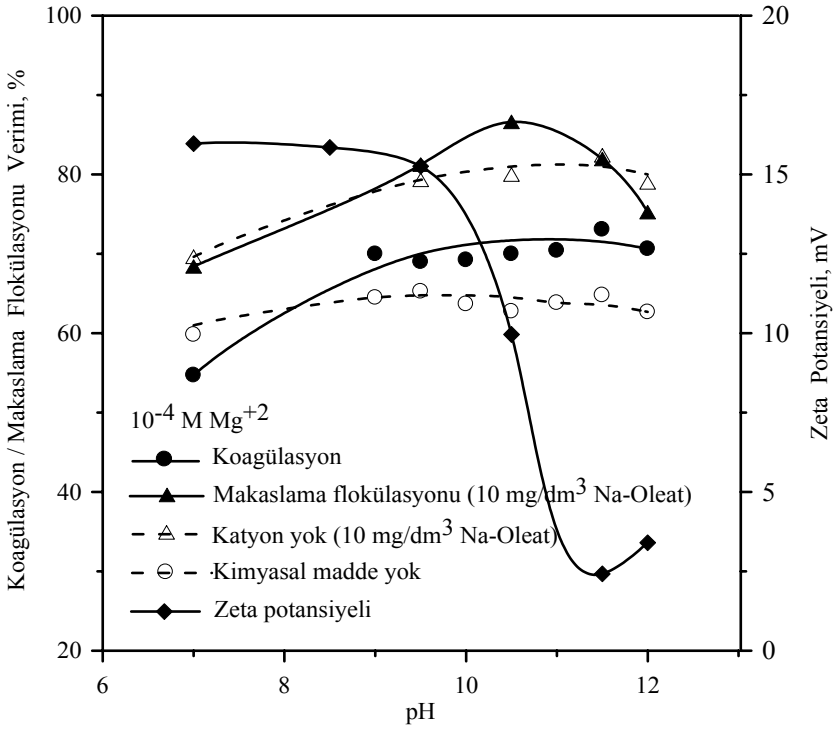
Gazyağı konsantrasyonu (g/dm^3)	Yağ aglomerasyonu verimi, %
2	22.67
2.5	27.08
3	28.48

Tablo 4.9. Kolemanit mineralinin pH 11.5'te temas açısı ölçüm değerleri.

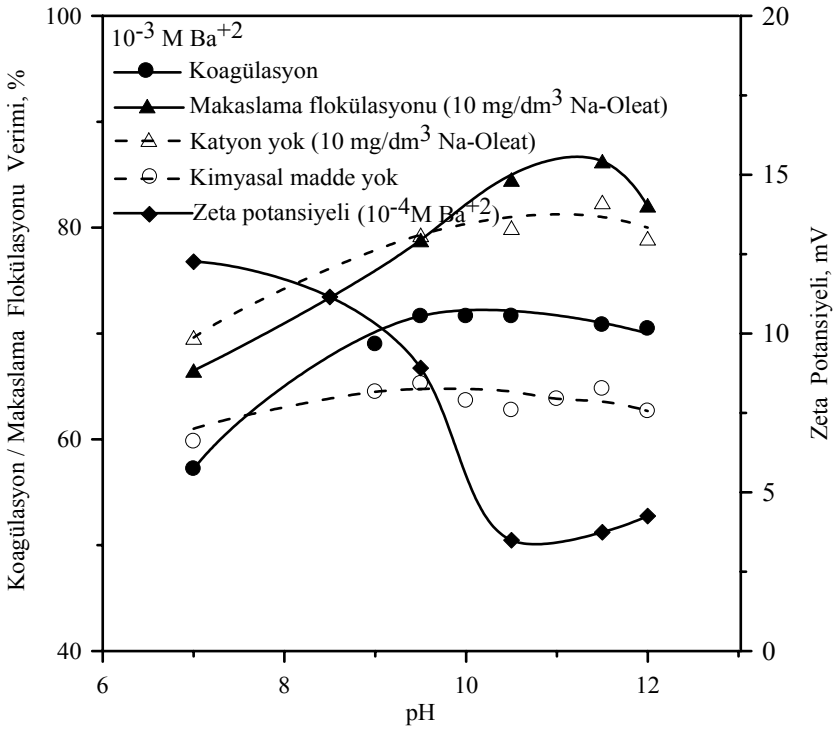
Toplayıcı	Temas açısı (derece)	İnorganik tuz (10^{-4} M)	Temas açısı (derece)
60 mg/dm^3 Sodyum oleat	80^o	Mg^{+2}	78^o
		Ba^{+2}	75^o
		Al^{+3}	70^o
		Fe^{+3}	58^o
60 mg/dm^3 SDS	55^o	Mg^{+2}	51^o
		Ba^{+2}	51^o
		Al^{+3}	53^o
		Fe^{+3}	50^o

4.1.5. Kolemanit mineralinin elektrokinetik, koagülasyon ve makaslama flokülasyonu özelliklerinin karşılaştırılması

Kolemanit mineralinin elektrokinetik, koagülasyon ve makaslama flokülasyonu davranışlarının karşılaştırılmasında yüksek verim değerlerinin elde edildiği pH, yüzey aktif madde tipi ve konsantrasyonu için elde edilen deneysel bulgular seçilmiştir. Şekil 4.57 ve Şekil 4.58'de 10^{-4} M Mg^{+2} ve 10^{-3} M Ba^{+2} iyonları varlığında kolemanitin elektrokinetik, koagülasyon ve makaslama flokülasyonu davranışlarının pH'a bağlı olarak değişimi gösterilmiştir. Şekil 4.57 ve 4.58'de görüldüğü gibi, Mg^{+2} ve Ba^{+2} iyonları ile yaklaşık pH 9'un üzerinde kolemanit süspansiyonunun koagülasyonu meydana gelmiştir. Yükselen pH ile kolemanitin yüzey şarjının azalması ve i.e.p. değerinin (pH 10.2) üzerindeki pH'larda kolemanitin sahip olduğu negatif potansiyelin, Mg^{+2} ve Ba^{+2} iyonlarının adsorpsiyonu ile nötralize edilmesi koagülasyonuna yol açmıştır. Ayrıca, yine Mg^{+2} ve Ba^{+2} iyonları varlığında kolemanitin 10 mg/dm^3 sodyum oleat ile az da olsa makaslama flokülasyonu meydana gelmiş ve koagülasyona göre daha yüksek verim değerleri elde edilmiştir. Mg^{+2} iyonu ile pH 10.5'te, Ba^{+2} iyonu ile ise pH 11.5'te %85'lere varan maksimum verim değerlerine ulaşılabilmiştir. Bu sonuca göre, Mg^{+2} ve Ba^{+2} iyonlarının kolemanit süspansiyonunun koagülasyonunu takiben elektrostatik ve/veya kimyasal adsorpsiyon ile makaslama flokülasyonunu gerçekleştirdiği söylenebilir.

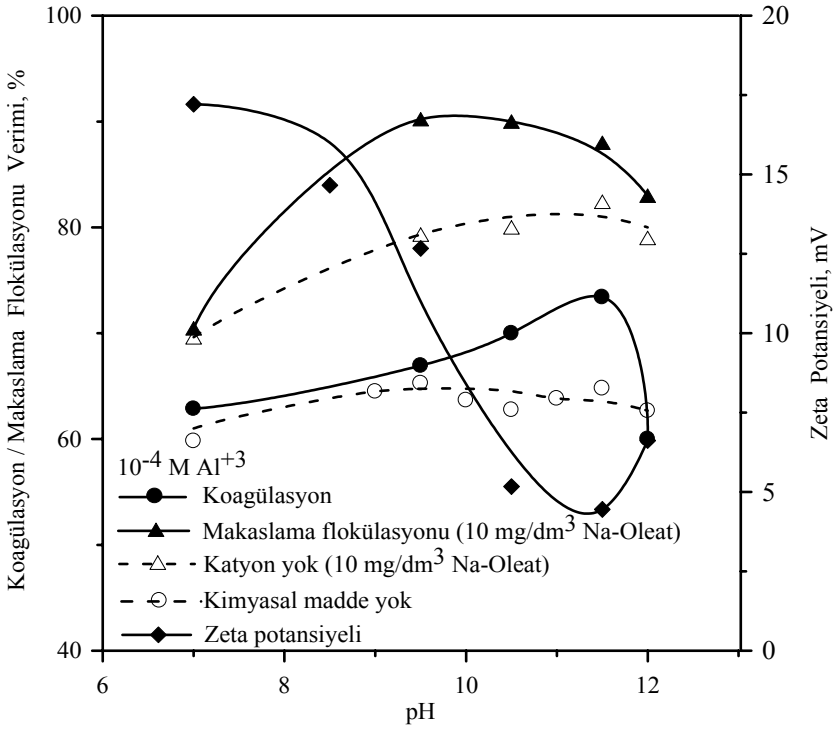


Şekil 4.57. 10^{-4} M Mg^{+2} iyonu varlığında kolemanit mineralinin elektrokinetik, koagülasyon ve makaslama flokülasyonu davranışlarının pH ile değişimi.

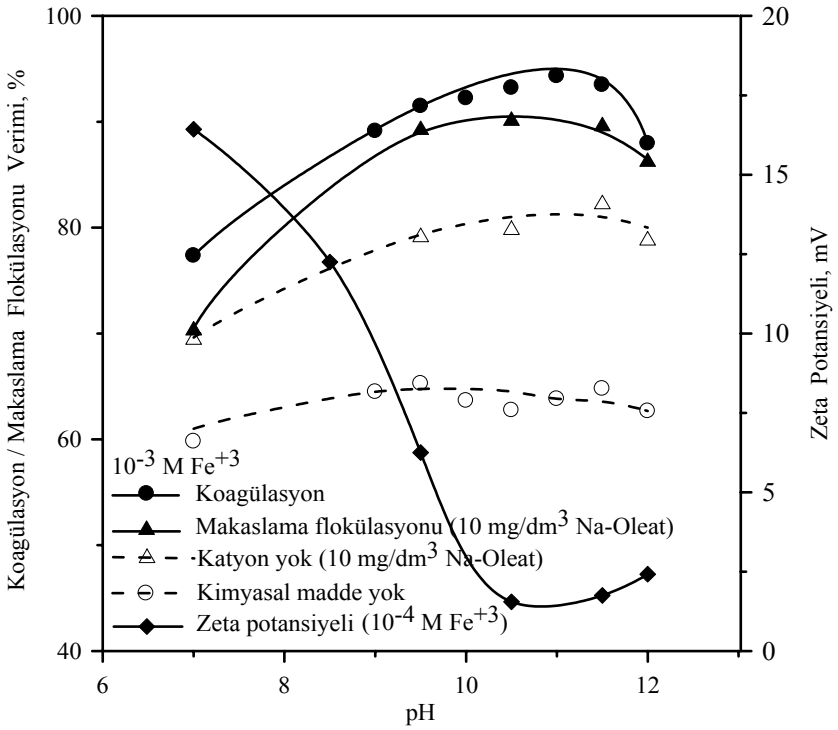


Şekil 4.58. 10^{-3} M Ba^{+2} iyonu varlığında kolemanit mineralinin elektrokinetik, koagülasyon ve makaslama flokülasyonu davranışlarının pH ile değişimi.

10^{-4} M Al^{+3} ve 10^{-3} M Fe^{+3} iyonu konsantrasyonu varlığında pH'ın kolemanitin elektrokinetik, koagülasyon ve makaslama flokülasyonu özelliklerine etkisi ise Şekil 4.59 ve 4.60'da sırasıyla verilmiştir. Artan pH ile pozitif yüzey şarjı azalan kolemanit süspansiyonunun Al^{+3} iyonu ile pH 9-11.5 aralığında, Fe^{+3} iyonu ile ise geniş bir pH aralığında koagülasyonu sağlanmıştır. Ayrıca, Al^{+3} iyonu kolemanitin koagülasyonuna göre makaslama flokülasyonunda daha etkili olmuştur ve pH 9.5'te süspansiyona katyon ilavesi yapılmadan elde edilen %78'lik flokülasyon verimini %90'lara çıkarabilmiştir. Ancak, benzer durum Fe^{+3} iyonu varlığında görülmemiştir. Fe^{+3} iyonu ile kolemanitin makaslama flokülasyonu sağlanmış fakat koagülasyonu kadar başarılı olamamıştır. Bu durum, sodyum oleatın Fe^{+3} iyonu etkisi ile kolemanit tane yüzeylerinde zayıf bir hidrofobisiteye neden olması ve böylelikle düşük makaslama flokülasyonu verim değerleri elde edilmesine neden olması ile açıklanabilir. Diğer taraftan, kolemanit süspansiyonunun koagülasyonunda Fe^{+3} iyonunun daha etkili olduğu yine şekillerden görülmektedir. Fe^{+3} iyonu varlığında zeta potansiyeli değerlerinin Al^{+3} iyonuna göre daha düşük olmasının buna neden olduğu söylenebilir.

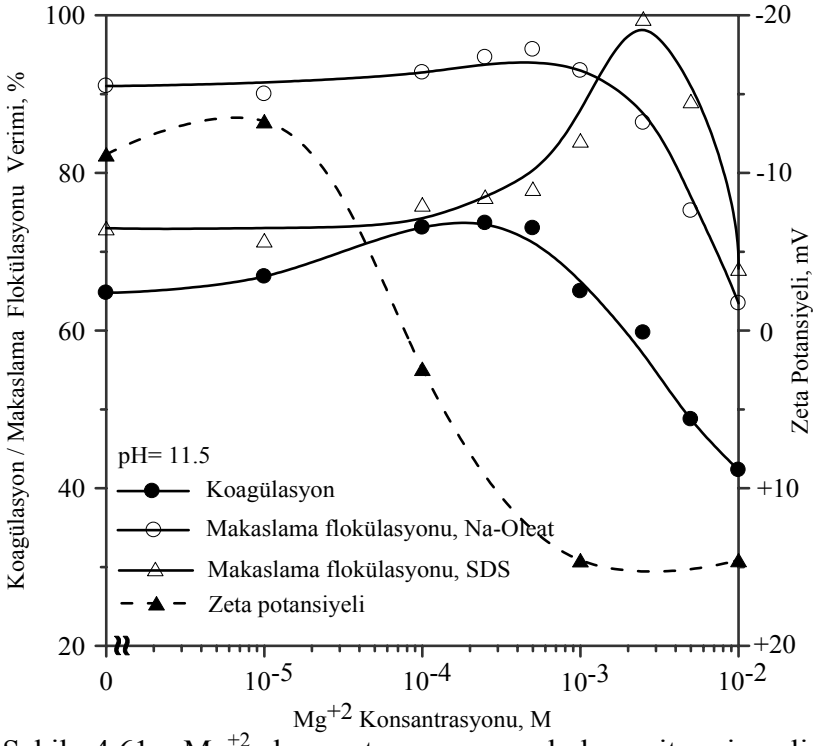


Şekil 4.59. 10^{-4} M Al^{+3} iyonu varlığında kolemanit mineralinin elektrokinetik, koagülasyon ve makaslama flokülasyonu davranışlarının pH ile değişimi.

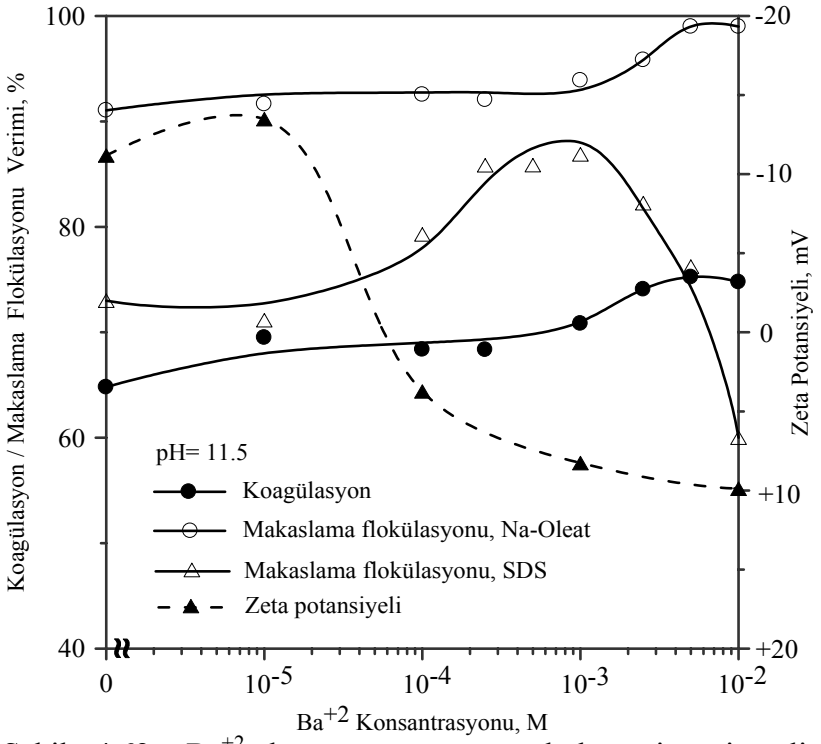


Şekil 4.60. 10^{-3} M Fe^{+3} iyonu varlığında kolemanit mineralinin elektrokinetik, koagülasyon ve makaslama flokülasyonu davranışlarının pH ile değişimi.

Şekil 4.61 ve Şekil 4.62'de Mg^{+2} ve Ba^{+2} iyonları konsantrasyonunun kolemanitin elektrokinetik, koagülasyon ve makaslama flokülasyonu davranışlarına etkileri gösterilmektedir. Şekil 4.61 ve Şekil 4.62'de görüldüğü gibi, pH 11.5'te $5x10^{-4}$ M kosantrasyonunun üzerinde Mg^{+2} iyonu ile kolemanitin koagülasyon verimi azalırken, Ba^{+2} ile ise artış meydana gelmiştir. 10^{-2} M Ba^{+2} konsantrasyonunda kolemanitin yüzey şarjının Mg^{+2}'a göre daha düşük bir pozitif değerde olması koagülasyonun azalmasına sebep olmamıştır. Diğer taraftan, %73'lük maksimum koagülasyon verimi Mg^{+2} ile $2.5x10^{-4}$ M konsantrasyonunda sağlanırken, Ba^{+2} iyonu ile aynı verim değerine $5x10^{-3}$ konsantrasyonunda ulaşılabilmiştir. Bu katyon konsantrasyonlarında kolemanitin yüzey şarjı +10 mV civarındadır. Ayrıca, makaslama flokülasyonunun Mg^{+2} ve Ba^{+2} iyonları varlığında kolemanit süspansiyonu üzerine etkisi koagülasyona göre daha da fazladır. Mg^{+2} iyonu ile %100'e yakın makaslama flokülasyonu verimi 60 mg/dm^3 SDS ile elde edilirken, Ba^{+2} iyonu ile ise bu verim değeri 60 mg/dm^3 sodyum oleat ile sağlanmıştır.

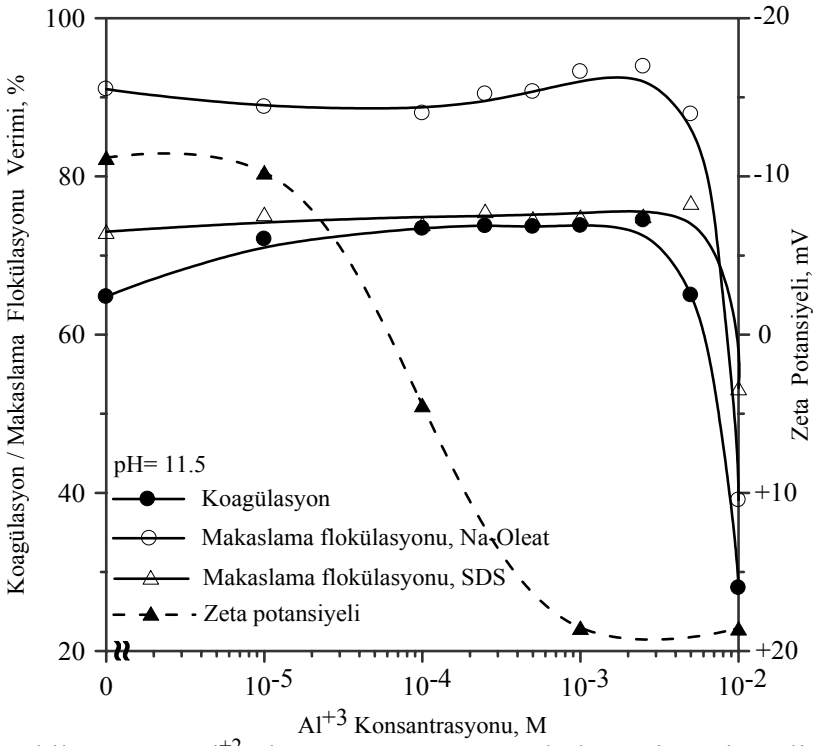


Şekil 4.61. Mg^{+2} konsantrasyonunun kolemanit mineralinin elektrokinetik, koagülasyon ve makaslama flokülasyonu davranışlarına etkisi.

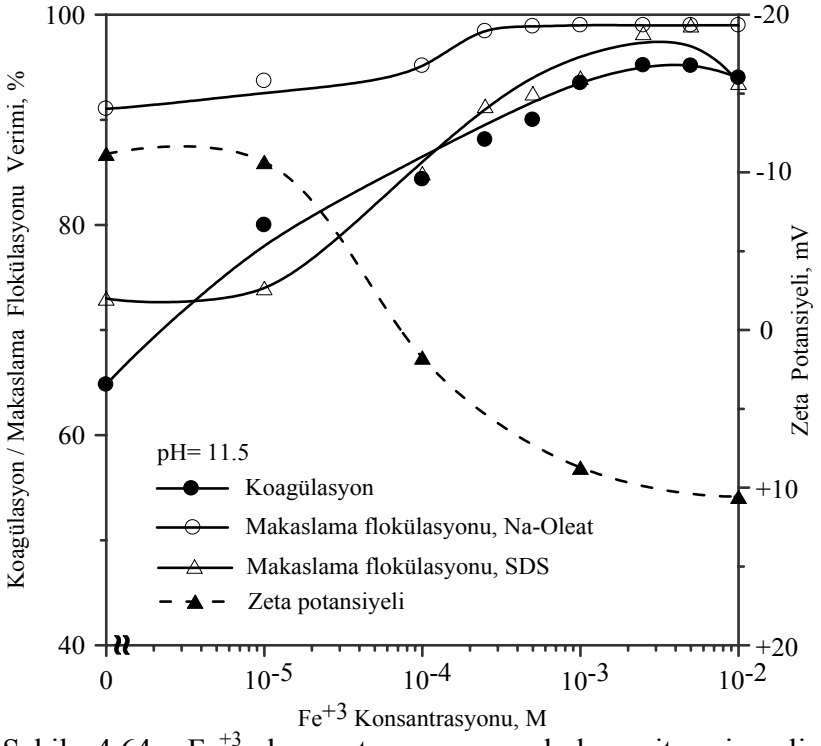


Şekil 4.62. Ba^{+2} konsantrasyonunun kolemanit mineralinin elektrokinetik, koagülasyon ve makaslama flokülasyonu davranışlarına etkisi.

Şekil 4.63 ve 4.64'de ise Al^{+3} ve Fe^{+3} katyon konsantrasyonlarının kolemanitin elektrokinetik, koagülasyon ve makaslama flokülasyonu davranışlarına etkisi verilmiştir. Kolemanit süspansiyonunun koagülasyonu belirli Al^{+3} konsantrasyonuna kadar artmış, daha yüksek iyon konsantrasyonlarında ise azalmıştır. Ancak, Fe^{+3} iyonu ile benzer azalma görülmemiş, artan konsantrasyon ile daha yüksek koagülasyon verim değerleri elde edilmiştir. Yüksek katyon konsantrasyonlarında kolemanitin Al^{+3} iyonu varlığında pozitif yüzey şarjının Fe^{+3}'e göre yüksek olması koagülasyonda azalmaya neden olmuştur. Ayrıca, $2.5x10^{-3}$ M Al^{+3} ve Fe^{+3} konsantrasyonunda maksimum koagülasyon ve makaslama flokülasyonu verim değerleri elde edilmiştir.



Şekil 4.63. Al^{+2} konsantrasyonunun kolemanit mineralinin elektrokinetik, koagülasyon ve makaslama flokülasyonu davranışlarına etkisi.



Şekil 4.64. Fe^{+3} konsantrasyonunun kolemanit mineralinin elektrokinetik, koagülasyon ve makaslama flokülasyonu davranışlarına etkisi.

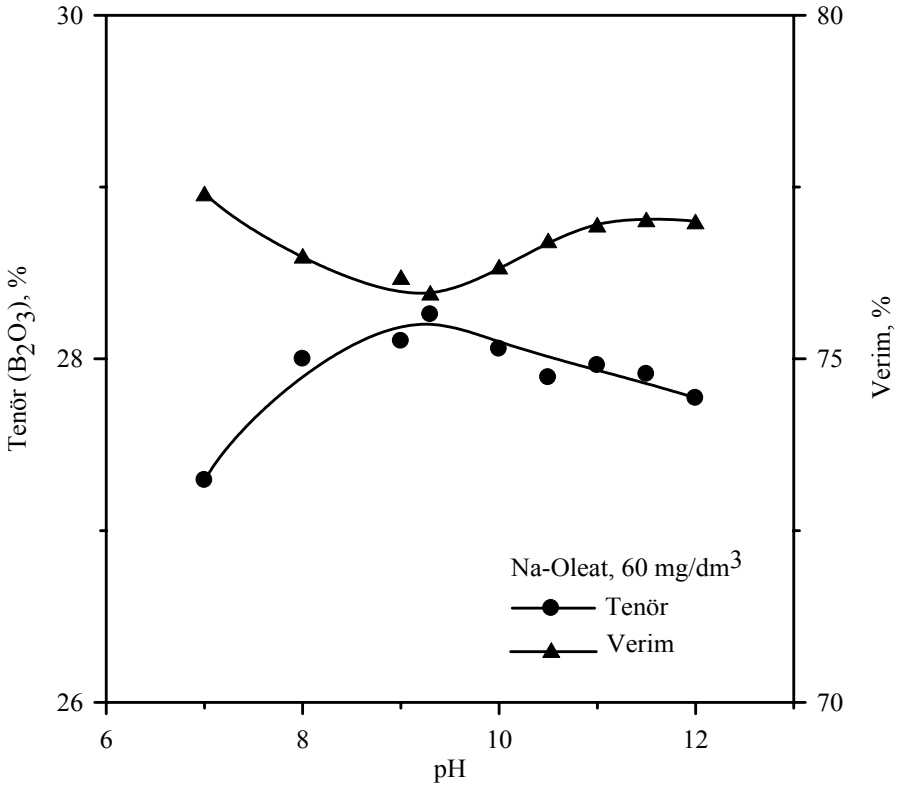
Kolemanit süspansiyonunun magnezyum klorür, baryum klorür, alüminyum klorür ve demir klorür varlığında elektrokinetik özellikleri açısından benzerlik taşıması, koagülasyonunda ve buna bağlı olarak makaslama flokülasyonunda da benzer eğilimler göstermesine neden olmuştur. Demir iyonlarının kolemanit mineralinin koagülasyonunda ve SDS ile makaslama flokülasyonunda, magnezyum, baryum ve alüminyum iyonlarının ise makaslama flokülasyonunda daha etkili olduğu yine şekillerden görülmektedir.

4.2. Kolemanit İçeren Bor Cevherinin Makaslama Flokülasyonu Yöntemiyle Zenginleştirilmesi

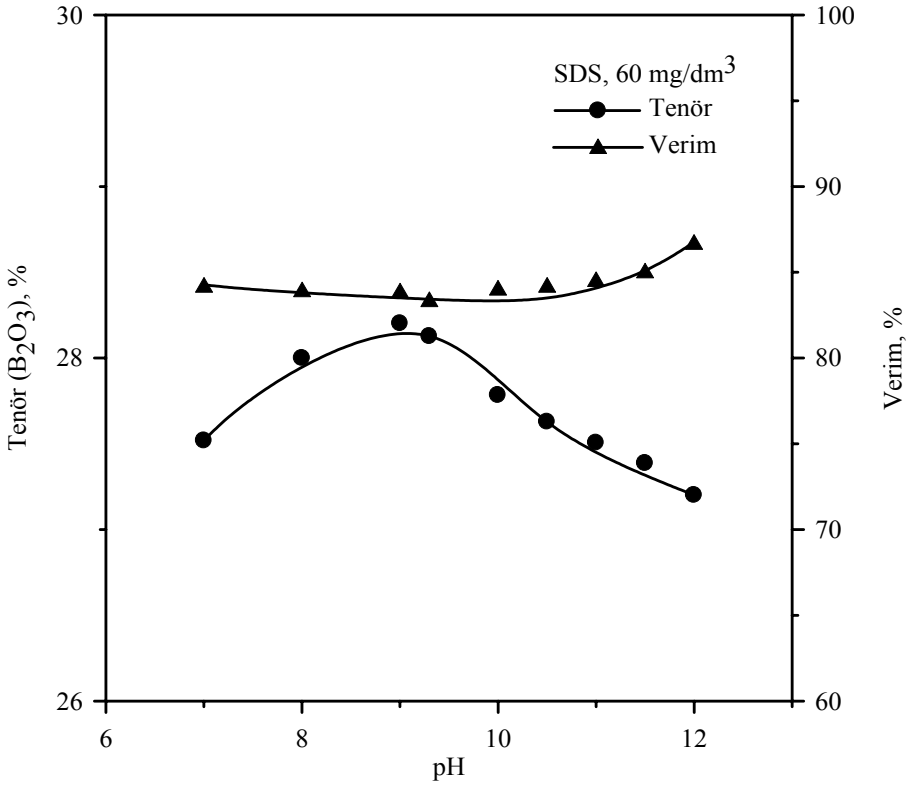
Kolemanit mineralinin makaslama flokülasyonu karakteristikleri ve çeşitli inorganik tuzların etkileri Bölüm 4.1'de verilmiştir. Belirlenen bu flokülasyon / koagülasyon özelliklerine de dayanılarak kolemanit içeren bor cevherinin (tüvenan cevher) ince tane boyutlarında etkin olan makaslama flokülasyonu yöntemi ile zenginleştirilmesine çalışılmıştır. Zenginleştirme çalışmalarında öncelikle pH ve yüzey aktif madde konsantrasyonunun etkileri araştırılmıştır. Kolemanitin seçimli flokülasyonu için yüzey aktif madde olarak yine sodyum oleat, sodyum dodesil sülfat ve bunlara ilaveten Aero 801 kullanılmıştır. Ayrıca, kolemanit mineralinin koagülasyonu ve makaslama flokülasyonu çalışmalarında kullanılan inorganik tuzlar tüvenan cevherin zenginleştirilme olanaklarının araştırılmasında da kullanılmış ve etkileri araştırılmıştır. Kolemanitin gang minerallerinden seçimli olarak floküle edilebilmesinde ise, seçimliliği artırmak amacıyla dispersant olarak sodyum silikat, sodyum pirofosfat ve sodyum hekzametafosfat kullanılmıştır. Bu dispersantların etkileri farklı konsantrasyonlarda araştırılmıştır.

4.2.1. pH'ın kolemanit içeren bor cevherinin makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi

Kolemanit içeren bor cevherinin makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesi üzerine pH'ın etkisi Şekil 4.65, 4.66 ve Şekil 4.67'de gösterilmiştir. Deneyler 60 mg/dm^3 yüzey aktif madde konsantrasyonunda ve pH 7-12 aralığında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.65 ve 4.66'da görüldüğü gibi, sodyum oleat ve SDS ile floküle edilerek kazanılan kolemanit konsantrelerinin B_2O_3 tenör değerleri nötral pH ortamlarında daha yüksektir. pH 9.3'te 60 mg/dm^3 sodyum oleat konsantrasyonu ile %28.26 B_2O_3 tenörlü konsantre %75.96 verimle, 60 mg/dm^3 SDS konsantrasyonu ile ise %28.13 B_2O_3 tenörlü konsantre %83.43 verimle tüvenan cevherden kazanılabilmiştir.

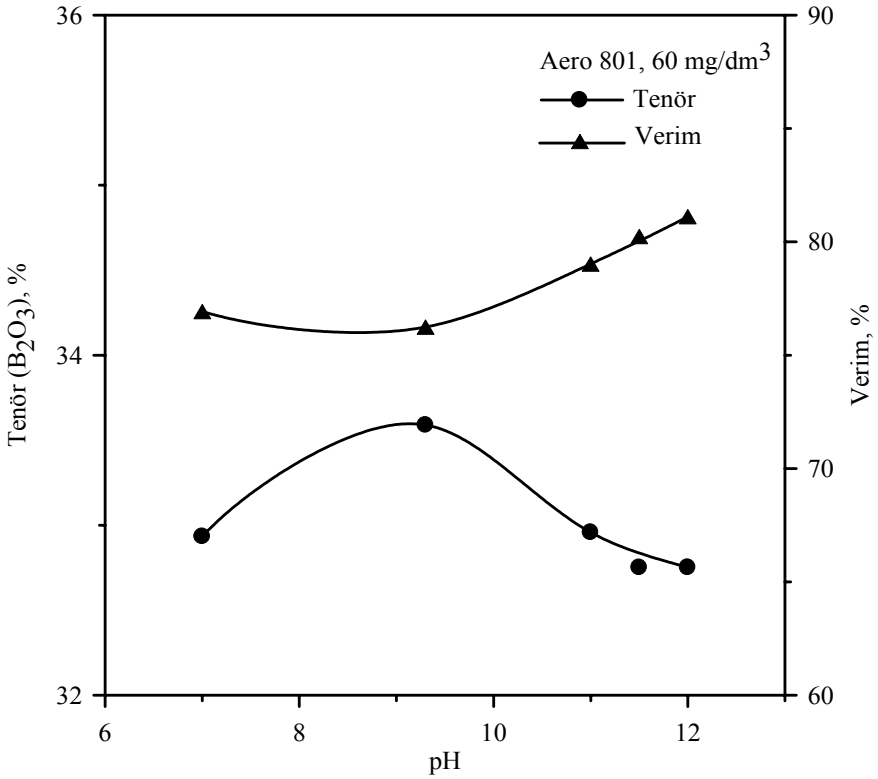


Şekil 4.65. pH'ın tüvenan cevherin sodyum oleat varlığında makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi.



Şekil 4.66. pH'ın tüvenan cevherin SDS varlığında makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi.

Şekil 4.67'de ise, tüvenan cevherin Aero 801 ile floküle edilmesi sonucunda elde edilen kolemanit konsantresinin B_2O_3 tenör ve verim değerleri verilmiştir. Aero 801 cevherin makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesinde sodyum oleat ve SDS'e göre başarılı olmuş, nötral pH ortamlarında sodyum oleat ve SDS ile elde edilen B_2O_3 tenör değerlerine göre daha yüksek tenörlü B_2O_3 konsantresi elde edilmiştir. Yani, pH 9.3'te 60 mg/dm^3 Aero 801 ile floküle edilerek kazanılan kolemanit konsantresi %33.59 B_2O_3 tenörlü olup, %76.24 verimle kazanılabilmiştir.

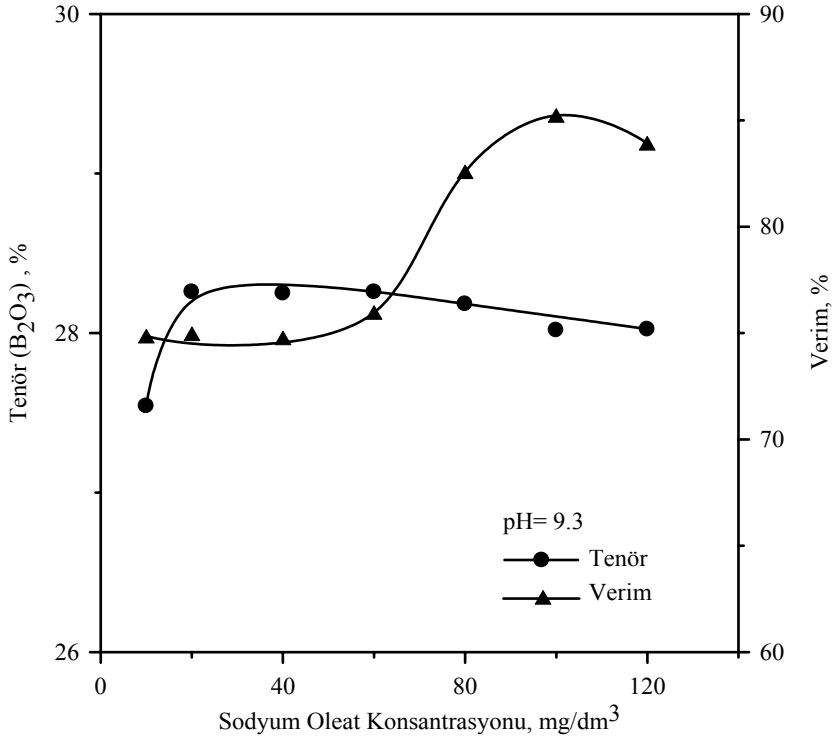


Şekil 4.67. pH'ın tüvenan cevherin Aero 801 varlığında makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi.

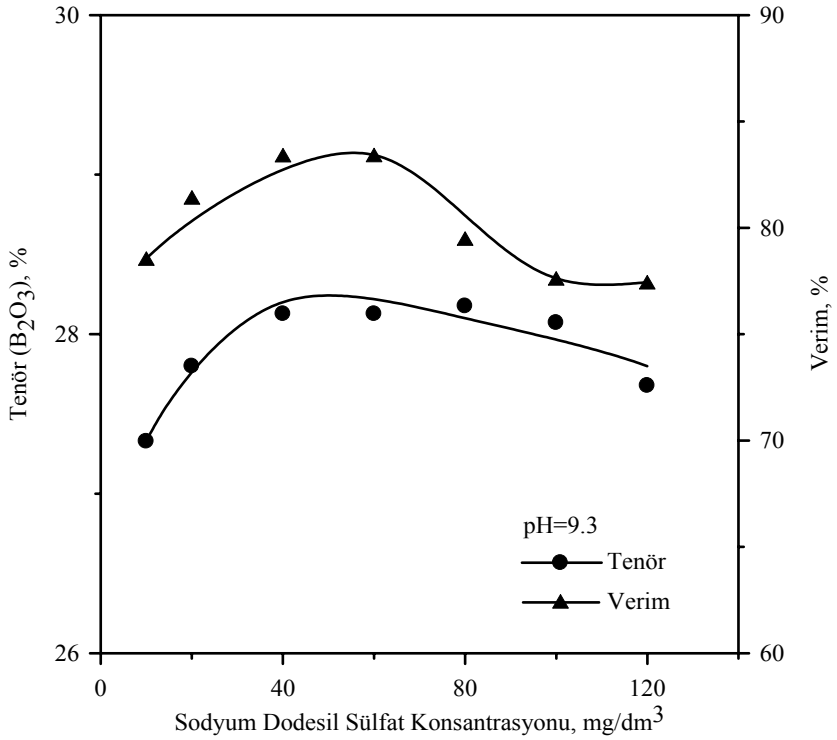
4.2.2. Yüzey aktif madde konsantrasyonunun kolemanit içeren bor cevherinin makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi

Kolemanit içeren bor cevherinin makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesi üzerine yüzey aktif madde konsantrasyonunun etkileri Şekil 4.68, Şekil 4.69 ve Şekil 4.70'te verilmiştir. Şekil 4.68 ve Şekil 4.69'da görüldüğü gibi, pH 9.3'te floküle edilerek kazanılan kolemanit konsantresinin B_2O_3 tenörü belirli bir sodyum oleat ve SDS konsantrasyonuna kadar artmakta, sonrasında ise azalma göstermektedir. Bu durum, yüzey aktif maddelerin gang minerallerine adsorpsiyonu sonucu kolemanit yüzeylerinde yeterli hidrofobizasyonun sağlanamadığını veya artan yüzey aktif madde konsantrasyonu ile gang minerallerinin de floküle olmaya başladığını göstermektedir. Literatürde kolemanitin doğal pH değerinde SDS ile flotasyonu çalışılmış, kolemanit ile SDS arasındaki elektrostatik etkileşim ile yüzebilirliğin sağlandığı belirtilmiştir.

Ancak, ortama kil ilave edildiğinde çalışılan pH aralığında tamamen negatif şarjlı olan kilin kolemanitin yüzey şarjını pozitiften negatife değiştirdiği ve böylelikle SDS ile olan elektrostatik etkileşimi azalttığı ve buna bağlı olarak yüzebilirliğin de azaldığı ifade edilmiştir. Ayrıca, kolemanitin flotasyonu iki farklı kollektör adsorpsiyon mekanizması ile açıklanmıştır. Bunlardan ilki, yüksek konsantrasyonlardaki kollektör türlerinin kil tanelerini yüzeylerden uzaklaştırması, ikincisi ise kollektör moleküllerinin bir kısmının kil tanelerine adsorbe olarak kolemanitin hidrofobizitesini azaltması ve kil-kolemanit agregalarının yüzebilmesini sağlamasıdır (Çelik ve ark., 2002). Tüvenan cevherin makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesinde de benzer durum söz konusu olup, yüksek yüzey aktif madde konsantrasyonlarında B_2O_3 tenör değerleri azalmaktadır. Diğer taraftan, sodyum oleat ve SDS ile kolemanit mineralinin makaslama flokülasyonunda, pH 9.5'te sodyum oleatın kolemanit süspansiyonunu SDS'e göre daha iyi floküle ettiği görülmektedir (Şekil 4.26). Ancak, cevherin makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesinde, her iki yüzey aktif madde ile de benzer eğilim görülmektedir. 60 mg/dm^3 sodyum oleat ile kazanılan kolemanit konsantresi %28.26 B_2O_3 tenörlü olup, %75.96'lık verim ile elde edilirken, aynı konsantrasyondaki SDS ile ise %28.13 B_2O_3 tenörüne %83.43'lük verimle ulaşılabilmiştir.

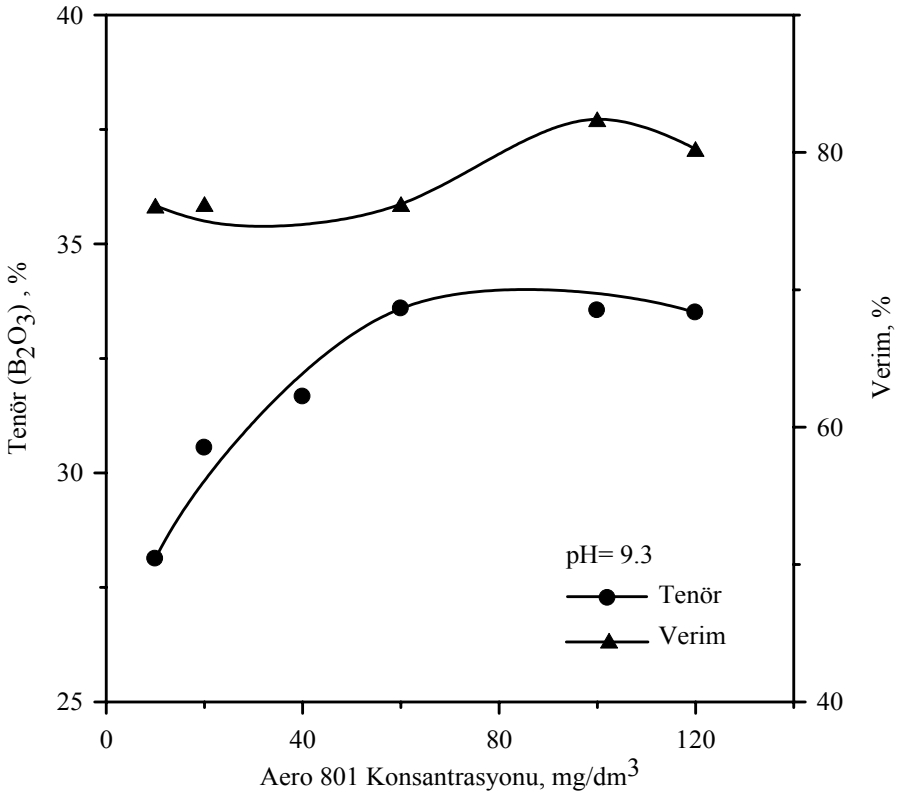


Şekil 4.68. Sodyum oleat konsantrasyonunun tüvenan cevherin makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi.



Şekil 4.69. Sodyum dodesil sülfat konsantrasyonunun tüvenan cevherin makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi.

Şekil 4.70'te ise, sodyum oleat ve SDS'e göre Aero 801'in varlığında daha yüksek B_2O_3 tenör ve verim değerlerinin elde edildiği görülmektedir. Bu durumda, %26.98 B_2O_3 içeren tüvenan cevherin 60 mg/dm^3 Aero 801 ile floküle edilmesi sonucu %33.59 B_2O_3 tenörlü konsantre kazanılabilmiştir. Elde edilen bu sonuçlara benzer olarak Ucar ve Yargan (2009), kolemanitin sodyum oleat, SDS ve Aero 801 kullanarak flotasyon ile seçimliliğini çalışmışlar ve sodyum oleatın gang minerallerini biraraya getirme özelliği göstererek kolemanitin kazanılmasında çok zayıf bir performans sergilediğini tespit etmişlerdir. Bununla birlikte, SDS'in sodyum oleata göre daha iyi tenör-verim performansı sağladığını, ancak en iyi sonuca Aero 801 ile ulaşıldığını belirtmişlerdir. Sonuç olarak, artıklarından kolemanitin flotasyon ile kazanılmasında Aero 801'in ideal bir toplayıcı olduğunu ifade etmişlerdir.

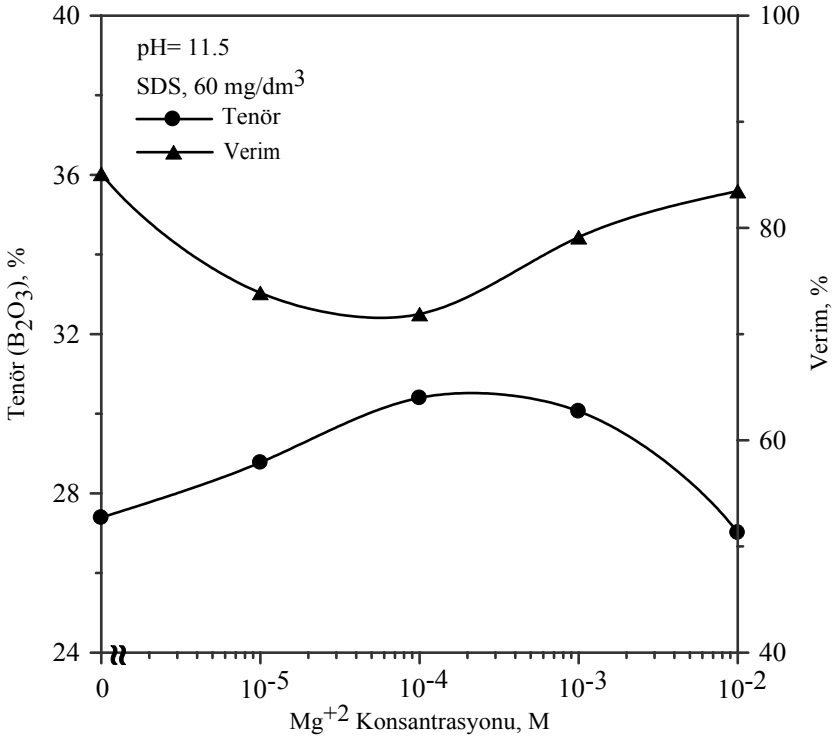


Şekil 4.70. Aero 801 konsantrasyonunun tüvenan cevherin makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi.

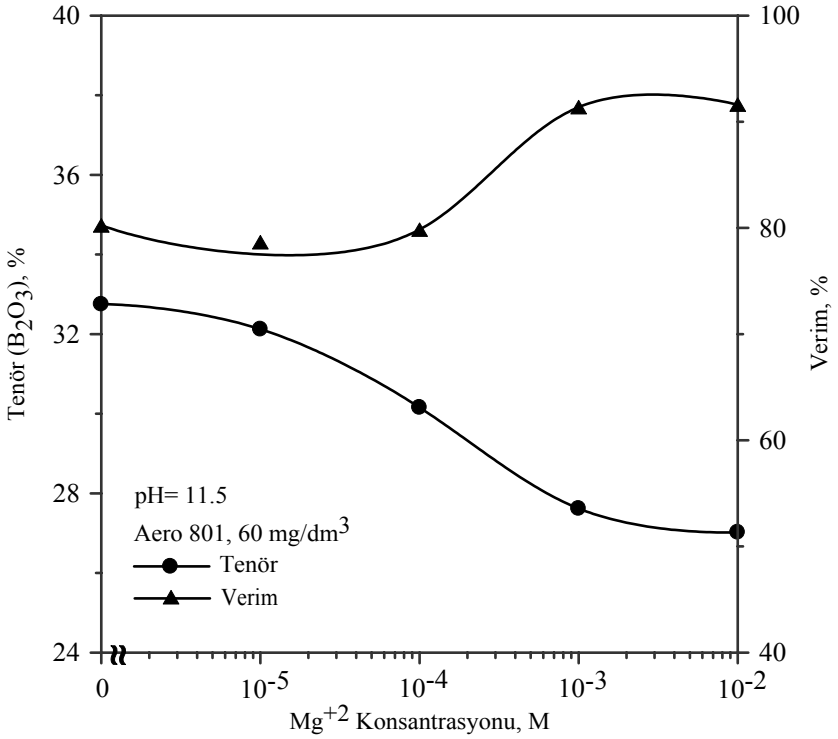
4.2.3. İnorganik tuzların kolemanit içeren bor cevherinin makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi

Kolemanit içeren bor cevherinin SDS ve Aero 801 varlığında makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesinde magnezyum klorür, baryum klorür, alüminyum klorür ve demir klorürün etkileri araştırılmıştır.

Şekil 4.71 ve Şekil 4.72'de SDS ve Aero 801 için Mg^{+2} konsantrasyonunun tüvenan cevherin makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi verilmektedir. Şekil 4.71'den anlaşıldığı gibi, artan Mg^{+2} konsantrasyonu ile konsantrenin B_2O_3 tenör değerleri 10^{-4} M Mg^{+2} iyonu konsantrasyonuna kadar artmış, daha yüksek Mg^{+2} iyonu konsantrasyonlarında ise azalmıştır. Buna göre, 10^{-4} M Mg^{+2} iyonu konsantrasyonunda cevherin floküle edilmesiyle %30.39 B_2O_3 tenörüne sahip kolemanit konsantresi %71.87 verimle kazanılmıştır. Mg^{+2} iyonu, SDS ile de kolemanit mineralinin yüksek verimle floküle edilmesini sağlamış, ancak yüksek konsantrasyonlarda kolemanit süspansiyonunun flokülasyonunu azaltmıştır (Şekil 4.35). Mg^{+2} iyonu varlığında tüvenan cevherin makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesinde de benzer durum görülmektedir. Şekil 4.72'de ise, Mg^{+2} iyon konsantrasyonunun artışı ile konsantre tenörünün artan verime karşı azaldığı görülmektedir.

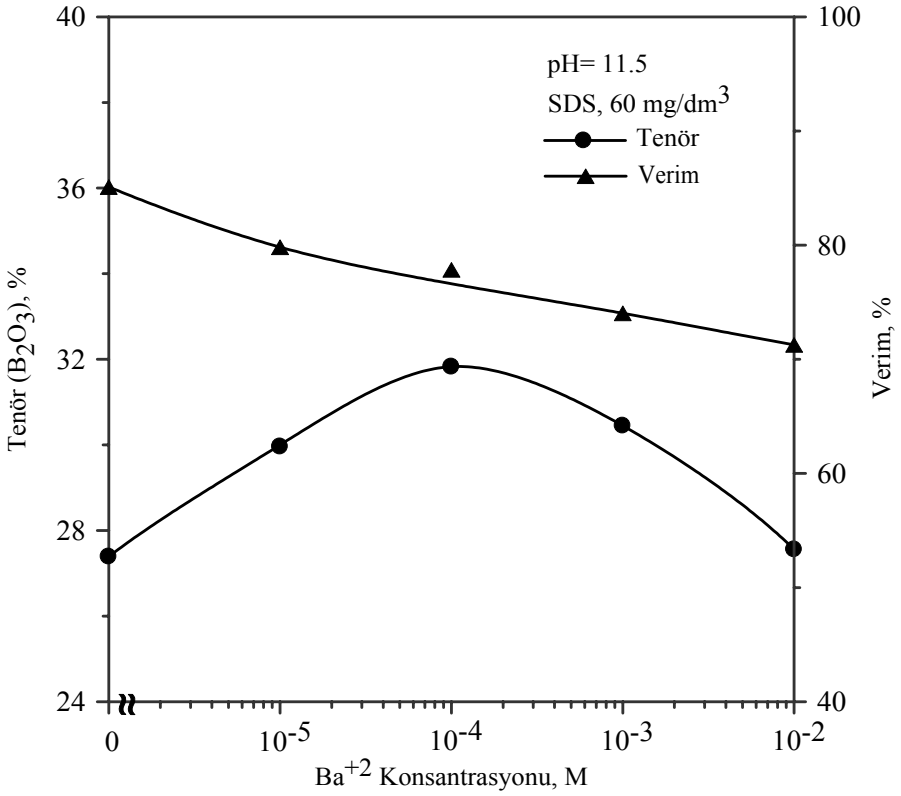


Şekil 4.71. Mg^{+2} iyonu konsantrasyonunun tüvenan cevherin SDS varlığında makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi.

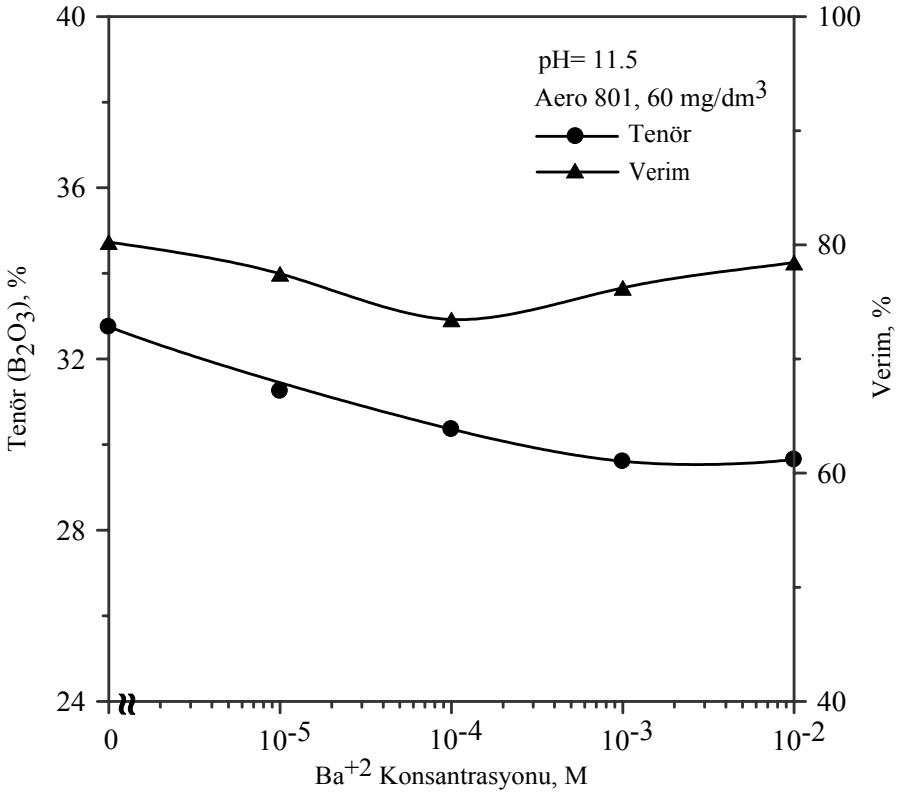


Şekil 4.72. Mg^{+2} iyonu konsantrasyonunun tüvenan cevherin Aero 801 varlığında makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi.

Ba^{+2} iyonu konsantrasyonu varlığında kolemanit içeren bor cevherinin makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesiyle elde edilen kolemanit konsantresinin B_2O_3 tenör ve verim değerleri Şekil 4.73 ve Şekil 4.74'te gösterilmiştir. Mg^{+2} iyonuna benzer olarak, 10^{-4} M Ba^{+2} konsantrasyonunda SDS ile yüksek B_2O_3 tenörüne ulaşılabilmiştir. Bu durumda, %31.83 B_2O_3 tenörlü kolemanit konsantresi %77.82 verimle kazanılabilmiştir. Ba^{+2} iyonunun SDS ile kolemanit minerali ve tüvenan cevher üzerine olan etkisi benzerlik göstermekte, Ba^{+2} iyonu varlığında kolemanit mineralinin SDS ile makaslama flokülasyonunda da 10^{-4}-10^{-3} M Ba^{+2} konsantrasyonu aralığında yüksek flokülasyon verim değerleri elde edilmektedir (Şekil 4.41). Şekil 4.74'te ise, Ba^{+2} iyon konsantrasyonunun Aero 801 ile tüvenan cevherin zenginleştirilmesinde etkisi görülmemektedir. Katyon kullanılmadan cevherin Aero 801 ile flokülasyonunda %32.75 B_2O_3 tenörlü kolemanit konsantresi elde edilirken, 10^{-4} M Ba^{+2} iyon konsantrasyonu bu tenör değerini %30.36'ya düşürmüştür.

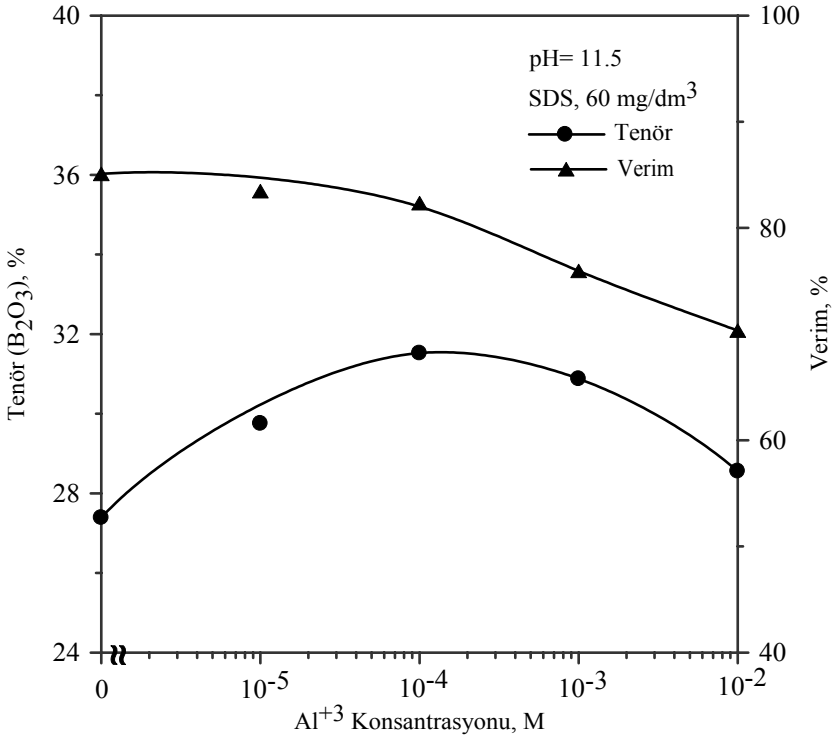


Şekil 4.73. Ba^{+2} iyonu konsantrasyonunun tüvenan cevherin SDS varlığında makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi.

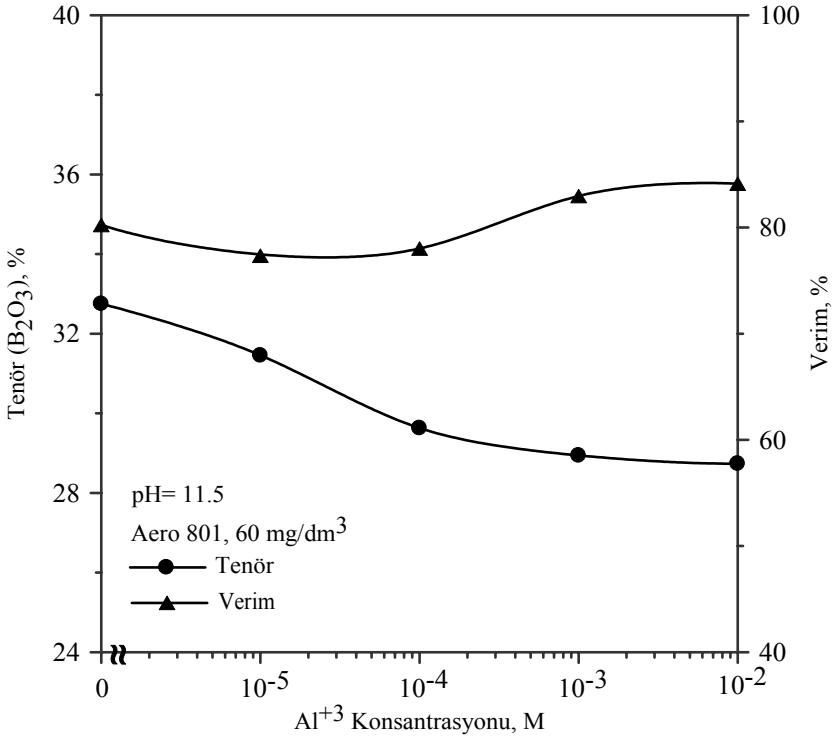


Şekil 4.74. Ba^{+2} iyonu konsantrasyonunun tüvenan cevherin Aero 801 varlığında makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi.

Şekil 4.75 ve 4.76'da Al^{+3} konsantrasyonunun kolemanit içeren bor cevherinin makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi verilmiştir. Şekil 4.75'ten anlaşıldığı gibi, artan Al^{+3} konsantrasyonu ile konsantrenin B_2O_3 tenör değerleri 10^{-4} M Al^{+3} konsantrasyonuna kadar artmış, daha yüksek Al^{+3} konsantrasyonlarında ise azaldığı belirlenmiştir. Al^{+3} iyon konsantrasyonu varlığında SDS ile kolemanit mineralinin makaslama flokülasyonunda da yüksek Al^{+3} konsantrasyonlarında flokülasyon veriminin düştüğü görülmüş ve bu durum, oluşan hidroksil sülfonat türlerinin tane yüzeylerindeki hidrofobizasyonu azaltması nedenine bağlanmıştır (Şekil 4.47). Yüksek alüminyum iyon konsantrasyonlarında tüvenan cevherin makaslama flokülasyonunda da benzer nedenden dolayı azalmanın gerçekleştiği söylenebilir. Buna göre, 10^{-4} M Al^{+3} konsantrasyonu ile %31.52 B_2O_3 tenörlü kolemanit konsantresi %82.33 verimle kazanılmıştır. Şekil 4.76'da ise, alüminyum iyonu konsantrasyonunun Aero 801 ile cevherin makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine istenilen bir etkisinin olmadığı görülmektedir.

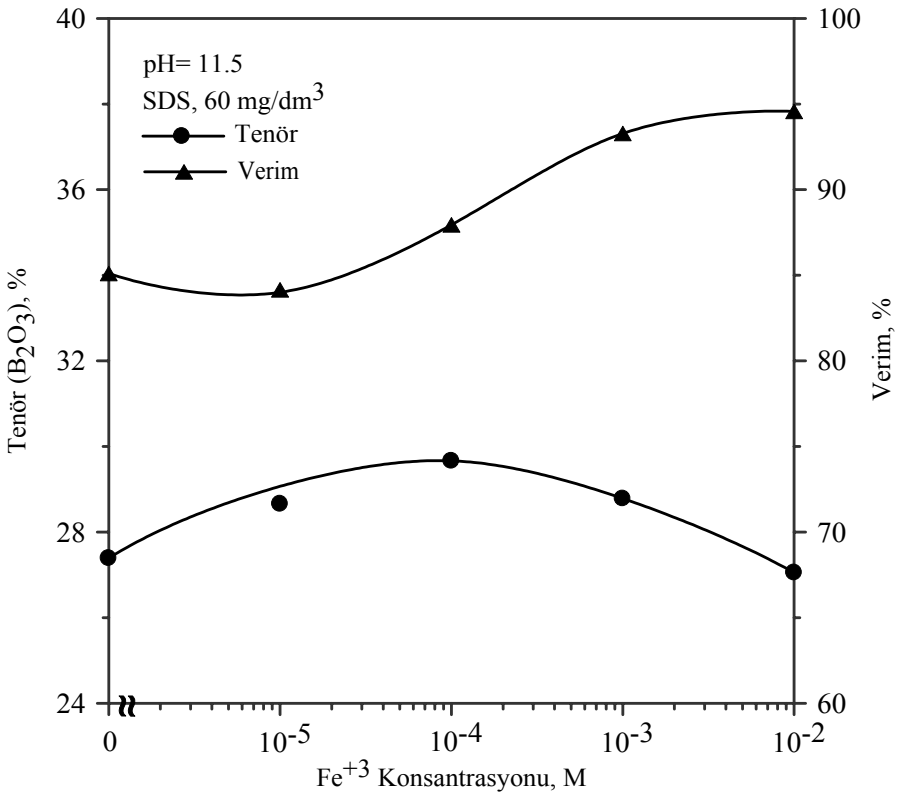


Şekil 4.75. Al^{+3} iyonu konsantrasyonunun tüvenan cevherin SDS varlığında makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi.

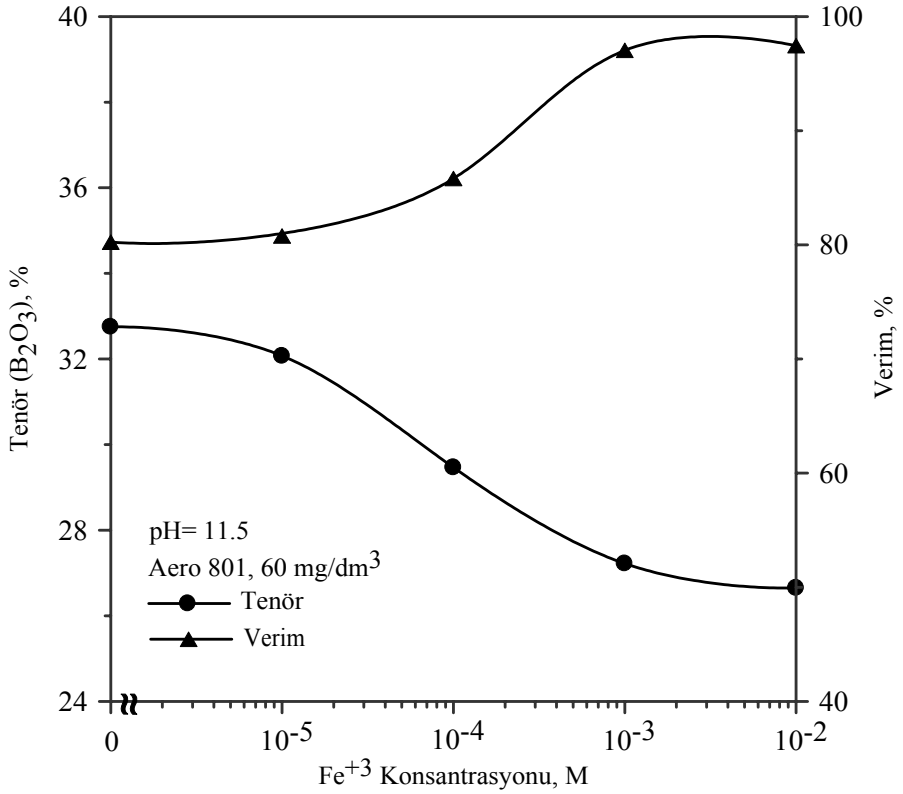


Şekil 4.76. Al^{+3} iyonu konsantrasyonunun tüvenan cevherin Aero 801 varlığında makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi.

Fe^{+3} katyon konsantrasyonunun kolemanit içeren bor cevherinin makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi Şekil 4.77 ve Şekil 4.78'te gösterilmektedir. SDS varlığında 10^{-4} M Fe^{+3} iyonu konsantrasyonuna kadar konsantrenin B_2O_3 tenörü ve verimi de artmakta, daha yüksek Fe^{+3} konsantrasyonlarında ise tenör değerleri azalma eğilimi gösterirken verim değerleri de artmaktadır. pH 11.5'te SDS ile kolemanit mineralinin flokülasyonunda da $5x10^{-3}$ M Fe^{+3} konsantrasyonuna kadar artış gözlenmekte, sonrasında ise azalmaktadır (Şekil 4.53). Sonuç olarak, 10^{-4} M Fe^{+3} konsantrasyonunda tüvenan cevherin SDS ile makaslama flokülasyonu sonucu %29.66 B_2O_3 tenörlü kolemanit konsantresi %87.93 verimle elde edilmiştir. Demir iyonu konsantrasyonunun Aero 801 varlığında ise zenginleştirmeye arzu edilen bir etkisinin olmadığı yine Şekil 4.78'ten anlaşılmaktadır.



Şekil 4.77. Fe^{+3} iyonu konsantrasyonunun tüvenan cevherin SDS varlığında makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi.



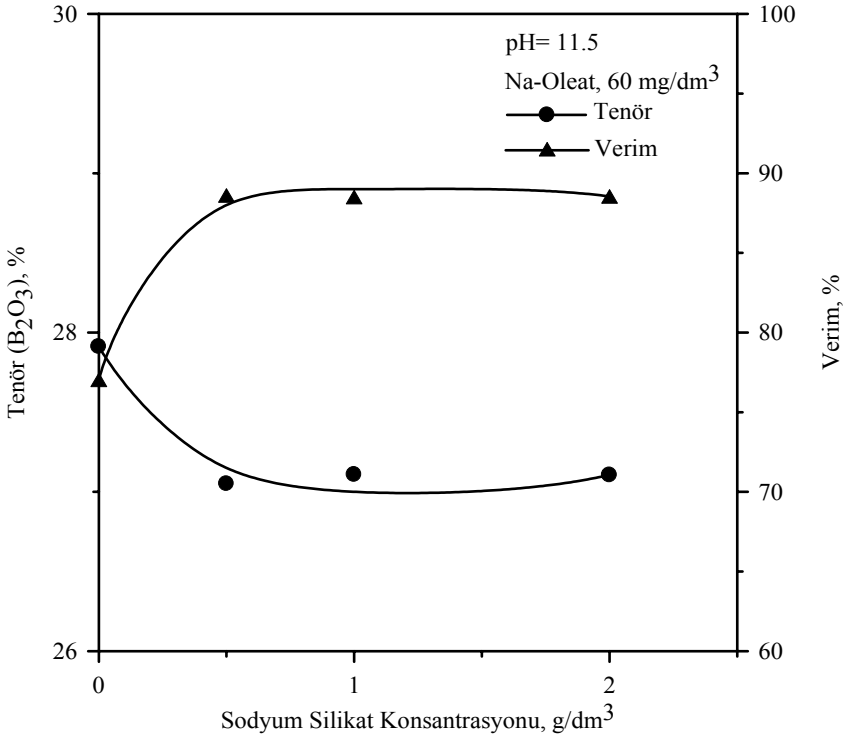
Şekil 4.78. Fe^{+3} iyonu konsantrasyonunun tüvenan cevherin Aero 801 varlığında makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi.

Magnezyum klorür, baryum klorür, alüminyum klorür ve demir klorür iyonlarının kolemanit içeren bor cevherinin makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkileri genel olarak değerlendirildiğinde, Aero 801 varlığında bu iyonların konsantrenin tenörü üzerine olumlu bir etkisinin olmadığı söylenebilir. Ancak, tüm katyonlar ile 10^{-4} M konsantrasyonda SDS ile yüksek B_2O_3 tenör değerlerine ulaşılmıştır. Katyonların kolemanit mineralinin SDS ile makaslama flokülasyonunda da başarı göstermesi cevherdeki bu sonucu desteklemektedir.

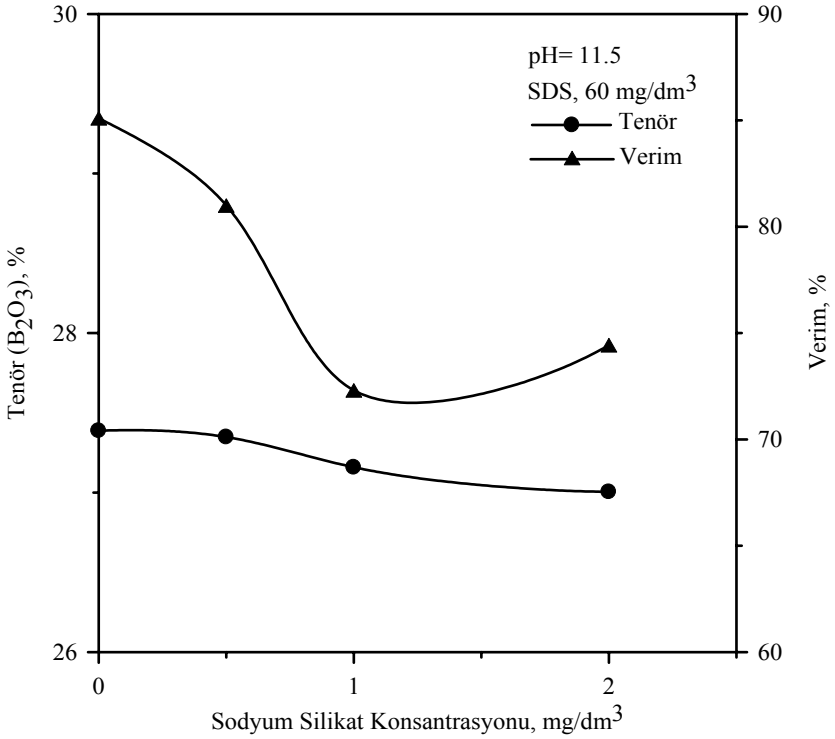
4.2.4. Dispersantların kolemanit içeren bor cevherinin makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi

Kolemanit içeren bor cevherinin makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesi üzerine dispersantların etkisi sodyum silikat, sodyum pirofosfat ve sodyum hekzametafosfat kullanılarak araştırılmıştır. Ayrıca, sodyum silikat konsantrasyonunun etkileri sodyum oleat, sodyum dodesil sülfat ve Aero 801 varlığında belirlenirken, sodyum pirofosfat ve sodyum hekzametafosfatın etkileri ise sodyum dodesil sülfat ve Aero 801 varlığında belirlenmeye çalışılmıştır.

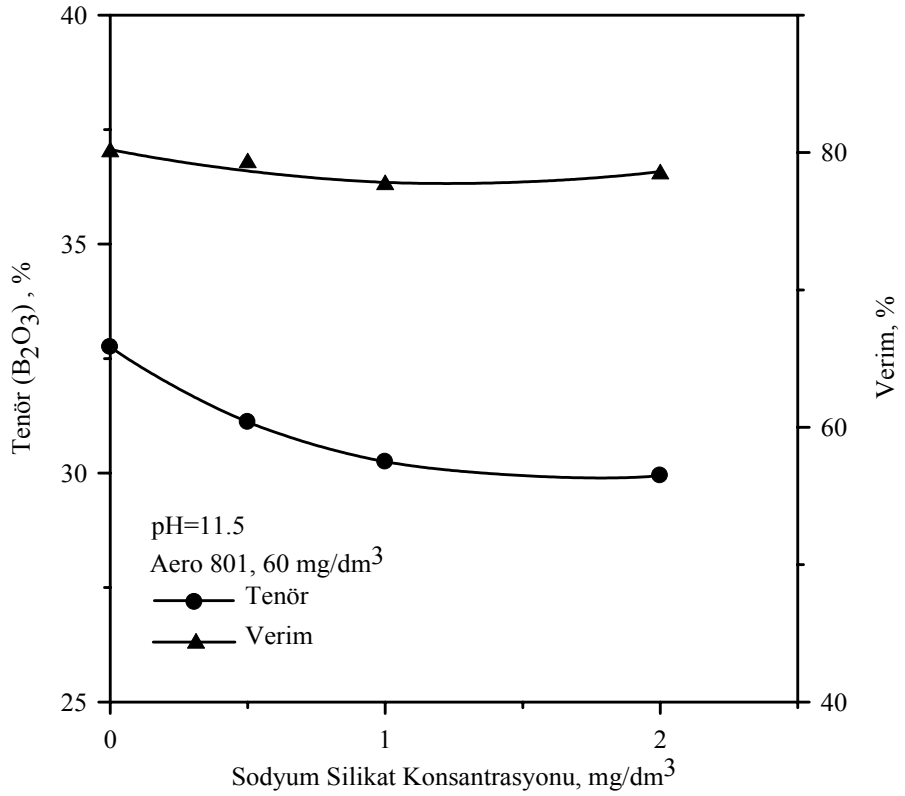
Sodyum silikat konsantrasyonunun tüvenan cevherin makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisini içeren deneysel sonuçlar Şekil 4.79, 4.80 ve Şekil 4.81'de gösterilmektedir. Sodyum silikat cevherin zenginleştirilmesinde istenilen performansı göstermemiştir. Sodyum silikatın kolemanit mineralinin makaslama flokülasyonuna etkisinin araştırıldığı deneylerde (Şekil 4.54), bu dispersantın kolemanit mineralini disperse ettiği belirlenmişti. Benzer etkinin, cevher üzerinde yapılan zenginleştirme çalışmalarında da sergilendiği Şekil 4.79-4.81'den anlaşılmaktadır. Dolayısıyla sonraki zenginleştirme çalışmalarında sodyum silikat kullanılmamıştır.



Şekil 4.79. Sodyum silikat konsantrasyonunun sodyum oleat varlığında tüvenan cevherin makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi.

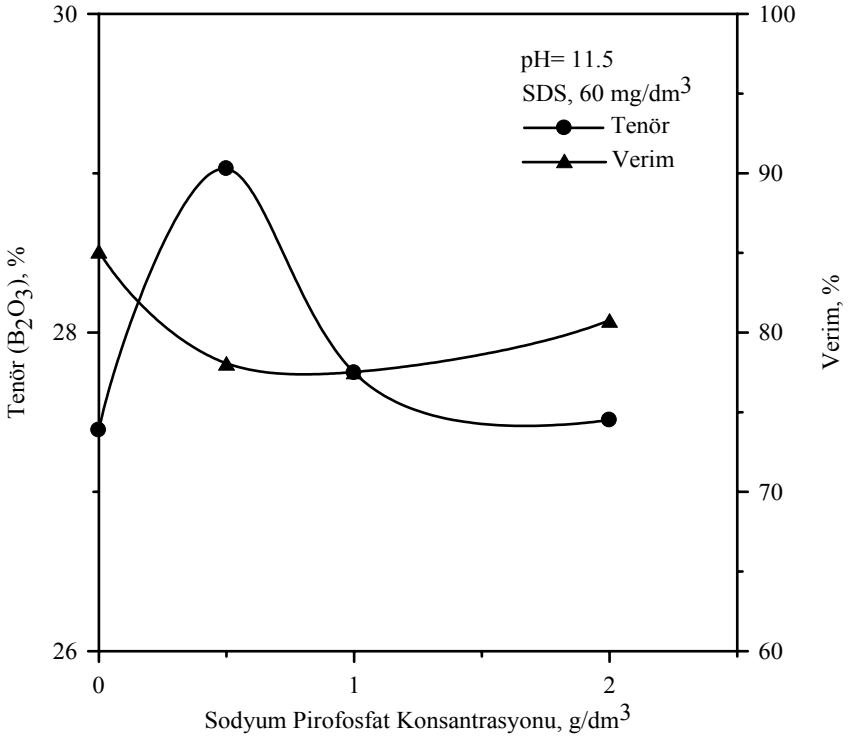


Şekil 4.80. Sodyum silikat konsantrasyonunun SDS varlığında tüvenan cevherin makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi.

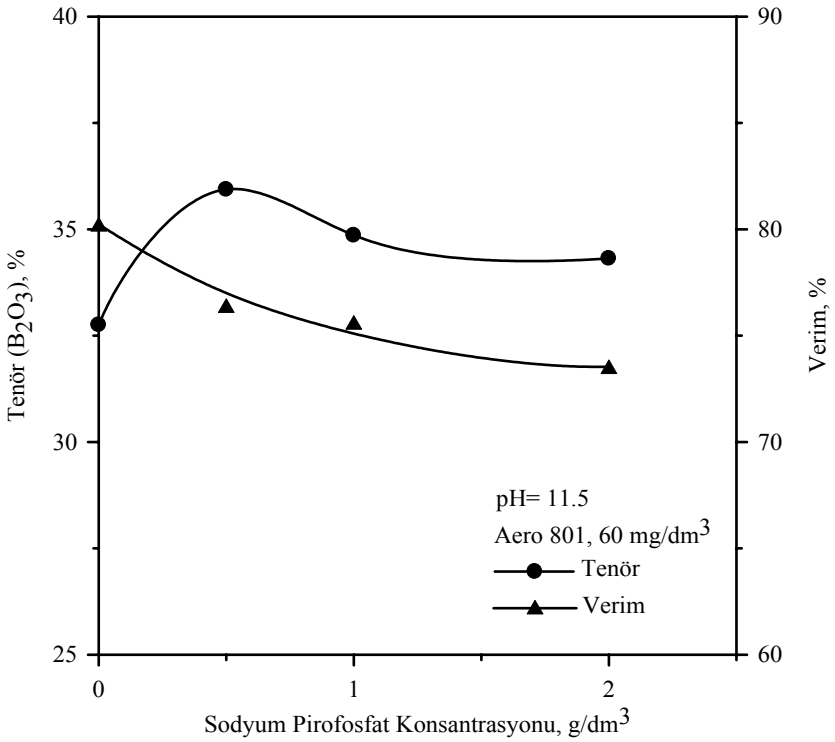


Şekil 4.81. Sodyum silikat konsantrasyonunun Aero 801 varlığında tüvenan cevherin makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi.

Sodyum pirofosfat konsantrasyonunun SDS ve Aero 801 ile tüvenan cevherin makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi Şekil 4.82 ve Şekil 4.83'te sırasıyla verilmiştir. Sodyum pirofosfat ile floküle edilerek kazanılan kolemanit konsantresinin B_2O_3 tenör değerleri 0.5 g/dm^3 sodyum pirofosfat konsantrasyonuna kadar artmakta, daha yüksek konsantrasyonlarda ise azalmaktadır. 0.5 g/dm^3 sodyum pirofosfat konsantrasyonunda kolemanit mineralinin SDS ile makaslama flokülasyonunda da sodyum pirofosfatın kolemanit minerali üzerine dağıtıcı etkisinin olmadığı belirlenmiştir (Şekil 4.55). Bu sebeple 0.5 g/dm^3 sodyum pirofosfat konsantrasyonunun cevherin zenginleştirilmesi için uygun olduğu söylenebilir. Bu şartlar altında, 60 mg/dm^3 SDS ile floküle edilerek kazanılan kolemanit konsantresi %29.03 B_2O_3 tenör ve %78.06 verimle, 60 mg/dm^3 Aero 801 ile ise %35.94 B_2O_3 tenör ve %76.41 verimle elde edilmiştir.

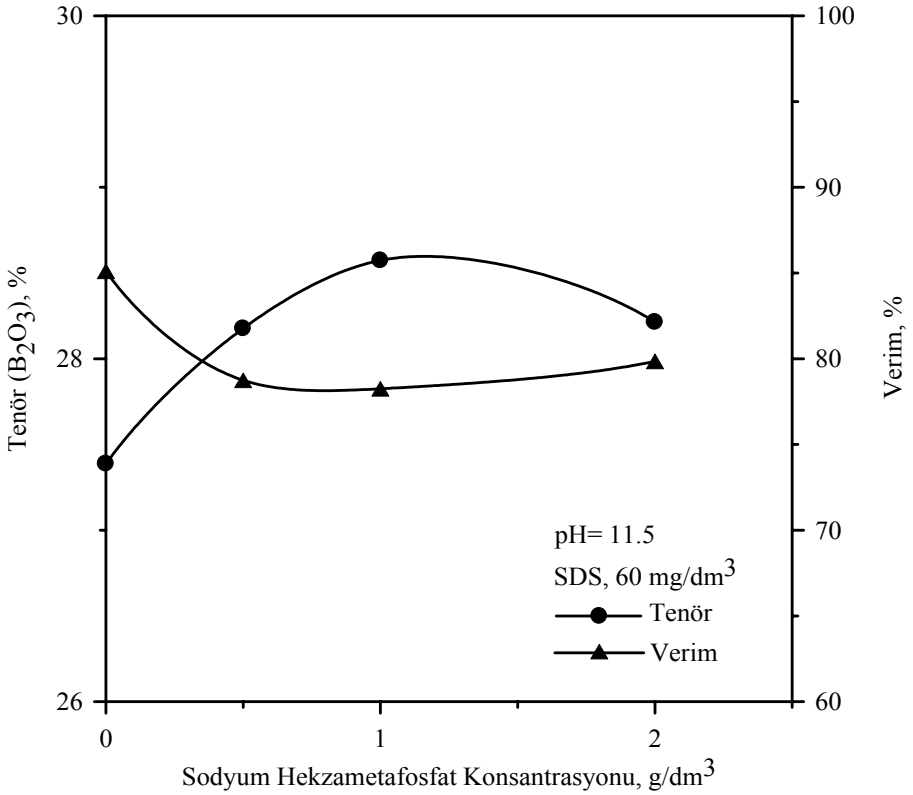


Şekil 4.82. Sodyum pirofosfat konsantrasyonunun SDS varlığında tüvenan cevherin makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi.

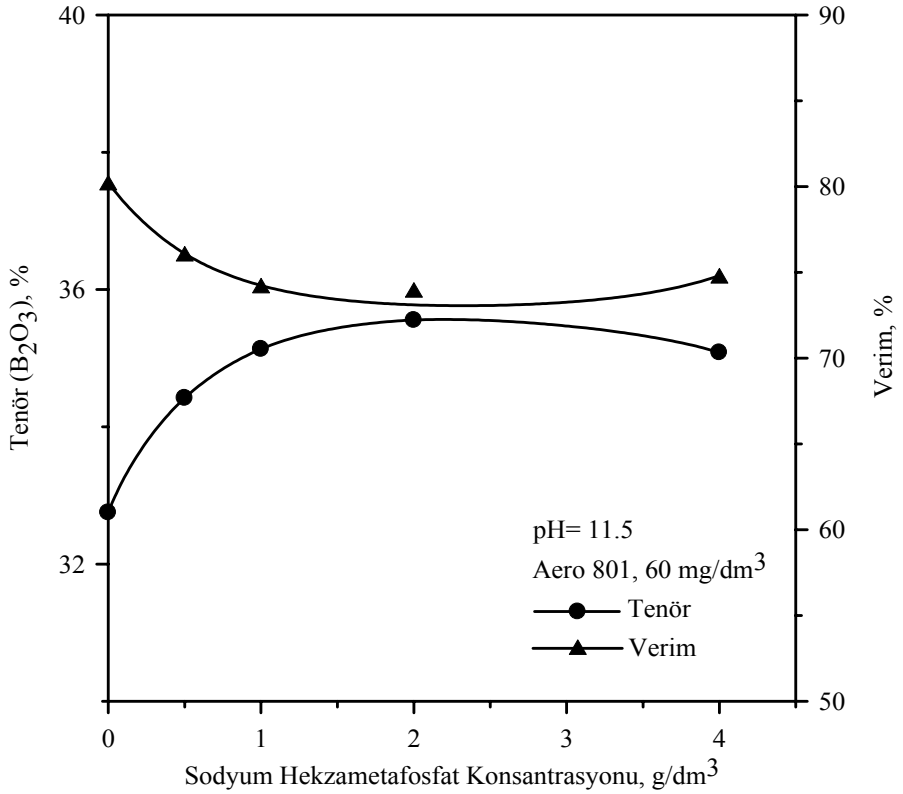


Şekil 4.83. Sodyum pirofosfat konsantrasyonunun Aero 801 varlığında tüvenan cevherin makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi.

Sodyum hekzametafosfat konsantrasyonunun kolemanit içeren bor cevherinin SDS ve Aero 801 varlığında makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisini gösteren deneysel sonuçlar Şekil 4.84 ve 4.85'te verilmiştir. Şekil 4.84 ve 4.85'ten de görüldüğü gibi, sodyum pirofosfata benzer olarak sodyum hekzametafosfat ile de cevherin makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesinde başarı sağlanabilmiştir. SDS ile 1 g/dm^3, Aero 801 ile ise 2 g/dm^3 sodyum hekzametafosfat konsantrasyonlarında en iyi sonuçlara ulaşılabilmiştir. Buna göre, SDS varlığında 1 g/dm^3 sodyum hekzametafosfat konsantrasyonu ile %28.57 B_2O_3 tenörlü konsantre %78.24 verimle, Aero 801 varlığında 2 g/dm^3 sodyum hekzametafosfat konsantrasyonu ile ise %35.56 B_2O_3 tenörlü konsantre %73.97 verimle tüvenan cevherden kazanılabilmiştir.



Şekil 4.84. Sodyum hekzametafosfat konsantrasyonunun SDS varlığında tüvenan cevherinin makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi.



Şekil 4.85. Sodyum hekzametafosfat konsantrasyonunun Aero 801 varlığında tüvenan cevherin makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi.

4.2.5. Kolemanit içeren bor cevherinin çift aşamalı makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesi

Kolemanit içeren bor cevherinin çift aşamalı makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilme deneyleri, tek aşamalı makaslama flokülasyonu ile yüksek B_2O_3 tenör değerlerinin elde edildiği deneysel şartlar seçilerek yürütülmüştür. Çift aşamalı makaslama flokülasyonu, tüvenan cevherin makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesi sonucu elde edilen konsantrenin (floküle olmuş malzeme) tekrar flokülasyona tabi tutulması ile yapılmıştır. Tek ve çift aşamalı makaslama flokülasyonunda elde edilen kolemanit konsantresinin B_2O_3 tenör ve verim değerleri birbirleri ile karşılaştırılmış ve sonuçlar Tablo 4.10 ve Tablo 4.11'de gösterilmiştir. Tablo 4.10 ve 4.11'den anlaşıldığı gibi, tüvenan cevherin çift

aşamalı makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesinde daha yüksek B_2O_3 tenöründe ancak daha düşük verimle konsantre elde edilmiştir. Özellikle Aero 801 ile dispersant olarak sodyum pirofosfatın kullanıldığı şartlarda %38.47 B_2O_3 tenörlü, sodyum hekzametafosfat kullanıldığı durumda ise %38.65 B_2O_3 tenörlü kolemanit konsantresi makaslama flokülasyonu ile kazanılabilmiştir.

.

Tablo 4.10. pH 11.5'te tek aşamalı makaslama flokülasyonu ile kazanılan kolemanit konsantresinin % B_2O_3 tenör ve verim değerleri.

Yüzey aktif madde	Dispersant	Tenör (B_2O_3) (%)	Verim (%)
60 mg/dm^3 SDS	Sodyum pirofosfat, 0.5 g/dm^3	29.03	78.06
	Sodyum hekzametafosfat, 1 g/dm^3	28.57	78.24
60 mg/dm^3 Aero 801	Sodyum pirofosfat, 0.5 g/dm^3	35.94	76.41
	Sodyum hekzametafosfat, 2 g/dm^3	35.56	73.97

Tablo 4.11. pH 11.5'te çift aşamalı makaslama flokülasyonu ile kazanılan kolemanit konsantresinin % B_2O_3 tenör ve verim değerleri.

Yüzey aktif madde	Dispersant	Tenör (B_2O_3) (%)	Verim (%)
60 mg/dm^3 SDS	Sodyum pirofosfat, 0.5 g/dm^3	32.32	60.76
	Sodyum hekzametafosfat, 1 g/dm^3	32.87	61.01
60 mg/dm^3 Aero 801	Sodyum pirofosfat, 0.5 g/dm^3	38.47	64.76
	Sodyum hekzametafosfat, 2 g/dm^3	38.65	63.63

4.2.6. Kolemanit içeren bor cevherinin optimum makaslama flokülasyonu şartlarının belirlenmesi

Kolemanit içeren bor cevherinin inorganik tuzlar ve dispersantlar varlığında makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesiyle elde edilen kolemanit konsantresinin B_2O_3 tenör ve verim değerleri birbirleri ile karşılaştırılmış ve sonuçlar Tablo 4.12, Tablo 4.13 ve Tablo 4.14'de gösterilmiştir. Tablo 4.12'den de anlaşıldığı gibi, tüvenan cevherin pH 11.5'te makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesinde daha yüksek B_2O_3 tenöründe konsantre elde edilmiştir. İnorganik tuzlar varlığında ise, cevherin SDS ile makaslama flokülasyonuyla zenginleştirilmesi sonucu en yüksek B_2O_3 tenörüne 10^{-4} M Ba^{+2} iyonu ile ulaşılabilmiştir (Tablo 4.13). Ayrıca, Tablo 4.14'de görüldüğü gibi Aero 801 ile dispersant olarak sodyum pirofosfatın kullanıldığı şartlarda %35.94 B_2O_3 tenörlü, sodyum hekzametafosfat kullanıldığı durumda ise %35.56 B_2O_3 tenörlü kolemanit konsantresi makaslama flokülasyonu ile kazanılabilmiştir.

Tablo 4.12. Tüvenan cevherin pH 9.3 ve pH 11.5'te makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesiyle elde edilen maksimum B_2O_3 tenör ve verim değerleri.

Yüzey aktif madde	pH	Tenör (B_2O_3) (%)	Verim (%)	pH	Tenör (B_2O_3) (%)	Verim (%)
60 mg/dm^3 SDS	9.3	28.13	83.43	11.5	27.39	85.1
60 mg/dm^3 Aero 801	9.3	33.59	76.24	11.5	32.75	80.23

Tablo 4.13. İnorganik tuzlar varlığında tüvenan cevherin pH 11.5'te makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesiyle elde edilen maksimum B_2O_3 tenör ve verim değerleri.

Yüzey aktif madde	Katyon	Tenör (B_2O_3) (%)	Verim (%)
60 mg/dm^3 SDS	10^{-4} M Mg^{+2}	30.39	71.87
	10^{-4} M Ba^{+2}	31.83	77.82
	10^{-4} M Al^{+3}	31.52	82.33
	10^{-3} M Fe^{+3}	29.66	87.93
60 mg/dm^3 Aero 801	10^{-5} M Mg^{+2}	32.12	78.65
	10^{-5} M Ba^{+2}	31.25	77.46
	10^{-5} M Al^{+3}	31.45	77.35
	10^{-5} M Fe^{+3}	32.07	80.78

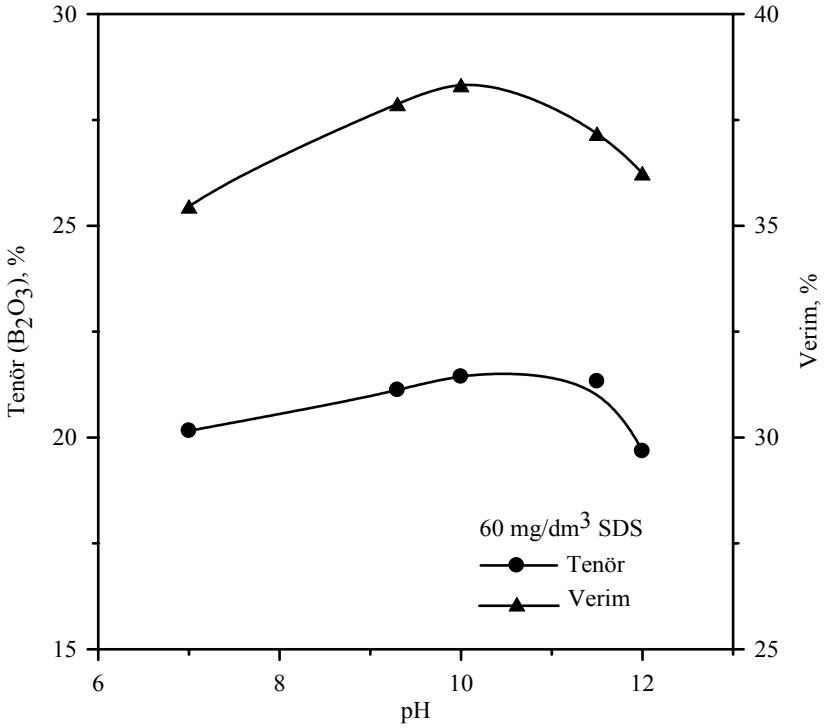
Tablo 4.14. Dispersantlar varlığında tüvenan cevherin pH 11.5'te makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesiyle elde edilen maksimum B_2O_3 tenör ve verim değerleri.

Yüzey aktif madde	Dispersant	Tenör (B_2O_3) (%)	Verim (%)
60 mg/dm^3 SDS	0.5 g/dm^3 sodyum pirofosfat	29.03	78.06
	1 g/dm^3 sodyum hekzametafosfat	28.57	78.24
60 mg/dm^3 Aero 801	0.5 g/dm^3 sodyum pirofosfat	35.94	76.41
	2 g/dm^3 sodyum hekzametafosfat	35.56	73.97

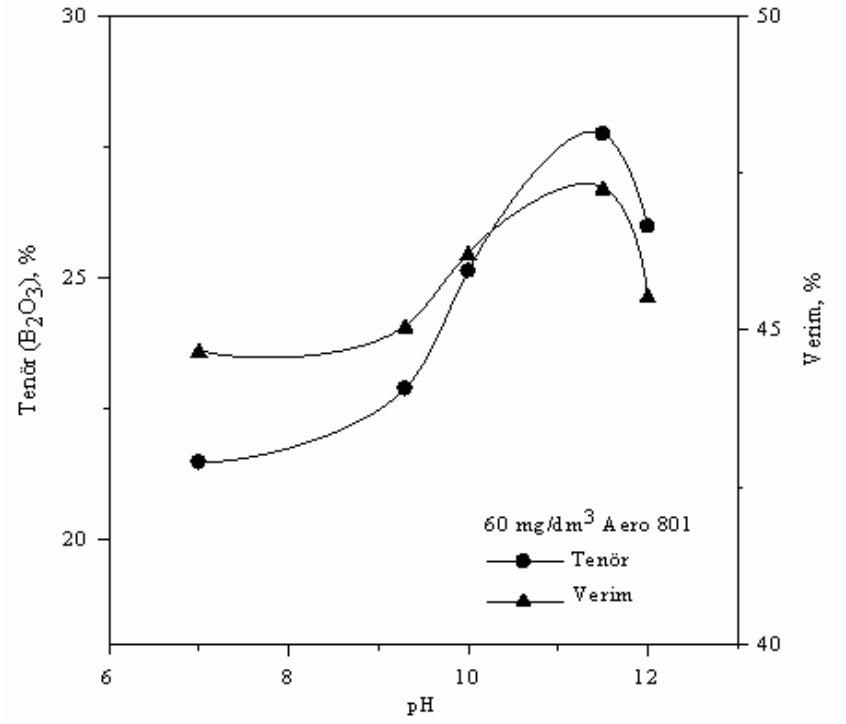
4.3. Kolemanit İçeren Bor Cevheri Zenginleştirme Tesisi Artığının Makaslama Flokülasyonu Yöntemiyle Zenginleştirilmesi

Kolemanit içeren bor cevherinin makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilme karakteristikleri dikkate alınarak, tesis artığının makaslama flokülasyonu yöntemi ile zenginleştirilmesine çalışılmıştır. Zenginleştirme çalışmalarında öncelikle pH ve yüzey aktif madde konsantrasyonunun etkileri araştırılmıştır. Kolemanitin seçimli flokülasyonu için yüzey aktif madde olarak sodyum dodesil sülfat ve Aero 801 kullanılmıştır. Kolemanit mineralinin ve tüvenan cevherin makaslama flokülasyonu çalışmalarında kullanılmış olan inorganik tuzların artığın zenginleştirilmesine olan etkileri de araştırılmıştır. Ayrıca, seçimliliği artırmak amacıyla sodyum pirofosfat ve sodyum hekzametafosfatın dispersant olarak kullanılması uygun görülmüştür. Bu dispersantların etkileri farklı konsantrasyonlarda araştırılmıştır.

Artığın makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesi üzerine pH'ın etkisi Şekil 4.86 ve Şekil 4.87'de gösterilmektedir. Şekil 4.86'da görüldüğü gibi, 60 mg/dm^3 SDS ile floküle edilerek kazanılan kolemanit konsantresinin B_2O_3 tenör değerleri artan pH ile 11.5'e kadar hafif bir artış göstermiş, sonrasında ise azalmıştır. Verim değerleri de tenör değerlerine paralel olarak pH 10'a kadar artmış, daha yüksek pH'larda ise azalma göstermiştir. pH 11.5'te SDS ile %21.33 B_2O_3 tenörlü konsantre %37.18 verimle kazanılabilmiştir. Şekil 4.87'de ise, artığın Aero 801 ile floküle edilmesi ile elde edilen kolemanit konsantresinin B_2O_3 tenör ve verim değerleri verilmiştir. Aero 801, artığın makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesinde SDS'e göre daha başarılı olmuş, pH 9-11.5 aralığında daha yüksek tenörlü B_2O_3 konsantresi elde edilmiştir. Kolemanit içeren bor cevherinin makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesinde de Aero 801'in SDS'e göre daha etkili olduğu belirlenmiş, süspansiyonun doğal pH ortamlarında daha yüksek B_2O_3 tenörüne ulaşılabilmiştir (Şekil 4.66). %20.67 B_2O_3 tenörlü artığın pH 11.5'te 60 mg/dm^3 Aero 801 ile floküle edilmesi sonucu %27.75 B_2O_3 tenörlü kolemanit konsantresi %47.28 verimle kazanılmıştır.

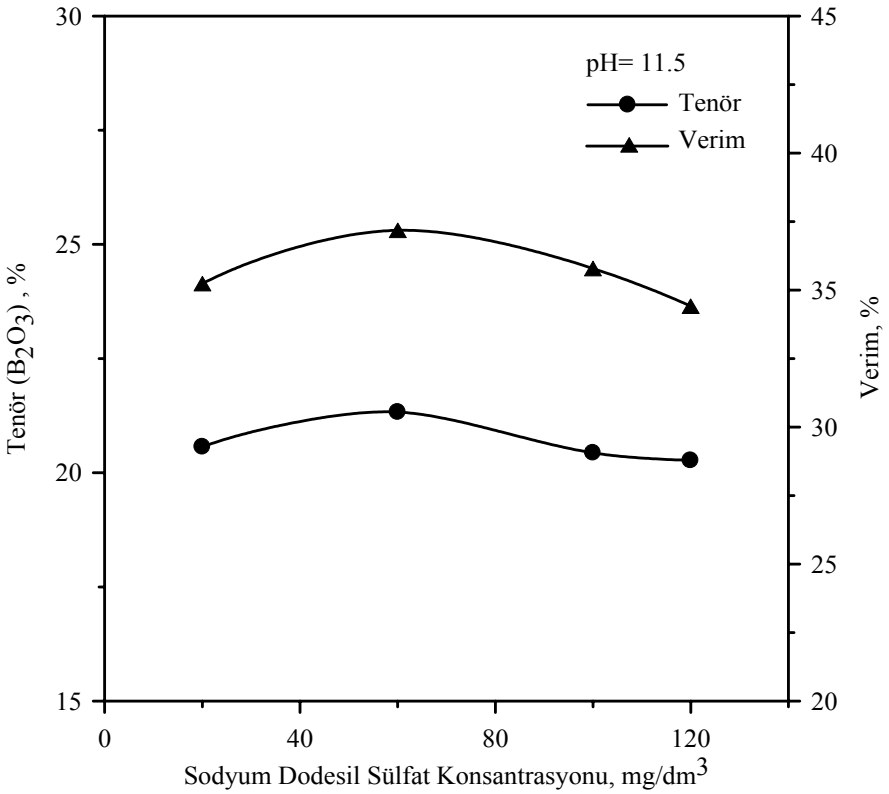


Şekil 4.86. pH'ın artığın SDS varlığında makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi.

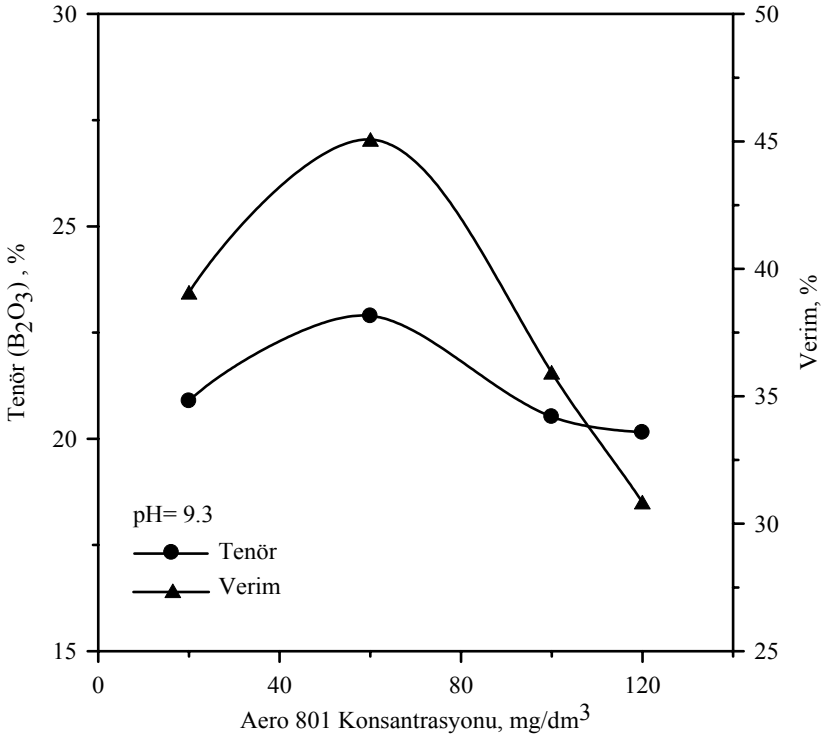


Şekil 4.87. pH'ın artığın Aero 801 varlığında makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi.

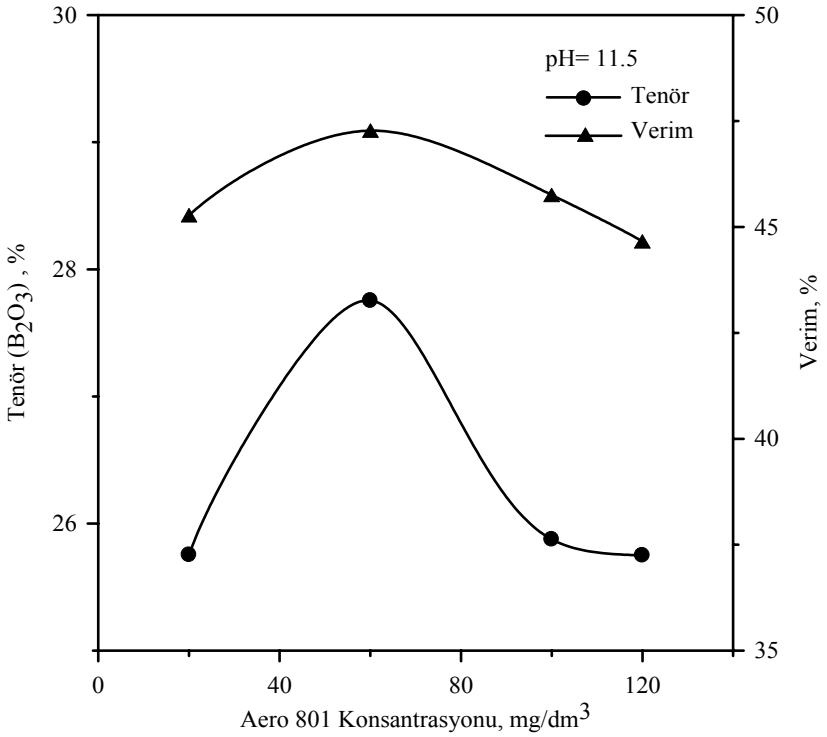
Kolemanit tesis artığının makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine yüzey aktif madde konsantrasyonunun etkileri Şekil 4.88, Şekil 4.89 ve Şekil 4.90'da verilmiştir. Şekil 4.88'de, sodyum dodesil sülfatın pH 11.5'te artığın zenginleştirilmesine olumlu bir etkisi olsa bile istenilen başarıyı sağlayamadığı görülmektedir. Bu durumda, %20.67 B_2O_3 içeren tesis artığının 60 mg/dm^3 SDS ile floküle edilmesi sonucu %21.33 B_2O_3 tenörlü konsantre kazanılabilmiştir. Şekil 4.89 ve 4.90'da ise, Aero 801 varlığında SDS'e göre daha yüksek B_2O_3 tenör ve verim değerlerine ulaşıldığı görülmektedir. Tüvenan cevherin zenginleştirilmesinde de Aero 801'in SDS'e göre daha başarılı bir toplayıcı olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.70). %20 67 B_2O_3 tenörlü artığın 60 mg/dm^3 Aero 801 ile pH 9.3'te floküle edilmesi sonucu %22.89 B_2O_3 tenörlü konsantre %45.08 verimle, pH 11.5'te floküle edilmesi sonucu ise %27.75 B_2O_3 tenörlü konsantre %47.28 verimle zenginleştirilebilmiştir.



Şekil 4.88. Sodyum dodesil sülfat konsantrasyonunun pH 11.5'te tesis artığının makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi.



Şekil 4.89. Aero 801 konsantrasyonunun pH 9.3'te tesis artığının makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi.

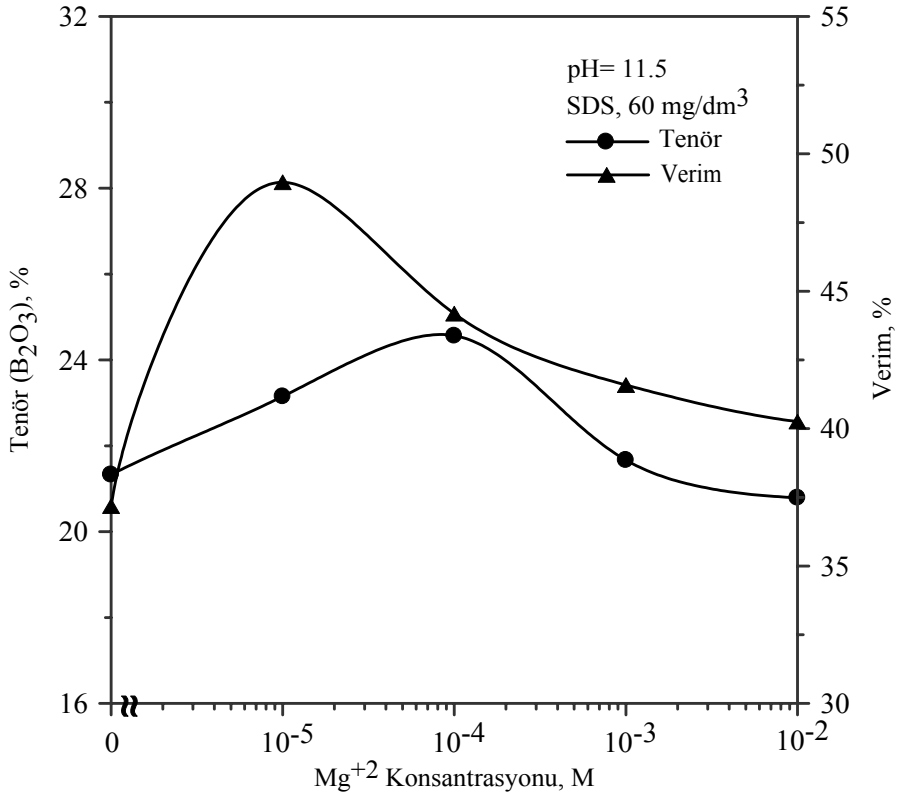


Şekil 4.90. Aero 801 konsantrasyonunun pH 11.5'te tesis artığının makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi.

4.3.1. İnorganik tuzların tesis artığının makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi

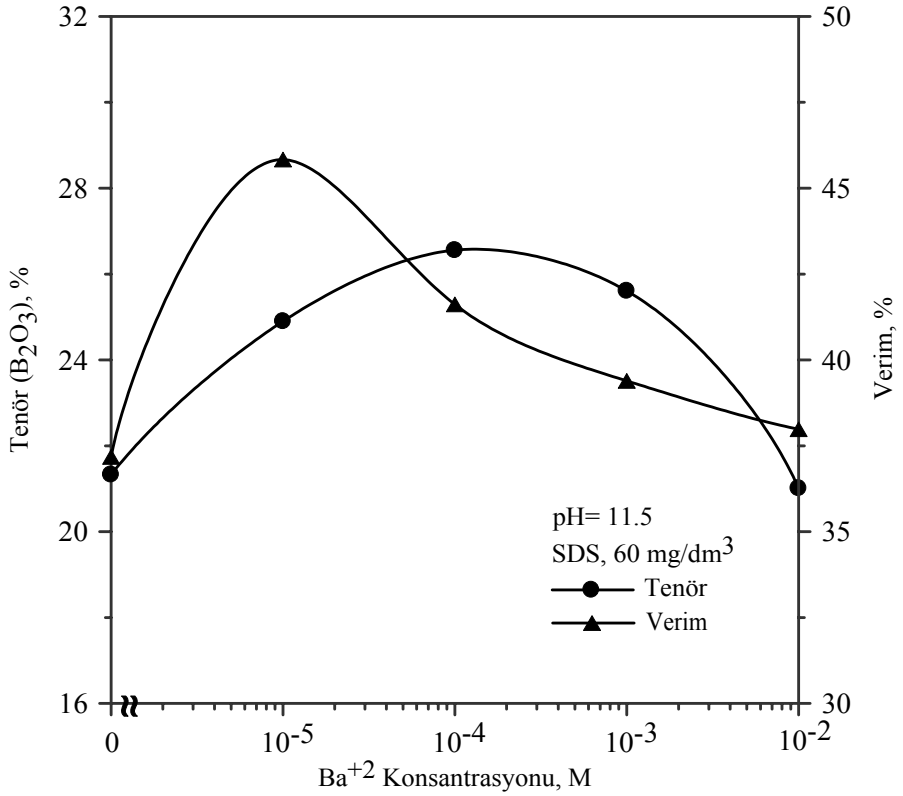
Kolemanit içeren bor cevheri zenginleştirme tesisi artığının makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesinde magnezyum klorür, baryum klorür, alüminyum klorür ve demir klorürün etkileri araştırılmıştır. Bu inorganik tuzların Aero 801 varlığında kolemanit cevherinin zenginleştirilmesinde arzu edilen başarıyı sağlayamaması nedeniyle artığın zenginleştirilmesinde yüzey aktif madde olarak sodyum dodesil sülfat kullanılmıştır.

Şekil 4.91'de Mg^{+2} konsantrasyonunun artığın zenginleştirilmesine etkisi gösterilmektedir. Şekil 4.91'den anlaşıldığı gibi, artan Mg^{+2} konsantrasyonu ile konsantrenin B_2O_3 tenör değerleri de artmakta, ancak 10^{-4} M'dan daha yüksek konsantrasyonlarında ise azalmaktadır. Buna göre, 10^{-4} M Mg^{+2} iyonu konsantrasyonunda %24.56 B_2O_3 tenörlü kolemanit konsantresi %44.18 verimle kazanılmıştır. Magnezyum iyonu varlığında kolemanit içeren bor cevherinin makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesinde de benzer durum görülmüş olup, 10^{-4} M Mg^{+2} iyonu konsantrasyonunda yüksek B_2O_3 tenör değerlerine ulaşılmıştır (Şekil 4.71).



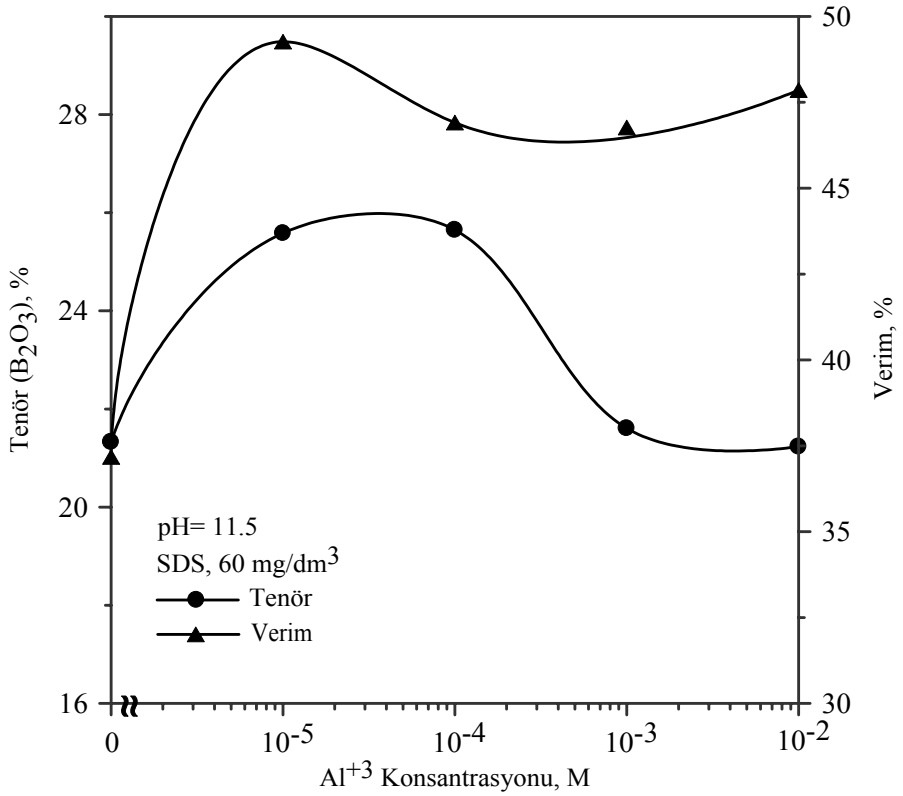
Şekil 4.91. Mg^{+2} iyonu konsantrasyonunun artığın makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi.

Ba^{+2} iyonu konsantrasyonu varlığında artığın makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesiyle elde edilen kolemanit konsantresinin B_2O_3 tenör ve verim değerleri Şekil 4.92'de gösterilmiştir. Ba^{+2} iyonu ile 10^{-5}-10^{-3} M konsantrasyon aralığında yüksek B_2O_3 tenör ve verim değerleri elde edilmiştir. Ancak, en yüksek B_2O_3 tenör değerine 10^{-4} M Ba^{+2} iyonu konsantrasyonda ulaşılmıştır. Bu durumda, %26.55 B_2O_3 tenörlü kolemanit konsantresi %41.62 verimle artıktan kazanılmıştır. Baryum iyonu konsantrasyonunun kolemanit cevherinin zenginleştirilmesi üzerine olan etkisi de Şekil 4.96'yı desteklemekte ve 10^{-4} M Ba^{+2} iyonu konsantrasyonunda en yüksek B_2O_3 tenör değerine ulaşılmaktadır (Şekil 4.73).



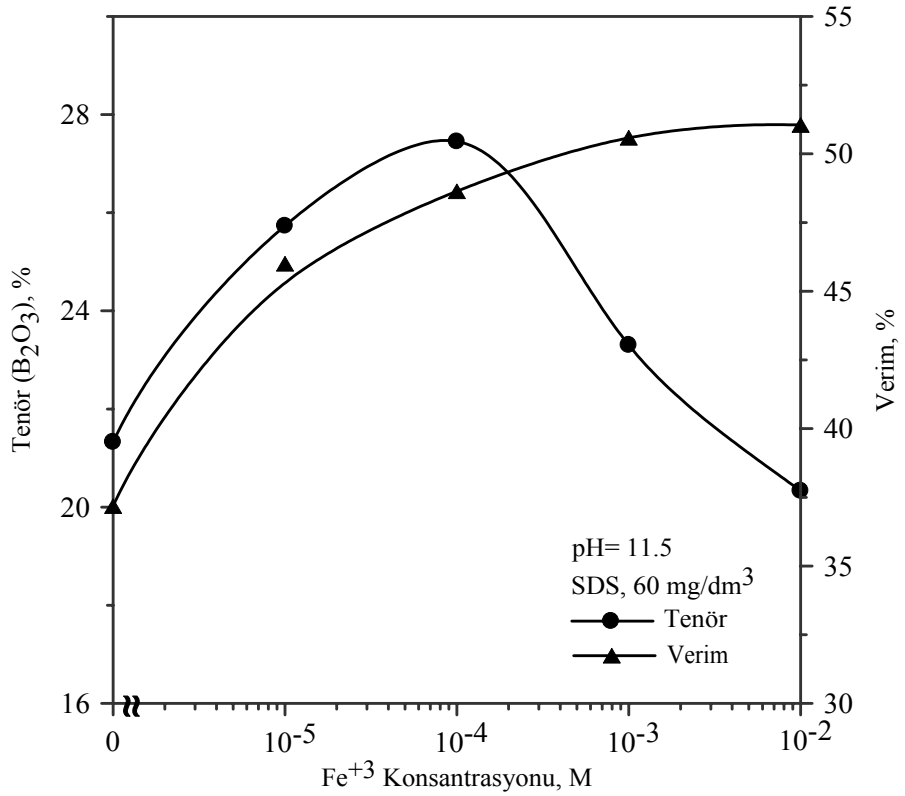
Şekil 4.92. Ba^{+2} iyonu konsantrasyonunun artığın makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi.

Şekil 4.93'te Al^{+3} konsantrasyonunun kolemanit tesis artığının makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi verilmiştir. Şekil 4.93'ten görüldüğü gibi, konsantrenin B_2O_3 tenör değerleri 10^{-4} M Al^{+3} iyonu konsantrasyonuna kadar artmış, daha yüksek Al^{+3} konsantrasyonlarında ise azaldığı belirlenmiştir. Özellikle 10^{-5}-10^{-4} M konsantrasyon aralığında yüksek B_2O_3 tenör değerleri elde edilmiştir. 10^{-4} M alüminyum iyonu konsantrasyonunda %25.65 B_2O_3 tenörlü kolemanit konsantresi %46.91 verimle kazanılmıştır.



Şekil 4.93. Al^{+3} iyonu konsantrasyonunun artığın makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi.

Fe^{+3} katyon konsantrasyonunun artığın makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi ise Şekil 4.94'te gösterilmektedir. Sodyum dodesil sülfat varlığında 10^{-4} M Fe^{+3} iyonu konsantrasyonuna kadar konsantrenin B_2O_3 tenörü ve verimi de artmakta, daha yüksek Fe^{+3} konsantrasyonlarında ise tenör değerleri azalırken verim değerleri artmaktadır. Sonuç olarak, 10^{-4} M Fe^{+3} iyonu konsantrasyonunda artığın makaslama flokülasyonu sonucu %27.46 B_2O_3 tenörlü kolemanit konsantresi %48.63 verimle elde edilmiştir.



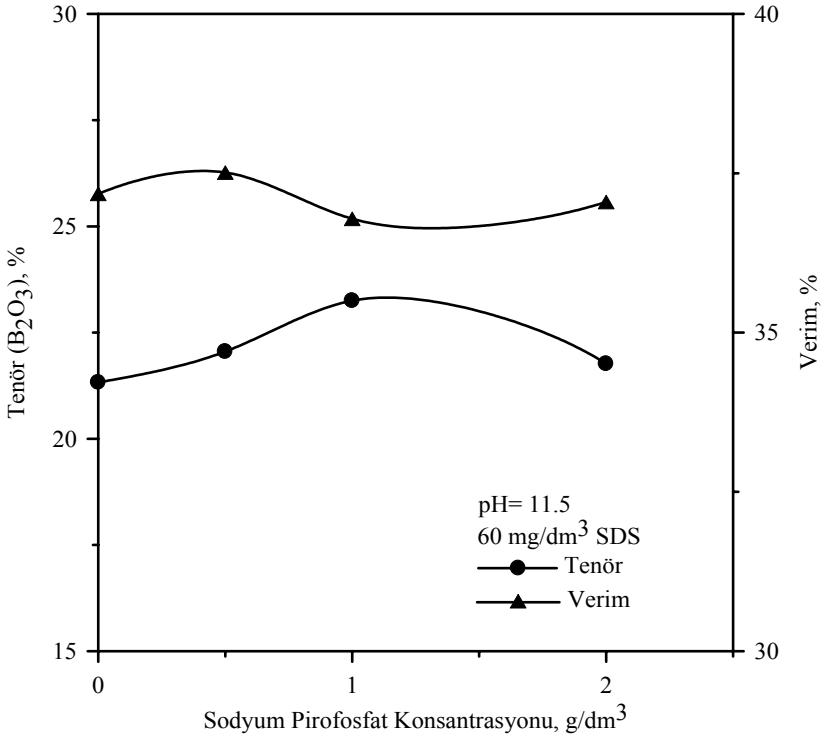
Şekil 4.94. Fe^{+3} iyonu konsantrasyonunun artığın makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi.

Artığın SDS varlığında makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesinde magnezyum klorür, baryum klorür, alüminyum klorür ve demir klorür iyonlarının etkileri, kolemanit cevherinin zenginleştirilmesi üzerine olan etkileri ile benzerlik göstermekte ve bu katyonlar ile 10^{-4} M konsantrasyonunda yüksek B_2O_3 tenör değerlerine ulaşılmaktadır.

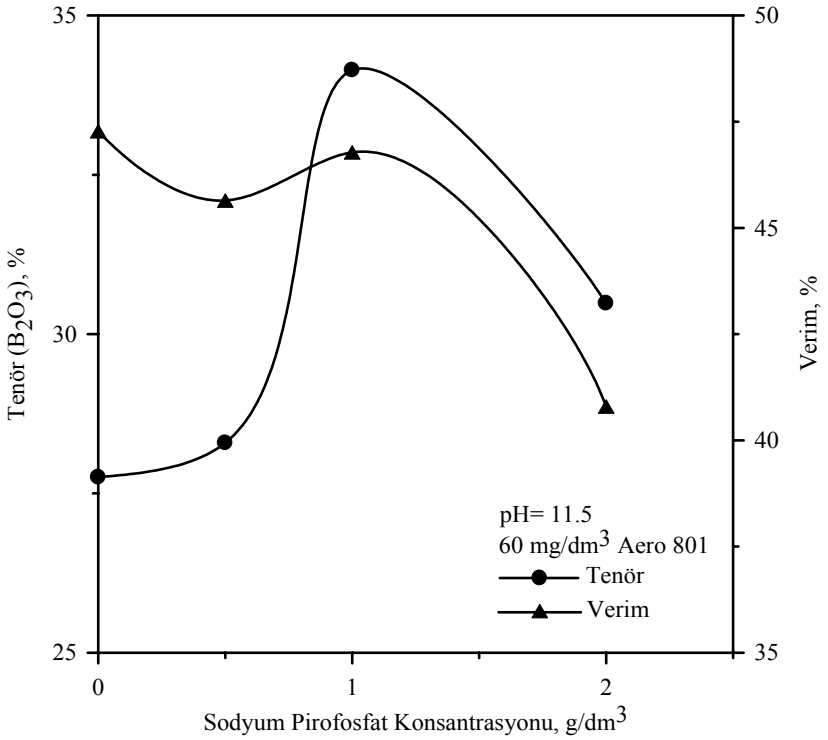
4.3.2. Dispersantların tesis artığının makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi

Artığın makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesi üzerine dispersantların etkisi, kolemanit içeren bor cevherinin zenginleştirilmesinde de etkili olduğu belirlenen sodyum pirofosfat ve sodyum hekzametafosfat kullanılarak araştırılmıştır.

Sodyum pirofosfat konsantrasyonunun artığın makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisini içeren deneysel sonuçlar Şekil 4.95 ve 4.96'da gösterilmektedir. Artığın sodyum pirofosfat ile floküle edilmesi ile kazanılan kolemanit konsantresinin B_2O_3 tenör değerleri 1 g/dm^3 sodyum pirofosfat konsantrasyonuna kadar artmakta, daha yüksek konsantrasyonlarda ise azalmaktadır. Sodyum pirofosfatın kolemanit minerali ve kolemanit içeren bor cevherinin zenginleştirilmesine olan etkisi, artığın zenginleştirilmesine olan etkisi ile uyumludur. Elde edilen sonuçlar, sodyum pirofosfatın sodyum silikat ve sodyum hekzametafosfata göre kolemanit cevheri zenginleştirilmesinde seçimliliği sağlamada uygun bir reaktif olduğunu göstermektedir (Şekil 4.55, 4.82 ve 4.83). Sonuç olarak, 1 g/dm^3 sodyum pirofosfat konsantrasyonunda 60 mg/dm^3 SDS ile floküle edilerek kazanılan kolemanit konsantresi %23.25 B_2O_3 tenör ve %36.78 verimle, 60 mg/dm^3 Aero 801 ile ise %34.14 B_2O_3 tenör ve %46.78 verimle elde edilmiştir.

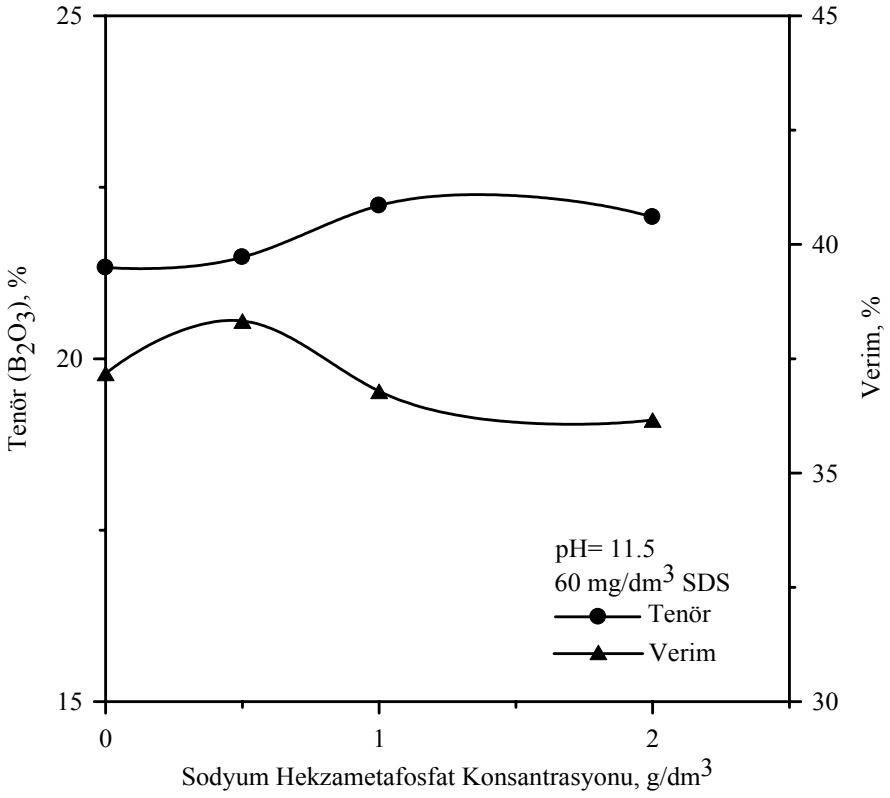


Şekil 4.95. Sodyum pirofosfat konsantrasyonunun SDS varlığında tesis artığının makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi.

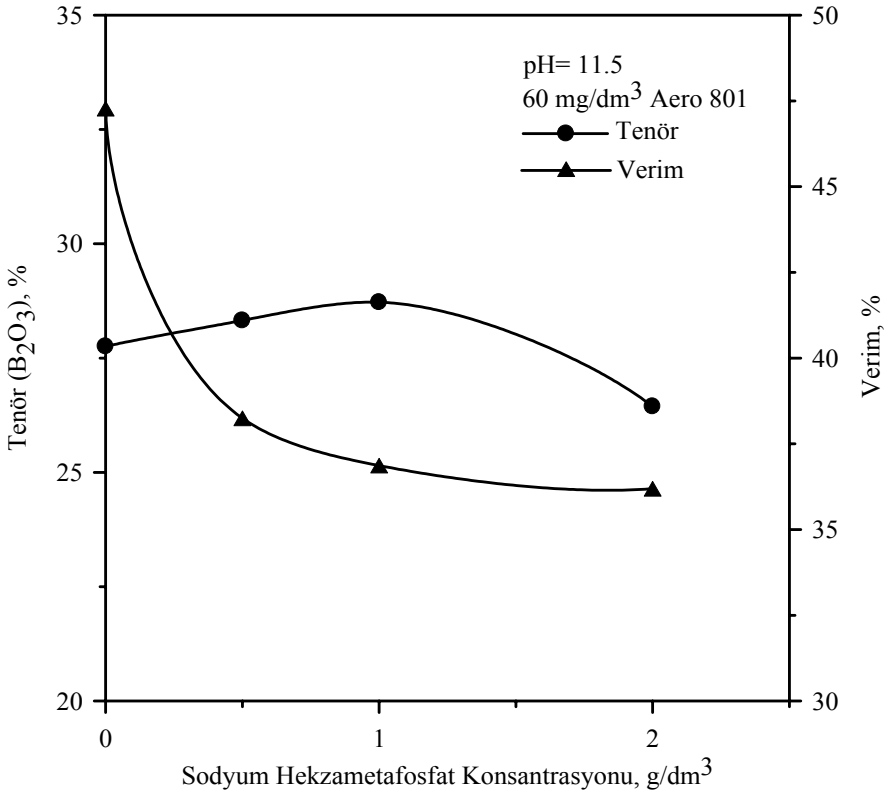


Şekil 4.96. Sodyum pirofosfat konsantrasyonunun Aero 801 varlığında tesis artığının makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi.

Sodyum hekzametafosfat konsantrasyonunun artığın SDS ve Aero 801 varlığında makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisini gösteren deneysel sonuçlar ise Şekil 4.97 ve 4.98'de verilmiştir. Sodyum hekzametafosfat ile gang minerallerinin dispersiyonu sağlanarak kolemanit floküle edilebilmektedir. SDS ve Aero 801 ile 1 g/dm^3 sodyum hekzametafosfat konsantrasyonunda en iyi sonuçlar elde edilmiştir. Bu şartlar altında, SDS varlığında %22.23 B_2O_3 tenörlü konsantre %36.79 verimle, Aero 801 varlığında ise %28.72 B_2O_3 tenörlü konsantre %36.86 verimle artıktan kazanılabilmiştir. Sodyum hekzametafosfat konsantrasyonunun kolemanit minerali ve kolemanit içeren bor cevheri üzerine benzer etkiyi gösterdiği yine şekillerden anlaşılmaktadır (Şekil 4.56, 4.84 ve 4.85).



Şekil 4.97. Sodyum hekzametafosfat konsantrasyonunun SDS varlığında artığın makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi.



Şekil 4.98. Sodyum hekzametafosfat konsantrasyonunun Aero 801 varlığında artığın makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi.

Kolemanit içeren bor cevherinin zenginleştirilme çalışmalarında yüksek B_2O_3 tenörünün elde edilmesinde etkili olduğu belirlenen sodyum pirofosfatın magnezyum klorür, baryum klorür, alüminyum klorür ve demir klorür varlığında artığın zenginleştirilmesine etkileri araştırılmış ve elde edilen B_2O_3 tenör ve verim değerleri Tablo 4.15'de gösterilmiştir. pH 11.5'te artığın 1 g/dm^3 sodyum pirofosfat ve 60 mg/dm^3 SDS ile floküle edilmesiyle %23.25 B_2O_3 tenörlü konsantre %36.78 verimle kazanılırken, katyonların ilave edilmesiyle daha yüksek tenör ve verim değerlerine ulaşılabilmiştir. Ancak, sodyum pirofosfat ve Aero 801 varlığında elde edilen %34.14 B_2O_3 tenörlü konsantrenin tenörünün, bu inorganik tuzların ilavesiyle azaldığı yine Tablo 4.15'den görülmektedir. Sonuç olarak, sodyum pirofosfat kolemanit cevheri ve artığının floküle edilmesinde oldukça seçimli bir dispersanttır. Ayrıca, sodyum pirofosfat ve SDS varlığında katyonlar kolemanitin flokülasyonunda ayırımın başarısını artırmaktadırlar.

Tablo 4.15. Artığın pH 11.5'te 1 g/dm^3 sodyum pirofosfat ve inorganik tuzlar varlığında zenginleştirilmesi sonucu kazanılan kolemanit konsantresinin B_2O_3 tenör ve verim değerleri.

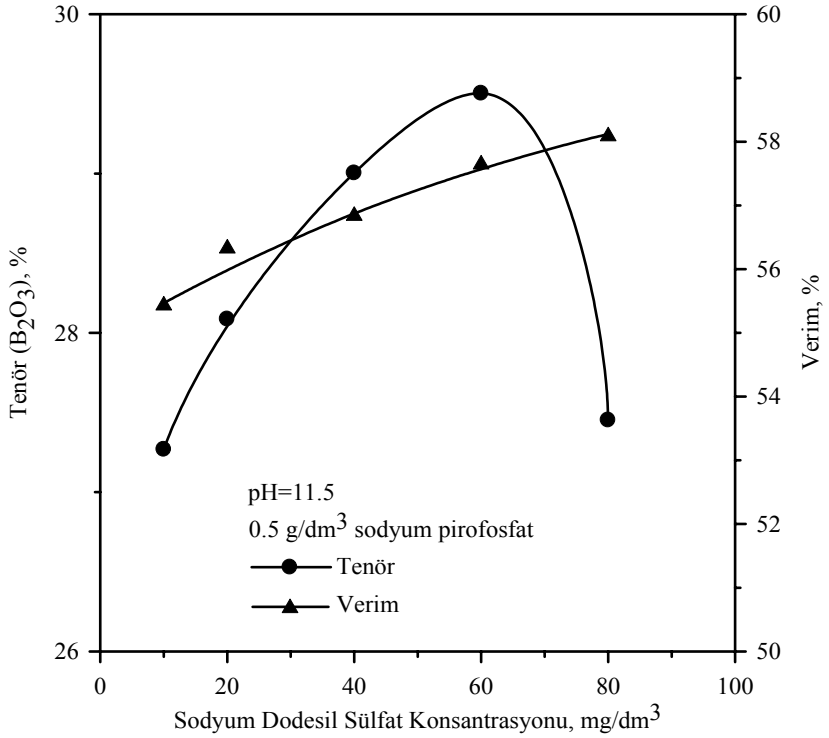
Yüzey aktif madde	Katyon (10^{-4} M)	Tenör (B_2O_3) (%)	Verim (%)
60 mg/dm^3 SDS	Mg^{+2}	28.22	47.81
	Ba^{+2}	33.07	49.04
	Al^{+3}	31.78	46.76
	Fe^{+3}	30.90	46.35
60 mg/dm^3 Aero 801	Mg^{+2}	28.45	41.44
	Ba^{+2}	30.49	44.14
	Al^{+3}	31.51	45.36
	Fe^{+3}	32.46	47.53

4.4. Kolemanit İçeren Bor Cevherinin Kolon ve Flok Flotasyonu Yöntemiyle Zenginleştirilmesi

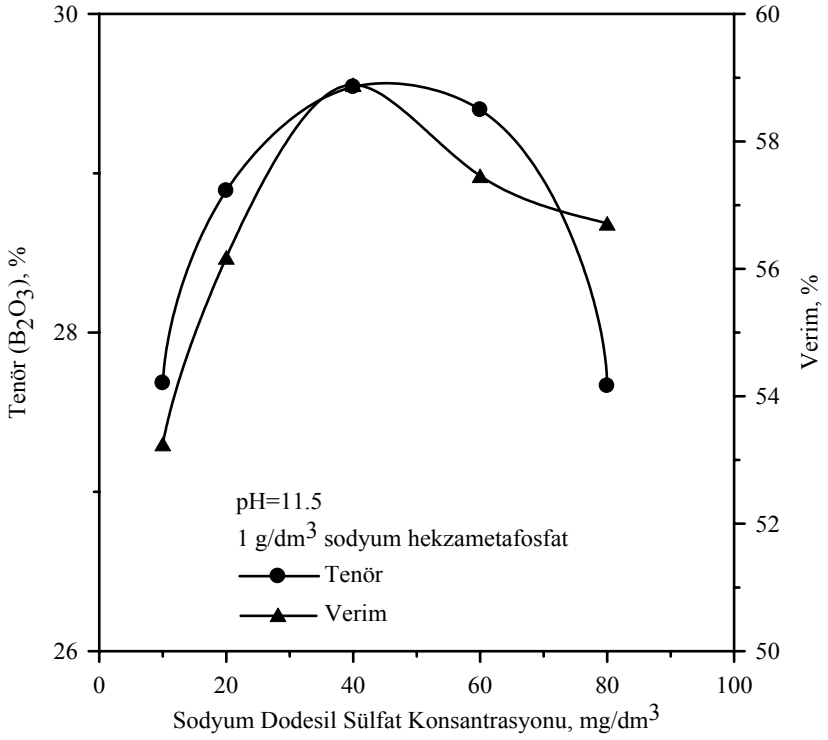
Bu aşamada, ince tane boyutlarında daha etkili ve seçimliliği yüksek olan kolon flotasyonu ve flok flotasyonu yöntemleriyle kolemanit içeren bor cevherinin zenginleştirilmesine çalışılmıştır. Kolon flotasyonu ile zenginleştirme çalışmalarında öncelikle toplayıcı konsantrasyonunun etkileri araştırılmıştır. Kolemanitin seçimli flotasyonu için toplayıcı olarak kolemanit cevherinin makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesinde etkin olan sodyum dodesil sülfat ve Aero 801 kullanılmıştır. Seçimliliği artırmak amacı ile ise, bastırıcı olarak yine cevherin makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesinde etkin olan sodyum pirofosfat ve sodyum hekzametafosfat tercih edilmiştir. Bununla birlikte, inorganik tuzların da cevherin kolon flotasyonu ile zenginleştirilmesine etkileri araştırılmıştır. Ayrıca, tüvenan cevherin kolon flotasyonu sonucunda en yüksek B_2O_3 tenör değerlerinin elde edildiği deneysel şartlarda flok flotasyonu çalışmaları yapılmıştır. Tüm flotasyon deneylerinde köpürtücü olarak Flotenal D-13 (50 mg/dm^3) kullanılmıştır

4.4.1. Kolemanit içeren bor cevherinin kolon flotasyonu ile zenginleştirilmesi

Kolemanit içeren bor cevherinin sodyum pirofosfat ve sodyum hekzametafosfat varlığında kolon flotasyonu ile zenginleştirilmesi üzerine sodyum dodesil sülfat konsantrasyonunun etkisi Şekil 4.99 ve Şekil 4.100'de verilmiştir. Şekil 4.99 ve 4.100'de görüldüğü gibi, flotasyon ile kazanılan kolemanit konsantresinin B_2O_3 tenörü sodyum pirofosfat varlığında 60 mg/dm^3, sodyum hekzametafosfat varlığında ise 40 mg/dm^3 sodyum dodesil sülfat konsantrasyonuna kadar artmakta, daha yüksek SDS konsantrasyonlarında ise azalma göstermektedir. Tüvenan cevherin sodyum pirofosfat varlığında 60 mg/dm^3 SDS ile flotasyonu sonucu %29.50 B_2O_3 tenörlü konsantre %57.68 verimle elde edilirken, sodyum hekzametafosfat varlığında ise 40 mg/dm^3 SDS ile %29.54 B_2O_3 tenörlü konsantre %58.89 verimle kazanılabilmiştir.

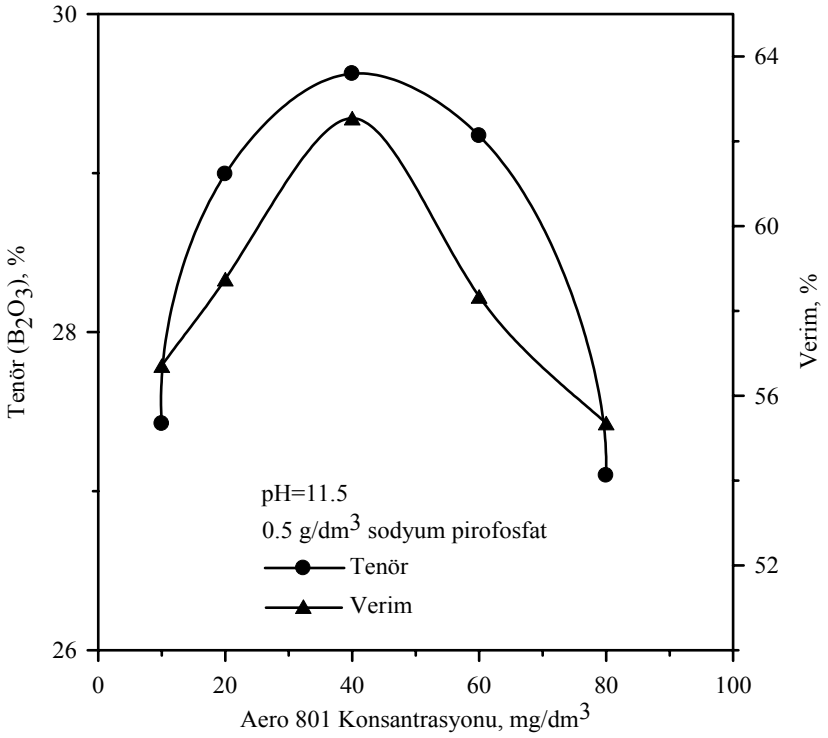


Şekil 4.99. Sodyum dodesil sülfat konsantrasyonunun sodyum pirofosfat varlığında tüvenan cevherin kolon flotasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi.

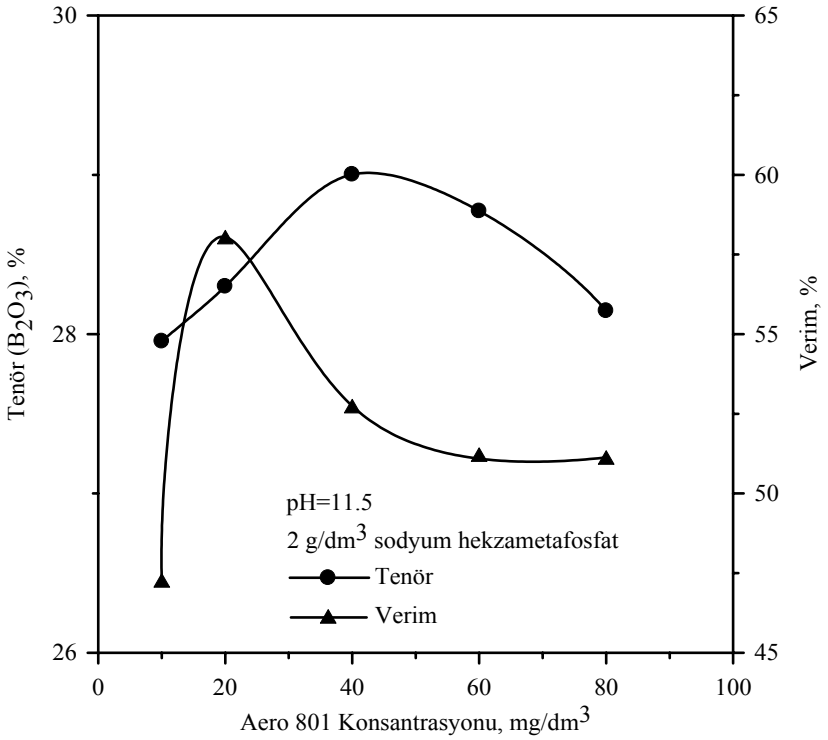


Şekil 4.100. Sodyum dodesil sülfat konsantrasyonunun sodyum hekzametafosfat varlığında tüvenan cevherin kolon flotasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi.

Şekil 4.101 ve Şekil 4.102'de ise, Aero 801 konsantrasyonunun kolemanit içeren bor cevherinin flotasyon ile zenginleştirilmesine etkisi görülmektedir. %26.98 B_2O_3 içeren cevherin 40 mg/dm^3 Aero 801 ile flotasyonu sonucu sodyum pirofosfat varlığında %29.63 B_2O_3 tenörlü konsantre %62.55 verimle, sodyum hekzametafosfat varlığında ise %29 B_2O_3 tenörlü konsantre %52.74 verimle kazanılmıştır.



Şekil 4.101. Aero 801 konsantrasyonunun sodyum pirofosfat varlığında tüvenan cevherin kolon flotasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi.



Şekil 4.102. Aero 801 konsantrasyonunun sodyum hekzametafosfat varlığında tüvenan cevherin kolon flotasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi.

Kolemanit içeren bor cevherinin kolon flotasyonu ile zenginleştirilme çalışmalarında sodyum pirofosfat varlığında magnezyum klorür, baryum klorür, alüminyum klorür ve demir klorürün etkileri araştırılmış ve elde edilen B_2O_3 tenör ve verim değerleri Tablo 4.16'da verilmiştir. Kolemanit cevherinin 0.5 g/dm^3 sodyum pirofosfat varlığında 60 mg/dm^3 SDS ile flotasyonu sonucu %29.50, 40 mg/dm^3 Aero 801 ile flotasyonu sonucu ise %29.63 B_2O_3 tenörlü konsantrenin tenörü, inorganik tuzların ilavesiyle Tablo 4.16'da görüldüğü gibi azalma göstermiştir.

Tablo 4.16. Tüvenan cevherin pH 11.5'te 0.5 g/dm^3 sodyum pirofosfat ve inorganik tuzlar varlığında kolon flotasyonu ile zenginleştirilmesi sonucu kazanılan kolemanit konsantresinin B_2O_3 tenör ve verim değerleri.

Toplayıcı	Katyon (10^{-4} M)	Tenör (B_2O_3) (%)	Verim (%)
60 mg/dm^3 SDS	Mg^{+2}	27.47	47.92
	Ba^{+2}	27.01	40.99
	Al^{+3}	27.42	44.20
	Fe^{+3}	27.64	40.70
40 mg/dm^3 Aero 801	Mg^{+2}	27.81	47.08
	Ba^{+2}	27.54	46.77
	Al^{+3}	27.02	47.12
	Fe^{+3}	27.28	40.67

4.4.2. Kolemanit içeren bor cevherinin flok flotasyonu ile zenginleştirilmesi

Kolemanit içeren bor cevherinin makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesi sonucu elde edilen floküle olmuş malzeme tekrar flotasyona tabi tutularak flok flotasyonu deneyleri yapılmıştır. Kolon ve flok flotasyonu ile kazanılan kolemanit konsantrelerinin B_2O_3 tenör ve verim değerleri sırasıyla Tablo 4.17 ve Tablo 4.18'de gösterilmiştir. Tablo 4.17 ve 4.18'den anlaşılacağı gibi, tüvenan cevherin flok flotasyonu ile zenginleştirilme çalışmalarında daha yüksek B_2O_3 tenöründe konsantre elde edilmiştir. Özellikle SDS ile bastırıcı olarak sodyum hekzametafosfatın kullanıldığı şartlarda %33.10 B_2O_3 tenörlü kolemanit konsantresi flok flotasyonu ile kazanılabilmiştir.

Tablo 4.17. Tüvenan cevherin pH 11.5'te kolon flotasyonu ile zenginleştirilmesi sonucu kazanılan konsantrenin B_2O_3 tenör ve verim değerleri.

Toplayıcı	Bastırıcı	Tenör (B_2O_3) (%)	Verim (%)
60 mg/dm^3 SDS	0.5 g/dm^3 sodyumpirofosfat	29.50	57.68
	1 g/dm^3 sodyum hekzametafosfat	29.40	57.46
40 mg/dm^3 Aero 801	0.5 g/dm^3 sodyumpirofosfat	29.63	62.55
	2 g/dm^3 sodyum hekzametafosfat	29.00	52.74

Tablo 4.18. Tüvenan cevherin pH 11.5'te flok flotasyonu ile zenginleştirilmesi sonucu kazanılan konsantrenin B_2O_3 tenör ve verim değerleri.

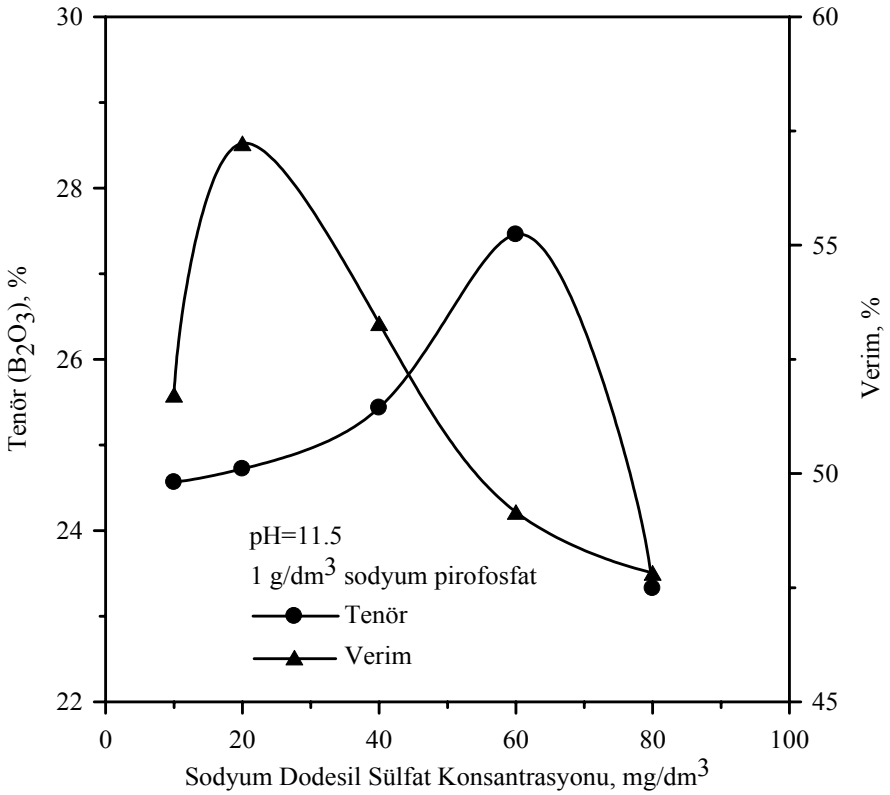
Toplayıcı	Bastırıcı	Tenör (B_2O_3) (%)	Verim (B_2O_3) (%)
60 mg/dm^3 SDS	0.5 g/dm^3 sodyumpirofosfat	31.93	45.66
	1 g/dm^3 sodyum hekzametafosfat	33.10	49.35
40 mg/dm^3 Aero 801	0.5 g/dm^3 sodyumpirofosfat	31.17	48.78
	2 g/dm^3 sodyum hekzametafosfat	32.16	47.87

4.5. Kolemanit İçeren Bor Cevheri Zenginleştirme Tesisi Artığının Kolon ve Flok Flotasyonu Yöntemiyle Zenginleştirilmesi

Kolemanit içeren bor cevherinin kolon ve flok flotasyonu ile zenginleştirilme karakteristikleri dikkate alınarak, tesis artığının kolon ve flok flotasyonu ile zenginleştirilmesine çalışılmıştır. Zenginleştirme çalışmalarında toplayıcı konsantrasyonunun etkileri araştırılmıştır. Toplayıcı olarak kolemanit cevherinin kolon ve flok flotasyonu ile zenginleştirilmesinde etkin olan sodyum dodesil sülfat ve Aero 801, bastırıcı olarak ise artığın makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesinde etkin olan sodyum pirofosfat kullanılmıştır. Bununla birlikte, inorganik tuzların da tesis artığının kolon flotasyonu ile zenginleştirilmesine etkileri araştırılmıştır. Ayrıca, tesis artığının kolon flotasyonu sonucunda en yüksek B_2O_3 tenör değerlerine ulaşıldığı deneysel şartlarda flok flotasyonu çalışmaları yapılmıştır. Cevherin kolon ve flok flotasyonu ile zenginleştirilmesinde kullanılan köpürtücü (50 mg/dm^3 Flotenal D-13) tesis artığının kolon ve flok flotasyonu ile zenginleştirilme deneylerinde de kullanılmıştır.

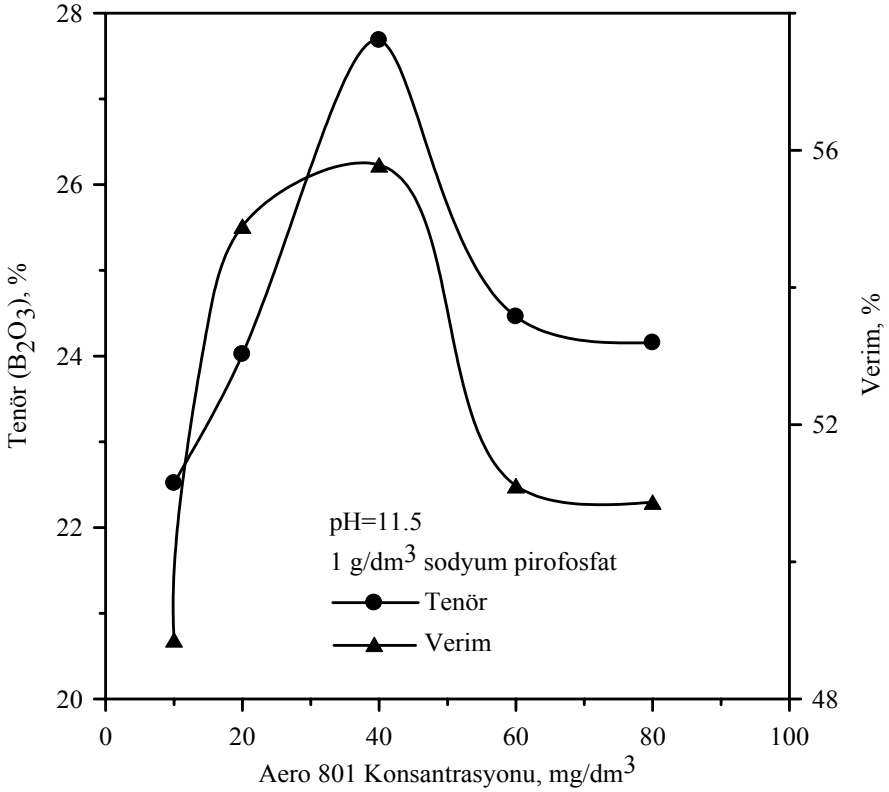
4.5.1. Tesis artığının kolon flotasyonu ile zenginleştirilmesi

Tesis artığının kolon flotasyonu ile zenginleştirilmesi üzerine sodyum dodesil sülfat konsantrasyonunun etkisi Şekil 4.103'de gösterilmektedir. Şekil 4.103'de görüldüğü gibi, pH 11.5'te 1 g/dm^3 sodyum pirofosfat ile flotasyona tabi tutulup kazanılan kolemanit konsantresinin B_2O_3 tenör değerleri artan SDS konsantrasyonu ile 60 mg/dm^3 konsantrasyonuna kadar artış göstermiş, sonrasında ise azalmıştır. Verim değerleri ise 20 mg/dm^3 SDS konsantrasyonuna kadar artmış, daha yüksek SDS konsantrasyonlarında ise azalma göstermiştir. 60 mg/dm^3 sodyum dodesil sülfat konsantrasyonunda artığın flotasyonu ile %27.46 B_2O_3 tenörlü konsantre %49.16 verimle kazanılabilmiştir.



Şekil 4.103. Sodyum dodesil sülfat konsantrasyonunun tesis artığının kolon flotasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi.

Şekil 4.104'de ise, artığın Aero 801 ile flotasyonu sonucu elde edilen kolemanit konsantresinin B_2O_3 tenör ve verim değerleri verilmiştir. Aero 801 ile artığın kolon flotasyonu ile zenginleştirilmesinde 40 mg/dm^3 konsantrasyonunda 60 mg/dm^3 SDS ile elde edilene yakın tenörde B_2O_3 konsantresi elde edilmiştir. Tüvenan cevherin sodyum pirofosfat varlığında kolon flotasyonu ile zenginleştirilmesinde de benzer sonuca ulaşılmıştır. 1g/dm^3 sodyum pirofosfat varlığında 40 mg/dm^3 Aero 801 ile yüzdürülerek kazanılan kolemanit konsantresi %27.69 B_2O_3 tenörlü olup, %55.79 verimle kazanılmıştır.



Şekil 4.104. Aero 801 konsantrasyonunun tesis artığının kolon flotasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi.

Tesis artığının kolon flotasyonu ile zenginleştirilme çalışmalarında magnezyum klorür, baryum klorür, alüminyum klorür ve demir klorürün etkileri araştırılmış ve elde edilen B_2O_3 tenör ve verim değerleri Tablo 4.19'da verilmiştir. Artığın 1 g/dm^3 sodyum pirofosfat varlığında SDS ile flotasyonu sonucu %27.46,

Aero 801 ile flotasyonu sonucu ise %27.69 B_2O_3 tenörlü konsantrenin tenörü, inorganik tuzların ilavesiyle azalma göstermiştir. Bu sonuç, tüvenan cevherin kolon flotasyonu ile zenginleştirilmesine benzerdir.

Tablo 4.19. Artığın pH 11.5'te 1 g/dm^3 sodyum pirofosfat ve inorganik tuzlar varlığında kolon flotasyonu ile zenginleştirilmesi sonucu kazanılan kolemanit konsantresinin B_2O_3 tenör ve verim değerleri.

Toplayıcı	Katyon (10^{-4} M)	Tenör (B_2O_3) (%)	Verim (%)
60 mg/dm^3 SDS	Mg^{+2}	21.09	47.18
	Ba^{+2}	21.45	43.42
	Al^{+3}	21.38	41.78
	Fe^{+3}	21.90	47.44
40 mg/dm^3 Aero 801	Mg^{+2}	21.09	46.25
	Ba^{+2}	21.87	45.70
	Al^{+3}	21.61	49.98
	Fe^{+3}	21.74	45.94

4.5.2. Tesis artığının flok flotasyonu ile zenginleştirilmesi

Kolemanit içeren bor cevherinin flok flotasyonu ile zenginleştirilmesine benzer şekilde tesis artığının da flok flotasyonu deneyleri yapılmış, elde edilen sonuçlar Tablo 4.20 ve Tablo 4.21'de gösterilmiştir. Tablo 4.20 ve 4.21'den görüldüğü gibi, artığın flok flotasyonu ile zenginleştirilmesinde daha yüksek B_2O_3 tenöründe konsantre kazanılmıştır. SDS'in kullanıldığı şartlarda %29.44 B_2O_3 tenörlü kolemanit konsantresi flok flotasyonu ile %44.80 verimle kazanılabilmiştir.

Tablo 4.20. Tesis artığının pH 11.5'te kolon flotasyonu ile zenginleştirilmesi sonucu kazanılan konsantrenin B_2O_3 tenör ve verim değerleri.

Toplayıcı	Bastırıcı	Tenör (B_2O_3) (%)	Verim (%)
60 mg/dm^3 SDS	1 g/dm^3 sodyumpirofosfat	27.46	49.16
40 mg/dm^3 Aero 801	1 g/dm^3 sodyumpirofosfat	27.69	55.79

Tablo 4.21. Tesis artığının pH 11.5'te flok flotasyonu ile zenginleştirilmesi sonucu kazanılan konsantrenin B_2O_3 tenör ve verim değerleri.

Toplayıcı	Bastırıcı	Tenör (B_2O_3) (%)	Verim (%)
60 mg/dm^3 SDS	1 g/dm^3 sodyumpirofosfat	29.44	44.80
40 mg/dm^3 Aero 801	1 g/dm^3 sodyumpirofosfat	28.27	36.85

4.6. Kolemanit İçeren Bor Cevheri ve Artığının Zenginleştirme Çalışmalarından Elde Edilen Deneysel Bulguların Değerlendirilmesi

Kolemanit içeren bor cevheri

1. %26.98 B_2O_3 tenörlü kolemanit içeren bor cevherinin 60 mg/dm^3 sodyum oleat ve SDS varlığında nötral pH'taki makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesiyle, sodyum oleat ile %28.26, SDS ile ise %28.13 B_2O_3 tenörüne sahip konsantreler kazanılmıştır. 60 mg/dm^3 Aero 801 konsantrasyonunda ise yine nötral pH değerinde, sodyum oleat ve SDS'e göre daha yüksek B_2O_3 tenörlü konsantre elde edilmiştir. pH 9.3'te Aero 801 ile %33.59 B_2O_3 tenörlü kolemanit konsantresi kazanılmıştır. Bu durum, sodyum oleat ve SDS'in Aero 801'e göre gang minerallerine daha fazla adsorbe olarak floküle ettiğini göstermektedir. Buna göre, Aero 801'in performansının tüvenan cevherin makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesinde sodyum oleat ve SDS'e göre daha yüksek olduğu söylenebilir.

2. Tüvenan cevherin Aero 801 ile makaslama flokülasyonuyla zenginleştirilmesinde inorganik tuzların ilavesinin olumlu bir etkisi olmamıştır. Ancak, pH 11.5'te 60 mg/dm^3 SDS ile tüm katyonlar varlığında 10^{-4} M konsantrasyonunda yüksek B_2O_3 tenör değerleri elde edilmiştir. Bununla birlikte, kolemanit mineralinin inorganik tuzlar ile makaslama flokülasyonunda olduğu gibi, katyon-hidroksil çökelmesinin fazla olduğu katyon konsantrasyonlarında B_2O_3 tenör değerlerinde azalmalar gözlenmiştir. Mg^{+2} iyonu ile %30.39, Ba^{+2} iyonu ile %31.83, Al^{+3} iyonu ile %31.52 ve Fe^{+3} iyonu ile ise %29.66 B_2O_3 tenörüne sahip konsantreler makaslama flokülasyonu yöntemiyle cevherden kazanılabilmiştir.

3. Dispersantların kolemanit içeren bor cevherinin makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesi üzerine etkilerini belirlemek için ise dispersant olarak sodyum silikat, sodyum pirofosfat ve sodyum hekzametafosfat kullanılmıştır. Sodyum silikatın cevherin makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkisi mineral ile benzerlik göstermiş ve sodyum silikat kullanılan yüzey aktif maddelerin kolemanit yüzeylerine adsorpsiyonunu engellediği için kazanımda da istenilen başarıyı gösterememiştir. Ancak, pH 11.5'te 0.5 g/dm^3 sodyum pirofosfat varlığında, 60 mg/dm^3 SDS ile %29.03 B_2O_3 ve 60 mg/dm^3 Aero 801 ile ise %35.94 B_2O_3 tenörüne sahip konsantreler kazanılmıştır. Bununla birlikte, yine pH 11.5'te 1 g/dm^3 sodyum hekzametafosfat konsantrasyonunda kolemanit cevherinin 60 mg/dm^3 SDS ile floküle edilmesiyle %28.57 B_2O_3, 2 g/dm^3 sodyum hekzametafosfat konsantrasyonunda 60 mg/dm^3 Aero 801 ile floküle edilmesiyle ise %35.56 B_2O_3 tenörüne sahip konsantreler elde edilmiştir. Buna göre, Aero 801 varlığında tüvenan cevherin sodyum pirofosfat ve sodyum hekzametafosfat ile flokülasyonu sonucu yüksek B_2O_3 tenörüne sahip kolemanit konsantreleri kazanılabilmiştir.

4. Tüvenan cevherin çift aşamalı makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesinde ise pH 11.5'te ve 60 mg/dm^3 SDS varlığında, 0.5 g/dm^3 sodyum pirofosfat ile %32.32 B_2O_3, 1 g/dm^3 sodyum hekzametafosfat ile ise %32.87 B_2O_3 tenör değerine sahip konsantreler elde edilebilmiştir. Bununla birlikte, yine pH 11.5'te 60 mg/dm^3 Aero 801 varlığında cevherin 0.5 g/dm^3 sodyum pirofosfat ile çift aşamalı flokülasyonu sonucu %38.47 B_2O_3, 2 g/dm^3 sodyum hekzametafosfat ile çift aşamalı flokülasyonu sonucu ise %38.65 B_2O_3 içeren konsantreler kazanılmıştır.

5. Tüvenan cevherin kolon flotasyonu ile zenginleştirilmesinde ise, pH 11.5'te 0.5 g/dm^3 sodyum pirofosfat varlığında 60 mg/dm^3 SDS kullanılarak elde edilen konsantrenin tenörü %29.50, 40 mg/dm^3 Aero 801 kullanılarak elde edilen konsantrenin tenörü ise %29.63'tür. Diğer taraftan, cevherin 1 g/dm^3 sodyum hekzametafosfat ve 40 mg/dm^3 SDS ile flotasyonu sonucu %29.54 B_2O_3, 2 g/dm^3 sodyum hekzametafosfat ve 40 mg/dm^3 Aero 801 ile flotasyonu sonucu ise %29 B_2O_3 tenörüne sahip konsantreler kazanılmıştır. Sonuç olarak, kolemanit içeren bor cevherinin kolon flotasyonu ile kazanımında toplayıcı olarak Aero 801, bastırıcı olarak ise sodyum pirofosfatın kullanımıyla yüksek tenörlü B_2O_3 elde edilmiştir.

6. İnorganik tuzların 0.5 g/dm^3 sodyum pirofosfat varlığında SDS ve Aero 801 ile tüvenan cevherin kolon flotasyonu yöntemiyle kazanımına olumlu bir etkisi görülmemiştir.

7. Cevherin flok flotasyonu ile zenginleştirilme çalışmalarında ise %33.10 B_2O_3 tenörüne sahip kolemanit konsantresi pH 11.5'te 60 mg/dm^3 SDS ve 1 g/dm^3 sodyum hekzametafosfat varlığında kazanılmıştır.

Kolemanit içeren bor cevherinin Aero 801 varlığında tek ve çift aşamalı makaslama flokülasyonu yöntemleriyle zenginleştirilmesi ile en yüksek B_2O_3 tenör değerlerine ulaşılabilmiştir. Cevherin tek aşamalı makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesiyle %35.94 B_2O_3 olan konsantrenin tenörünün elde edildiği optimum şartların; pH 11.5, yüzey aktif madde olarak 60 mg/dm^3 konsantrasyonunda Aero 801, dispersant olarak 0.5 g/dm^3 konsantrasyonunda sodyum pirofosfat, karıştırma hızının 500 dev/dak ve karıştırma süresinin 3 dakika olduğu belirlenmiştir.

Kolemanit içeren bor cevheri zenginleştirme tesisi artığı

1. Tesis artığının makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilme çalışmalarında 60 mg/dm^3 SDS ve Aero 801 konsantrasyonlarında en yüksek B_2O_3 tenörüne pH 11.5'te ulaşılmıştır. Bu durumda, %20.67 B_2O_3 tenörüne sahip olan tesis artığının floküle edilmesiyle pH 11.5'te 60 mg/dm^3 SDS ile %21.33 B_2O_3, 60 mg/dm^3 Aero 801 ile ise %27.75 B_2O_3 tenörüne sahip kolemanit konsantreleri kazanılmıştır.

2. Tesis artığının inorganik tuzlar varlığında makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesinde ise cevherin zenginleştirilmesinde olduğu gibi, pH 11.5'te 60 mg/dm^3 SDS ile 10^{-4} M katyon konsantrasyonunda kolemanitin kazanımında başarı sağlanmıştır. Buna göre, 10^{-4} M magnezyum iyonu konsantrasyonunda %24.56, baryum iyonu ile %26.55, alüminyum iyonu ile %25.65 ve demir iyonu ile ise %27.46 B_2O_3 tenörüne sahip kolemanit konsantreleri flokülasyon ile elde edilmiştir.

3. Dispersantların tesis artığının makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkilerinin araştırıldığı çalışmalarda ise, 60 mg/dm^3 SDS ile 1 g/dm^3 sodyum pirofosfat konsantrasyonunda %23.25, 1 g/dm^3 sodyum hekzametafosfat konsantrasyonunda ise %22.23 B_2O_3 tenörüne sahip konsantreler elde edilmiştir. Ayrıca, 60 mg/dm^3 Aero 801 ile 1 g/dm^3 sodyum pirofosfat varlığında floküle edilerek kazanılan konsantrenin B_2O_3 tenörü %34.14, 1 g/dm^3 sodyum hekzametafosfat varlığında floküle edilerek kazanılan konsantrenin B_2O_3 tenörü ise %28.72'dir. Tesis artığının makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesinde Aero 801'in gösterdiği performans SDS'e göre daha yüksektir.

4. Kolemanit içeren bor cevheri ve artığının zenginleştirilmesinde etkin olan sodyum pirofosfat ile magnezyum klorür, baryum klorür, alüminyum klorür ve demir klorürün artığın makaslama flokülasyonuna etkileri araştırılmıştır. İnorganik tuzlar pH 11.5'te 1 g/dm^3 sodyum pirofosfat varlığında 60 mg/dm^3 SDS ile kolemanitin kazanılmasında başarı göstermiş ancak, Aero 801 ile düşük B_2O_3 tenörüne sahip konsantreler elde edilmiştir.

5. Tesis artığının makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesinde elde edilen verim değerleri düşük olması nedeniyle çift aşamalı makaslama flokülasyonu ile zenginleştirme çalışmalarının yapılması tercih edilmemiştir.

6. Tesis artığının kolon flotasyonu ile zenginleştirilmesi, tüvenan cevherin kolon flotasyonu ile zenginleştirilmesi ile benzerlik göstermektedir. Buna göre, pH 11.5'te 1 g/dm^3 sodyum pirofosfat varlığında artığın 60 mg/dm^3 SDS ile flotasyonu sonucu %27.46 B_2O_3 tenörlü konsantre, 40 mg/dm^3 Aero 801 ile flotasyonu sonucu ise %27.69 B_2O_3 tenörlü konsantre elde edilmiştir.

7. İnorganik tuzların artığın flotasyon ile zenginleştirilmesine etkisi cevherin flotasyonu ile benzerlik göstermektedir.

8. Tesis artığının flok flotasyonu ile zenginleştirilmesinde ise özellikle 60 mg/dm^3 SDS ve 1 g/dm^3 sodyum pirofosfat ile %29.44 B_2O_3 tenörüne sahip kolemanit konsantresi kazanılabilmiştir.

Tesis artığının zenginleştirilmesinde makaslama flokülasyonu yöntemi etkili olmuş ve %34.14 olan en yüksek B_2O_3 tenörüne sahip kolemanit konsantresi; pH 11.5'te, 1 g/dm^3 sodyum pirofosfat ve 60 mg/dm^3 Aero 801 varlığında, 500 dev/dak'lık karıştırma hızı ve 3 dakikalık karıştırma süresinde artıktan kazanılabilmiştir.

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, öncelikle kolemanit mineralinin elektrokinetik, koagülasyon, makaslama flokülasyonu ve yağ aglomerasyonu özelliklerinin belirlenmesine çalışılmıştır. Sonrasında ise, tespit edilen bu karakteristiklere dayanılarak, ince boyutlu kolemanit cevheri ve tesis artığının makaslama flokülasyonu, kolon ve flok flotasyonu ile zenginleştirilebilirliği araştırılmıştır. Yapılan çalışmalar neticesinde aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır:

- Kolemanit mineralinin yüzey aktif maddeler (sodyum oleat ve sodyum dodesil sülfat) ve inorganik tuzlar (magnezyum klorür, baryum klorür, alüminyum klorür ve demir klorür) varlığında zeta potansiyel ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Kolemanit süspansiyonunun doğal pH değeri pH 9.3-9.5 aralığında olup, i.e.p. değerinin ise pH 10.2 olduğu tespit edilmiştir. Anyonik birer yüzey aktif madde olan sodyum oleat ve SDS'in adsorpsiyonu ile kolemanit mineralinin yüzey şarjının negatifliği, artan yüzey aktif madde konsantrasyonuyla artmaktadır. Ayrıca, süspansiyona ilave edilen inorganik tuzlar pH ve konsantrasyonlarına bağlı olarak kolemanitin yüzey şarjını etkilemektedirler. Buna göre, pH 11.5'te kolemanit süspansiyonunun $7x10^{-5}$ M Mg^{+2}, $5x10^{-5}$ M Ba^{+2}, $6x10^{-5}$ M Al^{+3} ve $8x10^{-5}$ M Fe^{+3} iyonları varlığında şarjın sıfır noktasına ulaşılabilmiştir.

- Magnezyum klorür, baryum klorür, alüminyum klorür ve demir klorür varlığında kolemanit mineralinin koagülasyon özellikleri araştırılmıştır. Magnezyum ve baryum iyonları ile yaklaşık pH 9'un üzerinde, alüminyum iyonu ile pH 9-11.5, demir iyonu ile ise geniş bir pH aralığında kolemanit süspansiyonunun koagülasyonu sağlanmıştır.

- Kolemanit mineralinin sodyum oleat ile nötral-yüksek pH, sodyum dodesil sülfat ile ise yüksek pH ortamlarında daha iyi makaslama flokülasyonu sağlanmıştır. Bununla birlikte, sodyum oleatın kolemanit süspansiyonunu SDS'e göre daha iyi floküle ettiği belirlenmiştir.

- Karıştırma hızının sodyum oleat ve sodyum dodesil sülfat ile kolemanitin makaslama flokülasyonuna etkisinin araştırıldığı çalışmalarda 500 dev/dak'lık karıştırma hızının tanelerin flokülasyonu için uygun olduğu bulunmuştur. Ayrıca her iki yüzey aktif madde varlığında en yüksek flokülasyon verim değerleri 3 dakikalık karıştırma süresinde elde edilmiştir.

- Kolemanit mineralinin sodyum oleat ve SDS ile makaslama flokülasyonu özellikleri magnezyum klorür, baryum klorür, alüminyum klorür ve demir klorür varlığında araştırılmıştır. Magnezyum ve baryum iyonu varlığında kolemanitin flokülasyon davranışları benzerlik göstermekte ve belirli iyon konsantrasyonunda belirli bir pH'a kadar kolemanit flokülasyonunun başarısı da artmaktadır. Alüminyum ve demir iyonu varlığında ise kolemanitin makaslama flokülasyonu belirli bir katyon konsantrasyonu ve pH aralığında gerçekleşmektedir.

- Dispersant olarak kullanılan sodyum silikat kolemanitin dispersiyonuna sebep olmuş, makaslama flokülasyonunu azaltıcı bir etki göstermiştir. Ancak, sodyum pirofosfat ve sodyum hekzametafosfatın kolemanit süspansiyonunun SDS ile flokülasyonunda kolemaniti disperse edici etkisi görülmemiştir.

- Kolemanit mineralinin yağ aglomerasyonu özelliklerini belirlemek için yapılan çalışmalarda, yüzey aktif madde, gazyağı konsantrasyonu ve katyonların etkisi araştırılmış, ancak başarılı bir aglomerasyon sağlanamamıştır.

- Kolemanit içeren bor cevherinin sodyum oleat, SDS ve Aero 801 varlığında makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesinde, cevherin doğal pH ortamlarında nispeten daha yüksek B_2O_3 tenör değerlerine sahip konsantreler elde edilmiştir. Ancak, Aero 801'in performansı sodyum oleat ve SDS'e göre daha yüksek olmuştur. Ayrıca, 10^{-4} M konsantrasyonundaki inorganik tuzların cevherin SDS varlığında makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine olumlu etkisi olup, en yüksek B_2O_3 tenör değerlerine Ba^{+2} ve Al^{+3} iyonları ile ulaşılabilmiştir. Sodyum silikat ile cevherin makaslama flokülasyonu yöntemiyle zenginleştirilmesinde ise istenilen başarı sağlanamazken, sodyum pirofosfat ve sodyum hekzametafosfat varlığında tüvenan cevherin flokülasyonuyla daha iyi seçimlilik sağlanabilmiştir.

- Konsantre tenörünün yükseltilmesi makaslama flokülasyonunun çift aşamalı olarak uygulanması ile mümkündür. Kolemanit içeren bor cevherinin çift aşamalı makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesi, kullanılan yüzey aktif madde ve dispersantların tipine ve konsantrasyonuna göre farklılık göstermektedir. Ancak en iyi sonuca sodyum pirofosfat ve sodyum hekzametafosfat ile Aero 801 varlığında ulaşılmıştır

- Cevherin kolon flotasyonu ile zenginleştirilmesinde, toplayıcı olarak Aero 801, bastırıcı olarak ise sodyum pirofosfatın kullanımıyla en yüksek B_2O_3 tenörü elde edilebilmiştir. Ayrıca, inorganik tuzların kolemanit cevherinin kolon flotasyonu yöntemiyle kazanımına olumlu bir etkisi görülmemiştir. Cevherin flok flotasyonu ile zenginleştirilme çalışmalarında ise, sodyum dodesil sülfat ve sodyum hekzametafosfat varlığında en yüksek B_2O_3 tenörüne sahip kolemanit konsantresi kazanılabilmiştir.

- Kolemanit içeren bor cevheri zenginleştirme tesisi artığının makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilme çalışmalarında en yüksek B_2O_3 tenörüne pH 11.5'te ulaşılmış ve Aero 801 artığın zenginleştirilmesinde SDS'e göre daha yüksek performans göstermiştir. Dispersantların tesis artığının makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesine etkilerinin araştırıldığı çalışmalarda ise, 1 g/dm^3 dispersant konsantrasyonunun tesis artığının flokülasyon ile zenginleştirilmesi için uygun olduğu tespit edilmiştir. Tesis artığının inorganik tuzlar varlığında makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilmesinde ise SDS ile 10^{-4} M katyon konsantrasyonunda kolemanitin kazanımı artmış, Aero 801 ile ise ilave edilen inorganik tuzların olumlu bir etkisi olmamıştır. Diğer taraftan, inorganik tuzların ve seçimliliği sağlamada etkin olan sodyum pirofosfatın artığın makaslama flokülasyonuna etkileri araştırılmış, sodyum pirofosfat varlığında SDS ile yüksek B_2O_3 tenörüne sahip konsantreler elde edilirken, Aero 801 ile ise daha düşük tenöre sahip konsantreler kazanılmıştır.

- Tesis artığının kolon flotasyonu ile zenginleştirilmesi mümkün olup, SDS ve Aero 801 ile birbirine yakın B_2O_3 tenörlü konsantreler elde edilmiştir. Ayrıca, inorganik tuzların artığın kolon flotasyonu yöntemiyle kazanımına olumlu bir etkisi görülmemiştir. Tesis artığının flok flotasyonu ile zenginleştirilmesinde ise özellikle SDS ve sodyum pirofosfat ile en yüksek B_2O_3 tenörüne sahip kolemanit konsantresi elde edilmiştir.

- Sonuç olarak, bu tez çalışmasında ince boyutlu cevher üzerine makaslama flokülasyonu yöntemi ile zenginleştirmenin detaylı bir araştırması yapılmış olup, elde edilen sonuçlar kolemanit içeren bor cevheri ve tesis artığının makaslama flokülasyonu ile zenginleştirilebilirliğinin mümkün olduğunu göstermiştir. Ayrıca, çalışılan deneysel şartlar altında makaslama flokülasyonu yönteminin

başarısı kolon flotasyonuna göre daha yüksek olmuştur. Dolayısıyla, özellikle ince boyutlu atıl durumda olan kolemanit içeren bor cevherlerinin değerlendirilmesinde ve zenginleştirme kayıplarının azaltılmasında makaslama flokülasyonu etkin bir yöntem olarak önerilebilir.

KAYNAKLAR

Akdemir, Ü., Hiçyılmaz, C. 1996. Shear Flocculation of Chromite Fines in Sodium Oleate Solutions, Colloids and Surfaces, pp 87-93.

Alp, M.S., Tanrıverdi, M., Kahraman, B., Batar T., 1995. Bor Minerallerinin ve Ürünlerinin Pazarlanma Koşulları, Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, s 49-57, İzmir, Türkiye.

Atak, S., Yüce, E., Bulut, G., Arslan, F. ve Yalçın, S. 1993. Küre Tesisi Bakır Konsantresi Tenörünün Kolon Flotasyonu ile Yükseltilmesi, Türkiye 13. Madencilik Kongresi, s 467-478, İstanbul.

Aydoğan, S., Akdemir, Ü. 1998. Shear Flocculation of Celestite By Oleate and Amine, 7th International Mineral Processing Symposium, pp 201-204, İstanbul.

Bilgen, S. 1993. Makaslama Salkımlaştırması, Türkiye 13. Madencilik Kongresi, s 667-673, İstanbul.

Butler, J.N. 1964. Ionic equilibrium, Addison-Wesley, pp 280-283, USA.

Castro, F.H.B., Hoces, M.C. 1993. Influence of Quebracho and Sodium Silicate on Flotation of Celestite and Calcite With Sodium Oleate, International Journal of Mineral Processing, vol 37, pp 283-298.

Clark, S.W., Cooke, S.R.B. 1968. Adsorption of Calcium Magnesium and Sodium Ion By Quartz, Transactions AIME, vol 241, pp 334-341.

Conley, R.F. 1996. Function and Character of Particulate Surfaces, in: Practical Dispersion, A Guide to Understanding and Formulating Slurries, Conley, R.F. (ed.), VCH Publishers, chapter 10, pp 267-306, New York.

Cyanamid, 1989. Cyanamid reagents, Mining Chemicals Handbook, pp 103-106.

Çelik, M.S., Hançer, M., Ateşok, G, Emrullahoğlu, O.F.1993. Activation Mechanisms of Multivalent Ions in the Flotation of Boron Minerals, Beneficiation of Phosphates: Theory and Practice, El-Shall, H. ve ark. (editörler), chapter 6, p 57, SME, Littleton, CO.

Çelik, M.S., Yaşar, E., 1995. Electrokinetic Properties of Some Hydrated Boron Minerals, Journal of Colloid and Interface Science, vol 173, pp 181-185.

Çelik, M. S., Yaşar, E., El-Shall, H. 1998. Flotation of Heterocoagulated Particulates in Ulexite/SDS/Electrolyte System, Journal of Colloid and Interface Science, 203, pp 254-259.

Çelik, M.S., Hançer, M. and Miller, J.D., 2002. Flotation Chemistry of Boron Minerals, Journal of Colloid and Interface Science, vol 256, pp 121-131.

Derjaguin B.V., Landav L. 1941. Theory of The Stability of Strongly Charged Lyophobic, Sols and of The Adhesion of Strongly Charged Particles in Solution of Electrolytes, Acta physicochim., URSS 14, pp 633-662.

Dippeneaar, A. 1985. Council For Mineral Techonology, Mintek Report No: M 230, Rendburg, 19 p.

Doğan, M.Z., Kaytaz, Y., Önal, G., Perek, K.T. 1997. Bigadiç ve Kestelek Bor Atıklarının Isıl işlem, Elektrostatik Ayırma ve Flotasyon ile Zenginleştirme Olanaklarının Araştırılması, 2.Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, s 76-85, İzmir.

DPT, 2001. Sekizinci Bes Yıllık Kalkınma Planı, Bor Tuzları, Ankara, Türkiye.

DPT, 2001-2005. Yedinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik ÖİK Endüstriyel Hammaddeler AK: Kimya Sanayii Hammaddeleri ÇG Raporu.

Drzymala, J., 1994. Hydrophobicity and Collectorless Flotation of Inorganic Materials, Advences in Colloids and Interface Science, 50, pp 143-185.

Dusouliera, L., Cloots, R., Vertruyena, B., Garcia-Fierro, J.L., Moreno, R., Ferrari, B. 2009. Interactions in $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ Aqueous Suspensions, Materials Chemistry and Physics, 116, pp 368-375.

ECETOC, 2002. Revised Review of Boron, Expert Group on Vitamins and Minerals (http://www.food.gov.uk/multimedia/pdfs/boron).

Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, 2002. Eti Holding Bor Araştırma Raporu.

Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, 2007. Product Catalogue.

Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, 2009. Bor Maden Raporu.

Fornasiero, D., Ralston, J. 2005. Cu(II) and Ni(II) Activation in The Flotation of Quartz, Lizardite and Chlorite, International Journal of Mineral Processing, 76, pp 75-81.

Fuerstenau, D.W. 1976. Some Aspects of the Thermodynamics of Flotation, in Flotation, A. M. Gaudin Memorial Volume, AIME, pp 21-65, New York, USA.

Fuerstenau, M.C., Miller, J.D., Kuhn, M.C. 1985. Chemistry of Flotation, SME, NewYork, 177 p.

Gaudin, A.M., Miaw, H.L., Spedden, H.R. 1957. Native Floatability and Cyristal Structure, Second International Congress Surface Activity, vol 3, pp 202-219, London.

Grasburg, M., Mattson, K. 1979. Novel Process at Yxsjoberg, A Pointer Towards Future More Sophisticated Flotation Methods?, Laskowski (ed), 13th International Mineral Processing Congress, pp 294-315, Warsaw.

Greene, E.W., Duke, J.B. 1962. Selective Froth Flotation of Ultrafine Minerals or Slimes. Transactions of AIME, vol 223, pp 389-395.

Güyagüler, T. 2001. Türkiye Bor Potansiyeli, 4. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, s 18-27, İzmir, Türkiye.

Heiskanen, K., Qun, Wang. 1992. Selective Hydrophobic Flocculation in Apatite-Hematite System by Sodium Oleate, Minerals Engineering, vol 5, pp 493-501.

Hu, Y., Yu, M. 1988. Production and Processing of Fine Particles, A.J. Plumpton (ed), Canadian Institute of Mining and Metallurgy, pp 353-362.

Hunter, J.R. 1988. in: Zeta Potential in Colloid Science, Principles and Applications, third ed., Academic Press, pp 230-240, San Diego.

Iwasaki, I., Smith, K.A., Lipp, R.J., Sato, H. 1980. Effect of Calcium and Magnesium Ions on Selective Desliming and Cationic Flotation of Quartz From Iron Ores, Somasundaran, P. (ed), Fine Particles Processing, pp 1057-1081, AIME, New York.

İpekoğlu, Ü. 1997. Susuzlandırma ve Yöntemleri, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları No: 179, s 30-49.

Jarrett, R.G., Warren, L.J. 1977. Shear Flocculation in Mixtures of Scheelite and Garnet, Australian Institute of Mining and Metallurgy, vol 262, pp 57-65.

Kar, Y., Şen, N., Demirbaş, A. 2006. Boron Minerals in Turkey, Their Application Areas and Importance for the Country's Economy, Minerals & Energy, vol 20, pp 2-10.

Kılıç, A.M. 2004. Bor Madeninin Türkiye Açısından Önemi ve Gelecekteki Yeri, 2. Uluslararası Bor Sempozyumu, s 31-41, Eskişehir, Türkiye.

Kılınç E., Mordoğan, H., Tanrıverdi, M. 2001. Bor Minerallerinin Önemi, Potansiyeli, Üretimi ve Ekonomisi, 4. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, s 226-235, İzmir, Türkiye.

Koh, P.T.L., Warren, L.J. 1979. Flotation of An Ultrafine Scheelite Ore and The Effect of Shear Flocculation, J. Laskowski (ed), Proceedings of XIII International Mineral Processing Congress, vol 1, pp 263–290, Warsaw.

Koh, P.T.L., Warren, L.J. 1980. A Pilot Plant Test of the Shear Flocculation of Ultrafine Scheelite, 8th Australian Chemical Engineering Conference, pp 90–94, Melbourne.

Koh, P.T.L., Andrews, J.R.G., Uhlherr, P.H.T. 1986. Floc-Size Distribution of Scheelite Treated by Shear-Flocculation, International Journal of Mineral Processing, vol 17, pp 45-65.

Kosmulski, M. 2009. Compilation of PZC and IEP of Sparingly Soluble Metal Oxides and Hydroxidesfrom Literature, Advances in Colloid and Interface Science, 152, pp 14-25.

Kragten, J. 1978. Atlas of Metal-Ligand Equilibria in Aqueous Solution, Ellis Horwood, Chichester, pp 16-27.

Kusaka, E., Nakahiro, Y., ve Wakamatsu, T. 1993. The Role of Zeta Potentials of Oil Droplets and Quartz Particles During Collectorless Liquid-Liquid Extraction, International Journal of Mineral Processing, 41, pp 257-269.

Kusaka, E., Kamata, Y., Fukunata, Y. ve Nakahiro, Y. 1998. Effect of Hydrolysed Metal Cations on the Liquid–Liquid Extraction of Silica Fines with Cetyltrimethylammonium Chloride, Colloids and Surfaces, 139, pp 155-162.

Laskowski, J.S., 1992. Oil Assisted Fine Particle Processing, Laskowski, J.S.,

Raltson, J. (editörler), Colloid Chemistry in Mineral Processing, Elsevier, pp 361-394, New York.

Laskowski, J.S., Pugh, R.J. 1992. Dispersions Stability and Dispersing Agents,. Colloid Chemistry in Mineral Processing, Laskowski J.S., Ralston J. (editörler), chapter 4, pp 138-139.

Laskowski, J.S. 2000. Aggregation of Fine Particles in Mineral Processing Circuits, in: Ozbayoglu, G., Hoşten, C., Atalay, M.Ü., Hicyılmaz, C., Arol, A.I. (editörler), 8th International Mineral Processing Symposium, pp 139-147, Antalya, Turkey.

Lu, S., Song, S., Dai, Z. 1988. The Hydrophobic and Magnetic Combined Aggregation of Paramagnetic Minerals, A New Way of Fine Particles Separation, 16th International Mineral Processing Congress, Forrsberg E. (ed), pp 999-1009, New York.

Lu, S., Song, S., and Dai, Z. 1992. Dispersion of Fine Mineral Particles in Water, Advanced Powder Technology, 2, pp 89-96.

Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, 2001. Bor Tuzları-Trona-Kaya Tuzu-Sodyum Sülfat-Stronsiyum Çalışma Grubu Raporu, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Kimya Sanayi Hammaddeleri, cilt 2, Ankara.

Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü, 1982. Dünyada ve Türkiye'de Metal ve Mineral Kaynaklarının Potansiyeli, Ticareti, Beklenen Gelişmeler, Bor Mineralleri, Ankara.

Marinakis, K.I., Shergold, H.L. 1985. Influence of Sodium Silicate Addition on The Adsorption of Oleic Acid By Flourite, Calcite and Barite, International Journal of Mineral Processing, 14, pp 177-193.

Martinez-Luevanos, A., Uribe-Salas, A., Lopez-Valdivieso, A. 1999. Mechanism of Adsorption of Sodium Dodecyl Sulfonate on Celestite and Calcite, Minerals Engineering, vol 12, pp 919-936.

Martinez-Luevanos, A., Uribe-Salas, A., Carillo, P. F.R., Coreno, A.J., Ortiz, J.C. 2003. Study of Celestite Flotation Efficiency Using Sodium Dodecyl Sulfonate Collector: Factorial Experiment and Statistical Analysis of Data, International Journal of Mineral Processing, vol 70, pp 83-97.

Önal, G., Ateşok,G. 1994. Cevher Hazırlama El Kitabı, Yurt Madenciliğini Geliştirme Vakfı, İstanbul.

Özkan, S.G., Çebi, H., Delice, S., Doğan, M. 1997. Bor Minerallerinin Özellikleri ve Madenciliği, 2. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, s 224-228, İzmir, Türkiye.

Özkan, A. 2004. Determination of The Critical Surface Tension of Wetting of Minerals Treated with Surfactants by Shear Flocculation Approach, Journal of Colloid and Interface Science, 277, pp 437-442.

Özkan, A., Yekeler, M. 2004. Coagulation and Flocculation Characteristics of Celestite with Different Inorganic Salts and Polymers, Chemical Engineering and Processing, vol 43, issue 7, pp 873-879.

Özkan, A., Uçbeyiay, H., Aydoğan, S. 2006. Shear Flocculation of Celestite with Anionic Surfactants and Effects of Some Inorganic Dispersants, Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 281, pp 92-98.

Özkan, A., Uçbeyiay, H., Düzyol, S. 2009. Comparison of Stages in Oil Agglomeration Process of Quartz with Sodium Oleate in the Presence of Ca(II) and Mg(II) Ions, Journal of Colloid Interface Science, 329, 1, pp 81-88.

Parks, G. A. 1965. The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides and Aqueous Hydroxo Complex Systems, Chemical Reviews, 65, pp 177-198.

Poslu, K., Arslan, H. 1995. Dünya Bor Mineralleri ve Bileşikleri Üretiminde Türkiye'nin Yeri, Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, s 33-42, İzmir, Türkiye.

Puddington, I.E., Sparks, D. 1975. Spherical Agglomeration Processes, Minerals Science Engineering, 7, pp 282-288.

Pugh, R.J., Kitchener, J.A. 1971. Theory of Selective Coagulation in Mixed Colloidal Suspensions, Journal of Colloid and Interface Science, vol 35, pp 656-664.

Rao, K.H., Antti, B.M., Cases, J.M., Forsberg, K.S.E. 1988. Studies on the Adsorption of Oleate from Aqueous Solution onto Apatite, Forsberg, E. (ed), Developments in Mineral Processing, 16th International Mineral Processing Congress, Elsevier, vol 10A, pp 625–636, Amsterdam.

Sadowski, Z. 2000. The Role of Surfactants Salts on the Spherical Agglomeration of Hematite Suspension, Colloids and Surfaces, 173, pp 211-217.

Seeton, F.A. 1961. Ultraflotation First Commercial Try, Chemical and Engineering News 39, p 16.

Serpek, E. 2003. Bor Mucizesi II: Kullanım Alanları, Pivolka, 2(4), pp 8-9.

Shergold, H.L., Mellgren, O. 1969. Concentration of Minerals at the Oil/Water Interface, Hematite-Iso-Octane-Water System in the Presence of Sodium Dodecyl Sulfate, Transactions, Institution of Mining and Metallurgy, 78, pp 121-132.

Sivamohan, R.G. 1988. Influence of Common Variables on the Shear Flocculation of the Fine Flourit and Scheelite, Production and Processing of Fine Particles, Plumpton (ed), pp 337-351.

Somasundaran, P. 1980. Principles of Flocculation, Dispersion, and Selective Flocculation, Fine Particle Processing, Somasundaran, P. (ed), AIME, pp 947-975, New York.

Somasundaran, P., Huang, L. 2000. Adsorption Aggregation of Surfactants and Their Mixtures at Solid–Liquid Interfaces, Advances in Colloid and Interface Science, 88, pp 179-208.

Song, S., Lu, S. 1990. Hydrophobic Aggregation Flotation of Rutile Particles, Advances in Fine Particle Processing, Elsevier, Hana, J., Attia, Y.A. (editörler), pp 279-283, Amsterdam.

Song, S., Lu, S. 1994. Hydrophobic Flocculation of Fine Hematite, Siderite and Rhodochrosite Particles in Aqueous Solution, Journal of Colloid and Interface Science, vol 166, pp 35-42.

Song S., Lopez-Valdivieso A., Reyes-Bahena J. L., Bermejo-Perez H. I. and Trass O. 2000. Hydrophobic Flocculation of Galena Fines in Aqueous Suspensions, Journal of Colloid and Interface Science, vol 227, pp 272-281.

Song, S., Lopez-Valdivieso, A., Reyes-Bahena, L. J., Lara-Valenzuela C. 2001. Floc Flotation of Galena and Sphalerite Fines, Minerals Engineering, vol 14, pp 87-98.

Song, S., Zhang, Y., Liu,T., and Zhang, M. 2005. Beneficiation of Montmorillonite From Ores by Dispersion Processing, Journal of Dispersion Science and Technology, 26, pp 375-379.

Sönmez, E., Özdağ, H., Savaş, M. 1996. Beneficitaon of Emet Tailings by Water Absorption + Mechanical Attirition + Magnetic Separation, Changing Scopes in Mineral Processing, 6. International Mineral Processing Congress, pp 143-148, Kuşadası, Türkiye.

Sönmez, E., Özdağ, H., Savaş, M. 1997. Ses Ötesi Dalgaların Kolemanit Artıklarının Zenginleştirilmesinde Kullanımının Araştırılması, Türkiye 15. Madencilik Kongresi, s 319-324, Ankara.

Trahar W. J., Warren L. J. 1976. The Flotability of Very Fine Particles, International Journal of Mineral Processing, vol 3, pp 103-131.

Ucar, A., Yargan, M. 2009. Selective Separation of Boron Values from the Tailing of A Colemanite Processing Plant, Separation and Purification Technology, vol 68, issue 1, pp 1-8.

Uçbeyiay, H., Özkan, A. 2006. Hydrophobic Flocculation Characteristics of Calcite And Effects of Some Inorganic Dispersants, Indian Journal of Chemical Technology, vol 13, pp 448-454.

Üncü, Ü.R. 2001. Dünya Ham ve Rafine Bor Pazarına Bir Bakış, 4. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, s 7-17, İzmir, Türkiye.

Vervey, E.J., Overbeek, J.T.G. 1948. Theory of the Stability of Lyobhobic Colloid, Elsevier, Amsterdam.

Warren, L.J. 1975. Shear Flocculation of Ultrafine Scheelite in Sodium Oleate Solutions, Journal of Colloid and Interface Science, vol 50, pp 307-318.

Warren, L.J. 1981. Shear Flocculation, Chemical Techonology, pp 180-185.

Warren, L.J. 1992. Colloid Chemistry in Mineral Processing, Elsevier, Laskowski L.J., Ralston J. (editörler), bölüm 10, pp 309-329.

Wei, D., Wei, K., Qiu, J. 1987. The Activation Mechanisms of Wolframite by Ca^{2+} and Fe^{3+} Ions in Hydrophobic Agglomeration, Using Sodium Oleate As Collector, International Journal of Mineral Processing, vol 20, pp 35-44.

Wills, B. A. 1980. Agglomeration-Skin Flotation, Mineral Processing Technology Second Edition, Pergamon Pres Oxford, pp 365-366, New York-Paris-Frankfurt.

Yarar, B. 1984. Surface Chemistry of Froth Flotation: by Jan Leja, Plenum Press, New York, Colloids and Surfaces, vol 8, pp 319-320.

Yarar, B. 1985. Borates: Economic Geology and Production,. Barker, J.M and Lefond, S.J. (edidörler), AIME, pp 221-233, New York.

Yarar, B. 1988. Flotation, Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol B2, pp 23-28.

Yaşar, E. 1994. Bor Minerallerinin Elektrostatik ve Elektrokinetik Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Yılmaz, İ. 2002. Türkiye'de Bor Üretimi ve Zenginleştirme Alternatifleri, Bitirme Projesi, S.D.Ü., Isparta.

Yükselen, Y., Kaya, A. 2003. Zeta Potential of Kaolinite in the Presence Of Alkali, Alkaline Earth and Hydrolyzable Metal Ions, Water, Air, and Soil Pollution, 145, pp 155-168.

Zhang, R., Somasundaran, P. 2006. Advances in Adsorption of Surfactants and Their Mixtures at Solid/Solution Interfaces, Advances in Colloid and Interface Science, 123-126, pp 213-229.

Zollars, R.L., Ali, S.I. 1986. Shear Coagulation in The Presence of Repulsive Interparticle Forces, Journal of Colloid and Interface Science, vol 114, issue 1, pp 149-166.