İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KAZAN TRONA MİNERALİNİN TERS FLOTASYONLA ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Müh. Gözde GÖZKE

Anabilim Dalı : KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
Programı : KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

Tez Danışmanı: Doç.Dr. Özgül ÖZCAN

NİSAN 2006

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KAZAN TRONA MİNERALİNİN TERS FLOTASYONLA ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Müh. Gözde GÖZKE
(506031014)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 10 Şubat 2006
Tezin Savunulduğu Tarih : 9 Mart 2006

Tez Danışmanı : Doç.Dr. Özgül ÖZCAN
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Mehmet Sabri Çelik (İ.T.Ü.)
Doç. Dr. Gülhayat Nasün Saygılı (İ.T.Ü.)

NİSAN 2006

ÖNSÖZ

Soda, kimya endüstrisinin önemli hammaddelerinden birisidir ve mineraller içerisinde en önemli soda cevheri tronadır. Türkiye doğal bir soda minerali olan trona açısından dünyanın ikinci büyük rezervine sahip olarak büyük bir avantaja sahiptir.

Bu çalışmada, Türkiye'de Ankara yakınlarındaki Kazan bölgesindeki tronanın gang minerallerinin ters flotasyon ile safsızlıklarından ayrılmasına etki edecek parametreler incelenmiştir ve en uygun flotasyon koşulları tespit edilmiştir.

Bu çalışmada ve hayatımın yön alışında fikirleri, güveni, bilgi ve deneyimiyle bana destek olan değerli hocam Sayın Doç. Dr. Özgül Özcan başta olmak üzere, çalışmalarım boyunca bana destek ve yardımcı olan Sayın Dr. Birgül Benli Gönül'e, İTÜ Maden Fakültesindeki çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan ve fakültenin teknik imkanlarından yararlanmamı sağlayan Sayın Prof. Dr. Mehmet S. Çelik'e, çalışmamda görüşleriyle yardımlarını gördüğüm Maden Yük Müh. Daniar Matazimov'a ve hayatımın her alanında desteğini hissettiğim değerli arkadaşım Ufuk Aşçı'ya teşekkür ederim.

Ayrıca hiçbir zaman desteklerini esirgemeyen ve her an yanımda olan anneme ve babama sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

NİSAN, 2006 **Gözde GÖZKE**

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR **v**
TABLO LİSTESİ **vi**
ŞEKİL LİSTESİ **vii**
ÖZET **viii**
SUMMARY **ix**

1.GİRİŞ ve AMAÇ **1**

2. SODA ÜRETİMİ VE SODA ÜRETİM YÖNTEMLERİ **2**
2.1 Sentetik Soda Üretimi 2
2.2.Sentetik Soda Üretim Yöntemleri 4
2.2.1. Le Blanc Yöntemi 4
2.2.2. Solvay Yöntemi 4
2.3. Doğal Kaynaklardan Soda Üretimi 7
2.4. Doğal Kaynaklardan Soda Üretim Yöntemleri 8
2.4.1. Göllerden Soda Üretimi 9
2.4.2. Sodyumlu Minerallerden Soda Üretimi 11
2.5. Sentetik ve Doğal Üretim Yöntemlerinin Karşılaştırılması 13

3. TRONA MİNERALİ **15**
3.1. Tronanın Özellikleri 16
3.1.1. Kimyasal Özellikleri 16
3.1.2. Fiziksel Özellikleri 17
3.1.3 Mineralojik Özellikleri 17
3.1.4. Trona Mineralinin Jeolojisi ve Jeokimyası 18
3.2. Dünyada Trona Yatakları 21
3.2.1. Beypazarı Trona Yatağı 23
3.2.2. Kazan Trona Yatağı 24
3.3. Tronadan Soda Üretim Yöntemleri 25
3.3.1. FMC Yöntemleri 26
3.3.1.1. Sesquikarbonat Prosesi 27
3.3.1.2 Monohidrat Prosesi 28
3.3.2. Karbonatlaştırma Prosesi 31
3.3.3. Alkali Ekstraksiyon Yöntemi 32
3.3.4. Çözelti Madenciliğinin Tronaya Uygulanması 34
3.4. Flotasyonla Zenginleştirme 37
3.4.1. Flotasyon Reaktifleri 38
3.4.1.1. Kollektörler (Toplayıcılar) 39
3.4.1.2. Şartlandırıcı Maddeler 40
3.4.1.3. Köpük Yapıcılar 40
3.4.2. Flotasyonun Uygulanması 41

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR **43**
4.1. Yöntem 43
4.2. Kullanılan Mineraller ve Hazırlanması 45
4.3. Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler 46
4.4. Flotasyon Deneylerinin Yapılışı 46
4.4.1. Mikroflotasyon Deneyleri 46
4.4.2. Denver Flotasyon Cihazıyla Yapılan Flotasyon Deneyleri 47

5. DENEY SONUÇLARI ve DEĞERLENDİRİLMESİ **50**
5.1. Mikroflotasyon Deneyleri 50
5.2. Denver Flotasyon Cihazıyla Yapılan Ters Flotasyon Deneyleri 52
5.2.1. Kollektör Konsantrasyonunun Etkisi 52
5.2.2 Denver Flotasyon Cihazı Karıştırma Hızının Flotasyona Etkisi 54
5.2.3 Pülp Yoğunluğunun Flotasyona Etkisi 55
5.2.4. Depresant Kullanımının Flotasyona Etkisi 56
5.2.5. Kerosen Miktarının Flotasyona Etkisi 57

6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER **59**

KAYNAKLAR **61**

ÖZGEÇMİŞ **65**

KISALTMALAR

DAH **:** Dodesil Amonyum Hidroklorür
MIBC **:** Metil İsobutil Karbinol
SDS **:** Sodyum Dodesil Sülfat
SLES **:** Sodyum Lauril Eter Sülfat

TABLO LİSTESİ

		Sayfa No
Tablo 2.1	Yurtiçi Soda Üretimi……	4
Tablo 2.2	ABD Firmalarının Wyoming'de Yıllara Göre Ürettiği Trona Miktarları……..	7
Tablo 2.3	Sodyum Karbonat İçeren Mineraller……	12
Tablo 3.1	Beypazarı Trona Cevherinin Özellikleri……..	18
Tablo 3.2	Bazı Doğal Soda Yataklarının Kimyasal Bileşimleri……...	22
Tablo 5.1	Kollektör İlavesinin Direk Olarak Kolona Yapıldığı Durumdaki Kazan Trona Mineralinin Mikroflotasyon Sonuçları……...	50
Tablo 5.2	Kollektör ve 1 g Kerosenin Kolon Dışında Karıştırıldığı ve Mineralin Bu Karışım ile Kondisyonlandığı Durumdaki Mikroflotasyon Sonuçları…….	51
Tablo 5.3	DAH Konsantrasyonu ile Konsantredeki Tronanın Verim ve Bileşiminin Değişimi……	52
Tablo 5.4	SDS Konsantrasyonu ile Konsantredeki Tronanın Verim ve Bileşiminin Değişimi……	53
Tablo 5.5	Karıştırma Hızı ile Konsantredeki Tronanın Verim ve Bileşiminin Değişimi……...	54
Tablo 5.6	Pülp Yoğunluğu ile Konsantredeki Tronanın Verim ve Bileşiminin Değişimi……...	55
Tablo 5.7	Depresant Kullanımı ile Konsantredeki Tronanın Verim ve Bileşiminin Değişimi…….....	56
Tablo 5.8	Kerosen Miktarı ile Konsantredeki Tronanın Verim ve Bileşiminin Değişimi……....	57

ŞEKİL LİSTESİ

		Sayfa No
Şekil 2.1	: Solvay Prosesi Basitleştirilmiş Blok Şeması…….....	6
Şekil 2.2	: Searles Gölü'nde Bulunan Tuzların Üretim Şeması…….....	10
Şekil 2.3	: Dünya Soda Üretimi……..	14
Şekil 3.1	: Tronanın Fiziksel Görünüşü……..	17
Şekil 3.2	: Trona Yatağının Şematik Gösterimi……..	20
Şekil 3.3	: Kazan Bölgesinin Yakından Gösterilmesi…….	25
Şekil 3.4	: Sesquikarbonat Prosesi Teknolojik Akım Şeması…….	29
Şekil 3.5	: Monohidrat Prosesi Akım Şeması…….	30
Şekil 3.6	: Karbonatlaştırma Prosesi Akım Şeması……	32
Şekil 3.7	: Alkali Ekstraksiyon Yöntemi…….	33
Şekil 3.8	: Çözelti Madenciliği……	35
Şekil 3.9	: Beypazarı Üretim Tesisi……	36
Şekil 3.10	: Beypazarı'ndaki Tesiste Sondaj Kuyusu ve Çözücünün Hazırlandığı Merkez……	37
Şekil 3.11	: Kollektörlü ve Kollektörsüz Ortamda Mineral Yüzeyi ile Hava Habbeciğinin Temas Açısı……...	39
Şekil 3.12	: Kollektörlerin Mineral Yüzeyine Bağlanışı……...	40
Şekil 4.1	: Mikroflotasyon Düzeneği……..	43
Şekil 4.2	: Ters Flotasyon Yönteminin Şeması……...	44
Şekil 4.3	: Denver Flotasyon Cihazı……...	44
Şekil 4.4	: Diskli Kırıcı……...	45
Şekil 4.5	: Çeneli Kırıcı……...	45
Şekil 4.6	: Merdaneli Kırıcı…….	45
Şekil 4.7	: Konili Kırıcı……...	45
Şekil 4.8	: Demir Havan……..	46
Şekil 4.9	: Denver Flotasyon Cihazı ile Yapılan Ters Flotasyon İşlemleri….	49
Şekil 5.1	**:** DAH Konsantrasyonu ile Konsantredeki Tronanın Verim ve Bileşiminin Değişimi……...	52
Şekil 5.2	: SDS Konsantrasyonu ile Konsantredeki Tronanın Verim ve Bileşiminin Değişimi……...	53
Şekil 5.3	: DAH ve SDS Kullanımı ile Konsantredeki Tronanın Bileşiminin Değişimi……...	54
Şekil 5.4	**:** Karıştırma Hızı ile Konsantredeki Tronanın Verim ve Bileşiminin Değişimi……...	55
Şekil 5.5	**:** Pülp Yoğunluğu ile Konsantredeki Tronanın Verim ve Bileşiminin Değişimi……...	56
Şekil 5.6	**:** Depresant Kullanımı ile Konsantredeki Tronanın Verim ve Bileşiminin Değişimi……...	57
Şekil 5.7	: Depresant Kullanımı ile Konsantredeki Tronanın Verim ve Bileşiminin Değişimi……...	58
Şekil 5.8:	**:** Denver Flotasyon Cihazı ile Yapılan En İyi Flotasyon Koşulları	58

KAZAN TRONA MİNERALİNİN TERS FLOTASYON YÖNTEMİYLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

ÖZET

Soda, kimya endüstrisinin önemli hammaddelerinden birisidir ve mineraller içerisinde en önemli soda cevheri tronadır. Türkiye doğal bir soda minerali olan trona açısından dünyanın ikinci büyük rezervine sahip olarak büyük bir avantaja sahiptir ve bu doğal soda mineralinin, artık ülkemizde işlenip endüstriyel ürün haline getirilmesine başlanmıştır.

Bu çalışmada, Türkiye'de Ankara yakınlarındaki Kazan bölgesindeki tronanın gang minerallerinin ters flotasyon yöntemiyle safsızlıklarından ayrıştırılarak zenginleştirilmesi için gerekli koşullar incelenmiştir. Bu amaçla gang minerallerinin flotasyonuna etki edecek parametrelerden kollektör tipi ve miktarı, kondisyonlama şekli, karıştırma hızı, pülp yoğunluğu, depresant kullanımı gibi çeşitli faktörler denenmiş ve gang minerallerinin optimum flotasyon koşulları tespit edilmeye çalışılmıştır.

Kazan trona minerali ile mikroflotasyon kolonunda yapılan deneyler, kolon içinde kondisyonlama yapıldığında flotasyonun sağlanamadığını göstermektedir. Kollektörün tek başına kullanımı flotasyona yetmemekte olup, kerosen ile birlikte kullanılması gerekmektedir. Mikroflotasyon deneylerinde mineral kolon içinde değil, dışarıda daha geniş bir kapta kondisyonlanmalıdır.

Mineralin flotasyon hücresi dışında kondisyonlanması flotasyonun sağlanmasında en önemli faktördür ve Denver flotasyon cihazında yapılan deneylerde, kondisyonlama flotasyon hücresi dışında yapılmıştır. 10^{-2} M DAH konsantrasyonu, 1250 rpm karıştırma hızı, 160 g/l pülp yoğunluğu ve 1 g/l kerosen kullanıldığı koşullarda en iyi flotasyon sonuçları alınmıştır.

PROCESSING OF GANGS OF KAZAN TRONA MINERAL BY REVERSE FLOTATION TECHNIQUE

SUMMARY

Soda is one of the most important raw material in chemical industry and one of the most important soda ore is trona. Turkey has a big advantage for having the second grand trona rezerv of the world and this natural soda mineral is started to be processed to form as an industrial product.

In this study, the necessary conditions were investigated for removing the gangs of trona which is in Kazan district nearly from Ankara in Turkey by using reverse flotation technique. With this aim, the parameters which affect the flotation of gang minerals like, collector type and amonut, conditioning style, mixing velocity, pulp density, using of depressants were tested and the optimum flotation conditions were tried to be find out.

The experiments in microflotation column with Kazan trona mineral showed that, flotation does not exist when conditioning was made inside the column. The only using of collector is not enough for flotation and it is necessary of using collector together with kerosene. In microflotation experiments, mineral must be conditioned not inside the column, outside the column in a wide plate.

The conditioning of mineral outside the flotation cell is the most important factor and in the experiments by using Denver Flotation Machine, conditioning was made outside the flotation cell. Best flotation results were taken with the conditions of 10^{-2} M DAH concentration, 1250 rpm mixing velocity, 160 g/l pulp density and 1 g/l kerosene.

1. GİRİŞ ve AMAÇ

Türkiye doğal bir soda minerali olan trona açısından dünyanın ikinci büyük rezervine sahiptir ve soda üretimi açısından çok önemli bir imkan yakalamış bulunmaktadır. Soda, kimya endüstrisinin önemli hammaddelerinden birisi olup kullanım alanları çok çeşitlidir ve ülkeler arası ticaretinde büyük bir rekabet vardır. Günümüzde sodyum karbonat, sentetik yoldan Solvay yöntemiyle üretildiği gibi; özellikle Amerika'da sodyum karbonat içeren doğal bir mineral olan tronadan da üretilmektedir. Solvay yöntemi ile tuzdan yapılan soda üretimi hem daha pahalıdır, hem de çevre kirlenmesi sorunları yaratmaktadır.

Dünyanın ikinci büyük trona rezervi 1980'li yıllarda ülkemizde Ankara yakınlarında Beypazarı ve Kazan bölgelerinde bulunmuştur. Bu rezervlerden Beypazarı cevheri oldukça saftır ve yaklaşık % 95 civarında trona minerali ve % 5 safsızlık içermektedir. Kazan bölgesi cevheri ise % 55 civarında trona ve % 45 civarında çeşitli tipteki killer, pirit, dolomit, kuvars, kömür, kalsit minerallerinden oluşan gang içermektedir. Yüksek saflığından dolayı Beypazarı tronasını çözündürme ve halen araştırma konusu olan $NaHCO_3$'a bozundurma yöntemleriyle zenginleştirmek ve soda üretmek mümkün gözükmektedir. Kazan tronasının ise yüksek oranda safsızlık içermesi nedeniyle direk olarak çözelti madenciliğiyle soda üretimi çok uygun gözükmemektedir. Öncelikle cevherin çıkarılarak çeşitli yöntemlerle zenginleştirilmesi daha ekonomik ve pratik olacaktır. Gang minerallerinin bir kısmının öncelikle doygun çözelti ile yıkanarak uzaklaştırılması ve daha sonra da ters flotasyonla giderilmesi ile daha saf bir cevher elde edilebilir.

Bu çalışmada gang minerallerinin anyonik ve katyonik tip kollektörlerle ters flotasyonu yapılarak cevherin yüksek bir verimle safsızlıklarından ayrılması amaçlanmıştır. Bu amaçla gang minerallerinin flotasyonuna etki edecek parametrelerden kollektör tipi ve miktarı, kondisyonlama şekli, karıştırma hızı, pülp yoğunluğu, depresant kullanımı gibi çeşitli faktörler denenmiş ve gang minerallerinin optimum flotasyon koşulları tespit edilmeye çalışılmıştır.

2. SODA ÜRETİMİ ve SODA ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Soda üretimi ağır kimya endüstrisi içinde oldukça önemli bir yer tutar. Genel olarak konu, sentetik soda üretimi ve doğal soda üretimi olmak üzere iki bölümde incelenebilir. Sentetik soda üretimi ilk olarak 1791'de Le Blanc tarafından gerçekleştirilmiş ancak bu yöntem, hem saflık hem de fiyat açısından diğer bir yöntem olan Solvay prosesi ile rekabet edemediği için tamamen terkedilmiştir. 1865'te Ernest Solvay Amonyak-Soda Prosesini keşfederek soda üretiminde yeni bir devir başlatmıştır. Sentetik yolla üretim 1965 yılına kadar gelişmiş 1970 yılından sonra keskin bir düşüş göstermeye başlamıştır. Aynı periyot içinde yani 1965'ten günümüze kadar doğal soda üretimi hızla yükselmiştir (Savguç,1986).

2.1. Sentetik Soda Üretimi

Türkiye'de sentetik soda üretimi yapan tek kuruluş Mersin Soda Sanayi A.Ş.'dir. Mersin Soda Sanayii A.Ş., Türkiye İş Bankası, Türkiye Şişe ve Cam Fabrikaları A.Ş. ve Sümerbank'ın ortaklığı ile kurulmuştur.

Mersin Soda Sanayii A.Ş.'ye ait soda tesisleri Mersin'in 14 km doğusunda Kazanlı bucağı bitişinde ve deniz kıyısında bulunmaktadır. Ayrıca Mersin'in 24 km kuzeyinde, Gözne yolu üzerinde, Dalakderesi mevkiinde Kireçtaşı İşletmesi ve Mersin'in 48 km kuzeydoğusunda Arabalı mevkiinde yeraltı tuz işletmesi tesisleri mevcuttur.

Türkiye'de soda (sodyum karbonat) Mersin Soda Sanayii A.Ş. tarafından Solvay yöntemi ile sentetik olarak üretilmektedir. Sodyum Karbonat için (kalsine) T.S.525 ve sodyum bikarbonat için T.S.3050 Türk Standartları mevcuttur. Soda Sanayii A.Ş. Türk Standartlarına uygun olarak üretim yapmaktadır. Tablo 2.1'de yurtiçi soda üretimi verilmektedir (Çelik ve diğ, 2004).

Tesiste hafif ve ağır soda, rafine sodyum bikarbonat ve sodyum silikat üretilmektedir. İç tüketiminin karşılanması yanı sıra zaman zaman da ihraç edilmektedir.

Burada üretilen soda ürünleri şunlardır:

a) Ağır soda*:* Beyaz, granül, higroskopik, suda kolayca çözünen bir maddedir. Sudaki çözeltisi berrak ve renksiz görünümdedir. Esas bileşimi sodyum karbonattır. Daha az uçucu özellik gösterir ve nispeten daha kolay akan bir üründür. Cam, deterjan, kimya sanayi ve diğer sodyum bileşiklerinin üretiminde kullanılır. Döküm yoğunluğu 0,95/1,1g/cm^3'tür (http://www.sodakrom.com.tr).

Ağır soda yapımı için, normal hafif soda önce su ile, daha büyük sodyumkarbonat monohidrat kristalleri vermek üzere, reaksiyona sokulur. Bu monohidrat kristalleri, devamlı çalışan kurutucularda veya kavuruculardа ısıtılmak (175-190°C) suretiyle susuzlandırılır, elenir ve satışa gönderilir (Sanıgök,1997).

b) Hafif soda: Ham sodyum bikarbonatın kavrulmasıyla elde edilir. Hafif soda ağır sodaya dönüştürülebilir (Sanıgök,1997). Beyaz, toz, higroskopik, suda kolayca çözünen bir maddedir. Esas bileşimi sodyum karbonattır. Daha ince taneli ve daha az serbest akışlı bir görünümdedir. Tekstil, kimya sanayi, deterjan, kağıt, cam ve diğer sodyum bileşiklerinin üretiminde kullanılır. Döküm yoğunluğu 0,52-0,60 g/cm^3'tür. Hacim ağırlığının düşük olmasından dolayı hafif soda denir.

$$Na_2CO_3.H_2O \rightarrow \underset{\text{Ağır Soda}}{Na_2CO_3} + H_2O(g) \qquad (2.1)$$

c) Rafine sodyum bikarbonat (besin türü): Beyaz, opak, kokusuz, küçük monoklinik kristal veya çok küçük kristallerden oluşan tozdur. Suda çözünen, sudaki çözeltisi berrak ve renksiz hafif alkali bir maddedir. Esas bileşimi sodyum bikarbonattır. Gıda, yem ve ilaç sanayinde kullanılır.

d) Rafine sodyum bikarbonat (teknik tür): Beyaz, opak, kokusuz, küçük monoklinik kristal veya çok küçük kristallerden oluşan tozdur. Suda çözünen, sudaki çözeltisi berrak ve renksiz hafif alkali bir maddedir. Esas bileşimi sodyum bikarbonattır. Deri, deterjan, kimya sanayi ve tekstilde kullanılır .

e) Sodyum silikat: Şeffaf, açık mavi-yeşil renkli, belli bir şekli ve boyutu olmayan, suda kolayca çözünmeyen, kolayca öğütülmeyen, öğütülünce beyaz toz haline dönüşen bir maddedir. Basınç altında sıcak suda çözünür. Çözeltisi alkalidir. Çözeltideki madde miktarı ile orantılı olarak viskozitesi artar. Deterjan, kimya sanayi, kağıt, beton katkı maddesi ve silika türevlerinin üretiminde kullanılır (http://www.sodakrom.com.tr).

Tablo 2.1: Yurtiçi Soda Üretimi (Çelik ve diğ, 2004)

YILLAR	1995	1996	1997	1998	1999
MİKTAR (ton)	385 000	400 000	500 000	500 000	500 000

Türkiye'nin tek soda üreticisi olan Mersin Soda Sanayii A.Ş. Solvay yöntemi ile kaya tuzundan soda üretmektedir. Bölgedeki kaya tuzu rezervleri işletmenin yaklaşık 100 yıl ihtiyacını karşılayacak kapasitededir.

2.2. Sentetik Soda Üretim Yöntemleri

2.2.1. Le Blanc Yöntemi

Bu yöntem sodyum sülfatın kireçtaşı ve kömür ile birlikte kavrulması ve bundan sonra ürünün su ile ekstrakte edilmesi şeklindedir. Solvay prosesinin geliştirilmesinden önce 18. ve 19. yüzyıllarda birçok ülkede Le Blanc (1773) prosesi uygulanmakta idi. İki basamaklı olan bu proseste, sodyum klorürden bir fırında derişik sülfat asidi ile, sodyum sülfat ve hidrojen klorür gazı elde edilirdi.

$$2NaCl + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2HCl \quad (2.2)$$

$$Na_2SO_4 + CaCO3 + 2C \rightarrow Na_2CO_3 + CaS + 2CO_2 \quad (2.3)$$

Bu prosesin birçok önemli sakıncası vardı:

(i) Birinci reaksiyon için büyük miktarda enerji harcanması.

(ii) Çok basamaklı, kesintili bir proses olması nedeniyle yoğun işçilik gereksinimi.

(iii) İşlemlere sokulmayan hidrojen klorürün atmosfere verilmesi ve değersiz olan CaS ve kömür külü ile çevresel problemler.

1865'te Ernest Solvay, Amonyak-Soda prosesini geliştirmeye başladı ve sonunda daha ucuz, temiz, etkili olan ve kesintisiz çalışan ilk proses olarak tanımlanan Amonyak-Soda prosesi, 1915'te tamamen Le Blanc prosesinin yerini aldı.

2.2.2. Solvay Yöntemi

1865'te Belçikalı Ernest Solvay tarafından geliştirilip üretime geçildiği için genellikle Solvay Prosesi şeklinde isimlendirilir.

Solvay yönteminde ana hammaddeler tuz, kireçtaşı ve kömürdür. Amonyağa proseste katalizör olarak bakılır. En uygun kireç taşı (% 96-97 $CaCO_3$) sert olan ve düşük

miktarlarda silisyum dioksit ve safsızlık içeren kireçtaşlarıdır ve uygun tane büyüklüğüne getirilerek hazırlanır. Kireçtaşını yakarak CaO elde etmek ve aynı zamanda ek CO_2 sağlamak için metalurjik kok kullanılır.

Adi tuz, reaksiyonlara doyurulmuş ve temizlenmiş tuz çözeltisi (salamura) olarak girer ve genellikle kaya tuzundan sağlanır.

Proses şu gerçek üzerine dayandırılır: Doymuş bir adi tuz çözeltisine NH_4CO_3 katıldığında, oluşan amonyum klorür çözünür ve $NaHCO_3$ ise bir solid olarak ayrılıp çöker; $NaHCO_3$ süzülüp ayrılır ve kalsine edilirse, Na_2CO_3'a dönüşür:

$$NH_4HCO_3 \leftrightarrow NaHCO_3 + NH_4Cl \quad (2.4)$$

$$2NaHCO_3 + \text{ısı} \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2 \quad (2.5)$$

Bu basit prensibin uygulanmasında önceleri ekonomik zorluklarla karşılaşılmıştır. Çünkü oldukça pahalı bir başlangıç maddesi olan amonyağın çok büyük bir kısmı geri kazanılmazsa proses ekonomik olarak yürütülemez. Amonyağın hemen hemen tamamının geri kazanılmasından sonra Solvay prosesi o zamanın yerleşmiş prosesi olan Le Blanc soda prosesinin yerini almayı başarmıştır.

Solvay prosesi aşağıdaki ana reaksiyonlarla yürütülür:

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 \quad (2.6)$$

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \quad (2.7)$$

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 \quad (2.8)$$

$$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4OH \quad (2.9)$$

$$2NH_4OH + CO_2 \rightarrow (NH_4)_2CO_3 + H_2O \quad (2.10)$$

$$(NH_4)_2CO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow 2NH_4HCO_3 \quad (2.11)$$

$$NH_4HCO_3 + NaCl \leftrightarrow NH_4Cl + NaHCO_3 \quad (2.12)$$

$$2NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2 \quad (2.13)$$

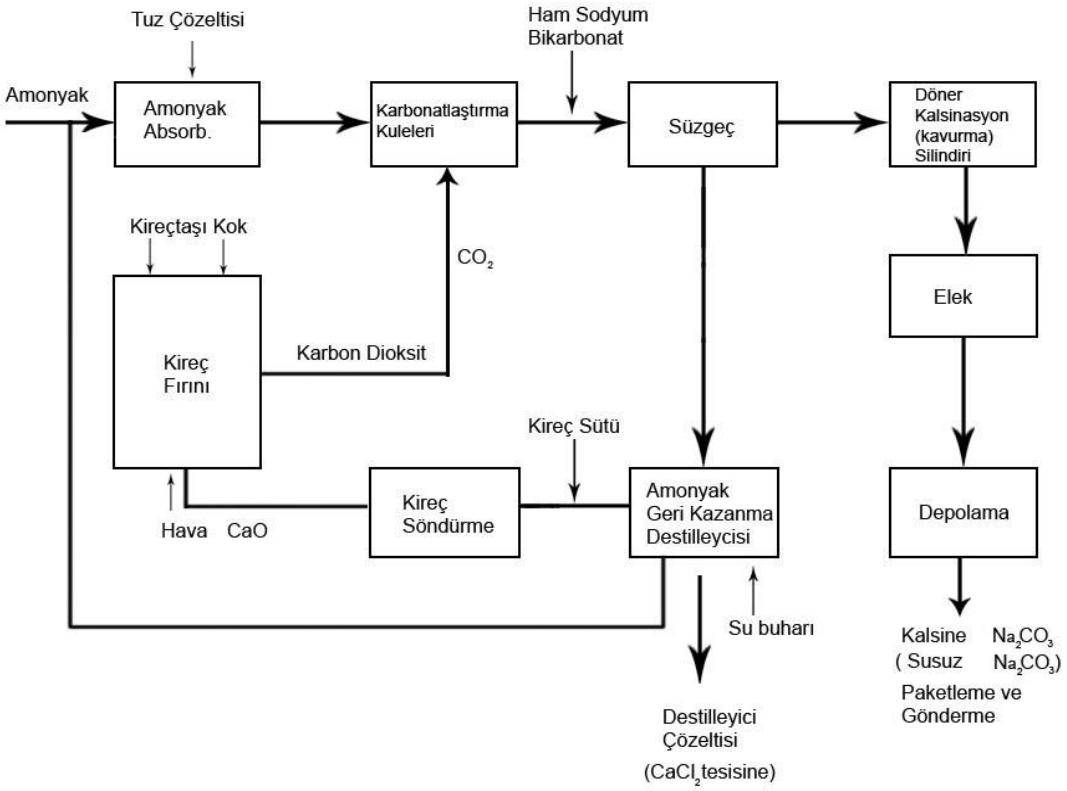
$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \rightarrow 2NH_3 + CaCl_2 + 2H_2O \quad (2.14)$$

Prosesin tamamı için toplam eşitlik:

$$CaCO_3 + 2NaCl \rightarrow Na_2CO_3 + CaCl_2 \quad (2.15)$$

Bu reaksiyon doğrudan gerçekleştirilemez, fakat yukarıdaki eşitliklerle gösterilen birçok basamaklar şeklinde yürütülmek suretiyle son ürün sodyum karbonat elde edilir (Sanıgök, 1997).

Uygulamada, doymuş bir NaCl çözeltisinde gaz NH_3 absorblanır ve sonra bu amonyaklı tuz çözeltisi, CO_2 ile doyurulur, reaksiyonlar sonunda NH_4Cl çözeltisi içinde süspansiyon halinde oluşmuş $NaHCO_3$ kristalleri süzülerek ayrılır, yıkanır ve bu $NaHCO_3$ kristalleri kavrularak Na_2CO_3 ürünü elde edilir. NH_4Cl süzüntüsü, amonyağı geri kazanmak için destilleyicide kireç sütü ve su buharı ile reaksiyona sokulur ve geri kazanılan amonyak, sisteme yeni giren taze tuz çözeltisi içinde yeniden absorblanır. Şekil 2.1'de Solvay prosesinin basitleştirilmiş blok şeması görülmektedir (Sanıgök, 1997).



Şekil 2.1: Solvay Prosesi Basitleştirilmiş Blok Şeması (Sanıgök, 1997)

Bu proseste fazla miktarda yakıta gereksinim vardır:

1) Kireçtaşı yakmak,
2) Sodyum bikarbonatı kavurmak,
3) Amonyum klorür destilleyicisi için gerekli su buharını sağlamak için.

Asıl reaksiyon için yakıta gereksinim yoktur. Aksine amonyak ve karbondioksit absorbsiyonu ve reaksiyonu ile açığa çıkan ısıyı gidermek için fazla miktarda soğutma suyu kullanılır (Sanıgök, 1997).

2.3. Doğal Kaynaklardan Soda Üretimi

Trona çeşitli proseslerden geçerek sodaya dönüştürülmekte ve ticari bir değer kazanabilmektedir. Tronanın önem kazanan bir cevher olmasının nedeni doğal soda elde edilmesinde kullanılmasıdır. Bugün sentetik soda üreten pek çok firma vardır ancak bu; maliyeti yüksek, üretim prosesi karışık ve çevre kirliliğini artıran bir yöntemdir. Bu sebeple trona cevherlerinin bulunması sonrasında, 1970'lerin sonunda ABD'de sentetik yoldan soda üretiminden vazgeçilerek bu konuda faaliyet gösteren pek çok firma kapatılmıştır. Tablo 2.2'de, ABD firmalarının Wyoming'de yıllara göre ürettiği trona miktarları görülmektedir.

Tablo 2.2: ABD Firmalarının Wyoming'de Yıllara Göre Ürettiği Trona Miktarları (www.usgs.gov)

	OCI Chemical (Yer altı)	**F.M.C. Wyoming Corp. (Yer altı)**	**General Chemical Corp. (Yer altı)**	**Solvay Chemicals, Inc. (Yer altı)**	**F.M.C. Wyoming Corp. (Yer altı)**	**Wyoming'de Trona üretimi**
Yıl	**Cevher Üretimi (Ton)**	**Cevher Üretimi (Ton)**	**Cevher Üretimi (Ton)**	**Cevher Üretimi (Ton)**	**Cevher Üretimi (Ton)**	**Cevher Üretimi (Ton)**
2003	3,627,384	4,500,242	4,281,000	3,894,847	0	16,303,473
2002	3,603,005	4,247,000	4,493,096	3,598,023	0	15,941,124
2001	3,544,283	4,482,531	4,547,431	3,539,006	280,619	16,510,312
2000	3,468,340	4,351,876	4,322,239	3.398,405	1,139,988	16,680,848
1999	3,479,978	4,592,902	4,294,659	3,424,265	969,763	16,761,567
1998	3,399,057	3,984,630	4,510,981	3,111,834	2,203,971	17,210,473
1997	3,425,557	4,445,846	4,135,020	3,598,695	2,476,766	18,081,884
1996	3,386,277	3,990,792	4,115,869	3,565,351	2,433,602	17,491,891
1995	3,344,664	4,718,823	4,303,711	3,306,637	2,497,422	18,171,257
1994	2,880,249	-	3,692,776	3,142,690	2,316,660	-

Türkiye 1975 yılına kadar soda ithal eden bir ülke olmuştur çünkü daha öncesinde herhangi bir soda üretimi gerçekleşmemiştir. Cam sanayi ve soda girdisi kullanan diğer sanayilerde meydana gelen gelişme soda ihtiyacının artmasına neden olmuştur

ve bu da zamanla ithal edilen sodanın ihtiyacı karşılamaması durumunu ortaya çıkarmıştır. Sodyum karbonat ile ilgili yapılan araştırmalar sonucunda bir firma tarafından Van Gölü'nden soda çıkarılması sağlansa da, yılda 3000 ton üretime rağmen ihtiyacın karşılanmaması nedeniyle sentetik soda üretimine gidilmiştir. 1969 yılında kurulan ve 1975 yılında faaliyete geçen Mersin Soda Sanayi A.Ş. faaliyetlerine halen devam etmektedir.

Türkiye'de doğal soda üretimine daha yeni geçilmiştir ancak bulunan trona kaynaklarına kurulan tesisler ile üretimi gerçekleştirmeye yönelik çalışmalar devam etmektedir. Ülkemizde bu yönde Beypazarı ve Kazan trona yatakları bulunmaktadır (Küçükyılmaz, 2004). Beypazarı trona yatağı**,** Eti Holding ve Park grubu tarafından ortaklaşa işletilmekte olan Beypazarı Eti Soda Maden İşletmesi'nin temeli 2002 yılı Ekim ayında atılmıştır. Tesisin çalışmaları, ilk aşamada 500.000 ton/yıl soda kapasitesiyle başlamıştır (www.maden.org.tr). Kazan trona yatağı, Ankara'nın yaklaşık 35 km kuzeybatısında yer almaktadır. 1998 yılında bulunmuştur. Yapılan çalışmalar sonrasında bölgede % 31 tenörlü 607 milyon tonluk bir cevher olduğu belirlenmiştir. Bu projede Rio Tinto firması ile pek çok bağımsız Türk ve uluslararası (ABD, İngiltere, Avustralya, Kanada) firmalardan uzmanlar birlikte çalışmaktadırlar.

2.4. Doğal Kaynaklardan Soda Üretim Yöntemleri

Sentetik soda üretim yöntemlerinin, yüksek maliyet ve çevre kirliliği gibi problemlere yol açması doğal kaynaklardan soda üretiminin önemini ortaya çıkarmıştır (Saygılı,1992).

Doğal soda kaynaklarının doğada bulunuş şekilleri çeşitlidir:

a) Göllerin tabanında ya da tuz yataklarındaki sığ derinliklerdeki nemli ortamda natron kristalleri şeklinde,

b) Yüzeyde termonatrit şeklinde,

c) Sığ alkali göllerin tabanında ve sahilinde nispeten sert trona yatakları şeklinde

d) Gömülü kalmış trona, nahkolit ve benzeri sodyum karbonatlı minerallerin yatakları şeklinde,

e) Yüzeyde veya yeraltında, tuzlu bir su bileşiği halindeki çözelti biçiminde (Küçükyılmaz,2004).

Sodyumlu bileşiklerin doğada bulunuş şekillerine göre soda üretim proseslerini; göllerden ve sodyumlu minerallerden soda üretimi olmak üzere ikiye ayırmak mümkündür.

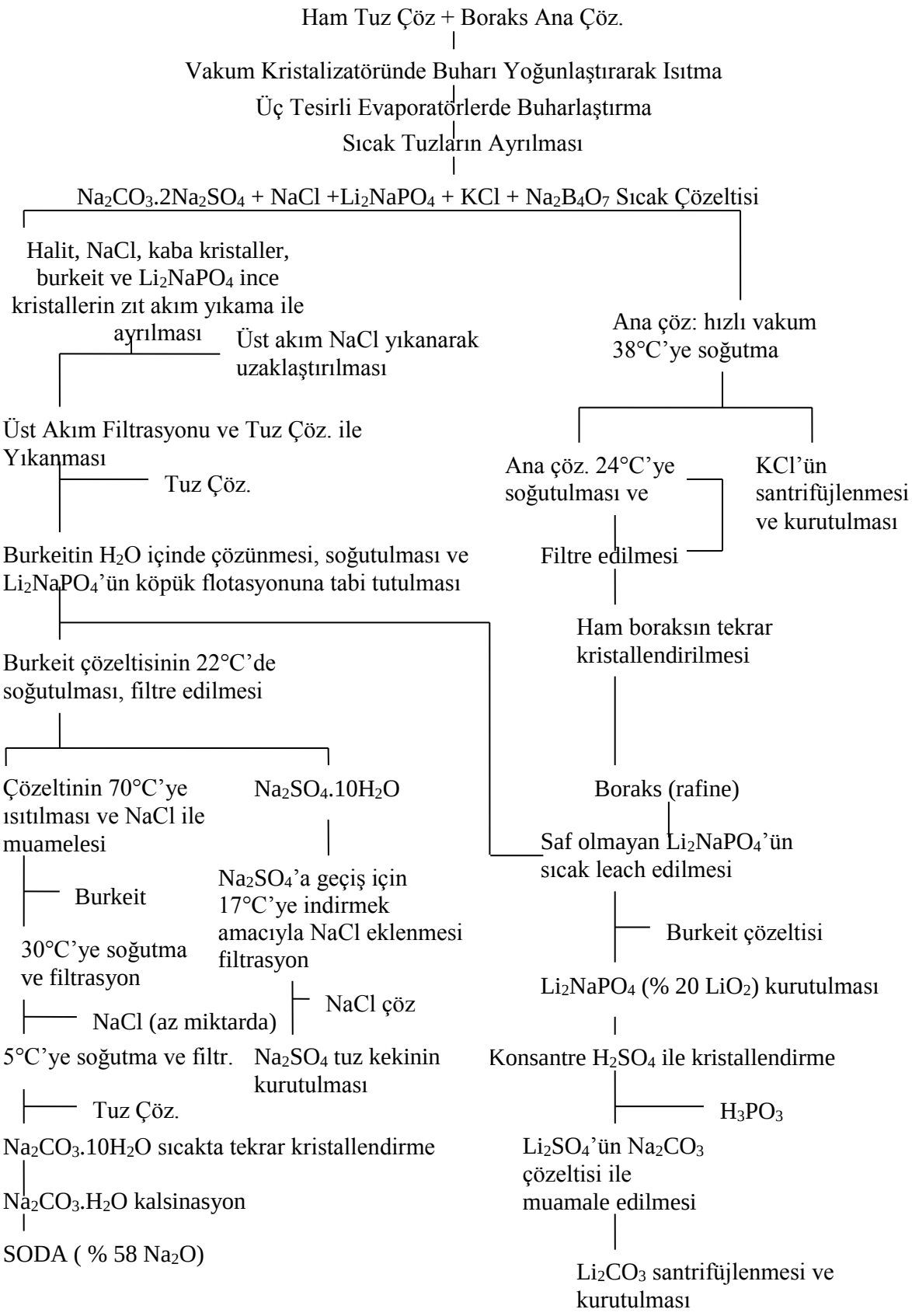
2.4.1. Göllerden Soda Üretimi

Sodalı göllerin sularından da soda elde edilmektedir. Bu bakımdan, değişik yöntemler geliştirilmiş bulunmaktadır. Bu yöntemler özellikle ABD'de geliştirilmiş olan Searles Gölü ile Owens Gölü'ne uygulanan yöntemlerden kaynaklanmaktadır. Bunlar trona için olandan daha karmaşık yöntemlerdir. Çünkü tuzlu suların bileşimi karmaşıktır. ABD'deki Searles Gölü, etrafı çamurlarla çevrili geniş bir tuz düzlüğüdür. Kaliforniya'da Death Valley ile Sierra Nevada dağları arasında yer almaktadır. Rezerv, sodyumkarbonat, sodyumbikarbonat, sodyumsülfat, sodyum klorür ve ticari olarak da işletilen potas ve boraks içerir.

Bu iki göl için uygulanan yöntemler aşağıda özetlenmiştir:

ABD'de Kaliforniya'da Searles Gölü'nden, alt ve üst tuzlu su düzeylerine kadar inen kuyulardan, derişik tuzlu su çözeltisi elde edilmektedir. Bu tuzlu sular içinde sodyum karbonata ek olarak daha birçok mineral, çözünmüş bir şekilde bulunmaktadır.

Birinci yöntemde tuzlu su doğrudan doğruya karbonatlaştırma kulesine pompalanır. Bu kulede, kireç fırınından gelen CO_2 ile sodyum bikarbonat kristallerine dönüşür, bu kristaller tuzlu su çözeltisinden süzülerek ayrılır, yıkanır, kurutulur ve kavrularak sodaya dönüştürülür. Bu yöntemde başlıca yan ürün borakstır. Searles Gölü tuzlu su karmaşığından soda elde etmek için uygulanan ikinci yöntem, birincisine oranla daha karışıktır. Tuzlu su buharlaştırılır ve Na_2CO_3 içeren bir çift tuz olan burkeit ($Na_2CO_3.2Na_2SO_4$) kristalleri çöktürülür. Burkeit, süzülerek tuzlu sudan ayrılır. Tuzlu su, diğer yan ürünler üretimi için başka işlemlere gönderilir. Burkeit, tekrar suda çözündürülür ve sodyum sülfatı çöktürmek için soğutulur. Glauber tuzu şeklinde çöken sodyum sülfat kristalleri ayrılarak uzaklaştırılır. Daha fazla sodyum sülfat çekmek için NaCl katılır. Sodyum karbonatın çoğunun $Na_2CO_3.10H_2O$ veya trona şeklinde kristallenmesi için soğutmadan önce aşı olarak çözelti içerisine burkeit katılır. $Na_2CO_3.10H_2O$'nun kristal suyu buharlaştırılır ve sonuçta sodyum karbonat monohidrat ve bu ürünün de kavrulmasıyla ağır soda elde edilir. Bu yöntemdeki yan ürünler, sodyum sülfat, potasyum klorür ve borakstır. Şekil 2.2'de Searles Gölü'nde bulunan tuzların üretim şeması görülmektedir.



Şekil 2.2: Searles Gölü'nde Bulunan Tuzların Üretim Şeması (Saygılı,1992)

Owens Gölü karmaşık tuzlu sularından soda üretimi ise Searles Gölü'nde uygulananlara çok benzemektedir. Ancak, içerdiği bazı özel tuzları ayırmak için bazı ayrıntılı çökme işlemlerine başvurulmaktadır.

Kenya'daki Magadaki Gölü'nden soda üretimi ise, gölün dibinde 2,5-3 m kalınlığındaki birikmiş tabakaların taraklarla çıkarılması ve bu trona tabakalarının parçalanması, yıkanması ve sodyumsesquikarbonatın sodaya dönüştürülmek üzere kavrulması işlemlerini kapsar. Kavrulmuş ürün parçalanır, elenir; ürün nispeten düşük (% 97) bir sodyum karbonat ve özellikle yüksek (% 1,0) sodyum florür içeriğine sahiptir. Üründeki diğer anorganik safsızlıklar, sodyum klorür ve sodyum sülfattır (Sanıgök,1997).

Ayrıca, Tanzanya, Botswana, Etyopya, Çad, Nijerja, Meksika, Venezuela, Hindistan, Pakistan, Kanada, Bolivya ve Brezilya da doğal sodalı göllere sahip ülkeler arasındadır (Çetinkaya,1983).

Türkiye'de ise Van Gölü ve kuzeyindeki Arin ve doğusundaki Erçek Gölleri, Türkiye'nin belirli konsantrasyonlarda soda içeren gölleri olarak bilinmektedir. Yapılan incelemelerde Van Gölü ve çevresindeki göllerde, göl sularındaki sodyum karbonat ve bikarbonat konsantrasyonlarının düşüklüğü, göl sularının diğer birçok tuzları da içermesi, ayrıca bu bölgenin güneş enerjisi bakımından yılın 2-2,5 ay gibi kısa bir döneminde etkili olması ve pazara uzaklığı gibi nedenler, bu göl sularından soda üretiminin ekonomik olmayacağı sonucunu vermiştir (Sanıgök,1997).

2.4.2. Sodyumlu Minerallerden Soda Üretimi

Doğal soda kaynağı olarak bilinen diğer potansiyel ise sodyum karbonat kökenli minerallerdir. Bu minerallerin en çok rastlanılan türleri Tablo 2.3'de verilmiştir.

Aşağıda adı geçen sodyum karbonatlı minerallerden ticari ölçüde işletilebilir olanlar natron, termonatrit ve trona olup, bunların içinde de en önemlisi tronadır. Amerika Birleşik Devletleri 52 milyar tonluk rezervi ile bugün, dünyanın en büyük trona yataklarına sahiptir (www.mta.gov.tr). Trona saf olduğu şartlarda % 70,4 sodyum karbonata eşdeğerdir (Smith,1942) ve bu sodyum karbonat içeriği, ısıtma ile sodaya dönüştürülebilmesine rağmen, trona, bu haliyle ticarete uygun bir madde olarak kabul edilmez (Mannion, 1975). Çünkü soda, geniş çapta saflaştırma isteyen yüksek kalitede standartlarla fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlenmiş önemli bir

kimyasaldır. Trona cevherinin tenörünü artıracak hiçbir fiziksel metod, söz konusu saflıkta soda üretimi için yeterli değildir.

Bulunduğu yatak formasyonunun pek çok özelliği göz önünde tutularak herhangi bir kazanım metoduyla yeryüzüne çıkartılan trona çeşitli saflaştırma proseslerine tabi tutulur. Seçilen proses, madenin işletilme şekliyle de yakından ilgili olduğundan, saflaştırma prosesinin tek başına incelenmesi yeterli değildir. Trona madenciliği, genel olarak klasik madencilik ve çözelti madenciliği şeklinde ikiye ayrılır. ABD Wyoming'de, ticari ölçekte trona üretimi için, klasik madencilik yöntemlerine dayanan iki prosesten faydalanılır. Her ikisi de şortit, kil, pirit ve diğer katı safsızlıkları uzaklaştıracak şekilde geliştirilen proseslerin temel farklılığı başlangıç kademelerindedir. Sesquikarbonat adı verilen ve trona saflaştırma prosesleri içinde en eskisi olmakla beraber, bugün terk edilmekte o1an yöntemde, trona cevherinin çözündürülmesi ilk işlemken, diğer yöntem olan monohidrat prosesinde, cevher çözünmeden önce kalsinasyon işlemine tabi tutulmaktadır. Monohidrat prosesi günümüzde de en etkin saflaştırma yöntemi olarak kabul edilmektedir (Jackson, 1976).

Tablo 2.3: Sodyum Karbonat İçeren Mineraller (Çelik ve diğ, 2004)

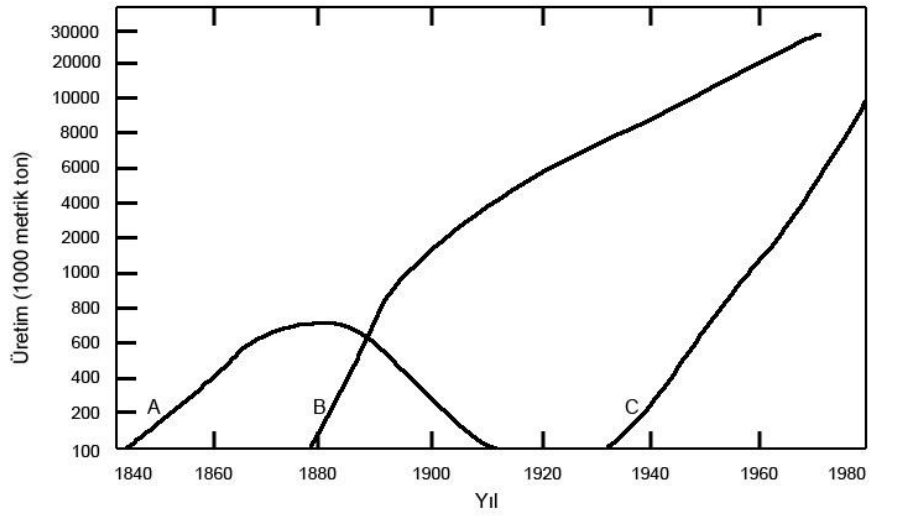
Mineral	**Kompozisyon**	**% Na_2CO_3**
Termonatrit	$Na_2CO_3.H_2O$	85,5
Trona	$Na_2CO_3.NaHCO_3.2H_2O$	70,4
Nahkolit (sodyum bikarbonat)	$NaHCO_3$	63,1
Bradleyit	$Na_2PO_4.MgCO_3$	47,1
Pirsonit	$Na_2CO_3.CaCO_3.2H_2O$	43,8
Nortupit	$Na_2CO_3.NaCl.MgCO_3$	40,6
Tychit	$2MgCO_3.NaCO_3.Na_2SO_4$	42,6
Natron	$Na_2CO_3.10H_2O$	37,1
Dawsonit	$NaAl(CO_3)(OH)_2$	35,8
Gaylusit	$NaCO_3.CaCO_3.5H_2O$	35,8
Şortit	$Na_2CO_3.2CaCO_3$	34,6
Burkeit	$Na_2CO_3.2Na_2SO_4$	27,2
Hanksit	$2Na_2CO_3.9Na_2SO_4.KCl$	13,6

2.5. Sentetik ve Doğal Üretim Yöntemlerinin Karşılaştırılması

Yukarıda genel hatlarıyla verilmeye çalışılan sentetik ve doğal soda üretim yöntemleri, daha önce de söz edildiği gibi, çevre kirliliği ve proses maliyetleri açısından farklılık gösterirler (Othmer,1980). Sentetik soda üretiminde gerekli girdiler olan karbondioksit ve kireç için kok ve kireçtaşı kullanılması, tuz hammaddesi için tuz çözeltisinin sağlanması ve arıtılması, ayrıca ucuz bir kimyasal olmayan amonyağın her ne kadar hammaddeler içinde sayılmasa da önemli bir kimyasal olarak proseste yer alması, sentetik yöntemin maliyetini artıran başlıca etkenlerdir. Doğal soda üretiminde ise, tronaya, yeraltından çıkarıldıktan sonra uygulanan işlemlerde de yakıt, su buharı ve elektrik kullanılmakta ancak, sentetik soda proseslerindeki işletme maliyeti, tronanın yeraltından çıkarılma giderlerini fazlasıyla aşmaktadır. Aynı kapasitedeki, bir sentetik soda tesisi ile saflığı çok düşük olmayan tronadan, doğal soda üreten bir tesisin yatırım tutarının, trona lehine olduğu pek çok fizibilite çalışması sonucunda gösterilmiştir. Doğal soda üretim yöntemlerinden çözelti madenciliği ise, hem sabit yatırım hem de işletme maliyetlerinin düşüklüğü nedeniyle gerek sentetik gerekse klasik madenciliğe dayanan diğer doğal yöntemlerden daha ucuza soda üretmektedir (Saygılı,1992).

Söz konusu karşılaştırmayı yapabilmek için birkaç rakam vermek gerekirse, 400.000 ton/yıl kapasite için toplam maliyet, sentetik yöntemlerde 110-130 Dolar/ton iken tronanın işlendiği doğal üretim yöntemlerinde 60-80 Dolar/ton olarak belirlenmiştir. Enerji tüketimi açısından bakılırsa,1 ton soda üretimi için sentetik yöntemde 4630 kWh'lık bir enerji gereksinimi söz-konusu iken, tronadan soda eldesinde bu miktar 2100 kWh'a düşmektedir. Maliyetteki bu farklılık, doğal olarak üretilen sodanın satış fiyatını da etkilemektedir. 1980'1i yıllarda çalışmalarını proses teknolojisine daha çok yönelterek enerji tüketimini azaltmayı ve böylece işletim maliyetini düşürmeyi amaçlayan ABD soda üretim şirketleri, özellikle insan gücü ve enerji maliyetlerinin büyük ölçüde azaldığı çözelti madenciliği yöntemleri üzerinde çabalarını yoğunlaştırmışlardır. Diğer yandan amonyak-soda prosesinde reaksiyonlar sonrasında ortaya çıkan, kalsiyum klorür, bir miktar reaksiyona girmemiş tuz, kalsiyum karbonat ve sülfat ile magnezyum hidroksit, endüstrinin çevre kirlenmesi yaratan kimyasal atıklarıdır ve yöntemin en büyük sakıncalarından birini teşkil etmektedir. Doğal üretim yöntemlerinde ise kalsinatörlerin direk ısıtılmasında ve boyler yakıtı olarak kömür kullanılması durumunda atık olarak

ortaya çıkan kül, cevherin çözünmeyen kısımları ve bir miktarda soda çözeltisi dışında önemli bir endüstriyel atık söz konusu değildir. Bu atıklardan çözelti halindekiler atık havuzlarında biriktirilirken, katı halde olanlar toprağa gömülmektedir. Çözelti madenciliği yöntemine gelince, cevherin çözeltiye alınması yeraltında gerçekleştiği ve formasyonun bir nevi reaktör görevi gördüğü göz önüne alınacak olursa, proses atıklarının formasyon içinde kalacağı ve çevre kirliliği açısından, yöntemin, problem yaratmayacağı gözlenebilir. Ancak, yeraltı suyunun kirlenme olasılığı bir sakınca teşkil etmekle beraber, yapılacak restorasyon çalışmaları bu problemi bir ölçüde giderebilmektedir. Restorasyon işlemini yönlendirecek en önemli etkenlerden biri olan çözücü sistemin ise, kuvvetli kimyasallar içermedikçe, gerek yeraltı suyu ve eğer yapılacaksa restorasyon işlemi için büyük boyutta bir sakınca yaratmadığı gözlenmiştir (Saygılı, 1992). Şekil 2.3'de yıllara ve proseslere göre soda üretimi karşılaştırılmıştır (Sanıgök,1997).



Şekil 2.3: Dünya Soda Üretimi
A, LeBlanc Prosesi; B, Sentetik Soda Prosesi; C, Doğal-Soda Prosesleri, (Sanıgök,1997)

3. TRONA MİNERALİ

Trona $Na_2CO_3.NaHCO_3.2H_2O$ kimyasal yapısına sahip olup, sodyum karbonat ve bikarbonatın çifte tuzudur ve Na_2CO_3 ve $NaHCO_3$ üretimi için doğal bir hammaddedir ve tabiatta doğal olarak bulunan soda minerallerinden en yaygınıdır. Trona içinde sıcaklığa ve bileşime bağlı olarak, sodyum karbonatlar sadece trona olarak değil sodyum bikarbonat ($NaHCO_3$), sodyum karbonatın çeşitli sulu yapılarını ($Na_2CO_3.nH_2O$) da içermektedir (Özcan ve Miller, 2002; Wegscheider ve Mehl, 1928; Bradly ve Eugster, 1980; Monnin ve Scott, 1984). Trona çok kolay çözündüğü için, tabiatta hiç mostra vermemekte ve genç tersiyer havzalarında bulunabilmektedir. Oluşumu çok özel şartlar gerektiren trona yataklanmaları başka amaçla yapılan arama çalışmalarında tesadüfen ortaya çıkmaktadır (DPT,1995). Tronanın çözünürlük diyagramının sistematik olarak incelenerek çözelti kimyası hakkında bilgi edinilmesi özellikle flotasyon tekniğinin trona üretiminde kullanılmasının geliştirilmesi adına oldukça önemlidir. Çeşitli tuzların flotasyonu birçok araştırmacı tarafından incelense de sodyum karbonat tuzlarının flotasyon davranımı hakkındaki bilgiler çok sınırlıdır (Hançer, 2000; Miller ve Yalamanchili, 1994; Hancer ve Miller, 1999). Dünyanın birinci ve ikinci en büyük trona rezervleri USA'daki Green River bölgesi ve Türkiye'de bulunduğu için özellikle Amerika ve Türkiye'de araştırmacılar son zamanlarda proses alternatiflerini araştırmaktadırlar (Wang ve Miller, 2002; Özcan ve diğ, 2003; Nickolov ve diğ., 2003; Matazimov, 2005; Çelik, ve diğ., 2004).

Trona mineralinin, ilk önceleri $Na_2CO_3.2NaHCO_3$ ve değişen oranlarda sudan oluştuğu sanılırken, doğru formülü ilk kez 1852'de Laurent tarafından bulunmuştur. Alkali yapıda bir mineral olan trona, bileşimindeki organik safsızlıkların dağılış ve miktarına bağlı olarak beyazdan kahverengiye dek değişik renkler alabilir. Saf numunelerinde beyaz olan renk sarıya, sarı-kahverengiye, kahverengiye ve nihayet siyaha doğru değişirken, bu koyulaşmaya paralel olarak tenör de düşer. Yüksek tenörlü beyaz trona ile siyah renkli trona numuneleri arasında makro düzeyde çok farklı trona çeşitleri mevcuttur (Suner,1988).

Adını “natrun” sözcüğünden türeyen ve Arapça’da yerli tuz anlamına gelen “tron” sözcüğünden almıştır. Kimyasal literatürde “sesque carbonat”, “urao” veya “trona” isimleriyle geçmektedir (Küçükyılmaz, 2004).

Tronadan elde edilen soda kimya sanayinin en temel girdilerinden biridir. En yüksek oranda cam endüstrisinde hammadde olarak kullanılmaktadır. Kum yani silisyum dioksit soda ile karıştırılıp 1400°C’de ısıtıldığında cam oluşmaktadır. Camla birlikte metalürji endüstrisinde sodyum oksit (Na_2O) kaynağı, diğer endüstrilerdeyse alkali kimyasal reaktif olarak kullanılmaktadır. Kimya endüstrisindeyse sodyum bikarbonat, sodyum silikat, sodyum kromat, sodyum monoksit, sodyum tripolifosfat gibi maddelerin üretiminde kullanılmaktadır. Demir endüstrisinde akışkanlığı sağlamada, sanayi sularında istenmeyen bileşikleri gidermede kullanılmaktadır. Bunların yanında, deterjan ve sabun endüstrisinde, galvaniz kaplama banyolarda, baca gazı desülfirizasyonunda, kağıt ve kağıt hamuru endüstrisinde, su sertliğini gidermede, alümina üretiminde, kurşun rafinasyonunda, tekstil endüstrisinde, katran distilasyonunda, hidrojen sülfitin geri kazanılmasında, rafine edilmiş diatomitin üretiminde, döküm kumlarında, sondaj çamurlarında ve fotoğrafçılıkta kullanılmaktadır (Gözcelioğlu, 2004).

Genel olarak kullanım alanlarına bakıldığında ise doğal sodanın yaklaşık % 50’lik bir oranla cam sanayinde, yaklaşık % 27’lik bir oranla kimya sanayinde ve yaklaşık % 11’lik bir oranla sabun ve deterjan sanayinde kullanıldığı görülmektedir. Bir örnek verilecek olursa, cam üretiminde her bir ton cam üretimi için yaklaşık iki yüz kilogram ağır soda tüketimine gerek duyulmaktadır (http://www.parkgroup.com.tr/).

3.1. Tronanın Özellikleri

3.1.1. Kimyasal Özellikleri

Sodyum karbonat içeren mineraller içinde en önemlisi trona, diğer bir ismi ile sodyum sesquikarbonattır. Trona, sodyum bikarbonata göre daha alkali, sodyum karbonata göre daha az alkalidir (Savguç,1986).

Kimyasal formülü; $Na_2CO_3NaHCO_3.2H_2O$’dur, yani trona sodyum karbonat, sodyum bikarbonat ve iki molekül su içeren bir mineraldir. Ampirik formülü ise, $Na_3(HCO_3)(CO_3)2(H_2O)$’dur.

Trona asitlerde köpürür, sıcak suda soğuk suya nazaran daha kolay çözünür ve ısının etkisi ile kalsinasyona uğrayarak, içerdiği molekül suyun ve bir miktar da karbondioksitin ortamdan uzaklaşması ile soda (Na_2CO_3) haline gelir (Küçükyılmaz, 2004).

3.1.2. Fiziksel Özellikleri

Tipik bir trona cevherinin fiziksel özellikleri aşağıda verilmiştir (www.mta.gov.tr).

Moleküler ağırlığı	**:**226,03 g
Renk ve Şeffaflık	**:**Renksiz, grimsi, sarımsı beyaz, donuk kahverengimsi; şeffaf-yarı şeffaf
Kristal Sistemi	**:** Monoklinik; 2/m
Kristal Biçimi	**:** Çoğunlukla masif, lifsi; sütunsal; bazen kalın levhalar halinde
Sertlik	**:** 2,5- 3 (Mohr Ölçeği)
Özgül Ağırlık	**:** 2,11- 2,17
Dilinim	**:** {100} mükemmel
Parlaklık	**:** Camsı
Tadı	**:** Alkalin

Şekil 3.1'de Beypazarı ve Kazan trona numunelerinin fiziksel görünüşü görülmektedir.



a) Beypazarı Trona Numunesi



b) Kazan Trona Karot Numunesi

Şekil 3.1: Tronanın Fiziksel Görünüşü

3.1.3 Mineralojik Özellikleri

Tabii ışık altında çoğunlukla renksiz grimsi beyaz renklerde görülen trona, kendi kristal şeklini özellikle ışınsal, iğnemsi görünümünü çok az sergiler. Trona için en önemli safsızlık kaynağı olan kil ve kiltaşının yanı sıra, mineralin bitümle beraber olduğu durumlarda da sarımsı beyaz, kahverengi renkler söz konusudur (Küçükyılmaz, 2004). Oluşma ortamlarına göre saydam, yarı saydam özellik

taşıyarak camsı bir parlaklık veren trona genellikle düzgün olmayan kırık yüzeylere sahiptir. Tablo 3.1'de tipik bir Beypazarı trona cevherinin özellikleri verilmiştir.

Tablo 3.1: Beypazarı Trona Cevherinin Özellikleri (DPT,1995)

BİLEŞİMİ	**%**
Na_2CO_3	41,8
$NaHCO_3$	33,1
H_2O	14,1
TOPLAM	89,0
ÇÖZÜNMEYENLER VE SAFSIZLIKLAR	
Dolomit, $CaCO_3$. $MgCO_3$	5,5
Kuvars, SiO_2	1,1
Feldspat, $(K,Na)O.xAl_2O_3.SiO_2$	3,3
Kil, $2K_2O.3MgO.8Fe_2O_3.24SiO_2.2H_2O$	0,6
Şortit, Na_2CO_3. $2CaCO_3$	0,1
Organik Madde, (Elementel C)	0.2
Diğerleri	0.2
TOPLAM	11.0
GENEL TOPLAM	**100.0**

Çifte tuz karakterinde olan trona minerali genelde nadir bulunur ve metal özellikleri göstermez. Saf olduğu durumda % 70,4 oranında sodyum karbonat içermesine rağmen, genelde mineralin % 90 kadarı sodyum sesquikarbonat tuzu ($Na_2CO_3.NaHCO_3.2H_2O$) halindedir ve bu tuzdaki komponent bileşimi % 46,9 Na_2CO_3, % 37,17 $NaHCO_3$, % 15,93 H_2O şeklindedir (Çetinkaya,1983).

3.1.4. Trona Mineralinin Jeolojisi ve Jeokimyası

Trona oluşumu için jeologlar pek çok teori ileri sürmekle beraber, genel bir görüşe henüz varamamışlardır. Dünyanın en büyük rezervi olan Wyoming Green River trona yatağının havza tabanının Eosen zamanı boyunca meydana geldiği bilinmektedir. Çok geniş bir alana yayılan bölgedeki tatlı su gölü ise, beslendiği doğal sular vasıtasıyla zaman içerisinde tuz ile yüklenmiştir. Sodyum tuzları içeren doygun göl suyunun evapore olması ile ilk yataklanmalar başlamıştır. Tronanın ise, analsit yatakları üzerindeki kirecin içerdiği karbonat çözeltisinin reaksiyonu sonucu oluştuğu iddia edilmektedir. Daha sonra, alkali silikatlar yüzey suları ile ekstrakte

edilmiş ve göl içinde sodyum karbonat konsantre hale gelerek sonradan tuz yatakları oluşmuştur.

Tronanın oluşum koşullarına genel olarak bakacak olursak, öncelikle kapalı göl havzalarına volkanik faaliyet sırasında oluşan ve serbest Na^+ taşıması istenen sıcak su kaynaklarının göle boşalması ve yine Na^+'ca zengin küllerin volkanik hareketle birlikte göle taşınması gerekmektedir. Sonraki şart ise ortamda bol CO_2 bulunması ve tabii ki tüm bu olaylar sırasında iklimin yarı evaporatif olmasıdır. Yarı kurak iklimlerin, kurak iklimlere tercih edilme nedeni, kurak ortamlarda evaporasyonun çok hızlı olması, dolayısıyla Na^+ eriyiklerinin dengeye ulaşamamasıdır. Formasyon için jeolojik açıdan önemli olan bir diğer nokta da, göl havzasında tronanın yataklanmasını sağlayacak çukurların olmasıdır ki, bu da fay ve setler nedeniyle meydana gelmiş olabilir. Saha ile ilgili bu şartlar yerinde ise tronanın çökelmesi için yalnızca jeokimyasal koşulların yerinde olacaktır ki, bunlar da suyun derinliğinin az olması, durgun ve ılık olması, pH'ının ise 12'den büyük olmasıdır.

Evaporatif özellikteki minerallerinin kaynağını, muhtemelen, büyük miktarlarda erimiş alkali karbonatlar içeren termal sular teşkil etmektedir. Sodyum iyonunun kaynağı ise bölgesel volkanik kül katmanları olarak tahmin edilmektedir. Sodyum iyonu ya küllerle direkt olarak göle gelir, ya da gölü çevreleyen volkanik kül katmanlarından çözünerek ortama girer.

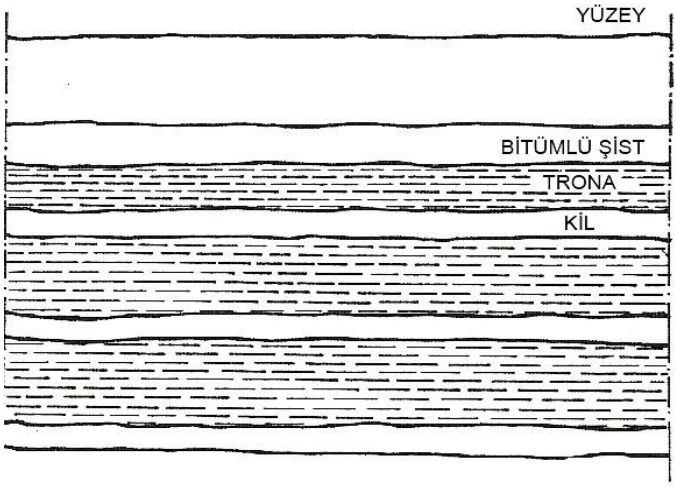
Trona çökelimi için gerekli olan bol CO_2 ise, bitkisel ve hayvansal organizma artıklarının çürümesiyle ve bunların göl tabanına çökmesiyle sağlanır. Ayrıca atmosferdeki CO_2 ve volkanik hareket sonucu oluşan CO_2 gazları da ortam için kaynak teşkil ederler.

Göle gelen alkali çözeltilerdeki sodyum karbonat, ortamdaki CO_2 ve H_2O ile (3.1) reaksiyonu uyarınca tepkimeye girerek tronayı oluşturur.

$$3Na_2CO_3 + CO_2 + 3H_2O \rightarrow 2Na_2CO_3.NaHCO_3.2H_2O \qquad (3.1)$$

Oluşan trona, yukarıdaki jeokimyasal şartların oluşmasıyla ya monomineralli kalın yataklar halinde çökelir, ya da şeyl, dolomitik kireçtaşı gibi kayaçların boşluklarında kristaller halinde teşekkül eder. Böylece oluşmaya başlayan trona yatakları, geçen miyonlarca süre süresince bazı evreleri tamamlarken, iklim değişmeleri ile beraber gölün tekrar dolup, tekrar kuruması sonucu göl tabanında kireçtaşı-marn-kumtaşı-bitümlü şeyl ve kiltaşları ile tekrarlanan çok sayıda trona yatağı meydana gelir.

Nihayet, gölün içindeki malzeme sirkülasyonu zamanla azalarak göl sularının evaporasyonu artar ve trona yataklanması böylece tamamlanır. Şekil 3.2'de trona yatağı şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.2: Trona Yatağının Şematik Gösterimi (Savguç, 1986)

Trona depositinin oluşması, fizikokimya teorileri ve mineral dengeleri açısından incelenecek olursa, göz önüne alınması gereken en önemli parametreler sıcaklık ve CO_2'nin kısmi basıncı olacaktır. Yatağın muhtemel kristallenme şartları, bu parametreler çerçevesinde, şu ana başlıklarla sıralanabilir:

1. İzotermal evaporasyon ile kristallenme

   a) CO_2 kaybı olmaksızın kristallenme

   b) Bir miktar CO_2 kaybı ile kristallenme

2. CO_2'nin izotermal eklenmesi ile kristallenme

3. Sıcaklığın düşmesi sonucu kristallenme

4. Atmosferdeki CO_2'nin kısmi basıncı ile göl suyunun dengeye gelmesi ile kristallenme

Kimyasal yapısı gereği, çökeldiği ortamların bazı fizikokimyasal koşullarına bağlı olarak başka minerallere dönüşebilen, dolayısıyla yataklandıktan sonra da kolaylıkla faz değiştirebilen bir mineral olan trona, bu yapısı nedeniyle nadiren büyük depolanmalar yapabilmektedir. Büyük rezervler ise ancak trona çökelimine neden olacak koşulların uzun süre ve ardalanmalı olarak devam etmesi ile meydana gelmiştir. Bu koşullar ise, çözeltideki Na^+, HCO_3^-, $CO_3^=$ ve Cl^- iyonlarının yüzdesi

ile sıcaklık ve yukarıda da söz edildiği gibi ortamda etkili olabilecek CO_2 miktarına bağlıdır.

Tronanın yataklanmasında gözardı edilmeyecek diğer iki mineral de nahkolit ve halittir. Özellikle halit depolanmasının da görüldüğü durumda, ortamdaki Cl^- iyonunun, trona çökelim sınırlarını kısmen de olsa değiştirdiği, gerek bikarbonat oranı gerekse sıcaklık açısından daha geniş aralıklarda trona depolanmasına imkan sağladığı bilinmektedir (Saygılı,1992).

3.2. Dünyada Trona Yatakları

Dünyada trona minerallerinin bilinen en geniş yatakları, ABD'de bulunan Güneybatı Wyoming'in Green River havzasında olup boyu 117 km, eni 113 km olan bir alana yayılmıştır (Savguç,1986) ve toplam dünya rezervinin % 95'ini temsil etmektedir. Wyoming'de üretilen tronanın Na_2CO_3 içeriği % 99,8'den daha fazla, NaCl içeriği ise % 0,5'den daha azdır. Havzada 42 trona damarı tesbit edilmiş olup bunun 25 tanesi ekonomik olarak işletilebilir özelliğe sahiptir. 1,8 ton tronadan yaklaşık 1 ton soda üretildiği dikkate alınırsa 56 milyar ton yataklanmış trona ve 47 milyar ton ara katmanlı veya karışık trona ve tuz yatağından söz edilebilir. Katman kalınlıkları 1,2 m veya daha fazladır. Wyoming trona havzasından yılda yaklaşık olarak 15 milyon ton trona (8,3 milyon ton soda) üretilmektedir. Wyoming'de işletilebilir rezervler 1991 talep seviyesinde ABD iç tüketimini 3100 yıl, dünya pazarını ise 630 yıldan daha fazla bir süre karşılayabilir.

ABD'deki bir başka trona kaynağı da Kaliforniya eyaletinde bulunan Searles ve Owens gölleridir. Göllerde tuz ile birlikte trona, hanksit ve boraks bulunmaktadır. Bu göllerde yaklaşık 815 milyon ton soda rezervi olduğu tahmin edilmektedir.

Bir başka trona rezervi de Kenya'nın Magadi Gölü'ndedir. Trona, halit, çeşitli sodyum tuzları ve organik maddelerden oluşan trona yatağının kalınlığı yer yer 30 m'yi bulmaktadır. Çin'in Hunan eyaletinde ve İç Moğolistan'da Wyoming tronasına benzer 220 milyon ton trona rezervleri olduğu bilinmektedir (DPT,1995). Wucheng trona yatağı ve Anpeng nahkolit yatağı Henan bölgesinde, Chaganor doğal soda yatağı ise İç Moğolistan'da bulunmaktadır. İç Moğolistan'da bulunan bir diğer kaynakta Ordus platosunda bulunan Ordus Alkali Gölleri'dir. Bu alkali göllerinden

en büyüğü 1,7 milyon ton sodyum karbonat rezervi mevcut olup ana mineraller tuz içerikli natron ve tronadır (Küçükyılmaz, 2004).

Ülkemizde ise Ankara'ya 115 km uzaklıkta bulunan Beypazarı Trona Yatağında % 87 tenörlü 196 milyon ton rezerv mevcuttur. Trona damarları yatakta 2 zon halinde izlenmektedir. Bunlar alt zon ve üst zon olup arada 20-25 m kalınlığında steril zon vardır. Alt trona zonu kalınlığı 40 m olup, saf trona kalınlığı ise 19,10 metredir. Üst trona zonu kalınlığı da 40 metre civarında olup saf trona kalınlığı 21 metre kadardır. Her iki zonda kalınlıkları 0,80-9,45 metre arasında değişen 10 trona damarı mevcuttur.

Tronadan doğal soda üretimi haricinde, sodyum karbonatlı göl yataklarından da soda üretimi yapıldığı bilinmektedir. Bunlardan bir tanesi de Meksika'da San Cristobal Ecatepec'teki Texcoco göl yatağı, diğeri de Botswana Sua Pan'daki göl yatağıdır. Texcoco göl yatağında 46 metre derinlikteki sodyum karbonatça zengin salamura yatağı mevcut olup ortalama % 7 sodyum karbonat konsantrasyonu ile yatak 180 milyon ton kullanılabilir soda içerir. Tüm bu yatakların haricinde Çad, Etyopya, Nijer, Güney Afrika Cumhuriyeti, Tanzanya, Uganda, Bolivya, Brezilya, Kanada, Hindistan, Pakistan, BDT ve Venezuela'da doğal sodyum karbonat yataklarının varlığı bilinmektedir (DPT,1995).

Ayrıca dünyadaki bazı doğal soda yataklarının kimyasal kompozisyonları Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3. 2: Bazı Doğal Soda Yataklarının Kimyasal Bileşimleri (DPT, 1995)

Bileşim	**Wyoming Tronası (%)**	**Magadi Gölü Tronası (%)**	**Beypazarı Tronası (%)**	**Searles Lake Salamurası (%)**
Na_2CO_3	45,30	45,0	45,40	5,0
$NaHCO_3$	35,90	36,0	37,20	0,7
Cl	0,09	1,7	0,5	16,0
K^+	-	-	-	4,0
Na_2SO_4	0,01	0,06	-	8,0
$Na_2B_4O_7$	-	-	-	2,0
Na_2S	-	-	-	0,2
SiO_2	1,10	-	0,08	-
Na_3PO_4	-	-	-	0,1
Fe_2O_3	0,05	-	0,01	-
H_2O Kristal+Serbest	15,40	1,5	16,56	-
Çözünmeyen kısım	3,5-15,0	-	-	-

3.2.1. Beypazarı Trona Yatağı

MTA Genel Müdürlüğü tarafından 1979 yılında yapılan sondajlı kömür arama çalışmaları sırasında, Ankara'nın Beypazarı ilçesinde trona rezervine rastlanmıştır. 1981 yılında başlayan sondaj çalışmaları, rezervin ticari olarak işletilmeye müsait miktarda mineral içerdiğini göstermiştir. Rezerv miktarının belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmalar sonucunda, Beypazarı trona yataklarının, dünyanın ikinci büyük doğal soda yatakları olduğu belirlenmiştir. Mineralin işlenmesi için en uygun prosesin seçimi amacıyla, bugüne dek gerek jeolojik saha etüdleri, gerek mineralojik ve kimyasal yapı araştırmaları ve gerekse proses geliştirme ve fizibilite çalışmaları çerçevesinde pek çok çalışma yapılmıştır (Saygılı, 1992). Beypazarı trona yatakları genel olarak dolomit, analsit, potasyum feldspat, quartz ve kil minerallerinden oluşmaktadır (Saygılı, Okutan, 1996).

Tronadan doğal soda ve eşdeğeri ürün üretimi için Eti Soda A.Ş (Eti Maden İşletmeleri payı % 26) kurulmuş ve Beypazarı trona sahasında çerçeve anlaşması kapsamındaki çalışmalar tamamlanarak yatırım kararı alınmıştır. Beypazarı Trona Maden Yatağı özel sektör kuruluşu olan Eti Soda A.Ş tarafından "Çözelti Madenciliği" + "Monohidrat Prosesi" yöntemiyle işletilecek olup, pilot tesisin açılışı yapılmıştır. Proje kapsamında; 2006-2008 yıllarında 500.000 ton/yıl soda, 50.000 ton/yıl sodyum bikarbonat, 2008-2024 yıllarında da 1.000.000 ton/yıl soda, 100.000 ton/yıl sodyum bikarbonat üretimi gerçekleştirilmesi planlanmaktadır (www.maden.org.tr).

Formasyonda iki yüzey mevcuttur: Üst yüzey 6,2 km^2, alt yüzey ise 12,9 km^2'lik alana yayılmaktadır (Saygılı, Okutan, 1995). Beypazarı trona yatağı, ilçeye 15 km uzaklıkta, Çakıloba, Zaviye ve Başören köyleri arasında yer almaktadır. Yatak, güneyden Zaviye fayı, kuzeyden Çakıloba fayı ile çevrilidir. Kanlıceviz fayı ise rezervi Arıseki ve Elmalıbeli bölgelerine ayırmaktadır. Yatak, genel olarak bitümlü şeyl, kiltaşı ve tüfit tabakalarıyla ara katkılı olup, sodalı zon kalınlığı yaklaşık 115 metreye kadar çıkabilmektedir. Yapılan sondaj çalışmaları sonucunda, kalınlıkları 2 cm'den 11,5 m'ye kadar değişen birçok trona ve nahkolit damarları tespit edilmiştir.

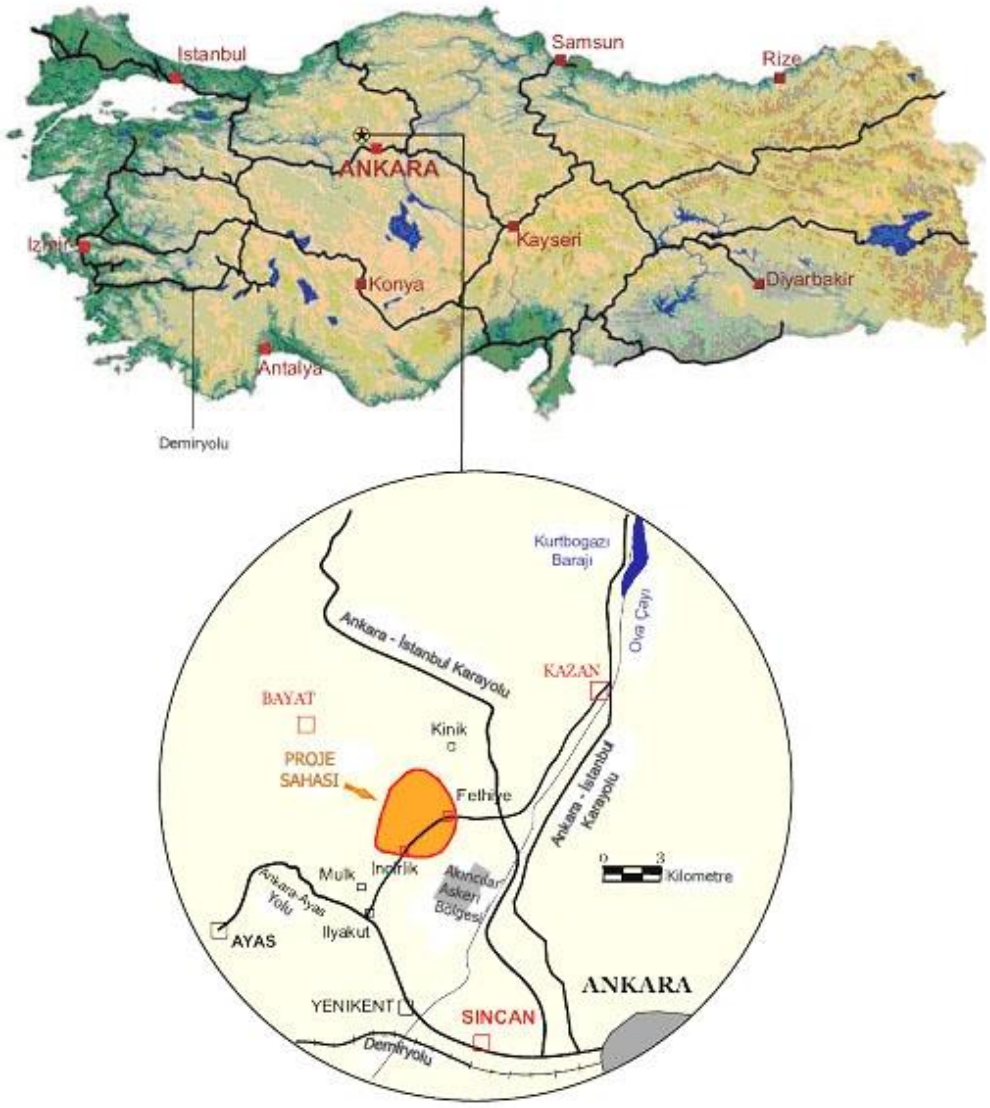
Sahadaki jeokimya çalışmaları, sondajlar başlamadan önce trona yatağı çevresindeki kuyu ve kaynak sularının incelenmesi şeklinde yapılmıştır. Jeofiziksel araştırmalarda, sodalı zonun giriş ve çıkışlarını tespit etmek amacıyla yatak

çevresinde rezistivite çalışmaları yapılırken, hidrojeolojik çalışmalar trona yatağındaki iki faklı akiferin özelliklerini ve parametrelerini belirlemek üzerinde yoğunlaştırılmıştır. Bu çalışmalar ışığında, yatağın oluşumu için başlangıç noktasını, miyosen biriminde oluştuğu tahmin edilen kapalı bir göl havzasının teşkil ettiği saptanmıştır. Zaman içinde iklim değişiklikleri nedeniyle küçülen gölde, Ca ve Mg karbonat çökelimleri sonucu pH yükselmiş, öte yandan Kızılcahamam volkanizması yoluyla da trona oluşumu için ortamın ihtiyacı olan Na iyonları, volkanik kül ve tüfik malzemeyle havzaya gelmiştir. Kurak iklime geçiş sırasında, nemli dönemlerde yaşayan alglerin dibe çökmesi ve havzanın akarsu ve termal kaynaklar vasıtasıyla da beslenmesi sonucu, bol CO_2 kaynağı oluşmuş ve böylece ortam trona yataklanması için gereken iyonlarca zenginleşmiştir. Yatak için muhtemel çökme hızı 0,2 – 0,3 cm/yıl olarak tahmin edilmektedir (Kayakıran, Çelik, 1986).

3.2.2. Kazan Trona Yatağı

Ankara'nın 35 km kuzeybatısında bulunan Kazan trona yatağının, İncirlik ve Fethiye köyleri arasındaki hattın kuzeybatısında kaldığı ve yaklaşık 15 kilometrelik bir alanı kapladığı, yatakta 0,1 ile 28 metre arasında değişen çeşitli trona katmanlarının bulunduğu belirtilmektedir. Bu projede Rio Tinto firması ile pek çok bağımsız Türk ve uluslararası (ABD, İngiltere, Avustralya, Kanada) firmalardan uzmanlar birlikte çalışmaktadırlar. Jeolojik rezervin ortalama yüzde 42 trona tenörlü 600 milyon ton tronadan oluştuğunun vurgulandığı belgeye göre, maden yatağının 30 yılı aşkın bir potansiyelinin olduğu da ifade edilmektedir (Küçükyılmaz, 2004). Şekil 3.3'de Kazan bölgesi yakından gösterilmektedir.

Yatağın kuzeybatıda 400 metre, Güneydoğuda ise 900 metreden fazla derinlikte olduğu belirtilmektedir. Kazan trona yatağının 1998 yılında Rio Tinto'nun jeologları tarafından yüzey etüdleri ve sondaj çalışmaları sonucunda keşfedildiği belirtilerek, "Bu yatak, dünyada trona minerali aranması sonucunda bulunan ilk trona yatağıdır" denilmektedir. İngiltere merkezli Rio Tinto'nun bir alt kuruluşu olan Rio Tinto Madencilik A.Ş ön işletme lisansı ile İncirlik (Sincan) Fethiye (Kazan) köyleri civarında bulunan trona yataklarının madencilik ruhsatlarını elinde bulundurmaktadır. Şirket tarafından yapılan açıklamaya göre projenin planlandığı şekilde bitirilmesi halinde işletme ömrü süresince tahminen 5,8 milyar ABD doları tutarında ihracat geliri sağlanması beklenmektedir.



Şekil 3.3: Kazan Bölgesinin Yakından Gösterilmesi (www.riotinto.com)

Jeolojik çalışmalar, Kazan bölgesindeki trona yatağının bundan 46 milyon yıl önce göl havzasında meydana geldiğini göstermektedir. Toplamda ortalama 54 m kalınlığında 12 trona yatağı bulunmuştur ve bu yatakların rezerv miktarı yaklaşık 607 milyon tondur (www.riotinto.com).

3.3. Tronadan Soda Üretim Yöntemleri

Tronadan soda üretilmesi amacıyla yapılan çalışmaların hemen hemen tamamı, ABD Wyoming'deki Green River formasyonu için geliştirilmiş, araştırmalar gerek sahanın jeolojik yapısı, gerekse tronanın minerolojik özellikleri gözönünde tutularak ilerletilmiştir. Rezervin ilk, işletmeye alınması 1949 yılında olmuş ve klasik yeraltı

ve kömür madenciliği teknikleri ile üretime başlanmıştır. Ancak mineral yapısındaki değişiklikler, kömür madenciliği cihazlarının, trona yataklarına direk olarak uygulanmasını engellemiştir. Sözü edilen bu farklılıkların başında, tronanın kömürden daha sert ve aşındırıcı bir mineral olması gelir. Buna ilaveten, trona mineralinin altındaki ve üstündeki tabakalarda daha yumuşak olan ve pul pul dökülebilen gevşek şeyl bulunmaktadır. Yanıcı olmamasına karşın, suda çok kolay çözünebilen tronanın kömürle benzeyen yanı, söz konusu şeyl tabakalarından çıkan metan gazıdır.

Başlangıçta kemerli galerilerle patlatma yoluyla işletilen trona madenine sonraları, % 45 verimle çalıştığı belirtilen oda-topuk yöntemi uygulanmaya başlanmıştır. Ancak yeraltında büyük boşluklar oluşmasına neden olan bu sistem, zamanla formasyonun taban ve tavan koşullarının kötüleşmesine neden olmuştur. Bunun üzerine özellikle Avrupa kömür madenlerinde kullanılan uzun ayak ve kısa ayak metodlarının denenmesine başlanmıştır. Metodların yaklaşık % 75 verimle üretim yapmasına rağmen, mineral yatağında yine kötü tavan ve taban koşulları yarattığı gözlenmiştir. Ancak gerek teknik detaylar, gerekse sahanın kaya mekaniği açısından metodların daha uygun hale getirilmesi üzerine çalışmalar sürdürülmektedir.

Trona, klasik madencilik yöntemleriyle çıkarıldıktan sonra, soda üretimi için proseslendirilmektedir. Halen Wyoming'te FMC, Kerr McGee, Texasgulf gibi firmalar buna örnek gösterilebilir (Saygılı,1992).

3.3.1. FMC Yöntemleri

Green River bölgesindeki tronadan soda üretimi için ilk defa FMC şirketi tarafından geliştirilen ve halen ticari ölçekte uygulanan iki proses mevcuttur. Bu proseslerden sesquikarbonat metodu, bir nevi saflaştırma prosesi olup, proses boyunca yalnızca safsızlıklar giderilerek, tekrar sesquikarbonat kristalleri elde edilir. Bu kristaller daha sonra kalsine edilerek sodaya dönüştürülür. Monohidrat prosesi adını alan diğer proseste ise, tronanın öncelikle kalsinasyon işlemi ile ham sodaya dönüştürülmesi, sonra bu sodanın saflaştırılması söz konusudur. Her iki yöntem de temelde aynı olup, sadece başlangıç kademeleri farklıdır ve prosesler için gerekli trona klasik madencilik yöntemleriyle çıkarılmaktadır (Saygılı,1992).

3.3.1.1. Sesquikarbonat Prosesi

Sodyum sesquikarbonat adı verilen ve $Na_2CO_3.2H_2O$ formülüyle gösterilen çifte tuz, tronanın bulunmasından çok daha önceleri bilinen ve sanayide özellikle su yumuşatıcı ve banyo tuzları olarak kullanımı nedeniyle önem taşıyan bir tuzdur. Bu nedenle kristalin yapısı detaylı olarak aydınlatılmış, (Brown,1949; Bacon ve Curry,1956; Van Meerssche, Derepee, Lobo,1962) Na_2CO_3 ve $NaHCO_3$ içeren çözeltiden soğutma veya evaporasyon yoluyla üretilebileceği bulunmuştur (Britton,1933).

Bir saflaştırma prosesinden ibaret olan sesquikarbonat prosesinin geliştirilmesi çok fazla detay çalışmaya ihtiyaç duymamış ve tronayı sodaya dönüştüren ilk proses olarak devreye alınmıştır. Ancak verimin düşük olması nedeniyle günümüzde yerini monohidrat prosesine bırakmak üzeredir.

Çeşitli araştırmacılar tarafından üzerinde en çok durulan nokta, sodyum sesquikarbonatın su ile inkongruent çözünürlük vermesidir. Bu durumda sesquikarbonatın safsızlıklarından ayrıldıktan sonra tekrar kristallendirilebilmesi problem teşkil etmektedir. Çünkü, tronanın su ile çözünmesi sonucunda ele geçen çözelti, sodyum bikarbonatın kristalizasyon bölgesinde kalmakta, bu nedenle doğrudan soğutma yapmak olanaksızlaşmaktadır. FMC'nin önerdiği proseste bu kritik nokta, ticari nedenlerle belirtilmemiş, çözmenin proses yürüyüşü esnasında geri dönen sıcak ana çözelti ile yapıldığı belirtilmiştir.

FMC prosesinde, çıkartılan trona cevheri kırılarak ince taneli bir görünüm alana kadar öğütülür. Elenerek homojen hale getirilen cevher, kristalizasyondan sonra santrifüje giderek taşıdığı kristallerden ayrılan sıcak ana çözelti geri döndürülmek suretiyle çözülür. Elde edilen doygun çözelti, içerdiği çözünmeyen kil, kum ve kompleks tuz yapıların çöktürülmesi amacıyla Dorr sınıflandırıcısına gönderilir. Safsızlıkların çökelmesini hızlandırmak için genelde doğal kauçuk veya polimerik elektrolit kullanılır. Daha sonra ikinci bir temizleyiciden de geçen katı atıklar, atık havuzunda biriktirilirler.

Safsızlıklarından ayrılan çözelti, kristalizasyon sırasında köpürmeye neden olabilecek organik bileşiklerden de arındırılmak üzere karbonla muamele edilir. Ortamdan istenildiği gibi uzaklaştırılamamış organik maddeler, elde edilen soda

kristallerinin rengini etkileyeceği için, oldukça pahalı olan bu kademe özel bir dikkat istemektedir.

Geride kalmış olan diğer safsızlıklar da basınçlı filtrelerde ayrıldıktan sonra, berrak çözelti, kristal büyümesini kontrol eden bileşikler de ilave edilerek vakum kristali zaferlerine beslenir. Burada çözelti 40-45°C'e soğutularak iğne şeklindeki sesquikarbonat kristalleri elde edilir. Kristalizatörlerden alınan kristal çamuru önce bir siklondan geçirilerek santrifüje gönderilir ve kristalden ayrılan ana çözelti çözme kademesine geri döndürülür. Kristaller ise yıkanır ve 3.2 denkleminde görüldüğü gibi, sodaya dönüşmek üzere kalsine edilir.

Sesquikarbonat prosesinde teknolojik akım şeması Şekil 3.4'de verilmiştir.

$$2Na_2CO_3.NaHCO_3.2H_2O \rightarrow 3Na_2CO_3 + 5H_2O + CO_2 \quad (3.2)$$

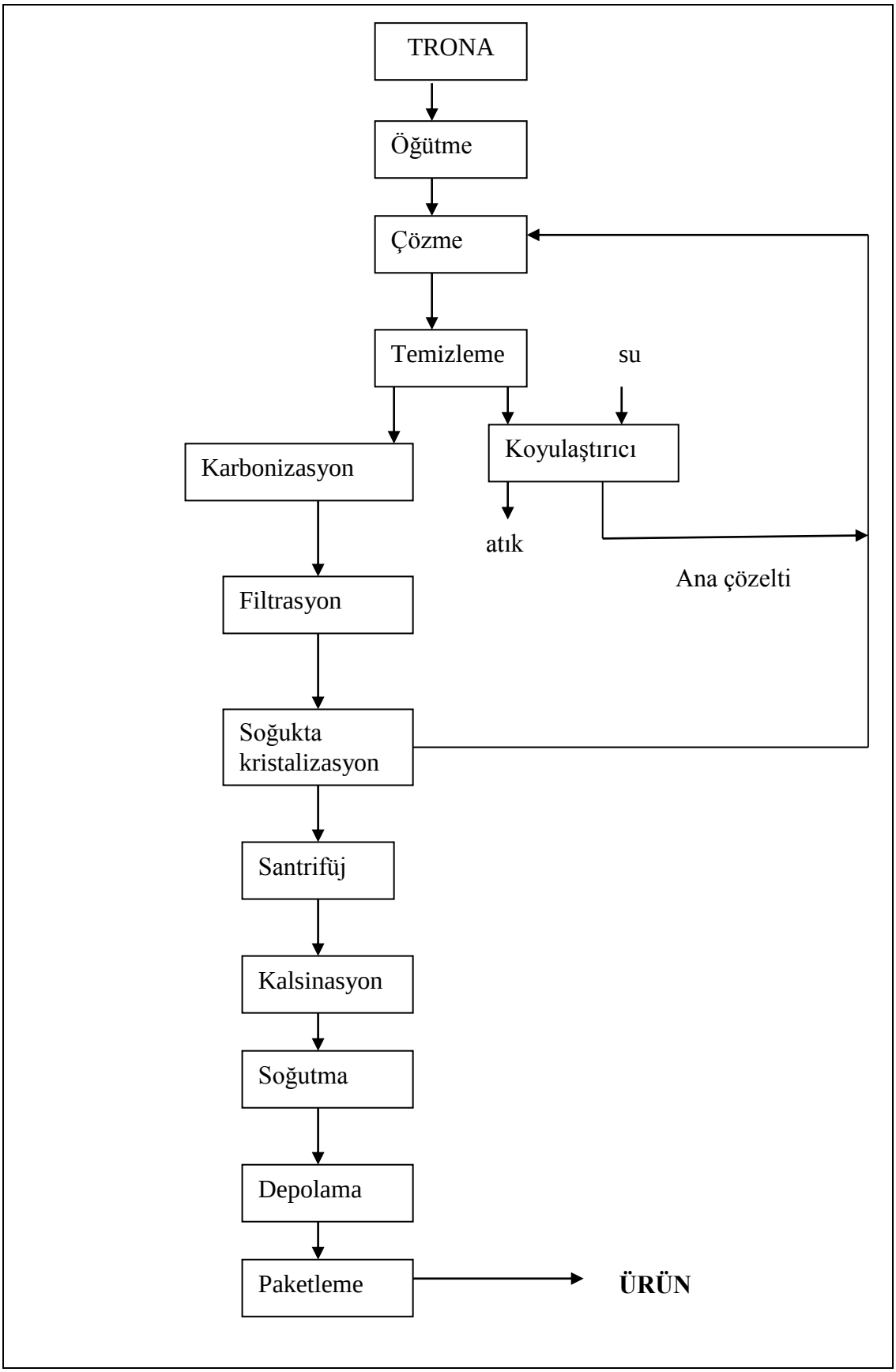
3.3.1.2 Monohidrat Prosesi

Bu proseste yeryüzüne çıkarılan ham trona cevheri kırılıp ince toz haline getirildikten sonra 160-200°C'de döner fırınlarda kalsine edilir. Kalsinasyon fırınları iki tane olmak üzere 27,5 m uzunluğunda ve 4 m çapındadır. Çıkan gaz ürün siklonlarda temizlenir. Elektrostatik toplayıcı ile tozlar toplanır. Kalsine olmuş ham cevher, su ve ayrılan safsızlığın yıkanmasından elde edilen çözelti ile sıcakta çözülür. Suda çözünmeyen kil, kum ve kompleks tuzlar ayrılır. Na_2CO_3 kaybını önlemek için ayrılan safsızlık atılmadan önce su ile yıkanır. Çözelti ise mutlaka aktif karbon ile reaksiyona sokulur. Çünkü evaporasyonda çözünmüş halde bulunan organik bileşikler köpürme yapabilir.

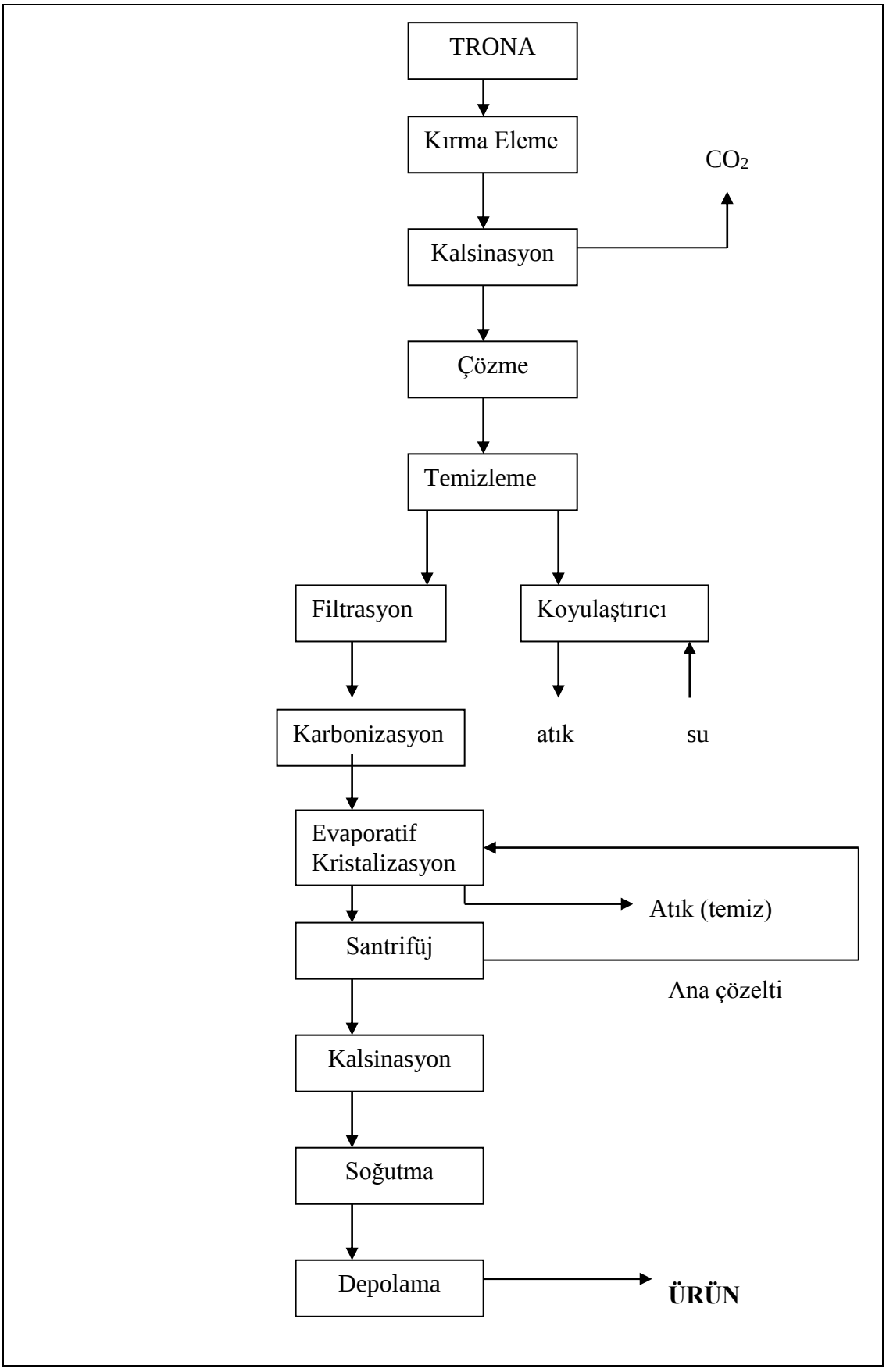
Kristalizasyon üç tesirli evaporatörlerde maksimum 100°C'de yapılmaktadır. Bu sıcaklık oluşan monohidrat kristallerinin anhidrit sodyumkarbonata geçiş noktasıdır. Evaporatörden alınan kristallerin santrifüjlenerek ana çözeltiden ayrılması sağlanır. Ayrılan monohidrat kristalleri yaklaşık 150°C'de suyunu kaybeder (Denklem 3.3). Kristalizatörde kristal boyutu kontrol edilmektedir. Elde edilen ağır soda soğutularak depolanır (Othmer, 1972).

$$Na_2CO_3.H_2O \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O \quad (3.3)$$

Ağır sodanın elde edildiği bu yönteme ait akım şeması Şekil 3.5'de verilmiştir.



Şekil 3.4: Sesquikarbonat Prosesi Teknolojik Akım Şeması (Saygılı, 1992)



Şekil 3.5: Monohidrat Prosesi Akım Şeması (Saygılı, 1992)

3.3.2. Karbonatlaştırma Prosesi

Karbonatlaştırma yöntemi, sodalı göller ve bu göllerin tabanındaki trona çözeltilerinden soda üretiminde kullanılan bir yöntemdir. Prosesin en önemli kademesi karbonatlı çözeltiye karbondioksit beslemesi yapılarak, ortamdaki karbonatın 3.4 denklemi uyarınca bikarbonata dönüştürülmesi ve sodyum bikarbonat kristali üretilmesidir (Saygılı, 1992).

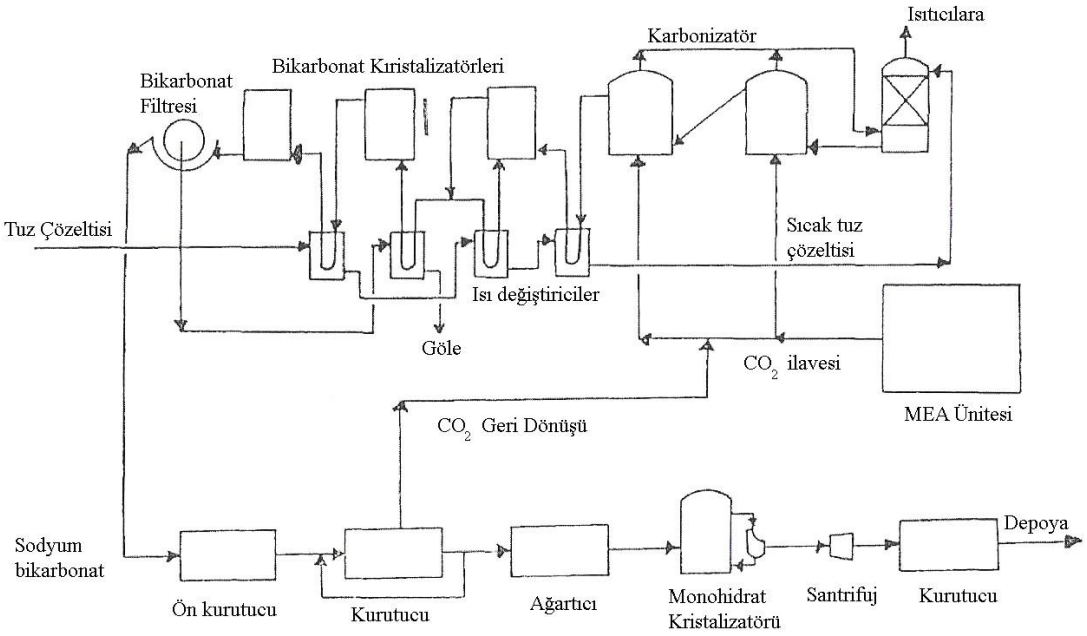
$$Na_2CO_3 + H_2O + CO_2 \rightarrow 2NaHCO_3 \quad (3.4)$$

Üretilen sodyum bikarbonat kristallerinin kalsinasyonu ile hafif soda eldesi mümkün olabilmektedir. Doğal soda içeren Searles Lake tuzlu çözeltisine uygulanmak üzere Kerr McGee firması tarafından geliştirilen bir proses Şekil 3.6'da gösterilmektedir (Parkinson, 1977). Gölün yaklaşık 90 m altından yüzey tesislerine pompalanan tuzlu çözelti % 6,5 Na_2CO_3 içermektedir. Yaklaşık 150 tane olduğu belirtilen kuyular yardımıyla yeryüzüne alınan tuzlu çözelti, güneş havuzlarında bekletilerek derişikleştirilir. Yüksek karbonat içeren bu çözelti, ısı değiştiricilerden geçirilerek ön karbonatlaştırma kulesine beslenir. Burada kısmen karbonatlaşma gerçekleştikten sonra, ana karbonatlaştırma bölümüne gönderilir. Karbonatlaştırma amacıyla kullanılan CO_2' nin bir kısmı baca gazlarından, bir kısmı ise sodyum bikarbonatın bozunmasından elde edilmektedir. Karbonatlaştırmanın yaklaşık 14,5 atm basınç altında gerçekleştirildiği kulelerden alınan bikarbonat kristalleri filtre edilerek ana çözeltiden ayrılır.

Ana çözelti tekrar ısı değiştiricilere gönderilirken, buharlı kurutuculara alınan bikarbonat keki, su buharı ve CO_2 vererek hafif sodaya dönüşür. Su buharı yoğunlaştırılırken CO_2 tekrar karbonatlaştırma ünitesine geri gönderilir. Elde edilen hafif soda, ürünün rengini değiştirebilecek safsızlıkların uzaklaştırılması amacıyla, döner ağartıcılara beslenir. Burada ağartma işlemi sodyum nitrat yardımıyla ve 455°C'de yapılmaktadır. Safsızlıklarından ayrıldıktan sonra, tekrar kristallendirilen hafif soda, monohidrat kristallerine dönüştürülür. Bu ürünün kalsinasyonu ile de ağır soda kristalleri elde edilir (Saygılı,1992).

Karbonatlaştırma yönteminde, en önemli parametrelerden biri sıcaklıktır. Tronanın inkongruent çözünürlük göstermesi ve tuzun su ile çözünmesi sırasında, özellikle 25-60°C arasındaki izotermlerde $NaHCO_3$ faz bölgesine direk olarak düşülebilmesi,

çözme sıcaklığını belirlemede pek çok seçenek sağlamaktadır. Ancak yapılan çalışmalarda en uygun sıcaklığın 50°C olduğu tespit edilmiştir (Savguç, 1986).



Şekil 3.6: Karbonatlaştırma Prosesi Akım Şeması (Savguç, 1986)

Çözeltinin CO_2 ile muamelesinde de sıcaklık, önemli bir faktör olup yüksek kalitede bikarbonat kristali elde etmek için optimum değeri tespit edilmelidir. Yapılan çalışmalar sonucunda, 50°C'deki çözeltiye yine aynı sıcaklıkta CO_2 beslenerek, bu çözeltinin 20°C'ye yavaşça soğutulması sonucu % 99 saflıkta $NaHCO_3$ kristalleri üretilebildiği görülmüştür (Öztürk, 1990).

3.3.3. Alkali Ekstraksiyon Yöntemi

Çözelti yöntemi klasik madencilik yöntemleriyle değerlendirilemeyen düşük tenörlü, düşük tonajlı ya da yüksek tenörlü olup ta bulunduğu yer nedeniyle erişilmesi zor cevher yataklarının değerlendirilmesinde ekonomik olarak önerilen bir yöntemdir. Bu yöntem madencilik, jeokimya, kimyasal reaksiyon kinetiği, çözünme kimyası, hidroloji ve proses tasarımı konularını bir araya getirmektedir (Küçükyılmaz, 2004).

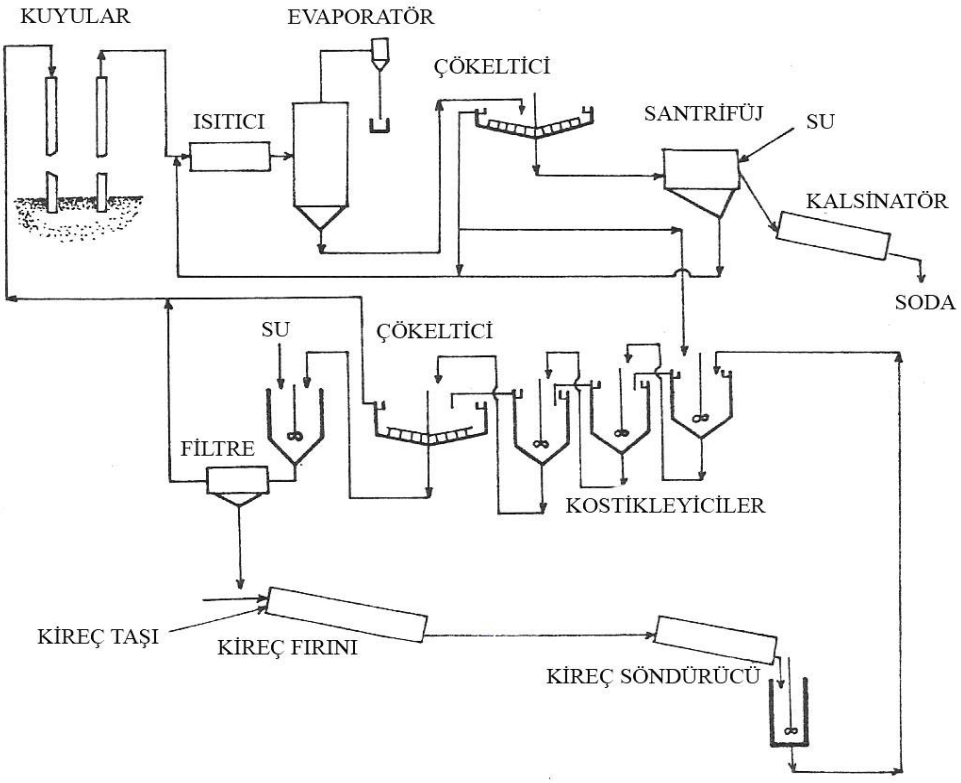
Bu yöntemle farklı olarak trona seyreltik sodyumhidroksit ile çözülmektedir. Bu işlemin temel basamakları, sodyum hidroksit çözeltisinde çözündürme, safsızlıkların uzaklaştırılması, buharlaştırmalı kristalizasyon, filtrasyon ve kurutma olarak sıralanabilir. $Na_2CO_3.NaHCO_3.2H_2O$ yapısında olan trona mineralinin sıcak suda soğuk suya nazaran daha iyi çözündüğü bilinmektedir. Su ekstraksiyonunda elde edilen sodyum karbonat ve sodyum bikarbonat karışımı çözeltisinden çeşitli

yöntemlerle hafif soda veya saf sodyum sesquikarbonat elde edilebilmektedir. Bununla beraber tronanın alkali bir sistemde de çözünmesi mümkündür. Yapılan çalışmalarda seyreltik sodyum hidroksit çözeltisinin tronanın çözünürlüğünü arttırdığı belirtilmiştir. Tronanın sodyum hidroksit ile reaksiyonu aşağıda verilmektedir: (Çelik ve diğ, 2004)

$$Na_2CO_3.NaHCO_3.2H_2O + NaOH \rightarrow 2Na_2CO_3 + 3H_2O \quad (3.5)$$

Bu reaksiyon sonucu oluşan sodyum karbonat çözeltisinden çeşitli yöntemlerle ağır sodaya geçebilmek mümkündür. Yöntemlerden biri oluşturulan sıcak, karbonat çözeltisinin soğutulması ile sodyum karbonat dekahidrat kristallerinin oluşumu, daha sonra bu kristallerin monohidrata dönüştürülmesi ve kalsinasyon ile ağır soda üretimidir.

Bir diğer metod ise sıcak sodyum karbonat çözeltisinden buharlaştırmalı kristalizasyon sonucu elde edilen sodyum karbonat monohidrat kristallerinin kalsinasyonla ağır sodaya dönüştürülmesidir. Alkali ekstraksiyon yönteminin bir üstünlüğü trona çözünürlüğünü arttırmasıdır (Çelik ve diğ, 2004). Yöntemin akım şeması Şekil 3.7'de verilmektedir.



Şekil 3.7: Alkali Ekstraksiyon Yöntemi (Savguç, 1986)

Yöntemin uygulanmasında göz önünde tutulması gereken temel aşamalar;

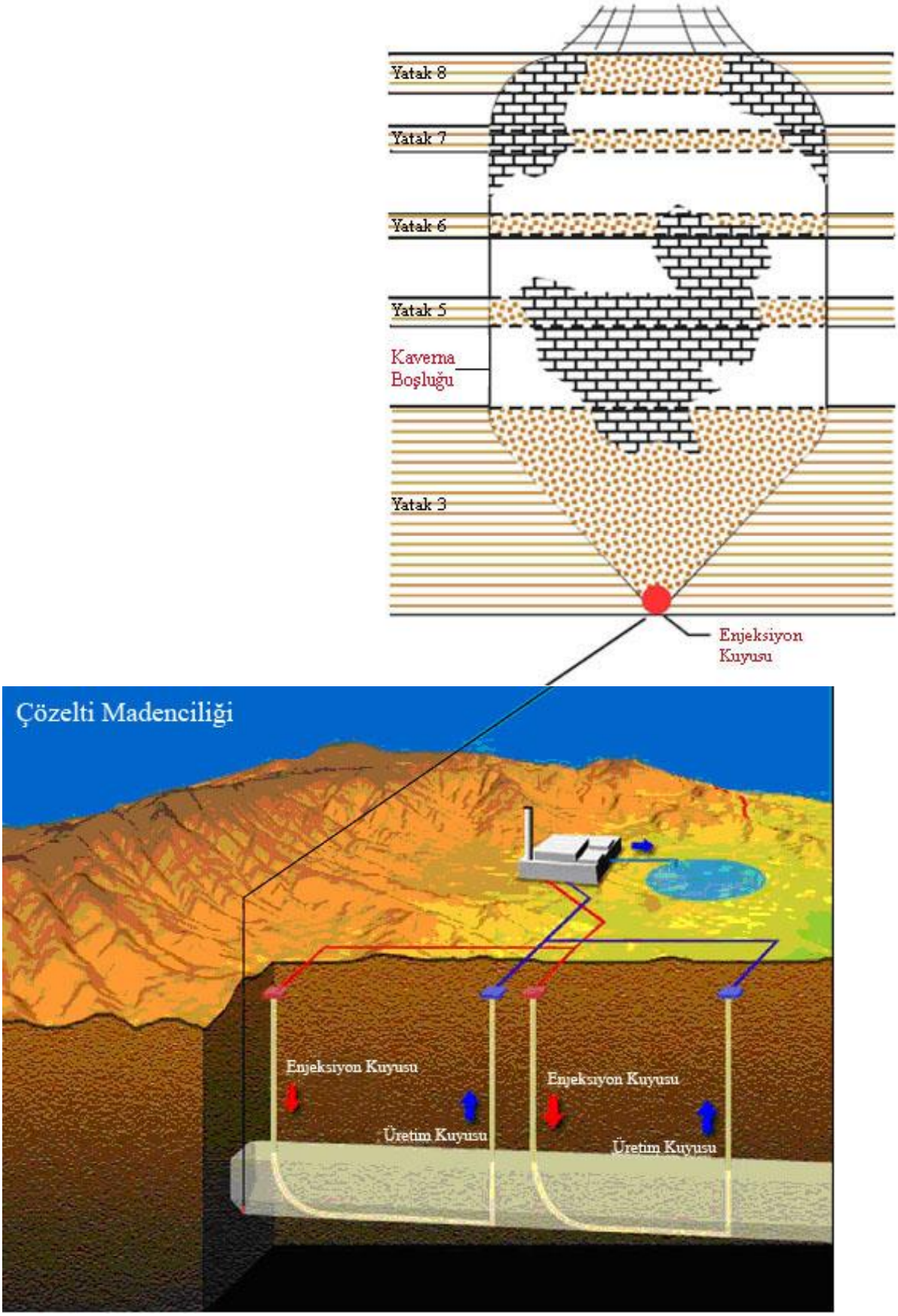
- Cevher yatağının ekstraksiyon için hazırlanması
- Formasyonda hareket eden çözeltilerin kaya kütleleri ve gözenekler içinden akışı
- Mineralin ucuz, geri kazanılabilen ve sahanın özelliklerine uygun bir çözücü sistemle ekstrakte edilmesi
- Hedef ürünün (metal veya metal bileşiklerinin) üretim kuyusundan alınan çözeltiden kazanılmasıdır (Matazimov, 2005).

3.3.4. Çözelti Madenciliğinin Tronaya Uygulanması

Çözelti madenciliği yeraltındaki cevherin çözünebilirlik özelliğinden yararlanılarak yeryüzüne çıkarılması işlemidir. Bir anlamda "kimyasal kazı" uygulaması da denebilir. Bu uygulama, sondaj çalışmalarıyla cevher yatağına ulaşılıp, bir çözücü yardımıyla cevheri çözüp, oluşan, mineralce zenginleşmiş çözeltiyi yeryüzüne çıkarma temeline dayanmaktadır (Gözcelioğlu, 2004).

Trona yatakları genellikle su geçirmez şeyl tabakaları ile sıralanmış bantlar halindedir. Çözelti madenciliği yönteminde uygulanan ilk işlem, saha incelemeleri yapıldıktan sonra kuyuların açılması işlemidir. Kuyuların delinmesinden sonra ise, kuyular arası bağlantılar çeşitli metodlar kullanılarak sağlanır (Savguç,1986).

Trona yatakları için söz konusu kuyular arası bağlantı, genellikle basınçlı su ile çatlatma yoluyla sağlanır. Bu yöntemde formasyonun istenilen herhangi bir derinliğine kadar uzanan bir kuyu açılır ve petrol kuyularında olduğu gibi kaplanır. Daha sonra formasyonda çatlamayı sağlayacak basıncı oluşturmak üzere, kuyudan akışkan pompalanır. Çatlama için gereken basıncı, formasyonun tipi belirlenmekle beraber, genellikle uygulanan basınç, o derinlikteki hidrostatik basıncın 1-1,8 katıdır. Yatağa gönderilen akışkan ikinci bir kuyudan tekrar dışarı alınır. Basınç sabit tutularak, oluşan çatlak boyunca iki kuyu arasında akışkanın sirkülasyonu belli bir zaman periyodunda sürdürülür. Trona formasyonu için bu devir 48 saat olarak verilmiştir. Trona minerali için çözelti madenciliği uygulamasında kuyular arası mesafe, oluşan çatlak boyu ile yakından ilgilidir. Kuyu mesafeleriyle ilgili olarak çeşitli patentlerde farklı değerler önerilmektedir. Formasyonun uygun şartlara getirilmesinden sonra, besleme kuyusundan gönderilen çözücü sistemin akış hızı, çözücünün sıcaklığını sabit tutacak şekilde ayarlanır. Şekil 3.8'de çözelti madenciliğinin basitleştirilmiş şekli görülmektedir.



Şekil 3.8: Çözelti Madenciliği (www.riotinto.com)

Çözücü akış hızının düşük olması, ortamdaki safsızlıkların yerçekimi kuvvetiyle çökerek kavite içinde kalmasına neden olacaktır. Formasyon içinde çözücü sistem, oluşan tronalı çözeltiden daha düşük yoğunluğa sahip olacağı için kanalda ilerledikçe, yükselme eğilimi gösterecektir. Bu nedenle, taze çözücü beslemesi ve yoğunluk farkından dolayı fazların birbiriyle karışması yoluyla tronanın, kavite tabanı ve duvarlarından çözünmesi sağlanır. Üretim kuyusundan dışarı alınan ekstraksiyon çözeltisi eğer belli bir miktarın üzerinde safsızlık içeriyorsa, çözeltinin yalnızca filtre edilmesi yetmez. Bu durumda ya filtre kapasitesi artırılmalı ya da berraklaştırıcı veya çöktürücüler devreye alınmalıdır. Böylece safsızlıklarından ayrılan trona çözeltisi kristalizörlere gönderilir. Kristalizörden alınan ana çözelti, uygulanan proses çevrimi gereğince ya besleme kuyusuna geri döner ya da tekrar kristalizör girişine beslenir. Elde edilen kristaller ise uygun şartlarda kalsine edilerek soda üretimi gerçekleştirilir (Saygılı,1992).

Kasım 2003'ten bu yana çözelti madenciliği faaliyette olan Beypazarı'ndaki tesiste, şu anda aralarında 500 metre uzaklık bulunan bir çift kuyu bulunmaktadır. Şekil 3.9'da Beypazarı üretim tesisi görülmektedir.



Şekil 3.9: Beypazarı Üretim Tesisi (www.biltek.tubitak.gov.tr)

Kuyulardan biri dik, diğeri de yatay kuyu olarak açılmıştır. Çözücü bir kuyudan verilip diğer kuyudan sodalı çözelti olarak alınmaktadır. Çözelti cevhere girdiği anda bölgeyi çözmeye başlamaktadır. Bu işlemler sonucunda da cevher içinde "kaverna" denilen boşluklar oluşmaktadır. Kavernanın hangi yönde ve ne kadar büyüdüğünü belirlemek için de belirli zaman aralıklarında "ekosonda" denen ses dalgalarıyla,

kuyu içerisindeki boşluğu belirleme yöntemi kullanılmaktadır. Böylece üretilen cevherin durumu da ortaya çıkarılmaktadır. Boşluğun geometrisinin düzgün ayarlanması için de çözelti bazen dik bazen de yatay kuyudan alınmaktadır. Şekil 3.10'da Beypazarı'ndaki tesiste sondaj kuyusu ve çözücünün hazırlandığı merkez görülmektedir.



Şekil 3.10: Beypazarı'ndaki Tesiste Sondaj Kuyusu ve Çözücünün Hazırlandığı Merkez (www.biltek.tubitak.gov.tr)

Özetle bu tesiste, üretim kuyuları açılmakta, bu kuyular birleştirilmekte, çözelti yeryüzüne çıkarılmakta ve bu ürün, soda olarak işlenmek üzere üretim tesisine gönderilmektedir. Şu an faaliyette olan iki kuyu dışında, daha büyük pompalama ve ısıtma merkeziyle birlikte 30 çift kuyu daha açılması planlanmaktadır. Burada uygulanan yön kontrollü sondaj tekniği, dünyada trona madenciliği üzerinde ilk kez uygulanmaktadır (Gözcelioğlu, 2004).

3.4. Flotasyonla Zenginleştirme

Flotasyon, ince öğütülmüş cevherlerin zenginleştirilmesinde kullanılan fizikokimyasal yöntemlerden birisidir. Flotasyon yöntemi, gravite yöntemleri ile zenginleştirilmeleri mümkün olmadığı için kıymetsiz kabul edilen, pek çok düşük dereceli veya kompleks yapılı cevherlerin ekonomik olarak işletilmesini mümkün kılmaktadır. Bu tür zenginleştirmenin esası, bazı minerallerin hava kabarcığına ilişerek yüzmesini sağlayarak ayrılmasını sağlamaktır. Bu mineraller yüzey özelliklerine veya çeşitli reaktiflerle yüzey özelliklerinin değiştirilmesine bağlı olarak hava kabarcığına ilişirler. Bu özellikleri göstermeyen diğer mineraller ise, su içinde ıslanarak batarlar (Civelekoğlu ve diğ.,1990).

Flotasyon yönteminde, diğer kimyasal yöntemlerden farklı olarak, üç faz mevcuttur. Bunlar yüzdürülen katı fazı, muhtelif elektrolitleri bulunduran sıvı veya genellikle su fazı, hava kabarcığını meydana getiren gaz veya hava fazıdır. Her flotasyon sisteminde bu üç faz temas halindedir.

Birkaç istisna dışında, inorganik katıların yüzeyleri su içinde tam olarak ıslanırlar. Islanmayı meydana getiren sebep, katı yüzeyindeki iyonların, su içindeki hidrate iyonlarla bağlantı kurmalarıdır. Bu hidrate iyonlar, suyu teşkil eden hidrojen ve hidroksil iyonları olabildiği gibi, su içinde bulunan diğer elektrolitler de olabilir. Flotasyonda ilk kademe, yüzdürülmek istenen mineralin yüzeyinde su-katı ara yüzeyi yerine, katı-hava ara yüzeyi meydana getirmektir. Bu, su fazına uygun kimyasal maddelerin ilavesi ile meydana getirilir (Atak, 1982).

Bir cevherde mevcut saf mineralin yüzdürülerek zenginleştirilmesi için, bu reaktiflerle, mineralin yüzeyinin hidrofob (suyu iten) bir film tabakası ile, diğerlerinin ise hidrofil bir film tabakası ile kaplanması gerekir. Cevher-su karışımına "pülp" denir. Flotasyonda mineral parçacıklarının kimyasal yapısı değiştirilemez. Sadece yüzey özellikleri uygun şekilde değiştirilir. Bu nedenle flotasyon yüzey kimyasını ilgilendiren bir olaydır. Flotasyon gerçekte biri diğerinden kırılarak ayrılmış serbest halde bulunan minerallerden oluşmuş herhangi bir karışıma (ham cevhere) uygulanabilir. Uygulamada, partiküllerin hava habbeciği tarafından yüzeye yükseltilebilecek kadar küçük olması gerekir. Böylece partikülün oldukça büyük hava habbeciğine yapışması ile oluşan yüzdürme kuvveti yerçekimi kuvvetinden daha büyük olur (Civelekoğlu ve diğ.,1990).

3.4.1. Flotasyon Reaktifleri

Birkaç istisna dışında mineraller, köpüğe yapışarak yüzebilecek yüzey özelliklerine sahip değildirler. Minerallerin köpüğe yapışmasını sağlamak için çeşitli kimyasal maddelerden faydalanılır. Bunlara kollektör reaktifler denir. Kollektör reaktiflerin yüzmesi istenen minerallerle reaksiyon yapmasını kolaylaştıran, diğerleri ile reaksiyonunu güçleştiren çeşitli reaktifler, canlandırıcı (aktivatör) ve bastırıcı (depresant) adı ile flotasyon sistemlerinde kullanılır. Ayrıca tek fazlı bir sıvıda köpük oluşumu mümkün olmadığından, köpük oluşumunu kolaylaştıran ve köpüğün dayanıklılığını arttıran köpürtücü reaktifler flotasyonda kullanılan diğer bir reaktif grubudur.

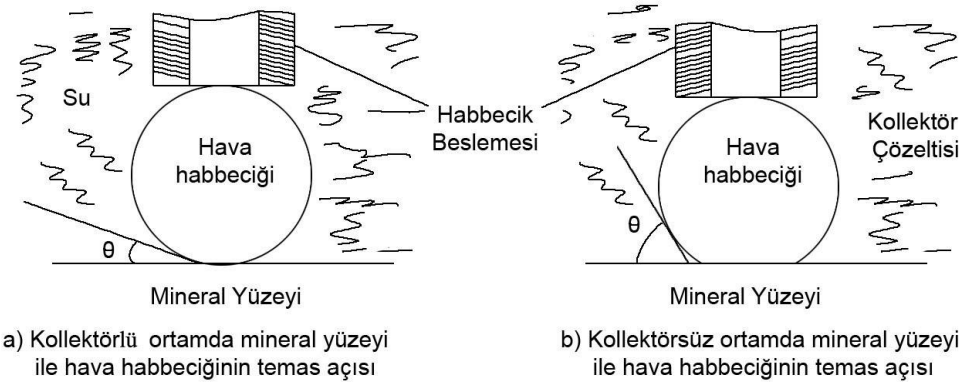
3.4.1.1. Kollektörler (Toplayıcılar)

Bu maddeler cevherin içerdiği kıymetli bir mineralin yüzeyini seçimli olarak hidrofob bir film tabakası ile kaplarlar. Cevherdeki diğer mineraller ise söz konusu etkiye uğramadan ıslanabilir yüzeylerini korurlar.

Kollektörlerin mineral yüzeyini seçimli olarak kaplaması için, yüzdürülmesi istenen mineralin kollektörlere olan ilgisinin artırılması, diğerlerininkinin ise azaltılması gereklidir. Bu amaçla kondisyonlama işlemleri ve maddelerinden yararlanılır.

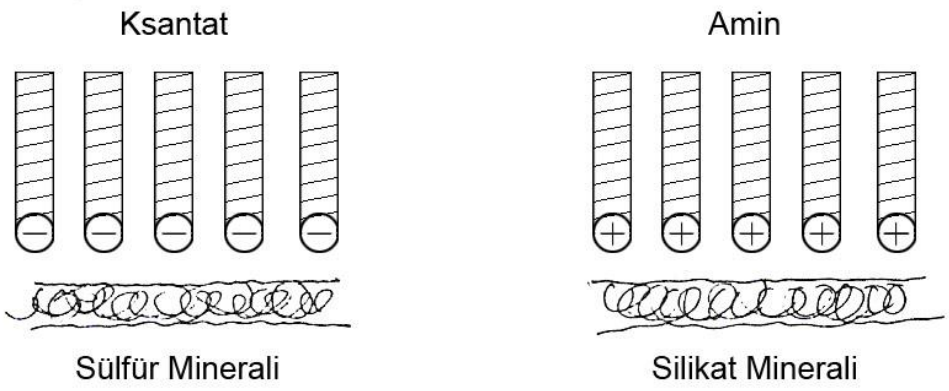
Kullanılan kollektörlerin çoğunluğu heteropolar bileşiklerdir. Yani molekül yapılarında hem polar hem de polar olmayan gruplar içerirler. Mineral parçacığına bağlandığında, bu moleküller o şekilde yerleşirler ki, polar olmayan grup dışarı doğru uzanır. Böylece bu yerleşme şekli mineral yüzeyinde hidrofob bir hidrokarbon filmi oluşturur.

Düzgün ve temiz yüzeyli bir mineral distile suya daldırıldıktan sonra üstüne bir hava habbeciği bastırılırsa, habbecik ile mineral yüzeyi arasındaki temas açısının çok düşük olduğu görülür. Bu suya uygun bir kollektör katıldıktan sonra hava habbeciği yine bastırılırsa temas açısının büyüdüğü görülür. Temas açısı, mineral partikülü ile hava arasındaki adhezyon kuvvetinin bir ölçüsüdür. Şayet θ sıfırsa veya 5°-10° gibi çok küçükse, mineral bu durumda yüzdürülemez demektir. Şekil 3.11'de kollektörlü ve kollektörsüz ortamda mineral yüzeyi ile hava habbeciğinin temas açısı görülmektedir.



Şekil 3.11: Kollektörlü ve Kollektörsüz Ortamda Mineral Yüzeyi ile Hava Habbeciğinin Temas Açısı (Civelekoğlu ve diğ., 1990)

Şekil 3.12'de, sülfürlü mineraller için kullanılan ksantatlar ile silikatlı mineraller için kullanılan aminlerin mineral yüzeyine bağlanışı şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.12: Kollektörlerin Mineral Yüzeyine Bağlanışı (Civelekoğlu ve diğ., 1990)

3.4.1.2. Şartlandırıcı Maddeler

Bunlar modifiye ediciler veya regülatörler olarak da isimlendirilir. Bunların görevi, yüzdürülecek mineralle diğerleri arasındaki seçimliliği artırmaktır.

Şartlandırıcı maddeler, "bastırıcı", "aktivatör", "pH ayarlayıcı", "dispersleyici" vs. gibi görevler görürler. Depresantlar (bastırıcılar), bir kollektörün bir mineral tarafından adsorpsiyonunu önleyen ya da azaltan, dolayısıyla flotasyonu önleyen maddelerdir. Aktivatörler, kollektör adsorpsiyonunu artıranlardır.

Flotasyon reaktiflerinin etkinliği büyük ölçüde çözeltinin pH'ına bağlıdır. Birçok mineral belirli bir pH bölgesinde çok iyi yüzer ve bunun dışında mineralin hava habbeciğine yapışması hemen hemen olanaksızdır. pH ayarlayıcıları, uygun pH sağlanması için kullanılırlar.

Çok zaman tek bir bileşik birçok şartlandırıcı görevi birden görür. Örneğin Na_2CO_3; aktivatör (pirit için), bastırıcı (kalsit için), dispersleyici ve pH ayarlayıcı olarak görev yapar.

3.4.1.3. Köpük Yapıcılar

Kullanılan köpük yapıcıların hepsi heteropolar maddelerdir. Kollektörlerde olduğu gibi, bunların polar olmayan organik kısmı su moleküllerini itici, polar kısmı ise suyu çekici özelliktedir. Bu özellikteki bileşikler, polar kısımlar su ile temas edecek ve polar olmayan kısımları havaya bakacak şekilde dengede kalırlar.

Köpük yapıcılarda polar kısım –OH, -COOH, >C=O, $-NH_2$, ≡N gibi gruplardan, polar olmayan kısım ise 5-10 karbon atomu içeren organik gruplardan oluşur. En çok kullanılanlar izo oktanol, ham krezol ve çam yağıdır. Bunların etkili olan komponentleri aşağıda açıklanmıştır.

a) İzo oktanol $C_8H_{17}OH$,

b) Kresol $CH_3C_6H_4OH$ (ham krezilik asitte bulunur)

c) Terpineol $C_{10}H_{17}OH$ (çam yağında bulunur)

Bazı kollektörler de köpük yapıcı özelliklere sahiptir. Örneğin yağ asitleri, uzun zincirli sülfat esterleri, sülfonat ve aminler bu özelliği taşır. Bu özellik kollektörün miktarı artırıldıkça aşırı köpük oluşturması nedeniyle sakınca yaratır.

Flotasyonda kullanılan köpük yapıcı miktarı, genellikle 1 ton cevher başına 0,1 kg'dan daha azdır. Belirli bir cevher için hangi köpük yapıcının kullanılması gerektiği ancak laboratuar deneyi ile bulunabilir (Civelekoğlu ve diğ., 1990).

3.4.2. Flotasyonun Uygulanması

Flotasyon yöntemi sırası ile şu işlemleri içerir:

a) Cevherin 500 veya 250 mikron gibi bir boyutun altına öğütülmesi;

b) % 15-35 arasında katı içerecek şekilde sulandırılması;

c) Pülpe, bir veya birkaç çeşit inorganik kontrol reaktifinin çok az miktarda ilave edilmesi;

d) Mineral yüzeyini kaplayarak köpüğe yapışmasını sağlayacak toplayıcı (kollektör) reaktifin ilavesi;

e) Dayanıklı hava kabarcığı oluşturan köpürtücü reaktifin ilavesi;

f) Karıştırma yolu ile veya basınçlı hava sevki ile köpüğün oluşturulması;

g) Mineral taşıyan köpük zonu ile, köpüğe yapışmayan mineralleri bulunduran pülpün birbirinden ayrılması. Bu işlemler bazen birbirini takip etmek yerine, bir arada da uygulanabilir

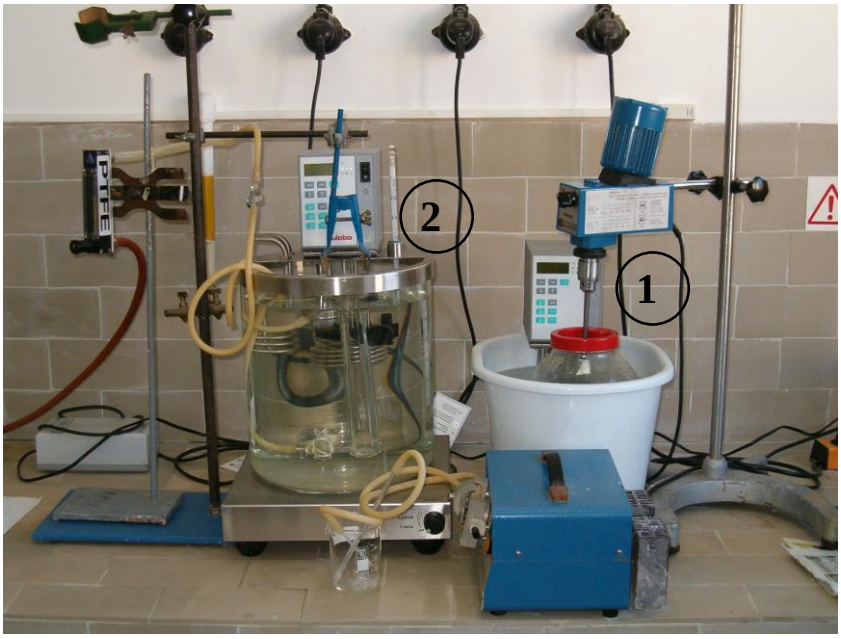
Flotasyon kesin bir ayırma işlemi değil, ancak bir zenginleştirme yöntemidir. Gerçekte minerali oluşturan maddeler fiziksel olarak birbirinden tamamen ayrı parçacıklar haline gelene kadar öğütülebilseydi (bu hemen hemen molekül

büyüklüğü seviyesine kadar öğütme demektir), flotasyon kesin bir ayırma işlemi olabilirdi. Pratikte öğütme bu kadar ileriye götürülemeyeceği için belirli bir ayırma verimi ile yetinilir (Atak, 1982).

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Yöntem

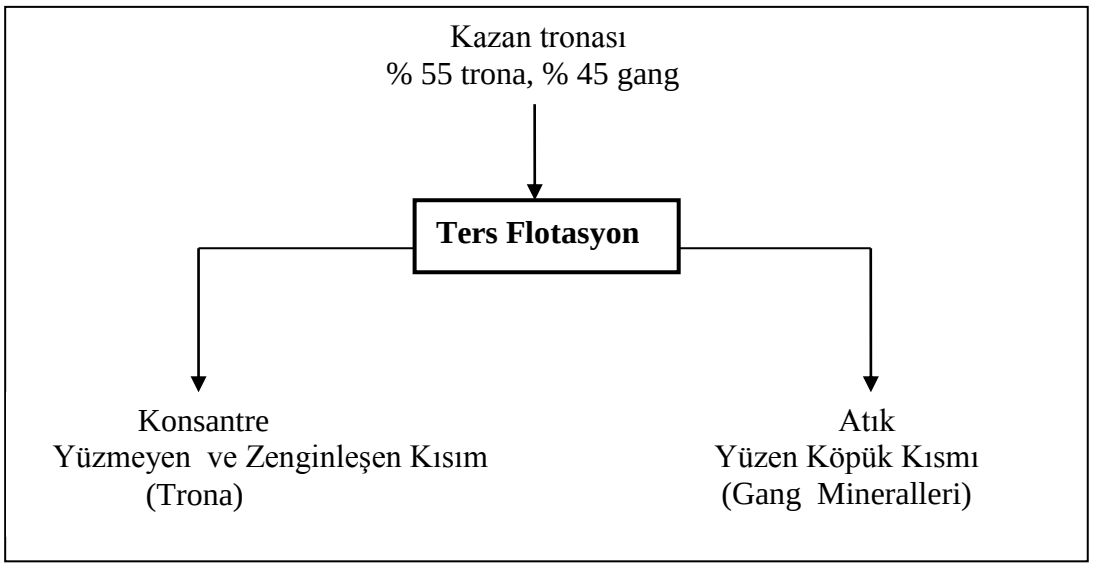
Bu çalışmada Kazan trona minerali, saflığı düşük olduğu için, % 55 trona, % 45 gang minerali, ters flotasyon yöntemi ile zenginleştirilmiştir. Deneyler, mikroflotasyon düzeneği ve Denver flotasyon hücresinde olmak üzere iki farklı düzenekte yapılmıştır. Şekil 4.1'de mikroflotasyon düzeneği görülmektedir.



Şekil 4.1: Mikroflotasyon Düzeneği
1- Doygun Çözelti Hazırlama Ünitesi,
2- Su Banyosuna Daldırılmış Mikroflotasyon Kolonu

Cevherde % 45 gibi çok yüksek bir oranda bulunan gang mineralleri köpükte toplanarak ayrılmış ve batan kısım ise "konsantre" diye adlandırılıp trona içeriği yükseltilmiştir. Ters flotasyon yönteminin şeması Şekil 4.2'de verilmiştir.

Kazan trona numunesi ile yapılan mikroflotasyon deneylerinde, tronanın gang minerallerinin (safsızlıklarının) katyonik ve anyonik kollektörler olan SDS, sodyum dodesil sülfat, ve DAH, dodesil amonyum hidroklorür, varlığında ters flotasyonla yüzmesi amaçlanmıştır.



Şekil 4.2: Ters Flotasyon Yönteminin Şeması

Denver flotasyon cihazı ile yapılan deneylerde, Kazan trona minerali içindeki gang minerallerinin ters flotasyonla yüzmesi amaçlanmıştır. Bu deneylerde, % 95 civarında trona içeren Beypazarı trona numunesinden sadece doygun çözelti hazırlamak amacıyla yararlanılmıştır. Şekil 4.3'de Denver flotasyon cihazı görülmektedir.



Şekil 4.3: Denver Flotasyon Cihazı

4.2. Kullanılan Mineraller ve Hazırlanması

Bu çalışmada Beypazarı ve Kazan trona numuneleri kullanılmıştır. Deneylere başlamadan önce Beypazarı ve Kazan trona numunelerinin saflığını öğrenmek amacıyla, kullanılacak krozeler seçildikten sonra yıkanıp 105°C'lik etüvde 1 gün kurumaya bırakılmıştır. Hassas terazide kroze tartımlarının alınmasından sonra cevherdeki çözünen katıların çözünmesi sağlanmış ve yine 105°C'lik etüvde kurumaya alınmıştır. Bunun sonucunda Beypazarı trona numunesinin % 95 saflıkta, Kazan trona numunesinin ise % 55 saflıkta olduğu bulunmuştur.

Beypazarı trona numunesi, çekiçle küçük parçalara kırılarak, yüksek saflığı nedeniyle doygun çözelti hazırlanmasında kullanılmıştır.

Kazan trona numunesi, karot numunesi olduğu için öğütülmesi oldukça güç olmuştur. Bu nedenle, minerali flotasyonda kullanılan tane boyutu olan -212 mikronun altına öğütebilmek oldukça uzun ve zahmetli olmuş olup, Şekil 4.4'ten 4.8'e kadar verilen cihazlarda gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.4: Diskli Kırıcı



Şekil 4.5: Çeneli Kırıcı



Şekil 4.6: Merdaneli Kırıcı



Şekil 4.7: Konili Kırıcı



Şekil 4.8: Demir Havan

4.3. Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmada köpürtücü olarak; sodyum lauril eter sülfat (BASF), kollektör olarak; DAH (Acros Organics), SDS (Fluka) ve diğer kimyasallar olarak HCl, Na_2CO_3, $NaHCO_3$, kerosen (gazyağı), etil alkol, aseton, metanol ve petrol eteri kullanılmıştır.

4.4. Flotasyon Deneylerinin Yapılışı

Flotasyon deneyleri hem mikroflotasyon kolonu hem de Denver flotasyon cihazı olmak üzere iki farklı ölçekte yapılmıştır.

4.4.1. Mikroflotasyon Deneyleri

Mikroflotasyon deneyleri, laboratuvarımızda önceden kurulmuş olan mikroflotasyon düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Mikroflotasyon hücresinin kolon kısmının hacmi 160 ml, yüksekliği 20 cm, çapı 3 cm'dir. Köpük toplama kısmının yüksekliği ise 7,5 cm ve çapı 5,5 cm'dir.

Hem trona ve hem de Na_2CO_3 ve $NaHCO_3$ suda çözündükleri için öncelikle çalışılacak sıcaklıktaki trona doygun çözeltisi hazırlanmıştır. Trona doygun çözeltisi hazırlanırken, Na_2CO_3-$NaHCO_3$-H_2O üçlü faz diyagramından yararlanılarak, 35°C sıcaklıkta Na_2CO_3 ve $NaHCO_3$'ün çözünürlük değerleri kullanılarak çözelti hazırlanmıştır. Çalışılan sıcaklıkta öncelikle Na_2CO_3 ve $NaHCO_3$'ça doygun ana çözelti hazırlanmış ve üzerine de % 30 oranında Beypazarı tronası eklenmiştir.

Böylece, ana çözeltinin belirlenen sıcaklıkta doygun olması garanti altına alınmıştır. Ortam sıcaklığının kontrolü ve sabit tutulması son derece önemlidir. Flotasyon kolonu da çalışılacak sıcaklıkta sabit tutulmuştur. Doygun trona çözeltisi sabit sıcaklıkta flotasyon kolonuna 50 ml kadar beslenmiş ve ardından belirli miktarda cevher ve çeşitli kollektörler kullanılarak kondisyonlama işlemine geçilmiştir. Kondisyonlama işlemi, kolon içinde yapıldığı gibi kolon dışında da yapılmıştır. Kondisyonlama işleminin ardından doygun çözeltiden tekrar ilave edilerek kolonun dolması sağlanmıştır. Daha sonra kolonun altında bulunan hava vanası açılarak belirli bir debide hava geçişi sağlanmış ve hava kabarcıklarının tanecikler ile yüklü olarak kolonun köpük toplama kısmında birikmesi sağlanmıştır.

4,5 g ve % 16'lık katı- sıvı oranını sağlamak amacıyla 25,6 g Kazan trona minerali ile deneyler yapılmıştır. Alınan bu % 16'lık katı sıvı oranı (ağırlıkça) değeri, Matazimov'un bir önceki çalışmasından alınmıştır (Matazimov,2005). Mikroflotasyon deneyleri, kondisyonlamanın flotasyon kolonu dışında ve flotasyon kolonu içinde yapıldığı deneyler olmak üzere iki farklı yöntemle yapılmıştır.

Kondisyonlamanın kolon içinde yapıldığı deneylerde, 50 ml doygun çözelti ve 4 g veya 25,6 g öğütülmüş cevher kolona beslenmiş, 5 dakika kadar karıştırılmış, ardından kollektör ilavesi yapılmış ve 15 dakika kondisyonlanmıştır. Daha sonra da kolon doygun çözeltiyle tamamen doldurulup hava musluğunun açılmasıyla flotasyon sağlanmış ve oluşan köpükler yüzeyde mineral yüklü olarak toplanmıştır. Diğer taraftan, kondisyonlamanın kolon dışında yapıldığı deneylerde, 1 g kerosen ve 40 g kollektör çözeltisinin ayrı bir yerde emülsiyon oluşturması sağlanmış ve kolon içinde önceden 5 dakika şartlandırılmış olan pülpe (mineral-doygun çözelti süspansiyonu) bu haliyle eklenmiştir. Kolonun kalan kısmı aynı şekilde doygun çözeltiyle doldurulmuş ve hava musluğunun açılmasıyla flotasyon gerçekleşmiştir.

4.4.2. Denver Flotasyon Cihazıyla Yapılan Flotasyon Deneyleri

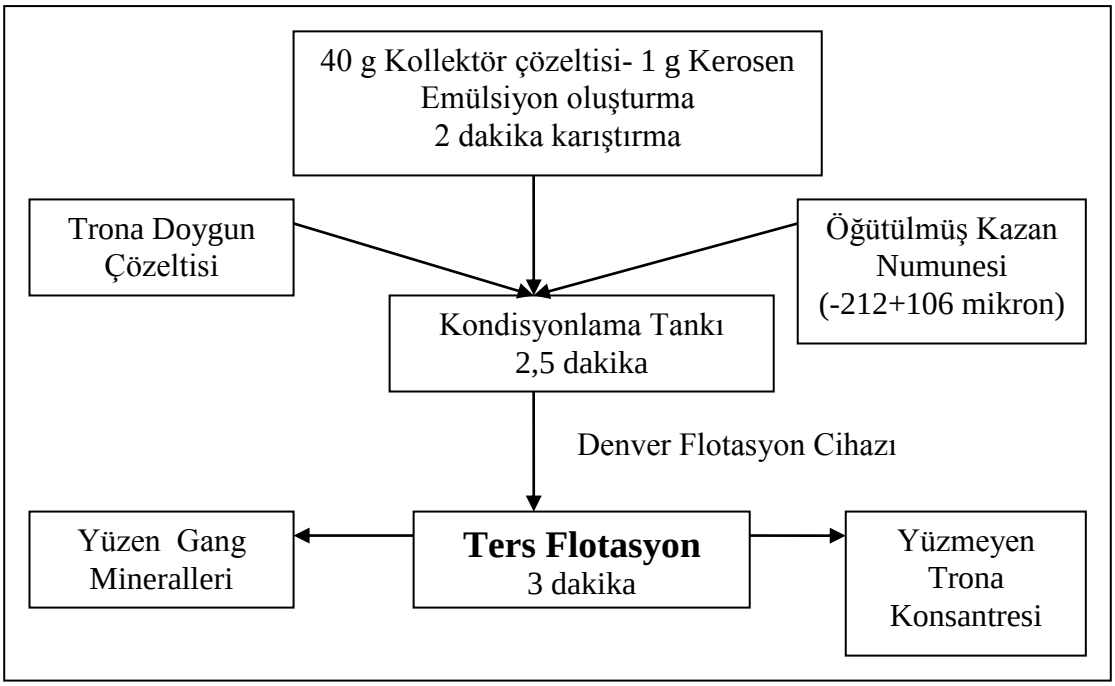
Denver flotasyon cihazı ile de, daha önceden kırıcı ve öğütücülerden geçirilerek belli büyüklüğe getirilmiş ve elenmiş olan Kazan trona mineralinin ters flotasyonla gang minerallerinin yüzdürülerek tronadan ayrılması sağlanmıştır. Bu deneylerde; kollektör tipi, kollektör konsantrasyonları, karıştırma hızları, pülp yoğunlukları, depresant kullanımı ve kerosen miktarı gibi parametreler incelenmiştir.

Mikroflotasyon deneylerinde olduğu gibi öncelikle, oda sıcaklığındaki trona doygun çözeltisi hazırlanmıştır. Flotasyon deneyine geçmeden önce, numunenin kerosen içindeki kollektör emülsiyonu ve doygun çözelti ile kondisyonlaması yapılmıştır. Kondisyonlama flotasyon cihazı dışında gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, 1.10^{-3}, $3{,}6.10^{-3}$, $½.10^{-2}$, 1.10^{-2}, 2.10^{-2} M DAH konsantrasyonlarındaki ve 2.10^{-2}, 1.10^{-2}, 1.10^{-3}, 1.10^{-4}, 1.10^{-5} M SDS konsantrasyonlarındaki 40 g kollektör çözeltisi, 1 g ve 2 g kerosen ile 2 dakika karıştırılarak emülsiyon oluşturulması sağlanmıştır. Üzerine 45 ml doygun çözelti ile 50, 100, 160, 260 g miktardaki Kazan trona numunesi eklenmiş ve 2,5 dakika kondisyonlanmıştır. Hemen ardından, kondisyonlanan numune, içinde 300 ml doygun çözelti bulunan Denver flotasyon cihazına ilave edilmiştir. Hava musluğunun açılması ile flotasyon işlemi başlatılmış ve hava kabarcıkları, taneciklerle yüklü olarak yüzeyde toplanmaya başlamıştır. Flotasyon süresi 3 dakikadır. Yapılan işlemler ayrıntılı olarak Şekil 4.9'da verilmiştir.

Konsantre ve atıktaki trona bileşim ve veriminin analizi şöyle yapılmıştır:

% 55 trona içeriği olan 160 g Kazan trona numunesinde, 160 x 0,55 = 88 g trona ve 160 x 0,45 = 72 g gang (safsızlık) mevcuttur. Deney sonrasındaki yüzen miktar, yani köpükle toplanan gang doygun çözeltiyle yıkanıp kurutulduktan sonra tartılmıştır. Daha sonra trona içeren ve yüzen gang numunesi sıcak distile suyla yıkanıp kurutulmuş ve bir kez daha tartılmıştır. Böylece, yüzen kısımdaki tronanın ve yıkama için kullanılan doygun çözeltinin kristalizasyonu sonucu oluşan katıların çözünmesiyle saf gang elde edilmiştir. Dolayısıyla, ilk tartım miktarı ile saf gang miktarı arasındaki farktan trona kaybı hesaplanmıştır. Verim ve tenör hesapları konsantre dediğimiz ve yüzmeyip flotasyon hücresinde kalan kısım olan zenginleşmiş trona için yapılmıştır. Sıcak distile su ile yıkama sonrası alınan tartım (saf gang miktarı) ile trona kaybının toplamı Denver flotasyon cihazına beslenen numune miktarından çıkarıldığında konsantre miktarı bulunmuştur ve beslenen numune içindeki trona miktarından flotasyon sonrası oluşan trona kaybı miktarı çıkarıldığında da konsantredeki trona miktarı hesaplanmıştır. Böylece, toplam konsantre miktarı ve konsantredeki trona miktarı bilindiğinden konsantredeki % trona bileşimi hesaplanmıştır. Diğer taraftan konsantredeki trona verimi ise % trona kaybının 100 üzerinden çıkarılmasıyla bulunmuştur.

Flotasyon sonrası yıkamalarda trona doygun çözeltisi dışında değişik çözeltiler de denenmiştir. Doygun çözelti ile yıkama yapıldığında, Denver flotasyon cihazına ilave edilen doygun çözelti kristallendiğinden aradaki fark tartımı tronayı veriyor gibi gözükse de aslında bir kısım da doygun çözeltiden gelmektedir. Bu amaçla flote olan gangtaki doygun çözeltinin tamamen gitmesini sağlamak amacıyla etil alkol, petrol eteri ve aseton gibi çözücülerle de yıkama yapılarak sonuçlar gözlenmiştir. Ancak kollektör çözeltisi hazırlanması sırasında kullanılan suyun Kazan numunesi içindeki bir miktar tronayı çözdüğü bilindiğinden ve bu miktarın doygun çözelti kristallenmesiyle yaklaşık olarak denk olduğu düşünülerek daha avantajlı olan doygun çözelti ile yıkama tercih edilmiştir.



Şekil 4.9: Denver Flotasyon Cihazı ile Yapılan Ters Flotasyon İşlemleri

5. DENEY SONUÇLARI ve DEĞERLENDİRİLMESİ

Yapılan çalışmalar mikroflotasyon düzeneği ve Denver flotasyon hücresi olmak üzere iki farklı ölçekte gerçekleştirilmiştir.

5.1. Mikroflotasyon Deneyleri

Ters mikroflotasyon deneyleri iki kısımda yapılmıştır. İlk kısımda kollektör ile kondisyonlama kolon içinde, ikinci kısımda ise kondisyonlama kolon dışında ayrı bir kapta yapılmıştır. Bu amaçla 4,5 g trona minerali değişik miktarlarda kollektör çözeltisi ve kollektör çözeltisi/kerosen emülsiyonu ile kolon içinde veya dışında kondisyonlandıktan sonra flotasyon yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 5.1 ve 5.2'de verilmiştir.

Tablo 5.1: Kollektör İlavesinin Direk Olarak Kolona Yapıldığı Durumdaki Kazan Trona Mineralinin Mikroflotasyon Sonuçları

Trona miktarı, g	Kollektör türü	Kollektör miktarı, g/t	Flotasyon sonucu
4,5	DAH	859	Flotasyon olmadı
4,5	SDS	1125	"
4,5	DAH + SDS	860 + 1875	"
4,5	DAH	2863	"
4,5	DAH	1431	"
4,5	DAH	4437	"
4,5	Kerosen/DAH	1938	"
4,5	Kerosen/DAH	10	"

Tablo 5.1'den görüldüğü gibi gang ve trona taneciklerinin hiç biri kondisyonlamanın kolon içinde olduğu durumda yüzmemiştir. Bu, büyük ihtimalle, kollektör ve kerosenin mineral yüzeyine bağlanması için gerekli koşulların uygun olmamasından kaynaklanmaktadır. Kolon içindeki pülpün karıştırılması küçük bir magnetle (balık) yapıldığından bu dar flotasyon kolonunda süspansiyonun yeterli karıştırılması sağlanamamıştır.

Tablo 5.2'den görüldüğü gibi ise, kondisyonlama kolon dışında yapıldığında flotasyon mümkün olmuştur. Ancak konsantrede trona verimi % 30 ve bileşimi de

maksimum % 67 gibi düşük kalmaktadır ve genel olarak mikroflotasyon hücresinin bu sistem için uygun olmadığı anlaşılmaktadır.

Tablo 5.2: Kollektör ve 1 g Kerosenin Kolon Dışında Karıştırıldığı ve Mineralin Bu Karışım ile Kondisyonlandığı Durumdaki Mikroflotasyon Sonuçları

No	Trona miktarı, g	Kollektör türü	Kollektör miktarı, g/t	Köp., g/t	Konsantrede % Trona Bileşimi	Konsantrede Trona Verimi, %
1	4.5	Kerosen/DAH	1250	SLES, 625	67	36
2	25,6	Kerosen/DAH	1150	SLES, 574	47	31
3	25,6	DAH	1313	SLES, 574	43	25
4	4,5	DAH	1431	-	11	9
5	4,5	Kerosen/DAH	2000	-	Flot. olmadı	Flot. olmadı
6	4,5	Kerosen/DAH	625	-	46	33
7	4,5	Kerosen/DAH	940	-	19	15

*SLES: Sodyum Lauril Eter Sülfat (Köpürtücü)

Diğer taraftan, Tablo 5.2'den görüldüğü gibi kondisyonlamanın kolon dışında yapıldığı durumda deneyler başarılı olmuştur. Konsantrede bulunan en yüksek % trona bileşimi, kollektör olarak 1250 g/t DAH, 1 g kerosen ve köpürtücü olarak 625 g/t SLES (sodyum lauril eter sülfat) kullanıldığı ve kondisyonlamanın kolon dışında yapıldığı koşullarda olmuştur. Tablo 5.2'deki bütün deneylerde pülp kondisyonlanması kolonun dışında yapılmıştır.

Tablo 5.2'deki ilk iki satırın karşılaştırılmasıyla, DAH ve SLES miktarının önemi görülmektedir ve bu iki reaktanın yaklaşık 100 g/t azaltılmasıyla konsantredeki % trona bileşimi % 67'den % 47'ye, konsantredeki trona verimi ise % 36'dan % 31'e düşmektedir. Üçüncü ve dördüncü sıranın karşılaştırılmasıyla açıkça görülmektedir ki, konsantredeki trona bileşimi % 43'den % 11'e büyük bir düşüş göstermiştir ve buradan köpürtücü kullanmanın önemi anlaşılmaktadır. Son üç sıra karşılaştırıldığında kollektör miktarının kritik önemi görülmektedir. 625 g/t DAH ile kerosen ilavesi konsantrede % 46 trona bileşimi için ve 940 g/t DAH ile kerosen ilavesi de % 19 trona bileşimi için yeterlidir. Ancak kollektör miktarı çok yükseltildiğinde, örneğin 2000 g/t gibi, gang minerallerinin flotasyonu gerçekleşmemektedir. Çünkü, fazla miktarda kollektör kullanılması ile kritik misel konsantrasyonu aşılmış, kolloidler hidrokarbon uçlarından birbirine bağlanarak misel denilen iyon toplulukları oluşmuştur ve misel oluşması sebebi ile yüzeyde kollektör

oluşması önlenmiştir. Böylelikle, iri ve büyük miseller çökerken tanecikleri de çöktürmüştür ve flokülasyona sebep olmuştur.

5.2. Denver Flotasyon Cihazıyla Yapılan Ters Flotasyon Deneyleri

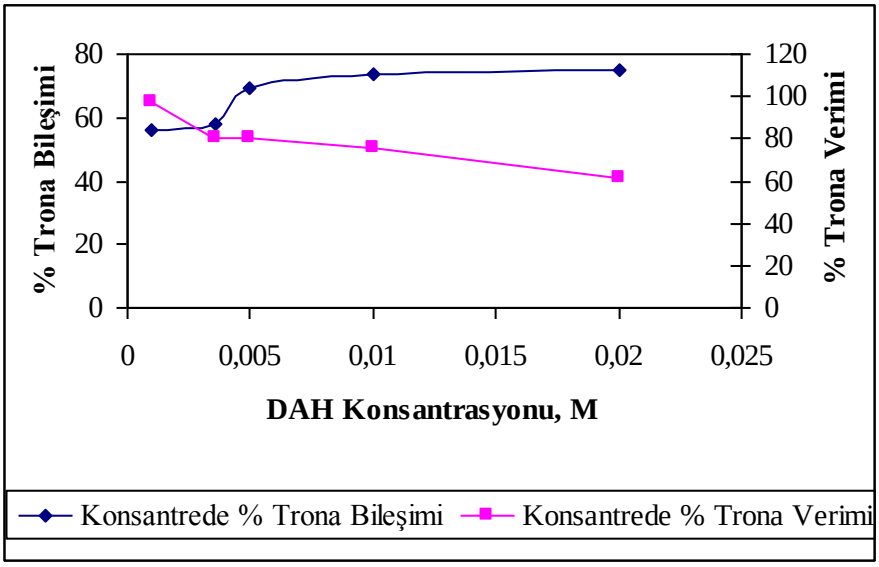
Bu bölümdeki deneylerin tümünde, kondisyonlama Denver flotasyon hücresi dışında yapılmıştır.

5.2.1. Kollektör Konsantrasyonunun Etkisi

Bu deneyler, 1 litre hacmindeki Denver flotasyon hücresi içinde 160 g Kazan trona minerali (-212+106 mikron) kullanılarak yapılmıştır. 1000 rpm karıştırma hızında, 1 g kerosen ve farklı miktarlarda DAH kullanılarak kollektör konsantrasyonunun etkisi gözlenmiştir. Sonuçlar Tablo 5.3 ve Şekil 5.1'de verilmiştir.

Tablo 5.3: DAH Konsantrasyonu ile Konsantredeki Tronanın Verim ve Bileşiminin Değişimi

DAH Konsantrasyonu, M	Trona Kaybı,%	Konsantrede % Trona Bileşimi	Konsantrede Trona Verimi, %
1.10^{-3}	3	56	97
$3{,}6.10^{-3}$	20	58	80
$½.10^{-2}$	20	69	80
1.10^{-2}	24	74	76
2.10^{-2}	39	75	61



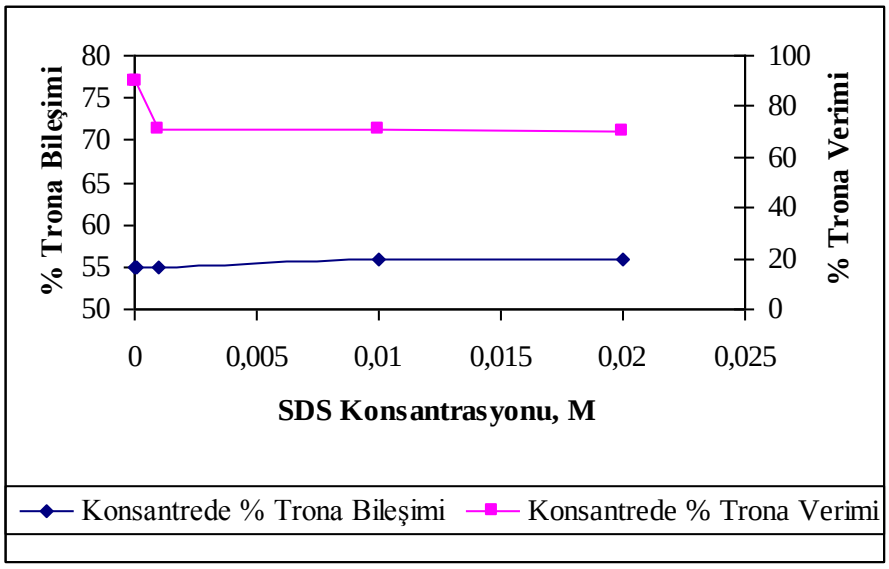
Şekil 5.1: DAH Konsantrasyonu ile Konsantredeki Tronanın Verim ve Bileşiminin Değişimi

Yapılan deneyler göstermiştir ki, 2.10^{-2} M DAH kullanıldığında konsantredeki trona bileşimi % 75'e ulaşmaktadır. Ancak bu miktarda yapılan deneyde trona kaybı % 39 gibi çok yüksek bulunduğundan ve dolayısıyla da konsantredeki trona verimi % 61'e düştüğünden daha sonraki deneylerde 1.10^{-2} M DAH kullanılması uygun görülmüştür (Tablo 5.3). Bu durumda trona verimi % 76 olup, trona bileşimi % 74'te kalmaktadır. Ayrıca, 1.10^{-2} M DAH kullanılması durumunda en iyi deney koşullarına ulaşıldığı görülmüştür. Bileşim kollektör miktarının artmasıyla artmaktadır ve trona verimi düşmektedir.

Kollektör olarak SDS kullanıldığında ise, konsantredeki trona bileşimi çok değişikliğe uğramamıştır. 2.10^{-2} M ve 1.10^{-2} M SDS için konsantredeki trona bileşimi % 56 olarak bulunmuştur. (Tablo 5.4). 1.10^{-2} M SDS için konsantrede trona verimi nispeten daha yüksek olduğundan daha sonraki deneylerde 1.10^{-2} M SDS kullanılmıştır. Bu sonuçlar, Şekil 5.2'de grafik olarak verilmiştir.

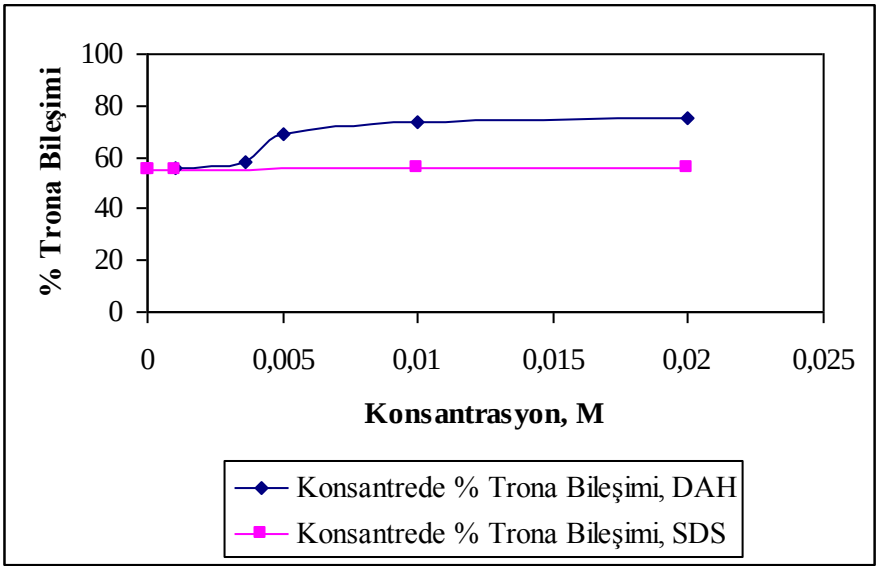
Tablo 5.4: SDS Konsantrasyonu ile Konsantredeki Tronanın Verim ve Bileşiminin Değişimi

SDS Konsantrasyonu, M	Trona Kaybı,%	Konsantrede % Trona Bileşimi	Konsantrede Trona Verimi, %
2.10^{-2}	30	56	70
1.10^{-2}	29	56	71
1.10^{-3}	29	55	71
1.10^{-4}	10	55	90
1.10^{-5}	10	55	90



Şekil 5.2: SDS Konsantrasyonu ile Konsantredeki Tronanın Verim ve Bileşiminin Değişimi

Şekil 5.2 açıkça göstermektedir ki, SDS ile konsantredeki trona bileşimi yaklaşık % 56'nın üstüne çıkamamaktadır. DAH ile sağlanan trona bileşimi Şekil 5.1 ve Tablo 5.3'den görüldüğü gibi yaklaşık % 75'e kadar çıkmaktadır. Bu durumda DAH'ın flotasyon için daha iyi bir kollektör olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 5.3: DAH ve SDS Kullanımı ile Konsantredeki Tronanın Bileşiminin Değişimi

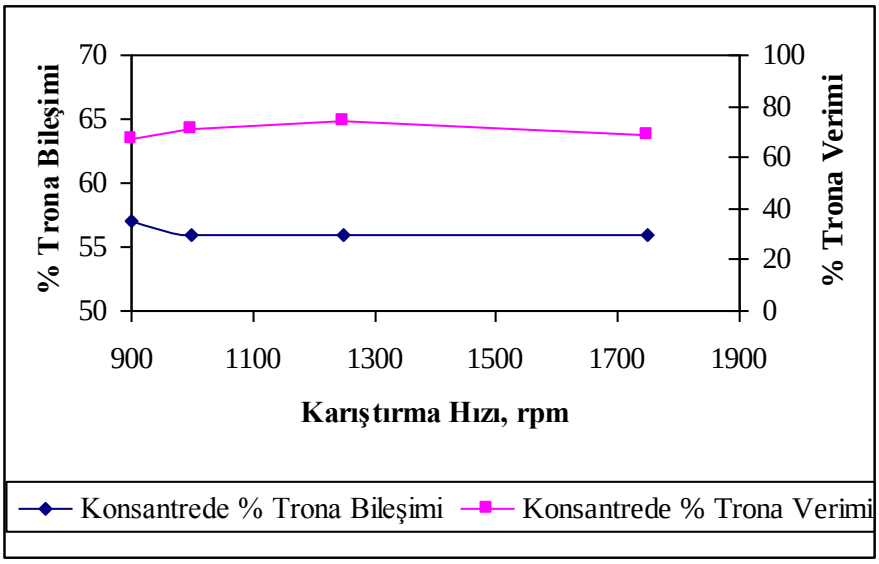
DAH ve SDS'in flotasyona etkisi karşılaştırılırsa, DAH kullanıldığında daha yüksek trona bileşimlerine ulaşıldığı görülmektedir. SDS ile trona bileşimi 1.10^{-3} M ve daha düşük konsantrasyonlardan itibaren sabit kalmaktadır. Şekil 5.3'te DAH ve SDS'in trona bileşimleri aynı grafik üzerinde gösterilmiştir. Bu grafikten, DAH'ın daha etkili bir kollektör olduğu anlaşılmaktadır.

5.2.2 Denver Flotasyon Cihazı Karıştırma Hızının Flotasyona Etkisi

Deneyler, Denver flotasyon hücresinde, 160 g Kazan trona minerali, 1.10^{-2} M SDS çözeltisi ile birlikte 1 g kerosen kullanılarak farklı karıştırma hızları için yapılmıştır. Sonuçlar, Tablo 5.5'de ve Şekil 5.4'te verilmektedir.

Tablo 5.5: Karıştırma Hızı ile Konsantredeki Tronanın Verim ve Bileşiminin Değişimi

Karıştırma Hızı, rpm	Trona Kaybı, %	Konsantrede % Trona Bileşimi	Konsantrede Trona Verimi, %
900	33	57	67
1000	29	56	71
1250	26	56	74
1750	31	56	69



Şekil 5.4: Karıştırma Hızı ile Konsantredeki Tronanın Verim ve Bileşiminin Değişimi

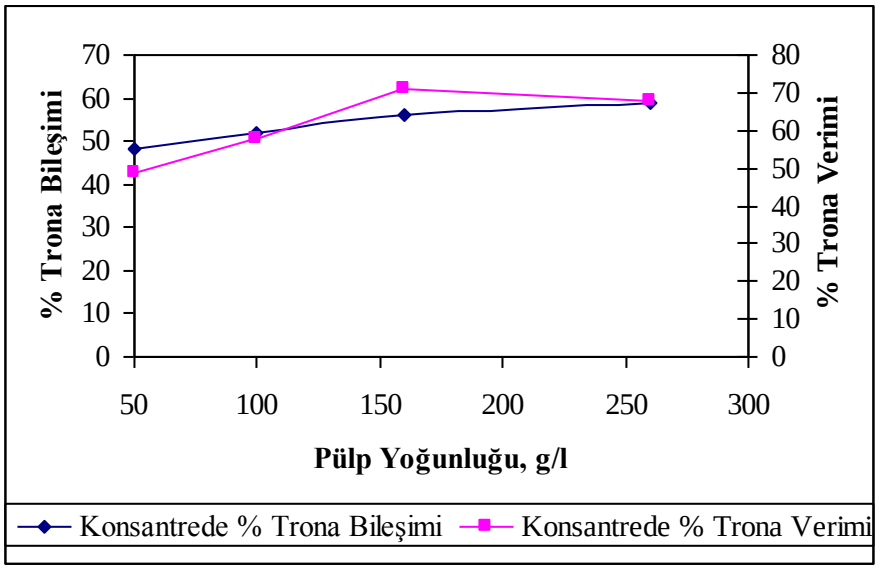
Şekil 5.4'ten net olarak görüldüğü üzere, 1000 rpm ve daha yüksek karıştırma hızlarından itibaren konsantredeki trona bileşimi % 56'da sabit kalmıştır. Konsantredeki trona verimleri de % 70 civarında kalmıştır. 1250 rpm karıştırma hızında gerek trona kaybının düşük olması, gerekse konsantredeki trona bileşiminin % 56'da sabit kalması nedeniyle, bu karıştırma hızının daha iyi olduğu sonucuna varılmıştır. Ancak, sonraki deneylerde, 1000 rpm karıştırma hızı kullanılmıştır.

5.2.3 Pülp Yoğunluğunun Flotasyona Etkisi

Pülp yoğunluğu, 1 litre hacimdeki pülp miktarıdır. Pülp yoğunluğunun etkisini belirlemek için 1000 rpm karıştırma hızında 1.10^{-2} M SDS ve 1 g kerosen kullanılarak bir seri deney yapılmıştır. 50 g/l'den 260 g/l'ye kadar pülp yoğunluğu incelenmiştir ve kullanılan numune miktarı arttıkça konsantredeki trona bileşiminin de arttığı görülmüştür. Sonuçlar Tablo 5.6'da ve Şekil 5.5'te verilmiştir.

Tablo 5.6: Pülp Yoğunluğu ile Konsantredeki Tronanın Verim ve Bileşiminin Değişimi

Numune Miktarı, g	Trona Kaybı, %	Konsantrede % Trona Bileşimi	Konsantrede Trona Verimi, %
50	51	48	49
100	42	52	58
160	29	56	71
260	32	59	68



Şekil 5.5: Pülp Yoğunluğu ile Konsantredeki Tronanın Verim ve Bileşiminin Değişimi

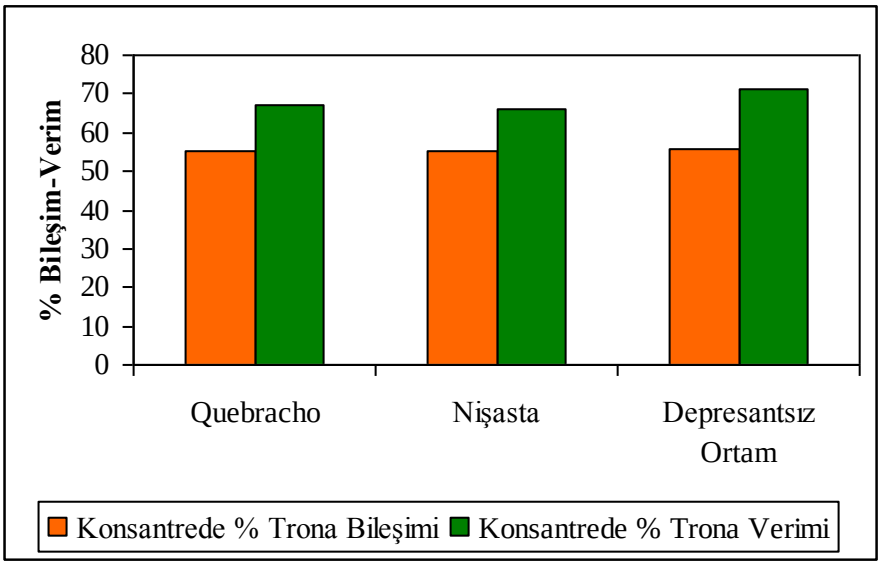
Konsantredeki trona veriminin 160 g/l'den sonra düşüşe geçtiği gözlendiğinden, sonraki deneylerde 160 g/l pülp yoğunluğu kullanılmıştır. Tablo 5.6'dan, numune miktarı azaldıkça trona kaybının arttığı görülmektedir. 50 ve 100 g numune kullanıldığında, konsantredeki trona bileşimi % 55'ten düşük çıkmaktadır. Bu demek oluyor ki, trona kaybının % 50 gibi çok yüksek değerlere çıkması konsantredeki trona bileşimini düşürmektedir ve bu nedenle trona bileşiminin % 55'in altına düşmesine sebep olmaktadır.

5.2.4. Depresant Kullanımının Flotasyona Etkisi

Deneyler, 1000 rpm karıştırma hızında, 1.10^{-2} M SDS ile 1 g kerosen, 160 g Kazan trona minerali ve farklı depresantlar kullanılarak yapılmıştır. Depresant olarak quebracho ve nişasta kullanılmıştır. Sonuçlar Tablo 5.7'de ve Şekil 5.6'da verilmiştir.

Tablo 5.7: Depresant Kullanımı ile Konsantredeki Tronanın Verim ve Bileşiminin Değişimi

Depresant	Trona Kaybı, %	Konsantrede % Trona Bileşimi	Konsantrede Trona Verimi, %
quebracho	33	55	67
nişasta	34	55	66
depresantsız ortam	29	56	71



Şekil 5.6: Depresant Kullanımı ile Konsantredeki Tronanın Verim ve Bileşiminin Değişimi

Şekil 5.6'dan görüldüğü üzere, depresant kullanımı, konsantredeki trona bileşimini ve verimini çok fazla değiştirmemektedir. Hatta, quebracho ve nişasta kullanılmadığı koşullarda trona bileşimi, depresant kullanıldığı deneylere göre daha yüksek çıkmaktadır. Ayrıca depresant kullanılmadığında konsantredeki trona verimi de daha yüksek olduğundan depresantsız ortam kullanılması tercih edilmiştir.

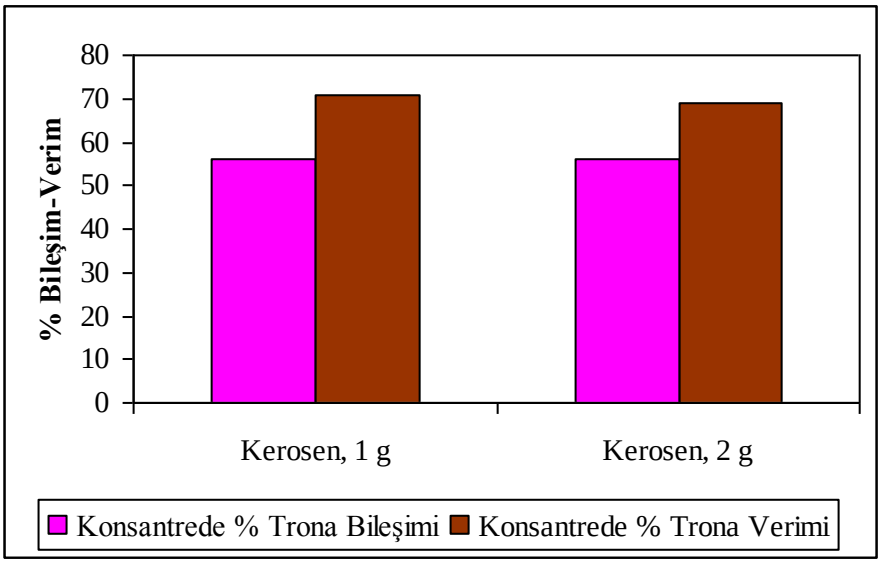
5.2.5. Kerosen Miktarının Flotasyona Etkisi

Deneyler iki farklı kerosen (gazyağı) miktarı için, 1.10^{-2} M SDS ve 160 g Kazan trona minerali ile, 1000 rpm karıştırma hızında yapılmıştır. 1 g ve 2 g kerosen kullanılmıştır. Sonuçlar Tablo 5.8 ve Şekil 5.7'de verilmiştir.

Tablo 5.8: Kerosen Miktarı ile Konsantredeki Tronanın Verim ve Bileşiminin Değişimi

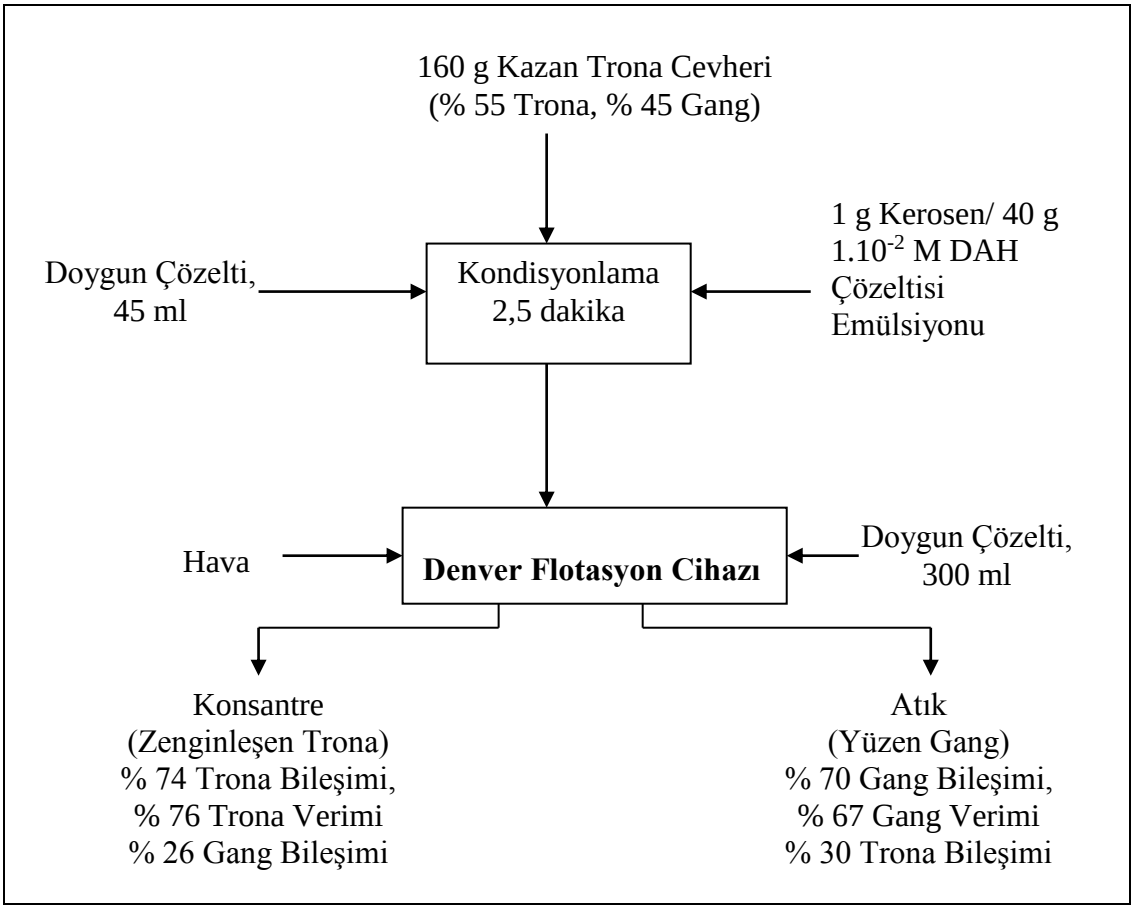
Kerosen, g	Trona Kaybı, %	Konsantrede % Trona Bileşimi	Konsantrede Trona Verimi, %
1	29	56	71
2	31	56	69

Tablo 5.8 ve Şekil 5.7'den açıkça görüldüğü üzere, konsantredeki trona bileşimi kerosen miktarının iki katına çıkarılmasıyla değişmemektedir ve trona verimi az da olsa düşmektedir. O yüzden, 1 g kerosen miktarının flotasyon için yeterli olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 5.7: Kerosen Miktarı ile Konsantredeki Tronanın Verim ve Bileşiminin Değişimi

Çeşitli parametrelerin denenmesinden genel olarak elde edilen sonuçlar sonucunda oluşan en iyi flotasyon koşulları Şekil 5.8'deki gibi özetlenebilir.



Şekil 5.8: Denver Flotasyon Cihazı ile Yapılan En İyi Flotasyon Koşulları

6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Kazan trona minerali kullanılarak yapılan flotasyon deneylerinden elde edilen toplu sonuçlar aşağıdadır:

1. Mineralin flotasyon hücresi dışında kondisyonlanması flotasyonun sağlanmasında en önemli faktördür.

2. Çeşitli konsantrasyonlardaki kollektör çözeltisi ilavesinin direk olarak kolona yapıldığı durumda mikroflotasyon ile sonuç alınamamasına rağmen, kondisyonlama kolon dışında yapıldığı zaman yüzme sağlanmıştır. Kolon içinde sağlanamayan koşulların dar kolondaki etkin ve yeterli olmayan karıştırma nedeniyle olduğu düşünülmektedir. Kondisyonlamanın kolon dışında yapıldığı durumda ise deneyler başarılı olmuştur. Konsantrede bulunan en yüksek % trona bileşimi, kollektör olarak 1250 g/t DAH, 1 g kerosen ve köpürtücü olarak 625 g/t SLES (sodyum lauril eter sülfat) kullanıldığı ve kondisyonlamanın kolon dışında yapıldığı koşullarda olmuştur.

3. 1.10^{-2} M M DAH kullanımı hem konsantredeki trona veriminin % 76 hem de konsantredeki trona bileşiminin % 74 olması nedeniyle uygun görülmüştür. Kollektör olarak SDS kullanıldığında ise, 1.10^{-2} M SDS için konsantredeki trona bileşimi çok değişmemektedir ve ancak % 56'ya kadar çıkabilmektedir. DAH ile sağlanan trona bileşimi ve trona verimi ise yaklaşık % 75'lere çıkmaktadır. Bu durumda, DAH bu sistem için daha iyi bir kollektördür.

4. Denver flotasyon hücresinde yapılan ters flotasyon deneyleri için en uygun karıştırma hızı 1250 rpm olarak bulunmuştur.

5. 160 g/l pülp yoğunluğu ile çalışma uygundur.

6. Depresant kullanılarak numune içindeki tronanın bastırılması amaçlanmış, ancak depresant kullanımı ile trona bileşimi değişmemiş ve % 55'te kalmıştır. Hatta trona kaybı da yükseldiğinden depresant kullanımı uygun görülmemiştir.

7. 1 g/l kerosenin flotasyon için yeterlidir.

8. Konsantrede trona verimi ve bileşimi düşük kalması sebebiyle genel olarak mikroflotasyonun tronanın zenginleştirilmesi için uygun olmadığı anlaşılmaktadır. Denver flotasyon cihazında gerçekleştirilen flotasyon için en iyi koşullar, 1.10^{-2} M DAH, 1250 rpm Denver flotasyon cihazı karıştırma hızı, 160 g/l pülp yoğunluğu, 1 g kerosen ve depresantsız ortamda elde edilmiştir.

Trona bileşim ve veriminin %90-100'lere yaklaşan değerlere ulaşması için özellikle kondisyonlama koşullarının hem DAH ve kerosen miktar ve oranları açısından, hem de kollektör tipi açısından daha ayrıntılı incelenmesi ileriki çalışmalarda yapılmalıdır.

KAYNAKLAR

Atak, S., 1982**.** Flotasyon İlkeleri ve Uygulaması, İTÜ Maden Fakültesi Ofset Baskı Atölyesi s.2-73.

Bacon, G. E. and Curry, N. A., 1956. A Neutron Diffraction Study of Sodium Sesquicarbonate, Acta Cryst., 9, 82.

Bradly, W. H. and Eugster, H.P.,1980. Geochemistry and Paleolimnology of the Trona Deposits and Associated Authigenic Minerals of the Green River Formation of Wyoming. Geological Survey Professional Paper 496-B, USA Government Printing Office, InterTechnology/Solar Corporation, Investigation of Sodium Carbonate, Sodium ,Bicarbonate and Water Systems for Saturated Solar Ponds, Final Report No. 280380, Energy Res. Abstracts, 5(18), Abstr. No. 28805.

Britton, N. C., 1933**.** Process for the Production of Sodium Sesquicarbonate, US Patent No. 1911 794, May 30.

Brown, C. J., 1949. The Crystal Structure of Sodium Sesquicarbonate, Acta Cryst, 2, 167.

Civelekoğlu, H., ve diğ, 1990. Sınai Kimya Öğrenci Lab. Çalışma Yönergeleri, İTÜ Kim-Met Fak. Ofset Atölyesi, 2. Baskı, İstanbul.

Çelik, M. S., Miller, J. D., Özcan, Ö. ve diğ., 2004. Flotation Technology for the Trona Industry. TUBITAK-NSF No:3.

Çetinkaya, Ş., 1983. Trona (Tabii Soda), Etibank Bülteni,Ocak, Ankara.

DPT, 1995. Kimya Sanayii Hammaddeleri Çalışma Grubu Raporu, T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı, Eylül.

Gözcelioğlu, B., 2004. Doğal Soda Trona, Bilim ve Teknik Dergisi, Sayı 438, s. 78-79

Hancer, M. and Miller, J.D., 1999. The Significance of Interfacial Water Structure in the Dodecyl Amine Flotation of Potassium Soluble Salt Minerals. SME Annual Meeting, Preprint 99103, Denver, Colorado, March 1-3.

Hancer, M., 2000. The Significance of Interfacial Water Structure in Soluble Salt Flotation, PhD Thesis, University of Utah, Metallurgical Engineering, Salt Lake City, August..

Kayakıran, S. ve Çelik, G.,1986. Beypazarı Trona Yatağı Maden Jeolojisi Raporu, MTA Gn. Md., Maden Etüd ve Arama D. Bşk., Temmuz, Ankara.

Küçükyılmaz, A., 2004.Trona**,** Sektörel Profil Araştırması, İstanbul Ticaret Odası, İstanbul, Türkiye.

Jackson, D., 1976. Wyoming Trona; Unbroken and Orderly Growth, Engineering and Mining Journal, April.

Mannion, L.F., 1975. Wyoming Trona, Presented at the SME Fall Meeting, Held in Utah, September 10-12.

Matazimov, D., 2005. Beypazarı ve Kazan Trona Minerallerinin Flotasyon ve Manyetik Ayırma Yöntemleriyle Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Maden Mühendisliği, İstanbul.

Miller, J.D. and Yalamanchili, M.R., 1994. Fundamental Aspects of Soluble Salt Flotation. Minerals Engineering, Vol.7, Nr.2-3, pp. 305-317.

Monnin, C. and Scott, J., 1984. Determination of the Solubility Products of Sodium Carbonate Minerals and an Application to Trona Deposition in Lake Magadi (Kenya). Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 48, pp. 571-581.

Nickolov, Zh. S., Ozcan, O. and Miller, J. D., 2003. FTIR Analysis of Water Structure and Its Significance in the Flotation of Sodium Carbonate and Sodium Bicarbonate Salts, Colloids and Surfaces A, Vol. 224, pp. 231-239.

Othmer, K., 1972. Ensyclopedia of Chemical Technology, Third Edition, Vol. 4 John Wiley USA

Othmer, K., 1980. Ensyclopedia of Chemical Technology, Third Edition, Vol. 1, John Wiley USA

Özcan, Ö. and Miller, J.D., 2002. Flotation of Sodium Carbonate and Sodium Bicarbonate Salts From Their Saturated Brines, Minerals Engineering, Vol. 15 (8), pp.577-584.

Özcan, Ö., Nickolov, Z., Celik, M. and Miller, J.D.,2003. Effect of Thermal Stability on the Flotation Response of Sodium Carbonate Salts, Minerals Engineering**,** Vol. 16, Issue, 4, pp.353-358.

Öztürk, A.,1990. $NaHCO_3$ Kalsinasyon Kinetiğinin İncelenmesi ve Karbonatlaştırma Prosesi ile Tronadan Soda Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Ocak.

Parkinson, G., 1977**.** Kerr-McGee Expands Soda Ash Output Mine-Fold From Searles Lake Brines, Engineering and Mining Journal, October.

Sanıgök, Ü., 1997. Anorganik Endüstriyel Kimya, İ.Ü Rektörlüğü Basımevi ve Film Merkezi Müdürlüğü, İstanbul, s.130-131.

Savguç, A., 1986. Beypazarı Trona Yatağından Hafif ve Ağır Soda Üretim Proseslerinin Araştırılması Üzerine Deneysel Çalışmalar ve Teknolojik Değerlendirmeler, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Saygılı, N.G., 1992. Beypazarı Trona Mineralinin Çözelti Madenciliği ile Değerlendirilmesi, Doktora Tezi, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Saygılı, N. G. and Okutan H., 1995. Application of the Alkali Extraction Process to Turkish Trona Deposit, Mineral Resources Engineering, Vol.4, No.2, 195-200.

Saygılı, N. G. and Okutan H., 1996. Mechanism of the Dissolution of Turkish Trona, Hydrometallurgy Journal 43, 317-329.

Smith, H. I., 1942. Trona in Wyoming, AIME Technical Publication No. 1489, New York Meeting, February.

Suner, F.,1988. Beypazarı Trona Yatakları, Doktora Tezi, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Van Meerssche, M., Derepee, J. M. et Lobo, P.W.,1962. Resonance Magnetique Nucleaire de Na_2CO_3 $NaHCO_3$ H_2O (Trona), Acta Cryst. 15, 1310.

Wang, X., Li, M. and Miller, J.D., 2002. Flotation as a Process Alternative for the Treatment of Trona Resources. Paper presented in the SME Annual Meeting, Phoenix-Arizona, February.

Wegscheider, R. und Mehl, J., 1928. Über Systeme Na_2CO_3-$NaHCO_3$-H_2O und das Existenzgebiet der Trona. Monatsch. Chem., Vol.49, pp.283-315.

http://www.parkgroup.com.tr

http://www.sodakrom.com.tr

www.maden.org.tr

www.usgs.gov

www.mta.gov.tr

www.riotinto.com

www.biltek.tubitak.gov.tr

ÖZGEÇMİŞ

Gözde Gözke 08.02.1980 tarihinde İstanbul'da doğdu. Liseyi Üsküdar Halide Edip Adıvar Lisesi'nde tamamladıktan sonra, 1999 yılında İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde lisans öğrenimine başladı ve 2003 yılında Kimya Mühendisliği Bölümünden mezun oldu. Aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Yüksek Lisans Programına girmeye hak kazandı. 2004 yılında eş zamanlı olarak Marmara Üniversitesi İşletme Ana Bilim Dalı Yönetim ve Organizasyon Yüksek Lisans programına başlayıp 2005 yılı Haziran ayında bu bölümdeki eğitimini tamamladı.