T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ULTRASONİK ENERJİNİN POTASYUMLU TUZ CEVHERLERİNİN FLOTASYONUNA ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Akmal HAMRAYEV

DANIŞMAN
Prof. Dr. İlgin KURŞUN ÜNVER

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Maden Mühendisliği Programı

İSTANBUL-2022

Bu çalışma, [19.01.2022] tarihinde aşağıdaki jüri tarafından [Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Maden Mühendisliği Programı]nda [Yüksek Lisans tezi] olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

[Prof. Dr.] [İlgin KURŞUN ÜNVERI](Danışman)
[İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi]

[Prof. Dr.] [Orhan ÖZDEMİR]
[İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi]

[Doç. Dr.] [Birgül BENLİ]
[İstanbul Teknik Üniversitesi]
[Maden Fakülte]

[Unvan] [Adı SOYADI]
[Üniversite]
[Fakülte]

[Unvan] [Adı SOYADI]
[Üniversite]
[Fakülte]

20.04.2016 tarihli Resmi Gazete'de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa'nın abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

.

ÖNSÖZ

Öncelikle yüksek lisans eğitimimde baştan sona kadar yardımlarını benden esirgemeyen değerli danışmanım Prof. Dr. İlgin KURŞUN ÜNVER'e teşekkürlerimi borç bilirim.

Çalışmamın her safhasında bilgilerinden daima faydalandığım Prof. Dr Orhan ÖZDEMİR'e, tezin her aşamasında bana desteğini esirgemeyen Araş. Gör. Dr. Mert TERZİ'ye ve Khandjamts BATJARGAL'a teşekkürlerimi sunarım.

Üniversite hayatım boyunca bilgilerinden ve manevi desteklerinden yararlanan arkadaşım Gursel AXUNDOV'a ve desteğini esirgemeyen arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Üniversite yaşamım boyunca maddi ve manevi desteğini her zaman benden esirgemeyen aileme içten teşekkür ederim

Ocak 2022 Akmal HAMRAYEV

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ ..... **iv**
İÇİNDEKİLER ..... **v**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **vii**
TABLO LİSTESİ ..... **x**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **xi**
ÖZET ..... **xii**
SUMMARY ..... **xiv**
1. GİRİŞ **1**
2. GENEL KISIMLAR **3**
2.1. SİLVİT MİNERALİ HAKKINDA BİLGİLER 3
2.1.2. Silvitin Oluşumu 6
2.2. TUZLU SU SİSTEMLERİNE AİT FAZ DİYAGRAMLARININ İNCELENMESİ 7
2.3. DÜNYADAKİ VE TÜRKMENİSTANDAKİ POTASYUM REZERVLERİ İLE İLGİLİ BİLGİLER 13
2.4. TÜRKMENİSTAN'DAKİ POTASYUM TUZ YATAKLARI 16
2.4.1. Karlyuk Potasyum Tuzu Yatağı 18
2.4.2. Karabil Potasyum Tuzu Yatağı 20
2.4.3. Gaurdak Potasyum Tuzu Yatağı 21
2.4.4. Kyzylmazar Potasyum Tuzu Yatağı 22
2.4.5. Köytendağ Potasyum Tuzu Yatağı 22
2.4.6. Okuzbulak Tuz Yatağı 22
2.4.7. Almurad Tuz Yatağı 23
2.5. POTASYUM TUZLARININ ZENGİNLEŞTİRİLMESİ 23
2.5.1. Halurgik Üretim Yöntemi 23
2.5.2. Flotasyon Yöntemi 24
2.5.2.1. Çözünmeyen Tuzların Flotasyonu 26
2.5.2.2. Çözünen Tuzların Flotasyonu 26
2.6. ULTRASONİK ENERJİ HAKKINDA BİLGİLER 27
2.6.1. Ultrasonik Enerjinin Üretilmesi ve Algılanması 27

2.6.2. Ultrasonik Enerjilerde Dalga Hareketi 28
2.6.3. Ultrasonik Enerjinin Kavitasyon (Oyuklama) Etkisi 29
2.6.4. Ultrasonik Enerjinin Kullanım Alanları 30
2.6.6. Ultrasonik İşlemlerin Kullanıldığı Cevher Hazırlama ve Zenginleştirme Uygulamaları 32
3. MALZEME VE YÖNTEM 37
3.1. MALZEME HAZIRLAMA 37
3.1.1. Silvinit Cevherinin Temini ve Cevherin Hazırlanması 37
3.1.2. Ufalanmış Cevherin Elek Analizi 39
3.1.3. Doygun Çözelti Hazırlama 40
3.1.4 Reaktif Hazırlama 41
3.2 ANALİZ YÖNTEMLERİ 42
3.2.1. XRD Analizi 42
3.2.2. FTIR Analizi 42
3.2.3 Termal Analiz 43
3.2.4. Hazırlanan Çözltilerin Yüzey Gerilimi Ölçümleri 44
3.2.5. Silvinit Cevherinin Temas Açısı Ölçümü 45
3.2.6. Silvinit Cevherinin Çözünme Analizi 46
3.2.7. Cevherin Mikroskop Analizi 49
3.2.8. Kabarcık-Tane Yapışma Verimi Ölçümleri 49
3.3 ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMİ 50
3.3.1 Flotasyon Yöntemi ile Zenginleştirme 50
4. BULGULAR 54
4.1. ÇÖZELTİLERİN YÜZEY GERİLİMİ ÖLÇÜM SONUÇLARI 54
4.2. TEMAS AÇISI ÖLÇÜMÜ SONUÇLARI 55
4.3. DOĞAL CEVHERİN FLOTASYONU 56
4.4. ŞLAMI UZAKLAŞTIRILMIŞ CEVHERİN FLOTASYONU 57
4.5. OPTİMUM ULTRASONİK ENERJİ UYGULAMA SÜRESİNİN BELİRLENMESİ 60
4.6. DOĞAL CEVHERİN ULTRASONİK ENERJİ UYGULAMA SONRASI FLOTASYONU 61
4.8. KABARCIK-TANE YAPIŞMA VERİMİ ÖLÇÜMÜ SONUÇLARI 64
5. TARTIŞMA VE SONUÇ 68
KAYNAKLAR 71
ÖZGEÇMİŞ 75

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2. 1: Silvit mineraline ait farklı görüntüler, (a): Keskin oktahedrallı kristaller, (b): Beyaz Silvitin üzerinde keskin mavi Halit küp, (c): Kırmızımsı Silvinit ve Halit, (d): Silvit ve turuncu Halit (Alyosif, 2021) 3

Şekil 2. 2: Silvitin kübik (a) ve oktahedral (b) kristalografik şekilleri (Alyosif, 2021). 4

Şekil 2. 3: Kapalı bir havzada evaporitlerin çökelme dizisine ait kavramsal model (Alyosif, 2021). 7

Şekil 2. 4: Saf KCl, K_2SO_4, $MgSO_4$, $MgCl_2$, ve NaCl'e ait çözünürlük diyagramı (Dean, 1999; Kütükçü, 2013) 9

Şekil 2. 5 : Na_2SO_4'tın sıcaklığa bağlı çözünürlük diyagramı görülmektedir (Thomsen vd., 1998; Kütükçü 2013). 9

Şekil 2. 6: 30°C'de Na_2SO_4-$MgSO_4$-H_2O sistemine ait faz diyagramı görünümü (Hildebrand, 1917; Kütükçü, 2013) 10

Şekil 2. 7: 83°C'de Na^+, K^+, Mg^{+2} / Cl^-, SO_4^{-2} // H_2O sistemine ait Löwenherz tipi gösterimi görülmektedir (Mullin, 2001; Kütükçü, 2013). 11

Şekil 2. 8: 25°C'de Na+, K+, Mg_2+ / Cl-, SO_4- // H_2O çözelti sistemine ait faz diyagramları; a) Termodinamik denge faz diyagramı, b) Metastabil denge faz diyagram (Hildebrand, 1917; Kütükçü, 2013) 12

Şekil 2. 9: Güneydoğu Türkmenistan'daki tuz yatakları jeolojik haritası (Gündüz ve Doğan, 1997). 17

Şekil 2. 10: Üst jüra tuz yataklarının korot kesiti (Gündüz ve Doğan., 1997). 18

Şekil 2. 11: Ultrases tayfı (Alp, 1998). 27

Şekil 2. 12: Titreşim hareketinin dalgasal gösterimi (G = Gevşeme, S = Sıkışma) (Alp, 1998; Tezeren, 2003; Onur, 2004). 29

Şekil 2. 13: Ses dalgalarının oluşturduğu sıkışma ve gevşeme evreleri (Onur, 2004; Güngören vd., 2018) 30

Şekil 2. 14: Çözünebilir kirleticilerin ultrasonik sistem yardımı ile yüzeyden uzaklaştırma mekanizması (Onur, 2004; Güngören vd., 2019). 32

Şekil 2. 15: Çözünmeyen kirleticilerin yüzeyden uzaklaştırılması (Alp, 1998; Tezeren, 2003; Onur, 2004). 32

Şekil 2. 16: Üretilen ultrasonik enerji destekli flotasyon hücresi (Özkan ve Kuyumcu, 2007). 34

Şekil 2. 17: Üretilen ultrasonik enerji destekli flotasyon hücresi (Güngören vd., 2015). 35

Şekil 3. 1: Ocaktan üretilen cevherin görünümü 37

Şekil 3. 2: Silvinit cevherinin merdaneli kırıcıya beslenme görünümü 38

Şekil 3. 3: Cevherin öğütme işleminde kullanılan değirmenin görüntüsü 38

Şekil 3. 4: Silvinit cevherinin hazırlama işlemimin şemetik olarak görünümü 39

Şekil 3. 5: Cevherin elek altı-elek üstü grafiği 40

Şekil 3. 6: Silninit cevherinin XRD analiz sonucu. 42

Şekil 3. 7: FTIR analiz görünümü 43

Şekil 3. 8: DTA termal analiz 43

Şekil 3. 9: TGA termal analiz 44

Şekil 3. 10: Çözeltilerin yüzey gerilimi ölçümlerinde damla boyutları 45

Şekil 3. 11: KSV attension theta lite gonyometre 45

Şekil 3. 12: Temas açısı ölçülmüş cevher parçası. a) pürüzlü haldeki parça, b) pürüzsüzlüğü arttırılmış cevher parçası. 46

Şekil 3. 13: Cevher tane boyutunun zamana göre çözünme analizi 47

Şekil 3. 14: Çözünmeyen malzemenin XRD analiz sonucu 48

Şekil 3. 15: Çözünmeyen malzemenin mikroskop görüntüsü 48

Şekil 3. 16: Doğal silvinit cevherinin mikroskop görüntüsü 49

Şekil 3. 17: Kabarcık-tane yapışma verimi ölçümlerinde kullanılan deney düzeneği (a) ve yöntemin şematik görünümü (b). 50

Şekil 3. 18: Ultrasonik enerjinin uylgulanma düzeneği 52

Şekil 3. 19: Cevherin zenginleştirilmesinin şematik olarak görünümü 52

Şekil 4. 1: Farklı derişimlerdeki çözeltilerin yüzey gerilimi ölçüm sonuçları 54

Şekil 4. 2: Doğal cevherin DAH konsantrasyonuna bağlı temas açısı değişim grafiği 55

Şekil 4. 3: Doğal cevherin DAH konsantrasyonuna bağlı flotasyon verim grafiği 56

Şekil 4. 4: Şlamdan arındırılmış cevherin DAH konsantrasyonuna bağlı flotasyon verim grafiği 58

Şekil 4. 5: Doğal ve şlamdan arındırılmış cevher arasındaki verim farkı 59

Şekil 4. 6: Doğal cevhere farklı sürelerle ultrasonik enerji uygulanması sonucu verimi 60

Şekil 4. 7: Ultrason uygulanmış doğal cevherin DAH konsantrasyonuna bağlı flotasyon verim grafiği 62

Şekil 4. 8: Ultrason uygulamaya tabi tutulmuş şlamdan arındırılmış cevherin DAH konsantrasyonuna bağlı flotasyon verim grafiği 63

Şekil 4. 9: Doğal ve şlamdan arındırılmış cevhere ultrasonik enerji uygulanarak DAH konsantrasyonuna bağlı aralarındaki verim farkı 64

Şekil 4. 10: Silvinit cevherinin kabarcık-tane yapışma sonucu..... 65

Şekil 4. 11: a) 5×10^{-4} M DAH kullaılarak yapılan doğal cevher, b) Reaktif kullanmadan yapılan şlamsız cevher, c) 5×10^{-4} M DAH kullanılarak şlamsız cevhere yapılan deney, d) Reaktif eklenmeden ultrason uygulaması yapılan deney, e) 5×10^{-4} DAH M kullanılarak ultrason uygulanarak yapılan deney 66

TABLO LİSTESİ

Tablo 2. 1: Silvitin tanımlayıcı mineralojik özellikleri (Alyosif, 2021). 5

Tablo 2. 2: Doğal olarak oluşan yaygın potas tuzları (Warren, 2006; Barker vd., 2008). 6

Tablo 2. 3: Dünya üzerindeki potasyum tuz havzalarının kıtalara göre dağılımı (Anonim, 2021) 15

Tablo 2. 4: Potas rezervlerinin ülkelere göre dağılım (Gündüz ve Doğan, 1997; Laskowski, 2008) 15

Tablo 2. 5: Karlyuk tuz yatağının özellikleri (Gündüz ve Doğan, 1997). 19

Tablo 2. 6: Karlyuk potasyum tuzunun minerolojik özellikleri (Gündüz ve Doğan, 1997). 19

Tablo 2. 7: Karabil cevherinin özellikleri (Gündüz ve Doğan, 1997). 21

Tablo 2. 8: Cevherin bazı fiziko- mekanik özellikleri (Gündüz ve Doğan, 1997). 21

Tablo 2. 9: Ultrases kullanan bazı endüstriler (Alp, 1998; Tezeren, 2003; Onur, 2004). 31

Tablo 3. 1: Kırılmış cevherin elek analizi sonuçları 39

Tablo 3. 2: Cevherin çözünme analizi sonuçları 47

Tablo 4. 1: Çözeltilerin özgül ağırlıkları 54

Tablo 4. 2: Çözeltilerin yüzey gerilimi ölçümü verileri 54

Tablo 4. 3: DAH Konsantrasyonları kullanılarak temas açısı ölçüm verileri 55

Tablo 4. 4: Doğal cevherin farklı DAH konsantrasyonlarındaki flotasyon sonuçları 56

Tablo 4. 5: Şlamdan arındırılmış cevherin farklı DAH konsantrasyonlarındaki flotasyon sonuçları 57

Tablo 4. 6: Doğal cevhere farklı sürelerde ultrason uygulaması 60

Tablo 4. 7: Ultrason uygulanmış doğal cevherin DAH konsantrasyonuna bağlı flotasyon verim sonuçları 61

Tablo 4. 8: Şlamdan arındırılmış cevhere ultrason uygulanmış DAH konsantrasyonuna bağlı flotasyon verim sonuçları 63

Tablo 4. 9:Kabarcık-tane yapışma verimi ölçümü sonuçları 65

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
°C	: Santigrad derece
dk	: dakika
m	: metre
µm	: Mikrometre
K	: Potasyum
Mg	: Magnezyum
Na	: Sodyum
Cl	: Klorür
O	: Oksijen
H	: Hidrojen

Kısaltmalar	Açıklama
MTA	: Maden ve Tetkik Arama Enstitüsü
TKM	: Türkmenistan
DAH	: Dodesilamin hidroklorit
CTAB	: Hegzadesil trimetil amonyum bromid

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ULTRASONİK ENERJİNİN POTASYUMLU TUZ CEVHERLERİNİN FLOTASYONUNA ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Akmal HAMRAYEV

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. İlgin KURŞUN ÜNVER

Bu tez çalışmasında; Türkmenistan'ın Lebap ili Karlyuk kasabasındaki potasyum tuzu madeni sahasından temin edilen temsili cevher numunelerinin fiziksel, kimyasal ve mineralojik olarak karakterizasyonu yapılmış ve cevherin flotasyon yöntemi kullanılarak zenginleştirilebilirliği incelenmiştir. Bu kapsamda flotasyonda kullanılacak reaktiflerin cinsinin ve miktarının tayini, optimal flotasyon koşullarının belirlenmesi ve ultrasonik enerjinin potasyum tuzu içeren cevherin flotasyonu üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

Deneylerde kullanılacak cevher, önce kırma ve öğütme işlemlerine tabi tutulmuş, daha sonra ise eleme yöntemi ile tane boyutuna göre sınıflandırılarak mikro-flotasyon deneyi için hazır hala getirilmiştir.

Mikro-flotasyon deneyleri öncesinden gerçekleştirilen çözünme analizlerinde, cevher içerisinde çözünmeyen kil minerallerinin olduğu tespit edilmiştir. Çözünmeyen fraksiyon içerisinde kil minerallerine ek olarak kuvars, kalsit, manyezit ve demir minerallerinin varlığına da rastlanmıştır. Cevher içerisinde bulunan silvit minerallerinin zenginleştirilmesi amacıyla mikro-flotasyon zenginleştirme yöntemi kullanılmıştır. Mikro-flotasyon yöntemi ile zenginleştirme kapsamında yapılan ön deneyler sonucunda, toplayıcı reaktif olarak katyonik bir toplayıcı olan dodesilamin hidroklorit (DAH) kullanılmasına karar verilmiştir.

Cevher öncelikle herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan şlam boyutunda kil mineralleri içeren doğal hali ile mikro-flotasyona tabi tutulmuştur. Daha sonra ise şlam uzaklaştırma işleminin etkilerinin incelenmesi amacıyla, orijinal cevher dağıtma ve dekantasyon yöntemleri kullanılarak şlam uzaklaştırma işlemine tabi tutulmuştur. Yapılan deneyler sonucunda şlam varlığının mikro-flotasyon verimini önemli derecede etkilediği belirlenmiştir. Doğal cevher ile 5×10^{-4} DAH konsantrasyonunda yapılan mikro-flotasyon deneyleri sonucunda %40,9 mikro-flotasyon verimi elde edilirken, şlamı uzaklaştırılmış cevher üzerinde aynı koşullar altında elde edilen mikro-flotasyon verimi %83,3 ulaşılmıştır.

Ultrasonik enerjinin etkilerinin incelendiği mikro-flotasyon deneyleri kapsamında ise, hem doğal hem de şlamı uzaklaştırılmış cevhere flotasyon işlemi öncesinde kondisyonlama aşamasında, ultrasonik banyo içerisinde 480 W güç ve 35 kHz frekansta ultrasonik enerji uygulanmıştır. Bu grup deneylerde öncelikle optimum ultrasonik işlem süresinin belirlenmesi amacıyla, orijinal cevher üzerinde ve 5×10^{-5} DAH konsantrasyonunda 1, 3, 5 ve 8 dk süre ile ultrasonik enerji uygulaması yapılmış, yapılan deneyler sonucunda ise 5 dk ultrasonik enerji uygulamasının yeterli olduğu görülerek, bundan sonraki deneylerde optimum süre olarak 5 dk alınmasına karar verilmiştir.

Ultrasonik enerjinin etkilerinin incelendiği mikro-flotasyon deneyleri sonucunda, 5×10^{-4} DAH varlığında ve 5 dk ultrason işlemi uygulanması sonrasında doğal cevher ile %82,3 flotasyon verimi elde edilirken, şlamı uzaklaştırılmış cevher ile elde edilen flotasyon verimi %86,4 seviyesine yükselmiştir.

Bu tez sayesinde, silvit cevherinin flotasyon yöntemi kullanılarak zenginleştirilmesinde en iyi sonucun toplayıcı reaktif ile kondisyonlama aşamasında ultrasonik enerji uygulaması ile elde edilebileceği ortaya konulmuş olup, ultrasonik enerji uygulanmadan önce elde edilen en yüksek flotasyon verimi, ultrasonik enerji uygulanmasının etkisi sonucunda önemli oranda geliştirilerek %40,9'dan %86,4 seviyesine yükseltilmiştir. Ultrasonik enerji uygulanması sonucu elde edilen verim yükselişinin, tuz madenciliği açısından önemi çok yüksektir.]

Ocak 2022, [89] sayfa.

Anahtar kelimeler: [Potasyum klorür, Sodyum klorür, Mikroflotasyon, Ultrasonik enerji, Kil mineralleri]

SUMMARY

M.Sc. THESIS

INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF ULTRASONIC ENERGY ON FLOTATION OF POTASSIUM SALT ORE

Akmal HAMRAYEV

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Mining Engineering

Supervisor : Prof. Dr. İlgin KURŞUN ÜNVER

In this thesis study; physical, chemical, and mineralogical characterization of representative ore samples obtained from potassium salt mine site was performed and enrichment of the ore using flotation method was investigated. In this context, the determination of the type and amount of reagents to be used in flotation, the determination of optimal flotation conditions and the effects of ultrasonic energy on the flotation of potassium salt containing ore were investigated.

The ore to be used in the experiments was first subjected to crushing and grinding processes, and then classified according to particle size by sieving method and prepared for the microflotation experiment.

In the dissolution analyzes performed before the flotation experiments, it was determined that there were insoluble clay minerals in the ore. In addition to clay minerals, quartz, calcite, magnesite, and iron minerals were also detected as the insoluble fraction. Microflotation enrichment method was used to enrich the sylvite minerals in the ore. As a result of the preliminary experiments carried out within the scope of enrichment by microflotation method, it was decided to use dodecylamine hydrochloride (DAH), which is a cationic collector, as a collector for the experiments.

The ore was first subjected to the microflotation in its natural state that containing clayey minerals in slime size without being subjected to any pretreatment. Then, in order to examine the effects of the slime removal process, the original ore was subjected to slime removal using the dispersion and decantation methods. As a result of the experiments, it was determined that the presence of slime significantly affects the microflotation efficiency. As a result of microflotation experiments performed at 5×10^{-4} M DAH concentration on the natural ore, 40.9% flotation efficiency was obtained, while the flotation efficiency obtained under the same conditions on the ore from which the slime coating clay minerals was removed was 83.3%.

In the scope of micro-flotation experiments where the effects of ultrasonic energy are examined, ultrasonic energy was applied to both natural and slime-removed ore before the flotation process, during the conditioning phase, with the help of an ultrasonic bath with a power of 480 W and frequency of 35 kHz. In this group of experiments, in order to determine the optimum ultrasonic processing time, ultrasonic energy was applied for 1, 3, 5 and 8 minutes on the original ore and at 5×10^{-5} DAH concentration, and as a result of the experiments, it was determined that the application of ultrasonic energy for 5 minutes was sufficient, In the next experiments, 5 minutes was decided as the optimum time.

As a result of the microflotation experiments, in which the effects of ultrasonic energy were examined, in the presence of 5×10^{-4} M DAH and after 5 min of ultrasonic treatment, 82.3% flotation efficiency was obtained with natural ore, while the flotation efficiency obtained with ore from which the slime coating clay minerals was removed increased to 86.4%

This result indicated that the best result in the enrichment of silvite ore using the flotation method can be obtained as a result of the application of ultrasonic energy in the conditioning phase with the collector, and the highest flotation efficiency obtained before the application of ultrasound. As a result of the effect of ultrasonic energy application, it has been significantly improved and enhanced from 40.9% to 86.4%. The increase in efficiency obtained as a result of the application of ultrasonic energy is very important for salt mining.]

January 2022, [89] pages.

Keywords: [Potassium chloride, Sodium chloride, Microflotation, Ultrasonic energy, Clay minerals]

1. GİRİŞ

Potasyum hem insanlara hem de hayvanlara besin kaynağı olan bitkiler için vazgeçilmez elementlerin biridir. Dünyada üretilen potasyum cevherinin ortalama %95'i gübre ve geri kalan %5'i de ilaç, boya ve kimyasal reaktif olarak kullanılmaktadır. Gübre olarak kullanılan başlıca potasyum konsantreleri olarak: potasyum klorür (KCl), potasyum sülfat (K_2SO_4) ve potasyum magnezyum sülfattır (K_2SO_4 $2MgSO_4$). Yüksek potasyumlu (K_2O) ve kaba taneli ürünler daha çok kullanılır (Laskowski vd., 2008).

Potasyum cevherlerin zenginleşmesi için çeşitli yöntemlerin geliştirilmesi ve ekonomik olarak zengin hale getirilmesi, orijinal cevherin mineral bileşimi ile ayrılmaz bir şekilde birbirine bağlıdır (Laskowski vd., 2008).

Değerli bileşenleri cevherden zengin konsantreye ayırmak için, cevherin fiziksel ve minerolojik özelliklerinin iyi bilinmesinin yanı sıra, her bir bileşeninin fiziksel ve kimyasal özelliklerini detaylı bir şekilde inceleyerek etkin zenginleştirme gerçekleştirmek mümkün olabilmektedir (Pokrovsky, 2001).

Zenginleştirme prosesinin en etkili yöntemini seçmek için, cevherin sudaki çözünürlük özelliklerinin bilinmesi gereklidir. Cevheri oluşturan mineral bileşenleri, minerallerin fiziksel özellikleri: renk, parlaklık, saydamlık, sertlik, dilinim, yoğunluk, manyetik özellik ve kırılganlık vb. tüm özellikler cevher hazırlama ve zenginleştirmenin en etkili teknolojik şemasını oluşturmak için önemli özelliklerinden sayılmaktadırlar (Al-Harahsheh ve Al-Itawi, 2005).

Flotasyon yöntemi, az miktarda çamur içeren yüksek kaliteli silvinit cevherlerinden potasyum klorürün ayrılmasında etkilidir.

Potasyum tuzlarının kaynağı, gang mineralleri ile birlikte bir veya daha fazla değerli mineral içeren cevher olarak tanımlanabilir.

Dünyanın en büyük potasyum ve sofra tuzu havzalarından birisi olan Asya kıtasında yer alan Türkmenistan'ın Gaurdak-Köytendağ bölgesinde bulunmaktadır. Bölgedeki potasyum tuz yatakları aktif olarak Karlyuk kasabasında Türkmen-kali tarafından üretim yapılmaktadır. Karlyuk yatağı, kentin güneybatısında ve Karlyuk kıyısal çökmenin doğusuna doğru cevher

damarları uzanmaktadır. Gaurdak formasyonun alt bölümü sahada 400 m kalınlığındadır. Potasyum tuzu tabakaları esas sofra tuzu kütlesinin üst kısmında bulunur ve güneybatıya doğru çok az eğim gösterirler.

Flotasyon metodu ile elde edilen KCl ziraatta, NaCl soda üretiminde kullanılmaktadır. Kimyasal konsantre miktarı daha fazladır. Kimyasal konsantre sonucu elde edilen KCl ve NaCl yiyecek sanayinde kullanılmaktadır (Kütükçü, 2013).

2. GENEL KISIMLAR

2.1. SİLVİT MİNERALİ HAKKINDA BİLGİLER

Silvit ya da silvin (KCl) ismini, Hollanda'da bir fizikçi ve kimyager olan François Sylvius de le Boe'nin (1614-1672) adı hatırına, Sylvius'un tuzu anlamına gelen Latince "sal Digestibus Sylvii" kelimesinden türetilerek silvit adını almıştır (Alyosif, 2021). Şekil 2.1'de silvit mineralinin farklı koşullar altında kristalleşmesi sonucu değişik renklere sahip olan görüntüleri gösterilmektedir.



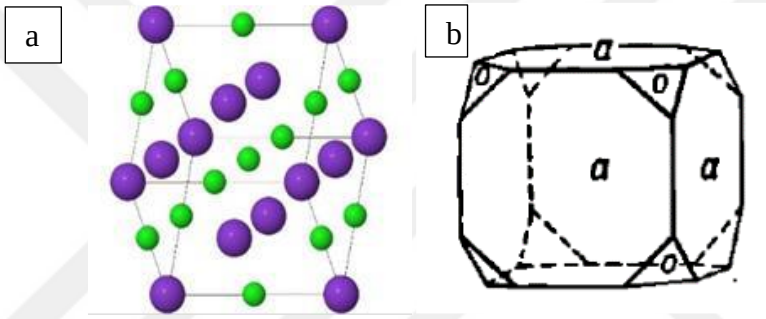
Şekil 2. 1: Silvit mineraline ait farklı görüntüler, (a): Keskin oktahedrallı kristaller, (b): Beyaz Silvitin üzerinde keskin mavi Halit küp, (c): Kırmızımsı Silvinit ve Halit, (d): Silvit ve turuncu Halit (Alyosif, 2021)

Silvinit cevheri mineralojik olarak, karnallit ($KMgCl_3$-$6H_2O$), halit (NaCl), potas (KCl) gibi flor, klor, brom ve/veya iyot içeren mineraller grubu olan halojenler grubuna ait mineraldir (Yager, 2016).

Genel olarak halit, sylvinitten daha fazla olarak bulunur. Silvinit, halitten acı tadı ile ve kristal yapısı ile ayrıt edilmektedir. Evaporit yataklarında, grimsi veya beyaza yakın renklerde, camsı özelliğe sahip, kübik kristaller halinde, halit ve jips yığınlar şeklinde birikebilmektedir. Evaporit tortularının temel bileşenleri, silvinit ve halittir (Alyosif, 2021).

Karnallit ortorombik kristalleşme özelliğine sahiptir. Karnallit, halit ve silvinit ile birlikte evaporit tortu yataklarının temel minerallerinden biridir. Renksiz veya beyaz ile soluk kırmızımsı rengine yakın renktedirler. Silvinit ile halit arasındaki farkı yalnızca kristal morfolojisiyle ayırt etmek zordur, ama silvitin önemli ölçüde daha düşük kırılma indeksi özelliğinden yararlanarak iki mineral arasında bir ayrım gerçekleştirmek mümkündür. Potasyum, menekşe alevi rengini verirken, içerisindeki sodyum oranının artması ile sarı alev rengi ortaya çıkmaktadır (Monte vd., 2004).

İzometrik, hekzagonal kristal biçimine sahiptir. Şekil 2.2 (a)'da kübik şekli ve (b)'de ise oktahedral verilmiş, sıklıkla kombinasyon halindedir. Genellikle kübik dilinim gösteren granüler kristal kütleler, masif, kompakt, tanesel ve sütunsal yapılarda gözlenmektedir.



Şekil 2. 2: Silvitin kübik (a) ve oktahedral (b) kristalografik şekilleri (Alyosif, 2021).

Silvitin tanımlayıcı mineralojik özellikleri ise Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2. 1: Silvitin tanımlayıcı mineralojik özellikleri (Alyosif, 2021).

Silvit		
Grup		Evaporitler (halojenler)
Kimyasal Bileşimi		Genel olarak saf KCl; %52,4 K ve %47,6 Cl (Halit içermektedir)
	Sertlik (Mohs)	2-2,5
Fiziksel Özellikleri	Dilinim	{001} yüksek düzeyde
	Renk	Renksiz şeffaf veya beyaza yakın, gri, mavimsi, hematit enklüzyonunun nedeniyle sıkça sarımsı ile kırmızımsı, az miktarda mavi veya mora yakın renkler oluşmaktadır
	Yoğunluk	1,993 g/cm^3 (ölçülen) 1,987 g/cm^3 (hesaplanan)
	Parlaklık	Camsı parlaklıkta ve yağlı
	Şeffaflık	Saf olunca şeffaf yakın, yarı şeffaf
	Tat	Tuzlu tat, halitten daha acı
	Dayanım	Kolay kırılganlık gösterır
	Kırılma	Konkoidal kırıklar
Ayırıcı Özellikleri		(NaCl) halit ile arasında benzerlik oranı çok yüksektir, halite baktığında acı tada sahiptır, kristalleşmesinde farklılık vardır.
Bulunuşu		Halit mineraliyle aynı ortamda bulunma olasılığı fazladır. Sudaki çözünürlüğü halite göre daha fazla olduğu için daha az bulunmaktadır. Tuzlu göllerin kıyı şeritleri ve kuru göller gibi evaporit yatakları, tortul tuz yatakları
Birlik mineralleri		Halit, jips, karnalit, kainit, hematit, polihalit ve anhidrit
Suda çözünürlük		Suda kolaylıkla çözünür %21,74 (0 °C) %25,39 (20 °C) %36,05 (100 °C)

2.1.1. Potasyum Tuzları

Potasyum, jeolojik ve hidrolojik süreçler sonucunda oluşan ve suda kolayca çözünmeye maruz kalan potas tuzları içeren bir kayaç türüdür. Potas minerallerinin içerisinde, silvit ve karnallit yeterli miktar bulunduklarında ekonomik açıdan uygun cevher hale gelir (Warren, 2006). Tablo 2.2'de yaygın olarak bulunan doğal potas tuzlarının isimleri ve kimyasal formülleri verilmiştir.

Tablo 2. 2: Doğal olarak oluşan yaygın potas tuzları (Warren, 2006; Barker vd., 2008).

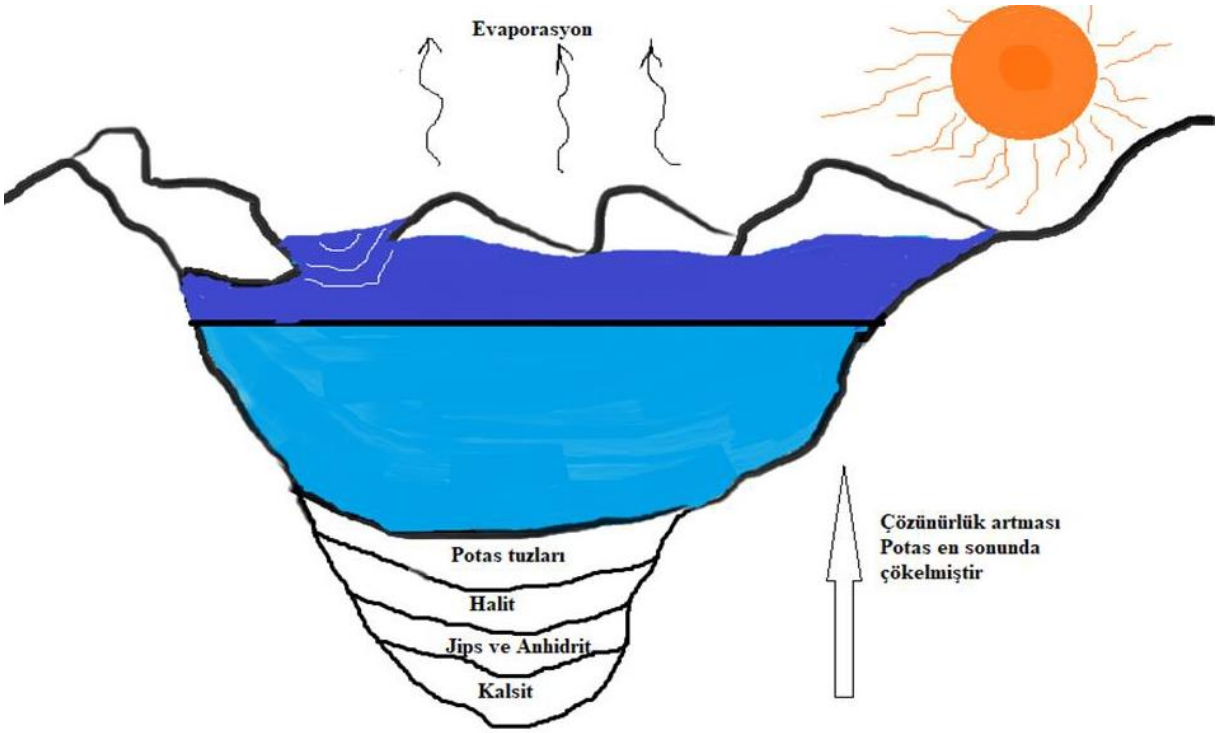
Bileşik/Mineral	Formül	Potasyum oksit eşdeğeri, %
Potasyum oksit	K_2O	100
Silvit	KCl	63,09
Silvinit	KCl-NaCl	63,17
Langbeinit	K_2SO_4-$2MgSO_4$	22,70
Karnalit	$KMgCl_3$-6H2O	16,95
Kainit	$MgSO_4$-KCl-3H2O	18,92
Leonit	K_2SO_4 -$MgSO_4$ -$4H_2O$	25,69
Hanksit	$Na_2K(SO_4)_9(CO_3)_2Cl$	3,00
Polihalit	K_2SO_4-$MgSO_4$-$2CaSO_4$-$2H_2O$	15,62

Deniz ve bazı kıta sularında buharlaşma yoluyla daha yüksek derişimlere ulaşarak yüzeyde veya sığ yüzeyde çökelerek, doğal potasyum evaporitlerini oluştururlar (Warren, 2006; Barker vd., 2008).

2.1.2. Silvitin Oluşumu

Yüksek derecede çözünürlüğüne sahip potasın biriktirilebilmesi için, yalnızca son derece kısıtlı ve karasal ortamların olması şarttır. Dünyadaki silvinit yataklarının çoğu, evaporit yataklarında bulunmaktadır. Tuz göllerinde silvinit ve halit mineralleri (evaporitler) aynı havuzda birlikte çökelerek tabakalar oluştururlar. Silvinitler, diğer evaporitlere göre çok çözünen özelliğine sahip olduklarından çok kuru tuzlu su ortamlarında en son çökelen mineral olarak bilinmiştir.

Şekil 2.3'te evaporit minerallerin çökeltme sırası ok işareti ile gösterilmektedir. Kapalı veya sınırlı bir havza içerisinde kapalı kalmış bir denizden kaynaklanan tuzlu su ortamından oluşumunun kavramsal modeline göre ilk oluşan kalsit iken potasyum tuzları en son çökelmiştir (Warren, 2006; Barker vd., 2008).



Şekil 2. 3: Kapalı bir havzada evaporitlerin çökelme dizisine ait kavramsal model (Alyosif, 2021).

2.2. TUZLU SU SİSTEMLERİNE AİT FAZ DİYAGRAMLARININ İNCELENMESİ

Tuz ve çözünür cevher sistemleri kimyasal açıdan bakıldığında çok kolay gibi gözükse de sistem içerisinde değişik iyon çeşitlerinin artması, farklı iyonların davranışları, dış faktörün etkileri, termodinamik ve kinetik faktörlerinde gösterdiği etki ile kontrol edilmesi ve anlaşılması zor olan konu haline gelmektedir (Kütükçü, 2013).

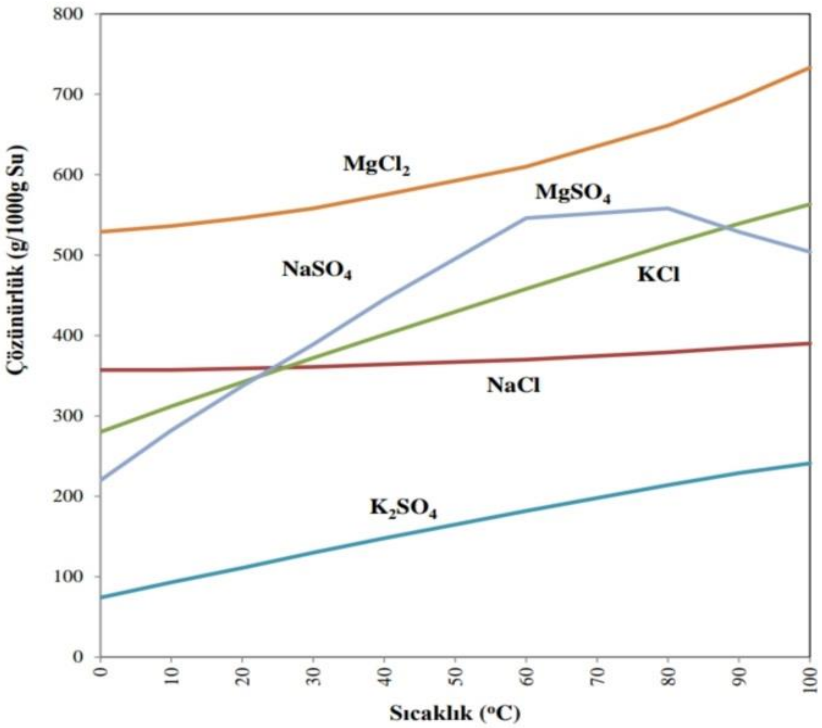
Tuz sistemler ile ilgili zorlukları kolayca anlamak ve bu sorunları çözmek için öncelikle bütün faktörleri sırası ile detaylı bir şekilde incelemek ve araştırmak gereklidir. Bu prosesi detaylı bir şekilde araştırma yapmadan, tam olarak öğrenmeden tuz sistemlerinden istenilen zengin konsantreyi uygun bir zenginleştirme yöntemi ile elde etmek çok zordur (Kütükçü, 2013).

Bu sistemler uzun yıllardır çalışmalara konu olmuş bir sistem olarak bilinmekte ve bu nedenle uzun yıllar içerisinde kullanılan yoğunluk ve konsantrasyon birimlerinde farklılıklar gösteriyor. Tuz sistemlerinde en çok kullanılan ve halen yaygın kullanım gören birim "Bome" birimi olarak bilinmektedir. Bome (^{0}Bé) ile yoğunluk (d) arasındaki ilişki 1.1 nolu denklemde verilmektedir (Kütükçü, 2013).

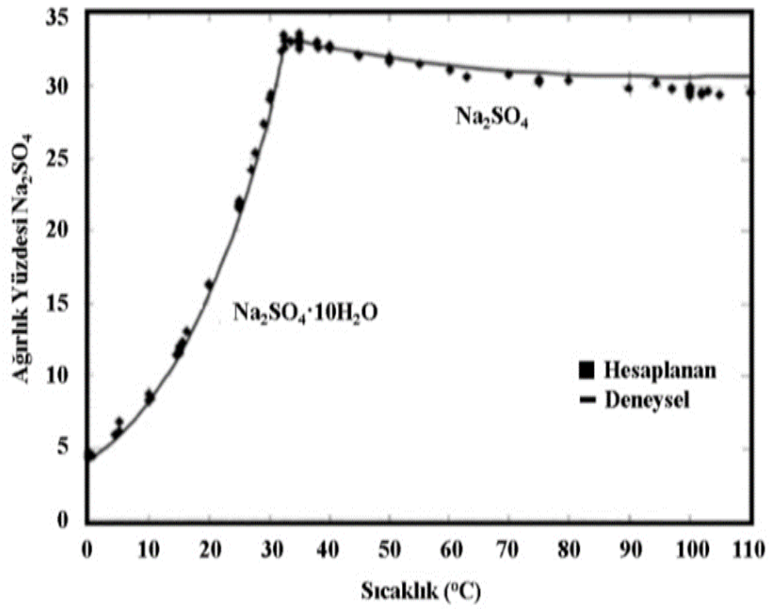
$$Be = \frac{144{,}38(d-1)}{\mathrm{d}} \qquad 1.1$$

Bome birimi ile yoğunluk arasındaki ilişki denklemden de anlaşılacağı gibi doğrusal bir hareket söz konusu değildir. Bome biriminden başkada yıllar içerisinde mol oranı da kullanılmış olarak bilinmektedir (Dean, 1999).

Saf KCl, K_2SO_4, $MgSO_4$, $MgCl_2$, Na_2SO_4 ve NaCl'e ait çözünürlük diyagramı Şekil 2.4'te görülebilmektedir. Grafikte anlaşıldığı gibi tek tip tuz içeren sistemlerde hangi yoğunluk aralığında hangi tuzun elde edileceği grafiklerden kolaylıkla görülmektedir. Ancak Şekil 2.5'ten görülebileceği gibi bazı tuzların sıcaklığa bağlı olarak kristal suyu miktarlarının artışını anlamak mümkündür. Saf su içerisinde doygun hale gelen potasyumun miktarında değişiklikler oldukça tuzun kristal yapısında ve buna bağlı olarak da fiziksel özelliklerinde değişimler meydana gelmektedir. Flotasyon sırasında mineralin kristal yapısı değişmesi ile beraber, kristal parçacıkların çözünürlük hızında belirgin değişimler meydana gelebilmektedir. Bu nedenle tuzlarla çalışılırken sıcaklık kontrolü önemli hususların başında önem arz ediyor (Kütükçü, 2013).

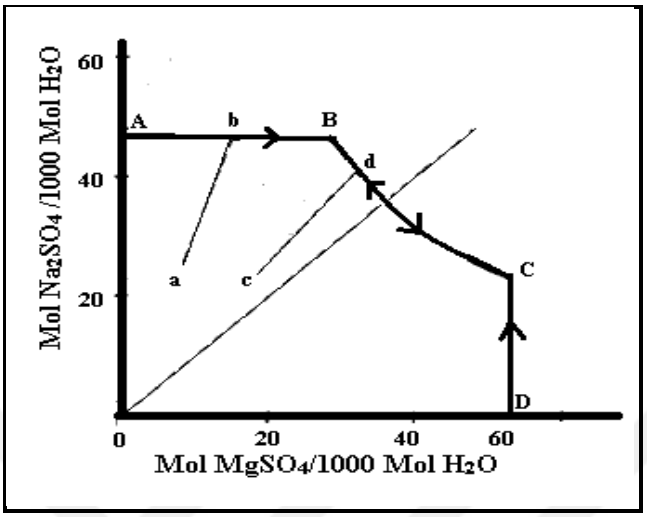


Şekil 2. 4: Saf KCl, K_2SO_4, $MgSO_4$, $MgCl_2$, ve NaCl'e ait çözünürlük diyagramı (Dean, 1999; Kütükçü, 2013)



Şekil 2. 5 :Na_2SO_4'tın sıcaklığa bağlı çözünürlük diyagramı görülmektedir (Thomsen vd., 1998; Kütükçü 2013).

Tuz çözelti sistemleri üç iyon içerdiğinde sıcaklığın ve iyonun karakterizasyonuna bağlı olarak tek tip tuzların çökmesi ile beraber çift tuzların çökmesi de meydana gelmektedir. Şekil 2.6'da 30°C'de Na_2SO_4 $MgSO_4$ H_2O sistemine ait faz diyagramı gösterilmiştir (Kütükçü, 2013).

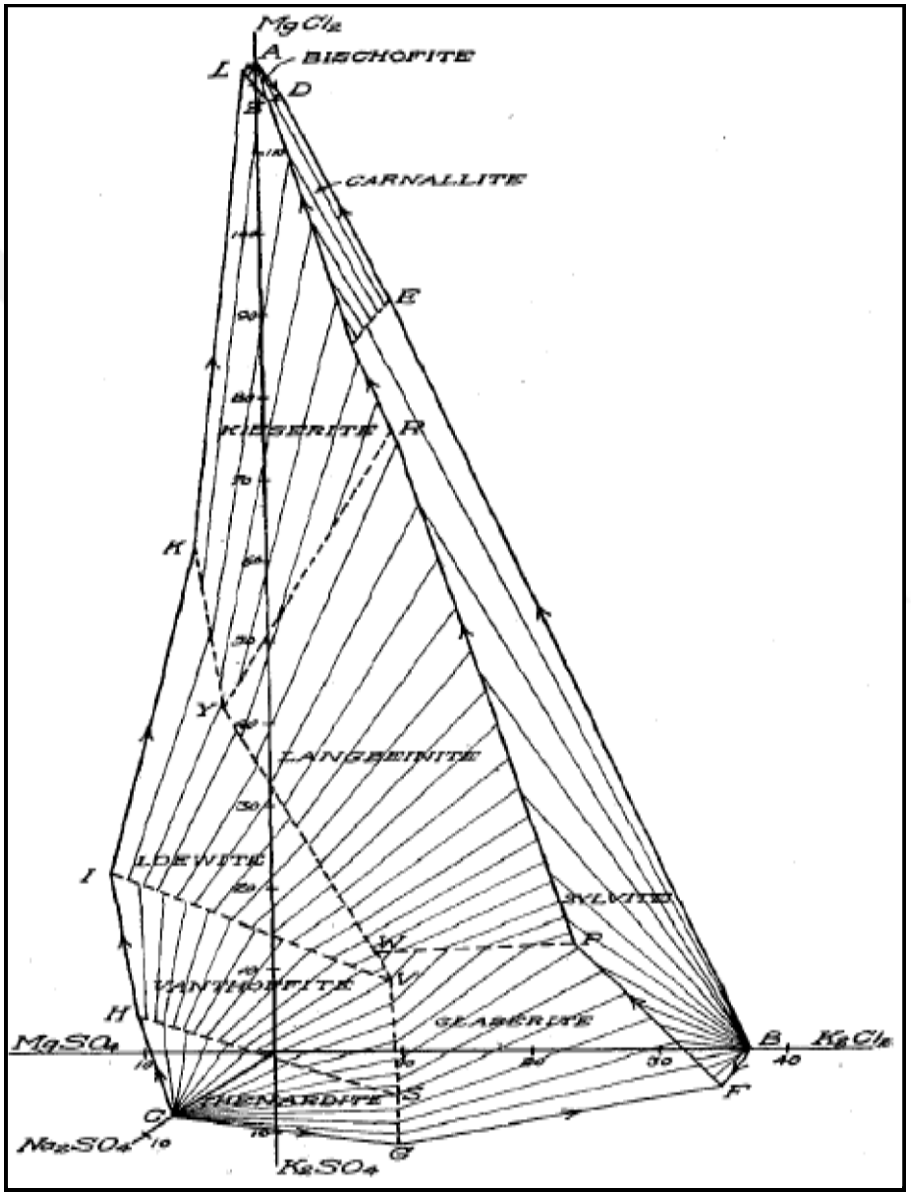


Şekil 2. 6: 30°C'de Na_2SO_4-$MgSO_4$-H_2O sistemine ait faz diyagramı görünümü (Hildebrand, 1917; Kütükçü, 2013)

Şekil 2.6'da AB çizgisi sodyum sülfata doygun çözeltinin karakterizasyonu, BC eğrisi astrakanit ($Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$) doygun çözeltinin ve CD çizgisi de magnezyum sülfata doygun çözeltinin karakterizasyonunu vermektedir. Örneğin "a" karakterizasyonundaki bir çözelti ısıtılarak buharlaşmaya tabi olur ise yoğunlaşarak AB çizgisini kesecek ve sodyum sülfatta çökme meydana gelmeye başlayacaktır. Sodyum sülfat çöküşü ile beraber karakterizasyon "B" noktasına ilerlemeye başlayacak ve bu noktada astrakanit'te yavaş yavaş çökme meydana gelecektir. Su buharlaşması bitene kadar karakterizasyon bu noktada kalmaya devam edecek ve dipte sodyum sülfat ile astrakanit beraber görülmeye başlayacaktır. "c" karakterizasyonuna sahip bir çözelti ise ısıtılarak buharlaşması ile birlikte BC çizgisinin eğrisini keserek ve dB yönünde ilerleme yapacaktır. İlk başlarda astrakanit çökerken B noktasında sodyum sülfat da kristalleşerek çökmeye ilerleme yapacaktır. Buharlaşma bitmeye yakın ilk sodyum sülfat sonra ise astrakanit çökerek beraber görünmeye başlayacaktır **(**Hildebrand, 1917; Kütükçü, 2013)

Deniz suyu karakterizasyonuna geçişte çözelti sistemi çok daha kompleks bir hale gelebilmektedir. Deniz suyu buharlaşarak yoğunlaşması ile beraber sürekli sodyum klorür içerdiği için sodyum klorürce doygun çözeltiye başka tuzların yani potasyum klorür ve magnezyum klorür, magnezyum sülfat gibi tuz çeşitlerinin de eklenmesi ile termodinamik

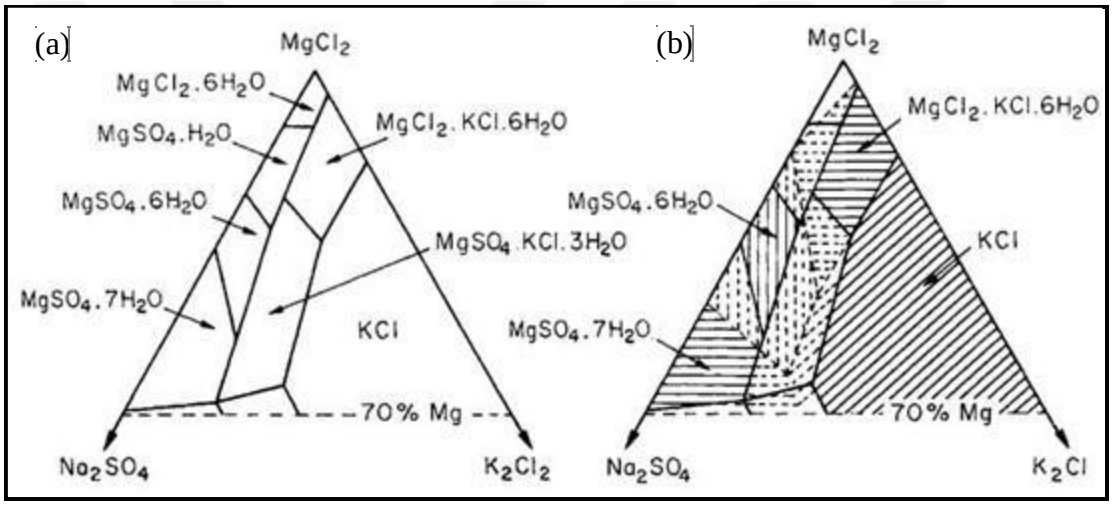
çözünürlük verileri elde edilmektedir. Şekil 2.7'de 83°C'de Van't Hoff'un verilerini kullanarak Hildebrand tarafından çizilen Na^+, K^+, Mg^{+2} / Cl^-, SO_4^{-2} // H_2O sistemine ait Löwenherz tipi görünüm gösterilmektedir. Kesişim çizgileri her iki tuzunda doygun çözeltinin bir arada olduğu tuzların birikimini oluşturmaktadır. Löwenherz tip diyagramlar termodinamik dengeye gelmesi durumunda güvenilir seviyeye ulaşır. Bu diyagramlarda su ve sodyum klorür miktarı da dikkate alınarak verilmesi gerekmektedir (Mullin, 2001; Kütükçü, 2013).



Şekil 2. 7: 83°C'de Na^+, K^+, Mg^{+2} / Cl^-, SO_4^{-2} // H_2O sistemine ait Löwenherz tipi gösterimi görülmektedir (Mullin, 2001; Kütükçü, 2013).

Uzun yıllardır yapılan deneysel çalışmalarda verilerin, bu diyagramlarla gösterilmesi zor olduğundan daha kolay bir diyagramların kullanılmasını uygun görülmüştür. Şekil 2.8 (a)'da

Na^{+}, K^{+}, Mg_2^{+} / C_{l0}^{-},SO_4^{-2} // H_2O sistemine ait Jànecke tipi denge diyagramı verilmiştir. Su ve NaCl miktarları hakkında bilgi vermeden denge solüsyonu bölge takibini bu diyagramda kolaylaştırılmıştır. Şekil 2.8 (a)'da termodinamik olarak hangi sıcaklıkta ve hangi bölgede hangi tuzun elde edildiği verilmektedir. $MgSO_4 \cdot KCl \cdot 3H_2O$ (Kainit) geniş bir kompozisyon aralığında elde edilebilmek için termodinamik denge faz diyagramı kullanılmaktadır. Şekil 2.8 (b)'de ise metastabil denge bölgelerinin sınırlarını göstermektedir. Şekil 2.8 (a)'ya göre kainit bölgesinin kompozisyonunda bir salamura hızlı buharlaştırılırsa deneysel olarak kainit tuzunun olmadığını görebilmekteyiz. Şekil 2.8 (b) ayrıntılı incelenirse; $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 3H_2O$, KCl, $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ ve $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ bölgeleri genişleyerek kainit tuzu bölgesini kapatarak kainit tuzun eldesi engellenmiş olarak bilinmektedir (Kütükçü, 2013).



Şekil 2. 8: 25°C'de Na+, K+, Mg_2+ / Cl-, SO_4- // H_2O çözelti sistemine ait faz diyagramları; a) Termodinamik denge faz diyagramı, b) Metastabil denge faz diyagram (Hildebrand, 1917; Kütükçü, 2013)

Salamura, genellikle doğa şartlarından maksimum düzeyde yararlanılarak yapılmaktadır. Sistemin basitleştirilmesi ve kolay kontrol edile bilinmesi için üretilen hammadde kademeli olarak en kolay ayrılabilir tuzdan başlanarak ayrıştırılmaktadır. Örneğin KCl, NaCl ve $MgCl_2$ sisteminde ilk önce NaCl erime noktası en düşük olduğundan NaCl çözeltisi yoğunlaştırılır ve $MgCl \cdot KCl \cdot 6H_2O$ çift tuzu çöktürülmektedir. $MgCl \cdot KCl \cdot 6H_2O$ çift tuzu sonrasında yine sıcaklığa bağlı seçimli çöktürme ile KCl ve $MgCl_2$ 'ye ayrıştırılmaktadır (Kütükçü, 2013).

2.3. DÜNYADAKİ VE TÜRKMENİSTANDAKİ POTASYUM REZERVLERİ İLE İLGİLİ BİLGİLER

Deniz suyunun uzun yıllar içerisinde buharlaşması sırasında kristalleşmeleri sonucu çözünür tuz birikintilerini oluşturmuş olarak bilinmektedir. Deniz suyu, Na^{+} dahil olmak üzere çeşitli K^{+}, Mg^{+2}, Ca^{+2}, Cl tuz iyonlarını içermektedir. Doğal koşullarda, deniz suyundaki tuzların konsantrasyonu düşüktür ve çözelti doygunluktan çok uzaktır. Deniz suyunun uzun süreli buharlaşması ile tuz konsantrasyonu yavaş yavaş artmaktadır. Suda bulunan tuz iyonlarının konsantrasyonu doygunluğa ulaşması ile, buharlaşma sonucunda tuz iyonları sırası ile öncelikle daha az çözünmüş tuzlar başta olmak üzere tuz kristalleri çökmeye başlar (Laskowski, 2008; Filippov, 2021).

Lagün sınırlarına deniz suyunun girişi sonucunda ve yoğun buharlaşması ile tuzların doymuş bir çözeltiden kristalizasyonu gerçekleşmektedir. Tuzların kristalleşerek çökelmesi bölgenin jeokimyasal, hidrojeolojik, iklimsel ve diğer faktörlere bağlıdır. Çökelme sırasında çok az çözünen tuzlar, örneğin: kalsiyum ve magnezyum karbonatlar, kireçtaşı, traverten, dolomit ve marn gibi kil tuzları önce çökelirler ve sonra jips ve anhidrit kristalleri oluşturulur. Suyun daha fazla buharlaştırılması, sodyum klorürün potasyum klorür (silvinit) ile çökelmesine yol açar. Ayrıca, tuzlu su konsantre elde edildiğinde, bu tuzlar, kainit, kieserit ve son olarak en çözünür olanları karnallit ve bişofite çökebilir (Laskowski, 2008; Filippov, 2021).

Lagünün sığlaşması sonucu, açık deniz ile bağlantısı kesilir, su tamamen buharlaşır ve ortaya çıkan tuz tabakası kil birikintileri ile birlikte tabaka oluşturmaktadır (Laskowski, 2008; Filippov, 2021).

Lagünün sığlaşması sonucu, açık deniz ile bağlantısı kesilir, su tamamen buharlaşır ve ortaya çıkan tuz tabakası kil birikintileri ile birlikte tabaka oluşturmaktadır (Laskowski, 2008; Filippov, 2021).

Dünya tarihinin bazı dönemlerinde (Permiyen, Jura, Üçüncül, vb.), Dünyanın belirli bölgelerinde tuz birikimi için özellikle elverişli koşullar, büyük rezerve sahip tuz yataklarının oluşmasına neden olmuş olarak bilinmektedir (Hildebrand, 1917; Kütükçü, 2013).

Doğrudan biriktirme ile oluşan tuz kayası birikintilerine birincil yani primer yataklar olarak isimlendirilir. Çoğu durumda, bu birincil oluşan tortular, sonraki dönemlerde bileşim ve oluşumda önemli değişiklikler geçirir. Çevresel faktörlerin tuz kayaçları üzerindeki etkisi

birikimden hemen sonra başlar, havuz suyundaki tuzların konsantrasyonu azaldığında (örneğin, deniz suyu sığ erozyon nedeniyle lagüne girdiğinde), bazı tuzlar çözelti haline gelir ve kıyı bölgelerindeki birikintiler ayrışır. Daha sonra deniz suyunun buharlaştırılmasıyla, anhidrit, halit ve yeni silvinit katmanları, daha önce biriktirilmiş silvinit katmanlarının üzerinde tekrar yeni katman oluşturur (Kütükçü, 2013).

Birincil birikintilere ek olarak, kökeninin az miktarda tatlı suyun tuz tabakasına nüfuz etmesi ile ilişkili olan başka birikintiler de vardır. Son olarak, her tuz birikintisinde, birincil tuz birikintilerinin süzülmesi ve çözünmesinden kaynaklanan alçıtaşı, çözünmeyen formunda çeşitli artık oluşumlar vardır. Çözünür mineral tuz yatakları, Dünya'nın yaşamının birçok jeolojik döneminde ortaya çıkmış olarak bilinmektedir. Bilinen potas yataklarının en önemlisi Devoniyen'de ve özellikle Paleozoyik döneminin Permiyen dönemlerinde (Starobinskoye, Verkhnekamskoye, Prikaspiyskoye, Karlsbatskoye, Stasfurt) oluşmuştur. Diğer potas tuzları daha sonra oluşmuş olarak bilinmektedir. Mezozoik döneminde (Gaurdak) potasyum tuz yatakları oluşmuştur (Anonim, 2021).

Yerkabuğunun yüzeye yakın kayalıklarında, potasyum içeren minerallerin iki ana grubu ayırt edilir: alüminosilikat, halojen ve sülfat grupları olarak ayrılır (Kütükçü, 2013).

Alüminosilikat grubu potasyum tuzları çok yaygın görülebilir, ancak mineralleri az miktarda çözünür, çözünmeyen kısım ise çok miktardadır. Halojen ve sülfat potasyum mineralleri grubu iyi çözünürlük ile karakterize edilir ve potas gübrelerinin üretimi için ana hammadde tabanını oluşturur (Gündüz ve Doğan, 1997).

Potasyum klorür üretimi için ana hammaddeler doğal potas cevherleridir (silvinit ve karnalit-madde içeriği %12-15 olan sodyum ve magnezyum tuzlarının safsızlıkları olan tuzlar). Gübre olarak tarımda doğal cevherlerden potasyum klorür üretimi ilk kez 1861'de Almanya'da (Stasfurt) ortaya çıkmıştır **(**Laskowski, 2008; Anonim, 2021).

Tablo 2. 3: Dünya üzerindeki potasyum tuz havzalarının kıtalara göre dağılımı (Anonim, 2021)

Kıtalar	Rezervler (milyon/ton)	(%)
Kuzey Amerika	14687	36,6
Güney Amerika	210	0,5
Afrika	155	0,4
Avrupa	23169	59,6
Asya	1962	3,9
Avustralya	14	-
Toplam	40187	100

Toplamda, yirmiden fazla ülkede potas yatakları bilinmektedir ve bu hammaddenin ana rezervleri Rusya, Kanada, Belarus,ve Almanya olmak üzere dört ülkede yoğunlaşmaktadır. Aynı zamanda, potas cevheri madenciliği şu anda sadece 14 ülkede gerçekleştirilmekte olup, potasyum üreticilerinin çoğu şu anda tam kapasitede çalışmamaktadır. Kanada, Rusya ve Beyaz Rusya'da az kullanılan kapasiteli silvinit ocakları mevcuttur (Gündüz ve Doğan, 1997; Anonim, 2021).

Tablo 2. 4: Potas rezervlerinin ülkelere göre dağılım (Gündüz ve Doğan, 1997; Laskowski, 2008)

Ülkeler	Milyon ton K_2O Rezervi	(%)
Rusya	20346	50,7
Kanada	14506	36,1
Beyaz Rusya	1482	3,7
Almanya	1220	3
Türkmenistan	726	1,7
Tayland	300	0,8
Diğer	1613	4
Toplam	40187	100

Rusya'da birkaç alan üretim için geliştirilmektedir, ancak bunların en büyüğü Verkhnekamsk alanıdır. Bu alan Perm bölgesinde yer almaktadır. Potas tuzlarının dağılım alanı 3.500 km^2'ye

yayılmıştır. Tuz tabakasının kalınlığı 100 m'ye ulaşmakta, silvinit ve karnalit kalın tabakalarının karşılaştırmalı saflığı ve sığ oluşumu (90-220 m) nedeniyle, bu yatak dünyanın en önemli potas yataklarından biri konumundadır. Rezervleri, klorür tipi potasyum-magnezyum tuzları kategorisine aittir (Laskowski, 2008).

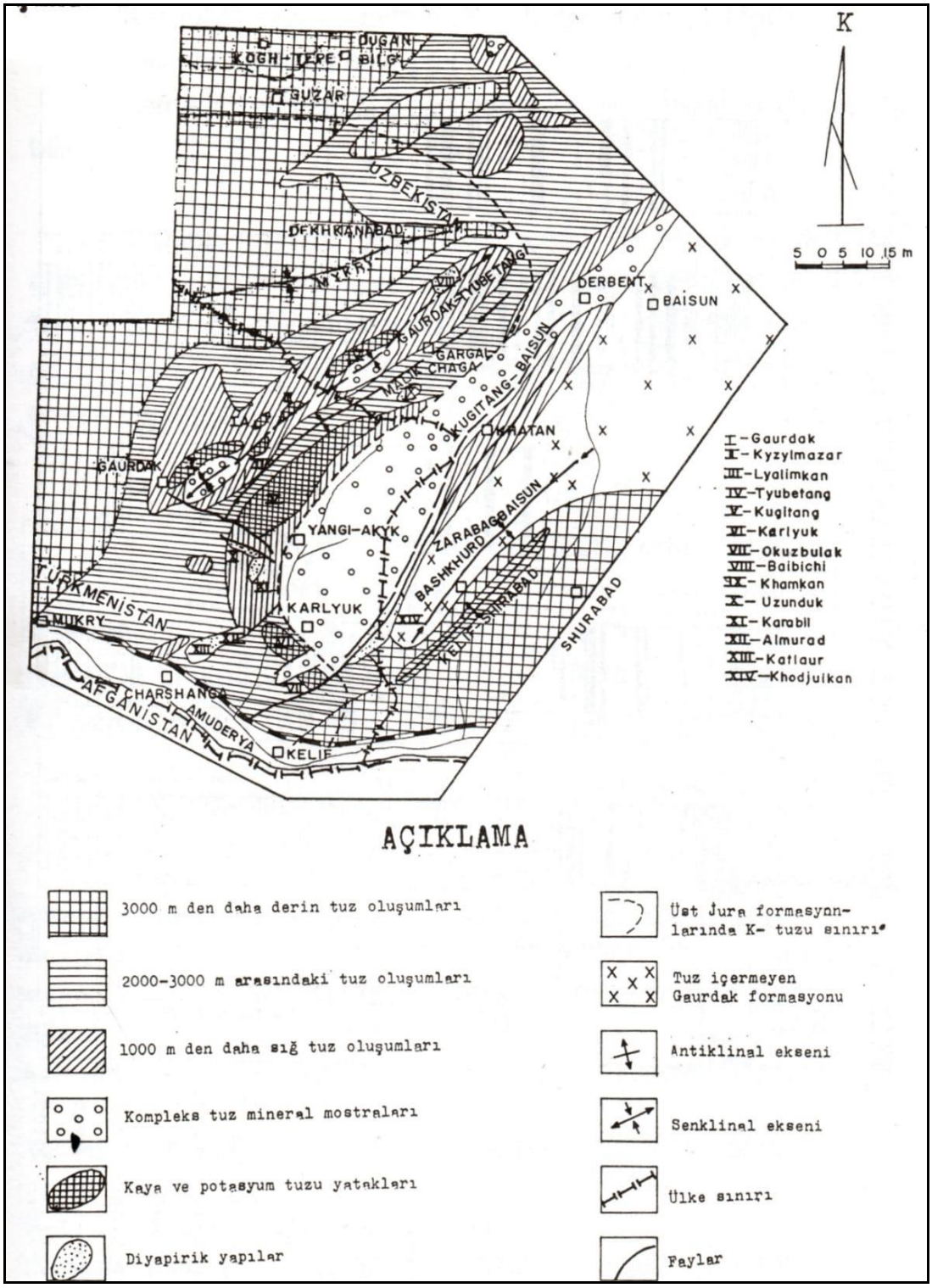
Potasyum tuzlarının oluşumu iki ufuk oluşturur: alt kısım silvinit ve üst kısım silvinit-karnallittir. Alt silvinit oluşumunda, kaya tuzu aralıkları ile ayrılmış altı silvinit tabakası vardır. 6-8 ve 2,5 m kalınlığında katmanlar olup, silvinit katmanı iki tabakadan oluşur. Silvinit tabakasının kalınlığı 7-8 m ila 30-40 m arasındadır ve %55 potasyum içeriğine sahiptir. Silvinit içeriği %17,2-39,6 KCI; %0,2-0,3 $MgCl_2$ ve %1,0-4,6 çözünmeyen kalıntı içeriğine sahiptir (Fillipov, 2021).

Üst silvinit-karnalit tabakası, silvinit-karnalit kayalarından oluşan dokuz tabaka içerir. Tabakların kalınlığı 20 ila 85 m arasındadır ve %17,2-39,6 potasyum içeriğine sahiptir. Katmanların kalınlığı 0,5 ila 25 m veya daha fazladır. Silvinit içeriği 20,9-38,7 % KCl; %0,2-1,2 $MgCl_2$; çözünmeyen kalıntı içeriği ise %0,9-6,3 olarak bilinmektedir. Karnallit içeriği %13,4-20,6 KCl, %14,6-19,0 $MgCl_2$ ve %1,4-4,5 çözünmeyen kalıntı içeriğine sahiptir (Thomsen, 1998; Dean, 1999)

Bu alan, küresel kapasitenin %18,5'ine sahip olan OJSC Uralkali yani OJSC Silvinit tarafından işletilmektedir **(**Anonim, 2021).

2.4. TÜRKMENİSTAN'DAKİ POTASYUM TUZ YATAKLARI

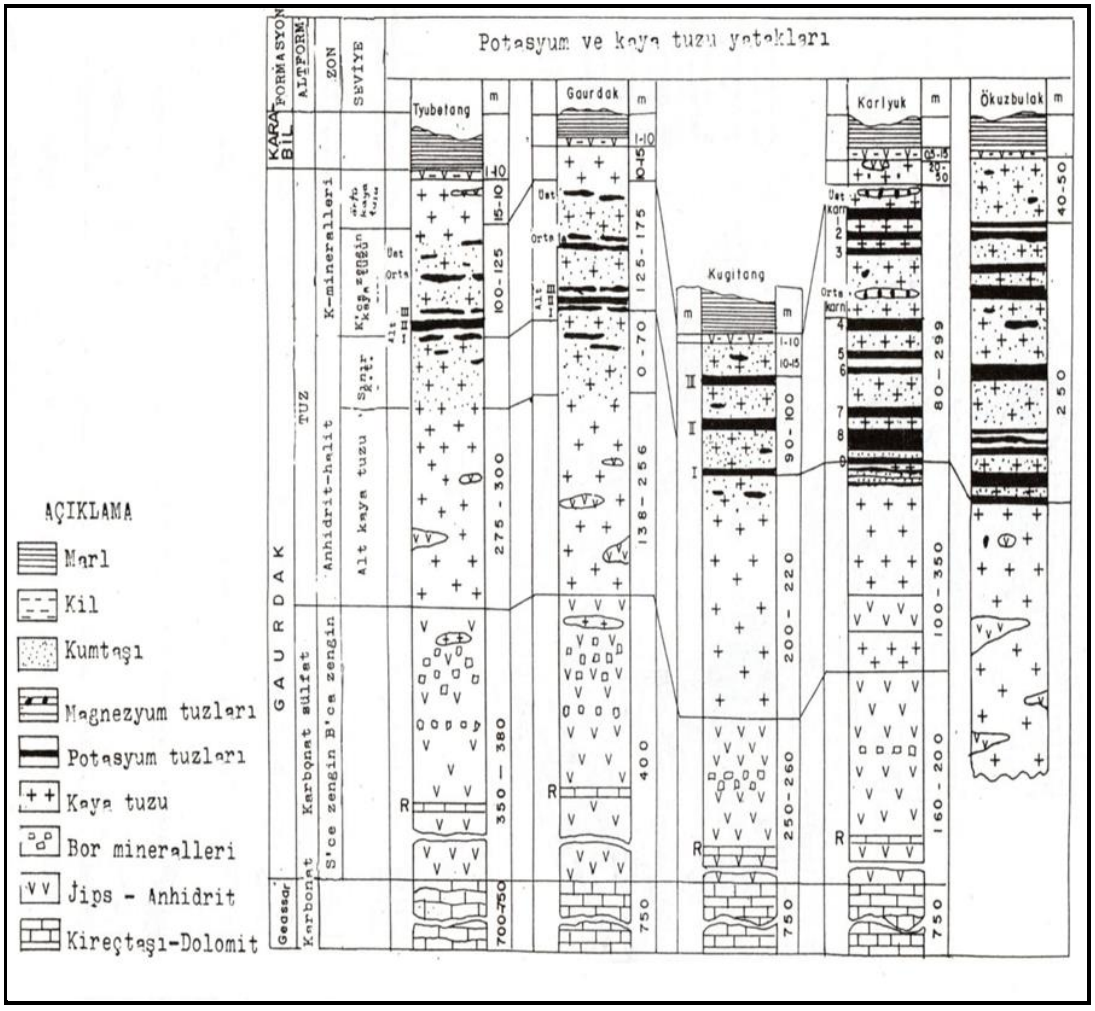
Dünyanın en büyük potasyum ve sofra tuzu havzalarından birisi Aysa kıtasında yer alan Türkmenistan'ın Gaurdak-Köytendağ bölgesinde bulunmaktadır. Bölgede çok sayıda potasyum yatağı bulunmasına rağmen sadece üç tanesi detaylı bir şekilde araştırılmıştır. Bunlar sırası ile 237, 152 ve 106 milyon ton silvinit-karnallit içeren Karlyuk, Karabil ve Gaurdak yataklarıdır. Bu potasyum havzalarından Karlyuk potasyum yatağında şuan üretim gerçekleştirilmektedir. Karlyuk potasyum tuzlarının üretimi yeraltı yöntemi ile gerçekleştirilmektedir. Şekil 2.9'da Güneydoğu Türkmenistan'daki potasyum tuz yataklarının jeolojik görünümü görülmektedir (Gündüz ve Doğan, 1997).



Şekil 2. 9: Güneydoğu Türkmenistan'daki tuz yatakları jeolojik haritası (Gündüz ve Doğan, 1997).

Potasyum yatakları genellikle Üst Jura yaşlı kayaçlar içinde yer alır. Bazı küçük ve ince tabakalar, potasyum cevherleşmeleri, kretase (mezozoik döneminin 3 alt bölümü) gibi daha genç formasyonlar içinde de bulunur. Bazı Üst Jura yaşlı tuz yatakları Şekil 2.10'da karot

kesitte gösterilmiştir. Potasyum cevherleşmesi Gaurdak formasyonunun üst bölümlerindedir (Gündüz ve Doğan, 1997).



Şekil 2. 10: Üst jüra tuz yataklarının korot kesiti (Gündüz ve Doğan., 1997).

Gaurdak formasyonunun üst kısmındaki tuz alt bölümü bazı küçük anhidrit ve kil-karbonat-anhidrit bantlarını içeren beyaz ve açık pembe renkli, monomineralli sofra tuzu minerallerinden oluşmuştur. Bu alt bölümün daha üst kısmına doğru potasyum miktarı artmakta ve 25 m kalınlığa varan, silvinit ve karnallit minerallerince zengin mercek, bant ve tabakalar gelişmiştir (Gündüz ve Doğan, 1997).

2.4.1. Karlyuk Potasyum Tuzu Yatağı

Karlyuk yatağı kentin güneybatısında ve Karlyuk kıyısal çökmenin doğusunda yer alır. Gaurdak formasyonun alt bölümü sahada 400 m kalınlığına sahiptir. Potasyum tuzu tabakaları

esas sofra tuzu kütlesinin üst kısmında bulunur ve güneybatıya doğru çok az eğim gösterirler. Tabakaların diğer özellikleri aşağıda gösterilmiştir (Gündüz ve Doğan, 1997).

Tablo 2. 5: Karlyuk tuz yatağının özellikleri (Gündüz ve Doğan, 1997).

	Uzunluk, km		Genişlik, km		Kalınlık,	m	Derinlik, m	Yataktaki
	Ara.	ort	Ara.	Ort	Ara	ort	Ara	% Si
Tabaka-4	11-15	13	3,5-7,5	6	1,26-9,1	3,4	279-1115	10
Tabaka-5,6	11-15	13	3,75-7,5	6	1,23-18,6	3,9	218-1164	25
Tabaka-7	5-7	-	2-7	-	1,17-15	7,3	234-1043	7
Tabaka-8,9	11-15	-	3,75-7,5	6	1,79-25	9,2	234-1188	58

Na, K, Mg kloritleri ve Ca elementleri Cl içeren kompleks mineralleri oluştururlar. Başlıca cevher mineralleri silvinit (KCl+NaCl) ve karnallit ($MgCl_2$)dir.

Kayaç yapıcı mineraller kuvars, hematit, hidrogötit, pirit, florit, sölestin, kükürt, mika, hidromika ve bazı organik maddelerdir. Cevher tabakalarının $MgCl_2$ içeriği aşağıya ve güneybatıya doğru artmaktadır. $MgCl_2$ içeriğine göre cevher:

-silvinitli cevheri (karnalit yok)

-karnalitli silvinit cevheri (%1,5 den daha az $MgCl_2$)

-silvinitli karnalit cevheri (%1,5 - %5 $MgCl_2$)

-karnalit cevheri (%5 den daha çok $MgCl_2$) olarak sınıflandırılabilir.

Cevherin toplam Na_2+K_2O içeriği %13,68 ile %28,47 arasında, çözünmeyen (insoluble) madde içeriği ise %2,2 ile %4,4 arasında değişmektedir (Gündüz ve Doğan, 1997).

Tablo 2. 6: Karlyuk potasyum tuzunun minerolojik özellikleri (Gündüz ve Doğan, 1997).

	K_2O (%)	**Çözünmeyen Madde (%)**		**$MgCl_2$ (%)**
	Ort.	Ara.	Ort.	Ort.
Silvinit	17,9	0,85-7	4,72	0,98
Karnallit-silvinit	17,01	-	2,74	3,2
Silvinit-karnallit	19,45	2,01-3,6	-	8,37

Karlyuk Potasyum tuzu cevherinin bazı fiziko-mekanik özellikleri şöyledir: Hacim kütlesi 2,02 gr/cm^3, doğal nemlilik %0,07 ve basınca dayanma limiti 271 kg/cm^2'dir. Silvinitli karnallit cevherinin hacim kütlesi 1,95 gr/cm^3 ve karnallit cevherinin hacım kütlesi 1,85 gr/cm^3'tür. K-Mg cevherinin ortalama nemliliği %0,06 ile %0,21 arasındadır. Kaya tuzunun özellikleri ise şöyledir: Hacım kütlesi 2,12 gr/cm^3, doğal nemlilik %0,07 basınca dayanma limiti 220 kg/cm^2 ve esneklik (flexibility) limiti 27 kg/cm^2'dir (Gündüz ve Doğan, 1997).

Karlyuk potasyum tuzu yatağı yeraltı üretim metodu ile işletilmektedir. Yeraltı üretim metodundan, oda-topuk yöntemi kullanarak 600 m derinliğe kadar inilmesş planlamıştır. İlk defa 1978-1979 yılında uygulanan yeraltı solüsyon madenciliği sondaj boruları ile 1000 m derinliğe ulaşılabilmiştir (Gündüz ve Doğan, 1997).

Cevher üretim kapasitesi 6 milyon/yıl, konsantre üretim kapasitesi ise 2 milyon/yıl'dır. Flotasyon konsantresinin KCl içeriği %58-70 ve kimyasal konsantrenin KCl içeriği %89'dur. Flotasyon ve kimyasal konsantre işlemlerinde cevher kazanım oranları sırası ile %87-98 ve %87'dir. Flotasyon metodu ile elde edilen KCl ziraatta, NaCl soda üretiminde kullanılmaktadır. Kimyasal konsantre miktarı daha fazladır. Kimyasal konsantre sonucu elde edilen KCl ve NaCl yiyecek sanayisinde kullanılmaktadır. Kimyasal konsantre sonucu bişofit ($MgCl_26H_2O$) de üretilmektedir (Gündüz ve Doğan, 1997).

2.4.2. Karabil Potasyum Tuzu Yatağı

Karabil yatağı Çarşanga'nın 21 km kuzeyinde, Mukry'nin 45 km. KD'sunda ve Gaurdak'ın 30 km. GD'sundadır. Elektrik ve doğalgaz imkanları vardır. Endüstri ve genel kullanım için gerekli su 45 km uzunluğunda boru hattı ve 1300 m^3/saat kapasite ile temin edilmektedir (Gündüz ve Doğan, 1997).

Yatak Karabil olarak adlandırılan küçük bir antiklinal ile ilişkilidir. Uzunpudak fayı kuzeyinden geçmektedir. Yatak Kretase yaşlı kırmızı renkli Karabil formasyonunun kumtaşı ile örtülmüştür. Potasyum tuzu üst jura yaşlı Gaurdak formasyonunun üst kısmında yer alır ve KD doğrultulu ve 3^0-10^0 KB'ye eğimli tabakalarla temsil edilir. Yaklaşık 10 adet cevher seviyesi vardır (Gündüz ve Doğan, 1997).

Diğerlerinin kalınlıkları ince (0,5-8,7 m) olduğundan sadece üç adet cevher seviyesi önemlidir (Gündüz ve Doğan, 1997).

Tablo 2. 7: Karabil cevherinin özellikleri (Gündüz ve Doğan, 1997).

	Uzunluk, km.	**Genişlik, km**	**Kalınlık, m**	**Derinlik, m**	**Yataktaki**
	Ort.	Ort.	Ort.	Aralık.	%
Seviye-1	13	7,5	1,1	536-1245	16
Seviye-2	15,6	6,5	3,4	597-1272	10
Seviye-3	15,6	8,06	4,7	589-1301	74

Başlıca cevher mineralleri silvinit, halit ve karnallittir. Kayaç yapıcı mineraller ise anhidrit, dolomit, manyezit, kuvars, hidromika ve bazen Fe-oksit mineralleridir. Minerallerin tane boyutları 0,5 mm ile 3,5-8 mm arasında bazen 10-12 mm kadar olabilmektedir. İstenmeyen bileşenler olarak silvinit cevherinde %5,06 çözünmeyen madde ve %1,5 $MgCl_2$+CaCl vardır. Potasyum cevheri içinde ayrıca önemli oranlarda B, Rb, Li, ve Ti bulunmaktadır (Gündüz ve Doğan, 1997).

Tablo 2. 8: Cevherin bazı fiziko- mekanik özellikleri (Gündüz ve Doğan, 1997).

	Hacim kütlesi g/m^3	**Doğal nemlilik %**	**Basınca dayanıklılık limiti, kg/cm^2**	**Uzama limiti kg/cm^2**	**Esneklik limiti kg/cm^2**
Silvinit	2,07	0,24	271(106-321)	-	-
Karnallit-silvinit	1,8	5,51	205(48-348)	23(21-24)	35(12-36)
NaCl	2,14	-	213(167-219)	-	20(15-38)

İki adet teknolojik tipte cevher vardır:

a) Silvinit cevheri (ortalama KCl oranı %20 ve $MgCl_2$+ $CaCl_2$ oranı %1,0-1,2)
b) Silvinit-karnallit cevheri (%4,5 den daha fazla $MgCl_2$+$CaCl_2$)

Karabil potasyum yatağı, zamanın teknoloji şartları ile cevherin çıkarılıp zenginleştirilmesi ekonomik değildir (Gündüz ve Doğan, 1997).

2.4.3. Gaurdak Potasyum Tuzu Yatağı

Gaurdak potasyum yatağı Mukry'nin 45 km kuzeydoğusunda ve Çarşanga'nın 50 km kuzeyinde bulunan Gaurdak'ın 5 km kuzey-doğusundadır. Gaurdak büyük tren istasyonları olan diğer şehirlere kısmen asfaltlanmış yollarla bağlıdır. Gaurdak potasyum tuzu madeni Gaurdak antiklinalinin güneybatısındadır ve güneyde Uzunpuduk fayı ile kesişmiştir. Potasyum cevherleşmesi Üst Jura yaşlı Gaurdak formasyonunun üst kısımlarında olup Kretase ve Kuaterner yaşlı oluşumlarla örtülmüştür. Arazide bulunan birçok fayla cevher kütlesi 4 parçaya

bölünmüştür. Halit, silvinit, bişofit, karnallit ve anhidrit başlıca cevher mineralleridir. Silvinit süt renginde veya renksiz olup tane büyüklüğü 0,01-0,02 mm'den 10-15 mm ye kadar değişim göstermektedir. Diğer kayaç yapıcı mineraller kalsit, dolomit, manyezit, sölestin, florit ve pirittir (Gündüz ve Doğan, 1997).

2.4.4. Kyzylmazar Potasyum Tuzu Yatağı

Kyzylmazar yatağı Gaurdak'ın yaklaşık 20 km kuzeydoğusunda yer alır. Kireçtaşları bant ve mercekleri içeren anhidritler en yaşlı kayaçlar olup potasyum tuzu içermeyen dört adet gri ve pembemsi kaya tuzu tabakaları tarafından örtülmüştür. Kaya tuzu tabakaları üstünde 84-250 m derinliklerinde 1,6-22 m kalınlığında üç adet potasyum tuzu tabakası bulunmaktadır. KCl konsantrasyonu %13,2-55,94 arasında, $MgCl_2$ konsantrasyonu %0-11,37 arasındadır. Sahada C1 kategorisinde 1,73 milyon ton ham tuz veya 1,33 milyon ton K_2O rezervi bulunmuştur (Gündüz ve Doğan, 1997).

2.4.5. Köytendağ Potasyum Tuzu Yatağı

Yatak Gaurdak'ın 25 km doğusunda, Köytendağ derya nehrinin sağ tarafındadır. Yatağın genişliği güneyde Uzunkuduk fay sisteminin yakınında 10 km, kuzeyde 2,5 km'dir. Potasyum tabakaları batıda 1200 m derinlikte Üst jura yaşlı tuz serileri içinde 5°-20° eğimle bulunmaktadırlar. Faylar boyunca atımlar 300 m'ye kadar ulaşmaktadır (Gündüz ve Doğan, 1997).

Potasyum içeren tabakalar anhidrit, kil, karbonat ve kaya tuzu içinde yer alan silvinit ve karnallitten oluşmaktadır. Sahada çok sayıda potasyum içeren tabakalar bulunmasına rağmen sadece alt ve orta tabaka rezerv hesaplamalarında kullanılmıştır. Alt tabaka 0,72-2,19 m kalınlığındadır ve %17,5-44,55 KCl ve %0,04-0,63 $MgCl_2$ içerir. Diğer taraftan orta tabaka 0,24-2,85 m kalınlığındadır ve %16,96-59,86 KCl ve %0,03-15,76 $MgCl_2$ içerir. C1 kategorisinde hesaplarla 143,8 milyon ton ham tuz veya 20,44 milyon ton K_2O rezerv ortaya konulmuştur (Gündüz ve Doğan, 1997).

2.4.6. Okuzbulak Tuz Yatağı

Yatak Karlyuk potasyum yatağının 3 km güneydoğusundadır. İki yatağın arasında bir fay zonu vardır. Potasyum tuzu tabakalarının altında anhidrit-halit üstünde anhidrit oluşumları bulunur. Potasyum konsantrasyonu Akdağ antiklinalinin merkezi kısımlarında daha yüksektir. KCl

içeriği %10-56,3 arasında olup ortalama %30'dur. $MgCl_2$ içeriği %0,1, çözünmeyen madde içeriği ise %5 olarak belirlenmiştir. Potasyum içeren tabakalar 20 m kalınlığa kadar ulaşabilmekte ve 180-470 m derinlikte bulunmaktadır. Ham tuz rezervi 765.000 ton K_2O rezervi 90.000 ton ve sofra tuzu 1.548.000 ton bulunur (Gündüz ve Doğan, 1997).

2.4.7. Almurad Tuz Yatağı

Yatak Karlyuk ve Çarşanga arasında iki adet tabakadan meydana gelmiştir. Birinci tabaka 2,5 m kalınlığındadır ve %2-35 KCl (ortalama %21,9) tenöründedir (Gündüz ve Doğan, 1997).

Diğer tabaka 4 m kalınlığındadır ve %16,3 KCl içermektedir. Tabaka, içinde kil olmayan kaya tuzu bantları ile temsil edilmektedir (Gündüz ve Doğan, 1997).

Türkmenistan potasyum tuzu yataklarının çoğu Lebap ilinde bulunmakta olup, Karlyuk potasyum yatağı üretim aşamasında bulunmaktadır. Şu anda üretimi yapılan Karlyuk potasyum ocağında üretim yeraltı üretim yöntemi ile yapılmaktadır. Yeraltından çıkarılan cevher flotasyon yöntemi ile zenginleştirilmektedir. Dünyadaki üretimi yapılan cevherlerin çoğu flotasyon yöntemi ile zenginleştirilmektedir (Gündüz ve Doğan, 1997).

2.5. POTASYUM TUZLARININ ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

Potas cevherinin zenginleştirilmesi iki ana yöntemle gerçekleştirilir. Bunlar flotasyon yöntemi ve kimyasal (halurgik) yöntemidir (Pokrovsky, 2001).

2.5.1. Halurgik Üretim Yöntemi

Halurgik yöntemi, 19. yüzyılın ikinci yarısında potas endüstrisinin başlangıcından beri kullanılmaktadır. Bu yöntemle, tarımda ve kimya endüstrisinde kullanılan %98'lik yararlı bileşen içeriğine sahip kimyasal olarak saf potasyum klorür elde etmek mümkündür (Dai, 1999).

Halurgik yöntem potasyum klorür ile sodyum klorür çözünürlüğünün sıcaklık katsayısının farkına dayalı seçici çözünme ve kristalizasyon özelliğinden yararlanılarak ayrım yapan bir yöntemdir. Her iki tuzla doymuş çözeltilerde, sıcaklığı 20-25°C'den 90-100°C'ye yükselen çözeltilerde, potasyum klorür içeriği yaklaşık iki kat artar ve sodyum klorür hafifçe azalır (Dai, 1999; Pokrovsky, 2001).

Bu sıcak çözelti soğutulduğunda, kristalleşecek olan potasyum klorüre göre aşırı doymuş hale gelmektedir ve sodyum klorür çözeltide kalmaktadır. Bu çözeltinin daha sonra ısıtılması üzerine, sodyum klorüre göre doymuş kalır ve potasyum klorüre göre doymamış hale gelir, bu nedenle, yeni bir miktar silvinit benzer bir çözelti ile muamele edildiğinde, çözeltiden sadece potasyum klorür çıkarılır ve çözündürülür. Bu «NaCI- KCI, H_2O» sistem özelliği ve işlemin tekrarlanması ile, silvinit cevherleri özütleme yöntemi kullanılarak potasyum klorür elde edilir (Pokrovsky 2001).

Halurgik yöntemle, potasyum klorür elde etmek için aşağıdaki altı aşamayı izlemektedir.

- Silvinit cevherinin öğütülmesi;
- Silvinit cevherinin potasyum klorür ile hazırlanmış doygun çözelti içerisine eklenmesi;
- Sıcak çözeltinin katı fazdan (sodyum klorür ve gang) ayrılması ve arındırılması;
- Çözeltinin soğutulması ve potasyum klorürün kristalleştirilmesi;
- Potasyum klorürün kurutulması;
- Sirkülasyon çözeltisinin ısıtılması ve sylvinitin liç aşamasına döndürülmesi.

Silvinitten potasyum klorürün süzülmesi, özel çözücü içerisinde 105-115°C'ye ısıtılan ısıtılmış bir çözelti ile gerçekleştirilmektedir (Pokrovsky, 2001; Fillipov, 2021).

Açığa çıkan potasyum klorür, vakum-hava karışımını emen buhar-jet ejektörleri kullanılarak bir vakumun oluşturulduğu bir vakum kristalleştirici içinde kristalleşir. Santrifüj yolunda, potasyum klorürün kekleşmesini azaltmak için malzemeye hidroklorik asit amin tuzları eklenir. Halurgik yöntem, karmaşık polimetalik cevherlerin işlenmesine izin verir ve bu cevherlerden magnezyum klorür, bromür ve sodyum klorür dahil olmak üzere tüm bileşenler ayrı ürünler olarak elde edilir (Pokrovsky, 2001; Fillipov, 2021).

2.5.2. Flotasyon Yöntemi

Potas cevherinin flotasyon yöntemi 1963-1964 yılında Beloruskali tesisinin ilk Soligorsk potas cevheri bölümünde sektöre getirilmiştir. Cevherin faydalı bileşen içeriği %95'e kadar yükseltmiştir. Potasyum klorürün silvinitten izole edilmesi için yüzdürme yöntemi, potasyum cevherinin suda çözünür minerallerinin kendileri ile doymuş bir tuz çözeltisi içinde flotogravitasyonel olarak ayrılmasına dayanır. Flotasyon yöntemi toplayıcı reaktifler kullanılarak potas minerallerinin yüzeyinin seçici hidrofobikleştirilmesiyle gerçekleştirilir (Laskowski vd., 1994; Laskowski vd., 1997; Özdemir, 2011).

Potasyum klorürün flotasyon yöntemi ile zenginleştirilmesinin teknolojik şeması, yüzer silvinitin mineral ve parçacık boyutu dağılımına bağlıdır. Kirlilik içeriği (kil çamuru), tane boyutları ve kil çamuru işleme yöntemlerinde farklılığa yol açmaktadır (Pokrovsky, 2001; Özdemir vd., 2011). Genel olarak, silvinit cevherinden potasyum klorürün yüzdürülmesi için aşağıdaki işlemler yapılır:

- Silvinit cevherinin 1-3 mm'lik bir tane boyutuna öğütülmesi, ardından 0,5 mm'lik bir boyuta yaş öğütme;
- Kil çamurunun ayrılması- yüzdürme, hidrolik sınıflandırma veya yerçekimi ile ince kil-karbonat safsızlıklarının giderilmesi;
- Toplayıcıların varlığında suda çözünen cevher minerallerinin (silvit ve halit) yüzdürme ayrımı (ana yüzdürme);
- Konsantrede kalan gang mineralleri uzaklaştırmak için elde edilen konsantrenin temizleme flotasyonu;
- Çalışma çözeltisinin işleme geri döndürülmesi ile yoğunlaştırma ve filtreleme yöntemleri ile konsantrenin dehidrasyonu;
- Islak konsantrenin kurutulması.

Yaş öğütme işlemleri, öğütme sırasında kayıpları ortadan kaldırmak için, kapalı devre çalıştırılmaktadır. Cevher suda çözündüğünden dolayı bütün işlemler doygun çözelti içerisinde yapılmaktadır. Silvinit cevherinin flotasyon yöntemi ile zenginleştirilmesi için potasyum klorürü hidrofobik hale getirmek gereklidir. Potasyum klorürü hidrofobik hale getirmek için, yüksek hidrokarbon zincirine sahip aminler (C_{12-22}) kullanılır. Silvinit flotasyonundan sonra, kil çamuru koyulaştırılmalı ve karşı akımla yıkanmalıdır. Bu işlemlerle birlikte, pülp flotasyonu sırasında oluşan köpüğün yok edilmesiyle ilgili zorluklar, bu işlemlerin gerçekleştirilmesini zorlaştırmakta, bu da sıvı faz ile önemli ölçüde potasyum klorür kaybına yol açmaktadır (Laskowski vd., 1993; Özdemir vd., 2011; Filippov vd., 2021).

Flotasyon yöntemi, az miktarda çamur içeren yüksek kaliteli silvinit cevherlerinden potasyum klorürün ayrılmasında etkilidir. İşlem akış şeması, ayrılan kil çamurunun potasyum klorürü çıkarmak için temiz bir şekilde yüzdürülmesini sağlıyorsa, ekstraksiyon derecesi arttırılabilir.

Günümüzde potas gübrelerinin %80'inden fazlası flotasyon yöntemi ile üretilmektedir. Flotasyon, minerallerin ara-yüzey özelliklerinden yararlanılarak, değerli mineral ile değersiz mineralin birbirinden ayrıldığı katı, sıvı ve gaz fazının bir arada bulunduğu fiziko-kimyasal bir cevher zenginleştirme yöntemidir. Flotasyonda cevher içerisindeki hedef mineral/mineraller

çeşitli kimyasallarla hidrofobik (su sevmez) hale getirilir (Laskowski vd., 2008). Diğer mineraller ise çoğunlukla hidrofilik (su sever) haldedir. Böylece cevheri meydana getiren değerli ve değersiz mineraller arasında bir yüzey farkı oluşturulmuş olur. Ayrımı gerçekleştirmek için ise havanın pülp içinde kabarcıklar halinde dağıtıldığı bir ortam kullanılır. Hidrofobik mineraller hava kabarcıklarına yapışarak köpük bölgesine yükselirler ve taşarak konsantreyi oluştururlar. Hidrofilik mineraller ise pülp içerisinde kalırlar (Pokrovsky, 2001; Özdemir vd., 2011; Filippov vd., 2021).

2.5.2.1. Çözünmeyen Tuzların Flotasyonu

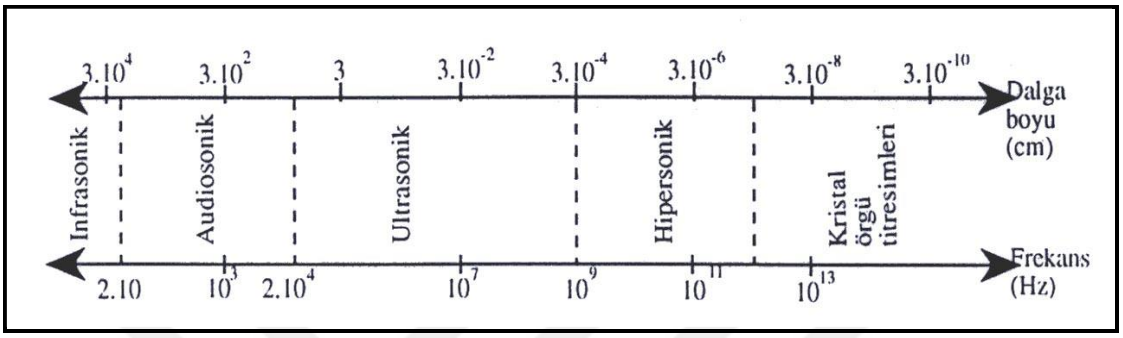
Genel olarak toprak alkali metaller ile karbonat, sülfat, fosfat vb. gibi içerisinde bir anyon bulunan tuzlar, oksit ve silikat minerallerine göre suda çözünürlüğü daha fazla bileşik mineralleridir. Bu gibi minerallerin özünürlük sabiti 10^{-5}-10^{-12} arasında değişmekte olup, az çözünen tuzlar grubundadır. Az çözünen minerallerin flotasyonunda yüzey elektrik yükünün değişmesi ile birlikte, mineral yüzeyinde bulunan iyonlarında değişim etkili olmaktadır. Tuz tipi mineral iyonlarının çözelti içerisindeki çözünürlüğü, tuz tipi minerallerin yüzey elektrik yükünün değişmesi ile ilgilidir. Tuz iyonlarının zayıf baz ya da zayıf asit olma durumlarında, reaksiyonun hidroliz olma sebebi ile ortam pH'sında, ortamı hazırlamak için kullanılan iyonların miktarının değişiminde önemli bir parametredir (Özer, 2007; Özdemir, 2008).

2.5.2.2. Çözünen Tuzların Flotasyonu

Çözünen tuzların flotasyonu sodyum klorüre (NaCl) veya potasyum klorüre (KCl) doymuş çözeltilerde ya da cevherin kendisi ile yapılan doygun çözelti ile yapılmaktadır. Çözünen tuzların flotasyonu ile diğer oksit mineralleri ve az çözünen tuz cevherlerinin flotasyonu arasındaki fark, hazırlanan çözelti içerisinde iyon derişiminin aşırı derecede yüksek oranlara sahip olmasıdır. İyon derişiminin çok yüksek olduğu durumlarda elektriksel çift tabaka kalınlığı bir iyon kalınlığına, minerallerin yüzey elektrik yükü ve zeta potansiyelinde yük sıfıra inmektedir. Cevherin yüzey yükünün sıfıra indiği durumlarda toplayıcı reaktif iyonunun elektrik yükünden daha çok, toplayıcının hidrokarbon zinciri uzunluğu, molekül çapındaki değişim, toplayıcı ile mineral yüzeydeki kimyasal tepkimeler ve mineral yüzeyindeki çökelmeler suda kolay çözünen tuzların flotasyonunda önemli parametrelerdir. (Özer, 2007; Özdemir, 2008).

2.6. ULTRASONİK ENERJİ HAKKINDA BİLGİLER

Ses maddesel ortamda titreşim hareketi olarak bilinmektedir. Sesin oluşabilmesi için, öncelikle bir maddesel ortamın olması şarttır. Ultrases, insan kulağı tarafından duyulamayan ses frekansına sahiptir. Dalga boyu göz önüne alındığında kulağımızın duyarlılığı dışında kalan seslere ultrases ismi verilmiştir. Ultrases tayfına ait ses Şekil 2.11'de verilmiştir.



Şekil 2. 11: Ultrases tayfı (Alp, 1998).

İnsan kulağı 16 kHz ile 20 kHz arasındaki frekansları duyabilmektedir. Sesötesi, aynı ses gibi bir titreşim hareketini oluşturmaktadır. Titreşim hareketi olarak doğar, titreşim hareketi olarak yayılır ve ultrasonik dalgaları olarak algılanır. Sesötesi mekanik titreşim enerji türü olarak bir enerjiye sahiptir. Sesötesi aynı zamanda ışık, radyo dalgaları ve x-ışınlarıyla birçok ortak özelliklere sahiptir. Işık dalga boyu dikkate alındığında, ultrases dalga boyunun biraz üstünde, fakat aralarında çok farkın olmadığı görülmektedir **(**Laskowski vd., 2008). Bir noktaya odaklanabilmelerinin yanı sıra elektriksel olarak oluşturulması gibi özellikleri ışık dalgalarına benzer özellikleri taşımaktadır. Aralarındaki farkı, ultrases dalga boyu boşluk bir ortamda yayılamıyor olduğu ve moleküllerinin mekanik titreşimleriyle ilerleyebilmesidir. Ultrases dalganın ilerleyebilmesi için hava, sıvı, katı, doku gibi bir ortamların olması şarttır. Ultrasonik dalgalar bir malzemenin atomsal veya moleküler parçalarının denge pozisyonundan başlayarak titreşimi ile ortaya çıkan mekanik dalgalardır (Alp, 1998).

2.6.1. Ultrasonik Enerjinin Üretilmesi ve Algılanması

Ses, bir titreşim enerjisidir. Ses oluşturmak için, bir teli, bir zarı veya hava moleküllerini titreştirerek ses üretilmektedir. Sesi algılamak için de aynı sistem söz konusudur. Ultrasonik frekansları algılamak için titreşim enerjisini özel sistemler ile elektrik enerjisine dönüştürmek gereklidir. Üretmek için ise yine bir titreşim hareketi üretmek gereklidir. Birbirine geçişlerde

oluşan fiziksel olaylar ve kullanılan araç ve sistemler çok farklıdır. Manyetostriktif sistemler ile düşük frekanslarda ultrasonik enerji üretmek mümkündür (Onur, 2004; Güngören vd., 2019).

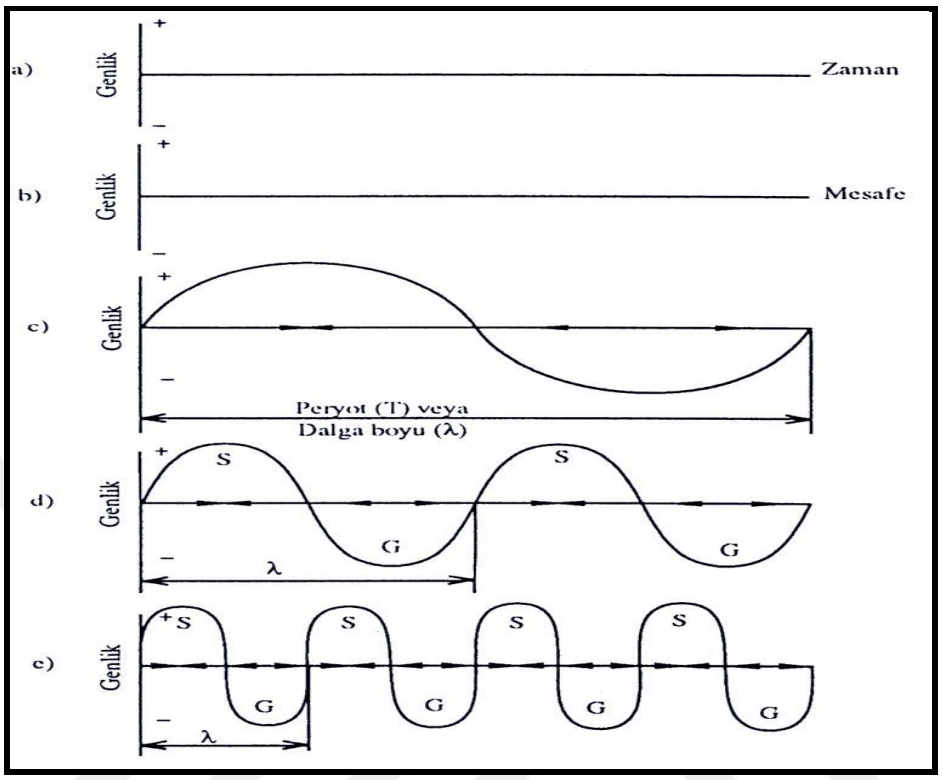
Maddenin cinsi ve manyetik alanın şiddeti maddenin boyundaki değişime bağlıdır. Maddenin boyundaki değişim, yönüne bağlı değildir. Bobin içine konan nikel çubuk üzerinden alternatif akım geçirdiğinde yön değiştirdikçe nikel çubuk uzunluk açısından değişime uğrar. Manyetik alandan geçen dalga boyu sinüzoidal dalga olarak değişirse çubuğun serbest uçlarındaki frekansı, alan frekansının iki ve daha fazla bir titreşim yapar. Çubuğa bağlanan akım frekansının yükselmesine rağmen çubuğun titreme frekansı değişmeden devam etmektedir. Manyetik alan içerisinde malzeme boyutlarının özelliği sıcaklık arttıkça zayıflar ve Curie ısı (ferromanyetik bir maddenin, kalıcı mıknatıslığını yitirip paramanyetik hale geçtiği kritik sıcaklık) derecesinde tamamen kaybolur. Manyetostriktif problar dış etkenlere dayanıklı, ucuz ve kolay bulunurlar. Betonun ve kayaların muayenesinde, denizaltı sonar sistemlerinde kullanılır. Manyetostriktif problar düşük ultrasonik frekanslar gerektiren diğer uygulama alanlarında da tercih edilirler (Onur, 2004; Güngören vd., 2019).

2.6.2. Ultrasonik Enerjilerde Dalga Hareketi

Ses oluşturabilmek için bir maddesel ortama titreşim hareketi verilmelidir. Bir parçacık titreştiğinde, zamana göre titreşim genliğinin maksimum noktası ile minimum noktası arasında hareketine, zamana göre değişim göstermesine dalga hareketi denilmektedir. Maddesel ortamlar içerisinde atomlar birbirine elastik kuvvetler ile bağlıdırlar. Hiçbir atom tek başına titreşemez. Bir atomun titreşimi yanındaki komşu atomları da etkiler. Maddesel ortamda başlayan bir titreşim hareketi önce komşu atomlara, daha sonra atomların bütününe iletilir. Dalgasal hareket oluşması için, aynı çizgi ürerindeki bütün atomların aynı anda ve aynı genlikte hareket etmesi gerekir.

Bir atomun geçirdiği zamana bağlı hareketini göstermekte olan dalga eğri çizgisi ile, çok sayıdaki atomların bir doğru çizgi üzerinde aynı anda hareketi sonucu oluşan genlikleri dikkate alınırsa oluşan dalga eğrisi aynıdır. Tek atom ile çok sayıdaki atomlarda oluşan dalga çizgisi arasında tek fark bulunmaktadır. Aralarındaki fark, yatay eksen birinci halde zaman çizgisini, ikinci halde ise ortam içerisinde oluşan doğrusal uzaklığı göstermektedir. Şekil 2.12 (a)'da tek atom için eksen sistemi, 2.12 (b)'de komşu atomlar için eksen sistemi, 2.12 (c)'de birinci ve ikinci takımlar için titreşim hareketinin dalgasal görüntüsü, 2.1 (d) ve 2.12 (e)'de ise frekansın

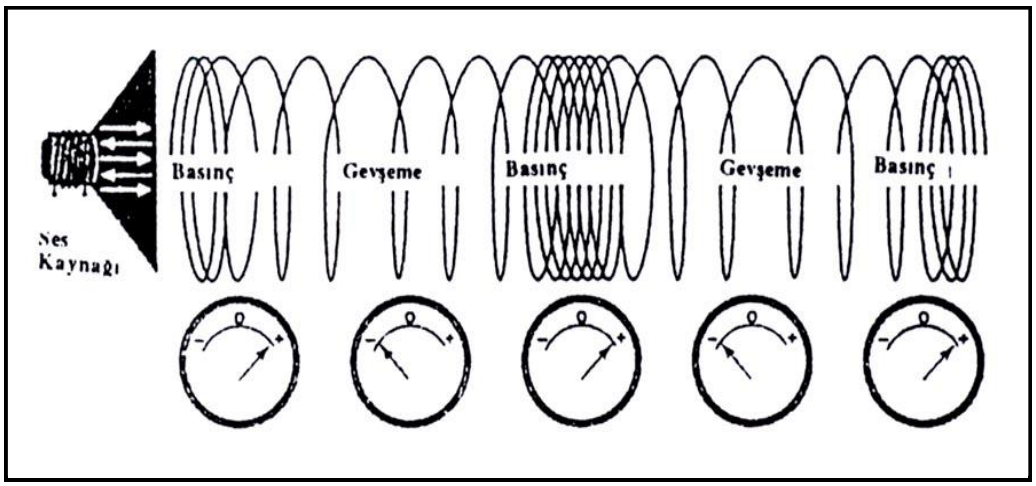
iki kat artması sonucu oluşan dalgasal hareketin değişimin görüntüsü verilmektedir (Alp, 1998; Tezeren, 2003; Onur, 2004).



Şekil 2. 12: Titreşim hareketinin dalgasal gösterimi (G = Gevşeme, S = Sıkışma) (Alp, 1998; Tezeren, 2003; Onur, 2004).

2.6.3. Ultrasonik Enerjinin Kavitasyon (Oyuklama) Etkisi

Ultrases dalgaları sıvı ortamlar içinde, oyuklanma etkisini meydana getirir. Sir John Thornycroft ve Sidney Barnby tarafından karakterize edilen oyuklanma etkisi ilk olarak geçen yüzyılın sonlarında, gemi pervanelerindeki aşınmaların nedenlerini araştırma aşamasında gözlemlenmeye başlanmıştır. Pervaneler sıvı ortam içerisinde hızlı hareket etmesi sonucunda, pervane plakalarının arka yüzeyinde oluşan büyük bir basınç düşmesi küçük köpükler oluşumuna neden olmaktadır. Pervaneler düzgün yerleştirilmesine rağmen oyuklanma etkisi meydana gelmiştir. Oyuklanma etkisi, pervaneyi erozyona maruz bırakmış, en iyi pirinç alaşımlardan yapılmış pervaneler bile oyuklamanın ektisinden etkilenmiştir. Herhangi bir sıvı içerisinde basınç ve gevşeme evreleri olarak oluşan bir dalgaya ses titreşimleri olarak isimlendirilmektedir. Şekil 2.13'te ses dalgalarının oluşturduğu sıkışma ve gevşeme evreleri görülmektedir (Onur, 2004).



Şekil 2. 13: Ses dalgalarının oluşturduğu sıkışma ve gevşeme evreleri (Onur, 2004; Güngören vd., 2018)

Ultrases oyuklanması için gevşeme etkisini izleyen bir sıkıştırma etkisi vardır. Oluşan mikro kabarcıklar yüksek miktarda enerji ürettiği için açığa çıkan enerji hemen dağılmaya maruz kalır (Onur, 2004; Güngören vd., 2018).

Ses dalgaları sıvı bir ortam içinde ilerleme yaparken, titreşimlerden kaynaklanan hareket akustik bir basınç (P_A) yaratmaktadır. Oluşan akustik basınç, ortamda eskiden var olan hidrostatik basınçla (P_h) birlikte sisteme verilmektedir (Onur, 2004; Videla vd., 2016).

Ses dalgası, sıvı ortamda ilerlerken atom parçacıkları titremeye maruz bırakır ve sahip olduğu enerjide bir anlığına artış meydana getirir. Olaya bakıldığında, oluşan enerji elastik çarpışmalar yoluyla diğer moleküller ile teması sağlanır. Toplam enerji artışı olsa da aralarda oluşan kayıplar nedeniyle enerji kaybı oluşabilmektedir (Videla vd., 2016).

2.6.4. Ultrasonik Enerjinin Kullanım Alanları

Ultrasonik titreşim, çoğunlukla malzemelerin fiziksel özelliklerini karakterize etmek amacıyla kullanılmaktadır. Daha sonra malzeme test yöntemlerinde, temizleme işlemlerinde, tıbbi tasarımlarda, akışkan akış ölçümleri alanında yüzey açma, çatlak bulma, gıdaların korunması işlemlerinde, emülsiyonlarda partikül dispersiyon stabilitesini sağlamak amacıyla birçok endüstri dalında kullanılmaktadır. Ultrasonik enerji madencilik alanında da kullanım yeri bulmuştur. Özellikle cevher hazırlamada; besleme, taşıma, eleme, öğütme, cevher yıkama, cevher yüzeyinin killerden arındırılmasında ve sallantılı masalarda zenginleştirme işlemlerinde kullanım alanı bulmuştur (Güngören vd., 2017).

Tablo 2.9'da güçlü ultrasese ait, bazı endüstriyel uygulama alanlarının kısaca bir özeti verilmektedir. Güçlü ultrasesinin uygulama alanlarının başında ultrasonik temizleme banyoları vardır. Yıkama tankı içerisinde, kavitasyon etkisi oluşturulmak için sıvıya 20-40 kHz frekanslı ultrases enerjisi verilmektedir. Güçlü ultrases ile oluşan şiddetli alternatif basınç kuvvetli bir ovalama etkisi oluşturmaktadır. Temizlenecek malzeme yüzeylerinden, kavitasyon etkisi ve aşındırma etkisi yardımı ile kirleticiler uzaklaştırılmaktadır. Sistem içerisine kimyasal temizleyiciler eklendiğinde işlem hızlandırılmaktadır (Onur, 2004; Videla vd., 2016).

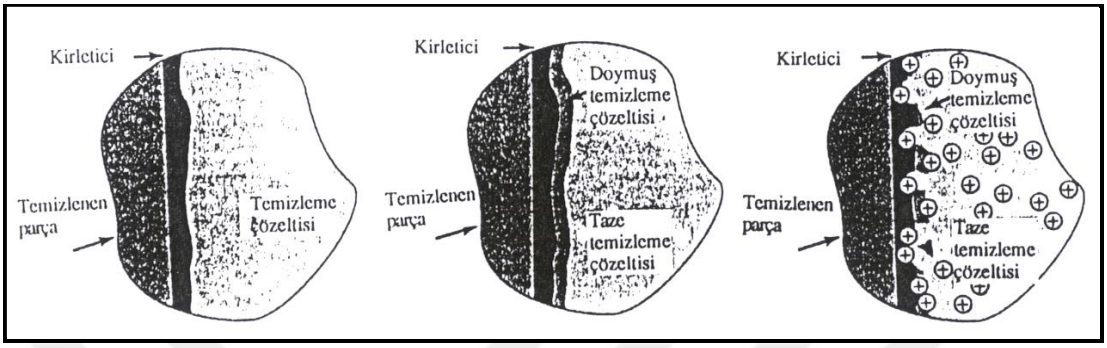
Tablo 2. 9: Ultrases kullanan bazı endüstriler (Alp, 1998; Tezeren, 2003; Onur, 2004).

Alan	Uygulama
Biyoloji, Biyokimya	Hücre içeriklerini serbestleştirmek için biyolojik hücre duvarlarını kırma,
Mühendislik	Delme, kesme, öğütme, temizleme
Endüstri	Mürekkep ve reçine içinde pigment ve katıların dağıtılması, Parçaların banyo içinde temizlenmesi ve yağından arındırılması, Boya, Akustik filtrasyon,
Tıp	Teşhis ve tedavide görüntüleme cihazlarında, fizkoterapide masaj etkisi yaparken,
Plastik ve Polimerler	Küresel bir polimerizasyonu başlatılmasında, yeni oluşan polimerlerin önlenmesinde

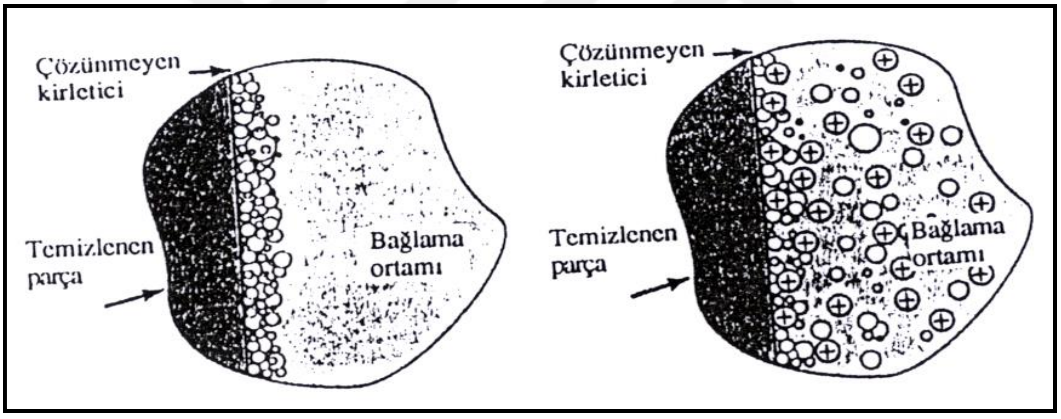
Güçlü ultrases ise temizleme işlemleri yapılırken iki ayrı durum söz konusu olabilmektedir. Birincisi malzeme yüzeylerinde bulunan kirletici parçaların bir temizleyici kimyasalla çözünerek temizlendiği durumlardır. Böyle bir temizleme işleminde, malzeme yüzeyinde kirletici ile doymuş hale gelen temizleyici tabaka oluşarak temizleme işlemi aşırı oranda yavaşlatmaktadır. Güçlü ultrasesin devreye girmesi ile oluşan kavitasyon kabarcıkları oluşan kirletici tabakayı bozarak temizleme işlemini hızlandırmaktadır. Kirleticilerinde aşınarak çözelti içine karışmasını da sağlamaktadır **(**Onur, 2004).

İkinci durumda da çözünmeyen kirleticilerin malzeme yüzeylerinde az miktarlarda yapışarak bulunmalarıdır. Böyle durumlarda da ultrasesin kavitasyon etkisi devreye girerek yüzeyindeki

kirleticiler sıvı ortama alınır ve devreden uzaklaştırılır. Temizleme işleminin etkili olarak gerçekleşebilmesi ve malzeme yüzeyinin iyi bir şekilde temizlenmesi için, temas eden sıvının uzaklaştırılacak kirleticileri ıslatabilme özellik taşıması gereklidir (Onur, 2004; Güngören vd., 2019).



Şekil 2. 14: Çözünebilir kirleticilerin ultrasonik sistem yardımı ile yüzeyden uzaklaştırma mekanizması (Onur, 2004; Güngören vd., 2019).



Şekil 2. 15: Çözünmeyen kirleticilerin yüzeyden uzaklaştırılması (Alp, 1998; Tezeren, 2003; Onur, 2004).

Ultrasonik temizleme diğer temizleme sistemlerine bakıldığında çok avantaja sahip etkin bir temizleme sistemidir. Girintili ve çıkıntılı malzeme yüzeylerinde vazgeçilmez bir tercih olarak ortaya çıkmaktadır (Alp, 1998; Tezeren, 2003; Onur, 2004).

2.6.6. Ultrasonik İşlemlerin Kullanıldığı Cevher Hazırlama ve Zenginleştirme Uygulamaları

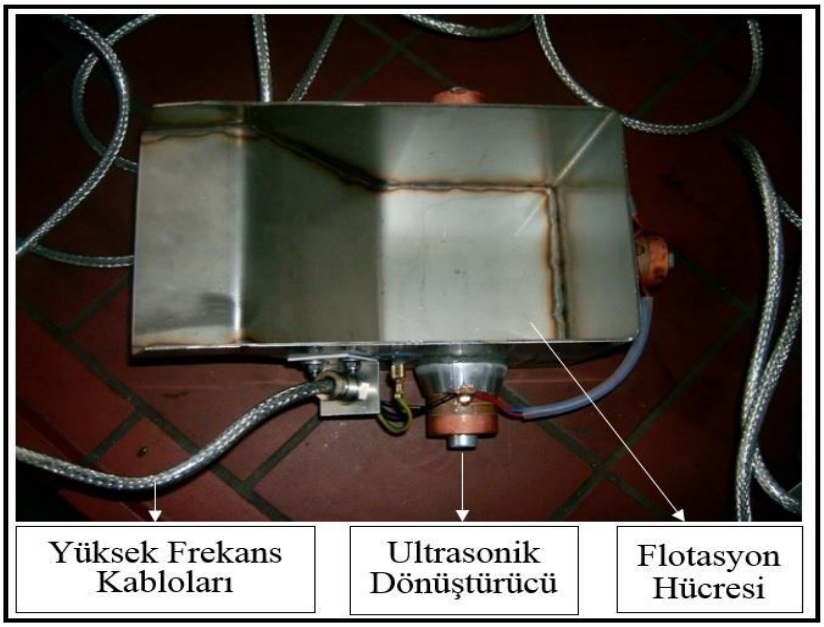
Günümüzde ultrases dalgalarının bir çok teknik alanlardaki uygulamaları bulunmaktadır. Genel olarak bu dalgaların kavitasyon etkisinden yararlanarak cevher hazırlama işlemlerindeki

uygulamalarda kullanılmıştır. Bu uygulamalar hakkında aşağıda kısaca bilgi verilmiştir (Videla, 2016).

Madencilikte ultrasonik işlemler, genellikle yüzey temizleme işlemlerinde yaygın olarak kullanılmıştır. Yüzey kirleticilerinin temizlenmesindeki kullanılan ultrasonik enerji; yüzeydeki kirleticilerin yüksek oranda temizlenmesi, insan gücüne dayalı işçiliğin ortadan kaldırılması ve uygulamalarda zamandan tasarruf edilmesi gibi birçok avantajlara sahiptir. Prosesin avantajları, basitliği ve inanılmaz teknolojik etkinliğinden dolayı Rusya, ABD., İngiltere, Almanya ve Japonya gibi birçok endüstrisi gelişmiş ülkeler ultrasonik temizleme ekipmanlarını seri bir şekilde üretime başlamıştır. Üretilen ultrasonik üreticilerinin dizaynları ülkeden-ülkeye değişmektedir **(**Laskowski vd, 1999).

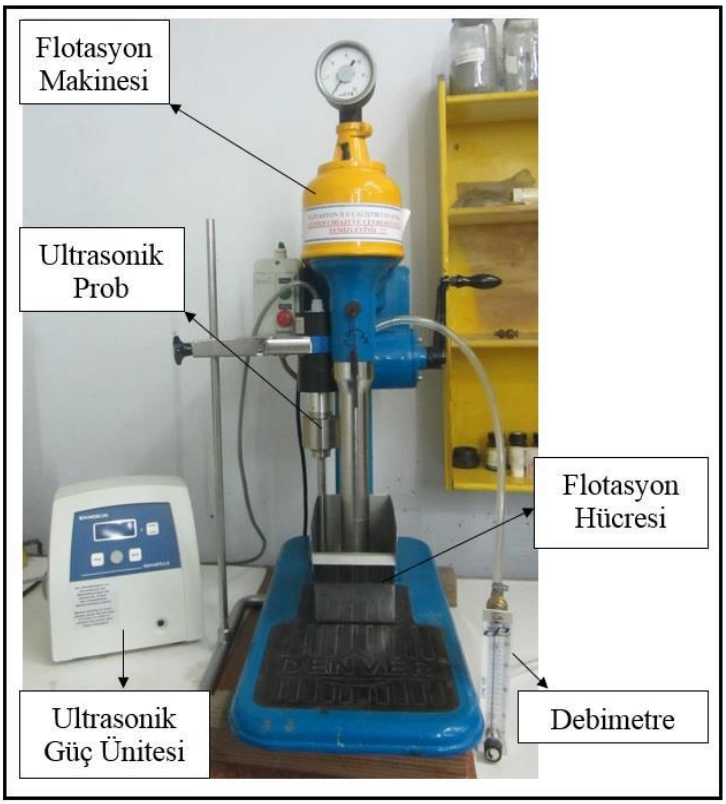
Cevher hazırlama alanında son yıllarda, vibroakustik veya ultrasonik tekniklerin kullanımı yaygın hale gelmiştir. Yani, söz konusu olan minerallerin birbirlerinden ayrılması işlemlerinde yaygın hale gelmiştir. Çeşitli raştırmacılar flotasyon çalışmalarında ultrasonik işlemlerin olumlu etki verdiğini ortaya koymuşlardır. Flotasyon yönteminde kullanılacak olan pülp ve reaktiflerin hazırlanmasında, köpük oluşumu ve davranış şekillerinde, pülp içerisine ilave edilen reaktiflerin etkin bir şekilde yayılarak mineral yüzeylerine adsorplanmasında, öğütme ve diğer flotasyon işlemlerinin bir arada başarılabilmesi gibi flotasyon işleminin farklı aşamalarında ultrasonik işlemlerin olumlu sonuçlara yol açtığı bilinmektedir (Güngören vd., 2019).

Özkan ve Kuyumcu (2007) yaptığı çalışmada laboratuvar ölçekteki flotasyon hücresine farklı noktalardan ultrasonik üreteçler monte etmiş ve flotasyon işlemine eş zamanlı ultrason uygulamışlardır. Özkan ve Kuyumcu'nun geliştirdiği ultrasonik üreteçlerin monte edilmiş flotasyon hücresi Şekil 2.16'da gösterilmektedir. Araştırmacılar dizaynını yaptıkları flotasyon hücresi ile yaptıkları kömür flotasyon çalışmasında, ultrasonik işlemlerin etkisi kömür yüzeyindeki kirleticileri temizleyerek kullanmış oldukları reaktif miktarında bir azalmaya ve yüksek kalitede yanabilir kömürün veriminin arttığını belirtmişlerdir (Özkan ve Kuyumcu, 2006, 2007).



Şekil 2. 16: Üretilen ultrasonik enerji destekli flotasyon hücresi (Özkan ve Kuyumcu, 2007).

Güngören vd. (2015) kuvars-amin flotasyonu üzerinde yapıkları bir araştırmada ultrasonik uygulamanın etkisini ele almışlardır. Çalışma kapsamındaki deneyleri ultrasonik prob yardımı ile gerçekleştirilmiş ve prob 1 L'lik Denver D12 flotasyon hücresinin içine uygun noktadan sabitlenerek pülp içerisine konumlandırılmıştır. Ultrasonik işlem ayrı ayrı olarak, hem kondisyon sürecinde, hem de flotasyon sürecinde uygulanmıştır. Ultrason işlemine tabi tutulmadan önce flotasyon verimi %54,00 iken, sadece kondisyon sırasında ultrasonik işleme tabi tuttuğunda, %73,56, sonra yine sadece flotasyon sırasında ultrasonik işleme tabi tuttuğunda %66,49 olduğunu belirtmiş. Her iki aşamada da ultrason uyguladığı zaman ise flotasyon verimi %60,37'ye çıkmıştır (Güngören vd, 2015).



Şekil 2. 17: Üretilen ultrasonik enerji destekli flotasyon hücresi (Güngören vd., 2015).

Videla vd. (2016) bakır flotasyon verimini arttırmak için cevheri ultrason uygulamasına tabi tutmuşlardır. Ultrasonik uygulamayı kondisyonlama sırasında, flotasyon sırasında denemişler, ardından her iki aşamada da ultrasonik uygulama ile bakır verimini arttırmaya çalışmışlardır. Deney çalışmalarında 8 L hacime sahip bir flotasyon hücresinin yan duvarlarına ultrasonik dönüştürücüler monte ederek kullanmışlardır. Yapılan çalışma sonucunda yüzen bakır tenörü %0,60 Cu'dan %0,77 Cu'ya kadar yükseltilebilmiştir. Araştırmacılar bakır teröründeki artışı kavitasyonun etkisinden dolayı olduğunu bildirmişlerdir (Videla vd., 2016).

Filippov vd. (2021) tarafından potas cevherlerinin flotasyon ile zenginleştirmesinde ultrasonik enerji uygulaması üzerine bir araştırma yapılmıştır. Çalışmada potas cevherinin flotasyonunda doygun çözelti kullanılmış ve potasyum cevherine ultrasonik enerji uygulanarak silvinit cevherinin verimini arttırılmaya çalışılmıştır. Yapılan ultrasonik enerji ile şartlandırma çalışmalarının sonucunda halit (NaCl) geri kazanımının %17,6 dan %9,9'a gerilediğini silvinit cevherinin (KCl) ise %89,9 dan %95,9'e arttığını ortaya koymuşlardır. Araştırmacılar ultrasonik enerjinin uzun zaman süresince uygulandığı takdirde ultrasonik enerjinin ürettiği sıcaklıktan dolayı tuz cevherlerinin çözünmeye başladığını belirtmişlerdir (Filippov vd., 2021).

Araştırıcılar tarafından ultrasonik tekniklerin flotasyona olan etkilerinin teorik ve pratik açıdan incelenmesi araştırmalarına halen devam edilmekte olup, yakın gelecekte bu konuya olan ilginin artması beklenmektedir (Filippov vd., 2021).

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. MALZEME HAZIRLAMA

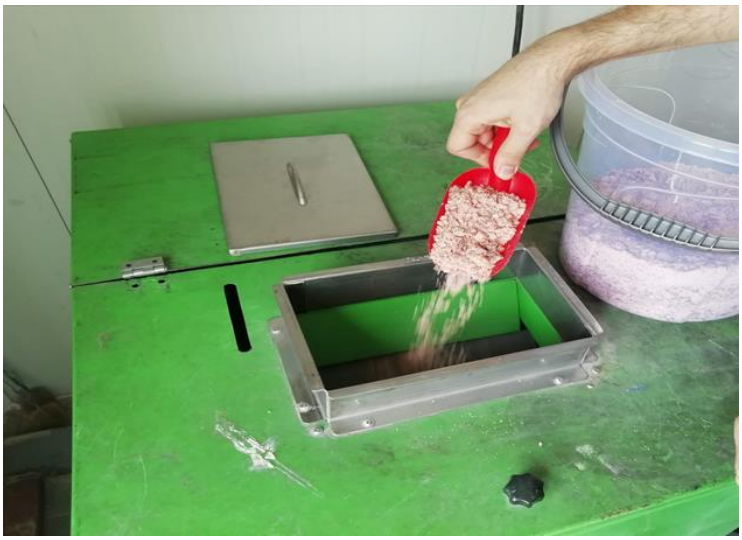
3.1.1. Silvinit Cevherinin Temini ve Cevherin Hazırlanması

Deneylerde kullanılan silvinit cevheri, Türkmenistan'ın Lebap ili Köytendağ kasabasının Karlyuk köyü bölgesinde silvinit cevherinin üretimini ve zenginleştirilmesini yapan özel şirketten temin edilmiştir. Ocaktan çıkartılan cevherler hiçbir işleme tabi tutulmadan, cevher yığınının farklı bölgelerinden alınarak bir kaba konularak kargo yoluyla deneysel çalışmaların yapılacağı İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa (İÜC) Maden Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarına ulaştırılmıştır. Temin edilen cevher numuneleri tane boyut dağılımı açısından heterojen bir yapıya sahip olduğu için, deneysel çalışmalar öncesinde kırma ve öğütme işlemlerine tabi tutulmuştur. Hiçbir işlem görmemiş tüvenan cevher Şekil 3.1'de gösterilmiştir



Şekil 3. 1: Ocaktan üretilen cevherin görünümü

Ocaktan gelen cevherin maksimum tane boyutunun 2,5 cm civarında olması, cevherin ayrıca kırılgan bir yapıya ve kimyasal özellikleri nedeniyle kayda değer ölçüde bir nem içeriğine sahip olması nedenleri ile kırma işleminde kırıcı olarak, merdaneli kırıcı tercih edilmiştir (Şekil 3.2).



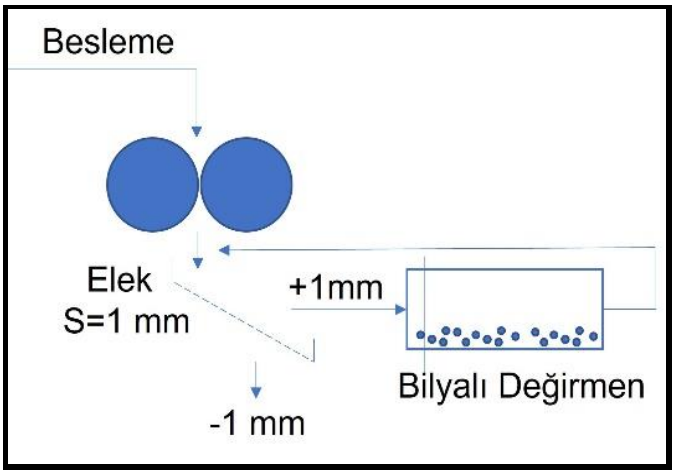
Şekil 3. 2: Silvinit cevherinin merdaneli kırıcıya beslenme görünümü

Silvinit cevheri kırma işleminden sonra elek açıklığı 1 mm olan elekle elenmiştir. Kapalı devre olarak gerçekleştirilen kırma-eleme işlemleri sonucunda boyutu kırma ile küçültülmeyen elek üstü malzeme bilyalı değirmende öğütülerek malzemenin tamamı -1 mm tane boyutuna indirilmiştir. Bilyalı değirmende öğütme işlemi 5 dk süre ile yapılmış olup, öğütme işleminde kullanılan çelik bilyalı değirmen Şekil 3.3'te gösterilmiştir.



Şekil 3. 3: Cevherin öğütme işleminde kullanılan değirmenin görüntüsü

Öğütme işleminden çıkan malzeme 1 mm elekten elenerek elek üstü tekrar değirmene beslenerek kapalı devre çalıştırılmıştır.



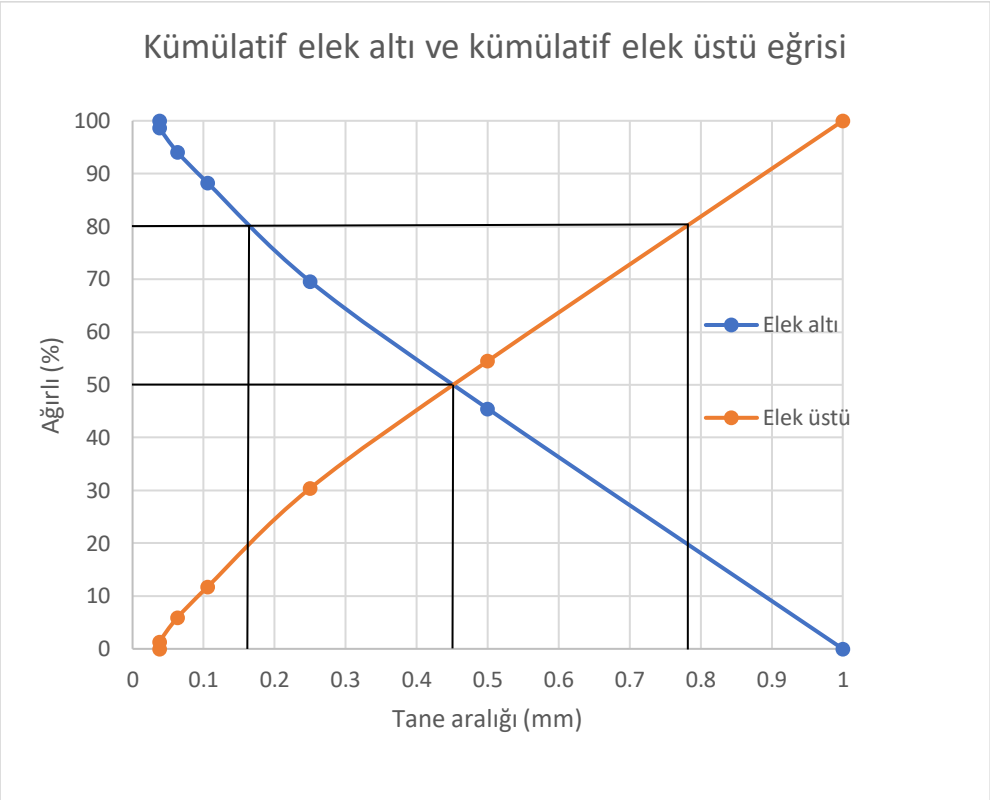
Şekil 3. 4: Silvinit cevherinin hazırlama işlemimin şemetik olarak görünümü

3.1.2. Ufalanmış Cevherin Elek Analizi

Kırma ve öğütme işleminden geçen ufalanmış cevherin tane boyut dağılımını belirlemek için elek analizi gerçekleştirilmiştir. Kırma ve öğütme işleminden geçen malzemeden, konileme-dörtleme yöntemi ile 1 kg malzeme alınarak elek analizi için hazırlanmıştır. Hazırlanan cevher 1/0,5/0,25/0,106/0,063/0,038 mm açıklığa sahip elek serisi kullanılarak elenmiş ve Tablo 3.1'de görülen veriler kullanılarak kümülatif elek altı-elek üstü eğrileri çizilmiştir (Şekil 3.5).

Tablo 3. 1: Kırılmış cevherin elek analizi sonuçları

Tane boyutu (mm)	Ağırlık (gr)	Ağırlık (%)	Kümülatif elek üstü (%)	Kümülatif elek altı (%)
-1 + 0,5	455	45,5	0	100
-0,5 + 0,25	241	24,1	45,5	54,5
-0,25 + 0,106	186	18,6	69,6	30,4
-0,106 + 0,063	59	5,9	88,2	11,8
-0,063 + 0,038	46	4,6	94,1	5,9
+0,038	13	1,3	98,7	1,3
Toplam	1000	100	100	0



Şekil 3. 5: Cevherin elek altı-elek üstü grafiği

Doğal cevherin kırma ve öğütme sonrasında cevheri Tablo 3.1'deki elek aralıklarından geçirilmiştir. Tablo 3.1'deki kümülatif elek altı ve kümülatif elek üstü verilerini kullanarak, cevherin elek altı ve elek üstü grafiği çizilmiştir. Şekil 3.5'ten d_{50} ve d_{80} değerleri bulunarak, cevher tane boyutunun %50'sinin 0,45 mm altında olduğunu (d_{50}= 0,45 mm) ve %80'nin ise 0,78 mm'nin altında olduğunu (d_{80}= 0,78 mm) görülmüştür. Bu durum da kırma sonucu elde edilen malzemenin sınıflandırma sonrasında doygun çözelti hazırlama işlemlerinde ve flotasyon deneylerinde kullanılmaya uygun bir tane boyut aralığında sahip olduğunu göstermiştir.

3.1.3. Doygun Çözelti Hazırlama

Tuz cevherlerini flotasyon yöntemi ile zenginleştirilmesinde doygun çözelti kullanılır. Tuzlu cevherler saf su ile zenginleştirilemez, çünkü tuz cevherleri suda çözündüğünden zenginleştirme işlemini yapmak mümkün değildir. Bu nedenle de tuzlu cevherlerin zenginleştirilmesinde doygun çözelti kullanılmaktadır. Konu ile ilgili önceki çalışmalarda doygun çözelti hazırlamak için KCl ve NaCl karışımı ve cevherin kendisi kullanılmıştır.

Bu tez çalışmasında da doygun çözelti hazırlama amacıyla, KCl ve NaCl kimyasal maliyeti de göz önünde bulundurularak, cevherin kendisi kullanılmıştır.

Bu amaçla doygun çözelti hazırlamaya kullanılacak ekipmanların temizlik işlemleri ile başlanmıştır. 1 litrelik beher alkolle ve saf su ile temizlenerek 105°C'de kurutulduktan sonra kullanılmıştır. Temizlenmiş behere 1 litre saf su alınarak manyetik karıştırıcı yardımı ile, -1 mm boyutundaki cevherden 5 dk'lık periyotlarla 20 gr malzeme eklenerek doygunluk oranının 1 litre saf su için 325 gr olduğu belirlenmiştir. Deneysel çalışmaların tamamında belirlenen doygunluk derecesindeki çözelti, çözünen tuzun çökmesinin önüne geçilmesi amacıyla taze olarak hazırlanarak kullanılmıştır.

3.1.4 Reaktif Hazırlama

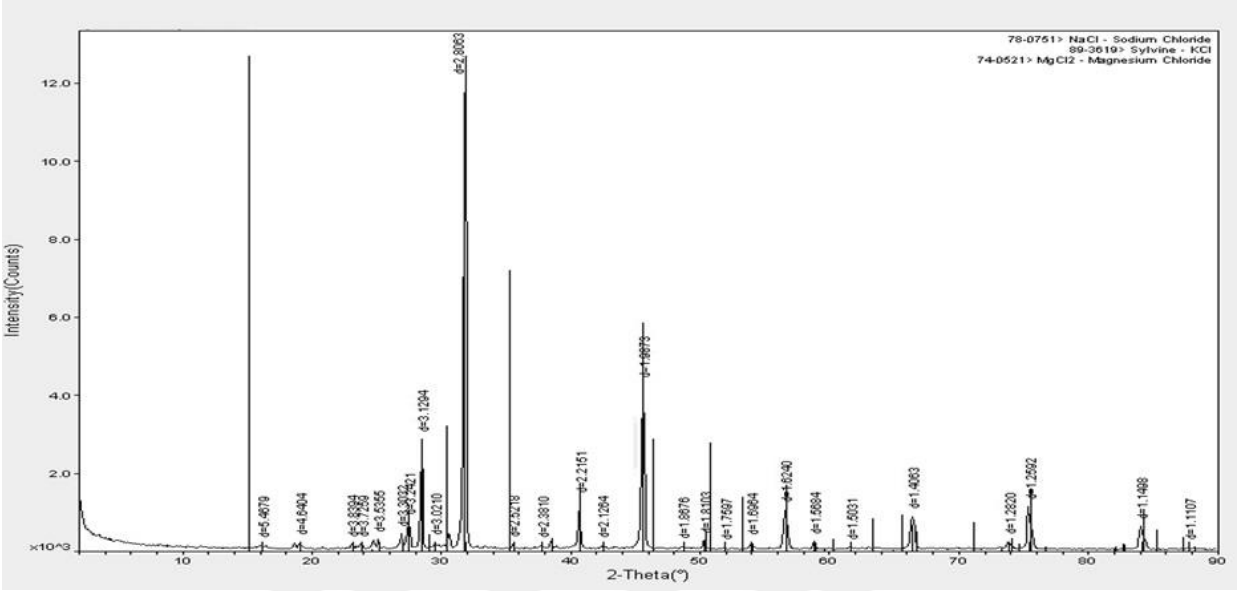
Silvinit cevherinin zenginleştirilmesinde, reaktif olarak dodesil amin hidroklorit %99 (DAH) kullanılmıştır. Deneylerde kullanmak için stok olarak 250 ml 10^{-2} M DAH konsantrasyonu hazırlanarak kullanılmıştır.

250 ml 10^{-2} M DAH stok hazırlamak için dodesil amin hidroklorit 0.555 gr DAH alınarak saf su içerisinde çözünmüştür. Çözünme işlemi manyetik karıştırıcı yardımı ile karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. DAH çözünme işlemi yaklaşık 20 ile 25 dakika arası karıştırılarak saf su içerisinde malzeme tamamen berrak hale gelene kadar karıştırılarak yapılmıştır. Deneylerde kullanılan farklı konsantrasyonlardaki DAH çözeltileri 10^{-2} M'lık stok çözeltiden Eşitlik 1'de verilen denklem uyarınca gerekli miktarlarda kullanılarak hazırlanmıştır.

$$M_1 x V_1 = M_2 x V_2 \quad (1)$$

3.2 ANALİZ YÖNTEMLERİ

3.2.1. XRD Analizi

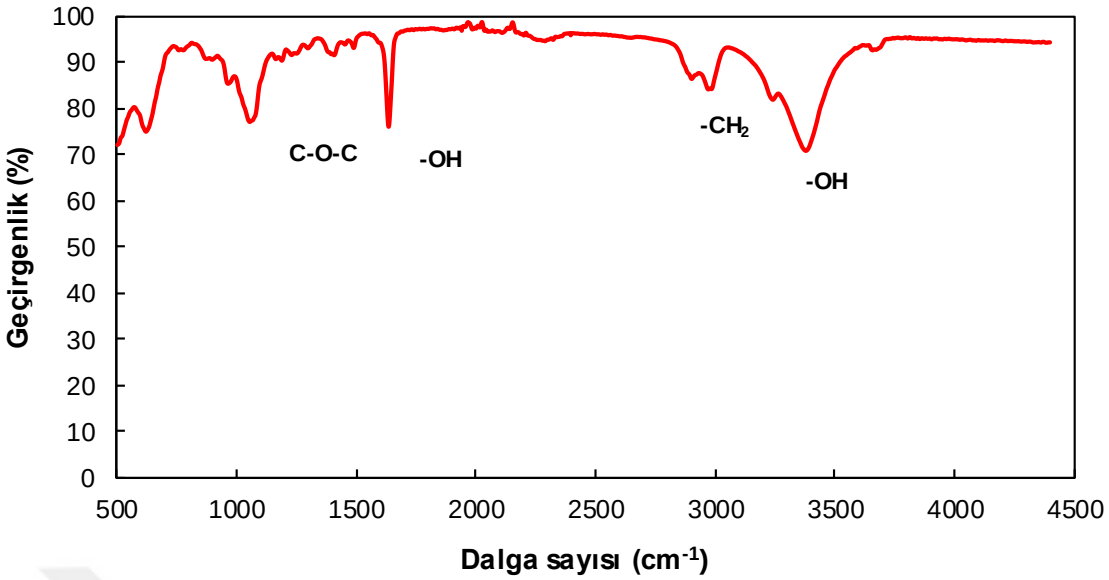


Şekil 3. 6: Silninit cevherinin XRD analiz sonucu.

XRD analizi sonucunda numunedeki baskın mineral fazının silvit ve halit olduğu belirlenmiştir. Bu mineraller haricinde magnezyum klorür de ikincil mineral fazı olarak tespit edilmiştir. Bu mineraller haricinde numunede bulunan kil mineralleri ve diğer safsızlıklar, XRD yönteminin dedeksiyon limitleri altında kaldığı için doğal cevherin XRD analizinde tespit edilememiş olup, bu minerallerin varlığı çözünme deneyleri sonrasında elde edilmiş olan çözünmeyen faz üzerinde yapılan XRD analizlerinde ortaya konulmuştur.

3.2.2. FTIR Analizi

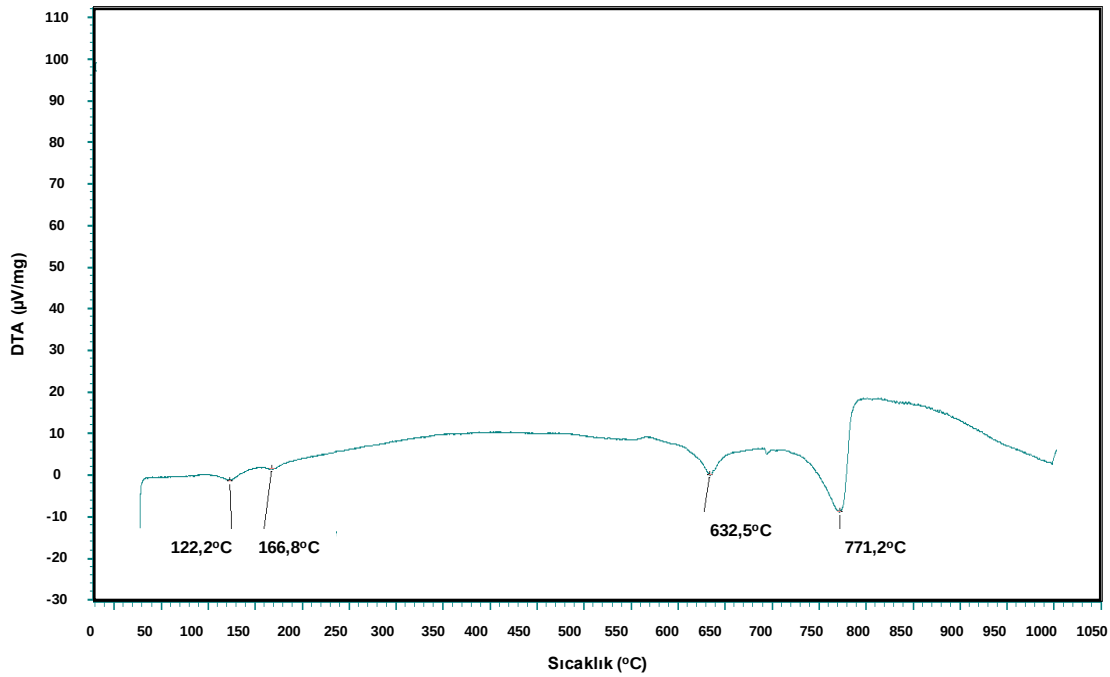
Cevherin Şekil 3.7'deki FTIR spektrumu incelendiğinde ~3375 cm^{-1} ve ~1625 cm^{-1}'de bu tuzlardaki H_2O'nun karakteristik absorpsiyon zirvelerini göstermektedir (1, 2, 3). Bununla birlikte 2800-2900 cm^{-1}'deki pikler $–CH_2$ veya $–CH_3$ gruplarındaki C tek bağ ve H germe titreşimlerine karşılık gelmektedir (4). ~1020 cm^{-1}'deki absorpsiyon piki ise C-O-C titreşimlerine karşılık gelmektedir (5). Tüm bu pikler cevherdeki mineralleri temsil etmektedir (6).



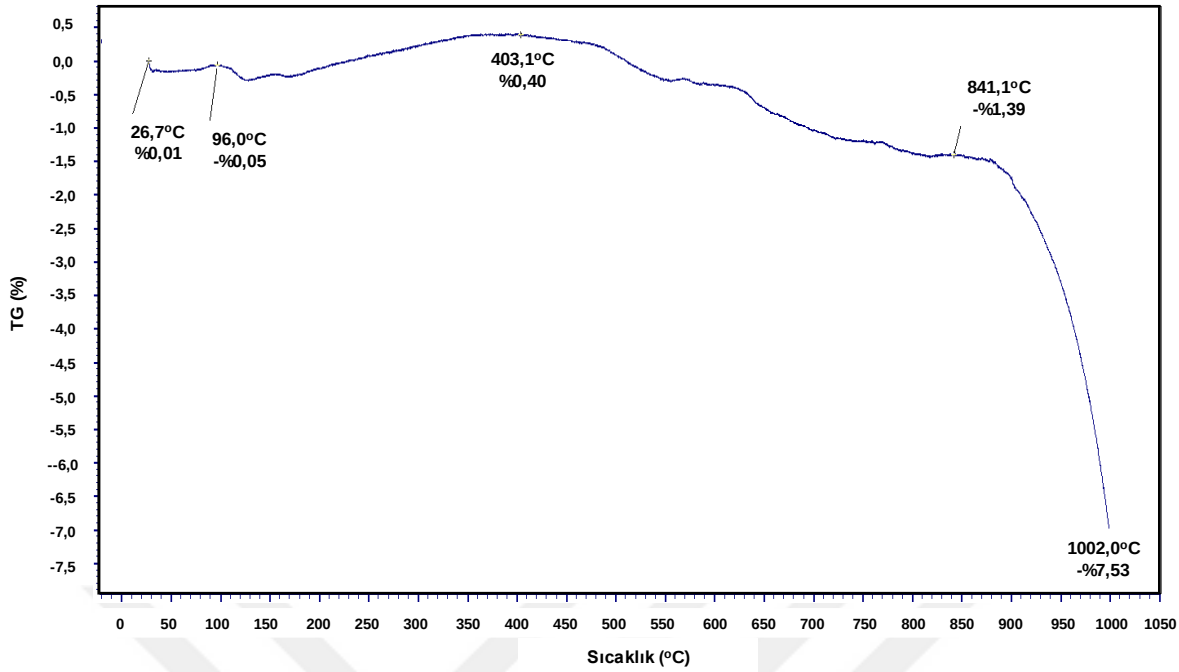
Şekil 3. 7: FTIR analiz görünümü

3.2.3 Termal Analiz

Doğal cevherin termal davranışı açısından karakterizasyonunun yapılması amacıyla DTA-TGA termal analizler gerçekleştirilmiştir. Doğal cevherin DTA ve TGA spektrumları sırasıyla Şekil 3.8 ve Şekil 3.9'da verilmiştir.



Şekil 3. 8: DTA termal analiz



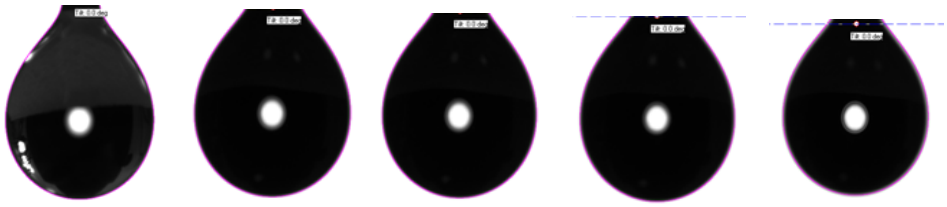
Şekil 3. 9: TGA termal analiz

Numunenin Şekil 3.8'de verilmiş olan DTA spekturumunda görüldüğü üzere, yaklaşık 630°C ve 770°C sıcaklıkta endotermik pikler gözlenmektedir. 770°C sıcaklıkta gözlenen endotermik pik saf KCl'nin karakteristik ergime noktası piki ile uyumludur. Bununla beraber numunede saf NaCl'nin karakteristik ergime noktası pikine (801°C) rastlanmamıştır. Broström vd. (2013) çalışmalarında, saf KCl ve NaCl karışımının yaklaşık 657°C beraber ergidiğini belirtmiştir. Buna bağlı olarak numunenin karışık mineralojisi de göz önünde bulundurulduğunda, 630°C'de beraber ergime gerçekleştiği, saf NaCl pikine yakın bir pikin ise bu nedenle gözlenmemiş olabileceği düşünülebilir. TGA spekturumu da yine 630°C civarında hızlanan kütle kaybı ile bu bulguyu desteklemektedir. Sonuç olarak numunedeki NaCl ve KCl varlığı termal analizler ile de ortaya konulmuştur.

3.2.4. Hazırlanan Çözltilerin Yüzey Gerilimi Ölçümleri

Deneylerde kullanılan çözeltilerin yüzey gerilimi ölçümleri, sarkıt damla tekniği ile Attension Theta Lite tansiyometre (Finlandiya) yardımı ile ölçülmüştür. Çözeltilerin yüzey gerilimi ölçümlerinde, 2 mL'lik bir şırınganın ucunda solüsyon damlacığı oluşturularak, arkadan aydınlatmalı CCD kamera ile görüntüleme ve ölçümler yapılmıştır. Kullanılan malzemeler önce %97 etanol (alkol) ile daha sonra saf su ile temizlenerek kullanılmıştır. Hazırlanan %100, %75, %50 ve %25 derişimli çözeltilerde yüzey gerilimi ölçümleri yapılmıştır. Yüzey gerilimi

ölçümleri kapsamında, her bir çözelti derişiminin özgül ağırlıkları da ölçülmüştür. Şekil 3.10'da çözeltilerin hazırlandığı saf suyun ve farklı doygunluktaki tuz çözeltilerinin görselleri verilmiştir.



Saf su %25 çöz %50 çöz %75 çöz %100 çöz

Şekil 3. 10: Çözeltilerin yüzey gerilimi ölçümlerinde damla boyutları

Çözeltilerin yüzey gerimi ölçümlerinde, oluşturulan damlaların 2 dk boyunca her 15 saniyede bir görüntüsü alınarak ölçümleri yapılmıştır. Ölçüm parametreleri önceki çalışmalardan referans alınarak belirlenmiştir (Güngören, 2019).

3.2.5. Silvinit Cevherinin Temas Açısı Ölçümü

Bu tez çalışmasında yapılan temas açısı ölçümlerinde KSV Attension Theta Lite Optik Gonyometre kullanılarak ölçümler gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.11'de görülen deney düzeneği kullanılarak ölçümler yapılmıştır.



Şekil 3. 11: KSV attension theta lite gonyometre

Temas açısı ölçümlerinde kullanılan numune çözünme özelliğine sahip olduğu için uygun kesit ve parlatma işlemi manuel olarak İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa'nın yüzey kimyası laboratuvarında hazırlanmıştır. Ölçümlerde kullanılan malzeme yüzeyini parlatma işlemini

önce su zımparası-400 ile zımparalanarak ardından su zımparası-2000 zımpara ile zımparalanarak malzeme yüzeyindeki pürüzsüzlüğü arttırılmıştır. Şekil 3.12'de yüzey pürüzsüzlüğü arttırılmış parça verilmiştir. Ölçümlerde "sessile drop" yöntemi kullanılmış ve doygun çözelti damlasının oluşturulmasını sağlamak için 2 mL şırınga (Dynatech Precision Sampling, ABD) kullanılarak manuel bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerde oluşturulan doygun çözelti damlalarının hacimleri, ilgili literatür çalışmalarında (Terzi, 2017; Cansoy, 2013) çözelti damlalarının 3-5 µL hacim aralığında standart olarak tutularak ölçüm hataları en aza indirilmeye çalışılarak uygulanmıştır.



Şekil 3. 12: Temas açısı ölçülmüş cevher parçası. a) pürüzlü haldeki parça, b) pürüzsüzlüğü arttırılmış cevher parçası.

Temas açısı ölçümlerinde her bir parametre için kesitin 6 farklı noktasından ölçümler alınarak ortalaması alınmıştır. Farklı DAH konsantrasyonlara sahip reaktif kullanılarak yapılan ölçümlerde numune yüzeyi her seferinde etanol ve saf su ile temizlenmiş, ardından ölçüm alınan cevher numunesinin yüzeyi su zımparası ile kuru bir şekilde parlatılarak yenilenmiştir.

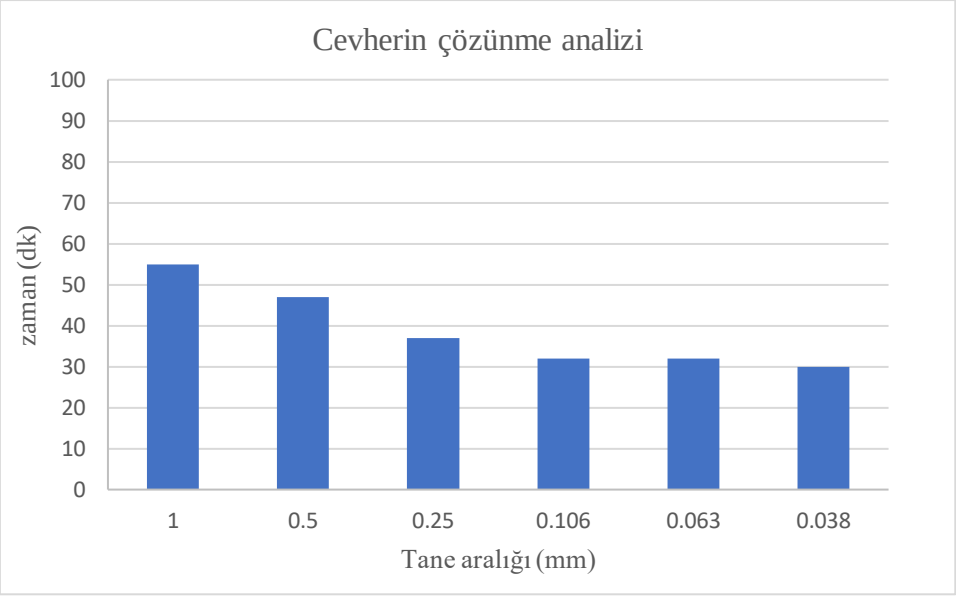
3.2.6. Silvinit Cevherinin Çözünme Analizi

Kırılmış cevherden konileme-dörtleme yöntemi ile temsili numune alınarak elek analizi yapılan malzemenin her tane boyutundan 20 gr malzeme alınarak 1 litrelik beherde çözünme işlemi yapılmıştır. Öncelikle 1 litrelik behere saf su ekleyerek daha sonra -1+0,5 mm boyutlarına sahip cevherden 20 gr malzeme eklenerek 10 dk boyunca manyetik karıştırıcı yardımı ile dağıtma ve dekantasyon yöntemleri kullanılarak çözünme işlemi yapılmıştır. Bu işlem 10 dakika ara ile 4 kere tekrarlanarak tamamen çözünmesi sağlanmıştır. Her 10 dk karıştırmanın sonunda

çözünmeyen malzeme 4 µm açıklığına sahip filtre kağıdı ile süzülerek, yeniden saf su ilavesi yapılmıştır. Bu işlemler her tane boyutu aralığında tekrarlanmıştır. Daha sonra çözünmeyen malzeme 4 µm açıklığına sahip filtre kağıdı ile süzülerek filtre üzerinde kalan malzeme 50° C sıcaklığına sahip fırında kurutmaya tabi tutulmuştur. Kurutma sonucunda her tane boyut aralığından çıkan malzeme miktarı Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3. 2: Cevherin çözünme analizi sonuçları

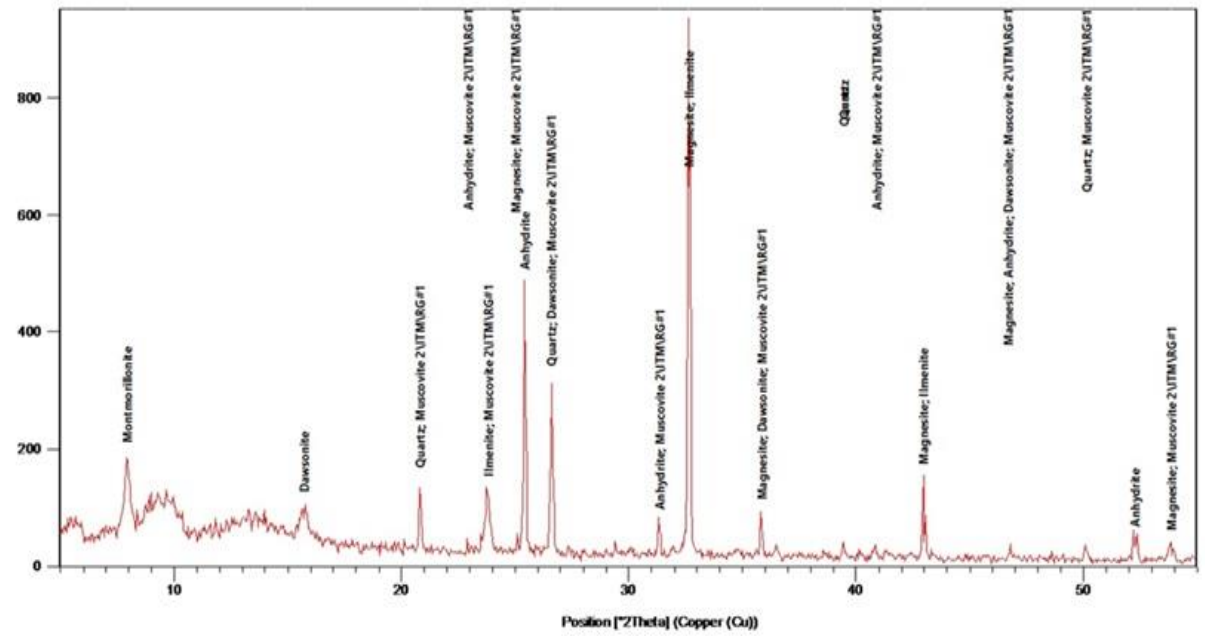
Tane boyutu (mm)	Beslenen cevher miktarı (gr)	Çözünme zamanı (dk)	Çözünmeyen malzeme miktarı (gr)
-1 + 0,5	20	55	0,8
-0,5 +0,25	20	47	0,8
-0,25 +0,106	20	37	0,7
-0,106 +0,063	20	32	0,7
-0,063 + 0,038	20	32	0,6
-0,038	20	30	0,5



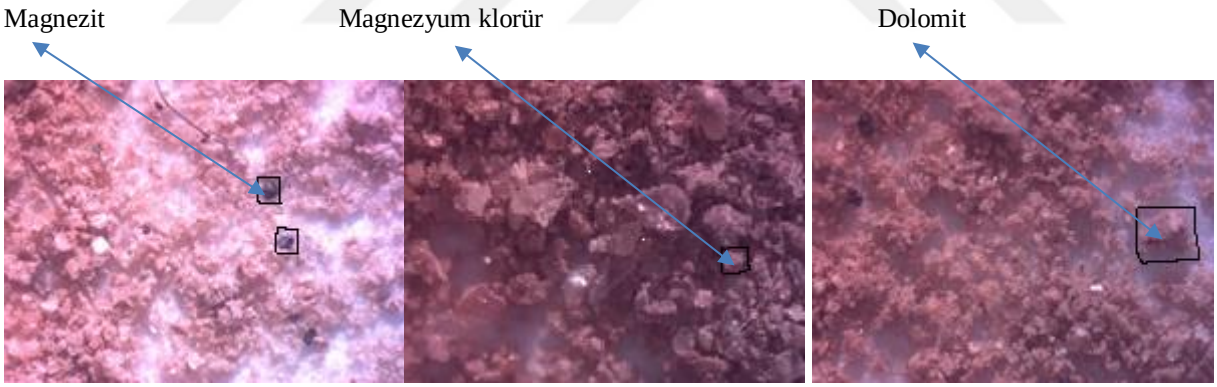
Şekil 3. 13: Cevher tane boyutunun zamana göre çözünme analizi

Çözünme analizi kapsamında, Tablo 3.2'deki veriler kullanılarak farklı tane boyutlarındaki cevherin zamana göre çözünme grafiği çizilmiştir (Şekil 3.13). Şekil 3.13'te görüldüğü üzere cevherin tane boyutu ile birlikte çözünme zamanı da artmaktadır. Bir başka deyişle cevherin

tane boyutunun azalması ile özgül yüzey alanındaki artışa bağlı olarak cevherin çözünmesi de daha kısa sürede gerçekleşmektedir.



Şekil 3. 14: Çözünmeyen malzemenin XRD analiz sonucu



Şekil 3. 15: Çözünmeyen malzemenin mikroskop görüntüsü

Çözünme analizi sonrasında, çözünmeyen malzeme içeriğinde XRD analizinde dolomit, montmorillonit, kuvars ve manyezit gibi çözünmeyen minerallerin piklerine rastlanmıştır. Daha sonra çözünmeyen malzemenin mikroskop görüntüleri çekilmiştir. Çözünmeyen malzemenin XRD analizindeki pik veren mineral fazları, optik mikroskop incelemeleri ile de teyit edilmiştir.

3.2.7. Cevherin Mikroskop Analizi

Doğal cevher içerisindeki silvinit ve diğer tuz kristallerini incelemek için mikroskop görüntüleri alınmıştır. Tuz kristallerinin mikroskop görüntüsü Şekil 3.16'da görülmektedir. Cevherin mikroskop görüntüsü İstanbul Üniversitesi Cerrahpaşa'nın Maden Mühendisliği Bölümündeki Soif BK 5000 optik mikroskop ile yapılmıştır. Mikroskop 40-1000X büyütme özelliklerine sahiptir. Doğal cevherin mikroskop görüntüsü Şekil 3.16'da verilmiştir.

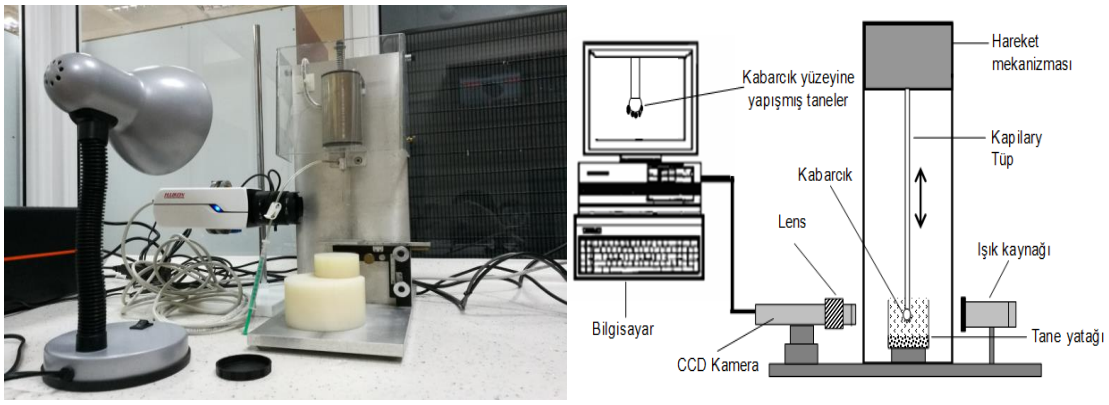


Şekil 3. 16: Doğal silvinit cevherinin mikroskop görüntüsü

Cevherin mikroskop görüntüsünde halit, silvinit, karnallit ve magnezyum klorürün olduğu renk özelliklerine bakılarak tespit edilmiştir. Cevher içerisinde halit, karnallit ve silvinit haricinde çözünmeyen mineraller de bulunmaktadır. Bu mineraller çözünme analizi sonucunda tespit edilmiştir.

3.2.8. Kabarcık-Tane Yapışma Verimi Ölçümleri

Flotasyon deneylerinde elde edilen sonuçların mikro ölçekte incelenmesi amacıyla kabarcık-tane yapışma verimi ölçümü deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneylerde temas süresi 100 ms olarak uygulanmış; doğal cevherin ve şlamdan arındırılmış cevherin 5×10^{-4} mol/L DAH varlığında ve yokluğundaki kabarcık-tane yapışma verimleri belirlenmiştir. Deneylerde kabarcık-tane yapışma süresi tayini cihazı (Bratton Engineering, ABD) kullanılmıştır (Şekil 3.17).



Şekil 3. 17: Kabarcık-tane yapışma verimi ölçümlerinde kullanılan deney düzeneği (a) ve yöntemin şematik görünümü (b).

3.3 ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMİ

Silvinit cevherinin zenginleştirilmesinde iki farklı yöntem kullanılabilmektedir. Bunlardan birincisi flotasyon yöntemi, ikincisi ise halurgik (ısı yöntemi) yöntemidir. Dünya üzerinde mevcut olarak en yaygın olarak kullanılan yöntem ise flotasyon yöntemidir.

3.3.1 Flotasyon Yöntemi ile Zenginleştirme

Flotasyon zenginleştirme yöntemi minerallerin fiziko-kimyasal özelliklerinden yararlanılarak ayırma yapan bir yöntemdir. Bu yöntemde cevher taneleri 0,2 mm altına öğütülmesi gerekmektedir. Flotasyon yönteminde cevherlerin yüzey özelliklerini reaktifler yardımı ile değiştirerek hidrofobik (su sevmez) hale getirerek birbirinden ayırma yöntemidir.

Deneyler Türkmenistan'ın Karlyuk bölgesinden getirilen silvinit cevheri ile yapılmıştır. Yapılan ön deneylerde Hegzadesil trimetil amonyum bromid (CTAB), FLOTIGAM EDA ve dodesil amin hidroklorit'in (DAH) toplayıcı reaktif olarak kullanılabilirliği incelenmiştir.

CTAB ve EDA'nın toplayıcı olarak kullanıldığı deneylerde olumlu bir sonuç alınamamıştır. Bununla beraber 12 karbon zincirine sahip katyonik toplayıcı olan DAH ile cevherin kayda değer oranlarda flotasyonunun gerçekleştirilebildiği belirlenmiştir. Bu nedenle flotasyon deneylerinde toplayıcı reaktif olarak DAH kullanılmıştır.

Deneylerde 155 ml hacme sahip cam mikroflotasyon hücresi kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan süspansiyonlar, 2 gr silvinit cevheri üzerine 155 mL'ye tamamlanacak şekilde doygun çözelti eklenerek hazırlanmış olup, kondisyonlama ve adsorbsiyon süresi ise toplam 5 dk olarak uygulanmıştır.

Bu kapsamında hazırlanan süspansiyonlar 2 dk boyunca karıştırılarak kondisyonlanmış, daha sonra reaktif eklemesi yapılarak mineral yüzeyine reaktif adsorbsiyonun gerçekleşmesi 3 dk daha karıştırmaya tabi tutulmuştur. Kondisyonlama ve adsorbsiyon sürecine tabi tutulan pülp, mikroflotasyon düzeneğine beslenmiş ve 2 dk karıştırma sürecinden sonra sisteme 1 dk boyunca 50 cm^3/dk debi ile azot gazı verilerek flotasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

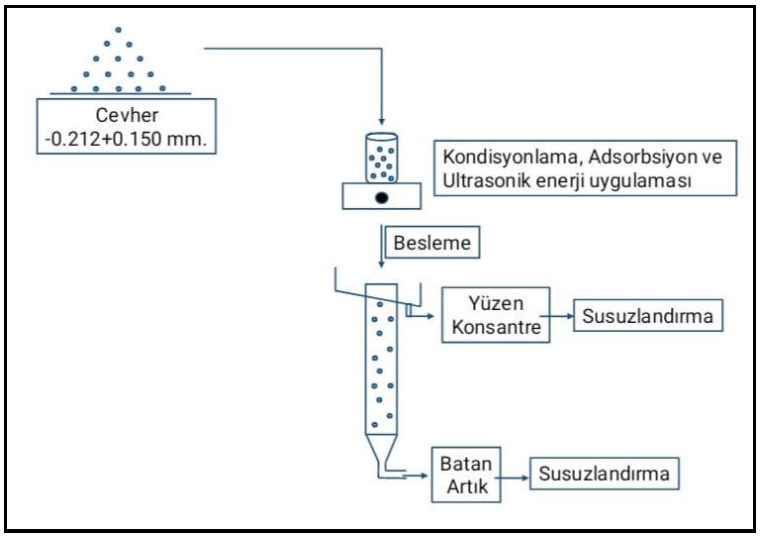
Zenginleştirme işlemine tabi tutulan cevherden elde edilen yüzen ürün konsantre, batan ürün ise artık olarak alınmış, ardından yüzen ve batan ürünler 4 µm açıklığa sahip filtre kağıdı ile vakum filtre kullanılarak, hızlı bir şekilde susuzlandırılmıştır.

Ardından filtre edilen ürünler 80° C sıcaklıktaki etüvde kurutulmuştur. Kurutulan ürünler 0,01 gr hassaslığındaki terazi ile tartılmış ve flotasyon deneyleri sonucunda elde edilen verim değerleri gravimetrik olarak hesaplanmıştır.

Silvinit cevherinin flotasyonunda ultrasonik enerjinin etkisinin incelenmesi amacıyla, mikroflotasyon öncesi cevhere farklı sürelerde ultrasonik enerji uygulanmıştır. Bu amaçla silvinit cevherine 1 dk, 3 dk, 5 dk ve 8 dk olmak üzere farklı sürelerde, 480 W güç ve 35 kHz frekansa sahip bir ultrasonik banyo yardımı ile ultrasonik enerji uygulanmıştır. Ultrasonik enerji uygulaması için oluşturulan düzenekte bir mekanik karıştırıcı (IKA, İsveç) kullanılmış olup karıştırma işlemleri 300 devir/dakika hızında gerçekleştirilmiştir. Deneylerde kullanılan düzenek Şekil 3.18'de gösterilmektedir.



Şekil 3. 18: Ultrasonik enerjinin uylgulanma düzeneği



Şekil 3. 19: Cevherin zenginleştirilmesinin şematik olarak görünümü

Deneysel çalışmalar kapsamında silvinit cevherinin zenginleştirilmesi için oluşturulan akım şeması Şekil 3.19'da verilmiştir. Zenginleştirme deneylerinin tamamı İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Maden Mühendisliği Bölümü Yüzey Kimyası laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

4. BULGULAR

4.1. ÇÖZELTİLERİN YÜZEY GERİLİMİ ÖLÇÜM SONUÇLARI

Çözeltilerin yüzey gerilimi ölçümleri cevherden hazırlanan %100 süper doygun hale gelen çözeltiden seyreltilerek yapılmıştır. Tablo 4.1'de çözeltilerin özgül ağırlıkları verilmiştir.

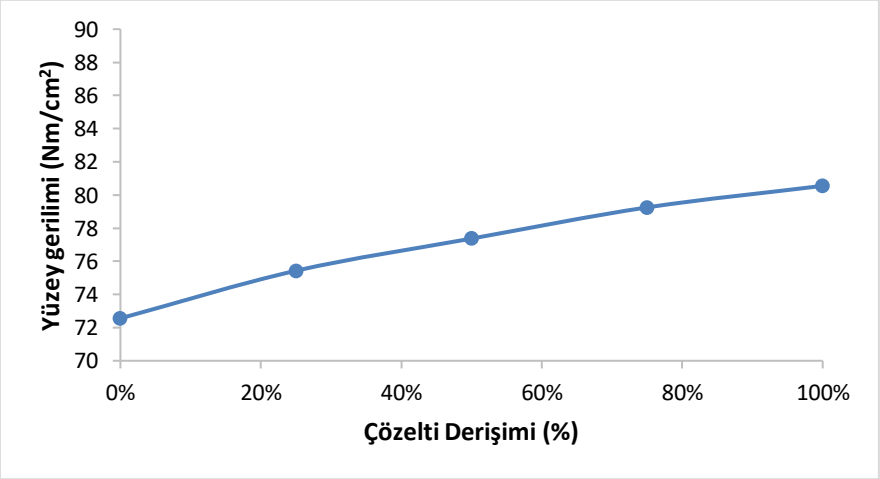
Tablo 4. 1: Çözeltilerin özgül ağırlıkları

Çözelti Derişimi (%)	Özgül Ağırlık (gr/cm^3)
100	1,151
75	1,139
50	1,098
25	1,058
Saf su	0,998

Hazırlanan çözeltilerin yüzey gerilimi ölçümlerinde her bir konsantrasyon için 5 ölçüm alınmış ve bu ölçümlerin ortalaması çözeltinin yüzey gerilimi olarak belirlenmiştir.

Tablo 4. 2: Çözeltilerin yüzey gerilimi ölçümü verileri

Çözelti Derişimi (%)	Yüzey Gerilimi (Nm/cm^2)
100	80,55
75	79,25
50	77,37
25	75,43
0 (Saf Su)	72,56



Şekil 4. 1: Farklı derişimlerdeki çözeltilerin yüzey gerilimi ölçüm sonuçları

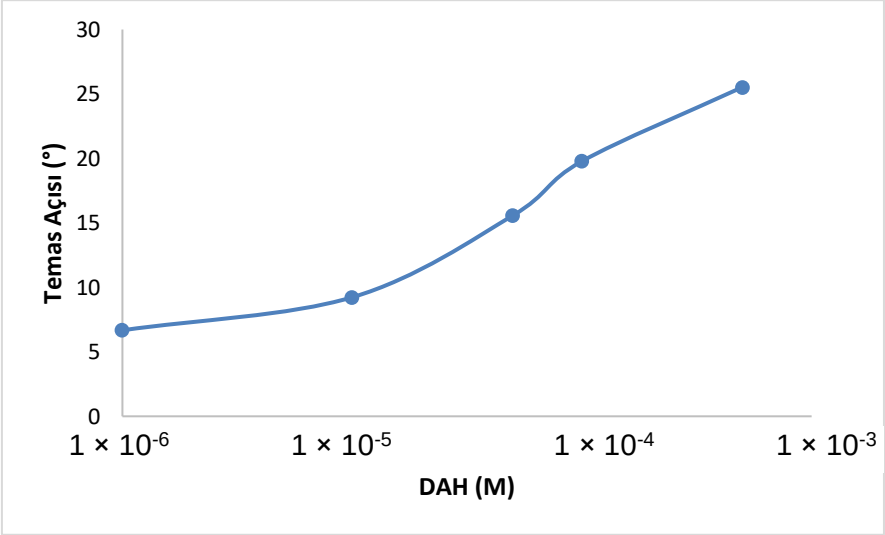
Şekil 4.1'de görüldüğü üzere çözeltilerin doygunluğundaki artışa bağlı olarak çözeltilerin yüzey gerilimi de artış göstermektedir. Elde edilen sonuçları daha önce yapılan çalışmaların sonuçları ile uyumludur (Özdemir vd., 2009).

4.2. TEMAS AÇISI ÖLÇÜMÜ SONUÇLARI

Deneylerde temas açısı ölçümleri ilk olarak reaktif kullanmadan doygun çözelti kullanılarak ölçülmüştür. Daha sonra mineral yüzeyi ile toplayıcı reaktif arasındaki etkileşimi incelenmesi amacıyla farklı DAH konsantrasyonlarındaki doygun çözeltiler kullanılarak yapılmıştır. Deneylerde kullanılan numunenin 6 farklı noktasında ölçümler yapılmış ve ortalaması alınarak temas açısı değeri olarak kaydedilmiştir.

Tablo 4. 3: DAH Konsantrasyonları kullanılarak temas açısı ölçüm verileri

DAH (M)	Temas Açısı (°)
5×10^{-4}	25,53
1×10^{-4}	19,78
5×10^{-5}	15,57
1×10^{-5}	9,23
0	6,67



Şekil 4. 2: Doğal cevherin DAH konsantrasyonuna bağlı temas açısı değişim grafiği

Deneylerde kullanılan numune hidrofilik cevher olduğundan herhangi bir reaktif eklemeden ölçülen temas açısı ortalama 6,67° olarak belirlenmiştir. Daha sonra farklı DAH

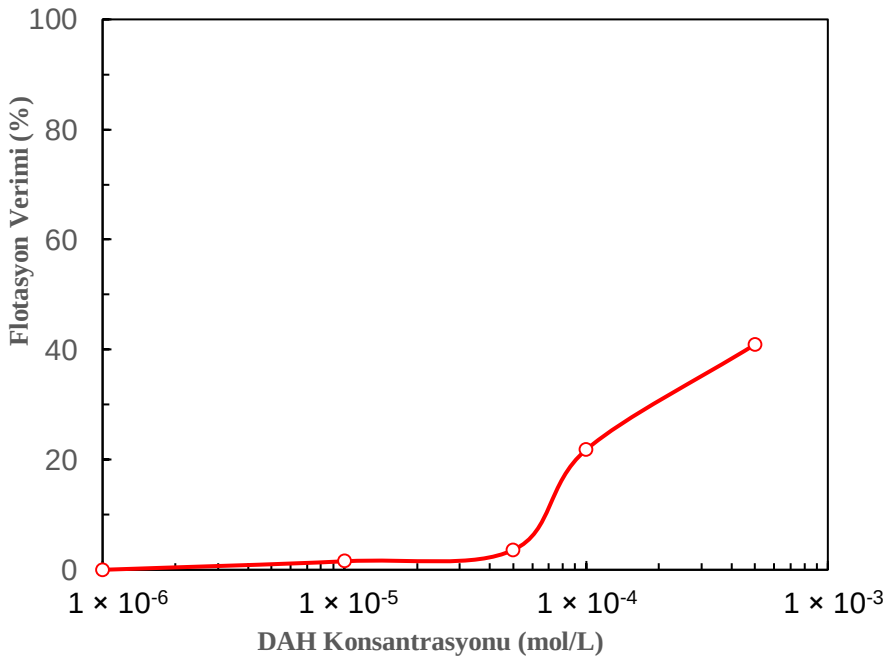
konsantrasyonlarını kullanarak yapılan ölçümlerde, mineral yüzeyinde elde edilen temas açısı düşük konsantrasyondan yüksek konsantrasyona doğru artış göstermiştir.

4.3. DOĞAL CEVHERİN FLOTASYONU

Flotasyon işlemine tabi tutulacak malzemenin tane boyutu -0,212+0,150 mm aralığında olup, cevher içerisinde çözünmeyen malzeme içeriği %3,8 olarak belirlenmiştir. Şlamlı cevher kullanılarak yapılan flotasyon deneylerinin sonuçları Tablo 4.4'te verilmiştir.

Tablo 4. 4: Doğal cevherin farklı DAH konsantrasyonlarındaki flotasyon sonuçları

DAH kon (M)	10^{-2} M'dan Gerekli Stok (mL)	YÜZEN (gr)	BATAN (gr)	VERİM (%)
1×10^{-3}	15,5			
5×10^{-4}	7,75	0,52	0,75	40,94
1×10^{-4}	1,55	0,41	1,47	21,81
5×10^{-5}	0,775	0,07	1,87	3,61
1×10^{-5}	0,155	0,03	1,91	1,55



Şekil 4. 3: Doğal cevherin DAH konsantrasyonuna bağlı flotasyon verim grafiği

Şekil 4.3'te görüldüğü gibi şlamlı cevher kullanılarak gerçekleştirilen flotasyon deneyleri sonucunda en yüksek DAH konsantrasyonu kullanımında bile flotasyon verimi ancak %41

seviyesine ulaşabilmiştir. Temsili numune içerisinde kil mineralleri bulunduğundan, bu minerallerin varlığı kullanılan toplayıcı reaktifin mineral yüzeyine adsorbsiyonu engellemektedir ve buna bağlı olarak flotasyon verimini düşürmektedir. Elde edilen düşük verim değeri de cevher içerisinde kil minerallerin bulunmasının flotasyon verimini olumsuz yönde etkilediğini açıkça ortaya koymaktadır.

4.4. ŞLAMI UZAKLAŞTIRILMIŞ CEVHERİN FLOTASYONU

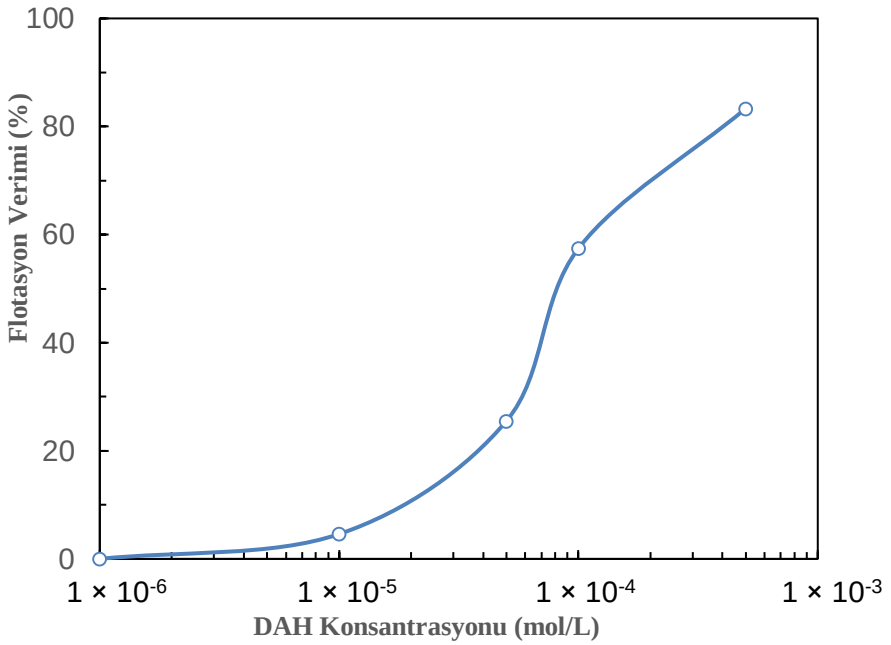
Temsili cevher içerisindeki şlam boyutlu minerallerin cevherin flotasyon verimini kötü yönde etkilediği, şlamlı numune ile yapılan flotasyon deneyleri ile ortaya konulduğu için doğal cevhere, doygun çözelti içerisinde yıkama işlemi yapılarak içerisinde bulunan şlamlı malzemeden arındırılmıştır.

Bu kapsamda öncelikle malzeme doygun çözelti içerisinde manyetik karıştırıcı ile 10 dk boyunca cevher bünyesinde bulunan kil mineralleri serbest hale gelene kadar karıştırma işlemi yapılmıştır. Daha sonra kil mineralleri serbest hale gelen süspansiyon 3 dk boyunca çökmeye bırakılmış, çökme sonrasında ise üstte kalan şlamlı doygun çözelti süzülerek süspansiyondan ayrılmıştır. Bu işlem toplam 4 kademe tekrarlanarak flotasyona tabi tutulacak cevher tamamen şlamsız hale getirilmiştir. İşlemin sonunda ise cevher bir 4 μm açıklığa sahip filtre kağıdı ile süzülerek katı-sıvı ayrımı işlemine tabi tutulmuştur. Katı-sıvı ayrımı yapılan malzeme 80° C'lik etüvde 30 dk boyunca kurutma işlemine tabi tutulmuştur.

Şlamdan arındırılma işleminden sonra elde edilen şlamsız cevher mikroflotasyon işlemine tabi tutulmuştur. Şlamsız cevherin mikroflotasyon sonuçları Tablo 4.5'te verilmiştir.

Tablo 4. 5: Şlamdan arındırılmış cevherin farklı DAH konsantrasyonlarındaki flotasyon sonuçları

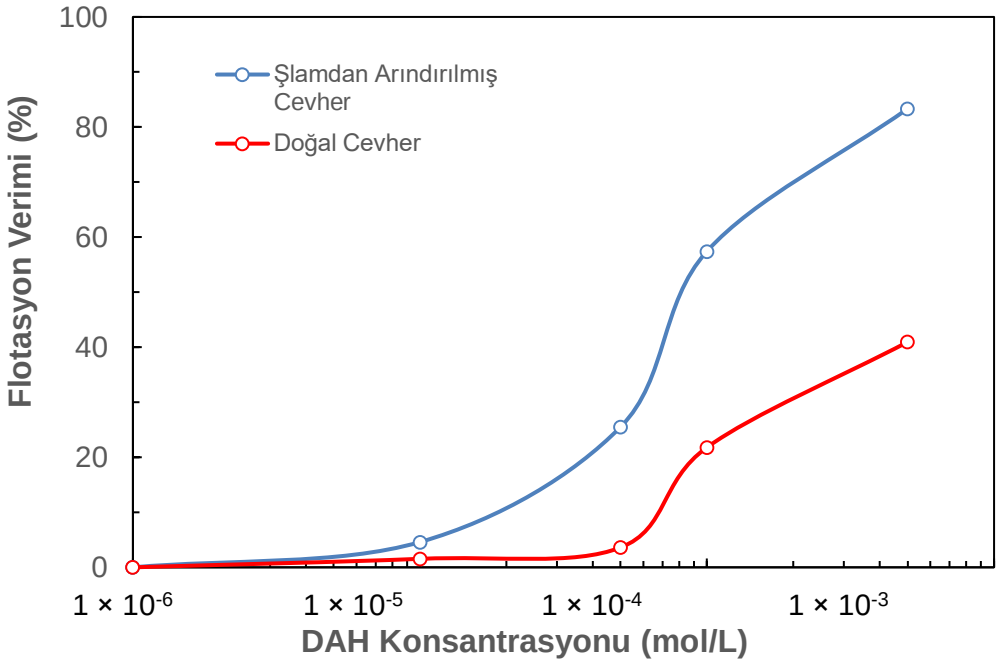
DAH kon (M)	10^{-2} M'dan Gerekli Stok (mL)	YÜZEN (gr)	BATAN (gr)	VERİM (%)
1×10^{-3}	15,5			
5×10^{-4}	7,75	1,25	0,25	83,33
1×10^{-4}	1,55	1,12	0,83	57,44
5×10^{-5}	0,775	0,5	1,46	25,51
1×10^{-5}	0,155	0,09	1,87	4,59



Şekil 4. 4: Şlamdan arındırılmış cevherin DAH konsantrasyonuna bağlı flotasyon verim grafiği

Şekil 4.4'te görüldüğü üzere; özellikle 5 x 10^{-5} M DAH konsantrasyonundan itibaren şlam uzaklaştırma işleminin flotasyon verimi üzerindeki olumlu etkisi ortaya çıkmaktadır. Bu konsantrasyonda şlamlı cevherde elde edilmiş olan yaklaşık %4 olan flotasyon verimi, şlam uzaklaştırma işlemi sonrasında yine aynı konsantrasyonda 8 kattan fazla artış göstererek yaklaşık %26 seviyesine ulaşmıştır. Bu durum da şlam uzaklaştırma işleminin toplayıcı reaktifin mineral yüzeyine etkili bir şekilde adsorpsiyonu engelleyen şlam varlığını önemli ölçüde azalttığını ve çok daha etkili bir adsorpsiyonun gerçekleştiğini açıkça ortaya koymaktadır.

Doğal ve şlamı uzaklaştırılmış cevher üzerinde gerçekleştirilen flotasyon deneylerinin sonuçları Şekil 4.5'te karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 4. 5: Doğal ve şlamdan arındırılmış cevher arasındaki verim farkı

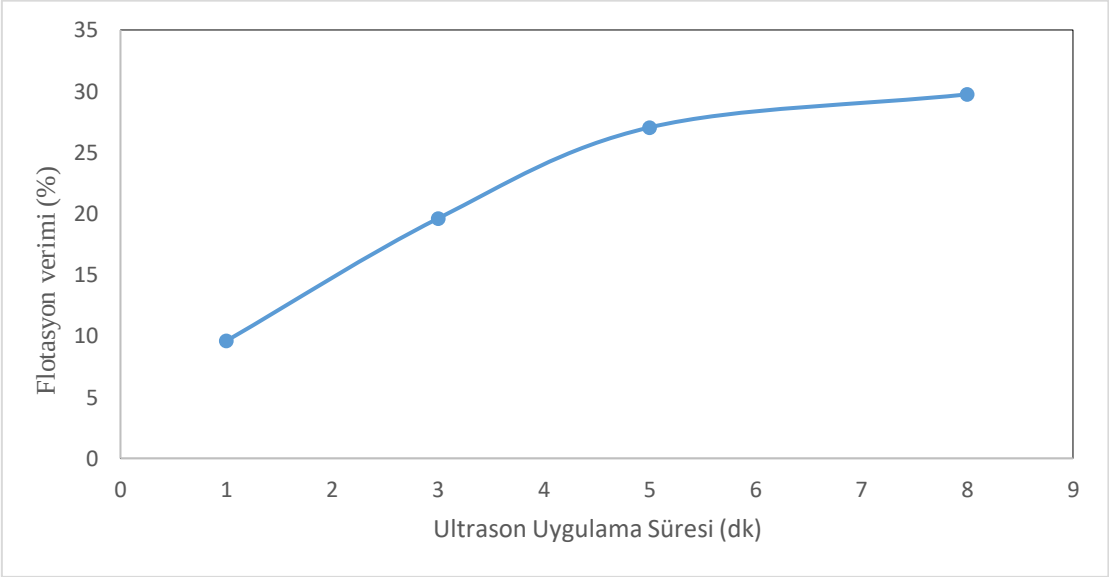
Şekil 4.5'te görüldüğü üzere şlamlı cevher üzerinde yapılan flotasyon deneylerinde, kullanılan reaktif silvinit cevherinin yüzeyine etkin bir şekilde adsorbe olamadığından dolayı elde edilen verim oranları düşüktür. 1 x 10^{-5} M DAH varlığı her iki durumda da etkili bir flotasyonun gerçekleşmesi için yeterli olmamıştır. Bununla beraber daha önce de ifade edildiği üzere, 5 x 10 M^{-5} M DAH varlığından itibaren elde edilen verim oranları arasındaki makas açılmaya başlamıştır. Sonuç olarak şlamı uzaklaştırılmış cevherin flotasyonunda, en yüksek konsantrasyon olan 5 x 10^{-4} M DAH varlığında elde edilen verimde de önemli derecede artış gözlenmiş olup, flotasyon verimi %100'den fazla bir oranda artış göstererek %83 seviyesine yükselmiştir. Şlamlı ve şlamdan arındırılmış cevher karşılaştırıldığında, şlamlı cevher flotasyonu sırasında süspansiyonda bulunan kil mineralleri cevher yüzeyini kaplamakta, bu durum ise toplayıcı reaktifin mineral yüzeyine etkili bir şekilde adsorblanmasını engellemektedir. Sonuç olarak şlam varlığı silvit minerallerinin flotasyon verimini olumsuz yönde etkilediği belirlenmiştir. Şlam uzaklaştırma işlemi sonucunda ise bu durumun önüne geçilerek şlamı uzaklaştırılmış cevher tanelerinin yüzeyine DAH'ın etkin bir şekilde adsorbe olabilmesi sağlanmıştır.

4.5. OPTİMUM ULTRASONİK ENERJİ UYGULAMA SÜRESİNİN BELİRLENMESİ

Optimum ultrasonik işlem süresinin belirlenmesi amacıyla, doğal cevhere 1, 3, 5 ve 8 dk süre ile ultrasonik enerji uygulaması yapılmıştır. Ultrasonik enerji uygulamaları, 5×10^{-5} M DAH konsantrasyonu ile kondisyonlama aşamasında yapılmış olup toplam absorpsiyon süresi tüm deneylerde 5 dk olarak sabit tutulmuştur. Tablo 4.6'da farklı sürelerde yapılan ultrasonik enerji uygulamasının sonuçları verilmiştir.

Tablo 4. 6: Doğal cevhere farklı sürelerde ultrason uygulaması

	1 dk	**3 dk**	**5 dk**	**8 dk**
YÜZEN	0,19	0,39	0,53	0,58
BATAN	1,79	1,6	1,43	1,37
VERİM	9,60	19,60	27,04	29,74



Şekil 4. 6: Doğal cevhere farklı sürelerle ultrasonik enerji uygulanması sonucu verimi

Şekil 4.6'da görüldüğü üzere flotasyon verimi ultrasonik enerji uygulama süresinin artışına paralel olarak, özellikle 5 dakikaya kadar önemli derecede artış göstermiş olup, bu artış 5 dk'dan sonra platoya ulaşmıştır. Sonuç olarak, yüksek süreli ultrasonik enerji uygulama işleminin ortam sıcaklığını yükseltme ve enerji tüketimini artırma durumu da göz önünde bulundurularak, devam eden deneylerde optimum ultrasonik enerji uygulama süresinin 5 dk olarak alınmasına karar verilmiştir.

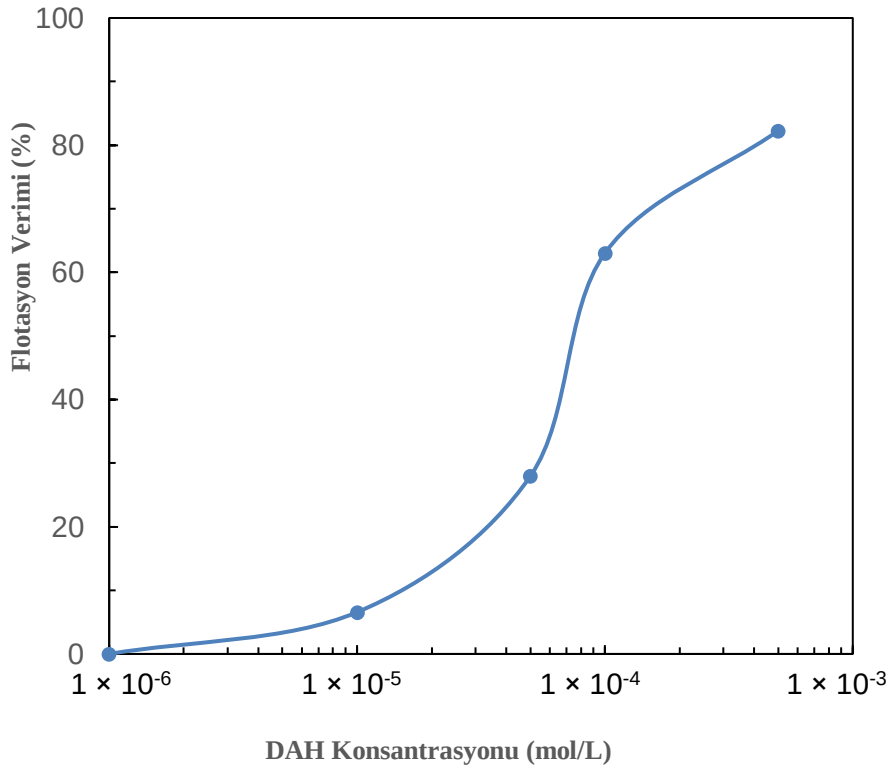
4.6. DOĞAL CEVHERİN ULTRASONİK ENERJİ UYGULAMA SONRASI FLOTASYONU

Ultrasonik enerji uygulandığında, malzeme yüzeyindeki şlam tabakası kavitasyonla oluşan hava kabarcıkları sonucu malzeme yüzeyindeki şlam tabakası bozunarak ortamdan uzaklaşmaktadır. Kavitasyonlar düşük frekanslarda üretildiği için deneylerde ultrasonik banyo kullanılmıştır.

Deneylerde kullanılan düzenekte, önce ultrasonik banyo içerisine su konulmuştur. Daha sonra 250 ml beher içerisine 155 ml doygun çözelti alınmıştır. Doygun çözelti içerisine ise 2 gr zenginleştirmeye tabi tutulacak malzeme eklenmiş ve beher bir ultrasonik banyo içerisine yerleştirilerek üstten karıştırmalı pervaneli karıştırıcı ile absorbsiyon ve ultrasonik enerji uygulama süresi boyunca karıştırılmıştır. Adsorbsiyon ve ultrasonik enerji uygulama süresi toplam 5 dk olarak alınmıştır. Adsorbsiyon ve ultrasona tabi tutulan malzeme daha sonra mikroflotasyon ile yüzdürme işlemine tabi tutulmaktadır. Ultrason uygulandıktan sonra elde edilen flotasyon verimleri Tablo 4.7'de verilmiştir.

Tablo 4. 7: Ultrason uygulanmış doğal cevherin DAH konsantrasyonuna bağlı flotasyon verim sonuçları

DAH kon (M)	10^{-2} M'dan Gerekli Stok (mL)	YÜZEN	BATAN	VERİM
1×10^{-3}	15,5			
5×10^{-4}	7,75	1,16	0,25	82,27
1×10^{-4}	1,55	1,21	0,71	63,02
5×10^{-5}	0,775	0,57	1,47	27,94
1×10^{-5}	0,155	0,13	1,85	6,57



Şekil 4. 7: Ultrason uygulanmış doğal cevherin DAH konsantrasyonuna bağlı flotasyon verim grafiği

Şekil 4.7'de görüldüğü gibi ultrasonik enerji uygulanmış silvinit cevheri ile yapılan flotasyon işlemleri sonucunda elde edilen flotasyon verimleri önemli derecede artış göstermiştir. Ayrıca elde edilen verim artışları, şlamı mekanik yolla uzaklaştırılmış cevher ile elde edilen flotasyon verimleri ile büyük bir paralellik gösterdiği görülmektedir. Bu durum da mineral yüzeylerinin, üzerlerinde bulunan şlam tabakasından kavitasyon etkisi sonucunda arındırıldığı sonucuna varılabilmektedir. Bunun sonucunda ise şlamdan arındırılmış cevher yüzeyi, toplayıcı reaktif ile daha yüksek bir oranda temas etmekte ve bu sayede etkili bir adsorbsiyon sağlanmaktadır.

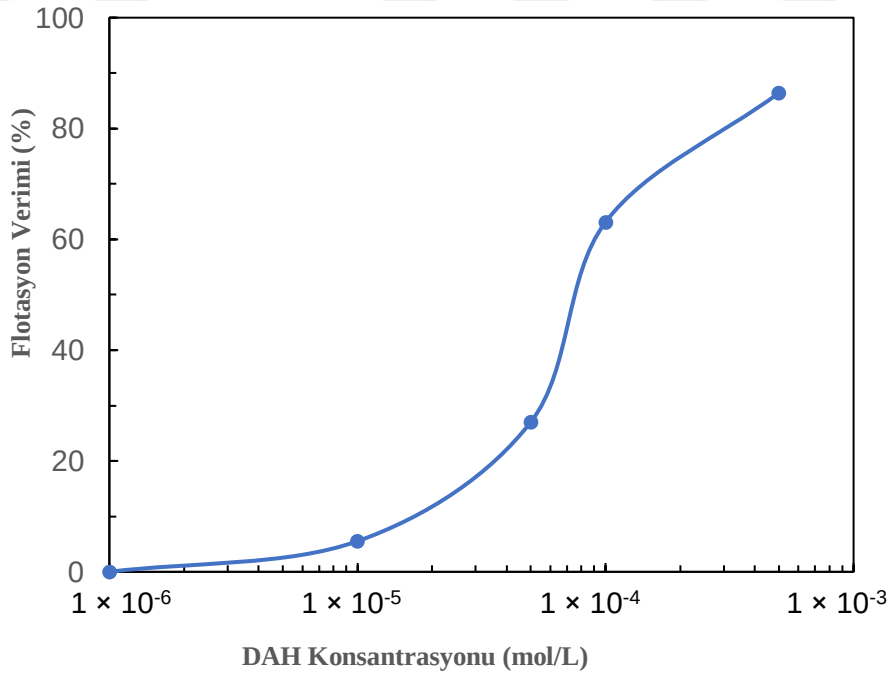
4.7. ŞLAMI UZAKLAŞTIRILMIŞ CEVHERİN ULTRASONİK ENERJİ UYGULAMA SONRASI FLOTASYONU

Bu grup deneylerde, ultrasonik enerji uygulamasının şlamdan mekanik olarak temizlenmiş mineral yüzeyi üzerindeki etkisinin incelenmesi hedeflenmiştir. Bu kapsamda öncelikle doğal cevher detayları daha önce verilmiş olan yıkama işlemi ile şlamsız hale getirilmiştir. Daha sonra ise şlamı uzaklaştırılmış cevhere ultrasonik enerjiye uygulanarak farklı DAH konsantrasyonları varlığında elde edilen flotasyon verimleri değerlendirilmiştir.

Şlamsız cevhere ultrasonik enerji uygulanması sonrasında yapılan flotasyon deneylerinde elde edilen sonuçlar Tablo 4.8'de verilmiştir.

Tablo 4. 8: Şlamdan arındırılmış cevhere ultrason uygulanmış DAH konsantrasyonuna bağlı flotasyon verim sonuçları

DAH kon (M)	10^{-2} M'dan Gerekli Stok (mL)	YÜZEN	BATAN	VERİM
1×10^{-3}	15,5			
5×10^{-4}	7,75	1,21	0,19	86,4
1×10^{-4}	1,55	1,18	0,69	63,1
5×10^{-5}	0,775	0,53	1,43	27,1
1×10^{-5}	0,155	0,11	1,88	5,5



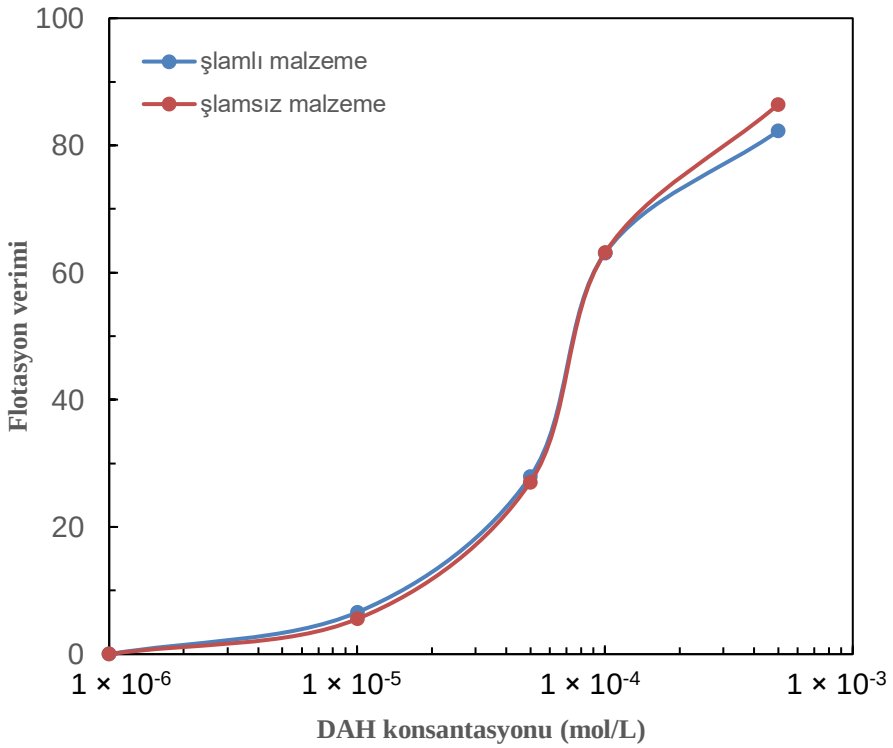
Şekil 4. 8: Ultrason uygulamaya tabi tutulmuş şlamdan arındırılmış cevherin DAH konsantrasyonuna bağlı flotasyon verim grafiği

Şekil 4.8'de görüldüğü üzere, şlamsız cevhere ultrasonik enerji uygulanması sonrasında edilen verim değerleri, doğal cevhere ultrasonik enerji uygulanması sonrasında elde edilenlere benzer bir trende sahiptir.

Sonuçların daha sağlıklı kıyaslanabilmesi amacıyla doğal ve şlamdan arındırılmış cevhere ultrasonik enerji uygulanması sonrasında yapılan flotasyon deneylerinde elde edilen verimlerin karşılaştırılması Şekil 4.9'da verilmiştir. Şekil 4.9'da görüldüğü gibi, doğal cevher ile şlamdan

arındırılmış cevhere ultrasonik enerji uygulandıktan sonra yapılan flotasyon deneyleri arasında elde edilen verim farklarının nispi derecelerde olduğu görülmektedir. Özellikle 1 x 10^{-5} ile 1 x 10^{-4} M DAH konsatrasyonu aralığında kayda değer bir artışın olmadığı gözlenmiştir.

Bununla beraber 5×10^{-4} M DAH varlığında ve 5 dk ultrason işlemi uygulanması sonrasında doğal cevher ile %82,3 flotasyon verimi elde edilirken, şlamı uzaklaştırılmış cevher ile elde edilen flotasyon verimi %86,4 seviyesine yükselmiştir.



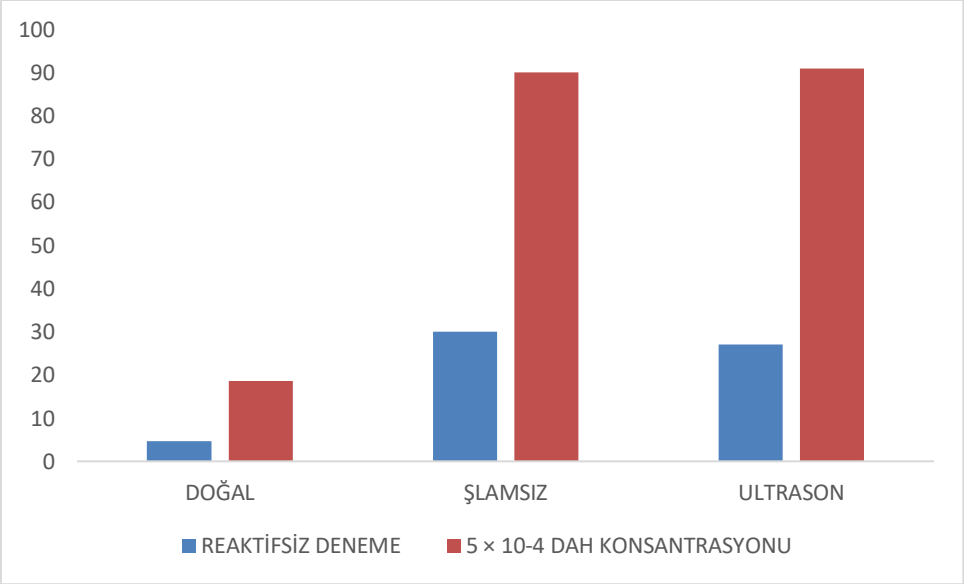
Şekil 4. 9: Doğal ve şlamdan arındırılmış cevhere ultrasonik enerji uygulanarak DAH konsantrasyonuna bağlı aralarındaki verim farkı

4.8. KABARCIK-TANE YAPIŞMA VERİMİ ÖLÇÜMÜ SONUÇLARI

Doğal ve şlamı uzaklaştırılmış cevher üzerinde gerçekleştirilen kabarcık-tane yapışma verimi ölçümü sonuçları Tablo 4.9'da ve Şekil 4.10'da verilmiştir.

Tablo 4. 9:Kabarcık-tane yapışma verimi ölçümü sonuçları

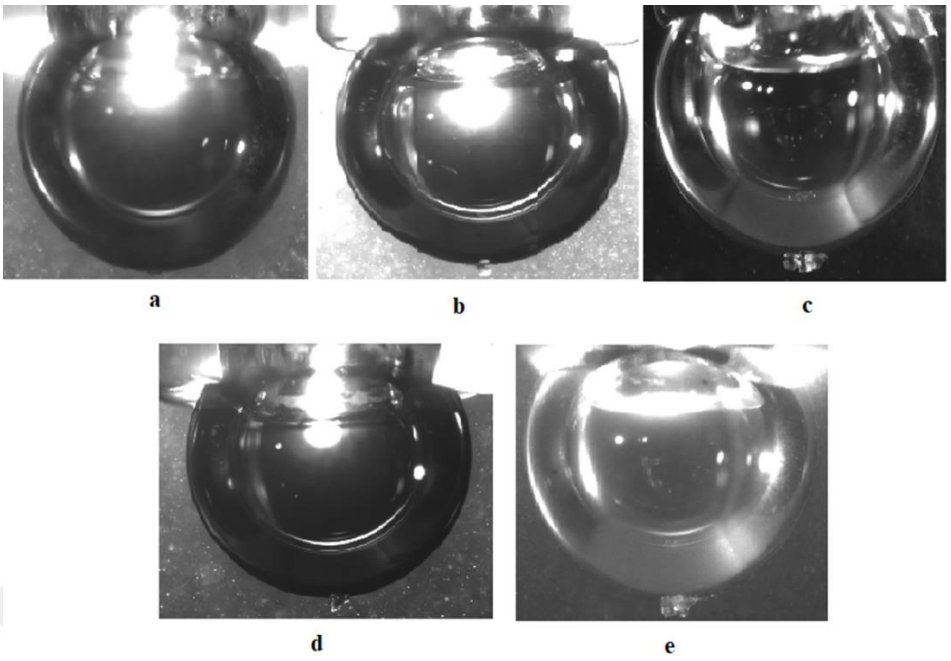
ÜRÜNLER	REAKTİFSİZ	5×10^{-4} M DAH KONSANTRASYONU
Doğal	4,7	18,6
Şlamsız	30	90
Ultrason	27	90,9



Şekil 4. 10: Silvinit cevherinin kabarcık-tane yapışma sonucu

Kabarcık-tane yapışma deneyinde, doğal cevher yüzeyinde kil mineralleri olduğundan kabarcığa tane yapışmamıştır. Doğal cevhere reaktif eklendiğinde ise cevher yüzeyi aynı şekilde kil mineralleri ile kaplı olduğundan toplayıcı reaktif cevher yüzeyine yeteri kadar adsorbe olamamakta ve tane-kabarcık yapışması düşük bir verimde gerçekleşmektedir.

Şlamdan arındırılmış cevhere reaktif eklemeden yapılan kabarcık-tane yapışma deneyinde cevher yüzeyi kil minerallerinden arındırıldığından dolayı cevherin kabarcığa kısıtlı bir verim ile yapışabildiği belirlenmiştir. Şlamdan arındırılmış cevhere 5×10^{-4} M DAH eklenerek yapılan deneyde ise, eklenen reaktif cevher yüzeyine etkin bir şekilde adsorbe olabilmiş, bunun sonucunda da cevher taneciklerinin kabarcığa yüksek bir verimde (%90) yapışması sağlanmıştır. Tane-kabarcık yapışma verimi ölçüm görüntü örnekleri Şekil 4.11'de verilmiştir.



Şekil 4. 11: a) 5×10^{-4} M DAH kullaılarak yapılan doğal cevher, b) Reaktif kullanmadan yapılan şlamsız cevher, c) 5×10^{-4} M DAH kullanılarak şlamsız cevhere yapılan deney, d) Reaktif eklenmeden ultrason uygulaması yapılan deney, e) 5×10^{-4} DAH M kullanılarak ultrason uygulanarak yapılan deney

Kabarcık-tane yapışma deneyinde, doğal cevher yüzeyinde kil minerallerin olduğundan dolayı kabarcığa tane yapışmamaktadır.

Doğal cevhere reaktif eklendiğinde ise cevher yüzeyinde aynı şekilde kil mineralleri ile kaplı olduğundan cevheri reaktif yeteri kadar adsorbe edememiştir ve tane kabarcığa yapışması zordur.

Şlamdan arındırılmış cevhere reaktif eklemeden yapılan kabarcık-tane yapışma deneyinde cevher yüzeyindeki kil mineralleri uzaklaştırılması sayesinde cevher kabarcığa kısıtlı miktarda yapışmaktadır.

Şlamdan arındırılmış cevhere 5×10^{-4} M DAH eklenerek yapılan deneyde ise, eklenen reaktif cevher yüzeyini kolay adsorbe ederek, cevher taneciklerinin kabarcığa yapışmasını sağlamıştır.

Ultrasonik enerji uygulamasına tabi tutulan cevhere reaktif eklemeden yapılan deneyde cevher tanesi kabarcığa, şlamdan arındırılmış cevhere benzer şekilde kısıtlı bir oranla yapışmıştır.

Ultrasonik enerji uygulaması yapılan cevhere 5×10^{-4} M DAH eklenerek yapılan ölçümlerde ise reaktif cevher yüzeyine adsorbe olabildiği ve cevher yüzeyindeki kil minerallerinin uzaklaştırıldığından dolayı cevherin kabarcığa yapışması yüksek oranda artmıştır.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında Türkmenistan'ın Karlyuk potasyum tuzu sahasından temin edilen temsili cevher numunelerinin fiziksel, kimyasal ve mineralojik olarak karakterizasyonu yapılmış ve cevherin flotasyon yöntemi kullanılarak zenginleştirilebilirliği incelenmiştir. Bu kapsamda flotasyonda kullanılacak reaktiflerin cinsinin ve miktarının tayini, optimal flotasyon koşullarının belirlenmesi ve ultrasonik enerjinin potasyum tuzu içeren cevhere uygulayarak verimini yükseltmek için çalışmalar yapılmıştır.

Flotasyon deneyleri öncesinden gerçekleştirilen çözünme analizlerinde, cevher içerisinde çözünmeyen kil minerallerinin olduğu tespit edilmiştir. Çözünmeyen fraksiyon içerisinde kil minerallerine ek olarak kuvars, kalsit, manyezit ve demir minerallerinin varlığına da rastlanmıştır. Cevher içerisinde bulunan silvit minerallerinin zenginleştirilmesi amacıyla mikroflotasyon zenginleştirme yöntemi kullanılmıştır. Mikroflotasyon yöntemi ile zenginleştirme kapsamında yapılan ön deneyler sonucunda, toplayıcı reaktif olarak katyonik bir toplayıcı olan dodesilamin hidroklorit (DAH) kullanılmasına karar verilmiştir.

Deneylerde kullanılan doygun çözeltinin yüzey gerilimi ölçümleri yapılmış ve yapılan ölçümlerde doygun çözeltilerin yüzey gerilim değerlerinin deneylerde kullanılan saf suyun yüzey geriliminden yüksek olduğu görülmüştür. Saf suyun yüzey gerilimi 72,56 Nm/cm^2 olarak tespit edilmiş olup %100 doygun çözeltinin yüzey gerilimi 80,55 Nm/cm^2 seviyesine yükselmiştir.

Reaktif mineral yüzeyi arasındaki etkileşimin daha iyi anlaşılabilmesi amacıyla DAH konsantrasyonuna bağlı olarak deneylerde kullanılan numunenin temas açısındaki değişim incelenmiştir. Yapılan ölçümlerde öncelikle herhangi bir reaktif eklemeden cevher yüzeyindeki temas açısı 6,67° olarak tespit edilirken, DAH konsantrasyonuna bağlı olarak temas açısında artış gözlemlenmiş ve 5×10^{-4} M DAH konsantrasyonu kullanılarak yapılan ölçümde ise temas açısı 25,53° seviyesine yükselmiştir.

Deneylerde yüksek konsantrasyonlara sahip DAH kullanıldığında, cevherin yüksek oranlarda çözünmesine sebep olmuştur. DAH çözeltisi saf su ile hazırlandığından, yüksek oranlarda konsantrasyon kullanımı cevherde çözünmeye sebep olmuştur.

Cevher herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan -0,212+0,150 mm boyutunda kil mineralleri içeren doğal hali ile mikroflotasyon işlemine tabi tutulmuştur. Doğal cevher üzerinde 5×10^{-4} M DAH konsantrasyonunda yapılan mikroflotasyon sonucunda %40,9 flotasyon verim elde edilmiştir.

Daha sonra, cevher şlamdan arındırma işlemi yapılarak aynı koşullar altında mikroflotasyon işlemine tabi tutulmuştur. Şlamdan arındırılmış cevherin mikro-flotasyonu sonucunda ise flotasyon verimi %83,3 seviyesine yükselmiştir. Bu sonuç ile doğal cevher içerisinde toplayıcı reaktifin adsorpsiyonunu engelleyen kil minerallerinin bulunduğu teyit edilmiştir.

Ultrasonik enerjinin etkilerinin incelendiği mikro-flotasyon deneyleri kapsamında ise, hem doğal hem de şlamı uzaklaştırılmış cevhere flotasyon işlemi öncesinde kondisyonlama aşamasında, ultrasonik banyo ile 480 W güç ve 35 kHz frekansta ultrasonik enerji uygulanmıştır. Bu grup deneylerde öncelikle optimum ultrasonik işlem süresinin belirlenmesi amacıyla, orijinal cevher üzerinde ve 5×10^{-5} M DAH konsantrasyonunda 1, 3, 5 ve 8 dk süre ile ultrasonik enerji uygulaması yapılmış, yapılan deneyler sonucunda ise 5 dk ultrasonik enerji uygulamasının yeterli olduğu görülerek, bundan sonraki deneylerde optimum süre olarak 5 dk alınmasına karar verilmiştir.

Ultrasonik enerjinin etkilerinin incelendiği mikroflotasyon deneyleri sonucunda, 5×10^{-4} M DAH varlığında ve 5 dk ultrason işlemi uygulanması sonrasında doğal cevher ile %82,3 flotasyon verimi elde edilirken, şlamı uzaklaştırılmış cevher ile elde edilen flotasyon verimi %86,4 seviyesine yükselmiştir.

Kabarcık-tane yapışma deneyinde, doğal cevher yüzeyinde kil minerallerin olduğundan dolayı kabarcığa tane yapışmamaktadır. Şlamdan arındırılmış cevher ise yüzeyindeki kil minerallerinden arındırıldığı için kabarcığa %30 verimle yapışmaktadır. Doğal cevherlere ultrasonik enerji uygulandığında yapışma verimi %27 olarak ölçülmüştür. 5×10^{-4} M DAH kullanılarak yapılan deneylerde, doğal cevherde kabarcığa yapışma verimi %18,6 olarak gerçekleşmiş, şlamdan arındırılmış cevherin verimi %90'a, ultrasonik enerji uygulanmış cevherin verimi ise %90,9'a yükselmiştir.

Bu sonuç ise silvit cevherinin flotasyon yöntemi kullanılarak zenginleştirilmesinde en iyi sonucun toplayıcı reaktif ile kondisyonlama aşamasında ultrasonik enerji uygulaması sonucunda elde edilebileceğini göstermiş, ultrasonik enerji uygulanmadan önce elde edilen en

yüksek flotasyon verimi, ultrasonik enerji uygulanmasının etkisi sonucunda önemli oranda geliştirilerek %40,9'dan %86,4 seviyesine yükseltilmiştir.

Literatürde, Filippov vd, (2021) tarafından potas cevherlerinin flotasyon ile zenginleştirmesinde ultrasonik enerji uygulaması üzerine bir araştırma yapılmıştır. Çalışma kapsamında yapılan deneylerde potasyum cevherine ultrasonik enerji uygulanarak silvinit cevherinin flotasyon verimini arttırılmaya çalışılmıştır. Ultrasonik enerji uygulanması sonucunda, halit (NaCl) geri kazanımının %17,6 dan %9,9'a gerilediği, silvinit cevherinin (KCl) kazanımının ise %89,9 dan %95,9'e seviyesine ulaştığı belirtilmiştir. Araştırmacılar uzun süreli ultrasonik enerjinin uygulamasının ise ultrasonik enerjinin ürettiği sıcaklıktan dolayı tuz minerallerinde çözünmeye neden olduğunu belirtmişlerdir. Bu bakımdan tez çalışmasında yapılan deneylerin sonuçlarının, literatür ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Literatür araştırmalarında, araştırmacılar doğal cevher üzerinde ultrasonik işlem uygulayarak verimde yükselme elde etmiştir. Bu çalışmada da benzer şekilde doğal cevher flotasyonunda verim düşükken, flotasyon öncesi ultrasonik işlem uygulayarak verimin yükselmesi sağlanmıştır.

Sonuç olarak bu tez kapsamında yapılan çalışmalarda, flotasyon ile zenginleştirme yönteminin Türkmenistan'ın Karlyuk yatağındaki potasyum tuz cevherlerinin zenginleştirilmesi için mevcut olarak uygulanan yönteme bir alternatif olabileceğini açıkça ortaya konulmuş olup, özellikle flotasyon öncesinde ultrasonik enerji uygulamasının ancak şlam uzaklaştırma prosesi sonrasında flotasyonu yapılabilen bu cevherin şlam uzaklaştırma prosesi uygulanmaksızın flotasyonunu başarıyla sağlayabileceği belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

Anonim., 2021, Studlancer.net - закажи реферат, курсовую, диплом.

Akyoldaş, A. Ç., 1973, *Ultrasonik Dalgaların Metalurjik Tatbikatı,* Diploma Çalışması, İ. T. Ü. Maden Fakültesi, Fiziksel Metalurji Kürsüsü, İstanbul, 38s.

Alyosif, B., 2021, *Potasyum Feldispattan Potasyum Klorür Üretiminde Mekanik Aktivasyonun Etkilerinin İncelenmesi,* Yüksek lisans, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Alp, İ., 1998, *Yüksek Frekanslı Ses Dalgalarının Cevher Zenginleştirmede Kullanılabilirliğinin Araştırılması,* Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir, 240s.

Al-Harahsheh, A., Al-Itawi, H., 2005, Salts Production from Dead Sea by using different Technological Methods. *Journal of Applied Sciences* 5 (8): ISSN 1812-5654.

Broström, M., Enestam, S., Backman, R., Mäkelä, K., 2013, Condensation in the KCl - NaCl system, *Fuel Processing Technology* 105 (2013) 142–148

Dai, Q., Laskowski, J. S., Strathdee, G. G., 1992, Extenders oils in the flotation of coarse fractions of potash ore, *Society for Mining, Metallurgy ve Exploration (SME) Annual Meeting*, Phoenix, USA.

Dean, J. A., 1999, Lange's Handbook of Chemistry. (Fifteenth Edition), *McGrawhill, Inc.* Sayfalar: 5.15-5.18, 5.20, 5.21.

Güngören C., Özdemir O., Wang X., Özkan Ş.G., Miller J.D., 2019, Effect of ultrasound on bubble-particle interaction in quartz-amine flotation system, *Ultrasonics Sonochemistry*, vol.52, pp.446-454, 2019

Güngören C., Demir İ., Baktarhan Y., Özdemir O., Özkan Ş.G., 2018, Effect Of Ultrasound Conditioning On Galena Flotation, *1st International Symposium on Graduate Research in Science Focus on Entrepreneurship and Innovation* (ISGRS 2018), İSTANBUL, TÜRKIYE, 2018, pp.77-77

Güngören C., Özdemir O., Özkan Ş.G., 2017, Effects of temperature during ultrasonic conditioning in quartz-amine flotation, *Physicochemical Problems Of Mineral Processing*, Vol.53, Pp.687-698, 2017

Güngören C., Özkan Ş.G., Özdemir O., 2017, Ultrasonik İşlemlerin Flotasyonda Kullanımında Farklı Yaklaşımlar, Afyon Kocatepe Üniversitesi, *Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, cilt.17, ss.727-735, 2017

Gündüz, M., Doğan, R., 1997, *Türkmenistan'ın maden kaynakları envanteri.* İstanbul, TİKA yayın evi.

Hildebrand, J. H., 1917, The Extraction of Potash and Other Constituents From Sea Water Bittern, *The Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 10, (2), 96-105

Kütükçü M.N., 2013, *Tuzla Artık Salamuralarından Potasyum ve Magnezyum Bileşiklerinin Üretim Proseslerinin Geliştirilmesi* Doktora tezi, fen bilimleri enstitüsü

Lev O. Filippov,, Inna V., Filippova, Odile Barres., Tatyana P., Lyubimova., Oskar O., Fattalov., 2021, Intensification of the flotation separation of potash ore using ultrasound treatment, *Minerals Engineering* 171 (2021) 107092

Laskowski, J. S., Yuan, Y. M., Alonso, E. A., 2008, Potash ore flotation-hoes does it work, XXIV *International Mineral Processing Congress*, Beijing, China.

Laskowski, J. S., Yuan, X., Alonso, E. A., 1999, Optimization of collector, slime modifier and ferothee usage in potash ore flotation, *XXI International Mineral Processing Congress*, Rome, Italy.

Laskowski, J. S., Wang, Q., 1997, Amine-containing oils as extenders in the flotation of sylvite ores, *XX International Mineral Processing Congress,* Aachen, Germany.

Laskowski, J. S., 1994, *Flotation of potash ores. Reagents for Better Metallurgy*, ed. P.S. Mulukutla, 225-224. Littleton, SME.

Laskowski, J. S., Dai, Q., 1993, Collector-extender flotation in the processing of coarse fractions of potash ores, *XVIII International Mineral Processing Congress,* Sidney, Australia.

L. Huang, G.H. Gao, R. Wu, Q. Zhang, F.G. Lai, Y.F. Xiao., Non-ammonia enrichment of rare earth by magnesium oxide from rare earth leaching liquor in magnesium salt system, J. Rare Earths 37 (2019) 886–894

Liu, R., H. Lu, L. Wang, M. Tian and W. Sun., 2019, Utilization of Ammonium Chloride as a Novel Selective Depressant in Reverse Flotation of Potassium Chloride, *Minerals* 9(1).

Monte, M.B.M., Oliveira, J.F., 2004, Flotation of sylvite with dodecylamine and the effect of added long chain alcohols, *Miner. Eng*. 17, 425–430.

Mullin, J.W., 2001, *Crystallization, 4th Edition*, Reed Educational and Professional Publising Ltd.

Onur, A., 2004 "*Bazı Cevher ve Atıkların Cevher Hazırlama ve Flotasyonunda Ultrasonik Dalgaların Kullanılabilirliğinin Araştırılması"* Yüksek lisans tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Özdemir, O., Du, H., Karakashev, S.I., Nguyen, A.V., Celik, M.S., Miller, J.D., 2011, Understanding the role of ion interactions in soluble salt flotation with alkylammonium and alkylsulfate collectors. *Adv. Colloid Interface Sci*. 163, 1– 22.

Özdemir, O., 2008, *Trona ve Diğer Çözünen Karbonat Tuzlarının Flotasyonun Yüzey Kimyası*, Doktora tezi Yer Bilimleri Fakültesi, Metalürji Mühendisliği Utah Üniversitesi.

Özkan, Ş.G., 2017, Further Investigations on Simultaneous Ultrasonic Coal Flotation, *Mınerals*, cilt.7, sa.10, 2017

Özer, H., 2007, *Oksit Flotasyonunda Tane Boyutu, Hidrofobiklik, Köpük Yapısı ve Mekanik Taşıma Arasındaki İlişki*, Yüksek lisans tezi Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Pokrovsky, P., 2001, https://www.bestreferat.ru/referat-61505.html., son erişim tarihi 22.02.2021

S.X. Ye., W.P. Jin., Q. Huang., Y. Hu., Y. Li., J. Li., B. Li., Da-KGM., 2017, based GO-reinforced FMBO- loaded aerogels for efficient arsenic removal in aqueous solution, *International Journal of Biological Macromolecules*, 94 (2017), pp. 527-534.

Thomsen, K., Rasmussen P., Gani, R., 1998, Simulation and optimization of fractional crystallization processes, *Chemical Engineering Science*, Vol. 53, No. 8, pp. 1551-1564.

Tezeren, O., 2003, *Ultrasonik İşlemlerin Cevher Hazırlama ve Zenginleştirme Üzerindeki Etkilerinin Araştırılması,* Yükseklisans Tezi, İstanbul Üniveristesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, 3-43s.

Terzi, M., 2017, *Isparta Yöresi Nadir Toprak Elementlerinin Kazanımı İçin Yeni Proseslerin Geliştirilmesi,* Doktora tezi, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Lisansüstü enstetüsü.

Videla, A.R., Morales, R., Saint-Jean, T., Gaete, L., Vargas, Y. ve Miller, J.D., 2016, Ultrasound treatment on tailings to enhance copper flotation recovery. *Minerals Engineering*, 99, 89-95.

Yager, D. B., 2016, *Potash- A Vital Agricultural Nutrient Sourced from Geologic Deposits.* U.S. Geological Survey, Reston, Virginia. Open File Report 2016–1167.

Z.M. Zhang, X.C. Lu, Y. Yan, T.Z. Wang., 2019, The dehydration of $MgCl_2.6H_2O$ by inhibition of hydrolysis and conversion of hydrolysate, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 138 (2019) 114–119.

Wang, L.-X., A.-R. Lee, Y. Yuan, X.-M. Wang and T.-J. Lu., 2020, Preparation and FTIR, Raman and SEM characterizations of konjac glucomannan-KCl electrogels, *Food Chemistry* 331: 127289.

X.J. Li, N. Ji, M. Li, S.L. Zhang, L. Xiong, Q.J. Sun., 2017, Morphology and structural properties of novel short linear glucan / protein hybrid nanoparticles and their influence on the rheological properties of starch gel, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 65 (36) (2017), pp. 7955-7965.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	
Doğum Yeri	
Doğum Tarihi	
Uyruğu	❒ T.C. ❒ Diğer:
Telefon	
E-Posta Adresi	
Web Adresi	

Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	
Fakülte	
Bölümü	
Mezuniyet Yılı	

Yüksek Lisans	
Üniversite	
Enstitü Adı	
Anabilim Dalı	Anabilim Dalı Adı
Programı	

Makale ve Bildiriler