T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BARİTİN POLİMERLER İLE FLOKÜLASYONU VE KATYONLARIN ETKİSİ

Yurdagül A. YILMAZER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Konya, 2006

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BARİTİN POLİMERLER İLE FLOKÜLASYONU VE KATYONLARIN ETKİSİ

Yurdagül A. YILMAZER

YÜKSEK LİSANS TEZİ
MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu tez 23.08.2006 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

Prof.Dr. M.Kemal GÖKAY	Doç.Dr. Alper ÖZKAN	Yrd.Doç.Dr. Salih AYDOĞAN
(Başkan)	(Danışman)	(Üye)

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BARİTİN POLİMERLER İLE FLOKÜLASYONU VE KATYONLARIN ETKİSİ

Yurdagül A. YILMAZER
Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Doç.Dr. Alper ÖZKAN
2006, 50 sayfa

Jüri: Prof.Dr. M.Kemal GÖKAY
Doç.Dr. Alper ÖZKAN
Yrd.Doç.Dr. Salih AYDOĞAN

Barit mineralinin flokülasyon özellikleri anyonik (A-150), katyonik (C-521) ve iyonik olmayan (N-100) polimerleri kullanılarak araştırılmıştır. A-150 ve N-100 polimerleri barit süspansiyonu C-521'den daha güçlü şekilde floküle etmişlerdir. A-150 polimeri ile barit süspansiyonu nötr pH seviyesinde iyi floküle edilirken, N-100 polimeri süspansiyonun pH değişiminden çok fazla etkilenmemiştir. A-150 ve N-100 polimerleri ile barit süspansiyonunun flokülasyonu üzerine karıştırma hızı ve flokülasyon süresinin etkilerini belirlemek için yürütülen deneylerden, 500 dev/dak'lık bir karıştırma hızı ve 3 dak'lık bir flokülasyon süresinin barite tanelerinin en yüksek agregasyon derecesini elde etmek için gerekli olduğu bulunmuştur. C-521 polimeri ile flokülasyon ise düşük karıştırma hızında artmış ve flokülasyon süresinin değişiminden çok az etkilenmiştir. Ayrıca, $CaCl_2$, $MgCl_2$ ve $BaCl_2$'ün barit süspansiyonu üzerindeki etkileri araştırılmış ve bu katyonların yüksek pH seviyelerinde barit süspansiyonu üzerinde daha etkili oldukları tespit edilmiştir. pH 11'de A-150 polimeri ile flokülasyon deneyleri için, kalsiyum, magnezyum ve baryum iyonlarının belirli konsantrasyonlarının süspansiyona ön ilavesiyle, yani flokülasyon öncesi kararsızlaştırma işlemi, barit süspansiyonunun flokülasyonu koagülasyon işlemiyle iyileştirilmiştir. Bununla birlikte, bu katyonların ön ilavesi N-100 ve C-521 polimerleri ile barit süspansiyonun flokülasyonunda bir azalmaya sebep olmuştur.

Anahtar kelimeler: Barit, flokülasyon, polimer, koagülasyon, katyon.

ABSTRACT
MSc Thesis

FLOCCULATION OF BARITE WITH POLYMERS AND EFFECTS OF CATIONS

Yurdagül A. YILMAZER
Selçuk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Mining Engineering
Supervisor: Assoc.Prof.Dr. Alper ÖZKAN
2006, 50 Pages

Jury: Prof.Dr. M.Kemal GÖKAY
Assoc.Prof.Dr. Alper ÖZKAN
Assist.Prof.Dr. Salih AYDOĞAN

Flocculation characteristics of barite mineral were investigated using anionic (A-150), cationic (C-521) and non-ionic (N-100) polymers. A-150 and N-100 polymers strongly flocculated the barite suspension than C-521 polymer. While the barite suspension with A-150 polymer was flocculated well at neutral pH level, N-100 polymer was not much affected by the pH changes of the suspension. From the experiments carried out to determine the effects of stirring speed and flocculation time on the flocculation of barite suspension with A-150 and N-100 polymers, it was found that a stirring speed of 500 rpm and a flocculation time of 3 min were required to achieve the maximum aggregation degree of barite particles. The flocculation with C-521 polymer increased at low stirring speed and was very little affected by the variation of the flocculation time. In addition, the effects of $CaCl_2$, $MgCl_2$ and $BaCl_2$ on the barite suspensions were investigated and it was determined that these cations were more effective on the barite suspension at high pH levels. For the flocculation experiments with A-150 polymer at pH 11 with pre-addition of particular concentrations of calcium, magnesium and barium ions into the suspension, i.e. destabilization process prior to the flocculation, the flocculation of the barite suspension was enhanced by the coagulation process. However, the pre-addition of these cations caused a decrease in the flocculation of the barite suspension with N-100 and C-521 polymers.

Keywords: Barite, flocculation, polymer, coagulation, cation.

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmamda benden yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen, çalışmamın her aşamasında değerli fikirleriyle beni aydınlatan ve yönlendiren saygıdeğer Hocam Doç.Dr. Alper ÖZKAN'a teşekkür eder, saygılarımı sunarım. Bu çalışmayı oluşturan deneylerin hazırlık ve oluşum safhalarında laboratuarlarını açarak bana yardımcı olan Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Yönetim Kademesine, Ar-ge Analitik Kimya Laboratuar Müdürü ve personeline en içten duygularımla teşekkür ederim.

Hayatımın ve çalışmalarımın her aşamasında benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme de sonsuz sevgilerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET …….. i

ABSTRACT…… ii

TEŞEKKÜR…… iii

İÇİNDEKİLER…… iv

TABLOLAR DİZİNİ…….. vi

ŞEKİLLER DİZİNİ …… vii

1. GİRİŞ…….. 1

1.1.Barit Minerali Hakkında Genel Bilgiler……. 3

1.1.1 Barit rezervleri…… 4

1.1.1.1.Dünya rezerv durumu ve üretim miktarları……. 4

1.1.1.2.Türkiye rezerv durumu…… 6

1.1.2. Baritin tüketim alanları ……..... ……. 10

1.2 Tanelerin salkımlaştırılması…….. 10

1.2.1. Flokülasyon……. 10

1.2.2.Flokülantların adsorbsiyon mekanizmaları……... 12

1.2.2.1.Elektrostatik bağ…….. 12

1.2.2.2.Hidrojen bağ……. 13

1.2.2.3.Kovalent bağ…… 13

1.2.3. Polimerlerin flokülasyon işlevi……. 13

1.2.4.Kullanılan flokülant tipleri…….. 15

1.2.5.Flokülasyonu etkileyen faktörler……. 23

1.2.5.1 Polimer dozajı…….. 23

1.2.5.2. Karıştırma hızı…….. 23

1.2.5.3 Tane boyutu…… 24

1.2.5.4.Pülp yoğunluğu……. 24

1.2.5.5.Flokülantın molekül ağırlığı……. 24

1.2.5.6.PH…….

1.2.5.7Sıcaklık …… 24
1.2.5.8.Flokülant besleme metodu…… 25
2. MALZEME ve YÖNTEM …… 25
2.1. Malzeme……. 27
2.2. Yöntem…… 27
3. BULGULAR…….. 29
3.1Baritin Flokülasyon Özelliklerinin Belirlenmesi…… 32
3.1.1.Flokülant konsantrasyonun etkisi …….. 32
3.1.2 PH'ın flokülasyona etkisi…….. 32
3.1.3 Karıştırma hızının etkisi ……. 35
3.1.4 Flokülasyon süresinin etkisi…… 37
3.2. Baritin Koagülasyon Özelliklerinin Belirlenmesi ……. 39
3.2.1Katyon konsantrasyonlarının etkisi ……..... 40
3.2.2.PH'ın koagülasyona etkisi ……. 40
3.3Polimerik Flokülasyon Öncesi Barit Süspansiyonunun Katyonlar ile Ön 41
Kararsızlaştırılması …… 43

4.SONUÇ ve ÖNERİLER……
5. KAYNAKLAR…… 47
49

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Ülkelere göre barit rezervlerinin dağılımı …….. 4
Tablo 1.2. Ülkelere göre barit üretim miktarları …….. 5
Tablo 1.3. Antalya ili barit zuhurlarının kimyasal bileşimi…….. 6
Tablo 1.4. Köprübaşı zuhurunun kimyasal bileşimi……. 7
Tablo 1.5 Bilirköyü barit zuhurunun kimyasal bileşimi……..... 7
Tablo 1.6 Karaman-Alangözü barit zuhurunun kimyasal bileşimi……. 8
Tablo 1.7. Karaman-Habiller barit zuhurunun kimyasal bileşimi……. 8
Tablo 1.8 İbicektaşı barit zuhurunun kimyasal bileşimi…….. 9
Tablo 1.9. Konya-Doğahisar barit zuhurunun kimyasal bileşimi……. 9
Tablo 1.10. Konya-Beyşehir barit zuhurunun kimyasal bileşimi……..… 9
Tablo 1.11. Şarkikaraağaç-Felepınarı barit zuhurunun kimyasal bileşimi… 9
Tablo 1.12. Anyonik Polimerler……. 19
Tablo 1.13. Katyonik polimerler…….……. 21
Tablo 1.14. İyonik olmayan polimerler……. 22

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 İri kristali barit minerali …… 3
Şekil 1.2 Elektriksel çift tabaka ve zeta potansiyeli……. 11
Şekil 1.3 Sentetik silikanın katyonik Nalcolyte 610 ve anyonik polimer Seperan AP-30 ile flokülasyonu……. 12
Şekil 1.4 Şarj patikaları……..... 13
Şekil 1.5 Şarj patikası çekimi…… 14
Şekil 1.6 Köprülenme modeli…… 14
Şekil 1.7 Poliakrilamid açık formülü……. 16
Şekil 1.8 Anyonik poliakrilamid açık formülü…….. 16
Şekil 1.9 Katyonik poliakrilamid açık formülü……. 16
Şekil 1.10 Artan polimer miktarına bağlı olarak değişen flokülasyon veriminin değişimi……..……..... 20
Şekil 1.11 Flokülant besleme tipleri…….. 22
Şekil 2.1 Kullanılan saf su cihazı…….. 24
Şekil 2.2 Bulanıklık belirlemede kullanılan türbidimetre…… 24
Şekil 2.3 Süspansiyonların pH'ının ölçülmesinde kullanılan pH metre …….. 25
Şekil 2.4 Deneylerde izlenilen akım şeması …….. 26
Şekil 2.5 Flokülasyon ve koagülasyon deney düzeneği ……. 27
Şekil 3.1 pH 7'de A-150 ve N-100 polimerlerinin konsantrasyonu ile baritin flokülasyonunun değişimi …… 29
Şekil 3.2 pH 7'de C-521 polimerinin konsantrasyonu ile baritin flokülasyonunun değişimi…….. 30
Şekil 3.3 A-150, N-100 ve C-521 polimerleri ile baritin flokülasyonuna pH'ın etkisi ……..... 31
Şekil 3.4 pH 7'de karıştırma hızının A-150, N-100 ve C-521 polimerleri ile baritin flokülasyonuna etkisi…….. 33
Şekil 3.5 pH 7'de flokülasyon süresinin A-150, N-100 ve C-521 polimerleri ile baritin flokülasyonuna etkisi……. 34
Şekil 3.6 pH 11'de Ba^{+2}, Ca^{+2}, Mg^{+2} konsantrasyonunun baritin koagülasyonuna 35

etkisi ……
Şekil 3.7 Ba^{+2}, Ca^{+2} ve Mg^{+2} katyonları ile baritin koagülasyonu üzerine pH'ın etkisi…… 36
Şekil 3.8 pH 11'de A-150 polimeri ile baritin flokülasyonuna Ca^{+},Ba^{+2}, ve Mg^{+2} iyonlarının ön ilavesinin etkisi ……. 38
Şekil 3.9 pH 11'de N-100 polimeri ile baritin flokülasyonuna Ca^{+2},Ba^{+2} ve Mg^{+2} iyonlarının ön ilavesinin etkisi …….. 39
Şekil 3.10 pH 11'de C-521 polimeri ile baritin flokülasyonuna Ca^{+2},Ba^{+2} ve $Mg^{+2.}$ iyonlarının ön ilavesinin etkisi ……. 40

1. GİRİŞ

Susuzlandırma (katı-sıvı ayrımı) işlemi, cevher hazırlamanın önemli konularından biridir. Pek çok cevher ve kömür hazırlama işlemi sulu ortamda gerçekleştirilmektedir. Bu nedenle, zenginleştirme işlemleri sonrası elde edilen ürünlerden suyun kısmen veya tamamen uzaklaştırılması gerekmekte ve bu işlem katı-sıvı ayrımı yöntemleriyle gerçekleştirilmektedir.

Dünya mineral kaynaklarının önemli bir kısmı cevher hazırlama işlemleri sırasında şlam olarak atılmaktadır (Somasundaran, 1980). Ayrıca, cevher yataklarının tenörünün gittikçe azalmasıyla birlikte, kıymetli mineraller çoğunlukla kayaçlar içerisinde ince dağılımlı olarak bulunurlar. Bu nedenle, zenginleştirme öncesi kıymetli minerallerin serbestleştirilmesi gerekir ve bu kırma-öğütme işlemleri ile sağlanır. Ancak, özellikle öğütme sırasında oluşan ince boyutlu taneler, zenginleştirme işlemlerinin etkinliğinin azalmasına neden olur. Teknik bakımından şlam olarak adlandırılan bu boyuttaki malzemelerin flotasyon ile ayırımı oldukça güçtür. Şlamlardan veya ince boyutlu malzemelerden kıymetli minerallerin kazanılmasında bir yol, önce onları seçimli flokülasyon ile boyutlarının artırılması ve daha sonra da oluşan flokların flotasyon ile yüzdürülmesidir. Diğeri ise, seçimli polimerik flokülasyon, seçimli makaslama flokülasyonu ve seçimli yağ aglomerasyonu yöntemlerinden birini kullanarak ince boyutlu minerallerin birbirinden ayrılmasını sağlamaktır (Warren, 1992; Laskowski, 2000). Son yıllarda ince tanelerin kazanımında doğal ve sentetik polimerler yardımıyla flokülasyon işlemi önemli bir gelişme göstermiştir. Flokülasyon, süspansiyondaki ince tanelerin flokülant adı verilen kimyasallar yardımıyla birleştirilerek salkımsı yapılar oluşturulması işlemidir. Flokülasyon yöntemi ile cevher hazırlamada ince tanelerin çökeltilmesi hızlandırılarak, susuzlandırma işlemleri kolaylaştırılmaktadır.

Genel flokülasyon özellikleri az bilinen barit mineralinin bu çalışma ile bu karakteristiklerinin ortaya konulması önemlidir. Bu bilgiler sayesinde, endüstriyel susuzlandırma işlemlerinin önemli bir aşaması olan tikinerlerdeki çökeltme sırasında ince boyutlu barit tanelerinin daha etkin bir şekilde çökeltilmesi

sağlanabilir. Bununla birlikte, çok ince boyutlu olmaları nedeniyle kazanılamayan tanelerin kazanılması da mümkün olabilir. Ayrıca, endüstriyel sularda doğal olarak bulunan kalsiyum, magnezyum gibi katyonların varlığı flokülasyon işlemini etkilemektedir. Bu tür katyonların barit süspansiyonunun ön kararsızlaştırılmasında kullanılması ile elde edilecek bulguların endüstriyel işlemlere uygunluk taşıması ayrı bir önem taşımaktadır.

Amaç:

İnce boyutlu mineral tanelerini içeren süspansiyonların katılardan ayrılması amacıyla çökeltme tanklarında (tikiner) çökeltilmesi çok yavaş olmaktadır. Bu da gerekeli tikiner boyutlarını artırmakta veya mevcut tikiner için kapasitenin azalmasıyla sonuçlanmaktadır. Çökelme işlemine yardımcı olarak, işlem sırasında polimerik flokülantların kullanılması çökeltme işleminin etkinliğini artırmakta ve böylelikle daha etkin bir katı-sıvı ayırımı ince boyutlu taneler için sağlanabilmektedir.

Uygulamada pek çok flokülant türü mevcuttur ve bunların özellikleri birbirinden farklıdır. Bu nedenle, her mineralin uygun flokülantlar ile muamele edilmesi ve çeşitli çalışma faktörlerinin belirlenmesi bu bakımdan önemlidir. Bu çalışmada, endüstriyel bir mineral olan baritin çeşitli polimerik flokülantlar ile flokülasyon özellikleri incelenerek ortaya konulacak ve bu mineral için uygun flokülant tipi ve uygun flokülasyon koşulları belirlenecektir. Ayrıca, polimerik flokülasyon öncesi barit süspansiyonunun bazı katyonlar ile ön kararsızlaştırılmasının flokülasyon verimine olan etkilerinin ortaya konulması amaçlanmaktadır. Böylelikle, elde edilecek bilgilerin endüstriyel çaptaki işlemlere ışık tutması sağlanacaktır.

.

1.1. Barit Minerali Hakkında Genel Bilgiler

Barit; $BaSO_4$ kimyasal bileşiminde olup, rombik kristalli, hidrotermal fazda oluşan bir mineraldir. Çeşitli şekillerde (yaprak yaprak, sütunlu kabuk şeklinde iğneli veya masif) bulunan barit camsı parlaklıkta, renksiz saydam yapıdadır (Şekil 1.1). Saf halde iken beyaz olup, kahverengiye dönüşen sarı, kırmızımsı, mavimsi renklerde de olabilir. Sertliği Mohs cetveline göre 3-3.5, yoğunluğu ise 4.54 gr/cm^3 civarındadır (Kurt, 1998).



Şekil 1.1. İri kristalli barit minerali

Yüksek yoğunluğu, kimyasal etkilere dayanıklılığı, x ve γ ışınlarını absorblayıcı özelliğiyle dikkat çeken barit pahalı olmayan bir mineraldir. Ülkemizde ikincil mineral olarak kurşun, çinko, fluorit, demir, bakır ve gümüş cevherleri içerisinde bulunmaktadır.

1.1.1. Barit rezervleri

1.1.1.1. Dünya rezerv durumu ve üretim miktarları

Dünyada en büyük barit rezervleri Çin, ABD ve Hindistan'da bulunmaktadır. Devlet Planlama Teşkilatı'nın 2001 yılında yaptığı araştırmaya göre; dünya barit rezervi 48-10^7 tondur. Dünyadaki barit rezervlerinin dağılımı ise Tablo 1.1'de verilmiştir.

Tablo 1.1. Ülkelere göre barit rezervlerinin dağılımı (DPT, 2001)

ÜLKE	REZERV (ton)
ABD	60.000.000
ÇİN	150.000.000
KANADA	15.000.000
FRANSA	2.500.000
ALMANYA	27.400.000
TÜRKİYE	20.000.000
HİNDİSTAN	32.000.000
MEKSİKA	8.500.000
FAS	11.000.000
TAYLAND	15.000.000
İNGİLTERE	600.000
DİĞER	160.000.000
TOPLAM	480.000.000

Tablo 1.2'de ise ülkelerin 1998 ve 1999 yıllarına ait barit üretim miktarları verilmiştir.

Tablo 1.2. Ülkelere göre barit üretim miktarları (DPT, 2001)

ÜLKE	1998 (ton)	1999 (ton) (tahmini)
ABD	476.000	375.000
ÇİN	3.000.000	1.500.000
KANADA	80.000	50.000
FRANSA	75.000	50.000
ALMANYA	120.000	100.000
TÜRKİYE	130.000	150.000
HİNDİSTAN	430.000	250.000
MEKSİKA	162.000	150.000
FAS	353.000	300.000
TAYLAND	110.000	80.000
İNGİLTERE	75.000	50.000
DİĞER	690.000	500.000
TOPLAM	5.890.000	3.750.000

Bu sonuçlara göre en büyük barit üreticisi Çin'dir. ABD ve Hindistan ise onu takip etmektedir.

1.1.1.2. Türkiye rezerv durumu

Türkiye barit rezervleri aşağıda özetlenmiştir.

Antalya ili barit zuhurları

Tablo 1.3 Antalya ili barit zuhurlarının kimyasal bileşimi(DPT,2001)

Zuhurlar	%BaSO4	%Fe2O3	Özgül ağırlık(gr)	%Sr	Rezerv(Ton)
Gümüşgöze	96.78	0.08	4.40	1.5	2640 muh.
Kubuşlar	98.05	0.01	4.49	2.09	420 muh.
Kızılcahisar	91.90	0.56	4.31	1.28	100.000
Havuççu	92.06	0.40	4.40	1.5	95.040
Ali Efendi	97.79	0.08	4.41	0.4	6.615 (muhtemel)
Aydap-1	71.79	0.56	3.82	0.42	105.600 (muhtemel)
Aydap-2	99.96	0.09	4.38	0.7	396.000
Aydap-3	99.87	0.01	4.47	-	2156
Aydap-4	99.52	0.01	4.46	0.74	19.541
Aydap-5-6	-	-	-	-	176.000
Eğrikaya	96.71	0.03	4.45	0.95	1.643.600 (gör.+ muh.)
Karalar	86.43	0.19	4.42	0.70	3.343.365 (görünür)
Gömlek uçan	98.96	0.01	4.57	0.64	36.000
Küçükdere	90.18	0.01	4.30	0.48	56.000

Giresun ili barit zuhurları

Tablo 1.4. Köprübaşı zuhurunun kimyasal bileşimi (DPT, 2001)

%Cu	%zn	%Pb	%Sb
1.29	7.72	5.93	0.97

Rezerv: Belirsiz

Dereli zuhuru

Sahada 2.000.000 ton mümkün rezerv, 250.000 ton muhtemel rezerv tespit edilmiştir. (DPT, 2001)

Muş ili barit zuhurları

Tablo 1.5. Bilir köyü barit zuhurunun kimyasal bileşimi (DPT, 2001)

$\%BaSO_4$	$\%Fe_2O_3$	$\%SiO_2$	$\%Al_2O_3$
90-99	0.48-1.53	0.8-3.62	0.20-0.80

Görünür Rezerv: 570.000 ton

Muhtemel Rezerv: 1.530.000 ton

Kaşar zuhuru

Sahada 48.000 ton görünür rezerv, 250.000 ton muhtemel ve mümkün rezerv kaynağı tespit edilmiştir. (DPT, 2001)

Kızılkilise zuhuru

Bu bölgede görünür rezerv 137.000 ton, muhtemel ve mümkün rezerv 700.000 ton civarındadır. (DPT, 2001)

Çanakkale ili barit zuhuru

Lapseki ve Eşelek zuhurlarından oluşmaktadır. Bu bölgede toplam rezerv 6.000 ton civarında olmakla beraber ekonomik değildir. (DPT, 2001)

Kocaeli ili barit zuhurları

Gebze-Mudarlı zuhuru

Bu bölgede görünür rezerv 50.000 ton, jeolojik rezerv 100.000 ton olarak tespit edilmiştir. (DPT, 2001)

Derince-Kavaklıtarla zuhuru

Bu bölgede görünür, rezerv 50.000 ton, muhtemel rezerv 250.000 ton olarak tespit edilmiştir. (DPT, 2001)

Konya-Karaman illeri barit zuhurları

Tablo 1.6. Karaman-Alangözü barit zuhurunun kimyasal bileşimi (DPT, 2001)

Zuhurun adı	%$BaSO_4$	%$SrSO_4$	%SiO_2	%Fe_2O_3	Sp.gr
Meryem Çeşmesi	89.03	1.77	6.74	0.5	4.27
Sarı tepe	90.56	1.27	1.04	0.5	4.27
Söğütlüdere	91.20	1.89	3.0	0.5	4.27

Tablo 1.7. Karaman-Habiller barit zuhurunun kimyasal bileşimi (DPT, 2001)

Zuhurun adı	%$BaSO_4$	%$SrSO_4$	%SiO_2	%Fe_2O_3	Sp.gr
Yalamık Tepe	92.65	1.59	3.20	0.5<	4.38
Gökçesuyu	97.67	1.77	1.59	0.5<	4.38

Tablo 1.8. İbicektaşı barit zuhurunun kimyasal bileşimi (DPT, 2001)

Zuhurun adı	%$BaSO_4$	%$SrSO_4$	%SiO_2	%Fe_2O_3	Sp.gr
İbicek (A)	83.10	1.24	10.3	0.5<	4.38
İbicek (B)	93.30	1.24	1.86	0.5<	4.38

Toplam rezerv: 5.987 ton

Tablo 1.9. Koya-Doğanhisar barit zuhurunun kimyasal bileşimi (DPT, 2001)

%Al_2O_3	%$BaSO_4$	%$SrSO_4$	%SiO_2	%Fe_2O_3	Sp.gr
0.96	93.57	1.29	1.51	0.2	4.34

Muhtemel Rezerv: 33.151 ton

Tablo 1.10. Konya-Beyşehir barit zuhurunun kimyasal bileşimi (DPT, 2001)

%$BaSO_4$	%$SrSO_4$	%SiO_2	%Fe_2O_3	Sp.gr
94.63	1.86	0.96	0.09	4.47

Jeolojik Rezerv: 12.750.000 ton

Gümüşhane-Bayburt illeri barit zuhurları

Bu bölgede toplam 377.382 ton civarında barit rezervi bulunmaktadır. (DPT, 2001)

Isparta İli barit zuhurları

Tablo 1.11. Şarkikaraağaç barit zuhurunun kimyasal bileşimi (DPT, 2001)

%$BaSO_4$	%$SrSO_4$	%SiO_2	%Fe_2O_3	Sp.gr
73.63-96.96	0.3-1.2	1.04-4.01	0.58-7	4.30

Görünür+Muhtemel rezerv: 600-800 ton

Siirt ili barit zuhurları

Sason-Tizi köyü zuhuru

Bu bölgede 288.080 ton barit rezervi bulunmaktadır. (DPT, 2001)

1.1.2. Baritin tüketim alanları

Öğütülmüş baritin en önemli kullanım alanı sondaj sektörüdür. Dünya barit üretiminin %85-90'ı bu sektörde kullanılmaktadır. Baritin yoğunluğunun yüksek olması, aşındırıcılığının düşük olması, yüksek basınç ve ısıya karşı kararlı dayanıklı olması, manyetik özelliğinin olmaması, çeşitli kaynaklardan kolay ve uygun maliyetle elde edilebilmesi, sondaj sektöründe yaygın olarak tüketilmesini sağlamaktadır (MTA, 1998).

Cam endüstrisinde değişik baryum bileşikleri kullanılmaktadır. Özellikle preslenmiş camlarda, baryum oksit kurşun oksite göre daha fazla parlaklık sağlamaktadır. Boya sanayinde badana tipi boyalarda, beyazlatıcı pigment olarak, yağlı boyalarda inceltici olarak kullanılmaktadır. Ayrıca lastik sanayinde dolgu malzemesi olarak, seramik sanayinde seramik cilası olarak da kullanılmaktadır.

Dünyada 1996-1999 yılları arasındaki toplam barit ithalatı 9.338.361 ton olarak açıklanmıştır. Türkiye için bu rakam 12.000 ton civarında tespit edilmiştir (DPT, 2001).

1.2. Tanelerin salkımlaştırılması (Flokülasyon)

1.2.1. Flokülasyon

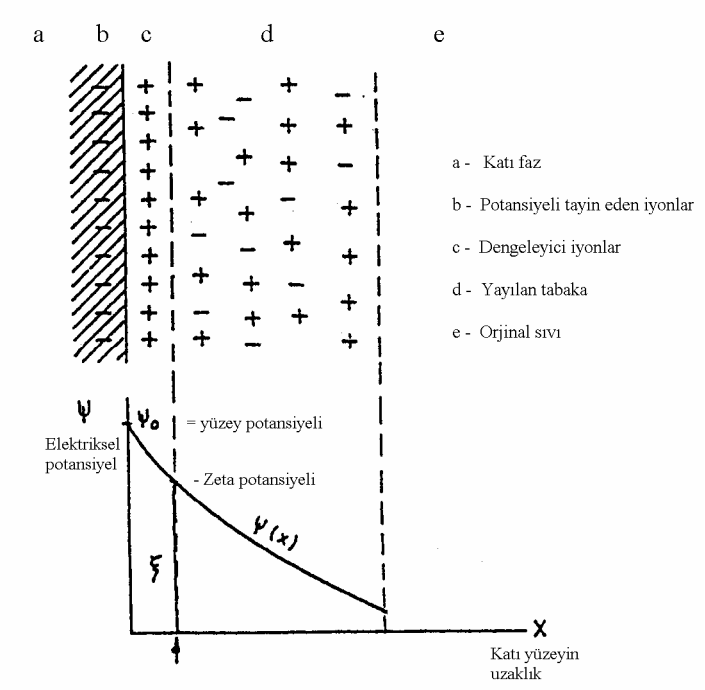
Flokülasyon, kullanılan yüksek molekül ağırlıklı organik maddelerin etkisiyle taneler arasında fiziksel bir köprü meydana getirilerek yapılan salkımlaştırma işlemidir. Flokülasyon sonucu oluşan salkımsı yapılara "flok" adı verilmektedir.

Mineral süspansiyonlarında dengeyi kontrol eden iki çeşit kuvvet vardır (İpekoğlu, 1997):

1- Çekim kuvveti: Çekim kuvvetleri moleküller içindeki dipol veya farklı şarjlardan meydana gelmektedir. Bu kuvvetin en önemlisi "London Van Der Walls" kuvvetidir. Bu kuvvet partiküller birbirlerine çok yakıştıkları zaman hakim duruma geçmektedir.

2- İtme kuvveti: Elektriksel şarjlar itme kuvvetlerini oluşturan en önemli etkenlerdir.

Katı yüzeyinin ölçülebilen potansiyeline elektrokinetik potansiyel (zeta potansiyeli) denir. Zeta potansiyelinin azaltılması flokülasyona (koagülasyon), arttırılması ise dispersiyona neden olmaktadır.



Şekil 1.2. Elektriksel çift tabaka ve zeta potansiyeli (İpekoğlu, 1997)

1.2.2. Flokülantların adsorpsiyon mekanizmaları

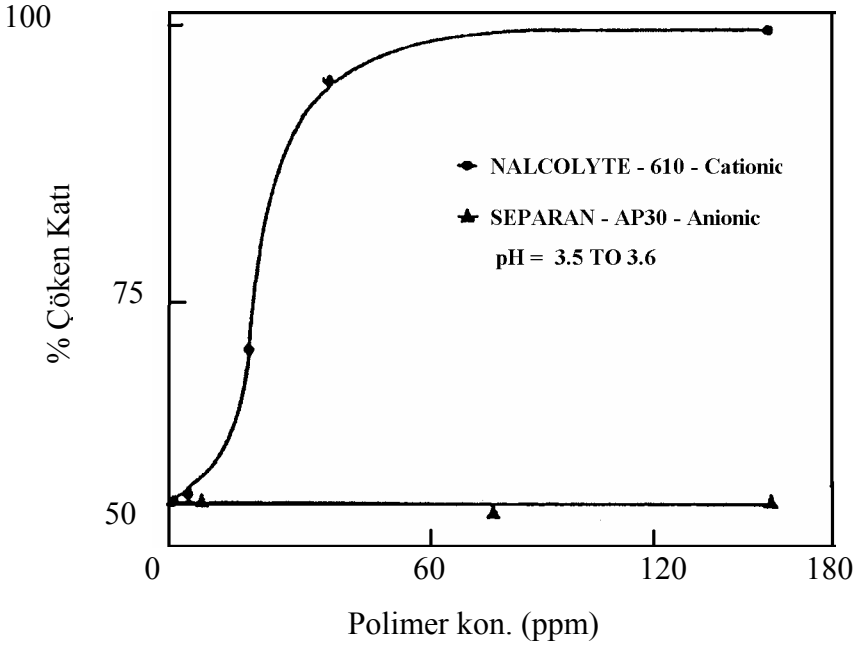
Katı yüzeylerine polimer adsorpsiyonu polimerin molekül ağırlığı ve dizilimi, fonksiyonel grupların dağılımı gibi katıların özelliklerine ve iyonik kuvvet, sıcaklık gibi çözeltinin özelliklerine bağlıdır.

Mineral yüzeylerine polimerler elektrostatik, kovalent veya hidrojen bağları yardımıyla adsorplanabilirler (Somasundaran, 1980).

1.2.2.1. Elektrostatik bağ

Polimerin yük yoğunluğunun göreceli olarak yüksek ve mineral tanesinin elektriksel yükünün zıt işarette olduğu sistemlerde görülen bir bağ türüdür.

Yani, katyonik polimerlerin negatif şarj taşıyan mineral yüzeylerini adsorpsiyonu veya anyonik polimerlerin pozitif şarj taşıyan mineraller üzerine adsorpsiyonu bu yolla olabilir.



Şekil 1.3. Sentetik silikanın katyonik Nalcolyte 610 ve anyonik polimer Seperan AP-30 ile flokülasyonu (Somasundaran, 1980).

Şekil 1.3'te görüldüğü gibi, negatif şarj taşıyan silika, katyonik polimer ile elektrostatik adsorpsiyon yardımıyla floküle edilebilirken, anyonik polimer ile flokülasyon mümkün olmamaktadır.

1.2.2.2. Hidrojen bağı

İyonik olmayan polimerler tanelerin üzerindeki yüzey oksijen grupları ile hidrojen bağı yaparak yüzeylere adsorbe olabilirler. Bu adsorpsiyon mekanizması elektriksel çift tabaka itme kuvvetlerinin zayıf olduğu durumlarda daha etkin olabilmektedir.

1.2.2.3. Kovalent bağ

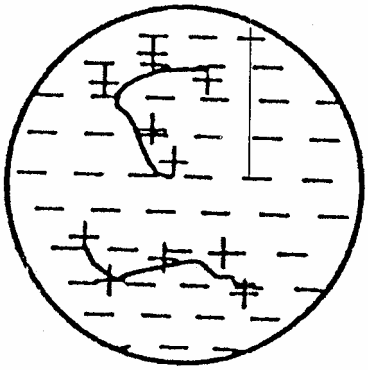
Polimerin aktif grupları ile tane yüzeyindeki metal iyonları arasında oluşan kuvvetli kovalent bağlar önemli bir adsorpsiyon mekanizmasıdır. Kovalent bağ ile polimerin seçimli adsorpsiyonu da sağlanabilmektedir (Somasundaran, 1980).

1.2.3. Polimerlerin flokülasyon işlevi

Polimer adsorpsiyonunun ve sonrasında gerçekleşen salkımlaşmanın arkasındaki mekanizmalar oldukça karışıktır ve bazı durumlar hala anlaşılamamıştır (Klimpel, 1997).

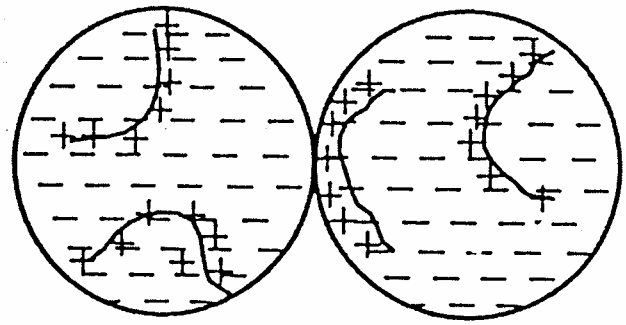
Flokülasyonda köprülenme (polymer bridging) ve şarj patikası çekimi (charge-patch attraction) adı altında iki genel mekanizma mevcuttur. Aşağıdaki şekillerde bu iki mekanizma grafiksel olarak gösterilmiştir.

Şekil 1.4'te negatif şarj taşıyan tane yüzeyleri üzerine adsorbe olan bir katyonik polimerin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 1.4. Şarj patikaları (Klimpel, 1997)

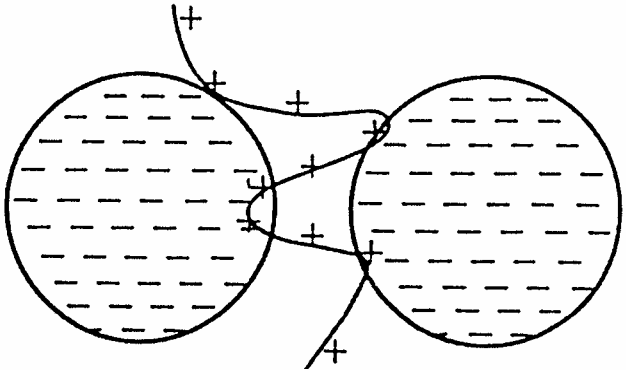
Şekil 1.5'de ise şarj patikası çekiminin gerçekleşmesi şematik olarak gösterilmiştir. Pozitif şarj taşıyan polimer, negatif yüzey yükü taşıyan mineral yüzeyine adsorbe olmakta ve polimer adsorbe olduğu kısımlarda mineral yüzeyindeki negatif şarjı nötralize etmektedir (Klimpel, 1997).



Şekil 1.5. Şarj patikası çekimi (Klimpel, 1997)

Kullanılan katyonik polimerin dozajı aşırı değildir. Bu sebeple bütün parça yüzeyini kaplamamaktadır. Her iki yüzeyde hem negatif hem de pozitif özellik gösteren kısımlar mevcuttur. Pozitif kısımların negatife kısımlara doğru elektrostatik çekimi sayesinde tanelerin bir araya gelmesi sağlanmaktadır.

Şekil 1.6'da ise köprülenme modeli gösterilmiştir. Bu modelde, polimer tane yüzeylerine farklı noktalardan adsorbe olmakta ve taneler karıştırma sırasında birbiri ile çarpıştığında bu noktalardan birbirlerine polimer zincirleri vasıtasıyla bağlanabilmektedirler.



Şekil 1.6. Köprülenme modeli (Klimpel, 1997)

1.2.4. Kullanılan flokülant tipleri

Flokülasyon oluşumunda kullanılan maddelere "flokülant" denilmektedir. Flokülantlar genel anlamda doğal ve sentetik polimer flokülantlar olmak üzere iki grupta incelenmektedir:

a- Doğal flokülantlar

Doğal flokülantların molekül ağırlıkları sentetik polimer flokülantlara nazaran çok düşüktür ve buna bağlı olarak floküle etme kabiliyetleri bakımından sınırlıdırlar (İpekoğlu, 1997).

Ayrıca yüksek dozajlarda kullanılmaları, dengesiz süspansiyonlar meydana getirmeleri ve meydana getirdikleri salkımların kolay parçalanabilirliği de doğal flokülantların dezavantajları arasındadır.

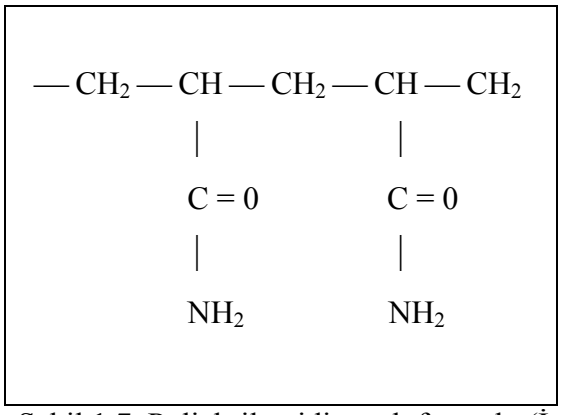
Nişasta, reçine, tutkal, jelatin ve aljinat doğal flokülantlara örnek olarak verilebilir. Bu tip flokülantların kullanım alanları günümüzde oldukça azalmıştır.

Dekstrin, kömür yıkama tesislerinde suyun temizlenmesinde, nişasta içme suyu elde edilmesinde, sodyum aljinat ise içme sularının temizlenmesinde kullanılmaktadır (İpekoğlu, 1997).

b- Sentetik polimerik flokülantlar

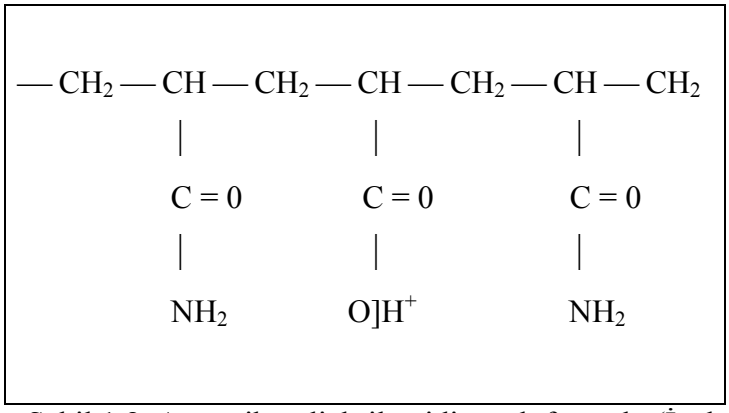
Suda çözünebilen yüksek molekül ağırlıklı organik polimerlerdir. Bu tip flokülantların molekül ağırlığı arttıkça floküle etme kabiliyetleri de artmaktadır.

Sentetik polimerik flokülantlar, poliakrilamid denen maddenin türevleridir.



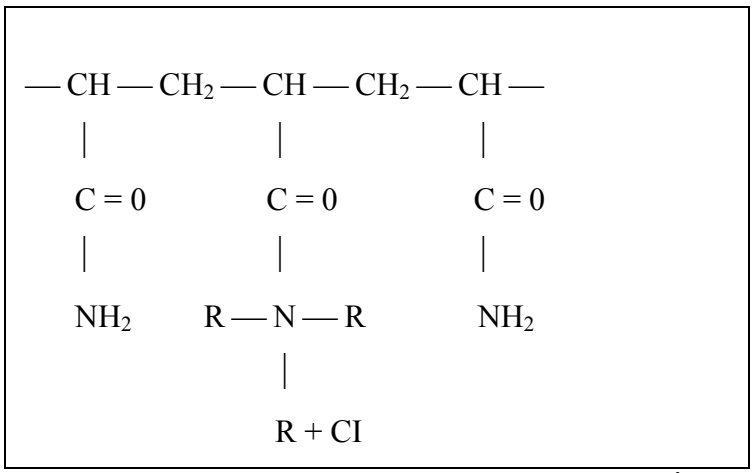
Şekil 1.7. Poliakrilamidin açık formülü (İpekoğlu, 1997)

Akrilamidin akrilik asit (CH2 = CHOOH) ile kopolimerizasyonu sonucu anyonik poliakrilamid elde edilmektedir. Günümüzde en çok kullanılan sentetik flokülant anyonik poliakrilamidtir.



Şekil 1.8. Anyonik poliakrilamidin açık formülü (İpekoğlu, 1997).

Katyonik poliakrilamid ise, akrilamid ile akrilamidin amin türevlerinin kopolimerizasyonu sonucu elde edilmektedir.



Şekil 1.9. Katyonik poliakrilamidin açık formülü (İpekoğlu, 1997).

Poliakrilamidler piyasada genellikle toz şeklinde, bazen de vizkoziteleri yüksek %0.01-0.1'lik ağırlıklı solüsyonlar halinde bulunabilmektedirler.

Sentetik polimer flokülantlar şarjlarına göre ise üç gruba ayrılmaktadırlar (Klimpel, 1997):

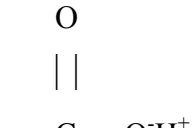
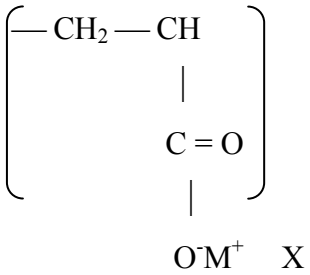
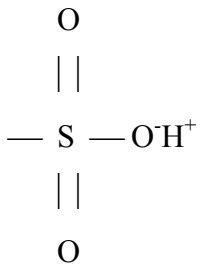
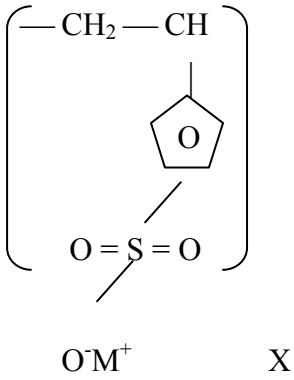
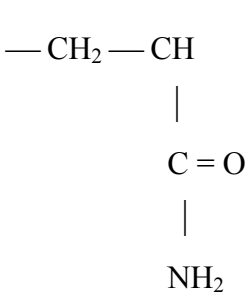
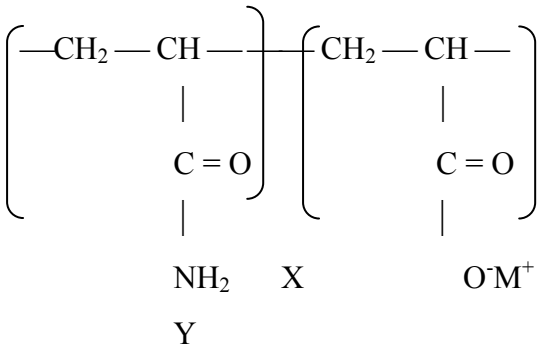
a) Anyonik flokülantlar

Negatif şarj taşıyan anyonik flokülantlar nötral-alkali pH aralığında daha etkindirler. Bu flokülantların köprüleme kabiliyetleri yüksektir.

Tablo 1.12'te bazı anyonik polimerler ve işlevsel grupları gösterilmiştir.

Tablo 1.12. Anyonik polimerler (Klimpel, 1997)

Kimyasal	İşlevsel Grup	Tipik Örnek

Çeşit		
Korboksil		Poliakrilik asit 
Sülfonik		Polistren sülfonik asit 
Kısmi Hidrolize Akrilamid		

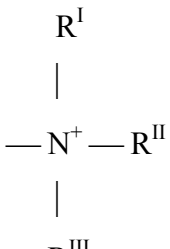
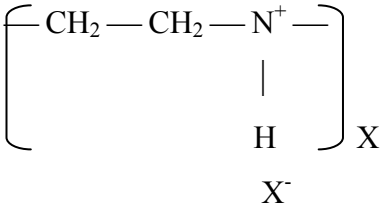
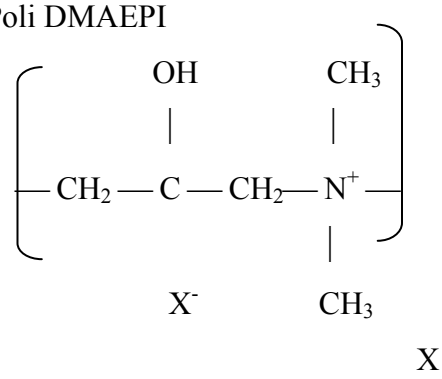
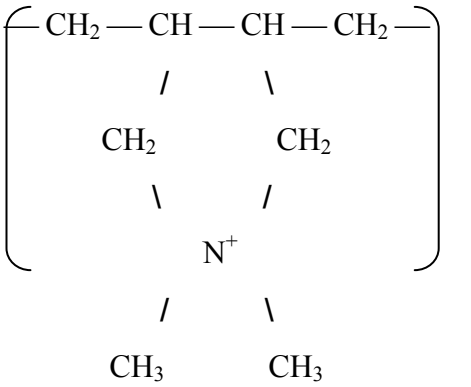
b) Katyonik flokülantlar

Pozitif şarj taşıyan katyonik polimerlerin yapısı oldukça çeşitlidir. Bu polimerler için uygun pH aralığı çok değişken olmakla beraber çoğunlukla asidik pH seviyeleridir (Klimpel, 1997).

Katyonik polimerlerin molekül ağırlıklarının düşük olması sebebiyle köprüleme kabiliyetleri de düşüktür. Maliyetlerinin yüksek olması ve köprüleme kabiliyetlerinin düşük olması nedeniyle en az kullanılan flokülant tipidir.

Tablo 1.13. Katyonik polimerler (Klimpel, 1997)

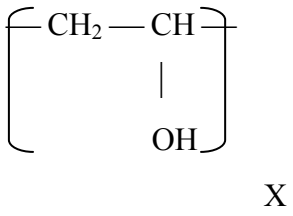
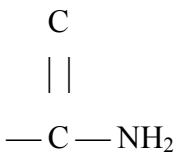
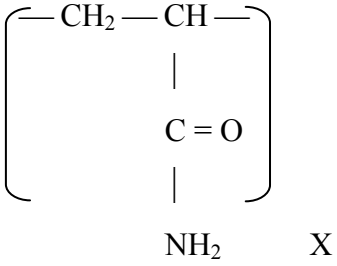
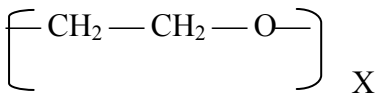
Kimyasal	İşlevsel grup	Tipik örnek

Çeşit		
Quarternized Amines		Polietilemin  Poli DMAEPI  Poly DADMAC 

c) İyonik olmayan flokülantlar

İyonik olmayan flokülantlar herhangi bir elektriksel şarj taşımazlar ve süspansiyonun pH değişiminden fazla etkilenmezler. Bu tip flokülantların köprüleme kabiliyetleri de yüksektir.

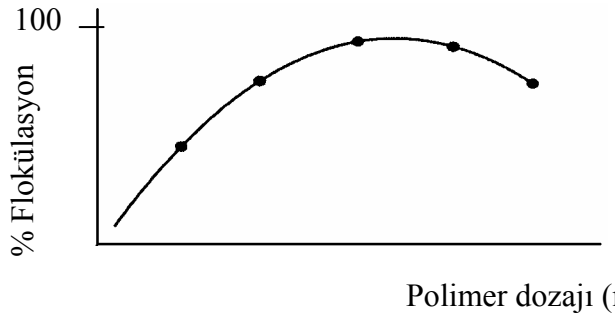
Tablo 1.14. İyonik olmayan polimerler (Klimpel, 1997)

Kimyasal Çeşit	İşlevsel grup	Tipik örnek
Poliaklol	— OH	Polivinal alkol 
Poliamid		Poliakrilamid 
Polieter	— O —	Polietilen oksit 

1.2.5. Flokülasyonu etkileyen faktörler

1.2.5.1. Polimer dozajı

Genel anlamda artan polimer miktarı ile flokülasyon verimi artmaktadır. Fakat optimum dozaj adı verilen bir değerden sonra miktar artışı, flokülasyon veriminin düşmesine neden olmaktadır. Optimum dozaj; maksimum çökelme hızı elde etmek için bir süspansiyona verilebilecek maksimum polimer miktarı olarak tariflenmektedir.



Şekil 1.10. Artan polimer miktarına bağlı olarak flokülasyon veriminin değişimi

1.2.5.2. Karıştırma hızı

Karıştırma flokülant beslemesi sırasında ve sonrasında çok önemli bir parametredir. Flokülasyonun gerçekleşmesi sırasında sürekli ve yavaş bir karıştırma köprü oluşumunu olumlu yönde etkilerken, düzensiz ve hızlı bir karıştırma flokların parçalanmasına ve tekrar floküle hale geçememelerine neden olmaktadır.

1.2.5.3. Tane boyutu

Çok çeşitli mineral süspansiyonları ile yapılan deneylerde tane boyutunun azalmasıyla, kullanılması gereken flokülant miktarının arttığı saptanmıştır. (İpekoğlu, 1997).

1.2.5.4. Pülp yoğunluğu

Pülp yoğunluğunun artması, tanelerin birbirine çarpışma olasılığını artırmaktadır. Bu da kolay ve hızlı bir flokülasyon anlamına gelmektedir.

Salkımların karıştırmaya karşı gösterdikleri direnç de pülp yoğunluğu ile artmaktadır. Karıştırma sırasında parçalanan bir salkımın tekrar meydana gelmesi, bir taneye değmesi için geçen süreye bağlı olmaktadır (İpekoğlu, 1997). Düşük pülp yoğunluğunda bu süre uzun olmakta ve polimer flokülant tekrar aynı tane üzerine yapışmaya çalışmaktadır. Böylece, sistem içinde köprü sayısı eksilmekte ve flokülasyonun başarısı azalmaktadır.

1.2.5.5. Flokülantın molekül ağırlığı

Kullanılan flokülantın molekül ağırlığı arttıkça süspansiyon içindeki taneler üzerine adsorplanan miktar artmakta ve flokülasyonun başarısı artmaktadır.

1.2.5.6. pH

Bir pülp içerisinde her mineralin yüzey şarjını sıfır yapan bir pH değeri mevcuttur. Buna şarjın sıfır noktası (zpc, zero point of charge) denilmektedir. Bu değerin altındaki pH'larda, katı yüzeyi + işaretli, üzerinde ise – işaretlidir.

Sıfır şarj noktasının her iki tarafındaki çok yüksek ve çok alçak pH değerlerinde flokülasyonun meydana gelmesi güçtür. Bunun sebepleri;

- Taneler arasındaki itme kuvvetlerinin artması ile tanelerin birbirinden uzaklaşmaları.
- Taneler üzerine yapışarak köprü kurma olasılığının azalması

- Polimerin iyonize olabilme derecesini etkilemekte, polimer zincirindeki elektrik şarjını kontrol ederek polimer zincirinin pülp içinde uzayıp veya yumak halinde bulunmasını sağlaması.

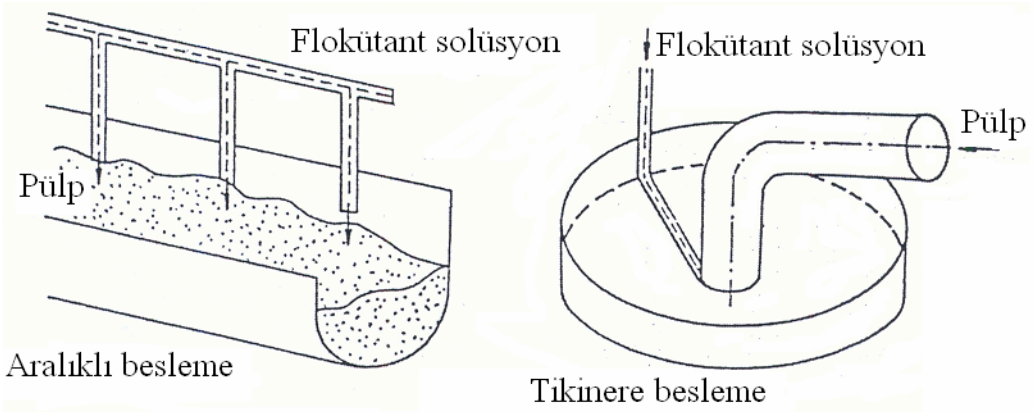
Bu nedenlerle, süspansiyonun pH'ı flokülasyonu kontrol eden parametrelerden biridir. Dolayısıyla, her flokülant tipi belirli bir pH aralığında daha verimli olmaktadır.

1.2.5.7. Sıcaklık

Sıcaklığın flokülasyona etkisini doğrudan tayin etmek oldukça güç bir konudur. Flokülantın süspansiyon içindeki yayılma hızının ve tanelerin çarpışma hızlarının artan sıcaklıkla artmasının düşünülmesine karşın, flokülantın mineral yüzeylerine adorplanması ekzotermik bir reaksiyon olduğundan artan sıcaklığın olumsuz bir etkisi olabilir (İpekoğlu, 1997).

1.2.5.8. Flokülant besleme metodu

Flokülant besleme noktaları hafif türbülans olan yerlerde seçilmelidir. Beslemenin mümkün olduğunca çökelme işleminin yapılacağı yere yakın olması faydalıdır. Ayrıca, besleme yapılacak noktaların belirli aralıklarla seçilmesi daha iyi bir köprüleşme ve daha kuvvetli salkımlar meydana gelmesini sağlamaktadır.



Şekil 1.11. Flokülant besleme tipleri (İpekoğlu, 1997).

2. MALZEME ve YÖNTEM

2.1. Malzeme

Bu çalışmada, Maraş yöresine ait barit ($BaSO_4$) minerali kullanılmıştır. Tablo 2.1'de barit numunesinin kimyasal analiz sonuçları verilmiştir. Temin edilen numune laboratuar tipi bir seramik bilyalı değirmen kullanılarak -38 μm tane boyutuna öğütülmüştür. Deneylerde flokülant olarak anyonik karakterdeki A-150, katyonik karakterdeki C-521 ve iyonik olmayan karakterdeki N-100 kullanılmıştır. Bu polimerler Cyanamid firmasından elde edilmiştir. Koagülant olarak ise $CaCl_2$, $BaCl_2$ ve $MgCl_2$ (Merck) kullanılmıştır. Süspansiyonların pH ayarı hidroklorik asit (HCI) ve sodyum hidroksit (NaOH) ile yapılmıştır. Tüm deneysel çalışmada distile su kullanılmıştır.

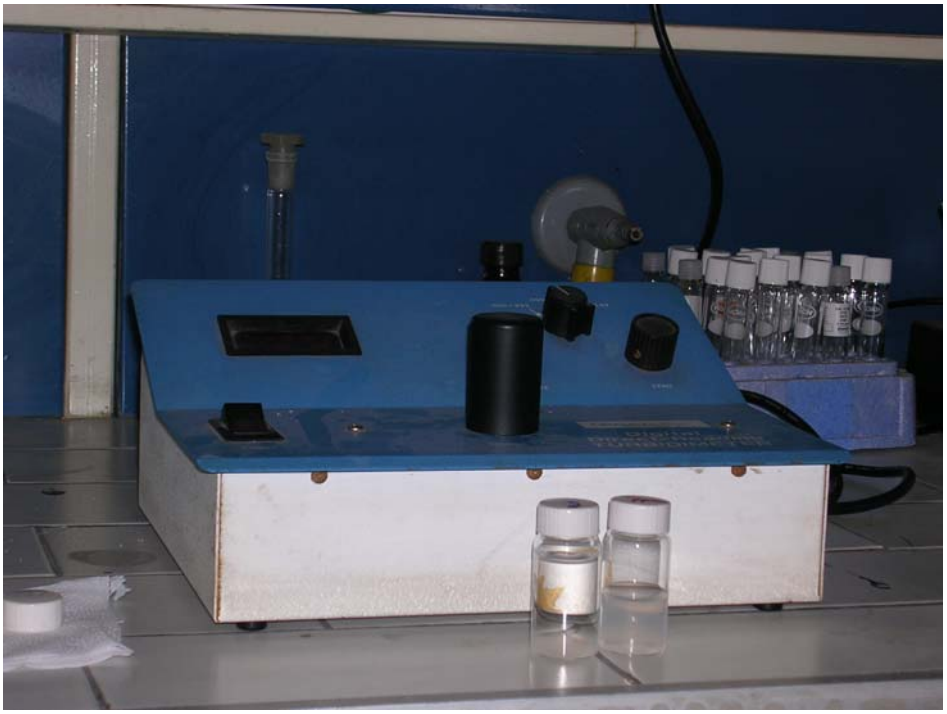
Deney çalışmaları Orion-72OA markalı dijital pH metre, Orbeco-Hellige marka türbidimetre ve 20-2000 devir/dak aralığında çalışan bir mekanik karıştırıcı ile gerçekleştirilmiştir.

Tablo 2.1. Barit numunesinin kimyasal analiz sonuçları

$BaSO_4$, %	SiO_2, %	$CaCO_3$, %	$SrSO_4$, %	Fe_2O_3, %	Al_2O_3, %
97.63	0.78	0.12	1.29	0.14	0.04



Şekil 2.1. Kullanılan saf su cihazı.



Şekil 2.2. Bulanıklık belirlemede kullanılan türbidimetre.



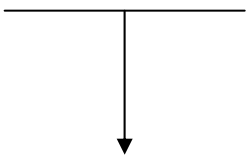
Şekil 2.3. Süspansiyonların pH'ının ölçülmesinde kullanılan pH metre.

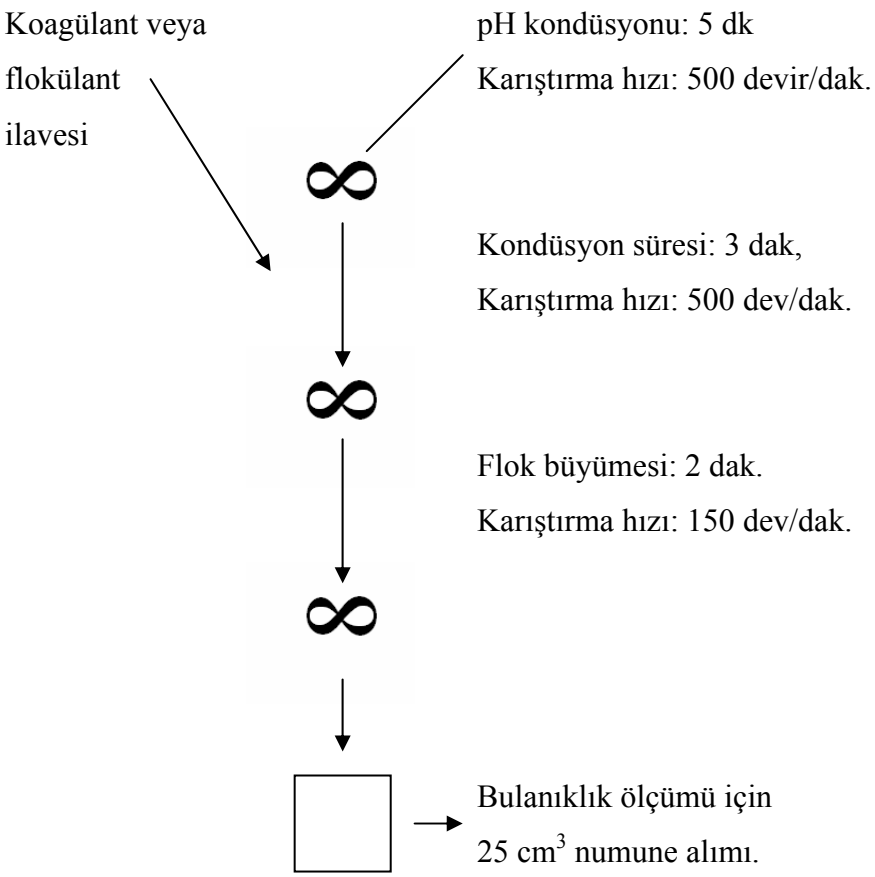
2.2. Yöntem

Flokülasyon ve koagülasyon deneyleri 400 $cm^{3'}$lük cam beherde 0.8 gr katı (barit) numune ve 300 cm^3 distile su kullanılarak yapılmıştır. Deneylerin yapılmasında Şekil 2.4'de verilen akım şeması izlenmiştir.

Disperse edilen süspansiyona 500 devir/dak karıştırma hızında ilk olarak 5 dakika pH kondüsyonu verilmiştir. Koagülant veya flokülant ilavesi yapılarak 3 dak'lık bir kondüsyon süresinden (flokülasyon süresi) sonra karıştırma hızı 150 devir/dak'ya düşürülmüş ve süspansiyon 2 dak daha karıştırıldıktan sonra sistem durdurulmuştur. 2 dak'lık bir çökelme süresinden sonra hava-su arayüzeyinin 2.5 cm altından özel bir sistemle bulanıklık ölçümü için 25 cm^3 numune süspansiyon (supernatant) alınmıştır. Alınan numunenin bulanıklık değeri ise türbidimetre ile tespit edilmiştir.

Numune





Şekil 2.4. Deneylerde izlenen akım şeması

Koagülasyon ve flokülasyon deneylerinin performansı aşağıdaki formül ile tespit edilmiştir:

% Flokülasyon veya koagülasyon verimi=$[(T_0-T_f)/T_0]$x100

T_0: Süspansiyonun flokülasyon öncesi bulanıklık değeri (NTU)

T_f: Süspansiyonun flokülasyon ve koagülasyon işlemi sonrası süpernatantın bulanıklık değeri (NTU: Nephelometric turbidity unit).



Şekil 2.5. Flokülasyon ve koagülasyon deney düzeneği

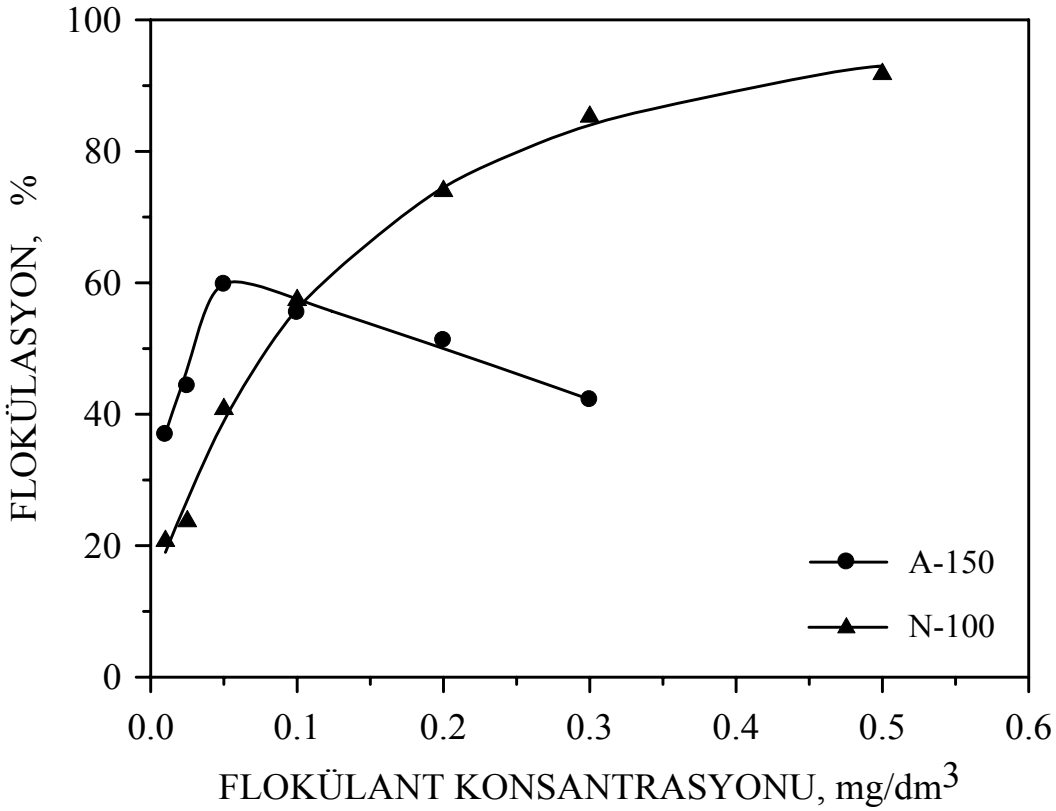
3. BULGULAR

3.1. Baritin Flokülasyon Özelliklerinin Belirlenmesi

Barit mineralinin flokülasyon özelliklerinin belirlenmesi amacıyla polimer konsantrasyonu, pH, karıştırma hızı ve flokülasyon süresinin etkisi araştırılmıştır.

3.1.1. Flokülant konsantrasyonunun etkisi

Barit mineralinin flokülasyonu üzerine anyonik (A-150) ve noniyonik (N-100) karakterdeki flokülantların konsantrasyonunun etkisi Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Şekil 3.1'de görüldüğü gibi barit mineralinin flokülasyonu belirli bir polimer konsantrasyonuna kadar hızla artmakta ve sonrasında ise A-150 için azalma görülmektedir. Bu nedenle, A-150 flokülantı için yüksek konsantrasyonların süspansiyonun yeniden dispersiyonuna yol açtığı söylenebilir. Benzer durum iyonik olmayan N-100 polimeri için görülmemekle birlikte, artan konsantrasyon ile % flokülasyon değerlerinin artış oranının 0.2 mg/dm^3'ten sonra azaldığı görülmektedir.



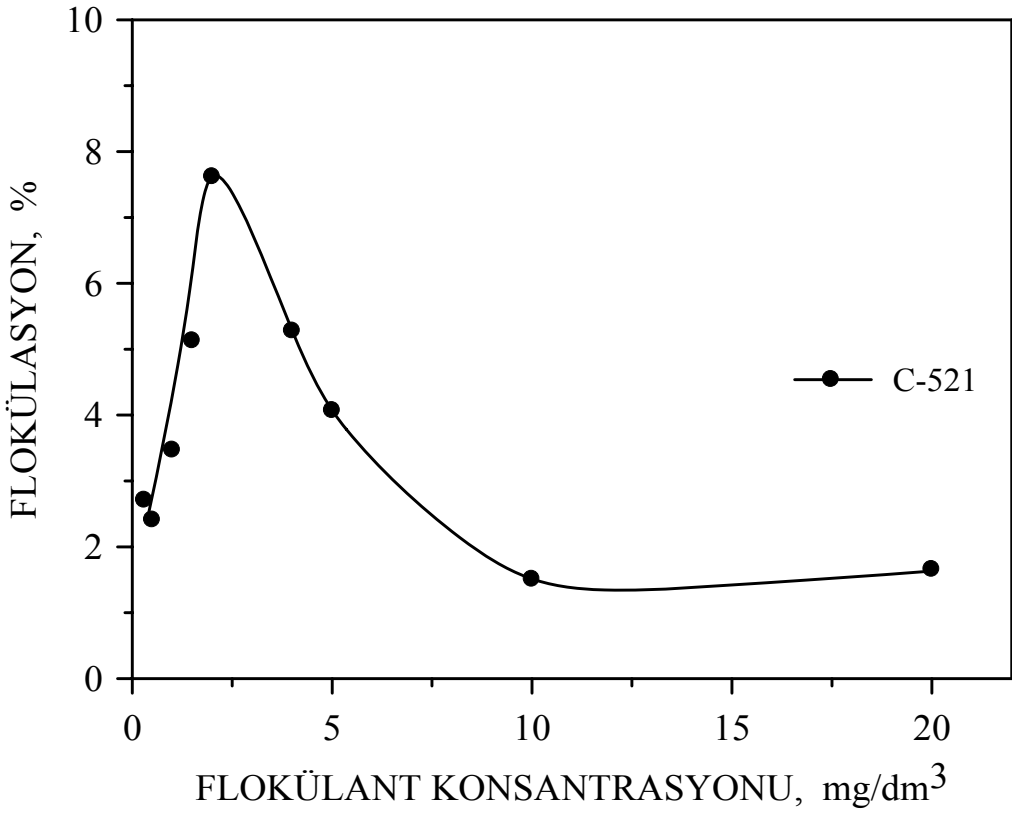
Şekil 3.1. pH 7'de A-150 ve N-100 polimerlerinin konsantrasyonu ile baritin flokülasyonunun değişimi.

Katyonik bir flokülant olan C-521'in konsantrasyonu ile barit süspansiyonun flokülasyon davranışı ise Şekil 3.2'de verilmiştir. Şekil 3.2'de görüldüğü gibi, 2 mg/dm^3 konsantrasyonda flokülasyon en yüksek seviye ulaşmaktadır. Bununla birlikte, C-521'in floküle etme kabiliyetinin, A-150 ve N-100 ile karşılaştırıldığında çok düşük olduğu görülmektedir.

A-150 ve N-100 yüksek moleküler ağırlığa (5-15x10^6) sahip polimerlerdir ve bu nedenle bu flokülantların taneleri köprüleme kabiliyeti yüksektir. Diğer taraftan C-521'in moleküler ağırlığı ise 2-6x10^6'dır (Cyanamid, 1989). Dolayısıyla, köprüleme kabiliyeti yüksek olan polimerler baritin flokülasyonunda daha etkili olmaktadır. C-521 polimeri ile elde edilen flokların küçük boyutlu olmaları, süspansiyonun çökelme hızının düşük olmasına neden olmaktadır. Pozitif şarj taşıyan C-521 polimerinin negatif şarj taşıyan barit yüzeylerine

adsorpsiyonu bakımından elektrostatik ilişkinin bir avantaj sağlayabileceği düşünülse de bunun ikincil bir öneme sahip olduğu elde edilen sonuçlardan anlaşılmaktadır.

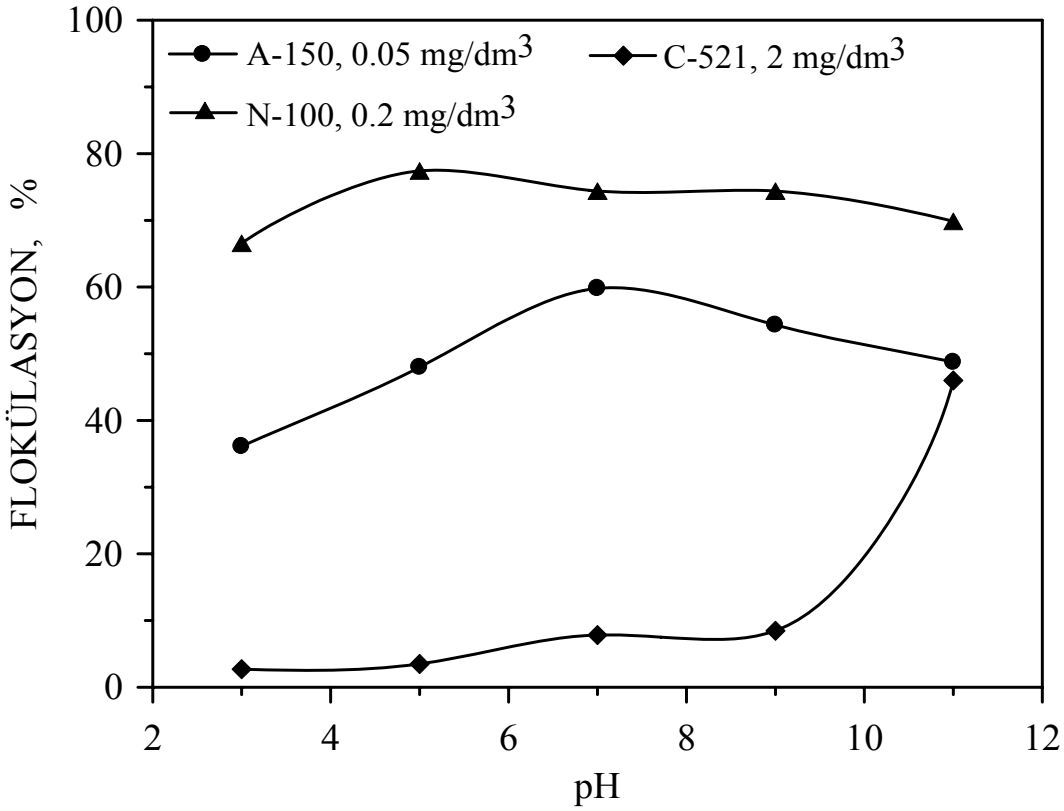
Barit mineralinin zpc değerinin pH 5 civarında olduğu ve artan pH ile negatif potansiyelin arttığı ifade edilmektedir (Ananthapadmanabhan ve Somasundaran, 1980; Sönmez ve Cebeci, 2003). Bu nedenle, pH 5'üzerinde anyonik A-150 polimerinin negatif yüzey şarjına sahip barit yüzeylerine adsorpsiyonunun, polimerin karboksil grubu ile mineral yüzeyindeki Ba^{+2} iyonu arasında oluşan kovalent bağlar ile meydana geldiği söylenebilir. İyonik olmayan N-100 polimeri için ise önerilen en olası adsorpsiyon mekanizması hidrojen bağlarıdır (Somasundaran, 1980). Diğer taraftan, C-521 polimeri için ise adsorpsiyonun elektrostatik bağlar neticesinde gerçekleştiği kuvvetle muhtemeldir.



Şekil 3.2. pH 7'de C-521 polimerinin konsantrasyonu ile baritin flokülasyonunun değişimi.

3.1.2. pH'ın flokülasyona etkisi

Baritin flokülasyonu üzerine pH'ın etkisinin araştırıldığı deneyler pH 3-11 aralığında gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.3'de görüldüğü gibi, barit minerali A-150 polimeri ile nötr ortamda (pH 7) daha iyi floküle edilirken, özellikle asidik ortamlarda flokülasyon verimi azalmaktadır. Bu durum, anyonik polimerin karboksilik grubunun pH 6'nın altında iyonize olmasının zayıflaması ile açıklanabilir. Benzer durum selestit minerali için de ifade edilmiştir (Özkan ve Yekeler, 2004).



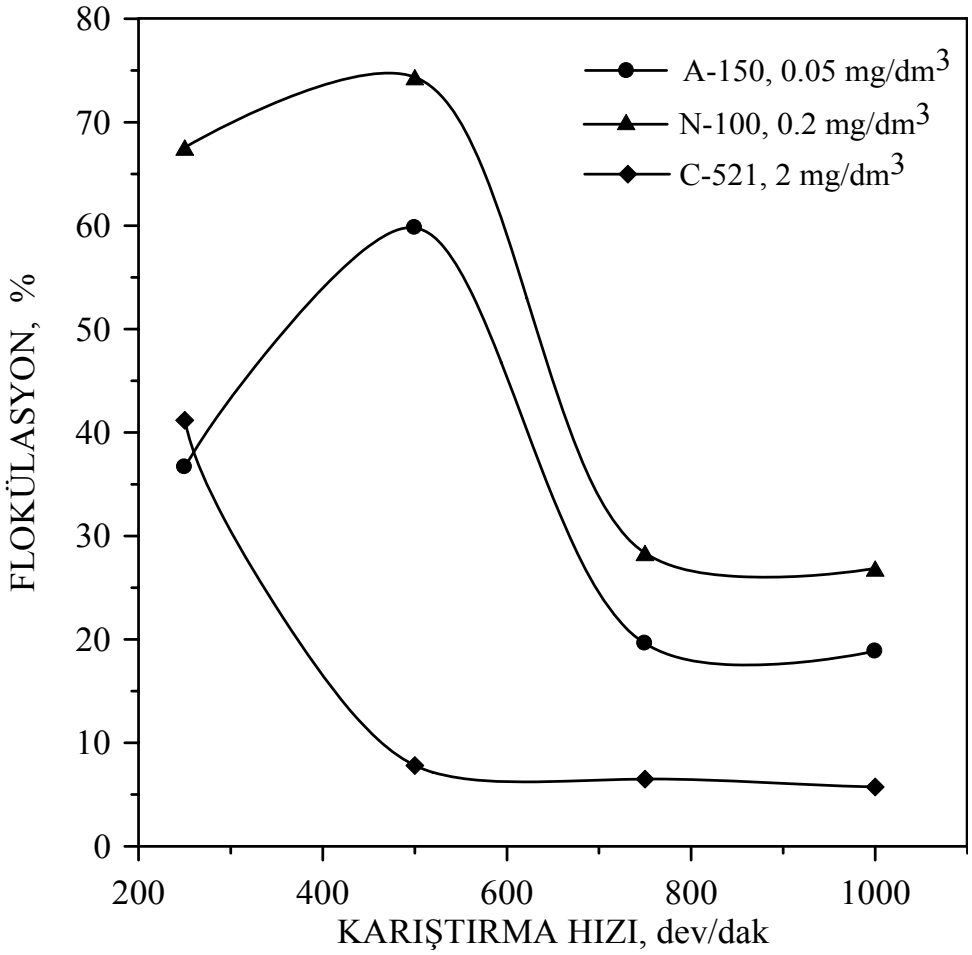
Şekil 3.3. A-150, N-100 ve C-521 polimerleri ile baritin flokülasyonuna pH'ın etkisi.

Barit süspansiyonun N-100 polimeri kullanıldığında pH değişiminden fazla etkilenmediği görülmektedir. Katyonik C-521 polimerinin ise barit mineralinin flokülasyonunda pH 9'un üzerinde etkili olduğu tespit edilmiştir. Artan pH ile baritin negatif zeta potansiyelinin arttığı bilinmektedir (Sönmez ve Cebeci, 2003). Bu nedenle, pozitif şarj taşıyan polimer ile yüksek negatif potansiyele sahip barit yüzeyleri arasında elektrostatik çekimin güçlendiği ve bunun neticesinde flokülasyonun arttığı ifade edilebilir.

Literatürde iyonik olmayan flokülantların pH değişiminden fazla etkilenmediği, anyonik polimerlerin ise nötr ve hafif alkali ortamlarda daha etkili olduğu ve katyonik polimerler için ise uygun pH seviyelerinin çok değişken olduğu belirtilmektedir (Klimpel, 1997).

3.1.3. Karıştırma hızının etkisi

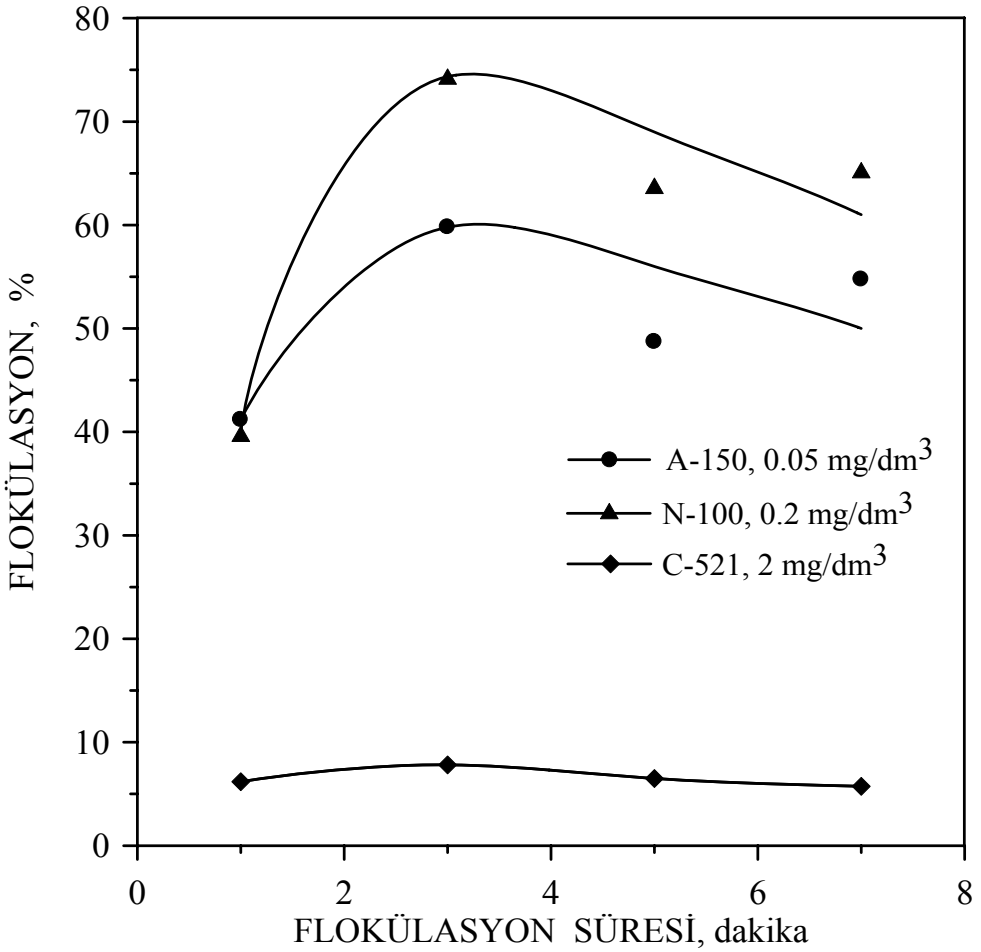
Karıştırma hızının baritin flokülasyonuna etkisi Şekil 3.4'de verilmiştir. Şekil 3.4'de görüldüğü gibi, A-150 ve N-100 polimeri kullanılan deneylerde flokülasyon 500 devir/dak'lık karıştırma hızında en yüksek seviyeye ulaşmaktadır. Bu değerin altındaki karıştırma hızında flokülasyon başarısının azalması, süspansiyondaki taneler arası çarpışmaların azalmasına bağlanabilir. Diğer taraftan, yüksek hızların flokların parçalanmasına neden olduğu ve flokülasyon verimlerinin hızla azaldığı görülmektedir. C-521 ile yapılan flokülasyon deneylerinde ise 250 dev/dak'lık karıştırma hızında en yüksek flokülasyon verimine ulaşılmış olup, artan karıştırma hızı flokülasyonu oldukça azalmıştır. Bu sonuç, C-521 polimerinin taneleri köprüleme kabiliyetinin düşük olması nedeniyle oluşan zayıf flokların yüksek hızlara dayanımının diğer flokülantlara oranla daha az olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.4. pH 7'de karıştırma hızın A-150, N-100 ve C-521 polimerleri ile baritin flokülasyonuna etkisi

3.1.4. Flokülasyon süresinin etkisi

Anyonik (A-150), katyonik (C-521) ve iyonik olmayan (N-100) flokülantları için flokülasyon süresinin etkisi Şekil 3.5'te gösterilmiştir. A-150 ve N-100 polimerleri için 3 dakikalık bir flokülasyon süresinin uygun olduğu belirlenmiştir. Bu polimerler için artan süre ile flokların parçalanması, azalan flokülasyona neden olarak gösterilebilir. Diğer taraftan, C-521 polimerinin flokülasyon süresinden fazla etkilenmediği, diğer bir ifadeyle elektrostatik kökenli adsorpsiyonun kısa sürelerde de gerçekleştiği söylenebilir.

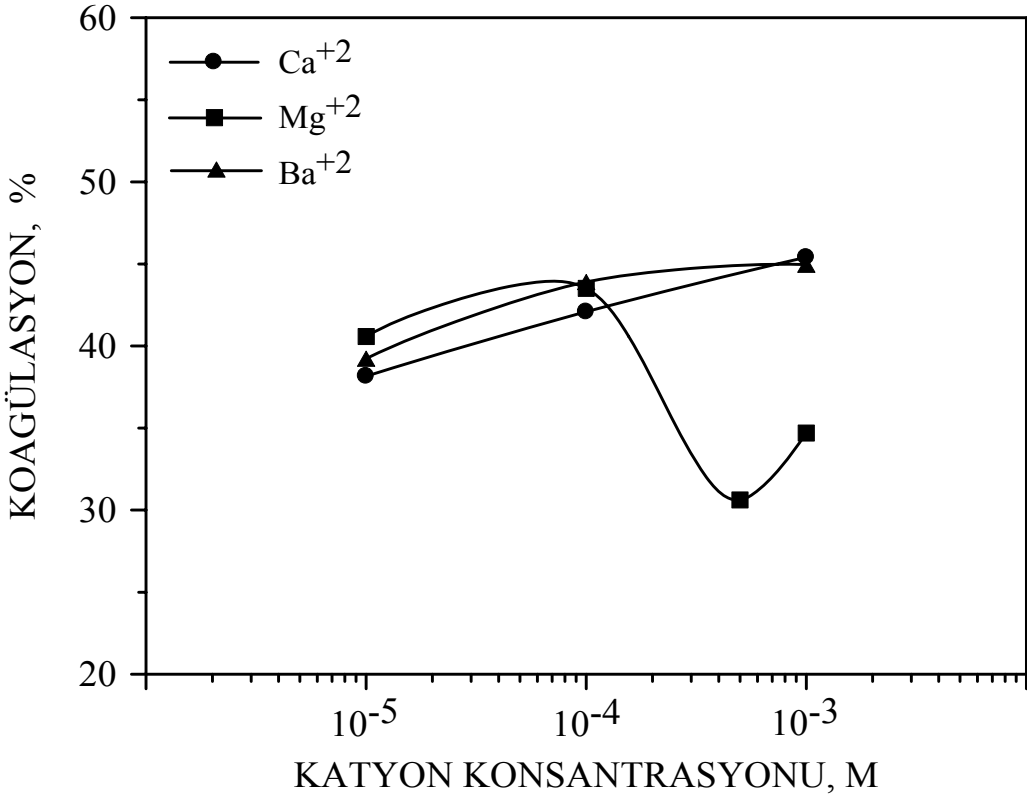


Şekil 3.5 pH 7'de flokülasyon süresinin A-150, N-100 ve C-521 polimeleri ile baritin flokülasyonuna etkisi.

3.2. Baritin Koagülasyon Özelliklerinin Belirlenmesi

3.2.1. Katyon konsantrasyonunun etkisi

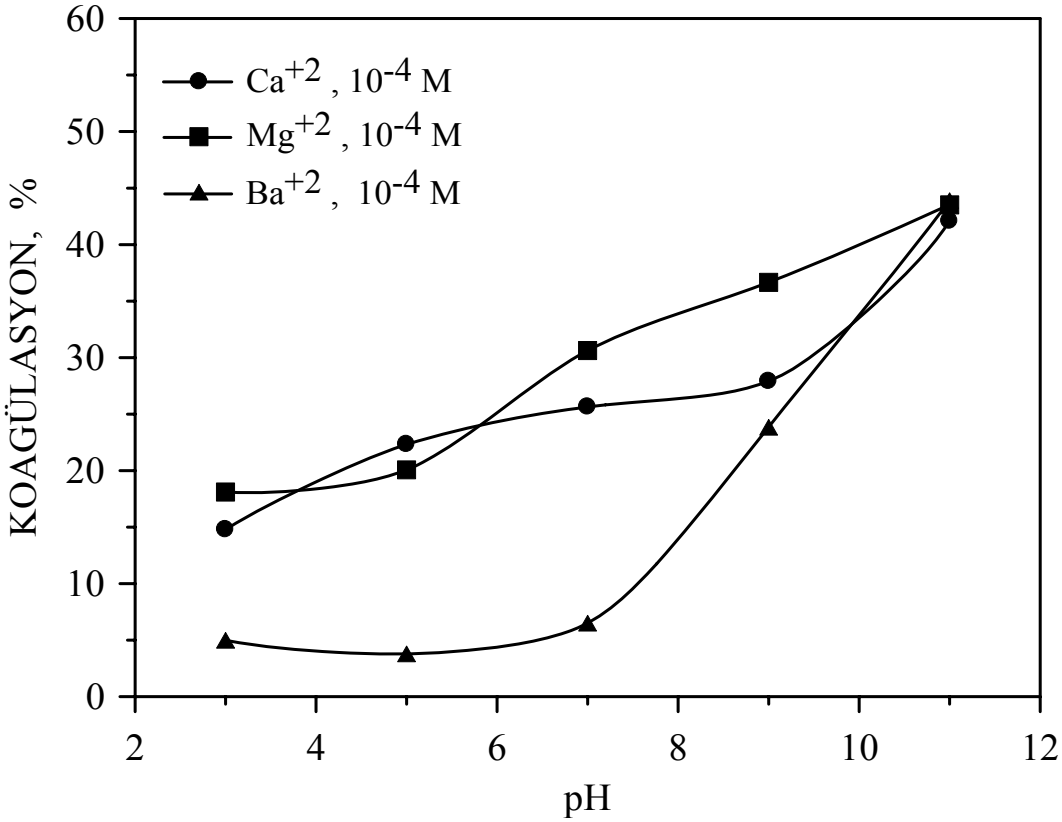
Baritin koagülasyonu üzerine Ba^{+2}, Ca^{+2} ve Mg^{+2} konsantrasyonlarının etkisi Şekil 3.6'da verilmiştir. Şekil 3.6'da görüldüğü gibi, barit mineralinin koagülasyonu, artan katyon konsantrayonu ile artmıştır. Ancak, 10^{-4} M'ın üzerindeki magnezyum iyonu konsantrasyonu baritin koagülasyonunu hızla azaltmıştır. Artan katyon konsantrasyonu ile barit yüzeylerindeki negatif şarjın azalması sonucu taneler arasındaki itme kuvvetlerinin zayıflaması, koagülasyonun başarısını artmaktadır. Bununla birlikte, 10^{-4} M'ın üzerinde konsantrasyonlarda magnezyum iyonu ile koagülasyonun azalması, barit yüzeylerindeki şarjın ters dönmesi ile açıklanabilir. Yani, mineral yüzeyine bu pH'ta çökelen $Mg(OH)_2$ çökelekleri yüzey şarjının pozitife dönmesine ve artan konsantrasyon ile taneler arası itme kuvvetlerin tekrar güçlenmesi neticesinde koagülasyonun azaldığı ifade edilebilir. Benzer sonuçlar, çeşitli mineraller için literatürde de ifade edilmiştir (Iwasaki ve Ark., 1980; Hogg, 2000; Özkan ve Yekeler, 2004).



Şekil 3.6. pH 11'de Ba^{+2}, Ca^{+2} ve Mg^{+2} konsantrasyonunun baritin koagülasyonuna etkisi.

3.2.2. pH'ın koagülasyona etkisi

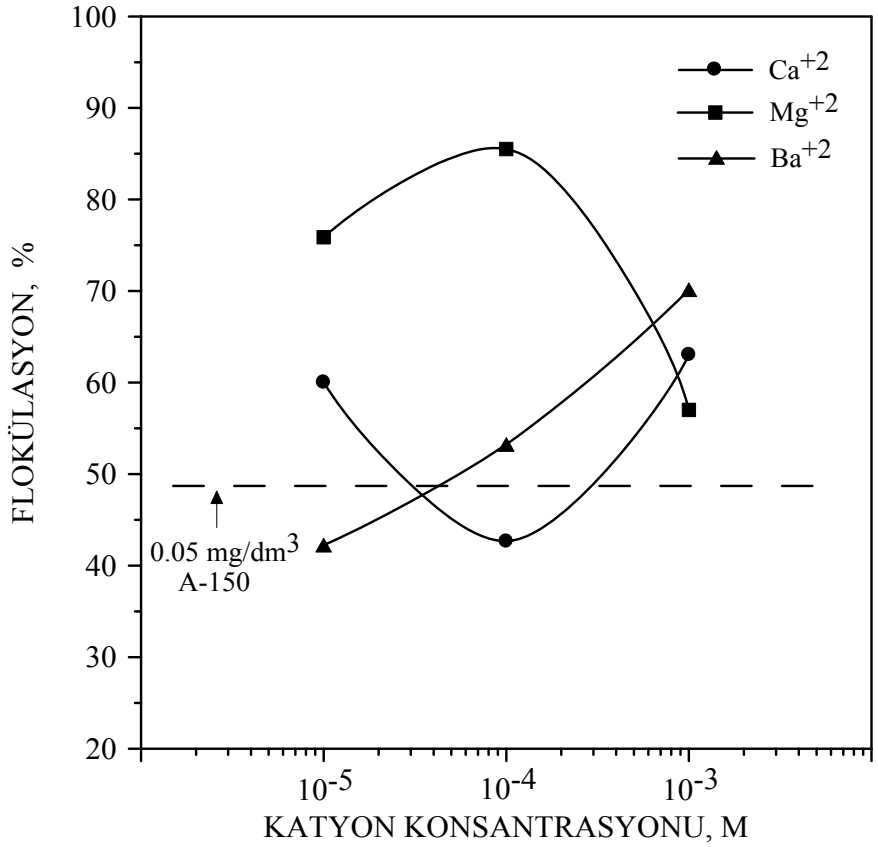
pH'ın baritin koagülasyonuna etkisinin incelendiği deneyler pH 3-11 aralığında yürütülmüştür. Şekil 3.7'de görüldüğü gibi, her üç katyonunda (Ba^{+2}, Ca^{+2} ve Mg^{+2}) bazik ortamlarda barit süspansiyonunu daha iyi koagüle ettiği belirlenmiştir. Ba^{+2}, Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonları nötr ortamlarda serbest iyonlar olarak çözeltide bulunurlar. Artan pH ile bu katyonlar hidrolize olurlar ve hidroliz ürünlerinin oldukça yüzey aktif oldukları bilinmektedir (Somasundaran, 1980; Klimpel, 1997; Hogg, 2000). Dolayısıyla, artan pH ile bu katyonların hidroliz ürünlerinin ($CaOH^+$, $MgOH^+$ ve $BaOH^+$) barit yüzeylerine kuvvetle adsorbe olabildikleri ve koagülasyona neden oldukları söylenebilir.



Şekil 3.7. Ca^{+2}, Mg^{+2} ve Ba^{+2} katyonları ile baritin koagülasyonu üzerine pH'ın etkisi.

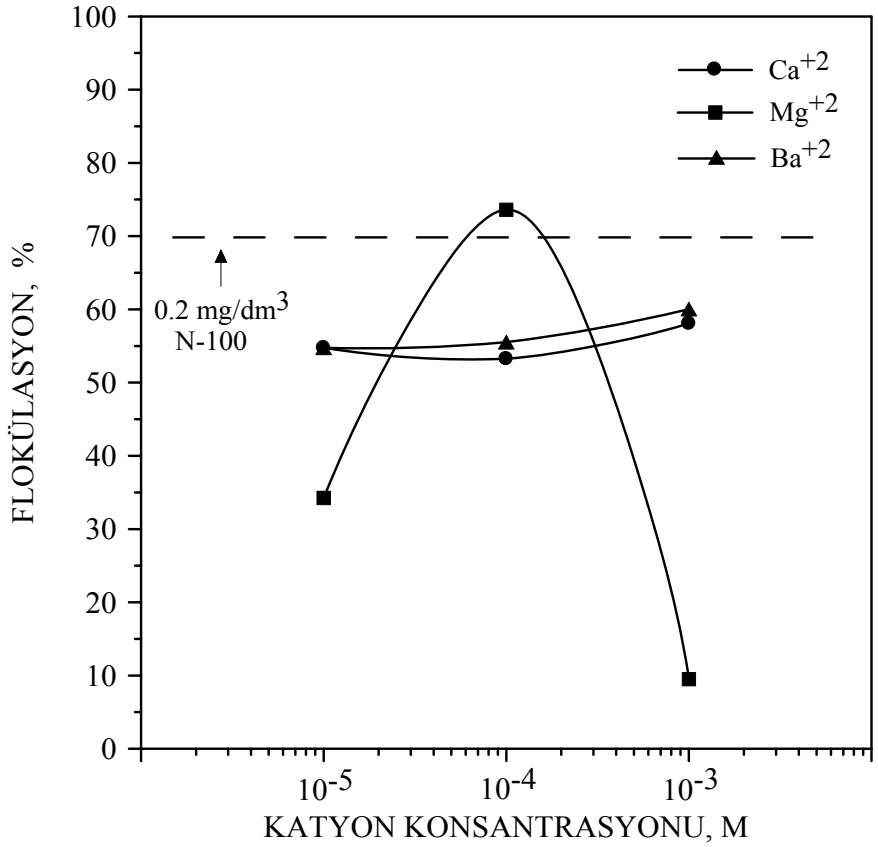
3.3. Polimerik Flokülasyon Öncesi Barit Süspansiyonun Katyonlar İle Ön Karasızlaştırılması

Baryum özellikle kalsiyum ve magnezyum gibi iyonlar endüstriyel sularda çoğunlukla bulunurlar ve bu nedenle mineral süspansiyon sistemlerinde etkilerinin dikkate alınması önemlidir (Iwasaki ve Ark., 1980). Diğer taraftan, polimerik flokülantların katyonlar ile kararsızlaştırılan süspansiyonlar üzerinde daha etkili oldukları ifade edilmektedir (Hogg, 2000; Laskowski, 2000). Bu nedenle, barit süspansiyonun polimerik flokülasyon öncesi ön kararsızlaştırılması (destabilization) da araştırılmıştır. Ba^{+2}, Ca^{+2} ve Mg^{+2} konsantrasyonun değişimi ile baritin A-150 ile flokülasyon davranışı Şekil 3.8'de verilmiştir. Şekil 3.8'de görüldüğü gibi, süspansiyona önceden katyon ilavesi genel olarak değerlendirildiğinde flokülasyon verimlerini artırmıştır. Ca^{+2} ve Ba^{+2} iyonlarının konsantrasyonun artması ile flokülasyonun arttığı tespit edilmiştir. % flokülasyon değerleri 10^{-3} M konsantrasyon değerinde, Ca^{+2} iyonu için yaklaşık %63 ve Ba^{+2} iyonu için ise %70 olarak elde edilmiştir. Mg^{+2} iyonu varlığında ise flokülasyon, 10^{-4} M konsantrasyonda %86'lık bir değere ulaşırken, bunun üzerindeki konsantrasyonda flokülasyonun başarısı azalmıştır.



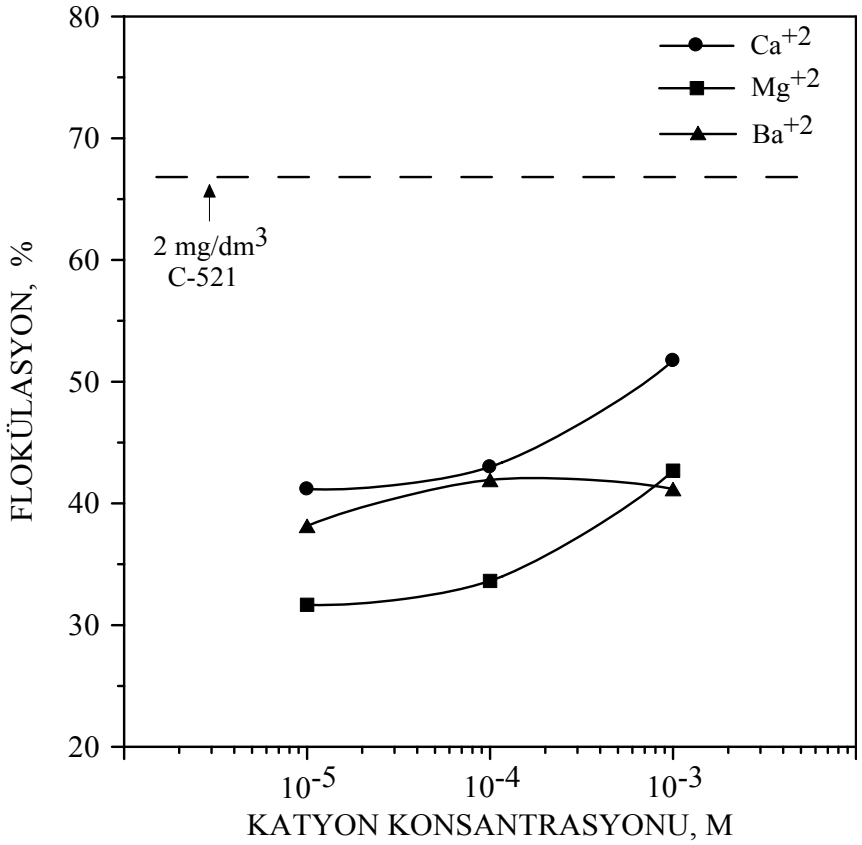
Şekil 3.8. pH 11'de A-150 polimeri ile baritin flokülasyonuna Ca^{+2}, Mg^{+2} ve Ba^{+2} iyonlarının ön ilavesinin etkisi.

Şekil 3.9'da görüldüğü gibi, N-100 flokülantının 0.2 mg/dm^3'lük sabit konsantrasyonunda, Ca^{+2} ve Ba^{+2} iyonları barit mineralinin flokülasyonunu olumsuz yönde etkilemiştir. Diğer taraftan, magnezyum iyonu 10^{-4} M konsantrasyonda flokülasyon üzerinde zayıfta olsa olumlu bir etki göstermiştir. Bununla birlikte, artan magnezyum iyonu konsantrasyonu flokülasyonun başarısını hızla azaltmıştır.



Şekil 3.9. pH 11'de N-100 polimeri ile baritin flokülasyonuna Ca^{+2}, Mg^{+2} ve Ba^{+2} iyonlarının ön ilavesinin etkisi.

Şekil 3.10'da ise C-521 polimeri ile baritin flokülasyonu üzerine Ca^{+2}, Ba^{+2} ve Mg^{+2} iyonlarının etkisi gösterilmiştir. Şekil 3.10'da görüldüğü gibi, bu katyonların süspansiyona ön ilavesi barit mineralinin flokülasyonunu azaltmıştır. Bu katyonların süspansiyona ilave edilmesi, barit mineralin negatif şarjını azalttığı ve hatta yüksek konsantrasyonlarda yüzey şarjını pozitife çevirmelerinin mümkün olduğu ifade edilmiştir. Bu durumda, pozitif şarj taşıyan C-521 polimerinin bu özellikteki barit yüzeylerine adsorpsiyon yeteneğinin azalması, flokülasyonun başarısının da azalmasına yol açacaktır. Diğer bir ifadeyle, pozitif şarjlı barit yüzeyleri ve katyonik polimer arasında itme kuvvetlerinin oluşması, azalan flokülasyona bir neden olarak gösterilebilir.



Şekil 3.10. pH 11'de C-521 polimeri ile baritin flokülasyonuna Ca^{+2}, Mg^{+2} ve Ba^{+2} iyonlarının ön ilavesinin etkisi.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Barit mineralinin flokülasyon özellikleri, anyonik (A-150), katyonik (C-521) ve iyonik olmayan (N-100) karakterdeki flokülantlar kullanılarak araştırılmıştır. N-100 polimeriyle artan flokülant konsantrasyonuna bağlı olarak mineralin flokülasyonu artmıştır. Bununla birlikte, A-150 ve C-521 polimerleri ile belirli bir konsantrasyon değerinden sonra flokülasyonda azalma meydana gelmiştir. Kullanılan flokülant konsantrasyonu bakımından A-150 polimerinin, diğer polimerler ile karşılaştırıldığında, düşük konsantrasyonlarda barit süspansiyonunu daha iyi floküle ettiği belirlenmiştir. C-521 polimerinin ise barit flokülasyonunda etkisinin oldukça zayıf olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle, yüksek moleküler ağırlığa sahip polimerlerin barit mineralinin flokülasyonunda tercih edilmesinin uygun olduğu ifade edilebilir.

Barit mineralinin flokülasyonu N-100 polimeri ile pH değişiminden fazla etkilenmezken, A-150 polimeri nötr pH ortamlarında nispeten daha etkili olmuştur. Diğer taraftan, C-521 polimerinin pH 9'un üzerinde floküle etme kabiliyeti artmıştır. Ayrıca, 3 dakikalık flokülasyon süresinin ve 500 devir/dak'lık karıştırma hızının, A-150 ve N-100 polimerleri ile baritin flokülasyonu için uygun olduğu tespit edilmiştir. Ancak, C-521 için karıştırma hızının daha düşük olması gerektiği ve bu polimer ile barit süspansiyonunun flokülasyon süresinden fazla etkilenmediği belirlenmiştir.

Katyonların etkisinin incelendiği koagülasyon deneylerinde, Ca^{+2}, Mg^{+2} ve Ba^{+2} katyonları kullanılmıştır. Kullanılan konsantrasyona ve özellikle pH'a bağlı olarak bu iyonların farklı etkiler sergiledikleri ve yüksek pH seviyelerinde barit mineralinin flokülasyonunda etkili oldukları tespit edilmiştir.

Barit süspansiyonunun polimerik flokülasyon öncesi katyonlar ile ön kararsızlaştırılması da araştırılmıştır. Barit süspansiyonun pH 11'de A-150 polimeriyle flokülasyonu öncesi sisteme ilave edilen Ca^{+2}, Mg^{+2} ve Ba^{+2} iyonları genellikle flokülasyonu iyileştirmiştir. Bununla birlikte, bu katyonlar N-100 ve C-521 polimerleriyle barit süspansiyonunun flokülasyonunu ise çoğunlukla

azaltmışlardır. Dolayısıyla, bu katyonlar barit mineralinin flokülasyonunda polimer tipine bağlı olarak hem olumlu ve hem de olumsuz etkiler göstermişlerdir.

Sonuç olarak, ince boyutlu barit mineralini içeren süspansiyonların polimerler ile kolaylıkla floküle edilebileceği ve özellikle anyonik ve iyonik olmayan karakterdeki bir flokülantın bu amaçla tercih edilmesinin uygun olduğu söylenebilir. Ayrıca, endüstriyel süspansiyonların hemen her zaman kalsiyum ve magnezyum iyonlarını içermesi nedeniyle, bu iyonların konsantrasyonuna bağlı olarak farklı etkilerinin dikkate alınması önem arz etmektedir.

5. KAYNAKLAR

Ananthapadmanabhan, K.P., Somasundaran, P., 1980. Interfacial Phenomena in Mineral Processing. Engineering Foundation, New York, NY, pp. 207– 227.

Cyanamid Catalogue, Mining Chemicals Handbook, Revised edition, Mineral Dressing Notes No. 26-1, USA, 1989.

DPT, 2001. Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Genel Endüstri Mineralleri Çalışma Grubu Raporu, ÖİK: 629, s: 39-43

Hogg, R., 1993. Process Design for Flocculation, Clarification and Thickening of Fine-Particle Suspensions, 18th International Mineral Proccess. Congr. Austraila, pp: 1316-1318

Hogg, R., 2000. Flocculation and dewatering. Int. J. Miner. Process. 58, 223-236.

Iwasaki, I., Smith, K.A., Lipp, R.J., Sato, H., 1980. Effect of calcium and magnesium ions on selective desliming and cationic flotation of quartz from iron ores, in: Somasundaran, P. (Ed.), Fine Particle Processing, vol. 2, AIME, New York, pp. 1057–1082.

İpekoğlu, Ü., 1997. Susuzlandırma ve Yöntemleri, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.

Karadeniz, M., 1996. Cevher Zenginleştirme, Tesis Atıkları Çevreye Etkileri Önlemler, Ankara.

Klimpel, R.R., 1997. Introduction to Chemicals Used in Particle Systems, ERC Particle Science & Technology, Florida, pp.10-13.

Kurt, H., 1998. Mineraloji ve Petrografi, Selçuk Üniversitesi, Konya.

L.J. Warren, 1992, “Shear flocculation”, in: Laskowski, J.S., Ralston, J. (Eds.), Colloid Chemistry in Mineral Processing. Elsevier, New York, chapter 10, pp. 309–329.

Laskowski, J.S., 2000. Aggregation of Fine Particles in Mineral Processing Circuits, Proceedings of the 8th International Mineral Processing Symposium, Özbayoglu, G., Hoşten, Ç., Atalay, M.Ü., Hiçyılmaz, C., Arol, A.İ. (eds), Balkema, Rotterdam, 139-147.

MTA, 1998, Projeler Arşivi, Ankara.

Özkan, A., Yekeler, M., 2004. Coagulation and flocculation characteristics of

celestite with different inorganic salts and polymers, *Chem. Eng. Process.*, 43, pp. 873-879.

Özkan, A., Yekeler, M., 2003. Coagulation and flocculation characteristics of celestite with different inorganic salts and polymers, pp: 3-5

Somasundaran, P., 1980. Principles of flocculation, dispersion, and selective flocculation, in P. Somasundaran (ed.), *Fine Particle Processing*, vol. 2, AIME, New York, pp. 947-976.

Sönmez, İ., Cebeci, Y., 2003. A study on spherical oil agglomeration of barite suspensions, International Journal of Mineral Processing, 71, 219-232.

Warren, L.J., 1992. Shear Flocculation, Colloid Chemistry in Mineral Processing, Laskowski, L.J., Ralston, J. (eds), Elsevier, New York, 309-329.