

175869

**GÖLLER BÖLGESİ HUNTİT CEVHERLERİNİN
ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE ALEV GECİKTİRİCİ
HAMMADDE ÜRETİMİNE YÖNELİK KULLANILMASI**

**DOKTORA TEZİ
Y. Müh. M. Olgaç KANGAL
(505982006)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 24 Şubat 2004
Tezin Savunulduğu Tarih : 09 Nisan 2004**

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ali GÜNEY

Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Güven ÖNAL (İ.T.Ü.)

Prof.Dr. Fikret SUNER (İ.T.Ü.)

Prof.Dr. Halim DEMİREL (H.Ü.)

Prof.Dr. Ümit ATALAY (O.D.T.Ü.)

NİSAN 2004

ÖNSÖZ

Bu araştırmanın başlamasından tamamlanmasına kadar, her türlü desteğini gördüğüm danışmanım Sayın Prof. Dr. Ali GÜNEY'e, bu çalışmamı yapmama olanak sağlayan Maden Mühendisliği Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Güven ÖNAL ve Cevher Kömür Hazırlama ve Değerlendirme Anabilim Dalı Başkanı Prof. Dr. Neşet ACARKAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince hiç bir yardımını benden esirgemeyen ve değerli fikirleri ile bana katkıda bulunan hocalarım Sayın Doç. Dr. Ayhan Ali SİRKEÇİ, Sayın Yard. Doç. Dr. Alim GÜL, Sayın Yard. Doç. Dr. Gülay BULUT ve Sayın Prof. Dr. Fatma ARSLAN'a teşekkür ederim.

Doktora tezimle ilgili olarak, İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi'nde gerçekleştirdiğim Infrared Spektroskopisi ölçümlerinde önemli yardımlarını gördüğüm Sayın Dr. Cemile YERLİKAYA'ya teşekkür ederim. Ayrıca XRD çalışmalarımın yorumlanmasındaki katkılarından dolayı Doç. Dr. Fahri ESENİLİ'ye teşekkür ederim.

Ayrıca gerek çalışma hayatım ve gerekse doktora tezim sırasında her zaman yardımlarını ve desteklerini gördüğüm sevgili arkadaşım Yük. Maden Mühendisi Çağatay GİRAY'a, çalışma arkadaşlarım Araş. Gör. Feridun BOYLU ve Araş. Gör. Mustafa ÇINAR'a ve İstanbul Teknik Üniversitesi Maden Fakültesi, Cevher Kömür Hazırlama ve Değerlendirme Anabilim Dalı'nın tüm elemanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca desteklerini her zaman üzerimden esirgemeyen değerli aileme çok teşekkür ederim.

Şubat, 2004

Murat Olgaç KANGAL

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	vi
TABLO LİSTESİ	vii
ŞEKİL LİSTESİ	ix
SEMBOL LİSTESİ	xii
ÖZET	xiii
SUMMARY	xvi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1. Huntit Minerali	4
2.1.1. Kristallografik özellikleri	5
2.1.2. Fiziksel özellikleri	7
2.1.3. Optik özellikleri	7
2.1.4. Kimyasal özellikleri	7
2.1.5. Jeokimyasal özellikleri	7
2.1.5.1. CaO-MgO-SiO ₂ -CO ₂ sistemi	7
2.1.5.2. CaO-MgO-CO ₂ -H ₂ O sistemi	10
2.1.6. Jeolojik özellikleri	13
2.1.7. Huntit-hidromanyezit birliklerinin ticari incelenmesi	22
2.2. Dünya'da Huntit Üretimi ve Ticareti	22
2.3. Kullanıldığı Alanlar	23
2.4. Alev Geciktiriciler	23
2.4.1. Reaktif bazlı alev geciktiriciler	24
2.4.2. Katkı bazlı alev geciktiriciler	24
2.4.2.1. İnorganikler	25
2.4.2.2. Mineral esaslı alev geciktiriciler	26
2.4.2.3. Halojenli bileşikler	30
2.4.3. Kullanım ve pazar	31
2.5. Karbonatlı Cevherlerin Zenginleştirilmesine Yönelik Çalışmalar	32
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	34
3.1. Numunenin Mineralojik Özellikleri	35
3.1.1. Mikroskobik çalışmalar	35
3.1.2. X-ışınları difraksiyonu (XRD) çalışmaları	41

3.2. Kimyasal Özellikler	45
3.3. Temsili Numune Üzerinde Yapılan Boyut Analizleri	49
3.4. Huntit ve Manyezit Minerallerinin Yüzey Özelliklerinin İncelenmesi	53
3.4.1. Numunelerin zamana bağlı pH değişimleri	54
3.4.1.1. Huntit mineralinin süreye bağlı pH değişimi	54
3.4.1.2. Manyezit mineralinin süreye bağlı pH değişimi	55
3.4.2. Numunelerin elektrokinetik potansiyel ölçümleri	57
3.4.2.1. Huntit mineralinin elektrokinetik potansiyel ölçümlerinde pH değişiminin etkisi	57
3.4.2.2. Huntit mineralinin elektrokinetik potansiyel ölçümlerinde sodyum klorür (NaCl) konsantrasyonunun etkisi	58
3.4.2.3. Huntit mineralinin elektrokinetik potansiyel ölçümlerinde kalsiyum klorür (CaCl ₂) konsantrasyonunun etkisi	59
3.4.2.4. Huntit mineralinin elektrokinetik potansiyel ölçümlerinde magnezyum klorür (MgCl ₂) konsantrasyonunun etkisi	60
3.4.2.5. Manyezit mineralinin elektrokinetik potansiyel ölçümlerinde pH değişiminin etkisi	61
3.4.2.6. Manyezit mineralinin elektrokinetik potansiyel ölçümlerinde sodyum klorür (NaCl) konsantrasyonunun etkisi	61
3.4.2.7. Manyezit mineralinin elektrokinetik potansiyel ölçümlerinde kalsiyum klorür (CaCl ₂) konsantrasyonunun etkisi	62
3.4.2.8. Manyezit mineralinin elektrokinetik potansiyel ölçümlerinde magnezyum klorür (MgCl ₂) konsantrasyonunun etkisi	63
3.5. Adsorbsiyon Deneyleri	64
3.5.1. Çözünürlük deneyleri	65
3.5.2. Adsorbsiyon yoğunluğu ölçümleri	68
3.6. Flotasyon ile Zenginleştirme Deneyleri	74
3.6.1. Huntit ve manyezit mineralleri üzerinde yapılan mikroflotasyon deneyleri	74
3.6.1.1. Huntit ile yapılan mikroflotasyon deneylerinde kollektör cinsinin etkisi	76
3.6.1.2. Huntit ile yapılan mikroflotasyon deneylerinde pH'nın etkisi	79
3.6.1.3. Huntit ile yapılan mikroflotasyon deneylerinde magnezyum klorür (MgCl ₂) konsantrasyonunun etkisi	82
3.6.1.4. Huntit ile yapılan mikroflotasyon deneylerinde kalsiyum klorür (CaCl ₂) konsantrasyonunun etkisi	84
3.6.1.5. Huntit ile yapılan mikroflotasyon deneylerinde sodyum silikat (Na ₂ SiO ₃) konsantrasyonunun etkisi	86
3.6.1.6. Huntit ile yapılan mikroflotasyon deneylerinde karboksimetil selüloz (CMC) konsantrasyonunun etkisi	88
3.6.1.7. Manyezit ile yapılan mikroflotasyon deneylerinde kollektör cinsinin etkisi	91
3.6.1.8. Manyezit ile yapılan mikroflotasyon deneylerinde pH'nın etkisi	93
3.6.1.9. Manyezit ile yapılan mikroflotasyon deneylerinde magnezyum klorür (MgCl ₂) konsantrasyonunun etkisi	95
3.6.1.10. Manyezit ile yapılan mikroflotasyon deneylerinde kalsiyum klorür (CaCl ₂) konsantrasyonunun etkisi	98

3.6.1.11. Manyezit ile yapılan mikroflotasyon deneylerinde sodyum silikat (Na_2SiO_3) konsantrasyonunun etkisi	100
3.6.1.12. Manyezit ile yapılan mikroflotasyon deneylerinde karboksimetil selüloz (CMC) konsantrasyonunun etkisi	102
3.6.2. Huntit ve manyezit ile yapılan mikroflotasyon deney sonuçlarının karşılaştırılması	105
3.6.3. Huntit ve manyezit minerallerinin reaktif varlığındaki elektrokinetik potansiyel ölçümleri	106
3.6.4. Infrared spektroskopisi (FTIR) ölçümleri	108
3.7. Tuvenan Numuneyle Gerçekleştirilen Klasik Flotasyon Deneyleri	114
3.7.1. Klasik flotasyon deneylerine esas olan numunenin özellikleri	114
3.7.2. Tuvenan numuneyle gerçekleştirilen klasik flotasyon ön deneyleri	116
3.7.2.1. Potasyum oleat miktarının belirlendiği klasik flotasyon ön deneyleri	118
3.7.2.2. Karboksimetil selüloz miktarının belirlendiği klasik flotasyon ön deneyleri	120
3.7.3. Tuvenan numuneyle optimum koşullarda gerçekleştirilen klasik flotasyon deneyleri	122
3.8. Tuvenan Numuneyle Gerçekleştirilen Kolon Flotasyonu Deneyleri	129
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	134
KAYNAKLAR	139
ÖZGEÇMİŞ	143

KISALTMALAR

PVC	: Polyvinyl Chloride
PPO	: Polypropylene
DBMPG	: Dibromoeopentil Glikol
ATH	: Alüminyum Trihidrat
XRD	: X-Işınları Difraksiyonu
ICP	: Inductively Coupled Plasma
DTA	: Diferansiyel Termik Analiz
TGA	: Termogravimetrik Analiz
CMC	: Karboksimetil Selüloz
KOI	: Potasyum Oleat
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopi
XRF	: X-Ray Floresans
K.K.	: Kızdırma Kaybı



TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 2.1. Mineral esaslı alev geciktiriciler	26
Tablo 3.1. Tuvenan numunenin kimyasal analiz sonuçları	45
Tablo 3.2. Tamamı 9 mm altına indirilmiş numunenin boyut ve boyuta göre MgO ve CaO dağılımları	50
Tablo 3.3. Tamamı 3 mm altına indirilmiş numunenin boyut ve boyuta göre MgO ve CaO dağılımları	50
Tablo 3.4. Tamamı 1 mm altına indirilmiş numunenin boyut ve boyuta göre MgO ve CaO dağılımları	51
Tablo 3.5. Tamamı 0.1 mm altına indirilmiş numunenin boyut ve boyuta göre MgO ve CaO dağılımları	51
Tablo 3.6. Huntit mineralinin doğal ortamda süreye bağlı pH değişimi.....	54
Tablo 3.7. Manyezit mineralinin doğal ortamda süreye bağlı pH değişimi.....	56
Tablo 3.8. Huntitin çözünürlüğü ve Mg ve Ca çözünme verimleri.....	66
Tablo 3.9. Manyezitin çözünürlüğü ve Mg çözünme verimleri.....	67
Tablo 3.10. Huntit-[Mg ⁺²] sisteminde adsorbant miktarının tesbiti için yapılan deney sonuçları.....	71
Tablo 3.11. Huntit-[Ca ⁺²] sisteminde adsorbant miktarının tesbiti için yapılan deney sonuçları.....	72
Tablo 3.12. Manyezit-[Mg ⁺²] sisteminde adsorbant miktarının tesbiti için yapılan deney sonuçları.....	73
Tablo 3.13. Mikroflotasyon deneylerinde incelenen parametreler ve değerleri..	76
Tablo 3.14. Flotınor FS-2 toplayıcı reaktifinin huntit mineralinin yüzebilirliği üzerindeki etkisi.....	77
Tablo 3.15. Potasyum oleat toplayıcı reaktifinin huntit mineralinin yüzebilirliği üzerindeki etkisi.....	78
Tablo 3.16. Flotınor FS-2 toplayıcı reaktifi varlığında pH değişiminin huntit mineralinin yüzebilirliği üzerindeki etkisi.....	79
Tablo 3.17. Potasyum oleat toplayıcı reaktifi varlığında pH değişiminin huntit mineralinin yüzebilirliği üzerindeki etkisi.....	80
Tablo 3.18. Flotınor FS-2 varlığında MgCl ₂ konsantrasyonunun huntit verimine etkisi.....	82
Tablo 3.19. Potasyum oleat varlığında MgCl ₂ konsantrasyonunun huntit verimine etkisi.....	83
Tablo 3.20. Flotınor FS-2 varlığında CaCl ₂ 'nin huntit verimine etkisi.....	84
Tablo 3.21. Potasyum oleat varlığında CaCl ₂ konsantrasyonunun huntit verimine etkisi.....	85
Tablo 3.22. Flotınor FS-2 varlığında Na ₂ SiO ₃ konsantrasyonunun huntit verimine etkisi.....	86
Tablo 3.23. Potasyum oleat varlığında Na ₂ SiO ₃ konsantrasyonunun huntit verimine etkisi.....	87
Tablo 3.24. Flotınor FS-2 varlığında CMC konsantrasyonunun huntit verimine etkisi.....	89
Tablo 3.25. Potasyum oleat varlığında CMC konsantrasyonunun huntit verimine etkisi.....	90

Tablo 3.26.	Flotınor FS-2 toplayıcı reaktifinin manyezit mineralinin yüzebilirliği üzerindeki etkisi.....	91
Tablo 3.27.	Potasyum oleat konsantrasyonunun manyezit mineralinin yüzebilirliği üzerindeki etkisi.....	92
Tablo 3.28.	Flotınor FS-2 toplayıcı reaktifi varlığında pH değişiminin manyezit mineralinin yüzebilirliği üzerindeki etkisi.....	94
Tablo 3.29.	Potasyum oleat varlığında pH değişiminin manyezit mineralinin yüzebilirliği üzerindeki etkisi.....	95
Tablo 3.30.	Flotınor FS-2 varlığında $MgCl_2$ konsantrasyonunun manyezit verimine etkisi.....	96
Tablo 3.31.	Potasyum oleat varlığında $MgCl_2$ konsantrasyonunun manyezit verimine etkisi.....	97
Tablo 3.32.	Flotınor FS-2 varlığında $CaCl_2$ konsantrasyonunun manyezit verimine etkisi.....	98
Tablo 3.33.	Potasyum oleat varlığında $CaCl_2$ konsantrasyonunun manyezit verimine etkisi.....	99
Tablo 3.34.	Flotınor FS-2 varlığında Na_2SiO_3 'ün manyezit verimine etkisi.....	100
Tablo 3.35.	Potasyum oleat varlığında Na_2SiO_3 konsantrasyonunun manyezit verimine etkisi.....	101
Tablo 3.36.	Flotınor FS-2 varlığında CMC konsantrasyonunun manyezit verimine etkisi.....	103
Tablo 3.37.	Potasyum oleat varlığında CMC konsantrasyonunun manyezit verimine etkisi.....	104
Tablo 3.38.	Flotasyona giren malzemenin elek analizi sonuçları.....	115
Tablo 3.39.	Huntit-manyezit karışımlarının MgO ve CaO içerikleri.....	117
Tablo 3.40.	Potasyum oleat miktarının incelendiği deneyin birleştirilmiş sonuçları.....	118
Tablo 3.41.	Karboksimetil selüloz miktarının incelendiği deneyin birleştirilmiş sonuçları.....	121
Tablo 3.42.	Optimum koşullarda yapılan zenginleştirme deneyinin sonuçları...	125
Tablo 3.43.	Optimum koşullarda yapılan zenginleştirme deneyinin birleştirilmiş sonuçları.....	125
Tablo 3.44.	Huntit ve manyezit içeriklerine göre klasik flotasyon deney sonuçları.....	128
Tablo 3.45.	Alev geciktirici hammaddesi olarak kullanılan huntitin spesifikasyonları.....	128
Tablo 3.46.	Zenginleştirme sonucu elde edilen huntit konsantresinin spesifikasyonları.....	129
Tablo 3.47.	Kolon flotasyonu deney koşulları.....	130
Tablo 3.48.	Kolon flotasyonu deney sonuçları.....	130
Tablo 3.49.	Huntit ve manyezit içeriklerine göre kolon flotasyonu deney sonuçları.....	130

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 2.1. Huntit mineralinin kristal yapısı.....	4
Şekil 2.2. Tabaka haline getirilmiş huntit numunelerinin tabakaları arasındaki d-mesafesi.....	5
Şekil 2.3. c eksenini boyunca izlenen huntit yapı tabakasının polihedral gösterimi.....	6
Şekil 2.4. Molar yapısında CaO-MgO-SiO ₂ -CO ₂ bazında oluşan sistemin kristal fazları.....	8
Şekil 2.5. CaCO ₃ -MgCO ₃ sistemindeki tüm karbonatların molar hacimleri.....	9
Şekil 2.6. 25°C'de CaO-MgO-CO ₂ -H ₂ O sisteminin faz diyagramları.....	11
Şekil 2.7. Karbonatların CO ₂ kısmi basınçları ve Mg/Ca oranlarının şematik gösterimi.....	14
Şekil 2.8. Karbonatların çökelme yönleri.....	16
Şekil 2.9. Yalvaç-Yarıkkaya neojen havzasının jeolojik konumu, harita yapılan bölgeler ve ölçülmüş kesit yerleri.....	19
Şekil 2.10. Madenli formasyonuna ait ölçülmüş tipik kesit.....	20
Şekil 2.11. Mineral esaslı alev geciktiricilerin endotermik entalpileri.....	30
Şekil 2.12. 1998 yılına göre alev geciktirici tüketimleri.....	31
Şekil 2.13. Batı Avrupa'daki mineral esaslı alev geciktiricilerin pazar gelişimleri.....	32
Şekil 3.1. Deneysel çalışmalara esas olan numunenin alındığı bölgenin haritası.....	34
Şekil 3.2. Huntit içerisinde talk ve serpantin pulcuk ve lifcikleri.....	36
Şekil 3.3. Birlikte gözlenen huntit ve manyezit.....	36
Şekil 3.4. Huntit ve manyezit arasındaki dolomit oluşumu	37
Şekil 3.5. Huntit içerisinde daha genç bir dolomit damarı.....	37
Şekil 3.6. Dolomit içerisinde killi ve limonitli kesimler.....	38
Şekil 3.7. Dolomit içerisinde yer yer kil mineralleri ve bunların limonitle boyanması.....	39
Şekil 3.8. Dolomit içerisinde siyah renkli Mn-dentritleri.....	40
Şekil 3.9. Dolomit içerisinde yer yer çok ufak alanlarda limonit boyaması.....	40
Şekil 3.10. Manyezit içerisinde çok ufak boyutlu ve siyah renkli Mn-dentritleri.....	41
Şekil 3.11. % 95 saflıktaki huntit cevherinin XRD eğrisi.....	42
Şekil 3.12. % 95 saflıktaki dolomit cevherinin XRD eğrisi.....	43
Şekil 3.13. % 95 saflıktaki manyezit cevherinin XRD eğrisi.....	44
Şekil 3.14. Tuvenan numunenin XRD eğrisi.....	44
Şekil 3.15. Tuvenan numuneye ait DTA-TGA eğrileri.....	46
Şekil 3.16. 1 no'lu numuneye ait DTA-TGA eğrileri.....	46
Şekil 3.17. 2 no'lu numuneye ait DTA-TGA eğrileri.....	47
Şekil 3.18. 3 no'lu numuneye ait DTA-TGA eğrileri.....	47
Şekil 3.19. Orjinal numunenin ve tamamı 9 mm, 3 mm, 1 mm ve 0.1 mm altına indirilmiş numunelerin boyut dağılım eğrileri.....	49
Şekil 3.20. Tamamı 150 µm boyutunun altına indirilmiş numunelerin boyut dağılım eğrileri.....	52
Şekil 3.21. Huntit mineralinin doğal ortamdaki pH değişimi.....	55

Şekil 3.22.	Manyezit mineralinin doğal ortamdaki pH değişimi.....	56
Şekil 3.23.	Huntit mineralinin pH'ya bağlı elektrokinetik potansiyel değişimi.....	57
Şekil 3.24.	Huntit mineralinin NaCl konsantrasyonuna bağlı elektrokinetik potansiyel değişimi	58
Şekil 3.25.	Huntit mineralinin CaCl ₂ konsantrasyonuna bağlı elektrokinetik potansiyel değişimi.....	59
Şekil 3.26.	Huntit mineralinin MgCl ₂ konsantrasyonuna bağlı elektrokinetik potansiyel değişimi.....	60
Şekil 3.27.	Manyezit mineralinin pH'ya bağlı elektrokinetik potansiyel değişimi.....	61
Şekil 3.28.	Manyezit mineralinin NaCl konsantrasyonuna bağlı elektrokinetik potansiyel değişimi.....	62
Şekil 3.29.	Manyezit mineralinin CaCl ₂ konsantrasyonuna bağlı elektrokinetik potansiyel değişimi.....	63
Şekil 3.30.	Manyezit mineralinin MgCl ₂ konsantrasyonuna bağlı elektrokinetik potansiyel değişimi.....	64
Şekil 3.31.	Huntitin çözünürlüğü ve Mg ve Ca çözünme verimleri.....	66
Şekil 3.32.	Manyezitin çözünürlüğü ve Mg çözünme verimleri.....	67
Şekil 3.33.	Huntit-[Mg ⁺²] ve Huntit-[Ca ⁺²] sistemlerinde adsorpsiyon eğrisi.....	69
Şekil 3.34.	Manyezit-[Mg ⁺²] sisteminde adsorpsiyon eğrisi.....	70
Şekil 3.35.	Mikroflotasyon deneylerinde kullanılan hallimond hücresi.....	74
Şekil 3.36.	Karboksimetil selülozun genel formülü.....	75
Şekil 3.37.	Huntit mineralinin Flotiner FS-2 konsantrasyonu-verim eğrisi.....	77
Şekil 3.38.	Huntit mineralinin potasyum oleat konsantrasyonu-verim eğrisi.....	78
Şekil 3.39.	Huntit mineralinin Flotiner FS-2 varlığında pH-verim eğrisi.....	80
Şekil 3.40.	Huntit mineralinin potasyum oleat varlığında pH-verim eğrisi.....	81
Şekil 3.41.	Huntit mineralinin Flotiner FS-2 varlığında MgCl ₂ -verim eğrisi.....	82
Şekil 3.42.	Huntit mineralinin potasyum oleat varlığında MgCl ₂ -verim eğrisi....	83
Şekil 3.43.	Huntit mineralinin Flotiner FS-2 varlığında CaCl ₂ -verim eğrisi.....	84
Şekil 3.44.	Huntit mineralinin potasyum oleat varlığında CaCl ₂ -verim eğrisi....	85
Şekil 3.45.	Huntit mineralinin Flotiner FS-2 varlığında Na ₂ SiO ₃ -verim eğrisi....	87
Şekil 3.46.	Huntit mineralinin potasyum oleat varlığında Na ₂ SiO ₃ -verim eğrisi.....	88
Şekil 3.47.	Huntit mineralinin Flotiner FS-2 varlığında CMC-verim eğrisi.....	89
Şekil 3.48.	Huntit mineralinin potasyum oleat varlığında CMC-verim eğrisi.....	90
Şekil 3.49.	Manyezit mineralinin Flotiner FS-2 konsantrasyonu-verim eğrisi...	92
Şekil 3.50.	Manyezit mineralinin potasyum oleat konsantrasyonu-verim eğrisi.....	93
Şekil 3.51.	Manyezit mineralinin Flotiner FS-2 varlığında pH-verim eğrisi.....	94
Şekil 3.52.	Manyezit mineralinin Flotiner FS-2 varlığında MgCl ₂ -verim eğrisi..	96
Şekil 3.53.	Manyezit mineralinin potasyum oleat varlığında MgCl ₂ -verim eğrisi.....	97
Şekil 3.54.	Manyezit mineralinin Flotiner FS-2 varlığında CaCl ₂ -verim eğrisi...	98
Şekil 3.55.	Manyezit mineralinin potasyum oleat varlığında CaCl ₂ -verim eğrisi.....	99
Şekil 3.56.	Manyezit mineralinin Flotiner FS-2 varlığında Na ₂ SiO ₃ -verim eğrisi.....	101
Şekil 3.57.	Manyezit mineralinin potasyum oleat varlığında Na ₂ SiO ₃ -verim eğrisi.....	102
Şekil 3.58.	Manyezit mineralinin Flotiner FS-2 varlığında CMC-verim eğrisi....	103
Şekil 3.59.	Manyezit mineralinin potasyum oleat varlığında CMC-verim eğrisi.....	104
Şekil 3.60.	Huntit ve manyezit'in 50-200 mg/l potasyum oleat varlığında CMC-verim eğrisi.....	106
Şekil 3.61.	Huntit ve manyezit'in 50-200 mg/l potasyum oleat varlığında CMC konsantrasyonuna bağlı elektrokinetik potansiyel değerleri..	107
Şekil 3.62.	Huntitin Flotiner FS-2 toplayıcısı ile beraber bulunduğu FTIR eğrileri.....	109

Şekil 3.63.	Huntitin KOI toplayıcısı ile beraber bulunduğu FTIR eğrileri.....	110
Şekil 3.64.	Manyezitin Flotiner FS-2 toplayıcısı ile beraber bulunduğu FTIR eğrileri.....	111
Şekil 3.65.	Manyezitin KOI toplayıcısı ile beraber bulunduğu FTIR eğrileri.....	112
Şekil 3.66.	Flotasyona giren malzemenin tane boyut dağılım eğrisi.....	115
Şekil 3.67.	Huntit-manyezit karışım oranlarına göre oluşturulmuş abak.....	117
Şekil 3.68.	Potasyum oleat değişimine bağlı olarak huntit konsantresinin huntit içeriği ve MgO/CaO oranları.....	119
Şekil 3.69.	Karboksimetil selüloz miktarına bağlı olarak huntit konsantresinin huntit içeriği ve huntitin MgO/CaO oranları.....	122
Şekil 3.70.	Optimum koşullarda yapılan zenginleştirme deneyinin genel akım şeması.....	124
Şekil 3.71.	Optimum koşullarda elde edilen huntit konsantresinin XRD eğrisi.	126
Şekil 3.72.	Optimum koşullarda elde edilen manyezit konsantresinin XRD eğrisi.....	126
Şekil 3.73.	Optimum koşullarda elde edilen ara ürünün XRD eğrisi.....	127
Şekil 3.74.	Kolon flotasyonu deney akım şeması.....	131
Şekil 3.75.	10 ton/saat kapasiteli planan tesisin akım şeması.....	133



SEMBOL LİSTESİ

Γ	: Adsorpsiyon Yoğunluğu
C_i	: Adsorbantın İlk Konsantrasyonu
C_d	: Adsorbantın Son Konsantrasyonu
V	: Çözelti Hacmi
m	: Adsorbantın Miktarı



GÖLLER BÖLGESİ HUNTİT CEVHERLERİNİN ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE ALEV GECİKTİRİCİ HAMMADDE ÜRETİMİNE YÖNELİK KULLANILMASI

ÖZET

Alev geciktirici maddelerin gündelik yaşamda kullandığımız bir çok malzemeye katılması ve onların yangına karşı dayanımının artırılması son zamanlarda oldukça önem kazanmıştır. Bu amaçla kullanılan polimerlere katılan alev geciktiricilerin türünde de artış gözlenmektedir. Yangına karşı dayanımı artırılmış bu ürünler, yapı malzemeleri endüstrisinde, elektrikli ve elektronik endüstrisinde, otomotiv endüstrisi ve daha pek çok sektörde kullanılmaktadır.

Alev geciktirici katkı maddeleri, yanmayı gerçekleştiren veya körükleyen koşulları ve ortamları kontrol etme yönünde işlev görürler. Bu katkı maddeleri ortamdaki oksijeni yok ederek alevi söndürmekte veya ısıyı absorblayarak ortaya çıkardıkları su buharı ile sıcaklığı düşürmektedirler. Alev geciktirici katkı maddeleri sinerjik etkilerinden dolayı birlikte kullanılabilirler.

Yapılan araştırmalarda yanma sırasında ortaya çıkan zehirli yan ürünler ve yoğun duman sebebiyle, insanların zamanında ortamdan uzaklaşamamasından dolayı, kayıpların arttığı belirlenmiştir. Yangın sırasında kayıpları artıran bu sorunun kontrolü ise tamamen alev geciktirici katkı maddelerin kullanımı ile sağlanmaktadır.

Huntit minerali, hidromanyezit minerali ile birlikte en önemli alev geciktirici katkı maddelerinden birisidir. Bu iki mineralin birleşiminden üretilen alev geciktirici katkı maddeleri 1980'li yıllardan beri kullanılmaktadır.

Türkiye'de huntit cevherleri potansiyel olarak birçok bölgede bulunmasına rağmen, gerek minerallerinin tanınmaması gerekse gerekli araştırmaların yapılmamasından dolayı birçok yatak halen işletilememektedir. Huntit, hidromanyezit, manyezit, kil mineralleri ve dolomit gibi birçok farklı minerali bünyesinde bulunduran Göller Bölgesi'ndeki oluşumlar en önemli huntit yataklarından birisini oluşturmaktadır. Ancak henüz bu yatakların fiziksel, kimyasal, fizikokimyasal ve mineralojik özellikleri tam olarak tesbit edilmemiştir. Gerekli bilimsel incelemelerin yapılarak bu kaynakların ülke ekonomisine kazandırılması gerekmektedir.

Bu doktora çalışmasında, Göller Bölgesi'nden alınan huntit mineralinin fiziksel, kimyasal, fizikokimyasal ve mineralojik özellikleri tesbit edilmiş ve oluşumu sırasında birlikte bulunduğu manyezit mineralinden, flotasyon yöntemiyle ayrılma koşulları incelenmiştir.

Deneyisel çalışmalarda kullanılan saf huntit, manyezit ve dolomit numuneleri ile tuvenan numune, Isparta İli'ne bağlı Göller Bölgesi'nde bulunan Eğirdir Gölü'nün kuzeydoğu kıyısındaki, şu anda işletilmeyen ocaktan alınmıştır. Bu numuneler üzerinde gerçekleştirilen mineralojik incelemeler ve XRD çalışmaları sonucunda, tuvenan numunenin ağırlıklı olarak huntit, manyezit, dolomit ve kalsit gibi karbonat esaslı minerallerden oluştuğu tesbit edilmiştir. Numunenin yaklaşık %75-80'ni huntit,

%15'i manyezit ve geri kalan %5'lik bölümü ise dolomit, kalsit, serpantin, talk ve sepiyolitten oluşmaktadır.

Flotasyon deneylerinde kullanılan tuvenan numune üzerinde yapılan ICP analizinde, numunenin % 35.10 MgO, % 12.48 CaO, % 2.43 SiO₂, % 0.18 Fe₂O₃ ve % 0.15 Al₂O₃ içeriği belirlenmiştir.

Mineralojik özellikleri tanımlanan numunelerin termal analizleri yapılarak ısıtılma ve soğutulma durumlarında malzemelerin gösterdikleri davranışların belirlenmesi ile mineral bileşimleri saptanmıştır. Her bir numune için karakteristik değerlerin bulunduğu Diferansiyel Termik Analiz (DTA) ve Termogravimetrik Analiz (TGA) eğrilerine göre, tuvenan numunede 400-600°C arasında malzemede ağırlıkça % 26.5'lik bir kayıp gözlenirken, 600-850°C arasında % 18.7'lik bir kayıp göze çarpmaktadır. Yaklaşık 100°C'de ise, malzemede dehidrasyon gerçekleşirken 610.9°C'de ve 845.1°C'de önemli yapısal bozunmaların ortaya çıktığı tesbit edilmiştir.

Cevheri oluşturan iki ana mineralin yüzey özelliklerini tesbit etmek amacıyla, saf huntit ve manyezit numuneleriyle 4 saat boyunca yapılan pH profili deneylerinde, numunelerin pH değerlerinde fazla bir değişim olmadığı görülmüştür.

Huntit ve manyezit mineralleri üzerinde gerçekleştirilen zeta potansiyel ölçümlerine göre, huntitin eş elektrik noktası pH=7.85, manyezitin eş elektrik noktası pH=8.00 olarak belirlenmiştir.

Huntit ve manyezit minerallerinin yüzey yükünü değiştiren iyonlardan Ca⁺² ve Mg⁺² iyonlarının etkisini incelemek amacıyla çözeltilere farklı konsantrasyonlarda CaCl₂ ve MgCl₂ tuzları eklenerek yapılan ölçümler sonucunda, konsantrasyon artışına bağlı olarak her iki mineralin yüzey yükünün pozitif yöne döndüğü belirlenmiştir.

Hallimond hücresiyle yapılan mikroflotasyon deneylerinde toplayıcı reaktif olarak Flotınor FS-2 ile potasyum oleat, pH ayarlayıcı reaktif olarak sodyum hidroksit ve bastırıcı reaktif olarak magnezyum klorür, kalsiyum klorür, sodyum silikat ve karboksimetil selüloz kullanılmıştır.

Flotınor FS-2 ve potasyum oleat toplayıcılarının huntit üzerindeki etkilerini belirlemek için yapılan mikroflotasyon deneyleri sonucunda, optimum Flotınor FS-2 ve potasyum oleat miktarları sırasıyla, 600 ve 200 mg/l olarak tesbit edilmiştir. pH değerinin artması ile huntitin yüzebilirliğinin azaldığı görülmüştür.

Yüzey yükünü tayin eden iyonlardan olan magnezyum ve kalsiyum iyonları ortama ilave edildiğinde, her iki toplayıcı varlığında da huntitin yüzebilirliğinin belirli ölçüde azaldığı görülmüştür. Ortamda iyon konsantrasyonu arttıkça, huntit mineralinin yüzebilirliğinin, magnezyum iyonları varlığında % 80'lerden % 45 düzeylerine, kalsiyum iyonları varlığında ise % 80'lerden % 30 düzeylerine gerilediği tesbit edilmiştir.

Sodyum silikatla potasyum oleat varlığında yapılan deneyler sonucunda, % 80'ler civarında olan huntit yüzebilirliğinin % 50 mertebesine kadar düşerken; karboksimetil selüloz kullanıldığında ise, daha etkin bir bastırıcı özellik gösterdiği tesbit edilmiştir. Ortamda karboksimetil selüloz olmadan verim % 80'ler düzeyinde iken 1000 mg/l karboksimetil selüloz katıldığında verim % 25'lere kadar düşmektedir.

Manyezit minerali ile gerçekleştirilen mikroflotasyon deneylerinde ise, 600 mg/l Flotınor FS-2, 50 mg/l potasyum oleat kullanıldığında, manyezit mineralinin tamamı yüzmektedir.

Flotiner FS-2 kullanılarak pH: 6.82 (doğal pH) ile pH: 10 arasında yapılan deneylerde manyezit mineralinin tamamının yüzdüğü tesbit edilmiştir. pH: 10'un üzerindeki değerlerde, verimde hafif bir düşüş izlenmiş; potasyum oleat varlığında ise, % 100 olan yüzebilirlik pH değişimine bağlı olarak herhangi bir farklılık göstermemiştir.

Yüzey yükünü tayin eden iyonlardan olan magnezyum iyonun konsantrasyonu arttıkça, manyezit minerali yüzebilirliğinin % 100'lerden % 70 düzeylerine gerilediği gözlemlenmiştir. Flotiner FS-2 varlığında, Ca iyonlarının manyezit üzerindeki etkisinin belirgin olmadığı; fakat potasyum oleat varlığında, yüzey yükünü tayin eden iyonlardan olan kalsiyum iyonunun ortama ilave edildiğinde, manyezit mineralinin yüzebilirliğinin % 100'ler düzeyinden % 30 düzeyine gerilediği görülmüştür.

Sodyum silikat, manyezit minerali için Flotiner FS-2 ortamında, % 50 civarında bastırıcı özellik sergilerken; potasyum oleat varlığında 25 mg/l'lık bir konsantrasyondan sonra oldukça düşük oranlarda bastırıcı özellik gösterdiği karboksimetil selüloz kullanıldığında ise, Flotiner FS-2 (25 mg/l) ve potasyum oleat (400 mg/l) varlığında, manyezit mineralinin yüzebilirliğini % 100'den % 60 düzeyine düşürdüğü tesbit edilmiştir.

Huntit ve manyezit üzerinde flotasyon sırasında kullanılan toplayıcıların adsorplanma şeklinin incelendiği FTIR ölçümleri sonucunda, potasyum oleatın hem huntit hem de manyezit yüzeyine kimyasal olarak adsorplandığı belirlenmiştir.

Huntit ve manyezit minerallerin seçimli olarak ayrılma koşullarının tesbiti için gerçekleştirilen mikroflotasyon deneyleri sonuçlarına göre; huntit 1000 mg/l karboksimetil selülozla (200 mg/l potasyum oleat) oldukça yüksek oranda bastırılabilirdiği tesbit edilmiştir. Buna karşılık; manyezit karboksimetil selüloz (50 mg/l potasyum oleat) varlığında daha düşük bir bastırıcı özellik sergilemektedir. Bu verilere göre, tuvenan numuneyle gerçekleştirilecek bir flotasyon deneyinde manyezit yüzen ürün, huntit ise batan ürün olarak alınabilmektedir.

Bu verileri desteklemek açısından her iki toplayıcı reaktifin varlığında aynı koşullarda mikroflotasyon deneyleri ve elektrokinetik potansiyel ölçüm sonuçlarına göre, 50 mg/l'lık potasyum oleat miktarında manyezitin yaklaşık % 75'inin, huntitin ise yaklaşık % 25'inin yüzdüğü tesbit edilmiştir. 50 mg/l'lık potasyum oleat varlığında gerçekleştirilen elektrokinetik potansiyel ölçümlerinde ise, manyezitin yüzey yükünün huntite göre daha negatif olduğu ortaya çıkmıştır. Bu sonuçlar, yapılan mikroflotasyon deneylerinin sonuçlarını destekler niteliktedir.

Elde edilen bütün bu sonuçlar neticesinde, sistematik olarak gerçekleştirilen klasik flotasyon deneylerinde, potasyum oleat miktarı (800 g/t) ve karboksimetil selüloz miktarı (1000 g/t) optimize edilmiştir. Optimize edilen bu değerlere göre, tuvenan numune üzerinde kademeli flotasyon deneyi gerçekleştirilmiş ve % 45.26 MgO ve % 2.90 CaO içerikli bir manyezit konsantresi 15.61 MgO/CaO oranıyla elde edilirken; % 34.07 MgO ve % 15.58 CaO içerikli bir huntit konsantresi 2.19 MgO/CaO oranıyla elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre, elde edilen huntit konsantresi % 98.08, manyezit konsantresi ise % 81.59 saflıktadır. Elde edilen numuneler üzerinde gerçekleştirilen kimyasal analiz ve XRD sonuçlarına göre, huntit konsantresi boyut küçültme işlemine tabi tutulduktan sonra, alev geciktirici katkı malzemesi olarak kullanılabilir.

ENRICHMENT OF THE LAKES DISTRICT HUNTITE ORES AND THEIR UTILIZATION AS A FLAME RETARDANT RAW MATERIAL PRODUCTION

SUMMARY

In our country, the flame retardants have become one of the important ingredients of various materials widely used in our daily life. The various kind of the flame retardants have been added to the polymer materials used for the production of all kinds of goods. These materials have been utilized in the various industries for the production of various materials such as building, automotive, electrical and electronic materials.

The flame retardant materials provide a control on the conditions and medium initiating and increasing the fire. These additives extinguish the flame by consuming the oxygen in the medium or decreasing the temperature by water vapor absorbing the heat. Various kinds of flame retardant additive materials can be used together to benefit their synergic effects.

Earlier studies indicated that the number of casualties have increased resulted from people not leaving the medium on time because of the poisonous by-product and intensive smoke during fire. The control of this problem which is increasing of casualties results from using of flame retardant additives completely.

Huntite is one of the most important flame retardant additive materials, when it is used together with hydromagnesite. This type of flame retardant materials has been in the market since the late 1980s.

Although various areas in Turkey have a potential huntite deposits, there is almost none mining activities in these reserves because the place of huntite in the industry is not well known and the detailed field search for huntite deposits have not been conducted yet. Formations in Lakes Region, which include different types of minerals such as huntite, hydromagnesite, magnesite, clay minerals and dolomite, are one of the most important huntite reserves. However, physical, chemical, physicochemical and mineralogical properties of these ores have not been determined yet. Scientific researches should be conducted to contribute these resources to Turkey's economy.

In this PhD study, physical, chemical, physicochemical and mineralogical properties of huntite ores taken from Lakes Region were determined and flotation conditions for separation of huntite from the associated mineral, magnesite were investigated.

The pure huntite, magnesite, dolomite and run of mine samples subjected to this experimental study were obtained from the unoperated mine which is located on the Northwest of Lake Eğirdir in Lakes Region, Isparta. As a result of mineralogical and XRD studies on these samples, it has been determined that run of mine sample consists of mainly carbonate based minerals such as huntite, magnesite, dolomite

and calcite. The representative sample consisted of 75-80% huntite, 15% magnesite, 5% dolomite together with calcite, serpentine, talc and sepiolite by weight.

According to the ICP analysis, run of mine sample used in the flotation experiments contained 35.10 % MgO, 12.48 % CaO, 2.43 % SiO₂, 0.18 % Fe₂O₃ and 0.15 % Al₂O₃.

Thermal analyses of the samples known their mineralogical properties were carried out to explain the behavior of these materials during heating and cooling. According to the DTA and TGA curves which include the characteristic values for each sample, there is a 26.5 % weight loss at 400-600 °C and an 18.7 % weight loss at 600-850 °C in run of mine sample. Dehydration at 100 °C, significant decompositions at 610.9 °C and 845.1 °C occurred.

The pH profile experiments performed with pure huntite and magnesite samples during 4 hours and to determine the surface properties of the two main minerals which form the ore, it is seen that there have not been considerable changes of pH values of the samples.

Zeta potential measurements performed on huntite mineral show that surface charges of huntite changes to positive in acidic media and to negative in alkali media. Iso-electric point was also determined as 7.85. Similarly, as a result of the zeta potential measurements carried out with the pure magnesite sample, magnesite surface was positively charged in lower pH values (< 7.85) and also negatively charged in higher pH values (>7.85) where the iso-electric point is found equal to 8.

NaCl in various concentrations was added into solutions for providing conductivity in measurements and of ionic forces to be less affected. In the zeta potential measurements done in different electrolytes are not expected to change the iso-electric point. However, as concentration increases, the change in the magnitude of the zeta potential is attributed to compression of the electrical double layer.

Ca²⁺ and Mg²⁺ ions are the potential determining ions for changing the surface charges of huntite and magnesite minerals. In order to investigate the effect of these ions, MgCl₂ and CaCl₂ salts in various concentrations were added to the solutions. At the end of these measurements, surface charges of these two minerals tend to be positive with increasing concentrations of Ca²⁺ and Mg²⁺ ions.

In microflotation experiments performed with Hallimond Cell, Flotisor FS-2 and KOI as collectors, NaOH as pH regulators and Na₂SiO₃ and CMC as depressants were used. As a result of the micro flotation experiments performed to determine the effects of Flotisor FS-2 and KOI collectors on huntite, optimum amount of Flotisor FS-2 and KOI were found as 600 and 200 mg/l, respectively. It was observed that floatability of huntite decreases with increasing pH.

When magnesium and calcium ions were added to the media in the presence of both collectors, the floatability of huntite considerably decreased. As the ion concentration increased, the floatability of huntite decreased from 80 % to 45 % and 30 % in the presence of magnesium and calcium ions, respectively.

As a result of the experiments performed with sodium silicate in the presence of KOI, it was observed that the floatability of huntite decreased from 80 % to 50 %; and also when carboxymethyl cellulose was used, the floatability of huntite decreased from 80 % to 25 %.

In the microflotation tests carried out with magnesite, all of magnesite floated by using 600 mg/l of Flotisor FS-2 and 50 mg/l of KOI were used.

It was determined that all of magnesite floated in the experiments with Flotisor FS-2 run between pH 6.82 (neutral) and 10. It was monitored that the floatability of magnesite (100 %) did not have any differences in the presence of KOI. A slight decrease in the efficiency was observed above pH 10.

When the magnesium ion concentration, which is one of the potential determining ion, increased, 100 % of the floatability of magnesite decreased to 70 % and leveled off after that point. In the presence of Flotisor FS-2, calcium ions did not have a significant effect on magnesite flotation. In the presence of KOI, calcium ions decreased the floatability of magnesite from 100 % to 30 %.

Sodium silicate showed depressant effect (50 % floatability) for magnesite in the presence of Flotisor FS-2. However, it had a slight depressant effect in the presence of higher concentration of 25 mg/l of KOI. When carboxymethyl cellulose was used, it decreased the floatability of magnesite from 100 % to 60 % in the presence of Flotisor FS-2 (25 mg/l) and KOI (400 mg/l).

As a result of the FTIR measurements, potassium oleate was chemically adsorbed onto both huntite and magnesite surfaces.

According to the results of microflotation tests performed in order to find out selective separation conditions, it was observed that huntite could be depressed by using carboxymethyl cellulose in the presence of 200 mg/l of KOI. On the other hand, magnesite showed lower depressing properties in the presence of 50 mg/l of KOI. In accordance with these data, magnesite will be the floated product and huntite will be sunken product in the flotation experiments performed by using run of mine ore.

According to the microflotation experiments and electrokinetic potential measurements carried out to support these data, 75 % of magnesite and 25 % of huntite were floated in the presence of the 50 mg/l of KOI. At the end of the electrokinetic potential measurements which were performed with 50 mg/l of KOI, the surface charge of magnesite was more negative than huntite supporting the microflotation results.

At the end of conventional flotation experiments which were performed systematically at the conditions given above, potassium oleate and carboxymethyl cellulose amounts were optimized as 800 g/t and 1000 g/t, respectively. According to these optimum values, the stage wise conventional flotation experiment was carried out and a magnesite concentrate with 45.26 % MgO and 2.90 % CaO contents was obtained with 15.61 MgO/CaO ratios where a huntite concentrate was produced with 34.07 % MgO and 15.58 % CaO contents and 2.19 MgO/CaO ratio. As a result of these values, the purities of huntite and magnesite were 98.08 % and 81.59 %, respectively. According to the chemical and XRD results, after the huntite concentrate is finely ground, it can be used for flame retardant additive material.

1. GİRİŞ

Alev geciktirici katkı malzemelerinin gündelik yaşamda kullanılmaları gün geçtikçe önem kazanmaktadır. Plastik malzemelerin neredeyse tamamı hidrokarbon esaslı olup yanma özelliğine sahiptirler. Günümüzde birçok eşyanın yapımında polimerlerin kullanımı arttığı için katkı malzemesi olarak kullanılan alev geciktirici malzemelerin de önemi artmaktadır. Tekstil, yapı, elektrik-elektronik ve otomotiv gibi güvenliğin gerektiği bir çok alanda kullanılan polimerlere katılan alev geciktiriciler, bu alanlardaki güvenliğin artmasına yardımcı olmaktadır.

Bina/inşaat, insan taşımacılığı, elektrik ve elektronik eşyalar gibi güvenliğin gerektiği yerlerde bu tip malzemelerin yanmaması veya en azından zor tutuşması ve zor alev alması gerekmektedir. Bu tip malzemelerin yanmaya karşı dayanıklı olması ve yangın esnasında en az oranda zehirli gazlar çıkarması bazı katkı maddeleri kullanılarak gerçekleştirilmektedir.

Alev geciktirici katkı maddeleri, yanmayı gerçekleştiren veya arttıran ortam ve koşulları kontrol etme yönünde işlev görürler. Alev geciktirici katkı maddeleri ortamdaki oksijeni yok ederek alevi söndürmekte veya ısıyı absorblayarak su buharı açığa çıkararak sıcaklığı düşürmektedirler. Alev geciktirici katkı maddeleri sinerjik etkilerinden dolayı kombinasyon halinde kullanılmaktadırlar. Alev geciktirici katkı maddeleri temel olarak iki gruba ayrılmaktadırlar. Bunlar, reaktif bazlı alev geciktiriciler ile genellikle mineral esaslı veya yapay kimyasallardan oluşan bileşiklerden elde edilen katkı bazlı alev geciktiricilerdir.

Katkı bazlı alev geciktirici maddeler arasında 80'li yılların başından bu yana hızla kullanımı artan huntit/hidromanyezit esaslı alev geciktiriciler önemli bir yer tutmaktadır. Huntit/hidromanyezit karışımı malzemenin yaklaşık 250°C'de başlayan endotermik bozunması, su buharı ve karbondioksit ayrışmasına yol açmakta ve nihai ürünler olarak katı halde MgO ve CaO ortaya çıkarmaktadır. Açığa çıkan su buharı ve karbondioksit yangın esnasında ortaya çıkan alevin büyümesini engellemekte ve açığa çıkan zehirli gazları absorblamaktadır. Yüksek safılıkları, uygun tane boyutları ve sentetik ürünlerle

karşılaştırıldığında uygun fiyatı, kullanımlarının gün geçtikçe artmasına olanak sağlamaktadır.

Alev geciktirici katkı maddesi olarak kullanılan huntit minerali, doğada birçok karbonatlı minerallerle beraber bulunmaktadır. Alev geciktirici hammadde sektöründe kullanılan huntit, yalnızca Yunanistan'daki Kozani yatağında hidromanyezitle birlikte saf olarak üretilmekte ve sadece kurutma ve boyut küçültme işlemlerinden sonra satışa sunulmaktadır. Oysaki huntit mineralinin oldukça küçük boyutlarda dağılım göstermesi ve beraber bulunduğu diğer karbonatlı mineraller içinde saçılım halinde bulunmasından dolayı fizikokimyasal işlemlerle saflaştırılması gerekmektedir.

Huntit mineralinin başta alev geciktirici hammadde olarak endüstriyel ölçekte kullanıldığı ve aynı zamanda bir çok mineralin yerine kullanılabileceği göz önünde bulundurulduğunda, mineralin önemi daha iyi anlaşılmaktadır. Huntit konsantrelerinin ton başına fiyatının yaklaşık 2000 Euro düşünüldüğünde üretilen ve zenginleştirilen cevherin ülke ekonomisine katkısı tartışılmaz durumda olacaktır.

Literatürde huntit cevherlerinin zenginleştirilmesine yönelik herhangi bir bilimsel çalışma bulunmamaktadır. Türkiye'de huntit mineralinin birçok sahada olmasına rağmen gerek mineralin tanınmaması gerekse ekonomik değerlerinin bilinmemesinden dolayı birçok yatak halen işletilmemektedir. Numunenin alındığı yatak, manyezit yatağı olarak bir süre işletilmiş; daha sonra da üretim durdurulmuştur. Huntit, hidromanyezit, manyezit, kil mineralleri ve dolomit gibi birçok farklı minerali bünyesinde bulunduran yatak, Göller Bölgesi'ndeki en önemli yataklardan biridir. Halen bu yatakların fiziksel, kimyasal, fizikokimyasal ve mineralojik özellikleri tesbit edilmemiştir ve dolayısıyla da ekonomik olarak değerlendirilmemektedir. Bu yatakların potansiyel olarak tesbiti ve ekonomik olarak değerlendirilmesi gerekmektedir.

Doğada bir arada bulunduğu ve genellikle benzer yapısal özellikler taşıyan karbonatlı mineraller içinde oldukça küçük boyutlarda bulunan huntitin; bu minerallerden seçimli olarak ayrılması gerekmektedir. Daha önce çeşitli araştırmacılar tarafından karbonatlı cevherlerin birbirinden seçimli olarak ayrılmaları konusunda bir çok çalışma gerçekleştirilmiştir. Matis ve arkadaşlarının (1989) gerçekleştirdiği çalışmada, yağ asitleriyle manyezit ve dolomit minerallerin seçimli olarak ayrılması çeşitli kontrol reaktifleriyle gerçekleştirilmiştir. Benzer şekilde Gallios ve arkadaşları (1989), manyezitin toplayıcı olarak potasyum oleat kullanılarak seçimli olarak zenginleştirilmesinde kontrol reaktiflerinin etkisini araştırmışlardır.

Bu tez kapsamında, çok küçük boyutta serbestleşen huntit mineralinin zenginleştirme özellikleri, anyonik toplayıcılar varlığındaki flotasyon davranışı ve elektrokinetik özellikleri ve ortak iyonların zenginleştirme üzerindeki etkisi incelenmiştir. Huntit mineralinin beraber bulunduğu manyezitten ayrılmasında modifiye edici reaktiflerin etkisi araştırılmış ve elde edilen huntit konsantresinin alev geciktirici hammadde olarak kullanım olanakları ortaya konulmuştur.

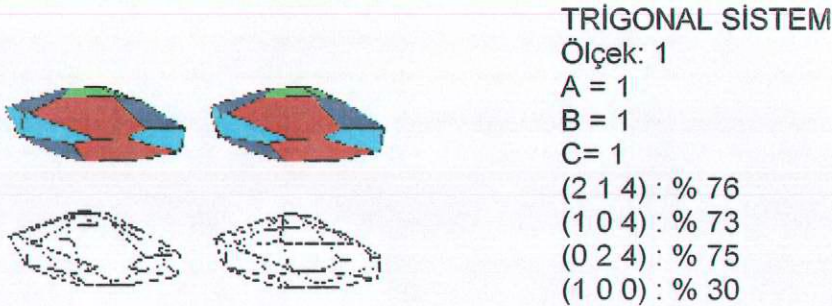


2. GENEL BİLGİLER

2.1 Huntit Minerali

İlk olarak 1943 yılında bulunan huntit minerali ile ilgili ilk mineralojik çalışmalar, Faust ve Callaghan (1948) tarafından Currant Creek yataklarının mineralojisi ve petrolojisi üzerinde yapılan araştırmalarla başlamıştır. Yapılan araştırmalarda huntit, yeni bir mineral olarak tesbit edilmiş ve 1950 yılında Dr. T.S. Lovering tarafından alınan bir örnekle tanımlanmıştır. Mineralin ismi Prof. Walter F. Hunt'a atfen konulmuştur [1].

Mineralin fiziksel görünüşü manyezite benzemekle beraber alev testinde farklılık göstermektedir. Huntit, dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) ve manyezitin (MgCO_3) değişimi sonucunda oluşmuş, doğal bir karbonat mineralidir. Karbonat minerallerine yapısal olarak benzemekle beraber; polihedral birleştiriciliği bakımından söz konusu karbonat minerallerinden ayrılmaktadır. Huntit, manyezit ve dolomit gibi mineralleri içeren kayaların genellikle yüzeye yakın çatlak ve boşluklarında oluşmaktadır. Kristal boyutu, 1 mikron'dan küçük olan huntitin eksen oranları, $a:c=1:0.82305$; hücresel boyutları, $a=9.5027$; $c=7.8212$; $z=3$; $V=611.64$ olup Trigonal-Trapezohedral sistemde kristalleşmektedir (Şekil 2.1) [2, 3].



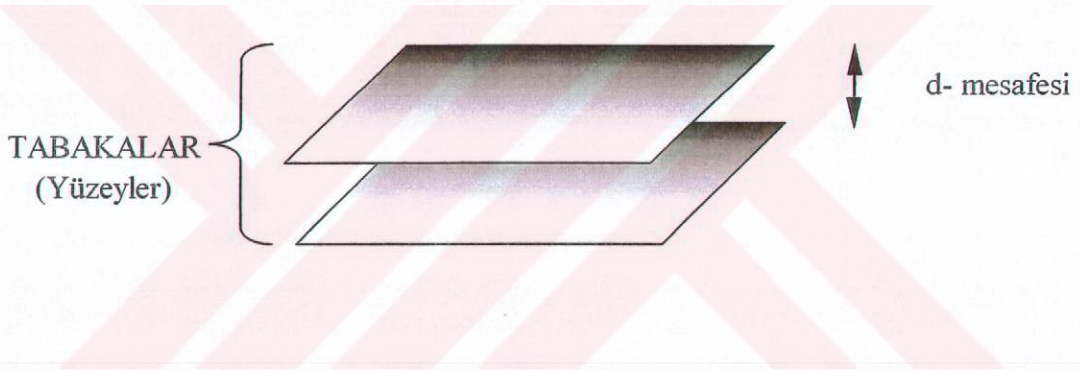
Şekil 2.1 Huntit mineralinin kristal yapısı

Huntit minerali hakkında yapılan literatür araştırmalarında iki farklı tip sınıflama göze çarpmaktadır. Bunlardan ilki Dana Sınıflaması'dır. Bu sınıflamaya göre huntit, susuz

karbonatlar sınıfında yer almakta ve genel formülü $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$ olarak ifade edilmektedir. Strunz Sınıflaması'na göre ise huntit, dolomit grubu'na bağlı karbonatlardan bir tanesi olarak tanımlanmaktadır [2, 3].

2.1.1 Kristallografik özellikleri

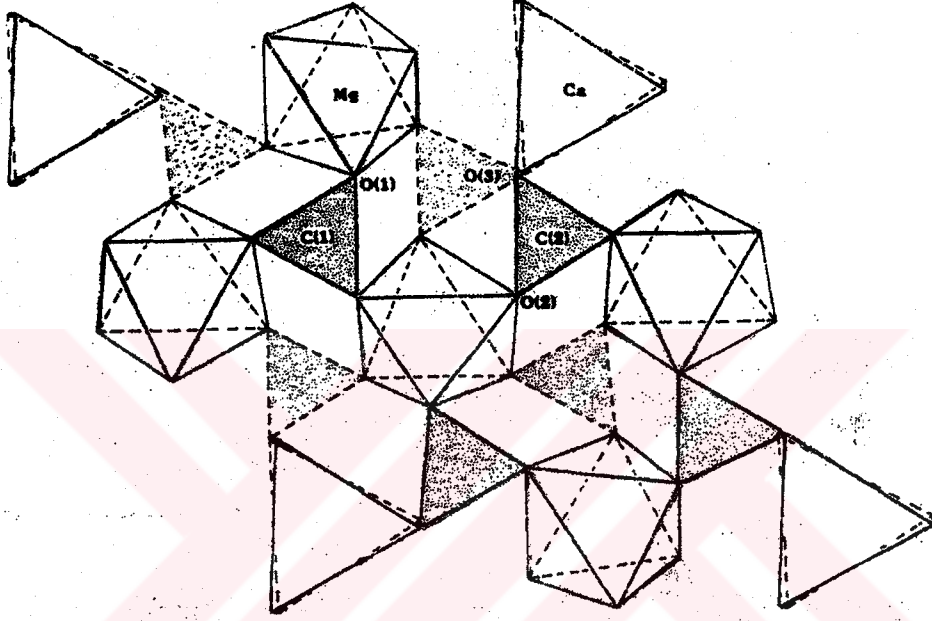
X-Işını Difraksiyon Çalışmaları: XRD çalışmalarında, toz haline getirilmiş huntit numunesi "Duca" bağlayıcısı ile karıştırılarak ince bir tabaka haline getirilmekte ve bakır radyasyonu kullanılarak, tabakalar arası mesafe (d-boşlukları) belirlenmektedir (Şekil 2.2). Huntit, dolomit, manyezit, kalsit, aragonit ve vaterit numuneleri üzerinde yapılan çalışmalarda huntitin diğer karbonatlardan daha farklı olduğu tesbit edilmiştir. Huntitin XRD çalışmalarında kuvvetli piklerinin yoğunluk bazında (I/I_0): 2.833 (1), 1.972 (0.3), 2.888 (0.2) olduğu belirtilmektedir [1, 4].



Şekil 2.2 Tabaka haline getirilmiş huntit numunelerinin tabakaları arasındaki d-mesafesi

X-Işını Kristallografik Çalışmaları: Huntitin difraksiyon verileri ile saf dolomit, saf manyezit ve % 93 oranında manyezit ve % 7 oranında dolomit içeren karışımın difraksiyon verilerinin karşılaştırılması ile yapılan çalışmalar sonucunda; huntitte oldukça farklı bir yapı göze çarpmaktadır. Dolomitin Ca polihedralı (belirli bir şekli olmayan) düzenli bir oktahedral iken (8 yüzlü); huntitin Ca polihedrali düzgün bir trigonal prizma şeklinde görülmektedir. Huntitin açıklanan yapı tabakasının polihedral gösterimi Şekil 2.3'de verilmektedir. Huntitteki Ca atomu 3.15 Å'daki oksijen atomlarıyla bağlı ikinci bir set oluşturmaktadır. Kalsit ve dolomitin yapılarında olduğu gibi, huntitin c ekseninde de toprak alkali polihedral oluşum tabakaları vardır. Bu polihedraller, iki şekilde CO_3 gruplarıyla köşeleri paylaşarak tabakalarla karşılıklı bağlanmaktadır. Bunların $\frac{1}{4}$ 'ü $\text{C}(1)\text{O}_3$ gruplarından oluşan 32 simetriye sahip olan düz plakalar şeklinde izlenmektedir. Eşit kenarlı üçgensel gruplar (0001) eksenine

paralel olarak düzenlenmektedir. Diğer $\frac{3}{4}$ 'ü ise $C(2)O_3$ gruplarından oluşan 2 simetriye sahip düz plakalar şeklinde; fakat (0001) eksenine 6° 'lık bir açıyla yer alan ve eşkenarlı olmayan üçgensel gruplar halinde bulunmaktadır (kenarlar=2.21Å ve 2.24Å). Huntitte bu tabakalar hem Ca trigonal prizma hem de Mg oktahedralları içermektedirler. Bu da dolomitin yapısına ters düşmektedir; çünkü dolomitin yapısında her bir toprak alkali tabakası sadece Ca veya Mg oktahedralları içermektedir [1, 4, 5].



Şekil 2.3 c eksenı boyunca izlenen huntit yapı tabakasının polihedral gösterimi.
(Sabit çizgiler $Z=1/6$ 'dan $1/3$ 'e kadar olan polihedral köşeleri; kesikli çizgiler ise $Z=1/2$ 'deki polihedral köşeleri göstermektedir.)

Ca ve Mg tabakaları arasındaki polihedral bağlantılar, huntite diğer romboedrik karbonat yapılarının diğer bir farkı olarak göze çarpmaktadır. Dolomitin veya kalsitin yapılarında, Ca veya Mg polihedrallarının her biri üst tabakadaki Ca veya Mg polihedralıyla 6 köşenin üçünü paylaşırken; diğer 3 köşe ise alt tabakada yer almaktadır. Huntitte ise, toprak alkali polihedrallar, doğrudan üst ve alt tabakalardaki polihedrallarla bütün köşeleri paylaşmakta; fakat her bir Mg oktahedralı, komşu tabakadaki iki köşeyi paylaşmaktadır. Bu köşe paylaşımı, 3 oktahedral tekrarını oluşturmakta ve sonsuz spiral zincirler halinde c-eksenine paralel olarak hareket etmektedirler [5].

2.1.2 Fiziksel özellikleri

Kırık yüzeyi vermeyen, beyaz ve limon beyazı renklerinde, Mohs sertlik derecesine göre sertliği 1-2 arasında olan huntit, yapısına bağlı olarak oldukça dağılgan bir mineraldir. Gözenekli yapıya sahip olan huntitler dile değdirildiklerinde kolayca dile yapışmaktadır. 4°C'deki özgül ağırlığı 2.696 g/cm³ olan huntit, tırnakla kolayca çizilebilirken, suya bırakıldığında gözenekli bir hal almaktadır. Soğuk asitlerde kolayca köpürerek çözünebilmektedir. Parlaklığı fluoresans özellik gösterip; saydamlığı toprağımsı (mat) ve çizgi rengi beyazdır [1].

2.1.3 Optik özellikleri

Huntit beyaz renkli bir mineral olup, ince kesitte renk vermemektedir. İnce kesit çalışmaları renk saçılımlarının çok kuvvetli olduğunu göstermiştir. 1.615 ve 1.620 refraksiyon indeksli immersiyon sıvılarıyla çalışıldığında, parçacıklarının bazıları renk saçılımları göstermektedir [1].

2.1.4 Kimyasal özellikleri

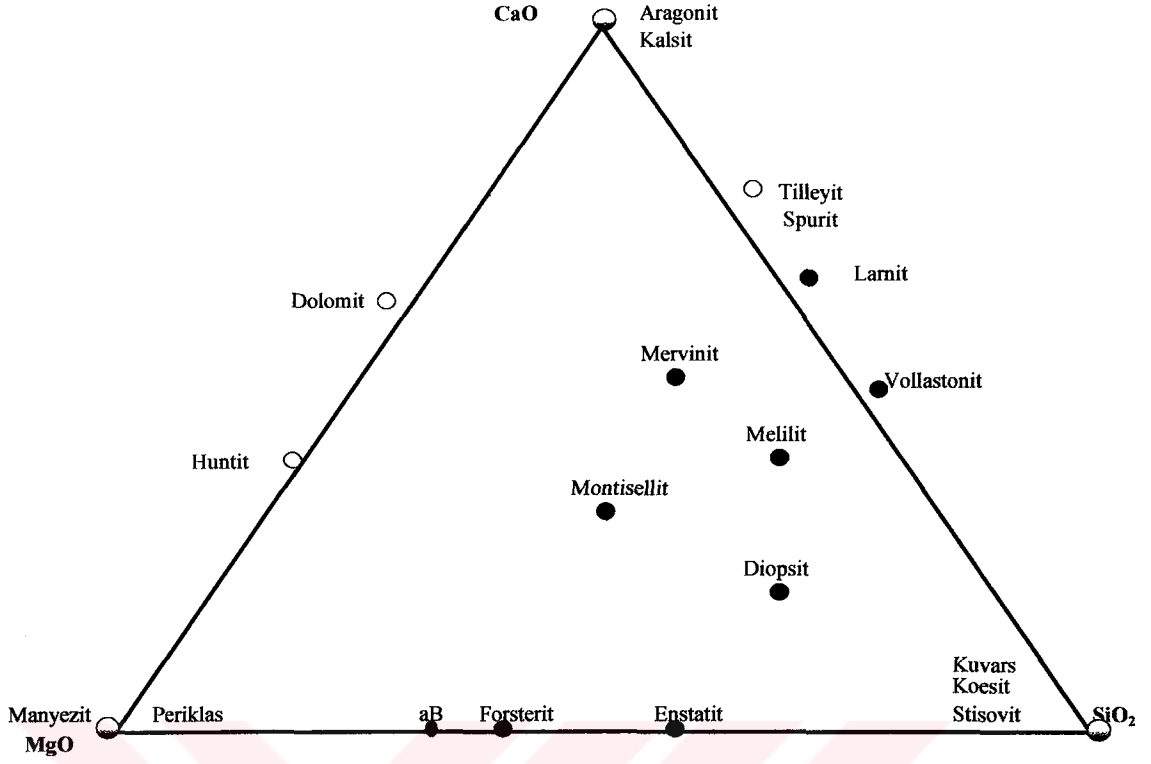
Huntit mineralinin formülü 3MgO.CaO.4CO₂ veya 3MgCO₃.CaCO₃ veya Mg₃Ca(CO₃)₄ olarak ifade edilmektedir. Bu bileşime göre huntit, dolomitte manyezit arasında yer almaktadır. Oluşum ortamlarına bağlı olarak huntitin yapısında az miktarda Si, Fe, Sr, Ba, Ti, B, Al ve Mn elementlerine rastlanmaktadır [1].

2.1.5 Jeokimyasal özellikleri

Huntitin oluşum koşulları incelendiğinde iki farklı sistem ortaya çıkmaktadır. Bu sistemlerden ilki, CaO-MgO-SiO₂-CO₂ sistemi, diğeri ise CaO-MgO-CO₂-H₂O sistemidir.

2.1.5.1 CaO-MgO-SiO₂-CO₂ sistemi

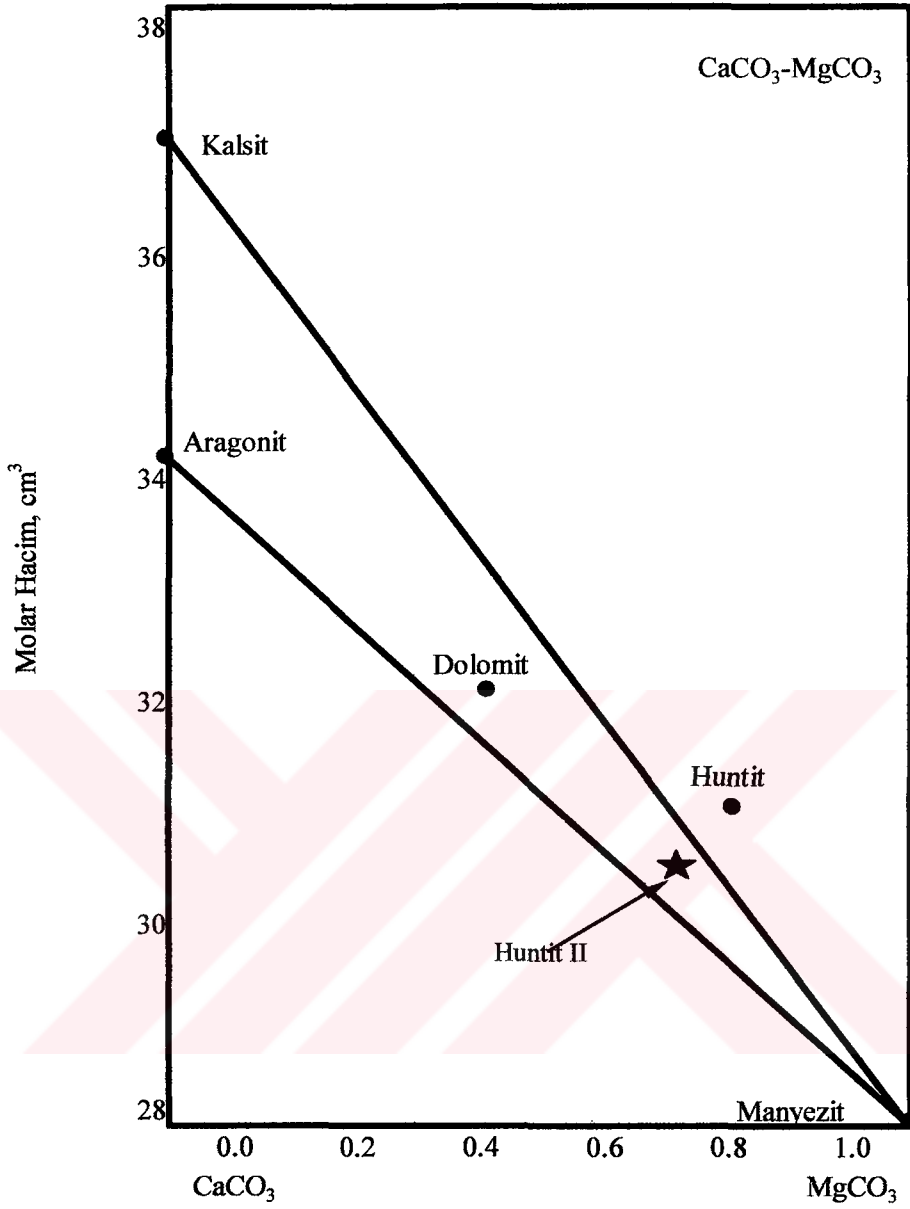
CaO-MgO-SiO₂-CO₂ sisteminde oluşan sadece iki çeşit karbonat grubu vardır. Bunlardan biri tamamen CaCO₃-MgCO₃ alt sisteminde oluşan karbonatları içerirken, diğeri CaO-SiO₂-CO₂ alt sistemindeki silikatlı karbonatlar olarak adlandırılan karbonatları içermektedir. CaCO₃-MgCO₃ sisteminde oluşan karbonatlar dolomit ve huntit iken, CaO-SiO₂-CO₂ sistemindeki silikatlı karbonatlar spurit (Ca₅(SiO₄)₂CO₃) ve tilleyit (Ca₅Si₂O₇(CO₃)₂) tir (Şekil 2.4) [6].



Şekil 2.4 Molar yapısında CaO-MgO-SiO₂-CO₂ bazında oluşan sistemin kristal fazları (*o: Karbonatlar, aB: B mineralinin susuz fazı).

CaCO₃-MgCO₃ Sisteminin bilinen minerallerinin molar hacimleri Şekil 2.5'de görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi, dolomitin molar hacmi kalsit-manyezit karışımından % 0.9 daha küçük ve aragonit-manyezitinkinden ise % 3.5 daha büyüktür. Diğer taraftan huntitin molar hacmi kalsit-manyezit karışımından % 1.6; aragonit-manyezit karışımından ise % 4.0 daha büyüktür [6].

Şekil 2.5'den anlaşıldığı üzere, dolomitin, aragonit ve manyezit karışımına dönüştüğü, huntitin ise yüksek basınçlarda kalsit ve manyezit veya aragonit ve manyezit karışımlarına dönüştüğü görülmektedir [6].



Şekil 2.5 CaCO₃-MgCO₃ sistemindeki tüm karbonatların molar hacimleri

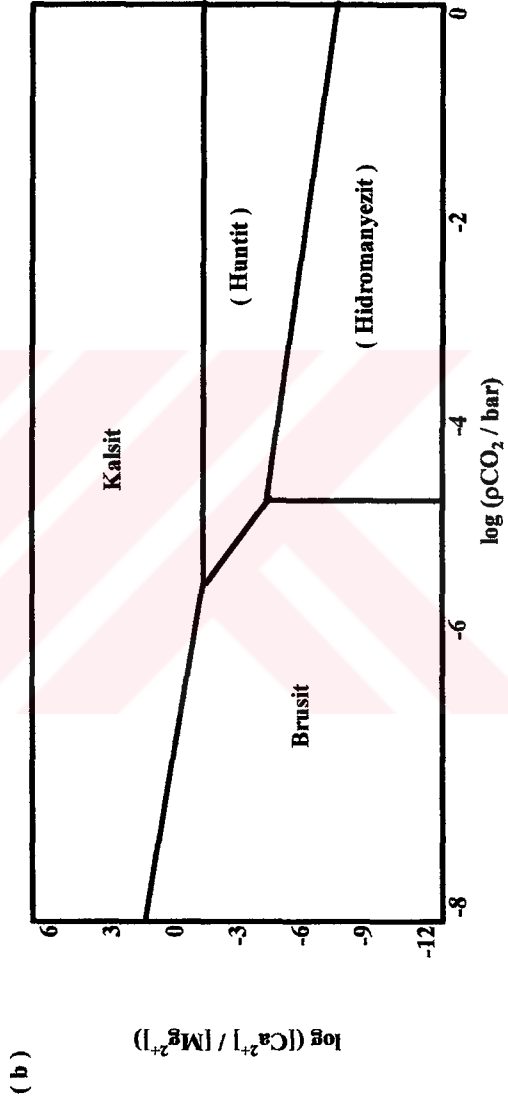
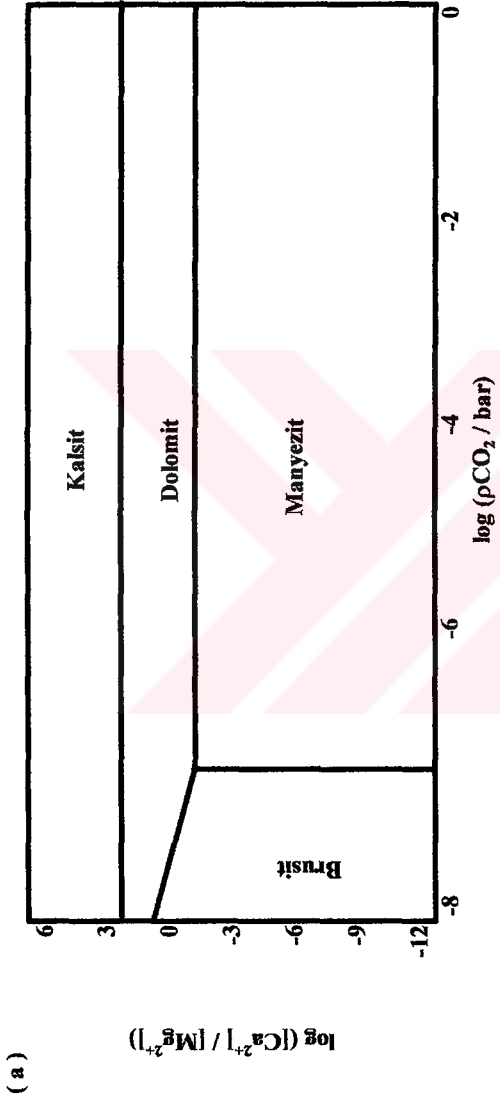
Belirtilen bu sistemde iki temel mineral faz vardır. Bunlar CaCO₃-MgCO₃ sisteminde oldukları bilinen huntit ve dolomit fazlarıdır. Yüksek basınçlarda ve yüksek sıcaklıklardaki bu iki mineralin faz davranışlarının sonuçları aşağıda verilmektedir.

Oluşum koşullarına göre, dolomit ve manyezit arasında yer alan bir mineral olan huntitin basınç altında davranışlarını incelemek üzere çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bu araştırmalardan huntitin bu basınçlar altında tamamen farklı bir faza dönüştüğü (Huntit II) görülmektedir. 65 kbar basınç altında Huntit II fazı tamamen dolomit ve manyezit karışımına dönüşmektedir. Huntit II'nin hacminin huntitin hacminden daha küçük fakat; dolomit ve manyezit karışımının hacminden daha büyük olduğu

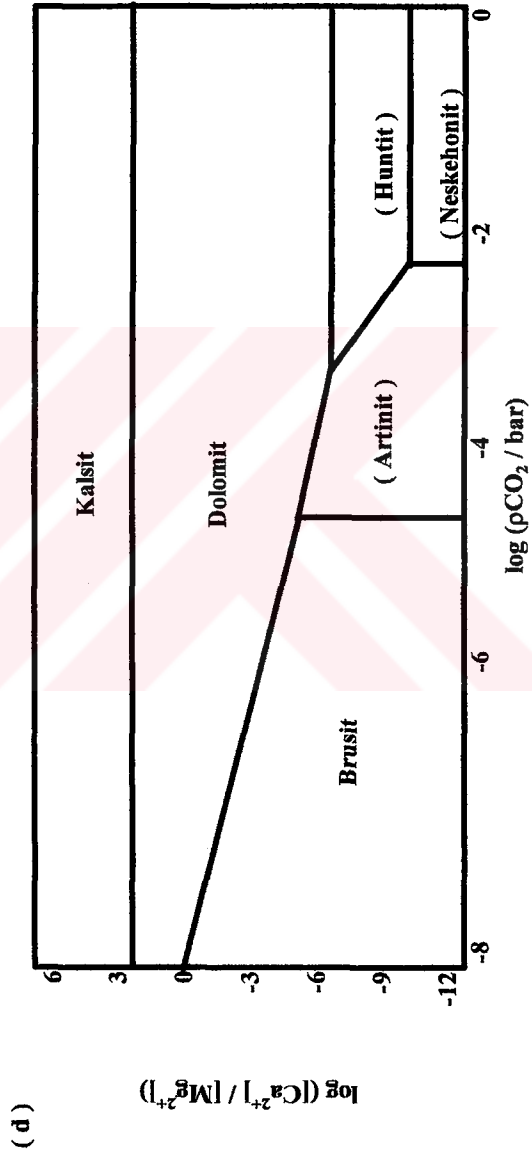
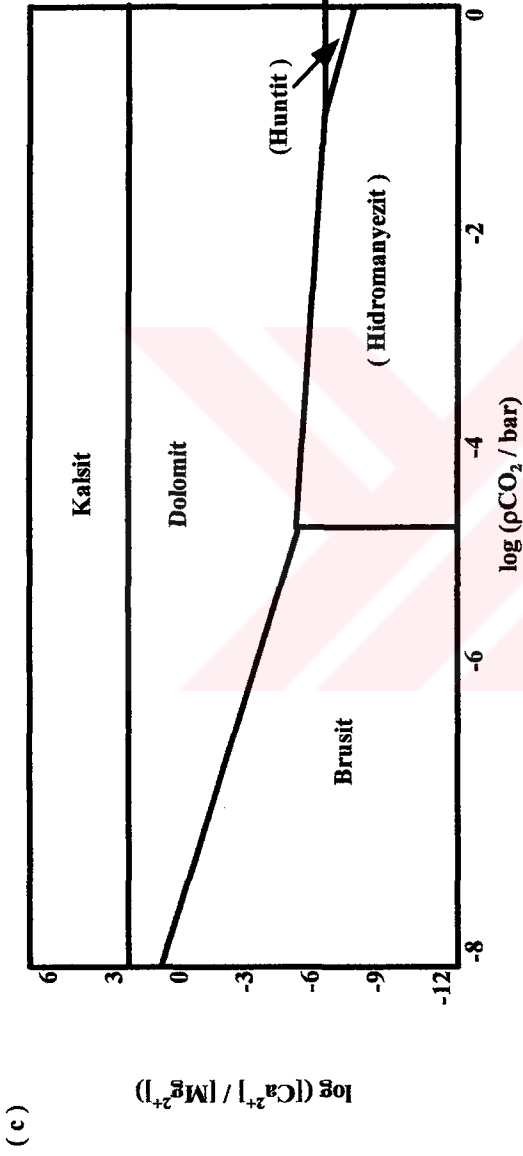
belirlenmiştir. Bu koşullar altında, Huntit II'nin birim hücresindeki molekül sayısının 8 olduğu bilinmektedir. Bu yüzden, Huntit II'nin molar hacmi $120.75 \pm 0.12 \text{ cm}^3$ olarak hesaplanmaktadır. Bu değer huntitin molar hacminden yaklaşık % 1.8 daha küçük; dolomit ve manyezit karışımının molar hacminden ise yaklaşık % 0.3 daha büyüktür. 65-70 kbar'lık bir basınç altında, söndürme deneyleri sonucu açığa çıkan Huntit II'nin dolomit ve manyezit karışımına dönüştüğü belirlenmiştir [6].

2.1.5.2 CaO-MgO-CO₂-H₂O sistemi

CaO-MgO-CO₂-H₂O sistemi üzerinde gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda bir çok araştırmacı bu sistemde oluşan dolomit ve huntitin oluşum ve bozunma entropilerini belirlemişlerdir. Stout ve Robie (1963), kalorimetrik yöntemlerle dolomitin ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), standart ısı kapasitesini ve entropisini tesbit ederek, dolomitin bozunma verilerinin termodinamik analizleri sayesinde, oluşumun standart entalpisini ve Gibbs enerjilerini de hesaplamışlardır. Hemingway ve Robie (1972, 1973) ise, kalorimetrik yöntemlerle huntitin ($\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$), standart ısı kapasitesini, standart entropisini ve standart entalpisini tesbit etmişlerdir. Şekil 2.6'da gösterilen stabilite diyagramları kinetik olarak dolomit, manyezit ve hidromanyezit fazlarının ortadan kalktığını açıklamaktadır. Eğer bu diyagramlarda huntit için $\Delta_f H^\circ_{298}$ (huntit) değeri $-1131.55 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak hesaplanırsa, Şekil 2.6c'de huntitin stabilite aralığı kaybolmakta Şekil 2.6d'de ise oldukça dar bir aralıkla sınırlanmaktadır [7-11].



Şekil 2.6 25°C'de CaO-MgO-CO₂-H₂O sisteminin faz diyagramları. (a) Doğal manyezit, dolomit ve kalsitle brusitin stabil dengeleri. (b) Manyezit ve dolomit hesaplamalarda ihmal edilmiştir. (c) Manyezit hesaplamalarda ihmal edilmiştir. (d) Manyezit ve hidromanyezit hesaplamalarda ihmal edilmiştir.



Şekil 2.6 (devamı) 25°C'de CaO-MgO-CO₂-H₂O sisteminin faz diyagramları. (a) Doğal manyezit, dolomit ve kalsitle brusitin stabil dengeleri. (b) Manyezit ve dolomit hesaplamalarda ihmal edilmiştir. (c) Manyezit hesaplamalarda ihmal edilmiştir. (d) Manyezit ve hidromanyezit hesaplamalarda ihmal edilmiştir.

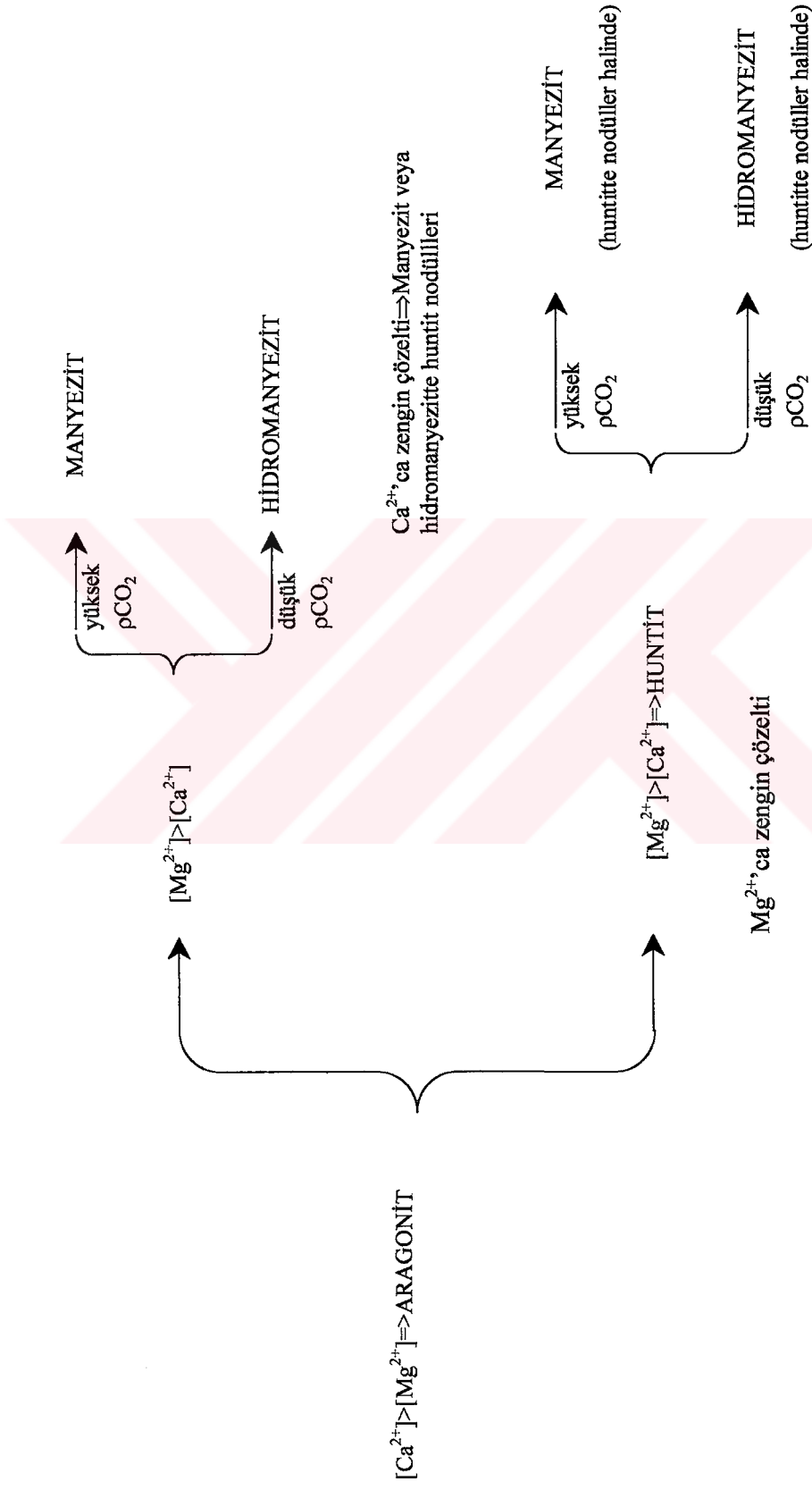
2.1.6 Jeolojik özellikleri

Huntit, dolomit veya manyezit içeren kayaların yüzeysel ayrışması veya alterasyonu sonucu oluşmaktadır. Manyezit içeren kayaların boşluklarında, travertenlerde, soğuk yeraltı suyundan çok ince taneler halinde çökelmiş olarak mağaralarda ve fay zonlarında bulunabilmektedir [1].

Literatürde huntit oluşumları hakkında pek fazla bilgi yoktur. Bunun nedeni, huntit bileşiklerinin manyezit ve dolomit bileşikleri kadar duraylı olmamasıdır. Magnezyum çökelleri veya kuru buharlaşmış basenlerde çökelmeler şeklinde ve azalan yüzey sularından çökelen yığınlar şeklinde bulunan paleosellerde, volkanik kayalardaki kırıklara girmiş olarak ve spaleotemler şeklinde bulunmaktadır [1].

Hidromanyezit ve aragonit içeren karbonat yatakları, Mg/Ca oranının 30'a kadar yükselen tersiyer döneminden günümüze kadar ulaşan tuz-alkali esaslı göllerin evaporasyonu ile oluşmuştur. Köken olarak evaporatik yataklardır. Huntit, hidromanyezit ve manyezit içeren yataklar ise Mg/Ca oranı 500'e varan göllerde, çökelmeler sonucu oluşmaktadır [13]. Nitekim laboratuvar çalışmaları, hidromanyezitin, magnezyumca ve sodyum bikarbonatca zengin çözeltilerden doğrudan çökelebildiğini göstermektedir. Bu yüzden huntit ve hidromanyezitin ya doğrudan çökerek ya da aragonit ve/veya hidromanyezitin alterasyon ürünü olarak oluştuğu anlaşılmaktadır [14, 15].

Karbonatların çökmesi; baziklik, CO₂ kısmi basıncı ve çözeltideki Mg veya Ca oranına bağlıdır. Magnezyum esaslı bir çözeltideki Ca konsantrasyonu yüksekse, önce aragonit, bunu takiben huntit ve son olarak da hidromanyezit çökelmektedir. Mg konsantrasyonu ve CO₂ kısmi basıncı yüksek olduğunda manyezit oluşmakta; diğer taraftan düşük CO₂ kısmi basıncı sabit Mg/Ca oranı için hidromanyezit oluşumunu belirlemektedir. Çözeltideki magnezyum azlığı, huntitin çökmesine neden olmaktadır (Şekil 2.7) [14, 15].



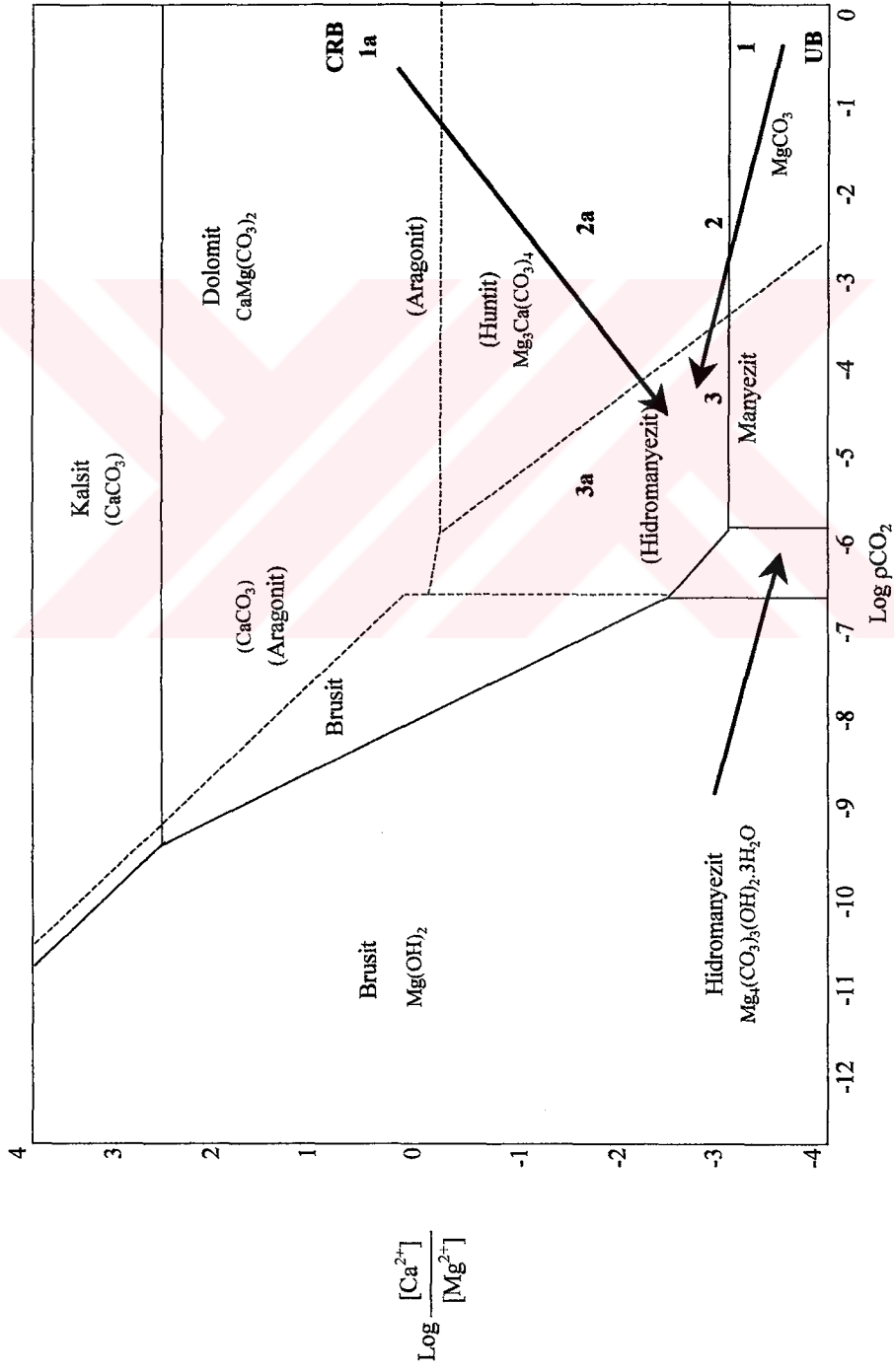
Şekil 2.7 Karbonatların CO_2 kısmi basınçları ve Mg/Ca oranlarının şematik gösterimi [14, 15]

Arazi ve laboratuvar ölçümlerinden elde edilen jeolojik ve mineralojik verilere dayanılarak, karbonat oluşumları için aşağıdaki model önerilmektedir.

Ultrabazik katmana sahip olan manyezit devam eden katmanlar oluşturarak ve çözeltide Mg ve Ca uzaklaştırarak ilk aşamada çökelmektedir (Şekil 2.8, Nokta 1). Bu aşamada çözeltide magnezyumca zengin katmanlarda nodüller veya dağılmış parçacıklar şeklinde bulunan huntitin çökmesini mümkün kılan yeteri kadar kalsiyum görülmektedir (Şekil 2.8, Nokta 2). Huntit nodüllerinin oluşumu, killi sedimanların oluşması sırasında da devam etmektedir. Hidromanyezit, huntit ile beraber sadece ince bir tabaka halinde çoğunlukla karbonat iyonlarının düşük konsantrasyonu sonucu oluşmaktadır (Şekil 2.8, Nokta 3) [14, 15].

Çökelmeler sonucunda manyezit-huntit birliklerinin çevrimsel gelişimi de devam etmektedir. Bu da yoğun akımlarla oluşmuş kil ve kireçtaşı ile yataklanmış olan bir çok magnezyum karbonat tabakaları oluşturmaktadır. Bu olay da Neojen evre sırasında gölleri besleyen magnezyumca zengin suların varlığının bir kanıtı olarak göze çarpmaktadır [14, 15].

Kalkerli ve dolomitik alt katmanda ise, ilk olarak aragonit çökelmektedir (Şekil 2.8, Nokta 1a). Aragonitin çökmesi, huntitin oluşturduğu çözeltiden yeterli miktarda Ca ve CO_3 iyonlarını uzaklaştırmaktadır (Şekil 2.8, Nokta 2a). Hidromanyezitin çökmeye başladığı noktada, huntitin çökmesi sırasıyla göl sularında CO_3 ve 1:3 hidromanyezit birliklerinde 1 cm boyutuna kadar küçük tanecikler halinde bulunmaktadır (Şekil 2.8, Nokta 3a) [14, 15].



Şekil 2.8 Karbonatların çökeltme yönleri (CRB, karbonat katmanı, UB, ultrabazik katman) [14, 15]

Literatürde yer alan önemli huntit yatakları, A.B.D.'deki Currant Creek yatakları ve Yunanistan'daki Kozani yataklarıdır. Ülkemizde ise bilinen önemli yataklar Göller Bölgesi'ndeki Salda ve Eğirdir Gölü 'nde bulunmaktadır.

Salda Gölü (Türkiye) Yatakları

Huntit-hidromanyezit birliklerinin görüldüğü Salda Gölü Burdur İli sınırları içerisinde Yeşilova İlçesi'nin batısında yer almaktadır. Salda Gölü'ndeki oluşumları, göl suyunun çekilmesi ile birlikte açığa çıkan dip çamurlarının atmosferdeki CO₂'i bünyelerine absorbe etmeleri ve CO₂'in absorblanmasının, kuruma çatlaklarının etkisi ile daha derinlere nüfuz etmesiyle oluşmuştur. CO₂'in absorpsiyonu ile birlikte kriptokristalin manyezit oluşumu gerçekleşmektedir. Oluşan beyaz renkli MgCO₃.Mg(OH)₂.XH₂O bileşimli kısım bünyesine tekrar su aldığındaki stromatolitik tabakalanma gösteren bir çamur oluşturur. Beyaz renkli manyezit ve hidromanyezitli stromatolitik kabuk gölün dalga hareketleriyle kopartılır. Kopartılan ve sahile taşınan stromatolitik parçaları daha sonraki dalga hareketleri ile tekrar kopartılarak daha küçük parçalara bölünür. Bu kez kopma daha önce oluşmuş olan kuruma çatlaklarında gerçekleşir. Böylece daha yaşlı olan manyezit nodülleri daha küçük, yuvarlak ve küresel boyut kazanırken daha genç olanlar ise iri taneli ve düzensiz şekilli olarak bulunurlar [12, 13].

Bölgede üst üste gelmiş tektonik birimler bulunur. Bunlar alttan üste doğru olarak ofiyolitik seri, Kızılcadağ melanjı ve Jura yaşlı Doğanbaba kireçtaşlarıdır. Ofiyolitik seri içinde çok sayıda küçük damar ve stokvork şeklinde manyezit oluşumları bulunmaktadır. Manyezit oluşumları fay zonlarında bir kaç santimetreden 25-30 cm'lik kalınlıklara kadar bulunurlar [12, 13].

Ofiyolitik serinin başlıca ayrışım ürünleri olan serpantin ve manyezit, Salda Gölü ile ilişkili dereler vasıtasıyla göl ortamına taşınarak gri renkli manyezit çamurları oluşturmaktadır. Manyezit çamurları gölün su seviyesinin düştüğü aylarda sahilde yüzeylenirler. Manyezit çamurları genellikle magnezyum karbonat, magnezyum hidroksit, magnezyum silikat, huntit, kalsit, dolomit, kromit, sodyum, magnezyum, kalsiyum, demir ve iz elementleri içeren farklı özelliklerdeki çamur matriksli çökellerdir [12, 13].

Eğirdir Gölü (Türkiye) Yatakları

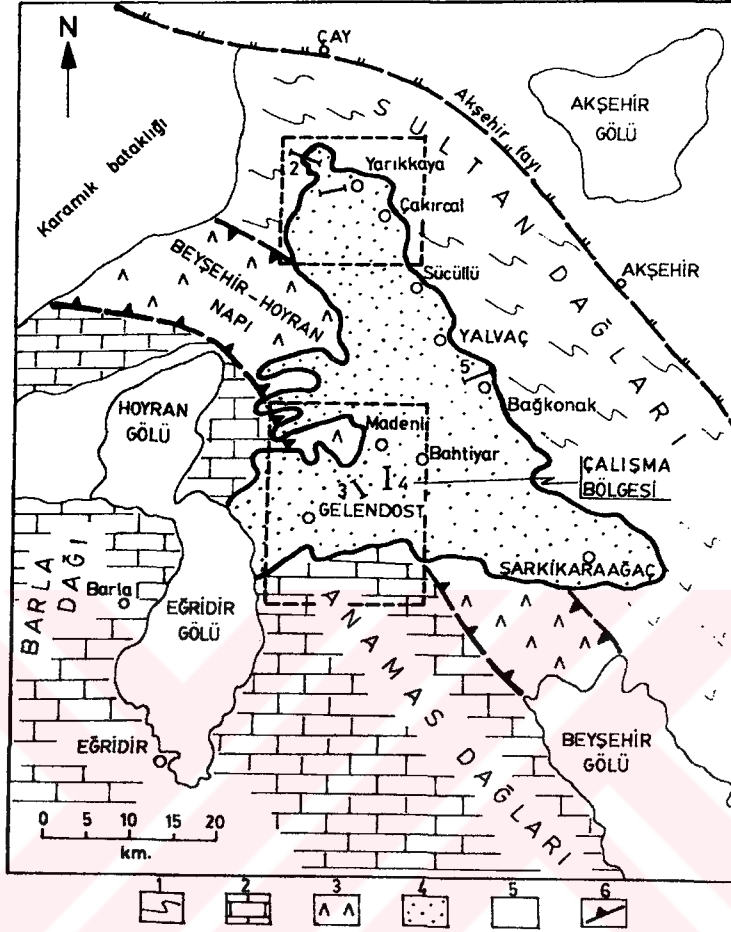
Çalışmalara esas olan numunelerin alındığı havza, Isparta bükümlü olarak adlandırılan ve egemen olarak Neojen öncesi tektonizması tarafından biçimlendirilen bir yapının iç kısmında yer almaktadır (Şekil 2.9). Havza kuzeyden ve doğudan Sultan Dağları ile, güneyden Anamas Dağları ile çevrilidir. Sultan Dağları büyük bölümüyle düşük dereceli metamorfik kayalar (Ordovisiyen-permiyen) ile karbonatlardan (Triyas-Kretase) oluşmaktadır. Bölgedeki düşük dereceli metamorfikler Sultandede Formasyonu şeklinde, karbonatlar ise, Hacılabaz Kireçtaşı olarak adlandırılmaktadır. Yöredeki meta-sedimentitler egemen olarak sleyt, fillit, meta-kumtaşı ve meta-çakıltası ile yersel kuvarsit bileşenlerinden oluşmaktadır. Triyas-Jura yaşlı Hacılabaz Kireçtaşları genellikle orta-koyu grimsi, kalın ile çok kalın katmanlı, yersel masif kireçtaşlarından ve dolomitli kireçtaşlarından yapıdır.

Hacılabaz Kireçtaşları altlayan Seydişehir Formasyonuna ait meta-sedimentitleri Çakırcal doğusunda uyumsuz olarak üstler. Ancak Yarıkkaya'nın kuzeyinde ve batısındaki alanlarda, Seydişehir Formasyonuna ait bileşenler, Hacılabaz kireçtaşını tektonik bir dokanakla üzerler.

Havzayı güneyden çevreleyen Anamas Dağları büyük bölümüyle Beydağ otokton karbonatlarına ait kireçtaşlarından yapıdır. Bu karbonatlar, Triyas ile Kretase arasında olup, kalınlıkları Beydağları bölgesinde 5000 metreye kadar ulaşmaktadır. Anamas Dağları'nı oluşturan karbonatlar, yersel resifal özellikteki masif kireçtaşları ile dolomitik kireçtaşı ve ince katmanlı pelajik kireçtaşı bileşenlerinden oluşmaktadır.

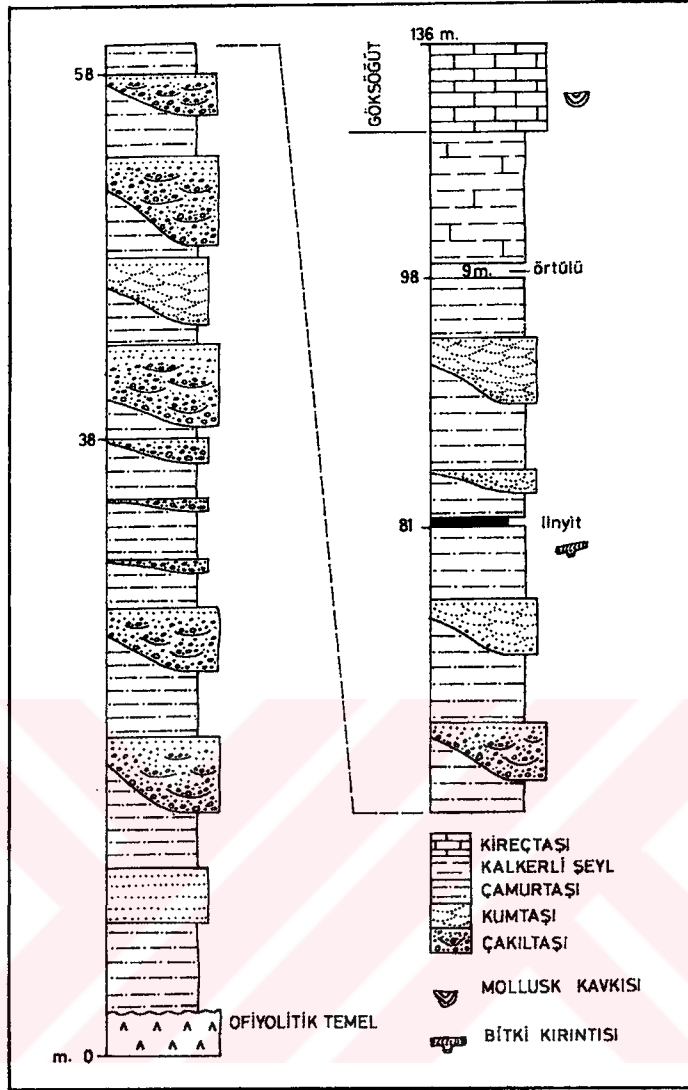
Havzanın güneyinden başlayıp, batı kıyısı boyunca kuzeye doğru devamlılık gösteren ofiyolit karmaşığı, "İç Toros Ofiyolitli Napı" olarak adlandırılmış olup, lütesiye başında bölgeye yerleşmiş olabileceği öngörülmüştür. Genellikle havzayı batıdan sınırlayan bu ofiyolitler, egemen olarak ileri derecede makaslanmış serpantin, diyabaz, katmanlı çört ve değişik boyutlardaki bloklar ile olistrostromal seviyelerden meydana gelmektedir. Manyezit ve kromitlerden oluşan ekonomik cevher arakatkıları Madenli güneyindeki serpantinleşmiş ultrabazikler içinde yersel olarak bulunmaktadır. Şarkikaraağaç ve Madenli çevresinde geniş bir alanda yüzeylenen ve aynı zamanda Beyşehir-Hoyran naplarını oluşturan ofiyolit temel yükseltisi, Yalvaç havzasını Beyşehir Neojen havzasından ayıran Neojen öncesine ait paleomorfolojik bir engel meydana getirmektedir. Triyas-Kretase yaşlı allokon

kireçtaşları Madenli çevresinde ofiyolit karmaşığı üzerinde değişik boyutlardaki naplar şeklinde bulunmaktadır (Şekil 2.10) [14].



Şekil 2.9 Yalvaç-Yarıkkaya neojen havzasının jeolojik konumu, harita yapılan bölgeler ve ölçülmüş kesit yerleri

- (1) Metasedimanter kayalar (Ordovisiyen-Permiyen)
- (2) Beydağ otokton karbonatları (Triyas-Kretase)
- (3) Ofiyolit karmaşığı (Lütésiyen)
- (4) Yalvaç Neojen havzası
- (5) Alüvyon
- (6) Bindirme fayı



Şekil 2.10 Madenli formasyonuna ait ölçülmüş tipik kesit

Çalışmalara konu olan Mg- polianyonlu bileşiklerin ana kaynağı, bölgede geniş yayılımlar gösteren ofiyolitik kayalar ile bu kayaların yakın çevresinde etkili olan ve güncelliğini koruyan aktif tektonizmadır. Bu genel yapı, ofiyolitik kayalarda önemli ölçüde ayrışma ve alterasyon olaylarına neden olmakta ve bu değişimler de Huntit, hidromanyezit, manyezit ve diğer mikro ölçekte tespit edilebilecek olan Mg-içerikli polikarbonatların oluşumu ve çökelimi için gerekli olan anyon ve katyon kaynağı yaratmaktadır.

Currant Creek (A.B.D.) Yatakları

Currant Creek manyezit yatakları Nevada'nın Horse Range Bölgesi'nde yer almakta ve bölgenin doğu kesimindeki kuzey batı doğrultulu White Pine Range'e paralel

tersiyer volkanik kayalardan oluşmaktadır. White Pine Range bölgesinin paleozoik kayaçlarından doğuya doğru volkanik kayaçlar, tabakaları oluşturmaktadır. Fakat bir çok fay tarafından tabakalar kesilmektedir. Paleozoik (1. zaman-225-670 milyon yıl önce) kayaçlar doğrudan, dasitleri içeren bir seri boyunca uzanmaktadırlar. Huntitin de içinde bulunduğu farklı tip minerallerin parajenetik sıralanışları en son meteorik evrede oluşmaktadır. Huntit, çatlaklarda yer alan kalsit ve demir oksitlerden daha genç yaşıdadır; fakat bazı kalsitlerden daha yaşlıdır. Huntitin manyezit yataklarındaki magnezyum birikimlerini içeren soğuk zemin sularında çok ince bir toz halinde çöktüğü de bilinmektedir [1].

Kozani (Yunanistan) Yatakları

Kuzey Yunanistan ile Eski Yugoslavya'nın güneydoğusunda bulunan lakustrin yatağında neojen yaşlı tektonik aktivitelerin sonucu olarak huntit ve hidromanyezit mineralleri oluşmuştur. Kozani Baseni olarak adlandırılan bu bölgede ticari amaçlı işletilen huntit ve hidromanyezit yatakları bulunmaktadır. Kozani'nin güney doğusunda yer alan Neroida-Lefraka Bölgesi'nde bulunan huntit yatakları, % 95'i huntit+hidromanyezitten oluşmakta; geri kalan % 5'lik kısım ise aragonit, dolomit, kalsit ve manyezitten oluşmaktadır [15, 16].

Kozani Baseni, Yunanistan Batı Makedonya'da 400 km²'lik bir alanda yer almakta ve esas olarak Mesozoik yaşlı ultrabazik kayaçlar, dolomitler ve mermerlerden oluşmaktadır. Yatak, maksimum kalınlığı yaklaşık 550 m'den oluşan en üst Neojen yaşlı sedimanter kayaçlardan oluşmaktadır. Bu kayaçlar yatağın batısından kuzeybatısına kadar uzanan maksimum kalınlığı 400 metre olan oluşumlar şeklinde olup koyu renkli dolomitik mermer taşı, kil taşı, mermer taşı, opal ve porselanitler (opalce zengin kayaçlar) farklı kalınlıktaki linyit damarlarıyla beraber yataklanmışlardır. Bu yatakların daha üstte çökelen kayaçları ise yatağın güneyinden güneydoğusuna doğru uzanmakta olup kalınlıkları 100 metreyi bulmaktadır. Bunlar; grimsi, donuk beyaz, dolomitik mermer taşı ve diatomik kumtaşı, stramatolitik (farklı ortamlarda oluşmuş büyük kütleler) kireçtaşı, volkanik tuf ve farklı oranlarda hidromanyezit, manyezit, huntit ve aragonit karışımından oluşmaktadır [15, 16].

Genellikle, hidromanyezit oluşumları çok ince taneli huntitte 5 cm'lik asimetrik nodüller halinde gözlenirken; manyezit oluşumları çok ince dağılımlı manyezit-huntit kütlelerinde ve diatomik kayaçlarda 1 metreye ulaşan büyük simetrik ve asimetrik nodüller halindedir. Bunlar basenin güneybatı kesiminde yer almaktadırlar. Huntit

oluşumları ise kil taşında 15 cm kalınlığa kadar ulaşan küresel veya düz nodüller halinde veya basen boyunca manyezitle karışım halinde oluşmuştur. Magnezyumca zengin karbonat minerallerinin oranları, basen boyunca farklılıklar göstermektedir. Genelde manyezit, güneybatıdaki magnezyumca zengin ultrabazik kayalara, huntit-hidromanyezit birlikleri ise, doğudan güneydoğuya giden karbonat yataklanmalarına yaklaştıkça artmaktadır [15, 16].

2.1.7 Huntit-hidromanyezit birliklerinin ticari incelenmesi

Kozani Bölgesi'ndeki huntit-hidromanyezit birlikleri, bugün için dünyada ticari olarak üretim yapılan tek oluşumdur. Kozani Kasabası'nın güneydoğusundaki iki maden yatağından yılda 15.000 ton cevher üretilmektedir. Bu yataklar yaklaşık 4 metre kalınlığında olup, 5.000.000 ton'dan fazla rezerve sahiptir. Ocaktan çıkarılan huntit-hidromanyezit cevherleri az miktarda aragonit ve manyezit içermektedirler. Aragonit ve manyezit mineralleri huntit ve hidromanyezite göre daha iri boyutlu olduklarından, boyuta göre sınıflandırma işlemiyle ortamdaki uzaklaştırılmaktadırlar. Malzeme önce kurutulup daha sonra bıçaklı tip değirmenlerle öğütülür ve havalı klasifikatörlerle huntit/hidromanyezit oranı 1/1'den 6/10'a kadar olacak şekilde zenginleştirilmektedir. İşlenmiş cevher % 95'den daha fazla parlaklığa sahip olup, tane boyutu 10 mikron'dan küçüktür. Malzemenin özgül yüzey alanı 10 m²/g'dan büyüktür [17-30].

2.2 Dünya'da Huntit Üretimi ve Ticareti

Dünya endüstriyel mineral piyasasına yeni giren huntitin, bulunduğu ülkeler göz önüne alındığında sadece Yunanistan'daki yatakların ekonomik olarak değerlendirildiği daha önceki bölümlerde açıklanmıştı. Buna karşılık Amerika Birleşik Devletleri, Avustralya, Fransa, Macaristan ve Türkiye'de belirli oranlarda rezervlere sahip olmasına karşın gerek huntit mineralinin gerek yataklanma şekli gerekse rezervlerin düşük olması yatakların işletme ekonomikliğini düşürdüğünden işletimi yapılmamaktadır.

Rheinische Kalksteinwerke GmbH (RKW) ve Dr. G. Georgiades'in birleşmesiyle kurulan White Minerals SA şirketi, 250 milyon drahmilik bir yatırımla Yunanistan'daki Kozani Baseni'nde bulunan ocağın hemen yanına kırma ve kurutma tesisi kurmuştur. Tesis, RKW'nun yan kuruluşu olan ve nihai işlemlerin gerçekleştirildiği İsviçre'deki Incemin AC için kısmen işlenmiş ürün elde etmektedir. İngiliz kökenli Microfine Minerals Ltd.'nin yan kuruluşu olan ve Yunanistan'daki dolgu kalitesindeki huntit üretiminde ikinci sırada olan Microfine Hellas AME yılda 4000 ton ham huntit

ve 4000 ton işlenmiş nihai ürün üretmektedir. Zenginleştirme tesisi Kuzey Yunanistan'da yer alan Selanik'in kuzey batısında olan Gianitsa Kasabası'nda bulunmakta ve bu tesiste ham huntit kurutma, öğütme ve tamamı 8 mikron altına indirilmek suretiyle boyutlandırılmaktadır. Üretilen ham huntitin tamamı ve işlenen malzemenin % 80'i ihraç edilmektedir. Günümüzde sadece ticari kağıt üretici bir firma az miktarda huntiti kağıt için de kaplama kalitesinde dolgu malzemesi olarak kullanmaktadır [17-30].

2.3 Kullanıldığı Alanlar

Huntitin ilk olarak Eski Mısır Anıtları'nda boya katkı malzemesi olarak kullanıldığı tesbit edilmiştir [30]. Huntit-hidromanyezit karışımları boyalarda, dolgu ve genişletici, özel bağlayıcı ve yapıştırıcı, özel tip lastiklerde dolgu sertleştirici ve kağıt sanayinde kaplama malzemesi olarak kullanılmaktadır. Huntit-hidromanyezit cevherlerinin günümüzdeki en önemli kullanım alanı ise, belli oranlarda doğal veya sentetik brusit ile karıştırılarak, polimerlerde alev geciktirici dolgu malzemesi olarak kullanılmasıdır [17-30].

Huntit ve hidromanyezit minerallerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak;

- Yüksek parlaklığı ve beyazlığından dolayı; kağıt kaplama ve emülsiyon boya sanayinde,
- Isıtıldığında ortaya çıkan su buharı ve karbon dioksit içeriğinden dolayı; alev geciktirici hammadde üretiminde,
- İnce boyutu ve düz şeklinden dolayı; özel elastik ürünlerin güçlendirilmesi ve reolojik kontrolün sağlanması amacıyla,
- Yüksek kimyasal saflığından dolayı, polimerlerde oluşan ısı, ışık ve zamana bağlı olan bozunmalara karşı direnci sağlamak amacıyla kullanılmaktadır.

2.4 Alev Geciktiriciler

Gündelik yaşamda kullandığımız bir çok malzemenin yangına karşı dayanımı artırmak amacıyla, alev geciktirici hammaddelerin katkı malzemesi olarak kullanılması önem kazanmaktadır. Tekstil, yapı, elektrik-elektronik ve otomotiv gibi bir çok sektörde alev geciktirici hammaddelerinin kullanıldığı alanlar olarak başta gelmektedir [19, 20, 25, 27, 28, 29, 30, 32, 33, 34, 35, 36].

Dünyadaki yangın istatistikleri incelendiğinde, son yıllarda ölümlü vakalarda artış olduğu görülmektedir. Bu yüzden alev geciktirici katkı malzemelerinin önemi ve kullanım alanları gün geçtikçe artmaktadır.

Plastik malzemelerin neredeyse tamamı hidrokarbon esaslı olup yanma özelliğine sahiptirler. Bina/inşaat, insan taşımacılığı, elektrik ve elektronik eşyaların kullanıldığı evler gibi güvenliğin gerektiği yerlerde bu malzemelerin yanmaması veya en azından zor tutuşması ve zor alev alması gerekmektedir. Polyvinyl chloride (PVC) ve modifiye edilmiş polypropylene (PPO) gibi termoplastik malzemelerin yanmaya dayanıklı olmaları bazı katkı maddeleriyle gerçekleşmektedir [19, 20, 21, 23, 25, 27, 28, 29, 30, 32, 33, 34, 35, 36].

Alev geciktirici katkı maddeleri, yanmayı gerçekleştiren veya körükleyen koşulları engelleme yönünde işlev görürler. Alev geciktirici katkı maddeleri, ortamdaki oksijeni yok ederek alevi söndürür veya ısıyı absorblayarak su buharı ve/veya karbondioksit açığa çıkarır ve sıcaklığı düşürür. Çeşitli alev geciktirici katkı maddeleri sinerjik etkilerinden dolayı, birlikte de kullanılırlar. Araştırmalar, yangın sırasında insan için en tehlikeli unsurun alev veya sıcaklığın olmadığı; gerçek tehlikenin yanma sırasında açığa çıkan zehirli ve yoğun duman olduğunu ortaya koymuştur. Yangın sırasında hem alevin geciktirilmesi, hem de zararlı gazlar ve dumanın önlenmesi, söz konusu alev geciktiricilerin kullanımı ile mümkün olabilmektedir.

Alev geciktirici kimyasal maddeler temel olarak iki gruba ayrılmaktadır:

2.4.1 Reaktif bazlı alev geciktiriciler

Genellikle doymamış poliestерler veya epoksiler ile beraber kullanılan ve esas olarak çeşitli reaktiflerin organik bileşiklerinden elde edilen reçineler şeklinde kullanılan alev geciktiriciler reaktif bazlı alev geciktiricileri oluşturmaktadır. Poliestерlerde HET asit (klorin esaslı) veya dibromoeopentil glikol (DBMPG) tipi reaktif bazlı alev geciktiriciler kullanım alanı bulmaktadır. Epoksilerle, en iyi sistem yangın sırasında toksik olarak zararsız olan reaktif fosfor organik bileşikler olarak görünmektedir ve reçine matriksine kimyasal olarak bağlanmaktadır [25].

2.4.2 Katkı bazlı alev geciktiriciler

Genellikle mineral esaslı veya yapay kimyasallardan oluşan bileşikler katkı bazlı alev geciktiricileri oluşturmaktadırlar. Katkı bazlı alev geciktiriciler, reaktif bazlı alev geciktiricilere oranla daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Katkı bazlı alev geciktiriciler aşağıdaki şekilde sınıflandırılmaktadırlar:

A) İNORGANİKLER

- Alüminyum trioksit
- Antimuan trioksit
- Fosforlu bileşikler

B) MİNERAL ESASLI BİLEŞİKLER

- Alüminyum trihidrat
- Doğal (Brusit) ve sentetik magnezyum hidroksit
- Huntit/Hidromanyezit

C) HALOJENLİ BİLEŞİKLER

- Klorlu bileşikler
- Bromlu bileşikler

D) DİĞERLERİ (ESAS OLARAK AZOT BAZLI)

- Melamin siyanurat

2.4.2.1 İnorganikler

Alüminyum trioksit:

Alüminyum trioksit, 1-2 kJ/g'lık enerjiyi absorblayarak endotermik bir reaksiyon ile 180°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda bozunmaya başlar. Oldukça etkili bir duman bastırıcı olup yanan malzemelerin yükünü azaltmaktadır. Yanma sırasında oluşan büyük yüzey alanlı alüminyum oksitten dolayı çok ince boyutlu partikülleri de adsorblamaktadır ve yanma esnasında dumandan daha kalın bir tabakanın oluşumunu sağlar. Kontrollü viskozitesi ve oldukça düşük viskoziteye sahip tabakalar oluşturması diğer avantajları olarak sayılabilir [25].

Antimuan trioksit:

Bu tip alev geciktirici katkı maddeleri, halojenli alev geciktiricilerle beraber sinerjik bir etkiye sahiptirler. Antimuan trioksit klorinle olan sinerjisinden dolayı PVC'lerde kullanılmaktadır. Bazı durumlarda, antimuan trioksitin yerine elektriksel özellikleri geliştirilmiş ferrik oksit kullanılmaktadır [24].

Fosforlu bileşikler:

Alev geciktirici pazarında geniş bir yer tutan halojenli ürünlerde alternatif olarak yer alan inorganik alev geciktiricilerin pazar payı sınırlanırken; Birleşik Devletler'de

fosforlu bileşikler duman bastırıcılığı ve korozivitesinden dolayı oldukça yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Günümüzde fosforlu bileşikler, halojenlerle olan sinerjisinden dolayı, antimuan oksitlerin yerini alarak alev geciktiriciler pazarında oldukça geniş bir yere sahip olmuşlardır [25].

2.4.2.2 Mineral esaslı alev geciktiriciler

Mineral esaslı alev geciktiriciler, Alüminyum Trihidrat (ATH), magnezyum hidroksit ve huntit/hidromanyezit'ten oluşmaktadır. ATH, diğer alev geciktirici katkı maddeleri arasında kullanılan en eski alev geciktirici katkı maddesidir. Kullanımı 1970'li yılların başından bu yana devam etmektedir. Magnezyum hidroksit ve huntit/hidromanyezit ise 1980'li yılların sonlarına doğru alev geciktirici katkı maddesi pazarına girmiştir [25].

Yukarda sayılan üç adet mineral esaslı alev geciktiricilerin kimyası oldukça basit gözükmeyle beraber; farklı fiziksel ve uygulama özellikleriyle bir çok alt kategoriye ayrılmıştır. Tablo 2.1'de günümüzde kullanılan en önemli ürünleri sıralanmaktadır.

Tablo 2.1 Mineral esaslı alev geciktiriciler

Cinsi	Ort. Tane Boyutu (mikron)	Kimyasal Saflığı	Parlaklık (%)
İri ATH	40.0-80.0	ortadan yükseğe kadar	85-92
Öğütülmüş ATH	2.5-20	ortadan yükseğe kadar	88-95
İnce Çöktürülmüş ATH	0.8-2.5	yüksek	94-97
Brusit	2.5-20	orta	90-96
İnce Çöktürülmüş Brusit	0.8-2.5	yüksek	94-97
Huntit/Hidromanyezit	2.0-4.0	orta	93-96

Mineral esaslı alev geciktiricilerin tamamı hidroksit (veya sulu karbonat) iyonu içermektedirler. Bunların endotermik bozunma sıcaklıkları 200-400°C'dir. Bu sıcaklıklarda ortama su buharı ve/veya karbondioksit vermektedirler. Alev geciktiriciler aynı zamanda inert gaz çıkışı ile alevi söndürmekte ve ortamı soğutmakta; malzemelerin üzerinde onları alev ve ısıdan koruyan bir çeşit seramik tabaka oluşturmaktadır [25].

Mineral esaslı alev geciktiricilerin yanma sırasında oluşturduğu reaksiyonlar, halojen esaslı alev geciktiricilerin oluşturduğu reaksiyonlardan oldukça farklıdır. Halojenli

bileşikler, gaz fazıyla reaksiyona girerken, mineral esaslı alev geciktiriciler esas olarak katı fazda aktif olmaktadır ve daha az duman oluşturmaktadırlar. Aynı zamanda zayıf zehirleyiciliği, düşük korozivitesi ve çevreye verdikleri düşük zarar ise en belirgin avantajlarıdır. Bu yüzden de, mineral esaslı alev geciktiriciler özellikle tercih edilmektedirler. Binalar için güvenliğin veya hassas ekipmanların korunmasının istenildiği yerlerde de mineral esaslı alev geciktiriciler kullanılmaktadırlar [25].

İşlem sıcaklığı ve yanma sonucunda açığa çıkan nihai ürünün ısı dayanımı, mineral esaslı alev geciktiricilerin tercih edilmesinde ağırlıklı bir rol oynamaktadır. Huntit/Hidromanyezit 250-260°C'de veya magnezyum hidroksit 340°C'de etkili olurken, ATH 200°C'de dekompoze olmaya başlar. Tane boyutu, renk ve ürünün saflığı diğer önemli özelliklerdir. Doğal hammadde esaslı ürünler safsızlıklar içerdiklerinden rengi etkileyebilmektedirler. Genellikle safsızlıklar, diğer bileşenlerle etkileşme riski doğurabilirler ve yan etkilere yol açabilmektedirler. Sentetik ürünler ise genelde fiziksel özelliklerin (çekme gerilimi, elastisite modülü, elektriksel direnç, vs.) daha iyi ayarlanabilmesini sağlarlar. ATH, boyutu ve yüzey işlemlerine bağlı olarak değişik fiyatlardan alıcı bulabilmektedir. Fiyatları iri boyut için 300 €/ton'dan başlayıp, çok ince boyutlu ve yüzey işlemine tabi tutulmuş ürünler için 1000 €/ton'a çıkmaktadır [25].

Sentetik magnezyum hidroksit, on yıl kadar önce pazara girerek yüksek fiyatlarıyla göze çarpmıştır. Fakat, üretim kapasitelerinin artması ile, işlenmemiş küçük boyutlu ürünlerin fiyatlarını 1300-1500 €/ton'a düşürmüştür. Bu fiyat düşüşüne rağmen sentetik magnezyum hidroksitin değeri, halen benzer ATH ürünleriyle karşılaştırıldığında 2 kat fazladır. Yaklaşık yarı fiyata sahip olan doğal ve öğütülmüş magnezyum hidroksitler, alev etkinlikleri açısından sentetik magnezyum hidroksitlerle hemen hemen aynıdır [25].

Huntit/Hidromanyezit'ler ise fiyat ve performansları bakımından küçük boyutlu ATH ürünleri ile benzer özellikler gösterirken, ısı dayanımları ATH ürünlerine göre oldukça fazladır [25].

Alüminyum trihidrat (ATH):

Sulu alümina olarak bilinen alüminyum trihidrat (ATH), alev geciktiriciler içinde en yaygın olarak kullanılanıdır. Piyasadaki payı, bütün alev geciktirici kimyasallar içinde % 43 oranına sahip olan ATH, alev geciktirme ve duman bastırmasının yanında, ekonomik bir dolgu malzemesi olarak da kullanılmaktadır.

Bir yangın sırasında iki kademeli endotermik bir su kaybı sayesinde anında ortama su buharı yayarak yanma sırasındaki ısı enerjisini absorblar; bu da yanma esnasında açığa çıkan gazların ve zehirli dumanların seyrelmesine yol açar. ATH, inşaat ve yapı sanayinde kullanılan doymamış poliesterlerde ve kablo kaplamalarında sıklıkla kullanılmaktadır [25].

Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen su kaybından dolayı, ATH duraylı değildir. Bu yüzden ortam ısısının 200°C'nin üzerinde olduğu durumlarda kullanılamamaktadır. Bu durumdan dolayı, ATH'nin dayanıklılığını artırmak için, yüzeyi modifiye edilmiş tabakalar geliştirilmiştir.

Yüzey modifikasyonu (esas olarak organo-silanlarla yapılır) ATH/polimer arasındaki adhezyonu artırarak yüzey özelliklerinin iyileştirilmesine yardımcı olur. Bu iyileştirmeler, alev/duman özellikleri, mekanik özellikleri, su geçirgenliğine karşı direnç ve elektriksel özelliklerine yönelik yapılmaktadır [25].

ATH'nin 200°C'de dekompozisyonu gerçekleştiğinden ve dolayısıyla da kullanımı sınırlı olduğundan dolayı, halı arkalarında ve düşük kaliteli ucuz ürünlerde kullanılmaktadırlar. ATH ürünleri için en önemli alanlardan biri tel ve kablo endüstrisidir [25].

Doğal (Brusit) ve sentetik magnezyum hidroksit:

1980'li yıllarda sentetik magnezyum hidroksit pazara girinceye kadar, deniz suyundan üretilen magnezyum hidroksitler alev geciktirici hammadde olarak kullanılmaktaydı. Teknik dezavantajlarından (yüksek oranda çözünebilen safsızlıklar, uygun olmayan tane boyutu ve şekil) dolayı, deniz suyundan üretilen magnezyum hidroksitler, polimerlerde alev geciktirici katkı maddesi olarak hiç bir zaman önem kazanmamıştır.

Ortalama tane boyut aralığı 2-10 mikron arasında değişen doğal magnezyum hidroksitler, oldukça yüksek saflık oranına ulaşabilmektedir. Silikat ve demir içerikleri % 0.3'ün altında ve ağır metal içeriklerinin çok düşük (ppm mertebelerinde) olmasından dolayı bu ürünlere sentetik magnezyum oksitlerinki kadar kullanım alanı yaratmaktadır. Ayrıca, mevcut parlaklığı % 94-96'lara kadar çıkmaktadır. Yapılan testlerde ise alev geciktiricilik etkinliği, sentetik magnezyum hidroksittekiye yakın olup termal stabilitesi yüksektir. Bu kalite standartlarından dolayı daha pahalı olan sentetik ürünlerin yerine de kullanım alanı bulmuştur.

Magnezyum hidroksit, termoplastiklere ve elastomerik malzemelere alev geciktiricilik ve duman bastırıcılık özelliği vermektedir. 332 °C'ye kadar stabil olan dayanıklılığı kullanım alanının artmasına neden olmuştur. Halojenli katkı malzemelerine göre daha düşük olan duman bastırıcılığı magnezyum hidroksitin en büyük dezavantajlarından biridir. Kablo kaplamalarında, polipropilenlerde ve poliamidlerde kısmen kullanılmaktadır. Avrupa ve Amerika'da alüminyum fiyatlarının artmasından dolayı alüminyum bazlı ürünlere göre oldukça tercih edilir duruma gelmiştir [25].

Sentetik magnezyum hidroksitler polietilen bazlı düşük ve orta voltajlı kabloların üretilmesinde halen Avrupa'da en büyük pazara sahiptir ve bu alandaki magnezyum hidroksit kullanımı hızla artmaktadır. Alev geciktirici kaplamalı tel ve kablo en çok otomotiv sektöründe kullanılmaktadır. Günümüzde bu sektörde PVC yerine, magnezyum hidroksit katkılı özel polipropilenlerin kullanımında bir artış gözlenmektedir. Elektriksel özelliklerin iyi olması, stabilizasyonunun uzun süreli olması ve beyaz ve aydınlık renklerin gerektiği sektörlerde, magnezyum hidroksit geniş bir kullanım alanı bulmaktadır.

Magnezyum hidroksit bazlı alev geciktiricilerin diğer bir kullanım alanı de yapı sektörüdür. Polyolefin ürünler; PVC yerler ve tavan kaplamalarının gerektiği ortamlarda da yaygın olarak kullanılmaktadırlar.

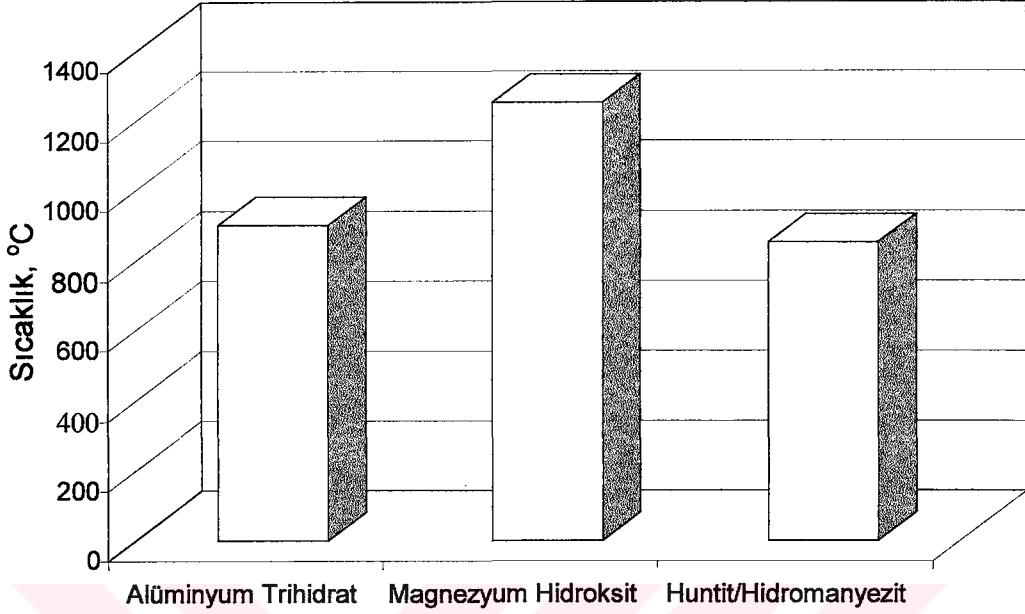
Genel olarak magnezyum hidroksitlerin kullanımı % 10-15 oranında sabit bir artış göstermektedir. Sentetik üründeki gözle görülür başarı ve teknik gelişmeler sayesinde doğal magnezyum hidroksit mineral esaslı alev geciktirici olarak büyük bir önem kazanmıştır. Belirgin fiyat avantajları sayesinde sentetik ürünlerin alanını daraltmaktadır. Bu yüzden tahmin edilen büyüme hızı diğer mineral alev geciktiricilerden daha yüksek olacaktır [25].

Huntit/Hidromanyezit:

Huntit/hidromanyezit kombinasyonundan elde edilen alev geciktirici katkı maddesi de brusit esaslı ürünlerde olduğu gibi, alev geciktirici pazarına 1980'li yıllarda girmiştir.

Yukarıda açıklanan diğer mineral esaslı alev geciktiricilerin tersine, huntit/hidromanyezit'in basit bir metal hidroksit yapısı yoktur. Yaklaşık 250 °C'de başlayan endotermik bozunma, su buharı ve karbondioksit ayrışmasına yol açmakta ve nihai ürünler olarak katı halde MgO ve CaO ortaya çıkmaktadır. Endotermik

entalpi miktarı esas alındığında, alev geciktirici etkinliği çoğu uygulamalarda ATH ve magnezyum hidroksitinkile benzerlik göstermektedir (Şekil 2.11) [25].



Şekil 2.11 Mineral esaslı alev geciktiricilerin endotermik entalpileri

Huntit ve hidromanyezit ürünlerinin alev geciktirici olarak kullanılmaları magnezyum hidroksit ile benzer özellik göstermektedir. 1980'li yıllardan bugüne tüketimleri yılda 12.000 tona yükselmiştir. Yüksek saflığı, doğal ince boyutlu tane ve uygun fiyatından dolayı, kullanımı gün geçtikçe artmaktadır [25].

Özellikle üzeri kaplanmamış ürünler, halojen içermeyen tel ve kablo uygulamalarında kullanılmaktadır. Diğer taraftan yalnız olarak veya diğer alev geciktirici minerallerin (ATH gibi) birleşimiyle de kullanılmaktadır.

Teknik olarak huntit ve hidromanyezitin alev geciktirici performansı ATH ve magnezyum hidroksitlere göre biraz daha iyidir. PVC kablo, izolasyon ve yapı ürünleri başlıca kullanım alanlarıdır. Yıllık tüketimleri bin tonlar düzeyindedir. Doğal magnezyum hidroksitin fiyatıyla benzerlik gösteren huntit/hidromanyezit esaslı alev geciktiriciler, gelecek yıllarda iyi pigmentasyon ve reoloji kontrolü bakımından alev geciktirici uygulamalarında öne çıkacaktır [25].

2.4.2.3 Halojenli bileşikler

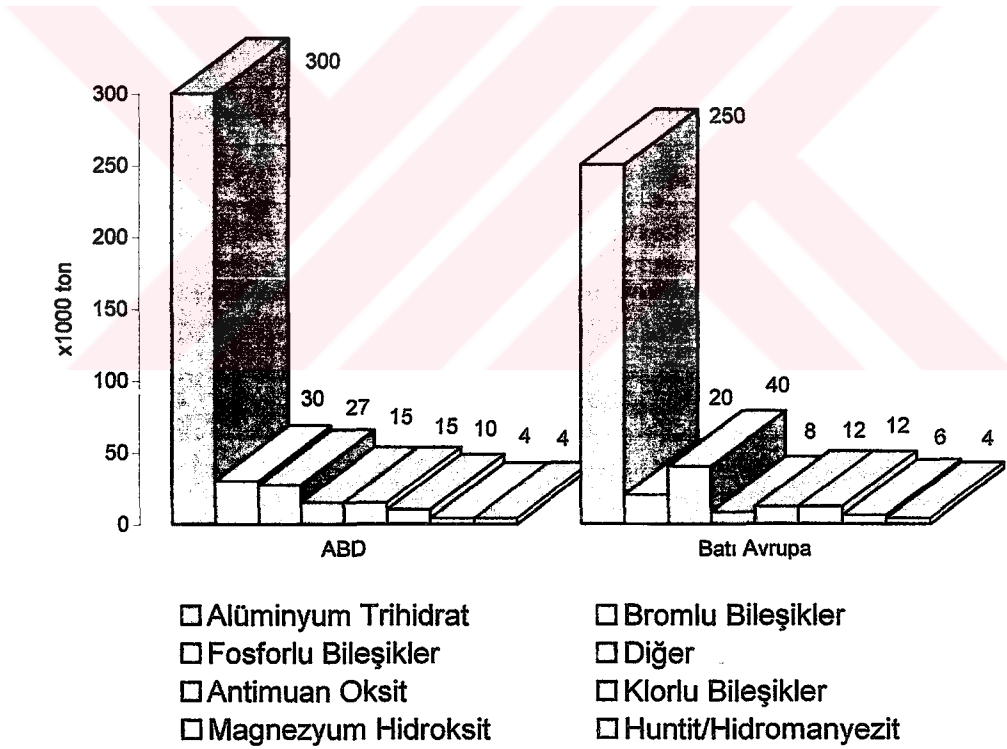
Halojen bazlı ürünler, çoğunlukla klorlu ve bromlu bileşiklerden oluşmaktadır. Bu ürünler ekonomik olarak düşünüldüğünde alev geciktiriciler arasında oldukça önemli bir yer teşkil etmektedirler. Ancak çevre kuruluşlarının yoğun baskısı altında, alev

geciktirici bileşim olarak klorlu bileşimlerin kullanımı gözle görünür ölçüde azalmış ve bromlu bileşimlere dönüş başlamıştır. Bromlu bileşiklerin alev geciktiricilik etkileri aslında klorlu bileşimlere göre daha iyidir. Bromlu alev geciktiriciler klorlu alev geciktiricilere göre daha ağır ve bozunma ürünleri yüksek sıcaklıklarda daha az uçucudur [25].

ABD’de brom esaslı alev geciktiriciler, tüm alev geciktiriciler arasında en hızlı büyüyen alev geciktiriciler olmuştur. Avrupa’da ise başta elektronik devre plaka sektörü olmak üzere % 34’lük payıyla günümüzde en değerli sektör olarak gözükmemektedir [25].

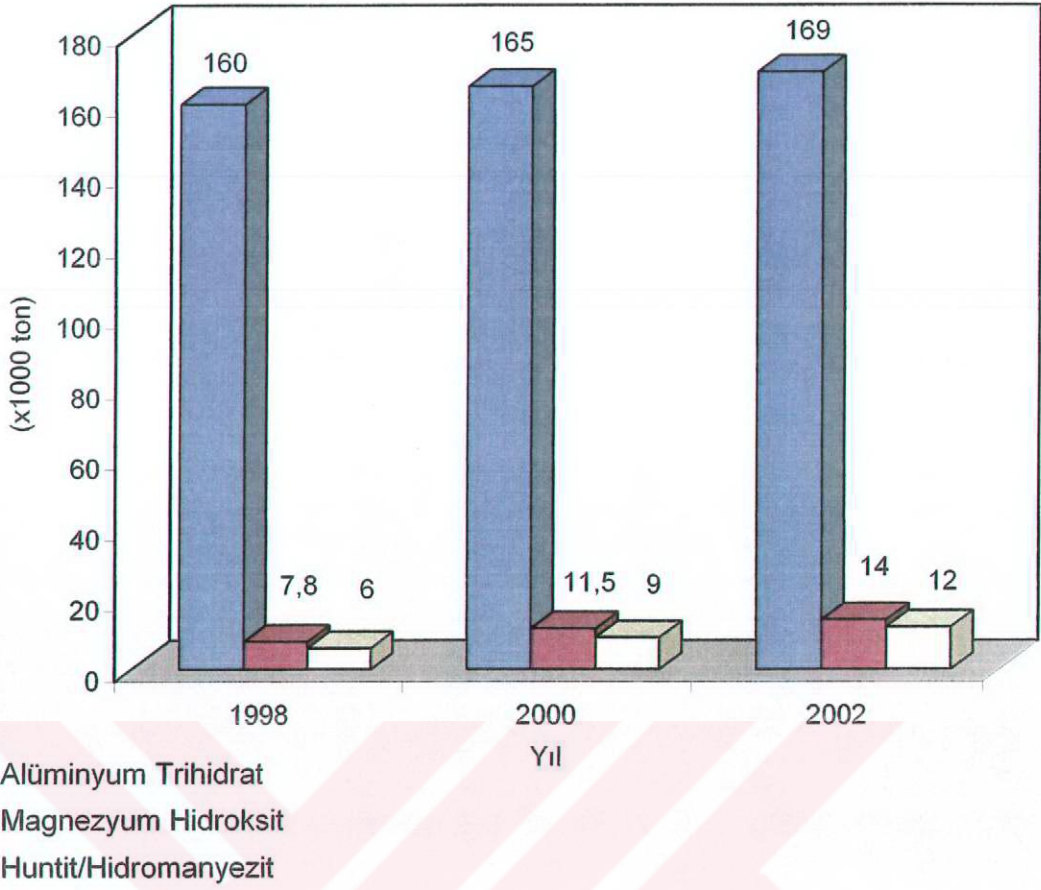
2.4.3 Kullanım ve pazar

Alev geciktiricilerin tüketim payları Şekil 2.12’de, Batı Avrupa’daki mineral esaslı alev geciktiricilerin pazar gelişimleri ise Şekil 2.13’de verilmektedir.



Şekil 2.12 1998 yılına göre alev geciktirici tüketimleri (x1000 ton)

Şekil 2.12’den de görüleceği gibi alüminyum trihidratın ABD ve Batı Avrupa’daki toplam satışları göz önünde bulundurulduğunda pazarın yaklaşık % 50’sini oluşturmaktadır. Daha sonraki iki sırayı bromlu ve fosforlu bileşikler almaktadır [25].



Şekil 2.13 Batı Avrupa'daki mineral esaslı alev geciktiricilerin pazar gelişimleri

Halojen esaslı alev geciktiriciler, fazla miktarda duman, zehirli ve korozyif madde oluşturmaları nedeniyle, kullanımları sorunlara neden olmaktadır. Buna karşın mineral esaslı alev geciktiriciler kısmen düşük duman değerleri oluşturmakta, zehirli ve korozyif gazları absorbe etmekte ve sadece su, CO₂ ve zararsız metal oksit üretmektedirler. Bu sebeple, birçok alanda mineral alev geciktiricilerin kullanımı hızla artmaktadır [25].

2.5 Karbonatlı Cevherlerin Zenginleştirilmesine Yönelik Çalışmalar

Günümüze kadar karbonat esaslı minerallerin yüzey özelliklerinin tesbitine ve zenginleştirilmesine yönelik bir çok çalışma yapılmıştır. Karbonat esaslı minerallerin birlikte bulunduğu diğer minerallerin de karbonatlardan oluşmasından ve oldukça ince boyutta serbestleşmesinden dolayı bu çalışmalarda özellikle, modifiye edici reaktiflerin etkileri incelenmiştir. Esas olarak manyezit, dolomit ve kalsit gibi karbonatlı minerallerle gerçekleştirilen çalışmalar aşağıda sunulmaktadır:

Matis ve arkadaşlarının 1988, Gallios ve arkadaşlarının 1989 yılında yaptıkları bir çalışmada, manyezit ve dolomit karbonatlı minerallerini içeren bir sistemde çeşitli modifiye edici reaktiflerin etki mekanizmaları incelenmiştir. pH 7-11 değerleri arasında manyezit ve dolomit aynı yüzey yükü ve benzer kristal yapıya sahiptir. Bu yüzden her iki mineralin seçimli olarak ayrılmasında modifiye edici reaktiflerin önemi büyüktür. Buna göre, sodyum pirofosfat, sodyum hekzametafosfat ve CMC'nin alkali ortamlarda dolomiti bastırabildiği manyezit üzerinde ise bastırıcılık etkisinin daha az olduğu ispatlanmıştır. Özellikle CMC pH: 7-12 değerleri arasında dolomiti bastırırken; manyezit üzerinde herhangi bir etki göstermemiştir [37, 38].

Diğer bir çalışmada kalsit oleat sisteminde nişastanın etkisidir. Nişasta CMC ile benzer yapıya sahip olduğundan kalsit üzerinde büyük oranda bastırıcılık sağlamaktadır [39].

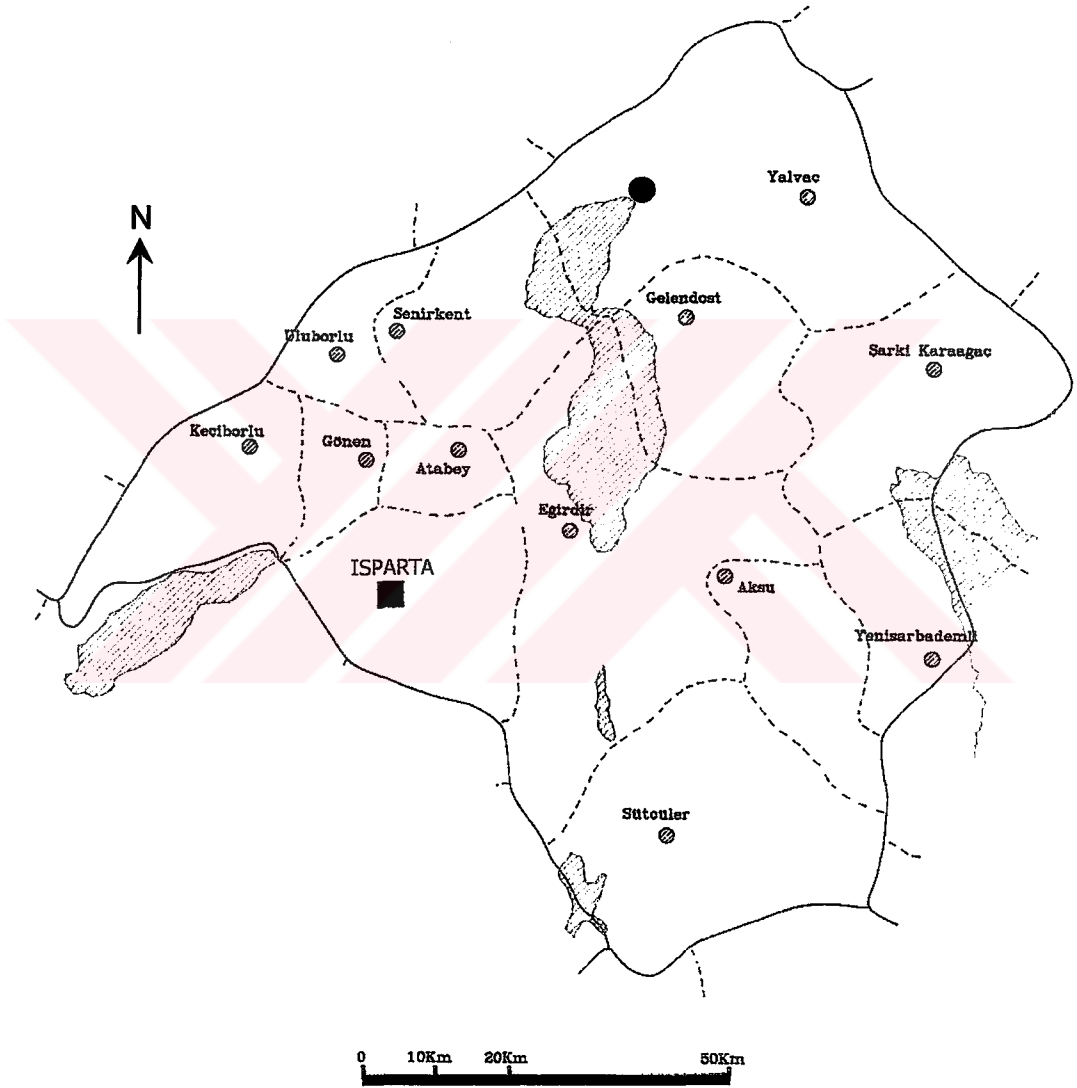
1995 yılında Gence ve Özdağ tarafından gerçekleştirilen başka bir çalışmada ise, manyezit ve serpantin sisteminde manyezit için potansiyeli tayin eden iyonların (Mg^{+2} , Ca^{+2} , Na^{+} , CO_3^{-2} ve SiO_3^{-2}) etkileri incelenmiştir. Bu iyonların oleik asit, sodyum oleat ve aminler varlığında manyezitin yüzey yükünü değiştirdiği saptanmıştır [40].

Dodesil amonyum kloritle gerçekleştirilen başka bir çalışmada ise kalsiyum karbonatlı minerallerden olan kalsit ve şelitinin seçimli olarak ayrılmasında, ortak iyonların ve pH'nın etkisi araştırılmıştır [41].

Hidromanyezitin birlikte bulunduğu serpantin mineralinden seçimli olarak kazanılmasına yönelik başka bir çalışmada ise, hidromanyezit minerali üzerinde modifiye edici reaktiflerin etkisi araştırılmıştır. Saf hidromanyezit mineraliyle gerçekleştirilen mikro flotasyon deneylerinde, pH'nın, ortak iyonların (Mg) ve sodyum silikat ve karboksimetil selüloz gibi çeşitli bastırıcı reaktiflerin ayırmadaki etkileri araştırılmıştır [42].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalarda kullanılan numuneler, Isparta İli sınırları içinde yer alan Eğirdir Gölü'nün kuzeydoğu kıyısındaki eski maden ocakları civarından alınmıştır. Şekil 3.1'de bölge haritası ve numunelerin alındığı nokta verilmektedir.



Şekil 3.1 Deneysel çalışmalara esas olan numunenin alındığı bölgenin haritası (İşaretlenen nokta, numunelerin alındığı yatağın yerini göstermektedir.)

3.1 Numunenin Mineralojik Özellikleri

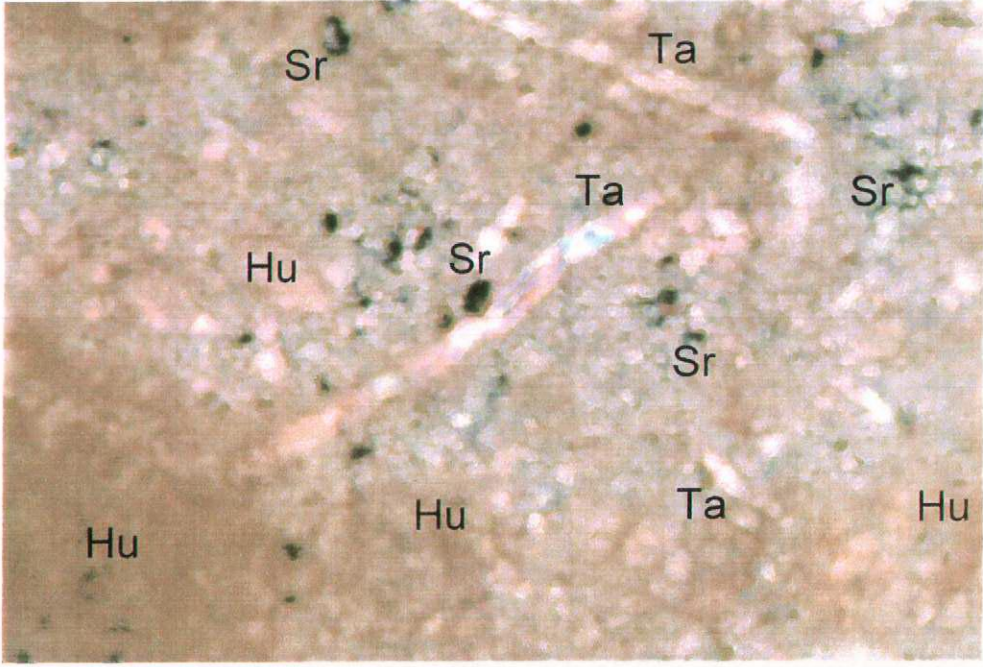
Eğirdir Gölü'nün kıyısındaki eski maden ocaklarından alınan ve deneysel çalışmalara esas olan numune dışında, mineralojik incelemeler için değişik zonlardan ve nispeten daha saf huntit, manyezit ve dolomit numuneleri de alınmıştır. Mineralojik incelemeler için alınan nispeten saf huntit 1 numara, dolomit 2 numara ve manyezit ise 3 numaralı numune olarak adlandırılmıştır. Mineralojik inceleme amacıyla mikroskobik çalışmalar ve X-Işınları Difraksiyonu (XRD) yapılmıştır.

3.1.1 Mikroskobik çalışmalar

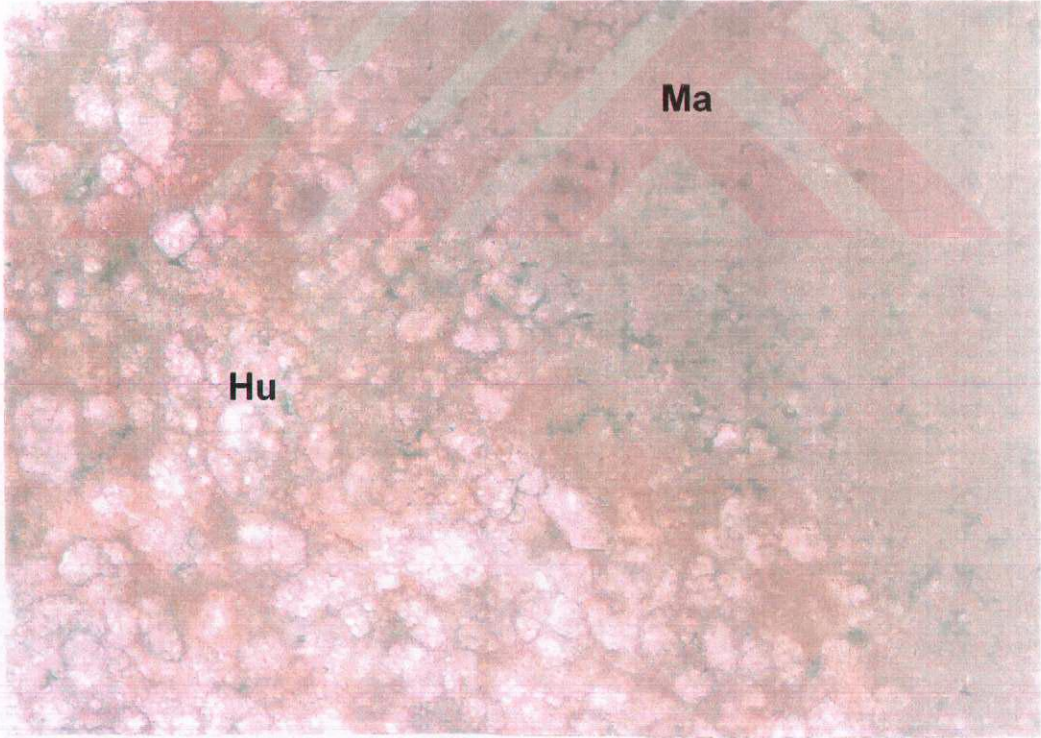
Polimerlerde alev geciktirici dolgu malzemesi olarak kullanılan huntit cevherlerinin bulunduğu yataktaki cevherleşmeyi ve yatağı oluşturan cevherlerin yapısal özelliklerini ve mineralojik bileşimini saptamak amacıyla yukarıda bahsedilen üç adet numune üzerinde ayrı ayrı mikroskobik ve XRD çalışmaları yapılmıştır. Mikroskobik çalışmalara esas olan ince kesitler üzerinde asitte çözünürlük ve Ti-sarısı ile boyama testleri yapılmış, yatağı oluşturan mineraller saptanmaya çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda kısaca özetlenmektedir:

Buna göre 1 numaralı numunenin ana mineralleri huntit ve manyezittir. Numunede tali mineraller olarak az miktarda serpantin (krizotil) ve talk; çok az dolomit, sepiyolit, eser miktarlarda da kil mineralleri, Mn-dendritleri ve limonit boyamaları gözlenmiştir (Şekil 3.2).

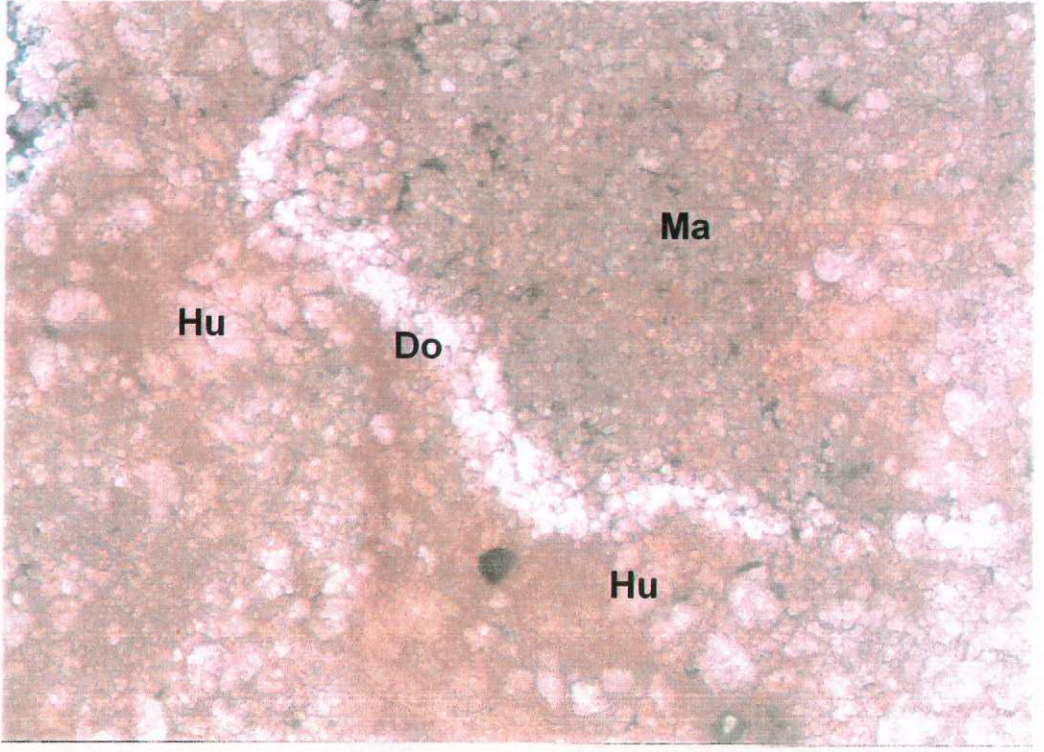
Numunenin ana minerallerini oluşturan ve içiçe bulunan huntit ve manyezit kristalleri genelde 20-25 mikronun altında boyutlarda yuvarlağımsı, elipsoidal şekillidir. Bu kristallerden pek çoğu bir arada daha iri boyutlu küre ve elipsoidler oluşturmaktadır. Tüm bu mineral yapı ve dokuları huntit ve manyezitin jellerden eş zamanlı olarak oluştuğunu göstermektedir. Kolloform (jel) dokulu huntit+manyezit aynı zamanda sık ve ince dokuludur (Şekil 3.3, 3.4, 3.5).



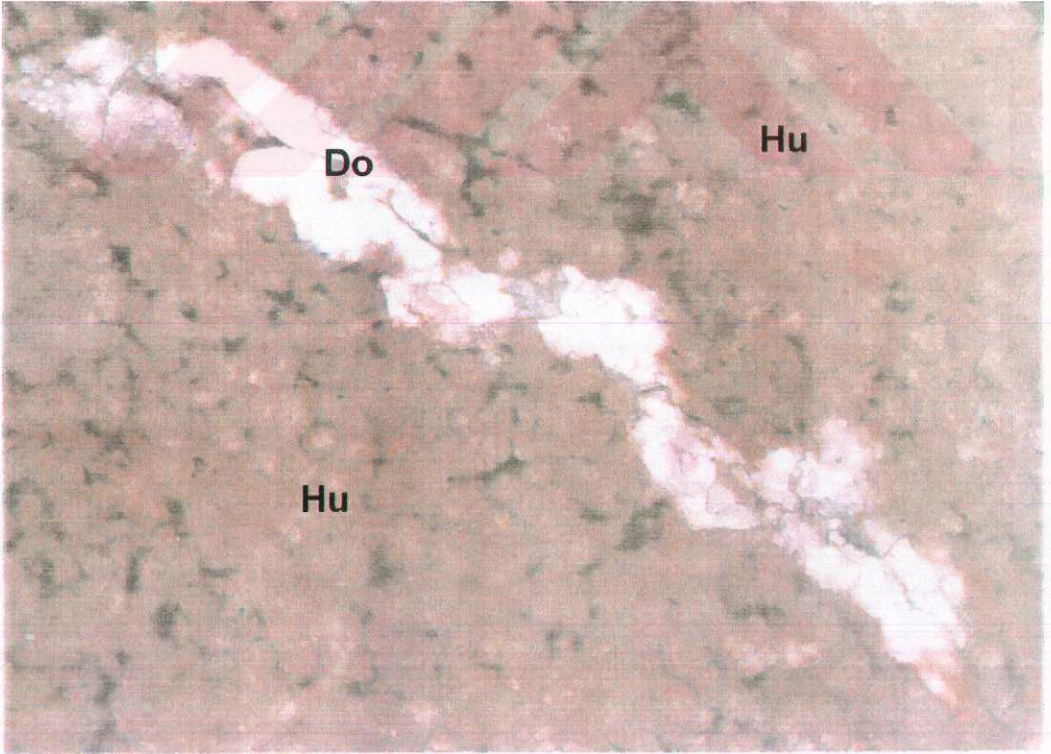
Şekil 3.2 Huntit içerisinde talk ve serpantin pulcuk ve lifcikleri
(Hu: huntit, Sr: serpantin, Ta: talk) (Çapraz Nikol ve 100X Büyütme)



Şekil 3.3 Birlikte gözlenen huntit (daha iri kristalli ve açık renkli) ve manyezit (daha ince kristalli ve koyu renkli) (Hu: huntit, Ma: manyezit)
(Çapraz Nikol ve 100X Büyütme)



Şekil 3.4 Huntit (daha iri kristalli ve açık renkli) ve manyezit (daha ince kristalli ve koyu renkli) arasındaki dolomit oluşumu (çok açık renkli kuşak) (Hu: huntit, Do: dolomit, Ma: manyezit) (Çapraz Nikol ve 100X Büyütme)



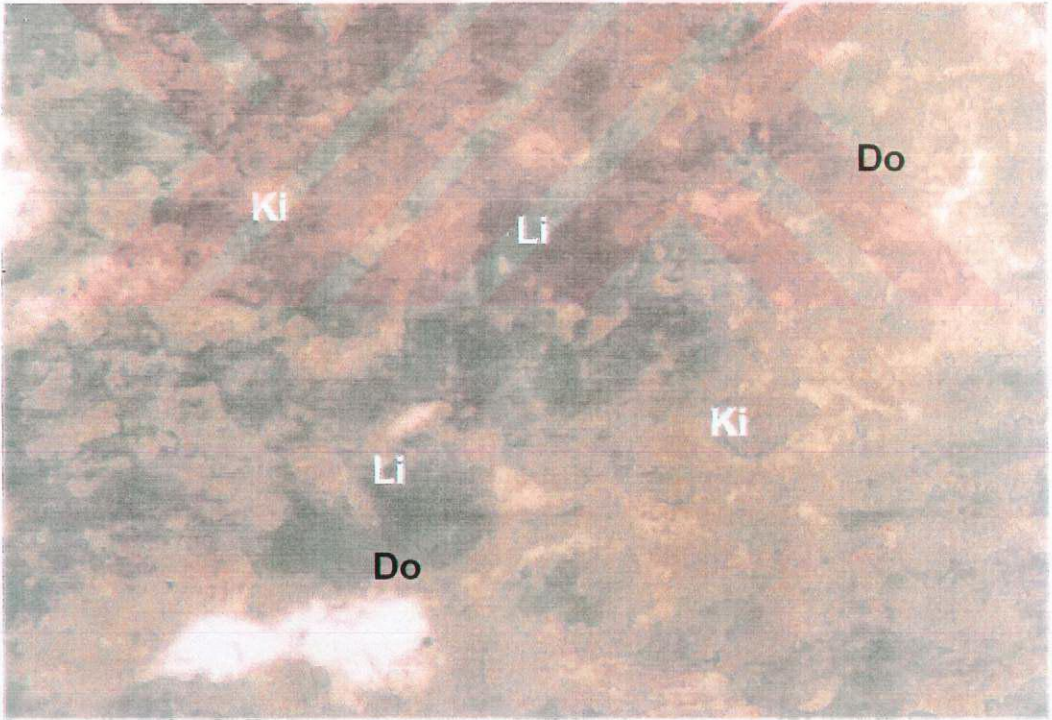
Şekil 3.5 Huntit içerisinde daha genç bir dolomit damarı (açık renkli) (Hu: huntit, Do: dolomit) (Çapraz Nikol ve 100X Büyütme)

Numunede az miktarda izlenen aslında yaprağımsı levhamsı serpantin (krizotil) ve talk iğne, pulcuk ve liflerinin en irileri 0.5-0.6 mm uzunlukta ve 15-20 mikron eninde ölçülmektedir. Bu talk ve serpantin lif, pulcuk ve iğneciklerinde belirgin bir yönlenme ve sıralanma gözlenmektedir.

Dolomit ve sepiyolit çok az ve ufak kristaller halinde çatlak, yarık ve boşluklarda gözlenmektedir. Dolomit kristal boyutları da en fazla 20-25 mikron dolaylarındadır. Sepiyolit ise birkaç mikron boyutlarda karbonat (huntit, manyezit ve dolomit) kristalleri ara ve çatlağında bulunmaktadır.

Numune ayrıca eser miktarlarda da kil mineralleri, Mn-dendritleri ve limonit boyamaları içermektedir. Bu mineral ve oluşuklarda çok ufak boyutlara sahiptir.

Yatağı temsil etmesi açısından alınan 2 numaralı numunenin ana minerali dolomittir. Numune içerisinde ayrıca az miktarlarda serpantin-talkımsı malzeme, çok az kil mineralleri, eser miktarlarda da Mn-dendritleri ve limonit boyamaları gözlenmiştir (Şekil 3.6, 3.7, 3.8, 3.9).

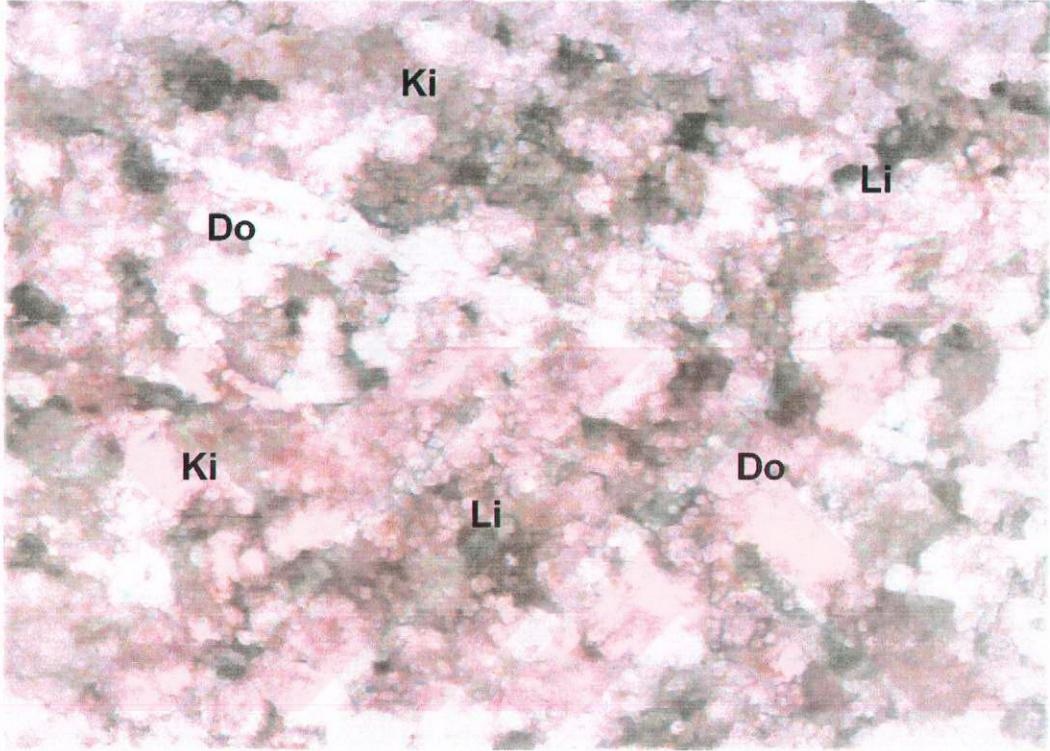


Şekil 3.6 Dolomit içerisinde killi ve limonitli (daha koyu) kesimler
(Ki: kil, Li: limonit, Do: dolomit) (Çapraz nikol ve 100X büyütme)

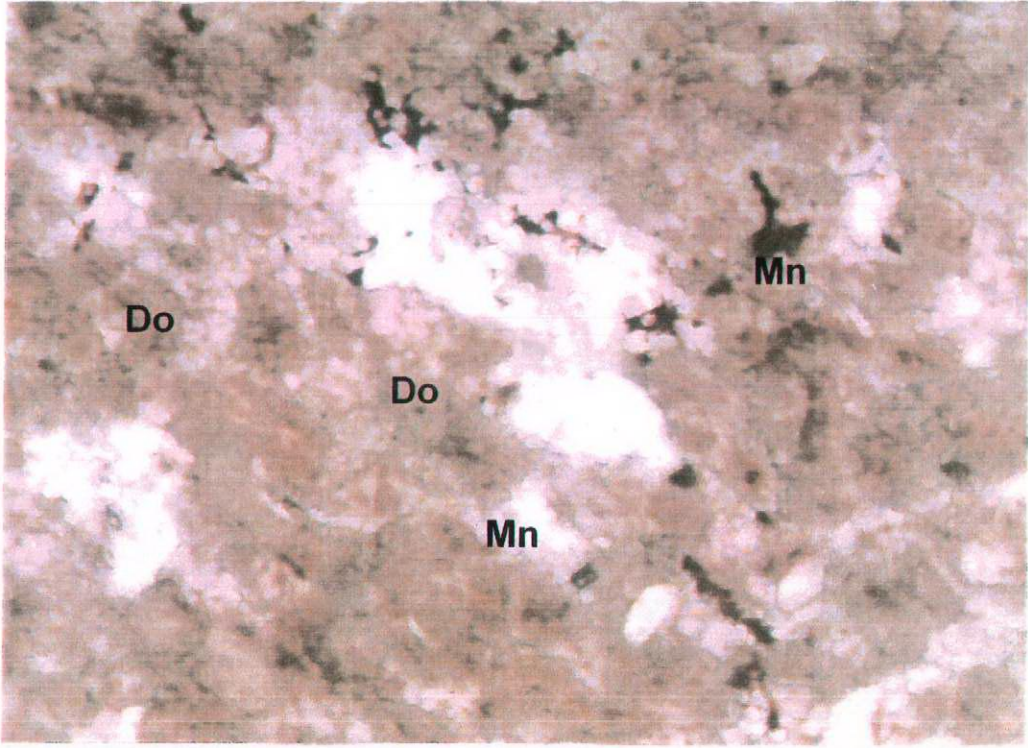
Dolomit kristalleri yarı-öz şekilli (hipidyomorf) ve en irilerinin boyutları 25-30 mikron kadardır. Çok sayıda dolomit kristalleri birlikte kenetli halde elipsoidler ve küreler oluşturmaktadır. Bu elipsoidlerin uzun eksenleri tabakalanma yönüne paralel şekilde

bulunmaktadır. En iri elipsoidlerin uzun eksenleri 2-2.5 mm, kısa eksenleri ise 0.5-0.6 mm boyutlarına sahiptir.

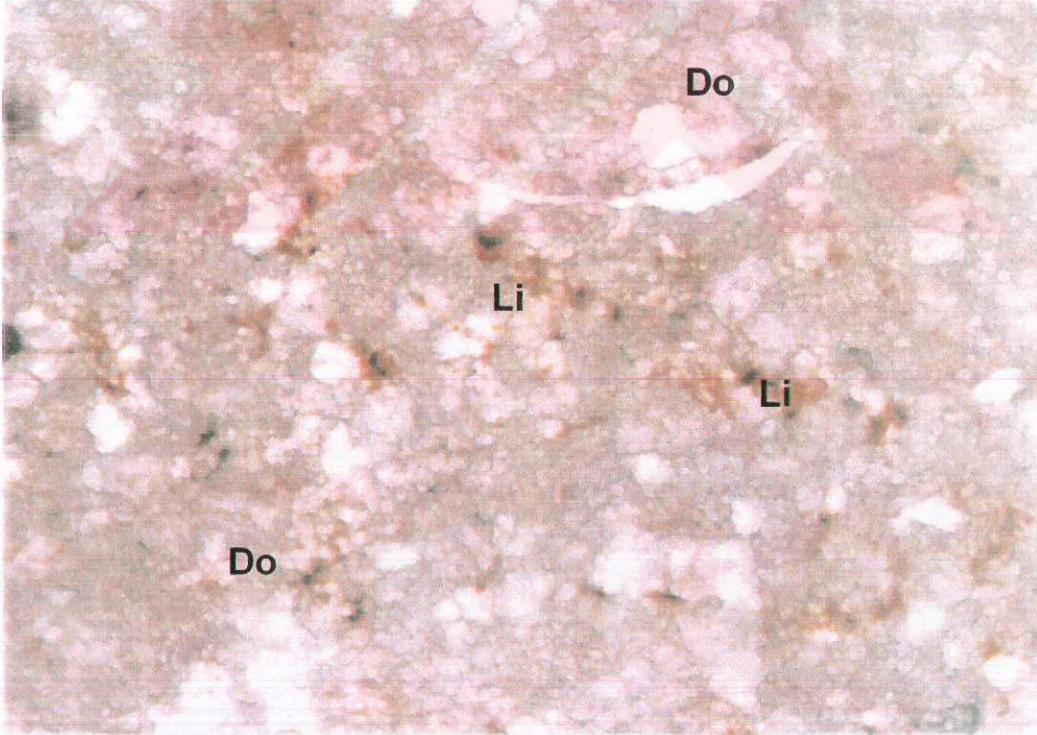
Numune içerisinde az miktarda izlenen yaprağımsı-levhamsı krizotil ve talk lif, pulcuk ve iğneleri genelde tabakalanma yönüne paralel uzama ve sıralanma göstermekte, bazen de eğilme, bükülme göstermektedir. Numunede ayrıca çok az miktarda da kil mineralleri, eser miktarda Mn-dendritleri ve limonit boyama ve infiltrasyonları saptanmıştır.



Şekil 3.7 Dolomit içerisinde yer yer kil mineralleri ve bunların limonitle boyanması (Ki: kil, Li: limonit, Do: dolomit) (100X büyütme)

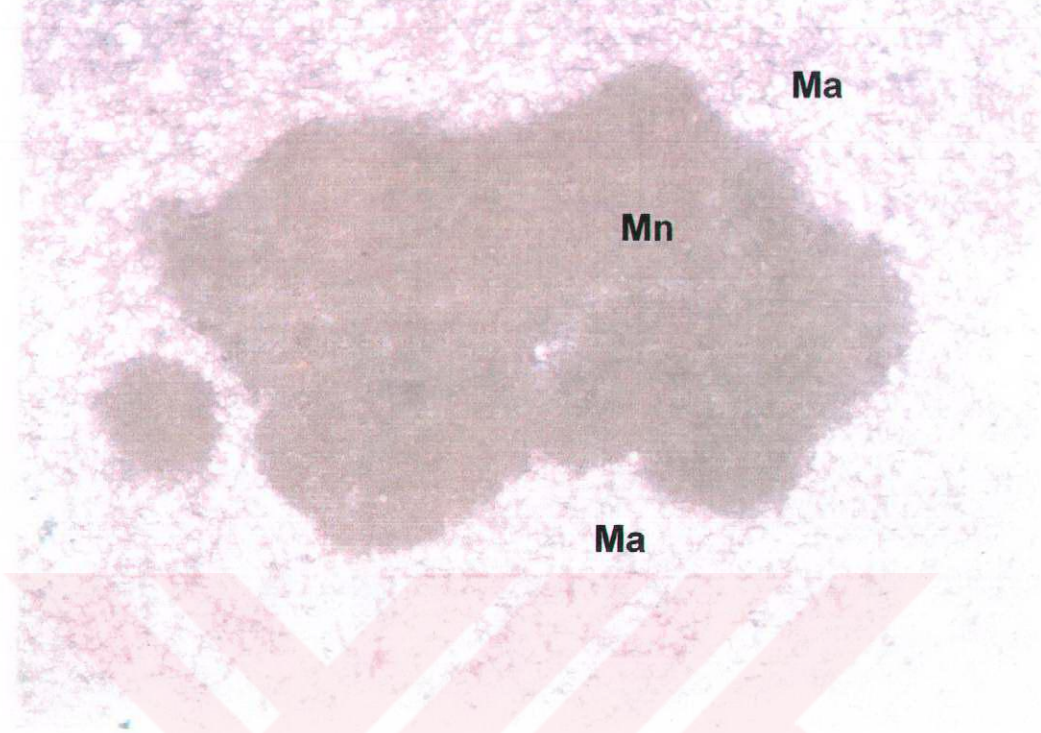


Şekil 3.8 Dolomit içerisinde siyah renkli Mn-dentritleri
(Do: dolomit, Mn: mangan dentritleri) (100X büyütme)



Şekil 3.9 Dolomit içerisinde yer yer çok ufak alanlarda limonit boyaması
(sarımsı kahverengi) (Do: dolomit, Li: limonit) (100X büyütme)

3 numaralı numune ağırlıkla manyezitten oluşmaktadır. Numune ayrıca eser miktarlarda da serpantin, talk, sepiyolit, Mn-dendritleri ve limonit boyamaları içermektedir (Şekil 3.10).



Şekil 3.10 Manyezit içerisinde çok ufak boyutlu ve siyah renkli (opak) Mn-dendritleri (Ma: manyezit, Mn: mangan dendritleri) (100X büyütme)

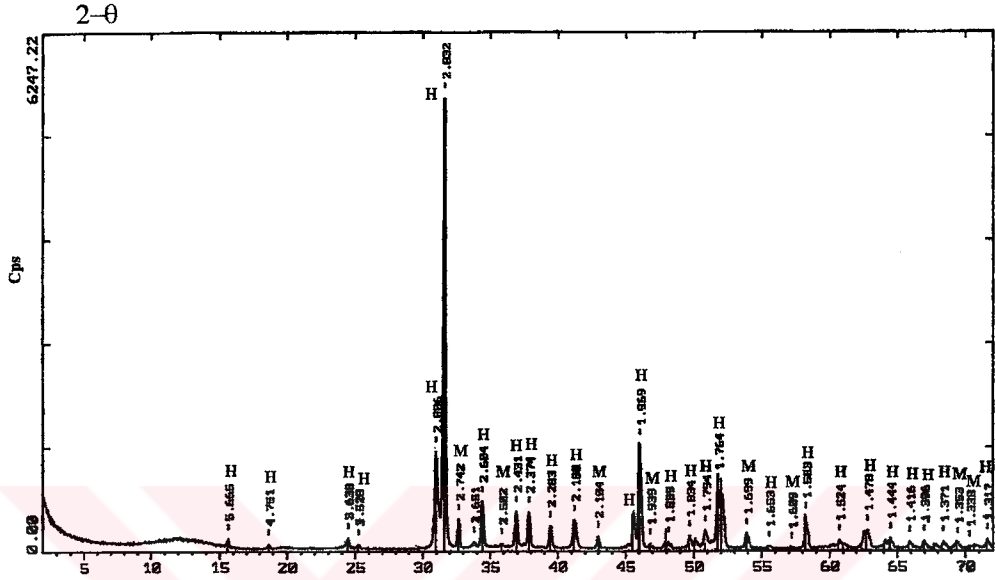
Manyezit çok ufak elipsoidal, yuvarlağımsı, kürecik şekilli kristallerden oluşmuştur. Bu kristaller genelde 5-6 mikronun altında boyutlara sahiptir. İnce ve sık dokulu manyezit kristallerinin bir çoğu birlikte daha iri çap ve boyutlara sahip küre ve elipsoidler oluşturmaktadır. Manyezit, jellerin kristalleşmesi sonucu oluşmuş ve kolloform (jel) doku göstermektedir.

Mineralojik incelemeler sonucunda elde edilen verilere göre, yatağın esas olarak huntit ve manyezitten oluştuğu ve ayrıca dolomit, talk, serpantin, sepiyolit, kil mineralleri ve diğer karbonatlı mineralleri içerdiği saptanmıştır.

3.1.2 X-ışınları difraksiyonu (XRD) çalışmaları

Temsili numuneler üzerinde gerçekleştirilen XRD çalışmalarından önce numunelerin daha fazla saflaştırılmasına yönelik bir dizi çalışma gerçekleştirilmiştir. Öncelikle nispeten saf olan 1 numaralı huntit numunesinin tamamı 74 mikronun altına öğütülmüş ve -74+38 mikron boyutundaki malzeme ortamdan uzaklaştırılıp,

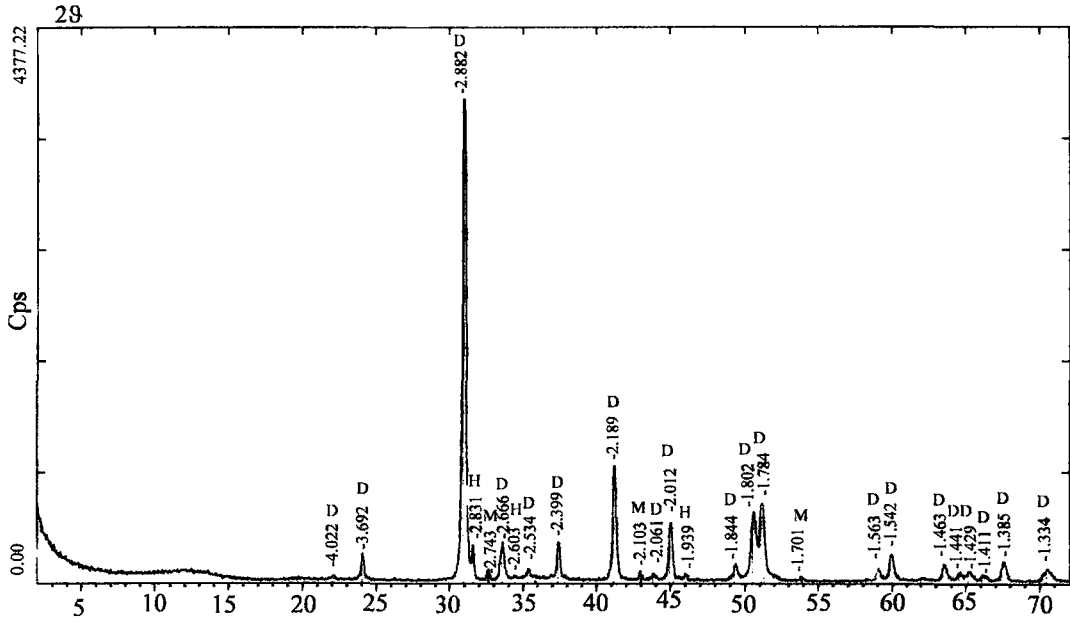
38 mikron boyutunun altındaki malzeme iyice karıştırılıp 24 saat çökmeye bırakılmıştır. Daha sonra çöken bu fraksiyonun askıda kalan kısmı alınıp kurutularak XRD çekilmiş ve bu alınan kısmın saf huntit olduğu tesbit edilmiştir. Şekil 3.11'de 1 numaralı numunenin XRD eğrisi görülmektedir.



Şekil 3.11 % 95 saflıktaki huntit cevherinin XRD eğrisi

1 numaralı numune üzerinde gerçekleştirilen işlemler sonucu elde edilen numunenin XRD eğrisi incelendiğinde, numunenin % 95'inin huntit mineralinden oluştuğu görülmektedir. Bölüm 3.1.1'de mikroskopik incelemesi yapılan 1 numaralı numunede içiçe bulunan huntit ve manyezit mineralleri, ince boyutta serbestleşmekte ve -38 mikron boyutunda askıda kalan daha ince boyutlu malzemenin huntit olduğu anlaşılmaktadır. Nispeten ince boyuta geçen manyezit minerali pikleri de eğriden izlenebilmektedir.

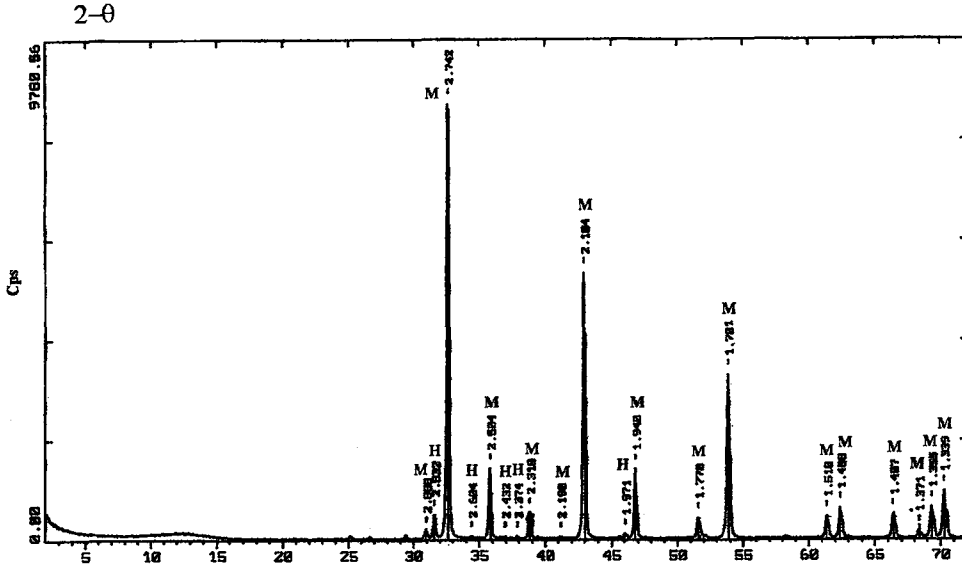
Numunenin alındığı yatakta küçük bir zon sergileyen 2 numaralı numune üzerinde sadece tamamı 38 mikron boyutunun altına indirilen numunenin XRD eğrisi Şekil 3.12'de gösterilmektedir.



Şekil 3.12 % 95 saflıktaki dolomit cevherinin XRD eğrisi

Şekil 3.12'den görüldüğü üzere numunenin % 95'inin dolomitten oluştuğu izlenmektedir.

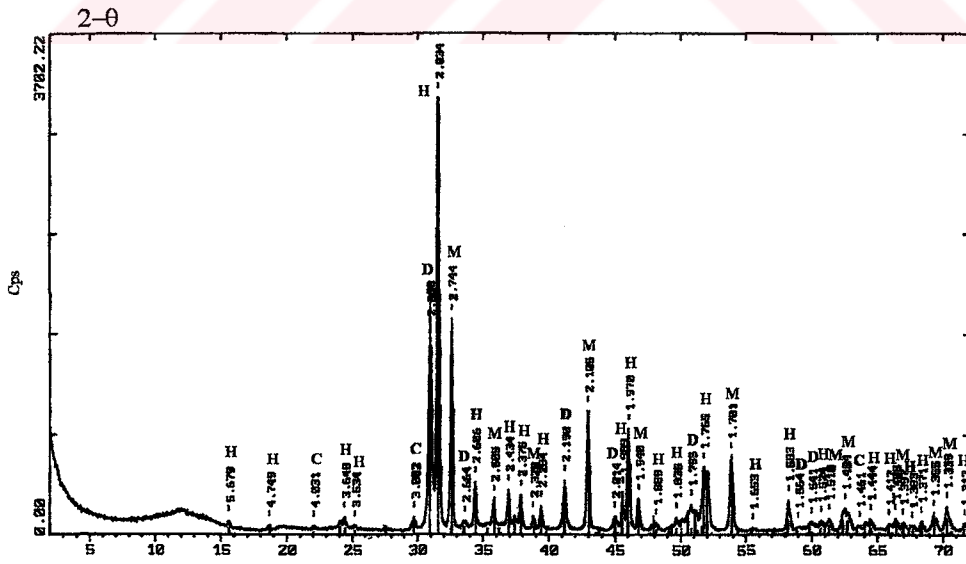
Numunenin alındığı yatakta küresel ve elipsoid bir oluşum sergileyen 3 numaralı numune nispeten saf manyezit mineralinin tamamı ilk önce 9 mm altına kırılmıştır. Küresel ve elipsoid oluşumlar içinde izlenen az miktarda olan serpantin minerallerini uzaklaştırmak için 1 mm'den elenmiş ve -9+1 mm boyutunda yüksek alan şiddetli kuru manyetik ayırmaya tabi tutulmuştur. Manyetik olmayan ürün kısmına gelen kısmın tamamı daha sonra 38 mikron altına öğütülerek XRD çekilmiş ve bu alınan kısmın saf manyezit olduğu tesbit edilmiştir. 3 numaralı numune üzerinde gerçekleştirilen işlemlerden sonra elde edilen numunenin XRD eğrisi Şekil 3.13'de verilmektedir.



Şekil 3.13 % 95 saflıktaki manyezit cevherinin XRD eğrisi

Şekil 3.13'den görüldüğü üzere, numunenin % 95'i manyezitten oluşurken, manyezit içinde ince kristaller halinde bulunan huntit pikleri de izlenmektedir.

Eğirdir Gölü'nün kıyısındaki yataktan alınan temsili tuvenan numunenin boyutu 38 mikronun altına indirildikten sonra XRD eğrisi çekilmiştir (Şekil 3.14)



Şekil 3.14 Tuvenan numunenin XRD eğrisi

Şekil 3.14'den görüldüğü gibi Eğirdir Gölü'nün kıyısındaki yataktan alınan tuvenan numune, ağırlıklı olarak huntit, manyezit, dolomit ve kalsit gibi karbonat esaslı minerallerden oluşmaktadır. Numunenin yaklaşık % 75-80'i huntit, % 15'i manyezit ve geri kalan kısım ise, dolomit, kalsit, serpantin, talk ve sepiyolitten oluşmaktadır. Bu minerallerin bazıları tuvenan numune içinde eser miktarda olduğundan dolayı tamamı XRD eğrisinde görülmemektedir.

3.2 Kimyasal Özellikler

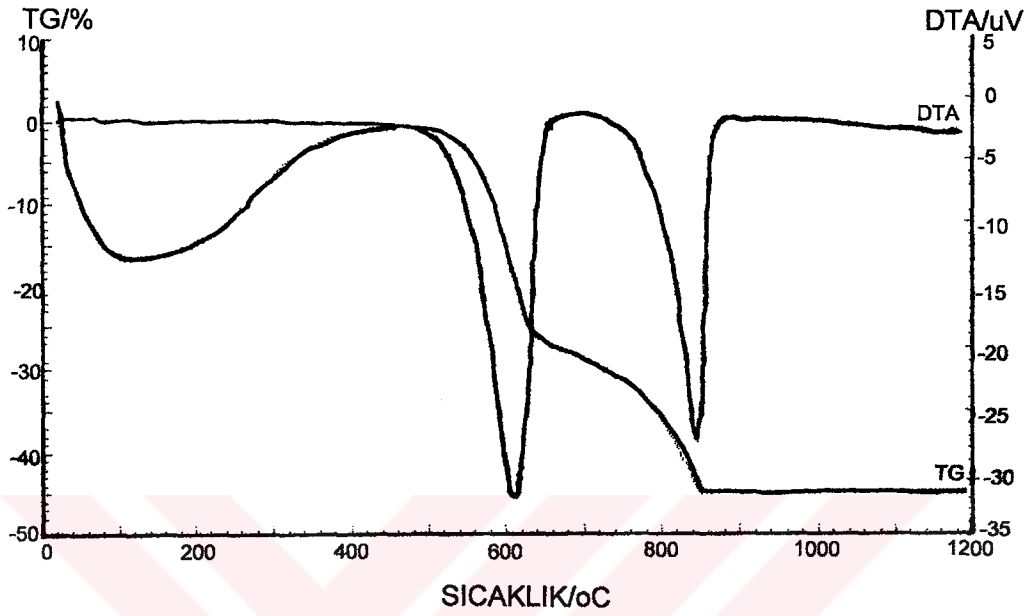
Deneylerde kullanılacak olan numunenin komple kimyasal analizi Inductively Coupled Plasma (ICP) yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Tuvenan numunenin analiz sonuçları Tablo 3.1'de verilmektedir.

Tablo 3.1 Tuvenan numunenin kimyasal analiz sonuçları

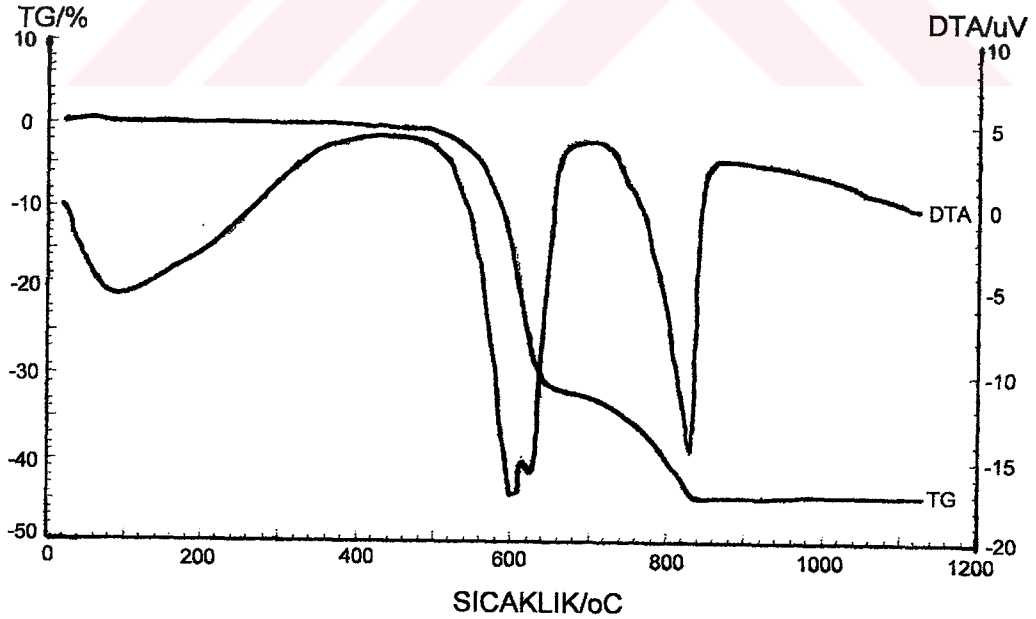
Eleman	İçerik, %	Eleman	İçerik, ppm
SiO ₂	2.43	Ba	116
Al ₂ O ₃	0.15	Ni	<20
Fe ₂ O ₃	0.18	Sr	491
MgO	35.10	Zr	<10
CaO	12.48	Y	<10
Na ₂ O	0.13	Nb	<10
K ₂ O	<0.02	Sc	<1
TiO ₂	0.01	Mo	1
P ₂ O ₅	0.06	Cu	9
MnO	0.01	Pb	<3
Cr ₂ O ₃	0.003	Zn	2
K.K.	46.40	Ni	2
Toplam C	12.35	As	49
Toplam S	0.01	Cd	<0.2
		Sb	<0.5
		Bi	<0.5
		Ag	<0.5

Yukarıda mineralojik özellikleri tanımlanan, tuvenan, 1 numaralı, 2 numaralı ve 3 numaralı numuneler üzerinde, Diferansiyel Termik Analiz (DTA) ve Termogravimetrik Analiz (TGA) analizleri de yapılarak, malzemelerin ısıtma ve soğutma sırasındaki davranışları incelenmiştir. Her bir mineral için karakteristik DTA

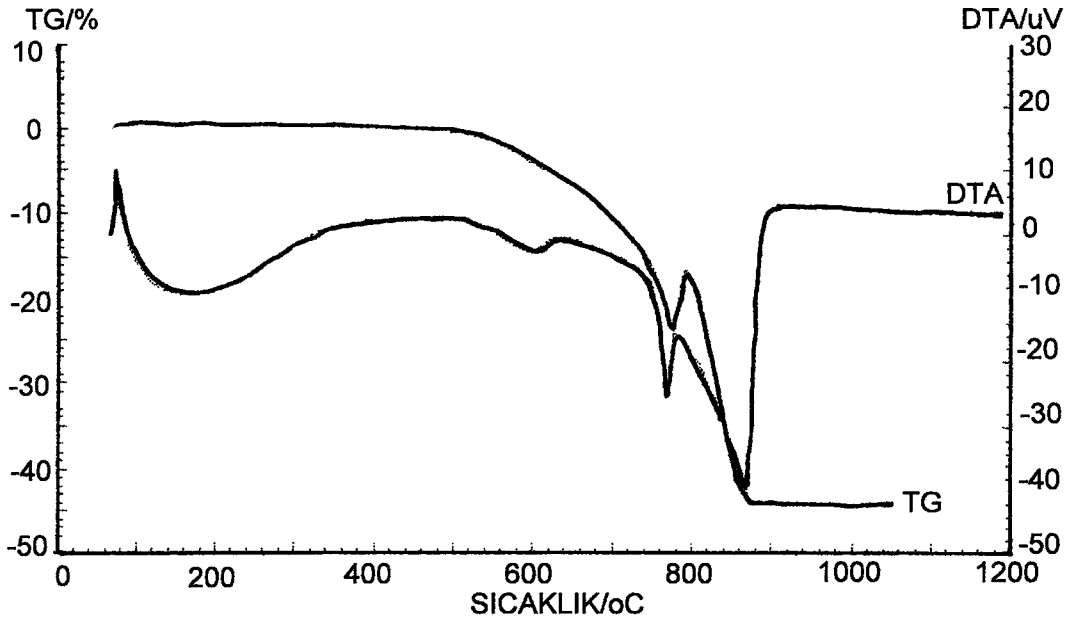
ve TGA verileri, ölçülen değerler ile karşılaştırılarak mineral bileşimlerinin saptanmasına çalışılmıştır. Her bir numunenin DTA ve TGA eğrileri sırasıyla Şekil 3.15, 3.16, 3.17 ve 3.18'te verilmiştir.



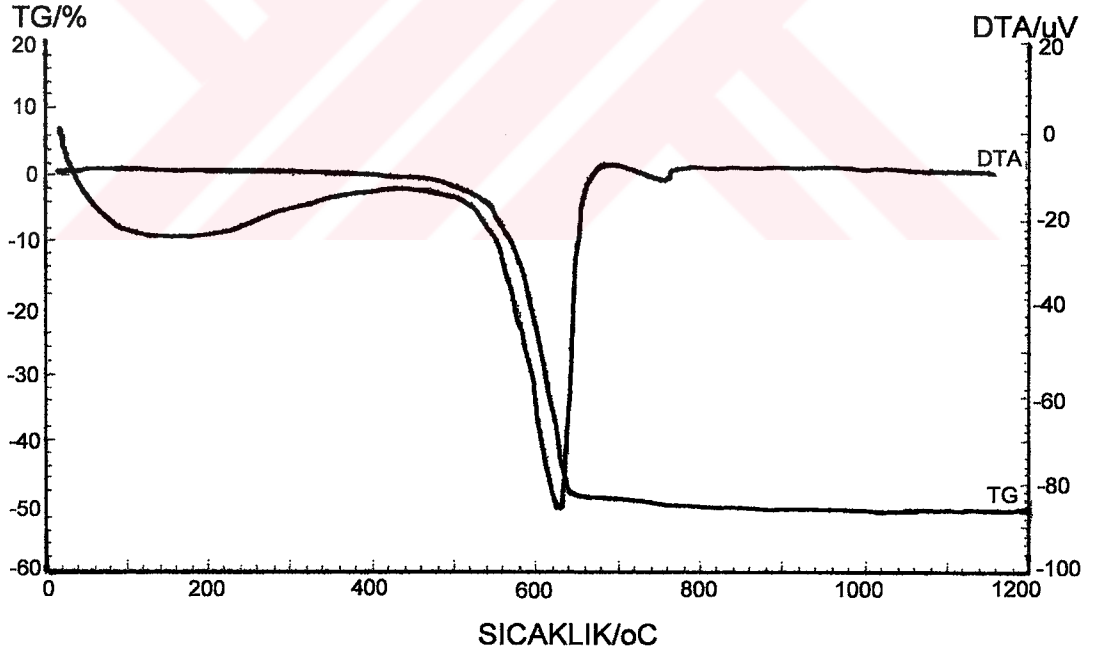
Şekil 3.15 Tuvenan numuneye ait DTA-TGA eğrileri



Şekil 3.16 1 no'lu numuneye ait DTA-TGA eğrileri



Şekil 3.17 2 no'lu numuneye ait DTA-TGA eğrileri



Şekil 3.18 3 no'lu numuneye ait DTA-TGA eğrileri

Şekil 3.15'deki DTA ve TGA eğrileri incelendiğinde tuvenan numunede 400-600 °C arasında malzemede ağırlıkça % 26.5'lik bir kayıp gözlenirken, 600-850 °C arasında % 18.7'lik bir kayıp meydana gelmektedir. Nemin kaybı yaklaşık 100 °C'de gerçekleşirken 610.9 °C ve 845.1 °C'lerde ise, önemli yapısal bozunmalarla karşılaşmaktadır.

Huntit mineralinin ağırlıkta olduğu 1 numaralı numune üzerinde yapılan DTA ve TGA incelemelerinde, 400-600 °C arasında malzemede ağırlıkça % 31.3'lük bir kayıp, 600-850 °C arasında % 13.4'lük bir kayıp olduğu tesbit edilmiştir (Şekil 3.16). DTA eğrisi incelendiğinde, yaklaşık 75 °C'de nem kaybı görülmekte; 602.1 ve 622.1 °C'lerde çift pik oluşarak yapısal bozunma başlamaktadır. 829 °C'de ise ikinci dekompozisyon safhası gerçekleşmektedir.

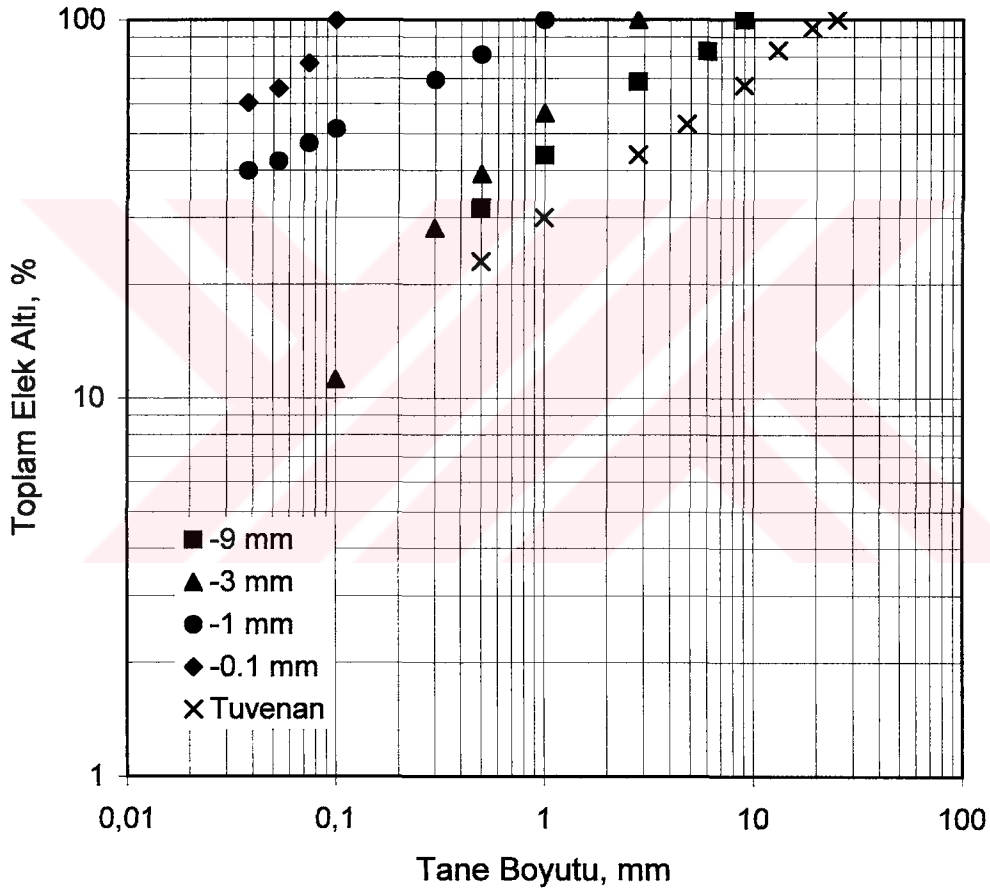
Dolomitin ağırlıkla izlendiği 2 numaralı numunenin DTA ve TGA eğrileri Şekil 3.17'de verilmektedir. Şekil 3.17'ye göre, 400-875 °C sıcaklıklar arasında malzemede ağırlıkça % 44.4'lük bir kayıp oluşurken, yine yaklaşık 100 °C'de malzemede nem kaybı gerçekleşmektedir. 592.4 °C, 767.2 °C ve 865.8 °C'lerde ise, üç kademeli yapısal bozunmalarla karşılaşmaktadır.

Şekil 3.18'de ağırlıkla manyezitten oluşan 3 numaralı numunenin DTA ve TGA eğrileri görülmektedir. Buna göre 400-620 °C sıcaklıklar arasında malzemenin ağırlıkça % 51.1'i ortamdaki uzaklaşırken; 100 °C'de malzemede nem kaybı ve 628.6 °C'de tek kademeli yapısal bozunma gerçekleşmektedir.

Saf huntit, dolomit ve manyezit üzerinde daha önce gerçekleştirilen DTA ve TGA çalışmalarında, huntitin 550-600 °C, dolomitin 750 °C'de ve manyezitin ise yaklaşık 650 °C'de dekompoze olduğu belirtilmektedir [20, 22, 23, 24]. Yukarıda verilen eğrilerden görüldüğü gibi, saf huntit minerali yaklaşık 600 °C'de dekompoze olurken; manyezit 630 °C'de ve bu minerallere eşlik eden dolomit ise 750 °C'de dekompoze olmaktadır. Her üç mineralde de yapısal bozunmanın 850 °C'ye kadar gerçekleştiği, 850 °C'den sonra herhangi bir bozunmanın gerçekleşmediği gözlenmektedir.

3.3 Temsili Numune Üzerinde Yapılan Boyut Analizleri

Temsili numunenin boyut dağılım özelliklerinin belirlenmesi amacıyla, orjinal numune ve tamamı 9 mm, 3 mm, 1 mm ve 0.1 mm altına indirilmiş tuvenan numuneler üzerinde elek analizleri yapılmış ve fraksiyonlardaki MgO, CaO, Fe₂O₃ ve SiO₂ dağılımları tesbit edilmiştir. Tamamı 9 mm, 3 mm, 1 mm ve 0.1 mm altına indirilmiş tuvenan numunelerin ve orjinal numunenin toplam elek altı eğrileri Şekil 3.19'da, boyut ve boyuta göre MgO, CaO dağılımları ve MgO/CaO oranları ise sırasıyla Tablo 3.2, 3.3, 3.4 ve 3.5'de verilmiştir.



Şekil 3.19 Orjinal numunenin ve tamamı 9 mm, 3 mm, 1 mm ve 0.1 mm altına indirilmiş tuvenan numunelerin boyut dağılım eğrileri

Şekil 3.19'dan da görüleceği gibi, tamamı 9 mm, 3 mm, 1 mm ve 0.1 mm altına indirilen tuvenan numunelerin d_{80} boyutları sırasıyla 5 mm, 2 mm, 0.5 mm ve 70 μ m olarak saptanmıştır.

Tablo 3.2 Tamamı 9 mm altına indirilmiş numunenin boyut ve boyuta göre MgO ve CaO dağılımları

Boyut Aralığı, mm	Miktar, %	MgO, %		CaO, %		MgO/CaO
		İçerik	Dağılım	İçerik	Dağılım	
-9+6	17.5	35.97	18.0	9.11	12.7	3.95
-6+2.80	14.0	33.44	13.4	11.97	13.4	2.79
-2.80+1	24.7	34.83	24.6	13.33	26.3	2.61
-1+0.5	12.0	34.94	12.0	13.77	13.2	2.54
-0.5	31.8	35.30	32.1	13.57	34.4	2.60
Toplam	100.0	35.00	100.0	12.53	100.0	2.79

Tamamı 9 mm altına indirilmiş numunenin boyuta göre MgO ve CaO dağılımları incelendiğinde, iri boyutlarda MgO/CaO oranlarında artış göze çarpmaktadır. Bunun nedeni, iri boyutta görülen manyezit yoğunlaşmasından kaynaklanan CaO içeriğinin azlığıdır. Buna karşın, ince boyutlardaki MgO/CaO oranının düşmesi ise, ince boyutlarda bulunan huntit oranına bağlı olarak CaO içeriğinin artmasından kaynaklanmaktadır.

Tablo 3.3 Tamamı 3 mm altına indirilmiş numunenin boyut ve boyuta göre MgO ve CaO dağılımları

Boyut Aralığı, mm	Miktar, %	MgO, %		CaO, %		MgO/CaO
		İçerik	Dağılım	İçerik	Dağılım	
-2.80+1	43.4	35.65	44.5	10.31	35.4	3.46
-1+0.5	17.5	34.08	17.1	12.27	16.9	2.78
-0.5+0.3	11.0	34.21	10.8	15.39	13.4	2.22
-0.3+0.1	16.9	33.39	16.2	15.93	21.2	2.10
-0.1	11.2	35.42	11.4	14.86	13.1	2.38
Toplam	100.0	34.81	100.0	12.67	100.0	2.75

Benzer şekilde, Tablo 3.2'de görülen sonuçlar tamamı 3 mm altına indirilmiş numunenin boyut ve boyuta göre MgO ve CaO dağılımlarında da göze çarpmaktadır.

Tablo 3.4 Tamamı 1 mm altına indirilmiş numunenin boyut ve boyuta göre MgO ve CaO dağılımları

Boyut Aralığı, mm	Miktar, %	MgO, %		CaO, %		MgO/CaO
		İçerik	Dağılım	İçerik	Dağılım	
-1+0.5	19.1	34.10	18.5	13.59	20.0	2.51
-0.5+0.3	11.6	34.40	11.3	14.79	13.2	2.33
-0.3+0.1	17.8	32.03	16.2	14.49	19.9	2.21
-0.1+0.074	4.3	35.79	4.4	14.52	4.8	2.46
-0.074+0.053	4.9	38.12	5.3	11.73	4.4	3.25
-0.053+0.038	2.4	37.76	2.6	11.05	2.0	3.42
-0.038	39.9	36.88	41.7	11.58	35.7	3.18
Toplam	100.0	35.23	100.0	12.98	100.0	2.72

Tamamı 1 mm altına indirilmiş numunenin boyut ve boyuta göre MgO ve CaO dağılımları incelendiğinde ise, ince boyuta geçen manyezit oranının MgO/CaO oranlarını artırdığı görülmektedir.

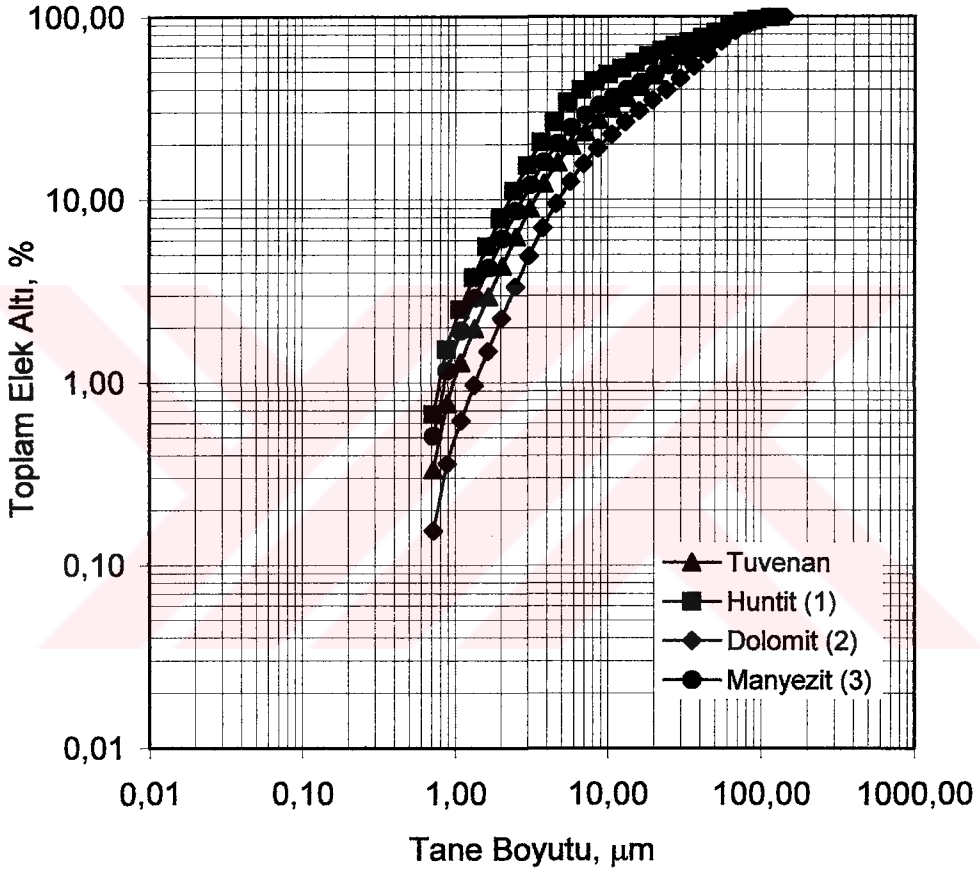
Tablo 3.5 Tamamı 0.1 mm altına indirilmiş numunenin boyut ve boyuta göre MgO ve CaO dağılımları

Boyut Aralığı, mm	Miktar, %	MgO, %		CaO, %		MgO/CaO
		İçerik	Dağılım	İçerik	Dağılım	
-0.1+0.074	23.1	30.90	20.3	14.60	26.5	2.12
-0.074+0.053	11.1	35.08	11.1	13.52	11.8	2.59
-0.053+0.038	5.5	36.22	5.7	12.32	5.3	2.94
-0.038	60.3	36.65	62.9	11.91	56.4	3.08
Toplam	100.0	35.12	100.0	12.73	100.0	2.76

Tablo 3.5’de belirtildiği gibi tamamı 0.1 mm altına indirilmiş cevherde MgO/CaO oranlarının düştüğü ve yoğunlaşan huntit mineralinden kaynaklanan CaO oranında artış gözlenmektedir.

Yukarıda verilen tablolardan anlaşılacağı üzere, ince boyutlarda huntit ve manyezitte bir serbestleşme görüldüğü ve bu boyutta gerçekleştirilecek bir zenginleştirme işlemi sonunda huntit ve manyezitin seçimli olarak kazanılabileceği ortaya çıkmaktadır.

Mineralojik özellikleri daha önce açıklanan ve tamamı 150 mikronun altına indirilen numunelerin boyut dağılımını saptamak amacıyla Coulter Multisizer AccuComp 1.19 tane boyut analiz cihazıyla tesbitler yapılmıştır. Elde edilen boyut dağılım eğrileri ise sırasıyla Şekil 3.19, 3.20, 3.21 ve 3.22’te gösterilmektedir.



Şekil 3.20 Tamamı 150 µm boyutunun altına indirilmiş numunelerin boyut dağılım eğrileri

Tamamı 150 mikron boyutunun altına indirilmiş tuvenan numunenin boyut dağılım eğrisine bakıldığında; malzemenin d_{80} boyutu 50 mikron civarında ve d_{50} boyutu ise 27.02 mikron olarak tesbit edilmiştir.

Tamamı 200 mikron boyutunun altına indirilmiş ağırlıklı olarak huntit mineralinden oluşan 1 numaralı numunenin boyut dağılım eğrisine bakıldığında; malzemenin d_{80} boyutu 46 mikron ve d_{50} boyutu ise 13.56 mikron olarak ölçülmüştür. 1 numaralı

numune ağırlıklı olarak oldukça kolay ufalanabilir karakterde olan huntit mineralinden oluştuğu için malzemenin büyük bir kısmı 38 mikronun altındadır. Ayrıca huntit mineralinin faz boyutları oldukça küçük olduğu için tamamı 200 mikron boyutunun altına indirilmiş numune içindeki ince boyutlu malzeme oranı diğer numunelere göre oldukça fazladır.

Tamamı 200 mikron boyutunun altına indirilmiş ve tamamen dolomit mineralinden oluşan 2 numaralı numunenin boyut dağılım eğrisine bakıldığında; malzemenin d_{80} boyutu 70 mikron ve d_{50} boyutu ise 40.88 mikron olarak ölçülmüştür.

Tamamı 200 mikron altına indirilmiş ve tamamen manyezit mineralinden oluşan 3 numaralı numunenin boyut dağılım sonuçlarına ve eğrisine bakıldığında; malzemenin d_{80} boyutu 60 mikron ve d_{50} boyutu ise 26.45 mikron olarak ölçülmüştür.

3.4. Huntit ve Manyezit Minerallerinin Yüzey Özelliklerinin İncelenmesi

Mineralojik inceleme sonuçlarına göre, tuvenan numunenin yaklaşık % 95'lik kısmını oluşturan huntit ve manyezit mineralleri birbirlerinin içinde saçılım halinde bulunmaktadır. Bu yüzden bu iki mineralin yüzey özelliklerinin tesbit edilerek zenginleştirme kriterlerinin ortaya konması gerekmektedir. Bu nedenle, huntit ve manyezit minerallerinin yüzey özelliklerini belirlemek üzere temsili numuneler hazırlanmıştır.

Huntitçe zengin olan 1 numaralı numune 74 mikronun altına öğütüldükten sonra -74+38 mikron boyutundaki malzeme ortamdan uzaklaştırılıp, 38 mikron boyutunun altındaki malzeme iyice karıştırılıp 24 saat boyunca çökmeye bırakılmıştır. Bu süre sonunda askıda kalan kısım kurutularak XRD çekilmiş ve alınan bu kısmın % 95 saflıkta huntit olduğu tesbit edilmiştir. Numunenin alındığı yatakta küresel ve elipsoid bir oluşum sergileyen 3 numaralı nispeten saf manyezit minerali içeren numunenin önce 9 mm altına kırılmış, küresel ve elipsoid oluşumlar içinde az miktarda izlenen serpantin minerallerini uzaklaştırmak için 1 mm elenmiş ve -9+1 mm boyut grubu yüksek alan şiddetli kuru manyetik ayırma işlemine tabi tutulmuştur. Manyetik olmayan ürünün tamamı 38 mikron altına öğütülerek XRD çekilmiş ve bu alınan kısmın % 95 saflıkta manyezit olduğu tesbit edilmiştir. Daha sonra bu şekilde elde edilen % 95 saflıktaki huntit ve manyezit numunelerinin yüzey özellikleri belirlenmiştir.

3.4.1. Numunelerin zamana bağılı pH değişimleri

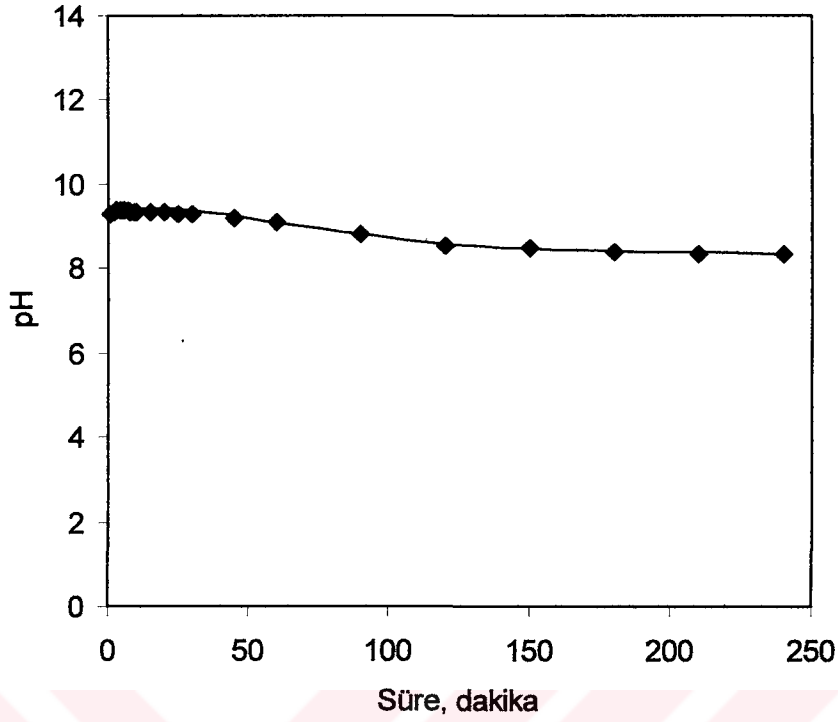
Huntit ve manyezit cevherlerinin yüzey özelliklerinin tesbit edilmesi ve flotasyon ile zenginleştirilmesi aşamasında ortam pH'sındaki değişimlerin belirlenmesi gerekmektedir. Doğal ortamda, huntit ve diğer karbonatlı mineraller ortama verdikleri $[\text{CO}_3^{2-}]$ iyonlarından dolayı ortamın pH değeri kısmen yükselmektedir. Asidik ve bazik ortamda yapılan süreye bağılı pH ölçümleri oldukça kısa bir sürede doğal ortam pH değerine geçtiği için huntit ve manyezit minerallerinin doğal ortamda ve % 2 katı oranında çözeltiler hazırlanarak süreye bağılı pH değişimleri saptanmıştır. Bunun için 2 gram numune 100 cc saf su içerisinde manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak süreye bağılı pH ölçümleri yapılmıştır.

3.4.1.1 Huntit mineralinin süreye bağılı pH değişimi

Karbonatlı bir cevher olan huntit mineralinin pH değişiminin belirlenmesi amacıyla yapılan ölçümler doğal pH'da gerçekleştirilmiş; çözünme probleminden dolayı asidik pH değerlerinde ölçümler yapılmamıştır. Ayrıca yüksek pH değerlerinde yapılan ölçümlerde ise, bu tip karbonatlı cevherlerin ortama verdikleri CO_3 iyonlarından dolayı oldukça kısa bir süre içinde ortamın pH değeri doğal pH değerine geldiği için yüksek pH değerlerinde de ölçüm yapılamamıştır. Doğal pH değerinde elde edilen sonuçlar Tablo 3.6'da eğrileri ise Şekil 3.21'de verilmektedir.

Tablo 3.6 Huntit mineralinin doğal ortamda süreye bağılı pH değişimi

Süre, dakika	pH	Süre, dakika	pH
1	9.29	20	9.32
2	9.33	25	9.30
3	9.37	30	9.29
4	9.38	45	9.20
5	9.39	60	9.12
6	9.39	90	8.83
7	9.39	120	8.54
8	9.35	150	8.48
9	9.35	180	8.41
10	9.35	210	8.34
15	9.35	240	8.34



Şekil 3.21 Huntit mineralinin doğal ortamdaki pH değişimi

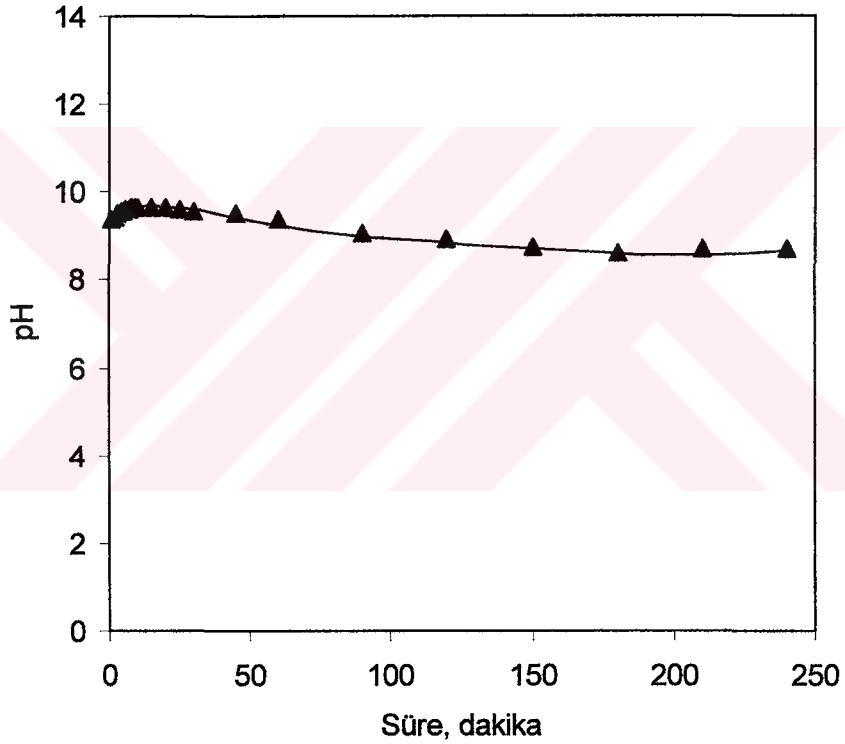
Şekil 3.21’den görüldüğü üzere, 240 dakikalık süre boyunca huntit çözeltisinin pH’sında etkili bir düşüş görülmemiş; pH değeri 9.29’dan 8.34’e gerilemiştir. Bu değerlerden izlendiği üzere, doğal pH’da gerçekleştirilecek flotasyonla zenginleştirme esnasında herhangi bir çözünmenin olmayacağı anlaşılmaktadır.

3.4.1.2 Manyezit mineralinin süreye bağlı pH değişimi

Eğirdir Gölü kıyısındaki oluşumda huntit minerali ile birlikte oluşan manyezit mineralinin pH değişiminin belirlenmesi amacıyla yapılan ölçümlerde öncelikle doğal pH’da ölçümler gerçekleştirilmiş; çözünme probleminden dolayı asidik pH değerlerine inilmemiştir. Ayrıca yüksek pH değerlerinde yapılan ölçümlerde ise bu tip karbonatlı cevherlerin ortama verdikleri CO_3 iyonlarından dolayı oldukça kısa bir süre içinde ortamın pH değeri doğal pH değerine geldiği için yüksek pH değerlerindeki deney sonuçları şekilde gösterilmemiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.7’de eğrileri ise Şekil 3.22’de verilmiştir.

Tablo 3.7 Manyezit mineralinin doğal ortamda süreye bağlı pH değişimi

Süre, dakika	pH	Süre, dakika	pH
1	9.38	20	9.63
2	9.43	25	9.60
3	9.50	30	9.58
4	9.54	45	9.50
5	9.57	60	9.38
6	9.60	90	9.08
7	9.62	120	8.94
8	9.63	150	8.75
9	9.65	180	8.63
10	9.65	210	8.69
15	9.65	240	8.70



Şekil 3.22 Manyezit mineralinin doğal ortamdaki pH değişimi

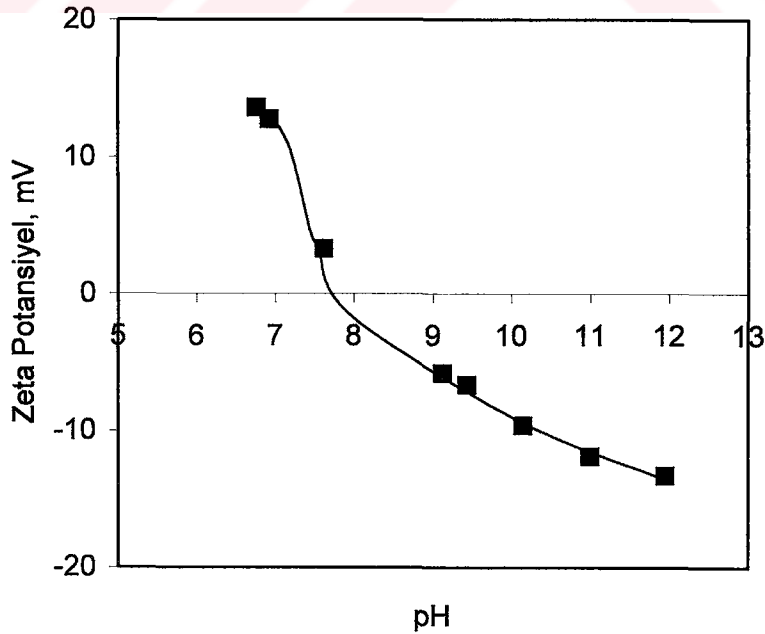
Şekil 3.22'den görüldüğü üzere, 240 dakikalık süre boyunca aynen huntit çözeltisinde olduğu gibi manyezit çözeltisinin pH'sında da etkili bir düşüş görülmemiş; pH değeri 9.38'den 8.70'e gerilemiştir.

3.4.2 Numunelerin elektrokinetik potansiyel ölçümleri

Yukarıda açıklanan şekilde hazırlanan huntit ve manyezit minerallerinin elektrokinetik potansiyellerinin tesbiti için yapılan ölçümlerde, mikro işlem donanımlı mikroeletroforesis tekniği ile çalışan Zeta Meter 3.0 cihazı kullanılmıştır. Cihaz, voltaj ve tane hızını dikkate alarak zeta potansiyel değerini otomatik olarak hesaplamaktadır. Ölçüm işlemlerinde gerilim, iletkenliğe bağlı olarak ayarlanmıştır. Ölçümler, değişik pH değerlerinde ve organik tuzların farklı konsantrasyonlarına bağlı olarak 10 dakikalık bir kıvam süresinden sonra yapılmış ve mineral tanelerinin hareket hızları belirlenmiştir. Deneylerde saf su kullanılmış; çözeltilerin pH'larını ayarlamak amacıyla HCl ve NaOH kullanılmıştır. İyonların huntit ve manyezit minerallerinin zeta potansiyeline etkilerinin incelendiği ölçümlerde NaCl, CaCl₂ ve MgCl₂ kullanılmıştır. Ölçümlerde kullanılan tuzların tamamı % 99 saflıktadır.

3.4.2.1 Huntit mineralinin elektrokinetik potansiyel ölçümlerinde pH değişiminin etkisi

Huntit mineralinin farklı pH değerlerindeki elektrokinetik potansiyeli değişimi incelenirken pH 6.5-12 değerleri arasında bir seri ölçüm yapılmıştır. Huntit mineralinin farklı pH değerlerindeki elektrokinetik potansiyel değişimi Şekil 3.23'de verilmiştir.

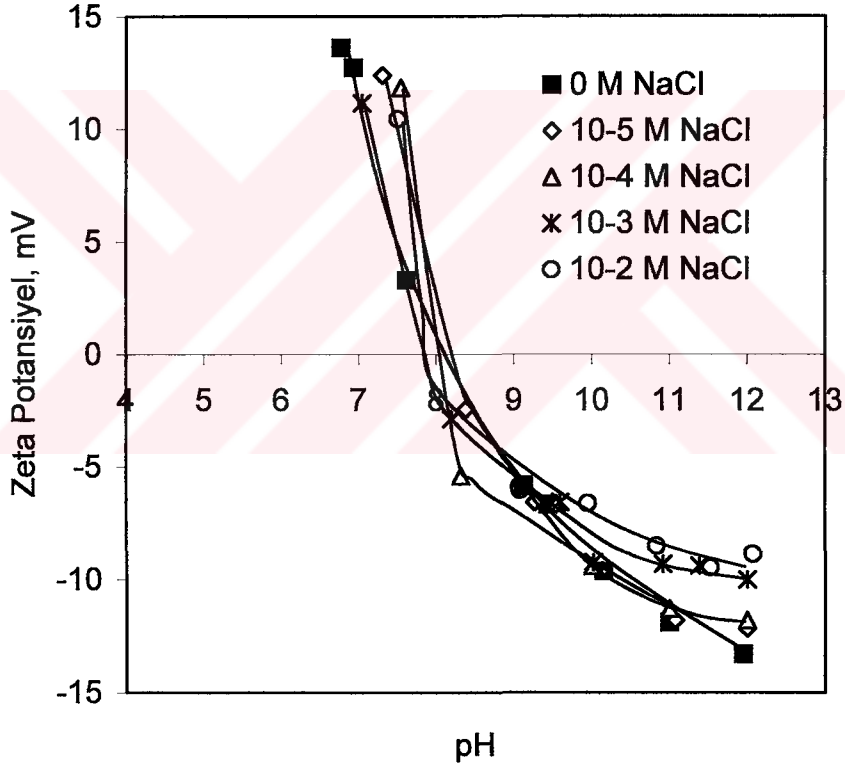


Şekil 3.23 Huntit mineralinin pH'ya bağlı elektrokinetik potansiyel değişimi

Şekil 3.23'den görüldüğü üzere huntit mineralinin yüzey yükü düşük pH değerlerinde pozitif, yüksek pH değerlerinde ise negatif; eş elektrik noktası $pH=7.85$ olarak belirlenmiştir.

3.4.2.2 Huntit mineralinin elektrokinetik potansiyel ölçümlerinde sodyum klorür (NaCl) konsantrasyonunun etkisi

Ölçümlerde iletkenliğin sağlanması amacıyla ve geniş bir pH aralığında yapılan ölçümler sonucu iyonik kuvvetin daha az etkilenmesi için hazırlanan çözeltilere 10^{-2} M, 10^{-3} M, 10^{-4} M ve 10^{-5} M konsantrasyonlarında hazırlanan NaCl eklenerek huntit mineralinin elektrokinetik potansiyelleri ölçülmüştür. Sonuçlar Şekil 3.24'de verilmektedir.

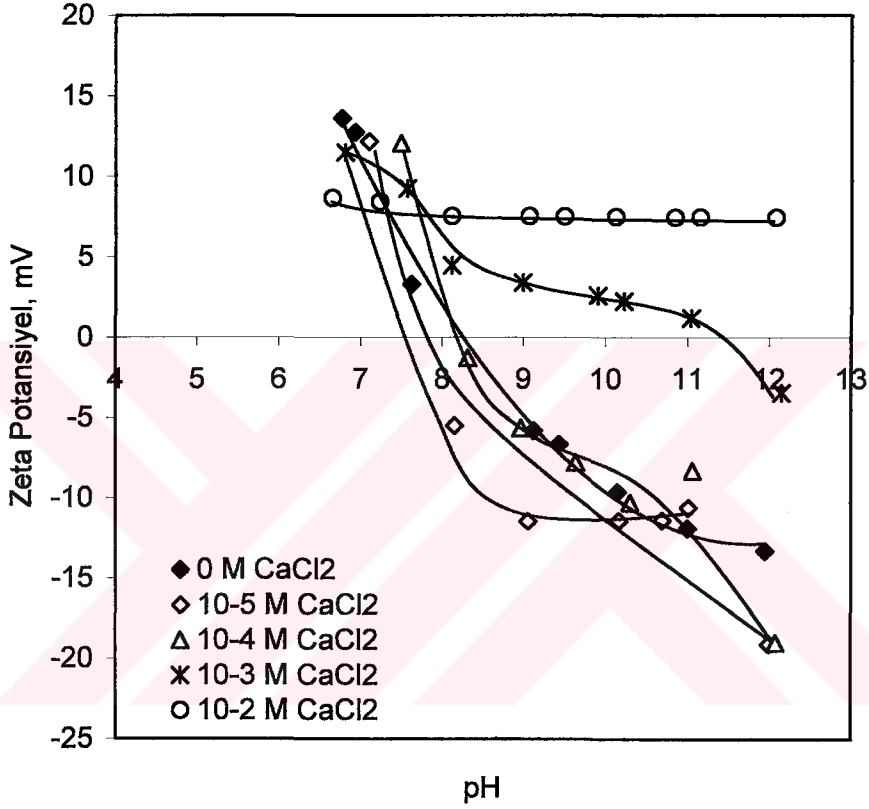


Şekil 3.24 Huntit mineralinin NaCl konsantrasyonuna bağlı elektrokinetik potansiyel değişimi

Şekil 3.24'den de görüleceği üzere farklı konsantrasyonlardaki sodyum klorürün huntitin yüzey yüküne bir etkisi olmamakta, ayrıca elektriksel çift tabakayı sıkıştırma etkisinden dolayı da ölçümlerin daha hassas yapılmasına olanak sağlamaktadır.

3.4.2.3 Huntit mineralinin elektrokinetik potansiyel ölçümlerinde kalsiyum klorür (CaCl_2) konsantrasyonunun etkisi

Huntit mineralinin yüzey yükünü değiştiren iyonlardan Ca^{+2} iyonlarının etkisini incelemek amacıyla 10^{-2} M, 10^{-3} M, 10^{-4} M ve 10^{-5} M CaCl_2 konsantrasyonlarında çözeltiler hazırlanmıştır. Huntit minerali üzerine farklı konsantrasyonlarda CaCl_2 ilave edilerek yapılan ölçümlerin sonuçları Şekil 3.25’de verilmektedir.

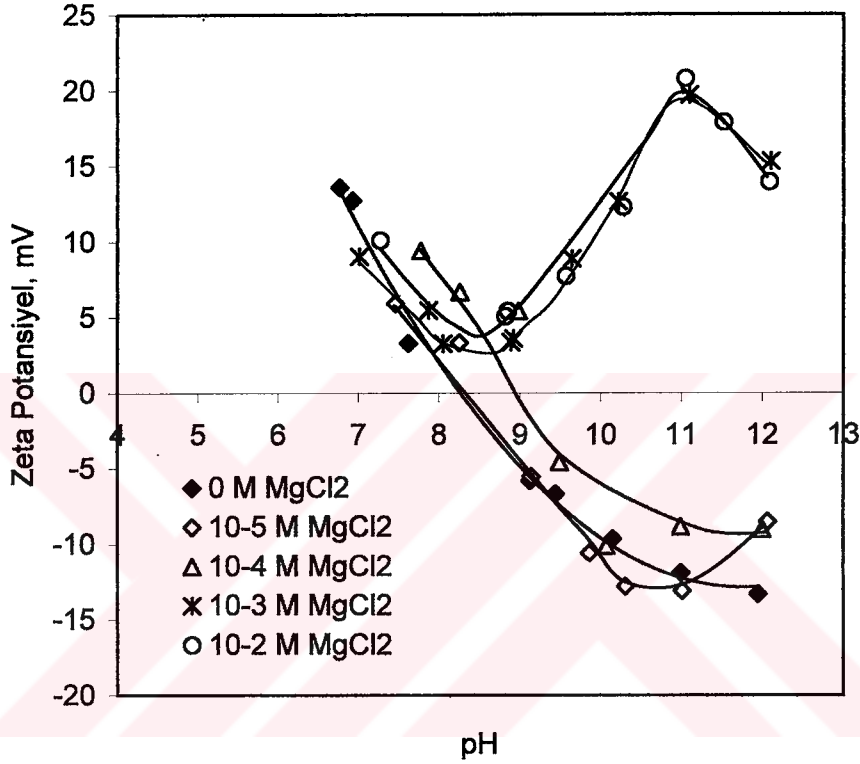


Şekil 3.25 Huntit mineralinin CaCl_2 konsantrasyonuna bağlı elektrokinetik potansiyel değişimi

Karbonatlı cevherler üzerinde daha önce gerçekleştirilen çalışmalarda Ca^{+2} iyonlarının bu tip mineraller üzerinde potansiyeli tayin eden iyonlardan olduğu açıklanmıştır [38, 40]. Aynı şekilde Şekil 3.27’den görüldüğü üzere ortamdaki Ca^{+2} iyonlarının konsantrasyonu arttıkça huntitin yüzey yükü pozitif kaymaktadır. Eş elektrik noktası 7.85 olan huntit mineralinin 10^{-2} M CaCl_2 konsantrasyonunda bütün pH değerlerinde yüzey yükü pozitif olmaktadır. Sonuç olarak, Ca^{+2} iyonlarının huntit minerali için potansiyeli tayin eden iyonlardan olduğu görülmektedir.

3.4.2.4 Huntit mineralinin elektrokinetik potansiyel ölçümlerinde magnezyum klorür (MgCl_2) konsantrasyonunun etkisi

Huntit mineralinin yüzey yükünü değiştiren iyonlardan Mg^{+2} iyonlarının etkisini incelemek amacıyla 10^{-2} M, 10^{-3} M, 10^{-4} M ve 10^{-5} M MgCl_2 konsantrasyonlarında çözeltiler hazırlanmıştır. Huntit minerali üzerine bu konsantrasyonlarda MgCl_2 eklenerek yapılan ölçümlerin sonuçları Şekil 3.26'da verilmektedir.



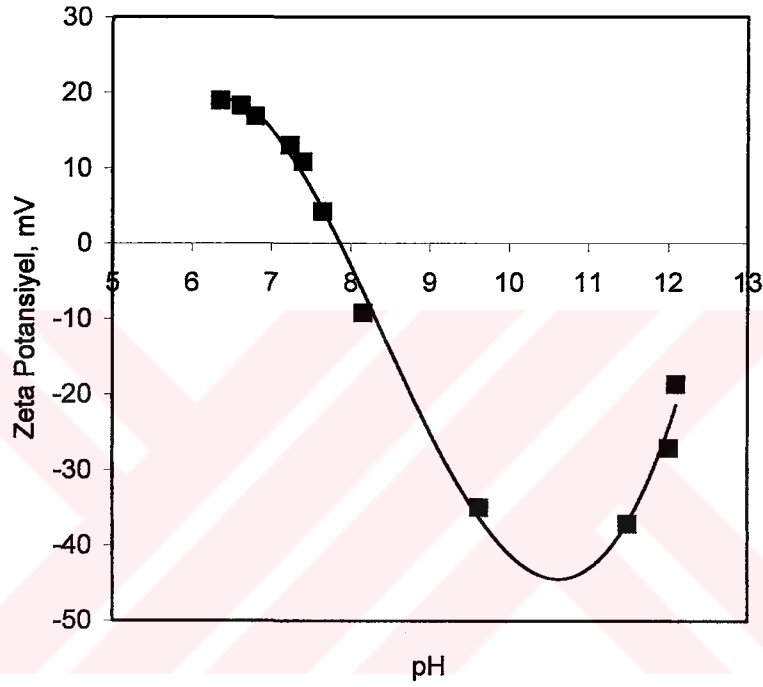
Şekil 3.26 Huntit mineralinin MgCl_2 konsantrasyonuna bağlı elektrokinetik potansiyel değişimi

Farklı araştırmacılar tarafından gerçekleştirilen, manyezit ve dolomit gibi magnezyum içeren karbonatlı cevherlerin yüzey yükü ölçümlerinde Mg^{+2} iyonlarının potansiyeli tayin eden iyon olduğu belirlenmiştir [38, 40]. Huntit mineralinin bünyesinde oldukça yüksek oranda bulunan Mg^{+2} iyonlarından dolayı ortama eklenen magnezyum esaslı tuzların eş elektrik noktasında yaptığı değişikliği belirlemek amacıyla gerçekleştirilen ölçümler sonucunda, Şekil 3.26'dan görüldüğü üzere, ortamdaki Mg^{+2} iyonlarının konsantrasyonu arttıkça huntitin yüzey yükü beklendiği gibi pozitif kaymaktadır. Eş elektrik noktası 7.85 olan huntit mineralinin 10^{-2} M MgCl_2 konsantrasyonun bütün pH değerlerinde tamamen huntit yüzeyine

adsorblanarak yüzey yükünü pozitif yapmaktadır. Sonuçta Mg^{+2} iyonlarının da Ca^{+2} iyonları gibi huntit minerali için potansiyeli tayin eden iyon olduğu tesbit edilmiştir.

3.4.2.5 Manyezit mineralinin elektrokinetik potansiyel ölçümlerinde pH değişiminin etkisi

Manyezit minerali üzerinde farklı pH değerlerinde gerçekleştirilen elektrokinetik potansiyel değişimi sonuçları Şekil 3.27'de verilmektedir.

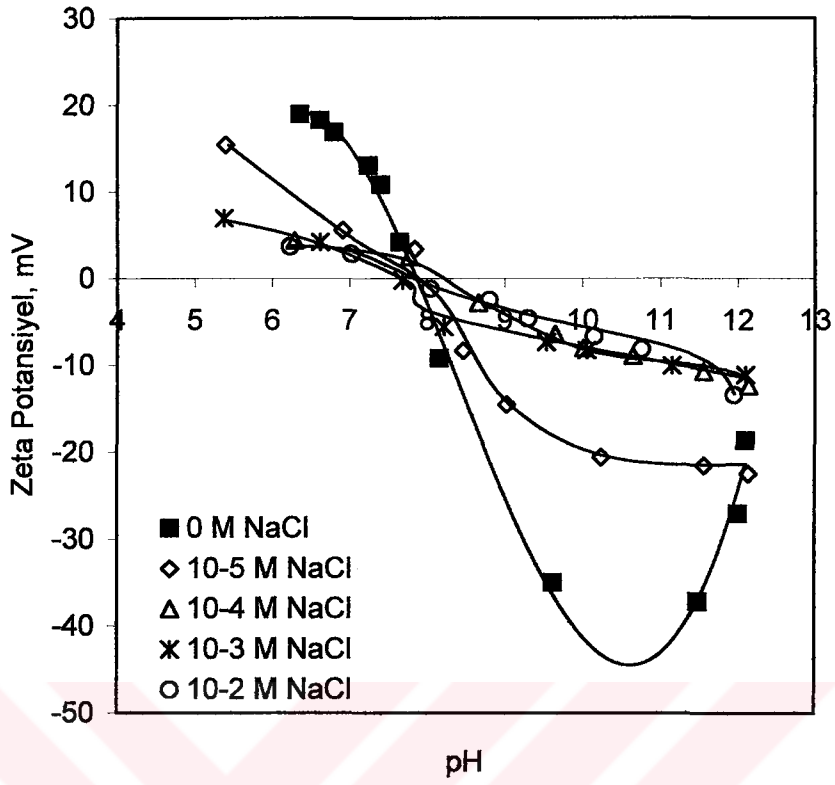


Şekil 3.27 Manyezit mineralinin pH'ya bağlı elektrokinetik potansiyel değişimi

Şekil 3.27'den görüldüğü üzere manyezit mineralinin yüzey yükü düşük pH değerlerinde pozitif, yüksek pH değerlerinde ise negatif, eş elektrik noktası ise, yaklaşık pH=8.00 olarak belirlenmiştir.

3.4.2.6 Manyezit mineralinin elektrokinetik potansiyel ölçümlerinde sodyum klorür (NaCl) konsantrasyonunun etkisi

Ölçümlerde iletkenliğin sağlanması amacıyla ve geniş bir pH aralığında yapılan ölçümler sonucu iyonik kuvvetin daha az etkilenmesi için hazırlanan çözeltilere 10^{-2} M, 10^{-3} M, 10^{-4} M ve 10^{-5} M konsantrasyonlarında hazırlanan NaCl eklenerek manyezit mineralinin elektrokinetik potansiyelleri ölçülmüştür. Sonuçlar Şekil 3.28'de verilmektedir.

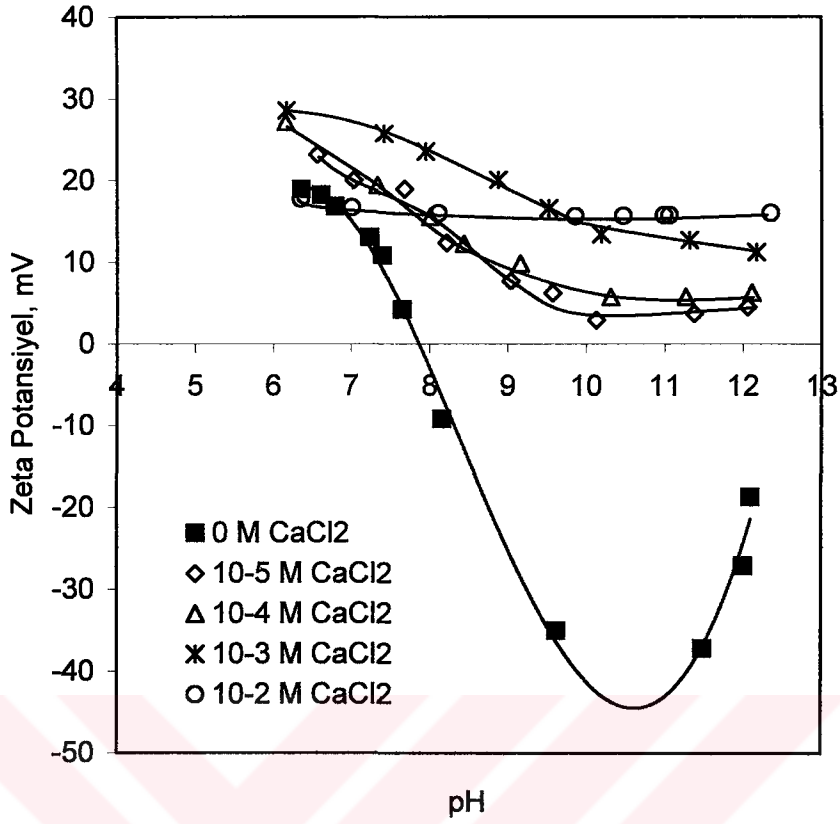


Şekil 3.28 Manyezit mineralinin NaCl konsantrasyonuna bağlı elektrokinetik potansiyeli değişimi

Şekil 3.28'de, farklı konsantrasyonlardaki sodyum klorürün manyezitin yüzey yükünü değiştirdiği ancak; eş elektrik noktasında herhangi bir değişime yol açmadığı görülmektedir.

3.4.2.7 Manyezit mineralinin elektrokinetik potansiyel ölçümlerinde kalsiyum klorür (CaCl_2) konsantrasyonunun etkisi

Manyezit mineralinin yüzey yükünü değiştiren iyonlardan Ca^{+2} iyonlarının etkisini incelemek amacıyla 10^{-2} M, 10^{-3} M, 10^{-4} M ve 10^{-5} M CaCl_2 konsantrasyonlarında çözeltiler hazırlanmıştır. Manyezit minerali üzerine farklı konsantrasyonlarda CaCl_2 'ün ilave edilerek yapılan ölçümlerin sonuçları Şekil 3.29'da verilmektedir.

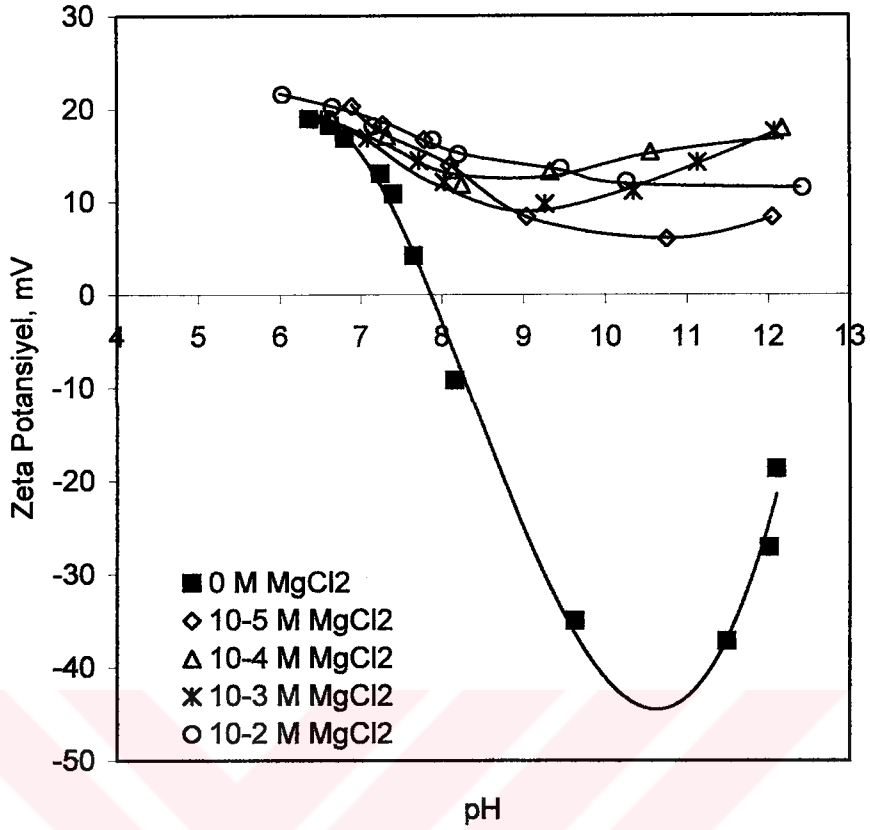


Şekil 3.29 Manyezit mineralinin CaCl_2 konsantrasyonuna bağlı elektrokinetik potansiyel değişimi

Şekil 3.29'dan görüldüğü üzere ortamdaki Ca^{+2} iyonlarını konsantrasyondan bağımsız olarak manyezit mineralinin yüzeyine adsorblanarak mineralin yüzey yükünü pozitif yapmaktadır. Eş elektrik noktası yaklaşık 8.0 olan manyezit minerali, farklı konsantrasyonlarda CaCl_2 ilavesi ile hiç bir pH değerinde eş elektrik noktası değeri vermemektedir. Sonuçlar Ca^{+2} iyonlarının manyezit minerali için potansiyeli tayin eden oldukça etkin iyonlardan olduğunu göstermektedir.

3.4.2.8 Manyezit mineralinin elektrokinetik potansiyel ölçümlerinde magnezyum klorür (MgCl_2) konsantrasyonunun etkisi

Manyezit mineralinin yüzey yükünü değiştiren iyonlardan Mg^{+2} iyonlarının etkisini incelemek amacıyla 10^{-2} M, 10^{-3} M, 10^{-4} M ve 10^{-5} M MgCl_2 konsantrasyonlarında çözeltiler hazırlanmıştır. Manyezit minerali üzerine farklı konsantrasyonlarda MgCl_2 'ün ilave edilerek yapılan ölçümlerin sonuçları Şekil 3.30'da verilmektedir.



Şekil 3.30 Manyezit mineralinin $MgCl_2$ konsantrasyonuna bağlı elektrokinetik potansiyel değişimi

Şekil 3.30'dan görüldüğü üzere manyezit mineralinin alkali pH değerlerinde yüzey yükü negatif olmaktadır. Ortamdaki Mg^{+2} iyon konsantrasyonu arttıkça manyezit mineralinin yüzey yükü tamamen pozitif olmakta ve hiç bir pH değerinde eş elektrik noktası değerine ulaşmamaktadır. Bu durum da Mg^{+2} iyonlarının manyezit minerali için potansiyeli tayin eden etkin iyon olduğunu göstermektedir.

3.5 Adsorbsiyon Deneyleri

Adsorbsiyon, bir maddenin diğer bir madde yüzeyinde veya iki faz arasındaki ara yüzeyde konsantrasyonunun artmasıdır. Bu fazlar, sıvı-sıvı, sıvı-katı, gaz-sıvı ve gaz-katı fazlarıdır. Adsorblayıcı faza veya maddeye adsorban, adsorblanan maddeye ise adsorbant denmektedir [44]. Adsorbsiyon mekanizması temelde fiziksel ve kimyasal adsorbsiyon olmak üzere iki ayrı şekilde gerçekleşmektedir. Fiziksel adsorbsiyonda adsorban ve adsorbant molekülleri arasında zayıf kuvvetler (Van der Waals) etkili olup, bu iki molekül arasında herhangi bir elektron alışverişi veya elektron paylaşımı söz konusu olmamaktadır. Kimyasal adsorbsiyonda ise,

adsorban ve adsorbant molekülleri arasında karşılıklı elektron alışverişi veya paylaşımı ile kimyasal bir bağ oluşmakta ve bu bağ fiziksel adsorbsiyondaki bağlara göre daha kuvvetli olmaktadır. Fiziksel adsorbsiyonda adsorblanan moleküllerin adsorban yüzeyinden ayrılması söz konusu iken; kimyasal adsorbsiyon dönüşü olmayan bir reaksiyondur. Fiziksel adsorbsiyon adsorban yüzeyinde belirli noktalarda sabit olmayıp, adsorbant molekülleri yüzeyin tamamı üzerinde serbest olarak hareket edebilirler. Fiziksel adsorbsiyonda açığa çıkan adsorbsiyon ısı 10 kcal/mol'un altında iken; kimyasal adsorbsiyonda bu değer 40 kcal/mol'den büyüktür. Fiziksel adsorbsiyon çok tabakalı olabilirken; kimyasal adsorbsiyon tek tabaka ile sınırlıdır. Fiziksel adsorbsiyonda aktivasyona ihtiyaç yokken; kimyasal adsorbsiyonda aktivasyon gerekebilir [44, 45].

Katı yüzeyinde adsorbsiyon işlemi difüzyon kinetiğine göre gerçekleşmektedir. Difüzyon, yüzey difüzyonu ve iç bölgelere difüzyon olarak iki şekilde gerçekleşmektedir. Yüzey difüzyonu, katı ve sıvı fazdaki moleküllerin bulunduğu bir sıvı sisteminde katı bir taneciğin etrafı, içerisinde sıvı moleküllerinin bulunduğu durgun bir sıvı tabaka ile çevrili olup sıvı fazdaki moleküller taneciğin dış yüzey alanına doğru difüzlenerak kütle transferini gerçekleştirmektedirler. İç bölgelere difüzyon ise, katı tanenin dış yüzey alanına gelen bir sıvı molekülünün sahip olduğu molekül çapı, konsantrasyonu gibi şartlara bağlı olarak yüzeydeki açık gözeneklerin içerisine veya doğrudan tanelerin iç kısmındaki gözeneklere doğru difüzlenerak kütle transferini gerçekleştirmektedirler.

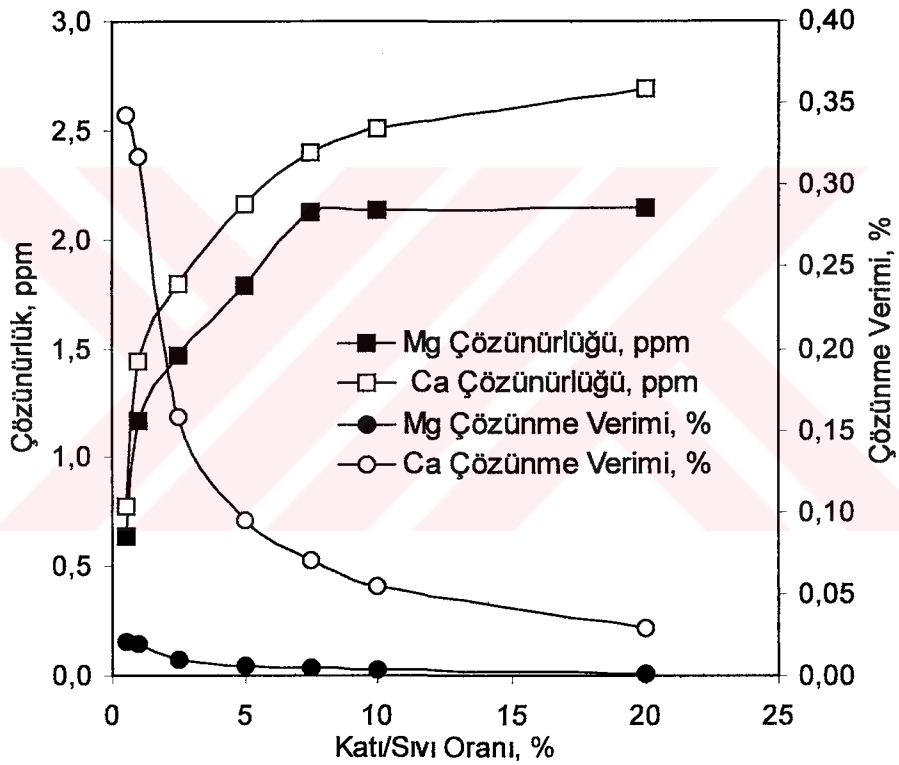
Eğirdir Gölü'nden alınan huntit ve manyezit mineralleri üzerine toplayıcı adsorplanma mekanizmasını açıklamak üzere saf huntit ve manyezit numuneleri üzerinde çözünürlük deneyleri ve adsorpsiyon ölçümleri yapılmıştır.

3.5.1 Çözünürlük deneyleri

Huntit ve manyezit cevherinin belirli katı oranlarında sabit sürede çözünürlük derecelerini incelemek amacıyla gerçekleştirilen bu çalışmada, farklı katı/sıvı oranlarında huntit ve manyezit çözeltileri hazırlanarak 1 saatlik sabit bir sürede; çözeltiliye geçen $[Mg^{+2}]$ ve $[Ca^{+2}]$ iyon miktarları tesbit edilmiştir. Çözeltilerin katı/sıvı oranı hacimce % 0.5, % 1.0, % 2.5, % 5.0, % 7.5, % 10 ve % 20 olarak hazırlanmıştır. Elde edilen değerler Tablo 3.8 ve 3.9 ile Şekil 3.31 ve 3.32'de gösterilmektedir.

Tablo 3.8 Huntitin çözünürlüğü ve Mg ve Ca çözünme verimleri

Katı/Sıvı Oranı, %	pH	Mg, ppm	Ca, ppm	Mg Çözünme Verimi, %	Ca Çözünme Verimi, %
0.5	9.42	0.6405	0.7783	0.157	0.343
1.0	9.35	1.1659	1.4388	0.143	0.317
2.5	9.29	1.4700	1.8000	0.073	0.158
5.0	9.20	1.7840	2.1575	0.043	0.095
7.5	9.12	2.1243	2.4000	0.033	0.070
10.0	9.10	2.1302	2.5047	0.027	0.055
20.0	9.06	2.1432	2.6900	0.013	0.030

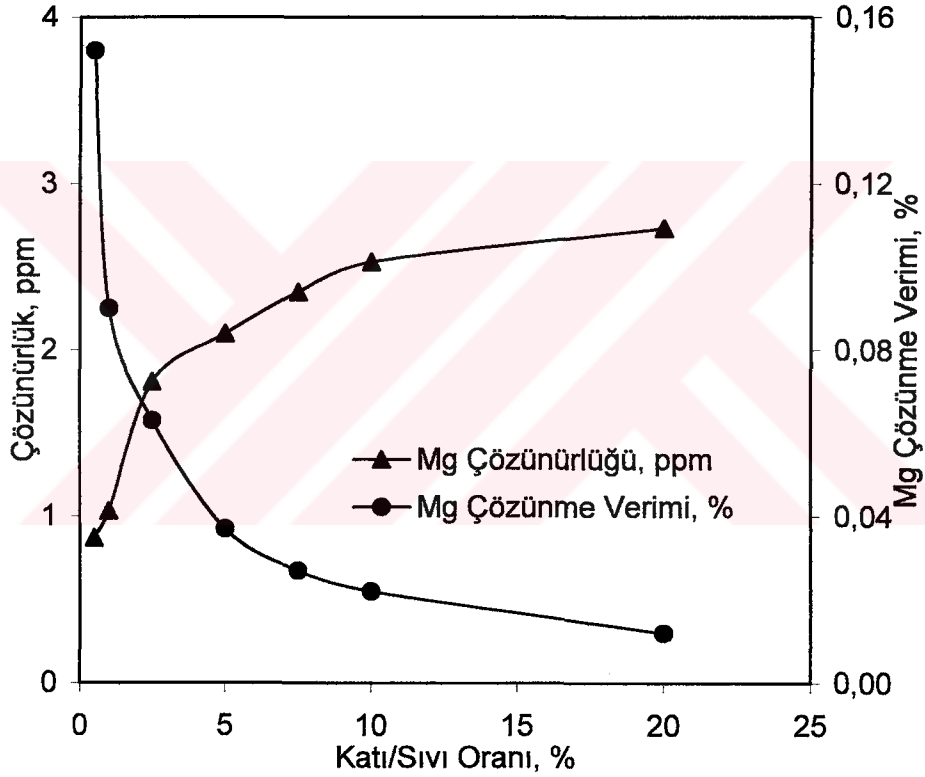


Şekil 3.31 Huntitin çözünürlüğü ve Mg ve Ca çözünme verimleri

Şekil 3.31'den görüldüğü üzere, 1 saatlik sabit sürede % 10 katı/sıvı oranından sonra huntit çözeltisinin çözünürlüğü oldukça düşmektedir. % 10 katı/sıvı oranından sonra ortamdaki magnezyum ve kalsiyum çözünürlüğü belirgin bir şekilde yavaşlamakta ve çözelti doyma noktasına yaklaşmaktadır.

Tablo 3.9 Manyezitin çözünürlüğü ve Mg çözünme verimleri

Katı/Sıvı Oranı, %	pH	Mg, ppm	Mg Çözünme Verimi, %
0.5	9.56	0.8700	0.152
1.0	9.42	1.0320	0.090
2.5	9.38	1.8087	0.063
5.0	9.25	2.1000	0.037
7.5	9.13	2.3500	0.027
10.0	9.07	2.5297	0.022
20.0	9.02	2.7332	0.012



Şekil 3.32 Manyezitin çözünürlüğü ve Mg çözünme verimleri

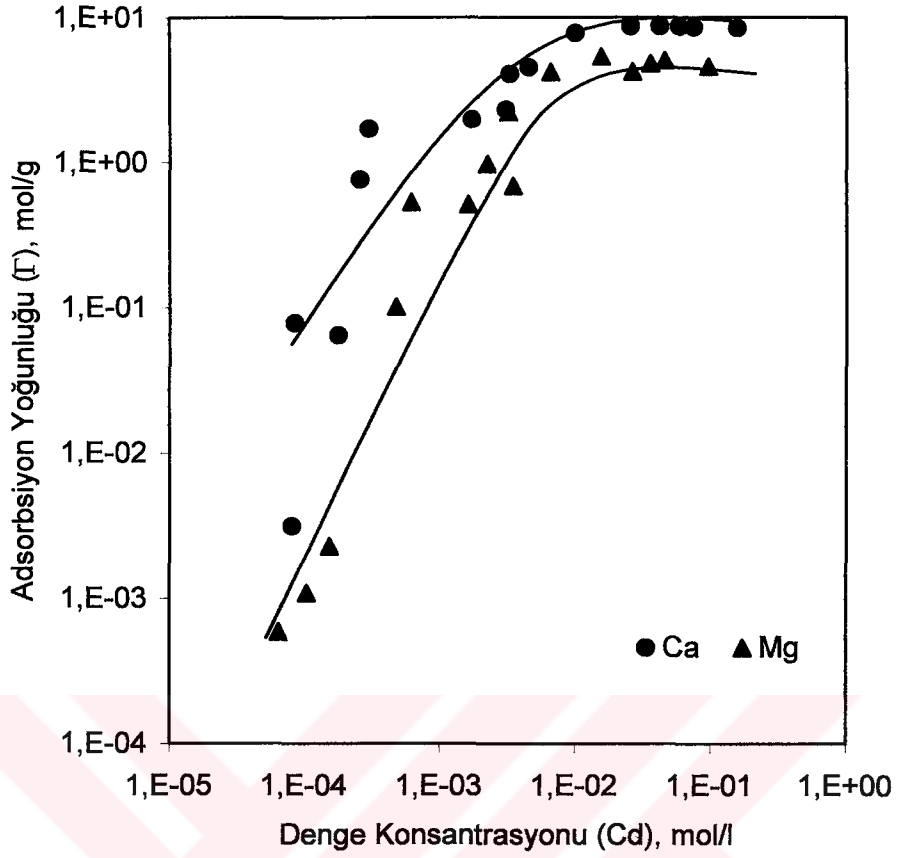
Şekil 3.32'de 1 saatlik sabit süre boyunca çözeltiye geçen magnezyum iyon konsantrasyonundaki artış devam etmekte ve % 15 katı oranından sonra oldukça yavaş seyretmektedir.

3.5.2 Adsorpsiyon yoğunluğu ölçümleri

Adsorpsiyon deneylerinde, adsorban olarak huntit için $[Mg^{+2}]$ ve $[Ca^{+2}]$ iyonları, manyezit içinse, $[Mg^{+2}]$ iyonu kullanılmış ve bu iyonların huntit ve manyezit yüzeyi ile etkileşimi incelenmiştir. Deneyler için değişik molaritelerde $[Mg^{+2}]$ ve $[Ca^{+2}]$ iyon çözeltileri hazırlanmıştır. Çözeltiler 1 saatlik sabit süreyle karıştırılmış ve bu süre sonunda çözelti 5 dakika süreyle santrifüj yapılarak katı-sıvı ayırımı gerçekleştirilmiştir. Santrifüj sonucunda elde edilen sıvı kısımda pH ölçülmüş ve adsorbantın sıvıdaki denge konsantrasyonu belirlenmiştir. sonuç olarak, ilk ve son adsorbant konsantrasyonları arasındaki farktan hareket edilerek, katı yüzeyine adsorblanan iyon miktarı (adsorpsiyon yoğunluğu) aşağıdaki denklem yardımıyla bulunmuştur [46]. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.10, 3.11 ve 3.12 ile Şekil 3.33 ve 3.34'de verilmektedir.

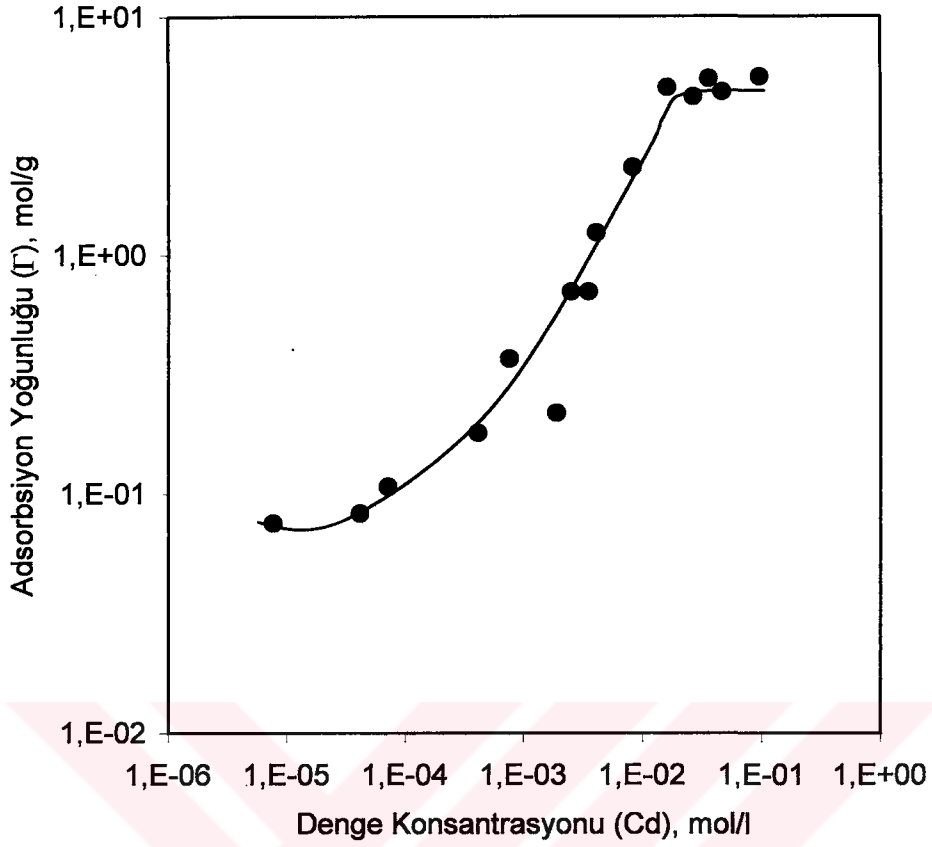
$$\Gamma = \frac{(C_i - C_d) \times V}{m \times 1000} \quad (3.1)$$

Γ	: Adsorpsiyon Yoğunluğu	(mol/m ²)
C_i	: Adsorbantın İlk Konsantrasyonu	(mol/l)
C_d	: Adsorbantın Son Konsantrasyonu	(mol/l)
V	: Çözelti Hacmi	(ml)
m	: Adsorbantın Miktarı	(g)



Şekil 3.33 Huntit-[Mg⁺²] ve Huntit-[Ca⁺²] sistemlerinde adsorpsiyon eğrisi
(Kıvam Süresi: 1 saat, Katı/Sıvı Oranı: 0.02)

Şekil 3.33'deki Huntit-[Mg⁺²] ve Huntit-[Ca⁺²] Sistemlerinde adsorpsiyon eğrisi incelendiğinde ortamdaki MgCl₂ ve CaCl₂ konsantrasyonları 2x10⁻² mol/l konsantrasyonuna kadar artmakta, bu noktadan sonra sabitlenmektedir. Sonuç olarak bu değer magnezyum denge konsantrasyonunu göstermektedir. Bu noktaya ulaşıldıktan sonra çözeltiye geçen iyon miktarları hemen hemen sabitlenmektedir. Dolayısıyla 2x10⁻² mol/l MgCl₂ ve CaCl₂ denge konsantrasyonları huntitin dış yüzey katyon ([Mg⁺²] [Ca⁺²]) değişirme kapasitesinin bittiğini göstermektedir.



Şekil 3.34 Manyezit-[Mg²⁺] sisteminde adsorpsiyon eğrisi
(Kıvam Süresi: 1 saat, Katı/Sıvı Oranı: 0.02)

Şekil 3.34'den görüldüğü üzere, manyezit yüzeyine magnezyum iyonu adsorbe olmaktadır. Bu durum şekilde görüldüğü gibi magnezyum denge konsantrasyonunun artmasıyla da ispatlanmaktadır. Magnezyum iyonu denge konsantrasyonu huntitteki gibi 2×10^{-2} mol/l'den sonra sabitlenmektedir. Bu da [Mg²⁺] iyonlarının bu değerden sonra tamamen adsorbe olduğunu göstermektedir.

Tablo 3.10 Huntit-[Mg⁺²] sisteminde adsorbant miktarının tesbiti için yapılan deney sonuçları

HUNTİT					ADSORBSİYON YOĞUNLUĞU				
MgCl ₂ (M)	Miktar (g/20 cc)	pH	Mg (ppm)	Ci	Cd (ppm)	Ci-Cd	V (ml)	Adsorbisyon Yoğunluğu (Γ)	Cd (M)
1.E-05	0.4	8.39	1.5638	1.575587	1.5638	0.0118	20	0.000589326	0.00006434
5.E-05	0.4	8.82	2.5250	2.546733	2.5250	0.0217	20	0.00108663	0.00010389
1.E-04	0.4	8.84	3.7150	3.760665	3.7150	0.0457	20	0.00228326	0.00015285
5.E-04	0.4	8.31	11.4425	13.472126	11.4425	2.0296	20	0.1014813	0.00047079
1.E-03	0.4	8.70	14.9250	25.611452	14.9250	10.6865	20	0.5343226	0.00061407
2.E-03	0.4	8.69	39.5350	49.890104	39.5350	10.3551	20	0.5177552	0.00162662
3.E-03	0.4	8.36	54.5088	74.168756	54.5088	19.6600	20	0.9830003	0.00224270
4.E-03	0.4	8.25	84.6163	98.447408	84.6163	13.8312	20	0.6915579	0.00348143
5.E-03	0.4	8.10	78.0838	122.726060	78.0838	44.6423	20	2.2321155	0.00321266
1.E-02	0.4	8.02	159.8350	244.119320	159.8350	84.2843	20	4.214216	0.00657622
2.E-02	0.4	8.11	379.4690	486.905840	379.4690	107.4368	20	5.371842	0.01561280
3.E-02	0.4	8.06	644.8660	729.692360	644.8660	84.8264	20	4.241318	0.02653224
4.E-02	0.4	8.05	875.5682	972.478880	875.5682	96.9107	20	4.845534	0.03602420
5.E-02	0.4	8.14	1114.2590	1215.265400	1114.2590	101.0064	20	5.050320	0.04584485
1.E-01	0.4	8.29	2337.3250	2429.198000	2337.3250	91.8730	20	4.593650	0.09616643

Tablo 3.11 Huntit-[Ca⁺²] sisteminde adsorbant miktarının tesbiti için yapılan deney sonuçları

HUNTİT					ADSORBSİYON YOĞUNLUĞU				
MgCl ₂ (M)	Miktar (g/20 cc)	pH	Mg (ppm)	Ci	Cd (ppm)	Ci-Cd	V (ml)	Adsorbsiyon Yoğunluğu (Γ)	Cd (M)
1.E-05	0.4	8.55	1.9495	2.01234	1.9495	0.0628	20	0.00314201	0.00008021
5.E-05	0.4	8.32	2.0415	3.61050	2.0415	1.5690	20	0.07845006	0.00008400
1.E-04	0.4	8.30	4.3070	5.60820	4.3070	1.3012	20	0.06506012	0.00017721
5.E-04	0.4	8.32	6.2315	21.58981	6.2315	15.3583	20	0.76791560	0.00025639
1.E-03	0.4	8.09	7.2035	41.56682	7.2035	34.3633	20	1.71816620	0.00029638
2.E-03	0.4	8.07	41.7515	81.52085	41.7515	39.7693	20	1.98846740	0.00171782
3.E-03	0.4	8.00	74.9633	121.47487	74.9633	46.5116	20	2.32557860	0.00308427
4.E-03	0.4	8.03	79.7249	161.42890	79.7249	81.7040	20	4.08519980	0.00328019
5.E-03	0.4	7.69	110.4953	201.38292	110.4953	90.8877	20	4.54438350	0.00454619
1.E-02	0.4	7.77	244.9375	401.15304	244.9375	156.2155	20	7.81077700	0.01007766
2.E-02	0.4	8.06	627.0031	800.69328	627.0031	173.6902	20	8.68450775	0.02579729
3.E-02	0.4	7.76	1026.7040	1200.23352	1026.7040	173.5295	20	8.67647600	0.04224250
4.E-02	0.4	7.85	1426.6693	1599.77376	1426.6693	173.1045	20	8.65522550	0.05869859
5.E-02	0.4	7.83	1828.3648	1999.31400	1828.3648	170.9492	20	8.54746000	0.07522587
1.E-01	0.4	8.04	3827.3625	3997.01520	3827.3625	169.6527	20	8.48263500	0.15747223

Tablo 3.12 Manyezit-[Mg⁺²] sisteminde adsorbant miktarının tesbiti için yapılan deney sonuçları

MANYEZİT					ADSORBSİYON YOĞUNLUĞU				
MgCl ₂ (M)	Miktar (g/20 cc)	pH	Mg (ppm)	Ci	Cd (ppm)	Ci-Cd	V (ml)	Adsorbsiyon Yoğunluğu (Γ)	Cd (M)
1.E-05	0.4	9.05	0.1850	1.694787	0.1850	1.5098	20	0.075489326	0.00000761
5.E-05	0.4	9.16	1.0050	2.665933	1.0050	1.6609	20	0.08304663	0.00004135
1.E-04	0.4	8.76	1.7263	3.879865	1.7263	2.1536	20	0.10767826	0.00007103
5.E-04	0.4	8.75	9.9863	13.591326	9.9863	3.6051	20	0.1802538	0.00041087
1.E-03	0.4	8.75	18.3625	25.730652	18.3625	7.3682	20	0.3684076	0.00075550
2.E-03	0.4	8.60	45.6438	50.009304	45.6438	4.3656	20	0.2182777	0.00187796
3.E-03	0.4	8.70	60.2140	74.287956	60.2140	14.0740	20	0.7036978	0.00247743
4.E-03	0.4	8.84	84.4823	98.566608	84.4823	14.0844	20	0.7042179	0.00347592
5.E-03	0.4	7.97	97.9175	122.845260	97.9175	24.9278	20	1.2463880	0.00402870
1.E-02	0.4	8.11	197.5663	244.238520	197.5663	46.6723	20	2.3336135	0.00812863
2.E-02	0.4	8.94	386.1665	487.025040	386.1665	100.8585	20	5.0429270	0.01588836
3.E-02	0.4	8.22	637.6123	729.811560	637.6123	92.1993	20	4.6099655	0.02623379
4.E-02	0.4	8.19	862.5503	972.598080	862.5503	110.0478	20	5.5023915	0.03548859
5.E-02	0.4	8.31	1118.8030	1215.384600	1118.8030	96.5816	20	4.8290800	0.04603180
1.E-01	0.4	8.62	2317.5045	2429.317200	2317.5045	111.8127	20	5.5906350	0.09535094

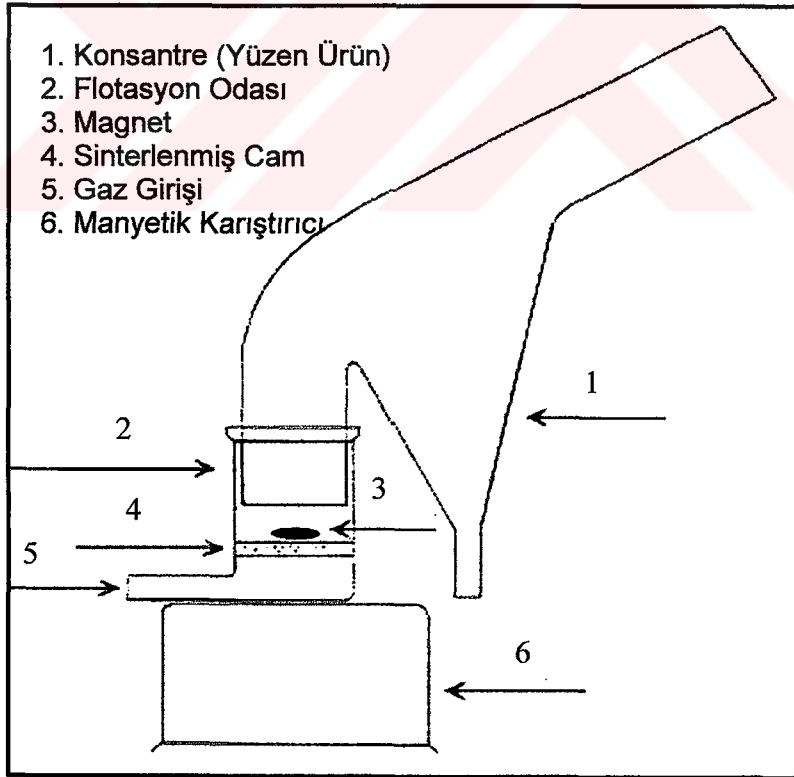
3.6 Flotasyon ile Zenginleştirme Deneyleri

Flotasyon ile zenginleştirme deneylerine esas olan numunenin % 95'inin huntit ve manyezit minerallerinden oluşmasından dolayı, bu iki mineralin yüzey özellikleri belirlendikten sonra saf minerallerle mikrofotasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Mikrofotasyon deneylerinde % 95 saflıktaki huntit ve manyezit minerali kullanılarak; bu iki mineralin birbirlerinden ayrılma şartları ortaya konmuştur.

Saf numunelerle gerçekleştirilen mikrofotasyon deneylerinden elde edilen koşullar çerçevesinde tuvenan numune üzerinde sistematik klasik flotasyon ve kolon flotasyonu ile zenginleştirme deneyleri yapılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda, Göller Bölgesi huntit cevheri için zenginleştirme akım şeması oluşturulmuştur.

3.6.1 Huntit ve manyezit mineralleri üzerinde yapılan mikrofotasyon deneyleri

Huntit ve manyezit minerallerinin yüzey özelliklerinin tesbitine yönelik yapılan çalışmalarda saf huntit ve manyezit mineralleri ile yürütülen mikrofotasyon deneyleri hallimond hücresiyle gerçekleştirilmiştir. Deneylerde Şekil 3.35'de gösterilen 180 ml hacminde Hallimond flotasyon hücresi kullanılmıştır.



Şekil 3.35 Mikrofotasyon deneylerinde kullanılan hallimond hücresi

Mikrofotasyon deneyleri aşağıda belirtilen sabit koşullarda gerçekleştirilmiştir.

Mikroflotasyon deney koşulları:

Numune Miktarı	: ~1000 mg
Kıvam Süresi	: 5 dakika
Köpük Alma Süresi	: 2 dakika
Azot Miktarı	: 8 cm ³ /dakika

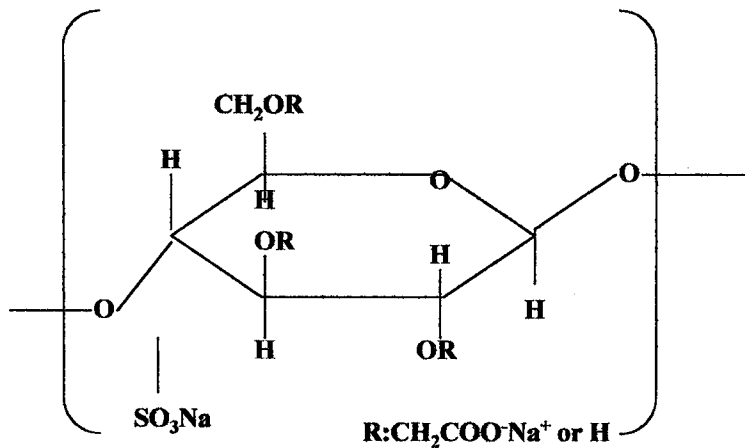
Deney bitiminde ise, yüzen kısım kurutulup tartılmış ve verim hesaplanmıştır. Tüm deneylerde elde edilen sonuçların değerlendirilmesinde huntit ve manyezitin yüzme veriminin hesabı için aşağıdaki formül kullanılmıştır.

$$\text{Verim (\%)} = \frac{\text{Flotasyonda Yüzen Miktar (g)}}{\text{Flotasyona Giren Miktar (g)}} \times 100 \quad (3.2)$$

Hallimond hücresiyle yapılan mikroflotasyon deneylerinde toplayıcı reaktif olarak Flotiner FS-2 ile Potasyum Oleat, pH ayarlayıcı reaktif olarak sodyum hidroksit ve bastırıcı reaktif olarak magnezyum klorür, kalsiyum klorür, sodyum silikat ve karboksimetil selüloz kullanılmıştır. Flotiner FS-2 ile potasyum oleat toplayıcı reaktiflerinin köpürtücü özelliği olduğundan mikroflotasyon deneylerinde herhangi bir köpürtücü kullanılmasına gerek duyulmamıştır.

Flotiner FS-2, doymuş ve doymamış karboksilik asitlerin karışımı iken, potasyum oleat, genel formülü $C_{18}H_{33}KO_2$ olarak bilinen oleik yağ asitlerinin potasyum tuzudur. Yağ asidi içeriği % 87-90 civarında olan potasyum oleatın bulk yoğunluğu 200-300 g/l arasında değişmektedir.

Genel formülü Şekil 3.36'da verilen karboksimetil selüloz (CMC) organik bir polimerin sodyum tuzudur. Karbonatlı minerallerde oldukça etkili oranda bastırıcılık özelliği olan CMC'nin, bazik çözeltilerde polimer tuzunun organik zinciri tamamen iyonlaşarak mineral yüzeyini pozitif olarak yüklemektedir.



Şekil 3.36 Karboksimetil selülozun genel formülü

Hallimond hücresiyle yapılan mikroflotasyon deneylerinde, toplayıcı cinsi ve konsantrasyonunun, pH'nın, $MgCl_2$, $CaCl_2$, Na_2SiO_3 ve CMC konsantrasyonlarının etkisi sistematik olarak incelenmiştir. İncelenen bu parametreler ve değerleri Tablo 3.13'de verilmektedir.

Tablo 3.13 Mikroflotasyon deneylerinde incelenen parametreler ve değerleri

Parametre	Değerleri
Toplayıcı Cinsi	Flotiner FS-2, Potasyum Oleat
Toplayıcı Konsantrasyonu	24, 50, 100, 200, 400, 600, 800, 1000 mg/l
pH	doğal-12
$MgCl_2$ Konsantrasyonu	10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} M
$CaCl_2$ Konsantrasyonu	10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} M
Na_2SiO_3 Konsantrasyonu	50, 100, 200, 400, 600, 800, 1000 mg/l
CMC Konsantrasyonu	25, 50, 100, 200, 400, 600, 800, 1000 mg/l

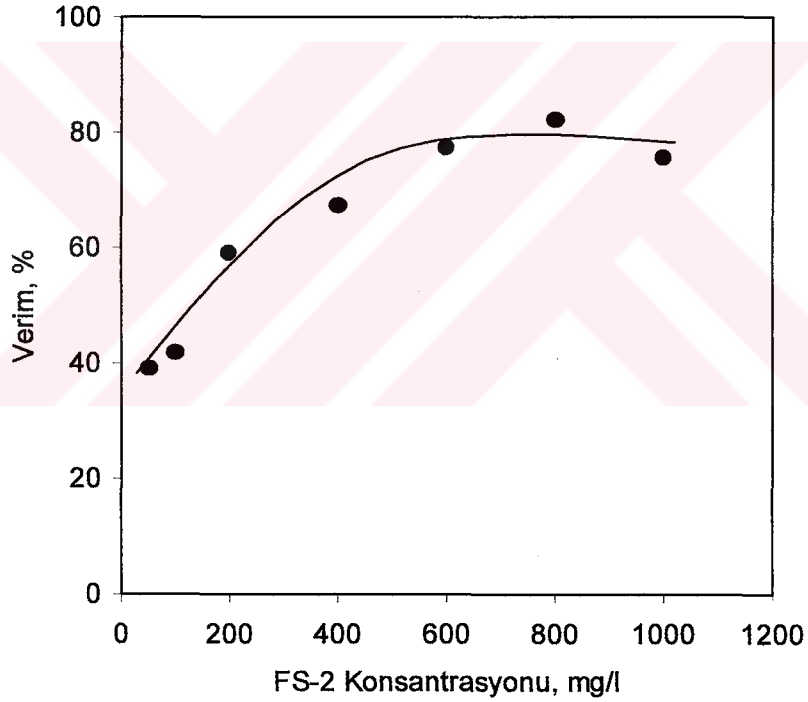
3.6.1.1 Huntit ile yapılan mikroflotasyon deneylerinde kollektör cinsinin etkisi

Hallimond hücresiyle gerçekleştirilen mikroflotasyon deneylerinde tamamı 200 mikronun altına öğütülen huntit cevheri mikroflotasyon deneyleri için 38 mikronluk elekten yaş olarak elendikten sonra elde edilen $-200+38$ mikron boyutundaki malzeme deneysel çalışmalarda kullanılmıştır.

Hallimond hücresiyle gerçekleştirilen mikroflotasyon deneylerinde ilk olarak kollektör cinsinin etkisi incelenmiştir. Bunun için öncelikle Flotiner FS-2 ve Potasyum Oleat gibi karbonat minerallerinin yüzdürülmesinde kullanılan iki yağ asidi kullanılmıştır. Yapılan deneylerde kullanılan bu iki toplayıcının konsantrasyonları 25-1000 mg/l arasında değiştirilmiştir. Deneysel çalışmalar sonucu elde edilen sonuçlar Tablo 3.14 ve 3.15 ile Şekil 3.37 ve 3.38'de gösterilmektedir.

Tablo 3.14 Flotınor FS-2 toplayıcı reaktifinin huntit mineralinin yüzebilirliği üzerindeki etkisi

FS-2 Kons., mg/l	pH	Giren Miktar, mg	Yüzen Miktar, mg	Verim, %
50	6.55	1017	398	39.1
100	6.64	1011	423	41.8
200	6.66	1004	592	59.0
400	7.04	1027	689	67.1
600	7.06	1093	845	77.3
800	7.15	1022	838	82.0
1000	7.25	1045	788	75.4

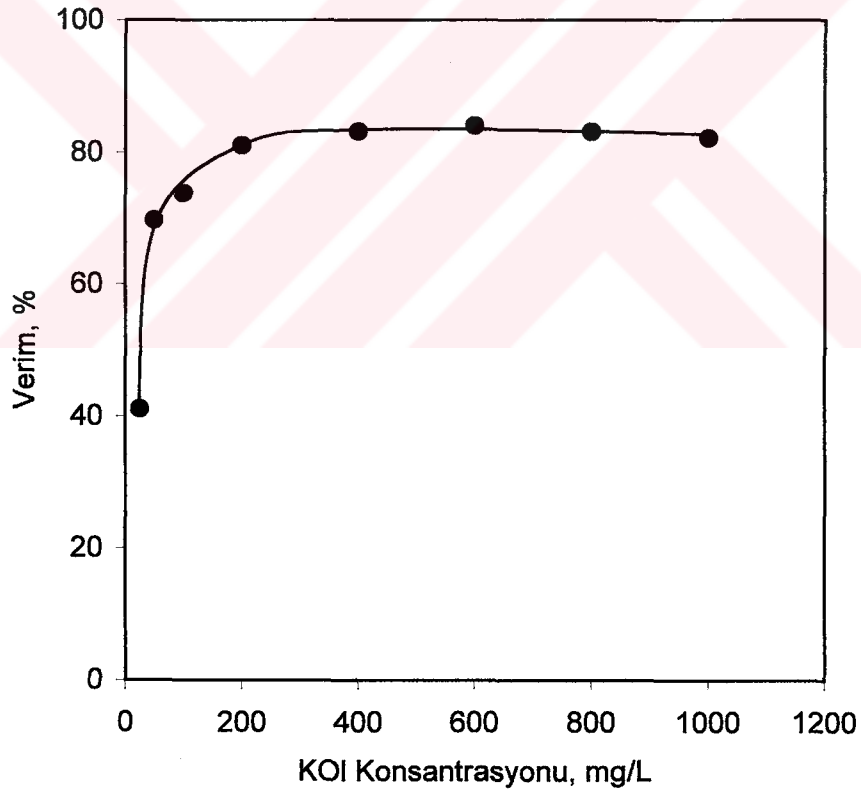


Şekil 3.37 Huntit mineralinin Flotınor FS-2 konsantrasyonu-verim eğrisi

Tablo 3.14 ve Şekil 3.37'den de görüldüğü gibi 600 mg/l'ye kadar Flotınor FS-2 toplayıcısı kullanıldığında huntitin yüzebilirliğinde parabolik bir artış izlenmekte; 600 mg/l konsantrasyonundan sonra yüzebilirliğin sabit bir değer aldığı görülmektedir. Bunun için Flotınor FS-2 toplayıcısı kullanılarak yapılacak daha sonraki deneylerde 600 mg/l konsantrasyonu sabit tutulmuştur.

Tablo 3.15 Potasyum oleat toplayıcı reaktifinin huntit mineralinin yüzebilirliği üzerindeki etkisi

KOI Kons., mg/l	pH	Giren Miktar, mg	Yüzen Miktar, mg	Verim, %
25	8.72	1019	419	41.1
50	8.40	1023	713	69.7
100	8.78	1026	757	73.8
200	9.12	1072	869	81.1
400	9.14	1058	880	83.2
600	9.40	1020	857	84.0
800	9.71	1097	912	83.1
1000	9.86	1014	833	82.1



Şekil 3.38 Huntit mineralinin potasyum oleat konsantrasyonu-verim eğrisi

Tablo 3.15 ve Şekil 3.38'den de görüldüğü gibi 200 mg/l'ye kadar Potasyum Oleat toplayıcısı kullanıldığında huntitin yüzebilirliğinde bir artış izlenmekte; 200 mg/l konsantrasyonundan sonra yüzebilirliğin % 80'e ulaştığı görülmektedir. Bunun için

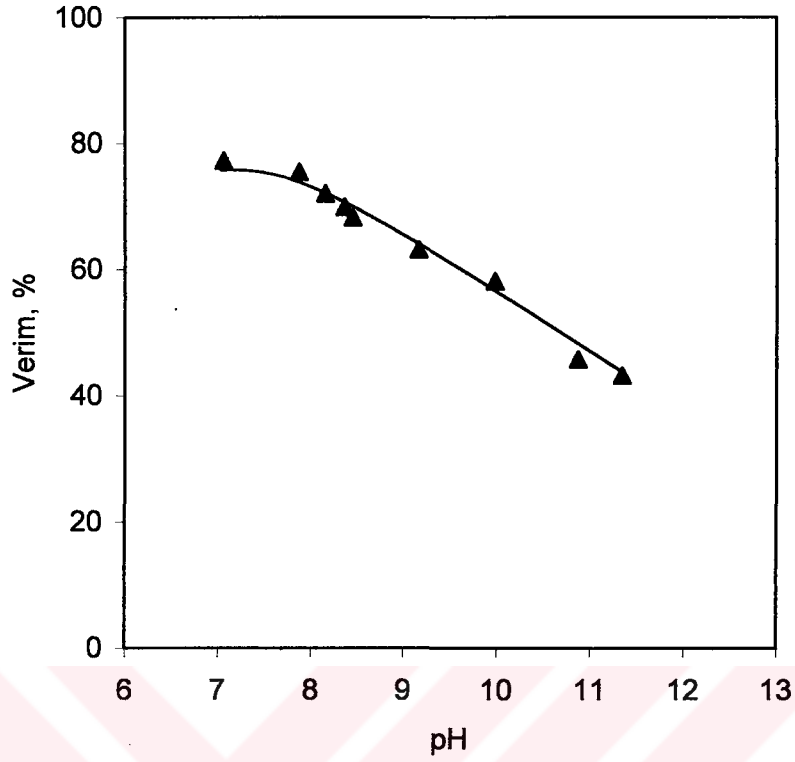
potasyum oleat toplayıcısı kullanılarak yapılacak daha sonraki deneylerde 200 mg/l konsantrasyonu sabit tutulmuştur.

3.6.1.2 Huntit ile yapılan mikroflotasyon deneylerinde pH'nın etkisi

Saf huntit minerali üzerinde yapılan mikroflotasyon deneylerinde sonraki aşamada pH değişiminin etkisi incelenmiştir. Buna göre 600 mg/l Flotınor FS-2 ve 200 mg/l Potasyum Oleat konsantrasyonları sabit tutularak sodyum hidroksit ile ortamın pH'sı artırılarak mikroflotasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Karbonatlı minerallerin asidik pH değerlerinde çözünmelerinden dolayı deneyler bazik ortamlarda gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonunda elde edilen sonuçlar Tablo 3.16 ve 3.17 ile Şekil 3.39 ve 3.40'da görülmektedir.

Tablo 3.16 Flotınor FS-2 toplayıcı reaktifi varlığında pH değişiminin huntit mineralinin yüzebilirliği üzerindeki etkisi

pH	Giren Miktar, mg	Yüzen Miktar, mg	Verim, %
7.06	1093	845	77.3
7.87	1025	774	75.5
8.15	1065	768	72.1
8.36	1006	704	70.0
8.45	1036	708	68.3
9.16	1024	647	63.2
9.98	1076	626	58.2
10.87	1030	472	45.8
11.34	1045	452	43.3

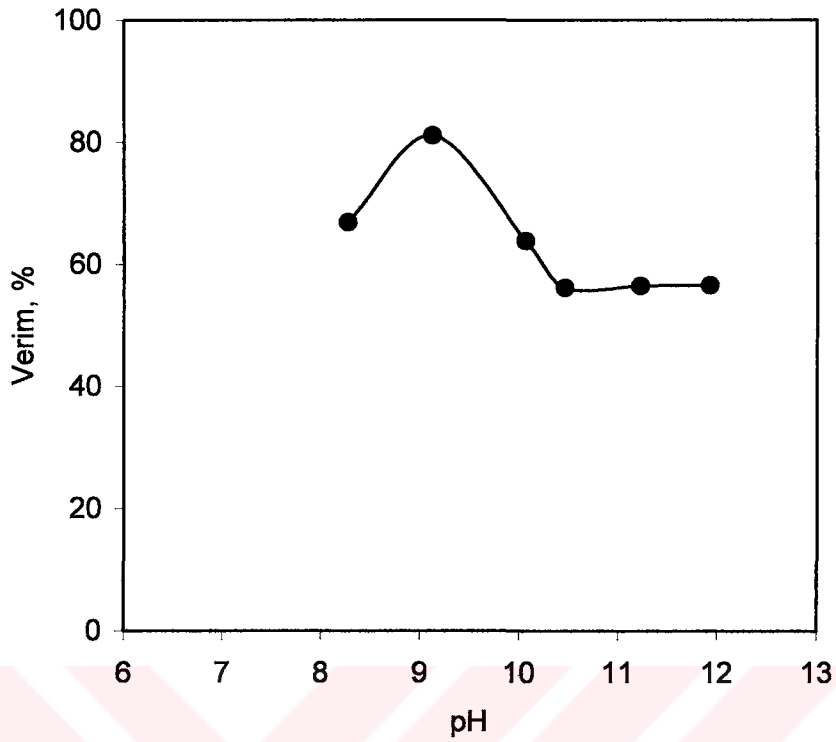


Şekil 3.39 Huntit mineralinin Flotınor FS-2 varlığında pH-verim eğrisi

Tablo 3.16 ve Şekil 3.39'dan da izlenebileceği üzere Flotınor FS-2 varlığında doğal pH'sı olan 7.06 değerinde huntit yüzebilirliği en üst düzeyde iken ortamın alkalitesi arttığında verimde belirgin bir düşüş izlenmektedir. Bu yüzden ortamın doğal pH değeri sonraki deneyler için sabit tutulmuştur.

Tablo 3.17 Potasyum oleat toplayıcı reaktifi varlığında pH değişiminin huntit mineralinin yüzebilirliği üzerindeki etkisi

pH	Giren Miktar, mg	Yüzen Miktar, mg	Verim, %
8.27	1054	705	66.9
9.12	1072	869	81.1
10.06	1072	598	63.9
10.46	1021	628	56.2
11.22	1069	636	56.5
11.92	1021	649	56.6



Şekil 3.40 Huntit mineralinin potasyum oleat varlığında pH-verim eğrisi

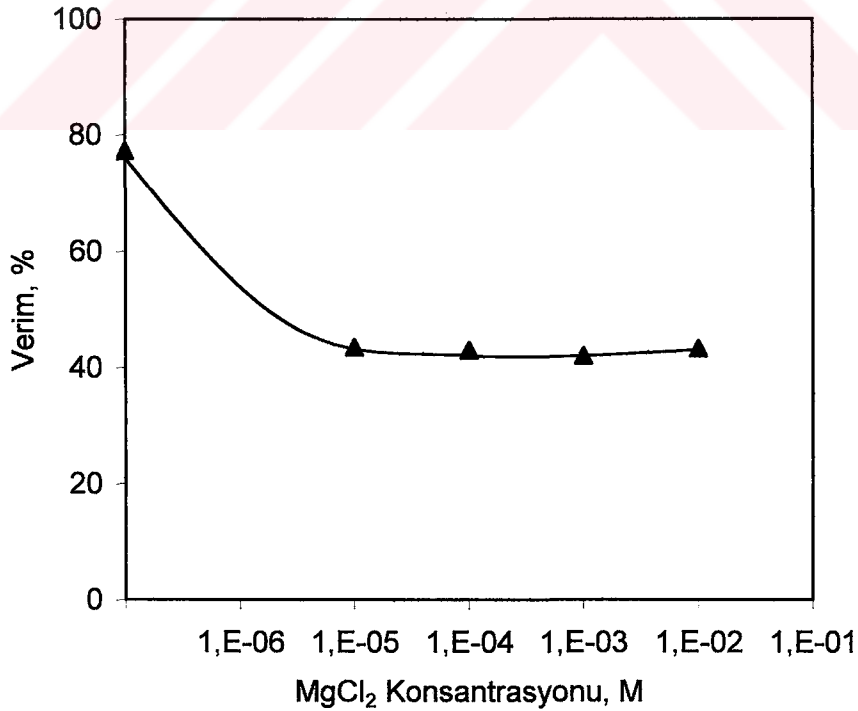
Karbonatlı minerallerin yüzey yükü üzerinde çözelti pH değerinin etkisi farklı araştırmacılar tarafından incelenmiştir [37-42]. Yağ asitleri, sulu çözeltilerde toplayıcı konsantrasyonu ve pH değerine bağlı olarak farklı formlara dönüşmektedirler. Bazı durumlarda çözelti içinde çökmeye neden olan toplayıcılarla, çözülmüş Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonları tepkimeye girerler. Potapenko ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmaya göre [47], flotasyonun optimum pH değeri MeOH^- oluşumuna bağlıdır. Bununla birlikte Ca^{+2} , Mg^{+2} ve MgOH^+ iyonları çözeltide baskın olarak bulunmalıdırlar. Potasyum oleat alkali pH değerlerinde RCOO^- biçiminde bulunmaktadır. Bu yüzden, Tablo 3.17 ve Şekil 3.40'dan izleneceği üzere, potasyum oleatın etkin olduğu değer olan pH 9 değerinde maksimum verim görülmektedir. Bu değer potasyum oleat varlığında huntit içeren çözeltinin doğal pH değeridir. Deney sonuçları, en iyi ayrılmanın potasyum oleat kullanılarak bu pH değerinde gerçekleştiğini göstermektedir. Asidik pH değerlerinde huntit çözündüğünden dolayı pH:7 değerinden düşük değerlerde deneyler gerçekleştirilmemiştir. Daha sonraki deneylerde çözeltinin doğal pH değeri sabit tutulmuştur.

3.6.1.3 Huntit ile yapılan mikroflotasyon deneylerinde magnezyum klorür ($MgCl_2$) konsantrasyonunun etkisi

Huntit mineralinin yüzey yükünü tamamen değiştiren ve potansiyeli tayin eden iyonlardan biri olan magnezyum iyonlarının etkisini incelemek amacıyla bir seri deney yapılmıştır. Mikroflotasyon deneylerinde, Flotiner FS-2 konsantrasyonu 600 mg/l ve doğal pH ve potasyum oleat konsantrasyonu 200 mg/l ve doğal pH sabit tutularak ortama 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} M'lık konsantrasyonlarda $MgCl_2$ elektroliti eklenmiştir. Elde edilen sonuçlar sırasıyla Tablo 3.18 ve 3.19 ile Şekil 3.41 ve 3.42'de gösterilmektedir.

Tablo 3.18 Flotiner FS-2 varlığında $MgCl_2$ konsantrasyonunun huntit verimine etkisi

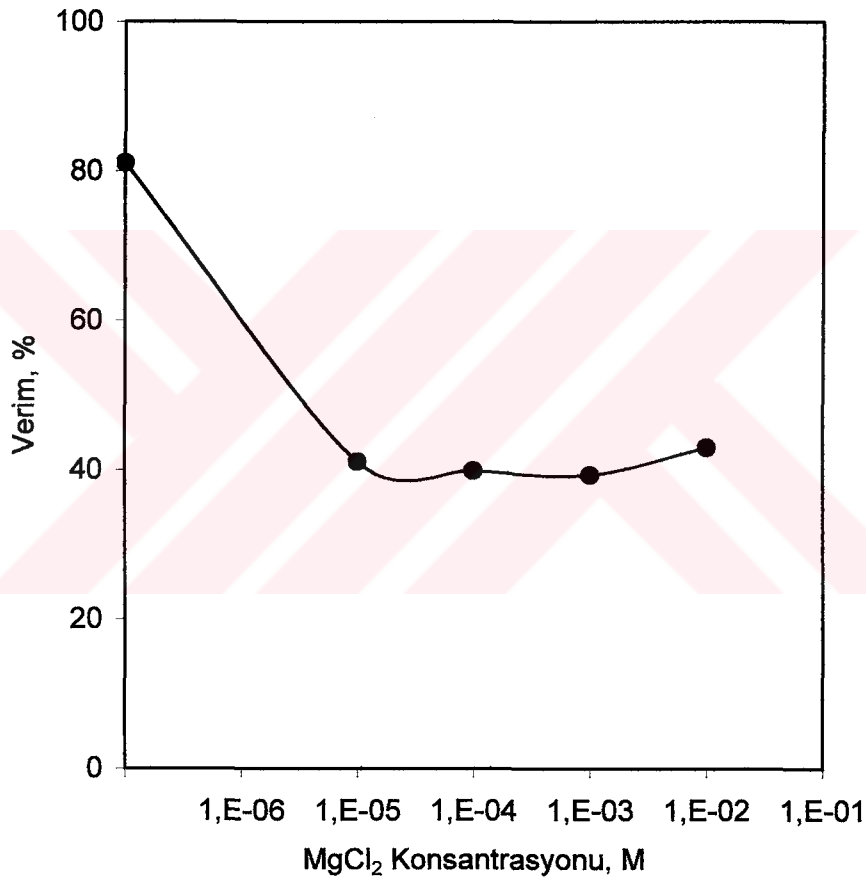
pH	$MgCl_2$ Kons., ($\times 10^{-5}$ M)	Giren Miktar, mg	Yüzen Miktar, mg	Verim, %
7.06	0	1093	845	77.3
7.95	1	1057	460	43.5
7.93	10	1027	442	43.0
7.32	100	1018	428	42.0
7.16	1000	1019	441	43.3



Şekil 3.41 Huntit mineralinin Flotiner FS-2 varlığında $MgCl_2$ -verim eğrisi

Tablo 3.19 Potasyum oleat varlığında $MgCl_2$ konsantrasyonunun huntit verimine etkisi

pH	$MgCl_2$ Kons., ($\times 10^{-5}$ M)	Giren Miktar, mg	Yüzen Miktar, mg	Verim, %
9.12	0	1072	869	81.1
9.02	1	1052	811	77.1
8.94	10	1097	764	69.6
8.10	100	1027	602	58.6
7.84	1000	1027	489	47.6



Şekil 3.42 Huntit mineralinin potasyum oleat varlığında $MgCl_2$ -verim eğrisi

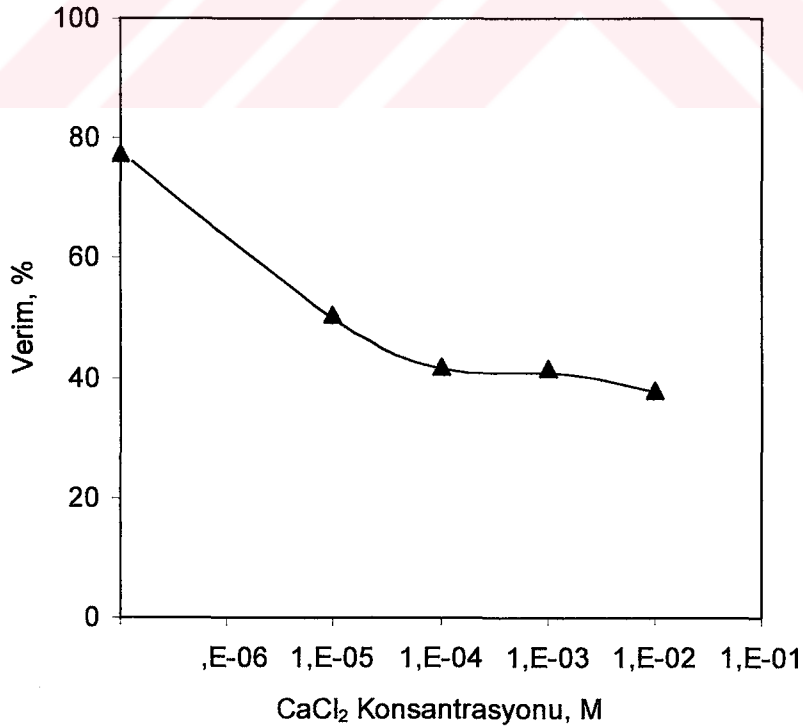
Tablo 3.18 ve 3.19 ile Şekil 3.41 ve 3.42'den de anlaşılacağı üzere, yüzey yükünü tayin eden iyonlardan olan magnezyum iyonu ortama ilave edildiğinde huntitin yüzebilirliğini belirli ölçüde azaltmaktadır. Ortamda magnezyum iyon konsantrasyonu arttıkça, huntit mineralinin yüzebilirliğinin % 80'lerden % 45 düzeylerine gerilediği gözlemlenmiştir.

3.6.1.4 Huntit ile yapılan mikroflotasyon deneylerinde kalsiyum klorür (CaCl_2) konsantrasyonunun etkisi

Hallimond hücresiyle gerçekleştirilen mikroflotasyon deneylerinde, saf huntit mineralinin yüzey yükünü tamamen değiştiren ve aynı zamanda huntit minerali için potansiyeli tayin eden iyonlardan biri olan kalsiyum iyonlarının etkisi incelenmiştir. Mikroflotasyon deneylerinde, Flotiner FS-2 konsantrasyonu 600 mg/l ve doğal pH ve potasyum oleat konsantrasyonu 200 mg/l ve doğal pH sabit tutularak ortama 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} M'lık konsantrasyonlarda CaCl_2 elektroliti eklenmiştir. Elde edilen sonuçlar sırasıyla Tablo 3.20 ve 3.21 ile Şekil 3.43 ve 3.44'de verilmektedir.

Tablo 3.20 Flotiner FS-2 varlığında CaCl_2 'nin huntit verimine etkisi

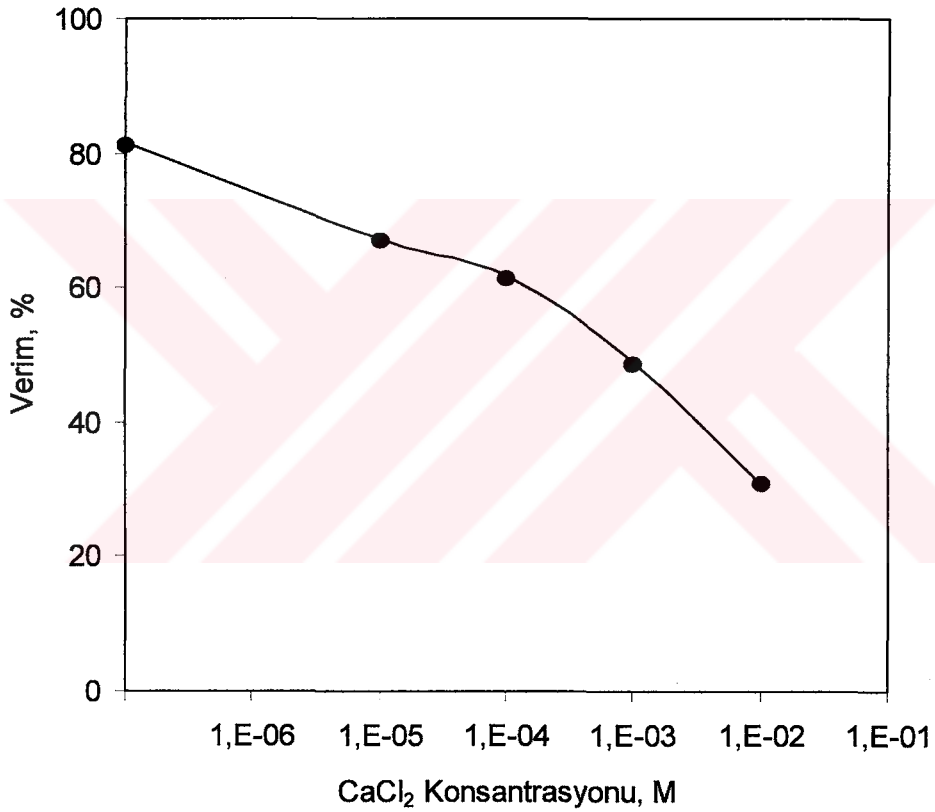
pH	CaCl_2 Kons., ($\times 10^{-5}$ M)	Giren Miktar, mg	Yüzen Miktar, mg	Verim, %
7.06	0	1093	845	77.3
7.70	1	1022	515	50.4
7.45	10	1016	425	41.8
7.05	100	1072	445	41.5
6.55	1000	1058	401	37.9



Şekil 3.43 Huntit mineralinin Flotiner FS-2 varlığında CaCl_2 -verim eğrisi

Tablo 3.21 Potasyum oleat varlığında CaCl_2 konsantrasyonunun huntit verimine etkisi

pH	CaCl_2 Kons., ($\times 10^{-5}$ M)	Giren Miktar, mg	Yüzen Miktar, mg	Verim, %
9.12	0	1072	869	81.1
9.04	1	1019	681	66.8
9.05	10	1039	636	61.2
7.82	100	1025	498	48.6
7.20	1000	1036	318	30.7



Şekil 3.44 Huntit mineralinin potasyum oleat varlığında CaCl_2 -verim eğrisi

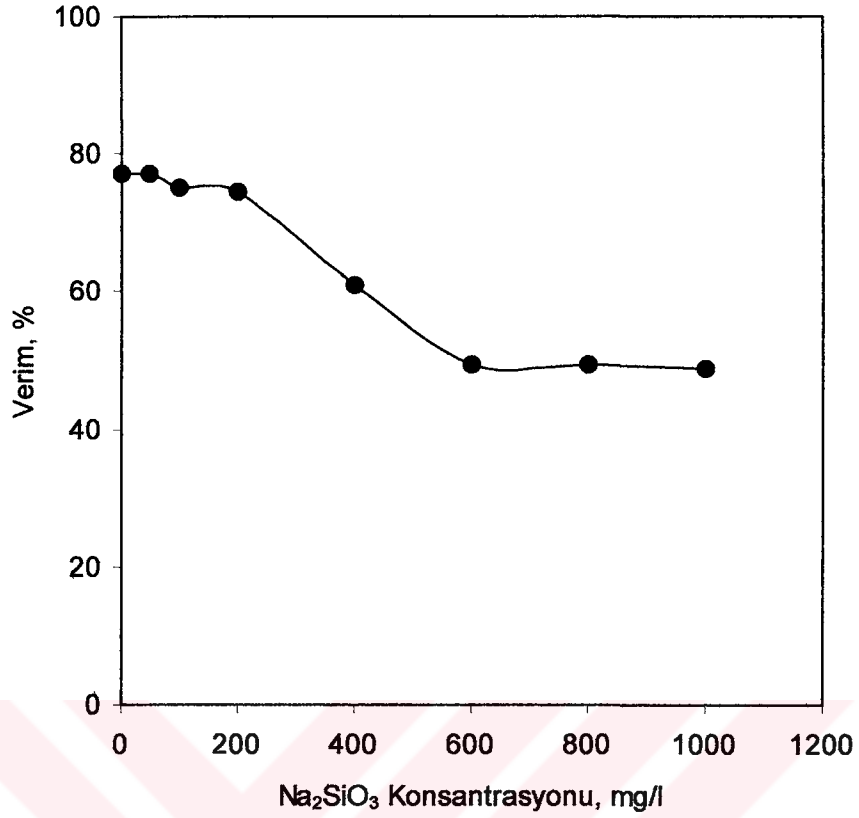
Tablo 3.20 ve 3.21 ile Şekil 3.43 ve 3.44'den de görüldüğü üzere, yüzey yükünü tayin eden iyonlardan olan kalsiyum iyonu ortama ilave edildiğinde huntitin yüzebilirliği belirli ölçüde azalmaktadır. Ortamda var olan kalsiyum iyonlarının magnezyum klorürle benzer şekilde konsantrasyonu arttıkça huntitin yüzebilirliği % 80'ler mertebesinde % 30 civarına gerilediği görülmektedir.

3.6.1.5 Huntit ile yapılan mikroflotasyon deneylerinde sodyum silikat (Na_2SiO_3) konsantrasyonunun etkisi

Sodyum silikatın karbonatlı mineraller için özellikle dolomit ve kalsitte bastırıcı özelliği daha önceki çalışmalarda açıklanmaktadır [37, 38, 40]. Bunun için sodyum silikatın huntit için de bir bastırıcı özelliği taşıyıp taşımadığını belirlemek amacıyla yapılan deneylerde, Flotınor FS-2 konsantrasyonu 600 mg/l ve doğal pH ile potasyum oleat konsantrasyonu 200 mg/l ve doğal pH sabit tutularak ortama 50, 100, 200, 400, 600, 800 ve 1000 mg/l konsantrasyonlarında Na_2SiO_3 eklenmiştir. Elde edilen sonuçlar sırasıyla Tablo 3.22 ve 3.23 ile Şekil 3.45 ve 3.46'da verilmektedir.

Tablo 3.22 Flotınor FS-2 varlığında Na_2SiO_3 konsantrasyonunun huntit verimine etkisi

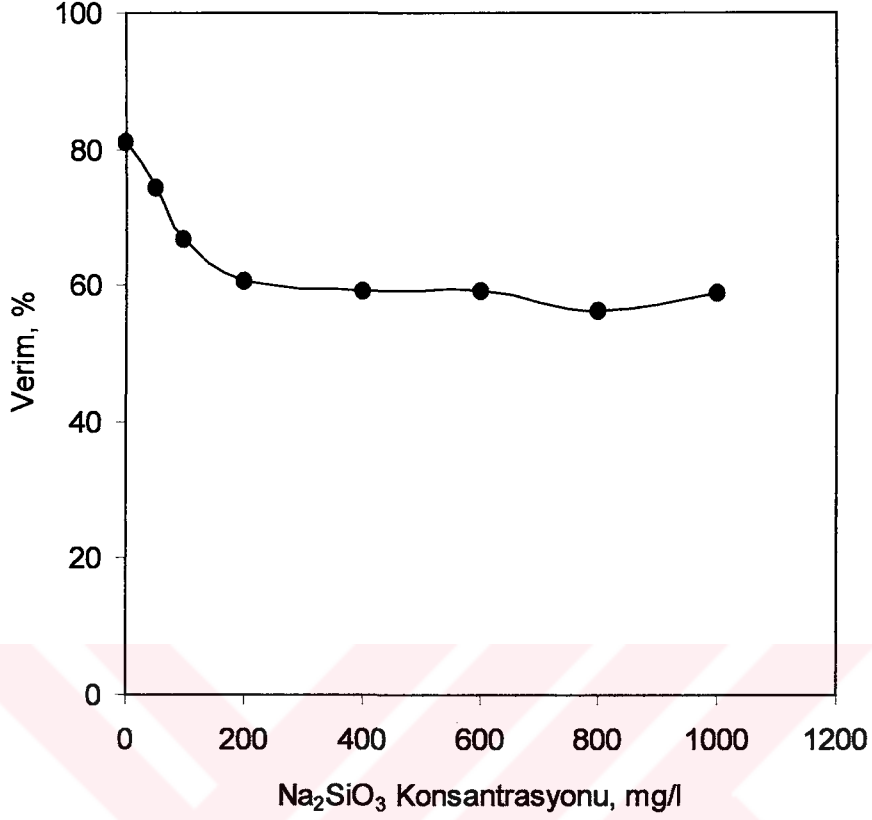
Na_2SiO_3 Kons., mg/l	pH	Giren Miktar, mg	Yüzen Miktar, mg	Verim, %
0	7.06	1093	845	77.3
50	8.59	1022	789	77.2
100	8.83	1035	778	75.2
200	9.53	1029	768	74.6
400	10.11	1031	628	60.9
600	10.39	1024	507	49.5
800	10.62	1006	497	49.4
1000	10.74	1024	499	48.7



Şekil 3.45 Huntit mineralinin Flotınor FS-2 varlığında Na₂SiO₃-verim eğrisi

Tablo 3.23 Potasyum oleat varlığında Na₂SiO₃ konsantrasyonunun huntit verimine etkisi

Na ₂ SiO ₃ Kons., mg/l	pH	Giren Miktar, mg	Yüzen Miktar, mg	Verim, %
0	9.12	1072	869	81.1
50	9.83	1030	765	74.3
100	10.22	1032	689	66.8
200	10.54	1081	657	60.8
400	10.87	1021	603	59.1
600	11.01	1011	598	59.1
800	11.13	1038	584	56.3
1000	11.26	1035	611	59.0



Şekil 3.46 Huntit mineralinin potasyum oleat varlığında Na₂SiO₃-verim eğrisi

Silikat iyonları negatif yüklü iyonlardır. Bu yüzden doğal pH değerlerinde [SiO(OH)₃]⁻ pozitif yüklü yüzeylerin bastırılmasında önemli bir rol oynamaktadırlar. Silikat iyonları pozitif yüklü yüzeylerin bulunduğu pH değerlerinde, mineral yüzeyine adsorblanmaktadırlar [37, 38, 40].

Tablo 3.22 ve 3.23 ile Şekil 3.45 ve 3.46'dan da görüldüğü gibi Na₂SiO₃ huntit minerali için gerek Flotınor FS-2 gerekse potasyum oleat varlığında % 80'ler civarında olan huntit yüzebilirliğini, % 50 mertebesine kadar düşürmektedir.

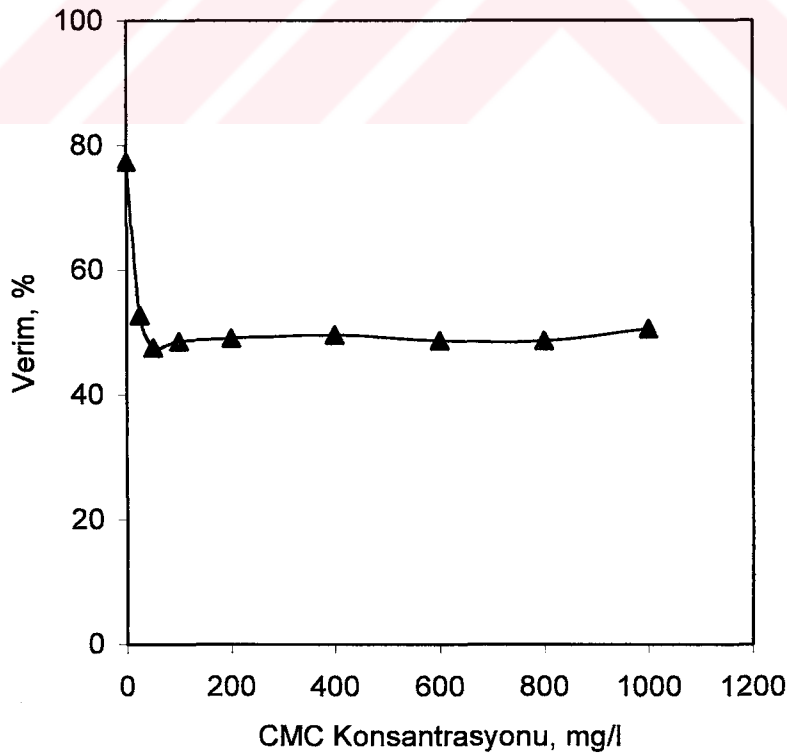
3.6.1.6 Huntit ile yapılan mikroflotasyon deneylerinde karboksimetil selüloz (CMC) konsantrasyonunun etkisi

Karboksimetil Selüloz (CMC) organik polimerlerin sodyum tuzudur. Alkali çözeltilerde, karboksimetil selülozun (CMC) polimerik tuzunun organik halkası tamamen iyonlarına ayrıışmaktadır. Böylece pozitif yüklü yüzeylerle tepkimeye girmektedir. Bu yüzden, mineral yüzeyini daha negatif yapmaktadır [42, 43]. Karboksimetil selülozün bilinen bu özelliği doğrultusunda, deneysel çalışmalarda huntit minerali üzerindeki etkisini görmek üzere karboksimetil selülozla bir seri deney

gerçekleştirilmiştir. Deneylerde Flotınor FS-2 konsantrasyonu 600 mg/l ve doğal pH ile potasyum oleat konsantrasyonu 200 mg/l ve doğal pH sabit tutularak ortama 25, 50, 100, 200, 400, 600, 800 ve 1000 mg/l konsantrasyonlarda huntit içeren çözeltiye karboksimetil selüloz katılarak etkisi araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.24 ve 3.25 ile Şekil 3.47 ve 3.48’de gösterilmektedir.

Tablo 3.24 Flotınor FS-2 varlığında CMC konsantrasyonunun huntit verimine etkisi

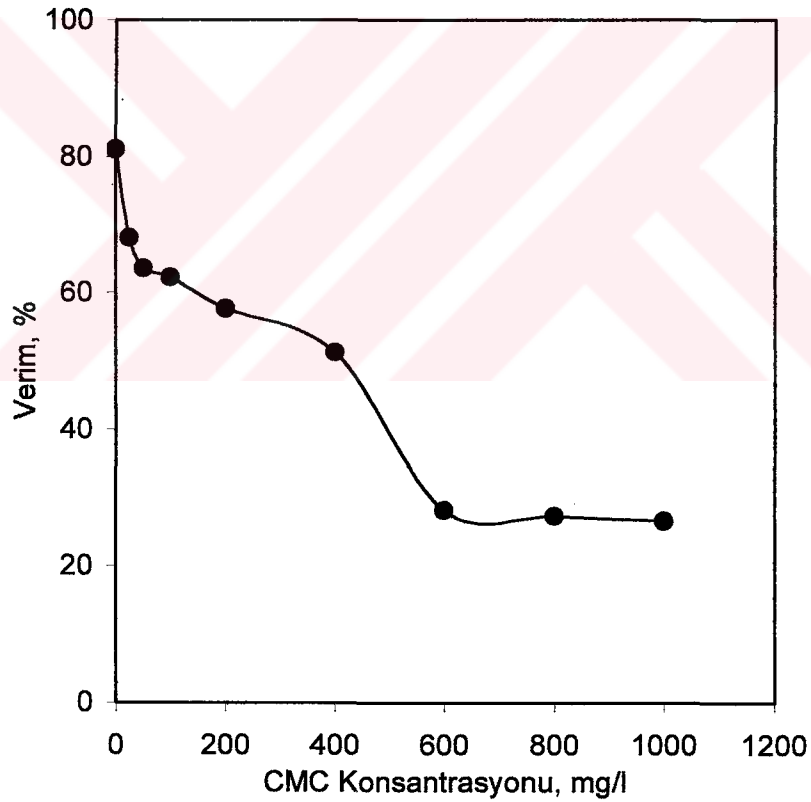
CMC Kons., mg/l	pH	Giren Miktar, mg	Yüzen Miktar, mg	Verim, %
0	7.06	1093	845	77.3
25	8.31	1011	533	52.7
50	7.78	1015	483	47.6
100	7.85	1081	525	48.6
200	8.17	1030	506	49.1
400	8.30	1005	498	49.6
600	8.39	1053	513	48.7
800	8.37	1060	516	48.7
1000	8.10	1070	542	50.7



Şekil 3.47 Huntit mineralinin Flotınor FS-2 varlığında CMC-verim eğrisi

Tablo 3.25 Potasyum oleat varlığında CMC konsantrasyonunun huntit verimine etkisi

CMC Kons., mg/l	pH	Giren Miktar, mg	Yüzen Miktar, mg	Verim, %
0	9.12	1072	869	81.1
25	9.38	1020	694	68.0
50	9.35	1018	647	63.6
100	9.27	1026	639	62.3
200	9.36	1032	595	57.7
400	9.28	1030	528	51.3
600	9.15	1019	287	28.2
800	9.19	1024	280	27.3
1000	9.31	1019	272	26.7



Şekil 3.48 Huntit mineralinin potasyum oleat varlığında CMC-verim eğrisi

Gallios ve arkadaşları (1989) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, ortamdaki $[Mg^{2+}]$ iyonlarından dolayı, CMC'nin manyezit yüzeyine adsorbe olarak, toplayıcı adsorpsiyonunu kısmen engellediği tesbit edilmiştir [43]. Alkali pH değerlerinde huntitin bastırılmasında da muhtemelen benzer bir mekanizma gerçekleşmektedir.

Karboksimetil selüloz asidik pH değerlerinde moleküler formda bulunduğu için, adsorbsiyonu oldukça düşüktür. Tablo 3.24 ve Şekil 3.47'den görüldüğü üzere, CMC Flotiner FS-2 varlığında huntit minerali üzerinde % 50 oranında bir bastırıcılık özelliğine sahiptir. Buna karşın Tablo 3.25 ve Şekil 3.48'den görülebileceği gibi, CMC, potasyum oleat toplayıcısı ile kullanılması durumunda, daha fazla bastırıcı özellik göstermektedir. CMC konsantrasyonu arttıkça huntitin yüzebilirliği de azalmaktadır. Ortamda CMC olmadan verim % 80'ler düzeyinde iken, 1000 mg/l CMC katıldığında verim % 25'lere kadar düşmektedir.

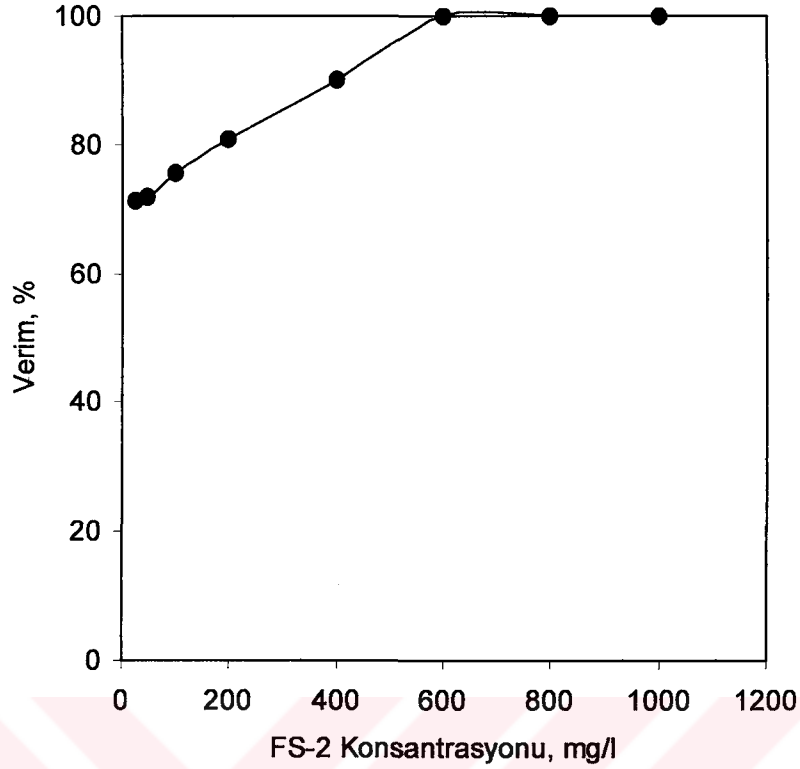
3.6.1.7 Manyezit ile yapılan mikroflotasyon deneylerinde kollektör cinsinin etkisi

Hallimond hücresiyle gerçekleştirilen mikroflotasyon deneylerinde % 95 saflıktaki manyezit kullanılmıştır. Tamamı 200 mikronun altına öğütülen manyezit numunesi, 38 mikrondan yaş olarak elenerek ayrılmış ve geriye kalan–200+38 mikron boyutundaki malzeme kullanılmıştır.

Deneylerde öncelikle toplayıcı cins ve miktarının manyezit yüzebilirliği üzerindeki etkisi incelenmiştir. Flotiner FS-2 toplayıcısının konsantrasyonu 50-1000 mg/l, potasyum oleat toplayıcısının konsantrasyonu ise, 25-1000 mg/l arasında değiştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.26 ve 3.27 ile Şekil 3.49 ve 3.50'de gösterilmektedir.

Tablo 3.26 Flotiner FS-2 toplayıcı reaktifinin manyezit mineralinin yüzebilirliği üzerindeki etkisi

FS-2 Kons., mg/l	pH	Giren Miktar, mg	Yüzen Miktar, mg	Verim, %
50	7.20	1006	725	72.1
100	7.16	1004	758	75.5
200	7.12	1008	814	80.8
400	6.84	1012	912	90.1
600	6.82	1019	1019	100.0
800	6.66	1037	1037	100.0
1000	6.61	1021	1021	100.0

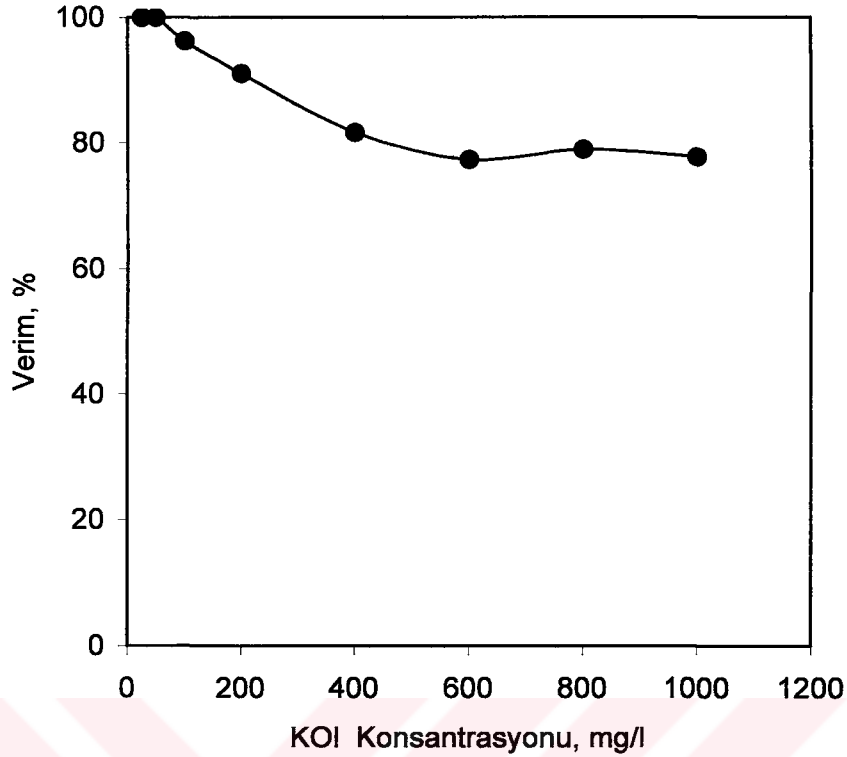


Şekil 3.49 Manyezit mineralinin Flotisor FS-2 konsantrasyonu-verim eğrisi

Tablo 3.26 ve Şekil 3.49'dan da görüldüğü gibi 600 mg/l'ye kadar Flotisor FS-2 toplayıcısı kullanıldığında manyezitin yüzebilirliğinde parabolik bir artış izlenmekte; 600 mg/l konsantrasyonundan sonra manyezit mineraliğnin tamamı yüzmektedir. Bunun için Flotisor FS-2 toplayıcısı kullanılarak yapılacak daha sonraki deneylerde 600 mg/l konsantrasyonu sabit tutulmuştur.

Tablo 3.27 Potasyum oleat konsantrasyonunun manyezit mineralinin yüzebilirliği üzerindeki etkisi

KOI Kons., mg/l	pH	Giren Miktar, mg	Yüzen Miktar, mg	Verim, %
25	8.02	1030	1030	100.0
50	8.47	1037	1037	100.0
100	8.52	1028	990	96.3
200	8.88	1037	945	91.1
400	9.39	1029	841	81.7
600	9.72	1033	799	77.3
800	9.87	1021	806	78.9
1000	10.01	1045	813	77.8



Şekil 3.50 Manyezit mineralinin potasyum oleat konsantrasyonu-verim eğrisi

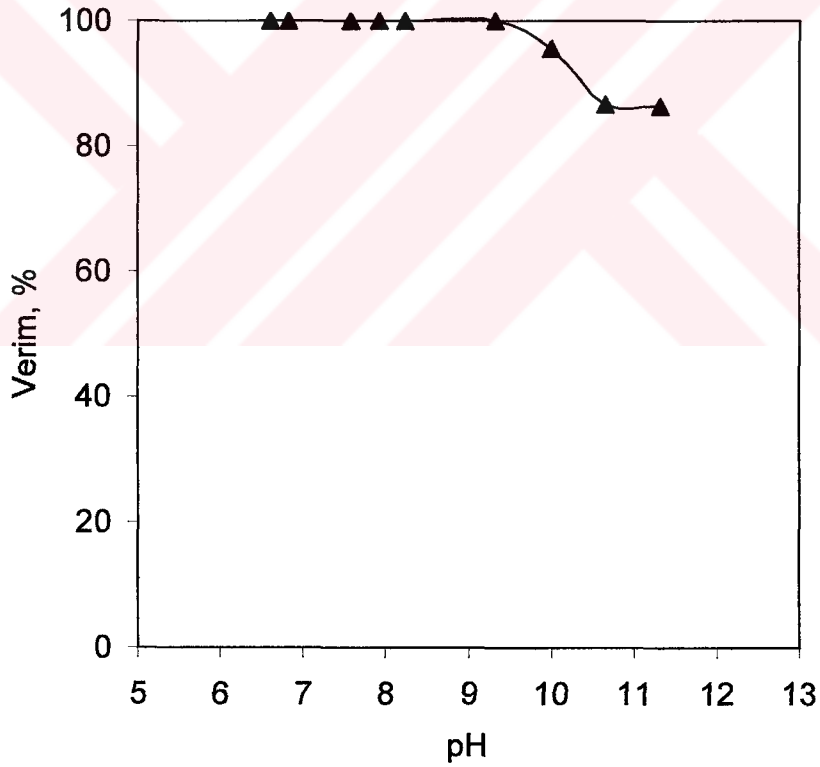
Tablo 3.27 ve Şekil 3.50'den de görüldüğü gibi 50 mg/l'ye kadar potasyum oleat kullanıldığında manyezit mineralinin tamamı yüzerken; 50 mg/l potasyum oleat konsantrasyonundan sonra yüzebilirliği düşmekte, 400 mg/l potasyum oleat konsantrasyonundan sonra manyezit mineralinin yüzebilirliği sabit bir noktaya ulaşmaktadır. Bunun için potasyum oleat toplayıcısı kullanılarak yapılacak daha sonraki deneylerde 50 mg/l konsantrasyonu sabit tutulmuştur.

3.6.1.8 Manyezit ile yapılan mikroflotasyon deneylerinde pH'nın etkisi

pH değişiminin manyezit minerali üzerindeki etkisinin incelendiği deneylerde, 600 mg/l Flotiner FS-2 ve 50 mg/l potasyum oleat konsantrasyonları sabit tutulmuş, sodyum hidroksit ile ortamın pH'sı artırılarak mikroflotasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Karbonatlı minerallerin asidik pH değerlerinde çözünmelerinden dolayı deneyler bazik ortamlarda gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonunda elde edilen sonuçlar Tablo 3.28 ve 3.29 ile Şekil 3.51'de görülmektedir.

Tablo 3.28 Flotınor FS-2 toplayıcı reaktifi varlığında pH değişiminin manyezit mineralinin yüzebilirliği üzerindeki etkisi

pH	Giren Miktar, mg	Yüzen Miktar, mg	Verim, %
6.61	1013	1013	100.0
6.82	1019	1019	100.0
7.58	1005	1005	100.0
7.92	1024	1024	100.0
8.23	1004	1004	100.0
9.33	1011	1011	100.0
10.01	1011	965	95.5
10.66	1039	899	86.5
11.32	1025	884	86.2



Şekil 3.51 Manyezit mineralinin Flotınor FS-2 varlığında pH-verim eğrisi

Tablo 3.28 ve Şekil 3.51'den de izlenebileceği üzere, Flotınor FS-2 varlığında pH 9.33'e kadar manyezit mineralinin tamamı yüzerken daha yüksek pH'larda verimde bir miktar düşüş izlenmektedir. Bu yüzden ortamın doğal pH değeri sonraki deneyler için sabit tutulmuştur.

Tablo 3.29 Potasyum oleat varlığında pH değişiminin manyezit mineralinin yüzebilirliği üzerindeki etkisi

pH	Giren Miktar, mg	Yüzen Miktar, mg	Verim, %
6.11	1083	1083	100.0
8.47	1037	1037	100.0
9.02	1011	1011	100.0
9.45	1002	1002	100.0
10.15	1023	1023	100.0
10.75	1016	1016	100.0
10.92	1033	1033	100.0
11.25	1013	1013	100.0

Manyezit mineralinin yüzey yükü üzerinde çözelti pH değerinin etkisi farklı araştırmacılar tarafından incelenmiştir [38, 42, 43, 44]. Yağ asitleri sulu çözeltilerde toplayıcı konsantrasyonu ve pH değerine bağlı olarak farklı formlara dönüşmektedirler. Bazı durumlarda çözelti içinde çökelmeye neden olan toplayıcılarla çözünmüş Mg^{2+} iyonları tepkimeye girerler. Potapenko ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmaya göre, flotasyonun optimum pH değeri $MeOH^-$ oluşumuna bağlıdır. Bununla birlikte Mg^{+2} ve $MgOH^+$ iyonları çözeltide baskın olarak bulunmalıdırlar. Tablo 3.29'dan da izlenebileceği üzere Potasyum Oleat ortamında pH değerinin hiç bir fonksiyonu olmamakta ve manyezit mineralinin tamamı yüzmektedir. Bu yüzden ortamın doğal pH değeri sonraki deneyler için sabit tutulmuştur.

3.6.1.9 Manyezit ile yapılan mikroflotasyon deneylerinde magnezyum klorür ($MgCl_2$) konsantrasyonunun etkisi

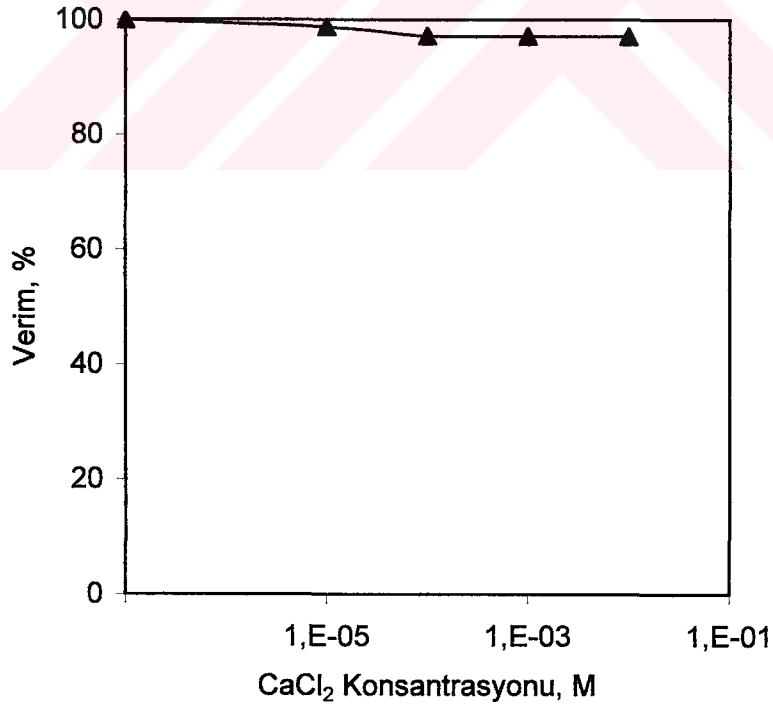
Manyezit mineralinin yüzey yükünü tamamen değiştiren ve manyezit minerali için potansiyeli tayin eden iyonlardan biri olan magnezyum iyonlarının etkisini incelemek amacıyla iki grup mikroflotasyon deneyi yapılmıştır. Birinci grup deneylerde, Flotinator FS-2 konsantrasyonu 600 mg/l ve doğal pH, ikinci grup deneylerde ise, potasyum oleat konsantrasyonu 50 mg/l ve doğal pH sabit tutularak ortama 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} M'lık konsantrasyonlarda $MgCl_2$ elektroliti eklenmiştir. Elde edilen sonuçlar sırasıyla Tablo 3.30 ve 3.31 ile Şekil 3.52 ve 3.53'de gösterilmektedir.

3.6.1.10 Manyezit ile yapılan mikroflotasyon deneylerinde kalsiyum klorür (CaCl_2) konsantrasyonunun etkisi

Kalsiyum iyonlarının etkisini incelemek amacıyla gerçekleştirilen mikroflotasyon deneylerinde, Flotınor FS-2 konsantrasyonu 600 mg/l ve doğal pH ve potasyum oleat konsantrasyonu 50 mg/l ve doğal pH sabit tutularak ortama 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} M'lık konsantrasyonlarda CaCl_2 elektroliti eklenmiştir. Elde edilen sonuçlar sırasıyla Tablo 3.32 ve 3.33 ile Şekil 3.54 ve 3.55'de verilmektedir.

Tablo 3.32 Flotınor FS-2 varlığında CaCl_2 konsantrasyonunun manyezit verimine etkisi

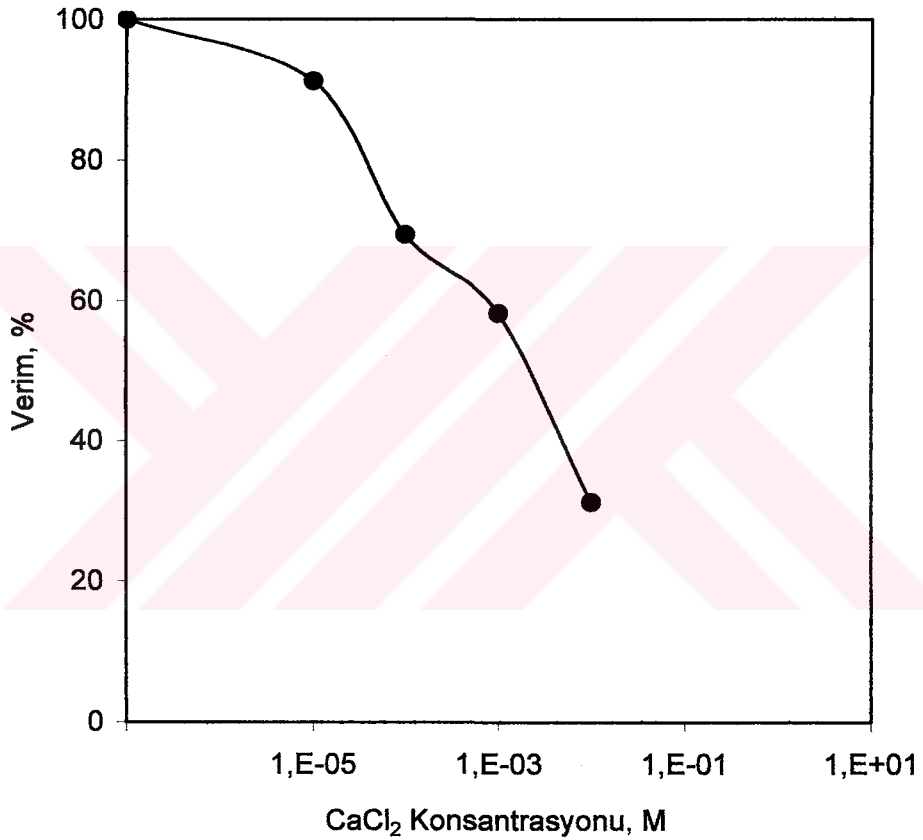
pH	CaCl_2 Kons., ($\times 10^{-5}$ M)	Giren Miktar, mg	Yüzen Miktar, mg	Verim, %
6.82	0	1019	1019	100.0
6.64	1	1012	999	98.7
6.51	10	1018	989	97.2
6.12	100	1012	983	97.1
5.78	1000	1026	996	97.1



Şekil 3.54 Manyezit mineralinin Flotınor FS-2 varlığında CaCl_2 -verim eğrisi

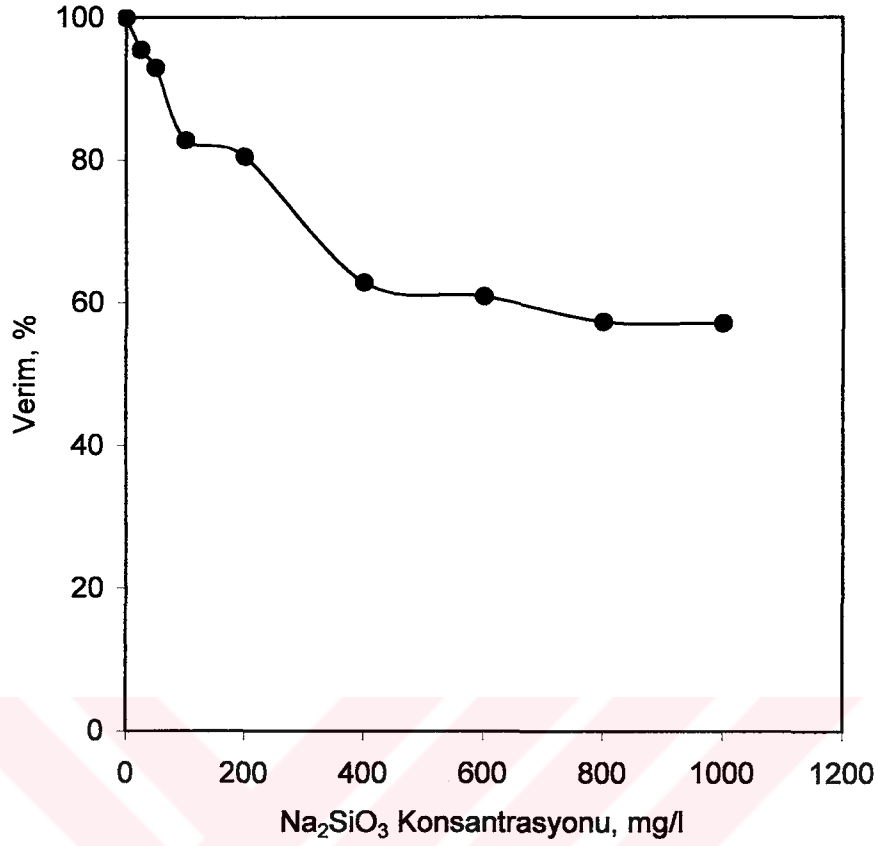
Tablo 3.33 Potasyum oleat varlığında CaCl_2 konsantrasyonunun manyezit verimine etkisi

pH	CaCl_2 Kons., ($\times 10^{-5}$ M)	Giren Miktar, mg	Yüzen Miktar, mg	Verim, %
8.47	0	1037	1037	100.0
8.42	1	1077	982	91.2
8.29	10	1012	702	69.4
7.67	100	1019	593	58.2
7.36	1000	1005	314	31.2



Şekil 3.55 Manyezit mineralinin potasyum oleat varlığında CaCl_2 -verim eğrisi

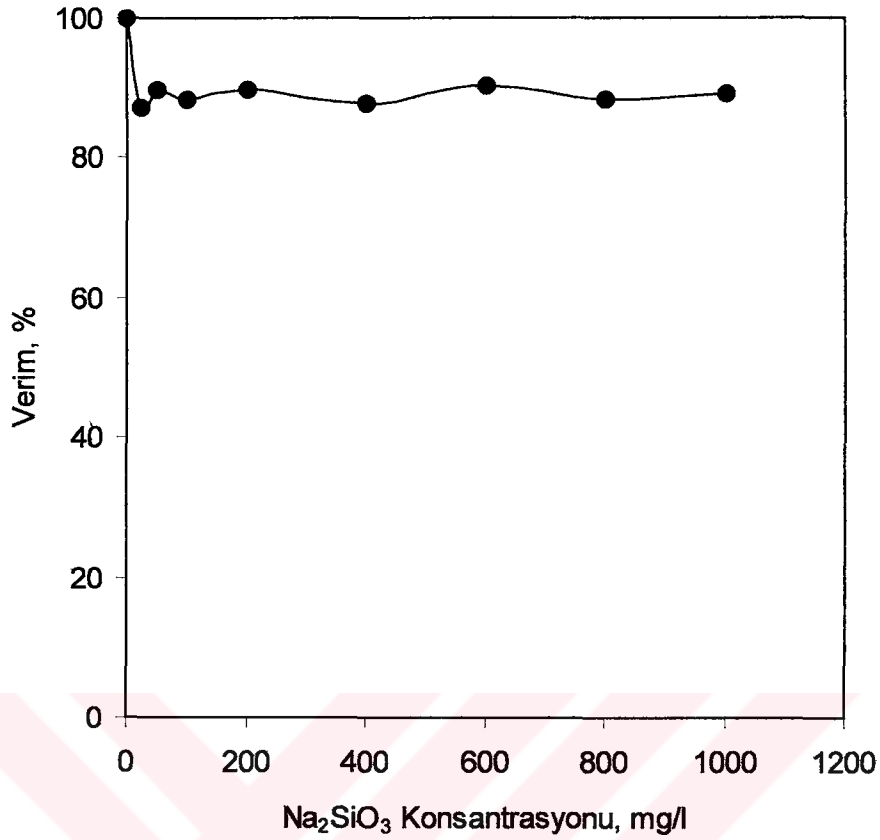
Tablo 3.32 ve Şekil 3.54'den anlaşılabacağı üzere Flotınor FS-2 varlığında Ca iyonlarının manyezit üzerindeki etkisi belirgin değildir. Tablo 3.33 ve Şekil 3.55'den görüldüğü üzere, potasyum oleat varlığında ortama kalsiyum iyonu ilave edildiğinde, manyezit mineralinin yüzebilirliği belirli ölçüde azalmaktadır. Ortamda var olan kalsiyum iyonlarının magnezyum klorürle benzer şekilde konsantrasyonu arttıkça



Şekil 3.56 Manyezit mineralinin Flotınor FS-2 varlığında Na₂SiO₃-verim eğrisi

Tablo 3.35 Potasyum oleat varlığında Na₂SiO₃ konsantrasyonunun manyezit verimine etkisi

Na ₂ SiO ₃ Kons., mg/l	pH	Giren Miktar, mg	Yüzen Miktar, mg	Verim, %
0	8.47	1037	1037	100.0
25	9.53	1019	888	87.1
50	9.79	1031	925	89.7
100	10.10	1020	900	88.2
200	10.36	1024	918	89.6
400	10.67	1043	915	87.7
600	10.86	1062	960	90.4
800	10.97	1028	909	88.4
1000	11.04	1025	915	89.3



Şekil 3.57 Manyezit mineralinin potasyum oleat varlığında Na₂SiO₃-verim eğrisi

Silikat iyonları negatif yüklü iyonlar olduklarından dolayı, doğal pH değerlerinde [SiO(OH)₃]⁻ pozitif yüklü yüzeylerin bastırılmasında önemli bir rol oynamaktadırlar. Silikat iyonları pozitif yüklü yüzeylerin bulunduğu pH değerlerinde mineral yüzeyine adsorblanmaktadır [42, 44]. Tablo 3.34 ve 3.35 ile Şekil 3.56 ve 3.57'den de görüldüğü gibi Na₂SiO₃ manyezit minerali için Flotiner FS-2 ortamında % 50 civarında bastırıcılık sergilerken; potasyum oleat varlığında belirli bir konsantrasyondan (25 mg/l) sonra oldukça düşük oranlarda bastırıcı bir özellik göstermektedir.

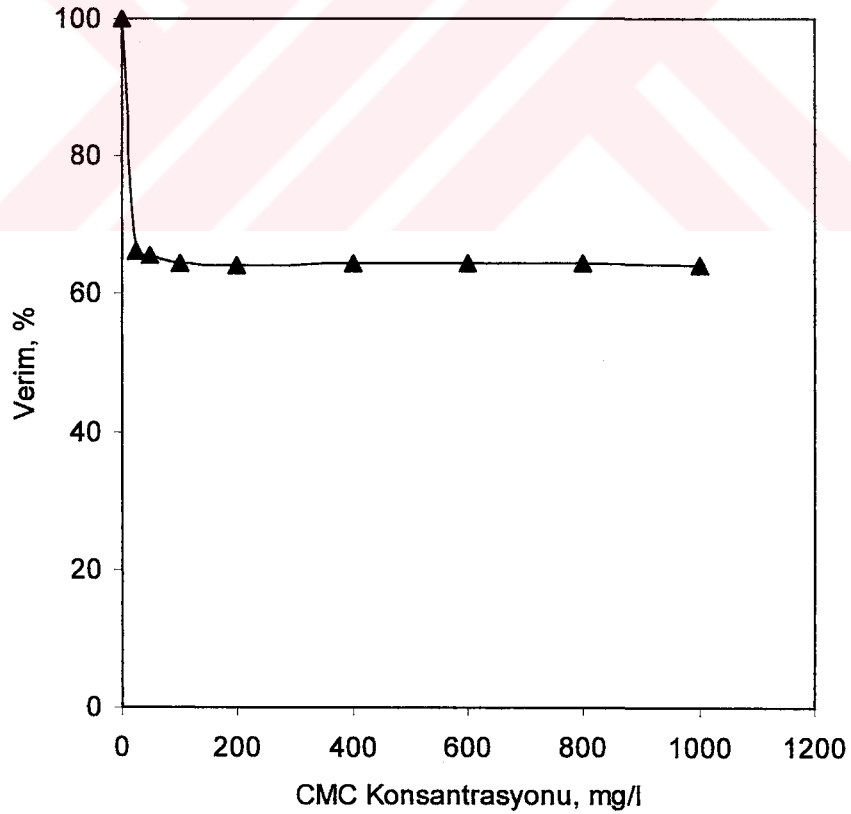
3.6.1.12 Manyezit ile yapılan mikroflotasyon deneylerinde karboksimetil selüloz (CMC) konsantrasyonunun etkisi

Karboksimetil selülozün karbonat mineralleri için bastırıcılık özelliği olduğu daha önce yapılan çalışmalarda ortaya konulmuştur. Karboksimetil selülozün bilinen bu özelliği doğrultusunda, manyezit minerali üzerindeki etkisini incelemek amacıyla bir seri deney gerçekleştirilmiştir. Deneylerde Flotiner FS-2 konsantrasyonu 600 mg/l ve doğal pH ile potasyum oleat konsantrasyonu 50 mg/l ve doğal pH sabit tutularak ortama 25, 50, 100, 200, 400, 600, 800 ve 1000 mg/l konsantrasyonlarda

karboksimetil selüloz ilave edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.36 ve 3.37 ile Şekil 3.58 ve 3.59'da gösterilmektedir.

Tablo 3.36 Flotınor FS-2 varlığında CMC konsantrasyonunun manyezit verimine etkisi

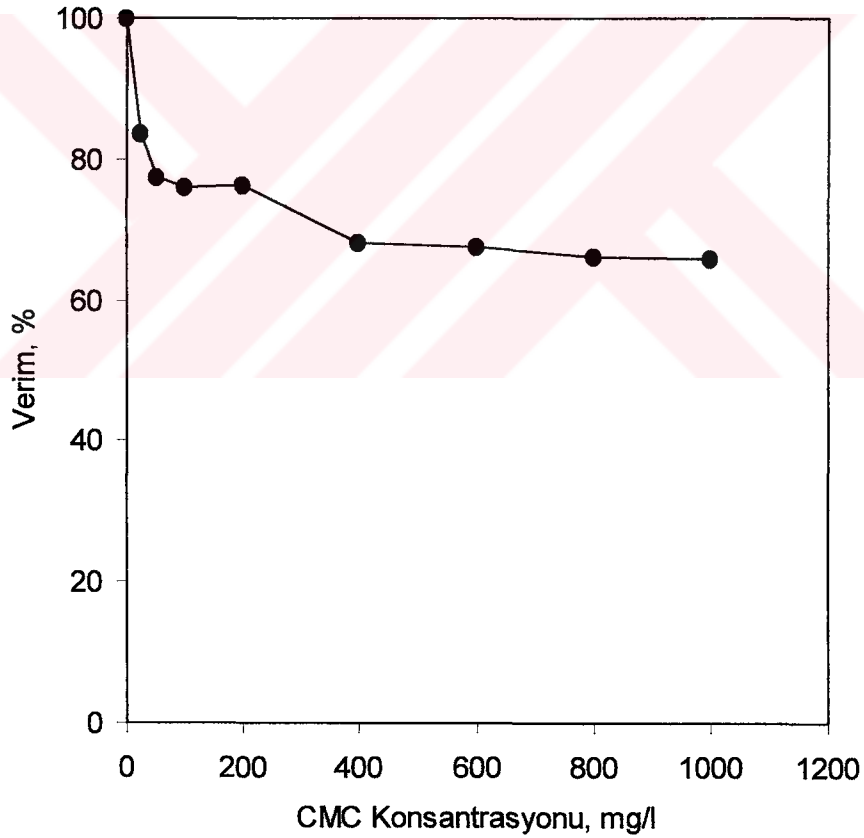
CMC Kons., mg/l	pH	Giren Miktar, mg	Yüzen Miktar, mg	Verim, %
0	6.82	1019	1019	100.0
25	6.68	1003	663	66.1
50	6.75	1010	662	65.5
100	6.86	1017	655	64.4
200	7.03	1027	660	64.3
400	7.12	1035	667	64.4
600	7.24	1008	650	64.5
800	7.12	1029	662	64.3
1000	7.16	1014	652	64.3



Şekil 3.58 Manyezit mineralinin Flotınor FS-2 varlığında CMC-verim eğrisi

Tablo 3.37 Potasyum oleat varlığında CMC konsantrasyonunun manyezit verimine etkisi

CMC Kons., mg/l	pH	Giren Miktar, mg	Yüzen Miktar, mg	Verim, %
0	8.47	1037	1037	100.0
25	8.49	1003	838	83.5
50	8.39	1024	794	77.5
100	8.41	1036	786	75.9
200	8.47	1000	762	76.2
400	8.58	1036	704	68.0
600	8.39	1015	684	67.4
800	8.24	1003	663	66.1
1000	8.47	1046	689	65.9



Şekil 3.59 Manyezit mineralinin potasyum oleat varlığında CMC-verim eğrisi

Karboksimetil selüloz adsorbsiyonu $[Mg^{2+}]$ iyonlarından dolayı, manyezit yüzeyine toplayıcı adsorbsiyonu için mevcut bölgeleri azaltmaktadır [42, 44]. Tablo 3.36 ve Şekil 3.58'den görüldüğü üzere, Flotinor FS-2 varlığında 25 mg/l CMC

konsantrasyonundan itibaren manyezitin yüzebilirliği, yaklaşık % 60 değerlerine düşmektedir. Tablo 3.37 ve Şekil 3.59'dan görülebileceği gibi, CMC potasyum oleat toplayıcısı ile birlikte bulunduğu durumlarda ise, 400 mg/l kullanıldığında aynı oranda etkili olmaktadır.

3.6.2 Huntit ve manyezit ile yapılan mikroflotasyon deney sonuçlarının karşılaştırılması

Ana mineralleri huntit ve manyezit olan Göller Bölgesi huntit cevherlerinin değerlendirilmesi için bu iki mineralin flotasyon yöntemi ile ayrılması gerekmektedir. Saf huntit ve manyezit numuneleri ile yürütülen mikroflotasyon deneylerinde, huntitin 200 mg/l potasyum oleat konsantrasyonunda yüzebildiği ve karboksimetil selüloz kullanılması durumunda ise önemli oranda bastırıldığı, manyezitin ise 50 mg/l potasyum oleat konsantrasyonunda tamamen yüzdüğü, karboksimetil selüloz kullanılması durumunda bundan pek fazla etkilenmediği tesbit edilmiştir.

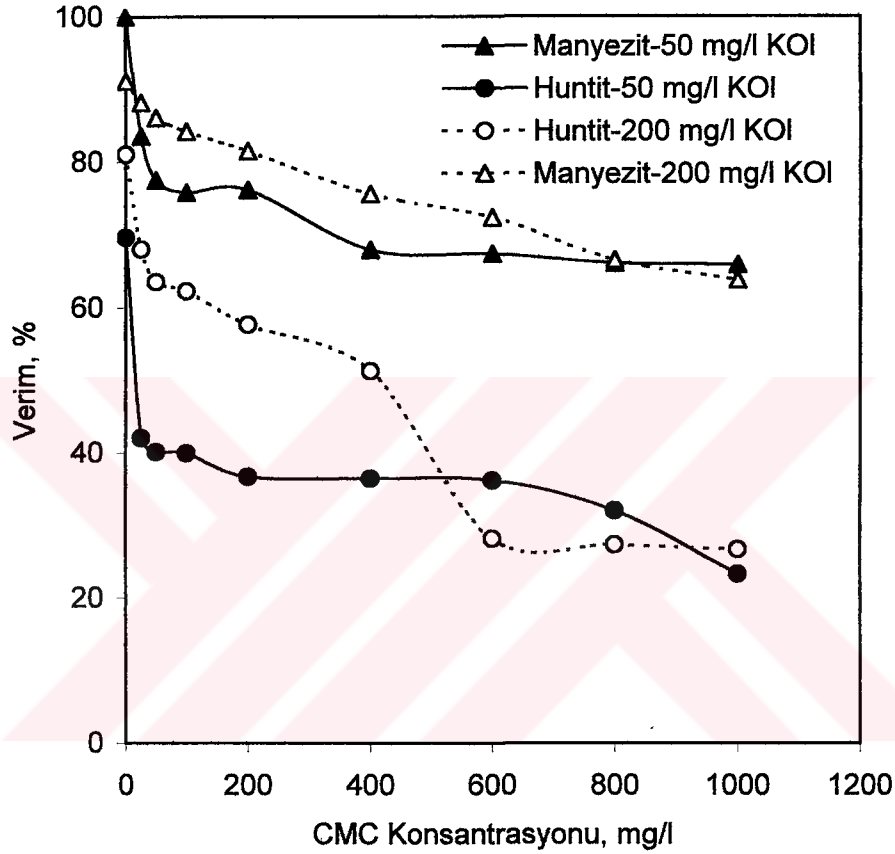
Bu sonuçlardan yola çıkılarak; huntit ve manyezitten oluşan bir sistemde, yukarıda belirtilen reaktiflerin kullanılması durumunda, manyezitin yüzen ürün, huntitin ise batan ürün olarak elde edilmesinin mümkün olacağı ortaya çıkmaktadır.

Her iki mineralin birlikte bulunduğu bir sistemde tam ayırma koşullarını ortaya koymak amacıyla, saf huntit ve manyezit mineralleri üzerinde 50 ve 200 mg/l potasyum oleat konsantrasyonlarında ve karboksimetil selüloz konsantrasyonları değiştirilerek deneyler yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 3.60'da görülmektedir.

Şekil 3.60'daki eğrilerden de izlenebileceği gibi, 50 mg/l potasyum oleat, 0 mg/l karboksimetil selüloz konsantrasyonunda, manyezit % 100, huntit % 70 verimle yüzmektedir. Ortama karboksimetil selüloz eklenmesi durumunda, 25 mg/l karboksimetil selüloz konsantrasyonunda, huntit verimi hızlı bir düşüş ile % 42'ye inmekte ve 400 mg/l'ye kadar kademeli olarak artırılan karboksimetil selüloz konsantrasyonu huntit veriminde pek değişiklik göstermezken, 400 mg/l'den sonra tekrar düşüş olmakta, 1000 mg/l karboksimetil selüloz konsantrasyonunda huntit yüzebilme verimi % 20'ler düzeyine gerilemektedir. Aynı koşullarda saf manyezit üzerinde yapılan deneylerde ise, düşük karboksimetil selüloz konsantrasyonunda manyezitin yüzebilirlik veriminde önemli bir değişiklik gözükmezken karboksimetil selüloz konsantrasyonun artmasıyla bastırılma sağlanmaktadır.

200 mg/l potasyum oleat kullanılarak yapılan ölçümler sonucunda ise, CMC konsantrasyonunun artmasıyla manyezit ve huntit yüzebilirlik verimlerinde kademeli bir düşüş izlenmektedir. Bunun nedeni de 200 mg/l potasyum oleatın huntitin bastırılmasını negatif yönde etkilemesindendir. Buna rağmen, CMC miktarı artıkça

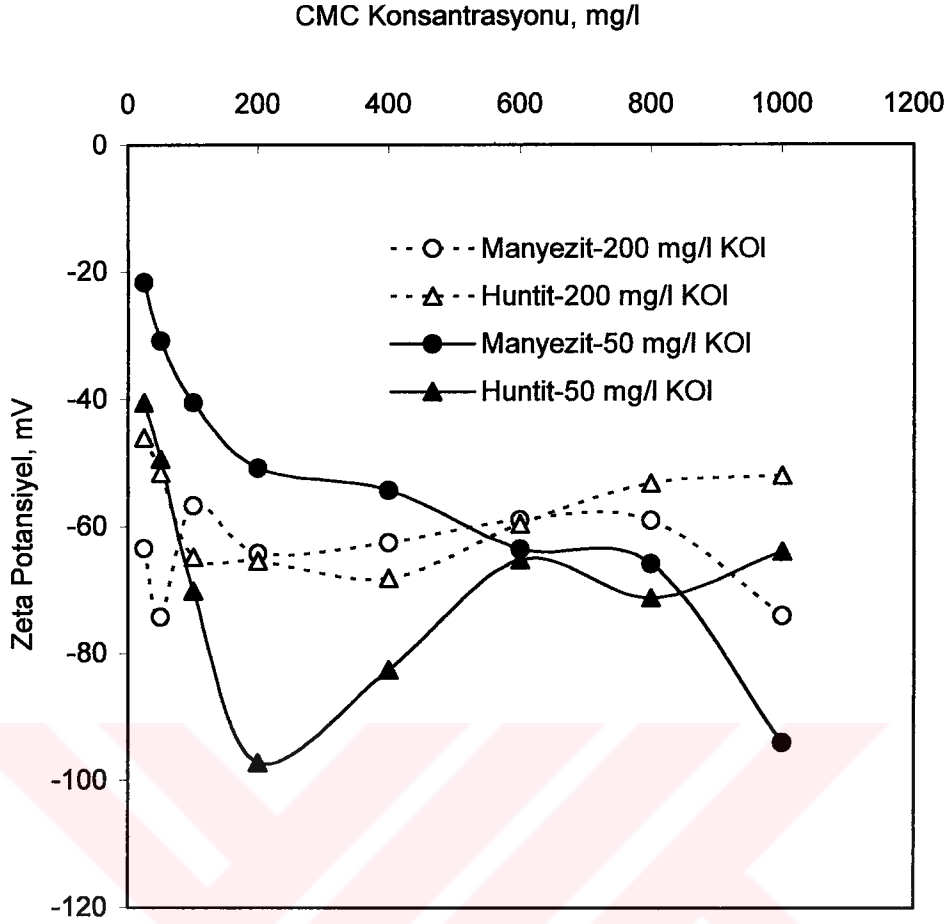
huntitin yüzebilirliği % 20'ler düzeylerine ulaşmakta, manyezit yüzebilirliği ise % 70'ler düzeyinde kalabilmektedir. 50 mg/l potasyum oleatla benzer koşulların oluşmasına karşın, reaktif konsantrasyonunu düşük tutmak için, 50 mg/l potasyum oleat ve 600 mg/l CMC varlığında en uygun koşulların sağlandığı görülmektedir. Bu koşullar göz önüne alındığında, 50 mg/l potasyum oleat ve 600 mg/l CMC kullanıldığında huntit batan, manyezit ise yüzen ürün olarak elde edilebilecektir.



Şekil 3.60 Huntit ve manyezit'in 50-200 mg/l potasyum oleat varlığında CMC-verim eğrisi

3.6.3 Huntit ve manyezit minerallerinin reaktif varlığındaki elektrokinetik potansiyel ölçümleri

Karbonat esaslı mineralleri modifiye edici bir etkisi olan karboksimetil selülozun minerallerin elektrokinetik potansiyelleri üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla toplayıcı reaktif olarak potasyum oleat varlığında ölçümler yapılmıştır. Bunun için 50 ve 200 mg/l potasyum oleat ile kıvamlandırılan çözelti 25-1000 mg/l CMC ile tepkimeye sokularak elde edilen elektrokinetik potansiyel ölçüm sonuçları Şekil 3.61'de gösterilmektedir.



Şekil 3.61 Huntit ve manyezit'in 50-200 mg/l potasyum oleat varlığında CMC konsantrasyonuna bağlı elektrokinetik potansiyel değerleri

Şekil 3.61'den izleneceği üzere CMC konsantrasyonunun artmasıyla manyezitin yüzey yükünde belirgin bir düşüş olmaktadır. Buna karşın 50 mg/l potasyum oleat kullanılarak gerçekleştirilen ölçümlerde huntitin yüzey yükü 200 mg/l CMC konsantrasyonunda yaklaşık -100 mV'a inmekte, daha yüksek CMC konsantrasyonlarında ise yüzey yükünde artış izlenmektedir. Bu değerlerden anlaşılabacağı üzere 50 mg/l potasyum oleat ve 200 mg/l CMC kullanılması durumunda iki mineralin yüzey yükünde yaklaşık 50 mV'luk bir fark ortaya çıkmaktadır. Bu sonuçlar da her iki mineralin bu koşullarda seçimli olarak ayrılmasına olanak sağlayacaktır.

3.6.4 Infrared spektroskopi (FTIR) ölçümleri

Huntit ve manyezit minerallerinin yüzeylerinde anyonik kollektörlerden Flotisor FS-2 (Doymuş ve doymamış karboksilik asitlerin karışımı) ve potasyum oleatın ($C_{17}H_{33}COOK$) karboksilik asit iyonu ile mineral katyonları arasındaki adsorpsiyonun türünü ortaya koyabilmek için Fourier Transform Infrared Spektroskopi (FTIR) ile ölçümler yapılmıştır.

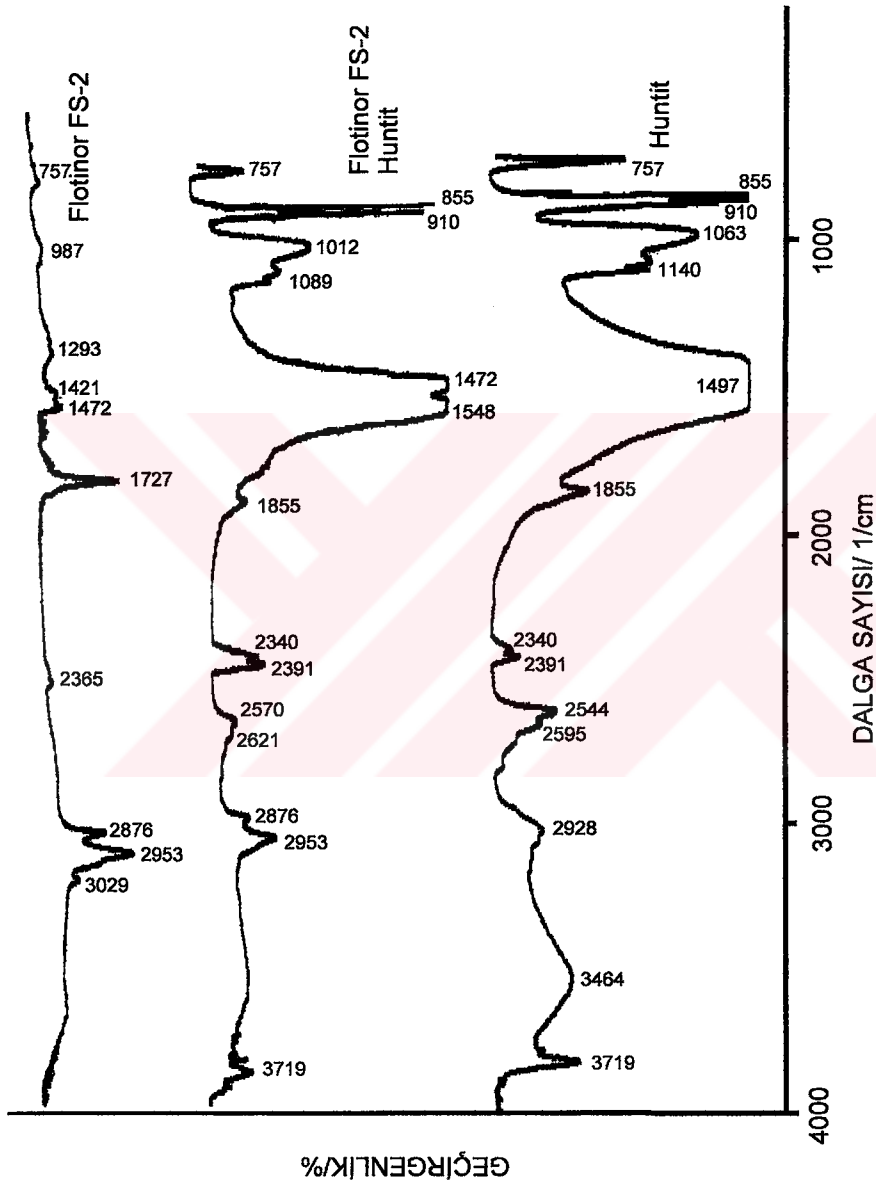
İncelemelerde kullanılan FTIR cihazı "Mattson 1000 FTIR Spectrometer" isimli cihazdır. Kuru numuneler KBr ile pelet yapılarak, sıvı haldeki Flotisor FS-2 ise daha önceden hazırlanmış boş KBr peletinin üzerine damlatılarak incelenmiştir.

Ölçümlerde kullanılan huntit ve manyezit numuneleri, tamamı 38 µm altına öğütülerek hazırlanmıştır. Otomatik havanda öğütülen numuneden 100 gr alınarak saf su ile 3 dakika karıştırılmış ve dengeli bir süspansiyon haline getirilmiştir. Yaklaşık 5 µm boyutlu süspansiyon FTIR için numunelerin hazırlanmasında kullanılmıştır.

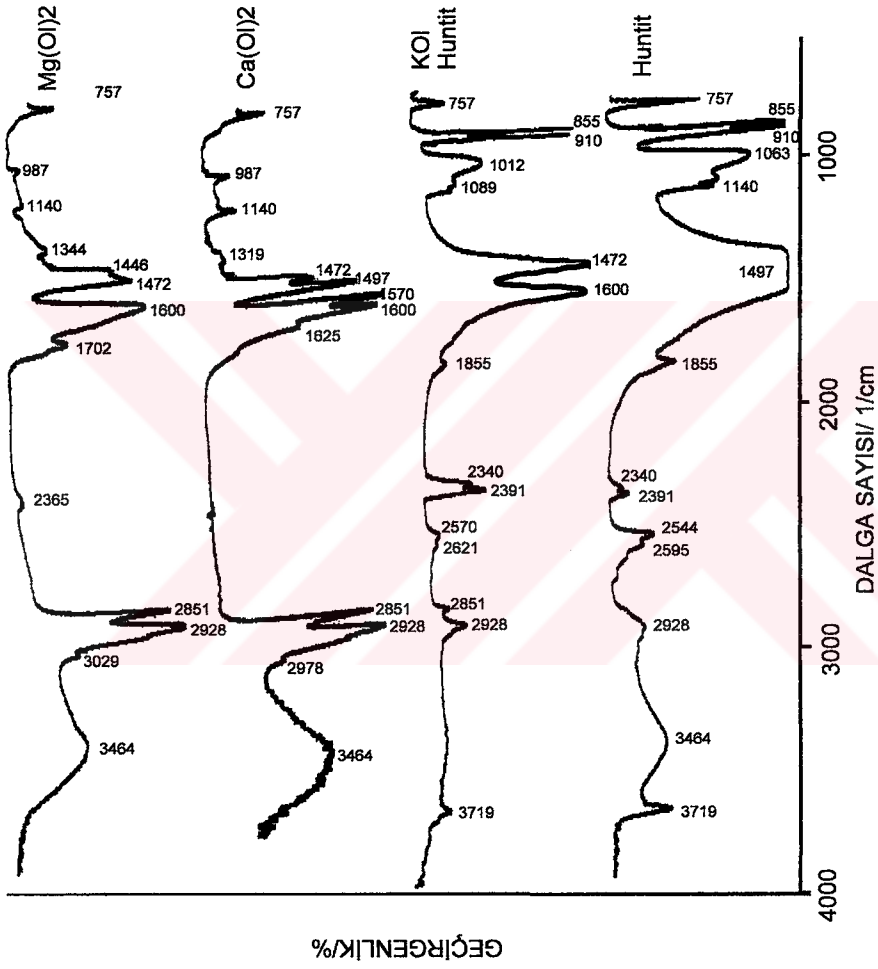
Saf huntit ve manyezit minerallerini spektrofotometrik ölçüme hazırlamak için kurutulan numuneden 1 gr alınmış ve 200 mg/l KOI eklenerek 5 saat karıştırılmıştır. Bu süre sonunda çözeltinin su kısmını uzaklaştırmak için malzeme 15 dakika santrifüje sokulmuştur. Santrifüjden çıkarılan malzeme 3 defa yıkanmış ve daha sonra kurutulmuştur. Hazırlanan katı numune 1/200 oranında KBr ile karıştırılmış ve 15 dakika agat havanda öğütülerek homojen bir karışım elde edilmiştir. Hazırlanan karışım kalıba konarak pelet cihazına yerleştirilmiştir. Bu cihazda, vakum altında 10 dakika süre ile 10 atmosfer basınç uygulanarak peletlenmiştir.

FS-2 ölçümleri ise aynı şekilde hazırlanan KBr diskinin üzerine sıvı FS-2 damlatılarak yapılmıştır.

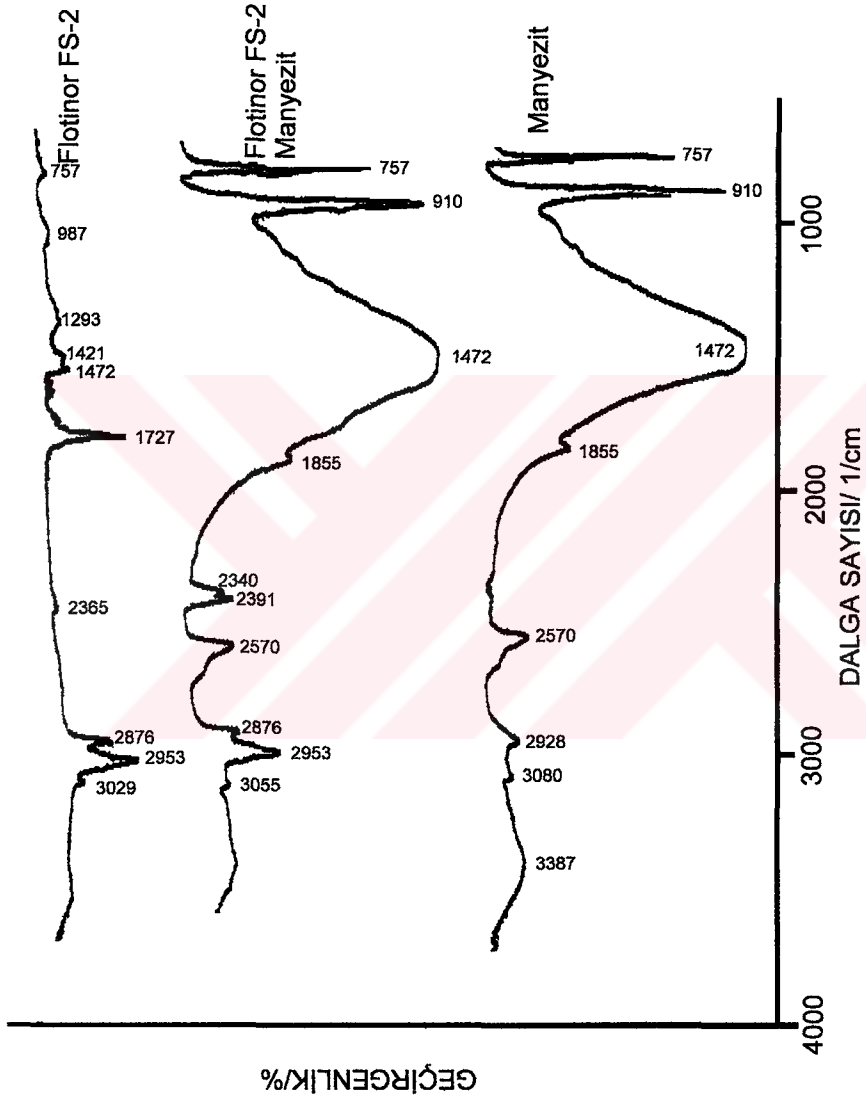
Deneylerde önce saf huntit ve manyezit minerallerinin, KOI ve FS-2'nin ve yüzeyde oluşması beklenen MgO_2 bileşiğinin FTIR spektrumları alınmıştır. Daha sonra ise KOI ve FS-2 ile muamele edilmiş huntit ve manyezit minerallerinin spektrumları alınmıştır. Bu spektrumlar birbirleriyle karşılaştırılarak elde edilen eğriler Şekil 3.62, 3.63, 3.64 ve 3.65'de verilmektedir.



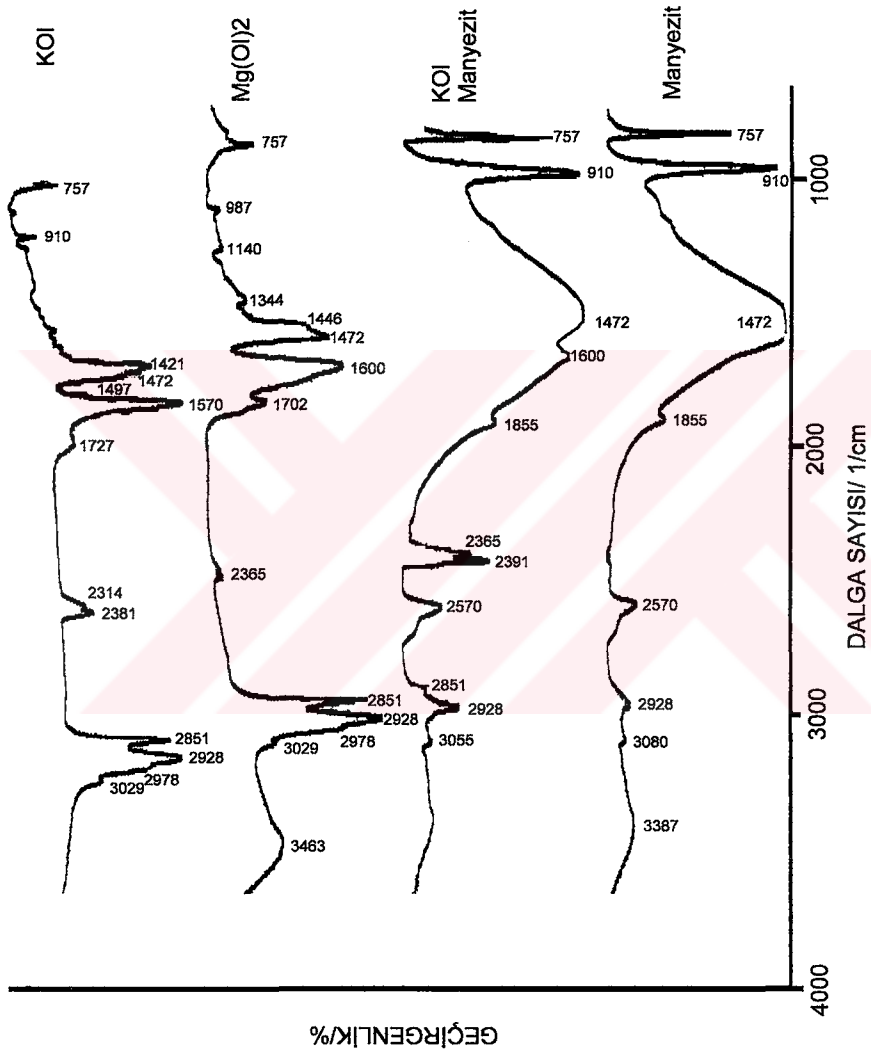
Şekil 3.62 Huntitin Flotnor FS-2 toplayıcısı ile beraber bulunduğu FTIR eğrileri



Şekil 3.63 Huntit KOI toplayıcısı ile beraber bulunduğu FTIR eğrileri



Şekil 3.64 Manyezitin Flotınor FS-2 toplayıcısı ile beraber bulunduğu FTIR eğrileri

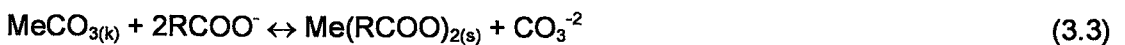


Şekil 3.65 Manyezitin KOI toplayıcısı ile beraber bulunduğu FTIR eğrileri

Şekil 3.62, 3.63, 3.64 ve 3.65'de, huntit ve manyezit minerallerinin infrared spektrofotometre yöntemiyle elde edilen ölçüm sonuçları görülmektedir. Infrared spektrofotometre teknikleri gaz ve sıvıların adsorblanmalarında oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu sistemde, alkali ve alkali toprak karboksilatlarının karakteristik bantları, karbonat minerallerinin en güçlü bantlarıyla kısmen bağlanırlar. Yağ asitleri ve sabunların infrared spektrofotometre çalışmaları daha önce bazı araştırmacılar tarafından yapılmış ve karakteristik bant frekansları verilmiştir [48-51]. Havadan gelen oksijenden dolayı, çözeltideki oleatın kısmi oksidasyonu sonucu C-O bağları oluşur. Bu adsorblanmış tabaka, karbonat yüzeyini kuvvetli bir şekilde hidrofobik yapar; bu da yüksek flotasyon verimlerine olanak sağlar. Bu olayları açıklamakta kullanılan karakteristik bantlar aşağıda gösterilmektedir.

- 1140 cm^{-1} C-O-C asimetrik gerilim titreşim bağı,
- 1170-1320 cm^{-1} bantları, C-H gerilim bağı,
- 1300-1350 cm^{-1} C-O gerilim titreşim bağı,
- 1465 cm^{-1} bandı, C-H deformasyon gerilim bağı,
- 1570 cm^{-1} KOI,
- 1580 cm^{-1} $\text{Mg}(\text{OI})_2$ ve $\text{Ca}(\text{OI})_2$
- 1583-1585 cm^{-1} bağları karboksilat iyonunun asimetrik titreşim bağı,
- 1650-1700 cm^{-1} bantları, asit karboksil (COOH) grubundaki $\text{C}=\text{O}$ karbonil gerilim bağı,
- 2800-3000 cm^{-1} bantları, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ($\text{C}=\text{C}$) bağlarını,
- 3200-3600 cm^{-1} bantları H_2O hidrojen bağı göstermektedir.

Bu bilgiler doğrultusunda, huntit ve manyezitin potasyum oleatla muamelesi sonucu elde edilen FTIR eğrilerine göre, 1580-1600 cm^{-1} dalga sayısında $\text{Mg}(\text{OI})_2$ ve $\text{Ca}(\text{OI})_2$ pikleri ve 2851 cm^{-1} dalga sayısında ise yağ asitlerinin kökü olan $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ($\text{C}=\text{C}$) bağları izlenmektedir. Bu pikler saf minerallerin FTIR eğrilerinde bulunmadıklarından dolayı potasyum oleatın her iki mineral üzerinde kimyasal olarak adsorplandığını göstermektedir. Bu reaksiyon aşağıda belirtildiği şekilde gerçekleşmektedir:



Yukarıda gösterilen bu mekanizmaya göre, huntit ve manyezit mineralleriyle gerçekleştirilen FTIR ölçümlerinde, huntit ve manyezit mineralinin $[\text{CO}_3^{2-}]$ iyonu oleatın $[\text{RCOO}^-]$ iyonu ile yer değiştirmekte oleat, huntit ve manyezitin bünyesine kimyasal olarak adsorblanmaktadır.

3.7 Tuvenan Numuneyle Gerçekleştirilen Klasik Flotasyon Deneyleri

Karbonatlı minerallerden biri olan huntitin oluşumu sırasında beraber bulunduğu ikincil mineraller de manyezit, hidromanyezit, dolomit, aragonit ve kalsit gibi diğer karbonatlı minerallerdir. Bu tip cevherlerin ince boyutlarda birbirinin içinde kristalleşmesi, bu minerallerin seçimli olarak ayrılmasının zorlaştırmaktadır. İnce boyutlarda serbestleşen bu minerallerin seçimli olarak ayrılmasında kullanılan en önemli ve bilinen method flotasyon yöntemidir. Ancak karbonatlı minerallerin fizikokimyasal özelliklerinin hemen hemen aynı olması sebebiyle; bu mineralleri birbirinden seçimli olarak ayırmak oldukça güçleşmektedir. Bu durumda modifiye edici reaktiflerin önemi ortaya çıkmaktadır.

Huntit ve manyezit mineralleriyle gerçekleştirilen zeta potansiyel ve mikro flotasyon çalışmaları sonucunda, iki mineralin birbirinden seçimli olarak ayrılma koşulları tesbit edilmiştir. Bu çalışmalar doğrultusunda, potasyum oleat toplayıcısı varlığında karboksimetil selüloz, huntiti büyük oranda bastırırken; manyeziti daha az bastırmaktadır.

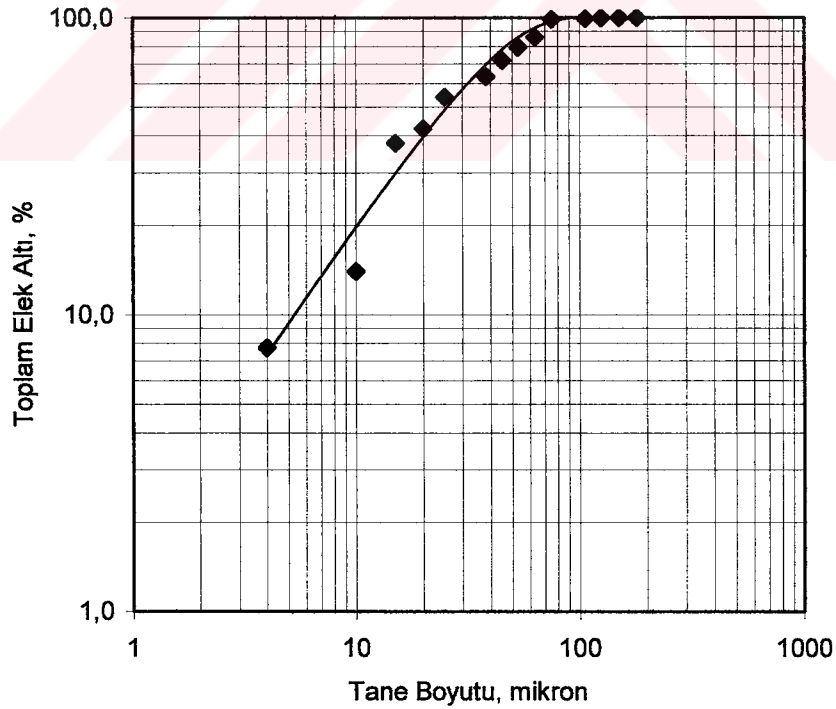
Saf minerallerle gerçekleştirilen zeta potansiyel ölçüm sonuçları ile mikroflotasyon deney sonuçları dikkate alınarak Eğirdir Gölü huntit-manyezit numunesinin zenginleştirme koşulları belirlenmiştir. Belirlenen bu koşullarda tuvenan numune üzerinde klasik flotasyon ile zenginleştirme deneyleri yapılmıştır. Denver flotasyon hücresiyle yapılan deneyler; % 25 pülpte katı oranı, doğal pH ve 1200 devir/dakika karıştırma hızı sabit tutularak gerçekleştirilmiştir.

3.7.1 Klasik flotasyon deneylerine esas olan numunenin özellikleri

Flotasyon deneylerinde tamamı 200 mikron altına öğütülen numune kullanılmıştır. Öğütme porselen bilyalı değirmende % 65 pülpte katı oranında kontrollü olarak gerçekleştirilmiştir. Deneylerde kullanılan numunenin boyut dağılımı Tablo 3.38'de, ve Şekil 3.66'da verilmektedir.

Tablo 3.38 Flotasyona giren malzemenin elek analizi sonuçları

TANE BOYUTU, μm	MİKTAR, %	TOPLAM	
		ELEK ALTI, %	ELEK ÜSTÜ, %
-200+150	0.1	100.0	0.1
-150+125	0.2	99.9	0.3
-125+106	0.4	99.7	0.7
-106+75	0.5	99.3	1.2
-75+63	12.9	98.8	14.1
-63+53	6.4	85.9	20.5
-53+45	7.7	79.5	28.2
-45+38	8.4	71.8	36.6
-38+25	9.4	63.4	46.0
-25+20	11.7	54.0	57.7
-20+15	4.5	42.3	62.2
-15+10	23.8	37.8	86.0
-10+4	6.3	14.0	92.3
-4	7.7	7.7	100.0
Toplam	100,0		



Şekil 3.66 Flotasyona giren malzemenin tane boyut dağılım eğrisi

Tane boyut dağılım eğrisinden görülebileceği gibi, flotasyona giren numunenin d_{80} boyutu yaklaşık 50 mikron civarındadır. Numunenin ince öğütülmesinin sebebi, huntit mineralinin cevherde oldukça ince boyutlarda dağılım göstermesi ve etkin bir ayırma (zenginleştirme) için yüksek serbestleşme derecesinin hedeflenmesidir.

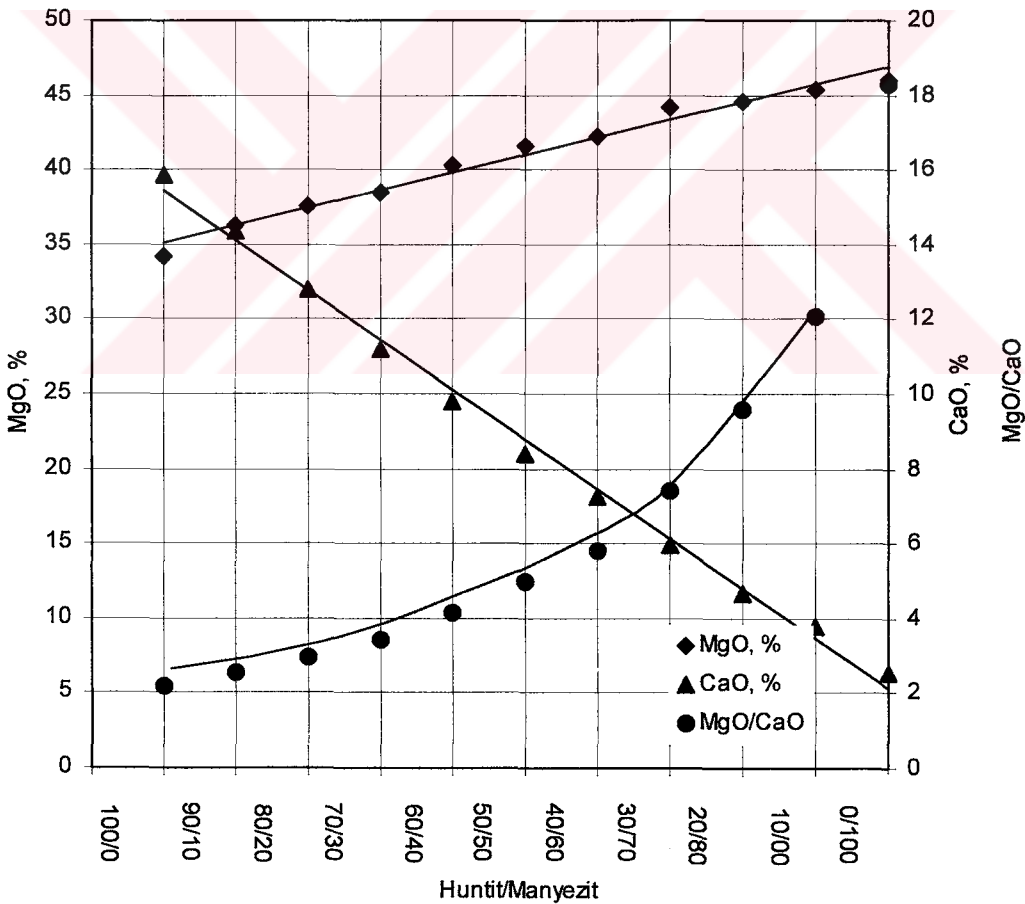
3.7.2 Tuvenan numuneyle gerçekleştirilen klasik flotasyon ön deneyleri

Bölüm 3.6'da açıklanan elektrokinetik ölçümler ve mikro flotasyon deneyleri sonucunda, potasyum oleatın manyezit üzerinde % 100 ayırma verimi sağladığı; karboksimetil selülozun ise huntit üzerinde bastırıcılık etkisinin oldukça fazla (~% 20 ayırma verimi) olduğu tesbit edilmişti. Bu verilerin ışığı altında, tuvenan numuneyle gerçekleştirilecek klasik flotasyon deneylerinde ilk olarak potasyum oleat miktarı daha sonra ise karboksimetil selüloz miktarı optimize edilerek, klasik flotasyon için uygun oranlar belirlenmiştir.

Tuvenan cevherin esas olarak huntit ve manyezit minerallerinden oluştuğu (> % 95) Bölüm 3.1'de verilen XRD eğrileriyle belirtilmişti. Cevherin % 5'inden az kısmını oluşturan diğer mineraller dolomit, aragonit ve kalsit gibi diğer $[Ca^{+2}]$ ve $[Mg^{+2}]$ iyonlarına sahip olan diğer karbonatlı minerallerden oluşmaktadır. Cevheri oluşturan bütün hemen hemen tüm minerallerin kalsiyum ve magnezyum karbonatlardan oluşmasından dolayı, zenginleştirme sonucu elde edilecek olan ürünlerin içerik ve verimleri açısından sorun teşkil etmektedir. Bu sebepten dolayı, % 95 saflıktaki huntit ve manyezit karışımlarından oluşan numuneler hazırlanmış ve XRF (X-MET 920XRT) cihazı ile gerçekleştirilen analizleri sonucu bir abak oluşturulmuştur. Bu abağa göre diğer yan minerallerin içerikleri göz ardı edilmiş ve bundan sonra gerçekleştirilecek deneylerden elde edilen ürünlerin analizi sonucu saflık derecesi belirlenmesi planlanmaktadır. Tablo 3.39'da huntit manyezit karışım oranlarının MgO ve CaO içerikleri Şekil 3.67'de ise bu Tablo 3.39'a göre oluşturulmuş abak verilmektedir.

Tablo 3.39 Huntit-manyezit karışımlarının MgO ve CaO içerikleri

Huntit/Manyezit	MgO (%)	CaO (%)	MgO/CaO
100/0	34.15	15.83	2.16
90/10	36.22	14.35	2.52
80/20	37.51	12.80	2.93
70/30	38.52	11.20	3.44
60/40	40.32	9.78	4.12
50/50	41.56	8.40	4.95
40/60	42.23	7.27	5.81
30/70	44.19	5.97	7.40
20/80	44.50	4.65	9.57
10/90	45.38	3.76	12.07
0/100	46.03	2.52	18.27



Şekil 3.67 Huntit-manyezit karışım oranlarına göre oluşturulmuş abak

3.7.2.1 Potasyum oleat miktarının belirlendiği klasik flotasyon ön deneyleri

Klasik flotasyon deneylerinde öncelikle potasyum oleat miktarı optimize edilmiş ve iki kademede konsantre alınmıştır. Tüm deneylerde yüzen ürün manyezit konsantresi; batan ürün ise huntit konsantresi olarak adlandırılmıştır. Potasyum oleat miktarının saptandığı deneyler aşağıda belirtilen sabit koşullarda yapılmıştır.

Pülpte Katı Oranı : % 20
pH : Doğal (8.25-8.70)
Potasyum Oleat : 100, 200, 400, 600, 800, 1000 g/t
Kıvam Süresi : 5 dakika
Flotasyon Süresi : 2 dakika

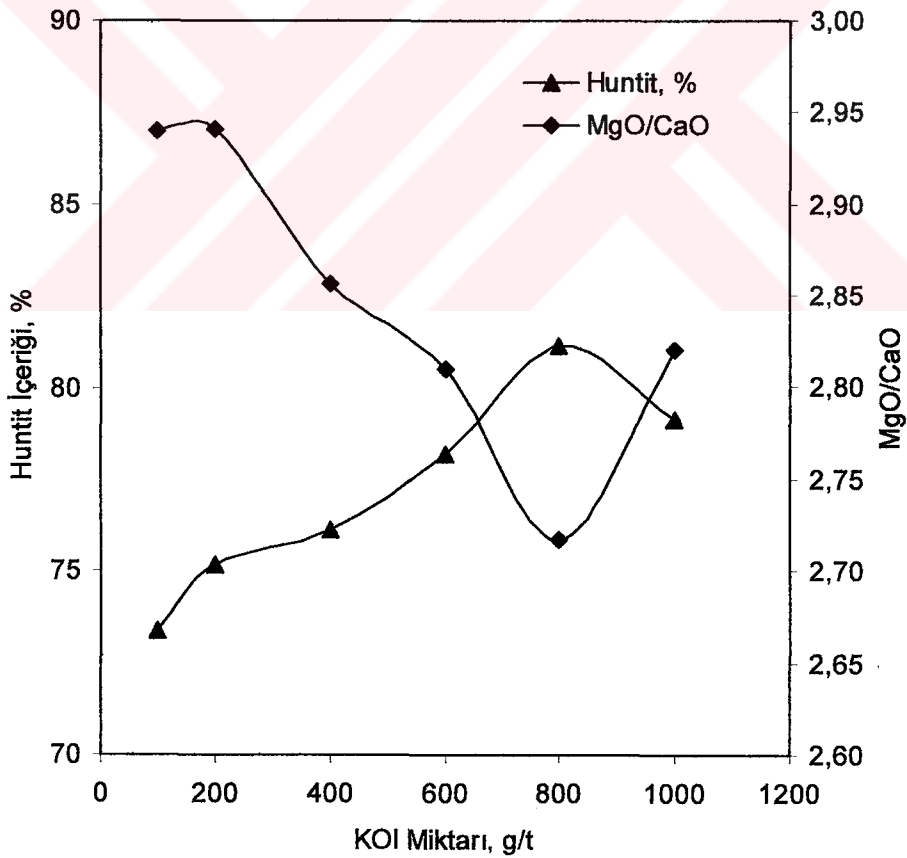
Yukarıda belirtilen koşullarda gerçekleştirilen deneylerde, potasyum oleatın köpürtücü özellik göstermesi nedeniyle başka bir köpürtücü reaktif kullanılmamıştır. Potasyum oleat miktarının incelendiği deneyin birleştirilmiş sonuçları Tablo 3.40'da verilmektedir.

Tablo 3.40 Potasyum oleat miktarının incelendiği deneyin birleştirilmiş sonuçları

KOİ Miktarı, g/t	Ürünler	Miktar, %	MgO		CaO		MgO/CaO
			%	% V	%	% V	
100	MK	11.5	38.28	12.7	12.31	12.1	3.11
	HK	88.5	34.32	87.3	11.66	87.9	2.94
	Toplam	100.0	34.77	100.0	11.73	100.0	2.96
200	MK	15.0	39.09	16.4	12.32	15.4	3.17
	HK	85.0	35.12	83.6	11.94	84.6	2.94
	Toplam	100.0	35.72	100.0	12.00	100.0	2.98
400	MK	17.0	40.45	19.3	12.43	17.4	3.25
	HK	83.0	34.54	80.7	12.09	82.6	2.86
	Toplam	100.0	35.54	100.0	12.15	100.0	2.93
600	MK	20.8	40.61	23.4	11.62	19.7	3.49
	HK	79.2	34.90	76.6	12.42	80.3	2.81
	Toplam	100.0	36.09	100.0	12.25	100.0	2.94
800	MK	19.3	42.00	22.3	9.45	14.9	4.45
	HK	80.7	35.02	77.7	12.89	85.1	2.72
	Toplam	100.0	36.36	100.0	12.22	100.0	2.97
1000	MK	24.5	40.62	27.1	10.80	21.8	3.76
	HK	75.5	35.45	72.9	12.57	78.2	2.82
	Toplam	100.0	36.71	100.0	12.14	100.0	3.03

MK: Manyezit Konsantresi, HK: Huntit Konsantresi

Elde edilen bu sonuçlar incelendiğinde optimum potasyum oleat miktarının 800 g/t olduğu görülmektedir. 800 g/t'a kadar olan potasyum oleat miktarlarında huntit konsantresinin MgO/CaO oranının 2.81-2.94 arasında; manyezit konsantresinin MgO/CaO oranının ise 3.11-3.49 arasında olduğu tesbit edilmiştir. 800 g/t'luk miktarda ise, ağırlıkça % 80.7 oranındaki huntit konsantresinin MgO içeriğinin % 35.02 ve CaO içeriğinin ise % 12.89 olduğu ve MgO/CaO oranının ise 2.72 gibi daha düşük bir değere gerilediği görülmüştür. Şekil 3.67'de verilen abağa göre 2.72 MgO/CaO oranında % 81.15 huntit, % 17.46 manyezit içerdiği görülmektedir. 800 g/t potasyum oleat kullanılarak yapılan deneyde miktarca % 19.3 oranında % 42.00 MgO ve % 9.45 CaO içerikli bir manyezit konsantresi elde edilmiş ve bu sonuçlara göre daha sonraki deneyler için 800 g/t potasyum oleat kullanılmıştır. Şekil 3.68'de potasyum oleat değişimine bağlı olarak huntit konsantresinin, huntit içeriği ve MgO/CaO oranları verilmektedir.



Şekil 3.68 Potasyum oleat değişimine bağlı olarak huntit konsantresinin huntit içeriği ve MgO/CaO oranları

3.7.2.2 Karboksimetil selüloz miktarının belirlendiği klasik flotasyon ön deneyleri

Karboksimetil selüloz konsantrasyonunun etkisinin araştırıldığı klasik flotasyon deneyleri aşağıda belirtilen sabit koşullarda yapılmıştır.

Pülpte Katı Oranı	: % 20
pH	: Doğal (8.25-8.70)
Potasyum Oleat	: 800 g/t
Karboksimetil Selüloz	: 50, 100, 200, 400, 600, 800, 1000, 1250, 1500 g/t
Kıvam Süresi	: 5 dakika
Flotasyon Süresi	: 2 dakika

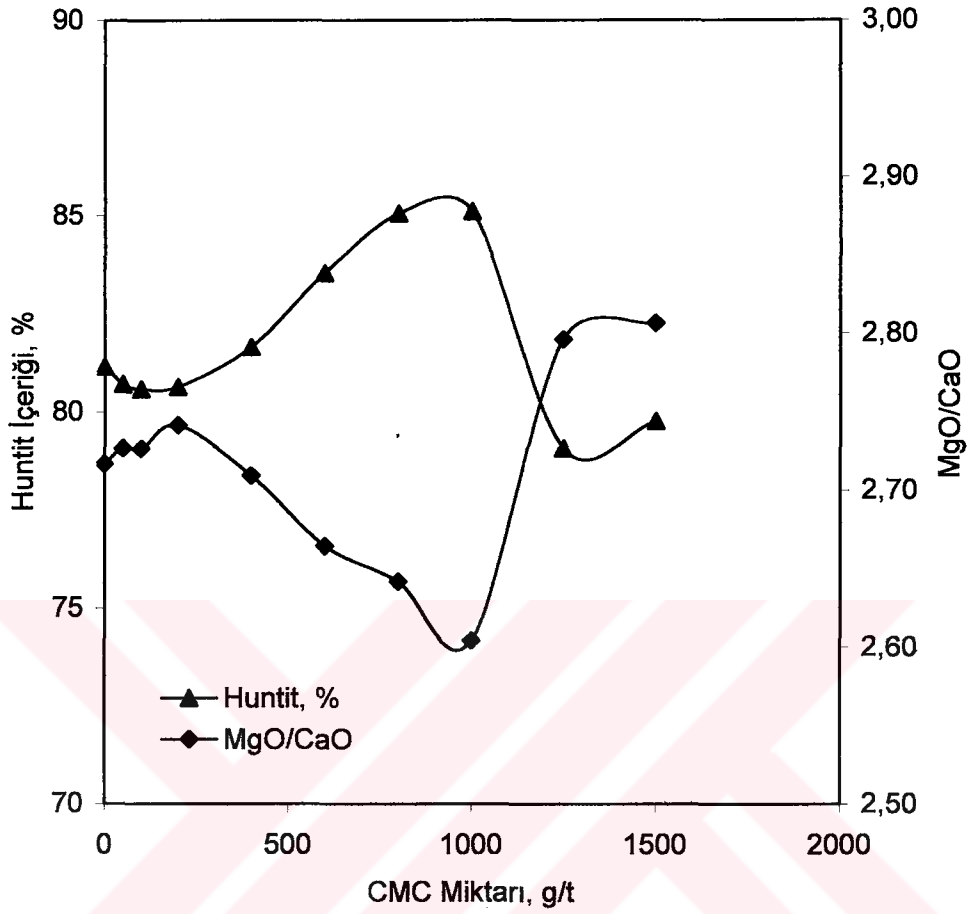
Karboksimetil selüloz miktarının incelendiği deneyin birleştirilmiş sonuçları Tablo 3.41'de verilmektedir.

Karboksimetil selülozun (CMC) karbonatlar üzerindeki etkisi huntitte de oldukça etkili olarak gözlenmektedir. 800 g/t potasyum oleat ve 1000 g/t CMC kullanıldığında, yüzen ürünün MgO içeriği % 42.82, MgO/CaO oranı ise 5.58 olmaktadır. Benzer şekilde, batan ürün olan huntitin MgO içeriği % 35.21 ve CaO içeriği % 13.52 olurken, MgO/CaO oranı 2.60 kadar gerilemektedir. Bu orandan da anlaşılabileceği gibi, huntit konsantresinin huntit içeriği % 85.11, manyezit içeriği ise 12.67 olmaktadır. Şekil 3.69'da CMC değişimine göre huntit konsantresinin, huntit içeriği ve MgO/CaO oranları verilmektedir.

Tablo 3.41 Karboksimetil selüloz miktarının incelendiği deneyin birleştirilmiş sonuçları

CMC Miktarı, g/t	Ürünler	Miktar, %	MgO		CaO		MgO/CaO
			%	% V	%	% V	
0	MK	19,3	42,00	22,3	9,45	14,9	4,44
	HK	80,7	35,02	77,7	12,89	85,1	2,72
	Toplam	100	36,37	100,0	12,23	100,0	2,97
50	MK	13,5	41,85	15,7	9,43	10,3	4,44
	HK	86,5	34,96	84,3	12,82	89,7	2,73
	Toplam	100	35,89	100,0	12,36	100,0	2,90
100	MK	14,2	42,56	16,8	9,57	11,0	4,45
	HK	85,8	34,90	83,2	12,80	89,0	2,73
	Toplam	100	35,99	100,0	12,34	100,0	2,92
200	MK	13	42,71	15,4	9,37	9,9	4,56
	HK	87	35,12	84,6	12,81	90,1	2,74
	Toplam	100	36,11	100,0	12,36	100,0	2,92
400	MK	8,8	42,43	10,4	9,65	6,7	4,40
	HK	91,2	35,14	89,6	12,97	93,3	2,71
	Toplam	100	35,78	100,0	12,68	100,0	2,82
600	MK	13,8	41,48	15,8	8,55	9,4	4,85
	HK	86,2	35,36	84,2	13,27	90,6	2,66
	Toplam	100	36,20	100,0	12,62	100,0	2,87
800	MK	11	41,17	12,5	8,61	7,3	4,78
	HK	89	35,69	87,5	13,51	92,7	2,64
	Toplam	100	36,29	100,0	12,97	100,0	2,80
1000	MK	11,5	42,82	13,6	7,68	6,9	5,58
	HK	88,5	35,21	86,4	13,52	93,1	2,60
	Toplam	100	36,09	100,0	12,85	100,0	2,81
1250	MK	10,1	41,49	11,7	8,93	7,4	4,65
	HK	89,9	35,12	88,3	12,56	92,6	2,80
	Toplam	100	35,76	100,0	12,19	100,0	2,93
1500	MK	11,2	41,19	12,7	8,45	7,8	4,87
	HK	88,8	35,56	87,3	12,67	92,2	2,81
	Toplam	100	36,19	100,0	12,20	100,0	2,97

MK: Manyezit Konsantresi, HK: Huntit Konsantresi



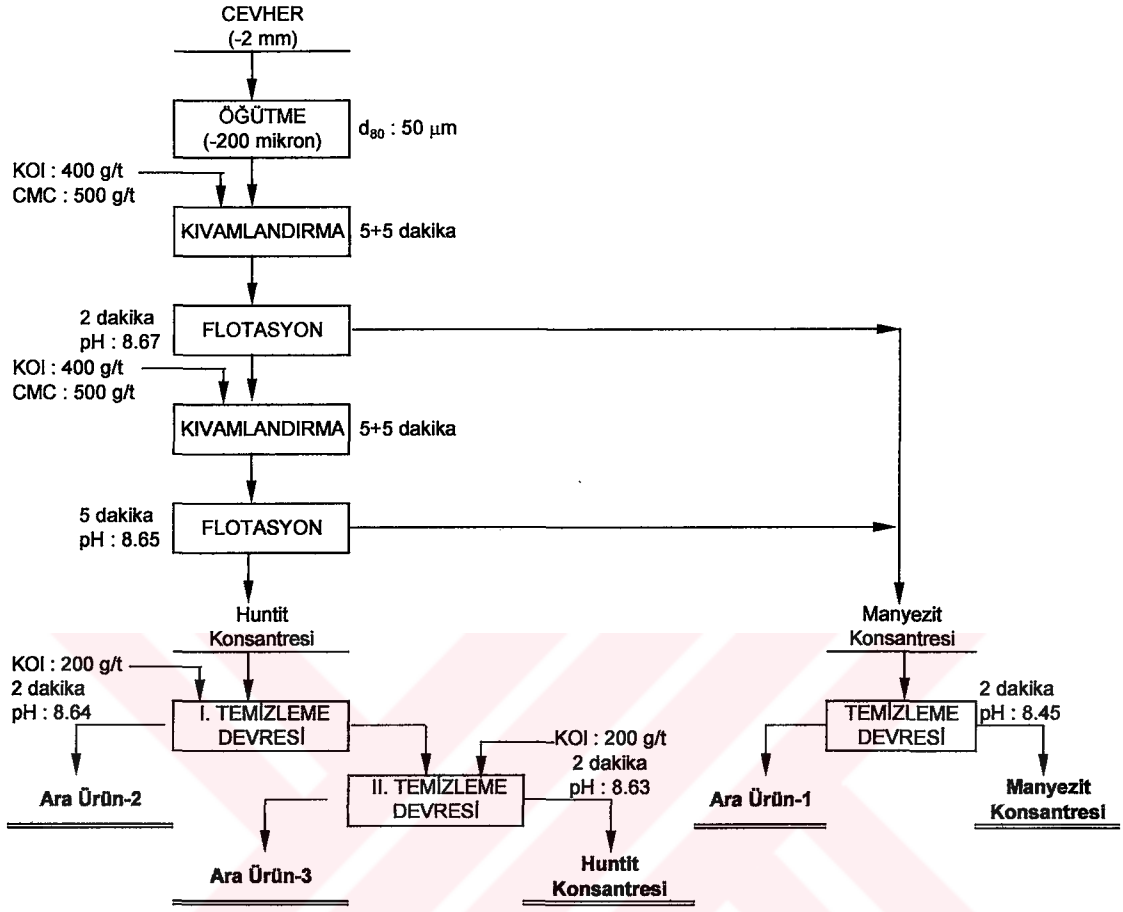
Şekil 3.69 Karboksimetil selüloz miktarına bağlı olarak huntit konsantresinin huntit içeriği ve huntitin MgO/CaO oranları

3.7.3 Tuvenan numuneyle optimum koşullarda gerçekleştirilen klasik flotasyon deneyleri

Bu sonuçlara göre optimum koşullarda gerçekleştirilecek klasik flotasyon deneyinde, manyeziti yüzen üründe, huntiti ise batan üründe almak için 800 g/t potasyum oleat toplayıcısı varlığında 1000 g/t karboksimetil selüloz kullanılması gerekmektedir. Doğal pH'da ve optimum koşullarda yapılan kademeli flotasyon deneyinde tamamı 200 μ m altına öğütülmüş tuvenan numune kullanılmıştır. Deney koşulları aşağıda belirtilmektedir.

Tane Boyutu	: -200 μm (d_{80} : 50 μm)
Pülpte Katı Oranı	: % 20
pH	: Doğal (8.25-8.70)
Potasyum Oleat	: 800 g/t (Huntit temizleme devreleri için : 200 + 200 g/t)
Karboksimetil Selüloz	: 1000 g/t
Kıvam Süresi	: 5 dakika
Flotasyon Süresi	: 2+5 dakika

Deneyde önce 500 g/t CMC ve 400 g/t KOI flotasyon hücresine beslenmiş, 5'er dakikalık kıvam s relerinden sonra 2 dakika boyunca köpük alınmıştır. Hücrede kalan kısma tekrar 500 g/t CMC ve 400 g/t KOI beslenerek 5'er dakikalık kıvam s relerinden sonra bu kez 5 dakika boyunca köpük alınmıştır. Bunun da sebebi manyezit konsantresi olarak adlandırılan yüzen üründe temizleme flotasyonu yapılmasındandır. İki kademedede alınan yüzen ürünler birleştirilerek herhangi bir reaktif ilavesi yapılmadan 2 dakika boyunca temizlenmiş ve yüzen ürün manyezit konsantresi y zmeyen ürün de ara ürün-1 olarak adlandırılmıştır. İlk aşamadan sonra hücrede kalan kısma 200 g/t potasyum ilavesi yapılarak 2 dakika yüzdürülmüş; yüzen kısım ara ürün-2 olarak adlandırılmıştır. 2. temizleme devresinde de tekrar 200 g/t potasyum oleat beslenerek 2 dakika boyunca köpük alınmış ve alınan bu kısma ara ürün-3 denmiştir. Nihai olarak hücrede kalan kısım huntit konsantresi olarak adlandırılmıştır. Açıklanan bu deneyin akım şeması şekil 3.70'de, sonuçları Tablo 3.42'de, birleştirilmiş sonuçları ise Tablo 3.43'de verilmektedir. Klasik flotasyon sonucu elde edilen ürünlerin eğrileri şekil 3.71, 3.72 ve 3.73'de g r lm ketedir.



Şekil 3.70 Optimum koşullarda yapılan zenginleştirme deneyinin genel akım şeması

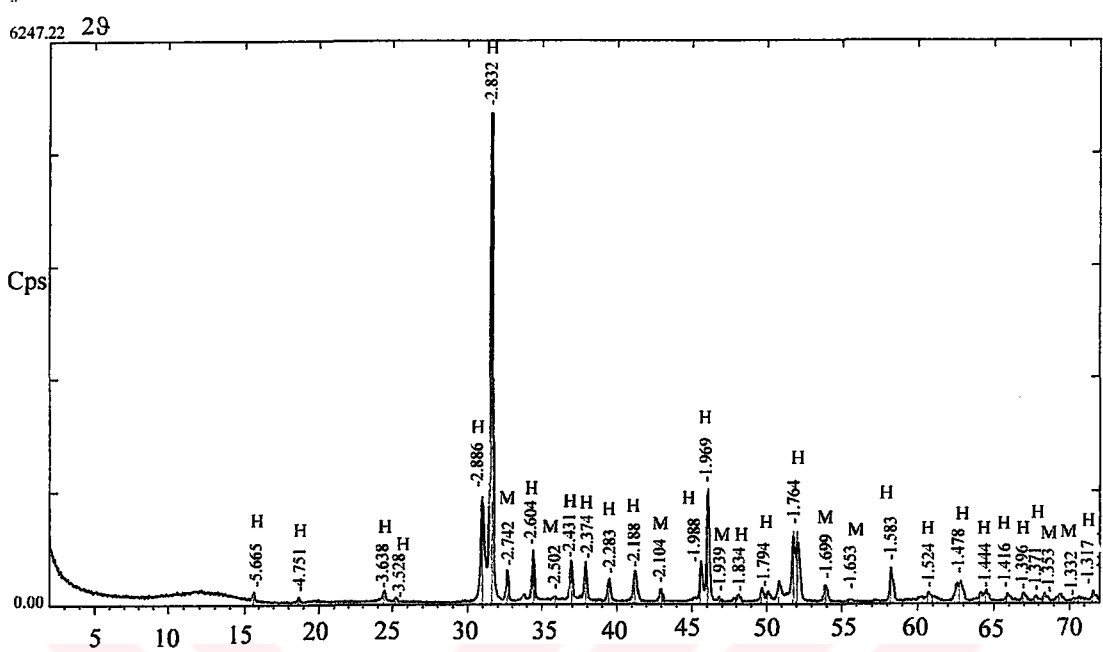
Tablo 3.42 Optimum koşullarda yapılan zenginleştirme deneyinin sonuçları

Ürünler	Miktar, %	MgO		CaO		MgO/CaO
		%	% V	%	% V	
Manyezit Konsantresi	3.3	45.26	4.2	2.97	0.8	15.24
Ara Ürün-1	14.2	39.09	15.7	5.27	5.8	7.42
Ara Ürün-2	5.1	37.44	5.4	7.33	2.9	5.11
Ara Ürün-3	5.6	37.22	5.9	9.95	4.3	3.74
Huntit Konsantresi	71.8	33.98	68.8	15.52	86.2	2.19
Toplam	100.0	35.46	100.0	12.92	100.0	2.74

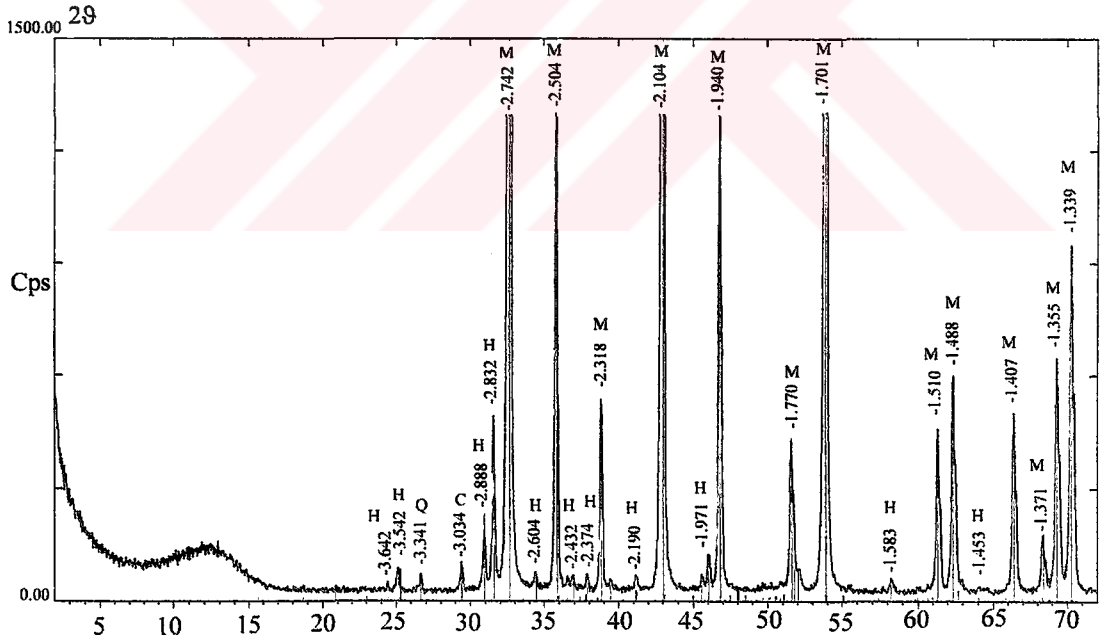
Tablo 3.43 Optimum koşullarda yapılan zenginleştirme deneyinin birleştirilmiş sonuçları

Ürünler	Miktar, %	MgO		CaO		MgO/CaO
		%	% V	%	% V	
Manyezit Konsantresi	3.3	45.26	4.2	2.97	0.8	15.24
Ara Ürün	24.9	38.33	27.0	6.74	13.0	5.68
Huntit Konsantresi	71.8	33.98	68.8	15.52	86.2	2.19
Toplam	100.0	35.46	100.0	12.92	100.0	2.74

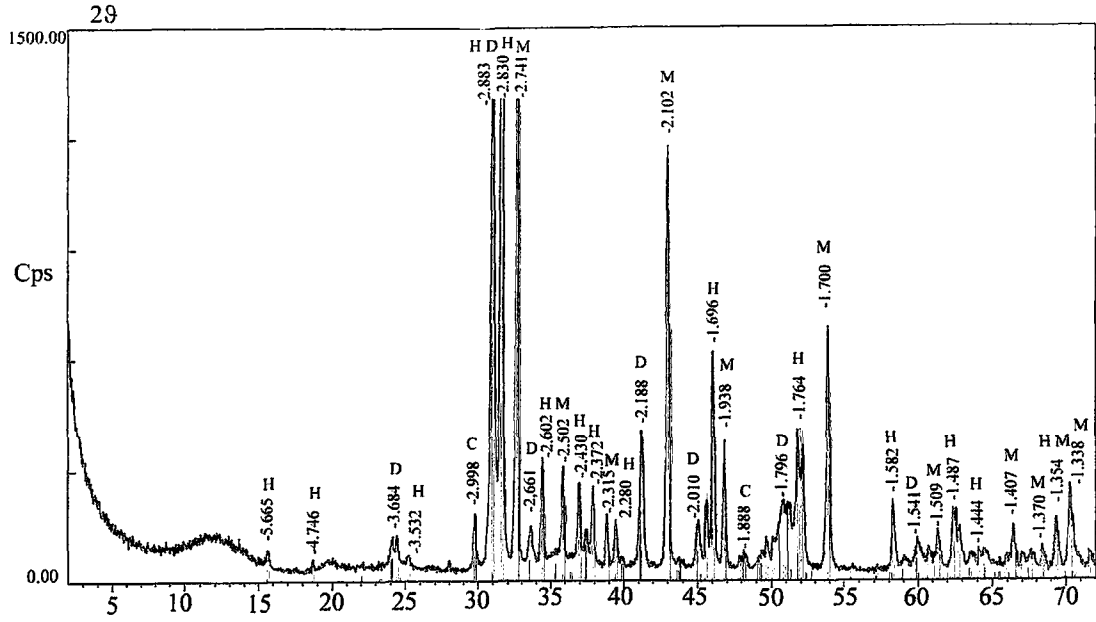
Tablo 3.42 ve 3.43'den görüldüğü üzere, optimum koşullarda gerçekleştirilen flotasyon deneyleri sonucunda, % 45.26 MgO ve % 2.97 CaO içerikli bir manyezit konsantresi 15.24 MgO/CaO oranıyla elde edilirken; % 33.98 MgO ve % 15.52 CaO içerikli bir huntit konsantresi 2.19 MgO/CaO oranıyla elde edilmektedir.



Şekil 3.71 Optimum koşullarda elde edilen huntit konsantresinin XRD eğrisi



Şekil 3.72 Optimum koşullarda elde edilen manyezit konsantresinin XRD eğrisi



Şekil 3.73 Optimum koşullarda elde edilen ara ürünün XRD eğrisi

Şekil 3.71'den görüldüğü üzere, optimum deneyler sonucu elde edilen huntit konsantresinin XRD sonuçlarına göre konsantrenin % 95-99 saflıkta olduğu anlaşılmıştır. Bu sonuçlar Şekil 3.67'deki abaktan da hesaplanabilmektedir. XRD eğrisinde görülen manyezit pikleri de kalan % 2'lik kısmı oluşturmaktadır. Manyezit konsantresinin XRD eğrisi incelendiğinde malzemenin yaklaşık % 80 oranında manyezitten oluştuğu anlaşılmaktadır. Geri kalan pikler ağırlıkla huntit, az miktarda diğer karbonatlardan kaynaklanmaktadır. Ara ürünlerin birleştirilmesiyle oluşan ara ürünün XRD eğrisi incelendiğinde ise, malzemenin yaklaşık % 40'ının huntit, % 50'sinin manyezitten oluştuğu Şekil 3.73'den görülmektedir. Geri kalan % 10'luk bölüm ise dolomit, kalsit ve diğer minerallerden oluşmaktadır.

Tablo 3.43'de verilen değerlerin daha iyi anlaşılması açısından, mineral içeriklerinden yola çıkılarak huntit ve manyezit içeriğine bağlı olarak denge tablosu oluşturulmuştur. Huntit ve manyezit içeriğine bağlı olarak elde edilen sonuçlar Tablo 3.44'de verilmektedir. Optimum koşullarda yapılan deneyin huntit konsantreleri, ara ürünleri ve manyezit konsantreleri birleştirilerek çekilen XRD sonuçları Şekil 3.71, 3.72 ve 3.73'de verilmektedir.

Tablo 3.44 Huntit ve manyezit içeriklerine göre klasik flotasyon deney sonuçları

Ürünler	Miktar, %	Huntit, %		Manyezit	
		İçerik	Verim	İçerik	Verim
Manyezit Konsantresi	3.3	18.70	0.8	81.28	16.9
Ara Ürün	24.9	42.43	13.0	49.78	78.2
Huntit Konsantresi	71.8	97.71	86.2	1.07	4.9
Toplam	100.0	81.34	100.0	15.85	100.0

Tablo 3.44 ve XRD sonuçlarından görüldüğü üzere Eğirdir Gölü huntit-manyezit numunesinin flotasyon yöntemi ile zenginleştirilmesi sonucu, ağırlıkça % 71.8 oranında ve % 97.71 saflıkta bir huntit konsantresi, % 86.2 verimle elde edilmektedir. Bununla beraber, ağırlıkça % 3.3 oranında % 81.28 saflıkta bir manyezit konsantresi % 16.9 verimle yan ürün olarak elde edilmektedir.

Alev geciktirici hammadde üretiminde kullanılan huntitin spesifikasyonları Tablo 3.45'de, zenginleştirme deneyleri sonucu elde edilen huntit konsantresinin spesifikasyonları ise Tablo 3.46'da verilmektedir.

Tablo 3.45 Alev geciktirici hammaddesi olarak kullanılan huntitin spesifikasyonları
[24, 33, 34]

Bileşen	%
MgO	33-35
CaO	15-17
Al ₂ O ₃	mak.0.1
Fe ₂ O ₃	mak.0.05
K ₂ O	mak.0.02
SiO ₂	mak.0.50
TiO ₂	mak.0.01
K.K. (1000°C)	45-50

Tablo 3.46 Zenginleştirme sonucu elde edilen huntit konsantresinin spesifikasyonları

Bileşen	%
MgO	33.98
CaO	15.52
Al ₂ O ₃	0.08
Fe ₂ O ₃	0.08
K ₂ O	0.01
SiO ₂	0.20
TiO ₂	0.01
K.K. (1000°C)	45.90

Alev geciktirici olarak kullanılan huntit-hidromanyezit karışımları, kullanım öncesinde yağ asitleri ile muamele edilerek yüzeylerinin kaplanması sağlanmaktadır. Yüzey kaplama işleminde palmitik asit (16 karbonlu) stearik asit (18 karbonlu), oleik asit (18 karbonlu + çift bağ) ve linoleik asit (18 karbonlu + üçlü bağ) gibi yağ asitleri kullanılmaktadır. Yüzey kaplamasıyla yağ adsorpsiyonu azalmakta ve mineral dolgu maddelerinin dispersiyon özellikleri iyileştirilmektedir. Böylece daha düşük viskozite ve daha yüksek polimer yüklenmesi gerçekleşmektedir. Bu nedenle, yağ asitleriyle kaplanmış huntit mineralinin alev geciktirici etkinliği, kaplanmamış huntitten daha fazla olmaktadır [24, 33].

3.7 Tuvenan Numuneyle Gerçekleştirilen Kolon Flotasyonu Deneyleri

Şekil 3.66'da verilen tuvenan numuneye ait tane boyut dağılım eğrisi incelendiğinde, numunenin d_{80} boyutunun yaklaşık 50 mikron civarında olduğu anlaşılmıştır. Bu nedenden dolayı, ince boyutlu cevherlerin flotasyonunda seçimliliği artırmak için kullanılan kolon flotasyonu temsili numune üzerinde uygulanmıştır. Kolon flotasyonu deneyleri, klasik flotasyon deneylerinde belirlenen koşullar çerçevesinde 250 kg/saat kapasiteli pilot ölçekli kolon flotasyonu ünitesinde gerçekleştirilmiştir. 3 kademede gerçekleştirilen kolon flotasyon deneyinin şartları Tablo 3.47'de, deney akım şeması Şekil 3.74'de, deney sonuçları ise Tablo 3.48'de verilmektedir.

Tablo 3.47 Kolon flotasyonu deney koşulları

Parametre	Birim
KOI	800 g/t
CMC	1000 g/t
PKO	% 20
pH	Doğal (~8-9)
Kıvam Süresi	5 dakika
Hava Miktarı	80 l/saat
Yıkama Suyu	60 l/saat
Köpük Zonu	70-100 cm

Tablo 3.48 Kolon flotasyonu deney sonuçları

Ürünler	Miktar, %	MgO		CaO		MgO/CaO
		%	%V	%	%V	
Manyezit Konsantresi	11.8	41.37	13.7	3.71	3.5	11.15
Hücre	26.0	36.05	26.4	10.10	20.5	3.57
Huntit Konsantresi	62.2	34.20	59.9	15.62	76.0	2.19
Toplam	100.0	35.53	100.0	12.78	100.0	2.78

3 kademede gerçekleştirilen kolon flotasyonu deney sonuçlarına göre, toplam malzemenin % 62.2 oranında bir huntit konsantresi % 34.20 MgO içeriği ve % 59.9 kazanma verimiyle, % 15.62 CaO içeriği ve % 76.0 kazanma verimiyle elde edilmektedir. Bu değerlere göre MgO/CaO oranı ise 2.19 olmaktadır. Bu değerlere göre, elde edilen ürünlerin huntit ve manyezit içerikleri Tablo 3.49'da verilmektedir.

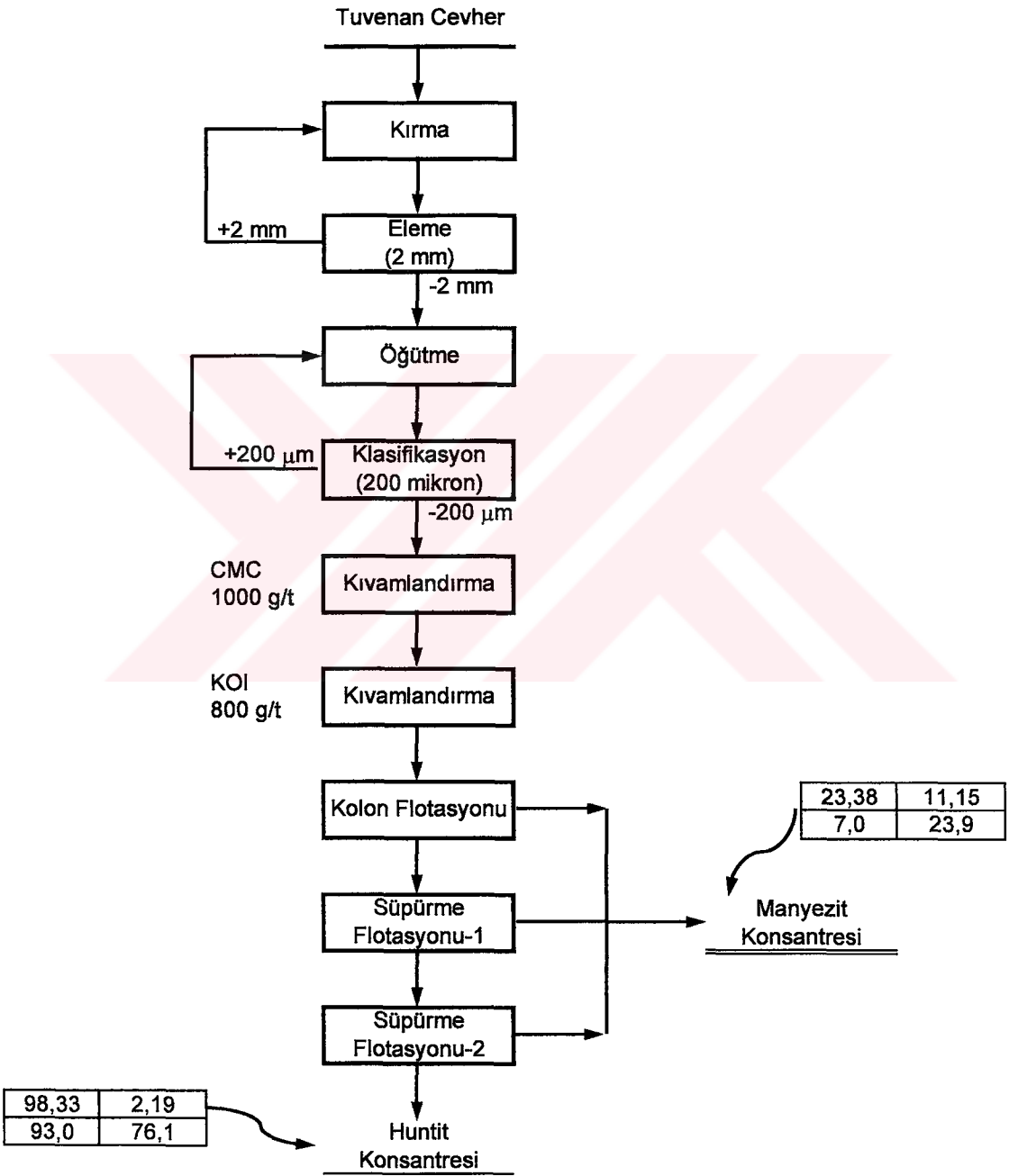
Tablo 3.49 Huntit ve manyezit içeriklerine göre kolon flotasyonu deney sonuçları

Ürünler	Miktar, %	Huntit		Manyezit	
		%	%V	%	%V
Manyezit Konsantresi	11.8	23.38	3.5	69.79	49.4
Hücre	26.0	63.58	20.5	29.85	46.6
Huntit Konsantresi	62.2	98.33	76.0	1.08	4.0
Toplam	100.0	80.45	100.0	16.67	100.0

Tablo 3.49'dan da anlaşılacağı üzere, elde edilen huntit konsantresinin saflığı % 98.33 olarak izlenirken; huntit konsantresinin yalnızca % 1.08 oranında manyezit içerdiği görülmektedir.

Huntit, %	MgO/CaO
Huntit, V	%M

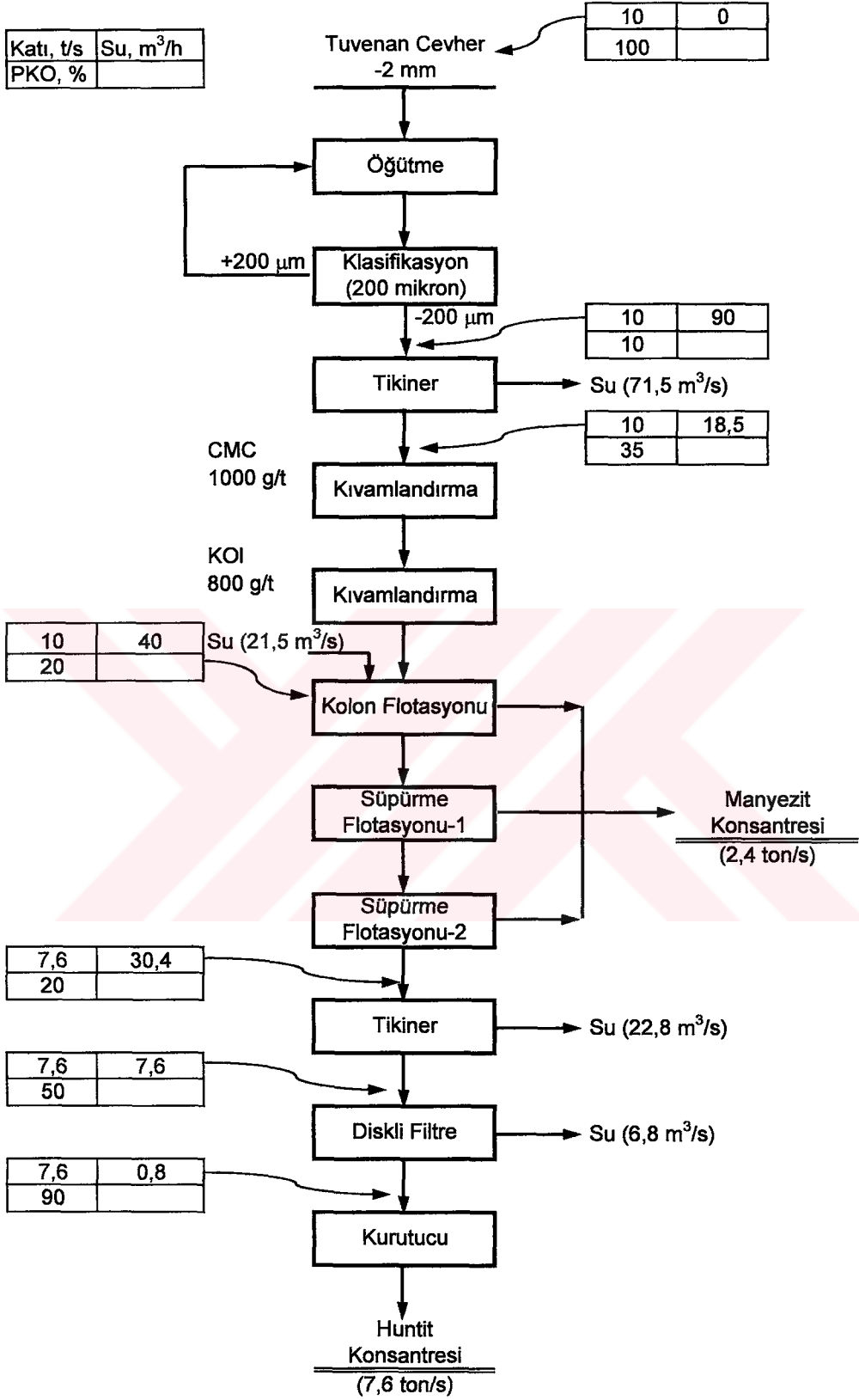
80,45	2,78
100,0	100,0



Şekil 3.74 Kolon flotasyonu deney akım şeması

Tablo 3.45, 3.46 ve 3.49'da verilen sonuçlar karşılaştırıldığında, bu tez kapsamında üretilen huntit konsantresinin alev geciktirici hammadde olarak kullanılabileceği anlaşılmaktadır. Diğer yandan, flotasyon sırasında kollektör olarak kullanılan potasyum oleatın yüzey kaplanması açısından herhangi bir sakınca doğurmayacağı, aksine olumlu bir etki göstereceği düşünülmektedir. Bu sebepten dolayı Eğirdir Gölü huntit cevherlerini seçimli olarak zenginleştirecek 10 ton/saat kapasiteli bir tesis planlanmıştır. Bu tesisin katı-su dengesini de içeren akım şeması Şekil 3.75'de verilmektedir.

Saatte 10 ton cevher işleyecek tesisin akım şeması incelendiğinde, tamamı 2 mm altına indirilen huntit cevheri, bir öğütme işlemiyle 200 mikron boyutunun altına indirilerek 3 kademeli kolon flotasyonu devresiyle zenginleştirilecektir. İlk kademede ortamdan uzaklaştırılacak manyezit konsantresinin ardından 2 kademeli süpürme flotasyonu uygulanarak saatte 9.5 ton miktarında bir huntit konsantresi % 98.33 huntit içeriği ve % 93 huntit kazanma verimi ile elde edilecektir. Yan ürün olarak elde edilen yaklaşık % 70 saflıktaki manyezit konsantresi 500 kg olarak planlanmaktadır. Elde edilen huntit konsantresi susuzlandırma işlemlerinin ardından tamamı 5 mikronun altına geçecek şekilde öğütülerek hidromanyezit minerali ile birlikte karıştırılarak alev geciktirici hammadde kullanımına uygun hale getirilecektir.



Şekil 3.75 10 ton/saat kapasiteli planlanan tesisin akım şeması

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu tez kapsamında, Eğirdir Gölü'nün kıyısındaki eski maden ocaklarından alınan huntit cevherinin flotasyon yöntemiyle zenginleştirilmesi ve alev geciktirici hammadde üretimine yönelik kullanımı olanakları araştırılmıştır.

1. Tuvenan numune üzerinde yapılan XRD çalışmaları ve mineralojik inceleme sonuçlarına göre, numunenin ana minerallerinin huntit ve manyezit olduğu; ayrıca dolomit, kalsit, serpantin, talk ve sepiyolit içerdiği saptanmıştır. XRD inceleme sonuçlarına göre tuvenan numune yaklaşık % 75-80'i huntit, % 15'i manyezit içermekte, geri kalan kısım ise dolomit, kalsit, serpantin, talk ve sepiyolitten oluşmaktadır. 1, 2 ve 3 numaralı numuneler ise en az % 95 saflıkta huntit, dolomit ve manyezit minerali içermektedir.

2. Flotasyon deneylerinde kullanılan tuvenan numune üzerinde yapılan ICP analiz sonuçlarına göre, numune % 35.10 MgO, % 12.48 CaO, % 2.43 SiO₂, % 0.18 Fe₂O₃ ve % 0.15 Al₂O₃ içermektedir.

3. Saf huntit, dolomit ve manyezit üzerinde gerçekleştirilen DTA ve TGA analiz sonuçlarına göre saf huntit minerali yaklaşık 600 °C'de, manyezit 630 °C'de, dolomit ise 750 °C'de dekompoze olmaktadır. Her üç mineralde de yapısal bozunmanın 850 °C'ye kadar gerçekleşmekte, 850 °C'den sonra herhangi bir bozunma olmamaktadır.

4. Temsili numune üzerinde gerçekleştirilen elek analizleri sonucunda, tamamı 9 mm, 3 mm, 1 mm ve 0.150 mm altına indirilen tuvenan numunelerin d₈₀ boyutları sırasıyla 5 mm, 2 mm, 0.5 mm ve 50 mikron olarak saptanmıştır.

5. Huntit ve manyezit saf numuneleri üzerinde gerçekleştirilen süreye bağlı pH ölçümlerinde 4 saat boyunca çok önemli bir değişim olmadığı, böylece doğal pH değerlerinde gerçekleştirilen ölçümlerde de herhangi bir çözünmenin olmayacağı belirlenmiştir.

6. Huntit ve manyezit mineralleri üzerinde gerçekleştirilen elektrokinetik ölçümler sonucunda, huntit mineralinin eş elektrik noktası 7.85, manyezitin eş elektrik noktası ise 8 civarında olduğu saptanmıştır.

7. Ortama NaCl eklenerek huntit ve manyezit minerallerinin elektrokinetik potansiyelleri ölçülmüş ve ölçüm sonucunda, her iki mineralin de eş elektrik noktalarında bir değişim olmadığı görülmüştür. Beklenildiği gibi NaCl miktarı arttıkça, sıkışan elektriksel çift tabakadan dolayı daha hassas ölçümler gerçekleştiği anlaşılmıştır.
8. Ca^{+2} iyon konsantrasyonu artışı ile huntitin yüzey yükü pozitif kaymakta ve 10^{-2} M CaCl_2 konsantrasyonunda tamamen pozitif olmaktadır. Eş elektrik noktası 8 olan manyezit mineralinde ise, 10^{-5} M CaCl_2 konsantrasyonunda bile yüzey yükü tamamen pozitif olmaktadır.
9. Mg^{+2} iyonları, 10^{-4} M MgCl_2 konsantrasyonunda huntitin, 10^{-5} M MgCl_2 konsantrasyonunda ise manyezitin yüzey yükünü tamamen pozitif yapmaktadır.
10. Huntit ve manyezit minerallerinin çözünürlük deneyleri sonucunda, huntit mineralinin çözünürlüğü % 10 katı oranından, manyezitin çözünürlüğünün ise % 15 katı oranından sonra sabitlendiği görülmüştür.
11. Huntit ve manyezit üzerinde gerçekleştirilen adsorpsiyon yoğunluğu ölçümleri sonucunda, huntit için magnezyum ve kalsiyum; manyezit için magnezyum denge konsantrasyonu 2×10^{-2} mol/l olarak tesbit edilmiştir. Bu noktaya ulaşıldıktan sonra çözeltiye geçen iyon miktarları hemen hemen sabitlenmektedir. Dolayısıyla 2×10^{-2} mol/l MgCl_2 ve CaCl_2 denge konsantrasyonları huntitin dış yüzey katyon ($[\text{Mg}^{+2}]$ ve $[\text{Ca}^{+2}]$) değiştirme kapasitesinin bittiğini göstermektedir.
12. Huntit ve manyezit saf mineralleri üzerinde yapılan mikroflotasyon deneylerinde, huntit ve manyezit için 600 mg/l Flotınor FS-2 kollektörü ile maksimum yüzme verimi sağlanmıştır. Toplayıcı olarak potasyum oleatın kullanıldığında ise huntit ve manyezit için maksimum yüzme verimlerine 200 mg/l ve 50 mg/l konsantrasyonlarında ulaşılmıştır.
13. Her iki toplayıcı için yukarıda seçilen değerler doğrultusunda doğal pH değerlerinde yüzebilirliğin en üst seviyede olduğu belirlenmiştir. Huntit için ortamın doğal pH değeri (9.12), toplayıcı reaktifin etkin olduğu pH değeri olarak gözlenirken; manyezit için potasyum oleat varlığında tüm pH değerlerinde % 100 verim elde edilmektedir.
14. MgCl_2 toplayıcı cinsinden bağımsız olarak hem huntit hem de manyezit için bastırıcı etki göstermektedir.
15. Huntit minerali için gerek Flotınor FS-2 gerekse potasyum oleat varlığında % 80'ler civarında olan huntit yüzebilirliği ortamdaki Na_2SiO_3 varlığında % 50 mertebesine

düşmektedir. Manyezit minerali için Flotiner FS-2 varlığında % 50 civarında bastırıcılık sergilerken; Potasyum Oleat varlığında belirli bir konsantrasyondan (25 mg/l) sonra oldukça düşük oranlarda bastırıcı bir özellik göstermektedir.

16. CMC, Flotiner FS-2 toplayıcısı varlığında huntit minerali üzerinde kısmi bir bastırıcılık özelliğine sahiptir. Buna karşın CMC potasyum oleat toplayıcısı ile birlikte bulunduğu durumlarda, diğer karbonatlı minerallerde olduğu gibi huntit üzerinde de bastırıcı bir rol oynamaktadır. CMC konsantrasyonu arttıkça huntitin yüzebilirliği de azalmaktadır. Ortamda CMC olmadan verim % 80'ler düzeyinde iken 1000 mg/l CMC eklendiğinde verim % 25'lere kadar düşmektedir. CMC Flotiner FS-2 varlığında manyezit mineralini 25 mg/l mertebesinden itibaren yaklaşık % 60'lık bir yüzebilirliğe düşürürken; potasyum oleat toplayıcısı ile birlikte bulunduğu durumlarda ise, 400 mg/l kullanıldığında aynı oranda etkili olmaktadır.

17. Saf huntit ve manyezit numuneleri ile yürütülen mikrofotasyon deneylerinde, huntitin 200 mg/l potasyum oleat konsantrasyonunda yüzebildiği, karboksimetil selüloz kullanılması durumunda ise bastırıldığı, manyezitin ise 50 mg/l potasyum oleat konsantrasyonunda tamamen yüzdüğü, karboksimetil selüloz kullanılması durumunda fazla basılmadığı tesbit edilmiştir. Huntit ve manyezitten oluşan bir sistemde, belirtilen reaktiflerin kullanılması durumunda, manyezitin yüzen ürün, huntitin ise batan ürün olarak elde edilmesinin mümkün olacağı ortaya çıkmıştır.

18. 50 mg/l potasyum oleat, 0 mg/l karboksimetil selüloz konsantrasyonunda, manyezitin % 100, huntitin ise, % 70 verimle yüzdüğü belirlenmiştir. Ortama karboksimetil selüloz eklenmesi durumunda, 25 mg/l karboksimetil selüloz konsantrasyonunda, huntit verimi % 42'ye inmiş ve kademeli olarak artırılan karboksimetil selüloz konsantrasyonu huntit veriminde pek değişiklik göstermezken, 600 mg/l'den sonra tekrar düşüş izlenmiştir. 1000 mg/l karboksimetil selüloz konsantrasyonunda huntit yüzebilme verimi % 20'ler düzeyine gerilemiştir. Aynı koşullarda saf manyezit üzerinde yapılan deneylerde ise, düşük karboksimetil selüloz konsantrasyonunda manyezitin yüzebilirlik veriminde önemli bir değişiklik gözükmezken; karboksimetil selüloz konsantrasyonun artmasıyla bastırılma sağlanmaktadır.

19. Huntit ve manyezitin potasyum oleatla muamelesi sonucu elde edilen FTIR eğrilerine göre, $1580-1600\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısında $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pikleri ve 2851 cm^{-1} dalga sayısında ise yağ asitlerinin kökü olan CH_2-CH_3 ($\text{C}=\text{C}$) bağları izlenmektedir. Bu

pikler saf minerallerin FTIR eğrilerinde bulunmadıklarından dolayı potasyum oleatın her iki mineral üzerinde kimyasal olarak adsorplandığını göstermiştir.

20. Karbonatlı mineraller grubunda yer alan huntitin, oluşumu sırasında beraber bulunduğu ikincil mineraller manyezit, dolomit, aragonit ve kalsit gibi diğer karbonatlı minerallerdir. Bu tip cevherlerin ince boyutlarda birbirinin içinde kristalleşmesi, bu minerallerin seçimli olarak ayrılmasını zorlaştırmaktadır. Bu tip minerallerin fizikokimyasal özellikleri hemen hemen birbirinin aynı olduğundan; bu minerallerin birbirinden seçimli olarak ayrılması için modifiye edici reaktiflerin önemi ortaya çıkmaktadır. Denver flotasyon hücresiyle % 20 pülpte katı oranı, doğal pH ve 1200 devir/dakika karıştırma hızı sabit tutularak tuvenan numune üzerinde yapılan sistematik klasik flotasyon deneyleri sonucunda, optimum potasyum oleat miktarının 800 g/t olduğu tesbit edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, ağırlıkça % 80.7 oranındaki huntit konsantresinin MgO içeriği % 35.02, CaO içeriği ise % 12.89 olmaktadır. MgO/CaO oranının ise 2.72 olarak hesaplandığı huntit konsantresinin % 81.15 huntit, % 17.46 manyezit içermektedir. 800 g/t potasyum oleat kullanılarak yapılan deneyde miktarca % 19.3 oranında % 42.00 MgO ve % 9.45 CaO içerikli bir manyezit konsantresi elde edilmiş ve bu sonuçlara göre daha sonraki deneyler için 800 g/t potasyum oleat kullanılmıştır.

21. 800 g/t potasyum oleat ve 1000 g/t CMC kullanıldığında, manyezit konsantresinin MgO içeriği % 42.82, MgO/CaO oranı ise 5.58 olarak bulunmuştur. Huntit konsantresinin MgO içeriği % 35.21 ve CaO içeriği % 13.52 olurken, MgO/CaO oranı 2.60'a düşmektedir. Bu orandan da anlaşılabileceği gibi, huntit konsantresinin, huntit içeriği % 85.11, manyezit içeriği ise 12.67 olmaktadır.

22. Bu sonuçlar esas alınarak, tamamı 200 µm altına öğütülen numune ile %20 pülpte katı oranı ve doğal pH'da (8.25-8.70), toplayıcı olarak 800 g/t potasyum oleat, bastırıcı olarak 1000 g/t karboksimetil selüloz ilave edilerek yapılan flotasyon sonucunda, % 45.26 MgO ve % 2.97 CaO içerikli bir manyezit konsantresi 15.24 MgO/CaO oranıyla elde edilirken; % 33.98 MgO ve % 15.52 CaO içerikli bir huntit konsantresi 2.19 MgO/CaO oranıyla elde edilmektedir. Bu verilere göre, elde edilen huntit konsantresi % 97.71, manyezit konsantresi ise % 81.28 saflıkta olduğu belirlenmiştir.

23. Elde edilen sonuçların doğruluğunun kontrolü amacıyla, flotasyon ürünleri üzerinde XRD incelemeleri yapılmış; buna göre huntit konsantresinin % 95-99 saflıkta olduğu, geri kalan kısmın ise manyezitten oluştuğu anlaşılmıştır. XRD sonuçlarına göre,

manyazit konsantresi yaklaşık olarak % 80 oranında manyazit içermekte, geri kalan kısım ise huntit ve diğer karbonatlardan oluşmaktadır. Ara ürünlerin XRD eğrisi incelendiğinde ise, malzemenin yaklaşık % 40 huntit, % 50 manyazit içermekte, geri kalan kısım ise dolomit, kalsit ve diğer minerallerden oluşmaktadır.

24. Yukarıda açıklanan sonuçlardan görüldüğü üzere Eğirdir Gölü huntit-manyazit numunesinin flotasyon yöntemi ile zenginleştirilmesi sonucu ağırlıkça % 71.8 oranında ve % 97.71 saflıkta bir huntit konsantresi, % 86.2 verimle elde edilmektedir. Ağırlıkça % 3.3 oranında, % 81.28 saflıktaki manyazit konsantresi ise, % 16.9 verimle yan ürün olarak elde edilmiştir. Huntit konsantresi üzerinde yapılan analiz sonuçlarına göre, söz konusu konsantre alev geciktirici hammadde olarak kullanılabileceği anlaşılmıştır.

25. İnce boyutlu cevherlere uygulanan kolon flotasyonu ile yapılan zenginleştirme çalışmalarına göre % 98.33 huntit içeren cevher, % 34.20 MgO ve % 15.62 CaO içeriğiyle elde edilmektedir.

26. İlk kez Prof. Walter F. Hunt tarafından 1950 yılında keşfedilen Huntit minerali üzerinde kapsamlı olarak ilk kez bu çalışma ile zenginleştirme özellikleri tespit edilmiş ve en önemli gang minerali olan manyezitten ayrılma koşulları yine ilk kez ortaya konulmuştur. Önemli bir alev geciktirici hammadde olan huntitin, yeni bir madencilik ürünü olarak ülke ekonomisine kazandırılması gerekmektedir. Bu amaçla bu çalışmadan çıkan verilerle, 10 ton/saat kapasiteli orta ölçekli bir zenginleştirme tesisinin akım şeması ve malzeme balansı hazırlanmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] **Faust, G. T.**, 1953. Huntite, $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$, A New Mineral, *American Mineralogist*, **38**, 4-23.
- [2] <http://www.hartwick.edu/GEOLOGY/316hw3key.htm>
- [3] <http://un2sg1.un.ge.ch/athena/cgi-bin/minfich?s=HUNTITE>
- [4] **Fiquet, G., Guyot, F. and Itie, J.-P.**, 1994. High-Pressure X-Ray Diffraction Study of Carbonates: MgCO_3 , $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, and CaCO_3 , *American Mineralogist*, **79**, 15-23.
- [5] **Dollase, W. A. and Reeder, R. J.**, 1986. Crystal Structure Refinement of Huntite, $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$, with X-Ray Powder Data, *American Mineralogist*, **71**, 163-166.
- [6] **Liu, L. and Lin, C.**, 1995. High-Pressure Phase Transformations of Carbonates in the System $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-CO}_2$, *Earth and Planetary Science Letters*, **134**, 297-305.
- [7] **Königsberger, E., Königsberger, L. C. and Gamsiager, H.**, 1999. Low-Temperature Thermodynamic Model for the System $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-MgCO}_3\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63**, No:19/20, 3105-3119.
- [8] **Stout, J. W. and Robie, R. A.**, 1963. Heat Capacity from 11 to 300 °K Entropy and Heat of Formation of Dolomite, *J. Phys. Chem.*, **67**, 2248-2252.
- [9] **Hemingway, B. S. and Robie, R. A.**, 1972. The Heat Capacities at Low Temperatures and Entropies at 298.15 °K of Huntite, $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$, and Artinite, $\text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, *American Mineralogist*, **57**, 1754-1767.
- [10] **Hemingway, B. S. and Robie, R. A.**, 1973. A Calorimetric Determination of the Standard Enthalpies of Formation of Huntite, $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$, and Artinite, $\text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, and their Standard Gibbs Free Energies of Formation, *J. Res. U.S. Geol. Survey*, **1**, 535-541.
- [11] **Walling, E. M., Rock, P. A. and Casey, W. H.**, 1995. The Gibbs Energy of Formation of Huntite, $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$, at 298 K and 1 bar from Electrochemical Cell Measurements, *American Mineralogist*, **80**, 355-360.
- [12] **Braithwaite, C. J. R. and Zedef, V.**, 1994. Living Hydromagnesite Stromatolites from Turkey, *Sedimentary Geology*, **92**, 1-5.

- [13] **Braithwaite, C. J. R. and Zedef, V., 1996.** Hydromagnesite Stromatolites and Sediments in an Alkaline Lake, Salda Gölü, Turkey, *Journal of Sedimentary Research*, **66**, September, 991-1002.
- [14] **Yağmurlu, F., 1991,** Yalvaç-Yarıkkaya Neojen Havzasının Stratigrafisi ve Depolanma Ortamları, *Türkiye Jeoloji Bülteni*, Şubat, **34**, Sayı: 1, 9-19, ISSN 1016-9164.
- [15] **Stamatakis, M. G., 1995.** Occurrence and Genesis of Huntite-Hydromagnesite Assemblages, Kozani, Greece-Important New White Fillers and Extenders, *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, Section B, Applied Earth Science*, **104**, September-December, 179-186.
- [16] **Calvo, J. P., Stamatakis, M. G. and Magganis, A. C., 1995.** Clastic Huntite in Upper Neogene Formations of the Kozani Basin, Macedonia, Northern Greece, *Journal of Sedimentary Research*, **A65**, No. 4, October, 627-632.
- [17] 1985. Huntite-A Marketable Product, *Industrial Minerals*, 8 January, **208**, 38.
- [18] 1993. Greek Minerals, Huntite, *Industrial Minerals*, October, 49.
- [19] **O'Driscoll, M., 1994.** Caustic Magnesia Markets, Playing with Fire, *Industrial Minerals*, March, 23-45.
- [20] **Bolger, R., 1996,** Flame Retardant Minerals, *Industrial Minerals*, January, 29-39.
- [21] 1998. World of Minerals, Eurobrom & Incemin in FR Marketing Alliance, *Industrial Minerals*, April, 27-28.
- [22] **Hatjilazaridou, K., Chalkiopolou, F. and Grossou-Valta, M., 1998.** Greek Industrial Minerals, Current Status and Trends, *Industrial Minerals*, June, 45-63.
- [23] **Schmidt, R., 1999.** In the Line of Fire, Flame Retardants Overview, *Industrial Minerals*, February, 37-41.
- [24] **Microfine Minerals Limited Report, 2000.** Ultracarb.
- [25] **Kirschbaum, G., 2001.** Minerals on Fire, Flame Retardants Look to Mineral Solutions, *Industrial Minerals*, September, 61-67.
- [26] <http://www.specialchem.com>
- [27] <http://www.lboro.ac.uk/departments/iptme/research/pst/epsr1.html>
- [28] <http://www.amspecorp.com/amspec/carbo.htm>
- [29] <http://www.magspecialties.com/magshield-m.htm>
- [30] http://www.periclase.com/what's_new/index.htm

- [31] **Uda, M., Sassa, S., Taniguchi, K., Nomura, S., Yoshimura, S., Kondo, J., Iskander, N. and Zaghoul, B., 2000.** Touch-free in situ Investigation of Ancient Egyptian Pigments, *Naturwissenschaften*, **87**, 260-263.
- [32] **Toure, B., Cuesta, J. L., Gaudon, P., Benhassaine, A. and Crespy, A., 1996.** Fire Resistance and Mechanical Properties of a Huntite / Hydromagnesite / Antimony trioxide / Decabromodiphenyl Oxide Filled PP-PE Copolymer, *Polymer Degradation and Stability*, **53**, 371-379.
- [33] **Morii, A., Fujimura, S. and Nakayama, K., 1991.** Flame Retardant and a Flame-Retardant Resin Composition Containing the Same, *United States Patent and Trademark Office, Patent Bibliographic Database*, 5.057.367, October 15.
- [34] **Dixit, A. S. and Owens, Jr., W. F., 1993.** Reduced Sidestream Smoke Smoking Article Wrappers, Methods of Making Such Wrappers and Smoking Articles Made from Such Wrappers, *United States Patent and Trademark Office, Patent Bibliographic Database*, 5.253.660, October 19.
- [35] **Tachikawa, T. and Horita, K., 1995.** Abrasion Resistant Wire, *United States Patent and Trademark Office, Patent Bibliographic Database*, 5.425.992, June 20.
- [36] **Carney, T. E., 1997.** Spandex Containing a Huntite and Hydromagnesite Additive, *United States Patent and Trademark Office, Patent Bibliographic Database*, 5.626.960, May 6.
- [37] **Matis, K. A., Gallios, G. P., Stalidis, G. A. and Hollick, C. T., 1989.** Flotation of Magnesite and Dolomite by Fatty Acids, *Trans. Instn. Min. Metall., Section C*, **98**, C99-105, May-August.
- [38] **Gallios, G. P. and Matis, K. A., 1989.** Flotability of Magnesium Carbonates by Sodium Oleat in the Presence of Modifiers, *Separation Science and Technology*, **24**, 182, 129-143.
- [39] **Somasundaran, P., 1969.** *J. Colloid Interface Sci.*, **31**, 557.
- [40] **Gence, N. and Özdağ, H., 1995.** Surface Properties of Magnesite and Surfactant Adsorption Mechanism, *International Journal of Mineral Processing*, **43**, 37-47.
- [41] **Arnold, R., Brownbill, E. E., Ihle, S. W., 1978.** Hallimond Tube Flotation of Scheelite and Calcite with Amines, *International Journal of Mineral Processing*, **5**, 2, 143-152.
- [42] **Firat, C., 2003.** Salda Gölü hidromanyezit cevherinin flotasyon özelliklerinin tespiti, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [43] **Brandao, R. P. G. and Poling, G. W., 1982.** Anionic Flotation of Magnesite, *Canadian Metallurgical Quarterly*, **21**, 211-220.

- [44] **Noll, K. E., Gounaris, V. and Hou, W-S.,** 1992. Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control, Lewis Publishers Inc., Michigan, USA.
- [45] **Ersoy, B., and Celik, M. S.,** 2002. Electrokinetic Properties of Clinoptilolite with Mono- and Multivalent Electrolytes, *Microporous and Mesoporous Materials*, **55**, 305–312.
- [46] **Cichos, C. And Eidner, D.,** 1989. Zu Fragen der Optimierung von Sammlerregimen bei der Flotation, *Freiberg Forschungshefte: A*; **790**, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 101-114.
- [47] **Potapenko, V. E., Suvorova, D. I. and Tyuryukhanov, L. G.,** 1985. Optimizing the Reagent Schedule for Flotation of Satkinsk Magnesite Using Returned Water, *Refractories*, **26**, No. 7, 353-358, July.
- [48] **Peter, K and Vollhardt, C.,** 1987. Organic Chemistry, International Student Edition, W. H. Freeman and Company.
- [49] **Atkins, P. W. and Clugston, M. J.,** 1982. Principles of Physical Chemistry, Longman.
- [50] **Brandao, P. R. G. and Poling, G. W.,** 1988. Flotation of Magnesite with Na-Oleat as Collector; and Infrared Spectrophotometric Study, *XVIth International Mineral Processing Congress*, Eds: E. Forssberg, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 1463-1475.
- [51] **Leja, J. and Poling, G. W.,** 1960. On the Interpretation of Contact Angle, *Fifth Mineral Processing Congress*, 325-332.

ÖZGEÇMİŞ

Yazar 1972 yılında Sivas'ta doğmuştur. İlk, orta ve lise öğrenimini Sivas'ta tamamladıktan sonra 1989 yılında, İstanbul Teknik Üniversitesi Maden Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü'ne girdi. 1989-1990 yılları arasında Lisans Hazırlık öğreniminden sonra 1995 yılında iyi derece ile Maden Mühendisi ünvanını aldı. 1995 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Cevher Kömür Hazırlama ve Değerlendirme yüksek lisans programına başladı. 1998 yılında Maden Yüksek Mühendisi ünvanını alan Murat Olgaç KANGAL, 1997 yılından bu yana İstanbul Teknik Üniversitesi Maden Fakültesi, Cevher Kömür Hazırlama ve Değerlendirme Anabilim Dalı'nda araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır. Kendisinin yurtiçi ve yurtdışında yayınlanmış 32 adet bilimsel çalışması mevcuttur.

