

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SALDA GÖLÜ HİDROMANYEZİT CEVHERİNİN
FLOTASYON ÖZELLİKLERİNİN TESPİTİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Maden Müh. Öğrencisi FIRAT**

Anabilim Dalı : MADEN MÜHENDİSLİĞİ

Program : CEVHER KÖMÜR HAZIRLAMA VE DEĞERLENDİRME

HAZİRAN 2003

**SALDA GÖLÜ HİDROMANYEZİT CEVHERİNİN
FLOTASYON ÖZELLİKLERİNİN TESPİTİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Maden Müh. Öğrencisi Fİ RAT

505981020

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 5 Mayıs 2003

Tezin Savunulduğu Tarih : 27 Mayıs 2003

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ali GÜNEY

Diğer Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Hayrünnisa DİNÇER

Doç. Dr. Özgül ÖZCAN

HAZİRAN 2003

ÖNSÖZ

Bu araştırmayı yapma imkânı sağlayan Cevher- Kömür Hazırlama ve Değerlendirme Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. Güven ÖNAL'a; araştırmaları sırasında bilgileri ile bana yol gösteren, çalışmaları mı yönlendiren tez danışmanı Sayın Prof. Dr. Ali GÜNEY'e sonsuz teşekkürleri mi sunarım

Tez çalışmaları sırasında hafta sonlarından fedakarlık ederek beni mde birlikte okulda çalışan, tez başlangıcından bitişine kadar bana her türlü bilgi desteğini veren, tezi mi bitirebil mde büyük emeği olan sevgili hoca m Araş. Gör. Yük. Maden Müh. M. Oğaç KANGAL'a, çalışmaları sırasında değerli öneri ve eleştirileriyle bana yardımcı olan Sayın Prof. Dr. M. Sabri ÇELİK ve Sayın Dr. Vecihi GÜRKAN'a sonsuz teşekkürleri mi sunarım

Deneyisel çalışmaları sırasında yardımlarını esirgemeyen tüm Cevher ve Kömür Hazırlama ve Değerlendirme Anabilim Dalı Elemanlarına, tez çalışmam maddi olarak destekleyen İTÜ Araştırma Fonu Başkanlığı'na teşekkür ederim

Bugünlere gel mde sonsuz emekleri geçen babam ve annem, ablam, binlerce kilometre uzakta olsa da desteğini hep yanımda hissettiğim mağabeyi m ve tez süresi boyunca her an yanımda olan ve manevi desteğini hiç esirgemeyen nişanlım Ayşegül YELKENÇİ'ye şükranları m sunarım

Mayıs, 2003

G hat FIRAT

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZET	v
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÖZET	ix
SUMMARY	xi
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. GENEL BİLGİLER	2
2.1. Hidromanyezit Minerali	2
2.1.1. Fiziksel Özellikleri	2
2.1.2. Optik Özellikleri	3
2.1.3. Kimyasal Özellikleri	3
2.2. Hidromanyezit Oluşumu ve Özellikleri	3
2.2.1. Salda Gölü Yatakları	3
2.2.2. Kozani (Yunanistan) Yatakları	5
2.3. Huntit- Hidromanyezit Oluşumlarının Ticari İncelenmesi	10
2.4. Üretim ve Şirketler	10
2.5. Kullanıldığı Alanlar	11
2.5.1. Alev Geciktiriciler	12
2.5.2. Huntit/ Hidromanyezit Oluşumlarının Alev Geciktirici Esaslı Kullanım	14
2.6. Zenginleştirme Yöntemleri	15
2.6.1. Boyuta Göre Sınıflandırma ile Zenginleştirme	15
2.6.2. Manyetik Duyarlılık Farkına Göre Zenginleştirme	16
2.6.3. Fizikokimyasal Yöntemlerle (Flotasyon) Zenginleştirme	16
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	17
3.1. Numunenin Kimyasal Özellikleri	17
3.2. Numunenin Mineralojik Özellikleri	17

3.3. Nümunenin Boyut Dağılım Özellikleri	18
3.4. Hidromanyezitin Süreye Bağlı pH Profili	19
3.5. Hidromanyezit Mineralinin Elektrokinetik Potansiyel Ölçümleri	20
3.5.1. pH Değişiminin Etkisi	21
3.5.2. Sodyum Klorür (NaCl) Miktarının Etkisi	22
3.5.3. Kalsiyum Klorür (CaCl_2) Konsantrasyonunun Etkisi	22
3.5.4. Magnezyum Klorür (MgCl_2) Konsantrasyonunun Etkisi	23
3.6. Hidromanyezit Minerali Üzerinde Yapılan Mikro-Flotasyon Deneyleri	24
3.6.1. Hidromanyezit Yapılan Mikro Flotasyon Deneyleri	26
3.7. Hidromanyezit ve Serpantin Minerallerinin Optimum Koşullarda Karşılaştırılması	40
3.8. Klasik Flotasyon Deneyleri	42
3.8.1. Potasyum Oat Miktarının İncelendiği Klasik Flotasyon Deneyleri	42
3.8.2. Optimum Koşullarda Yapılan Klasik Flotasyon Deneyleri	42
3.9. Adsorpsiyon Deneyleri	45
3.9.1. Çözünürlük Deneyleri	45
3.9.2. Adsorpsiyon Yoğunluğu Ölçümleri	
3.9.3. Infrared Spektroskopi (FTIR) Ölçümleri	48
4. SONUÇLAR.....	53
KAYNAKLAR.....	56
ÖZGEÇMİŞ.....	59

ÇİZELGE LİSTESİ

No	Sayfa
Çizelge 2.1.	Hidromanyezitin Satış Spesifikasyonları 11
Çizelge 3.1.	Deneylerde Kullanılan Numunelerin Kimyasal Analiz Sonuçları 17
Çizelge 3.2.	Tamam 6 mm Altına İndirilmiş Numunenin Elek Analizi ve MgO, CaO, SiO ₂ ve Fe ₂ O ₃ Dağılımları 18
Çizelge 3.3.	Tamam 2 mm Altına İndirilmiş Numunenin Elek Analizi ve MgO, CaO, SiO ₂ ve Fe ₂ O ₃ Dağılımları 19
Çizelge 3.4.	Tamam 0.1 mm Altına İndirilmiş Numunenin Elek Analizi ve MgO, CaO, SiO ₂ ve Fe ₂ O ₃ Dağılımları 19
Çizelge 3.5.	Hidromanyezit Mineralinin Doğal Ortamdaki Süreye Bağlı pH Profili 20
Çizelge 3.6.	Mikro Flotasyon Deneylerinde İncelenen Parametreler ve Değerleri 26
Çizelge 3.7.	Flotör FS-2 Toplayıcı Reaktifinin Hidromanyezit Mineralinin Yüzebilirliğindeki Etkisi 27
Çizelge 3.8.	Potasyum Clat Toplayıcı Reaktifinin Hidromanyezit Mineralinin Yüzebilirliğindeki Etkisi 28
Çizelge 3.9.	Flotör FS-2 Toplayıcı Reaktif Varlığında pH Değişiminin Hidromanyezit Mineralinin Yüzebilirliğindeki Etkisi 29
Çizelge 3.10.	Potasyum Clat Toplayıcı Reaktif Varlığında pH Değişiminin Hidromanyezit Mineralinin Yüzebilirliğindeki Etkisi 30
Çizelge 3.11.	Flotör FS-2 Varlığında MgCl ₂ Konsantrasyonunun Hidromanyezit Verimine Etkisi 32
Çizelge 3.12.	KCl Varlığında MgCl ₂ Konsantrasyonunun Hidromanyezit Verimine Etkisi 32
Çizelge 3.13.	Flotör FS-2 Varlığında CaCl ₂ 'nin Hidromanyezit Verimine Etkisi 34

Çizelge 3.14.	Potasyum Clat Varlığında CaCl_2 Konsantrasyonunun H dromanyezit Verimine Etkisi	34
Çizelge 3.15.	Flotör FS-2 Varlığında Na_2SiO_3 'ın H dromanyezit Verimine Etkisi	36
Çizelge 3.16.	KCl Varlığında Na_2SiO_3 'ın H dromanyezit Verimine Etkisi	37
Çizelge 3.17.	Flotör FS-2 Varlığında CMC Konsantrasyonunun H dromanyezit Verimine Etkisi	38
Çizelge 3.18.	Potasyum Clat Varlığında CMC Konsantrasyonunun H dromanyezit Verimine Etkisi	39
Çizelge 3.19.	Reaktif Miktarının İncelendiği Klasik Flotasyon Deney Sonuçları	43
Çizelge 3.20.	Optimum Koşullarda Yapılan Klasik Flotasyon Deneyi Sonuçları	44
Çizelge 3.21.	Optimum Koşullarda Yapılan Klasik Flotasyon Deneyi Birleştirilmiş Sonuçları	44
Çizelge 3.22.	H dromanyezitin Çözünürlüğü ve Mg Çözünme Verimleri	45
Çizelge 3.23.	H dromanyezit-[Mg^{+2}] Sisteminde Adsorbant Miktarının Tesbiti İçin Yapılan Deney Sonuçları	47

ŞEKİL LİSTESİ

No		Sayfa
Şekil 2.1.	Hidromanyezit Mineralinin Kristal Yapısı	2
Şekil 2.2.	Kozani Baseni'nde Çökelen Karbonatların CO ₂ Kısmi Basıncıları ve Mg/Ca Oranlarının Şematik Gösterimi	8
Şekil 2.3.	Kozani Baseni'ndeki Karbonatların Çökme Yönleri (CRB Karbonat Alt Katmanı, UB Ultrabazik Alt Katmanı)	9
Şekil 2.4.	Mineral Esaslı Alev Geciktiricilerin Endotermik Entalpileri	14
Şekil 3.1.	Hidromanyezit Mineralinin pH ya Bağlı Elektrokimyasal Potansiyel Değişimi	21
Şekil 3.2.	Hidromanyezit Mineralinin NaCl Konsantrasyonuna Bağlı Elektrokimyasal Potansiyel Değişimi	22
Şekil 3.3.	Hidromanyezit Mineralinin CaCl ₂ Konsantrasyonuna Bağlı Elektrokimyasal Potansiyel Değişimi	23
Şekil 3.4.	Hidromanyezit Mineralinin MgCl ₂ Konsantrasyonuna Bağlı Elektrokimyasal Potansiyel Değişimi	24
Şekil 3.5.	Mikro Flotasyon Deneylerinde Kullanılan Hallimond Hücresi	25
Şekil 3.6.	Hidromanyezit Mineralinin Flotör FS-2 Konsantrasyonu- Verim Eğrisi	27
Şekil 3.7.	Hidromanyezit Mineralinin KO ₂ Konsantrasyonu- Verim Eğrisi	28
Şekil 3.8.	Hidromanyezit Mineralinin Flotör FS-2 Varlığında pH Verim Eğrisi	30
Şekil 3.9.	Hidromanyezit Mineralinin KO ₂ Varlığında pH Verim Eğrisi	31
Şekil 3.10.	Hidromanyezit Mineralinin Flotör FS-2 Varlığında MgCl ₂ - Verim Eğrisi	32
Şekil 3.11.	Hidromanyezit Mineralinin KO ₂ Varlığında MgCl ₂ - Verim Eğrisi	33
Şekil 3.12.	Hidromanyezit Mineralinin Flotör FS-2 Varlığında CaCl ₂ -	34

Veri m Eğri si

Şekil 3.13.	H dromanyezit Minerali nin KO Varlı ğ nda CaCl ₂ - Veri m Eğri si	35
Şekil 3.14.	H dromanyezit Minerali nin Flotino r FS-2 Varlı ğ nda Na ₂ SiO ₃ - Veri m Eğri si	36
Şekil 3.15.	H dromanyezit Minerali nin KO Varlı ğ nda Na ₂ SiO ₃ - Veri m Eğri si	37
Şekil 3.16.	H dromanyezit Minerali nin Flotino r FS-2 Varlı ğ nda CMC- Veri m Eğri si	39
Şekil 3.17.	H dromanyezit Minerali nin KO Varlı ğ nda CMC- Veri m Eğri si	40
Şekil 3.18.	H dromanyezit ve Serpanti nin KO Konsantrasyonuna Ba ğlı De ği ş i m i	41
Şekil 3.19.	H dromanyezit ve Serpanti nin MgCl ₂ Konsantrasyonuna Ba ğlı De ği ş i m i	41
Şekil 3.20.	H dromanyezitin Çözünürlü ğ ü ve Mg Çözün me Veri n leri	46
Şekil 3.21.	H dromanyezit-[Mg ⁺²] Sistem inde Adsorpsi yon Eğri si (Kı va m Süresi: 1 saat, Katı/Sı vı Or anı: 0.02)	48
Şekil 3.22.	H dromanyezitin Flotino r FS-2 Toplayıcı sı ile Beraber Bul undu ğ u FTIR Eğri leri	50
Şekil 3.23.	H dromanyezitin KO Toplayıcı sı ile Beraber Bul undu ğ u FTIR Eğri leri	51

ÖZET

Günümüzde alev geciktiricilerin malzemelerde bir katkı maddesi olarak kullanılması önem kazanmıştır. Her türlü eşya üretiminde kullanılan polimerlere katılan alev geciktiricilerin sayısı gün geçtikçe artmaktadır. Bu ürünler, yapı malzemeleri, elektrikli ve elektronik ekipmanlar, taşıtlar gibi pek çok sektörde kullanılmaktadır. Hidromanyezit, magnezyum içeren bir mineral esaslı bir alev geciktirici katkı maddesidir. Brusit esaslı ürünlerde olduğu gibi, bu grup da alev geciktirici pazarına 1980'li yılların sonunda girmiştir. Günden güne bu mineralin diğer sentetik katkı maddelerine göre önemi artmaktadır.

Hidromanyezit, dünyada hem doğal olarak üretilbildiği gibi (Salda Gölü, Türkiye) sentetik olarak da üretilmektedir. Ancak sentetik olarak üretilen hidromanyezite göre, doğal üretimi çok daha ekonomiktir. Hidromanyezit kullanım alanları göz önüne alındığında yeni gelişen önemli bir hammaddestir. Kullanım alanlarının başında kaplama malzemesi, yanmaz elbise, fiber optik, elektrik kablosu, yangın söndürücü gelmektedir. Ülkemiz doğal hidromanyezit varlığı bakımından oldukça şanslı olup, bulunan rezervler, bilinen klasik cevher hazırlama yöntemleri ile rahatlıkla zenginleştirilebilecek düzeydedir. Hidromanyezit doğada ultramafiklerin ayrışım kayacı olan serpantinlerle birlikte bulunur. Bu iki mineralin birbirinden ayrılmasında; iri boyutlarda manyetik ayırma, ince boyutlarda ise flotasyon ile zenginleştirme yöntemi uygulanabilir. Üretilen hidromanyezitin satılabilirliği için %99,8 saflıkta olması gerekmektedir. Bu şartlar sağlandığı takdirde 2000–2500 \$/ton market satış fiyatına sahiptir.

Bu tez çalışması kapsamında ince boyutta zenginleştirilebilen hidromanyezit cevherlerinin flotasyon özellikleri tesbit edilerek, flotasyon yöntemiyle satılabilir bir konsantre eldesine yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bunun için ilk olarak Salda Gölü hidromanyezit cevheri üzerinde elektrokinetik potansiyel ölçümler gerçekleştirilmiştir. Daha sonra elde edilen veriler ışığı altında mikro flotasyon

deneyleri yapılmıştır. Kullanılan reaktiflerin hidromanyezit üzerindeki adsorblanma davranışını görebilmek için infrared spektroskopisi (FTIR) ölçümleri yapılmış, en son olarak mikroflotasyon deneylerinde tespit edilen optimum koşullara göre belirlenen şartlarda klasik flotasyon deneyleri yapılmıştır.

Tez, giriş, genel bilgiler, deneysel çalışmalar, deneysel çalışma sonuçlarının irdelenmesi ve sonuçları kapsayan beş bölümden oluşmaktadır.

SUMMARY

DETERMINATION OF FLOTATION PROPERTIES OF HYDROMAGNESITE ORES FROM SALDA LAKE

Flame retardant materials, as an additive matter has become important for present. The number of flame retardants which are used in polymers that are used for producing objects has been increasing day by day. These products are used for several sectors such as building materials, electrical and electronical equipments, and vehicles. Hydromagnesite is a flame retardant material which consist of magnesium As brucite based material, this group entered the flame retardant market at the end of 1980's. The importance of this mineral has increased comparing with the other synthetic additive materials.

Hydromagnesite can be produced both naturally (Salda Lake, Turkey) and artificially. However, natural production is more economic compared with the artificial one. Hydromagnesite is a new and important raw material when it thinks together with the usage areas. The most important usage areas are covering material, nonflammable cloth, fibre optic, electric wire, and fire extinguisher. Our country seems to be lucky about the occurrence of natural hydromagnesite and reserves can be processed by using conventional mineral processing techniques. Hydromagnesite is found in nature with serpentine, which is the decomposition rock of ultramafic. Two kind of mineral processing techniques are used for separating these two minerals. The first one is magnetic separation for coarse sizes and the other is flotation for fine sizes. The concentrated hydromagnesite must be 99.8% purity in order to be sold. After that, the price of the material changes between 2000–2500 \$/ton in markets.

The aim of this thesis is the determination of the flotation properties of hydromagnesite minerals, which can be processed in fine sizes. Furthermore, important researches are carried out in order to determine a saleable concentration. In order to achieve this aim firstly, measurement of electrokinetic potential is carried out, then, microflotation experiments are performed under this knowledge. In order to understand the adsorption behaviour of used reactive on hydromagnesite, infrared spectroscopy measurement (FTIR) are carried out and lastly, conventional flotation experiments are made in optimum conditions which are derived from microflotation experiments.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Salda Gölü Türkiye'nin güney batısında, Akdeniz'in 150 km kuzeybatısında bulunmaktadır. Göldeki hidromanyezit oluşumları ilk defa Schmith tarafından bulunmuştur. Bu mineraller endüstriyel hammadde olarak çeşitli amaçlar için kullanılmaktadır. Hidromanyezit çok değerli bir mineral olup genellikle alev geciktirici ve dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır. Aynı zamanda boya endüstrisinde ve polimerlerde dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır.

Hidromanyezitin formülü $Mg_4(OH)_2(CO_3)_3 \cdot 3H_2O$ şeklindedir. Bu formül den anlaşılacağı gibi hidromanyezit dolomit ve manyezit arasında bir formüldür.

Hidromanyezit (sulu temel magnezyum karbonat) manyezit grubuna bağlı bir mineraldir. Magnezyum bileşikleri refrakter malzemelerde (çelik ve çimento endüstrisi), plastik endüstrisinde (alev geciktirici ve duman bastırıcı), pulp ve kağıt endüstrisinde, kimya endüstrisinde ve bazı çevre uygulamalarında kullanılmaktadır. Bu bileşikler aynı zamanda magnezyum ingotları ve alaşımlarının üretiminde de kullanılmaktadır.

Deneylerde özellikle hidromanyezit mineralinin yüzey özellikleri tespit edilmiştir. Sonuç olarak yüzey özelliklerine bağlı olarak Hallimond tüpü ve Denver hücresinde flotasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

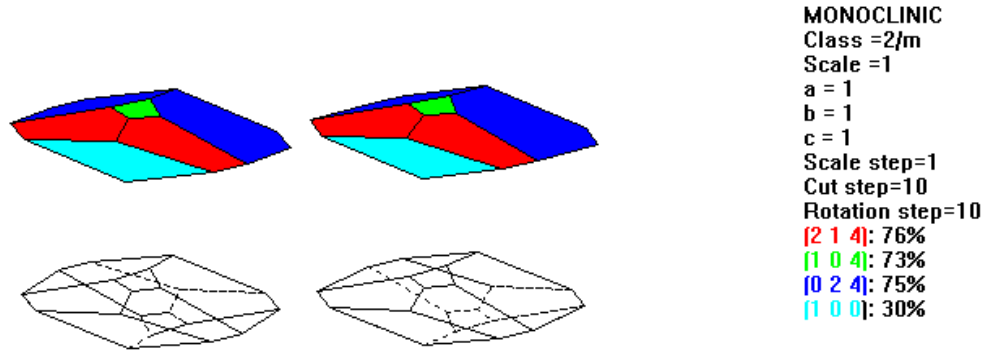
Elde edilen sonuçlar neticesinde uç teknolojik ürünlerde kullanılan ve Türkiye'de önemli rezervlere sahip olan Salda Gölü hidromanyezit cevherlerinin fizikokimyasal özelliklerinin tesbiti ve zenginleştirme koşullarının belirlenmesiyle daha sonra yapılacak çalışmalarla beraber ekonomiye büyük katkılar sağlanacaktır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Hidromanyezit Minerali

Hidromanyezit, Dana Sınıflandırması'na göre hidroksil veya halojen grupları içeren karbonatlardan olup, Strunz Sınıflandırması'na göre sulu bazlı karbonatlardandır. Eksen oranları $a:b:c = 1.1308:1:0.9373$ olup hücre boyutları, $a=10.11$, $b=8.94$, $c=8.38$, $Z=2$; $\beta=114.58^\circ$, $V=688.78$ 'dir [1].

Hidromanyezit mineralinin kristal sistemi monoklinik-prizmatik olup Şekil 2.1.'de görülmektedir [1].



Şekil 2.1. Hidromanyezit Mineralinin Kristal Yapısı

2.1.1. Fiziksel Özellikleri

Fiziksel özellikleri incelendiğinde dilini $[010]$ oldukça iyi, $[100]$ farklıdır. Renksiz veya beyaz olarak izlenebilen mineralin yoğunluğu 2.16-2.2 arasında değişmekte olup ortalama yoğunluğu 2.18'dir. Mohs Sertlik Derecesi'ne göre sertliği 3.5 olan hidromanyezit mineralinin kristalleri asiküler, kabukumsu ve düz kristaller şeklindedir. Artinit kristallerine bağlı olarak bulunan ince küresel agregaları "Puffball" olarak adlandırılmaktadır. Mağara oluşumlarında bulunanları ise beyaz sakız balonlarına benzediğinden dolayı "Bubbles" olarak adlandırılmaktadır [2].

2.1.2 Optik Özellikleri

Oldukça kırılğan olan hidromanyezitin kristalleri şeffaftan mata doğru izlenebilir. Refraksiyon indeksi, 1.52' den 1.54' e değişmektedir. Eksen açısı ise 2°' dir. Kısa ultraviyole ışıkta yeşil, uzun ultraviyole ışıkta mavi nsi beyaz görüntü vermektedir [2].

2.1.3 Kimyasal Özellikleri

Hidromanyezit minerali karbonatlar sınıfında yer alan bir mineral olup, alt sınıfı ise yabancı anyonları içeren yenu sulu karbonatlardandır. Genel formülü $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4(H_2O)$ olan hidromanyezit mineralinin molekül ağırlığı 467.64 gramdır. Ağırlıkça %25.99 Mg, %2.16 H, %10.27 C ve %61.58 oranında O içeren mineral serpantin, artinit, aragonit, kalsit, periklas, brunit, pirrotit, talk ve olivinle beraber bulunmaktadır [2].

2.2 Hidromanyezit Oluşumu ve Özellikleri

Hidromanyezitin Türkiye' de oluşum yeri olan Salda Gölü, Göller yöresinin Burdur kesiminde, Yeşilova ilçe merkezini n yaklaşık 4 km kuzeybatısında bulunan, yaklaşık 200 m derinliği olan bir göldür. Göl yaklaşık olarak 45 km²' lik bir alana sahiptir. Eşler dağının eteklerinde dışa akışı olmayan bir çukurluğu kaplar. Bazı kaynakların bol su sağladığı kıyı kesimlerinde dışında suları tuzludur [3, 4].

2.2.1. Salda Gölü Yatakları

Salda Gölü' ndeki oluşumları, göl suyunun çekilmesi ile birlikte atmosfere temas eden çamurlar atmosferdeki CO₂' i bünyelerine absorbe ederler. CO₂' in absorblanma derinliğinde, kuruma çatlaklarının boyutları ve derinlikleri etkili olur. CO₂' in absorpsiyonu ile birlikte kriptokristalin manyezit oluşumu gerçekleşmektedir. Oluşan beyaz renkli MgCO₃. Mg(OH)₂. XH₂O bileşimli kısımbünyesine tekrar su alındığında tekrar çamur haline geçen yenu bir stromatolitik tabakalanma gösteren 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 [3, 4].

Bölgede üst üste gelmiş tekt onik birimler bulunur. Bunlar alttan üste doğru olarak ofiyolitik seri, Kızılcaadağ melanjı ve Jura yaşlı Doğanbaba kireçtaşlarıdır. Ofiyolitik seri içinde çok sayıda küçük damar şeklinde manyezit oluşumları bulunmaktadır. Manyezit oluşumları fay zonlarında bir kaç santimetreden 25-30 cm'lik kalınlıklara kadar bulunurlar [3, 4].

Ofiyolitik serinin başlıca ayrışmış ürünleri olan serpantin ve manyezit, Salda Gölü ile ilişkili dereler vasıtasıyla göl ortamına taşınarak gri renkli manyezit çamurları oluşturmaktadır. Manyezit çamurları göl su seviyesinin düştüğü aylarda sahilde yüzeyleirler. Manyezit çamurları genellikle magnezyum karbonat, magnezyum hidroksit, magnezyum silikat, huntit, kalsit, dolomit, kromit, sodyum magnezyum kalsiyum demir ve iz elementleri içeren farklı özelliklerdeki çamur matrisli çökellerdir [3, 4].

Manyezit çamurlarında üstten alta doğru bir renk değişimi görülmektedir. Bunun nedeni şöyle açıklanabilir: En üstte atmosfere temas eden bölgelerde kriptokristalen $MgCO_3$, $Mg(OH)_2$, XH_2O oluşumu beyaz ve gri msi renkte iken alt seviyelerde renk koyulaşmaktadır çünkü üst seviyelerde kriptokristalen manyezit oluşumu ile birlikte geride kalan Fe ve Al'li bileşiklerin göl suyu seviyesi azalması ile daha alt seviyelere taşınmalarıdır [3, 4].

Kriptokristalen manyezit oluşumu, manyezit çamurlarının üst yüzeyinin atmosferle temas etmesi ve atmosferdeki CO_2 'yi bünyesine absorbe etmesiyle gerçekleşmektedir [3, 4].

Salda Gölü Magnezyum Çökellerinin Petrografi ve Jeokimyasal Özellikleri: Salda Gölü çökelleri, masif, tabakalı, laminealı yapılardan, lokal yunuslu oluşumlara ve bu oluşumların aşınma, taşıma işlemleri sonucunda da göl kıyısı kırıntılı tortusal yapılara kadar değişen bir makro özellikler zinciri sunmaktadır. Ayrıca halen inceleme anında oluşumlarına devam eden katı-sıvı faz sınırı aşamalarında olan çökellerde, özellikle güney sahillerinde depolanmalarına devam etmektedir [3, 4].

Kocaadalar Burnu oluşumları olarak adlandırılan depolanmalar, gölün güney kısmı çökelişlerini oluşturmakta ve halen de gelişimleri gözlenebilmektedir. Gölün topografik özelliğinin bir sonucu olarak, bu kısım oldukça az eğimli bir yapı sergilemekte ve bu sebeple de oluşumlar geniş bir plaj kesiminde takip edilebilmektedir. Bu konumu ve yataklanma biçimi olarak Kocaadalar Burnu oluşumlarının tipik bir çökelişi olmaktadır. Kayadibi oluşumları ise, daha sarp bir kıyı düzlüğü özelliğinde olup, bu kısımdaki çökeller daha dar bir sahil şeridi içerisinde gözlenmektedir [3, 4].

Kocaadalar Burnu çökelleri genel hatları ile yumuşak, kırılğan bir yapı sergilemektedir. Halen oluşumlarının izlenebilmesinin mümkün olduğu bu depolanmalar göl seviyesinin değişimine bağlı olarak göl üzeri yayılımlarını değiştirilmektedirler. Bu değişimin bir sonucu olarak da gerek katı fazların geçişleri gerekse katı-sıvı faz dönüşümlerinin mümkün olduğu düşünülmektedir [3, 4].

2.2.2. Kozani (Yunanistan) Yatakları

Kuzey Yunanistan ile Eski Yugoslavya'nın güneydoğusunda, dar bir lakustrin yatağı vardır; burada tektonik neojen yaşlı aktivitelerin sonucu olarak hidromanyezit ve huntit mineralleri oluşmuştur. Bu bölgede bulunan Kozani Baseni ise ticari amaçlı hidromanyezit ve huntitin yataklandığı tek basendir. Günümüzde Kozani Baseni'nde çıkarılan Hidromanyezit sadece ticari amaçlı üretilmektedir. Kozani'nin güney doğusunda yer alan Neroi da-Lefraka Bölgesi'nde bulunan hidromanyezit yatakları %95'i Huntit+hidromanyezitten oluşmakta; geri kalan %5'lik kısım ise aragonit, dolomit, kalsit ve manyezitten oluşmaktadır [5, 6].

(1) Jeolojik Ortam Kozani Baseni Yunanistan Batı Makedonya'da 400 km²'lik bir alanda yer almaktadır ve esas olarak Mesozoik yaşlı ultrabazik kayalar, dolomitler ve mermerlerden oluşmaktadır. Yatağın maksimum kalınlığı yaklaşık 550 m'den oluşan en üst Neojen yaşlı sedimanter kayalardan oluşmaktadır. Bu kayalar yatağın batısından kuzeybatısına kadar uzanan maksimum kalınlığı 400 metre olan oluşumlar şeklindedir. Bu kayalar koyu renkli dolomitik mermer taşı ve kilit taşı, mermer taşı ve opal ve porselanitler (opal-CT'ce zengin kayalar) farklı kalınlıktaki linyit dağlarıyla beraber yataklanmışlardır [5, 6].

Bu yatakların daha üstte çökel en 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 tüf ve farklı oranlarda hidromanyezit, manyezit, huntit ve aragonit karışımından oluşmaktadır [5, 6].

Karbonat nodülleri farklı boyutlardadırlar. Genellikle, hidromanyezit oluşumları çok ince taneli huntitte 5 cm'lik asi metrik nodüller halinde dir. Manyezit oluşumları çok ince dağlınlı manyezit-huntit kütlelerinde ve diatomik kayaçlarda 1 metreye ulaşan büyük si metrik ve asi metrik nodüller halinde dir. 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 [5, 6].

Magnezyumca zengin karbonat minerallerinin bağıl oranları, basen boyunca farklılıklar göstermektedir. Genelde manyezit, güneybatıdaki magnezyumca zengin ultrabazik kayaçlara yaklaştıkça baskınlığını artırmaktadır; oysaki huntit-hidromanyezit birlikleri, doğudan güneydoğuya gid en karbonat yatakları na yaklaştıkça artmaktadır [5, 6].

(2) Hidromanyezit Yataklarının Oluşumu: Hidromanyezit ve aragonit birlikleri, Mg/ Ca oranı 30'a kadar çıkan, tersiyer zamandan günümüze kadar geçen sürede oluşan tuz-alkali esaslı göllerde evaporitik yataklar halinde oluşmuştur. Huntit, hidromanyezit ve manyezit minerallerinden oluşan karbonat yataklarının Mg/ Ca oranı 500'e varan oranlarda göllerde çökelmeler sonucu oluştuğu belirtilmektedir [5].

Laboratuvar ölçümleri, hidromanyezitin magnezyumca ve sodyum bikarbonatca zengin çözeltilerden doğrudan çökelebildiğini göstermektedir. Öe yandan huntit ve hidromanyezitin ya doğrudan çökelerek ya da aragonit ve/veya hidromanyezitin alterasyon ürünü olarak oluştuğu belirtilmektedir [5, 6].

Karbonatların çökelmesi, 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 çökelir. Mg konsantrasyonu ve CO₂ kısmi basıncı yüksekse manyezit oluşur. Diğer taraftan düşük CO₂ kısmi basıncı sabit Mg/ Ca oranı için hidromanyezit oluşumunu belirler.

Çözeltideki magnezyum azlığı, huntitin çökmesine neden olur. Şekil 2.2’de çökelen bütün mineraller gösterilmektedir [5, 6].

Arazi ve laboratuvar ölçümlerinden elde edilen jeolojik ve mineralojik verilere dayanılarak karbonat oluşumları için aşağıdaki model önerilmiştir [5, 6].

Utrabazik katmana sahip olan yatağın güneybatısında manyezit, devam eden katmanlar oluşturarak ve çözeltide Mg ve Ca uzaklaştırarak ilk aşamada çökelmiştir (Şekil 2.3., Nokta 1). Bu aşamada çözeltide magnezyuma zengin katmanlarda nodüller veya dağınık parçacıklar şeklinde bulunan huntitin çökmesini mümkün kılan yeterli kadar kalsiyum vardır (Şekil 2.3., Nokta 2). Huntit nodüllerinin oluşumu, yatağı kaplayan killi sedimanların oluşması sırasında da devam etmiştir. Hidromanyezit, huntit ile beraber sadece ince bir tabaka halinde çoğunlukla karbonat iyonlarının düşük konsantrasyonu sonucu oluşmuştur (Şekil 2.3., Nokta 3) [5, 6].

Yatağın güneybatı bölümlerinde, manyezit-huntit birliklerinin çevresel gelişimi vardır. Bu da yoğun akımlarla oluşmuş kil ve kireçtaşı ile yataklanmış olan bir çok magnezyum karbonat tabakaları oluşturmuştur. Bu olay da Neojen evre sırasında gölleri besleyen magnezyuma zengin suların varlığının bir kanıtıdır [5, 6].

Kalkerli ve dolomitik alt katmana sahip yatağın doğu kısmında, ilk olarak aragonit, yer yer kaynak sularının çevresinde çökelmiştir (Şekil 2.3., Nokta 1a). Aragonitin çökmesi, huntitin oluşturduğu çözeltiden yeterli miktarda Ca ve CO₃ iyonlarını uzaklaştırmıştır (Şekil 2.3., Nokta 2a). Hidromanyezitin çökmeye başladığı noktada, huntitin çökmesi sırasıyla göl sularında CO₃ ve 1:3 hidromanyezit birliklerinde 1 cm boyutuna kadar küçük tanecikler halinde alt seviyelerde bulunmaktadır (Şekil 2.3., Nokta 3a) [5, 6].

2.3 Huntit- Hidromanyezit Oluşumlarının Ticari İncelenmesi

Kozani Bölgesi'ndeki huntit-hidromanyezit oluşumları, bugün için dünyada ticari olarak üretilen tek oluşumdur. Kozani Kasabası'nın güneydoğusundaki iki maden yatağı yılda 15.000 ton cevher üretmektedir. Bu ticari değere sahip yataklar yaklaşık 4 metre kalınlığında olup, 50.000 ton'dan fazla rezerv sahiptir. Ocaktan çıkarılan huntit-hidromanyezit cevherleri az miktarda aragonit ve manyezit içermektedirler. Aragonit ve manyezit mineralleri huntit ve hidromanyezite göre daha iri boyutlu olduklarından, sınıflandırma işlemiyle ortandan uzaklaştırılmaktadırlar. Malzeme önce kurutulup daha sonra stud tip değirmenlerle öğütülür ve havalı klasifikatörlerle huntit/hidromanyezit oranı 1/1'den 6/10'a kadar oranlarda olacak şekilde zenginleştirilir. İşlenmiş cevher %05'den daha fazla parlaklığa sahip olup çok ince boyutludur. Bunun da tane boyutu 10 mikron'dan küçüktür. Malzemenin özgül yüzey alanı $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dan büyüktür. Brusit ve serpentine göre işlenmiş cevherin çekme gerilimini artırmak için organik bileşenlerle yüzey iyileştirme yapılır [7-15].

2.4 Üretim ve Şirketler

Rheinische Kalksteinwerke GmbH (RKW) ve Dr. G. Georgiades'in birleşmesiyle kurulan White Minerals SA şirketi, 250 milyon drahmlik bir yatırımla Kozani Bölgesi'ndeki ocağın hemen yanına kırma ve kurutma tesisi inşa etmiştir. Tesis, RKW'nun yan kuruluşu olan ve nihai işlemlerin gerçekleştirildiği İsviçre'deki Incemin AC için kısmen işlenmiş ürün elde etmektedir. İngiliz asıllı Microfine Minerals Ltd'nin yan kuruluşu olan ve Yunanistan'daki dolgu kalitesindeki huntit-hidromanyezit üretiminde ikinci sırada olan Microfine Hellas AME yılda 4000 ton ham hidromanyezit ve 4000 ton işlenmiş nihai ürün üretmektedir. Zenginleştirme tesisi Kuzey Yunanistan'da yer alan Selanik'in kuzey batısında olan Ganitsa Kasabası'nda bulunmakta ve bu tesiste ham hidromanyezit kurutma, öğütme ve tane 8 mikron altına indirilme suretiyle boyutlandırılmaktadır. Üretilen ham hidromanyezit tane 8 mikron altına indirilme ve işlenen malzemenin %80'i ihraç edilmektedir [7-15].

2.5 Kullanıldığı Alanlar

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 endüstriyel amaçlı uygulaması ise, belli oranlarda doğal veya sentetik brusit ile karıştırılarak, polimerlerde alev geciktirici dolgu malzemesi olarak kullanılmasıdır [7-15].

Üretilen hidromanyezitin, satılabilirliği için %99,8 saflıkta olması gerekmektedir. Bu şartlar sağlandığı takdirde 2000–2500 \$/ton market satış fiyatına sahiptir. Hidromanyezitin Avrupa ülkelerindeki satış spesifikasyonları Çizelge 2.1.'de verilmiştir [7-15].

Çizelge 2.1. Hidromanyezitin Satış Spesifikasyonları

ELEMENT	İÇERİK (%)
Mg O	40-45
Ca O	0.2-0.3
Fe	0.003-0.005
SO ₄	0.15-0.20
Pb (max.)	0.0002
As (max.)	0.0002
Suda Çözünen Miktar (20oC de max.)	1
DİĞER ÖZELLİKLER	
Özgül Ağırlık (g/cm ³)	2.21
Bulk Yoğunluğu (g/l)	80-100
Özgül Yüzey Alanı (m ² /g)	28-32

Huntit ve hidromanyezit minerallerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin birleşimine bağlı olarak kullanımlarını aşağıda sıralanmıştır:

- Yüksek parlaklığı ve beyazlığından dolayı; kağıt kaplama ve emülsiyon boya sanayinde,

- Isıtıldığında ortaya çıkan su buharı ve karbon di oksit içeriğinden dolayı; yanabilir gazlar için eriticilik özelliğ olduğundan asal gazların davranışı itibarıyla alev geciktirici olarak,
- İnce boyutu ve düz şeklinden dolayı; özel elastik ürünlerin güçlendirici ve red ojik kontrolün, mastik ve izolatörlerde kontrolün sağlanması amacıyla,

Yüksek kimyasal saflığından dolayı, ısı, ışık ve zamanla bağlı olan bozunmaya karşı direnci sağlamak amacıyla polimerlerde kullanılmaktadır [7-15].

2.5.1. Alev Geciktiriciler

Plastik malzemelerin neredeyse tamamı hidrokarbon esaslı olup yanma özelliğine sahiptirler. Uçaklar, bina/inşaat, halk taşımacılığı, elektrik ve elektronik eşyaların kullanıldığı evler gibi güvenliğin gerektiği yerlerde bu malzemelerin yanması veya en azından tutuşma ve alev almalarının güç olması gerekmektedir. PVC ve modifiye edilmiş PPO gibi termoplastik malzemelerin yanmaya dayanıklı olmaları bazı katkı maddeleriyle gerçekleşmektedir [8, 9, 10, 12, 14, 16, 17, 18, 19].

Alev geciktirici katkı maddeleri, yanmayı gerçekleştiren veya körükleyen ortamları azaltma yönünde işlev görürler. Bu ortamlar bilindiği gibi ısı, yakıt ve havadır. Bu katkı maddeleri ortamdaki oksijeni yok ederek alevi söndürür veya ısıyı absorblayarak su açığa çıkararak sıcaklığı düşürür. Alev geciktirici katkı maddeleri sinerjiktetiklerinden dolayı kombinasyon halinde kullanılırlar. Fakat tecrübeler ateşin kendisinin gerçek bir zarar olduğunu dahası yanma sırasında ortaya çıkan zehirli yan ürünlerin ve yoğun dumannın insanların zamanında ortamdan uzaklaşmamasının insanlara daha fazla zarar verdiğini ortaya koymuştur. Bu olayların kontrolü ise tamamıyla alev geciktirici katkı maddelerinin durumuna bağlıdır [8, 9, 10, 12, 14, 16, 17, 18, 19].

Alev geciktirici kimyasal maddeler temel olarak iki gruba ayrılır:

- Polimerizasyon aşamasında ve kopolimerleşme sırasında açığa çıkan diğer mono merlerle beraber bulunan reaktif bazlı alev geciktiriciler;
- Bir sonraki oluşum aşamasında açığa çıkan katkı bazlı alev geciktiriciler.

2.5.1.1. Reaktif Bazlı Alev Geciktiriciler (Reagent Based Flame Retardants)

Reaktif bazlı alev geciktiriciler genellikle doymamış poliestерler veya epoksiler ile beraber kullanılmaktadır. Poliestерlerde klorin esaslı asit (HET) veya dibromopentil glikol (DBNPG) tipi reaktif bazlı alev geciktiriciler kullanılmaktadır. Epoksilerle, en iyi sistem yangın sırasında toksik olarak zararsız olan reaktif fosfor organik bileşikleri olarak görünmektedir ve reçine matrisine kimyasal olarak bağlanmaktadır. Bu yüzden bu tip alev geciktiricilerin mekanik ve kimyasal özellikleri önemli değildir [14].

2.5.1.2 Katkı Bazlı Alev Geciktiriciler (Additive Based Flame Retardants)

Katkı bazlı alev geciktiriciler, reaktif bazlı alev geciktiricilere oranla daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Katkı bazlı alev geciktiriciler çeşitli tiplerde olabilirler. Bunlar aşağıdaki şekilde sınıflandırılmaktadır [14]:

A) İNORGANİKLER

- Alüminyum trioksit
- Anti muan 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)

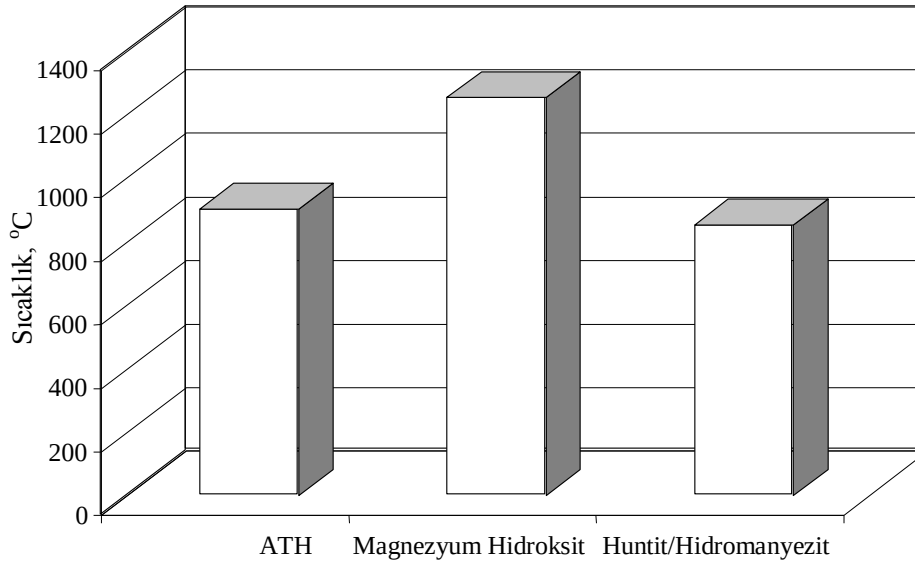
- Melamin siyanurat

2.5.2 Huntit/ Hidromanyezit Oւuşunlarının Alev Geciktirici Esaslı Kullanımı

Huntit/ Hidromanyezit, magnezyum içerikli bir mineral esaslı alev geciktirici katkı maddesidir. Brüst esaslı ürünlerde olduğu gibi, bu grup da alev geciktirici pazarına 1980'li yılların sonunda girmiştir [14].

Günümüzde ticari olarak kullanılan Huntit/ Hidromanyezit yatakları yalnızca Yunanistan'ın Kozani Bölgesi'nde (Selanik'in yaklaşık 150 km güneybatısında) bulunmaktadır. Bu yataklar bir kaç milyon ton rezerv sahiptir. Yataklar farklı oranlarda gözlenebilen huntit ve hidromanyezit minerallerinin karışımından oluşmaktadır. Safsızlık oranı çok düşük olup, en önemli safsızlıkları aragonit, kalsit ve dolomit gibi diğer beyaz renkli karbonat mineralleridir [14].

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 katı halde bulunan MgO ve CaO nihai ürün olarak ortaya çıkmaktadır. Endotermik entalpi miktarı esas alındığında, alev geciktirici etkinliği çoğu uygulamalarda ATH ve magnezyum hidroksiti ile benzerlik göstermektedir (Şekil 2.4.) [14].



Şekil 2.4 Mineral Esaslı Alev Geciktiricilerin Endotermik Entalpileri

Huntit ve hidromanyezit ürünlerinin alev geciktirici olarak uygulamaları magnezyum hidroksit ile benzerdir. 1980 sonlarında sıfırdan başlayarak, kullanımları 10.000 ton

olarak kaydedilmiştir. Yüksek saflık, doğal ince boyutlu tane ve uygun fiyatı birleştir mektedir [14].

Ürünler (özellikle üzeri kaplanmış) halojen serbest tel ve kablo uygulamalarında kullanılmaktadır. Diğer taraftan yalnız olarak veya diğer alev geciktirici minerallerin (ATH gibi) birleşimiyle kullanılmaktadır [14].

Teknik olarak huntit ve hidromanyezit, PVC bileşenlerinin geniş alanında iyi özellikler ve işlemsunmaktadır. Alev performansları ATH ve magnezyum hidroksitlere göre biraz daha iyidir. PVC kablo, izolasyon ve yapı ürünleri başlıca kullanım alanlarıdır. Yıllık tüketimleri bin tonlar düzeyindedir [14].

Doğal magnezyum hidroksitin fiyatıyla benzerlik gösteren huntit/hidromanyezit esaslı alev geciktiriciler, gelecek yıllarda alev geciktirici uygulamalarında öne çıkacaktır. Ayrıca geliştirilmiş pigmentasyon ve redöji kontrol etkilerine de sahip olmaları gelecekteki kullanım oranının daha da artacağını göstermektedir [14].

2.6 Zenginleştirme Yöntemleri

Hidromanyezit cevherleri birlikte bulundukları safsızlıklara göre çeşitli zenginleştirme işlemlerine tabi tutulup farklı sanayi dallarının isteği doğrultusunda saflaştırılmaktadır. Bu zenginleştirme yöntemleri, boyuta göre sınıflandırma ile zenginleştirme, manyetik duyarlılık farkına göre zenginleştirme ve ince boyutlarda flotasyon ile zenginleştirme şeklinde sıralanabilmektedir.

2.6.1. Boyuta Göre Sınıflandırma ile Zenginleştirme

Doğada huntit minerali ile birlikte bulunan hidromanyezit minerali az miktarda aragonit, manyezit gibi karbonat esaslı mineraller ve serpantin içermektedirler. Aragonit ve manyezit mineralleri huntit ve hidromanyezite göre daha iri boyutlu olduklarından, sınıflandırma işlemiyle ortamdan uzaklaştırılmaktadırlar. Malzeme önce kurutulup daha sonra stud tip değirmenlerle öğütülür ve havalı klasifikatörlerle huntit/hidromanyezit oranı 1/1'den 6/10'a kadar oranlarda olacak şekilde zenginleştirilir. İşlenmiş cevher %05'den daha fazla parlaklığa sahip olup çok ince boyutludur. Bunun da tane boyutu 10 mikron'dan küçüktür. Malzemenin özgül

yüzey alanı $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dan büyüktür. Brusit ve serpentine göre işlenmiş cevherin çekme gerilimini artırmak için organik bileşenlerle yüzeyi yileştirme yapılır [14, 16, 17, 18, 19].

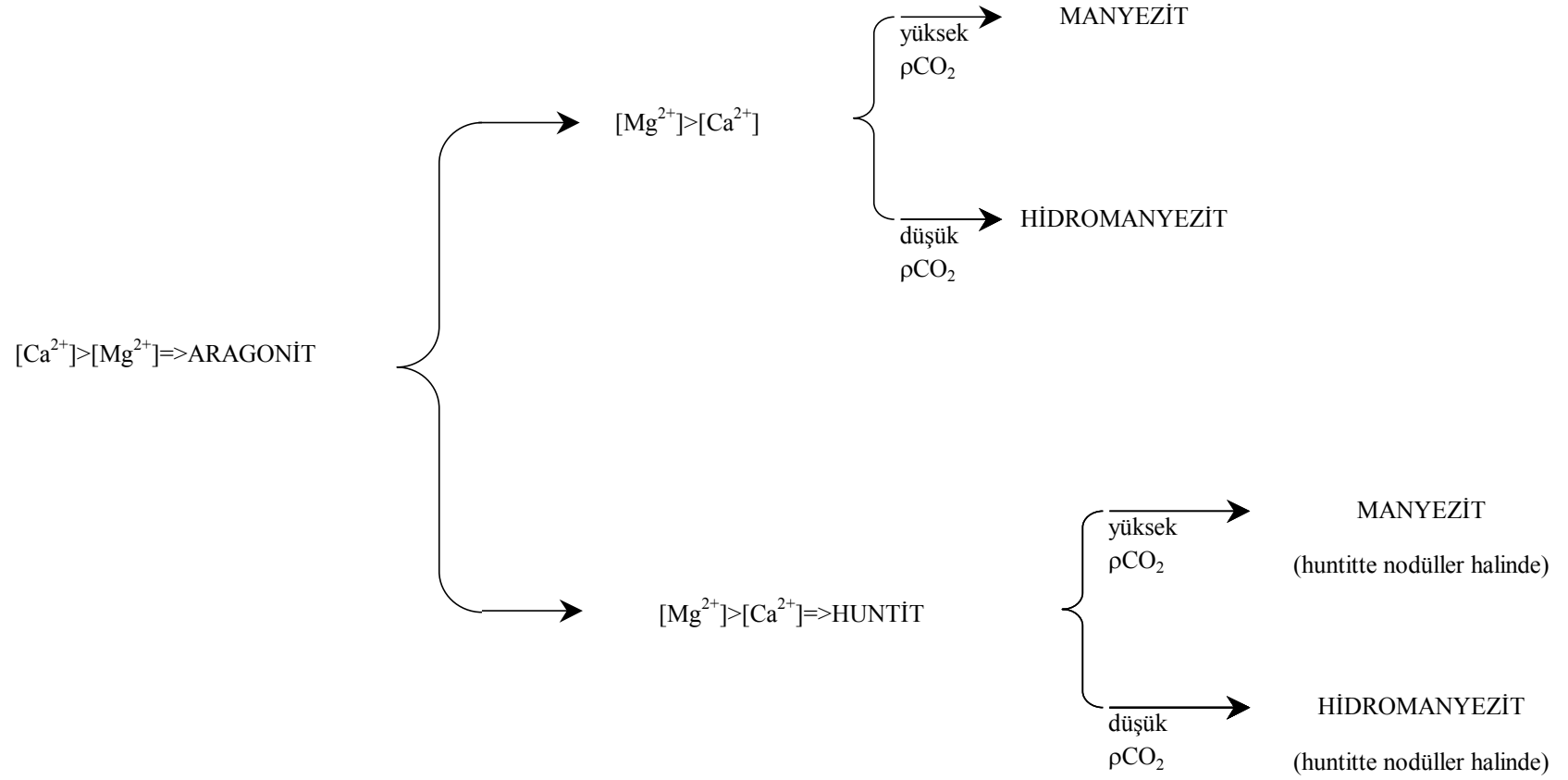
2.6.2. Manyetik Duyarlılık Farkına Göre Zenginleştirme

Hidromanyezit minerali doğada diğer karbonatlı cevherlerin yanı sıra manyetik duyarlılığı yüksek olan serpantin minerali ile birlikte bulunur. İri boyutta yüksek alan şiddetli kuru manyetik ayırıcılarla, ortamda bulunan serpantin uzaklaştırılması ile hidromanyezit minerali kazanılmaktadır [20].

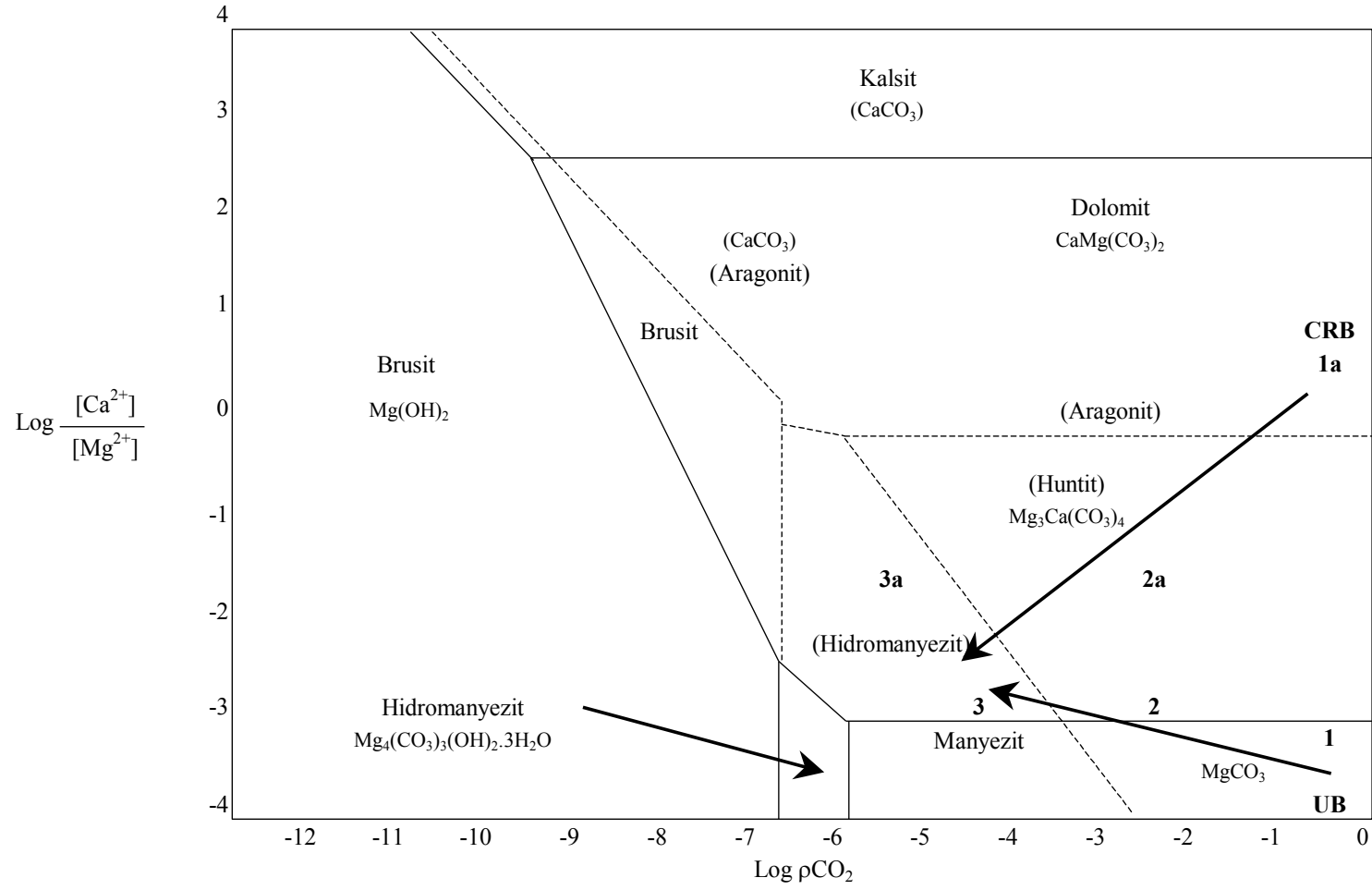
2.6.3. Fizikokimyasal Yöntemlerle (Flotasyon) Zenginleştirme

İri boyutta serbest halde bulunan serpantin çok daha ince boyutlarda da hidromanyezitini içinde bulması durumunda flotasyonla zenginleştirme yöntemleri bu tip cevherlere uygulanmaktadır. Bunun için kuvvetli bir yağ asidi kullanılarak bazı pH değerlerinde hidromanyezitten serpantin uzaklaştırılabilir. [21].

Serpantin yanı sıra hidromanyezitin bünyesinde dolomit, kalsit, aragonit gibi diğer karbonatlı mineraller de bulunmaktadır. Bilindiği gibi, karbonatlı cevherlerin flotasyon karakteristikleri birbirlerine oldukça yakındır. Bu durumda, diğer karbonatlı mineralleri hidromanyezitin bünyesinden uzaklaştırmak için oldukça hassas bir şekilde flotasyon işlemine tabi tutulması gerekmektedir. Bunun için gerekli toplayıcı reaktiflerin (yağ asitleri, vb.) yanı sıra tek ve çift değerlikli metal iyonları içeren (NaCl , CaCl_2 , MgCl_2 , vb.) tuzlarla seçimi bir ayırma sağlanmaktadır [21].



Şekil 2.2 Kozani Baseni'nde Çökelen Karbonatların CO_2 Kısmi Basıncıları ve Mg/Ca Oranlarının Şematik Gösterimi [5, 6]



Şekil 2.3. Kozani Baseni'ndeki Karbonatların Çökme Yönleri (CRB Karbonat Alt Katmanı, UB Utrabazik Alt Katman) [5, 6]

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalarda kullanılan hidromanyezit cevheri MAS Madencilik Üretim ve Pazarlama Ltd. Şirketi'ne ait, Salda Gölü kıyısındaki hidromanyezit oluşumlarından alınmıştır.

3.1. Numunenin Kimyasal Özellikleri

Deneysel çalışmalar, iki farklı numune ile gerçekleştirilmiştir. Elektrokinetik potansiyel çalışmalarında ve mikro flotasyon deneylerinde %95 saflıktaki hidromanyezit cevheri ve klasik flotasyon deneylerinde kullanılan cevheri set tuvenan numune olarak adlandırılmıştır. Bu iki numunenin kimyasal analiz sonuçları Çizelge 3.1.'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Deneylerde Kullanılan Numunelerin Kimyasal Analiz Sonuçları

Bileşen (%)	Tuvenan Numune	%95 Saflıktaki Numune
Mg O	37.34	45.86
Ca O	2.63	1.48
Si O ₂	14.10	0.84
Fe ₂ O ₃	2.56	0.12
Al ₂ O ₃	0.20	0.05
Kızdırma Kaybı	43.17	51.65

3.2. Numunenin Mineralojik Özellikleri

Hidromanyezit $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4(H_2O)$ kimyasal bileşiğe sahip beyaz renkli, monoklinik-prizmatik sistemde kristalleşen, sertliği 3.5, özgül ağırlığı 2.16-2.20 g/cm³ arasında değişen bir mineraldir.

Salda Gölü hidromanyezitleri üzerinde yapılan çeşitli araştırmalar sonucu, numunenin büyük bir çoğunluğunun çeşitli yapılara sahip stramatolitler (alg) ve diatomellerden oluşuklarını göstermektedir. Numune üzerinde daha önce gerçekleştirilmiş X-Işınları Difraksiyonu (XRD) sonuçlarına göre numune esas olarak hidromanyezit ve serpantiinden oluşmaktadır. Ayrıca eser miktarda aragonit, opal ve enstatit minerallerine de rastlanmaktadır [21].

3.3 Numunenin Boyut Dağılım Özellikleri

Temsili numunenin boyut dağılım özelliklerinin belirlenmesi amacıyla, tuvenan malzeme ile tana m 6 mm, 2 mm ve 0.1 mm altına indirilmiş numuneler üzerinde elek analizleri yapılmış ve fraksiyonlardaki MgO, CaO, SiO₂ ve Fe₂O₃ dağılımları tesbit edilmiştir. Tuvenan malzemeyle tana m 6 mm, 2 mm ve 0.1 mm altına indirilmiş numunelerin elek analizleri ve fraksiyonlardaki MgO, CaO, Fe₂O₃ ve SiO₂ dağılımları sırasıyla Çizelge 3.2, 3.3. ve 3.4’de verilmiştir.

Çizelge 3.2 Tana m 6 mm Altına İndirilmiş Numunenin Elek Analizi ve MgO, CaO, SiO₂ ve Fe₂O₃ Dağılımları

Boyut Aralığı (mm)	Miktar (%)	MgO		CaO		SiO ₂		Fe ₂ O ₃	
		%	% D	%	% D	%	% D	%	% D
-6+3.36	16.1	21.48	9.1	1.10	6.5	15.61	18.3	4.12	26.0
-3.36+2	11.7	38.19	11.8	1.95	8.4	15.31	13.1	3.22	14.7
-2+1	30.8	43.72	35.6	2.02	22.9	14.55	32.7	2.11	25.5
-1.0+0.5	23.5	39.30	24.4	3.72	32.1	13.04	22.3	2.44	22.5
-0.5	17.9	40.29	19.1	4.57	30.1	10.42	13.6	1.61	11.3
Toplam	100.0	37.86	100.0	2.72	100.0	13.72	100.0	2.55	100.0

Çizelge 3.3. Tamam 2 mm Altına İndirilmiş Numunenin Elek Analizi ve MgO, CaO, SiO₂ ve Fe₂O₃ Dağılımları

Boyut Aralığı (mm)	Miktar (%)	MgO		CaO		SiO ₂		Fe ₂ O ₃	
		%	% D	%	% D	%	% D	%	% D
-2+1	46.3	38.58	46.8	2.34	37.8	12.04	47.0	2.54	45.2
-1+0.5	29.7	36.43	28.4	3.05	31.6	14.60	36.6	3.03	34.6
-0.5+0.3	6.7	36.70	6.4	3.06	7.10	14.26	8.1	2.78	7.1
-0.3+0.1	11.3	40.41	12.0	4.28	16.9	5.26	5.0	2.16	9.4
-0.1	6.0	40.95	6.4	3.14	6.6	6.62	3.3	1.60	3.7
Toplam	100.0	38.16	100.0	2.87	100.0	11.86	100.0	2.60	100.0

Çizelge 3.4. Tamam 0.1 mm Altına İndirilmiş Numunenin Elek Analizi ve MgO, CaO, SiO₂ ve Fe₂O₃ Dağılımları

Boyut Aralığı (µm)	Miktar (%)	MgO		CaO		SiO ₂		Fe ₂ O ₃	
		%	% D	%	% D	%	% D	%	% D
-100+74	16.8	42.32	19.0	1.15	7.2	6.62	8.1	1.95	12.6
-74+53	13.5	40.15	14.4	2.73	13.8	12.09	11.9	3.49	18.2
-53+38	16.5	37.14	16.3	2.97	18.3	12.83	15.5	2.44	15.5
-38	53.2	35.51	50.3	3.06	60.7	16.54	64.5	2.61	53.7
Toplam	100.0	37.55	100.0	2.68	100.0	13.66	100.0	2.59	100.0

3.4 Hidromanyezitin Süreye Bağlı pH Profili

Salda Gölü kıyısından alınan numuneler üzerinde hidromanyezit mineralinin yüzey özelliklerini tesbit etmek amacıyla ilk olarak hidromanyezit mineralinin süreye bağlı pH profili çıkartılmıştır. Bunun için Çizelge 3.1.'de kimyasal analizi verilen %95 saflıktaki hidromanyezit numunesi kullanılmıştır.

Saf minerallerin yüzey özelliklerinin tesbit edilmesi ve flotasyon ile zenginleştirilmesi esnasında ortamın pH değişiminin belirlenmesi gereklidir. Doğal ortamda hidromanyezit minerali ortamı verdiği CO₃ iyonlarından dolayı ortamın pH değeri baziklik sınırlarındadır. Asidik ve bazik ortamda yapılan süreye bağlı pH değerleri oldukça kısa bir sürede doğal ortam pH değerine geçtiği için

hidromanyezitin doğal ortamda ve %2 katı oranında çözeltiler hazırlanarak süreye bağlı pH profilleri tesbit edilmiştir. Bunun için 2 gram numune 100 cc saf su içerisinde manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak süreye bağlı pH ölçümleri yapılmıştır. Karbonatlı bir cevher olan hidromanyezit mineralinin pH profilinin belirlenmesi amacıyla yapılan ölçümlerde öncelikle doğal pH da ölçümler gerçekleştirilmiş; çözünme problemi nedeniyle asi dik pH değerlerine inilmiştir. Ayrıca yüksek pH değerlerinde yapılan ölçümlerde ise bu tip karbonatlı cevherlerin ortama verdikleri CO₃ iyonlarından dolayı oldukça kısa bir süre içinde ortamın pH değeri doğal pH değerine geldiği için yüksek pH değerlerindeki deney sonuçları şekilde gösterilmiştir. H de edilen sonuçlar Çizelge 3.5.'de verilmiştir.

Çizelge 3.5. Hidromanyezit Mineralinin Doğal Ortamdaki Süreye Bağlı pH Profili

Süre, dakika	pH	Süre, dakika	pH
1	10.22	20	10.27
2	10.26	25	10.25
3	10.28	30	10.22
4	10.29	45	10.14
5	10.30	60	10.07
6	10.30	90	9.95
7	10.30	120	9.85
8	10.30	150	9.75
9	10.30	180	9.66
10	10.30	210	9.59
15	10.29	240	9.53

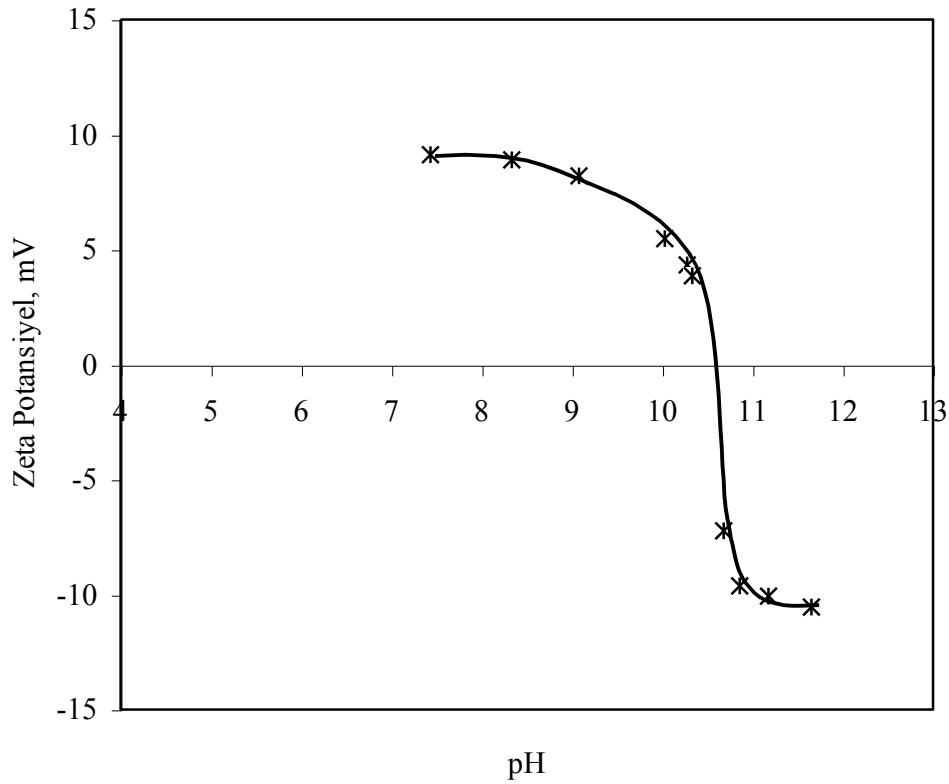
3.5. Hidromanyezit Mineralinin Elektrokimyasal Potansiyel Ölçümleri

Salda Gölü'ne ait hidromanyezit mineralinin elektrokimyasal potansiyellerinin tesbiti için yapılan ölçümlerde mineral tamam 74 mikronun altına geçecek şekilde öğütülmüştür. Ölçümler, mikro işlem donanımlı mikroelektroforesis tekniği ile çalışan Zeta Meter 3.0 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Cihaz, voltaj ve tane hızını dikkate alarak zeta potansiyel değerini otomatik olarak hesaplamaktadır. Ölçüm işlemlerinde gerilim iletkenliğe bağlı olarak ayarlanmıştır. Ölçümler mineral tanelerinin hareket hızları değişik pH değerlerinde ve organik tuzların farklı

konsantrasyonlarına bağı olarak 10 dakikalık bir kılavuz süresi nden sonra yapılmıştır. Deneylerde saf su kullanılmış; çözeltilerin pHlarını ayarlamak amacıyla HCl ve NaOH kullanılmıştır. İyonların hidromanyezit mineralinin zeta potansiyeline etkilerinin incelendiği ölçümlerde NaCl, CaCl₂ ve MgCl₂ kullanılmıştır. Ölçümlerde kullanılan tuzların tamamı %99 saflıktadır.

3.5.1. pH Değişiminin Etkisi

Hidromanyezit mineralinin farklı pH değerlerindeki elektrokinetik potansiyeli değişimi Şekil 3.1’de verilmiştir.

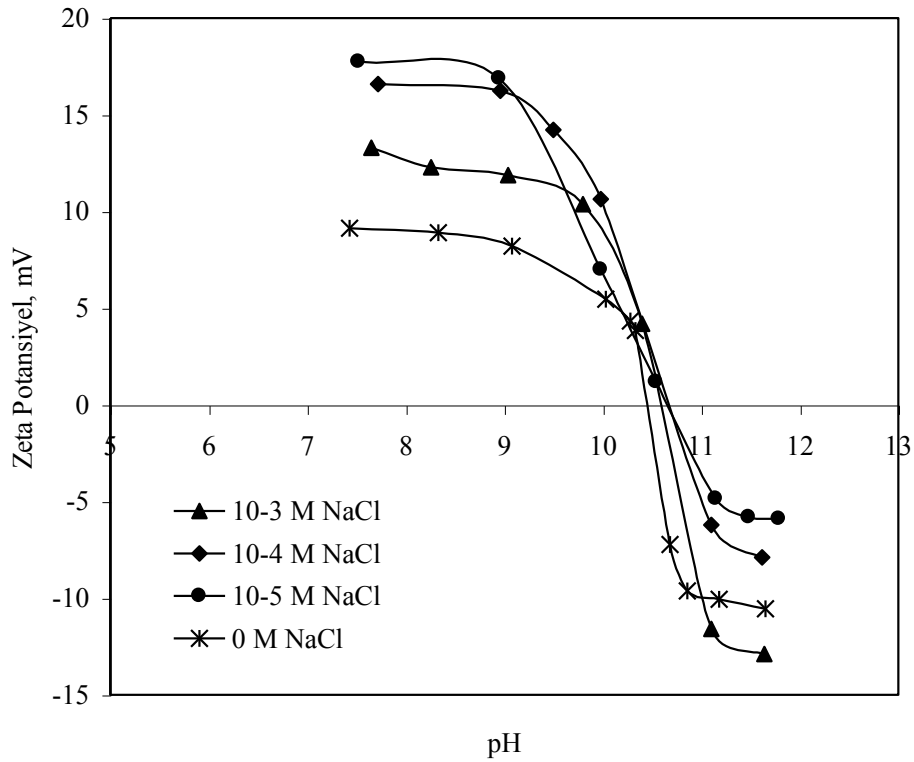


Şekil 3.1. Hidromanyezit Mineralinin pH ya Bağlı Elektrokinetik Potansiyel Değişimi

Şekil 3.1.’den görüldüğü üzere hidromanyezit mineralinin yüzey yükü düşük pH değerlerinde pozitif, yüksek pH değerlerinde ise negatif; eş elektrik noktası (iep) yaklaşık pH=10.5 olarak belirlenmiştir.

3.5.2 Sodyum Klorür (NaCl) Miktarının Etkisi

Ölçümlerde iletkenliğin sağlanması amacıyla ve geniş bir pH aralığında yapılan ölçümler sonucu iyonik kuvvetin daha az etkilenmesi için hazırlanan çözeltilere 10^{-3} M, 10^{-4} M ve 10^{-5} M konsantrasyonlarında hazırlanan NaCl eklenerek hidromanyezit mineralinin elektrokinetik potansiyelleri ölçülmüştür. Sonuçlar Şekil 3.2’de verilmiştir.

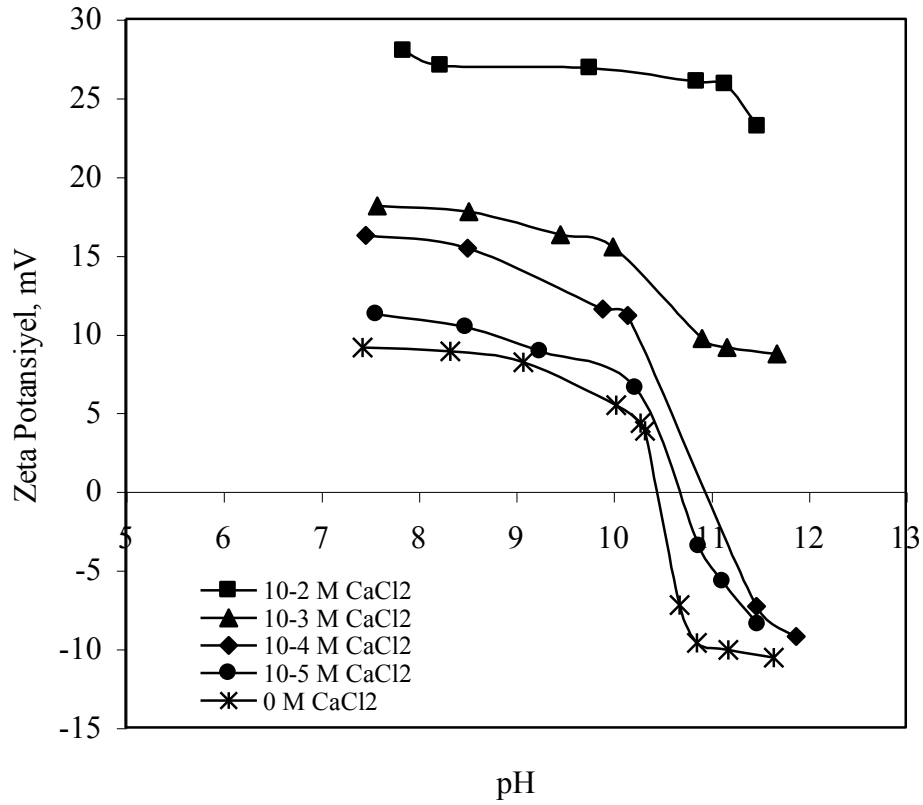


Şekil 3.2 Hidromanyezit Mineralinin NaCl Konsantrasyonuna Bağlı Elektrokinetik Potansiyeli Değişimi

Şekil 3.2’den de görüleceği üzere farklı konsantrasyonlardaki sodyum klorürün hidromanyezitin yüzey yükünde bir etkisi görülmemiştir.

3.5.3 Kalsiyum Klorür (CaCl₂) Konsantrasyonunun Etkisi

Hidromanyezit mineralinin yüzey yükünü değiştiren iyonlardan (pdi) Ca^{+2} iyonlarının etkisini incelemek amacıyla 10^{-2} M, 10^{-3} M, 10^{-4} M ve 10^{-5} M $CaCl_2$ konsantrasyonlarında çözeltiler hazırlanmıştır. Hidromanyezit minerali üzerinde farklı konsantrasyonlarda $CaCl_2$ ’ün ilave edilerek yapılan ölçümlerin sonuçları Şekil 3.3’de verilmiştir.

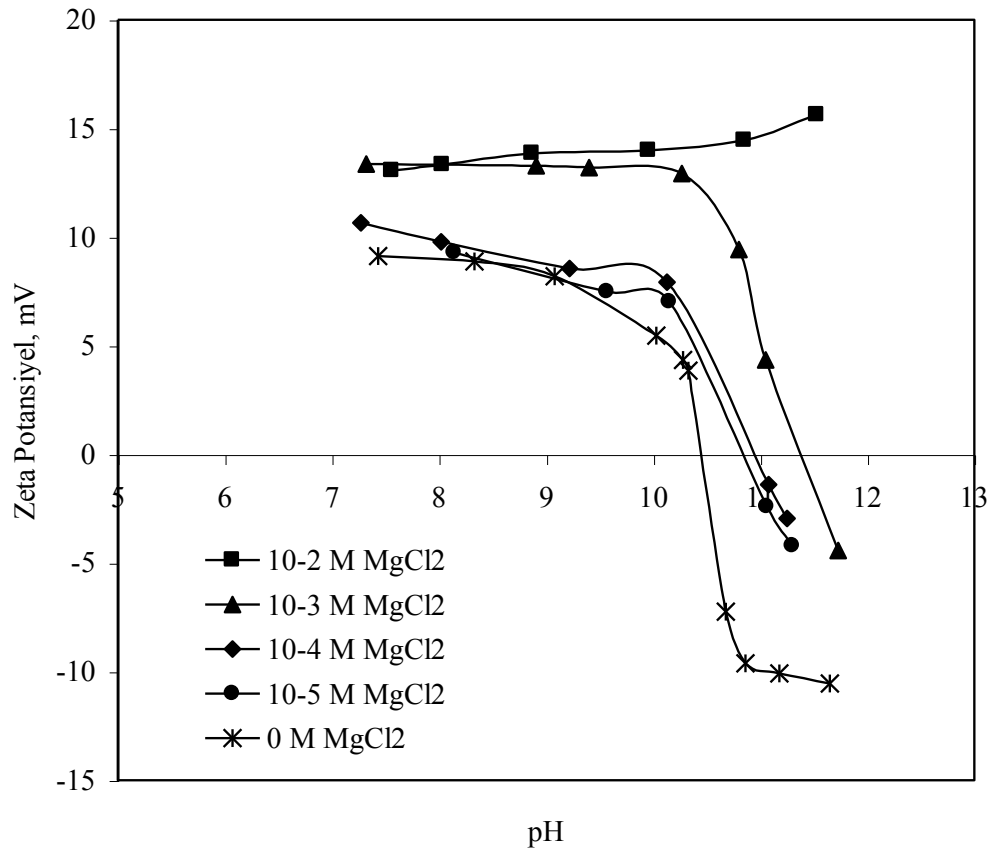


Şekil 3.3. Hidromanyezit Mineralinin CaCl_2 Konsantrasyonuna Bağlı Elektrokimyasal Potansiyeli Değişimi

Şekil 3.3'ten görüldüğü üzere ortamdaki Ca^{+2} iyonlarının konsantrasyonu arttıkça hidromanyezitin yüzey yükü pozitifeye kaymaktadır. iep'si $\text{pH}=10.5$ olan hidromanyezit mineralinin 10^{-2} M CaCl_2 konsantrasyonunda bütün pH değerlerinde yüzey yükü pozitif olmaktadır. Sonuçlardan anlaşılabileceği üzere, Ca^{+2} iyonlarının hidromanyezit minerali için potansiyeli tayin eden iyonlardan olduğu görülmektedir.

3.5.4 Magnezyum Klorür (MgCl_2) Konsantrasyonunun Etkisi

Hidromanyezit 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. Hidromanyezit minerali üzerinde farklı konsantrasyonlarda MgCl_2 'ün ilave edilerek yapılan ölçümlerin sonuçları Şekil 3.4'te verilmektedir.

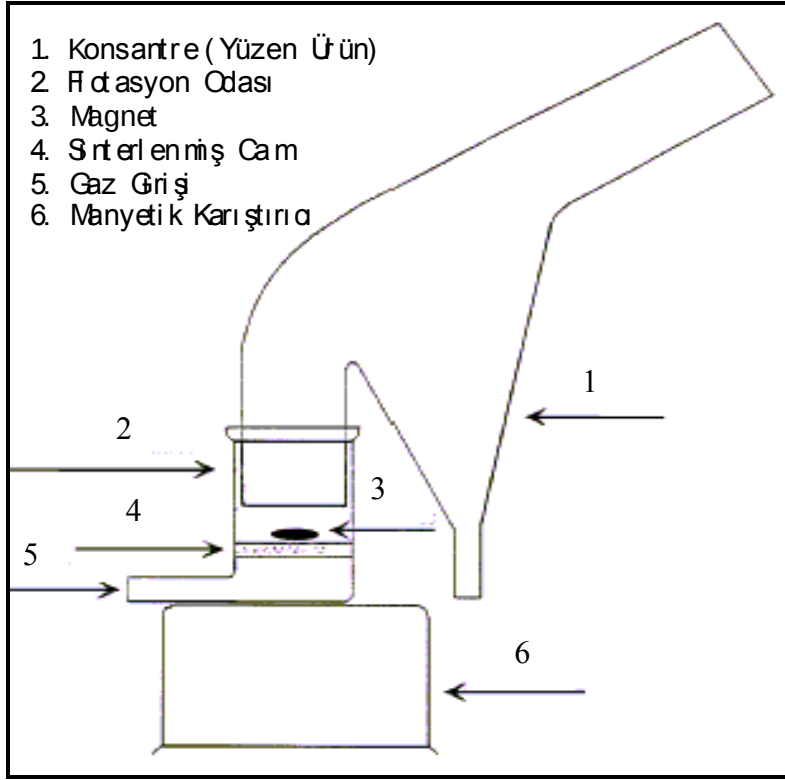


Şekil 3.4 Hidromanyezit Mineralinin $MgCl_2$ Konsantrasyonuna Bağlı Elektrokinetik Potansiyeli Değişimi

Şekil 3.4'ten görüldüğü üzere ortamdaki Mg^{+2} iyonlarının konsantrasyonu arttıkça hidromanyezitin yüzey yükü pozitifeye kaymaktadır. İEP'si $pH=10.5$ olan hidromanyezit mineralinin 10^{-2} M $MgCl_2$ konsantrasyonunda bütün pH değerlerinde yüzey yükü pozitif olmaktadır. Aynı şekilde Mg^{+2} iyonlarının da hidromanyezit minerali için potansiyeli tayin eden iyonlardan olduğunu göstermektedir.

3.6 Hidromanyezit Minerali Üzerinde Yapılan Mikro-Flotasyon Deneyleri

Hidromanyezit mineralinin yüzey özelliklerinin tesbitine yönelik yapılan çalışmalarda saf hidromanyezit minerali ile gerçekleştirilen mikro flotasyon deneyleri Hallimond hücresiyle gerçekleştirilmiştir. Deneylerde Şekil 3.5'te gösterilen 180 ml hacminde Hallimond flotasyon hücresi kullanılmıştır.



Şekil 3.5. Mikro Flotasyon Deneylerinde Kullanılan Hallimond Hücresi

Mikro flotasyon deneyleri aşağıda belirtilen sistematik koşullarda gerçekleştirilmiştir.

Mikro flotasyon deney koşulları:

Nümine Miktarı : ~1000 mg

Kıvam Süresi : 5 dakika

Köpük Alma Süresi : 2 dakika

Azot Miktarı : 70 cm³/dakika

Deney bitiminde ise, yüzen kısım kurutulup tartılmış ve verim hesaplanmıştır. Tüm deneylerde elde edilen sonuçların değerlendirilmesinde hidromanyezitin yüzebilirlik veriminin hesabı için aşağıda verilen formül kullanılmıştır.

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

Hallimond hücresiyle yapılan mikro flotasyon deneylerinde toplayıcı reaktif olarak Flotisor FS-2 ile Potasyum Oleat, pHayarlayıcı reaktif olarak sodyum hidroksit ve bastırıcı reaktif olarak magnezyum klorür, kalsiyum klorür, sodyum silikat ve karboksimetil selüloz kullanılmıştır. Flotisor FS-2 ile potasyum oleatın her ikisinin de köpürtücü özelliği olduğundan mikro flotasyon deneylerinde herhangi bir köpürtücü kullanılmamıştır.

Hallimond hücresiyle yapılan mikro flotasyon 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 Çizelge 3.6'da verilmiştir.

Çizelge 3.6 Mikro Flotasyon Deneylerinde İncelenen Parametreler ve Değerleri

Parametre	Değerleri
Toplayıcı Cinsi	Flotisor FS-2, Potasyum Oleat
Toplayıcı Konsantrasyonu	25, 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. Hidromanyezit Yapılan Mikro Flotasyon Deneyleri

Hallimond hücresiyle gerçekleştirilen mikro flotasyon deneyleri %95 saflıktaki hidromanyezit mineraliyle gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda ilk olarak tamm 200 mikronun altına öğütülen hidromanyezit minerali, mikro flotasyon deneyleri için 38 mikronluk kısım yaşı olarak elenerek ortamdan uzaklaştırılmış; elde edilen -200+38 mikron boyutundaki malzeme deneysel çalışmalarda kullanılmıştır.

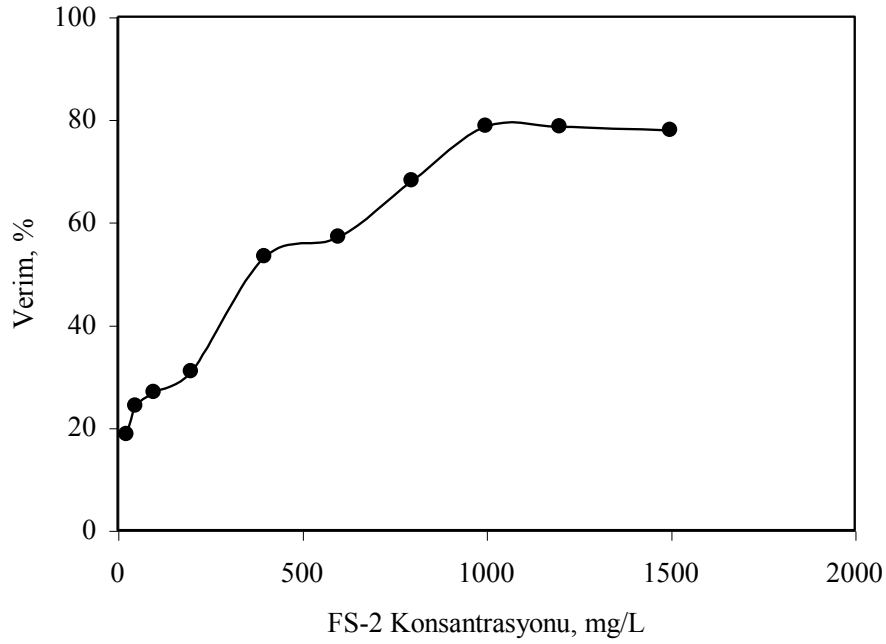
3.6.1.1. Kollektör Cinsinin Etkisi

Hallimond hücresiyle gerçekleştirilen mikro flotasyon deneylerinde ilk olarak kollektör cinsinin etkisi incelenmiştir. Bunun için öncelikle Flotisor 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 Çizelge 3.7 ve 3.8 ile Şekil 3.6 ve 3.7 de gösterilmektedir.

Çizelge 3.7. Flotör FS-2 Toplayıcı Reaktifinin Hidromanyezit Mineralinin Yüzebilirliğindeki Etkisi

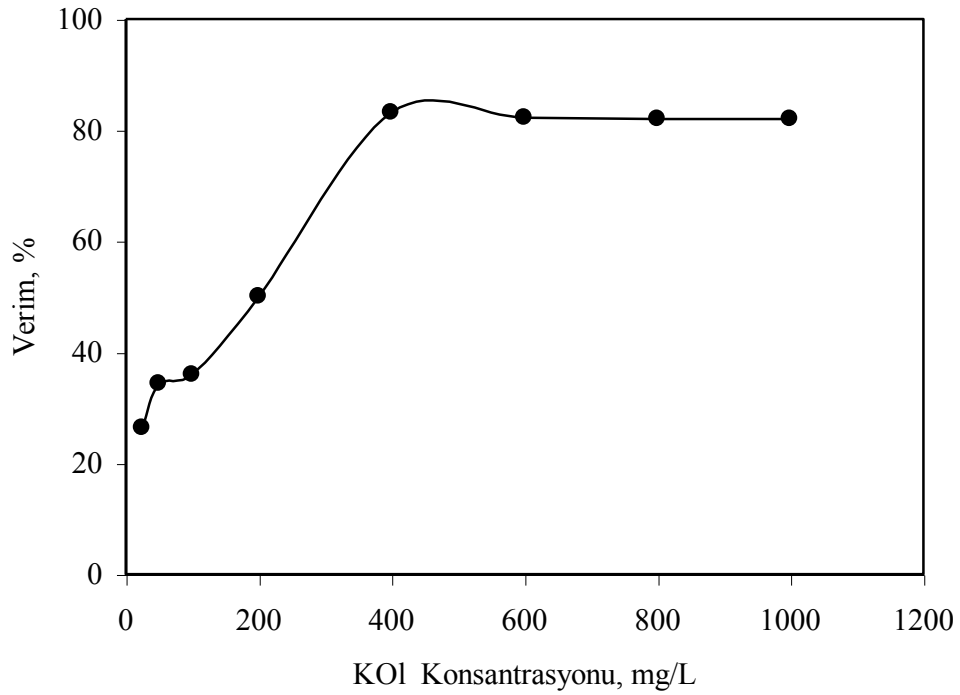
FS-2 Konsantrasyonu, mg/ L	Gren Miktar, mg	Yüzen Miktar, mg	Verim %
25	1002	186	18.6
50	1001	242	24.2
100	1002	269	26.8
200	1033	319	30.9
400	1046	557	53.3
600	1013	578	57.1
800	1008	685	68.0
1000	1003	789	78.7
1200	1001	786	78.5
1500	1002	780	77.8



Şekil 3.6 Hidromanyezit Mineralinin Flotör FS-2 Konsantrasyonu- Verim Eğrisi

Çizelge 3.8 Potasyum Oleat Toplayıcı Reaktifinin Hidromanyezit Mineralinin Yüzebilirliğindeki Etkisi

KOl Konsantrasyonu, mg/ L	Gren Miktar, mg	Yüzen Miktar, mg	Verim, %
25	1003	264	26.3
50	1015	348	34.3
100	1032	371	35.9
200	1083	541	50.0
400	1005	836	83.2
600	1004	826	82.3
800	1009	827	82.0
1000	1002	821	81.9



Şekil 3.7. Hidromanyezit Mineralinin KOl Konsantrasyonu- Verim Eğrisi

Çizelge 3.7 ve 3.8 ve Şekil 3.6 ve 3.7’den de görüldüğü gibi 400 mg/l’ye kadar Potasyum Oleat toplayıcısı kullanıldığında hidromanyezitin yüzebilirliğinde bir artış izlenmekte; 400 mg/l konsantrasyonundan sonra yüzebilirliğin %80’lere ulaştığı görülmektedir. Flotiner FS-2 toplayıcısı ile yapılan deneylerde ise, verimlerin yüksek toplayıcı miktarlarında potasyum oleata göre daha düşük kaldığı izlenmektedir.

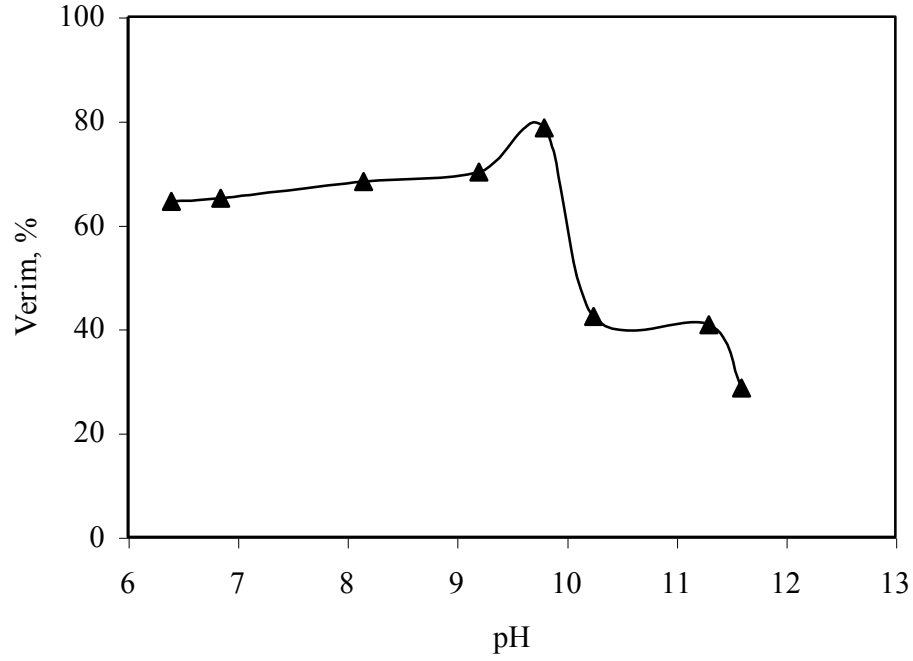
Bunun için Potasyum Cleat toplayıcısı kullanılarak yapılacak daha sonraki deneylerde 400 mg/l konsantrasyonu, Flotiner FS-2 ile yapılacak deneylerde ise 1000 mg/l miktarı sabit tutulmuştur.

3.6.1.2 pH'nin Etkisi

Saf hidromanyezit minerali üzerinde yapılan mikro flotasyon deneylerinde sonraki aşamada pH değişiminin etkisi incelenmiştir. Buna göre 1000 mg/l Flotiner FS-2 ve 400 mg/l Potasyum Cleat konsantrasyonları sabit tutularak sodyum hidroksit ile ortamın pH'sı artırılarak mikro flotasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Karbonatlı minerallerin asidik pH değerlerinde çözünmelerinden dolayı deneyler bazı k ortamlarda gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonunda elde edilen sonuçlar Çizelge 3.9 ve 3.10 ile Şekil 3.8 ve 3.9'da görülmektedir.

Çizelge 3.9. Flotiner FS-2 Toplayıcı Reaktifinin Varlığında pH Değişiminin Hidromanyezit Mineralinin Yüzebilirliğindeki Etkisi

pH	Gren Miktar, mg	Yüzen Miktar, mg	Verim %
6.40	1004	647	64.4
6.85	1003	653	65.1
8.15	1002	685	68.4
9.20	1005	705	70.1
9.80	1003	789	78.7
10.25	1007	427	42.4
11.30	1004	410	40.8
11.60	1004	288	28.7

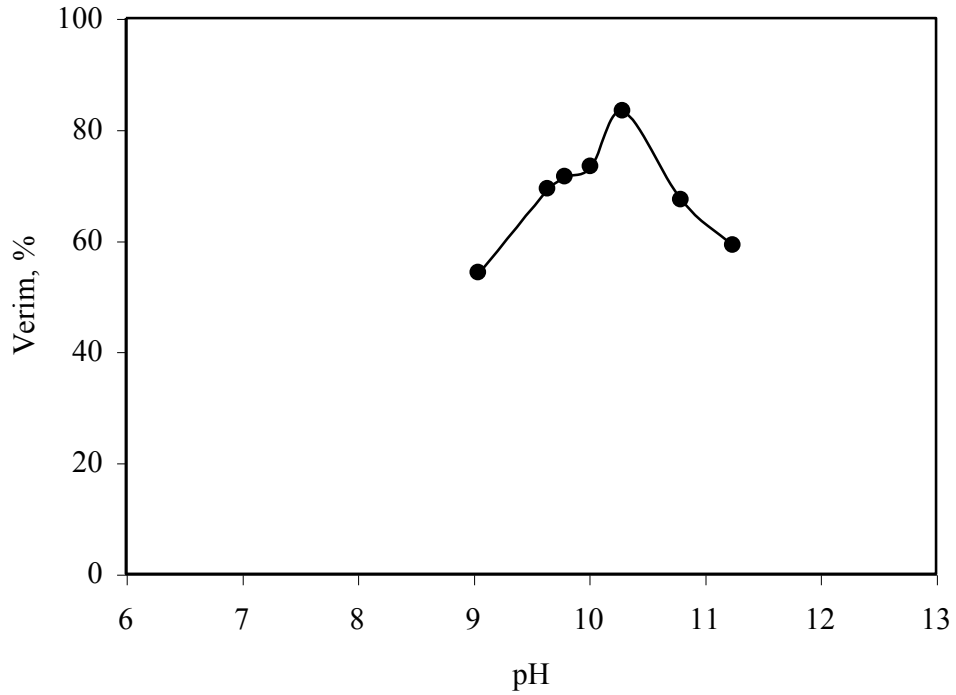


Şekil 3.8 Hidromanyezit Mineralinin Flotör FS-2 Varlığında pH Verim Eğrisi

Çizelge 3.9 ve Şekil 3.7'den de izlenebileceği üzere Flotör FS-2 ortamındaki doğal pH'sı olan 9.80 değerinde hidromanyezit yüzebilirliği en üst düzeyde iken ortamın alkalitesi arttığında verimde belirgin bir düşüş izlenmektedir. Bu yüzden ortamın doğal pH değeri sonraki deneyler için sabit tutulmuştur.

Çizelge 3.10. Potasyum Clat Toplayıcı Reaktifi Varlığında pH Değişiminin Hidromanyezit Mineralinin Yüzebilirliğindeki Etkisi

pH	Gren Miktar, mg	Yüzen Miktar, mg	Verim %
9.05	1005	544	54.1
9.65	1003	694	69.2
9.80	1021	728	71.3
10.02	1002	733	73.2
10.30	1005	836	83.2
10.80	1001	673	67.2
11.25	1000	590	59.0



Şekil 3.9. Hidromanyezit Mineralinin KO Varlığında pH Verim Eğrisi

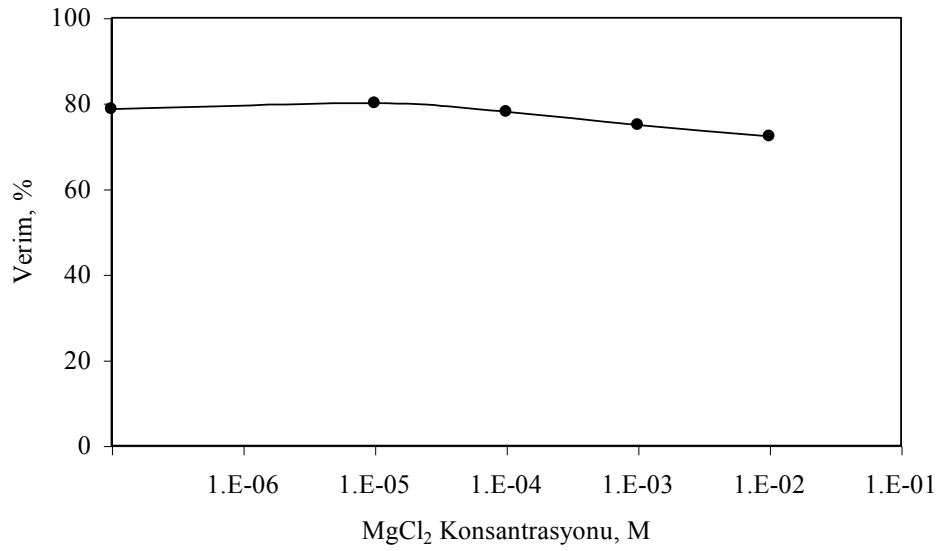
Çizelge 3.10 ve Şekil 3.9’den inceleneceği üzere, potasyum oleatın etkin olduğu değer olan pH 9.5-10.5 değerinde maksimum verim görülmektedir. Bu değer potasyum oleat varlığında hidromanyezit içeren çözeltinin doğal pH değeridir. Bu değer daha sonraki deneylerde sabit tutulmuştur.

3.6.1.3 Magnezyum Klorür ($MgCl_2$) Konsantrasyonunun Etkisi

Hallimond hücresiyle gerçekleştirilen mikroflotasyon ünitesinde, saf hidromanyezit mineralinin yüzey yükünü tamamen değiştiren ve hidromanyezit minerali için potansiyeli taşıyan iyonlardan biri olan magnezyum iyonlarının etkisini incelemek amacıyla bir seri deney yapılmıştır. Mikroflotasyon deneylerinde, Flotisor FS-2 konsantrasyonu 1000 mg/l ve doğal pH ve potasyum oleat konsantrasyonu 400 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 Çizelge 3.11 ve 3.12 ile Şekil 3.10 ve 3.11’de gösterilmektedir.

Çizelge 3.11. Flotör FS-2 Varlığında $MgCl_2$ Konsantrasyonunun Hidromanyezit Verimine Etkisi

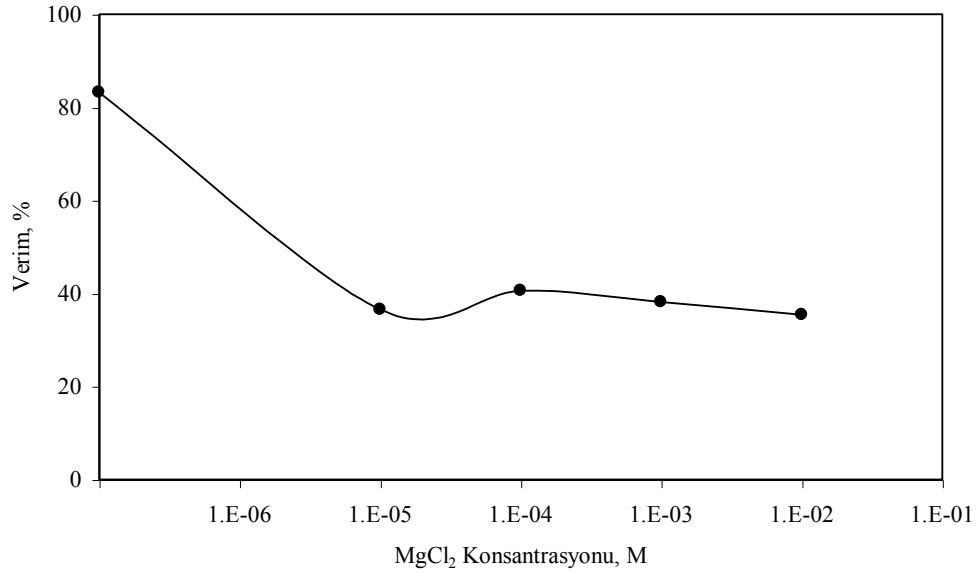
$MgCl_2$ Konsantrasyonu, ($\times 10^5$ M)	Gren Miktar, mg	Yüzen Miktar, mg	Verim %
0	1003	789	78.7
1	1000	800	80.0
10	1000	780	78.0
100	1004	752	74.9
1000	1001	724	72.3



Şekil 3.10. Hidromanyezit Mineralinin Flotör FS-2 Varlığında $MgCl_2$ - Verim Eğrisi

Çizelge 3.12. KI Varlığında $MgCl_2$ Konsantrasyonunun Hidromanyezit Verimine Etkisi

$MgCl_2$ Konsantrasyonu, ($\times 10^5$ M)	Gren Miktar, mg	Yüzen Miktar, mg	Verim %
0	1005	836	83.2
1	1000	365	36.5
10	1011	410	40.6
100	1006	384	38.2
1000	1003	355	35.4



Şekil 3.11. Hidromanyezit Mineralinin KOH Varlığında MgCl₂- Verim Eğrisi

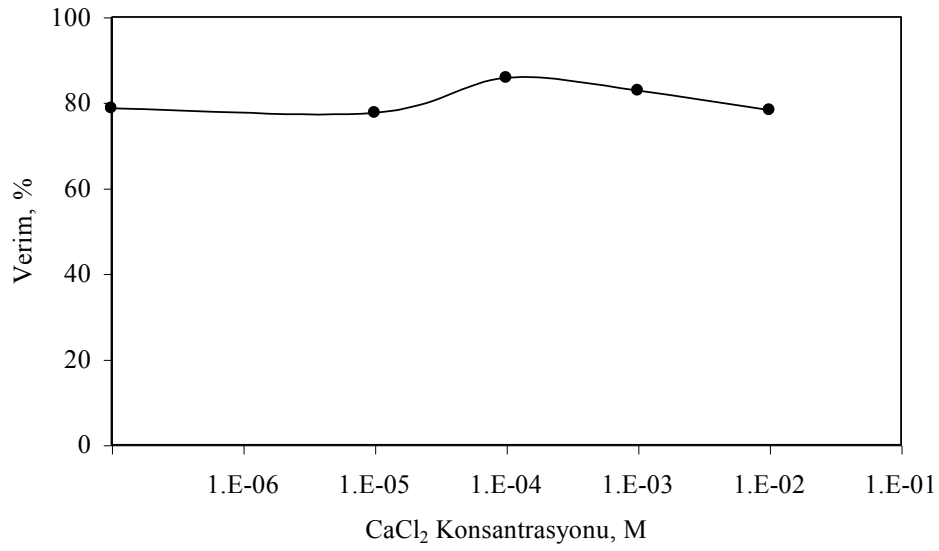
Çizelge 3.11 ve 3.12 ile Şekil 3.10 ve 3.11’den de anlaşılacağı üzere, yüzey yükünü tayin eden iyonlardan olan magnezyum iyonu ortama ilave edildiğinde hidromanyezitin yüzeyibilirliğini KOH varlığında gözle görülür ölçüde azaltmaktadır. Ortamda magnezyum iyon konsantrasyonu arttıkça, hidromanyezitin mineralinin yüzeyibilirliğinin %80’lerden %35 düzeylerine gerilediği gözlemlenmiştir.

3.6.1.4 Kalsiyum Klorür (CaCl₂) Konsantrasyonunun Etkisi

Hallimond hücresiyle gerçekleştirilen mikroflotasyon ünitesiinde, saf hidromanyezit mineralinin yüzey yükünü tamamen değiştiren ve hidromanyezit minerali için potansiyeli tayin eden iyonlardan biri olan kalsiyum iyonlarının etkisini incelemek amacıyla bir seri deney yapılmıştır. Mikroflotasyon deneylerinde, Flotisor FS-2 konsantrasyonu 1000 mg/l ve doğal pH ve potasyumoleat konsantrasyonu 400 mg/l ve doğal pH sabit tutularak ortama 10⁻², 10⁻³, 10⁻⁴, 10⁻⁵ Mlık konsantrasyonlarda CaCl₂ elektroliti eklenmiştir. Elde edilen sonuçlar sırasıyla Çizelge 3.13 ve 3.14 ile Şekil 3.12 ve 3.13’de verilmektedir.

Çizelge 3.13. Flotör FS-2 Varlığında CaCl_2 'nin Hidromanyezit Verimine Etkisi

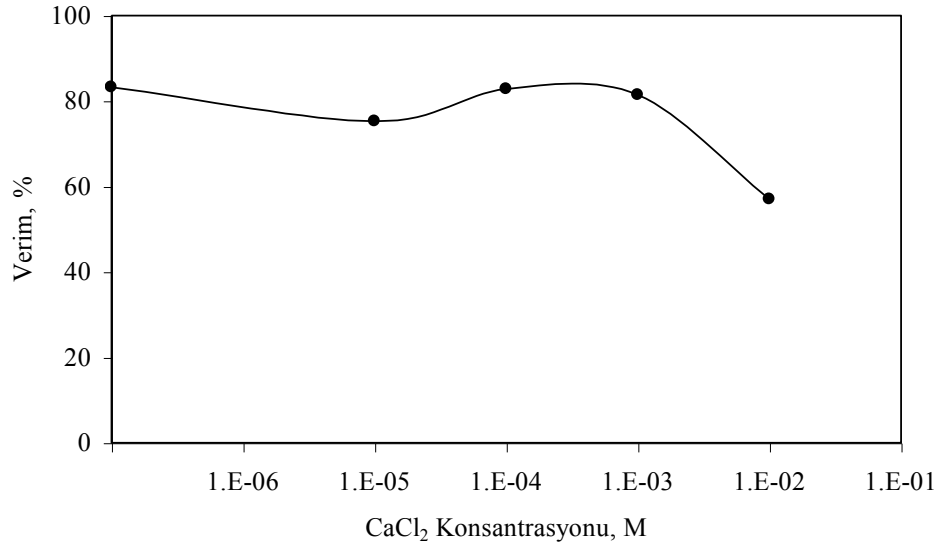
CaCl_2 Konsantrasyonu, ($\times 10^5$ M)	Gren Miktar, mg	Yüzen Miktar, mg	Verim, %
0	1003	789	78.7
1	1002	778	77.6
10	1001	859	85.8
100	1003	830	82.8
1000	1002	784	78.2



Şekil 3.12. Hidromanyezit Mineralinin Flotör FS-2 Varlığında CaCl_2 - Verim Eğrisi

Çizelge 3.14. Potasyum Clat Varlığında CaCl_2 Konsantrasyonunun Hidromanyezit Verimine Etkisi

CaCl_2 Konsantrasyonu, ($\times 10^5$ M)	Gren Miktar, mg	Yüzen Miktar, mg	Verim, %
0	1005	836	83.2
1	1003	755	75.3
10	1001	829	82.8
100	1003	817	81.5
1000	1000	570	57.0



Şekil 3.13. Hidromanyezit Mineralinin KOI Varlığında CaCl₂- Verim Eğrisi

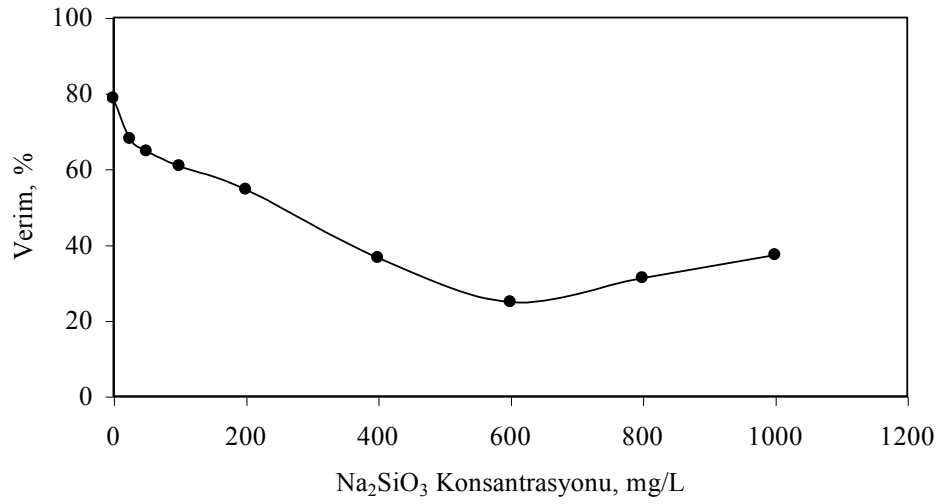
Çizelge 3.13 ve 3.14 ile Şekil 3.12 ve 3.13'den de görüldüğü üzere, yüzey yükünü tayin eden iyonlardan olan kalsiyum iyonu ortamına ilave edildiğinde KOI varlığında hidromanyezitin yüzebilirliği belirli ölçüde azaltırken, Flotınor FS-2 varlığında etkilememektedir.

3.6.1.5 Sodyum Silikat (Na₂SiO₃) Konsantrasyonunun Etkisi

Sodyum Silikatın hidromanyezit minerali üzerindeki bastırıcılık özelliğini belirlemek amacıyla sodyum silikat varlığında bir seri deney yapılmıştır. Deneylerde, Flotınor FS-2 konsantrasyonu 1000 mg/l ve doğal pH ile potasyum moleat konsantrasyonu 400 mg/l ve doğal pH sabit tutularak ortamına 25, 50, 100, 200, 400, 600, 800 ve 1000 mg/l konsantrasyonlarında Na₂SiO₃ eklenmiştir. Elde edilen sonuçlar sırasıyla Çizelge 3.15 ve 3.16 ile Şekil 3.14 ve 3.15'de verilmektedir.

Çizelge 3.15. Flotör FS-2 Varlığında Na_2SiO_3 'ın Hidromanyezit Verimine Etkisi

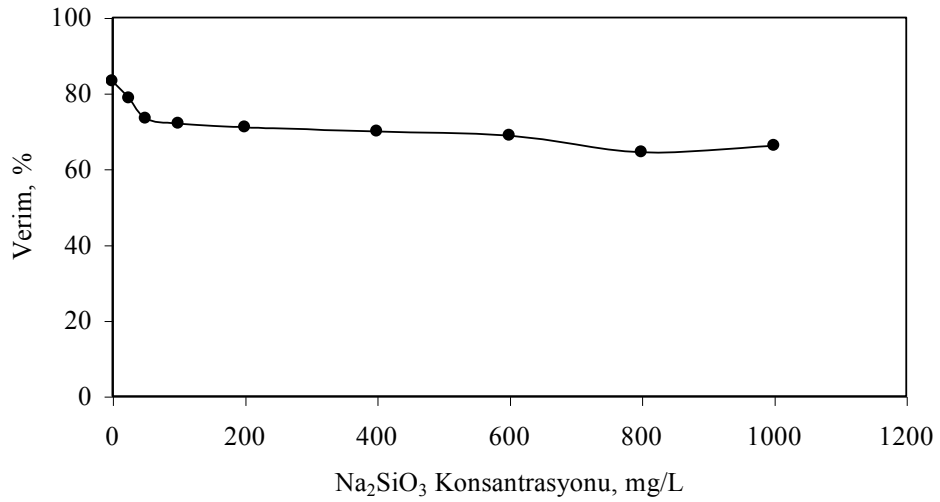
Na_2SiO_3 Konsantrasyonu, mg/ L	Gren Miktar, mg	Yüzen Miktar, mg	Verim, %
0	1003	789	78.7
25	1002	681	68.0
50	1000	647	64.7
100	1000	608	60.8
200	1004	548	54.6
400	1001	366	36.6
600	1001	249	24.9
800	1000	312	31.2
1000	1000	373	37.3



Şekil 3.14. Hidromanyezit Mineralinin Flotör FS-2 Varlığında Na_2SiO_3 - Verim Eğrisi

Çizelge 3.16. KO Varlığında Na_2SiO_3 'ın Hidromanyezit Verimine Etkisi

Na_2SiO_3 Konsantrasyonu, mg/ L	Gren Miktar, mg	Yüzen Miktar, mg	Verim %
0	1005	836	83.2
25	1001	788	78.7
50	1003	735	73.3
100	1003	722	72.0
200	1004	713	71.0
400	1000	699	69.9
600	1000	688	68.8
800	1000	644	64.4
1000	1005	665	66.2



Şekil 3.15. Hidromanyezit Mineralinin KO Varlığında Na_2SiO_3 - Verim Eğrisi

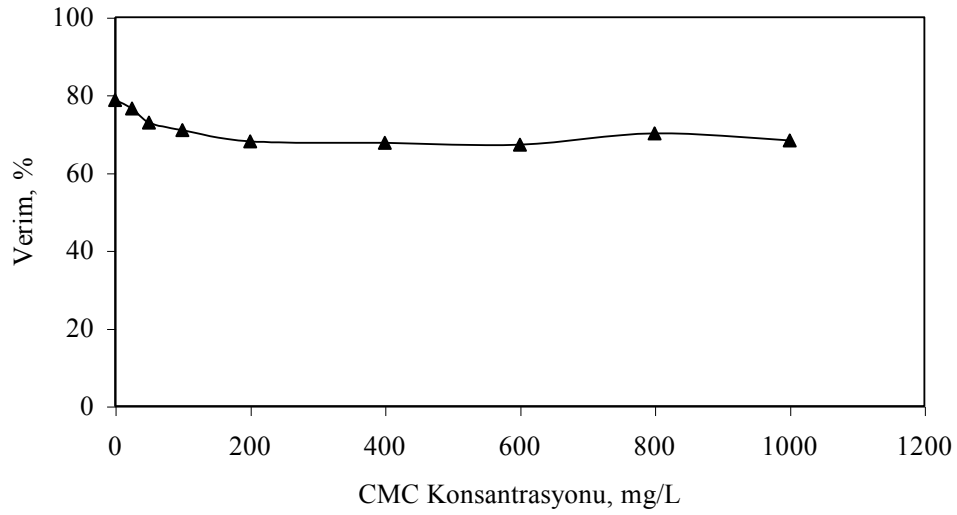
Çizelge 3.15 ve 3.16 ile Şekil 3.14 ve 3.15'ten de görüldüğü gibi Na_2SiO_3 hidromanyezit minerali için Flotınor FS-2 ortamında %50 civarında bastırıcılık sergilerken; Potasyum Oleat varlığında oldukça düşük oranlarda bastırıcı bir özellik göstermektedir.

3.6.1.6 Karboksi metil Sel ü loz (CMC) Konsantrasyonunun Etkisi

Karboksi metil sel ü lozün karbonat mineralleri için bastırıcılık özelliğ i daha önce yapılan çalış malar da belirtil mektedir. Karboksi metil sel ü lozün bilinen bu özelliğ i doğr ultusunda, deneysel çalış malar da manyezit minerali üzerindeki etkisini gör mek üzere karboksi metil sel ü lozla bir seri deney gerçekleştiril miştir. Deneylerde Fl otinor FS-2 konsantrasyonu 1000 mg/l ve doğal pH ile pot asyumoleat konsantrasyonu 400 mg/l ve doğal pH sabit tutularak orta na 25, 50, 100, 200, 400, 600, 800 ve 1000 mg/l konsantrasyonlar da manyezit içeren çözeltiye karboksi metil sel ü loz katılarak et kisi araştır ıl mıştır. El de edilen sonuç lar Ç izel ge 3.17 ve 3.18 ile Ş ekil 3.16 ve 3.17’ de gösteril mektedir.

Ç izel ge 3.17. Fl otinor FS-2 Varlığ ında CMC Konsantrasyonunun H idromanyezit Veri mine Etkisi

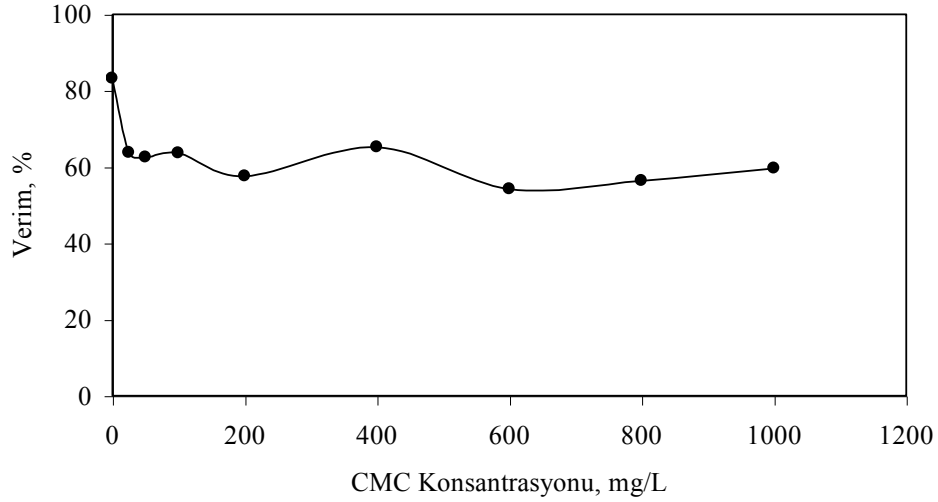
CMC Konsantrasyonu, mg/ L	Gren Mıktar, mg	Yüzen Mıktar, mg	Veri m %
0	1003	789	78.7
25	1000	765	76.5
50	1000	729	72.9
100	1002	711	71.0
200	1014	690	68.0
400	1002	678	67.7
600	1000	672	67.2
800	1003	703	70.1
1000	1007	688	68.3



Şekil 3.16. Hidromanyezit Mineralinin Flotör FS-2 Varlığında CMC- Verim Eğrisi

Çizelge 3.18. Potasyum Oleat Varlığında CMC Konsantrasyonunun Hidromanyezit Verimine Etkisi

CMC Konsantrasyonu, mg/ L	Gren Miktar, mg	Yüzen Miktar, mg	Verim %
0	1005	836	83.2
25	1002	639	63.8
50	1002	626	62.5
100	1007	640	63.6
200	1005	578	57.5
400	1001	653	65.2
600	1007	545	54.1
800	1006	567	56.4
1000	1001	597	59.6

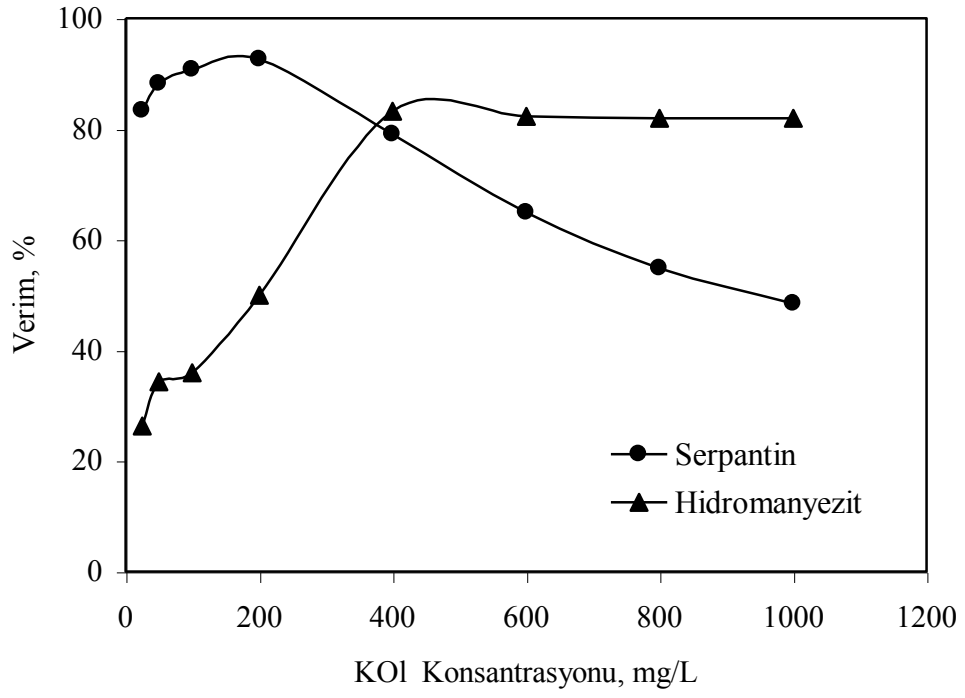


Şekil 3.17. Hidromanyezit Mineralinin KO Varlığında CMC- Verim Eğrisi

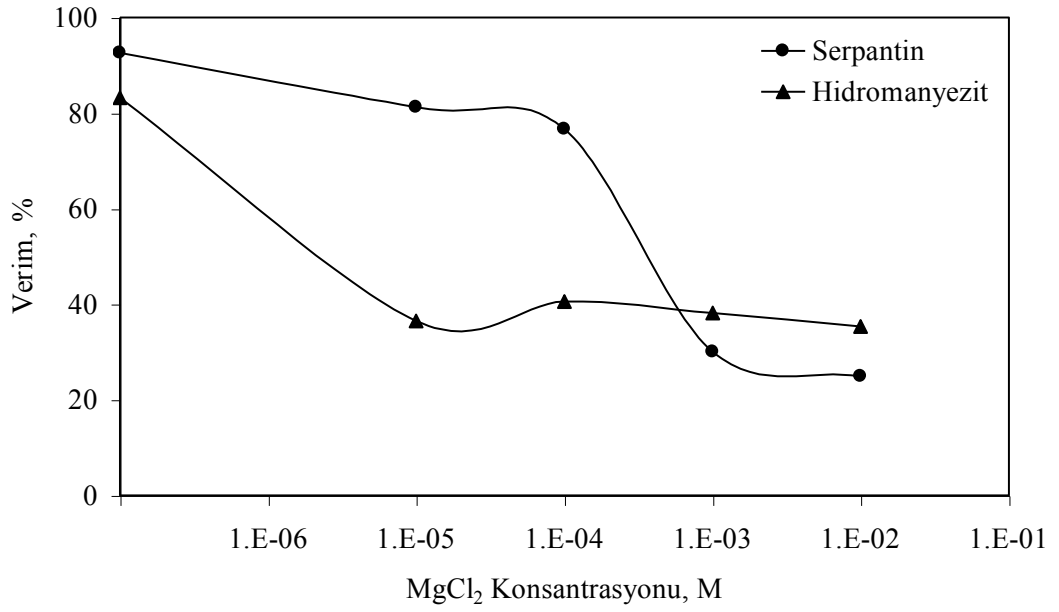
Çizelge 3.17 ve Şekil 3.16'dan görüldüğü üzere, CMC Flotiner FS-2 varlığında manyezit minerali üzerinde fazla bir etkisi olmamaktadır. Çizelge 3.18 ve Şekil 3.17'den görülebileceği gibi, CMC potasyumoleat toplayıcısı ile birlikte bulunduğu durumlarda ise, verimde yaklaşık %25'lik bir kayba yol açtığı görülmektedir.

3.7. Hidromanyezit ve Serpantin Minerallerinin Optimum Koşullarda Karşılaştırılması

Hidromanyezit minerali ile gerçekleştirilen mikro flotasyon çalışmalarından elde edilen optimum koşullar neticesinde Salda Gölü'nde bulunan hidromanyezit cevherlerinin flotasyon özellikleri belirlenmiştir. Belirlenen optimum koşullar şöyledir: Hidromanyezitin 400 mg/l KO konsantrasyonunda maksimum oranda yüzebildiği, $MgCl_2$ varlığında ise maksimum oranda basılabildiği tespit edilmiştir. Salda Gölü'nde hidromanyezit mineralleriyle birlikte bulunan serpantin mineralinden, flotasyon yöntemiyle ayrılması hedeflenen bu çalışmada, elde edilen koşulları desteklemek açısından hidromanyezit ve serpantin mineralleriyle karşılaştırılmalı bir seri deney yapılmıştır. Serpantin mineraliyle yapılan deneylerde hidromanyezit mineralinin yukarıda bahsedilen optimum koşulları temel alınmıştır. Karşılaştırılmış sonuçlar Şekil 3.18 ve 3.19'da verilmektedir.



Şekil 3.18. Hidromanyezit ve Serpantin'in KOI Konsantrasyonuna Bağlı Değişimi



Şekil 3.19. Hidromanyezit ve Serpantin'in MgCl₂ Konsantrasyonuna Bağlı Değişimi

3.8 Klasik Flotasyon Deneyleri

Elektrokinetik ölçümler ve mikro flotasyon deneyleri sonucu flotasyon özellikleri tesbit edilen Salda Gölü hidromanyezit cevherlerinin yantışı olan serpantiinden ayrılması için tuvenan cevher üzerinde klasik flotasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerin amacı, saf mineraller üzerinde kullanılan reaktiflerin etkisini tuvenan cevhere uygulanmasıdır. Böylece Türkiye’de kayda değer rezervlere sahip olan hidromanyezit cevherlerinin değerlendirilmesi söz konusu olacaktır.

3.8.1. Potasyum Oleat Miktarının İncelendiği Klasik Flotasyon Deneyleri

Mikro flotasyon deneyleri sonucunda, hidromanyeziti en iyi yüzdüren toplayıcı reaktifin potasyum oleat olduğu bulunmuştur. Bunun için, tamamı 0.1 mm altına indirilmiş tuvenan cevherle potasyum oleat miktarının etkisini inceleyen deneyler yapılmıştır. Deneylerde pülpte katı oranı %20, kıvam süresi 5 dakika ve köpük alması süresi 2 dakika olmak üzere sabit tutularak, potasyum oleat miktarı 50, 100, 200 ve 400 g/t olarak değiştirilmiştir. Deneylerde belirtilen toplayıcı reaktif miktarı iki kademede hücreye eklenerek klasik flotasyon deneyleri yapılmıştır. Deney sonuçları Çizelge 3.19’da gösterilmektedir.

3.8.2. Optimum Koşullarda Yapılan Klasik Flotasyon Deneyleri

Çizelge 3.19.’da görüldüğü gibi toplayıcı reaktif miktarının incelendiği deneyler sonucunda en iyi koşul 200 g/t (100+100 g/t) potasyum oleat miktarında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bu veriler doğrultusunda optimum toplayıcı reaktif miktarı 200 g/t sabit tutularak kademeli zenginleştirme deneyleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.20’de birleştirilmiş sonuçlar ise Çizelge 3.21’de gösterilmektedir.

Çizelge 3.19. Reaktif Miktarının İncelendiği Klasik Flotasyon Deney Sonuçları

KCl Miktarı, g/t	Ürünler	Miktar, %	MgO		CaO		SiO ₂		Fe ₂ O ₃	
			%	%V	%	%V	%	%V	%	%V
25+25	Konsantre-1	1.7	38.29	1.7	2.69	1.7	12.27	1.4	1.71	1.1
	Konsantre-2	3.3	38.16	3.4	2.82	3.4	12.06	2.8	1.85	2.3
	Artık	95.0	37.42	94.9	2.71	94.9	14.48	95.8	2.67	96.6
	Toplam	100.0	37.46	100.0	2.71	100.0	14.36	100.0	2.63	100.0
50+50	Konsantre-1	1.2	41.07	1.3	3.04	1.3	13.82	1.1	1.01	0.4
	Konsantre-2	3.5	36.53	3.4	2.84	3.8	12.17	2.9	1.88	2.5
	Artık	95.3	37.54	95.3	2.60	94.9	14.63	96.0	2.70	97.1
	Toplam	100.0	37.55	100.0	2.61	100.0	14.53	100.0	2.65	100.0
100+100	Konsantre-1	4.8	43.26	5.5	2.75	4.7	11.71	3.9	1.80	3.2
	Konsantre-2	3.4	42.31	3.9	2.92	3.6	10.42	2.4	1.48	1.9
	Artık	91.8	36.76	90.6	2.78	91.7	14.77	93.7	2.78	94.9
	Toplam	100.0	37.26	100.0	2.78	100.0	14.48	100.0	2.69	100.0
200+200	Konsantre-1	4.4	37.38	4.4	2.96	4.7	14.96	4.6	1.60	2.6
	Konsantre-2	5.3	39.11	5.5	3.08	5.8	14.86	5.5	1.38	2.7
	Artık	90.3	37.80	90.1	2.79	89.5	14.25	89.9	2.88	94.7
	Toplam	100.0	37.85	100.0	2.81	100.0	14.31	100.0	2.74	100.0

Çizelge 3.20. Optimum Koşullarda Yapılan Klasik Flotasyon Deneyi Sonuçları

KCl Miktarı, g/t	Ürünler	Miktar, %	MgO		CaO		SiO ₂		Fe ₂ O ₃	
			%	%V	%	%V	%	%V	%	%V
100+100	Konsantre-1	5.0	46.65	6.5	1.76	3.0	0.88	0.3	0.16	0.3
	Konsantre-2	8.0	44.23	9.9	1.98	5.5	1.15	0.6	1.35	3.7
	Konsantre-3	8.4	44.14	10.4	2.02	5.9	2.22	1.3	1.64	4.7
	Konsantre-4	9.6	44.36	11.9	2.16	7.2	2.56	1.7	1.88	6.2
	Konsantre-5	8.4	43.12	10.2	2.25	6.6	3.01	1.8	2.36	6.9
	Artık	60.6	30.01	51.1	3.40	72.0	22.56	94.3	3.75	78.2
	Toplam	100.0	35.59	100.0	2.87	100.00	14.49	100.0	2.90	100.0

Çizelge 3.21. Optimum Koşullarda Yapılan Klasik Flotasyon Deneyi Birleştirilmiş Sonuçları

KCl Miktarı, g/t	Ürünler	Miktar, %	MgO		CaO		SiO ₂		Fe ₂ O ₃	
			%	%V	%	%V	%	%V	%	%V
100+100	Konsantre	39.4	44.17	48.9	2.06	28.2	2.08	5.7	1.60	21.7
	Artık	60.6	30.01	51.1	3.40	71.8	22.56	94.3	3.75	78.3
	Toplam	100.0	35.59	100.0	2.87	100.0	14.49	100.0	2.90	100.0

Çizelge 3.23. Hidromanyezit-[Mg⁺²] Sisteminde Adsorbant Miktarının Tesbiti İçin Yapılan Deney Sonuçları

ADSORBSİYON ÖLÇÜMLERİ									
HİDROMANYEZİT				ADSORBSİYON YOĞUNLUĞU					
MgCl ₂ (M)	Miktar (g/20 cc)	pH	Mg (ppm)	Gi	Cd (ppm)	Gi - Cd	V (ml)	Adsorbsiyon Yoğunluğu (Γ)	Cd (M)
1. E-05	0.4	9.86	0.4188	10.866787	0.4188	10.4480	20	0.522399326	0.00001723
5. E-05	0.4	9.91	0.9425	11.837933	0.9425	10.8954	20	0.54477163	0.00003878
1. E-04	0.4	9.76	3.6975	13.051865	3.6975	9.3544	20	0.46771826	0.00015213
5. E-04	0.4	9.76	9.3650	22.763326	9.3650	13.3983	20	0.6699163	0.00038531
1. E-03	0.4	9.78	18.4588	34.902652	18.4588	16.4439	20	0.8221926	0.00075947
2. E-03	0.4	9.81	40.2590	59.181304	40.2590	18.9223	20	0.9461152	0.00165641
3. E-03	0.4	9.76	61.4725	83.459956	61.4725	21.9875	20	1.0993728	0.00252921
4. E-03	0.4	9.65	79.8455	107.738608	79.8455	27.8931	20	1.3946554	0.00328515
5. E-03	0.4	9.54	95.9200	132.017260	95.9200	36.0973	20	1.8048630	0.00394651
1. E-02	0.4	9.19	179.0875	253.410520	179.0875	74.3230	20	3.7161510	0.00736834
2. E-02	0.4	9.29	397.7243	496.197040	397.7243	98.4728	20	4.9236395	0.01636389
3. E-02	0.4	9.13	607.2243	738.983560	607.2243	131.7593	20	6.5879655	0.02498351
4. E-02	0.4	9.14	865.2623	981.770080	865.2623	116.5078	20	5.8253915	0.03560017
5. E-02	0.4	9.13	1102.4710	1224.556600	1102.4710	122.0856	20	6.1042800	0.04535984
1. E-01	0.4	9.09	2318.5910	2438.489200	2318.5910	119.8982	20	5.9949100	0.09539564

3.9 Adsorbsiyon Deneyleri

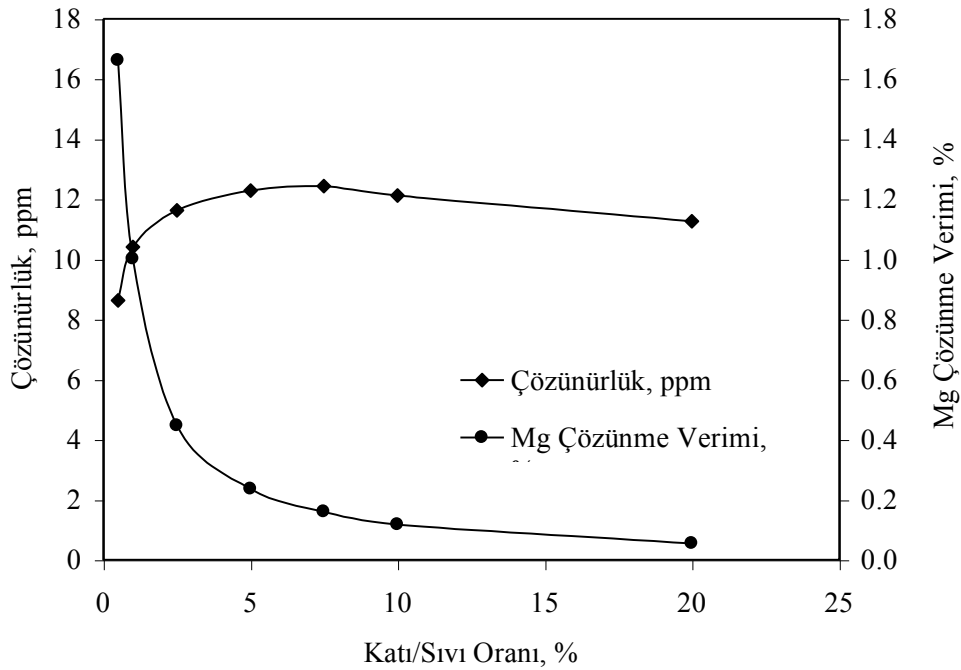
Salda Gölü'nden alınan hidromanyezit cevheri üzerine toplayıcı adsorplanma mekanizmasını açıklamak üzere saf hidromanyezit numuneleri ile bir seri çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalar sırasıyla hidromanyezitin çözünürlük deneyleri, adsorpsiyon yoğunluğu ölçümleri ve infrared spektroskop (FTIR) ölçümleridir.

3.9.1. Çözünürlük Deneyleri

Hidromanyezit cevherinin belirli katı oranlarında sabit sürede çözünürlük deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada 1 saatlik süre sabit tutularak farklı katı/sıvı oranlarında hidromanyezit çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerin katı/sıvı oranı %0.5, %1.0, %2.5, %5.0, %7.5, %10 ve %20 olarak değiştirilerek çözeltiliye geçen $[Mg^{+2}]$ miktarı tesbit edilmiştir. Elde edilen bu değerlere göre Mg çözünme verileri hesaplanmıştır. Elde edilen değerler Çizelge 3.22 ve Şekil 3.20'de gösterilmektedir.

Çizelge 3.22 Hidromanyezitin Çözünürlüğü ve Mg Çözünme Verimleri

Katı/Sıvı Oranı, %	pH	Mg, ppm	Mg Çözünme Verimi, %
0.5	10.41	8.6332	1.661
1.0	10.35	10.4096	1.001
2.5	10.21	11.6252	0.447
5.0	10.08	12.2822	0.236
7.5	10.04	12.4300	0.159
10.0	10.01	12.1200	0.117
20.0	9.98	11.2681	0.054



Şekil 3.20. Hidromanyezitin Çözünürlüğü ve Mg Çözünme Verimleri

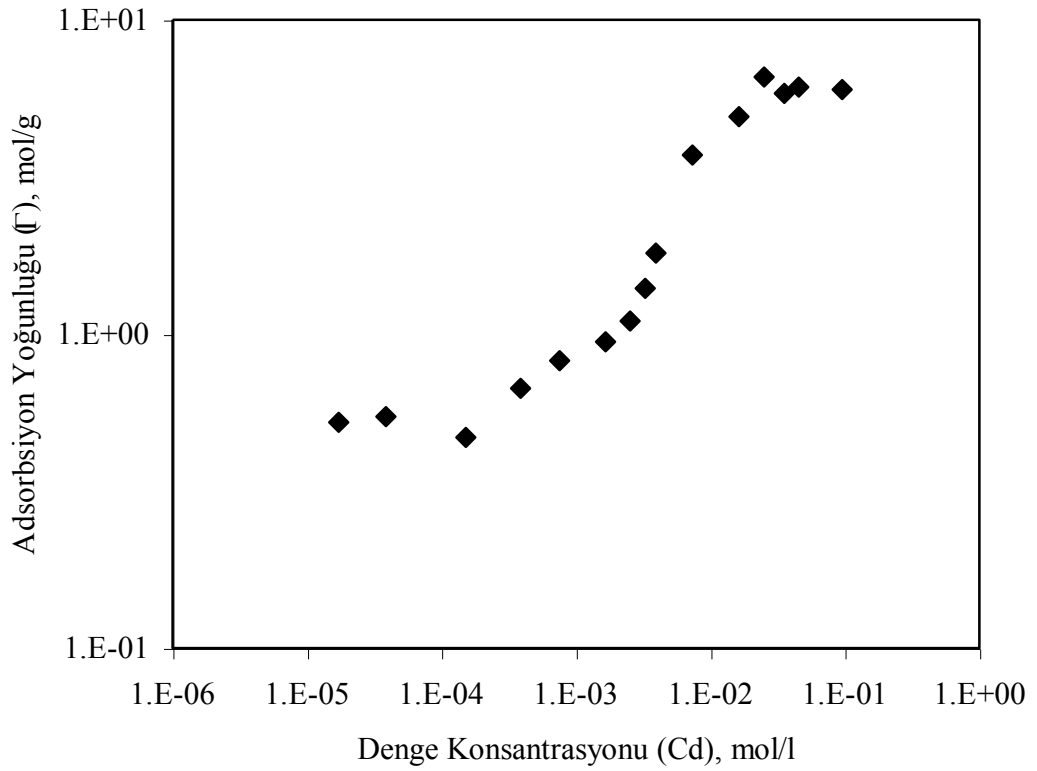
3.9.2 Adsorpsiyon Yoğunluğu Ölçümleri

Adsorpsiyon deneylerinde, adsorbant olarak $[Mg^{+2}]$ iyonları kullanılmış ve bu iyonun hidromanyezit yüzeyi ile etkileşimi incelenmiştir. Deneyler için değişik molaritelerde $[Mg^{+2}]$ 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 kısmında 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 [22]. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.23 ve Şekil 3.21’de verilmektedir.

$$\Gamma = \frac{(G - Cd) \times V}{m \times 1000} \quad (1)$$

Γ	: Adsorpsiyon Yoğunluğu	(mol/ m ²)
G	: Adsorbantın İlk Konsantrasyonu	(mol/ L)
Cd	: Adsorbantın Son Konsantrasyonu	(mol/ L)
V	: Çözelti Hacmi	(ml)
m	: Adsorbantın Miktarı	(g)



Şekil 3.21. Hidromanyezit-[Mg²⁺] Sisteminde Adsorpsiyon Eğrisi (Kıvam Süresi: 1 saat, Katı/Sıvı Oranı: 0.02)

Şekil 3.21’den görüldüğü üzere, hidromanyezit yüzeyine magnezyum iyonu adsorbe olmaktadır. Bu durum şekilde görüldüğü gibi magnezyum denge konsantrasyonu artmasıyla da ispatlanmaktadır.

3.9.3 Infrared Spektroskopi (FTIR) Ölçümleri

Hidromanyezit yüzeylerinde oleat iyonu ile (karbosilik asit) mineral katyonları arasındaki kimyasal bağ kanıtlanmak için FTIR ile çalışmalar yapılmıştır.

İncelenelerde kullanılan FTIR cihazı “Mattson 1000 FTIR Spectrometer” isimli cihazdır. Kuru numuneler KBr ile pellet yapılarak, sıvı haldeki FS-2 ise daha önceden hazırlanmış boş KBr pelletinin üzerine damlatılarak incelenmiştir.

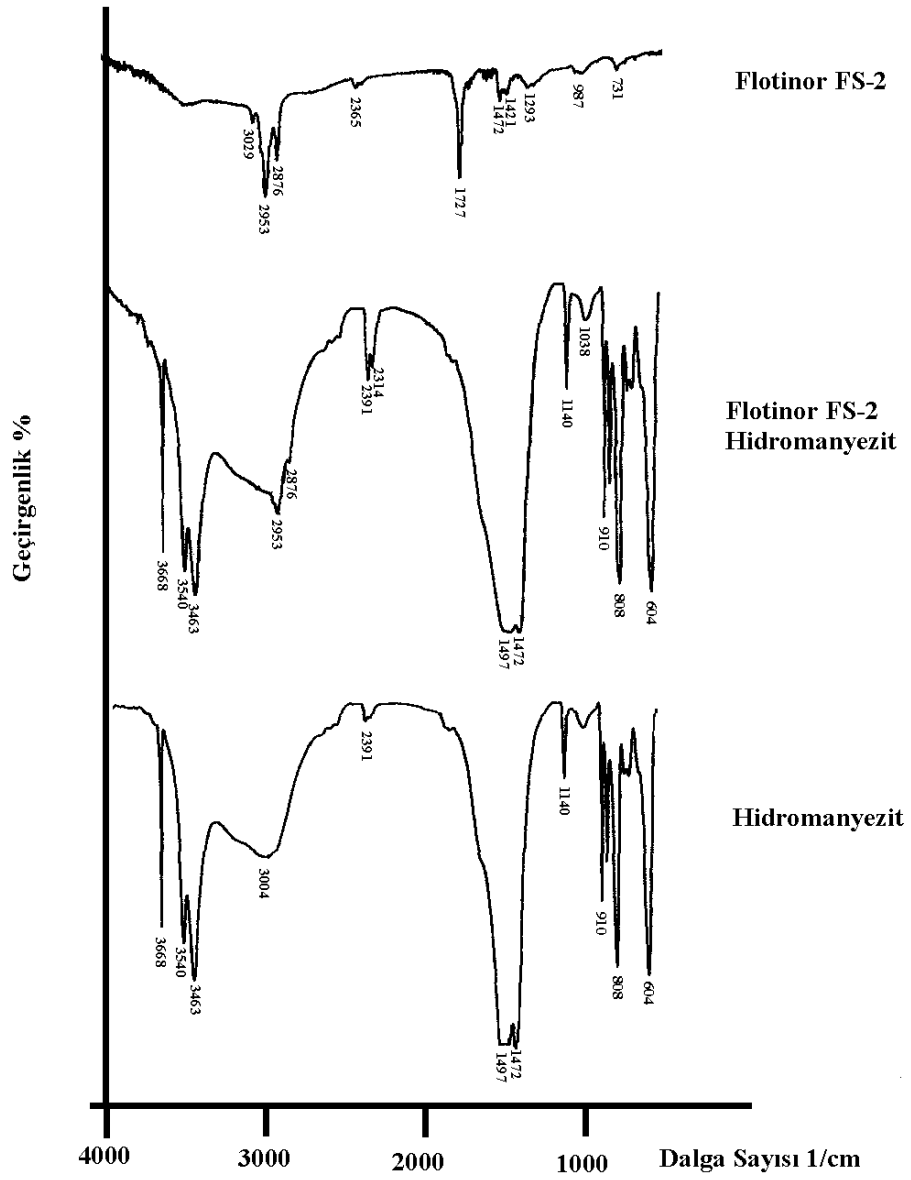
Ölçümlerde kullanılan hidromanyezit numuneleri, mikro flotasyon deneylerinde kullanılan saf hidromanyezit minerallerinin tamam 38 µm altındaki boyutundan hazırlanmıştır. Omatik havanda öğütülen numuneden 100 gr alınarak saf su ile 3 dakika karıştırılmış ve dengeli bir süspansiyon haline getirilmiştir. Yaklaşık 5 µm boyutlu süspansiyon FTIR için numunelerin hazırlanmasında kullanılmıştır.

Saf hidromanyezit minerallerini spektrofotometrik ölçümüne hazırlamak için kurutulmuş numuneden 1 gr alınmış ve 200 mg/l KCl 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.

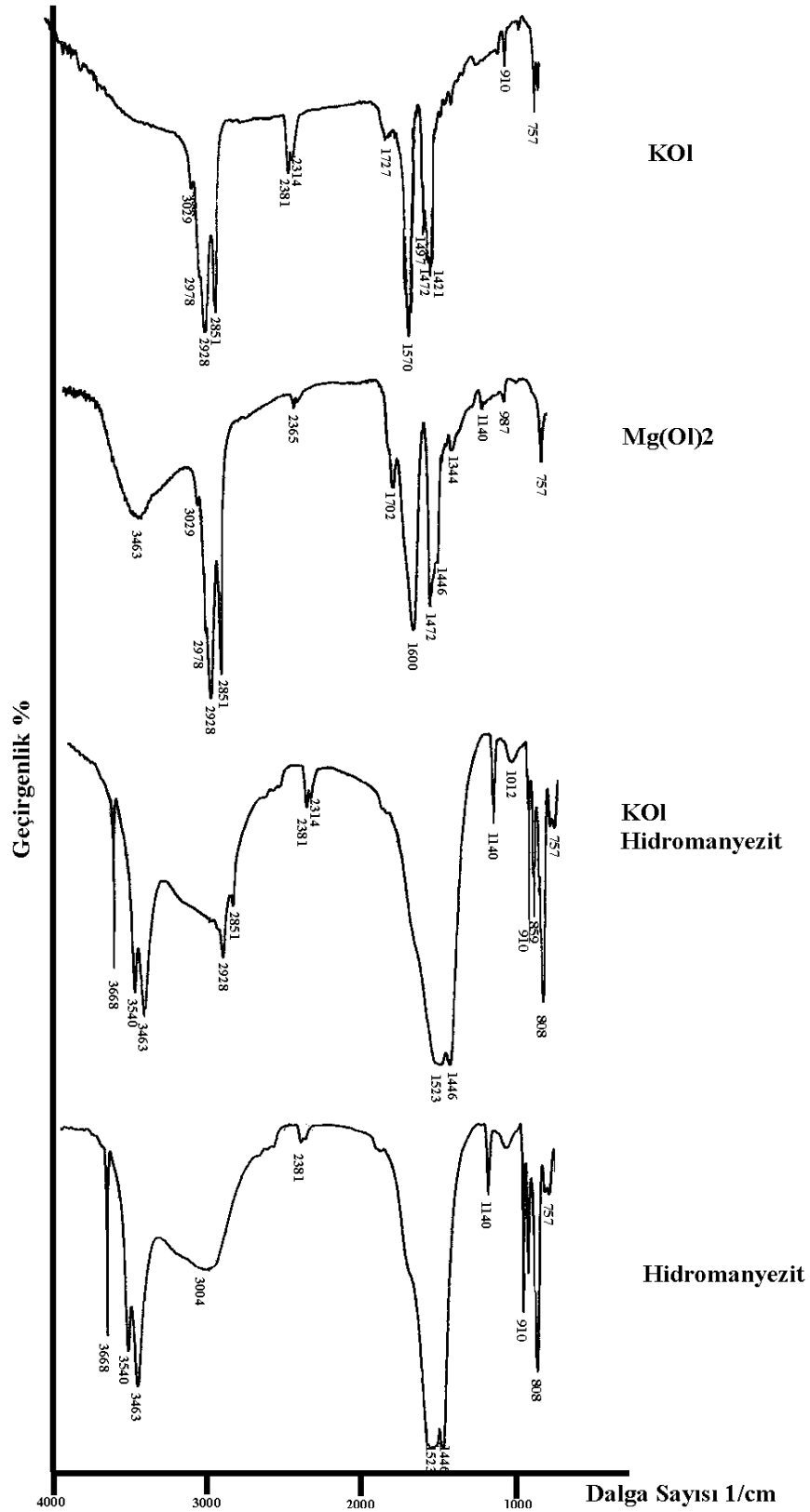
Hazırlanan katı numune 1/200 oranında KBr ile karıştırılmış ve 15 dakika agat havanda öğütülerek homojen bir karışım elde edilmiştir. Hazırlanan karışım kalıba konarak pellet cihazına yerleştirilmiştir. Bu cihazda, vakum altında 10 dakika 10 atmosfer basınç uygulanarak pellet numunesi hazırlanmıştır.

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

Deneylerde ilk adımlar olarak saf hidromanyezit minerallerinin, KCl ve FS-2'nin ve yüzeyde oluşması beklenen MgO_2 bileşiğinin FTIR spektrumları alınmıştır. Daha sonra ise KCl ve FS-2 ile muamele edilmiş hidromanyezit minerallerinin spektrumları alınmıştır. Bu spektrumlar birbirleriyle karşılaştırılarak sonuçlar alınmıştır. Elde edilen eğriler Şekil 3.22 ve 3.23'de verilmektedir.



Şekil 3.22 Hidromanyezitin Flotisor FS-2 Toplayıcısı ile Beraber Bulunduğu FTIR Eğrileri



Şekil 3.23. Hidromanyezitin KOI Toplayıcısı ile Beraber Bulunduğu FTIR EĞRİLERİ

Şekil 3.22 ve 3.23’de, hidromanyezitin infrared spektrofotometre yöntemiyle adsorpsiyon mekanizmaları görülmektedir. Yağ asitleri ve sabunların infrared spektrofotometre çalışmaları daha önce bazı araştırmacılar tarafından yapılmış ve

karakteristik bant frekansları verilmiştir [23-27]. Bu karakteristik bantlar aşağıda gösterilmektedir.

- 1650-1700 cm^{-1} bantları, asit karboksil (COOH) grubundaki C=O karbonil gerilim bağı,
- 1300-1430 cm^{-1} bantları, C-OH gerilim bağı,
- 1465 cm^{-1} bant, C-H deformasyon gerilim bağı,
- 1170-1320 cm^{-1} bantları, C-H gerilim bağı,
- 1400-1590 cm^{-1} bantları, C-O gerilim bağı,
- 1560-1630 cm^{-1} bantları Mg(O)_2 ,
- 3200-3600 cm^{-1} bantları H_2O hidrojen bağı göstermektedir.

Bu bilgiler doğrultusunda, hidromanyezit ile Potasyum oleat ve Flotonor FS-2 toplayıcı reaktifleri arasında kimyasal adsorplanma gerçekleşmediği, fiziksel adsorpsiyon olduğu görülmektedir.

4. SONUÇLAR

Salda Gölü'nden temin edilen hidromanyezit cevherinin flotasyon özelliklerini araştırmak üzere gerçekleştirilen çalışmalardan elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

1. Deneysel çalışmalarda kullanılan hidromanyezit cevheri MAS Madencilik Üretim ve Pazarlama Ltd Şirketi'ne ait, Salda Gölü kıyısındaki hidromanyezit oluşumlarından alınmıştır.
2. Elektrokinetik potansiyel çalışmalarında ve mikro flotasyon deneylerinde %05 saflıktaki hidromanyezit cevheri %45.86 MgO klasik flotasyon deneylerinde kullanılan cevher ise %67.34 MgO içerdiği tespit edilmiştir.
3. Hidromanyezit mineralinin yüzey özelliklerini tesbit etmek amacıyla ilk olarak hidromanyezit mineralinin süreye bağlı pH profili çıkartılmıştır. 4 saat süresince gerçekleştirilen pH profiline göre mineralin doğal pH değerinde önemli bir değişim görülmemiştir.
4. Salda Gölü'ne ait hidromanyezit mineralinin elektrokinetik potansiyellerinin tesbiti için yapılan ölçümlerde, hidromanyezit mineralinin yüzey yükü düşük pH değerlerinde pozitif, yüksek pH değerlerinde ise negatif olduğu; eş elektrik noktasının ise (iep) yaklaşık pH=10.5 olduğu tespit edilmiştir.
5. İletkenliğin sağlanması ve geniş bir pH aralığında yapılan ölçümlerde iyonik kuvvetin etkisini azaltmak amacıyla hazırlanan çözeltilere farklı konsantrasyonlarında eklenen NaCl'nin hidromanyezitin yüzey yüküne bir etkisi olmadığı görülmüştür.
6. Hidromanyezit mineralinin yüzey yükünü değiştiren iyonlardan (pdi) Ca^{+2} iyonlarının etkisini incelemek amacıyla farklı konsantrasyonlarda çözeltilere eklenen Ca^{+2} iyonlarının konsantrasyonunun artmasıyla hidromanyezitin yüzey yükünün pozitif yöne değiştiği görülmüştür.

7. Hidromanyezit mineralinin yüzey yükünü değiştiren iyonlardan (pdi) Mg^{+2} iyonlarının etkisini incelemek amacıyla farklı konsantrasyonlarda çözeltiye eklenen Mg^{+2} iyonlarının konsantrasyonun artmasıyla hidromanyezitin yüzey yükünün pozitifeye yöneldiği görülmüştür.

8. Hallimond hücresiyle gerçekleştirilen mikro flotasyon deneylerinde il olarak kollektör cinsinin etkisi incelenmiştir. Bunun için öncelikle Flotisor FS-2 ve Potasyum Oleat gibi karbonat minerallerinin yüzdürülmesinde kullanılan iki yağ asidi kullanılmıştır. Yapılan deneylerde kullanılan Flotisor FS-2 ve KO konsantrasyonları 25-1000 mg/l arasında değiştirilmiştir. Potasyum Oleat toplayıcısı kullanıldığında hidromanyezitin yüzebilirliğinin 400 mg/l konsantrasyonunda %80'lere ulaştığı görülmüştür. Flotisor FS-2 toplayıcısıyla yapılan deneylerde ise, verimin yüksek toplayıcı miktarlarında potasyum oleata göre daha düşük kaldığı tespit edilmiştir.

9. pH'nın etkisinin incelendiği mikro flotasyon deneylerinden en uygun sonuçlar her iki toplayıcı için doğal pH değerlerinde (FS-2 için 9.80, KO için 10.5) elde edilmiştir.

10. Hallimond hücresiyle gerçekleştirilen mikro flotasyon çalışmalarında, saf hidromanyezit mineralinin yüzey yükünü tamamen değiştiren ve hidromanyezit minerali için potansiyeli tayin eden iyonlardan biri olan magnezyum iyonları ortama ilave edildiğinde hidromanyezitin yüzebilirliği KO varlığında gözle görülür ölçüde azaltmaktadır. Ortamda magnezyum iyon konsantrasyonu arttıkça, hidromanyezitin mineralinin yüzebilirliğinin %80'lerden %5 düzeylerine düştüğü saptanmıştır.

11. Saf hidromanyezit mineralinin yüzey yükünü tamamen değiştiren ve hidromanyezit minerali için potansiyeli tayin eden iyonlardan biri olan kalsiyum iyonları ortama ilave edildiğinde KO varlığında hidromanyezitin yüzebilirliği belirli ölçüde azaltırken, Flotisor FS-2 varlığında hidromanyezitin yüzebilirliği etkilenmemektedir.

12. Sodyum Silikatın hidromanyezit minerali üzerindeki bastırıcılık özelliğini belirlemek amacıyla yapılan deneyler sonucunda Na_2SiO_3 'ün FS-2 ile yapılan deneylerde etkin olduğu, KO'de ise etkisinin daha sınırlı olduğu saptanmıştır.

13. Karbonatlı cevherler için etkili bir bastırıcı olan karboksimetil selülozün (CMC) Flotonor FS-2 varlığında manyezit minerali üzerinde fazla bir etkisi olmadığı, potasyum oleat toplayıcısı ile birlikte bulunduğu durumlarda ise, veriminde yaklaşık %25'lik bir kayba yol açtığı görülmüştür.

14. Salda Gölü'nden alınan hidromanyezit cevheri üzerine toplayıcı adsorplanma mekanizmasını açıklamak üzere saf hidromanyezit numuneleri üzerinde gerçekleştirilen çözünürlük deneyleri sonucunda ise oldukça düşük $[Mg^{+2}]$ çözünme verimleri elde edilmiştir. Hidromanyezit yüzeyine magnezyum iyonunun adsorbsiyonunu görmek amacıyla magnezyum iyon konsantrasyonuna bağlı olarak yapılan ölçümler sonucunda, magnezyum denge konsantrasyonu arttıkça adsorplanmanın da arttığı görülmüştür.

15. Yapılan infrared spektrofotometre (FTIR) ölçümleri sonucunda, $[CO_3^{-2}]$ iyonu potasyum oleat ve Flotonor FS-2 reaktiflerinin $[RCOO]$ iyonu ile yer değiştirme ve böylece reaktifin hidromanyezitin bünyesine kimyasal olarak adsorblandığı tesbit edilmiştir.

16. Elektrokinetik ölçümler ve mikro flotasyon deneyleri sonucu flotasyon özellikleri tesbit edilen Salda Gölü hidromanyezit cevherlerinin yantışı olan serpantininden ayrılması için tuvenan cevher üzerinde gerçekleştirilen klasik flotasyon deneyleri sonucunda optimum potasyum oleat miktarı 200 g/t olarak belirlenmiştir. Tuvenan cevherle klasik flotasyon ünitesinde gerçekleştirilen 5 kademeli deneyler sonucunda %44.17 MgO içerenli hidromanyezit konsantresi yaklaşık %50 verimle elde edilmiştir. Elde edilen konsantrenin CaO içeriği %2.06, SiO₂ içeriği %2.08 ve Fe₂O₃ içeriği ise %1.60 olarak bulunmuştur.

KAYNAKLAR

- [1] <http://web.vt.net/~daba/Mineral/crystal/Monoclinic-Prismatic.html>
- [2] <http://web.vt.net/~daba/Mineral/data/Hydromagnesite.html>
- [3] **Braithwaite, C. J. R., Zedef, V.**, Living Hydromagnesite Stromatolites from Turkey, *Sedimentary Geology*, 92, pp. 1-5, 1994.
- [4] **Braithwaite, C. J. R., Zedef, V.**, Hydromagnesite Stromatolites and Sediments in an Alkaline Lake, Salda Gölü, Turkey, *Journal of Sedimentary Research*, Vol. 66, September, pp. 991-1002, 1996.
- [5] **Stamatakis, M. G.**, 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*, Vol. 104, September-December, pp. 179-186, 1995.
- [6] **Calvo, J. P., Stamatakis, M. G., Migganas, A. C.**, Clastic Huntite in Upper Neogene Formations of the Kozani Basin, Macedonia, Northern Greece, *Journal of Sedimentary Research*, Vol. A65, No. 4, October, pp. 627-632, 1995.
- [7] **Greek Minerals**, Huntite, *Industrial Minerals*, October, pp. 49, 1993.
- [8] **O'Driscoll, M.**, Caustic Magnesia Markets, Playing with Fire, *Industrial Minerals*, March, pp. 23-45, 1994.
- [9] **Bolger, R.**, Flame Retardant Minerals, *Industrial Minerals*, January, pp. 29-39, 1996.
- [10] **World of Minerals**, Eurobrom & Ince min in FR Marketing Alliance, *Industrial Minerals*, April, pp. 27-28, 1998.

- [11] **Hatjilazari dou, K, Chal ki opoul ou, E, Grossou-Valta, M,** Greek Industrial Minerals, Current Status and Trends, Industrial Minerals, June, pp. 45-63, 1998.
- [12] **Schmidt, R,** In the Line of Fire, Flame Retardants Overview Industrial Minerals, February, pp. 37-41, 1999.
- [13] **Microfine Minerals,** Limited Report, Utracarb, 2000.
- [14] **Kirschbaum G,** Minerals on Fire, Flame Retardants Look to Mineral Solutions, Industrial Minerals, September, pp. 61-67, 2001.
- [15] **[http:// www specialchemcom](http://www.specialchem.com)**
- [16] **Toure, B, Cuesta, J. L, Gaudon, P, Benhassaine, A, Crespy, A,** Fire Resistance and Mechanical Properties of a Huntite/ Hydromagnesite/ Antimony trioxide / Decabromodiphenyl Oxide Filled PP-PE Copolymer, Polymer Degradation and Stability, 53, pp. 371-379, 1996.
- [17] **Mbrii, et. al.,** Flame Retardant and a Flame-Retardant Resin Composition Containing the Same, United States Patent and Trade mark Office, Patent Bibliographic Database, 5 057.367, October 15, 1991.
- [18] **Dixit, et. al.,** Reduced Sidestream Smoke Smoking Article Wappers, Methods of Making Such Wappers and Smoking Articles Made from Such Wappers, United States Patent and Trade mark Office, Patent Bibliographic Database, 5.253.660, October 19, 1993.
- [19] **Tachikawa, et. al.,** Abrasion Resistant Wire, United States Patent and Trade mark Office, Patent Bibliographic Database, 5.425.992, June 20, 1995.
- [20] **Süel, B,** Sürekli Mknatıslı (REMS Tipi) Manyetik Ayırıcılarda Çeşitli Parametrelerin Ayırma Etkinliği Açısından İncelenmesi, İTÜ Maden Fakültesi Lisans Tezi, Haziran, 1998.
- [21] **Uygur, N,** Hdromanyezitin Çeşitli Özelliklerinin Belirlenmesi, İTÜ Maden Fakültesi Lisans Tezi, Eylül, 1998.
- [22] **Gchos, C, Hdrier, D,** Zu Fragen der Optimierung von Sammlerregimen bei der Flotation, Freiberg Forschungshefte: A 790, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig pp. 101-114, 1989.

- [23] **Leja, J., Poling, G. W.**, On the Interpretation of Contact Angle, Fifth Mineral Processing Congress, pp. 325-332, 1960.
- [24] **Atkins, P. W., Cugston, M. J.**, Principles of Physical Chemistry, Longman, 1982.
- [25] **Peter, K., Vollhardt, C.**, Organic Chemistry, International Student Edition, W. H. Freeman and Company, 1987.
- [26] **Brandao, P. R. G., Poling, G. W.**, 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, pp. 1463-1475, 1988.
- [27] **Gence, N., Özdağ, H.**, Surface Properties of Magnesite and Surfactant Adsorption Mechanism, International Journal of Mineral Processing, Elsevier Science Publishers B. V., pp. 37-47, 1995.

ÖZGEÇMİŞ

1974 yılında Eskişehir’de doğan G hat FİRAT, 1994 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Maden Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü’ne girmiştir. 1998 yılında Maden Mühendisi olan G hat FİRAT, aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Cevher ve Kömür Hazırlama Program’nda Yüksek Lisans öğrenimine başlamış ve halen devam etmektedir.