

**DOLOMITİN BORAKSLI ORTAMDAKİ
FLOKÜLASYON DAVRANIŞI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kim. Müh. Hande KISMET

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 27 Mayıs 1996

Tezin Savunulduğu Tarih : 12 Haziran 1996

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Selma TÜRKAY

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Ekrem EKİNCİ

Yard. Doç. Dr. Yüksel AVCIBAŞI GÜVENİLİR

HAZİRAN 1996

ÖNSÖZ

Bu çalışmada, tinkal cevherinden bor tuzları üretimi sırasında cevherle birlikte bulunan ve başlıca dolomit ile montmorillonitten oluşan suda çözünmeyen maddelerin flokülasyon yöntemi ile ayrılmasını iyileştirmek üzere dolomitin borakslı ortamlardan flokülasyonu incelenmiştir.

Bu tezi hazırlamama olanak sağlayan ve çalışmalarımın her aşamasında yakın destek ve yardımlarını gördüğüm Sayın Hocam Prof. Dr. Selma TÜRKAY' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, görüş ve düşünceleriyle yardımlarını esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Nusret BULUTCU' ya, özellikle çalışmalarım süresince ve tezimi hazırlamam sırasında çok büyük desteğini gördüğüm Dr. Gülsel GÜR' e ve tüm Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı mensuplarına, birlikte çalıştığım arkadaşlarıma da teşekkürlerimi sunarım.

Bugüne gelebilmemde, bana büyük emeği geçen aileme şükranlarımı ifade etmeyi bir borç bilirim.

MAYIS, 1996

Hande KISMET

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	vii
ÖZET	viii
SUMMARY	ix
BÖLÜM 1. GİRİŞ VE ÇALIŞMANIN AMACI	1
BÖLÜM 2. TEORİK KISIM	3
2.1. Bor Mineralleri	3
2.1.1. Tinkal Cevherinin Oluşumu ve Yapısı	4
2.1.2. Bor Tuzlarının Türkiye Açısından Önemi	5
2.2. Tinkal Cevherinden Boraks Tuzları Üretimi	7
2.2.1. Tinkal Konsantresi Üretimi	7
2.2.2. Boraks Pentahidrat Üretimi	10
2.2.3. Boraks Dekahidrat Üretimi	12
2.3. Flokülasyon Mekanizması	14
2.3.1. Van Der Waals Etkileşimi	16
2.3.2. Elektriksel Etkileşim	16
2.3.3. Hidratasyon Etkisi	19
2.3.4. Hidrofobik Etkileşim	19
2.3.5. Sterik Etkileşim	19
2.3.6. Polimer Köprülemesi	20
2.4. Dolomitin Flokülasyonu	24
2.5. Dolomit ve Montmorillonit Karışımlarının Flokülasyonu	25
BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	29
3.1. Kullanılan Hammaddeler	29
3.1.1. Dolomit	29
3.1.2. Flokülanlar	29
3.1.3. Saf Boraks Dekahidrat	31
3.2. Çalışma Yöntemi	32
3.2.1. Analiz Yöntemleri	32
3.2.2. Flokülasyon Deneyleri	33
3.2.3. Bulanıklık Ölçümleri	34
3.3. Dolomit Numunesinin Karakterizasyonu	34

3.4.	Dolomitin Flokülasyonu	35
3.4.1.	Flokülasyona Etki Eden Değişkenlerin Seçimi	35
3.4.2.	Flokülan Cinsinin Etkisi	36
3.4.3.	Sıcaklığın Etkisi	38
3.4.4.	Boraks Konsantrasyonunun Etkisi	45
3.5.	Tinkal Cevherinde Bulunan Yüksek Dolomit İçerikli Suda Çözünmeyen Maddelerin Flokülasyonu	50
SONUÇLAR VE ÖNERİLER		53
KAYNAKLAR		55
ÖZGEÇMİŞ		58



ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 Konsantratör tesisi akım şeması	9
Şekil 2.2 Kırka bor bileşikleri tesisinde boraks pentahidrat ünitesi akım şeması	11
Şekil 2.3 Bandırma boraks fabrikası teknolojik akım şeması	13
Şekil 2.4 Stabil bir süspansiyon için potansiyel enerji eğrileri	15
Şekil 2.5 Stabil olmayan bir süspansiyon için potansiyel enerji eğrileri	15
Şekil 2.6 Elektriksel çift tabaka oluşumu	17
Şekil 2.7 Zeta potansiyeli ile yüzey potansiyelinin ilgisi	18
Şekil 2.8 (a) Köprüleme flokülasyonunun, (b) Adsorplanmış polimer fazlası ile tekrar stabilizasyonunun şematik gösterimi	21
Şekil 2.9 Negatif yüklü tanecik ile adsorplanmış katyonik polimer etkileşimi için elektrostatik yama modeli	24
Şekil 2.10 Çeşitli flokülânlar ile polimer miktarına bağlı olarak bulanıklık değişimi, (a) Mavi (b) Beyaz	27
Şekil 3.1 Jar test cihazı deney düzeneği	34
Şekil 3.2 Çeşitli flokülânlar ile polimer miktarına bağlı olarak bulanıklık değerlerinin değişimi, 35 °C, % 0 Na ₂ B ₄ O ₇	37
Şekil 3.3 Çeşitli flokülânlar ile polimer miktarına bağlı olarak bulanıklık değerlerinin değişimi, 35 °C, % 3 Na ₂ B ₄ O ₇	38
Şekil 3.4 Çeşitli flokülânlar ile polimer miktarına bağlı olarak bulanıklık değerlerinin değişimi, 65 °C, % 0 Na ₂ B ₄ O ₇	39
Şekil 3.5 Çeşitli flokülânlar ile polimer miktarına bağlı olarak bulanıklık değerlerinin değişimi, 65 °C, % 3 Na ₂ B ₄ O ₇	39
Şekil 3.6 Çeşitli flokülânlar ile polimer miktarına bağlı olarak bulanıklık değerlerinin değişimi, 65 °C, % 8 Na ₂ B ₄ O ₇	40

Şekil 3.7	Çeşitli flokülânlar ile polimer miktarına bağlı olarak bulanıklık değerlerinin değişimi, 65 °C, % 15 Na ₂ B ₄ O ₇	40
Şekil 3.8	Farklı sıcaklıklarda flokülân miktarına bağlı olarak bulanıklık değişimi, FO4190, % 0 Na ₂ B ₄ O ₇	42
Şekil 3.9	Farklı sıcaklıklarda flokülân miktarına bağlı olarak bulanıklık değişimi, FO4290, % 0 Na ₂ B ₄ O ₇	42
Şekil 3.10	Farklı sıcaklıklarda flokülân miktarına bağlı olarak bulanıklık değişimi, FO4400, % 0 Na ₂ B ₄ O ₇	43
Şekil 3.11	Farklı sıcaklıklarda flokülân miktarına bağlı olarak bulanıklık değişimi, FO4290, % 3 Na ₂ B ₄ O ₇	44
Şekil 3.12	Farklı sıcaklıklarda flokülân miktarına bağlı olarak bulanıklık değişimi, FO4400, % 3 Na ₂ B ₄ O ₇	44
Şekil 3.13	Farklı boraks konsantrasyonlarında flokülân miktarına göre bulanıklık değişimi, FO4190, 35 °C	46
Şekil 3.14	Farklı boraks konsantrasyonlarında flokülân miktarına göre bulanıklık değişimi, FO4290, 35 °C	46
Şekil 3.15	Farklı boraks konsantrasyonlarında flokülân miktarına göre bulanıklık değişimi, FO4400, 35 °C	47
Şekil 3.16	Farklı boraks konsantrasyonlarında flokülân miktarına göre bulanıklık değişimi, FO4290, 65 °C	48
Şekil 3.17	Farklı boraks konsantrasyonlarında flokülân miktarına göre bulanıklık değişimi, FO4400, 65 °C	48
Şekil 3.18	Farklı boraks konsantrasyonlarında flokülân miktarına göre bulanıklık değişimi, FO4490, 65 °C	49
Şekil 3.19	Farklı boraks konsantrasyonlarında flokülân miktarına göre bulanıklık değişimi, FO4650, 65 °C	49

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1 Önemli bor mineralleri ve bileşimleri	3
Tablo 2.2 Dünya bor rezervleri	6
Tablo 2.3 Dolomit örneklerinin kimyasal analizi	25
Tablo 3.1 Deneylerde kullanılan flokülânlar	30
Tablo 3.2 Flokülânların kimyasal yapıları	31
Tablo 3.3 Dolomit numunesinin kimyasal bileşimi	35
Tablo 3.4 Beyaz renkli suda çözünmeyen safsızlığın deka ve pentahidrat üretim koşullarında flokülasyonu	51
Tablo 3.5 Beyaz renkli suda çözünmeyen safsızlığın tinkal konsantresi üretim koşullarında flokülasyonu	52

ÖZET

Eskişehir Kırka' daki tinkal cevheri Dünya' nın en büyük boraks yatağını oluşturmaktadır. Ana bileşeni boraks dekahidratın yanısıra tinkal cevheri, yatağın yerine bağlı olarak % 20-45 civarlarında suda çözünmeyen maddeler de içermektedir. Bu maddelerin, yine yatağın yerine bağlı olarak değişen miktarlarda dolomit ve montmorillonit cinsi kil minerallerinden oluştuğu bilinmektedir. Tinkal cevherinden; bor tuzları üretiminde cevherden gelen bu suda çözünmeyen maddelerin boraks çözeltilerinden ayrılmaları flokülasyon yöntemi ile gerçekleştirilmektedir. Dolomit-montmorillonit karışımlarının flokülasyonunda; dolomit içeriğinin artması ile flokülasyon kötüleşmekte, hatta bazı koşullarda mümkün bile olmamaktadır.

Bu çalışmada, sadece dolomitin bor tuzları üretim koşullarında flokülasyonu incelenerek, flokülasyon mekanizmasının belirlenmesi ve böylece dolomit-montmorillonit karışımlarını daha iyi floküle edebilmek için gereken koşulların belirlenmesi amaçlanmıştır.

Deneylerde farklı boraks içerikli çözeltilerde (% 0; 3; 8; 15; 30) 30 g/l dolomit içerecek şekilde hazırlanan süspansiyonların farklı sıcaklıklarda (35, 65 ve 95 °C) ve çeşitli yükteki sentetik polimerler ile flokülasyonu yapılmış ve flokülan sarfiyatına bağlı olarak elde edilen çözeltilerin bulanıklık değişimleri saptanmıştır.

Çalışmada elde edilen en önemli sonuç, dolomitin flokülasyon mekanizmasının dolomit ve montmorillonit karışımlarınınkinden tamamen farklı olmasıdır. Şöyle ki negatif yüzey yükü taşıyan dolomit ve montmorillonit taneciklerine iyonik olmayan veya anyonik yapıdaki polimerlerin adsorpsiyonu ağırlıklı olarak hidrojen köprüleri üzerinden gerçekleşmektedir. Buna karşılık negatif yük taşıyan dolomit tanecikleri üzerine iyonik olmayan veya anyonik polimerler adsorbe olmamakta, sadece katyonik yapıdaki polimerler elektriksel çekim kuvvetleri ile adsorbe olmaktadır.

SUMMARY

FLOCCULATION BEHAVIOUR OF DOLOMITE IN BORAX SOLUTIONS

Tincal ore in Kırka- Eskişehir(Turkey) is the largest borax deposit of the World. The main constituent being water-soluble borax decahydrate, tincal ore contains 20-45% of water insoluble materials which consist mainly of dolomite and montmorillonite in varying proportions. In conventional beneficiation process, a large part of these impurities are removed from the ore by washing it at ambient temperature with dilute solution. Tincal concentrate thus produced is dissolved in dilute borax solution at high temperature and the rest of the water insoluble materials are separated from the concentrated borax solution by flocculation in order to obtain a clear solution for the crystallization of borax deca and pentahydrates. The flocculation operation is the most important step of the whole process, because inefficient flocculation can cause problems such as contamination of the product with impurities, a loss of yield and environmental pollution.

In a previous work, in which flocculation of dolomite- montmorillonite during the productions of borax compounds was investigated, it was determined that the dolomite content of the water insoluble materials was an important parameter effecting the flocculation, and turbidities of supernatants obtained from flocculations increased with the increase of the dolomite content of the water insoluble materials.

In this study, flocculation behaviour of dolomite, instead of dolomite-montmorillonite mixtures was investigated under the conditions simulated to the productions of tincal concentrate, borax deca and pentahydrate, in order to evaluate the flocculation mechanism of dolomite in borax solutions. Thus it can be possible to enhance the flocculation efficiency of tincal slimes by an surface modification of dolomite particles.

The dolomite sample used in the study was obtained from Marmara Island. The chemical composition of the sample are given in Table 1.

Table 1. Chemical composition of dolomite used in the study

Moisture (%)	Loss of ignition (%)	CaO (%)	MgO (%)	Acid insoluble (%)
0.38	47.37	33.01	19.55	0.07

Various polymeric flocculant used in the study are listed in Table 2.

Table 2. Flocculant used in the study

Trade name	Company	Chemical composition	Charge
FO4190	SNF Floerger	PAM+ADAMMeCl Copolymer	Cationic (10%)
FO4290	SNF Floerger	PAM+ADAMMeCl Copolymer	Cationic (20%)
FO4400	SNF Floerger	PAM+ADAMMeCl Copolymer	Cationic (30%)
FO4490	SNF Floerger	PAM+ADAMMeCl Copolymer	Cationic (40%)
FO4650	SNF Floerger	PAM+ADAMMeCl Copolymer	Cationic (55%)
SUPERFLOC N100	Cyanamid	Polyacrylamide (PAM)	Nonionic
SUPERFLOC A100	Cyanamid	Hydrolyzed PAM	Anionic (10%)
Polyethylenoxide	Union Carbide	PEO	Nonionic

All flocculation experiments were performed using a Jar Test apparatus modified by a thermostated jacket to carry out the flocculation at different temperatures. Suspensions of 30 g/l solid density were prepared in borax solutions of known concentrations and the mixtures were agitated at 130 rpm for 30 minutes. 0.05 % solutions of flocculants were added and the suspensions were further agitated for floc formation for 1 minute. After being allowed to settle for 10 minutes, the turbidities of supernatants were measured with the Hach Turbidimeter.

The parameters affecting the flocculation of dolomite were chosen as the type of flocculant, the temperature and the borax concentration of the suspension.

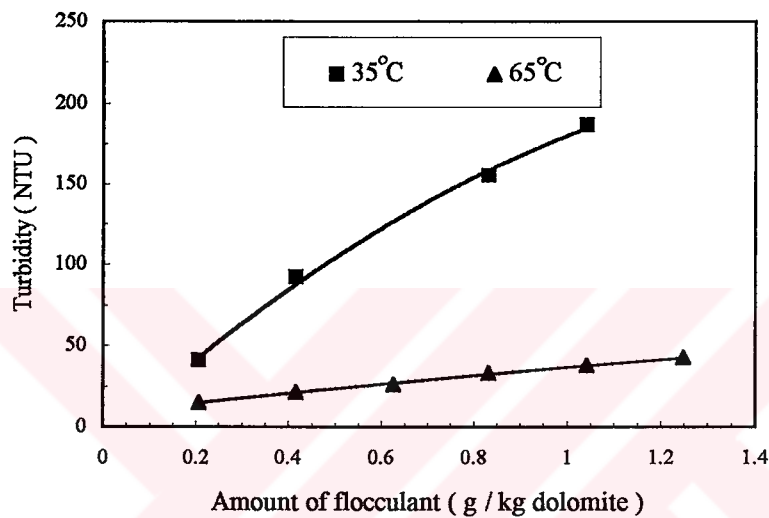
Effect of the type of flocculant on flocculation

Suspensions of dolomite in distilled water and 3% borax solution were flocculated with polyethylenoxide, non-ionic and anionic polyacrylamide and cationic acrylamide-2-propen amide copolymer. Even though polyethylenoxide was reported to be used for the flocculation of dolomite in distilled water in the literature we could be able to flocculate the dolomite with both of polyethylenoxide and non-ionic and anionic polyacrylamides. Instead of non-ionic and anionic flocculant, cationic polyacrylamide flocculants were flocculated easily the dolomite in both of distilled water and 3% borax solution. This means that adsorption of polyelectrolytes onto the dolomite surface is through the electrostatic attraction. Since charged particles are stabilized by electrical repulsion, the adsorption of oppositely charged polymers could reduce or eliminate this repulsion and caused flocculation simply for this reason. The restabilization of particles by excess polymer could then be a result of charge reversal (e.g. negative particles could become positively charged by the adsorption of excess cationic polymer).

Effect of the temperature on flocculation

The flocculation results of dolomite in distilled water and 3% borax solution at 35 and 65 °C with 20% cationic (FO4290) flocculant were compared in Figure 1. For the suspension in distilled water, increasing the temperature from 35 °C up to 65 °C had as positive effect on the flocculation. For the suspension in 3% borax solution the same increase in temperature caused an increase of turbidity of supernatant.

a)



b)

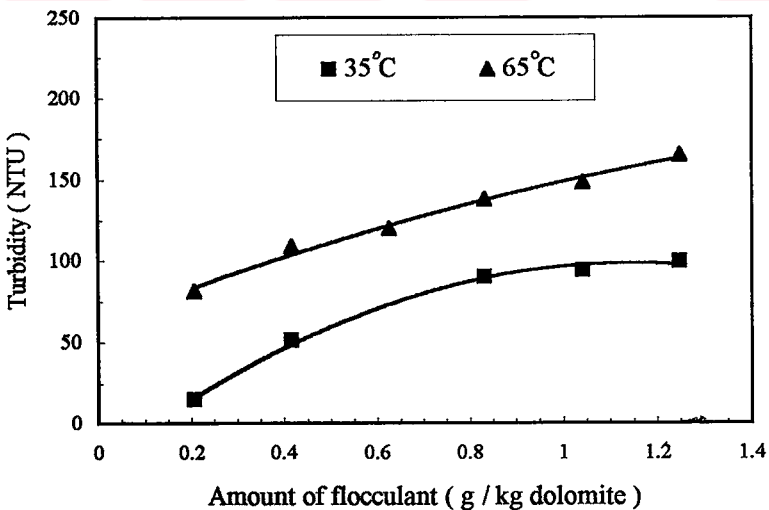


Figure 1. Turbidities of supernatant solutions at two different flocculation temperatures
a) Distilled water b) 3% Na₂B₄O₇

It is generally thought that increase in temperature improves flocculation, although this is not always the case, since a change in temperature will exert different effects in different systems.

Instead of 20% cationic flocculant (FO4400) was used for the flocculation of suspensions in 3% borax solution at 35 and 65 °C and the results obtained at 65 °C were better than those at 35 °C. This means that by increasing the temperature the surface charge of dolomite particle became more negative.

Effect of the borax concentration of suspensions

As an example of the effect of the borax concentration, the result obtained for the flocculations of dolomite in 0, 3, 8 and 15% borax solutions with 30% cationic flocculant (FO4400) at 65 °C are given in Figure 2.

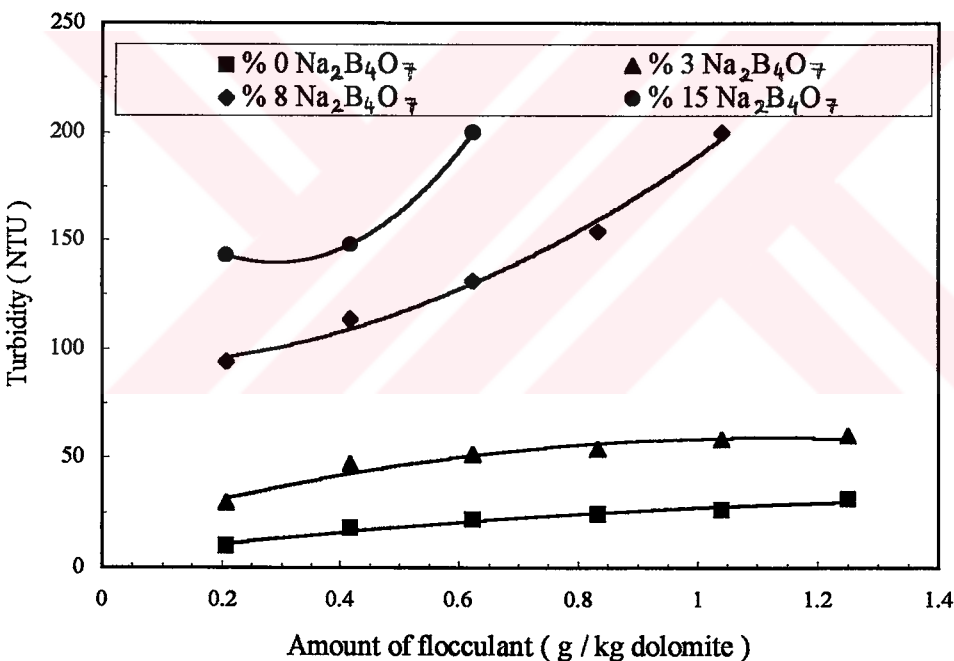


Figure 2. Effect of borax concentration on the turbidity of supernatant solution

Increasing the borax concentration of suspensions from 0 to 15% had a negative effect on the flocculation, and the optimal charge density of flocculants increasing the borax concentration. This means that the charge of dolomite surface became more negative when the borax concentration of the suspension increased. In Figure 3, effect of the charge density of flocculant can be seen for the flocculation of dolomite in 8% borax solution at 65 °C.

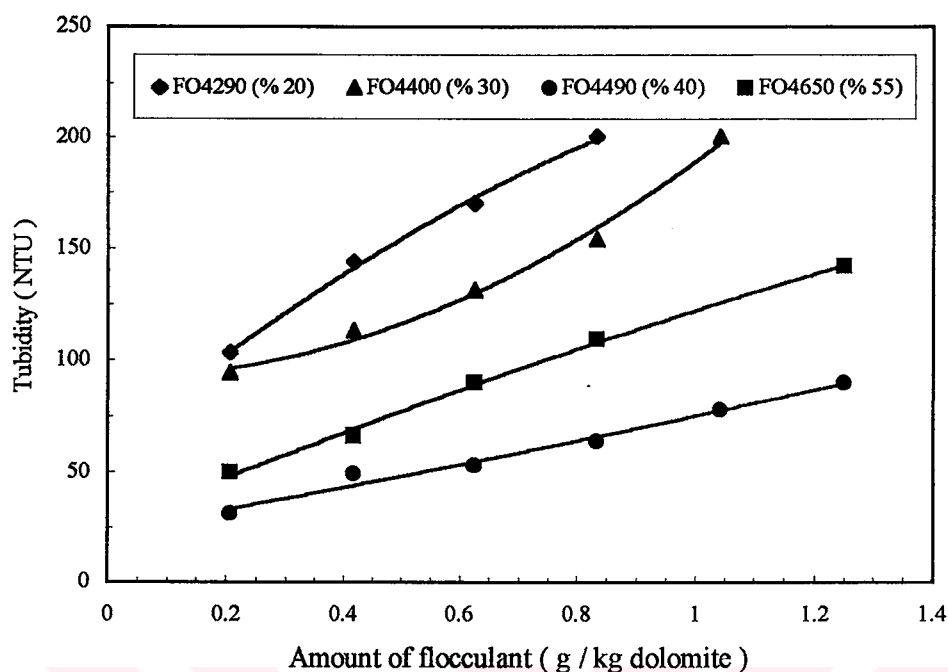


Figure 3. Turbidities of supernatant solutions after flocculation of dolomite with various flocculants

The most important results of this study are those that the flocculation mechanism of dolomite is the charge neutralization between the negative particles and positive charged polyelectrolytes, and the charge of dolomite surface is becoming more negative with increasing the temperature and the borax concentration of the suspension. The practical application of these results were tried by flocculating of dolomite-montmorillonite mixture under the conditions of tinal concentrate, borax decahydrate and borax pentahydrate productions.

For this purpose, the suspensions of the water insoluble material of tinal ore which contains 22.5% montmorillonite and 77.5% dolomite were prepared in 15% and 30% borax solutions, and were flocculated at 95 °C with polyethylene oxide and polyacrylamides. Before flocculations, a small amounts of cationic flocculant were added to the suspensions for the charge neutralization of dolomite, and then the required amount of non-ionic or anionic flocculants were added. The turbidities of supernatants were low when compared with the results obtained without charge neutralization. This means that charge neutralization before flocculation can cause an increase in the flocculation efficiency.

BÖLÜM 1

GİRİŞ VE ÇALIŞMANIN AMACI

Türkiye Dünya' nın en büyük tinkal cevheri rezervlerine sahiptir. Etibank' a ait işletmelerde tinkal cevherinden önce konsantre tinkal, daha sonra ise konsantre tinkalden rafine boraks deka ve pentahidrat üretilir. Kırka' da halen yapılmakta olan yeni bir tesiste de tüvenan tinkal cevherinden doğrudan rafine boraks pentahidrat üretimi gerçekleştirilecektir.

Suda çözünen boraks dekahidrat yapısındaki cevher % 20-45 oranlarında suda çözünmeyen safsızlıklar içermektedir. Hem konsantre tinkal, hem de rafine boraks bileşikleri üretiminde suda çözünmeyen safsızlıkların boraks çözeltilerinden ayrılması, üretimlerin başladığı zamandan beri işletmelerin en sorunlu kısımlarını oluşturmuştur. Halen konsantre tinkal üretiminde atık süspansiyonundaki katıların ayrılması, süspansiyonların göletlerde uzun süre dinlendirilmesi ile gerçekleşmektedir. Boraks deka ve pentahidrat üretimlerinde ise katı sıvı ayrılması flokülasyon yöntemi ile yürütülmektedir.

Tinkal cevherindeki suda çözünmeyen maddeler, başlıca cevher yatağının yerine göre değişen oranlarda dolomit ve montmorillonitten oluşmuştur. Bu maddelerin bor tuzları üretim koşullarındaki flokülasyon davranışlarının incelendiği bir çalışmada, suda çözünmeyen madde bileşiminin flokülasyonu etkileyen en önemli değişkenlerden biri olduğu saptanmıştır[1]. Bu çalışmada incelenen tüm yüksüz, anyonik ve katyonik yapıdaki flokülantlar ile flokülasyonda suda çözünmeyen maddelerin dolomit içeriğinin artması ile flokülasyon kötüleşmiş, hatta bazı koşullarda düşük dolomit içerikliler floküle olurken, yüksek dolomit içerikliler floküle bile olamamıştır.

Tüm bu sonuçlar, dolomitin flokülasyon mekanizmasının montmorillonitinkinden farklı olduğu düşüncesini doğurmuştur. Bu nedenle bu çalışmada dolomit-montmorillonit karışımları yerine sadece dolomitin bor tuzları üretim koşullarında flokülasyonunu inceleyerek flokülasyon mekanizmasının belirlenmesi ve böylece dolomit-montmorillonit karışımlarını daha iyi floküle edebilmek için gereken koşulların belirlenmesi amaçlanmıştır.



BÖLÜM 2

TEORİK KISIM

2.1. Bor Mineralleri

Borun yeryüzünde bilinen yüze yakın mineralinden yalnızca yedi tanesi ekonomik değer taşır. Bunlar suda çözünebilen tinkal (boraks) ve kernit (razorit) ile çözünmeyen kolemanit, üleksit, pandermit, borasit ve sassolittir. Tablo 2.1' de önemli bor mineralleri ve bileşimleri verilmiştir [2].

Tablo 2.1. Önemli Bor Mineralleri ve Bileşimleri

Adı	Bileşimi	Formülü	% B ₂ O ₃	% H ₂ O
Tinkal (Ham boraks)	Na ₂ O.2B ₂ O ₃ .10H ₂ O	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O	36.5	47.2
Tinkalkonit	Na ₂ O.2B ₂ O ₃ .5H ₂ O	Na ₂ B ₄ O ₇ .5H ₂ O	47.8	30.9
Kernit (Razorit)	Na ₂ O.2B ₂ O ₃ .4H ₂ O	Na ₂ B ₄ O ₇ .4H ₂ O	50.9	26.4
Üleksit	Na ₂ O.2CaO.5B ₂ O ₃ .16H ₂ O	Na ₂ Ca ₂ B ₁₀ O ₁₈ .16H ₂ O	43.0	35.6
Probertit	Na ₂ O.2CaO.5B ₂ O ₃ .10H ₂ O	Na ₂ Ca ₂ B ₁₀ O ₁₈ .10H ₂ O	49.6	25.6
Kolemanit	2CaO.3B ₂ O ₃ .5H ₂ O	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .5H ₂ O	50.8	21.9
Meyerhofferit	2CaO.3B ₂ O ₃ .7H ₂ O	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .7H ₂ O	46.7	28.2
İnyoit	2CaO.3B ₂ O ₃ .13H ₂ O	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ .13H ₂ O	37.6	42.2
Pandermit	4CaO.5B ₂ O ₃ .7H ₂ O	Ca ₄ B ₁₀ O ₁₉ .7H ₂ O	49.8	18.1
Kurnakovit	2MgO.3B ₂ O ₃ .15H ₂ O	Mg ₂ B ₆ O ₁₁ .15H ₂ O	37.3	48.3
Borasit	5MgO.MgCl ₂ .7B ₂ O ₃	Mg ₃ B ₇ O ₁₃ Cl	62.2	-
Hidroborasit	CaO.MgO.3B ₂ O ₃ .6H ₂ O	CaMgB ₆ O ₁₁ .6H ₂ O	50.5	26.2
Sassolit (Doğalborikasit)	B ₂ O ₃ .3H ₂ O	H ₃ BO ₃	56.3	43.7
Tünellit	SrO.3B ₂ O ₃ .4H ₂ O	SrB ₆ O ₁₀ .4H ₂ O	54.3	18.7

Sodyum boratların en önemlisi olan tinkal, doğal boraks dekahidratıdır. Dünyanın en büyük tinkal yatağı Türkiye’ de Kırka’ da bulunmaktadır. Tinkalkonit, doğal pentahidratıdır. Genelde yüzeydeki tinkalin suyunu kaybetmesi ile oluşur.

Kalsiyum boratların en önemlisi ise kolemanittir. En büyük kolemanit yatakları da Türkiye’ dedir. Üleksit ve probertit borat yataklarında, diğer minerallerle birlikte karışık olarak bulunur.

2.1.1. Tinkal Cevherinin Oluşumu ve Yapısı

Kırka tinkal cevherinin ana yapısı boraks dekahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) olup, kernit ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) yapısına nadiren rastlanmaktadır. Cevher, yatağın durumuna göre değişik miktarlarda suda çözünmeyen safsızlıklar içerir. Bu suda çözünmeyen safsızlıklar dolomit, kil cinsi maddeler ve suda çözünmeyen bor tuzlarından (genellikle üleksit halinde) ibarettir. Cevher yatağında bulunan üleksitin miktarı kontakt zonlarında giderek artmaktadır. Bunlar yanında hümitik asit benzeri organik maddeler de mevcuttur. Bu maddelerin cevher yatağındaki dağılımları oldukça farklıdır [3].

Cevher yatağında, üleksit yanında kolemanit, inyoit, tünellit, hidroborasit, tinkalkonit, kurnakovit ve Meyerhofferit de bulunmaktadır , ancak bu minerallerin oranları çok düşüktür [4].

Mevcut yatak üç ana cins cevherden oluşmaktadır. Bunlar;

a) Camsı cevher: Bu cevher tipi, mevcut yataktaki cevherin yağmur ya da yeraltı sularıyla çözünüp yeniden kristallenmesi ile oluşmuştur. İri kristal kümeleri halinde ve oldukça saf yapıdadır. Ancak, bu cevher cinsi mevcut yatağın çok az bir kısmını oluşturmakta ve diğer cevher cinsleri arasında gelişigüzel dağılım göstermektedir.

b) Tabakalı cevher: Mevcut yatağın yaklaşık % 10’ unu oluşturan bu cevher cinsi, tinkal minerali ile suda çözünmeyen diğer minerallerin birbirini takip eden katmanları

halinde dizilmesiyle oluşmuştur. Bu yatak, % 75-80 tenörlü (% 27-29 B_2O_3) olup, camsı cevher hariç, yatağın en yüksek tenörlü kısmını oluşturur.

c) Bileşik cevher: Cevher yatağının % 90' ına yakın kısmını oluşturan bu cevher cinsi, % 60-70 tenörlü (% 23-25 B_2O_3) olup bu tenör, taban zonuna doğru daha da düşebilmektedir(% 20 B_2O_3). Bu cevherde, tinkal minerali ile diğer mineraller birbirine iyice karışmış haldedir.

Cevher yatağında ayrıca ana bant killer mevcut olup düşük B_2O_3 içerikli bu kısımlar konsantratöre verilmeden atılmaktadır.

Daha önce yapılan çalışmalarda, cevher içerisindeki kil cinsinin montmorillonit olduğu yapılan kimyasal ve X-ray analizleri sonucunda tesbit edilmiştir. Cevher yatağının büyük bir kısmını oluşturan bileşik cevherin içerdiği bu suda çözünmeyen maddelerin % 50-60' ının montmorillonit ve kalanının dolomitten oluştuğu, tabakalı cevherde ise bu oranın dolomit lehine değiştiği ve dolomit yanında kalsitinde($CaCO_3$) varolabileceği saptanmıştır [5, 3].

2.1.2. Bor Tuzlarının Türkiye Açısından Önemi

Türkiye Dünya' nın en büyük bor minerali rezervlerine sahiptir. Bor minerali rezervlerinde Türkiye' yi, A.B.D., S.S.C.B., Şili, Çin Halk Cumhuriyeti ve Arjantin takip etmektedir [6]. Tablo 2.2, Dünya bor rezervlerini göstermektedir.

Etibank' ın son yıllarda yaptığı çalışmalarla Türkiye' nin görünür bor rezervleri yaklaşık 800 milyon tona; görünür muhtemel rezervlerinin toplamı ise 2.443.142.000 tona ulaşmıştır. Türkiye' de bulunan rezervlerde göz önüne alındığı zaman Dünya bor tuzu rezervi 1.323.000.000 tondur. Türkiye bu rezervlerin % 63' üne sahiptir. Türkiye' deki bor rezervlerinin tamamı Etibank' ın sorumluluğu altındadır.

Tablo 2.2. Dünya Bor Rezervleri (B_2O_3 bazında) [7]

Ülkeler	Rezerv (Ton)	% Payı
Türkiye	803.000.000	63.3
A.B.D.	209.000.000	16.4
S.S.C.B.	136.000.000	10.7
Şili	41.000.000	3.2
Çin Halk Cumhuriyeti	36.000.000	2.8
Peru	22.000.000	1.7
Bolivya	19.000.000	1.5
Arjantin	9.000.000	0.7
Toplam	1.323.000.000	100.0

Türkiye Dünya bor rezervlerinin % 63' üne sahip olmasına karşın, ilk bor madeninin bulunduğu 1865 yılından 1979 yılına kadar geçen süre içerisinde ocaklardan üretilen tüvenan tinkal ve kolemanit cevherlerinin bir kısmı doğrudan bir kısmı ise zenginleştirilip B_2O_3 içeriği yükseltildikten sonra yurt dışına satılmıştır. 1979 yılında bor madenlerinin işletme hakkının özel sektörden alınıp Etibank' a devredilmesinden sonra Bigadiç, Emet, Kestelek ve Kırka İşletmelerinde modern anlamda zenginleştirme tesisleri, Kırka ve Bandırma' da ise zenginleştirilmiş bor minerallerini işleyerek boraks pentahidrat, boraks dekahidrat, susuz boraks ve borik asit üreten fabrikalar kurulmuştur. Bor bileşiklerinden olan bu ürünler bünyelerinde su bulundurduğu için ara ürün niteliğindedir. Ülkemizde halen katma değeri yüksek, nihai bor ürünleri üretimi yapılamadığı gibi A.B.D. ile Japonya' da büyük kullanım olanakları olan cam yünü ve cam elyafı ise yurdumuzda çok düşük kapasiteli iki tesiste özel sektör tarafından üretilmektedir[1,8].

Türkiye' de bor hammaddeleri ve bor bileşikleri üretimi Etibank' a bağlı müesseseler tarafından yapılmaktadır. Bigadiç' te kolemanit ve üleksit üretimi, Emet bölgesinde kolemanit üretimi, Kırka bölgesinde konsantre tinkal ve bor bileşikleri üretimleri gerçekleştirilmektedir. Kırka Bor Türevleri Tesisi; çözme, kristallendirme-kurutma ve ergitme olmak üzere üç bölümden oluşmaktadır. Bandırma' da ise bor bileşikleri üretimi amacıyla üç ayrı tesis kurulmuştur. Bunlar Boraks, Borik Asit ve Sodyum Perborat Tesisleri' dir.

2.2. Tinkal Cevherinden Boraks Tuzları Üretimi

2.2.1. Tinkal Konsantresi Üretimi

Kırka tinkal cevher yatağından açık ocak işletme yöntemi ile çıkarılan tüvenan cevherin tabakaları arasında bulunan kil katmanları açık ocakta ayrılmaktadır. Ocaktan çıkarıldığında ortalama % 20-29 B_2O_3 içeren cevherin, konsantratör tesisinde zenginleştirilmesi ile -6mm boyutlu ve % 32 B_2O_3 içerikli konsantre üretilmektedir. %30-35 suda çözünmeyen madde içeriği de % 10-12 civarına düşürülmektedir.

Uygulanan projeye göre zenginleştirme tesisinden en az % 35.5 B_2O_3 içerikli konsantre üretimi planlanmış [9, 10], ancak bugüne kadar istenilen B_2O_3 içeriğinde konsantre üretilmemiştir. Bu durum hem konsantre satış bedelini etkilemiş, hem de rafinasyon tesisinde büyük problemler ortaya çıkarmıştır.

Mevcut tesisteki cevher zenginleştirme yönteminin temelini, ortam sıcaklığında boraksça doygun yıkama çözeltisi ile -6 mm' ye kadar kırılmış cevherin yaklaşık 1/1 oranında karıştırılması ile elde edilen karışımın yıkayıcılarda (skraber) yıkanması oluşturmaktadır. Bu şekilde daha yumuşak ve dağılabilir yapıdaki suda çözünmeyen maddeler ana çözeltide disperse edilerek cevher zenginleştirilmektedir. Suda çözünmeyen maddelerin disperse olmasındaki ana etki partiküllerin diğer partiküllerle, karıştırıcı elemanı ve cidarla çarpışmasıdır. Bu yolla daha yumuşak maddeler tercihli olarak ufalanarak yıkama çözeltisine geçmektedir.

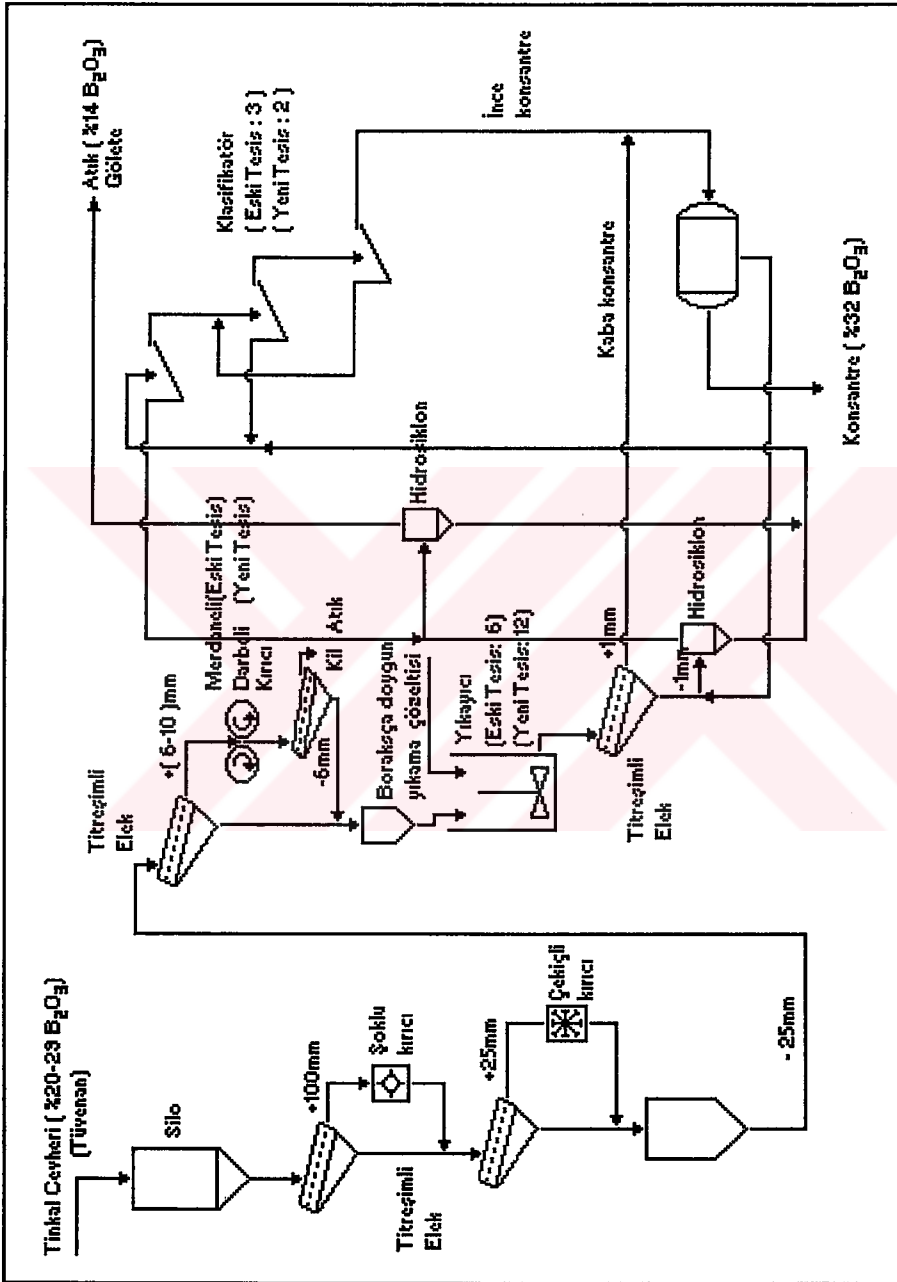
Konsantratör tesisine nakledilen tüvenan cevher, 100 mm açıklıklı titreşimli elekten geçirilip elek üstü şoklu kırıcıda kırılarak 25 mm açıklıklı eleğe beslenmektedir. Bu eleğin üstü ise çekiçli kırıcıya gönderilmektedir. Kırılmış cevher birbirinden bazı ufak farklılıklar gösteren eski ve yeni tesisler denilen iki ayrı tesiste işlenmektedir.

Eski tesiste kırılmış cevher mevsim şartlarına göre 6 veya 10 mm açıklıklı elekten eilenmekte, elek altı ana çözelti ile süspansiyonlanıp katı/sıvı oranı yaklaşık % 50 olacak şekilde yıkayıcılara beslenmektedir. Elek üstü ise merdaneli kırıcıdan

geçirilerek bir kil eleğine beslenmekte merdaneli kırıcıda oluşan kil pestilleri elek üstü olarak atılmaktadır. Elek altı ise yıkayıcılara beslenmektedir. Eski tesisteki yıkayıcılar 6 adet olup birbirine seri halde bağlanmıştır. Cevher bu yıkayıcılarda yaklaşık 15 dakika kalmakta, yıkayıcı çıkışı 1 mm açıklıklı titreşimli elekten geçirilerek elek üstü kaba konsantre olarak alınmaktadır. Elek altı ise ikili hidrosiklon grubuna pompalanmakta, hidrosiklon altı klasifikatörlere beslenirken hidrosiklon üstü diğer bir ikili hidrosiklon grubuna pompalanmaktadır. Bu son hidrosiklon grubunun taşkanı atık göletine gönderilirken hidrosiklon altı klasifikatörlere beslenmektedir. Eski tesiste 3 adet klasifikatör kullanılmakta olup bu klasifikatörler seri halde çalıştırılmaları öngörülmüşken kapasite durumuna göre ikisi seri diğeri bağımsız olarak çalıştırılabilmektedir. Klasifikatör taşkanı ikinci grup hidrosiklona beslenmektedir. Klasifikatör çıkışı ince konsantre olarak alınmaktadır. Kaba ve ince konsantreler birlikte santrifüjlenerek konsantre üretilmektedir. Yaklaşık %10-12 civarında suda çözünmeyen maddeler içeren bu konsantre % 8 civarında da rutubet içermektedir.

Yeni tesiste eski tesisten farklı olarak merdaneli kırıcı yerine darbeli kırıcı, altılı yıkayıcı yerine onikili yıkayıcı, klasifikatör olarak da seri halde çalışan ikili klasifikatör sistemi kullanılmıştır [1, 3]. Konsantratör tesisinin akım şeması Şekil 2.1' de verilmiştir.

Üretilen tinkal konsantresinin bir kısmı aynı müessese içinde kurulu bulunan Bor Türevleri Tesisi' nde boraks pentahidrat ve Etibank Bandırma Tesisleri' nde boraks dekahidrat üretimlerinde kullanılmakta ve kalan kısmı ise yurt dışına satılmaktadır.

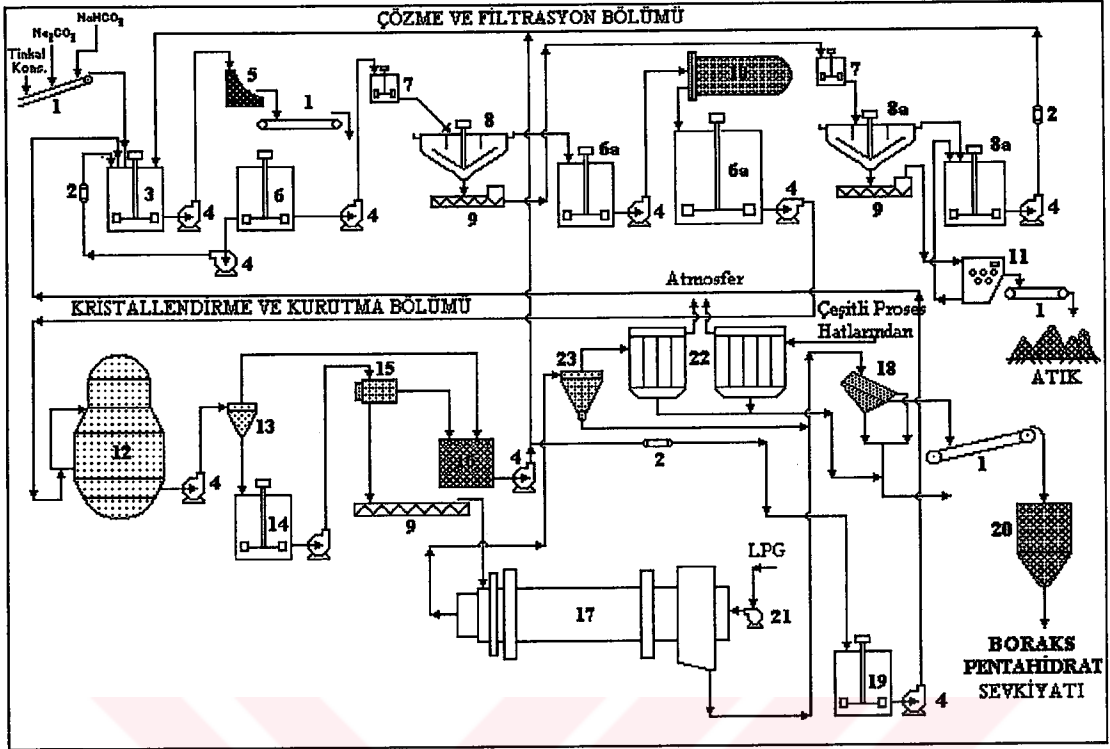


Şekil 2.1. Konsantrator Tesisi Akım Şeması

2.2.2. Boraks Pentahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) Üretimi

Konsantre tinkalden bor bileşikleri üretimi için American Garrett Research and Development Company tarafından, projesi yapılan tesisler 1984 yılında işletmeye açılmıştır [9, 10]. Ön görülen projeye göre, bu tesise konsantratör tesisinden minimum % 35.5 B_2O_3 içerikli (% 5.5 suda çözünmeyen) tinkal konsantresi, beslenmesi amaçlanmıştır. Oysa üretilen konsantre (% 32 B_2O_3 içerikli) % 10-12 civarında çözünmeyen maddeler içermektedir. Tesisin kuruluşunda ön görülen susuz boraks ve boraks dekahidrat üretimleri bugüne kadar yapılamamıştır.

Halen mevcut konsantreden sadece boraks pentahidrat üretilen aynı işletmede tinkal konsantresi buharla ısıtılan çözme reaktörüne beslenmektedir. Konsantre, sistemde devreden zayıf çözelti ile 98 °C' de hemen hemen doymuş olacak şekilde çözülür. Projeye göre elde edilen sıcak süspansiyonun basınçlı filtrelerden geçirilerek, çözünmeyen katıların çözeltiden ayrılması sağlanmaktadır. Ancak suda çözünmeyen madde miktarının fazla olması filtrasyon kademesinde problemler ortaya çıkarmış, filtrasyon kapasitesinin üstüne çıkılması üzerine filtrasyon ünitesi iptal edilerek (1986 yılından itibaren) iki kademeli flokülasyon+dekantasyon sistemine geçilmiştir [11]. Konsantredeki çözünmeyen maddelerin flokülasyonu için, ele geçen süspansiyon anyonik bir flokülant ilavesi ile tiknere beslenmektedir. Oldukça berrak boraks çözeltisi tikner taşkanı olarak alınıp filtre edilmektedir. Tikner alt çıkışı ise, iyonik olmayan poliakrilamid katkısı ile ikinci bir flokülasyona tabi tutulduktan sonra atık göletine sevk edilmektedir. Berrak çözelti, kristallendirme işlemi için, kristalizatöre gönderilmektedir. Vakum tipi kristalizatörde, 66 °C' ye kadar soğutulan çözeltide oluşan boraks pentahidrat kristalleri hidrosiklon ve santrifüjden geçirilerek, % 3 nemli pentahidrat kristalleri elde edilmektedir. Ürün döner kurutucuda kurutulduktan sonra elenmekte ve % 48-48.5 B_2O_3 içerikli boraks pentahidrat olarak satılmaktadır. Santrifüjden çıkan % 18-19 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içeren çözelti çözme işlemine geri döndürülmektedir[1,12]. Pentahidrat üretim tesisinin değiştirilmiş akım şeması Şekil 2.2' de verilmiştir.

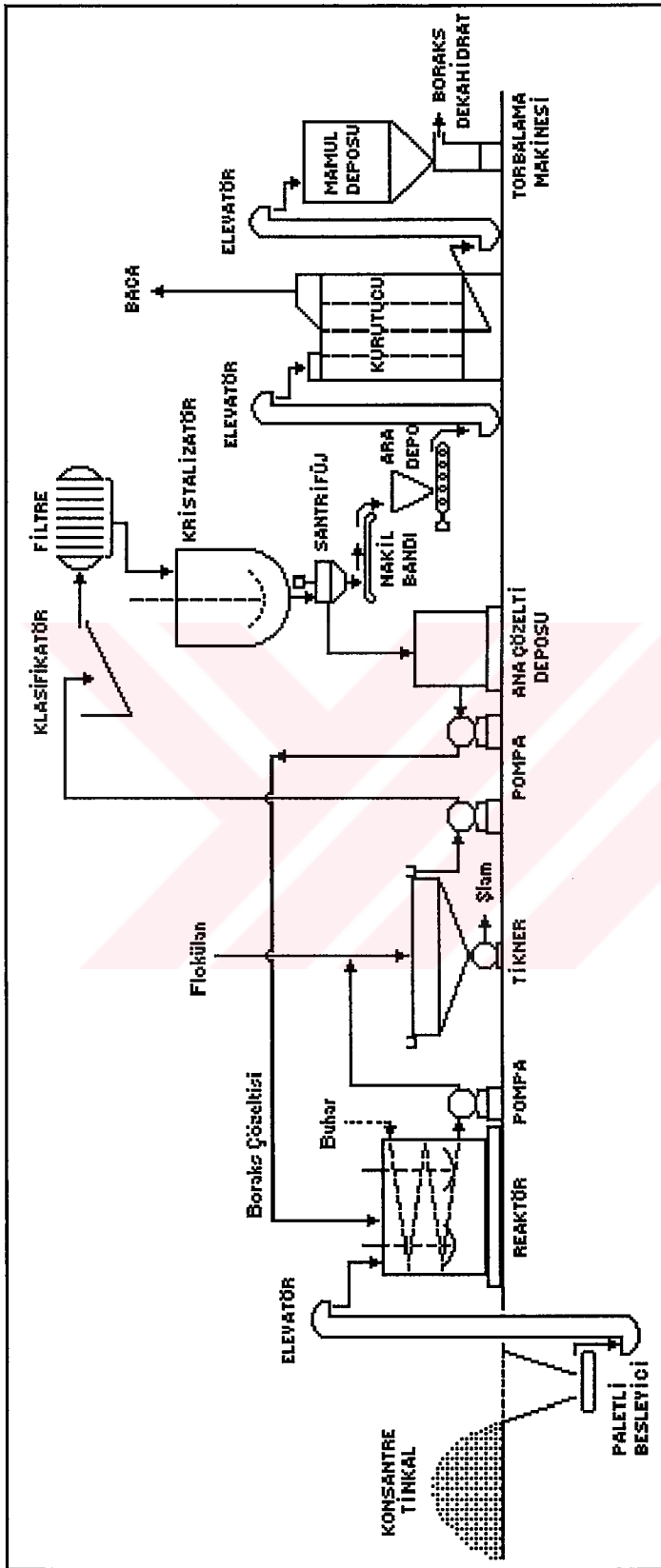


- | | |
|---------------------------------|--|
| 1. Bant konveyörleri | 12. CS/101 Kristalizatörü |
| 2. Eşanjörler | 13. Hidrosiklonlar |
| 3. Çözme reaktörü | 14. Kristalli çözelti toplama tankları |
| 4. Pompalar | 15. Santrifüjler |
| 5. D.S.M. eleği | 16. Zayıf çözelti toplama tankları |
| 6. Çözelti toplama tankı | 17. CC.103 döner kurutucu |
| 6a. Temiz süzöntü toplama tankı | 18. Nihai ürün elekleri |
| 7. Floklama tankları | 19. Toz çözme tankı |
| 8. I.Kademe tinker | 20. Nihai ürün stok bunkerleri |
| 8a. II. Kademe tinker | 21. Brülörler |
| 9. Vidalı konveyörler | 22. Toz tutma hücreleri |
| 10. Filtreler | 23. Toz siklonları |
| 11. Beld. Pres | |

Şekil 2.2. Kırka Bor Bileşikleri Tesisi' nde Boraks Pentahidrat Ünitesi Akım Şeması

2.2.3. Boraks Dekahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) Üretimi

Etibank Bandırma Tesisleri' nde hammadde olarak, Kırka Boraks İşletmesi' nde üretilen, yaklaşık % 32 B_2O_3 içerikli tinkal konsantresi kullanılmaktadır. Tinkal konsantresi bir paletli besleyici ve elevatörle reaktörlere beslenmektedir. Konsantre; bu reaktörlerde, sistemde devreden 35 °C' de doygun zayıf çözelti ile 98 °C sıcaklıkta çözölmektedir. Tinkal konsantresinde mevcut % 10-12 civarındaki çözönmeyen maddeler oldukça kararlı bir süspansiyon oluşturarak hazırlanan çözeltide askıda kalmaktadır. Elde edilen süspansiyona iyonik olmayan poliakrilamid ve polietilenoksit flokülânlar ilave edilerek çözönmeyen maddeler çöktürölmektedir. Pelet flokülasyonu denilen bu yöntemde berrak çözeltinin önemli bir kısmı (yaklaşık % 80-85' i) kurtarılmaktadır. Kalan yoğun süspansiyon klasifikatörden geçirilerek katı madde içeriğı arttırılmakta ve belt-press filtreden geçirilerek katı atık olarak atılmaktadır. Klasifikatörden ve belt press filtreden ele geçen çözelti ler prosese geri döndürölmektedir. Temiz boraks çözeltisinin (% 15-16 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içerikli) tek kademed e kristallendirme işle mi, 35°C' de çalışan kristalizatörde yapılmaktadır. Sıcaklık 35 °C civarında iken çözelti santrifüjlenmekte ve santrifüjlenen süspansiyondan kristaller alınarak bir bantla ara depoya oradan da kurutucuya sevk edilmektedir. 50 °C' de ve sıcak hava ile çalışan döner tepsili kurutucularda kurutulan kristaller kapalı mamul deposuna alınmaktadır. Kendi kendine soğutulan ürün, torbalanarak satışa hazır hale getirilmektedir. Tesis akım şeması Şekil 2. 3' de verilmiştir [5, 12].



Şekil 2.3. Bandırma Boraks Fabrikası Akım Şeması

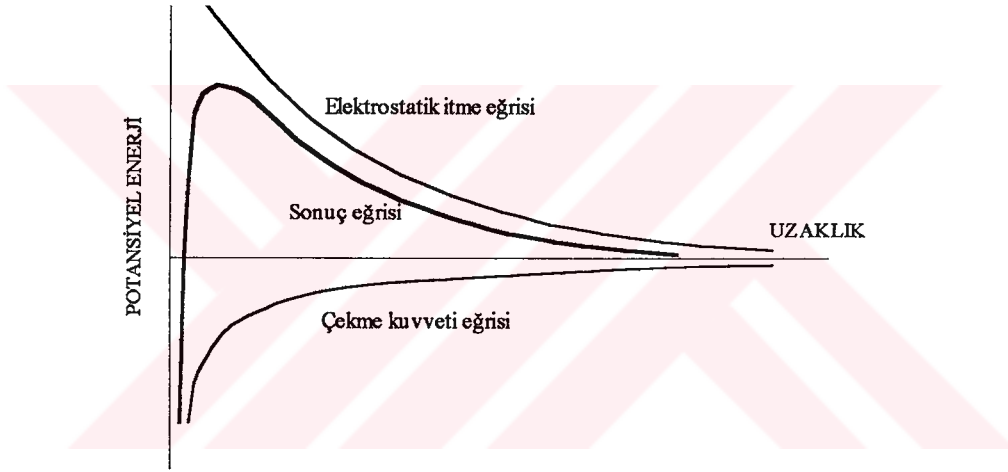
2.3. Flokülasyon Mekanizması

Sıvı içindeki küçük katı taneciklerin, çökebilecek veya süzölebilecek büyüklükte flok oluşturmak üzere agregasyonu, pekçok endüstriyel üretimde, su ve atık su işlenmesinde çok kullanılan temel bir işlemdir. Bir kimyasal madde ilavesi ile gerçekleştirilen bu agregasyon işleminin isimlendirilmesi için, eskiden hem koagülasyon, hem de flokülasyon terimleri aynı anlamda kullanılırken, günümüzde bu terimler farklı şekillerde tarif edilmektedir [13]. Örneğin, iyonların sağladığı agregasyon "koagülasyon", polimerlerin sağladığı agregasyon ise "flokülasyon" olarak isimlendirilmektedir. Bu terimler uygulama alanlarına göre de farklılıklar göstermektedir. Çevre mühendisliğinde; koagülasyon: kolloid sisteme, tanecikleri birleştirerek flok oluşturmak üzere kimyasal madde ilavesiyle yürüyen bir kimyasal destabilizasyon işlemi olarak ele alınırken, flokülasyon: tanecik birleşmesinin olduğu hidrodinamik proses olarak görülür. Bir kolloid kimyacısı olan La Mer ise, koagülasyonu katı-sıvı ara yüzeyindeki elektriksel itme kuvvetini azaltan iyonların ilavesi ile kolloid dispersiyonlarının destabilizasyonu olarak, flokülasyonu ise şarj nötralizasyonundan farklı bir mekanizma üzerinden ve polimerlerin yardımı ile kolloidal süspansiyonların agregasyonu olarak tanımlamıştır [14].

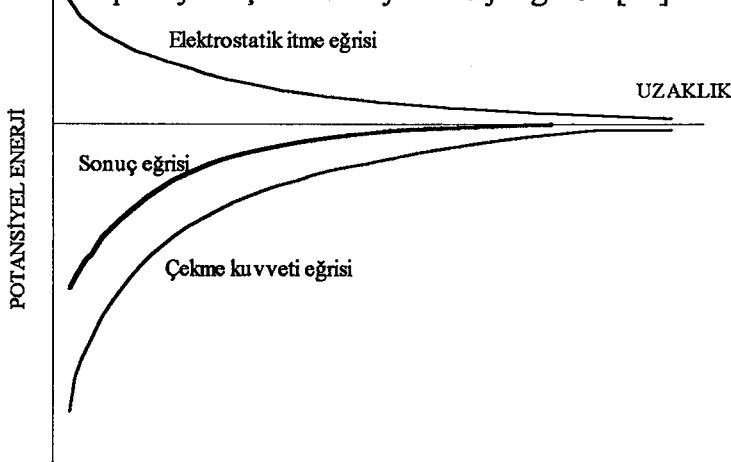
Günümüz de ise tüm agregasyon işlemlerini içine alan genel bir terim olarak flokülasyonun kullanılması giderek tercih edilmektedir.

Floküle olan tanecikler, genellikle 1 nm ile 1 μ m arasında tarif edilen kolloid boyutlarda olduklarında, önemli ölçüde diffüzyondan (Brownian hareketi) dolayı çok yavaş çökerler. Ayrıca bu durumda tanecikler arası kuvvetler çok etkin olarak kolloid kararlılığında (stabilitesinde) rol oynarlar. Agregasyona direnç gösteren kolloidal tanecikler kararlı, kolaylıkla agregasyona uğrayanlar ise kararsız olarak isimlendirilir. 1 μ m' den büyük tanecikler için, yerçekimi gibi dış kuvvetler, tanecikler arası kuvvetlere göre daha önem kazanırlar. Bununla birlikte kolloidal tanecikler arasındaki tüm etkileşim kuvvetleri daha büyük tanecikler içinde geçerlidir ve pratikte boyutu 1 mm' ye kadar olan tanecikler de flokülasyon işlemi içinde gözönüne alınır [13].

İki tanecik birbirine yaklaştığında, flokülasyona etki eden çeşitli tipte etkileşimler söz konusu olabilir. Bu etkileşimlerin en önemlileri van der Waals çekimi ve elektriksel itmedir. Derjaguin, Landau, Vervay ve Overbeek tarafından geliştirilen D.L.V.O. kolloid stabilitesi teorisine göre, her iki etkileşim, toplam etkileşimi vermek üzere toplanabilirler ve sonuçlar bir potansiyel enerji / uzaklık grafiğinde bir enerji engeline ve itmeye tekabül eden bir pozitif sonuç eğri ile çekim ve destabilizasyona tekabül eden bir negatif eğri olarak ifade edilebilir [14]. Şekil 2.4' de stabil bir süspansiyon için, Şekil 2.5' de ise stabil olmayan bir süspansiyon için potansiyel enerji eğrileri gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Stabil Bir Süspansiyon İçin Potansiyel Enerji Eğrileri [14]



Şekil 2.5. Stabil Olmayan Bir Süspansiyon İçin Potansiyel Enerji Eğrileri [14]

Bu teori ile pek çok deneysel flokülasyon verilerini açıklamak mümkün ise de, daha farklı etkileşimlerin etkin olduğu durumlar da vardır. Örneğin tanecik yüzeyindeki iyonların hidratasyonları bir itmeye; hidrofobik etkiler tanecikler arasında bir çekime neden olurlar. Tanecik yüzeyine adsorplanan polimer de bir itme (sterik etkileşim) veya bir çekim (polimer köprülemesi) yaratabilirler. Dolayısıyla flokülasyon mekanizmasının anlaşılabilmesi tüm etkileşimlerin göz önüne alınmasını gerektirir.

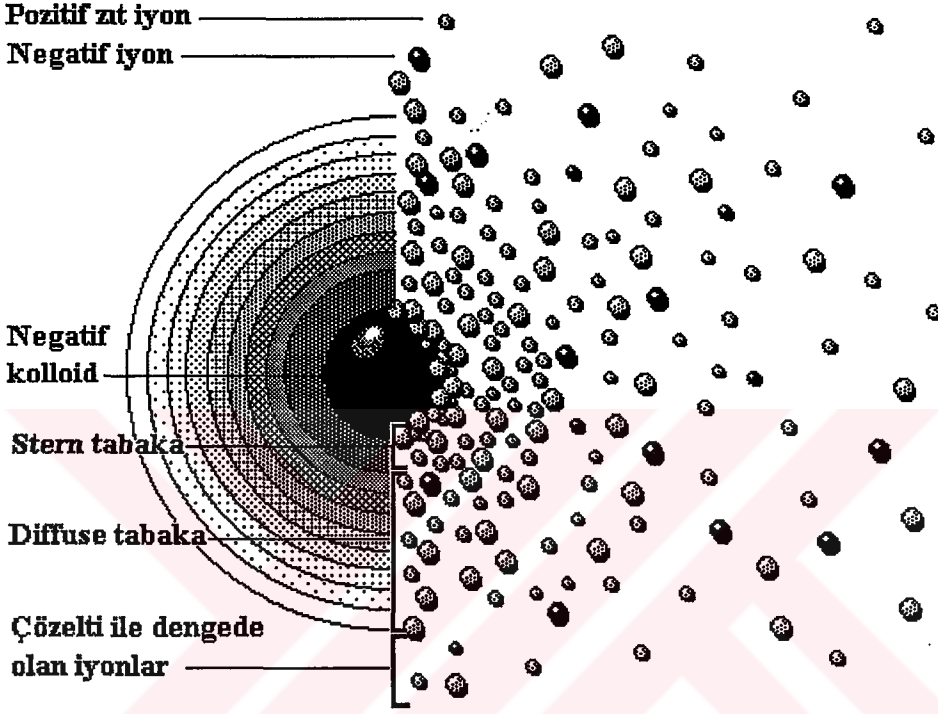
2.3.1. Van der Waals Etkileşimi

Atom ve moleküller arasındaki çekim kuvvetleri, yani van der Waals kuvvetleri makroskopik maddeler arasında da vardır. Bu etki additiftir, yani ilk kolloidin bir molekülü ile ikinci kolloidin herbir molekülü arasında bir van der Waals çekimi vardır. Bu çekim herbir molekül için aynı şekilde tekrar edildiğinden, iki kolloid arasındaki çekim kuvveti, tüm moleküller çekim kuvvetlerinin toplamıdır [13].

2.3.2. Elektriksel Etkileşim

Sulu ortamda taneciklerin çoğu, yüzey gruplarının iyonizasyonu, iyonların spesifik adsorpsiyonu gibi çeşitli nedenlerden ötürü yüklüdürler. Bir elektrolit çözeltisinde, yüklü partikül etrafındaki iyonların dağılımı homojen olmadığından, bir elektriksel çift tabaka oluşumuna neden olurlar [13]. Şöyleki, negatif yüklü bir kolloid tarafından elektrostatik kuvvetle çekilen çözeltideki pozitif yüklü zıt iyonlar kolloid yüzeyi etrafında sıkıca sarılmış bir tabaka oluştururlar. Bu tabaka Stern tabakası olarak isimlendirilir. Negatif kolloid tarafından çekilen başka pozitif iyonlar da hem Stern tabakası hem de kolloide yaklaşmaya çalışan diğer pozitif iyonlar tarafından itilirler. Bu dinamik denge, zıt iyonların, kolloid etrafında, bir yayılmış (diffuse) tabaka oluşturmalarına neden olur. Yüzeye yakın kısımlarda fazla olan zıt iyon konsantrasyonu kolloidten uzaklaştıkça giderek azalır ve nihayet çözeltideki zıt iyon konsantrasyonuna ulaşır. Benzer şekilde, negatif kolloid tarafından itilen negatif yüklü iyonların konsantrasyonu yüzeyden uzaklaştıkça giderek artarak denge konsantrasyonuna ulaşır. Diffuse tabaka kolloidin etrafını çevreleyen bir yüklü atmosfer olarak düşünülebilir. Yüzeyden itibaren herhangi bir mesafedeki yük

yoğunluğu, o noktadaki pozitif ve negatif iyon konsantrasyonlarının farkına eşittir. Stern tabakasındaki zıt iyonlar ve diffuse tabakasındaki yüklü atmosfer, çift tabakayı oluştururlar. Bu tabakanın kalınlığı, çözeltideki iyonların konsantrasyonuna ve cinsine bağlıdır [15]. Şekil 2.6' da elektriksel çift tabaka oluşumu verilmiştir.

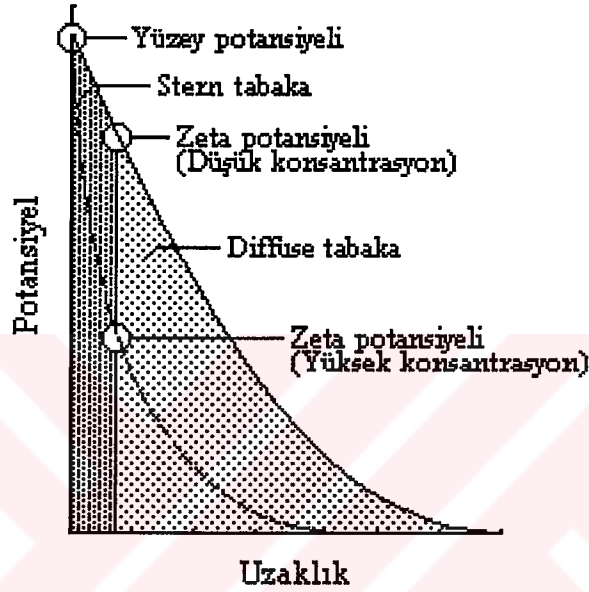


Şekil 2.6. Elektriksel Çift Tabaka Oluşumu [15]

Yüklü kolloidi nötralize etmek üzere oluşan çift tabaka, kolloid yüzeyi ile sıvı kütlesinin herhangi bir noktası arasında bir elektrokinetik potansiyele neden olur. Bu voltaj farkı milivolt seviyesindedir ve yüzey potansiyeli olarak bilinir. Yüzey potansiyelinin büyüklüğü yüzey yükü ile çift tabaka kalınlığı ile ilgilidir. Yüzeyden uzaklaştıkça, potansiyel stern tabakasinda lineer olarak azalır ve daha sonra diffuse tabaka boyunca üstel olarak azalarak, çift tabaka sınırında sıfır olur. Potansiyel eğrisi, tanecikler arasındaki elektrik kuvvetin büyüklüğünü ve bu kuvvetin etkin olduğu mesafeyi gösterdiğinden yararlıdır.

Bir yüklü tanecik, bir voltaj alanında sabit bir hızla hareket eder. Bu olay "elektroforez" olarak bilinir. Taneciğin hareketliliği, bulunduğu sıvının dielektrik sabitine, viskozitesine ve tanecik ile sıvı sınırındaki elektrik potansiyeline bağlıdır. Bu

sınır, Stern tabakası ile diffuse tabakanın bulunduğu yer olarak tarif edilir, çünkü Stern tabakasının kolloide sıkı sıkı bağlandığı kabul edilmektedir. Sonuç olarak, Stern tabakası ile diffuse tabakanın sınırındaki elektriksel potansiyel taneciğin hareketliliğine etki eder ve zeta potansiyeli olarak isimlendirilir [15]. Şekil 2.7' de zeta potansiyeli ile yüzey potansiyelinin ilgisi gösterilmiştir.



Şekil 2.7. Zeta Potansiyeli İle Yüzey Potansiyelinin İlgisi

Yüzey potansiyeli iki farklı yolla modifiye edilebilir. Şayet iyonik kuvvet arttırılırsa, Stern tabakası boyunca önemli miktarda bir potansiyel düşüşü sağlanarak daha düşük bir potansiyel elde edilebilir. Bu etki "bağımsız elektrolit" olarak isimlendirilen herhangi bir tuz ilavesi ile sağlanabilir. Çok daha etkin bir etki ise, spesifik olarak adsorplanan zıt iyon içeren tuzların ilavesi ile elde edilir. Birçok durumda bu iyonlar, zeta potansiyelinin işaretini değiştirecek ölçüde bile adsorplanabilirler.

Çok değerlikli zıt iyonlar daha kuvvetli adsorplanırlar. Birçok oksit, asidik ve bazik gruplarının iyonizasyonundan dolayı bir yüzey yükü taşırlar ve dolayısıyla yüzey yükleri H^+ , OH^- iyonlarına ve pH' a bağlıdır [13].

2.3.3. Hidratasyon Etkisi

Bir tanecik yüzeyine yakın olan suyun yapısı, çözeltideki sudan çok farklı olabilir. Bilindiği gibi, kolloidal tanecikler, yüzeydeki iyonik gruplardan veya adsorbe olan iyonlardan kaynaklanan bir yüzey yükü ile birlikte Stern tabakasındaki zıt iyonlardan dolayı stabilize olabilir. Sulu çözeltideki iyonlar hidrate olabildikleri gibi, yüzey iyonları da bir miktar "bağlı su" ile birleşerek hidrate olabilirler. Bir tanecik yüzeyindeki hidratasyonun ana sonucu, tanecikler arasında bir artan itmedir. Çünkü taneciklerin teması için iyonların hidratasyon sularını kaybetmeleri gerekir. Bu ilave itme kuvveti, hidratasyon derecesinin artması ile artar ($Li^+ \cong Na^+ > K^+ > Cs^+$)[13].

2.3.4. Hidrofobik Etkileşim

Bilindiği gibi sulu sistemlerde, kolloidler hidrofilik veya hidrofobik yapıda olabilirler. Nişasta, protein gibi suda çözünen makro moleküllerden oluşan hidrofilik kolloidler, gerçekte bir çözelti olmalarına rağmen, moleküllerin büyüklüğü onlara bazı dispers tanecik özellikleri kazandırır. Hidrofobik kolloidler ise, düşük çözünürlüğü olan maddelerden oluşur ve tanecikler termodinamik olarak kararlı değildir. Ancak tanecikler arası itme nedeni ile kinetik olarak kararlıdır. Bazen, hidrofobik taneciklerin su ile ıslanabilen hidrofilik yüzeyleri olabilir. Bazen de yüzeylerde, ıslanamayan, hidrofobik karakterli bölgeler olabilir. Bu durumda tanecikler arasında çekime neden olan hidrofobik etkileşim ortaya çıkar. Bir hidrofobik yüzeyin hidrojen bağı veya iyon hidratasyonu yapma olanağı olmadığından suya affinitesi yoktur. Dolayısıyla su böyle yüzeylerle mümkün mertebe temastan kaçır. Sulu çözeltiilerde hidrofobik kısımları olan moleküller, su ile hidrofobik bölgelerin temasını azaltmak için, birbirleriyle birleşirler. Hidrofobik etkileşim flokülasyonda çok önemlidir [13].

2.3.5. Sterik Etkileşim

Adsorbe olan tabakalar, özellikle polimerler, kolloid stabilitesinde çok önemli rol oynarlar. Genelde, az miktarda adsorbe olan polimerler, "köprüleme" mekanizması ile flokülasyonu ilerletirler. Fazla miktarda adsorbe olduklarında, polimerler "sterik

stabilizasyon" olarak bilinen etki ile stabilitenin artmasına neden olurlar. Sterik stabilizasyon için en uygun polimerler, tanecik yüzeyine, polimer zincirinin bir kısmı sulu faza uzanacak şekilde adsorplananlardır (polietilen oksit gibi)[13].

Böyle maddelerin stabilizasyon etkisi şöyle açıklanabilir: Tanecikler yaklaştıkça, adsorbe olan tabakalar temas ederler ve daha çok yaklaşımda hidrofilik zincirlerin çakışması söz konusu olacaktır. Normal koşullar altında, bu zincirler hidrate olmuştur ve çakışma dehidratasyona ve serbest enerjide bir artışa neden olabileceğinden, kendiliğinden olamaz. Diğer bir deyişle, stabilize olan tabakalar birbirlerini iterek, kendi cinslerinden ziyade su ile etkileşime girerler.

Adsorbe olan tabakanın kalınlığı stabilizasyon etkisinde önemli bir rol oynar. Şayet tabaka ince ise, tanecikler, van der Waals kuvvetlerinin etkin olabileceği kadar yaklaşabilirler. Adsorbe olan tabaka kalın ise, sterik itme, tanecikleri van der Waals kuvvetlerinin etkin olamayacağı mesafeye iter.

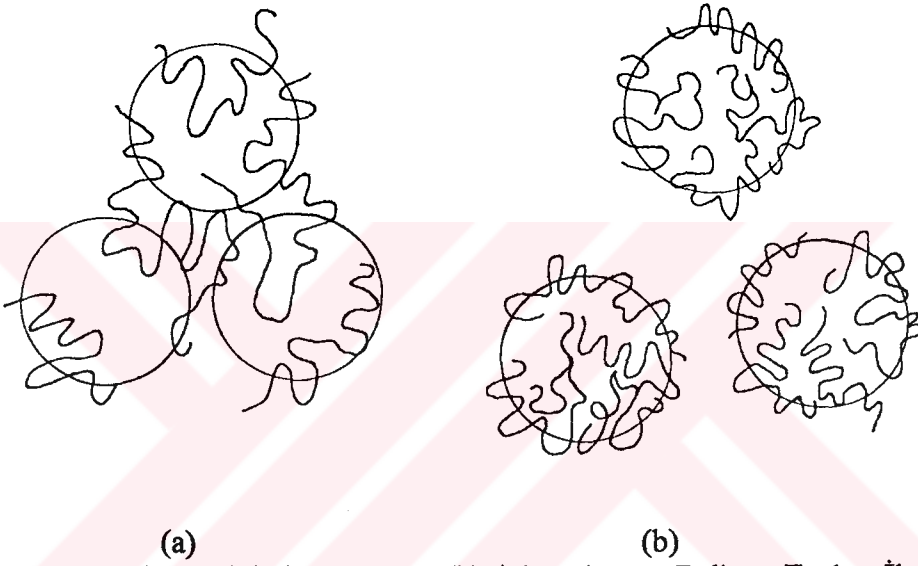
Van der Waals kuvveti boyuta bağlı olduğundan, tanecik boyutu da, sterik stabilizasyonda önemlidir. İri tanecikler birbirlerini daha kuvvetli çektiklerinden, bağlanmayı engellemek için kalın stabilizasyon tabakası gerekir.

Sterik olarak stabilize olmuş dispersiyonlar, stabilizasyon zinciri için ortam özellikleri değiştirilerek destabilize edilebilirler. Örneğin polietilen oksit zinciri için, özellikle sülfatlar gibi bazı tuzların ilavesi ve sıcaklığın artırılması flokülasyona neden olur [13].

2.3.6. Polimer Köprülemesi

Uzun zincirli polimerler, tanecik üzerine zincir boyunca birçok noktadan adsorblanabilir. Bir tek polimer molekülü birden fazla tanecik üzerine de adsorblanabilir. Bu durumda tanecikler, adsorblanan polimer tarafından köprülenmiş olur. Bu mekanizma pekçok uygulamada önemli bir rol oynar.

Köprüleme flokülasyonunun olması için polimerin oldukça büyük molekül ağırlıklı olması ve zincirin önemli bir kısmının tanecik yüzeyi ile temas etmeden sulu faza uzanacak şekilde adsorplanması gerekir. Ayrıca adsorplanan miktarın fazla olmaması gerekir ki yüzeyin önemli bir kısmı serbest kalabilsin. Bu şekilde, tanecik yüzeyinin dolmamış bölgeleri ve diğer taneciğe adsorbe olan zincirin uzanmış kısımları temas edebilirler [13, 16]. Köprüleme flokülasyonunun ve adsorplanmış polimer fazlası ile tekrar stabilizasyonunun şematik gösterimi Şekil 2.8' de verilmiştir.



Şekil 2.8. (a) Köprüleme Flokülasyonunun, (b) Adsorplanmış Polimer Fazlası İle Tekrar Stabilizasyonunun Şematik Gösterimi [16]

Fazla polimer adsorlandığında, köprüleme için yeterli serbest tanecik yüzeyi olmadığından ve ayrıca sterik itmeden dolayı köprüleme engellenir. Bu nedenlerle, iyi bir köprüleme flokülasyonunun olması için bir optimum polimer dozajı vardır ve bu değer genellikle tanecik konsantrasyonuna bağlıdır[13].

Köprülemenin olması için herşeden önce polimerin taneciğe adsorplanması; adsorpsiyonun olması içinse polimer ile tanecik yüzeyi arasında kuvvetli bir etkileşim olması gerekir. Bu da çeşitli yollarla olabilir. Şayet tanecik ve polimer zıt yüklü iseler, örneğin negatif yüklü tanecik ve katyonik polielektrolit gibi, elektrostatik çekim çok kuvvetli bir adsorpsiyona neden olur. Yüksüz polimerlerde veya tanecik ve polimerin

aynı yüklü olduğu durumda, adsorpsiyonun olması için bazı spesifik etkileşimlerin olması gerekir [16]. Bazı öngörülen etkileşim tipleri şunlardır:

a) Hidrofobik bağ: Polimerin polar olmayan kısımlarının hidrofobik yüzeylere adsorpsiyonunu sağlar.

b) Hidrojen bağı: Tanecik yüzeyi ile polimer molekülü, uygun hidrojen bağı merkezlerine sahip iseler, adsorpsiyon hidrojen bağı üzerinden gerçekleşir. Oksit yüzeylerdeki hidroksil grupları poliakrilamidin amid grubu ile bu şekilde etkileşebilir. Aynı etkileşimin, poliakrilamidin ve polietilenoksidin silis üzerine adsorpsiyonunda etkin olduğu saptanmıştır [17, 18].

c) Dipol-kristal alan etkisi: Poliakrilamidin fluorit taneciklerine adsorpsiyonunda olduğu gibi, polimerin polar grubu, bir kristal yüzeyindeki elektrostatik alan ile etkileşebilir [19, 16].

Tüm bu etkileşimler, şayet tanecik ile polimer arasında kuvvetli bir elektriksel itme varsa, örneğin negatif tanecik ve anyonik polielektrolit durumunda, etkin olamazlar. Bu durumda adsorpsiyonu sağlamak üzere bir kritik elektrolit konsantrasyonunda tuz ilavesi gerekir. İlave edilen tuzun, iyonik kuvveti arttırmasının yanısıra, Ca^{+2} gibi iyonlarla, tanecik yüzeyindeki negatif merkezlerle polimerin anyonik gruplarını bağlayarak adsorpsiyonu ilerlettiği saptanmıştır.

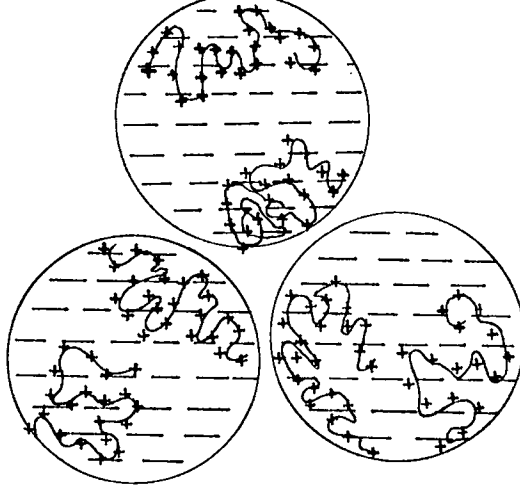
Daha önce belirtildiği gibi, tanecikler arası elektriksel itme, çözeltinin iyonik gücüne bağlıdır. Düşük elektrolit konsantrasyonunda, yüklü bir taneciğin etrafındaki elektriksel çift tabaka oldukça geniş olabilir ve tanecikler birbirlerine çok yaklaşamazlar. Köprüleme flokülasyonunun olması için, adsorplanmış polimer çift tabaka içinden diğer taneciğe uzanmak zorundadır. Dolayısıyla bu koşullarda sadece büyük molekül ağırlıklı polimerler etkin olabilir. Tuz konsantrasyonu arttığında, elektriksel itmenin derecesi azalacağından, düşük molekül ağırlıklı polimerler de köprüleme yapabilir.

Polielektrolitlerde, molekülün boyutu iyonik güçten etkilenir. Şöyle ki bir polimer zinciri boyunca yüklü gruplar arasındaki itme, zincirin daha uzanmış bir yapıya geçerek köprüleme yapma şansını artırır. Yüksek iyonik ortamlarda polimerin yüklü grupları arasındaki itme azalacağından zincir daha kompakt bir şekle girer ve köprüleme şansı azalır. Ancak bir polielektrolitin, benzer yüklü bir yüzeye adsorpsiyonu, iyonik gücün artması ile polimer-tanecik arasındaki itme azalacağından, artar. Sonuç olarak, polielektrolitler ile köprüleme flokülasyonunun en verimli olduğu bir optimum iyonik bir güç vardır.

Polielektrolitlerin, köprüleme flokülasyonu için en uygun olan bir optimum yük yoğunlukları da vardır. Çünkü polimerin yük yoğunluğu arttıkça, polimerin yüklü grupları arasındaki itmeden dolayı zincir uzayarak daha iyi köprüleme yapabilecektir. Buna karşılık yük yoğunluğunun artması ile anyonik polielektrolitin negatif taneciklere adsorpsiyonu zorlaşacaktır. Kil süspansiyonlarının poliakrilamid ile flokülasyonunda polimerin optimum yük yoğunluğu, yani optimum hidrolizlenme derecesi % 30 olarak saptanmıştır [16].

Köprüleme flokülasyonu, tanecikler arası elektriksel itmeyi yok ederek, yani şarj nötralizasyonu ile sağlanan flokülasyona göre çok daha sağlam ve iri floklar oluşturur.

Negatif taneciklerin katyonik polielektrolitlerle flokülasyonunda gözlenen bir başka mekanizma da "elektrostatik yama etkisi"dir. Polielektrolitin yük yoğunluğunun, tanecik yüzeyininkinden çok fazla olduğu durumlarda oluşan bu etkide, polielektrolit zıt yüklü tanecik yüzeyine o şekilde adsorplanır ki, tanecik yüzeyinde bölgesel yük değişiminden dolayı zıt yüklü "yamalar" ve hala orijinal tanecik yükünü taşıyan dolmamış alanlar bulunur. Böyle yamalı adsorplanmış polimerli farklı taneciklerin pozitif ve negatif bölgeleri kuvvetli bir elektriksel etki ile birbirlerini çekerek aglomere olurlar [13, 16]. Şekil 2.9' da negatif yüklü tanecik ile adsorplanmış katyonik polimer etkileşimi için elektrostatik yama modeli gösterilmiştir.



Şekil 2.9. Negatif Yüklü Tanecik İle Adsorplanmış Katyonik Polimer Etkileşimi İçin Elektrostatik Yama Modeli [13, 16]

2.4. Dolomitin Flokülasyonu

Dolomitin PEO ile flokülasyonu üzerine Moudgil ve arkadaşları çalışmışlardır. Araştırmacılar bu konudaki ilk çalışmalarında dolomitin çok düşük PEO dozajlarında bile çok iyi floküle olduğunu ve PEO miktarı arttıkça flokların boyutunun büyüdüğünü ve sonuçta tüm dolomitin tek bir flock haline dönüştüğünü saptamışlardır[20].

Araştırmacılar daha sonraki çalışmalarında PEO' in dolomit yüzeyine adsorpsiyon ısını ölçmüşler ve dolomit yüzeyine adsorpsiyon ısısının pozitif olduğunu belirleyerek, adsorpsiyon işleminin endotermik olduğunu ifade etmişlerdir. $\Delta H'$ ın pozitif olması, PEO adsorpsiyonunun başlıca, sistemde entropi değişimleri tarafından yönlendirildiğini göstermektedir. PEO molekülünün her bir eter oksijeni, sulu çözeltilerde üç su molekülü ile çevrilmiş durumdadır. Adsorpsiyon sırasında, hidrate yüzey ile bağ oluşturmada önce eter oksijeni etrafındaki su molekülleri ayrılmak zorundadır, ve bu işlem de ısı gerektirdiğinden, adsorpsiyon işlemi endotermiktir.

Hidrate yüzey ile bağ oluşturmada açığa çıkan ısı ekzotermik olsa bile, çok küçük olduğundan tüm proses endotermik olur[21].

Moudgil ve arkadaşları daha sonra yayınladıkları bir çalışmalarında 6 tane farklı dolomit örneğinin PEO ile flokülasyonunu incelemişlerdir[22]. Araştırmacılar bir fosfat cevheri yakınından temin ettikleri dolomit örneklerinin kimyasal analizini Tablo 2.3' de verildiği gibi saptamışlardır.

Tablo 2.3. Dolomit Örneklerinin Kimyasal Analizi[22]

Örnek	P ₂ O ₅ %	MgO %	Asitte Çözünmeyen %
Dolomit A	0.93	19.10	2.02
Dolomit B	2.86	15.53	2.78
Dolomit C	2.26	16.10	5.30
Dolomit D	1.70	17.20	6.11
Dolomit E	-	21.20	-
Dolomit F	-	18.70	-

Araştırmacılar ayrıca tüm dolomit örneklerinin çeşitli pH' larda zeta potansiyellerini tayin etmişler ve pH=5-11 arasında tüm örneklerin zeta potansiyellerinin negatif bölgede değiştiğini saptamışlardır. PEO kullanılarak yürütülen flokülasyon deneyleri sonunda ise, 1 kg/ton flokülün dozajında A, B, C, D örnekleri floküle olurken, E ve F dolomitleri 5 kg/ton' a kadar çıkan flokülün dozajlarında bile floküle olmamışlardır. Araştırmacılar, tüm örneklerin infrared spektrumlarını hazırlayarak, A, B, C ve D örneklerinde izole hidroksil grubuna tekabül eden pikler saptarken, E ve F örneklerinde izole hidroksil grubu bulunmadığını belirtmişler ve PEO' in başlıca izole hidroksil grupları üzerinden taneciğe adsorplandığını, dolayısıyla izole hidroksil grubu içermeyen dolomit örneklerinin floküle olmadığını ifade etmişlerdir[22].

2.5. Dolomit ve Montmorillonit Karışımlarının Flokülasyonu

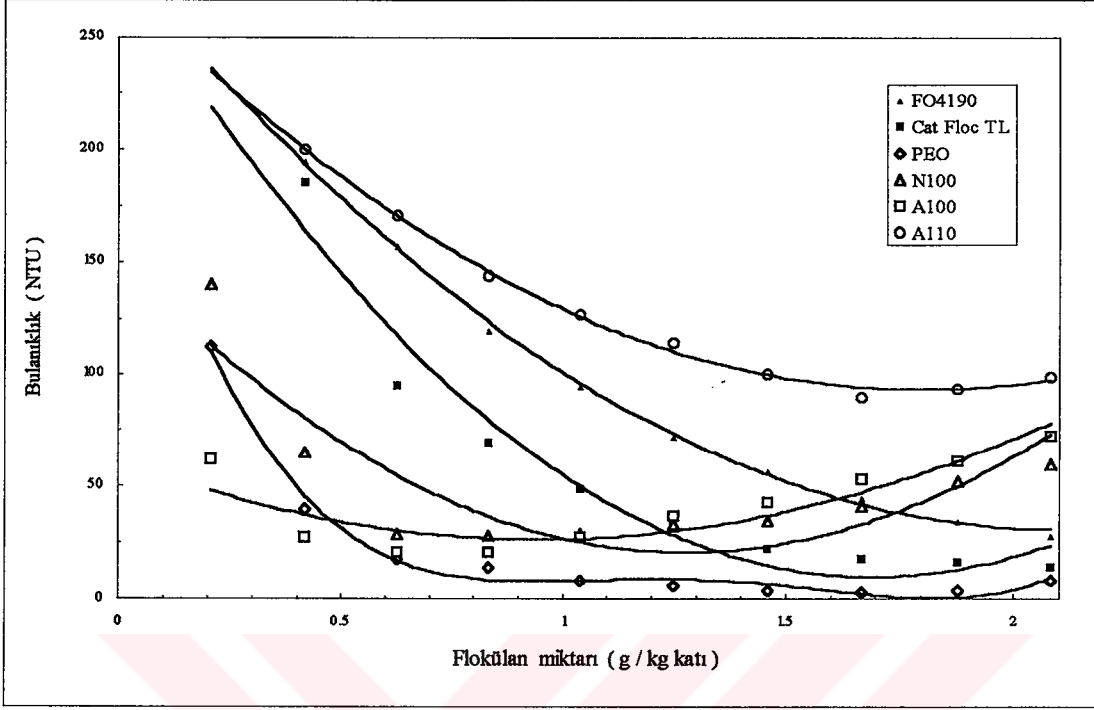
Dolomitin iyonik olmayan veya iyonik poliakrilamid bazlı flokülünler ile flokülasyonu üzerine literatürde bir bilgi bulunamamıştır. Buna karşılık dolomit-montmorillonit karışımlarının flokülasyonu üzerine geniş bir araştırma Gür tarafından yapılmıştır[1].

Araştırmacı, yaklaşık % 20' den % 80' e kadar değişen oranlarda dolomit içeren karışımların her cins flokülün ile flokülasyonunda, katı maddenin dolomit içeriğinin artması ile flokülasyonun giderek kötüleştiğini, hatta bazı koşullarda gerçekleşemediğini saptamıştır. Aynı şekilde incelenen tüm dolomit-montmorillonit karışımlarının destile sudaki süspansiyonlarında da flokülasyon gerçekleştirilememiştir. Ancak süspansiyonlara elektrolit olarak boraks ilave edildikçe flokülasyon işlemi boraks içeriğine bağlı olarak düzelmeye başlamıştır. Örneğin düşük dolomit içerikli örnekler 65 °C ve % 3 boraks içeren süspansiyonlardan floküle olurken, yaklaşık % 80 dolomit içeren katı, bu koşullarda floküle olmamış, ancak % 8 borakslı ortamda flokülasyon gerçekleştirebilmiştir. Şekil 2.10' da verilen ve 35 °C' da % 3 boraks içeren süspansiyonlar en düşük(mavi) ve en yüksek dolomit(beyaz) içeren karışımların çeşitli cins ve yapıdaki flokülünler ile flokülasyonunda flokülün miktarına bağlı olarak flokülasyonu sonunda elde edilen çözeltilerin bulanıklık değişimleri, hem dolomit içeriğinin hem de flokülün cinsinin etkisini açıkça göstermektedir.

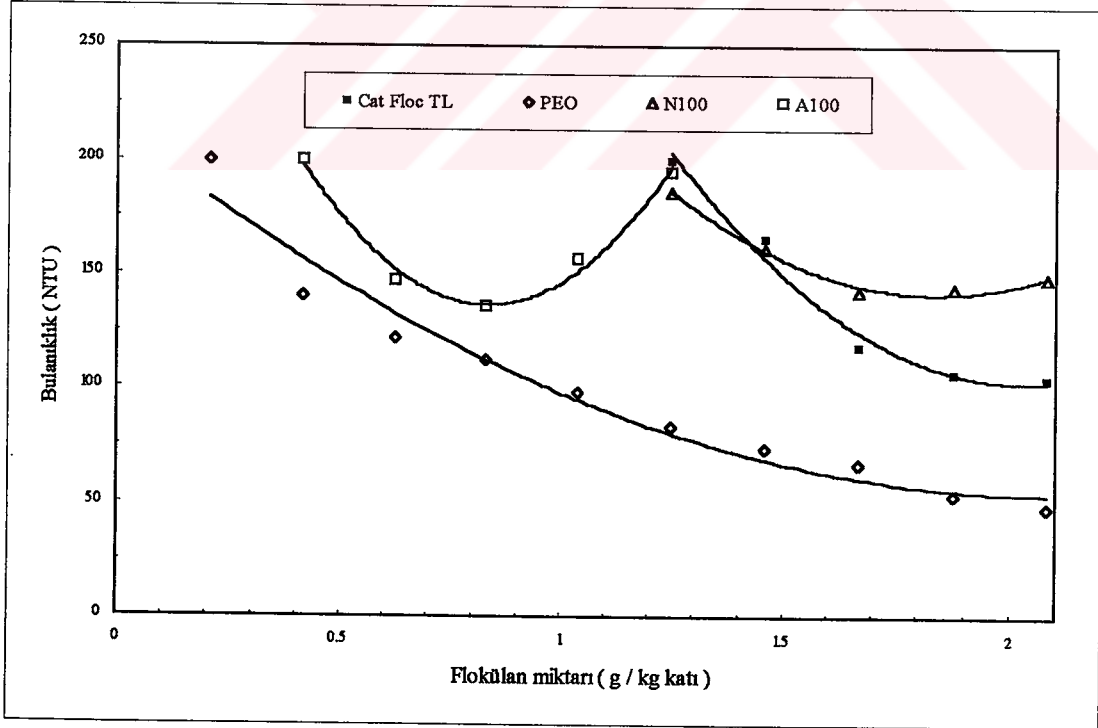
Yukarıda açıklanan koşullarda en berrak çözeltiler PEO ve % 10 anyonik poliakrilamid bazlı A100 flokülünü ile elde edilmiştir. Katı tanecikler negatif yüzey şarjı taşıdıkları halde katyonik yapıdaki FO4190 ve Cat Flocc TL ile yüksüz ve anyonik polimerlerle olduğu kadar iyi sonuç alınmaması, polimer adsorpsiyonunun başlıca elektriksel çekim kuvvetleri üzerinden yürümediğini göstermektedir. Bu durumda poliakrilamid yapısındaki flokülünler başlıca hidrojen köprüleri ile; PEO ise eter oksijeninin bir su köprüsü üzerinden ve ayrıca hidrofobik bağlarla adsorplanmaktadırlar[1].

Gür, dolomit-montmorillonit karışımlarının flokülasyonuna sıcaklığın etkisini de incelemiş ve sıcaklığın artması ile flokülasyonun kötüleştiğini saptamıştır. Araştırmacı hem PEO, hem de PAM bazlı flokülünler kullanımında sıcaklığın artması ile flokülasyonun kötüleşmesini, polimer adsorpsiyonunun ekzotermik olmasına bağlamıştır.

a) Mavi



b) Beyaz



Şekil 2.10. Çeşitli Flokulanlarla Polimer Miktarına Bağlı Olarak Bulanıklık Değerlerinin Değişimi[1]

Sıcaklık : 35 °C

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içeriği : % 3

Süspansiyonun elektrolit içeriğinin etkisini saptamak üzere, bu defa dolomit-montmorillonit karışımlarının farklı boraks içerikli süspansiyonlarının flokülasyonu gerçekleştirilmiştir. Sonuçta boraks içeriğinin, kullanılan polimerin yapısına bağlı olarak belirli bir değere kadar artması ile flokülasyonun olumlu olarak etkilendiği saptanmıştır. Araştırmacı bu etkilenmenin, elektrolit konsantrasyonunun artması ile tanecik etrafındaki elektriksel çift tabakanın sıkışması sonucunda polimerin hem daha kolay adsorplanması hem de daha kolay köprüleme yapmasına bağlamıştır[1].



BÖLÜM 3

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kullanılan Hammaddeler

3.1.1. Dolomit

Deneylelerde kullanılan dolomit numunesi; Marmara Adası'ndan temin edilmiştir. İri parçalar halinde gelen dolomit, önce 500 μm 'lik elek altına geçinceye kadar çeneli kırıcıda kırılmıştır. Daha sonra bilyalı değirmende, son olarakta üç boyutlu öğütme sağlayan Attritor cihazı ile 10 μm altında bir partikül çapına sahip olacak şekilde öğütülmüştür. Açık havada sabit tartıma getirilen bu numune tüm deneylelerde kullanılmıştır.

3.1.2. Flokülanlar

Kullanılan flokülanların önce destile su ile % 0.2'lik stok çözeltileri, bu çözeltilerden de deneylelerde kullanılmak üzere yine destile su ile % 0.05'lik çözeltileri hazırlanmıştır. Deneylelerde mümkün mertebe taze flokülan çözeltileri kullanılmasına dikkat edilmiş ve stok çözeltilerden seyreltme işlemi hemen deney öncesi yapılmıştır.

Deneylelerde kullanılan tüm flokülanlar Tablo 3.1' de karakterize edilmiştir.

Tablo 3.1. Deneylerde Kullanılan Flokulanlar

Ticari adı	Üretici firması	Kimyasal yapısı	Yükü
FO4190	SNF Floerger	PAM+ADAMMeCl	Katyonik (% 10)
FO4290	SNF Floerger	PAM+ADAMMeCl	Katyonik (% 20)
FO4400	SNF Floerger	PAM+ADAMMeCl	Katyonik (% 30)
FO4490	SNF Floerger	PAM+ADAMMeCl	Katyonik (% 40)
FO4650	SNF Floerger	PAM+ADAMMeCl	Katyonik (% 55)
SUPERFLOC N100	Cyanamid	Poliakrilamid (PAM)	Yüksüz
SUPERFLOC A100	Cyanamid	Hidrolizlenmiş (PAM)	Anyonik (% 10)
Polietilenoksit	Union Carbide	PEO	Yüksüz

Molekül ağırlıkları 10 milyonun üzerinde olan bu flokulanların Tablo 3.2’ de ise kimyasal yapıları verilmiştir.

Tablo 3.2. Flokulanların Kimyasal Yapıları [23, 5]

Katyonik	PAM + ADAMMeCl	$\left[\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{C} \\ \quad \quad \\ \text{C=O} \quad \text{C=O} \\ \quad \quad \\ \text{NH}_2 \quad \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \end{array} \right] (\text{Cl}^-)_n$
	DADMAC	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \text{N}^+ \\ \quad \quad / \quad \backslash \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} \right] (\text{Cl}^-)_n$
Yüksüz	PEO	$\left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} \right]_n$
	Poliakrilamid (PAM)	$\left[\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{C=O} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} \right]_n$
Anyonik	Hidrolizlenmiş (PAM)	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \quad \quad \\ \text{C=O} \quad \text{C=O} \\ \quad \quad \\ \text{O}^- \text{Na}^+ \quad \text{NH}_2 \end{array} \right]_n$

3.1.3. Saf Boraks Dekahidrat

Flokülasyon deneylerinde kullanılan boraks çözeltileri Etibank-Kırka tesislerinde üretilen boraks penta veya dekahidratın iki kere kristalize edilmesi sonucu saflaştırılan boraks dekahidrattan hazırlanmıştır.

Bu amaçla Etibank-Kırka tesislerinde üretilen boraks dekahidrat; paslanmaz çelikten imal edilmiş bir reaktörde, 85-90 °C' da doymuş olacak şekilde destile suda çözülmüş ve çözünabilir kalsiyum iyonlarını uzaklaştırmak için % 2 oranında soda ilave edilmiştir. Reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli sürenin sonunda, çözelti iç sirkülasyonla filtrepresten geçirilerek çözünmeyen safsızlıklarından kurtarılmıştır. Ele geçen berrak çözelti ise, 20-25 °C' ye soğutulmuş boraks dekahidrat kristallendirilmiştir. Bu kristaller daha sonra vakumda süzülerek ana çözeltiden kurtarılmış ve ilk kademede giderilememiş olan çözünabilir safsızlıkların uzaklaştırılması için yeniden 85-90 °C' da destile suda çözülmüştür. Ele geçen çözeltinin tekrar filtrepresten geçirilerek soğutulması ile saf boraks dekahidrat kristallendirilmiş, vakumda süzülerek ana çözeltiden kurtarılmıştır.

3.2. Çalışma Yöntemi

3.2.1. Analiz Yöntemleri

Nem Tayini; Yaklaşık 5 g numune hassas olarak tartılır. 105 °C' de etüvde 2 saat kurutulur. Numune desikatöre alınır, soğutulur ve tartılır. Sabit tartıma kadar işleme devam edilir.

Kızdırma Kaybı; Yaklaşık 1 g numune hassas olarak darası alınmış kroze içerisinde tartılır. Muffle fırında 400 °C' de 30 dakika tutulan kroze daha sonra 1000°C' de 1 saat kızdırılır. Sabit tartıma gelinceye kadar işleme devam edilir[24].

CaO ve MgO Tayini; 1g numune bir beherde hassas olarak tartılır. 1:1 HCl ile tamamen çözülür. 250 ml' lik balonjojeye alınır, üzeri destile su ile tamamlanır. Behere balonjojeden 10 ml numune alınarak üzerine 10 ml % 10' luk hidroksil amin hidroklorür çözeltisi ilave edilir. Tampon çözelti ile pH:10' a getirilir. 0.5 g KCN ilave edilir. Eriochromeblack T ve metil kırmızısı varlığında 0.01 M EDTA ile yeşil renge kadar titrasyon yapılır. Titrasyon sonucu, kalsiyum ve magnezyumun toplam miktarını vermektedir.

Balonjoleden behere 10 ml numune alınır. 10 ml % 10' luk hidroksil amin hidroklorür çözeltisi ilave edilir. Derişik NaOH çözeltisi ile pH=12-13 civarına getirilir. 0.5 g KCN ilave edilir. Calcein indikatörü varlığında 0.01 M EDTA ile floresans yeşili kayboluncaya kadar titrasyon yapılır. Titrasyon sonucu kalsiyum miktarı bulunur. Bir önceki titrasyon ile aradaki farktan gidilerek CaO ve MgO miktarına geçilir[25, 26].

Asitte çözünmeyen miktarını tesbit etmek amacıyla; beher içerisine hassas olarak tartılan numuneye (yaklaşık 5 g), 1:1 HCl 50 ml' lik porsiyonlar halinde ilave edilmiştir. Numunenin içerdiği dolomitin bozunmasından ileri gelen CO₂ çıkışının azaldığı sıvı faz sık geçirgenli filtre kağıdından süzölmüş, katı faza tekrar asit ilavesi yapılmıştır. Bir kaç kez tekrarlanan bu işlem CO₂ çıkışının bittiği zaman kesilmiştir. Asitte çözünmeyen kısmın tamamı filtre kağıdına aktarılarak çökelti bu kez destile su ile defalarca yıkanmıştır. Filtre kağıdı ve asitte çözünmeyen kısım, 1000 °C' deki Muffle fırında sabit tartıma kadar kurutulmuştur. Desikatöre alınıp, soğutularak tartılmıştır.

B₂O₃ Tayini; Bir beher içerisinde hassas olarak tartılan boraks çözeltisi (3-5 g) destile su ile seyreltilerek, ortam 5 ml 1:1 HCl ile metil kırmızısı varlığında asitlendirilir. Çözelti yavaşça kaynatılır. Hızlı bir şekilde soğutulup, NaOH çözeltisi ile sarı renge kadar ortam nötralleştirilir. Mannitol (5-8 g) ilavesiyle çözeltideki borun kompleks oluşturması sağlanır. Fenolftalein indikatörü varlığında 0.01 N NaOH ile pembe renk dönüşüne kadar titrasyon yapılır. Titrasyon sonucu çözeltideki boraks konsantrasyonuna geçilir[27].

3.2.2. Flokülayon Deneyleri

Flokülayon deneyleri Jar Test cihazı (Portable-Jar Mixer, USA) kullanılarak yapılmıştır. Şekil 3.1' de kullanılan deney düzeneği verilmiştir. Jar Test cihazı, aynı motorla çalışan ve aynı geometriye sahip 4 tane karıştırıcı elemandan meydana gelmiştir (6-130 rpm). Yani cihazda aynı anda dört tane farklı deney

Tablo 3.3. Dolomit Numunesinin Kimyasal Bileşimi

Nem (%)	Kızdırma Kaybı (%)	CaO (%)	MgO (%)	Asitte Çözünmeyen (%)
0.38	47.37	33.01	19.55	0.07

Saf dolomitin % 30.41 CaO, % 21.86 MgO ve % 47.73 CO₂ içerdiği gözönünde bulundurularak, numunedeki miktarlarla bir kıyaslama yapılabilir. Dolomit numunesindeki MgO miktarı sabit tutulduğunda, CaO ve kızdırma kaybındaki fazlalık ortamda kalsitin varlığını göstermektedir. Buna göre deneylerde kullanılan numunenin yaklaşık % 82 dolomit ve % 18 kalsit içerdiği saptanmıştır.

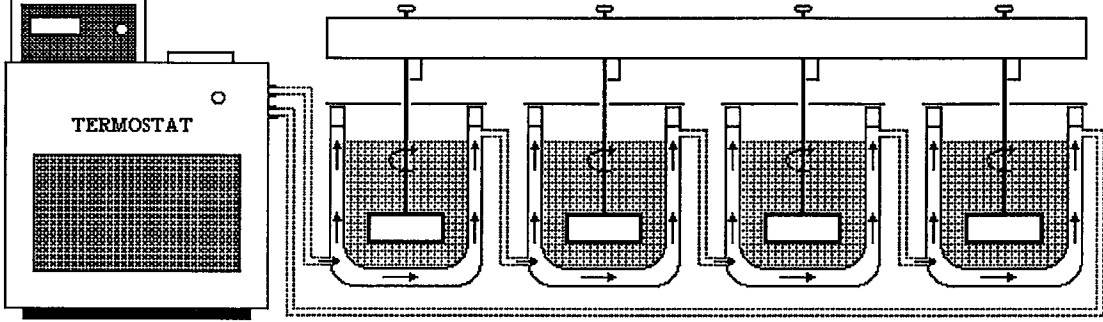
3.4. Dolomitin Flokülasyonu

3.4.1. Flokülasyona Etki Eden Değişkenlerin Seçimi

Bölüm 2.2.1, 2.2.2 ve 2.2.3' de kısaca çalışma prensipleri verilen konsantre tinkal, boraks dekahidrat ve boraks pentahidrat üretimleri incelendiğinde, katı-sıvı ayırımının yapıldığı ortam koşullarının her üç yöntemde de farklı olduğu anlaşılmaktadır. Örneğin konsantre tinkal üretiminde katı-sıvı ayırımı ortam sıcaklığında, diğerlerinde ise 90-95 °C gibi yüksek sıcaklıklarda yapılmaktadır. Aynı şekilde her üç üretimde de floküle edilmesi gereken süspansiyonların boraks konsantrasyonları farklıdır. Dolayısıyla üç farklı ortamda yürütülen flokülasyon işlemlerinde de farklılıklar olması doğaldır.

Yukarıda belirtilen tüm değişkenlerin etkisi, belirli özellikte hazırlanan süspansiyonların yine belirli koşullarda flokülasyonu sırasında flokülan sarfiyatına bağlı olarak elde edilen çözeltilerin bulanıklık değerlerinin ölçümü ile incelenmiştir. Doğal olarak tüm bu işlemler, flokülan olarak farklı bileşim ve yükteki sentetik polimerler ile tekrarlanarak, flokülanın kendisi de bir değişken olarak ele alınmıştır.

yürütülebilmektedir. Farklı sıcaklıklarda çalışmak üzere dış ceketle modifiye edilen beherler seri şekilde bir termostata bağlanmıştır.



Şekil 3.1. Jar Test Cihazı Deney Düzeneği

Flokülasyon deneylerinde, farklı boraks içerikli çözeltilerde 30 g/l dolomit içeren süspansiyonlar hazırlanır ve karışımlar 130 dev/ dak' da 30 dakika karıştırılır. Gerekli sürenin sonunda flokulanların % 0.05' lik çözeltileri ilave edilir ve flok oluşması için süspansiyonlar 1 dakika daha karıştırılır. 10 dakika süre ile çökmeye bırakılır.

3.2.3. Bulanıklık Ölçümleri

Bulanıklık ölçümleri Hach tipi türbidimetre (18900-00 Model, USA) ile yapılmıştır. 0-2, 0-20 ve 0-200 NTU ölçme aralıklarına sahip olan cihaz; 4000 NTU' lük Formazin standardı ile kalibre edilmektedir [28].

Çökme süresi sonunda süspansiyonların üst fazından, ucu düzleştirilmiş (homojen numune almak için) 100 ml' lik pipetle yaklaşık 25 ml hacminde alınan berrak çözelti cihazın kendi numune hücrelerine konularak 15 saniye içerisinde okuma yapılmıştır.

3.3. Dolomit Numunesinin Karakterizasyonu

Bölüm 3.2.1' de verilen standart metodlarla tayin edilen dolomit numunesinin kimyasal bileşimi (kuru bazda) Tablo 3.3' de verilmiştir.

Bu durumda, dolomitin flokülasyonuna etki edebilecek değişkenler,

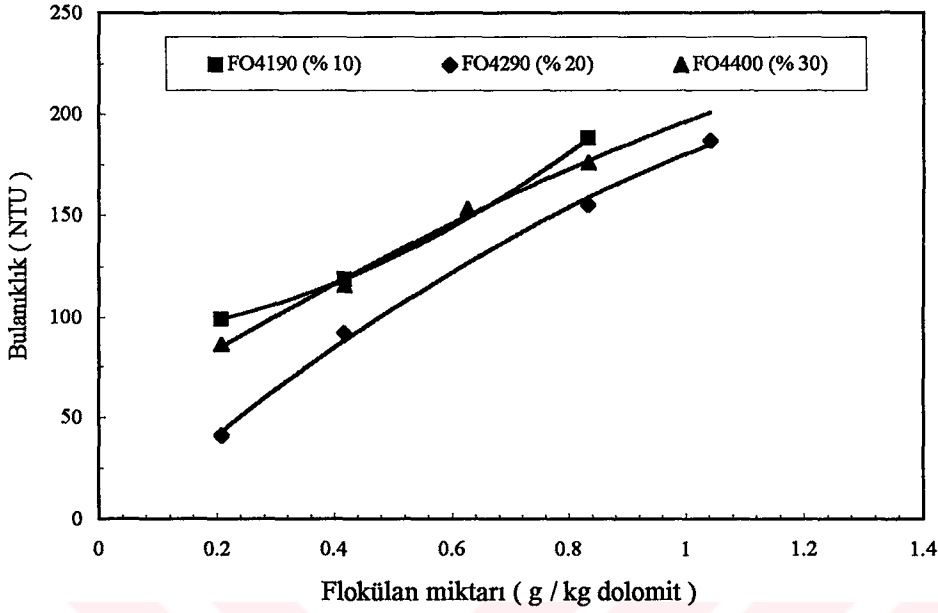
- flokülün cinsi
- flokülasyon sıcaklığı ve
- süspansiyonun boraks konsantrasyonu

olarak seçilmiştir.

3.4.2. Flokülün Cinsinin Etkisi

Deneylere önce literatürde dolomitin ve dolomit-montmorillonit karışımlarının flokülasyonunda kullanılan PEO ve poliakrilamid bazlı (yüksüz-anyonik) flokülünlerin kullanımı ile başlanmıştır[22]. Ortam sıcaklığında ve 35 °C’ de yürütülen bu deneylerde dolomitin destile suda ve seyreltik boraks çözeltilerinde süspansiyonları hazırlanarak PEO ve PAM flokülünleri denenmiş, ancak hiçbir flokülün ile flokülasyon sağlanamamıştır. Moudgil’ in dolomitin PEO ile flokülasyonunda uyguladığı ortam şartlarını sağlamak üzere destile sudaki süspansiyona sodyum silikat ilavesi de yapılmış, ancak yine flokülasyon gerçekleştirilememiştir[22].

Bu defa, literatürde yüksüz flokülünler kullanılmasına rağmen, katyonik yapıdaki bir flokülün denendiğinde dolomitin floküle olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle dolomitin destile sudaki süspansiyonları 35 °C’ de farklı katyoniklik derecesindeki ve akril amid ile 2-propen amid klorür kopolimeri(PAM+ADAMMeCl) yapısındaki sentetik flokülünler ile floküle edilmişlerdir. Şekil 3.2’ de bu deneylerin sonuçlarına göre, flokülün sarfiyatına bağlı olarak flokülasyon sonucu ele geçen çözeltilerin bulanıklık değişimleri verilmiştir.



Şekil 3.2. Çeşitli Flokulanlarla Polimer Miktarına Bağlı Olarak Bulanıklık Değerlerinin Değişimi

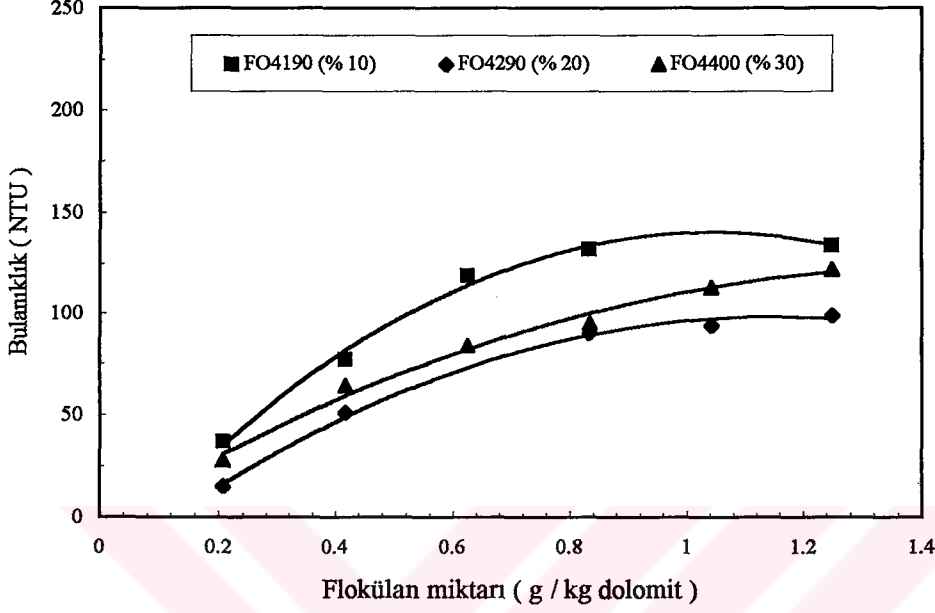
Sıcaklık : 35 °C $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içeriği : % 0

Grafikte görüldüğü gibi, ortamda hiçbir elektrolit olmaması durumunda bile dolomit katyonik flokulanlar ile floküle olmaktadır. Dolomit taneciklerinin yüzey yükleri negatif olduğundan, bu durumda polimerin dolomite adsorpsiyonu başlıca elektriksel çekim kuvvetleri ile olmaktadır. Halbuki dolomit-montmorillonit taneciklerine polimer adsorpsiyonu başlıca hidrojen köprüleri ile gerçekleşmekte idi[1].

Yine Şekil 3.2 incelendiğinde % 10 ve % 30 katyonik polimerlere göre, % 20 katyonik polimerler ile daha berrak çözelti elde edildiği görülmektedir. Bir başka deyişle sözü edilen koşullarda polimerin optimum katyoniklik yoğunluğu % 20' dir.

Şekil 3.3' de de aynı koşullarda, ancak % 3 boraks içeren süspansiyonlarda gerçekleştirilen deney sonuçları verilmiştir. Her iki şekil karşılaştırıldığında süspansiyonun elektrolitik konsantrasyonunun artması ile tüm flokulanlarla daha berrak çözeltilerin elde edildiği anlaşılmıştır. Bu durum, ortamın boraks içeriğinin artması ile tanecikler etrafındaki elektriksel çift tabakanın sıkıştırılarak polimerin köprüleme yapma olasılığının artması ile açıklanabilir. Çünkü tanecikler etrafındaki

elektriksel çift tabaka çok geniş olduğunda tanecikler birbirlerine çok yaklaşamazlar ve polimerin birden fazla taneciğe adsorpsiyonu zorlaşır.



Şekil 3.3. Çeşitli Flokulanlarla Polimer Miktarına Bağlı Olarak Bulanıklık Değerlerinin Değişimi

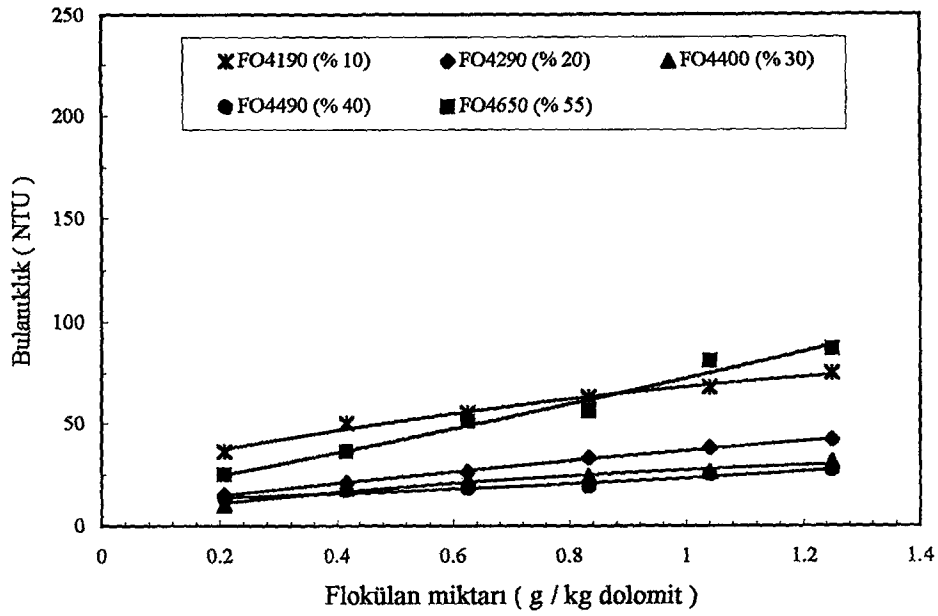
Sıcaklık : 35 °C

Na₂B₄O₇ içeriği : % 3

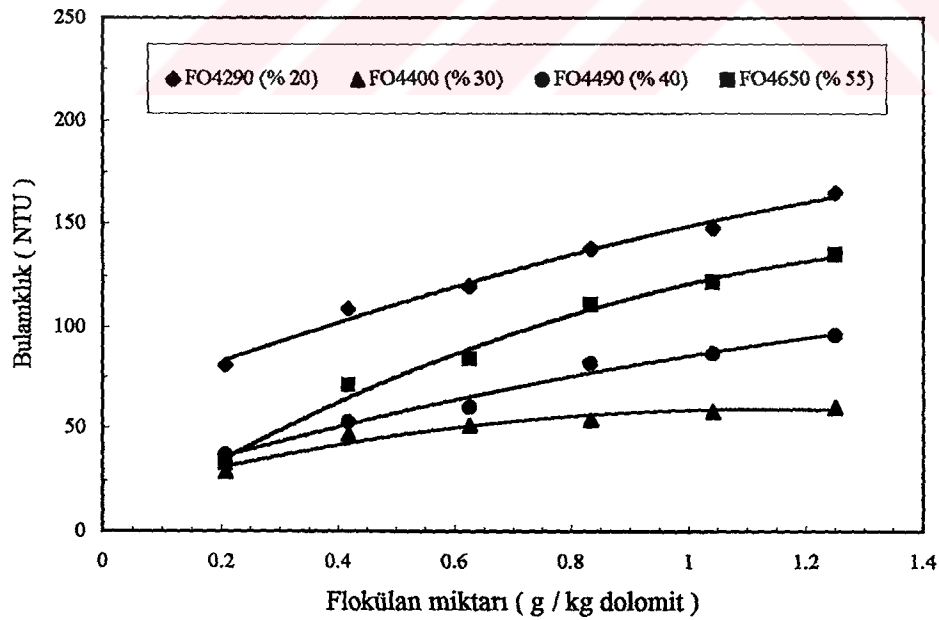
3.4.3. Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklığın dolomit flokülasyonuna etkisini görmek üzere, bu defa dolomitin destile suda ve % 3 boraks çözeltisinde 30 g/l katı içerikli süspansiyonları hazırlanmış ve 65 °C sıcaklıkta önce PEO ve anyonik poliakrilamid flokulanları ile floküle edilmeye çalışılmıştır. Ancak bu koşullarda da bu flokulanlar ile flokülasyon sağlanamamıştır.

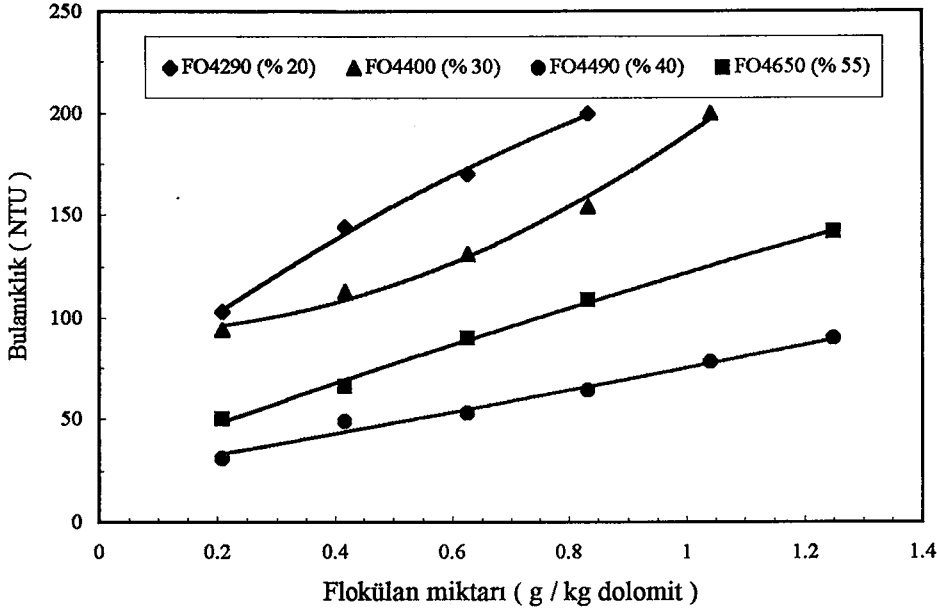
65 °C' de dolomitin destile suda hazırlanan süspansiyonunun katyonik polimerler ile flokülasyon sonuçları Şekil 3.4' de verilmiştir. Aynı koşullarda, ancak % 3 boraks çözeltisindeki süspansiyonuna ilişkin sonuçlar Şekil 3.5' de; % 8 boraks çözeltisindeki süspansiyona ilişkin sonuçlar ise Şekil 3.6 ve % 15 boraksli ortamda elde edilen sonuçlar ise Şekil 3.7' de sunulmuştur.



Şekil 3.4. Çeşitli Flokulanlarla Polimer Miktarına Bağlı Olarak Bulanıklık Değerlerinin Değişimi
Sıcaklık : 65 °C Na₂B₄O₇ içeriği : % 0



Şekil 3.5. Çeşitli Flokulanlarla Polimer Miktarına Bağlı Olarak Bulanıklık Değerlerinin Değişimi
Sıcaklık : 65 °C Na₂B₄O₇ içeriği : % 3

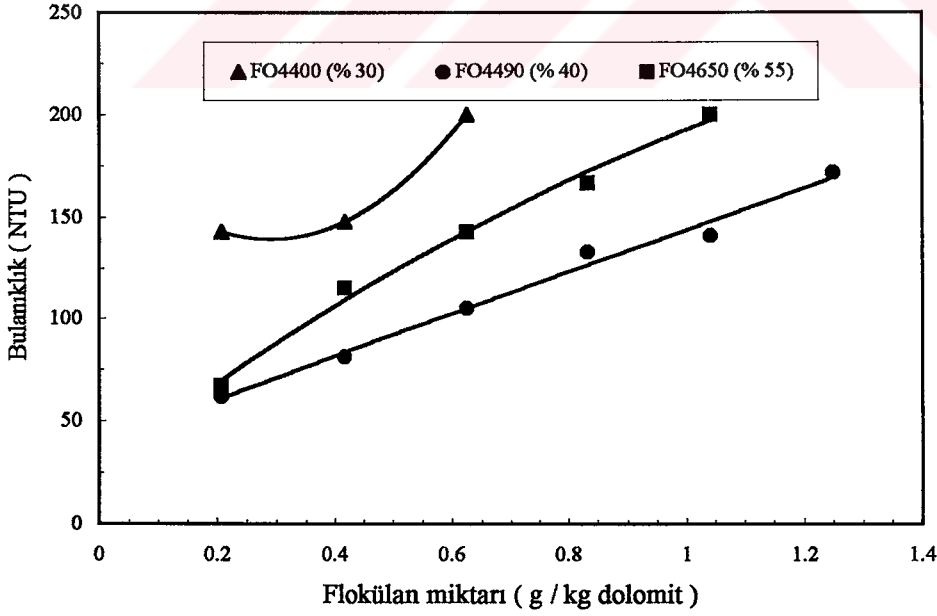


Şekil 3.6. Çeşitli Flokülanlarla Polimer Miktarına Bağlı Olarak Bulanıklık Değerlerinin Değişimi

Sıcaklık

: 65 °C

Na₂B₄O₇ içeriği : % 8



Şekil 3.7. Çeşitli Flokülanlarla Polimer Miktarına Bağlı Olarak Bulanıklık Değerlerinin Değişimi

Sıcaklık

: 65 °C

Na₂B₄O₇ içeriği : % 15

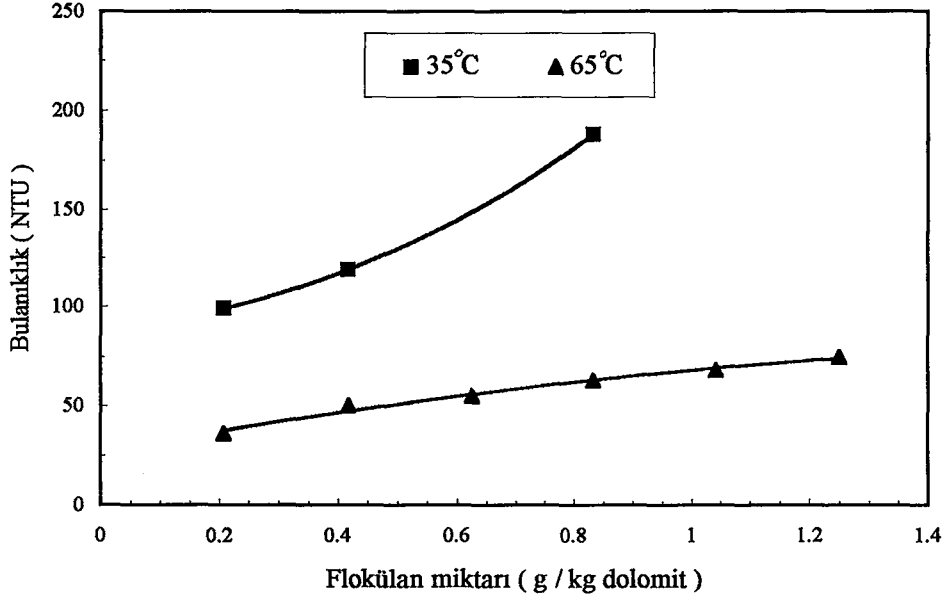
Bu şekillerdeki grafikler incelendiğinde, destile su ortamında % 20, 30 ve 40 katyoniklik derecesindeki flokülânlar ile çok berrak çözeltiler elde edildiği, buna karşın 65 °C’ de ve % 3 borakslı ortamda % 30, 40 ve 55 katyonik flokülânların % 20 katyonik flokülâna göre daha iyi sonuç verdiği ve son olarak % 8 ve % 15 borakslı ortamlarda en berrak çözeltilerin % 40 katyonik polimer ile elde edildiği görülmektedir. Dolayısı ile süspansiyonun boraks konsantrasyonunun flokülasyonu oldukça etkilediği anlaşılmaktadır. Bu etki daha sonra incelenecektir.

35 ve 65 °C’ de yapılan flokülasyon deneyleri herbir flokülân için ayrı ayrı düzenlendiğinde, sıcaklığın flokülasyon üzerine etkisini açıkça görmek mümkündür. Buna göre Şekil 3.8’ de dolomitin destile sudaki süspansiyonunu 35 ve 65 °C sıcaklıklarda % 10 katyonik polimer(FO4190) ile flokülasyon sonuçları karşılaştırılmıştır.

Görüldüğü gibi sıcaklığın artması ile aynı flokülân dozajında elde edilen çözeltinin bulanıklığı önemli derecede azalmıştır. Bir başka deyişle, sıcaklığın artması flokülasyonu önemli ölçüde olumlu etkilemiştir.

Literatürde sıcaklığın artması ile flokülânın difüzyon hızı ve taneciklerin çarpışma olasılıkları artacağından, sıcaklığın artmasının flokülasyona olumlu bir etkisi olabileceği belirtilmiştir [29]. Ancak ekzotermik olan adsorpsiyon işleminin yüksek sıcaklıktan olumsuz etkilenmesi de sözkonusudur. Nitekim dolomit-montmorillonit karışımlarının PEO ve PAM bazlı flokülânlar ile flokülasyonunda sıcaklığın olumsuz etkisi saptanmıştır[1].

Şekil 3.9’ da yine destile su ortamında % 20 katyonik flokülân ile ve Şekil 3.10’ da ise aynı koşullarda % 30 katyonik flokülân ile elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. Görüldüğü gibi, bu flokülânlar ile de sıcaklığın artmasının flokülasyona çok olumlu etkisi olmuştur.

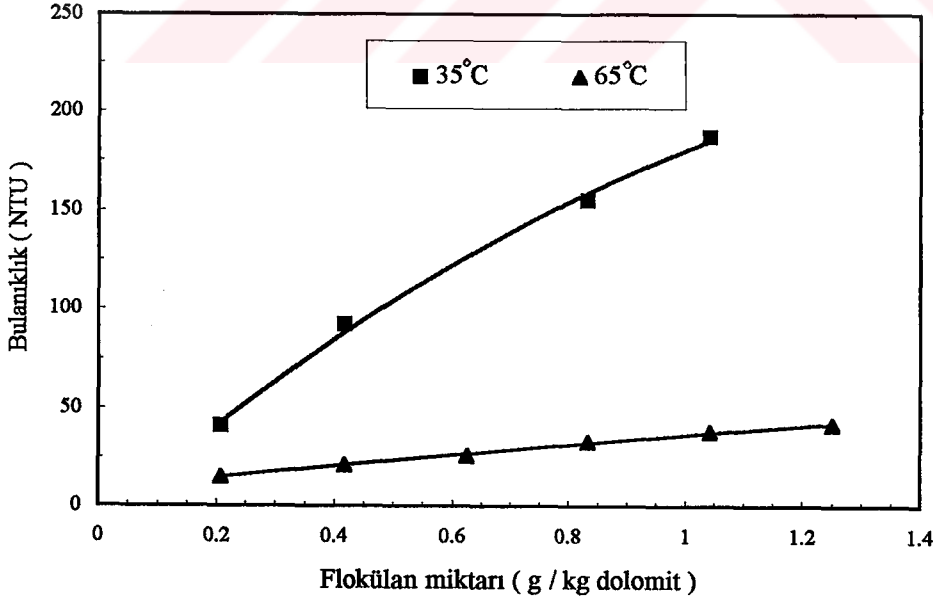


Şekil 3.8. Farklı Sıcaklıklarda Flokulan Miktarına Bağlı Olarak Bulanıklık Değişimi

Flokulan

: FO4190

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içeriği : % 0

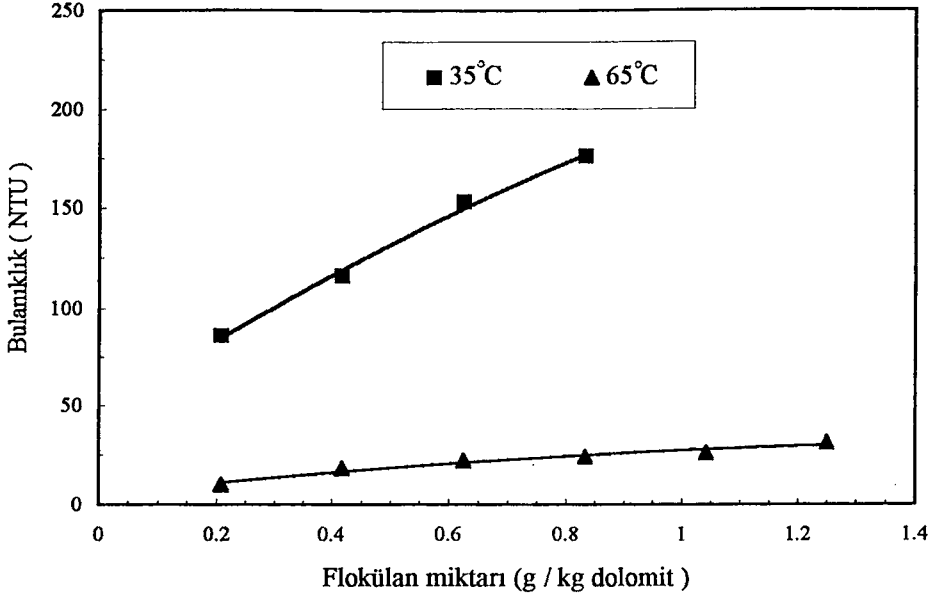


Şekil 3. 9. Farklı Sıcaklıklarda Flokulan Miktarına Bağlı Olarak Bulanıklık Değişimi

Flokulan

: FO4290

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içeriği : % 0



Şekil 3.10. Farklı Sıcaklıklarda Flokulan Miktarına Bağlı Olarak Bulanıklık Değişimi

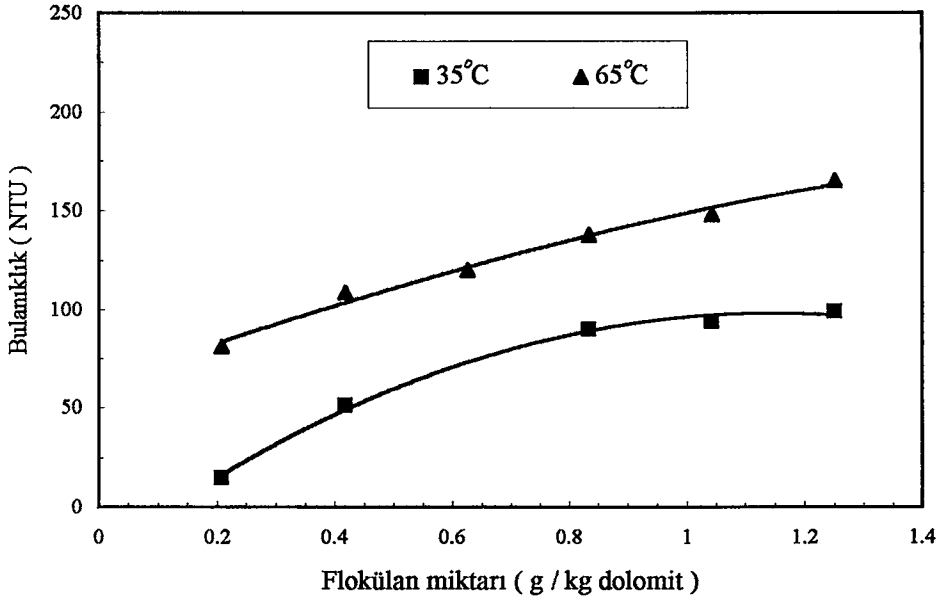
Flokulan : FO4400

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içeriği : % 0

Buna karşılık Şekil 3.11' de verilen ve dolomitin % 3' lük borakslı ortamda % 20 katyonik FO4290 flokulanına ilişkin sonuçlar incelendiğinde, flokülasyonun sıcaklığın artmasından olumsuz etkilendiği görülmektedir.

Bu sonuç, dolomitin flokülasyon mekanizmasını etkileyen en önemli değişkenin süspansiyonun boraks içeriği olduğunu ortaya koymaktadır.

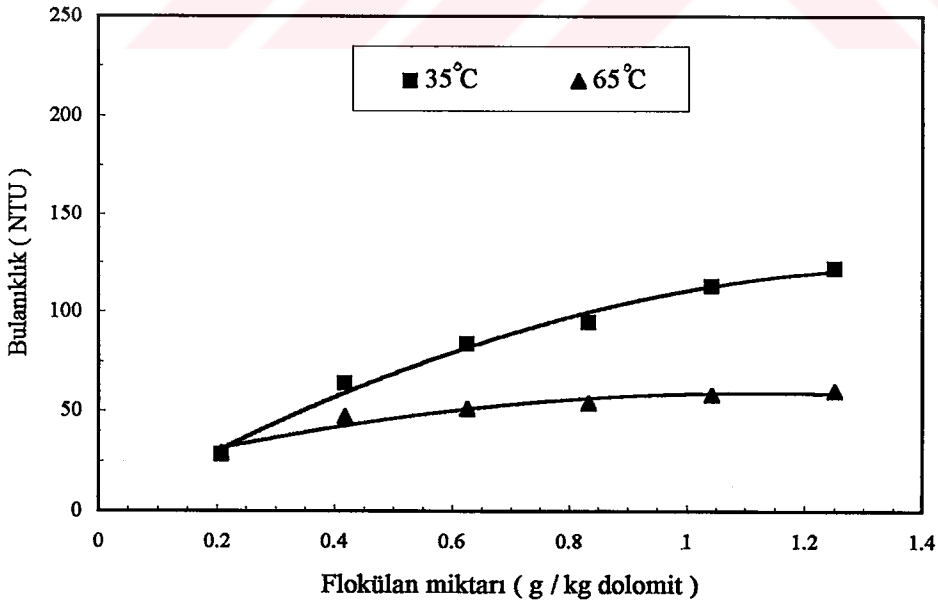
Şekil 3.11' de verilen deney koşulları, yani dolomitin % 3 borakslı ortamdan flokülasyonu bu defa % 30 katyonik polimer ile tekrarlandığında, sıcaklığın olumsuz etkisinin ortadan kalktığı anlaşılmıştır (Şekil 3.12). Bu sonuçlara dayanarak ortamın boraks konsantrasyonunun artması ile taneciklerin yüzey yüklerinin daha negatif olduğunu ve sonuçta katyoniklik derecesi daha fazla olan flokulanlar ile daha iyi floküle olduklarını söylemek mümkündür.



Şekil 3.11. Farklı Sıcaklıklarda Flokulan Miktarına Bağlı Olarak Bulanıklık Değişimi

Flokulan : FO4290

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içeriği : % 3



Şekil 3.12. Farklı Sıcaklıklarda Flokulan Miktarına Bağlı Olarak Bulanıklık Değişimi

Flokulan : FO4400

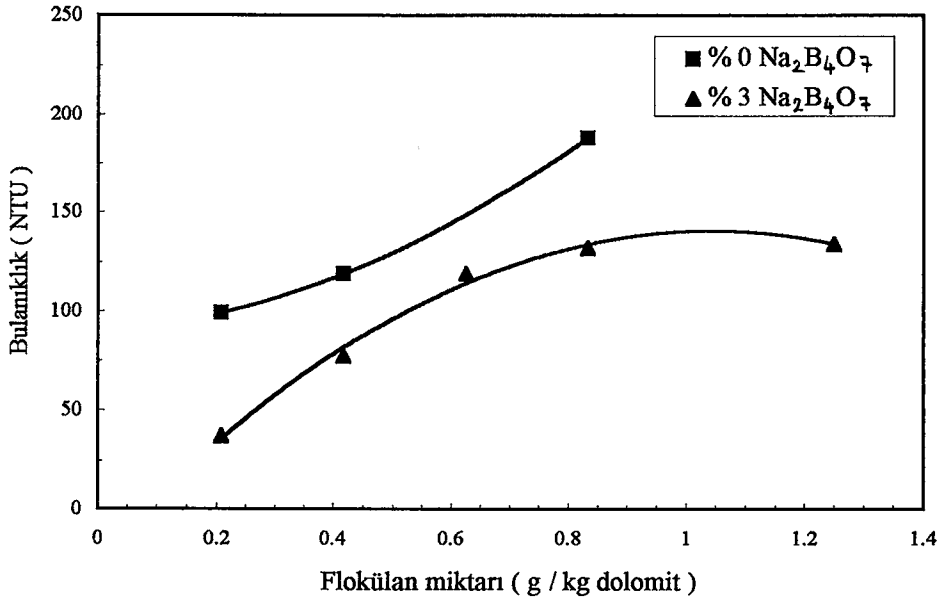
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ içeriği : % 3

Daha yüksek sıcaklıkların etkisini saptamak üzere destile suda, % 3, 15 ve 30 boraks içeren süspansiyonların flokülasyonları 95 °C' de gerçekleştirilmiş, ancak destile su ortamında bile çok bulanık çözeltiler elde edilmiştir. % 15 ve 30 borakslı ortamlardan ise flokülasyon sağlanamamıştır. Dolayısıyla sıcaklık belli bir değere kadar artarken flokülasyonu olumlu etkilemektedir.

3.4.4. Boraks Konsantrasyonunun Etkisi

Bir önceki bölümde ortamın boraks içeriğinin flokülasyonu etkileyen en önemli değişken olduğu saptanmıştır. Bu etkinin derecesini belirlemek üzere dolomitin farklı boraks içerikli süspansiyonlardan flokülasyonu farklı sıcaklık ve farklı katyoniklik derecesindeki flokülânlar ile incelenmiştir.

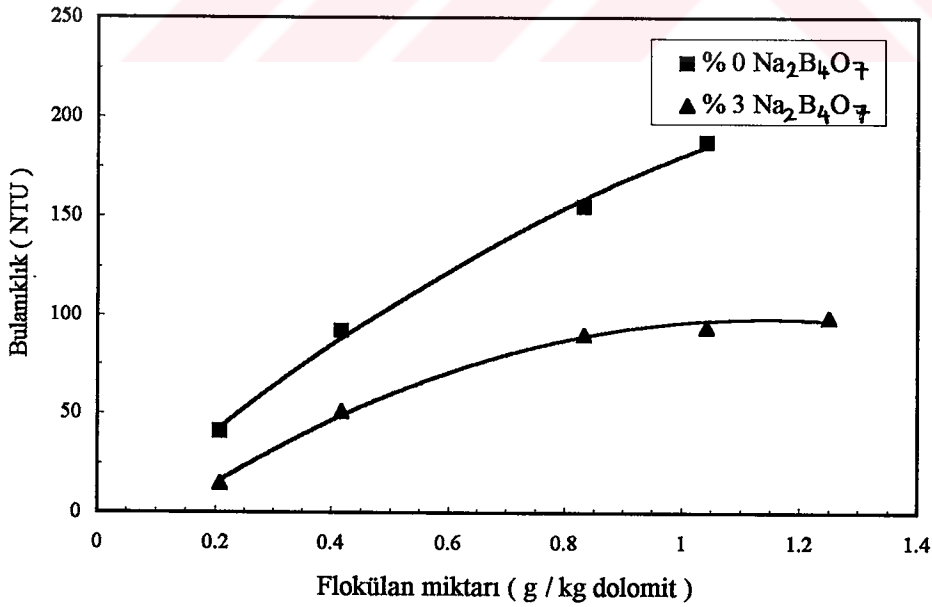
Şekil 3.13' de 35 °C' de % 10 katyonik polimer (FO4190) ile destile su ve % 3 boraks çözeltileri ile elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. Bu şekilde boraks içeriğinin artmasının flokülasyonu olumlu etkilediği açıkça görülmektedir. Keza Şekil 3.14' de verilen % 20 katyonik flokülân (FO4290) ile ve Şekil 3.15' de verilen % 30 katyonik flokülân (FO4400) ile de durum aynıdır.



Şekil 3.13. Farklı Boraks Konsantrasyonlarında Flokulan Miktarına Göre Bulanıklık Değişimi

Flokulan : FO4190

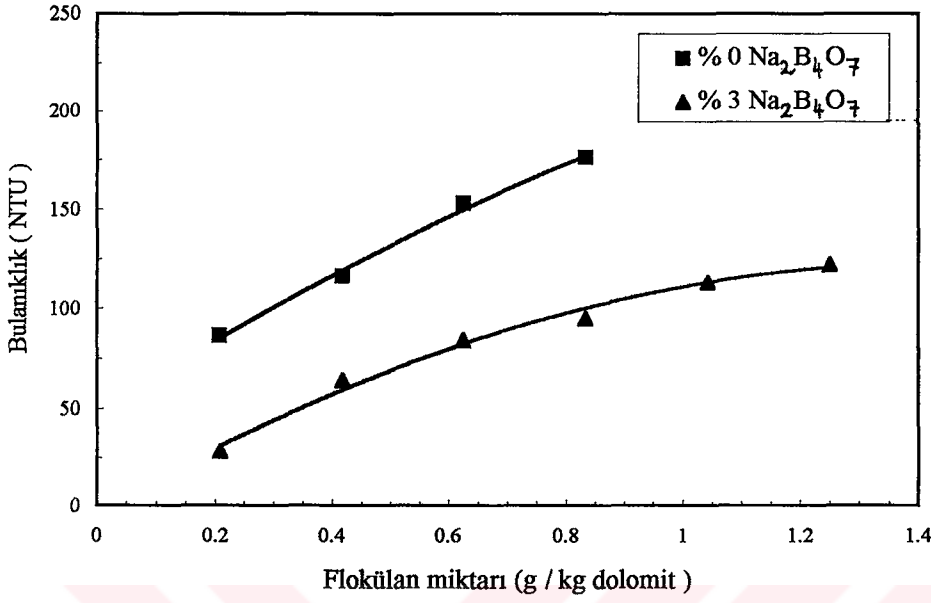
Sıcaklık : 35 °C



Şekil 3.14. Farklı Boraks Konsantrasyonlarında Flokulan Miktarına Göre Bulanıklık Değişimi

Flokulan : FO4290

Sıcaklık : 35 °C

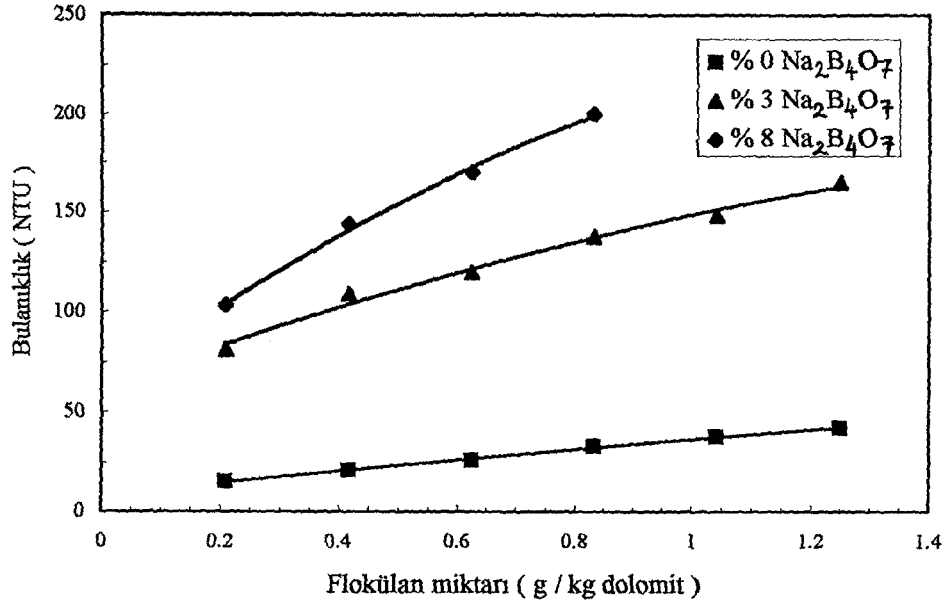


Şekil 3.15. Farklı Boraks Konsantrasyonlarında Flokulan Miktarına Göre Bulanıklık Değişimi

Flokulan : FO4400

Sıcaklık : 35 °C

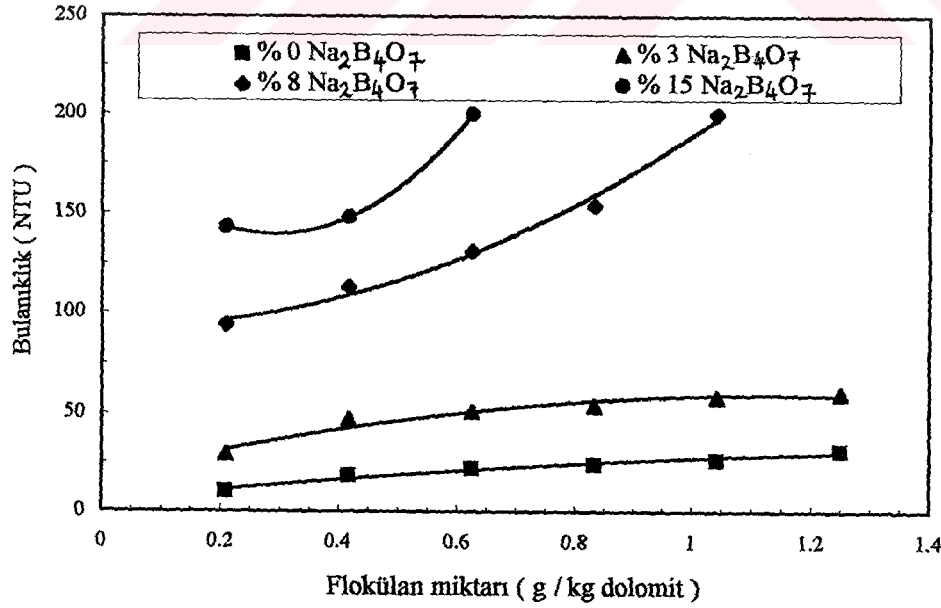
Buna karşılık 65 °C' de destile su, % 3, 8 ve 15 boraks çözeltilerindeki süspansiyonlar için elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında (Şekil 3.16; 3.17; 3.18 ve 3.19) tam ters sonuçlar alındığı görülmektedir. Bir başka deyişle 65 °C sıcaklıkta süspansiyonun boraks konsantrasyonunun artması flokülasyonu olumsuz etkilemiştir. Bu durum dolomit-montmorillonit karışımlarının flokülasyonu ile tamamen zıttır. Dolomit-montmorillonit karışımları, süspansiyonun boraks içeriğinin artması ile daha iyi floküle olmaktadır.



Şekil 3.16. Farklı Boraks Konsantrasyonlarında Flokulan Miktarına Göre Bulanıklık Değişimi

Flokulan : FO4290

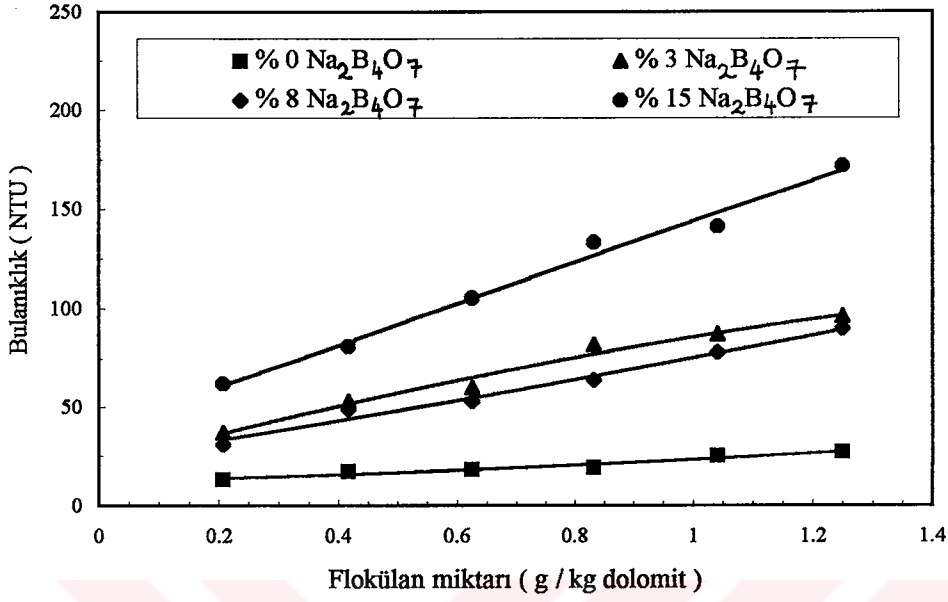
Sıcaklık : 65 °C



Şekil 3.17. Farklı Boraks Konsantrasyonlarında Flokulan Miktarına Göre Bulanıklık Değişimi

Flokulan : FO4400

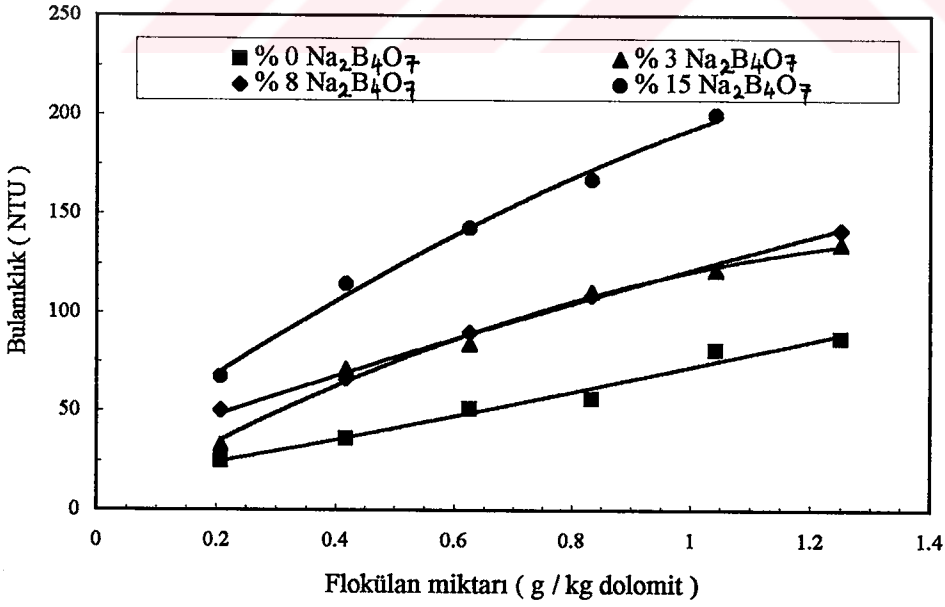
Sıcaklık : 65 °C



Şekil 3.18. Farklı Boraks Konsantrasyonlarında Flokulan Miktarına Göre Bulanıklık Değişimi

Flokulan : FO4490

Sıcaklık : 65 °C



Şekil 3.19. Farklı Boraks Konsantrasyonlarında Flokulan Miktarına Göre Bulanıklık Değişimi

Flokulan : FO4650

Sıcaklık : 65 °C

Farklı boraks ortamlarında elde edilen sonuçlar, en uygun flokülanı belirlemek üzere tekrar ele alınarak Şekil 3.4; 3.5; 3.6 ve 3.7 incelendiğinde, ortamın boraks içeriğine bağlı olarak optimum flokülân yük yoğunluğunun değiştiği görülmektedir. Örneğin ortamın boraks içeriğinin artmasıyla % 20 katyonik polimer ile elde edilen çözeltilerin bulanıklıkları giderek artmış, hatta % 15 borakslı süspansiyonda flokülasyon gerçekleştirilememiştir. Benzer şekilde % 30 katyonik polimer ile elde edilen çözeltilerin bulanıklıkları da giderek artmış, buna karşılık daha yüksek katyoniklik derecesindeki polimerler ile düşük yük yoğunluklu polimerlere göre daha berrak çözeltiler elde edilmiştir. Bu sonuçlara dayanarak, daha önce de belirtildiği gibi, ortamın boraks içeriğinin artması ile taneciklerin yüzey yüklerinin daha negatif olduğu söylenebilir. Halbuki elektrolit konsantrasyonunun artması ile çift tabaka bastırıldığından taneciklerin zeta potansiyellerinin pozitif tarafa kayması gerekir. Bu durumda dolomit yüzeyinden kalsiyum ve/veya magnezyum çözünmesi ile yüzey yüklerinin daha negatif olduğunu söylemek mümkündür.

3.5. Tinkal Cevherinde Bulunan Yüksek Dolomit İçerikli Suda Çözünmeyen Maddelerin Flokülasyonu

Bu aşamaya kadar elde edilen en önemli sonuçlar dolomit yüzeyine katyonik polimerlerin elektriksel çekim kuvvetleri ile adsorplandığı ve ortamın boraks içeriğinin artması ile dolomit taneciklerinin yüzey yüklerinin daha negatif olduğudur. Bu sonuçlardan yararlanarak boraks pentahidrat ve boraks dekahidrat üretimleri sırasında tinkal cevherinde bulunan ve özellikle yüksek dolomit içerikli suda çözünmeyen maddelerin (dolomit-montmorillonit karışımları) flokülasyonunu iyileştirmek üzere bazı denemeler yapılmıştır. Bu amaçla beyaz renkli safsızlığın % 15 ve % 30 boraks içeren çözeltilerde 30 g/l katı içerikli süspansiyonları hazırlanmış ve 95 °C sıcaklıkta, her koşul için daha önce saptanan optimum flokülân cinsi en berrak çözeltiyi verecek optimum dozajda ilave edilerek çözeltinin bulanıklığı ölçülmüştür. Bu defa aynı koşullarda hazırlanmış süspansiyonlara önce bir miktar katyonik flokülân ilave edilerek süspansiyondaki dolomit taneciklerinin yüzey yükleri nötralize edilmiş ve hemen yüksüz veya anyonik flokülânlar ilavesiyle flokülasyon işlemi tamamlanmıştır.

Tablo 3.4' de ön şarj nötralizasyonu yapılmış ve yapılmamış koşullarda elde edilen çözeltilerin bulanıklık değerleri karşılaştırılmıştır.

Tablo 3.4. Beyaz Renkli Suda Çözünmeyen Safsızlığın Dekan ve Pentahidrat Üretim Koşullarında Flokülasyonu, Sıcaklık = 95°C

Boraks içeriği (%)	Flokulan cins ve miktarı (ml)				Bulanıklık (NTU)
	FO4490	N100	A100	PEO	
15	-	10	-	-	34
	1	10	-	-	25
	-	-	-	20	84
	1	-	-	20	72
30	-	-	30	-	83
	0.5	-	30	-	82
	1	-	30	-	38

Tablo 3.4 incelendiğinde, hem % 15, hem de % 30 boraks içeren süspansiyonlarda, ortama önce katyonik flokülün ilavesi ile şarj nötralizasyonunun sağlanması, flokülasyon sonunda elde edilen çözeltilerin bulanıklıklarını önemli ölçüde azaltmıştır. Bu azalma öncelikle % 30 boraksli ortamda çok fazladır. Çünkü bu koşullarda dolomit taneciklerinin yüzey yükleri daha negatif olduğundan ön şarj nötralizasyonunun etkisi daha fazla olacaktır.

Tinkal konsantresi üretimi sırasında ele geçen atık süspansiyonunun flokülasyonunda ön şarj nötralizasyonunun etkisini saptamak üzere bu defa beyaz safsızlığın 35 °C sıcaklıkta ve % 3 boraks çözeltilerinde 30 g/l katı içerikli süspansiyonları ön şarj nötralizasyonları yapılmadan ve yapılarak floküle edilmiş ve çözeltilerin bulanıklık değerleri karşılaştırılmıştır. Sonuçlar Tablo 3.5' de verilmiştir.

Tablo 3.5. Beyaz Renkli Suda Çözünmeyen Safsızlığın Tinkal Konsantresi Üretim Koşullarında Flokülasyonu,
Sıcaklık = 35°C Boraks içeriği = % 3

Flokulan cins ve miktarı (ml)			Bulanıklık (NTU)
FO4290	A100	PEO	
-	15	-	Flokülasyon yok
3	15	-	161
5	15	-	116
5	10	-	186
-	-	15	147
3	-	15	136
5	-	15	128
5	-	10	162

Tablo incelendiğinde, bu koşullar altında da ön şarj nötralizasyonunun yararlı olduğu anlaşılmaktadır.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tinkal cevherinden; bor tuzları üretimi sırasında, cevherle birlikte bulunan ve başlıca dolomit ile montmorillonitten oluşan suda çözünmeyen maddelerin flokülasyon yöntemi ile ayrılmasını iyileştirmek üzere dolomitin borakslı ortamlardan flokülasyonunun incelendiği bu çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıda kısaca özetlenmiştir:

1. Deneylerde kullanılan dolomit numunesi, literatürde belirtildiği gibi polietilen oksit veya anyonik ve yüksüz poliakrilamid cinsi flokülünlerle hiç bir koşulda floküle edilememiştir. Buna karşılık katyonik akrilamid bazlı flokülünler ile flokülasyon sağlanmıştır. Buna dayanarak dolomit yüzeyine polimer adsorpsiyonunun elektriksel çekim kuvvetleri ile sağlandığını kesin olarak söylemek mümkündür.
2. Dolomitin destile sudaki süspansiyonunun katyonik flokülünler ile flokülasyonunda sıcaklığın 35 °C' den 65 °C' e yükselmesi flokülasyonu olumlu etkilemiştir. Ancak 95 °C' deki flokülasyon, 65 °C' e göre çok kötüleşmiştir. Sıcaklığın yükselmesi ile katyoniklik derecesi daha yüksek olan flokülünler ile daha berrak çözeltiler elde edilmiştir. Dolayısıyla sıcaklığın yükselmesi ile dolomit taneciklerinin yüzey yükünün daha negatif olduğunu söylemek mümkündür. Buna dayanarak, sıcaklığın artması ile flokülasyonun iyileşmesi, elektriksel çekim kuvvetlerinin büyüklüğünün artmasından kaynaklanabilir.
3. 65 °C' de süspansiyonun boraks içeriğinin artması ile flokülasyon kötüleşmiştir. Ancak boraks içeriğinin artması ile daha katyonik flokülünler ile daha berrak çözeltiler elde edilmiştir. Örneğin 65 °C' de % 15 boraks içeren ortamda dolomit % 20 katyonik flokülün ile floküle olmazken % 40 ve 55 katyoniklik derecesindekiler ile çok iyi floküle olmuştur. Dolayısıyla boraks konsantrasyonunun artması ile dolomit taneciklerinin yüzey yükleri daha negatif olmuştur.

4. Hem sıcaklığın artması, hem de boraks konsantrasyonunun artması ile dolomit taneciklerinin yüzey yüklerinin daha negatif olması, dolomit yüzeyinden çözeltiye kalsiyum veya magnezyum iyonlarının geçmesinden kaynaklanmaktadır.

5. Dolomitin flokülasyonu başlıca şarj nötralizasyonu ve montmorillonitin flokülasyonu başlıca hidrojen köprüleri üzerinden yürüdüğünden dolomit-montmorillonit karışımlarının flokülasyonunda her iki mekanizmanın uygulanması olumlu sonuçlar vermiştir.



KAYNAKLAR

- [1] GÜR, G., Tinkal Cevherinden Bor Tuzları Üretiminde Safsızlıkların Flokülasyon Davranışları, Doktora Tezi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul (1995).
- [2] SMITH, R. A., Boric Oxide, Boric Acid, and Borates, in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A4, pp 263-265 (Fifth, Completely Revised Edition), Weinheim (1985).
- [3] TOLUN, R., BULUTCU, A. N., TÜRKAY, S., Etibank Kırka Boraks Tinkal Konsantratör Tesisinin İyileştirilmesi, Araştırma Projesi, No:238, İTÜ Malzeme Bilimleri ve Üretim Teknolojisi, UYG-AR Merkezi, İstanbul (1988).
- [4] İNAN, K., DUNHAM, A. C., ESSON, J., The Mineralogy, Geochemistry and Origin of the Kırka Borate Deposit, Eskişehir Province, Turkey, Ins. Min. Met., Vol. 82, pp 114-123, (1973).
- [5] TOLUN, R., BULUTCU, A. N., TÜRKAY, S., Tinkal Konsantrasyonundan Boraks Dekahidrat Üretiminde Killerin Pelet Flokülasyonu ile Ayrılması, Özel Araştırma Projesi, İTÜ Kimya Metalurji Fakültesi, İstanbul (1986).
- [6] FERGUSON, A., YEE, M., GARNETT, A., KAMATARI, O., Boron Minerals and Chemicals, in Chemical Economics Handbook, pp 12-14, SRI International, California (1982).
- [7] OĞUZ, A., Hafif Dirençli ve Dayanıklı Bor Cevheri, Bilim ve Teknik Dergisi, TÜBİTAK, Sayı:319, s. 38-42, İstanbul (1994).
- [8] POSLU, K., Etibank Bor Ürünleri Araştırma Dairesi Başkanlığı, Etibank Vakfı Bülteni, Sayı:2, s. 28-31, Ankara (1992).
- [9] YEN, I. K., MODY, K. H., PAVLOS, W.J., BARTEL, W. J., Detailed Process Design for Crystallization Borax Plant, Garrett Research and Development Company, INC., California (1975).
- [10] RISER, F. M., Filtration of Tincal Ore, Garrett Research and Development Company, INC., California (1974).

- [11] TOLUN, R., BULUTCU, A. N., TÜRKAY, S., Tinkal Konsantresinden Boraks Pentahidrat retiminde çözünmeyen Maddelerin Ayrılması için Filtre Yerine Alternatif Yntemler Geliştirilmesi, Araştırma Projesi, No:199, İT Malzeme Bilimleri ve retim Teknolojisi, UYG-AR Merkezi, İstanbul (1987).
- [12] BOR BİLEŞİKLERİ, zel İhtisas Komisyonu Raporu, DPT, No:2247, İK:372, Ankara (1991).
- [13] GREGORY, J., Fundamentals of Flocculation, in Critical Reviews in Environmental Control, C. R. O'Melia (Ref.), Vol.19, pp 185-230, CRC Press. Inc., London (1989).
- [14] AKERS, R. J., Flocculation, I. Chem E. Services, London (1975).
- [15] ANON., Zeta Potential: A Complete Course in 5 Minutes, Zeta Meter Inc., New York (1991).
- [16] GREGORY, J., The Action of Polymeric Flocculants, in Flocculation, Sedimentation and Consolidation, B. M. Moudgil (Ed.), pp 125-137, Georgia (1985).
- [17] GRIOT, O., KITCHENER, J. A., Role of Surface Silanol Groups in the Flocculation of Silica Suspensions by Polyacrylamide, Trans. Faraday Soc., Vol. 61, pp 1026-1038, (1965).
- [18] RUBIO, J., KITCHENER, J. A., The Mechanism of Adsorption of Poly(Ethylene Oxide) Flocculant on Silica, J. Colloid Interface Sci., Vol. 57, pp 132-142, (1976).
- [19] SLATER, R. W., KITCHENER, J. A., Characteristics of Flocculation of Mineral Suspensions by Polymers, Discuss. Faraday Soc, Vol. 42, pp 267-275, (1966).
- [20] MOUDGIL, B. M., SHAH, B. D, Single and Mixed Mineral Flocculation Behavior of Apatite and Dolomite, in Flocculation in Biotechnology and Separation Systems, Y. A. Attia (Ed.), pp 729-739, Elsevier, Amsterdam (1987).
- [21] MOUDGIL, B. M., BEHL, S., KULKARNI, N. S., Measurment of Heat of Adsorption of Polyethylene Oxide on Dolomite, Silica, and Alumina by Microcalorimetry, Journal of Colloid and Interface Science, 148, 337, (1992).
- [22] MOUDGIL, B. M., BEHL, S., Flocculation Behaviour of Dolomite, XVIII. International Mineral Processing Congress, Vol. 5, pp 1309-1314, Sydney (1993).

- [23] BULUTCU, A. N., KOCASOY, G., TÜRKAY, S., GR, G., İme Sularının Arıtılmasında Kullanılabilecek Polielektrolitler ve Bunların Halk Sağlığına Muhtemel Etkileri, s. 38-50, İSKİ Araştırma Projesi, İstanbul (1991).
- [24] OULTON, T. D., Clays and Clay Minerals, in Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, F. Dee Snell and C. L. Hilton (Ed.), Vol. 10, pp 111-116, Interscience Publisher, New York (1970).
- [25] BODKIN, J. B., Calcium, in Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, F. Dee Snell and L. S. Ettre (Ed.), Vol. 8, pp 72-114, Interscience Publisher, New York (1969).
- [26] EMMEL, H. W., OLSON, R. O., VAN HALL, C. E., Magnesium, in Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, F. Dee Snell and L. S. Ettre (Ed.), Vol. 15, pp 356-420, Interscience Publisher, New York (1972).
- [27] FURMAN, N. H., Standard Methods of Chemical Analysis, Vol. I, pp 209-238, D. Van Nostrand Company, Inc., New York (1962).
- [28] GREENBERG, A. E., TRUSSELL, R. R., CLESCERI, L. S., Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, (16. Ed.), pp 133-136, APHA, AWWA, LOPCF, Washington (1985).
- [29] GRIC, N. M., Theory of Flocculation, in Minerals Engineering Handbook, J. H. Warden (Ed.), pp 57-61, (1978).

ÖZGEÇMİŞ

Hande KISMET, 1972 yılında İzmit' de doğdu. İlk öğrenimini Tuzla İlkokulu' nda, ortaöğrenimini Tuzla Lisesi' nde ve lise öğrenimini İzmit Lisesi' nde tamamladı. 1989 yılında İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü' nde lisans öğrenimine başladı ve 1993 yılında aynı fakülteden Kimya Mühendisi olarak mezun oldu. Aynı yıl, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Programı' nda yüksek lisans eğitimine başladı.

