

46483

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BOR MİNERALLERİNİN FLOTASYONUNDA ŞLAMIN
ETKİ MEKANİZMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Maden Müh. İlhan GÜLGÖNÜL

Tezin Veriliş Tarihi : 16 OCAK 1995

Tezin Savunulduğu Tarih : 3 ŞUBAT 1995

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Yalçın KAYTAZ

Diğer Jüri Üyeleri : Prof Dr. Suna ATAK

: Doç. Dr. M.Sabri ÇELİK

**F.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ
ŞUBAT 1995**

ÖNSÖZ

Ülkemiz dünya bor rezervlerinin %70 'ine sahip olmasına rağmen üretim teknolojisi ve bilgi birikimi açısından henüz istenilen seviyeye ulaşamamıştır. Bu yüzden ürettiğimiz bor cevherlerini genellikle tuvenan cevher olarak ihraç etmekteyiz. Bordan üretilen mamul ve bir kısım yarı mamulleri maalesef ülkemiz tekrar çok yüksek fiatlarla geri ithal etmektedir.

Bu çalışmada bor minerallerinin flotasyonunda kilin etki mekanizması araştırılmıştır. Kolemanit ve üleksit minerali ile yantaşı olan kilin elektrokinetik ölçümleri, mikrofotasyon deneyleri ve SEM (Scanning Electron Microscope)'de fotoğrafları çekilmiştir.

Bu çalışmamda yakın ilgi ve desteğini gördüğüm danışmanım sayın hocam Prof. Dr. Yalçın KAYTAZ'a, çalışmalarımın her kademesinde yardımcı olan sayın hocam Doç. Dr. Mehmet Sabri ÇELİK ve Doç.Dr. Mahir ALKAN'a,Yüksek Mühendis Emre YAŞAR ile Mehmet HANÇER'e ve Cevher-Kömür Hazırlama Anabilim Dalı personeli ile çalışma arkadaşlarıma , özellikle Öğr. Gör. Ümit YALÇIN, Mühendis Metin AKKİRMAN ve Orhan YANIKOĞLU'na teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca günlere gelmemde bana en büyük desteği sağlayan aileme özellikle anneme sonsuz şükranlarımı sunarım.

OCAK 1995

Maden Müh. İlhan GÜLGÖNÜL

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	IX
SUMMARY.....	X
BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
BÖLÜM 2. BOR HAKKINDA GENEL BİLGİLER.....	2
2.1. Bor'un Tarihçesi	2
2.2. Bor'un Tanımı ve Oluşumu	3
2.3. Bor Mineralleri ve Bileşimleri	4
2.4. Dünyada ve Türkiyede Bor	8
2.4.1. Dünyada Bor	8
2.4.1.1. Dünya Bor Yatakları.....	8
2.4.1.2. Dünya Bor Üretimi	9
2.4.1.3. Dünya Bor Tüketimi	9
2.4.2. Türkiye'de Bor.....	9
2.4.2.1. Türkiye Bor Yatakları.....	9
2.4.2.2. Türkiyede Bor Üretimi ve Teknolojisi.....	11
2.4.2.3. Türkiye Bor Tüketimi	12
2.5. Kullanım Alanları	12
2.6. Bor Minerallerini Zenginleştirme Yöntemleri	15
2.6.1. Boyuta Göre Sınıflandırma İle Zenginleştirme	17
2.6.2. Elle Ayıklama (Triyaj) İle Zenginleştirme.....	17
2.6.3. Özgül Ağırlık Farkı (Gravite) İle Zenginleştirme.....	17
2.6.4. Elektrostatik Ayırma İle Zenginleştirme	18
2.6.5. Isıl İşlemler Ve Boyuta Göre Ayırma İle Zenginleştirme.....	18
2.6.6. Flotasyon Yöntemi İle Zenginleştirme	19
2.7. Bor Minerallerinin Elektrokinetik Özellikleri.....	21
BÖLÜM 3. MALZEME VE YÖTEM	29
3.1. Kullanılan Malzemeler	29
3.2. Yöntemler	30
3.2.1. Mikroflotasyon Deneyleri.....	30
3.2.1.1. Deney Düzenekinin Kurulma Amacı.....	30

3.2.1.2. Deney Düzeneginin Özellikleri	30
3.2.2. Elektrokinetik Ölçümler	32
3.2.3. SEM(Scanning Electron Microscope) Çalışması	33
BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN SONUÇLARI.....	34
4.1.Kıvam Süresinin Flotasyona Etkisi	34
4.2.Katı Konsantrasyonunun Zeta Potansiyele Etkisi	34
4.3.Sıfır Yük Nokta Tayinleri	35
4.4.Bigadiç Kilinin Zeta Potansiyeli	37
4.4.1.Kilin Flotasyona Etkisi	39
4.4.1.1. Kilin Kolemanit Flotasyonuna Etkisi	39
4.4.1.2. Kilin Üleksit Flotasyonuna Etkisi Potansiyel Eğrileri	41
4.4.2.Kilin Zeta Potansiyele Etkisi.....	41
4.4.2.1.Kilin Kolemanitin Zeta Potansiyeline Etkisi.....	41
4.4.2.2. Kilin Üleksitin Zeta Potansiyele Etkisi.....	43
4.5 Reaktif Konsantrasyonunun Etkisi	43
4.5.1.DAH Konsantrasyonunun Etkisi	43
4.5.1.1.DAH Konsantrasyonunun Flotasyona Etkisi	43
4.5.1.2.DAH Konsantrasyonunun Zeta Potansiyele Etkisi.....	45
4.5.2 SDS Konsantrasyonunun Etkisi	48
4.5.2.1.SDS Konsantrasyonunun Flotasyona Etkisi.....	48
4.5.2.2.SDS Konsantrasyonunun Zeta Potansiyele Etkisi	50
4.6. pH'nin Etkisi	52
4.6.1. pH'nin Flotasyona Etkisi	52
4.6.1.1.DAH varlığında pH'nin Flotasyona Etkisi	52
4.6.1.2.SDS varlığında pH'nin Flotasyona Etkisi.....	52
4.6.2. pH'nin Zeta Potansiyele Etkisi	54
4.6.2.1.DAH varlığında pH'nin Zeta Potansiyele Etkisi	54
4.6.2.2.SDS varlığında pH'nin Zeta Potansiyele Etkisi	56
4.7. Çok Değerlikli İyonların Etkisi	60
4.7.1.Çok Değerlikli İyonların Flotasyona Etkisi	60
4.7.2.Çok Değerlikli İyonların Zeta Potansiyele Etkisi.....	62
4.8. SEM(Scanning Electron Microscope) Sonuçları	62
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	70
KAYNAKLAR.....	73
EKLER	77
ÖZGEÇMİŞ	106

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1.Bor Mineral ve Bileşiklerinin Kullanım Alanları.....	16
Şekil 2.2.Zeta Potansiyel, Yüzey Potansiyeli İlişkisi ve Elektriksel Çift Tabaka.....	22
Şekil 2.3.Elektriksel Çift Tabaka	23
Şekil 2.4.Elektriksel Çift Tabaka Basılması	26
Şekil 2.5.En Çok Kullanılan Zeta Potansiyel Yöntemi.....	26
Şekil 3.1.Otomatik Kontrollü Mikroflotasyon Ünitesinin Şeması.....	31
Şekil 3.2.Deneylerde Kullanılan Flotasyon Hücresi.....	32
Şekil 4.1. Katı Konsantrasyonunun Kolemanit ve Üleksitin Zeta Potansiyeline Etkisi.....	36
Şekil 4.2.Kolemanit ,Üleksit ,ve Kil'in pH'ya Bağlı Zeta Potansiyel Değişimi.....	36
Şekil 4.3.Montmorilonitin Levhalı Yapısını Gösteren Şematik Diagram ..	37
Şekil 4.4.Bigadiç Kili ile Kırka Killerinin pH 'ya Bağlı Zeta Potansiyel Eğrileri	40
Şekil 4.5.Kil Miktarının Fonksiyonu Olarak Kolemanitin Anyonik ve Katyonik Kollektörlerle Flotasyon Verim Değişimi	40
Şekil 4.6.Kil Miktarının Fonksiyonu Olarak Üleksitin Anyonik ve Katyonik Kollektörlerle Flotasyon Verim Değişimi.....	42
Şekil 4.7. pH 'ya Bağlı Olarak Kolemanit, Kil ve Kolemanit+Kil Karışımının Zeta Potansiyel Değişimi	42
Şekil 4.8. Kil Miktarına Bağlı Olarak Kolemanit ve Üleksitin Zeta Potansiyel Değişimi.....	44
Şekil 4.9. pH 'ya Bağlı Olarak Üleksit, Kil ve Üleksit+Kil Karışımının Zeta Potansiyel Değişimi.....	44
Şekil 4.10.DAH Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Kolemanit, Kil ve Kolemanit+Kil Karışımının Flotasyon Verim Değişimi	46
Şekil 4.11.DAH Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Üleksit, Kil ve Üleksit+Kil Karışımının Flotasyon Verim Değişimi	46
Şekil 4.12.DAH Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Kolemanit, Kil ve Kolemanit+Kil Karışımının Zeta Potansiyel Değişimi	47
Şekil 4.13.DAH Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Üleksit, Kil ve Üleksit+Kil Karışımının Zeta Potansiyel Değişimi	47
Şekil 4.14. SDS Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Kolemanit, Kil ve Kolemanit+Kil Karışımının Flotasyon Verim Değişimi	49
Şekil 4.15. SDS Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Üleksit Kil ve Üleksit+Kil Karışımının Flotasyon Verim Değişimi	49
Şekil 4.16.SDS Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Kolemanit, Kil ve Kolemanit+Kil Karışımının Zeta Potansiyel Değişimi	51
Şekil 4.17.SDS Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Üleksit, Kil ve Üleksit+Kil Karışımının Zeta Potansiyel Değişimi	51
Şekil 4.18.pH'ya Bağlı Olarak Kolemanit ve Kolemanit+Kil Karışımın DAH Varlığında Elde Edilen Flotasyon Verim Değişimi.....	53

Şekil 4.19.pH 'ya Bağlı Olarak Üleksit ve Üleksit+Kil Karışımının DAH Varlığında Elde Edilen Flotasyon Verim Değişimi	53
Şekil 4.20.pH 'ya Bağlı Olarak Kolemanit ve Kolemanit+Kil Karışımının SDS Varlığında Elde Edilen Flotasyon Verim Değişimi	55
Şekil 4.21.pH 'ya Bağlı Olarak Kolemanit, Kil ve Kolemanit+Kil Karışımının DAH Varlığında Elde Edilen Zeta Potansiyel Değişimi (2×10^{-5} M DAH).....	55
Şekil 4.22. pH'ya Bağlı Olarak Kolemanit, Kil ve Kolemanit+Kil Karışımının DAH Varlığında Elde Edilen Zeta Potansiyel Değişimi (2×10^{-4} M DAH).....	57
Şekil 4.23.pH'ya Bağlı Olarak Üleksit, Kil ve Üleksit+Kil Karışımının DAH Varlığında Elde Edilen Zeta Potansiyel Değişimi (2×10^{-5} M DAH).....	57
Şekil 4.24.pH 'ya Bağlı Olarak Üleksit, Kil ve Üleksit+Kil Karışımının DAH Varlığında Elde Edilen Zeta Potansiyel Değişimi (2×10^{-4} M DAH).....	58
Şekil 4.25.pH 'ya Bağlı Olarak Kolemanit, Kil ve Kolemanit+Kil Karışımının SDS Varlığında Elde Edilen Zeta Potansiyel Değişimi (2×10^{-5} M SDS).....	58
Şekil 4.26.pH 'ya Bağlı Olarak Kolemanit, Kil ve Kolemanit+Kil Karışımının SDS Varlığında Elde Edilen Zeta Potansiyel Değişimi (2×10^{-4} M SDS).....	59
Şekil 4.27.pH 'ya Bağlı Olarak Üleksit, Kil ve Üleksit+Kil Karışımının SDS Varlığında Elde Edilen Zeta Potansiyel Değişimi (2×10^{-5} M SDS).....	59
Şekil 4.28.pH 'ya Bağlı Olarak Üleksit, Kil ve Üleksit+Kil Karışımının SDS Varlığında Elde Edilen Zeta Potansiyel Değişimi (2×10^{-4} M SDS).....	61
Şekil 4.29.pH 'ya Bağlı Olarak Çok Değerlikli İyonlarla Yapılan Üleksit ve Üleksit+Kil Karışımının Flotasyonunda Verim Değişimi	61
Şekil 4.30.pH 'ya Bağlı Olarak Üleksit ve Üleksit+Kil Karışımının CaCl_2 Varlığında Elde Edilen Zeta Potansiyel Değişimi (1×10^{-3} M CaCl_2).....	63
Şekil 4.31.pH 'ya Bağlı Olarak Üleksit ve Üleksit+Kil Karışımının BaCl_2 Varlığında Elde Edilen Zeta Potansiyel Değişimi (1×10^{-3} M BaCl_2).....	63
Şekil 4.32.pH 'ya Bağlı Olarak Üleksit ve Üleksit+Kil Karışımının SDS ile CaCl_2 Varlığında Elde Edilen Zeta Potansiyel Değişimi (2×10^{-4} M SDS, 1×10^{-3} M CaCl_2).....	64
Şekil 4.33.pH 'ya Bağlı Olarak Üleksit ve Üleksit+Kil Karışımının SDS İle BaCl_2 Varlığında Elde Edilen Zeta Potansiyel Değişimi (2×10^{-4} M SDS, 1×10^{-3} M BaCl_2).....	64
Şekil 4.34.Kolemanitin SEM'de Görünümü	65
Şekil 4.35.Üleksitin SEM'de Görünümü	65
Şekil 4.36.Kilin SEM'de Görünümü	66

Şekil 4.37 Kolemanit + Kıl Sisteminin SEM'de Görünümü.....	66
Şekil 4.38.Kolemanit + Kıl Sisteminin DAH varlığında SEM'de Görünümü (5×10^{-5} M DAH).....	67
Şekil 4.39.Kolemanit + Kıl Sisteminin SDS varlığında SEM'de Görünümü (5×10^{-5} M SDS)	67
Şekil 4.40.Üleksit + Kıl Sisteminin SEM'de Görünümü.....	68
Şekil 4.41.Üleksit + Kıl Sisteminin DAH varlığında SEM'de Görünümü (1×10^{-4} M DAH).....	68
Şekil 4.42.Üleksit + Kıl Sisteminin SDS varlığında SEM'de Görünümü (2×10^{-4} M SDS)	69
Şekil 4.43.Üleksit + Kıl Sisteminin SDS ile BaCl_2 varlığında SEM'de Görünümü (2×10^{-4} M SDS).....	69



TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1. Tabiatta Bulunan Bor Mineralleri	5
Tablo 2.2. Bor Minerallerinin Mineralojik Özellikleri	6
Tablo 2.3. Başlıca Bor Minerallerinin % Kimyasal Bileşimleri	7
Tablo 2.4. Rafine Bor Bileşikleri [6]	8
Tablo 2.5. Dünya Bor Mineralleri Rezervleri (Milyon Ton)	9
Tablo 2.6. Dünya Bor Cevheri Üretimi (Bin Ton) [7]	10
Tablo 2.7. 1992 Yılı Dünya Bor Üretimi ve Tüketimi (Bin Ton B ₂ O ₃)	10
Tablo 2.8. Türkiye Bor Rezervleri Dağılımı	11
Tablo 2.9. Etibank'a Bağlı Müesseseler ve Bunlara Bağlı Tesisler	13
Tablo 2.10. Bor Ürünlerinin Son Kullanım Alanlarındaki Tahmini Tüketimi. 14	



ÖZET

Bu çalışmada literatürde ilk defa olarak bor minerallerinin flotasyonunda kilin etki mekanizması incelenmiştir. Otomatik kumandalı bir mikroflotasyon cihazı kullanılarak bir dizi mikroflotasyon deneyleri ve kilin etki mekanizmasını incelemek amacıyla aynı şartlarda zeta potansiyel ölçümleri yapılmıştır. Bu verilerin ışığı altında kilin etkisini azaltmak için çeşitli stratejiler önerilmektedir. Çalışmalarda kullanılan kolemanit, üleksit ve kil numuneleri Bigadiç bor yatağından el ile saf olarak toplanmıştır. Deneyler genel olarak mineral (kolemanit veya üleksit), kil ve mineral + kil sistemleri ile incelenmiştir.

Elektrokinetik çalışmalarda kolemanitin sıfır yük noktası (SYN) 10.5 olarak bulunmasına rağmen üleksit ve kil için bulunamamıştır. Bigadiç kili diğer bor killeri ile karıştırıldığında; yaklaşık olarak aynı yüzey yüküne sahiptir. Kil ilavesiyle pozitif olan kolemanit yüzeyi negatife dönüşmekte, üleksitte ise etkili olamamaktadır. DAH konsantrasyonu arttıkça zeta potansiyel değerleri artmasına rağmen SDS konsantrasyonlarında ise düşmektedir. pH'ya bağlı olarak yapılan zeta potansiyel deneylerde; kolemanit her iki reaktif varlığında da düşük pH'larda daha az etkilenirken, üleksit ise DAH varlığında daha fazla etkilenmektedir. Ayrıca Ba+2 ve Ca+2 iyonları varlığında flotasyon verimleri tabii pH'nın (pH=9.3) altında elektrostatik çekimin azalmasından dolayı düşerken; üzerinde ise artmaktadır. Ba+2 iyonu Ca+2 iyonuna göre daha etkili olmaktadır.

Mikroflotasyon deneyleri sonucunda aynı zincir uzunluğuna sahip olan katyonik reaktif (DAH) ve anyonik reaktif (SDS) kolemaniti ve üleksiti tabii pH'da (9.3) yüzdürebilmektedir. Üleksit 2.5×10^{-4} M DAH ve SDS konsantrasyonlarında maksimum verimle yüzerken, kolemanitin 1×10^{-4} M SDS ve 5×10^{-4} M DAH konsantrasyonlarında yüzdüğü bulunmuştur. Kil miktarının artması hem kolemanit hem de üleksitin flotasyon verimlerini %20 ile %60 oranında düşürdüğü bulunmuştur. Özellikle kilin varlığında kolemanitin flotasyon verimi SDS konsantrasyonuna bağlı olarak en fazla etkilenmektedir.

Kolemanit ve üleksit yüzeyine negatif yüklü olan kilin özellikle düşük pH'larda elektrostatik çekim mekanizması ile adsorplandığı ve flotasyon verimlerini düşürdüğü bulunmuştur. SEM (Scanning Electron Microscop)'de çekilen fotoğraflar da bunu kanıtlamaktadır. Ayrıca çok değerlikli iyonların heterokoagülasyon sonucu üleksiti çok iyi yüzdürmelerine karşılık kil varlığında çökeleğin yapışmasını engellediğinden aynı verimleri elde etmek mümkün olamamıştır.

Elde edilen tüm sonuçlar, negatif yüklü kilin pozitif yüklü bor minerallerine karşı kuvvetli ilgisinin olduğu ve hatta reaktif ile de borun yüzeyine yapışmak için rekabet ettiği anlaşılmaktadır. Bu yüzden flotasyonun fizikokimyasal açıdan kilin yapışmasını engelleyecek şartlarda seçilmesi önerilmektedir.

MECHANISM OF SLIME COATING IN THE FLOTATION OF BORON MINERALS

SUMMARY

Although about 70% of the total boron reserves are in Turkiye, there is very little literature data available on the fundamental properties of boron minerals. Borates and their products have become essential ingredients used in various industries with an annual world consumption of over one million ton of equivalent B_2O_3 . Although more than 150 boron minerals have been identified, only about a dozen of them are found in commercial deposits and less than half of these are considered ore. The most important boron minerals of commercial importance are borax ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$), colemanite ($Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$), ulexite ($NaCaB_5O_7 \cdot 8H_2O$) and kernite ($Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$).

Turkey has the largest borate deposits in the world, with reserves of over one billion tons. Development activities in the last 30 years has also made Turkey the second largest borate producer and the premier exporter. The boron deposits in Turkey are located in the western part of the country.

Beneficiation of these minerals usually involves a preconcentration step to separate the gangue minerals in same form of scrubbing operation. However, since boron minerals are rather friable, they tend to get into finer fractions as tailings. The finer fractions, mostly below 0.2 mm in size, are often discarded as waste from commercial operations even though they often contain large amounts of valuable boron minerals.

Recovery of requires an advance beneficiation methods such as flotation. Although flotation is applied in the USA , very little information exists on its technology and " know how " . As noted by M. E. Defoe, borax is reportedly floated from sylvite with oleic and naphtenic acids plus xylene, turpentine and kerosine. Knickerbocker and Shelton in an earlier study

showed that colemanite decomposed to boric acid by sulfuric acid can be made naturally hydrophobic with frother alone. B. Yazar (1973) carried out a series of tests to investigate the floatability of colemanite in the presence of combination alkyl sulfonates, naphthenic acid and kerosene in different combinations. B. Yazar (1985) later discussed the mechanisms of calcite - colemanite separation by anionic surfactants. Ayok and Tolun (1975) studied the role of various complexing agents e.g. polyols mixed with alkyl sulfonates and were found to improve the flotation recoveries.

The flotation chemistry of soluble boron minerals has been very little investigated in the literature. The difficulty arises from the fact that the boron minerals exhibit a spectrum of solubilities. The presence of different ions, e. g. Na, Ca, Mg in their lattice structure impart different characteristics to these minerals. For example, while colemanite displays very little solubility (0.8 g/l), borax is highly soluble (25.8 g/l at 20 °C) and thus requires flotation in its saturated solutions. The flotation properties of highly soluble minerals by itself is a subject of considerable importance. Boron minerals exhibit a spectrum of different chemical compositions with cations ranging from monovalent to multivalent ions. The type and valency of the cation dictate the solubility of the mineral and in turn its electrokinetic behavior. The flotation and electrokinetic properties of boron minerals have been sparingly reported in the literature. However, recently there has been an upsurge of interest to compile a voluminous set of data on the flotation chemistry of boron minerals.

A successful separation of boron minerals from the gangue or from each other necessitates development of suitable reagent strategies. This *per se* reiterates the need for fundamental knowledge on flotation chemistry of boron minerals. The most notable contribution in this area is that of Celik and his associates. They meticulously examined the surface and flotation chemistry of boron minerals and derived fundamental knowledge on electrokinetic and adsorption behavior, reagent strategies and heterocoagulation of particulates.

Microflotation and electrokinetic tests on pure minerals have been conducted to elucidate the interfacial mechanisms governing the flotation of boron minerals. Flotation studies conducted previously on boron minerals revealed that the major impurity associated with boron ores, montmorillonite type clays, adversely affect flotation recoveries. The objective of this study is

therefore to understand the mechanism of clay action in the flotation of important boron minerals, colemanite and ulexite, and to formulate conditions by which boron minerals can be efficiently floated. Towards this aim, pure boron and clay minerals will be systematically subjected to microflotation, electrokinetic measurements and Scanning Electron Microscope (SEM) photomicrographs in the presence of anionic and cationic reagents in order to delineate the role of slime coating and to formulate the optimum conditions in flotation. In the light of these findings, a flotation scheme for boron ores will be proposed for testing in laboratory scale flotation cells.

A successful separation of boron minerals from the gangue or from each other requires the development of suitable reagent strategies. This emphasizes the need for fundamental knowledge on the electrokinetic behavior of hydrated boron minerals. The electrokinetic behavior is an indicator for the ability of ions and in particular for the flotation reagents to be incorporated in the double layer. It also reveals the extent of specific interactions between ions at the solid/liquid interface. Studies on the electrokinetic behavior of boron minerals have been hitherto limited to colemanite only. Recently, the electrochemical behavior of borax has been studied by doppler laser electrophoresis technique.

Zeta Meter 3.0 equipped with a microprocessor unit was used to measure the zeta potential of boron minerals. The unit automatically calculates the electrophoretic mobility of the particles and converts it to the zeta potential. One gram of mineral was conditioned in 100 cc of distilled water for 10 minutes. The suspension was kept still for 5 minutes to let larger particles settle. Each data point is an average of approximately 10 measurements. All measurements were made at ambient temperature (22-26 °C) and converted to 25 °C by the correction factors provided in the instruction manual.

Salt-type minerals such as borates when dissolved in water will release a number of species into solution. These ionic species will be produced at the solid-liquid interface or may form in solution and subsequently adsorb on the solid in amounts proportional to their concentrations. Therefore, solids concentration in solution is a major parameter governing the surface charge generation. While at concentrations approximately below 4 g/l the surfaces of colemanite are negatively charged and above this value, acquires a positive charge. In contrast to this, ulexite does not undergo any change at all solids

concentrations. The charge reversal observed in the case of colemanite results from the release of Ca^{2+} ions upon increasing the solids concentration. Eventually the colemanite surface is saturated with the cation above 4g/l solids concentration. Interestingly, ulexite remains indifferent to increasing solids concentrations. This reveals that the surface of ulexite is deficient in cation concentration. A similar result can be obtained by increasing the equilibrium time instead of the solids concentration. However, it is more practical to monitor the solids concentration rather than the conditioning time to achieve the same effect. It should be noted that using inadequate solids concentrations can lead to erroneous conclusions in the interpretation of adsorption and zeta potential measurements.

Colemanite is a boron mineral with a Ca^{2+} cation in its lattice structure. Colemanite, as other hydrated boron minerals, undergoes acid-base reactions in the vicinity of minimum solubility which corresponds to pH 9.3. The iep of colemanite is found to occur at pH 10.5 in agreement with the previously reported values by Celik et al. and Yazar.

The lattice ions Ca^{2+} and $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, and the carbonate derivatives are clearly the pdi's for colemanite and ulexite.. The behavior of Na^+ as a lattice ion in the case of ulexite, however, is interesting. While NaCl is expected to render the surface of ulexite less negative either by compressing the double layer as an indifferent electrolyte or at least acting as a potential determining lattice ion. In either case, the ulexite surface exhibits an increasingly negative potentials with increasing the NaCl concentration.

The above behavior has been observed with montmorillonite type clay minerals. Bigadic clay sample is characterized by a montmorillonite type clay mineral. The negative charge on these minerals predominate in the entire pH region with usually no iep value present. The addition of an indifferent cation such as NaCl makes the surface more negative. The sign of the charge and the absence of iep in montmorillonite are analogous to that of ulexite. However, in contrast to montmorillonite, the zeta potential of ulexite cannot be practically measured below pH 7 due to strong dissolution of the mineral.

While colemanite yields an iep of 10.5, ulexite and boron clays carry a negative charge at all pH values and thus exhibit no iep value. Colemanite+clay and ulexite+clay mixtures acquire a charge profile similar to

the clay itself, i.e. negative charges persist in the entire pH range. This is attribute to the negatively charged clay mineral adsorbing onto positive sites of boron minerals in the form of slime coating. Even the addition of 10 mg clay into a 1000-mg colemanite suspension was able to cause a charge reversal of the mixture from positive to negative. In the case of adding 30 mg clay into the same suspension, the charge of the mixture became constant and took the profile of clay itself. Ulexite, on the other hand, as it was invariably negative, it is not affected with the addition of clay as much.

A similar effect of clay is observed in the microflotation of colemanite and ulexite in the presence of cationic reagent, dodecylamine hydrochloride (DAH), and anionic reagent, sodium dodecylsulfate (SDS). The flotation recoveries of colemanite with DAH decrease down to 60 % with the addition of 20 mg clay whereas a decrease of only 20 % is observed with ulexite. Contrary to the greater effect of DAH, since SDS carries a charge similar to that of clay, the flotation recoveries are more prone to the slime coating thus result in larger reductions.

The microflotation studies reveal that both colemanite and ulexite float at natural pH in the presence of DAH and SDS. In contrast to this, Bigadic clay does not float with SDS at low concentrations up to 1×10^{-4} M neither does with DAH. Above this concentration however, clay floats up to 50 % with DAH due to precipitation of DAH and the subsequent coagulation of DAH/clay species. A parallel behavior is observed with zeta potential measurements where clay, and clay+boron mineral mixtures in the presence of DAH undergo charge reversal above about 2×10^{-4} M DAH concentration.

Colemanite flotation recoveries increase upon increasing pH with DAH and decreases with SDS. Ulexite on the other hand, exhibit a different behavior with DAH in which recoveries decrease with increasing pH. In the presence of clay, the affinity of the surface to clay mineral depends upon whether the mineral has excess positive charges on which negatively charged slimes can adhere. Both zeta potential and flotation results demonstrate that colemanite is affected from slime coating minimally in particular at high pH's and high DAH and SDS concentrations. Ulexite in the presence of DAH is little affected at low pH's while greatly affected in the presence of SDS.

Zeta potential measurements conducted in the presence of multivalent ions such as Ba^{2+} have shown that the surface of ulexite becomes more

positive and in turn more amenable to adverse effect of slime coating. The formation of barium dodecylsulfate collector colloids coats the surface of ulexite through hetrocoagulation leading to improved flotation at pH values above 9.3 and subsequently reducing the effect of slime coating.

The foregoing discussuins along with the photographs taken by scanning electrone microscope studies indicate that particularly at low pH values where the surface of boron minerals exhibits more positive charge, the effect of slime coating is more serious. This can be minimized by either employing high DAH concentrations, or SDS in the presence of multivalent ions such as barium and calcium at high pH values.



BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Dünya bor rezervlerinin %70'ine sahip olan ülkemiz, bor teknolojisi bakımından çok gerilerde kalmıştır. Türkiye'de işletilen Bigadiç, Kırka, Kestelek ve Emet tesislerinde bor cevherleri, yıkama ve dağıtma yöntemi ile başlıca gang minerali olan kilinden arındırılmaktadır. İri taneler bu yöntemle nisbeten yüksek verimle konsantre edilirken, 0.2 mm. altı ince taneler artık barajlarına veya paletlere pompalanmaktadır. İçerisinde değerlendirilebilir yüzbinlerce ton bor içeren bu cevher yığınları giderek büyümekte ve hem önemli bir döviz kaybına hem de ciddi boyutlarda çevre kirliliğine neden olmaktadır.

%20'lere varan B_2O_3 içeren bu ince taneleri ancak flotasyon yöntemi ile kazanmak mümkündür. ayrıca şu anda bir artık gibi görülen bu yığınlar ileriki yıllarda dünya rezervlerinin azalmasıyla kıymetli bir hal alacaklardır. Ancak bor minerallerinin, kolemanit, üleksit ve boraksın anyonik ve katyonik reaktiflerle flotasyonu verimli olmamaktadır. Bunun başlıca nedeni cevherde %2-10 oranında mevcut montmorillonit tipi kil minerallerinin varlığıdır.

Bu çalışmada saf kolemanit ve üleksit minerallerinin otomatik kumandalı bir mikroflotasyon cihazı kullanılarak bir dizi mikroflotasyon deneyleri yapılmıştır. Kilin etki mekanizmasını incelemek amacıyla aynı şartlarda zeta potansiyel ölçümleri ve SEM (Scanning Electron Microscope)'de fotoğrafları çekilmiştir. Bu verilerin ışığında kilin etkisini azaltmak için çeşitli stratejiler önerilmektedir.

BÖLÜM 2. BOR MİNERALLERİ HAKKINDA GENEL BİLGİLER

2.1. Bor'un Tarihçesi

Bor Bileşikleri insanoğlu tarafından binlerce yıldır bilinmekte ve çeşitli amaçlar için kullanılmaktadır. Babilliler'in 4000 yıl önce altın işlemede, Çinliler'in 2800 yıl önce porselen cilalamada Eski Mısırlılar ve Mezopotamyalılar'ın ölü mumyalamada ve yara tedavisinde bor bileşiklerinden yararlandıkları bilinmektedir.

Bor ayrı bir element olarak Fransa'da Gaylussac tarafından 1808'de ortaya konmuştur. 13. ile 18. yüzyıllar arasında Tibet'ten gelen boraks ile ihtiyacını karşılayan Avrupa 18. yüzyıldan sonra İtalya'daki sıcak su kaynaklarından elde edilen borik asidi kullanmıştır. Borik Asit'in ilaç sanayinde kullanılmaya başlanması 19. yüzyıla rastlar. Zaman geçtikçe kullanımı artan boraks ihtiyacını karşılamak için, bu yüzyıl içinde bulunan, Şili'deki Üleksit, Nevada'daki Kolemanit, Kaliforniya'daki Kolemanit ve Kernit cinsi yataklardan yararlanılmıştır. 1864 yılında bulunan Kaliforniya'daki kolemanit ve kernit yatakları 1927 yılından sonraki yıllarda da önemini arttırarak dünya tüketiminin büyük kısmını karşılamıştır. Halen dünyadaki bor üretiminin denetimi ABD'nin elindedir [1].

Bor'un tarihçesi ülkemizde de 13-14. yüzyıllara kadar inmektedir. Bu yüzyıllarda Doğu Romalılar Susurluk ilçesinde Sultan Çayırı yöresindeki Pandemit yatağını işletmişlerdir. Osmanlı Devleti zamanında ise aynı yörede Fransızlar tarafından 1865'de üretim yapılmıştır.

Türk firmalarının faaliyetleri ise 1950 yıllarından sonra görülmeye başlanmıştır. 1952 yılında Mustafa Kemal Paşa yöresinde yeni borat yatakları bulunmuştur. M.T.A. jeologlarından Dr. J. Gawlik 1956'da Emet bölgesinde kömür aramaları yaparken bor cevherlerini tesbit etmiştir. Bu şekilde ülkemiz için de bor mineralleri önem kazanmıştır [2].

2.2. Bor'un Tanımı ve Oluşumu

Bor elementi, Periyodik sistemin üçüncü grubunun başında yer alır. Atom numarası 5, atom ağırlığı 10.81, sembolu B, birleşme değeri +3 dır. Erime noktası 2190, kaynama noktası 3660 °C, yoğunluğu 2.33 gr/cm³ dır.

Bor elementine ait Clarck sayısı (bulunma oranı) volkanik kayalarda 3 ppm, sularda ise 110 ppm'dir. Yer kabuğunda % 0.001 (10 ppm), deniz suyunda ise 3-5 ppm düzeyinde bulunan bor elementine doğada serbest halde rastlanmaz. Yapay bor ise amorf ve kristal yapıda olmak üzere iki şekilde elde edilebilir. Amorf bor siyah veya kahverengi toz şeklinde, kristal bor ise siyah renkli, sert ve kırılıgandır.

Borun elektrik iletkenliğı oda sıcaklığında çok düşüktür fakat ısıtıldıkça süratle iletken hale geçer. Bu, metallere has bir özellik olmadığından ve diğeri metalik özelliklerinin az olmasından dolayı bor bir ametaldir.

Bir bor asidi olan H₃BO₃'ün Na²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ gibi bir veya birkaç baz katyonuyla birleşmesi sonucu bor tuzları oluşur. Bor tuzları alkali metal tuzlarıdır ve asit kökünün yerini boratlar almıştır [3,4].

Belirli birkaç bölgede toplanan bor yataklarından ekonomik olarak işletilenlerin sayısı oldukça azdır. Bor yatakları genellikle genç volkanizmanın egemen olduğu az yağış alan bölgelerde oluşurlar. Bor yatakları çoğunlukla evaporit tip yataklardır ve yaşlı volkanizmanın yaygın olduğu bölgelerde bor yatağı oluşumu söz konusu değildir. Ayrıca bölgenin tektonik yapısının mağmadan kaynaklanan ve bor içeren buhar ya da sıcak suların yukarılara doğru hareketine izin vermesi gereklidir.

Bahsedilen borca zengin getirimlerin kapalı bir göl sisteminde, mevcut Na²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ iyonları ile etkileşerek çökelmeleri sonucu bor yatakları oluşur. Yer kabuğunda kayal oluşturana bor oluşumları köken olarak üçe ayrılır:

I. Magmatik Kökenli Oluşumlar: Bor konsantrasyonu yüksek olan mağmanın yer kabuğu dışında veya içinde katılaşması sonucu efüzit ve intrüzif kayaçlar oluşur. Bu kayaçların oluşumu esnasında, soğuma ile bor mineralleri kristalleşerek yatak oluşturmuşlardır. Sasolit minerali bu gruba güzel bir örnektir.

II. Tortul Kökenli Oluşumlar: Bor tuzları uygun şartlarda çözünerek suya karışırlar. Bu şekilde göllere veya denizlere taşınan bor tuzları buralarda konsantre olurlar. Buharlaşma sonucu çökeliş yatağı oluştururlar. Genellikle tinkal, üleksit ve razorit bu yataklarda oluşur.

III. Karmaşık Kökenli Oluşumlar: Hem magmatik olayların hem de sedimantasyonun birlikte rol oynadığı yataklanmalardır. Örnek olarak A.B.D. Boron'daki masif kromer yatağı, termal beslenen bir miosen gölünde oluşmuştur [4,5].

2.3. Bor Mineralleri ve Bileşimleri.

Yapısında bor elementi olan 150'nin üzerinde bor mineral bulunmasına rağmen bunlardan çok az bir kısmı ticari değere sahiptir. Bir borat anyonu, metalik bir katyon ya da hidrojenle birleşerek bu mineralleri oluşturur ve mineraller birleştikleri katyonun adıyla anılırlar (sodyum boraks, kalsiyum boraks, stronsiyum boraks gibi). Bu mineraller inorganiktir ve B_2O_3 içeriklerine göre pazarlanırlar. Tablo 2.1'de tabiatta bulunan bor mineralleri, Tablo 2.2'de bor minerallerinin mineralojik özellikleri, Tablo 2.3'te de başlıca bor minerallerinin kimyasal bileşimleri verilmiştir.

Bor cevherleri için genellikle yıkama-eleme, flotasyon ve kalsinasyon gibi zenginleştirme işlemleri kullanılır. Bu şekilde elde edilen konsantreler direkt olarak satışa sunulduğu gibi daha ileri konsantrasyon işlemlerinden geçirilerek rafine ürün halinde pazarlanabilmektedirler. Tablo 2.4.'de çeşitli bor bileşikler görülmektedir. [6].

Daha önce belirttiğimiz gibi bor minerallerinin tanımlanmasında birleştikleri katyonun ve kristal suyunun büyük önemi vardır. Buna göre bor mineralleri 4 grup altında incelenebilir.

Tablo 2.1. Tabiatta Bulunan Bor Mineralleri

MINERALİN ADI	KİMYASAL ADI	FORMÜLÜ
Sassolit (Borik asit)		$B(OH)_3$
Kolemanit	Kalsiyum Borat	$2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$
Pandermit	"	$4CaO \cdot 5B_2O_3 \cdot 7H_2O$
Preseit	"	$5CaO \cdot 6B_2O_3 \cdot 71/2H_2O$
İnyonit	"	$2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 13H_2O$
Tercit	"	$4CaO \cdot 5B_2O_3 \cdot 20H_2O$
Mayethofferit	"	$2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 7H_2O$
Boraks (Tinkal)	Sodyum Borat	$Na_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 10H_2O$
Kernit (Razotit)	"	$Na_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 4H_2O$
Tinkalkonit	"	$Na_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 5H_2O$
Borasit	Mağnezyum Borat	$5MgO \cdot 7B_2O_3 \cdot MgCl_2$
Pinnoit	"	$2MgO \cdot 2B_2O_3 \cdot 6H_2O$
Paternoit	"	$MgO \cdot 4B_2O_3 \cdot 4H_2O$
Ascharit	"	$2MgO \cdot 2B_2O_3 \cdot H_2O$
Szaibelvit	"	$10MgO \cdot 4B_2O_3 \cdot 6H_2O$
İnderit	"	$2MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 15H_2O$
Kumakevit	"	$2MgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 15H_2O$
Suanit	"	$2MgO \cdot B_2O_3$
Sulphoborit	Mağnezyum Sülfatlı Borat	$4MgO \cdot 2B_2O_3 \cdot 2MgSO_4 \cdot 9H_2O$
Üleksit	Sodyum Kalsiyum Borat	$Na_2O \cdot 2CaO \cdot 5B_2O_3 \cdot 16H_2O$
Probertit	"	$Na_2O \cdot 2CaO \cdot 5B_2O_3 \cdot 10H_2O$
Hidroborasit	Mağnezyum Kalsiyum Borat	$CaOMgO \cdot 2B_2O_3 \cdot 16H_2O$
İnderborit	"	$CaOMgO \cdot 3B_2O_3 \cdot 11H_2O$
Larderellit	Amonyum Borat	$(NH_4)O \cdot 5B_2O_3 \cdot 5H_2O$
Lagonit	Demirli Borat	$Fe_2O_3 \cdot 3B_2O_3 \cdot 3H_2O$
Ludvigit	"	$3MgO \cdot B_2O_3 \cdot FeO \cdot Fe_2O_3$
Vonsenit	"	$3(FeMg)O \cdot B_2O_3 \cdot FeO \cdot Fe_2O_3$
Magnesioludvigit	Demirli Borat	$3MgO \cdot B_2O_3 \cdot MgO \cdot Fe_2O_3$
Pinalkiolit	Magnezli Borat	$3MgO \cdot B_2O_3 \cdot MnO \cdot mN_2O_3$
Mordanskioldin	Kalaylı Borat	$CaO \cdot SnO_2 \cdot B_2O_3$
Hulsit	"	$12(FeMg)O \cdot Fe_2O_3 \cdot SnO_2$
Paigeit	"	$30FeO \cdot 5Fe_2O_3 \cdot SnO_2 \cdot 6B_2O_3 \cdot 5H_2O$
Fluoborit	Fluorlu Borat	$3MgO \cdot B_2O_3 \cdot 3Mg(FOH)_2$
Lüneburgit	"	$3MgO \cdot B_2O_3 \cdot P_2O_5 \cdot 8H_2O$
Kaliborit	Potashlı Borat	$K_2O \cdot 4MgO \cdot 11B_2O_3 \cdot 18H_2O$
Marviekit	Titanlı Borat	$(MgFe)_3 TiB_2O_3$
Rhodizit	"	$(Al Be Mg Na)hidraborat$
Sussekit	Çinkolu Borat	$H(Mn Zn Mg)BO_3$
Jeremeievit	Aliminli Borat	$AlBO_3$
Tünelit	Stransiyumlu Borat	$SrO \cdot 3B_2O_3 \cdot 4H_2O$
Veatchit	"	$4SrO \cdot 11B_2O_3 \cdot 7H_2O$
Hawlit	Silikat	$4CaO \cdot 5B_2O_3 \cdot 7SiO_2 \cdot 5H_2O$
Bakerit	"	$8CaO \cdot 5B_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 6H_2O$
Datolit	"	$CaO \cdot B_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$
Danburit	"	$2CaO \cdot B_2O_3 \cdot 2SiO_2$
Homilit	"	$3(CaFe)O \cdot B_2O_3 \cdot 2SiO_2$
Searlesit	"	$NaB(SiO_3)_2 \cdot H_2O$
Camselit	"	$2(MgFe)O \cdot B_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot H_2O$
Manandonit	Lityumlu Silikat	$H_2Li_4Al_{14}B_4Si_6O_{53}$
Axinit	Silikat	$(CaAl)Bor Silikat$
Dumortierit	"	$8Al_2O_3 \cdot B_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot H_2O$
Kahnit	"	$4CaO \cdot B_2O_3 \cdot As_2O_5 \cdot 4H_2O$
Turmalin grubu Tritomit	"	$(Ce La Y Th)_5(SiB)_3(O OH F)_{12}$
İdokreyz	"	$Ca_{10}Mg_2Al_{14}(SiO_4)_5(Si_2O_7)_2(OH)_4$

Tablo 2.2. Bor Minerallerinin Mineralojik Özellikleri

Mineralin Adı	Rengi	Yoğunluk	Sertlik	Kırılma Ve Yarılmaması	Kristal Şekli	Diğer Özellikleri	Bulunduğu Meml. Ve Yer
Sassolit	Beyaz	1.48	1	Bazal	Triklinik	İnci renkli sedef parl.	İtalya volkan kırı.
Kolemanit	Renksiz beyaz	2.42	4	Prizmatik	Monoklinik Prizmatik	Ateşte çıtırdar alevi yeşil yapar	Türkiye Arjantin
Pandermit	Beyaz	2.4	3.5	Kompakt	Triklinik	Mikroskobik rombik levhalar	Türkiye Arjantin
Inyoit	Beyaz	1.87	2	Plaka halinde	Monoklinik	Ateşte çıtırdar alevi yeşil yapar	Amerika Türkiye
Mayerhoffarit	Beyaz	2.12	2	Plak halinde	Triklinik	Yanarken kabırır kristalleri camı priz.	Amerika Türkiye
Boraks	Beyaz mavimsi	1.70	2.5	Gevrek konkoidal	Monoklinik Prizmatik	Cam gibidir, suda erir	Kaliforniya Türkiye
Kemit	Beyaz renksiz	1.95	3.0	Tam	Monoklinik	İnci gibi parlaktır	Kaliforniya
Borasit	Renksiz beyaz	2.9	7.0	Konkoidal	Ortorombik	Cam gibi yarı şeffaf	Amerika
Üleksit	Beyaz	1.97	2.5	Gevrek tozlanır	Monoklinik Prizmatik	İpliğimsi kupiller kristalleri alevi yeşile boyar	Amerika-Şili Türkiye-Arjantin
Arobertite	Şeffaf	2.14	3.6	Tam	Monoklinik	Radyal Prizmatite	Amerika
Hydroborasit	Beyaz	2	2	Ezilir	Monoklinik	Lifi Jipseçok benzer asitlerde erir, ipek parlaklığı	Saksonya Kaliforniya
Hawlit	Beyaz	2.58	3.5	Plak halinde	Monoklinik	Modülü olabilir yarı camı parlak	Amerika Türkiye
Bakerit	Beyaz renksiz	2.7	4.5	Kompakt	Monoklinik	Mat porselene benzer camı parlak	Amerika
Butolif	Beyaz sarı yeşilimsi grimsi	3	5	Konkoidal	Monoklinik	Radial kitlevi olabilir camı parlak çizgisi renk vermez	Türkiye Amerika
Danburit	Şarap-sarı renksiz beyaz	3	7	Gayri muntazam	Ortorombik	Prizmatik topuza benzer saydamdır. Çizgisi renk vermez	Amerika İsviçre
Komolit	Siyah	3.38	5	Tabular	Monoklinik	Kolay yanar	Norveç
Kapelenit	Yeşilimsi kahve	4.4	6	Konkoidal	Hegzagonal	Prizmatik itiriyum ihtiva eder	Norveç
Manandonit	Beyaz	2.89	2.5	Bazal	Ortorombik monoklinik	Mika ve inci gibi ipek parlaklığı	Madagaskar
Akzinit	Gri yeşil kahve bal rengi	3.27	7	Konkoidal	Triklinik	Geniş keskin kristaller yassı ve eğri cam parlaklık	Amerika-İtalya Fransa-Japonya
Pinakiolit	Siyah	3.88	6	Konkoidal	Ortorombik monoklinik	Küçük dört köşe yassı kristal met.par.	İsveç
Mambergit	Grimsi beyaz	2.34	7.5	Ortokonkoidal	Ortorombik	Prizmatik kristaller camı mat arası parlaklık	Norveç Madagaskar
Kallborite	Beyaz renksiz	2.13	3.5	Tam	Monoklinik	Küçük kristal saydam camı	Norveç
Deremeievit	Renksiz uçuk sarı	3.28	6.5	Konkoidal	Ortorombik Hegzagonal	Hegzagonal prizmalar camı parl.	Baykan dağları
Zinkalkonit	Beyaz	1.88		Toz halinde	Hegzagonal	Diğer boyutların hidrasyon ve dehidrasyon ürünüdür.	

I. Kristal suyu içeren bor mineralleri:

Kernit, Tinkal, Boraks, Probertit, Üleksit, Kolemanit, Mayerhofferit, İnyoit, Tercit, İnderit, Hidroborasit, İnderborit, Veatçit, Larderelolit v.b.

II. Kristal suyu olmayan bor mineralleri:

Varvakit, Jeremejevit, Ludvigite, Paygeit, Pinakidit, Hulsit v.b.

III. Bileşik boratlar (hidroksit veya diğer tuzlar ile):

Teepleik, Bondilit, Nilgordit, Nomerbit, Suseksit, Szaibelyit v.b.

IV. Karışık bor mineralleri:

Luneburgit, Kahit, Sulfaborit v.b.

Tablo 2.3. Başlıca Bor Minerallerinin % Kimyasal Bileşimleri.

Mineralin Adı	B ₂ O ₃ %	H ₂ O %	CaO %	Na ₂ O %	MgO %	Cl %	SiO ₂ %	MnO ₂ %
Sasolit	56.30	43.70	----	----	----	----	----	----
Kolemanit	50.81	21.90	27.20	----	----	----	----	----
Pandermit	49.84	18.00	32.00	----	----	----	----	----
İnyoit	37.62	42.20	20.20	----	----	----	----	----
Meyerhofferit	46.72	28.30	25.00	----	----	----	----	----
Boraks	36.51	47.20	----	16.20	----	----	----	----
Kernit	51.02	26.30	----	22.70	----	----	----	----
Borasit	62.50	----	----	----	31.40	7.90	----	----
Üleksit	42.95	35.50	13.80	7.70	----	----	----	----
Hidroborasit	50.53	26.10	13.50	----	9.80	----	----	----
Suseksit	34.10	8.80	----	----	15.60	----	----	41.50
Datolit	21.80	5.60	35.00	----	----	----	37.60	----
Donburit	28.40	----	22.80	----	----	----	48.80	----
Havlit	44.49	11.40	28.60	----	----	----	15.30	----

Tablo 2.4. Rafine Bor Bileşikleri [6].

Adı	% B ₂ O ₃	Formülü
Borik Asit	56.3	H ₃ BO ₃
Susuz Borik Asit	100.0	B ₂ O ₃
Rafine Boraks Dekahidrat	36.5	Na ₂ B ₄ O ₇ .10H ₂ O
Ham Boraks Pentahidrat	46.0	Na ₂ B ₄ O ₇ .5H ₂ O
Rafine Boraks Pentahidrat	47.8	Na ₂ B ₄ O ₇ .5H ₂ O
Ham susuz Boraks	69.0	Na ₂ B ₄ O ₇
Rafine Susuz Boraks	69.2	Na ₂ B ₄ O ₇
Sodyum Perborat	22.0	NaBO ₃ .4H ₂ O

2.4. Dünyada ve Türkiye'de Bor

2.4.1. Dünyada Bor

2.4.1.1. Dünya Bor Yatakları

Dünya bor rezervlerine ait kesin veriler elde etmek oldukça zordur. Yapılan her yeni arama, rezerv değerlerini arttırmaktadır. Amerikan Madencilik Bürosu (US Bureau of Mines) ve Etibank'ın yayınlamış olduğu değerler dikkate alındığında (Tablo 2.5) toplam dünya görünür rezervlerimiz 480 milyon ton B₂O₃'e eşdeğer 1140 milyon ton cevher olduğu tahmin edilmektedir. Bu değerlere mümkün ve muhtemel rezervler de eklendiğinde toplam rezerv 1303 milyon ton B₂O₃'e eşdeğer 3199 milyon ton cevher olmaktadır.

Bor rezervlerinin yaklaşık % 62'si Türkiye'de % 16'sı A.B.D.'dedir. Yani dünya bor rezervlerinin 4/5'i iki ülkede toplanmıştır. Ayrıca diğer önemli rezervler B.D.T., Çin, Arjantin, Bolivya, Şili ve Peru'da toplanmıştır. Türkiye dünya bor rezervlerinin çoğunluğuna sahip olmasının yanı sıra mineral çeşitliliği ve cevher tenörü bakımından da doğal bir üstünlüğe sahiptir [7].

Tablo 2.5. Dünya Bor Mineralleri Rezervleri (Milyon Ton).

ÜLKE	Görünür Rezerv		Muhtemel Rezerv		Toplam Rezerv	
	Cevher	B ₂ O ₃	Cevher	B ₂ O ₃	Cevher	B ₂ O ₃
Türkiye	780	263	1664	540	2444	803
A.B.D.	325	105	325	105	650	210
B.D.T.	—	60	—	90	—	150
Bolivya	12	8	65	36	77	44
Çin	—	30	—	10	—	40
Şili	20	5	—	—	20	5
Arjantin	3	0.5	5	0.9	8	1.4
Diğerleri	—	17	—	33	—	50
Toplam	1140	488.5	2059	814.9	3199	1303.4

2.4.1.2. Dünya Bor Üretimi

A.B.D. ve Türkiye dünya bor üretiminde lider ülke konumundadırlar. Önemli miktarlarda üretim yapan diğer ülkeler ise sırası ile Arjantin, Kazakistan, Rusya, Şili, Çin, Peru ve Bolivya'dır. Tablo 2.6'da dünya bor üretimi görülmektedir [7].

2.4.1.3. Dünya Bor Tüketimi

Bor minerallerinin üretim ve tüketim ticaretinin 1992 tahmini yılı değerlerinin bölgesel olarak dağılımı Tablo 2.7'de verilmektedir. Tablodaki verilere göre A.B.D. B₂O₃ bazında en büyük tüketici ve üretici olmasına rağmen Türkiye ürettiğinin büyük çoğunluğunu ihraç etmektedir. Batı Avrupa ve Japonya ise tüm ihtiyacını ithal etmek zorundadır.

2.4.2. Türkiye'de Bor

2.4.2.1. Türkiye Bor Yatakları

Ülkemizde bilinen bor yatakları, Zonguldak-Mersin hattının batısında kalan bölgede neojen göl tortulları içerisinde yer almakta olup şu anda başlıca 4 bölgede bor cevheri üretimi yapılmaktadır. Bigadiç ve Emet'teki kolemanit

Tablo 2.6. Dünya Bor Cevheri Üretimi (Bin Ton) [7].

Yıl	Türkiye	A.B.D.	Arjantin	Rusya ve Kazakistan	Şili	Çin	Peru	Bolivya	Toplam
1970	304	947	32	141	—	31	—	—	1455
1980	801	1402	138	200	3	27	12	—	2583
1981	843	1344	125	200	3	27	16	—	2558
1982	787	1119	123	200	—	27	13	—	2269
1983	702	1182	113	200	1	27	10	—	2235
1984	895	1240	142	200	4	27	10	—	2518
1985	954	1151	158	200	5	27	10	—	2505
1986	928	1135	192	200	6	27	23	—	2511
1987	980	1256	185	200	13	27	23	—	2685
1988	1231	1149	270	200	32	27	15	1	2926
1989	1175	1114	261	200	131	27	18	10	2936
1990	1253	1094	260	180	132	27	15	3	2966
1991	1150	1240	250	160	130	27	15	14	2988
1992	1200	1140	250	160	130	27	15	15	2937

Tablo 2.7. 1992 Yılı Dünya Bor Ürünleri Üretim ve Tüketimi (Bin Ton B_2O_3).

ÜLKE	Üretim	Net Ticaret	Tüketim (%)
A.B.D.	580	290	290
Batı Avrupa	0	-380	380
Türkiye	480	460	20
Japonya	0	-80	80
Diğerleri	160	-290	450
TOPLAM	1220	0	1220

yatakları ile Kırka'daki tinkal yatağı dünyadaki sayılı borat oluşumlarıdır. Tablo 2.8'de Türkiye bor rezervleri dağılımı görülmektedir.

Tablo 2.8. Türkiye Bor Rezervleri Dağılımı.

Yer	Oran (%)	% B ₂ O ₃
Emet	49.2	30-40
Bigadiç	33.5	30-40
Kırka	16.9	25-26
Kestelek	0.4	30-35

2.4.2.2. Türkiye'de Bor Üretimi ve Teknolojisi

Türkiye, Dünya bor rezervleri açısından ilk sıradadır. Bor cevheri konsantresi ve rafine bor bileşikleri üretiminde de söz sahibidir. Etibank'a ait tesislerde, boratlar yıkama ve sınıflandırma gibi işlemler ile belirli bir B₂O₃ tenörüne yükseltilerek satışa sunulmakta veya çeşitli rafine bileşikler haline getirildikten sonra satılmaktadır. 1992 yılında Türkiye'nin B₂O₃ üretimindeki payının 480,000 ton olmasına karşılık A.B.D.'nin payının 580,000 ton olduğu tahmin edilmektedir. Tablo 2.9'da Türkiye'de bulunan müesseseler ve bünyelerindeki tesisler görülmektedir [8].

Bor minerallerini ocaktan çıkarıldığı yerde zenginleştirilip ya direk satılır ya da bor bileşikleri eldesinde kullanılır. Bor mineralleri direk olarak sanayide kullanılabilirler gibi empüriteler yönünden sıralamalar nedeni ile rafine bor ürünlerine gittikçe artan bir talep vardır. Bu rafine bor bileşiklerinin başlıca; borakspentahidrat, boraksdekahidrat, susuzboraks, borik asit ve susuz borik asit'dir. Bu ürünlerin üretim teknolojileri aşağıda açıklanmıştır.

Boraks pentahidrat ve dekahidrat üretiminde konsantratörden alınan tinkal sıcak ana çözeltide çözülür. Çözünmeyen iri taneler eleklerle ayrılır, inceler ise tiknerlerde çözeltiye alındıktan sonra doymuş çözelti filtrelendir ve vakum kristalizatörlerinde kontrollü olarak soğutulur. 64 °C'nin üzerinde yapılan kristalizasyonda boraks pentahidrat, daha düşük sıcaklıklarda ise boraks dekahidrat elde edilir. Elde edilen kristal lapası sudan arındırılır ve kurutularak ya pazarlanır ya da susuz boraks eldesinde kullanılır.

Susuz boraks ise hidrate boraksın önce kalsinasyonu ve ardından ateş fırınında 740 °C üzerinde ergitilmesi ile elde edilir. Fırından akan ergimiş boraks su soğutmalı tamburlarda plaka haline getirilir, soğutulur, kırılıp elendikten sonra piyasaya arz edilir.

Borik asit ise borlu suların ve öğütülmüş bor minerallerinin sülfürik asit ile muamelesi sonucu elde edilir. Boraks kullanıldığında soğutulan çözeltide borik asit kristalize olur ve tekrar soğutma olursa yan ürün sodyum sülfat elde edilir. A.B.D. 'de yapılan üretim büyük ölçüde kernitle yapılmaktadır.

Türkiye ve Avrupa'da ise genellikle kolemanit kullanıldığından çözünmeyen kalsiyum sülfat filtrelendir ve çözelti soğutularak borik asit elde edilir. Fazla kurumaması için 50 °C'nin altında kurutulur ve istendiğinde toz haline öğütülür ve satılır.

Borik asitin fırında da ergitilip suyunun uçurulması sonucu ise susuz borik asit elde edilir. Ancak diğer bileşiklerin üretim miktarı oldukça azdır [9,10].

2.4.2.3. Türkiye Bor Tüketimi

Tablo 2.7'ye bakıldığında, Türkiye ürettiği cevherin büyük çoğunluğunu ihraç etmektedir. Sadece yılda yaklaşık olarak 20,000 ton B_2O_3 tüketmektedir.

2.5. Kullanım Alanları

Bor mineralleri ve bunlardan elde edilen bileşikler endüstrinin hemen hemen bütün dallarında tüketilmektedir. Hatta "endüstrinin tuzu" adıyla da anılmaktadır. Bor mineralleri ve bileşiklerinin başlıca kullanım alanları;

Tablo 2.9. Etibank'a Bağlı Müesseseler ve Bunlara Bağlı Tesisler.

Müessese	Tesisler	Ürün	Kapasite (Ton/Yıl)
Emet Kolemanit İşletmesi	Yer altı ve yer üstü ocakları	Kolemanit cevheri	---
	Konsantratrör	Kolemanit konsantresi	450,000
Bigadiç Maden İşletmesi	Yer altı ve yer üstü ocakları	Kolemanit ve üleksit cevheri	---
	Konsantratrör	Kolemanit ve üleksit konsantresi	400,000
Kırka Boraks İşletmesi	Yer üstü ocağı	Tinkal cevheri	---
	Konsantratrör	Tinkal konsantresi	400,000
	Refinasyon tesisi	Boraks dekahidrat	17,000
		Boraks pentahidrat	160,000
		Susuz boraks	60,000
Bandırma Boraks ve Asit Fabrikaları	Borik asit tesisi	Borik asit	25,000
	Boraks tesisi	Boraks dekahidrat	55,000
	Sodyum perborat tesisi	Sodyum perborat	20,000
	Sülfirik asit tesisi	Sülfirik asit	120,000
Kestelek Bor Madenleri İşletmesi	Yer altı ve yer üstü ocakları	Kolemanit cevheri	---

Cam Sanayii: Borosilikatlı cam, cam yünü, yüksek vasıflı optik cam ve diğer kaliteli cam üretiminde kullanılır.

Seramik Sanayii: Seramik malzemelerin sırlanmasında kullanılır.

Temizleme ve Beyazlatma Sanayii: Mikrop öldürücü ve su yumuşatıcı etkisi nedeni ile sabun ve deterjanlara % 10 boraksdekahidrat ve beyazlatıcı etkisi için deterjanlara % 10-20 oranında sodyum perborat katılmaktadır.

Yanmayı Önleyici Maddeler: Borik asit ve boratlar selülozik maddelere katıldığında ateşe karşı dayanıklılık sağlar.

Tarım: Bor mineralleri hem bitki örtüsünü geliştirmek hem de önlemek için kullanılır.

Metalurji: demir dışı metal sanayiinde, koruyucu bir curuf oluşturuvcu ve ergitmeyi hızlandırıcı madde olarak kullanılmaktadır.

Nükleer Uygulama: Atom reaktörlerinde borlu çelik, bor karbürler ve titan-bor alaşımları kullanılır [3,4].

Dünya bor piyasasında en büyük üretici ve tüketici ülke A.B.D.'dir. 1984 yılında A.B.D.'de borun % 59'u cam sektöründe, % 7.7'si sabun ve deterjan yapımızda, % 4'lük dilimi tarım sektöründe ve % 1'i ise flux malzemesi olarak kullanılmıştır.

Batı Avrupa'da ise başta gelen tüketiciler Fransa, Almanya, İngiltere, Belçika, İspanya ve İtalya'dır. Bu ülkelerde ise borun % 40'ı sabun ve deterjan yapımında, %30'u izolasyon ve tekstil kalite fiberglaslar ve borosilikat camları için ve % 20'si ise emaye ve seramik yapımında kullanılmıştır. Bor'un bölgesel kullanım farklılıkları Tablo 2.10'da da görölmektedir. Ayrıca bor'un kullanım alanları şematik olarak Şekil 2.1' görölmektedir [2,4].

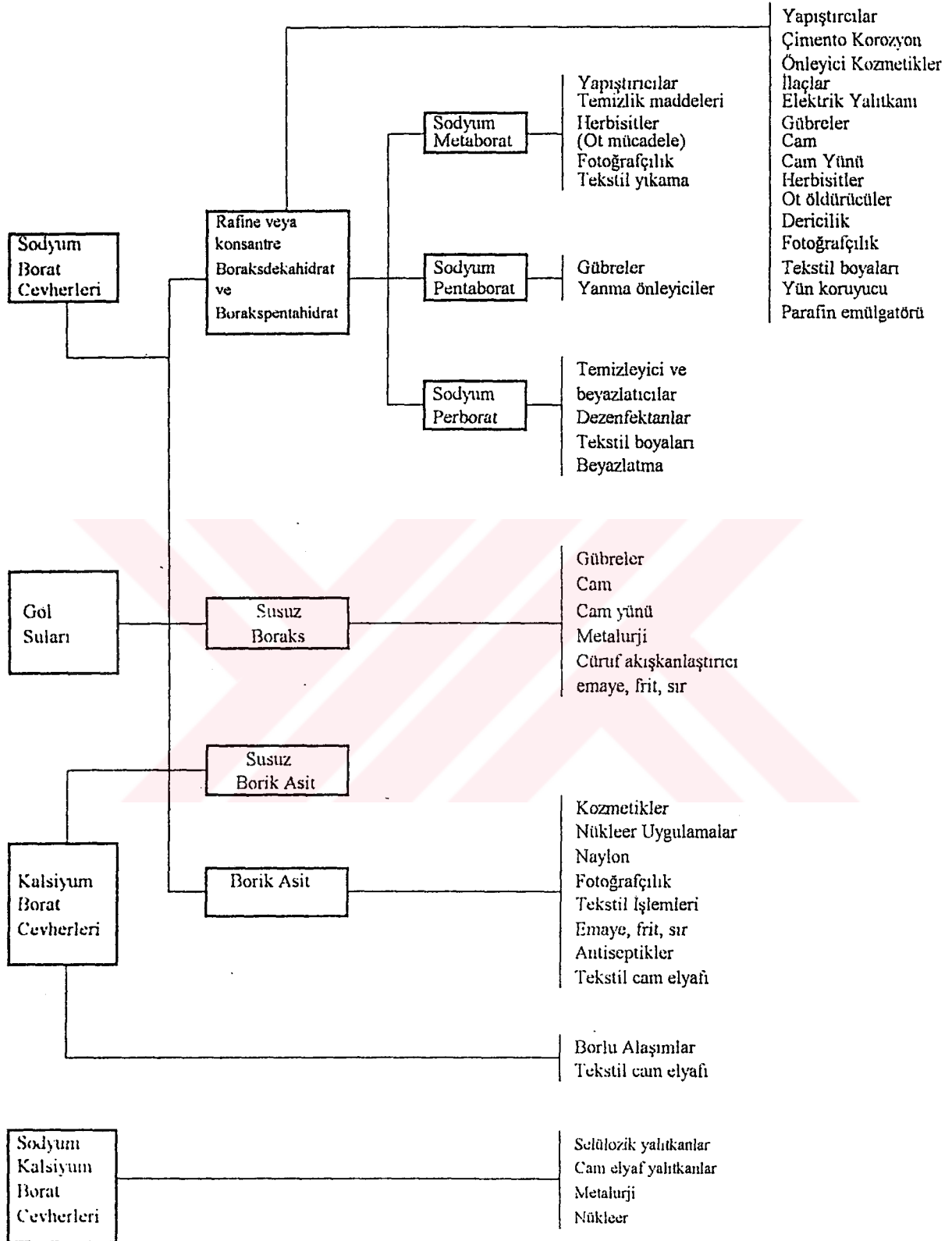
Tablo 2.10. Bor Ürünlerinin Son Kullanım Alanlarındaki Tahmini Tüketimi

ÜRÜNLER	Dünya T. (%)	Kuzey ve Orta Amerika T. (%)	Avrupa T. (%)	Diğer Yerler (%)
Sodyum perborat	18	3	39	1
İzolasyon cam yünü	15	31	8	3
Tekstil cam yünü	13	16	9	15
Cam	9	8	7	12
Seramikler	13	4	19	16
Tarım	7	7	7	9
Diğer	25	31	11	44
TOPLAM	100	100	100	100

2.6. Bor Minerallerini Zenginleştirme Yöntemleri

Bor minerallerinin zenginleştirilmesi için fiziksel, kimyasal ve fizikokimyasal yöntemlerden yararlanılmaktadır. Genelde değerli ve değersiz minerallerin birbirlerinden ayrılması, bu mineraller arasındaki fiziksel, kimyasal veya fizikokimyasal özellik farklarına dayanılarak yapılmaktadır. Daha genel anlamda gevreklik, yapı ve kırılış şekli, sertlik, renk ve parlaklık, özgül ağırlık, manyetik duyarlık, flouresans ve fosforesans özellik, elektrik iletkenliği, yüzey ve arayüzey özellikleri ve farklı çözünürlük olarak tanımlanan bu özellikler iki veya daha fazla sayıdaki minerallerinin birbirlerinden hangi yöntemle veya yöntemlerle zenginleştirilebileceği belirlenmektedir. Fakat yöntem seçiminde elde edilen ürünün saflık derecesi ve getireceği maliyetin büyük önemi vardır.

Ayrıca seçilen yöntemi, bor mineralinin türü ve yantaşın özellikleri de etkiler. Yukarıda açıklanan mineral özelliklerine bağlı olarak uygulanabilecek zenginleştirme yöntemleri aşağıda sıralanmıştır.



Şekil 2.1. Bor Mineral ve Bileşiklerinin Kullanım Alanları

2.6.1. Boyuta Göre Sınıflandırma İle Zenginleştirme

Boyuta göre sınıflandırma ile zenginleştirmede cevheri oluşturan minerallerinin dayanıklılık, farklı kırılış, dilinim, su ve ısı ile dağılma gibi özelliklerden yararlanılmaktadır. Bu özelliklerden dolayı minerallerden bazıları iri, bazıları ince boyutlarda toplanırlar. Fazla ufalanan mineraller bazen değerli bazen değersiz olabilir. Her iki durumda da boyuta göre sınıflandırma ile değerli mineral belirli ölçüde zenginleştirilebilir. Ayrıca cevher özelliklere bağlı olarak yıkama ve dağıtma işlemleri de uygulanabilmektedir.

Bor mineralleri ile bulunan başlıca empürite kildir. Bor minerallerinin killerden ayrılmasında kilin suyu alıp şişme özelliğinden yararlanılmaktadır. Tamburda aktarılarak dağıtılan bor cevherinden, pülpe geçen kil mineralleri boyuta göre sınıflandırma ile iri boyuttaki bor minerallerinden ayrılır.

Bor minerallerinin killlerinden ayrılmasında kullanılan diğer benzer bir yöntem de mekanik dağıtma (attrition scrubbing) yöntemidir. Diğerinden farkı, çalışma boyutunun (-6 mm.) biraz daha ufak olmasıdır. Pervaneli dağıtıcıya giren bor cevheri, yüzeylerine sıvanmış kil minerallerinden ayrılır. Dağıtıcıdan çıkan malzeme önce yıkama, sonra da boyuta göre sınıflandırma işlemine tabi tutularak nisbeten iri boyutlar bor konsantresi alınır. Ancak bu işlemde kalsit ve jips gibi gang minerallerinin ayrılması mümkün olmadığından konsantrenin tenörü düşük olmaktadır.

2.6.2. Elle Ayıklama (Triyaj) İle Zenginleştirme

Bu yöntemde bor mineralleri ile, beraber bulundukları gang minerallerinin renk, parlaklık ve kristal yapılarının arasındaki farklardan yararlanılır. Burada amaç ya iri boyutta serbest olan gang minerallerinin uzaklaştırılması ya da iri boyutta serbest olan bor tuzlarının, yıkama sonrası, nihai konsantre hâlinde alınmasıdır.

Elle ayıklama, Emet ve Bigadiç kolemanit tesislerinde (-125 +25) mm boyutlu tanelerin yıkama tamburunu terketmesinden sonra yapılmaktadır [11].

2.6.3. Özgül Ağırlık Farkı (Gravite) ile Zenginleştirme

Cevheri oluşturan mineral tanelerinin arasındaki özgül ağırlık farklılığından yararlanarak, akışkan ortamın hareketine dayanılarak, birbirinden

ayrılması ile gerçekleştirilen bir zenginleştirme yöntemidir. Ayrıca bu yöntemde, özgül ağırlık ile birlikte, mineral şekli tane büyüklüğü akışkan ortamın akış rejimi, ortam viskozitesi, ortamın özgül ağırlığı ve konsantrasyon cihazının yapısı ve çalışma şekli de önemli derecede zenginleşmeyi etkilemektedir. Akışkan ortam olarak genelde su, ağır sıvı veya hava kullanılmaktadır [11].

2.6.4. Elektrostatik Ayırma İle Zenginleştirme

Minerallerin iletkenlik farkına dayanan ve mineral tanelerinin kuru olarak zenginleştirilmesi için uygulanan yöntem "Elektrostatik Zenginleştirme" veya "Yüksek Gerilim Zenginleştirme" adı verilmektedir. Esas olarak elektrostatik kuvvetlere dayanan bu yöntemde minerallerin yüksek gerilim altında, statik bir elektrik yükü kazanıp, bu yükü bir süre kaybetmeme özelliklerinden yararlanılmaktadır. Uygun bir şekilde, etki altında bulundurulmuş mineraller, elektron kazanarak veya kaybederek, elektrik yükü ile yüklendiklerinden topraklanmış veya elektrik yüklü başka maddeler tarafından itilirler, çekilirler veya yüksüz (nötr) hale gelebilirler [11]. Bor minerallerinin yük kazanma ve elektrostatik ayırma mekanizmaları Yaşar ve arkadaşları tarafından ayrıntılı olarak açıklanmıştır [12].

2.6.5. Isıl İşlemler ve Boyuta Göre Ayırma İle Zenginleştirme

Bazı mineraller örneğin kolemanit, ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{19} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ani ısıtma veya soğutmaya tabi tutulduklarında, ya da belirli bir ısı derecesine getirildiklerinde, kristal sularını veya ucucu bileşenlerini kaybederek, dağılma ve ufalanma özelliği gösterirler. Bu olaya " Dekrepitasyon " adı verilmektedir. Fakat kalsit (CaCO_3), fluorit (CaF_2), jips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve barit (BaSO_4) gibi minerallerin dağılmaları ise kalsinasyona örnek olarak gösterilebilir.

1967 yılında Amerika da alınan bir patent ile kolemanit mineralinin öğütülerek, akışkan bir yatakta 450°C sıcaklık ve gaz akımı altında ısıtıldığında suyunu kaybederek ufalandığı, dekrepitasyon ürünlerinin siklonlardan geçirilerek tutulduğu ifade edilmektedir. Bu metodla % 80 B_2O_3 verimine ulaşıldığı bildirilmektedir.

Dekrepitasyon metodunun tatbikatında önemli olan hususun, mineralin sürüklenmeyecek şekilde kümelenmesini önleyecek ısılarda çalışılması gereği

de bilinmektedir. İ.T.Ü. Maden Fakültesi Cevher Hazırlama Ana Bilim Dalında yapılan bir araştırmada, Bigadiç kolemanit artıkları içindeki % 1.57 SO₃ ısıtılı işlemler sonucunda, % 0.44'e düşürülmüştür [13].

Kolemanit cevherleri ısıtılı işlemlere tabi tutulduklarında, belirli ısı derecelerinde kristal sularını kaybederek " dekrepite " olmakta, bu işlem sonucu, ufalanarak ince boyutlara inmektedirler. Kolemanite eşlik eden değersiz gang mineralleri kalsit, jips, kil, tuf ve mikalar ise daha yüksek sıcaklıklarda dekompoze olmakta, düşük sıcaklıklarda, ufalanmadan boyutlarını muhafaza etmektedirler. Kolemanit cevherlerinin, belirli sıcaklık derecelerinde ısıtılarak, dekrepite edilmesi ve bu işlemleri izleyerek, boyuta göre ayrılması sonucu kristal sularını kaybederek ufalanan bor mineralleri, elemenden sonra ince boyutlara geçerek konsantre olurken daha yüksek sıcaklıklarda bozduğu için orijinal tane boyutlarını muhafaza eden gang mineralleri ise boyuta göre ayırma sonucu, iri boyutlarda kalarak, bor minerallerinden ayrılırlar [11]. Bor minerallerinden kolemanit ve üleksitin dekrepitasyon özellikleri [14] ve dekrepitasyon termodinamiğinin mekanizması belirlenmiştir [15,16].

2.6.6. Flotasyon Yöntemi İle Zenginleştirme

Flotasyon, mineralleri uygun reaktiflerle muamele ettikten sonra bazı mineral yüzeylerinin havaya karşı, bazılarının suya karşı selektif yaklaşmalarından istifade ederek, mineralleri birbirinden ayıran bir zenginleştirme yöntemidir. Mineral yüzeylerinin yapısı kadar, kullanılan kimyasal maddelerle yüzeyler arasında meydana gelen reaksiyonlar da minerallerin havaya veya suya karşı ilgi duymasında önemli roller oynamaktadır.

Muhtelif katıların, sıvı bir ortam içinde, gaz kabarcıklarına yapışarak birbirinden ayrılmasını sağlayan flotasyon yönteminde üç çeşit faz daima bir arada bulunmaktadır. Bu fazlar, yüzdürülen katı fazı, muhtelif iyonları bulunduran sıvı fazı veya su fazı ile hava fazından meydana gelmektedir. Flotasyon işleminde bu üç fazın ve faz ara yüzeylerinin fizikokimyasal dengesi büyük rol oynamaktadır. Bir katı tanesi, su içine konulunca, bu katının yüzeyinden elektrik yüklü kısımlar, yani iyonlar, ara yüzey boyunca, denge durumuna erişinceye kadar, sıvı faza geçerler veya sıvı ortamdaki iyonlar, ya da hidroliz bileşikleri, katı tanesi yüzeyi üzerine adsorplanırlar. Katı sıvı ara

yüzeyindeki bu elektriksel yük dengesi, çözelti içindeki iyonların özelliklerini ve konsantrasyonlarını denge halinde denetlemektedir. Flotasyon tekniğinde, bir katı tanesinin yüzeyini su ile ıslanmaz hale yani hidrofob hale getiren iyon ve bileşikler kullanıldığı gibi su ile ıslanır hale yani hidrofil hale getiren iyon ve bileşikler de kullanılmaktadır.

Yüzeyi su ile ıslanmayan hidrofob taneler, sıvı içindeki gaz kabarcığına kolayca yapışarak pülp içinde yükselir ve köpüklü bir tabakada toplanırlar. Buna karşılık, yüzeyi ıslanan hidrofil taneler ise pülp dibine çökerek ayrı bir tabaka meydana getirirler. Bu şekilde istenen ve istenmeyen taneler birbirinden ayrılmış olur.

Özellikle kolemanit flotasyonu hakkında laboratuvar çapında ve endüstriyel boyutta bazı bilgiler olmasına rağmen bor minerallerinin flotasyon teknolojisi ve mekanizması hakkında literatürde pek fazla bilgi yoktur. Gerek ülkemizde gerekse dışarıda yapılan çalışmalar flotasyonla zenginleştirme yönteminin umut verici olduğunu göstermiştir. Aşağıda bu konuda yapılan araştırmaların bazılarının sonuçları görülmektedir. Bağımsız Devletler Topluluğunda kolemanite çok benzeyen Hidroborasit'in (CaO , MgO , $2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) flotasyonla zenginleştirilmesi için yapılan çalışmada cevher, İzopropil naftalin sülfat (Nekal), terebentin ve gazyağı karışımları ve nişasta ile muamele edilmiştir. Cevher öğütüldükten sonra 500 gr/t Na_2SiO_3 ile 10 dak karıştırılıp şlamı atılmış ve 100 gr/t oleik asit, 400 gr/t gaz yağı ve 50 gr/t çam yağı ile hidroborasit yüzdürülmüştür. Sonuçta % 81-92 verimle % 18-34 B_2O_3 'lük konsantreler elde edilmiştir.

Yarar'ın düşük tenörlü bigadiç kolemanit cevheri ile yaptığı çalışmada kontrollü öğütme sonrasında $-10 \mu\text{m}$ boyutunun şlam olarak atılması ile elde edilen siklon konsantrelerinden kolemanitin % 93'e varan flotasyon verimi ve % 45-47 B_2O_3 içeren konsantreler halinde elde edilebileceği gösterilmiştir [16].

Yine Yarar'ın yapmış olduğu araştırmada, %30 katı içeren bir karışımın, sodyum silikat ile 10 dakika karıştırıldıktan sonra, %10 katı ihtiva edecek şekilde seyreltildiği, şlamın atıldığı, iri kısmın uygun bir boyutta öğütüldüğü, cevherin H_2SO_4 ile muamele edilerek pH'sının ayarlandığı, 2 lb/ton R-801 ve 0.45 kg/ton R-825 ve 0.45 kg/ton Fuel Oil kullanılarak, 10 dakika kıvam ve 2 dakika flotasyon zamanı verilerek yüzdürüldüğü belirtilmektedir [17].

1985 yılında İ.T.Ü. Cevher Hazırlama Ana Bilim Dalı'nda yapılan bir araştırmada, %18.02 B_2O_3 kolemanit artıklarından ön zenginleştirme ve flotasyon yolu ile %42.2 B_2O_3 tenörlü bir konsantre, %64.50 B_2O_3 verimi ile elde edilmiştir [13].

KAYTAZ'ın aynı cevherle yaptığı çalışmada, kollektör olarak Cyanamid R-825 ve naftanik asit, bastırıcı olarak da nişasta kullanılmıştır. Bazı deneylerde ise kolemanit $BaCl_2$ ile canlandırılmış ve Cyanamid R-801, R-830 ve R-845 ile toplanmış, bastırıcı olarak da dekstrin, tannik asit ve sodyum silikat kullanılmıştır. Ayrıca Çelik ve arkadaşları tarafından kolemanitin baryum ve diğer çok değerlikli kanyonlar tarafından reaktif metal tuzunun çözünürlük derecesine göre canlandırıldığını gösterilmiştir [11, 18, 19].

Ayok ve Tolun'un yapmış oldukları çalışmada kolemanit flotasyonunda diollerin ve alkilsalisilik asitlerin etkileri ortaya konmuştur. 2, 3-dihidroksi naftalen katkısının. Petrolyum sülfonat toplayıcısı (R-825) ile olumlu sonuçlar verdiği belirlenmiştir [20].

Yine Ayok ve Tolun Pale oil sülfonat ve petrolyum sülfonat'ın kolemanit için selektif fakat zayıf kollektörler olduklarını bulmuşlardır. Tall oil sülfonat'ın bu reaktiflere ilavesi ile flotasyon randımanı artarken verim düşmüştür.

Yüksek verim ve selektivitenin sağlanması için sülfonat-tall oil karışımı veya yalnız tall oil ile KTMF (serbest oil) ve gaz yağının birlikte kullanılması gereği ortaya çıkmıştır [21].

Aytekin ve arkadaşları, 1988 [22] ve Sönmez, 1991 [23] tarafından çeşitli toplayıcı reaktiflerle yapılan çalışmalar sonucu boraks cevherinin %35'ten fazla verimle yüzmediği saptanmıştır.

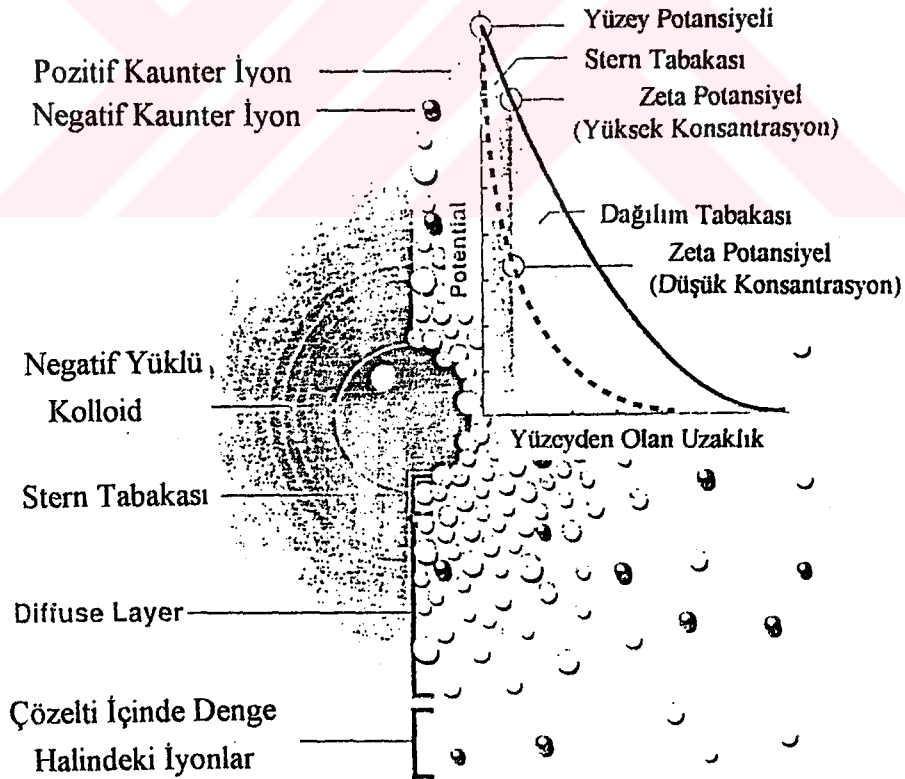
2.7. Bor Minerallarının Elektrokinetik Özellikleri

Bugün dünyada ince tanelerin zenginleştirilmesinde kullanılan başlıca zenginleştirme yöntemi flotasyondur. Genellikle uygun bir kollektör ve köpürtücü ilave edilerek flotasyon yapılır. Köpürtücü reaktif ile oluşturulan hava kabarcıkları kollektör sayesinde yüzeyi hidrofobik olmuş taneye yapışarak onu köpüğe taşırlar. Flotasyon ile zenginleştirmede en önemli kısım

süspansiyon özellikleridir. Süspansiyondaki taneler ancak zeta potansiyel özelliklerinden yararlanılarak kontrol edilebilirler. Süspansiyonların vizkozite, çökelme, askıda kalma ve efektif tane boyutu gibi değerlerini zeta potansiyel doğrudan etkiler.

Elektrik yüklü bir yüzey ile bunu çevreleyen çözeltinin birbirlerine nazaran hareketleri Elektrokinetik olaylarını meydana getirir. Yüzey ve Zeta Potansiyeli, Elektriksel Çift Tabaka, Stern Düzlemi, Yaygın Tabaka ve Çift Tabaka gibi olaylar elektrokinetiğin temel elemanlarıdır.

Her tane sıvı içerisinde bir elektrik yüküne sahiptir. Bu sayede taneler birbirlerini iter ya da çekerler. Mesela negatif yüklü bir tane, sıvı içerisinde pozitif iyonları (counter ions) kendine çeker. Sıvı içerisinde normalde katyon ve anyonlar bir denge halindedir. Tane yüzeyinde katyonlar en yoğun şekilde yer alırlar. Tane yüzeyinden itibaren bir molekül kalınlığındaki tabakaya "Stern Tabakası" adı verilir. Bu noktadan başlayıp anyon ve katyonların dengede olduğu noktaya kadar olan tabakaya ise "Diffuse Layer" (Yaygın Tabaka) adı verilir. Her ikisinin birden oluşturduğu sisteme ise "Elektriksel Çift Tabaka" adı verilir. Şekil 2.2'de yüklü bir tane ve bunu çevreleyen çift tabaka görülmektedir.



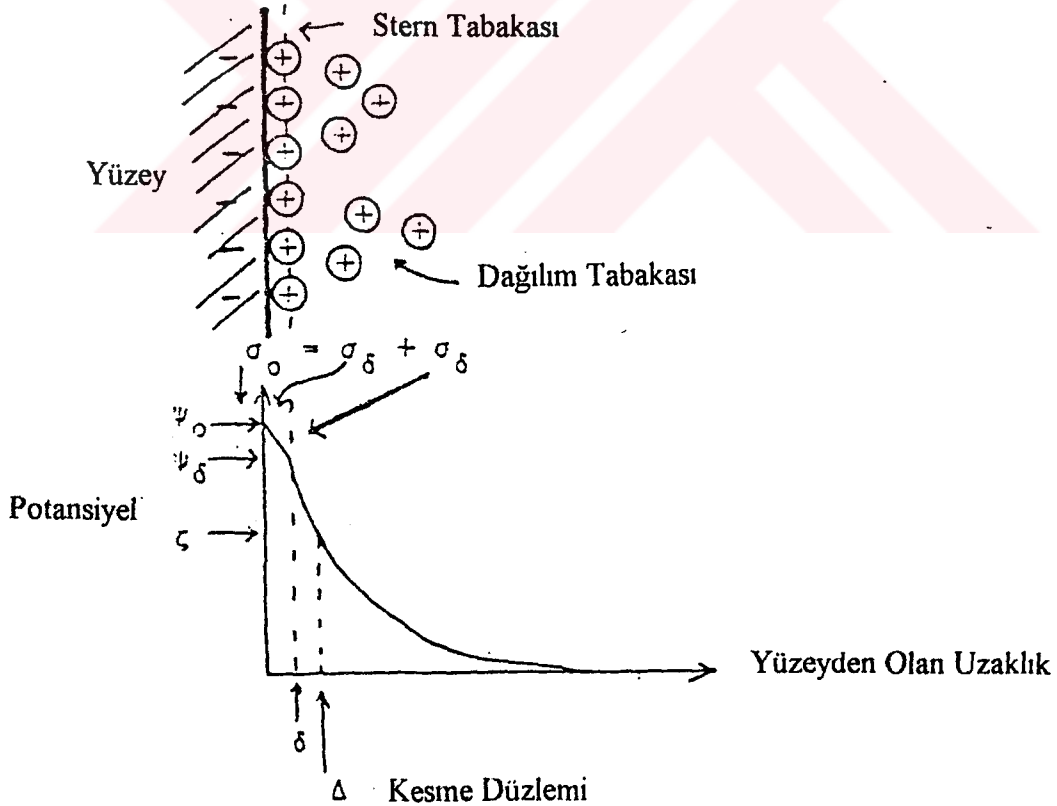
Şekil 2.2. Zeta Potansiyel, Yüzey Potansiyeli İlişkisi ve Elektriksel Çift Tabaka.

Bir çift tabakaya sonsuz sayıda katyon giremez. Çünkü, negatif tane katyonları kendine çekerken, sayıları artan katyonlar arasında bir itme kuvveti oluşmaktadır. Bir süre sonra çift tabakada bir iyon dengesi oluşur ve bu o noktadaki elektrik yüküne bağlıdır. Katyon konsantrasyonunun en yüksek değere sahip olduğu negatif tanenin yüzeyinde anyon konsantrasyonu ise en düşük değere sahiptir.

Çözeltide her nokta için elektriksel yük dengesi aşağıdaki gibidir.

$$\text{Katyonlar} = \text{Tanenin o noktaya etkisi} + \text{Anyonlar.}$$

Elektriksel çift tabakanın sınırında, katyonlar ve anyonlar ortam pH'sına göre dengeye ulaşırlar. Çift tabakayı açıklamak için bir çok model geliştirilmiştir. Stern-Gouy-Chapman modeli Şekil 2.3'te detaylarıyla birlikte görülmektedir.



Şekil 2.3. Elektriksel Çift Tabaka

$$\psi = \psi_0 \cdot e^{-K\Delta}$$

ψ_0 = yüzey potansiyeli

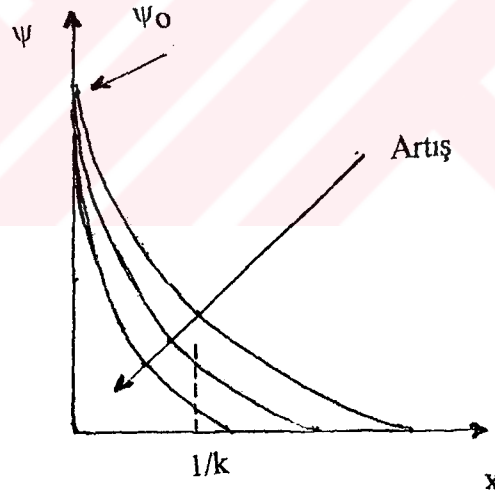
ψ_δ = Stern potansiyeli

ζ = zeta-potansiyel

ψ = tane yüzeyinden x uzaklıktaki yük değeri (potansiyeli)

$1/K$ = elektriksel çift tabaka kalınlığı

Bir tanenin herhangi bir yöntemle ölçülen zeta potansiyel değeri, o tanenin (Δ) ile gösterilen kesme (Shear) düzlemindeki potansiyel değeridir. $1/K$ ile gösterilen elektriksel çift tabaka kalınlığı Şekil 2.4'da görüldüğü gibi yaygın tabakadaki elektrik yükünün ağırlık merkezinin katı yüzeyine olan uzaklığı olarak belirlenir. Çözeltideki iyon konsantrasyonunun artması ile çift tabakanın kalınlığı azalır. Ama bu iyonlar potansiyel tayin edici iyonlar değildir. Bu olaya "Çift Tabaka Basılması" adı verilir.



Şekil 2.4. Elektriksel Çift Tabaka Basılması

Bilindiği gibi flotasyon, istenen mineralin hava kabarcığı ile yüzeye taşınması sayesinde gerçekleşen bir zenginleştirme yöntemidir. Flotasyonda katı, sıvı ve gaz olmak üzere üç faz vardır. Bu yüzden γ_{HS} = Hava-su, γ_{SM} = Su-mineral ve γ_{MH} = Mineral-hava olmak üzere üç ayrı arayüzey ve gerilimleri vardır. Üç faz dengede olduğunda $\gamma_{HS} + \gamma_{SM} + \gamma_{MH} = 0$ şeklinde yüzey

gerilimleri 0'a eşit olur. Katı-mineral ile hava-su arayüzeyi arasındaki açıya temas açısı (θ) denir.

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{MH} - \gamma_{SM}}{\gamma_{HS}}$$

θ açısı 90° den büyük olduğunda, $\gamma_{MH} < \gamma_{SM}$ olacağından hava kabarcığı taneye yapışacak ve yüzdürecektir. Flotasyonda en önemli arayüzey katı-sıvı arayüzeyidir. Bu arayüzeyde iyonların adsorpsiyonu fiziksel veya kimyasal olabilir. Fiziksel olması durumunda elektrokinetik yük önem kazanır. Reaktifler sayesinde mineral-hava arayüzey gerilimi sıvı-mineral arayüzey geriliminden aşağı çekilir ve tanenin hava kabarcığına yapışarak yüzmesi sağlanır. Tanelerin flotasyon ortamındaki davranışlarının açıklanması sistemin elektrokinetiğinin bilinmesi ile mümkündür.

Katı yüzeyinin ölçülebilen potansiyeline elektrokinetik potansiyel yani "Zeta potansiyel" adı verilir. Şekil 2.4.' de görüldüğü gibi tane yüzeyinden bir molekül kalınlığı uzaklıkta bulunan Kesme düzlemi adı verilen düzlemdeki elektrokinetik potansiyele "Zeta Potansiyel" (ζ) adı verilir. Zeta potansiyel değerini ölçmek için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler Mikroelektroforesis, Streaming Potansiyel, Elektroosmosis ve Sedimentasyon Potansiyelidir. Bu çalışmada kullanılan Mikroelektroforesis yöntemi aşağıda açıklanmaktadır.

Çevresi iyonlarla kaplanmış bir tanecik elektrik yüklü bir alana konulduğunda tane ve çevresindeki iyon grubu farklı yönlerde hareket edeceklerdir. Bu olaya "Elektroforesis" adı verilir. Şekil 2.5.'de ise en çok kullanılan zeta potansiyel ölçüm teknikleri görülmektedir.

Bu yöntem ile ölçülen zeta potansiyel değeri aşağıdaki formül ile yüzey potansiyeline dönüştürülebilir.

$$\zeta = \psi_0 \cdot e^{-K\Delta}$$

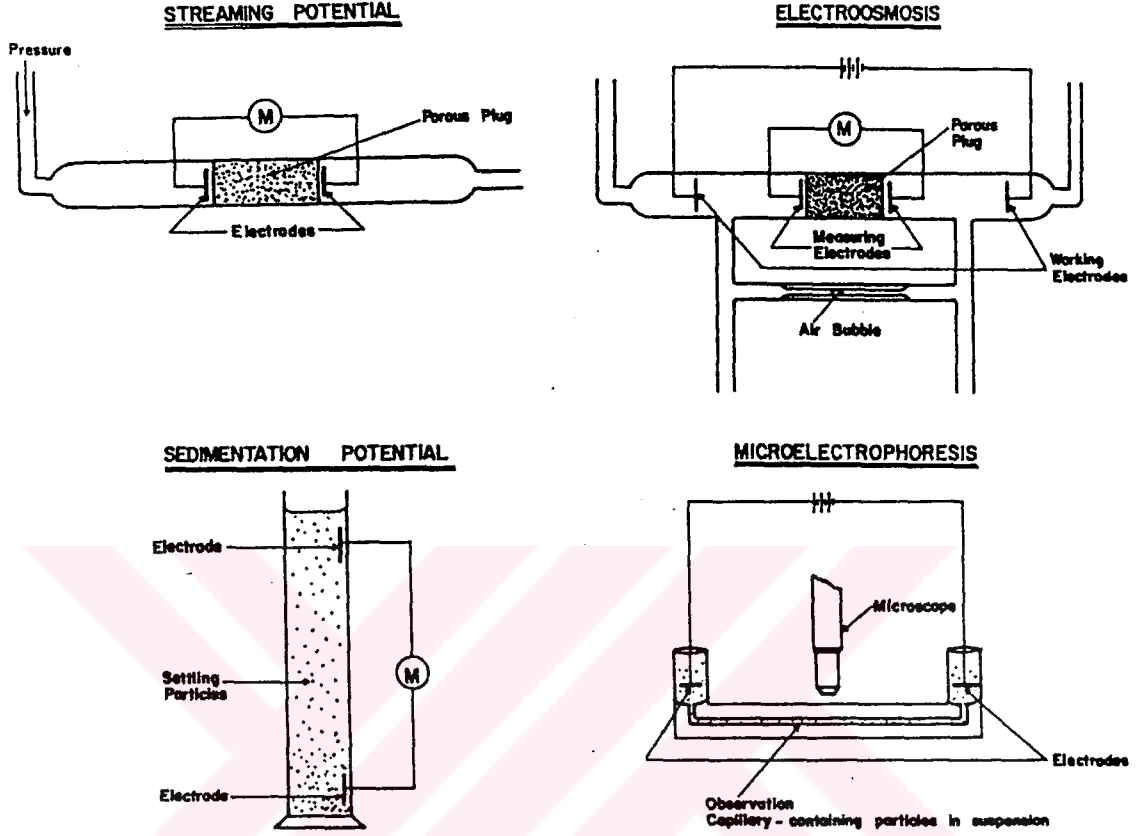
Δ = Kesme Düzlemi Kalınlığı

ψ_0 = Yüzey Potansiyeli

ζ = Zeta Potansiyel

$1/K$ = Elektriksel Çift Tabaka

Kalınlığı



Şekil 2.5. En Çok Kullanılan Zeta Potansiyel Yöntemleri

Ortamda sadece tanelerin olması durumunda, taneler yüklerine ve işaretlerine göre hareket edeceklerinden, bu hızdan yararlanılarak zeta potansiyel değerleri ölçülebilir.

$$\mu = \frac{\zeta \cdot \epsilon}{4\pi\eta}$$

μ = Elektroforetik hız

η = viskozite

ϵ = Dielektrik sabiti (25 °C'de su için 78.36)

pH' nın bir fonksiyonu olarak çizilen zeta potansiyel değerlerinin oluşturduğu eğriye zeta potansiyel eğrisi adı verilir. Bu eğrinin pH eksenini kestiği noktada zeta potansiyel sıfırdır. ve bu noktadaki pH değeri o malzeme için yükün sıfır olduğu nokta (syn) yani hareketin olmadığı pH değeridir. Bu noktaya (zero point of charge veya iso electric point) yani yükün sıfır olduğu nokta adı verilir. Stern tabakasından özel bir adsorpsiyon olmadıkça z.p.c.=i.e.p dir. Elektroforesisden sonra dünyada en çok kullanılan yöntem "streaming potential" yöntemidir.

Küçük tanelerin oluşturduğu süspansiyon sistemleri elektrokinetik ölçümler ile anlaşılır ve kontrol edilebilir. Mesela zeta potansiyel değerleri $\pm 15\text{mV}$ 'dan yüksek olan taneler dispersiyon yani, dağılma özelliği, $\pm 15\text{mV}$ 'un altındaki yüklerde ise aglomerasyon yani çökelme özelliği gösterirler. Tanelerin yüzey yüklerini değiştirmek için üç yöntem kullanılır

- a) pH değişimi
- b) Çeşitli iyonların ilavesi
- c) Yüzey aktif malzemeler

Asit veya baz ilavesi suyun H^+ ve OH^- dengesini ayarladığı için pH değişimi yüzey yükünü etkiler. pH 7'de su içinde $\text{H}^+ = \text{OH}^-$ olmaktadır. Fakat asit ilavesi ile bulk içindeki H^+ iyonu sayısı OH^- iyon sayısı üzerine çıkmaktadır. Çünkü hidroklorik asit su içinde



şeklinde iyonlarına ayrılmaktadır. Ortaya çıkan H^+ iyonları su içindeki H^+ iyonları sayısını artırmaktadır. H^+ iyonları mineral tanesinin üzerindeki bütün (-) yükleri nötrleştirir ve tanenin net yükü pozitif yönde artar. Baz (NaOH) ilavesi ise OH^- iyonu miktarı artar ve tanenin elektrik yükü (-) yönde değişir.

Bir süspansiyona ilave edilen iyon, mineral tanelerinin yükünün işaretini ya da miktarını değiştiriyorsa kullanılan iyon o mineral için potansiyel tayin edici (pte) iyondur. Yüzey aktif taneler ise yüzeye kimyasal veya fiziksel olarak yapışarak yüzey yükünü değiştirirler. Flotasyon yönteminin başarısı kollektörün zeta potansiyel değerleri ile kontrol edilen minerel tanesi üzerine yapışma derecesine bağlıdır. Mesela kolemanitin sıfır yük noktası 10.5 civarındadır. (Şekil 4.2) Anyonik bir kollektör genellikle pH 10.5'den daha düşük pH değerlerinde kullanılmalıdır. Çünkü 10.5'dan düşük pH 'larda kolemanitin yüzeyindeki net yük (+) olacak ve fiziksel adsorpsiyon durumunda anyonik bir kollektör yüzeye yapışabilecektir. 10.5 'dan büyük pH 'larda yüzeyin net yükü (-) olacağından katyonik bir kollektör kullanılmalıdır.

Bor mineralleri tek ve çok değerlikli katyonlar sayesinde birbirinden farklı bir çok kimyasal kompozisyon sergilerler. Bor minerallerinde bileşimindeki katyonun tipi ve değeri mineralin çözünürlüğü dolayısıyla elektrokinetik davranışını belirler. Bor minerallerinin flotasyon yöntemi ile gang minerallerinden ayrılması için, hidrate bor minerallerinin elektrokinetik

davranışları üzerine temel çalışmaların yapılması gerekmektedir. Çünkü iyonların ve flotasyonda kullanılan reaktiflerin çift tabakaya girebilme yeteneği, minerallerin elektrokinetik özelliklerinin belirlenmesi ile mümkündür. Aynı zamanda katı-sıvı arayüzeyinde iyonlar arası ilişkilerin ne düzeyde olduğu da elektrokinetik özellikler sayesinde açıklanabilir. Bor minerallerinin yüksek verimle zenginleştirilmesi için uygun reaktif stratejilerinin geliştirilmesi, elektrokinetik özelliklerinin anlaşılması ile gerçekleşecektir.

Dünya literatüründe bor minerallerinin elektrokinetik özellikleri hakkında çok az kaynak vardır. Bunlardan başlıcası M.S.Çelik ve arkadaşlarının bor minerallerinin flotasyonunu incelemek amacıyla yaptıkları çalışmalarıdır. Bu çalışmalarda kolemanitin farklı reaktif çözeltileri içinde ve değişik konsantrasyonlarda zeta potansiyel değerleri ölçülmüş ve bu değerlerin flotasyon verimine etkileri araştırılmıştır. Bu çalışmanın amacı; kolemanit ve üleksit mineralleri ile yantaşı olan kilin yüzey özellikleri ve flotasyon verimleri incelenerek kilin bor flotasyonunda şlam kaplama mekanizmasını açıklamak ve şlamın etkisini önleyici tedbirler önermektir.

BÖLÜM 3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Malzemeler

Deneylerde kullanılan saf kolemanit ve üleksit numuneleri Etibank'ın Bigadiç İşletmesinden saf kristaller seçilerek alınmıştır. Numunelerin öncelikle çekiçe boyutları küçültülmüş ve daha sonra kademeli olarak agat havanda öğütülerek -150 +105 mikron boyut grubu mikroflotasyon deneylerinde ve -105 mikron boyut grubu da zeta potansiyel deneylerinde kullanılmıştır. Aynı şekilde Bigadiç İşletmesinden seçilerek alınan saf kil numunesi önce çekiçe kırılmış ve su içinde dağıtılarak oda sıcaklığında kurutulmuştur. Kil de aynı boyut gruplarına ayrılmıştır

Deneylerde reaktif olarak Fluka firmasının ürettiği anyonik bir kollektör olan sodyum dodesil sülfat ($C_{12}H_{25}NaSO_4$) ve Kodak Firmasının ürettiği katyonik bir kollektör olan dodesil amin hidroklorür ($C_{12}H_{25}NH_3Cl$) kullanılmıştır. Aynı zincir boyuna sahip olan her iki reaktifin de % 99 saflıkta olduğu üretici firmalarca belirtilmektedir. Sodyum dodesil sülfatın (SDS) molekül ağırlığı 288.38 ve dodesil amin hidroklorürün (DAH) molekül ağırlığı 221.82'dir.

Deneylerde canlandırıcı olarak kalsiyum klorür ve baryum klorür kullanılmıştır. Fluka firmasının piyasaya sürdüğü kalsiyum klorürün ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$) saflığı %99.0 ve molekül ağırlığı 147.02'dir. Yine Merck firmasının ürettiği baryum klorürün ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$) saflığı %99'dan fazla olup, molekül ağırlığı 244.28'dir.

Deneylerde 3×10^6 mikro ohm/cm kalitede saf su pH ayarı için Fluka marka NaOH ve HCl kullanılmıştır.

3.2. Yöntemler

3.2.1. Mikroflotasyon Deneyleri

Mikroflotasyon deneylerinin uygun bir ortamda yapılabilmesi için mikroflotasyon hücresine eşlik edecek otomatik kumandalı bir flotasyon ünitesi yüzey kimyası laboratuvarında dizayn ve inşa edilmiştir. [22] Bu düzenek ve flotasyon hücresi ile ilgili bilgiler aşağıda sunulmaktadır.

3.2.1.1. Deney Düzenekinin Kurulma Amacı

Flotasyonla zenginleştirme yönteminde değişken olan başlıca fiziksel parametreler , karıştırma (kondisyon) süresi, flotasyon (yüzdürme) süresi ve katı-sıvı ara yüzeyine üflenen gaz miktarıdır. Bu parametreler Şekil 3.1'de görülen otomatik kontrollü mikroflotasyon ünitesi ile ayarlanabilmektedir.

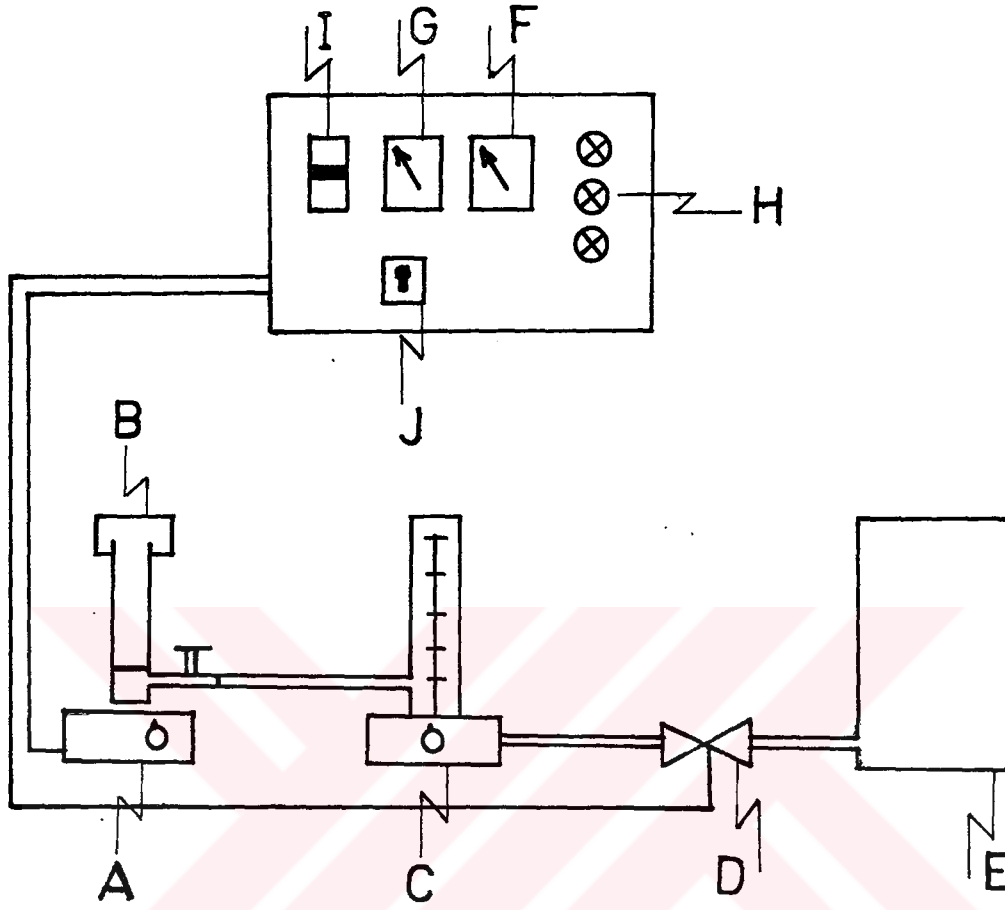
Sistem elektrikli-enerjisi ile çalışmaktadır. Zaman ayarlaması iki adet zaman rölesi (timer) ile yapılmakta, rölelerden birisi gazı devreye veren akış kontrol valfini kumanda etmektedir.

3.2.1.2. Deney Düzenekinin Özellikleri

Flotasyon için kullanılan flotasyon hücresi cam malzemeden özel olarak yaptırılmış olup, hücrenin tam boyutları Şekil 3.2'de görülmektedir.

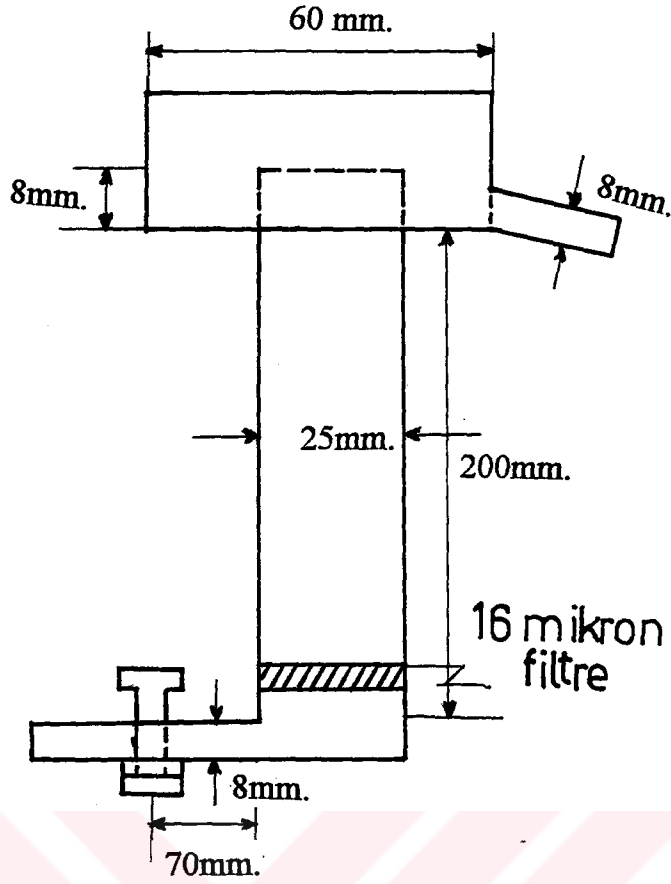
Flotasyon deneylerinde gaz fazı olarak, hava içindeki CO₂ gazının, çözelti pH'sını etkilemesini önlemek amacıyla, azot gazı kullanılmıştır.. Tüm flotasyon deneylerinde verilen azot gazı miktarının sabit olmasını temin etmek için devrede flowmetre kullanılmış 50 cm³/dak.'nın flotasyon için uygun olduğu tesbit edilmiştir.

Flotasyon hücresi içerisinde karıştırma amacıyla kullanılan manyetik balık 20x7 mm boyutlarında olup, boyut büyüdükçe pluşan kabarcıkların büyüterek, flotasyonu olumsuz yönde etkilediği ve bu yüzden de uygun bir boyutta seçilmesi gerektiği gözlenmiştir.



- A: Manyetik Karıştırıcı
 B: Flotasyon Hücresi
 C: Flow Metre
 D: Akış Kontrol Valfi
 E: Azot Tüpü
 F: Zaman Rölesi I (timer) Karıştırma Süresi Ayarlama
 G: Zaman Rölesi I (timer) Flotasyon Süresi Ayarlama
 H: Işıklı Sinyal Lambaları
 I: Sigorta
 J: Açma Kapama Anahtarı

Şekil 3.1. Otomatik Kontrollü Mikroflotasyon Ünitesinin Şeması



Şekil 3.2. Deneylerde Kullanılan Flotasyon Hücresi

3.2.2. Elektrokinetik Ölçümler

Zeta potansiyel ölçümleri mikro işlem donanımlı (mikroelektroforesis tekniği ile çalışan) bir Zeta Metre 3.0 cihazı ile yapılmıştır. Cihaz otomatik olarak, voltaj ve tane hızını dikkate alarak zeta potansiyel değerini hesaplaya bilmektedir. Cihazın numune hücresi flexiglass'dan imal edilmiştir.

İnce boyutlu 1 gram kolemanit veya üleksit numunesi 100ml çözelti içinde 10 dk karıştırıldıktan sonra iri parçaların çökmesi için 5 dk dinlendirilmiştir. Alınan numuneler ile yaklaşık 10 ölçüm yapılmış ve bu ölçümlerin ortalaması alınmıştır. Tüm deneyler $20 \pm 2^\circ\text{C}$ sıcaklıkta yapılmıştır. Aletin kullanım klavuzundaki belirtilen düzeltme faktörü ile ölçüm sonuçları 25°C 'ye getirilmiştir. Kilin kullanıldığı deneylerde kil, %10 oranında kullanılmıştır. Kolemanit, üleksit ve kil tanelerinden ziyade kolemanit + kil ve üleksit + kil içeren tanelerin gözlenmemesine dikkat edilmiştir.

3.2.3. SEM (Scanning Electron Microscope) Çalışması

Jeo JSM - T330 adlı SEM (Scanning Electron Microscope) kullanılarak fotoğraflar çekilmiştir. Cihaz otomatik olup bilgisayar donanımlıdır.

Fotoğraflar için kullanılan malzeme boyutu -105μ altı olup, kil miktarı %10 oranındadır. Fotoğraflar çekilirken mümkün olduğu kadar tanelerin kristal yapılarının gözlenmesine dikkat edilmiştir.



BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN SONUÇLARI

4.1. Kıvam Süresinin Flotasyona Etkisi

Reaktiflerin belirli bir süre içinde mineral yüzeyine adsorplanabilme yeteneği mineralin ve reaktifin özelliklerine bağlıdır. Kimyasal adsorpsiyon sistemlerinde, adsorpsiyon kısa sürelerde gerçekleşirken, fiziksel adsorpsiyon sergileyen sistemlerde ise daha uzun kıvam sürelerine ihtiyaç vardır. Kıvam süresinin diğer bir özelliği de hidrofobik karakterini belirlemesidir. Hem kolemanit hem de üleksit için yapılan deneylerde 10 dakikadan daha uzun kıvam sürelerinde elde edilen flotasyon verimlerinde önemli bir değişiklik olmadığı gözlenmiştir. Ayrıca 10 dakika sonra muhtemelen oluşan şlamın reaktif tüketmesi nedeniyle flotasyon verimlerinin düştüğü gözlenmiştir. Bu nedenle bu çalışmadaki tüm deneylerde kıvam süresi 10 dakika olarak alınmıştır. Kıvam süresinin uzun olması reaktiflerin kolemanit, üleksit ve kil üzerinde fiziksel adsorpsiyon ile yapıştığını gösteren bir delil sayılabilir [24,25,26].

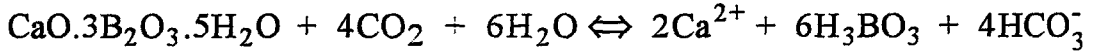
4.2. Katı Konsantrasyonunun Zeta Potansiyele Etkisi

Bor mineralleri tuz tipi mineral olduklarından suda bir miktar çözünürler. Çözünme sırasında çözeltiye çeşitli iyonlar verirler. Bu iyonlar çözeltideki miktarlarıyla orantılı olarak ya katı yüzeyinde birikirler veya önce çözeltide oluşur ve ardından katı yüzeyine adsorplanırlar. Bu yüzden çözeltideki katı konsantrasyonu veya pülpte katı oranı yüzey elektrik yükünü belirleyen en önemli faktörlerden birisidir. Yaşar ve arkadaşları tarafından [27] kolemanit ve üleksitin katı konsantrasyonu ile pH'ya bağlı zeta potansiyelleri ölçülmüştür. Şekil 4.1'de kullanılan saf numunelerin [kolemanit, üleksit] konsantrasyonuna bağlı zeta potansiyel değişimi görülmektedir. Şekil 4.1'de görüldüğü gibi, 5gr/l'den düşük katı konsantrasyonlarında kolemanitin zeta potansiyelinde büyük değişimler olurken, üleksitte bir değişim olmamıştır. Bu yüzden yapılan tüm deneylerde 10 gr/l miktarı sabit alınmıştır. Kolemanitteki yük değişiminin sebebi, artan katı konsantrasyonu ile birlikte çözeltiye geçen Ca^{2+} iyonu ile doygun hale gelir. Aynı doygunluğa katı konsantrasyonunu

arttırmak yerine kıvam süresini uzatarak da ulaşılabilir. Üleksitte ise katyon konsantrasyonunun yetersizliğinden dolayı yük değişimi gözlenememiştir. Bu bulgular zeta potansiyel ölçümlerinin doğru yapılabilmesi için zeta potansiyel değerinin sabit kaldığı katı konsantrasyonunun deneylerde kullanılması gerektiği vurgulanmaktadır.

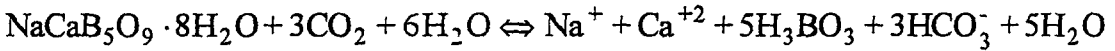
4.3. Sıfır Yük Nokta Tayinleri

Bor minerallerinin hemen hemen tümü sulu çözeltilerde pH=9.3 civarında tampon özellik gösterirler. İlk pH'sı 3-10 arasında olan bor minerali içeren çözeltilerin nihai pH'sının 9.3 civarında olduğu bulunmuştur [27]. Kolemanit, kristal yapısında Ca^{2+} içeren hidrate bir bor mineralidir. Atmosferdeki CO_2 ile reaksiyona girdiğinde aşağıdaki ürünler oluşur [28].



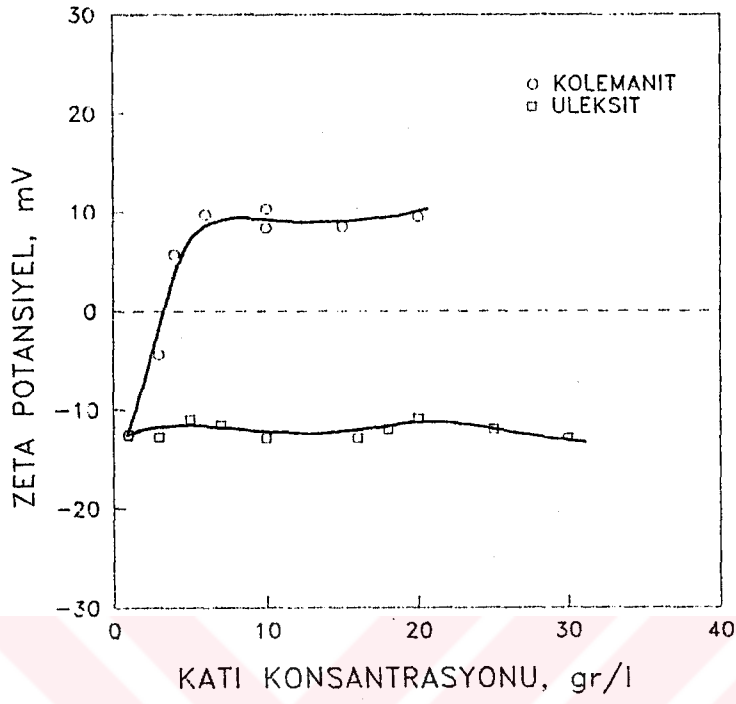
Daha önce yapılan çalışmalarda [28] Ca^{2+} , OH^- ve $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ oranını dolaylı olarak denetleyen H^+ ve OH^- 'nin potansiyel tayin edici iyonlar olduğu bulunmuştur. Şekil 4.2'de görüldüğü gibi kolemanit mineralinin sıfır yük noktası (SYN) 10.5 civarında oluşmaktadır [28]. Bu değer daha önceki çalışmalar ile uyum içindedir [16].

Üleksit numunesinin pH'ya bağlı olarak zeta potansiyel değişimi de Şekil 4.2'de görülmektedir. Üleksit yapılan tüm pH'larda negatif yük sergilemiştir. Bu, üleksitin çözünmesi sırasında yüzeyindeki katyon yetersizliğinin bir kanıtıdır. Atmosferdeki CO_2 ile reaksiyona girdiğinde, üleksit aşağıdaki ürünleri verir.

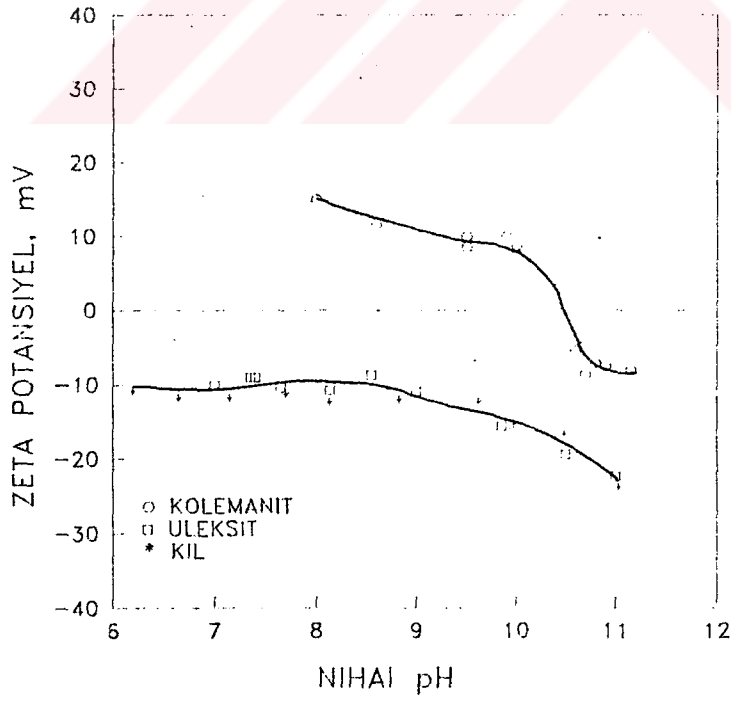


Bu denkleme göre bulk katıdan çözeltiliye geçen Na^+ ve Ca^{2+} iyonları yüzeyde katyon eksikliğine neden olmaktadır [29]. Kolemanit için tayin edilen iyonların da üleksit için potansiyel tayin edici olduğu bulunmuştur.

Bigadiç bor yatağından alınan ve montmorillonit tipi kil olarak tanımlanan kilin (100 mg.) pH'ya göre zeta potansiyel değişimi Şekil 4.2'de ve sayısal sonuçlar Ek Tablo A.1'de görülmektedir. Kil üleksit gibi sıfır yük noktası olmadığı gibi tüm pH'larda negatif zeta potansiyel sergilemektedir.



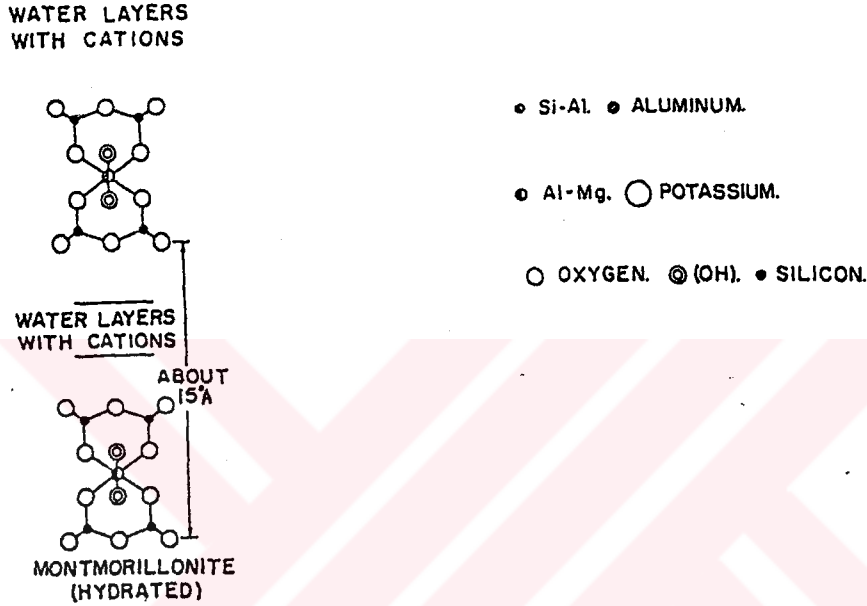
Şekil 4.1. Katı Konsantrasyonunun Kolemanit ve Üleksitin Zeta Potansiyeline Etkisi



Şekil 4.2. Kolemanit, Üleksit, ve Kil'in pH'ya Bağlı Zeta Potansiyel Değişimi

4.4. Bigadiç Kilinin Zeta Potansiyeli

Kil tanecikleri bir veya birkaç tabakalı mikron boyutunda taneciklerden oluşmuştur. Bir montmorillonit birikimi iki levha tetrahedral silika (Si_2O_5) arasına sandiviçlenmiş oktahedral alümina [$\text{Al}_2(\text{OH})_6-(\text{OH})_4$] veya manyezit levhasından meydana gelmiştir. Tipik bir hidrate montmorillonitin levhalı yapısı Şekil 4.3'te görülmektedir.



Şekil 4.3. Montmorillonitin Levhalı Yapısını Gösteren Şematik Diyagram [30].

Elektrokinetik araştırmalar kil minerallerinin genellikle $\text{pH}=2$ veya 3'ün üzerinde pozitif yüklerle dengelen net negatif yük taşıdığını göstermektedir. Bu yükün kökeni hakkında çelişkiler mevcut ise de, izomorfik geçişim, hücre hataları, kırık tane kenarları ve açıkta bulunan yapısal hidroksilden kaynaklandığı bilinmektedir. Van Olphen [31] negatif yükün daha düşük yüklü katyonların hücre katyonları ile izomorfik geçişiminden kaynaklandığı belirtilmektedir. Montmorillonitte bu geçişim genellikle merkez alümina tabakasından olmaktadır. Özellikle izomorfik geçişim yüksek iyon değişim kapasitesine sahip killerde daha fazla görülmektedir. [31].

Kil tanelerinin kırık kenarlarındaki bağların özellikle asit ve nötr pH 'ta pozitif yüklü olduğu kabul edilmektedir. Bu bağlamda killerin zeta potansiyel ölçümlerini zorlaştıran en önemli etkenlerden birisi kili oluşturan levha yüzeylerinin ve kenarlarının farklı yükler sergilemesidir. Genellikle yüzler

negatif yük taşıırken kenarların pozitif yüklü katyonlardan oluştuğu kabul edilmektedir. Hatta Williams ve Williams [32] kenarların zeta potansiyelini kuvars ve alümina potansiyellerinin lineer kombinasyonu olduğu varsayımından hareket ederek aşağıdaki gibi bir metod geliştirmiştir.

$$Z_{\text{kenar}} = 0.5 z - \text{kuvars} + 0.5 z - \text{alümina}$$

Buna göre pH 6-7 civarında kenarların nötr yük taşıdığı ve elektroforesis tekniği ile ölçülen kil zeta potansiyellerinin yüzlerin zeta potansiyeline daha yakın olduğu gösterilmiştir. [32].

Bigadiç'ten alınan kil numunesi saf su içerisinde 1 gr/l oranında dağıtılması ile elde edilen süspansiyonun pH'sının 9.3 civarında olduğu bulunmuştur. Bu kil her ne kadar saf olduğu gözle açıkça görülmesine rağmen bor çözeltisi ile temas halinde olduğu açıkça anlaşılmaktadır. Bigadiç kilinin monmorillonit cinsi kil olduğu ve bu kilin kimyasal analiz sonucu; %50 SiO₂, %5 R₂O₃, %15.3 MgO, %4.5 CaO ve %25.2 kızdırma kaybı + rutubet içerdiği bulunmuştur [33]. Pülpte katı oranı 1gr/lt'den aşağı değerlerde ise süspansiyonun tabii pH'sının giderek marjinal değerlerde azaldığı gözlenmiştir. Bu da kil süspansiyonunun doymuş olmasa da bor çözeltisi tarafından kontrol edildiğini kanıtlamaktadır. Bigadiç kilinin pH'ya bağlı olarak zeta potansiyeli Şekil 4.2'de verilmiştir. Kil tüm pH'larda negatif yük sergilemekte ve sıfır yük noktasına (SYN) sahip değildir.

Şekil 4.4'te Bigadiç kili ile Kırka boraks yatağından alınan iki çeşit kilin pH'ya bağlı zeta potansiyel sonuçları verilmektedir. Her üç kil de pH'ya bağlı olarak yaklaşık olarak benzer zeta potansiyel değerleri sergilemektedirler. Bu killerin ilginç bir özelliği, bor çözeltilerinde olduğu gibi pH=9.3'te tampon bir bölge oluşturmalarına rağmen i.e.p. değerleri açısından diğer killerden pek farklı olmamalarıdır.

Literatürde kaolen tipi çeşitli killerin iep değerleri 2-6 arasında geniş bir yelpaze sergilemektedir. Şekil 4.4'te görüldüğü gibi Bigadiç ve Kırka bor killeri pH=2.5 civarında bile sıfır yük noktasına ulaşamamaktadır. Bunun yanı sıra pH=9'a kadar killerin çok düşük zeta potansiyel göstermeleri de normal killerden beklenilmeyen ilginç bir davranıştır. Bor çözeltileri sanki killerin zeta potansiyellerini pH=9'a kadar kontrol altında tutmakta ve ancak bundan daha yüksek pH'larda kil taneleri artan değerde yük kazanmaktadır. Bu davranış killerin yüksek pH'larda flokülasyonunda faydalanılabilir. [34].

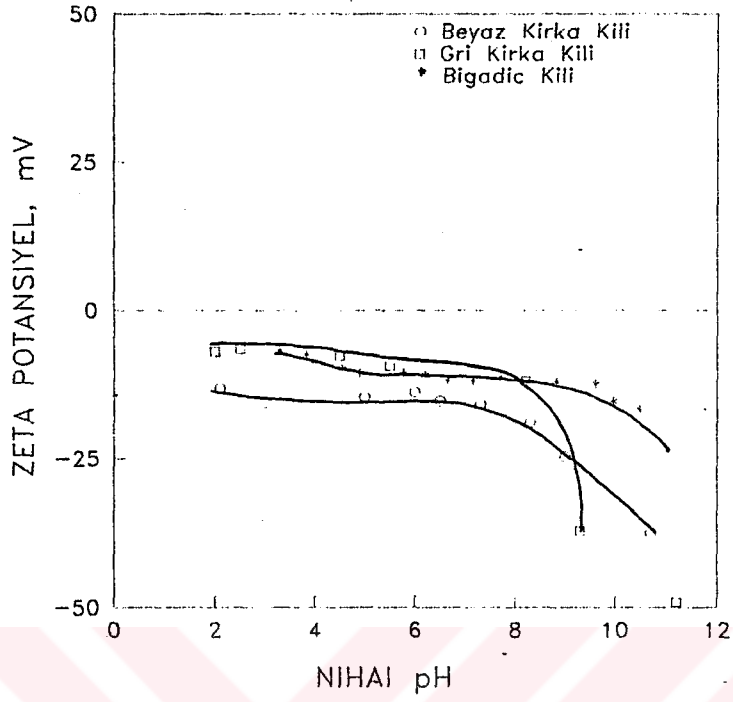
4.4.1. Kilin Flotasyona Etkisi

Flotasyonda genellikle çok ince boyuttaki kolloidal mineral tanecikleri şlam olarak kabul edilmektedir. Geniş yüzey alanı oluşturarak, kollektör adsorpsiyonunu arttırmaları ve iri boyuttaki mineral parçacıklarının yüzeylerini kaplayarak flotasyon verimlerini düşürmelerinden dolayı flotasyon öncesi sistemden uzaklaştırılır. Burada negatif yüklü kilin karsıt yüklü mineral üzerine yapışması elektrostatik çekim mekanizması ile açıklanabilir [35]. Ayrıca kilin etkisi Özkan [36] tarafından yapılan bir çalışmada da vurgulanmıştır. Ayrıca Bulut [26] tarafından yapılan üleksit flotasyonunda da kil varlığının flotasyon verimlerini yaklaşık olarak %20 oranında düşürdüğü bulunmuştur.

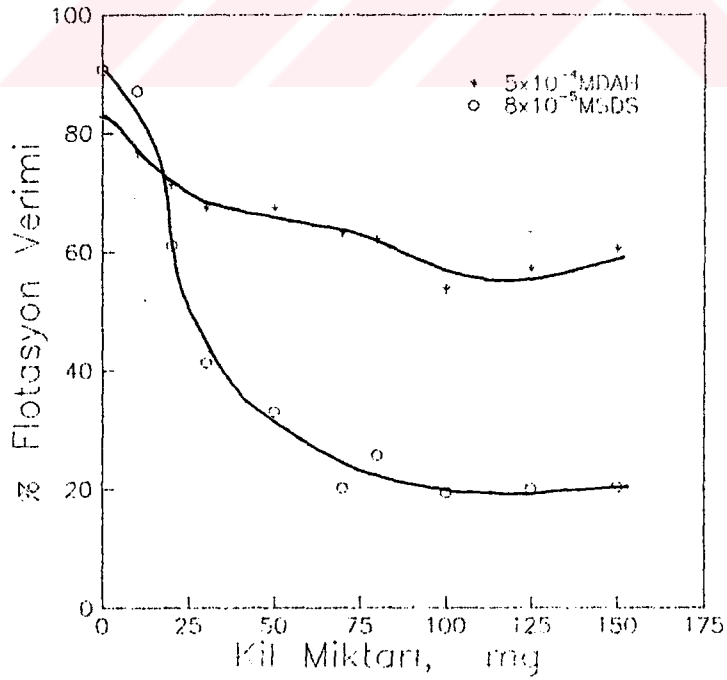
4.4.1.1. Kilin Kolemanit Flotasyonuna Etkisi

Daha önce de belirtildiği gibi kilin kolemanit yüzeyine yapışma olayı flotasyonda şlam olarak tanımlanmakta ve şlam kaplaması hem flotasyon reaktiflerinin, yüzdürülmesi istenen mineral yüzeyine adsorplanmasını hem de selektiviteyi engellemektedir [37]. Şekil 4.5.'de kil miktarının fonsiyonu olarak kolemanitin hem katyonik (DAH) hem de anyonik kollektörle (SDS) elde edilen flotasyon verimleri, Ek Tablo A.2.'de de sayısal sonuçları görülmektedir. Kolemanit kilsiz ortamda yaklaşık %90 oranında yüzmektedir. Kil miktarı arttıkça flotasyon verimleri yavaş bir düşüş sergilemektedir. Bu yavaş düşüş DAH konsantrasyonunun ($5 \times 10^{-4} \text{M}$) yüksek olmasına atfedilmektedir. Yaklaşık 50 mg. kil değerlerinin üzerinde flotasyon verimleri %60 'da sabit kalmaktadır.

Buna karşılık $8 \times 10^{-5} \text{ M}$ SDS konsantrasyonunda kilsiz ortamda kolemanit hızlı bir verim düşüşü göstermekte ve yaklaşık olarak 40 mg. kil değerlerinin üzerinde %20'lik bir verimle sabit kalmaktadır. Her iki reaktif de flotasyon verimlerini düşürmesine rağmen SDS varlığında flotasyon verimi daha çok düşmektedir. Ön çalışmalar kilin SDS'den önce kolemanit yüzeyini kapladığını ve negatif yüklü kolemanit yüzeyinin anyonik SDS'ye ilgisinin azalmasından kaynaklandığını göstermektedir.



Şekil 4.4. Bigadiç Kili ile Kırka Killlerinin pH'ya Bağlı Zeta Potansiyel Eğrileri



Şekil 4.5. Kıl Miktarının Fonksiyonu Olarak Kolemanitin Anyonik ve Katyonik Kollektörlerle Flotasyon Verim Değişimi

4.4.1.2. Kilin Üleksit Flotasyonuna Etkisi

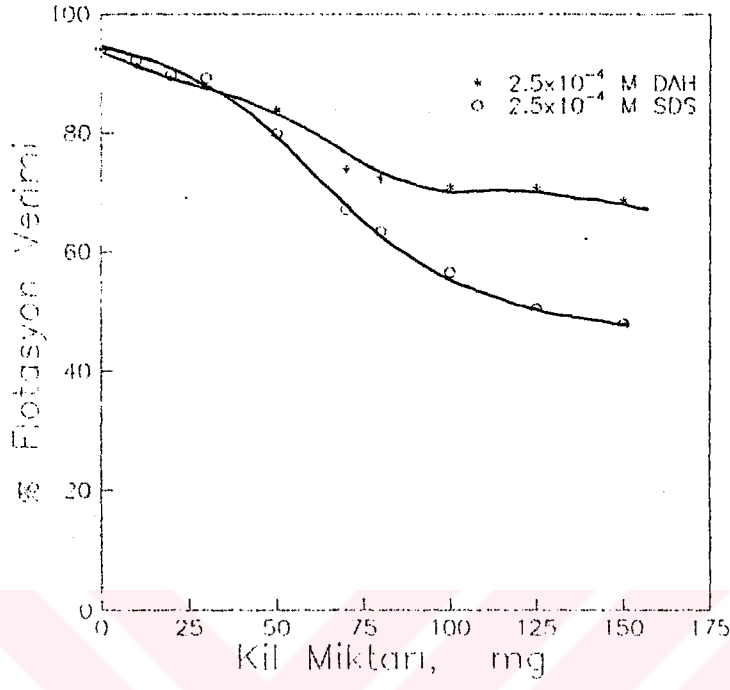
Şekil 4.6.'da kil miktarının fonksiyonu olarak üleksitin DAH ve SDS varlığında elde edilen flotasyon verimleri, Ek Tablo A.3.'de de sayısal sonuçları görülmektedir. Kilsiz olarak elde edilen yaklaşık %94'lük verim her iki reaktif varlığında da 70 mg. kil varlığına kadar düşüş göstermekte ve bu değerlerden sonra flotasyon verimleri DAH için sabit kalırken SDS ile azalmasına devam etmektedir. Tüm deneylerde (kolemanit ve üleksit) değişen şartlar gözönüne alınarak kil miktarı 100 mg. seviyesinde sabit alınmıştır. Kolemanitte olduğu gibi SDS varlığında flotasyon verimleri DAH'a göre daha da düşmektedir. bu olayın mekanizmasını açıklamak üzere kolemanit ve üleksitin kil ve kilsiz ortamdaki elektrokinetik değişimi aşağıdaki bölümde sunulmaktadır.

4.4.2. Kilin Zeta Potansiyele Etkisi

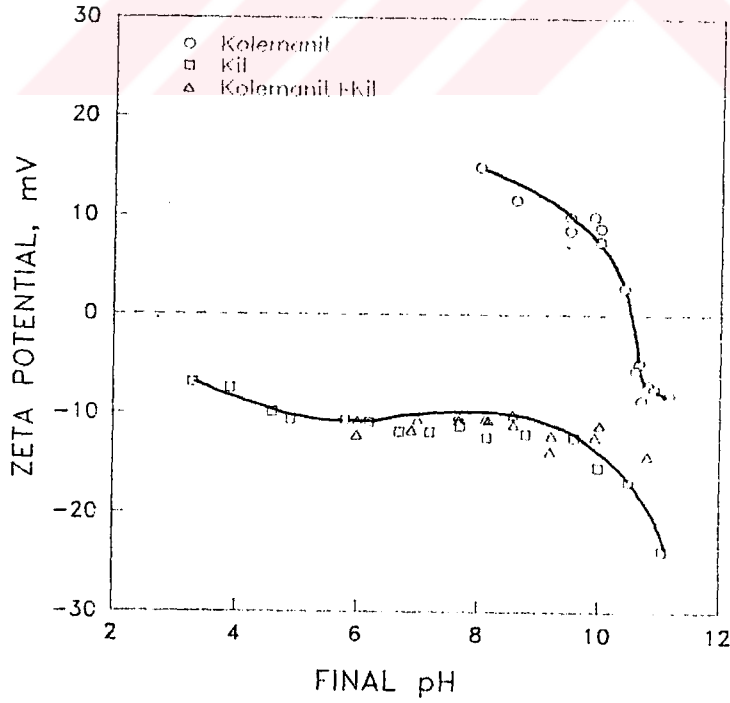
4.4.2.1. Kilin Kolemanitin Zeta Potansiyele Etkisi

Bigadiç kilinin tüm pH'larda negatif yük özelliği mineral çözeltilerinde şlam kaplaması olarak ortaya çıkmaktadır. Şekil 4.7'de görülen kolemanit + kil sisteminin pH'ya göre zeta potansiyel değişimi kilin zeta potansiyellerinin karşıt yüklü kolemanit üzerine elektrostatik çekim mekanizması ile yapıldığı anlaşılmaktadır. Dolayısıyla, flotasyon bölümünde belirtildiği gibi, kolemanit flotasyon verimleri düşmektedir.

Kil miktarının fonksiyonu olarak kolemanitin zeta potansiyeli Şekil 4.8'de, sayısal sonuçlar ise Ek Tablo A.5.'te verilmektedir. Görüldüğü gibi başlangıçta (kilsiz) pozitif olan kolemanitin, kil ilavesi ile, pozitif değeri gittikçe azalmakta ve yaklaşık 10 mg kil ilavesiyle işaret değiştirerek negatif yük kazanmaktadır. Yaklaşık 30 mg. kil ilavesinden sonra zeta potansiyel değerleri sabit kalmaktadır. Dolayısıyla kil ile yapılan deneylerde 100 mg kil kullanılmıştır. Daha sonraki bölümlerde anlatılacağı gibi kil ilavesiyle birlikte kolemanitin zeta potansiyellerinde büyük değişimler olmuştur.



Şekil 4.6. Kil Miktarının Fonksiyonu Olarak Üleksitin Anyonik ve Katyonik Kolektörlerle Flotasyon Verim Değişimi



Şekil 4.7. pH'ya Bağlı Olarak Kolemanit, Kil ve Kolemanit+Kil Karışımının Zeta Potansiyel Değişimi

4.4.2.2. Kilin Üleksitin Zeta Potansiyele Etkisi

Üleksit ve kilin negatif yük sergilemelerinden dolayı üleksit + kil karışımının zeta potansiyeli de ilginç bir durum göstermektedir. Kolemanit + kil karışımında olduğu gibi üleksit + kil karışımının zeta potansiyeli kilin zeta potansiyeline çok daha yakındır. Bunu da negatif yüklü kilin karşıt yüklü üleksit üzerine elektrostatik çekim ile yapıştığı söylenebilir. Tüm bu sonuçlar Şekil 4.9'da, sayısal sonuçlar ise Ek Tablo A.6.'da görülmektedir. Kil miktarının fonksiyonu olarak üleksitin zeta potansiyel değişimi Şekil 4.8'de, sayısal sonuçlar Ek Tablo A.5.'te verilmektedir. Yaklaşık 20 mg kil ilavesine kadar verimlerde çok az bir düşüş, bu değerden sonra ise sabit kalmaktadır. Bu değişimin belirgin olmamamsının nedeni ise; hem kilin hem de üleksitin zeta potansiyel değerlerinin birbirine yakın olmasıdır.

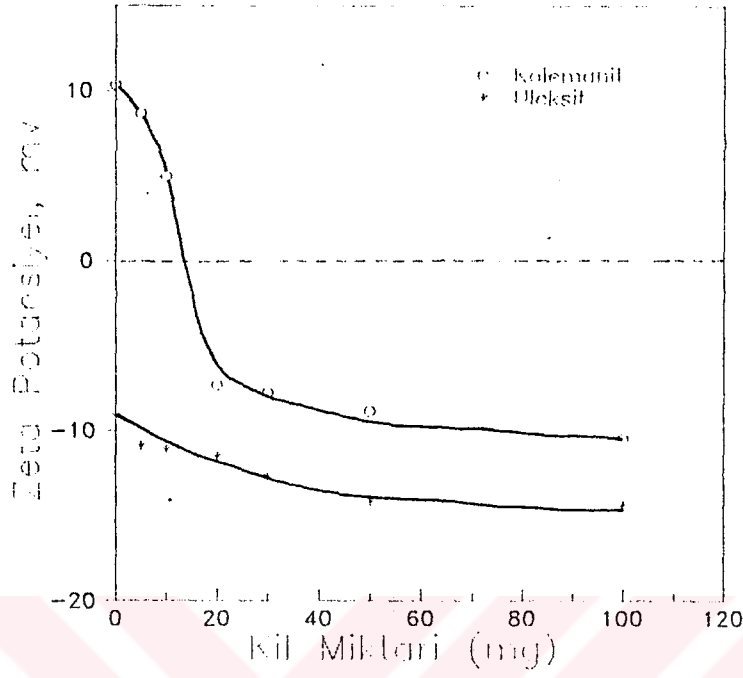
4.5. Reaktif Konsantrasyonunun Etkisi

4.5.1. DAH Konsantrasyonunun Etkisi

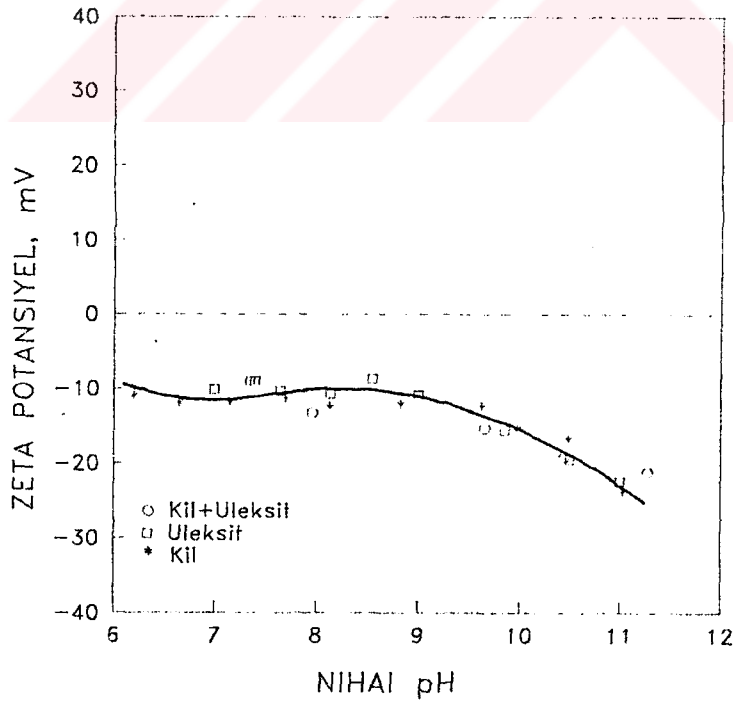
4.5.1.1. DAH Konsantrasyonunun Flotasyona Etkisi

Deneyler genelde üç aşamada yapılmıştır. Sadece mineral (kolemanit veya üleksit), kil ve mineral + kil karışımı ile yapılan deneylerden oluşmaktadır.

Kolemanit, kil ve kolemanit + kil karışımlarının $\text{pH}=9,3$ 'te DAH konsantrasyonuna bağlı olarak bulunan flotasyon verimleri Şekil 4.10'da görülmektedir. 10^{-5} M DAH konsantrasyonu ilavesiyle birlikte kolemanitin flotasyon verimleri artmakta ve yaklaşık 10^{-4} M'da maksimum verime ulaşılmaktadır. Bu sonuçlar daha önce elde edilen literatür verileri ile uyum içindedir [38]. Buna karşılık aynı konsantrasyon aralığında kil 10^{-4} M DAH'a kadar yüzememektedir. Ancak 10^{-4} M'dan sonra kil yüzebilmekte ve maksimum %50 flotasyon verimi sağlanmaktadır. Kil, yaklaşık 2×10^{-4} M'ın üzerinde koagülasyona uğramaktadır. 1 gram kolemanit ve 0.1 gram kil karışımıyla elde edilen flotasyon verim eğrisi de yine Şekil 4.10'da görülmektedir. Kilin şlam etkisi tüm konsantrasyon aralığında kendisini belirgin olarak göstermektedir. Kilde olduğu gibi kil + kolemanit karışımı 2×10^{-4} M DAH konsantrasyonunun üzerinde koagülasyona uğramakta ancak koagülasyon oranının daha az ve daha ince taneli olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.8 Kil Miktarına Bağlı Olarak Kolemanit ve Üleksitin Zeta Potansiyel Değişimi.



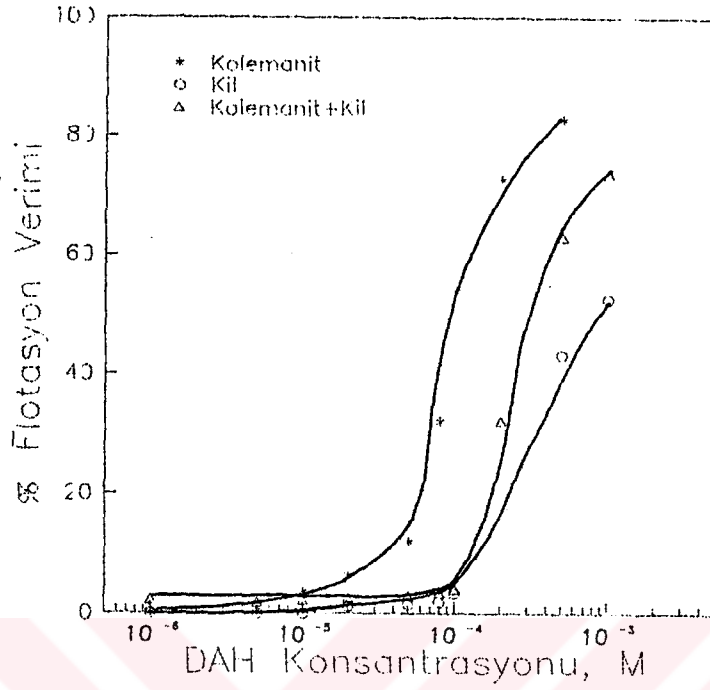
Şekil 4.9: pH'ya Bağlı Olarak Üleksit, Kil ve Üleksit+Kil Karışımının Zeta Potansiyel Değişimi

Şekil 4.11.'de ise üleksit, kil ve üleksit + kil karışımlarının pH=9.3'te DAH konsantrasyonuna bağlı olarak flotasyon verimleri verilmektedir. Üleksit, kolemanite nazaran düşük konsantrasyonlarda yüzebilmekte, yaklaşık olarak 1×10^{-4} M DAH konsantrasyonunda pik değere ulaşılmakta ve sabit kalmaktadır. Üleksitin düşük DAH konsantrasyonlarda yüzme sebebi ise; DAH'ın katyonik bir reaktif olması ve üleksitin yüzeyinin kolemanite göre daha negatif olması elektrostatik çekim mekanizması ile adsorplanmasını kolaylaştırmaktadır. Yine üleksit + kil karışımının flotasyon eğrisi Şekil 4.11.'de görülmektedir. Kilin şlam etkisi tüm konsantrasyon aralığında belirgin olarak gözükmemekte ve yaklaşık olarak flotasyon verimini %20 oranında düşürmektedir. Kolemanitte olduğu gibi üleksit + kil karışımında da 2×10^{-4} M DAH konsantrasyonundan itibaren koagülasyona uğradığı gözlenmiştir. 2×10^{-4} M DAH konsantrasyonu katyonik reaktifin pH=9.3'te kritik çökeltme konsantrasyonu ile çalışmaktadır.

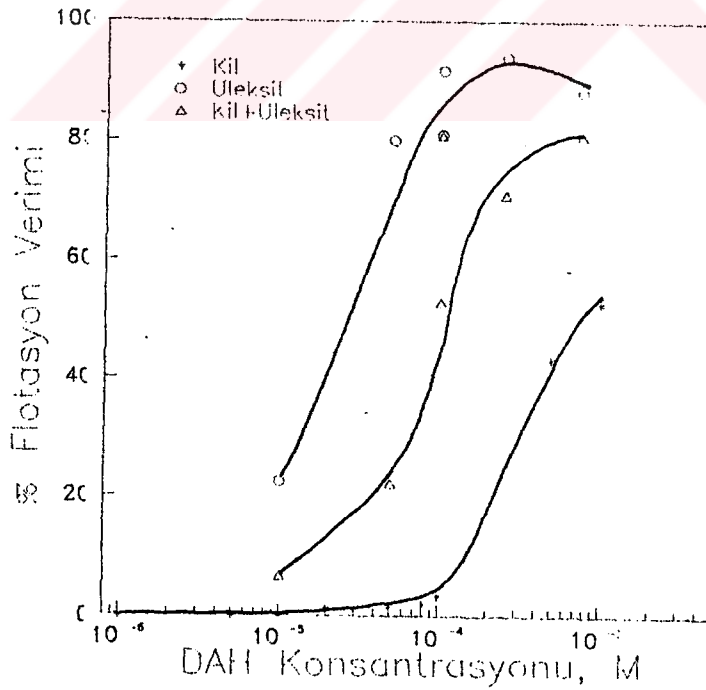
4.5.1.2. DAH Konsantrasyonunun Zeta Potansiyele Etkisi

Kolemanit, kil ve kolemanit + kil karışımının DAH konsantrasyonuna bağlı olarak zeta potansiyeli Şekil 4.12'de verilmektedir. Zeta potansiyel sonuçlarında 10^{-4} M DAH konsantrasyonuna kadar belirgin bir değişim gözlenmemektedir. Buna karşılık zeta potansiyel değerleri 2×10^{-4} M'in üzerinde hızlı bir değişimle kolemanit yüzeyini pozitif yapmaktadır. Bu kritik konsantrasyon değeri DAH'ın çözünürlük sınırını temsil etmektedir. Bu konsantrasyonun üzerinde DAH çökelmektedir. Ayrıca kil ve kil + kolemanit karışımı, flotasyon verimlerinde de bahsedildiği gibi 2×10^{-4} M DAH konsantrasyonunun üzerinde koagülasyona uğramaktadır.

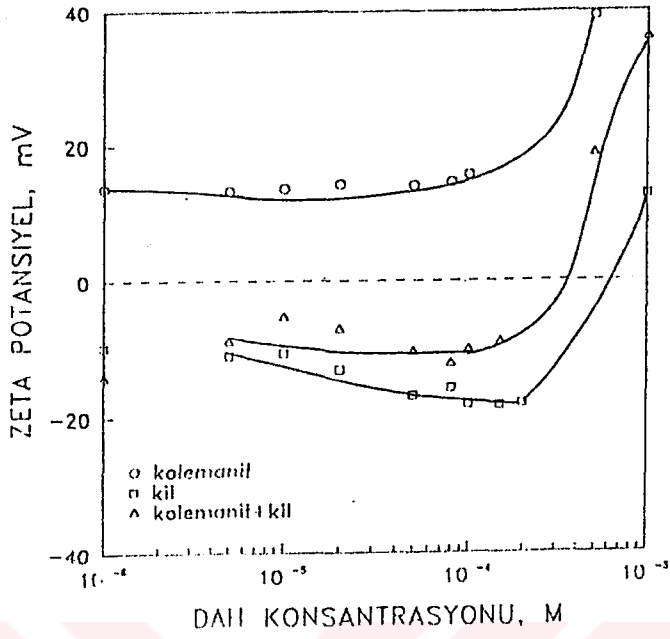
Şekil 4.13'de DAH konsantrasyonuna bağlı olarak üleksit, kil ve üleksit + kil karışımının zeta potansiyeli verilmiştir. Şekil 4.13'de görüldüğü üzere her üç numunede yaklaşık olarak 10^{-5} M DAH konsantrasyonuna kadar zeta potansiyel değerleri birbirine eşit olup, sabit değerdedir. 10^{-5} M'dan sonra üleksit yüzeyinin elektrik yükü artmakta ve yaklaşık olarak 2×10^{-4} M'dan sonra pozitif olmaktadır. Bunun nedeni artan DAH konsantrasyonunda katyonik DAH'ın üleksit yüzeyine elektrostatik çekim mekanizması ile adsorplanmasıdır. Kil ve üleksit + kil karışımı ise daha yüksek konsantrasyonlarda pozitif olmaktadır. Üleksit + kil sisteminin zeta potansiyel değişimi kilin zeta potansiyel değişimine çok yakın olması dikkat çekicidir. Yani kil, reaktifin üleksit yüzeyine adsorplanmasını şlam kaplaması ile engellemektedir.



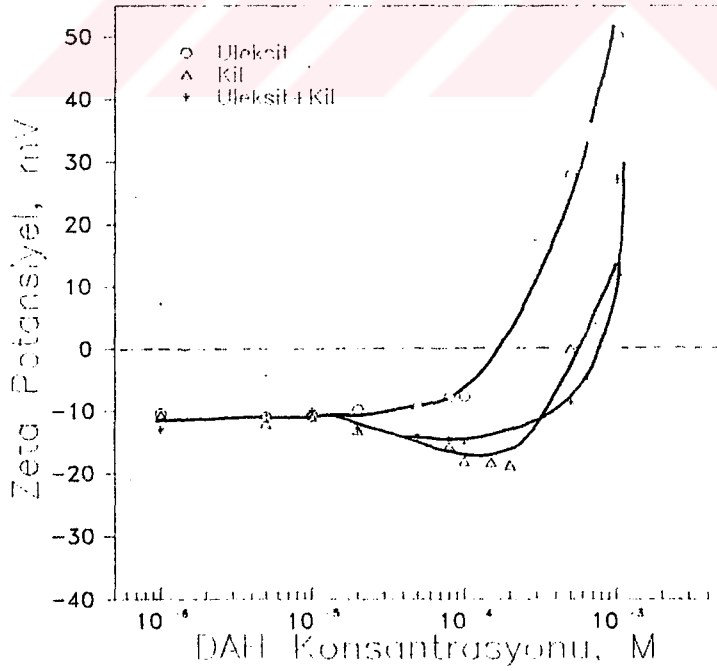
Şekil 4.10. DAF Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Kolemanit, Kil ve Kolemanit+Kil Karışımının Flotasyon Verim Değişimi



Şekil 4. 1. DAF Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Üleksit, Kil ve Üleksit+Kil Karışımının Flotasyon Verim Değişimi



Şekil 4. 2. DAH Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Kolemanit, Kil ve Kolemanit+Kil Karışımının Zeta Potansiyel Değişimi



Şekil 4.13. DAH Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Üleksit, Kil ve Üleksit+Kil Karışımının Zeta Potansiyel Değişimi

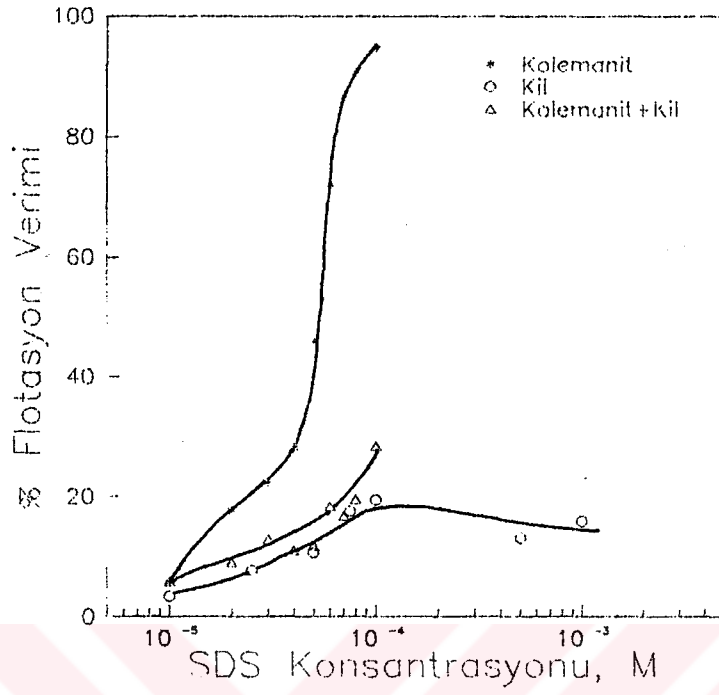
Ayrıca 2×10^{-4} M konsantrasyonunda DAH'nın çökmesi ve kil ile kil + üleksit sistemlerinin koagülasyona uğraması da heterokoagülasyon adı verilen bir mekanizmanın varlığına işaret etmektedir. Bu sistemde çökelek, çökelek kaplı mineral ve çökelek kaplı kabarcık aynı yüke sahip oldukları için kolayca koagülasyona ve ardından flotasyona uğramaktadır. [39]

4.5.2. SDS Konsantrasyonunun Etkisi

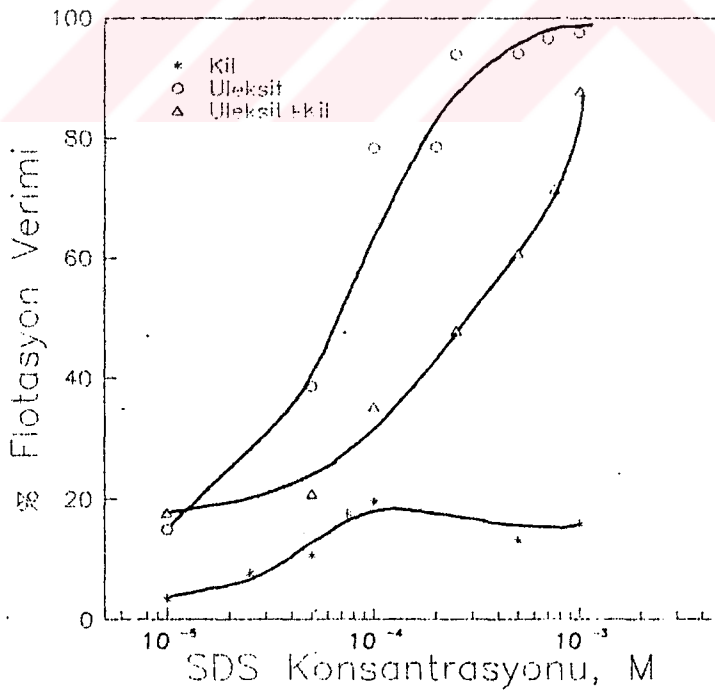
4.5.2.1. SDS Konsantrasyonunun Flotasyona Etkisi

Kolemanit, kil ve kolemanit + kil karışımlarının pH=9.3'te SDS konsantrasyonuna bağlı olarak elde edilen flotasyon verimleri Şekil 4.14'te sunulmaktadır. Kolemanitin flotasyon verimleri yaklaşık 1×10^{-5} M SDS konsantrasyonundan itibaren artmakta ve 1×10^{-4} M SDS konsantrasyonunda maksimum değere ulaşmaktadır. Buna karşılık aynı konsantrasyon aralığında kil SDS ile yüzmemektedir. Kil DAH ile heterokoagülasyona uğradığından yüzelebilmekte fakat anyonik bir reaktif olan SDS ile yüzmemektedir. Kolemanit + kil karışımı ile yine aynı konsantrasyon aralığında maksimum %30 verim elde edilmektedir. Kil varlığından dolayı verim yaklaşık olarak %60 oranında düşmektedir. Dolayısıyla negatif yüklü kilin kolemanit yüzeyine elektrostatik çekim mekanizmasıyla yapıştığı pozitif yükleri kaplayarak SDS'nin yapışmasını engellediği ve sonuçta flotasyon verimini düşürdüğü önerilmektedir.

Şekil 4.15'de ise üleksit, kil ve üleksit + kil karışımlarının SDS konsantrasyonlarına bağlı olarak flotasyon verimleri verilmektedir. Daha önceki çalışmalarda [26] üleksit yüzmemesine karşılık Şekil 4.15'de görüldüğü gibi yaklaşık 5×10^{-5} M SDS konsantrasyonundan itibaren yüzmektedir. Burada anyonik bir reaktif olan SDS'nin üleksit yüzeyine fiziksel olarak adsorplandığı söylenebilir. Ayrıca ortamda Ca iyonunun olması dolayısıyla Ca dodesilsülfat çökeleği olacağından ve bu çökelek negatif yüzey yüküne sahiptir. Dolayısıyla pozitif yüklü üleksit yüzeyi ile negatif yüklü kollektör arasında heterokoagülasyon oluşması ve kabarcığa yapışmasıdır. [18,19,39] Aynı konsantrasyon aralığında kil + üleksit karışımının flotasyon verimine bakıldığında, diğer verimlerde olduğu gibi kilin etkisi ile flotasyon verimi düşmektedir.



Şekil 4.14. SDS Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Kolemanit, Kil ve Kolemanit+Kil Karışımının Flotasyon Verim Değişimi



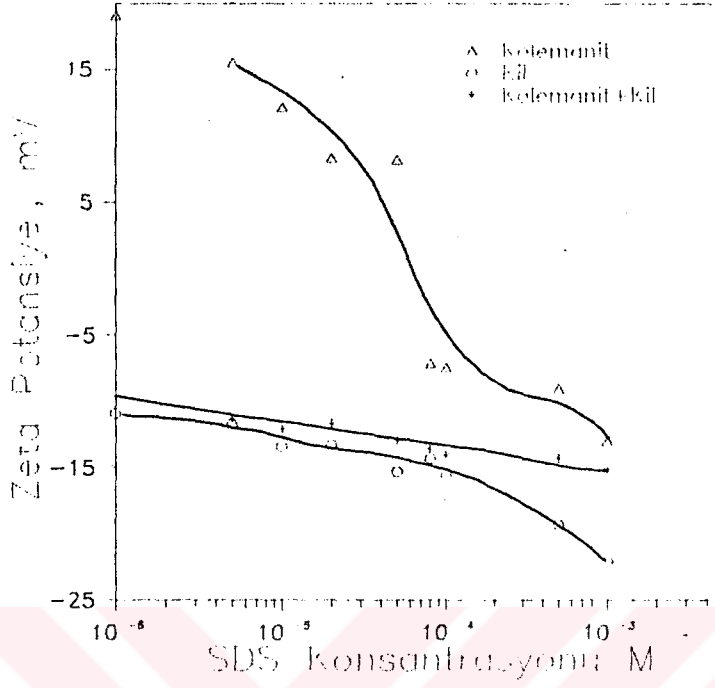
Şekil 4.15. SDS Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Üleksit Kil ve Üleksit+Kil Karışımının Flotasyon Verim Değişimi

4.5.2.2. SDS Konsantrasyonunun Zeta Potansiyele Etkisi

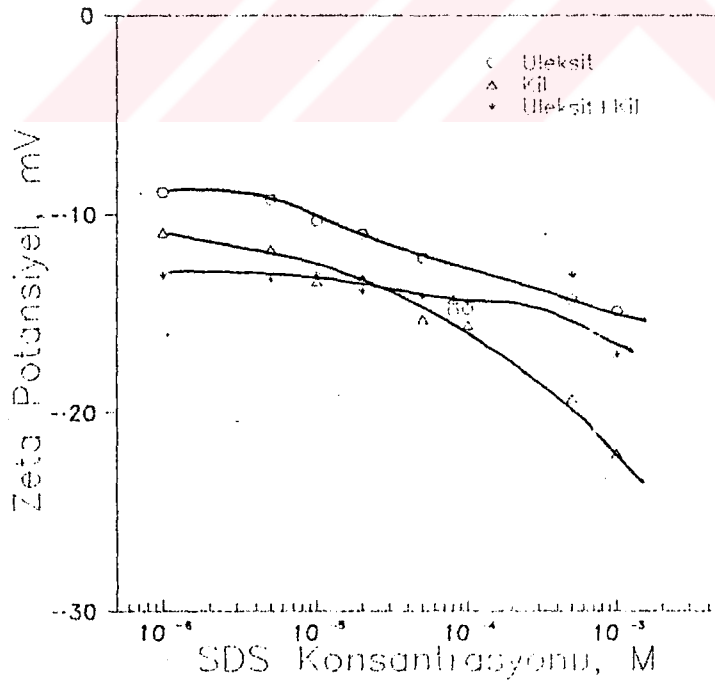
SDS konsantrasyonuna bağılı olarak kolemanit, kil ve kolemanit + kil karışımlarının zeta potansiyelleri ölçülmüştür. Bu ölçüm sonuçları Şekil 4.16'da verilmiştir. Şekil 4.16'da görüldüğü gibi kolemanitin yaklaşık olarak 7×10^{-5} SDS konsantrasyonunda yüzey yükü değişmektedir. Bu konsantrasyondan küçük değerlerde pozitif, büyük değerlerde ise negatif yüke sahip olmaktadır. Bu sonuçlar Şekil 4.14.'te görülen flotasyon sonuçları ile uyum içindedir. Kolemanit 7×10^{-5} SDS konsantrasyonunda %87, 1×10^{-4} 'de ise maksimum verimle yüzmektedir. Kolemanitin sıfır yük noktası 10.5 olarak bulunmuştur. Kopnsantrasyon deneyleri tabii pH'da (9.3) yapıldığından kolemanit yüzeyi pozitif olacağı beklenmektedir. Ancak artan SDS konsantrasyonu ile pozitif yükler SDS ile kaplandığından dolayı yüzey yükü gittikçe negatif olmaktadır.

Bigadiç kili ise daha önceki ölçümlerde belirtildiği gibi sıfır yük noktası olmadığı gibi tüm pH'larda negatif yük sergilemektedir. SDS konsantrasyonu ile birlikte kilin yüzey yükü daha da negatif olmaktadır. kolemanit + kil—karışımının zeta potansiyel sonuçları da Şekil 4.16'da görülmektedir. Başlangıçta kil ile aynı özelliği taşımakla birlikte yaklaşık olarak 10^{-5} M SDS konsantrasyonundan itibaren, kolemanit ile kilin zeta potansiyel değerlerinin ortalama değerlerine doğru kaymaktadır. Kolemanit ile kil zıt yüklü olduklarından karşılıklı olarak yükler nötürleşmektedir. Yani kil karşıt yüklü kolemanit yüzeyine adsorplanmakta ve SDS'nin yapışmasına engel olarak flotasyon verimlerini düşürmektedir. Nitekim bu sonuçlar Şekil 4.14'te sunulan flotasyon sonuçları ile paralellik arz etmektedir.

Üleksit, kil ve üleksit + kil karışımının SDS konsantrasyonuna bağılı zeta potansiyel sonuçları Şekil 4.17'de görülmektedir. Her üç numunenin de SDS konsantrasyonuna bağılı olarak zeta potansiyel değerleri negatif olarak azalmaktadır. Kil + üleksit sisteminin zeta potansiyel değerleri kilin zeta potansiyel değerlerine daha yakındır. Kil her ne kadar şlam kaplamasına neden olmakta ise de kolemanit gibi pozitif yükleri fazla olmadığından dolayı Şekil 4.15'te görüldüğü gibi flotasyon verimleri daha az düşmektedir.



Şekil 4.16. SDS Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Colemanit, Kil ve Colemanit+Kil Karışımının Zeta Potansiyel Değişimi.



Şekil 4.17. SDS Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Üleksit, Kil ve Üleksit+Kil Karışımının Zeta Potansiyel Değişimi

4.6. pH'nın Etkisi

4.6.1. pH'nın Flotasyona Etkisi

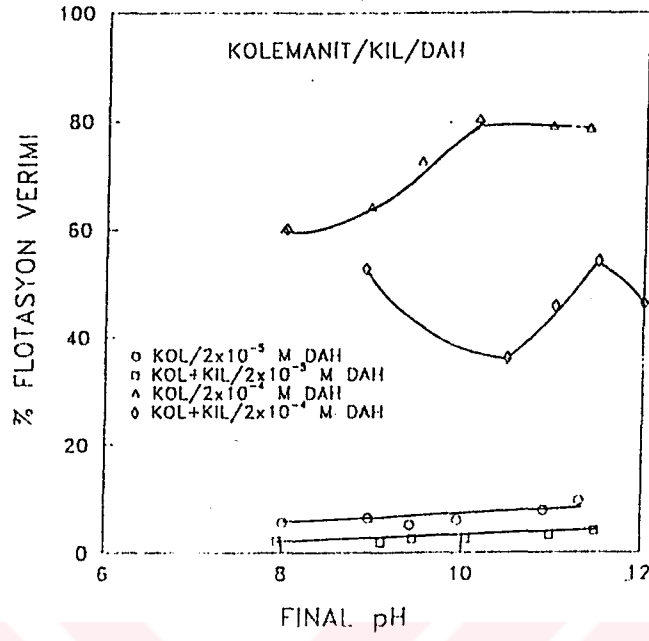
4.6.1.1. DAH Varlığında pH'ın Flotasyona Etkisi

Kolemanit ve üleksit gibi tuz tipi minerallerin flotasyonunu kontrol eden başlıca parametrelerden birisi de pH'dır. Bor mineralleri pH=9.3 civarında tampon çözelti oluşturduklarından dolayı bu değerin altındaki pH'larda flotasyon pH'sının sabit tutulması güçleşmektedir. Bu yüzden pH=9.3'ün altındaki değerlerde kondisyon sırasında pH, 10 dakika boyunca HCl ilavesi ile sabit tutulmaktadır. Mineralin sıfır yük noktasına göre uygun pH aralığında kollektör seçimi yapılır. Kolemanitin sıfır yük noktası 10.5 olduğundan dolayı, bu pH'ın altında kolemanit yüzeyi daha pozitifdir. Bu durum Şekil 4.18'de açıkça görülmektedir. 2×10^{-4} M DAH konsantrasyonunda flotasyon verimleri pH arttıkça artmaktadır. Bu da, DAH'ın karşıt yüke sahip olan kolemanit yüzeyine artan pH'larda elektrostatik çekim mekanizmasıyla daha iyi adsorplandığını kanıtlamaktadır. Kilin varlığında ise şlam kaplaması dolayısıyla verimlerin düştüğü görülmektedir. Düşük DAH konsantrasyonlarında (2×10^{-5} M) ise DAH'ın hem kilsiz hem de killi ortamlarda kolemaniti yüzdüremediği anlaşılmaktadır.

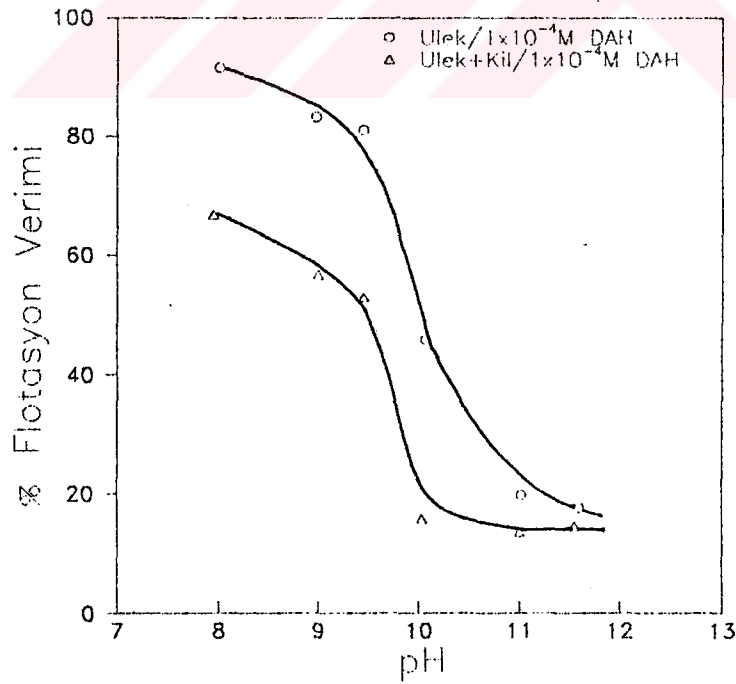
Şekil 4.19'da ise üleksit ve üleksit + kil karışımının 1×10^{-4} M DAH konsantrasyonunda pH'ya bağlı flotasyon verimleri görülmektedir. Düşük pH'larda negatif yüklü üleksit yüzeyine DAH'ın elektrostatik çekim mekanizmasıyla adsorplandığı, dolayısıyla flotasyon verimlerinin yüksek olduğu anlaşılmaktadır. Yüksek pH'larda ise ya iyon moleküler komplekslerin azalması veya amin çökeleğinin heterokoagülasyona uygunsuzluğu nedeniyle verim düşmektedir. [39] Kil + üleksit karışımında ise kilden dolayı DAH'ın adsorplanması güçleşmekte ve dolayısıyla flotasyon verimleri düşmektedir.

4.6.1.2. SDS Varlığında pH'ın Flotasyona Etkisi

SDS anyonik bir kollektör olduğu için sıfır yük noktasının altındaki pH değerinde kullanılması daha uygundur. Bor mineralleri asit ortamda çözündükleri için pH=8'in altına inmek pratik olarak mümkün değildir. pH=8-10 aralığında ise ancak sürekli pH kontrolü yapmak şartıyla pH sabit tutulabilir. Bu yüzden pH=8-9.3 aralığında çözeltiye 10 dakikalık kıvam



Şekil 4.18. pH'ya Bağlı Olarak Kolemanit ve Kolemanit+Kil Karışımının DAH Varlığında Elde Edilen Flotasyon Verim Değişimi



Şekil 4.19. pH'ya Bağlı Olarak Üleksit ve Üleksit+Kil Karışımının DAH Varlığında Elde Edilen Flotasyon Verim Değişimi

süresi boyunca sürekli HCl, pH=9.3-12 aralığında ise sürekli NaOH ilave edilerek nihai pH sabit tutulabilmiştir. Şekil 4.20.'de görüldüğü üzere tabii pH (9.3) altında kolemanitin flotasyon verimi yükselirken, üzerinde ise düşmektedir. Bu durumu anyonik SDS'nin karşıt yüke sahip (+) kolemanit yüzeyine elektrostatik çekim mekanizması ile adsorplanması ile açıklanabilir. Yine kil varlığında flotasyon verimi belirgin bir şekilde düşmektedir.

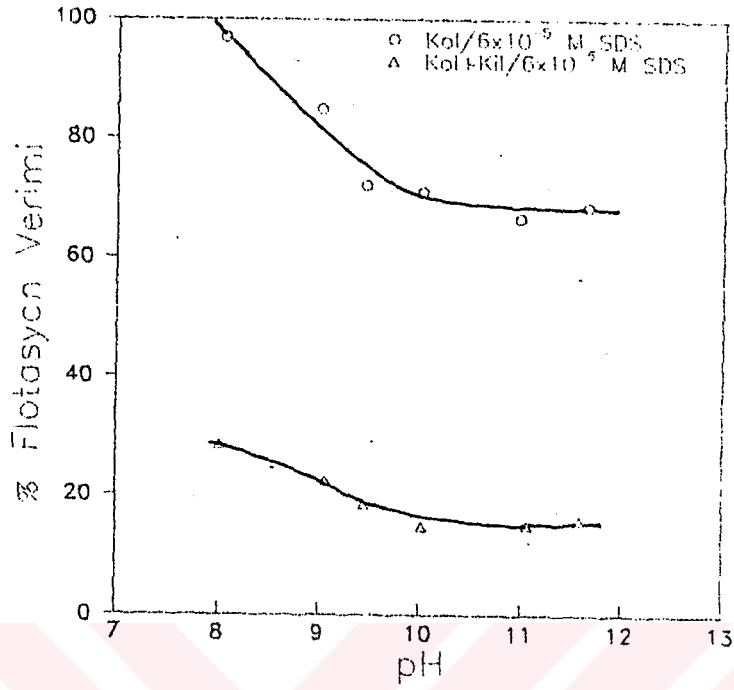
4.6.2. pH'ın Zeta Potansiyele Etkisi

Kolemanitin sıfır yük noktası 10.5 olmasına rağmen, üleksit ve kil tüm pH'larda negatif yük sergilemekte dolayısıyla sıfır yük noktasına sahip değildir. Numunelerin bazı özelliklerinden dolayı tabii pH'larında (9.3), kolemanit pozitif, üleksit ve kil ise negatif yüke sahiptir. Bu özellikler gözönüne alınarak sabit DAH ve SDS konsantrasyonlarında pH'ya bağlı zeta potansiyel ölçümleri yapılmıştır.

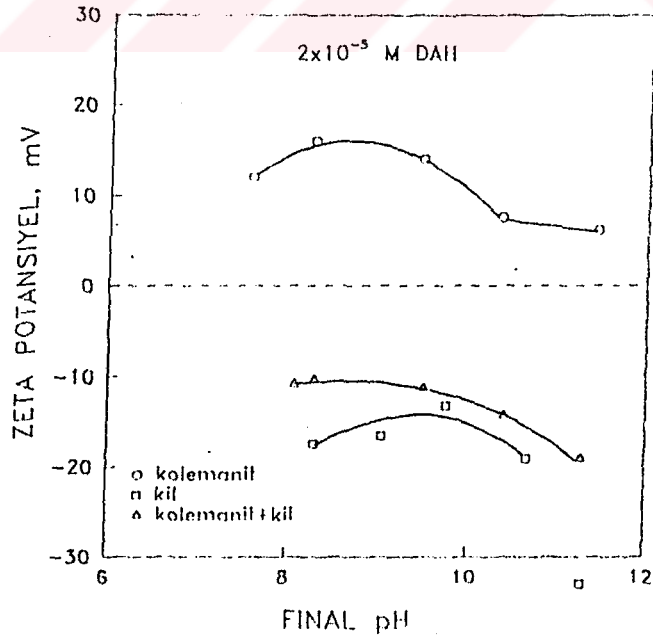
4.6.2.1. DAH varlığında pH'nın Zeta Potansiyele Etkisi

Kolemanit, kil ve kolemanit + kil karışımının DAH varlığında pH'ya bağlı zeta potansiyel sonuçları, Şekil 4.21'de ve Şekil 4.22'de sunulmaktadır. Şekil 4.21'de 2×10^{-5} M DAH konsantrasyonunda pH'ya bağlı olarak çeşitli varyasyonlarda elde edilen zeta potansiyel sonuçları verilmektedir. Buna göre kolemanit yalnız başına tüm pH'larda pozitif yük taşıırken, kil negatif değer sergilemektedir. Buna mukabil kolemanit + kil karışımı ise yine daha önce bulunduğu gibi tüm pH'larda negatif kalmaktadır. Bu da kilin pozitif yüklere karşı ne denli duyarlı olduğunu göstermektedir. Yalnız burada anlaşılmayan nokta kolemanit üzerine negatif yüklü kilin mi, yoksa pozitif yüklü DAH'ın mı önce yapıştığıdır. Bunu anlamak için infrared yöntemi zayıf da olsa bir ipucu verebilir.

Benzer sonuçlar yüksek DAH konsantrasyonu ile (2×10^{-4} M) elde edilen Şekil 4.22'de görülmektedir. Kolemanit yüzeyi pH arttıkça daha pozitif olurken kil yüzeyi daha negatif olmaktadır. Kolemanit + kil karışımı ise pH=9'un altında pozitif, üzerinde negatif değerler göstermektedir. Bu sonuçlar Şekil 4.14'te sunulan flotasyon sonuçları ile uyum içindedir.



Şekil 4.20. pH'ya Bağlı Olarak Kolemanit ve Kolemanit+Kil Karışımının SDS Varlığında Elde Edilen Flotasyon Verim Değişimi



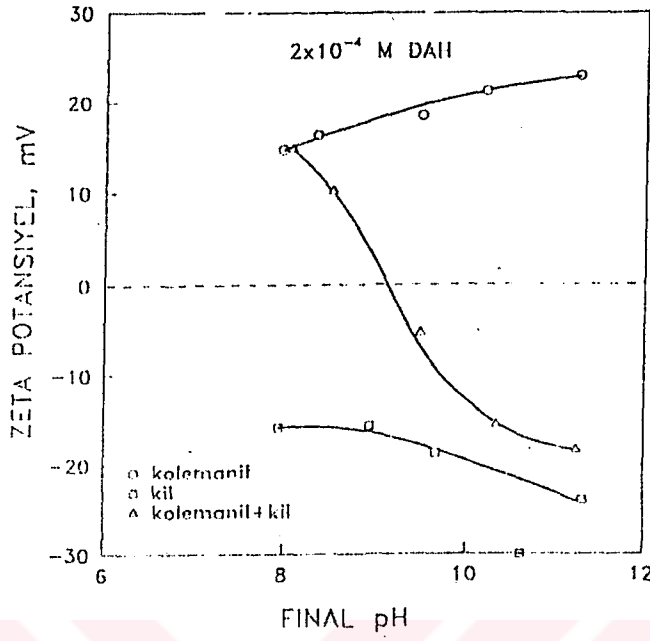
Şekil 4.21. pH'ya Bağlı Olarak Kolemanit, Kil ve Kolemanit+Kil Karışımının DAH Varlığında Elde Edilen Zeta Potansiyel Değişimi (2×10^{-5} M DAH)

Üleksit, kil ve üleksit + kil karışımının DAH varlığında pH'ya bağlı zeta potansiyel sonuçları Şekil 4.23 ve Şekil 4.24'te verilmektedir. Düşük DAH konsantrasyonu ile (2×10^{-5} M) elde edilen sonuçlar Şekil 4.23'de, yüksek DAH konsantrasyonu ile (2×10^{-4} M) elde edilen sonuçlar Şekil 4.24'te verilmektedir. Üleksit, kil ve üleksit + kil karışımı 2×10^{-5} M DAH konsantrasyonunda pH=8'den itibaren gittikçe negatif olmaktadır. Her üç numunenin de yüzey yükü negatif olduğundan ortam bazik oldukça negatif yük fazlalaşmaktadır. 2×10^{-4} M DAH konsantrasyonunda ise üleksitin yüzey yükü yaklaşık olarak -5MV olarak sabit kalmaktadır. Bunun nedeni ise bu DAH konsantrasyondan itibaren üleksit yüzey yükünü değiştirmekte ve pozitif olmaktadır. (Bakınız: Şekil 4.13) Kilin ve kil + üleksit karışımının da giderek negatifliği artmaktadır. Burada kilin kolemanite göre etkisinin az olması ve kil + üleksit karışımının zeta potansiyeli üleksit ile kilin zeta potansiyelinin orta değerlerinde yer alması, kolemanitin üleksite göre daha pozitif olması ile açıklanmaktadır. Nitekim kolemanit / kil sisteminde kil ve kolemanit + kil karışımının zeta potansiyel profilleri aynı idi. (Şekil 4.7)

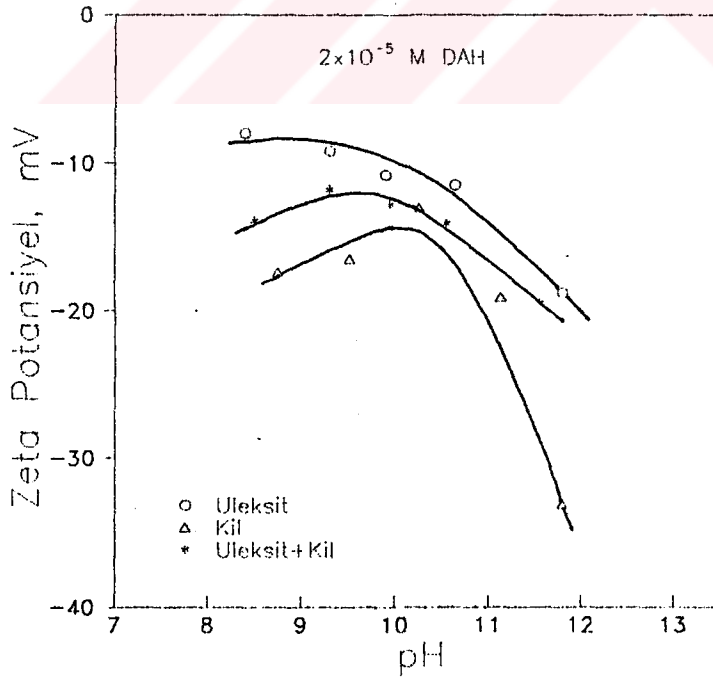
4.6.2.2. SDS varlığında pH'ın Zeta potansiyele Etkisi

Şekil 4.25'de kolemanit, kil ve kolemanit + kil karışımlarının 2×10^{-5} M SDS konsantrasyonunda pH'ya bağlı zeta potansiyel sonuçları verilmektedir. Şekil 4.26'da aynı numunelerin 2×10^{-4} M SDS konsantrasyonunda pH'ya bağlı zeta potansiyel sonuçları verilmektedir. Her iki şekilde de görüldüğü gibi kolemanit yaklaşık olarak pH=10.3'de zeta potansiyeli negatif olmaktadır. Kil ise tüm pH'larda negatif yük sergilemekte, kil + kolemanit ise yaklaşık olarak kilin zeta potansiyeline yakın değerler almaktadır. Bu sonuçlar Şekil 4.20.'de sunulan flotasyon verimleri ile uyum içindedir.

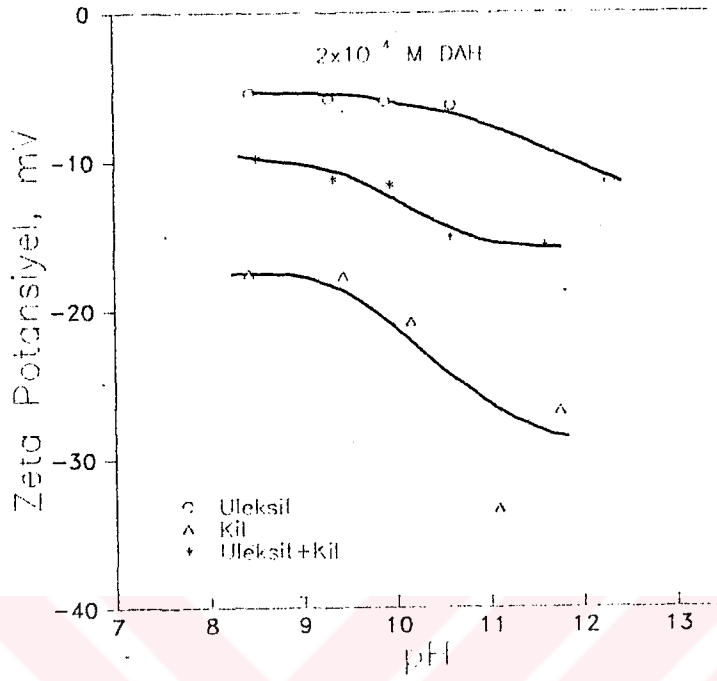
Kolemanitin aksine üleksit tüm pH'larda negatif yük sergilemekteydi. SDS varlığında da daha negatif olmaktadır. Şekil 4.27. ve Şekil 4.28.'de SDS varlığında üleksit, kil ve üleksit + kilin zeta potansiyel sonuçları verilmektedir. Daha önceki ölçümlerde olduğu gibi kil + üleksit, kil ile üleksitin ortasında bir zeta potansiyel profili sergilemektedir. Daha önemlisi elektrostatik çekim teorisine göre de zeta potansiyel değerleri ve bunun sonucu olarak da SDS'nin adsorpsiyonunda pH'ya göre düşme beklenmektedir.



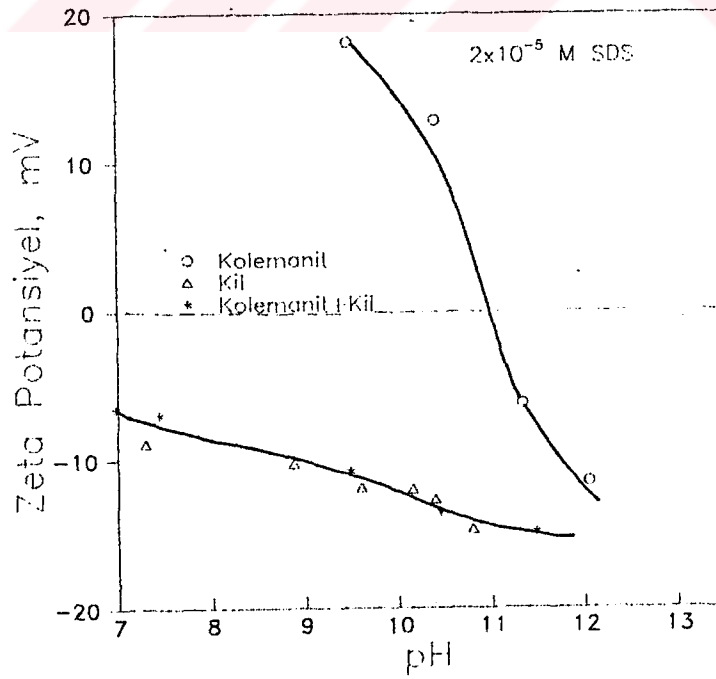
Şekil 4.22. pH'ya Bağlı Olarak K Colemanit, Kil ve K Colemanit + Kil Karışımının DAH Varlığında Elde Edilen Zeta Potansiyel Değişimi (2x10⁻⁴ M DAH)



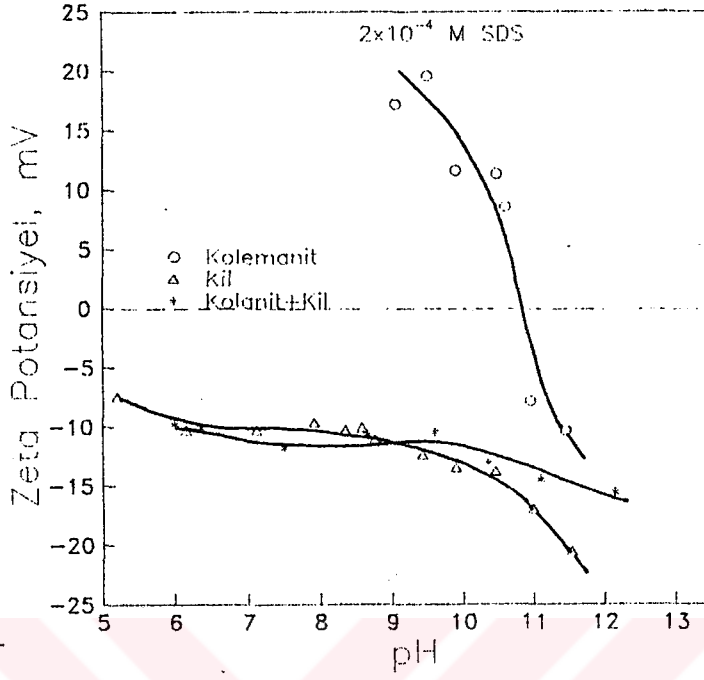
Şekil 4.23. pH'ya Bağlı Olarak Üleksit, Kil ve Üleksit + Kil Karışımının DAH Varlığında Elde Edilen Zeta Potansiyel Değişimi (2x10⁻⁵ M DAH)



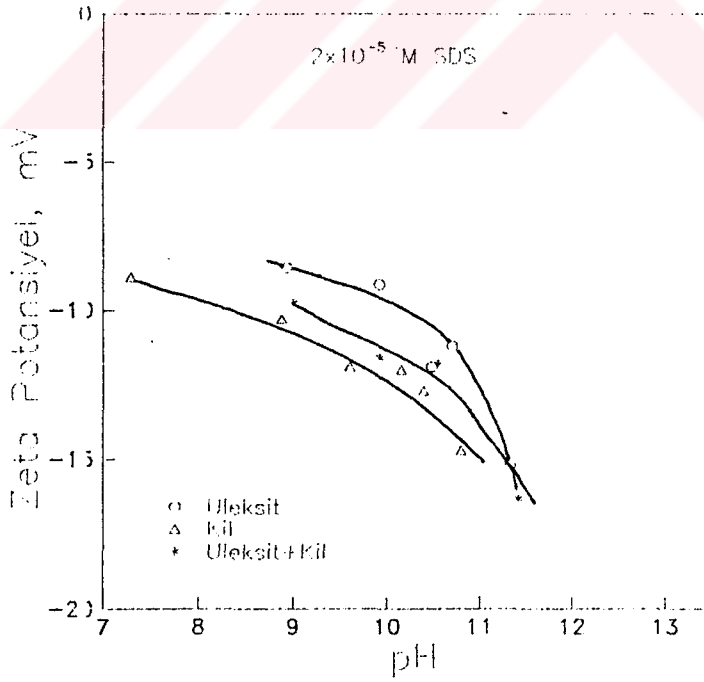
Şekil 4.24. pH'ya Bağlı Olarak Üleksit, Kil ve Üleksit+Kil Karışımının DAH Varlığında Elde Edilen Zeta Potansiyel Değişimi (2x10⁻⁴ M DAH)



Şekil 4.25. pH'ya Bağlı Olarak Kolemanit, Kil ve Kolemanit+Kil Karışımının SDS Varlığında Elde Edilen Zeta Potansiyel Değişimi (2x10⁻⁵ M SDS)



Şekil 4.26. pH'ya Bağlı Olarak Kolemanit, Kil ve Kolemanit+Kil Karışımının SDS Varlığında Elde Edilen Zeta Potansiyel Değişimi (2x10⁻⁴ M SDS)



Şekil 4.27. pH'ya Bağlı Olarak Üleksit, Kil ve Üleksit+Kil Karışımının SDS Varlığında Elde Edilen Zeta Potansiyel Değişimi (2x10⁻⁵ M SDS)

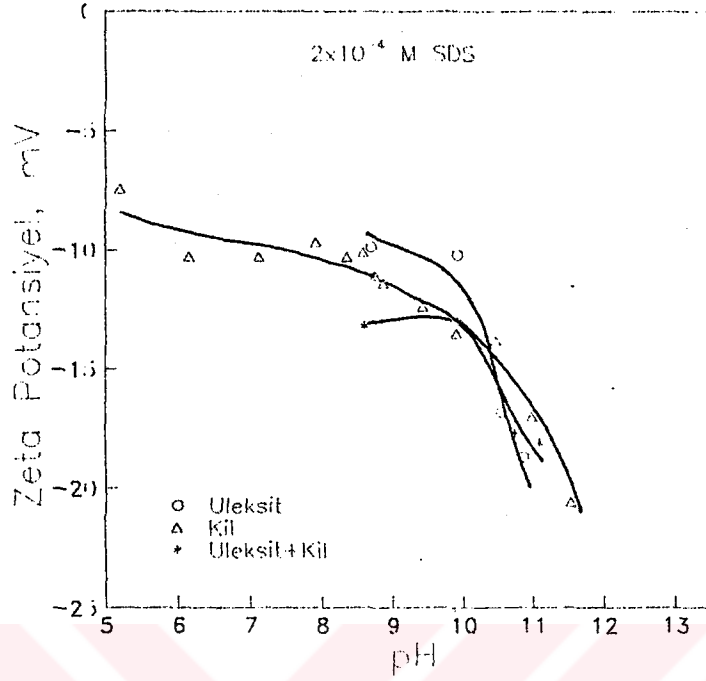
4.7. Çok Değerlikli İyonların Etkisi

4.7.1. Çok Değerlikli İyonların Flotasyona Etkisi

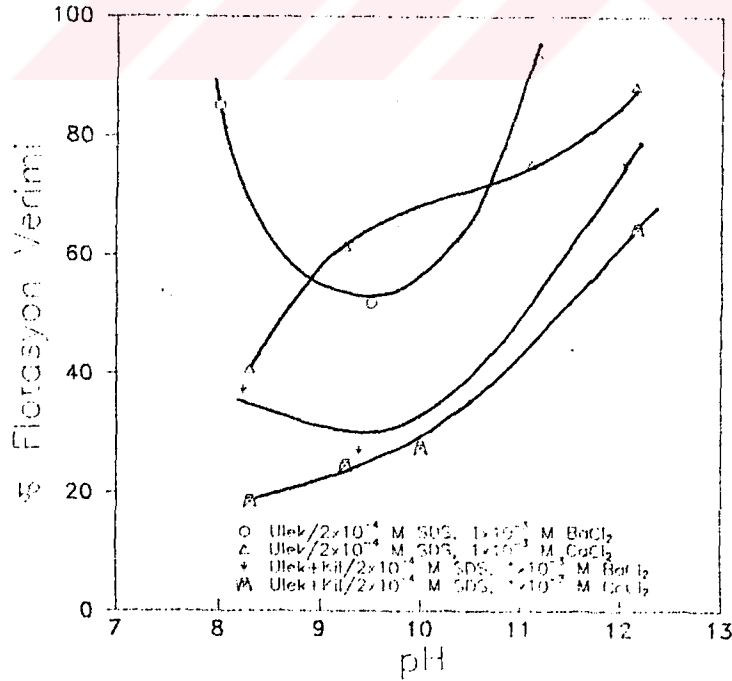
Şekil 4.29'da Ba^{2+} ve Ca^{2+} iyonlarının SDS varlığında üleksit ve üleksit + kil karışımının pH'ya bağlı olarak flotasyona etkisi görülmektedir. Her iki iyon varlığında da flotasyon verimleri tabii pH ($pH=9.3$)'nın altında düşerken, üzerinde ise flotasyon verimleri hızlı bir şekilde artmaktadır. Flotasyon verimlerinin $pH=9.3$ 'ün altında düşmesinin sebebi; elektrostatik çekimin azalmasından kaynaklanmaktadır. Şekil 4.30 ve Şekil 4.31'de görülen zeta potansiyel ölçümleri de bunu kanıtlamaktadır. Çünkü Ca^{2+} veya Ba^{2+} iyon varlığında yüzey yük gittikçe pozitifleşmektedir. Ca^{2+} iyonları Ba^{2+} iyonlarına göre daha az etkili olmaktadır.

Şekil 4.29'da diğer bir durum ise; yaklaşık olarak tabii pH'da ($pH=9.3$) flotasyon verimleri minimum iken $pH=12$ civarında flotasyon verimleri maksimum olmaktadır. Bu pH bölgesi hidroksi kompleksinin $CaOH^+$ oluşumuyla çakışır. Ayrıca bu pH'nın üzerinde hidroksi komplekslerinin çökeldiği de bilinmektedir[40]. $BaCl_2$ ise çok kuvvetli tuz olduğundan dolayı hidroksi komplekslerinin oluşumu pratik olarak oldukça yüksek pH'larda görülür. Ayrıca Ca veya Ba hidrate çapı veya hidroksi komplekslerinin hidrate iyon çapı veya hidroksi komplekslerinin oluşum bölgeleri ile açıklanması güçtür. İyon varlığında üleksit flotasyon verimlerinin benzer olması ancak şöyle açıklanabilir:

Üleksitin yüzey yükünün negatifliği $pH=9$ 'un üzerinde oldukça artmaktadır. Fakat alkali tuzların varlığında ise yüzeyin pozitif yüklü olduğu bulunmuştur. [18,19] Daha önce Çelik ve arkadaşları [18,19,23] tarafından yapılan çalışmalarda alkali dodesilsülfat çökeleklerinin negatif yüklü olduğu bulunmuştur. Flotasyon verimlerinin artması pozitif yüklü üleksit yüzeyi ile negatif yüklü kollektör kolloidleri arasında heterokoagülasyon oluşması ve kabarcığa yapışması şeklinde açıklanmaktadır. Benzer sonuçlar kolemanit, Ba ve Ca dodesilsülfat ile de bulunmuştur. Çelik ve arkadaşları [39] tarafından yapılan çalışmalar üleksitin çok değerlikli iyonların varlığında mükemmel flotasyon verimlerine ulaşması heterokoagülasyon olayı ile açıklanmaktadır. Nitekim kilin varlığında flotasyon verimlerinin düşmesi heterokoagülasyon oluşumunda esas unsur olan çökeleğin yapışmasını engellediği şeklinde açıklamak mümkündür.



Şekil 4.28. pH'ya Bağlı Olarak Üleksit, Kil ve Üleksit+Kil Karışımının SDS Varlığında Elde Edilen Zeta Potansiyel Değişimi (2x10⁻⁴ M SDS)



Şekil 4.29. pH'ya Bağlı Olarak Çok Değerlikli İyonlarla Yapılan Üleksit ve Üleksit+Kil Karışımının Flotasyonunda Verim Değişimi

4.7.2. Çok Değerlikli İyonların Zeta Potansiyele Etkisi

Çok değerlikli iyon olarak Ca^{2+} ve Ba^{2+} kullanılmıştır. Şekil 4.30'da Ca^{2+} iyonlarının, Şekil 4.31'de Ba^{2+} iyonlarının pH'ya bağlı olarak etkisi sunulmaktadır. Her iki şekilde de görüldüğü gibi Ba^{2+} iyonları Ca^{2+} iyonlarına nazaran daha etkilidir. Hatta BaCl_2 pH=9'un altında dahi üleksit yüzeyini pozitif yapmaktadır. Ca^{2+} ve Ba^{2+} iyonları üleksit + kil sisteminin de zeta potansiyelini negatifliğini azaltarak etkilemektedirler. Yani kil bu iyonların negatif yüklere yapışarak üleksitin yüzey yükünün daha pozitif olmasını engellemektedir.

SDS varlığında Ca^{2+} ile Ba^{2+} iyonlarının üleksit ile üleksit + kil karışımının zeta potansiyeline etkileri sırasıyla Şekil 4.32 ve Şekil 4.33'te verilmektedir. Buradaki sonuçlar Şekil 4.30 ve Şekil 4.31'deki kilsiz ortam değerleri ile oldukça benzerlik göstermektedir. Bu da CaOH^+ ve BaOH^+ komplekslerinin oluşturduğu çökelek ile CaDDS ve BaDDS çökeleklerinin zeta potansiyel profillerinin aynı olmasındandır. [39]

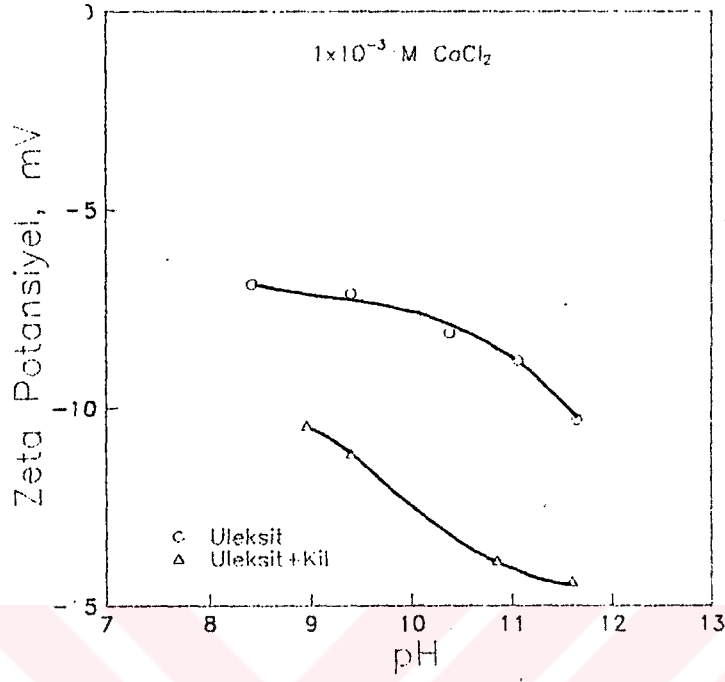
4.8. SEM (Scanning Electron Microscope) Sonuçları

Mikroflotasyon ve zeta potansiyel deneyleri sonucunda kilin mineral yüzeyini kapladığı bulunmuştur. Bu olayı gözlemek amacıyla SEM'de bir dizi fotoğraflar çekilmiştir. Çekilen fotoğraflarda kilin mineral yüzeyini kapladığını göstermektedir.

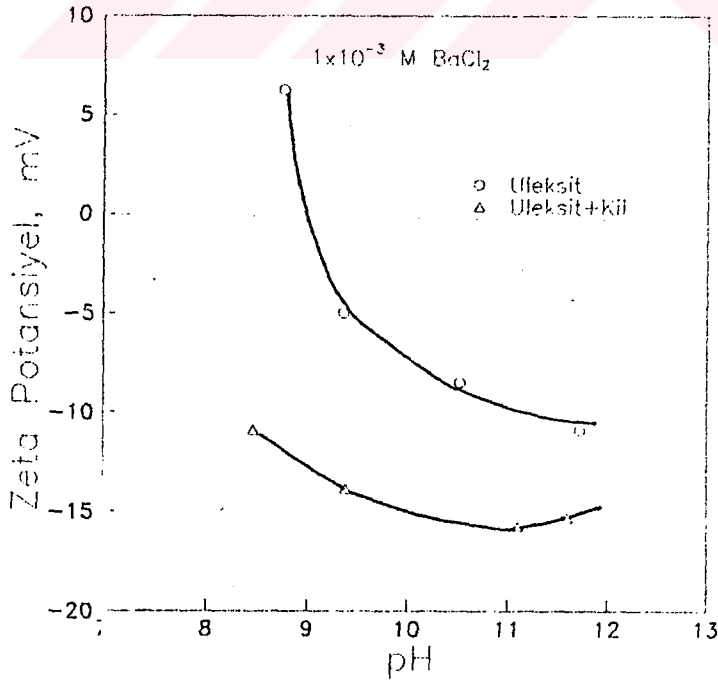
Öncelikle kolemanit, üleksit ve kilin ayrı ayrı fotoğrafları çekilmiştir. Şekil 4.34'te kolemanitin, Şekil 4.35'te üleksitin ve Şekil 4.36'da kilin SEM'de çekilen fotoğrafları görülmektedir. Kolemanit ve üleksitin kristal yapıları net olarak, kilin de montmorillonit tipi kil olduğu görülmektedir.

Şekil 4.37'de kolemanit + kil sisteminin saf su içerisinde, Şekil 4.38'de 5×10^{-5} M DAH varlığında ve Şekil 4.39'da ise 5×10^{-5} M SDS varlığındaki görünüşleri sunulmaktadır. Her üç şekilde de mineral ve kil taneleri net olarak gözlenmektedir. Bu şekillerde kilin kolemanit yüzeyine elektrostatik çekim mekanizması ile adsorplandığı dolayısıyla mineral yüzeylerinin kil ile kaplandığı net olarak görülmektedir.

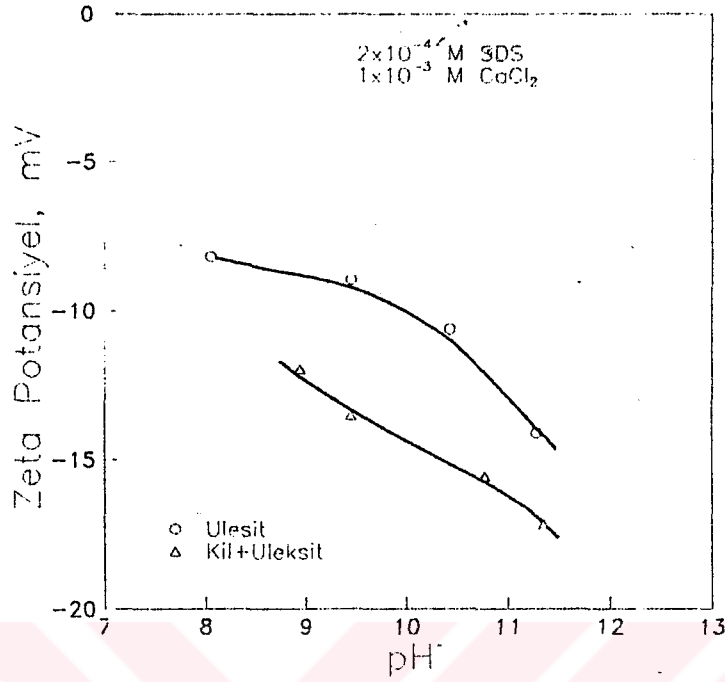
Üleksit + kil sistemlerinin fotoğrafları ise; saf su içerisinde Şekil 4.40'ta, 1×10^{-4} M DAH varlığında Şekil 4.41'de, 2×10^{-4} M SDS varlığında Şekil 4.42'de ve 2×10^{-4} M SDS ile 1×10^{-3} M BaCl_2 varlığında ise Şekil 4.43'te verilmektedir. Üleksit ile kil taneleri net olarak ayrılabilen ve kil taneleri üleksit yüzeyini kaplamaktadır.



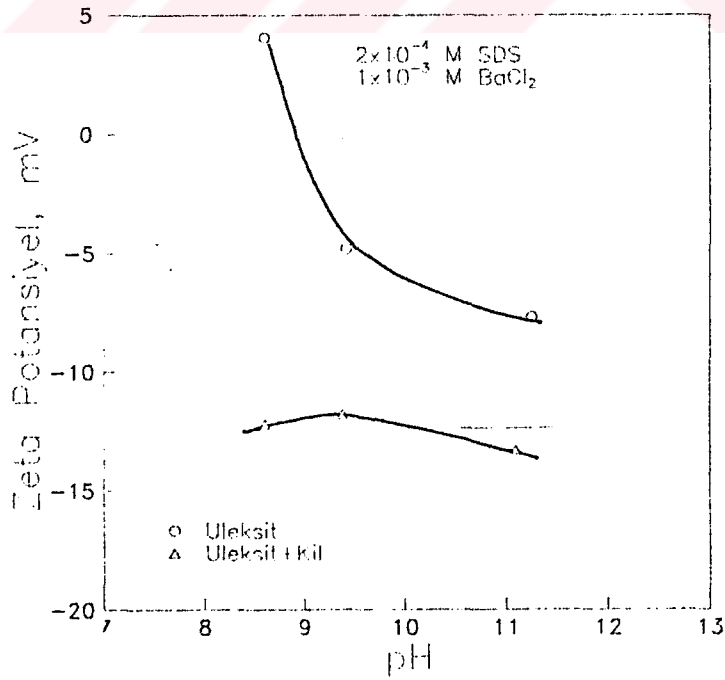
Şekil 4.30. pH'ya Bağlı Olarak Üleksit ve Üleksit+Kil Karışımının CaCl₂ Varlığında Elde Edilen Zeta Potansiyel Değişimi (1x10⁻³ M CaCl₂)



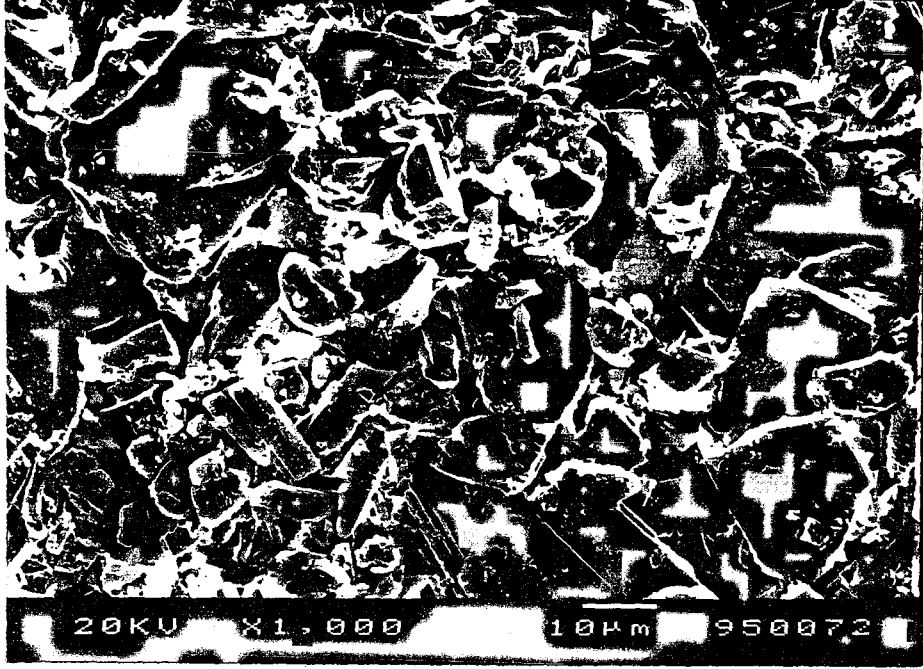
Şekil 4.31. pH'ya Bağlı Olarak Üleksit ve Üleksit+Kil Karışımının BaCl₂ Varlığında Elde Edilen Zeta Potansiyel Değişimi (1x10⁻³ M BaCl₂)



Şekil 4.32. pH'ya Bağlı Olarak Üleksit ve Üleksit+Kil Karışımının SDS ile CaCl₂ Varlığında Elde Edilen Zeta Potansiyel Değişimi (2×10^{-4} M SDS, 1×10^{-3} M CaCl₂)



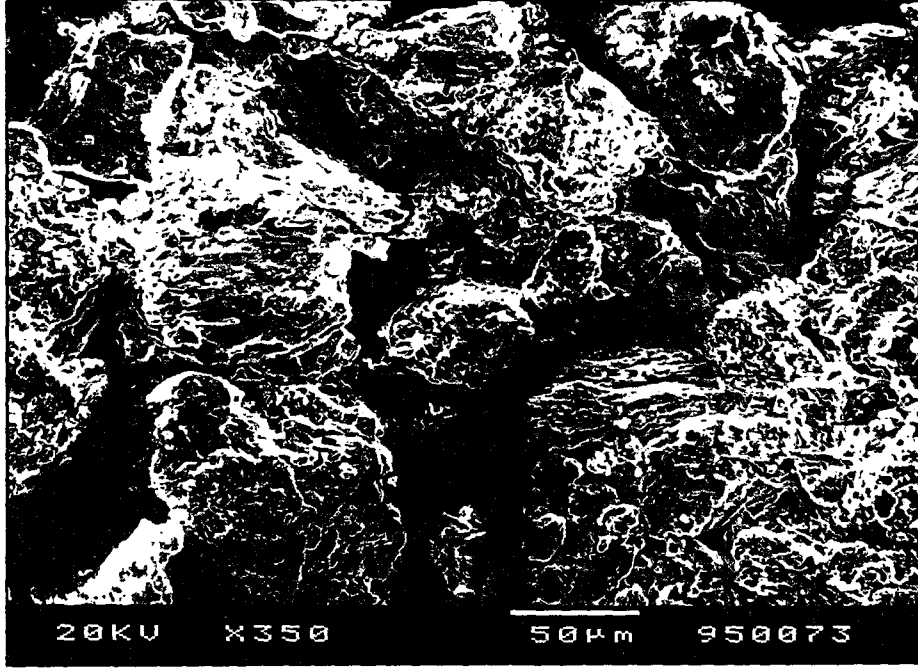
Şekil 4.33. pH'ya Bağlı Olarak Üleksit ve Üleksit+Kil Karışımının SDS ile BaCl₂ Varlığında Elde Edilen Zeta Potansiyel Değişimi (2×10^{-4} M SDS, 1×10^{-3} M BaCl₂)



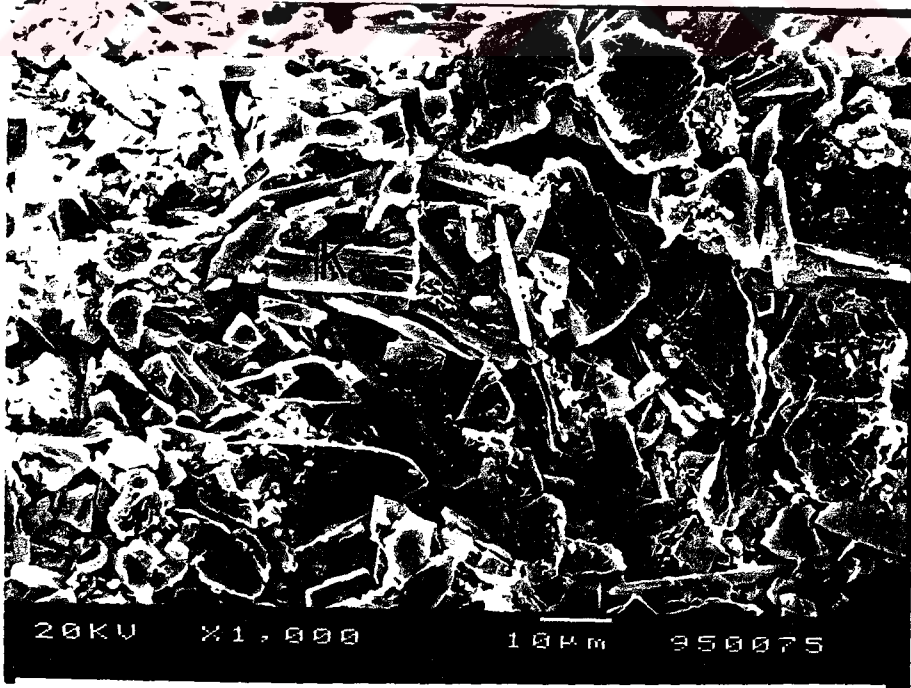
Şekil 4.34. Kolumanitin SEM'de Görünümü



Şekil 4.35. Üleksitin SEM'de Görünümü

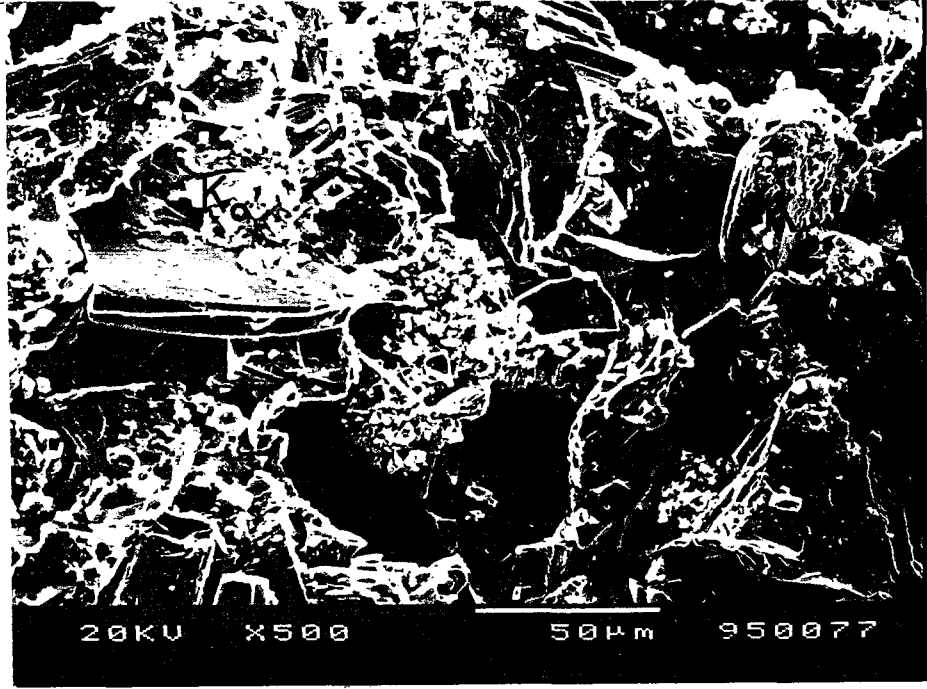


Şekil 4.36. Kilit SEM'de Görünümü

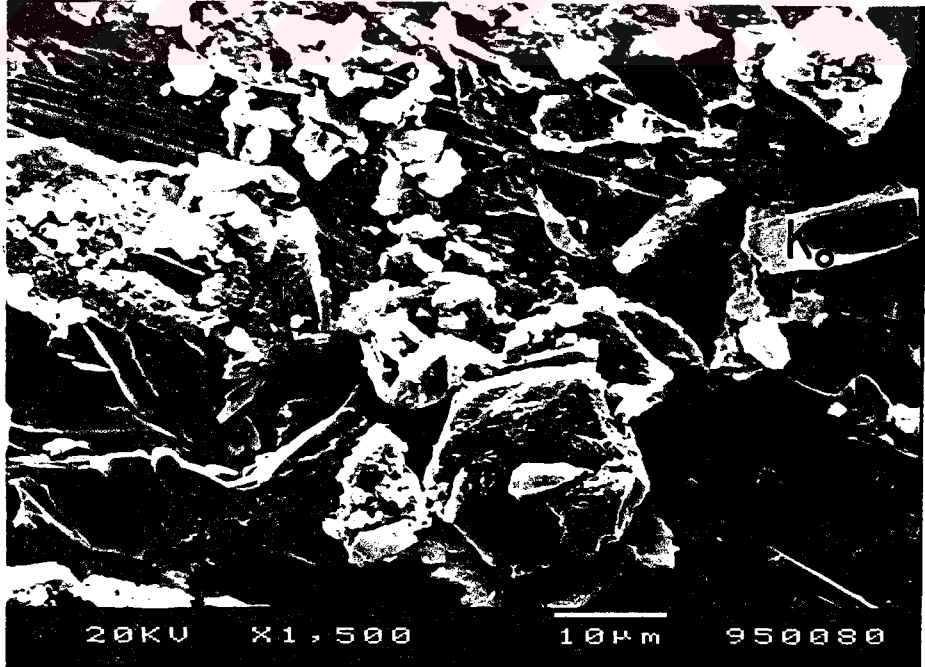


Şekil 4.37. Kilit + Kilit Sisteminin SEM'de Görünümü

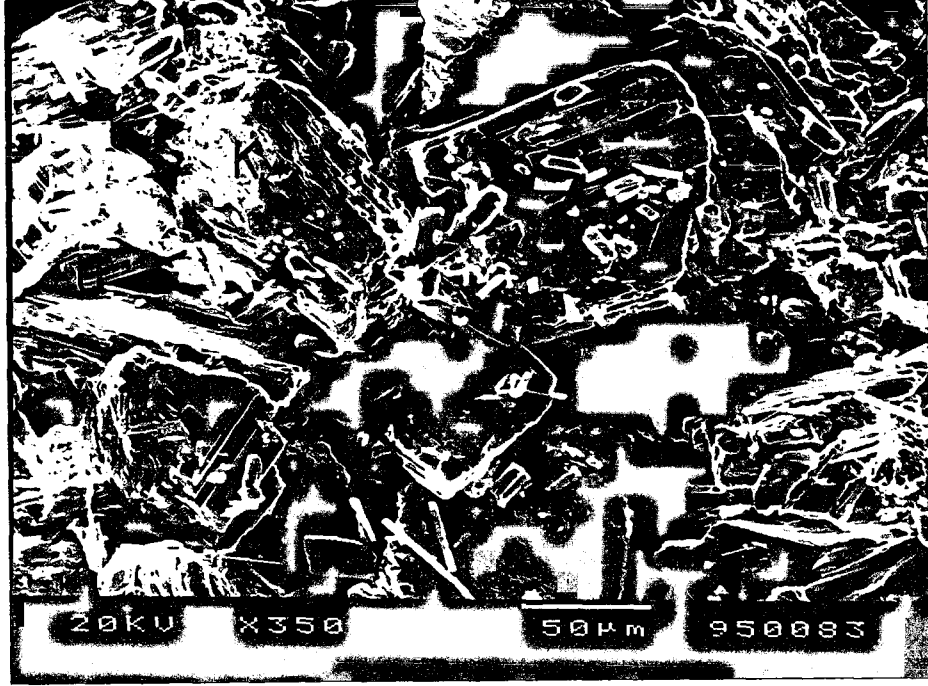
K_o : Kilit K : Kilit



Şekil 4.38. K Colemanite + K Clay Sisteminin DAH varlığında SEM'de Görünümü
(5×10^{-5} M DAH) K_o: Colemanite K: Clay



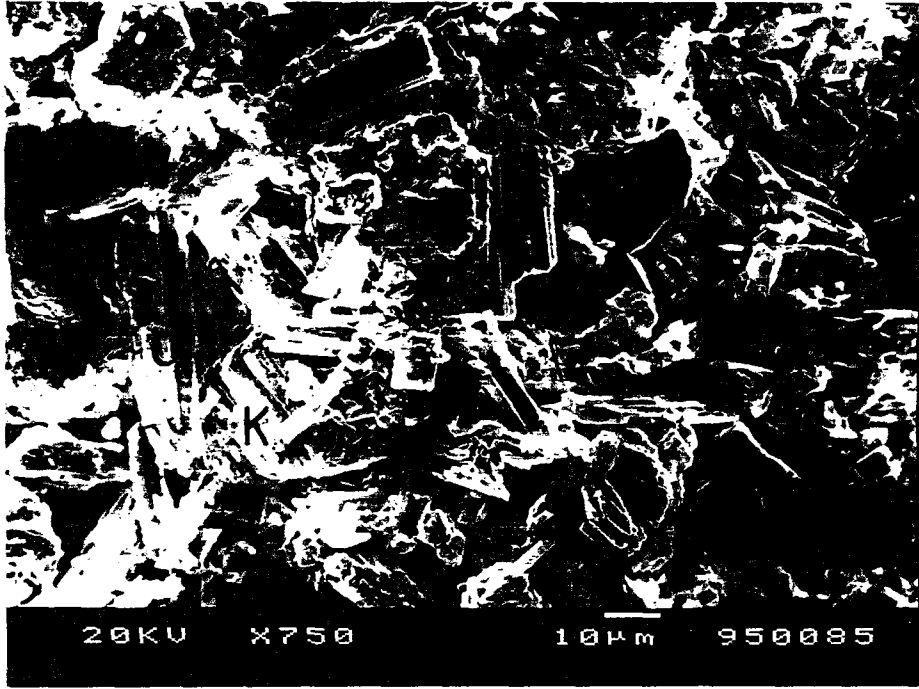
Şekil 4.39. K Colemanite + K Clay Sisteminin SDS varlığında SEM'de Görünümü
(5×10^{-5} M SDS) K_o: Colemanite K: Clay



Şekil 4.40. Üleksit+Kil Sisteminin SEM'de Görünümü
 Ü : Üleksit K : Kil



Şekil 4.41. Üleksit+Kil Sisteminin DAH varlığında SEM'de Görünümü
 (1X10⁻⁴ M DAH) Ü : Üleksit K : Kil



Şekil 4.42. Üleksit+Kil Sisteminin SDS varlığında SEM'de Görünümü
(2×10^{-4} M SDS) Ü : Üleksit K : Kil



Şekil 4.43. Üleksit+Kil Sisteminin SDS ile BaCl_2 varlığında SEM'de Görünümü (2×10^{-4} M SDS) Ü : Üleksit K : Kil

SONUCLAR VE ÖNERİLER

Kolemanit ve üleksitin flotasyon ve yüzey kimyasını kilin varlığında incelemeye yönelik olan bu çalışmada elde edilen sonuçlar özet olarak aşağıda sunulmaktadır.

1- Kolemanitin sıfır yük noktası 10.5 iken, üleksit ve kil tüm pH 'larda negatif yük taşımaktadır. Dolayısıyla üleksit ve kil için sıfır yük noktası bulunamamıştır. Kolemanit+kil ve üleksit+kil karışımları ise kilin kolemanit ile üleksit yüzeyini şlam kaplamasından dolayı yaklaşık olarak kilin zeta potansiyel profilini almaktadır.

2-Katı konsantrasyonu bor minerallerinin yüzey yüklerini etkileyen önemli bir parametredir. Katı konsantrasyonu arttıkça kolemanitin yüzey yükü işaret değiştirerek pozitif olmakta, üleksitin yüzey yükü ise negatif olarak sabit kalmaktadır.

3- 10 mg'lık bir kil ilavesi bile kolemanitin yüzey yükünü pozitiften negatife değiştirebilmekte ve 30 mg'lık bir kil ilavesi durumunda kolemanitin negatif yükü sabitleşmektedir. Üleksit ise devamlı negatif yük sergilemekte ve fazla yük değişimine uğramamaktadır.

4-20 mg'lık bir kil ilavesiyle kolemanitin DAH varlığında flotasyon verimleri %60 'lara düşmekte ve yine yaklaşık 80 mg 'lık kil ilavesiyle flotasyon verimleri sabit kalmaktadır. Üleksitte ise ancak 40 mg 'lık kil ilavesinden sonra flotasyon verimlerinde %20 'lik bir düşüş gözlenmektedir. Hem kolemanit hem de üleksit flotasyon verimleri kil miktarına bağlı olarak SDS varlığında daha fazla düşmektedir.

5-Mikroflotasyon deneyleri sonucunda, aynı zincir uzunluğuna sahip olan katyonik reaktif (DAH) ve anyonik reaktif (SDS) kolemaniti ve üleksiti tabii pH 'da yüzdürebilmektedir. Kolemanit 5×10^{-4} M DAH ve 1×10^{-4} M SDS

konsantrasyonlarında, üleksit ise 2.5×10^{-4} M SDS ve DAH konsantrasyonlarında maksimum verimle yüzmemektedir.

6-Bigadiç kili diğer bor killeri ile benzer elektrokinetik özellik göstermektedir. Kil tüm SDS konsantrasyonlarında yüzmemektedir. Düşük DAH konsantrasyonlarında kil yüzmemesine rağmen, yüksek DAH konsantrasyonlarında %50 verimine kadar yüzebilmektedir. Bunun nedeni ise ; kil'in yüksek DAH konsantrasyonlarında (1×10^{-4} M 'dan sonra) koagülasyona uğraması ve 2×10^{-4} M 'da DAH 'ın çökmesidir.

7-Kilin varlığında kolemanitin flotasyon verimi SDS konsantrasyonuna bağlı olarak en fazla etkilenmekte ve yaklaşık olarak %60 oranına düşmektedir. Kilin üleksit flotasyon verimine (SDS konsantrasyonuna bağlı olarak) etkisi ancak %10 'luk bir verim düşüşüne neden olmaktadır. Burada kolemanit yüzeyine karşı yüklü kil 'in elektrostatik çekim mekanizması ile yapıştığı söylenebilir. Üleksitin kil ile aynı yük 'e (negatif) sahip olmasından dolayı verim fazla düşmemektedir. DAH konsantrasyonuna göre ise; düşük DAH konsantrasyonlarında, şlamdan dolayı hem kolemanit hem de üleksitin flotasyon verimleri önemli ölçüde etkilenirken, DAH konsantrasyonu arttıkça şlamın etkisi azalmaktadır.

8-Zeta potansiyel değerleri kolemanit, üleksit, kil, kolemanit+kil ve üleksit+kil sistemleri için 2×10^{-4} M DAH konsantrasyonunda hızlı bir artış göstererek daha pozitif bir yük kazanmaktadır. Bu davranış DAH 'ın bu noktadan itibaren çözünürlük sınırını aştığını göstermektedir. SDS konsantrasyonuna bağlı olarak kolemanit, üleksit, kil, kolemanit+kil ve üleksit+kil sistemlerinin zeta potansiyelleri düşmektedir. Kolemanit yaklaşık olarak 8×10^{-5} M SDS 'de yük değiştirerek negatif olmaktadır. Diğer sistemlerin yükü ise konsantrasyon (SDS) arttıkça negatif olmaktadır. Bu da SDS 'nin anyonik bir reaktif olmasından kaynaklanmaktadır.

9-Kolemanit flotasyon verimleri DAH varlığında pH arttıkça artmakta, SDS varlığında ise azalmaktadır. Katyonik reaktifin bu davranışı kolemanit yüzeyindeki karşı yüklere DAH 'ın elektrostatik çekim mekanizmasıyla yapışmasından kaynaklanmaktadır. Üleksit flotasyon verimleri ise DAH varlığında pH arttıkça azalmakta, SDS varlığında ise artmaktadır. pH 'ya bağlı olarak kil varlığında hem kolemanit hem de üleksit verimleri şlam kaplamasından dolayı önemli derecede düşmektedir.

10-Zeta potansiyel ölçümleri kolemanitin düşük pH 'larda ve yüksek DAH ve SDS konsantrasyonlarda kilin şlam kaplamasından minumum seviyede etkilendiğini göstermektedir. Üleksit ise düşük pH 'larda DAH varlığında şlam kaplamasından az etkilenirken SDS varlığında maksimum seviyede etkilenmektedir.

11-Çok değerlikli iyonlar ile yapılan zeta potansiyel ölçümleri sonucunda Ba^{+2} iyonu üleksit yüzeyini daha pozitif yaptığı bulunmuştur. BaDDS. çökeleğinin üleksit ve çökelek kaplı kabarcığın heteroagülasyona uğraması sonucunda üleksit pH 9.3'ün üzerinde kolayca yüzmektedir. Bu nedenle de kilin etkisi aynı sistemde önemli ölçüde azalmaktadır.

12- SEM (Scanning Electron Microscope)'de çekilen fotoğraflar da mikroflotasyon ve zeta potansiyel sonucunda bulunan negatif yüklü kilin mineral yüzeyine elektrostatik çekim mekanizması sonucu adsorplandığını kanıtlamaktadır.

Yukarıdaki özetlenen tüm sonuçlar negatif yüklü olan kilin kolemanit ve üleksit yüzeyini , özellikle pozitif yük sergileyen düşük pH 'larda elektrostatik çekim mekanizmasıyla kaplandığını ve flotasyon verimlerini düşürmektedir. Kilin olumsuz etkisini önlemek için tabii pH'da nisbeten yüksek DAH konsantrasyonu. yüksek pH'da ise $BaCl_2$ veya $CaCl_2$ gibi elektrolitlerin anyonik SDS ile kullanılması önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1]..... The Story Of U.S. Borax-chem. Corp., 1977.
- [2]..... Kırka Bor artıklarının Flotasyonu Yöntemi ile Kazanılması, İ.T.Ü. Araştırma Fonu Projesi Raporu, Mayıs 1993.
- [3]..... Bor Cevherleri Konusunda Genel bilgiler ve Müessese Faaliyetleri, (Etibank Bigadiç Madenleri İşletme Müessese Faliyetleri) Ağustos 1986
- [4] POLAT, M.S., "Türkiye'de ve Dünya'da Bor ve Bor Teknolojisi Uygulamalarının Araştırılması", 9 Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir (1986)
- [5] İPEKOĞLU, Ü., POLAT, M., "Bor Enstitüsüne Genel Bakış", Madencilik Dergisi, Sayı 1, s 5-16, 1987.
- [6] İPEKOĞLU, A., AYTEKİN, Y., "Mining Potantial of Turkey Proceedings of Third Mining Symposium. İran Vol: 1991, s.523.
- [7]..... The Economics of Boron, 7th. Edition, Roskill Information Services, London, 1993.
- [8]..... Mineral Fact and Problems, U.S. Bureau of Mines, Washington, 1985.
- [9]..... Chemical Economics Handbook, SRI International, Menlo Park, California, 1993.
- [10] HANÇER, M., "Doygun Çözeltilerde Boraksın Flotasyon Kimyasının İncelenmesi" İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1994.
- [11] KAYTAZ, Y., "Bigadiç ve Kestelek Bor Artıklarından Kolemanit Mineralinin Kazanılma İmkanlarının Araştırılması", TÜBİTAK Araştırma Projesi No:693, Haziran 1987, İstanbul.
- [12] YAŞAR, E., HANÇER, M., KAYTAZ, Y., ÇELİK, M.S., "Mechanism of Elektrostatic Seperation of Boron Minerals" International Mineral Processing Symposium, Cappadocia, (Sept. 1994).

- [13]..... Bigadiç Kolemanit Artıklarının Değerlendirilmesi,
İ.T.Ü. Maden Fakültesi Cevher Hazırlama Ana Bilim Dalı
Araştırma Projesi, Ekim 1985.
- [14] ÇELİK,M.S.,UZUNOĞLU,A.,ARSLAN,F., "Decrepitation Properties
of Boron Minerals", Powder Technology, 79, 167-172.
- [15] ÇELİK,M.S.,ARSLAN,F.,SUNER,F.,EMRULLAHOĞLU F.,ÖNAL,G.
"Thermodynamic Mechanism of Colemanite/Ulexite Separation
by Decrepitation" Innovations in Mineral Processing, Sudbury,
Canada, June 1994.
- [16] YARAR,B., "Düşük Tenörlü Kolemanit Cevherinin Flotasyon Yöntemi
ile Zenginleştirilmesi" Türkiye Madencilik ve 3. Teknik
Kongresi, s.571-588, 1973.
- [17] YARAR,B., "Düşük Tenörlü Kolemanit Mineralinin Flotasyon Yolu ile
Değerlendirilmesi", TÜBİTAK, MAG No:228, 1978.
- [18] ÇELİK,M.S.,SAĞLAM,H. and HANÇER,M., "Activation Mechanism
Barium Ions in Colemanite Flotation" Proceedings of 4th
International Mineral Processing Symposium,
Antalya, Turkey, 203-212 (Oct.1992).
- [19] ÇELİK,M.S.,HANÇER,M.,ATEŞOK,G.,EMRULLAHOĞLU,Ö.F.,
"Activation Mechanism of Multivalent in the Flotation of
Boron Minerals" in Beneficiation of Phosphates: Theory and
Practice, eds., H. El-Shall, B.M. Moudgil, R. Wiegel, SME
Publication, Ch.6, 57-65 (1993).
- [20] AYOK,T.,TOLUN,R., "Kolemanit Flotasyonuna Diollerin ve
Alkalisilik Asitlerin Etkileri" TÜBİTAK G. Bilim ve Teknik
Kongresi, 172-181 (1977).
- [21] AYOK,T.,TOLUN,R., "Düşük Tenörlü Kolemanit Artıklarının Flotasyon
Yöntemi ile Konsantrasyonu", Marmara Bilimsel ve
Endüstriyel Araştırma Enstitüsü Yayını.
- [22] AYTEKİN,Y.,LUBİÇ,C.,YAMIK,A., "Kırka Tickal Cevherinin
Flotasyonla Zenginleştirilebilirliğinin Araştırılması"
Uluslararası Cevher Hazırlama Sempozyumu Kitabı,
İzmir, 267-280, 1988.

- [23] SÖNMEZ,E., "Kırka Tickal Cevherinin ve Konsantresinin Zenginleştirme Olanaklarının Araştırılması" Doktora Tezi, 9 Eylül Üniversitesi, 1991.
- [24] HANÇER,M., "Otomatik Kontrollü Bir Mikroflotasyon Ünitede Kolemanit Flotasyonunun İncelenmesi", Bitirme Tezi, İ.T.Ü. Maden Fakültesi, 1991.
- [25] SAĞLAM,H., "Kolemanit Flotasyonunda Baryum İyonlarının Canlandırma Mekanizmaları" İ.T.Ü., Lisans Tezi, Haziran 1992.
- [26] BULUT,R., "Üleksitin Flotasyon Kimyası" İ.T.Ü., Lisans Tezi, Ocak 1994.
- [27] ÇELİK,M.S.,ATAK,S.,ÖNAL,G., "Flotation of Boron Minerals and Metalurgical Processing" 149-153, Aug. 1993.
- [28] YAŞAR,E.,GÜLGÖNÜL,İ.,KAYTAZ,Y.,ÇELİK,M.S., "Elektrokinetik Properties of Boron Minerals" Proceedings of 5. International Mineral Processing Symposium, Sept, 1994.
- [29] YAŞAR,E., "Bor Minerallerinin Elektrostatik ve Elektrokinetik Özellikleri" İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 1994.
- [30] BRINDLEY,G.W., "X-ray Identification and Crystal Structure of Clay Minerals, Mineralogical Soc., London, 1951.
- [31] VANOLPHEN,H., "An Introduction to Clay Colloid Chemistry" ch.7 Wilay, New York, 1977.
- [32] WILLIAMS,D.J.A., WILLIAMS,K.P., "J. Colloid Interface Science, 65-69, 1978.
- [33] SEYHAN,K., "Kırka Boraks Cevherinin Merdaneli ve Çekiçli Kırıcılar Kullanarak Kırma-Dağıtma Ürünlerinin Analizi" İ.T.Ü. Lisans Tezi, Haziran, 1991.
- [34] YAŞAR,E.,HANÇER,M.,EREN,R.H.,ÇELİK,M.S., "Kırka Boraks Killerinin Elektrokinetik Özellikleri" 6. Ulusal Kil Sempozyumu, 8-11 Eylül 1993, Boğaziçi Üniversitesi, İstanbul.

- [35] GÜLGÖNÜL,İ.,YAŞAR,E.,KAYTAZ,Y.,ÇELİK,M.S., "Kolemanit Flotasyonunda Şlamin Etki Mekanizmasının İncelenmesi" Çukurova Üniversitesi 15. Yıl Sempozyumu, 4-7 Nisan 1994, s.369-377, Adana.
- [36] ÖZKAN,S.G.,ALP,M.S.,VEASEY,T.J., "Flotation Studies of Kolemanite Ores from the Emet Depozits of Turkey" XIII Turkish Mining Congress, Istanbul, 451-457, 1993.
- [37] TRAHER,W.J.,WARREN,L.J., "The Floatability of Very Fine Particles" Inter. J. of Mineral Processing, 3, 103-131, 1976.
- [38] HANÇER,M.,ÇELİK,M.S., Flotation Mechanism of Boron Minerals, Seperation Science and Technology, 28, 1703-1714, 1993.
- [39] ÇELİK,M.S.,YAŞAR,E.,EL-SHALL,H., "Flotation of Heterocoagulated Particulatates" SME Preprint 1995, SME Annual Meeting, Denver, March, 1995.
- [40] FUERSTENAU,M.C., "Anionic Flotation of Oxides and Silicates", In Flotation A.M., Gaudin Memorial Vol. M.C. Fuerstenan, Ed. Vol. 1, 148-196, 1976.

EKLER

Tablo A. 1 pH'ya bağı olarak Bigadiç Kili'nin zeta potansiyel değişimi deney sonuçları

pH	Zeta Potansiyel(mV)
3.30	-6.90
3.84	-7.49
4.55	-9.88
4.90	-10.61
5.77	-10.70
6.20	-10.93
6.65	-11.90
7.15	-11.91
7.70	-11.30
8.13	-12.40
8.83	-12.10
9.62	-12.40
9.97	-15.40
10.49	-16.80
11.03	-23.80

Tablo A.2 a. Kil miktarının fonksiyonu olarak kolemanitin DAH varlığında flotasyon verim değişimi deney sonuçları (5×10^{-4} M DAH)

Kil Miktarı (mg)	Verim%
-	82.72
10	76.70
20	71.30
30	67.51
50	67.36
70	63.14
80	62.00
100	53.75
125	57.09
150	60.48

Tablo A.2.b. Kil miktarının fonksiyonu olarak kolemanitin SDS varlığında flotasyon verim değişimi deney sonuçları (8×10^{-5} M SDS)

Kil Miktarı (mg)	Verim%
-	90.68
10	87.05
20	61.07
30	41.33
50	33.08
70	20.21
80	25.75
100	19.46
125	20.13
150	20.34

Tablo A.3.a. Kil miktarının fonksiyonu olarak üleksitin DAH varlığında
flotasyon verim değişimi deney sonuçları (2.5×10^{-4} M DAH)

Kil Miktarı (mg)	Verim%
-	93.89
10	90.98
20	88.93
30	87.50
50	83.82
70	73.72
80	72.25
100	70.86
125	70.55
150	68.56

Tablo A.3.b. Kil miktarının fonksiyonu olarak üleksitin SDS varlığında
flotasyon verim değişimi deney sonuçları (2.5×10^{-4} M SDS)

Kil Miktarı (mg)	Verim%
-	93.99
10	92.20
20	89.70
30	89.20
50	79.80
70	67.07
80	63.37
100	56.58
125	50.34
150	47.80

Tablo A.4. pH'ya bağılı olarak Kolemanit+kil karışımının zeta potansiyel değişimi deney sonuçları

pH	Zeta Potansiyel(mV)
5.95	-6.90
5.96	-7.49
6.85	-9.88
6.99	-10.61
7.60	-10.70
7.64	-10.93
8.11	-11.90
8.15	-11.91
8.58	-11.30
9.20	-12.40
9.22	-12.10
9.95	-12.40
10.02	-15.40
10.84	-23.80

Tablo A.5.a. Kil miktarının fonksiyonu olarak kolemanitin zeta potansiyel değişimi deney sonuçları

Kil Miktarı (mg)	Zeta Potansiyel(mV)
-	10.34
5	8.65
10	4.97
20	-7.32
30	-7.77
50	-8.85
100	-10.50

Tablo A.5.b. Kil miktarının fonksiyonu olarak Üleksitin zeta potansiyel değişimi deney sonuçları

Kil Miktarı (mg)	Zeta Potansiyel(mV)
-	-9.14
5	-10.90
10	-11.10
20	-11.50
30	-12.70
50	-14.20
100	-14.40

Tablo A.6. pH'ya bağlı olarak Üleksit+Kil karışımının zeta potansiyel değişimi deney sonuçları

pH	Zeta Potansiyel(mV)
7.96	-13.30
9.65	-15.30
10.45	-19.10
11.27	-21.10

Tablo A. 7 .a. DAH konsantrasyonuna bağı olarak kolemanit flotasyonunda verim değışimi deney sonuçları

Konsantrasyon (M)	Verim%
1×10^{-6}	0.07
5×10^{-6}	0.40
1×10^{-5}	3.60
2×10^{-5}	6.20
5×10^{-5}	11.96
8×10^{-5}	31.96
1×10^{-4}	53.83
2×10^{-4}	72.64
5×10^{-4}	82.72

Tablo A. 7 .b. DAH konsantrasyonuna bağı olarak kil flotasyonunda verim değışimi deney sonuçları

Konsantrasyon (M)	Verim%
1×10^{-6}	0.00
5×10^{-6}	0.00
1×10^{-5}	0.00
2×10^{-5}	1.10
5×10^{-5}	1.52
8×10^{-5}	1.87
1×10^{-4}	3.31
5×10^{-4}	43.15
1×10^{-3}	52.67

Tablo A.7 .c. DAH konsantrasyonuna bağı olarak kolemanit + kil karışımı flotasyonunda verim değişimi deney sonuçları

Konsantrasyon (M)	Verim%
1×10^{-6}	2.26
5×10^{-6}	1.88
1×10^{-5}	2.16
2×10^{-5}	2.50
5×10^{-5}	2.87
8×10^{-5}	3.40
1×10^{-4}	4.00
2×10^{-4}	32.11
5×10^{-4}	62.98
1×10^{-3}	73.60

Tablo A.8 .a. DAH konsantrasyonuna bağı olarak üleksit flotasyonunda verim değişimi deney sonuçları

Konsantrasyon (M)	Verim%
1×10^{-5}	22.49
5×10^{-5}	79.97
1×10^{-4}	80.96
2.5×10^{-4}	93.89
5×10^{-4}	89.78
7.5×10^{-4}	88.07
1×10^{-3}	91.72

Tablo A. 8 .b.DAH konsantrasyonuna bağı olarak üleksit + kil karışımı flotasyonunda verim değişimi deney sonuçları

Konsantrasyon (M)	Verim%
1×10^{-5}	6.65
5×10^{-5}	22.15
1×10^{-4}	52.86
2.5×10^{-4}	70.86
5×10^{-4}	82.35
7.5×10^{-4}	80.73
1×10^{-3}	80.82

Tablo A.9 .a.DAH konsantrasyonuna bağı olarak kolemanitin zeta potansiyel değişimi deney sonuçları

Konsantrasyon (M)	Zeta Potansiyel(mV)
---	16.71
1×10^{-6}	13.74
5×10^{-6}	13.30
1×10^{-5}	13.70
2×10^{-5}	14.33
5×10^{-5}	14.10
8×10^{-5}	17.25
1×10^{-4}	18.50
5×10^{-4}	39.20
1×10^{-3}	48.70

Tablo A. 9 .b.DAH konsantrasyonuna bağı olarak kil'in zeta potansiyel değişimi deney sonuçları

Konsantrasyon (M)	Zeta Potansiyel(mV)
—	-11.01
1×10^{-6}	-10.76
5×10^{-6}	-12.10
1×10^{-5}	-11.10
2×10^{-5}	-13.10
5×10^{-5}	-16.80
8×10^{-5}	-15.70
1×10^{-4}	-18.10
1.5×10^{-4}	-18.30
2×10^{-4}	-18.70
5×10^{-4}	—
1×10^{-3}	12.40

Tablo A. 9 .c.DAH konsantrasyonuna bağı olarak kolemanit+kil karışımının zeta potansiyel değişimi deney sonuçları

Konsantrasyon (M)	Zeta Potansiyel(mV)
—	-10.50
1×10^{-6}	-10.70
5×10^{-6}	-9.70
1×10^{-5}	-5.80
2×10^{-5}	-10.85
5×10^{-5}	-11.75
8×10^{-5}	-12.80
1×10^{-4}	-11.50
2×10^{-4}	-9.88
1×10^{-3}	18.20

Tablo A.10.a. DAH konsantrasyonuna bağı olarak Üleksitin zeta potansiyel değışimi deney sonuçları

Konsantrasyon (M)	Zeta Potansiyel(mV)
—	-8.89
1×10^{-6}	-10.50
5×10^{-6}	-11.00
1×10^{-5}	-10.80
2×10^{-5}	-9.81
5×10^{-5}	-9.30
8×10^{-5}	-7.80
1×10^{-4}	-7.70
5×10^{-4}	27.90
1×10^{-3}	50.10

Tablo A.10.b. DAH konsantrasyonuna bağı olarak Üleksit+Kil karışımının zeta potansiyel değışimi deney sonuçları

Konsantrasyon (M)	Zeta Potansiyel(mV)
—	-14.40
1×10^{-6}	-13.10
5×10^{-6}	-10.80
1×10^{-5}	-10.20
2×10^{-5}	-12.80
5×10^{-5}	-14.00
8×10^{-5}	-14.60
1×10^{-4}	-15.10
5×10^{-4}	-8.70
1×10^{-3}	27.30

Tablo A.11.a. SDS konsantrasyonuna bağı olarak kolemanit flotasyonunda verim değişimi deney sonuçları

Konsantrasyon (M)	Verim%
1×10^{-5}	5.73
2×10^{-5}	17.72
3×10^{-5}	22.34
4×10^{-5}	28.13
5×10^{-5}	45.85
6×10^{-5}	72.06
7×10^{-5}	86.67
8×10^{-5}	90.68
1×10^{-4}	94.76

Tablo A.11.b. SDS konsantrasyonuna bağı olarak kil flotasyonunda verim değişimi deney sonuçları

Konsantrasyon (M)	Verim%
1×10^{-5}	3.40
2.5×10^{-5}	7.69
5×10^{-5}	10.63
7.5×10^{-5}	17.54
1×10^{-4}	19.50
5×10^{-4}	13.10
1×10^{-3}	15.86

Tablo A.11.c. SDS konsantrasyonuna bağı olarak kolemanit + kil karışımı flotasyonunda verim değişimi deney sonuçları

Konsantrasyon (M)	Verim%
1×10^{-5}	5.86
2×10^{-5}	9.00
3×10^{-5}	12.82
4×10^{-5}	10.99
5×10^{-5}	11.75
6×10^{-5}	18.32
7×10^{-5}	16.70
8×10^{-5}	19.46
1×10^{-4}	28.48

Tablo A.12.a. SDS konsantrasyonuna bağı olarak üleksit flotasyonunda verim değişimi deney sonuçları

Konsantrasyon (M)	Verim%
1×10^{-5}	14.94
5×10^{-5}	38.64
1×10^{-4}	78.38
2×10^{-4}	78.57
2.5×10^{-4}	93.99
5×10^{-4}	94.16
7×10^{-4}	96.56
1×10^{-3}	97.60

Tablo A.12.b. SDS konsantrasyonuna bağı olarak üleksit + kil karışımı flotasyonunda verim değişimi deney sonuçları

Konsantrasyon (M)	Verim%
1×10^{-5}	17.72
5×10^{-5}	20.86
1×10^{-4}	35.24
2.5×10^{-4}	47.83
5×10^{-4}	60.79
7.5×10^{-4}	71.35
1×10^{-3}	87.85

Tablo A.13.a. SDS konsantrasyonuna bağı olarak kolemanitin zeta potansiyel değişimi deney sonuçları

Konsantrasyon (M)	Zeta Potansiyel(mV)
—	16.71
1×10^{-6}	19.08
5×10^{-6}	15.50
1×10^{-5}	12.14
2×10^{-5}	8.31
5×10^{-5}	8.20
8×10^{-5}	-7.13
1×10^{-4}	-7.45
5×10^{-4}	-9.05
1×10^{-3}	-13.00

Tablo A.13.b. SDS konsantrasyonuna bağı olarak kil'in zeta potansiyel değişimi deney sonuçları

Konsantrasyon (M)	Zeta Potansiyel(mV)
—	-11.01
1×10^{-6}	-10.93
5×10^{-6}	-11.80
1×10^{-5}	-13.40
2×10^{-5}	-13.30
5×10^{-5}	-15.30
8×10^{-5}	-14.30
1×10^{-4}	-15.60
5×10^{-4}	-19.30
1×10^{-3}	-22.10

Tablo A.13.c. SDS konsantrasyonuna bağı olarak kolemanit+Kil karışımının zeta potansiyel değişimi deney sonuçları

Konsantrasyon (M)	Zeta Potansiyel(mV)
—	-10.50
1×10^{-6}	-9.67
5×10^{-6}	-11.30
1×10^{-5}	-12.10
2×10^{-5}	-11.70
5×10^{-5}	-13.00
8×10^{-5}	-13.60
1×10^{-4}	-14.10
5×10^{-4}	-14.30
1×10^{-3}	-15.20

Tablo A.14.a. SDS konsantrasyonuna bağı olarak Üleksitin zeta potansiyel değişimi deney sonuçları

Konsantrasyon (M)	Zeta Potansiyel(mV)
---	-8.89
1×10^{-6}	-9.26
5×10^{-6}	-10.30
1×10^{-5}	-9.80
2×10^{-5}	-11.00
5×10^{-5}	-12.20
8×10^{-5}	-14.90
1×10^{-4}	-14.80
5×10^{-4}	-14.30
1×10^{-3}	-14.90

Tablo A.14.b. SDS konsantrasyonuna bağı olarak Üleksit+Kil karışımının zeta potansiyel değişimi deney sonuçları

Konsantrasyon (M)	Zeta Potansiyel(mV)
---	-14.40
1×10^{-6}	-13.10
5×10^{-6}	-13.30
1×10^{-5}	-13.10
2×10^{-5}	-13.90
5×10^{-5}	-14.20
8×10^{-5}	-14.30
1×10^{-4}	-14.40
5×10^{-4}	-13.10
1×10^{-3}	-17.10

Tablo A.15.a. pH'ya bağı olarak kolemanitin DAH varlığında elde edilen flotasyon verim değişimi deney sonuçları (2×10^{-5} M DAH)

pH	Verim%
8.01	5.40
8.96	6.20
9.42	6.20
9.95	5.93
10.93	7.64
11.33	9.45

Tablo A. 15.b. pH'ya bağı olarak kolemanit + kil karışımının DAH varlığında elde edilen flotasyon verim değişimi deney sonuçları (2×10^{-5} M DAH)

pH	Verim%
7.95	2.06
9.10	1.88
9.45	2.50
10.05	2.48
11.00	3.23
11.50	2.85

Tablo A.15.c. pH'ya bağı olarak kolemanitin DAH varlığında elde edilen flotasyon verim değişimi deney sonuçları (2×10^{-4} M DAH)

pH	Verim%
7.98	60.00
8.95	64.18
9.49	72.64
10.13	80.48
10.97	79.10
11.38	78.68

Tablo A.15.d. pH'ya bağı olarak kolemanit + kil karışımının DAH varlığında elde edilen flotasyon verim değişimi deney sonuçları
(2×10^{-4} M DAH)

pH	Verim%
8.01	56.17
8.90	52.60
10.01	29.86
10.30	36.09
11.03	45.70
11.50	54.10

Tablo A.16.a. pH'ya bağı olarak üleksitin DAH varlığında elde edilen flotasyon verim değişimi deney sonuçları (1×10^{-4} M DAH)

pH	Verim%
8.01	91.52
8.98	83.16
9.45	80.96
10.07	45.84
11.02	19.77
11.60	17.64

Tablo A.16.b. pH'ya bağı olarak üleksit + kil karışımının DAH varlığında elde edilen flotasyon verim değişimi deney sonuçları
(1×10^{-4} M DAH)

pH	Verim%
7.95	66.76
9.00	56.69
9.45	52.86
10.03	15.76
11.00	13.58
11.55	14.54

Tablo A.17.a. pH'ya bağı olarak kolemanitin SDS varlığında elde edilen flotasyon verim değişimi deney sonuçları (6×10^{-5} M SDS)

pH	Verim%
8.04	96.88
9.01	84.84
9.45	72.06
10.01	70.98
10.97	66.62
11.65	68.52

Tablo A.17 .b. pH'ya bağı olarak kolemanit + kil karışımının SDS varlığında elde edilen flotasyon verim değişimi deney sonuçları (6×10^{-5} M SDS)

pH	Verim%
8.01	28.42
9.07	22.28
9.45	18.32
10.02	14.69
11.06	14.89
11.59	15.82

Tablo A.18 .a. pH'ya bağı olarak Kolemanitin DAH varlığında zeta potansiyel değişimi deney sonuçları (2×10^{-5} M DAH)

pH	Zeta Potansiyel(mV)
7.50	13.90
8.20	18.30
9.43	15.40
10.42	8.25
11.48	6.70

Tablo A.18.b.pH'ya bağı olarak Kil'in DAH varlığında zeta potansiyel değişimi deney sonuçları (2×10^{-5} M DAH)

pH	Zeta Potansiyel(mV)
8.25	-17.40
9.09	-16.50
9.76	-13.10
10.63	-19.10
11.29	-33.10

Tablo A.18.c.pH'ya bağı olarak K Colemanit+Kil karışımının DAH varlığında zeta potansiyel değişimi deney sonuçları (2×10^{-5} M DAH)

pH	Zeta Potansiyel(mV)
8.01	-10.70
8.25	-10.20
9.50	-11.10
10.45	-14.10
11.32	-18.90

Tablo A.19.a.pH'ya bağı olarak K Colemanitin DAH varlığında zeta potansiyel değişimi deney sonuçları(2×10^{-4} M DAH)

pH	Zeta Potansiyel(mV)
7.93	16.60
8.25	18.10
9.48	20.90
10.22	23.60
11.23	25.80

Tablo A.19.b.pH'ya bağılı olarak Kil'in DAH varlığında zeta potansiyel değışimi deney sonuçları(2×10^{-4} M DAH)

pH	Zeta Potansiyel(mV)
7.93	-17.50
8.94	-17.70
9.66	-20.80
10.59	-33.40
11.26	-26.80

Tablo A.19.c.pH'ya bağılı olarak Kolemanit+Kil karışımının DAH varlığında zeta potansiyel değışimi deney sonuçları(2×10^{-4} M DAH)

pH	Zeta Potansiyel(mV)
7.06	-14.00
8.49	-11.20
9.49	-5.70
-10.29	-16.60
11.24	-20.20

Tablo A.20.a.pH'ya bağılı olarak Üleksitin DAH varlığında zeta potansiyel değışimi deney sonuçları(2×10^{-5} M DAH)

pH	Zeta Potansiyel(mV)
7.90	-8.00
8.81	-9.20
9.40	-10.80
10.14	-11.50
11.30	-18.80

Tablo A.20.b.pH'ya bağı olarak Üleksit+Kil karışımının DAH varlığında zeta potansiyel değişimi deney sonuçları(2×10^{-5} M DAH)

pH	Zeta Potansiyel(mV)
8.00	-13.90
8.80	-11.80
9.45	-12.80
10.05	-14.10
11.05	-19.50

Tablo A.21.a.pH'ya bağı olarak Üleksitin DAH varlığında zeta potansiyel değişimi deney sonuçları(2×10^{-4} M DAH)

pH	Zeta Potansiyel(mV)
7.95	-5.40
8.80	-5.80
9.40	-5.98
10.10	-6.30
11.80	-11.45

Tablo A.21.b.pH'ya bağı olarak Üleksit+Kil karışımının DAH varlığında zeta potansiyel değişimi deney sonuçları(2×10^{-4} M DAH)

pH	Zeta Potansiyel(mV)
8.01	-9.80
8.84	-11.20
9.45	-11.60
10.08	-15.10
11.10	-15.70

Tablo A.22.a.pH'ya bağı olarak Kolemanitin SDS varlığında zeta potansiyel değişimi deney sonuçları(2×10^{-5} M SDS)

pH	Zeta Potansiyel(mV)
8.98	18.10
9.91	12.81
10.84	-6.24
11.55	-11.50

Tablo A.22.b.pH'ya bağı olarak Kilinin SDS varlığında zeta potansiyel değişimi deney sonuçları(2×10^{-5} M SDS)

pH	Zeta Potansiyel(mV)
6.80	-8.90
8.38	-10.30
9.10	-11.90
9.65	-12.00
9.89	-12.70
10.30	-14.70

Tablo A.22.c.pH'ya bağı olarak kolemanit+Kil karışımının SDS varlığında zeta potansiyel değişimi deney sonuçları(2×10^{-5} M SDS)

pH	Zeta Potansiyel(mV)
6.48	-6.60
6.94	-6.95
8.99	-10.80
9.95	-13.60
10.98	-14.90

Tablo A.23.a.pH'ya bağı olarak kolemanitin SDS varlığında zeta potansiyel değişimi deney sonuçları(2×10^{-4} M SDS)

pH	Zeta Potansiyel(mV)
8.55	17.15
9.00	19.55
9.40	11.57
9.98	11.30
10.10	8.55
10.45	-7.87
10.96	-10.40

Tablo A.23.b.pH'ya bağı olarak Kil'in SDS varlığında zeta potansiyel değişimi deney sonuçları(2×10^{-4} M SDS)

pH	Zeta Potansiyel(mV)
4.70	-7.46
5.65	-10.30
6.62	-10.30
7.42	-9.68
7.85	-10.30
8.08	-10.10
8.26	-11.10
8.37	-11.40
8.93	-12.40
9.40	-13.50
9.96	-13.80
10.49	-17.00
11.03	-20.60

Tablo A.23.c.pH'ya bağılı olarak Kolemanit+Kil karışımının SDS varlığında zeta potansiyel değişimi deney sonuçları(2×10^{-4} M SDS)

pH	Zeta Potansiyel(mV)
5.50	-9.80
5.85	-10.10
7.00	-11.80
8.15	-10.70
9.10	-10.50
9.85	-13.10
10.60	-14.50
11.65	-15.60

Tablo A.24.a.pH'ya bağılı olarak Üleksitin SDS varlığında zeta potansiyel değişimi deney sonuçları(2×10^{-5} M SDS)

pH	Zeta Potansiyel(mV)
8.43	-8.58
9.42	-9.14
9.98	-11.90
10.20	-11.20
10.83	-15.20

Tablo A.24.b.pH'ya bağılı olarak Üleksit+Kil karışımının SDS varlığında zeta potansiyel değişimi deney sonuçları(2×10^{-5} M SDS)

pH	Zeta Potansiyel(mV)
8.50	-9.78
9.42	-11.60
10.05	-11.80
10.92	-16.30

Tablo A.25.a.pH'ya bağı olarak Üleksitin SDS varlığında zeta potansiyel değişimi deney sonuçları(2×10^{-4} M SDS)

pH	Zeta Potansiyel(mV)
8.20	-9.89
9.42	-10.20
10.05	-16.80
10.37	-18.70

Tablo A.25.b.pH'ya bağı olarak Üleksit+Kil karışımının SDS varlığında zeta potansiyel değişimi deney sonuçları(2×10^{-4} M SDS)

pH	Zeta Potansiyel(mV)
8.10	-13.20
9.42	-13.01
10.25	-17.70
10.60	-18.10

Tablo A.26.a. pH'ya bağı olarak SDS ile BaCl_2 varlığında üleksit flotasyonunda verim değişimi deney sonuçları (2×10^{-4} M SDS, 1×10^{-3} M BaCl_2)

pH	Verim%
8.00	85.05
9.50	51.86
11.15	92.98

Tablo A.26.b. pH'ya bağı olarak SDS ile CaCl_2 varlığında üleksit flotasyonunda verim değişimi deney sonuçları (2×10^{-4} M SDS, 1×10^{-3} M CaCl_2)

pH	Verim%
8.30	40.76
9.25	61.44
11.10	75.15
12.15	88.33

Tablo A.26.c. pH'ya bağı olarak SDS ile BaCl_2 varlığında üleksit + kil flotasyonunda verim değişimi deney sonuçları (2×10^{-4} M SDS, 1×10^{-3} M BaCl_2)

pH	Verim%
8.21	37.18
9.38	27.06
12.05	75.37

Tablo A.26.d. pH'ya bağı olarak SDS ile CaCl_2 varlığında üleksit + kil flotasyonunda verim değişimi deney sonuçları (2×10^{-4} M SDS, 1×10^{-3} M CaCl_2)

pH	Verim%
8.30	18.46
9.25	24.55
10.00	27.49
12.17	64.25

Tablo A.27.a.pH'ya bağı olarak Üleksitin CaCl_2 varlığında zeta potansiyel değişimi deney sonuçları(1×10^{-3} M CaCl_2)

pH	Zeta Potansiyel(mV)
8.42	-6.87
9.40	-7.10
10.38	-8.10
11.06	-8.80
11.65	-10.30

Tablo A.27.b.pH'ya bağı olarak Üleksit+Kil karışımının CaCl_2 varlığında zeta potansiyel değişimi deney sonuçları(1×10^{-3} M CaCl_2)

pH	Zeta Potansiyel(mV)
8.96	-10.44
9.40	-11.16
10.85	-13.86
11.60	-14.40

Tablo A.28.a. pH'ya bağı olarak Üleksitin BaCl_2 varlığında zeta potansiyel değişimi deney sonuçları (1×10^{-3} M BaCl_2)

pH	Zeta Potansiyel(mV)
8.76	6.72
9.36	-5.01
10.52	-8.51
11.72	-10.89

Tablo A.28.b. pH'ya bağılı olarak Üleksit + Kil karışımının BaCl_2 varlığında zeta potansiyel değişimi deney sonuçları (1×10^{-3} M BaCl_2)

pH	Zeta Potansiyel(mV)
8.46	-10.89
9.38	-13.86
11.10	-15.75
11.60	-15.30

Tablo A.29.a. pH'ya bağılı olarak Üleksitin CaCl_2 ile SDS varlığında zeta potansiyel değişimi deney sonuçları (1×10^{-3} M CaCl_2 , 2×10^{-4} M SDS)

pH	Zeta Potansiyel(mV)
8.05	-8.19
9.45	-8.96
10.43	-10.62
11.28	-14.13

Tablo A.29.b. pH'ya bağılı olarak Üleksit+Kil karışımının CaCl_2 ile SDS varlığında zeta potansiyel değişimi deney sonuçları (1×10^{-3} M CaCl_2 , 2×10^{-4} M SDS)

pH	Zeta Potansiyel(mV)
8.94	-11.97
9.45	-13.95
10.77	-15.75
11.35	-17.20

Tablo A.30 a. pH'ya bağı olarak Üleksitin BaCl₂ ile SDS varlığında zeta potansiyel değişimi deney sonuçları (1x10⁻³ M BaCl₂, 2x10⁻⁴ M SDS)

pH	Zeta Potansiyel(mV)
8.60	4.05
9.42	-4.82
11.25	-7.69

Tablo A.30.b. pH'ya bağı olarak Üleksit + Kil karışımının BaCl₂ ile SDS varlığında zeta potansiyel değişimi deney sonuçları (1x10⁻³ M BaCl₂, 2x10⁻⁴ M SDS)

pH	Zeta Potansiyel(mV)
8.60	-12.20
9.38	-11.79
11.09	-13.50

ÖZGEÇMİŞ

İlhan GÜLGÖNÜL 1968 yılında Balıkesir'de doğdu.1985 yılında Balıkesir Muharrem Hasbi Koray Lisesinden mezun oldu. Aynı yıl İ.T.Ü. Maden Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümünü kazandı. Lisans öğrenimi süresince Balıkesir Valiliğinin başarılı öğrencilere vermiş olduğu burstan yararlandı. 1989 yılında mezun olduktan sonra 1989-1990 yılları arasında İ.T.Ü Yabancı Diller Bölümünde İngilizce Programına devam etti.1989-1991 yılları arasında özel şirketlerde çalıştı.1994 Mayıs ayından itibaren üç ay süre ile YÖK-Dünya Bankası işbirliği ile gerçekleştirilen Meslek Yüksek Okulları Müfredat Geliştirme Programı çerçevesinde U.S.A.'da bulunan İlhan GÜLGÖNÜL , 1991 Eylül ayından bu yana Balıkesir Üniversitesi, Meslek Yüksek Okulu, Maden Programında Öğretim görevlisi olarak çalışmaktadır.

Y.Ü. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ