

# Uleksitin Anyonik Flotasyonunda Şlamın Etkileşim Mekanizması

## Floatability of Ulexite with an Anionic Reagent Sodium Dodecil Sulfate

İ. Gülgönül

*Balıkesir Üniversitesi Balıkesir Meslek Yüksek Okulu, Çağış, Balıkesir*

O. Özdemir, U. Mart & M.S. Çelik

*İ. T. Ü. Maden Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü 80626 Maslak-İstanbul*

**ÖZET:** Bu çalışmada bir bor minerali olan üleksitin anyonik bir reaktif olan sodyum dodesil sülfat (SDS) ile yüzebilme yeteneği kil varlığında incelenmiştir. Bu amaçla otomatik kumandalı bir mikroflotasyon cihazı kullanılarak bir dizi mikroflotasyon deneyleri ve kilin etki mekanizmasını incelemek amacıyla da aynı şartlarda SDS varlığında zeta potansiyel ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar kilin üleksit yüzeyindeki pozitif yüklerle elektrostatik çekim mekanizmasıyla yapıştığını ve bu pozitif yüklerin fazla olmamasından dolayı flotasyon verimlerini az oranda düşürdüğü görülmüştür. Kilin etkisi yüksek SDS konsantrasyonlarında ve düşük pH'larda minimum olmaktadır. Buna ek olarak da Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) İle çekilen fotoğraflar üleksit yüzeyine şlamın yapıştığını göstermektedir. Bu çalışma ile kilin şlam kaplama mekanizması incelenmiş ve üleksitin kil varlığında optimum yüzebilme şartları tespit edilmiştir.

**ABSTRACT:** The floatability of ulexite with an anionic reagent sodium dodecil sulfate (SDS) has been investigated in the presence of montmorillonite type clay minerals. The effect of clay on pure ulexite and clay mineral and their mixtures are investigated using automatically controlled microflotation cell and Zeta Meter. It is found that the clay minerals adsorb onto ulexite through electrostatic attraction with reduction in the flotation recoveries due to small number of positive charges on the ulexite surface. The effect of slime coating is minimized at high SDS concentration and low pH values. In addition, slime coating is illustrated by Scanning Electron Microscope photographs. Flotation conditions have been optimized with the aim of abating slime coating in the presence of clay.

### 1. GİRİŞ

Dünya bor rezervlerinin %70'ine sahip olan ülkemiz ne yazık ki bor teknolojisi ve bilgi birikimi açısından çok gerilerde kalmıştır. Bu yüzden ürettiğimiz bor cevherlerini genellikle tüvenan cevher veya yan mamul olarak ihraç etmekte ve bordan üretilen mamul ve bir kısım yan mamullerini de malesef tekrar çok yüksek fiyatlarla ithal etmekteyiz. Belirli birkaç bölgede toplanan bor yataklarından ekonomik olarak da işletilenlerinin sayısı oldukça azdır. Türkiye dünya bor rezervlerinin çoğunluğuna sahip olmasının yanı sıra mineral çeşitliliği ve cevher tenörü bakımından da doğal bir üstünlüğe sahiptir. Ülkenin bor rezervleri, Balıkesir, Kütahya, Bursa ve Eskişehir illerini sınırlayan bölgelerde yer almakta ve buralarda üretilen bor mineralleri ise kolemanit, üleksit ve borakstr.

Bor mineralleriyle bulunan başlıca empüriteler montmorillonit tipi kil mineralleri ve kısmen de karbonatlardır. Bor minerallerinin kilerden ayrılmasında kilin suyu alıp şişme Özelliğinden yararlanılarak yıkama-dağıtma yöntemi uygulanmaktadır. Tamburda aktanlararak dağıtılan bor cevherinden, pülpe geçen kil mineralleri boyuta göre sınıflandırma ile iri boyuttaki bor minerallerinden ayrılmaktadırlar. Bu yöntemle iri boyutlarda nispeten yüksek verimli konsantre elde edilirken, 0.2 mm altı ince taneler doğrudan artık barajlarına pompalanmaktadır. İçerisinde değerlendirilebilirle potansiyeli olan yüz binlerce ton bor içeren bu cevher yığınları giderek büyümektedir. Böylece hem önemli bir döviz kaybına hem de ciddi boyutlarda çevre sorunlarına neden olmaktadır. Günümüzde B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriği %20'lere varan bu İnce tanelerin zenginleştirilmesinde kullanılan yöntemlerin başında flotasyon gelmektedir. Fakat borun yan taşı olan kil

bu minerallerin flotasyonunu engellemekte ve hatta %2 oranında kil varlığı bil\* flotasyon verimini Önemli ölçülerde düşürmektedir (Hançer ve ark. 1993; Gülgönül, 1995).

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 (Özkan, 2001).

Bu çalışmada saf üleksit minerali ile otomatik kumandalı bir mikroflotasyon cihazı kullanılarak bir dizi mikroflotasyon deneyleri yapılmıştır. Kilin etkisini incelemek amacıyla aynı şartlarda zeîa potansiyel ölçümleri yapılmış ve SEM fotoğrafları çekilmiştir. Bu verilerin ışığında kilin etkisini azaltmak için çeşitli stratejiler önerilmektedir.

## 2. MALZEME VE YÖNTEM

### 2.1. Malzeme

Deneylerde kullanılan saf üleksit numuneleri Etibank'ın Bigadiç İşletmesinden saf kristaller seçilerek alınmıştır. Numuneler önce çekiçle kırılmış ardından 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 Üleksit yatağından seçilerek alınan saf kil numuneleri önce çekiçle kırılmış ve su içinde dağıtılarak oda sıcaklığında kurutulmuştur. Kil numunesi de aynı boyut gruplarına ayrılmıştır.

Deneylerde reaktif olarak Fluka firmasının ürettiği %99 saflıkta anyonik bir kollektör olan sodyum dodesilsülfat (SDS) QsHuSOTNa kullanılmıştır. Mikroflotasyon ve zeta potansiyel ölçümlerinde 2x10 mhos/cm iletkenlikte saf su ve pH ayan içinde NaOH ve HCl kullanılmıştır.

### 2.2. Yöntem

Üleksit flotasyonu otomatik kumandalı bir mikro flotasyon hücresinde yapılmıştır. Kondisyon süresi, flotasyon süresi ve ortalama üflenmiş hava miktarı önceden ayarlanabilmektedir. Flotasyon için kullanılan flotasyon hücresi cam malzemeden özel olarak yapılmıştır. Malzemenin karışması 20x7 mm boyutunda manyetik balık ve karıştırıcı ile temin edilmiştir (Hançer ve Çelik, 1993). Flotasyon deneylerinde gaz fazı olarak, hava içindeki CO2

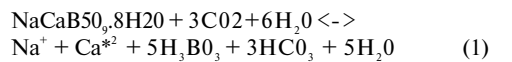
gazının çözelti pH'sını değiştirmesini önlemek amacıyla azot gazı 50 cm /dak. akış hızı ile beslenmiştir. Tüm flotasyon ölçümlerinde verilen azot gazı miktarının sabit olmasını temin etmek için devrede flowmetre kullanılmıştır.

Zeta potansiyel ölçümleri mikro İşlem donanımlı Zeta Meter 3.0 cihazı ile yapılmıştır. İnce boyutlu 1 gr üleksit numunesi 100 ml su içinde (%1 katı/sıvı) 10 dakika karıştırıldıktan sonra iri tanelerin çökmesi için 5 dakika beklenmiştir. Solüsyondan yaklaşık 25 mi kadar alikot alınıp ölçümde kullanılacak hücreye yerleştirilmiş aynı zamanda hücre içinde solüsyonun katı kısmından bir iki damla hücreye damlatılmıştır. Her bir değer için 10 ölçüm yapılmış ve bu ölçümlerin ortalaması alınmıştır. Tura deneyler 20±2°C sıcaklıkta yapılmıştır. Kilin kullanıldığı deneylerde ise %0.1 katı/sıvı oranında ölçümler yapılmıştır. Üleksit ve kil karışımlarının kullanıldığı ölçümlerde ise 1gr üleksit + 0.1 gr kil numunesi kullanılmış olup ve ölçümlerde Özellikle üleksit ve kil tanelerinden ziyade üleksit+kil tanelerinin gözlenmesine dikkat edilmiştir.

Jeo JSM-T330 adlı Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak saf üleksit, kil ve üleksit+kil karışımlarının fotoğrafları çekilmiştir. Cihaz otomatik olup bilgisayar donanımlıdır. Fotoğraf çekilirken mümkün olduğu kadar tanelerin kristal yapılarının gözlenmesine dikkat edilmiştir.

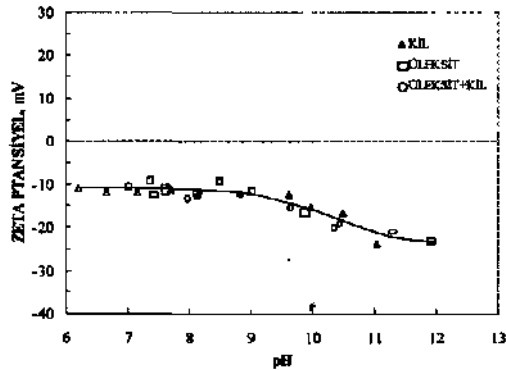
## 3. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELENMESİ

Tuz tipi mineral grubunda olan bor mineralleri suda bir miktar çözünerek çözeltiliye çeşitli iyonlar verirler. Bu iyonlar çözeltilideki miktarları ile orantılı olarak ya katı yüzeyinde birikir ya da önce çözeltilide oluşur ve ardından katı yüzeyine adsorplanırlar. Bu yüzden çözeltilideki katı konsantrasyonu ve pülpte katı oram yüzey elektrik yükünü belirleyen en önemli faktörlerden biridir. Ayrıca tüm bor mineralleri çözüldükleri çözeltilerde pH=9.3 civarında tampon özellik gösterirler. İlk pH'sı 3 ile 10 arasında olan bor minerali içeren çözeltilerin nihai pH'sının 9.3 civarında olduğu bulunmuştur (Çelik ve ark., 1993). Üleksit, kristal yapımda Ca<sup>2+</sup> ve Na<sup>+</sup> iyonları İçeren hidrate bir bor minerali olup havadaki CO<sub>2</sub> ile reaksiyona girdiğinde aşağıdaki ürünler oluşur (Çelik ve Yaşar, 1995).



Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> ve B<sub>4</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> iyonları üleksit mineralinin potansiyel tayin edici iyonlardır (Çelik ve Yaşar,

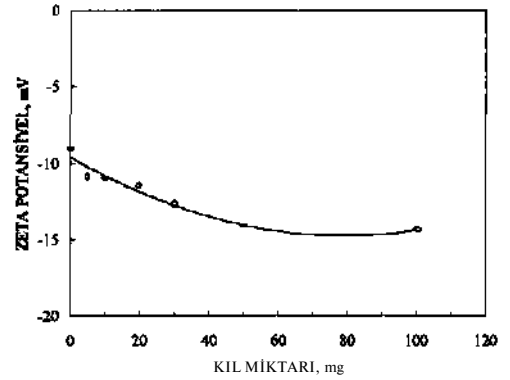
1995). Şekil Pde görüldüğü gibi üleksit tüm pH'larda negatif yük sergilemektedir. Bu da üleksitin çözünmesi su-asmda yüzeyindeki katyon yetersizliğinin bir kanıtıdır. Yine Bigadiç bor yatağından alınan kilin (100 mg) pH'ya göre zeta potansiyel değişimi yine aynı şekil üzerinde verilmektedir. Kıl de üleksit gibi sıfır yük noktasına sahip olmadığı gibi tüm pH'larda negatif zeta potansiyel sergilemektedir. Kilin bu zeta potansiyel davranışı montmorillonit tipi kil minerallerinin tipik özelliğidir (Delgado ve ark., 1986). Kilin bu negatif yük özelliği mineral çözeltilerinde slam kaplaması olarak adlandırılmakta ve Şekil 1'de görülen üleksit + kil karışımının pH'ya bağlı zeta potansiyel değişimi kilin zeta potansiyeli ile çakışmaktadır. Her ne kadar üleksit ile kil tüm pH'larda negatif yük sergilemelerine rağmen yük dengesinden dolayı her iki mineral üzerinde pozitif yükler de vardır, özellikle montmorillonit tipi tabakalı killerin kenarlarının pozitif, yüzeylerinin ise negatif yük taşıdığı bilinmektedir (Yaşar ve ark., 1993). Bu özelliğinden dolayı negatif yüklü kilin Üleksit üzerindeki zıt yüklere elektrostatik çekim ile yapıştığı anlaşılmaktadır.



Şekil 1 % 1 Üleksit ve % 0 1 kil varlığında pH'ya bağlı olarak elde edilen zeta potansiyel değişimleri

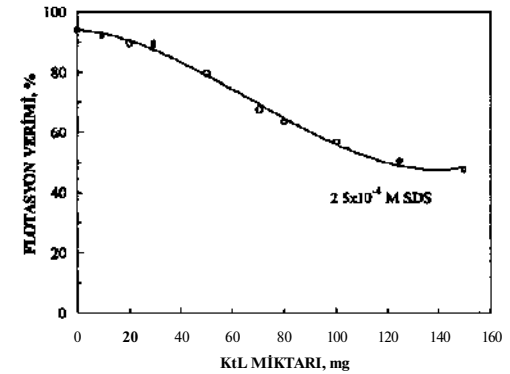
Kilin üleksit yüzeyine yapışma olayı flotasyonda şlamla kaplanma olarak tanımlanmakta ve ortamda bulunan şlam, reaktiflerin yüzdürülmek istenen mineralin yüzeyine adsorplanmasını engellemekte, dolayısıyla flotasyon verimlerini önemli ölçüde düşürmektedir (Traher ve Warren, 1976). Şekil 2'de kilin miktarına bağlı olarak üleksitin zeta potansiyel değişimi verilmektedir. Yaklaşık 20 mg kil ilavesine kadar zeta potansiyel değerlerinde az bir düşüş gözlenmekte ve bu değerden sonra sabit kalmaktadır. Bu değişimin belirgin olmamasının

nedeni ise üleksit ve kilin zeta potansiyel değerlerinin birbirine yakın olmasıdır. Bu çalışmada değişen şartlar dikkate alınarak kil ile yapılan deneylerde 100 mg kil kullanılmıştır.



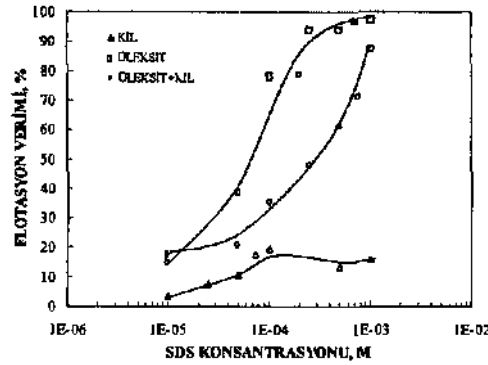
Şekil 2 Üleksitin kil varlığında elde edilen zeta potansiyel değişimi.

Şekil 3'te  $2.5 \times 10^{-4}$  M SDS varlığında kil konsantrasyonuna bağlı olarak üleksitin flotasyon eğrisi sunulmaktadır. Kilsiz olarak elde edilen yaklaşık %94'lük verim kil miktarının artmasıyla düşmekte ve yaklaşık olarak 100 mg kil değerinin üzerinde % 50 verimde sabit kalmaktadır. Flotasyon verimlerinde görülen bu düşme kil ile SDS arasındaki yüzeye kaplanma yansıma kilin SDS'den daha önce üleksit yüzeyim kaplayarak flotasyonu etkilediğini göstermektedir. Dolayısıyla, üleksit yüzeyi kilin yüzeyi kaplaması ile daha negatif olmakta ve böylece anyonik karakterli SDS'nin yüzeye olan ilgisi de azalmaktadır.



Şekil 3 Kıl varlığında üleksitin flotasyon verim değişimi

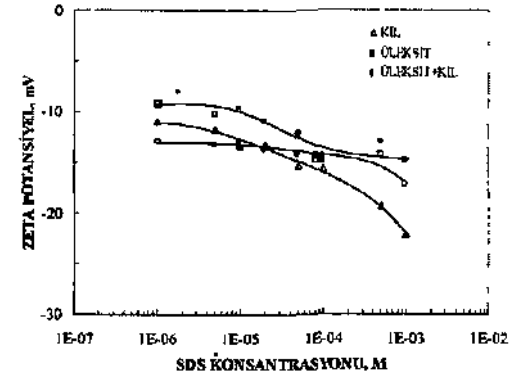
Üleksit, kil ve üleksit + kil karışımlarının pH=9.3'de SDS konsantrasyonuna bağlı olarak elde edilen flotasyon eğrileri Şekil 4'de verilmektedir. Daha önceki çalışmalarda (Çelik ve Bulut, 1996) üleksitin yüzmediği belirtilmesine rağmen Şekil 4'te görüldüğü gibi üleksit yaklaşık  $5.10^{-5}$  M SDS konsantrasyonundan itibaren yüzmektedir. Burada anyonik bir reaktif olan SDS'nin üleksit yüzeyine fiziksel olarak adsorplandığı söylenebilir. Daha önemlisi, ortamda yüksek oranda  $Ca^{+2}$  iyonunun olması nedeniyle negatif yüklü kalsiyum dodesilsülfat çökeleği oluşumu beklenmektedir. Dolayısıyla, pozitif yüklü Üleksit yüzeyi ile negatif yüklü kollektör arasında heterokoagülasyon oluşumu ve ardından kabarcığa yapışması tahmin edilmektedir (Çelik ve ark., 1998). Kil ise aynı konsantrasyon aralığında yüzememektedir. 1 gr kolemanit ve 0.1 gr kil karışımıyla elde edilen üleksit + kil sisteminde  $1.10^{-4}$  M SDS değerine kadar kil sistemi içerisinde etkili olmakta ve flotasyonu engellemektedir. Sistemde kil ile SDS arasında üleksit yüzeyini kaplamada sürekli bir yarış vardır. Düşük SDS konsantrasyonlarında bu yarış kil kazanırken, artan SDS konsantrasyonu ile SDS daha baskın olmakta ve  $1.10^{-4}$  M'dan sonra flotasyon verimi artmakta ve  $10^{-3}$  M SDS konsantrasyonunda üleksit %88 verimle yüzmektedir. Dolayısıyla, flotasyon verimi kilin varlığından dolayı ciddi oranlarda düşmektedir.



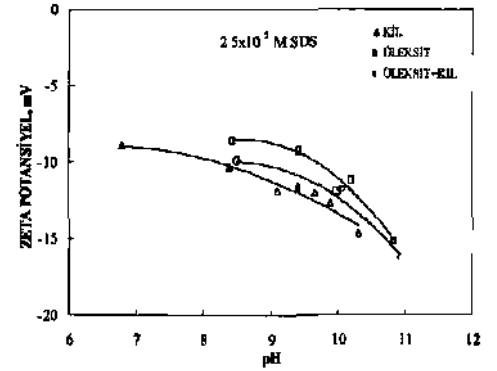
Şekil 4 Üleksit, kil ve üleksit + kil karışımının pH=9.3'de SDS konsantrasyonuna bağlı olarak elde edilen flotasyon eğrileri

Şekil 4'te kullanılan flotasyon şartlarında ölçülen zeta potansiyel sonuçları Şekil 5'te görülmektedir. Her üç numunenin de artan SDS konsantrasyonuna bağlı olarak zeta potansiyel değerleri azalmaktadır. Kil + üleksit sisteminin zeta potansiyel değerleri kilin zeta potansiyel değerlerine daha yakındır.

Üleksitin yüzey yükünün negatif olması dolayısıyla yüzeyde pozitif yük fazlalığı olmaması nedeniyle yüzeyinde pozitif yük fazlalığı bulunmamaktadır. Bu nedenle, kilin şlam kaplaması az olmakta ve Şekil 4'te de görüldüğü gibi flotasyon verimleri az düşmektedir.



Şekil 5 Üleksit, kil ve üleksit + kil karışımının SDS varlığında zeta potansiyel değişimi



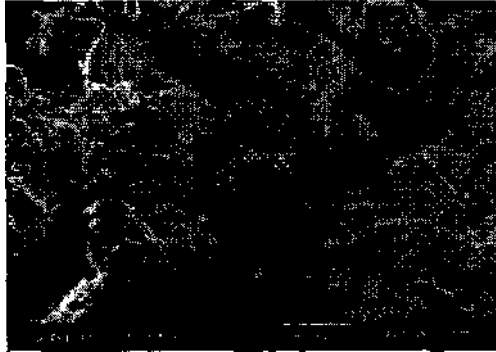
Şekil 6 Üleksit, kil ve üleksit+kil karışımlarının  $2 \times 10^{-3}$  M SDS konsantrasyonunda pH'ya bağlı zeta potansiyel sonuçları

Şekil 6'da üleksit, kil ve üleksit + kil karışımlarının  $2 \times 10^{-3}$  M SDS konsantrasyonunda pH'ya bağlı zeta potansiyel sonuçları verilmektedir. Üleksit tüm pH'larda negatif yük sergilemekte ve SDS konsantrasyonu ile birlikte daha da negatif olmaktadır. Daha önceki ölçümlerde olduğu gibi kil + üleksit kil ile üleksitin ortasında bir zeta potansiyeli sergilemektedir. Daha da önemlisi elektrostatik çekim teorisine göre zeta potansiyel değerlerinde ve bunun sonucu olarak da SDS adsorpsiyonunda pH'ya göre düşme beklenmektedir.

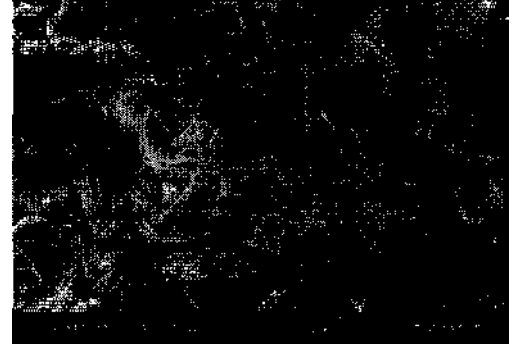
Mikro flotasyon ve zeta potansiyel ölçümleri sonucunda kilin üleksit yüzeyini kapladığı bulunmuştur. Bu olayı gözlemek amacıyla SEM fotoğrafları çekilmiştir. Şekil 7'de üleksitin, Şekil 8'de kilin ve Şekil 9'da da üleksit + kılın SDS varlığında çekilen SEM fotoğrafları görülmektedir. Üleksitin monoklinik kristal yapısı ve kilin de montmorillonit tipi kil olduğu net olarak görülmektedir. Üleksit + kil karışımında ise kilin üleksit yüzeyine elektrostatik çekim mekanizması ile adsorplandığı dolayısıyla mineral yüzeyinin kil ile kaplandığı net olarak görülmektedir.



Şekil 7 Üleksitin SDS varlığında SEM fotoğrafı



Şekil 8 Kılın SDS varlığında SEM fotoğrafı



Şekil 9. Üleksit + kıl sisteminin SDS varlığında SEM fotoğrafı

#### 4. SONUÇLAR

Üleksit, kil ve üleksit + kil karışımları ile yapılan flotasyon ve zeta potansiyel ölçümleri ve SEM fotoğrafları kilin üleksit üzerindeki zıt yüklere elektrostatik çekim mekanizmasıyla yapıldığını göstermektedir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmektedir.

1. Üleksit ve kil tüm pH'larda negatif yüke sahiptir. Dolayısıyla, üleksit ve kil için sıfır yük noktası (SYN) bulunamamıştır. Üleksit + kil karışımı ise kilin üleksit yüzeyini kaplamasından dolayı yaklaşık olarak kılın zeta potansiyel profilini almaktadır.
2. Üleksitin negatif yüzey yüküne sahip olmasından dolayı kil miktarının artışından fazla etkilenmemektedir. Ancak, 100 mg/lık bir kil ilavesinden sonra flotasyon verimlerinde % 40'lık bir düşüş gözlenmektedir.
3. Düşük SDS konsantrasyonlarında şlamdan dolayı flotasyon verimleri önemli ölçüde düşerken artan SDS konsantrasyonları ile birlikte şlamın etkisi azalmakta dolayısıyla flotasyon verimleri artmaktadır.
4. Üleksit, kil ve üleksit + kıl sistemlerinin zeta potansiyel değerleri artan SDS konsantrasyonuna bağlı olarak negatifliği artmaktadır.
5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile çekilen fotoğraflarda üleksitin kristal yapısı ve kilin montmorillonit tipi kil olduğu görülmektedir. Üleksit + kıl karışımında ise

mineral yüzeyinin kil ile kaplandığı net olarak görülmektedir.

Bu sonuçlar üleksit cevherinin anyonik bir reaktif üe ortamdaki kalsiyum dodesilsülfat oluşumundan dolayı heterokoagülasyona uğrayarak yüzebileceğini göstermektedir. Üleksit flotasyonunda kilin şlam etkisini azaltmak için optimum şartların tabii pH (9.3) ve yüksek SDS konsantrasyonlarında olabileceği anlaşılmaktadır

Yaşar, E, Gülgönlü, İ, Kaytaç, Y, Çelik, M S, "Electrokinetic Properties of Boron Minerals", Proceedings of V International Mineral Processing Symp, September, 1994, Turkey

\*

Yaşar, E , Hançer, M, Eren, R H, Çelik, M S , "Kırka Bor Killerinin Elektroknetik Özellikler". VI Ulusal Kil Sempozyumu, s 25-34,1993, istanbul

## KAYNAKLAR

- Çelik, M S , Atak, S , önal, G, "Flotation of Boron Minerals", Minerals and Metallurgical Processing, 149-153, August, 1993
- Çelik, M S , Bulut, R, "Mechanism of Selective Flotation of Sodium-Calcium Borates with Anionic and Cationic Collectors". Separation Science and Technology, 31, 1817-1829,1996
- Çelik, M.S, Yaşar, E, "Electrokinetic Properties Of Some Hydrated Boron Minerals", J Colloid Interface Sci, Vol 173, pp 181-185, 1995
- Çelik, M S, Yaşar, E, El-Shall, H. "Flotation of Heterocoagulated Particulates in Ulexite/SDS/Electrolyte System", J Colloid Interface Sci, Vol 203, pp 254-259, 1998
- Delgado, A , Gonzales-Caballero, F & Braque, C M, "On the Zeta Potential and Surface Charge Density of Montmorillonite in Aqueous Electrolyte Solutions", J Colloid Interface Sci, Vol 113, pp 203-211.1986
- Gülgönlü, İ, "Bor Minerallerinin Flotasyonunda Şlam in Etki Mekanizması", İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Ocak 1995
- Hançer, M & Çelik, M S, "Flotation Mechanisms of Boron Minerals", Separation Science and Technology, 28, 1703-1714,1993
- Hançer, M, Kaytaç, Y, Çelik, M S, "Doğru Çözeltilerde Boraks Flotasyonunun Anyonik ve Katyonik Reaktiflerle İncelenmesi", Türkiye XHI Madencilik Kongresi, İstanbul, 5519-528, Mayıs 1993
- Özkan, S.G, "Corapansion of Magnetic Separation and Flotation Results for Benefication of Emet Colemanite Ores", Magnetic and Electrical Separation, Vol 10, pp 213-221.2001
- Traher, W J, Warren, L.J, "The floatability of Very Fine Particles", International J of Mineral Processing, 3, 103-131,1976