

5 Cevher hazırlama mühendisliği

Atık Sulardaki Nikel İyonlarının Sepiyolit ile Uzaklaştırılması

H. Yüzer & M. Kara

TÜBİTAK-Marmara Araştırma Merkezi, MKTAE, Gebze, Kocaeli, Türkiye

M.S. Çelik

Maden Fakültesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye

ÖZET: Endüstriyel atık suların veya içme sularından seçimli veya seçimsiz olarak ağır metallerin tutulması için kimyasal çöktürme, membranlı süzme, iyon değiştirme ve adsorpsiyon sıkça uygulanmasına rağmen, her birinin eksik tarafları vardır. Adsorpsiyon uygulamalarındaki ucuz sorbent arayışı, sepiyolit mineralinin ağır metal iyonlarının tutabilme özelliğinin araştırılmasına neden olmaktadır. Bu çalışmada, atık sulardaki Ni^{2+} iyonunun kahverengi sepiyolit ile yapılan adsorpsiyon mekanizması belirlenmiştir. Bu amaçla, değişik koşullarda kesikli adsorpsiyon deneyleri yapılmış olup, optimum proses parametreleri belirlenmiştir. Elde edilen veriler bilinen adsorpsiyon modellerine uyarlanmıştır. Uyarlama sonucu hesaplanan serbest adsorpsiyon enerjisi (AG_{ads}) ve yanıl etkileşim katsayısı (a) değerlerinden adsorpsiyonun Uyarlanmış Frumkin modeline uygun olduğu belirlenmiştir. Tüm modellere göre bulunan AG_{ads} 'nin negatif çıkması ise, sepiyolit yüzeyine Ni^{2+} adsorpsiyonunun bir fiziksel adsorpsiyon olduğunu göstermiştir. Fiziksel adsorpsiyonun türünü belirlemek amacıyla sorpsiyon sistemindeki Mg^{2+} iyonlarının değişimi incelenerek, sepiyolit kristal yapısındaki oktahedral tabakalarda bulunan Mg^{2+} katyonların atık çözeltideki Ni^{2+} iyonlarıyla yer değiştirdiği ve adsorpsiyonun iyon değiştirme mekanizması tarafından idare edildiği belirlenmiştir.

ABSTRACT: Removal of heavy metal ions from industrial wastewaters by selective and non-selective means include chemical precipitation, membrane filtration, ion exchange and adsorption. Although these are frequently utilized, each has its own shortcomings. Search for cheaper and more effective adsorbents has lead us to study the applicability of a natural clay mineral, sepiolite. In this study, the adsorption mechanism of Ni^{2+} ions from aqueous solutions by brown sepiolite has been determined. Bottle adsorption tests under different conditions have been performed in order to optimize the conditions. The results have been tested on different adsorption models and the best fitting has been found with the modified Frumkin equation. The free energy of adsorption and lateral interaction coefficients reveal that adsorption is physical in nature. The adsorption mechanism was further studied by determining the release of Mg ions from the octahedral sheet of sepiolite. Examination of the data indicate that adsorption of nickel by sepiolite is governed by the equivalent exchange of magnesium.

1 GİRİŞ

Endüstriyel atık sulardaki ağır metallerin uzaklaştırılması için çeşitli sorbentler kullanılmaktadır. Son zamanlarda, zeolitler (Al-Haj Ali 1997) ve killere (Auboioux 1996) paralel olarak, yapısından dolayı yüksek yüzey alanına sahip sepiyolit kullanımı da araştırılmaktadır. Sulu magnezyum silikat olan sepiyolitteki 3.6×10.6 Å kesitli kanallar sepiyolite sorpsiyon özelliği de yermektedir. Aroğuz (1992) sepiyolit üzerine Pb^{2+} ve Hg^{2+} nin sulu çözeltilerden tutulmasını incelemiş olup, denge durumunda adsorplanan Pb^{2+} yüzdesinin Hg^{2+} ye göre daha fazla olduğu belirlenmiştir. Helios-Rybicka (1985)'nin çalışmasında, sepiyolit

düşük konsantrasyonlarındaki ağır metalleri adsorbe etmek için belirgin bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu tespit edilmektedir. Fakat her iki çalışmada da söz konusu ağır iyonlarının çökeltme eğilimleri izlenmediğinden dolayı gerçek adsorpsiyon değerleri ile adsorpsiyon mekanizması hakkında bilgi edinilememektedir.

Bu çalışmada, kesikli adsorpsiyon deneyleri yapılarak atık sulardaki Ni^{2+} iyonunun kahverengi sepiyolitteki tutulmasının optimum proses şartlarının ve adsorpsiyon mekanizmasının belirlenmesi gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon sisteminde, Ni^{2+} iyonlarının, pH'ya bağlı olarak hidrolize uğrayarak çökmesi, adsorpsiyon ile çökeltmenin ifadesini;

Adsorpsiyon = Abstraksiyon - Çökme

şeklinde alınmış olup, adsorpsiyon izotermelerinin oluşturulmasında kullanılmıştır. Sonuçlar bilinen adsorpsiyon modellerine uyarlanarak, Ni²⁺ iyonu adsorpsiyonunun Uyarlanmış Frumkin modeline uyduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılmasında, modellere göre bulunan serbest adsorpsiyon enerjisi (AG⁰_{is}) ile sorpsiyon sistemindeki Mg²⁺ iyonlarının değişiminden faydalanılmıştır.

2 DENEYSEL

2.1 Malzeme

Deneylerde, ortalama tane boyutu 2 µm, yoğunluğu 2.15 g/cm³, BET yüzey alanı 68 m²/g, ortalama gözenek çapı 37 Å ve ortalama porozitesi % 70 olan Eskişehir-Sivrihisar yöresinin kahverengi sepiyoliti kullanılmıştır. Ocaktan çıkarılan hammaddeye kırma, öğütme ve eleme işlemleri uygulanmıştır. Kimyasal analizi Çizelge 1'de verilmiş olan bu numunenin mineralojik yapısında, sepiyolit (Si₄Mg₅O₁₀(OH)₆(OH₂)₄6H₂O yanında dolomit (Ca,MgCO₃) ve kalsit (CaCO₃) de belirlenmiştir. Atık çözeltilerinin hazırlanmasında Merck'in standart Ni²⁺ çözeltisi (NiCl₂ su içinde çözülerek hazırlanmış, 1.000 ± 0.002 g/l Ni²⁺ içeriyor) kullanılmıştır.

Çizelge 1. Kahverengi sepiyolitin kimyasal analizi.

Bileşik Adı	Miktar, %	Bileşik Adı	Miktar, %
SiO ₂	51.93	K ₂ O	0.34
MgO	22.51	Fe ₂ O ₃	0.76
Al ₂ O ₃	1.6	CaO	7.17
TiO ₂	0.08	Ateşte	
Na ₂ O	0.12	Zaiyat	15.4

2.2 Yöntem

Çalışmalarda kullanılan sepiyolitin kimyasal analizi-Perkin Elmer 2380 Atomik Adsorpsiyon Spektrometresi, mineralojik analizi- Philips 1050/25 SW marka XRD (X-ışınları difraksiyonu), tane boyut analizi- Micromeritics Sedigraph 5000-D, yoğunluk ölçümü- Micromeritics 1320 Autopiconometer, yüzey alanı ölçümü-Micromeritics Flowsorp 11-2300, porozite tayini-Micromeritics Autopore 9220 Hg porozimetre cihazlarıyla belirlenmiştir.

Adsorpsiyon deneyleri için değişik konsantrasyonlarda Ni²⁺ iyonu içeren çözeltiler hazırlanmıştır. Deneyin niteliğine göre sepiyolit/Ni²⁺ çözeltisi = 0.5 g/ 10 ml karışımı hazırlanarak ağız kapalı 60 ml'lik Sigma Laborzentrifugen 2-15 santrifüj cihazına ait şişelere konarak, Incubator Shaker Series 25 cihazıyla 20°C'ta 180 d/d'da karıştırılmıştır. Kullanılan katı/sıvı oranı,

sepiyolit/kobalt adsorpsiyon deneylerinde optimize edilmiştir (Kara 2000). Karıştırma işleminden sonra belirlenen süre (5 dak.) ve devirdeki (5000 d/d) santrifüj ile katı/sıvı ayırımı yapılmıştır. Sıvı kısmın pH'sı ölçüldükten sonra bir miktar alikot alınarak adsorbatın içindeki Ni²⁺ ve Mg²⁺ iyonlarının denge konsantrasyonları İCP (Inductively Coupled Plasma Spectroscopy, Thermo Jarell Ash Atomscan 25) cihazında tespit edilmiştir. PH'ya bağlı olarak yapılan adsorpsiyonlarda kıvam süresi 15 dakika olarak alınmıştır. Tüm adsorpsiyon deneylerinde, sıvı fazın ilk ve son Ni²⁺ ve Mg²⁺ iyon konsantrasyonları arasındaki farktan hareket edilerek sırasıyla katı yüzeyine adsorplanan Ni²⁺ iyonu ile açığa çıkan Mg²⁺ iyon konsantrasyonları hesaplanmıştır.

Çökelek deneylerinde ise, sepiyolitin 1/50 oranında yıkanması sonucunda elde edilen sıvı kısım kullanılarak hazırlanan 2.5x10⁻³ M Ni²⁺ çözeltisinin değişik pH'tardaki çökme miktarı belirlenmiştir. Bu deneylerde de katı-sıvı ayırımı Sigma Laborzentrifugen 2-15 santrifüj cihazı ile yapılmış, sıvı fazın ilk ve son Ni²⁺ konsantrasyonları ise ICP'de ölçülmüştür.

3 DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEME

3.1 Adsorpsiyon deneyleri

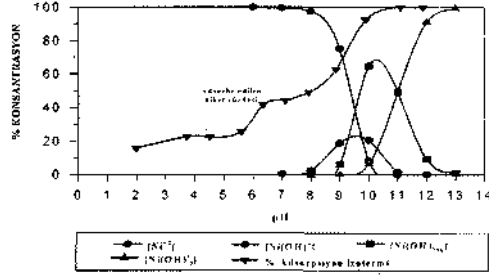
Atık çözeltilerdeki Ni²⁺ iyonunun sistematik olarak adsorpsiyonu incelenmiş olup, deneylerde sırasıyla pH'ya bağlı olarak çökme miktarının belirlenmesi, kıvam süresinin optimizasyonu ve adsorpsiyon-abstraksiyon izotermine oluşturulması gerçekleştirilmiştir.

3.1.1 pH'ya bağlı olarak çökme miktarının belirlenmesi

Ni²⁺ iyonu ile su arasında pH'nın artmasıyla gerçekleşebilen hidroliz reaksiyonlarında kompleks bileşiklerden geçilerek nikel hidroksit (Ni(OH)₂) çökmesi şenel olarak bilinmektedir (Çorapçıoğlu, 1987). Ni²⁺ iyonunun çözeltideki konsantrasyonuna ve pH'ya bağlı olan çökme miktarı Şekil 1'den bulunabilmektedir.

Nikel hidroliz reaksiyonları ve bunların denge sabitleri kullanılarak çizilen Şekil 1'den de anlaşılacağı gibi, pH'nın yaklaşık 7.95 olduğu değere kadar nikel iyonunun büyük bir kısmı sepiyolit tarafından adsorbe edilmiş, bu değerden sonra adsorpsiyon azalmaya başlamıştır. Başka bir deyişle, pH=7.95'den sonra çözelti içinde serbest Ni²⁺ iyonları azalarak Ni(OH)⁺ kompleks bileşiği oluşmaya başlamıştır. PH değeri arttıkça çözelti içinde sırasıyla Ni(OH)⁺, Ni(OH)_{2(aq)} ve Ni(OH)₃ kompleks bileşikleri oluşmakta, bununla birlikte adsorpsiyon azalarak sifira inmektedir.

Ni(OH)_2 'in çözünürlük çarpımından (2×10^{-15}) hareket edilerek yapılan hesaplamalarda, söz konusu derişikteki ($C_i = 2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$) başlangıç çözeltisinden Ni(OH)_2 'in çökmesi için pH'ın 7.95 olması gerektiğini göstermektedir. Dolayısıyla, adsorpsiyon deneyleri esnasında çökme olmaması için pH'nın 7.95'ten daha düşük olması gerektiği belirlenmiştir.

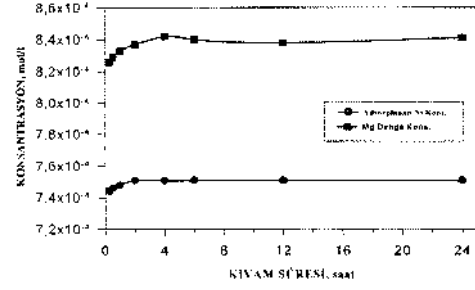


Şekil 1. pH değerine bağlı olarak nikel komplekslerinin dağılımı (Kara, 2000) ($C_r 2.5 \times 10^{-4} \text{ M Ni}^{2+}$)

3.1.2 Kıvam süresinin optimizasyonu

Bu deneylerde sepiyolitın maksimum değerde nikel iyonunun adsorbe ettiği kıvam süresi belirlenmeye çalışılmıştır. Deneylerde nikel iyon konsantrasyonu 10^{-3} M olarak sabit alınmış ve değişik kıvam süreleri (1/4, 1/2, 1, 2, 4, 6, 12, 24 saat) uygulanmıştır. Çökmeyi önlemek için pH= 7.5'ta gerçekleştirilen deneylerdeki Ni^{2+} ve Mg^{2+} konsantrasyonların kıvam süresine göre değişimi Şekil 2'de verilmiştir.

Şekil 2 incelendiğinde, kıvam süresi arttıkça sepiyolite tutulan nikel miktarı belirgin bir şekilde artmakta ve 2 saat kıvamlandırma süresinden sonra sabit kalmaktadır. Adsorpsiyonun hemen hemen büyük bir kısmı ilk 5-15 dakikada gerçekleşmektedir. Buna rağmen deneyler esnasında oluşabilecek pH, konsantrasyon gibi uç değişimler de göz önüne alınarak, kıvamlandırma süresi 2 saat olarak seçilmiştir. Diğer taraftan düşük kıvam sürelerinde bile çözeltilere geçen Mg^{2+} iyon konsantrasyonunun sabit kalması, düşük kıvam sürelerinde adsorpsiyonun tamamlandığını teyit etmektedir.



Şekil 2. Kıvam süresine göre nikel ve magnezyum konsantrasyonlarının değişimi ($C_0 = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$).

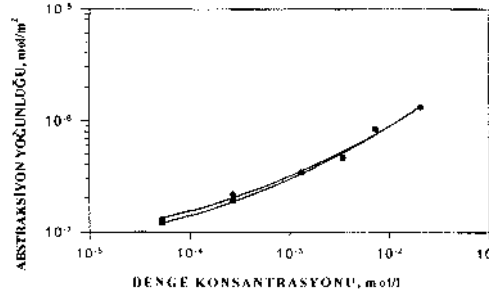
3.1.1 Sepiyolit / Ni^{2+} sisteminin adsorpsiyon - abstraksiyon izotermi.

Bu deneylerde sabit kıvam süresi (2 saat) alınarak nikel konsantrasyonları 5×10^{-4} ile $2.5 \times 10^{-2} \text{ M}$ arasında değiştirilmiştir. Deney sonucunda elde edilen değerler Şekil 3'te verilmiştir. Görüldüğü gibi Ni^{2+} iyonunun maksimum adsorpsiyon yoğunluğunun $r_{ma}^* = 1.31 \times 10^6 \text{ mol/m}^2$ olduğu ve izoterm eğrisinin plato oluşturduğu bu noktada çözeltinin denge konsantrasyonu $C_{\infty} = 2.055 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ olduğu bulunmuştur.

Şekil 3'ten de anlaşılacağı gibi, sistemdeki Ni^{2+} iyonunun düşük denge konsantrasyonlarında abstraksiyon ile adsorpsiyon izotermi birbirinden ayrılmaktadır. Bu durum ise, düşük Ni^{2+} iyonu konsantrasyonlarında sorpsiyon sisteminin pH değerlerinin arttığını ve bir kısım nikel iyonunun adsorplanmayıp çöktüğünü göstermektedir. Adsorpsiyondaki düşük denge düşük denge konsantrasyonları, atık çözeltilerdeki Ni^{2+} iyonunun düşük başlangıç konsantrasyonlarına ait olduğu durumlarda nikel iyonunun büyük bir kısmı sepiyolite tutulmaktadır.

3.2 Adsorpsiyonun termodinamik esasları

Adsorpsiyon mekanizmasının çıkartılması için deneysel verilerin çeşitli adsorpsiyon modellerine uyarlanarak serbest adsorpsiyon enerjisi (ΔG_{ac}^0) belirlenen bu kısımda atık çözeltilerdeki Ni^{2+} iyonunun su molekülleriyle çevrili olduğundan hareket edilmiştir. Bu durumdaki bir Ni^{2+} iyonunun dört su dipolü ile çevrili olduğu var sayılarak hesaplanan dipollü nikel iyonunun kesit alanı ve boyut oranı sırasıyla 23.75 \AA^2 ve 19 \AA olarak belirlenmiştir.



Şekil 3. Sepiyolit : Ni²⁺ sisteminin abstraksiyon- adsorpsiyon izotermi.

Adsorpsiyon izoterm verileri sırasıyla Frumkin, Uyarlanmış Frumkin, Langmuir ve Flory-Huggins adsorpsiyon maddelerinin denklemlerine uyarlanmış ve her biri için reaktifim çok düşük konsantrasyonlarında adsorplanabilirliğini gösteren "K" değeri belirlenmiştir. Adsorpsiyon enerjisi (ΔG°_{ads}) ise

$$K = 1/55.5 \exp(-\Delta G^{\circ}_{ads}/RT)$$

denklemler kullanılarak hesaplanmıştır.

Sepiyolit/nikel sisteminin değişik adsorpsiyon modellerine göre hesaplanan serbest adsorpsiyon enerjisi (ΔG°_{ads}) ve yanal etkileşim katsayısı (a) değerleri Çizelge 2'de toplu olarak verilmiştir.

Çizelgeden de açıkça görüldüğü gibi, serbest adsorpsiyon enerjisi değerleri açısından, modeller arasında pek fazla fark bulunmamaktadır. Bu durumda, sistemin her modele uyduğu söylenebilir. Genel adsorpsiyon denkleminde yer alan yanal etkileşim katsayısının (a) durumu incelendiğinde, katsayının negatif olması, genellikle metal iyonları

Çizelge 2. Sepiyolit/nikel sisteminde değişik modellere göre hesaplanmış serbest adsorpsiyon enerjisi, yanal etkileşim katsayısı ve K değerleri (deney sıcaklığı 20°C)

	Frumkin	Uyarlanmış Frumkin	Langmuir	Flory-Huggins
K değeri	6.98	6.87	3.74	4.22
ΔG°_{ads} (J/mol)	-14518	-14479	-12998	-13292
a değeri	-1.58	-0.73	-	-

arasında etkileşimin olduğunu ortaya koymaktadır. Nikel/sepiyolit adsorpsiyon sisteminde, nikel iyonlarının tamamı su dipollarıyla çevrili (hidrate) olduğundan, iyonlar arasındaki etkileşim çok az olmaktadır. Bu durumda nikelin yerleşim alanından

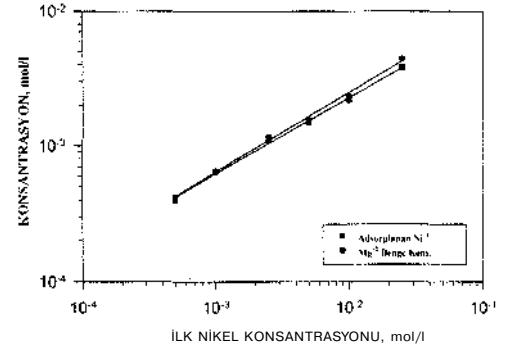
giderek hesaplanan "n" değerleri 1.90-1.97 arasında çıktığı ve iyonlar arasında çok daha az miktarda etkileşimin meydana geldiği düşünüldüğünde (a = -0.73), Ni²⁺ iyon adsorpsiyonunun Uyarlanmış Frumkin modeline uygun olduğu kabul edilmiştir.

3.2 Adsorpsiyon mekanizması

Sepiyolitın atık sularındaki Ni²⁺ iyonlarını adsorplama mekanizmasını belirleyebilmek amacıyla aşağıdaki değerlendirmeler yapılmıştır.

Termodinamik verilere göre Ni²⁺ iyonunun serbest adsorpsiyon enerjisinin (ΔG°_{ads}) negatif çıkması ve sepiyolit yüzeyine veya kanal boşlukları 5-10 dakika gibi kısa bir sürede %99'un üzerindeki bir verimle adsorplanması, bu iyonların sepiyolit yüzeyine fiziksel olarak adsorplandığını göstermektedir.

Fiziksel adsorpsiyonun türünü belirlemek amacıyla adsorpsiyon deneylerinde sepiyolit tarafından adsorbe edilen Ni²⁺ iyonları ile adsorpsiyon sistemindeki Mg²⁺ iyonları değerleri arasındaki bağıntı araştırılmıştır. Her iki iyonun ilk nikel konsantrasyonuna göre çözeltideki davranışı Şekil 4'te verilmiştir.



Şekil 4. Nikel ve magnezyum iyonlarının ilk konsantrasyonlarına göre çözeltideki davranışı.

Başlangıç nikel konsantrasyonu 1x10⁻⁴ molara kadar artarken nikel iyonunun büyük bir kısmı çözeltiden uzaklaşmaktadır. Bu durum şekilde de görüldüğü gibi magnezyum denge konsantrasyonunun artmasıyla ispatlanmaktadır. Bu değerden sonra, adsorbe olan nikel iyonu ile çözeltiye geçen magnezyum iyonu arasında bir paralellik (sabit bir oran) görülmektedir. Çözelti içindeki Mg²⁺ iyonunun denge konsantrasyonundaki miktarı ile adsorplanan Ni²⁺ iyon miktarının mol bazında 1:1 orantılı olması, magnezyum iyonunun

nikel iyonu ile yer değiştirdiğine işaret etmektedir. Yüksek başlangıç Ni²⁺ iyon konsantrasyonlardaki sapma, sepiyolit kanallarındaki serbest iyon hareketlerinin engellenmesine bağlanmaktadır.

4 SONUÇLAR

Kahverengi sepiyolitın atık sularındaki Ni²⁺ iyonlarını tutabilme özelliği araştırılan bu çalışmada;

1. Sepiyolitın atık sularındaki Ni²⁺ iyonlarını tutabilme eğilimi belirlenmiştir.
2. Sepiyolit yüzeyindeki birim alana adsorpsiyon Ni²⁺ iyon miktarı ilk 5-10 dakika içinde % 99'luk bir verimle maksimuma ulaşmaktadır. Ancak söz konusu adsorpsiyonun dengeye ulaşması için gerekli olan kıvamlandırma süresi 2 saat olarak tesbit edilmiştir.
3. Sepiyolit tarafından adsorpsiyon Ni²⁺ iyonunun maksimum değeri (r_{max}) $1.31 \cdot 10^{-6}$ mol/m² olduğu tesbit edilmiş ve izoterm eğrisinin bir plato oluşturduğu bu noktada çözeltinin denge konsantrasyonunun $2.055 \cdot 10^{-4}$ mol/l olduğu bulunmuştur.
4. Ni²⁺ iyon adsorpsiyonunun Uyarlanmış Frumkin modeline uygun olduğu belirlenmiştir.
5. Fizikokimyasal model yaklaşımında kullanılan dört ayrı modelde, genel adsorpsiyon denkleminde hareketle yapılan hesaplamalar sonucunda serbest adsorpsiyon enerjisi (ΔG_{ads}°) değerinin ortalama -13.82 kJ/mol düzeyinde

gerçekleşmesi adsorpsiyonun fiziksel olduğunun kanıtıdır. Sepiyolitın kristal yapısındaki oktahedral tabakalarda bulunan Mg²⁺ iyonlarının atık çözeltideki Ni²⁺ iyonlarıyla mol bazına bire bir yer değiştirdiğini belirlemiş ve adsorpsiyon mekanizmasının esas olarak iyon değiştirme mekanizması tarafından denetlendiğini göstermiştir.

KAYNAKLAR

- Al-Haj Ali, A., El-Bishtawi, R. 1997, Removal of lead and nickel ions using zeolite, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 69, 27-34.
- Aroğuz, A.Z., Arnel, N. 1992, Pb(II) ve Hg(II) nin sepiyolit üzerinde adsorpsiyon yöntemiyle sulu çözeltilerden tutulması. *Kimya 1992, VIII: Kimya ve Kimya Mühendisliği Sempozyumu*, Cilt 3, 7-11, 207-21 !.
- Aubouiroux, M. Baillif, P., Touray, J. C., Bergaya, F. 1996, Fixation of Zn²⁺ and Pb²⁺ by a Ca- montmorillonite in brines and dilute solutions: preliminary results. *Applied Clay Science*, 11, 117-126.
- orapoğhu, M.O., Huang, C.P. 1987. The adsorption of heavy metals onto hydrous activated carbon, *Water Research*, 21, No 9, 1031-1044.
- Helios-Rybicka, E. 1985, Sorption of Ni, Zn and Cd on sepiolite, *Clay Minerals*, 20, 525-527.
- Kara, M.2000, Toksik ağır metal iyonlarının sepiyolit üzerine adsorpsiyon mekanizması. *Doktora Tezi*, Istanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Kestelek Konsantratör Tesisi Ara Ürün Stokları B₂O₃ İçeriklerinin İyileştirilmesi Çalışmaları

M.Gündüz, H.Çebi, M.S.U.Bilici, H.Akçin, G.Karakoç & A.Doğan
ETİ HOLDİNG A.Ş. Araştırma-Geliştirme Dairesi Başkanlığı, Ankara, Türkiye

ÖZET: Bu çalışmada, Kestelek konsantratör tesisindeki düşük B₂O₃ tenörlü ara ürünlerin değerlendirilebilirlikleri araştırılmıştır. Belirlenen optimum scrubbing koşullarında, -3 mm ara ürüne (ortalama %35,00 B₂O₃) yaş eleme ve scrubbing işlemleri uygulanarak yaklaşık %40,00 B₂O₃ tenörlü bir ürün elde edilebileceği, kuru manyetik ayırma işlemi uygulanması sonucunda ise, konsantre tenörünün yaklaşık %44,00 B₂O₃ değerine kadar çıkarılabileceği tespit edilmiştir. -25+3 mm ara ürüne, sırasıyla scrubbing, yaş eleme ve kuru manyetik ayırma işlemleri uygulanması sonucunda, %39,50 B₂O₃ tenörlü bir ürün %94,37 verimle elde edilmiştir. -25+3 mm ara ürünün yaklaşık -3 mm tane boyutuna kırılıp, -3 mm ara ürün ile ağırlıkça %50 oranında karıştırıldıktan sonra sırasıyla scrubbing, yaş eleme ve kuru manyetik ayırma işlemlerinin uygulanması durumunda, %42,43 B₂O₃ tenörlü konsantre %79,05 B₂O₃ verimi ile elde edilebilmektedir.

ABSTRACT: In this study, upgrading possibilities of low B₂O₃ content middlings of Kestelek concentrator were investigated. Under the predetermined optimum scrubbing conditions, 40,00% B₂O₃ content product was obtained from -3 mm middling, averaging 35,00% B₂O₃ content, by wet screening and scrubbing methods. Upgrading this product to 44,00% B₂O₃ was carried out by dry magnetic separation. By using the scrubbing, wet screening and dry magnetic separation respectively on the -25+3 mm middlings, the product containing 39,50% B₂O₃ was produced with the recovery of 94,37%, -25+3 mm middlings that were crashed to -3 mm particle size mixed with -3 mm middlings and were recovered by scrubbing, wet screening and dry magnetic separation processes respectively. From these tests, a colemanite concentrate containing 42,43% B₂O₃ content was produced with a recovery of 79,05% B₂O₃.

1 GİRİŞ

ETİ BOR A.Ş. Kestelek Bor İşletmesi Müdürlüğü konsantratör tesisinde zenginleştirilen ancak tenörlerindeki farklı oranlardaki montmorillonit ve dolomit tipi killerden dolayı B₂O₃ tenörü yaklaşık %30 dolayında kalan ve bu haliyle satış imkanı olmayan -25+3 mm ve -3 mm tane boyutu dağılımlarına sahip ara ürünler tesis stoklarında biriktirilmektedir. Yaklaşık 60.000 ton civarında olduğu belirtilen bu ara ürünlerin değerlendirilebilmesi için, işletme tarafından temin edilen numuneler üzerinde ETİ HOLDİNG A.Ş. Genel Müdürlüğü AR-GE Dairesi Başkanlığı pilot tesis ve proses araştırma laboratuvarlarında cevher zenginleştirme çalışmaları yapılmıştır.

2 LABORATUVAR ÇALIŞMALARI

2.1 Ara ürün numunelerinin tane boyutu dağılımlarının belirlenmesi

ETİ BOR A.Ş. Kestelek Bor İşletme Müdürlüğü'nden temin edilen yaklaşık 200'er kg'lık ara ürün numunelerinden alınan temsili örnekler, kuru ve yaş eleme işlemleri uygulanarak tane boyutu dağılımları tespit edilmiştir (Çiz. 1-2). Çizelge 2'den de görüldüğü gibi, 0,125 mm'den daha ince fraksiyon, -3 mm ara ürünün ağırlıkça %12,28'lik kısmını oluşturmaktadır. -0,125 mm'lik fraksiyonun B₂O₃ tenörü %7,39'dur. Buna karşılık, 0,125 mm'lik malzemenin eleme vb. yöntemlerle ayrılması durumunda, -3 mm ara ürünün geriye kalan ve ağırlıkça %87,72'lik kısmını oluşturan malzemenin B₂O₃ tenörü %38,24 olmaktadır. Bir başka deyişle, -3 mm ara ürünün yaş olarak elenip 0,125 mm'den daha ince olan %7,39 B₂O₃ tenörlü kısmının ayrılması ile, B₂O₃ tenörü %38,24 ve tane

boyu dağılımı -5,6+0,125 mm olan bir ürün elde edilebilmektedir.

Çizelge 1. KLestelek -25+3 mm ara ürün numunesinin kuru ve yaş elek analizi sonuçları.

Elek Açıklığı (mm)	Kuru Eleme		Yaş Eleme	
	Ağırlık (%)	Kümülatif % Elek Altı	Ağırlık (%)	Kümülatif % Elek Altı
+22,40	0,0	-	0,0	-
-22,40+16,00	9,04	100,00	7,23	100,00
-16,00+11,20	15,73	90,96	17,15	92,77
-11,20+8,00	15,26	75,23	16,60	75,62
-8,00+5,60	15,73	59,97	17,70	59,02
-5,60+4,00	18,67	44,24	12,19	41,32
-4,00+2,00	17,27	25,57	8,54	29,13
-2,00+1,00	4,15	8,30	3,37	20,59
-1,00	4,15	4,15	17,22	17,22
TOPLAM	100,00		100,00	

Çizelge 2. Kestelek -3 mm ara ürün numunesinin kuru ve yaş elek analizi sonuçları.

Elek Açıklığı (mm)	Kuru Eleme		Yaş Eleme	
	Ağırlık (%)	Kümülatif % Elek Altı	Ağırlık (%)	Kümülatif % Elek Altı
-5,60+4,00	1,94	100,00	1,49	100,00
-4,00+2,00	14,69	98,06	18,30	98,51
-2,00+1,00	23,56	83,37	23,76	80,21
-1,00+0,500	27,79	59,81	20,29	56,45
-0,500+0,250	21,15	32,02	16,50	36,16
-0,250+0,125	8,69	10,87	7,38	19,66
-0,125+0,074	1,41	2,18	1,61	12,28
-0,074+0,037	0,71	0,77	1,05	10,67
-0,037	0,06	0,06	9,62	9,62
TOPLAM	100,00		100,00	

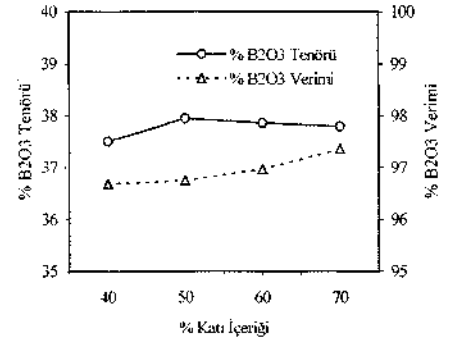
2.2 Optimum scrubbing koşullarını belirleme testleri

2.2.1 Optimum pülp katı içeriğini belirleme testleri

Bu bölümde, scrubbing süresi 15 dakika ve karıştırma hızı 500 devir/dakika olarak sabit tutulup %40-50-60-70 katı oranlarında scrubbing testleri yapılmış ve sonuçlar Çizelge 3 ve Şekil 1'de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, farklı katı tenörü değerlerinde uygulanan scrubbing işlemleri sonucunda elde edilen değerlerin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. %B₂O₃ veriminin %70 katı içeriğinde maksimuma ulaştığı tespit edilmiş olmasına rağmen, bu katı içeriğinde tesis şartlarında karşılaşılabilecek mekanik zorluklar dikkate alınarak bu değere en yakın değer olan %60 katı içeriğinin scrubbing işlemi için uygun olacağına karar verilmiştir.

Çizelge 3. Kestelek -3 mm ara ürün numunesine farklı katı içeriklerinde uygulanan scrubbing işlemi sonuçları.

Pülp Katı İçeriği (%)	Urun Tane Boyutu (mm)	% Ağırlık	% B ₂ O ₃ Verimi	% B ₂ O ₃ Verimi
%40	-3+0,125mm	88,60	37,51	96,69
	-0,125 mm	11,40	9,18	3,05
	Toplam	100,00	34,28	100,00
%50	-3+0,125 mm	87,40	37,95	96,76
	-0,125 mm	12,60	8,82	3,24
	Toplam	100,00	34,28	100,00
%60	-3+0,125 mm	87,80	37,86	96,97
	-0,125 mm	12,20	8,51	3,03
	Toplam	100,00	34,28	100,00
%70	-3+0,125mm	88,30	37,80	97,37
	-0,125 mm	11,70	7,71	2,63
	Toplam	100,00	34,28	100,00



Şekil 1. -3 mm ara ürün numunesine farklı pülp yoğunluklarında uygulanan scrubbing işlemi sonucunda elde edilen %B₂O₃ tenörü ve % B₂O₃ verimi grafiği.

2.2.2 Optimum scrubbing süresini belirleme testleri

Bu bölümde, pülpün katı oranı %60, karıştırma hızı 500 devir/dakika olarak sabit tutulmuş ve 10-15-20-25 dakika sürelerde scrubbing testleri yapılmış ve hem %B₂O₃ tenörü hem de %B₂O₃ veriminin scrubbing süresine bağlı olarak düşüş gösterdiği tespit edilmiştir (Çiz. 5 ve Şek. 2). Ancak her iki değerinde de, 15 dakikalık scrubbing işlemi sonucunda optimuma yaklaştığı bu nedenle de 15 dakikalık sürenin scrubbing işlemi için uygun olduğuna karar verilmiştir.

2.2.3 Optimum karıştırma hızını belirleme testleri

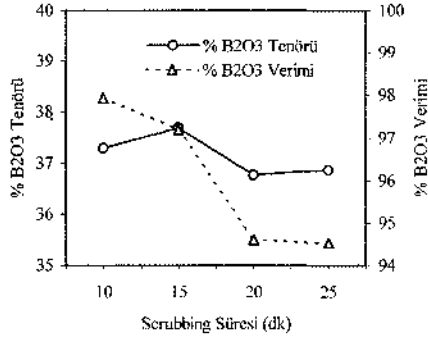
Bu bölümde, pülpün katı oranı %60, scrubbing süresi 15 dakika olarak sabit tutulmuş ve 250-500-750 ve 1000 devir/dakika karıştırma hızlarında scrubbing testleri yapılarak sonuçlar Çizelge 6 ve Şekil 3'de verilmiştir. Sonuçlar, % B₂O₃ veriminin

Çizelge 5. Kestelek -3 mm ara ürün numunesine farklı scrubbing sürelerinde uygulanan scrubbing işlemi sonuçları.

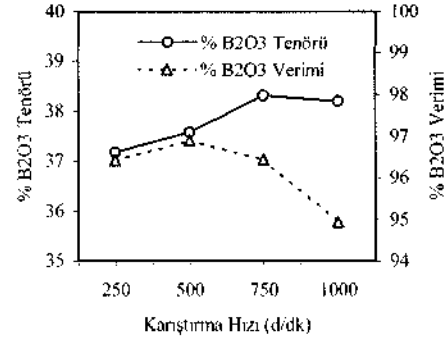
Scrubbing Süresi (dakika)	Ürün Tane Boyutu (mm)	% B ₂ O ₃ Verimi		
		% Ağırlık	% B ₂ O ₃	% B ₂ O ₃ Verimi
10	-3+0,125	90,00	37,30	97,93
	-0,125	10,00	7,10	2,07
	Toplam	100,00	34,28	100,00
15	-3+0,125	88,40	37,69	97,19
	-0,125	11,60	8,29	2,81
	Toplam	100,00	34,28	100,00
20	-3+0,125	88,20	36,77	94,61
	-0,125	11,80	15,67	5,39
	Toplam	100,00	34,28	100,00
25	-3+0,125	87,90	36,87	94,54
	-0,125	12,10	15,46	5,46
	Toplam	100,00	34,28	100,00

Çizelge 6. Kestelek -3 mm ara ürün numunesine farklı karıştırma hızlarında uygulanan scrubbing işlemi sonuçları

Karıştırma Hızı (devir/dakika)	Ürün Tane Boyutu (mm)	% B ₂ O ₃ Verimi		
		% Ağırlık	% B ₂ O ₃	% B ₂ O ₃ Verimi
250	-3+0,125	88,90	37,18	96,42
	-0,125	11,10	11,05	3,58
	Toplam	100,00	34,28	100,00
500	-3+0,125	88,40	37,58	96,90
	-0,125	11,60	9,13	3,10
	Toplam	100,00	34,28	100,00
750	-3+0,125	86,30	38,31	96,44
	-0,125	13,70	8,89	3,56
	Toplam	100,00	34,28	100,00
1000	-3+0,125	85,20	38,20	94,94
	-0,125	14,80	11,71	5,06
	Toplam	100,00	34,28	100,00



Şekil 2. -3 mm ara ürün numunesine farklı sürelerde uygulanan scrubbing işlemi sonucunda elde edilen %B₂O₃ tenörü ve %B₂O₃ verimi grafiği.



Şekil 3. -3 mm ara ürün numunesine farklı karıştırma hızlarında uygulanan scrubbing işlemi sonucunda elde edilen %B₂O₃ tenörü ve %B₂O₃ verimi grafiği.

750 devir/dakika karıştırma hızında maksimum olmasına karşılık %B₂O₃ tenörünün düştüğünü göstermektedir. 500 devir/dakika karıştırma hızında ise, %B₂O₃ veriminin daha yüksek, %B₂O₃ tenörünün daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Bir başka deyişle, 500 ve 750 devir/dakika karıştırma hızları tesis şartları da dikkate alınarak en uygun hızlar olarak kabul edilebilir. Ancak, bu çalışmada kullanılan laboratuvar tipi scrubbing ünitesinin çalışma koşullarına göre, 500 devir/dakika karıştırma hızının en uygun olacağına karar verilmiş ve bundan sonraki testlerde bu değer sabit tutulmuştur.

2.3 -3 mm ara ürüne uygulanan scrubbing testi

Scrubbing işleminin, -3 mm. ara ürün numunesi üzerindeki etkisini araştırmak amacıyla optimum koşullarında scrubbing işlemi uygulanmıştır. Scrubbing işlemi sonunda ürünün tamamı yaş olarak elenmiş ve tane boyutu dağılımı ile elek

fraksiyonlarının % B₂O₃ tenörleri tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, -3 mm ara ürüne uygulanan scrubbing işleminin ardından, B₂O₃ tenörü %7,19, B₂O₃ verimi %2,95 olan -0,125 mm'lik fraksiyonun yaş eleme ile ayrılması sonucunda, B₂O₃ tenörü %38,58 B₂O₃ verimi ise %97,05 olan -5,60+0,125 mm tane boyutu dağılımına sahip ürünün elde edilebileceğini göstermektedir. Bu tespit çerçevesinde, B₂O₃ tenörü düşük olan -0,125 mm tane boyutundaki fraksiyonun scrubbing öncesi yaş eleme ile ayrılarak +0,125 mm'lik kısma scrubbing işlemi uygulamasının sonuçları araştırılmıştır. +0,125 mm ürüne optimum koşullarda scrubbing işlemi uygulanmış, scrubbing işlemi sonunda ürünün tamamı elenerek tane boyutu dağılımı ile elek fraksiyonlarının %B₂O₃ tenörleri tespit edilmiş ve sonuçlar Çizelge 7'de verilmiştir.

Çizelge 7. Kestelek -3 mm ara ürün numunesinin yaş eteme+scrubbing sonrası tane boyutu dağılımı ile % B₂O₃ tenor ve verimleri.

Elek Açıklığı (mm)	Ağırlık (%)	Kümülatif % Elek Altı	% B ₂ O ₃	% B ₂ O ₃ Verimi
-5,60+4,00	0,97	100,00	34,78	0,99
-4,00+2,00	13,16	99,03	37,57	14,43
-2,00+1,00	21,21	85,87	39,96	24,72
-1,00+0,500	19,26	64,66	42,11	23,65
-0,500+0,250	18,16	45,40	41,98	22,24
-0,250+0,125	8,90	27,24	38,47	9,98
-0,125	18,34	18,34	7,45	3,99
TOPLAM	100,00	-	34,28	

Çizelge'de görüldüğü gibi, -3 mm ara ürününün scrubbing öncesi yaş eleme ile -0,125 mm'lik kısmının ayrılmasını takiben uygulanan scrubbing işlemi sonucunda, B₂O₃ tenörü %40,31 ve B₂O₃ verimi %96,01 olan -5,60+0,125 mm tane boyutu dağılımına sahip ürün elde edilebilmektedir.

2.4 -25+3 mm ara ürün numunesine uygulanan scrubbing testi

Kestelek -25+3 mm ara ürününe optimum koşullarda scrubbing işlemi uygulanmış ve sonuçlar Çizelge 8'de verilmiştir. Kestelek -25+3 mm ara ürününün scrubbing işlemini takiben yaş eleme ile -1,00 mm'lik kısmının ayrılması sonucunda %B₂(J3 tenörü %35,85, % B₂O₃ verimi ise %70,97 olan -25+1 mm tane boyutu dağılımına sahip ürün elde edilmiştir. -1,00 mm ürünün %B₂O₃ tenörü %17,72, %B₂O₃ verimi ise %29,03 olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 8. Kestelek -25+3 mm ara ürün numunesinin scrubbing+yaş eleme sonrası tane boyutu verimi ile B₂O₃ tenor ve verimleri.

Elek Açıklığı (mm)	Ağırlık (%)	Kümülatif % Elek Altı	% B ₂ O ₃	% B ₂ O ₃ Verimi
+22,40	0,00	-	-	-
-22,40+16,00	3,00	100,00	40,13	4,37
-16,00+11,20	6,00	97,00	38,31	8,31
-11,20+8,00	6,00	91,00	37,19	8,07
-8,00+5,60	9,86	85,00	32,94	11,74
-5,60+4,00	9,86	75,14	35,11	12,52
-4,00+2,00	14,71	65,28	35,33	18,80
-2,00+1,00	5,28	50,57	37,46	7,16
-1,00	45,29	45,29	17,72	29,03
TOPLAM	100,00	-	27,64	100,00

2.5 -25+3 ve -3 mm ara ürünleri karışım numunesine uygulanan scrubbing testi

Tesis stok alanlarında biriktirilen -25+3 mm ve -3 mm ara ürünlerinin aynı oranda karıştırılması ile elde edilecek malzemenin, aynı scrubbing ortamındaki davranımını incelemek amacıyla, her iki ara üründen alınan temsili numuneler ağırlıkça %50 oranında karıştırılmış ve elde edilen bu malzemeye optimum koşullarda scrubbing işlemi uygulanmıştır. Scrubbing işlemi sonunda ürünün tamamı yaş olarak elenmiş ve tane boyutu dağılımı ile elek fraksiyonlarının % B₂O₃ tenörleri Çizelge 9'da verilmiştir.

Çizelge 9. Kestelek -25+3/-3 mm ara ürünlerinin karıştırılması ile elde edilen malzemenin scrubbing+yaş eleme sonrası tane boyutu dağılımı ile B₂O₃ tenor ve verimleri.

Elek Açıklığı (mm)	Ağırlık (%)	Kümülatif % Elek Altı	% B ₂ O ₃	% B ₂ O ₃ Verimi
+22,40	0	-	-	-
-22,40+11,20	2,72	100,00	9,23	0,80
-11,20+8,00	5,28	97,28	28,14	4,78
-8,00+4,00	15,29	92,00	34,51	16,95
-4,00+2,00	17,43	76,71	35,39	19,81
-2,00+1,00	12,28	59,28	38,12	15,04
-1,00+0,500	10,14	47,00	40,47	13,19
-0,500+0,250	8,57	36,86	40,41	11,13
-0,25+0,125	5,86	28,29	38,21	7,19
-0,125	22,43	22,43	15,42	11,11
TOPLAM	100,00	-	31,13	100,00

Karışım numunesine uygulanan scrubbing işlemi sonucunda, ortalama B₂O₃ tenörü %31,13 olan karışımdan B₂O₃ tenörü %35,67, B₂O₃ verimi ise %88,89 olan -22,40+0,125 mm tane boyutu dağılımına sahip ürün elde edilebilmektedir.

2.6 Manyetik ayırma testleri

Kestelek kolemanit cevheri -25+3 ve -3 mm ara ürün numunelerine uygulanan manyetik ayırma işlemlerinde laboratuvar tipi İNPROSYS marka, yüksek alan şiddetli kuru manyetik ayırıcı kullanılmıştır. Sistemde, uygulanan manyetik alan şiddeti sabit olup, iki adet tamburdan biri neodmiyum alaşımli 22.000 gauss'luk manyetik alan şiddetine sahiptir. Manyetik ayırma testleri sırasında, beslenen malzeme miktarı titreşimli besleyicinin frekansı vasıtasıyla sabit tutulmuştur. Manyetik ve non-manyetik ürünleri ayırma işlevine sahip ayırıcı plakanın konumu değiştirilerek manyetik ayırma testleri yapılmıştır.

2.6.1 -3 mm ara ürüne uygulanan manyetik ayırma testi

Kestelek -3 mm ara ürün numunesi, manyetik ayırma öncesi herhangi bir işlem uygulanmaksızın manyetik ayırıcıdan aşağıdaki koşullarda geçirilmiş ve sonuçlar Çizelge 10'da verilmiştir.

Tambur Hızı (devir/dakika)	Man. Alan Şiddeti (gauss)	Ayırıcı Plaka Konumu
40	22.000	+ 1
40	22.000	+0,5
40	22.000	0

Çizelge 10. Kestelek -3 mm ara ürün numunesinin manyetik ayırma test sonuçları.

Manyetik Olmayan Ürün				Manyetik Ürün		
Ayırıcı Plaka Konumu	% Ağırlık	% B ₂ O ₃	% Dağıl.	% Ağırlık	% B ₂ O ₃	% Dağıl.
+1	81,84	39,46	92,40	18,16	14,63	7,60
+0,5	65,40	41,27	77,47	34,60	22,69	22,53
0	18,80	43,15	22,76	81,20	33,91	77,24

Bu işlem sonucunda, %B₂O₃ tenörü 41,27 olan ürün %77,47 B₂O₃ verimi ile elde edilebilmektedir. Konsantrasyonunun %40,00 B₂O₃ değerinin üzerinde olmasına rağmen verimin düşüklüğü nedeniyle, -3 mm ara ürüne scrubbing ve yaş eleme işlemlerinin uygulanmasının ardından kuru manyetik ayırma işlemi uygulamasının sonuçları araştırılmıştır.

2.6.2 -3 mm ara ürüne scrubbing+yaş eleme sonrası uygulanan manyetik ayırma testi

Kestelek -3 mm ara ürün numunesine optimum koşullarda scrubbing işlemi uygulandıktan sonra ürünün tamamı yaş olarak elenmiş ve -0,125 mm'lik fraksiyon ortamdan uzaklaştırılmıştır. -3,00+0,125 mm'lik kısım 105°C'de 4 saat kurutulduktan sonra manyetik ayırma işlemleri uygulanmıştır (Çiz. 11). -3 mm ara ürüne uygulanan scrubbing, yaş eleme ve manyetik ayırma işlemleri sonucunda Çizelge 11'de görüldüğü gibi, maksimum %44,02 B₂O₃ tenörlü bir ürün %88,09 manyetik ayırma verimi, %84,62 toplam B₂O₃ verimi ile elde edilebilmektedir.

2.6.3 -25+3 mm ara ürüne uygulanan manyetik ayırma testi

-25+3 mm ara ürüne manyetik ayırma işlemi uygulanması sonucunda elde edilen %B₂O₃ tenor ve verimleri Çizelge 12'de verilmiştir.

Çizelge 11. Kestelek -3 mm ara ürün numunesi scrubbing ürünü -3,00+0,125 mm fraksiyonunun manyetik ayırma test sonuçları.

Manyetik Olmayan Ürün				Manyetik Ürün		
Ayırıcı Plaka Konumu	% Ağırlık	% B ₂ O ₃	% Dağıl.	% Ağırlık	% B ₂ O ₃	% Dağıl.
+1	91,26	42,41	98,95	8,74	4,69	1,05
+0,5	77,62	44,02	88,09	22,38	20,63	11,91

Çizelge 12. Kestelek -25+3 mm ara ürün numunesi manyetik ayırma test sonuçları.

Manyetik Olmayan Ürün				Manyetik Ürün		
Ayırıcı Plaka Konumu	% Ağırlık	% B ₂ O ₃	% Dağıl.	% Ağırlık	% B ₂ O ₃	% Dağıl.
+1	64,73	35,77	79,17	35,27	17,27	20,83
+0,5	56,47	37,21	72,38	43,53	18,42	27,62
0	23,00	41,18	31,56	77,00	26,18	68,44

Çizelge 12'de görüldüğü gibi, ayırıcı plaka konumunun değişimine bağlı olarak manyetik olmayan ürünün %B₂O₃ tenöründe artış olmakta ve %B₂O₃ tenörü maksimum %41,18 olan ürün %31,56 gibi çok düşük bir B₂O₃ verimi ile elde edilebilmektedir. Bu sonuçlar, -25+3 mm ara ürünün kolemanit tanecikleri ile bağlı halde fazla miktarda kil vb. safsızlıklar içerdiğini, bu nedenle de manyetik ayırma işlemi ile yüksek B₂O₃ tenörlü konsantrasyonun yüksek B₂O₃ verimi ile elde edilemediğini göstermektedir.

2.6.4 -25+3 mm ara ürüne scrubbing+yaş eleme sonrası uygulanan manyetik ayırma testi

Kestelek -25+3 mm ara ürüne doğrudan uygulanan manyetik ayırma işleminin istenen sonucu vermemesi nedeniyle, bu malzeme üzerinde scrubbing ve yaş eleme işlemlerinin etkisi araştırılmıştır. Scrubbing işlemi sonunda, ürünün tamamı elenmiş ve -0,125 mm'lik kısım ayrılarak -25,00+0,125 mm'lik kısım 105°C'de 4 saat kurutulduktan sonra manyetik ayırma işlemleri uygulanmıştır (Çiz. 13).

Elde edilen sonuçlar, besleme tenörü yaklaşık %29,00 B₂O₃ olan -25+3 mm ara ürün numunesine uygulanan scrubbing+yaş eleme ve kuru manyetik ayırma işlemleri sonucunda, B₂O₃ tenörü %39,50 olan ürünün %94,37 manyetik ayırma verimi, %82,95 toplam verimle elde edilebildiğini göstermektedir.

Çizelge 13. Kestelek -25+3 mm ara ürün numunesi scrubbing ürünü -25.00+0, i 25 mm fraksiyonunun manyetik ayırma test sonuçları.

Manyetik Olmayan Ürün				Manyetik Ürün		
Ayrııcı Plaka Konumu	% Ağırlık	% B ₂ O ₃	% B ₂ O ₃ Dağıl.	% Ağırlık	% B ₂ O ₃	% B ₂ O ₃ Dağıl.
+ 1	92,70	37,75	98,72	7,30	6,22	1,28
+0,5	85,94	39,50	94,37	14,05	14,42	5,63

2.6.5 -25+3 mm ara ürüne kırma sonrası uygulanan manyetik ayırma testi

Boyut küçültme işleminin -25+3 mm ara ürüne uygulanan kuru manyetik ayırma işlemi üzerindeki etkisini araştırmak amacıyla numune, -3 mm ara ürünün tane boyutu dağılımına yakın olacak şekilde çeneli kırıcıda kırılmış ve elde edilen ürüne aşağıdaki koşullarda manyetik ayırma işlemi uygulanmıştır (Çiz. 14). Elde edilen sonuçlar, ayrııcı plakanın farklı konumlarında elde edilen manyetik ürünlerin %B₂O₃ tenörü değerlerinin, -25+3 mm ara ürüne doğrudan uygulanan manyetik ayırma deneyi sonuçları ile uyumlu olduğunu göstermektedir.

Çizelge 14. Kestelek-25+3 mm ara ürün numunesi kırma+manyetik ayırma test sonuçları

Manyetik Olmayan Ürün				Manyetik Ürün		
Ayrııcı Plaka Konumu	% Ağırlık	% B ₂ O ₃	% B ₂ O ₃ Dağıl.	% Ağırlık	% B ₂ O ₃	% B ₂ O ₃ Dağıl.
+ 1	47,43	37,39	60,70	52,57	21,84	39,30
+0,5	33,78	37,79	44,34	66,22	24,20	55,66
0	11,43	41,94	17,18	88,57	26,11	82,82

2.6.6 Ağırlıkça %50 -25+3 mm ve %50 -3 mm ara ürünlerden içeren malzemeye uygulanan yaş eleme +scrubbing+manyetik ayırma testi

Ağırlıkça %50 oranında -25-3 mm ve -3 mm ara ürünlerden içeren numuneye, yaş eleme işlemi uygulanarak 0,125 mm'lik fraksiyonu ayrıldıktan sonra -25,00+0,125 mm'lik kısmına optimum koşullarda scrubbing işlemi uygulanmıştır. Scrubbing işlemi sonunda ürünün tamamı elenmiş ve -0,125 mm'lik kısmı ayrılarak -25,00+0,125 mm'lik kısım 105°C'de 4 saat kurutulduktan sonra bu ürüne manyetik ayırma işlemi uygulanmıştır (Çiz. 15).

Çizelge 15. Ağırlıkça %50 karışım halindeki Kestelek ara ürün numunelerinin scrubbing ürünü -25,00+0,125 mm fraksiyonunun manyetik ayırma test sonuçları.

Manyetik Olmayan Ürün				Manyetik Ürün		
Ayrııcı Plaka Konumu	% Ağırlık	% B ₂ O ₃	% B ₂ O ₃ Dağıl.	% Ağırlık	% B ₂ O ₃	% B ₂ O ₃ Dağıl.
+ 1	88,50	40,86	97,09	11,50	9,43	2,91
+0,5	73,64	41,66	83,23	26,35	23,45	16,77
0	19,35	43,36	23,27	80,65	34,30	76,73

Çizelge 15'deki sonuçlar, karışım numunesine uygulanan yaş eleme, scrubbing ve manyetik ayırma işlemlerinin manyetik olmayan ürünün tenorunu artırıcı bir etkiye sahip olduğunu ancak, %43,36 gibi yüksek B₂O₃ tenorunun %23,27'ük düşük bir verimle elde edilebildiğini göstermektedir. Buna karşılık, %41,66 B₂O₃ tenörü bir ürün %83,23 manyetik ayırma, %77,14 toplam B₂O₃ verimi ile elde edilebilmektedir.

2.6.7 -3 mm tane boyutuna kırılmış -25+3 mm ara ürün ile -3 mm ara ürünlerden ağırlıkça %50 oranında içeren malzemeye uygulanan scrubbing+yaş eleme + manyetik ayırma testi

-25+3 mm ara ürünün çeneli kırıcıda yaklaşık -3 mm tane boyutuna kırılması ile elde edilen malzeme ile -3 mm ara ürün numuneleri, ağırlıkça %50 oranında karıştırılmış ve optimum koşullarda scrubbing işlemine tabi tutulmuştur. Scrubbing işlemi sonunda ürünün tamamı elenmiş ve -0,125 mm'lik kısmı ayrılarak +0,125 mm'lik kısım 105°C'de 4 saat kurutulduktan sonra ürünlere manyetik ayırma işlemleri uygulanmıştır. Sonuçlar Çizelge 16'da görülmektedir.

Çizelge 16. Ağırlıkça %50 karışım halindeki Kestelek ara ürün numunelerinin scrubbing ürünü +0,125 mm fraksiyonunun manyetik ayırma test sonuçları.

Manyetik Olmayan Ürün				Manyetik Ürün		
Ayrııcı Plaka Konumu	% Ağırlık	% B ₂ O ₃	% B ₂ O ₃ Dağıl.	% Ağırlık	% B ₂ O ₃	% B ₂ O ₃ Dağıl.
+ 1	86,33	40,29	96,15	13,67	10,07	3,85
+0,5	73,64	42,43	85,86	26,35	19,47	14,14
0	19,35	44,48	39,53	80,65	31,51	60,47

Çizelge 16'daki sonuçlar, -25+3 mm ara ürününün yaklaşık -3 mm ara ürün boyutuna kırılmasından sonra -3 mm ara ürün ile karıştırılmasının, konsantre tenor ve veriminde az da olsa artışa neden olduğuna

göstermektedir. Karışım numunesine uygulanan, scrubbing, yaş eleme ve manyetik ayırma işlemleri sonucunda, en uygun manyetik ayırıcı plaka konumunun +0,5 olduğu ve bu koşullarda %42,43 B₂O₃ tenörlü ürünün %85,86 manyetik ayırma verimi ile elde edilebildiği görülmektedir. Toplam B₂O₃ verimi ise %79,05 olarak tespit edilmiştir.

3 SONUÇLAR

Kestelek -25+3 mm (B₂O₃ tenörü ortalama %30,00) ve -3 mm (B₂O₃ tenörü ortalama %35,00) ara ürün numuneleri üzerinde yapılan laboratuvar ölçekli cevher zenginleştirme işlemleri sonucunda;

- » -3 mm ara ürün içinde ağırlıkça %12,28 oranında 0,125 mm'den daha ince malzeme içeren kısmın B₂O₃ tenorunun %7,19 olduğu, bu kısmın eleme işlemi ile ayrılması durumunda, -5,60+0,125 mm tane boyutu dağılımına sahip %38,24 B₂O₃ tenörlü ürün elde edilebileceği,
- -25+3 mm ara ürününün çeneli kırıcıda kırılmasından sonra elde edilen malzemeye, scrubbing ve yaş eleme işlemleri uygulanması sonucunda, B₂O₃ tenörü %35,94, B₂O₃ verimi ise %91,37 olan -6,30+0,125 mm tane boyutu dağılımına sahip ürün elde edildiği,
- * -3 mm ara ürüne doğrudan kuru manyetik ayırma işlemi uygulanması sonucunda, %41,27 B₂O₃ tenörlü bir ürün toplam

%77,47 B₂O₃ verimi ile elde edilirken, -3 mm ara ürüne uygulanan scrubbing, yaş eleme ve manyetik ayırma işlemleri sonucunda, konsantre B₂O₃ tenorunun %44,02 değerine kadar yükseldiği, B₂O₃ tenörü ortalama %30,00 olan -25+3 mm ara ürün numunesine uygulanan scrubbing+yaş eleme ve kuru manyetik ayırma işlemleri sonucunda B₂O₃ tenörü %39,50 olan ürünün toplam %82,95 verimle elde edilebildiği, -25+3 mm ara ürünün kırıldıktan sonra, -3 mm ara ürün numunesi ile ağırlıkça %50 oranında karıştırılması ile elde edilen malzemeye uygulanan scrubbing, yaş eleme ve manyetik ayırma işlemleri sonucunda, %42,43 B₂O₃ tenörlü ürünün %79,05 toplam B₂O₃ verimi ile elde edilebileceği tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

- Cebi, H. 1994. ETİBANK Kestelek Bor Madenleri İşletmesi Müessesesi Müdürlüğü konsantratör tesisinde -3 mm konsantre ürün tenorunun iyileştirilmesi çalışmaları raporu. Sayı: 14, Etibank Genel Müdürlüğü Bor Araştırma Merkezi, İzmir.
- INPROSYS International process system, Inc., Catalogue.
- Mular, B. 1980, Mineral Processing Plant Design, 2nd Edition, AIME.
- 1998, ETİ BOR A.Ş. Genel Müdürlüğü Kestelek İşletme Müdürlüğü brifing raporu, Kestelek.
- Weiss, N.L. 1985, SME Mineral Processing Handbook, AIME.

Kale (Denizli) Linyitleri ile İthal Kömür Tozlarının Briketlenme Olasılığının Araştırılması

V. Deniz & M. Kurt

Maden Mühendisliği Bölümü, Süleyman Demirel Üniversitesi, İsparta, Türkiye

ÖZET: Yüksek ve orta kükürlü kömür tozlarının briketlenerek, hem parça kömür olarak değerlendirilmesi, hem de yüksek kalorili temiz yakıt olarak piyasaya sunulması çevre bilincinin gittikçe arttığı günümüzde önem taşımaktadır. Son yıllarda, linyit kömürlerimizin bir çok ilde yakılmasının yasaklanması ithal kömür kullanımının gittikçe artmasına neden olmuştur. Bu çalışmada yerli kaynaklarımızın sektörde pay bulabilmesi amacıyla Kale (Denizli) yöresi linyitlerimiz ile ithal kömür karışımının briketlenme koşulları incelenmiştir. Sonuçlar, ekonomik değeri düşük olan Kale yöresi kömürlerinin briketlenerek değerlendirilebileceğini göstermiştir.

ABSTRACT: It is very important to offer briquets of fine coals with the high and middle level sulphur as clean and coarse coal with high calorific value to the market. Recently, prohibition of use of Turkish lignites in many cities has led to an increase in use of the imported fine coals. In these paper, with the purpose of creating a share for Turkish lignites in the market, possibilities of briquetting Kale (Denizli Lignite) with the imported fine coals were studied. The results have shown that the Kale lignites can be evaluated by briquetting with the imported fine coals.

1 GİRİŞ

Yeryüzündeki fosil yakıt rezervlerinin %95'i katı, %4'ü sıvı ve geri kalanı ise gaz halindedir. Kaynakların çok çeşitli ve büyük olmasının yanı sıra diğer yakıtlara kıyasla daha ucuz olması nedeniyle kömür, uzun vadede önemli üstünlüklere sahiptir. Bugün üretilen toplam enerjinin, ABD'de %80, İngiltere'de %70, Rusya federasyonunda %50 ve Ortak Pazar ülkelerinde ise %40'ı kömürden elde edilmektedir (Beker vd. 1998).

Linyitlerimizin toplam kükürt içeriği dünya ortalamasının çok üzerindedir. Ayrıca, linyitlerimizin kırılgan karakterde olması, üretim, taşıma ve depolama esnasında %30-%40 oranında bazı durumlarda %60 kadar tozlaşmaktadır. Linyitlerimizin çevre dostu ve daha kaliteli olarak üretilmesi, ülke ekonomisi açısından da son derece önemlidir. Bu sebeple linyitlerimizin hem verimli ve çevreye daha az zarar verecek şekilde hem de tüketicinin yakma sistemine uygun bir yakıt halinde üretilmesi için briketleme yöntemi önemli bir seçenek olarak karşımıza çıkmaktadır (Beker vd. 1998).

Briketleme, basit bir işlem olmayıp birçok faktörü içeren karmaşık bir prosestir. Bu faktörlerin tümünün, her zaman aynı ölçüde etkili olduğu söylenemez. Uygulanacak briketleme yönteminin seçimi ve tekniğinin geliştirilmesi kömürün fiziksel özelliklerine bağlıdır. Kömürün briketlenmesinde; petrografik özellikleri ve yapısı, içerdiği bitim, nem ve mineral madde miktarları ile tane boyut dağılımı önemli rol oynamaktadır. Ayrıca briketleme işleminde uygulanan presleme basıncı ve sıcaklığı ile bunların süreleri ile katkı maddenin miktarı ve özellikleri briket oluşumunu etkileyen faktörlerin arasında gelirler (Kemal 1990, Beker vd. 1998).

Briketlerde aranan özelliklerin başında Mekanik sağlamlık ve Suya karşı dayanım gelir. Briketlerin mekanik sağlamlıklarını ölçmek amacı ile değişik testler uygulanmaktadır. Bunlar arasında, Shatter testi (düşme sağlamlığı), Tek eksenli basınç testi (kırılma sağlamlığı) ve Tambur testi (aşınma sağlamlığı) bulunmaktadır. Briketlerin Suya dayanımları ise su dolu kap içerisinde dağılma ve bünyelerine su alma özellikleri incelenerek test edilir. Eğer briketlerin suya karşı dayanımları az ise torbalanarak pazarlanmaları gerekir (Ateşok 1986; Kemal 1990; Beker vd. 1998).

Birinci sınıf ve ikinci sınıf briketlerden, sırasıyla tek eksenli basınç dayanımlarının 130 kg/cm²'den ve 100 kg/cm²'den az olmaması, Shatter İndeks değerlerinin %90'dan ve %80'den küçük olmaması ve tambur testinde ise %20'den fazla ufalanmaması istenir. Briketlerin suya karşı dayanımları için tam olarak bir standart olmamakla birlikte 1 saat süre içerisinde briket hacminin % 70'ini koruması yeterli kabul edilmiş veya torba içerisine konması istenmiştir (TSE12055.1996).

Türk linyitleri kullanılarak yapılan briketleme çalışmalarına göz atacak olursak;

Muğla civarı kömürlerinden, klasik yöntemlerle yapılan briketlerden olumlu sonuç alınamamıştır (Beker vd. 1998).

Erzurum-Hınıs bölgesi kömürleri, yumuşak linyit grubuna girdiğinden katkı maddesiz olarak 1200 kg/cm² basınç altında briketlenerek suya dayanmış fakat mekanik sağlamlığı açısından briketlenebilir bulunmuştur (Beker vd. 1998).

Çankırı-Orta, Ankara -Beypazarı, Sivas-Kangal, Saray-Vize ve Bursa-Orhaneli linyitlerinden, katkı maddesiz sağlam briketler elde edilememiştir (Beker vd. 1998).

Çanakkale-Çan linyitleri sert linyit grubuna girdikleri için katkı maddeli olarak yapılan briketlemede sağlam briketler elde edilememiştir (Beker vd. 1998).

1973 yılında, Afşin-Elbistan linyitlerinden suya dayanıklı briketler elde etmek amacı ile nem içeriğinin azaltılması ve asfalt ve zift ile kaplanması durumunda bile başarılı sonuçlar vermemiştir (Beker v.d., 1998).

Çorum Yöresi kömürleri üzerinde zenginleştirme sonrası Briketleme testlerinde % 6 Kireç ve % 16 Melas kullanılarak yeterli sağlamlıkta briketler elde edilmiş, fakat kömürün kireç kullanımı nedeniyle kül oranı artmış ve suya karşı dayanımsız oldukları tespit edilmiştir (Acarkan vd.1994).

Tunçbilek linyit tozlarından Amonyum nitrohumat bağlayıcı kullanılarak üretilen briketlere ısı işlem uygulanarak suya dayanıklı briketler üretilebileceği belirlenmiştir (Yıldırım & Özbayoğlu 1998).

Konya-Ermenek yöresi kömürleri üzerinde 1998 yılında yapılan bir çalışmada ise sülfat likörü, katran ve melas bağlayıcıları kullanılarak testler yapılmış ve -2 mm'in altındaki örnekler ile Arşimed vidası tekniği kullanılarak başarılı sonuçların alınabileceği belirtilmiştir (Buzkan vd. 1998).

Manisa-Soma yöresi linyitlerinden katkı maddeli olarak sülfat likörü kullanılarak üretilen briketlerin ekstra olarak 320 °C'de ısı işleme tabii tutulması ile iyi kalitede briket elde edilmiştir (Sağlam vd. 1984).

İstanbul-Kemerburgaz yöresi linyitlerinden bağlayıcı ve bağlayıcı olarak briketleme testleri

yapılmıştır. Katkı maddesiz briketlemede olumsuz sonuçlar alınırken, bağlayıcı olarak Melas kullanılması durumunda az bir iyileşme görülmüştür (Beker vd. 1998).

Son yıllarda, hava kirliliğine çözüm bulmak için yoğun bir şekilde ithal kömür kullanımı teşvik edilmektedir. İthal edilen bu kömürlerin toz boyutları düşük fiyatlarda pazarlanabilmektedir. Düşük kaliteli yerli kömürümüzü ve ithal toz kömürümüzü birlikte briketleme durumunu değerlendirerek ülke ekonomisine büyük katkı sağlayacağı düşünülerek, Kale (Denizli) yöresi kömürlerin İthal kömür tozları ile birlikte değerlendirme olanağının araştırılması bu çalışmanın amacını teşkil etmektedir.

2 MALZEME VE YÖNTEM

Kale (Denizli) yöresi toz linyit kömürü ve ithal toz taş kömürü örnekleri birlikte değerlendirilmesi amacıyla örnekler alınmıştır. Örneklerin kimyasal analizleri Çizelge 1'de ve elek analizleri Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 1. Deneylerde kullanılan kömürlerin kimyasal analizler.

Özellik	Kale	İthal
Toplam Nem(%)	20.95	3.04
Kül(%)	17.13	12.42
Sabit Karbon(%)	32.20	66.42
Uçucu Madde(%)	29.72	18.12
Toplam Kükürt(%)	1.74	0.39
A.I.D.(kcal/kg)	3910	7050
U.I.D.(kcal/kg)	4280	7325

Çizelge 2. Deneylerde kullanılan kömürlerin elektrik analizleri

Boyut	Kak;		İthal		
	mm	%Miktar	E.A.	%Miktar	E.A.
-1.7	41.53	100.00	28.58	100.00	
-0.85	15.05	58.77	12.37	71.42	
-0.6	19.72	43.42	19.47	59.05	
-0.30	11.58	23.70	15.06	39.58	
-0.15	4.32	12.12	6.64	24.52	
-0.106	7.80	7.80	17.88	17.88	
Toplam	100.00		100.00		

Örneklerin karışım oranları, briketin toplam kükürt değerinin %1 baz olacak şekilde %45 Yerli + %55 İthal olarak seçilmiştir. Bu karışım oranlarında kömür örnekleri birer kilogram olacak şekilde hazırlanmış ve deneylerde bu birer kilogramlık numuneler kullanılmıştır.

Briketleme testlerine malzemenin hazırlanmasında öncelikle bağlayıcı olarak Melas ile % karışım oranı ayarlanmış ve mekanik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra etüv içerisinde belirli bir süre sıcaklıkta ısıtılmıştır. Daha sonra, Pres basıncı sabit olarak ayarlanabilen Briket presinde briketler oluşturulmuştur.

Her bir test grubunda 50-70 adet briket üretilmiş ve üretilen briketler üç gün bekletildikten sonra Shatter indeks (4 atış yapılmış ve +1.5 cm'in üzerinde kalan kısım baz alınmıştır) ve basınç dayanımını testlerine tabii tutulmuştur. Bağlayıcı olarak melas kullanım sonucu ön testlerde kötü sonuçlar çıkması nedeniyle Su emme testi diğer testlerde yapılmamıştır.

Briketleme testlerinde başta Melas oranı olmak üzere, sırasıyla pres süresi, pres basıncı, kurutma sıcaklığı, kurutma süresi ve karışım oranlarının briket sağlamlığına olan etkisi incelenmiştir.

3 DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Bağlayıcı miktarı üzerine yapılan testler

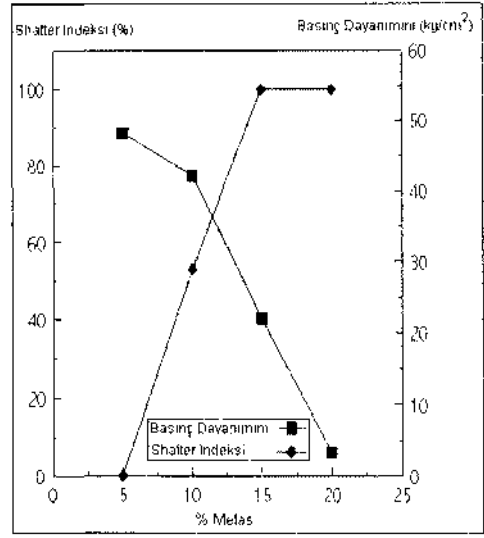
Bu test işleminde , çevre dostu ve ucuz oluşu nedeniyle bağlayıcı madde olarak Melas kullanılmıştır. Bağlayıcı miktarının etkisi % 5, %10, %15 ve %20 melas oranları için test edilmiştir. Test sonuçları Şekil 1 'de görüldüğü üzere melas oranı arttıkça Shatter indeks(SI) değerleri artarken, basınç dayanımına(BD) olumsuz etkisi görülmüştür. Bunun nedeni melas'ın fazla olması briketlerin nem içeriğini artırmış ve basınç altında briketler dayanım göstermemiştir. Bu nedenle, melas oranının % 12 olarak seçilmesi gerektiği belirlenmiştir.

3.2 Pres süresinin etkisi üzerine yapılan testler

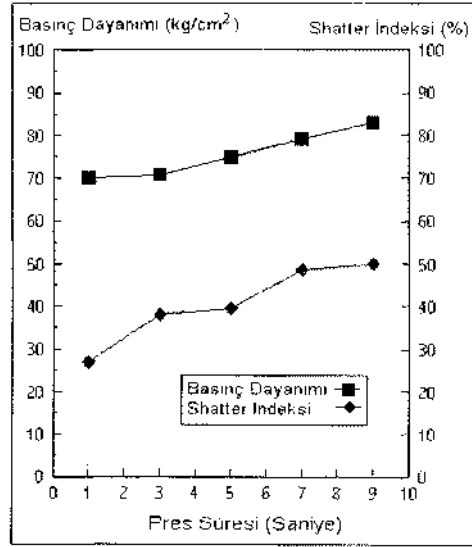
Pres süresinin etkisini incelemek için 1 sn, 3 sn, 5 sn, 7 sn ve 9 sn sürelerde sabit basınçta briketler üretilmiş ve Satter indeksi ve Basınç dayanımları ölçülmüştür. Şekil 2'de görüleceği üzere Pres süresi arttıkça hem Shatter indeksi hem de Basınç dayanımları artmıştır. Fakat endüstriyel anlamda en uygun süre olarak 3 sn seçilmiştir.

3.3 Pres basıncının etkisi üzerine yapılan testler

Pres basıncı, kullanılan kömürün özellikleri ile uygulanan briketleme yöntemine bağlıdır. Basınç, kömür taneleri arasındaki mesafeyi azaltarak birbirine yaklaşmasını sağlamak ve tane yüzeylerinin temas oranının artırmaktadır. Tanelerin kırılıp yerlerinin değişmesi sonucunda boşluklar dolmaktadır. Ancak, taneler birbirleriyle daha sıkı temas ettirilirken optimum değer üzerine çıkılması durumunda, plastik deformasyonun geri dönüşlü olması ve briketlerin birden genişmesi, çatlaklar



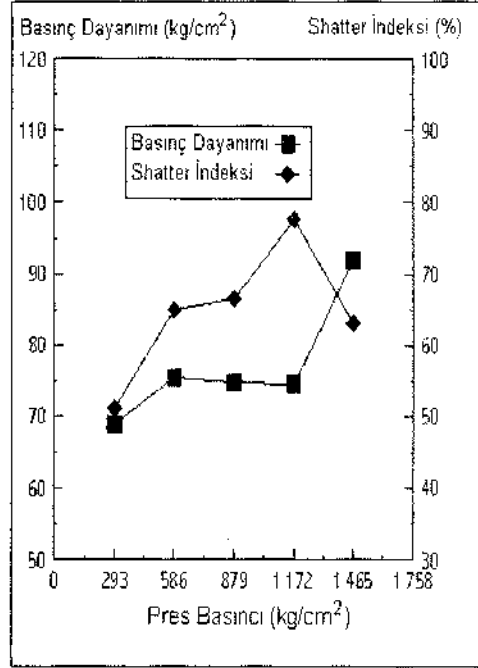
Şekil 1. Melas oranının Sf ve BD olan etkisi.



Şekil 2. Presleme süresinin SI ve BD olan etkisi.

oluşturarak sağlamlığını azaltmaktadır (Beker vd. 1998).

Pres basıncı üzerinde yapılan testlerde 293 kg/cm², 586 kg/cm², 879 kg/cm², 1172 kg/cm² ve 1465 kg/cm² basınçlarda test edilmiş ve sonuçlar Şekil 3'de gösterilmiştir. Test sonuçlarından görüldüğü üzere pres basıncı arttıkça belirli bir değere kadar Shatter indeksi artmakta fakat 1172 kg/cm²lik basınç dan daha yukarıda kömür tanelerinin çatlaklar oluşturması sonucu Shatter indeks değeri düşmektedir. Bu nedenle, en uygun pres basıncı 1172 kg/em* olarak tespit edilmiştir.



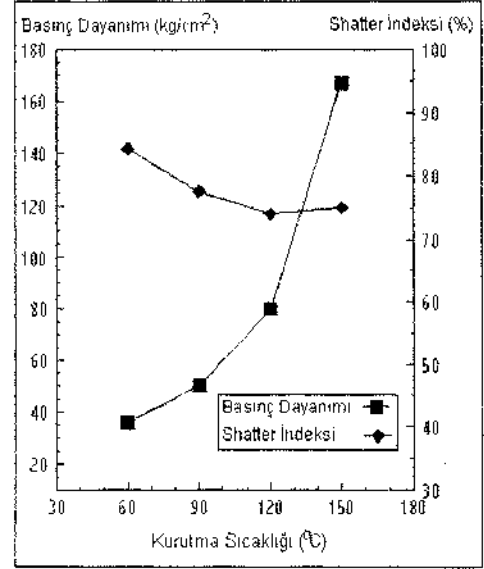
Şekil 3. Pres basıncının Sİ ve BD olan etkisi.

3.4 Kurutma sıcaklığının etkisi üzerine yapılan testler

Katkı maddeli briketleme yönteminde briket sağlamlığını etkileyen en önemli parametrelerden biri, kömürün nem miktarıdır. Nem miktarı, kömür taneleri ile katkı maddesi arasında gerekli olan ıslanmayı ve yapışmayı sağlayacağı için önemlidir. Bu nedenle kurutuculara % 15'den fazla nem içeriği ile giren kömür tanelerinin nem içeriği çıkışta % 2-% 5 arasında olması istenir (Beker vd. 1998).

Kurutma sıcaklığı test işlemleri 500 °C 'ye kadar çıkabilen bir Etüvde gerçekleştirilmiştir. Testlerde, sırasıyla 60 °C, 90 °C, 120 °C ve 150 °C'lik sıcaklıklarda kömür örnekleri kurutulmuştur.

Şekil 4'de kurutma sıcaklığının Shatter indeksi ve basınç dayanımı üzerine olan etkisi gösterilmiştir. Sıcaklığın artması sonucu, bünyedeki suyu atması hızlanmış ve melas bünye suyunun yerine geçmesi nedeniyle basınç dayanımına oldukça fazla etkisi olmuştur. Sıcaklığın fazla artması sonucu kömür taneleri suyunu kaybederken mikro çatlaklar oluşturması üzerine Shatter indeks değerleri düşmüştür. Bu test grubunda, sıcaklığın özellikle basınç dayanımı üzerinde fazla etkisi olması ve endüstriyel uygulama da göz önüne alınarak en uygun kurutma sıcaklığı 150 °C olarak kabul edilmiştir.



Şekil 4. Kurutma sıcaklığının Sİ ve BD olan etkisi.

3.5 Kurutma süresinin etkisi üzerine yapılan testler

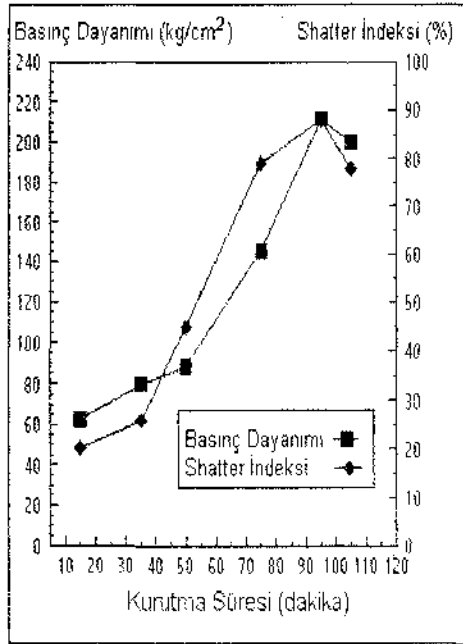
Kurutma süresi; kömürün nem içeriğini istediğimiz orana getirilmesi için kurutma sıcaklığı gibi önemli parametrelerdendir.

Bu test grubunda; Şekil 5'de gösterildiği üzere kurutma süresinin artmasıyla belirli bir kurutma süresine kadar hem Shatter indeksi hem de Basınç dayanımı değerlerinde bir artış söz konusudur. Ancak, 100 dakikalık süreden sonra ani bir düşüşü gözlenmektedir. 100 dakikalık kurutma süresi (150 °C'de) kömürün nem içeriğini tamamen kaybettiği ve kömür tanelerinin birbirini tutama ma sonucunu doğurmuştur. Bu test sonucunda en uygun kurutma süresinin 100 dakika olduğu tespit edilmiştir.

3.6 Karışım oranlarının etkisi üzerine yapılan testler

Bu deneysel çalışmanın esas amacı bu iki kömürün karıştırılarak briketlenmesi amaçlandığından bu iki kömürün karışım oranlarının briket dayanımına olan etkisi incelenmiştir.

Deneysel çalışmaların başında örneklerin karışım oranları, toplam küllük değerinin %1 baz alınarak %45 Yerli+%55 İthal olarak seçilmiştir. Bu test grubunda yerli kömürü daha fazla kullanılabilirliği incelenmiş ve %45 Yerli+%55 İthal, %60 Yerli+%40 İthal, %70 Yerli+%30 İthal, %80 Yerli+%20 İthal ve %90 Yerli+%10 İthal olacak şekilde birer kilogramlık örnekler hazırlanmış ve briketlerin test sonuçları Şekil 6'da gösterilmiştir.



Şekil 5. Kurutma süresinin SI ve BD olon etkisi

Şekil 6'da da görüldüğü üzere yerli kömür miktarının artırılması briketlerin Shatter ve Basınç dayanımlarına olumsuz etkisi olmuştur. Bu nedenle, hem sınır kükürt değeri ve maksimum yerli kömür kullanımı veren oran olan %45 Yerli+%55 İthal karışım oranı en uygun olarak belirlenmiştir.

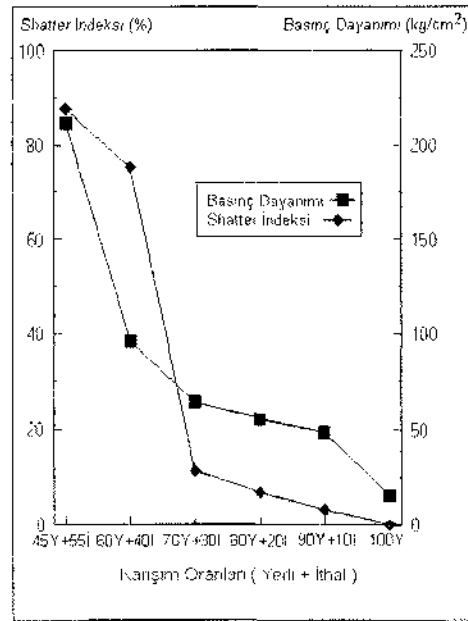
3.7 Bağlayıcı olarak Na₂SiO₃ kullanımı etkisi üzerine yapılan testler

Suya dayanımı artırmak için bağlayıcı olarak yalnız Na₂SiO₃ ve Melas + Na₂SiO₃ olarak denenmiş ve yapılan testlerde mekanik sağlamlığı çok düşük briketler elde edilmiştir.

Briketlerin dayanımını artırmak için, en iyi şartlarda oluşturulan briketler Na₂SiO₃'a daldırılarak yapılan testlerde olumlu sonuçlar alınsa da bu yöntemin pratik olmadığı görülmüştür.

4 SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan testler sonucunda yerli kömürün tek başına briketlenme özelliğinin kötü olması ve kükürt oranının yüksek olması, ithal kömürle karıştırmayı zorunlu kılmaktadır. Bu karışımın bağlayıcı olarak melas kullanılarak briketlenme özelliği araştırılmıştır. Çalışma sırasında briket sağlamlığına etki eden faktörlerin; bağlayıcı miktarı, pres basıncı, pres süresi, kurutma sıcaklığı, kurutma süresi ve



Şekil 6. Kömür karışım oranlarının SI ve BD olan etkisi

kömürlerin karışım oranlarının briketlenme özelliğine etkisi olduğu tespit edilmiştir.

Deneyler sonucunda en uygun briketleme şartlarının, melas oranı %12, kurutma sıcaklığı 150 °C, kurutma süresi 100 dakika, pres süresi 3 saniye, presleme basıncı 1172 kg/cm² ve karışım oranı ise %45 Yerli + %55 İthal kömür olarak belirlenmiştir.

Bu test sonuçlarından, yerli toz kömür ve ithal toz kömürlerinin katkı maddeli briketlenme yöntemi ile işlenen sağlamlıkta (Shatter İndeksi; %88 ve Basınç dayanımını 210 kg/cm²) briketler elde edilebileceği ortaya çıkmıştır.

Briketlerde bağlayıcı olarak Melas kullanılması suya karşı dayanımın düşük olmasına neden olduğundan üretilecek briketlerin torbalanma zorunluluğunu ortaya çıkarmıştır.

Briketleme ile ilgili bir çok araştırmada, briketlerin mekanik sağlamlıklarını belirlemek için ya sadece basınç dayanımı veya sadece Shatter İndeksi test edilmektedir. Bu çalışma da, mekanik sağlamlık açısından Shatter İndeksi ile Basınç Dayanımı bazı durumlarda ters ilişki göstermiştir. Bu nedenle, briketlerin hem darbeye karşı (Sobaya veya Stoğa briketleri boşaltırken) hem de basınca karşı (Briketlerin üst üste depolanması durumunda) dayanımlarının birlikte incelenmesi gereği vardır.

Bu çalışmada, briketlerin suya karşı dayanımı açısından ısı işlem üzerinde ve Amonyum Nitrohumat gibi bağlayıcılar ile etkilerinin incelenmesi gereği ortaya çıkmıştır.

Ekonomik değeri düşük olan Kale (Denizli) yöresi linyitlerinin bu yöntemle değerlendirilmesi ülke ekonomisine büyük katkı sağlayacaktır.

KAYNAKLAR

- Acarkan, N., Kural, O., Önal, G., Yıldırım, İ & Tuncel, Z., 1994, Çorum bölgesi kömürlerin zenginleştirilme ve briketleme yoluyla kükürdün azaltılması, *Türkiye 9. Kömür Kongresi, TMMOB Maden Müh. Odası*, Zonguldak: 331-342
- Ateşok, G., 1986, Kömür hazırlama, *Güney Matbaası*, İstanbul.
- Beker, O.G., Kural, O. & Dağalp, M., 1998, Kömürün briketlenmesi, *KÖMÜR Özellikleri, Teknolojisi ve Çevre İlişkileri, Üzün Ofset Matbaacılık*, İstanbul: 453-475

- Buzkan, İ., Arslan, E. & Günay, Y., 1998, Ermenek kömürlerinden Türkiye'de yeni bir teknik ile pilot çapta briket üretimi, *Türkiye 11. Kömür Kongresi, TMMOB Maden Müh. Odası*, Amasra: 199-208 .
- Kemal, M., 1990, Aglomerasyon, *DEV. Müh.-Mim. Fak. Yayın, MM/MAD-90 EY401*, İzmir.
- Sağlam, M., Yüksel, M., Tutaş, M. & Karaduman, M., 1984, Soma linyit kömürü tozlarından hava ve suya dayanıklı briket üretimi, *Türkiye 4. Kömür Kongresi, TMMOB Maden Müh. Odası*, Zonguldak: 237-249.
- İSE 12055, 1996, Ev ve benzeri yerleri ısıtmada kullanılan kömür briketi.
- Yıldırım, M. & Özbayoğlu, G., 1998, Bağlayıcı olarak amonyum nitrohumat içeren linyit briketlerine ısı işleminin etkisi, *Türkiye 11. Kömür Kongresi, TMMOB Maden Müh. Odası*, Amasra: 209-214.

Kalsitin Yağ Aglomerasyonu ile Zenginleştirilmesi

İ.Sönmez & Y. Cebeci

Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Sivas, Türkiye

ÖZET: Bu çalışmada kalsit numunesinin (%99.14 CaCO₃) yağ aglomerasyonu ile zenginleştirilmesinde etkin olan parametreler incelenmiş ve optimum koşullar belirlenmiştir. Belirlenen optimum koşullar şöyledir: pH: 10, karıştırma hızı: 1600 dev/dak, bağlayıcı sıvı miktarı (gazyağı): 180 kg/ton, kollektör miktarı (Na-Oleat): 10 kg/ton, katı oranı: %5, kondisyon süresi: 2 dak, reaktif karıştırma süresi: 1 dak, aglomerasyon süresi: 5 dak. Optimum koşullarda yapılan deneyde ağırlıkça %94.13 verime ulaşılmıştır. Sonuç olarak kalsitin yağ aglomerasyonu ile zenginleştirilebileceği ortaya konmuştur.

ABSTRACT: In this study, oil agglomeration conditions of calcite (99.14% CaCO₃) were investigated and optimum conditions were obtained for; pH: 10, stirring speed: 1600 rpm, amount of bridging liquid (kerosene): 180 kg/ton, amount of collector (Na-Oleate): 10 kg/ton, solid ratio: 5%, conditioning time: 2 min, collector stirring time: 1 min, agglomeration time: 5 min. Calcite concentration was obtained with 94.13% recovery at optimum conditions. The result have shown that calcite could be concentrated by oil agglomeration method.

1 GİRİŞ

Cevher zenginleştirme işlemlerinde ince ve çok ince taneler boyut küçültme işleminin kaçınılmaz bir sonucudur. Bu boyuttaki değerli mineraller ve gang mineralleri zenginleştirme aşamasında büyük problemler doğurmaktadır. Bu nedenle klasik zenginleştirme yöntemleri bu boyuttaki tanelerin değerlendirilmesinde çoğu zaman yetersiz kalmakta, dolayısıyla yeni yöntemlerin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır (Laskowski 1992).

Zenginleştirme işlemlerindeki esas problem süspansiyondaki ince tanelerin davranışlarıdır. Özellikle flotasyon gibi fizikokimyasal özellik farkına dayanarak zenginleştirme yapan yöntemlerde, şlam oluşturan çok ince tanelerin ya sistemden uzaklaştırılması ya da çok iyi bir dispersiyonunun sağlanması gerekmektedir. Bu nedenle kollektör içeren çözeltilerde ince partiküllerin dispersiyon ve agregasyon davranışlarının kontrol edilmesi seçimli koagülasyon, seçimli flokülasyon, yağ aglomerasyonu ve taşıma flotasyonu gibi yeni yöntemlerin geliştirilmesinde önemli rol oynamaktadır (Subrahmanyam & Forsberg 1990).

Yukarıda belirtilen yöntemlerden yağ aglomerasyonu, ortam koşullarındaki değişimlerden

Fazla etkilenmemesi, yüksek verimle mineral kazanmaya imkan sağlaması ve sistemin basitliği nedeniyle flotasyona alternatif oluşturmaktadır. Bu nedenle özellikle son yıllarda yağ aglomerasyonu ile değişik minerallerin kazanılmasına yönelik çok sayıda laboratuvar ve pilot ölçekli çalışmalar yapılmaktadır (Mehrotra vd. 1983, Capes & Darcovich 1984, Capes 1991, Cebeci & Eroğlu 1998).

Yağ aglomerasyonunun ilk uygulamaları ince kömürlerin kazanılması ve kömürden piritin uzaklaştırılmasıyla ilgili olmasına rağmen son çalışmalarda tuz tipi minerallerin zenginleştirilmesine ağırlık verilmiştir (Chen vd. 1993).

Hidrofobik minerallerin aglomerasyonunda, hidrofobik taneler bağlayıcı sıvı tarafından seçici olarak ıslatılmakta ve aglomeratlar elde edilmekte, inorganik mineraller ise süspansiyonda kalmakta ve eleme gibi uygun bir yöntemle aglomeratlardan ayrılmaktadır (Kawashima vd. 1986).

Hidrofobik minerallerin yağ aglomerasyonu prensipleri ve uygulamasıyla ilgili koşullar değişik çalışmalarda detaylıca araştırılmıştır (Mehrotra 1983, Capes & Darcovich 1984, Capes 1991, Cebeci & Eroğlu 1998). Tuz tipi minerallerde mineral/yağ/su sistemi, kömür/yağ/su sisteminden

farklıdır (Kawashima vd. 1986). Tuz tipi minerallerin aglomerasyonunda ilave iki aşama mevcuttur. Bunlar; hidrofobik koagülasyon ve flokların aglomerasyonudur (Sadowski 1994).

Tuz tipi minerallerin selektif aglomerasyonu son yapılan çalışmalarda yüzey kimyası açısından açıklanmaya çalışılmıştır. Fizikokimyasal bakış açısından selektif aglomerasyon, yüzeyi hidrofob hale getirilmiş hidrofilik tanelerin bir araya getirildiği bir çeşit agregasyon olarak belirtilmektedir (Sadowski 1994, Sadowski 1995).

Bu çalışmada, kalsitin yağ aglomerasyonunda etkin olan parametrelerden pH, karıştırma hızı, katı oranı, toplayıcı miktarı, bağlayıcı sıvı miktarı, kondisyon süresi, reaktif karıştırma süresi ve aglomerasyon süresinin verim üzerindeki etkileri incelenmeye ve optimum koşullar belirlenmeye çalışılmıştır.

2 MALZEME VE YÖNTEM

2.1 Malzeme

Bu çalışmada Bant Maden Türk A.Ş.'den temin edilen kalsit numunesi kullanılmıştır. Tamamı -212 um'ye öğütülen ve deneylerde kullanılan kalsit numunesinin kimyasal analiz sonuçları Çizelge 1'de, elek analizi sonuçları ise Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 1. Deneylerde kullanılan kalsit numunesinin kimyasal analiz sonuçları.

Bileşenler	%
CaCO ₃	99.14
CaO	55.52
MgO	0.31
R A	0.18
SiO ₂	0.30
Kızdırma Kaybı	43.69

Çizelge 2. Deneylerde kullanılan kalsit numunesinin elek analizi sonuçları.

Tane iriliği (um)	Ağırlık (%)
-212+150	17.36
-150+106	13.58
-106+75	15.02
-75+53	11.06
-53+38	11.09
-38+20	9.56
-20	22.33
Toplam	100.00

DeneySEL çalışmalarda pH'ı ayarlamak için NaOH, bağlayıcı sıvı olarak gazyağı, kollektör olarak Na-Oleat kullanılmıştır.

Yağ aglomerasyonu deneyleri 400 cm³ Mik bir beherde 4 adet levha (baffles) ve 4 adet bıçağı olan bir karıştırıcı kullanılarak yapılmıştır. Beherde aglomeratlar oluşturulduktan sonra süspansiyon 500 urn'lik elekten elenmiş, elek üstünde kalan malzeme

aglomerat olarak kazanılmıştır. Kazanılan aglomeratlar kurutulularak, tartılmış ve ağırlıkça verimler hesaplanmıştır.

Optimum pH'ı belirlemek için yapılan deneylerdeki koşullar Çizelge 3'de verilmiştir. Belirlenen optimum koşullar daha sonra yapılan deneylerde geçerli olmuştur.

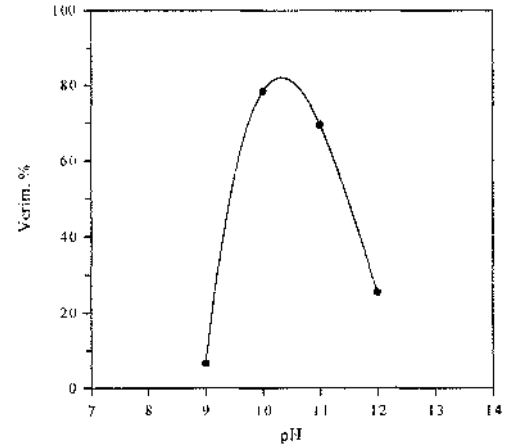
Çizelge 3. Aglomerasyon deneyi koşulları.

Karıştırma Hızı, dev/dak	1500
Gazyağı Miktarı, g/ton	150
Na-Oleat Miktarı, g/ton	10
Katı Oram, %	2
Aglomerasyon Süresi, dak	5
Reaktif Karıştırma Süresi, dak	5
Kondisyon Süresi, dak	5

3 BULGULAR

3.1 pH'in etkisi

pH'ın aglomerasyon verimi üzerine etkisini belirlemek amacıyla yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 1 'de verilmiştir.



Şekil 1. pH'ın aglomerasyon verimine etkisi (Karıştırma Hızı: 1500 dev/dak, Katı Oram: %2, Na-Oleat Miktarı, 10 kg/ton, Gazyağı Miktarı: 150 kg/ton, Kondisyon Süresi: 5 dak, Reaktif Karıştırma Süresi: 5 dak, Aglomerasyon Süresi: 5 dak).

Şekil 1'den de görülebileceği gibi en yüksek verime pH 10'da 78.33 gibi bir değerle ulaşılmıştır. Bu nedenle optimum pH, 10 olarak belirlenmiş ve bundan sonraki bütün deneyler pH 10'da yapılmıştır.

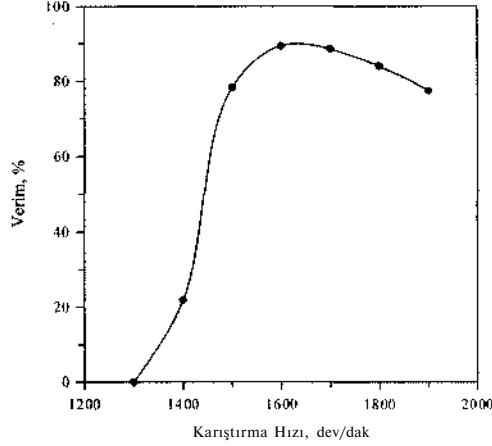
pH 10 ve üzerinde ortamda yoğun olarak bulunan bileşik, oleat anyonudur. pH 9'da ise sistemdeki oleat anyonlarının konsantrasyonu azalmaktadır (Leja 1983).

Bu nedenle pH 10'da verimin maksimum olması, kalsit tanelerinin yeterince hidrofob olmasının sağlanmasına, verimdeki azalma ise pH 9'da oleat

anyonlarının kalsit yüzeyini yeterince hidrofob yapamamasına, pH 12'de ise sistemdeki artan hidroksil iyonlarının kalsit yüzeyindeki oleat iyonlarını uzaklaşmasına dayandırılmıştır.

3.2 Karıştırma hızının etkisi

Karıştırma hızının kalsit aglomerasyonu üzerine etkisini belirlemek amacıyla farklı karıştırma hızlarında deneyler yapılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2. Karıştırma hızının aglomerasyon verimine etkisi (pH: 10, Katı Oranı: %2, Na-Oleat Miktarı, 10 kg/ton, Gazyağı Miktarı: 150 kg/ton, Kondisyon Süresi: 5 dak, Reaktif Karıştırma Süresi: 5 dak, Aglomerasyon Süresi: 5 dak).

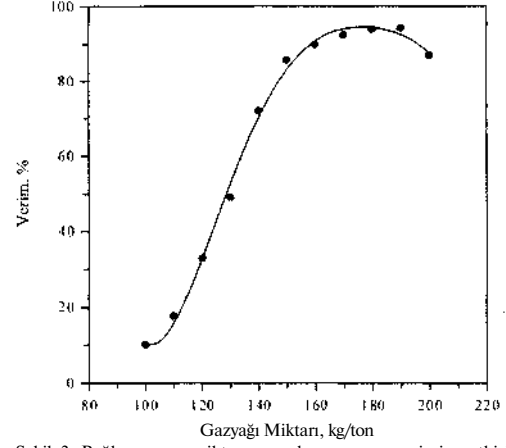
Şekil 2'den görülebileceği gibi düşük karıştırma hızlarında tanelerin yağ fazına alınması yeterli olamamış ve 1300 dev/dak karıştırma hızında hiç aglomerat üretilmemiştir. Ancak çok yüksek karıştırma hızlarında ise verim, oluşan aglomeratların parçalanmaya başlamasından dolayı tekrar düşmeye başlamıştır. Bu nedenle en yüksek verimin %89.33 olarak elde edildiği 1600 dev/dak, optimum karıştırma hızı olarak belirlenmiştir.

3.3 Bağlayıcı sıvı miktarının etkisi

Aglomerasyonda önemli parametrelerden birisi olan bağlayıcı sıvı miktarının verim üzerindeki etkisini incelemek amacıyla yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 3'de görüldüğü gibidir.

Bağlayıcı sıvı (Gazyağı) miktarı arttıkça verim de artmaktadır. Fakat çok yüksek gazyağı miktarlarında oluşan aglomeratlar küresellikten uzaklaşmakta ve bir pasta oluşmaktadır. Capes ve arkadaşları (1974)'e göre düşük bağlayıcı sıvı miktarında oluşan aglomeratlar zayıf olmakta, katı taneler arasında kararsız köprüler meydana gelmektedir. Bunun

yanında yüksek miktarda bağlayıcı sıvı kullanıldığı zaman taneler birbirlerine lifli bir yapı ile bağlanmakta ve kompakt aglomeratlar meydana gelmektedir. Bu nedenle küresel özelliğin bozulmadığı ve en yüksek verimin %94 olarak elde edildiği 180 kg/ton gazyağı miktarı, optimum bağlayıcı sıvı miktarı olarak belirlenmiştir.



Şekil 3. Bağlayıcı sıvı miktarının aglomerasyon verimine etkisi (pH: 10, Karıştırma Hızı: 1600 dev/dak, Katı Oranı: %2, Na-Oleat Miktarı, 10 kg/ton, Kondisyon Süresi: 5 dak, Reaktif Karıştırma Süresi: 5 dak, Aglomerasyon Süresi: 5 dak).

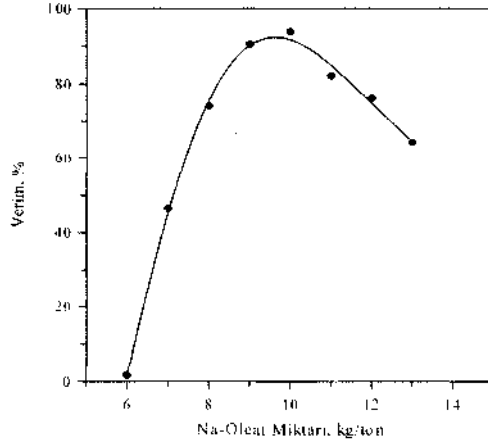
3.4 Toplayıcı miktarının etkisi

Toplayıcı miktarının aglomerasyon verimi üzerine etkisini incelemek amacıyla Na-Oleat kullanılarak elde edilen sonuçlar Şekil 4'de verilmiştir.

10 kg/ton Na-Oleat miktarına kadar aglomerasyon verimi artmış ve maksimum verime ulaşılmıştır. Daha yüksek Na-Oleat miktarlarında ise verim düşmeye başlamıştır.

Düşük Na-Oleat miktarlarında verimdeki azalma kalsit yüzeyinin yeterince hidrofob hale getirilememesine, yüksek miktarlarda ise Na-Oleat'ın misel oluşturarak etkisiz hale gelmesine dayandırılmıştır.

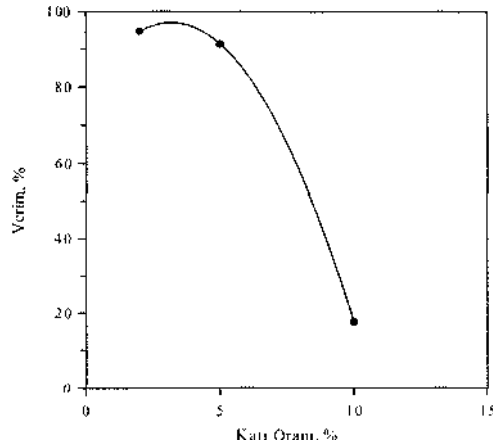
Daha önceki yapılan çalışmalarda hidrofilik minerallerin aglomerasyonunda tanelerin bağlayıcı sıvı tarafından ıslatılması anyonik kollektör adsorpsiyonu ile açıklanmaya çalışılmıştır. Tuz tipi minerallerin aglomerasyonunda ise Na-Oleat adsorpsiyonu incelenmiş ancak bu minerallerin aglomerasyon davranışı tam olarak anlaşılamamıştır (Kawashima vd. 1986).



Şekil 4. Toplayıcı miktarının aglomerasyon verimine etkisi (pH: 10, Karıştırma Hızı: 1600 dev/dak, Katı Oranı: %2, Gazyağı Miktarı: 180 kg/ton, Kondisyon Süresi: 5 dak, Reaktif Karıştırma Süresi: 5 dak, Aglomerasyon Süresi: 5 dak).

3,5 Katı oranının etkisi

Aglomerasyon süspansiyonundaki katı miktarının verim üzerine etkisini belirlemek amacıyla yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 5'de verilmiştir.



Şekil 5. Katı oranının aglomerasyon verimi üzerindeki etkisi (pH: 10, Karıştırma Hızı: 1600 dev/dak, Na-Oleat Miktarı: 10 kg/ton, Gazyağı Miktarı: 180 kg/ton, Kondisyon Süresi: 5 dak, Reaktif Karıştırma Süresi: 5 dak, Aglomerasyon Süresi: 5 dak).

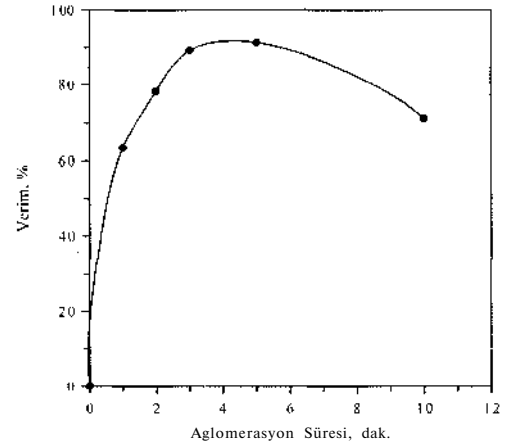
Şekil 5'ten de görülebileceği gibi selüldeki katı oranı arttıkça verim azalmış ve %10 katı oranında verim %17.6'ya düşmüştür.

Katı oranı arttıkça, verimdeki düşüş, aglomeratların birbirine, beherin cidarına ve taneciklerle çarpışması sonucu parçalanmasına

dayandırılmıştır. Bu nedenle %5'lik katı oranı optimum olarak belirlenmiştir.

3.6 Aglomerasyon süresinin etkisi

Selüle bağlayıcı sıvı (gazyağı) ilave edildikten sonra aglomerat oluşumu için verilen süre aglomerasyon süresi olarak tanımlanmış ve verim üzerindeki etkisini incelemek amacıyla yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 6'da verilmiştir.



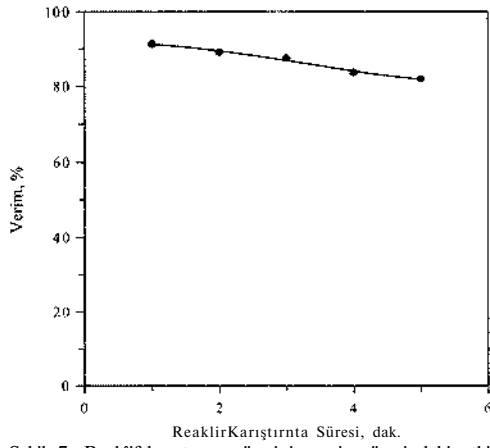
Şekil 6. Aglomerasyon süresinin verim üzerine etkisi (pH: 10, Karıştırma Hızı: 1600 dev/dak, Katı Oranı: %5, Na-Oleat Miktarı: 10 kg/ton, Gazyağı Miktarı: 180 kg/ton, Kondisyon Süresi: 5 dak, Reaktif Karıştırma Süresi: 5 dak).

Düşük aglomerasyon zamanında, toplayıcı reaktif ile hidrofob hale getirilen taneler yağ fazına yeterli kadar alınmadığı, yüksek aglomerasyon zamanında ise oluşan aglomeratlar tekrar bozunmaya başladığı için verim düşük olmaktadır. Bu nedenle en yüksek verime ulaşılan 5 dak, aglomerasyon süresi optimum olarak kabul edilmiştir.

3.7 Reaktif karıştırma süresinin etkisi

Sisteme toplayıcı reaktif ilave edildikten sonra bağlayıcı sıvı ilave edilene kadar geçen zaman reaktif karıştırma süresi olarak kabul edilmiş ve deney sonuçları Şekil 7'de sunulmuştur.

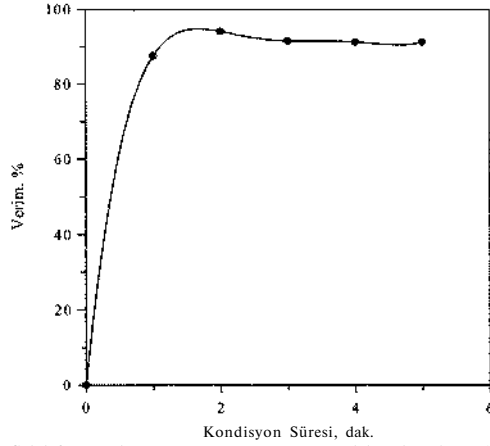
Yapılan deneylerde reaktif karıştırma süresi arttıkça verim değerinde çok az da olsa bir azalma meydana gelmiştir. Verimdeki bu azalma, süre arttıkça mineral yüzeyine zayıf bağla adsorplanan toplayıcının yüzeyden uzaklaşmasına ve hidrofobluğun azalmasına dayandırılmıştır. Bu nedenle 1 dak reaktif karıştırma süresi yeterli olmuştur.



Şekil 7. Reaktif karıştırma süresinin verim üzerindeki etkisi (pH: 10, Karıştırma Hızı: 1600 dev/dak, Katı Oran: %5, Na-Oleat Miktarı: 10 kg/ton, Gazyağı Miktarı: 180 kg/ton, Kondisyon Süresi: 5 dak, Aglomerasyon Süresi: 5 dak).

3.8 Kondisyon süresinin etkisi

Pülpürt (katı+sıvı) toplayıcı ilave edilmeden önceki karıştırıldığı süre kondisyon süresidir ve verim üzerindeki etkisi Şekil 8'de verilmiştir.



Şekil 8. Kondisyon süresinin verim üzerindeki etkisi (pH: 10, Karıştırma Hızı: 1600 dev/dak, Katı Oran: %5, Na-Oleat miktar: 10 kg/ton, Gazyağı Miktar: 180 kg/ton, Reaktif Karıştırma Süresi: 1 dak, Aglomerasyon Süresi: 5 dak).

Şekil 8'den de görülebileceği gibi 2 dak kondisyon süresi yeterli olmuş ve %94.13 gibi bir verimle aglomerat elde edilmiştir. Kondisyon süresi arttıkça verimde fazla bir değişme meydana gelmemiştir.

4 SONUÇLAR

Kalsit numunesinin yağ aglomerasyonu ile zenginleştirilmesinde etkin olan parametreler incelenmiş ve optimum koşullar belirlenmiştir.

Optimum pH, 10 olarak belirlenmiştir. Bunun altındaki değerlerde Na-Oleat'ın çözünürlüğünün az olması nedeniyle, üzerindeki değerlerde ise sistemdeki hidroksil iyonu konsantrasyonunun artması sonucu verim düşmektedir.

Karıştırma hızı 1600 dev/dak'da en yüksek verime ulaşılmıştır. Daha düşük karıştırma hızlarında elde edilen aglomeratların boyutlarının küçük olması, çok yüksek karıştırma hızlarında ise oluşan aglomeratların parçalanmaya başlaması nedeniyle verim düşmüştür.

Gazyağı miktarı düşük olduğu zaman elde edilen aglomeratlar zayıf, çok yüksek gazyağı miktarında ise elde edilen aglomeratlar pasta şeklinde olmuştur. Bu nedenle optimum gazyağı miktarı 180 kg/ton olarak belirlenmiştir.

Düşük Na-Oleat miktarlarında oleat anyonları kalsit yüzeyini yeteri kadar hidrofob yapamadığı için, yüksek Na-Oleat miktarında ise misel oluşumu nedeniyle verim düşmüştür. Bu nedenle 10 kg/ton Na-Oleat miktarı optimum olarak belirlenmiştir.

Ayrıca aglomerasyon süresi olarak 5 dak, reaktif karıştırma süresi olarak 1 dak ve kondisyon süresi olarak 2 dak yeterli olmaktadır. Aglomerasyon süresi arttıkça verim düşmekte, reaktif karıştırma süresi ve kondisyon süresi arttıkça verimde fazla bir değişme meydana gelmediği görülmüştür.

Optimum koşullarda yapılan deneyde kalsit ağırlıkça %94.13 verimle aglomera edilmiştir.

5 KAYNAKLAR

- Capes, CE. & Darcovich, K. 1984. A survey of oil agglomeration in wet fine coal processing. *Pou-der Technology* 40: 43-52. Netherlands: Elsevier.
- Capes, C.E.. 1991. Oil agglomeration process principles and commercial application for fine coal cleaning. *Coal Preparation*, 4: 1021-1029. Littleton: SME.
- Capes, CE., Mcillhinney, A.E., Rüssel, D.S. & Siriani, A.F. 1974. Rejection of trace metals from coal during beneficiation by agglomeration. *Environ. Sei. Technol.* 8: 35-38.
- Cebeci, Y. & Eroğlu, N. 1998. Determination of bridging liquid type in oil agglomeration of lignites. *Fuel*. 77(5): 419-424". Elsevier.
- Chen, W., Zhu, D. & Chen, J. 1993. Oil agglomeration of metal oxide minerals. *XTIII Int. Mineral Processing Congress*, 941-948, Sydney.
- Kawashima, Y., Hanada, T., Takuchi, IL, Takenaka, Y.N.H. & Lin, S.Y. 1986. Spherical agglomeration of calcium carbonate dispersed in aqueous medium containing sodium oleate. *PoMrJer Technology*, 46: 61-66.

- Laskowski, J.S. 1992. An introduction: Physicochemical methods of separation. *Colloid Chemistry in Mineral Processing*, 225-235, London: Elsevier.
- Leja, J. 1983. *Surface chemistry of froth flotation*. New York: Plenum.
- Mehrotra, V.P., Sastry, K.V.S. & Morey, B.W. 1983. Review of oil agglomeration techniques for processing of fine coals. *Int. Journal of Mineral Processing*. 11: 175-199.
- Sadowski, Z. 1994. Fundamental aspects of spherical agglomeration of salMayer minerals. *Progress in Mineral Processing Technology*, Fl. Demirel & S. Ersavm (ed.): 433-437. Rotterdam: Balkema.
- Sadowski, Z. 1995. Selective spherical agglomeration of salt-type mineral particles in aqueous solution. *Colloids and Surfaces*. 96: 277-285.
- Somasundaran, P. 1980. Fine particles processing, *American Institute on Mining Metallurgical and Petroleum Engineering*, P. Somasundaran (ed.): 947-976. New York.
- Subralurianyam, T.V. & Forsberg, E. 1990. Fine particles processing: Shear flocculation and carrier flotation, a review. *Int. J. Mineral Processing*. 30: 265-286.
- Wen, W.A.V. & Sun, S.C. 1981. An electrokinetic study on the oil flotation of oxidized coal. *Separation Science and Technology*. 16(10): 1491-1521.

Tinkalden Borik Asit Üretimi

A. Mergen, H. Demirhan, M. Bilen, H. Cebi & M. Gündüz
Eti Holding A.Ş., Ar-Ge Dairesi Başkanlığı, İstanbul Yolu Üzeri 9. kın Güvercinlik, Ankara, TÜRKİYE.

ÖZET: Bu çalışmada. Eti Bor A.Ş. Genel Müdürlüğü'ne bağlı Kırka Boraks İşletmesi ürünü tüvenan tinkal ve Eti Bor A.Ş. Bandırma Bor ve Asit Fabrikalarında üretilen boraks dekahidrat kullanılmak suretiyle borik asit üretimi laboratuvar ölçeğinde yapılmıştır. Ayrıca, endüstriyel uygulamalardaki çözelti yoğunlukları da dikkate alınarak 1240 g/l yoğunluğa sahip derişik ve 1180 g/l yoğunluğa sahip zayıf çözelti kullanılmak suretiyle borik asit üretim çalışmaları da gerçekleştirilmiştir. Yapılan laboratuvar çalışmasında elde edilen borik asit verim değerleri oldukça yüksektir. Üretilen borik asit rafinasyon işlemine tabi tutularak sülfat ve sodyumca düşük, yüksek saflıkta borik asit üretimi gerçekleştirilmiştir.

ABSTRACT: In this study, boric acid was produced by using run of mine tincal, produced by Kırka Boron Works which is a subsidiary of Eti Bor A.Ş., and from boraks decahydrate, a product of Bandırma Boron and Acid Factories of Eti Bor A.Ş. In addition, by taking the solution densities used in the industrial applications into consideration, saturated borax solution with a density of 1240 g/l and a weak borax solution with a density of 1180 g/l were used for boric acid fabrication. Boric acid production yield is high. A high purity boric acid with low sulphate and sodium was produced after refining.

1 GİRİŞ

Türkiye'de borik asit üretimi Eti Holding A.Ş. bünyesindeki Eti Bor A.Ş. Genel Müdürlüğü'ne bağlı Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletme Müdürlüğü'nde kolemanit konsantresi kullanılarak yapılmaktadır. Ancak, ülkemizin rezerv açısından zengin olan diğer bor bileşimi tinkal konsantresinin kullanılması durumunda, borik asit üretimi için kullanılan sülfirik asit tüketiminin %33 oranında azalacağı ve kolemanit kullanımı sırasında yan ürün olarak elde edilen jipsin oluşturduğu süzme problemi ve atık problemlerinin ortadan kalkacağı düşünülmektedir. Ayrıca tinkalden, sülfirik asit kullanılarak borik asit üretimi sırasında yan ürün olarak elde edilen sodyum sülfatın kağıt ve deterjan sanayinde kullanımı mümkündür. Kolemanitten borik asit üretiminin getirdiği bazı problemler dikkate alınarak, tinkalden borik asit üretimi prosesinin uygulanabilirliğine yönelik laboratuvar çalışmaları yapılmıştır.

Tinkal cevheri ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) Eskişehir İline bağlı Kırka ilçesindeki sahalarda üretilmektedir.

Ocaktan çıkarıldığında ortalama %20-29 B_2O_3 içeren cevherin, konsantratör tesisinde

zenginleştirilmesi ile %32 B_2O_3 içerikli konsantre üretilmektedir. Zenginleştirme; kırma, mekanik dağıtma ve boyuta göre sınıflandırma ile tinkal cevheri içinde bulunan gang minerallerinin ayrılması ve uzaklaştırılması esasına dayanır. Üretilen tinkal konsantresinin bir kısmı boraks pentahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ve boraks dekahidrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) üretimlerinde kullanılmakta ve kalan kısmı ise yurt dışına satılmaktadır.

Tinkal cevherindeki suda çözünmeyen maddeler, dolomit, kil ve genellikle üleksit halindeki bor tuzundan ibarettir. Cevher yatağının büyük bir kısmını oluşturan bileşik cevherin içerdiği suda çözünmeyen maddelerin % 50-60'nın montmorillonit ve dolomitten oluştuğu, tabakalı cevherde ise bu oranın dolomit lehine değiştiği ve dolomit yanında kalsitinde bulunabildiği belirtilmektedir.

Literatürde tinkal konsantresinden başlayarak borik asit eldesinde farklı bir çok yöntem uygulanmaktadır. Uygulanan bir yöntem tinkal konsantresinin nitrik asit veya klorik asit ile çözülerek borik asit elde edilmesidir (Balkan vd. 1979). Ancak kuvvetli asidik ortamdan dolayı kullanılan ekipmanların ömrü kısa olmakta, borik asit maliyeti artmaktadır. Diğer bir yöntem ise tinkal

konsantrisinin 80°C'daki sulu çözeltisinin elektrolizi ile borik asit üretilmesidir (Tolun vd. 1981). Fakat enerjisi sarfiyatı çok yüksek olduğundan yöntemin uygulaması şu an mümkün görülmemektedir. Bu nedenle, genelde tinkalden başlayarak borik asit eldesinde sülfirik asit kullanılmıştır.

Literatürde sülfirik asit kullanılarak tinkalden borik asit ve sodyum sülfat üretiminde genel olarak iki farklı yöntem uygulanmaktadır. Birinci yöntem sodyum sülfatın sıcakta üretimini kapsamaktadır (Taylor 1953, Taylor 1956, Newman 1932). Bu yöntemde dayanılan temel nokta borik asitin çözünürlüğünün sıcaklıkla artması (100°C'a kadar), sodyum sülfatın çözünürlüğünün ise yaklaşık 33°C'a kadar artması, fakat bu sıcaklıktan sonra hafifçe azalmasıdır. Bu yöntemde sodyum sülfatın, yüksek sıcaklıkta (95-99°C) çözeltiden borik asit kristallendirilmeden önce kristallendirilmesiyle veya çözeltide borik asit düşük sıcaklıklarda (35-45°C) kristallendirildikten sonra, çözeltinin tekrar kaynatılarak suyunun buharlaştırılıp sodyum sülfata doymun hale getirilmesinden sonra sodyum sülfatın kristallendirilmesi yoluyla elde edilmektedir.

Uygulanan ikinci yöntem ise sodyum sülfatın borik asit çözeltisinden soğukta kristal lendirilerek ayrılmasını öngörmektedir (Bedri & Tolun 1979). Bu yöntemde sodyum sülfat, çözeltide borik asit kristalleri elde edildikten sonra çözeltinin daha düşük sıcaklıklara soğutulması ile elde edilir. Burada elde edilen sodyum sülfat dekahidrat halindedir. Sodyum sülfat dekahidrat fazla bir kullanım alanına sahip olmadığından yüksek sıcaklıklara ısıtılarak susuz hale getirilmesi gerekmektedir. Bu ise sistemin dezavantajı olup, ilave bir proses maliyeti anlamına gelmektedir. Ayrıca, soğukta uygulanan yöntemde borik asit eldesinden sonra sodyum sülfat eldesi için kullanılacak çözelti içerisindeki fazla asidin çeşitli ilaveler ile (örneğin, saf boraks dekahidrat, metaborat, sodyum hidroksit) nötr hale getirilmesi gerekmektedir. Bunun nedeni, sodyum sülfatın kristalisasyonunun nötral ortamda yapılması zorunluluğu ve proses evaporatörüne nötral çözelti döngüsü sağlamak amacıyla.

Bu çalışmada, borik asit üretiminde başlangıç hammaddesi olarak tüvenan tinkal, boraks dekahidrat ve endüstriyel ölçekte uygulanan 1240 g/l yoğunluğa sahip derişik çözelti ve 1180 g/l yoğunluğa sahip seyreltik çözelti kullanılmıştır. Borik asit üretiminde uygulanan yöntem sıcakta sodyum sülfat eldesine dayanmaktadır.

2 DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Kullanılan tüvenan tinkal kırka sahasından alınmıştır. Tüvenan tinkalin parça boyutları 10

mm'nin altındadır. Kullanılan boraks dekahidrat ise Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları Müdürlüğü'nden temin edilmiştir. Kullanılan tüvenan tinkalin ve boraks dekahidratın kimyasal analizleri Çizelge 1 ve Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 1. Tüvenan Tinkalin Kimyasal Analizi (%)

B ₂ O ₃	SiO ₂	R ₂ O	CaO	MgO	As
26.83	5.14	0.87	4.73	5.77	0.0013

Çizelge 2. Boraks Dekahidrat Kimyasal Analizi

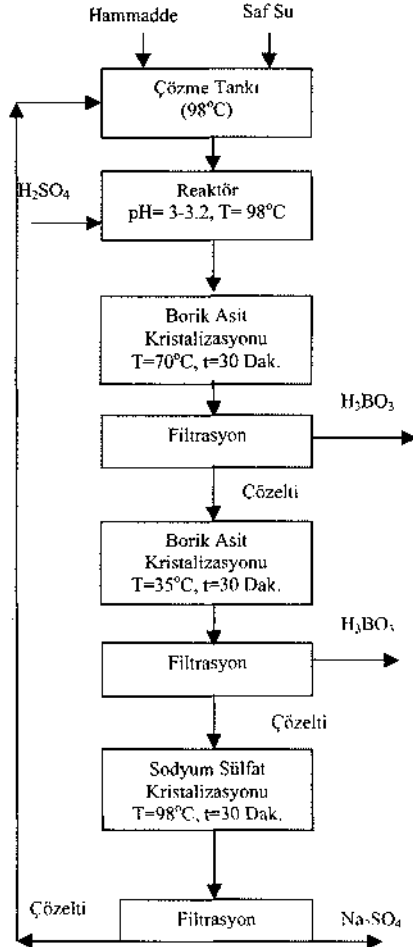
B ₂ O ₃	Na ₂ O	SO ₃	Cl	Fe
% 36.5	% 16.58	<70 ppm	<50 ppm	<10 ppm

Tüvenan tinkal ve boraks dekahidrata ilave olarak endüstriyel ölçekte uygulanan 1240 g/l yoğunluğa sahip derişik çözelti ve 1180 g/l yoğunluğa sahip seyreltik çözelti kullanılarak borik asit eldesi çalışmalarında yapılmıştır. Bu çözeltilerden borik asit üretim çalışması yapılmasının temel nedeni hali hazır durumda bu çözeltilerin endüstriyel ölçekte üretilmesi sebebiyledir. Borik asit üretiminde uygulanan akım şeması Şekil 1'de verilmiştir.

2.1 Çözeltiye Alma ve H₂SO₄ İlavesi

Tüvenan tinkal ve saf su kullanılarak 1/1, 1/2, 1/3 (g tinkal/g saf su) oranlarına tekabül edecek şekilde karışımlar hazırlanmıştır ve bu karışımlar 98°C'a ısıtılarak boraks çözeltiye alınmıştır. Bu safhada çözelti pH'ı 8-9 arasındadır. Elde edilen katı-çözelti karışımından katı, filtrasyonla ayrılmıştır. Filtrasyon gerçekleştirilirken çözeltinin soğuyarak içerisindeki boraksın kristallenmemesi için filtrasyon işlemi bir ısıtıcı üzerinde gerçekleştirilmiştir. Boraks dekahidrat kullanılarak borik asit üretiminde ise yine 1/1, 1/2 ve 1/3 oranlarında (g boraks dekahidrat/g saf su) karışımlar hazırlanarak boraks 98°C'da çözeltiye alınmıştır. Fakat boraks dekahidrat saf olduğundan çözeltinin filtre edilmesine gerek görülmemiştir. Derişik ve seyreltik çözeltiler kullanılarak yapılan deneylerde ise çözeltiler reaktör içerisinde 98°C'a ısıtıldıktan sonra çözelti içerisinde bulunabilecek çok ince taneli killerin ayrılması amacıyla filtrasyon işlemi uygulanmıştır.

Çözelti hazırlama safhasından sonra asit ilavesi ve kristalizasyon amacıyla çözelti, 1 litrelik bir hacme sahip ve etrafında gerekli ısıtma ve soğutma yapılmasına imkan verecek ceketli bir reaktör içerisine alınmıştır. Bir kreostat vasıtası ile reaktör içerisindeki çözelti sıcaklığı kontrol edilmektedir. Reaktöre alınan çözelti içerisinde pH metre ve sıcaklık probu daldırılarak hem sıcaklık hemde çözelti pH'ı ölçülmüştür. Çözelti pH'ını ve sıcaklığını kontrol etmek amacı ile Orion 720A marka bir pH Metre kalibre edilerek kullanılmıştır. 98°C'da bulunan 8-9 pH değerine sahip çözelti içerisine H₂SO₄ ilave edilerek pH değeri 3-3.2'ye düşürülmüştür. Bu esnada borik asit oluşmaktadır (Aytekin 1985).



Şekil 1. Ar-Ge Dairesi Başkanlığında Yapılan Çalışmada Uygulanan Akım Şeması.

Asit ilavesi esnasında çözelti karıştırıcı ile sürekli karıştırılmaktadır. Asit katıldıktan sonra çözelti 500 devir/dakika hızında 30 dakika süreyle reaksiyon oluşumunun tamamlanması amacıyla karıştırılmıştır. Deneylerde kullanılan sülfirik asit Merck firmasından alınmıştır (safiyet %95.1-98).

2.2 Borik Asit Eldesi

Asit katıldıktan sonra 98°C'da 30 dakika bekletilen çözeltiden borik asit kristalleri iki aşamada elde edilmiştir. Birinci aşamada, çözelti sıcaklığı 98°C'dan 70°C sıcaklığa düşürülerek çözelti 200 devir/dakika karıştırma hızında 30 dakika bekletilmiştir. Elde edilen borik asit kristalleri filtre edilmek suretiyle çözeltiden ayrılmıştır. Çözelti tekrar reaktöre geri boşaltılarak 70°C'da bulunan reaktör sıcaklığı ikinci bir borik

asit kristali eldesi için 35°C'a indirilmiştir. Bu sıcaklıkta çözelti 200 devir/dakika karıştırma hızında yaklaşık 30 dakika süreyle reaktörde bekletilmiştir. Elde edilen borik asit kristalleri aynı şekilde filtre edilerek çözeltiden ayrılmıştır.

2.3 Rafinasyon işlemi

Üretilen borik asidin safsızlığının giderilmesi amacıyla borik asit kristalleri rafinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Rafinasyon işlemi iki farklı şekilde uygulanmıştır. Püskürtme yönteminde borik asit kristallerinin yüzeyleri yıkanmak suretiyle safsızlıklar giderilmeye çalışılmıştır. Yıkama işleminde 15°C sıcaklıktaki saf su kullanılmıştır. Diğer rafinasyon yöntemi olan çözme yönteminde elde edilen borik asit kristalleri saf su kullanılarak çözeltilmiş ve tekrar kristallendirilmiştir. Çözme işleminde kullanılan saf su miktarı 1/1, 1/2 ve 1/3 (g borik asit/g saf su) olacak şekilde ayarlanmıştır. Çözme işlemi 98°C'da yapılmış ve 35°C'da borik asit kristellendirilmiştir. Elde edilen borik asit kristalleri 45-50°C'da 4-5 saat süreyle etüvde kurutulmuştur. Kurutma sıcaklığının düşük tutulmasının sebebi borik asidin 55-60°C'ın üzerinde dehidrasyona uğramasıdır (Kocakuşak vd. 1998).

Çözelti yoğunlukları, deneye başlamadan önce ve her kademe sonrasında dansimetre ile kontrol edilmiştir. Başlangıç hammmade analizleri (tüvenan tinkal ve boraks dekahidrat) Shimadzu Marka XRF-1700 Model X-Işınları Flörosan Spectrometre cihazı kullanılarak yapılmıştır. Üretilen borik asidin B2O3 analizi volumetrik ve içerdiği diğer empürilerin analizi ise spektrofotometre ile tayin edilmiştir.

Üretilen borik asidin sıcaklığa bağlı ağırlık kaybının ölçülmesi ve borik asidin sıcaklığa bağlı davranışının tespit edilmesi için SETARAM Labsys 3.0 DTA-TG sistemi (ısıtma hızı 10°C7dak) kullanılmıştır. Ayrıca, X-Işınları Difraktometre (XRD) analizi Siemens marka XRD cihazında Cu Ka radyasyonu kullanılarak 2°/dak tarama hızında yapılmıştır.

3 DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

3.1 Tüvenan Tinkal ve Boraks Dekahidrat

Tüvenan tinkal kullanılarak borik asit üretiminde öncelikle tüvenan tinkal 98°C'da suda (pH=8-9) çözülmüştür. Yani bu safıada herhangi bir asit ilavesi yoktur. pH=8-9 aralığında çalışılmasının nedeni tüvenan tinkalin safsızlık olarak önemli oranda dolomit ve monmorillonit içermesi ve bu safsızlıklardan özellikle dolomitin çözelti pH=7'nin altında bulunduğu durumlarda çözünmesidir. Oluşan magnezyum ise magnezyum sülfata dönüşmekte ve çözelti magnezyum iyonları ile kısa sürede doygun hale gelmektedir (Tolun & Bedri 1974.). Tüvenan tinkalin çözeltilmesi alınması esnasında nötral veya

alkali ortamlarda çalışılmasının diğer nedeni ise nötral ortamda B₂O₃ çözünürlüğünün artmasıdır (Adams 1964).

Borik asit üretiminde tüvenan tıtkal/saf su ve boraks dekahidrat/saf su oranları değişikçe elde edilen çözeltinin B₂O₃ konsantrasyonu dolayısıyla yoğunluk değeri değişmektedir. Bununla birlikte, tüvenan tıtkal/saf su oranı 1/1, 1/2 ve 1/3 olacak şekilde hazırlanan karışımlardan elde edilen çözeltilerin yoğunluk değerleri arasında çok büyük bir fark yoktur (Çizelge 3). Boraks dekahidrat/saf su oranı arttıkça doğal olarak çözeltinin yoğunluk değeri de artmaktadır. Çözeltilerden borik asit elde edildikten sonra kalan çözeltilerin yoğunluk değerleri her durumda ilk çözeltinin yoğunluk değerinin biraz üzerinde çıkmaktadır. Bunun sebebi çözeltide kalan reaksiyona girmemiş sülfirik asit, oluşan sodyum sülfat veya çözeltide kalan empiüteler olabilir (Karakaya 1990).

Çizelge 3. Farklı Tüvenan Tıtkal-Saf Su ve Boraks Dekahidrat-Saf Su Oranlarında Çözelti Yoğunlukları ve Borik Asit Üretim Verimleri.

Tüvenan Tıtkal	1/1	1/2	1/3
İlk Çöz. Yoğ. (g/l)	1110-1130	1090-1110	1080-1090
Verim (%)	83	86	89
Son Çöz. Yoğ. (g/l)	1120-1150	1100-1130	1095-1115
Boraks Dekahidrat			
İlk Çöz. Yoğ. (g/l)	1195	1160	1120
Verim (%)	88	93	94
Son Çöz. Yoğ. (g/l)	1200-1220	1155-1175	1110-1135

3.1.1 Kristalizasyon ve Verim

Tüvenan tıtkal/saf su oranı 1/1, 1/2 ve 1/3 oranları baz alınarak hazırlanan çözeltilerden borik asit öncelikle olarak 70°C'da kristalize edilmeye çalışılmıştır. Fakat, verilen oranların hiçbirinde 70°C'da borik asit kristalleri elde edilememiştir. Bunun nedeninin ise çözeltinin başlangıç yoğunluğunun veya diğer bir deyişle çözeltinin B₂O₃ konsantrasyonunun 70°C'da borik "asit kristalleri elde edebilecek seviyelerde olmamasıdır. Bu nedenle, verilen oranlarda borik asit kristalleri sadece 35°C'da elde edilebilmiştir. Boraks dekahidrat/saf su oranı 1/1, 1/2 oranlarında 70°C'da borik asit elde edilmesine rağmen 1/3 oranında ise yukarıda belirtilen sebepten dolayı borik asit elde edilememiştir.

Tüvenan tıtkal/saf su ve boraks dekahidrat/saf su oranları 1/1, 1/2 ve 1/3 olduğu durumlarda elde edilen borik asit kristallerinin boyut olarak birbirinden gözle görülebilir bir farkı yoktur. Tüvenan tıtkal/saf su ve boraks dekahidrat/saf su oranları 1/1, 1/2 ve 1/3 baz alınarak yapılan çalışmalarda elde edilen verim değerleri arasında büyük bir fark olmadığı gözlenmiştir (Çizelge 3). Bununla birlikte, boraks dekahidrat kullanılarak yapılan deneylerde verim değerleri, tüvenan tıtkal

kullanılarak yapılan deneylerde elde edilen verim değerlerinden daha yüksektir. Bunun sebebi, tüvenan tıtkal kullanılarak yapılan deneylerde, boraks çözeltiye alındıktan sonra katı atığın çözeltilerden ayrılması için yapılan filtrasyon esnasında killerin filtre yüzeyini tıkamaması ve B₂O₃ kayıplarına yol açmasıdır (Kocakuşak vd. 1979). Boraks dekahidrat saf bir malzeme olması sebebiyle süzmeden meydana gelebilecek B₂O₃ kaçağı olmamıştır.

3.1.2 Safiyet

Farklı tüvenan tıtkal/saf su ve boraks dekahidrat/saf su oranları (1/1, 1/2 ve 1/3) kullanılarak üretilen borik asit kristallerinin kimyasal analiz sonuçlarına göre borik asit içerisindeki %B₂O₃ miktarları birbirlerine yakın değerler olup %53.5-54.7 arasında değişmektedir (Çizelge 4). Borik asit (H₃BO₃) içerisinde teorik olarak %56.28 B₂O₃ olduğu göz önüne alındığında üretilen borik asitler %95-97.2 safiyettedir. Tüvenan tıtkal kullanılarak üretilen ham borik asit içerisindeki sülfat değerleri 1/1, 1/2 ve 1/3 oranlarında birbirine yakındır. Tüvenan tıtkalden üretilen ham borik asit içerisindeki sülfat değerleri %2.5, sodyum değerleri ise %1.20 civarındadır. Sülfat ve sodyum arasındaki oranlar sodyum ve sülfatın ürün içerisinde sodyum sülfat şeklinde olabileceğini göstermektedir.

Boraks dekahidrat kullanılarak borik asit ürünü içerisindeki sülfat değerleri % 1.5-3.25 arasında değişirken, sodyum değerleri ise %0.75-1.60 değerleri aralığındadır.

Tüvenan tıtkal kullanılarak borik asit üretiminde tüvenan tıtkal 98°C'da suda çözüldükten sonra elde edilen ve çözeltilerden filtre edilerek ayrılan katı atığın B₂O₃ içeriği % 14-20 arasında değişmektedir (Çizelge 5). Ayrıca, katı atık yüksek oranlarda Ca, Mg ve Si içermektedir. Atık içerisindeki B₂O₃ içeriğinin yüksek olmasının sebebi, filtrasyon esnasında çözelti içerisindeki B₂O₃'ün soğuma nedeniyle kristalize olması ve katıda kalmasıdır. Tıtkal cevheri içerisinde bulunan killer, süspansiyonda ince dağılarak kısa sürede filtre yüzeylerini tıkamakta (Kocakuşak vd. 1979) bu ise sıcak çözeltinin filtrasyonunu zorlaştırarak soğumasına ve borik asidin kristallenmesine neden olmaktadır. Katı atığın Ca, Mg ve Si oranlarının yüksek olması ise katı atık içerisindeki dolomit ve kilden kaynaklanmaktadır (Tolun & Bedri 1974). Katı atık içerisindeki alüminyumun azlığı atık içerisindeki kilin montmorillonit tipi kil olduğunu göstermektedir (Bedri & Tolun 1979). Katı atık içerisindeki Na ise çözeltideki borun sodyumlu bir bileşik olarak (tıtkal veya boraks dekahidrat) çökmesinden ileri gelmektedir. Katı atık kısmının kimyasal analiz sonuçları incelendiğinde tüvenan tıtkal/saf su oranı 1/1 ve 1/2 olduğu durumda B₂O₃ içeriklerinin 1/3 karışım oranına göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu durum başlangıçtaki su oranı

artıkça borik asidin tüvenan tinkalden daha yüksek oranda kazanıldığını göstermektedir. Ayrıca, tüvenan tinkal ve boraks dekahidrat kullanılarak yapılan deneylerde borik asit elde edildikten sonra kalan çözeltinin kimyasal analiz sonuçlarına göre 1/1 ve 1/2 karışım oranlarında 1/3 oranına göre çözeltide daha fazla B₂O₃ kaldığı saptanmıştır. Bu ise başlangıçta kullanılan su miktarı arttıkça borik asitin çözeltiden daha yüksek oranda kazanıldığını göstermektedir. Çizelge 3'deki verim değerleri incelendiğinde 1/3 oranımnda veriminin daha yüksek olması bu durumu teyit etmektedir.

Derişik ve seyrettik çözeltileri kullanılarak yapılan deneylerde 98°C'da çözelti içerisinde asit ilave edildikten yaklaşık bir dakika sonra borik asit kristalleri oluşmaya başlamıştır (Çizelge 6). Bu esnada çözelti pH'ında çok az bir yükselme olmasına rağmen fazla bir değişim gözlenmemiştir. 98°C'da asit ilave edildikten hemen sonra borik asit kristallerinin oluşması, çözeltinin B₂O₃ konsantrasyonunun yüksek olmasıdır. Çözeltiden 98°C'da borik asit kristalleri alındıktan sonra, çözelti ikinci bir borik asit kristalizasyonu için sırasıyla 70°C ve ve 35°C'a soğutulması esnasında, tüvenan

3.2 Derişik (1240 g/l) ve Seyrettik (1180 g/l) Çözeltiler

Çizelge 4. Farklı tüvenan tinkal/safsu ve boraks dekahidratsafsu oranlarında üretilen borik asitlerin kimyasal analizi.

	NİHAİ ÜRÜN (70°C)			NİHAİ ÜRÜN (35°C)		
	H ₃ BO ₃			H ₃ BO ₃		
	% B ₂ O ₃	% SO ₄	% Na	% B ₂ O ₃	% SO ₄	% Na
Tüvenan Tinkal						
Ürün (1/3)*	Borik asit elde edilememiştir			53,95	2,60	1,17
Ürün (1/2)	Borik asit elde edilememiştir			53,64	2,54	1,25
Ürün (1/1)	Borik asit elde edilememiştir			53,96	2,45	1,13
Boraks Dekahidrat						
Ürün (1/3)	Borik asit elde edilememiştir			53,53	3,25	1,57
Ürün (1/2)	54,70	1,39	0,66	54,72	1,57	0,72
Ürün (1/1)	53,98	2,32	1,10	54,22	1,97	0,95

* Parantez içerisindeki değerler kullanılan g madde/g safsu oranını göstermektedir.

Çizelge 5. Tüvenan tinkal kullanılarak 1/3 karışım oranında boraksın çözeltiye alınmasından sonra çözünmeyen katı atığın kimyasal analizi.

%	B ₂ O ₃	SO ₄	Na	Ca	Fe	Mg	Al	Si
Katı Atık	18.5	3.15	3.92	21.46	0.19	11.43	0.46	11.87

Çizelge 6. Derişik çözelti kullanılarak üretilen borik asidin kimyasal analizi.

	NİHAİ ÜRÜN (98°C)			NİHAİ ÜRÜN (70°C)			NİHAİ ÜRÜN (35°C)		
	H ₃ BO ₃			H ₃ BO ₃			H ₃ BO ₃		
	% B ₂ O ₃	% SO ₄	% Na	% B ₂ O ₃	% SO ₄	% Na	% B ₂ O ₃	% SO ₄ *	% Na
Ürün	50.85	6.12	2.70	52.72	4.13	1.57	52.36	3.69	1.8

tinkal ve boraks dekahidrattan hazırlanan çözeltilerde de gözlemlendiği gibi, çözelti pH değeri yükselmeye başlamıştır. Meydana gelen yükselme çözelti içerisinde borik asit kristallerinin oluşumu sebebiyledir. Çözeltide borik asit kristalleri oluşumu esnasında H⁺ kasyonu (BO₃)³⁻ anyon kompleksi ile birleşir ve bu nedenle çözelti içerisinde asidik kation (H⁺) miktarı azaldığı için çözelti pH'ı yükselir. Çözelti pH'nın kristalizasyon süresinin yaklaşık son 20 dakikasında sabit hale geldiği görülmüştür. Bunun nedeni ise çözeltide borik asit kristalleri oluşturacak iyonların tükenmesi sebebiyledir. Diğer bir deyişle, çözelti içerisindeki mevcut H⁺ ve (BO₃)³⁻ iyonlarının hemen hemen tümünün borik asit oluşumunda tüketilmesidir.

1240 g/l yoğunluğa sahip derişik çözeltisi kullanılmak suretiyle borik asit üretiminde verim %93'dür (Çizelge 7).

1240 g/l yoğunluk değeri kullanılarak elde edilen borik asidin B₂O₃ değerleri yaklaşık %50.5-53 arasındadır. Fakat ham borik asidin sülfat ve sodyum içerikleri oldukça yüksektir. Ham borik asidin sülfat içeriği %3.7-6.1 arasında değişirken, sodyum içeriği ise %1.5-2.7 arasında değişmektedir (Çizelge 6).

1240 g/l'lik derişik çözelti kullanılarak üretilen ham borik asidin üretim verimleri yüksek olmasına rağmen bu yoğunluk değeri borik asit üretimi için uygun bir değer değildir. Bunun sebebi, bu yoğunluk değeri kullanılarak yapılan üretimlerde borik asit, reaksiyon süresinin hemen başlangıcında oluşmaktadır. Borik asitin çözelti daha reaktör içerisinde iken kristalize olması ise arzu edilen bir durum değildir. Ayrıca, bu

yoğunluk değerinde elde edilen ham borik asidin sülfat ve sodyum değerleri de oldukça yüksektir.

Çizelge 7. Derişik ve seyreltik çözeltilerden borik asit üretim verimi ve üretimden sonra kalan çözelti yoğunluğu

	Derişik Çözelti (1240 g/l)	Seyreltik Çözelti (1180 g/l)
Verim (%)	93	91
Son Çözelti Yoğunluğu (g/l)	1260	1200

Çizelge 8'de 1240 g/l yoğunluk değeri kullanılarak üretilen borik asit filtre edildikten sonra kalan çözeltinin analizi verilmiştir. Kalan çözelti içerisindeki sodyum ve sülfat değerlerinin yüksek olduğu görülmektedir.

Seyreltik çözelti (1180 g/l) kullanılarak yapılan deneyler, derişik çözelti kullanılarak yapılan deneylere benzerdir. Fakat seyreltik çözelti kullanı-

Çizelge 8. Derişik ve seyreltik çözeltilerden borik asit üretildikten sonra kalan çözeltinin kimyasal analizleri.

	B ₂ O ₃ (g/l)	SO ₄ (%)	Na (%)
Derişik Çözelti	80.6	22	9.01
Seyreltik Çözelti	76.2	13	5.5

arak yapılan çalışmada 98°C'da herhangi bir borik asit kristalizasyonu gözlenmemiştir. Bunun sebebi ise çözelti yoğunluğunun veya diğer bir deyişle çözelti içerisindeki B₂O₃ konsantrasyonunun 1240 g/l'lik çözelti kadar yüksek olmayışıdır.

1180 g/l yoğunluğa sahip seyreltik çözelti kullanılmak suretiyle yapılan borik asit üretiminde verim %91 olup, 1240 g/l yoğunluğa sahip çözeltilerden elde edilen borik asit verimine oldukça yakındır (Çizelge 7).

1180 g/l yoğunluk değeri kullanılarak elde edilen borik asidin B₂O₃ değerleri yaklaşık %54 civarında olup, sülfat ve sodyum içerikleri ise sırasıyla %1.8-2.1 ve %0.8-1.0 arasında değişmektedir (Çizelge 9). Çizelge 10'dan görüleceği üzere üretilen borik asidin diğer empürite (Ca, Fe, Mg, Al, Si) içerikleri oldukça düşüktür.

Borik asit filtre edildikten sonra kalan çözeltinin analiz sonuçlarına göre (Çizelge 8) çözelti içerisinde yaklaşık %17 sodyum sülfat oluştuğu görülmüştür. Bununla birlikte, çözelti içerisinde reaksiyona girmemiş sülfirik asitten kaynaklan yaklaşık %1.5 serbest sülfat mevcuttur.

Tüvenan tinkal, boraks dekahidrat ve derişik ve seyreltik çözeltilerden üretilen borik asit kristalleri empürite içerikleri açısından incelendiğinde genel olarak 70°C'da elde edilen borik asit kristallerinin 35°C'da elde edilen borik asit kristallerine göre daha yüksek oranda sülfat

içerdikleri tespit edilmiştir. Ayrıca, 70°C'da elde edilen borik asit kristalleri 35°C'da elde edilenlere göre daha koyu renklidir. Bu durum çözelti içerisindeki reaksiyona girmemiş sülfatın, çözeltide mevcut çok ince killerin ve/veya flokulanların ilk kristallendirme safhasında kristallerle birlikte alındığını göstermektedir.

Çizelge 9. Seyreltik çözelti (1180 g/l) kullanılarak üretilen borik asitin kimyasal analizi

	Urun (70°C)	ürün (35°C)
% B ₂ O ₃	54.06	54.04
% SO ₄	2.15	1.79
% Na	1.01	0.85
% Ca	0.006	0.004
% Fe	0.004	0.003
% Mg	0.0016	0.0005
% Al	0.004	0.0029
% Si	0.009	0.008

4 RAFİNASYON

Bölüm 3.2'de açıklanan sebeplerden dolayı 1240 g/l yoğunluğa sahip derişik çözelti borik asit üretimi için uygun değildir. Bu nedenle, bu yoğunluk değeri kullanılarak üretilen borik asit kristallerine rafinasyon işlemi uygulanmamıştır.

Tüvenan tinkal, boraks dekahidrat ve seyreltik çözeltileri kullanılarak üretilen borik asitlerin safiyetleri %95'in üzerindedir. Fakat üretilen ham borik asitlerin sülfat ve sodyum içerikleri ticari borik asite göre daha yüksektir. Bu nedenle, üretilen ham borik asidin rafine edilmesi gerekmektedir.

Rafinasyon işlemi püskürtme ve çözme yöntemi olmak üzere iki farklı şekilde yapılmıştır. Püskürtme rafinasyonu sonucunda elde edilen borik asitin safiyeti çözme yöntemine göre daha düşüktür. Ayrıca, püskürtme yöntemi ile rafine edilen borik asitin sülfat ve sodyum içerikleri daha yüksektir (Çizelge 10).

Çözme rafinasyon yönteminde saf su miktarının elde edilen borik asit safiyeti üzerindeki etkisini görebilmek için farklı borik asit/saf su miktarları kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Çözme rafinasyonu sonucunda borik asit/saf su oranı 1/1 alınarak elde edilen rafine borik asidin %B₂O₃ içerikleri, püskürtme rafinasyonu sonucunda elde edilen borik aside yakın olup 1/2 ve 1/3 ile karşılaştırıldığında B₂O₃ safiyetleri daha düşüktür, sülfat ve sodyum değerleri ise daha yüksektir (Çizelge 10). Püskürtme ve çözme yönteminde 1/1 oranı uygulanarak yapılan rafinasyonlar neticesinde üretilen rafine borik asidin safiyetleri yaklaşık %99.7 iken, çözme yönteminde 1/2 ve 1/3 karışım oranları kullanılarak üretilen rafine borik asitin safiyeti ise %99.9'un üzerindedir.

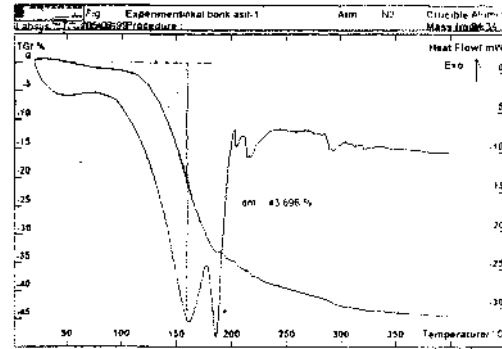
Püskürtme rafinasyonu ve çözme rafinasyonunda borik asit/saf su oranı 1/1 olduğu durumda sülfat ve sodyum miktarının yüksek çıkmasının nedeni suyun

borik asidi tamamen çözmek için yeterli olmamasıdır. Fakat çözme rafinasyonunda borik asit/saf su oranı 1/2 ve 1/3 olduğu durumda borik asit içerisindeki sülfat ve sodyum miktarının düşük olmasının sebebi ise su içerisinde borik asidin tamamen çözünmesi ve yeniden kristallenme esnasında sülfat ve sodyumun çözeltide kalmasıdır. Püskürtme rafinasyon yönteminin çözme rafinasyon yöntemine yakın sonuçlar vermesi sülfat ve sodyum empürilerinin borik asit kristallerinin daha çok yüzeylerinde bulunduğunu göstermektedir. Ayrıca, püskürtme yönteminde oda sıcaklığında bulunan saf su kullanılmasına rağmen, sülfatın ve sodyumun uzaklaştırılabildiği görülmektedir.

Fakat bununla birlikte, rafinasyon için kullanılan suyun miktarı arttıkça su içerisindeki çözünecek borik asit miktarında artacağından, rafinasyon esnasında daha az su kullanılması tercih sebebidir. Bu nedenle, rafinasyonda 1/2 karışım oranı uygun değer olarak görülmektedir. Rafinasyon işleminde uygulanan püskürtme ve çözme yöntemleri sonucunda elde edilen borik asitin partikül boyutları arasında gözle görülebilir farklar mevcuttur. Ayrıca, püskürtme ve çözme yöntemi uygulanarak yapılan rafinasyon işlemlerinde elde edilen borik asit kristalleri optik mikroskopda incelenmiş ve kristallerin tane boyut ve şekilleri açısından birbirinden farklı olduğu saptanmıştır. Püskürtme yöntemi uygulanarak rafine edilen borik asit kristallerinin rafinasyon esnasında yüzeyden çözünme dolayısıyla küçüldüğü ve deforme olduğu gözlenmiştir. Fakat çözme yönteminde borik asit yemden tamamen çözüldürülüp kristallendirildiği için daha uniform bir tane yapısı elde edilmektedir. Bu nedenle, çözme yöntemi rafinasyonu püskürtme yöntemi rafinasyonuna göre daha avantajlıdır.

5 XRD ve DTA-TG

Üretilen rafine borik asitlerin yapılan XRD incelemesi neticesinde sadece borik asit pikleri Ayrıca, rafine borik aside uygulanan DTA-TG analizleri neticesinde literatür ile uygun değerler elde edilmiştir (Şekil 2). TG analizinde 50-350°C arasında elde edilen ağırlık kaybı %43.696 olup, bu sonuç teorik borik asidin ağırlık kaybı olan %43.72 ile uyumludur. Yapılan DTA analizinde ise elde edilen pik sıcaklık değerleri literatür ile yaklaşık aynıdır (Marano & Shuster 1969).



Şekil 2. Rafine borik asitin DTA-TG grafiği.

6 SONUÇ

1. Farklı hammaddeler kullanılarak yapılan borik asit üretim çalışmasında minimum verim %83 olup, minimum borik asit safiyeti %95'dir.
2. Seyreltik çözeltisi kullanılarak %91 verimle yaklaşık %96 safiyette ham borik asit üretilmiştir.
3. Ham borik asit safiyeti çözme yöntemi rafinasyonu ile %99.95'e yükseltilmiştir.

Çizelge 10. Rafine borik asitin kimyasal analizi.

	H3BO ₃						
	% B ₂ O ₃	% S O ₄	% Na	% Ca	% Fe	% Al	% SiO ₂
Rafine (1/2)	56,10	0.040	0.071	0.0017	0.0067	<0.01	<0.1
Rafine (1/2)	56.25	0.0225	0.051	0.0017	0.0076	<0.01	<0.1
Rafine (1/3)	56.23	0.0292	0.051	0.0025	0.0076	0,01	<0.1
Püskürtme Rafine	56.18	0.05	0.07	0.0002	0.006	-	0.6
Püskürtme Rafine	56.10	0.04	0.09	0.0003	0.008	-	0.7

KAYNAKLAR

- Adams R.M., 1964. Boron, metallo-boron and boraranes, John Wiley and Sons, N.Y.
- Aytekin, Y. 1985. Tinkal konsantresinden borik asit ve sodyum sülfat üretimi *derleme çalışması*. Dokuz Eylül Üniversitesi. İzmir.
- Balkan, A., Sayın I., Kalafatoğlu E., B. Kayası N., Karakale B. & Tolun R. 1979. Tinkal Konsantresinden Sodyum Nitrat ve Borik Asit Üretimi Prosesi. *Tübitak Ön Raporu*.
- Bedri, D. E. & Tolun, R. 1979. Tinkal konsantresinden borik asit ve sodyum sülfat üretimi. *Tübitak Raporu*.
- Karakaya, C. 1990. Borik asitin kristalizasyonu üzerine safsızlıkların etkisi. *İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü*. Doktora Tezi.
- Kocakuşak, S., Kalafatoğlu, E. & Tolun, R. 1979. Tinkal mineralinden hidrojen klorür kullanılarak borik asit ve sud kostik üretimi ve sud kostik tesisi ön fizibilite çalışması. *Tübitak Raporu*.
- Kocakuşak, S., Akçay, K. Ayok, T. & Köroğlu, H. I 1998. Akışkan yatakta bor oksit üretim teknolojisinin geliştirilmesi. *Tübitak Raporu*.
- Marano, T. R. & Shuster, E. R. 1969. Differential thermal analysis of boric acid, boric oxide and potassium fluoborate. 1969. *Inorganic Materials and Physical Chemistry*. Academic Press, N.Y..
- Newman, A. 1932. Process of preparing boric Acid. *ABD Patenti (1,888,391)*.
- Taylor, D. S. 1953. Production and seperation of anhydrous alkali metal sulfate and boric acid. *ABD Patenti (2,637,626)*.
- Taylor, D. S. 1956. Production of boric acid and anhydrous sodium sulfate, *ABD Patenti (2,746,841)*.
- Tolun, R. & Bedri, D. E. 1974. Tinkal konsantresinden sülfirik asit ile borik asit. ve sodyum sülfat üretimi. *Tübitak Raporu*.
- Tolun, R., Emir B. D., Kalafatoğlu, E., Kocakuşak, E. & Yalaz, N. 1981. Tinkal konsantresinden elektroliz yöntemiyle sodyum hidroksit ve borik asit üretimi. *Tübitak Raporu*.

KBI Samsun İzabe Cüruflarının Otojen Öğütme Özelliklerinin İncelenmesi

T Doğru

Karadeniz Bakır İşletmeleri A.Ş., Proje Tesis Dairesi, Kızılay Ankara

L. Ergun

Hacettepe Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü, Beytepe Ankara

ÖZET Bu çalışmada, KBI Samsun izabe cüruflarının otojen öğütülebilirliği üzerine farklı sürelerde soğutmanın etkilen incelenmiştir. Bu amaçla, flaş fırın cüruflarından anı soğutma, 24 saat ve 36 saat soğutma numuneleri, konverter cürufundan ise 36 saat sonunda soğutma numuneleri hazırlanmıştır. Numunelerin kırılma dağılım fonksiyonlarının belirlenmesi amacıyla ikiz sarkaç ve tambur testi kullanılmıştır. Kırılma dağılım fonksiyonu ve tesisten alınan otojen değirmen besleme ve ürün tane boyu dağılımları kullanılarak değirmenin bir matematiksel modeli oluşturulmuştur. Simülasyon çalışmaları sonucunda, şok soğutmanın değirmen kapasitesini önemli ölçüde artıracığı, 24 saat ve 36 saat sonra soğutmanın benzer öğütme davranışına sahip olduğu bulunmuştur. Konverter cürufu ise en zor öğütülen numune olmuştur.

ABSTRACT In this study, the effect of cooling duration on the autogenous grinding properties of copper smelter slags of KBI Samsun Smelter was investigated. For this purpose, water quenched samples for immediate and after 24 and 36 hours cooling duration from flash smelter slags and converter slag after 36 hours cooling were prepared. Twin pendulum and tumbling mill tests were used for the determination of breakage distribution functions of the samples. Using the size distribution of the feed and product size distributions of the autogenous mill at the plant and breakage distribution function, a mathematical model was developed for the mill. After simulation studies, it was found that quenching after 24 and 36 hours gave similar grindabilities whereas shock cooling would increase the mill capacity significantly. Converter slag was the most difficult sample to grind.

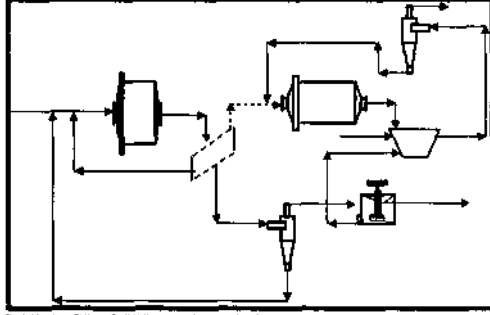
1 GİRİŞ

Karadeniz Bakır İşletmeleri Tekkeköy-Samsun da bulunan bakır izabe tesislerinde bakır konsantrasyonundan pirometalurjik yöntemle blister bakır (% 99.3 Cu) üretilmektedir. İşlem sonucu oluşan SO₂ içerikli atık gazlar sülfürik asit tesislerinde değerlendirilmektedir. Flaş izabe teknolojisinin uygulandığı tesislerde konsantreden blister bakıra iki aşamada geçilmektedir. Birinci aşamada flaş ergitme fırınında konsantre ergitilerek % 50-60 Cu içerikli eriyik halde mat ile % 1.5-3 Cu içeren genellikle demir oksit ve silikatlardan oluşan sıvı fazda cüruf elde edilmektedir. Akışkan durumdaki mat Pierce-Smith konvertende iki aşamalı olarak oksidasyona tabi tutulmakta ve sonunda blister bakır ve yine % 3-5 Cu içeren ve genel olarak demiroksit ile silikatlardan oluşan cüruf elde edilmektedir. İki işlem sonucunda elde edilen cüruf açık sahaya taşınmakta, 30-35 cm kalınlığında

yatak oluşturacak şekilde dökülerek soğutmaya terk edilmektedir. Soğutulmuş cüruf konsantrasyon tesislerinde değerlendirilerek % 28-30 Cu tenorlu bir konsantre elde edilmektedir.

Cüruf öğütme devresinin akım şeması Şekil 1'de sunulmaktadır. Çeneli kırıcı çıkışı malzeme +100 mm ve -100+25 mm olarak stoklanmakta ve bu iki stoktan belirli oranlarda karıştırılarak otojen değirmene beslenmektedir. Değirmen çıkışı iki katlı elekten elenmektedir. 40x40mm açıklığa sahip ilk eleğin üzeri çakıl değirmenin güç çekişine göre öğütücü ortam olarak çakıl değirmene veya 1.5x12 mm açıklıklı diğer eleğin üzerine kalan malzemeye birlikte otojen değirmene gen beslenmektedir. Elek altı hidrosiklonla beslenmekte, alt akım otojen değirmene gen dönerken üst akım 4 hücreden oluşan bir flotasyon devresine beslenmektedir. Bu devrenin konsantrasyonu nihai konsantreye eklenmekte artışı ise ikinci kademe hidrosiklon besleme havuzuna gönderilmektedir. Çakıl değirmeni çıkışı

ve yakalama devresi konsantresi de bu havuza beslenmektedir. İkinci kademe siklon alt akımı çakıl değirmene beslenirken üst akım flotasyon devresine beslenmektedir.



Şekil 1. Cüruf öğütme devresi akım şeması

Cürufun soğuma hızı cürufun öğütülebilirliğini büyük ölçüde etkilemektedir. Ayrıca, ergimiş haldeki demiroksit ve silikatlardan oluşan cüruf içindeki Cu içeren fazların tane boyutları da büyük ölçüde soğuma hızına bağlı olmaktadır. Bakırın serbestleşme tane boyunun flotasyonla kolay ayrılabilir değerlerde olması (45-75µm) flotasyon randımanını etkilemektedir.

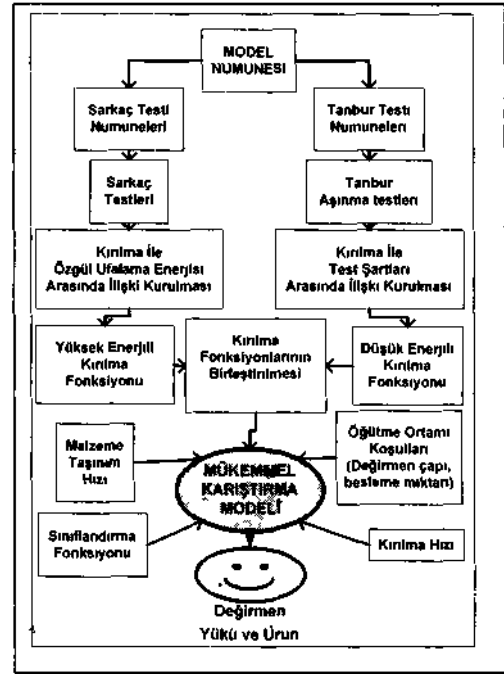
Farklı cürufun örneklerinin öğütülebilirliğini nitel olarak değerlendirmek üzere farklı deneysel yöntemler bulunmasına karşın, çalışan bir tesiste bunun yaratacağı etkileri nicel olarak hesaplamak ancak modelleme ve simülasyon teknikleri kullanılarak mümkün olmaktadır.

Bu çalışmada, farklı soğutma şartlarına tabii tutulan flaş fırın cürufu ve konverter cürufunun otojen öğütülebilirlik özellikleri belirlenmiş ve otojen öğütmeye etkisi değirmen modeli yaklaşımıyla araştırılmıştır.

2 OTOJEN ÖĞÜTME MODEL YAKLAŞIMI

Otojen ve yarı otojen değirmen modellemesinde günümüze kadar bir çok yaklaşım ortaya atılmıştır (Stanley 1974, Gault 1975, Austin vd. 1977, Digre 1979, Austin vd. 1986, 1987, Leung 1987, Ziming 1995).

Bu çalışmada, Whiten (1974) tarafından geliştirilen mükemmel karışım yaklaşımını temel alan Leung (1987) model yaklaşımı kullanılmıştır. Model yapısı ve bileşenleri Şekil 2' de sunulmuştur.



Şekil 2. Otojen öğütme model yapısı ve bileşenleri.

Mükemmel karışım yaklaşımında herhangi bir tane boyu fraksiyonu için kütle denkliği Eşitlik (1), ile verilmektedir.

$$0 = f_i - p_i + \sum_{j=1}^i p_j \frac{r_j}{d_j} a_{ij} - p_i \frac{r_i}{d_i} \quad (1)$$

Burada,

- f_i : **i. boyut fraksiyonunda değirmen giren malzeme tonajı**
- p_i : **i. boyut fraksiyonunda değirmenden çıkan malzeme tonajı**
- r_i : **i. boyut fraksiyonundaki tanelerin kırılma hızı**
- d_i : **i. boyut fraksiyonundaki tanelerin değirmenden boşalma hızı**
- a_{ij} : **kırılma dağılımı fonksiyonu**

Otojen öğütmede kırılma dağılım fonksiyonu, a_{ij} , malzemenin darbe etkisiyle kırılma ve kendi kendini aşındırma özelliklerinin bileşkesi olmaktadır. Darbe etkisiyle kırılma davranımını belirlemek üzere ikiz sarkaç veya ağırlık düşürme yöntemi kullanılırken, aşınma karakteristikleri için tambur testi kullanılmaktadır (Napier-Munn 1996).

3 DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Deneysel Numunelerin Hazırlanması

Flaş fırından ve konverterden potalara alınan cüruf 600x600x350 mm boyutlarındaki kaplara dökülmüştür. Şok soğutma işlemi cüruf kaba döküldükten hemen sonra üzerine su sıkılarak, 24 saat ve 36 saat soğutmada da soğutma zamanı sonunda kaplara su sıkılarak soğutma gerçekleştirilmiştir. Kaplardan sökülen cüruf numuneleri laboratuvar tipi çeneli kırıcıda kırılarak -50+38mm, -13.2+12.5 mm, -9.5+8.0 mm ve -5.6+4.8mm fraksiyonları hazırlanmıştır. Numunelerin mineralojik ve kimyasal analizleri sırasıyla Çizelge 1, ve Çizelge 2'de verilmiştir.

3.2 Deneysel Düzenekleri ve Deneysel Yöntem

3.2.1 İkiz Sarkaç Düzenegi

Bu çalışmada malzemenin darbe ile kırılma dağılımını elde etmek üzere ikiz sarkaç yöntemi kullanılmıştır. Deneysel düzeneginin şematik bir görünümü Şekil 3'de sunulmaktadır.

İkiz sarkaç test düzenegi bir çerçeveye pamuk ipliği ile bağlı bir çelik bilyadan yüklem sarkacı ve bir yüzeyi sertleştirilmiş çelik silindir salınım sarkacından oluşmaktadır. Sarkaçlar yükseklikleri ayarlanabilir bir donanımla asılmaktadır. Salınım sarkacının alt kısmına uzunlamasına üç adet kulak monte edilmiştir. Salınım sarkacı bir lazer kaynağı ve bir detektör arasında salınım yapmaktadır. Yüklem sarkacı bilinen bir yükseklikten bırakılarak, salınım sarkacının ön yüzüne yerleştirilmiş taneyi kırması sağlanmaktadır, ilk darbeden sonra yüklem sarkacı durdurulmakta ve salınım sarkacının salınım periyodu bilgisayar vasıtasıyla izlenmektedir. Bu da salınım sarkacına bağlanan üç adet kulak lazer kaynağından geçtiği sürenin kaydedilmesi ile mümkün olmaktadır. Yüklem sarkacının salınım sarkaca çarpması sonucunda yüklem sarkacının enerjisi; salınım yapmasında, çarpışmadan sonra ters yönlü olarak yüklem sarkacının hareketi için kullanılmaktadır. Daha sonra elastik çarpışma varsayımına dayanarak momentumun korunumu ilkesine göre tanenin parçalanması için gerekli enerji hesaplanmaktadır. Bu çalışmada Bölüm 3.1'de açıklandığı biçimde hazırlanan flaş fırın cürufunun şok soğutma(F1), 24 saat soğutma(F2), 36 saat soğutma(F3) numuneleri ve konverter cürufu numuneleri(K3) Çizelge 3'de verilen yüklem enerjilerinde kırılmıştır. Her boyut fraksiyonundan temsili elek analizine yetecek sayıda tane kırılmıştır.

Çizelge 1 Numunelerin mineralojik analizi

	Şok Soğutma	24 saat Soğutma	36 saat soğutma
Flaş Fırın			
Faylıt (%)	75-85	70-75	68-73
Tane boyu	30-300µ	0.4-1.2 mm	>1.2mm
Manyetit (%)	12-15	18-22	20-25
Tane boyu	30-100µ	30-200µ	50-700µ
Konverter			
Faylıt (%)			60-65
Tane boyu			>1.2mm
Manyetit (%)			25-30
Tane boyu			50-700µ
Cu mineralleri	Cu, Cu ₃ FeS ₄ , Cu ₆ S ₄ , CuFeS ₂ , Cu ₂ S, Cu ₂ O, CuO		
Diğer mineraller	Fe ₂ SiO ₄ , Fe ₂ SiO ₆ , CaCO ₃ , AlSi ₄ O ₁₀ (OH) ₂ , FeS ₂ , FeO		

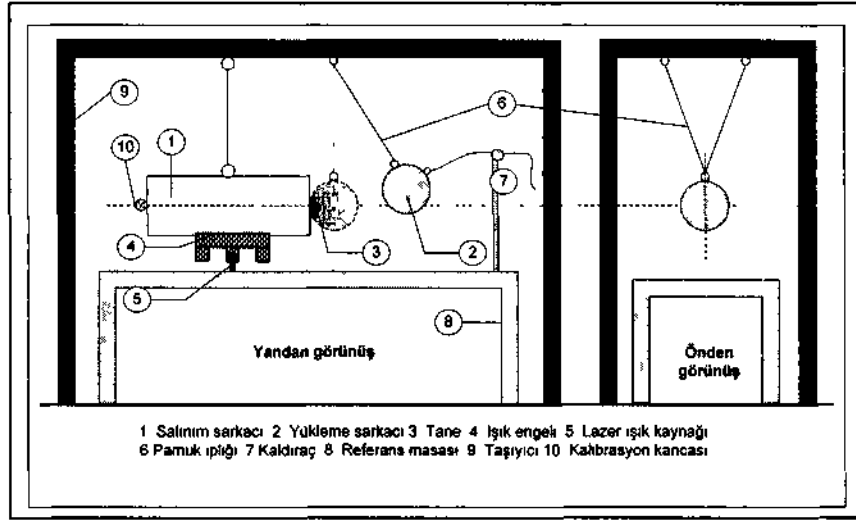
Çizelge 2 Numunelerin kimyasal analizi

	Flaş Fırın	Konverter
SiO ₂	28.01	28.08
Cu	2.88	3.39
Fe	43.91	44.48
S	0.96	0.55
Pb	0.10	0.24
Zn	2.00	-
As	0.055	0.094
MgO	0.18	0.13
Al ₂ O ₃	1.38	-
CaO	0.85	-

Çizelge 3. İkiz sarkaç testlerinde kullanılan tane boyulan ve uygulanan yüklem enerjisi

Tane Boyu (mm)	(F1)	(F2)	(F3)	(K3)
	Yüklem Enerjisi (kg-cm)	Yüklem Enerjisi (kg-cm)	Yüklem Enerjisi (kg-cm)	Yüklem Enerjisi (kg-cm)
-13.2+12.5	59.84	59.84	59.84	59.84
	91.53	91.53	91.53	91.53
	131.64	131.64	131.64	131.64
-9.5+8	59.84	59.84	59.84	59.84
	91.53	91.53	91.53	91.53
	131.64	131.64	131.64	131.64
-5.6+4.8	32.33	32.33	32.33	32.33
	59.84	59.84	59.84	59.84
	91.53	91.53	91.53	91.53

Sarkaç testlerinden kırılma dağılım fonksiyonunun hesaplanması için elek analizleri sonucu bulunan boyut dağılımları kullanılmaktadır. Kullanılan hesaplama yöntemi Whiten tarafından Avustralya'dan Julius Kruttschnitt Mineral Araştırma Merkezi (JKMRC)'nde geliştirmiştir (Napier-Munn 1996).



Şekil 3 Modelin yüksek enerjili kırılma fonksiyonunun elde edilmesinde kullanılan ikiz sarkaç test düzeneği.

Yaklaşıkta, farklı enerji seviyelerinde kırılan boyut fraksiyonları sonucu elde edilen boyut dağılımları ilişkilendirilebilmektedir. Her hangi bir boyut fraksiyonunun kırılması sonucu tanenin orijinal boyunun 1/10'unundan geçen birikimli malzeme oranı t_{10} parametresi olarak tanımlanmaktadır. Örneğin, -9.5+8 mm fraksiyonunun ortalama boyu 8.75 mm olarak alındığında, bu fraksiyonun herhangi bir enerji seviyesinden kırılması sonucu 0.875mm'den ince malzemenin oranı bu fraksiyonun t_{10} değerini vermektedir. Benzer şekilde, t_{25} , U , $ü$, U_0 ve t_{75} değerleri belirlenmektedir. Farklı fraksiyonların farklı enerji seviyelerinden kırılması sonucu elde edilen boyut dağılımlarından bulunan t_{10} değerlerinin diğer t değerlerine karşılık grafiğe çizilmesi sonucu t eğrisi ailesi (t family curve) elde edilmektedir. Diğer yandan özgül kırılma enerjisi ile t_{10} arasındaki ilişki Eşitlik (2)'le tanımlanmaktadır.

$$t_{10} = A \left[1 - e^{-E_s/b} \right] \quad (2)$$

Burada,

- t_{10} : t_{10} parametresi
- E_s : Özgül kırılma enerjisi (kWh/ton)
- A, b : Sabitler

Herhangi bir özgül kırılma enerjisi değeri için t_{10} değeri Eşitlik (2)'dan hesaplanarak t eğrisi ailesinden karşılık gelen diğer t değerleri belirlenebilmektedir.

Bu değerler darbe etkisiyle oluşan kırılma dağılımını vermektedir ve tane boyundan bağımsız olmaktadır.

3.2.2 Tambur aşınma testi

Farklı cüruf numunelerinin çentikleme ve aşındırma şeklinde kendi kendini ufalamasını karakterize etmek amacıyla tambur testi kullanılmaktadır. Bu amaçla 0300x300 mm ebadında tambur kullanılmıştır. Tambur çevresi boyunca her 90°'de bir tane olmak üzere 4 adet 10 mm yüksekliğinde kaldırıci astar bulunmaktadır.

-50 + 38mm tane boyunda hazırlanan 3 kg malzeme %70 kritik hızla 10 dakika süre ile tamburda döndürülmüştür. Bu süre sonunda değirmen boşaltılmış ve elde edilen ürün elek analizine tabi tutulmuştur.

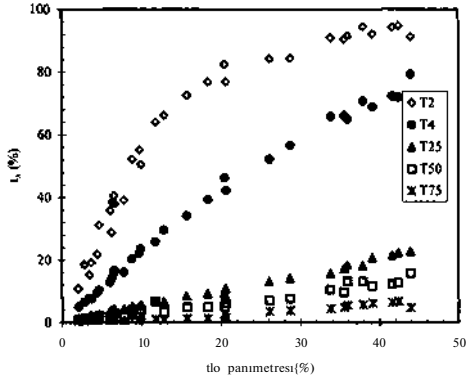
Tane boyu dağılımlarından Bölüm 3.2.1.'de açıklandığı t_{10} değerleri bulunmakta ve t_{10} değerinin 1/10'u aşınma sonucu oluşan kırılma dağılımını karakterize eden t_c parametresini vermektedir.

4 DENEY SONUÇLARI VE HESAPLAMALAR

İkiz sarkaçları testleri sonunda elde edilen tane boyu dağılımları kullanılarak Eşitlik (2)'le belirlenen A ve b parametreleri Çizelge 4'de ve t eğrisi ailesi ise Şekil 4'de sunulmaktadır. Tambur testi sonucu belirlenen t_{10} parametreleri de Çizelge 4'de verilmektedir.

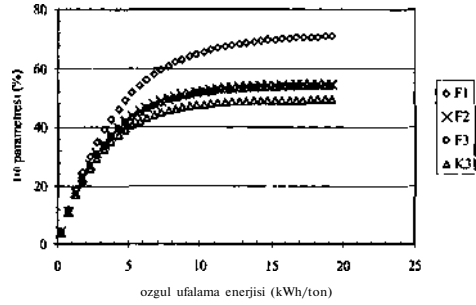
Çizelge 4.-Eşitlik (2) ve t_1 parametreleri

	A	b	ta
F1	71.49	0.244	0.593
F2	54.65	0.307	0.380
F3	54.00	0.307	0.300
K3	49.49	0.329	0.405



Şekil 4. Dört değişik numunenin üç uygulama enerjisinde parçalanması sonucu oluşan ürün tane boyu dağılımının "t - I₂", "t - t₁", "t - t₂₅", "t - t₅₀", "t - t₇₅" ilişkisinin grafiksel gösterimi

Farklı cüruf numunelerinin için özgül ufalama enerjisi - t₁₀ ilişkisi Şekil 5'te verilmektedir. Eğriler Çizelge 4'de verilen A değerlerine doğru yakınsamaktadır. A değeri darbe ile ufalanmaya karşı direncin bir göstergesi olmaktadır. Buna göre, şok soğutulan flaş finni cüruf numunesi en kolay kırılırken, konverter cürufu numunesi en zor ufalanmaktadır. 24 saat soğutulan ve 36 saat soğutulan cüruf numunelerinin ufalanabilirliklerinin ise birbirine yakın değerlerde olduğu bulunmuştur. Aşınma karakteristiklerine bakıldığında ise numuneler kolaydan zora doğru şok soğutma, konverter cürufu, 24 saat soğutma ve 36 soğutma şeklinde sıralanmaktadır.



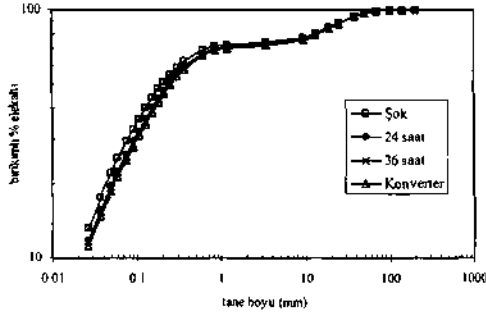
Şekil 5. Farklı cüruf numunelerinin özgül ufalama enerjisi - I₁₀ ilişkisi.

5 MODELLEME ÇALIŞMALARI

Cüruf numunelerinin otojen öğütme karakteristikleri deneysel olarak belirlendikten ve nitel olarak değerlendirildikten sonra, büyük ölçekli değirmende bunun öğütme devresinde yaratacağı etkiler modelleme ve simülasyon yoluyla incelenmiştir.

Şekil 1'de akım şeması verilen öğütme devresinde otojen değirmene giren ve çıkan kollardan temsili numuneler alınmıştır. Daha sonra devrede madde dengeliği hesaplanmıştır. Boyut dağılımları ve Besleme tonajı, ürünlerin boyut dağılımı, değirmenin ve çıkış ızgarasının boyutları ve şok soğutma numunesinin kırılma dağılımı parametreleri kullanılarak değirmenin bir matematiksel modeli oluşturulmuştur. Kullanılan model, daha önce belirtildiği gibi Leung (1987) tarafından geliştirilmiştir ve değirmen model parametrelerinin hesaplanmasında JKSImMet paket programı kullanılmıştır. Modelleme çalışmaları sonunda ölçülen ve model kullanılarak tahmin edilen boyut dağılımları çok iyi uyum göstermiştir.

Şok soğutma için belirlenen değirmen model parametreleri kullanılarak, diğer cüruf numunelerinin Çizelge 4'de verilen darbe ve aşınma parametreleri kullanılarak simülasyonlar yapılmıştır. Farklı koşulda soğutulmuş cüruf numunelerinin öğütülmesi sonucu simülasyonla belirlenen tane boyu dağılımları Şekil 6'da sunulmaktadır. Şok soğutma numunesinin boyut dağılımının en ince olduğu görülmektedir. Diğer numunelerin tane boyu dağılımları birbirine yakın olmakla birlikte, konverter cürufu numunesinin boyut dağılımı daha iri olmaktadır.



Şekil 6. Farklı cüruf numunelerinin simülasyonla belirlenen tane boyu dağılımları.

Son olarak, besleme tonajları azaltılarak yapılan simülasyonlar sonucu aynı boyut dağılımı elde edilecek besleme tonajları Çizelge 6'da verilmektedir.

Çizelge 6 Aynı ürün tane boyu dağılımına indirgenmiş şekilde tesisdeki otojen değirmen öğütme kapasiteleri.

	Tonaj (t/s)	%
F1	113	100
F2	95	84
F3	90	80
K3	80	71

Çizelgeden görülebileceği gibi, farklı cürufunların öğütme devresinde öğütülmesi sonucu kapasite farkları oldukça önemli olmaktadır.

6 SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Farklı cüruf numunelerinin otojen öğütme karakteristiklerinin birbirinden oldukça farklı olduğu bulunmuştur. Şok soğutulan flaş fırın cürufu numunesinin öğütülebilirliği önemli ölçüde kolaylaşmaktadır. Bu durum cüruf içindeki fazların oluşumu tamamlanmadan malzemenin ani soğutmaya bağlı oluşan genleşme nedeniyle açığa çıkan gerilmelere bağlanabilmektedir. Çeşitli mineraller için benzer durum literatürde de gözlenmiştir. 24 saat ve 36 saat sonunda soğutulan flaş fırın cürufu arasındaki bir fark bulunmakla

birlikte yakın değerler elde edilmiştir. Bu süre sonunda, malzemenin yeterince soğuyarak önemli ölçüde zayıflamalara neden olacak içsel gerilmeler oluşmadığı düşünülmektedir. Konverter cürufu ise 36 saat soğutma sonunda diğer cürufuflara oranla daha zor öğütülebilir olmaktadır. Bunun bileşim farklılığından kaynaklandığı düşünülmektedir. İlginç bir nokta, konverter cürufunun kendi kendini aşındırması 24 saat ve 36 saat soğutulan flaş fırınına göre kolay olmaktadır. Fakat darbeye karşı dayanımı daha yüksektir. Otojen değirmenlerde iri taneler, ince taneleri kırarken kendi kendine aşınarak ufalanmaktadır. Kritik boy olarak bilinen boyda taneler ise düşük kırılma hızına sahip olarak çeşitli şekillerde değirmenden uzaklaştırılmaktadır. Bu nedenle konverter cürufunun değirmen içine iri parçalar halinde beslenmesinin olumlu olacağı düşünülmektedir.

Cüruf zenginleştirme devresi düşünüldüğünde ise ani soğutmanın öğütme üzerine olan olumlu etkisi oluşan bakır içeren fazların tane büyüklüğünün flotasyon için uygun boyutların altına inmesi nedeniyle ortadan kalmaktadır. Özbayoğlu ve Âkgök(1995), Samsun izabe cürufunun flotasyon davranımı üzerine yaptıkları çalışmada ani soğutma numunesinin veriminin yavaş soğutulan numuneye göre çok düşük olduğunu göstermişlerdir. Soğuma süresi arttıkça oluşan fazların tane büyüklüğü artmaktadır. Bu nedenle, farklı sürelerde soğutulmuş cürufalarda öğütülebilirliğin yanında flotasyon çalışmalarının birlikte yürütülmesi yararlı olacaktır. Modelleme ve simülasyon yaklaşımı ufalama özelliklerinin belirlenmesi için yapılan testlerin sonuçlarından öğütme devresi performansının tahminine olanak sağlamaktadır. Son 15 yıldır bu teknikler kendini endüstriyel uygulamalarda kanıtlamıştır. Halen kullanılmakta olan öğütme devresinden alınacak örneklerle devrede kullanılan diğer ekipmanların modelleri oluşturularak benzer bir çalışmanın tüm devre için genişletilmesi mümkün görünmektedir. Bu şekilde tüm öğütme devresinin optimizasyonu gerçekleştirilebilecektir.

7 SONUÇLAR

KBI Samsun bakır izabe cürufunun otojen öğütülebilirlikleri soğuma süresi arttıkça zorlaşmaktadır. Bununla birlikte, ani soğutma öğütme büyük ölçüde kolaylaştırırken 24 saat ve 36 saat sonunda soğutma numunelerinin öğütülebilirlikleri arasındaki farkın az olduğu bulunmuştur.

Simülasyon çalışmaları sonunda öğütme devresinin kapasitesinin aynı ürün inceliğinde, ani

soğutma için %100 olduğunda, 24 saat soğutma için %84, 36 saat soğutma sonunda %80 olmaktadır. 36 saat soğutulan konverter cürufu en zor öğütülen numune olurken bu durumda kapasite %71'e kadar düşmektedir.

Cüruf zenginleştirme tesisinin performansı açısından değerlendirildiğinde, soğutma sonunda bakır içeren fazların oluşum boyu soğutma süresi arttıkça artmakta, buna karşın öğütülebilirlik zorlaşmaktadır. Bu nedenle soğutma süresinin optimizasyonu çalışmalarının flotasyon çalışmalarını ile birlikte yürütülmesi gerekmektedir.

KAYNAKLAR

- Austin, L G , Weymont, N P Pnsbey, K A and Hoover, M , 1977, Preliminary results on the modeling of autogenous grinding, *Proceedings of 14th APCOM*
- Austin, LG , Barahona, C A and Menacho, J M , 1986, Fast and slow chipping fracture and abrasion in autogenous grinding, *Powder Technology*, 46/1,81-87
- Austin, L G , Barahona, C A and Menacho, J M , 1987, Investigation of autogenous and semi-autogenous gnndmg in tumbling mills, *Powder Technology*, 51/1, 283-294,
- Digre, M, 1979, Autogenous gnndmg in relation to abrasion conditions and mineralogical factors, *Pioc Auto Grind Seminar*, Norway, 1, A1 1 -A 1 20,
- Gault, G A, 1975, *Modelling and control of autogenous grinding circuit*, Ph D thesis, University of Queensland, Australia
- Leung, K.,1987, *An enegy based ore spesiflc model for autogenous and semiautogenous grinding*, PhD thesis, University of Queensland, Australia
- Leung, K, Mornson.R D and Whiten,WJ, 1987, An enegy based ore spesific model for autogenous and semiautogenous gnndmg, *Proc Copper 87*, Santiago, Chile, 71-85
- Napier-Munn, T J , Morrell, S , Morrison, R D , Kojovic T , 1996, *Mineral Comminution Circuits Their Operation and Optimisation*, JKMRRC, Brisbane, 413p
- Özbayoglu, G , Akgok, YZ , 1995, Effect of cooling rate on the flotation behaviour of copper slags, *Proceedings of XIX IMPC*, SME, Littleton-Colorado, Vol 4, 147-149
- Stanley, G G , 1974 Mechanism in the autogenous mill and their mathematical representation, *JS Afr IMM*, Nov, 77-98
- Whiten, W J, 1974, Matrix theory of comminution machines, *Chem Engng Sei*, 29, 589-99
- Ziming, C , Burkert, A and Mular, A L , 1995, Simulation of autogenous grinding mechanisms, model, and simulator, *Proceedings of XIX IMPC*, SME, Littleton-Colorado, 1, 287-292

