

2 CEVHER HAZIRLAMA
MINERAL PROCESSING

THE CHARACTERIZATION STUDIES OF DIATOMITE DEPOSITS FROM MAMAGAN AREA OF IRAN FROM BENEFICATION POINT OF VIEW

B Rezai and M Salan

Department of Mining and Metallurgical Engineering, Amir Kabir University of Technology, Tehran-Iran

ABSTRACT The occurrence of huge reserves of diatomite deposits have been reported from different parts of Iran, specially at the Mamaghan area which is very high grade in nature, but can not be directly used as filter aid or filter and the like because of impurities present

For the mineralogical composition the nature of skeleton, chemical characters and the mesh of grind which play vital role in finding out suitable beneficiation techniques the samples were subjected to detailed mineralogical, and microscopic studies, sieve analysis, liberation studies and chemical analysis The results obtained are not only encouraging but also form original and distinct contribution from the beneficiation point of view in general and that of Mamaghan area in particular

1 INTRODUCTION

Diatomite deposits, the skeletal remains of tiny aquatic plants called diatoms, are found in many parts of the world but, only a few deposits are of commercial value They are plants related to the algae family (Roskill, 1990) and are different from most plants in that they have a siliceous shell The accumulation of such shells is the basis of mineral diatomite (Stroebel et al, 1979), which qualifies as a mineral of organic origin in much same way that aragonite and collophane do (Frederic et al 1975)

The silica of the fossilized diatom skeletons resembles opal or hydrous silica in composition ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) (Cummins, 1960) and is of acute biological significance, for both cell wall component and basic life process, without which cell development ceases (Arehart, 1972) In addition to bound water (3.5-8%) the siliceous skeleton contain small amounts of alumina and iron and some times these minerals are associated with many of the contaminant and totally believed to be 0.2 - 1.5% There are variable amounts of lock forming minerals that were syngenetically deposited or precipitated with the diatom frustules Sand clay carbonates and volcanic ash are typical common contaminants and others like feldspar mica amphiboles pyroxenes rutile and zircon which are the results of weathering are transported and subsequently redeposited surrounding the land masses Because of these impurities silica content may range from 58 to 91% of the dry product

The objective of diatomite beneficiation is to make it into products for various applications such as filters

and many others This is achieved through characterization studies such as mineralogical composition, nature of the skeleton, mesh of grind and other parameters Since the particulate shape and structure of the diatom skeleton is the physical property that most distinctly sets diatomite apart from other forms of silicate and for which its uniqueness is most responsible, great care is to be taken during milling and processing to preserve this structure (Frederic et al 1975) But other comminution equipment commonly used in the processing of other industrial minerals (ball mills) would destroy the delicate structure and would render it useless for such applications as filter aids, filters and many others The general specification of diatomite for filter aid is as follows (Smha 1986, Roskill, 1990)

SiO₂ - 90% (Approx)

Sp Gr - 2.34 g/cm³

Colour - white

Dry loose density - 65-80 gm/litre

wettability - Easily dispersible

pH - 9-10.5

Moisture - 0.5% (max)

Flow rate - 4.5 - 5 (ml/Sec)

Clarity - 60-90% (Approx)

particle size - 0.01 - 0.05 (mm)

Surface area - 10-30 (m²/g)

However the diatomite deposits of Mamaghan area which is situated in western south of Tabriz city with about 800,000 tons reserve lack the above specification and thus need characterization studies which play vital role in finding out suitable beneficiation techniques

The diatomite deposits of Mamaghan area have not been subjected to beneficiation studies so far. However, the detail beneficiation studies have been carried out by the author recently (Rezaei et al., 1996). This paper deals with the characterization studies and the results obtained are discussed in appropriate parts of the paper.

2 EXPERIMENTAL METHODS

2.1 Sample preparation

A part of the bulk sample (600 kg, dry) received was subjected to size reduction very carefully in a hammer crusher in closed circuit with a single deck screen to give a crushed product of - 6 mesh (ASTM) fraction. The sampling techniques like Jones riffles and coning and quartering methods adopted and representative samples prepared for further studies.

2.2 Chemical analysis

The sample for head assay was obtained by coning and quartering and rotary sampler. The product was ground in an electric pulverizer machine to obtain a product of - 100 mesh size and kept in an oven at constant temperature (101°C) for 8 hours. The results of chemical analysis are tabulated in Table 1.

Table 1. Chemical analysis of diatomite sample

Constituents	Weight %
SiO ₂	88.12
Al ₂ O ₃	2.02
Fe ₂ O ₃	1.12
CaO	1.12
MgO	1.12
Ni (imp)	1.12
K ₂ O	1.27
Na ₂ O	1.44
Others	1.12

2.3 Petrographic studies

In beneficiation studies the petrographic investigation plays an important role especially when ore and gangue minerals are transparent. Apart from the volumetric proportion of the ore and gangue minerals and their physical characteristics such as grain size, shape and intergrowth are equally important for the beneficiation studies. The thin sections of diatomite were prepared and subjected to petrographic studies. The modal composition and grain size of the minerals (average of 20 thin

sections) are given in Table 2. Microphotographs are illustrated in Fig 1.

Table 2. The modal analysis and grain size of the constituent minerals

SI-No	Mineral	Modal percentage	Grain size (Micron)
1	Diatomite	45	20-200
2	Quartz (Free)	5	10-100
3	Feldspar	8	20-150
4	Iron oxide	2	<150
5	Others	6	<150
6	Hornblende	1	10-100
7	Albite	3	20-150
8	Calcite	3	50-150
9	Amphiboles	3	<150
10	Others	-	-

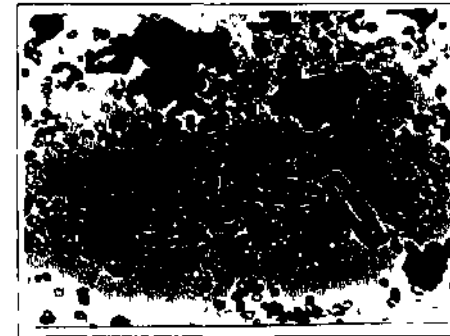
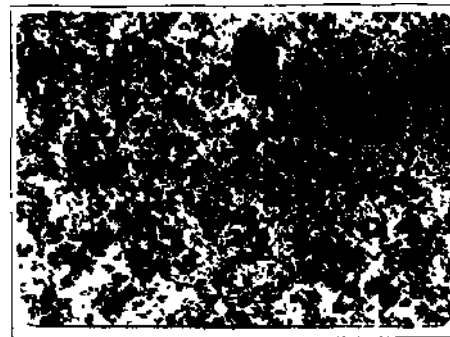


Fig 1. Microphotographs of diatomite (20 - 150 mesh) and some of impurities (quartz, feldspar, etc) (X400 upper and X 480 lower)

The microscopic studies also reveal that more than 62% of the diatomite skeletons are unbroken (Fig 2) and liberation size is supposed to be almost below 200 mesh. On the other hand, most of the skeletons seem to be free from impurities and these specific

features must be taken into account while considering them as filter aids and filters

2.4 X Ray diffraction studies

It is not only used for identification of minerals and their crystalline character but also for assessing the abundance of each mineral phase in multiple mixture. It is even more important when the constituent minerals are fine and superfine in nature. In order to confirm the minerals identified by petrographic studies, the powder X-Ray diffractograms have been obtained for the sample ground to - 200 mesh employing a Phillips powder diffraction unit. From the XRD studies it is possible to know that the sample contains diatomite, feldspar, illite, quartz, albite and calcite in the order of abundance.

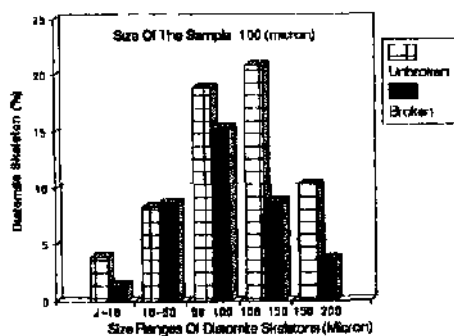


Fig 2 Percentage of broken and unbroken of diatomite skeletons in uncrushed samples

2.5 Particle size analysis

It is used in beneficiation both to determine the efficiency of comminution equipment and also a yard stick for assessing the degree of ground product to know the optimum liberation we

The representative samples have been subjected to particle size analysis in five sequential stages as follows (1-5)

- 1- dry analysis
- 2- wet analysis
- 3- wet analysis with agitating slurry pulp in warm water for half an hour
- 4- wet analysis at pH 3 for half an hour
- 5- wet analysis at pH 1-3 for 1 hour

The -400 mesh fractions from each stage were subjected to successive analysis using laser particle sizer and the size distribution (for second stage in Fig 3) is illustrated graphically in Fig 4

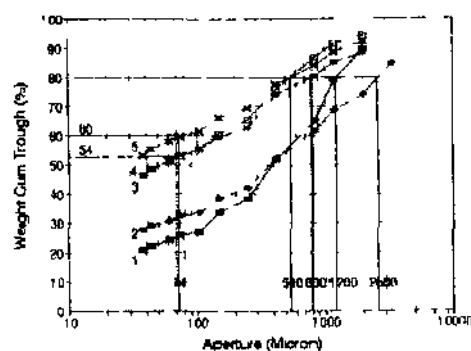


Fig 3 Size distribution plots for feed sample up to 400 mesh fractions

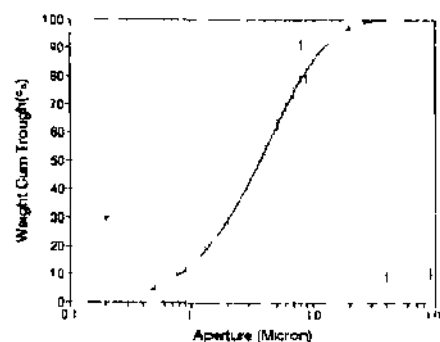


Fig 4 Subsieve analysis with laser particle sizer

Fig 4 shows that more than 50% of the sample is finer than 200 mesh without destroying the diatomite structure specially, when the pulp is agitated before sieve analysis. On account of delicate skeleton during the comminution process, this is to be taken into account while deciding the comminution circuits.

2.6 Sink and float tests

In order to determine the degree of liberation of diatomite (with sp gr 2.2 g/cm³) from those of quartz (2.65 g/cm³), feldspar or albite (2.6 g/cm³), and other impurities heavy liquid tests have been carried out on sieve size fractions obtained by sieve analysis (Second stage in Fig 3) using TBE as a heavy liquid and acetone as a solvent, (both of which are supplied by Merck company)

Table 3 Sink and float tests on different size fractions

Mesh No	Weight% retained	Mineralogical analysis by XRD and microscopic studies (%)		Mineralogical analysis by XRD and microscopic studies	
		Sink	float	Sink	float
8	14.92	0.40	99.6	A, Q, ÄF	D
10	11.02	2.10	97.6	A, Q, ÄF	D
16	5.2	2.70	97.3	A, Q, ÄF	D
20	7.20	4.20	95.8	A, Q, ÄIo	D
35	9.19	1.20	98.8	A, Q, ÄF, Io	D, S
60	10.11	1.70	98.3	Q, ÄÄIo, I	D, S
100	3.66	1.87	98.13	Q, ÄÄIo, I	D, S, 0
140	4.74	1.45	98.55	Q, ÄÄIo	D, S, 0
200	1.32	1.58	98.42	Q, ÄH, Io	D
250	1.38	1.00	99.00	A, Q, ÄIO	D
325	1.96	1.79	99.20	A, Q, H, Io	D
400	1.40	1.20	98.80	A, Q, H, Io	D
.400	27.76	1.40	98.60	A, Q, H, Io	D

A= Albite Q= Quartz H= Hondblend F= Feldspar I= Hlite Io= Iron oxide D= Diatomite 0= Impunties associated with D S= Impunties inside the skeletons C= some black particles (Volcanic ash, organic means and)

The preliminary studies showed that liquid with Sp Gr of 2.1 g/cm³, remains supreme among others (2.2, 2.3, 2.4, 2.5 and 2.7 g/cm³) therefore the liberation tests have been earned out on each size fractions and both sinks and floats are collected separately and analyzed by XRD and microscopic studies (Table 3) and some of the microphotographs are illustrated in Fig 5 (for both sink and float of -200 mesh fraction) Liberation seems to be beyond 200 mesh

2.7 Determination of other parameters (pH, Sp Gr, Bulk density and Moisture)

In order to determine the degree of acidity or alkalinity of the sample, pH tests have been earned out with distilled water and calcium chloride, the results of which are represented in Table 4 The table clearly shows that the pH of the sample is low in order to meet the specification requirements Similarly the Sp Gr, bulk density and moisture content was found to be 2.1 g/cm³, 0.55 g/cm³ and 1.8%, respectively, using standard tests



Fig 5 Microphotographs (X200) on -200 mesh fraction The sink portion, contains impurities like feldspar quartz, albite (upper), and float contains almost diatomite (lower)

Table 4 Results of pH tests

Particle Size ->	-2mm	-38(1
media		
water	78	7.5
calcium chloride	75	74

3. RESULTS AND DISCUSSION

Table 1 presents high percentage of SiO₂ but, it does not totally belong to diatomite. Pétrographie investigation shows that about 5% of SiO₂ is belong to free quartz and few percent to clay and other silicates (Table 2)

Most of the skeletons are free from other impurities and pétrographie studies shown that if the sample is ground to -200 mesh with correct control of crushing and grinding it would be possible to get a nch product for further processing (Fig. 1 and 2)

Sieve analysis (Fig 3) clearly shows that if the further treatment is in wet condition more than 50% of the -200 mesh material can be obtained without using any grinding equipment The pétrographie studies are supplemented with sink and float tests and it was noticed that most of the sinks, finer than 200 mesh are gangue minerals and float portions are almost diatomite with only little impurities present (Fig-5)

4. CONCLUSIONS

The authors have drawn the following conclusions The diatomite deposits of Mamaghan area of Iran was subjected to characterization studies and found that.

1- Though the percentage of SiO₂ is above 88% it does not totally belong to diatomite but it is in the form of clay or other silicates which can be easily liberated with other impurities at finer size fractions (-200 mesh)

2- Most of the diatomite skeletons are free from impurities and they are not broken much, this is to be taken for their further uses as filter aid and filters

3- By agitating the sample for one hour it is possible to get more than 50% of the (-200 mesh) material

without using any comminution circuits in wet conditions.

4- The pétrographie studies are supplemented with sink and float teste and at finer size (-200 mesh) most of the float portions are pure diatomite, these results are also supplemented with XRD and microscopic studies.

5- Since r.o.m diatomite commonly contains about 40-60% moisture, primary crushing followed by a simultaneous milling (-200 mesh) and drying by which the particles of diatomite are carried in a stream of hot gases through series of fans, cyclones, separators and a baghouse may result in the separation of diatomite from other impurities

6- With considering the nature of impurities, the mesh of grind, the grain size of the minerals, surface properties and their zero point of charge, it would be possible to predict the separation of such impurities by indirect flotation technique too.

REFERENCES

- Arehart, J.L. 1972 *Diatomite and silicon, sea frontiers*, vol 18(2) 90-94
- Cummins., A.B 1960 *Diatomite*. Industrial minerals and rocks, 3rd Edn. 303-314
- Frednc, L and Kadeg, JR 1975, *Diatomite*. Industrial minerals and rocks vol 2. 677-700
- Rezai B and Salan, M. 1996 *Benefication of diatomite* - Amir Kabir university of technology. ReportNo(4)-1-15.
- Roskill 1990 *The Economics of Diatomite*, 6 th Edn, 1-109
- Strobel, AT and Goodwin, J.A 1979, *Diatomaceous earth mining and processing transactions* (272) 1860-1863.
- Sinha, R.K 9Z6Industrial minerals, 2nd Edn, 151-156

POSITION AND PROSPECTS FOR DEVELOPMENT OF THE PRODUCTION OF INDUSTRIAL MINERALS IN BULGARIA

G. Shoushoulov,
Rudmetallurgproject Co., Sofia, Bulgaria

G. Zhilov,
Bentonite Co., Kurdjali, Bulgaria

S. Naydenova,
Committee of Geology and Mineral Resources., Sofia, Bulgaria

ABSTRACT: The paper reviews the resources of industrial minerals in Bulgaria by types of reserves, specifies the deposits, the amounts of payable reserves and their most common qualitative characteristic. A brief analysis is made of the major types of production of primary industrial minerals. The main strategic aims and priorities in the technological and product renovation for the next few years are pointed out. The productions of export industrial minerals are presented as well as the countries where they are exported. In conclusion some important generalisations are made about these productions on the background of market demands

1. INTRODUCTION

Bulgaria is a country rich in industrial minerals. As of January 1, 1997 deposits of 54 industrial minerals were studied and recorded. They have been explored and utilised to a different extent. For the last 5-6 years 31 types of deposits have been exploited and during the period 1995-1996 23 industrial minerals were mined. The most important of these minerals as regards their demand at the domestic and foreign markets as well as the possibility for technological and product renovation of the productions according to modern requirements are as follows: kaolin stock, bentonite clays, perlite stock, clinoptilolite zeolites, barite stock, quartz and quartz-feldspar sands, dolomites for xylolite production, fluonte stock, fire clays, rock salt, gypsum stock, limestones for the chemical and fodder industry, etc.

The industrial mineral deposits have exotic and endogenic origin. They are located mainly in the following regions: Kurdjali (bentonite, perlite, zeolite), Razgrad (kaolin, quartz sands), Pleven (fire clays, limestones), Sofia (fire clays, fluonte, pegmatite, barite, dolomite, etc.), Vidin (quartz sands, limestones, rock salt, etc.) The location of the deposits in definite geostuctural zones and geologic formations depends largely on their origin,

2. QUANTITATIVE AND QUALITATIVE CHARACTERISATION OF MINERAL RESERVES

The analysis of the amounts of mineral reserves in the deposits of basic industrial minerals points to the following

] Butlana lus sufficient amounts, of industrial miner::! fi'sourcc ici tesi lui a long period of time

(bentonite, limestones for the chemical industry, zeolite, barite, etc.)

2. Part of the industrial minerals being mined and their products are well-known at the foreign markets (kaolin, bentonite, perlite, quartz sands, etc.) and the reserves of these minerals create real opportunities for profitable export without disturbing the balance of domestic demand.

3. The implementation of new techniques for processing part of the industrial minerals (vermiculite, diatomites, zeolites, etc.) can expand their structure of consumption in the country and improve prospects for their demand abroad.

The analysis of the assay values in the industrial reserves of various minerals showed that for most of them no reassessment for output is necessary under the market economy conditions. The raw materials and their *products correspond to the* Bulgarian state standards and international requirements, which determine their division into kinds, types and categories depending on their applicability in various productions. The qualities of Bulgarian industrial minerals show that for the majority of these minerals it is possible to achieve such a technological and economically efficient treatment which will lead to the product renovation required by the market

The basic industrial minerals which represent this industry in the country and its perspectives for the next 15-20 years are bentonite, perlite, zeolite, kaolin, barite, fluonte, limestones, quartz sands and some others whose productions will start or will be increased considerably over the next few years. (Table I)

Table 1

No	Type of industrial mineral	Pay reserves as of 1 Jan 1997/1000 t
	Bante stock	219850
2	Bentonite clays for foundry, drilling, etc	42180
3	Bentonite clays for wine production	1520
4	Limestones for chemical industry	1046150
5	Limestones for flux	166400
6	Limestones for fodder industry	51200
7	Vermiculite	4140
8	Vitrophyr for glass industry	1740
9	Gypsum	89530
10	Fire clays	8650
11	Diatomite	20000
12	Dolomites for refractory	60150
13	Dolomites for xylohte production	15260
14	Rock salt	4358000
15	Kaolin stock	161220
16	Quartz sands in kaolm stock	82600
17	Quartz-feldspar sands	22800
18	Quartz sands for glass industry and foundry practice	27280
19	Quartzites for silica refractory	5140
20	Clmoptilolite zeolittites	722670
21	Perlite stock	2570
22	Fluorite stock	710

3 BRIEF ANALYSIS OF MAIN PRODUCTIONS

Russia, Greece, Israel, Libya Romania Egypt Italy,
Austria and Holland

1 Bentonite

Over the last 6-7 years about 120-125 thousand t/y on average of the following types of bentonite products were produced and marketed activated, drilling, wine, granulated fractionated and cat's bed bentonite. The major amounts of four of these types were activated drilling granulated and fractionated. These are exported to foreign contractor countries

The quality indices of the bentonite products meet the standard requirements and needs of consumers, including the foreign markets*. This is particularly valid for activated bentonite for the foundry practice

Because of the limited space it is not possible to present all the characteristics of this industrial mineral. These are provided with M.H.I.I d » 1

which in terms of quality ranks among the first in Europe

2 Perlite

Bulgaria produces 60-90 thousand t/y of the following types of industrial mineral products obtained after processing the perlite stock: fractionated perlite, expanded perlite, agropperlite, perphyl, perlite for special insulation, ceramoperlite and some other varieties in more limited amounts. For the domestic market four varieties are produced: expanded perlite, fractionated perlite, ceramoperlite and perphyl, while for the foreign market only perphyl for the time being. In quality, the perlite products meet the standard requirements and needs of consumers.

3 Zeolite

Despite the practically unlimited reserves and their good quality, the multiple possibilities to use zeolite, especially in agriculture, as well as its demand on the European and world markets, the production of fractionated zeolite in Bulgaria is quite limited - up to 2-3 thousand t/y, one tenth of which is for export.

The only producer of bentonite, perlite and zeolite in Bulgaria is Bentonite Co, which, on the basis of marketing research, will increase over the next few years the production of activated, fractionated and drilled bentonite, granulated activated bentonite and cat's bed bentonite. Investigations are planned and if they lead to positive results, the production of new products will start on the perlite stock base, which are in demand on the international market.

4 Kaolin

Over the last 6-7 years Bulgaria has produced and realised about 100-150 thousand t/y on average of the following industrial mineral products obtained after processing kaolin sands: enriched china clay (different brands), enriched kaolin for the rubber and chemical industries, kaolin for filler in paper industry, kaolin for coating in paper industry, kaolin chamol (or refractory ground kaolin, bleached kaolin and finely dispersed kaolin). About 50% of the output is exported to 12 countries: Greece, Italy, Romania, Hungary, Turkey, Yugoslavia, Macedonia, Germany, France, Ukraine, England and Saudi Arabia.

The quality of Bulgarian kaolin products (the producer is Kaolin Co) meets the Bulgarian state standards and internationally accepted quality requirements, which is why they are in great demand not only in Bulgaria but also abroad.

During the next several years the kaolin production will undergo substantial positive changes. In the production of bleached kaolin elements from the technology used in Britain, USA and Spain will be introduced so as to increase the whiteness of our bleached kaolins to a degree corresponding to the requirements of paper and paint producers in the EU countries. The production of finely dispersed kaolin (for paper coating) will be modernized on the basis of the results obtained from the kaolin production in the former English China Clay Plants. A production line will be introduced for china clay with higher strength indices (1.5-2.5 MPa), as well as for high strength kaolin-plasticizer (with strength of over 50 MPa).

5 Bante

The bante concentrate, the only primary product produced in Bulgaria from bante stock, varies over the last 10 years in quantity between 25 and 270 thousand t/y depending on the market demand. The structure of consumption shows that 2-3% of the output is spared to meet domestic needs and the remaining 97-98% is exported. The export structure is as follows:

- First quality bante concentrate (over 97% BaSO_4) - 75%
- Second quality (over 95% BaSO_4) - 15%
- Third quality (over 90% BaSO_4) - 10%

Out of the whole quantity of export concentrate, 82% is exported in bulk and 18% after drying and packing.

The export is realised mainly in the Middle East countries, the Commonwealth of Independent States (ex-Soviet republics), Italy and Germany.

The strategic aims for the production of primary barium products from the bante stock of Kiemikovtzi Co (the producer company in Bulgaria) envisage the transition in the near future to the production of barium salts (barium carbonate, barium chloride, chemically pure barium sulphate and barium hydroxide), bleached bante concentrate and micronized bante concentrate.

6 Fluorite

Bulgaria is among the few countries in Europe which has fluorspar stock reserves. Until 1985-1986 the annual output of fluorspar concentrate was 14 thousand t, of which about 10000 t for exporting, mainly to the former Soviet countries and former Czechoslovakia. During the following 10 years the output decreased and towards 1995-1996 it reached

about 3000 t/y, mainly due to the market situation and depletion of reserves in the mined deposits. Nevertheless, new capacities are planned to be introduced for fluente production from a new deposit (Loukna Padina) and the country will have the potential to produce 50000 t/y, out of which about 13500 t/y of only metallurgical concentrate meeting all consumer requirements or 5500 t/y of metallurgical grade plus 10500 t/y of acidic grade. The metallurgical grade of fluente concentrate will be pelletized in accordance with the standard requirements.

4 CONCLUSIONS

In the strategy for the development of minerals production in Bulgaria for the next 20 years there is a tendency for a gradual transfer of the centre of gravity from the metallic minerals to the industrial minerals due to changes in the market and product structures, as well as the mineral reserves. The natural properties of Bulgarian industrial minerals and pay reserves proven so far are optimistic with respect to the above-mentioned tendency having in mind the ever increasing demand of such minerals on a European and world scale. It is also necessary to take into account the strategic aim and priorities in the various productions, as well as the research, exploration, marketing and development work which has been and is being done in the production companies. There is a lot of optimism in the proposals already made by leading world companies producing industrial minerals for setting up joint ventures on a mutually profitable base. Our door is open to any proposals and offers which can ensure the technological and product renovation in the production of primary industrial minerals on the basis of efficient marketing research.

Türkiye İS.Madenlik Kongresi /15* Mining Congress of Turkey, Gtiyagüler,Ereavıı3ilgen(eds)E> 1997, ISBN 975-395-216-3

DENİZLİ-TAVAS MANGANEZ CEVHERİNİN FİZİKSEL, KİMYASAL VE MİNERALOJİK ÖZELLİKLERİ VE KALSİNASYONU

PHYSICAL, CHEMICAL AND MINERALOGICAL PROPERTIES OF DENİZLİ-TAVAS MANGANESE ORES AND THEIR CALCINATION

A.E YÜCE, V.GÜRKAN, F.FARSLAN, G.GATEŞOK

İTÜ Maden Fakültesi, Cevher ve Kömür Hazırlama Anabilim Dalı, Maslak-İstanbul

R.GÜLLÜOĞLU

Ereğli Demir-Çelik Fabrikaları TA Ş , Hammadde Etüd Planlama, K.Ereğli-Zonguldak

ÖZET. Demir çelik endüstrisinde, hammadde girdilerinden olan ferromangan, manganlı çelik alaşımlarında deoksidant olarak kullanılmaktadır. Sozkonusu endüstrinin talep ettiği ferromanganın minimum % 45 Mn ve maksimum % 11 SiO₂ içerikli olması gerekmektedir. Ülkemizin yıllık ortalama 100 000 tonluk ferromangan tüketimi ve endüstriyel gelişim süreci dikkate alındığında, yerli kaynaklardan ferromangan üretiminin önemi ortaya çıkmaktadır. Rezervi açısından ülkemizde mangan cevherinin önemli bir yeri olan Denizli-Tavas yöresi mangan cevherlerinden ferromangan üretimine yönelik yapılacak araştırmalara ışık tutmak amacıyla, yöre cevherinin fiziksel, kimyasal ve mineralojik özelliklerinin saptanması bu araştırmanın esasını oluşturmaktadır. Tebliğ kapsamında verilen çalışmalarda; cevher mineralojisi de cevherin fiziksel ve kimyasal özellikleri incelenmiş, kalsinasyon testleriyle ferromangan üretimine uygun nitelikli ürün elde edilmiştir.

ABSTRACT: Ferromanganese which is one of the major input for iron-steel industry is used as a deoxidant in Mn-Steel alloys. Ferromanganese should contain minimum 45 % Mn and maximum 11 % SiO₂ in order to be used in steel industry. Since there is annually 100 000 tons of ferromanganese consumption in Turkey, the production of ferromanganese from domestic sources should be considered. Denizli-Tavas region manganese ores with considerable manganese content become very important. The purpose of this experimental study is to determine physical, chemical and mineralogical properties of these ores. Calcination of these ores were also performed in order to produce concentrates suitable for ferromanganese production.

1 GİRİŞ

Manganlı demir alaşımları içerisinde en önemli ferromangan olup, deoksidant olarak demir çelik üretiminde kullanılan manganın yaklaşık % 90'ını oluşturmaktadır. Çelik üretiminde 1 ton ham çelik için 5-35 kg ferromangan tüketilmektedir. Dünya ham çelik üretiminde ton başına 5 kg ferromangan kullanımının sabit kalacağı, ancak bu miktarın düşmesinin teknolojik gelişmelere bağlı olduğu ifade edilmektedir.

Genellikle 1 ton ferromangan elde etmek için 3 ton mangan cevheri gerekmektedir. Mangan cevheri 20-60 mm boyut aralıklarında, tozsuz parça cevher olmakta, ve yüksek basınç mukavemeti taşımaktadır. Ayrıca minimum % 45 Mn içermeli ve cevher içindeki SiO₂ içeriği % 11'den küçük olmalıdır. Ancak Dünya'daki bazı tesislerde (*Yugoslavya, İtalya, Norveç ve Japonya gibi*) % 40 civarında Mn

içerikli cevherler de ferromangan üretiminde kullanılmaktadır.

1995 ve 1996 yıllarında ülkemizde 100 000 ton/yılı aşan ferromangan tüketiminin, önümüzdeki yıllarda daha da artacağı tahmin edilmektedir. Yaklaşık % 60'ı ark ocaklarında tüketilen ferromangan, ülkemizde Erdemir, Isdemir ve Kardemir'in yanı sıra Asil Çelik ve M K E 'de kullanılmaktadır. Ülkemizde ferromangan üretecek bir tesis henüz kurulmadığından ferromangan talebinin tamamı ithal yoluyla karşılanmakta ve döviz kaybına neden olmaktadır. 1995 yılında sadece ferromangan ithali için yurtdışına yaklaşık 70 milyon US \$ döviz ödemesi yapılmıştır. Bu ödemeye ferrosilikomangan (Fe-Si-Mn) dahil edilecek olursa, 1995 yılındaki döviz kaybımız 950 milyon US \$ civarına ulaşmaktadır. Dünya ferromangan piyasası oldukça hareketlidir. Türkiye'deki ihtiyaç sahibi kuruluşları, zaman zaman ihtiyaçlarını temin etmekte güçlükler yaşamaktadırlar. Yapılan ihalelerde çoğu zaman, ihaleye

çıkan kuruluşun şartları ile değil, satıcının şartları doğrultusunda satın alma mecburiyetinde kalınmaktadır.

Demir çelik endüstrisinin en önemli girdilerinden olan ferromangan ithalatı için büyük çapta döviz kaybını önlemek ve demir-çelik fabrikalarının emniyetli ve istikrarlı bir şekilde ferromangan ihtiyacını karşılamak için yurdumuzda ferromangan tesisinin kurulması büyük önem taşımaktadır. İthal mangan cevherine dönük olarak bir ferromangan tesisi kurulması, Denizli-Tavas mangan cevheri bulununcaya kadar ekonomik olmamıştır 4 milyon ton rezervli Denizli-Tavas mangan cevherinin varlığı, böyle bir tesis kurulması için yeterli gözükmemektedir. Ayrıca, Türkiye'de ferromangan tesisinin kurulması halinde, ülkemizdeki diğer küçük rezervli mangan yataklarının da değerlendirilmesi imkanı doğacaktır.

Bu çalışmada, Denizli-Tavas mangan cevherlerinden ocak üretimi sonrası stoklanmış yaklaşık 40.000 tonluk stoktan alınan temsili örnekler üzerinde, cevherin fiziksel, kimyasal ve mineralojik özelliklerini belirlemek amacıyla çalışmalar yapılmıştır. Ayrıca, gerçekleştirilen kalsinasyon deneyleriyle ferromangan üretimine uygun nitelikli ürün eldesine çalışılmıştır.

2 DENEYLERE ESAS OLAN NUMUNENİN ALINMASI

Deneylere esas olan numuneler, Denizli-Tavas, Ulukent Mangan İşletmesi, mangan cevherinin fiziksel, kimyasal, mineralojik yapısının saptanması amacıyla, kalsinasyon özelliklerinin saptanmasına yönelik olarak alınmıştır, örnek numuneler Ulukent Mangan İşletmesinde mevcut ve yaklaşık olarak 40 000 ton civarında olan cevher stokundan alınmıştır

3 NUMUNENİN ÖZELLİKLERİ

3,1 Numunenin Fiziksel özellikleri

Denizli-Tavas, Ulukent Mangan işletmesi stok sahasından alınan ve maksimum tane boyutu 300 mm civarında olan mangan cevheri, çeşitli boyutlara kırılarak elek analizleri yapılmış, boyut ve boyuta göre Mn ve SiO₂ dağılımları saptanmıştır. Sonuçlar Çizelge 1, 2, 3 ve 4'de verilmiştir

3,2. Numunenin Kimyasal özellikleri

Ulukent Mangan İşletmesi cevher stokunu temsil eden numuneler üzerinde kimyasal analizler yapılmış ve sonuçlar Çizelge 5'de verilmiştir.

Çizelge 1 50mm Altına Kırılan Tuvenan Cevherinin Boyut ve Boyuta Göre Mn ve SiO₂ Dağılımı

Boyut (mm)	Miktar	İçerik -%-		Dağılım -%-	
	-%-	Mn	SiO ₂	Mn	SiO ₂
+ 50	140	34.3	16.9	14.1	12.3
-50+30	416	36.2	17.8	44.2	38.5
-30+13	25.0	33.7	20.1	24.7	26.1
-13+6	10.3	31.6	22,8	9.5	12.2
- 6 + 3 36	3.1	30.7	22.3	2.8	3.6
-3.36	60	26.9	23,5	4.7	7.3
TOPLAM	100 0	34.1	19.3	100.0	100.0

Çizelge 2 13mm Altına Kırılan Tuvenan Cevherinin Boyut ve Boyuta Göre Mn ve SiO₂ Dağılımı

Boyut (mm)	Miktar	İçerik -%-		Dağılım -%-	
	-%-	Mn	SiO ₂	Mn	SiO ₂
+ 13	2.3	34.3	20.6	2.3	2.5
-13.0 + 6	47.6	35.5	18.3	49.5	45.9
-6.0 + 3 36	16.5	34.3	18.4	16.6	16,0
-336+ 1.0	19.8	33.6	19.2	19.5	20.0
-1.0 +0.5	5.5	33,2	19.0	5.3	5.5
-0.5	8.3	28.0	23.1	6.8	10 1
TOPLAM	100 0	34 1	19 0	100 0	100 0

Çizelge 3 6mm Altına Kırılan Tuvenan Cevherinin Boyut ve Boyuta Göre Mn ve SiO₂ Dağılımı

Boyut (mm)	Miktar	İçerik -%-		Dağılım -%-	
	-%-	Mn	SiO ₂	Mn	SiO ₂
23	23	35.7	20.0	2.3	2.4
- 6 + 3 36	43 3	35 2	19.4	25 1	24 9
-3.36+1.0	34 8	34.2	19.3	46.1	43 7
-1.0 +0 5	98	33 7	189	11 5	10 8
-0.5 +0.İ	68	32 0	19.3	9.5	9 6
-01	30	29 0	25.4	5.5	8 6
TOPLAM	100 0	34 3	19.7	100.0	100.0

Çizelge 4. 2 mm Altına Kınlan Tuvenan Cevherinin Boyuta ve Boyuta Göre Mn ve SiO₂ Dağılımı

Boyut (mm)	Miktar	İçerik -%-		Dağılım -%-	
	-%-	Mn	SiO ₂	Mn	SiO ₂
+ 20					
- 20+1.0	40.3	34.2	19.3	40.0	40.1
- 1.0+0.5	28.3	35.5	19.3	29.2	28.2
-0.5+0.3	10.5	35.5	19.0	10.8	10.3
L0.3+0.1	11.9	34.1	18.9	11.8	11.6
/ 0.1+0.05	3.0	34.8	18.9	3.0	2.9
Lo0.5	6.0	30.0	22.4	5.2	6.9
1 TOPLAM	100.0	34.5	19.4	100.0	100.0

Çizelge 5 Ulukent Manganez Cevherinin Tam Kimyasal Analiz Sonuçları

Eleman	-%-	Eleman	-%-
Mn	34.40	P2O5	0.30
MnC<2	5.86	Na2O	0.50
SiO ₂	19.30	K ₂ O	0.48
Fe ₂ O ₃	4.46	H ₂ O	3.13
CaO	8.24	Co	0.003
Al ₂ O ₃	2.95	Ni	0.003
MsO	2.03	K Kaybı	13.39

3.3. Numunenin Mineralojik Özellikler

Cevhenn yapısal özelliklerini ve mineralojik bileşimini saptamak amacı ile stok sahasında bulunan cevher numunesinden karakteristik örnekler toplanmıştır. Ayrıca deneysel çalışmalara esas olan cevher numunesinden seçilen örnekler ve zenginleştirme deneylerinden elde edilen ürünlerden toplam 40 adet kesit yapılmıştır. Kesitlerin mikroskopik incelemeleri ve yapılan ölçümler, cevher bileşimindeki minerallerin yaklaşık % 67'sinin, değişik oranlarda bulunan çeşitli mangan minerallerinden oluştuğu saptanmıştır (Çizelge 6)

Mangan minerallerinin büyük bir çoğunluğunu Braunit ve Rodokrozit oluşturmakta ayrıca, Hausmanit, Proluzit, Psilomelan, Manganit, Jakobsit ve Rodonit minerallerinin de bulunduğu gözlenmiştir. Gang minerallerini ise, kalsit, dolomit, kuvars, mangan oksit, senzit, prehnit, garnet, pinit, manyetit, Spekulant, hematit, götit, limonit ile eser miktarlarda kalkopit, sfalerit, rutil, ve anataz mineralleri teşkil etmektedir.

Çizelge 6. Ulukent Manganez Cevhennin Bileşiminde Bulunan Minerallerin Ağırlıkça Dağılımı

Cevher Bileşimindeki Mineraller	Ağırlık (%)
Braunit	30.0
Rodokrozit	24.0
Hausmanit	3.0
Proluzit + Psilomelan	7.0
Diğer Mangan Mineralleri (Manganit+Jakobsit+Polianit+ Sitapant)	30
Karbonatlı Gang	170
Kuvars ve Silikath Gang	16.0
T o p l a m	100.0

Cevher yapısında izlenen minerallere ait özellikler aşağıda belirtilmiştir.

Rodokrozit, cevherde yaygın olarak izlenen birincil cevher minerali olup, yapılan ölçümler cevher numunesinin yaklaşık ağırlıkça % 24 oranında rodokrozit içerdiğini göstermiştir. Rodokrozit ve karbonatlı minerallerce zengin örnek Jenn, genellikle açık ve koyu pembe ile grimsi ve bej renklerde değişim gösterdiği ve cevher içersinde mikrokristal, çatlak dolgusu ve breşik yapılarda bulundukları izlenmektedir. Kesitlerde yer yer dilinimleri kolayca ayırt edilebilen ve diğer mangan mineralleri ile kenetli halde ve mikrokristal yapılarda gözlenmektedir. Rodokrozit genellikle braunit, yer yer de proluzit ve psilomelana dönüşmektedir (Resim 1,2, ve 3)

Braunit, örneklerde yaygın olarak izlenen ikincil cevher minerali olup, cevher bileşiminin yaklaşık ağırlıkça % 30 oluşturmaktadır. Kesitlerde çoğunlukla konsanitik, kabuksu ve oolitik yapılarda, yer yer özbiçimli kristaller halinde izlenmektedir. Braunit genellikle rodokrozitin alterasyonu sonucu oluşmaktadır (Resim 2 ve 3). Braunit içinde gelişen kırık ve çatlaklar ile dilinimleri boyunca proluzit ve psilomelan minerallerine dönüştüğü gözlenmektedir.

Hausmanit, yarı şekilli, şekilsiz taneler halinde, mikro ve nanokristal yapılarda, diğer mangan mineralleri ile kenetli halde izlenmektedir. Bazı örneklerde hausmanit ve braunit içinde saçılmış, özbiçimli taneler halinde 15 mikron ile 0.2 mm arasında değişen boyutlarda Jakobsit gözlenmektedir (Resim 2). Hausmanit cevher bileşiminin ağırlıkça % 3'unu teşkil etmektedir.

Piroluzit ve Psilomelan, cevher bileşiminin yaklaşık ağırlıkça % 7'sini oluşturmaktadır olup, kesitlerde çoğunlukla kırık ve çatlaklarda, çatlak dolgusu halinde izlenmektedir. Piroluzit yer yer boşluklarda ışınal, iğne şekilli kristal yığılımları oluşturmaktadır (Resim 4). Braunifin alterasyonu sonucu oluşmakta oldukları, çoğu zaman mangan ve diğer gang mineralleri ile birlikte iç içe büyümüş konsantrik halka şekilli yapılar oluşturdıkları gözlenmektedir.

Manganit, kesitlerde genellikle kırık ve çatlaklarda çubuk, iğne ve iğne şekilli kristaller halinde izlenmektedir. Cevher içerisinde yer yer gözlenen manganit damarlarının kalınlıkları İSO mikron ile 3 mm arasında değişmektedir. Karbonatlı minerallerin yaygın olduğu örneklerde, yer yer boşluklarda gelişmiş kristal yığılımlarına rastlanılmaktadır.

Cevher içerisinde yer yer spekülart, manyetit, hematit, limonit ve götüt gibi demir oksitli minerallere rastlanılmaktadır. Spekülart, çoğunlukla çatlaklarda çubuk ve lata şekilli, boşluklarda ise rozet şekilli kristal yığılımları halinde izlenmektedir. Manyetit, özellikle rodokrozit içerisinde kısmen martitleşerek hematit'e dönüşmüş halde izlenmektedir (Resim 5-6).

Örneklerde piroluzit ve braunit'in, özellikle limonit ve hematit gibi demir oksitli mineraller ile birlikte konsantrik halka şekilli yapılar oluşturdıkları gözlenmektedir. Pirit siyah renkli karbonatlı kireçtaşı içerisinde, özbiçimli kristaller halinde 50 mikron ile 10 mm arasında değişen boyutlarda yaygın olarak izlenmektedir. Pirit taneleri zaman zaman hematit'e dönüşmüşlerdir. Kesitlerde ayrıca eser miktarda kalkopit, sfalerit, rutil, anataz ve spesartit minerallerine de rastlanılmıştır. Bu mineraller cevher içerisinde genellikle damar ve çatlak boyunca saçılmış halde gözlenmektedir. Gang minerallerinin büyük bir çoğunluğunu kalsit, dolomit ve kuvars teşkil etmekte olup, diğer gang mineralleri ise, örneklerde, değişik oranlarda bulunmaktadır.

4. KALSİNASYON DENEYLERİ

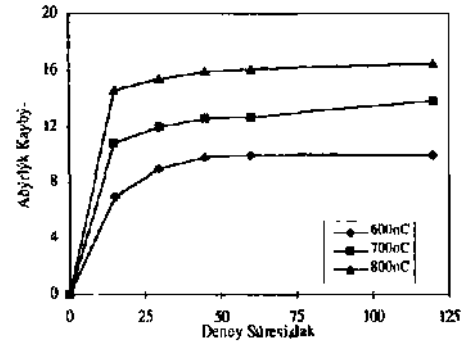
Kalsinasyon deneylerinde MF 120 model Nüve fırını kullanılmış olup, deneyler sabit yataкта kanştırmalı olarak gerçekleştirilmiştir. Numuneler önce işlenen boyut grubuna (-2mm, -10mm, -25mm) kırılmış ve etüvde kurutulmuştur. Fırın istenilen kalsinasyon sıcaklığına (600°C, 700°C, 800°C) getirildikten sonra, deney numunesi tartılıp paslanmaz çelikten yapılmış kalsinasyon kabına konmuştur. Deney numuneleri

belirlenen sürelerde (15 dak., 30 dak., 45 dak., 60 dak., 120 dak.) kalsinasyona tabi tutulmuştur.

Kalsinasyondan sonra numune soğutulmuş, tartımı alınmış ve başlangıçtaki tartım ile arasındaki fark bulunarak ağırlık kaybı hesaplanmıştır. Kalsinasyon deneylerinden sonra her kalsine üründe Mn ve SiO₂ analizleri yapılmıştır. Ayrıca kalsine ürünlerin fiziksel dayanımlarını saptamak amacıyla elek analizleri yapılmış ve tuvenan numune elek analizleri ile karlaştırılmıştır. Kalsinasyon deneylerinde başlıca parametreler olarak; tane boyutu, kalsinasyon sıcaklığı ve süresinin etkileri incelenmiştir. Tamamı 25 mm, 10 mm ve 2 mm altına kınlan deney numuneleri, çeşitli sıcaklıklarda (600°C, 700°C, 800°C) ve değişik sürelerde (15dak.,30dak.,45dak., 60dak.,120dak.) kalsinasyona tabi tutulmuştur.

4.1. Tamamı 2 mm Altında Olan Tuvenan Cevher İle Gerçekleştirilen Kalsinasyon Deneyleri

Deney ile ilgili sonuçlar Şekil 1'de verilmiştir. Çizelge 7'de ise, deneyler sonucunda elde edilen kalsine ürünlerin Mn ve SiO₂ içenleri verilmiştir. Şekil 1 ve Çizelge 7'den izleneceği üzere, sıcaklık arttıkça, ağırlık kaybında artışlar olmaktadır. 600 °C sıcaklıkta yapılan 60 dakikalık kalsinasyon deneyinde ağırlık kaybı % 10 dolayında iken, 800 °C sıcaklıkta bu değer % 16 dolaylarına ulaşmaktadır.



Şekil 1. Tamamı 2 mm Altında Olan Tuvenan Cevherin Değişik Süre ve Sıcaklıklarda Kalsinasyon Deay Sonuçları

Çizelge 7. Tamamı 2 mm Tuvenan Cevhenn Değişik Süre ve Sıcaklıklarda Kalsinasyonu İle Elde Edilen Kalsine Ürünlerin Mn ve SiO₂ İçerikleri.

Kalsinasyon Süresi - dak-	600 °C		700 °C		800 °C	
	% Mn	% SiO ₂	% Mn	% SiO ₂	% Mn	% SiO ₂
15	37.1	20.6	38.5	21.5	40.2	22.5
30	37.7	21.1	39.0	21.9	40.5	22.9
45	38.1	21.3	39.2	22.0	40.8	23.0
60	38.2	21.5	39.3	22.2	41.1	23.1
120	38.2	21.5	39.8	22.4	41.3	23.1

Kalsinasyon yaklaşık bir saat içinde sona ermektedir. Bir saatlik süreden sonra kalsinasyonda önemli bir ağırlık kaybı olmamaktadır. Kalsine ürünlerinde ağırlık kaybındaki artışa bağlı olarak Mn ve SiO₂ içeriklerinde artış gözlenmektedir. Tamamı 2 mm altında olan mangan cevherinin 120 dakikalık kalsinasyon süresi sonunda ve çeşitli sıcaklıklarda elde edilen kalsine ürünlerin elek analiz sonuçları Çizelge 8'de verilmiştir. Çizelge 8'den izleneceği üzere, tamamı 2 mm altında olan tuvenan cevherin d₅₀ boyutu 1.6 mm iken kalsinasyon sonucu 1.3 mm'ye; d_w boyutu 0.9 mm iken kalsinasyon sonucu 0.7 mm'ye inmektedir. Sonuç olarak, farklı sıcaklıklarda yapılan kalsinasyon deneylerinden alınan

kalsine ürünlerin d₁₀ ve d₉₀ boyutlarında başlangıca göre önemli değişiklikler olmamaktadır.

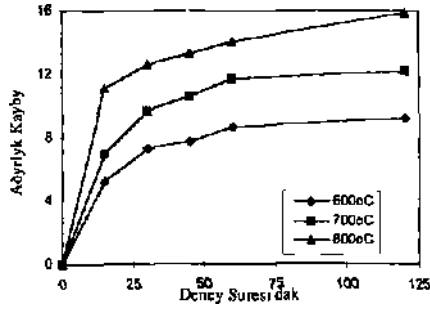
4.2. Tamamı 10 mm Altında Olan Tuvenan Cevher ile Gerçekleştirilen Kalsinasyon Deneyleri

Bu grupta gerçekleştirilen deneylere ait sonuçlar Şekil 2'de verilmiştir. Çizelge 9'da ise, deneyler sonunda elde edilen kalsine ürünlerin Mn ve SiO₂ içeriği verilmektedir. Şekil 2 ve Çizelge 9'dan izleneceği üzere, sıcaklık arttıkça ağırlık kaybında artış olmaktadır. 600 °C sıcaklıkta yapılan 60 dakikalık kalsinasyon deneyinde ağırlık kaybı % 9 dolayında iken, 800 °C sıcaklık koşulunda bu değer % 14'e ulaşmaktadır. Kalsinasyon yaklaşık 1 saat içinde tamamlanmaktadır. Bir saatlik kalsinasyon süresinden sonra önemli bir ağırlık kaybı olmamaktadır. Kalsine ürünlerde ağırlık kaybındaki artışa bağlı olarak Mn ve SiO₂ içeriklerinde artış gözlenmektedir.

Tamamı 10 mm altında olan mangan cevherinin 120 dakikalık kalsinasyon süresi sonunda ve değişik sıcaklıklarda üretilen kalsine ürünlerin elek analiz sonuçları Çizelge 10'da verilmiştir. Çizelge 10'dan izleneceği üzere, tamamı 10 mm altında olan tuvenan cevherin d_M ve d₅₀ boyutları sırasıyla 9 mm ve 6 mm iken, kalsinasyon sonunda d₅₀ boyutu 7 mm'ye, d₉₀ boyutu ise 4.5 mm'ye düşmüştür. Sonuç olarak, farklı sıcaklıklarda yapılan kalsinasyon deneylerinden alınan kalsine ürünlerin d₅₀ ve d₉₀ boyutlarında başlangıca göre önemli değişiklikler olmamaktadır.

Çizelge 8 Tamamı 2 mm Altında Cevherin 120 dakikalık Kalsinasyonu Sonunda ve Değişik Sıcaklıklarda Elde Edilen Kalsine Ürünlerin Elek Analiz Sonuçları

Boyut mm	Tuvenan			600 °C			700 °C			800 °C		
	Miktar			Miktar			Miktar			Miktar		
	%	£%4.	1% t	%	£ % i	Z%i	%	£ % i	L % i	%	i.%1	1 % t
+1	40.3	40.3	100.0	36.0	36.0	100.0	32.6	32.6	100.0	36.7	36.7	100.0
-1+0.5	28.3	68.6	59.7	30.2	66.2	64.0	35.9	68.5	67.4	29.1	65.8	63.3
-0.5+0.3	10.5	79.1	31.4	11.6	77.8	33.5	13.0	81.5	31.5	12.7	78.5	34.2
-0.3+0.1	11.9	91.0	20.9	14.2	92.0	22.2	14.0	95.5	18.5	13.7	92.2	21.5
-0.1	9.0	100.0	9.0	8.0	100.0	8.0	4.5	100.0	4.5	7.8	100.0	7.8
TOPLAM	100.0			100.0			100.0			100.0		
d ₁₀ (mm)	0.9			0.7			0.7			0.7		
d ₅₀ (mm)	1.6			1.3			1.3			1.3		



Şekil 2 Tamamı 10 mm Altında Tuvenan Cevherin Değişik Sure ve Sıcaklıklarda Kalsinasyon Deneyi Sonuçları

Çizelge 9 Tamamı 10 mm Altında Tuvenan Cevherin Değişik Sure ve Sıcaklıklarda Kalsinasyonu ile Elde Edilen Kalsine Ürünlerin Mn ve SiO₂ İçerikleri

Kalsinasyon Suresi -dak-	600 °C		700 °C		800 °C	
	Mn	% SiO ₂	% Mn	% SiO ₂	% Mn	% SiO ₂
15	36 0	20 1	37 1	20 6	39 0	21 5
30	37 2	20 7	38 1	21 3	39 3	22 0
45	37 4	20 8	38 4	21 5	39 8	22 4
60	37 5	21 0	18 9	21 9	40 1	22 5
120	38 0	21 2	19 3	22 1	41 0	23 0

4 3 Tamamı 25 mm Altında Olan Tuvenan Cevher ile Gerçekleştirilen Kalsinasyon Deneyleri

Bu grupta gerçekleştirilen deneylere ait sonuçlar Şekil 3'de verilmiştir. Çıkarılan ürünlerde ise, deneyler sonunda elde edilen kalsine ürünlerin Mn ve SiO₂ içerikleri verilmektedir. Çizelge II ve Şekil 3'den izleneceği üzere, sıcaklık artışına bağlı olarak ağırlık kaybında bu miktar artış olmaktadır. 600 °C sıcaklıkta yapılan 60 dakikalık kalsinasyon deneyinde ağırlık kaybı %7,2 dolayında iken 800 °C sıcaklık koşulunda bu değer % 13,2'ye ulaşmaktadır. Kalsinasyon yaklaşık 1 saat içinde tamamlanmaktadır. Bir saatlik kalsinasyon süresinden sonra önemli bir ağırlık kaybı olmamaktadır. Kalsine ürünlerde ağırlık kaybındaki artışa bağlı olarak Mn ve SiO₂ içeriklerinde artış gözlenmektedir. Tamamı 25 mm altında olan manganez cevherinin 120 dakikalık kalsinasyon süresi sonunda ve değişik sıcaklıklarda üretilen kalsine ürünlerin elektroanaliz sonuçları

Çizelge 12'de verilmiştir. Çizelge 12'den izleneceği üzere, tamamı 25 mm altında olan tuvenan cevherin d₅₀ ve d₉₀ boyutları sırasıyla 30 mm ve 20 mm iken, kalsinasyon sonunda d₅₀ boyutu 19 mm'ye, d₉₀ boyutu ise 12 mm'ye düşmüştür. Sonuç olarak farklı sıcaklıklarda yapılan kalsinasyon deneylerinden alınan kalsine ürünlerin d₅₀ ve d₉₀ boyutlarında başlangıca göre önemli değişiklikler olmamıştır.

5 SONUÇLAR

1) Denizli-Tavas, Ulukent Manganez İşletmesi cevher stokundan alınan numunenin, % 34,40 Mn, % 5,86 MnO₂, % 19,30 SiO₂, % 8,24 CaO, % 4,46 Fe₂O₃ ve % 13,39 kızdırma kaybı içerdiği saptanmıştır.

2) Yapılan 40 adet kesitin mikroskobik incelemelerinde, cevher bileşimindeki minerallerin yaklaşık % 67'sinin, değişik oranlarda bulunan mangan minerallerinden oluştuğu saptanmıştır. Mangan minerallerinin büyük çoğunluğunu Braunit ve Rodokrosit oluşturmakta, gang mineralleri ise kuvars, kalsit, dolomit, manganokalsit, pirit, manyetit, Spekulant, hematit, goetit ve limonit'tir.

3) Tane boyutunun, kalsinasyon sıcaklığının ve süresinin etkisinin incelendiği kalsinasyon deneylerinde, kalsinasyon sonunda cevherin mangan içeriği % 41'e çıkarılmaktadır. Kalsinasyon sonunda elde edilen ürünün SiO₂ içeriği ise % 23 civarına yükselmektedir. Farklı uç boyutta ve değişik sıcaklıklarda yapılan kalsinasyon deneylerinde, kalsinasyon birinci saat sonunda tamamlanmaktadır.

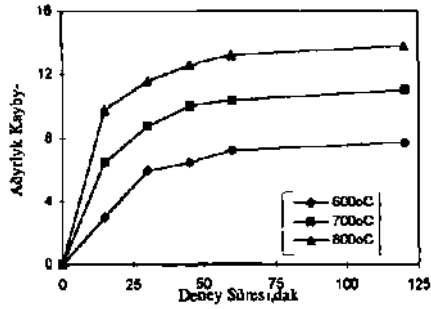
4) Cevherin direkt kalsinasyonu ile, ferromangan üretilmesine uygun nitelikte bir ürünün elde edilemeyeceği saptanmıştır.

KAYNAKÇAR

- 1996 Denizli-Tavas Ulukent Yatağı Manganez (İçeriklerinin Zenginleştirilmesi ve Üretilen Ürünlerin İncelenmesi) Projesi, 11 U Maden Fakültesi Cevher ve Kömür Hazırlama Anabilim Dalı, Doner Sermaye Projesi, Temmuz, İstanbul

Çizelge 10 Tamamı 10 mm Altında Olan Cevhenn 120 dakikalık Kalsinasyonu Sonunda ve Değişik Sıcaklıklarda Elde Edilen Kalsine Ürününün Elek Analiz Sonuçları

Boyut mm	Tuvenan			600 °C			700 «e			800 °C		
	Miktar			Miktar			Miktar			Miktar		
	%	E%4	£%î	%	£%i	Z%t	%	E%J-	Z%t	%	Z%4	t%î
r9	13 7	13 7	100 0	4 3	4 3	100 0	4 2	4 2	100 0	4 3 0	4 3	100 0
-9+6	44 8	58 4	86 3	29 4	33 7	95 7	25 0	29 2	95 8	25 1	29 4	95 7
-6+3 36	2 11	79 7	4 16	30 3	64 0	66 3	27 0	56 2	70 8	30 6	60 0	70 6
-3 36+2	7 0	86 8	20 3	13 S	77 5	36 0	16 8	73 0	43 8	153	75 3	40 0
-2	13 2	100 0	13 2	22 5	100 0	22 5	27 0	100 0	27 0	24 7	100 0	24 7
TOPLAM	100 0			100 0			100 0			100 0		
d _{su} (mm)	60*			45			45			45		
d _{go} (mm)	90			70			70			70		



Şekil 3 Tamamı 25 mm Altında Tuvenan Cevherin Değişik Sure ve Sıcaklıklarda Kalsinasyon Denev Sonuçları

Çizelge 11 Tamamı 25 mm Altında Tuvenan Cevherin Değişik Sure ve Sıcaklıklarda Kalsinasyonu ile Elde Edilen Ürününün Mn ve SiO2 İçeriklen

Kalsinasyon Suresi -dak-	600 °C		700 °C		800 °C	
	% Mn	% SiO ₂	% Mn	% SiO ₂	% Mn	% SiO ₂
15	35 0	19 7	36 2	20 2	37 9	20 9
30	36 2	20 0	37 1	20 9	38 3	21 2
45	36 7	20 5	38 0	21 3	39 0	21 8
60	36 9	20 6	38 1	21 5	39 1	1*20
120	37 0	21 0	38 8	21 8	40 0	22 S

Çizelge 12 Tamamı 25 mm Altında Olan Cevherin 120 dakikalık Kalsinasyonu Sonunda ve Değişik Sıcaklıklarda Elde Edilen Kalsine Ürününün Elek Analiz Sonuçları

Boyut mm	Tuvenan			600 °C			700 oC			800 °C		
	Miktar			Miktar			Miktar			Miktar		
	%	£%↓	£%↑	%	£%↓	£%↑	%	£%↓	£%↑	%	£%↓	£%↑
+ 19	49 4	49 4	100 0	22 0	22 0	100 0	19 4	19 4	100 0	21 4	21 4	100 0
-19+13	28 4	77 8	50 6	22 9	44 9	78 0	20 7	40 1	80 6	33 8	55 2	78 6
-13+6	9 3	87 1	22 2	33 3	78 2	55 1	39 8	79 9	59 9	22 7	77 9	44 8
-6+2	8 3	95 4	12 9	14 1	92 3	21 8	130	92 9	20 1	123	90 1	22 1
-2	4 6	100 0	4 6	77	100 0	77	7 1	100 0	7 1	9 9	100 0	9 9
TOPLAM	100 0			100 0			100 0			100 0		
d ^M (mm)	20			M			12			12		
d _g (mm)	30			20			19			19		

ÇİMENTO KLİNKERİ VE TRAS KARIŞIMLARININ ÖĞÜTÜLEBİLİRLİK ÖZELLİKLERİ

GRINDABILITY CHARACTERISTICS OF CEMENT CLINKER AND TRASS MIXTURES

Ç. AVŞAR

ODTÜ, Maden Mühendisliği Bölümü, Ankara

Ç. HOSTEN

ODTÜ, Maden Mühendisliği Bölümü, Ankara

ÖZET: Çimentoyu oluşturan malzemelerin öğütülebilirlikleri -ayn ve beraber öğütüldüklerinde- Bond ve Hardgrove (standart ve hacimsel) öğütülebilirlik yöntemleri kullanılarak saptanmıştır. Ayrıca, Bond değirmeninin içerisinde gerçekleşen öğütme mekanizmalarını ve etkileşimleri anlamak için çimentoyu oluşturan malzemelerin öğütme parametreleri (öğütme hızı ve öğütme dağılım fonksiyonları) öğütme zamanı gözönüne alınarak belirlenmiştir. Ek olarak, çimentoyu oluşturan malzemelerin beraber öğütülürken aynı tükettikleri enerjiler, modifiye edilmiş Charles enerji-boyut indirgeme yasası kullanılarak saptanmıştır. Deneyler sonucunda, Bond yöntemi karışımlar için kullanıldığında standart ve hacimsel Hardgrove yöntemlerine göre daha hassas sonuçlar vermiştir. Hacimsel Hardgrove sonuçları Bond sonuçlarına standart Hardgrove sonuçlarından daha yakın bulunduğu için hacimsel Hardgrove yöntemi hızlı yöntem olarak kabul edilmiştir. Klinkerin ve trassın öğütme hızı fonksiyonları zamana göre bağımsız olduğu görülmüştür. Bununla beraber klinkerin öğütme dağılım fonksiyonunun değirmen içerisindeki malzemelerden bağımsız olduğu bulunurken, trassın öğütme dağılım fonksiyonunun bağımlı olduğu bulunmuştur.

ABSTRACT: Grindability of cement raw materials when ground separately and as a component of a binary mixture was determined by using Bond and Hardgrove (standart and volumetric) grindability methods. Also, In order to understand grinding mechanisms and interactions taking place in the Bond mill, the breakage parameters -breakage rate and breakage distribution functions- of the cement raw materials were determined by taking grinding time into consideration. In addition, the modified Charles energy-size reduction relationship was used to determine the energy consumption of the cement raw materials when they are ground as a component of a binary mixture. As a result of the experiments, Bond test gave more consistent results than those of standart and volumetric Hardgrove tests when they are applied to the mixtures of the cement raw materials. Volumetric Hardgrove test was accepted as a rapid procedure to determine the grindabilities of the materials, as its results were closer to the results of the Bond tests when compared to the standart Hardgrove tests. The breakage rate functions were found time-independent for clinker and trass in the Bond mill. While the breakage distribution functions of clinker were found to be environment-independent, those of trass were found to be environment-dependent.

I GİRİŞ

Son zamanlarda katkı malzemeleri ile karıştırılarak hazırlanan çimento üretiminin yaygınlaştığı gözlenmektedir ve özellikle Avrupa ülkelerinde bu yöntem daha çok rastlanmaktadır. Bu tip çimentolarda katkı maddesi olarak genellikle trass, uçucu kül, yüksek fırın cürufu veya kireçtaşı kullanılmaktadır. Bu çimentoların diğer çimentolara göre kullanımının artması kısaca şu sebeplere bağlanabilir (Opoczky, 1993)

Katkı malzemeleri ile hazırlanan çimentoların kullanılabilirliği ve zaman içerisindeki dayanıklılığı diğer çimentolara göre daha fazladır.

Katkı malzemeleri ile hazırlanan çimentoların içerisindeki klinker oranı diğer çimentolara göre daha azdır. Bu da, dolaylı olarak, çevrenin korunması ve ekonomi açısından çeşitli avantajlar sağlamaktadır. Örneğin, klinker üretimi için daha az yakıt kullanılmakta, buna bağlı olarak da açığa çıkan karbondioksit miktarı düşmektedir.

Bu tip çimentolar genellikle beraber öğütülerek üretildikleri için çimentonun kalitesi doğrudan bileşenlerin öğütme sırasındaki davranışlarından etkilenir. Çimento üretimi için gerekli toplam enerjinin yaklaşık üçte birinin de klinkerin öğütülmesinde harcandığı gözönünde bulundurulduğunda, öğütme işleminde katkı

maddelerinin ve klinkerin etkileşiminin anlaşılması *öğütmenin* etkinliği ve kontrolü açısından önem kazanmaktadır. Bu nedenle, bu çalışmada klinker ve tras içeren çimentonun öğütülebilirlik karakterleri detaylı olarak incelenmiştir.

Klinker ve trasın öğütülebilirlikleri, ayrıca bu hammaddelerin karışım oranları değişikçe öğütülebilirliğin nasıl değiştiği hakkında bilgi edinmek için Bond öğütülebilirlik yöntemi kullanılmıştır. Buna ek olarak, standart ve hacimsel Hardgrove öğütülebilirlik yöntemleri aynı malzemelere uygulanmış ve çıkan sonuçlar Bond sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Böylece, uygulanabilirliği Hardgrove yöntemine göre daha uzun ve zahmetli olan Bond yöntemine alternatif geliştirilmeye çalışılmıştır. Daha önce belirtildiği gibi çimento üretiminde, klinkerin öğütülmesi aşırı enerji tüketen bir işlem olduğundan, sürekli kontrol gerektirmektedir. Bu da ancak doğru öğütülebilirlik verilerinin mümkün olduğunca çabuk elde edilmesiyle sağlanır.

Ayrıca, Bond değirmeninde gerçekleşen klinker ve tras karışımlarının öğütme mekanizmalarını ve etkileşimlerini anlamak için klinker ve trasın öğütme hızı ve öğütme dağılım fonksiyonları öğütme zamanı gözönüne alınarak kinetik deneylerle belirlenmiştir. Bu deneylere bağlı olarak klinker ve trasın beraber öğütülürken aynı enerji tükettikleri enerjiler modifiye edilmiş Charles enerji-boyut indirgeme bağıntısından yararlanılarak saptanmıştır.

2. MALZEME VE YÖNTEM

2.1. Malzeme

Deneyler için, Set Ankara Çimento Fabrikası'nın stok sahasından uygun miktarlarda klinker ve tras numuneleri alınmıştır. Alman klinkerin üst tane boyutu 2.5 cm, trasın ise 10 cm'dir. Numuneler öğütme deneylerinden önce sırasıyla çeneli ve merdane kırıncılardan geçirilerek boyudan küçültülmüştür. Bond öğütülebilirlik yöntemi için 6 meşlik standart Tyler eleğinin elekali malzemesi, Hardgrove öğütülebilirlik yöntemi için 14 ve 28 meşlik standart Tyler eleklerinin ara malzemesi, kinetik deneyler için 14 ve 20 meşlik standart Tyler eleklerinin ara malzemesi temsili olarak alınarak deneyler için hazır hale getirilmişlerdir. Bunlara ek olarak, çok küçük boyutlarda eleme yapmak için Alpine vakumlu ayırıcı ve FLS-Flourmetre'den (25 mikron için) yararlanılmıştır.

2.2. Standart Bond Deneyi

Bu deneyde, kuru-kapalı devre öğütme sistemi kurulmuş, bilyalı Bond değirmeniyle devreden yük %250'ye ulaşıncaya kadar deneyler sürdürülerek Bond iş indeksi hesaplanmıştır.

Hazırlanan numunelerden 700 cm³ temsili olarak alınmış ve ilk öğütme periyodu 100 devir üzerinden yapılmıştır (Değirmen devir hızı 70 devir/dakika'dır). Her periyot sonunda bütün ürün boşaltılarak kontrol eleğinde (100, 150 ve 200 mes) elenmiştir. Eleküstü malzemeye orijinal malzmeden eklenerek toplam ağırlık başlangıç ağırlığına eşitlenmiş ve tekrar değirmene beslenmiştir. İkinci öğütmedeki - devir sayısı dereceli olarak devreden yük %250'ye ulaşacak şekilde hesaplanmıştır. Bu işleme devirdeki ürün elekaltuun sabit olduğu yere kadar devam edilmiştir. Hesaplarda dengede olan son iki öğütme periyodu gözönüne alınmıştır. Bulunan değerler, aşağıdaki Bond formülünde yerine konarak malzemelerin iş indeksleri bulunmuştur (Bond vd., 1943; Bond, 1947).

$$W_i = \frac{44.5}{P_c^{0.25} G^{0.82} \left[10 / (P_{80})^{0.5} - 10 / (F_{80})^{0.5} \right]} \quad (1)$$

F₈₀: öğütülecek malzemenin %80' inin geçtiği elek açıklığı (um)

P₈₀: öğütülen malzemenin %80' inin geçtiği elek açıklığı (um)

W_i, iş indeksi (work index) (kwh/ shton)

P_i: Kontrol eleği (147, 104 ve 74 um)

G_p: Devirdeki elek ağırlığı (gram/ devir)

2.3. Standart Hardgrove Deneyi

Bu deney, sadece Hardgrove öğütülebilirlik deneyleri için özel olarak tasarlanmış Hardgrove makinası ile gerçekleştirilmiştir. ASTM standartlarında öngörüldüğü gibi -14+28 meş boyutunda hazırlanmış malzemenin 50+0.01 gr temsili numuneler alınmış ve Hardgrove makinasına 60 devir yaptırılarak öğütülmüştür. öğütülen malzeme daha sonra 200 meşlik standart Tyler eleğinde elenmiş ve elekaltı tartılarak Hardgrove öğütülebilirlik indeksi aşağıda tanımlanan eşitlikle hesaplanmıştır.

$$HGI = 6.93w + 13 \quad (2)$$

HGI: Hardgrove Öğütülebilirlik indeksi

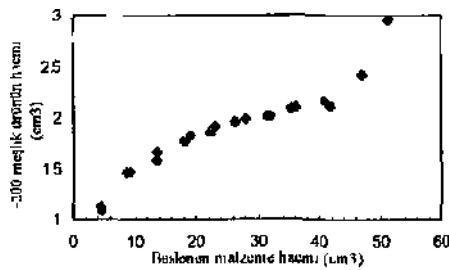
w: Elekara malzemenin ağırlığı (gr)

Bulunan Hardgrove sonuçlarını, Bond sonuçlarıyla karşılaştırmak için, Bond (1954) tarafından geliştirilen eşitlik kullanılmıştır.

$$Wi = \frac{88}{HGI^{0.5}} \quad (3)$$

2.4. Hacimsel Hardgrove Deneyi

Agus ve Waters (1971), kahverengi Avustralya kömüriyle yaptıkları standart Hardgrove deneylerinde kömür numunelerinin Hardgrove makinasında kül bileşenlerine göre iki kat daha fazla hacim kapladığını gözlemlemişlerdir. Bu kül parçaları, makina içerisinde daha fazla oranda öğütücü ortamla temasta bulunmakta dolayısıyla -200 meşlik kul bileşenleri artmaktadır. Buna bağlı olarak da Hardgrove öğütülebilirlik indeksi hatalı olarak bulunmaktadır. Bu durum tamamen kömür ve kül bileşenlerinin yoğunluklarının farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Aynı çalışmada, değişik yoğunluklara sahip numunelerin Hardgrove deneylerini çeşitli deney hacimleriyle tekrarlamışlar ve bu hacimleri çıkan -200 meş deney ürünleriyle karşılaştırarak grafiklerini çizmişlerdir. Grafiklerde her numune için 36 cm³ hacmin dönüm noktası olduğunu gözlemlemişlerdir.

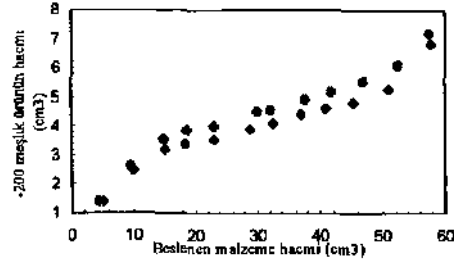


Şekil 1 Klinker için sabit hacim belirleme grafiği

Bu çalışmada, klinker ve tras numuneleri kullanılarak yukarıda anlatılan yöntem tekrarlanmış ve 36 cm³ 'kik hacim, Şekil 1 ve Şekil 2' de görüldüğü gibi dönüm noktası olarak bulunmuştur. Bu hacim kabul edilerek bütün Hardgrove deneyleri gerçekleştirilmiş ve deney sonuçları aşağıdaki eşitlik yardımıyla Hardgrove öğütülebilirlik indeksi olarak tanımlanmıştır

$$HGI = 6.97G + 15.93 \quad (4)$$

Gl Klinkerli malzemenin ağırlığı (gr)



Şekil 2 . Tras için sabit hacim belirleme grafiği

Bulunan Hardgrove sonuçlarını, Bond sonuçlarıyla karşılaştırmak için, McIntyre ve Plitt (1980) tarafından geliştirilen eşitlik kullanılmıştır.

$$Wi = \frac{87.5}{GI^{0.81}} \quad (5)$$

2.5. Kimyasal Analiz

Karışımlarla yapılan deneylerden sonra trası klinkerden ayırmak için TSE tarafından standart olarak kabul edilmiş olan P+S (Puzzolan+Süüka) tahmin metodu kullanılmıştır. Bu yöntemle, öğütülmüş tras-klinker karışımlarından 1 gr temsili numuneler alınmış 160 cc damıtılmış su ve 40 cc HCl (1+10'lük) asit karışımına konup, 30 dakika manyetik karıştırıcı ile karıştırılmış ve karışım içerisindeki klinkerin erimesi sağlanmıştır. Geriye kalan iras parçaları, solüsyonun beyaz bant filtre kağıdından geçirilmesiyle tutulmuş ve 105. C° de 2 saat süreyle filtre kağıdıyla birlikte kurutulmuştur. Daha sonra fırından alınan tras-filtre kağıdı tartılmış ve aşağıdaki eşitlik yardımıyla karışım içerisindeki tras yüzdesi bulunmuştur.

$$P + S = \left[\left[\frac{(m_2 - m_1)}{m} \right] * 100 \right] * 1.07 - 1.3 \quad (6)$$

P+S Karışım İçerisindeki tras miktarı (%)

m- Klinker-tras karışımı « 1 gr

m₁: Filtre kağıdının ağırlığı (gr)

m₂. Tras + Filtre kağıdının ağırlığı (gr)

2.6. Kinetik Deneyler

Bu deneyler, 0,5, 1 0, 2 0 ve 4 0 dakikalık öğül me periyotlarında Bond değimini ve ortamı kuftanılarak gerçekleştirilmiştir.

Kullanılan klinker ve tras tamamen serbest durumda olduğundan ve deneylerde kademeli Öğütme sistemi kullanıldığından, malzemenin Y boyutundaki net hız değişimi aşağıdaki eşitlikle ifade edilebilir (Lynch 1977)

$$\frac{dm_i}{dt} = -k_i m_i + \sum_{j=1}^n B_{i,j} k_j m_j \quad (?)$$

$\frac{dm_i}{dt}$ 'i' boyutundaki malzemenin artış hızı

$k_j m_j$ 'j' boyutundan daha küçük boyutlara öğütme hızı

$\sum_{j=1}^n B_{i,j} k_j m_j$ 'i' boyutuna daha büyük boyutlardan öğütme hızı

Yukarıdaki eşitlik yardımıyla, saf tras ve klinkerin; karışımlar ve karışım içerisindeki tras ve klinkerin aynı ayrı öğütme hızı ve öğütme dağılım fonksiyonları bulunmuştur

3, SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ

Bütün öğütülebilirlik ve kinetik deneyler klinker, tras ve bu iki malzemeden oluşan dört karışımla gerçekleştirilmiştir. Karışımlar hazırlanırken çimento endüstrisinde kullanılan sınır değerleri gözönüne alınmıştır (Opoczky, 1993). Buna göre karışım içerisindeki tras oranı %35'i geçmemek, klinker oranı ise %65 ve %50 arasında olmak kaydıyla numuneler hazırlanmış ve deneyler gerçekleştirilmiştir

3.1 Standart Bond Deneyi

Standart Bond deneyler farklı boyutlardaki (100, 150, $huv u. \hat{r}$) kontrol etekleriyle tekrar edilmiş ve Tablo 1'de verilen Bond iş indeksleri klinker, tras ve dört farklı karışım için bulunmuştur.

Tablo 1 Bond iş indeksleri

Kompozisyon	G (1. İncealtı / Davur)		Bond İş İndeksi (kuvv. / 200#)	
	100#	200#	100#	200#
Klinker	1.609	1.255	0.968	12.26
Tras	2.076	1.515	1.160	10.73
80%K+20%T	1.641	1.192	0.813	12.04
75%K+25%T	1.652	1.194	0.927	11.85
70%K+30%T	1.522	1.136	0.900	13.50
65%K+35%T	1.544	1.220	0.858	13.38

Bulunan Bond iş indeksleri, trasın klinkere oranla daha kolay öğünür bir malzeme olduğunu, buna ek olarak klinker ve trasın belirli oranlarda

karşınmasıyla hazırlanan malzemelerin, bu ıkt çimento hammaddesine göre daha zor öğündüğünü göstermiştir. Ayrıca bütün kompozisyonlar için son deney setinde elde edilen ürün, P+S analiz yöntemiyle bileşenlerine ayrılmış ve başlangıçtaki karışım oranlarına yaklaşık olarak ulaşıldığı görülmüştür. Bu Bond deneyinin, karışımlar söz konusu olduğunda güvenilir ve hassas sonuçlar verdiğini göstermektedir (Tablo 2),

Tablo 2. Öğütülebilirlik deneylerinden elde edilen ürünlerin tras miktarları (%) ve Bond deneylerinde son sel ürününün yüzey alan ölçümleri.

Kompozisyon	Bond Deneyi (200#)		Standart Hardgrove Ürün	
	Yüzey Alanı (cm ² /gr)	(Tras %)	Ürün (Tras %)	Hacimsel Hardgrove Ürün (Tras %)
Klinker	1663	0	0	0
Tras	3601	100	100	100
80%K+20%T	2126	20.90	32.10	37.75
75%K+25%T	2289	26.76	38.06	45.08
70%K+30%T	2289	29.64	43.49	50.40
65%K+35%T	2599	33.40	50.71	57.22

Bunlara ek olarak yine bütün kompozisyonların son deney seti ürünlerinin yüzey alanları Blaine ekipmanı kullanılarak ölçülmüş, tras ürünü yüzey alanının klinkere oranla daha fazla olduğu ve karışımlar içerisindeki tras miktardan arttıkça karışım yüzey alanlarının arttığı gözlenmiştir (Tablo 2). Bu da daha kolay öğütülebilen malzeme, karışımın tane boyut dağılımını genişletir teorisini desteklemektedir (Opoczky, 1993).

3.2. Standart ve Hacimsel Hardgrove Deneyleri

Standart ve hacimsel Hardgrove deneyler her kompozisyon için beş kez tekrar edilmiş, bulunan sonuçların ortalamaları alınarak o kompozisyonun öğütülebilirlik indeksi hesaplanmıştır Standart Hardgrove değerleri 3 eşitlik, hacimsel Hardgrove sonuçları da 5 eşitlik yardımıyla Bond iş indeksine dönüştürülmüştür (Tablo 3 ve Tablo 4).

Tablo 1 Standart Hardgrove deneylerinin elçalktı miktarları ve Bond iş indeksi cinsinden karşılıkları.

Kompozisyon	w (gr)	Bond İş İndeksi (W ₂)
Klinker	5.46	12.34
Tras	9.20	10.08
80%K+20%T	6.21	11.75
75%K+25%T	6.51	11.54
70%K+30%T	6.24	11.74
65%K+35%T	7.08	11.37

Tablo 3 ve Tablo 4'de verilen iş indekslerinin hesaplanmasıyla hacimsel Hardgrove deneyi sonuçlarının, Bond deneyi sonuçlarına standart Hardgrove deneyi sonuçlarından daha yakın olduğu görülmüş ve bu yöntemin hızlı yöntem olarak

kullanılabilirliğinin daha doğru olacağı kanısına varılmıştır.

Tablo 4 Hacimsel Hardgrove deneylerinin elekallı miktarları ve Bond iş indeksi cinsinden karşılıkları

Kompozisyon	Üİ(KT)	Bond iş indeksi (WO)
Klinker	6.61	16
İtras	12.25	94
80%K+20%T	7.92	1571
75%K+22%F	8.51	14
70%-İK-11(1%T)	8.8	15
65%KH35%T	9.17	91

Fakat hacimsel Hardgrove deneyi ile bulunan klinkerlerin iş indeksi, Bond iş indeksine oranla oldukça yüksek bulunmuştur. Bu durum, Hardgrove ve Bond yöntemlerinin öğütme mekanizmalarının tamamen farklı olmasına bağlı olarak malzemelerin öğütmeye karşı değişik dirençler göstermesi nedeniyle bağlanmıştır. Ayrıca karışımlar için yapılan Hardgrove öğütülebilirlik deneyleri sonucunda elde edilen ürünlerin tras miktarları orijinal malzemeye oranla oldukça fazla bulunmuştur (Tablo 2). Bu sonuç Hardgrove yöntemlerinin karışımlar için çok da güvenilir olmadığını göstermektedir. Bu nedenle klinker ve tras karışımları için hacimsel Hardgrove yöntemi standart yöntemle göre daha güvenilir görünmesine rağmen hassasiyet gerektiren durumlarda Bond yönteminin kullanılması en uygun olacaktır.

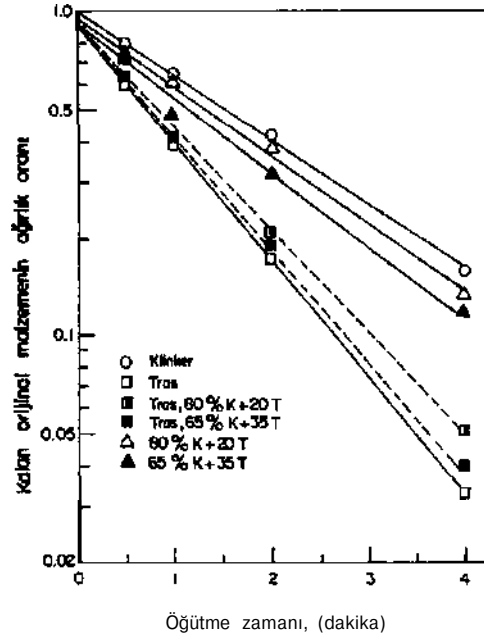
3.3. Öğütme Hız Fonksiyonu

Eşitlik 7'den de anlaşılacağı gibi kinetik modelinde, bilyalı değirmende yapılan öğütme işleminin birinci dereceden öğütme kinetiğine sahip olduğu açıklanmaktadır. Buradan yola çıkarak öğütme hızı fonksiyonu, öğünmeden kalan orijinal malzemeye karşı zaman grafiğini yan-logantmik koordinat eksenlerinde çizerek bulunmaktadır (Venkataraman vd., 1984). Çizilen grafiklerin eğimi doğrudan öğütme hızı fonksiyonlarının sayısal değerlerini vermektedir (Şekil 3).

Birinci dereceden öğütme kinetiğinin geçerliliği, çimento hammaddeleri ve Bond ortamı için Şekil 3'de de görüldüğü gibi kanıtlanmıştır. Butun kompozisyonlar için öğütme hızı fonksiyonunun zamana göre bağımsız olduğu bulunmuştur. Bu beslenen orijinal malzemenin öğütme işlemi için seçilme ve kırılma olasılığı zamana göre sabit olduğunu göstermektedir. Bununla beraber tras, değirmen içerisindeki malzeme kompozisyonundan etkilenirken klinkerlerin etkilenmediği görülmüştür. Başka bir deyişle trasın öğütme hızı fonksiyonu

değirmen içerisindeki malzemeye bağımlı, klinkerlerin öğütme hızı fonksiyonu ise bağımsızdır (Şekil 3).

Klinkerlerin karışımlar içerisindeki öğütme hızı eğrileri, saf klinkerlerin öğütme hızı eğrisi ile üstüste geldiği için Şekil 3'de gösterilmemiştir.



Şekil 3 -14+2(1 meş boyutunda; klinker, tras ve karışım)T için birinci dereceden öğütme grafiği

Tablo 5 Saf klinker ve tras. karışımlar ve her iki malzemenin karışım içerisindeki öğütme hızı fonksiyonları

	M/M	II	J/IS	Öğütme hızı fonksiyonu (mm ⁻¹)
Klinker				11.4d
İtras				11.82
W ₁ ...kÜÜ%T				11.82
f.S%K+H...-				11.82
Kin*... (X0%K+20%T) lensindi;				11.4X
klmtr. (r.V/oknWsl i...rnuj <				11.82
*rru(MI%ki20%T)u,vrsjink-				>71
kus. (6.% M ^S^Vn İversimk				(17X

r (knelHSvun kulfrayn.) İk-t k>mln/su>n u,m (l *W ilu

Klinker w irasın ayrı ayı, karışımların ve bu iki malzemenin karışım içerisindeki öğütme hızı fonksiyonlarının sayısal değerleri Tablo 5'de verilmiştir. Bu tabloya göre, trasın öğütme hızı fonksiyonunun klinkerinkine oranla daha yüksek olduğu ve karışımların öğütme hızı fonksiyonlarının karışım içerisindeki malzemelerin ağırlık oranlarıyla orantılı olarak değiştiği gözlemlenmiştir. Ayrıca malzemelerin karışımlar içerisindeki öğütme hızlarının aynı olduğu bulduğumuzda klinkerlerin, karışımlar içerisinde öğütme hızının değişmediği, bununla beraber, İrasın karışım içerisinde klinker oranı

artıkça öğütme hızının azaldığı görülmüştür. Bu durum; değirmen içerisinde b^k'n (dominant) olan klinkerin, trasin varlığından etkilenmediğini göstermektedir. Klinkerin trasa oranı daha zor öğünen bir malzeme olması klinkerin karışımlar içerisindeki bu davranışını desteklemektedir. İrasın öğütme hızının, karışım içerisinde klinker oranının artması ile azalması ise değirmende daha fazla hacim kaplayan klinkerin öğütücü ortamın tras taneleriyle buluşmasını kısıtlamasıyla açıklanabilir.

3 5. öğütme Dağılım Fonksiyonu

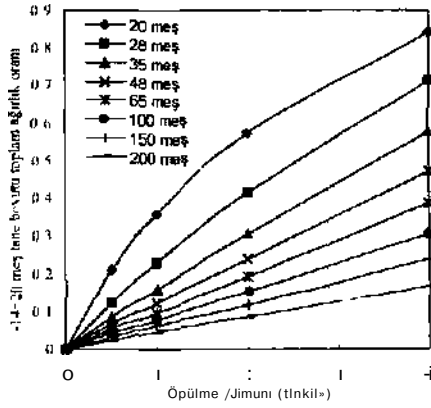
Öğütme dağılım fonksiyonları, çok küçük boyuttaki malzemelerin başlangıçta sabit hızla öğütüldükleri prensibinden yararlanılarak hesaplanmıştır. Bu prensip kısaca sıfırına dereceden öğütme olarak adlandırılmış ve aşağıdaki eşitlikle açıklanmıştır (Herbst vd, 1968)

$$\frac{dY_i}{dt} = F_i \quad (8)$$

Y_i : 'i' boyutundan küçük olan malzemenin toplam ağırlık oranı

F_i : 'i' boyutundan küçük olan malzemenin sıfırına dereceden hız sabiti

Sıfırına dereceden hız sabiti, -14+20 meş tane boyutunda toplam ağırlık oranının zamana karşı grafiğinin aritmetik koordinat eksenlerinde her boyut için çizilmesi ve grafiklerin başlangıç eğimleri gozonune alınarak hesaplanmasıyla elde edilmiştir (Şekil 4)

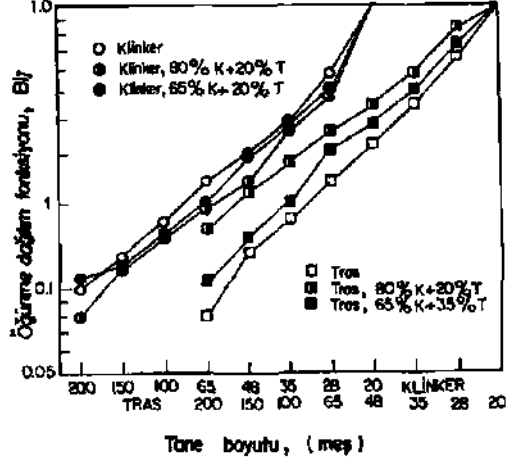


Şekil 4 • -14+20 meş iane boyutundaki klinkerin sıfırına dereceden öğütme hızı grafiği

Öğütme hızının sabit olduğu bir öğütme sistemi düşünüldüğünde, sıfırına dereceden hız sabiti (F_i), öğütme hız fonksiyonu (k_i) ve öğütme dağılım fonksiyonunun (B_{ij}) aşağıda tanımlandığı gibi ilişkili olduğu teorisi kabul edilerek öğütme dağılım fonksiyonları bulunmuştur (Herbst vd , 1968)

$$B_{ij} = \frac{F_i}{k_j} \quad (9)$$

Kullanılan çimento hammaddelerinin değişik kompozisyonlardaki davranışlarını anlamak için öğütme dağılım fonksiyonlarının tane boyutlarına karşı grafiği logaritmik koordinat eksenlerinde çizilmiştir (Şekil 5),



Şekil 5 ' Değişik kompozisyonlarındaki öğütme dağılım fonksiyonları

Bunun sonucunda, klinkerin öğütme dağılım fonksiyonunun, değirmen içerisindeki malzeme kompozisyonundan bağımsız; İrasın öğütme dağılım fonksiyonunun ise değirmen içerisindeki malzeme kompozisyonuna bağımlı olduğu bulunmuştur (Şekil 5) Başka bir deyişle, klinker tanelerinin öğütme hızında kırılmasına trasin bir etkisi olmazken, iras tanelerinin kırılması değirmen içerisindeki klinket Oranına bağlı olarak değişiklik göstermektedir

3.6. Enerji Tüketimi

Karışımların öğütülmesi esnasında klinker ve İrasın ayrı ayrı enerji tüketimini bulabilmek için aşağıda verilen modülye üdülmüş Chalics enei"li-boyul indirgeme bağıntısından yararlanılmıştır (Fumteiau vd 1971)

$$E_m = m_1 C_1 X^{-a_1} + m_2 C_2 X^{-a_2} \quad (10)$$

m_1 ve m_2 , Karışımdaki bileşenlerin ayrı ayrı ağırlık oranları

C_1 ve C_2 Karışımdaki bileşenlerin ayrı ayrı sabitleri

a_1 ve a_2 Karışımdaki bileşenlerin ayrı ayrı dağılım parametreleri

X Karışımların boyut parametreleri

Öğütme boyunca harcanan gücün sabit olduğu gerçeğinden yola çıkılarak aşağıdaki eşitlik yazılmış ve öğütme zamanı, öğütme esnasında kullanılan enerjinin birimi olarak kabul edilmiştir (Fuerstenau vd., 1962)

$$\text{Enerji} = OT^n$$

Güç x Öğütme zamanı (t) = CX^a

$$t = \left(\frac{C}{\text{Güç}} \right) X^{-a}$$

$$t = C' X^{-a}$$

$$t_k = m_1 C_1' X^{-a_1} + m_2 C_2' X^{-a_2} \quad (11)$$

Klinker ve tras ile ayrı ayrı yapılan kinetik deneylerden elde edilen tane boyutu dağılım analizlerine göre bileşen sabitleri (C) ve dağılım parametreleri (a) bulunmuş, Charles'in enerji-boyut indirgeme bağıntısı her iki malzeme için ayrı ayrı aşağıdaki gibi yazılmıştır

$$t_{\text{Klinker}} = 790 X^{-0.83}$$

$$t_{\text{tras}} = 1450 X^{-1.01}$$

$$t_k = m_1 790 X^{-0.83} + m_2 1450 X^{-1.01} \quad (12)$$

Bu eşitlik yardımıyla, bütün kompozisyonlar için klinker ve trasın ayrı ayrı bulunan enerji tüketimleri dakika cinsinden Tablo 6'da verilmiştir

Tablo 6 Beraber öğütülen çimento ve trasın ayrı ayrı harcadıkları enerjiler.

Kompozisyon	Klinker				Tras			
	0.5	1.0	2.0	4.0	0.5	1.0	2.0	4.0
80%K, 20%T	0.40	0.92	1.81	3.57	0.04	0.08	0.19	0.44
70%K, 30%T	0.45	0.97	1.95	4.02	0.05	0.11	0.25	0.58
50%K, 50%T	0.48	1.05	2.03	4.31	0.06	0.14	0.31	0.69
30%K, 70%T	0.48	1.05	2.03	4.31	0.07	0.17	0.38	0.82

Tablo 6'daki enerji tüketim sonuçlarına bakıldığında karışımların öğütülmesi sırasında, enzim büyük bir kısmının beklenildiği gibi karışım içerisinde dominant

ve öğütülebilirlik açısından da daha dayanıklı olan klinker için harcadığı görülmüştür Buna ek olarak karışım içerisinde tras oranı yükseldikçe, klinkerin öğütülmesi için gerekli olan enerjinin düştüğü gözlenmiştir.

4 SONUÇ

Yapılan Bond ve Hardgrove öğütülebilirlik deneyleri, çimento hammaddelerinden klinkerin, tras oranla daha zor öğütüldüğünü göstermiştir.

Bond deneyi, karışımların öğütülmesi söz konusu olduğunda Hardgrove deneylerine göre daha güvenilir ve hassas sonuçlar vermiştir.

Klinker ve trasın belirli oranlarda karıştırılmasıyla hazırlanan malzemelerin, bu iki çimento hammaddesinin saf olarak öğütülmesine oranla daha zor öğütüldüğü görülmüştür.

Hacimsel Hardgrove deneyi sonuçlarının, Bond deneyi sonuçlarına standart Hardgrove deneyi sonuçlarından daha yakın olduğu görülmüştür. Bu nedenle, hacimsel yöntemin hızlı yöntem olarak kullanılabilirliğinin daha doğru olacağı kanısına varılmıştır.

Karışımlar içerisindeki tras miktarı arttıkça malzemelerin yüzey alanlarının arttığı gözlenmiştir.

Bütün kompozisyonlar için öğütme hız fonksiyonunun zamana göre bağımsız olduğu görülmüştür Bununla beraber, trasın öğütme hız fonksiyonu değirmen içerisindeki malzemeye bağımlı, klinkerin öğütme hız fonksiyonunun ise bağımsız olduğu bulunmuştur

Klinkerin öğütme dağılım fonksiyonunun, değirmen içerisindeki malzeme kompozisyonundan bağımsız, trasın öğütme dağılım fonksiyonunun ise değirmen içerisindeki malzeme kompozisyonuna bağımlı olduğu bulunmuştur.

Enerjinin büyük bir kısmının karışım içerisinde dominant ve öğütülebilirlik açısından da daha dayanıklı olan klinker için harcadığı görülmüştür.

KAYNAKLAR

Agus, FL ve Waters, PL. 1971. Determination of the Gndabthty of Coals, Shales and Other by

Modified Hardgrove Machine Method. *Fuel*. 50: 405-431.

ASTM D409-91a. 1971. Standard Test Method for Grindability of Coal by the Hardgrove-Machine Method: 203-209

Bond, F.C., ve Maxson, W.L. 1943. Standard Grindability Tests and Calculations. *Transactions AIME*. 153: 362-372.

Bond, F.C. 1947. Standard Grindability Tests Tabulated. *Transactions AIME*. 133(3): 3-329.

Charles, R.J. 1957. Energy-Size Relationships in Comminution. *Mining Engineering Transactions AIME*: 80-88.

Fuerstenau, D.W. ve Sullivan, D.A. 1962. Comminution of Minerals in Ball Mills. *Transactions AIME*: 152-157

Herbst, J.A. ve Fuerstenau, D.W. 1968. The Zero-Order Production of Fine Sizes in Comminution and Its Implications in Simulation. *Society of Mining Engineering. Transactions AIME*. 24: 538-548.

Lynch, A. 1977. *Mineral Crushing and Grinding Circuits: Their Simulation, Optimization, Design and Control*. Elsevier Scientific Pub. Co. New York: 27-43.

McInlyre, A. ve Plitt, L.R. 1980. The Interrelationship Between Bond and Hardgrove Grindability. *CIM Bulletin* 149-155

Opoczky, L. 1993. Problems Relating to Grinding Technology and Quality When Grinding Composite Cements. *ZKG*. 136-140.

Venkataraman, K.S. ve Fuerstenau, D.W. 1984. Application of the Population Balance Model to the Grinding of Mixtures of Minerals. *Powder Technology*. 39: 133-142

ÇUBUKLU DEĞİRMEN MODELLERİNİN TESİS SİMÜLASYONUNDA KULLANIMI

APPLICATION OF ROD MILL MODELS TO THE SIMULATION OF A PLANT SCALE GRINDING

H. BENZER, S. ERSAYIN

Hacettepe Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü, Ankara

ÖZET Bu çalışmada, matris ve kinetik model gibi iki farklı çubuklu değirmen modelinin, farklı besleme boyut dağılımı ve akış hızlarında çalışan bir tesisdeki çubuklu değirmenden elde edilen ürün boyut dağılımlarını tahmin edebilme güçleri sınanmıştır. Farklı akış hızı ve işletme koşullarında on sei besleme ve ürün dağılım verisi alınmıştır. Matris model parametreleri tesis verilerinden geri hesaplanırken, kinetik model parametreleri tesis değirmen besleme malzemesi ile laboratuvarında yapılan kinetik testlerle belirlenmiştir. Her bir koşul için benzetimin yapılabilmesi için gerekli bilgisayar programları geliştirilmiştir. Sonuçlar, matris modelin, ürün dağılımı üzerindeki değişimleri tanımlayabildiğini göstermiştir. Kinetik model ise ölçek büyütme ilişkilerindeki büyük eksiklerden ötürü tesis verilerine kabul edilebilir bir uyum göstermemiştir

ABSTRACT In this study, the ability of two rod mill models, i.e matrix and kinetic models, to predict the size distribution of a plant mill operating under a range of feed size distributions and flow rates was tested. Ten sets of feed and product data were collected under a range of flow rates and operating conditions. While the parameters of matrix model were back calculated from the plant data, those of kinetic model were determined by carrying out laboratory kinetic tests on a sample taken from the feed to the mill. Computer programs were developed for simulating each set of conditions. The results show that matrix model reasonably simulates the effects of the changes on product size. Kinetic model failed to provide any acceptable fit to the plant data due to the lack of scale up relationships.

1 GİRİŞ

Boyut küçültme çok enerji harcanan bir birim işlemdir. Cevher hazırlamada kullanılan enerjinin önemli bir bölümü boyut küçültme için harcanmaktadır. Enerjinin etkin bir şekilde kullanılması doğru ekipman seçimi ve işletme koşullarının geliştirilmesine bağlı olmaktadır.

Değirmen tasarımı için 1950'lerde geliştirilen Bond yöntemi yıllar boyunca kullanılan tek geçerli yaklaşım olmuştur. Bond yönteminin ampirik doğası ve tane boyutu dağılımları hakkında fikir verememesi, olayın fiziksel yönünü de ele alan daha etkin modellerin geliştirilmesinin için yeni yaklaşımların ortaya çıkmasını zorunlu kılmıştır.

Matematiksel modelleme ve benzetim tekniklerinin gelişimiyle birlikte, daha güçlü ve ucuz bilgisayarların geliştirilmesi, öğütme devrelerinin tasarımında ve işletilmesinde önemli gelişmeler sağlamıştır. Ayrıca bu tekniklerin kullanımı ile varolan öğütme devrelerinin optimizasyonu başarılı bir şekilde gerçekleştirilmeye başlanmıştır.

Bilyah, otojen ve yarı otojen değirmenlerin matematiksel modellemesi ile ilgili pek çok çalışma bulunmasına rağmen, çubuklu değirmenler üzerine yapılan çalışmalar çok sınırlıdır. Bunun en önemli nedeni, gelişmiş ülkelerde cevher hazırlama tesislerinde artan kapasite artışına cevap veremeyen çubuklu değirmenlerin yenne eğer koşullar uygun olursa otojen ve yan-otojen değirmen kullanımının on plana çıkmış olmasıdır. Buna paralel olarak, çubuklu değirmen modellemesi üzerine yapılan çalışmalar giderek azalmıştır. Bununla birlikte, özellikle ülkemizde bir çok küçük ve orta ölçekli tesiste çubuklu değirmen kullanılmaktadır. Bu açıdan bakıldığında, ülkemizde varolan öğütme devrelerinin daha etkin çalıştırılması ve yeni devre tasarımları için güvenilir çubuklu değirmen modellerine ihtiyaç duyulmaktadır.

Ampirik olanlarının dışında, literatürde yer alan modeller matris model ve kinetik model prensibine dayanmaktadır. Kinetik modelin çubuklu değirmenler için endüstriyel verilerle sınırlı bir çalışma bulunmamaktadır. Matris model ise sınırlı da olsa Avustralya'da bir kaç tesiste endüstriyel uygulama bulmuştur (Lynch, 1977).

Bu çalışmanın amacı bu iki yaklaşımın tesis ölçekli benzetişim gücünün araştırılmasıdır. Matris modelde bir set veriden hesaplanan model parametreleriyle tesis koşullarındaki değişimlerin ürün boyut dağılımı üzerindeki etkilerini tahmin edebilme yeteneği araştırılırken, kinetik modelde ise laboratuvar da belirlenen parametrelerden tesis ölçekli öğütme sonuçlarının tahmin edilip edilemeyeceği araştırılmıştır.

1.1 Matris Model

Broadbent ve Callcott (1956), Epstein tarafından önerilen kırma kavramlarından yola çıkarak matris modeli tanımlamışlardır. Matris modelde her bir boyut küçültme işlemi çok sayıda birbirini takın eden boyut küçültme aşamalarından oluşmaktadır. Jane boyutu dağılımındaki değişiklikler, ardarda kırılma aşamalarının sonucudur (Lynch, 1977).

Çubuklu değirmenlerde sınıflandırma veya eleme etkisi, her bir kırılma aşaması için o aşamaya giren en üst boyut aralığındaki malzemenin tamamının ufulanması ile tanımlanmaktadır. Maksimum kırılma aşaması besleme vektöründeki elemanların tane sayısına eşit olmaktadır. Çubuklu değirmenler için sınıflandırmayı da içeren genel model aşağıdaki eşitlikle ifade edilmektedir (Mular, 1971).

$$P = \prod_{j=0}^{j=v} X_j \cdot f \quad (1)$$

Eşitlikte f ve P besleme ve ürün matrisim temsil ederken X_j,

$$X_j = (I - C) (B \cdot S + I - S) [I - C (B \cdot S + I - S)]^{-1} \cdot I \text{ dir}$$

X_j, beslemeden j'inci aralığın j-H'inci aşamaya geçişi için bir geçiş matrisi olarak tanımlanmaktadır. Eşitlikte sınıflandırma matrisi C, kırılma dağılım matrisi B, kırılma hızı matrisi ise S ile ifade edilmektedir, I ise birim matrisdir. Her bir aşamadaki öğütme sonucunda besleme malzemesinin deki en üst boyut tamamen kaybolacağından X' nin diagonaldeki ilk değeri sıfır olmaktadır. Modelde her bir aşama sonucunda elde edilen ürün bir sonraki aşamanın beslemesini oluşturmaktadır. Matris modeldeki kırılma hızı parametreleri tesis verilerinden gen hesaplama yöntemiyle belirlenmektedir.

Kırılma aşama sayısı ile kapasite arasında aşağıdaki ilişki mevcuttur

$$\text{Değirmen Sabiti} = F \cdot v^{1.5}$$

F	Kapasite
v	Kırılma aşaması

Benzetişim çalışmaları bu ilişkiye dayandırılarak gerçekleştirilmiştir. Kapasitedeki değişimler doğrudan kırılma aşaması sayısını değiştirmektedir.

1.2 Lynch-Auslin Yaklaşımı

Bu yaklaşım temel olarak Lynch tarafından geliştirilen matris modelle benzer prensiplere dayanmaktadır. Yaklaşımında çubuklu değirmenlerin bir dizi mükemmel karışmış kısımlardan oluştuğu, her kısmın bir sınırlandırıcıyla kapalı devre gibi çalıştığı varsayılarak, in malzemenin her kısmın besleme ucuna geri donduğu düşünülmektedir. Bu da çubuklu değirmendeki eleme ve karışma etkilerinin benzetişimini yapmaktadır. Yaklaşımına göre n boyutundan büyük veya n boyutuna eşit tane boyutlu malzeme n'inci kısımda öğütülmektedir. Herhangi bir kısım için yapılan madde denkliği, aşağıda verilmektedir.

$$q_i = \frac{1 + \tau \sum_{j=1}^{i-1} b_{ij} S_j q_j}{(1 - C_i + \tau \cdot S_i)} \quad (2)$$

$$P_i = (1 - C_i) \cdot q_i$$

Eşitliklerde fi ve pi, i'nci fraksiyondaki besleme ve ürün malzemesinin miktarı, bij, kırılma dağılım fonksiyonu. S) kırılma hızı. Ci de sınıflandırma fonksiyonudur. t durma zamanı ve q indisinde beslemeden ürün dağılımına geçiş parametresidir. Her kısım için geçerli olan kırılma hız parametrelerinin aşağıdaki eşitlikle tanımlanmaktadır.

$$S_j = \frac{x_j^a}{(1 + (x_j)^A)^\mu}$$

Eşitlikte kırılma hızı fonksiyonu S(x_j) ile gösterilken, X j'ane boyudur. j, a, A indisleri ise malzeme ve değirmen özelliklerine bağlı parametrelerdir. 1 lci kısım için kırılma dağılım fonksiyonunun sahil kaldığı kabul edilmektedir (Slanp.c et al. 1991). Kümülatif kırılma patameli esinin belirlenebilmesi için Austin ve

Khmpel' in geliştirdikleri çeşitli yonlemler bulunmaktadır Çok kısa oğutme surelerinde hesaplamann geręekleřtirildięi Bil yonteminden kumulatif kırılma parametreleri hesaplanabilmektedir (Austin, 1984) Kumulatif kırılma parametreleri aşağıdaki eşitlikle tanımlanmaktadır

$$B_{i,j} = \phi_j [X_{i,j}/X_j]^r + (1 - \phi_j) [X_{i,j}/X_j]^r \quad (4)$$

Burada,

B ı tane boyutunda malzemenin kırılması ilej iane boyutunda oluşan malzemenin birikimli kırılma dağılım fonksiyonu

ϕ_j, γ ve β malzeme ozelliklerine bağlı parametreler ve

$$b_{i,j} = B_{i,j} - B_{i+1,j} \quad \text{dır} \quad (5)$$

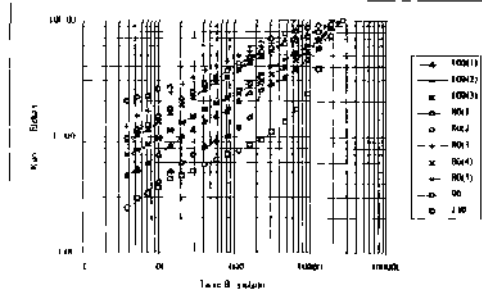
Modelde yer alan B ve S fonksiyonları laboratuvar ęalıřmalarıyla belirlenebilmektedir Sınıflandırma fonksiyonu ise o aşamada oğutuleceği gozonune alınan boyuta bağlı olarak seğilmektedir Laboratuvarda belirlenen kırılma dağılım fonksiyonu, B , doğrudan tesis olęekli simulyasyonda kullanılmaktadır Kırılma hızı fonksiyonuna, S ise bir dizi olęek büyütme işlemi uygulanabilmektedir Model parametrelerinin laboratuvarda belirlenebiliyor olması, bu yaklaşımın tasarım aşamasında kullanılabilmesine olanak sağlamaktadır

2 Deneysel ęalıřmalar

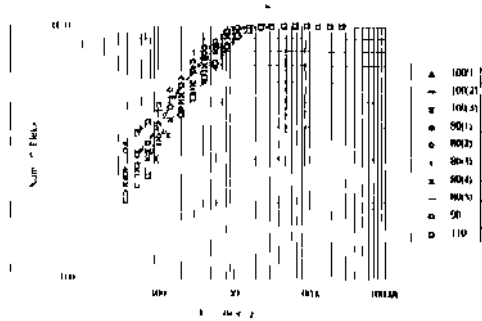
Tesis verilen Etbank Küre Bakirli Pint işletmesi'nde bulunan ęubuklu değirmenden elde edilmiştir Bu tesis yeterli olęme ve kontrol donanımına sahip olması nedeniyle seğilmiştir Laboratuvar ęalıřmalarında aynı tesisin, ęubuklu değirmen beslemesinden alınan numuneler kullanılmıştır Tesis verilerinin alındığı numune alma koşulları ęizelge 1 'de besleme ve urun boyut dağılımları ise şekil 1 ve 2'de verilmektedir

ęizelge Tesis Verilerinin Alındığı Numune Alma Koşulları

Durum	Kapasite	Nem	% Kats	Çözülen Güç (kW/h)
1	80 t/h(4)	Besleme Ürün	% 2.10	64.6
	80 t/h(4)	Besleme Ürün	% 2.17	62.9
	90 t/h	Besleme Ürün	% 3.27	65.8
2	100 t/h(3)	Besleme Ürün	% 2.94	63.4
	110 t/h	Besleme Ürün	% 3.52	64.9
3	80 t/h(1)	Besleme Ürün	% 3.18	70.4
	80 t/h(2)	Besleme Ürün	% 2.62	70.1
	80 t/h(3)	Besleme Ürün	% 2.23	68.7
	100 t/h(1)	Besleme Ürün	% 1.93	70.0
	100 t/h(2)	Besleme Ürün	% 3.47	68.5



şekil 1 Tesisten alınan besleme numunelerinin boyut dağılımları



şekil 2 Tesisten alınan urun numunelerinin boyut dağılımları

Tesis verileri matris model parametrelerinin geniesiplinimismdi ve bu modelin besleme boyut dağılımı kapasite vb işlem parametrelerinin derişmesi dm umunda tesiste elde edilecek sonuçları lalının edebilme yeteneğinin aşaşılmasında kullanılılmıştır 1 ynüvAıslırı modeli parametreleri ise

laboratuvar ölçekli kesikli öğütme deneylerinden elde edilen veriler kullanılarak belirlenmiştir

Alınan tüm numunelerin boyut dağılımları belirlenmiştir. Elek analizi için 27 mm- 38 um arasında 2^o sensı kullanılmıştır. Eleme 589 jüm'ye kadar kuru, daha ince boyutlarda yaş olarak yapılmıştır

2^o tane boyutu aralığında 6 73-4 76, 3 32-2 76, 1 18-0 85, 0 85-0 6, 0 6-0 425 mm boyut aralıklarında tek tane fraksiyonları hazırlanmıştır. Kırılma parametrelerinin güvenilir ve doğru bir şekilde belirlenebilmesi için öğütülecek malzemenin minimum % 95'inin belirlenen tane boyutu aralığında olması konusuna dikkat edilmiştir (Austin 1984)

2 1 Kesikli Öğütme Deneylem

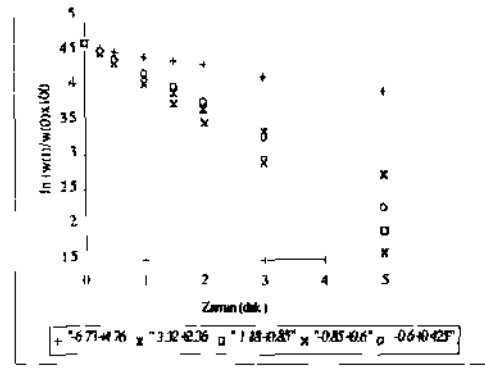
Deneylem gerçekteştirildiği laboratuvar değirmenin çapı 21 boyuda 35 5 cm'dır. Kritik hızın % 75'inde çalışan değirmen dakikada 70 devir hızla çalışmaktadır

Değirmene çubuk şarjı, değirmen hacminin %20'si olacak şekilde gerçekteştirilmiştir. Çubuklar arası boşluğun ise % 21 5 olduğu belirlenmiştir. Çubuklar arası boşluğun % 100'ü mateemeyle doldurulmuştur. Böylece beslenen malzeme değirmen hacminin % 4 29'una karşılık gelmiştir. Her deneyde 527 5 cm³ malzeme kullanılmıştır. Değirmene 69 adet çeşitli çap ve -ayıda çubuk sarti yapılmıştır

Hazırlanan tek tane fraksiyonları 0 25, 0 5 1,1 5, 2, 3 ve 5 dak sureyle kuru olarak öğülümüştür. Her bti öğütme suresi sonunda öğülme ırınunde oluşan değışimi g07İemlevebilnek için değirmen boşaltılmış ve malzmeden numune alınarak kuru elek analizi yapılmıştır. Elek analizini takiben elek analizi numunesi de eklenerek öğütme deneylemine ara verilen /amandan itibaren devam edilmiştir

3 Deneysel Sonınjai

Hazırlanan tek tane fraksiyonlarında kalan malzeme miktarının /amanla deyişimi <gt;kal 1 de verilmektedir. Butun fraksiyonlarda doğrusal bir ilişki go7İenmü.kteiii



Şekil 3 Elek üstünde kalan malzeme oranının öğütme süresiyle değişimi

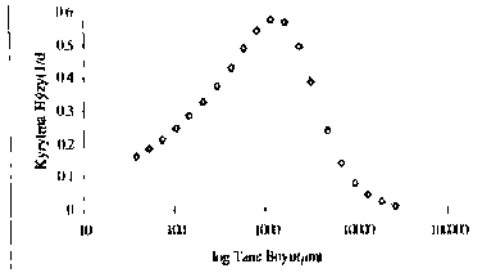
3 1 Kırılma Hızlarının ve Kırılma Dağılım Fonksiyon Parametrelerinin Belirlenmesi

Kırılma hızları doğrusal regresyon ile hesaplanmıştır. Her bir fraksiyon için hesaplanan kırılma hızı ve R değeri Çizelge 2'de verilmektedir

Çizelge 2 Hesaplanan Kırılma Hızı ve R² Değerleri

Fraksiyon	Kırılma Hızı	R2
-6.73+4.76	0.1349	0.987
-3.32+2.36	0.3807	0.988
-1.18+0.85	0.5448	0.998
-0.85+0.6	0.5909	0.995
-0.6+0.0425	0.46879	0.997

Doğrusal olmayan regresyon ile yapılan hesaplamalar sonucunda Eşitlik 3 ile tanımlanan kırılma hız fonksiyonunun parametreleri belirlenmiştir. Hesaplama sonucunda elde edilen R² değeri 0.97 olmuştur. Belirlenen parametre değeri ile tesis tane boyutu için kırılma hızları hesaplanmıştır. Şekil 4'de parametre değeri ile hesaplanan kırılma hızları verilmektedir



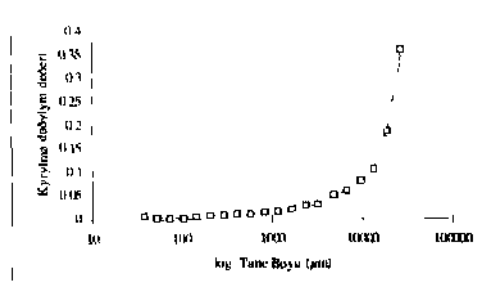
Şekil 4 LabortaUıvar çalışmalarıyla belirlenen parametre değerlerinden hesaplanan kırılma hızı değerleri

Bil yöntemiyle belirlenen kumulatif kırılma değerlerinin tane boyutuyla değişiminden doğrusal olmayan regresyon tekniği kullanılarak kırılma dağılım fonksiyonunun parametreleri belirlenmiştir \hat{O} değerinin O_0 yakın olması kırılma dağılımının normalize olduğunu göstermektedir Hesaplanan parametre değerleri Çizelge 3'de verilmektedir

Çizelge 3 Kırılma Hızı ve Kumulatif Kırılma Dağılım Fonksiyonunun Hesaplanan Parametre Değerleri

Kırılma Hızı		Kumulatif Kırılma Dağılım	
Parametre	Değeri	Parametre	Değeri
a	0.6324	A	0.722
a	0.4146	Y	0.7093
M	2.565X	I'	3.5555
A	2.2^90	\hat{o}	0.0004

Çubuk ortalama çapından daha ince tane fraksiyonları için kırılma değerlerinin normalize olduğu belirlenmiştir Çubuk ortalama çapından daha in İane fraksiyonlarında ise normal için bozulduğu saptanmıştır Bu nedenle çubuk çapından daha ince tane fraksiyonlarının kırılma değerlerinin ilk kolonları birleştirilerek elde edilen kırılma dağılımı için parametre değerleri hesaplanmıştır LabortaUıvar çalışmalarıyla belirlenen kırılma dağılımı ile elde edilen tane boyutu değişimi Şekil 5'de verilmektedir



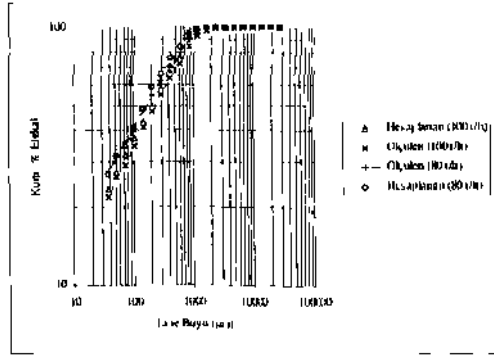
Şekil 5 Laboratuvar çalışmalarıyla belirlenen kırılma dağılımı değerleri

4 Benzetişim Çalışmaları

Gen hesaplama yöntemiyle model parametrelerinin belirlenerek benzetişim çalışmalarının yapılabilmesi için doğrusal olmayan programlama tekniğiyle hazırlanan bilgisayar programından yararlanılmıştır

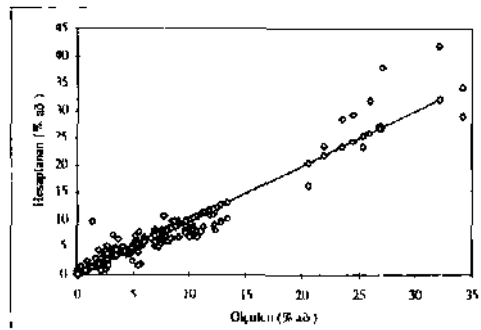
Programa besleme ve ürün tane boyutu dağılımları, kapasite, cevherin fiziksel özellikleri ve programda tanımlanan kırılma hız fonksiyonu için başlangıç değerleri girilmektedir. Program kırılma hızı fonksiyonundaki parametreleri optimizasyon mantığına uygun olarak değiştirilerek ölçülen ile hesaplanan değerler arasındaki farkı minimuma getirerek çözüme ulaşmaktadır Ancak matematiksel çözüm arayan program her farklı numune seti için farklı parametre setleri bulmaktadır Bu nedenle, benzetişim çalışmalarına baz teşkil etmek üzere değerlerin işletme ve cevher koşullarını temsil edebilecek bir dağılım için işlemin tekrar edilmesine karar verilmiştir Bu amaçla 100 t/h kapasitede alınan uç set besleme ve ürün numunelerin ortalama tane boyutu dağılımlarıyla program çalıştırılarak baz parametre seti belirlenmiştir İşlem sırasında cevherin fiziksel özelliklerinin ve değerlerin işletme koşullarının değişmediği kabul edilerek kırılma hız parametreleri kabul edilmiştir Belirlenen bu parametreler kullanılarak her bir besleme numunesi için numunenin bulunduğu andaki kapasiteye bağlı olarak kırılma aşama sayısı ve bulun bu değerlerden yola çıkılarak tane boyutu dağılımları belirlenmiştir

Tipik sonuçları ile ilgili eden 100 ve 80 t/haal kapasiteli için hesaplanan ve ölçülen ürün tane boyutu dağılımları Şekil 6'da sunulmuştur Şekil 7'de de görülebileceği gibi burada sunulmayan diğer verilerinde de hesaplanan ve ölçülen değerlerin genellikle birbirini karşıladığı görülmüştür



Şekil 6 Gen hesaplama yöntemiyle belirlenen model parametreleri ile hesaplanan-ölçülen urun boyut dağılımları

Gen hesaplama yöntemiyle belirlenen model parametreleri ile yapılan benzetişim sonucunda hesaplanan değerlerle ölçülen değerlerin uyumu Şekil 7'de verilmektedir



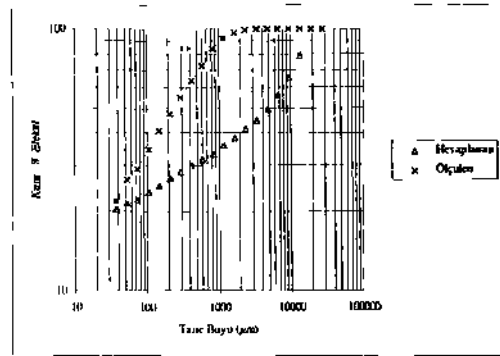
Şekil 7 Gen hesaplama yöntemiyle belirlenen model parametreleri ile hesaplanan değerlerin ölçülen değerlerle uyumu

Lynch Austin yaklaşımında Eşitlik 3 ile tanımlanan model kullanılarak benzetişimin yapılabilmesi için bir bilgisayar programı geliştirilmiştir

Değirmende tapalı akış olduğu varsayılarak değirmende durma /amanı hesaplanmıştır Modelde durma /amanı parametresi, kapasite ve palp yoğunluğundaki değişimleri temsil etmektedir Bu koşullardaki değişiklik durma /amanı parametresindeki değişim ile ifade edilmektedir

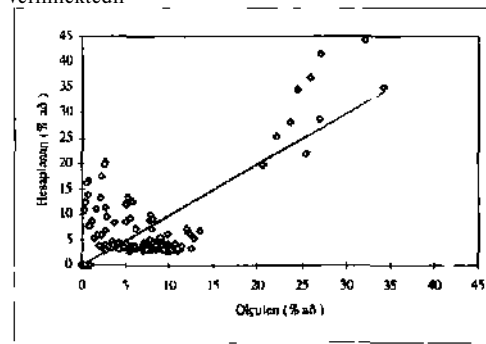
Bu yöntem ile yapılan benzetişim sonucunda kabul edilebilir sonuçlar elde edilmesi mümkün olmuştur Yöntemle elde edilen tipik bir sonuç, Şekil 8'de

verilmiştir Genel olarak, hesaplanan değerler ölçülen değeri -m çok altında çıkmıştır



Şekil 8 Lynch-Austin Yaklaşımı ile hesaplanan-ölçülen urun boyut dağılımları

Bu yöntem ile bütün ven setleri için hesaplanan değerlerle ölçülen değerlerin uyumu Şekil 9'da verilmektedir



Şekil 9 Lynch-Austin yaklaşımı ile hesaplanan değerlerin ölçülen değerlerle uyumu

5 Sonuçların Değerlendirilmesi

Matris model, kinetik temel dayalı Lynch-Austin modeli ile karşılaştırıldığında daha detaylı çalışılmış ve daha güvenilir bir yapı sunmaktadır En büyük olumsuzluğu, kırılma hızı parametrelerinin laboratuvar çalışmaları ile belirlenemiyor olması ve bu nedenle de kullanımının çalışan devrelerle sınırlı olmasıdır Dolayısıyla tasarım aracı kullanılması zordur Ancak benzer mal/eme işleyen tesisden elde edilen model parametreleri bu amaca yönelik olarak yol gösterici olmaktadır Buna karşılık Lynch-Austin modelinde, model parametreleri tamamıyla laboratuvar ortamında belirlenebildiği için tasarım amacıyla kullanılabilir potansiyeline sahiptir Fakat uygulamadaki başarısı ile ilgili olarak yapılmış çalışma bulunmamaktadır

Austin (1984) tarafından tam karışma sağlanan bir değirmen için tanımlanan basit değirmen modeline, Lynch(1977) tarafından önerilen sınıflandırma tonksiyonunun monte edilmesiyle ortaya çıkan Lynch-Austin modeli ile yapılan benzetişim çalışmaları kabul edilebilir sonuç vermemiştir. Modelin sistemi tanımlamakta yetersiz kaldığı saptanmıştır. Bu durum Austin'in (1976) çubuklu değirmen içim laboratuvar ölçekli çalışmalardan yola çıkılarak tesis benzetişimi yapmak için modelin yetersiz olduğu şeklindeki görüşünü doğrulamaktadır. Ancak gerek zaman ve gerekse işlem kolaylığı açısından model parametrelerinin laboratuvarda belirlenmesi önemli bir avantajdır. Bu nedenle bu konunun üzerinde durularak gerekli ölçek büyütme ilişkilerinin bilyalı değirmende olduğu gibi çubuklu değirmenler için de tanımlanmasına gereksinim vardır. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar laboratuvarda yapılan öğütmenin tesise oranla daha verimsiz olduğunu göstermektedir. Ölçek büyütme öncesi laboratuvar ölçekli öğütme üzerinde işlem değişkenlerinin etkilerinin araştırılması gerekmektedir. Bunlar çubuk çapı kritik hız yüzdesi ve malzeme doluluk oranının etkileri ve de bu değişkenlerin malzemenin öğütülebilirliği ile etkileşimidir. Bunlara ilaveten ya[^] ve kuru öğütmenin etkisi de incelenebilir. Butun bu çalışmalarda tesis model parametrelerini belirlemek amaçlanmalıdır. Aşağıda da belirtildiği gibi laboratuvar çalışmalarıyla belirlenen kırılma dağılım fonksiyonu değerleri kabul edilebilir görünmektedir. Bu nedenle yapılacak çalışmaların kırılma hızı parametrelerini belirlemesi hedeflenmelidir. Böyle bir çalışmada bir ara boyutlu değirmen de kullanılarak ölçek büyütme ilişkisinin de ortaya çıkartılması nihai çözüme ulaşmada büyük katkı sağlayacaktır.

Matris model ile yapılan hesaplamalar oldukça iyi uyum vermesine rağmen yine de bazı veri setleri için sapmalar kaydedilmiştir. Sapmaların nedeninin işindeki besleme boyut dağılımlarındaki ve % katı içerenlerdeki [tarkililik](#) dan olabileceği düşünülmüştür. Ayrıca modelde tanımlanmamış olan çeşitli dı/eltme faktörlerinin olduğu da belirlenmiştir. Bunlar indirgeme oranı % katı içeriği besleme inceliğidir.

KA\\k1 AR

Austin [Shoji K Bhalia V Jinda! V Savage K Mimpel R 1976 *Sonu.' Results on tin- Jhsapptou uf Sn Riditttoti as a Rate I'KKCSS m lanmiş*

Mills Ind üng Chem Process Des Dev 15(1) 187-196

Austin I G 1984, *Concepts m Process- Design of Mills* Mining Engineering June 628-635

Broadbent S R, Callcott T G , 1956, *A Matrix Analysis of Processes Involving Particle Assemblies* Phil Trans R S Soc London , Ser , A249, Apnl, 99-121

Lynch A J 1977, *Minet al Crushing and Orndng (ircuts Ihr Simulation Optimization Design and Control* Elsevier Scientific Publishing Co, Amsterdam 140 p

Mular AI 1971 *Mathematical Models for Optimuir Design of Grinding Circuits*, CIM Transactions, 74 98-105

Stange W King R P Cilliers, J , 1991, *Mitrosim lerston 3 Use/ Manual* University of the Witwatersrand, Johan

THE BEHAVIOUR OF MAGNETITE AS RETAINING COVER IN THE SLUICE BOXES

B. Patcheff,

Institute Of Chemical Engineering- BAS, Acad. G. Bontchev str. bl. 103, Sofia 1111, Bulgaria

S. Stoev

University of Mining and Geology, Sofia 1100, Bulgaria

ABSTRACT A number of experiments, in a magnetic sluice with rectangular box cross section dimensioned 1200/200/100 mm were carried out. The sluice box was placed over a magnetic unit in which permanent magnets were incorporated to create a magnetic field over the sluice bottom. The magnetic field strength increased along the direction of flow of the treated suspension. The investigations were carried out by using a model suspension for determination of the possibilities of fine cassiterite recovery by detention in magnetite flocs. Detained magnetic fraction like dendrite flocs of magnetite create a sluice coating with high detention ability. The coarsest aggregates from detained magnetic fraction, mainly over the strong magnetic field zones, permits a heavy mineral concentration to take place within a form similar to classical sluices riffles. The retention of heavies can be achieved by means of fixing within the volume of magnetite flocs. The role of the hydrodynamic conditions was observed in a search for better recovery. The experimental results indicate that the optimal (one) or maximum recovery depends on the relationship between % solids and flow rate. The hydrodynamic conditions at lower flow-rates and lower pulp solids were the most favourable (60% recovery) but the heavy particle recovery slightly (50%) in hydrodynamic conditions of 10 l/min and 10% pulp-solids, but the kinetics of the process was considerably better. 50-60% recovery of fine heavy particles with a ratio of concentration 20 shows that the magnetite flocs could successfully be employed as captive coatings in sluice boxes.

INTRODUCTION

Preliminary investigations on the prospects of a magnetic bottom sluice having 600 mm length were carried out to recover placer gold from construction sand. The feasibility of the method was confirmed by the test results indicating 20% stage recovery of free gold (Patcheff, S. Stoev 1989). By means of fractional analysis it was established that gold particles under 100 μm predominate in the yielded concentrate. The best results stipulated by a visual observation militated the necessity for a detailed study of the conditions for heavy mineral concentration in a magnetite cover.

The experiments are carried out in a 1200 mm long and 200 mm width sluice. The sluice is laid over the magnetic unit in which permanent magnets are incorporated to the location of bottom magnetic field the magnetisation of which following pulp detention is increased. Detained magnetic fraction like dendrite lines create a soil coating with high contact ability on the sluice bottom. The coarsest aggregates of the detained magnetite fraction in the over the strong magnetic field zones permit heavy particles to concentrate in the sluice like elutriated

riffles. Except this, heavies can be fixed also within the volume of the magnetite flocs originating from the pulp bearing magnetite. The ability of the magnetic capture coating to produce various concentrate zones characterised by a definite retention capability for particles of size and shape indicates that there is a possibility to both detain fine and coarse heavy particles. The magnetic fraction contained in the flowing continuous suspension permit over coating captured heavy particles to be packed into magnetite flocs and keep high contact ability on the capture coating. The process of deposition by packing is limited by the thickness of the fixed layer along the bottom magnetic fraction. Thickening causes a decrease of the magnetic force acting on the surface layer of particles. From the point of view of the hydrodynamic zone, pulp flow can preferentially lift the fine particles on the sluice bottom. On hydrodynamic forces die especially in the case of packing of nonmagnetic particles in the sluice and may continue in some of the following unsaturated zones.

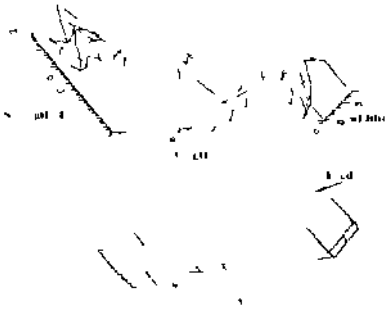


Figure 1 Magnet held/ones

A partial mechanical detachment of the captured magnetite particles from the surface of magnetite aggregates by the flowing suspension and the eventual filling of then places by low coercive magnetite particles is possible. The exchange of magnetic particles between the suspension and concentrated coating bungs about a state of high concentration as regards to the relatively slowly moving particles in the bottom layer.

The results of this experiment give a broad idea of the possibilities and efficiency of the method and could serve for the definition of the technological conditions.

2.1. EXPERIMENTAL METHODS

The experiment was carried out in a pilot scale equipment consisting of a pulp mixer, sluice box drainage system and hoses (Figure 2). The sluice slope was 10%. In all tests the density of the pulp of approximately 1.2 is maintained by weight 40% within the mixture. The flow rate and pulp solids concentration were varied by means of addition of water in the sluice. The sluice was moved vertically.

The solid phase in the model suspension consisted of iron ore concentrate at 100-200 mesh (150-250 μm) in the cassiterite is heavy particles (PbO₂ weight fraction up to 30mm).

During the experiment the amount of settling on the sluice bottom was moved by the discharge, the bottom magnetic unit. The concentrate from the box was collected and divided into fractions, divided into non-magnetic

size ranges by screening. After that each range underwent magnetic separation.

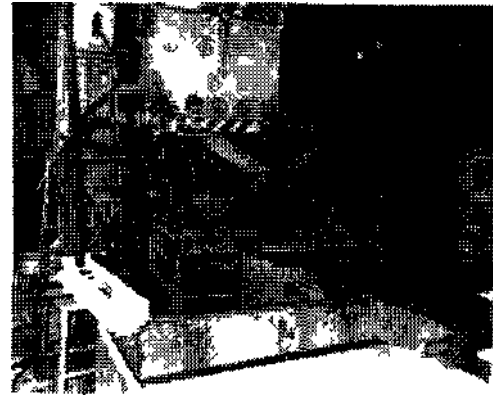


Figure 2 Experimental equipment

The magnetic fraction with a size between 100-200 μm was returned for use again as model of working magnetic traction and the nonmagnetic fraction with size below 40 μm is analysed for Sn. The tailing from the test process was collected, the water was decanted off and the sand fraction was used again (Figure 3).

3. RESULTS AND DISCUSSION

Before the main technological characteristics of the concentration with a magnetic sluice to be studied, some preliminary experiments were carried out for determining the working cycle duration and the optimum content of magnetic fraction in the suspension. According to the results of the previous experiments a constant 0.7% grade of magnetite was established in all tests. The clean up cycle depended mainly on the concentrate volume retained on the sluice bottom.

The curves drawn at Figure 4 show the dependence of cassiterite recovery vs pulp solids and flow rate. It is obvious that there is a trend obtained from the experimental results from which it is possible to make a conclusion that the recovery of cassiterite is maximum at low flow rates and low pulp solids. Similar final results were obtained when the flow rates became higher and pulp solids increase. From the results presented it is possible to assume that a satisfactory cassiterite recovery could be obtained if there is a synchronous change in the flow rates and pulp solids (B. P. D. R. Helincht, 1992).

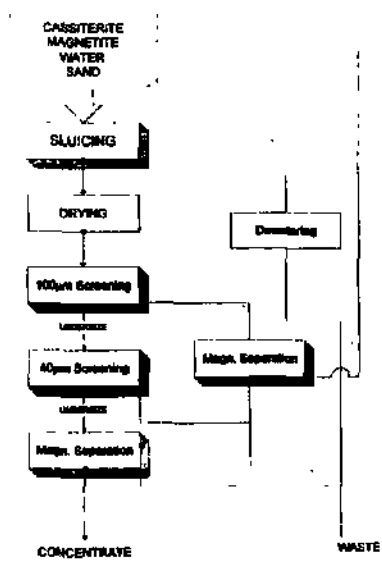


Figure 3. Experimental flowsheet

From the results presented at Figure 5, it is possible to observe the dependence of magnetite content in the retained concentrate vs on pulp solids and flow rate changes. The trend of the presented curves is very similar to the curves explained at Figure 4, which confirms a common trend of dependence of magnetite content (recovery) vs synchronous variations in pulp solids and flow rate. The analysis of the test results indicates the functional dependence of the recovery of fine cassiterite upon the solids content and the flow rate of the treated suspension. At lower values of these parameters, the recovery is higher (up to 69 %) unlike the cases of high flow rate at low retained density or high density at low flow rate (up to 15% recovery). In order to achieve maximum recovery at very high flow rates of the treated pulp it is necessary to increase the solids content of the suspension or vice versa. Therefore an optimal result may be achieved at different values of the flow rates and respective solid phase content

The test results indicate that could be assumed that the recovery of heavy fine particles by means of a short magnetic sluice is function of the relationship between pulp solids and flow rate - $R=f[k(Q,T)]$, where ;

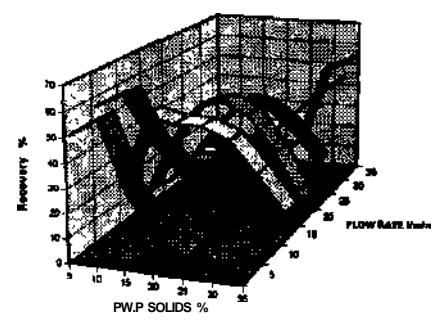


Figure 4. Recovery of Cassiterite v/s pulp solids and flow rate.

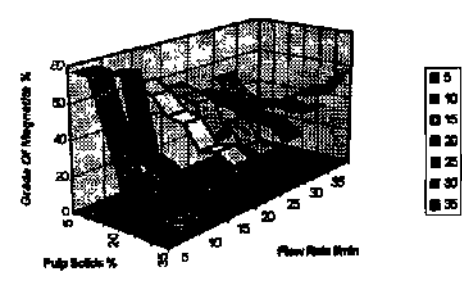


Figure 5 Grade of Magnetite in the concentrate v/s pulp solids and flow rate.

- R- recovery
- Q- flow rate
- T- pulp solids
- k- coefficient of sluice dimensions

The functional dependence of the cassiterite recovery vs pulp solids and flow rate relationship (in natural logarithmic scale) is presented at Figure 6. Curve 1 at the Figure 6 presents the trend of distribution of experimental data, while Curve 2 presents the fitted distribution with a coefficient of reliability of 0.85. Curve 2 obtained possess a Gauss distribution form of the dependence of cassiterite recovery on Ln Q/T parameters playing the main role in the process. The process could be described by the following equation:

$$R = A \cdot e^{b \ln(k \frac{Q}{I})^k}$$

where A and b are the coefficients of the equation with values of

$$\begin{aligned} A &= 39.1067 \\ b &= -0.7925 \\ k &= 1 \end{aligned}$$

and the equation finally results in the following form

$$R = 39.1067 \cdot e^{-0.7925 \ln(\frac{Q}{I})^2}$$

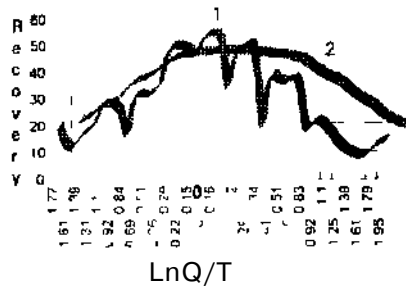


Figure 1. Dependence of the cassiterite recovery on pulp density and flow rate relationship

4 CONCLUSION

The experimentally determined dependence of the process of concentration of fine heavy particles by means of magnetic sluice yields a model of hypothetical optimal areas of better performance as a function of Q/T relationship, which could be successfully applied for all types of magnetic sluices

The process of packing of the valuable components by magnetite fines has a practical significance in view of cost-effective concentration of fine heavy particles

From the processing point of view it is more feasible to maintain the process with higher flow rate and high pulp density due to the increased capacity

5 REFERENCES

B. Palchejeff, I. Nishkov, S. Stoev, 1989, *Magnetic shine box with high unit ability for heavy fine mineral*. Proceeding of the 13th International Precious Metals Institute Conference, Montreal, Canada, IPMI, 255-260.

B. Palchejeff, I. Nishkov, 1989, *Magnetic gravity concentration of low grade heavy mineral placer deposits*, MMIJ/IMM Joint Symposium Today's Technology for the Mining and Metallurgical Industries " Kyoto, Japan, ELSEVIER, 343-346

B. Palchejeff, I. Nishkov, R. Helfncht, C. Bischofberger, 1991, *On a possible fine magnetically enhanced gravity concentrate ion*, Alluvial Mining International Conference, London, England, ELSEVIER 347-363

B. Palchejeff, I. Nishkov, R. Helfncht, C. Bischofberger, 1992, *Kenetic study of fine cassiterite by means of a magnetic shine* Aufbereitungs technik, 8, 427-431

Türkiye 15.Madencilik Kongresi /15th Mining Congress of Turkey. Güyaguler,Ersavin.Bili»<nfcds)(ê) 1997, ISBN 975-395-216-3
KIRKA'DA ÜRETİLEN TİNKAL KABA KONSANTRESİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ!

UPGRADABILITY OF ROUGHER TINCAL CONCENTRATE PRODUCED AT KIRKA

H CEBİ, Ş. G. ÖZKAN

Etibank Bor Ürünleri Araştırma Dairesi Başkanlığı, Menderes, izmir

E DEMİRCAN

Etibank Kırka Boraks İşletmeleri Müessesesi Müdürlüğü, Seyitgazi, Eskişehir

H. MORDOĞAN

Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Müh Bl., Bornova, İzmir

ÖZET- Ülkemizde Etibank Kırka Boraks İşletmesi Müessesesi'nce üretimi yapılmakta olan ttnkal cevherlerinin daha verimli bir şekilde değerlendirilebilmesi amacıyla hazırlanan bu makalede, önce Kırka tıncal cevheri yatağı hakkında geniş bilgiler verilmiş, ardından halihazırda uygulanmakta olan zenginleştirme yöntemine alternatif oluşturmak üzere, iri tane boyutundaki tıncal kaba konsantresinin jigleme yolu ile değerlendirilebilirliği üzerinde durulmuştur.

ABSTRACT This paper aims to investigate efficient recovery of tincal ores produced by Etibank's Kırka Borax Mines in Türkiye. In this paper, a wide range information about Kırka tıncal ore body is given and an investigation on upgradability of rougher tincal concentrate at coarse size fractions by jigging method is also emphasized to make an alternative to current concentration method applied by the company

1. GİRİŞ

Etibank Kırka Boraks İşletmesi Müessesesi'de kurulu konsantratör tesisinde halihazırda uygulanmakta olan aşındırıcı yıkama sonrası elde edilen ürün, 1 mm'lik elekte elenerek, +1 mm fraksiyonu kaba konsantre olarak üretilmektedir. Ancak, özellikle eski tesis olarak adlandırılan A ünitesinde bu tip konsantre istenilen % B_2O_3 baz tenor değerlerini sağlamamaktadır. Bu çalışma kapsamında konsantratör tesisinde jig ile zenginleştirme denemden yapılarak, kaba konsantre tenorunun istenilen değerlere yükseltilmesi amaçlanmıştır

1.1 Kırka Tıncal Yatağı Hakkında Genel Bilgiler

Tıncal cevherindeki suda çözünmeyen maddeler, dolomit, kıl mineralleri ve suda çözünmeyen bor tuzlarından (genellikle uleksit halinde) oluşmaktadır. Bu maddelerin Kırka cevher yatağındaki dağılımları oldukça farklıdır. Cevherin ana yapısı $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ olup, kernit ($Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$) yapısına nadiren rastlanmaktadır. Mevcut yatak üç ana cins cevherden oluşmaktadır.

Camsı Cevher: Rekrystalizasyona uğrayarak saflaşmış cevher cinsi olup suda çözünmeyen madde içeriği

çok düşüktür. Ancak bu cins cevher çok az olup geliş güzel dağılım halindedir

Tabakalı Cevher. Yatağın yaklaşık % 10'unu oluşturan bu tip cevher cinsi, tıncal ve suda çözünmeyen maddelerin katmanlar halinde dizilmesi ile oluşmuştur. Camsı cevher hariç tutulursa yatağın en iyi cins yapısı olup % 27-29 B_2O_3 içermektedir. Tıncal tabakaları arasındaki çözünmeyen maddelerin çoğunluğunu dolomit esaslı maddeler içermektedir. Breşik Cevher Yatağın yaklaşık % 90'ını oluşturan bu cevher daha düşük tenörlü olup genelde % 23-25 B_2O_3 içermekte ancak taban zonunda tenor % 20 B_2O_3 'e kadar düşebilmektedir. Taban cevheri bazen ayrı bir cevher cinsi olarak nitelendirilmesine rağmen tenor düşüklüğü haricinde genel yapısı aynıdır, Breşik cevherde tıncal minerali ile gang mineralleri iyice karışmış olup, suda çözünmeyen maddeler genelde yüksek silikatlı yapıdaki kil esaslıdır.

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

Cevher yatağında tıncal minvali haricindeki diğer minerallerin görünüşleri çok farklıdır. Farklı görünüşteki kılı maddelerden elli seçilerek değişik

numuneler alınmış ve bunların komple kimyasal analizleri yapılmıştır Tablo 1'de bu numunelere (yeşil ve beyaz kil, siyah kayaç) ait kimyasal analiz

sonuçları, literatürdeki değerlerle karşılaştırılarak verilmiştir

Tablo 1 : Kırka Tinkal Yatağındaki Çeşitli Killerin Komple Kimyasal Analizleri

Numune Cinsi	% CaO	% MgO	% SiO ₂	% R ₂ O ₃	% B ₂ O ₃	% Kz.Ky.
Yeşil Kil	7.70	14.00	25.70	6.76	5.38	27.55
Siyah Kayaç	5.37	0.70	33.40	12.79	14.78	-
Beyaz Kil	20.38	20.20	11.50	0.59	2.39	36.37
Maralı Kil	16.18	18.24	27.50	2.79	-	30.61
Breşik Cevher İçindeki Mavi Kil	21.36	16.60	24.50	1.51	-	34.64
Camsı Cevher İçindeki Yeşil Kil	19.11	15.55	30.80	1.58	-	31.38
Breşik Cevher içindeki Beyaz Kil	25.58	20.85	7.40	0.73	-	43.10
Tabakalı Cevher Arası Beyaz Kil	32.44	16.97	7.50	0.76	-	42.77
Kontaktaki Üleksitli Yeşil Kil	13.77	11.40	47.50	2.97	-	22.56

1.2. Kırka'da Kurulu Tesis Hakkında Genel Bilgiler

Açık ocaktan gelen tüvenan tinkal cevhen, üzennde (400x400) mm açıklıklı ızgara bulunan 250 ton/saat kapasiteli tüvenan cevher silosuna beslenmektedir. Birinci kademe kırma devresi, şoklu kinci ile 100 mm delik açıklıklı titreşimli elekten oluşmaktadır 100 mm altına kınlan cevher, 100 mm elek altı ile birleştirilerek; 25 mm delik açıklıklı ikinci titreşimli eleğe beslenmektedir. Çekiçli kinci ile açık devre halinde çalışan 25 mm'lik titreşimli eleğin elek altı, çekiçli kınada 25 mm'nin altına kınlan kınlanmış ürün ile birleştirilerek, bir bant konveyör yardımıyla ince cevher silosuna gönderilmektedir

Zenginleştirme tesisi, her biri 100 ton/saat kapasiteli iki üniteden oluşmaktadır (A) ünitesi ile (B) ünitesi arasındaki fark üçüncü kırma kademesindeki kırma işleminin (A) ünitesinde merdaneh kinci ile (B) ünitesinde ise şoklu impact kinci ile gerçekleştirilmesinden ve (A) ünitesi karıştırmak dağıtma (scrubbing) devresinin 6 gözlü bir bataryadan, (B) ünitesi karıştırmalı dağıtma devresinin ise, 6 gözlü iki bataryadan oluşmasından ilen gelmektedir.

Tesise, ince cevher silosundan beslenen -25 mm boyutlu tinkal cevhen ikiye ayrılarak, iki ayrı bant konveyör ile (A) ve (B) ünitelerine gönderilmektedir (A) ünitesine giren - 25 mm boyutlu tinkal cevheri, 10 mm delik açıklıklı titreşimli bir elekten elenmekte.

10 mm eleküstü merdaneh kınadan geçindikten ve ikinci bir 10 mm delik açıklıklı titreşimli elekten elendikten sonra, eleküstü kil pestili olarak stoklanmakta, efekaltı ise; birinci titreşimli eleğin elekaltı ile birleştirilip, karıştırarak dağıtma devresine gönderilmektedir

(B) ünitesine giren - 25 mm boyutlu tinkal cevhen, 10 mm delik açıklıklı titreşimli bir elekten elenmekte, 10 mm eleküstü, 10 mm altına kırma yapan impact kınaya gönderilmektedir Kınlanmış ürün 10 mm delik açıklıklı ikinci bir titreşimli eleğe beslenmekte, eleküstü impact kırıcıya devredilmekte, elekaltı ise birinci eleğin elek altı ile birleştirilerek, karıştırmalı dağıtma devresine gönderilmektedir.

Karıştırmalı dağıtma devresi (A) ünitesinde 6 gözlü 39 m hacimli bir bataryadan oluşmakta ve karıştırma süresi 15 ile 18 dakika arasında değişmektedir (B) ünitesi ise, 6 gözlü ve 39 m³ hacimli iki bataryadan oluşmakta ve karıştırma süresi 30 ile 36 dakika arasında değişmektedir

Konsantrator tesisinde, karıştırmalı dağıtma devresinde kili dağıtılan cevher, 1 mm delik açıklıklı titreşimli eleğe beslenmekte, 1 mm eleküstü ürün, ın tinkal konsantrasyonu olarak santrifüj kurutuculara gönderilmekte, 1 mm elekaltı ise, iki kademeli klasifikasyon devresine beslenmektedir Klasifikasyonun birinci kademesinde iki ayrı

bataryadan oluşan hidrosiklon, ikinci kademesinde ise üç ayrı klasifikatör yer almaktadır.

Bininci hidrosiklon bataryasından elde edilen alt akım ikinci hidrosiklon bataryasına beslenmekte, buradan elde edilen alt akım ise üçe ayrılarak üç klasifikatöre ayrı ayrı verilmektedir. Spiral klasifikatör çökeni ince tıncal konsantresi olarak santrifüj kurutuculara, hidrosiklon ust akımları ile spiral klasifikatör taşanları ise, birleştirilerek artık göletine pompalanmaktadır

1.3 Cevher Yapısına Göre Uygulanan Zenginleştirme Yönteminin Seçimi

Mevcut tesisteki cevher zenginleştirme yönteminin temelini, ortam sıcaklığında boraksça doygun yıkama

çözeltisi ile - 10 mm'ye kadar kırılmış cevherin yaklaşık 1/1 oranında karıştırılması ile elde edilen pulpun skraberlerde yıkanması oluşturmaktadır. Bu yolla daha yumuşak ve dağılıbilir yapıdaki suda çözünmeyen maddeler ana çözeltide disperse edilerek cevher zenginleştirilmektedir. Suda çözünmeyen maddelerin disperse olmasındaki ana etki tanelerin diğer tanelerle, karıştırma elemanı ve cidarla çarpışmasıdır. Bu yolla daha yumuşak maddeler tercihi olarak ufalanarak yıkama çözeltisine geçmektedir

Kırka'da kurulu tesiste uygulanan yıkama işleminin daha iyi anlaşılabilmesi için tıncal mineralinin ve diğer gang minerallerinin sertlik ve yoğunlukları Tabo 2'de verilmiştir

Tablo 2 Kırka Tıncal Yatağındaki Minerallerin Sertlik ve Yoğunlukları

Mineral Cinsi	Bileşimi	Sertlik	Yoğunluk
Tıncal	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	2-2,5	1,71
Kernit	$Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$	2,5	1,91
Üleksit	$Na_2CaB_6O_{10} \cdot 8H_2O$	2,5	1,95
Probertit	$NaCaB_6O_{10} \cdot 5H_2O$	3,5	2,14
Dolomit	$CaCO_3 \cdot MgCO_3$	3,5-4	2,86
Kalsit	$CaCO_3$	3	2,72-2,94
Montmorillonit	$CaMgAlSi_3O_{10} \cdot xH_2O$	1-2	2-3

Tablo 2'de verilen mineral sertlikleri göz önüne alındığında uygulanan zenginleştirme yönteminde montmorillonit cinsi kilin kolayca disperse edilebileceği ancak konsantrede kalan çözünmeyen maddelerde dolomit miktarının giderek artacağı, tıncal mineralinin üleksit ve dolomiti disperse edemeyeceği görülmektedir. İşletmeden elde edilen tecrübeler bu sonucu kısmen desteklemekte ancak tamamen de uymamaktadır. Mevcut konsantrasyon işleminde disperse edilemeyen dolomit olduğu kadar disperse edilememiş montmorillonit de konsantrede kalmaktadır. Üleksitin ise hemen hemen tamamen konsantrede kaldığı gözlenmiştir.

Üleksitin konsantrede kalmasının nedeni bu mineralin diğer gang mineralleri ile karışık halde olmasıdır. Üleksit üzerindeki killer kolayca ayrılabilir halde ayrı bir faz teşkil etmektedir. Üleksit daha ziyade tıncalle karışım halindedir. Buna karşılık dolomit ve montmorillonit çok ince taneler halinde birbirine iyice karışmış haldedir. Cevher yapısının çoğunluğunda dolomit tanelen kille sarılmış durumdadır. Bu tıp yapının yıkanması sırasında montmorillonit disperse olurken dolomit taneleri serbest kalmakta ve dispersiyona uğramaktadır. Özellikle tabakalı

cevherde olduğu gibi yüksek dolomit içeren gang mineralleri durumunda yapı, nispeten dolomit gibi davrandığı için dispersiyon kolay olmaktadır.

Konsantrede kalan minerallerin sertlikleri tıncal aleyhine gelişim göstermekte ve bu tıp konsantrenin yeniden yıkanmasında tıncalın ufalanması ve kayıpların artması kaçınılmaz görülmektedir. Yoğunluklar gözönüne alındığında konsantrenin yeniden zenginleştilmesinde jig gibi yoğunluk farkına göre çalışan ekipmanların iyi sonuç verebileceği ortadadır.

2 PİLOT THSİS DENHMHİ.KRI

2.1 Konsantrenin Tenor Açısından İncelenmesi

Konsantratorde üretilen ince konsantre % 34 ve daha yüksek B_2O_3 içeriği ile hiçbir sorun teşkil etmemektedir. tisa^ sorun genelde % 32'nin altındaki B_2O_3 içeriği ile kaba konsantredir. Üretilen konsantrenin yaklaşık % 75'ini oluşturan bu up konsantrenin yeni bu işlemlerle zenginleştirilmesi en uygun yol olarak görülmektedir.

Kaba konsantrenin yapısını tanıyabilmek için eski ve yeni konsantratör tesislerinden numuneler alınmış ve değişik elek fraksiyonlarına ayrılarak herbir fraksiyonun B₂O₃ içeriği analizle bulunmuştur. (Tablo 3, 4, 5, 6)

Tablo 3: Eski Tesis Skraber Çıkışı Elek Analizi

Elek Ebadı, mm	% Elek Üstü	% B ₂ O ₃
+6	17,49	31,58
-6+3	37,42	32,15
-3+1	30,78	32,03
-1+0,5	6,71	33,10
-0,5+0,038	4,35	32,72
-0,038	3,25	22,07
TOPLAM	100,00	31,77

Tablo 4 Eski Tesis Skraber Çıkışı + 1 mm Kaba Konsantrenin Elek Analizi

Elek Açıklığı (mm)	Miktar	B203	Verim	Küm. V.
+ 6	24.46	31.36	23.53	100 00
-6 + 3	42.73	32.91	43.14	76 47
-3 + 1	31.90	33.16	32.45	33.33
-1	0.91	31.42	0 89	0.89
+ 1 mm	99.09	32 61		
-1 mm	0.91	31.42		
Toplam	100	32.60	100	

Tablo 5: Yeni Tesis Skraber Çıkışı Elek Analizi

Elek Ebadı, mm	% Elek Üstü	% B ₂ O ₃
+6	9,91	27,73
-6+3	26,54	31,40
-3+1	25,72	33,66
-1+0,5	4,96	34,80
-0,5+0,038	5,86	34,24
-0,038	27,01	13,59
TOPLAM	100,00	27,14

Tablo 6 Yeni Tesis Skraber Çıkışı + 1 mm Kaba Konsantrenin Elek Analizi

Elek Açıklığı (mm)	Miktar	B,0,	Verim	Kum V
+ 6	18.29	29.54	16 58	100 00
-6 + 3	44.05	32.77	44 31	83 42
- 3 4 I	34.14	33 87	35 49	39 11
- 1	3.52	33 47	3 62	3.62
+ 1 mm	96.48	32 55		
- 1 mm	3.52	33 47		
Toplam	100	32 58	100	

Tablo 3, 4, 5 ve 6 incelendiğinde şu hususlar göze çarpmaktadır;

- Eski tesiste skraber çıkışı urunde + 6 mm malzeme fraksiyonu % 17,49'a tekabül ederken bu oran yeni tesiste % 9,91 civandır. Yeni tesiste gerek kırma ünitesindeki değişiklikler ve gerekse de skraber ünitesinin 12 hücreye çıkarılması buna en büyük etkindir

-Yeni tesiste eski tesise ilaveten 6 skraberin hücrelerinin daha bulunması özellikle montmonlonit tipi killerin kolayca disperse olmasına imkan sağlamaktadır. Kırka'da mevcut siklonlar 38 mikrona kil kesme düşüncesiyle dizayn edilmiştir. Tablo değerleri incelendiğinde yeni tesiste 38 mikron altı malzeme % 27, eski tesiste ise % 3,25 olmaktadır.

-Yeni tesiste tinalın aşındırma sonucu ufalanmasından dolayı kayıplar artmakta fakat kaba konsantrede baz tenöre genellikle ulaşabilmektedir. Bu durum eski tesiste zordur. Elde edilen kaba konsantre ya yeni tesise tekrar beslenip ikinci bir yıkamadan geçirilmeli veya alternatif ilave bir zenginleştirme yöntemine tabi tutulmalıdır

Bu düşünceyle Müessese Konsantratör ünitesi, eski tesis kab. konsantre bandının olduğu bölgede jig çalışması t. iletmiştir.

2.2. Jig Denemeleri

Jigler mineraller arası yoğunluk farklarını esas alarak geliştirilen ekipmanlar olduğu için, öncelikle kaba konsantre içinde yer alan kıl, tinal, ileksit v.b. için yoğunluk değerleri Bor Ürünleri Araştırma Dairesi Laboratuvarlarında mevcut piknometre kullanılarak ölçülmüş ve ayrıca ayırma kntenne göre hafif mineral (tinal) ile diğer minerallerin birbirinden ayrılma faktörleri hesap edilmiştir (Tablo 7)

Ayrılma Faktörü, K,

$$K = \frac{p_s}{p_H} \cdot K, \text{ Konsantrasyon kriteri,}$$

f_A , Ağır mineralin yoğunluğu,

p_H , Hafif mineralin yoğunluğu

p_s , Suyun yoğunluğu,

Taggart tarafından geliştirilen Konsantrasyon Knten (K), şu şekilde yorumlanmaktadır. Eğer, $K > 2,5$ ise ayırım 100 mikrona kadar kolayca gerçekleşmektedir $K > 1,75$ ise ayırım 200 mikrona kadar gerçekleşmektedir, $K > 1,5$ ise ayırım 1,5 mm'ye kadar olanaklı fakat zordur. $K > 1,25$ ise

ayının in tanelerde orta basanda olanaklıdır K < 1,25 jigleme ile ayının olanaksızdır

Tablo 7 Kaba Konsantredeki Minerallere Ait Yoğunluk ve Tinkale Gore Ayırma Faktörü (K) Değerleri

Numune Adı	Yoğunluk	K Faktörü
Siyah kayaç, + 1mm	2,22	1,74
Beyaz kıl, + 1mm	2,59	2,27
Yeşil kıl, + 1mm	2,53	2,19
Siyah cevher, + 1mm	1,78	M i
Üleksit	1,95	1,36

Tablo 7'da venen K değerleri incelendiğinde,

-Tuvenan cevher içimde yer alan siyah kayaç, aşındırma yıkama devresinde disperse olmamakta dolayısıyla daha çok kaba konsantre içerisinde yer almaktadır, fakat 1,74 olan K değeri bu tip minerallerin jigleme ile ayrıştırlıp kıl ile birlikte hareket edeceğim göstermiştir Ayrıca, yapılan kimyasal analizlerde, bu öp cevherlerde B₂O₃ içeriğinin % 7-14 arasında değiştiği, dolayısıyla killeri de birlikte atılmasının bir avantaj teşkil edeceği yönündedir

- Tuvenan cevher içinde yer alan siyah cevher, aşındırma yıkama devresinde benzeri gibi davranmakta dolayısıyla jigleme sırasında tınkal ile birlikte hareket edecektir

- Tuvenan cevher içinde yer alan üleksit cevherinin aşındırma yıkama ortamında disperse olması zordur, dolayısıyla kaba konsantre içimde yer alacaktır Ancak bu tip cevherlerin yoğunluğu tınkale yakın olduğu için jigleme sırasında tınkal ile birlikte hareket edecektir

-Kolayca disperse olabilen montmorillonit tipi killerin dışındaki dolomit tipi mineraller, aşındırma ortamında zor disperse oldukları için kaba konsantre içimde rastlanmaktadır Ancak killeri yoğunluk farkından dolayı tınkal ile farklı yataklama oluşturacaktır

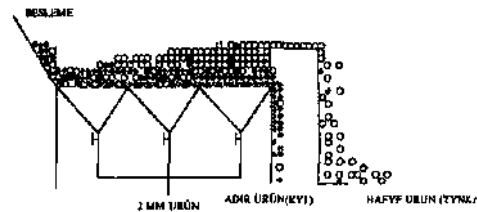
Çalışmalarda 100 kg/saat kapasiteli pilot çapta bir jig kullanılmıştır Tablo 8'de elek analizi ve % B₂O₃ dağılımı venen kaba konsantrede 6 mm üzen malzeme % 27 civarındadır Bu da, eski tesisteki kırma ünitesi ve ayrıca aşındırma ile yıkama ünitesinde sıkıntılar olabileceği anlamındadır

Kaba konsantre içindeki kıl miktarının fazla olması sebebiyle deneme kesintiye uğramakta ve hafif tanelen (tınkal) üst taşar olarak alındığı bölgeden kıl

karışmaktadır Kısa surede fark edilen bu olumsuzluk nedeniyle Şekil 1'de gösterilen jig çalışma şekli benimsenmiştir Böylece sürekli çalışma imkanı sağlanarak, hafif tanelen oluşan jig yatağının üst zonuundan alınması sağlanmıştır

Tablo 8 Jig Denemelerinde Kullanılan Kaba Konsantreye Ait Elek Analizleri

Elek Açıklığı mm	Miktar %	B,Oj %	Venn %	Kum V %
-15+12	1 13	15 89	0 62	10000
-12+10	3 08	29 62	3 15	99 38
-10+8	11 00	28 22	10 80	96 22
-8+6	13 25	27 79	12 83	85 42
-6+4	30 61	28 71	30 58	72 59
-4+2	28 68	30 53	30 47	42 01
-2+1	7 94	31 36	8 66	11 54
-1+0.5	0 68	32 14	0 75	2 88
-0.5+0.038	0 68	31 49	0 75	2 12
-0.038	2 95	13 29	1 38	1 38
+6	28 46	27 68		
-6+1	67 23	29 80		
-1+0.038	1 36	31 82		
-0.038	2 95	13 29		
Toplam	100	28 74		



Şekil 1 Denemelerde kullanılan jig çalışma prensibi

22 1 -10+1 mm Kaba Konsantrenin Jiglenmesi Denemeien

Jig denemelerinde, A ünitesi , 3A bandından kaba konsantre beslemesi yapılmış ve 2 mm'lik jig eleği kullanılmıştır Jigleme sırasında ağır malzeme (kıl, dolomit) 10 mm açıklığı (jig kıl yatağı) ölçülerek hesaplanmıştır) orta çıkıştan alınırken hafif malzeme (tınkal, üleksit) üst taşardan alınmıştır Analiz sonuçları ve venn değerleri Tablo 9'da verilmiştir

Tablo 9 Jig Denemelerine Ait Toplu Sonuçlar

Deneş No:	1	2	3	4	5	6
Tane irilimi mm	- 10 + 1	- 10 + 1	- 10 + 1	- 10 + 1	- 10 + 6	- 10 + 6
Besleme Miktan %	100	100	100	100	100	100
Besleme TenÖrü % B ₂ O ₃	30.89	30 89	30.89	30 89	28.95	29 27
Konsantre Tenoru % B ₂ O ₃	33.80	32.65	32.85	32,78	32.18	32.90
Alt Ürün Tenörü % B ₂ O ₃	31 02	31 02	31.02	31 02	26.17	26 17
Atık Tenörü % B ₂ O ₃	14.79	12.15	8.99	9,34	15.54	13 90
Alt Ürün Miktan %	8.67	8 67	8.67	8 67	1.80	1.69
Konsantre Miktan	77.29	83 43	83.78	83 92	79.44	79,80
Jig Verimi	84.57	88 19	89 10	89 05	88.30	89.70
Alt Çıkış Birleş. Verim %	93.28	96.89	97,80	97 76	-	-

Tablo 10: Eski ve Yeni Tesise Ait Kaba Konsantrenin Elek Analizi Sonuçları

Tesis Tipi	Eski			Yeni		
	Miktar %	Tenor % B ₂ O ₃	Verim %	Miktar %	Tenor % B ₂ O ₃	Verim %
- 15 + 12	0.89	31.05	0 94	0 30	33 40	0.33
- 12 + 10	4 30	30 14	4.43	4 03	29 79	3.90
- 10 + 8	10 62	28 28	10.26	8 28	28 78	7 74
- 8 + 6	15.81	28 60	15 44	9.68	29.77	9 36
- 6 + 4	30.54	28 83	30 07	23 22	29.95	22.58
- 4 + 2	27 29	30 41	28 34	35.31	32.00	36.69
- 2 + 1	5 54	31 67	5 99	13.29	33 05	14.26
- 1 + 0.5	1.16	32 20	1.28	2.93	33.70	3.21
- 0.5 + 0.038	1 08	31 68	1 17	0.97	33.58	1.06
- 0.038	2.77	22 il	2 08	1.99	13.88	0.90
+ 6 mm	31 62	28 77		22 29	29.45	
- 6 + 1 mm	63 37	329 76		71.82	31.53	
- 1 + 0.038 mm	2 24	31 95		3 90	33.67	
- 0 038 mm	2.77	22 11		1 99	13.88	
TOPLAM	100 00	29 28	100 00	100 00	30.80	100 00

222 -10+6 mm Kaba Konsantrenin Jiglenmesi Denemeleri

Kaba Konsantre 6 mm'lık elekten geçirilerek, sadece +6 mm'lik üründen jigleme denemeleri yapılmıştır. Malzeme dar aralıkta sınırlandırılarak diğer denemelerle olan farklılıkları araştırılmıştır.

3 SONUÇLAR

1 Tablo 10'daki eski tesis (3A bandı ürünü) ve yeni tesis (3B bandı ürünü) kaba konsantre elek analizleri incelendiğinde, eski tesiste malzemenin % 31,62'sinin ve yeni tesiste ise % 22,29'unun 6 mm üzeri olduğu görülmektedir. Bu değerler beslemeye, göre

değişkendir, fakat genelde yeni tesiste kırma ünitesi eski tesise göre daha efektif çalışmaktadır.

2 Yine Tablo 10'dan görüleceği gibi yeni tesiste aşındırıcı yıkama ile disperse olabilecek killer için aşındırıcı ortamda yıkama süresi ve hücre sayısı yeterli olmaktadır. Ayrıca Tablo 3 ve Tablo 4'te yer verilen eski ve yeni tesis ile ilgili aşındırıcı yıkama (skraber) ortamı çıkışı elek analizi ve her fraksiyon için % B₂O₃ tenorları, literatürde killer için öngörülen serbestleşme boyutu olan 38 mikron için incelendiğinde eski tesiste 38 mikron altı malzeme miktarı % 2-3 ve % B₂O₃ tenoru % 22, yeni tesis için ise malzeme miktarı %27 ve tenoru % 13,89

olmaktadır. Sonuç olarak, yeni tesisle daha fazla kıl disperse olmaktadır.

3. Eski tesis kaba konsantre jigleme denemeleri, ilk olarak orta çıkışsız gerçekleştirilmiştir. Sadece hafif ürün (tınkal) ve elek altının alındığı denemeler, zamanla yataktaki ağır minerallerin artması neticesinde üst taşara karışması sonucu kesikli çalışmayı mecbur kılmış dolayısıyla uygun görülmemiştir.

4. Kaba konsantrenin direkt jiglemesi sırasında, kil minerallerinin oluşturduğu yatak kalınlığı dikkate alınarak, orta çıkıştan killerin alınabileceği, denemelerde 8,5 mm olarak en uygun sonucun alındığı bir açıklık tesbit edilmiştir. Jig denemeleri sırasında beslenen malzemede zaman zaman rastlanan 12 hatta 14-15 mm'lik kılı malzemenin orta açıklığı tıkanması sebebiyle oluşan aksaklıklar dışında genelde vardiya süresince kesintisiz çalışılmıştır. Deneme sonuçları değerlerinden de görülebileceği gibi % 32 B₂O₃ tenörüne % 85-90 verimle rahatlıkla ulaşılabilmektedir. Ayrıca jig eleği altı olan malzemede tesiste tekrar değerlendirileceği için verim % 90 veya daha yukarıda seyir edebilecektir.

5. Daha sonraki jig denemelerinde malzeme 6 mm'lik elekten geçirilerek 6 mm üzen malzeme sisteme beslenmiştir. Bu durum, jigler yoğunluğu birbirine yakın tanelerde, dar tane boyutu aralığında daha efektif çalıştığı için düşünülmüştür. Genelde verim yükselmesine rağmen tercih edilecek farklılık olmamıştır.

6 + 10 mm ürünün, jigleme sırasında orta çıkışta tıkanıklığa sebebiyet vermesinden dolayı, malzeme 10 mm'lik elekten on elemeden geçirilmiştir. Bu şekilde yapılan denemelerde vardiya sonuna kadar kesintisiz çalışılabilmiş ve % 32 B₂O₃ tenörüne % 85-90 verimde ulaşılmıştır. Ayrıca jig eleği altı olan malzeme de tesiste tekrar değerlendirileceği için verim %90 veya daha yukarıda seyir edebilecektir.

4 ÖNERİLER

1. Tesiste yaptığımız gözlemlerde, aşın besleme ve standart çalışma değerlerin Jen sapmaları bulunmaktadır. Aşındırıcı yıkama ünitesine gönderilen cevher 6 mm veya 10 mm altı olması gerekirken, 12 hatta 15 mm'lik cevhere rastlamak mümkündür. Dolayısıyla özellikle eski tesis kırma ünitesindeki merdaneii kırıcının işlahı düşüncesindeyiz.

2. Açık ocak madenciliği yapılan Kırka Boraks işletmesi Muessesesi'nde, cevher içerdiği kıl ve benzer malzemelerin farklılık arz etmesinden dolayı zaman zaman selektif çalışılmaktadır. Genellikle, sertliği yüksek olan dolomit tıpi kayaçların yıkama ünitesinde işlenmesi mümkün olmadığı için ya tesise beslenmemekte veya çift yıkama ile sonuca gidilmeye çalışılmaktadır. Bu durum, hem boraks kaçaklarını artırmakta hem de tesis kapasitesini yan yana düşürmektedir. Soruna çözüm olarak, bıncı yıkama sonucu elde edilen ürün 1 mm'lik elekten geçirilerek, 1 mm üzeri ürün direkt jiglemeye verilebilir. Jigleme sonucu oluşan orta ürün atık olarak atılırken üst taşar kaba konsantre olarak alınabilir ve jig tabanından alınan -I mm ürün, klasifikatörlere gönderilen skraber çıkışı elek altı ile birleştirilebilir.

3. Konsantrator'de yeni tesis skraber ünitesi 12 hücreden oluşmakta, tesise verilen her türlü cevher bu tip yıkamaya maruz bırakılmaktadır. Aşındırıcı yıkama esnasında killeri ile birlikte tınkal de parçalanmakta uzun aşındırma süresi içinde tınkalde disperse olmaktadır. Alternatif olarak, malzeme -10 mm'ye kırıldıktan sonra eski ve yeni tesiste ayrı ayrı 6'lık skraber devresine venlererek killerden yıkanmalı, her iki tesis skraber çıkışları) mm/hk elekten elendikten sonra ortak bir 6'lık skraber devresine tekrar yıkama için beslenmelidir. Skraber çıkışı 1 mm'lik elekten elendikten sonra elek altı siklonlara gönderilebilir. Elek ustu ise kaba konsantre olarak alınabilir. Böylece ince malzemenin sirkülasyonu önlenerek hem daha efektif bir aşındırma ortamı sağlanır, hem de boraks kaçakları azaltılarak verim yükselmiş olur. Alternatif akım şeması Şekil 2'de verilmektedir.

4. Açık ocaktan gelen cevher içindeki killeri montmorillonit tıpi yanı sertliği 1-2 olduğunda, yeterli sayıda skraber ünitesinde, cevherden yıkanmaları mümkündür. Bu tip cevherlenn zenginleştirilmesinde alternatif akım şemasında verilen zenginleştirme sistemi ile istenilen konsantre tenoru tutturulabilir. Ancak dolomit tıpi sertliği 3-4 olan malzemelerin cevherden yıkanıp uzaklaştırılması mevcut sistemde mümkün değildir. Bu tıpi malzemeler; cevher içinde dolomitin yanında montmorillonit tıpi killerin de bulunması sebebiyle, 10 mm altına kırılıp, eski ve yeni tesiste 6'lık skraber devresinde yıkandıktan sonra 1 mm'lik elekten geçirilerek, elek altı siklonlara, elek ustu ise yoğunluğa göre zenginleştirme yapan jig beslenmelidir. Jigdc, jig eleği altı siklonlara beslenirken, jig taşarından lülf muti olarak tınkal konsantresi ve orta çıkıştan isc ağı III un olan dolomit

Türkiye 15 Madencilik Kongresi / 15th Mining Congress of Turkey, Güyagülcü, Ersayın İlgen (eds) (1997 ISBN 975-395-216-3)
SES ÖTESİ DALGALARIN KOLEMANİT ARTIKLARININ ZENGİNLEŞTİRİLMESİNDE
KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI

AN INVESTIGATION ON THE USE OF ULTRASONIC WAVES FOR THE ENRICHMENT OF
COLEMANITE TAILINGS

E SÖNMEZ

Osmangazi Üniversitesi, Müh. Mim. Fak., Maden Mühendisliği Bölümü, Eskişehir

H ÖZDAĞ

Osmangazi Üniversitesi, Müh. Mim. Fak., Maden Mühendisliği Bölümü, Eskişehir

M. SAVAŞ

Eubank Emet Kolemanit İşletmesi Müessesesi Müdürlüğü, Kütahya

ÖZET: Bu çalışmada, endüstride çoğunlukla metal yüzeylerinin temizlenmesinde kullanılan ses ötesi dalgaların cevher yüzeylerine yapışan kil taneciklerinin uzaklaştırılmasında kullanımı araştırılmıştır. Bu amaçla, yaklaşık %23 B₂O₃ tenörlü Emet Kolemanit İşletmesi artıkları önce 'suda bekletme + mekanik dağıtma' yoluyla ön temizleme işlemine tabi tutulmuş, sonra ultrasonik banyo deneyleri yapılarak ses ötesi dalgaların kilin uzaklaştırılmasındaki etkisi araştırılmıştır. Farklı sürelerde ve farklı pulp yoğunluklarında yapılan deneylerle bu parametrelerin zenginleştirmeye etkileri belirlenmiştir. Optimum şartlarda deney tekrarlanarak kazanılan konsantrelerdeki As ve Fe içerenleri tespit edilmiştir.

ABSTRACT: In this study, the removal of clay particles which stick on ore surfaces is investigated by using ultrasonic waves - a technique usually employed by the industry for cleaning metal surfaces. For this purpose, tailings of Emet Colomanite Works, which has a grade of approximately 23% B₂O₃ was pre-washed by means of "water absorption+mechanical dispersion" method, and then by conducting ultrasonic bath experiments the effect of ultrasonic waves on the removal of clay was investigated. Bathing time and pulp densities were varied during the experiments, and the effects of these two parameters on enrichment were examined. Experiments were repeated under optimum conditions, As and Fe contents of the concentrates were determined.

1 GİRİŞ

Kolemanit cevherlerinin zenginleştirilmesinde kullanılan en yaygın ve ucuz yöntem, mekanik dağıtmadan sonra yıkama yoluyla cevher minerallerinin kilden ayrılmasıdır. Kilin cevher mineralleri üzerine yapışması, bu yöntemde daha yüksek tenörlü konsantreler kazanılmasını engellemektedir (Sönmez ve Aytekin, 1992, Girgin ve Erkal, 1992). Akım şemasında da görüleceği üzere Emet Kolemanit İşletmesi Konsantrator Tesisinde de yıkamadan sonra eleme yoluyla cevher kilden ayrılacak şekilde konsantre elde edilmektedir (Ek 1). Tesise beslenen malzemenin yaklaşık %53'ü artık olarak atılmaktadır. Bu artıkların %88'i kaba, %12'si ince artıktır (Aytekin ve Badruk, 1992). Şu anda göletlerde 1.5 milyon ton civarında artık olduğu lalının edilmektedir. Bu çalışmada, yaklaşık %23 B₂O₃ içerikli gölet artıklarından, 'suda bekletme+ mekanik dağıtma'nın ardından cevher

yüzeylenen yapışan kilin ultrasonik banyoda uzaklaştırılmasıyla satılabilir konsantreler kazanılması amaçlanmıştır.

2. MALZEME VE YÖNTEM

2.1 Malzeme

Deneylerde kullanılan numuneler Eubank Emet Kolemanit İşletmesi konsantrator tesisi eski artık göletinden alınmıştır. Gölet ağırlığı %23-24 B₂O₃, %0.16 As, %0.73 Fe içermektedir. Numunenin element analizi ve dağılımları Tablo 1'de verilmiştir.

2.2 Yöntem

Zenginleştirme çalışmalarında, cevher numunesi önce suda bekletilmiş daha sonra mekanik dağıtmaya tabi tutulmuştur. -0.045 mm altı atılarak şlamdan tenörlenen numune ultrasonik banyoya alınarak

deneylere devam edilmiştir. Böylece kilinden kısmen arındırılmış ve şlamı atılmış numunede ses ötesi dalgaların etkisini görmek imkanı bulunmuştur. Farklı surelerde ve pulp yoğunluklarında deneyler yapılarak bu parametrelerin zenginleştirmeye etkilen belirlenmiştir. Deneylerde "Bandelin" marka, 5 litrelik 240 W gücündeki laboratuvar tıpi ultrasonik banyo cihazı kullanılmıştır.

Tablo 1 Numunenin yaş elek analizi sonuçları ve B₂O₃ dağılımları (Sönmez ve Savaş, 1994)

Tane iriliği (mm)	% Ağırlık	Küm EA-%	% B ₂ O ₃	% Dağılım
-5.00 + 4.00	4.88	100.00	31.53	6.43
-4.00 + 2.80	5.10	95.12	33.30	7.09
-2.80 + 2.00	3.97	90.02	34.36	5.70
-2.00 + 1.00	6.71	86.05	35.54	9.96
-1.00 + 0.50	8.67	79.34	33.30	12.06
-0.50 + 0.355	6.23	70.67	29.11	7.57
-0.355 + 0.250	13.26	64.44	34.52	19.12
-0.250 + 0.125	5.07	51.18	33.47	7.09
-0.125 + 0.090	3.52	46.11	30.17	4.44
-0.090 + 0.063	6.39	42.59	28.21	7.53
-0.063 + 0.045	2.80	36.20	25.30	2.96
-0.045	33.40	33.40	72.1	10.05
Toplam	100.00		23.94	100.00

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Suda Bekletme + Mekanik Dağıtma Deneylen

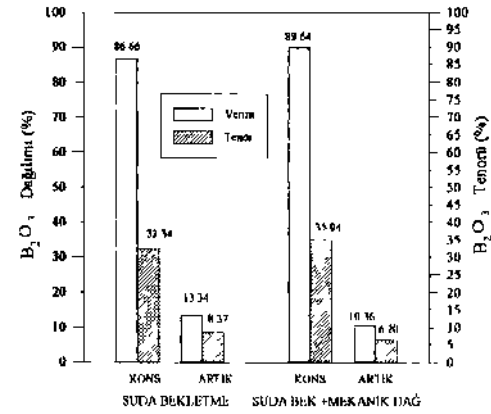
Tablo 1'deki yaş elek analizi sonuçlarından da görüldüğü gibi -0.045 mm altındaki malzeme ağırlıkça %33.40 oranındadır ve %7.21 B₂O₃ içeriklidir. Bu fraksiyonun atılmasıyla bir on zenginleştirme sağlanabileceği açıktır. Bu nedenle suda bekletme+mekanik dağıtmanın ardından 0.045 mm attı ayrılarak -4.0+0.045 mm fraksiyonu on konsantre olarak kazanılmıştır. Suda bekletme ik suda bekletme+mekanik dağıtma deneylerine ait deney şartları ve sonuçları Tablo 2 ve Şekil 1'de verilmiştir.

Deney şartları

Malzeme miktarı	1000 g
Besleme tenoru	%23-24 B ₂ O ₃
Tane iriliği	-0.40 mm
Pulp yoğunluğu	%60 K
Suda bekletme süresi	2 saat
Karıştırma süresi	15 dak
Karıştırma hızı	. 950 dev/dak

Tablo 2 Suda bekletme + mekanik dağıtma deneylerinin toplu sonuçları

Suda bekletme			
Tane iriliği (mm)	% Ağırlık	% B ₂ O ₃	% Dağılım
-4.0 + 0.045	62.70	32.34	86.66
-0.045	37.30	8.37	13.34
Toplam	100.00	23.65	100.00
Suda bekletme+mekanik dağıtma			
-4.0 + 0.045	60.50	35.04	89.64
-0.045	39.50	6.20	10.36
Toplam	100.00	23.40	100.00



Şekil 1. Suda bekletme+mekanik dağıtma deneylerinde verim-tenör ilişkisi

Suda bekletmeden sonra kıl atılmasıyla %32.34 B₂O₃ tenorlu on konsantre %86.66 verimle kazanılmıştır. Suda bekletme + mekanik dağıtmanın ardından kıl atılmasıyla -0.045 mm'lik fraksiyon miktarında %2.17'lik bir artış olmuş, konsantrenin B₂O₃ tenörü de %35.04'e yükselmiştir.

3.2 Ultrasonik Banyo Deneylen

Suda bekletme+mekanik dağıtma sonucunda şlamdan (-0.045 mm) temizlenmiş numune ile ultrasonik banyo deneylen yapılmıştır. Bu deneylerde ultrasonik banyo süresi ve pulp yoğunluğunun zenginleştirmeye etkilen belirlenmiştir. En iyi sonucun alındığı şartlarda As ve Fe içeriklerini belirlediği deneyler yapılmıştır.

»3.2.1. Ultrasonik Banyo Süresinin Etkisinin Belirlendiği Deneyler

Deney şartları:

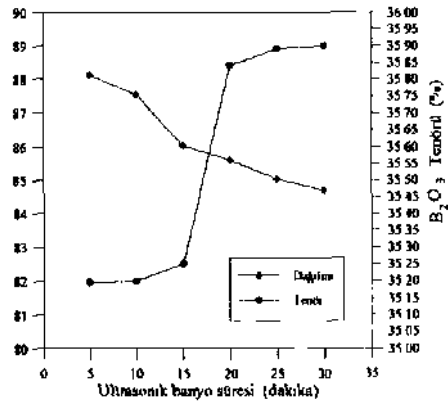
Malzeme miktar	:400 g
Besleme tenörü	: %35 B A
Tane iriliği	:-0.40+0.045 mm
Pulp yoğunluğu	: %60 K
Suda bekletme süresi	: 2 saat
Karıştırma süresi	: 15 dak
Karıştırma hızı	: 950 dev/dak
Ultrasonik banyo süresi	:5, 10, 15, 20, 25, 30 dak

Deney sonuçları:

Tablo 3. Değişik sürelerdeki ultrasonik banyo deneyleri sonuçları

Süre	Ürünler	%A	»/OBA	%Dağılım*
5 dak	Konsantre	58.75	35.18	88.11
	Artık Mİ	41.25	6.77	11.89
	Toplam	100.00	23.46	100.00
10 dak	Konsantre	58.25	35.20	87.54
	Artık I-H	41.75	6.98	12.46
	Toplam	100.00	23.42	100.00
15 dak	Konsantre	57.00	35.24	86.03
	Artık I-n	43.00	7.59	13.97
	Toplam	100.00	23.35	100.00
20 dak	Konsantre	55.50	35.86	85.60
	Artık I-II	44.50	7.52	14.40
	Toplam	100.00	23.25	100.00
25 dak	Konsantre	55.00	35.87	85.28
	Artık MI	45.00	7.71	14.96
	Toplam	100.00	23.20	100.00
30 dak	Konsantre	55.32	35.90	84.70
	Artık I-n	44.68	8.04	15.30
	Toplam	100.00	23.45	100.00

* Beslenen mala göre hesaplanmış değerler



Şekil 2. Banyo süresine bağlı olarak B₂O₃ tenör ve dağılımının değişimi

3.2.2. Pulp Yoğunluğu Etkisinin Belirlendiği Deneyler

Deney şartları:

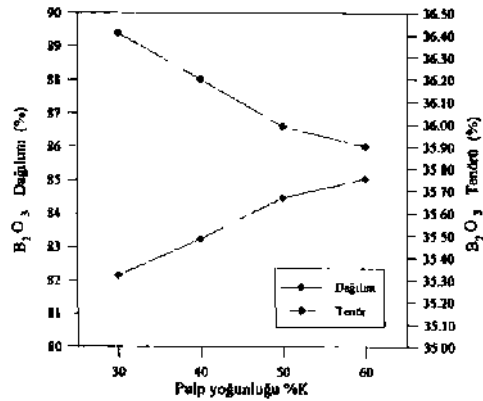
Malzeme miktar	.400 g
Besleme tenörü	: %35 B ₂ O ₃ ,
Tane iriliği	• -0.40 + 00.45 mm
Suda bekletme süresi	2 saat
Karıştırma süresi	: 15 dak
Karıştırma hızı	: 950 dev/dak
Ultrasonik banyo süresi	: 30 dak
Pulp yoğunluğu	. 30, 40, 50, 60% K

Deney sonuçları:

Tablo 4. Değişik pulp yoğunluklarında yapılan ultrasonik banyo deneyleri sonuçları

%K	Ürünler	%A	%B ₂ O ₃	%Dağılım*
30	Konsantre	52.78	36.42	82.15
	Artık I-II	47.22	8.85	17.85
	Toplam	100.00	23.40	100.00
40	Konsantre	53.92	36.20	83.24
	Artık I-II	46.08	8.53	16.76
	Toplam	100.00	23.45	100.00
50	Konsantre	55.40	35.98	84.46
	Artık I-II	44.60	8.22	15.54
	Toplam	100.00	23.60	100.00
60	Konsantre	55.32	35.90	84.70
	Artık I-II	44.68	8.04	15.30
	Toplam	100.00	23.45	100.00

* Beslenen mala göre hesaplanmış değerler



Şekil 3. Pulp yoğunluğuna bağlı olarak B₂O₃ tenör ve dağılımının değişimi

3 2 3 As ve Fe içeriklerinin Belirlenmesi İçin Yapılan Deneyler

En iyi sonucun alındığı şartlarda deneyler tekrarlanarak As ve Fe içeriklen belirlenmiştir. Deney şartları aşağıda, deney sonuçları Tablo 5,6 ve Şekil 4'de verilmiştir.

Deney şartları

Malzeme miktar	400 g
Besleme tenoru	%23 B ₂ O ₃ , %0,16 As %0,73 Fe
Tane iriliği	-0,40 mm
Pulp yoğunluğu	%60 K
Suda bekletme süresi	2 saat
Karıştırma süresi	15 dak
Karıştırma hızı	950 dev/dak
Ultrasonik banyo süresi	30 dak

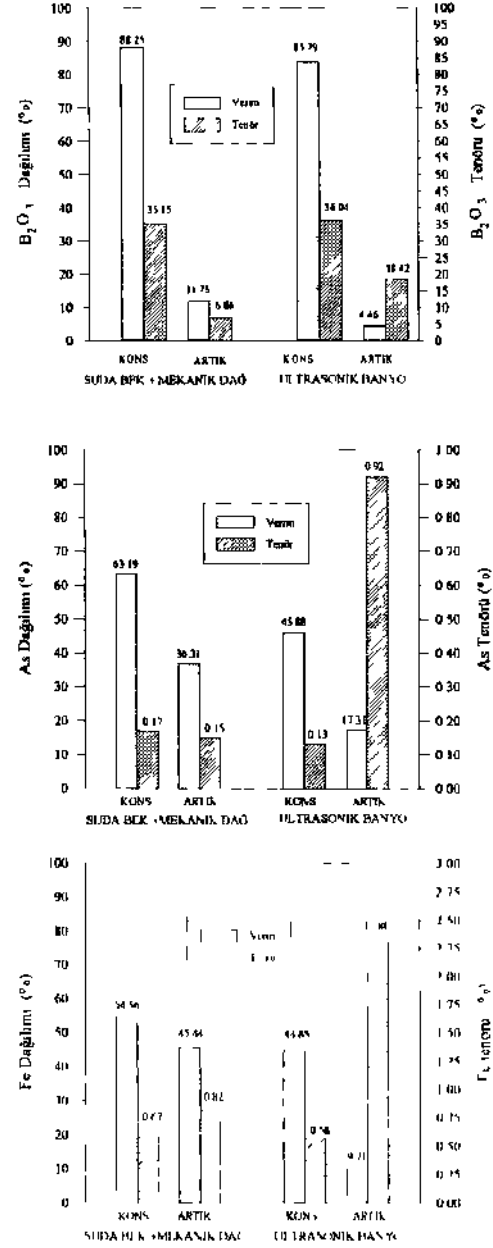
Bu çalışmalar sonucunda, ses dalgaları kullanılarak zenginleştirilmesinde kullanılması olumlu sonuçlar vereceği görülmüştür. Daha güçlü ultrasonik banyolarda daha iyi sonuçların alınması mümkündür.

4 SONUÇLAR

Suda iki saat bekletmenin ardından yapılan şam (-0,045 mm) atma deneyi sonucunda %32,34 B₂O₃ tenorlu bir konsantrane kazanılmıştır. Suda bekletme + mekanik dağıtım deneyi sonucunda konsantrane kütlesi %35,04 B₂O₃ ve %89,64 randımanla yüksektenorlu Asirik tenorunda azalma olmuş, bunun içinde belirgin bir azalma olmuştu. Ultrasonik banyo deneyi sonucunda %T>90 B₂O₃ tenorlu konsantrane, beslemeye göre %84,70 verimle kazanılmıştır.

Asirik ve demir çeliklerinin belirlenmesi için optimum şartlarda tekrarlanan deneyler sonucunda %36,04 B₂O₃ tenorlu konsantrane, beslemeye göre %83,79 verimle elde edilmiştir. Beslemedeki As miktarı %0,16'dan %0,13'e, Fe miktarı %0,73'ten %0,58'ciktir.

Deney sonuçları



Şekil 4 Suda bekletme + mekanik dağıtım ve ultrasonik banyo deneylerinde B₂O₃, As, Fe tenor ve dağılımları

Suda bekletme+mekanik dağıtmada karıştırma suresinin, ultrasonik banyoda ise banyo suresinin etkin parametreler olduğu görülmüştür. Düşük pulp yoğunluklarında biraz daha yüksek tenorlu konsantreler kazanılmıştır. Ancak yüksek pulp yoğunluklarında çalışma veriminin daha yüksek olacağı düşünüldüğünde %60 K. oranı uygun bir değer olarak kabul edilebilir.

KAYNAKLAR

Aytekin, Y, Badruk, M 1992 *hmet Kolemant Cevherinin Dekrepatasyon Yoluyla Zenginleştirilme Olanaklarının Araştırılması* IV Uluslararası Cevher Hazırlama Sempozyumu (20-22 Ekim) 549-562

Girgin, I, Erkal, F I 1992 *Ltbank Lmet Kolemant İmletmesi Artıklarının Konsantre Üretimi Amamla Değerlendirilmeli* IV Uluslararası Cevher Hazırlama Sempozyumu (20-22 Ekim) 599-608

Savaş, M, Sönmez, E 1994 *h.tıbank lmet Kolemant İşletmesi Cioie t Artıklarının Zenginleştirilme Olanaklarının Araştırılması* Osmangazi Üniversitesi, ^ B E Yüksek I isans Tezi

Sönmez, E, Aytekin Y 1992 *Kırka İnktil Cevherim ve Konsantresinin U<, kademeli hlokulasyon Yoluyla Zenginleştirilmesi* (IV Uluslararası Cevher Hazırlama Sempozyumu (20-22 Ekim) 751-764

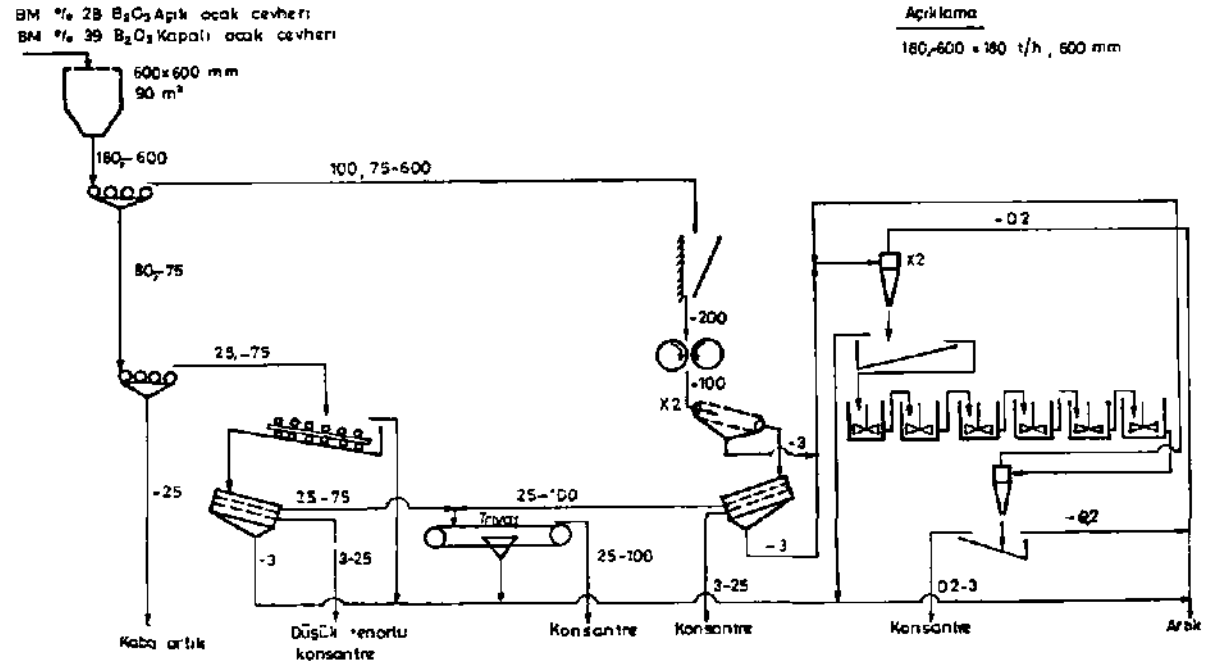
Tablo 5 As ve Fe içeriklerinin belirlenmesi amacıyla yapılan şlam atma deneyi sonuçları

Tane inliği (mm)	Ağırlık %	%B ₂ O ₃		%As		%Fe	
		Tenor	Dağılım	Tenor	Dağılım	Tenor	Dağılım
-4+0 045	59 45	15 15	88 25	0 17	61 19	0 67	5 4 %
-0 045	40 55	6 86	11 75	0 15	16 81	0 82	45 44
Total	100 00	2168	100 00	0 16	100 00	0 71	100 00

Tablo 6 As ve Fe içeriklerinin belirlenmesi amacıyla yapılan ultrasonik banyo deneyi sonuçları

Urunler	%A	%A*	%B ₂ O ₃			%As			%Fe		
			Tcilor	D-ifi	Daj>*	Tenor	Daft	DUE*	lcnor	Daft	l>.*-
Konsan!re Arlık	94'S S 05	56 45 1 (Kl	V> (14 18 42	97 15 2(>5	Kl 79 146	0 11 ()'J2	72 61 77 V/	45 FK 1711	(i 58	82 20 17X0	41 *> *> n
1 opldm	100 00	VMS	Ti)5	100(10	88? S	0 17	100 00	(>1 IV	0(>7	101) (M	51 .(

M(sicut u malı porc lics.t|>1 unius tkj'ulu



Ek Şekil 1 Etibank Emet Konsanträtör Tesisi Akım Şeması

İSTANBUL-ŞİLE BÖLGESİ KUMLARINDAN CAM KUMU ELDESİNİN ARAŞTIRILMASI

INVESTIGATION OF PRODUCING GLASS GRADE QUARTZ FROM İSTANBUL-ŞİLE SANDS

A. YERLİKAYA

Hacettepe Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü, Ankara

S. ERSAYIN

Hacettepe Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü, Ankara

I. BAYRAKTAR

Hacettepe Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü, Ankara

ÖZET: Bu çalışmada Şile Bölgesi kumlarından cam kumu kalitesinde bir ürünün elde edilebilirliği incelenmiştir. Yapılan mineralojik çalışmalar silisin yanısıra, cevherin bentonit ve rutil içerdiğini göstermiştir. Kimyasal analizler ayrıca az miktarda demir, krom ve zirkon gibi renk verici minerallerin bulunduğunu ortaya çıkarmıştır. Zenginleştirme amacıyla önce aşındırmak karıştırma işlemi takiben dekantasyonla kil fraksiyonu ayrılmıştır. Kum fraksiyonu üzerinde sallantılı masa, yaş ve kuru manyetik ayırma ile flotasyon testleri yapılmıştır. Fe₂O₃ tenörü açısından en iyi konsantre %0.033 tenörü ile kuru manyetik ayırma (Permroll) dan elde edilmiştir. Ancak bu işlemde kum boylu malzemenin %18 gibi yüksek bir oranı artığa gitmektedir. Bunun dışındaki en iyi konsantre flotasyonda elde edilmiştir (%98.07 SiO₂, %0.044 Fe₂O₃). Bu konsantrelerin birinci kalite cam kumu üretiminde kullanılabilirliği yüksek Fe₂O₃ içeriği nedeniyle mümkün görünmemektedir. Ancak seramik veya düşük kaliteli cam üretiminde kullanılabilir niteliktedir.

ABSTRACT: In this study, the possibility of obtaining glass grade quartz from Şile sands was investigated. Mineralogical studies indicated that the ore included bentonite and clay as its main gangue minerals. Chemical assays showed that the ore also contained small quantities of iron, chromite and zircon minerals. Prior to concentration studies, the clay was separated by attrition scrubbing followed by repeated decantation. Then, shaking table, dry and wet magnetic separation and flotation tests were carried on the sand fraction. The best concentrate in terms of its Fe₂O₃ content (0.033%) was achieved by the use of dry magnetic separation (Permroll). However, in this test 18% of sand material was discarded as waste. The second best was obtained from the flotation tests which provided a concentrate with 98.07% SiO₂ and 0.044% Fe₂O₃. It appears that it is not possible to use these concentrates for the production of first quality glass production. However it could be used in ceramics industry or lower quality glass production.

1. GİRİŞ

Ülkemizdeki cam ve seramik sanayinin gelişmesiyle birlikte doğal olarak bu alanda kullanılan hammadde tüketiminde de her geçen yıl önemli ölçüde artışlar olmaktadır.

Cam üretimi, kuvars veya silis kumu (SiO₂), soda (Na₂CO₃) ve kireç (CaO) kullanılarak yapılır. Soda, kuvarın düşük sıcaklıkta erimesini, kireç ise camın daha iyi kalitede olmasını sağlar. Cam yapıcı oksit olarak kullanılan kuvars ise, kum taşı, kuvarsit, pegmatit, hidrotema] kuvars ve saf kuvars kumu oluşumlarından elde edilmektedir. Kuvarın cam sanayinde kullanılabilmesi için belirli kimyasal, fiziksel ve mineralojik özelliklere sahip olması gerekir (Mills, 1983; Harben, 1992). Kuvars kumlarını zenginleştirmede en ekonomik yöntemler fiziksel zenginleştirme yöntemleridir. Yıkama, eleme, sınıflandırma, mekanik aşındırma,

flotasyon, manyetik ayırma, ve elektrostatik ayırma bunlar arasında sayılabilir. Bunun yanında maliyetleri yüksek olduğundan ancak özet amaçlı camların üretiminde uygulanan sülfürik, oksahk ve hidroflorik asitliç ve kılçıklama gibi kimyasal yöntemlerde mevcuttur (Mills, 1981; Murphy, 1983).

Ülkemizdeki kuvars kumu yatakları, kuvarsitlerin tektonizma ve metaformizma etkisiyle bozunmasıyla domlar halinde ve kuvars tanelerinin sedimentasyonu neticesi tabaka şeklinde bulunurlar. Rezervler genellikle İstanbul'da Yalıköy, Binkılıç, İnsaniye, Şile; Tekirdağ'da Safaalan; Adana'da Kozan ve Sinop'tadır (DPT, 1995).

İstanbul'a ortalama 50 km uzaklıkta bulunan ve Karadeniz kıyısında Kilyos köyü ile Terkos gölü arasında birincil olarak seramik kalitede kil üretmek

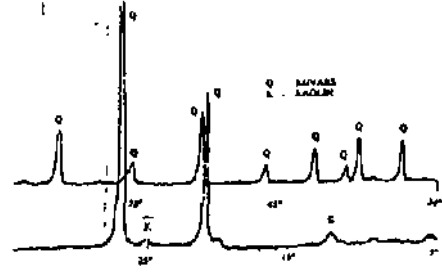
amacıyla işletilen çok sayıda açık işletme bulunmaktadır. Bu işletmelerdeki kil formasyonlarının alt ve üst zonlarında kömür ve kum tabakaları da yer almakta, bu ürünlerde zaman zaman pazarlanabilmektedir. Yaklaşık 20 km lik bir alana yayılan kum yalağının en önemli kısmını, bazı yerlerde sahilden 5 km içeriye devam eden ve yükseklikleri 20-30 m arasında değişen kum tepeleri oluşturmaktadır. Killi seviyenin üst kısmında yer alan ve bölgede beyaz kum olarak bilinen kumlu seviyeden üretilen ürün herhangi bir isteme tabii tutulmadan seramik sanayinde masse malzemesinde kullanılmaktadır. Bu malzemeden, bir zenginleştirme işlemine tabii tutularak daha değerli olan cam kumu kalitesinde kum üretilebileceği düşünülmektedir. Bu amaçla, kum içinde yer alan kil, demir, zirkon, titan ve krom minerallerinin ayrılması gerekmektedir.

2. NUMUNE ALMA VE KARAKTERİZASYON

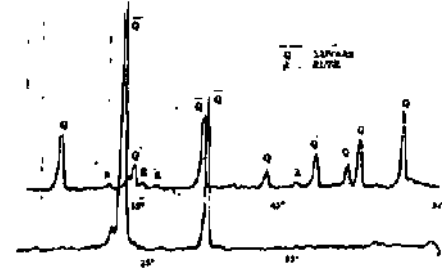
Bu çalışmaya baz teşkil eden numuneler bölgede bulunan iki adet stoktan alınmıştır. Her iki stoğun iki değişik noktadan dikey bir doğrultu boyunca herbiri yaklaşık 15 kg olan numuneler alınmıştır. Stokların yanal yüzeyleri boyunca ve daha önce açılmış taze yanal yüzeylerden tabandan tavana tarama yapılmıştır.

Bu çalışmada zenginleştirilmesi hedeflenen beyaz kumlu seviye, kıl seviyesinin üstünde yer almaktadır. Beyaz kumlu seviyenin üstünde ise ince örtü tabakasının hemen altında yer alan daha iri taneli sarı renkli başka bir kumlu seviye bulunmaktadır.

Cevherin mineralojik bileşimini belirlemek amacıyla, işlem görmemiş cevherin ve sallantılı masada elde edilen ağır ürünün XRD piklerinden faydalanılmıştır. Her iki numunenin XRD sonuçları Şekil-1 ve Şekil-2'de verilmiştir. Bu piklerden cevherin ana bileşeninin kuvars ve bentonit olduğu ve ağır minerallerin en önemli bileşeninin rutil olduğu anlaşılmaktadır. Kimyasal analizi ise il/il/cmeun ayrıtı az miktarda demir, krom ve /ti kon içerdiğini göstermektedir.



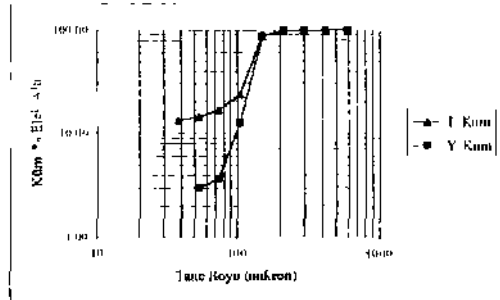
Şekil-1: Tuvenan Kumun XRD Sonuçları



Şekil-2: Sallantılı Masa Ağır Ürününün XRD Sonuçları

3. DENEY NUMUNELERİNİN HAZIRLANMASI

Laboratuvarlara getirilen toplam yaklaşık 60 kg'lık numune önce açık havada serilerek kurutulmuş, daha sonra karıştırılmıştır. Numune bölücülerle yaklaşık 1'er kg'lık deney numuneleri hazırlanmıştır. Zenginleştirme çalışmalarına geçilmeden önce, yaş eleme ile malzemenin boyut dağılımı belirlenmiştir (Şekil-3). Deneylerde kullanılan numunenin kimyasal analizi Çizelge-1'de verilmektedir.



Çizelge-1 Tuvenan ve Yıkamış Kum ile Slam Fraksiyonunun Kimyasal Analiz Sonuçları

	Tuvenan Kum (%)	Yıkamış Kum (%)	Şlam Fraksiyonu (%)
SiO ₂	91 820	97 595	55 431
Al ₂ O ₃	5 286	1 279	29 857
Fe ₂ O ₃	0 174	0 104	0 769
Cr ₂ O ₃	0 015	0 020	
TiO ₂	0 219	0 236	0 349
MgO	0 020	0 010	0 031
CaO	0 020	0 052	0 125
K ₂ O	0 385	0 330	1 086
Na ₂ O	0 039	0 021	0 031
ZrO ₂	0 053		0 021
Mj>0			0 040
P.O.		0 060	
LOI	t 946	0 289	11 794

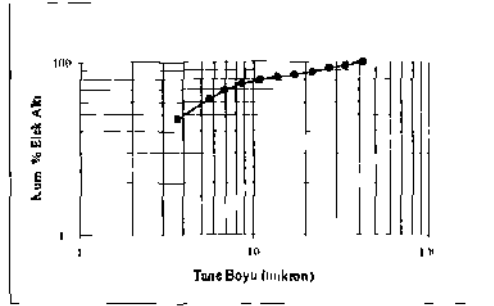
4 7 ENGİNLEŞTİRME DENEYLERİ

Cevherin zenginleştirilmesi için öncelikle kıl ve şlamın aşındırılmalı karıştırma ve sınıflandırma ile ayrılması gerekmektedir. Bu işlem sonucu kıl ve şlamı ayrılan numuneler üzerinde sallantılı masa, yaş manyetik ayırma, kuru manyetik ayırma ve flotasyon testleri yapılmıştır.

4 1 Aşındırılmalı Karıştırma ve Sınıflandırma Testleri

Şekil-3 len de görüleceği üzere numune (>0075 mm alımdır) kıl bowl mal/emenin ayrılması için numune Denver flotasyon hucresinde siddetli karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. 2000 d/dk karıştırma hızında %60-70 palpa yoğunluğu ve 15 dakika süreyle yapılan aşındırma işleminden sonra 5 aşamalı dekantasyon ve 25 (inul) inceleme ünitesi ile ilintisin son kademece ıskıl < 1 t/m u j i m t m n n u oklukça temiz olduğu görülmüştür. Müajitr ' tS' i m n kum fraksiyonunda lı lı t belit d u m u i ş l m n (i k s i y o n u n u n b o y u t t i v i m i n b e l i r l e n m i ş i m l e (o u H e r C o u n t c y c i l a y k u l l a n ı l m ı ş ı n k u m \ i , 1 m m f i a k s i y o n l a r ı n m b o v u l d a r ı l ı n d a n Ş e k i l 3 v t 4 ' h v e r i l m e k t e d i r . k u m v e ş l a m t i l l i v m i l m u n l m \ i i l a » ı l y e k \ i p i l m n , \ L i m a n a h / u o n m , l a n (, i a l g t l d e \ u m) m i ş i n ' s l i n m i \ i l i n ı s ı b e k l i d i f i l u n u n t u m m m A l O u u t ; m b ı y u k o l e u t t i t O ^ l l O v e k t)

11,1 D) [L1]1) ./ iL) o1srf nUi>tm> fili



Şekil-4 Şlam Fraksiyonunun Tane Boyu Dağılımı

4 2 Yaş Manyetik Ayırma Testi

Şlam fraksiyonu ayrılmış numunenin kullanıldığı bu testde Carpco Yüksek Alan Şiddetli Yaş Manyetik Ayırıcısı kullanılmıştır. Alan şiddeti önce 10 Tesla'ya ayarlanmış, manyetik olmayan ürün (konsantre) daha sonra 15 ve 20 Tesla değerlerinde tekrar manyetik uymadan geunluck temizlenmiştir. Çizelge-2'de verilen değerkiden de görülebileceği gibi manyetik mineralenin bu bolumu 1 aşamada tutulmuştur. Toplam malın %1 uvarında olmasına kailin manyetik ürün içinde az da olsa kuvars, ianelerinin kaldığı gözlenmiştir. Manyetik olmayan ürünün (konsantre) ise arzu edilen kalitede olmadığı belirlenmiştir. Bu ürünün kimyasal analizi Çizelge-3'te verilmektedir.

Çizelge-2 Yaş Manyetik Ayırma Testi Sonuçları

	Alan Şiddeti (Tesla)	Ağırlık (%)	Aparat
1. Manyetik Ürün	10	7 15	5000
2. Manyetik Ürün	15	1 06	6000
3. Manyetik Ürün	20	0 86	6000
Non Manyetik Ürün		85 14	9800
	Toplam	86 14	100 00

Çizelge-3: Yaş Manyetik Ayırma Konsantresi Kimyasal Analiz Sonuçları

	Carpco Manyetik Olmayan Ürün (%)
SiO ₂	97.050
Al ₂ O ₃	1.190
Fe ₂ O ₃	0.043
MnO	0.001
TiO ₂	0.120
MgO	0.010
CaO	0.020
K ₂ O	0.260
Na ₂ O	0.030
LOI	0.780

4.3. Kuru Manyetik Ayırma Testi

Kuru manyetik ayırma testi Permroll tipi yüksek gradyanlı sabit mıknatıslı manyetik ayırıcı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numune iki aşamalı olarak temizlenmiştir. Testin ilk aşamasında tambur hızı 100 dev/dk, İkinci aşamada ise 80 dev/dk olmuştur. Her iki aşamada da birer manyetik ürün ve ara ürün alınmıştır. Beslemenin %11.5'u toplam manyetik ürünü, %7.5'u da ara ürünü oluşturmuştur (Çizelge-4). Yapılan makroskopik incelemeler ince kuvarsin manyetik ürüne kaçtığını ve bu nedenle manyetik ürünün yüksek olduğunu göstermiştir. Olumlu bir gözlem ise muskovit tanelerinin de manyetik ürüne gitmesidir. Beslemenin %19'unun artığa gitmesine karşın, konsantre temiz bir görünüm vermemiştir. Konsantrenin kimyasal analizi Çizelge-5'te verilmektedir.

Çizelge-4: Kuru Manyetik Ayırma Test Sonuçları

	Ağırlık (W)	% Ağırlık
Manyetik olmayan ürün	629.35	80.93
1. Manyetik Örün	30.27	3.89
1. Ara Ürün	46.87	6.03
2. Manyetik Urun	59.31	7.63
2. Ara Urun	11.83	1.52
Toplam	777.63	100.00

Çizelge-5: Kuru Manyetik Ayırma Konsantresi Kimyasal Analiz Sonuçları

	Perm roll Manyetik Olmayan Ürün (%)
SiO ₂	97.390
Al ₂ O ₃	1.110
Fe ₂ O ₃	0.033
MnO	0.001
TiO ₂	0.060
MgO	0.010
CaO	0.010
K ₂ O	0.230
Na ₂ O	0.020
LOI	0.630

4.4. Sallantılı Masa Testi

Laboratuvar ölçekli Wilfley tipi masa kullanılarak gerçekleştirilen sallantılı masa testinde şlam fraksiyonu ayrılmış yaklaşık 4 kg numune kullanılmıştır. Masada ağır minerallerin iki ayrı renkte iki bant oluşturduğu gözlenmiştir. Ayırımın oldukça başarılı olduğu izlenimi elde edilmiş olmasına karşın konsantrede bir miktar muskovit bulunduğu gözlenmiştir. Bu nedenle sallantılı masa konsantresine ayrıca birde mika flotasyonu uygulanmasının uygun olacağı düşünülmüştür. Beslemenin %95.8'inin konsantreye geçtiği sallantılı masa testi ürünlerinin ağırlıkça dağılımı Çizelge-6'da ve konsantrenin kimyasal analizi Çizelge-7'de verilmektedir.

Çizelge-6: Sallantılı Masa Test Sonuçları

	Ağırlık (gr)	% Ağırlık
Konsantre	3800.00	95.83
Ara Ürün	46.28	1.17
Artık	118.94	3.00
Toplam	3965.22	100.00

Çizelge-7: Sallantılı Masa Konsantresi Kimyasal Analiz Sonuçları

	Sallantılı Masa Konsantresi (%)
SiO ₂	97.390
Al ₂ O ₃	1.050
Fe ₂ O ₃	0.047
MnO	0.001
TiO ₂	0.070
MgO	0.010
CaO	0.020
K ₂ O	0.270
Na ₂ O	0.060
LOI	0.550

4.5. Flotasyon Testleri

Flotasyon testleri şlamı atılmış numunelerle gerçekleştirilmiştir. Bu testlerde numunenin mika içerdiği göz önüne alınarak Önce mika flotasyonu ve bunu takiben de demir, titan, zirkon ve krom minerallerini yüzdürmeye yönelik flotasyon İşleminin yapılması düşünülmüştür. Ayrıca flotasyon öncesi asit ve bazik liçin etkisi de incelenmiştir. Flotasyon pH'sına ek olarak, ¥2192 ve Armac-T ticari isimli aminlerin çeşitli dozajlarında amin flotasyonu ve AERO 840 (sülfonat), AERO 845 (Sakkinamat) ve oleat tipi toplayıcıların çeşitli kombinasyon ve dozajında ağır minerallerin flotasyonu incelenmiştir. Köpürtücü olarak MIBC ve arap sabunu kullanılmıştır. Ürünlerin makroskopik değerlendirilmesinden en iyi flotasyon sonuçlarının pH 3'de 200 g/t Armac-T ile mika flotasyonunu takiben, 1500 g/t dozajında AERO 840 kullanılarak pH 3.5'ta elde edildiği gözlenmiştir. Bu testten elde edilen konsantrenin kimyasal analizi Çizelge-8'de verilmiştir.

Çizelge-8: Flotasyon Konsantrelerinin Kimyasal Analiz Sonuçları

	Flotasyon Konsantresi	Sallantılı Masa + Flotasyon Konsantresi
SiO ₂	98.070	97.910
Al ₂ O ₃	0.860	0.995
Fe ₂ O ₃	0.044	0.045
MnO	0.002	0.002
TiO ₂	0.060	0.040
MgO	0.010	0.010
CaO	0.020	0.020
K ₂ O	0.160	0.210
Na ₂ O	0.040	0.020
PA	0.010	0.010
LOI	0.220	0.240

Sallantılı masa konsantresine ise pH 3'de 200 g/l Armac T kullanılarak mika flotasyonu uygulanmış ve bunu takiben de 1000 g/t dozajında oleat kullanılarak pH 6.5'da konsantrede kalmış olabilecek diğer renk verici minerallerin temizlenmesi amaçlanmıştır. Oleat flotasyonunda bir miktar sarı renkli mineralin yüzdüğü gözlenmiştir. Bu testten elde edilen ürünlerin ağırlıkça dağılımları Çizelge-9'da ve konsantrenin kimyasal analiz sonuçları ise Çizelge-8'de sunulmuştur.

Çizelge-9: Sallantılı Masa Konsantresi Flotasyon Denev Sonuçları

	Ağırlık (Rr)	% Ağırlık
1. Yüzen	15.03	2.80
2. Yüzen	4.40	0.82
Toplam Yüzen	19.43	3.62
Konsantre	518.31	96.38
Toplam	537.74	100.00

5. SONUÇ

Numuneden şlam fraksiyonunun ayrılmasından sonra kum fraksiyonuna uygulanan çeşitli zenginleştirme yöntemleri kısmen başarı sağlamışsa da birinci kalitede (züccaciye) cam kumu için istenilen özelliklere ulaşılamamıştır. Elde edilen konsantrelerin hepsinde Al₂O₃ oranı arzu edilenin biraz üzerindedir. Bunun nedeni cevherin bir miktar feldspat içermesidir. Al₂O₃ değerleri ile K₂O değerleri arasında paralellik olması da bunun göstergesidir. Ayrıca konsantrelerden hazırlanan ince kesitlerde de kısmen killeşmiş feldspat varlığına rastlanmıştır. Bu incelemelerde renk verici minerallerin kuvars içinde 4-40µm'luk kapanımlar halinde kaldığı görülmüştür. Serbest haldekilerin büyük ölçüde ayrıldığı anlaşılmaktadır. Bu durumda flotasyon koşullarının değiştirilmesi ile daha iyi bir sonuca ulaşılmasının mümkün olmayacağı sonucu çıkmaktadır. Bu mineralojik yapı ayrıca kuru manyetik ayırmanın flotasyonla karşılaştırıldığında neden daha başarılı olduğunu da açıklamaktadır. Muhtemelen demirli kapanımlar içeren taneler manyetik ayırma ile yakalanabilmededir. Fakat flotasyonda böyle bir sonucun elde edilmesi mümkün değildir. En düşük Fe₂O₃ içeriği %0.033 olmuştur. Bu değer 1. kalite kuvars kumu için uygun değildir. Bununla birlikte şlamı alındıktan sonra flotasyonla elde edilecek konsantre, sıcaımık hammaddesi ve züccaciye dışında camı imalinde kuvars kumu olarak kullanılabilir görünmektedir. Kuru manyetik ayırma ve flotasyonla eşdeğer kalitede konsantre üretilmesine karşın, flotasyonda ağırlıkça verimin daha yüksek olması tümüyle yaş pmsese dayanması ve demirin dışındaki kirlenicilere karşıda etkili bir yöntem olması nedeniyle, flotasyon daha lereitli edilebilir izlenimi vermektedir.

KAYNAKLAR

DPT, 1995, 7 Bc% Yıllık Kalkınma Planı. O/ci İhtisjs Komisyonu Raporu, Seramik-ElçraklcT-Cam Hammaddeden. CİL "1

Halben. P.W. 1992. Silica and Quartz/. The Industrial Minerals Handbook, Industrial Minerals Division. Metal Bulletin PLC, London, UK. 148 p

Milk, U.N. 19X1, Glass Raw Materials. Industrial Minerals and Rocks. Lelond S J (Ed), AIME, NY, pp "H9 147

Mmphv. ID and Hendeison G.V. 19KT Silica and Silicon Industrial Minerals and Rocks, Lelond S J (I d) AIME, NY, pp 11f.7 11X5

THE ENRICHMENT OF THE CERAMIC CLAYS FROM THE WASTES OF THE ZEBRZYDOWA MEVE

A. Nowak, B. Makary

Department of Mineral Processing, Environment Protection and Waste Utilization, University of Mining and Metallurgy, Krakow, Poland

ABSTRACT: The reserves of the largest Polish deposit of the ceramic stoneware clays are decreasing. A further exploitation of this deposit is connected with the large costs of purchase of the wooded land. Taking over the forests consequently generates an irreversible land degradation.

The growth of the loam production is possible only in the case of the utilization of clays which, according to the current criteria, are the wastes. It is necessary to enrich the wastes collected on dumps during 27 years of the mining activity of the Zebrzydowa mine. The wastes are loamy sandy-gravelly binds, clays below the standard requirements due to their size under 5; 1; 0.06 mm, clays with lignite inclusions and brown coal binds. The average content of the clay material grained below 0.06 mm is near 50%.

In the paper the conditions and results of the investigations on wastes washing, screening, classification in hydrocyclones, sedimentation, filtration and centrifugation of finegrained clay suspensions have been described. A proposal of technological system of the wastes enrichment has been presented. The application of this system contributes to obtaining a very plasticity stoneware clay of high refractory and bending strenght.

1. INTRODUCTION

Stoneware clays are plastic clay rocks which can be well-sintered at 1000-1300°C and which, after burning, result in ceramic products of sintered structure, characterised by low absorbability, high mechanical strength and chemical resistance. They are the basic component of ceramic bodies used for manufacturing of acid-resistant stoneware for the chemical industry, construction stoneware (wall and floor tiles), stoneware sanitary fittings, sewage fittings and household vessels.

No processing of stoneware clays has been applied in Poland so far (except blending). Only these parts of the deposit were mined whose raw material could be directly applied by buyers (i.e. ceramic factories). At present, since the clay deposits are decreasing, it is necessary to enrich the dumped wastes which contain large quantities of clays. An appropriately selected scheme of wastes processing is the condition of recovery of the clay material.

2. CLAY WASHING AND SCREENING

The process of washing of clay rocks is one of significant elements of the technological process in the plants producing clay concentrates and the plants utilizing clay raw materials (e.g. ceramic factories). This process is labour- and energy-consuming, and in

many cases it may cause technological losses resulting from dumping the unwashed parts. The present manufacturing experience contributes to the statement saying that the higher is the content of the clay concentrate in the raw material, the higher plasticity and strength of the clay raw material, the more difficult is the course of the process of washing out. In practice, slime is a suspension of the clay substance which can be screened through a sieve. The definitions of „clay substance” mention screening through the sieve of the meshes $d_r = 0,04$ or $0,063$ mm. In fact, to differentiate slimes from conglomerates it is enough to use the sieve of the meshes of $d_r = 1$ or even 2 mm. Fine conglomerates (< 2 mm) wash out easily and quickly.

The washing out of the waste clay of Zebrzydowa was performed in the drum washer of 120 dm³ capacity. The number of drum rotations was 24 per minute. The variable conditions of the process were as follows:

- content of solid parts in the feed - a_i [%],
- time of process duration - t [min]

After the process of washing out which lasted from 10 to 60 minutes the suspension was transported onto the laboratory vibrating screen with water spray and the screen meshes were $d_s = 1$ mm. The screen area was 12 m x 0.2 m. The experiments used - 1 Mg of wastes. The samples representative for

determinations of the content of particle classes smaller than 1 mm and 0.063 mm ($a_{<1}$, $a_{<0.063}$) were taken from the upper screening products. The total masses of the upper products were used for calculating the yields of these products - g_1 and, simultaneously, for determining the yields of lower products - g_2 . The lower products of screening (<1 mm) were collected in special containers for further use. The content of the clay class in these products ($a_{<0.063}$) was calculated from the balance of this class in the feed and the upper product

In order to evaluate the results of screening the authors calculated, among others, the process effectiveness indicators:

$$S = \frac{\gamma_t}{a_{f<1}} \quad [\%]$$

where: $a_{f<1}$ = content of the class < 1 mm in the screening feed equal to 77.4%, and the recovery of the clay parts in the lower product:

$$e = \frac{\gamma_t \cdot a_{f<0.063}}{a_{f<0.063}} \quad [\%]$$

where: $a_{f<0.063}$ - content of the clay class in the feed equal to 44.93%.

The values of effectiveness of screening S and recoveries of clay parts e depending on the content of the solid phase in the washed-out feed and the time of washing out are presented in Tables 1 and 2,

Table 1 Dependence of effectiveness of screening of the washed out clay on a and t

Time of washing out t [min]	Screening effectiveness S [%]				
	a , [%]				
	20	30	40	50	60
10	62.0	64.1	63.6	63.3	63.0
20	73.3	78.3	78.0	74.0	72.1
30	76.5	81.1	81.3	78.8	79.3
40	79.7	84.0	83.5	84.0	84.0
50	83.3	89.1	86.2	86.7	85.8
60	85.0	91.9	88.9	88.9	88.2

The analysis of the results of investigations of washing out and screening contributes to the following statement

- The yield of the lower product of the subsequent process of screening, the effectiveness of screening and the recovery of the clay fraction in the lower product increase with the rise of time of clay washing out while the losses of this fraction in the upper product decrease. In the industrial conditions, however, the time of washing out cannot be too long since the process efficiency goes down
- Higher values of the basic technological indicators (g_1 , S , e) are usually obtained at lower contents of the solid phase in the suspension ($a = 20 - 30\%$). In the course of investigations it was observed that at the high suspension density $a = 56 - 60\%$ the secondary aggregation of grains occurred and pellets of the diameter up to 50 mm were formed.
- In order to achieve a satisfactory effectiveness of the process of washing out of the waste stoneware clays of Zebrydowa this process should be carried out at the content of solid parts in the feed not higher than $a = 30\%$ in $t = 30$ minutes.

Table 2. Dependence of the recovery of the clay class in the lower product on a and t .

Time of washing out t [min]	Recovery of the clay class e [%]				
	a , [%]				
	20	30	40	50	60
10	71.0	72.4	71.3	71.6	70.9
20	87.1	89.3	86.3	81.2	79.6
30	92.6	91.8	90.7	86.5	85.4
40	95.4	92.3	91.4	»7.8	88.2
50	97.0	94.5	90.1	89.6	87.0
60	97.1	95.4	92.9	91.1	87.2

3 CLASSIFICATION OF THE CLAY SUSPENSION IN HYDROCYCLONES

The lower product of screening of the clay washed out in the drum washer constituted the feed of the classification process. The particle size of the suspension solid phase was 0 - 1 mm. The content of the clay class (particles < 0.063 mm) was - 65%. Several series of tests of the single - and double - stage classification of the suspension in the hydrocyclones of 80, 100 and 200 mm at different hydrocyclone underflow nozzles and different contents of the solid phase in the separated feed were carried out. The aim of the investigations was to determine the construction and movement parameters of hydrocyclone operation which will enable a large overflow yield to be obtained of the

< 63 mm particle content of 99% minimum The hydrocyclone outflow should be characterised by a low content of the clay class.

It was observed that obtaining the assumed separation results will be provided by one stage of classification in the hydrocyclones of the cylinder diameter of 100 mm and the outflow nozzle diameter $d_k = 25$ mm. The content of the solid parts in the feed passed to the hydrocyclone should be ~ 20%. In order to decrease the losses of the clay fraction passing to the outflow of hydrocyclones (~ 25% of particles < 63 mm) the authors proposed additional washing of this product in a spiral classifier or a hydrocyclone of a larger diameter, e.g. 200 or 350 mm. The HC 200 overflow could be directed to the feed container before the hydrocyclones

4. SEDIMENTATION AND FILTRATION OF THE ZEBRZYDOWA CLAY SUSPENSION

Introductory investigations showed that the suspension of the Zebrzydowa clay was characterised by very unfavourable sedimentation properties. The fine - particle solid phase of the suspension settles very slowly and the formed sediment cannot reach a satisfactory concentration. It was decided to increase the sedimentation velocity by adding the magnafloc flocculating agents manufactured by Allied Colloids. After many tests and according to the observations of forming of flocs and clarity of water the optimum set of coagulating and flocculating agents was selected. The highest efficiency was revealed by Magnafloc 1697 coagulant + Magnafloc 919 anion flocculant.

The overflow of the f 100 mm hydrocyclone of particle size below 63 mm (content of the < 2 mm class * 60% and content of the a solid phase = 12%) was subjected to coagulation and flocculation. Also the sedimentation of suspensions of lower concentrations (10 and 5%) was tested. For example, Table 3 presents the effects of concentrating of the suspension of the 12% content of the solid phase after 24 hrs of sedimentation with different additives. As the data of the Table show, the concentrations of the suspension of the initial content of the solid phase of $a = 12\%$, regardless the number of agents applied, are slightly higher even after 24 hrs of sedimentation and are, on the average, ~ 17%, i.e. the same as the concentration of the sedimenting suspension without added agents.

The following statements can be formulated

- the sedimentation process of the Zebrzydowa class suspensions is low-effective,
- proportioned amounts of agents do not change significantly the particle settling velocity and final concentration,
- possible increase of adding of coagulating and flocculating agents will rise their amount in the over - sediment water which must be returned to circulation which, consequently, will deteriorate the conditions of clay washing out and classification.

Table 3. The results of the suspension sedimentation of the Zebrzydowa clay

a [%]	12						
r [kg/m ³]	1082						
b [g/dm ³]	130						
Amount of coagulant MAGNAFLOC 1697 [ml]	0	0	10	10	10	10	10
Amount of coagulant MAGNAFLOC 1697 [g/Mg]	0	0	77	77	77	77	77
Amount of flocculant MAGNAFLOC 919 [ml]	0	30	5	10	15	20	30
Amount of flocculant MAGNAFLOC 919 [g/Mg]	0	230	38	77	115	153	230
a_{24h} [%]	17	15	16.5	17	18	18	18
r_{24h} [kg/m ³]	1119	1101	1115	1119	1126	1126	1126
b_{24h} [g/dm ³]	193	166	196	193	203	203	203

a_{24h} = mass per cent content of the solid phase in the suspension after 24 hours of sedimentation,

r_{24h} = density of the suspension after 24 hours of sedimentation;

b_{24h} = amount of the solid phase in 1 dm³ of the suspension after 24 hours of sedimentation

The filtration of the Zebrzydowa clay suspensions was earned out by means of the laboratory pressure filter of 170 mm diameter. The filtration pressure was 883 kPa. The concentrated (without agents, $a = 17\%$) overflow of the f 100 mm hydrocyclones was subjected to filtration. Also the suspensions of lower contents of the solid phase (12 and 10%) were attempted to be filtered. The investigations of filtration with and without coagulating and flocculating agents were carried out.

It was observed that

- moisture contents of „filter cakes” are high (~ 50%), regardless the fact whether the filtration was performed with or without coagulating and flocculating agents,
- after the filtration without the agents the filtrates are characterised by the high content of the solid phase,
- the filtrates obtained in the process for which the coagulant and flocculant were proportioned (regardless their amounts) do not practically contain the solid phase

Consequently, it appears that the additions of coagulating and flocculating agents do not decrease the moisture content of the filter cake but they increase significantly the purity of the obtained filtrate

It can be expected that in the filtration process without agents, in industrial conditions, with the use of filtration presses and because of clogging of the filter cloth the final content of the solid phase in the filtrate should not exceed 1%. The higher pressure of filtration should also enable a cake of a lower moisture content to be obtained

5 CONCENTRATING THE SUSPENSION IN THE MANTLE CENTRIFUGE

Unfavourable sedimenting and filtering properties of the Zebrzydowa clay suggested the authors to investigate the suspension concentration process in the VS 150x300 classifying - concentrating centrifuge, manufactured by Humboldt Wedag, with a cylindrically conical drum and worm-type removal of the underflow. The overflow of the 100 mm hydrocyclones was the centrifuge feed. The aim of the investigations was, first of all, to determine the distribution of yields of both separation products (g_u , g_o), moisture content of the underflow (M_u) and the content of the solid phase in the overflow (a_o) of the centrifuge. The tests were carried out at the optimum construction parameters (for the concentration process), if the high overflow could be long sedimentation zone and a large diameter of drum in evolution, tubulin with the separation rate

$$\zeta = \frac{\omega^2 r}{g} \approx 1253$$

Table 4 presents the conditions and results of the experiments. And the results of the enrichment process are presented in Table 5.

- the distribution of yields of concentration products is not favourable, only in the conditions of experiment 4 the overflow yield exceeded 50%,
- the majority of very fine particles are passed to the overflow of the centrifuge, improving the underflow product,
- the overflow containing large amounts of very fine particles must be returned to circulation, e.g. to the tossing process,
- the overflow of the ~ 30% moisture content are obtained (while the required value is 25% maximum)

Table 4 Results of concentrating of the suspension in a centrifuge

	V_f [dm ³ /min]	a_f %	M_u %	a_o %	g_u %	g_o %
1	20	14.56	28.57	8.60	35.32	60.15
2	10	14.56	32.63	8.13	43.69	61.73
3	20	4.90	30.23	2.94	43.34	57.50
4	10	4.90	36.84	2.25	51.86	65.29

V_f = intensity of the flow of suspension through the centrifuge,

a_f = feed concentration,

g_u = underflow yield,

$a_{u<}$ = content of the < 5 mm class in the underflow,

M_u = moisture content of the underflow,

a_o = overflow concentration

The attempt to apply the coagulating and flocculating agents in order to concentrate the suspension in the centrifuge gave no positive results. In order to obtain the overflow not containing the solid phase very large amounts of agents should have been proportioned (~ 1000 g/Mg of dry matter). The addition of agents did not decrease the moisture content of the underflow.

6 THE PROPOSED TECHNOLOGY OF CLAY ENRICHMENT

The proposed scheme of enrichment in Sinology clay coming from the Zebrzydowa Mine (lumps presented on Figure 1). An experimental method for enriched clays was produced in one of the clay processing plants. Consequently, the author obtained a filter cake of 33% moisture content and 99% content of the < 63 μm particles. The filter cake did not practically contain the solid phase. The purpose of processing of the suspension into filter presses was very long. The enrichment process was directed to UIL

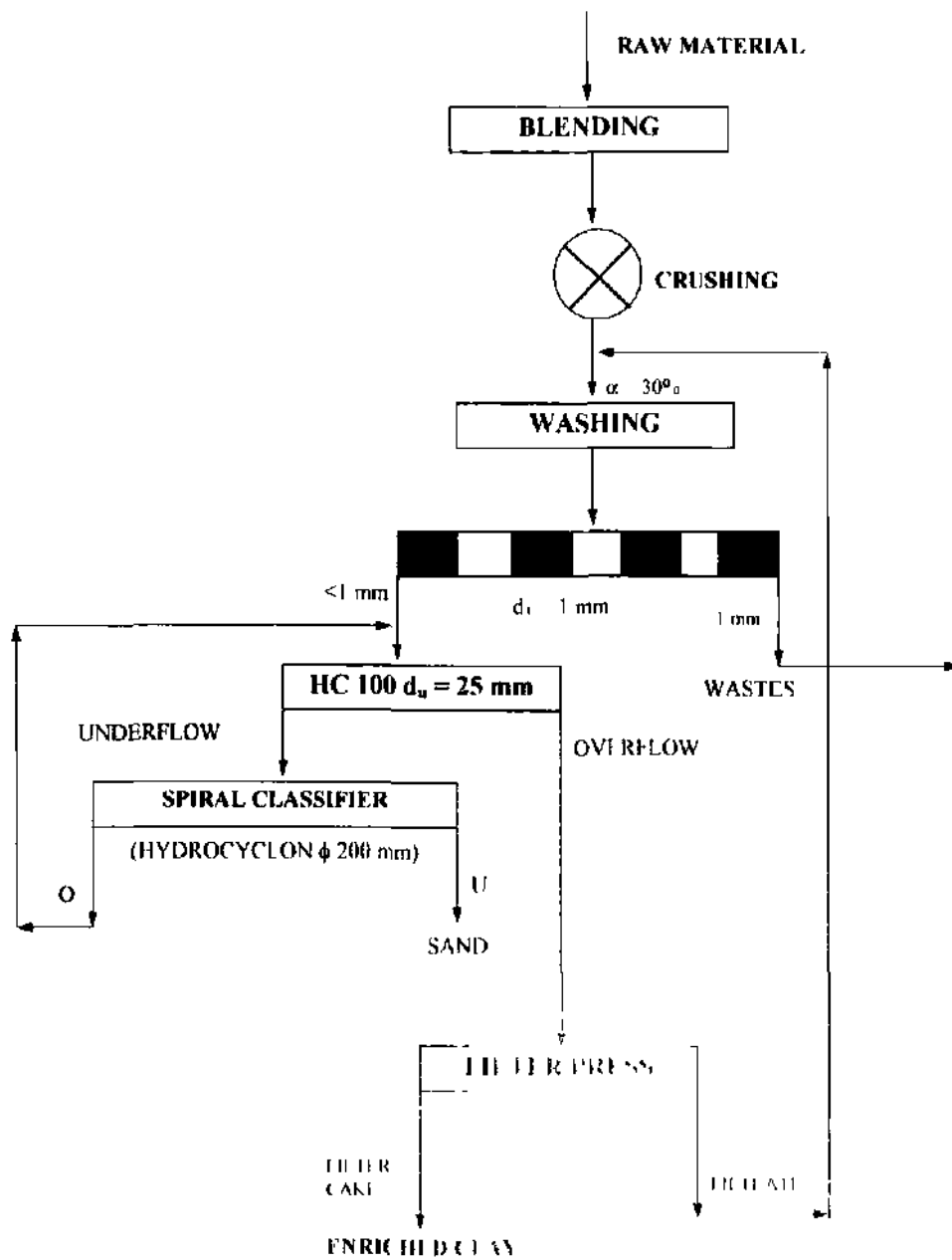


Fig. 1. The proposed scheme of enrichment technology.

ceramic plant where its applicability was estimated Table 5 presents the properties of the enriched clay.

Table 5. Ceramic properties of the enriched clay

1.	>63 mm	0,6%
2.	Drying contraction rate	5,1%
3.	Bending strength after drying	5.12 MPa
4.	Drying contraction rate after burning -temp 1120°C -temp. 1185°C - temp. 1240°C	4,7% 6 1% 8,5%
5.	Absorbability after burning -temp, 1120°C -temp. 1185°C -temp. 1240°C	8.7% 3.8% 0.3%
6.	Bending strength after burning -temp. 1120°C -temp. 1185°C -temp 1240°C	17.1 MPa 28 4 MPa 33.3 MPa
7.	Deformation after burning	13 mm

The enriched clay is characterised by very high quality; it is a ceramic material of high bending strength after drying (> 5 MPa), high plasticity and low absorbability. It can be used for making wall and floor tiles as well as colour semi-vitreous Chinaware. It can be also used for manufacturing of sanitary fitting. The demand for this clay is very large.

7 CONCLUSIONS

The following general conclusions can be formulated according to the results of investigations of separate technological operations of stoneware clay processing

1. The enrichment technology of stoneware clay consists of 4 basic processes: washing out, screening, classification of the suspension in hydrocyclones and concentration of the suspension.
2. The properly selected operation parameters of the machinery used in the first three operations ensure maintaining the required and stable separation products. Due to very unfavourable sedimenting and filtrating parameters of clay the problem of dewatering is difficult to solve.
3. The single-stage concentrating of the suspension to the moisture content not higher than 20% is not possible. It is proposed to study a possibility of applying the atomizing drier for final dewatering of clay.

CONDITIONS FOR OBTAINING HIGH QUALITY FELDSPAR PRODUCTS FROM WASTE RAW MATERIALS

Z. Ociepa

University of Mining and Metallurgy, Krakow, Poland

ABSTRACT A technological diagram and results of beneficiation of various granite tailings have been presented. It has been proved that one can obtain feldspar-quartz or feldspar products from the raw materials containing about 7-8% alkalis and up to 2,8% Fe₂O₃ thus satisfying the requirements of glass and ceramic industries in the course of the application of flotation and magnetic separation.

1 INTRODUCTION

In Poland, as a result of the exploitation of magma rocks, several millions tons of fine-grained tailings, class below 15 mm or less 5 mm originate a year and they are, at present, only partially utilized. Their considerable part is stored in dumps. These are mostly granite tailings and they contain about 50 - 60% feldspars (about 7 - 8% K₂O + Na₂O - the sum of alkalis) and up to about 2,8% Fe₂O₃. Granite tailings, depending on the type of rocks, their origin and degree of metamorphosis, are different as far as their chemical and mineral compositions are concerned. They contain the quantity and type of feldspars, quartz, micas, clay minerals, oxides and hydrated iron and titanium oxides etc that are different. These components, their number and kind do not help the direct utilization of tailings as feldspar raw materials for the glass and ceramic needs. The supply of feldspar products with a convenient quality, high contents of alkalis, low contents of dyeing compounds, mainly those of iron and titanium, requires the application of suitable technologies of grading and beneficiation of these raw materials. The technological diagrams of processing, apart from size reduction and sieving, i.e. activities helping the products to obtain a suitable granulometric composition, ought to include also activities helping to

1. Remove the excessive amounts of clay inclusions, e.g. by washing, kissing and hydraulic classification.

2. Remove micas and minerals containing iron and titanium compounds. Thus, depending on the type of raw material, quantity, kind and form of an occurrence of mineral admixtures one can apply hydraulic classification, beneficiation carried out on the concentrating tables, mechanical rubbing of the sample, magnetic separation, flotation and chemical

processing etc. Flotation is particularly recommended in the case when the raw material contains micas of the muscovite group that cannot be removed as a result of magnetic separation.

3. Separate feldspars from quartz in the process of flotation. The flotation of feldspars is carried out in the acid environment (pH below 3) in the presence of hydrofluoric acid (HF) as an activator of feldspars and a depressor of quartz and aliphatic amines as a collector. The amount of HF ought to be carefully selected for a given raw material and it was from about 1400 to 2000 g/Mg of the feed for our raw materials (Ociepa, 1991, 1994, 1996).

4. Increase of the ratio K₂O to Na₂O (of the module of alkalis) in one of the feldspar products due to the separation of potassium feldspars from the sodium ones and plagioklasses in the process of the selective flotation of feldspars or electrostatic separation. A selective flotation of feldspars in the solutions of sodium chloride (NaCl), the amount being about 10 g/dm³ of flotation pulp is suggested for our raw materials (Ociepa 1977, 1991, 1991). The separation of feldspars is possible, however, only when sufficient separation mixing of the products, from the sodium ones and calcium has occurred in the process of their crushing. If the products show a high degree of efficiency, the method is highly effective and the results are satisfactory. Hol tum 1, mit icxomiriendul loi sikh 1,w HUH,!

In the paper a technological diagram of the beneficiation of raw materials has been presented as well as results of beneficiation of granite tailings (coming from different deposits of the Lower Silesia) while using the method of flotation and magnetic separation have been shown as examples.

2 SUBJECT MATTER AND RESULTS OF INVESTIGATIONS.

The granite tailings coming from the granite massive of the Lower Silesia have been subject to investigations. In most cases it has been a strongly weathered material, grain-size being below 15 mm, containing about 60% of feldspars and considerable amounts of dark minerals, mainly, biotite

These tailings have been subject to the preliminary desludging and, next, size reduction and hydraulic classification- In consequence of these activities, products of the grain size below 0,5 mm or below 0,3 mm have been obtained. The products of the grain size below 0,5 mm were helpful in obtaining the feldspars-quartz flour and, after desludging, were subject to magnetic beneficiation (variant I, Fig. 1)

The material of the grain-size below 0,3 mm was subject to flotation apart from desludging and magnetic separation to obtain feldspar concentrates (variants II and III, Fig 1).

Magnetic beneficiation was carried out twice, in dry conditions, in the disk separator of the Ullrich type, magnetizing current intensity being 2A.

Flotations have been made in the laboratory impeller flotation machine, capacity of the flotation chamber depending on the need being 3 or 1 dm³, contents of solid parts being 300 or 100 g in 1 dm³ of the flotation pulp depending on the kind of flotation.

In the flotation the following were applied:

- hydrofluoric acid (HF - pH of the pulp about 2,6) which, in this case, performed three it acted as a regulator of the concentration of hydrogen ions, a depressor of quartz and an activator of feldspars,
- hydrochloride of dodecylamine (Ci.-H⁺NFL.Cl), technically pure, as a collector,
- sodium chloride (NaCl) in selective flotations as a depressor of sodium feldspars and plagioclases

The collecting reagent has been applied by portions, along with the decay of flotation The method of dosing of reagents and conditions of flotation have been given in Table 1 containing, as an example, the results of flotation for one of the investigated raw materials

Table 1 includes the results of

- collective flotation with purification of the feldspar concentrate.

- collective flotation with the selective distribution of the collective concentrate in the solution NaCl - 10 g/dm³ of the pulp,

- selective flotation of feldspars in the presence of NaCl, the amount being 10 g/dm³ of the pulp.

The presented results show that feldspar concentrates containing about or over 10% of alkalies are obtained as a result of flotation from the granite tailings containing about 7% alkalies. The quality and quantity of the obtained concentrates depend on the method and conditions of flotation. For the raw material in question, selective flotation gives a possibility to separate potassium feldspars from sodium ones and plagioclases. As a result of selective flotation, more diversified concentrates as far as the module of alkalies is concerned - from about 2,9 to 1 (the ratio K₂O to Na₂O) are obtained.

In Table 2 the results of magnetic and flotation beneficiation of granite tailings have been listed. The granite tailings come from different deposits of the granite Strzegom-Sobótka and Karkonosze massifs. An analysis of the results of the magnetic beneficiation shows that the decrease of the content Fe₂O₃ to about and less than 0,2% is possible for almost all analyzed wastes. It means that the obtained products as far as the content of iron is concerned satisfy the requirements for the feldspar-quartz flours.

An introduction of the collective flotation helped to obtaining feldspar concentrates containing over 10% of alkalies along with the output of the concentrates over 50% from all investigated raw materials.

The results of the selective flotation while applying NaCl show that the introduction of the selective flotation would not be purposeful for all the granite tailings. From the investigated raw materials, feldspar concentrates of the module of alkalies over 2 have been obtained only from the Gniewków and Karpniki tailings (about 2,5 for Gniewków and about 2,9-3,6 for Karpniki)

As a result of the investigations carried out at the University of Mining and Metallurgy and concerning the beneficiation of different feldspar raw materials (Długosz, Ociepa, 1975, 1980, 1994), a schematic diagram of processing operations indispensable for obtaining the feldspar products of the determined quality has been suggested

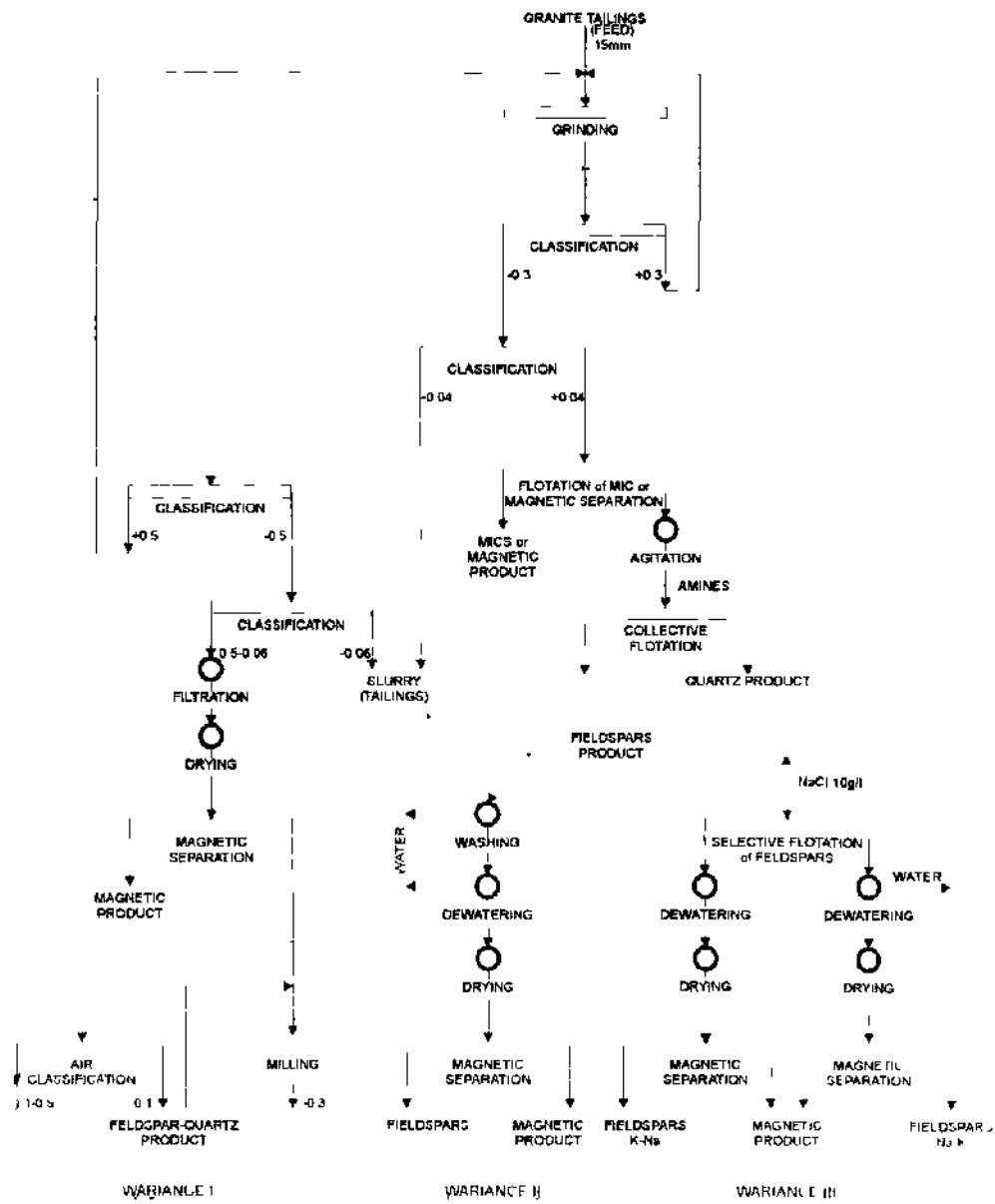
This diagram (Fig 1) takes into account the qualitative composition of the raw material, especially, a degree of the pertitization of feldspars The suggested diagram includes the

Table I. Results of flotation for granite tailings from Karpniki deposit. pH about 2,6 (HF , about 1400 g/Mg).

Kind of flotation	Amine [g/Mg]	Time of flotation [mm]	Product	Yield [%]	Contains of K ₂ O [%]	Contains of Na ₂ O [%]	Sum of alkalies	Mode of alkalies	
I Collective and cleaner flotation	325	9.5	Feed	100,00	4,01	2,93	6,94	1,37	
			Tailing	42,66	0,86	1,04	1,90	0,83	
			Collective concentrate	57,34	6,36	4,34	10,70	1,46	
	Cleaner flotation- 25 25 -	1.5 1 1 -	1 1 1 -	Conce.1	15,57	6,87	3,98	10,85	1,73
				Cone. 2	10,00	7,05	4,38	11,43	1,61
				Cone. 3	16,00	6,48	4,80	11,28	1,35
				Tailing	15,67	5,30	4,21	9,51	1,26
II Collective and selective flotation Na Cl = 10g/dm	Collective flotation 300	7.5	Feed	100,00	3,91	2,82	6,73	1,38	
			Tailing	49,04	1,15	1,35	2,50	0,85	
			Collective cone.	50,96	6,55	4,24	10,79	1,55	
	Selective flotation	0.5 1.5	1.5 1.5	Conc.1	17,80	8,36	2,90	11,26	2,88
				Cone.2	10,30	6,90	4,50	11,40	1,53
				Tailing	22,86	5,00	5,16	10,16	0,97
				Feed	100,00	4,05	2,92	6,97	1,38
III Selective flotation: ion Na O 1 " Z /7-	200	2.5	Conc.1.	18,91	7,38	2,60	9,98	2,84	
	100	0.5	Conc.2.	12,27	6,80	4,04	10,84	1,68	
	50	2,0	Conc. 3	18,74	5,45	5,45	10,90	1,00	
	37n	5.0	Sum of cone.	49,92	6,51	4,02	10,93	1,62	
	-	-	Tailing	50,08	1,60	1,82	3,42	0,88	

Tabi 2 Res»] Is of magnetic and flotation beneficiation of granite waste

No	Evaluated parameter	Feed	Product after beneficiation			
			Product of grain-SiC 0,5-0 1 mm after de-sludging and magnetic separation	Products of grain si/c de-sludging, magnetic separation and flotation		
				Collective flotation (collective concentrate of feldspars)	Selective flotation NaCl - IOg/diu' Concentrate of potassium-sodium feldspars	Concentrate of sodium-polassium feldspars
1	2	3	4	5	6	
1 The Karkonoszc Massif						
1.1 Granite tailings from the Szklirska Porciba quarry						
	% k-,0 % Nd;0 alkal % alk mode \icd %	39 2 85 1 02 17 6 75 1 37 100,00	0,23-0 34	6 19 4,30 0,22 10 49 1,44 50,40	8 22-6 23 4 31-3 59 0 23 > 53-9 82 1 9i 1 74 7 5-2S \	ft OS 6 co 5 7ft-4 72 11 81 11 32 1 OS-1 40 37 24
I ? Cr.mile laihsps from Illic Wicr<nkti quarrv						
	% K « % Na ₂ O % f-cOj £ .ikal % alk mode Meld %	4 84 3 6ft 1 5S 8 50 1 32 100(H)	4 24 2 80 0 30 7 04 1 51 -	5 53-5 78 5,05-5 11 0 3 10,58 10 89 1 1 1 13 60 2 56 8	8 4-6 31 4 48-4,16 0 3 12,84- 10 47 1 87-1 52 12 9-38 2	ft 3-5 88 4 16-6 10 - 10 46 11 98 1 52-0 97 38 2 14 0
1.3 (n mile From tin. Ksrpntki						
	% k 0 % N.i-rfi V \A i ilki dlk mode iUd M	4 35 2 85 ; 81 7 >× 1 S3 100 00	4 2S 3 30 0 72 7SS 1 29 87 1(1	ab 6 11 ab 4 1 0 4 10 10 1 4ft St (Ahi)	8 3> <J 8 2 9-2 706 0 IX 1 M 1? S 2 88 3 6 i 11 S MO	S 58-6 1 4 95-3 70 0 23 10 S3 '8 1 13 1 CS 79 0 IX S
II 1 In Sir/Lfiom S itoikn MJSMI II 1 fi miti UIIIIIJV fimti Ilir di m i n i (li irr\						
	>/, k n V N i (1 /. TUh i. ilk il M ilk mode Mild %	1 Si, t M 1 »I .SO I SX (.7/7 21 1 11 1 07 11) 00	3 S 3 S t) i 0 t 7 1, 1 0	1. 0; (i (4 !(SM 0 18 0? 1 1 11 i; IS M M 09 S W 11 0	7 U-0 Vd 1)8 S >i. 0 18 i; M > ->> 1 1/ 1 W > WI 6	U *9 S 1 I S 11 0 17 11 /M 0?> 1 >H 0 99 14 i ;x0
11) (i mili, i ilni),s inim tin (inovikim (JIMMY						
	k II Ni 0 ' KO, ; ikri ill miwli Wffir '	1 X t (. -> 7 8 1 1 1/ union	1 9(i ! Xf 0 n Sh> 1 1 ? 1	(. n 7 H i ?> t. m (1 i p > n HI M ' 1 ;« f' <• 1.1) i	11 r>r-i 1 1 ! J 1 -114 1 M 1 },J </> 1 0	7 70 7 !< 6 0 7 Cf. < n ;/ H H; 1 !) 11 1 M »VI,



[11111] Flowchart developed to produce feldspar of required quality

technological series that can be treated, when dependent on needs, as three different beneficiation variances. In the case of processing of a feldspar mineral of fine-grained structure and a high degree of feldspar perturbation, a system of activities including classification and magnetic separation presented in the series I, that ensures the obtaining of feldspar-quartz product will be convenient. Introducing the flotation (variance II, Fig. 1) one can also obtain feldspar concentrates of high contents of alkalies from this kind of mineral. For feldspar minerals that are characteristic for their high grade of demixing of potassium feldspars from sodium feldspars and plagioklasses in the crystallization phase, the variance III (Fig. 1) with the selective flotation of feldspars has been suggested. This series creates a possibility of obtaining several concentrates distinctly diversified as far as the contents of sodium and potassium feldspars are concerned. In each of the suggested variances of processing, hydraulic classification is planned and it has two purposes: ensurance of a suitable granulometric composition of products and removal of the so-called sludge fraction, that is, fine grains less than 40 or 60 μm . The separation of this fraction whose yield reaches sometimes 25% and its treatment as tailings at the present stage of investigations are imposed by technological and economic considerations. In this fraction ferrous minerals, products of granite weathering which, if not removed, make the separation of feldspars from quartz complicated causing a decrease in the quality of feldspar concentrates.

3.SUMMARY

The results of investigations show that feldspar-quartz or feldspar concentrates satisfying standard requirements can be obtained from granite tailings depending on the assumed method and conditions of beneficiation. The investigations showed that the quality of the concentrates is dependent not only on the accepted method of beneficiation but also on the quality and type of the beneficiated raw material. The kind of feldspars occurring in the raw material, their structure and degree of perturbation are decisive for the course and results of flotation. Depending on the type of the raw material and accepted conditions of flotation, feldspar concentrates containing from about 8 to 15% of alkalies, the module of alkalies being from about 1 to 3 and about or below 0,2% Fe_2O_3 can be obtained from granite tailings containing about 7 -8% of alkalies and up to about 2,8% of Fe^{2+} .

4.REFERENCES

- Dlugosz W., Ociepa Z. 1975 *Granite tailings as raw material for the production of feldspar concentrates.*, Zesz.Nauk. AGH no 541, Gômiectwo z 81.
- Ociepa Z. , 1977 *Selective flotation of feldspars in the solution of non-organic salts.* Doctoral thesis. AHG - Krakow.
- Dlugosz W., Ociepa Z. 1980 *Beneficiation of tailings after the production of building materials and aggregates from granite, syenodiorite and melaphires.* Mat. XIV Krakowskiej Konf. Przerôbki Kopalni, Jaszowiec.
- Ociepa Z. 1991 *Determination of the conditions of obtaining high quality feldspar concentrates from the Karpniki granite* Gosp. Sur. Min. vol. 7 , no. 3.
- Ociepa Z- 1994 *Comparative evaluation of granite tailings as raw materials for the production of feldspar concentrates.* Gosp. Sur. Min vol.10, no. 3.
- Ociepa Z. 1996 *Chemical composition of feldspars from Dolny Slask deposits and their floatability in the solutions of aliphatic amines.* Physicochemical Problems of Mineral Processing, 30.

MİNERALLERİN İSLANABİLME VE YÜZEBİLME ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ İÇİN
TEMAS AÇISI ÖLÇÜMLERİ

CONTACT ANGLE MEASUREMENTS FOR ASSESSING THE WETTABILITY AND
FLOATABILITY CHARACTERISTICS OF MINERALS

İ. SÖNMEZ

Cumhuriyet Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Sivas

M. YEKELER

Cumhuriyet Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Sivas

ÖZET: Minerallerin veya katıların ıslanabilme özelliklerinin tayini birçok metotla nicel olarak tahmin edilebilir. En çok kullanılan metotlardan birisi, mineral yüzeyinde yayılan ve damlacık oluşturan sıvının oluşturduğu temas açısı ölçümlerine dayanan yöntemdir. Bu yöntemle temas açısının (9) sıfır (0) veya $\cos 9 = 1$ değerinde elde edilen sıvının yüzey gerilimi (γ_{sH}) değeri "kritik ıslanma yüzey gerilimi, γ_c " olarak mineralin ıslanabilmesi hakkındaki sayısal parametreyi oluşturur. Bu çalışmada metanol çözeltileri kullanarak, pelet haline getirilmiş talk partikülü Uenrun YÇ değeri 26.6 din/cm bulunmuştur. Bu değer üstündeki sıvının yüzey gerilimi değerlerinde talk minerali ıslanmayıp, temas açısı oluşturacak ve bu nedenle flotasyon sırasında da ıslanmayarak yüzme eğilimi gösterecektir. Elde edilen temas açılan ve sıvının yüzey gerilimi arasındaki korelasyon aşağıdaki ilişkiyle verilir.

$$\cos 9 = 1 - 0.0075 (\gamma_{sH} - 26.6)$$

ABSTRACT: Wettability characteristics of minerals or solids can be estimated quantitatively by a number of methods. One of the major techniques which is based on contact angles formed on the mineral surfaces by solutions is the contact angle measurement technique. Plotting $\cos 6$ versus solution surface tension (YLV) ^m extrapolating to the value of YSH corresponding to $\cos 9 = 1$ gives "the critical surface tension of wetting of minerals, γ_c ". The γ_c value of talk samples prepared in the forms of pressed pellets using methanol solutions was obtained to be 26.6 din/cm. Talc mineral is dewetted by forming a contact angle at the value of surface tension above the YC value. Therefore, it will float during the flotation remaining unwetted. The correlation between contact angles (9) and solution surface tensions (YLV) 'S expressed in the relationship given below:

$$\cos 9 = 1 - 0.0075 (YLV - 26.6)$$

1 GİRİŞ

Partiküllerin ıslanabilmesi, flotasyon, aglomerasyon, katı-sıvı ayırımı ve tozun bastırılması gibi pek çok teknolojik prosesi etkileyen önemli parametrelerden biri olduğu bilinmektedir (Fuerstenau vd., 1987). Katıların ıslanabilirliği/hidrofobluğu ve yüzeyliliği katı-su ve katı-su buhan arayüzeyleri, kimyasal bağlar, bulk özellikler, katıların kristal yapısı ve katının su ile reaksiyona girebilmesi gibi özellikler açısından incelenmiştir. Hidrofobluk her ne kadar katı-su-hava sistemindeki ilişkiden kaynaklansa da, hidrofobikliği ve yüzeyliliği hasıl etliliklerle ve

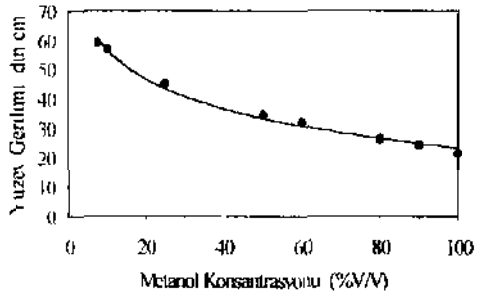
kurullarla ifade etmek için çalışmalar yapılmıştır (Drzymala, 1994).

Gaudin ve arkadaşları (Gaudin vd., 1957) doğal yüzeyliliğe etki eden faktörleri katıların kristal yapılından açısından incelemişlerdir. Katıların yüzeyliliği yüzeylerinde hidrokarbon taşıyan iyonlar ve moleküller tarafından artmaktadır. Ancak, doğal yüzeyliliğin atomlar arasındaki bağların kırılmadan en azından bazı kırılma yüzeyleri oluşmakla meydana geldiğini vurgulamaktadırlar. Kristal yapısı, iyonik bağları teşkil eden katılar için yüzeyliliği menfi yönde etkilemektedir. Katıların veya minerallerin ıslanabilme ve yüzeyliliği özelliklerini böylece relatif

metoduyla tayin edilmiştir (Padday, 1968) İcinas açısı ölçümleri ise Rame-Hart İne' in 100 NRL modelindeki Contact Angle Gometer'ı ile yapılmıştır

3 BULGULAR VE TARTIŞMA

Talk mineraline ait temas açısı ölçümlerinde kullanılan melanol çözeltilerine ait yüzey gerilimi (YSH) değerleri Şekil 3' de verilmiştir Grafikten de görüldüğü gibi su içinde metanol % sı arttıkça, yüzey gerilim değerlerinin azalan bir trend gösterdiği gerçektir

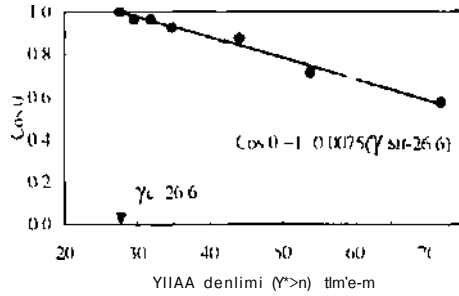


Şekil 1 Metanol çözeltilerinin yüzey gerilimi değeri

Temas açısı ölçümü sonuçları $\cos \theta$ ya karşılık çözelti yüzey gerilimi (YSH) değeri ile ilişki verilmiştir. İlgili verilerde sunulmuştur. Talk mineraline ait kritik ıslanma yüzey gerilimi değeri $\gamma_c = 26.6$ dyne/cm olarak bulunmuştur. Bu değerin altında bulunan yüzey gerilimi değerleri için ıslanma işlemi başarılıdır. Bu sonuçlar, yüzey gerilimi değeri $\gamma_c = 26.6$ dyne/cm olan melanol çözeltilerinin ıslanma işlemi için uygun olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar, yüzey gerilimi değeri $\gamma_c = 26.6$ dyne/cm olan melanol çözeltilerinin ıslanma işlemi için uygun olduğunu göstermektedir.

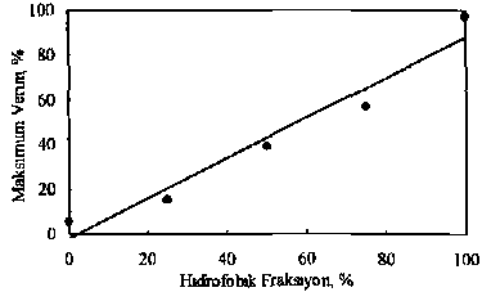
talk mineraline ait temas açısı ölçümleri, kullanılan metanol konsantrasyonları ve yüzey gerilimi değerleri

Melanol Konsantrasyonu (%V/V)	Yüzey Gerilimi (YSH), dyne/cm	Cos θ
0	71.5	0.57
12.3	53.9	0.71
24.0	44.2	0.87
45.7	34.9	0.93
55.8	32.0	0.97
65.4	29.6	0.97
74.6	27.8	1.00



Şekil 4 Talk mineraline ait ıslanma diyagramı

1 temas açısı ölçümleri yapılan talk minerali doğal olarak hidrofobik bir mineral olduğu için flotasyonda ayrıca hidrofobik yapıcı için bir kollektör kullanmaya ihtiyaç yoktur. Ancak saf olmadığı takdirde veya çözümlerinde bulunan emülsiyonlar (safsızlıklar) nedeniyle ıslanma işlemi başarısız olabilir. Bu nedenle, yüzey gerilimi değeri $\gamma_c = 26.6$ dyne/cm olan melanol çözeltilerinin ıslanma işlemi için uygun olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar, yüzey gerilimi değeri $\gamma_c = 26.6$ dyne/cm olan melanol çözeltilerinin ıslanma işlemi için uygun olduğunu göstermektedir.



Şekil 5 Talk mineralinin % saflık değerine karşılık flotasyon verimini sonuçları

4 SONUÇLAR

i. Herhangi bir mineralin veya katının ıslanma özelliklerini nicel olarak tayin etmek mümkündür

ii. Tayin tekniklerinden en çok kullanılanı, katı üzerinde sıvı damlacığın oluşturduğu temas açısının ölçümüne dayanan yöntemden elde edilen "kritik ıslanma yüzey gerilimi, γ_c " değeridir. Bu değer, altındaki sıvı yüzey geriliminde ve bu değere sahip olan flotasyon ortamlarında mineral tamamıyla ıslanmak suretiyle yüzmeyecektir.

iii. Bu çalışmada kullanılan talk mineralinin γ_c değeri 26.6 din/cm bulunmuştur. Temas açısı oluşması ve ıslanmayı sağlamak için $\gamma_c > 26.6$ din/cm olmalıdır.

iv. Temas açısı ölçümleri için kullanılan çözeltinin yüzey gerilimi ve kritik ıslanma yüzey gerilimi arasındaki korelasyon

$$\cos \theta = 1 - 0.0075 (\gamma_c - 26.6)^2$$

ilişkisiyle ampirik olarak verilebilir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı mali katkılarıyla destekleyen Cumhuriyet Üniversitesi Araştırma Fonu Saymanlığı'na teşekkürlerimizi bildiririz.

KAYNAKLAR

Drzymala, J. 1994. *Hydrophobicity and Collectorless Flotation of Inorganic Materials*. Advances in Colloids and Interface Science, 50. 1-11.

Fuerstenau, D.W. ve Williams, M.C. 1987. *A New Method for Characterization of the Surface Energy of Hydrophobic Particles*. Part Charact., 4: 7-13.

Laskowski, J. 1986. *The Relationship Between Floatability and Hydrophobicity*. Adv. in Mineral Processing, P. Somasundaran (Editor), SME, Littleton, CO, USA 189-208.

Parekh, B.K. ve Aplan, F.F. 1974. *Wetting Properties of Minerals Coated with Surfactants*. Proc. of Chem. Inst. Canada, Flocculant and Dispersion Symposium, Toronto: 21-35.

Padday, J.F. 1968. *Surface and Colloid Science*, E. Matijevic (Editor), New York: 101-149.

Yarar, B. ve Kaoma, J. 1984. *Estimating of the Critical Surface Tension of Wetting of Hydrophobic Solids by Flotation*. Colloids and Surfaces, 11: 426-429.

Yekeler, M. ve Yarar, B. 1994. *Critical Surface Tension of Wetting of Low Surface Energy Minerals and Their Separations by Gamma Flotation: Realgar, Talc, Stibnite and Sulfur*. SME Annual Meeting, New Mexico, USA- 17-94.

Yekeler, M. ve Sönmez, İ. 1997. *Effect of the Hydrophobic Fraction and Particle Size in the Collectorless Column Flotation Kinetics*. Baskıda, Colloids and Surface A, Elsevier Science B.V., Amsterdam, The Netherlands.

Zisman, W.A. 1964. *Relation of Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution in Contact Angle, Wettability and Adhesion*, (R.F. Gould, Editor), Advances in Chemistry Series No. 43, American Chem. Soc., 1-51.

FİLM FLOTASYON TEKNİĞİ: BİTÜMLÜ BİR KÖMÜRDE UYGULAMA

FILM FLOTATION TECHNIQUE: APPLICATION ON A BITUMINOUS COAL

S KIZGUT

Karaelmas Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Zonguldak

D ÇUHADAROĞLU

Karaelmas Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Zonguldak

ÖZET: Bu çalışmada, deneysel uygulama, boyutlandırılmış bir kömür örneğinin çeşitli yüzey gerilimlerine sahip su-metanol karışımlarında film flotasyonuna tabi tutulmasından oluşmaktadır. Test örnekleri, yüzener (lyophobic) ve batanlar (lyophilic) olarak ayrılarak miktar ve kül belirlemeleri yapılmıştır. Miktar belirlemeleri ile karışımın fraksiyonel ve toplam flotasyon özellikleri, kül değişimlen ilişkilendirilmiş, ayrıca hesaplama ile temas açıları belirlenmiştir. Deneysel sonuçlar, kömür karışımının fraksiyonel kül dağılımları ve ıslanabilirlik özellikleri arasında oldukça iyi bir ilişki olduğunu ortaya koymuştur.

ABSTRACT The experimental practice of this study included film flotation of a narrowly classified bituminous coal in various water-methanol mixtures having different surface tension. Test products were classified as floats (lyophobic) and sinks (lyophilic) and then weighed and ashed. The amount of floated material was used to correlate overall and fractional flotation characteristics and ash content of the feed coal. Contact angle values were also calculated by using film flotation data. Experimental results showed a good correlation between fractional ash distribution and wetting characteristics of the feed coal.

1 GİRİŞ

özellikle ince boyutta zenginleştirme işlemlerinde oldukça önemli rol oynayan temas açısı ölçümünün kömür benzeri heterojen yapılı malzemelerde uygulanmasının sakıncaları literatürde belirtilmiştir (Hornsby ve Leja, 1984, Fuerstenau ve Williams, 1986, Fuerstenau vd , 1990; Sablık ve Wierchowski, 1992)

Pratik olarak, malzemenin içerisinde gömülmeye başladığı sıvının yüzey gerilimi, katı taneciklerin o kısmı için kritik yüzey gerilim değeri olarak ifade edilmektedir. Teorik altyapısı Zisman (1964) tarafından oluşturulan film flotasyonu tekniği çeşitli olgunlaşma derecelerine sahip kömürler için uygulanmaktadır (Hornsby ve Leja, 1984; Fuerstenau ve Williams, 1986; Fuerstenau vd , 1990, Sabuk ve Wierchowski, 1992, Guy vd , 1996)

Film flotasyonunun tekniği, sıyırma flotasyonu (skin flotation) adı altında 1940'lı yılların öncesinde endüstriyel boyutta grafit, kurşun, çmko ve bazı diğer mineraller üzerinde uygulanmıştır (Taggart, 1960)

Film flotasyonu gerçekleşme aşamaları uç ıslanma türünü kapsar. Bu ıslanma türleri, yapışma yoluyla

ıslanma (adhesional wetting), bunu takiben gömülmenin başladığı gömülme ıslanması (immersional wetting) ve gömülmenin tamamlanmasını sağlayacak olan yayılma yoluyla ıslanmadır (spreading wetting) (Rosen, 1989). Bu ıslanma koşullarını değerlendirecek olursak, Yapışma yoluyla ıslanmada, kah yüzeyi ile temas halinde olmayan sıvı, sonradan temas halinde bulunur. ve katı yüzeyine yapışır. Bu durumda sistemin serbest yüzey enerjisindeki değişim.

$$\Delta G_a = \gamma_{ks} - \gamma_{kb} - \gamma_{ls} \quad (1)$$

Young eşitliği ($\gamma_{kb} - \gamma_{ks} = \cos\theta \gamma_{ls}$) (1) eşitliğinde yerine konacak olursa,

$$\Delta G_a = -\gamma_{ls} (1 + \cos\theta) \quad (2)$$

olur ve ıslanmanın kendiliğinden gerçekleşme koşulu olan $\Delta G_a < 0$, $\theta < 180^\circ$ olması durumunda sağlanır.

Gömülme yoluyla ıslanmada sistemin serbest yüzey enerjisi değişimi,

$$\Delta G_i = \gamma_{ks} - \gamma_{lp} \quad (3)$$

olur ve şayet katının sıvı içerisinde gömülmesi sınırlı bir temas açısı verirse yani $\theta > 0^\circ$ ise, Young Eşitliğinin, (i) Eşitliğinde yenne konmasıyla,

$$\Delta G_s = - C \cos \theta \gamma_{sg} \quad (4)$$

halını alır Bu durumda $\theta < 90^\circ$ olmasıyla ıslanmanın kendiliğinden olma koşulu olan $\Delta G_s < 0$ sağlanır

Gömülmenin tamamlanmasına yol açan yayılma yoluyla ıslanma (spreading wetting) için sistemdeki serbest yüzey enerjisi değişimi ise,

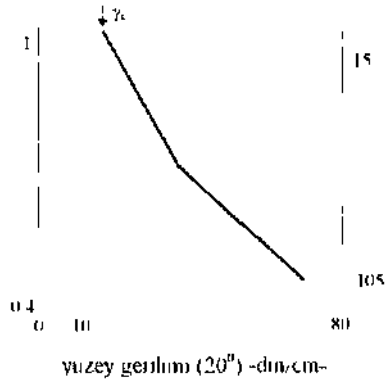
$$\Delta G_s = \gamma_{sg} + \gamma_{sg} - \gamma_{kg} \quad (5)$$

olur ve Young Eşitliğinin, (5) Eşitliğinde yerine konmasıyla,

$$\Delta G_s = \gamma_{sg} (1 - \cos \theta) \quad (6)$$

yukarıda verilen eşitlik elde edilir Bu durumda ıslanmanın kendiliğinden olma koşulu olan $\Delta G_s < 0$ sağlanması için $B = 0$ olması gerekir

Yukarıda verilen eşitliklerden anlaşılacağı üzere gravite, tane boyut etkisi ve ortama ait faktörler göz ardı edilecek olursa, film flotasyonu temas açısının 0° olduğu tanelerle kontrol edilir Olay, Zisman'ın (1964) düşük yüzey enerjili katılar üzerinde yaptığı çalışma ile açıklanacak olursa. Şekil Vde görüldüğü gibi katı temas açısının 0° olduğu durum, sıvı-gaz ara yüzeyindeki geriliminin (γ_{sg}), katı kritik yüzey gerilim değerinden (γ_c) küçük olması durumunda gerçekleşecektir



Şekil 1 Polylimünicitlene'ım çeşilli \i7try uenilim dfgt.'il-niif dil sıvıjıd.ı ısl,ınm,İM (/IMHJII I')(>4)

Film flotasyonu sonuçlarından doğrudan temas açısının elde edilmesi Eşitlik (8)'in kullanılmasıyla sağlanacaktır Fuerstenau vd (1990) uyguladığı şekliyle, Eşitlik (8), Neumann-üood tarafından verilen (7) Eşitliğinin Young Eşitliğinde yerne konmasıyla elde edilir

$$\gamma_{kg} = \frac{(\gamma_{kg}^2 - \gamma_{sg}^2)^2}{1 - 0.015(\gamma_{kg}\gamma_{sg})^2} \quad (7)$$

$$C \cos \theta = \frac{(0.015\gamma_{kg} - 2.00)(\gamma_{kg}\gamma_{sg})^{1/2} + \gamma_{sg}}{\gamma_{sg}(0.015(\gamma_{kg}\gamma_{sg})^2 - 1)} \quad (8)$$

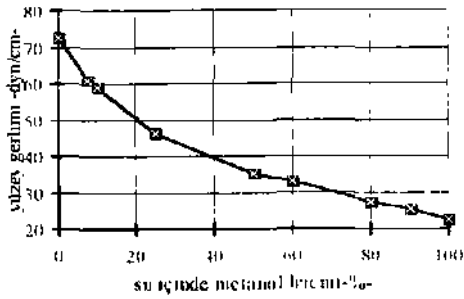
Eşitlik (8)'de, katı-gaz arayüzey enerjisinin (γ^c) kritik yüzey gerilmesine (γ_c) denk olduğu kabulüyle, herhangi bir sıvı yüzey gerilim değerine karşılık gelen temas açısı hesaplanabilecektir

Yukarıda verilen eşitliklerde γ_{sg} , γ_{kbl} , γ_{ks} , sırasıyla sıvı-gaz, katı-gaz ve katı-sıvı arayüzey gerilim değerlerini, 9 temas açısını ifade etmektedir

2 MALZEME VE YÖNTEM

Çeşitli yüzey gerilimlerine sahip sıvı ortam, literatürde değinildiği şekliyle (Zisman, 1964, Fuerstenau vd, 1990), metanol, etanol, propanol, aceton vb lerinm deiyomze distile su karışımları ile elde edilebilir Çalışmada ayırma ortamı olarak çeşitli oranlarda hazırlanmış deiyomze distile su-metanol karışımları kullanılmıştır Şekil 2'de verilen grafikte görüldüğü gibi saf su için yüzey gerilimi 72.8 din/cm, saf metanol için 22.5 din/cm dir

Deneyel çalışmalarda, rastgele vılınıt yansıma değen 0.791 olan yüksek uçuculu bitümlü komur sınıfındaki (HvA) numune, sınıflandırılarak -106+6lum boyutunda kullanılmıştır Komur tanecikleri uygun yuzev gerilimine sahip su-metanol karışımlarının hazırlanmasından soma, sıvının yeraldığı 4 cm derinlikli 20x10 cm boyutlu kap içerisinde titreşimli hr olukla 5 cm kadar bir yükseklikten beslenmiş» Her bir t,u-metanol karışımında kullanılan mal/eme miktarı analiz için yeterli örnek oluşturulabilmesi amacı via 5 gr civarında tutulmuştur!



Şekil 2 Su-metanol karışımından yüzey gerilimi değeriyle, CRC-101 cihazı kullanılarak düzenlenmiştir

Kap yüzeyim yeterli düzeyde bir kum kaplaması sonrasında, besleme oluşu durulmuş ve Fuerstenau ve Williams'in (1987) çalışmalarından bekleme zamanının önemli etken olmadığı bilindiğinden, yaklaşık 1 dakikalık bu bekleme zamanı soması, yüzen malzeme vakum pompası aracılığıyla yüzeyden toplanarak bir eilen içinde biriktirilmiştir. Bu yüzen malzeme daha sonra fiili olarak ayırılmıştır işlemin bitiminde batan tanecikler, kap içerisinde kalan ortam filtre edilerek ayırılmıştır. Yüzen ve batan ürünler, tattım sonrası kull analizine tabi tutulmuştur.

Deneylere önce % 20 su + % 80 SO metanol karışımı ile başlanmış, yüzen malzeme olmayınca yapılan deneyler sonucu ilk yüzen ürünlerin alınmaya başlandığı % 40 su + % 60 metanol karışımına denk gelen sıvı yüzey gerilimi başlangıç değeri olarak kabul edilmiştir. Tabii ki, Çizelge 1'de verilen su-metanol karışımlarına karşılık gelen yüzey gerilim değerlerinde tutulmuştur.

İ. BÜLÜME ARALIK TARTIŞMA

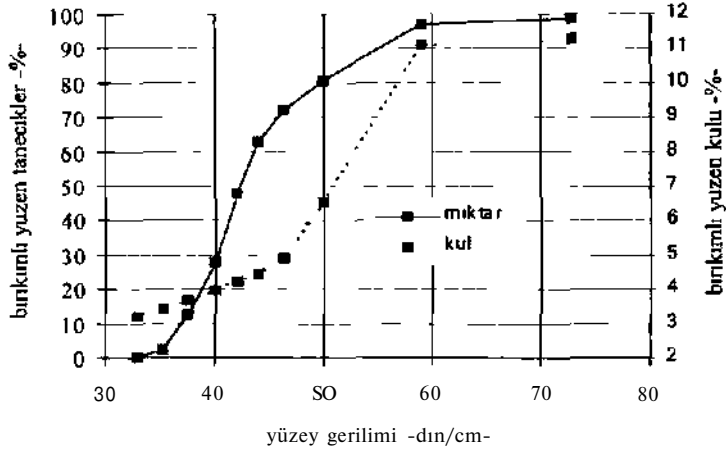
Deney sonuçları toplu olarak, çeşitli yüzey gerilim değerlerine karşılık gelen yüzenler (lyophobic) ve batanlar (lyophilic) ve bunlara karşılık gelen kull değerleri olarak Çizelge 1'de verilmiştir.

İşlemlik 8'de, her bu grup için suya göre hesaplanmış temas açısı değeri birikimli olarak toplanması ile, kullanılan kumre ait temas açısı değeri M, 1 * bulunmuştur. Bu hesaplamalarda katı-hava yüzey gerilim değerinin, kritik yüzey gerilim değerine eşit olduğu kabul edilmiştir.

Şekil 2'de yüzey gerilim değerlerine karşılık gelen, birikimli yüzen malzeme miktarı ve kull değerleri verilmiştir. Binada, malzemenin tamamının yüzen olduğu kabul edilen kritik yüzey gerilim değerinin ((γ_c, \dots)) γ değerine, ortam yüzey gerilim değerine, malzemenin tamamının batması kabul edilen kritik

Çizelge 1 Toplu deney sonuçları

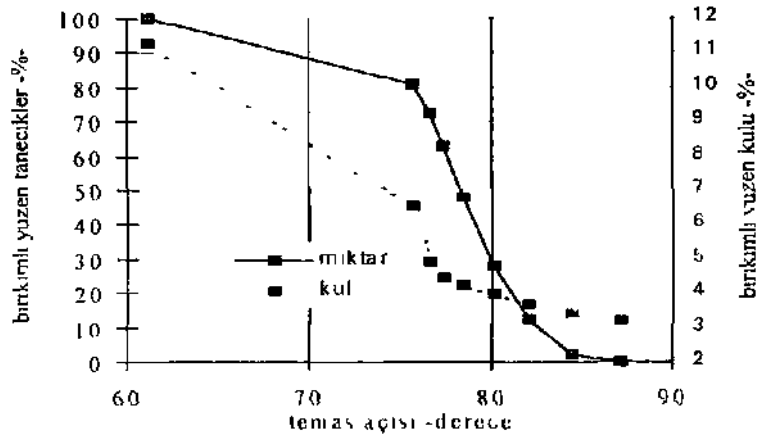
Su Metanol Hacmi (%)	Yüzey Gerilimi (dyne/cm)	Yüzen Miktar Ağırlık (%)	Yüzen Kull Ağırlık (%)	Batan Kull Ağırlık (%)	Toplam Kull Ağırlık (%)
0	72,80	98,89	11,27	89,15	11,80
10	59,04	97,11	11,09	47,91	12,15
20	50,00	80,81	6,51	38,81	13,71
25	46,38	72,27	4,91	31,43	13,77
30	44,00	62,78	4,15	25,46	13,27
35	42,00	47,91	4,73	20,55	13,73
40	40,00	27,71	3,97	15,88	13,58
45	37,50	22,16	3,69	13,49	13,20
50	35,31	1,94	3,43	13,65	12,47
60	32,95	0,15	3,19	13,46	12,41



Şekil 3 Ortam yüzey gerilim değerlerine bağlı olarak malzeme miktar ve kul değişimleri

yüzey gerilim ($\gamma_{m,s}$) değerinin 33 dm/cm lık ortam yüzey gerilim değerine karşılık geldiği görülmektedir. Şekil 3'de verilen grafik göz önüne alındığında yüzey gerilim değerleri ve kul değişiminin oldukça uyumlu olduğu görülmektedir. 32,9[^] dm/cm ye karşılık gelen %3,19 luk kul değerinden, saf suya ait 72,80 dm/cm yüzey gerilimine enişildiğimde, yüzen malzeme kul değeri % 11,27 ye erişmektedir. Bu son yüzey gerilim değeri, beslenen malzemenin % 98,9 luk kısmı yüzmektedir.

Yukarıda açıklanan malzeme miktar ve kul değişimindeki durum, Şekil 4'de sunulan. Eşitlik 8 kullanılarak suya göre hesaplanmış temas açısı değerlerine bağlı olarak verilen malzeme miktar ve kul değişimlerinde de görülmektedir. En yüksek temas açısı değerine sahip olan % 11 civarındaki malzeme grup kulu % 3 değerine, yaklaşık 61 derece olan en düşük temas açısı değeri için ise kul miktar % 11 kule karşılık gelmektedir.



Şekil 4 temas açısı ile birikimli yüzen tanecekler (%) ve birikimli yüzen kulu (%) arasındaki ilişkiyi göstermektedir.

4 SONUÇ

Film flotasyonu tekniği, uzun süre önce terk edilmiş olan flotasyon uygulamasının ilk endüstriyel uygulaması olup günümüzde laboratuvar koşullarında, malzeme flotasyon özelliklerinin belirlenmesinde artık yaygın olarak kullanılmaktadır. Teknik, deney sonuçlarının, flotasyon deney sonuçlarıyla doğrudan karşılaştırma yapılmasına ve kullanılan reaktiflerin malzeme üzerindeki etkilerinin belirlenmesine olanak tanımaktadır. Yazarlar, film flotasyon tekniğinin kömürde maseral gruplarının flotasyon karakteristiklerinin belirlenmesinde ve doğrudan kömür maseral gruplarının seçimli olarak zenginleştirilmesinde kullanılabilirliğini düşünmektedirler.

KAYNAKLAR

CRC, 1987, *CRC Handbook of Chemistry*, Ed. R.C. Weast, 67th ed CRC Press Inc., F-32

Fuerstenau, D.W. ve Williams, M C , 1987, *A New Method for Characterisation of the Surface Energy of Hydrophobic Particles*. Part. Charact, 4; 7-13.
Fuerstenau, D.W., Diao, J. ve Hanson J.S., 1990. *Estimation of the Distribution of Surface Sites and Contact Angles on Coal Particles from In-situ Isolation data*, Energy & Fuels, 4 34-37.

Guy, D W , Crawford, R.I ve Mainwaring, H E, 1996, *The Wetting Behaviour of Several Organic Liquids in Water on Coal Surfaces*, Fuel, 75,2; 238-242

Hoinsby, D T ve J, J , 1984. *A technique for Evaluating Floatability of Coal Slimes Using Methanol Solutions*, Coal Preparation. 1 1-19

Neumann, A.W . Good, R.I . Ilopu, C.I. ve Sqr;il M , 1974, *An Equation-of-State to Determine Surface Tensions of Low-Energy Solids from Contact Angles*. J of Colloid and Interface Science, 49/2 292-304

Rosen.M J , 1989. *Surfactant* and Interfacial Phenomena*, 2nd edl , John Willey & Sons Inc., New York, 240-274

Sablik, J ve Wierzchowski, K , 1992. *Evaluation of the Influence of Floation Reagents on the Hydrophobicity of Coal Using the In-situ Isolation Method*. Fuel, 71.474-475.

Taggart, A F .1960, *Handbook of Mineral Dressing*, 7th ed., John Willey & Sons Inc., New York, 12-50.

Zisman, W A , 1964, (*on/act Angle, Wettability and Adhesion*. Ed R F Gould, Advances in Chemistry Series 43. ACS. Washington D C , 1-51

PALP POTANSİYELİ VE GALVANİK ETKİLEŞİMİN KALKOPİRİT-PİRİT FLOTASYONUNA ETKİSİ

EFFECTS OF PULP POTENTIAL AND GALVANIC INTERACTION ON FLOTATION OF CHALCOPYRITE AND PYRITE

Z. EKMEKÇİ ve H. DEMİREL

Hacettepe Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Ankara.

ÖZET: Toplayıcı olarak potasyum etil ksantatın kullanıldığı tek mineralli flotasyon deney sonuçları, kalkopirit ve piritin flotasyonunun mineral yüzeyinde metal ksantat (MX) ve diksantojen (X₂) bileşiklerinin oluşumuna bağlı olduğunu göstermiştir. Metal ksantat ve diksantojen oluşumlarını sağlayan elektrokimyasal tepkimelerin tersinir potansiyellerinden daha düşük potansiyellerde, bu bileşiklerin yüzeyde oluşumu engellenmiştir. Her iki mineralin mineral karışımlarında flotasyon davranışları tek mineralli deneylerden farklı olmuştur. Bu farklığın kalkopirit ve pirit arasındaki galvanik etkileşimden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

ABSTRACT: The results of microflotation tests carried out with single mineral using potassium ethyl xanthate as collector revealed that flotation of chalcopyrite and pyrite depended on the formation of metal xanthate (MX) and dixanthogen (X₂) compounds on the surface. Formation of metal xanthate and dixanthogen was inhibited at pulp potentials lower than the reversible potentials of the electrochemical reactions which produce these compounds. Flotation behaviour of both minerals varied in the flotation tests carried out with mineral mixtures compared to that with single mineral. This was attributed to the galvanic interaction between chalcopyrite and pyrite.

1. GİRİŞ

Sülfürlü minerallerin flotasyonunda toplayıcı olarak genellikle ksantatlann (X) kullanıldığı bilinmektedir. Toplayıcı - sülfürlü mineral arasındaki etkileşimde palpn elektrokimyasal potansiyelinin rolü birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir (Fuerstenau vd.,1990; Woods, 1984). Bu araştırmalarda ulaşılan genel sonuç, toplayıcı - sülfürlü mineral etkileşim mekanizmasının elektrokimyasal olduğudur. Elektrokimyasal mekanizmaya göre mineral yüzeyinde iki yarım - tepkime aynı anda meydana gelerek (yükseltgenme ve indirgenme), toplayıcının mineral yüzeyine soğrulması (adsorption) sağlanır.

Oksijenin katodik indirgenmesinin veya toplayıcının anodik yükseltgenmesinin engellenmesi ve mineral yüzeyinin oksitlenmesi, demir hidroksit veya bazik sülfat gibi hidrofilik bileşiklerin yüzeyde oluşmasına neden olur ve sülfürlü mineral flotasyonunu bastırılabilir. Bu nedenle, ksantat varlığında, sülfürlü minerallerin yüzeyinde soğrulmuş ksantat (X_n), metal ksantat (MX₂) veya diksantojen (X₂) bileşiklerinden bir veya birden fazlasının bulunması halinde flotasyon mümkün olmaktadır. Sülfürlü mineralleri"

flotasyon palpındaki durum potansiyellerine (rest potential) bağlı olarak yüzeylerinde Su türlerden biri ol uçabilmektedir (Cheng ve Iwasak', 1992).

Yarı iletken özelliğe sahip sülfürlü minerallerin sulu çözelti içinde çözünmüş metal iyonları, oksijen v.b. yanısıra birbirleri ile elektron alışverişinde buldukları bilinmektedir. Bu nedenle flotasyon palpnın elektrokimyasal özellikleri (palp potansiyeli, oksijen içeriği, pH, metal iyonların türü ve derişimi) sülfürlü minerallerin flotasyon davranışlarını büyük ölçüde etkilemektedir (Guy ve Trahar, 1985; Rao ve Finch, 1988; Ycelloji Rao ve Natarajan, 1989). Flotasyon palpnın elektrokimyasal özellikleri yanında, cevherde bulunan sülfürlü minerallerin elektrokimyasal özelliklerindeki farklılıklar da (elektrokimyasal) olarak aktif veya soy mineral olmaları), yû/cy özelliklerinin tek başlarına olduklarından dolayı farklı olmasına yol uçmaktadır. Galvanik etkileşim adı verilen bu etkinin şiddeti, cevher içinde bulunun sülfürlü minerallerin durum potansiyelinin miktarlarına bağlı olarak değişmektedir.

Bu çalışmada, flotasyon palpnın elektrokimyasal potansiyeli, pH'sı ve galvanik etkileşiminin kalkopirit ve piritin flotasyon verim ve seçiciliğine etkilen

mikroflotasyon ölçekli flotasyon deneyleriyle incelenmiştir.

2. MALZEME VE DENEYSEL YÖNTEM

2.1. Malzeme

Mikroflotasyon deneylerinde kullanılan kalkopirit ve pirit numuneleri saf parçalar halinde Murgul (Artvin) bölgesinde K.B.I. ne ait piritli bakır cevher yatağından temin edilmiştir. Kristal şekilli pirit parçalarının bu çalışma için yeterli saflıkta buldukları XRD (Ekmekçi, 1995) ve kimyasal analiz (Tablo 1) ile belirlenmiştir. Kimyasal analiz sonuçları ile piritin (FeS_2) kimyasal formülü kullanılarak yapılan hesaplamalarda, malzemenin yaklaşık % 96'sının pirit mineralinden oluştuğu belirlenmiştir. Masif kalkopirit parçalarında ise pirit ve kuvarsın da bulunması nedeniyle, kademeli olarak yapılan kırma işleminden sonra -212 + 100 μ m fraksiyonunda bulunan kalkopirit taneleri Frantz Isodynamic manyetik ayırmacı ile diğer minerallerden ayrılmıştır. Bu fraksiyondaki numuneye uygulanan XRD ve kimyasal analiz sonuçlarına göre (Tablo 1), malzemenin % 96'sının kalkopirit ve geri kalan % 4'ünün muhtemelen CuS formunda olduğu tahmin edilmiştir.

Tablo 1. Mikroflotasyon deneylerinde kullanılan saf pirit ve kalkopirit numunelerinin kimyasal bileşimleri

	Bileşen, %				
	Cu	Fe	Zn	Pb	S
Kalkopirit	35.28	29.14	0.028	0.006	33.30
Pirit	0.16	44.67	0.004	0.016	54.13

2.2. Deneysel yöntem

Flotasyon palpinin elektrokimyasal potansiyeli, pH'sı ve toplayıcı derişiminin kalkopirit ve pirit minerallerinin toplayıcı flotasyon verim ve seçimliliğine etkisi mikroflotasyon ölçeğinde incelenmiştir. Mikroflotasyon deneyleri 100 ml hacimli Hallimond tüpü ile gerçekleştirilmiştir. Tek mineralli deneylerde 0.5 gr., mineral karışımları ile yapılan deneylerde ise 0.9 gr. (0.3 gr. kalkopirit + 0.3 gr. pirit + 0.3 gr. kuvars) -212 + 100 μ m fraksiyonundaki taneler kullanılmıştır. Flotasyon palp pH'sının sabit tutulması amacıyla farklı pH'larda tampon çözeltiler kullanılmıştır (Tablo 2). Toplayıcı olarak potasyum etil ksantatın (KEX) kullanıldığı mikroflotasyon ölçeğindeki deneylerde,

herhangi bir köpürtücü kullanılmamıştır. Flotasyon öncesinde 20 dakika süreyle azot gazı püskürtülerek palpin oksijen içeriği 1 ppm'in altına düşürülmüş ve flotasyon sırasında kabarcık oluşturmak için de azot gazı kullanılmıştır.

Palp potansiyeli kimyasal yöntemle kontrol edilmiş ve indirgen reaktif olarak $Na_2S \cdot 9H_2O$ kullanılmıştır. Palp potansiyeli platin levha (1 cm^2) - kalomel elektrod çifti kullanılarak ölçülmüştür. Potansiyel değerleri standart kalomel elektrodu (SCE) ölçeğinden standart hidrojen elektrodu (SHE) ölçeğine aşağıdaki eşitlik kullanılarak çevrilmiştir (Gardner ve Woods, 1979):

$$E_{p(SHE)} = E_{p(SCE)} + 245 \text{ mV}$$

Tablo 3. Tampon çözeltilerin bileşimi.

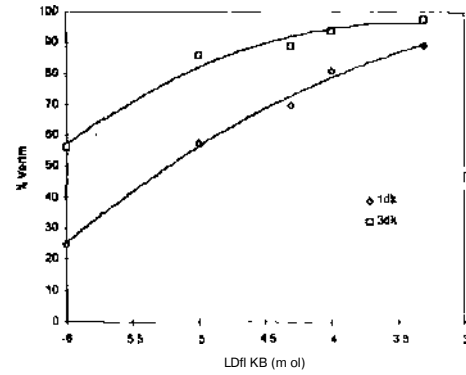
pH	Çözelti Bileşimi
4.67	0.5 M CH_3COOH + 0.5 M CH_3COONa
6.97	0.025 M KH_2PO_4 + 0.025 M Na_2HPO_4
9.2	0.05 M $Na_2B_4O_7$
11	0.025 M $NaHCO_3$ + 0.023 M $NaOH$
13	0.1 M $NaOH$

3. DENEYSEL SONUÇLAR

3.1. Tek mineralli flotasyon deney sonuçları

3.1.1. Pirit flotasyonu

Toplayıcı derişiminin piritin flotasyon verimine etkisi pH 9.2'de mikroflotasyon ölçeğinde incelenmiştir (Şekil 1).

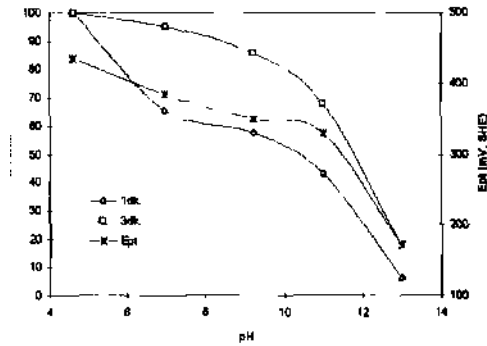


Şekil 1. Toplayıcı derişimini pirit flotasyonuna etkisi (pH 9.2, $O_2 < 1$ ppm).

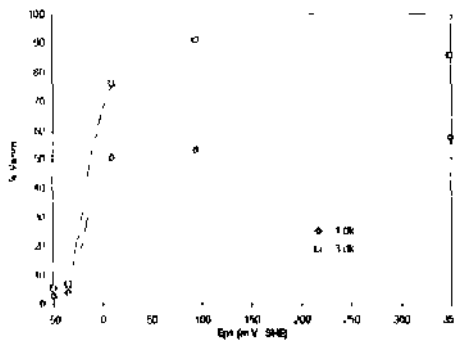
Toplayıcı derişimi 1×10^{-4} M olduğunda, 1 dakikalık flotasyon sonunda verim % 24.85 iken 3 dakika

sonunda bu değer % 56.08'e yükselmiştir. Toplayıcı derişimi arttıkça yüzme verimi de artmış ve 3 dakikalık flotasyon sonunda 1×10^{-5} M KEX derişiminden sonra çok az bir değişim gözlenmiştir. Bu nedenle, palp pH'sının toplayıcı pirit flotasyon verimi üzerine etkisinin incelendiği deneylerde toplayıcı derişimi 1×10^{-5} M KEX değerinde sabit tutulmuştur.

pH 4.6 - 13 aralığında yapılan deneylerin sonuçları incelendiğinde, flotasyon veriminin hafif asidik pH'larda çok yüksek olduğu ve pH arttıkça verimin de düştüğü görülmüştür (Şekil 2). Nötr ve hafif bazik pH'larda flotasyon süresinin verim üzerinde etkili olduğu görülmektedir. Ancak, palp potansiyelinin $E_{pt}=70$ mV olarak ölçüldüğü pH 13 'de yapılan flotasyon deneyinde, 3 dakikalık flotasyon sonunda verim % 17.05'e düşmüştür.



Şekil 2. Palp pH'sının pirit flotasyonuna etkisi ($0_3 < 1$ ppm, 1×10^{-5} M KEX).



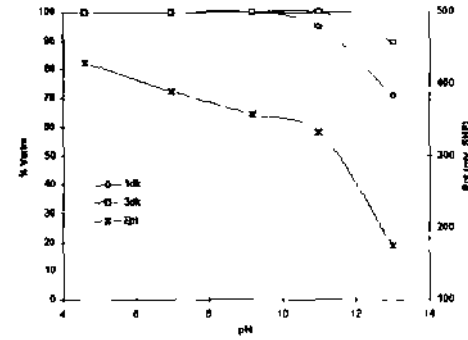
Şikil 1. Palp potansiyelinin pirit flotasyonuna etkisi (pil $> 2, 0/1$ ppm, indirgen reaktif $Na_2S_2O_4$, $0, 1 \times 10^{-5}$ M KEX).

Palp potansiyelinin pirit flotasyon verimine etkisinin incelendiği deneyler pH 9.2'de 1×10^{-5} M

KEX derişiminde yapılmıştır. Potansiyelin ayarlanmasında $Na_2S_2O_4$ indirgen reaktif olarak kullanılmıştır. $E_{pt} = -50$ ile 350 mV aralığında yapılan deneylerin sonuçları incelendiğinde 0 mV'dan daha indirgen potansiyellerde flotasyon veriminin hızla düştüğü görülmüştür (Şekil 3). $E_{pt} = -50$ mV değerinde 3 dakikalık flotasyon süresi sonunda verim % 4.93'e kadar düşmüştür. 0 mV'dan daha yükseltgen koşullarda yapılan deneyler, verimin flotasyon süresine bağlı olarak arttığını göstermiştir.

3.1.2. Kalkopirit flotasyonu

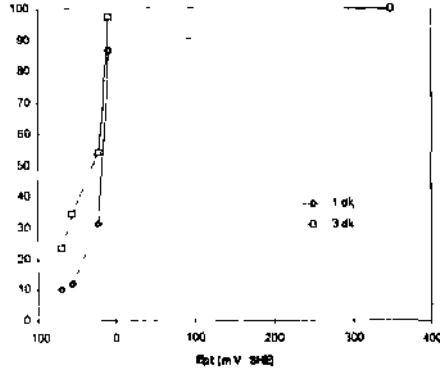
Piritin pH 9.2 de flotasyonunun mümkün olduğu 1×10^{-5} M KEX toplayıcı derişimi seçilerek, palp pH'sı ve potansiyelinin kalkopirit flotasyonuna etkileri incelenmiştir. pH 4.6 - 13 aralığında yapılan ve palp pH'sının kalkopirit verimine etkisinin incelendiği deneylerin sonuçları Şekil 4'de verilmiştir.



Şekil 4. Palp pH'sının kalkopirit flotasyonuna etkisi ($0_3 < 1$ ppm, 1×10^{-5} M KEX).

Bu sonuçlar incelendiğinde, pH 13 dışında kalkopiritin yüksek verimde yüzdüğü görülmektedir. Palp pH'sının 10'dan düşük olduğu durumlarda kalkopiritin verimi düşmektedir. Ancak, daha hafif palp pH'larında mineralin yüzme veriminde az da olsa bir düşme görülmüştür.

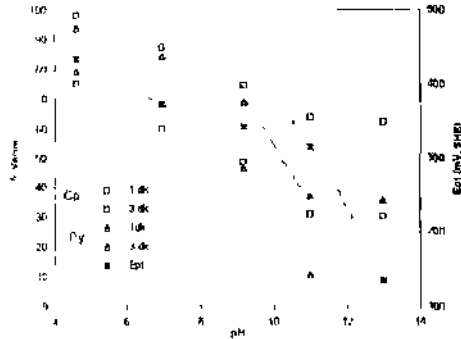
Palp potansiyelinin kalkopirit flotasyon verimine etkisinin incelendiği deney sonuçları incelendiğinde (Şekil 5), 0 mV potansiyelinden daha indirgen koşullarda flotasyon verimi run hızını düşüğü görülebilir. Palp potansiyelinin $Na_2S_2O_4$ kullanılarak ayarlandığı deneylerde $E_{pt} = -70$ mV değerinde 3 dakikalık flotasyon sonunda sadece % 23.43 flotasyon verimi elde edilmiştir.



Şekil 5. Palp potansiyelinin kalkopirit flotasyonuna etkisi (pH 9.2, $0_3 < 1$ ppm, indirgen reaktif: $Na_2S_2O_4 \cdot H_2O$, 1×10^{-5} M KEX).

3.2. Galvanik etkileşimin kalkopirit ve piritin flotasyon davranışlarına etkisi

Kalkopirit ve pirit mineralleri arasındaki galvanik etkileşimin flotasyon verim ve seçiciliğine etkisinin incelendiği deneylerde, 0.3 gr. kalkopirit + 0.3 gr. pirit + 0.3 gr. kuvars karışımı kullanılmıştır. Önceki deneylerde olduğu gibi, bu deneylerde de palpın oksijen derişimi azot gazı kullanılarak 1 ppm derişiminin altına düşürülmüştür.



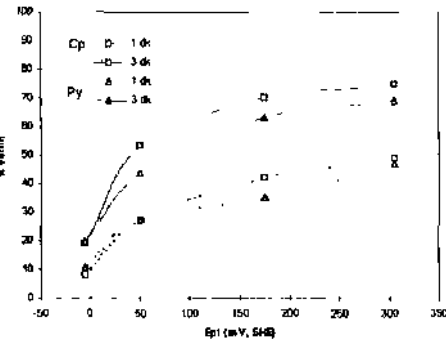
Şekil 6. Palp potansiyelinin kalkopirit ve pirit flotasyonuna etkisi ($0_3 < 1$ ppm, MO MKX).

Palp potansiyelinin flotasyon verimi ve seçiciliğine etkisinin incelendiği deneylerin sonuçları Şekil 6'da görülmüştür. Palp potansiyelinin artmasıyla birlikte kalkopirit ve piritin flotasyon verimleri de artmaktadır. Kalkopirit ve piritin flotasyon verimleri pH 9.2 ile 9.4 arasında en yüksek verimlere ulaşmaktadır.

Palp potansiyelinin flotasyon verim ve seçiciliğine etkisinin incelendiği deneylerin sonuçları Şekil 7'de görülmüştür. Palp potansiyelinin artmasıyla birlikte kalkopirit ve piritin flotasyon verimleri de artmaktadır. Kalkopirit ve piritin flotasyon verimleri pH 9.2 ile 9.4 arasında en yüksek verimlere ulaşmaktadır.

Yüksek pH'larda her iki mineralin flotasyon verimlerinin flotasyon süresine bağlı olduğu ve düşük pH'lara kıyasla verimin düşük, ancak belli bir oranda da olsa seçiciliğin elde edilebildiği görülmüştür.

Palp potansiyelinin flotasyon verim ve seçiciliğine etkisinin incelendiği deneylerin sonuçları Şekil 7'de görülmüştür. Palp potansiyelinin artmasıyla birlikte kalkopirit ve piritin flotasyon verimleri de artmaktadır. Kalkopirit ve piritin flotasyon verimleri pH 9.2 ile 9.4 arasında en yüksek verimlere ulaşmaktadır.



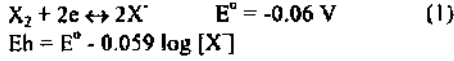
Şekil 7. Karışım numunesinde palp potansiyelinin kalkopirit ve pirit flotasyonuna etkisi. (pH 9.2, $0_3 < 1$ ppm, 1×10^{-5} M KEX, İndirgen reaktif: $Na_2S_2O_4 \cdot H_2O$).

4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

4. I. Tek minerali flotasyon deneyleri

4.1.1. Pirit

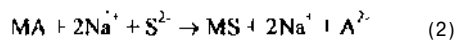
Pirit - ksantat sisteminde flotasyonu sağlayan bileşimin diksantojen olduğu birçok araştırmacı tarafından farklı teknikler kullanılarak ortaya konmuştur (Luerstenau vd.,1963; Usul ve Tolun, 1974; Ball ve Rickard, 1976; Janelski vd ,1977, Kildardson ve Walker, 1985). Ksantat iyonlarının diksantijene haline yükseldiği elektrokimyasal tepkime aşağıda görülmüştür



Bu tepkimenin 1×10^{-3} M KEX derişimi için tersinir potansiyeli 235 mV olarak hesaplanmıştır. Flotasyon palp potansiyel değerinin hesaplanan potansiyel değerinden daha yüksek olması durumunda, Tepkime (1) sol yönde ilerleyecek ve pirit yüzeyinde doksantojen oluşumu meydana gelecektir. Ancak, termodinamik veriler kullanılarak hesaplanan bu değerlerden tepkime hızını belirlemek mümkün değildir. Bu nedenle, toplayıcı derişimine bağlı olarak pirit flotasyonunun incelendiği deneylerde (Şekil 1), özellikle düşük toplayıcı derişimlerinde, verimin flotasyon süresine bağlı olarak artması. Tepkime (1)'in hızına bağlanmıştır. Toplayıcı derişimi arttıkça flotasyon süresinin etkisinin azalması, pirit tanelerinin flotasyon için gerekli doksantojen miktarının daha kısa sürede oluşmasından kaynaklanmaktadır.

Palp pH'sının artmasıyla verimin düşmesi, pH artışıyla palp potansiyelinin Tepkime (1)'in tersinir potansiyel değerinin altına düşerek doksantojen oluşumunun gerçekleşmemesine bağlanmıştır (Şekil 2). Ayrıca, yüksek bazik pH değerlerinde hidroksil iyon aktivitesinin yüksek olması nedeniyle pirit yüzeyi oksitlenmekte ve hidrofilik karakterli duraylı demir hidroksit veya oksit bileşikleri ($Fe(OH)_3$, $FeOOH$, Fe_2O_3 , v.b.) ile kaplanmaktadır (Chander ve Briceno, 1987).

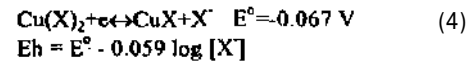
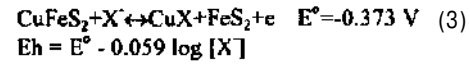
Palp potansiyeline bağlı olarak piritin flotasyon davranışının incelendiği deneylerin sonuçlarından doksantojen oluşumunun meydana gelmemesinin beklendiği düşük potansiyel değerlerinde pirit flotasyonunun etkilenmediği görülmüştür. Bu durum, palp potansiyelinin ayarlanmasında indirgen reaktif olarak kullanılan Na_2S 'in mineral yüzeyinde oksitlenmiş tabakayı uzaklaştırarak yüzeyde oksitlenmemiş metal sülfür tabakasını oluşturması (Tepkime 2) (Yoon, 1991) ve hafif yükseltgen potansiyellerde hidrofobik elementer kükürdün ortaya çıkmasıyla toplayıcısız flotasyonun meydana gelmesine (Ekmekçi ve Demirci, 1996) bağlanmıştır.



Palp potansiyeli 0 mV'dan daha indirgen değerlere düşürüldüğünde flotasyon veriminin aniden düşmesi sülür iyonlarının, baslıcı etkisinin olduğu çok iyi bilinen, HS iyonlarına indirgenmesinden kaynaklanmaktadır.

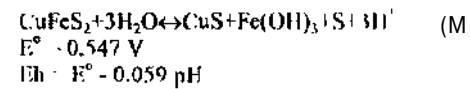
4.1.2. Kalkopirit

Kalkopiritin geniş bir pH aralığında flotasyonunun mümkün olduğu, hatta bazik pH'larda ve hafif yükseltgen potansiyellerde toplayıcısız olarak yüzebildiği bilinmektedir (Gardner ve Woods, 1979; Guy ve Trahar, 1985; Ekmekçi, 1995). Bu durum kalkopiritin toplayıcı 11 flotasyonunda etkili olan bileşimin türünü belirlemede bazı zorluklar çıkarmaktadır. Buna rağmen, kalkopirit ile ksantat iyonları arasında palp potansiyeline bağlı olarak birkaç elektrokimyasal tepkimenin aynı anda meydana gelebileceği belirlenmiştir (Roos vd., 1990). Doksantojen oluşumu gösteren Tepkime (1) yanı sıra meydana gelen tepkimeler aşağıda verilmiştir.



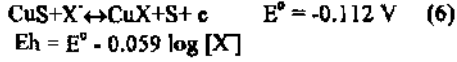
Tepkime (1)'in 1×10^{-3} M KEX derişimi için tersinir potansiyeli (235 mV) daha önce hesaplanmıştır. Aynı ksantat derişimi için Tepkime (3) ve (4)'ün tersinir potansiyelleri sırasıyla -78 mV ve 228 mV olarak hesaplanmıştır.

Kalkopiritin geniş bir pH aralığında tamamen yüzdüğü Şekil 4'de verilen sonuçlardan görülmektedir. Ancak, pH 13'de verimde çok az bir düşüş meydana gelmiştir. Bu pH'da palp potansiyelinin ($E_{pl} = 170$ mV) Tepkime (1) ve Tepkime (4)'ün tersinir potansiyellerinin altına düşmesi nedeniyle mineral yüzeyinde X_2 oluşumu mümkün olmamaktadır. Hurin kar.,¹¹ ksantat iyonlarının Tepkime (3)'e göre i_{uX} bileşiklerini yüzeyde oluşturduğunu düşünülebilir. Ancak, katkınılı m m i, lı m H kuvvetli bazik pH'larda Tepkime (3) ve (4)'ün yükseltgenebileceği (Gardner ve Woods, 1979);

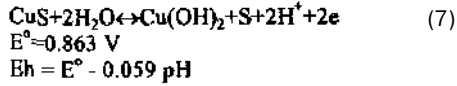


ve yüzeyde kovellin oluşumunun meydana gelmesi bilinmektedir. Palp pH'sına bağlı olarak hesaplanan UTMUN potansiyelleri ile ölçülen palp potansiyel değeri karşılaştırıldığında, aynı pH'da kalnmpmi yüzeyinin Tepkime (5)'e göre yükseleceği sonucuna varılabilir. Buna göre, ksantat iyonları kalkopirit yüzeyinin yükseltgenmiş-sıyık oluşturan CuS ile tepkimeye girmektedir ve yıncye (1)

oluşumu meydana gelmektedir (Richardson ve Walker, 1985).



Buna göre, 1×10^{-5} M KEX derişimi için Tepkime (6) 'nın tersinir potansiyeli 183 mV olarak hesaplanmıştır. Bu değerin pH 13'de palp potansiyel değerin (E_{pt} »170 mV) çok az üzerinde olması ve kovellinin yüksek pH'larda yüksel tgenmeye (Tepkime 7) yatkın olması nedeniyle, kalkopirit yüzeyinde Cu(OH)₂ ve CuX oluşturan tepkimeler arasında bir rekabet meydana gelmektedir. Flotasyon veriminin pH 13'de az da olsa düşmesi bu rekabet sonucunda yüzeyde Cu(OH)₂ veya daha duraylı olan CuO oluşumuna bağlanmıştır. Tepkime (7)'nin pH 13'deki tersinir potansiyeli 96 mV olarak hesaplanmıştır.



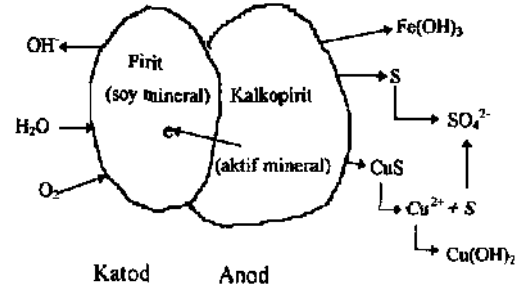
Kalkopirit flotasyonunun palp potansiyelinin bir fonksiyonu olarak incelendiği deney sonuçları irdelendiğinde (Şekil 5), 0 mV'dan daha düşük potansiyelerde, piritte olduğu gibi, verimin aniden düştüğü görülmüştür. Kalkopiritin flotasyonunu sağlayan Tepkime (1), (4) ve (5)'in 1×10^{-5} M KEX için tersinir potansiyellerinin 0 mV'dan daha yüksek olduğu hesaplanmıştır. Bunun yanında, kalkopiritin yükselttiği Tepkime (4)'ün tersinir potansiyeli pH 9.2 için yaklaşık 0 mV olarak ölçülmüştür. Buna göre, 0 mV altındaki palp potansiyellerinde kalkopiritin toplayıcısız flotasyonunu sağlayan elementer kükürt oluşumu da meydana gelmemektedir (Gardner ve Woods, 1979; Ekmekçi, 1995). Ayrıca, palp potansiyelinin ayarlanmasında kullanılan Na₂S'den dolayı, indirgen potansiyelerde S⁰'nin duraylı hali olan HS⁻ iyonları kalkopirit flotasyonunu olumsuz yönde etkilemektedir. Bu nedenle kalkopirit flotasyon verimi pH 13'de belli bir oranda düşmüştür.

4.2. Galvanik etkileşimin rolü

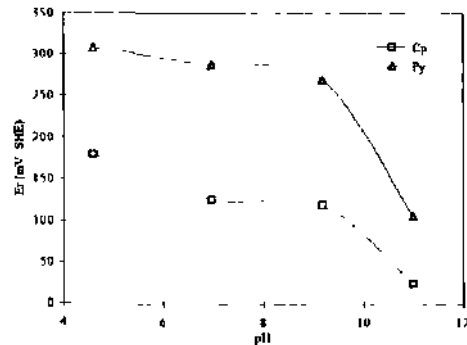
Bu aşamaya kadar yapılan flotasyon deneylerinde tek mineral kullanılmıştır. Kalkopirit ile pirit arasındaki galvanik etkileşimin toplayıcılı flotasyon verim ve seçimliliğine etkisini incelemek amacıyla karışım numuneleri kullanılarak flotasyon deneyleri yapılmıştır.

Palp pH'sının flotasyon verim ve seçimliliğine etkisinin araştırıldığı deney sonuçları incelendiğinde (Şekil 6), pH 9'dan daha bazı pH'larda belli bir oranda seçimliliğin elde edildiği görülmüştür. Tek mineralli deneylerde kalkopirit flotasyon veriminin pH 13'de 3 dakika flotasyon sonunda % 95 olduğu, ancak karışım numuneleri ile yapılan deneylerde bu değerin % 60'a düştüğü gözlenmiştir. Ayrı pH ve flotasyon süresinde, tek mineralli deneylerinde % 20 civarında olan pirit flotasyon verimi, kalkopiritin aksine, mineral karışımı içindeyken % 30'a yükselmiştir. Bu sonuçlara göre, kalkopirit - pirit - kuvars karışımına uygulanan flotasyon deneylerinde, belli bir oranda da olsa, pirit canlanmakta, buna karşın kalkopirit bastırılmaktadır.

Galvanik etkileşim mekanizmasına göre, farklı durum potansiyellere sahip yan iletken iki sülfürlü mineral sulu çözelti içinde birbirleriyle temas ettiklerinde, bu minerallerden düşük durum potansiyeline sahip olan minerallerden (aktif mineral veya anod) diğer minerale (soy mineral veya katod) elektron akışı meydana gelir (Şekil 8).



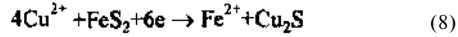
Şekil 8. Kalkopirit ile pirit arasında galvanik etkileşim mekanizmasının şematik gösterimi.



Şekil 9. Kalkopirit ve pirit minerallerinin pH'ya bağlı olarak durum potansiyellerinin değişimi ($O_2 < 1$ ppm).

Ortamda bulunan çözünmüş oksijenin de devreye girmesiyle soy mineral indirgenir ve aktif mineral yükseltgenir. Bu çalışmada kullanılan kalkopirit ve pirit minerallerinin oksijensiz ortamda çözelti pH'sına bağlı olarak ölçülen durum potansiyellerinin verildiği grafikten (Şekil 9) kalkopiritin aktif mineral (anod), piritin ise soy mineral (katod) oldukları belirlenmiştir.

Piritin galvanik etkileşim sonucunda indirgenildiğinde ksantat ile reaksiyonunun yavaşladığı belirlenmiştir (Woods, 1976). Bunun yanında, ortamda oksijen olduğunda, oksijenin pirit yüzeyinde indirgenmesi sonucunda ortaya çıkan hidrofilik OrT iyonları piritin bastırılmasına neden olmaktadır. Ancak, azot gazı püskürtmesiyle palpın oksijen derişimi azaltıldığında, Şekil 8'de gösterilen galvanik etkileşim zayıflar ve pirit yüzeyinde OH* oluşumu engellenerek daha fazla miktarda ksantatın yüzeye soğrulması sağlanır. Bununla beraber kalkopiritin yükseltgenmesi sonucunda ortaya çıkan bakır iyonlarının pirit yüzeyinde demir iyonlarıyla yer değiştirmesiyle pirit belli bir oranda canlandırılabilir (Tepkime 8) (Allison, 1982). Bu nedenle mineral karışım numunesindeki piritin flotasyonu belli bir oranda artmıştır.



Aktif mineral olan kalkopirit ise pirit ile temasından sonra yükseltgenmekte ve yükseltgenme tepkimelerinin hızına bağlı olarak yüzeyinde hidrofilik bakır hidroksit veya oksit bileşikleri oluşmaktadır (Şekil 8). Bunun sonucunda, özellikle yüksek pH'larda, kalkopirit flotasyonu belli bir oranda düşmüştür.

Palp potansiyelinin mineral 'karışımlarında kalkopirit ve pirit flotasyon verimi ve seçimliliğine etkisinin araştırıldığı deney sonuçları incelendiğinde (Şekil 7), her iki mineralin de flotasyon davranışlarının benzer olduğu ve indirgen potansiyel bölgesine doğru verimlerinin azaldığı görülmüştür. Flotasyon verimindeki düşüş, flotasyonu sağlayan metal ksantat ve diksantojen bileşiklerinin tersinir potansiyellerinin altındaki değerlerde minerallerin yüzeylerinde oluşmamasına ve indirgen reaktif olarak kullanılan Na₂S'den gelen S²⁻ iyonlarının indirgen potansiyellerde HS⁻ halinde bulunmasına bağlanmıştır.

5. SONUÇLAR

'toplayıcı olarak potasyum etil ksantatın kullanıldığı flotasyon deneylerinde kalkopirit ve pirit flotasyonunun nuncial yüzeyinde metal

ksantat ve diksantojen bileşiklerinin oluşmasına bağlı olduğu görülmüştür. Palp potansiyeli metal ksantat ve diksantojen bileşiklerini oluşturan elektrokimyasal tepkimelerin tersinir potansiyel değerlerinin altına düştüğünde flotasyon veriminin hızla düştüğü gözlenmiştir. Bunun yanında, palp potansiyelinin ayarlanmasında indirgen reaktif olarak kullanılan Na₂S'den gelen S²⁻ iyonlarının indirgen potansiyellerde HS⁻ halinde bulunması flotasyonu bastıran diğer bir etken olmuştur.

Kalkopirit ve piritin flotasyon davranışlarının tek mineralli deneylerde mineral karışımları kullanılarak yapılan deneylerden farklı olması, iki mineral arasındaki galvanik etkileşime bağlanmıştır. Bu etkileşim sonucunda piritin flotasyon verimi belli bir oranda artarken, kalkopirit verimini ise azalmıştır. Piritin canlanması, palp oksijen içeriğinin azaltılmasıyla yüzeyde hidroksil bileşiklerinin oluşumu engellenerek daha fazla miktarda ksantatın yüzeye soğrulması ve kalkopiritten çözünen Cu iyonlarının piriti canlandırmasına bağlanmıştır. Kalkopirit verimindeki düşüş ise kalkopirit yüzeyi yükseltgenme hızının galvanik temas sonucunda artmasıyla yüzeyde duraylı bir bakır hidroksit veya oksit tabakasının oluşumuna bağlanmıştır.

TEŞEKKÜR

Yazarlar, bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde maddi desteklerinden dolayı TÜBİTAK ve Hacettepe Üniversitesi Araştırma Fonu Başkanlığına teşekkür ederler.

KAYNAKLAR

- Allison, S.A. 1982. *Interactions between sulfide minerals and metal ions in activation, dem tvtnt.ii and depression of mixed sulfide ores*. MIN'TLK, Report M29,3S p.
- Ball, B. ve Rickard, R.S. 1976. *The chemistry of pyrite flotation and depression*, in Rotation, A M Gaudin Memorial Volume, M.C Fuerstenau (ed.), AIME, New York, Vol. 1, 4S8-484
- Chander, S. ve Briceno, A. 1987. *Kinetics of pyrite oxidation*. Minerals and Metall. Process., August, 171-176.
- Cheng, X. ve Iwasaki, I. 1992. *Pulp potential and its implications to sulfide flotation*. M nu' nil Processing and Extractive Metallurgy Review, Vol II, 187-210.

- Ekmekçi, Z. 1995. *Toplayıcısı! kalkopirit-pirit flotasyonunda galvanik etkileşimin rolü*. Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Maden Müh. Böl., 185s.
- Ekmekçi, Z. ve Demirel, H. 1996. *Electrochemical behaviour and collectorless flotation of pyrite*, in Changing Scopes in Mineral Processing, M.Kemal, V. Arslan, A. Akar and M. Canbazoğlu (eds.), A.A. Balkema, Rotterdam, 197-202.
- Fuerstenau, M.C., Kuhn, M.C. ve Elgillani, D.A. 1963. *The role of dixantogen in xanthate flotation of pyrite*. Trans. Am. Inst. Min. Engrs., 241, 148-156.
- Fuerstenau, M.C., Natalie, C.A. ve Rowe, R.M. 1990. *Xanthate adsorption on selected sulfides in the virtual absence and presence of oxygen. Part 1*. Int. J. Miner. Process., 29, 89-98.
- Gardner, J.R. ve Woods, R. 1979. *An electrochemical investigation of the natural floatability of chalcopyrite*. Int. J. Miner. Process., 6, 1-16.
- Guy, P.J. ve Trahar, W.J. 1985. *The effects of oxidation and mineral interaction on sulphide flotation*, in Flotation of sulphide Minerals, K.S.E. Forssberg (ed.), Elsevier, Amsterdam, 91-110.
- Jtmetski, N.D., Woodburn, S.I. ve Woods, R. 1977. *An electrochemical investigation of pyrite flotation and depression*. Int. J. Miner. Process., 4, 227-239.
- Rno, S.R. ve Hnch, J.A. 1988. *Galvanic interaction studies on sulphide minerals* Canadian Metall. Quarterly, Vol. 27, No. 4, 253-259.
- Richardson, P.E. ve Walker, G.W. 1985. *The flotation of chalcocite, hornite, chalcopyrite and pyrite in an electrochemical-flotation cell*. XVth Int. Miner. Process. Congress, Cannes, Vol. 2, 198-210.
- Roos, J.R., Celis, J.P. ve Sudarsono, A.S. 1990. *Electrochemical control of metallic copper and chalcopyrite - xanthate flotation*. Int. j. Miner. Process., 28, 231-245.
- Usui, A.H. ve Tolun, R. 1974. *Electrochemical study of the pyrite - oxygen - xanthate system*. Int. J. Miner. Process., 1, 135-140.
- Woods, R. 1984. *Electrochemistry of sulphide flotation*, in Flotation, M.C. Fuerstenau (ed.), AIME, New York, 298-312.
- Woods, R. 1984. *Electrochemistry of sulphide flotation*, in Principles of Mineral Flotation, M.H. Jones and J.T. Woodcock (eds.), The Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Park ville, Victoria, 91-116.
- Yelioji Rao, M.K. ve Natarajan, K.A. 1989. *Electrochemical effects of mineral-mineral interactions on the flotation of chalcopyrite and sphalerite*. Int. J. Miner. Process., 27, 279-293.
- Yoon, R.H. 1991. *Collectorless flotation of chalcopyrite and sphalerite ores by using sodium sulfide*. Int. J. Miner. Process., 8, 31-48.

FLOTASYON MODELLERİNDE PARAMETRE TEKRARLANABİLİRLİĞİ

PARAMETER REPRODUCIBILITY IN KINETIC MODELS OF FLOTATION

Ö. Y. GÜLSOY

Yard. Doç. Dr., Hacettepe Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü, Beytepe, Ankara

S. ERSAYIN

Doç. Dr., Hacettepe Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü, Beytepe, Ankara

ÖZET: Flotasyon sistemlerini tanımlamak ve kontrol edebilmek için farklı modeller geliştirilmiştir. Bazı modellerin deneysel verilere uyumları çok yüksek olmasına karşın, model parametrelerinin tekrarlanabilirliği çok düşük olabilmektedir. Bunun nedeni flotasyon sistemlerinin karmaşık yapısı ve ölçümlerin zayıf olmasıdır. Bu nedenle, kinetik modellerin sadece uyumlarının yükseltilmesi malzemelerin yüzeyibilirlikleri ni doğru tanımlamak için yeterli değildir. Bu çalışmada, dört farklı kinetik model kullanılarak tekrarlı deneyler için deneysel verilere uyumları ve model parametrelerinin tekrarlanabilirlikleri incelenmiştir. Ayrıca, flotasyon başlangıç anındaki sapmaların ortadan kaldırılması amacıyla bir kinetik modele zaman düzeltmesi parametresi ilave edilerek uyum ve tekrarlanabilirlik üzerindeki etkisi incelenmiştir.

ABSTRACT: Several types of flotation models are developed to define and control the flotation systems. Although the model fit of some of these models are excellent, the reproducibility of model parameters is in comparatively low. This is due to the complexity of the systems and the difficulties of the measurements on flotation. Therefore improvement of the model fit is not only enough to make a correct definition of the floatability. In this study, model fit of different four models and the reproducibility of their parameters were investigated by using the data obtained from repeated tests. The effect of zero time correction on the parameter reproducibility and model fit of one of the model was also studied.

1. GİRİŞ

Modeller, otomatik kontrol sistemlerinin çalıştırılmasının yanında flotasyon süreçlerinin iyileştirilmesinde kullanılabilecek araçlardır. Kurulan modeller yalnızca sürecin ben/elişimi için değil, sürecin analizi için de kullanılabilirler. Basit olarak, modeller, sistem değişkenlerinin etkisinin önceden belirlenmesi amacıyla kurulmuş olan matematiksel eşitlikler olarak da tanımlanabilirler. Flotasyonda, iç faz etkileşiminin ve bir çok değişkenin iç etkileşiminin söz konusu olması nedeni ile temel matematik ve fizik eşitliklerinin kullanılması çok zordur. Sistemin karmaşık doğası nedeniyle, birçok flotasyon modelinin varsayımlara dayalı zayıf bir yönü mevcuttur. Mutlaka imlikle, iç faz etkileşim (silteçlek) fiziksel ve kimyasal etkiler

modelin kullanımına bağlı olarak model içinde ihmal edilebilmektedir. Çünkü, çok fazla delay içeren ya da fiziksel ve kimyasal açılardan fazla derecede vurgulanmış modeller değişkenlerin değerleri Jirilmesi ve kullanım açısından çok karmaşık olabilmektedirler.

Günümüze kadar çeşitli yaklaşımlar kullanılarak bu çok flotasyon modeli geliştirilmiştir Lynch et al. (1981) geliştirilmiş olan bu modelleri analitik modellerin dışında, *atırlık modeller* (Aulker (1966), Smith and Lewis (196Q), Pitt (1968)), *ohd.lik modeller*; (Gaudin, Sehuliman ve Schlechten (1942), L'omlinson and flcniing (1961), Kclsall (1961)), *kinetik modeller* (Alııter ve Luti'. (196?). Hains ve Chakravarti (1970), L'ovediy

(1966), Morris (1952), Arbiter (1951)) olmak üzere üç gruba ayırmıştır.

Günümüze kadar geliştirilmiş olan bir çok flotasyon modeli Woodburn (1970), Jowett et al (1971) ve Lynch et al (1981), Dowling et al (1985), Fichera ve Chudacek (1992), gibi bir çok araştırmacı tarafından yapıları ve tahmin güçleri açısından incelenmiştir. Analitik modellerin bilimsel temeli doğru olmasına rağmen, model parametrelerinin çokluğu ve doğru tahmin edilmelerindeki zorluklar nedeniyle pratikte kullanılmaları hemen imkansız olmaktadır. Bunun aksine, ampirik modellerdeki parametreler flotasyonda bağımlı ve bağımsız değişkenlerin doğrudan gözlenmesi ile elde edilir. Bu tür modellerde optimizasyon deneme yanılma yoluyla geri hesaplama şeklinde mümkün olmaktadır. Bu modeller tamamen istatistikeldir ve flotasyon mekanizması ile aralarında benzerlik ifade etmek mümkün değildir. Bu tür modellerin kullanımları, onların oluşturulmaları sırasındaki incelenen aralıkla sınırlı kalmaktadır. Ampirik modellerin en önemli avantajları zaman ve insan gücü gereksiniminin nisbeten düşük olmalarıdır.

Kinetik modeller analitik ve ampirik modellerin birleşimidir. Bu tür modellerde önce flotasyon davranımına benzeyen teorik bir eşitlik belirlenmekte veya istatistiksel bir dağılım modeli seçilmekte, daha sonra bağımsız değişkenler üzerindeki bağımlı değişkenlerin etkisi deneysel olarak saptanmaktadır. Deneysel olarak elde edilen sonuçlara seçilen modelin en iyi uyum vereceği model parametreleri istatistik teknikler kullanılarak belirlenmektedir. Buna bağlı olarak, deneysel veriler ile seçilmiş olan modelin istatistiksel uyumları ve parametrelerin fiziksel anlamları değerlendirilerek modellerin flotasyon sistemleri için uygulanabilirlikleri onlara konulmaya çalışılmaktadır. Bu tür modellerde, bağımsız değişkenlerin etkisi sadece çok sayıda parametre ile ifade edilmektedir. Aynı şekilde iç etkileşimler de bu parametreleri etkilemektedir.

Flotasyon sistemlerini daha iyi tanımlamak için bir çok benzer sistem modelleri veya istatistiksel dağılım modelleri sınanmış veya kullanılmıştır. Bu tür çalışmada, modellerin deneysel sonuçları tahmin güçleri orlaya konulmaya çalışılmıştır. Bazı modellerin mükemmel olarak deneysel verilere uyum sağlaması da mümkün olmaktadır. Bu mükemmel model uyumlarına rağmen, flotasyonun karmaşık yapısı ve kontrolün zor olması nedeniyle, tamamen malzemeye ve koşullara özgü bir parametre olarak tanımlanan ve bütünü bağımsız

değişken etkilerini ve iç etkileşimleri ifade eden flotasyon model sabitleri arasında aynı koşullarda yapılan deneylerde farklı olmaktadır. Aynı koşullarda yapılan deneylerden elde edilen farklı nedenlerle deneysel verilerin modellere olan uyumlarından çok tekrarlı deneylerden elde edilen model parametrelerinin değişmemesini sağlayacak yaklaşım veya yöntemlerin flotasyon sistemlerini daha iyi ifade edebileceğini söylemek mümkündür.

Bu çalışmada farklı model yapılarının tekrarlanabilirlik üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, flotasyon sistemleri için kullanılan ve literatürde yüksek uyum verdiği belirtilen (Dowling et al, 1985) dört farklı kinetik model kullanılarak hangi model ile daha yüksek tekrarlanabilirlik elde edilebileceği araştırılmıştır. Bu modeller kullanılarak, model uyumları ile tekrarlanabilirlik arasındaki ilişki de incelenmiştir. Bu amaçla;

birinci dereceden kinetik model;

$$R = R_{\infty}(1 - e^{-k_1 t}) \quad (0)$$

geliştirilmiş katı/gaz yüzeysoğurum modeli;

$$R = R_{\infty} \left(\frac{k_1 t}{1 + k_1 t} \right) \quad (2)$$

Rektangülar dağılım modeli;

$$R = R_{\infty} \left(1 - \frac{1}{k_1 t} (1 - e^{-k_1 t}) \right) \quad (3)$$

*ve mükemmel (kırı) tırmalı reaktör modeli**

$$R = R_{\infty} \left(1 - \frac{1}{1 + k_1 t} \right) \quad (4)$$

kullanılarak aynı koşullarda alınmış olan yan kesikli flotasyon testlerinden elde edilen sonuçlara en iyi uyum veren model parametreleri hesaplanmıştır.

Diğer taraftan, laboratuvarda yapılan yan kesikli flotasyon deneylerinin başlama /amanlamasının (sıfır anının) ölçülmesindeki hataların ortadan kaldırılması ve tekrarlanabilirliğin artırılabilmesi amacıyla Agar (1983) tarafından önerilen /imin düzeltilmesi rektangülar model için kullanılan İmiş (eşitlik 5) ve bu dikkatli/ellimciim model parametrelerinin (k1a/lanabıİrhj) u,vnn)ek> etkisi incelenmiştir.

$$R = R_{\infty} \left(1 - \frac{1}{(1+n).k} \left(1 - e^{-(1+n).k} \right) \right) \quad (5)$$

Burada;

k: flotasyon hız sabiti

R: katı kazanımı

R_∞: uzun bir zamanda elde edilecek katı kazanımı

t: flotasyon süresi

n: Agar tarafından önerilen zaman düzeltmesi dır.

Bu çalışma için, özel kontrol sistemleri ile donatılmış bir flotasyon düzeneği kullanılmıştır. Konsantrite pirit Önceden belirlenen flotasyon koşullarında yüzdürülmüş ve her deney 5 kez tekrarlanmıştır. Her bir zaman aralığı için elde edilen konsantrilerin tane boyu dağılımları saptanarak fraksiyonel bazda katı kazanımları belirlenmiştir. Özel bir kütle denkleği programı kullanılarak katı denkleğinin sağlanmasını takiben yukarıdaki modeller kullanılarak model parametreleri hesaplanmıştır.

Tekrarlı deneylerden elde edilen model parametrelerinin tekrarlanabilirliğini belirlemek amacıyla;

$$V = \left(\frac{s}{M} \right) \times 100 \quad (6)$$

eşitliği ile tanımlanan değişim katsayıları baz alınmıştır.

Burada;

s: standart sapma

M : aritmetik ortalama

Sonuçlar, modellerin deneysel verilere uyumları, parametrelerin hesaplanması için kullanılan non-lineer regresyon yöntemi kullanılırken otomatik olarak hesaplanan regresyon katsayıları (r) açısından da değerlendirilmiştir.

2. MALZEME VE DENEYSEL YÖNTEM

Deneyler, Denver laboratuvar flotasyon makinasında yapılmıştır. Hücre içine yerleştirilen otomatik palp seviye kontrol, hava miktarı ölçme ve düzenli konsantrite toplama sistemleri kullanılarak, deney koşulları mümkün olduğu kadar kontrol altında tutulmuştur. Palp seviyesi kontrolü,

hücreye daldırılan içi su dolu bir cam çubuğun ucuna bağlı lastik balonun manometre görevi görerek, palp seviyesindeki iniş ve çıkışlara paralel bir şekilde cam çubuktaki su seviyesinin yükselmesi alçalması temeline dayalı bir düzeneğe sağlanmıştır. Optik bir sistem seviyeyi sürekli takip etmekle ve seviye düştüğünde bir pompayı çalıştırarak hücre içindeki koşullara uygun reaktif içeren su dolu rezervuardan sağladığı su ile başlangıç seviyesine ulaşmasını sağlamaktadır. Benzer bir palp seviyesi kontrolü Dell et al (1967) tarafından geliştirilmiş olan Leeds hücresi düzeneğinde de kullanılmaktadır. Sisteme hava girişinin sabit ve istenilen düzeylerde tutulabilmesi için hava girişi bir kompresör kullanılarak yapılmıştır. Giriş borusu bir akış ölçerle bağlanmış ve hücreye beslenen havanın sürekli sabit tutulması temin edilmiştir. Hücre üzerinden köpük sıyırma işleminin sabit koşullar altında yapılmasını sağlayabilmek amacıyla iki adet köpük sıyırma elemanı kullanılmıştır.

Deneylerde hidrofobik malzeme olarak kullanılmak üzere Etibank Küre Bakırlı Pirit İşletmesinden alınan pirit konsantrisi 90 µm'luk elekten elenerek elek altı fraksiyonu deney numunesi olarak kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan konsantrite piritin boyut dağılımı Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Pirit konsantrisi boyut dağılımı

Tane Boyu	% Eleke Üstü
+63µm	18.26
-63+32 µm	34.26
-32+20 µm	17.55
-20+11 µm	14.73
-11 µm	15.20
Toplam	100.00

Deneyler yapılan bu kaç ön deneyden sonra çıkılarak belirlenen (ipli mu m verim) s'ğlandıju deney koşullarında gerçekleştirilmiştir. Deney ientr loplayıcı olarak polistireni amil ksantal, kopolimeri olarak polipropilen glikol kullanılmıştır. Deney koşulları Tablo 2'ek sunulmuştur.

Tablo 2. Flotasyon deney koşulları

Koşullar	Sınama deÜeri
Ağırlıkça % Katı Miktarı	35
Palp Hacmi	211
Toplayıcı (KAX) dozajı	70 g/l
Köpüncü (PPGF) dozajı	101 g/t
H	5.5
Karıştırma Hızı	1700dev/dak
Koşullandırma	1500dev/dak
Flotasyon	10 dakika
Koşullandırma Süresi	6.5 J/dak
Hava Miktarı	

Koşullandırma işleminden sonra hava açılarak flotasyon işlemine başlanmıştır. Havanın açılması sıfır zamanı kabul edilmiş ve 15, 30, 60, 105, 165, 285, 525 sn aralıklarında konsantreler ayrı kablarda toplanmıştır. Her bir konsantrere ve artık kurutularak tartılmış ve tane boyu dağılımları belirlenmiştir.

3. VERİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Her bir zaman aralığında elde edilen ürünlerin ve artığın tane boyu dağılımları belirlendikten sonra besleme boyut dağılımı da kullanılarak Özel bir kütle denkliği programı yardımı ile lane boyu bazındaki kütle denklileri kurulmuştur. Bu değerler kullanılarak fraksiyonel bazda katı kazanımlar hesaplanmıştır.

Tekrarlı deneyler arasındaki farkın kontrolü amacıyla hem fraksiyonel olarak hem de toplam bazda, ikişerli gruplar halinde tekrarlı deneylere uygulanabilen t-testi (paired two sample for means) yapılmıştır. Buna göre tekrarlı deneylerden elde edilen katı kütlesi, farklı hızlarda çalıştırılarak kıyaslandığında anlamlı farkın önemli olduğu istatistiksel olarak konulmuştur. Liu dimini hem fraksiyonel bazda tane boyu toplam bazda gözlenmiştir.

Tekrarlı deneylerden elde edilen kazanım değerleri kullanılarak doğrusal olmayan regresyon yöntemi ile S Lark11 modelinin model parametreleri ve modelin deneysel verilere uyumu (regresyon katsayısı) belirlenmiştir.

KegrciVon katsayılarının modellerin deneysel UTICII (ahunu güçlerini Nif güslergisi olmasına kailin, aynı koşullarda yapılan deneyinden elde edilen model parametresinin birbine yakın olması da gerçek anlamda modelin güvenli olmayı koymaktadır. Bu amaçla tekrarlanabilirlik, değişim katsayısı (Eşitlik 6) olarak kazanımın istatistiksel fiili büyüklük kullanılarak belirlenmiştir.

İler bir model kullanılarak elde edilen model parametreleri için değişim katsayıları bulunmuştur. Fraksiyone) ve toplam bazda elde edilen değişim katsayıları Tablo 4' de verilmiştir.

Elde edilen sonuçlar, zaman düzeltmesi kullanılmadığında birinci dereceden kinetik model ile rektangüler dağılım modelinin diğer iki modele göre deneysel verilere daha yüksek uyum verdiğini göstermiştir. Fakat sıfır zamanı düzeltmesi yapılan modelde model uyumu hem fraksiyonel bazda hem de toplam bazda bütün modellere göre daha yüksek olmaktadır. Rektangüler dağılım modeli ise birinci dereceden kinetik model ile elde edilen uyum değerlerine yakın model uyumları vermiş fakat birinci dereceden kinetik modelin deneysel verilere sağlamış olduğu uyuma oranla daha düşük uyum elde edilmesine neden olmuştur. Bununla birlikte Rektangüler dağılım modeli ile diğer modellere göre daha yüksek model uyumlarının elde edilebileceğinin belirlendiği çalışmalarda mevcuttur (Dowling et al 1985).

Ayrıca model parametre sayısındaki artışın modellerin deneysel verilere uyumunu artırdığı da bilinmektedir (Apling and Ersayın, 1986). Zaman düzeltmesi olarak belirtilen düzeltme gerçek anlamda model içine ilave - bir parametrenin eklenmesidir. Diğer bir deyişle model içindeki parametre sayısı artmıştır. Model parametre sayısının artması da model uyumunu artırmıştır. Fakat model parametrelerinin tekrarlanabilirliğinde uyuma bağlı bir artış gözlenmemektedir. Bu durumda, modellerin deneysel verilere sağlamış olduğu yüksek uyumun yanında, aynı koşullarda yapılan deney tekrarlarının kullanılması ile de aynı model parametrelerinin elde edilmesi gerekmektedir. Bu nedenle ampirik ve yan ampirik modellerin Rotasyondaki tahmin güçlen incelenirken, modellerin deneysel verilere uyumlarının iyileştirilmesi ve tekrarlanabilirliğini de artırılması, malzemelerin tekrarlanabilirliğini gerçek anlamda karakterize edilmesinde mümkün olacaktır.

İlmi tane hareketleri, model parametresinin tekrarlanabilirliği (tekrarlanabilirlik) (Liu et al 1985) içinde, binini delmeden kinetik modelin her bir tane fraksiyonel bazında daha tekrarlanabilir model parametrelerinin elde edilmesini sağladığı belirlenmiştir.

Tablo 4. Model parametreleri değişim katsayıları ve modellerin deneysel verilere uyumları

Tane Boyu	E ¹ Hlık (1)		Erillik (2)		Eşitlik (3)		Eşillik (4)		Erillik (5)	
	V<k)	r	V(k)	r	V(k)	r	<V)k	i	(V)k	r
+63 um	33.51	0.980	33.R7	0.970	35.76	0.941	45.64	0.941	45.87	0.982
-63+32jım	15.85	0.990	15.67	0.964	17.1)5	0.899	17.99	0.899	17.40	0.992
-32+20^1	12.06	0.990	11.88	0.965	12.99	0.919	13.43	0.919	11.97	0.996
-20+11 _m	11.73	0.988	13.28	0.988	15.08	0.963	15.26	0.963	15.12	0.998
-II Mm	12.51	0.982	13.42	0.991	15.29	0.97K	16.51	0.978	18.15	0.997
<u>Toplamı</u>	<u>13.34</u>	<u>0.990</u>	<u>12.50</u>	<u>0.976</u>	<u>11.87</u>	<u>0.944</u>	<u>13.44</u>	<u>0.944</u>	<u>15.83</u>	<u>0.998</u>

Toplam bazda ise tekrarlanabil iri için katı/gaz adsorbsiyon modelinde daha yüksek olduğu görülmektedir. Fakat elde edilmiş olan değişim katsayılarının yüksek olması, kullanılan modellerin hiç birinin tekrarlanabilir sonuçların elde edilmesi için yeterli olmadığını ortaya koymaktadır.

4. TARTIŞMA

Laboratuvarda yapılan flotasyon deneylerinde deney düzeneği ve kontrol sistemlerinin artırılmasına rağmen aynı koşullarda yapılan deney tekrarları arasında küçük de olsa farklar oluşmaktadır. Bu durum istatistiksel olarak da ortaya konulmuştur. Tekrarlı deneylerden elde edilen sonuçlar arasındaki farklar kinetik model parametrelerinin malzemeye özgü tek bir sayısal değerle tanımlanmasını zorlaştırmaktadır.

Model parametrelerinin tekrarlanabilirliğinin artırılması model yapısının değiştirilmesi ile de mümkün olmamaktadır, diğer taraftan farktı ampirik modellerin kullanımı da ancak deneysel verilere yüksek uyumların elde edilmesini sağlamaktadır. Katı/gaz adsorbsiyon modeli ve reaktör modeli olarak tanımlanan modeller incelendiğinde model uyumlarının {r} aynı olmasına karşın tekrarlanabilirimin değiştii görülmektedir.

Bütün bu değerlendirmelerin ışığı altında, tekrarlı deneyler arasındaki kontrol dışı sapmaların model parametrelerinin tekrarlanabil iri için önemli ölçüde etkilediğini belirtmek mümkündür. Deneysel zorluklardan kaynaklanan bu olayın özellikle laboratuvarda yapılan yarı kesikli flotasyon deneylerinin başlangıç anlarındaki sapmalardan kaynaklandığının kabul edilmesi ve buna göre bu zaman düzeltmesi yapılması durumunda da model uyumunda önemli bir artış sağlanmasına karşın, tekrarlanabilirlikte artış sağlanamamaktadır.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, kinetik bazlı flotasyon modellerinin model uyumları ile model parametrelerinin (hız sabiti) tekrarlanabilirliği arasında bir ilişki belirlenmemiştir. Model yapısındaki değişikliklere bağlı olarak model uyumunda artış sağlanabilmekte fakat, tekrarlanabilirliklerde önemli düze/meler olmamaktadır. Bunun nedeni, model yapılarının yetersizliği değil, sistemin karmaşık yapısı ve ölçümlerin zorluğundan kaynaklanan deney tekrarları arasındaki sapmalardır.

Sonuç olarak, tekrarlı flotasyon deneylerinden elde edilen verilerin özellikle başlangıç zamanlarındaki ölçümlerin yeterli duyarlılıkta olmaması ve sistemin karmaşık yapısından dolayı, uygun bir zaman düzeltmesi ile düzenlendikten sonra değerlendirilmesi gerekli olduğu düşünülmektedir. Bu zaman düzeltmesi model içerisine eklenen ilave parametrelerin kullanılması ile de mümkün olmamaktadır. Bu şekilde yapılacak olan zaman düzeltmesine bağlı olarak deneysel verilere yüksek uyum veren bir model kullanılarak yzdzürülen malzemeye özgü tekrarlanabilir yüzebilirlik parametrelerinin tanımlanması mümkün olacaktır.

Bu nedenle, flotasyon davranmalarını incelemek ve flotasyon özelliklerini doğru olarak tanımlamak amacıyla sadece modellerin yapısı ile oynamak yerine flotasyon deneylerinde deney tekrarlarındaki sapmaların ortadan kaldırılabilmesi ve daha hasas ölçümlüm yapılması için gerekli yöntemlerin belirlenmesi zorunludur.

Tekrarlı flotasyon deneylerinden elde edilen sonuçları arasındaki sapmaların duyarlılıklarını ve buna bağlı olarak model parametreleri için daha yüksek tekrarlanabilirlik sağlamak amacıyla, bu çalışmada ilave parametrelerin belirlenmesi için gerekli yöntemlerin belirlenmesi zorunludur.

değişken olarak Ölçülmesi daha kolay olan su kazanımının kullanılabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Arbiter, N. and Harris, C.C., (1962), Flotation Kinetics. *Froth Flotation*, 50th Anniversary Volume, D.W. Fuerstenau, ed. Chapter 8, AIME, New York, NY, pp. 215-246
- Arbiter, N. (1951), Flotation Rates and Flotation Efficiency, *Trans AIME*, Vol. 190, pp.791-800.
- Agar, G.E. and Barrett, J.J., (1983), The use of flotation rate data to evaluate reagents, *CIM Bulletin*, No:851, pp:157-162
- Apling A.C., Ersaym S., (1986), The reproducibility of semi batch flotation test work and derived kinetic parameters when using the Leeds Open Top Cell. *Trans. IMM*, C83-C88.
- Dell, C.C.; Bunyard, M.J., (1967), Development of an automatic flotation cell for laboratory., *Trans. Inst. Min. Metall.*, 81: C246-C248.
- Dowling, E.C., Kumpel R.R. and Apian F.F., (1985), Model discrimination the flotation of a porphyry copper ore. *Minerals and Metallurgical Processing*, May, pp:87-101
- Faulkner, B.P. (1966), Complete control improves metallurgy at Tennessee Copper's flotation plant, *Mining Engineering*, Vol. 18, No. 1 I, pp 53-57.
- Fichera M.A. and Chudacek M.W., (1992), Batch cell flotation models-a review. *Minerals Engineering*, 5:41-55
- Gaudin, A.M., Schuhmami, R. and Schlechten, W., (1942), Flotation Kinetics II. The effect of size on the behavior of galena particles, *J. Phys. Chem.*, Vol. 64, pp. 902-910
- Harris, G.H. and Chakravarti, A., (1970), Semi-batch flotation kinetics II: Species distribution analysis. *Trans. AIME* 247, pp. 162-172
- Jowett, A., (1966) Gangue Mineral Contamination of Froth. *Trans. Inst. Min. Metall.* Vol:2 No.5, pp. U0-U3.
- Kelsall, D.F., (1961), Application of probability assessment of flotation systems. *Trans. IMM*, Vol. 70, pp. 191-204.
- Loveday, B.K., (1966), Analysis of froth flotation kinetics. *Trans. IMM*, Vol. 75, pp.219-226
- Lynch A.J., Johnson N.W., Manlaphing E.V., Thorne C.G., (1981), *Mineral and coal flotation circuits-their simulation and control*. Elsevier Scientific Publishing Company. Amsterdam
- Morris, T.M., (1952), Measurement and evaluation of the rate of flotation as a function of particle size, *Trans AIME*, Vol. 193, pp.794-798
- Pitt, J.C. (1968), The development of systems for continuous optimal control of flotation plants by computer. System Dynamics and Automatic Control in Basic Industries, *I.F.A.C. Symposium*, Sydney, pp. 165-171.
- Smith, H.W. and Lewis, C.L. (1969), Computer control experiments at Lake Dufault, *Can. IMM Bull.*, Vol. 62, No. 682, pp. 109-115.
- Tomlinson, H.S., and Fleming, M.G., (1965), Flotation rate studies, *Proc. sixth Int. Min. Process. Congress*, Cannes 1963, A. Roberts, ed., Pergamon, Oxford, pp.563-579
- Woodburn E.T. and Loveday B.K., (1965), Effect of variable residence time on the performance of a flotation system. *J. Sth Afr. Inst. Min. Met.* 65:612-628

EFFECT OF GAS DISTRIBUTOR ON THE HYDRODYNAMICS OF FLOTATION COLUMN

A. M. Ramadan
AI Azhar University, Min and Pet Eng Dept, Nasr City, Cairo, Egypt

A. M. AI Taweel
Technical University of Nova Scotia, Chemical Eng Dept, Halifax NS, Canada

M. R. Moharam
AI Azhar University, Min and Pet. Eng. Dept., Nasr City, Cairo, Egypt.

ABSTRACT: Proper understanding of gas/liquid contacting in flotation columns is limited by the fact that most published information deal with the highly-coalescent pure gas/liquid systems whereas virtually all industrially-relevant systems contain solutes which hinder bubble coalescence. Consequently, the influence of the entrance conditions generated by the gas distributor at the bottom of the reactor may extend to elevations much higher than those observed in experiments conducted using highly-coalescent systems. This, in turn, can strongly influence the hydrodynamic conditions, concentration profiles, and mass transfer characteristics achievable in multi-phase reactors. In this investigation the effect of sparger design on the hydrodynamics of flotation column was investigated under conditions where coalescence rate was controlled through the introduction of frothers. Depending on the sparger performance and coalescence rate, up to 15 fold increase in interfacial area of contact was obtained and gas holdups as high as 0.43 were also observed.

1 INTRODUCTION

The effect of sparger design and interfacial characteristics on the hydrodynamics of bubble/flotation column is of concern to many fields such as mineral processing, chemical engineering, and agriculture engineering (Mikkilineni and Knickle 1985, Xu and Finch 1989; Weber et al, 1990, Tsuchiya and Nakanishi 1992; Nagahiro et al, 1992; Cramers et al, 1992, Glasgow and Rainbolt 1994, AI Taweel et al, 1995). In flotation columns, good contact between gas and liquid is required. Hence, the gas is usually introduced through a distributor where it is dispersed to form bubbles. In these devices high interfacial areas can be obtained by generating small bubbles which have a large surface to volume ratio and rise more slowly through the liquid, thus providing longer contact time. Furthermore, distributors provide a simple mean for agitating the liquid. Analytical and empirical relations involving the bubble size and operating variables for efficient flotation have been reported by many investigators. Generally, the flotation rate constant is inversely proportional to the bubble size as reported by Ahmed and Jameson (1985), Szatkowski and Freyberger (1985) and Szatkowski (1987). So, high flotation rate can be achieved by using small bubbles through the flotation process. A variety of sparger designs (gas distributors) have been proposed for

generating small bubble size to increase the flotation performance. The spargers used should be able to provide bubbles of the desired size (and size distribution) and be capable of varying these to meet changing processing requirements. They should also be robust, easily maintained, exhibit little tendency to be plugged. The velocity of flow at the tip of the sparger should also be low in order to minimize axial mixing and operational instabilities in columns. The selection and design of the spargers are particularly important aspects in all flotation columns. Unfortunately, limited information are available concerning the effect of spargers on the hydrodynamics of flotation column and most of the investigations were conducted using pure liquids although tremendous increase in interfacial area was obtained in the presence of coalescence - hindering materials as indicated by AI Taweel et al (1995).

2 NOMENCLATURE

a	interfacial area of contact	m ² /m ³
Δh	the difference in water level in manometers	mm
L	distance between the Plexiglas tubes	mm
Δz	the distance between piezometer taps	(1.17 m)
U_0	Superficial gas velocity	cm/s
N_b	number of bubbles	

U_1	Superficial feed liquid velocity	cm/s
Q_G/Q_L	Gas/liquid ratio which runs to the sparger	
d_f	throat diameter of two-phase venturi spargers	mm
ΔP	Pressure drop through the sparger	N/m ²
J_{GL}	drift flux between gas and liquid	cm/s
ϵ_g	fractional gas holdup	

Subscripts

G	gas
L	liquid
Crit	Critical
b	bubbles
T	throat

3 EXPERIMENTAL SETUP

The experimental setup involved in this investigation is schematically depicted in Figure 1. It consists of a vertical glass cylindrical column of 0.1 m diameter and 2.67 m height. Bubbles are generated at the bottom of the column using two-phase venturi spargers which control the size and the size distribution of the bubbles generated. Four spargers having different throat diameters were used in this investigation. Frother solutions (Dowfroth 250 C) at the desired concentration were charged to the feed line at the top of the column and to the motive water which enters to the sparger at the bottom of the column by means of piston dosing pumps. Measurements were undertaken only after equilibrium conditions (as evidenced by constant optical density measurements) were achieved.

4 MEASUREMENT TECHNIQUES

Gas holdup was measured by using two piezometric tubes connected to the wall-mounted pressure taps arranged at 26 cm and 143 cm above the tip of the sparger. Special precautions were taken to eliminate the influence of the dynamic head in gas holdup measurements. Accurate static pressure measurement (within ± 5%) were thus obtained. The following equation was applied to calculate the gas holdup

$$\epsilon_g = \frac{\Delta h}{\Delta Z} \quad (1)$$

where ϵ_g - gas holdup, Δh - the difference in water level in manometer and ΔZ - fluid distance between

piezometer taps (1.7 m). At the same two positions the interfacial area of contact in the column was measured using a laser-based light attenuation technique (Kasireddy and Al Taweel, 1990). This technique provides a measure of the average interfacial area along the path of the light beam. It can thus be used for measuring average values throughout the column as well as local values.

In order to measure the interfacial area in the column, two specially designed plexiglas tubes are inserted from the side walls and their location was adjusted to provide the desired measuring path between their tips. The first step in recording data is to determine the original light intensities. This is done by integrating the picoammeter output for a certain amount of time, usually 128 seconds. Once these data are recorded, flowmeters, and hence air flows, are set at desired levels. As fluctuations in the rotameter readings dampen, the true values are noted and the flow rates in liters per minute are determined from corresponding flow charts. When the flow has been stabilized, the new light attenuation readings begin their integration sequence. This is usually done over a longer span of time, normally 256 seconds. As the light intensities are being determined, the piezometer levels are recorded to indicate the value of gas holdup.

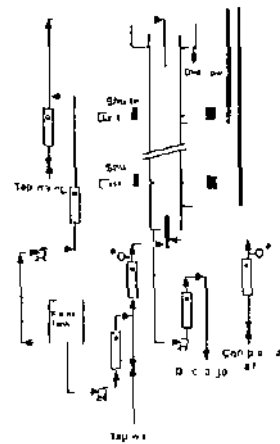


Figure 1 Schematic diagram of the experimental setup

Gas flow and liquid flow rate, pressure drop and liquid holdup are controlled by flowmeter and valves fixed on the control panel.

5 SYSTEMS INVESTIGATED

A continuous system consisting of tap water/air/surfactant was used in this investigation. Tap water supplier and compressed air supplier were used after filtration process to make sure that they are free from any contaminants. Polypropylene Glycol Methyl Ether, with commercial name of Dowfroth 2-50 C [CH₂-(OC\H₂)₃OH], at different concentrations (0-20 ppm), was used as frother. It was supplied by Dow Chemical Canada Inc with the following properties: density = 0.9895 kg/L, viscosity = 16.68 x 10⁻³ Pa s, surface tension = 0.0263 N/m, and molecular weight = 206.28 g/mole.

Testing procedures are also executed on a system of water and air only, in the absence of the surfactant. This condition satisfies a rapidly coalescent system against the highly coalescent system described above.

6 PARAMETERS CONSIDERED

The effects of sparger throat diameter and superficial gas velocity on the hydrodynamics of flotation column were investigated. The ranges of the investigated parameters are shown in Table I.

Table I Investigated Experimental Conditions

Superficial gas velocity, U_g ,	0-3	cm/s
Superficial liquid motive velocity to the sparger	0-0.4	S cm/s
Superficial feed liquid velocity, U_L	0-3	cm/s
Gas/liquid ratio, Q_g/Q_L , which runs to the sparger	0.1 - 36	—————
Throat diameters of the two-phase venturi spargers		
$d_i = 0.86$ mm	$d_j = 1.17$ mm	
$d_i = 1.60$ mm	$d_j = 2.17$ mm	
Surfactant concentration	0-10	ppm
Pressure drop	2 x 10 ³	N/m ²

7 RESULTS AND DISCUSSIONS

7.1 CMS holdup and flow regimes

Gas holdup is an important design and operating parameter [Miami in that is commonly used to describe the behavior of bubbles in flotation columns]. This can be clearly indicated by the relationship between gas

holdup and superficial gas velocity in flotation column.

In the case of rapidly coalescent system (Figure 2) the effect of superficial gas velocity on gas holdup was found to follow closely the pattern generally reported in the literature by Iyokumbul, (1994) and Deckwer, (1992). Gas holdups as high as 0.15 were obtained and smooth transition between the various flow regimes was observed.

However, in the case of slowly-coalescent systems (Figure 3) a different flow pattern was found to occur where peaked value is recorded in a transition zone. One can interpret this phenomenon by arguing that gradual increase of the superficial gas velocity, U_g , causes the population density of bubbles, N_b , to increase until it reaches the maximum limit beyond which any increase in U_g makes the coalescence process to promote (Figure 4). This may be due to the increase of collision probability between bubbles as a result of increasing their population density. The condition before which the maximum limit of population density appears can be called as bubbly flow regime. This limit is defined by reaching the so called critical superficial gas velocity, $U_{g,c}$, in Fig 3. So, under this condition the gas holdup increases almost linearly until it reaches the maximum limit.

The condition of bubbly flow regime can be distinguished by the existence of small bubbles having 200 - 500 μ m size range. These tiny bubbles could be the result of the fully dispersed flow encountered in the throat of the sparger and due to the limited chance of coalescence process at the point of measurement. These conditions may lead to the prevention of the collision process between bubbles as well as the continuous increasing of gas holdup to the maximum limit.

After the critical point of superficial gas velocity is reached beyond the maximum limit of bubbles population density, the crowdedness of bubbles make a probability of collision between them to occur. As a result of that the coalescence rate can be promoted under the same conditions a fraction of the gas holdup is also transported to the top of the column in the form of large and fast bubbles so that two different classes of bubbles begin to appear in this region. So, gas holdup was found to decrease sharply in this region and in subsequent the population density of bubble. Under these conditions under which this phenomenon takes place can be called the transition flow regime. This regime could be considered as the fully developed turbulent flow regime.

By increasing the superficial gas velocity higher than the value encountered in transition flow, the population density of bubbles was found to decrease and the flow becomes a recirculating one. Under these conditions, the bubbles coalescence and breakage repeatedly take place as they rise up through the column until they reach the equilibrium state. The prevailing regime in this zone is the fully churn-turbulent one.

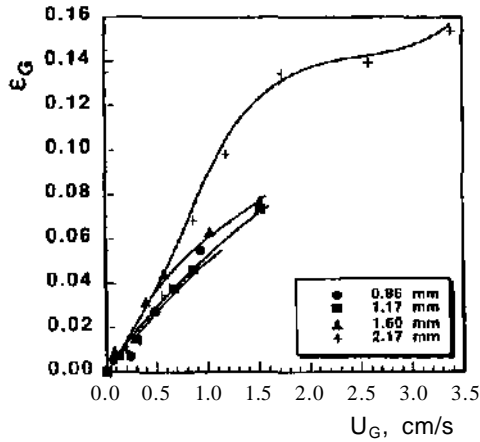


Fig 2; Effect of superficial gas velocity on gas holdup in rapidly-coalescent system at various throat diameters
($A_p = 2.1 \times 10^5 \text{ N/m}^2$, frother conc.=0ppm, $U_i = 0 \text{ cm/s}$)

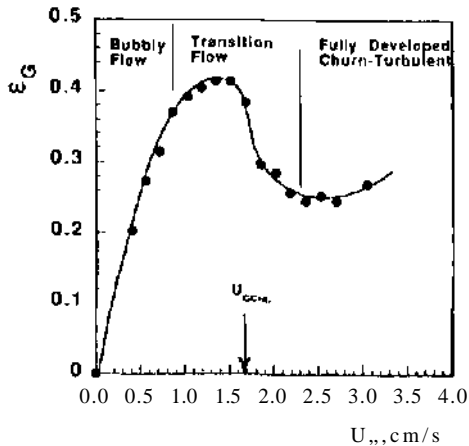


Fig 3 Effect of superficial gas velocity on gas holdup in slowly-coalescent system,
($d_t = 2.17 \text{ mm}$, $A_p = 2.1 \times 10^5$, frother conc. = 10 ppm, $U_i = 3 \text{ cm/s}$)

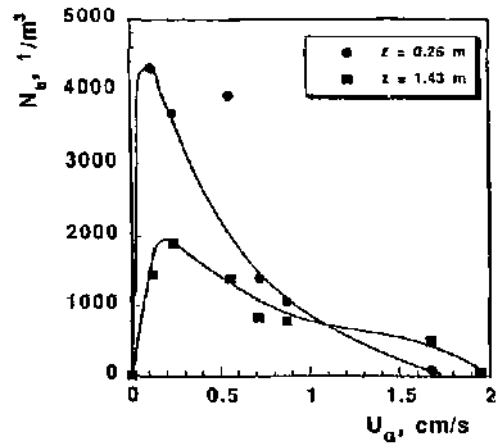


Fig 4 Effect of superficial gas velocity on bubble population density in slowly-coalescent system at different levels.
($d_T = 1.6 \text{ mm}$, $A_p = 2.1 \times 10^5 \text{ N/m}^2$, frother conc. = 10 ppm, $U_L = 0 \text{ cm/s}$)

Interfacial area

The interfacial area was found to play a vital role in determining the hydrodynamics of flotation column. Higher interfacial area was obtained by using spargers with large throat diameter that can disperse the gas stream into small bubbles which have a large surface to volume ratio and which rise more slowly and thus stay longer in the pulp zone. It is interesting to notify here that, in systems containing surfactant, two regions with a peak in-between are existing on the plot of the interfacial area against the superficial gas velocity (Figure 5)

In the highly-coalescent system the interfacial area was found to depend on the size of the generated bubble at the entrance zone (Figure 6). It is obvious from this figure that the interfacial area obtained for the large diameter sparger (2.17 mm throat diameter) is higher than those of small ones. This can be attributed to the sufficient residence time available for bubbles in larger throat sparger. This prolonged residence time causes the fully developed dispersion regime to prevail and in consequence smaller bubbles with higher interfacial area can exist.

On the other hand, the slowly-coalescent system was found to behave completely differently than that of highly-coalescent system. As shown in Figure 7, in the bubbly flow regime, the interfacial area was

found to increase rapidly with increasing the superficial gas velocity until it reaches a maximum at the critical superficial gas velocity, U_{GC} . In the transition region, the interfacial area was found to decrease by increasing the gas velocity. However, the decreasing rate is very small in the initial stages but accelerates rapidly as the transition to churn-turbulent flow is approached. This is most probably caused by the dominance of small bubbles in the initial stages of the transition region. As regards the succeeding sharp decrease of the interfacial area, this is most probably caused by the excessive formation of large bubbles having small specific interfacial area and high rise velocities so that reduction in gas holdup takes place.

In spite of the fact that gas holdup seems to have, more or less, constant value against the change of gas velocity in the churn-turbulent flow regime (Fig. 3), the interfacial area was proved to suffer drastic decrease under the same conditions (Fig. 7). This is most probably due to the high intensity of agitation which prevails in this regime and stimulates

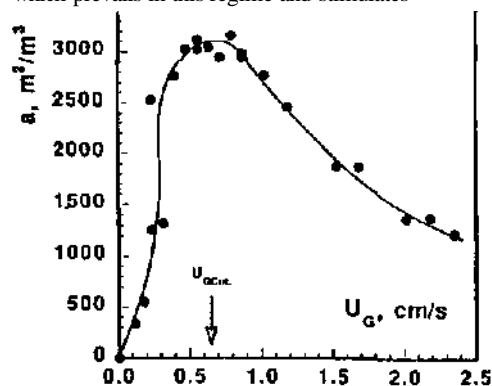


Fig. 5' Effect of superficial gas velocity on interfacial area of contact in slowly-coalescent system ($d_T = 16$ mm, $\Delta p = 2 \times 10^8$ N/m², frother cone = 10 ppm, $U_L = 3$ cm/s)

the tendency towards the formation of bubbles of intermediate size through the breakage of large bubbles on one hand and the coalescence of small bubbles on the other hand.

It is also worthy here to notice that a slowly-coalescent system (Fig. 7) generates interfacial area which is extremely larger than that relevant to a highly coalescent one (Fig. 6) at the same operating conditions. This is, of course, due to the effect of the frother which suppress the coalescence action and hence larger interfacial area is acquired

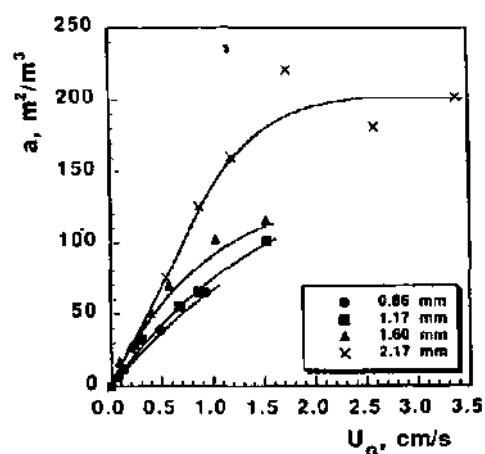


Fig. 6: Effect of superficial gas velocity on interfacial area in rapidly-coalescent system at various throat diameters ($\Delta p = 2 \times 10^8$ N/m², frother cone = 0 ppm, $U_L = 0$ cm/s)

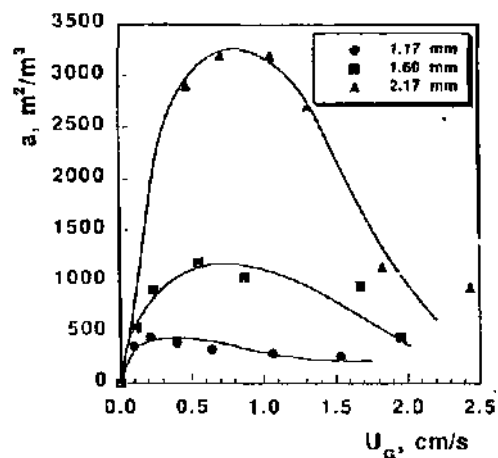


Fig. 7. Effect of superficial gas velocity on interfacial area in slowly-coalescent system at various throat diameters ($\Delta p = 2 \times 10^8$ N/m², frother cone = 10 ppm, $U_L = 0$ cm/s)

Drift flux

Drift flux approach is very useful in characterizing the types of flow in column flotation. The drift flux is defined as the volumetric flux of gas relative to the

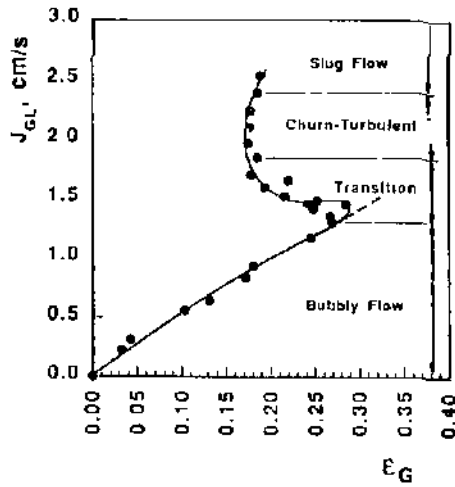


Fig 8 Effect of gas holdup on drift flux
($d_i = 1.6 \text{ mm}$, frother cone = 10 ppm, $A_p = 2.1 \times 10^4 \text{ N/m}^2$, $U_l = 3 \text{ cm/s}$)

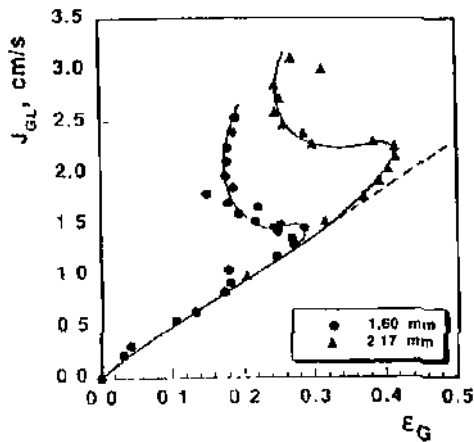


Fig 9 Effect of throat diameter on drift flux
(frother cone = 10 ppm, $\Delta p = 2.1 \times 10^4$, $U_l = 3 \text{ cm/s}$)

fluid moving at an average velocity. It can be expressed as,

$$j_{GL} = (1 - \epsilon_G) U_l + \epsilon_G U_g \quad (2)$$

where j_{GL} = drift flux, ϵ_G = gas holdup, U_g = superficial gas velocity, and U_l = superficial liquid velocity

Drift flux versus gas holdup plot, is the most beneficial tool in predicting flow regimes in flotation columns. As can be seen from Figure 8, the drift flux diagram clearly shows the transition from the bubbly flow regime to the churn-turbulent flow regime. From this figure the drift flux was found to increase linearly by increasing the gas holdup in the bubbly flow regime. In contrast, the transition flow regime reflects slight increase of the drift flux if the gas holdup is decreased. Moreover, the drift flux is subjected to a more or less upward increase at almost a constant value of gas holdup in the case of the churn-turbulent regime.

Fig 9 expresses the effect of sparger throat diameter on the relationship between the drift flux and the gas holdup. It is very evident from this plot that the transition flow regime is expected to take place later on with the spargers of bigger throat diameter. This conclusion signifies that transition from bubbly flow regime to churn-turbulent regime in such a case is associated with higher value of gas holdup which is the direct result of the tendency of the spargers of large throat diameter to produce excessive amounts of smaller bubbles if they are compared with the spargers having smaller throat diameters.

8 CONCLUSIONS

In the case of rapidly-coalescent systems, gas holdups of up to 0.15 were obtained and smooth transition between the various flow regimes was observed. On the other hand, in the slowly-coalescent systems different flow pattern was found to occur. A critical superficial gas velocity, $U_{g,c}$, at which the gas holdup-superficial gas velocity curve ($\epsilon_G - U_g$) deviates from the linearity was observed. By increasing the superficial gas velocity beyond the critical value, the gas holdup was found to decrease sharply until it reaches a minimum value. With further increasing of the superficial gas velocity beyond the limits of dispersion flow regime, gas holdup was observed to acquire, a more or less, constant value through the churn-turbulent flow regime.

Higher gas holdups, up to 0.41, were obtained by using spargers with large throat diameters that can disperse the gas stream into small bubbles which have a large surface to volume ratio and which rise more slowly and thus stay longer in the pulp. Amc

Interfacial area was found to play an important role in determining the hydrodynamic conditions in flotation columns. Higher interfacial areas had been recorded for a slowly-coalescent system than those relevant to the rapidly-coalescent one. Moreover, the latter system showed smooth transformation between the different flow regimes. In the systems containing surfactant, i.e., slowly-coalescent, two trends with a peaked interfacial area in-between were observed on the plot of the interfacial area against the superficial gas velocity. The mutual interaction between the superficial gas velocity and the coalescence action was applied in order to interpret the mode of change of the interfacial area in the investigated systems. It was also proved that the spargers with bigger throat diameters are able to generate larger interfacial areas as they usually produce bubbles of smaller sizes which have higher surface to volume ratio

Drift flux versus gas holdup relationship was found to be useful in predicting the flow regime in flotation columns. It was applied to define the transition point (or zone) at which the flow regime departs from the bubbly regime to the churn-turbulent one. This transition zone was found to be influenced by the size of the sparger throat which controls the size of the generated bubbles

ACKNOWLEDGMENT

The financial support of the Egyptian Government Channel Program is gratefully acknowledged

REFERENCES

- Ahmed, N and G S Jameson, *WHS*, "7fa: Effect of Bubble Size on the rate of flotation of Fine Particles", *Int J Mineral Process.* 14, 19S-21 S
- Al Taweel, AM, AM Ramadan, M R Moharam, T A Hassan and S. M El Mofty, 1995, "Reducing Axial mixing in Flotation Columns", *High efficiency Coal Preparation An International Symposium*, ed S K Kawatia. SME, Littleton, Colorado, 271-281
- Crameis, P H M R, A A C M, Beenackers and L Van Dierendonk. 1992, "Hydrodynamic and Mass Transfer Characteristics of a Poop Venturi Reactors with a Downflow Liquid Jet Inlet", *Chem Eng Sci*, 47, 13/14, 3557-3564
- Di'kwfi, W D, 1992, "Hubble Columns Pipes and Operating Stales", in *Hubble ('ohtmn Reactors'*, Robert W Field, eds, John Wiley and Sons, 1-13
- Glasgow.A., and R Rainbolt, 1994, "Interfacial Velocities in the Vicinity of a Sieve Plate Sparger" *AIChEJ*,40, 178-181
- Ityokumbul, M T., A I A Salama, M W. Mikhail and A. M Al Taweel, 1994, "A Study of Axial Backmixing in a 0.76 m Flotation Column at CANMET's Western Research Center", SME Annual Meeting, Feb, 14-17, Albuquerque, New Mexico, USA.
- Kasireddy, V. K., and A. M. Al Taweel, 1990, "An Improved Light Attenuation technique for Measuring Large Interfacial Areas", *Can J Chem Eng*, 68, Aug
- Mikkilneni, S and H. N Knickte, 1985, "The Effect of Gas Distributors on Holdup and Flow Pattern in Bubble Column", *Proceeding of the international symposium workshop on particulate and multiphase processes*, 127-145
- Nagahiro, J., J. Iwamoto and K Higuchi, 1992, "Experiments for Fine Air Bubble Production in Liquid Using E/eclon" *American Society of Agricultural Engineers*, 1581-1590, 35
- Szatkowski, M and W L Freyberger, 1985, "Kinetics of Flotation with Fine Bubbles", *Trans Instn. Min. Metall (Section C)*, 84, C61-C70
- Szatkowski, M, 1987, "Influencing Behavior of flotation Froth", *Trans Instn Mm Metall (Section C)*, 96, C15-C122
- Tsuchiya, K and O Nakamshi, 1992, "Holdup Behavior in a Tail Bubble Column with Perforated Plate Distributor*", *Chem Eng Sci*. 47, M/14, 3347-3354
- Weber, M E, E Loisdle and I M Cha'ner. 1977, "Performance of a Inhalat In-Jaslit Sparger", (*an J Chem Eng* 0«. 742-747
- Xu, M and J A Kindi. 1980, "Effect of Sparger Surface Area in Bubble Diameter in Up Flow Columns", *Cinaduin Mi'illu.mutl Oti.iiinlv* .8 1-6.

FLUORİTİN HİDROFOBİK AGLOMERASYONU VE İYONLARIN ETKİSİ

HYDROPHOBIC AGGREGATION OF FLUORITE AND EFFECT OF IONS

C HİÇYILMAZ

ODTÜ Maden Mühendisliği Bölümü, Ankara

S BILGEN

ODTÜ Maden Mühendisliği Bölümü, Ankara

K.E. ÖZBAŞ

ODTÜ Maden Mühendisliği Bölümü, Ankara

ÖZET: Bu çalışmada fluoritin hidrofobik aglomerasyonu ve bunu etkileyen zeta potansiyel, toplayıcı tipi ve miktar, kanştırma hızı, aglomerasyon süresi gibi faktörler incelenmiştir. Bu amaç doğrultusunda fluoritin zeta potansiyeline etki eden çeşitli iyonlar (Al^3 , Fe^{*3} , F , Mg^{*2} , Ca^{*2} , Ba^{*2}) ve pH, hem zeta potansiyel çalışmalarında hem de hidrofobik aglomerasyon çalışmalarında incelenmiştir. Sonuçlar zeta potansiyelin hidrofobik aglomerasyonda en önemli etkenlerden biri olduğunu göstermiştir. Sonuçlar ayrıca hidrofobik aglomerasyonun -37 mikronluk taneler için çabuk başladığını, kanştırma hızının fazla olmamasını, zeta potansiyelin düşük olmasını ve toplayıcı gerekliliğini ortaya çıkarmıştır. Tek ve çok değerlikli iyonlardan sadece Mg^{*2} iyonu fluoritin hidrofobik aglomerasyonunu olumlu etkilemiş, başta Fe^{*3} ve Ba^{*2} olmak üzere Al^{*3} ve F iyonları aglomerasyonu olumsuz etkilemişlerdir. Fe^{*3} ve Ba^{*2} fluoritin zeta potansiyelini arttırmakta, Al^{*3} ve F azaltmakta, Ca^{*2} ve Mg^{*2} ise fazla değiştirmemektedir.

ABSTRACT: The effect of zeta potential, pH, collector type and quantity, stirring speed, agglomeration time on the hydrophobic aggregation of fluorite was investigated. The agglomeration and variation of zeta potential of fluorite in the presence of different ions (Al^3 , Fe^{*3} , F , Mg^{*2} , Ca^{*2} , Ba^{*2}) were also investigated. The aggregation completed within 5 minutes where Na-oleate was used as collector. A gentle stirrer speed of 600 rpm was sufficient for the aggregation of fluorite particles of - 37 urn. Among the ions tested, only Mg^{*2} affected the aggregation positively. While Fe^{*3} and Ba^{*2} increased the zeta potential Al^{*3} and F decreased. Ca^{*2} and Mg^{*2} did not have a significant effect on the zeta potential.

1. GİRİŞ

Yeraltı hammadde kaynaklarının artan oranda sanayi girdisi olarak kullanılması, yüksek tenörlü maden yataklarının tükenmesine yol açmıştır. Böylece daha düşük tenörlü ve ince boyutta serbestlesen, zenginleştirme gerektiren yataklardan yararlanılmaya başlanmıştır. Bu nedenle cevherin ince boyutlara öğütülmesi gerekmektedir. Bu öğütme sırasında meydana gelen şlam kayıpları % 15-20 gibi hiç de küçümsenmeyecek miktarlara ulaşabilmektedir. Örneğin, Eskişehir-Beylikahır cevherinden kazanılmaya çalışılan fluoritin %16'sı ince boyuta (- 37 μ m) kadar ufalanma nedeniyle kaybedilmiştir.

Son yıllarda ince taneli minerallerin kazanılması konusu önem kazanmış ve bu konudaki araştırmalar yoğunlaşmıştır. Yağ aglomerasyonu, seçimli flokülasyon, taşıyıcı flotasyonu, manyetik flokülasyon

ve hidrofobik aglomerasyon bu araştırma konularının bazılarıdır.

Hidrofobik aglomerasyon, hidrofobik minerallerin yeterli bir kanştırma ortamında salkımlaşması olarak tanımlanabilir. Burada, mineral yüzeylerine adsorblanan toplayıcıların hidrokarbon bağları arasında oluşan hidrofobik bağ en önemli faktördür. Ancak bu bağın oluşması için pülün yeterli bir hızla kanştırılması gerekmektedir.

Hidrofobik aglomerasyon flotasyonu için de avantaj sağlamaktadır. Hidrofobik olan tanecikler flotasyonla kazandabilmektedir (Warren, 1981). Aglomerasyon için flotasyonda kullanılan reaktifler kullanıldığından bu iki method bazı benzerlikler göstermekte, buna karşın kinetik ve dinamik oluşumları farklılıklar içermektedir. Çeşitli iyonların flotasyona etkileri ve çeşitli minerallerin hidrofobik aglomerasyonu üzerine

birçok çalışma mevcut olmasına rağmen iyonların hidrofobik aglomerasyon". etkileri araştırılmamıştır.

Bu çalışmada fluoritin hidrofobik aglomerasyonu ve Fe^{*3} , AT^3 , F , Ca^{*2} , Mg^{*2} ve Ba^{+2} iyonlarının bu aglomerasyona etkisi araştırılmıştır.

2 MALZEME VE YÖNTEM

2.1. Malzeme

Eskişehir-Beylikahır cevher yatağından alınan numunenin tenörü gravite, flotasyon ve yüksek alan şiddetli manyetik ayırıcılar ile zenginleştirilerek %92.90 CaF_2 ye çıkarılmıştır. Kimyasal analizler numunede %5.1 $BaSO^*$, 9 ppm $SiOs$ ve 1 ppm Fe 'nin olduğunu göstermiştir. Elde edilen florit numunesi defalarca yıkanıp kurutulduktan sonra değirmen, havan ve elek kombinasyonlarıyla kontrollü olarak -37 um boyutuna öğütülmüştür

2.2. Hidrofobik aglomerasyon

Hidrofobik aglomerasyon deneyleri, türbülans yaratmak için 4 adet kolonu bulunan 1.5 lt'lik hücrede 1.2 gr fluorit numunesinin 0.8 lt saf su ile karıştırılmasıyla yapılmıştır

Hidrofobik aglomerasyon derecesi pülpin bulanıklığı (turbidity) ve çöken malzeme miktarıyla belirlenmiştir. Bu amaç için La Motte Model 2008 tipi türbidimetre kullanılmıştır. Pülp pH'sının ayarlanmasından sonraki ilk bulanıklığa T_1 , toplayıcı ilave edilip karıştırma sonucunda aglomerasyonun sağlanmasından sonraki bulanıklığa da T_2 denilmiştir T_1/T_2 oranı deney kriteri en nden biridir.

Çöken malzeme miktarının tesbiti için pülp bekletilmeden 34.5 cm yüksekliğindeki mezüre aktarılıp bir dakika beklendikten sonra tabandan 7 cm yukarıdaki bir boru yardımıyla sifonlanmıştır. Numunelerin ayrı ayrı süzülüp kurutulmasından sonra çöken malzeme yüzdesi, çöken malzeme miktarının beslenen malzeme miktanna oranı olarak bulunmuştur

$$\text{Çöken malzeme (\%)} = (W_c/W_{..}) \times 100$$

Düşük bulanıklık oranı ve yüksek "çöken malzeme yüzdesi" aglomerasyonun başarılı olduğunu göstermektedir, çünkü çöken malzeme yüzdesi arttığı /aman pülp daha berrak olmakta, böylece T_1 değeri

ve dolayısı ile T_1/T_2 oranı küçülmektedir. Diğer bir deyişle, T_1/T_2 oranı ile çöken malzeme yüzdesi ters orantılı bir görüntü sergilemektedir.

2.3. Zeta Potansiyel Ölçümleri

Fluoritin zeta potansiyel ölçümleri Rank Brothers marka mikroeletroforez cihazıyla 25°C sıcaklıkta düz hücre ve palladyum elektrot kullanılarak yapılmıştır. - 10 um boyutundaki fluoritin iki kere damıtılmış suyla stok solüsyonu hazırlanmış ve bundan alınan numune ile zeta potansiyel ölçümleri yapılmıştır. Tanelerin dağıtılması için ölçümden önce stok solüsyon ultrasonik banyoda tutulmuştur.

3 SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ

3.1. pH'nın Etkisi

Pülp pH'sının aglomerasyon üzerindeki etkisi pH 3.4 ile 11.0 arasında incelenmiştir. Pülp pH'sını ayarlamak için NaOH veya HCl kullanılmıştır

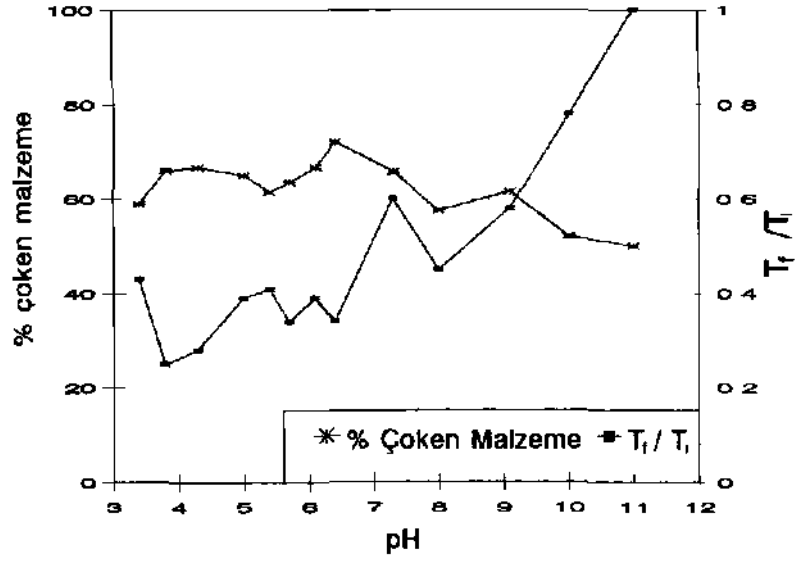
pH'nın fluoritin hidrofobik aglomerasyonuna etkisi Şekil 1'de, zeta potansiyeline etkisi ise Şekil 2'de görülmektedir. Bu iki şekilden en iyi aglomerasyonun yüzey yükünün sıfıra yaklaştığı noktada olduğu görülmektedir çünkü bu noktada minimum T_1/T_2 değeri ile yüksek çöken malzeme miktardan elde edilmiştir.

3.2. Na-Oleat Miktarının Etkisi

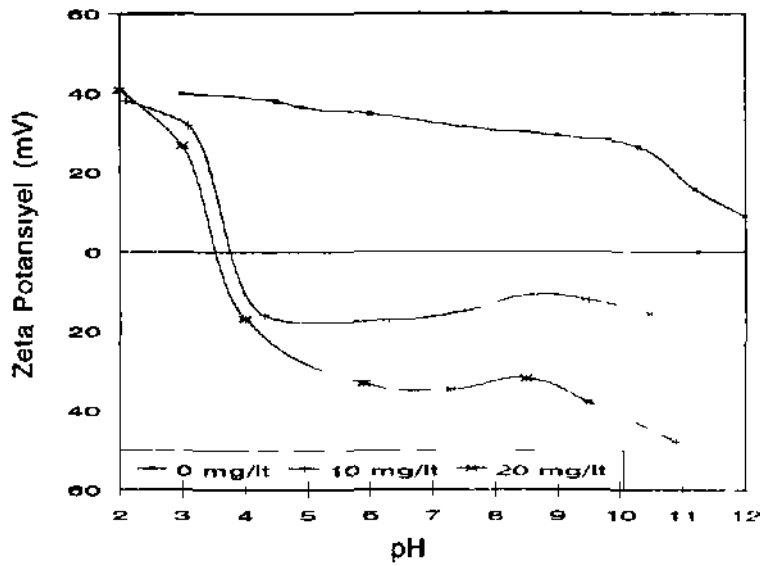
Hidrofobisiteyi (ıslanmazlık) dolayısı ile aglomerasyonu sağlamak amacıyla Na-oleat kullanılmıştır. Na-oleatın fluorite adsorpsiyonu yükün sıfır noktasını, konsantrasyona bağlı olarak pH 3,5-4,5'a (Şekil 2) düşürmüştür. Şekil 3'den görüldüğü gibi Na-oleatın ilavesi ile çöken malzeme yüzdesi (aglomerasyon) %57 oranında artmıştır Bu da Na-oleatın gerekli olduğunu göstermektedir. Aglomerasyonun 15 mg / lt Na-oleat miktarından sonra artmaması Raju ve arkadaşlarının (1991) sonuçlarıyla benzerlik göstermektedir

3.3 Şartlandırma Süresinin Etkisi

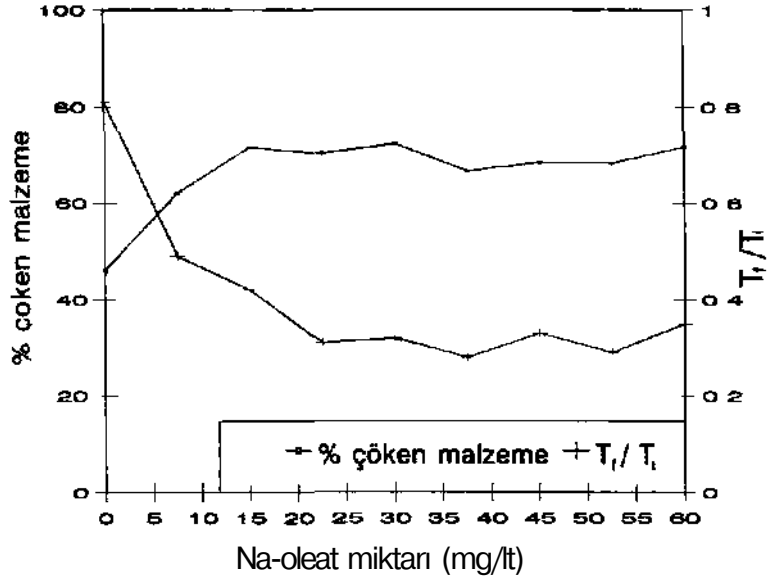
Fluoritin hidrofobik aglomerasyonun da şartlandırma süresinin etkisini incelemek için yapılan deneylerin sonuçları Şekil 4'de gösterilmiştir. Sonuçlar fluoritin



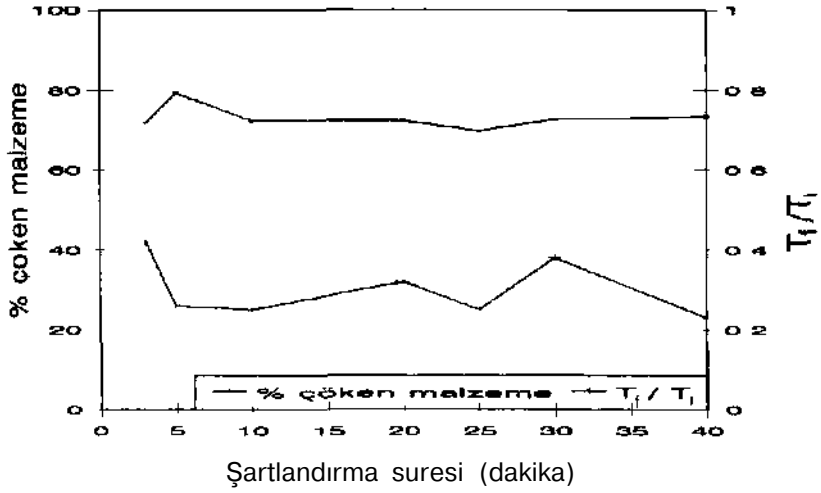
Sekil 1. Fluorit aglomerasyonunun pH ile değişimi
(37.5 mg/lit Na-oleat, 1200 rpm'de 20 dakika şartlandırma)



Sekil 2. Değişik pH'larda Na-oleatın fluorit m zeta potansiyeline etkisi



Sekil 3. Fluorit aglomerasyonunun Na-oleat miktarı ile değişimi. (pH=4.3; 1200 rpm'de 20 dakika şartlandırma)



Sekil 4. Fluorit aglomerasyonunun şartlandırma süresi ile değişimi (30 mg/lt Na-oleat; pH:4.3; karıştırma hızı:1200 rpm)

aglomerasyonunun çabuk bir proses olduğunu ve aglomerasyonun ilk S dakikada tamamlandığını, süre uzadığında aglomeratlardan kopmalar olsa da bu değişimin çok fazla olmadığını, dolayısıyla aglomeratların yapısının yeterli sağlamlıkta olduğunu göstermektedir. Sivamoban'm (1989) çalışmasında da aglomerasyonun %90'ının S dakika içinde tamamlandığı belirtilmektedir

3.4. Karıştırma Hızının Etkisi

Şekil S' den görüldüğü gibi aglomerasyon 1200 devir/dakika karıştırma hızına kadar artmaktadır. Bu hızın üzerinde çarpma enerjisi hidrofobik enerjiyi (kollektor moleküllerinin hidrokarbon zincirleri arasında oluşan bağın enerjisi) geçtiğinden, aglomeratlarda dağılmalar olmaktadır. Bunun sonucunda da çöken malzeme miktarı azalmakta, bulanıklık artmaktadır.

3.5. İyonların Etkisi

Fe^{*3} , AT^3 , F , Ca^{+2} , Ba^{*2} ve Mg^{*2} iyonlarının etkisini araştırmak için sırasıyla $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, MCl_3 , NaF , $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ ve $MgCbOfeO$ stok çözeltileri hazırlanmış ve değişik konsantrasyonlarda pülpe ilave edilerek deneyler yapılmıştır. Hidrofobik aglomerasyon deneylerinde iyonların etkisinin araştırılması amacıyla sodyum oleatın yanında yukarıda bahsedilen iyonlar kullanılmıştır. Ancak zeta potansiyel ölçümlerinde iyonların etkisi Na-oleat kullanılmadan incelenmiştir çünkü oleat numuneyi agtomore ederek çökmesine neden olmuş ve sağlıklı ölçüm yapılamamıştır. Şekil 6 $FeCl_3$, $AlCl_3$ ve NaF konsantrasyonunun aglomerasyona etkisini göstermektedir. Bu noktada, belirtilen iyonların fluoritin zeta potansiyeline etkisine bakmakta fayda vardır (Şekil 7).

Fe^{*3} iyonunun ilavesi ile, beklenildiği gibi, fluoritin zeta potansiyelinde artış olmaktadır çünkü demir hidroksil kompleksleri mineral üzerine çökerek mineralin zeta potansiyelini arttırmaktadır (Unmcr.1952, Butler, 1964). Bu da düşük zeta potansiyel gerektiren hidrofobik aglomerasyonu Şekil 6 da görüldüğü gibi olumsuz etkilemektedir.

Buna karşın Al^{*3} aynı davranışı göstermemiştir. 1×10^{-3} M gibi düşük Al^{*3} konsantrasyonlarında ve düşük pH da $Al(OH)_4^-$ hidroksi kompleksi oluşmakta ancak Al^{*3} konsantrasyonunun artmasıyla $Al(OH)^{+2}$ ve $Al(OH)_2^+$ kompleksleri de oluşmakta (Latimer,

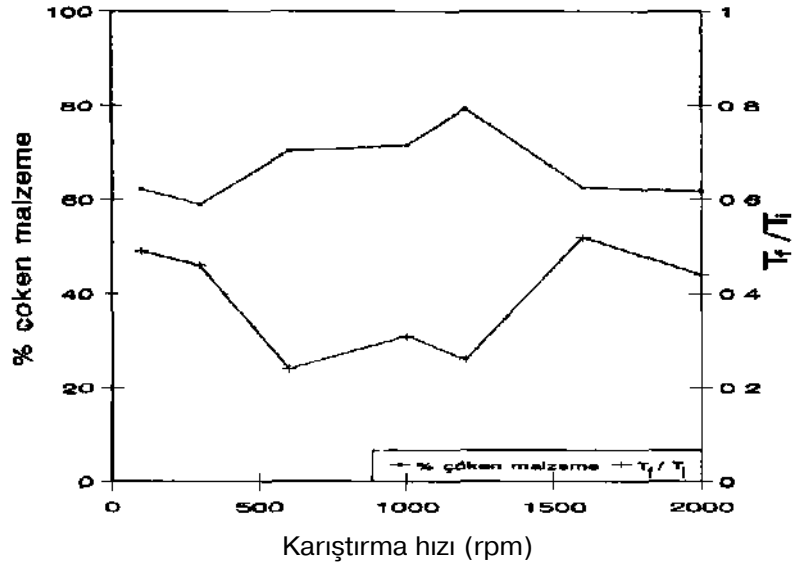
1952, Butler, 1964) ve mineralin üzerine çöken bu komplekslerin konsantrasyonlarına göre zeta potansiyel değişmektedir (Şekil 7). Zeta potansiyeldeki bu değişime hidrofobik aglomerasyon paralellik göstermemekle birlikte (Şekil 6) alüminyum hidrokomplekslerinin mineral üzerine çökmesi aglomerasyonu olumsuz etkilemiştir.

Fluorit içim potansiyel belirleyici iyon olan F iyonu düşük konsantrasyonlarda zeta potansiyeli düşürmekte, yüksek konsantrasyonlarda ise artırarak yaklaşık olarak eski değerine ulaştırmaktadır (Şekil 7). Bunun nedeni, bir değerlikli olan F^- iyonunun çözünmesiyle ortaya çıkan Na^+ iyonu karşısında baskın olamamakta ve yüksek konsantrasyonlarda Na^+ iyonunun etkisiyle zeta potansiyelde göreceli bir artış olmaktadır. Ortamda fazla miktarda Na^+ iyonunun bulunması Na-oleatın çözünmesini, dolayısı ile mineral yüzeyine adsorpsiyonunu azaltmaktadır. Ayrıca, NaF 'ün fluoritin çözünürlüğünü azaltması (Bahr ve arkadaşları, 1968) ve adsorplanan oleat miktarının yüzeyden ayrılan F iyonlarıyla stokiyometrik bir eşitlik sağlayacak şekilde olması (Peck, 1962) da oleat adsorpsiyonunu azaltmakta ve hidrofobik aglomerasyonu olumsuz etkilemektedir.

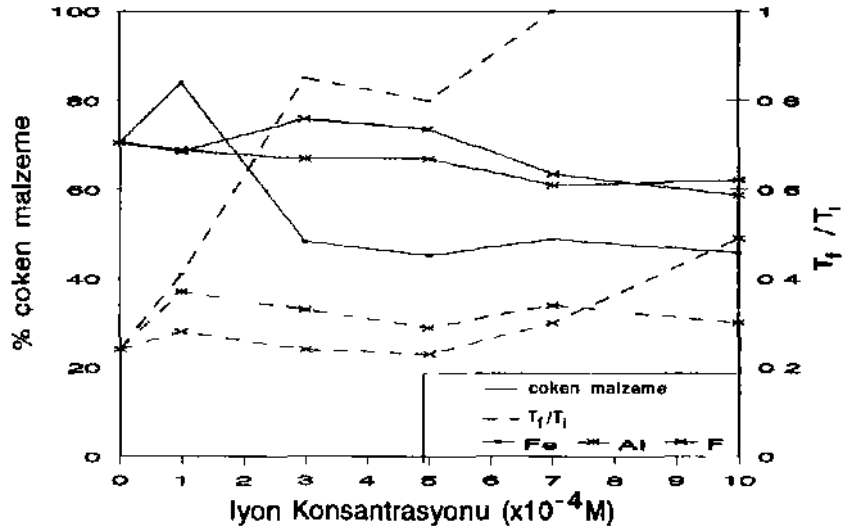
Potansiyeli belirleyen diğer bir iyon olan Ca^{*2} ise aglomerasyonu ve zeta potansiyeli önemli ölçüde etkilememiştir (Şekil 8 ve 9). Kalsiyumun hidrolizi ile Ca^{+2} , $CaHCCV$ ve $CaOH^*$ gibi pozitif iyon ve kompleksler oluşmakla birlikte HCO_3^- ve CO_3^{*2} gibi negatif kompleksler de oluşmaktadır (Gilman, 1960). Sonuçta fluoritin zeta potansiyeli 1×10^{-3} M Ca^{+2} konsantrasyonları arasında fazlaca yükselmemiştir. Iskra ve arkadaşları (1973) da 10^{-4} M CaG_2 'ün oleatın fluorit yüzeyine adsorpsiyonunu fazlaca etkilemediğini bulmuşlardır.

Şekil 8 ve 9' dan görüldüğü gibi Mg^{*2} iyonunun da zeta potansiyel üzerinde belirgin bir etkisi olmamasına rağmen hidrofobik aglomerasyonda %10 luk bir artış sağlamıştır. Mg^{*2} iyonu bazik pH da hidroksi kompleks oluşturduğu ve yaklaşık pH 10 dan soma mineralin üzerine çökerek zeta potansiyele etkin olduğundan (Hiçydımaz, 1988, Arnold ve Warren, 1974) bizim ölçümleri yaptığımız pH'da (4.3) fluoritin zeta potansiyelini etkilememesi beklenen bir sonuçtur.

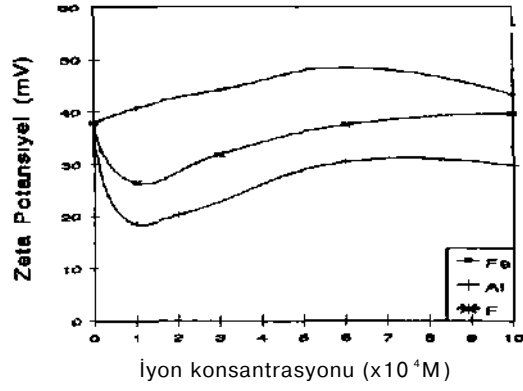
Hanna ve Grüner (1972) $MgCk$ 'ün fluoritin flotasyon randımanını %10 arttırdığını, Raatz (1992) ise Ca^{*3} ve Mg^{*2} iyonları arasında değişimin olduğunu ve Mg^{*2} iyonuna oleatın daha fazla eğilimi olması nedeniyle oleat adsorpsiyonunun daha iyi olacağını belirtmektedir. Bu nedenden dolayı Mg^{*2}



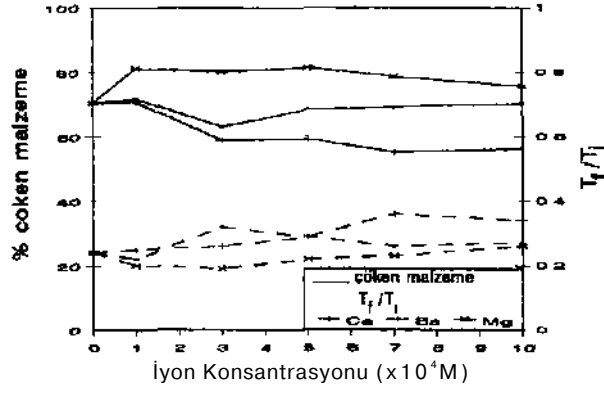
Şekil 5. Fluorit aglomerasyonunun karıştırma hızı ile değişimi (pH:4.3; 30 mg/lt Na-oleat; 5 dakika şartlandırma)



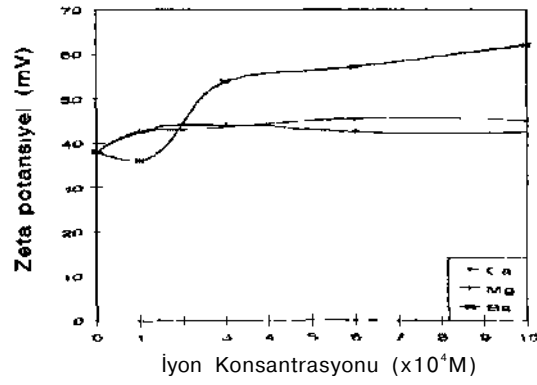
Şekil 6. İyonların fluorit aglomerasyonuna etkisi (pH:4.3, kar. hızı 600 rpm; 30 mg/lt Na-oleat; 5 dakika şartlandırma)



Şekil 7 İyonların floritın zeta potansiyeline etkisi.
(pH-4.3)



Şekil 8 İyonların florit aglomerasyonuna etkisi.
(pH4.3, 3,600 rpm, 30 mg/lt Na-oleat, 5 dak şartlandırma)



Şekil 9 İyonların floritın zeta potansiyeline etkisi
(PH 4.3)

iyonunun ilavesi aglomerasyonu olumlu yönde etkilemiştir.

Ba²⁺ ise zeta potansiyeli yüksek seviyelere çıkarmıştır. Zeta potansiyelin artmasıyla birlikte yüksek itici kuvvetler nedeniyle aglomerasyon %20 dolayında azalmıştır (Şekil 8 ve 9).

4 Sonuç

i- Fluorit geniş bir pH aralığında (pH 3-12) pozitif yüke sahip olmakla birlikte ortamda Na-oleat olması durumunda sıfır yük noktası pH 3.5-4.5 arasında olmaktadır.

ii- Optimum koşullarda (pH 4.3; Na-oleat: 30 mg/lt; şartlandırma süresi 5 dakika; karıştırma hızı : 600 devir/dakika) yapılan hidrofobik aglomerasyon deneyinde bulanıklık oranı (Tr / Tj) 0.81'den 0.24'e düşmüş, 0 ken malzeme miktarı ise %46.08'den %70.40'a çıkmıştır.

tii- Tek ve çok değerlikli iyonlardan (Fe³⁺, Al³⁺, F⁻, Ca²⁺, Ba²⁺ ve Mg²⁺) sadece Mg²⁺ fluoritin hidrofobik aglomerasyonunu olumlu etkilemiş, başta Fe³⁺ ve Ba²⁺ olmak üzere Al³⁺ ve F⁻ iyonları aglomerasyonu olumsuz etkilemişlerdir.

iv- Fluoritin zeta potansiyelini Fe³⁺ ve Ba²⁺ arttırmış, Al³⁺ ve F⁻ azaltmış, Ca²⁺ ve Mg²⁺ ise önemli ölçüde etkilememiştir

KAYNAKLAR

Arnold, R. ve Warren, L.J., 1974. Electrokinetic properties of scheelite *J.Colloid and Interface Sci* 47 134-144

Bahr, A, Clement, M ve Surmatz, H , 1968 On the effect of inorganic and organic substances on the flotation of some non-sulfide minerals by using fatty-acid type collectors *Int. Mineral Process.* (\>n \>, Leningrad, paper S-1 1, 12 s

Butler, J N , 1964 *Ionic Equilibrium* Addison Wesley Pub Co , s.287

Hanna, HS ve Grüner, H, 1972 *f-re/berger horschugsh*, A510, s 61.

Oilman, J.J., 1960 *J. Appl. Phys* 31 2208

Hiçyılmaz, C, 1988, *The effects of amines on the surface properties of scheelite and calcite*, Ph D. Thesis, METU., 177 s.

Iskra, J, Gutierrez, C. ve Kitchener, J.A., 1973. *Trans. IMM (Sec.C: Mineral Process, and Extract. Metallurgy)*, (Haziran): C73.

Latimer, V M., 1952. *Oxidation Potentials*, Prentice Hall Inc., New York.

Peck, A.S., 1962. Infrared studies on oleic acid and sodium oleate adsorption on fluorite, barite and calcite, *U.S. Bureau of Mims*, Salt Lake City, Utah.

Raatz, S., 1992. in *Innovations in flotation technology*, Mavros ve Matis (ed), NATO Series, Series E: Applied Sciences, vol.208, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, s. 419

Raju, G.B., Subrahmanyam, T.V., Sun, Z. ve Forsling, W., 1991. Shear flocculation of quartz, *Int. J. Mineral Process.*, 32: 283-294.

Sivamohan, R. ve Cases, J.M., 1989. Dependence of shear flocculation on surface coverage and zeta potential, *Int. J. Mineral Process.*, 50: 161-172.

Warren, L.J., 1981. Shear flocculation, *Chemtech.*, (Mart): 180-185.

MANYEZİT CEVHERİNİN YAĞ AGLOMERASYONU İLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİNDE BAZI PROSES DEĞİŞKENLERİNİN AGLOMERAT BOYUTU VE PROSES VERİMİ ÜZERİNE ETKİSİ

EFFECT OF SOME PROCESS VARIABLES ON THE SIZE OF AGGLOMERATE AND EFFICIENCY OF PROCESS IN THE CONCENTRATION OF MAGNESITE ORE BY OIL AGGLOMERATION

Y. UÇBAS

Osmangazi Üniversitesi, Seramik Mühendisliği Bölümü, Eskişehir

B. ÖTEYAKA

Osmangazi Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Eskişehir

H. ÖZDAĞ

Osmangazi Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Eskişehir

ÖZET: Bu çalışmada, manyezit cevherinin yağ aglomerasyonu ile zenginleştirilmesinde bazı proses değişkenlerinin aglomerat boyutu ve proses verimi üzerine etkisinin deneysel sonuçları sunulmuştur. Süspansiyon sıcaklığı, oleik asit miktarı, gazyağı miktarı, pH ve aglomerasyon süresi proses değişkenleri olarak incelenmiştir. Süspansiyon sıcaklığı, oleik asit miktarı, gazyağı miktarı ve aglomerasyon süresi arttıkça, aglomerat boyutunun da arttığı saptanmıştır. Ancak, pH 10.5-11.0 aralığında pH arttıkça aglomerat boyutu 10.7'ye kadar artmış ve daha sonra azalmıştır. Ayrıca, aglomerat boyutunun verimi etkilediği ve aglomerat boyutu küçük olduğunda proses veriminin düşük olduğu saptanmıştır.

ABSTRACT: In this study, experimental results of a study on the effect of some process variables on the size of agglomerate and the efficiency of the process in the concentration of magnesite ore by oil agglomeration were presented. Suspension temperature, oleic acid dosage, kerosene dosage, pH and agglomeration time were investigated as the process variables. It was found that when suspension temperature, oleic acid dosage, kerosene dosage and agglomeration time increased, the size of agglomerate also increased. However, when pH increased from 10.5 to 11.0, the size of agglomerate increased up to 10.7 and then decreased. It was also found that the size of agglomerate affected the efficiency of the process and when the size of agglomerate was small, the efficiency of the process was low.

1. GİRİŞ

Manyezit cevherlerinin ince boyutlarda zenginleştirilmesinde flotasyon yöntemi kullanılmaktadır (Sengupta vd., 1980; Brandão vd., 1982; Matis vd., 1989). Fakat, bazı koşullarda, örneğin çok ince boyutlarda serbestleşen veya fazla miktarda şlam içeren cevherlerin zenginleştirilmesinde, bu yöntemin başarısı çok düşüktür. Bu özelliklere sahip cevherlerin zenginleştirilmesinde yağ aglomerasyonu (küresel veya seçimli aglomerasyon), flotasyona alternatif olarak, laboratuvar ve pilot ölçekte başarıyla kullanılabilmektedir (Sparks vd., 1973; Akar, 1983; Ahmed vd., 1986; Kelsall vd., 1987; Uwadiae, 1990). Ayrıca, flotasyon ile yağ aglomerasyonu seçicilik ve verim açısından karşılaştırıldığında, yağ

aglomerasyonunun Rotasyondan daha üstün olduğu ilen sürülmektedir (Nicoî ve Brown 1977).

Yağ aglomerasyonunda, flotasyonda olduğu gibi, cevherdeki minerallerin yüzey özellikleri farklılıklarından yararlanılır ve zenginleştirme genellikle üç aşamada gerçekleştirilir. Bunlar:

- aglomere edilecek mineral yüzeyinin, uygun kanştırma koşullarında, toplayıcıyla tamamen hidrofob hale getirilmesi (aglomere edilecek mineral doğal hidrofob ise bu aşamaya gerek yoktur).
- uygun kanştırma koşullarında ortama yağ ilave edilerek önce hidrofob tanecik yüzeylerinin ince bir yağ tabakası ile kaplanması ve sonra bunların çarpışması ile tanecikler arasında hidrokarbon

köprülere kurularak aglomeratların oluşturulması (boyut büyütme) süspansiyondaki aglomeratlar ile hidrofilik gang tanecikten arasındaki boyut farklılığından yararlanarak aglomeratların ayrılması (örneğin eleme)

Yağ aglomerasyonu yönteminin venmi elde edilen aglomeratların tıptı ve boyutuna bağlıdır. Aglomeratların tıptı ve boyutu ise karıştırma şiddeti ve suresi, kullanılan yağ ve toplayıcı miktan, cevherin tane boyutu gibi proses değişkenlerle bağlıdır (Sparks vd, 1973, Puddington vd, 1975, Kavoundis vd, 1981, Meadus vd, 1983, Dunstan vd, 1986, Uçbaş, 1991) örneğin aglomerasyonda kullanılan yağın miktan çok az ise, flok tıptı aglomeratlar elde edilir. Bunlar elendiklerinde kolayca dağılır ve elek altına geçerek proses venminin sıfır olmasına neden olur. Kullanılan yağ miktan arttıkça önce mikroaglomeratlar daha sonra da aglomeratlar elde edilir (Sparks vd, 1973, Puddington vd, 1975, Meadus vd, 1983). Mikroaglomeratlar elendiklerinde bir kısmı veya tamamı elek altına geçerek proses venminin düşük olmasına veya sıfır olmasına neden olabilir.

Bu çalışmanın amacı, manyezit cevherinin yağ aglomerasyonu ile zenginleştirilmesinde bazı proses değişkenlerinin aglomeratların tıptı, boyutu ve proses venmi uzene etkisini incelemektir.

2 MALZEME VE DENEYSEL YÖNTEM

Deneylerde kullanılan omek Kumaş Manyezit Zenginleştirme Tesisi'nden alınmış ve porselen değirmende 0 149 mm altına yağ olarak öğütülerek aglomerasyonda kullanılmıştır. Yağ elek analiz sonuçlarına göre aglomerasyonda kullanılan örneğin %80' i 0 080 mm'lik elekten, %58' i de 0 037 mm'lik elekten geçmektedir. Türkiye Çimento Muştana İlen Birliği'nde yapılan mineralojik analizlere göre cevher, manyezit, anüönt, dolomit ve kuvars minerallerinden oluşmaktadır. Kimyasal analiz sonuçlarına göre de örnek, %8 42 SiO₂, %1 05 Fe₂O₃, %1 71 CaO, %43 81 kızdırma kaybı ve %44 81 MgO içermektedir. Mineralojik ve kimyasal analiz sonuçlarından yararlanılarak yapılan hesaplara göre örnekte %78 51 manyezit bulunmaktadır.

Deneylerde pH düzenleyici olarak NaOH, bağlayıcı olarak gazyağı ve toplayıcı olarak oleik asit kullanılmıştır. Aglomerasyon deneylen 9 cm çapında kenarlarında turhulans sağlamak için 2 cm genişliğinde iki adet delikli levha bulunan 1 5 litrelik

sıllıncık cam kap içinde yapılmıştır. Karıştırma işleni 6 cm çapında, 1 4 cm eninde, altı adet duz kanatçığı olan ve kanşürma kabının tabanından 1 cm yukanda tutulan bir pervane ile sağlanmışır. Kanşürma hızı 600 devir/dakika olarak ayarlanmışır.

Her deney içm istenilen süspansiyon sıcaklığına su ısııldıktan sonra hacimce 1 litre ve ağırlıkça %10 katı oranım elde edecek miktarda cevher bu suya kaılmışır. Cevhenn suda dağılması için 7 dakika, kıvamlanması için kullanılan her reaktüfin (NaOH, gazyağı ve oleik asit) eklenmesinden sonra birer dakika ve aglomeratların oluşması için 5 dakika (aglomerasyon suresinin etkisini inceleme deneylen hanç) kanşürma yapılmışır.

Oluşan aglomeratlar, endüstriyel uygulamalar da gözü onune alınarak, süspansiyonun 0 297 mm elekten suzulmesiyle ayrılmışır. Elek uzendeki aglomeratlar su ile yıkandıktan sonra 105°C'de kurutulularak tartılmış ve kimyasal analizlen yapılarak manyezit venmi saptanmışır. Aglomerat boyutunu belirlemek için de önce her bir deneyden elde edilen kurutulmuş aglomeratların milimetrik kağıt uzennde fotoğraflan çekilmişir. Sonra bu fotoğraflar uzennde mikroskop yöntemiyle aglomeratların boyutu ölçülmüş (her fotoğraf uzennde en az 150 adet ölçüm) ve bunların anüenük ortalaması alınmışır.

3 DENEYSEL BULGULAR VE İRDELENMESİ

3 1 Süspansiyon Sıcaklığının Etkisi

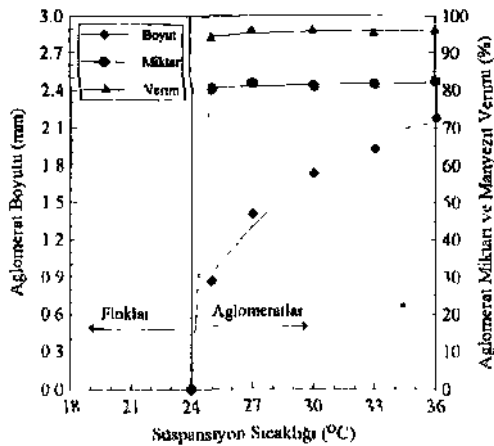
Manyezitin aglomerasyonda süspansiyon sıcaklığının etkisi Şekil 1'de verilmişir. Şekil 1'de, 24°C ve altında aglomeratların elde edilemediği, 27°C'ye kadar manyezit venminin az da olsa arttığı ve daha sonra sabit kaldığı görülmektedir. Yine Şekil 1'de, sıcaklık arttıkça aglomerat boyutlarının arttığı gözlenmektedir.

Aglomerasyonda yağlar, süspansiyonun mekanik olarak kanşümlenmesiyle, yağ damlacıktan şekline getirilerek kullanılır. Değerli mineral taneciklenin yağlarla bir araya getirilebilmesi için yağ damlacıklarının değerli tanecik yüzeyinde yayılması gerekir. Aglomerasyonda yağın tanecik yüzeyinde yayılması için de tanecik yüzeylerinin tamamen toplayıcı iyonları ile kaplanması gerekir. Bu yüzden aglomerasyonda kullanılan toplayıcı miktan flotasyondakinden 10 100 kat daha fazla (Sparks vd, 1973). Aglomerasyonda toplayıcı iyonları aynı zamanda yağ su arayuyeme ddsorb olur ve yağ-su arayuzey gerilimini azaltarak ve yağ damlacıklarının

büyümlerini önler (Shaw, 1966) Bu durumda küçük fakat fazla sayıda yağ damlacığı süspansiyonda bulunacağından yağın bağlayıcılık (aglomerasyon) verimi artar

Klassen ve Mokrousov (1963)*e göre sıcaklık arttıkça yağ damlacıklarının boyutları küçülür ve ayrıca oleik asitin çözünürlüğü artar. Oleik asitin çözünürlüğünün artması ve bunun sonucunda süspansiyonda oleat iyonu konsantrasyonunun artması, maneyzit-su ve gazyağı-su arayüzeyine adsorbe olan oleat iyonu konsantrasyonunun artmasına neden olur. Böylece, maneyzit-su arayüzeyine adsorbe olan oleat iyonları maneyzitin hidrofobluğunu artırırken, gazyağı-su arayüzeyine adsorbe olan oleat iyonları da gazyağı-su arayüzey gerilimini azaltarak gazyağı damlacıklarının boyutlarının daha da küçülmesine neden olur.

24°C ve altında, süspansiyondaki oleat iyonu konsantrasyonu düşük olduğundan aglomeratlar elde edilememiştir. Sıcaklık arttıkça süspansiyondaki oleat iyonu konsantrasyonu arttığından 25°C'de çoğu maneyzit yüzeyleri yeterince hidrofob olmuş ve bu sıcaklıkta aglomeratlar elde edilmeye başlanmıştır 27°C'de hemen hemen tüm maneyzit yüzeylerinin yeterince hidrofob olduğu maneyzit veriminin daha yüksek sıcaklıklarda sabit kalmasından anlaşılmaktadır.



Şekil 1 Süspansiyon sıcaklığının aglomerat boyutu ve maneyzit verimi üzerine etkisi (pH 10.6, gazyağı 100.8 kg/ton, oleik asit 5.2 kg/ton ve aglomerasyon süresi 5 dak)

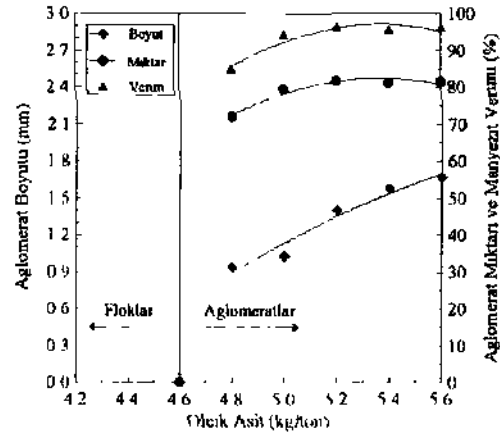
Sıcaklık arttıkça yağ damlacıklarının boyutlarının küçülmesi ve ayrıca oleik asitin çözünürlüğünün artmasıyla yağ damlacıklarının boyutlarının daha da küçülmesi sonucunda süspansiyonun yapısının homojenleştiği görülmektedir.

veriminin artması, aglomerat boyutunun sürekli artmasına neden olarak gösterilebilir.

3.2. Oleik Asit Miktarının Etkisi

Aglomerasyonda oleik asit miktarının etkisi Şekil 2'de verilmiştir. Şekil 2'de, 4.6 kg/ton ve altındaki oleik asit miktarlarında aglomeratların elde edilemediği, 5.2 kg/ton oleik asit miktarına kadar verimin belirgin bir şekilde arttığı ve daha sonra sabit kaldığı görülmektedir. Yine Şekil 2'de, oleik asit miktarı arttıkça aglomerat boyutunun arttığı gözlenmektedir.

Belirli bir bazik pH değerinde, oleik asit miktarının artırılmasıyla süspansiyonda oleat iyonu konsantrasyonu artar. Fakat, aynı pH değerinde oleik asit konsantrasyonunun daha da artırılması süspansiyonda çözünmeyen oleik asit (nötral oleik asit) konsantrasyonunu artırır. Süspansiyonda oleat iyonu konsantrasyonunun artması, maneyzitin hidrofobluğunun artmasına ve ayrıca yağ damlacıklarının boyutunun küçülmesine neden olurken, nötral oleik asit konsantrasyonunun artması da oleik asitin bağlayıcı olarak görev yapmasına neden olur (Sparks vd., 1973).



Şekil 2 Oleik asit miktarının aglomerat boyutu ve maneyzit verimi üzerine etkisi (süspansiyon sıcaklığı 27°C, pH 10.6, gazyağı 100.8 kg/ton ve aglomerasyon süresi 5 dak)

4.6 kg/ton ve altındaki oleik asit miktarlarında, süspansiyonda çözünmeyen oleik asit konsantrasyonunun artmasıyla süspansiyonda çözünmeyen oleik asit (nötral oleik asit) konsantrasyonunu artırır. Süspansiyonda oleat iyonu konsantrasyonunun artması, maneyzitin hidrofobluğunun artmasına ve ayrıca yağ damlacıklarının boyutunun küçülmesine neden olurken, nötral oleik asit konsantrasyonunun artması da oleik asitin bağlayıcı olarak görev yapmasına neden olur (Sparks vd., 1973).

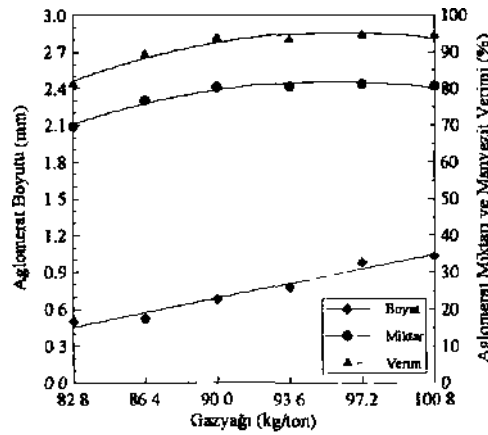
arttığında 4.8 kg/ton oleik asit miktarında çoğu manyezit yüzeyleri yeterince hidrofob olmuş ve bu miktarda aglomeratlar elde edilmeye başlanmıştır. 5.2 kg/ton oleik asit miktarında da hemen hemen tüm manyezit yüzeylerinin hidrofob olduğu, verimin daha yüksek oleik asit miktarlarında sabit kaldığından anlaşılmaktadır.

Oleik asit miktarı arttıkça, yağ damlacıklarının boyutlarının küçülmesi ve miktarı daha da arttıkça nötraleik asit miktarının süspansiyonda artması, aglomerat boyutunun sürekli artmasına neden olarak gösterilebilir.

3.3. Gazyağı Miktarının Etkisi

Aglomerasyonda gazyağı miktarının etkisi Şekil 3'de görülmektedir. Şekil 3'de, 82.8 kg/ton gazyağı miktarında verimin düşük olduğu, 97.2 kg/ton gazyağı miktarına kadar verimin belirgin bir şekilde arttığı ve daha sonra sabit kaldığı görülmektedir. Yine Şekil 3'de, gazyağı miktarı arttıkça aglomerat boyutunun arttığı görülmektedir.

Gazyağı miktarı arttıkça aglomere edilen tanecik sayısının artması ve ayrıca oluşan aglomeratın da bir araya gelerek daha da büyümesi aglomerat boyutunun sürekli artmasına neden olur.



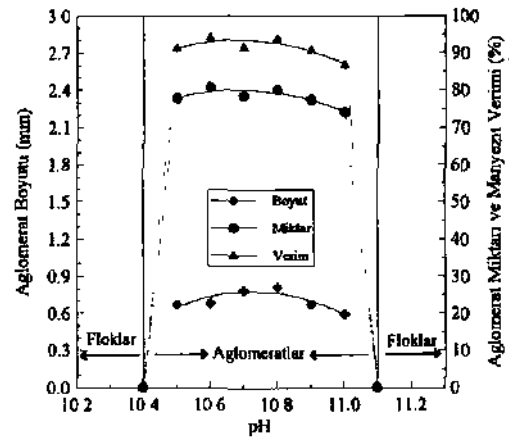
Şekil 3. Gazyağı miktarının aglomerat boyutu ve manyezit verimi üzerine etkisi (süspansiyon sıcaklığı: 27T, pH 10.6, oleik asit: 5 kg/ton ve aglomerasyon süresi: 5 dak.)

82.8 kg/ton gazyağı miktarında verim %81.2 iken, 97.2 kg/ton gazyağı miktarında verim %94.6'ya yükselmektedir. 82.8 kg/ton gazyağı miktarında, verimden hidrofob manyezit taneciklerinin sadece bir

kismini aglomere edecek gazyağı süspansiyonda bulunduğu için verim düşüktür. Gazyağı miktarı arttıkça aglomere edilen tanecik sayısı da arttığı için verim yükselmekte ve 97.2 kg/ton gazyağı miktarında maksimuma ulaşmaktadır. 97.2 kg/ton gazyağı miktarında, manyezit taneciklerinin tamamını bağlayacak miktarda gazyağının süspansiyonda, bulunduğu verimin daha yüksek miktarlarda sabit kalmasından anlaşılmaktadır.

3.4. pH'nın Etkisi

Aglomerasyonda pH'nın etkisi Şekil 4'de verilmiştir. Şekil 4'de, pH 10.4 ve altında ve pH 11.1 ve üzerinde aglomeratın elde edilemediği, pH 10.5-10.7 aralığında verimin arttığı ve daha sonra azaldığı görülmektedir. Yine Şekil 4'de, pH 10.5-10.7 aralığında aglomerat boyutunun arttığı ve daha sonra azaldığı gözlenmektedir.



Şekil 4. pH'nın aglomerat boyutu ve manyezit verimi üzerine etkisi (süspansiyon sıcaklığı 27°C, gazyağı 90 kg/ton, oleik asit 5 kg/ton ve aglomerasyon süresi: 5 dak.)

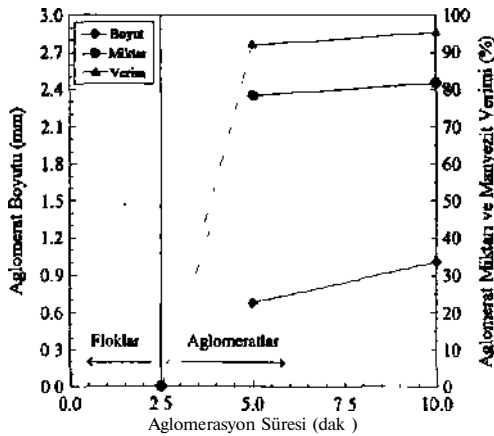
Klassen ve Mokrousov (1963)'e göre pH arttıkça oleik asitin çözünürlüğü artar ve bunun sonucunda toplayıcının mineral yüzeyine adsorpsiyonu artar. Ancak, adsorpsiyondaki bu artış, hidroksil iyonu konsantrasyonu belirli bir sınıra ulaşmaya kadar devam eder ve bu sınırdan sonra hidroksil iyonları toplayıcıyı mineral yüzeyinden uzaklaştırır.

pH 10.4 ve altında süspansiyonda yeterince oleal iyonu olmadığı için aglomeratlar elde edilememiştir. pH'nın 10.5'e yükseltilmesiyle süspansiyondaki oleal

iyonu konsantrasyonunda kısmi artış, çoğu manyezit yüzeylerinin yeterince hidrofob olmasını sağlamış ve bu pH'da nispeten düşük verimde ve küçük boyutta aglomeratlar elde edilmiştir. pH 10.7'de de hemen hemen tüm manyezit yüzeyleri yeterince hidrofob olduğundan maksimum verime ve aglomerat boyutuna ulaşmıştır. pH 10.7-11.0 arasında süspansiyonda artan hidroksil iyonları, oleat iyonlarını bazı manyezit yüzeylerinden uzaklaştırarak verimin ve aglomerat boyutunun kısmen düşmesine neden olmuştur. pH 11.1'de ise oleat iyonlarının tamamı manyezit yüzeyinden uzaklaştırıldığından aglomeratlar elde edilememiştir.

3.5, Aglomerasyon Süresinin Etkisi

Manyezitin aglomerasyonunda aglomerasyon süresinin etkisi Şekil 5'de verilmiştir. Şekil 5'de, aglomerasyon süresi arttıkça verimin ve aglomerat boyutunun arttığı görülmektedir.



Şekil 5. Aglomerasyon süresinin aglomerat boyutu ve manyezit verimi üzerine etkisi (süspansiyon sıcaklığı: 27°C, pH: 10.6, gazyağı: 90 kg/ton ve oleik asit: 5 kg/ton).

Aglomerasyon süresi arttıkça aglomeratlar daha da kompaktlaşarak içlerindeki yağ damlacıklarından bir kısmını süspansiyona verir. Bu yağ damlacıktan süspansiyondaki hidrofob manyezit taneciklerini ve oluşan aglomeratları bir araya getirerek verimin ve aglomerat boyutunun artmasına neden olur.

Şekil 5'de görüldüğü gibi, 2.5 dakika aglomerasyon süresinde yeterince hidrofob manyezit tanecikleri ile

yağ damlacıklarının ve yağ kaplı manyezit taneciklerinin birbirleriyle çarpışma olasılıkları düşük olduğundan aglomeratlar elde edilememiştir. 5 dakika aglomerasyon süresinde yağ kaplı manyezit taneciklerinin birbirleriyle çarpışma olasılıkları arttığından, çoğu manyezit tanecikleri bir araya gelerek aglomeratlar oluşmuştur. Aglomerasyon süresi 5 dakika'dan 10 dakika'ya artırıldığında verimin ve aglomerat boyutunun artmasının nedeni de aglomeratların kompaktlaşmasına bağlanabilir.

4 SONUÇLAR

Aglomerasyonda proses değişkenlerinin aglomeratın tipi ve boyutu üzerine etkisi vardır.

Aglomeratın tipi ve boyutu verimi etkilemektedir.

Aglomerat boyutu, süspansiyon sıcaklığı, oleik asit miktarı, gazyağı miktarı ve aglomerasyon süresi arttıkça artmaktadır. Ancak, pH'nın 10.5-11.0 aralığında pH arttıkça aglomerat boyutu 10.7'e kadar artmakta ve daha sonra azalmaktadır.

Aglomeratların elde edilebilmesi için proses değişkenlerinden süspansiyon sıcaklığı, oleik asit miktarı ve aglomerasyon süresinin bir kritik değeri vardır. Bu değerlerin altındaki değerlerde flok tipi aglomeratlar oluşmaktadır. Floklar eleme esnasında elek altına geçerek proses veriminin sıfır olmasına neden olmaktadır.

Aglomeratların elde edilebilmesi için proses değişkenlerinden pH'nın iki kritik değeri vardır. Ancak bu değerler arasında aglomeratlar elde edilebilmektedir.

Aglomerat boyutu verimi etkilemektedir. Verimin düşük olduğu değerlerde aglomerat boyutlarının küçük olduğu gözlenmektedir. Verimin düşük olmasının nedeni aglomeratların bir kısmının (yeterince büyüyemeyen) elek altına geçmesidir. • Sonuç olarak aglomerasyonda verim ile aglomerat boyut arasında bir ilişkinin varlığı söz konusudur.

Bu çalışmanın optimum koşullarında (süspansiyon sıcaklığı 27°C, pH: 10.6, gazyağı: 90 kg/ton, oleik asit: 5 kg/ton ve aglomerasyon süresi 5 dak) %78,5 manyezit içeren bir cevherden, %92 manyezit içeren bir konsantre %92 verimle elde edilmiştir. Bu koşullarda elde edilen aglomeratların ortalama boyutu 0.8 mm olup aglomeratlar %15 SiO₂, %0.36 Fe₂O₁, %1.64 CaO, %50.84 kızdırma kaybı ve %45.81 MgO içermektedir.

ÖNERİLER

Karıştırma hızı, bağlayıcı cinsi, cevherin boyutu gibi değişkenlerin de aglomerat boyutu ve proses verimi üzerine etkisi araştırılmalıdır.

KAYNAKLAR

Ahmed, N., Galbois, N., Kocabağ, D, Russo, P, Simpson, G., Smith, M.R, and Tarasova, I 1986. *Separation of Fine Sulphide Mineral Particles by Two Liquid Flotation and Spherical Agglomeration*, 1 st International Mineral Processing Symposium, 29 Eylül-1 Ekim, İzmir, 387-406,

Akar, A. 1983. *Selektif Aglomerasyon Yöntemi He Antimonit Cevherinin Zenginleştirilmesi ve Arsenikten Arındırılması*, Türkiye Madencilik Bilimsel ve Teknik 8. Kongresi, 21-25 Şubat, Ankara, 179-196

Brandão, P.R.G. and Poling, G.W 1982 *Anionic Flotation of Magnesite*, Canadian Metallurgical Quarterly, 21:211-220

Dunstan, D, White, L.R. and Healy, T.W. 1986. *Kinetics Model of the Oil Agglomeration Process*, Trans. IMM 95.C127-132.

Kavouridis, C.B., Shergold, H L and Ayers, P. 1981 *Agglomeration of Particles in an Aqueous Suspension by an Immiscible Liquid*, Trans IMM 90, C53-60

Kelsall, Gil and Pitt, JL 1987 *Spherical Agglomeration of Fine Wolframite ((Fe,Mn)WO₃) Mineral Particles*, Chemical Engineering Science, 42 679-688

Klassen, VI and Mokrousov, VA 1963 *An Introduction to the Theory of Flotation*, Butterworths, London, 493 p

Mniis, K A , Galhos, G I», Staldis, G A and Hollick, C I 1989 *Flotation of Magnesite and Dolomite by FaliyAads*, Trans IMM 98, (99-105

Meadus, FW and Sparks, BD 1981 *Effect of Agglomerate Pore Structure on Efficiency of Solid-Liquid Separation by an Agglomeration Technique Illustration of a Model System*, Separation Science and Technology, 1 (1) (1981) 141-151? New York, 18(4) 141-151?

Nicol, S.K and Brown, A. 1977, *An Experimental Appraisal of the Beneficiation of Fine Coal by Selective Agglomeration*, Proc. Australas. Inst. Min. Metall 262 49-55.

Puddington, IE and Sparks, B.D. 1975. *Spherical Agglomeration Processes*, Minerals Sei. Engng. 7.282-288

Sengupta, D.K, Sastri, SR. and Narasimhan, K S 1980 *Effect of Additives on Anionic Flotation of Magnesite*, Proc. Australas Inst Min. Metall. 275 59-65

Shaw, D.J 1966 *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworths, London, 186 p

Sparks, B.D. and Wong, R.H.T. 1973. *Selective Spherical Agglomeration of Ilmenite Concentrates*, The Canadian Mining and Metallurgical Bulletin, January.73-77

Uçbaş, Y. 1991 *Manyezit Cevherinin Yağ Aglomerasyonu Yöntemi ile Zenginleştirilmesi*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, 87 s.

Uwadiale, G.G.O.O. 1990. *Selective Oil Agglomeration of Agbaja Iron Ore*, Minerals & Metallurgical Processing, 7 132-135

KÖMÜR BİRİKETLEME TEKNOLOJİSİNDE SİLİKATU BAĞLAMA YÖNTEMİ

COLD SILICATE BONDED BRIQUETTING FOR COALS

Y İ TOSUN

Süleyman Demirel üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, İSPARTA

ÖZET. Toz kömürlerimizin briketlenerek ev yakıtı olarak değerlendirilmesi ülkemizde yaygın hale gelmiştir. Sıcak bağlayıcı maddeler ile biriketlenmenin avantajları ve yakıt kalitesinde değişiklik yaratmamasına rağmen çevre açısından oluşturduğu olumsuzlukları soğuk bağlayıcılar ile gidermek mümkün olabilmektedir Çimento, çimento ile beraber mermer atık tozu, çimento ile beraber kireç ve alçı katılarak üretilen kömür biriketlerinin çevre dostu oluşu bu tekniğin önemini güncelleştirmektedir Diğer bir soğuk bağlayıcı madde olan sodyum silikat ile linyit ve taşkömürlerimizin biriketlenebilirliği incelenmiş ve üretilen biriketlerin kaliteleri belirlenmiştir

ABSTRACT Use of briquetted coal fines as household fuel has recently increased in the country. Although the hot bonded coal briquettes have many advantages over cold bonded one and even do not change the quality of coal, cold bonded coal briquettes may eliminate the environmental issues. Production of coal briquettes with addition of cold binders such as only cement, cement and lime, cement and marble fine and only gypsum has recently been a popular method in the world. Therefore, in this paper, the possibility of use of another type of cold binder, sodium silicate, for briquetting our lignites and hard coals was investigated and the qualities of briquettes were given

1.GİRİŞ

Maksimum parça boyutu 10 mm olan toz kömürlerimizin tuğla, çimento, seramik endüstrisinde yer alan pişirme ve kalsinasyon fırınlarında, ayrıca termik santrallerimizde enerji gereksinimi için değerlendirilmesi, bu enerji hammadde kaynağının kullanımını sınırlandırmaktadır Bu tür toz boyuttaki enerji hammaddesinin tüketiminin yaygınlaştırılması, bu tozun, sanayi yakıtı olarak satışı dışında ev yakıtı olarak değerlendirilmesi ile mümkün olabilecektir. Toz kömürlerimizin daha fazla kıymet kazanması için boyutunun büyütülmesi, tozun ceviz komur veya yumurta kömür şekline getirilmesi gerekmektedir Sıcak bağlayıcı maddeler, özellikle melas, zift gibi bağlayıcı maddeler bünyelerindeki yüksek uçucu içeriğinden dolayı çevreye yüksek miktarda ısı oluşturacak baca gazı oluşumuna neden olmaktadır Bu nedenle, kukurt oksitler (SOx), hidrokarbonlar, azot oksitler (NOx) hava kirliliğine ve insan sağlığını tehdit edici olabilmektedir (Cnckmer ve Zegeer, 1981) Sıcak bağlama teknolojisi ile üretilen biriketlerin yüksek uçucu madde içeriğinden ötürü çevreye olan olumsuz etkileri çimento, kireç, mermer atık tozu (Tosun, 1996), alçı gibi soğuk bağlayıcıların biriketlenmede kullanımı ile giderilebilmektedir (Tosun ve diğerleri, 1996)

dolayı açığa çıkan kömür tozlarının belirli yakma sistemlerinde değerlendirilebilmesi, bu tür tozların bütünleştirilerek kullanımını gerektirmektedir Bu nedenle, bütünleştirme yöntemlerinden biri olan sıcak bağlayıcı biriketleme yöntemi yığın toz kömürlerimizin bütünleştirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır Ancak, sıcak bağlayıcı biriketlemeye alternatif olarak geliştirilmiş soğuk bağlayıcı biriketleme yöntemi komur tozlarının bütünleştirilmesinde çevre standartlarına daha uygun biriketlerin üretilmesini mümkün kılmaktadır (Tosun, veSamsık, 1995)

Maksimum parça boyutu 6-8 mm olan kömür tozları sıcak bağlayıcı biriketleme yöntemi ile bütünleştirilebilmektedir Soğuk bağlayıcı biriketlemede ise, bu boyut 18 mm ye ulaşabilmekle ve özellikle *behrh bir yıkama* işleme labı lut>lmı> teiniz kömürlerimi/ soğuk bağlayıcı biriketleme yöntemi ile islenilen parça boyutunu, getirilebilmektedir Ayrıca sıcak bağlayıcı biriketlemede kullanılan kurutma, ısıtma ve presleme işleme gerek duyulmamaktadır Böylelikle soğuk bağlayıcı biriketleme yöntemi ile üretilen biriketlerin üretim maliyeti de oldukça önemli miktarlarda azalabilmektedir (Tosun ve diğerleri, 1996)

Kömür ocaklarından, yıkama tesislerinden ve taşıma esnasında komurun parçalanabilir özelliğinden

Silika bağlayıcı komur biriketleri soğuk bağlanıri tekniği ile üretilmektedir Biriketün bünyesini. ilıvc

edilen sılıka yanma esnasında kül olarak kalmaktadır. Bu kül içeriğinden ötürü komurun bünyesinde bulunan kükürdün büyük bir bölümü külün içinde tutulabilmekte ve böylelikle de daha çevre dostu komur briketleri üretilebilmektedir

Bu çalışmada, Tunçbilek ve Amasra kömürleri, belirli toz boyuta getirildikten sonra sılıka ile soğuk bağlayıcı briketleme işlemine tabi tutulmuş ve üretilen briketlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlenmiştir Test bulguları irdelenerek, sılıka ile soğuk bağlayıcı briketleme yönteminin uygulanabilirliği tanımlanmıştır

2 SİLİKALI SOĞUK BAĞLAMA TEKNİĞİ

Silikalı soğuk bağlama yöntemi esas olarak soğuk bağlayıcı briketleme yönteminin içinde bulunmaktadır. Çeşitli araştırmalarda belirlendiği gibi (Tosun ve diğerleri, 1995), çimento esaslı soğuk bağlayıcı malzemeler kömürlerin briketlenmesinde başarılı olarak kullanılabilmiştir Elde edilen briketlerin yeterli fiziksel özelliklerde ve çevre dostu oluşu, bu yöntemin ülkemizde de kullanımının yaygınlaştırılması gerekliliğini göstermektedir. Mermer atık tozları veya kireç kullanımı ile de kömürün bünyesindeki kükürt, yanma esnasında kömürün külünde tutulabilmiştir (Tosun ve diğerleri, 1996) Yöntemin çeşitli olumlu yönleri aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- Parça boyutu 18 mm ye ulaşan kömürler briketlenebilmektedir,
- Bağlayıcı eleman olarak kullanılan soğuk bağlayıcı madde kömür briketlerini çevre dostu yapmaktadır,
- Soğuk bağlayıcı madde yüksek kükürtlü kömürlerin briketlenebilmesi mümkün kılmaktadır,
- Bağlayıcı ve bağlayıcısız briketlemede kullanılan kurulum işlemine gerek yoktur,
- Sıcak bağlayıcı briketlemede uygulanan ısı yoğurma işlemine gerek yoktur,
- Briketleme esnasında kullanılan yüksek basınçlı preslere gerek yoktur,
- İlk yatırım ve işletme maliyeti düşük olmaktadır ve
- Urun işlenen ev yakıtı formunda elde edilebilmektedir

Soğuk bağlama tekniğinin tüm bu avantajlarına rağmen, sadece düşük kullu kömürlere uygulanabilirliği, kullanımını sınırlandırmaktadır Soğuk bağlayıcı madde olarak sılıka kullanıldığında, sadece çimento veya çimento ile birlikte kireç katılarak üretilen

briketlerin kalitelerine benzer nitelikte briketler üretilebilmektedir. Soğuk bağlamaya benzer sılıkalı kömür briketleme tekniğinin kömürümüz için uygulanabilirliği araştırılmalı ve en uygun değerlendirme yöntemi belirlenmelidir

3 METHOD

Bu çalışmada, briketleme işlemi farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip temsili Tunçbilek ve Amasra tüvenan kömür numuneleri üzerine uygulanmıştır. Tunçbilek ve Amasra kömürünün kimyasal analizleri Tablo 1 de verilmiştir. Kömür numunelerinin kimyasal analizleri incelendiğinde, kömür numunelerinin saf karbon bazında (SKB) uçucu madde oranlarının yaklaşık olarak %37-38 arasında değiştiği görülmektedir.

Tablo 1. Tüvenan Tunçbilek ve Amasra kömürünün kısa analizleri

Kimyasal Bileşimi	Tunçbilek Kömürü	Amasra Kömürü
Kül(nemsiz), %	25.6	33.4
Nem (Oriinal), %	14.6	49
UcucuMad Or.(SKB),%	38.2	37.4
SabitKarbon(SKB), %	61.8	62.6
Toplam Kükürt (nemsiz)	39	0.7
Isı Değeri, kcal/kg	4840	4950

Briketleme işleminde kullanılan tüvenan kömür numuneleri toz boyutdadır ve elek analizleri ise Tablo 2 de verilmiştir. Testlerde kullanılan kömür numunelerinin parça boyutu 10 mm'nin aranda olup,

Tablo 2. Tüvenan Tunçbilek ile Amasra kömürünün elek analizleri

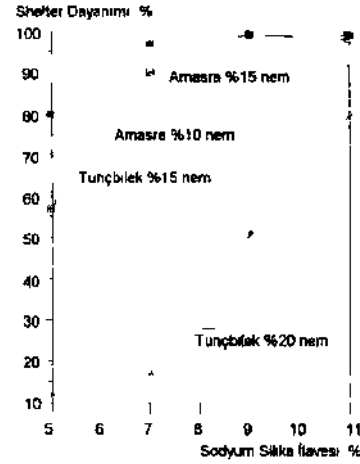
T.Boyut,mm	Tunçbilek Kömürü		Amasra Kömürü	
	Ağ.,%	EA,%	Ağ.,%	EA,%
-10.0+4.75	15.5	100.0	34.3	100.0
-4.75+2.50	23.3	84.5	19.9	65.7
-2.50+1.70	18.1	61.2	12.0	45.8
-1.70+0.85	16.7	43.1	10.6	33.8
-0.85+0.30	11.2	26.4	10.9	23.2
-0.30	15.2	15.2	12.3	12.3
S	100.0		100.0	

Tunçbilek kömür numunelerinin elek analizi incelendiğinde, kömürün yaklaşık olarak %80'ine 4.5 mm'nin altında olduğu ve Amasra kömür

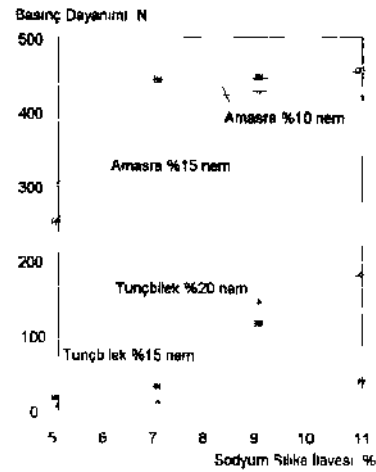
numunelerinin elek analizi incelendiğinde ise %80'inin yaklaşık olarak 75 mm'nin altında olduğu görülmektedir

Tunçbilek ve Amasra kömür numunelerinin higroskopik nem analizleri yapıldığında numunelerin yaklaşık olarak %4-6 arasında nem içerdikleri gözlenmiştir. Ancak yapılan ıslatma testlerinde Tunçbilek kömür numunelerinin Amasra kömüründen %5 daha fazla nemi bünyesine absorpladığı belirlenmiştir. Bu nedenle kömür numunelerinin bünyelerine alabildikleri nem miktarlarına bağlı olarak kırılma işleminde uygulanan çeşitli denemeler sonucu Amasra kömüründe ağırlıkça %10 ve %15 su ilavesi ile Tunçbilek kömüründe ise %15 ve %20 su ilavesinde kırılma işlemi yapılmıştır. Silindirik kömür kırıcıları 1000 kg'lık bir baskı kuvveti altında 40 mm iç çapındaki 100 mm uzunluğundaki demir boruların içine sülka ve su katkılı kömür bulamacının dökülmesi şeklinde elde edilmiştir. Üretilen kırıklar bir yün havada kurumaya tabi tutularak yeterli kırık sağlamlığına ulaşmaktadır. Testlerde üretilen kırıklar basınç dayanımı ve Shatter dayanımı testlerine tabi tutulmuştur. Deneyler hem Tunçbilek hemde Amasra kömüründen elde edilen kırıklar üzerine uygulanmıştır. Amasra kömürü numuneleri %10, %15 su ile birlikte, ağırlıkça %5, %7, %9 ve %11 sodyum silikat ilavesinde, ayrı ayrı kırılmaya ve üretilen kırıkların Shatter dayanımları belirlenmiştir. Testlerin sonuçları Şekil 1 de gösterilmektedir.

Şekil 1 incelendiğinde Amasra kömüründen üretilen kırıkların Shatter dayanımlarının yüksek olduğu gözlenmektedir. Amasra kömüründen üretilen kırıkların aşınma dayanımları genellikle %80'in üzerinde bulunmaktadır. Ancak Tunçbilek kömür numunelerinin daha yüksek oranda su absorpsiyonuna dolayı kırılmaya bağlanma oranları daha yüksektir. Bu nedenle Tunçbilek kömürü numunelerinden elde edilen kırıkların aşınma dayanımları genellikle %5, %7, %9 ve %11 sodyum silikat ilavesinde çok düşük seviyede ve Shatter dayanımları genellikle %100'den altındadır. Bu nedenle Tunçbilek kömürü numunelerinin Shatter dayanımlarına ilaveten basınç dayanımları da araştırılmaktadır. Bu amaçla Tunçbilek kömürü numunelerinin basınç dayanımları da araştırılmaktadır. Bu amaçla Tunçbilek kömürü numunelerinin basınç dayanımları da araştırılmaktadır. Bu amaçla Tunçbilek kömürü numunelerinin basınç dayanımları da araştırılmaktadır.



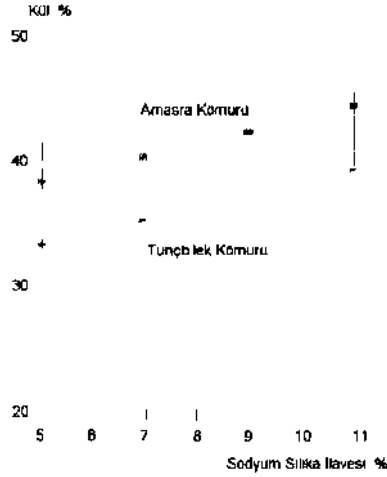
Şekil 1 Sodyum silikat miktarının Tunçbilek ve Amasra kömürü ile farklı oranlarda su ilavesinde elde edilen kırıkların Shatter dayanımlarına etkisi



Şekil 2 Sodyum silikat miktarının Tunçbilek kömürü numunelerinin basınç dayanımlarına etkisi

Tunçbilek kömürünün daha çok su absorpsiyonuna dolayı sülkanın bağlayıcı etkisi azalmış ve aynı zamanda sülkanın altında kırılma iç yapısında daha kolay kırılma oluşmasına neden olmuştur. Böylelikle Tunçbilek kömüründen üretilen kırıkların basınç dayanımı 100 N'den altındadır. Bu değer standartlardaki kabul edilebilir değerin çok altında bulunmaktadır. Bu nedenle Tunçbilek kömürü numunelerinin basınç dayanımlarına ilaveten Shatter dayanımları da araştırılmaktadır.

el baskı kuvvetinin altında dahi kırılmaktadır. Amasra kömüründen üretilen briketler için mekanik dayanım daha yüksektir. Basınç dayanımı 4S(°) N a ulaşabilmektedir. Bu basınç dayanımı ile sıcak bağlama tekniği ile briketlerin m esinde çeşitli güçlüklerle karşılaşılan Amasra kömürünün soğuk bağlama tekniği ile biriktirilebileceği belirlenmiştir. Testicide üretilen briketlerin kimyasal özelliklerini ve niteliklerini incelemek için alınan temsili briketlerin kül ısı değeri ve kükürt analizi yapılmıştır. Tunçbilek ve Amasra kömüründen üretilen briketlerin kül analizi sonuçları sülka ilavesine bağı olarak Şekil 1 de gösterilmiştir.

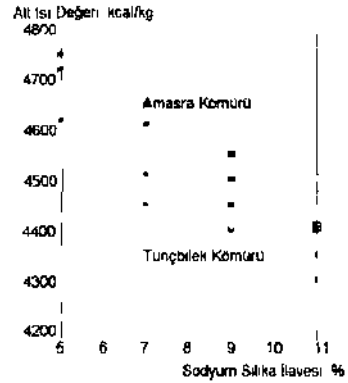


Şekil 1 Sodyum sülka ilavesinin Tunçbilek ve Amasra kömürlerinden üretilen briketlerin külüne etkisi

İnönü'nün kül değeri, sodyum sülka ilavesine bağı olarak doğru orantılı bir şekilde artmıştır. İtalyan kömürlerinin tabii olarak yüksek bulunan kül değeri, sülka ilavesiyle daha da artmaktadır. Bu olgu soğuk bağlama tekniği ile hıncıllı briketlerin olumsuzluğu olmaktadır. Bu nedenle sülka ilavesiyle briketleme işlemi düşük külü O/L'li ve SİL'li kömürle yapılmış briketlere uygulanabilirliği göstermektedir. İtalyan kömürünün külü sülka ilavesiyle briket içinde "ül" ve Amasra kömürünün külü ise briketlerde %15'e ulaşmaktadır.

İtalyan kömürünün ve Amasra kömürünün kül oranları, üst ısı değeri, bulunduğu kömürün öğütülme alt ısı değeri tespit edilmiştir. VL

ayrıca üretilen briketlerin ısı değerleri temsili briket numunelerinin kalorimetre bombasında yakılması ile belirlenmiştir. Briket kömürlerinin alt ısı değerleri Şekil 4 de sülka ilavesine bağı olarak gösterilmiştir.

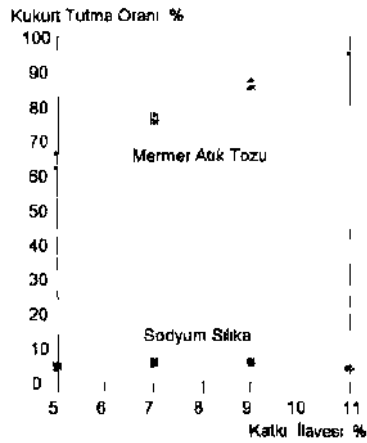


Şekil 4 Sodyum sülka ilavesinin Tunçbilek ve Amasra kömürlerinden üretilen briketlerin alt ısı değerine etkisi

Şekilde de görüleceği üzere briketlerin ısı değerleri sülka miktarlarına bağı olarak azalmaktadır. Bu azalma lineer olarak değişmektedir. %10 sülka ilavesi Amasra kömüründe ısı değeri 4950 kcal/kg'dan 4740 kcal/kg'a düşmektedir. Kömür benzer şekilde Tunçbilek ve Amasra kömürlerinden üretilen briketlerin ısı değerleri artan kül değeriyle bağı olarak sodyum sülka ilavesiyle azalmaktadır. Bu, yöntemin olumsuz bir yönü olmasına rağmen, sülka ilavesiyle briketleme işleminin diğer soğuk bağlama tekniklerine üstünlüğü briketlerin kolayca tutuşarak yanabilmesidir. Kömür briketleri sülka ilavesiyle soğuk bağlama tekniğinde kömüre eş değer yanma özelliği göstermektedir ve yanma sırasında ortaya çıkan kül miktarı şeklinde briketlerin en yüksek sıcaklıkta dahi ve pisinin bozulmadan yanmasına neden olmaktadır.

Deneylerde kullanılan kömür numunelerinin toplam kükürt yanabilen kükürt ve küllerin toplam kükürt analizleri yapılarak numunelerde yanma sonrası ve esnasında ne kadar kükürtün kömürün külünün bünyesinde tutulduğu tespit edilebilmiştir. Briketlerin külün dihidrojen yapıları mermer alıko/ü ile üretilen briketlerin (Şenluo ve diğeri 1996) ve sülka ilavesiyle briketlerin yanma esnasında bünyelerinde tutulduğu miktarları % olarak Şekil 5 de gösterilmiştir. %10 sülka ilavesiyle üretilen briketlerin kül oranları %15'e ulaşmaktadır.

binketlerin yanma sonrasında bünyelerinde yüksek miktarda kükürt tutulmasına neden oldukları ancak, sülka ilavesinin miktarı ne olursa olsun kükürt tutmada etkin olmadığı gözlenmiştir Sodyum silikatın tutmuş gözükteüü %> lık kükürt tutma oranı, komurun kul mineral maddesinin kükürt tutma oranıdır



Şekil 5 Sodyum silikat ve mermer atık tozu ilavesinin Tunçbilek kömürlerinden üretilen binketlerin kükürt tutma oranına etkisi

Sülkanın dışındaki soğuk bağlayıcı maddeler komurun yüzeyini kapatmakta ve hatta gözeneginin içine girerek komurun oksitlenme ve yanma özelliğini önemli ölçüde değiştirmektedir Ancak sülka bu olumsuzluğu ortadan kaldır inakladır Binketlerin mekanik dayanımları diğer soğuk bağlama tekniklerinde kullanılan binketlere nazaran daha zayıf olduğu gözlenmiş olsa dahi daha geliştirilmiş (alışmalar ile bu olumsuzluk giderilebilecektir! Uyguladığımın testlerin sonucunda taş kömürlerinin linyitlere nazaran daha az su emme özelliğine bağlı olarak lahallıkla sülka ile binketlenebileceği belirlenmiştir! İ juytkı um/in bu yöntemeye uygun olmadığı açıkça test sonuçlarından görülmektedir Bolunumut/dc şu anda yapılmakta olan çalışmalar İmyillerını/ıı uı/cy o/elliğini İyileştirerek bu yöntemeye uygun hale getirmeyi ve binketlemevi kapsamak İddı ı

KAYNAKLAR

Crickmer, D F , Zegeer DA , 1981, Elements of Practical Coal Mining, AIME, New York

Şenturk A , Gunduz L , Tosun Y İ , Sarıışık A 1996 *Mermer İeknolojisi*

Tosun Y İ , Sarıışık A, 1995, *Soğuk Bağlama İekniğı-Katı Yakıtlarda Kükürt İok.su Tutma* 10 Ulusal İsı Bilimi ve Tekniğı Kongresi, Gazı Üniversitesi, Ankara

Tosun Y İ , Şenturk A, Gunduz L, 1995, *Katı Yakıtla/in Soğuk Bağlama İekniğı İle Değerlendirilmesi* 10 Ulusal İsı Bilimi ve Tekniğı Kongresi, Gazı Üniversitesi, Ankara

Tosun Y İ , 1996 *Use of Marble Wastes Against Pollution* The First International Symposium on Mine Environmental Engmeenng, Dumlupınar University Engineering Faculty Mining Engineering Dept, Kütahya

Tosun Y İ , 1996, *Desulfurisation Use of Marble Wastes* TIEES-96 First Trabzon International Energy and Environment Symposium July 29-1], Trabzon

Tosun Y t, Gunduz İ, Şenturk A, 1996, *Soğuk Bağla) tuh Komm Birkelleme- Kükürt İok.su İutma* 10 Komur Kongresi Zonguldak

**TİNKAL CEVHERLERİNDEN ELDE EDİLEN KONSANTRE VE ARTIĞIN
KOMPAKTLAŞTIRILMASI VE KONSANTRENİN ÇÖZELTİLMESİ**

**COMPACTION AND DISSOLUTION OF THE CONCENTRATES AND TAILINGS
FROM TINCAL ORE**

M.BADRUK

MTA Ege Bölge Müdürlüğü, İzmir

A.YAMIK

Süleyman Demirel Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, İsparta

A.AKÇE.

Süleyman Demirel Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, İsparta

ÖZET . ETİBANK-Kırka İşletmesinden alınan Tinkal (Boraks) cevheri üzerinde yapılan kalsinasyon ve klasifikasyon deneyleri sonucunda, yüksek tenörlü ve verimli konsantreler üretilmiştir. Bu amaçla, laboratuvardaki sabit Mufol fırınında deneyler yapılmış ve olumlu sonuçlar alınmıştır. Benzer sonuçların tesis bazında uyarlanabildiği açısından, daha sonra da TÜBİTAK Gebze-Marmara Araştırma Merkezinde bulunan sürekli çalışan döner fırında aynı koşullarda deneyler yapılmış ve laboratuvarda elde edilen veriler teyid edilmiştir. Elde edilen kalsine malzeme, havalı ayırıcıda zenginleştirilerek, % 65 B₂O₃ tenörlü konsantre % 93 verimle üretilmiştir. Ancak bu konsantre, bor türevleri üretimi için iyi bir avantaj teşkil etmesine rağmen, nakliye sırasında problem yaratmaktadır. Bu nedenle araştırmada, toz halinde üretilen konsantrenin kompakt hale getirilerek satılabilirliği amaçlanmıştır. Ayrıca, üretim sırasında meydana gelen artışın da çevre kirliliğinde sorun yaratmaması için kompaktlaşılabilirliği de araştırılmıştır. Bu işlemlerden sonra kompaktlaşmış konsantrenin tekrar kullanılmak üzere çözünürlüğü araştırılmıştır. Deneylerin sonuçlarından, kompaktlaşmış konsantrenin yeniden çözünmesinde herhangi bir problem olmadığı saptanmıştır.

ABSTRACT High grade concentrates were produced by calcination and classification using tincal (borax) ore obtained from Etibank-Kırka plant. For this purpose, laboratory tests were carried out in Mufol furnace and satisfactory results were obtained. The tests were repeated at industrial scale in a rotary kiln in Tubitak-Gebze-Marmara Research Centre and similar results were produced. The calcined product was upgraded in a pneumatic separator and a final concentrate with 65% B₂O₃ at 93% recovery was obtained. Although such high quality concentrates are beneficial for the production of boron derivatives, their transportation creates problems due to their fine size. Therefore the compaction of concentrates prior to their transport was examined, the compaction of tailings was also investigated to prevent environmental pollution. Following the compaction tests the dissolution of compacted concentrates was studied to investigate their re-use. It was found that the dissolution of compacted concentrates would not create any problem.

1. GİRİŞ

ETİBANK Eskişehir - Kırka işletmesinden getirilen Tinkal cevheri üzerinde laboratuvarda yapılan kalsinasyon ve klasifikasyon deneyleri sonucunda yüksek tenor ve verimli konsantreler elde edilmiştir (Badruk, M., Aytekin Y.; 1991)

Laboratuvarda sabit Mufol fırınında elde edilen olumlu sonuçlar daha sonra TÜBİTAK Gebze-Marmara Araştırma Kurumu Malzeme ve İmalat Bölümü'nde bulunan, sürekli çalışan döner fırında tekrarlanarak benzeri sonuçlar alınmıştır (Aytekin Y., Badruk M., Akçıl A. ve diğerleri, 1992,1993). Elde edilen kalsine malzeme, havalı ayırıcıyla

zenginleştirme ve daha sonraki işlemde de presleme deneylerine tabi tutulmuştur. Kalsinasyon yoluyla elde edilen artık tenoru, şu anda yaş yöntemle çalışmakta olan tesisteki artık tenoründen daha düşüktür. Nitekim tesisteki konsantrenin tenoru % 32-34 B₂O₃ iken, kalsinasyon yoluyla elde edilen konsantrenin tenoru % 64-65 B₂O₃ tur. Venimler ise tesiste % 82, kalsinasyon halinde laboratuvarda % 93 tür. Tesisten alınan konsantredeki suda çözünmeyen miktar % 10-12 iken, Bandırma' da kullanılan konsantrede ise çözünmeyen madde miktarının % 20 civarında olduğu ifade edilmektedir. Kalsine edilmiş konsantrede ise bu miktar % 6 kadardır.

Kalsimasyon yoluyla elde edilen konsantre ince toz halinde ve çözeltmeye oldukça uygundur. Bu özellik yerli türev üretiminde önemli bir avantajdır. Ancak konsantre satışında ise çok önemli bir dezavantajdır. Özellikle ürün yurt dışında pazar bulduğunda toz halindeki konsantre nakliye sırasında sorun yaratacaktır. Çünkü bu konsantrenin yoğunluğu azalmakta ve toz haline geldiği için hacmi artmaktadır. Hafif ve çok yer kaplayan bu konsantrenin nakliyesinin problem olacağı açıkça anlaşılmaktadır. Nakliye probleminin yanında elde edilen yüksek kalitedeki konsantrenin belirli tane fraksiyonunda satışı amacıyla kompakt hale getirilmesinin mümkün olup olmayacağını araştırılması için presleme deneyleri yapılmıştır.

Diğer taraftan kalsimasyon-klasifikasyon metoduyla üretilen ve % 10 civarında B20-! içeren, suda çözünmeyen kısmı daha fazla olan artığın da aynı şekilde bñketlenmesinin mümkün olup olmayacağını araştırılması gerekmektedir. Zira halen yaş yöntemle üretimde bu artık çok sulu ve ince taneli olarak göletlere pompalanmaktadır. Bu göletlerin yatırımları ve çalışır halde tutulmaları çok büyük meblağlara ulaşmaktadır. Diğer taraftan göletler ne kadar sağlam yapılırsa yapılırsa borlu suların yeraltı suyuna karışması nedeniyle de çevre sorunları yaratılmaktadır. Kalsimasyon yoluyla elde edilen artık ise oldukça ın tanelidir. Aynı zamanda toz kısmı da içeren bu artığın kolay depolanabilmesi için kompakt hale getirilmesinin mümkün olup olmayacağını araştırılmıştır.

2 KONSANTRE PRESLEME

2.1 Malzeme

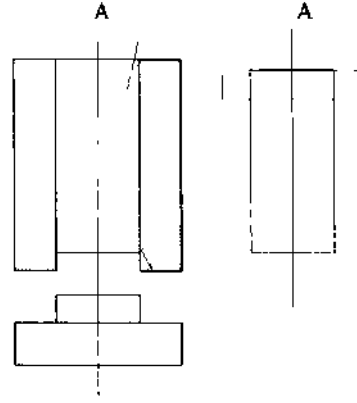
Deneylerde, ETİBANK Lskışehir-Kıvka İşletmesi'nden temsili olarak alınan tınkal numunesi kullanılmıştır. Bu numune, İUBİFAK Gebze-Marmara Araştırma Merkezi Malzeme ve İmalat Laboratuvarları'nda sürekli çalışan doner fırınında kalsimasyon işlemine tabi tutulmuş, havalı ayırıcıda kilinden ayrıldıktan sonra presleme deneyleri yapılmıştır. Kullanılan konsantrenin tenoru ise % S6 47 B₂0 y tur.

- 2 Yöntem

2.2.1 Cihaz

Bıncelleme deneylerinde İnsiron marka pres cihazı kullanılmıştır. Ayrıca preslenmiş konsantrelerin basınç dayanımını ölçmek içinde İnsiron marka

çekme cihazı kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan paslanmaz çelikten yapılmış silindirik kabın iç çapı 29 mm ' dir. Deneysel çalışmalarda kullanılan pres kalıbı Şekil 1' de gösterilmektedir.



Şekil 1 Pres Kalıbı

2.2.2 Yöntem

Esas deneylere geçmeden önce çalışılacak basınçların belirlenmesi amacıyla on deneyler yapılmıştır. On deneylerde preslenecek olan numuneden yaklaşık 10 gr tartılıp, kalıp pres makinasında basıncın uygulanacağı piston altına yerleştirilmiştir. Daha sonra çeşitli basınçlarda (11, 15, 17, 19, 22, 25 ton) numuneler preslenmiştir. Elde edilen 29 mm çaplı briketler daha sonraki çözeltme deneyleri için saklanmıştır.

On deneylerin ışığı altında yine aynı numuneden yaklaşık 10 gr tartılıp kalıba konulmuştur. Diğer işlemler aynen on deneylerdeki gibi yapılmıştır.

Esas deneyleri sonucunda elde edilen numunelerin basınç dayanımlarını belirlemek için Instron marka çekme cihazında basınç dayanımı testleri yapılmıştır. Bunun için preslenmiş konsantreye çekme cihazında basınç uygulanarak konsantrenin parçalandığı kuvvetler tesbit edilmiştir.

2.3 Deneysel Çalışmalar

2.3.1 Konsantrelerin Preslenmesi

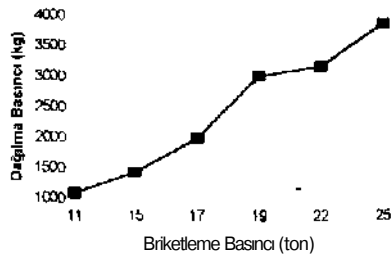
TUBUAK Marmara Araştırma İnstitüsü Malzeme ve İmalat laboratuvarlarında sürekli doner fırında elde edilen ve havalı ayırıcıda ayrılarak konsantre ve aılık olarak sınıflandırılan malzemeler ile deneyler yapılmıştır.

Instron marka çekme cihazında "çift" basınlarında briketlenen konsantrelerin dağılıma basınçları Tablo 1' de verilmektedir

Tablo 1 Briketlenen Konsantrelerin Dağılıma Basınçları

Konsantre Briketleme Basınçları (ton)	Dağılıma Basınçları (kg)
11	1100
15	1420
17	1980
19	3000
n	11 50
2S	1850

Preslenmiş konsantrelere uygulanan briketleme basınçları ile dağılıma basınçları arasındaki ilişki Şekil 2' de görülmektedir



Şekil 2 konsantrelere uygulanan Briketleme Basınçları ile Dağılıma Basınçları Arasındaki İlişki

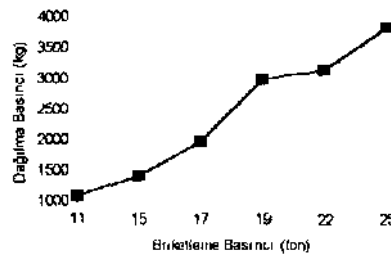
2.2 Artıkların Preslenmesi

Kahini (2011) nun "Ulusal Avım" idari sınıflandırmaları sonucunda "Müslümanlık" kavramı da "türki konsantre" kavramı ile ilişkilendirilmiştir. Diğer taraftan, "türki konsantre" kavramı da; "türki konsantre" kavramı ile ilişkilendirilmiştir. "türki konsantre" kavramı da; "türki konsantre" kavramı ile ilişkilendirilmiştir. "türki konsantre" kavramı da; "türki konsantre" kavramı ile ilişkilendirilmiştir.

Tablo 2 Preslenmiş Artıkların Dağılıma Basınçları

Artık Briketleme Basınçları (ton)	Dağılıma Basınçları (kg)
11	680
1S	1260
17	1100
19	1240
T1	1640
2S	1700

Preslenmiş artıklara uygulanan briketleme basınçları ile dağılıma basınçları arasındaki ilişki Şekil 3' de görülmektedir



Şekil 3 Artıkların Briketleme Basınçları ile Dağılıma Basınçları Arasındaki İlişki

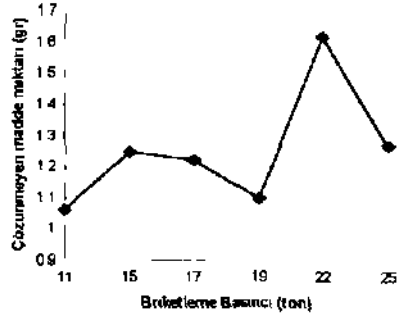
1. (ÖZÜNİ BİLİKLİK) NİYETİ Rİ

Büyüklimns konsantrelerin "Ulusal Avım" idari sınıflandırmaları sonucunda "Müslümanlık" kavramı da "türki konsantre" kavramı ile ilişkilendirilmiştir. Diğer taraftan, "türki konsantre" kavramı da; "türki konsantre" kavramı ile ilişkilendirilmiştir. "türki konsantre" kavramı da; "türki konsantre" kavramı ile ilişkilendirilmiştir. "türki konsantre" kavramı da; "türki konsantre" kavramı ile ilişkilendirilmiştir.

İlk olarak "Ulusal Avım" idari sınıflandırmaları sonucunda "Müslümanlık" kavramı da "türki konsantre" kavramı ile ilişkilendirilmiştir. Diğer taraftan, "türki konsantre" kavramı da; "türki konsantre" kavramı ile ilişkilendirilmiştir. "türki konsantre" kavramı da; "türki konsantre" kavramı ile ilişkilendirilmiştir. "türki konsantre" kavramı da; "türki konsantre" kavramı ile ilişkilendirilmiştir.

Tablo 3 Briketlenmiş Tıncal Konsantresindeki Suda Çözünmeyen Miktar

Konsantre Briketleme Basınçları (ton)	Çözünmeyen Miktar (gr)
11	10605
15	12466
17	12202
19	10941
22	16124
25	12628



Şekil 4 Konsantredeki Çözünmeyen Madde Miktarı ile Briketlenme Basıncı Arasındaki ilişki

4 SONUÇLAR

Yapılan deneysel çalışmalarda konsantre olarak üretilen malzemenin nakliye problemlerinin önlenmesi ve artık olarak (-0.2 mm) göletlere atılan ürününde yer kaplamaması ve çevreye zarar vermemesi amacıyla kompaktlaştırılabilirliği ve konsantrasyondaki üstünlüğü araştırılmıştır.

Çalışmalar sonucunda, kalsiyum-klorürün üretilmesiyle üretilen tıncal konsantresinin ve allüminyumun rahatlıkla briketlenmesinin mümkün olduğu yapılan presleme deneyleriyle ortaya konmuştur.

İn şekilde elde edilen toz halindeki konsantrasyonun, yerli üretim için avantajlı olarak kullanılırken, ayrıca KJI preslenip kırılarak istenilen idne boyutlu fraksiyonunda ve istenilen sıklıkla bu malzemenin üretiminde satma sunulabilecektir.

Elde edilen katı artık preslenerek bir göletten yüzlerce defa daha az bir yer kaplayacak şekilde depolanabilecek ve çevreye zarar vermesi önenebilecektir.

Ayrıca çözeltme deneylerinin sonuçlarına göre kompaktlaştırılmış konsantrenin çözünmesinde herhangi bir problem olmayacağını göstermiştir.

KAYNAKLAR

Badruk, M, Aytekin, Y, 1991 *Emet Kolemanit Cevherinin Dekreptasyon Yoluyla Zenginleştirilmesi Çalışması*, D E U Muh. Mim. Fak. Maden Muh. Bölümü,

Aytekin, Y, Badruk, M, Akçıl, A, ve diğerleri, 1993, *Kırka tıncal cevherinin Patlatma Yoluyla Zenginleştirilmesi Olanaklarının Araştırılması*, TÜBİTAK Projesi MAG 838, İzmir,

Aytekin, Y, Badruk, M, Akçıl, A, ve diğerleri, 1992, *tıncal Cevherinden TUMIAK Marmara Araştırma - Malzeme Bölümündeki Sürekli Çalışan Kontrol Edilebilir, Doner Hızında Patlatılan Ürünlerin Zenginleştirme Çalışmaları*, Gebze-İzmit,

FİLTASYON İŞLEMLERİNDE SÜZME HIZININ ARTTIRILMASI YÖNTEMLERİ

TECHNIQUES TO INCREASE RATE OF FILTRATION

O. ŞAN

Dumlupınar Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Kütahya.

Ç. HOSTEN

ODTÜ Maden Mühendisliği Bölümü, Ankara.

ÖZET: Bu çalışmada, filtrasyon işlemlerinde süzme hızını arttırmak için uygulanan flokülasyon, elektrofiltrasyon ve kesintili süzen gravite-ters-akım yıkamalı filtrasyon teknikleri karşılaştırılmıştır. Filtrasyon numunesi olarak ince boyutlu kaolen süspansiyonu kullanılmıştır. Deneysel sonuçlar, kesintili süzen gravite-ters-akım yıkamalı filtrasyon tekniğinin, süzme kapasitesinin artırılmasında diğer yöntemlere göre daha başarılı olduğunu göstermiştir. Kısa aralıklarla yapılan geri yıkamalarda süzme ortamı her defasında temizlenmiş ve böylece sabit kapasitede süzme sağlanmıştır. Flok filtrasyonu ve elektrofiltrasyon deneylerinde kek içerisinde hidrolik basınç değişimleri ölçülerek, bu uygulamaların kek-süzme ortamı ara yüzey özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Elektrofiltrasyonda elektroforetik kuvvetin etkisiyle süzme ortamı üzerindeki basınç gradyanı azalmış, buna bağlı olarak daha geçirgen süzme ortamı sağlanmış, dolayısıyla da süzme kapasitesi artmıştır. Flok filtrasyonunda ise flokların deformasyonuna bağlı olarak süzme ortamı üzerindeki basınç gradyanı yükselmiş, süzme ortamı geçirgenliği düşmüştür. Bu sonuçlar, modern filtrasyon teorisinde öngörüldüğü gibi, kek-süzme ortamı arayüzey özelliklerinin süzme hızını kontrol ettiğini göstermektedir.

ABSTRACT: In this study, the filtration capacity of flocculation, electrofiltration and interrupted counter-gravity-flow filtration techniques are compared. Fine kaolin suspensions were used as filtration test feeds. The experimental results showed that the filtration capacity was higher with the interrupted counter-gravity-flow filtration. The filter medium was washed after each cycle of interruption thus providing a constant filtration capacity. In flocculation and electrofiltration experiments, the hydraulic pressure variation in the filter cake was measured to investigate the influence of these techniques on the cake-filter medium interface. In electrofiltration, the electrophoretic force decreased the pressure gradient at cake-filter medium interface thus more permeable filter medium was obtained, resulting in a higher filtration capacity. However, in flocculation, the pressure gradient increased with the deformation of flocs and in turn the filter medium permeability decreased. These results showed that the rate of filtration was controlled by the property of cake-filter medium interface as predicted by the modern filtration theory.

1.GİRİŞ

Madencilik, seramik, kimyasal prosesler, kağıt, tekstil, cam, gıda, ilaç, şeker, otomotiv, plastik, enerji ve nükleer santraller ile endüstriyel atık suların arıtımında kau-sıvı ayırımına ihtiyaç duyulur. Bu amaçla yapılan ayırma işlemlerinin son aşaması genellikle filtrasyondur. Temiz süzüntü ve büyük oranda susuzlaştırılmış katı sağlayan filtrasyon işleminde süzme hızı, kek ve süzme ortamı özellikleri tarafından belirlenir. Filtrasyon işleminin başlangıç aşamasında süzme hızı oldukça yüksektir. Bu aşamada süzüntü akışı filtre ortamının orijinal geçirgenliği ile tespit edilir. Kek süzme ortamı ara yüzey oluşumu ve bu ara yüzeye küçük tanelerin taşınması sonucunda süzgeç gözenekleri tıkanmaya

başlar, dolayısıyla filtrasyon hızı düşer. Filtrasyon süreci ilerledikçe filtre kekinden kek-süzme ortamı ara yüzeyine taşınan ince boyutlu tane miktarı artar. Ayrıca, buradaki tanelere etki eden sıkıştırma kuvveti de yükselir, bu faktörlere bağlı olarak süzme ortamı geçirgenliği azalır. Buradaki yapılanma bazen süzme işlemini imkansız hale getirebilir. Özellikle ince boyutlu kıl veya kıl içeren mineral süspansiyonlarının süzülmesinde bu türlü sorunlarla daha fazla karşılaşılır.

İnce boyutlu mineral süspansiyonlarının filtrasyonunda süzme hızını arttırmak için ön hazırlama teknikleri kullanılır, örneğin, koagülasyon ve flokülasyon. Bu teknikler ile mineral süspansiyonundaki ince boyutlu taneler

topaklandığından süzme ortamının tıkanması azalmaktadır (Karlsruhe, 1986; Şan, 1991) Fakat, buradaki floklar kek-süzme ortamı ara yüzeyinde uzun süre yapılarını koruyamazlar ve kırılırlar, bu da süzünü akış hızını azaltır. Diğer bir teknik ise filtre yardımcı madde kullanımınıdır, özellikle ön kaplama tekniği ile süzme ortamı korunmaktadır (Gordon, 1977; Shou, 1980). Burada karşılaşılan temel sorun filtre yardımcı madde gözeneklerinin zamanla dolmasıdır. Son zamanlarda ince boyutlu kıl veya kıl içerikli mineral süspansiyonlarının süzülmesinde çapraz akım filtrasyonu (Henry, 1977, Moes 1986; Mackley ve Sherman 1994) ve elektrofiltrasyon (Yukowa, 1979; Freeman, 1982; Bollinger, 1984) alternatif teknikler olarak uygulanmaktadır Ayrıca, bu iki tekniğin birleştirildiği çalışmalar da yapılmaktadır (Lee, 1980; Wakeman, 1987). Burada amaç kek oluşumunu azaltmaktır, böylece süzme ortamı gözenekleri de daha az tıkanır. Çapraz akım tekniğinde taneler süzme ortamına teğet olarak harekete zorlanır, dolayısıyla süzme ünitesine giren yem süspansiyon daha önce oluşmuş keki filtreden dışarıya atmaya çalışır Elektrofiltrasyon işlemi ise ortama uygun şiddette ve polantede D C akımı uygulanarak mineral tanelerine elektroforetik hareket kazandırılır. Bu hareketin yönü taneyi süzme ortamından uzaklaştıracak şekildedir Burada, zamanla süzme ortamı üzerinde binken katı tanelerini uzaklaştırmak için, süzme işlemi kesintiye uğratarak filtre ortamından tersten temiz su geçirilir. Diğer uygulamalarda kek dönen bıçaklar ile kazınır veya bir meme yardımıyla buradan emilerek alınır Burada, tıkanan süzme ortamı gözeneklerim açmada hiçbir yöntem ters akım uygulaması kadar başarılı değildir. Şan ve Hosten (1994) filtre sistemlerinde ters akım uygulamasında yeni hız yöntem ortaya koymuşlardır Buna göre filtre keki yerçekimine ters yönde oluşturulmakta ve süzme işlemi kısa süreli kesintiye uğratılmaktadır Bu sırada süzuntunun hidrostatik basınç etkisiyle süzme ortamından tersten geçmesi kekin buradan uzaklaştırılmasını sağlamaktadır Ayrıca, süzme ortamı ıı/cnndeki bu fm akımı tıkanan süzme otlanı gözeneklerim de açmakladu

liii çalışmada ince boyutlu kaolen süspansiyonları kullanarak ilok illiasynnu, elektmiltiasyon ve kesintili suen gTavne-teis-akım yıkamalı filtrasyon deneylen yapılmış ve bu tekniklcııı :ıı/me hızını aillumadaki işln'len idelcmnmişir

MAI.ZHMH VI' YONIH M

fK-iiL-yed çalışmalında l/nın Akmaı'm \ lj "ık-ıı lri'ı.,ı a' 'It'i "ıı'ıO'lt itiiUttu / |tm .ıı'ııKıı nkın

kaolen numunesi kullanılmıştır. Süzme ortamı olarak 0.2 um gözenek çaplı membran filtre, flokülant olarak Superfloc 84 seçilmiştir Kesintili süzme yapan filtrasyon deney düzenleğinde filtre ünitesi boyutları 5 cm çapında ve 10 cm yüksekliktedir. Bu sistemde filtre keki yerçekimine ters yönde oluşturulmakta ve süzme işlemi kısa süreli kesintiye uğratılmaktadır. Bu sırada süzuntünün hidrostatik basınç etkisiyle süzme ortamından tersten geçmesi, kekin buradan uzaklaştırılmasını sağlamaktadır. Ayrıca, süzme ortamı üzerindeki bu ters akım tıkanan gözenekleri de açmaktadır (Şan ve Hosten, 1994). Diğer süzme deneylerinde kullanılan filtre ünitesinin boyutları 10.8 cm çapında ve 10 cm yüksekliktedir. Bu deneylerde filtre keki filtre ünitesinin tabanında oluşturulmuştur

Yapılan deneylerde filtrasyon basıncı (PH) sabit tutularak, süzünü miktarı (V) ve kek kalınlığı (L) süzme süresince (t) her 2.5 dakikada bir kaydedilmiştir Ayrıca, süzme ortamına 0.4 mm mesafeden (x) cam bir boru ile hidrolik basınç değişimleri (P₁) ölçülmüştür. Basınç ölçümlerinde 0-100 kPa aralığında ±%0 5 hassasiyete sahip basınç manometreleri kullanılmıştır, Filtrasyon parametreleri ve hesaplama yöntemleri Tablo 1 'de verilmiştir.

Tablo 1. Filtrasyon parametreleri ve hesaplamaları.		
Parametre	Denklem	Hesaplama metodu
Süzünü hızı, q	dV/dt	Zamana göre süzünü miktarı ölçümünden
Filtrasyon direnci, R	Pn/uq	Direkt ölçümlerden
Ölçülen süzme ortamı direnci, R _m	Pi/Hq	Pj-q ölçümüne 2. dereceden polinom uyarlanmıştır
Kek direnci.	R-Rm	Direkt hesaplama
Ortalama kek porozitesi, $\epsilon = F' >$	L-GV	L ile V arasındaki eğim değeri G kullanılarak hesaplanmıştır
Kek-süzme ortamı ata yüzey basınç gradyanı, J _s	J o C - /-d	(P* Pi/Pu) ile [x 1,(ı)] ölçümlerine 3 dereceden polinom uyarlanarak hesaplanmıştır
Ata yit/cy geçit yenliği, K _s	ıı ıı ıı	Dtiect hesaplama

$G = sp/A[p, (1 - \langle G \rangle)(1 - s) - sp \langle e \rangle]$
 $AP_c = P[rP_1, A \text{ kek kesit alan}]$
 p suyun özgül ağırlığı
 p , katı tanelerin özgül ağırlığı
 s katı tanelerin süspansiyondaki oranı

3 BULGULAR VE TARTIŞMA

Tablo 2 kaolen süspansiyonunun suluzulmesinde uygulanan filtrasyon tekniklerini ve bunlardan sağlanan suzuntu miktarlarını göstermektedir. İnce boyutlu kıl süspansiyonlarının suluzulmesinde alternatif bir teknik olarak araştırılan elektrofiltrasyon yöntemi, 75 dakikalık bir süzme işlemi sonunda 15 kPa basınç ve 555 volt/m D C elektriksel alan şiddeti uygulandığında %12 suzuntu artışı sağlarken, basınç 30 kPa'a çıkartıldığında bu artış %24'e düşmektedir. Diğer taraftan, kaolen süspansiyonunun flokulasyonu yapılarak suluzulmesinden %152 oranına varan suzuntu artışı sağlanmıştır (15 kPa basınç ve 6 ppm Superfloc 84). Bu yöntemde de filtrasyon basıncı 30 kPa'a çıkartıldığında suzuntu artışı düşmüştür (%101 oranında artış sağlanmıştır). Bu çalışmada uygulanan filtrasyon teknikleri içerisinde en fazla suzuntu sağlayan ve filtrasyon basıncı artışından olumsuz yönde etkilenmeyen teknik ise kesintili süzme yapan gravite-ters-akım yıkamalı sistemdir. Bu yöntem ile %175-195 arasında suzuntu artışı sağlanmıştır.

Şekil 1'de kaolen süspansiyonunun suluzulmesi için uygulanan filtrasyon tekniklerinde, sağlanan suzuntu miktarının zamana göre değişimi görülmektedir. Süspansiyonun flokule edilmesi ile filtrasyonun başlangıç aşamasında yüksek süzme kapasitesi elde edilmiştir, ancak daha sonraları süzme kapasitesi hızlı bir şekilde düşmüştür. Süspansiyonun flokulasyonu ile ince boyutlu taneler toplanmış ve süzme ortamı tıkanması azaltılmıştır, oluşan filtre keki ise daha gevşek yapıdadır. Burada floklar deformasyona uğramadığı sürece süzme hızı yüksek olacaktır, ancak oluşturulan floklar uygulanan filtrasyon basıncı ve meydana gelen yüksek akış hızına dayanacak sağlamlıkta değildir, dolayısıyla filtrasyon süresi ilerledikçe flok deformasyonu meydana gelmiş ve suzuntu akış hızı azalmıştır. Buna karşılık, Şan ve Hosten (1994) tarafından tasarımı yapılan kesintili süzen gravite-ters-akım yıkamalı filtrasyon sistemi ile sabit ve yüksek kapasiteli süzme yapılabilmektedir. 15 kPa basınç altında 2,5 dakika aralıklı yapılan filtrasyon ile $0,51 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ sabit kapasiteli süzme sağlanmıştır. Filtrasyonda 5 dakikada bir kesinti yapıldığı zaman ise süzme kapasitesi $0,31 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ miktarına düşmüştür. Her 2,5 dakikada bir yapılan gen yıkamalar ile filtrasyon işlemine daha sık ara

verilmiş ve daha fazla suzuntu gen yıkama için kullanılmıştır, ancak bu kayıplar suzuntu miktarında sağlanan artış yanında ihmal edilebilecek boyutlarda kalmaktadır. Suluzulmesi zor süspansiyonlar için alternatif bir teknik olarak görülen bu sistem, herhangi bir kimyasal reaktif ihtiyacı duyulmadan süzme kapasitesini artırması yönüyle de önem taşımaktadır.

Modern filtrasyon teorisine göre filtrasyonda en geçimsiz bölge kek-süzme ortamı ara yüzeyinde oluşmakta ve suzuntu akışı bu ara yüzey tarafından

Tablo 2 Flokulasyon, elektrofiltrasyon ve kesintili süzen gravite-ters-akım yıkamalı filtrasyon tekniklerinin süzme kapasitelerinin karşılaştırılması

FİLTREASYON TEKNİĞİ	Süzüntü miktarı* $\times 10^2, \text{ m}^3/\text{!!!}$	
	Basınç 15kPa	Basınç 30kPa
Normal filtrasyon	21 56	27 98
Elektrofiltrasyon		
(i) E = 273 volt/m	23 24	28 01
(ii) E = 555 volt/m	24 17	28 65
Flokulasyon		
(i) flok kons 1 5 ppm	49 96	51 62
(ii) flok kons 6 ppm	54 43	56 17
Kesintili filtrasyon		
(i) 5-dakika aralıklı	38 28	49 05
(n) 2 5-dakika aralıklı	63 68	56 17

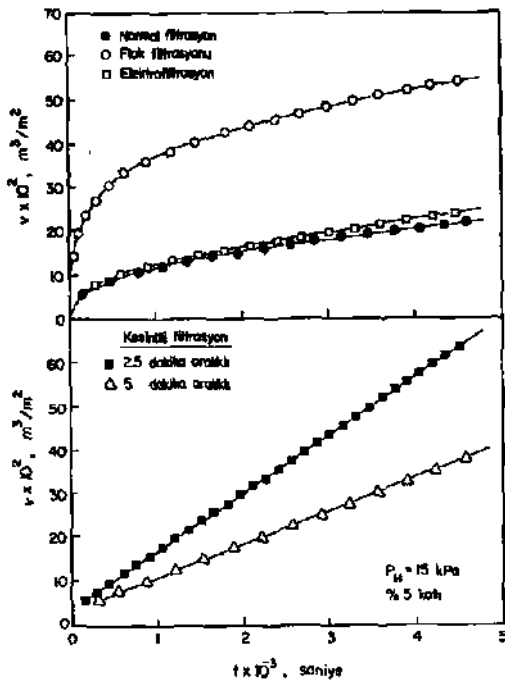
* süzme süresi 75 dakika

**elektriksel alan şiddeti

belirlenmektedir. Klasik filtrasyon teorisine göre ise suzuntu hızı filtre keki özellikle tarafından belirlenmektedir. Filtrasyon mekanizmasına farklı görüş getiren bu iki teorisin de deneysel olarak araştırılmasına ihtiyaç vardır. Elektrofiltrasyon ve flok filtrasyonu deney sonuçlarının klasik filtrasyon teorisine göre değerlendirildiği çizimler sırasıyla Şekil 2-a ve Şekil 3-a'da görülmektedir. Buna göre, toplam filtrasyon basıncı (R)-kek miktarı (w_c) çiziminden elde edilen doğrunun eğiminden özgül kek direnci ve düşey ekseni kesim noktasından ise süzme ortamı direnci hesaplanmaktadır. Burada w_c süzülen kuru katı miktarını göstermektedir. Der-

sonuçlarına göre R_w çizimlerinden elde edilen doğrular düşey eksende negatif kesişim vermektedir, dolayısıyla buradan süzme ortamı direnci bulma imkanı yoktur. Bu sonuç, klasik filtrasyon teorisinin filtrasyon mekanizmasını açıklamada yetersiz kaldığını göstermektedir.

Bu çalışmada ayrıca, kek içerisinde süzme ortamına 0.4 mm mesafede hidrolik basınç değişimleri ölçülerek (i) Ohm kanununa göre direnç analizi yapılmıştır, süzme ortamı ve üzerinde bulunan 0.4 mm kalınlığa sahip filtre kekinin toplam dirençleri (R_e) hesaplanmıştır, bu dirence "ölçülen süzme ortamı direnci" ismi verilmiştir; (ii) kek-süzme ortamı ara yüzündeki basınç gradyanı (J_w) tespit edilmiş ve modern filtrasyon teorisine göre süzme ortamı geçirgenliği bulunmuştur Burada kek üzerindeki basınç düşmesi: $AP_c = PH-PL$ olduğu kabul edilmiştir, diğer bir deyişle, süzme ortamı üzerinde bulunan 0.4 mm kalınlıktaki filtre keki ihmal

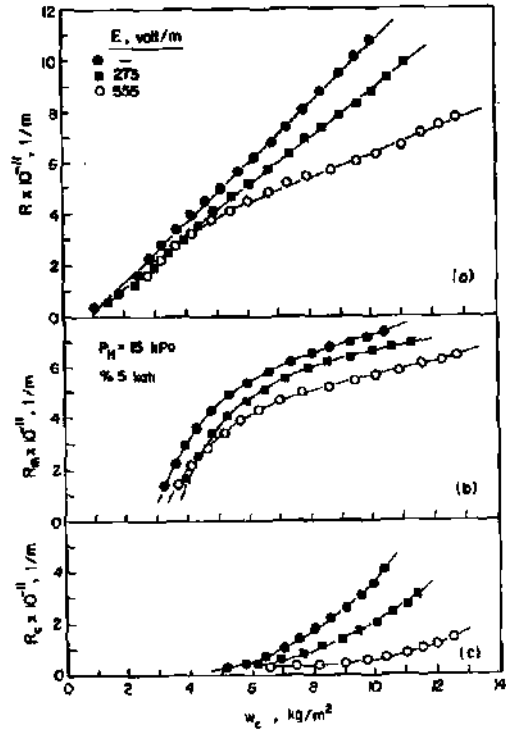


Şekil 1. Normal filtrasyon, flok filtrasyonu (6 ppm Superfloc 84), elektrofiltrasyon (555 volt/m) ve kesintili süzen gravite-ters-akım yıkamalı filtrasyon teknikleri ile sağlanan süzme miktarının (v) süzme süresi (t) ile değişimi.

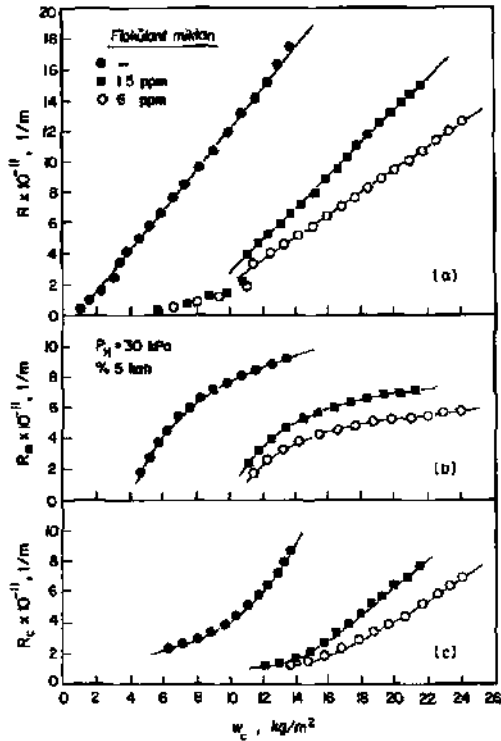
edilmiştir. İhmal edilen bu kek kalınlığı toplam filtre kekinin %1.8-2.6'lık bir kısmını oluşturmaktadır.

Şekil 2, elektriksel alan uygulamasının filtrasyon direnci (a), filtre keki direnci (b), ve ölçülen süzme ortamı direncine (c) etkisini göstermektedir. Buna göre ölçülen süzme ortamı direnci ile direkt olarak hesaplanan kek direnci değerleri, uygulanan elektriksel alan şiddeti ile azalmaktadır. Bilindiği gibi, filtre kekine elektriksel alan uygulandığında ince boyutlu tanelerin süzme ortamına taşınması azaltılmakta ve taneler elektriksel alan doğrultusunda yönlendirilerek filtre kekinden su akışını kolaylaştırmaktadır.

Şekil 3, kaolin süspansiyonunun flokülasyonu yapılarak sürülmesinin filtrasyon direnci (a), ölçülen süzme ortamı direnci (b), ve kek direnci (c) üzerindeki etkisini göstermektedir. Buna göre flokülasyon miktarına bağlı olarak süspansiyonda tane büyümesi sağlanmış, böylece ölçülen süzme ortamı direnci ve kek direnci azalmıştır



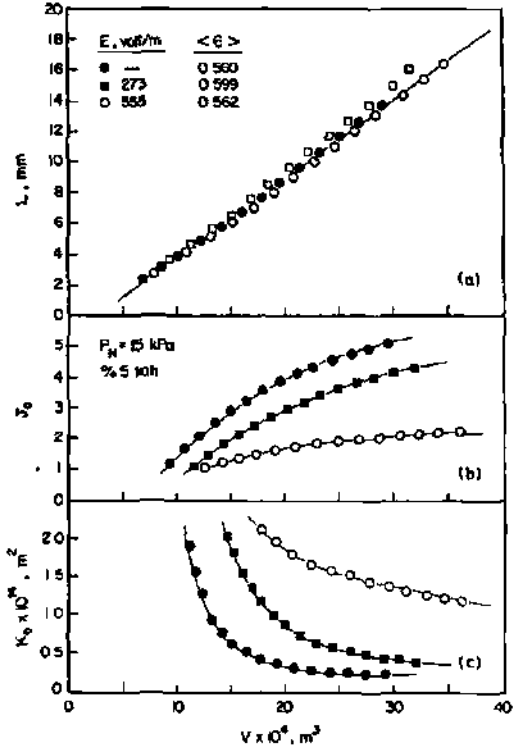
Şekil 2. Elektrofiltrasyonda toplam filtrasyon direnci (R), kek-süzme ortamı ara yüzey direnci (R_w) ve kek direncinin (R_c) kek miktarı ile değişimi



Şekil 3 Flok filtrasyonunda toplam filtrasyon direnci (R), kek-süzme ortamı ara yüzey direnci (R_m) ve kek direncinin (R_c) kek miktarı ile değişimi

Şekil 4, filtre keleme elektknksel alan uygulamasının kek büyümesi (a), kek-süzme ortamı ara yüzeyi basınç gradyanı (b), ve süzme ortamı geçirgenliğine (c) olan etkisini göstermektedir Buna göre elektknksel alan uygulamasının kek büyümesi, dolayısıyla kek porozitesi uzennde belirgin bir etkisi yoktur Ancak, elektknksel alan şiddetine bağlı olarak kek-süzme ortamındaki basınç gradyanı azalmakta, dolayısıyla süzme ortamı geçirgenliği de artmaktadır Diğer bir deyişle, elektknksel alan uygulaması ile süzme ortamı gozeneklenm tıkanması azalmakta ve daha geçirgen bir süzme ortamı de süzme yapılmaktadır

Şekil 5, flok filtrasyon un kek büyümesi (a) kek-süzme ortamı ara yüzeyi basınç gradyanı (b), ve süzme ortamı geçirgenliğine (c) etkisini göstermektedir Buna göre süspansiyona katılan flokulant miktarı arttın! diğın da in boyutlu floklar oluşmuş bunların daha F_a/la deformasyona uğramaları sonucunda ise daha düşük poro/iteli filtre



Şekil 4 Elektrofıltrasyonda kek kalınlığı (L), kek-süzme ortamı ara yüzeyindeki basınç gradyanı (J_m) ve süzme ortamı geçirgenliğinin (K_0) toplam süzuntu miktarı (V) ile değişimi

keki meydana gelmiştir Flok deformasyonu kek-süzme ortamı ara yüzeyindeki basınç gradyanını dayukseltmiş, buna bağlı olarak süzme ortamı geçirgenliği hızlı bir şekilde düşmüştür Diğer bir deyişle daha in floklar ile sağlanması gereken yüksek süzme hızı, kek-süzme ortamında flok deformasyonu ile azalmaktadır Burada süzme ortamı uzennde yayılan floklar bu ortamın gözeneklerini tıkamaktadır Bu deney sonuçları, süzme hızını, modern filtrasyon teorisinde öngörüldüğü gibi kek-süzme ortamı ara yüzey özelliklerinin belirlediğim göstermektedir

4 SONUÇLAR

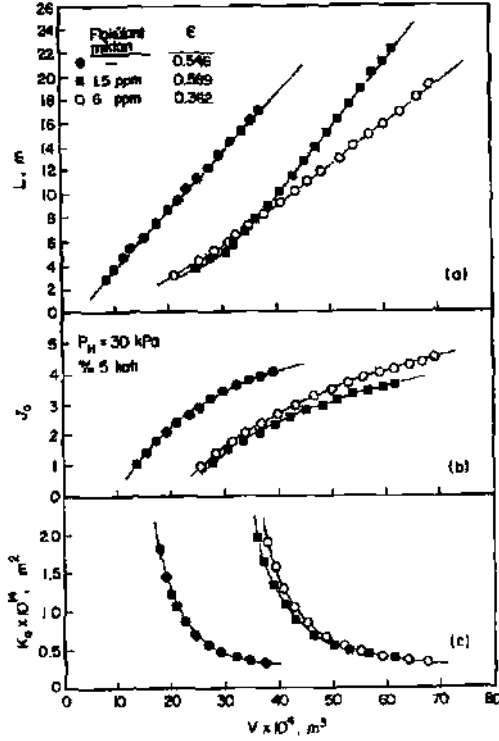
Bu çalışmadan aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir

Kaolin süspansiyonunun flokulasyonu ile yüksek süzme hızı sağlanmaktadır ancak filtrasyon sürecinin ilerlemesiyle flokların kek-süzme ortamı

ara yüzeyinde defonnasyona uğramaları süzütü akışını azaltmaktadır

Elektrofiltrasyon ile süzme hızının artırılması oldukça sınırlı kalmaktadır, filtrasyon basıncının artırılması ile bu yöntemin sağladığı süzütü artışı düşmektedir.

Süzülmesi zor olan ince boyutlu kil süspansiyonlarının süzülmesinde, kesintili süzen gravite-ters-akım yıkamalı filtrasyon tekniği, herhangi bir katkı maddesine ihtiyaç duymadan sabit ve yüksek kapasiteli süzütü sağlaması yönüyle alternatif bir filtrasyon tekniği olmaktadır. Deney sonuçları, modern filtrasyon teorisinde öngörüldüğü gibi, süzütü akışını kontrol eden esas parametrenin kek-süzme ortamı ara yüzey özellikleri olduğunu göstermektedir



Şekil 5 Flok filtrasyonunda kek kalınlığı (L), kek-süzme ortamı ara yüzeyindeki basınç gradyanı (Jo) ve süzme ortamı geçirgenliğinin (Ko) toplam süzütü miktarı (V) ile değişimi

KAYNAKLAR

Bollinger, J M ve Adams, R J 1984 Electrofiltration of Ultrafine Aqueous Dispersions. *Chem Engng Progress*, (Mayıs 14)54-70.

Freeman, M P. 1982. Vacuum Electrofiltration *Chem Engng Progress* 74-79

Gordon, R.S 1977 How to Use Rotary, Vacuum, Precoat Filters. What the Filterman Needs to Know About Filtration, (Editor Wells Shoemaker), *A IChE.Eng Sempostum Series*, 73, 171. 91-97

Henry, J D., Lawler, L F. ve Alex Kuo, C. H. 1977. A Solid/Liquid Separation Process Based on Cross Flow and Electrofiltration *AIChE Journal* 23; 6- 851-859.

Karlsruhe, R B. 1986 Coagulation in Slurries with a High Fines Content. *Aufbereitungs-Technik* 11:616-627

Lee. C. H., Gidaspow, D ve Wasan, D. T. 1980 Cross-Flow Electrofilter for Nonaqueous Slurries. *Ind. Eng Chem. Fundam* 19,2 166-174

Mackley, M R. ve Sherman, N E 1994. Cross-flow filtration with and without cake formation *Chemical Engineering Science* 49,2' 171-178.

Mocs, H 1986. Tangential Flow Membrane Filtration in Biotechnology Separations. *Chemical Processing* 2 62-70

Shou, J K., Collins, D J, Do, D. M ve ScharfT, R. P, 1980. Precoat Filtration of Coal Liquid Feasibility Study of Bottom Ash Precoat *Separation Science and Technology*. 15,3 201-221

Şan, O. 1991 *Analysis of the constant pressure filtration and electrofiltration behavior of kaolin slurries*. Unpublished Ph.D Thesis METU Ankara

Şan, O ve Hosten, Ç 1994 Filtration of ceramics factory wastewater with membrane and ceramic type filter media *Proceeding of 5th International Mineral Processing Sympostum Cappadocia/Turkey* 6-8 September, 509-512

Wakman, R J ve Tarleton, E S 1987 Membrane Fouling Prevention in Crossflow Microfiltration by the Use of Electric Fields *Chemical Engineering Science*. 42:4 829-842

Willis, M S ve Tosun, İ 1980, A Rigorous Cake Filtration Theory. *Chem Engng Sci*. 35 2427-2438,

Yukowa, H , Kobayashi, K ve Hakoda, M 1980 Study On Performance of Electrokinetic Filtration Using Rotary Drum Vacuum Filter *J. Chem Eng.Japan*. 13; 5 390-396

ENHANCED PRECIOUS METALS RECOVERY BY THE MEANS OF COMBINED PROCESSING OF GOLD BEARING - LOW GRADE COPPER ORE

S S. Gaydardjiev

Department of Mineral Technologies, University of Mining and Geology, 1 100 BG, Sofia

ABSTRACT: The possibility for increasing the gold recovery from copper ore derived from Burgas region by combined processing - flotation and thiourea leaching is investigated. For the purposes of selective flotation recovery of the precious metals, four collectors supplied by Cyanamid company were tested, namely - Aero 412 and 853, Aerophine 3418 and Aerfloat 3477. The best result achieved with Aero 412, Further on, three technological criteria were studied by the means of regression analysis - pH, degree of milling and addition of urea as activator of gold flotation. The final flowsheet proposed encompasses leaching of the remaining tailing product with thiourea in acid media.

1. INTRODUCTION

Owing to the tendency for constant depletion of the existing free milling gold ores, it is conceivable that for the near future the complex gold bearing copper ores will represent considerable resources both in precious metals and in base non-ferrous metals and sulphur and a search for effective processing options is mandatory (Oudenne et al., 1986) Each year in Bulgaria a limited amount of gold is produced mainly as by-product from such kind of ores. Most of this gold is produced in metallurgical refining stage from flotation concentrates derived from the following deposits 'Chelopech', 'Tslatzite' "Assarel", 'Zidarovo' and others. The technological flowsheets employed, encompass gravity, flotation and hydrometallurgical stages arranged in a single way or a combination between them Free liberated gold possess a behaviour similar to the sulphide minerals flotation Therefore its recovery in the collective concentrates usually is sufficiently high However, definite problems arise when choosing the best technological approach to treat the gold bearing collective concentrates, especially in case of pyrite, arsenopyrite and zinc concentrates for which pyrometallurgical methods are not suitable Therefore it is evident that a search for technological regime based on selective reagents aimed at free

liberated gold recovery in a separate concentrates is extremely viable. The presented research aims to scope this issue.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materials

The mineralogical composition of the ores from Burgas region, subject of the presented research, indicates that these ores are of vein type. Generally these are primary sulphides, presented by disseminated chalcopyrite Other major minerals presented are pyrite, magnetite, spéculante, molibdenite. The presence of pyrite and its strong correlation with chalcopyrite stipulates a better liberation to be aimed in order to achieve satisfactory copper grade and recovery in the concentrates. The ore from various deposits in the region like 'Zidarovo', 'Varlı brjag', and 'Rossen' are transported and blended for processing in the 'Rossen' flotation concentrator An interesting and unique characteristic of this flotation plant is that it employs sea water from the Black sea The mean chemical composition and the phase distribution of copper in the ore treated in the 'Rossen' flotation plant is presented in Table 1 and Table 2 respectively

Table 1. Characteristic of the ore processed in "Rossen" flotation plant

Element/Component	Cu	Fe	Al ₂ O ₃	S	Sit.	Density
%	0.93	8.73	12	1.98	40.5	2.8 g/cm ³

Table 2. Phase analysis of copper

Cu as	primary sulphide	secondary sulphide	free oxide	associated oxide
%	86.92	7-10	2-4	1-3

Ore minerals account to 15 %, while the gangue minerals to 85 %. Free gold is observed in the following size ranges (mm). - 0.5, +0 1, +0 02 Gold is most frequently observed in irregularly formed particles having the following shapes: lamella, oval and wire-like. Most often gold is finely disseminated and associated with quartz and rarely with carbonate minerals. However, it associates with sulphide minerals like pyrite, galena and sphalerite as well. Gold is found as native gold and electrum Native gold particles have isometric form in the size range

from 10 to 100 microns with an average of 50 microns. The electrum is found in elongated forms in the size range from 20 to 200 microns and an average of 90 microns.

For the sake of focusing particularly on the flotation behavior of gold minerals, the presented study is performed using a sample taken from the Zidarovo ore field, which is characterized by higher gold content. The chemical composition of the sample is given in Table 3.

Table 3. Chemical composition of the sample from "Zidarovo" deposit

Element	Cu	Fe	Al	S	Pb	Zn	Mn	Au	AR
Content, %, g/t	0,2	S	4.8	28	0.13	0.07	0.3	2	3.2

It is evident that the main economic components in this ore which should be a potential recovery target are the precious metals.

and pH 6. Chemical analysis were performed by ICP-AES. Fire assay of the precious metals proceeds their determination by ICP-AES.

2.2. Flotation Studies

Grinding of the ROM crushed ore was done in a laboratory ball mill up to 62%, - 200 mesh. Rougher and scavenger flotation were performed in a laboratory Denver type machine. In order to mimic the technological conditions of the plant, the experiments were performed with salty sea water from the Black sea having 12 72 g/l NaCl content

The following reagents (collectors and promoters), kindly supplied by CYANAMID-CYTEC representative in Bulgaria were investigated: Aerofloat 3477, Aero 412, Aerophine 3418 and Aero 853. They were used as 1 % emulsion. Pine oil was used as frother and was added in the rougher flotation with dosage of 50 g/t. The flowsheet used is presented at Figure 1 below.

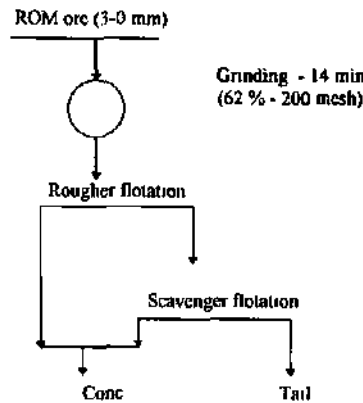


Figure I Flotation flowsheet for processing "Zidarovo" ore

As a first step it was decided to test all the four collectors at different dosages of 10, 20, 40 and 60 g/t and outline how they influence gold recovery. The aim was practically to find out the best reagent and degree of addition. From this set of experiments it was found out that the best results as regards gold recovery was achieved with AERO 412 at 40 g/t dosage rate. Gold grade and recovery in the concentrate reached the figures of 13 g/t and 95 % respectively. In previous studies it had been proved that urea addition as an activator for the gold minerals is beneficial in view of increasing recovery of gold (Gaydardjiev et al, 1992). Therefore, further

on it was proceeded with optimization of the technological regime to find out the optimal grinding time, pH and to study the influence of urea addition in combination with AERO 412. In order to reduce the total number of tests required, the experiments were planned according to the method of orthogonal-central-compositional planning. The purpose was to obtain a regression equation which will represent the statistical characteristic of the optimal parameters. In Table 4, the technological parameters studied are presented.

Table 4 Technological parameters and their degree of variance

Factors/ Level	X1 grinding time, mm	X2 pH	X3 urea addition, g/t
Base level	13	6.5	30
Step	6	1.5	16.5
Maximal level	19	8	46.5
Minimal level	7	5	13.5

The parameter $Y = y \beta$, was chosen as an optimization criterion. Fifteen experiments were considered sufficient to cover the studied range in the correlation matrix. After the indispensable mathematical procedures the following equations in normal and standard scale were obtained:

$$y = -0.22 + 0.044x_1 + 0.523x_2 + 0.017x_3 + 0.019x_1x_2 - 0.0004x_1x_3 + 0.003x_2x_3 - 0.005x_1^2 - 0.0704x_2^3 - 0.0005x_3^2 \quad (1)$$

$$Y = 2.039 + 0.1505X_1 - 0.0839X_2 + 0.0287X_3 + 0.1759X_1X_2 - 0.0425X_1X_3 + 0.0951X_2X_3 - 0.1841X_1^2 - 0.1585X_2^2 - 0.1584X_3^2 \quad (2)$$

The optimal values for the technological factors were found as follows:

- grinding time - 16 minutes
- pH - 6.7
- urea addition - 31 g/t

As seen from the equation (2), the factors having maximum influence on the optimization criterion Y are the milling time (X1) and pH (X2). In order to visualize their effect better, a graphical relationship is presented at Figure 2.

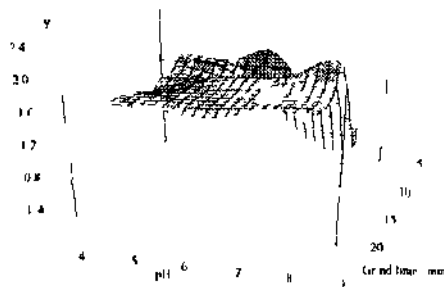


Figure 2 Zidarovo ore flotation - effect of grinding time and pulp pH upon the optimization criterion $Y \sim y \beta$

After substituting the optimal values found out from the equation shown above, the value for the parameter Y was estimated as 2.283

Finally in order to validate the equation-model, experimentally flotation in locked cycle involving scavenger operation was performed under the optimal conditions. The flowsheet and the reagent addition are presented at Figure 3

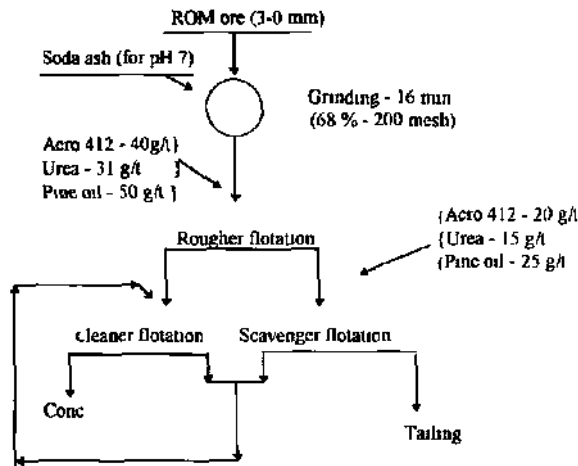


Figure 3 Flotation flowsheet for processing "Zidarovo" ore under the optimal conditions

Table 5 Precious metals recovery from Zidarovo ore with locked cycle flotation

Product	Yield, %	Grade, g/t		Recovery, %	
		Au	AR	Au	Ag
Concentrate	5	36.57	46.19	91.42	72.18
Tailing	95	0.18	0.94	8.58	27.82
Raw ore	100	2	32	100	100

Table 5 summarizes the results obtained using the above flowsheet under the optimal conditions. As can be seen from Table 5, quite satisfactory results for gold grade and recovery were achieved under the optimal conditions suggested by the mathematical model.

2.3 Thiourea Leaching of the Tailing Product

Finally an attempt was placed to recover the gold remaining in the flotation tailing by hydrometallurgical treatment. Owing to the well known drawbacks associated with cyanidation, we have decided to study thiourea leaching - an approach which has proved feasible in our previous studies with a similar ore. Agitation leaching was performed in sulphuric acid media (0.1N), solid-liquid ratio was kept 1:1 and thiourea addition - 1.5

kg/t (based on previous studies). As a result of the thiourea leaching gold content in the final barren cake after filtration decreased to 0.05 g/t, which indicates that about 86% was recovered in the pregnant solution.

3 MAIN CONCLUSIONS

- It was found out that the reagent AERO 412 selectively floats gold from a gold bearing copper sulphide ore.
- The degree of grinding connected with minerals liberation and pulp pH have a pronounced influence on gold grade and recovery of the flotation concentrate. The optimal values for the technological parameters established from a regression analysis guaranteed the satisfactory gold grade and recovery in a separate concentrate.

The gold remaining in the tailing could be successfully recovered via acid thiourea leach route. However, it should be emphasized that further studies are needed to assess the overall economic feasibility of the latter operation.

REFERENCES

Oudenne P D and de Cuyper J , 1986 *Reagents and flotation flow-sheet selection for the beneficiation of a complex sulphide ore containing copper and gold* Int Symposium on Beneficiation and Agglomeration, Brubaneswar, India, December

Gaidardjiev S and Spassova S, 1992 *Amid base technologies in flotation and hydrametallurgy of precious metals* In P Mavros and K Matis (eds) *Innovations in Advanced Flotation Technologies, NATO ASI Series E*, vol 28, pp 283-292

Gaidardjiev S, 1992 *Perspectives for treatment precious metals containing flotation wastes* In Rao SR et al (eds). *Waste Processing and Recycling in the Mining and Metallurgical Industries 31 Annual CIM Meeting*, pp 47-55

COST ANALYSIS OF DEWATERING SYSTEM OF COPPER CONCENTRATE

B. Tora

University of Mining and Metallurgy im Stanislaw Staszica, Krakow, Poland

W. Woyciechowski

University of Mining and Metallurgy im Stanislaw Staszica, Krakow, Poland

ABSTRACT: The continuous depreciation of deposits is the reason of increase of complexity of utilization of raw materials, especially the recycle and waste materials. The paper presents the results of investigations of the set of conditions contributing to the decrease of costs of raw materials yield and the optimization of their distribution in the entire tasks of processing.

The paper presents the principles of complex utilization of raw materials in two basic approaches

- the raw material one, i.e. the utilization of all useful components of the mineral,

-the regional one, i.e. the utilization of all the raw materials, primary and recycle ones, occurring in a given region

1.INTRODUCTION

i. The Raw Material Approach

The economic evaluation will constitute an estimating criterion of the complexity of utilization of raw materials. An example of copper ore enrichment in the Lubin Region will be the base of discussing of the raw material approach. Copper ore, apart from the main useful components, i.e. copper, silver and gold, contains several accompanying elements (cadmium, arsenic, lead and others). The author will present an analysis of possibilities and profitability of recovery of accompanying elements from copper ore. The profitability analysis will include, besides the internal factors (technical and technological), the external conditionings (such as the cost of environment use, social costs)

ii The Regional Approach

At present the generally accepted procedure of minimizing the amount of wastes by means of utilization is replaced by the policy of preventing the formation of wastes and their recycling. Therefore the development of low-waste and wasteless technologies became not only a very important tendency of both saving the deposits and environment protection but also the increase of production efficiency. Because of that, the process of mining of minerals must be carried out simultaneously with the utilization of the accompanying components for manufacturing of various materials. In this case the wastes are not only

dumped but also forwarded directly to the processing plants. The low-waste technologies contribute to the complete and complex utilization of secondary sources, the reduction of harmful impurities directed to atmosphere and throws of contaminated waste water as well as the decrease of the area of arable land used for waste dumping. In fact, in the present conditions, the waste production ratio must become a factor which determines the choice of the technology of processing and production of materials.

In the paper the analysis of the costs of dewatering of copper flotation concentrate is presented.

Dewatering system used in Polish plants consists of thickening, vacuum filtration and drying. After the modernisation pressure filtration is applied instead of vacuum filtration. The proposal of minimisation of costs through modernisation of dewatering system is shown.

Petrographical and mineralogical characteristic of Polish ores is the cause of the necessity of reduction of the grain size below 0,075 mm. The costs of crushing and milling are very high. Significant position in costs has the dewatering system. Dewatering is, after, comminution, the most costly operation in mineral processing. One makes an assumption that the cost of dewatering are 20% of total processing costs.

The economic complex consists of mine, beneficiation plant and metallurgical plant. Processing Plant is organisational part of the mine.

Processing Plant has the most influence on final results of copper concentrate producing. It decides about the final losses of copper and useful components in wastes from flotation process (wastes are deposited in waste pond). Quantity of wastes is very high - about 90% of total amount of ore. From the other side processing decide about the quality of the feed for the metallurgical process.

To reach the optimum grain size for the liberation of copper minerals it is necessary to reduce grain size below 75 μm . Copper ore is prepared in several stages of flotation. Obtained final concentrate has the density 1150 g/tW (moisture 80% of water).

Concentrate is sold to the metallurgical plant and is transported by rail. Requirements of buyer are determined by minimal copper content and maximum water content (moisture) less than 7%.

2 DEWATERING SYSTEM OF THE COPPER CONCENTRATE

In consideration of minimisation of energy consumption dewatering is leaded in several stages. Successive stages are characterised by more and more high energy demand.

The first variant (A) of dewatering system was introduced during the projecting and erecting of the plant. In this paper it is treated as a base (as a reference system).

Second variant (B) is the proposal of authors. We propose changing two stages drying system by one stage.

Variant A

This system was made in the beginning of the plant building. Dewatering system in variant A is shown in Figure 1.

Dewatering takes place in three stages in Processing Plant and one stage in Metallurgical Plant.

1 gravitation and thickening in Don thickener. Diameter of thickener is 40 m, total height 15 m, capacity 3700 m^3 . In order to increase efficiency of thickening tinplate plates are used. Density of underflow is 1700 kg/m^3 .

2 vacuum filtration in disk filter type 1 (IM). Diameter is 150 m. Synthetic filter cloth is used. Rotary of central barrel is controlled and could be

changed between 0,1 to 1,5 rpm. Obtained filter cake consist of 22-25% of water.

3 thermal drying in drum dryer. Dryer size are length 21m, diameter 3 m, rotation of drum 3,5 rpm. Temperature in the burning chamber 650°C, temperature of exhausted gases 150°C. Concentrate obtained from dryer has 7% moisture.

4 second stage of drying, drying to the final moisture of 1%. This stage is lead in metallurgical plant. Concentrate after first stage is transported by rail.

Increasing prices of energy caused the need of modernisation of dewatering technology. The aim of modernisation is to decrease gas consumption in thermal drying.

One of possibilities is to decrease the filter cake moisture through implementation of filter press instead of vacuum filter.

In press filtration higher pressures are used than in vacuum filtration. Change of type of filter did not require the changes in stage of thickener and drying. Press filter type Larox Oy PF 132 AI 60 were used. After using filter press cake consist of 14% of water.

Reorganisation of dewatering system will not need the new investment. Existing dryers in Processing Plant have enough capacity to dry concentrate to the moisture 1%.

This system was made in the beginning of the plant building. Dewatering system in variant A is shown in Figure 1 (W is the moisture of product [%]).

Increasing prices of energy caused the need of modernisation of dewatering technology. The aim of modernisation is to decrease gas consumption in thermal drying.

One of possibilities is to decrease the filter cake moisture through implementation of filter press instead of vacuum filter.

In press filtration higher pressures are used than in vacuum filtration. Change of type of filter did not require the changes in stage of thickener and drying. Press filter type Larox Oy PF 132 AI 60 were used. After using filter press cake consist of 14% of water.

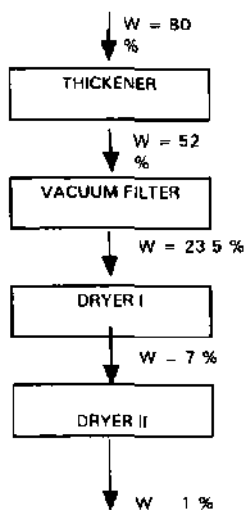


Figure 1 Dewatering system - variant A

Variant B

It is proposed by authors (Figure 2) In this variant, dewatering will be led in three stages

- 1 Thickening
- 2 Pressure filtration, and
- 3 Drying in one stage in Processing Plant

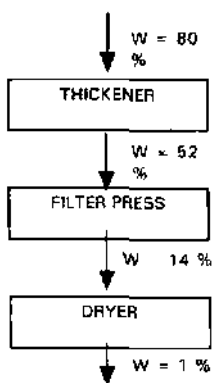


Figure 2 Dewatering system - variant B

Energy savings will be the results of
 -elimination of twice heating SS% of mass of filter cake, and
 -decreasing of transportation costs (minimisation of water content in transported concentrate from 7 to 1%)

Reorganisation of dewatering system will not need the new investment Existing dryers in Processing Plant have enough capacity to dry concentrate to the moisture 1%

3 EVALUATION OF ENERGY CONSUMPTION

The base for cost evaluation was industrial experiment The basis for evaluation the relations between gas consumption and the working parameters of dryer was the 'factor' experiment made during 160 working shifts

The more important relation for control and optimisation of the dewatering system is the relation between gas consumption and efficiency of process and moisture of products

For the cost analysis the assumption that thickening costs are constant and the same for each stage was accepted

Cost distribution for each stage of dewatering is the following

- thickening 7%
- filtration 12%, and
- drying (one stage) 81%

Energy consumption for press filtration in Larox PF is 3,5 kWh/ 1 t filter cake

For evaluation of the energy consumption in rotary dryer experimental data were used

Dependence between gas consumption and efficiency of the process was elaborated by the theoretical way the base was balance of mass and energy

Based on experimental data the coefficients in theoretical equation was elaborated
 Step-wise method of analysis was used
 Number of experimental data was 160
 (calculated form of equation (1) is

$$\ln V_{\text{gas}} = 0.04316 \ln Q_1 + 19.112 \ln \left[\frac{W_1}{100} \frac{W_k}{W_r} \right] + 9.01988$$

where
 V_{gas} - gas consumption
 Q_1 - quantity of dried concentrate
 W_N - moisture of feed
 W_K - moisture of concentrate

Value of test F-Snedecora= 10,8110
test t - Studenta = 1,67

Efficiency of drying vs. gas consumption for different changes of moisture is shown in Figure 4. Ranges of moisture taking into account are:

23,5% - 7% - variant A
7% - 1% - variant B

4 OPTIMIZATION OF PROCESS

Assumption for optimisation was to minimise gas consumption in first stage of drying. The aim function was to find optimal value of yield of product going to the dryer

For process optimisation we took into account the following equations.

- Gas consumption (eq 1),
- Balance of water content, and
- Balance of solid phase content

Change of dewatering process proposed by authors as a variant B consists of three-level process (vide Figure 3). Thickening and filter pressing will not be changed. They will function as now in the beneficiation plant. Drying will be held in one-step process also in the beneficiation plant instead two-step drying (in beneficiation plant from moisture 14% to 7% and in metallurgical plant from 7% to 1%). Minimisation of energy consumption is caused mainly by elimination of heating the concentrate to boiling point of water two times. Accordingly to values given in Table 1 minimisation of energy consumption by elimination of drying two times is about 50% (from 53,52 to 24,67 mVton)

5. CONCLUSIONS

1. Equation (1) described gas consumption vs. quantity of feed and moisture of feed and concentrate was verified in industrial condition. It could be used for evaluation of dewatering costs and for comparing different methods of dewatering.
2. The proposal of new system (variant B) of dewatering of copper flotation concentrate is shown. The result of introducing of this method could be the decreasing of dewatering cost. The energy consumption for the dewatering of the concentrate will be about 50% less (from 53,52 to 24,67 mVton).

REFERENCES

- Larox OY, 1995 *Filter press* PF 132 AI 60 - manual
- Weiss N.L., (ed) 1985 *SME Mineral Processing Handbook*
- Tora B., 1985, *Mathematical model and the attempt to optimisation of dewatering of copper concentrate*, PhD thesis (in polish)

Yazarlar Dizini
Authors Index

- Ahmedov D Sh 133
Akçil A 395
Akçin N A 45
Akpınar N 263
At Taweel A M 367
AJdambergenov U A 141
Aleksandrov A 269
Arslan F 283
Asch A 193
Ateşok G 283
Avşar Ç 291
- Badruk M 395
Bahar D 101
Bakraç S 19
Balcı C 157
Bartolussi A 148
Bayraktar I 325
Bazhenov M V 125
Benzer H 299
Bilge I 157
Bilgen S 375
Bilgin N 157
Bitimbaev M Zh 109
Bozhilov V 227
Bukekhanov D G 125
Burgwinkel P 193
- Cebesoy T 79
Christov S G 73
Ciccu R 148
- Çebi H 3 M
Çuhadaroğlu D 347
- Danje J J H 233
Demircan E 3 11
Demirci A 37
Demirel H 353
Dzhaksibaev A H 133
Dixon D 211
Dwomoh M 21 !
- Edizl G 211
Ekmekçi /
lılevli » 17 1
Erçelebi S G 31
Ergin H 31
Ersayin S 299
Ersayin S 325
- Ersayin S 361
Ersayin S 53
Eskikaya Ş 157
- Gahev S Zh 125, 133
Gaydardjiev S S 405
Grosso B 148
Gulluoğlu R 283
Gulsoy O Y 361
Gunduz L 11
Gurkan V 283
- Hadjiev A 253
Hadjiev P 253
Hıcıılmaz C 375
Hosten Ç 291, 399
- Ipekoğlu B 257
istanbullu oğlu S 163
- Kahrıman A 37
KaJiev S A 239
Karpuz C 163
Kel K 45
Kesimal A 89, 257
Koch H 247
Koryakm A L 133
Kose A 3
Kovache L 227
Kulaksız S 101
Kızgut S 347
- Lloyd P W 111
- Makay İi 331
Manca P P 148
Martens P N 247
Marx H 247
Mekleslicv M G 109
Michaylov M 203
Mihaylov G 143
Mohammad N 111
Moharam M R 367
Mordoğan H 3 11
Murta/aev M A 125
Mu/jyna V S 141
- Naydcnova S 279
Nowak A 33 I

OciepaZ 337
Onur A H 19
OsanlooM G 61

Önder M 219
OteyakaB 383
ÖzbaşK E 375
OzçelikY 101
ÖzdağH 319
OzdağH 383
Özkan Ş G 311

PanayotovVI 243
PatchejefTB 307
PaunchevD 227
Pivovaroal. M 109

QiuhngH 67

Ramadan AM 367
Reddish DJ 111
RezaıB 273

Salan M 273
Saraç S 219
Savaş M 319
Shoushoulov G 227
Shoushoulov G 279
Sönmez E 319
Sönmez I 343
StefanovD 141
StoevS 307
Sul O L 37

Şahın B 11
Şan O 399

Tabbe-Emam S 61
Tercan AE 3
TokgozN 89
ToraB 411
Tosun Y I 389
TrapovSLG 143
Tsotsorkov L 269
TunçdemirH 157
TuncerG 257

UçbaşY 383
Uysal O 171

Unlu T 185
UnverB 179

ViassevaE 203

Waller M D 53
Woyciechowski W 411

Yamık A 395
YedıIbaevAI 141
Yekeler M 343
YerlıkayaA, 325
Yüce A E 283

ZherebkoLN 109
ZhılovG 279
Zlatanova M 269
ZlatevZ 269