

Kalsitin Yağ Aglomerasyonu ile Zenginleştirilmesi

İ.Sönmez & Y. Cebeci

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

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

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

1 GİRİŞ

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

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

Yukarıda belirtilen yöntemlerden yağ aglomerasyonu, ortam koşullarındaki değişimlerden

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

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

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

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

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

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

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

2 MALZEME VE YÖNTEM

2.1 Malzeme

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

Çizelge 1. Deneylerde kullanılan kalsit numunesinin kimyasal analiz sonuçları.

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

Çizelge 2. Deneylerde kullanılan kalsit numunesinin elek analizi sonuçları.

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

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

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

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

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

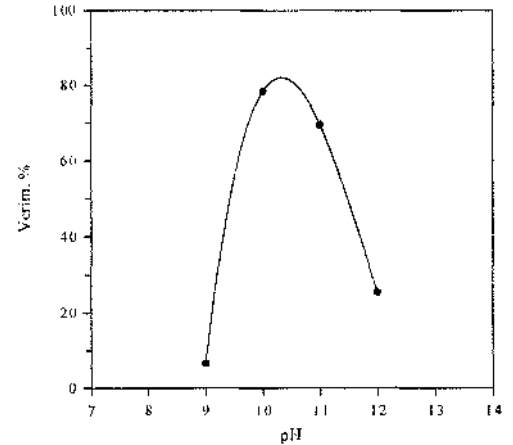
Çizelge 3. Aglomerasyon deneyi koşulları.

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

3 BULGULAR

3.1 pH'in etkisi

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



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

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

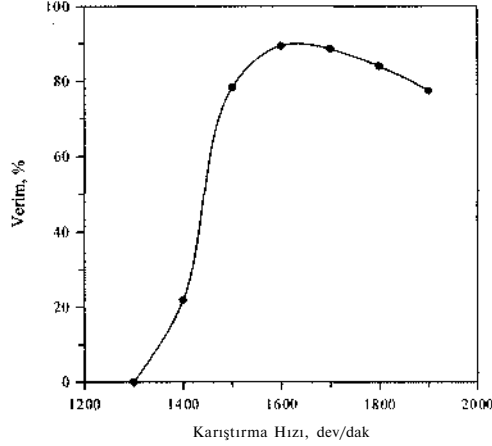
pH 10 ve üzerinde ortamda yoğun olarak bulunan bileşik, oleat anyonudur. pH 9'da ise sistemdeki oleat anyonlarının konsantrasyonu azalmaktadır (Leja 1983).

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

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

3.2 Karıştırma hızının etkisi

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



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

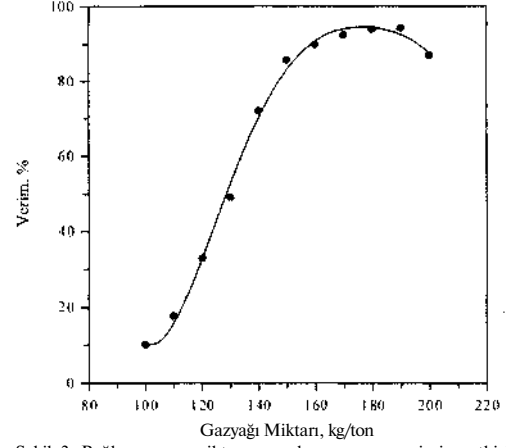
Şekil 2'den görülebileceği gibi düşük karıştırma hızlarında tanelerin yağ fazına alınması yeterli olamamış ve 1300 dev/dak karıştırma hızında hiç aglomerat üretilmemiştir. Ancak çok yüksek karıştırma hızlarında ise verim, oluşan aglomeratların parçalanmaya başlamasından dolayı tekrar düşmeye başlamıştır.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

3.3 Bağlayıcı sıvı miktarının etkisi

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

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

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



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

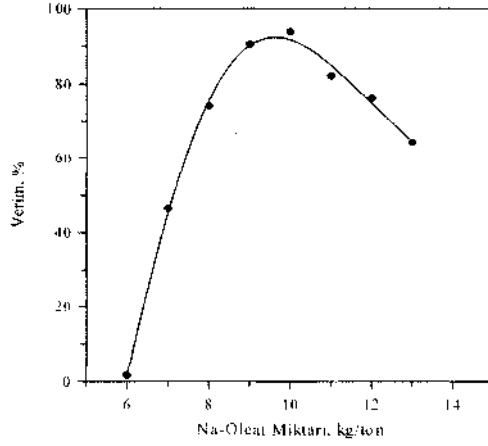
3.4 Toplayıcı miktarının etkisi

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

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

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

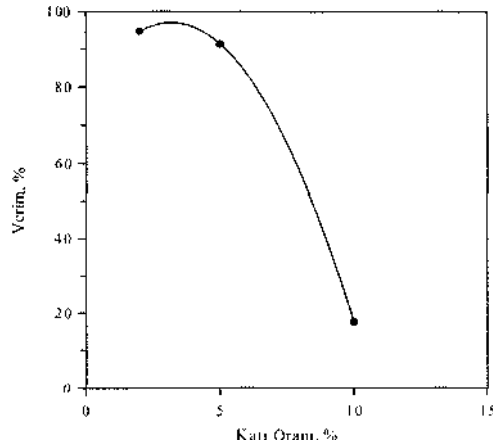
Daha önceki yapılan çalışmalarda hidrofilik minerallerin aglomerasyonunda tanelerin bağlayıcı sıvı tarafından ıslatılması anyonik kollektör adsorpsiyonu ile açıklanmaya çalışılmıştır. Tuz tipi minerallerin aglomerasyonunda ise Na-Oleat adsorpsiyonu incelenmiş ancak bu minerallerin aglomerasyon davranışı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



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

3,5 Katı oranının etkisi

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



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

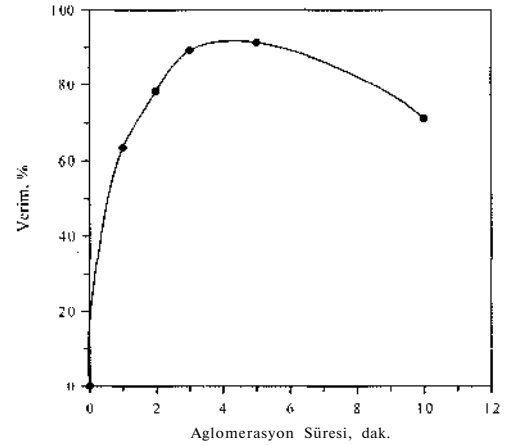
Şekil 5'ten de görülebileceği gibi selüldeki katı oranı arttıkça verim azalmış ve %10 katı oranında verim %17.6'ya düşmüştür.

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

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

3.6 Aglomerasyon süresinin etkisi

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



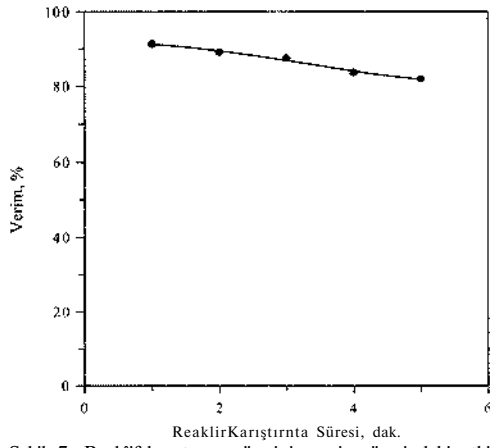
Şekil 6. Aglomerasyon süresinin verim üzerine etkisi (pH: 10, Karıştırma Hızı: 1600 dev/dak, Katı Oranı: %5, Na-Oleat Miktarı: 10 kg/ton, Gazyağı Miktarı: 180 kg/ton, Kondisyon Süresi: 5 dak, Reaktif Karıştırma Süresi: 5 dak).

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

3.7 Reaktif karıştırma süresinin etkisi

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

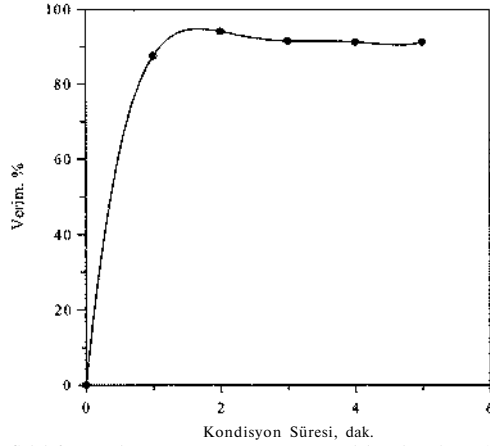
Yapılan deneylerde reaktif karıştırma süresi arttıkça verim değerinde çok az da olsa bir azalma meydana gelmiştir. Verimdeki bu azalma, süre arttıkça mineral yüzeyine zayıf bağla adsorplanan toplayıcının yüzeyden uzaklaşmasına ve hidrofobluğun azalmasına dayandırılmıştır. Bu nedenle 1 dak reaktif karıştırma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



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

3.8 Kondisyon süresinin etkisi

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



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

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

4 SONUÇLAR

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

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

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

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

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

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

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

5 KAYNAKLAR

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

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