

Bigadiç bor atıklarının flotasyonla zenginleştirilebilirliğinin ön araştırması Concentration Study of Bigadiç Boron Tailings by Flotation

F. Göktepe
Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir Meslek Yüksekokulu, Balıkesir

ÖZET: Eti Bor A.Ş., Bigadiç İşletmesi tarafından üretilen tüvenan kolemanit ve üleksit cevherlerinin tenöri %32 B₂O₃'tür. Tüvenan cevherin zenginleştirilmesi sonucu %42 B₂O₃ tenörlü kaba konsantre, %36 B₂O₃ ince konsantre ve %29 B₂O₃ civarında da ara ürün alınıp, artık ince ürün ise (-0.2 mm) atık barajına gönderilmektedir. Hem kolemanit hem de üleksit ince atıklarının aynı barajda biriktirildiği belirtilmiş olup, atık barajından alınan numunenin tenöri % 11 B₂O₃ civarındadır. Bunların değerlendirilmesi hHi* doğal kaynakların maksimum düzeyde kullanılması, hem stoklanması hem de çevre açısından enim arz etmektedir. Atıklardan B₂O₃ kazanımı için yapılan ön zenginleştirme deneyleri sonucunda, 75 mikron alb şlam olarak ayrıldığında ve toplayıcı olarak R801 ve R825 700 g/t dozajında kullanıldığında, ters flotasyon koşullarıyla düşük tenörlü ve verimli bir konsantre elde edilirken, batan ürün olarak %60 verimle %17 B₂O₃ tenörlü bir ürün elde edilebilmiştir..

ABSTRACT: Eti Bor, Bigadiç Works produces run of mine ore with % 32 B₂O₃ grade colemanite and ulexite. After concentration, rougher with % 42 B₂O₃, fine concentrate with %36 B₂O₃ and middlings with % 29 B₂O₃ are produced. Both colemanite and ulexite fine tailings (- 0.2 mm) are pumped to the same tailing dam and the grade of dam is about 11% B₂O₃. Evaluation of this tailing is important for both maximum usage of reserves, stockpiling and for the environment aspects. Results of initial beneficiation studies of B₂O₃ from tailings by flotation showed that when below 75 micron was separated as a slime and R801 and R825 were used at 700 g/ton dosages as collectors, reverse flotation conditions was occurred. While, low grade and recovery of concentrate was obtained the sink product was with 60% recovery and 17% B₂O₃.

1. GİRİŞ

En önemli dört bor minerali %42.95 B₂O₃ içeriği ile Üleksit (NaCaB₃O₉·H₂O), % 50.8 B₂O₃ içeriği ile Kolemanit (Ca₂B₃O₁₁·H₂O), %36.5 B₂O₃ içeriği ile Boraks (Na₂B₄O₇·10H₂O) ve %50.9 B₂O₃, içeriği ile Kernittir (Na₂B₄O₇·4H₂O).

Bor minerallerinin zenginleştirilmesi için fiziksel, kimyasal ve fizikokimyasal yöntemlerden yararlanılmaktadır ki bunlar genellikle yıkama-eleme, flotasyon ve kalsinasyon gibi zenginleştirme işlemleridir (Crozier, 1992). Bor mineralleri ile bulunan başlıca empürite kildir. Bor minerallerinin kilerden ayrılmasında kilin suyu alıp şişme

özelliğinden yararlanılmaktadır. Mekanik dağıtma yada tamburda aktararak dağıtılan bor cevherlerinden pülpe geçen kil mineralleri boyuta göre sınıflandırma ile iri boyuttaki bor minerallerinden ayrılır.

Kolemanit flotasyon yöntemi ile zenginleştirilen tek bor mineralidir. Literatürde genelde %20-30 B₂O₃ içeren kolemanit 20 mesh altına öğütülüp siklon ile şlamı uzaklaştırdıktan sonra flotasyon yapılabileceği, şlam atma gerekebileceği ve %20-40 pülp yoğunluğunda sülfanat tipi kollektörlerle yüzdürülebileceği, eğer karbonat problemi varsa nişasta, dextrin, quebracho ilave ederek bastırılabilirliği belirtilmiştir (Crozier, ~1992).

Kolemanitin flotasyon ve elektroknetik özellikleri incelendiğinde kolemanitin hem anyomik hem de katyonik kollektörlerle yüzdürülebileceği ve pH 10.5 gibi yüksek pH'larda zpc noktasını gösterdiği belirtilmiştir (Yarar 1973, Çelik ve ark. 2001). Ancak yine Çelik ve arkadaşları (2001) ortamda kil olması halinde flotasyon veriminde dramatik bir düşüş gözlemlenmiştir. Bor atıklarının zenginleştirilmesi birçok araştırmaya konu olmuştur; Yarar (1973) düşük tenörlü kolemanit cevherinin flotasyonla zenginleştirilmesi sonucu %45-47 B₂O₃ tenörlü konsantreyi %72-93 randımanla elde ettiğini, Özdağ ve arkadaşları (1988) manyetik ayırma yöntemleri ile Kestelek bor atıklarından %95 verimle %42 B₂O₃ tenörlü konsantre elde edebildiklerini belirtmişlerdir. Aytekin ve arkadaşları (1988) tinkal cevherinin flotasyonla zenginleştirme olasılığını araştırmış ve 1000 gr/t R-825 ve 2000 g/t Nişasta ve 200 g/t BaCl₂ kullanarak %34.80 B₂O₃ tenörlü konsantreyi %36.47 verimle elde etmişlerdir. Gül ve arkadaşları (2001) %23 B₂O₃ tenörlü Bigadiç kolemanit atıklarının flotasyonla %83 verimle %39 B₂O₃ tenörle elde ettiklerini rapor etmişlerdir. Ayrıca Ediz ve Özdağ (2002) tinkal cevheri atıklarının fiziksel zenginleştirme ile %87.83 B₂O₃ çözünürlüğü elde edilebildiklerini belirtmişlerdir.

Her ne kadar literatürde bu alanda çalışmalar yapılmışsa da bu çalışmada kullanılan numune kadar düşük tenörlü bir cevher ile çalışılmamıştır. Ayrıca bu çalışmada kullanılan bor atıklarının kolemanit ve üleksit karışımı olarak ayrıca bir komplekslik taşımaktadır. Bu çalışmanın amacı yaklaşık %11 B₂O₃ gibi çok düşük tenörlü Bigadiç bor atıklarının flotasyonla kazanılabilme olasılığını araştırmaktır.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1 Malzeme

Bigadiçte -125 mm boyutuna indirilen tüvenan cevher ıslatma havuzlarında bekletilerek kilin şişmesi sağlanır ve yıkama tamburuna beslenir. Tromel elekten elendikten sonra 25-125 mm boyutu triyaj yapılarak yaklaşık %44-45 B₂O₃ tenörle konsantre silosuna, seçilen paşalar ise pasa silosuna atılır. Tromel eleğin altı -25 mm titreşimli eleğe verilerek eleküstü 3-25 mm boyutu %28.5-30

B₂O₃ tenörlü konsantre silosuna alınır. Titreşimli eleğin altı olan -3mm boyutlu toplama tanklarına alındıktan sonra Masifikatör yardımıyla 0.2-3 mm fraksiyonlan %21.5-22.5 B₂O₃ konsantre cevher silosuna alındıktan sonra -0.2 mm boyuta atık olarak barajlarda saklanmaktadır. Üleksit işlendiği zamanda 25-125 mm ve 3-25 mm fraksiyonlarında %39-41 B₂O₃, ve 0.2-3 mm boyut aralığında ise %29-30 B₂O₃ elde edilmektedir. Kolemanit ve Üleksitin atıklarını aynı barajda biriktirildiği belirtilmiştir.

Atık barajından alınan numune kurutulmuş, ancak killi malzemeden oluştuğundan topaklanan kısım konik kınadan geçirilmiştir. Yarar (1973), Gül ve arkadaşları (2001) tarafından yapılan mineralojik incelemeler, cevherde kolemanitin ana mineral olduğunu, ayrıca kalsit, kuvars ve kil (montmorillonit) minerallerinin de mevcut olduğu belirtilmiştir. Dolayısıyla atık barajından alınan numune başlıca kalsit, kuvars ve kil mineralleri ile bir miktar kolemanit ve üleksitten oluşmaktadır.

Çizelge 1 atık barajından alınan numunenin kimyasal analizini göstermektedir. Numune %10.80 B₂O₃ içerikli olup SiO₂ içeriği %30 civindedir. Daha sonra numunenin boyut dağılımı için elek analizi yapılmıştır. Çizelge 2'de elek analizi ve her fraksiyondaki B₂O₃, SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, S₂O₃, As₂O₃, Na₂O ve CaO yüzdeleri verilmiştir. Elek analizi sonuçları -0.075 mm dışında her fraksiyonda homojen bir B₂O₃ dağılımı olduğunu, B₂O₃ oranının 0.075 mm üzerindeki bütün fraksiyonlarda %11 civarında iken bu boyutun altında %9 olduğunu göstermiştir. Boyut küçüldükçe SiO₂ ve CaO oranlarında -0.075 mm altında diğer fraksiyonlara göre bir artış görülürken Fe₂O₃ oranında da hafif bir azalma görülmektedir.

Analizler Bigadiç Eti Bor A.Ş. tarafından yapılmıştır. B₂O₃ analizleri titrimetrik, S₂O₃ analizleri Leco cihazında diğer analizler ise X-Ray cihazında yapılmıştır.

2.2 Yöntem

Deneylerde Denver tipi laboratuvar flotasyon makinası ve 1.5 lt'lik hücre kullanılmıştır. Flotasyon makinasının devri 1200 d/d olarak alınmıştır. Reaktif olarak literatürde belirtilen Na₂SiO₃, gazyağı, Sulfanat tipi Cyanamid R801,

R825, K-Oleat ve köpürtücü kullanılmıştır. Pülp pH'I ölçülmüş ve hiç ayarlama yapılmadan 9-9.5 arasında olduğu gözlenmiştir, tik deneylerde

numune hiçbir öğütmeye tabi tutulmadan kullanılmış, bazı deneylerde 75 mikron altı şlam olarak ayrılmıştır.

Çizelge 1. Deneysel numunenin kimyasal analizi.

Element	B ₂ O ₃	H ₂ O	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	SrO	As ₂ O ₃
%	10.80	3.64	2.22	14.3İ	0.475	29.79	0.46	16.34	0.190	0.809	0.0193

Çizelge 2. Deneysel numunenin boyut analizi ve kimyasal analizi.

Boyut (mm)	Ağırlık %	Küm. elek altı %	B ₂ O ₃ %	SiO ₂ %	FezOs %	Al ₂ O ₃ %	SO ₃ %	AS ₂ O ₃ %	Na ₂ O %	CaO %	Dağılım % B ₂ O ₃
+1.00	10.15	100.00	11.21	29.54	0.252	0.508	0.42	0.0214	2.20	15.85	10.84
-1.00+0.850	4.68	89.84	11.11	29.40	0.241	0.516	0.38	0.0212	2.17	15.84	4.95
-0.850+0.500	10.88	85.16	11.12	29.61	0.244	0.545	0.44	0.0205	2.07	15.84	9.41
-0.500+0.300	9.75	74.28	11.79	29.89	0.233	0.552	0.37	0.0194	1.93	16.08	10.93
-0.300+0.150	13.73	64.53	11.45	28.71	0.274	0.646	0.40	0.0189	1.84	16.27	15.49
-0.150+0.075	14.77	50.80	11.62	29.36	0.170	0.444	0.35	0.0186	1.95	16.20	13.04
-0.075	36.03	36.03	9.03	32.12	0.169	0.620	0.26	0.0234	2.10	16.33	35.32
Beslenen	100		10.80	29.79	0.190	0.475	0.46	0.0193	2.22	16.64	100

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Öncelikle ön flotasyon deneyleri ile koşullar belirlenmeye çalışılmıştır. Buna göre %15-20 pülp yoğunluğunda, doğal pH'ta (pH=9-9.5), 3000 gr/ton dozunda Na₂SiO₃ kullanarak önce şlam atmadan 700 gr/ton R825 ve 700 gr/ton R801 ilave ederek yapılan flotasyon sonucunda yüzen üründe tenor %7 gibi olurken kalan kısmın tenörü %11 olmuş ve bir zenginleşme sağlanamamıştır (Çizelge 3). Karıştırma yapıp 0.075 mm'lik elekten yaş olarak eleme ile %9 tenörlü şlamın atılması halinde, yüzen ürün yine %6.6 B₂O₃ iken, kalan %60 verimle yaklaşık %17 B₂O₃ tenörlü bir ürün olmuştur. Bundan sonraki deneylerde şlam uzaklaştırma gerekliliği görülerek -75 mikronluk kısım ayrılmıştır. Kullanılan reaktiflerle konsantre olarak toplanan yüzen ürünün tenörü artık olarak tanımlanan kalan üründen daha düşük tenörlü olması nedeniyle ters flotasyon koşulları oluşmuş ve bu durumda ürünler yüzen ve batan olarak belirtilmiştir. Buradaki düşük kolemanit+üleksit flotasyonu bütün bor minerallerinin flotasyonunda büyük bir problem olarak karşılaşılan kil tipi minerallerin flotasyon verimini şlamla kaplama nedeniyle etkilemesiyle açıklanabilir. Çünkü %1 kil varlığının bile flotasyon sonuçlarını önemli

miktarda düşürdüğü görülmüştür (Çelik ve ark., 2001, 2002). Bigadiç kilinin yani montmorillonit tipi kil minerallerinin, tüm pH'larda negatif yük özelliği mineral çözeltilerinde şlam kaplaması olarak ortaya çıkmaktadır. Bu negatif yüklü kil şamları kolemanite karşı güçlü bir ilgiye sahip olur ki doğal pH'ta (9.3) negatif yüklü kil ile pozitif yüklü kolemanit parçaları arasında etkileşime neden olur. Kolemanitin sıfır yük noktasının pH 10.5 Olmasına rağmen kil-kolemanit karışımının yüzey işareti negatif olarak bulunmuştur (Çelik ve ark., 1995, 2002). Üleksit ise negatif yüklüdür ve üleksitin kil ile olan elektrostatik etkileşim azalır. Anyonik kollektörler ile üleksitin pH 9.3 yada üzerinde yüzme yeteneği yok iken katyonik kollektör ile üleksitin aynı pH'ta iyi bir şekilde yüzdüğü ifade edilmiştir (Çelik ve ark., 1995, 2001). Gülgönül (1995) ortamda kil miktarı artırsa kolemanitin sülfat tipi toplayıcı ile yüzebilirliğinin hızla düştüğünü, %60 oranında azaldığını, bunun kilin toplayıcıdan önce kolemanit yüzeyini kaplamasına ve negatif yüklü kolemanit yüzeyinin anyonik sülfata ilgisinin azalmasından kaynaklandığını göstermiştir. Üleksitin ise kil varlığından daha az etkilendiği, sadece %10'luk bir düşüş olduğu belirtilmiştir. Bunun nedeni ise kil ve üleksitin zeta potansiyeli değerlerinin birbirine

F Goktepe

yakın olmasına bağlanmıştır. Kil-üleksit sisteminde kil her ne kadar şlam kaplamasına neden olsa da kolemanit gibi pozitif yükü fazla olmadığından flotasyon verimi daha, az düşürdüğü belirtilmiştir (Gülgönül, 1995). Dolayısıyla bu çalışmada karşılaşılan düşük tenörlü ve verimli konsantre, ortamda bulunan çok miktardaki kilin kolemanit flotasyonunu engellemiş olması ve yukarıda açıklandığı gibi üleksitin ise daha az etkilenecek bir miktar üleksitin yüzebilmiş olması ile açıklanabilir. Ancak Çizelge 3 ve 4 içindeki Na_2O oranlarına bakıldığında üleksit miktarı hakkında bir fikir elde edilebilmektedir. Eğer Çizelge 3 içindeki Na_2O yüzdelerine bakılırsa %6-8 arasında kaldığı, yaklaşık %50'sinin şlam içinde kaldığı, batan

üründe ise %45 olduğu görülmüştür. Dolayısıyla üleksit olarak çok az yüzdüğü görülmektedir. Çelik ve arkadaşları (1998) üleksitin doğal pH'ta yüksek anyonik koUektör konsantrasyonunda bile sadece %40 flotasyon verimine ulaştığını belirtmişlerdir. Bu da anyonik kollektörün pH 9.3'te üleksiti yüzdürmekte başarısız olmasına ve üleksitin adsorpsiyon mekanizmasının elektrostatik etkileşim ile olup, bütün pH'larda negatif yüklü olmasından dolayı anyonik kollektörün yüzeydeki elektrostatik itelemesinden dolayı etkili olmamasına bağlanmaktadır.

Çizelge 3. Şlamın etkisi.

Ürün	Ağırlık %	B_2O_3 %	Na_2O %	CaO %	SiO_2 %	Dağılım % Na_2O	Dağılım % B_2O_3
Yüzen	9.44	6.94	1.79	15.19	32.60	7.80	6.06
Batan	90.60	11.20	2.30	18.17	24.72	92.2	93.94
Beslenen	100	10.80	2.22	16.34	28.89	100	100
Şlamın uzaklaştırılması halinde							
Yüzen	7.66	6.67	1.54	13.51	36.23	5.68	4.19
Batan	44.26	16.7	2.12	17.48	27.35	44.88	60.37
Şlam	48.06	9.03	2.15	16.33	32.12	49.43	35.44
Beslenen	100	10.80	2.22	16.34	28.89	100	100

Çizelge 4. Toplayıcı olarak K-Oleat ve gazyağı kullanılması durumunda numune boyutunun değiştirilmesinin etkisi.

Ürün	Ağırlık %	B_2O_3 %	Na_2O %	CaO %	SiO_2 %	Dağılım % Na_2O	Dağılım % B_2O_3
Yüzen	16.86	9.40	1.70	14.48	35.92	13.63	13.58
Batan	31.52	17.20	2.24	19.12	24.95	38.53	46.47
Şlam	51.62	9.03	2.15	16.33	32.12	52.78	39.95
Beslenen	100	10.80	2.22	16.34	28.89	100	100
Numune boyutu - 850 mikrona indirilmesi hali							
Yüzen	14.26	9.62	1.85	14.00	36.31	13.04	11.94
Batan	30.36	16.83	1.87	19.77	24.27	28.06	44.48
Şlam	55.4	9.03	2.15	16.33	32.12	58.90	43.57
Beslenen	100	10.80	2.22	16.34	28.89	100	100
Numune boyutu - 300 mikrona indirilmesi hali							
Yüzen	22	7.45	1.76	14.08	36.00	17.94	14.78
Batan	26	14.39	2.51	17.47	26.66	30.24	36.28
Şlam	52	9.03	2.15	16.33	32.12	51.81	48.93
Beslenen	100	10.80	2.22	16.34	28.89	100	100

Daha sonra yine 3000 g/ton dozunda Na_2SiO_3 kullanılarak, toplayıcı olarak K-Oleat 500 gr/ton dosajında kullanılarak ve 500 gr/ton oranında gaz yağı ilave edilip gerekli kıvam süresi verildikten sonra köpürtücü ilave edilmiş ve flotasyon işlemine geçilmiştir. Çizelge 4'te görüldüğü yüzen ürünün hem ağırlıkça miktarı hem de tenörü bir önceki deneylere göre artış göstermişse de batan ürün %17.2 tenor ve %46 verim şeklinde olmuştur. Numune boyutu 850 mikron altına indirildiğinde aynı koşullarda deney yapılmış fakat farklı bir sonuç elde edilmemiştir. Yine Na_2O yüzdelere bakıldığında %14'lere çıkmış dolayısıyla yüzen üleksit miktarında bir artış olmuştur, yaklaşık %50'si şlam içinde ayrılmıştır. Numune boyutu 300 mikron altına indirildiğinde ise yüzen ürün miktarı %22'lere çıkmış ancak tenörde düşme olmuş, Na_2O miktarı ise %18'lere çıkmıştır.

4. ÖNERİLER

Bu çalışmada %10.8 B_2O_3 gibi çok düşük tenörlü olan ve kolemanit-üleksit karışımı Bigadiç bor atıklarının flotasyonla zenginleştirilebilirliğinin ön araştırması yapılmıştır. Bunun için ön flotasyon deneyleri ile flotasyon koşulları belirlenmeye çalışılmıştır.

- Şlam atma gerekliliği kesinlikle ortaya çıkmıştır.
- Reaktif olarak K-Oleat-gaz yağı ile R825-R801 karışımının kullanılması sonuçlarda büyük farklılıklara neden olmamıştır.
- Mevcut koşullarda ters flotasyon oluşmasının nedeni numunenin üleksit-kolemanit-kil karışımı olmasına bağlanabilir.
- Bundan sonraki aşamada reaktifler çeşitlendirilip özellikle katyonik kollektörlerle deneysel çalışma yapılmak,
- Üleksit ve kolemanit ince atıklarının atık barajında karıştırılmadan alınıp deneysel sonuçlarına bakılmalıdır.

Atıklardan B_2O_3 kazanımı için yapılan flotasyonla zenginleştirme deneyleri sonucunda %60 verimle %17 B_2O_3 tenörlü ürün elde edilebilmiştir.

TEŞEKKÜR

Yazar bu çalışmada numune sağlanmasında ve kimyasal analizlerin gerçekleştirilmesinde yardımlarını esirgemeyen Bigadiç Eti Bor çalışanlarına teşekkürü bir borç bilir.

KAYNAKLAR

- Aytekin Y., Lübiç C. ve Yalık A. 1988. *Kırka tinkal cevherinin flotasyonla zenginleştirilebilirliğinin araştırılması*, 2. Uluslararası Cevher Hazırlama Sempozyumu, 267-280.
- Crozier R. D. 1992. *Flotation Theory, reagents and ore testing*, Pergamon Press, 232-233.
- Çelik M.S., Hançer M. and Miller D. 2001. *Flotation Chemistry of boron minerals*, Journal of Colloid and Interface Science, vol.256, 121-131.
- Çelik M.S. and Yaşar E. 1995. *Electrokinetic Properties of Some Hydrated Boron Minerals*, Journal of Colloid and Interface Science, vol.173, 181-185.
- Çelik M.S., Yaşar E. and El-Shall H. 1998. *Flotation of heterocoagulated particulates in Ulexite/SDS/Electrolyte Sytem*, Journal of Colloid and Interface Science, vol.203, 254-259.
- Ediz N. ve Özdağ H. 2002. *Eti Bor A.Ş. Kırka Boraks İşletmesi Tinkal Cevheri ve Atıklarının Doğrudan Zenginleştirilmesi*, The Turkish Journal of Engineering and Environment Science" sayı 107-116.
- Gül A., Bulut G., Tarkan H.M., Kaytaş Y. 2001. *Beneficiation of colemanite tailings*, VI SHMMT/XV ENTMME, Rio de Janeiro/Brazil.
- Gülgönül İ. 1995. *Bor minerallerinin flotasyonunda şlamın etki mekanizması*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Özdağ H., Bozkurt R. ve Uçar A. 1988. *Kestelek bor yıkama atıklarından borun kazanılması*, 2. Cevher Hazırlama Sempozyumu, 281-288.

F. Goktepe

Yarar B. 1973. *Düşük tenörlü kolemanü cevherinin flotasyon yolu ile zenginleştirilmesi*, Türkiye Madencilik Bilimsel ve Teknik 1H. Kongresi, Ankara, 571-588.