

## Üleksit Rotasyonunda Şlamın Etki Mekanizması

I. GÜLGÖNÜL

Balıkesir Üniversitesi. Meslek Yüksekokulu

M. S. ÇELİK\*\*, M. ÇINAR

/. T.U. Maden Mühendisliği Bölümü, Cevher ve Kömür Haz. Anabilim Dalı

**ÖZET:** Bor minerallerinden üleksitin katyonik bir reaktifle (DAH) yüzebilme yeteneği yan taşı olan kil varlığında incelenmiştir. Kilin etkisini incelemek amacıyla saf üleksit-kil karışımlarının davranışları bir mikroflotasyon hücresi ve zeta metre kullanılarak araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar kilin üleksit yüzeyini kapladığı ve flotasyon verimlerini düşürdüğünü göstermektedir. DAH varlığında ise kilin etkisi yüksek konsantrasyonlarda ve pH 'larda minimuma indirgenmektedir. Kilin şlam kaplama mekanizması, incelenerek üleksitin kil varlığında optimum yüzebilme şartları tesbit edilmiştir.

**ABSTRACT** The floatability of ulexite has been investigated in the absence and presence of a clay mineral. Clay minerals are the major source of slime and cause problems in the selective separation of minerals. The effect of clay is investigated using pure ulexite and clay minerals and their mixtures with a cationic reagent in a microflotation cell. The flotation and zeta potential measurements reveal that clay absorbs on ulexite through electrostatic attraction. The slime coating mechanism is delineated to find the optimum conditions for the flotation of ulexite in the presence of clay.

### 1.GİRİŞ

Ülkemiz dünya bor rezervlerinin yaklaşık %70'ine sahiptir. Bu rezervler Balıkesir, Kütahya, Bursa ve Eskişehir illerini sınırlayan bölgelerde yer almaktadır. Buralarda üretilen bor mineralleri ise kolemanit, üleksit ve boraks'tır. Bor minerallerinin yan taşı genellikle montmorillonit tipi kil mineralleridir. Dolayısıyla bor cevherlerinden kilin uzaklaştırılması yıkama ve dağıtma yöntemi ile yapılmaktadır. Tabii ki bu işlem iri boyutlarda yapılmakta, ince boyutlarda ise hiç bir işleme tabi tutulmadan direkt olarak artık barajlarına gönderilmektedir. Atılan bu ince boyuttaki cevherlerde B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranı %20'lere varmakta ve ayrıca ciddi çevre kirlenmelerine neden olmaktadır.

Bu ince artıklardaki bor minerallerinin kazanılması flotasyon yöntemi ile mümkündür. Ancak bor minerallerinin flotasyonunda; yantaşı

olan kil etkili olmakta ve flotasyonunu etkilemekte ve hatta %2 oranında kil varlığında bile flotasyon verimlerini önemli ölçülerde düşürdüğü bulunmuştur. (Hançer ve ark.,1993; Gülgönül,1995)

Bu çalışmada saf üleksit minerali ile otomatik kumandalı bir mikro flotasyon cihazı kullanılarak bir dizi mikroflotasyon deneyleri yapılmıştır. Kilin etki mekanizmasını incelemek amacıyla aynı şartlarda zeta potansiyel ölçümleri yapılmıştır. Bu verilerin ışığında kilin etkisini azaltmak için çeşitli stratejiler önerilmektedir.

### 2-MALZEME VE YÖNTEM

#### 2.1 Malzeme

Deneylerde kullanılan saf boraks numunesi Etibank'ın Bigadiç İşletmesinden saf kristaller

seçilerek alınmıştır. Numune önce çekiçle kırılmış ve daha sonra kademeli olarak agat havanda öğütülerek -150+100 mikron boyut grubu mikroflotasyon deneylerinde kullanılmıştır. Aynı şekilde Bigadiç bor yatağından seçilerek alınan saf kil numunesi önce çekiçle kırılmış, ardından su içinde dağıtılarak oda sıcaklığında kurutulmuştur.

Mikroflotasyon deneylerinde Kodak firmasının ürettiği katyonik bir kollektör olan Dodesil Amonyumhidroklorür (DAH) kullanılmıştır. Bu reaksiyonun %99 saflıkta olduğu üretici firma tarafından belirtilmektedir. Mikroflotasyon ve zeta potansiyel ölçümlerinde saf su ve pH ayarı için de NaOH ve HCl kullanılmıştır.

## 2.2 Yöntem

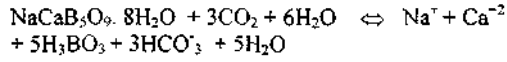
Üleksit flotasyonu otomatik kumandalı bir mikroflotasyon hücresinde yapılmıştır. Kondisyon süresi, flotasyon süresi ve ortama üflenen hava miktarı önceden ayarlanabilmektedir. Flotasyon için kullanılan flotasyon hücresi cam malzemeden özel olarak yapılmıştır. Malzemenin karışması 20x7 mm boyutunda manyetik balık ve karıştırıcı ile temin edilmiştir. (Hançer ve Ark., 1993) Flotasyon gaz fazı olarak, hava içindeki CO<sub>2</sub> gazının çözelti pH'sını değiştirmesini önlemek amacıyla, azot gazı 50cm<sup>3</sup>/dak akış hızı ile beslenmiştir. Tüm flotasyon ölçümlerinde verilen azot gazı miktarının sabit olmasını temin etmek için devrede flow metre kullanılmıştır.

Zeta potansiyel ölçümleri mikro işlem donanımlı bir Zeta Meter 3. 0 cihazı ile yapılmıştır. İnce boyutlu 1 gram üleksit numunesi 100ml çözelti içinde 10 dak. karıştırıldıktan sonra alınan numune ile ölçümler yapılmıştır. Yapılan 10 ölçümün ortalaması alınmıştır. Tüm deneyler 20 ± 2°C sıcaklıkta yapılmıştır. Kilin kullanıldığı deneylerde kil. 1/10 oranında kullanılarak ölçümler yapılmıştır. Üleksit ve kil karışımlarının kullanıldığı ölçümlerde, üleksit ve kil tanelerinden ziyade üleksit+kil tanelerinin gözlenmesine dikkat edilmiştir.

## 3. BULGULAR VE İRDELEME

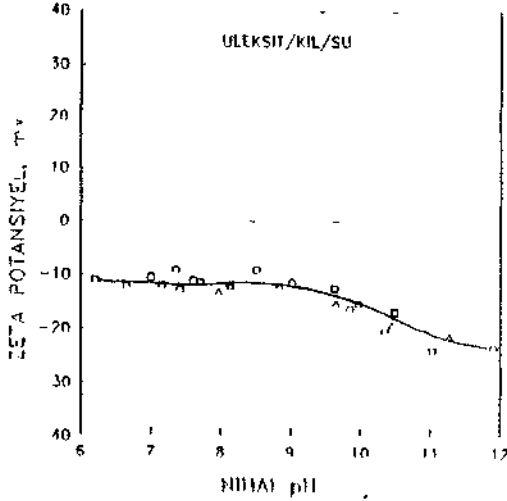
Bor mineralleri tuz tipi mineral olduklarından suda bir miktar çözünürler. Çözünme sırasında çözeltiye çeşitli iyonlar verirler. Bu iyonlar çözeltideki miktarları ile orantılı olarak ya katı yüzeyinde birikir

veya önce çözeltide oluşur ve ardından katı yüzeyine adsorplanırlar. Bu yüzden çözeltideki katı konsantrasyonu ve pülpte katı oranı yüzey elektrik yükünü belirleyen en önemli faktörlerden biridir. Ayrıca tüm bor mineralleri çözüldükleri çözeltide pH=9. 3 civarında tampon özellik gösterirler. İlk pH'sı 3 ile 10 arasında olan bor minerali içeren çözeltinin nihai pH'sının 9. 3 civarında olduğu bulunmuştur. (4) Üleksit kristal yapısında Ca<sup>2+</sup> ve Na<sup>+</sup> iyonları içeren hidrate bir bor mineralidir. Atmosferdeki CO<sub>2</sub> varlığında aşağıdaki ürünler oluşur.



Ca<sup>2+</sup>.Na<sup>+</sup> ve B<sub>4</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> iyonları üleksit için potansiyeli tayin edici iyonlardır. Şekil 1'de görüldüğü gibi üleksit tüm pH'larda negatif yük sergilemektedir. Bu da üleksitin çözünmesi sırasında yüzeyindeki katyon yetersizliğinin bir kanıtıdır. Diğer taraftan Bigadiç Bor yatağından alınan ve montmorillonit tipi kil olarak tanımlanan bir kilin (100mg) pH'ya göre zeta potansiyeli değişimi yine aynı şekil üzerinde görülmektedir. Kil de üleksit gibi sıfır yük noktası olmadığı gibi tüm pH'larda negatif zeta potansiyel sergilemektedir. Kilin bu negatif yük özelliği mineral çözeltisinde şlam kaplaması olarak ortaya çıkmaktadır. Nitekim Şekil 1'de görülen üleksit+kil karışımının pH'ya bağlı zeta potansiyeli değişimi kilin zeta potansiyel eğrisi ile çakışmaktadır. Her ne kadar üleksit ile kil tüm pH'larda negatif yük sergilemelerine rağmen yük dengesinden dolayı her iki mineral üzerinde pozitif yükler de vardır. Özellikle montmorillonit tipi tabakalı killerin kenar levhalarında pozitif, yüzeylerde negatif yük taşıdığı bilinmektedir. (Yaşar ve ark., 1993) Bundan da negatif yüklü kilin karşıt yüklü üleksit üzerine elektrostatik çekim ile yapıştığı anlaşılmaktadır.

Yukarıda belirtilen kilin üleksit yüzeyine yapışma olayı, flotasyon prosesinde şlam kaplaması olarak tanımlanmaktadır. Şlam kaplaması, hem flotasyon reaktiflerinin yüzdürülmesi istenen mineral yüzeyine adsorplanmasını, hem de selektiviteyi engellemektedir. (Traher ve ark. 1976) Şekil 2'de kilin miktarına bağlı olarak zeta potansiyel değişimi verilmektedir. Yaklaşık 20mg kil ilavesine kadar zeta potansiyel değerlerinde çok az bir düşüş gözlenirken, bu değerden sonra sabit kalmaktadır. Bu değişimin belirgin olmamasının nedeni ise hem kilin hem de üleksitin zeta potansiyel değerlerinin birbirine yakın olmasıdır.

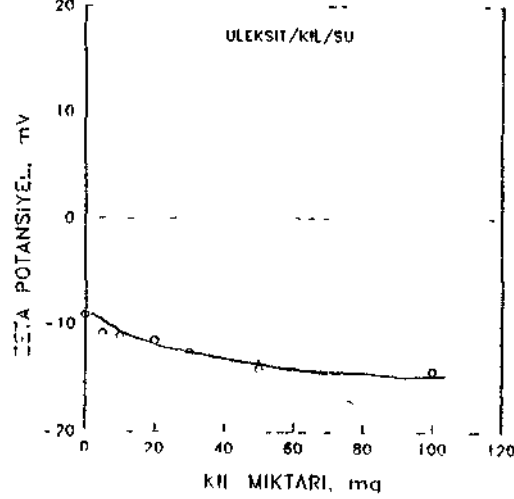


Şekil 1 PH'ya bağlı olarak üleksit. kil ve üleksit+kil karışımının zeta potansiyel değişimi

Şekil 3'de kil miktarının fonksiyonu olarak üleksitin katyonik kollektör ile (DAH) elde edilen flotasyon verimleri sunulmaktadır. DAH konsantrasyonu oldukça yüksek olmasından dolayı ( $2.5 \times 10^{-4}$  M) verimlerde ancak %20'lik bir düşüş ile %60'larda sabit kalmaktadır. Bu değerlerde kil miktarı ise 70mg civarındadır.

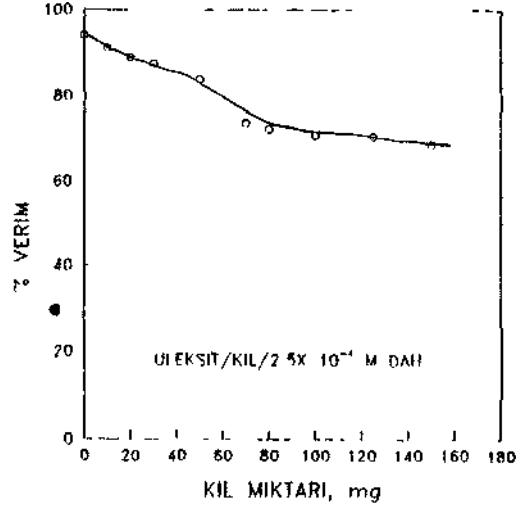
Üleksit, kil ve üleksit+kil karışımlarının pH=9.3'te DAH konsantrasyonuna bağlı olarak bulunan flotasyon verimleri Şekil 4'de verilmektedir. Üleksit düşük konsantrasyonlarda yiyebilmekte, yaklaşık olarak  $1 \times 10^{-4}$  M DAH konsantrasyonunda pik değere ulaşılmakta ve sabit kalmaktadır. Üleksitin düşük DAH konsantrasyonlarında yüzme sebebi ise DAH'ın katyonik bir reaktif ve üleksit yüzeyinin negatif olmasıdır. Bu da DAH'ın elektrostatik çekim mekanizması ile adsorplanmasını kolaylaştırmaktadır. Kilise  $1 \times 10^{-4}$  M DAH'a kadar yüzememektedir. Ancak  $1 \times 10^{-4}$  M DAH'dan sonra kil yüzebilme ve maksimum %50 flotasyon verimi sağlamaktadır. Kil, yaklaşık  $2 \times 10^{-4}$  M'un üzerinde koagülasyona uğramaktadır. 1 gram üleksit ve 0.1 gram kil karışımıyla elde edilen flotasyon verim eğrileri de Şekil 4'de görülmektedir. Kilin şlam etkisi tüm konsantrasyonlar aralığında belirgin olarak gözükmemekte ve yaklaşık olarak flotasyon verimini %20 oranında düşürmektedir. Kil+Üleksit karışımı da kil gibi  $2 \times 10^{-4}$  M DAH konsantrasyonundan itibaren koagülasyona uğradığı tesbit edilmiştir.

Ayrıca  $2 \times 10^{-4}$  M DAH konsantrasyonu katyonik reaktifin pH=9.3'te kritik çökeltme konsantrasyonu ile çakışmaktadır.

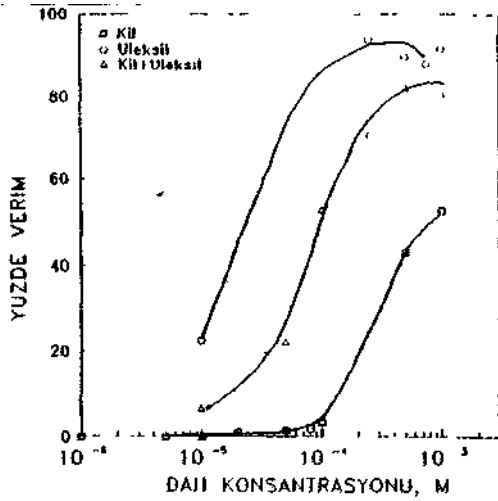


Şekil 2. Kil miktarına bağlı olarak üleksitin zeta potansiyel değişimi

Şekil 4'de görülen flotasyon şartlarında ölçülen zeta potansiyel sonuçları Şekil 5'de verilmektedir. Her üç numunede yaklaşık olarak  $1 \times 10^{-5}$  M DAH konsantrasyonuna kadar zeta potansiyel değerleri birbirine eşit olup, sabit değerdedir.  $1 \times 10^{-4}$  M'dan sonra üleksit yüzeyinin elektrik yükü artmakta ve



Şekil 3. Kil miktarının fonksiyonu olarak üleksitin katyonik kollektörle flotasyon verim değişimi

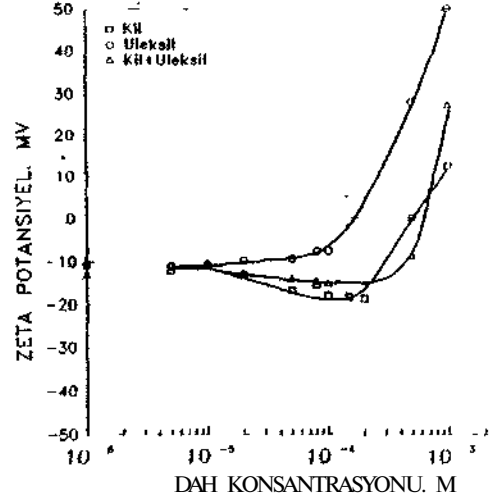


Şekil 4, DAH konsantrasyonuna bağlı olarak üleksit, kil ve üleksit+kil karışımının flotasyon verim değişimi

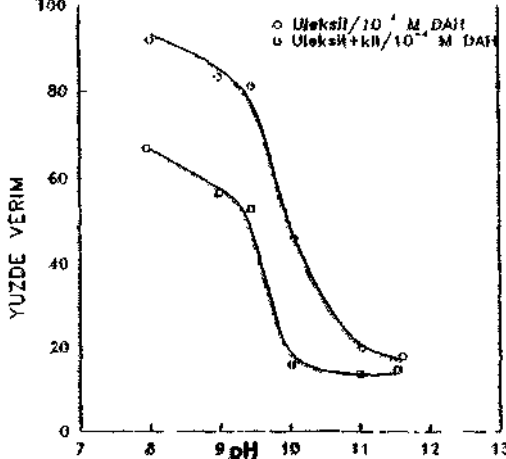
yaklaşık olarak  $2 \times 10^{-5}$  M'dan sonra pozitif olmaktadır. Bunun nedeni DAH konsantrasyonunda katyonik DAH'm üleksit yüzeyine elektrostatik çekim mekanizması ile adsorplanmasıdır. Kil ve üleksit+kil karışımı ise daha yüksek konsantrasyon- da pozitif olmaktadır. Ayrıca üleksit+kil sisteminin zeta potansiyel değişimi kilin zeta potansiyel değişimine çok yakın olması dikkat çekicidir. Yani kil, reaktif üleksit yüzeyine adsorplanmasını şlatın kaplaması ile engellemektedir. Ayrıca  $1 \times 10^{-4}$  M konsantrasyonunda DAH'ın çökmesi ve kil ile kil+üleksit sistemlerinin koagülasyona uğraması da heterokoagülasyon adı verilen bir mekanizmanın varlığına işaret etmektedir. Bu sistemde çökelek, çökelek kaplı mineral ve çökelek kaplı kabarcık aynı yüke sahip oldukları için kolayca koagülasyona, ardından da flotasyona uğramaktadır, (Çelik ve Ark., 1995)

Üleksit gibi toz tipi minerallerin flortasyonuna kontrol eden başlıca parametrelerden biride pH'dır. Bor mineralleri pH=9.3 civarında tampon çözelti oluşturduklarından dolayı bu değer altındaki pH'larda flotasyon pH'sının sabit tutulması güçleşmektedir. Bu yüzden pH=9, 3'tin üstündeki değerlerde kondisyon sırasında pH, 10 dakika boyunca sürekli MaOH ilavesi ile sabit tutulmaktadır. Şekil 6'da üleksit ve üleksit+kil karışımına  $1 \times 10^{-4}$  M DAH konsantrasyonunda pH'ya

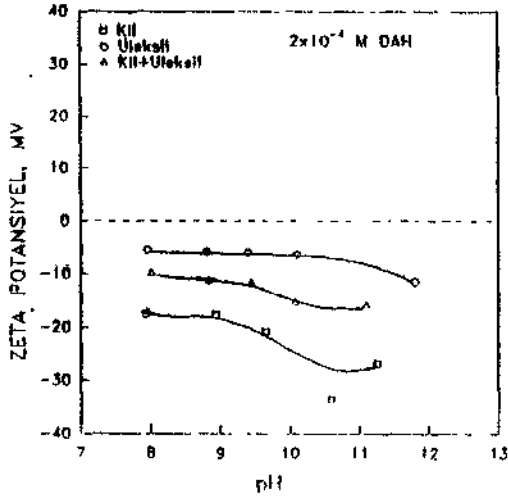
bağlı flotasyon verimleri verilmektedir. Üleksit sıfır yük noktasına sahip olmadığından ve devamlı negatif elektrik yüküne sahip olduğundan düşük pH'larda DAH elektrostatik çekim mekanizmasıyla adsorplanmakta ve dolayısıyla flotasyon verimleri yüksek olmaktadır. Yüksek pH'larda ise iyon moleküler komplekslerin azalması veya amin çökeleğinin heterokoagülasyona uygunsuzluğu nedeniyle verim düşmektedir, (Çelik ve Ark., 1995) Kil+üleksit karışımında ise kil'den dolayı DAH'ın adsorplanması güçleşmekte ve dolayısıyla flotasyon verimleri düşmektedir.



Şekil 5 DAH konsantrasyonuna bağlı olarak üleksit, kil ve üleksit+kil karışımının zeta potansiyel değişimi



Şekil 6. PH'ya feafly olarak fleksit ve fleksMdl karışımın» DAH varlığında elde edilen flotasyon verim değişimi



Şekil 7. PH'ya bağlı olarak üleksit ve üleksit+kil karışımının DAH varlığında elde edilen zeta potansiyel değişimi ( $2 \times 10^{-4}$  M DAH)

Şekil 6'ya karşı gelen zeta potansiyel sonuçları ise Şekil 7'de sunulmaktadır. Şekil 7'de  $2 \times 10^{-4}$  M DAH konsantrasyonunda pH'ya bağlı olarak elde edilen zeta potansiyel sonuçları verilmektedir. Buna göre üleksitin yüzey yükü yaklaşık olarak -5mV civarında sabit kalmaktadır. Bunun nedeni ise bu DAH konsantrasyonundan itibaren üleksit yüzey yükü pozitif olmaktadır. Üleksit+kil sisteminin zeta potansiyeli giderek negatifliği artmakta ve kil ile üleksitin zeta potansiyel değerleri arasında kalmaktadır.

#### 4. SONUÇLAR

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

1-Üleksit ve kil tüm pH'larda negatif yük taşımaktadır. Dolayısıyla üleksit ve kil için sıfır yük noktası bulunamamıştır. Üleksit+kil karışımı ise kilin üleksit yüzeyini şlam kaplamasından dolayı yaklaşık olarak kilin zeta potansiyel profilini almaktadır.

2-Üleksitin yüzey yükü negatif olmasından dolayı kil miktarının fonksiyonu olarak yüzey yükünü bir

miktar etkilemektedir. Ancak  $40 \text{ mg/hk}$  kil ilavesinden sonra flotasyon verimlerinde %20'lik bir düşüş gözlenmektedir.

3-Düşük DAH konsantrasyonlarında şlamdan dolayı flotasyon verimleri önemli ölçüde etkilenecek DHA konsantrasyonu arttıkça şlamın etkisi azalmaktadır.

4-Zeta potansiyel değerleri üleksit, kil ve üleksit+kil sistemleri için  $2 \times 10^{-4}$  M DAH konsantrasyonunda hızlı bir artış göstererek daha pozitif bir yük kazanmaktadır. Bu davranış DHA'nın bu noktadan itibaren çözünürlük sınırını aştığını göstermektedir.

5-Üleksit flotasyon verimleri DHA varlığında pH arttıkça azalmaktadır. Nedeni ise yüksek pH'larda iyon moleküler komplekslerin azalması veya amin çökeleğinin heterokoagülasyona uygunsuzluğu ile açıklanmalıdır.

6-Zeta potansiyel ölçümleri üleksitin yüksek DHA konsantrasyonlarında ve pH'larda kilin şlam kaplamasından minimum seviyede etkilendiğini göstermektedir

Bu sonuçlar üleksit cevherinin amin türü katyonik bir reaktifte kolayca yüzebileceğini göstermektedir. Üleksit flotasyonunda kilin şlam etkisini azaltmak için optimum şartların tabii pH(9.3) ve nispeten yüksek amin konsantrasyonu ilavesiyle mümkün olabileceği anlaşılmaktadır

#### KAYNAKLAR

1-Çelik, M.S., ATAK, S., önal, G., Flotation of Boron Minerals, Minerals and Metallurgical Processing, 149-153, Aug. 1993.

2-Çelik, M.S., Yaşar, E., El-Shall, H., Flotation of Heterocoagulated Particulates. SME Annual Meeting, Denver, March, 1995.

3-Gülgönül, İ , Bor Minerallerinin Flotasyonunda Şlamın Etki Mekanizması. İ T. Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ocak 1995

4- Hançer. M., Çelik, M. S., Flotation Mechanisms of Boron Minerals, Separation Science and Technology, 28, 1703-1714, 1993

5-Hançer, M, Kaytaz, Y., Çelik, M.S, Doğun Çözeltilerde Boraks Flotasyonunun Anyonik ve Katyonik Reaktiflerle İncelenmesi, Türkiye XIII

*Gülgönül, İ., Çelik, M.S., Çınar, M.*

Madencilik Kongresi, İstanbul, s.519-528, Mayıs 1993

6-Traher, W. J. . Warren. L. J. . The Floatability of Very Fine Particles. International J. of Mineral Processing. 103-131,1976.

7-Yaşar. E.. Gülgönül, İ. , Kaytaç, Y. , Çelik, M. S. , Electrokinetic Properties of boron Minerals, Proceedings of V. international Mineral Processing Symposium, Sept. 1994

8-Yaşar. E., Hançer, M., Eren, R.H., Çelik, M.S., Kırka Bor Kuyruklarının Elektrokinetik Özellikleri, 6. Ulusal Kil Sempozyumu, s.25-34, 1993