

# DOYGUN ÇÖZELTİLERDE BORAKS FLOTASYONUNUN ANYONİK VE KATYONİK REAKTİFLERLE İNCELENMESİ

## FLOTATION OF BORAX WITH ANIONIC AND CATIONIC COLLECTORS IN SATURATED SOLUTIONS

Mehmet HANÇER <◆>

Yalçın KAYTAZ <»»>

Mehmet Sabri ÇELİK <••>

**Anahtar Sözcükler** Boraks, Flotasyon, Zenginleştirme, Kırka, Bor

### ÖZET

Boraks cevheri ile daha önce yapılmış çalışmalarda boraksın anyonik kollektörlerle çok düşük verimlerde yüzdüğü saptanmıştır. Bu olayın mekanizmasını açıklamak üzere saf boraks ve saf anyonik ve katyonik reaktiflerle bir dizi sistematik mikroflotasyon deneyleri yapılmıştır. Saf boraks doygun çözeltilerde her iki reaktifle de yüzmesine karşın, sisteme % 5 oranında kil ilavesinin bile flotasyon verimini büyük ölçüde azalttığı bulunmuştur. Kilin etki mekanizması slamlam kaplanması şeklinde açıklanmaktadır.

### ABSTRACT

Published studies on flotation of Kırka borax ore reveal that borax floats with very low recoveries. A systematic microflotation study using pure borax in the presence of anionic and cationic collectors has been conducted to understand the mechanism of this phenomenon. It is found that while borax floats with both collectors, it fails to float in the presence of even as low as 5 % clay addition. This deleterious effect is explained in terms of the slime coating effect.

\* Araş. GOT., İTÜ Maden Fakültesi, Ayazaga, İstanbul.

\*\* Doç. Dr., İTÜ Maden Fakültesi, Ayazaga, İstanbul

\*•\* Doç. Dr., İTÜ Maden Fakültesi, Ayazaga, İstanbul

TÜRKİYE XIII. MADENCİLİK KONGRESİ, 1993

## 1. GİRİŞ

Yüksek teknoloji ürünlerinden biri olan bor bileşikleri ülkemiz için önemli hammaddelerden birisidir. Batı Anadolunun Bursa, Kütahya ve Eskişehir il sınırları içinde yer alan bor yatakları Dünya bor rezervlerinin yaklaşık 2/3'ünü teşkil ederler. Bor hammaddeleri ticaretinde ise Türkiye A.B.D.'nin ardından ikinci sırada yer almaktadır. Bugün bor minerallerinden elde edilen bor ürünleri değişik endüstrilerde 1 milyon tonun üzerinde  $B_2O_3$ 'e eşdeğer bir Dünya tüketim pazarı oluşturmuştur (Harben and Dickson, 1985).

Yüzellinin üzerinde bor minerali bilinmesine karşın, ticari önemi olan minerallerden sadece boraks ( $Na-B.Oy.10ILO$ ), kolemanit ( $Ca^{Oy}.Sl^{O}$ ), üleksit ( $NaCaBsOg.^{O}$ ) ve kernit'i ( $Na^{Oy}.^{O}$ ) sayabiliriz. Bunlardan ilk üçü ve özellikle boraks ülkemiz için hayati öneme sahiptir.

Bor minerallerinin zenginleştirilmesinde, yıkama ve dağıtma yöntemi uygulanmakta ve kilin bor minerallerinden uzaklaştırılması ile iri boyutlarda bir ön konsantre elde edilmektedir. Bu işlem sonucunda yaklaşık % 20' lere varan  $B_2O_3$  içerikli 0.2 mm altı ince taneler hiçbir işleme tabi tutulmadan artık barajlarında biriktirilmektedir. İçersinde değerlendirilebilir yüzbinlerce ton bor içeren bu cevher yığınları giderek büyümekte ve hem önemli bir döviz kaybına hem de ciddi boyutlarda çevre kirliliğine neden olmaktadır.

İnce boyutlu bu artıkların verimli bir şekilde kazanılması ancak flotasyon yöntemi ile mümkündür. Özellikle kolemanit flotasyonu hakkında laboratuvar çapında (Yarar, 1985; Çelik ve Ark., 1992) ve endüstriyel boyutta bazı bilgilere sahip olmamıza karşın, boraks flotasyonu ile ilgili çalışmalar sınırlıdır (Aytekin ve Ark., 1988; Sönmez, 1991). Boraks flotasyonu üzerinde literatürde çok az sayıda verilerin olması boraksın doymuş çözeltiler içindeki yüzey ve flotasyon kimyasını belirleyecek çalışmaların karmaşıklığına atfedilebilir. Her ne kadar boraks flotasyonunun şu anda endüstriyel uygulaması mevcut değilse de, -0.2 mm boraks artıklarının flotasyon ile kazanılması için gerekli altyapı çalışmalarına başlanması gerekmektedir.

Aytekin ve Ark., 1988 ve Sönmez, 1991 tarafından çeşitli toplayıcı reaktiflerle yapılan çalışmalar sonucu boraks cevherinin % 35'ten daha fazla verimle yüzmediği saptanmıştır. Bu denli düşük verimlerin elde edilmesinin nedenlerini araştırmak amacıyla mikroflotasyon yöntemi ile saf boraks minerali, saf katyonik ve anyonik reaktifler kullanarak bir dizi sistematik deneyler yapılmıştır. Ayrıca Kırka boraks yatağından alınan saf kil numuneleri ile de aynı şartlarda flotasyon deneyleri yapılarak kilin boraks flotasyonu üzerindeki etkileri incelenmiştir. Elde edilen bu veriler ışığında boraks cevherinin yüzme yeteneğini engelleyen faktörler belirlenerek bazı öneriler sunulmuştur.

## **2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR**

### **2.1. Malzemeler**

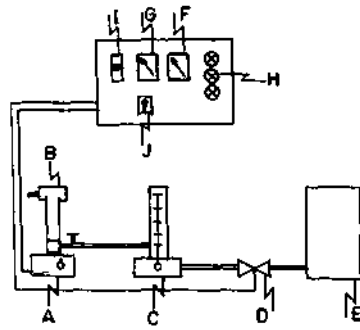
Deneylerde kullanılan saf boraks numunesi Etibank'ın Kırka boraks işletmesinden saf kristaller seçilerek alınmıştır. Numune önce çekiçle kırılmış ve daha sonra kademeli olarak havanda öğütülerek -200 +150 mikron boyut grubu flotasyon deneylerinde kullanılmıştır. Aynı şekilde Kırka boraks yatağından seçilerek alınan saf beyaz ve gri killer önce çekiçle kırılmış ardından su içinde dağıtılarak oda sıcaklığında kurutulmuştur.

Mikroflotasyon deneylerinde Fluka firmasının ürettiği anyonik bir kollektör olan sodyum dodesil sülfat (SDS) ile Kodak firmasının ürettiği katyonik bir kollektör olan dodesil amonyum hidrokloritir (DAH) kullanılmıştır. Aynı zincir boyu olan her iki reaktifin de % 99 saflıkta olduğu üretici firmalarca belirtilmektedir.

Bandırma Asit Borik fabrikasından getirilen % 99.9 saflıktaki boraks deka hidrat ürünü ise doymuş çözeltilerin hazırlanmasında kullanılmıştır. Deneylerde saf su ve pH ayarı için NaOH ve HCl kullanılmıştır.

### **2.2. Yöntemler**

Mikroflotasyon deneyleri, dizaynı ve inşası laboratuvarlarımızda

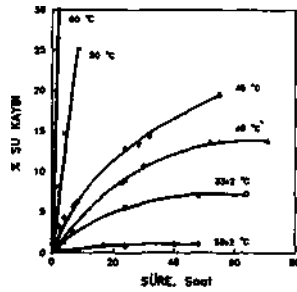


- A: Manyetik Karıştırıcı
- B: Flotasyon Hücresi
- C: Flow Metre
- D: Akış Kontrol Valfi
- E: Azot Tüpü
- F: Karıştırma Süresi Rölesi
- G: Flotasyon Süresi Rölesi
- H: Işıklı Sinyal Lambaları
- I: Sigorta
- J: Açma Kapama Anahtarı

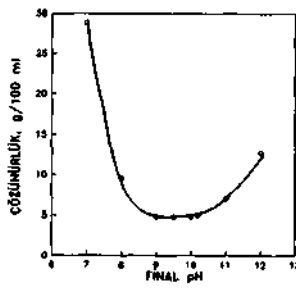
ŞÖCİL 1. Otomatik Kontrollü Mikroflotasyon Ünitesinin Şeması

yapılan otomatik kumandalı bir düzenek ile yapılmıştır. Şekil 1'de görülen düzenek ile kıvam ve flotasyon süreleri otomatik olarak ayarlanarak ortama sabit akımlı gaz verilmektedir. Cam malzemeden imal edilen 25x200 mm boyutlu kolon tipi flotasyon hücresine 50 cm<sup>3</sup>/dak nitrojen gazı ortalama gözenek çapı 16 mikron olan bir cam filtreden geçerek ulaşmaktadır. Manyetik bir karıştırıcı üzerine konan hücre içindeki pülp manyetik bir balık vasıtası ile karıştırılmaktadır. Flotasyon deneyleri 2 gram boraks kullanılarak yapılmıştır. Yüzen ve yüzmeyen fraksiyonlar ayrı ayrı tartılıp oda sıcaklığında kurutular, flotasyon verimleri hesaplanmıştır. Kurutma süresinin fonksiyonu olarak değişik sıcaklıklarda boraksın % kristal su kaybı Şekil 2'de görülmektedir.

Boraksın çözünürlük değerleri sıcaklığın fonksiyonu olarak literatürde verilmektedir (Linke, 1958). Boraksın pH'ya göre çözünürlüğü 25 C sıcaklıkta ise bu çalışmada ilk defa boraks dekahidrat kullanılarak Şekil 3'de görüldüğü gibi elde edilmiştir. Buna göre tampon pH olan 9.3'de boraks minimum çözünürlük sergilemektedir.



ŞİKL 2. Saf Boraksın Zinana ve Sıcaklığa Göre t Kristal Su Kaybı Grafiği



ŞİKL 3. Boraksın 25°C'de pH'ya Bağlı Olarak Çözünürlük Değeri

Elektrokinetik potansiyel ölçümleri mikro işlem donanımlı Zêta Meter 3.0 ünitesi ile yapılmıştır. İnce boyutlu 100 miligram saf kil numunesi 100 ml çözelti içinde 10 dak. karıştırıldıktan sonra alınan numune ile yapılan 10 ölçümün ortalaması alınmıştır. Tüm deneyler 20 ± 2 °C sıcaklıkta yapılmıştır.

### **3. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN SONUÇLARI VE İRDELENMESİ**

#### **3.1. Kıvam Süresinin Flotasyona Etkisi**

Reaktiflerin belirli bir süre içinde mineral yüzeyine adsorplanabilme yeteneği mineralin ve reaktifin özelliklerine bağlıdır. Kimyasal adsorpsiyon sistemlerinde, adsorpsiyon kısa sürelerde gerçekleşirken, fiziksel adsorpsiyon sergileyen sistemlerde ise daha uzun kıvam sürelerine ihtiyaç vardır. Kıvam süresinin diğer bir özelliği de sistemin hidrofobik karakterini belirlemesidir. Boraks/SDS ve Boraks/DAH sistemlerinin kıvam sürelerini belirleyen deney sonuçları Şekil 4'de görülmektedir. Her iki sistemde de yaklaşık 10 dakika kıvam süresi maksimum verim elde etmeye yeterli olmaktadır. Boraks/DAH ölçülemeyen sıfır yük noktası (iep) tampon pH değeri olan 9.3'den oldukça düşüktür. Bu yüzden (-) yüklü olan borax (+) yüklü olan katyonik reaktifle rahatlıkla elektrostatik olarak reaksiyona girebilmektedir, (ii) Tampon pH iyon molekül komplekslerinin oluştuğu pH 10'a yakındır. Bu da aminin bu bölgede yüzey aktivitesini arttırmaktadır ve (iii) Amin bu pH bölgesinde doymuş çözeltinin varlığından dolayı oluşan kritik misel konsantrasyonunu (CMC) daha fazla düşürmekte ve dolayısıyla daha yüzey aktif olmaktadır. Nitekim benzer sonuçlar daha önce yapılan çalışmalarda görülmüştür (Çelik ve Ark., 1992). Bu olayın gerçek mekanizmasını bulabilmek için adsorpsiyon, iep ve yüzey gerilim ölçümlerinin yapılması gerekmektedir.

#### **3.3. pH'nın Flotasyona Etkisi**

Boraks gibi tuz tipi minerallerde flotasyonu kontrol eden önemli parametrelerden birisi de pH'dır. Bor mineralleri pH 9.3 civarında tampon çözelti oluşturduklarından genellikle bu değer altındaki pH'larda flotasyon pH'sının sabit tutulması güçleşmektedir. Şekil 6'da görüldüğü üzere, anyonik bir kollektör olan SDS düşük pH'larda iyi yüzmektedir. Bu davranış pH düştükçe SDS'nin karşıt yüke (+) sahip

boraks yüzeyine elektrostatik çekim mekanizması ile artan miktarda adsorplanması ile açıklanabilir. Benzer sonuçlar kolemanit ile de elde edilmiştir (Çelik ve Ark., 1992; Hançer ve Çelik, 1993).

Katyonik bir kollektör olan amin ise muhtemelen (-) yüklü olan boraks üzerine amin grupları ile yapışarak yüzeyi hidrofobik yapar. Bu durum pH 10'a kadar artarak devam ederken daha yüksek pH'larda iyon moleküler komplekslerin azalması dolayısıyla verim düşmektedir. pH 12'nin üzerinde ise artan hidrofobluk oluşan amin çökeleğinin mineral yüzeyine yapışmasıyla açıklanabilir.

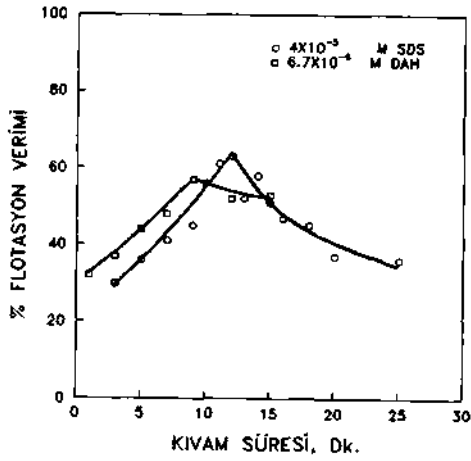
#### **3.4. Kırka Boraks Killerinin Elektrokinetik Özellikleri**

Kırka boraks cevheri önemli oranda değişik killer içermektedir. Bu killer genellikle beyaz ve gri renkler şeklinde görülmektedir. Kırka sistemi beklenen davranışı sergileyerek flotasyon verimleri 10 dak.'dan sonra sabit kalmaktadır. Buna karşılık, Boraks/SDS sistemi 10 dak.'dan sonra ilginç bir davranış sergilemektedir. Şlamın varlığının bu verim düşüşüne neden olmadığı yapılan boyut analizlerinde kanıtlanmıştır. Bu durumu daha kesin açıklamak için adsorpsiyon deneylerinin yapılması gerekmektedir. Müteakip tüm deneylerde 10 dak. kıvam süresi baz olarak alınmıştır.

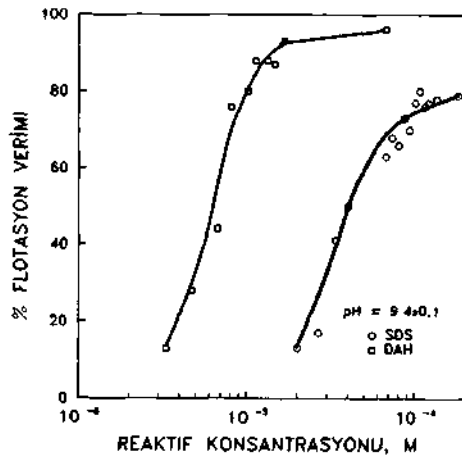
#### **3.2. Beaktif Konsantrasyonunun Flotasyona Etkisi**

SDS ve DAH'ın konsantrasyonlarının değişiminin flotasyon verimine etkileri Şekil 5'de görülmektedir. Görüldüğü gibi katyonik reaktif anyonik reaktife göre yaklaşık 10 misli daha düşük konsantrasyonlarda ve % 100'e varan verimlerle yüzmektedir. Bu durum ilginç ve karmaşık reaksiyonların sergilendiğini vurgulamaktadır. Benzer bulgular halit, silvit/amin sistemleri için bulunmuş ve çeşitli mekanizmalar ileri sürülmüştür (Raman ve Ark., 1968; Schubert, 1988; Yalamanchili ve ark; 1991). Katyonik reaktifin daha iyi yüzmesinin nedenlerini şöyle sıralayabiliriz: (i) Boraksın şu ana kadar boraks yatağından alınan iki çeşit saf kilin pH'ya bağlı olarak elektrokinetik özellikleri Şekil 7'de verilmektedir. Her iki kil de pH'ya bağlı olarak benzer zeta potansiyel değerleri sergilemektedir. Bu killerin ilginç bir özelliği, boraksta olduğu gibi, pH 9.3 civarında tampon bir bölge oluşturmaları ve buna karşılık iep değerleri açısından

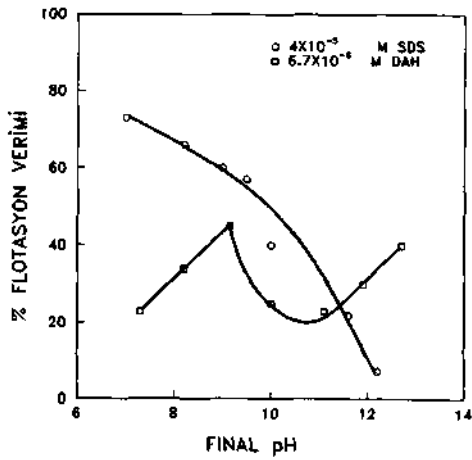
diğer killerden pek farklı olmamalarıdır. Bunun yanısıra pH 9'a kadar çok düşük zeta potansiyel göstermeleri de normal killerden beklenilmeyen diğer ilginç bir davranıştır.



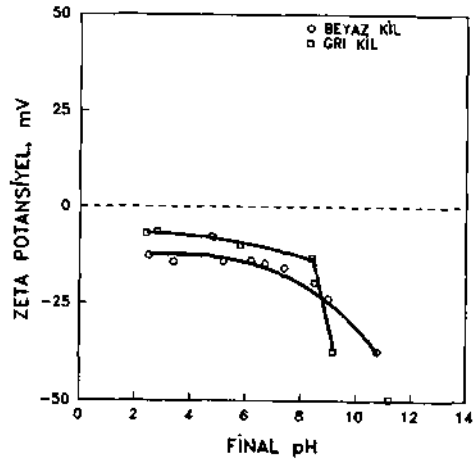
ŞEKİL 4. Kıvam Süresinin Boraksın Flotasyon Verimlerine Etkisi



ŞEKİL 5. Anyonik ve Katyonik Toplayıcı Reaktiflerin Boraksın Flotasyon Verimlerine Etkisi



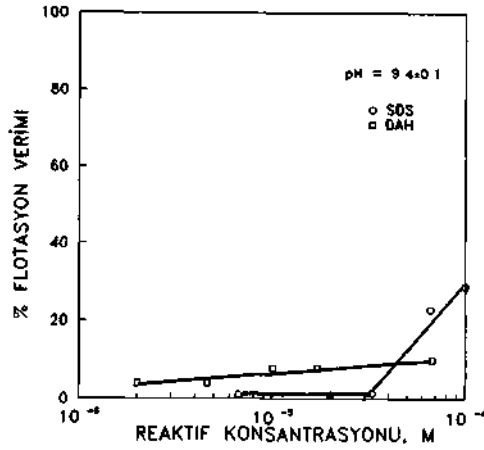
ŞEKİL 6. Boraksın Değişik Toplayıcı Reaktiflerle pH'ya Bağlı Olarak Elde Edilen Flotasyon Verim Değişimi



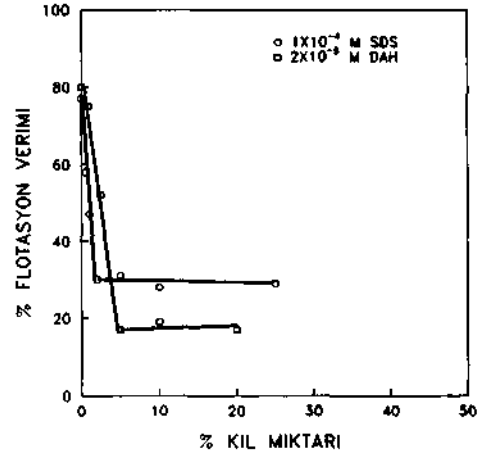
ŞEKİL 7. Beyaz ve Gri Boraks Killerinin pH'ya Göre Zeta Potansiyel Değişimleri

### 3.5. Killerin Flotasyona Etkisi

Daha önce yapılmış çalışmalarda Kırka boraks cevherinin anyonik reaktiflerle % 35'ten fazla verimle yüzdürülemediği olmuştur (Aytekin ve Ark., 1988). Killerin varlığının şlam etkisi gösterebileceği varsayımından hareket ederek beyaz ve gri killerle doymuş çözeltilerde Şekil 8'de sunulan flotasyon deneyleri yapılmıştır. Görüldüğü gibi hem SDS hem de DAH doğal pH'da killeri yüzdürememektedir. Şekil 9 ise yine doymuş çözeltilerde kilin % miktarına bağlı olarak SDS ve DAH için saf boraks flotasyon verim değişimlerini sergilemektedir. Şekil 9'da açıkça görüleceği üzere kilin % 1 oranında varlığı bile flotasyonu düşürmeye, % 10 luk bir kil oranı ise flotasyon verimlerini % 20'lere düşürmeye yetmektedir.



ŞEKİL 8. Doymuş Çözeltilerde Gri Kilin Reaktif Konsantrasyonuna Göre Verim Değişimi



ŞEKİL 9. Gri Kil İlavesinin Boraksın Yüzebilirliğine Etkisi

#### 4. SONUÇ VE ÖNERİLER

1. Katyonik reaktif (DAH), anyonik reaktife (SDS) göre boraksı yaklaşık 10 misli daha düşük konsantrasyonlarda yüzdürebilmektedir.
2. SDS'nin boraksı düşük pH'larda daha iyi yüzdürmesi elektrostatik çekim mekanizmasıyla açıklanmaktadır.
3. Kırka boraks killeri, boraksta olduğu gibi pH 9.3'te tampon bir bölge oluşturmaktadır. Elektrokinetik davranışları ise normal killere daha çok benzemektedir.



4. Değişik killer doymun çözeltilerde hem SDS hem de DAH ile yüzmektedir. Saf boraks doymun çözeltilerde oldukça iyi yüzmesine karşın, % 1 oranında kil ilavesi bile flotasyon verimlerini düşürmeye yetmektedir.

Boraksın flotasyon yeteneğinin kil ilavesi ile büyük ölçüde azalması boraks cevherinin yüzmemesini açıklayan çok önemli bir ipucudur. Bu veriyi değerlendirerek boraks cevherinin flotasyon öncesi mutlaka kilinden siklon tipi bir aygıtla arındırılması flotasyonun başarılı olması için gereklidir. Kilin boraksa yapışma mekanizması her ne kadar negatif yüklü boraks üzerine yapışması ve reaktifin adsorplanması şeklinde önerilebilirse de daha gerçekçi yaklaşımlar için bu sistemde reaktif adsorpsiyonu ve zeta potansiyel ölçümlerinin yapılması gereklidir. Kırka boraks cevheri üzerinde Denver ve kolon hücreleri kullanılarak yapılan çalışmalar devam etmektedir.

Bu çalışma ayrıca, mikroflotasyon yönteminin bu tip flotasyon mekanizmalarının açıklanmasında ne denli isabetli olduğunu vurgulamaktadır.

## **5. TEŞEKKÜR**

Bu çalışmayı destekleyen İTÜ Araştırma Fonu'na ve Etibank'a Teşekkür ederiz.

## **6. KAYNAKLAR**

Aytekin, Y., Lubic, C. ve Yamık, A. 1988; II. Uluslararası Cevher Hazırlama Sempozyum Kitabı, İzmir, s.267-280.

Çelik, M.S., Atak, S. ve Önal, G.', 1992; Flotation of Boron Minerals, SME Preprint 92-187, AIME Yıllık Toplantısı, Phoenix, 1992.

Çelik, M.S., Sağlam, H., Hançer, M., 1992; Activation Mechanisms of Barium Ions in Colemanite Flotation, IV. Uluslararası Cevher Hazırlama Sempozyum Kitabı, Antalya, s.203-212.

Çelik, M.S., Hançer, M., Ateşok, G., Emrulloğlu, F., 1993; Activation Mechanisms of Multivalent Ions in the Flotation of Boron Minerals, Beneficiation of Phosphate Ores, Florida (Yayınlanacak).

Hançer, M. and Çelik, M.S., 1993; Flotation Mechanisms of Boron Minerals, Separation Science and Technology, 1993 (Yayınlanacak).

Harben, P.W. and Dickson, E.M., 1985; Overview of Market Outlook and Economics of Borates, Borates: Economic Geology and Production, Barker, J.M. and Lefond, S.J., Editor, AIME Yayını, New York, s.4-12.

Linke, F., 1958; Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds, 4. Baskı, American Chemical Society, s.820.

Raman, R.J., Fuerstenau, M.C. and Saidel, D.C., 1968; Mechanisms of Soluble Salt Flotation, Kısım I, Trans. AIME, s.56.

Schubert, H., 1988; The Mechanisms of Collector Adsorption on Salt Type Minerals from Solutions Containing High Electrolyte Concentrations", SME Preprint No. 88-89, AIME Yıllık Toplantısı, Phoenix.

Sönmez, E., 1991; Kırka Tıncal Cevheri ve Konsantresinin Zenginleştirme Olanaklarının Araştırılması, Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi.

Yalamanchili, M.R., Kellar, J.J. and Miller, J.D., 1991; Insitu FTIR Intamal Reflection Spectra of Collector Adsorption Phenomena in Soluble Salt Flotation Systems, 17. Uluslararası Cevher Hazırlama Kongre Kitabı, Dresden, Cilt.6, s.131-142.

Yarar, B., 1985; The Surface Chemical Mechanisms of Colemanite-Calcite Separation by Flotation, Borates: Economic Geology and Production, Barker, J.M. and Lefond, S.J., Editor, AIME Yayını, s.221-233.