

T.C.
OSMANGAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KOLEMANİT – REALGAR MİNERALLERİNİN
YÜZEY ÖZELLİKLERİ VE FLOTASYON YÖNTEMİ
İLE ARSENİĞİN KOLEMANİTTEN AYRILMASI

MEHMET SAVAŞ
DOKTORA TEZİ

MADEN MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
DOÇ. DR. SABIHA KOCA

ESKİŞEHİR – 2000

KOLEMANİT - REALGAR MİNERALLERİNİN
YÜZEY ÖZELLİKLERİ
VE
FLOTASYON YÖNTEMİ İLE ARSENİĞİN
KOLEMANİTTEN AYRILMASI

MEHMET SAVAŞ

DOKTORA TEZİ

MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI
CEVHER HAZIRLAMA BİLİM DALI
EYLÜL 2000

**SURFACE PROPERTIES OF COLEMANITE
REALGAR AND SEPARATION OF ARSENIC
FROM COLEMANITE BY FLOTATION**

MEHMET SAVAŞ

PhD THESIS

**MINING ENGINEERING
MINERAL PROCESSING
SEPTEMBER 2000**

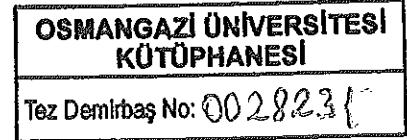
KOLEMANİT - REALGAR MİNERALLERİNİN YÜZEY ÖZELLİKLERİ VE
FLOTASYON YÖNTEMİ İLE ARSENİĞİN KOLEMANİTTEN AYRILMASI

Mehmet SAVAŞ

Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Maden Mühendisliği Ana Bilim Dalında
DOKTORA TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Doç. Dr. Sabiha KOCA

Eylül 2000



Mehmet SAVAŞ'ın DOKTORA tezi olarak hazırladığı "Kolemanit-Realgar Minerallerinin Yüzey Özellikleri ve Flotasyon Yöntemi ile Arseniğin Kolemanitten Ayrılması" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

..... / /

Üye: Prof. Dr. Hüseyin ÖZDAĞ 

Üye: Doç. Dr. Sabiha KOCA 

Üye: Doç. Dr. Nermin GENCE 

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun 13. / 12. / 2000. gün ve 2000.:17.1. sayılı kararıyla onaylanmıştır.


Prof. Dr. M. Selami KILIÇKAYA
Enstitü Müdürü

İÇİNDEKİLER - 1

| | <u>Sayfa</u> |
|---|--------------|
| ÖZET | I |
| SUMMARY | III |
| TEŞEKKÜR | V |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | VI |
| ÇİZELGELER DİZİNİ | XI |
| SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ | XV |
| | |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| | |
| 2. GENEL BİLGİLER | 3 |
| 2.1. Kolemanit | 3 |
| 2.2. Realgar | 7 |
| 2.3. Arayüzlerde Elektriksel Özellikler, Elektriksel Çift Tabaka ve Zeta Potansiyel | 9 |
| 2.3.1. Stern elektriksel çift tabaka modeli | 12 |
| 2.3.2. Sıfır yük noktası, zeta potansiyeli (elektrokinetik potansiyeli) ve zeta potansiyelin ölçülmesi | 14 |
| 2.4. Infrared Spektroskopı | 17 |
| 2.4.1. Infrared spektroskopı ölçümleri | 20 |
| 2.5. Temas Açısı | 21 |
| 2.5.1. Temas açısının ölçülmesi | 23 |
| 2.6. Kolemanitin Zenginleştirilmesi | 27 |
| 2.6.1. Elle ayıklama ile zenginleştirme | 28 |
| 2.6.2. Boyuta göre sınıflandırma ile zenginleştirme | 28 |
| 2.6.3. Mekanik dağıtma ve boyuta göre sınıflandırma ile zenginleştirme | 28 |
| 2.6.4. Gravite yöntemi ile zenginleştirme | 30 |
| 2.6.5. Elektrostatik ayırma ile zenginleştirme | 31 |

İÇİNDEKİLER - 2

| | <u>Sayfa</u> |
|---|--------------|
| 2.6.6. Isıl işlemler ve boyuta göre ayırma ile zenginleştirme | 32 |
| 2.6.7. Manyetik ayırma ile zenginleştirme | 34 |
| 2.6.8. Ultrasonik hareket ile zenginleştirme | 34 |
| 2.6.9. Flotasyon yöntemi ile zenginleştirme | 35 |
| 2.7. Realgarın Zenginleştirilmesi | 36 |
| 2.7.1. Flotasyon yöntemi ile zenginleştirme | 37 |
| 2.7.2. Kalsinasyon yöntemi ile zenginleştirme | 40 |
| 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR | 41 |
| 3.1. Malzeme ve Yöntem | 41 |
| 3.2. Zeta Potansiyel Ölçümleri | 46 |
| 3.2.1. Kolemanit ve realgar minerallerinin elektrokinetik potansiyeline pH in etkisi | 47 |
| 3.2.2. Çeşitli iyonların kolemanit ve realgar minerallerinin elektrokinetik potansiyeline etkisi | 48 |
| 3.2.3. Flotasyon reaktiflerinin, kolemanit ve realgar minerallerinin elektrokinetik potansiyeline etkisi | 54 |
| 3.3. Infrared Spektroskopi Çalışmaları | 61 |
| 3.3.1. Infrared spektroskopi çalışmalarının sonuçları | 61 |
| 3.4. Temas Açısı Ölçümleri | 69 |
| 3.4.1. Temas açısı çalışmalarının sonuçları | 70 |
| 3.5. Flotasyon Çalışmaları | 78 |
| 3.5.1. Saf kolemanit minerali ile yapılan deneyler | 80 |
| 3.5.2. Saf realgar minerali ile yapılan deneyler | 88 |
| 3.5.3. Yapay numuneler ile yapılan deneyler | 96 |
| 3.5.4. Tüvenan cevher ile yapılan deneyler | 100 |

İÇİNDEKİLER - 3

| | <u>Sayfa</u> |
|--|--------------|
| 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA | 104 |
| 4.1. Elektrokinetik Potansiyel Ölçümleri | 104 |
| 4.2. Infrared Spektroskopi Çalışmaları | 106 |
| 4.3. Temas Açısı Ölçümleri | 109 |
| 4.4. Flotasyon Çalışmaları | 110 |
| ÖNERİLER | 114 |
| KAYNAKLAR DİZİNİ | 115 |
| EKLER | 123 |
| ÖZGEÇMİŞ | 142 |

ÖZET

Bu çalışmanın amacı, kolemanitten arsenikli bir mineral olan realgarın, flotasyon yöntemi ile ayrılması olanaklarını araştırmaktır. Bu nedenle her iki mineralin yüzey özellikleri, çeşitli iyonların ve flotasyon reaktiflerinin flotasyona etkisi incelenmiştir.

Emet kolemanit yatağından alınan saf kolemanit ve realgar kristalleri ile elektrokinetik potansiyel ve temas açısı ölçümleri yapılmıştır. Bu iki mineralin flotasyon reaktiflerini adsorplama mekanizmalarını açıklamak için infrared spektroskopı çalışmaları yapılmıştır.

Elektrokinetik potansiyel ölçümleri sonucu; kolemanitin pH 8-12 arasında, realgarın ise pH 6-12 arasında yapılan zeta potansiyel ölçümlerinde sıfır yük noktası görülmeyip her iki mineralde yüzeylerinin negatif olduğu belirlenmiştir.

Çeşitli flotasyon toplayıcılarının ve Na_2SiO_3 'nın varlığında yapılan infrared spektroskopı çalışmalarında realgar minerali için karakteristik adsorpsiyon bantları tespit edilememiş olup, kolemanit minerali için adsorpsiyon bantları tespit edilmiş ve çalışılan reaktiflerin kolemanit minerali yüzeyine adsorpsiyonlarının kimyasal ve fiziksel olabileceği tespit edilmiştir.

Dinamik captive bubble tekniği ile yapılan temas açısı ölçümlerinde; kolemanit mineralinin toplayıcısız $32-34^\circ$, toplayıcı ilavesiyle en fazla $45-47^\circ$ temas açısı değerleri ölçülmüştür. Realgar mineralinin ise, toplayıcısız $26-27^\circ$, toplayıcı ilavesiyle en fazla $58-63^\circ$ temas açısı değerleri ölçülmüştür.

Belirlenen özelliklere göre, her iki minerali birbirinden ayırbilmek için mikroflotasyon deneyleri yapılmıştır.

Flotasyon çalışmalarında; mikroflotasyon yöntemi ile, kolemanit minerali için en iyi toplayıcının % 97.11 flotasyon verimi ile Sodyum Oleat olduğu ve bu toplayıcının varlığında en iyi flotasyon koşulları tespit edilmiştir.

Realgar minerali için ise, en iyi toplayıcının R840 olduğu tespit edilmiş olup, ancak R840'in kolemanit minerali içinde iyi bir toplayıcı olması nedeniyle, seçimliliğin sağlanması için toplayıcı olarak % 83.45 flotasyon verimi ile KAX seçilmiş ve bu toplayıcının varlığında en iyi flotasyon koşulları tespit edilmiştir.

Saf kolemanit ve realgar mineralleri için tespit edilen en iyi koşullarda, miktarca % 0.5 ve % 5 realgar içerikli olarak hazırlanan yapay numuneler ile mikroflotasyon hücresında ve ocaktan alınan % 32.45 B₂O₃ ve 1250 ppm As içerikli tüvenan cevher numunesi ile laboratuvar tipi Denver flotasyon makinesinde deneyler yapılmıştır.

SUMMARY

The purpose of this study is to investigate the possibilities of separating arsenic minerals, mostly realgar, from colemanite minerals. For this purpose, surface properties of these two minerals and the effects of flotation reagents and various ions on flotation were examined.

Electrokinetic potential and contact angle measurements were conducted on pure colemanite and realgar crystallles which were collected from Emet Colemanite deposits. Infrared spectroscopy studies were also carried out in order to determine the adsorption mechanisms of flotation reagents on the two minerals.

In the electrokinetic potential measurements, both colemanite and realgar did not show zpc between pH 8-12 and 6-12 respectively. Both minerals were changed negatively at the studied range.

In the presense of various flotation collectors and Na_2SiO_3 , infrared spectroscopy studies were performed on both minerals and characteristics adsorption bands were not obtained for realgar mineral, but obtained for colemanite mineral. It was determined that the adsorption mechanisms of studied flotation collectors on colemanite could be both pyhsical and chemical.

The contact angle measurement, performed with dynamic captive bubble technique, were determined $32\text{-}34^\circ$ without collectors and as $45\text{-}47^\circ$ with collectors for colemanite while as $26\text{-}27^\circ$ without collectors and as $58\text{-}63^\circ$ with collectors for realgar.

In order to separate these two minerals, microflotation experiments were carried according to predetermined surface properties.

It was determined during the microflotation experiments that sodium oleate was the best collector for colemanite with flotation recovery of 97.11 %.

R840 was determined as the best collector for realgar, nevertheless it was also determined a good collector for colemanite. KAX was therefore choosen as collector and produced 83.45 % flotation on recovery. The optimum flotation conditions were determined in the presence of KAX collector.

Microflotation experiments were also conducted on artifical samples with 0.5 % and 5 % realgar content by weight in a laboratory type of Denver flotation machine using the best conditions obtained for pure colemanite and realgar minerals. Another set of experiments were also performed on the naturel sample collected from open pit with 32.45 % B_2O_3 and 1250 ppm As content.

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmalarımın yönetimini kabul ederek, bana bu tezi hazırlama olanağı sağlayan, çalışmam süresince yapıcı eleştirmeleri ve destekleri ile çalışmalarımı yön veren Sayın hocam Doç.Dr. Sabiha KOCA'ya, öneri ve fikirlerinden yararlandığım Sayın hocam Prof. Dr. Hüseyin ÖZDAĞ'a, Sayın hocam Doç. Dr. Hüseyin KOCA'ya, İ.T.Ü. Maden Fakültesinden Sayın hocam Prof. Dr. M. Sabri ÇELİK'e ve Sivas Cumhuriyet üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümünden Sayın hocam Doç Dr. Meftuni YEKELER'e teşekkür ederim.

Eti Bor A.Ş. Genel Müdürü Sn. Mehmet KAYA'ya, Emet Bor İşletme Müdürü Sn. İsmail MOĞOL'a, daha önceki İşletme Müdürleri Sn. Burhanettin DERELİ ve Sn. Ünal ALINCA'ya, İşletme Müdür yardımcıları Sn. A.Hulusi BALBAĞ ve Sn. Mehmet HANAY'a, Konsantratör Başmühendisi Sn. İbrahim KAYANDAN'a, Açık İşletme Başmühendisi Sn. Neyyir ARIBAŞ ve K.G.S. Başmühendisi Sn. Mehmet BOZKIR'a, Emet Bor İşletmesi Etüt Kontrol, Laboratuvar ve Torna tesviye atölyesi çalışanlarına, çalışmalarımda bana yardımcı olan Araştırma Görevlisi Sn. Halil İPEK ve Sn. Güray YALÇIN'a ve beni sabırla destekleyen aileme teşekkür ederim.

ŞEKİLLER DİZİNİ – 1

| <u>Sekil</u> | <u>Sayfa</u> |
|---|--------------|
| 2.1. Kolemanit mineralinin katı konsantrasyonuna bağlı olarak pH değişimi | 6 |
| 2.2. Stern elektriksel çift tabaka modeli | 13 |
| 2.3. Temas açısı | 22 |
| 2.4. Eğik yüzeyde ölçülen temas açısı | 24 |
| 2.5. Temas açısı ölçümünde kullanılan metodlar | 26 |
| 2.6. Aktarma tamburu | 29 |
| 2.7. Kütüklü yıkayıcı | 29 |
| 2.8. İki pervaneli dağıtıcı | 30 |
| 3.1. Deneylerde kullanılan kolemanit ve realgar kristalleri | 42 |
| 3.2. Mikroelektroforez hücresi | 46 |
| 3.3. Kolemanit ve realgar minerallerinin, saf sudaki, pH'a bağlı zeta potansiyel değişimleri | 47 |
| 3.4. Kolemanit mineralinin, CaCl_2 'ün değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi | 48 |
| 3.5. Realgar mineralinin, CaCl_2 'ün değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi | 49 |
| 3.6. Kolemanit mineralinin, NaCl 'ün değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi | 49 |
| 3.7. Realgar mineralinin, NaCl 'ün değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi | 50 |
| 3.8. Kolemanit mineralinin, BaCl_2 'ün değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi | 50 |
| 3.9. Realgar mineralinin, BaCl_2 'ün değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi | 51 |
| 3.10 Kolemanit mineralinin, Na_2CO_3 'ın değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi | 51 |
| 3.11 Realgar mineralinin, Na_2CO_3 'ın değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi | 52 |

ŞEKİLLER DİZİNİ - 2

| <u>Sekil</u> | <u>Sayfa</u> |
|---|--------------|
| 3.12. Kolemanit mineralinin, Na_2SiO_3 'ın değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi | 52 |
| 3.13. Realgar mineralinin, Na_2SiO_3 'ın değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi | 53 |
| 3.14. Kolemanit mineralinin, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 'ın değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi | 53 |
| 3.15. Realgar mineralinin, As_2O_3 'ın değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi | 54 |
| 3.16. Kolemanit mineralinin, KAX'ın değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi | 55 |
| 3.17. Realgar mineralinin, KAX'ın değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi | 55 |
| 3.18. Kolemanit mineralinin, KEX'ın değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi | 56 |
| 3.19. Realgar mineralinin, KEX'ın değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi | 56 |
| 3.19. Kolemanit mineralinin, R825'in değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi | 57 |
| 3.20. Realgar mineralinin, R825'in değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi | 57 |
| 3.21. Kolemanit mineralinin, R840'in değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi | 57 |
| 3.22. Kolemanit mineralinin, R840'in değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi | 58 |
| 3.23. Realgar mineralinin, R840'in değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi | 58 |
| 3.24. Kolemanit mineralinin, Na-Oleat'ın değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi | 59 |

ŞEKİLLER DİZİNİ - 3

| <u>Sekil</u> | <u>Sayfa</u> |
|--|--------------|
| 3.25. Realgar mineralinin, Na-Oleat'ın değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi | 59 |
| 3.26. Kolemanit mineralinin, Armac-T'nin değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi | 60 |
| 3.27. Realgar mineralinin, Armac-T'nin değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi | 60 |
| 3.28. Kolemanitin infrared spektrumu | 62 |
| 3.29. KAX'ın infrared spektrumu | 62 |
| 3.30. KEX'in infrared spektrumu | 63 |
| 3.31. R825'in infrared spektrumu | 63 |
| 3.32. R840'in infrared spektrumu | 64 |
| 3.33. Na-Oleat'ın infrared spektrumu | 64 |
| 3.34. Armac-T'nin infrared spektrumu | 65 |
| 3.35. Na_2SiO_3 'nın infrared spektrumu | 65 |
| 3.36. $\text{pH} = 9.37$ de 10^{-1} M KAX ile karıştırılmış kolemanitin infrared spektrumu | 66 |
| 3.37. $\text{pH} = 9.24$ de 10^{-1} M KEX ile karıştırılmış kolemanitin infrared spektrumu | 66 |
| 3.38. $\text{pH} = 9.42$ de % 1'lik R825 ile karıştırılmış kolemanitin infrared spektrumu | 67 |
| 3.39. $\text{pH} = 9.32$ de % 1'lik R840 ile karıştırılmış kolemanitin infrared spektrumu | 67 |
| 3.40. $\text{PH} = 9.36$ da 10^{-1} M Na-Oleat ile karıştırılmış kolemanitin infrared spektrumu | 68 |
| 3.41. $\text{PH} = 8.40$ da % 1'lik Armac-T ile karıştırılmış kolemanitin infrared spektrumu | 68 |
| 3.42. $\text{PH} = 9.24$ de 10^{-1} M Na_2SiO_3 ile karıştırılmış kolemanitin infrared spektrumu | 69 |

ŞEKİLLER DİZİNİ - 4

| <u>Sekil</u> | <u>Sayfa</u> |
|--|--------------|
| 3.43. Kolemanit ve realgar mineralerinin, saf sudaki pH'a göre temas açıları | 70 |
| 3.44. Kolemanit mineralinin, KAX'ın değişik konsantrasyonlarında pH'a göre temas açısı | 71 |
| 3.45. Kolemanit mineralinin, KEX'ın değişik konsantrasyonlarında PH'a göre temas açısı | 71 |
| 3.46. Kolemanit mineralinin, R825'in değişik konsantrasyonlarında pH'a göre temas açısı | 72 |
| 3.47. Kolemanit mineralinin, R840'ın değişik konsantrasyonlarında pH'a göre temas açısı | 72 |
| 3.48. Kolemanit mineralinin, Na-Oleat'ın değişik konsantrasyonlarında pH'a göre temas açısı | 73 |
| 3.49. Kolemanit mineralinin, Armac-T'nin değişik konsantrasyonlarında pH'a göre temas açısı | 73 |
| 3.50. Kolemanit mineralinin, Na_2SiO_3 'nın değişik konsantrasyonlarında pH'a göre temas açısı | 74 |
| 3.51. Realgar mineralinin, Na_2SiO_3 'nın değişik konsantrasyonlarında pH'a göre temas açısı | 74 |
| 3.52. Realgar mineralinin, KAX'ın değişik konsantrasyonlarında PH'a göre temas açısı | 75 |
| 3.53. Realgar mineralinin, KEX'ın değişik konsantrasyonlarında pH'a göre temas açısı | 75 |
| 3.54. Realgar mineralinin, R825'in değişik konsantrasyonlarında pH'a göre temas açısı | 76 |
| 3.55. Realgar mineralinin, R840'ın değişik konsantrasyonlarında pH'a göre temas açısı | 76 |
| 3.56. Realgar mineralinin, Na-Oleat'ın değişik konsantrasyonlarında pH'a göre temas açısı | 77 |

ŞEKİLLER DİZİNİ – 5

| <u>Sekil</u> | <u>Sayfa</u> |
|---|--------------|
| 3.57. Realgar mineralinin, Armac-T'nin değişik konsantrasyonlarında pH'a göre temas açısı | 77 |
| 3.58. Deneylerde kullanılan mikroflotasyon hücresi | 78 |
| 3.59. Mikroflotasyon devresinin görünüşü | 79 |
| 3.60. Flotasyonda kullanılan flowmetrenin kalibrasyon eğrisi | 79 |
| 3.61. Kolemanit mineralinin flotasyon görünüşü | 80 |
| 3.62. Kolemanit mineralinin değişik toplayıcılarda flotasyon verim değişimi .. | 81 |
| 3.63. Kolemanit'in değişik katı oranlarında flotasyon verim değişimi | 82 |
| 3.64. Kolemanit'in değişik Na-Oleat miktarlarında flotasyon verim değişimi .. | 83 |
| 3.65. Kolemanit mineralinin değişik pH'larda flotasyon verim değişimi | 84 |
| 3.66. Kolemanit mineralinin değişik BaCl ₂ .2H ₂ O miktarlarında flotasyon verim değişimi | 85 |
| 3.67. Kolemanit'in değişik kıvam sürelerinde flotasyon verim değişimi | 86 |
| 3.68. Kolemanit'in değişik flotasyon sürelerinde flotasyon verim değişimi | 87 |
| 3.69. Realgar mineralinin flotasyon görünüşü | 88 |
| 3.70. Realgar mineralinin değişik toplayıcılarda flotasyon verim değişimi | 89 |
| 3.71. Realgar mineralinin değişik katı oranlarında flotasyon verim değişimi .. | 90 |
| 3.72. Realgar'ın değişik KAX miktarlarında flotasyon verim değişimi | 91 |
| 3.73. Realgar mineralinin değişik pH'larda flotasyon verim değişimi | 92 |
| 3.74. Realgar'ın değişik gazyağı miktarlarında flotasyon verim değişimi | 93 |
| 3.75. Realgar'ın değişik kıvam sürelerinde flotasyon verim değişimi | 94 |
| 3.76. Realgar'ın değişik flotasyon sürelerinde flotasyon verim değişimi | 95 |

ÇİZELGELER DİZİNİ – 1

| <u>Cizelge</u> | <u>Sayfa</u> |
|---|--------------|
| 3.1. Kolemanit kristalinin kimyasal analizi | 43 |
| 3.2. Realgar kristalinin kimyasal analizi | 43 |
| 3.3. Kolemanit mineralinin boyut dağılım sonuçları | 44 |
| 3.4. Realgar mineralinin boyut dağılım sonuçları | 45 |
| 3.5. % 0.5 realgar içerikli numune ile yapılan kolemanit yüzdürme deneyi ... | 97 |
| 3.6. % 0.5 realgar içerikli numune ile yapılan realgar yüzdürme deneyi | 97 |
| 3.7. % 5 realgar içerikli numune ile yapılan kolemanit yüzdürme deneyi | 98 |
| 3.8. % 5 realgar içerikli numune ile yapılan realgar yüzdürme deneyi | 99 |
| 3.9. 1 kg/ton Na ₂ SiO ₃ varlığında kolemanit yüzdürme deneyi | 101 |
| 3.10. 2 kg/ton Na ₂ SiO ₃ varlığında kolemanit yüzdürme deneyi | 101 |
| 3.11. 1 kg/ton Na ₂ SiO ₃ varlığında realgar yüzdürme deneyi | 102 |
| 3.12. 2 kg/ton Na ₂ SiO ₃ varlığında realgar yüzdürme deneyi | 103 |
| 3.13. Bazı ksantatların adsorpsiyon bantları | 106 |
| 4.1. Kolemanit mineralinin saf sudaki pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi ... | 123 |
| 4.2. Realgar mineralinin saf sudaki pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi | 123 |
| 4.3. Kolemanit mineralinin CaCl ₂ 'ün değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi | 124 |
| 4.4. Realgar mineralinin CaCl ₂ 'ün değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi | 124 |
| 4.5. Kolemanit mineralinin NaCl'ün değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi | 124 |
| 4.6. Realgar mineralinin NaCl'ün değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi | 125 |
| 4.7. Kolemanit mineralinin BaCl ₂ 'ün değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi | 125 |
| 4.8. Realgar mineralinin BaCl ₂ 'ün değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi | 125 |

ÇİZELGELER DİZİNİ – 2

| <u>Cizelge</u> | <u>Sayfa</u> |
|--|--------------|
| 4.9. Kolemanit mineralinin Na_2CO_3 'ın değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi | 126 |
| 4.10. Realgar mineralinin Na_2CO_3 'ın değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi | 126 |
| 4.11. Kolemanit mineralinin Na_2SiO_3 'ın değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi | 126 |
| 4.12. Realgar mineralinin Na_2SiO_3 'ın değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi | 127 |
| 4.13. Kolemanit mineralinin $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 'ın değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi | 127 |
| 4.14. Realgar mineralinin As_2O_3 'ın değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi | 127 |
| 4.15. Kolemanit mineralinin KAX'ın değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi | 128 |
| 4.16. Kolemanit mineralinin R840'ın değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi | 128 |
| 4.17. Realgar mineralinin R840'ın değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi | 128 |
| 4.18. Kolemanit mineralinin Na-Oleat'ın değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi | 129 |
| 4.19. Realgar mineralinin Na-Oleat'ın değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi | 129 |
| 4.20. Realgar mineralinin R825'ın değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi | 129 |
| 4.21. Kolemanit mineralinin R840'ın değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi | 130 |
| 4.22. Realgar mineralinin R840'ın değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi | 130 |

ÇİZELGELER DİZİNİ – 3

| <u>Cizelge</u> | <u>Sayfa</u> |
|--|--------------|
| 4.23. Kolemanit mineralinin Na-Oleat'ın değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi | 130 |
| 4.24. Realgar mineralinin Na-Oleat'ın değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi | 131 |
| 4.25. Kolemanit mineralinin Armac-T'nin değişik konsantrasyonlarında pH'a Bağlı zeta potansiyel değişimi | 131 |
| 4.26. Realgar mineralinin Armac-T'nin değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi | 131 |
| 4.27. Kolemanit ve realgar minerallerinin saf sudaki pH'a göre temas açıları . | 131 |
| 4.28. Kolemanit mineralinin KAX'ın değişik konsantrasyonlarında pH'a göre temas açısı | 132 |
| 4.29. Kolemanit mineralinin KEX'ın değişik konsantrasyonlarında PH'a göre temas açısı | 132 |
| 4.30. Kolemanit mineralinin R825'in değişik konsantrasyonlarında pH'a göre temas açısı | 132 |
| 4.31. Kolemanit mineralinin R840'ın değişik konsantrasyonlarında pH'a göre temas açısı | 133 |
| 4.32. Kolemanit mineralinin Na-Oleat'ın değişik konsantrasyonlarında pH'a göre temas açısı | 133 |
| 4.33. Kolemanit mineralinin Armac-T'nin değişik konsantrasyonlarında pH'a göre temas açısı | 133 |
| 4.34. Kolemanit mineralinin Na_2SiO_3 'ın değişik konsantrasyonlarında pH'a göre temas açısı | 134 |
| 4.35. Realgar'ın, Na_2SiO_3 'ın değişik konsantrasyonlarında pH'a göre temas açısı | 134 |
| 4.36. Realgar'ın, KAX'ın değişik konsantrasyonlarında pH'a göre temas açısı | 134 |
| 4.37. Realgar'ın, KEX'ın değişik konsantrasyonlarında PH'a göre temas açısı | 135 |
| 4.38. Realgar'ın, R825'in değişik konsantrasyonlarında pH'a göre temas açısı | 135 |

ÇİZELGELER DİZİNİ – 4

| <u>Cizelge</u> | <u>Sayfa</u> |
|--|--------------|
| 4.39. Realgar'ın, R840'ın değişik konsantrasyonlarında pH'a göre temas açısı | 135 |
| 4.40. Realgar mineralinin Na-Oleat'ın değişik konsantrasyonlarında pH'a göre temas açısı | 135 |
| 4.41. Realgar mineralinin Armac-T'nin değişik konsantrasyonlarında pH'a göre temas açısı | 136 |
| 4.42. Kolemanit mineralinin değişik toplayıcılarda flotasyon verim değişimi .. | 136 |
| 4.43. Kolemanit'in değişik katı oranlarında flotasyon verim değişimi | 136 |
| 4.44. Kolemanit'in değişik Na-Oleat miktarlarında flotasyon verim değişimi .. | 137 |
| 4.45. Kolemanit mineralinin değişik pH'larda flotasyon verim değişimi | 137 |
| 4.46. Kolemanit mineralinin değişik BaCl ₂ .2H ₂ O miktarlarında flotasyon verim değişimi | 137 |
| 4.47. Kolemanit'in değişik kıvam sürelerinde flotasyon verim değişimi | 138 |
| 4.48. Kolemanit'in değişik flotasyon sürelerinde flotasyon verim değişimi | 138 |
| 4.49. Realgar mineralinin değişik toplayıcılarda flotasyon verim değişimi .. | 138 |
| 4.50. Realgar mineralinin değişik katı oranlarında flotasyon verim değişimi ... | 139 |
| 4.51. Realgar'ın değişik KAX miktarlarında flotasyon verim değişimi | 139 |
| 4.52. Realgar mineralinin değişik pH'larda flotasyon verim değişimi | 139 |
| 4.53. Realgar'ın değişik gazyağı miktarlarında flotasyon verim değişimi | 140 |
| 4.54. Realgar'ın değişik kıvam sürelerinde flotasyon verim değişimi | 140 |
| 4.55. Realgar'ın değişik flotasyon sürelerinde flotasyon verim değişimi | 140 |
| 4.54. Realgar'ın değişik kıvam sürelerinde flotasyon verim değişimi | 141 |
| 4.55. Realgar'ın değişik flotasyon sürelerinde flotasyon verim değişimi | 141 |

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ZPC : Sıfır Yük Noktası

IEP : Eş Yük Noktası

PDİ : Potansiyel belirleyen İyonlar

SDS : Sodyum Dodesil Sülfat

ζ : Elektrokinetik (Zeta) Potansiyeli

Ψ : Stern Potansiyeli

U : Tanenin Hareketliliği ($\mu . \text{sn}^{-1} . \text{cm} . \text{volt}^{-1}$)

η : Sıvının viskozitesi

ν : Dalga sayısı (cm^{-1})

θ : Temas Açısı (derece)

& : Yüzey Gerilimi

W : Adhezyon kuvveti

1. GİRİŞ

Çeşitli endüstri dallarının ana hammadelerinden olan bor mineralleri Türk madencilik sektörünün en önemli ihracat maddelerindendir. Dünya bor rezervlerinin yaklaşık % 80'ine sahip olan Türkiye üretim bakımından ABD'den sonra ikinci sıradadır. Ülkemiz gerek kalite, gerekse miktar bakımından dünyanın en zengin yataklarına sahip olmasına rağmen bor ürünleri ile rafine bor bileşiklerinin üretimi, ticareti açısından olması gereken düzeyde değildir. Bütün bu nedenlerden dolayı bor mineralleri rezervinin en verimli şekilde değerlendirilmesi çok önemlidir.

Türkiye'de; özellikle deri sanayiinde % 30'luk arseniğin kullanılması, sedimanter arseniğin ekonomik olarak elde edilebileceği bir yerin olmaması ve tüketimin hemen hemen tamamının ithal edilmesi gibi nedenlerden dolayı Emet arsenikleri önemli olmaktadır. Ayrıca, kolemanit tüketicilerinin arseniği zararlı bileşen olarak görmeleri kil ve cevherden arseniğin ayrılması için yeterli nedendir.

Kolemanit, en önemli bor minerallerinden biridir. Kolemanit içerisindeki arsenikli bileşikler kullanımda çeşitli problemler yaratmaktadır. Kolemanitin endüstrideki genel kullanımında % 0.01-0.02 As₂O₃ kabul edilebilir bir oran olmasına rağmen, Borik Asit üretiminde, elektronik ve tıp sanayiinde kullanımında kabul edilebilir değer % 0.003 As₂O₃ içeriğinden fazla değildir. Bunların yanında arseniğin zehirli bir madde olması nedeniyle çevre ve insan sağlığı açısından da önemli olmaktadır (Seval, 1976; Rychnova, 1983).

Bor ve arsenikli bileşiklerin flotasyon ve elektrokinetik özellikleri hakkında çok fazla literatür bulunmamaktadır (Köse ve diğerleri, 1983 ve 1988; Yarar, 1971; Çelik ve diğerleri, 1993 ve 1994; Özkan ve diğerleri, 1993). Bu nedenle kolemanit ve arsenikli bileşiklerin yüzey özelliklerinin araştırılması ve ayrılma şartlarının belirlenmesi, yılda 550000 ton tuvenan kolemanit cevheri işleyen ve 100000 ton/yıl üretim kapasiteli borik asit tesisi kurma çalışmalarını sürdürten Eti Bor A.Ş. Genel Müdürlüğü Emet Bor İşletmesi için faydalı olacaktır.

Emet bölgesi kolemanit yatakları yaklaşık % 0.1-5 arasında arsenikli bileşikler içermektedir. Bu arsenikli bileşikler, realgar ve orpiment mineralleri şeklinde bulunmaktadır (Köse ve diğerleri, 1983).

Bu çalışmada kolemanit ve arsenik bileşiği olan realgarın elektrokinetik özelliklerinin, potansiyel belirleyen iyonlarının (pdi) ve değişik flotasyon reaktiflerindeki elektrokinetik özellikleri belirlenmiştir. Daha sonra bu iki mineralin temas açısı ölçümleri, infrared spektroskopi ile adsorpsiyon mekanizmaları ve flotasyon ile birbirlerinden ayrılma şartları araştırılmıştır. Doğal numuneler ile de flotasyon çalışmaları denenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

Flotasyon uygulamasının asıl nedeni minerallerin seçimli olarak yüzdürülmeleridir. Yüzdürme işlemi öncesi, mineral çözelti ara yüzeyinde meydana gelen ve seçimliliğin yaratılmasının temelini oluşturan fizikokimyasal olaylar incelenmiş olup; bu bölümde kolemanit, realgar ve zenginleştirilmeleri, ara yüzeylerdeki fizikokimyasal olaylar, infrared spektroskopi ve temas açısı hakkında bilgiler verilmiştir.

2.1. Kolemanit

Kolemanit bir bor mineralidir. Bor elementi periyodik sistemin 5. elementidir, kütte numarası 10 ve 11 olan iki izotropu vardır. Doğada element olarak bulunmaz. Alkali boratlar veya borik asit şeklinde maden yatağı oluşturur. Önemli fiziksel özellikleri şöyledir;

| | | |
|---------------------------------|---|--------|
| Atom Ağırlığı | : | 10.811 |
| Yoğunluk (gr/cm ³) | | |
| - Sıvı | : | 2.08 |
| - Amorf | : | 2.30 |
| - Kristal | : | 2.46 |
| Sertlik (Mohs) | : | 7.33 |
| Ergime Noktası (°C) | : | 2190 |
| Kaynama Noktası (°C) | : | 3660 |

Bor'un kimyasal özellikleri yapısına ve tane boyutuna göre değişir. Amorf bor bir çok kimyasal madde ile kolayca reaksiyona girer. Kristal yapıdaki bor ise amorf bor'a göre daha zor reaksiyona girer. Bor, metaller ve metal oksitlerle boridleri, karbonla borkarpiti, azotla bornitriti, halojenürlerle borhalidleri oluşturur. Yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyonu sonucu borik asit, 1000 °C'nin üzerindeki sıcaklıkta oksijen ile reaksiyonu sonucu bor oksit oluşur (Boztepe, 1988).

Volkanik buharlardaki halojenürler halindeki bor yoğunlaşarak borik asite dönüşür. Borik asit göl sularına karıştığında, uygun şartlarda kalsiyum ve sodyum bikarbonat ile reaksiyona girerler. Meydana gelen bileşigin çökelmesi suretiyle primer boratlar oluşur. Inyoit, hidroborasit gibi primer minerallerin Ca^{+2} iyonu ile reaksiyona girmesi sonucunda ise sekonder borat olan kolemanit minerali oluşur (Helvacı and Firman, 1985).

Kolemanit mineralinin bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri aşağıda verilmiştir;

| | |
|--------------------|--|
| Kimyasal Bileşimi | : $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ |
| Kimyasal Yapısı | : % 50.9 B_2O_3 % 27.2 CaO % 21.9 H_2O |
| Kristal Yapısı | : Monoklinik |
| Kristal Biçimi | : Çoğunlukla eş boyutlu ve kısa prizmatik kristalli, masif, kompakt, tanesel. |
| Sertlik | : 4 - 4.5 |
| Dilinim | : { 010 } |
| Renk ve Şeffaflık | : Renksiz, Beyaz; Şeffaf - yarı şeffaf. |
| Çizgi Rengi | : Beyaz |
| Ayrıcı Özellikleri | : Kristal formu, mükemmel dilinimi, diğer boratlardan daha sert olması. |
| Bulunuşu | : Kurak iklim bölgelerindeki playa ve tuz göllerinde boraks ile birlikte oluşur. |

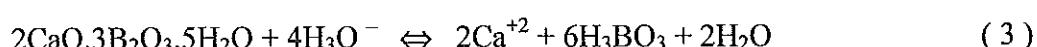
Kolemanit HCl ve H_2SO_4 'de H_3BO_3 teşekkülü ile çözülür. Değerli mineral olarak gözlenen kolemanit genelde işinsal bazende küresel doku göstermekte olup gang minerallerine nazaran daha iri boyuttadır (Boztepe, 1988).

Kolemanit cevher olarak çeşitli şekillerde bulunur. İriliği, kil içinde ince kristal toplulukları halinden yarımetre çapındaki nodül büyüğünü kadar değişir. En çok rastlanan şekilleri işinsal yapılı nodüller, masif granüler kolemanit, kil matriksinde

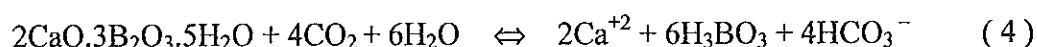
ışınsal olarak dağılmış kristaller, nodülleri saran lifli tabakalardır. En yaygın şekiller ise nodüllerdir. Küçük nodüllerin küresel, daha iri nodüllerin oval olanlarına daha sık rastlanır. Kolemanitin, gang minerallerinin; kalsit, muskovit, realgar, orpiment ve kil mineralleri olduğu tespit edilmiştir (Helvacı, 1989).

Kolemanit mineralinin çözünürlüğü; Bor minerallerinin hemen hemen tümü sulu çözeltilerde pH = 9.3 civarında tampon özellik gösterirler. İlk pH'sı 3 ile 10 arasında bor minerali içeren çözeltilerin nihai pH'sının 9.3 civarında olduğu bulunmuştur (Yarar, 1978; Çelik ve diğerleri, 1993).

Kolemanit kristal yapısında Ca^{+2} içeren hidrate bir bor mineralidir. Atmosferdeki CO_2 ile reaksiyona girdiğinde aşağıdaki ürünler oluşur (Çelik ve diğerleri, 1993).

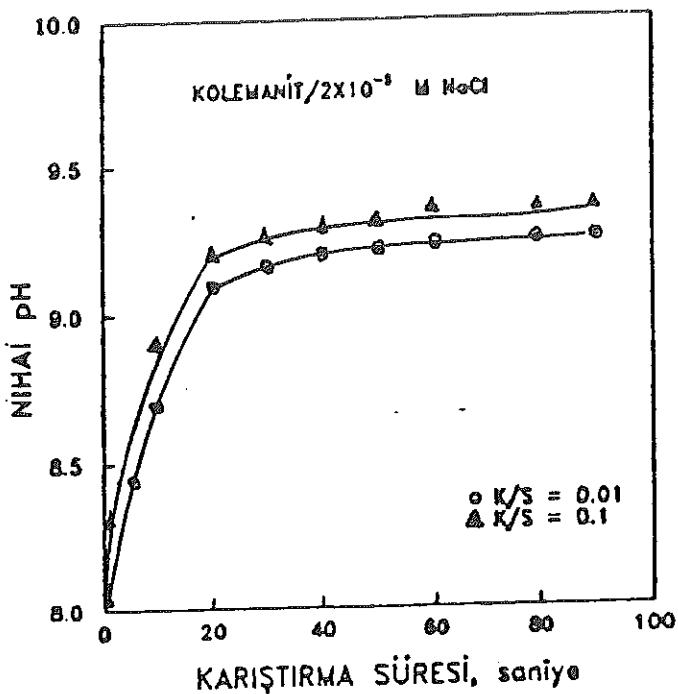


ve toplam reaksiyon:



Genel olarak bor mineralleri su içerisinde konulduğularında pH=9.3'te tampon çözelti oluştururlar. Kolemanit minerali, Şekil 2.1 de görüldüğü üzere katı konsantrasyonuna bağlı olarak 30 saniye gibi kısa bir sürede denge pH'sına ulaşmaktadır (Çelik ve diğerleri, 1993; Çelik ve Hançer, 1993).

Kolemanit için, kalsiyum konsantrasyonundan gidilerek elde edilen çözünürlük değerleri 20 °C de 0.81 gr/lt dir (Çelik ve diğerleri, 1994). Kolemanitin çözünürlüğü teorik olarak yaklaşık 0.8 – 1.0 gr/lt olarak bilinmektedir (Özkan ve diğerleri, 1993).



Şekil 2.1. Kolemanit mineralinin katı konsantrasyonuna bağlı olarak pH değişimi

Kolemanitin kullanım alanları; Kullanım alanları çok geniş olup, sanayiinin hemen hemen bütün dallarında bir şekilde kullanılmaktadır. En yaygın olarak kullanılan sanayilere bakarsak;

Fiberglass, cam, emaye ve kaplama sanayii: Normal bir cam fiberglass dönüştürüldüğünde yüzey alanı artar. Boratlar bu aşamada akışkanlaştırcılardan dolayı oluşacak çözünmeyi engellemek suretiyle, malzemenin dayanıklılığını sağlamak için katılırlar. Camlarda ise termal genleşme kapasitesini artırmak ve camı ısıya dayanıklı hale getirmek için cam hamuruna borat ilavesi yapılmaktadır. Seramik kaplamaları ve emaye yada porselen sırlarında ise boratlar bir akışkanlaştırıcı görevi yaparlar. Sır malzemesine üretim esnasında sağlanan özellikler düşük ergime sıcaklığı, düşük yüzey gerilimi ve düşük termal genleşmedir. Bunlar sır malzemesinin daha düşük sıcaklıklarda ve daha kolay ergimesini sağladıkları için üretim maliyetinde bir düşme sağlarlar. Boratların miktarı, silis ve alkaliler gibi bileşime giren diğer elemanların miktarına göre ayarlanır.

Sabun ve deterjan sanayii: Boratlar evlerde yada endüstride kullanılan sabun ve deterjanların yapısında yumuşatıcı bir katkı maddesi olarak, temizlik mamüllerine ise beyazlatıcı özelliği ve aktif bir oksijen kaynağı görevi yapması sebebi ile katılırlar.

Diğer kullanımlar: Ateşe dayanıklı malzeme, tarım, nükleer uygulamalar, metalurjik uygulamalar, tekstil, kozmetik, fotoğrafçılık, boyalar gibi kullanım alanları vardır.

2.2. Realgar

Realgar bir arsenik minerali olup, çoğunlukla diğer bir arsenik minerali olan orpiment ile beraber bulunurlar. Realgar (AsS) % 70.1 As ve % 29.9 S içerir. Orpiment (As_2S_3) ise % 61 As ve % 39 S içerir. Doğada en çok realgar, orpiment ve arsenopirit (FeAsS) olarak rastlanan arsenik genellikle kompleks bakır, kurşun, çinko, altın, gümüş, nikel ve antimuan üretimleri sırasında bir yan ürün olarak elde edilmektedir. Genel olarak arsenik, demir sülfitleri, kil mineralleri ve organik madde halinde şeyl ve killer içinde bulunur. Kil ve tuf analizlerinde arseniğin MgO , TiO_2 , FeO_3 , P_2O_5 ve H_2O ile doğrudan ilgili olduğu ve montmorillonit killeri içinde adsorbe olduğu görülmüştür (Köse ve diğerleri, 1983).

Arseniğin kil ve tuf numuneleri içinde, kükürt ile bağlantılı olması, onun kükürt ile realgar ve orpiment gibi sülfitler halinde yakın ilgisi olduğunu göstermektedir. Realgar, genellikle kuvars, kalsit ve orpiment eşliğinde, sürekli biçimde kan kırmızımsı renkte kütleler halinde görüldüğü gibi, arsenikli kernikovitle emprenye edilmiş killi şistler içerisinde küçük birikimler, ara killi ve damarcıklar halinde görünür. Realgar daha nadir olarak, kolemanit kristalleri, yumrular ve boşlukların tepesinde kristal agregatlar halinde bulunur. Bu realgar kristallerinin uzunlukları 2 cm'yi geçebilir. Aynı zamanda realgar sık sık çok ince kristaller halinde yalnızca kolemanit veya diğer borat kristalleri ile beraber bulunur. Realgar ve orpiment taşıyan kolemanit yumrularına çok sık rastlanır. Borat zonundaki killer, içinde bulundukları realgar ve orpiment yüzünden genellikle turuncu ve kırmızı renkli olabilir (Helvacı and Firman, 1985).

Realgar mineralinin bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri aşağıda verilmiştir;

| | |
|---------------------|--|
| Kimyasal Bileşimi | : AsS |
| Kristal Sistemi | : Monoklinik |
| Kristal Biçimi | : Kısa prizmatik kristalli C ekseni yönünde dilime sahip, genellikle masif, kompakt ve ince taneli. |
| İkizlenme | : { 100 } üzerinde kontakt ikizleri olağan. |
| Sertlik | : 1.5 - 2 |
| Özgül Ağırlık | : 3.56 - 3.59 |
| Dilinim | : { 010 } belirgin. |
| Renk ve Şeffaflık | : Koyu kırmızı - portakal kırmızısı, şeffaf - yarı şeffaf. |
| Çizgi Rengi | : Turuncu - Kırmızı |
| Parlaklık | : Reçine parlaklığı. |
| Ayrırcı Özellikleri | : Tipik kırmızı rengi, düşük sertliği ve reçine parlaklığı ile karakteristiktir. |
| Bulunuşu | : Realgar, kurşun, gümüş ve altın içeren damarlarda orpiment ve diğer arsenik mineralleri ile birlikte bulunur. Volkano-sedimanter yataklarda da oluşabilir. |

Orpiment mineralinin bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri aşağıda verilmiştir;

| | |
|-------------------|---|
| Kimyasal Bileşimi | : As ₂ S ₃ |
| Kristal Sistemi | : Monoklinik |
| Kristal Biçimi | : Kısa prizmatik, C ekseni yönünde uzunlaşmasına gelişmiş, genellikle yapraklanmalı, birbirine paralel dizilmiş kristal demetleri halindedir. Tanesel yada toz agregatlar halinde de bulunur. |
| İkizlenme | : { 100 } düzlemi üzerinde olağan. |
| Sertlik | : 1.5 - 2 |
| Özgül Ağırlık | : 3.49 - 3.52 |
| Dilinim | : { 010 } mükemmel. |

| | |
|---------------------|--|
| Renk ve Şeffaflık | : Parlak sarı - turuncudan limon sarısına yada kahverengimsi sariya kadar değişir. Şeffaf - yarı şeffafdır. |
| Çizgi Rengi | : Soluk sarı. |
| Parlaklılık | : Sakızımsı, reçinemsi, dilinim yüzeyleri boyunca inci parlaklığında. |
| Ayırıcı Özellikleri | : Sarı rengi, mükemmel dilinimi, dilinim yüzeyleri boyunca gözlenen inci parlaklığı. |
| Bulunuşu | : Düşük sıcaklıklarda hidrotermal damarlarda ve sıcak su kaynaklarında oluşur. Genellikle realgar ve stibnit ile birlikte bulunur. |

Arseniğin kullanım alanları; Arseniğin en çok kullanıldığı alanların başında tarım sektörü gelmekte ve bu sektördeki toplam kullanımın % 70'i de pamuk üretiminde gerçekleştirilmektedir. Bu sektörde arsenik, Monosodium Methane Arsenate (MSMA), Disodium Methane Arsenate (DSMA) ve Cacodyilic Acid (Dimethyl Arsenic) olarak tüketilmektedir. Zararlı bitkilerin kurutulmasında, haşeratin öldürülmesinde, cam endüstrisinde, boyacılıkta, deri sanayiinde, ilaç yapımında, alaşım (bakır-kurşun) yapımında, elektronik sanayiinde, odun ilaçlanması arşenik yaygın olarak kullanılmaktadır.

Arsenik tüketiminin yaklaşık % 3'ü metal, geri kalımı ise çeşitli arsenik bileşimlerinin yapımında kullanılan Arsenik Anhidriti = Beyaz Arsenik (As_2O_3) olarak tüketilmektedir (Köse ve diğerleri, 1983).

2.3. Arayüzeylerde Elektriksel Özellikler, Elektriksel Çift Tabaka ve Zeta Potansiyel

Katı tanesi su içine atıldığında, çeşitli fizikokimyasal nedenlere bağlı olarak yüzeyinde elektriksel bir tabaka oluşur. Bu nedenlerden en önemlileri; iyonlaşma, iyon adsorpsiyonu ve iyon çözünmesidir (Shaw, 1970; Fuerstenau, 1982).

İyonlaşma yoluyla yük oluşumunda; su gibi polar bir çözücü içerisinde maddeyi attığımızda iyonlarına ayıır. Bu ayışmanın büyüklüğü ortamin pH'sına göre değişir ve madde (+) veya (-) olarak yüklenir.

İyon adsorpsiyonunda ise; ters yüklü iyonların birbirlerine eşit olmayacak şekilde adsorpsiyonu ile net bir yüzey yükü ortaya çıkar, sulu ortamlarda bulunan yüzeylerde yükler (+) duruma oranla, daha çok (-) dir. Bu durum katyonların anyonlara nazaran sulu ortamda kalma eğilimlerinin daha fazla olmasındandır. İyonsal bileşikler yapılarında bulunan ters yüklü iyonların eşit olmayan çözünmeleri sonucu da bir yüzey yükü oluştururlar.

Mineral yüzeyi bu nedenlerden dolayı bir elektrik yükü kazandığında, ki bu durum polar ortam içerisinde mineral yüzeyi etrafındaki iyonların dağılımını da etkilemeye ve yüzeye ters işaretli iyonlar mineral yüzeyine doğru çekilerek **dengeleyici iyonlar** (Counter ions), yüzeye aynı elektrik yüklü iyonlar mineral yüzeyinden itilerek **eş yüklü iyonlar** (Co ions) olarak adlandırılırlar (Feurstenau, et al., 1984; De Bruyn and Agar, 1962).

Yüklü türler bir sulu sistemin parçaları olduğundan sistem elektrokimyasal bir sistemdir ve flotasyon pülpü de bir elektrokimyasal sistemdir. Çünkü flotasyon reaktifleri sulu ortamda iyonlaşma özelliği göstermektedirler. Bir katının flotasyon ortamındaki davranışını belirleyebilmek için katı-sıvı ara yüzeyinin herhangi bir toplayıcının yokluğunda fizikokimyasal özelliklerinin anlaşılması faydalıdır. Sulu bir fazın bileşimi katının çözünebilirliği ve çözünmüş türlerin kimyasal yapısıyla tespit edilebilir.

Sulu bir ortamda katının çözünmesi sonucu katıdan sıvuya doğru bazı iyonlar veya yüklenmiş parçacıklar hareket edecektir. Bu hareket, sulu faz katıdan çözünen iyonlarla doyum noktasına gelinceye kadar, yani ara yüzey boyunca denge durumuna erişinceye kadar devam edecektir. Sıvı-katı ara yüzeyi yarı geçirgen bir diyafram gibi düşünülebilir ve sadece elektrik yüklü türlerin karşılıklı olarak her iki fazda geçmesine

izin verir. İyonların katıdan sıvıya veya sıvıdan katıya geçisi, katı yüzeyinin belirli işaret ve değerde elektrik yükü kazanmasına sebep olur. Yüzey elektrik yükünü tayin eden ve değiştiren bu iyonlara **potansiyel belirleyen iyonlar** denir.

Genellikle minerali oluşturan iyonlar, hidrojen ve hidroksil iyonları, minerali oluşturan iyonlar ile çözünmeyen metal tuzları oluşturan toplayıcı iyonları ve ayrıca minerali oluşturan iyonlar ile kompleks iyonlar yapabilen iyonlar, potansiyeli belirleyen iyonlar olabilirler (Yarar, 1978; Le, 1981; Fuerstenau, 1982). Ortamın pH'sı oksit ve silikat minerallerinde doğrudan potansiyel iyonlarını oluşturur. Eğer bu üç mekanizmadan çözümme, yük kazanmayı sağlıyorsa katıyi oluşturan anyon yada katyonlar o katının potansiyel belirleyici iyonlarını oluşturur.

Su veya bir çözelti içine konulan katı madde yüzeyinin elektriksel bir yük kazanması potansiyeli tayin eden iyonlar dolayısıyla meydana gelir. Dengeleyici iyonların, yüzey civarında artan konsantrasyonları yüzeyden uzaklaşıkça azalarak çözeltinin normal konsantrasyonuna erişir (Kruyt, 1952). Kimyasal dengeye erişildiğinde katı yüzeyindeki elektrik yükü dağılmış iyonların meydana getirdiği elektrik yükü ile dengelenmiş olacaktır. Yani mineral yüzey potansiyeli sıfırına incektir. Böylece kondansatörün ters elektrik yüklü levhalarına benzeyen elektriksel olarak nötr fakat çözeltiye göre bir potansiyel farkı olan sistem oluşur ve buna **elektriksel çift tabaka** denir (Fuerstenau, et al., 1984).

Elektriksel çift tabaka teorisi dengeleyici ve eş iyonların dağılımlarını inceler. Ayrıca yüklü yüzeyin üzerinde oluşan elektriksel potansiyelin büyüklüğünü belirler. Bu özellik kolloidal sistemlerde flotasyon, floküsyon, adsorpsiyon, stabilite, koagülasyon, elektrokinetik özellikler gibi olayların anlaşılmabilirliği için gereklidir. Elektriksel çift tabakanın kalınlığı ve yapısı çeşitli araştırmacılar tarafından incelenmiştir. Bunların en bilinenleri Helmholtz ve Perrin, Gouy-Chapman ve Stern elektriksel çift tabaka modelleridir. Bu üç modelden, en son geliştirilen Stern elektriksel çift tabaka modelidir.

2.3.1. Stern elektriksel çift tabaka modeli

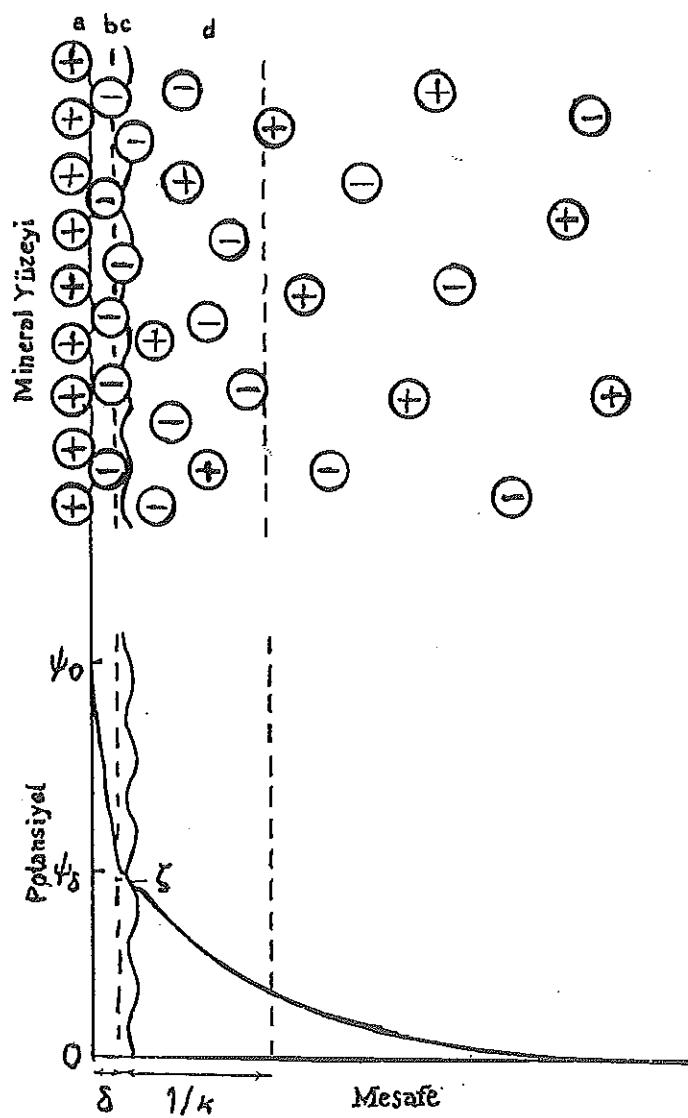
Helmholtz ve Gouy-Chapman modelini birleştiren elektriksel çift tabaka modeli 1924 yılında Stern tarafından izah edildi. Stern önerdiği elektriksel çift tabaka modelinde çift tabakanın çözelti tarafındaki kısmını ikiye ayırmıştır (Stern, 1924).

- 1- Yüklü yüzeye yakın mesafede adsorbe olmuş ve kuvvetli bir şekilde yüzeyde tutulan zıt yüklü iyon tabakası.
- 2- Gouy-Chapman'ın dağılmış iyonlar tabakası modelindeki gibi zıt iyonlardan oluşan dağılmış iyonlar tabakası.

Bu iki kısmı birbirinden ayıran ve katı yüzeyine, hemen hemen hidrasyona uğramış bir iyon yarıçapı kalınlığı mesafede Stern düzlemi adı verilen hayali bir düzlem düşünültür (Shaw, 1970). Burada bulunan zıt işaretli iyonlar, yüzey potansiyelini lineer olarak azaltırlar. Bunun dışında, dağılmış iyonları bulunduran bir tabaka daha mevcuttur. Burada potansiyel azalışı lineer olarak değil, göreceli olarak daha uzun mesafede azalarak sıfır düşer, yani iyon konsantrasyonu yüzeyden uzaklaştıkça çözeltinin normal konsantrasyonuna erişir (Şekil 2.2).

Stern aynı zamanda yüzeyde oluşan spesifik iyon adsorpsiyonunu da bu teori ile açıklamıştır. Hidrasyona uğramayan yada en azından yüzeye yakın tarafları hidrasyona uğramayan iyonlar elektrostatik veya Van der Waals kuvvetlerinin yada hidrosobik ilişkinin de etkisiyle merkezleri Stern tabakasında olacak şekilde yüzeye adsorbe olurlar. Bu iyonlar elektriksel çift tabakanın çözelti kısmındaki sabit olan birinci kısmını oluştururken bu iyonları diğer zıt yüklü ve hareketli iyonlardan ayıran bir başka tabakanın varlığı düşünülmüştür. Bu tabaka Stern tabakasına çok yakın olan ve sabit durmayan kayma yüzeyi olarak adlandırılır. İşte yüzey potansiyeli, Stern tabakasına kadar lineer olarak Stern potansiyeline düşer ve daha sonra azalan konsantrasyonla

beraber potansiyel de sıfıra kadar azalır. Spesifik iyon adsorpsiyonu bazen yüzeydeki elektrik yükünün değişimine bile neden olabilir (Shaw, 1970).



Şekil 2.2. Stern elektriksel çift tabaka modeli

a- Yüzey yükü

b- Stern tabakası

c- Kayma yüzeyi

d- Dağılmış iyonlar tabakası

Çok değerlikli veya yüzey aktif zit iyonların spesifik adsorpsiyonu ile Stern tabakası üzerindeki elektrik yükünün yüzeyden farklı olabileceği görülmür, yani yüzey potansiyeli ve Stern potansiyeli zit yükler sahiptir. Yüzey aktif eş yüklü iyonların spesifik adsorpsiyonu ile de Stern potansiyeli, yüzey potansiyeli ile aynı işarette sahip fakat daha büyük olabileceği belirlenmiştir (Grahame, 1947; Shaw, 1970). Spesifik iyon adsorpsiyonunun olmadığı durumlarda ise mineral yüzeyinde ve Stern tabakasında yükler ve potansiyeller eşittir.

2.3.2. Sıfır yük noktası, zeta potansiyeli (elektrokinetik potansiyel) ve zeta potansiyelin ölçülmesi

Mineral yüzeyindeki potansiyelin doğrudan ölçülmesi çok zordur, ancak mineral tanesinin çözelti içerisindeki elektrokinetik davranışlarından şekil 2.2 de görülen kayma yüzeyi üzerindeki potansiyel ölçülebilir. İşte elektriksel çift tabakanın çözelti kısmında; mineral tarafından sabit tabaka ile diğer hareketli dağılmış iyonlar tabakasını ayıran kayma yüzeyi üzerindeki potansiyele Elektrokinetik Potansiyel veya Zeta Potansiyeli denir (Shaw, 1970; Leja, 1983; Mackenzie, 1971; Kruyt, 1952; Fuerstenau, et al., 1984; De Bruyn and Agar, 1962; Hunter, 1981; Atak, 1990). Potansiyeli belirleyen iyonların belirli bir kritik konsantrasyonunda veya aktivitesinde mineral yüzey yükü sıfır olur ve buna **Sıfır Yük Noktası** denir. Sıfır yük noktası o mineralin potansiyeli belirleyen iyonunun çözeltideki kritik konsantrasyonu ile belirlenir (Leja, 1983).

Bazı yazarlar kayma yüzeyini Stern tabakasıyla üst üste göstermelerine karşın gerçekte yapılan ölçümler kayma düzleminin Stern tabakası ile aynı noktada çakışmayıp, onun çözelti tarafında bilinmeyen bir mesafede kaldığını göstermiştir. Ancak bu mesafenin genelde çok küçük olduğu ve zeta potansiyelinin (ζ), Stern tabakası üzerindeki Stern potansiyelinden (Ψ), çok küçük miktar daha az olduğu kabul edilir (Atalay, 1986; Shaw, 1970)

Zeta Potansiyel, elektriksel çift tabakanın kontrol altında tutulabilen ve deneySEL olarak ölçülebilen bir büyüklüğündür. Özellikle kolloidal sistemlerde flokulasyon,

koagülasyon ve stabilité, flotasyonda reaktiflerin adsorpsiyonu ve hava kabarcıklarının mineral tanelerine yapışması olaylarının açıklanması ve zeta potansiyeline göre korelasyonları her zaman yapılmaktadır. Kolloidal sistemlerde stabiliteyi sağlayabilmek için Somasundaran'a (1980) göre parçacıklar en az $\pm 15-20$ mV zeta potansiyeline sahip olmalıdır ve aynı tip elektrik yükünü taşımalıdır. Le (1981) ve Yarar'a (1979) göre de stabilité için zeta potansiyeli en az ± 30 mV olmalıdır. Bundan küçük değerlerde koagülasyon olduğu aynı yazarlar tarafından belirtilmiştir.

Maksimum flotasyonun, zeta potansiyelinin sıfır olduğu noktada yani zpc noktasında olduğu da çeşitli yazarlar tarafından açıklanmıştır (De Bruyn and Agar, 1962; Fuerstenau, 1984; Klassen and Makrousov, 1963; Kaya, 1991).

Yüklü bir yüzey üzerine bir elektrik alanı uygulandığında, elektriksel çift tabakanın her iki kısmında da bir kuvvet oluşur. Büklü yüzey ve buna bağlı olan kısımlar elektrik alanına paralel hareket etme eğiliminde iken elektriksel çift tabakanın hareketli kısmındaki iyonlar ise buna zıt yönde net bir yer değiştirme gösterirler, bu esnada çözeltinin kendisi de iyonlarla beraber hareket ederek bir akışa neden olurlar. Bunun tersi olarak da eğer elektriksel çift tabakanın yüklü yüzey ve dağılmış iyonlar tabakası birbirine bağlı olarak hareket ettirilirse bir elektrik alanı oluşur. Burada mineral tanelerinin hareketi veya oluşan elektrik alanı dört elektrokinetik olayı meydana getirir (Shaw, 1970). Bunlar Elektroforez, Elektroosmoz, Akma Potansiyeli (Streaming Potential) ve Çökme Potansiyeli (Sedimentation Potential) dir.

Zeta potansiyelinin ölçülmesinde en çok kullanılan yöntem elektroforez yöntemidir. Bu yöntemde mineral süspansiyonu veya kolloid madde bir elektroliz cihazında elektrolit olarak kullanılır. Cihaza elektrik akımı verildiği zaman süspansiyondaki taneler yüklerine göre çözelti içindeki elektrik alanında hareket ederler. Hareketin hızı ve yönünden yararlanarak elektrokinetik potansiyel (zeta potansiyeli) ve yüzey elektrik yükünün işaretini belirlemek mümkündür (Atak, 1990; Manser, 1973; Yarar, 1978 ve 1979).

Mineral tanelerin elektroforetik hareketliliği makroelektroforez veya mikroelektroforez adı verilen iki yöntem ile bulunabilir. Makroelektroforez yönteminde U şeklinde bir tüpten oluşan hücreler kullanılır. Bunların en gelişmişleri Tiselius hücreleridir. Hücrelerin alt kısımlarına elektroforetik hareketliliği ölçulecek çözelti, onun üzerine de U tüpünün her iki ucuna çözelti ile aynı iletkenlige sahip saf bir sıvı ilave edilir. Bu sıvı içine her iki uca birer platin elektrod daldırılır ve elektrodlara bir potansiyel farkı uyguladığında saf sıvı-çözelti sınırlarının, çözeltideki taneciklerin hareketine göre anoda veya katoda hareket ettiği görülür. Bu yöntemle kolloid taneciklerin yük işaretleri belirlenir ve hareketin hızından zeta potansiyeli de hesaplanabilir (Üneri, 1968).

Mineral taneleri kararlı bir süspansiyon halinde ve mikroskop altında görülebilecek durumda ise parçacıkların elektroforetik hareketliliği doğrudan doğruya mikroelektroforez cihazı ile ölçülebilir. Mikroelektroforez cihazı bir mikroskopun görüş alanına yerleştirilmiş yatay durumdaki ince yassı bir elektroforez hücresinden ibarettir. Hücrenin her iki ucuna platin elektrodlar yerleştirilmiştir. Bu elektrodlar aracılığı ile sisteme belirli bir potansiyel uygulandığında hücredeki kolloidal taneler yüzeylerindeki net elektrik yükünün tersi işaretini taşıyan elektrod yönünde hareket ederler. Hareketin hızı mikroskopun okülerinde bulunan retikül ve alete bağlı kronometre yardımı ile belirlenirler. Sisteme potansiyel uygulandığında yüklü tanecikler hareket ederken genellikle belli bir yüzey yüküne sahip olan cam tüp hücreye bağlı olarak, sıvı da hareket eder. Buna da **Elektroozmoz** denir. Tüp civarındaki sıvı akışı hücre tamamen kapalı olduğundan ters yönde bir akış ile dengelenir. Ters yöndeki akış hızı tüpün merkezinde maksimumdur ve tüpün içinde parabolik bir değişim gösterir. Bu parabol üzerinde öyle bir yer vardır ki her iki yöne doğru olan sıvı akışı birbirini dengeleyerek elektroozmozun etkisini yok ederek akış hızını sıfır yapar. İşte bu noktaya **Stationary Level** yada **Hareketsiz Seviye** denir. Hücrenin yapısına göre bu seviye değişmektedir. Silindirik bir hücre için bu seviye hücre duvarından itibaren hücre iç çapının % 14.6'sı kadar mesafede iken, dikdörtgen kesitli bir hücre için genişliğin % 20.4'ü kadar mesafedir. İşte tüp içerisinde gözlenen taneciğin ölçülen hızının elektroozmozdan etkilenmemesi için tüm ölçümlerin bu seviyede yapılması gereklidir (Shaw, 1970).

Ölçülen elektroforetik hareketlilikten yararlanarak minerallerin zeta potansiyelinin hesaplanmasıda Helmholtz-Smoluchawski eşitliğinden yararlanılır.

$$U = \frac{v/E}{D \zeta} = \frac{V/L}{4 \pi \eta}$$

U = Tanenin hareketliliği ($\mu \text{. Sn}^{-1} \text{. Cm. volt}^{-1}$)

v = Tanenin hareket hızı (μ/sn)

V = Uygulanan gerilim (volt)

L = Elektrotlar arası etkin mesafe (cm)

E = Uygulanan elektrik alanı (volt/cm)

D = Suyun dielektrik katsayısı

ζ = Zeta potansiyeli

η = Sıvının viskozitesi

25 °C'de yukarıdaki denklemdeki gerekli katsayı düzeltmeleri yapılrsa;

$$\zeta = 12.83 \times U \text{ (milivolt)}$$

şeklini alır (Atalay, 1986; Fuerstenau, et al., 1984; Castellan, 1971; Mari, et al., 1980; Rank Brothers Katoloğu).

2.4. Infrared Spektroskopi

Infrared spektroskopi katı yüzeylerindeki gaz ve sıvı adsorpsyonunun incelenmesinde yaygın olarak kullanılır. İnfrared spektroskopi, maddenin infrared ışınlarını adsorplaması esasına dayanır. Moleküllerin atomları arasındaki simetriklik ve bağın kuvveti bir bütün olarak o molekülün infrared spektrumunun hangi frekansta olduğunu belirler. Bu her molekül için karakteristikdir (Hilton and Snell, 1966; Nakamoto, 1976).

İnfrared ışınlarının dalga boyları 1000–300000 nm ($\text{m}\mu$) arasında olmasına rağmen infrared spektroskopisinde, genellikle dalga boyları 2500-25000 nm arasında olan ışınlardan yararlanılır. Bu aralığa yakın infrared ve infrared bölgesi denir. İnfrared spektroskopisinde ışınlar dalga boyları ile değil daha çok dalga sayılarıyla verilir. Dalga sayısı $v = 1/\lambda$ (cm) dir. Buna göre yukarıdaki dalga boyları aralığı;

$$v = 1/2500 \cdot 10^{-7} = 4000 \text{ cm}^{-1}$$

$$v = 1/25000 \cdot 10^{-7} = 400 \text{ cm}^{-1}$$

dir. Dalga boyları 400 cm^{-1} den daha küçük ışınların enerjileri moleküllerin rotasyon (dönme) enerjileri seviyesinde olduklarından, havadaki moleküller tarafından bile kolaylıkla absorbe edilirler. İnfrared spektroskopi kantitatif analizlerden çok kalitatif analizlerde kullanılır. Her maddenin kendine özgü spektrumu olduğundan kalitatif analiz kolaylıkla yapılır (Gündüz, 1993).

Katı yüzeyindeki adsorpsiyonun infrared spektroskopi ile incelenmesinde saf katı malzemenin spektrumuna göre adsorpsiyon işleminden sonraki spektrumda bazı yeni piklerin oluşması veya piklerin hiç değişmeden olduğu gibi kalması yada bazı piklerin tamamen yok olması adsorpsiyonun tipi hakkında bilgi verir (Atalay, 1986; Hair, 1967; White, 1964).

Bir katı yada sıvının sınır yüzeyindeki konsantrasyonunun değişmesi olayına **Adsorpsiyon** denir. Yüzeye konsantrasyonu artmış olan maddeye **Adsorplanmış madde**, adsorplayan maddeye **Adsorplayıcı madde** yada **Adsorban** denir (Üneri, 1968; Berkem ve Baykut, 1975; Kayıkçı, 1988).

İki çeşit adsorpsiyon vardır. Bunların birincisi fiziksel adsorpsiyondur. Bu adsorpsiyonda adsorban ile adsorplanan madde arasındaki bağın Van der Walls tipi olduğu kabul edilir. Ancak Van der Walls kuvvetlerinden başka fiziksel adsorpsiyonu

elektrostatik çekim ve hidrofobik ilişkiden doğan kuvvetler de neden olabilirler (Leja, 1983; Wilde and Dexter, 1973; Somasundaran, 1980; Stesry, et al, 1978; Dexter and Osborne, 1973).

Fiziksel adsorpsiyonun düşük ısında olması karakteristikdir (2-5 kcal/mol). Adsorbe olan madde ile yüzey arasında herhangi bir elektron alışverişi yoktur ve adsorpsiyon tersinirdir (Klassen and Mokrousov, 1963). Fiziksel adsorpsiyonun hızı yüksektir ve adsorpsiyon tek veya çok tabakalı olabilir. Bunlara bağlı olarak fiziksel adsorpsiyonda infrared spektrum ya çok az veya hiç değişim göstermez.

İkinci tip adsorpsiyon ise kimyasal adsorpsiyondur. Fiziksel adsorpsiyonun tersine yüksek adsorpsiyon ısısı söz konusudur (15-20 kcal/mol). Kimyasal adsorpsiyon atomik kuvvetlerden dolayı oluşmaktadır. Adsorban ve adsorbe olan madde arasında elektron alışverişi olduğunda yüzeyde yeni bir madde oluşur ve bu reaksiyon tersinir değildir. Kimyasal adsorpsiyon yüksek selektivite gösterir, sadece tek tabakalıdır ve adsorpsiyon hızı yavaştır (Klassen and Mokrousov, 1963; Akyüz, 1982; Barrow, 1973; Nakanishi and Solaman, 1977; Wedler, 1929; Satterfield, 1980; Gül ve Boybay, 1983; Hall, 1983; Peck, 1963).

Kimyasal adsorpsiyon olduğunda infrared spektrumu tamamen değişir. Bazı pikler kaybolurken, bazı yeni pikler oluşabilir. Mineral yüzeyinin potansiyelini değiştirmesine karşın her zaman infrared spektrumunda bir değişikliğe yol açmaz (Leja, 1983). Ancak adsorpsiyonun varlığı mineralin zeta potansiyelinin değişmesi nedeni ile sabittir (Shaw, 1970).

IR Aktif Maddeler; N_2 , O_2 , Cl_2 gibi homonükleer moleküller hariç, bütün maddeler infrared veya titreşim spektrumu verirler. İnfrared spektrumu veren maddelere **IR aktif maddeler** denir. Bunlar yük dağılımı asimetrik olan dipol moleküllerdir.

Infrared Cihazı; Başlıca beş esas kısımdan oluşur. Işın Kaynağı, IR Monokromatorları, Dedektörler, IR Numune Kapları, Işın Demeti Kesicileri ve Işın Demeti Şiddetini Ayarlayıcılar gibi kısımlardan oluşur. (Gündüz, 1993).

2.4.1. Infrared spektroskopı ölçümleri

Katıların spektrumu, katı halde veya çözelti haline getirilerek alınır. Madde katı haldeyken, dimerleşme ve moleküller arası hidrojen bağları verebilir. Çözelti halindeyken ise çözücü molekülleriyle çeşitli şekillerde etkileşebilir. Katı ve çözelti halindeyken bu söylenenler yoksa iki halin spektrumları birbirinin aynıdır. Bu nedenle bir maddenin katı ve çözelti hallerinin spektrumlarının alınması, yapısı hakkında daha yararlı bilgiler verebilir.

Bir maddenin katı halinin spektrumu genellikle nujol (sıvı parafin) veya hekzaklorobütadien veya potasyum bromür içinde alınır. Bu maksatla madde iyice toz edilir. İşin yansımıası ve dağılmamasını önlemek amacıyla maddenin parçacıklarının boyutları kullanılan işinlerin dalga boyundan daha küçük olmalıdır. (Gündüz, 1993).

Maddenin gerçek spektrumunu ortaya çıkarmak için, alınan spektrumundan bu spektrumda kullanılan yardımcı maddenin (nujol gibi) spektrumu çıkarılır.

Yardımcı madde olarak kullanılan KBr'ün iyi olan yönleri başlıca şöyledir;

- KBr IR alanında absorpsiyon yapmaz.
- KBr ile yapılan numune diskleri uzun süre muhafaza edilebilir.
- Maddenin konsantrasyonu istediği gibi ayarlanabilir.

Ancak, KBr'ün iyi olmayan yönleri de vardır. Bunları da başlıca şöyle özetlemek mümkündür;

- Disk yapma esnasında maddenin simetri özellikleri değişebilir.
- Koordinasyon yönünden doymamış komplekslerin koordinasyonu bromür tarafından doyurulabilir.
- Zayıf ligandlı komplekslerde ligandın yerini bromür alabilir.
- KBr nem kapıcı olduğundan, çok dikkat ister. Eser oranda absorbe edilen su, OH bölgesinde pik verir ve spektrumu karıştırır.

2.5. Temas Açısı

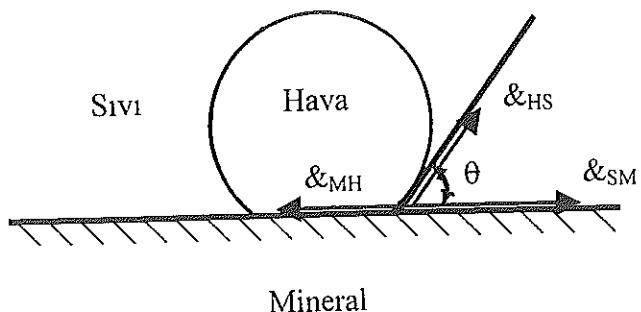
Flotasyon, cevher hazırlama tekniklerinin en önemlilerinden olup, kullanım alanı giderek artan bir yöntemdir. Bu yöntem, ekonomik olmayan düşük tenörlü ve kompleks cevherlerin işlenmesine izin verir.

Köpük flotasyonunda, değişik mineral parçacıklarının fizikokimyasal yüzey özelliklerindeki farklılıklardan yararlanılır. Reaktiflerle muamele edildikten sonra mineral ve flotasyon pülpü arasındaki yüzey özelliklerindeki farklılıklar ortaya çıkar. Flotasyonun olabilmesi için hava kabarcığı, taneciğe yapışabilmeli ve onu su yüzeyine kaldırabilmelidir. Bu işlem nispeten ince taneciklere uygulanabilir, tanecik ve kabarcık arasındaki yapışma tanecik ağırlığından az ise kabarcık yükünü bırakır ve taneciği düşürür. Hava kabarcıkları mineral taneciğine, mineral yüzeyindeki suyun yerini alabilirlerse yapışabilirler. Bu da mineralin bir dereceye kadar hidrofobik olmasını gerektirir. Su içerisinde mineral yüzeyinin flotasyon reaktifleri ile ilişkileri o yüzeyi etkileyen güçlere bağlıdır. Tanecik ve hava kabarcığını ayırmaya çalışan güçler Şekil 2.3 de gösterilmiştir. Gerilme güçleri mineral yüzeyi ile kabarcık yüzeyi arasında bir açının gelişimine yol açar. Katı yüzeyi ile hava-su ara yüzeyi arasındaki açıya temas açısı denir. Temas açısı, mineral-su ara yüzeyi ile hava-su ara yüzeyi arasında ölçülebilen bir değerdir (Wills, 1997).

Katı-kabarcık (hava) ara yüzeyini ayırmak için gerekli güce **Adhezyon (W)** denir ve bu, katı-hava ara yüzeyini ayırmak ve ayrı ayrı hava-su ile katı-su ara yüzeylerini oluşturan iş miktarına eşittir.

Flotasyon sistemlerinde sıvı-katı ara yüzeyleri geniş olarak incelenmiştir. Flotasyon durumunda, katı-hava ara yüzeyi meydana geldiği halde, katı-hava ara yüzeyi, sıvı-katı ara yüzeyi kadar geniş incelenmemiştir. Sıvı-katı-hava gibi üç ara yüzeyin dengede olduğu durumdaki termodinamik durum Young eşitliği ile izah edilir. İki faz, bir yüzey boyunca birbirine değerler. Üç faz ise bir doğru boyunca değişim durumundadırlar (Şekil 2.3) (Atak, 1990).

- γ_{HS} : Hava-su ara yüzey gerilimi
 γ_{SM} : Su mineral ara yüzey gerilimi
 γ_{MH} : Mineral-hava ara yüzey gerilimi



Şekil 2.3. Temas açısı

Üç faz dengede olduğu zaman yüzey gerilimleri toplamı sıfıra eşit olmalıdır.

$$\gamma_{HS} + \gamma_{SM} + \gamma_{MH} = 0$$

Üç faz genellikle katı, sıvı ve gazdır. Fakat flotasyon sistemlerinde doğrudan doğruya mineral, su ve hava fazından bahsedilebilir. Yüzey dengesi şöyle yazılabilir:

$$\gamma_{HS} \cdot \cos \theta = \gamma_{MH} - \gamma_{SM}$$

θ açısı, yüzey gerilimleri cinsinden hesaplanırsa:

$$\cos \theta = \gamma_{MH} - \gamma_{SM} / \gamma_{HS}$$

Denklemine **Young Eşitliği** denir. Bundan faydalananarak, $\gamma_{MH} > \gamma_{SM}$ ise, temas açısının 90° den küçük olacağı, $\gamma_{MH} < \gamma_{SM}$ ise 90° den büyük olacağı söylenebilir. Temas durumunun dengede olabilmesi için :

$$\gamma_{MH} - \gamma_{SM} \leq \gamma_{HS} \quad (I)$$

olmalıdır.

Ancak (I) şartında belirli bir θ değeri bulunabilir. Young denklemi, üç faz dengede olduğu zaman uygulanabilir. Üç faz dengede olmadığı zaman belirli bir θ açısı

bulunamaz. Böylece, su-hava ara yüzeyindeki gerilim ($\&_{HS}$), mineral-hava ve su-mineral ara yüzeyi gerilimleri farkından ($\&_{MH}$ - $\&_{SM}$) küçük olduğu zaman, su mineral yüzeyini tamamen ıslatır ve hava fazı mineral fazından ayrılır. Temas açısının değeri sıfır olur.

$$\&_{MH} - \&_{SM} > \&_{HS} \quad (II)$$

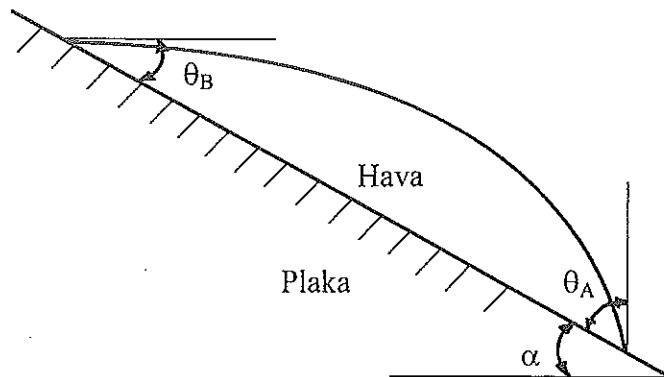
(I) ve (II) bağıntıları flotasyon için çok önemlidir. (I) şartı mineralin yüzebilme durumunu gösterirken, (II) bastırılma durumuna tekabül eder.

Minerallerin pek çoğu kollektör mevcut bulunmadığı zaman tamamen ıslanırlar. Islanan bir mineralin, belirli bir değerde bir temas açısı kazanması, ($\&_{MH}$ - $\&_{SM}$)'nin azalması ile mümkün olur. Young eşitliği, üç ara yüzeyde yüzey gerilimlerinin değişimi hakkında hiçbir bilgi vermemektedir. Bu bilgi Gibbs Adsorpsiyon Denklemi'nin üç ara yüzeye uygulanması ile elde edilebilir. Bir mineral parçası yüzmeye başladığı anda, mineral-hava ara yüzeyinde kollektörün adsorpsiyon yoğunluğunun, mineral-sıvı ara yüzeyindeinden daha fazla olduğu söylenebilir (Atak, 1990).

2.5.1. Temas açısının ölçülmesi

Kollektör adı verilen organik maddeler suya ilave edildiğinde; kabarcık, yüzeyi hemen terk edecek yerde, yüzeye yapışmaktadır. Temas açısı her iki tarafta aynı olmayabilir. Yüzeylerin düzgün olmayışı, eğik duruşu, gözenekli oluşu, sürtünme buna sebep olmaktadır. Bu durumda iki istikamette okunacak temas açısının ortalaması alınır (Şekil 2.4).

Kollektör konsantrasyonu arttıkça temas açısı büyür, fakat belirli bir konsantrasyondan sonra temas açısında büyümeye olmaz. Temas açısı 20° den küçük olduğu zaman, hesaplama zor olur, hesap ve ölçümede hata yapılabilir. Bu durumda küçük temas açısı, sistemde az miktarda enerji değişimine karşılık gelir, kabarcık kolayca yüzeyden ayrılabilir (Atak, 1990).



Şekil 2.4. Eğik yüzeyde ölçülen temas açısı

Küçük temas açılarının ölçülme güçlüğü yüzünden, temas açısını ölçme yerine, cilalı mineral yüzeyine kabarcığın yapışabilme veya yapışamama durumu tespit edilir. Mesela flotasyon sisteminde iki değişkene bağlı olarak değiştirilen şartlarda, köpüğün mineral yüzeyine yapışma durumu incelenir. Yapışma varsa flotasyon mümkün, yoksa mümkün değildir (Atak, 1990).

Katıların veya minerallerin yüzdürülebilme karakterleri birçok deneysel ve ampirik tekniklerle nicel olarak tahmin edilebilir. Nicel parametre kritik ıslanma yüzey gerilimidir (σ_c) ve bu değer veya bu değerden az yüzey gerilimlerinde sıvı, katı madde veya mineral yüzeyine tamamıyla yayılmak suretiyle ıslatır. Bu nedenle σ_c değeri 72 din/cm den büyük mineraller “hidrofilik”, 72 din/cm den az olanlar ise “doğal hidrofob” olarak adlandırılırlar (Yekeler ve Yarar, 1994).

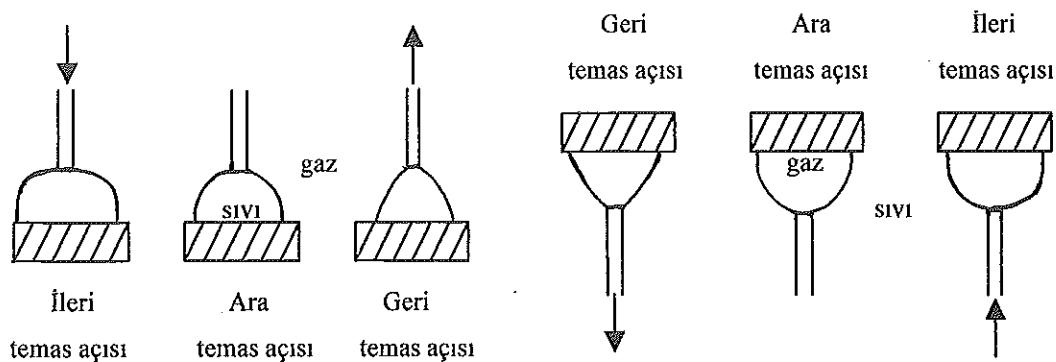
Temas açısının ölçülmesi için üç çeşit teknik kullanılır (Drelich and Miller, 1995). Bunlar;

- 1- Statik sessile-drop tekniği
- 2- Statik captive - bubble tekniği
- 3- Dinamik captive bubble tekniğidir.

1- Statik sessile-drop ve statik captive bubble teknikleri NRL Goniometer ile kullanılır. Sessile-drop tekniğinde incelenen katı numune, temas açısı deneylerinde kısmen sıvı ile doldurulan havası kontrollü Rame-Hart odasına yerleştirilir. İçinde katı numune olan hücre fazlar arasında denge oluşabilmesi için 0.5-1 saat kapalı tutulur. Katı bir yüzeye, mikro şırınga ile bir sıvı daması alınır ve iğne damla ile temas halinde kalır. İğne ile damlanın şeklinin bozulmaması için ölçümlerde dikkatli olunur. Şekil 2.5-a da görüldüğü gibi küçük bir hacim sıvının eklenmesi veya çıkarılması ile, ilerletim veya geri dönüşüm elde edebilmek için sıvı tanesinin üç fazlı temas hattı yapılır ve damlanın her iki tarafında 30-35 sn sonra ileri ve geri temas açıları ölçülür. Bu temas açıları tane boyutunu değiştirmek için ölçülür.

2- Statik captive-bubble tekniğinde, katı numune iki destek üzerinde dikdörtgen şeklinde cam bir odaya konulur. Su ile doldurulur. U şekilli iğnenin tepesine, mikro şırınga kullanılarak bir hava kabarcığı yapılır. Gaz kabarcığı katı yüzeyine yapışır. Şekil 2.5-b de görüldüğü gibi, küçük bir hacim havanın eklenmesi veya çıkarılması ile, ilerletim veya geri dönüşüm elde edebilmek için gaz kabarcığının üç fazlı temas hattı yapılır ve sıvı fazda olduğu gibi temas açıları 30-45 sn sonra gaz tanesinin her iki tarafında NRL Goniometer ile ölçülür. Bu yöntem kabarcık boyutunun etkisini belirlemek için kullanılır. Bütün ölçümler boyunca iğne hava kabarcığı ile temas halinde kalır ve temas açısı ölçümelerini etkilememesi için iğnenin, kabarcığın şeklini bozmasına izin verilmez.

3- Üçüncü yöntem dinamik captive-bubble yöntemidir ve kabarcık boyutunun temas açısı üzerindeki etkisinin araştırılmasında kullanılır. Dinamik captive-bubble tekniği statik captive-bubble tekniğinden, hava kabarcığı yapışmasının katı yüzeyde oluşması ile ayrılır. Sıvının içerisindeki değişik boyuttaki hava kabarcıkları katı yüzeyi altında şırınga ile yapılır ve iğnededen ayrılmamasına izin verilir. Serbest kalan kabarcıklar katı yüzeyinde üzer, taşıma ve yapışma olayı sonucunda tutulur. Hava kabarcığı katı yüzeyine yapıştıktan sonra, temas açısı ve kabarcık çapı NRL goniometer ile ölçülür. Statik tekniğin tersine, dinamik teknikle temas açısı her zaman tek olarak belirlenemez (Şekil 2.5-c).



a. Statik sessile drop teknigi

b. Statik captive bubble teknigi

Şekil 2.5. Temas açısı ölçümünde kullanılan metodlar

Literatürde, kolemanit mineralinde yüzey yapıcı yokluğunda $22\text{-}24^\circ$ temas açısı ölçülmüş ve bu, en fazla kollektör eklendiğinde 45° ye çıkmıştır. Bu yüzden, boraks ilavesinin fonksiyonu olarak amin ile temas açısı $40\text{-}45^\circ$ dir, oysa SDS (Sodyum Dodesil sülfat) ile 22° ye kadar keskin bir düşüş sergilemiş ve bu en düşük temas açısı kollektör yokluğunda elde edilmiştir (Nalaskowski, et al., 1998).

Diğer bir grup araştırmacı ise, doymuş bir kolemanit çözeltisinin temas açılarını değişik SDS (Sodyum Dodesil Sülfat) konsantrasyonlarında ve değişik pH değerlerinde düz, temiz dilinimli kolemanit yüzeyinde, sessile-drop tekniği kullanılarak rame-hart goniometer ile ölçmüştür. Kolemanit yüzeyindeki temas açı ölçümleri kolemanit yüzeyindeki su temas açısının, hidrofobluk derecesindeki gelişmeyi gösteren toplayıcı konsantrasyonundaki artış ile arttığını, pH artışına bağlı olarak da temas açısının azaldığını tespit etmişlerdir. Her iki durumda da, ilerletimli ve geri dönümlü temas açısı değerleri arasında, adsorbe olmuş yüzey yapıcı tabakanın heterojenliği yüzünden, hafif bir fark vardır ama temas açısı kesikliği üç dereceyi geçmemektedir. Ölçülen temas açısı değerleri SDS (Sodyum Dodesil Sülfat) varlığında şaşırtıcı derecede düşüktür ve 5-19° arasında değiştiği bulunmuştur. Daha geniş hidrofobik karşılaşlıkların yokluğu kolemanit yüzeyinde ölçülen nispeten küçük su temas açıları ile açıklanır. Su temas açısı ve hidrofobluk olarak ölçülen tane hidrofobluğu arasındaki ilişkiyi gösteren çok sayıda çalışma vardır. Genelde minerallerin daha iyi yüzebilmesi için daha yüksek temas açları gereklidir (Nalaskowski, et al., 1998).

2.6. Kolemanitin Zenginleştirilmesi

Kıymetli bor minerallerini oluşturan kolemanit, üleksit, tinkal, pandermit ve kernit gibi minerallerin zenginleştirilmesindeki amaç, kendilerine eşlik eden kalker, jips, marn, volkanik tuf, ağırlıklı olarak kil, mika ve organik madde gibi kıymetsiz gang minerallerinden ayırmaktır.

Bor cevherlerinin zenginleştirilmesinde uygulanan yöntemler kıymetli bor minerallerinin ve kıymetsiz yan taşlarının yapısal özelliklerine bağlı olarak farklılıklar göstermektedir. Zenginleştirme işlemlerinde, mineralin fiziksel, fizikokimyasal ve kimyasal özelliklerinden yararlanılmaktadır. Değerli ve degersiz mineralin birbirinden ayrılması bu mineraller arasındaki özellik farklarına dayanılarak gerçekleştirilmektedir. Sertlik, gevşeklik, yapı ve kırılış şekli, renk ve parlaklık, özgül ağırlık, manyetik duyarlılık, elektriksel iletkenlik, fluoresans, radyoaktivite, yüzey ve ara yüzey özellikleri, ıslı Özellikler ve farklı çözünürlük olarak tariflenen bu özellikler iki veya

daha fazla sayıdaki minerallerin birbirlerinden hangi yöntemlerle başarı ile ayırlabileceğini belirlemektedir. Ancak seçilen yöntemin maliyeti ile elde edilecek konsantrasyonun saflik derecesi ve getireceği kar arasında bir dengenin bulunması da çok önemlidir (Kaytaz, 1991).

Bu anlatılan mineral özelliklerinin ışığı altında kolemanitin zenginleştirilmesinde aşağıdaki yöntemler uygulanır.

2.6.1. Elle ayıklama ile zenginleştirme

Bu yöntemde kolemanit ile kendine eşlik eden gang minerallerinin renk, parlaklık ve kristallerinin yapısal özellikleri arasında farklılarından yararlanılmaktadır. İri boyutlarda uygulanan bu yöntem ile serbest olan gang mineralleri uzaklaştırılmakta ve kolemanit serbest iri parça halinde, nihai ürün olarak elde edilmektedir (Kaytaz, 1991).

2.6.2. Boyuta göre sınıflandırma ile zenginleştirme

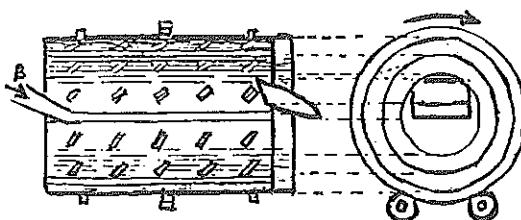
Boyuta göre küçültme işlemleri sırasında cevheri oluşturan mineraller, dayanıklılık, farklı kırılış şekli, dilinim, su ve ısı ile dağılma gibi yapısal özelliklerine bağlı olarak farklı büyülüklük ve şekilde kırılabilmektedir. Bazen değerli olan mineral iri kalırken degersiz mineral fazla ufanabilir bazen de bunun tam tersi olur. Her iki durumda da boyuta göre sınıflandırma ile değerli mineral belirli ölçüde zenginleştirilebilir (Kaytaz, 1991).

2.6.3. Mekanik dağıtma ve boyuta göre sınıflandırma ile zenginleştirme

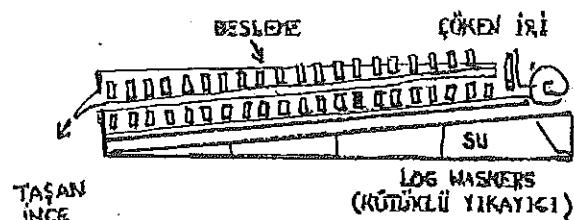
Kolemanit cevherine eşlik eden gang minerallerinden killer en önemli safsızlıklarını oluşturmaktadırlar. Genellikle miktarca büyük oranlarda bulunan bu kilların su alıp şişme ve su içinde dağılma özelliklerinden yaraalanılmaktadır.

Kolemanit cevherinin, mekanik dağıtma sonucu pülp içinde dağılan ince boyutlu killer, boyuta göre sınıflandırılarak iri boyutlu kolemanit minerallerinden kolaylıkla ayrılabilmektedirler.

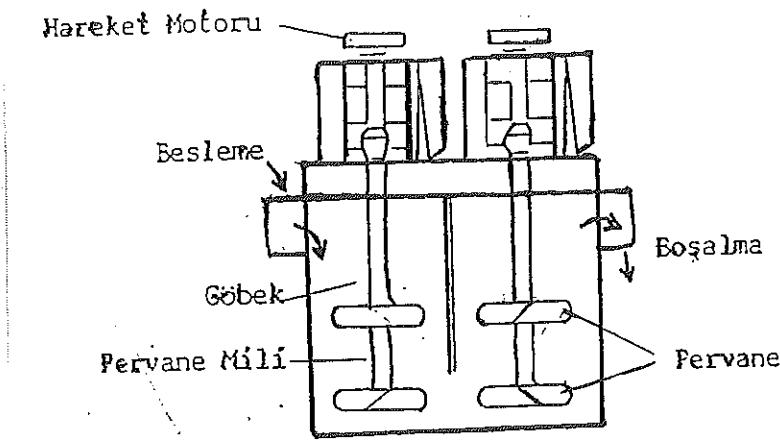
Mekanik dağıtma işleminde aktarma tamburu, Kütüklü yıkayıcı (Log-Washers) ve Pervaneli dağıtıcı (Scrubber) cihazları kullanılmaktadır. Aktarma tamburları silindirik veya silindirokonik gövdeli olup gövdelerinin içi yüzeyi malzemeyi kaldırıcı ve su ile daha fazla teması sağlayacak plakalarla kaplıdır (Şekil 2.6). Kütüklü Yıkayıcılar ortalama 700 cm boyunda, 100 cm eninde ve 50 cm derinliğinde, 15° - 20° eğimle yerleştirilmiş bir yatak ve bu yatak üzerine yerleştirilmiş, karıştırma işleminin yapan kütükten ibarettir. Dönen (15-25 d/d) kütüğün kepçeleri arasına sıkışan kolemanit cevheri içindeki kıl, su içinde dağılarak artık kenarından taşma ile uzaklaşır. Bu cihazda hem dağıtma hem yıkama işlemi aynı anda yapılmaktadır (Şekil 2.7). Pervaneli dağıtıcı yüzeyleri killerle kaplanmış taneler içeren cevherlerden killeri uzaklaştırmak amacıyla kullanılmaktadır. Pervaneli Dağıtıcı bir tank içindeki mil üzerine takılmış, kanatları birbirine göre ters olan karıştırıcı pervanelerden oluşur (Şekil 2.8). Yüksek devirde dönen pervaneler parçalar arası sürtünme ve darbe ile dağılmayı sağlarlar. Beslenen cevherler 4-5 mm boyutu altında ve % 65-70 katı içeren pülp halinde olmaktadır. Dağıtmaya uğramış ve tanktan dışarıya atılan kolemanit cevherinin mutlaka yıkama ve boyuta göre ayırmaya tabi tutulması gereklidir (Kaytaz, 1991).



Şekil 2.6. Aktarma Tamburu



Şekil 2.7. Kütüklü Yıkayıcı (Log-Washer)



Şekil 2.8. İki Pervaneli Dağıtıcı (Scrubber)

Mekanik dağıtma işlemi ile yapılan bir araştırmada; % 60 katı oranında 15 dakika süre ile % 36.72 B_2O_3 tenörlü bir ön konsantre % 90.90 verimle elde edilebileceği ve giren malzemenin % 43.23'ünün % 4.71 B_2O_3 tenöründe atılabileceği görülmüştür. (Kaytaz, 1991).

2.6.4. Gravite yöntemi ile zenginleştirme

Ağır ortam ve benzeri metodları kapsar. Böyle bir metodun başarılı olabilmesi için aşağıda verilen konsantrasyon kriteri (k)'nin 2.5 yada daha büyük olması gerekmektedir.

$$K = (d_A - d)/(d_B - d)$$

d_A = Ağır Mineralin Özgül Ağırlığı

d_B = Hafif Mineralin Özgül Ağırlığı

d = Akışkan Ortamın Özgül Ağırlığı

Kolemanit cevherlerinde gang minerali olarak bulunan kalsitin özgül ağırlığı 2.7 gr/cm^3 , kilin özgül ağırlığı 2.0 gr/cm^3 , volkanik tuflerin özgül ağırlığı ise 1.95 gr/cm^3 olarak alınabilmektedir.

Su ortamında kolemanit - kil, kolemanit - kalsit ve kolemanit - volkanik tuf ayrılığında konsantrasyon kriteri aşağıdaki değerleri almaktadır.

| | |
|-------------------------|--------------------|
| Kolemanit - Kil için | K=1.27 |
| Kolemanit - Kalsit için | K=1.21 |
| Kolemanit - Tuf için | K=1.40 olmaktadır. |

K Konsantrasyon kriteri değerlerine göre değerli mineral kolemanitin gang mineralleri kil, tuf ve kalsitten ayrılmamasının $1.5 > K > 1.25$ şartlarında gerçekleşmesi ancak ağır ortam ve jig ile kabul olacak, çok ince boyutlara kadar inilemeyecektir. Nitekim 1.75 g/cm^3 özgül ağırlığında olan bir ağır ortam kullanılması halinde K değeri;

| | |
|-------------------------|--------------------|
| Kolemanit - Kil için | K=1.86 |
| Kolemanit - Kalsit için | K=1.46 |
| Kolemanit - Tuf için | K=2.60 olmaktadır. |

Bu değerler kil ve tuf için ancak ağır ortam sıklıklarının kullanılarak, ince boyutlara kadar ayırmayı yapabileceğini, kolemanit-kalsit ayırmasının ise çok güç olacağını göstermektedir.

Bigadiç $-3+0.2 \text{ mm}$ boyutlu ve % 29.51 B_2O_3 tenörlü bor artığı numuneleri ile yapılan deneylerde % 46.40 B_2O_3 tenörlü konsantre % 78.90 verim ile elde edilmiştir (Kaytaz, 1991).

2.6.5. Elektrostatik ayırmaya ile zenginleştirme

Minerallerin iletkenlik farkına dayanan ve mineral tanelerinin kuru olarak zenginleştirilmesi için uygulanan yönteme Elektrostatik Zenginleştirme veya Yüksek Gerilim Zenginleştirme adı verilmektedir. Esas olarak elektrostatik kuvvetlere dayanan bu yöntemde mineralin yüksek gerilim altında statik bir elektrik yükü kazanıp bu yükü bir süre kaybetmemeye özelliğinden yararlanılmaktadır. Dünya literatüründe, kolemanit minerali ile yan taşları kalsit, jips, tuf, marn, kil ve biotit minerallerinin

elektrostatik ayırma yöntemi ile birbirinden ayrılmasını konu edinen bir araştırmaya rastlanılmamıştır.

Değerli mineral kolemanitin elektrostatik özelliklerinin manyetik olmayan yalıtkan mineraller grubundan anhidrit, muskovit, kalsit, kuvars ve jips normal sıcaklıklarda aynı olduğu, ancak ısıtıldıklarında sıcaklık artışı ile farklı iletken özellik kazanacakları ön deneyler ile saptanmıştır. Nitekim normal oda sıcaklığı koşullarında yapılan elektrostatik ayırma deneylerinde çok az ayırma olurken numunenin ısıtilması neticesi sıcaklık artınca, iletkenlik farkları da artmaktadır ve kolemanit mineralleri, degersiz gang minerallerinden daha kolaylıkla ayrılabilmektedirler. Ancak kalsitin de aynı şekilde iletkenliği bir ölçüde arttığından elde edilen konsantrde B_2O_3 tenörünün belirli bir seviyeden daha yukarılara çıkarılmasının mümkün olmadığı da görülmüştür.

Emet artık göletinden alınan kolemanit numunesi ile yapılan elektrostatik ayırma deneyinde; Numune (-3+1.68)mm, (-1.68+0.707)mm, (-0.707+0.297)mm, (-0.297+0.063) mm ve -0.063 mm boyutlarına, yaşı eleme ile ayrılarak çalışılmıştır. Bu boyut gruplarında 15000 Volt gerilim, 50 °C numune sıcaklığı, tüp ve iğne uçlu elektrotların beraber kullanılması halinde, 5 d/d tambur devri ve 8 kg/h besleme hızı şartlarında çalışılmıştır (Kaytaz, 1991).

2.6.6. Isıl işlemler ve boyuta göre ayırma ile zenginleştirme

Bazı mineraller ani ısıtma ve soğutmaya tabi tutulduğlarında yada belirli ısı derecesine getirildiklerinde, kristal sularını veya uçucu bileşenlerini kaybederek dağılma ve ufalanma özelliği gösterirler. Bu olaya Dekrepitasyon adı verilmektedir. 1967 yılında ABD'de alınan bir patent ile kolemanit mineralinin öğütülerek akışkan bir yatakte 350 °C sıcaklık ve gaz akımı altında ısıtıldığında suyunu kaybederek ufalandığı, dekrepitasyon ürünlerinin siklonlardan geçirilerek tutulduğu ifade edilmektedir. Bu metotla % 80 B_2O_3 verimine ulaşıldığı da bildirilmektedir. Dekrepitasyon metodunun uygulamasında önemli olan hususun, mineralin sürüklenemeyecek şekilde kümelenmesini önleyecek ısılarda çalışılması gereği de bilinmektedir. Ayrıca bu metot

ile zenginleştirmede bazı mineraller buhar halinde uçurulabilirler (Sönmez ve Savaş, 1994).

Kolemanit cevheri ıslı işlemlere tabi tutulduğunda belirli ısı derecesinde kristal suyunu kaybederek dekrepite olmakta, bu işlem sonucu ufalanarak ince boyutlara inmektedirler. Kolemanite eşlik eden degersiz gang mineralleri kalsit, jips, kil, tuf ve mikalar daha yüksek sıcaklıklarda dekompoze olmakta, düşük sıcaklıklarda ufalanmadan boyutlarını muhafaza etmektedirler. Kolemanit cevherinin belirli sıcaklık derecesinde ısıtılarak dekrepite ediilmesi ve bu işlemleri izleyerek boyuta göre ayrılması sonucu, kristal suyunu kaybederek ince boyutlara ufalanmış olan kolemanit cevheri konsantre olurken, daha yüksek sıcaklıklarda bozuştuğu için orijinal tane boyutlarını muhafaza eden jips, kalsit, kil, tuf gibi gang mineralleri ise bu boyuta göre ayırma sonucu iri boyutlarda kalarak kolemanit mineralinden ayrı atık malzemesini meydana getireceklerdir (Kaytaz, 1991).

Bigadiç artık barajı, % 18 B_2O_3 içerikli kolemanit artıklarının ıslı işlem ve boyuta göre ayırma ile zenginleştirilmesi sonucu % 57.80 B_2O_3 tenörlü kolemanit konsantresi % 22.10 verim ile elde edilmiştir. Arsenik miktarı ise % 0.63'den % 0.18'e düşmüştür (Kaytaz, 1991).

Emet artık barajı, % 24-25 B_2O_3 içerikli kolemanit artıkları ile yapılan dekrepitasyon deneyleri kolemanit mineralinin 380 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kristal suyunu kaybedip ufalanma özelliği göstermesi ve gang minerallerinin ufalanmaması ıslı işlem sonucunda seçimli bir konsantre alınmasını olaklı kılmaktadır. Deneyler sonucu optimum koşulların 400 °C , 20 dakika veya 500 °C , 15 dakika olabileceği görülmüştür. 400 °C ve 20 dakika ile yapılan dekrepitasyon deneyinde % 34.09 B_2O_3 tenör ve % 95.72 B_2O_3 verimi ile bir konsantre elde edilirken giren malzemenin % 21.33'ünü % 4.76 B_2O_3 tenör ve % 4.28 verim ile atılabilceği görülmüştür. Aynı koşullarda şlamı atılmış malzeme (-4.0+0.045) mm ile yapılan dekrepitasyon deneyinde ise % 43.85 B_2O_3 tenör, % 98.40 verim ve giren malzemeye göre % 83.45 verim ile bir konsantre elde edilmiştir (Sönmez ve Savaş, 1994).

2.6.7. Manyetik ayırma ile zenginleştirme

Kolemanit cevherinin içerdiği gang minerallerinin arasında demir içeriği yüksek biotit ve klorit gibi paramanyetik özellik gösteren minerallerin yapılan bir araştırmaya göre manyetik duyarlılıklarının 6.9×10^{-6} cm³/g ile 8.7×10^{-6} cm³/g arasında olduğu saptanmıştır. Kil ve marn boyut küçültme işlemlerinden sonra kilinden arındırılmakta ve bunu izleyerek Pemroll yüksek alan şiddetli manyetik ayırıcı kullanılarak demir içerikli biotit ve kloritin manyetik ürün olarak ayrılmasıyla geriye kalan manyetik olmayan ürün içinde kolemanit cevheri konsantre edilebilmektedir (Kaytaz, 1991).

Emet artık barajından alınan kolemanit numunesinden 2 saat suda bekletme sonucu -0.045 mm deki şlam atılarak (-4.0+0.045) mm boyut grubunda % 33.20 B₂O₃ tenörlü bir ön konsantre elde edilmiş ve bu ön konsantre kurutularak yapılan manyetik ayırma deneyi sonucu % 38.68 B₂O₃ tenör, % 82.18 verim ve giren malzemeye göre % 69.76 verim ile bir konsantre elde edilmiştir. Değişik fraksiyonlarda yapılan deneylerde % 39.63 B₂O₃ tenöre kadar konsantre elde edilebilmiştir. Manyetik ayırma deneyleri sonucu demir oldukça azalmakta iken realgarın manyetik olmamasından dolayı arsenik azalmamaktadır (Sönmez ve Savaş, 1994).

2.6.8. Ultrasonik hareket ile zenginleştirme

Ultrasonik banyo, içerisinde bulunan suya mikro boyutta titreşimler gönderebilen bir cihazdır. Bu işlemle, suda bekletme ve mekanik dağıtma işlemlerine tabi tutulduğu halde kolemanit cevherinden hala ayrılmamış sert killeri biraz daha ufalayıp eleme işlemi ile kolemanit cevherinden ayrılmaktadır. % 24.27 B₂O₃ tenörlü kolemanit artığının mekanik dağıtma işlemi sonrası şlamı (-0.045 mm) atılmıştır. Şlamı atılmış malzeme ultrasonik banyo işlemine tabi tutulmuş ve sürenin etkisini görmek amacıyla 5, 10, 15, 20, 25 ve 30 dakika süreler için ayrı ayrı deneyler yapılmıştır. (Sönmez ve Savaş, 1994).

2.6.9. Flotasyon yöntemi ile zenginleştirme

Kolemanitin flotasyon yöntemi ile zenginleştirilmesi konusunun araştırılmaya başlanması 1950'lili yıllara dayanmaktadır. Ancak 1935'de Kuzin, 1937'de Andreeva ve Kuzin, 1939'da Harris ve Malozemoff, 1940 yılında ise Knickboker'in boraks mineralinin temizlenmesinde özel kollektör karışımıları oleik asit ve acitol gibi kollektör reaktifler ve iki değerlikli çinko ve baryum tuzlarını canlandırıcı reaktifler olarak kullandıkları veya bor mineralinin doğrudan yüzdürülmesi yerine, asitle muamele edip meydana gelen borik asiti kolaylıkla yüzdürdükleri bilinmektedir (Köse ve diğerleri, 1983).

Yarar'ın 1979 yılında yapmış olduğu bir araştırmada Cyanamid firması yetkilileri ile yapılan bilgi alışverişi sonucu, % 30 katı içeren bir mineral karışımının, Sodyum Silikat ile 10 dakika karıştırıldıktan sonra % 10 katı ihtiyaç edecek şekilde seyreltildiği, şlamın atıldığı, iri boyutlu cevherin uygun bir boyuta öğütüldüğü, cevher sülfürik asit ile muamele edilerek pH'nın ayarlandığı 2 lb/ton R801, 1 lb/ton R825 ve 1 lb/ton fuel-oil kullanılarak 10 dakika kıvam ve 2 dakika flotasyon zamanı verilerek yüzdürüldüğü belirtilmektedir (Yarar, 1979).

1963 yılında Rusya'da Klassen ve arkadaşları, kolemanit gibi suda az çözünen bir bor minerali olan Hidroborasitin flotasyonunu incelemiştir. Bu araştırmada gang minerali jips'in nişasta ile bastırıldığı, Hidroborasitin ise canlandırıldığı anyonik bir kollektör reaktif kullanılarak da Hidroborasitin % 18.20 B₂O₃ tenör ve % 92.20 B₂O₃ verimi ile yüzdürüldüğü ifade edilmektedir (Klassen, et al., 1963).

Diğer bir çalışmada, Nekal adlı bir reaktifin Kerosen ve Nişasta karışımı ile birlikte kullanıldığı, % 34 B₂O₃ tenör ve % 81 verimle bir Hidroborasit konsantresinin elde edildiği bildirilmektedir (Köse ve diğerleri, 1983).

Yarar'ın 1971 yılında yaptığı araştırmalar sonucu ise 1 kg/ton naftanik asit ve 1.2 kg/ton Kerosen veya 0.5 kg/ton R825 ve 0.085 kg/ton naftanik asit veya 0.5 kg/ton

naftanik asit, 0.29 kg/ton sülfanat ve 0.9 kg/ton kerosen emülsyonları kullanılarak pH 9-10 da -35 mesh altına öğütülen % 36 B₂O₃ tenörlü kolemanit cevherinden, % 93 verim ile % 45-47 B₂O₃ tenörlü konsanitreler elde edilmiştir (Yarar, 1971).

1988 yılında İTÜ Maden Fakültesi Cevher Hazırlama Ana Bilim dalınca yapılan bir araştırmada % 36.20 B₂O₃ tenörlü bir ön konsantreden 2500 gr/ton miktarında R801+R825 karışımı kollektör ile 4 dakika süre ve pH=10 koşullarında % 44.40 B₂O₃ tenörlü bir konsantre % 85.13 verimle elde edilmiştir (Boztepe, 1988).

2.7. Realgarın Zenginleştirilmesi

Arsenik, 30'dan çok mineralin bileşeni olarak görülebilir. Başlıca kaynakları arsenopirit, arsenik sülfit, nikel ve kobalt arsenikler ve birçok sülfür-sinitlerdir. Bu mineraller nadiren yalnızca arsenik için çıkarılırlar. Arseniğin en bilinen mineralleri realgar ve orpimenttir (Weiss, 1985).

Arsenik zenginleştirilmesi iki amaç için yapılmaktadır. Ya arsenik konsantresi üretimi amaçlanmakta yada birlikte bulunduğu bor minerallerinde zararlı bileşik olarak görüldüğünden, bu minerallerden uzaklaştırılmak maksadıyla zenginleştirilebilmektedir. Yapılan çalışmalar genellikle bor minerallerinden uzaklaştırma amacını taşımaktadır. Çünkü bor cevherlerinden elde edilen ürünler bir sonraki endüstri alanında kullanılırken içerdikleri arsenik miktarının çok düşük değerlerde olması istenmektedir. Ocaktan üretilen tüvenan cevherlerde oldukça yüksek arsenik olabilmektedir (4000-5000 ppm). Günümüzde gelişen çevre bilincinden dolayı ürünlerdeki arsenik miktarı daha da önem kazanmaktadır (Köse ve diğerleri, 1983).

Arsenik pratikte çeşitli cevherlerden mekaniksel, katı ekstraksiyon ve flotasyon yöntemleri ile ayrılabilmesine rağmen, kolemanit cevheri içerisinde çok çok ince tane boyutlarında dağıldığı için kalsinasyon en iyi yöntem olarak görülmektedir. Demir, kobalt, wolfram vb. cevherlerden arsenik ayrılımasında mekaniksel ayırma, katı ekstraksiyon ve flotasyon metodları kullanılmaktadır. Arsenik minerallerinin çok ince

boyutlarda dağıldığı cevherlerde flotasyon ve kalsinasyon yöntemleri uygulanabilmektedir (Çakaloz, 1969 ve 1971).

2.7.1. Flotasyon yöntemi ile zenginleştirme

Doğada en çok realgar (AsS), orpiment (As_2S_3) ve Arsenopirit ($FeAsS$) olarak rastlanan arsenik genellikle kompleks bakır, kurşun, çinko, altın, gümüş, nikel ve antimuan üretimleri sırasında bir yan ürün olarak elde edilmektedir. Arsenik minerallerinin, arsenik değerleri için çıkarılanları azdır. Bunlar diğer minerallerden sık sık flotasyon yöntemi ile ayrılırlar. Realgar doğal bir hidrokarbon kollektör olarak kullanıldığından kolayca yüzen ancak flotasyon için ağır bir metal tuzu ile canlandırılmayı ve dextrin ile bastırılmayı gerektirir. Arsenopirit, bakır sülfat veya amonyum tiyosiyanat tarafından ksantatlar ile canlandırılır ve $pH= 9.5-10.5$ iken en iyi flotasyona uğrar pülpün havalandırılması özellikle serbest sülfit iyonu varlığında, arsenopirit flotasyonunda etkilidir. Arsenopirit siyanat iyonu ile bastırılır (Weiss, 1985).

Sovyetler Birliğinde % 11 As içeren Lukhum arsenik cevherleri (Realgar, Orpiment) 1964 yılına kadar elle ayıklamanın dışında hiçbir zenginleştirme işlemine sokulmadan doğrudan metalurji fabrikalarına gönderilerek kalsine edilmiş ve beyaz arsenik üretilmiştir. Ancak 1964'ten sonra ocaktan çıkarılan cevherler, flotasyon tesisinde zenginleştirilip, zengin arsenik konsantresi (% 40 As) halinde kalsinasyona verilmeye başlanmıştır (Köse ve diğerleri, 1983).

Yapılan araştırmalarda elde edilen verilere göre realgar ve orpiment minerallerinin flotasyonunda pH en az 9 olmalıdır. Bu minerallerin flotasyonunda toplayıcı artıkları (Sikloheksanal: $C_6H_{11}OH$)'dan yararlanıldığından bahsedilmektedir. Glem Botskii ise, realgarın ağır metal iyonlarıyla aktive edildikten sonra ksantatlarla kolayca yüzdürüleceğini, orpiment flotasyonunun realgar ve arsenopirite göre daha zor olduğundan bahsetmekte, Shale Tar (Bir çeşit katran)'ın orpiment için kuvvetli bir toplayıcı olduğunu belirtmektedir (Köse ve diğerleri, 1983).

Yarar tarafından yapılan bir araştırmada ise realgarın yüzdürülmesinde çamyağı ve kerosen kullanılarak olumlu neticeler alındığından bahsedilmektedir. Çakaloz ise arsen minerallerinin yüzdürülmesinde kollektör olarak sodyum izopropil ksantat, borik asit, çamyağı ve gazyağı denemiş ve 2 lt kapasiteli tek hücreli flotasyon cihazında -113 + 200 mm boyutunda 20 dakika süre ile flotasyon deneyi yapmıştır. Deney sonucunda % 0.5 As₂O₃ girişli cevherden % 96 verimle % 0.25 As₂O₃ ürün elde etmiştir. Yüzdürme reaktifleri miktarlarının değiştirilmesiyle sonucun etkilenmediği görülmüştür (Çakaloz, 1969).

MTA tarafından 1983 yılında, Emet bölgesinden alınan tüvenan cevher numuneleri ile pH=9-9.5'da KEX, kerosen, Flotol B 130 ve Na₂SiO₃ reaktifleri kullanılarak yapılan deneyler neticesinde arsenik minerallerinin kolemanit, kalsit ve kil mineralleri içerisinde kripto ve mikro oluşumlar halinde bulunduğunu, bu nedenle cevher bünyesinde bulunan arseniğin tamamen temizlenmesi için cevherin çok ince tane boyutuna kadar öğütülmesi gerektiğini tespit etmişlerdir (Köse ve diğerleri, 1983).

Deneylerin sonunda;

- Cevherin % 90'ının - 43 mikron tane boyutuna öğütülüp, şlam (-20 mikron) kil atılmasını takiben yapılan flotasyon çalışmaları sonucunda % 54.10 As içerikli konsantreyi, % 82.50 As verimi ile elde etmişlerdir. Artıktaki As tenörü ise % 0.2 olmuştur.

Yine MTA tarafından 1988 yılında Emet bölgesinden alınan tüvenan cevher numuneleri ile kolemanit ve arsenik zenginleştirmeye yönelik yapılan çalışmalar da gazyağı, çamyağı ve flotol B kullanarak;

- Arsen minerallerinin ancak şlam atıldıktan sonra flotasyon yöntemi ile zenginleştirilebileceğini,
- Gazyağı, bir petrolyum sülfanat ile emülsife edildikten sonra kollektör olarak kullanıldığından hem daha etkin olacağını hem de toplayıcı miktarının azalacağını tespit etmişlerdir.

- % 0.64 As tenörlü bir numuneden, bu deneyler sonucunda % 26.59 As tenörlü % 47 verimle bir arsenik konsantresi elde etmişlerdir (Köse ve diğerleri, 1988).

ABD'de, arsenik minerallerinin bor cevherlerinden flotasyon yöntemi ile ayrılması ilgili bir çalışma yapılmıştır. Çalışma, realgar gibi arsenik materyalinin üleksit, kolemanit, tinkal gibi bor cevherlerinin sıcak sularından bir flotasyon reaktifi olarak veya olmaksızın uzaklaştırılmasını sağlayan bir prosestir. Çalışmaya göre As_4S_4 veya As_2S_2 şeklindeki en önemli arsenik minerali olan realgar, tinkal gibi eriyebilen bir boraks cevherinde en azından 75 °C sıcak sulu ortamda köpük flotasyonu ile ayrılmış, aynı zamanda atıkta arsenik mineralleri içeren flotasyona uğramış kısımdan ayrılmıştır. Deneyler doğal pH'ta yapılmıştır. Bu tek aşamalı bir flotasyon işlemi ile mevcut arseniğin % 80-98 uzaklaştırmayı mümkün kılmıştır. Bu işlem 75-100 °C de gerçekleşir. Bu işlemde sulu çamur, flotasyon reaktifi ile kivamlandırılır. Reaktifler alkil ksantat veya kerosendir. Bu işlemde mineral realgardır. Cevher tinkal, üleksit veya kolemanittir. PH en azından 9 iken flotasyon gerçekleşir. Bu deneylerde 8200 ppm As_2O_3 içeriği 151 ppm As_2O_3 düşürülebilmiştir (US Borax and Chemical Corp., 1974).

Yine bir çalışmada yaklaşık 10 mg/dm³ kadar düşük konsantrasyonlardaki arsenik çözeltisinden arseniğin etkin bir şekilde uzaklaştırılabilmesi için ferrik hidroksitin yardımcı çöktürücü, anyonik bir yüzey aktif kimyasal olan sodyum dodesil sülfatın toplayıcı olarak ve azot mikro köpüklerin kullanıldığı; pH'ın etkisi, sodyum dodesil sülfat ve Fe^{+3} ün miktarları, gaz akış hızı ile NO_3^{-1} , SO_4^{-3} ve PO_4^{-3} ve Al^{+3} gibi dış anyonların ilavesinin, flotasyon yoluyla arsenik ayırimına etkisi test edilmiştir. PH değerinin 4-5 aralığında olmasıyla etkin arsenik ayırimının % 99.50 oranında gerçekleşebileceği saptanmıştır. Optimal uygulama koşulları ise 35 ppm sodyum dodesil sülfat, 80 ppm Fe^{+3} , 40 cm³/dak. Gaz akışı, 500 dev/dak karıştırma hızı ve 50 dakika ferrik hidroksit flok oluşumu zamanı olmuştur (Peng, 1994).

2.7.2. Kalsinasyon yöntemi ile zenginleştirme

Cevherde bulunan arsenikli bileşikler yapı içinde çok ince boyutlarda dağılmış veya kenetlenmiş, zenginleştirmede kalsinasyon metodu tercih edilmektedir. Kalsinasyon için de akışkan yataklı kalsinasyon yöntemi tercih edilmektedir. Akışkan yataklı kalsinasyon cihazlarının diğer kalsinasyon cihazlarına üstünlüğü, kalsinasyon bölgesindeki ince taneli maddelerin homojen bir karışma rejiminde kalsine edilebilmesi ve istenilen sıcaklığın bütün kalsinasyon bölgesinde sabit tutulabilmesidir (Çakaloz, 1969 ve 1971; Çakaloz ve diğerleri, 1985).

Düşük tenörlü sülfürlü arsenik cevherleri zenginleştirildikten sonra elde edilen ürün kalsinasyona tabi tutulmaktadır. Buradan elde edilen ürün, endüstride gerekli tüm arsenikli preperatların hazırlanmasında kullanılan arsenik anhidrit (As_2O_3) veya bir başka bir deyişle beyaz arseniktir. Arsenik başlıca, diğer metallerin eritmesi sırasında baca tozlarından elde edilir, baca gazlarında bazen % 30 As_2O_3 bulunur ve pazarlanabilir bir ürün olarak % 90-95'lik As_2O_3 elde edilebilir (Weiss, 1985).

Düzen metallerin ergitilmesi sırasında elektro çökelticilerde toplanan arsenik baca gazları, bir reverber fırınında az bir miktar pirit ve düşük tenörlü galenle kavrulur. Kavurma fırınında arsenik oksit içeren gazlar soğutulur. Ham beyaz arsenik olan ve yoğunlaşan katı % 90-95 saflıktadır (Çakaloz, 1969 ve 1971).

T. Çakaloz'un Emet bölgesinden aldığı numuneler ile yaptığı bir çalışmada; Bir pilot tesiste, 400 °C yatak sıcaklığında, yarı indirgen atmosfer altında geliştirilen deneylerden, cevherde bulunan arseniğin % 95.50 kadarının giderilebildiği anlaşılmaktadır. Bu iş için kalsinasyon süresi 75 dakika olarak tespit edilmiştir. Bu metodla elde edilen sonuçların, flotasyon, siklon ayrılması (partikül mekaniği) ve katı ekstraksiyon metotları ile elde edilen sonuçlardan daha ekonomik olduğu görülmüştür. Deney esnasında etken olan parametreler; kalsinasyon sıcaklığı, tane iriliği, kalsinasyon süresi ve gaz kompozisyonudur. Deneyler sonucunda optimum şartlar tespit edilmeye çalışılmıştır (Çakaloz, 1969 ve 1971; Çakaloz ve diğerleri, 1985).

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Malzeme ve Yöntem

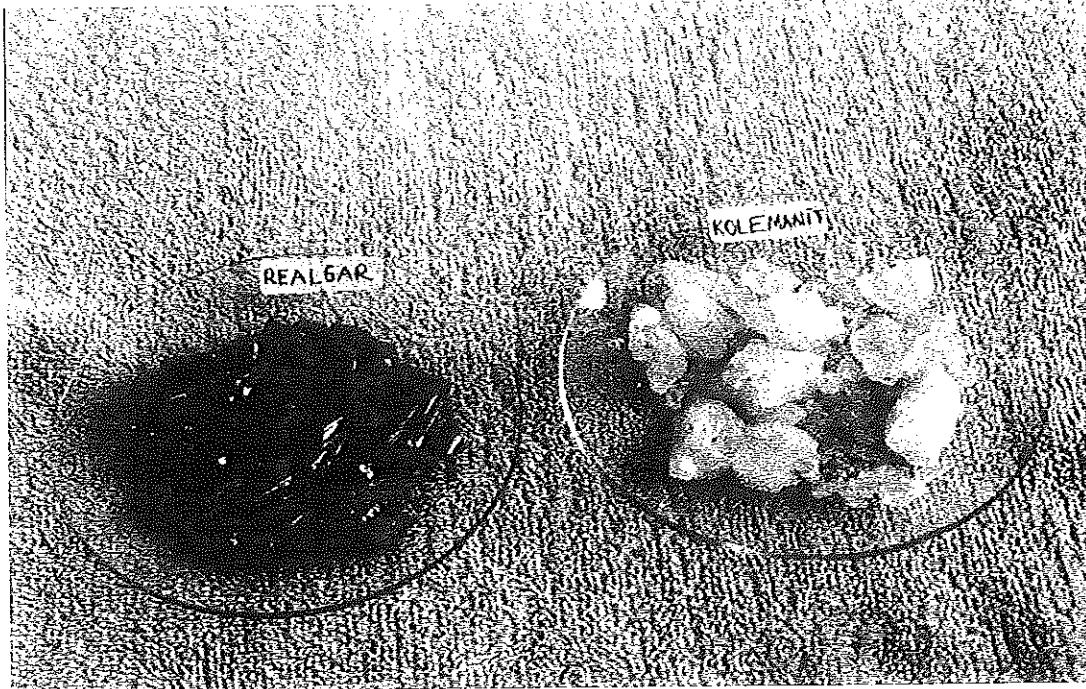
Bu çalışmada, Emet kolemanit cevherinin içinde çok ince boyutlarda dağılmış arsenik minerallerinin, kolemanit cevherinden flotasyon yöntemiyle ayrılabılırliğinin tespiti için, kolemanit ve realgar minerallerinin yüzey özellikleri ve flotasyon davranışları belirlenmeye çalışılmıştır.

Cevher yatağında arsenik minerali olarak realgar ve orpiment mineralleri mevcuttur. Realgar minerali, kristal ve ince toz halinde bulunurken, orpiment minerali, realgar mineralinin güneş ve hava ile teması sonucu oluşmakta ve toz halde bulunmaktadır.

Kolemanit ile arseniğin ayrılabılırlığını araştırmak için öncelikle yüzey özelliklerinin tespiti gereklidir. Yüzey özelliklerinin tespiti için mineralin mümkün olduğunda saf olması gerekmektedir. Yüzey özelliklerinin tespitinde; cevher yatağında doğal olarak oluşmuş % 95'in üzerinde saflığa sahip, çok temiz kolemanit kristalleri ve kolemanit kristallerinin üzerinde saçak şeklinde, nadir olmuş realgar kristalleri kullanılmıştır (Şekil 3.1). Kolemanit ve realgar kristallerinin kimyasal analizleri çizelge 3.1 ve 3.2 de verilmiştir.

Elle toplanan temiz kolemanit ve realgar mineralleri agat havanda öğütülerek deneyler için numuneler hazırlanmıştır. Öğütülen kolemanit ve realgar minerallerinin boyut dağılımları çizelge 3.3 ve 3.4 de verilmiştir. Elektrokinetik potansiyel ölçümlerinde - 0.038 mm boyutlu taneler kullanılmıştır.

Deneysel çalışmalar, elektrokinetik (zeta) potansiyel ölçümleri, temas açısı ölçümleri, infrared spektroskopi ve flotasyon çalışmaları olmak üzere dört bölümden oluşmaktadır.



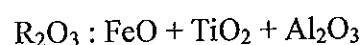
Şekil 3.1. Deneylerde kullanılan kolemanit ve realgar kristalleri

Elektrokinetik potansiyel, temas açısı ve infrared spektroskopi çalışmalarında flotasyon reaktiflerin etkilerini belirlemek için ksantatlar (KEX, KAX), sülfonatlar (R825, R840), anyonik toplayıcı (Na-oleat) ve katyonik toplayıcı (Armac-T) kullanılmıştır. Ayrıca bazı iyonların mineral yüzeyleri üzerindeki etkilerini araştırmak için $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, As_2O_3 , Na_2CO_3 , Na_2SiO_3 , NaCl , BaCl_2 ve CaCl_2 tuzları ile de deneyler yapılmıştır.

pH ayarlamalarında HCl ve NaOH kullanılmıştır. Aksi belirtildikçe deneylerde damıtık su kullanılmıştır. Kimyasal analizlerde B_2O_3 tayini için HCl yöntemi, arsenik tayini için başlangıcı değiştirilmiş Gutzeit metodu kullanılmıştır.

Çizelge 3.1. Kolemanit kristalinin kimyasal analizi

| Madde | Miktar (%) |
|-------------------------------|--------------|
| B ₂ O ₃ | 50.26 |
| CaO | 27.74 |
| H ₂ O | 21.66 |
| SiO ₂ | 0.09 |
| Na ₂ O | 0.27 |
| K ₂ O | 0.15 |
| MgO | 0.25 |
| R ₂ O ₃ | 0.08 |



Çizelge 3.2. Realgar kristalinin kimyasal analizi

| Madde | Miktar (%) |
|-----------------|--------------|
| As | 46.69 |
| SO ₄ | 52.04 |

Çizelge 3.3. Kolemanit mineralinin boyut dağılım sonuçları

| Boyut (μm) | Kümülatif Elek Altı % | Kümülatif Elek Üstü % |
|-------------------------|-----------------------|-----------------------|
| +188 | -- | 0.10 |
| -188 +162 | 99.90 | 0.20 |
| - 162 +140 | 99.80 | 0.30 |
| -140 +121 | 99.70 | 0.40 |
| -121 +104 | 99.60 | 0.50 |
| -104 +89.8 | 99.50 | 2.20 |
| -89.8 +77.5 | 97.80 | 6.60 |
| -77.5 +66.8 | 93.40 | 11.90 |
| -66.8 +57.7 | 88.10 | 16.10 |
| -57.7 +49.8 | 83.90 | 19.00 |
| -49.8 +43.0 | 81.00 | 21.80 |
| -43.0 +37.0 | 78.20 | 25.20 |
| -37.0 +32.0 | 74.80 | 29.30 |
| -32.0 +27.5 | 70.70 | 33.60 |
| -27.5 +23.8 | 66.40 | 38.10 |
| -23.8 +20.5 | 61.90 | 42.60 |
| -20.5 +17.7 | 57.40 | 46.60 |
| -17.7 +15.3 | 53.40 | 50.40 |
| -15.3 +13.2 | 49.60 | 54.40 |
| -13.2 +11.4 | 45.60 | 58.60 |
| -11.4 +9.82 | 41.40 | 62.90 |
| -9.82 +8.47 | 37.10 | 67.20 |
| -8.47 +7.30 | 32.80 | 71.20 |
| -7.30 +6.30 | 28.80 | 75.30 |
| -6.30 +5.43 | 24.70 | 79.50 |
| -5.43 +4.68 | 20.50 | 83.30 |
| -4.68 +4.05 | 16.70 | 86.70 |
| -4.05 +3.48 | 13.30 | 89.40 |
| -3.48 +3.02 | 10.60 | 91.70 |
| -3.02 +2.60 | 8.30 | 93.70 |
| -2.60 +2.23 | 6.30 | 95.40 |
| -2.23 | 4.60 | -- |

Çizelge 3.4. Realgar mineralinin boyut dağılım sonuçları

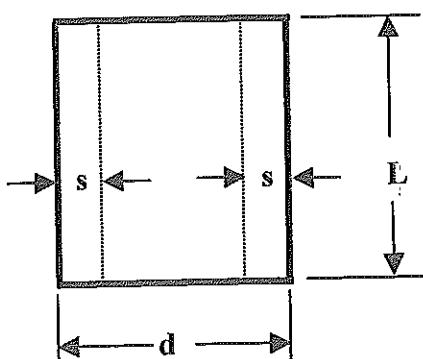
| Boyut (μm) | Kümülatif Elek Altı % | Kümülatif Elek Üstü % |
|-------------------------|--------------------------|--------------------------|
| +188 | -- | 1.10 |
| -188 +162 | 98.90 | 2.30 |
| -162 +140 | 97.70 | 3.50 |
| -140 +121 | 96.50 | 4.70 |
| -121 +104 | 95.30 | 6.00 |
| -104 +89.8 | 94.00 | 8.60 |
| -89.8 +77.5 | 91.40 | 13.60 |
| -77.5 +66.8 | 86.40 | 19.20 |
| -66.8 +57.7 | 80.80 | 23.50 |
| -57.7 +49.8 | 76.50 | 26.30 |
| -49.8 +43.0 | 73.70 | 28.90 |
| -43.0 +37.0 | 71.10 | 32.00 |
| -37.0 +32.0 | 68.00 | 36.00 |
| -32.0 +27.5 | 64.00 | 40.30 |
| -27.5 +23.8 | 59.70 | 45.10 |
| -23.8 +20.5 | 54.90 | 42.60 |
| -20.5 +17.7 | 50.00 | 50.00 |
| -17.7 +15.3 | 45.60 | 59.00 |
| -15.3 +13.2 | 41.00 | 64.30 |
| -13.2 +11.4 | 35.70 | 70.00 |
| -11.4 +9.82 | 30.00 | 75.70 |
| -9.82 +8.47 | 24.30 | 80.60 |
| -8.47 +7.30 | 19.40 | 84.70 |
| -7.30 +6.30 | 15.30 | 88.30 |
| -6.30 +5.43 | 11.70 | 91.50 |
| -5.43 +4.68 | 8.50 | 94.30 |
| -4.68 +4.05 | 5.70 | 94.70 |
| -4.05 +3.48 | 5.30 | 98.20 |
| -3.48 +3.02 | 1.80 | 99.00 |
| -3.02 +2.60 | 1.00 | 99.50 |
| -2.60 +2.23 | 0.50 | 99.70 |
| -2.23 | 0.30 | -- |

3.2. Zeta Potansiyel Ölçümleri

Kolemanit ve arsenik bileşeni Realgarın elektrokinetik özelliklerini, potansiyel belirleyen iyonlarını (P_{di}) ve değişik flotasyon reaktiflerindeki elektrokinetik özelliklerini belirlemek için zeta potansiyel ölçümleri yapılmıştır. Emet kolemanit yatağından el ile toplanan olabildiğince temiz kolemanit ve realgar kristal numuneleri agat havanda öğütülerek numuneler elde edilmiştir. Numuneler, oksidasyon ve rutubetten korunmak için, ağızları kapalı olarak plastik kaplarda saklanmıştır.

Elektrokinetik potansiyel ölçümü mikro-elektroforez yöntemi ile Rank Brothers elektroforez cihazında yapılmıştır. Cihazın kalibrasyonu daha önceki araştırmacılar tarafından yapılmıştır (Koca, 1992; Gence, 1991). Mineral taneciklerinin hareket hızını ölçebilmek için elektroosmoz'un olmadığı noktaları (stationary levels) belirlemek gerekir. Bu da hücrenin yüksekliğine ve genişliğine bağlı olarak değişir ve Komagata eşitliğiyle belirlenir (Rank Brothers Kataloğu; Özdağ, 1987).

$$\frac{s}{d} = 0.500 \left(0.0833 + \frac{32}{\pi s} - \frac{d}{L} \right)^{1/2}$$



d = Hücrenin kalınlığı
 L = Hücrenin yüksekliği
 s = Elektroosmozun olmadığı noktalar

Şekil 3.2. Mikroelektroforez hücresi

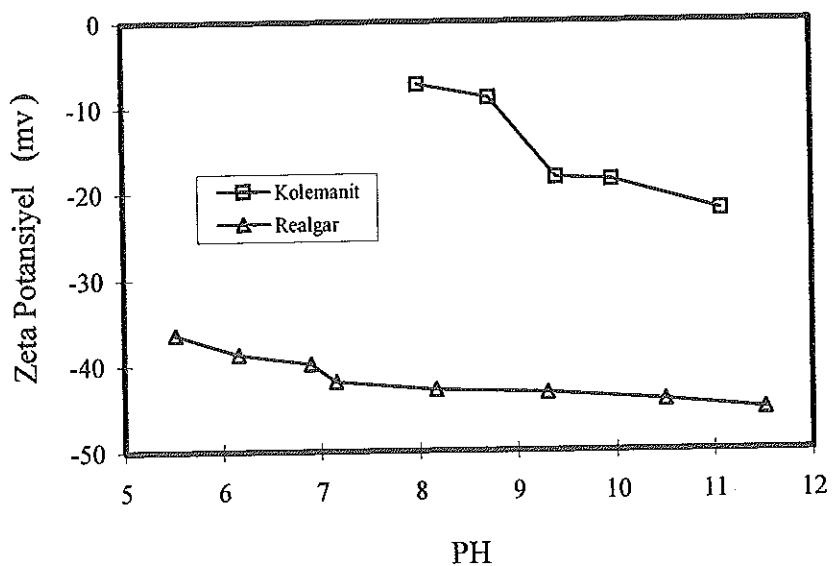
Elektrokinetik Potansiyel = $12.83 \times U$ (Milivolt)

Ölçümler sırasında hücre tankındaki su sürekli 25°C olarak tutulmuştur.

Elektroforez cihazında 20 adet tane sayılmış ve bunların ortalama değerleri alınarak elektrokinetik potansiyelleri hesaplanmıştır. Bu şekilde kolemanit ve realgar tanelerinin hareket hızları değişik pH değerlerinde ve çeşitli reaktiflerle, bu reaktiflerin değişik konsantrasyonlarında ölçüлerek zeta potansiyelleri hesaplanmıştır.

3.2.1. Kolemanit ve realgar minerallerinin elektrokinetik potansiyeline pH'ın etkisi

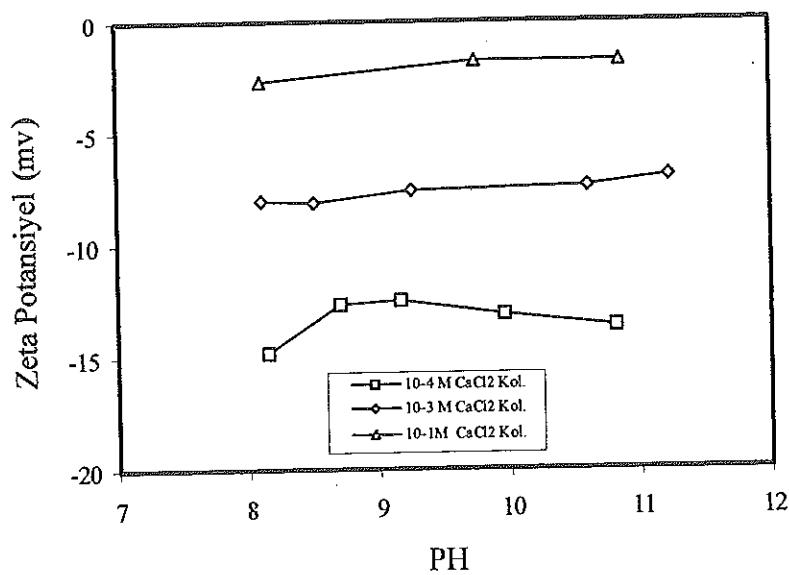
Kolemanit ve realgar minerallerinin pH'a bağlı zeta potansiyel değişimleri saf suda ölçülmüş olup, şekil 3.3 de verilmiştir. Kolemanit mineralinin pH'a bağlı zeta potansiyel değişimini çizelge 4.1 de, realgar mineralinin pH'a bağlı zeta potansiyel değişimini çizelge 4.2 de verilmiştir. Her iki mineral bütün pH değerlerinde negatif yüzey elektrik yükü göstermiştir.



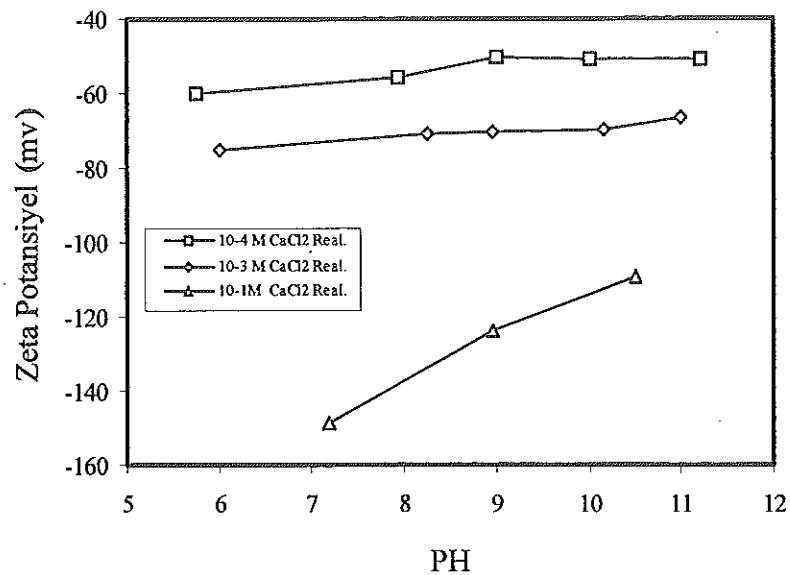
Şekil 3.3. Kolemanit ve realgar minerallerinin, saf sudaki pH'a bağlı zeta potansiyel değişimleri

3.2.2. Çeşitli iyonların kolemanit ve realgar minerallerinin elektrokinetik potansiyeline etkisi

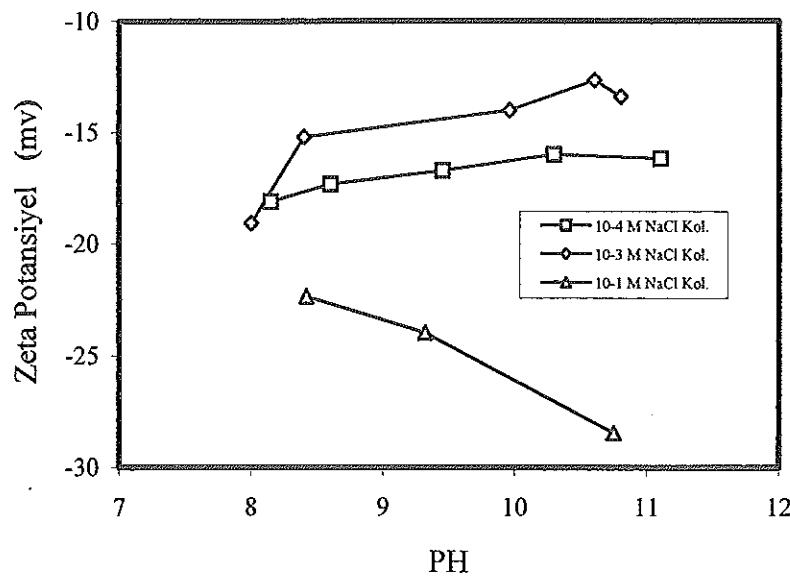
CaCl_2 , NaCl , BaCl_2 , Na_2CO_3 , Na_2SiO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ve As_2O_3 'ün kolemanit ve realgar minerallerinin zeta potansiyeline etkisi değişik pH'larda ve değişik konsantrasyonlarda incelenmiştir. Sonuçlar şekil 3.4 – 3.15 ve çizelge 4.3 – 4.14 de verilmiştir.



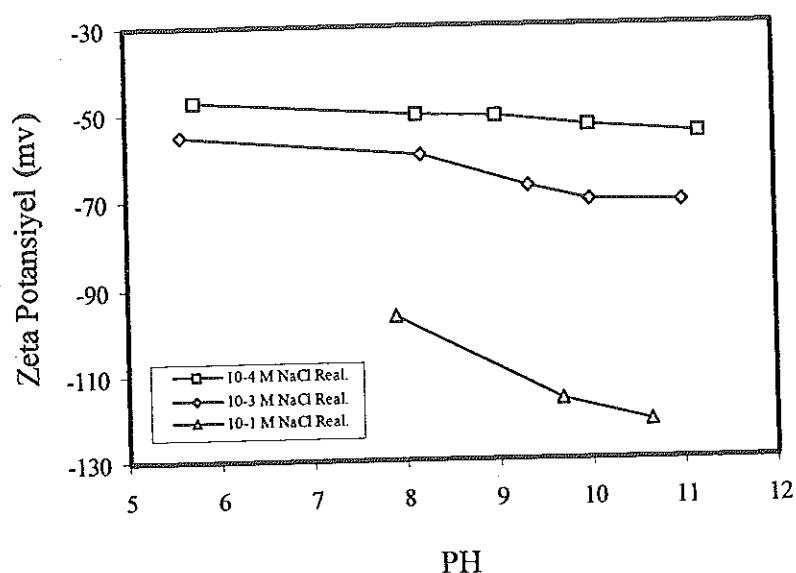
Şekil 3.4. Kolemanit mineralinin, CaCl_2 'ün değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi



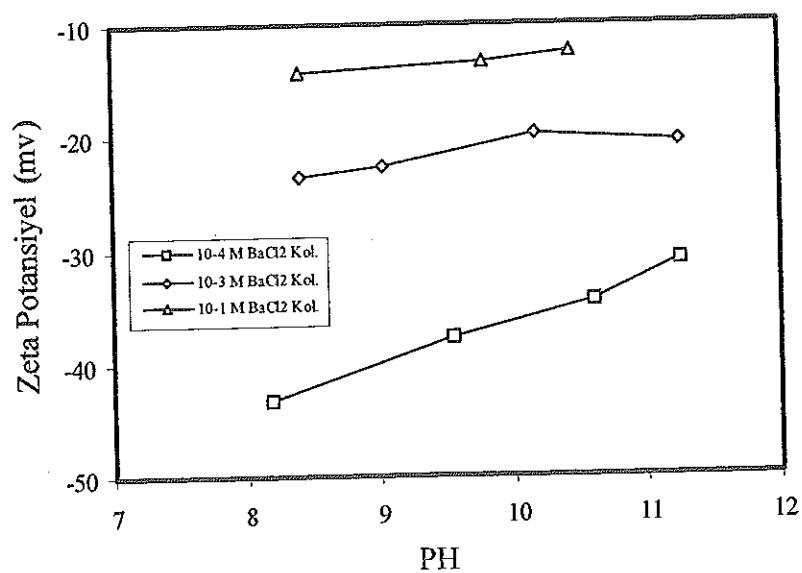
Şekil 3.5. Realgar mineralinin, CaCl_2 'ün değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi



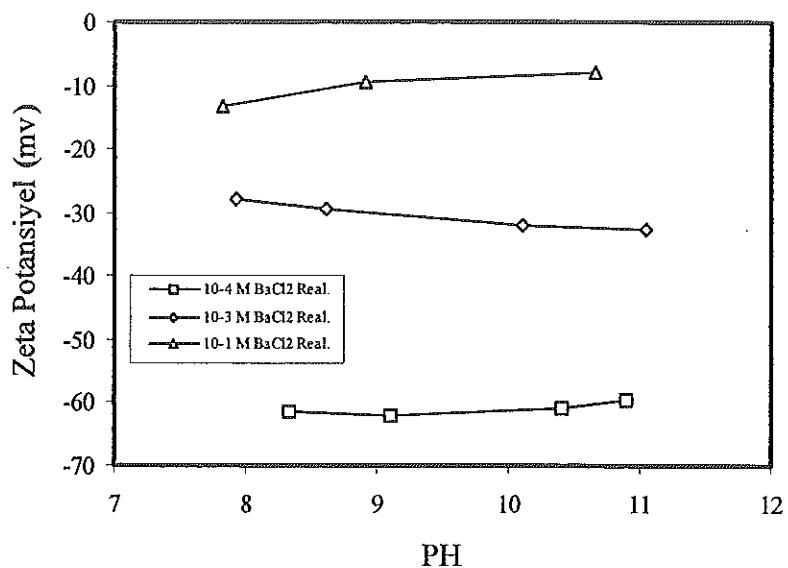
Şekil 3.6. Kolemanit mineralinin, NaCl 'ün değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi



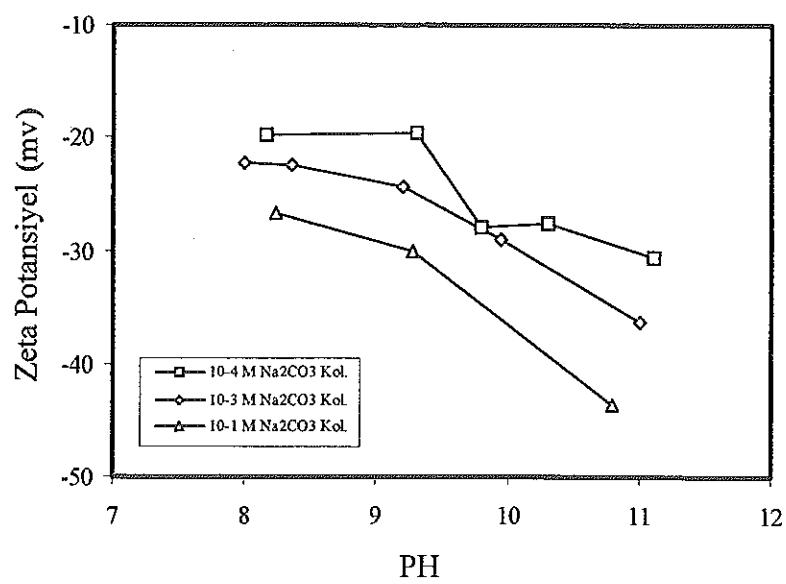
Şekil 3.7. Realgar mineralinin, NaCl'ün değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi



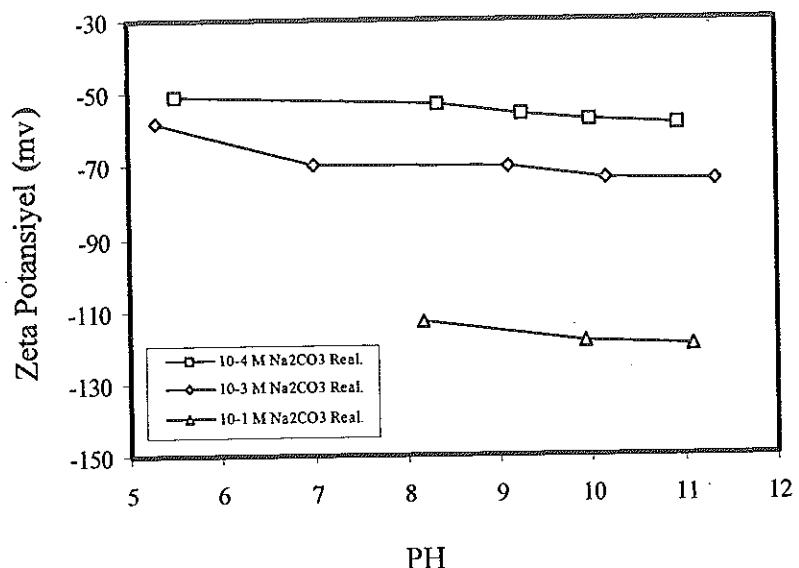
Şekil 3.8. Kolemanit mineralinin, BaCl₂'ün değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi



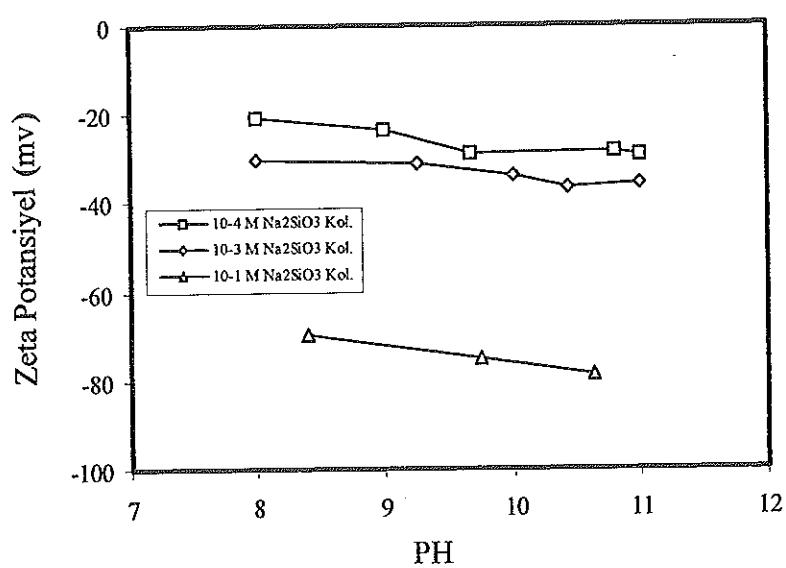
Şekil 3.9. Realgar mineralinin, BaCl_2 'ün değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi



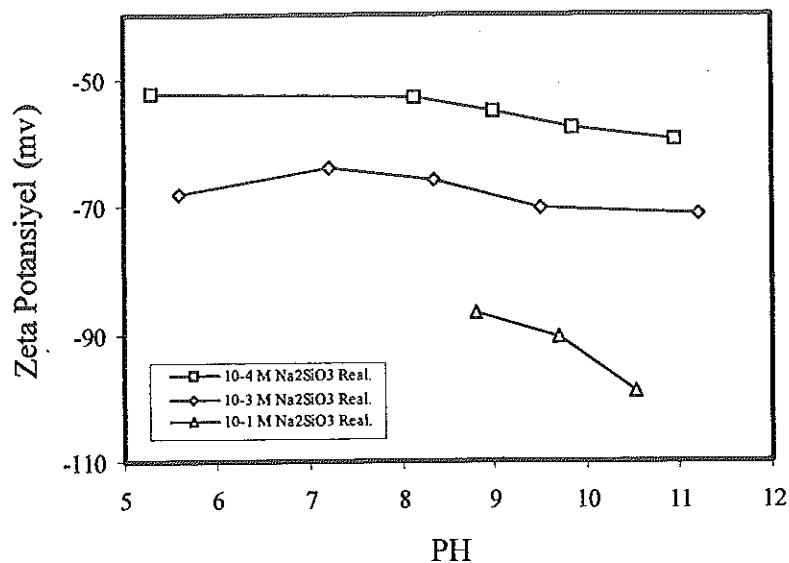
Şekil 3.10. Kolemanit mineralinin, Na_2CO_3 'ün değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi



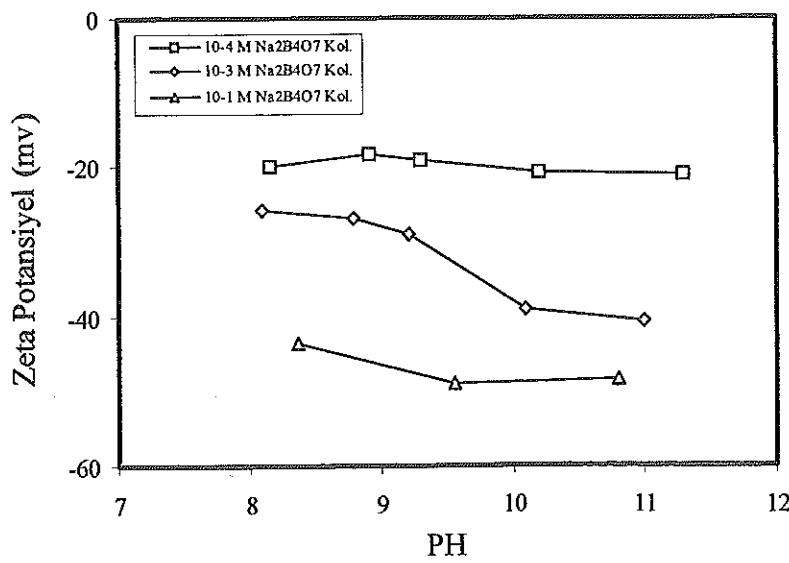
Şekil 3.11. Realgar mineralinin, Na_2CO_3 'ın değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi



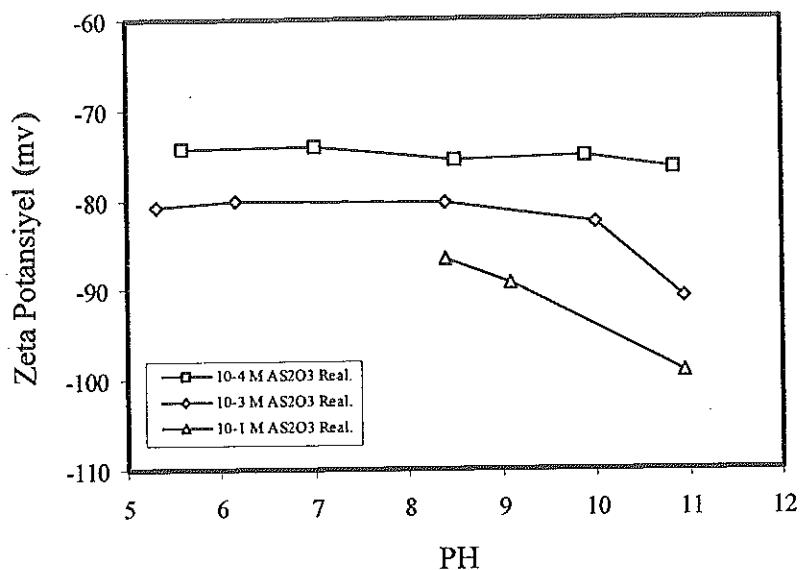
Şekil 3.12. Kolemanit mineralinin, Na_2SiO_3 'ın değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi



Şekil 3.13. Realgar mineralinin, Na₂SiO₃'ın değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi



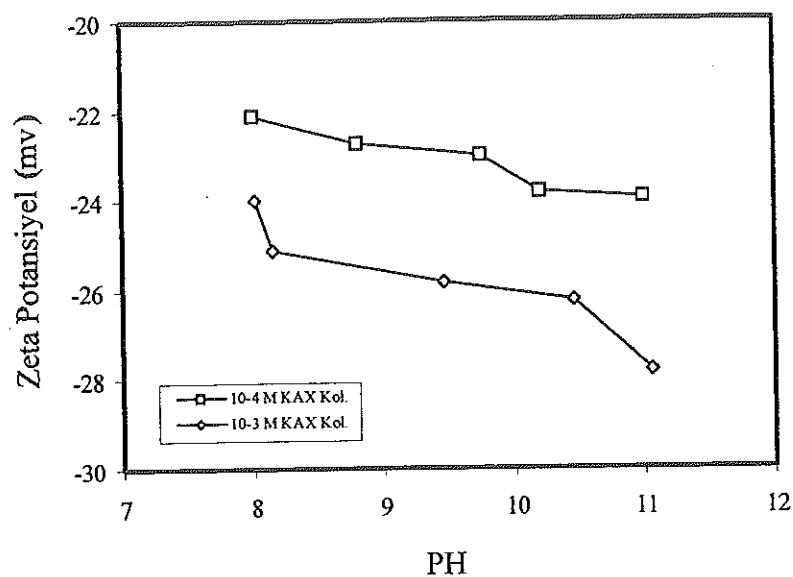
Şekil 3.14. Kolemanit mineralinin, Na₂B₄O₇'ın değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi



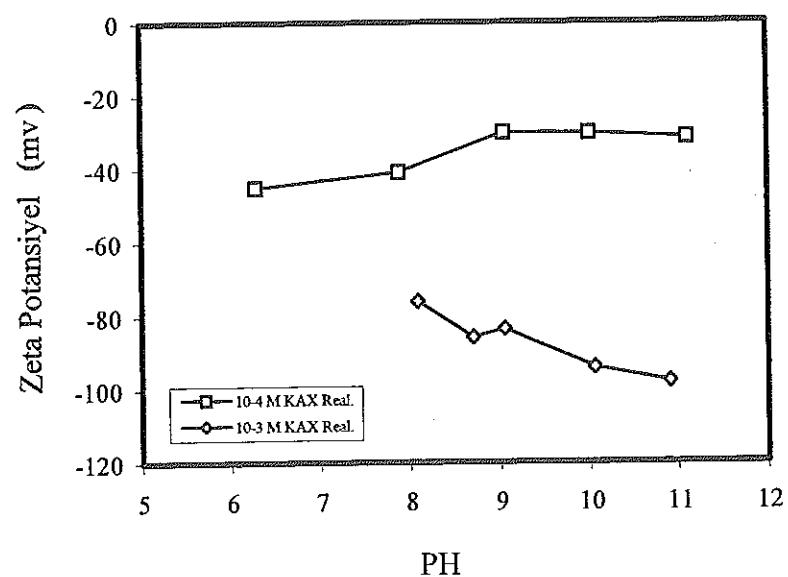
Şekil 3.15. Realgar mineralinin, As₂O₃'in değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi

3.2.3. Flotasyon reaktiflerinin, kolemanit ve realgar minerallerinin elektrokinetik potansiyeline etkisi

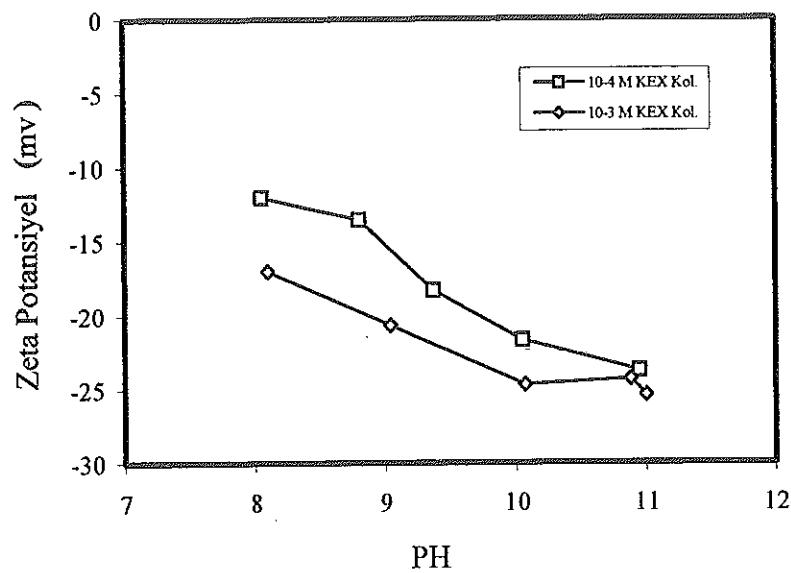
KAX, KEX, R825, R840, Na-Oleat ve Armac-T toplayıcılarının kolemanit ve realgar minerallerinin zeta potansiyeline etkisi değişik pH'larda ve değişik konsantrasyonlarda incelenmiştir. Sonuçlar şekil 3.16 – 3.27 ve çizelge 4.15 – 4.26 da verilmiştir.



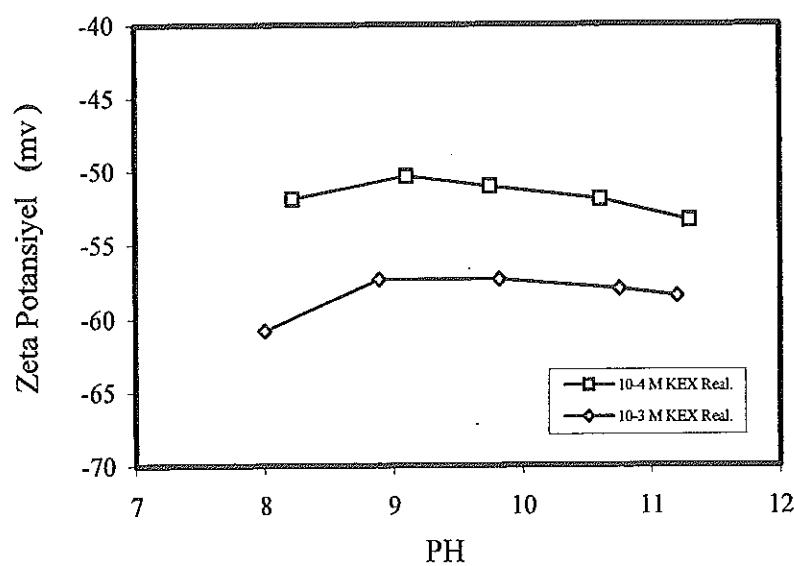
Şekil 3.16. Kolemanit mineralinin, KAX'ın değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi



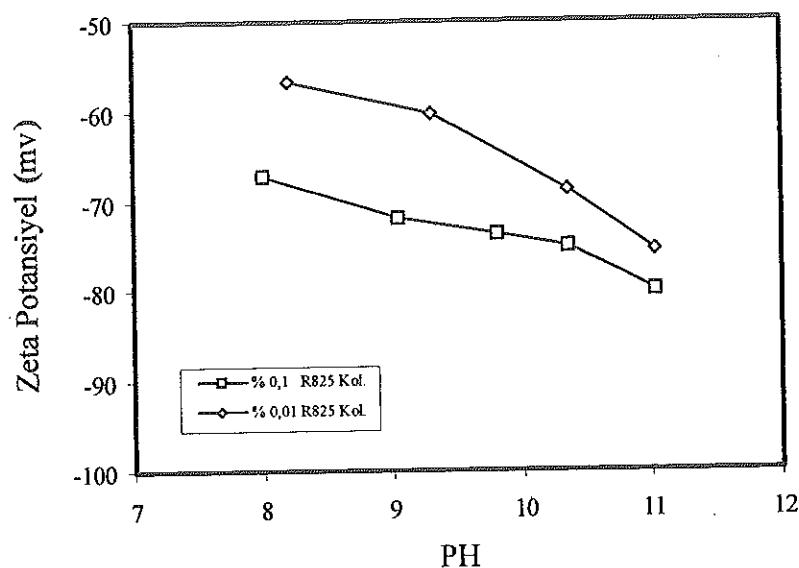
Şekil 3.17. Realgar mineralinin, KAX'ın değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi



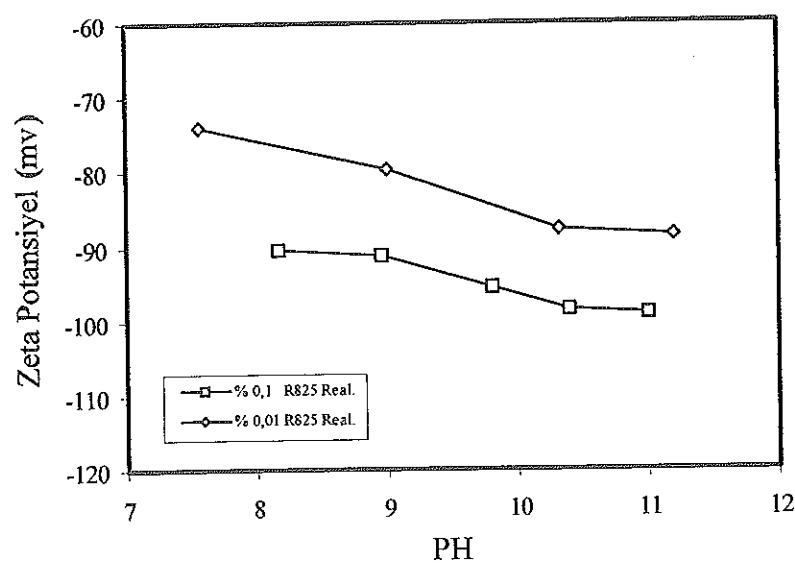
Şekil 3.18. Kolemanit mineralinin, KEX'in değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi



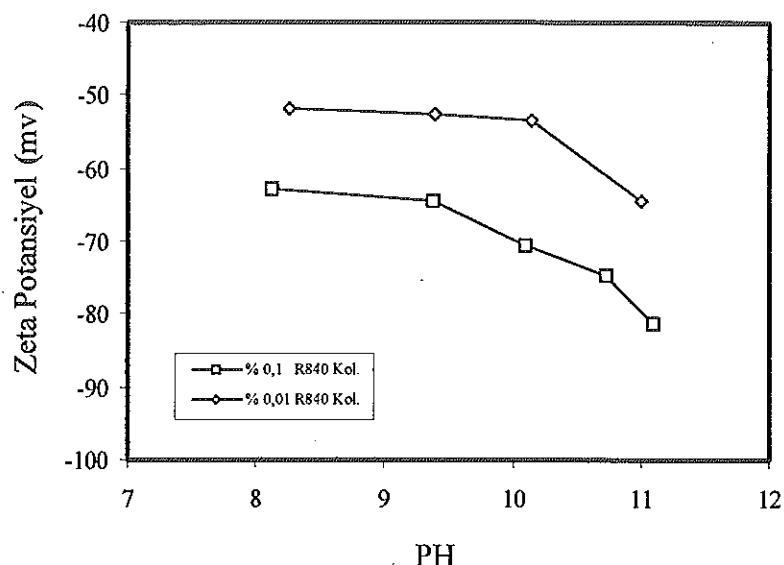
Şekil 3.19. Realgar mineralinin, KEX'in değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi



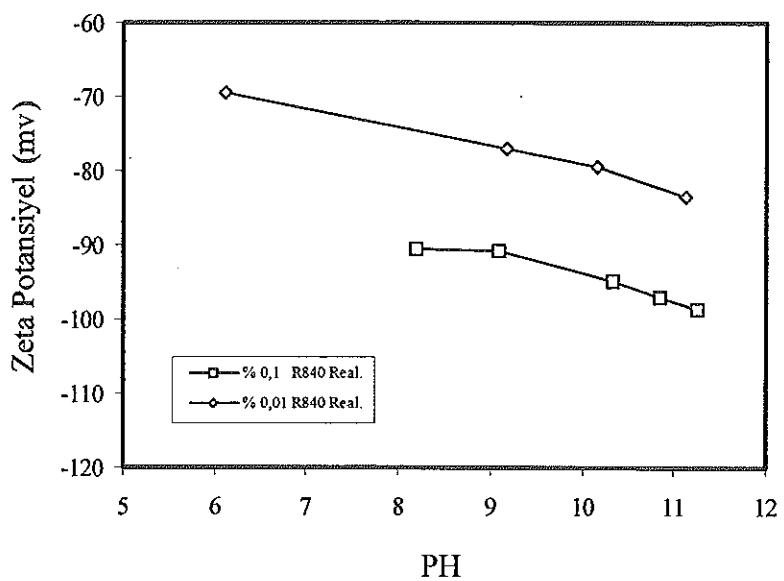
Şekil 3.20. Kolemanit mineralinin, R825'in değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi



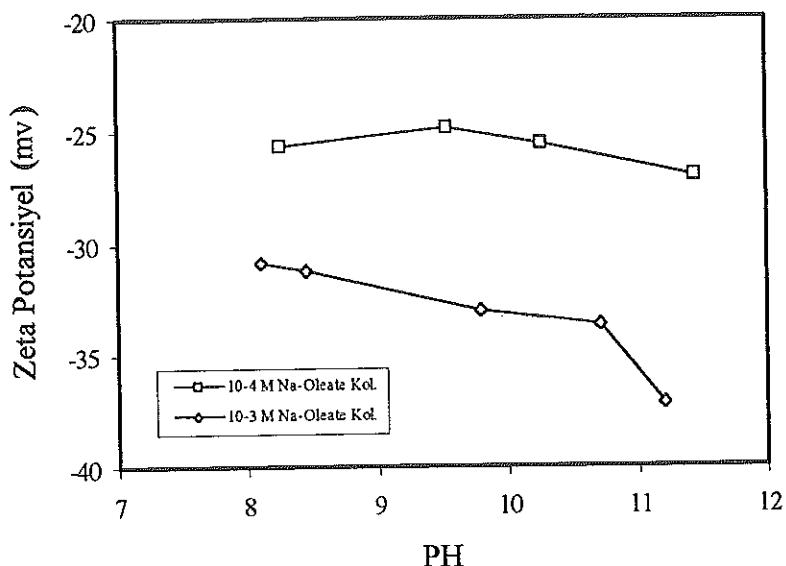
Şekil 3.21. Realgar mineralinin, R825'in değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi



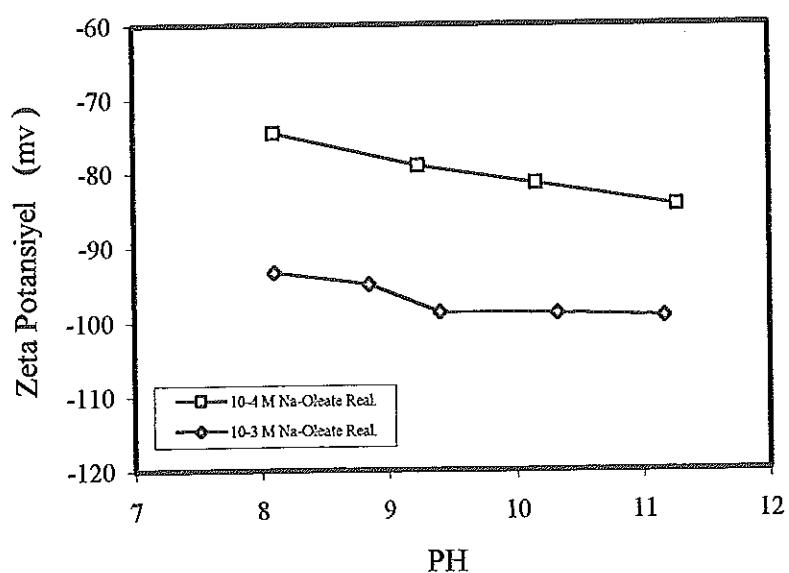
Şekil 3.22. Kolemanit mineralinin, R840'ın değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi



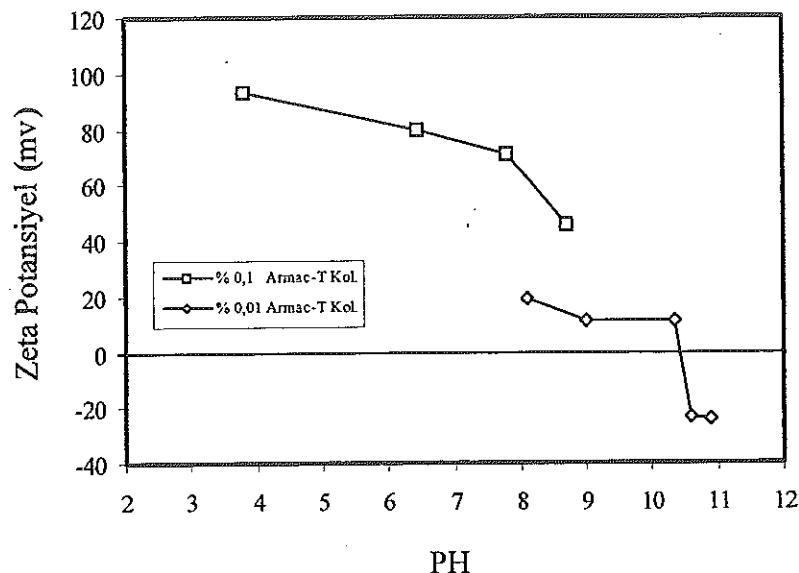
Şekil 3.23. Realgar mineralinin, R840'ın değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi



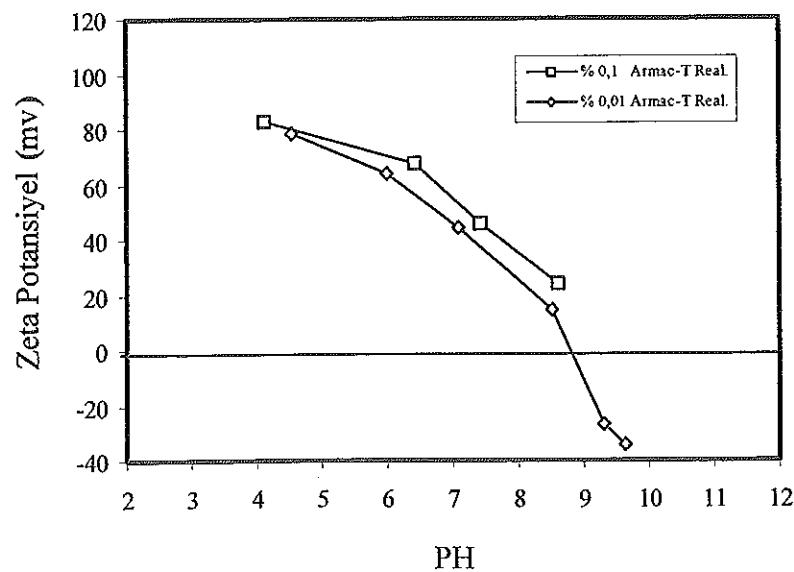
Şekil 3.24. Kolemanit mineralinin, Na- Oleat'ın değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi



Şekil 3.25. Realgar mineralinin, Na- Oleat'ın değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi



Şekil 3.26. Kolemanit mineralinin, Armac-T'nin değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi



Şekil 3.27. Realgar mineralinin, Armac-T'nin değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi

3.3. İnfra Red Spektroskopi Çalışmaları

Infrared spektroskopi çalışmalarında el ile toplanmış temiz kolemanit ve realgar numuneleri kullanılmıştır. Bu çalışmalarında da elektrokinetik potansiyel ölçümü için yapılan numune hazırlama işlemleri aynen uygulanarak numuneler hazırlanmıştır. Numuneler flotasyon reaktifleri ile istenen konsantrasyonda pH ayarlamaları yapılarak 3 saat süre ile karıştırılmıştır. Karıştırma işleminden sonra santrifüj ile katı-sıvı ayrımı yapılmıştır. Katı 40°C altında bir sıcaklıkta 12 saat süre ile kurutulmuştur.

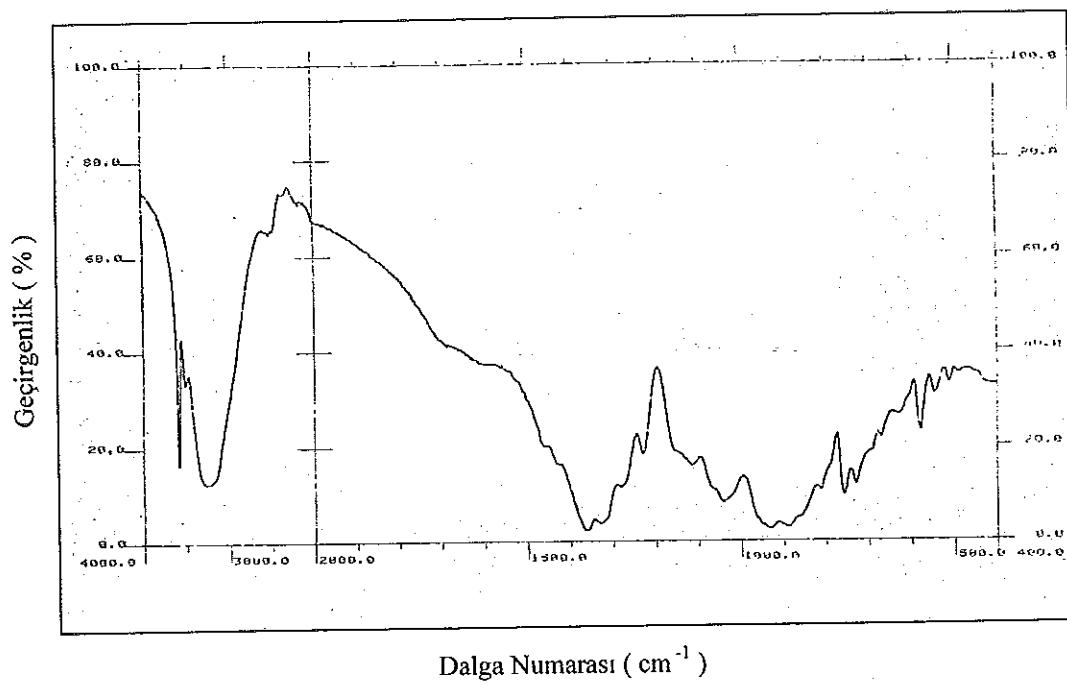
Kurutulan numuneden yaklaşık 0.02 gram alınarak 0.2 gram potasyum bromür (KBr) ile karıştırılmıştır. Karışım homojen bir hale gelen kadar agat havanda öğütülmüş ve bu karışımında basınç altında transperan peletler yapılmıştır. Pelet yapılırken çok yüksek basınçlarda daha iyi pelet olacağı düşüncesine kapılınmamalıdır. Çünkü, gereğinden fazla olan basınç pelete yıldız şeklinde çatlamalara yol açar. Peletin yapıldığı kısmın havası alınrsa, içinde hava kabarcıkları da kalmaz. Pelet yapma zamanı gereksiz yere uzatılırsa, spektrumda sudan ileri gelen absorpsiyon pikleri meydana gelir.

Bu peletler spektroskopi cihazına yerleştirilerek ayarlamalar yapılmış ve spektrumlar otomatik olarak cihaz tarafından çizilmiştir (Silverstein, et al., 1974). Infrared spektroskopi çalışmalarında Shimadzu IR-435 modeli cihaz kullanılmıştır.

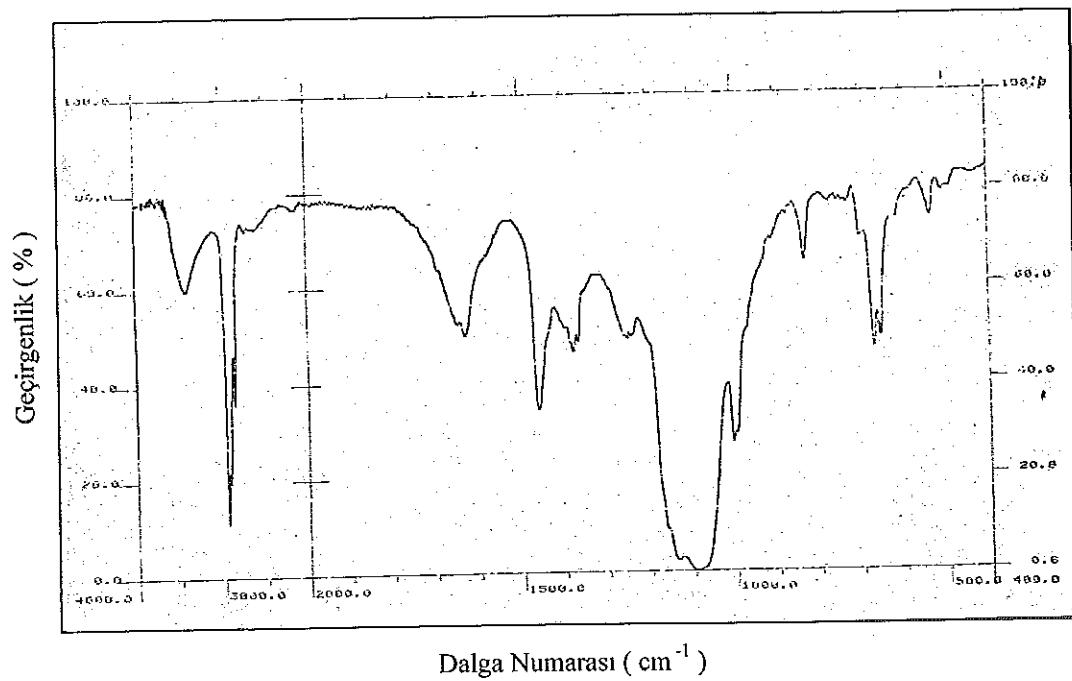
Yapılan infrared spektrofotometre ölçümlerinde kolemanit için bütün flotasyon toplayıcıları ile adsorpsiyon bantları tespit edilirken realgar için karakteristik bantlar tespit edilememiştir.

3.3.1. İnfra Red spektroskopi çalışmalarının sonuçları

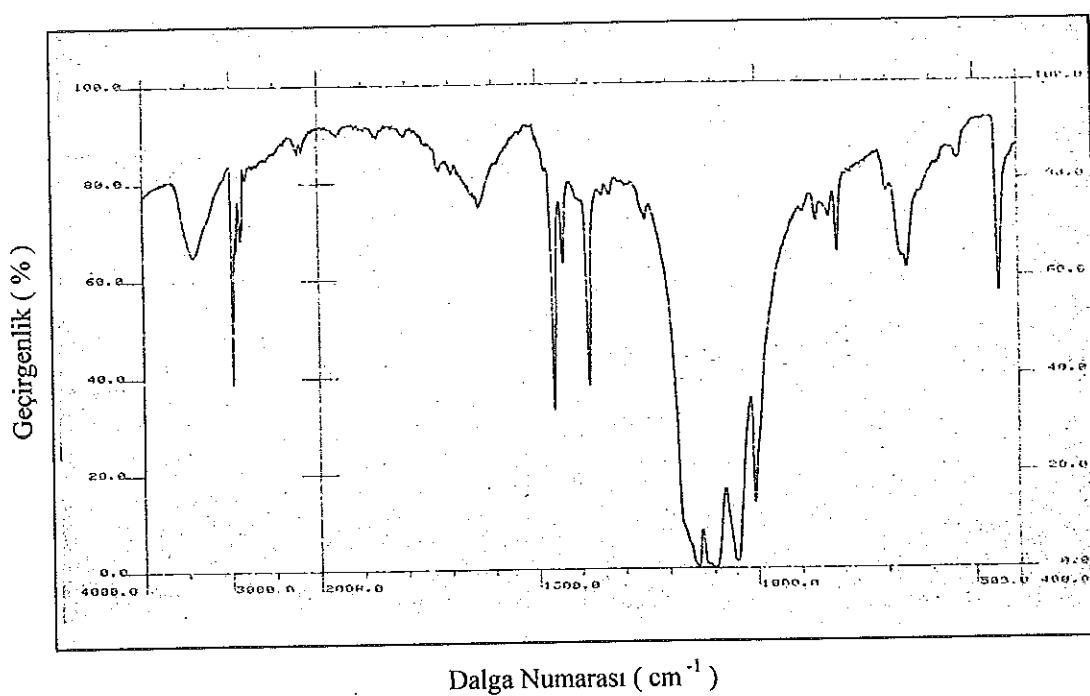
Yapılan infrared spektroskopi çalışmalarının sonuçları şekil 3.28 – 3.42 de verilmiştir.



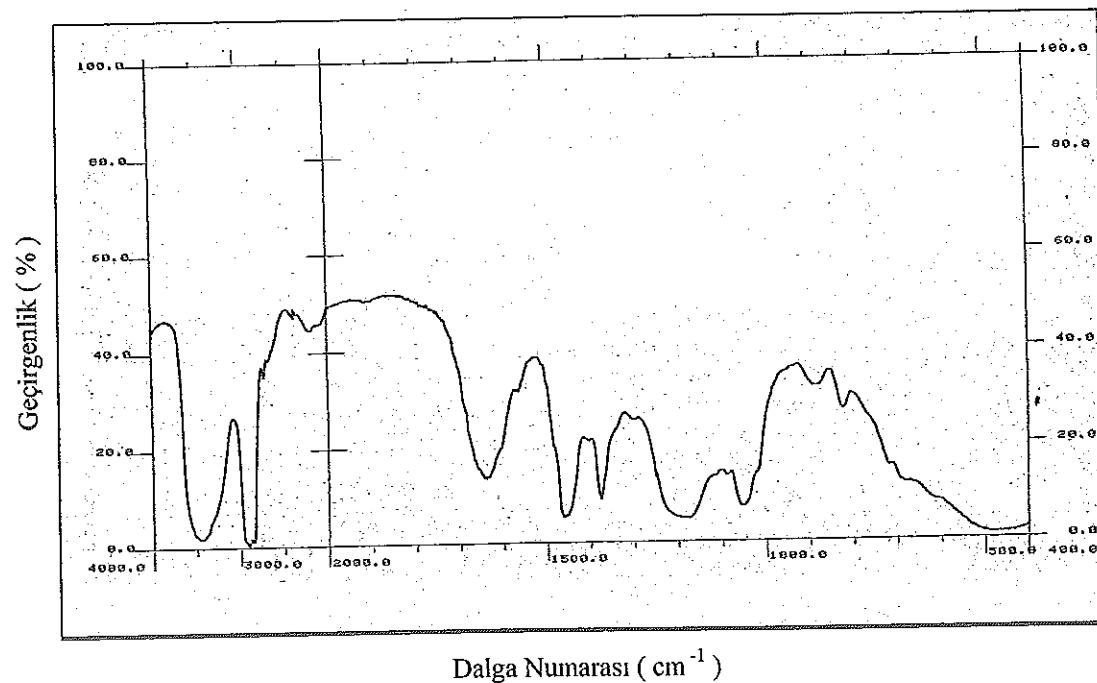
Şekil 3.28. Kolemanit mineralinin infrared spektrumu



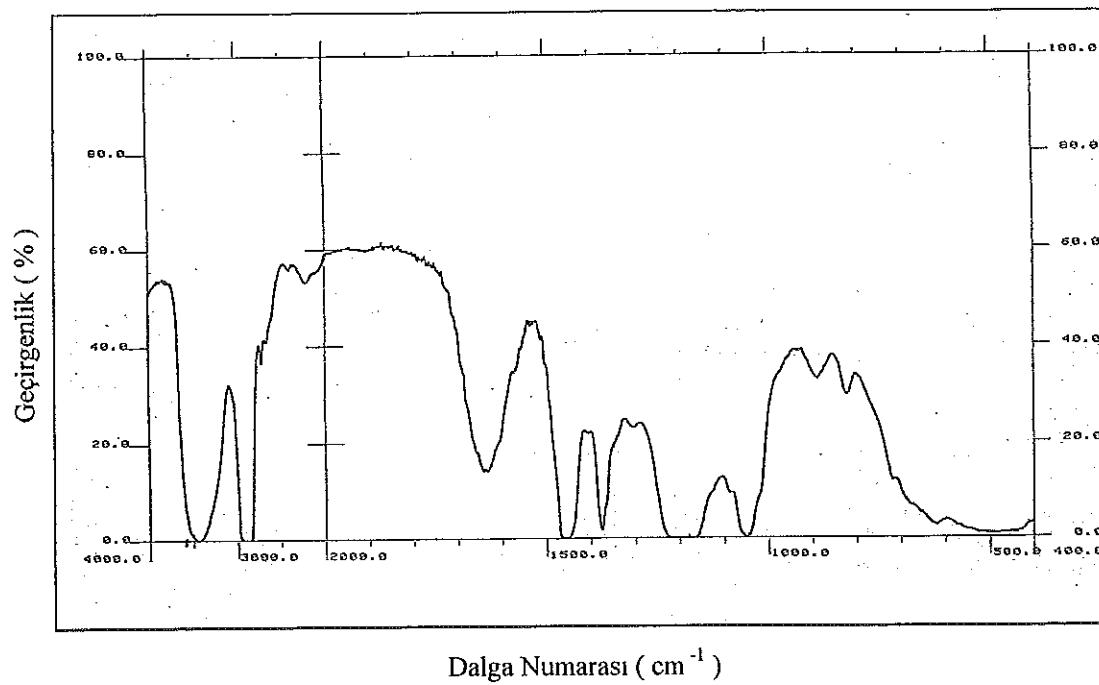
Şekil 3.29. KAX'in infrared spektrumu



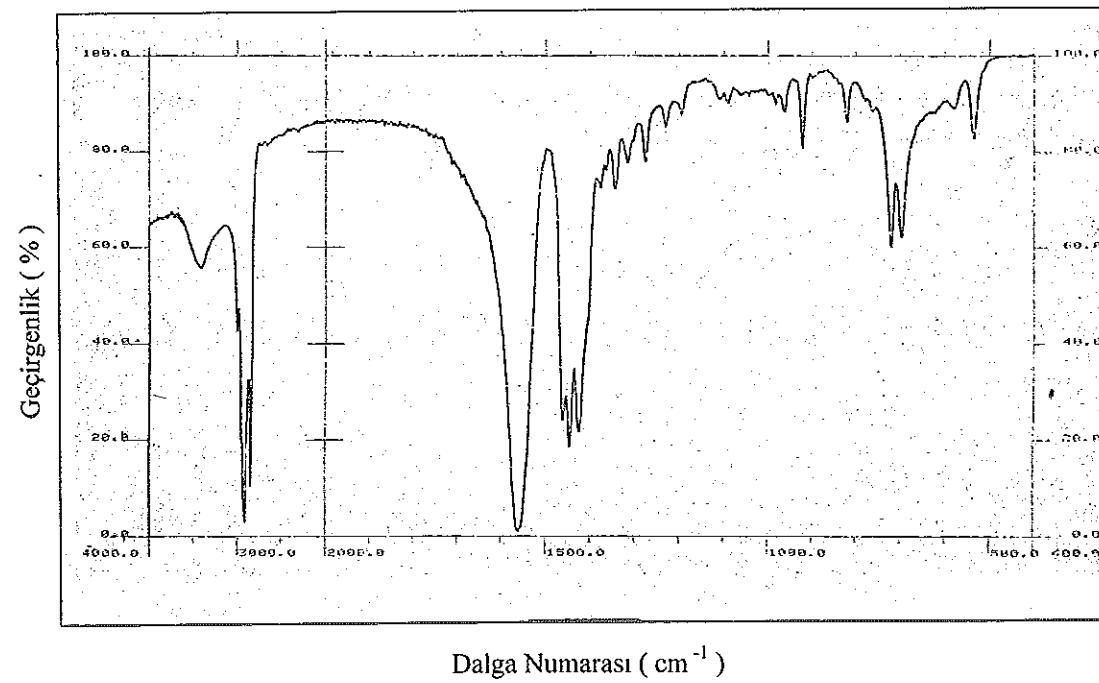
Şekil 3.30. KEX'in infrared spektrumu



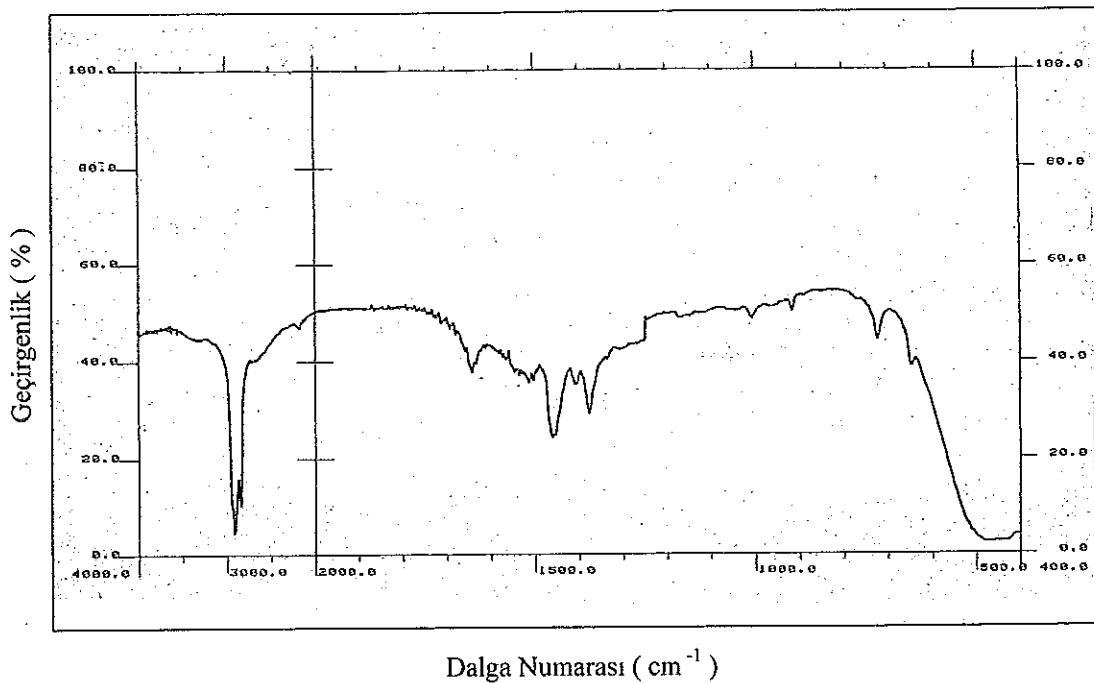
Şekil 3.31. R825'in infrared spektrumu



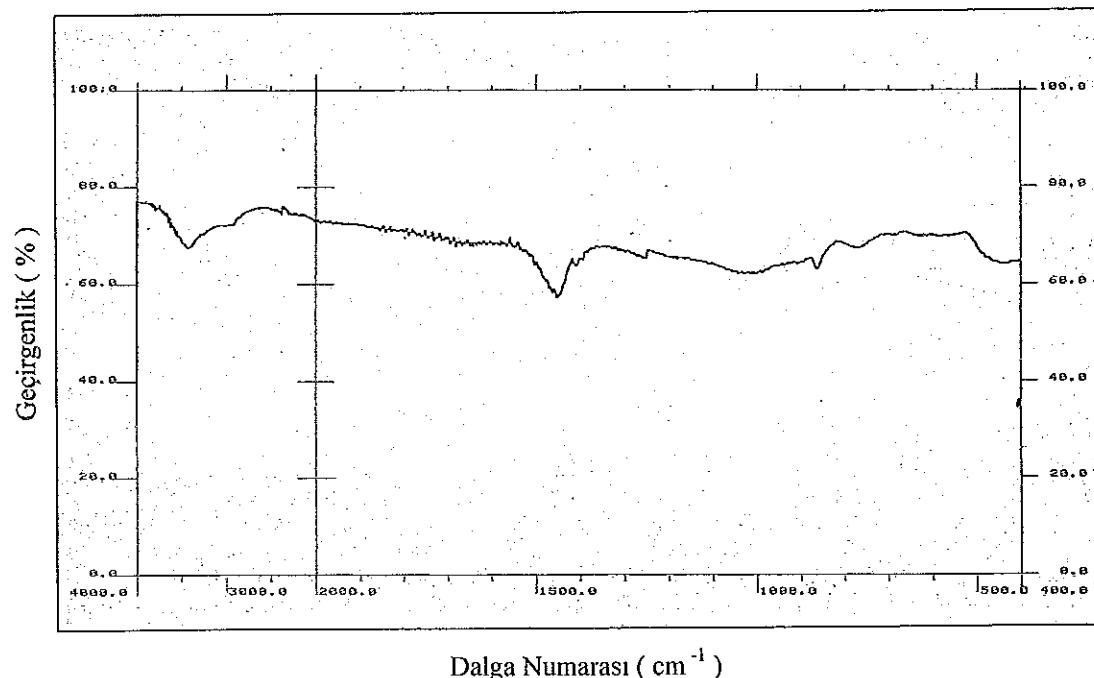
Şekil .32. R840'in infrared spektrumu



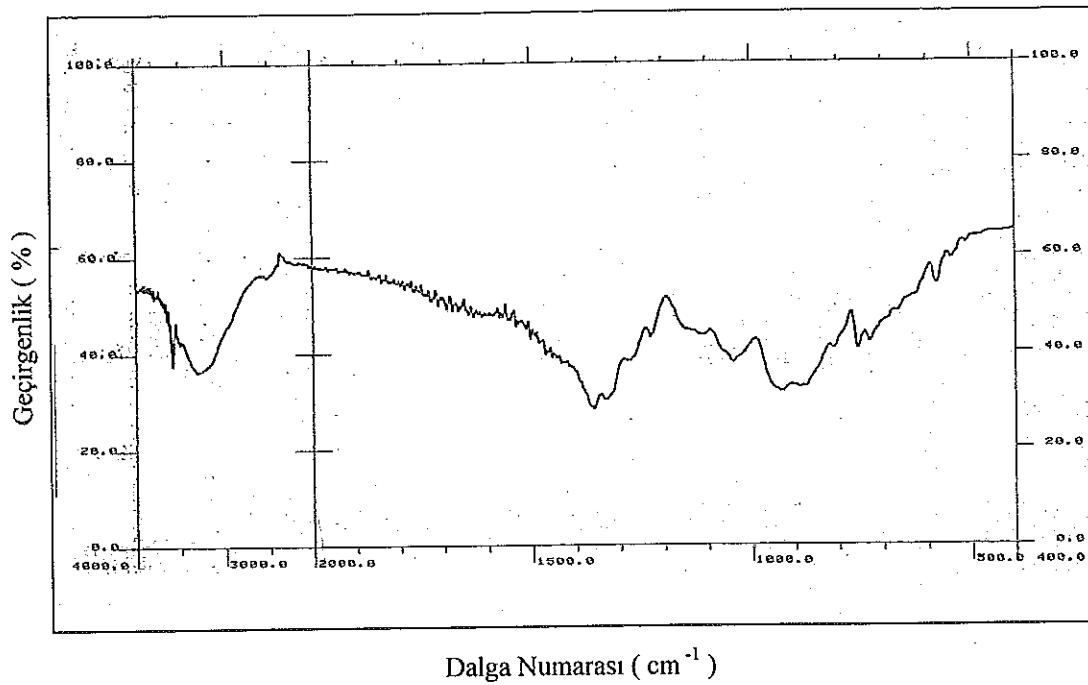
Şekil 3.33. Na-Oleat'in infrared spektrumu



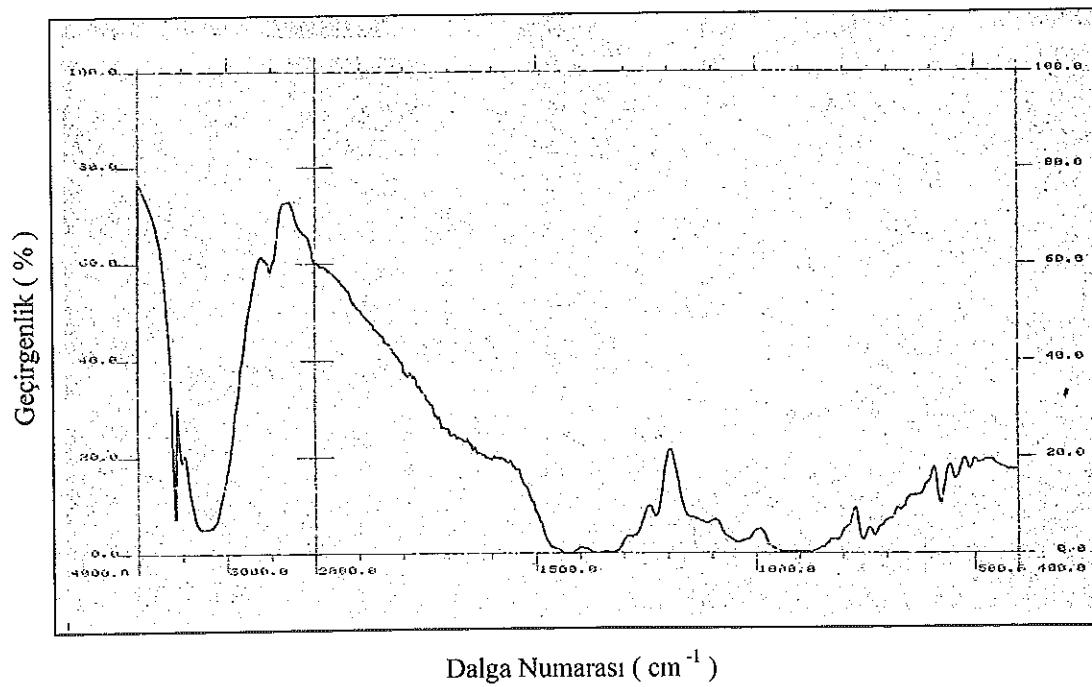
Şekil 3.34. Armac-T'nin infrared spektrumu



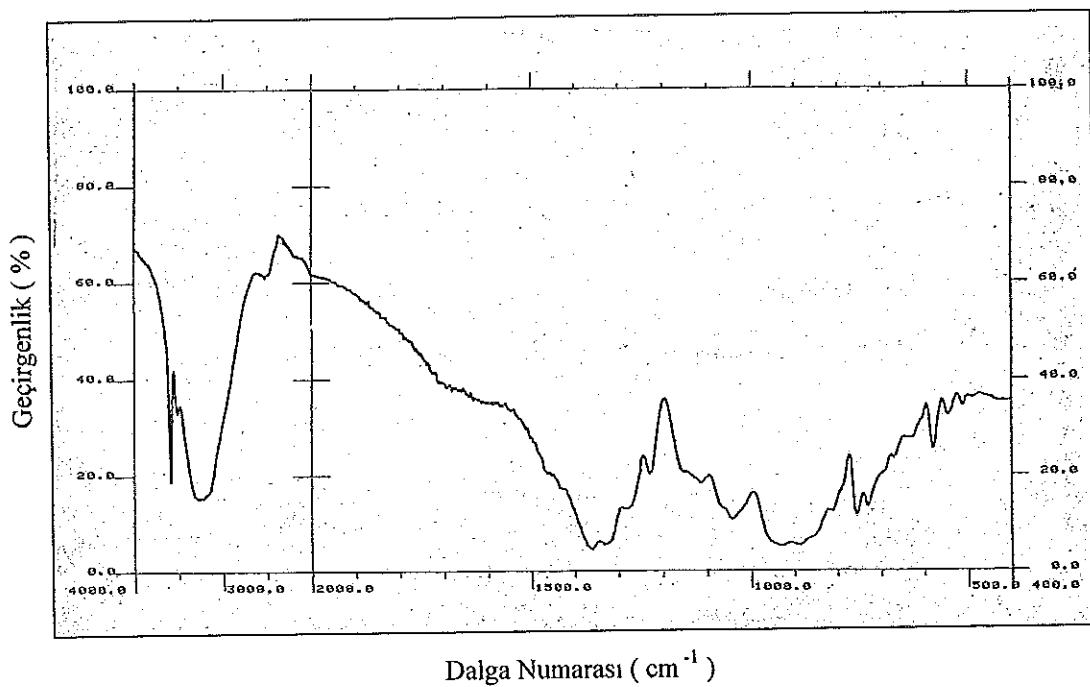
Şekil 3.35. Na_2SiO_3 'm infrared spektrumu



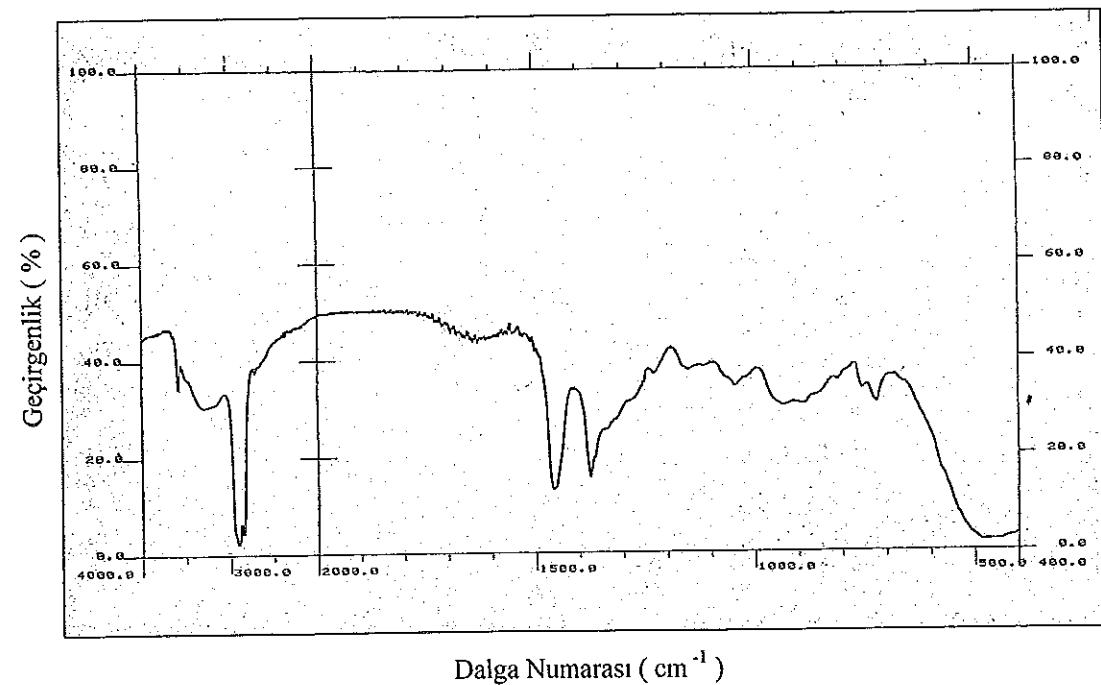
Şekil 3.36. $\text{pH}=9.37$ de 10^{-1} M KAX ile karıştırılmış kolemanitin infrared spektrumu



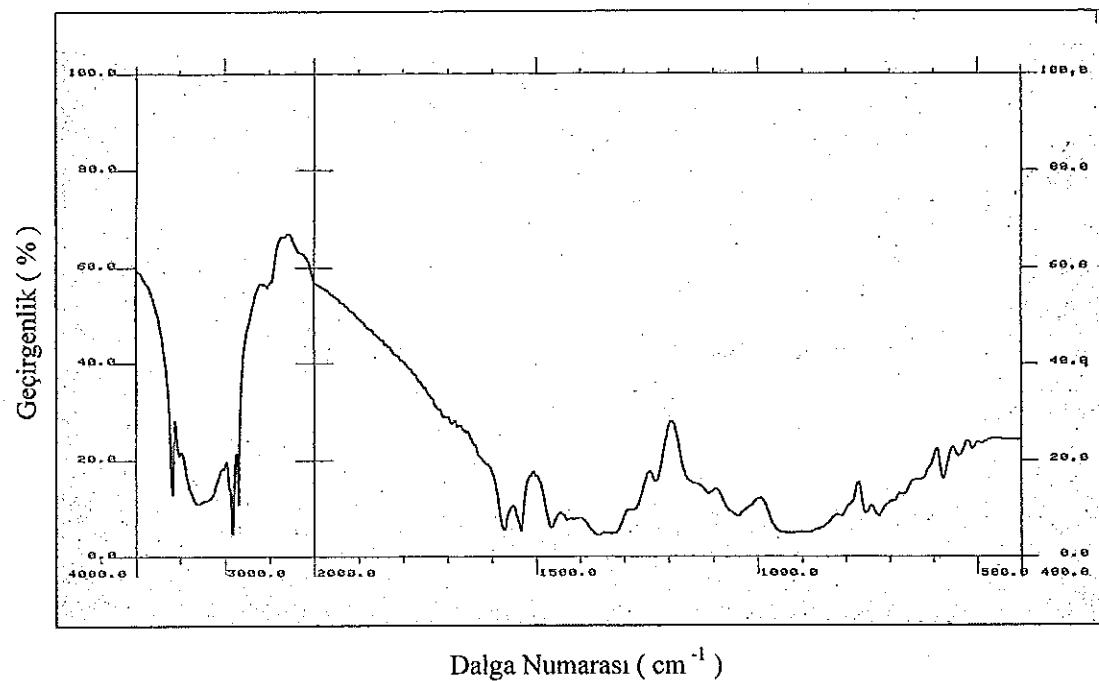
Şekil 3.37. $\text{pH}=9.24$ de 10^{-1} M KEX ile karıştırılmış kolemanitin infrared spektrumu



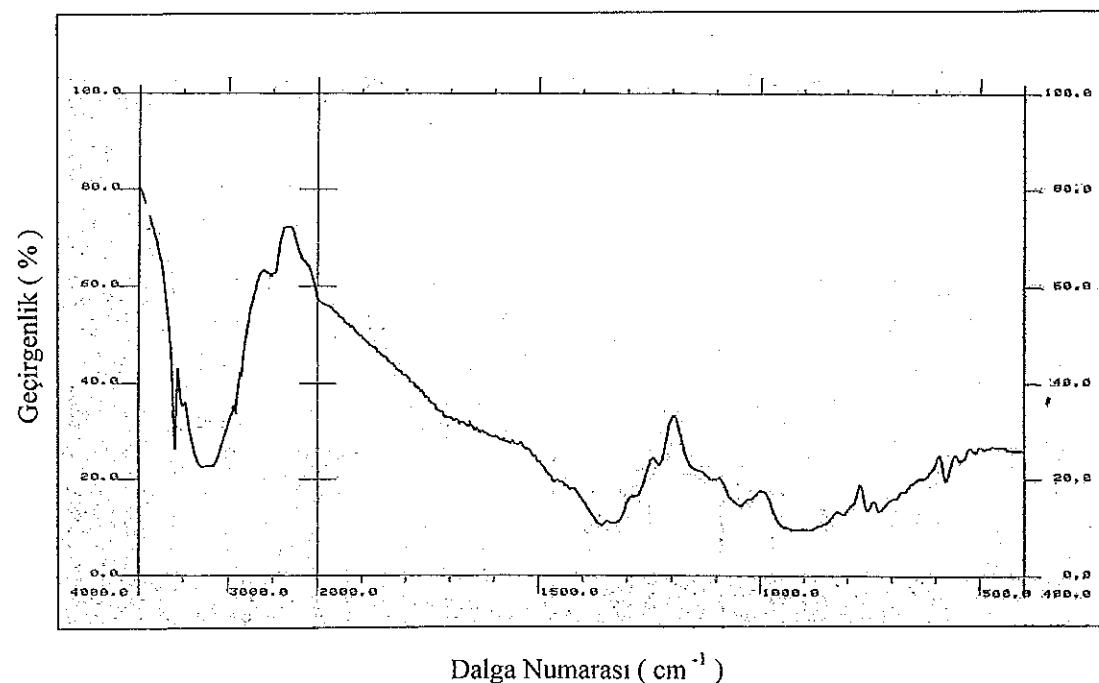
Şekil 3.38. pH=9.42 de % 1'lük R825 ile karıştırılmış kolemanitin infrared spektrumu



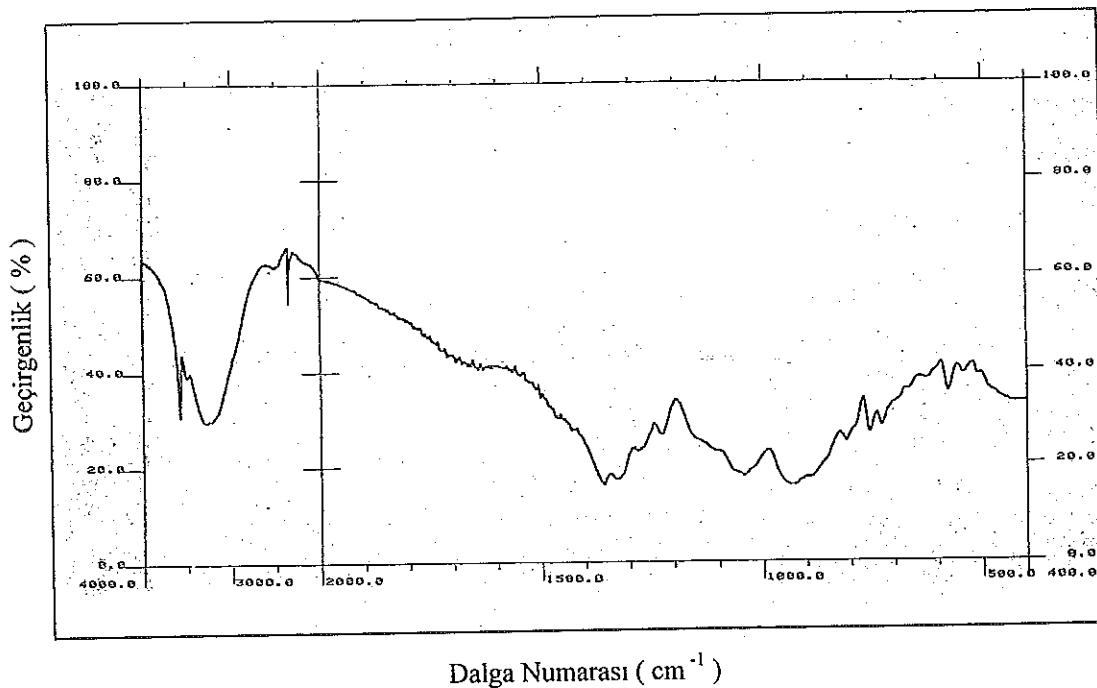
Şekil 3.39. pH=9.32 de % 1'lük R840 ile karıştırılmış kolemanitin infrared spektrumu



Şekil 3.40. pH=9.36 da 10^{-1} M Na-Oleat ile karıştırılmış kolemanitin infrared spektrumu



Şekil 3.41. pH=8.40 da % 1'lik Armac-T ile karıştırılmış kolemanitin infrared spektrumu



Şekil 3.42. $pH=9.34$ de 10^{-1} M Na_2SiO_3 ile karıştırılmış kolemanitin infrared spektrumu

3.4. Temas Açıları Ölçümleri

Temas açısı ölçümlerinde el ile toplanmış temiz kolemanit ve realgar kristalleri kullanılmıştır (Şekil 3.1). Temas açılarının ölçülmesi için dinamik captive bubble yöntemi uygulanmıştır. Toplanan kristallerin, geniş çalışma yüzeyi sağlamak amacıyla en iri olanları seçilerek parlak yüzeyler elde edilmiştir.

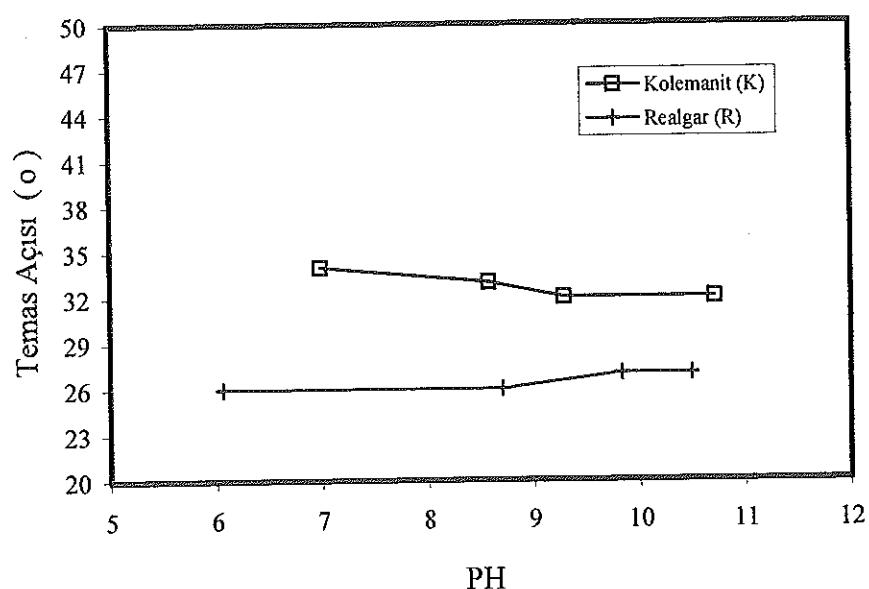
Yüzeyleri düzgün ve parlatılmış kristaller, saf su ve çalışılan diğer reaktiflerin çözeltileri ile dolu kap içine parlak yüzeyler aşağıya gelecek şekilde yerleştirilerek 10 dakika bekletilmiştir. Kap içinde, parlak yüzeyin alt tarafından, ince uçlu bir enjektör ile hava kabarcığı verilerek yüzeye serbest olarak yapışması sağlanmıştır. Kap içine eşit miktarda sıvı konulmuş, kabarcık bırakma mesafesinin ve kabarcık boyutunun her ölçüm için eşit olmasına dikkat edilmiştir. Her açı okumasında temiz farklı yüzeyler kullanılmıştır. Deneylerde iki taraflı olarak dört adet açı okuması yapılmış ve bunların ortalaması alınmıştır.

Temas açısı ölçüm çalışmaları kolemanit ve realgar mineralleri için ayrı ayrı önce saf suda, daha sonra flotasyon reaktiflerin etkilerini belirlemek için ksantatlar (KEX, KAX), sülfonatlar (R825, R840), anyonik toplayıcılardan Na-oleat ve amin tipi (Armac-T) toplayıcılar ve Na_2SiO_3 kullanılarak yapılmıştır.

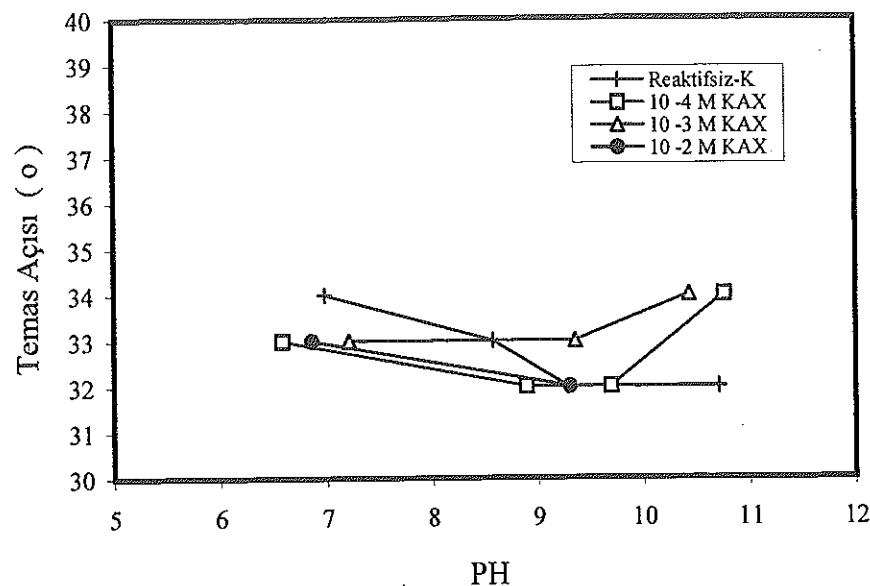
Temas açısı ölçümlerinde NRL Contact angle goniometer model 100-00 cihazı kullanılmıştır.

3.4.1. Temas açısı çalışmalarının sonuçları

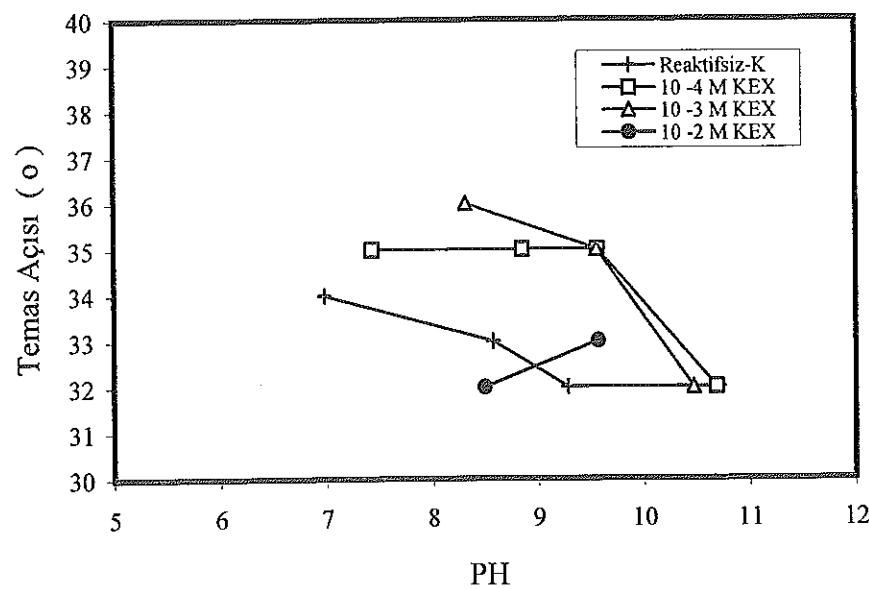
Yapılan temas açısı ölçümlarının sonuçları şekil 3.43 – 3.57 de verilmiştir.



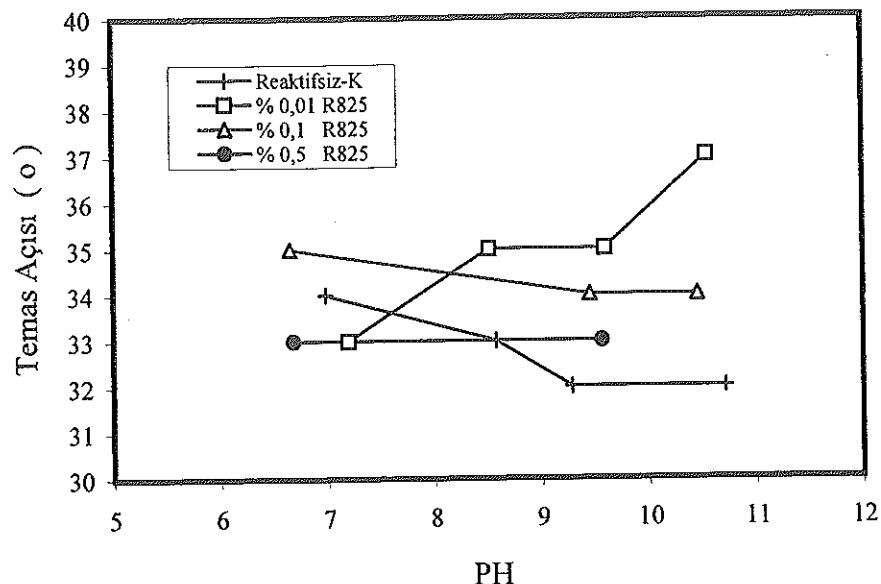
Şekil 3.43. Kolemanit ve realgar minerallerinin, saf sudaki pH'a bağlı temas açıları



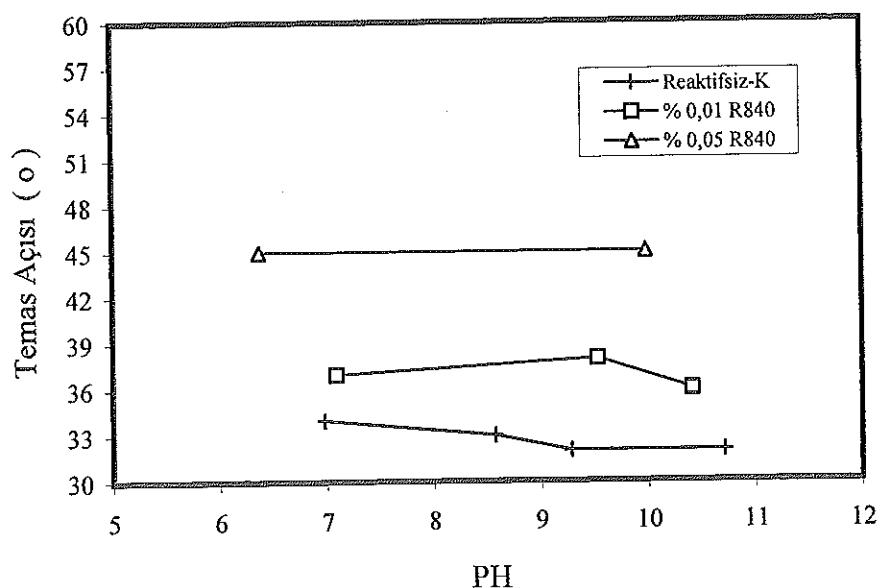
Şekil 3.44. Kolemanit mineralinin, KAX'in değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı temas açısı



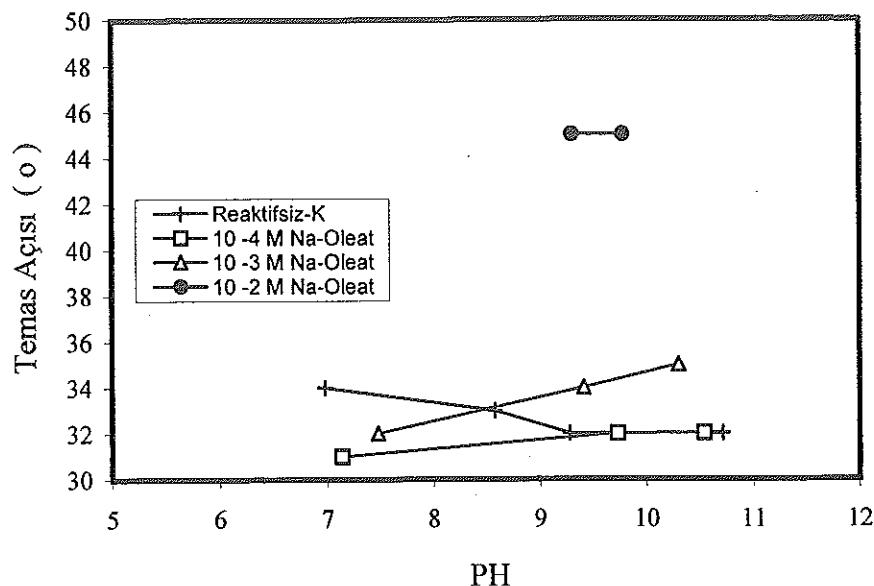
Şekil 3.45. Kolemanit mineralinin, KEX'in değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı temas açısı



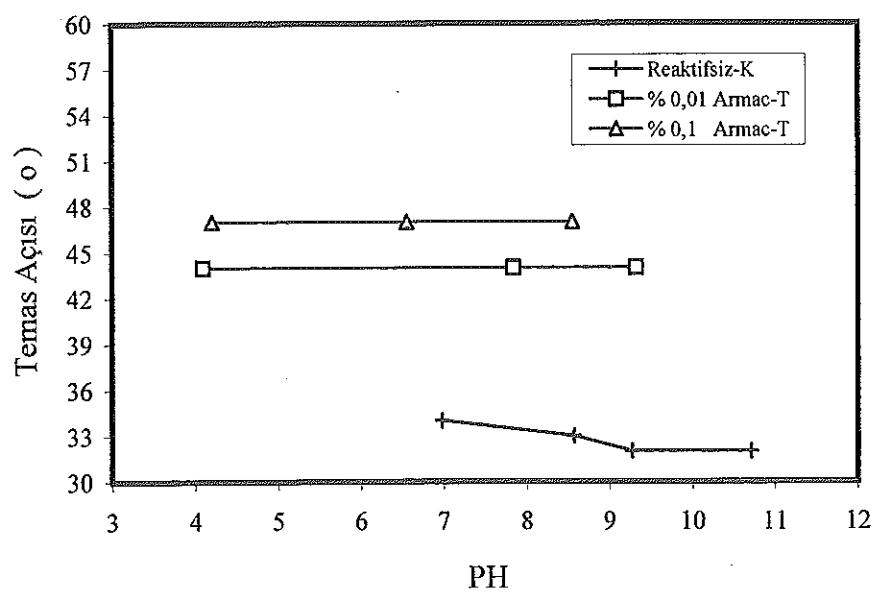
Şekil 3.46. Kolemanit mineralinin, R825'in değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı temas açısı



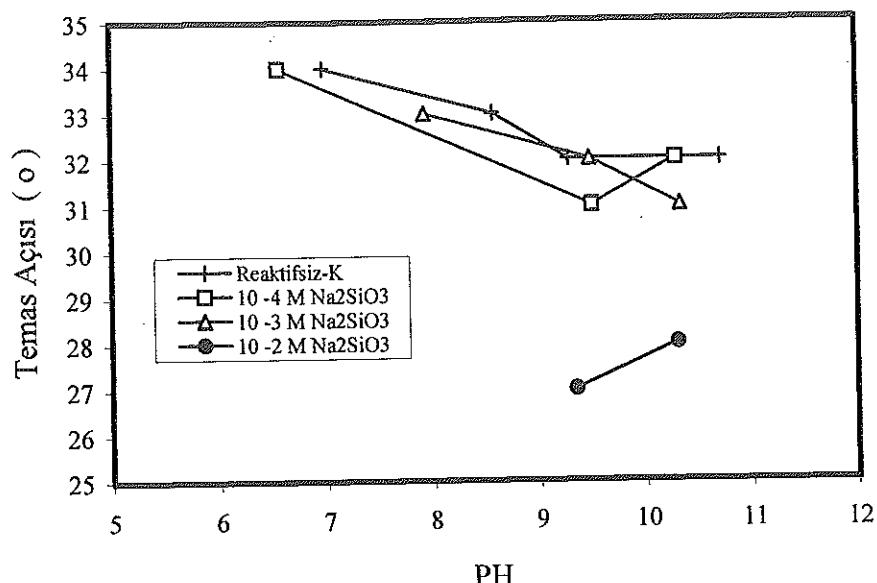
Şekil 3.47. Kolemanit mineralinin, R840'in değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı temas açısı



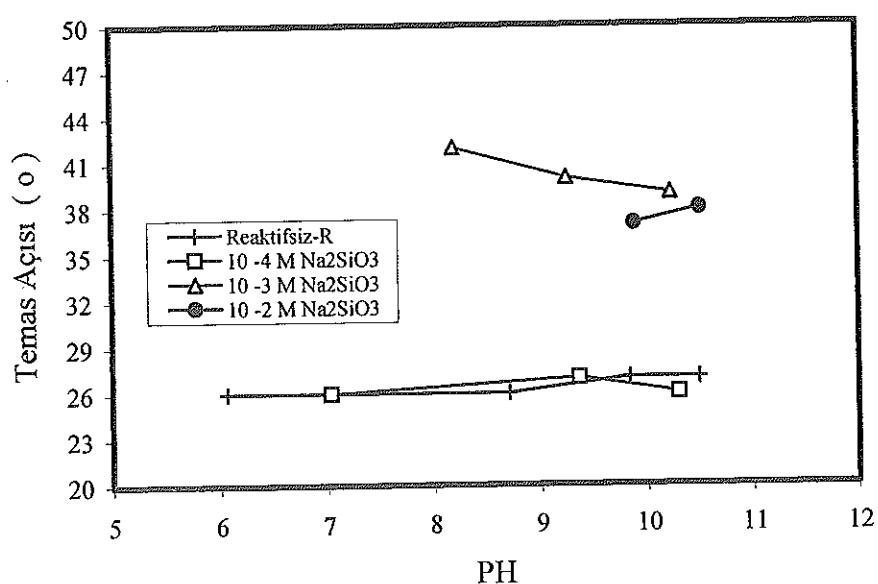
Şekil 3.48. Kolemanit mineralinin, Na-Oleat'ın değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı temas açısı



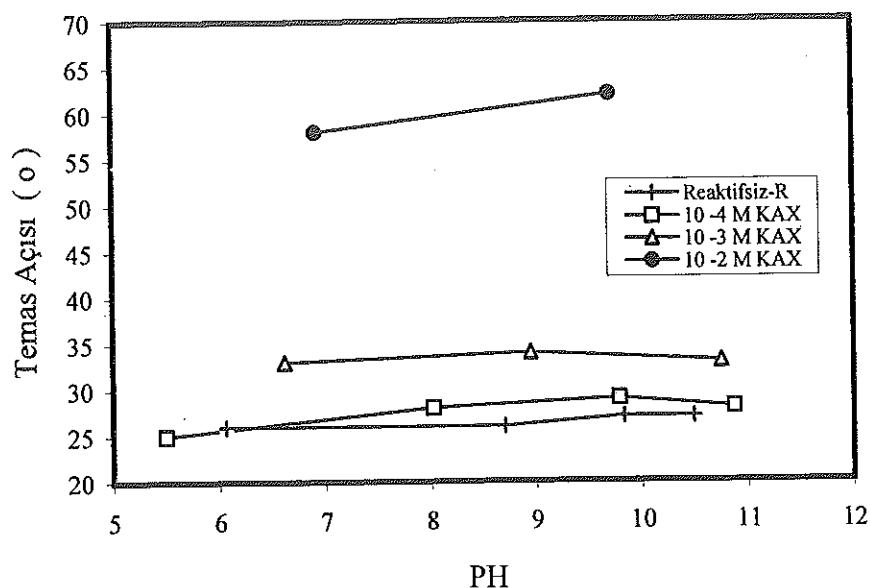
Şekil 3.49. Kolemanit mineralinin, Armac-T'nin değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı temas açısı



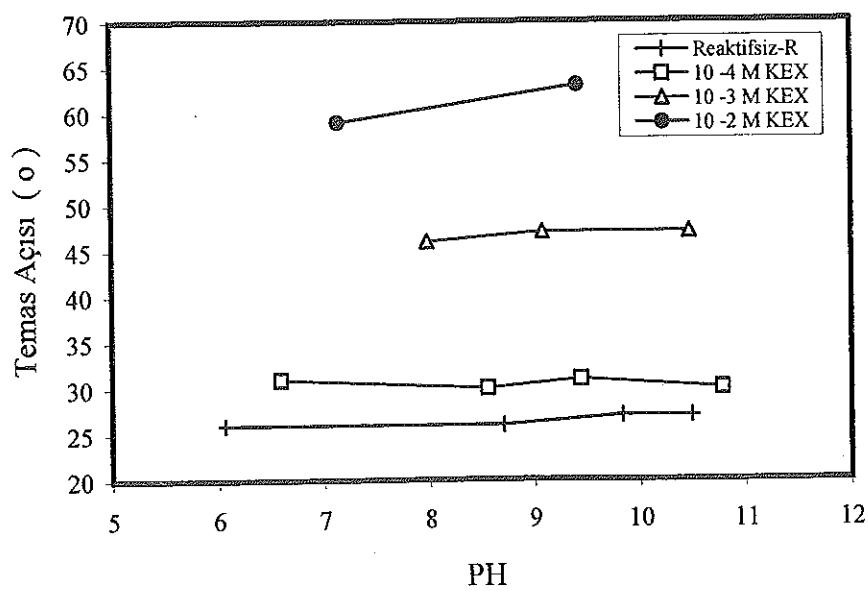
Şekil 3.50. Kolemanit mineralinin, Na_2SiO_3 'in değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı temas açısı



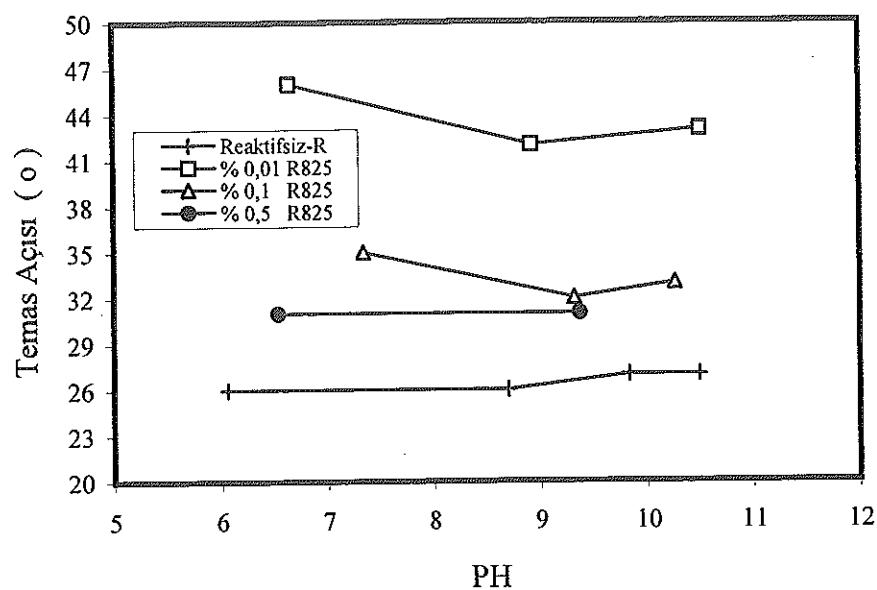
Şekil 3.51. Realgar mineralinin, Na_2SiO_3 'in değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı temas açısı



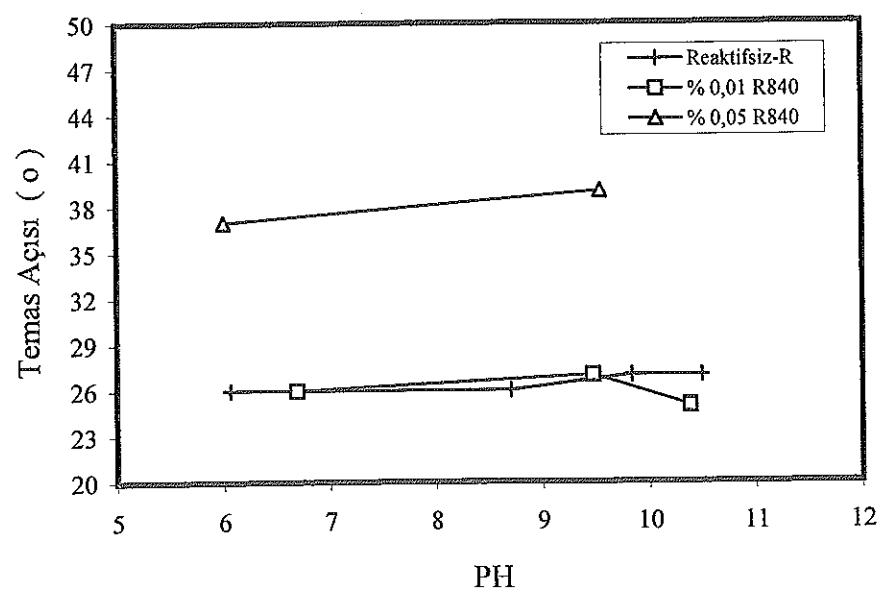
Şekil 3.52 . Realgar mineralinin, KAX'in değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı temas açısı



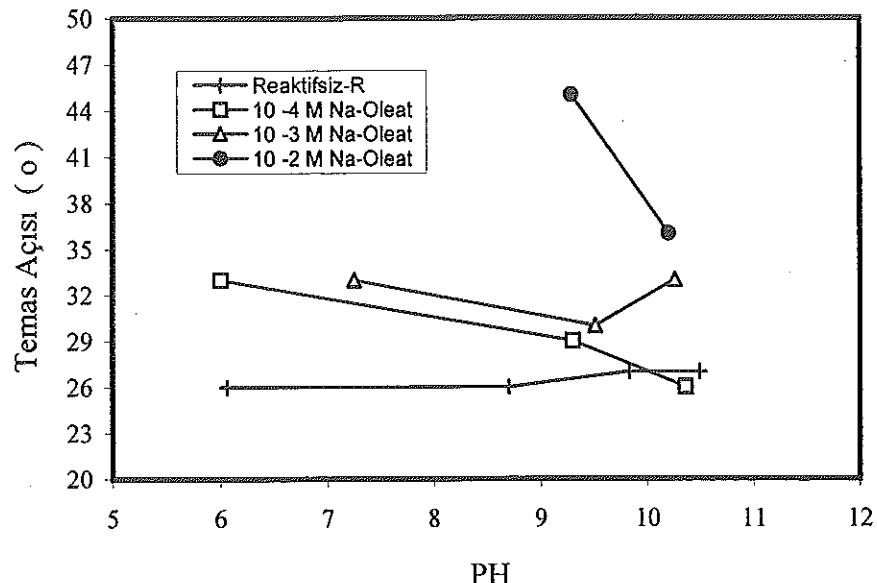
Şekil 3.53. Realgar mineralinin, KEX'in değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı temas açısı



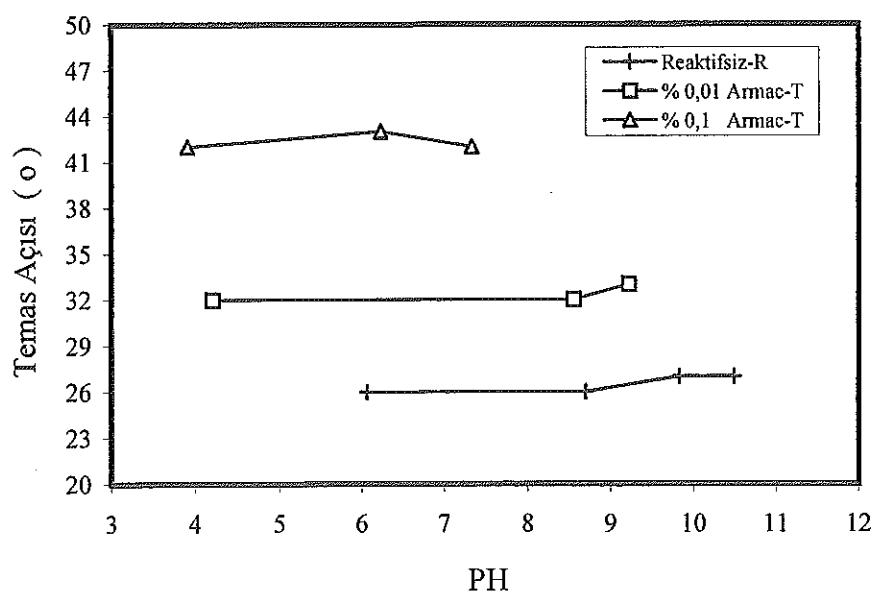
Şekil 3.54. Realgar mineralinin, R825'in değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı temas açısı



Şekil 3.55. Realgar mineralinin, R840'in değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı temas açısı



Şekil 3.56. Realgar mineralinin, Na-Oleat'in değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı temas açısı

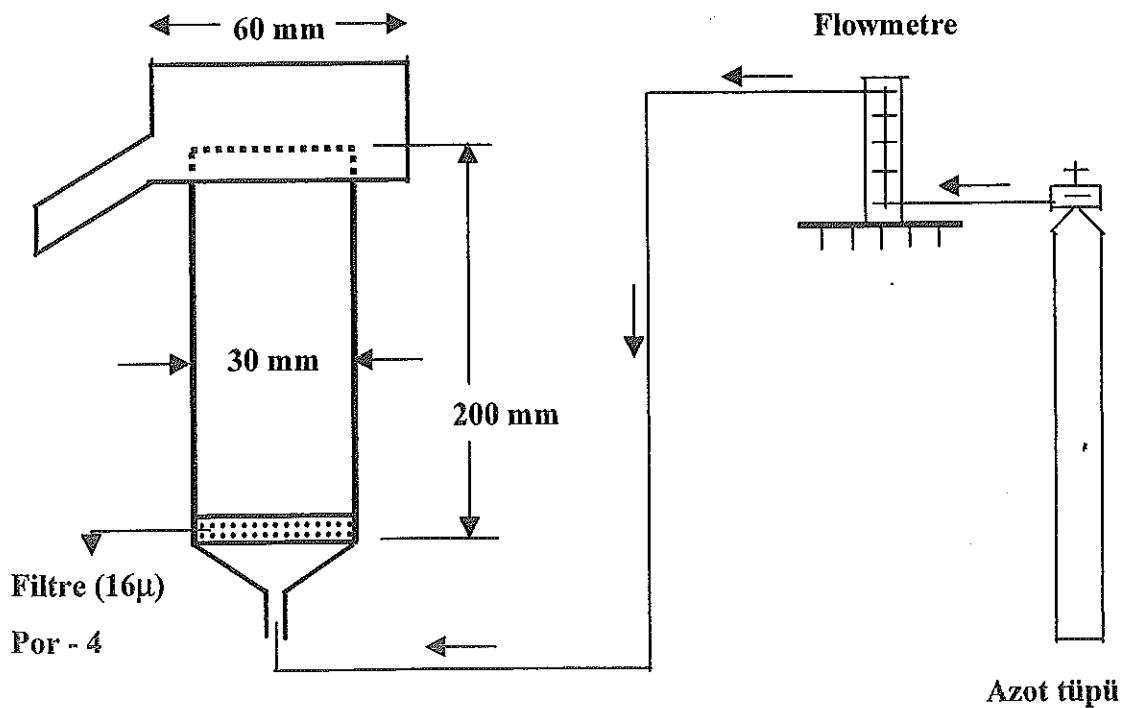


Şekil 3.57. Realgar mineralinin, Armac-T'nin değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı temas açısı

3.5. Flotasyon Çalışmaları

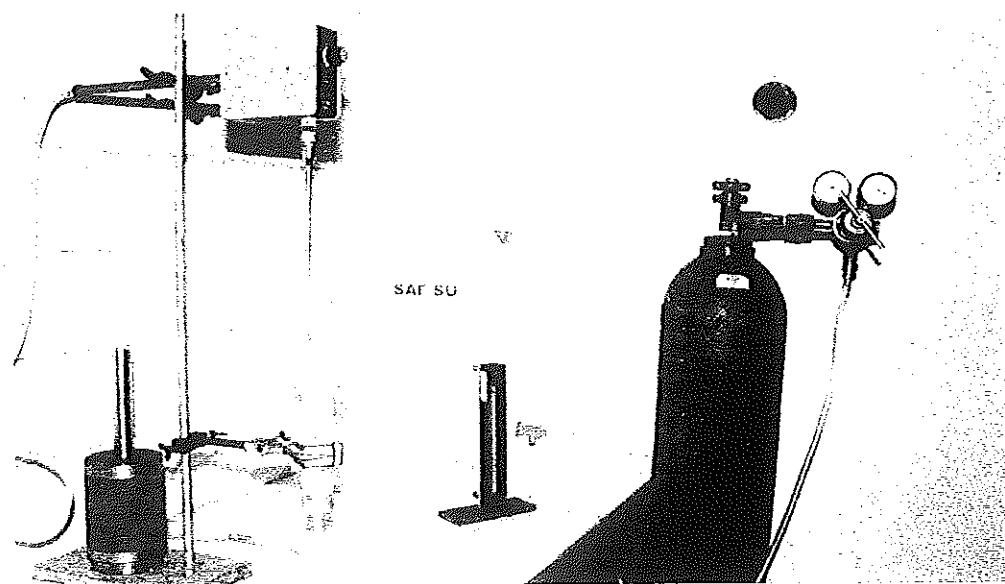
Flotasyon deneyleri için kullanılan flotasyon hücresi, amaca uygun olarak fiberglas malzemeden yapılmış olup, 120 ml hacimlidir. Mikroflotasyon hücresinin alt kısmında kabarcık oluşturmak amacıyla por-4 no'lu (10-16 mikron) cam kroze kullanılmıştır. Hücrenin tam boyutları Şekil 3.58 de, mikroflotasyon düzeneği Şekil 3.59 da görülmektedir. Flotasyon deneylerinde gaz fazı olarak, hava içindeki CO₂ gazının, çözelti pH'sını etkilemesini önlemek amacıyla azot gazı kullanılmıştır (Hançer, 1991).

Azot gazı miktarının tüm deneylerde sabit olması için devrede flowmetre kullanılmış olup, kalibrasyon eğrisi Şekil 3.60 da görülmektedir. Deneyler öncesi çeşitli gaz miktarları denenerek, 30 cm³/dak. ya tekabül eden skala üzerindeki 55 seviyesinin flotasyon için uygun olduğu tespit edilmiş ve tüm deneylerde bu gaz miktarı kullanılmıştır.

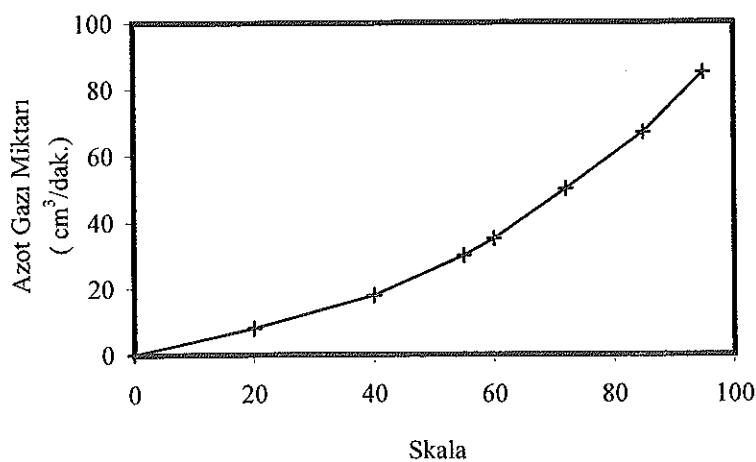


Şekil 3.58. Deneylerde kullanılan mikroflotasyon hücresi

Pülp, istenilen katı oranında ve kıvam süresinde reaktifler ile karıştırılarak hücreye beslenmekte ve köpük taşıma ile alınmaktadır. Tüm deneylerde +75-150 mikron boyutunda malzeme kullanılmıştır. Flotasyon deneylerinde önce temiz kolemanit, daha sonra temiz realgar ayrı ayrı yüzdürülerek en iyi şartlar belirlenmiştir. Yüzen malzeme miktarının, giren malzeme miktarına oranı, flotasyon verimi olarak bulunmuştur.



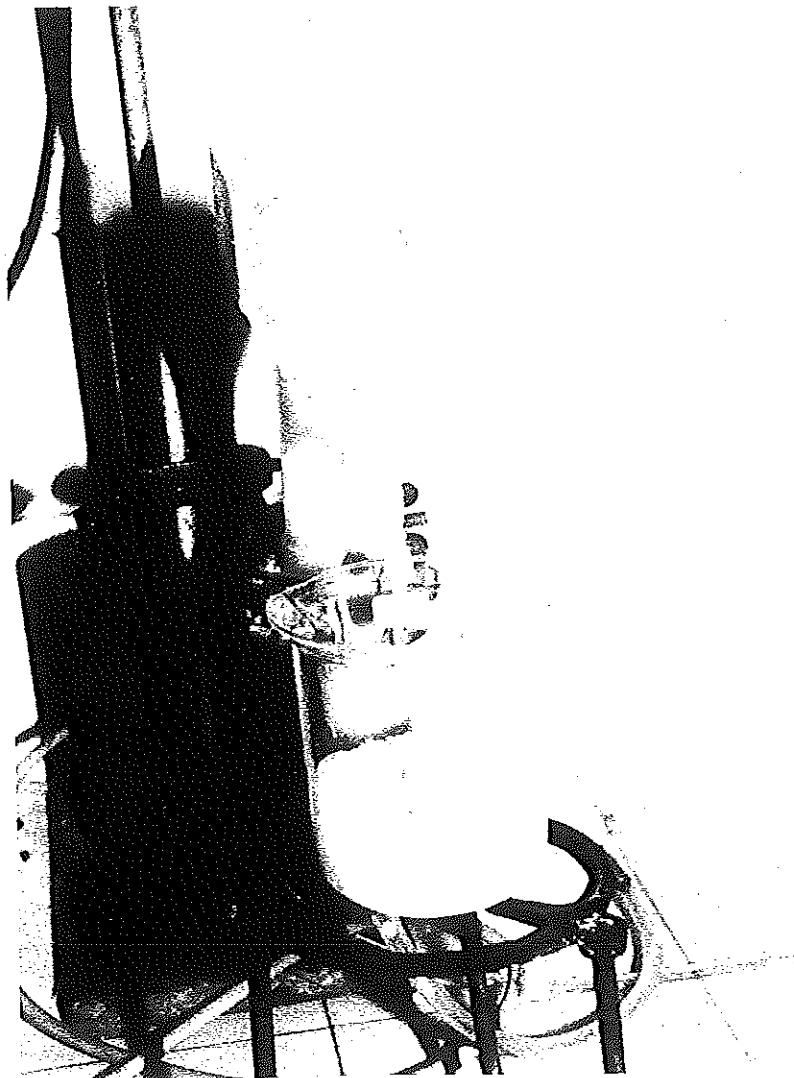
Şekil 3.59. Mikroflotasyon devresinin görünüşü



Şekil 3.60. Flotasyonda kullanılan flowmetrenin kalibrasyon eğrisi

3.5.1. Saf kolemanit minerali ile yapılan deneyler

Ocaktan elle toplanan saf kolemanit kristalleri seramik havanda öğütüllererek +75-150 mikron boyutunda elenmiştir. Bu çalışmanın tamamında kullanılan kolemanit kristalleri Şekil 3.1 de görülmektedir. Bu bölümde, kolemanit minerali için en uygun toplayıcı cinsi ve miktarı, en uygun katı oranı, pH değeri, canlandırıcının (Baryum klorür) etkisi, kıvam ve flotasyon süresi tespit edilmeye çalışılmıştır.



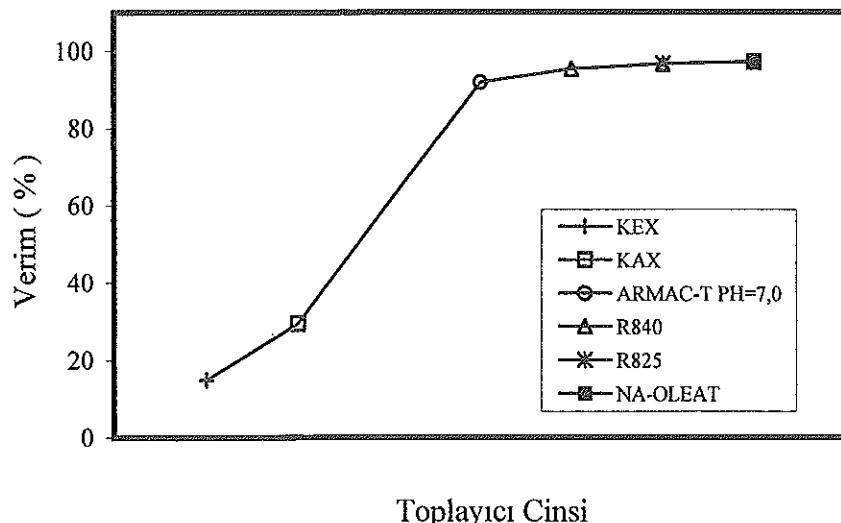
Şekil 3.61. Kolemanit mineralinin flotasyon görünüsü

3.5.1.1. En uygun toplayıcı cinsinin belirlenmesi

Deneý Koşulları :

| | |
|----------------------|--|
| PH | : 9.3 (Katyonik toplayıcı olan Armac-T için pH = 7 olarak ayarlanmıştır.) |
| Toplayıcı Cinsi | : KEX, KAX, Armac – T, R840, R825 ve Na - Oleat |
| Toplayıcı Miktarı | : 1 kg/ton |
| Katı Oranı | : % 3 |
| Kıvam Süresi | : 10 dak. |
| Flotasyon Süresi | : 60 sn. |
| Köpürtücü ve Miktarı | : MIBC – 1 ml/lt |

Deneý sonuçları Şekil 3.62 de verilmiş olup, bu sonuçlara göre kolemanit minerali için en uygun toplayıcının, % 97.11 verim ile Sodyum Oleat olduğu görülmüştür.



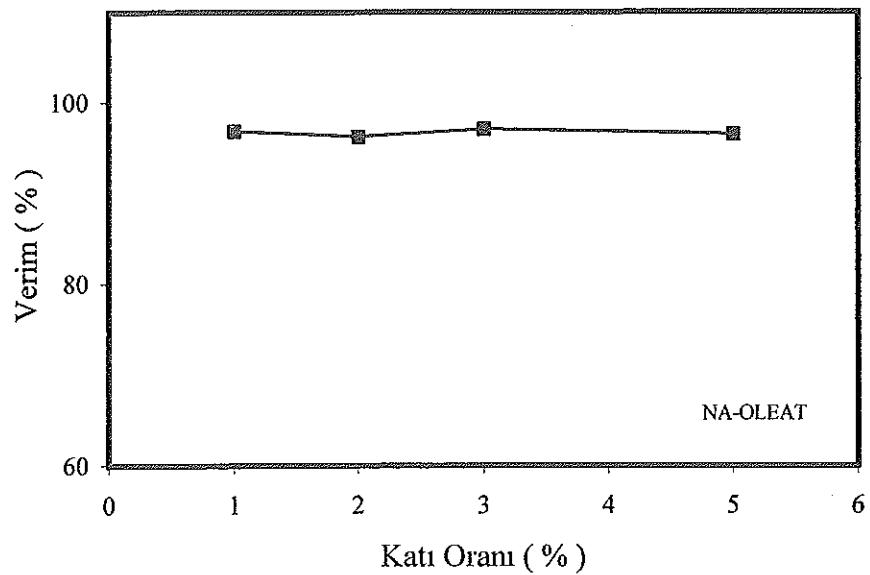
Şekil 3.62. Kolemanit mineralinin değişik toplayıcılarda flotasyon verim değişimi

3.5.1.2. En uygun katı oranının belirlenmesi

Deneý Koşulları :

| | |
|----------------------|------------------|
| PH | : 9.3 |
| Toplayıcı Cinsi | : Sodyum Oleat |
| Toplayıcı Miktarı | : 1 kg/ton. |
| Katı Oranı | : % 1 - 5 |
| Kıvam Süresi | : 10 dak. |
| Flotasyon Süresi | : 60 sn. |
| Köpürtücü ve Miktarı | : MIBC – 1 ml/lt |

Deneý sonuçları Şekil 3.63 de verilmiş olup, bu sonuçlara göre en uygun, katı oranının % 97.06 verim ile % 3 katı olduğu görülmüştür.



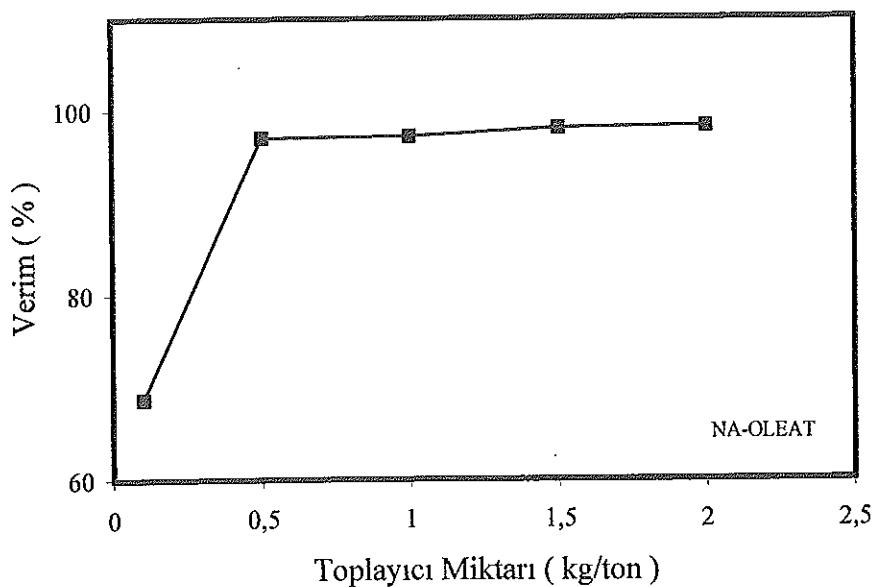
Şekil 3.63. Kolemanit mineralinin değişik katı oranlarında flotasyon verim değişimi

3.5.1.3. En uygun toplayıcı miktarının belirlenmesi

Deneý Koşulları :

| | |
|----------------------|------------------|
| PH | : 9.3 |
| Toplayıcı Cinsi | : Sodyum Oleat |
| Toplayıcı Miktarı | : 0.1 – 2 kg/ton |
| Katı Oranı | : % 3 |
| Kıvam Süresi | : 10 dak. |
| Flotasyon Süresi | : 60 sn. |
| Köpürtücü ve Miktarı | : MIBC – 1 ml/lt |

Deneý sonuçları Şekil 3.64 de verilmiş olup, bu sonuçlara göre kolemanit minerali için en uygun toplayıcı miktarı olarak, % 97.08 verim ile 0.5 kg/ton Sodyum Oleat'ın yeterli olduğu görülmüştür.



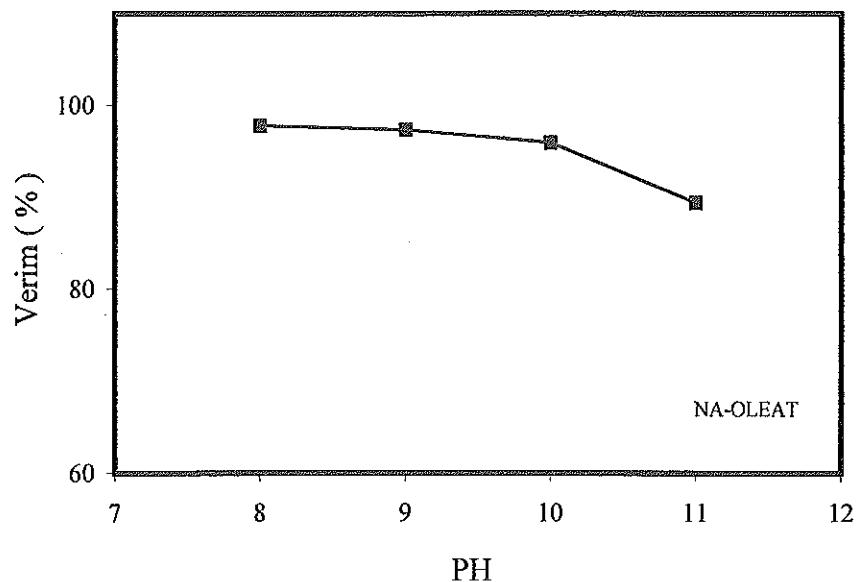
Şekil 3.64. Kolemanit mineralinin değişik Na-Oleat miktarlarında flotasyon verim değişimi

3.5.1.4. En uygun pH değerinin belirlenmesi

Deney Koşulları :

| | |
|----------------------|------------------|
| PH | : 8 - 11 |
| Toplayıcı Cinsi | : Sodyum Oleat |
| Toplayıcı Miktarı | : 0.5 kg/ton |
| Katı Oranı | : % 3 |
| Kıvam Süresi | : 10 dak. |
| Flotasyon Süresi | : 60 sn. |
| Köpürtücü ve Miktarı | : MIBC – 1 ml/lt |

Deney sonuçları Şekil 3.65 de verilmiş olup, bu sonuçlara göre kolemanit minerali için en uygun pH değerinin, % 97.31 verim ile pH = 9 civarı olduğu görülmüştür.



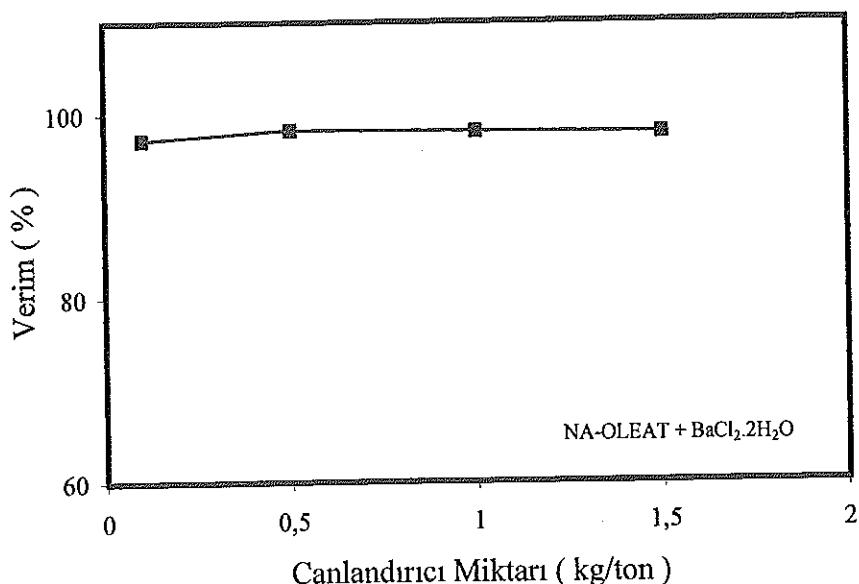
Şekil 3.65. Kolemanit mineralinin değişik pH' larda flotasyon verim değişimi

3.5.1.5. En uygun canlandırıcı miktarının belirlenmesi

Deney Koşulları :

| | |
|----------------------|--|
| PH | : 9.3 |
| Toplayıcı Cinsi | : Sodyum oleat |
| Toplayıcı Miktarı | : 0.5 kg/ton |
| Canlandırıcı Cinsi | : BaCl ₂ .2H ₂ O |
| Canlandırıcı Miktarı | : 0.1 – 1.5 kg/ton |
| Katı Oranı | : % 3 |
| Kıvam Süresi | : 10 dak. |
| Flotasyon Süresi | : 60 sn. |
| Köpürtücü ve Miktarı | : MIBC – 1 ml/lt |

Deney sonuçları Şekil 3.66 da verilmiş olup, bu sonuçlara göre kolemanit minerali için en uygun canlandırıcı miktarının, % 98.29 verim ile 0.5 kg/ton Baryum klorür'ün yeterli olduğu görülmüştür.



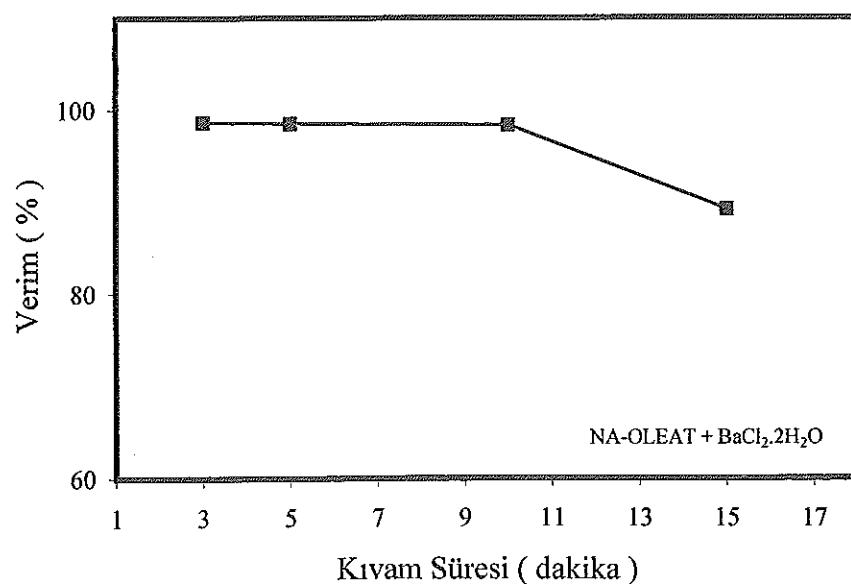
Şekil 3.66. Kolemanit mineralinin değişik BaCl₂.2H₂O miktarlarında flotasyon verim değişimi

3.5.1.6. En uygun kıvam süresinin belirlenmesi

Deney Koşulları :

| | |
|----------------------|---|
| PH | : 9.3 |
| Toplayıcı Cinsi | : Sodyum oleat |
| Toplayıcı Miktarı | : 0.5 kg/ton |
| Canlandırıcı Cinsi | : $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ |
| Canlandırıcı Miktarı | : 0.5 kg/ton |
| Katı Oranı | : % 3 |
| Kıvam Süresi | : 3 - 15 dak. |
| Flotasyon Süresi | : 60 sn. |
| Köpürtücü ve Miktarı | : MIBC – 1 ml/lt |

Deney sonuçları Şekil 3.67 de verilmiş olup, bu sonuçlara göre kolemanit minerali için en uygun kıvam süresinin, % 98.51 verim ile 5 dakika olduğu görülmüştür.



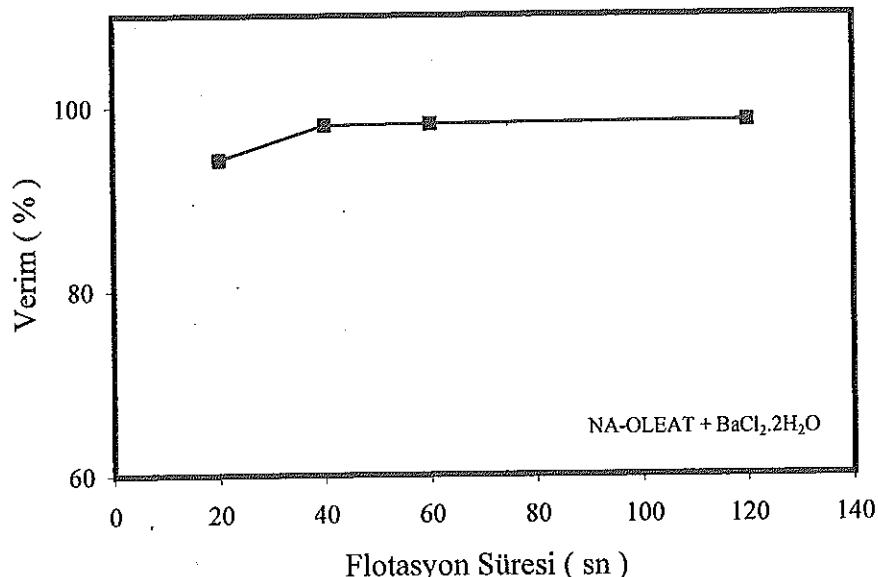
Şekil 3.67. Kolemanit mineralinin değişik kıvam sürelerinde flotasyon verim değişimi

3.5.1.7. En uygun flotasyon süresinin belirlenmesi

Deneý Koşulları :

| | |
|----------------------|--|
| PH | : 9.3 |
| Toplayıcı Cinsi | : Sodyum oleat |
| Toplayıcı Miktarı | : 0.5 kg/ton |
| Canlandırıcı Cinsi | : BaCl ₂ .2H ₂ O |
| Canlandırıcı Miktarı | : 0.5 kg/ton |
| Katı Oranı | : % 3 |
| Kıvam Süresi | : 5 dak. |
| Flotasyon Süresi | : 20 - 120 sn. |
| Köpürtücü ve Miktarı | : MIBC – 1 ml/lt |

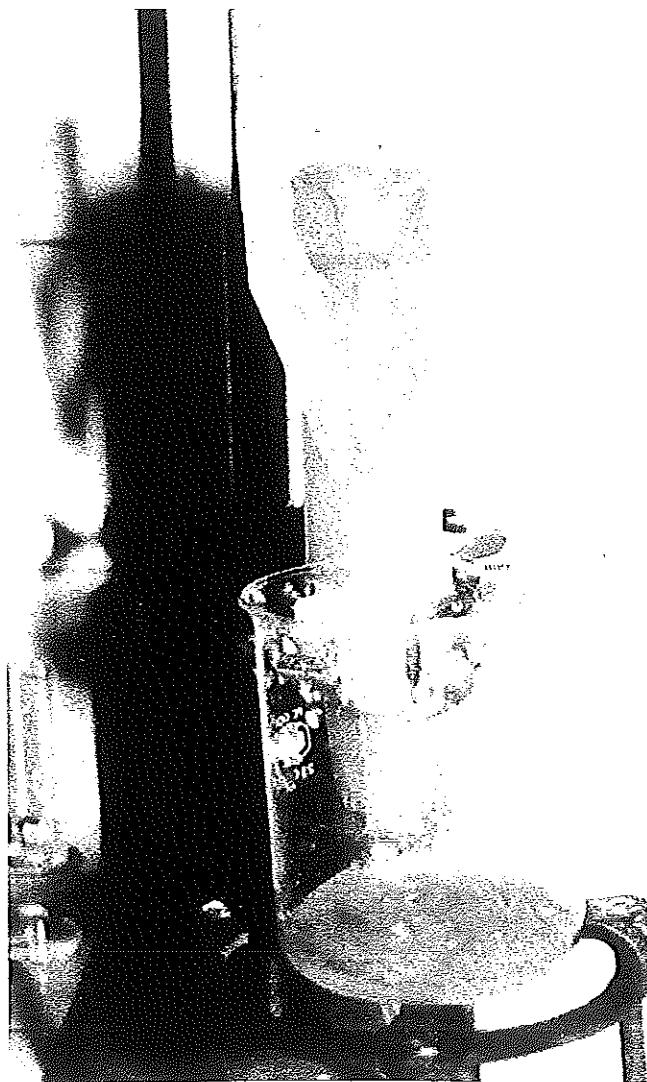
Deneý sonuçları Şekil 3.68 de verilmiş olup, bu sonuçlara göre kolemanit minerali için en uygun flotasyon süresinin, % 98.16 verim ile 60 saniye olduğu görülmüştür.



Şekil 3.68. Kolemanit mineralinin değişik flotasyon sürelerinde flotasyon verim değişimi

3.5.2. Saf realgar minerali ile yapılan deneyler

Ocaktan elle toplanan saf realgar kristalleri seramik havanda öğütülmerek +75-150 mikron boyutunda elenmiştir. Bu çalışmanın tamamında kullanılan realgar kristalleri Şekil 3.1 de görülmektedir. Bu bölümde, realgar minerali için en uygun toplayıcı cinsi ve miktarı, en uygun katı oranı, pH değeri, canlandırıcının (gazyağı) etkisi, kıvam ve flotasyon süresi tespit edilmeye çalışılmıştır.



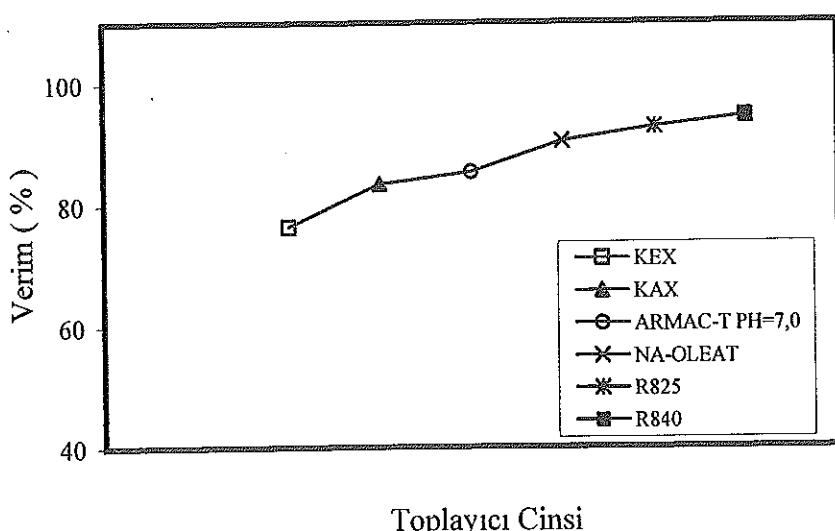
Şekil 3.69. Realgar mineralinin flotasyon görünüsü

3.5.2.1. En uygun toplayıcı cinsinin belirlenmesi

Deney Koşulları :

| | |
|----------------------|---|
| PH | : 9.3 (Katyonik toplayıcı olan Armac-T için pH = 7 olarak ayarlanmıştır.) |
| Toplayıcı Cinsi | : KEX, KAX, Armac-T, R840, R825 ve Na - Oleat |
| Toplayıcı Miktarı | : 1 kg/ton |
| Katı Oranı | : % 3 |
| Kıvam Süresi | : 10 dak. |
| Flotasyon Süresi | : 60 sn. |
| Köpürtücü ve Miktarı | : MIBC – 1 ml/lt |

Deney sonuçları Şekil 3.70 de verilmiş olup, bu sonuçlara göre realgar minerali için en uygun toplayıcının, % 94.47 verim ile R840 olduğu görülmüş, ancak R840'ın kolemanit minerali için de iyi bir toplayıcı olması, KAX'ın ise kolemanit minerali için iyi bir toplayıcı olmamasına bağlı olarak seçimliliğin sağlanması gibi nedenlerden dolayı realgar minerali için % 83.45 verim ile KAX toplayıcı olarak seçilmiştir.



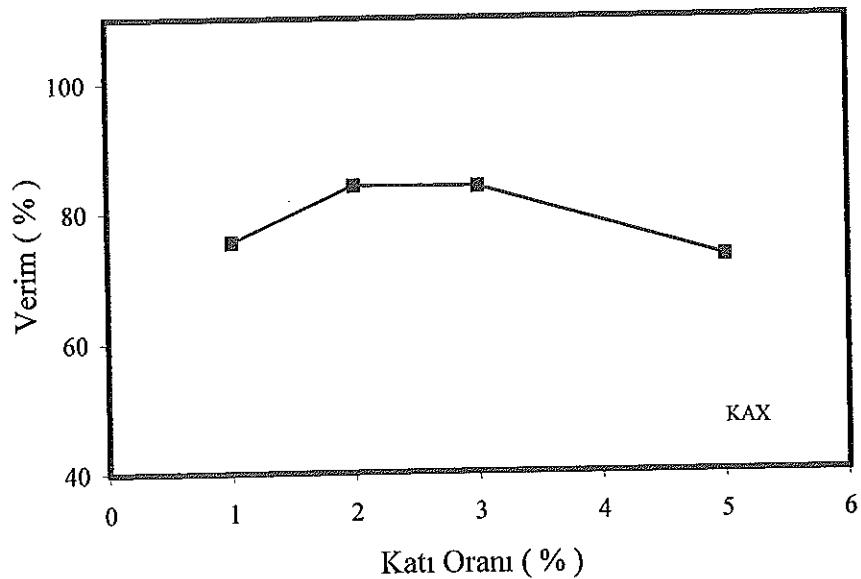
Şekil 3.70. Realgar mineralinin değişik toplayıcılarda flotasyon verim değişimi

3.5.2.2. En uygun katı oranının belirlenmesi

Deney Koşulları :

| | |
|----------------------|------------------|
| PH | : 9.3 |
| Toplayıcı Cinsi | : KAX |
| Toplayıcı Miktarı | : 1 kg/ton |
| Katı Oranı | : % 1 - 5 |
| Kıvam Süresi | : 10 dak. |
| Flotasyon Süresi | : 60 sn. |
| Köpürtücü ve Miktarı | : MIBC – 1 ml/lt |

Deney sonuçları Şekil 3.71 de verilmiş olup, bu sonuçlara göre en uygun katı oranının, % 83.91 verim ile % 3 katı olduğu görülmüştür.



Şekil 3.71. Realgar mineralinin değişik katı oranlarında flotasyon verim değişimi

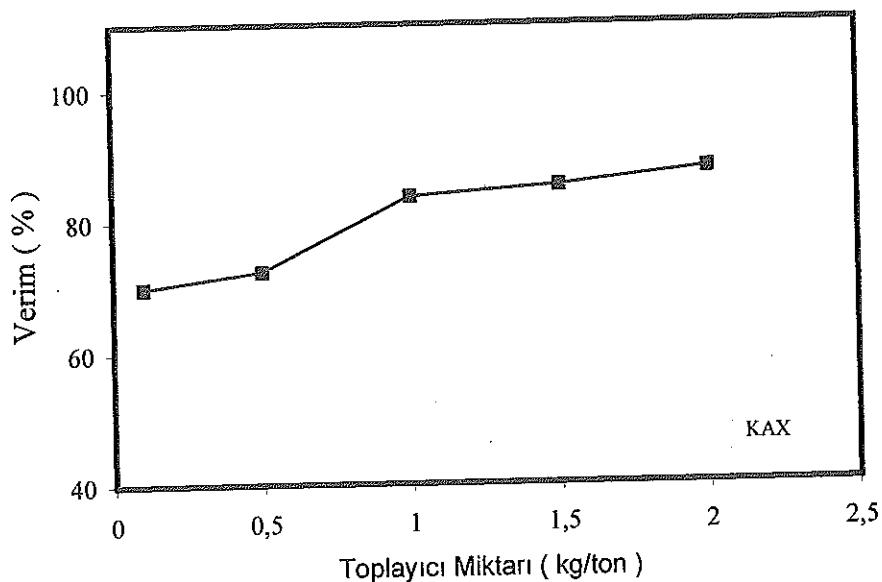
3.5.2.3. En uygun toplayıcı miktarının belirlenmesi

Deney Koşulları :

| | |
|-------------------|------------------|
| PH | : 9.3 |
| Toplayıcı Cinsi | : KAX |
| Toplayıcı Miktarı | : 0.1 – 2 kg/ton |
| Katı Oranı | : % 3 |
| Kıvam Süresi | : 10 dak. |
| Flotasyon Süresi | : 60 sn. |

Köpürtücü ve Miktarı : MIBC – 1 ml/lt

Deney sonuçları Şekil 3.72 de verilmiş olup, bu sonuçlara göre realgar minerali için en uygun toplayıcı miktarı olarak, % 83.76 verim ile 1 kg/ton KAX'ın yeterli olduğu görülmüştür.



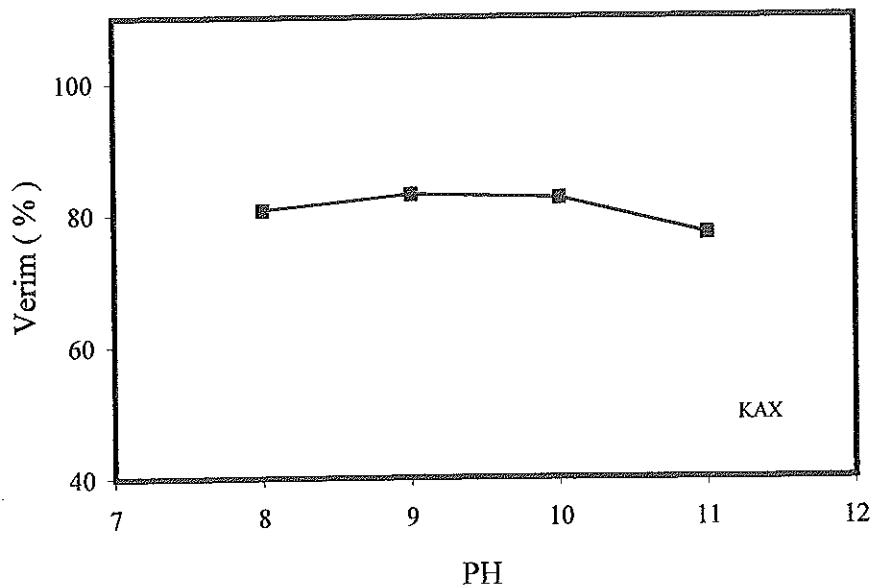
Şekil 3.72. Realgar mineralinin değişik KAX miktarlarında flotasyon verim değişimi

3.5.2.4. En uygun pH değerinin belirlenmesi

Deney Koşulları :

| | |
|----------------------|------------------|
| PH | : 8 - 11 |
| Toplayıcı Cinsi | : KAX |
| Toplayıcı Miktarı | : 1 kg/ton |
| Katı Oranı | : % 3 |
| Kıvam Süresi | : 10 dak. |
| Flotasyon Süresi | : 60 sn. |
| Köpürtücü ve Miktarı | : MIBC – 1 ml/lt |

Deney sonuçları Şekil 3.73 de verilmiş olup, bu sonuçlara göre realgar minerali için en uygun pH değerinin, % 83.02 verim ile pH = 9 civarı olduğu görülmüştür.



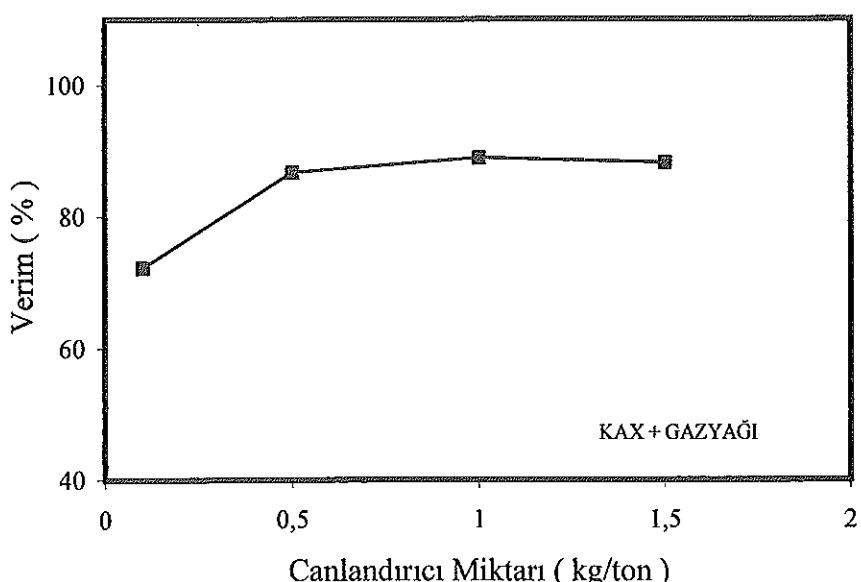
Şekil 3.73. Realgar mineralinin değişik pH' larda flotasyon verim değişimi

3.5.2.5. En uygun canlandırıcı miktarının belirlenmesi

Deney Koşulları :

| | |
|----------------------|--------------------|
| PH | : 9.3 |
| Toplayıcı Cinsi | : KAX |
| Toplayıcı Miktarı | : 1 kg/ton |
| Canlandırıcı Cinsi | : Gazyağı |
| Canlandırıcı Miktarı | : 0.1 – 1.5 kg/ton |
| Katı Oranı | : % 3 |
| Kıvam Süresi | : 10 dak. |
| Flotasyon Süresi | : 60 sn. |
| Köpürtücü ve Miktarı | : MIBC – 1 ml/lt |

Deney sonuçları Şekil 3.74 de verilmiş olup, bu sonuçlara göre realgar minerali için en uygun canlandırıcı miktarının, % 88.94 verim ile 1 kg/ton Gazyağı'nın yeterli olduğu görülmüştür.



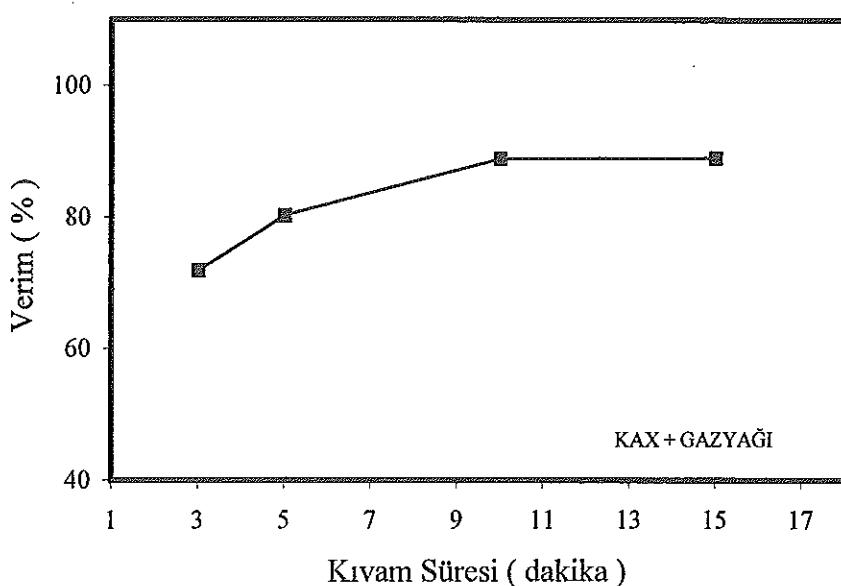
Şekil 3.74. Realgar mineralinin değişik gazyağı miktarlarında flotasyon verim değişimi

3.5.2.6. En uygun kıvam süresinin belirlenmesi

Deney Koşulları :

| | |
|----------------------|------------------|
| PH | : 9.3 |
| Toplayıcı Cinsi | : KAX |
| Toplayıcı Miktarı | : 1 kg/ton |
| Canlandırıcı Cinsi | : Gazyağı |
| Canlandırıcı Miktarı | : 1 kg/ton |
| Katı Oranı | : % 3 |
| Kıvam Süresi | : 3 - 15 dak. |
| Flotasyon Süresi | : 60 sn. |
| Köpürtücü ve Miktarı | : MIBC – 1 ml/lt |

Deney sonuçları Şekil 3.75 de verilmiş olup, bu sonuçlara göre realgar minerali için en uygun kıvam süresinin, % 88.82 verim ile 10 dakika olduğu görülmüştür.



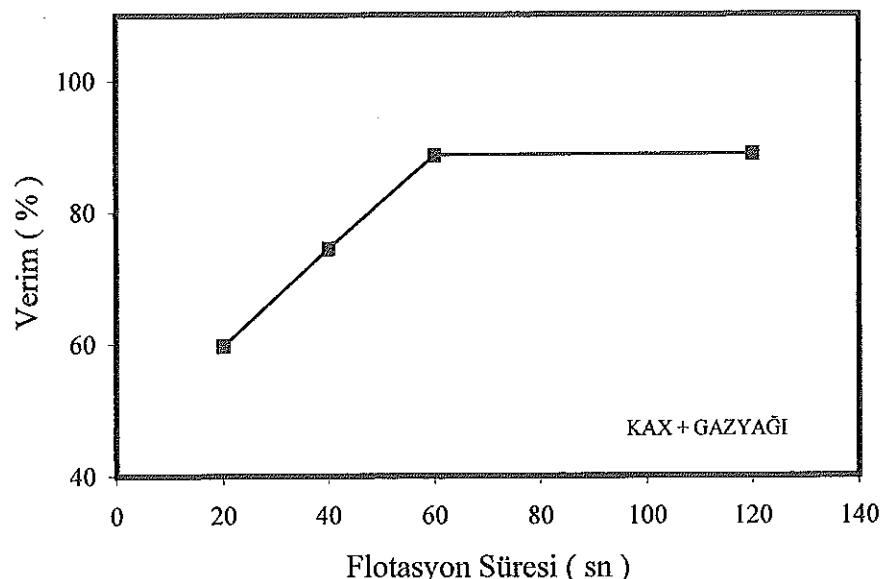
Şekil 3.75. Realgar mineralinin değişik kıvam sürelerinde flotasyon verim değişimi

3.5.2.7. En uygun flotasyon süresinin belirlenmesi

Deney Koşulları :

| | |
|----------------------|------------------|
| PH | : 9.3 |
| Toplayıcı Cinsi | : KAX |
| Toplayıcı Miktarı | : 1 kg/ton |
| Canlandırıcı Cinsi | : Gazyağı |
| Canlandırıcı Miktarı | : 1 kg/ton |
| Katı Oranı | : % 3 |
| Kıvam Süresi | : 10 dak. |
| Flotasyon Süresi | : 20 - 120 sn. |
| Köpürtücü ve Miktarı | : MIBC – 1 ml/Lt |

Deney sonuçları Şekil 3.76 da verilmiş olup, bu sonuçlara göre realgar minerali için en uygun flotasyon süresinin, % 88.60 verim ile 60 saniye olduğu görülmüştür.



Şekil 3.76. Realgar mineralinin değişik flotasyon sürelerinde flotasyon verim değişimi

3.5.3. Yapay numuneler ile yapılan deneyler

Ocaktan elle toplanan saf kolemanit kristalleri seramik havanda öğütülmerek +75-150 mikron boyutunda elenmiştir. Tüvenan cevherin ortalama 1000- 3500 ppm arasında As içermesi nedeniyle bu bölümde, % 0.5 ve % 5 oranında realgar içerecek şekilde realgar ve kolemanit minerallerinin karışımından oluşturulan numunelerde her iki minerali birbirinden ayırmak amacıyla deneyler yapılmıştır. Bu deneylerde, saf mineraller ile daha önceden yapılan deneylerden elde edilen en uygun deney koşulları kullanılmıştır.

3.5.3.1. % 0.5 realgar içeren numuneler ile yapılan deneyler

Hazırlanan numunenin, yapılan kimyasal analizinde % 49.92 B₂O₃ ve 1575 ppm As içerdığı görülmüştür.

3.5.3.1.1. Kolemanit yüzdürme

Deney Koşulları :

| | |
|----------------------|--|
| PH | : 9.3 |
| Toplayıcı Cinsi | : Sodyum oleat |
| Toplayıcı Miktarı | : 0.5 kg/ton |
| Canlandırıcı Cinsi | : BaCl ₂ .2H ₂ O |
| Canlandırıcı Miktarı | : 0.5 kg/ton |
| Katı Oranı | : % 3 |
| Kıvam Süresi | : 5 dak. |
| Flotasyon Süresi | : 60 sn. |
| Köpürtücü ve Miktarı | : MIBC – 1 ml/lt |

Deney sonuçları Çizelge 3.5 de verilmiştir.

Çizelge 3.5. % 0.5 realgar içerikli numune ile yapılan kolemanit yüzdürme deneyi

| ÜRÜN | % Ağırlık | % B ₂ O ₃ | Ppm As | % Dağılım B ₂ O ₃ | % Dağılım As |
|--------|--------------|---------------------------------|--------|--|-----------------|
| Yüzen | 96.55 | 49.88 | 1015 | 96.47 | 62.22 |
| Batan | 3.45 | 51.04 | 17247 | 3.53 | 37.78 |
| Toplam | 100.00 | 49.92 | 1575 | 100.00 | 100.00 |

3.5.3.1.2. Realgar yüzdürme

Deney Koşulları :

| | |
|----------------------|------------------|
| PH | : 9.3 |
| Toplayıcı Cinsi | : KAX |
| Toplayıcı Miktarı | : 1 kg/ton |
| Canlandırıcı Cinsi | : Gazyağı |
| Canlandırıcı Miktarı | : 1 kg/ton |
| Katı Oranı | : % 3 |
| Kıvam Süresi | : 10 dak. |
| Flotasyon Süresi | : 60 sn. |
| Köpürtücü ve Miktarı | : MIBC – 1 ml/lt |

Deney sonuçları Çizelge 3.6 da verilmiştir.

Çizelge 3.6. % 0.5 realgar içerikli numune ile yapılan realgar yüzdürme deneyi

| ÜRÜN | % Ağırlık | % B ₂ O ₃ | Ppm As | % Dağılım B ₂ O ₃ | % Dağılım As |
|--------|--------------|---------------------------------|--------|--|-----------------|
| Yüzen | 40.71 | 50.05 | 2885 | 40.82 | 74.57 |
| Batan | 59.29 | 49.83 | 676 | 59.18 | 25.43 |
| Toplam | 100.00 | 49.92 | 1575 | 100.00 | 100.00 |

3.5.3.2. % 5 realgar içeren numuneler ile yapılan deneyler

Hazırlanan numunenin, yapılan kimyasal analizinde % 47.70 B₂O₃ ve 8460 ppm As içerdiği görülmüştür.

3.5.3.2.1. Kolemanit yüzdürme

Deneý Koşulları :

| | |
|----------------------|--|
| PH | : 9.3 |
| Toplayıcı Cinsi | : Sodyum oleat |
| Toplayıcı Miktarı | : 0.5 kg/ton |
| Canlandırıcı Cinsi | : BaCl ₂ .2H ₂ O |
| Canlandırıcı Miktarı | : 0.5 kg/ton |
| Katı Oranı | : % 3 |
| Kıvam Süresi | : 5 dak. |
| Flotasyon Süresi | : 60 sn. |
| Köpürtücü ve Miktarı | : MIBC – 1 ml/lt |

Deneý sonuçları Çizelge 3.7 de verilmiştir.

Çizelge 3.7. % 5 realgar içeriþkli numune ile yapılan kolemanit yüzdürme deneyi

| ÜRÜN | % Ağırlık | % B ₂ O ₃ | Ppm As | % Dağılım B ₂ O ₃ | % Dağılım As |
|--------|--------------|---------------------------------|--------|--|-----------------|
| Yüzen | 96.91 | 47.97 | 7690 | 97.46 | 88.09 |
| Batan | 3.09 | 39.23 | 32609 | 2.54 | 11.91 |
| Toplam | 100.00 | 47.70 | 8460 | 100.00 | 100.00 |

3.5.3.2.2. Realgar yüzdürme

Deney Koşulları :

PH : 9.3
 Toplayıcı Cinsi : KAX
 Toplayıcı Miktarı : 1 kg/ton
 Canlandırıcı Cinsi : Gazyağı
 Canlandırıcı Miktarı : 1 kg/ton
 Katı Oranı : % 3
 Kırıvam Süresi : 10 dak.
 Flotasyon Süresi : 60 sn.
 Köpürtücü ve Miktarı : MIBC – 1 ml/lt

Deney sonuçları Çizelge 3.8 de verilmiştir.

Çizelge 3.8. % 5 realgar içerikli numune ile yapılan realgar yüzdürme deneyi

| ÜRÜN | % Ağırlık | % B ₂ O ₃ | Ppm As | % Dağılım B ₂ O ₃ | % Dağılım As |
|--------|--------------|---------------------------------|--------|--|-----------------|
| Yüzen | 20.49 | 39.68 | 27319 | 17.04 | 66.17 |
| Batan | 79.51 | 49.77 | 3600 | 82.96 | 33.83 |
| Toplam | 100.00 | 47.70 | 8460 | 100.00 | 100.00 |

3.5.4. Tüvenan cevher ile yapılan deneyler

Ocaktan alınan tüvenan cevher seramik havanda öğütüllererek +75-150 mikron boyutunda elenmiştir. Elenmiş numune % 32.45 B₂O₃ ve 1250 ppm As içeriğlidir. Bu deneylerde, saf mineraller ile daha önceden yapılan deneylerden elde edilen en uygun deney koşulları kullanılmıştır. Tüvenan cevherdeki gangları bastırıcı olarak kullanılan Na₂SiO₃'ın 1 kg/ton ve 2 kg/ton miktarlarında kolemanit yüzdürme ve realgar yüzdürme deneyleri yapılmıştır.

3.5.4.1. Kolemanit yüzdürme

Deney 1

Deney Koşulları :

| | |
|----------------------|--|
| PH | : 9.3 |
| Toplayıcı Cinsi | : Sodyum oleat |
| Toplayıcı Miktarı | : 0.5 kg/ton |
| Canlandırıcı Cinsi | : BaCl ₂ .2H ₂ O |
| Canlandırıcı Miktarı | : 0.5 kg/ton |
| Bastırıcı Cinsi | : Na ₂ SiO ₃ |
| Bastırıcı Miktarı | : 1 kg/ton |
| Katı Oranı | : % 20 |
| Kıvam Süresi | : 5 dak. |
| Flotasyon Süresi | : 60 sn. |
| Köpürtücü ve Miktarı | : MIBC – 1 ml/lt |

Deney sonuçları Çizelge 3.9 da verilmiştir.

Çizelge 3.9. 1 kg/ton Na_2SiO_3 varlığında kolemanit yüzdürme deneyi

| ÜRÜN | % Ağırlık | % B_2O_3 | Ppm As | % Dağılım B_2O_3 | % Dağılım As |
|--------|--------------|--------------------------|--------|-------------------------------------|-----------------|
| Yüzen | 28.36 | 27.17 | 2096 | 23.75 | 47.55 |
| Batan | 71.64 | 34.54 | 915 | 76.25 | 52.45 |
| Toplam | 100.00 | 32.45 | 1250 | 100.00 | 100.00 |

Deneý 2

Deneý Koşulları :

- PH : 9.3
 Toplayıcı Cinsi : Sodyum oleat
 Toplayıcı Miktarı : 0.5 kg/ton
 Canlandırıcı Cinsi : $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 Canlandırıcı Miktarı : 0.5 kg/ton
 Bastırıcı Cinsi : Na_2SiO_3
 Bastırıcı Miktarı : 2 kg/ton
 Kati Oranı : % 20
 Kivam Süresi : 5 dak.
 Flotasyon Süresi : 60 sn.
 Köpürtücü ve Miktarı : MIBC – 1 ml/lt

Deneý sonuçları Çizelge 3.10 da verilmiştir.

Çizelge 3.10. 2 kg/ton Na_2SiO_3 varlığında kolemanit yüzdürme deneyi

| ÜRÜN | % Ağırlık | % B_2O_3 | Ppm As | % Dağılım B_2O_3 | % Dağılım As |
|--------|--------------|--------------------------|--------|-------------------------------------|-----------------|
| Yüzen | 31.57 | 28.68 | 1770 | 27.90 | 44.70 |
| Batan | 68.43 | 34.19 | 1010 | 72.10 | 55.30 |
| Toplam | 100.00 | 32.45 | 1250 | 100.00 | 100.00 |

3.5.4.2. Realgar yüzdürme

Deney 1

Deney Koşulları :

| | |
|----------------------|-----------------------------|
| PH | : 9.3 |
| Toplayıcı Cinsi | : KAX |
| Toplayıcı Miktarı | : 1 kg/ton |
| Canlandırcı Cinsi | : Gazyağı |
| Canlandırcı Miktarı | : 1 kg/ton |
| Bastırıcı Cinsi | : Na_2SiO_3 |
| Bastırıcı Miktarı | : 1 kg/ton |
| Katı Oranı | : % 20 |
| Kıvam Süresi | : 10 dak. |
| Flotasyon Süresi | : 60 sn. |
| Köpürtücü ve Miktarı | : MIBC – 1 ml/lt |

Deney sonuçları Çizelge 3.11 de verilmiştir.

Çizelge 3.11. 1 kg/ton Na_2SiO_3 varlığında realgar yüzdürme deneyi

| ÜRÜN | % Ağırlık | % B_2O_3 | Ppm As | % Dağılım B_2O_3 | % Dağılım As |
|--------|--------------|--------------------------|--------|-------------------------------------|-----------------|
| Yüzen | 6.89 | 18.90 | 5585 | 4.01 | 30.78 |
| Batan | 93.11 | 33.45 | 929 | 95.99 | 69.22 |
| Toplam | 100.00 | 32.45 | 1250 | 100.00 | 100.00 |

Deney 2

Deney Koşulları :

| | |
|---------------------------------------|-----------------------------|
| PH | : 9.3 |
| Toplayıcı Cinsi | : KAX |
| Toplayıcı Miktarı | : 1 kg/ton |
| Canlandırıcı Cinsi | : Gazyağı |
| Canlandırıcı Miktarı | : 1 kg/ton |
| Bastırıcı Cinsi | : Na_2SiO_3 |
| Bastırıcı Miktarı | : 2 kg/ton |
| Katı Oranı | : % 20 |
| Kıvam Süresi | : 10 dak. |
| Flotasyon Süresi | : 60 sn. |
| Köpürtücü ve Miktarı : MIBC – 1 ml/lt | |

Deney sonuçları Çizelge 3.12 de verilmiştir.

Çizelge 3.12. 2 kg/ton Na_2SiO_3 varlığında realgar yüzdürme deneyi

| ÜRÜN | % Ağrlık | % B_2O_3 | Ppm As | % Dağılım B_2O_3 | % Dağılım As |
|--------|-------------|--------------------------|--------|-------------------------------------|-----------------|
| Yüzen | 7.23 | 13.50 | 6254 | 3.01 | 36.17 |
| Batan | 92.77 | 33.93 | 860 | 96.99 | 63.83 |
| Toplam | 100.00 | 32.45 | 1250 | 100.00 | 100.00 |

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Elektrokinetik Potansiyel Ölçümleri

Elektrokinetik potansiyel ölçümelerinde; kolemanit ve realgar minerallerinin elektrokinetik potansiyeline, pH'ın, çeşitli iyonların ve flotasyon reaktiflerinin etkisi, tespit edilmeye çalışılmıştır. Sonuçlar şekil 3.3 – 3.27 de görülmektedir.

Kolemanit süspansiyonları ile yapılan deneylerde, kolemanit çözeltisinin bir dakikadan daha kısa bir sürede tampon pH olan 9.30 ± 0.1 değerine ulaşığı tespit edilmiştir. Zeta potansiyel ölçümleri kolemanit için, asidik ortamda çözünmesi nedeniyle pH = 8-12 değerlerinde, realgar için ise pH = 6-12 değerlerinde yapılmıştır. pH'ın artmasıyla, her iki mineralin zeta potansiyel değerinin negatifliği de (-) az bir oranda artış göstermiştir (Şekil 3.3). Kolemanit ve realgarın pH'a göre yapılan potansiyel ölçümlerinde her iki mineral içinde sıfır yük noktasının görülmemiği, kolemanit ve realgarın ölçülen bütün pH değerlerinde negatif yüzey yüküne sahip olduğu tespit edilmiştir.

CaCl_2 , NaCl , BaCl_2 , Na_2CO_3 , Na_2SiO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ve As_2O_3 'ün kolemanit ve realgar minerallerinin zeta potansiyeline etkisi değişik pH'larda ve değişik konsantrasyonlarda incelenmiştir.

Bor minerallerinin potansiyel tayin eden iyonları genellikle katyon (örneğin Ca^{2+} , Mg^{2+}), $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ ve sistemin pH'sını kontrol eden H^+ ve OH^- iyonlarının yanı sıra HCO_3^- / CO_3^{2-} oranının olduğu belirtilmektedir. Çeşitli tuzlar $\text{Ba}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ ve reaktifin çözünürlük sabiti sırasına göre kolemanit flotasyonunda etkili olduğu saptanmıştır (Çelik ve diğerleri, 1993 ve 1994).

Ortamda, CaCl_2 ve BaCl_2 miktarlarının artması ile kolemanitin negatif (-) olan zeta potansiyel değerinin negatifliği (-) belirgin olarak azalmış, hatta CaCl_2 konsantrasyonunun artmasıyla sıfır değerine yaklaşmıştır. NaCl , Na_2CO_3 , Na_2SiO_3 ve $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ miktarlarının artması ile kolemanitin negatif (-) olan zeta potansiyel değerinin

negatifliği (-) daha da negatif (-) olmuştur. Bu negatiflik Na_2SiO_3 ve $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 'da daha belirgin görülmüştür. Realgar mineralinin, negatif (-) olan zeta potansiyel değeri, ortamda CaCl_2 , NaCl , Na_2CO_3 , Na_2SiO_3 ve As_2O_3 miktarlarının artmasıyla daha da negatif (-) olmuş, BaCl_2 miktarının artması ile de negatifliği azalma göstermiştir.

Ksantatlar (KAX, KEX), sülfonatlar (R825, R840), yağ asidi Na-Oleat ve amin tipi Armac-T toplayıcılarının kolemanit ve realgar minerallerinin zeta potansiyeline etkisi değişik pH'larda ve değişik konsantrasyonlarda incelenmiştir.

Kolemanit için potansiyel belirleyen iyonların latis iyonları olan Ca^{+2} ve $\text{B}_4\text{O}_7^{-2}$ iyonlarının potansiyel belirleyen iyonlar olduğu belirlenmiştir. Na^+ iyonlarının kolemanit için potansiyel belirleyen iyon olmadığı görülmüştür. Realgarda ise potansiyel belirleyen iyonlar tespit edilememiştir.

Bor mineralleri hem anyonik hem de katyonik reaktiflerle yüzebilmektedir. Genellikle elektrostatik çekim mekanizması esasına göre reaktifler mineral yüzeyine yapışmaktadır (Çelik ve diğerleri, 1994).

Flotasyon reaktifleri ile yapılan elektrokinetik potansiyel ölçümlerinde ksantatlar kolemanit yüzeyinde önemli bir değişiklik göstermemiştir. Sülfonat tipi toplayıcıların (R825, R840) ve sodyum-oleatin, kolemanitin zeta potansiyelini önemli oranda artırrarak, negatif olan kolemanit yüzeyini daha da negatif yapmıştır. Bu durum sülfonat ve sodyum-oleat toplayıcıların kolemanit yüzeyine kimyasal olarak adsorb olabileceğini göstermektedir. Katyonik bir toplayıcı olduğu bilinen Armac-T, artan konsantrasyonlarında kolemanit ve realgarın negatif (-) olan zeta potansiyelini pozitif (+) yapmıştır. PH'nin düşürülmesi pozitifliği daha da arttırmıştır.

R825, R840 ve Na-Oleat realgarın negatif (-) olan zeta potansiyelini daha da negatif yapmıştır. KAX'ın realgar yüzeyini KEX'ten daha fazla etkileyerek yüzey yükünün negatifliğini artırdığı belirlenmiştir. Çalışılan anyonik toplayıcıların negatif yüklü realgar yüzeyine kimyasal olarak adsorblanabileceği tespit edilmiştir.

4.2. İnfraled Spektroskopi Çalışmaları

Kolemanit ve realgarın yüzeyine, kullanılan toplayıcıların adsorpsiyon mekanizmalarını araştırmak için infrared spektroskopi yöntemi kullanılmıştır. Öncelikle saf mineralerin ve toplayıcıların infrared spektrumları çizilmiş ve anyonik toplayıcılarla pH= 9.3 civarında, katyonik toplayıcı ile pH=8.4 civarında muamele edilen mineralerin infrared spektrumları ile karşılaştırılarak adsorpsiyon mekanizmaları belirlenmeye çalışılmıştır. Sonuçlar şekil 3.28 – 3.42 de görülmektedir.

Infrared spektroskopi çalışmaları ile ksantatların, kimyasal yapıları ve bağların yapısı geniş olarak incelenmiştir (Rao, 1971). Karekteristik bantları $813\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ bantları arasındadır .Çizelge 3.13 de bazı ksantatlar için adsorpsiyon bantları verilmiştir.

Çizelge 3.13. Bazı ksantatların adsorpsiyon bantları

| Bileşikler | Band Frekansları (cm $^{-1}$) | | | | |
|------------------------|---------------------------------|------|------|------|------|
| Sodyum etil ksantat | 1179 | 1160 | 1085 | 1040 | 1010 |
| Potasium butil ksantat | 1175 | 1153 | 1065 | 1018 | 926 |
| Bakır etil ksantat | 1190 | 1152 | 1094 | 1024 | 872 |
| Çinko etil ksantat | 1148 | 1065 | 1049 | 1027 | 872 |

Ksantat bileşiklerinde, adsorpsiyon bantlarındaki değişikliklerin ise ksantat iyonlarının farklı oryantasyondan dolayı olduğu belirtilmektedir (Rao, 1971).

Yağ asitleri ve sabunların infrared spektroskopi çalışmaları bazı araştırmacılar tarafından yapılmış (Leja, 1983; Palmer, 1972; Brando and Poling, 1988) ve karekteristik band frekansları verilmiştir. Bu karekteristik bandlar şunlardır:

- i. 1700 cm^{-1} bandı asit karboksil (COOH) grubundaki $\text{C} = \text{O}$ karbonil bağını,
- ii. 1430 cm^{-1} , 1414 cm^{-1} bandı 1300 cm^{-1} bandı $\text{C} - \text{OH}$ gerilim bağını,
- iii. 1465 cm^{-1} bandı CH_2 deformasyon gerilimi bağını,
- iv. $1170 - 1320\text{ cm}^{-1}$ bandları CH_2 gerilim bağını,
- v. $1400 - 1590\text{ cm}^{-1}$ bandları ise $\text{C} - \text{O}$ gerilim bağını gösterir.

Sülfonatlar için belirlenen karekteristik bandlar şunlardır (Leja, 1983; Palmer, 1972);

- i. $900\text{ cm}^{-1} - 700\text{ cm}^{-1}$ bantları $\text{S} - \text{O}$ gerilim bağını,
- ii. $1200\text{ cm}^{-1} - 1040\text{ cm}^{-1}$ bantları $\text{S} = \text{O}$ gerilim bağını,
- iii. $1400\text{ cm}^{-1} - 1310\text{ cm}^{-1}$, 1230 cm^{-1} ve 1120 cm^{-1} bantları SO_2 bağını,
- iv. 950 cm^{-1} ve 1030 cm^{-1} bantları $\text{C} - \text{OS}$ gerilim bağını gösterir.

Aminler için belirlenen karekteristik bandlar şunlardır (Leja, 1983; Palmer, 1972);

- i. 3370 cm^{-1} ve 3290 cm^{-1} bantları hidrojen NH_2 bağını,
- ii. 2455 cm^{-1} ve 2670 cm^{-1} bantları NH_2 gerilim bağını,
- iii. 1600 cm^{-1} bandı NH_2 deformasyon gerilim bağını,
- iv. 1628 , 1584 , 1521 cm^{-1} bantları $\text{N}^+ - \text{H}_3$ deformasyon gerilim bağını,
- v. 1070 cm^{-1} bandı $\text{C} - \text{N}$ gerilim bağını gösterir.

Kolemanit için KAX, KEX gibi ksantatlarla yapılan adsorpsiyon çalışmaları sonunda elde edilen infrared spektrumlarında herhangi bir karekteristik adsorpsiyon pikine rastlanmamıştır (Şekil 3.36 ve 3.37). KAX, KEX ile yapılan elektrokinetik potansiyel ölçümlerinde ise bu toplayıcıların kolemanitin yüzey potansiyelini daha da negatif yaptığı belirlenmiştir. Infrared spektrumunda herhangi bir değişiklik olmamasına rağmen ksantatların kolemanit yüzeyine adsorpsiyonu söz konusudur. Leja (1983)'nın belirttiği gibi bu tip adsorpsiyonlar spesifik olarak adlandırılmasında ve mineralin elektrokinetik potansiyelin mutlak değerinin değişimi ile belirlenmektedir (Shaw, 1970).

R825, R840 gibi sülfonatlar ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında, R825'in kolemanitin infrared spektrumunu değiştirmediği fakat R840 ile yapılan çalışmalarında kolemanitin $1400 - 1300\text{ cm}^{-1}$ arasındaki piklerinin kaybolduğu buna karşın kolemanit

yüzeyinde $1390 - 1460 \text{ cm}^{-1}$ bantlarında karakteristik R840 pikleri tespit edilmiştir. Bu nedenle bu toplayıcının kolemanit yüzeyine kimyasal olarak adsorbe olduğu belirlenmiştir (Şekil 3.38 ve 3.39).

Yağ asitleri ve onların tuzlarının değişik mineraller üzerine kimyasal olarak adsorbe olduğu bir çok yazar tarafından belirtilmiştir. Bunlara göre magnezyum oleat 1630 cm^{-1} , alüminyum oleat 1615 cm^{-1} , ve demir oleat 1559 cm^{-1} de karakteristik pikler vermektedirler (Leja, 1983; Palmer, 1972; Atalay, 1986; Gence, 1991; Koca, 1992). Sodyum oleatin kolemanit yüzeyine adsorpsiyonunda 1570 cm^{-1} de yüzeyde kalsiyum oleatin oluşabileceği ve olaetin kolemanit yüzeyine kimyasal olarak adsorbe olduğu tespit edilmiştir. Çünkü kolemanit yüzeyinde $1570 - 1450 \text{ cm}^{-1}$ arasındaki bantlarda yeni adsorpsiyon pikleri oluşurken kolemanitin karakteristik bantları kaybolmuştur (Şekil 3.40).

Katyonik toplayıcılardan Armac-T ile yapılan infrared çalışmalarında kolemanitin adsorpsiyon piklerinde hiç bir değişiklik olmadığı tespit edilmiştir. Elektrokinetik çalışmalarda görüleceği üzere kolemanit yüzeyi negatif yüklündür ve amin iyonu RNH_3^+ ise pozitif yüklü olduğundan kolemanit yüzeyine fiziksel olarak adsorbe olmaktadır (Şekil 3.41).

Sodyum silikatin ise, flotasyon deneylerinde seçimliliği yaratmak için kullanılabileceği düşünülmüş, bu nedenle Na_2SiO_3 ile de, yüzeylere adsorpsiyon mekanizmasını belirleyebilmek için IR deneyleri yapılmıştır. Sodyum silikat ile yapılan çalışmalarda, kolemanitin infrared spektrumunda önemli bir değişiklik tespit edilememiştir (Şekil 3.42).

Realgar ile yapılan infrared spektroskopi ölçümlerinde kullanılan bütün flotasyon toplayıcıları ile, hem nujol hem de KBr peletleri ile numuneler hazırlanmış ancak cihazda yapılan ölçümler sonucunda realgar için hiçbir karakteristik bant tespit edilememiştir. Bunun nedeni ise literatürde belirtildiği gibi arsenik, antimuan, kalay, çinko, civa gibi elementlerin ve bu elementlerin bileşiklerinin karakteristik adsorpsiyon bantlarının olmamasıdır (Pouchert, 1981).

4.3. Temas Açıları Ölçümleri

Temas açısının, minerallerin yüzebilme yeteneğini belirmede kullanılan bir yöntem olması nedeniyle flotasyon çalışmalarına geçmeden önce, kolemanit ve realgar minerallerinin, saf suda ve flotasyon reaktiflerinin varlığında temas açıları ölçülmüştür. Ölçülen temas açısı değerleri şekil 3.43 – 3.57 de görülmektedir.

Saf suda pH'ya bağlı olarak yapılan temas açısı ölçümelerinde; realgar minerali için $26\text{--}27^\circ$ temas açısı değeri ölçülmüş olup, kolemanit minerali için ise $32\text{--}34^\circ$ temas açısı değeri ölçülmüştür. Değişen pH değerleri her iki mineralin de temas açısı değerlerini değiştirmemiştir. Kolemanit minerali için, hidrofob bir mineral olarak bilinen arsenik minerali, realgarden daha yüksek temas açı değeri tespit edilmiştir.

Flotasyon reaktifleri ile yapılan temas açısı ölçümelerinde, ksantatların (KAX, KEX) kolemanitin temas açısını hiç etkilemediği, sülfonat tipi toplayıcılarından R825' in temas açısı değerini çok az artırdığı görülmüştür.

Sülfonat tipi toplayıcılarından R840 ve Na-Oleat'ın, kolemanitin temas açısını 45° değerine yükselttiği tespit edilmiştir. Katyonik toplayıcılardan Armac-T ise kolemanitin temas açısını 47° ye yükseltmiştir. Bu değerler, kolemanit mineralinin R840, Na-Oleat ve Armac-T toplayıcıları ile yüzebileceğini göstermiştir.

Na_2SiO_3 'nın kolemanitin temas açısını, düşük konsantrasyonlarda etkilemediği, fakat artan konsantrasyonlarında 27° ye düşürüdüğü görülmüştür. Bu nedenle tüvenan cevher ile yapılan flotasyon deneylerinde gang bastırıcı olarak kullanılan Na_2SiO_3 miktarının çok iyi tespit edilmesi gerekmektedir.

Realgarda ise, kullanılan reaktiflerin, realgarın temas açısını belirli oranlarda artırdığı tespit edilmiştir. Belirgin açı değerinin artışı ksantatlarda (KAX, KEX) elde edilmiş ve temas açısı $62\text{--}63^\circ$ değerlerine kadar yükselmiştir. Temas açıları ölçümeleri sonucunda realgar mineralinin en iyi KAX ve KEX ile yüzdürülebileceği görülmüştür.

4.4. Flotasyon Çalışmaları

Flotasyon çalışmaları; mikroflotasyon hücrende saf kolemanit ve realgar mineralleri ile ayrı ayrı ve her iki mineralin saf hallerinin karışımından oluşturulan yapay numuneler ile yapılan çalışmalar ve denver hücrende tüvenan cevher ile yapılan deneylerden oluşmuştur. Sonuçlar şkil 3.62-3.76 ve çizelge 3.5-3.12 de görülmektedir.

Yapılan bütün flotasyon çalışmaları için, bazı araştırmacıların yaptığı kolemanit ve arsenik flotasyon çalışmalarından faydalananarak, boyut +75-150 mikron ve köpürtücü cinsi (MIBC) olarak seçilmiştir.

Kolemanit mineralinin en iyi yüzdürüleceği flotasyon koşullarının tespiti amacıyla, saf kolemanit kristalleri ile yapılan çalışmalarla, pH, toplayıcı cinsi ve miktarı canlandırıcı cinsi ve miktarı, katı oranı, kıvam süresi ve flotasyon süresi çeşitli değerler için denenmiş ve elde edilen en iyi koşullar aşağıdaki gibi tespit edilmiştir.

| | |
|----------------------|--|
| PH | : 9.3 |
| Toplayıcı Cinsi | : Sodyum oleat |
| Toplayıcı Miktarı | : 0.5 kg/ton |
| Canlandırıcı Cinsi | : BaCl ₂ .2H ₂ O |
| Canlandırıcı Miktarı | : 0.5 kg/ton |
| Katı Oranı | : % 3 |
| Kıvam Süresi | : 5 dak. |
| Flotasyon Süresi | : 60 sn. |
| Köpürtücü ve Miktarı | : MIBC – 1 ml/lt |

Yukarıda belirtilen deney koşullarında kolemanit mineralinin % 97-98.50 verimler ile yüzdürüleceği tespit edilmiştir. Kolemanit için en iyi toplayıcı olarak Na-Oleat tespit edilmiştir. Bu tespit daha önce yapılan zeta potansiyel, temas açısı ve infrared spektroskopi çalışmalarını doğrulamıştır.

Realgar mineralinin en iyi yüzdürülebileceği flotasyon koşullarının tespiti amacıyla, saf realgar kristalleri ile yapılan çalışmalarla, pH, toplayıcı cinsi ve miktarı canlandırıcı cinsi ve miktarı, katı oranı, kıvam süresi ve flotasyon süresi çeşitli değerler için denenmiştir. Toplayıcı cinsi % 97.47 verim ile R840 tespit edilmiş, ancak R840'ın kolemanit için de iyi bir toplayıcı olması ve KAX'ın ise kolemanit için iyi bir toplayıcı olmaması nedenlerinden dolayı, % 83.45 verim ile KAX toplayıcı olarak seçilmiştir. Elde edilen en iyi koşullar aşağıdaki gibi tespit edilmiştir.

| | |
|-----------------------|------------------|
| PH | : 9.3 |
| Toplayıcı Cinsi | : KAX |
| Toplayıcı Miktarı | : 1 kg/ton |
| Canlandırıcı Cinsi | : Gazyağı |
| Canlandırıcı Miktarı | : 1 kg/ton |
| Katı Oranı | : % 3 |
| Kıvam Süresi | : 10 dak. |
| Flotasyon Süresi | : 60 sn. |
| Köprüttüçü ve Miktarı | : MIBC – 1 ml/lt |

Yukarıda belirtilen deney koşullarında realgar mineralinin % 87-88.50 verimler ile yüzdürülebileceği tespit edilmiştir. Realgar için en iyi toplayıcı olarak KAX tespit edilmiştir.

Saf numuneler ile elde edilen en iyi flotasyon koşullarının, kolemanit ve realgar minerallerini birbirinden ayırma koşullarını belirlemek amacıyla; söz konusu mineraller tüvenan cevherdeki arsenik miktarını temsil edebilecek oranlarda karıştırılarak yapay numuneler elde edilmiştir. % 0.5 realgar içerikli yapay numunenin yapılan analizinde % 49.92 B₂O₃ ve 1575 ppm As içerdiği, % 5 realgar içerikli yapay numunenin yapılan analizinde % 47.70 B₂O₃ ve 8460 ppm As içerdiği tespit edilmiştir. % 5 realgar içerikli yapay numunenin 8460 ppm As gibi yüksek bir değer içerdiği tespit edilmesine rağmen, flotasyon deneyleri esnasında realgarın davranışını izleyebilmek için bu numune ile de deneyler yapılmıştır.

Yapay numuneler ile yapılan deneylerde; kolemanit yüzdürme deneylerinde % 96-97 B_2O_3 verimi ve % 48-50 B_2O_3 tenörü ile kolemanit konsantreleri elde edilmiştir. Ancak toplayıcı olarak kullanılan Na-Oleatın realgar minerali için de iyi bir toplayıcı olması nedeniyle yüzdürülen kolemanit konsantresinde arsenik oranının yeteri kadar düşmediği görülmüştür.

% 0.5 realgar içerikli numune ile yapılan realgar yüzdürme deneylerinde % 74.57 As verimi ve 2885 ppm As içerikli realgar konsantresi elde edilmiştir. Değerli mineral kolemanit batan ürün olarak % 59.18 B_2O_3 verimi ve % 49.83 B_2O_3 tenörü ile elde edilmiştir. Kolemanit konsantresinin arsenik içeriği 676 ppm olmuştur.

% 5 realgar içerikli numune ile yapılan realgar yüzdürme deneylerinde % 66.17 As verimi ve 27319 ppm As içerikli realgar konsantresi elde edilmiştir. Değerli mineral kolemanit batan ürün olarak % 82.96 B_2O_3 verimi ve % 49.77 B_2O_3 tenörü ile elde edilmiştir. Kolemanit konsantresinin arsenik içeriği 3600 ppm olmuştur.

% 0.5 ve % 5 realgar içerikli numuneler ile yapılan realgar yüzdürme deneyleri sonucunda elde edilen kolemanit konsantrelerinde arsenik içeriğinin beslenene göre azaldığı görülmüştür. Deneylerin sonuçlarından da görüldüğü üzere, miktarca da az olan realgar mineralini yüzdürmenin, arseniği kolemanitten ayırma amacıyla daha uygun olduğu tespit edilmiştir.

Deneysel için hazırlanan +75-150 mikron boyutlarındaki tüvenan cevherin kimyasal analizi yapılmış ve % 32.45 B_2O_3 ve 1250 ppm As içeriği tespit edilmiştir. Numunenin gang mineralleri içermesi nedeniyle, 1 kg/ton ve 2 kg/ton miktarlarında bastırıcı (Na_2SiO_3) kullanılarak deneyler yapılmıştır.

Tüvenan cevher ile yapılan kolemanit yüzdürme deneylerinde iyi bir verim ve tenör elde edilememiştir. Yüzen ürün olarak elde edilen kolemanit konsantrelerinde arsenik içeriklerinin beslenene göre arttığı tespit edilmiştir. Yine burada toplayıcı olarak kullanılan Na-oleat'ın realgari da belli bir miktarda yüzdürdüğü görülmektedir.

Tüvenan cevher ile yapılan realgar yüzdürme deneylerinde düşük % As verimleri ile realgar konsantreleri elde edilmiştir. Batan ürün olarak elde edilen kolemanit konsantrelerinde % 96-97 B_2O_3 verimi elde edilirken tenör artışı çok az olmuştur. Fakat arsenik içeriklerinde belirgin bir azalma görülmüştür.

Flotasyon deneyleri sonucunda, kolemanit ve realgar minerallerinin flotasyonunda en iyi koşullar tespit edilmiş ve kullanılan reaktiflerin saf mineraller üzerinde etkili olduğu görülmüştür. Arseniğin kolemanitten ayrılmrasında realgarı yüzdürmek daha olumlu sonuçlar vermiştir.

Tüvenan cevherde, arsenik minerali realgarın, kolemanitten ayrılabileceği görülmüş, ancak gang minerallerinin ortamda bulunması ve bastırıcı kullanılmasına bağlı olarak istenilen sonuçlar elde edilememiştir. Kolemanit konsantrelerinin düşük % B_2O_3 verim ve tenör ile elde edilmesi, flotasyon süresinin yetersiz ve/veya bastırıcı miktarının fazla olmasıyla ilgili olabilir.

Bu sonuçlara göre, flotasyon yöntemi ile tüvenan cevherdeki arseniğin, kolemanitten istenilen oranda ayrılması aşamalı flotasyon ile mümkün görülmektedir. Çalışmalarda şlamın etkisi de dikkate alınmalıdır (Çelik ve diğerleri, 1994).

ÖNERİLER

- 1- Arseniğin kolemanitten ayrılabilmesi için, her iki minerali daha selektif etkileyebilecek reaktiflerin bulunması için çalışmalar yapılmalıdır.
- 2- Infrared spektroskopi çalışmalarında Shimadzu IR-435 modeli cihaz kullanılmış olup, realgar mineralinin karekteristik bantları tespit edilememiştir. Realgar için bu çalışmalar, değişik dalga boylarında çalışabilen cihazlar ile yapılmalıdır. IR çalışmaları için hazırlanan numunelerin tarama tünelli elektron mikroskopu ile incelenmesi açıklayıcı bilgiler verecektir.
- 3- Tüvenan cevher ile yapılacak flotasyon çalışmalarında, kolemanitin ve arsenik minerallerinin dağılımı ve serbestleşme tane boyutları incelenerek tespit edilmeli ve tüvenan cevherde en iyi flotasyon koşullarının belirlenmesi için daha detaylı çalışmalar yapılmalıdır.

KAYNAKLAR DİZİNİ - 1

- Akyüz, S. and Akyüz, T., 1982, An Infrared Spectroscopic Study of Adsorption of Hidrocarbons by Sepiolite from Eskişehir (Turkey). Hacettepe Bulletin of Natural Science and Eng., Vol. II, Ankara, 47-60
- Atak, S., 1990, Flotasyon İlkeleri ve Uygulaması, Yayın No: 34, İ.T.Ü., İstanbul
- Atalay, M.Ü., 1986, Surface Properties of Chromite and Concentration of Chromite Gravity Tailing, A Ph.D.Thesis in Mining Engineering, O.D.T.Ü., Ankara, 129 p.
- Barrow, G.M., 1973, Physical Chemistry, Mc Graw-Hill Book Comp., Tokyo, 787 p.
- Berkem, A.R. ve Baykut, S., 1977, Fiziko-kimya, İ.T.Ü. Yayınları, 1111 s.
- Boztepe, D., 1988, Emet Kolemanit İşletmelerinin -3mm Gölet'articlelarının As Tenörünün Düşürlerek B₂O₃ Bakımından Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi. (1988)
- Brandao, P.R.G., and Poling, G.W., 1988, Flotation of Magnesite With Sodium Oleateas Collector, an Infrared Spectrophometric Study, XVI International Mineral Processing Congress, 1463-1475 p.
- Castellan, W.G., 1971, Physical Chemistry, University of Maryland, Addison-Wesley Publishing Company, 866 p.
- Çakoloz, T., 1969, Kolemanit Cevherinden Arsenik Ayırılması, Türk Patent No: 15247 Mag: 158 Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu Raporu. (ODTÜ)
- Çakoloz, T., 1971, Kolemanit Cevherinden Arsenik Ayırılması Pilot Tesis Çalışmaları. (ODTÜ)

KAYNAKLAR DİZİNİ - 2

Çakoloz, T., Tan, E., Arikut, D., 1985, Kolemanit Cevherinden Arsenik Ayrılması.

Çelik, M. S., Hançer, M., 1993, flotation of Boron Minerals, (İTÜ)

Çelik, M. S., Hançer, M., Ateşok, G., Emrullahoglu, Ö. F., 1993, Activation Mechanisms of Multivalent Ions in the Flotation of Boron Minerals, (İTÜ)

Çelik, M. S., Hançer, M., 1994, Reply to Discussion on Flotation of Boron Minerals. (İTÜ)

Çelik, M. S., Kaytaz, Y., Yaşar, E., Gülgönül, İ., 1994, Kolemanit Flotasyonunda Şlamın Etki Mekanizması. (İTÜ)

Çelik, M. S., Yaşar, E., Hançer, M., 1994, Bor Minerallerinin Yüzey Kimyası. (İTÜ)

Çelik, M. S., Yaşar, E., 1994, Electrokinetic Properties of Some Hydrated Boron Minerals.(İTÜ)

De Bruyn,P.L., and Ağar, G.E., 1962, Surface Chemistry and Flotation, Froth Flotation, 50 th Anniversary Vol., AIME, New York, 91-138 p.

Dexter, R.W., and Osborne, D.G., 1973, Principles of the selective Flocculation of Minerals from Mixtures Using High Molocular Weigt Polyelectrolytes, Camborne Sch. Mines, Vol.73, 34-41 p.

Drelich, J., and Miller J.D., 1995, A Systematic Comparison of Sessile-Drop and Captive-Bubble Contact Angle Methods, University of Utah, Salt Lake City, UT, Society For Mining, Metallurgy and Exploration, Inc., Preprint Number 95-11

KAYNAKLAR DİZİNİ – 3

Feurstenau, D.W., 1982, Mineral-Water Interfaces and the Electrical Double Layer,
Principles of Flotation, Cape and Transvaal Printers Ltd. South Africa, 650 p.

Feurstenau, M.C., Miller, J.D., and Kuhn, M. C., 1984, Chemistry Of Flotation.
American Ins. Of Min. Metalurgy, And petroleum Engineers. Inc.P.177, USA.

Grahame, D.C., 1947, Chemical, Rewiew, 41, 441 p.

Gence, N., 1991, Manyezitin Yüzey Özellikleri ve Reaktif Adsorplama Mekanizması,
Doktora Tezi, A.Ü., Eskişehir

Gül, R., ve Boybay., 1983, Metallerin Kil İle Adsorpsiyonu, I. Ulusal Kil Sempozyumu
Bildirileri, Çukurova üniv., Adana, 487-495 s.

Gündüz, T., 1993, Instrümental Analiz, 123-171 s., A.Ü. Fen Fakültesi, Ankara

Hair, L.M., 1967, Infrared Spektroscopy in Surface Chemistry, Marcel Dekker Inc.,
New York,315 p.

Hall, G.O., 1983, Thermodynamics of Adsorption from Mixed Solvents, Symposium on
Adsorption from Solution, London,31-49 p.

Hilton, L.C. and Snell, D.F., 1966, Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis,
Vol.II., General Techniques, U.S.A., 769 p.

Hançer, M., 1991, Otomatik Kontrollü bir Mikroflotasyon Ünitesinde Kolemanit
Flotasyonunun İncelenmesi. (İTÜ)

Helvacı, C., Firman, R.J., 1985, Emet Borat Yataklarının Jeolojik Konumu ve
Minerolojisi.

KAYNAKLAR DİZİNİ – 4

Helvacı, C., 1989, Türkiye Bor Madenciliğinin İşletme, Stoklama ve Pazarlama Sorunlarına Mineralojik Bir Yaklaşım, Jeoloji Müh. Dergisi Mayıs- Kasım Sayı 34-35.

Hunter, J.R., 1981, Zeta Potential in Colloid Science, New York, 386 p.

Kaya, M., 1991, Flotasyon El Kitabı-1 (OGÜ)

Kaya, M., 1991, Flotasyon ve Yüzey Kimyası, Mesleki Geliştirme Semineri (OGÜ)

Kayıkcı, N., 1988, Eskişehir Yöresi Bentonitlerinin Yağ Ağartma Kapasitelerinin Belirlenmesi ve Boyar Madde Adsorpsiyonlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, A.Ü., 100 s.

Kaytaz, Y., 1991, Endüstriyel Hammadde ve Bor Teknolojisi, Meslek İçi Eğitim semineri, ITÜ, İstanbul

Klassen, V.I., and Mokrousov, V.A., 1963, An Introduction to the Theory of Flotation, Butterworth. Company, London, 493 p.

Koca, S., 1992, Kaolin ve Alunitin Reaktif Adsorpsiyon Mekanizmalarının Flotasyon Reaktiflerinin Seçimine Etkisi, Doktora Tezi, A.Ü., Eskişehir

Köse, M., Ertekin, S., Gündüz, M., Öztoprak, M., 1988, Etibank Emet Arsenikli Kolemanit Atık Gölet Numunesinin Laboratuvar ve Pilot Ölçekte Yapılan Zenginleştirme Çalışmaları. (MTA)

Köse, M., Ertekin, S., Gündüz, M., Öztoprak, M., 1983, Hisarcık Tuvönan Cevherinin Flotasyonu. (MTA)

KAYNAKLAR DİZİNİ - 5

Kruyt, H.R., 1952, Irreversible Systems, Colloid Science, Vol. I, Elsevier, New York,
198-214 p.

Le, H.V., 1981, Floatability of Coal and Pyrite, M.Sc. Thesis Iowa State Univ., U.S.A.
210 p.

Leja, J., 1983, Surface Chemistry of Froth Flotation, Plenum Press, New York, 758 p.

Mackenzie, J.M.W., 1971, Zeta Potential Studies an Mineral Processing Measurement
Techniques and Applications, Min. Sci. Engrs., 25-43 p.

Manser, R.M., 1973, Silicate Flotation Handbook, Warren Spring Laboratory,
Stevenage, 195 p.

Mari, S., Okamoto, H., Hara, T.and Asa, K., 1980, An Improved Method of
Determining the Zeta Potential of Mineral Particles by Micro-Electrophoresis,
Fine Particles Processing, Vol. I., Proceedings of the International Symposium
on Fine Particles Processing, Las Vegas, Nevada, 632-651 p.

Nakamoto, K., 1976, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination
Compounds, 5th Edition, USA.

Nakanishi, K. and Solomon, P.H., 1977, Infrared Adsorption Spectroscopy, Holden-Day
Inc., San Francisca, 287 p.

Nalaskowski, J., Veeramasuneni, S., Miller J.D., 1998, Interaction Forces In the
Flotation of Colemanite as Measured by Atomic Force Microscopy,Innovations
in Mineral and Coal Processing, Balkema, Rotterdam.

KAYNAKLAR DİZİNİ - 6

Özdağ, H., 1987, Elektroforez Cihazı Özellikleri ve Kullanımı, Ders Notları, A.Ü.,
Eskişehir

Özkan, Ş.G., Alp, S., & Veasey, T. J., 1993, Flotation Studies of Colemanite Ores
from the Emet Deposits of Turkey.
Türkiye 13. Madencilik Kongresi. Pp. 452-458

Palmer, B., 1972, Adsorption of Surfactants on Chromite and Chrysocolla, Ph.D. Thesis,
University of Utah, 137 p.

Peck, S.A., 1963, Infrared Studies of Oleic Acid and Sodium Oleate Adsorption on
Fluorite, Barite, and Calcite, Bureau of Mines, R I 6202, 16 p.

Peng, F.F., 1994, Removal of Arsenic From Aqueous Solution by Adsorbing Colloid
Flotation, Industrial and Engineering Chemistry, v: 33, n: 4, p. 922-928.

Pouchert, C.S., 1981, The Aldrich Library of Infrared Spectra, Edition 3, USA

Rank Brothers Katalogu.

Rao, S.R., 1971, Xanthates and Related Compounds, Marcel Dekker Inc, New York, USA
Rosenthal, D. And Asimov, M.R., 1971, Introduction to Properties of Materials,
Melbourne, 534 p.

Rychnova, A., 1983, Removing Arsenic Sulfides From Colemanite.
Czechoslovakian Patent 20310.

Satterfield, N.C., 1980, Heterogeneous Catalysis in Practice, Mc Graw Hill Book
Comp., 416 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ - 7

Savaş, M., Sönmez, E., Özdağ, H., 1994, Etibank Emet Kolemanit İşletmesi Gölet Artıklarını Zenginleştirme Olanaklarının Araştırılması. (OGÜ)

Seval, G., 1976, Experiments on the Separations of Arsenic Sulfides From Colemanite Mineral by Flotation. M.Tezi, P.67 (ODTÜ)

Shaw, D.C., 1970, Introduction to Colloid and Surface Chemistry, Butterworts, Second Edition, 231 p.

Silverstein, R.M., Bassler, C.G., Morrill, T.C., 1974, Spectrometric Identification of Organic Compounds, John Wiley and Sons, 3 th Edition U.S.A., 200 p.

Somasundaran, P., 1980, Principles of Flocculation, Dispersion and Selective Flocculation, Fine Particle Processing, Vol. 2, Proceedings of International Symposium on Fine Particles Processing, Las Vegas, Nevada, 947-975 p.

Somasundaran, P., Wang, Y.H., 1980, A Study of Carrier Flotation of Clay, Fine Particle Processing, Vol. 2 Proceedings of International Symposium on Fine Particles Processing, Las Vegas, Nevada, 1112-1127 p.

Stern, O., 1924, The Theory of Electrolytic Double Layer, Z. Electrochem., Vol. 30, 508-516 p.

Stresty, G.C., Raja, A. And Somasundaran, P., 1978, Selective Flocculation of Mineral Slimes Using Polymers, Recent Developments in Separation Science, CRC Press, U.S.A., Vol. IV, 165-180 p.

US Borax and Chemical Corporation of Nevada, 1974, Patent Specification 1344024 ELKINGTON & FIFE Chartered Patent Agents, London.

KAYNAKLAR DİZİNİ - 8

Üneri, S., 1968, Kolloit Kimyası, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, 192 s.

Wedler, G., 1929, Chemisorption-An Experimental Approach, The Butterwarth Group, London, 250 p.

Weiss, N.L., 1985, Antimony and Arsenic, SME Mineral Processing Handbook, New York.

White, G.R., 1964, Handbook of Industrial Infrared Analysis, Plenum Press, New York, 440 p.

Wills, B.A., 1997, Mineral Processing Technology, Sixth edition, Butterworth-Heinemann

Yarar, B., 1971, Kolemanit Mineralinin Flotasyon Yoluyla Değerlendirilmesi.
(TÜBİTAK) Proje No: 228

Yarar, B., 1978, The Surface Chemical Mechanism Of Colemanite Of Colemanite-Calcite Separation By Flotation In Borates. Economic Geology And Production. Barker, J.M.& Lefond S.J. (eds). Pp.221-233

Yarar, B., 1979, Selective Flocculation as a Mineral Beneficiation Process, 2nd World Filtration Congress, 140-153 p.

Yekeler, M., Yarar, B., 1994, Techniques for Assessing the Floatability Characteristics of Minerals, Çukurova Univ., 15. Yıl Sempozyumu, Adana.

EKLER

Çizelge 4.1. Kolemanit mineralinin saf su varlığında pH'a bağlı zeta potansiyel değişim

| pH | Tanenin Hareketliliği U | Elektrokinetik Potansiyel mV |
|-------|----------------------------|---------------------------------|
| 8,00 | 0,574 | -7,36 |
| 8,73 | 0,694 | -8,90 |
| 9,40 | 1,426 | -18,30 |
| 9,96 | 1,450 | -18,60 |
| 11,08 | 1,723 | -22,10 |

Çizelge 4.2. Realgar mineralinin saf su varlığında pH'a bağlı zeta potansiyel değişim

| pH | Tanenin Hareketliliği U | Elektrokinetik Potansiyel mV |
|-------|----------------------------|---------------------------------|
| 5,52 | 2,837 | -36,40 |
| 6,16 | 3,016 | -38,70 |
| 6,90 | 3,102 | -39,80 |
| 7,15 | 3,266 | -41,90 |
| 8,17 | 3,344 | -42,90 |
| 9,30 | 3,375 | -43,30 |
| 10,50 | 3,443 | -44,18 |
| 11,52 | 3,523 | -45,20 |

Çizelge 4.3. Kolemanit mineralinin değişik molardaki CaCl_2 varlığında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi

| 10^{-4} M | | 10^{-3} M | | 10^{-1} M | |
|---------------------|--------|---------------------|-------|---------------------|-------|
| pH | (mV) | pH | (mV) | pH | (mV) |
| 8,15 | -14,85 | 8,10 | -8,00 | 8,10 | -2,68 |
| 8,70 | -12,70 | 8,50 | -8,11 | | |
| 9,17 | -12,46 | 9,25 | -7,55 | 9,75 | -1,83 |
| 9,95 | -13,09 | 10,60 | -7,38 | | |
| 10,80 | -13,64 | 11,23 | -7,00 | 10,85 | -1,78 |

Çizelge 4.4. Realgar mineralinin değişik molardaki CaCl_2 varlığında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi

| 10^{-4} M | | 10^{-3} M | | 10^{-1} M | |
|---------------------|--------|---------------------|--------|---------------------|---------|
| pH | (mV) | pH | (mV) | pH | (mV) |
| 5,75 | -60,12 | 6,00 | -75,00 | | |
| 7,94 | -55,48 | 8,25 | -70,65 | 7,18 | -148,83 |
| 9,00 | -50,13 | 8,95 | -70,29 | 8,96 | -123,94 |
| 10,00 | -50,90 | 10,15 | -69,88 | 10,51 | -108,93 |
| 11,20 | -50,84 | 11,00 | -66,34 | | |

Çizelge 4.5. Kolemanit mineralinin değişik molardaki NaCl varlığında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi

| 10^{-4} M | | 10^{-3} M | | 10^{-1} M | |
|---------------------|--------|---------------------|--------|---------------------|--------|
| pH | (mV) | pH | (mV) | pH | (mV) |
| 8,15 | -18,10 | 8,00 | -19,07 | | |
| 8,60 | -17,32 | 8,40 | -15,20 | 8,42 | -22,34 |
| 9,45 | -16,72 | 9,96 | -14,00 | 9,32 | -23,96 |
| 10,29 | -16,00 | 10,60 | -12,65 | 10,75 | -28,45 |
| 11,10 | -16,18 | 10,80 | -13,40 | | |

Çizelge 4.6. Realgar mineralinin değişik molardaki NaCl varlığında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi

| 10^{-4} M | | 10^{-3} M | | 10^{-1} M | |
|---------------------|--------|---------------------|--------|---------------------|---------|
| pH | (mV) | pH | (mV) | pH | (mV) |
| 5,75 | -47,24 | 5,60 | -55,00 | | |
| 8,14 | -50,33 | 8,20 | -59,73 | 7,90 | -96,74 |
| 9,00 | -50,88 | 9,35 | -67,14 | 9,69 | -116,02 |
| 10,00 | -53,19 | 10,00 | -70,11 | 10,63 | -121,02 |
| 11,20 | -55,00 | 11,00 | -70,80 | | |

Çizelge 4.7. Kolemanit mineralinin değişik molardaki BaCl_2 varlığında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi

| 10^{-4} M | | 10^{-3} M | | 10^{-1} M | |
|---------------------|--------|---------------------|--------|---------------------|--------|
| pH | (mV) | pH | (mV) | pH | (mV) |
| 8,18 | -43,24 | 8,40 | -23,45 | 8,40 | -14,34 |
| 9,55 | -37,72 | 9,03 | -22,71 | 9,78 | -13,41 |
| 10,60 | -34,62 | 10,17 | -19,76 | 10,43 | -12,47 |
| 11,25 | -31,05 | 11,25 | -20,40 | | |

Çizelge 4.8. Realgar mineralinin değişik molardaki BaCl_2 varlığında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi

| 10^{-4} M | | 10^{-3} M | | 10^{-1} M | |
|---------------------|--------|---------------------|--------|---------------------|--------|
| pH | (mV) | pH | (mV) | pH | (mV) |
| 8,33 | -61,46 | 7,92 | -27,84 | 7,82 | -13,15 |
| 9,11 | -61,97 | 8,61 | -29,40 | 8,91 | -9,48 |
| 10,40 | -60,81 | 10,10 | -32,08 | 10,65 | -7,78 |
| 10,90 | -59,53 | 11,04 | -32,72 | | |

Çizelge 4.9. Kolemanit mineralinin değişik molardaki Na_2CO_3 varlığında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi

| 10^{-4} M | | 10^{-3} M | | 10^{-1} M | |
|---------------------|--------|---------------------|--------|---------------------|--------|
| pH | (mV) | pH | (mV) | pH | (mV) |
| 8,16 | -19,86 | 8,00 | -22,19 | | |
| 9,30 | -19,54 | 8,35 | -22,50 | 8,24 | -26,63 |
| 9,80 | -28,00 | 9,20 | -24,46 | 9,27 | -30,10 |
| 10,30 | -27,65 | 9,95 | -28,95 | 10,80 | -43,67 |
| 11,10 | -30,65 | 11,00 | -36,39 | | |

Çizelge 4.10. Realgar mineralinin değişik molardaki Na_2CO_3 varlığında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi

| 10^{-4} M | | 10^{-3} M | | 10^{-1} M | |
|---------------------|--------|---------------------|--------|---------------------|---------|
| pH | (mV) | pH | (mV) | pH | (mV) |
| 5,50 | -51,14 | 5,30 | -58,00 | | |
| 8,34 | -53,22 | 7,00 | -69,81 | 8,18 | -112,94 |
| 9,26 | -55,88 | 9,10 | -70,35 | | |
| 10,00 | -57,63 | 10,16 | -73,61 | 9,92 | -118,73 |
| 10,95 | -59,00 | 11,35 | -74,28 | 11,10 | -119,81 |

Çizelge 4.11. Kolemanit mineralinin değişik molardaki Na_2SiO_3 varlığında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi

| 10^{-4} M | | 10^{-3} M | | 10^{-1} M | |
|---------------------|--------|---------------------|--------|---------------------|--------|
| pH | (mV) | pH | (mV) | pH | (mV) |
| 8,00 | -21,00 | 8,00 | -30,34 | 8,40 | -69,48 |
| 9,00 | -23,46 | 9,25 | -31,05 | | |
| 9,67 | -28,94 | 10,00 | -34,13 | 9,75 | -75,19 |
| 10,80 | -28,67 | 10,44 | -36,57 | | |
| 11,00 | -29,30 | 11,00 | -35,90 | 10,64 | -78,84 |

Çizelge 4.12. Realgar mineralinin değişik molardaki Na_2SiO_3 varlığında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi

| 10^{-4} M | | 10^{-3} M | | 10^{-1} M | |
|---------------------|--------|---------------------|--------|---------------------|--------|
| pH | (mV) | pH | (mV) | pH | (mV) |
| 5,30 | -52,44 | 5,60 | -68,00 | | |
| 8,14 | -52,98 | 7,22 | -64,06 | 8,80 | -86,60 |
| 9,00 | -55,00 | 8,35 | -65,83 | 9,70 | -90,32 |
| 9,84 | -57,73 | 9,50 | -70,14 | 10,52 | -99,05 |
| 10,95 | -59,60 | 11,20 | -71,12 | | |

Çizelge 4.13. Kolemanit mineralinin değişik molardaki $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ varlığında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi

| 10^{-4} M | | 10^{-3} M | | 10^{-1} M | |
|---------------------|--------|---------------------|--------|---------------------|--------|
| pH | (mV) | pH | (mV) | pH | (mV) |
| 8,15 | -19,85 | 8,10 | -25,87 | 8,37 | -43,72 |
| 8,90 | -18,20 | 8,79 | -26,80 | | |
| 9,30 | -19,00 | 9,20 | -29,00 | 9,56 | -49,01 |
| 10,20 | -20,60 | 10,10 | -38,88 | | |
| 11,30 | -21,00 | 11,00 | -40,60 | 10,80 | -48,32 |

Çizelge 4.14. Realgar mineralinin değişik molardaki As_2O_3 varlığında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi

| 10^{-4} M | | 10^{-3} M | | 10^{-1} M | |
|---------------------|--------|---------------------|--------|---------------------|--------|
| pH | (mV) | pH | (mV) | pH | (mV) |
| 5,60 | -74,39 | 5,32 | -80,86 | | |
| 7,00 | -74,00 | 6,15 | -80,15 | | |
| 8,50 | -75,67 | 8,40 | -80,40 | 8,40 | -86,60 |
| 9,90 | -75,09 | 10,00 | -82,60 | 9,10 | -89,17 |
| 10,83 | -76,55 | 10,95 | -90,88 | 10,95 | -99,05 |

Çizelge 4.15. Kolemanit mineralinin değişik molardaki KAX varlığında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi

| 10^{-4} M | | 10^{-3} M | |
|---------------------|--------|---------------------|--------|
| pH | (mV) | pH | (mV) |
| 8,00 | -22,10 | 8,02 | -24,00 |
| 8,80 | -22,75 | 8,15 | -25,09 |
| 9,75 | -23,00 | 9,46 | -25,81 |
| 10,20 | -23,80 | 10,45 | -26,22 |
| 11,00 | -23,95 | 11,05 | -27,80 |

Çizelge 4.16. Realgar mineralinin değişik molardaki KAX varlığında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi

| 10^{-4} M | | 10^{-3} M | |
|---------------------|--------|---------------------|--------|
| pH | (mV) | pH | (mV) |
| 6,28 | -45,00 | 8,08 | -76,00 |
| 7,88 | -40,81 | 8,70 | -85,71 |
| 9,05 | -30,25 | 9,05 | -83,43 |
| 10,00 | -30,40 | 10,05 | -94,00 |
| 11,10 | -31,66 | 10,90 | -97,85 |

Çizelge 4.17. Kolemanit mineralinin değişik molardaki KEX varlığında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi

| 10^{-4} M | | 10^{-3} M | |
|---------------------|--------|---------------------|--------|
| pH | (mV) | pH | (mV) |
| 8,05 | -12,02 | 8,10 | -17,00 |
| 8,80 | -13,50 | 9,04 | -20,67 |
| 9,37 | -18,32 | 10,07 | -24,70 |
| 10,05 | -21,65 | 10,88 | -24,32 |
| 10,95 | -23,74 | 11,00 | -25,37 |

Çizelge 4.18. Realgar mineralinin değişik molardaki KEX varlığında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi

| 10^{-4} M | | 10^{-3} M | |
|---------------------|--------|---------------------|--------|
| pH | (mV) | pH | (mV) |
| 8,22 | -51,85 | 8,00 | -60,80 |
| 9,10 | -50,32 | 8,89 | -57,34 |
| 9,75 | -51,02 | 9,82 | -57,36 |
| 10,60 | -51,90 | 10,75 | -58,00 |
| 11,30 | -53,35 | 11,20 | -58,50 |

Çizelge 4.19. Kolemanit mineralinin değişik miktardaki R825 varlığında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi

| % 0.1 | | % 0.01 | |
|-------|--------|--------|--------|
| pH | (mV) | pH | (mV) |
| 8,00 | -67,27 | 8,20 | -56,66 |
| 9,05 | -71,80 | 9,30 | -60,18 |
| 9,80 | -73,61 | | |
| 10,35 | -75,09 | 10,35 | -68,71 |
| 11,03 | -80,00 | 11,02 | -75,49 |

Çizelge 4.20. Realgar mineralinin değişik miktardaki R825 varlığında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi

| % 0.1 | | % 0.01 | |
|-------|--------|--------|--------|
| pH | (mV) | pH | (mV) |
| 8,17 | -90,33 | 7,56 | -74,02 |
| 8,95 | -91,27 | 9,00 | -79,67 |
| 9,80 | -95,60 | | |
| 10,40 | -98,46 | 10,32 | -87,63 |
| 11,00 | -99,05 | 11,20 | -88,53 |

Çizelge 4.21. Kolemanit mineralinin değişik miktardaki R840 varlığında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi

| % 0.1 | | % 0.01 | |
|-------|--------|--------|--------|
| pH | (mV) | pH | (mV) |
| 8,12 | -62,78 | 8,25 | -51,74 |
| 9,38 | -64,50 | 9,40 | -52,79 |
| 10,10 | -70,66 | 10,15 | -53,62 |
| 10,73 | -74,79 | | |
| 11,10 | -81,25 | 11,00 | -64,50 |

Çizelge 4.22. Realgar mineralinin değişik miktardaki R840 varlığında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi

| % 0.1 | | % 0.01 | |
|-------|--------|--------|--------|
| pH | (mV) | pH | (mV) |
| 8,20 | -90,46 | 6,12 | -69,35 |
| 9,08 | -90,80 | 9,17 | -77,05 |
| 10,34 | -94,74 | 10,15 | -79,46 |
| 10,85 | -97,16 | | |
| 11,25 | -98,75 | 11,13 | -83,48 |

Çizelge 4.23. Kolemanit mineralinin değişik molardaki Na-Oleate varlığında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi

| 10^{-4} M | | 10^{-3} M | |
|-------------|--------|-------------|--------|
| pH | (mV) | pH | (mV) |
| 8,25 | -25,66 | 8,10 | -30,86 |
| 9,53 | -24,83 | 8,45 | -31,17 |
| | | 9,78 | -33,00 |
| 10,26 | -25,60 | 10,70 | -33,60 |
| 11,45 | -27,01 | 11,20 | -37,12 |

Çizelge 4.24. Realgar mineralinin değişik molardaki Na-Oleate varlığında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi

| 10^{-4} M | | 10^{-3} M | |
|---------------------|--------|---------------------|--------|
| pH | (mV) | pH | (mV) |
| 8,10 | -74,60 | 8,10 | -93,40 |
| 9,24 | -79,09 | 8,85 | -95,00 |
| | | 9,40 | -98,75 |
| 10,16 | -81,55 | 10,32 | -98,89 |
| 11,27 | -84,50 | 11,17 | -99,37 |

Çizelge 4.25. Kolemanit mineralinin değişik miktardaki Armac-T varlığında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi

| % 0.1 | | % 0.01 | |
|-------|-------|--------|--------|
| pH | (mV) | pH | (mV) |
| 3,80 | 93,06 | 8,10 | 18,76 |
| 6,45 | 79,46 | 8,99 | 11,10 |
| 7,80 | 71,25 | 10,35 | 10,84 |
| 8,70 | 45,71 | 10,60 | -23,61 |
| | | 10,90 | -24,45 |

Çizelge 4.26. Realgar mineralinin değişik miktardaki Armac-T varlığında pH'a bağlı zeta potansiyel değişimi

| % 0.1 | | % 0.01 | |
|-------|-------|--------|--------|
| pH | (mV) | pH | (mV) |
| 4,12 | 82,86 | 4,56 | 78,86 |
| 6,42 | 67,52 | 6,00 | 63,98 |
| 7,42 | 45,69 | 7,10 | 44,08 |
| 8,62 | 24,26 | 8,50 | 14,39 |
| | | 9,30 | -26,60 |
| | | 9,63 | -33,90 |

Çizelge 4.27. Kolemanit ve realgar minerallerinin saf suda
pH'a bağlı temas açıları

| Kolemanit | | Realgar | |
|-----------|-------|---------|-------|
| pH | Açı ° | pH | Açı ° |
| 6,98 | 34 | 6,06 | 26 |
| 8,57 | 33 | 8,70 | 26 |
| 9,28 | 32 | 9,83 | 27 |
| 10,71 | 32 | 10,49 | 27 |

Çizelge 4.28. Kolemanit mineralinin, KAX'ın değişik konsantrasyonlarında
pH'a bağlı temas açısı

| 10^{-4} M | | 10^{-3} M | | 10^{-2} M | |
|---------------------|-------|---------------------|-------|---------------------|-------|
| pH | Açı ° | pH | Açı ° | pH | Açı ° |
| 6,58 | 33 | 7,21 | 33 | 6,86 | 33 |
| 8,89 | 32 | 9,35 | 33 | 9,30 | 32 |
| 9,69 | 32 | 10,43 | 34 | | |
| 10,76 | 34 | | | | |

Çizelge 4.29. Kolemanit mineralinin, KEX'in değişik konsantrasyonlarında
pH'a bağlı temas açısı

| 10^{-4} M | | 10^{-3} M | | 10^{-2} M | |
|---------------------|-------|---------------------|-------|---------------------|-------|
| pH | Açı ° | pH | Açı ° | pH | Açı ° |
| 7,43 | 35 | 8,31 | 36 | 8,49 | 32 |
| 8,85 | 35 | 9,55 | 35 | 9,57 | 33 |
| 9,56 | 35 | 10,47 | 32 | | |
| 10,69 | 32 | | | | |

Çizelge 4.30. Kolemanit mineralinin, R825'in değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı temas açısı

| %0,01 | | %0,10 | | %0,50 | |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| pH | Açı ° | pH | Açı ° | pH | Açı ° |
| 7,19 | 33 | 6,65 | 35 | 6,68 | 33 |
| 8,51 | 35 | 9,45 | 34 | 9,56 | 33 |
| 9,59 | 35 | 10,45 | 34 | | |
| 10,54 | 37 | | | | |

Çizelge 4.31. Kolemanit mineralinin, R840'ın değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı temas açısı

| %0,01 | | %0,05 | |
|-------|-------|-------|-------|
| pH | Açı ° | pH | Açı ° |
| 7,09 | 37 | 6,37 | 45 |
| 9,53 | 38 | 9,98 | 45 |
| 10,41 | 36 | | |

Çizelge 4.32. Kolemanit mineralinin, Na- Oleat'ın değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı temas açısı

| 10^{-4} M | | 10^{-3} M | | 10^{-2} M | |
|-------------|-------|-------------|-------|-------------|-------|
| pH | Açı ° | pH | Açı ° | pH | Açı ° |
| 7,14 | 31 | 7,48 | 32 | 9,30 | 45 |
| 9,73 | 32 | 9,41 | 34 | 9,78 | 45 |
| 10,54 | 32 | 10,30 | 35 | | |

Çizelge 4.33. Kolemanit mineralinin, Armac-T'nin değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı temas açısı

| %0,01 | | %0,10 | |
|-------|-------|-------|-------|
| pH | Açı ° | pH | Açı ° |
| 4,09 | 44 | 4,20 | 47 |
| 7,84 | 44 | 6,55 | 47 |
| 9,32 | 44 | 8,55 | 47 |

Çizelge 4.34. Kolemanit mineralinin, Na_2SiO_3 'nın değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı temas açısı

| 10^{-4} M | | 10^{-3} M | | 10^{-2} M | |
|---------------------|-------|---------------------|-------|---------------------|-------|
| pH | Açı ° | pH | Açı ° | pH | Açı ° |
| 6,56 | 34 | 7,93 | 33 | 9,34 | 27 |
| 9,50 | 31 | 9,48 | 32 | 10,30 | 28 |
| 10,29 | 32 | 10,33 | 31 | | |

Çizelge 4.35. Realgar mineralinin, Na_2SiO_3 'nın değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı temas açısı

| 10^{-4} M | | 10^{-3} M | | 10^{-2} M | |
|---------------------|-------|---------------------|-------|---------------------|-------|
| pH | Açı ° | pH | Açı ° | pH | Açı ° |
| 7,03 | 26 | 8,19 | 42 | 9,88 | 37 |
| 9,36 | 27 | 9,25 | 40 | 10,50 | 38 |
| 10,29 | 26 | 10,23 | 39 | | |

Çizelge 4.36. Realgar mineralinin, KAX'ın değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı temas açısı

| 10^{-4} M | | 10^{-3} M | | 10^{-2} M | |
|---------------------|-------|---------------------|-------|---------------------|-------|
| pH | Açı ° | pH | Açı ° | pH | Açı ° |
| 5,50 | 25 | 6,62 | 33 | 6,92 | 58 |
| 8,02 | 28 | 8,95 | 34 | 9,71 | 62 |
| 9,79 | 29 | 10,75 | 33 | | |
| 10,87 | 28 | | | | |

Çizelge 4.37. Realgar mineralinin, KEX'in değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı temas açısı

| 10^{-4} M | | 10^{-3} M | | 10^{-2} M | |
|---------------------|-------|---------------------|-------|---------------------|-------|
| pH | Açı ° | pH | Açı ° | pH | Açı ° |
| 6,59 | 31 | 7,98 | 46 | 7,14 | 59 |
| 8,55 | 30 | 9,08 | 47 | 9,42 | 63 |
| 9,44 | 31 | 10,47 | 47 | | |
| 10,78 | 30 | | | | |

Çizelge 4.38. Realgar mineralinin, R825'in değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı temas açısı

| %0,01 | | %0,10 | | %0,50 | |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| pH | Açı ° | pH | Açı ° | pH | Açı ° |
| 6,64 | 46 | 7,34 | 35 | 6,53 | 31 |
| 8,92 | 42 | 9,32 | 32 | 9,37 | 31 |
| 10,50 | 43 | 10,26 | 33 | | |

Çizelge 4.39. Realgar mineralinin, R840'in değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı temas açısı

| %0,01 | | %0,05 | |
|-------|-------|-------|-------|
| pH | Açı ° | pH | Açı ° |
| 6,69 | 26 | 6,00 | 37 |
| 9,47 | 27 | 9,54 | 39 |
| 10,38 | 25 | | |

Çizelge 4.40. Realgar mineralinin, Na-Oleat'ın değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı temas açısı

| 10^{-4} M | | 10^{-3} M | | 10^{-2} M | |
|-------------|-------|-------------|-------|-------------|-------|
| pH | Açı ° | pH | Açı ° | pH | Açı ° |
| 6,00 | 33 | 7,25 | 33 | 9,29 | 45 |
| 9,30 | 29 | 9,51 | 30 | 10,20 | 36 |
| 10,36 | 26 | 10,26 | 33 | | |

Çizelge 4.41. Realgar mineralinin, Armac-T'nin değişik konsantrasyonlarında pH'a bağlı temas açısı

| %0,01 | | %0,10 | |
|-------|-------|-------|-------|
| pH | Açı ° | pH | Açı ° |
| 4,21 | 32 | 3,91 | 42 |
| 8,56 | 32 | 6,23 | 43 |
| 9,22 | 33 | 7,33 | 42 |

Çizelge 4.42. Kolemanit mineralinin değişik toplayıcılarda flotasyon verim değişimi

| Toplayıcı Cinsi | % Verim |
|-----------------|---------|
| KEX | 14,91 |
| KAX | 29,49 |
| R840 | 91,77 |
| ARMAC - T | 95,25 |
| R825 | 96,61 |
| SODYUM OLEAT | 97,11 |

Çizelge 4.43. Kolemanit mineralinin değişik katı oranlarında flotasyon verim değişimi

| Katı Oranı (%) | % Verim |
|----------------|---------|
| 1 | 96,85 |
| 2 | 96,25 |
| 3 | 97,06 |
| 5 | 96,51 |

Çizelge 4.44. Kolemanit mineralinin değişik Na-Oleat miktarlarında flotasyon verim değişimi

| Toplayıcı Miktarı (kg/ton) | % Verim |
|------------------------------|---------|
| 0,1 | 68,80 |
| 0,5 | 97,08 |
| 1,0 | 97,24 |
| 1,5 | 98,09 |
| 2,0 | 98,24 |

Çizelge 4.45. Kolemanit mineralinin değişik pH'larda flotasyon verim değişimi

| Ph | % Verim |
|----|---------|
| 8 | 97,76 |
| 9 | 97,31 |
| 10 | 95,89 |
| 11 | 89,33 |

Çizelge 4.46. Kolemanit mineralinin değişik BaCl₂.2H₂O miktarlarında flotasyon verim değişimi

| Canlandırıcı Miktarı (kg/ton) | % Verim |
|---------------------------------|---------|
| 0,1 | 97,23 |
| 0,5 | 98,29 |
| 1,0 | 98,07 |
| 1,5 | 97,86 |

Çizelge 4.47. Kolemanit mineralinin değişik kıvam sürelerinde flotasyon verim değişimi

| Kıvam Süresi (dakika) | % Verim |
|-------------------------|---------|
| 3 | 98,65 |
| 5 | 98,51 |
| 10 | 98,35 |
| 15 | 89,15 |

Çizelge 4.48. Kolemanit mineralinin değişik flotasyon sürelerinde flotasyon verim değişimi

| Flotasyon Süresi (saniye) | % Verim |
|-----------------------------|---------|
| 20 | 94,29 |
| 40 | 98,05 |
| 60 | 98,16 |
| 120 | 98,40 |

Çizelge 4.49. Realgar mineralinin değişik toplayıcılarda flotasyon verim değişimi

| Toplayıcı Cinsi | % Verim |
|-----------------|---------|
| KEX | 76,49 |
| KAX | 83,45 |
| ARMAC - T | 85,37 |
| SODYUM OLEAT | 90,39 |
| R825 | 92,74 |
| R840 | 94,47 |

Çizelge 4.50. Realgar mineralinin değişik katı oranlarında flotasyon verim değişimi

| Katı Oranı (%) | % Verim |
|------------------|---------|
| 1 | 75,54 |
| 2 | 84,13 |
| 3 | 83,91 |
| 5 | 72,98 |

Çizelge 4.51. Realgar mineralinin değişik KAX miktarlarında flotasyon verim değişimi

| Toplayıcı Miktarı (kg/ton) | % Verim |
|------------------------------|---------|
| 0,1 | 69,95 |
| 0,5 | 72,39 |
| 1,0 | 83,76 |
| 1,5 | 85,25 |
| 2,0 | 87,73 |

Çizelge 4.52. Realgar mineralinin değişik pH'larda flotasyon verim değişimi

| pH | % Verim |
|----|---------|
| 8 | 80,67 |
| 9 | 83,02 |
| 10 | 82,43 |
| 11 | 77,05 |

Çizelgel 4.53. Realgar mineralinin değişik Gazyağı miktarlarında flotasyon verim değişimi

| Canlandırıcı Miktarı (kg/ton) | % Verim |
|---------------------------------|---------|
| 0,1 | 72,26 |
| 0,5 | 86,73 |
| 1,0 | 88,94 |
| 1,5 | 88,13 |

Çizelge 4.54. Realgar mineralinin değişik kıvam sürelerinde flotasyon verim değişimi

| Kıvam Süresi (dakika) | % Verim |
|-------------------------|---------|
| 3 | 71,87 |
| 5 | 80,22 |
| 10 | 88,82 |
| 15 | 89,00 |

Çizelge 4.55. Realgar mineralinin değişik flotasyon sürelerinde flotasyon verim değişimi

| Flotasyon Süresi (saniye) | % Verim |
|-----------------------------|---------|
| 20 | 59,75 |
| 40 | 74,46 |
| 60 | 88,60 |
| 120 | 88,79 |

ÖZGEÇMİŞ

Mehmet SAVAŞ, 1969 yılında Kütahya'nın Emet ilçesinde doğmuştur. Lise öğrenimini Kütahya Kılıçarslan Lisesinde tamamladıktan sonra, 1986 yılında girdiği D.E.Ü. Müh-Mim Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümünden 1990 yılında mezun olmuştur. Aynı yıl, almış olduğu burs nedeniyle Eti Holding A.Ş. Genel Müdürlüğüne Bağlı Eti Bor A.Ş. Genel Müdürlüğü Emet Bor İşletme Müdürlüğünde Açık İşletme Vardiya Mühendisi olarak çalışmaya başlamıştır.

1991 -1994 yıllarında O.G.Ü. Müh-Mim Fakültesi Maden Mühendisliği Cevher Hazırlama dalında, Yüksek Lisans eğitimini tamamlayarak, 1994 yılında Askerlik hizmetini yapmış ve 1995 yılında Doktora eğitimiine başlamıştır.

Emet Bor İşletme Müdürlüğünde, yedi yıl Açık işletme vardiya mühendisi, bir yıl şef mühendis olarak çalışmış olup, halen Etüt Kontrol Başmühendisi olarak görev yapmaktadır. Ayrıca 3 yıldır, İşletmenin Fenni Nezaretçi görevini yürütmektedir. Evli ve bir çocuk babasıdır.



ESKİŞEHİR
OSMANGAZİ ÜNİVERSİTESİ
MERKEZ KÜTÜPHANESİ

KİTABIN

TE2

Tasnif No: 2178 Kayıt No: 0028231

Adı *Kalemanit Realgar Min.*
Yazarı *Mehmet Savaş*

| Alanın Adı Soyadı | Alınış Tarihi | İmza |
|-------------------|---------------|------|
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |