



Boraks killi zenginleştirme atıklarının karakterizasyonu, tekli- ve ikili flokülant sistemi ile susuzlandırılması

Characterization and dewatering of borax clayey tailings by mono- and dual-flocculants systems

Nuray KARAPINAR^{a*}

^aMTA Genel Müdürlüğü Çevre Araştırmaları Dairesi Başkanlığı, Ankara. orcid.org/0000-0001-9098-721X.

Araştırma Makalesi

Anahtar Kelimeler:
Boraks, zenginleştirme, zenginleştirme atığı, susuzlandırma, flokülasyon.

ÖZ

Bu çalışma, Kırka Borax Konsantratör atığının tekli- ve ikili-flokülant sistemini kullanan flokülasyon yöntemi ile susuzlandırılmasını içerir. Zenginleştirme atığının tekli- ve ikili – flokülant sistemi ile flokülasyonunda polyacrilamid (PAM) türü 4 adet anyonik polimer ile poli dialil-dimetil amonyum klorür (polyDADMAC) türü bir katyonik polimer flokülant olarak kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan pülp halindeki zenginleştirme atığı numunesi Kırka Borax Konsantratörünün atık deşarj noktasından alınmıştır. Flokülasyon testlerinden önce fiziksel, kimyasal ve mineralojik analizler ile atığın karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar, zenginleştirme atığı katısının başlıca dolomit, montmorillonit ve ince tane boyunda bir miktar bor minerali kaçağı ile çok az miktarda kalsit ve kuvarstan oluştuğunu, zenginleştirme atığı sıvı kısmının ise temel karakteristiğinin pH değeri (9,4) ve oldukça yüksek çözülmüş karbonat ve boraks içeriği olduğunu göstermiştir. Flokülasyon testleri 1 litrelik dereceli mezürde ve zenginleştirme atığı numunesinin kendi pH değerinde gerçekleştirilmiştir. Kullanılan farklı flokülantların flokülasyon performansını değerlendirmek için çökme hızı ve üst akım bulanıklığı önemli parametreler olarak ölçülmüştür. Zenginleştirme atık numunesi, kil içeriği ve ince tane boyundaki katı oranının yüksek olması nedeniyle oldukça yavaş bir çökme davranımı göstermiştir. Zenginleştirme atığının anyonik flokülant ile flokülasyonu katının çökme hızını artırırken berrak bir üst akım sağlayamamıştır. Ancak, anyonik ve katyonik polimerik flokülantların birlikte kullanıldığı ikili- flokülant sisteminde nispeten yüksek çökme hızlarında temiz üst akım sağlanabilmiştir.

Geliş Tarihi: 08.02.2017
Kabul Tarihi: 14.09.2017

Keywords:
Borax, beneficiation, tailings, dewatering, flocculation.

ABSTRACT

This study includes dewatering of Kırka Borax Concentrator tailings by flocculation with mono- and dual-flocculants systems. Four polyacrylamide (PAM)-typed anionic and a poly diallyl-dimethyl-ammonium chloride (PolyDADMAC)-typed cationic polymers were used as flocculants in mono- and dual-flocculants systems to flocculate tailings. Tailings slurry sample used in the experiments were taken from the discharge point of Kırka Borax Concentrator. Prior to the flocculation tests, physical, chemical and mineralogical analysis were carried out to characterize the tailings slurry. Results reveal that while tailings solid consists mainly of dolomite and montmorillonite with some unrecoverable boron mineral fines and very minor amount of calcite and quartz, tailings water is typical with the content of quite high dissolved carbonate and borax with a pH of 9.4. Flocculation tests were performed in one liter graduated cylinder at inherent pH of the tailings slurry sample. Settling rate and turbidity of overflow was measured as important factors for evaluating the flocculation performance of different flocculants. The tailings slurry as received showed a very low settling behavior due to the clay content and high percentage of fine particles. Flocculation of tailings with anionic flocculants accelerated the settling rate of particles without providing a clear supernatant. But, dual-flocculants system, in which anionic and cationic type polymeric flocculants were used, was able to provide a clear supernatant at relatively higher settling rates.

* Başvurulacak yazar: Nuray KARAPINAR, nuray.karapinar@mta.gov.tr
<http://dx.doi.org/10.19076/mta.350420>

1. Giriş

Bir tür maden atığı olan zenginleştirme atıkları, değerli minerallerin gang minerallerinden ayrıldığı zenginleştirme tesislerinde oluşan ince taneli atıklardır ve zenginleştirme işlemi sırasında su ile karışmalarının bir sonucu olarak sulu çamur şeklinde ortaya çıkarlar. Bu atıkların bertarafı birçok maden için büyük bir sorun ve madencilik sektörü için genelde halkla ilişkiler temelinde zor bir konudur. Zenginleştirme atıklarının bertarafına ilişkin geleneksel yöntem atık havuzu ve atık barajı kullanımındır. Bununla birlikte, susuzlandırılmış atık bertaraf sistemi daha etkili bir yöntem olarak kabul edilmiştir (Newman vd., 2001); suyun uzaklaştırılması sadece daha iyi bir depolama sistemi oluşturmaz aynı zamanda suyun kıt olduğu birçok maden için temel sorun olan suyun geri kazanılmasına da yardımcı olur.

Kırka'daki borat yatağı Dünyada'ki en büyük Na-Borat yatağı olarak bilinir. Yatak birincil bor minerali olarak boraks, ikincil bor minerali olarak ise kolemanit, üleksit ve çok az miktarda hidroborasit, inderit, iyonit, kurnakovit, meyerhoferit, tinkalkonit ve tunelit içerir (Garrett, 1998). Yatakta borat tabakası az miktarda selestit, kalsit ve dolomit içerir ve bu tabaka volkanik tüf (genellikle altere olmuş zeolitler), kuvars, biyotit ve feldspat içeren kil tabakaları ile tabakalanmıştır. Kil taşı, soluk yeşilden beyaza kadar değişen renklere sahip, temelde farklı oranlarda simektit tipi şişen kil ve dolomit minerallerinden oluşur (Helvacı, 2015).

Ortalama %25 B₂O₃ tenörlü ve fazla miktarda çözünmeyen safsızlıklar içeren tüvenan cevher konsantratörde zenginleştirilerek %32-34 B₂O₃ içeren konsantrite üretilir. Gang minerallerinin uzaklaştırıldığı zenginleştirme işlemi kırılmış ve aşındırılmış cevherin ortam sıcaklığında yıkanmasından oluşur. Bu işlem %8-10 katı içerikli kil tane boyunda malzeme içeren boraks ile doymuş sulu zenginleştirme atığı oluşturur. Zenginleştirme atığı katısı kil mineralleri, dolomit ve ince tane boyunda az miktarda diğer gang mineralleri ve önemli sayılabilecek miktarda boraks karışımından oluşur (Garrett, 1998). Bu sulu zenginleştirme atığı herhangi bir işleme tabi tutulmadan kendiliğinden çökmesi için yerçekimi etkisi altında atık havuzuna gönderilir. Proses suyunun daha sonra toplanıp yeniden kullanılmasına rağmen, bu sulu killi atıkların uzun süre havuzlarda kalması çok fazla miktarda su ve de arazi kullanımını kısıtlamaktadır. Bu durum, yeni atık havuzları ihtiyacı ile bu alanların kapatılması ve rehabilitasyonundaki zorluklar gibi bir çok ciddi teknik ve çevresel sorunlara yol açmaktadır. Bu

nedenle, hem çevresel hem de teknik açıdan bu boraks killi zenginleştirme atıkları için etkin bir atık bertaraf yöntemi şarttır. Bu bağlamda, zenginleştirme atıklarının macun kıvamına susuzlandırılarak yüzeyde depolanması atık bertarafı ile ilişkili mühendislik ve çevresel zorlukları azaltmak için yeni bir bertaraf yöntemi olarak kabul edilmektedir (Karapınar, 2009).

Macun az miktarda ya da hiç su sızıntısı vermeyen, dağılmayan/ayrışmayan susuzlandırılmış/koyulaştırılmış atık formudur (Robinsky, 1999; Newman vd., 2001; Verbung, 2001). Susuz zenginleştirme atıkları bertarafı zenginleştirme atıklarının yüksek-hızlı veya macun tikinerlerinde koyulaştırılması (ve aynı zamanda susuzlandırılması) ve daha sonra depone alanına pompa ile taşınmasını içerir. Geleneksel tikinerlerin aksine bu tip tikinerler koyulaştırılmış alt akım yerine macun kıvamında koyulaştırılmış ve havuzda depolama yerine yüzeyde yığın şeklinde depolanabilecek formda alt akım oluşturur. Hangi tip tikinerin kullanıldığından bağımsız, flokülasyon işlemi ince ve koloidal süspansiyonların suuzlandırılmasında zorunlu bir ön işlem aşamasıdır. Flokülasyon, ince ve koloidal süspansiyonların kararlılıklarının iyonik karakterleri ve molekül ağırlıkları geniş bir yelpazede değişen doğal veya sentetik flokülantların ilavesi ile bozulmasını içerir. Flokülant tipine ve süspansiyonun karakteristiklerine bağlı olarak flokülasyon prosesi polimer köprüsü, yük nötralizasyonu, polimer-tane yüzey kompleksi oluşumu ve depletion flokülasyonu gibi bir veya birden fazla mekanizmanın etkisi ile gelişebilir (Gregory, 1985; 1987).

Boraks kilinin flokülasyon davranımını anlama konusunda gerek gerçek tesis atığı (Sabah ve Yeşilkaya, 2000) gerekse bor yatağından temin edilen killi malzeme ile laboratuvarında oluşturulan sentetik süspansiyonlar (Gür vd., 1994; 1996; Hoşten ve Çırak 2013; Çırak ve Hoşten, 2012; 2015) ile gerçekleştirilen az sayıda çalışma vardır. Bu çalışmalar geleneksel ve geleneksel olmayan (3D dallanmış yapı) PAM-türü anyonik flokülantlar ile PAM- ve PEO-türü iyonik olmayan flokülantların yer aldığı poliakrilamid (PAM) ve polietilen oksit (PEO) türü flokülantların karşılaştırılmasını içeren çalışmalardır. PEO-türü iyonik olmayan flokülantların PAM-türü flokülantlardan daha temiz üst akım oluşturduğu rapor edilmiştir (Gür vd., 1994; 1996; Hoşten ve Çırak 2013; Çırak ve Hoşten, 2012; 2015). Sabah ve Yeşilkaya (2000) çökme hızı bakımından PAM-türü anyonik flokülantların PAM-türü iyonik olmayan flokülantlardan daha iyi olduğunu ancak,

1176 g/ton olan flokülant tüketimin oldukça yüksek olduğunu, anyonik flokülant ile birlikte koagülant kullanımının flokülasyon etkinliğini artırmadığını rapor etmektedir. Bu çalışmalardan başka, Taşpınar ve Çalışan (nd) poliakrilamid temelli iyonik olmayan flokülant ile birlikte dört farklı yüzey aktif madde (iyonik olmayan, anyonik, katyonik, amfoterik) kullanarak Kırka boraks yatağından temin edilen dört farklı renkteki kil minerallerinin flokülasyon ve filtrasyon davranımını incelemişlerdir. Flokülant ile birlikte yüzey aktif madde kullanımının bulanıklık açısından flokülasyon etkinliğini azalttığını ve bu etkinin montmorillonit ve dolomit içeriği bakımından killi malzemenin bileşimine göre değiştiğini rapor etmişlerdir. Çebi vd. (1994) konsantratör ve türev tesisleri atıklarının santrifüj dekanter ile susuzlandırılmasını incelemişler, santrifüj dekanter kullanılsa bile mekanik susuzlandırma işleminde katı-sıvı ayırımı iyileştirmek için flokülant kullanımının gerektiğini bildirmişlerdir.

Bu çalışmada, PAM-türü anyonik flokülantın kullanıldığı mono- flokülant sistemi ve PAM-türü anyonik flokülant ile poli dialil-dimetil amonyum klorür (PolyDADMAC)- türü katyonik flokülantın birlikte kullanıldığı ikili- flokülant sistemi ile kırka Boraks Konsantratör atıklarının susuzlandırılmasında etkin flokülant (lar)ın belirlenmesi amacıyla laboratuvar ölçekli flokülasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

2. Malzeme ve Yöntem

Deneylerde kullanılan zenginleştirme atığı numunesi (60L) Etibor Kırka Konsantratör tesisi deşarj noktasından alınmıştır. Atık karakterizasyon çalışması atığın hem katısı hem de su kısmı için gerçekleştirilmiştir. Analiz için, temsili 1 L numune filtre edilmiş hem katı hem de su kısmı analiz edilmiştir. Atığın mineral bileşimi X-Işını difraksiyon analizi ile belirlenmiştir. Zenginleştirme atığı katısının kimyasal bileşimi X-Işını floresans (XRF) spektrometresi ile analiz edilmiş, sadece bor içeriği volumetrik analiz ile belirlenmiştir. Zenginleştirme atığının su kısmı

ise ICP-MS ile analiz edilmiştir. Zenginleştirme atığı sıvısının karbonat içeriği titrasyon yöntemi ile belirlenmiştir. Tane boyu analizinde eleme yöntemi kullanılmıştır. Pülp halindeki zenginleştirme atığının katı oranı belirlenmiştir.

Flokülasyon testleri 1L'lik dereceli mezürde tek-flokülant sisteminde 900 ml, ikili-flokülant sisteminde 800 ml zenginleştirme atığı numunesi kullanılarak numunenin doğal pH değerinde (~pH=9,4) gerçekleştirilmiştir. Anyonik ve katyonik stok flokülant çözeltileri sırasıyla % 0,2 (w/v) ve % 2 (v/v) derişimde hazırlanmış ve 7 gün içerisinde kullanılmıştır. Stok çözeltilerden 100 ml'lik seyreltilmiş taze anyonik ve katyonik flokülant çözeltileri kullanım için günlük hazırlanmıştır. Tekli-flokülant testinde, flokülant ilavesinden hemen sonra mezür beş kez ters-yüz çevrilerek çalkalanmış ve karışması sağlanmıştır. Floküle edilen pülp daha sonra 24 saat çökelmeye bırakılmıştır. İkili-flokülant sisteminde ise, önce istenilen miktarda anyonik flokülant pülpe ilave edilmiş ve çalkalama sonrası katyonik flokülant ilave edilerek mezür ilave 5 kez daha ters yüz edilerek çalkalanmış, sonunda çökelmeye bırakılmış ve çamur yüksekliği uygun zaman aralıklarında ölçülmüştür. PAM-türü ticari dört anyonik flokülant (Hengfloc 64014, Hydrofloc 9180 LV, Magnofloc 336, Magnofloc 1011) ve polyDADMAC-türü bir katyonik flokülant (Hydrofloc CPX 400) flokülasyon testlerinde kullanılmıştır (Çizelge 1).

Kullanılan farklı flokülantların flokülasyon performansını değerlendirmek için çökelme hızı ve üst akım bulanıklığı önemli parametreler olarak ölçülmüştür.

Üst akım numunesi (20 ml) 5 dakika çökelme süresi sonrası yüzeyden itibaren 3 cm aşağıdan bir cam pipet yardımı ile alınmış ve bulanıklık derecesi UV spektrofotometre ile 675 nm dalga boyunda ölçülmüştür. Floküle olan pülpün başlangıç çökelme hızı 1000 cm³ 'lük mezür içerisinde katı/sıvı ara yüzeyinin 900 ile 735 cm³ işaretli mesafeyi (serbest

Çizelge 1- Kullanılan flokülantların karakteristikleri.*

Ticari İsmi	Türü	İyonik yük	Moleküler Ağırlığı
Hengfloc 64014	Anyonik(PAM)	orta/yüksek	orta
Hydrofloc 9180 LV	Anyonik (PAM)	orta/yüksek	yüksek
Magnofloc 1011	Anyonik PAM)	düşük	yüksek/çok yüksek
Magnofloc 336	Anyonik (PAM)	orta	Yüksek/çok yüksek
Hydrofloc CPX 400	Katyonik (PDADMAC)	**	düşük

*tedarikçiden temin edilmiştir. **bilgi sağlanamamıştır.

çökeltme zonunda 5 cm'lik mesafe) geçiş süresi ile belirlenmiştir. Bütün testler normal oda şartları altında 22.0 ± 0.1 °C'de gerçekleştirilmiştir.

3. Sonuçlar ve Tartışma

3.1. Zenginleştirme Atığının Karakterizasyonu

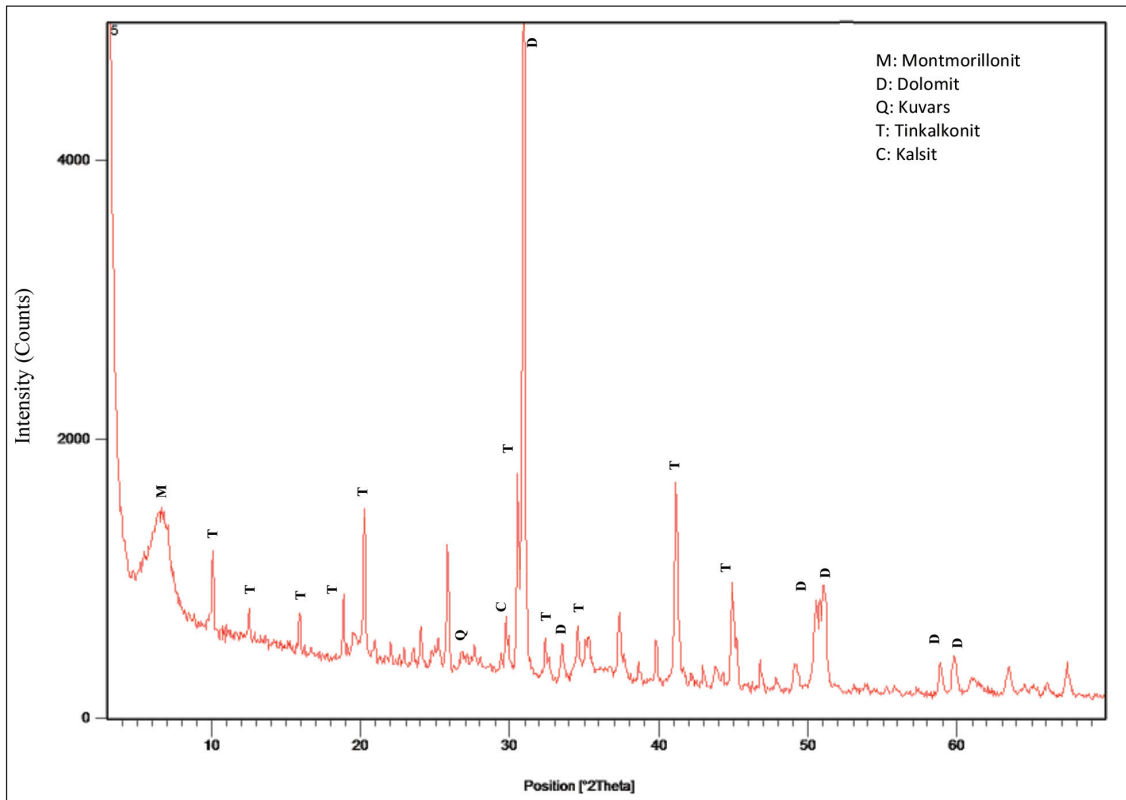
Mineralojik analiz sonuçları zenginleştirme atığı katısının temelde dolomit, montmorillonit ve bor mineralleri ile az miktarda kalsit ve kuvarstan oluştuğunu göstermiştir (Şekil 1). Zenginleştirme atığı katı ve su kısmının kimyasal bileşimi çizelge 2 ve çizelge 3'de verilmiştir.

Zenginleştirme atık suyu, boraksın ortam sıcaklığında bile suda çözünür olması nedeniyle, fazla miktarda çözünmüş Na ve bor içerir (Çizelge 2). Zenginleştirme atığının ölçülen pH değeri 9.4'dür. Boraksın, çözünürlüğünün en az olduğu yaklaşık pH=9.3'de tampon çözelti oluşturduğu bilinmektedir (Hançer vd., 1993). Bu nedenle, boraks konsantratörü atığı boraks ile doygun, hem çözünmüş bor hem de katı halde bor içerir. Boraks çözünmesine ilaveten, fazla miktarda çözünmüş karbonat ve bikarbonat içerir (Çizelge 2). Bu durum

Çizelge 2- Zenginleştirme atığı katısı kimyasal bileşimi.

Bileşen	%
SiO ₂	19.4
Al ₂ O ₃	1.4
Fe ₂ O ₃	0.4
CaO	17.2
MgO	14.7
Na ₂ O	5.9
K ₂ O	0.9
TiO ₂	0.1
B ₂ O ₃	12.6
A.z.	28.97

boraks tampon çözeltisinde dolomit ve kalsit gibi karbonat minerallerinin çözündüğünü göstermiştir. Dolayısıyla, sulu fazdaki karbonat ve bikarbonat iyonları zenginleştirme atık suyunun tamponlama kapasitesine katkıda bulunacaktır (Stumm ve Morgan, 1996). Ancak, çözünmüş Ca ve Mg iyonları derişimi atık suyun çözünmüş karbonat içeriği ile karşılaştırıldığında oldukça düşüktür. Bu durum, kil tarafından adsorpsiyon/iyon değişimi yoluyla uzaklaştırılmasından daha çok muhtemelen kalsiyum



Şekil 1- Kırka boraks zenginleştirme atığı katısı XRD deseni.

Çizelge 3- Zenginleştirme atık suyunun kimyasal bileşeni.

Bileşen	Zenginleştirme atık suyu, ppm
B _T	2234
Na	5760
Ca	2.5
Mg	5.78
K	176
Fe _T	<0.3
CO ₃ ⁻²	4650
HCO ₃ ⁻	4453

T: toplam

ve magnezyum borat ve/veya karbonat bileşiklerinin çökmesinin bir sonucudur. Aslında, zenginleştirme atığı katısının XRD deseni atık suda Ca ve Mg bileşiklerinin çökmesini doğrulayan amorf bileşik varlığı işaretini içermektedir. Benzer şekilde, Sarı (2008), kalsit ve dolomitin borik asit çözeltilerinde çözünmesiyle sulu ortama geçen katyonların borat bileşikleri şeklinde sonradan çökelmeleri ile sulu ortamdan borun uzaklaştırılmasına yol açabileceğini belirtmiştir. Aslında, zenginleştirme atık suyunda çözünmüş haldeki borun sodyuma oranı (0.4) boraks mineralindeki teorik orandan (0.95) daha küçük olup, atık sudan çözünmüş bor kaybı olduğunu göstermektedir.

Zenginleştirme atık suyunun kimyasal analizi, karbonat ve bor minerallerinin çözünmesinden ve de kil minerallerinden çözeltiliye iyon salınımından dolayı, yüksek iyon içerikli su özelliği yanı sıra

alkali özelliğe de yol açan çeşitli çözünmüş iyonlar içerdiğini göstermiştir.

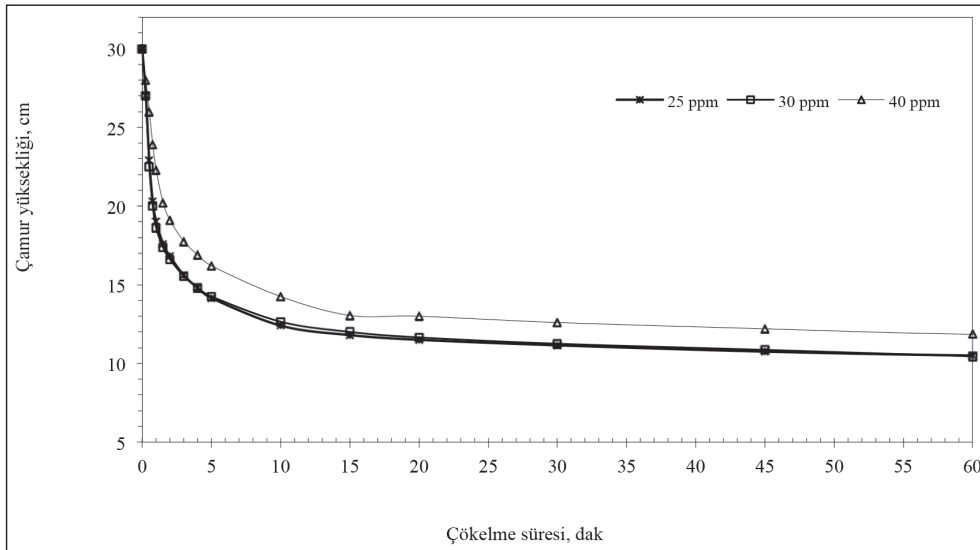
Pülp halindeki zenginleştirme atığının katı içeriği %10.5 (w/v) olarak belirlenmiştir. Zenginleştirme atığının tane boyu analizi katının %76'sının 38µm'den daha küçük ve %13.5'inin de 100µm'den daha büyük tane boyuna sahip olduğunu göstermiştir. Katı sıvı ayırımında sorun oluşturan şlam tane boyundaki malzeme miktarı Gaudin-Schuhman tipi tane boyu eğrisine göre hesaplanmış ve toplam katının %71.22'sini oluşturduğu belirlenmiştir.

3.2. Flokülasyon Testleri

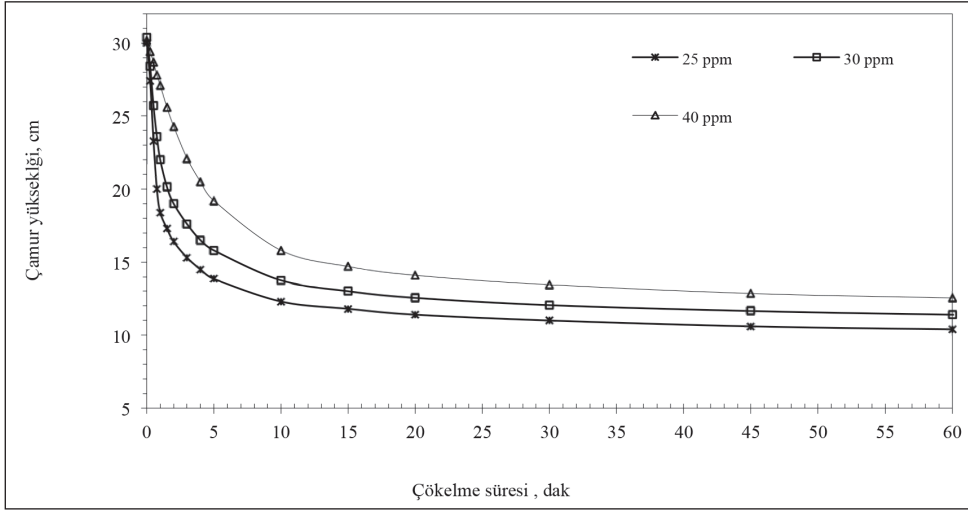
Zenginleştirme atığının ölçülen pH değeri, boraksın tampon çözelti oluşturduğu, yaklaşık 9.4'dür. Tampon çözeltilerde pH değerini değiştirmenin çok fazla miktarda kimyasal ilavesi gerektirmesi gibi zorluklardan dolayı, flokülasyon testleri atığının kendi doğal pH değerinde gerçekleştirilmiştir. Bu doğal pH değerinde iyi performans gösteren herhangi bir flokülant boraks konsantratör atığının flokülasyonunda en iyi flokülant(lar) olabilir.

Zenginleştirme atığının flokülant ilavesi olmadan oldukça yavaş, 0.0013 cm/dak, çökmesi sebebiyle (Karapınar, 2016), farklı anyonik flokülantların çökme hızına etkisi 25-40 ppm flokülant ilavesinde incelenmiş ve sonuçlar şekil 2-6'da verilmiştir.

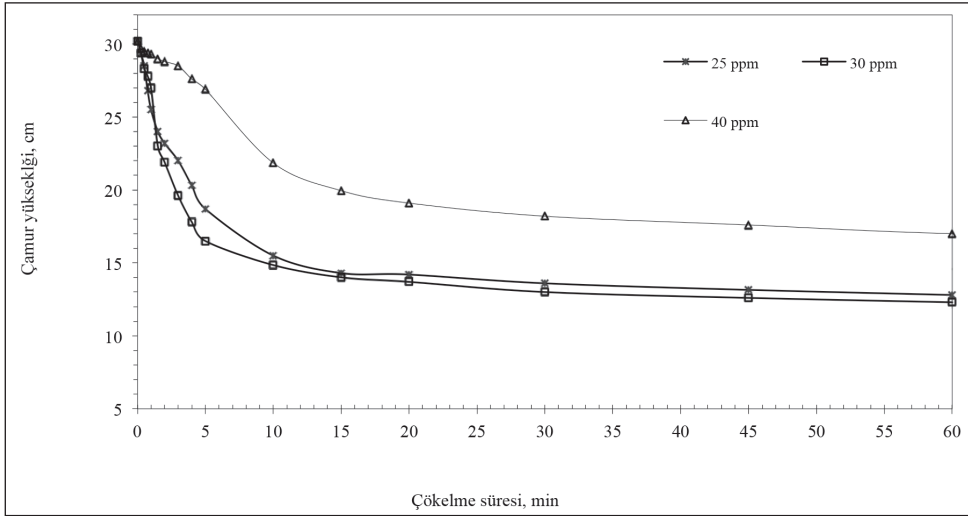
Sonuçlar, Hengfloc 64014 ve Hydrofloc 9180 LV'nin çökme hızı bakımından diğer iki anyonik flokülanta göre daha iyi performans sergilediğini



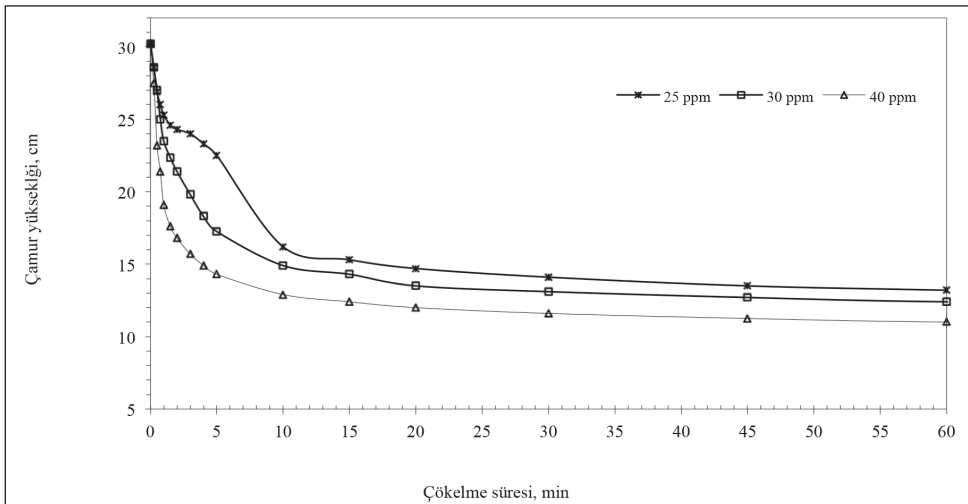
Şekil 2- Anyonik flokülant Hengfloc 64014 ile floküle edilen zenginleştirme atığının çökme davranımı.



Şekil 3- Anyonik flokülant Hydrofloc 9180 LV ile flokülö edilen zenginleştirme atığının çökeltme davranımı.



Şekil 4- Anyonik flokülant Magnofloc 336 ile flokülö edilen zenginleştirme atığının çökeltme davranımı.



Şekil 5- Anyonik flokülant Magnofloc 1011 ile flokülö edilen zenginleştirme atığının çökeltme davranımı.

göstermektedir. Çökme hızı dikkate alındığında, optimum flokülant dozajı Hengfloc 64014 ve Magnofloc 336 için 30 ppm'dir. Ancak, Hydrofloc 9180 LV için dozajda herhangi bir artış çökme hızında azalmaya yol açmıştır. Tam tersi, Magnofloc 1011 dozaj artışına bağlı çökme hızında yükselme eğilimi göstermiştir. Bu nedenle, Hydrofloc 9180 LV ve Magnofloc 1011 en iyi performanslarını sırasıyla 25 ppm ve 40 ppm flokülant dozajında göstermiştir.

25 ppm flokülant dozajında, Hengfloc 64014 ve Hydrofloc 9180 LV ikilisi ile Mangofloc 336 ve Magnofloc 1011 ikilisi birbirlerine benzer performans göstermiştir. 30 ppm flokülant dozajında farklı anyonik flokülantların flokülasyon performans sıralaması Hengfloc 64014>Hydrofloc 9180 LV>Magnofloc 336=Magnofloc 1011 şeklinde azalmaktadır.

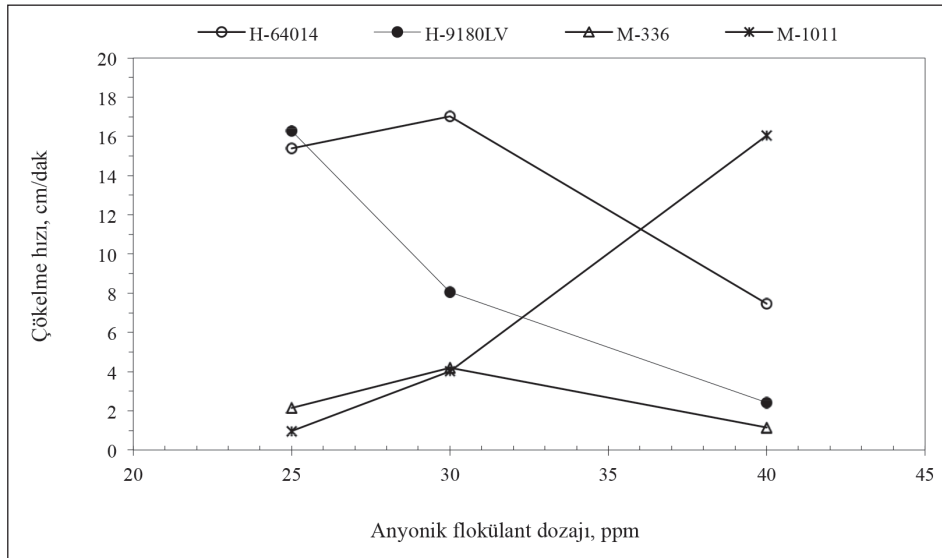
Şekil 3-6'da verilen sonuçlar özetle, belli bir anyonik karaktere sahip flokülantin moleküler ağırlığındaki artışın çökme hızı açısından performansında önemli düşüşe yol açtığını göstermektedir. Bununla birlikte, moleküler ağırlığı yüksek/çok yüksek olan flokülantin anyonik karakterinin orta dereceden düşük dereceye azalması orta derecede anyonik karaktere sahip orta/yüksek moleküler ağırlıktaki flokülant ile sağlanan çökme hızının sağlanması için daha fazla flokülant kullanımını gerektirmektedir.

Test edilen anyonik flokülantlar ile her ne kadar yüksek çökme hızları elde edilmiş olsa da temiz üst akım eldesinde anyonik flokülantlar etkin olamamıştır. Üst akım ölçülemeyecek kadar bulanık olup, çökelen

katının önemli miktarda ince fraksiyonu süspansiyon halinde geride bıraktığını göstermektedir. Dahası, üst akım bulanıklılığı o kadar fazla ki, üst akımda bir süre sonra ikinci bir katı/sıvı ara yüzeyi oluşmuştur.

Boraks killi zenginleştirme atıklarının düşük flokülasyon etkinliği dolomitin zayıf flokülasyon davranımı (Moudgil ve Behl, 1993; Gür vd., 1994; Moudgil vd., 1995; Akdeniz vd., 2003; Hoşten ve Çırak, 2013) ve de kilin Mg-zengin trioktahedral yapıda bir kil olması (Çırak ve Hoşten, 2015) ile açıklanmaktadır. Her iki mineral de Mg-zengin mineral olup Mg-zengin yüzeyler oluştururlar. Çırak ve Hoşten (2015) Mg-zengin yüzeylerin kuvvetli hidratasyon özelliğinden dolayı tane-tane etkileşimi yanı sıra flokülant soğurumunu da etkilediğini iddia etmişlerdir. Boraks killi zenginleştirme atıklarının zayıf flokülasyon davranımının başka bir nedeni olarak dolomit yüzeyinde tane-polimer etkileşimi için gerekli olan izole hidroksil gruplarının olası eksikliği olarak açıklanmaktadır (Çırak ve Hoşten, 2015).

Aslında, çözünme, soğurum ve katyon değişimi temelde dolomit, montmorillonit ve boraks içeren Kırka Boraks killi zenginleştirme atıklarının flokülasyonunu belirleyen mekanizmalardır. Boraksın ortam sıcaklığında bile çözünmesi ile bor ve sodyum iyonları çözültüye geçerken, boraks çözültülerinde karbonat minerallerinin çözünmesi de Ca ve Mg iyonlarının çözültüye geçmesine yol açmaktadır. Kil mineralleri tarafından çözültüye salınan değişebilir katyonlar da vardır. Önceki çalışmalar kile bor ve magnezyum soğurumunun flokülasyonu



Şekil 6- Tekli-flokülant sisteminde anyonik flokülantların flokülasyon performansı.

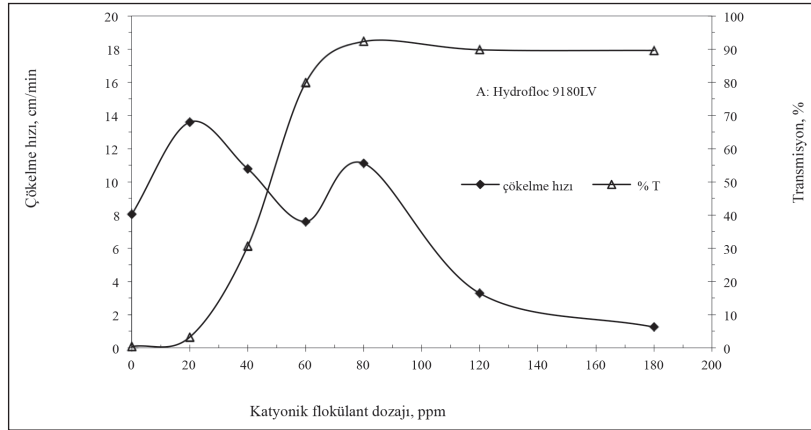
kötüleştiren (Sabah ve Yeşilkaya, 2000; Hoşten ve Çırak, 2013) sodyum ve kalsiyum soğurumunun flokülasyonu iyileştirdiğini (Gür vd., 1994; Çırak ve Hoşten, 2015) göstermiştir.

Katyonlar ve bor anyonuna ilaveten, karbonatların çözünürlüğü, tanelerin yüzey yükü ve de polimerin su içindeki konfigürasyonunu dolayısıyla flokülant soğurumunu etkileyebilecek çözünmüş haldeki karbonat da flokülasyon etkinliğini belirleyici olabilir.

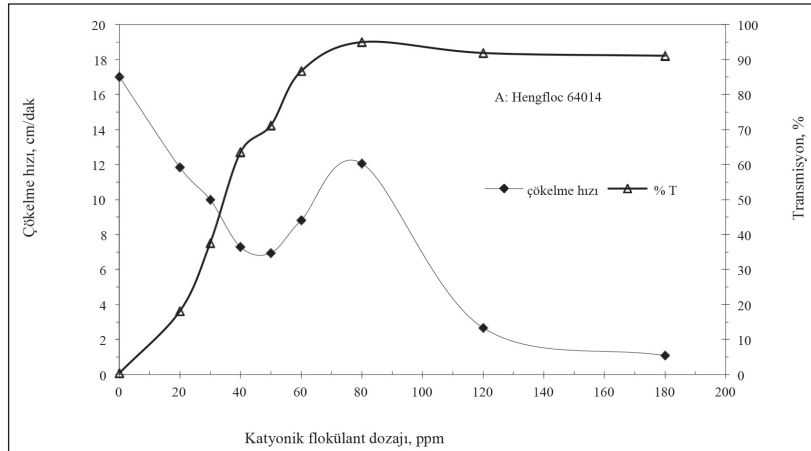
Sonuçlar sadece anyonik flokülant kullanarak istenilen berraklıkta üst akım elde edilemeyeceğini göstermiştir. Bu nedendir ki, tekli-flokülant sistemi etkinliğini artırmak için ters yükü ikili-flokülant kombinasyonları test edilmiştir. Amaç, çökme hızı ve üst akım berraklığı açısından daha etkili bir katı/sıvı ayırımının sağlanmasıdır. PolyDADMAC-türü katyonik flokülant (Hydrofloc CPX 400) ile

birlikte ikili flokülant testlerinde yürütülecek ileriki çalışmalar için Hengfloc 64014 ve Hydrofloc 9180 LV anyonik flokülant olarak seçilmiştir. İkili-flokülant testlerinde anyonik flokülant dozajı 30 ppm olarak sabit tutulmuştur.

Anyonik ve katyonik flokülant kombinasyonu ile floküle olan zenginleştirme atıklarının çökme davranımı şekil 7-8'de verilmiştir. Herhangi bir miktarda katyonik flokülant ilavesi çökme hızında azalmaya yol açsa da üst akım berraklığında iyileşme ile sonuçlanmıştır. Katyonik flokülantın aşırı kullanımında özellikle çökme hızı açısından flokülasyon performansı çok azalmıştır. Proses susyunun ölçülen transmisyon değeri (%81.7) dikkate alındığında, ikili flokülant sisteminde istenilen bulanıklılık derecesini elde etmek için gereken katyonik flokülant miktarı 60 ppm'dir.



Şekil 7- İkili-flokülant sisteminde katyonik flokülantın (Hydrofloc CPX 400) boraks zenginleştirme atıklarının çökme hızı ve üst akım berraklığına etkisi (Hydrofloc 9180 LV=30 ppm).



Şekil 8- İkili-flokülant sisteminde katyonik flokülantın (Hydrofloc CPX 400) boraks zenginleştirme atıklarının çökme hızı ve üst akım berraklığına etkisi (Hengfloc 64014=30 ppm).

4. Sonuçlar

Boraks konsantratör atığının karakterizasyonu katı atığın temelinde dolomit, montmorillonit ve zenginleştirme işleminde kazanılamayan bir miktar bor mineralinden oluştuğunu göstermiştir. Katı atıkların %75'den fazlası 38 µm'den daha küçük tane boyuna sahiptir. Zenginleştirme atık suyu ise dolomit ve boraksın çözünmesi nedeniyle yüksek iyonik güce sahip olup boraks ve de karbonat ile tamponlanmıştır. Dolayısıyla, boraks zenginleştirme atığının flokülasyon karakteristiklerini, koloidal dolomit ve kil mineral tanelerinin atığın doğal pH değerinde (~ pH=9.4) alkali sudaki flokülasyon davranımı belirleyecektir.

Tekli-flokülant testlerinde incelenen flokülantlar arasında Hengfloc 64014 ve Hydrofloc 9180 LV diğer iki flokülantdan daha iyi benzer flokülasyon kabiliyeti göstermiştir. Farklı flokülantların 30 ppm flokülant dozajındaki flokülasyon performansı Hengfloc 64014 > Hydrofloc 9180 LV > Magnofloc 336=Magnofloc 1011 sırasıyla azalır. İncelenen flokülant dozajı aralığında, sadece anyonik flokülant kullanarak temiz üst akım elde etmek mümkün olmamıştır. Ancak, anyonik (PAM-türü) ve katyonik flokülantın (polyDADMAC- türü) birlikte kullanıldığı ikili-flokülant sistemi ile üst akım berraklığında bir iyileşme elde edilebilmiştir.

Anyonik flokülantın kullanıldığı tekli-flokülant sistemi ile karşılaştırıldığında, çökeltme hızında bir azalma görülmekle birlikte üst akım berraklığında ciddi bir iyileşme sağlanmıştır. Anyonik ve katyonik flokülant kombinasyonunun kullanıldığı ikili-flokülant sisteminde optimum sonuçlar, 10 cm/dk çökeltme hızı ve % 80.0 transmisyon değeri ile, ortalama 25-30 ppm anyonik ve 60-80 ppm katyonik flokülant dozajlarında elde edilmiştir.

PAM-türü anyonik ve PolyDADMAC-türü katyonik polimerin birlikte kullanıldığı ikili-flokülant sisteminin boraks killi zenginleştirme atıklarının flokülasyonunda olumlu bir rolü olduğu sonucu çıkarılabilir. Ancak, uygun polimer(ler)in seçildiği flokülasyon testlerine ilave olarak tikiner tip ve boyutuna karar vermek için macun kıvamında alt akım elde edilebilirliğin laboratuvar ve saha çalışmaları ile araştırılması gerekir.

Değinen Belgeler

- Akdeniz, Y., Özmişçi, F., Duvarcı, Ç.Ö., Balköse, D., Ülkü, S. 2003. Characterization of colloidal phase in hot aqueous solutions of Kırka tinalconite mineral. 11.Ulusal Kil Sempozyumu, 3-6 Eylül 2003. İzmir, 603-613.
- Çebi, H., Yersel E., Poslu K., Behar A., Nesner R., Laangenbrick R.N. 1994. Solid-liquid separation of Etibank kırka Borax Plant effluents by centrifugal decanter, in: H. Demirel, S. Sayin (Eds.), Progress in Mineral Processing Technology, A.A. Balkema, Rotterdam, 513-516.
- Çırak, M., Hoşten, Ç. 2012. Preliminary flocculation study of two different clay suspensions in borax solution. 15. Ulusal Kil Sempozyumu, 261-271.
- Çırak, M., Hoşten, Ç. 2015. Characterization of clay rock samples of a borax ore in relation to their problematical flocculation behavior. Powder Technology, 284, 452-458.
- Garrett, D.E. 1998. Borates: Handbook of Deposits, Processing, Properties and Use, Academic Press, San Diego, 1998.
- Gregory, J. 1985. The use of polymeric flocculants. In: Proceedings of the Engineering Foundation Conference on Flocculation, Sedimentation and Consolidation, The Clister Sea Island, Georgia, USA, 125-137.
- Gregory, J. 1987. Flocculation by polymers and polyelectrolytes. In: Tadros, Th.F. (Ed.), Solid/liquid Dispersions. Academic Press, London, 163-181.
- Gür, G., Türkay, S., Bulutcu, A.N. 1994. The effects of the process conditions on the flocculation of tinalconite slimes, in: H. Demirel, S. Sayin (Eds.), Progress in Mineral Processing Technology, A.A. Balkema, Rotterdam, 501-503.
- Gür, G., Türkay, S., Bulutcu, A.N. 1996. Comparison of polyethylene oxide and polyacrylamides as flocculating agent for the flocculation of tinalconite slimes, in: M. Kemal, et al., (Eds.), Changing Scopes in Mineral Processing, A.A. Balkema, Rotterdam, 649-653.
- Hançer, M., Kaytaz Y., Çelik, M.S. 1993. Flotation of borax with anionic and cationic collectors in saturated solutions. Türkiye 13. Madencilik Kongresi, 10-14 Mayıs, İstanbul, 519-527.

- Helvacı, C. 2015. Geological features of Neogene basins hosting borate deposits: an overview of the deposits and future forecast, Turkey. *Bulletin of Mineral Research and Exploration*, 151:173-219.
- Hoşten, C., Çırak, M. 2013. Flocculation behavior of clayey dolomites in borax solutions, *Powder Technol.*, 235, 263–270.
- Karapınar, N. 2009. Maden atık yönetimi: Macun teknolojisi kullanımı. *Madencilik*, 48(1), 31-42.
- Karapınar, N. 2016. Kırka Boraks Konsantratör atıklarının susuzlandırma imkanlarının araştırılması. Teknik Rapor. No:11864, Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Ankara. (yayımlanmamış).
- Moudgil, B.M., Behl, S. 1993. Flocculation behavior of dolomite, in: *Proceedings of the XVIII International Mineral Processing Congress*, Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Sydney, 1993, 1309–1313.
- Moudgil, B. M., Matur, S., Behl, S. 1995. Flocculation behavior of dolomite with polyethylene oxide. *Minerals and Metallurgical Processing*, 12(4), 219-224.
- Newman, P., White R., Cadden, A. 2001. Paste- the future of tailings disposal. *Proceedings of the International Conference on Mining and the Environment*, 594-603.
- Robinsky, E.I. 1999. Tailings dam failures need not be disasters- Thickened tailings disposal (TTD) system. *CIM Bulletin*. 92(1028), 140-142.
- Sabah, E., Yesilkaya, L. 2000. Evaluation of the settling behavior of Kırka borax concentrator tailings using different type of polymers, *Ore Dressing*, 2,1–12.
- Sarı, M. 2008. Dissolution kinetics of various minerals in boric acid solution. Thesis (M.Sc.) -- İstanbul Technical University, Institute of Science and Technology (url: <http://hdl.handle.net/11527/2692>)
- Stumm, W., Morgan, J.J. (Eds.) 1996. *Aquatic chemistry, chemical equilibria and rates in natural water*, 3rd edition, a Wiley-Interface Science.
- Taşpınar, O., Çalışan, E. Flocculation and filtration behavior of tincal clays and different minerals in the presence of surfactants and flocculants. *The bulletin of the Istanbul Technical Univeristy*. 56(1): 1-7.
- Verbung, R. B. M. 2001. Use of paste technology for tailings disposal: potential environmental benefits and requirements for geochemical characterization, *International Mine Water Association Symposium*, Belo Horizonte, Brazil 2001, 1-13.