

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**BARİT KONSANTRELERİ VE ŞLAM ATIKLARININ FLOTASYONLA
ZENGİNLEŞTİRME OLANAKLARININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ulaş ÇUĞU

Cevher Hazırlama Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Cevher Hazırlama Mühendisliği Programı

ARALIK, 2021

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**BARİT KONSANTRELERİ VE ŞLAM ATIKLARININ FLOTASYONLA
ZENGİNLEŞTİRME OLANAKLARININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ulaş ÇUĞU

505181113

Cevher Hazırlama Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Cevher Hazırlama Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. A. Ekrem YÜCE

ARALIK, 2021

İTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 505181113 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Ulaş ÇUĞU, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “Barit Konsantreleri ve Şlam Atıklarının Flotasyonla Zenginleştirme Olanaklarının İncelenmesi” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı: **Prof. Dr. A. Ekrem YÜCE**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri: **Prof. Dr. Gülay Bulut**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Kenan Çinku

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Teslim Tarihi : 5 Aralık 2021
Savunma Tarihi : 28 Aralık 2021



İpek ve Uygur'a,





ÖNSÖZ

Yüksek lisans bitirme tezim sürecinde sabrı ve yol göstericiliğiyle bana her zaman destek olan, bilgi, birikim ve tecrübeleriyle önümü açan, beni daha özgün ve daha bilimsel yaklaşıma teşvik eden, çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. A. Ekrem Yüce'ye şükranlarımı sunarım.

Yüksek lisans bitirme tezim çerçevesinde, Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölümü imkânlarından faydalanmamı sağlayan, desteğini ve güvenini her zaman hissettiğim Sayın Prof. Dr. Feridun Boylu'ya, malzeme özelliklerinde ve mineralojik çalışmalarda çok büyük katkı sağlayan Sayın Prof. Dr. Emin Çiftçi'ye, Cevher Hazırlama Mühendisliği bölümü hocalarıma ve araştırma görevlisi arkadaşlarıma, mühendislik hayatımda 2 yıl boyunca endüstriyel tecrübelerini aktaran, kendisinden çok şey öğrendiğim ADO ve BAŞER Madencilik Genel Müdür'ü Sayın Cengiz Kaya'ya teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, bu uzun eğitim, öğretim hayatımın her anında yanımda hissettiğim, bana desteklerini, güvenini ve sevgisini hiç esirgemeyen, her karşılaştığım zorlukta omuz veren çok sevdiğim biricik aileme, özellikle ileride meslektaşım olacak kardeşim Uygur Çuğu'ya ve her zaman yanımda olan yol arkadaşım Sayın İpek Erdoğan'a sonsuz teşekkür ederim.

Aralık 2021

Ulaş ÇUĞU
(Cevher Hazırlama Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Barit Minerali Hakkında Genel Bilgiler	3
2.2. Barit Mineralinin Kullanım Alanları	5
2.3. Barit Minerali Dış Ticaret Verileri	9
2.3.1. Türkiye barit ihracatı	10
2.3.2. Türkiye barit ithalatı	11
2.3.3. Brent petrol fiyatları.....	12
2.4. Barit Minerali Üretim ve Zenginleştirme Yöntemleri	13
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	21
3.1. Malzeme	21
3.2. Yöntem	23
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	29
4.1. Malzeme Özelliklerinin Belirlenmesi	29
4.2. Şlam Atığı ile Yapılan Flotasyon Deneyleri	34
4.2.1. Kollektör etkisinin incelendiği deneyler.....	34
4.2.2. pH'nın etkisinin incelendiği deneyler.....	37
4.2.3. Kollektör miktarının etkisi.....	38
4.2.4. Bastırıcı miktarının etkisi.....	39
4.3. Barit Konsantresi Üzerinde Yapılan Flotasyon Deneyleri	41
4.3.1. Kademeli kollektör etkisinin incelendiği deneyler	41
4.3.2. Kollektör miktarının etkisi.....	42
4.3.3. Bastırıcı miktarının etkisi.....	43
4.3.4. Flotasyon PKO'nın etkisi	44
4.3.5. Kondüsyon PKO'nın etkisi.....	45
4.3.6. Kollektör kıvam süresinin etkisi	46
4.3.7. Köpürtücü miktarının etkisi.....	47
4.3.8. Ters flotasyon deneyleri.....	48
4.3.9. Süpürme Flotasyonu	49
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	51
KAYNAKLAR	53
EKLER	57
ÖZGEÇMİŞ.....	61

KISALTMALAR

API	: American Petroleum Institute (Amerika Petrol Enstitüsü)
SG	: Spesifik gravite
MGS	: Multi Gravite Seperatör
PKO	: Pülpte katı oranı, %
SEM	: Scanning electron microscope
GTIP	: Gümrük tarife istatistik pozisyonu
CIF	: Cost, insurance, freight
XRD	: X-ray diffraction
FOB	: Free on board
ppm	: Parts per million
brt	: Barit minerali
goe	: Götüt minerali
qtz	: Kuvars minerali
py	: Pirit minerali
hem	: Hematit minerali
cal	: Kalsit minerali



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1: Dünya barit üretimi ve rezervleri (bin ton) (USGS, 2021).....	3
Çizelge 2.2: API Barit Standardı..	6
Çizelge 2.3: Tipik sürtünme elemanı formülasyonu.....	8
Çizelge 2.4: Konsantrasyon kriterine bağlı olarak zenginleştirme... ..	14
Çizelge 2.5: Barit flotasyonu yapılan çalışmalar.....	17
Çizelge 2.6: Barit flotasyonunda kullanılan reaktifler.....	17
Çizelge 4.1: Şlam atığına kimyasal analiz sonuçları..	32
Çizelge 4.2: Anyonik kollektörler ile yapılan kinetik test parametreleri.....	34
Çizelge 4.3: Anyonik kollektörler ile yapılan flotasyon deneyi sonuçları.. ..	34
Çizelge 4.4: Farklı kollektörler ile yapılan flotasyon deney parametreleri.	36
Çizelge 4.5: Farklı kollektörler ile yapılan flotasyon deney sonuçları.....	36
Çizelge 4.6: pH'nın etkisinin incelendiği deney parametreleri.....	38
Çizelge 4.7: pH'nın etkisinin incelendiği deney sonuçları..	38
Çizelge 4.8: Kollektör miktarının incelendiği deney parametreleri..	39
Çizelge 4.9: Kollektör miktarının incelendiği deney sonuçları	39
Çizelge 4.10: Bastırıcı miktarının etkisinin incelendiği deney parametreleri	40
Çizelge 4.11: Bastırıcı miktarının etkisinin incelendiği deney sonuçları	40
Çizelge 4.12: Kademeli flotasyon deneyi parametreleri.....	41
Çizelge 4.13: Kademeli kollektör ilavesiyle elde edilen sonuçlar.....	41
Çizelge 4.14: Kollektör miktarının etkisinin incelendiği deney parametreleri.....	42
Çizelge 4.15: Kollektör miktarının incelendiği deney sonuçları	43
Çizelge 4.16: Bastırıcı miktarının etkisinin incelendiği deney parametreleri	43
Çizelge 4.17: Bastırıcı miktarının incelendiği deney sonuçları.....	44
Çizelge 4.18: Flotasyon PKO'nın etkisinin incelendiği-deney parametreleri	44
Çizelge 4.19: Flotasyon PKO'nın etkisinin incelendiği deney sonuçları	45
Çizelge 4.20: Kondüsyon PKO'nın etkisinin incelendiği deney parametreleri.....	45
Çizelge 4.21: Kondüsyon PKO'nın etkisinin incelendiği deney sonuçları	46
Çizelge 4.22: Kollektör kıvam süresinin incelendiği deney parametreleri.....	46
Çizelge 4.23: Kollektör kıvam süresinin etkisinin incelendiği deney sonuçları	46
Çizelge 4.24: MIBC miktarının etkisinin incelendiği deney parametreleri.....	47
Çizelge 4.25: MIBC miktarının etkisinin incelendiği deney sonuçları	47
Çizelge 4.26: Ters flotasyon deney parametreleri	48
Çizelge 4.27: Ters flotasyon deney sonuçları.....	48
Çizelge 4.28: Süpürme kademeli flotasyon deneyinin sonuçları.....	49



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Türkiye barit yatakları	4
Şekil 2.2: Blanc fixe SEM Mikrografileri.	5
Şekil 2.3: Türkiye ihracat miktarları.....	220
Şekil 2.4: Türkiye ihracat ortalama fiyatları.	11
Şekil 2.5: Türkiye ithalat miktarları.....	11
Şekil 2.6: Türkiye ithalat ortalama fiyatları.....	12
Şekil 2.7: Brent petrol fiyatları	13
Şekil 2.8: Flotasyonun temeli (Wills, 2016).....	15
Şekil 2.9: Tane-reaktif-hava kabarcığı etkileşimi.....	16
Şekil 2.10: Barega barit tesisi akım şeması	19
Şekil 3.1: Çalışmalarda kullanılan numunelerin alındığı yer.	22
Şekil 3.2: Bölgeye ait genel jeolojik harita.....	22
Şekil 3.3: Sultandağı bölgesinde yer alan jeolojik birimleri gösteren stratigrafi.	23
Şekil 3.4: Malvern Mastersizer 3000 HydroEV cihazı.....	24
Şekil 3.5: Flotasyon cihazı ve vakum filtre	24
Şekil 3.6: Le Chatelier balonu ve havuzu.....	25
Şekil 3.7: Gaz piknometresi.....	25
Şekil 3.8: Barit konsantresi proses akış şeması	26
Şekil 4.1: Şlam atığına yapılan XRD analizi sonucu.....	29
Şekil 4.2: Barit konsantresine yapılan XRD analizi sonucu.....	30
Şekil 4.3: Şlam atığı parlak kesit-1.....	30
Şekil 4.4: Şlam atığı parlak kesit-2.....	31
Şekil 4.5: Barit konsantresi parlak kesit-1.....	31
Şekil 4.6: Barit konsantresi parlak kesit-2.....	32
Şekil 4.7: Şlam atığı tane boyut dağılımı.....	33
Şekil 4.8: Barit konsantresi tane boyut dağılımı.....	33
Şekil 4.9: B108 kollektörü ile flotasyon kinetik deneyi sonuçları.....	35
Şekil 4.10: 5919 kollektörü ile flotasyon kinetik deneyi sonuçları.	35
Şekil 4.11: Şlam atığı konsantresi parlak kesit-1.	37
Şekil 4.12: Şlam atığı konsantresi parlak kesit-2.	37
Şekil 4.13: Kademeli kinetik test analiz sonuçları.....	42
Şekil 4.14: Süpürme kademeli deneyin akım şeması..	49



BARİT KONSANTRELERİ VE ŞLAM ATIKLARININ FLOTASYONLA ZENGİNLEŞTİRME OLANAKLARININ İNCELENMESİ

ÖZET

Barit minerali, petrol ve gaz sondajları, boya, plastik-kauçuk bileşimleri, lastik-balata, cam gibi endüstriler için önemli bir endüstriyel hammaddedir. Halihazırda üretilen baritin %75-80'i petrol sondajları için API kalite olarak sunulmaktadır. Bunun dışında kalan üretimde de diğer endüstriler için miktarca düşük ancak pahada yüksek bir endüstriyel hammadde olarak gösterilebilir. Türkiye barit üretimi konusunda dünyanın %3,0-3,5'u gibi bir payı elinde bulundurmaktadır.

Barit cevherleşmeleri dünyanın farklı yerlerinde farklı mineral toplulukları ile bir arada bulunabilmektedir. Barit-Florit ve Barit-Sfalerit-Galen gibi cevherleşmelerinin aksine bu çalışma kapsamında incelenen cevherleşmede, barit mineralinin yan taşları kalker, kuvars, kil, kalkşist ve demir oksitler olup, değerli mineral ile gang minerali arasında bariz bir özgül ağırlık farkı bulunmaktadır. Bu nedenle de genellikle özgül ağırlık farkına göre zenginleştirme yapılan cihazlar kullanılır ancak 100 mikron altı tane boyutunda klasik gravite ayırıcılarından istenilen verimler alınamamakta ve atıklarda kaçaklar görülmektedir. Bu tez kapsamında da Isparta/Şarkıkaraağaç-Konya/Hüyük bölgelerinde yer alan özel işletmelerin düşük yoğunluktaki Barit şlam atıkları ve zenginleştirme tesisinde elde edilen ön konsantrenin flotasyonla zenginleştirme olanakları incelenmiştir.

Nihai baritin satış koşulları ağırlıklı olarak spesifik gravitesi, tane boyutu ve beyazlığı üzerinden değerlendirilir. Spesifik gravite (SG) değeri 3.03-3.09 bandında değişen şlam atıkları ve SG değeri 3.85-3.98 civarında değişen barit ön konsantrelerine yapılan flotasyon deneylerinde esas olarak atık SG değerlerinin 2.80'in altına indirilmesi hedeflenmiş olup, verimli bir flotasyon zenginleştirme için uygun reaktif-kollektör seçimi ve miktarı, bastırıcının ve miktarının etkisi, pülpte katı oranı, köpürtücü ve kıvam süreleri incelenmiştir.

Flotasyon deneyleri, Denver tipi Ünal marka laboratuvar ölçekli flotasyon cihazında gerçekleştirilmiş olup, deneylerde 750 gr numune için 2,5 L ölçekli hücreler kullanılmıştır ve 950 devir/dakika karıştırma hızında, sabit 5 L/dk hava miktarında çalışılmıştır. Numunelerin spesifik gravite ölçümleri hem API 13A standardında belirtildiği gibi Le Chatelier balon joesi kullanılarak ve tekrar SG ölçümleri de helyum gazlı piknometre kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Şlam atığı üzerinde yapılan deneylerde en efektif kollektör olarak sülfonik bazlı anyonik kollektör seçilmiştir. Kollektör miktarı arttıkça atıkta kaçaklar azalmakta ancak konsantre SG değeri de düşmektedir. Bu nedenle en efektif kollektör miktarı 200 gr/ton olarak seçilmiştir. Kollektör miktarının yanı sıra bastırıcı olarak sodyum silikat kullanmanın etkisi incelenmiş ve bastırıcı varlığında atık SG'si 2.74'e kadar düşürülebilmektedir. Şlam atıklarının zenginleştirilmesi ile sondaj ve endüstriyel boya-balata sektörüne uygun SG 4.20-4.26 olan konsantreler üretilenmiştir.

Barit ön konsantresi üzerine yapılan deneylerde ise, kollektör miktarı arttıkça atık SG değeri azalmış ancak flotasyon konsantresi miktarı artarken, konsantre SG değeri de azalmıştır. Şlam atığının aksine bastırıcı olarak sodyum silikat miktarının artmasının atık SG değerinde kayda değer bir değişiklik yaratmadığı görülmüştür. Deneylerde kondüsyon süresi ve flotasyon PKO'sunun etkisi, kollektör kıvam süresinin etkisi, köpürtücü kullanımı gibi parametreler incelenmiş ayrıca alternatif olarak ters flotasyon deneyleri de yapılarak optimum flotasyon koşulları belirlenmiştir. Flotasyon devresinde kaba + süpürme devreleri ile beslenenin %72,5 oranında satılabilir bir konsantre SG değerine uygun olarak elde edilirken, atık SG değeri de 2.81'e kadar düşürülmüştür.



INVESTIGATION OF BENEFICIATION POSSIBILITIES OF BARITE CONCENTRATES AND SLIME TAILINGS BY FLOTATION

SUMMARY

Barite mineral is an important industrial raw material for oil and gas drilling and industries such as paint & coating, plastic-rubber compounds, brake lining, glass. Currently, 75-80% of the barite produced is used as API grade for oil and gas drilling. Apart from this, the barite production can be shown as an industrial raw material that is low in quantity but high in price for other industries. Turkey has a share of 3.0-3.5% of the world in barite production. The changes in oil prices also influence petroleum explorations and drillings, and therefore also affects the trade of the barite mineral used in this field. When Turkey's foreign trade data of barite mineral is evaluated, it is seen that domestic suppliers meet the demand of the domestic market and export to many countries of the World. So, our country is not foreign-dependent on the barite mineral and it exports to other countries. Therefore the barite mineral can be considered a strategic mineral for our country.

Barite mineralizations can exist together with different minerals in different parts of the world. Contrary to mineralizations such as Barite-Fluorite and Barite-Sphalerite-Galena, the gangue minerals of the barite mineral are limestone, quartz, clay, calcschist, and iron oxides in the mineralization investigated in this study, and there is an obvious specific gravity difference between the precious mineral and the gangue mineral. For this reason, separation devices that are beneficiated according to the specific gravity difference are generally used, but the desired efficiency cannot be obtained from the gravity separators with a particle size below a hundred microns and precious mineral appears in the tailings. Within the scope of this thesis, the possibilities of beneficiation of barite slurry tailings which as low specific gravity value, and the pre-concentrate obtained by a private enterprise of the same region were investigated by flotation.

Barite's terms of sales are predominantly evaluated on its specific gravity, grain size, and whiteness. As a result of the experimental studies, specific gravity (SG) was taken as the analysis value. The most important reason for this is that SG is mainly based on the sales conditions of barite. According to SG, BaSO₄ grade varies from ore to ore, and chemical analysis methods to determine the BaSO₄ % value are also open to discussion. According to API 13K standard, crystallographic techniques of X-ray-based XRF-XRD analyzes do not work properly in barite mineral analysis due to the strong X-ray absorption of barium atoms and industrial experiences also show this. Because of its strong X-ray absorption, barite finds use in areas such as nuclear power plants and x-ray rooms. For this reason, the classical wet method is recommended for chemical analysis in API 13K. However, there are 3 different standard-chemical analysis methods related to BaSO₄ % analysis in which the wet method is used. In each of these standards, it is stated that it is applied for ores containing more than 90% barite and for its use in the industries specified in the standard. In the determination of ores

containing less than 90% barite, clear results cannot be found especially for materials with approximately 15-25 BaSO₄ % by a gravimetric wet method such as slurry tailings. In addition, due to the presence of strontium in mineralization, it replaces barium in barite mineral and exists as isomorphic in the crystal system, the radius of strontium and barium elements being compatible with each other, it is not possible to obtain clear results in chemical analysis. In the API 13K standard, it is stated that ICP analysis should be done separately for strontium, while other standards also state that strontium should be neglected and included in the BaSO₄ content. For all these reasons, SG results were used as an analysis method in the studies.

In the experimental studies, in the flotation tests performed on slurry tailings with specific gravity (SG) values varying in the 3.03-3.09 and barite pre-concentrates with SG values between 3.85-3.98, it was mainly aimed to reduce the tailing SG values below 2.80, which is suitable for efficient flotation. Reagent-collector selection and amount, the effect of depressant and its amount, the solid ratio in pulp, frother, and conditioning times were examined.

Flotation experiments were carried out with a Denver-type Unal brand laboratory scale flotation device, 2.5 L scaled cells were used for 750 g sample and worked at a constant 5 L/min air rate at 950 rpm stirring speed. Specific gravity measurements of the samples were made using a Le Chatelier flask as specified in the API 13A standard and repeat SG measurements were made using a helium gas pycnometer.

In the experiments on slurry tailings, a sulphonic-based anionic collector was chosen as the most effective collector. In the literature studies, since the products obtained by using Oleate-type collectors cause various problems in the drilling industry, so it has been evaluated that the collector used in the thesis will not pose a problem for use in the drilling industry. As the amount of collectors increases, the presence of barite in the tailing decrease, but the SG value of concentrate also decreases. For this reason, the most effective collector amount was chosen as 200 gr/ton. In addition to the amount of collectors, the effect of using sodium silicate as a depressant was observed and as the amount of depressants increased, the SG value of tailing could be reduced to 2.74. By enriching the slime tailings, SG 4.20-4.26 concentrate suitable for drilling and industrial brake lining industry could be produced.

In the experiments on barite pre-concentrate, as the amount of collectors increased, the SG value of tailings decreased, but as the flotation concentrate amount increased, the SG value of concentrate decreased. Contrary to the flotation of slurry tailings, it was observed that the increase in the amount of Sodium Silicate as a depressant did not cause a significant effect on the SG value of tailing. In addition, it was seen that the change in the condition and flotation solid ratio did not have a significant effect, but it was determined that it would be more appropriate to work at a 25-30% solid ratio in terms of the flotation circuit design. It has been determined that more repeated experiments are required in order to clearly determine the effect of the change in the collector conditioning time on the products, when the frother is used, more material is transferred to the frother zone, and the concentrate is contaminated. Since the collector itself has a frothing feature, it is thought that there is no need for a frother. However, it was also stated that new experimental sets should be carried out to determine the effect of different types of frothers and frother amounts on the SG values of concentrate and tailing.

In the experiments on barite pre-concentrate, it was desired to float the silicates with reverse flotation, but it was seen that reverse flotation was not suitable to obtain the

desired SG value in the sinking product. As a result of the studies, the ideal flotation circuit was established. SG 4.40 product was taken as a concentrate and the SG value of tailing was reduced to 2.81.





1. GİRİŞ

Endüstriyel hammaddeler, metalik madenlere oranlara daha düşük fiyatlarda olmasına rağmen, kullanım miktarı açısından çok geniş hacimlere sahiptir. Günlük hayatın birçok yerinde endüstriyel hammaddelerin kullanımına rastlanabilir. Bu endüstriyel hammaddelerin içinde, diğerlerine nazaran farklı özellikleriyle ortaya çıkan barit minerali (BaSO_4) bulunmaktadır. Yüksek yoğunluğu, düşük yağ emme özelliği, asit ve alkalilere direnci ve x-ray absorpsiyonu gibi özellikler, barit mineralini diğer endüstriyel hammaddelerden ayıran en önemli özelliklerdir. Barit minerali bu özellikleri sayesinde, petrol sondajlarından medikal sektörüne kadar geniş bir yelpazede kullanım alanı bulmaktadır.

Sondaj endüstrisinde kullanılan barit minerali API (American Petroleum Institute) standartlarına göre belirlenmektedir. Standartlara göre sondajda kullanılan barit API 4.1 ve API 4.2 olarak spesifik graviteye göre sınıflandırılmıştır. Boya, plastik, kauçuk, balata, cam, gibi endüstrilerde kullanılan barit ise mikronize tane boyutlarında olup, yüksek BaSO_4 içeriğine ve yüksek beyazlık değerlerine sahip olmaktadır. Bunun dışında inşaat ve yapı malzemelerinde kullanılan barit -agrega olarak- daha yüksek tane boyutlarında ve daha düşük saflıkta kullanılabilmektedir.

Türkiye, barit ihracatı konusunda dünyada hatırı sayılır bir yer tutmaktadır. Dünyada kullanılan baritin %3,0-3,5'u Türkiye'de üretilmektedir.

Barit mineralleri dünyanın birçok yerinde farklı mineral toplulukları ile bir arada bulunabilmektedir. Bunlar barit-florit, barit-sfalerit-galen gibi cevherleşmelerdir. Cevherleşmelerde gang minerali olarak genelde kalker, kuvars, kil, demir oksitler, kalkışist, grafitli şist, mika şist bulunabilmektedir. Türkiye'de ve özellikle bu tez kapsamında incelenen sahadaki barit cevherleşmeleri ise dünyada hâkim olan cevherleşmenin aksine değerli mineral olarak sadece barit mineralini barındırmaktadır. Buradaki barit mineralinin yan taşları ile arasında bariz bir özgül ağırlık farkı olduğu için, zenginleştirme yöntemi olarak da Jig, Sarsıntılı Masa, MGS gibi ayırıcıların yer aldığı özgül ağırlık farkına göre zenginleştirme yöntemleri kullanılmaktadır. Ancak

mikron düzeyinde tane boyutundaki zenginleştirmelerde bu yöntemlerin çok verimli çalışmaması, atıklarda kaçakların olması, flotasyon yöntemi ile zenginleştirme çalışmaları yapılması gerektiğini göstermektedir.

Bu tez kapsamında Isparta-Konya/Hüyük yöresinden edinilen düşük yoğunluktaki barit şlam atıkları ve yine aynı bölgenin tüvenan cevherinin özel bir işletme tarafından zenginleştirilmesiyle elde edilen ön konsantrenin flotasyon yöntemi ile zenginleştirme olanakları incelenmiştir.



2. GENEL BİLGİLER

2.1. Barit Minerali Hakkında Genel Bilgiler

Barit minerali eski bir madencilik terimi olarak “heavy spar (ağır barit)” anlamında da kullanılmakta olup, latince de “barys” kelimesi “ağır” anlamına gelmektedir ve barit ismi buradan türemiştir (Moen, 1963). Yarı-çözünür tuz tipi bir mineral olan barit minerali, çok geniş yelpazede kullanım alanı bulan, günümüzün en önemli endüstriyel hammaddelerinden biri olup, yine bu sektörler için daha uygun-ucuz alternatifinin olmaması sebebiyle stratejik bir mineraldir. Dünyada bilinen üretim ve rezervleri Çizelge 2.1’de görülebileceği üzere büyüklüğüne göre sırasıyla Çin, Hindistan ve Fas’ta bulunmaktadır (USGS, 2021). Barit Türkiye’de ilk kez Muş dağlarında keşfedilmiştir (URL-1). Türkiye’deki önemli barit yatakları Şarkikaraağaç/Isparta, Hüyük/Konya, Muş-Bitlis havzası, Türkoğlu/Maraş, Gazipaşa/Antalya’dadır. Şekil 2.1’de Türkiye barit yatakları gösterilmektedir (URL-2)

Çizelge 2.1: Dünya barit üretimi ve rezervleri (bin ton) (USGS, 2021).

Ülke	2019 Üretim x10 ³ ton	2019 Üretim %	Rezerv x10 ³ ton
ABD	414	4,7	NA
Çin	2.800	31,6	36.000
Hindistan	2.000	22,5	51.000
İran	202	2,3	100.000
Kazakistan	597	6,7	85.000
Laos	440	5,0	NA
Meksika	384	4,3	NA
Fas	1.100	12,4	NA
Pakistan	110	1,2	40.000
Rusya	160	1,8	12.000
Türkiye	250	2,8	35.000
Diğer	418	4,7	30.000
Toplam	8.870	100,00	390.000



(<http://www.mta.gov.tr>)

Şekil 2.1: Türkiye barit yatakları (URL-2)

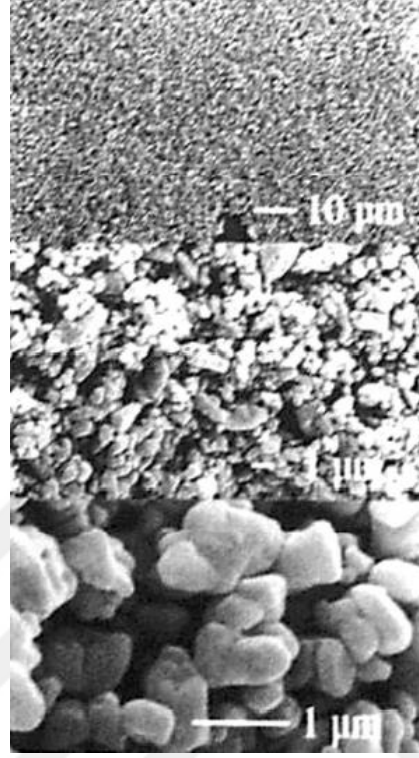
Barit hidrotermal, sedimanter ve metasomatik yataklanmalara sahip olabilir, doğada farklı biçimlerde oluşabilmektedir (Kıran, 2004). Yapılan çalışmalarda Hüyük yöresi barit cevherleşmelerinin de hidrotermal ya da sedimanter kökenli olabileceği ifade edilmektedir (Cengiz, 1997; Elmas, 2005).

Barit minerali- kimyasal formülü $BaSO_4$ olan- kimyasal bileşiminde %65,7 BaO ve %34,3 SO_3 içermektedir. Kimyasal bileşimde kristal yapı içerisinde stronsiyum minerali de gözlemlenmektedir (Kıran, 2004). Stronsiyumun cevherleşmede bulunmasının sebebi, stronsiyum ile baryum elementlerinin yarıçaplarının birbirine uygun olmasından dolayı barit minerali içinde baryumun yerini alması ve kristalde izomorf olarak yerleşmesidir (Cengiz ve Kuşçu, 2002). Fiziksel özellik olarak özgül ağırlığı 4,48-4,50, Mohs sertliği 3-4, ergime noktası 1580 °C'dir. Doğada beyaz, bej, kahverengi, pempe, yeşil renklerinde bulunabilir. Refraktif indeksi 1,64'tür ve ortorombik sistemde kristallenmektedir (Wypych, 2016).

Öne çıkan bu özellikleri dışında, düşük yağ emme özelliği, yüksek UV direnci, kimyasal inertliği, manyetik özelliğinin olmaması ve gamma-x ışını absorpsiyonu gibi özellikleri ile boya ve kaplamalardan medikal uygulamalara kadar çeşitli yerlerde kullanım bulmaktadır (Lekilli, 2002)

Baryum sülfat sentetik olarak da üretilebilmektedir. Sentetik olarak üretilmiş barite Blanc Fixe (Çöktürülmüş Baryum Sülfat) denir. Blanc Fixe düşük kalite doğal baryum sülfat ya da baryum karbonat gibi kaynaklardan, kavurma, liç ve çöktürme yöntemleri

uygulanarak üretilebilir. Sentetik olarak çöktürülen baryum sülfatın ortalama tane boyutu 0,6-0,7 μm mertebelerindedir. Şekil 2.2’de sentetik baryum sülfatın farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri verilmiştir (Wypych, 2016).



Şekil 2.2: Blanc Fixe SEM mikrografileri (Wypych, 2016)

2.2. Barit Mineralinin Kullanım Alanları

Barit minerali, petrol ve gaz sondajlarında, boya, plastik-kauçuk bileşimleri, lastik-balata, cam gibi endüstriler için önemli bir endüstriyel hammaddedir. Halihazırda üretilen baritin %80-85’i petrol sondajları için API kalite olarak kullanılmaktadır.

Doğal barit minerali, pazar koşullarına göre; sondajlık barit ve endüstriyel barit olarak sınıflandırılabilir. Sondajlık barit olarak API standartlarında belirtilen özelliklerde öğütülmüş veya mikronize öğütülmüş barit, endüstriyel barit olarak ise boya, plastik, kauçuk, balata gibi sektörlerde hammadde-dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır.

Barit (BaSO_4), 1920’lerden beri sondaj akışkanları için ağırlaştırıcı olarak kullanılır. Özgül ağırlığının yüksek olması, aşındırıcı olmaması, kimyasal olarak inert olması, kullanım kolaylığı ve fiyatının diğer alternatif malzemelere göre daha ucuz olması sebebiyle sondaj sıvılarında yaygın olarak kullanılır. Sondaj akışkanları, sondaj sırasında sirkülasyonu sağlamak amacıyla kullanılan ve değişik katkı maddeleri içeren

su, organik veya gaz bazlı akışkan sistemleridir. Bu akışkanlar sondaj endüstrisinde genellikle Sondaj Çamuru olarak adlandırılır. (Caenn ve Diğerleri, 2011). Barit minerali, sondaj çamurunun hidrostatik tepkisini arttırarak, sondaj sırasında karşılaşılan yüksek basınç bölgeleri için dengeleyici konumda olmasını sağlar. Barit delme sırasında matkap ucunun hasar görmesini önler ve matkap ucunun soğumasını sağlar (TMMOB Jeoloji Mühendisleri Odası, 2000).

Sondaj çamurunda baritin kullanılması sayesinde formasyon basıncının kontrolü sağlanır, üretim maliyetleri düşürülür (Ba geri ve diğerleri, 2016).

1962 yılında petrol ve gaz endüstrisi tarafından barit kullanımının patenti alınmıştır. Patent, petrol ve gaz sondajı arama ve üretimi için aşındırıcı olmayan bir ağırlaştırıcı madde olarak barit kullanımını tanımlamıştır. Sondajda kullanılan üç konili elmas matkap ucu ile kayayı kesmek için su bazlı veya yağ bazlı bir sondaj sıvısında aşağı doğru kuvvet sağladığı ve matkap ucunun ve matkap gövdesinin aşınmasını en aza indirdiği bildirilmiştir. (Miles, 2009)

Son zamanlarda, Amerika Birleşik Devletleri'nde üretilen baritin yüzde 95'i ve dünyadaki baritin yaklaşık yüzde 80'i petrol ve gaz sondajı için ağırlaştırıcı malzeme olarak kullanılmaktadır (Miles, 2009).

Amerikan Petrol Enstitüsü (API), sondaj akışkanlarında barit kullanımı için çeşitli spesifikasyonlar belirlemiştir (Çizelge 2.2).

Çizelge 2.2: API barit standardı

Özellik	Değer
Yoğunluk	En az 4,20 g/mL - 4,10 g/mL
Suda çözünabilir toprak alkali metalleri, kalsiyum cinsinden	En fazla 250 mg/kg
75 µm'den daha büyük kalıntı	Max %3,0
Eş değer küresel çap olarak 6 µm'den daha küçük tanecikler	Max %30,0

Aynı standartta barit içindeki mineral safsızlıklara da yer verilmiştir. Alçı taşı, siderit, dolomit ve pirotit gibi safsızlıklar sondaj akışkanlarının performansını düşürebilmektedir (TS EN ISO 13500). Bunun dışında barit içerisindeki civa, kadmiyum ve kurşun gibi bazı ağır metallerin de belli bir limit değerinin altında olması

istenir. Bu değerler civa için maksimum 1 ppm, kadmiyum için 3 ppm, kurşun için 1000 ppm'dir.

Sondaj çamurunda kullanılan barit yukarıda belirtilen API standartlarına gore olmalıdır. Ancak son yıllarda, API Barit standartlarından farklı olarak, farklı tip bazı sondajlarda mikronize barit de kullanılmaktadır.

Endüstriyel barit sınıfında ise boya ve kaplamalarda kullanılan baritler ortalama tane boyutu olarak 1 mikrondan 15 mikrona kadar değişebilmektedir. Beyazlık-parlaklık değerleri ise DIN 53163 standardına gore Y değeri olarak 80-97 arasında olabilmektedir. Üretilen boyanın sınıfına ve cinsine bağlı olarak kullanılan baritin tane boyutu ve renk değerleri değişebilmektedir (URL-3).

Barit, boya ve kaplama sektöründe, yüksek parlaklık ve beyazlık, düşük yağ emme, asit ve alkalilere direnci, yüksek UV ve ovma direnci ve inert olması gibi özellikleri sayesinde endüstriyel/otomotiv boyalarında, toz boya uygulamalarında, dekoratif boyalarda ve yol çizgi boyalarında astar veya son kat uygulamalarda kullanılır (Cuillo ve McGonigle, 1996).

Baritin düşük yağ emme özelliği, boyada reolojik özellikleri bozmadan yüksek dozajlı yüklemeleri mümkün kılar. Bu kullanım sayesinde astarlarda pürüzsüz, gözeneksiz yüzeyler elde edilir ve bu yüzeyler son kat uygulamaları için ideal parlaklık sağlar ve boyanın akış özelliklerini, yüzey sertliğini ve renk stabilitesini iyileştirir (Cuillo ve McGonigle, 1996). Barit bu özellikleri sayesinde su bazlı ve yağ bazlı dış cephe-alan boyalarında, boyaya çeşitli hava koşullarına dayanıklılık kazandırır.

Endüstriyel baritin bir diğer kullanım alanı plastik ve kauçuk bileşimleridir. Barit düşük bağlayıcı ihtiyacı, düşük yağ emme özelliği ve reolojik özellikleri iyileştirmesi sebebiyle otomobil parçaları, PVC ürünleri gibi alanlarda kullanılan polimerlere iyileştirici özellikler sağlar. Kauçuk, sentetik termoplastik ve lateks formunda olan poliüretanlarda da barit yüksek yoğunluğu sayesinde sıklıkla kullanılır. Barit, yüksek yoğunluğun gerektiği, suda batması gereken plastiklerde de tercih edilen dolgu malzemesidir (Hawley, 1996).

Ayrıca, ses izolasyonun gerektiği otomotiv endüstrisi, polipropilen ve polietilenden üretilen sessiz boru ve atık su sistemleri ve poliüretan levhalarda da barit kullanılmaktadır. Bir madde içindeki sesin hızı, sesin yarattığı basınç değişimine ve malzemenin yoğunluğuna bağlıdır; malzemenin yoğunluğu ile ise ters orantılıdır.

Yoğunluk ne kadar yüksekse sesin hızındaki azalma o kadar fazla, dolayısıyla malzemenin sesi sönümleme kapasitesi o kadar yüksek olur. Barit yüksek yoğunluğu sayesinde ses izolasyonu gereken plastik uygulamalarında sıklıkla kullanılır (URL-3).

Barit yine yüksek yoğunluğu, inert olması ve yüksek ısıya dayanımı sayesinde sürtünme elemanlarında da sıklıkla kullanılır. Başlıca sürtünme elemanları debriyaj diskleri, fren balataları ve fren pabuçlarıdır. Debriyaj diskleri düşük sıcaklıklarda (<200°C) çalışır. Ancak sürtünme sebebiyle kinetik enerjiyi ısı enerjisine dönüştüren fren balataları ve özellikle fren pabuçları çok yüksek sıcaklıklarda (>400°C) çalışabilirler. Sürtünme elemanları organik bağlayıcılar, aşındırıcılar, yağlayıcılar, elyaflar ve dolgu maddeleri karışımından oluşmaktadır. Fren veya debriyaj balataları imalinde kullanılan barit miktarı endüstriyel makineler ve salon arabaları gibi son kullanım yerine göre ağırlık olarak %10-40 arasında değişmektedir (Lekilli, 2002). Tipik sürtünme elemanları ve özellikleri Çizelge 2.3'te verilmiştir.

Çizelge 2.3: Tipik sürtünme elemanı formülasyonu (Lekilli, 2002)

Hammadde	Örnek	Özellikler
Organik bağlayıcı	Fenolik reçine	Düşük sıcaklıklarda sürtünme kontrolü, fiziksel özelliklerin kontrolü
Aşındırıcılar	Zirkonyum silikat Alüminyum silikat	Yüksek sıcaklıklarda sürtünme artışı, sürtünme stabilitesi (disk aşınması)
Yağlayıcılar	Grafit Kok Kömür Pirinç Kalay Bakır	Aşınma miktarında azalma (Termal iletkenliğin artmasıyla sürtünme seviyesinde düşüş)
Elyaflar	Selüloz Çelik Pirinç Cam Kalsiyum alüminosilikat	Termal şok direnci sağlama
Dolgu maddeleri	Barit Antimuan trisülfid	Maliyet azaltıcı, mukavemet arttırıcı etki

Barit cam imalinde de kullanılmaktadır. Belirli cam türlerinin üretiminde baritin temel işlevleri, eriyiği homojen hale getirmek ve bitmiş cam eşyalara daha fazla parlaklık ve berraklık kazandırmaktır (Kyle, 1994).

Yiyecek veya ilaç kaplarında kullanılan bazı alüminosilikat cam şişe bardaklarına parlaklığı veya artırmak için barit dolgusu girilir. Baritin sülfat içeriği, cam üretiminde rafinasyon işlemine yardımcı olmak için kullanılabilir (Mooney, 1996)

Barit metal bakır üretiminde, bakır potalarda da kullanılmaktadır. Barit yüksek yanma noktasına sahip olduğundan ve suda tam çözünmediğinden bakır anot levhaların dökümünde kaplama malzemesi olarak kullanılır. Anot plakaları bakır kalıplara dökülür, eriyik bakır ve katı bakır kalıbın temasını önlemek için kalıp yüzeyinde kaplama malzemesi olarak su içinde bir mikronize barit çözeltisi kullanılır. Böylece eriyik bakır, bir anot levhası şeklinde katılaştığında kalıbindan kolaylıkla ayrılabilir (Wenzl, 2008)

Barit yüksek yoğunluğu nedeniyle ağır beton üretiminde de önemli miktarda kullanım bulur. Beton uygulamalarında, standart bir karışıma göre daha düşük hidratasyon ısısı üreterek basınç dayanımını artırır, kayma ve devrilmelere karşı emniyet sağlar (Özturan, 2013)

Ağır beton, etüv kurusu durumundaki yoğunluğu 2600 kg/m^3 'ten büyük olan betonlar olarak tanımlanmaktadır (TS EN 206:2013+A1,2017). Ağır betonlar, sığınak yapıları, askeri mühimmat depoları, köprü ayakları, reaktör siloları gibi yerlerde sıklıkla kullanılır (Gökçe, 2018)

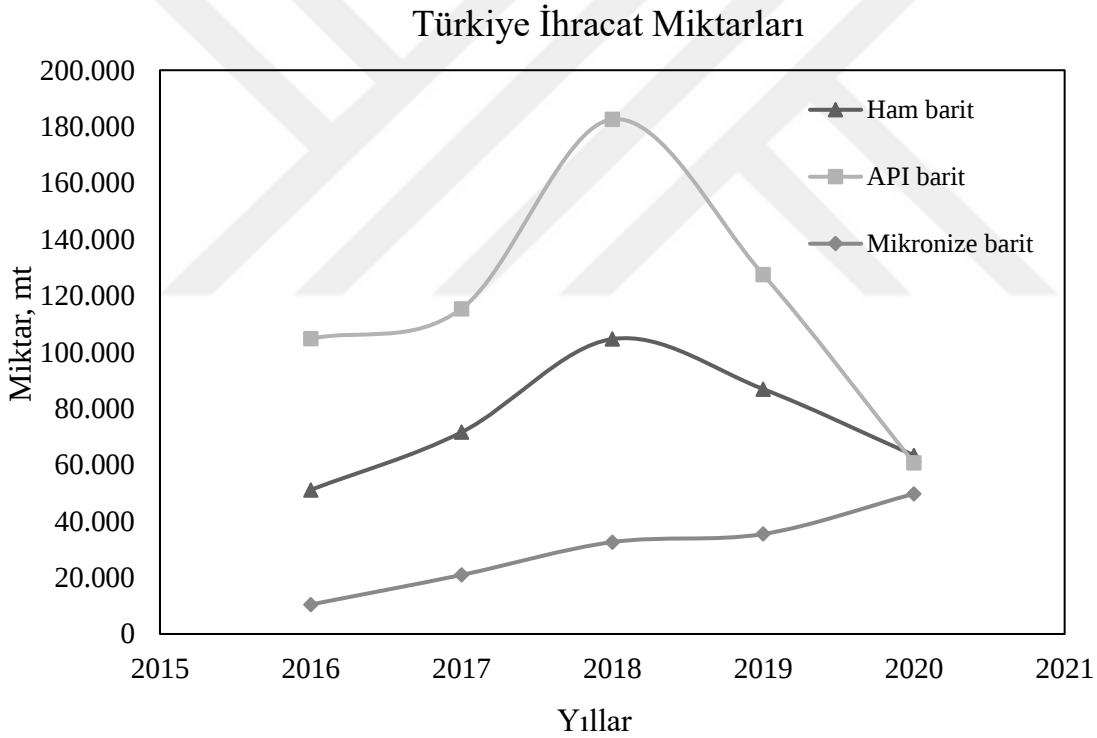
Barit, x-ışını ve gama-ışını emisyonlarını önemli ölçüde engellediği için, hastanelerde, nükleer santrallerde ve üniversitelerin nükleer araştırma merkezlerinde x-ışını ünitelerinin çevresinde radyasyon koruması için üretilen ağır betonlarda agrega olarak kullanılır (USGS, 2021).

2.3. Barit Minerali Dış Ticaret Verileri

Barit minerali ham barit, öğütülmüş (API) barit ve mikronize barit olmak üzere 3 farklı ürün gamında, 3 farklı GTIP numarası üzerinde ticaret verilerine yansımaktadır. Ham baritin GTIP kodu 251110000011, öğütülmüş baritin GTIP kodu 251110000012 ve mikronize baritin GTIP kodu 251110000013'tür. (TUIK Dış Ticaret Verileri, 2021)

2.3.1. Türkiye barit ihracatı

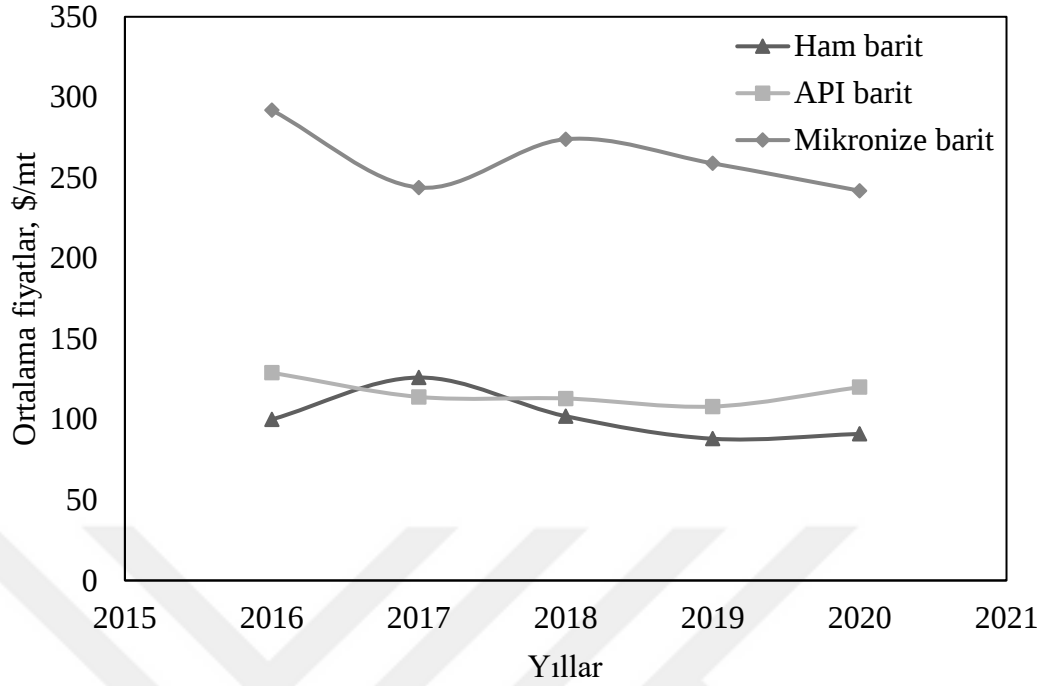
Türkiye barit ihracatı konusunda dünyada önemli bir konumdadır. 2015-2020 yılları arasındaki TUIK verileri incelendiğinde ham barit, API barit ve mikronize barit sınıflarının hepsinin ihracat miktarlarının arttığı görülmektedir. Yıllara göre değerlendirildiğinde özellikle mikronize barit ihracatının lineer bir şekilde arttığı görülebilir. Ham barit ve API baritin ihracat miktarlarının ise sondaj sektöründe değerlendirilmesiyle ilgili olarak – Bölüm 2.3.3’te de incelenmiş olan- petrol fiyatlarıyla doğrudan ilişkili olduğu görülecektir. Mikronize barit ise Sondaj endüstrisinin yanında daha fazlaca boya, plastik, kauçuk, balata gibi farklı endüstrilerde değerlendirilmektedir. Türkiye’nin bu üründe ihracat miktarları her geçen sene artmıştır. Türkiye ihracat miktarları Şekil 2.3’te gösterilmiştir.



Şekil 2.3: Türkiye ihracat miktarları

Türkiye barit ihracatında ortalama fiyatlar ise Şekil 2.4.’te gösterilmiştir. İhracat miktarlarındaki dramatik artış fiyatlara aynı şekilde yansımamıştır.

Türkiye İhracat Ortalama Fiyatlar, FOB

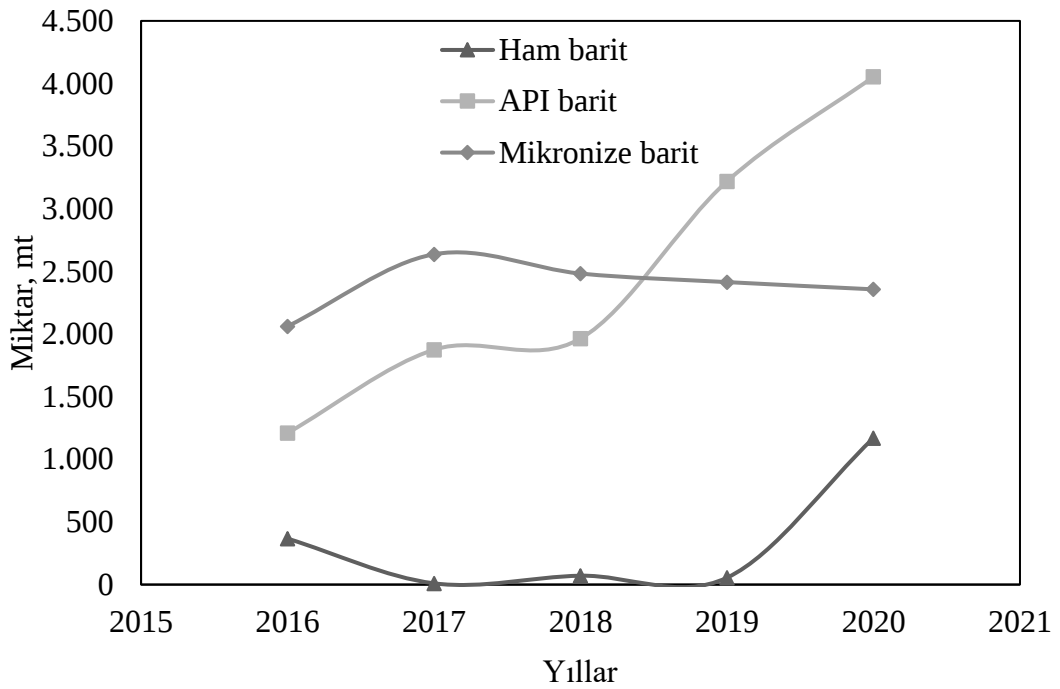


Şekil 2.4: Türkiye ihracat ortalama fiyatları

2.3.2. Türkiye barit ithalatı

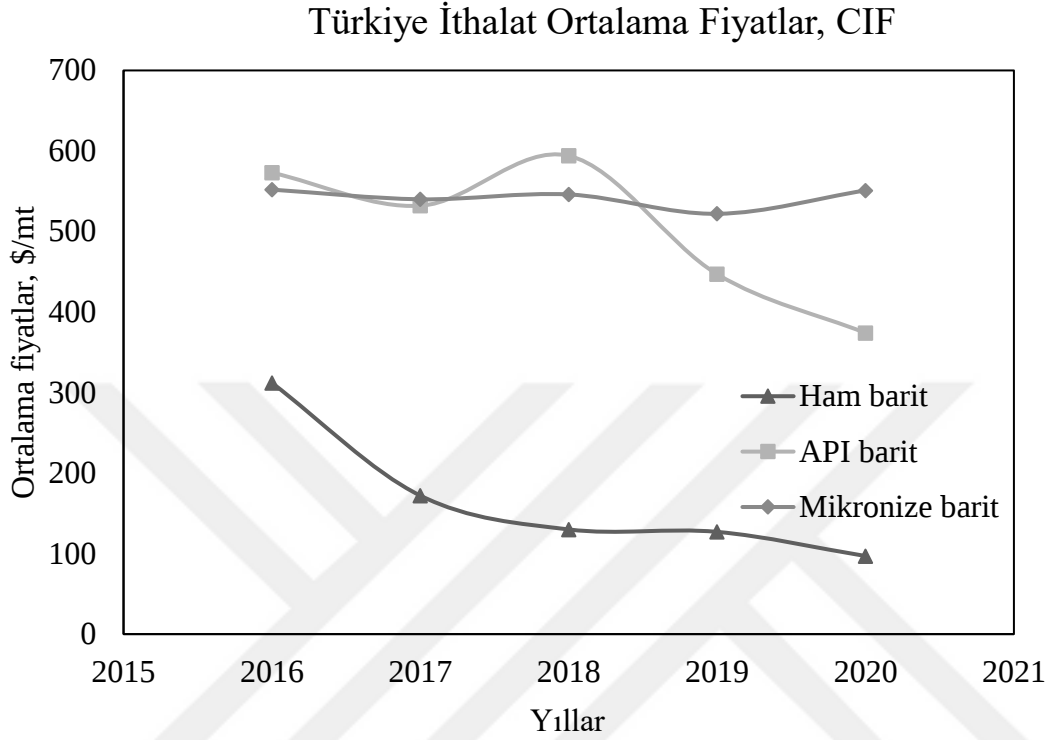
Türkiye ithalat miktarları Şekil 2.5'te gösterilmiştir.

Türkiye İthalat Miktarları



Şekil 2.5: Türkiye ithalat miktarları

Yıllara göre ithalat ortalama fiyatları CIF bazında Şekil 2.6’da gösterilmiştir. İthalat fiyatları CIF bazında olduğu için bu fiyatlara deniz navlunu ve sigortaları da dahil edilmektedir.

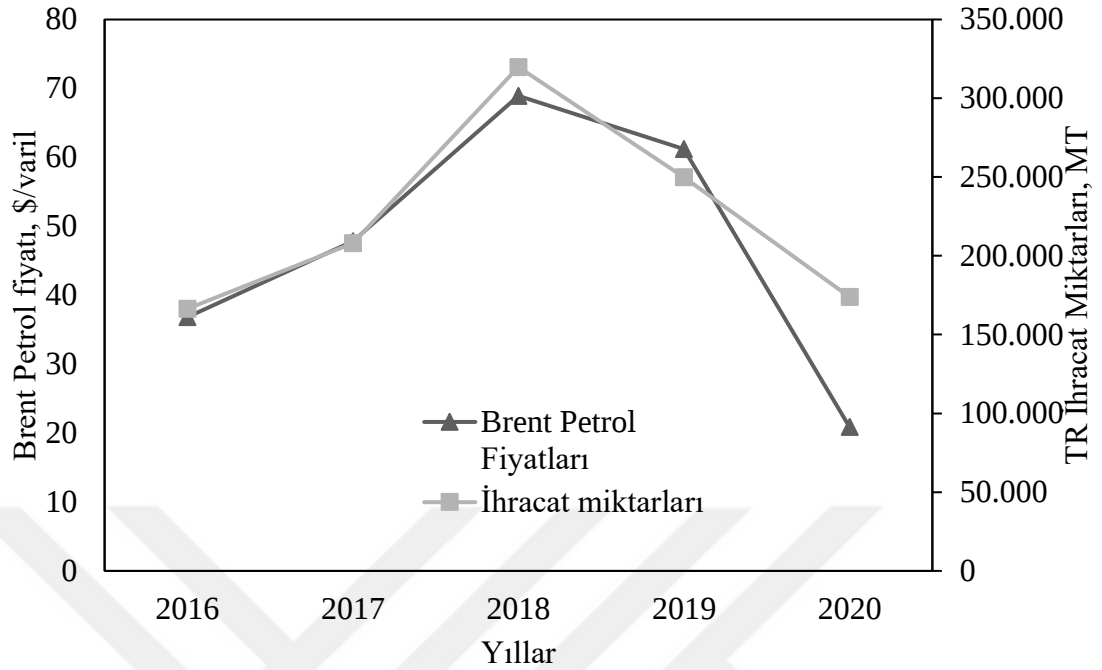


Şekil 2.6: Türkiye ithalat ortalama fiyatları

2.3.3. Brent petrol fiyatları

Brent petrol kuzey denizinde aramaları yapılan ve burada üretilen petroldür. Brent petrol fiyatları Şekil 2.7’de verilmiştir. Buna karşılık Türkiye’nin yıllar bazında toplam barit ihracat miktarları da aynı grafikte gösterilmiştir. Barit mineralinin %80-85’i petrol sondajlarında kullanılmaktadır. Petrol fiyatlarının değişmesi petrol aramalarını yani yapılan sondajları ve de bu alanda kullanılan barit mineralinin ticaretini de doğrudan etkilemektedir. Özellikle petrol fiyatlarının artış gösterdiği 2018 yılında – ki 2017 yılına oranla yaklaşık 1,5 kat artmıştır- Türkiye’nin barit ihracatı da en yüksek miktarlarına ulaşmıştır. Devam eden yıllarda petrol fiyatlarının azalmasıyla Türkiye’nin barit ihracatında da azalmalar meydana gelmiştir.

Brent Petrol Fiyatları v İhracat Miktarları



Şekil 2.7: Brent petrol fiyatları (URL-4)

Türkiye'nin barit minerali dış ticaret verileri incelendiğinde, yerli üreticilerin iç piyasanın talebini karşıladığı ve dünyanın birçok yerine ihracat yapıldığı görülmektedir. Ülkemiz barit minerali konusunda dışa bağımlı olmayıp, diğer ülkelere ihracat yapılan bir ülkedir. Türkiye'deki barit üretimi dünyada yapılan üretiminin %3,0-3,5 civarına tekabül etmektedir. Bu nedenle barit ülkemiz için stratejik bir mineral olarak değerlendirilebilir.

2.4. Barit Minerali Üretim ve Zenginleştirme Yöntemleri

Barit mineralinin kullanıldığı alanlar ağırlıklı olarak sondaj endüstrisi ve boya, plastik, balata gibi endüstrilerdir. Sondaj endüstrisinin gereksinimlerini karşılamak için API standartlarında baritin spesifik gravitesi 4.10-4.20 ve tane boyutu da 75 mikron elek üstü bakiyesi maksimum %3 ve 6 mikron altı maksimum %30 olarak belirtilmiştir. Baritin spesifik gravite (SG) değeri uygunsa ocaktan çıkartıldığı gibi kırma-eleme-kuru öğütme-havalı separasyon işlemleriyle bu gereksinime uygun olacak şekilde üretilir. Diğer endüstrilerde de benzer mantıkla, uygun tane boyutu ve renk değerleri olduğu müddetçe aynı prosesle elde edilir. Ancak her geçen yıl bu gereksinimlere

uygun tüvenan cevher gittikçe azalmakta ve cevher hazırlama-zenginleştirme işlemlerine tabi tutmak mecburiyeti olmaktadır.

Barit minerali için zenginleştirme yöntemleri, cevherleşmeye, barit ve gang minerallerin özelliklerine (safsızlıklar, spesifik gravite ve manyetik özellikler) ve serbestleşme tane boyutuna bağlıdır. Demir oksitler majör gang minerali olduğunda veya barit yapısında yüksek bir demir konsantrasyonu olduğunda manyetik ayırma kullanılabilir. Barit ve gang minerallerinin (silikatlar ve kalsit gibi) spesifik gravitesi arasında yüksek bir fark olduğunda, jig, sarsıntılı masa, spiral, MGS cihazları gibi gravite farkına dayanan zenginleştirme sistemleri kullanılır. Cevherin serbestleşme derecesine göre gravite ile zenginleştirme ünitesi seçilir. Serbestleşmenin çok ince olduğu boyutlarda ise flotasyon yöntemi kullanılır (Molaei ve diğerleri, 2017)

Gravite esasına dayanan zenginleştirme yöntemleri, su veya hava gibi direnç sağlayan viskoz ortamlarda, farklı özgül ağırlıktaki minerallerin, yerçekimine ve bir veya daha fazla kuvvete tepki olarak relatif hareketleriyle ayrılması esasına dayanır (Wills, 2016)

Etkili bir ayırma için değerli mineral ve gang minerali arasında belirgin bir yoğunluk farkının bulunması şarttır. Olası ayırma türü hakkındaki fikir, Taggart konsantrasyon kriterinden ($\Delta\rho$) elde edilebilir (Formül: 2.1)

$$\Delta\rho = \frac{\sigma_{ağır} - \sigma_{ortam}}{\sigma_{hafif} - \sigma_{ortam}} \quad (2.1)$$

Burada;

$\Delta\rho$: Konsantrasyon kriteri

σ_{hafif} : Hafif mineralin özgül ağırlığı

$\sigma_{ağır}$: Ağır mineralin özgül ağırlığı

σ_{ortam} : Zenginleştirme ortamının özgül ağırlığı

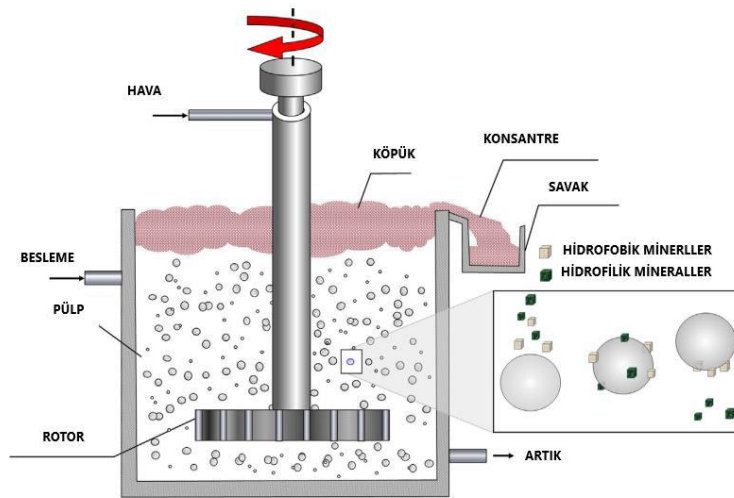
Çizelge 2.4.'te konsantrasyon kriterine bağlı olarak gravite ile zenginleştirmenin mümkün olup olmadığı, mümkünse hangi tane boyutlarına kadar gravite ile zenginleştirme yapılabileceği verilmiştir.

Çizelge 2.4: Konsantrasyon Kriterine bağlı olarak zenginleştirme (Wills, 2016)

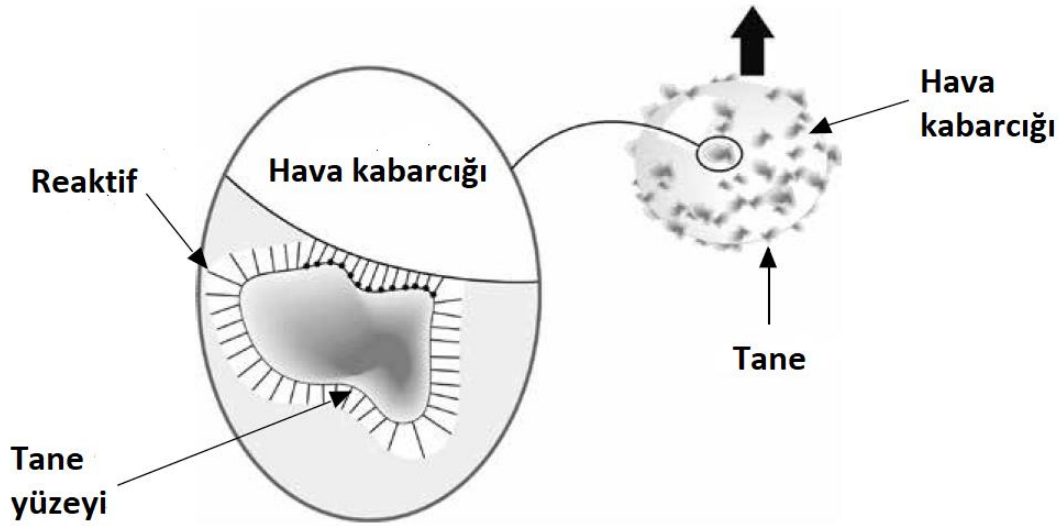
Konsantrasyon Kriteri	Ayırma	Uygun tane boyutu
2,5	Nispeten kolay	75 μ m'a kadar
1,75-2,5	Mümkün	150 μ m'a kadar
1,5-1,75	Zor	1,7 mm'ye kadar
1,25-1,5	Çok zor	
<1,25	Mümkün değil	

Gravite zenginleştirmesinin mümkün ya da verimli olmadığı cevherlerde genellikle flotasyon yöntemi uygulanır.

Flotasyon yöntemi; minerallerin doğal yüzey özelliklerini kullanarak ya da çeşitli reaktifler kullanılarak yüzey özelliklerinin değiştirilmesi vasıtasıyla, değerli mineral ve gang mineral arasındaki yüzey özelliği farkından yararlanarak gerçekleştirilen zenginleştirme yöntemidir (Atak, 2017). Taneler bu yüzey özellikleri ve reaktif etkileşimi sayesinde hidrofobikleştirildiğinde kolayca hava kabarcığına yapışabilir ve yüzerek köpük zonu oluşturabilir. Flotasyon sistemi katı, sıvı ve hava olmak üzere 3 fazı ve kimyasal ve fiziksel değişkenlerin etkileşimini bir arada içerir. Kimyasal değişkenler hidrofobiklik ve hidrofiliklik arası geçişi kontrol etmeyi, fiziksel değişkenler ise cevherin tane boyutu, serbestleşme derecesi ve flotasyon cihazından gelen hava miktarı ve hava kabarcığı boyutunu içerir. Temel mekanizma, değerli mineralin hava kabarcığına bağlanmasıdır ancak değerli mineral ile gang minerali arasındaki ayırma etkinliği aynı zamanda tane boyutundan kaynaklı sürüklenme (entrainment) ve fiziksel adsorpsiyon mekanizmasını da içerir. Endüstriyel uygulamalarda, istenmeyen gang mineralin sürüklenmesi yaygın olabilir ve bu nedenle tek kademede bir flotasyon işlemi nadirdir. Çoğu zaman, nihai üründe ekonomik olarak kabul edilebilir değerli bir mineral kalitesine ulaşmak için birkaç flotasyon aşaması ("devreler" oluşturmak için) gerekebilir (Wills, 2016). Şekil 2.8'de flotasyon temeline ait çalışma sistematığı, Şekil 2.9'da ise tane-reaktif- hava kabarcığı etkileşimi gösterilmektedir.



Şekil 2.8: Flotasyonun temeli (Wills, 2016)



Şekil 2.9: Tane-reaktif-hava kabarcığı etkileşimi (Metso, 2018)

Barit flotasyonu cevherleşmeye bağlı olarak ters veya direkt flotasyon ile gerçekleştirilebilir. Batan üründe konsantre olarak baritin alındığı ve baz metal sülfürlerin veya piritin yüzdürülerek uzaklaştırıldığı flotasyon, ters flotasyon olarak adlandırılırken, baritin florit, silikatlar ve nadir toprak oksitleri (NTO) içeren cevherlerden kazanıldığı flotasyon direkt flotasyon olarak adlandırılır (Bulatovic, 2015).

Baritin kuvars, florit ve karbonatlardan selektif flotasyonunda, toplayıcı olarak alkilsülfonatlar kullanılmıştır. Az miktarda baryum klorür ilavesinin baritin flotasyonunu aktive edip artırabileceği gözlenmiş ve Baritin farklı gang minerallerinden etkin bir şekilde ayrılması için pülpün pH'sının önemi çeşitli yazarlar tarafından tartışılmıştır (Raju ve diğ, 2005)

Yapılan çalışmalarda toplayıcı olarak yağ asitleri kullanılırken alkali pH'da (>9.0) baritin daha iyi yüzdüğü gözlenmiştir. Tall yağı (talol), tanik asit, Quebracho ve sodyum silikatın, kuvars-barit karışımlarından bariti yüzdürmek için bastırıcı-dağıtıcı olarak kullanılabileceği araştırılmıştır. Sodyum silikatın partiküllerin dağılmasında ve silisin bastırılmasında önemli bir rol oynadığı bulunmuştur. Geçmişteki araştırmacıların çoğu, toplayıcı olarak oleat kullanarak doğrudan flotasyon çalışmaları gerçekleştirmiş (Raju ve Diğ, 2005)

Barit flotasyonu ile ilgili olarak çeşitli araştırmacıların yaptığı çalışmalar, kullanılan kollektör ve bastırıcılar, pH değeri, verim-tenör sonuçları Çizelge 2.5'te verilmiştir (Molaei ve diğ, 2017)

Çizelge 2.5: Barit flotasyonu yapılan çalışmalar (Molaei ve diğ, 2017)

Kollektör	Bastırıcı	pH	Verim	Tenör	Referans
Sodyum oleat 700 g/t	Sodyum silikat 500 g/t	8	80,71	98,21	Zhao ve Diğ. 2014)
Sodyum oleat 800 g/t	Sodyum silikat 500 g/t	8	92,5	91,5	Zhao ve Diğ. (2015)
Oleik asit 800 g/t	Sodyum silikat 2000 g/t	9	88,7	93,24	Raju ve Diğ. (2005)
Palmitik asit 0,01 mol/L	Sodyum silikat	10	85	91,1	Udenko ve Diğ. (2011)
Sodyum oleat 800 g/t	Sodyum silikat 500 g/t	9	91,94	96,32	Wang ve Diğ.(2014)
SDS	Sitrik asit- K dikromat	6	99	97,3	Ciccu ve Diğ. (1987)
Aero 845	Sodyum silikat	9	-	65,9	Harris (1988)
Sülfonat 1000 g/t		6	89,4	95,1	Ciccu ve Diğ. (1987)
Petronat L 1000 g/t		6,5	87,8	93,4	Kecir (2015)
SDS		10	80	99	Slaczka (1987)

Çizelge 2.6’da Barit cevherlerine uygulanan flotasyon çalışmalarında kullanılan modifiye ajanları ve fonksiyonları verilmiştir (Bulatovic, 2015)

Çizelge 2.6: Barit flotasyonunda kullanılan reaktifler (Bulatovic, 2015)

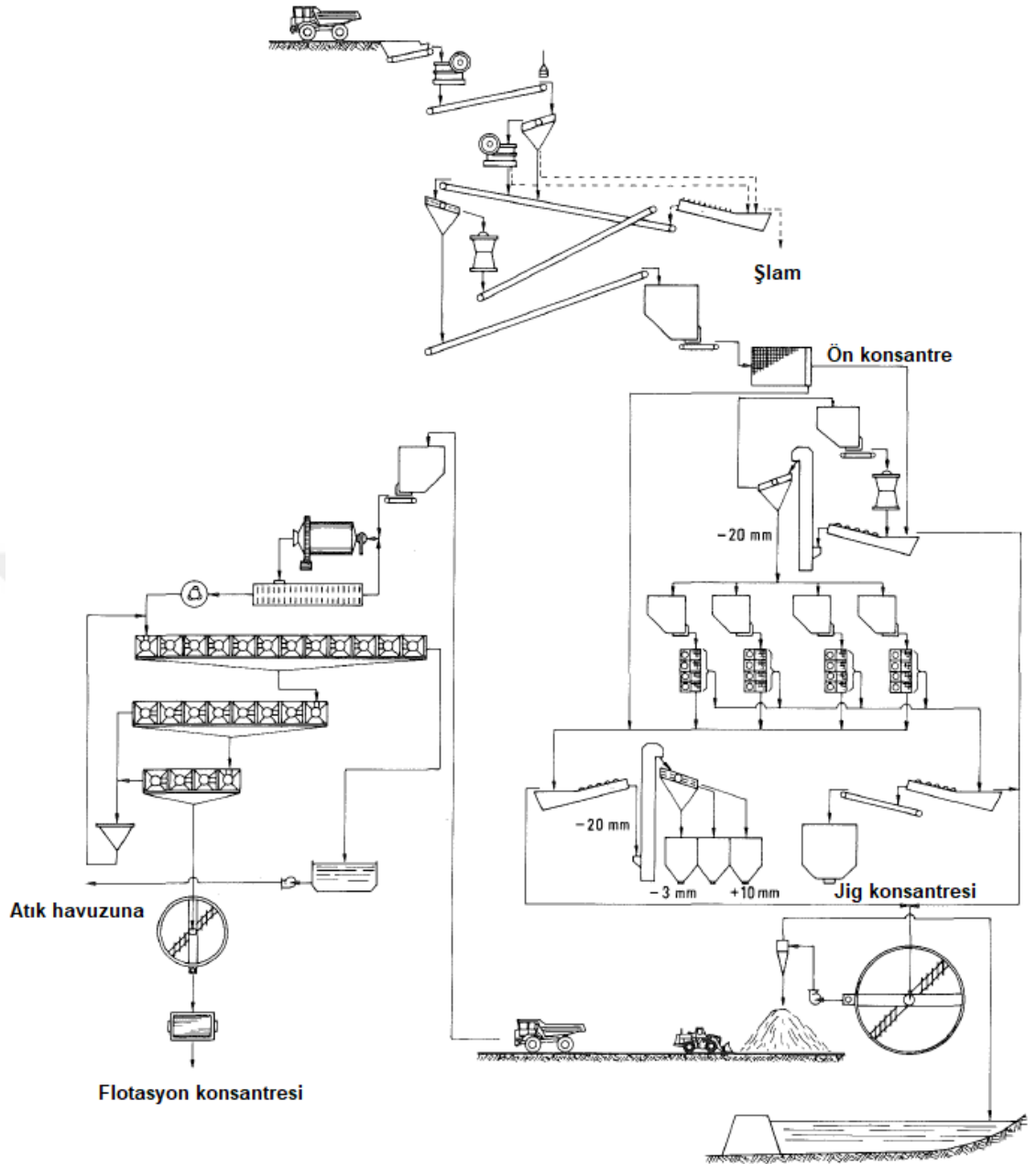
Reaktif	Fonksiyonu
Soda külü (Na_2CO_3)	pH ayarlayıcı, kuvars bastırıcı
Sodyum Silikat (Na_2SiO_3)	Silis bastırıcı, şlam dağıtıcı
Aluminyum Klorit (AlCl_3)	Kalsit bastırıcı
Quebracho	Kalsit bastırıcı
Sitrik asit	Florit bastırıcı
Tanik asit	Kalsit bastırıcı
Okzalik asit	Silis ve demir oksit bastırıcı
Sodyum Florür (NaF)	Barit bastırıcı
Baryum Klorür (BaCl_2)	Barit aktivatörü

Sodyum karbonat, barit flotasyonunda pH’yı 8-10 arasında tutmak için kullanılır. Sodyum silikat ise barit flotasyonunda en önemli reaktiflerden olup hem dispersant hem silikat bastırıcı özellik gösterir, 500-2000 g/t arasında kullanılır. Silisli cevherlerde silisi bastırmak için okzalik asit de kullanılabilir. Yapıdaki kalsiti bastırmak için maksimum 300 g/t alüminyum klorür ve 400 g/t Quebracho ve tanik asit kullanılabilir. Bu dozajların üstüne çıkılması barit flotasyonunda negatif etkiler yaratabilmektedir (Bulatovic, 2015).

Lu ve diğerleri (2020), yaptıkları bir çalışmada barit flotasyonunda kollektör olarak bir anyonik surfaktan olan Potasyum Lauril Fosfat ($\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{PK}$) kullanmışlardır.

Çalışmada Lauril fosfat ile barit etkileşiminin temas açısı ve zeta potansiyel ölçümleri yapılmış ve devamında flotasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda lauril fosfatın 1×10^{-5} M gibi düşük bir dozajda tüm pH aralıklarında barit yüzeyine adsorbe edilebildiği ve %95 barit flotasyon verimi sağladığı görülmektedir. Lauril fosfat, baritin florit veya apatitten ayrılmasında potansiyel bir toplayıcı olabileceği ve baritin florit, apatit ve bastnazitten doğrudan/ters yüzdürülmesinde lauril fosfatın seçiciliğini daha fazla değerlendirmek için daha fazla araştırma çabasına ihtiyaç olduğu ve spesifik olarak da bastırıcı kullanmak gerektiği belirtilmiştir.

Bazı cevher örneklerinde ise gravite ve flotasyon ile zenginleştirmenin birlikte yer aldığı görülmektedir. Bu duruma örnek olarak Sardinia/İtalya'daki Barega Barit tesisinin proses akım şeması Şekil 2.10'de verilmiştir. Tesis 3 ana bölümden oluşmaktadır. Beslenen tüvenan cevher 3 kademe kırma devresiyle 600 mm'den 20 mm'e kadar kırılmaktadır. 20 mm altında 2 kademe jig devresiyle iri boyutta jig konsantresi üretilip, jig ünitelerinin spiral klasifikatör taşanları –ince fraksiyon-kıvamlaştırılarak flotasyon devresine beslenmektedir. Flotasyon devresi; 12 hücreli kaba flotasyon, 8 ve 4 hücreli 2 adet temizleme flotasyon ünitelerinden oluşmaktadır. Devrenin atığı doğrudan atık barajına gönderilmektedir (Ciccu ve diğ, 1987).



Şekil 2.10: Barega Barit Tesisi Akım Şeması (Ciccu ve diğ, 1987)



3. MALZEME VE YÖNTEM

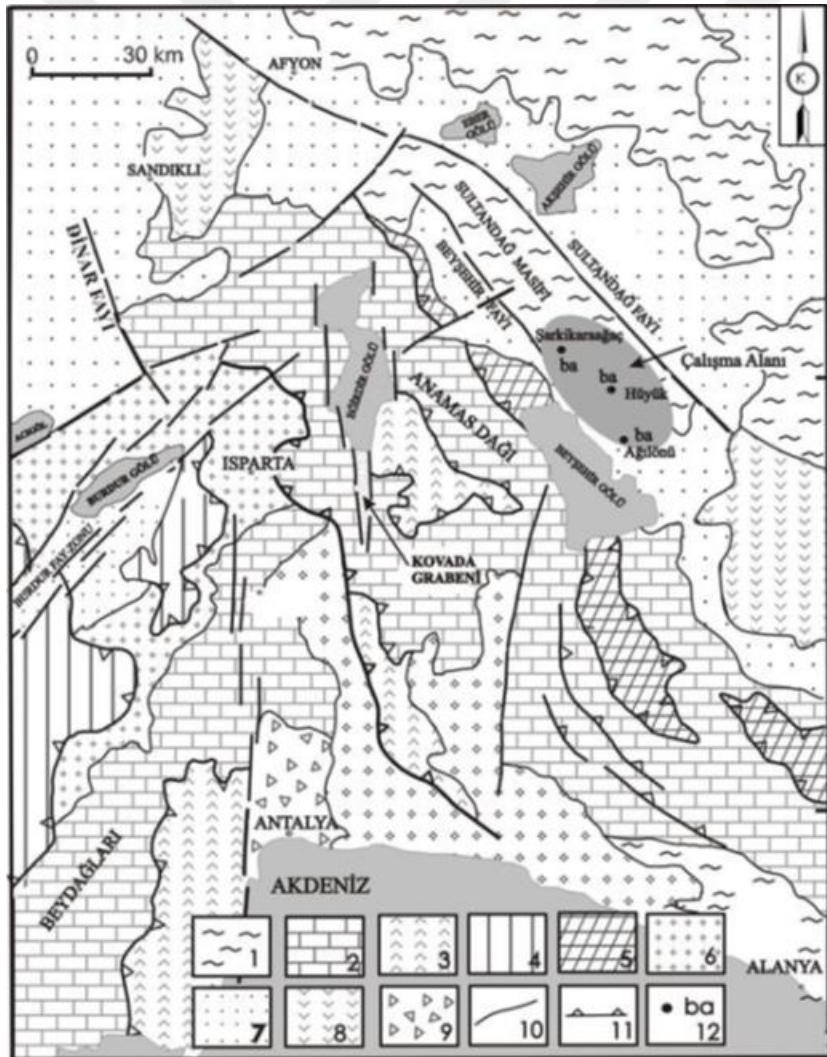
3.1. Malzeme

Deneysel çalışmalarda kullanılan şlam atığı numunesi ADO Madencilik Elek. Üretim. San. Tic. A.Ş.'ye ait tesis yerinden, barit konsantresi numunesi ise BAŞER MADEN San. Tic. A.Ş.'ye ait tesis yerinden temin edilmiştir. Bu iki şirket ve işletmeleri, aynı şirketin iştirakleridir. Şlam atığı numunesi, ADO A.Ş.'ye ait Yıkama-Jig tesisinde bulunan trommel yıkayıcı ve jig ürünlerinin katı sıvı ayrımı için kullanılan spiral klasifikatörlerin taşan ürünüdür. ADO A.Ş.'ye ait işletmede yaklaşık 30 senedir biriktirilen ve değerlendirilemeyen, spesifik gravitesi 2.95-3.08 arasında değişen şlam atığı bulunmaktadır ve işletme her geçen gün bu atığı üretmeye devam etmektedir. Başer Maden A.Ş.'ye ait Barit konsantresi olarak belirtilen sarsıntılı masa + MGS konsantresinin seçilmesinin nedeni ise, 100 mikron altı tanelerin bu gravite ayırıcılarında verimli şekilde zenginleştirilememesi ve atıkta barit kaçaklarının bulunmasından kaynaklıdır. Bu nedenle, tesiste sarsıntılı masa + MGS devresinde çıkan atığı kabul edilebilir ($SG: \leq 2.80$) seviyeye indirerek, üretilen konsantrenin SG'sini 3.80 civarlarına çekmek ve gravite tesisi konsantresini bir ön konsantre olarak değerlendirip, nihai konsantreyi flotasyon ile üretmek amaçlanmıştır.

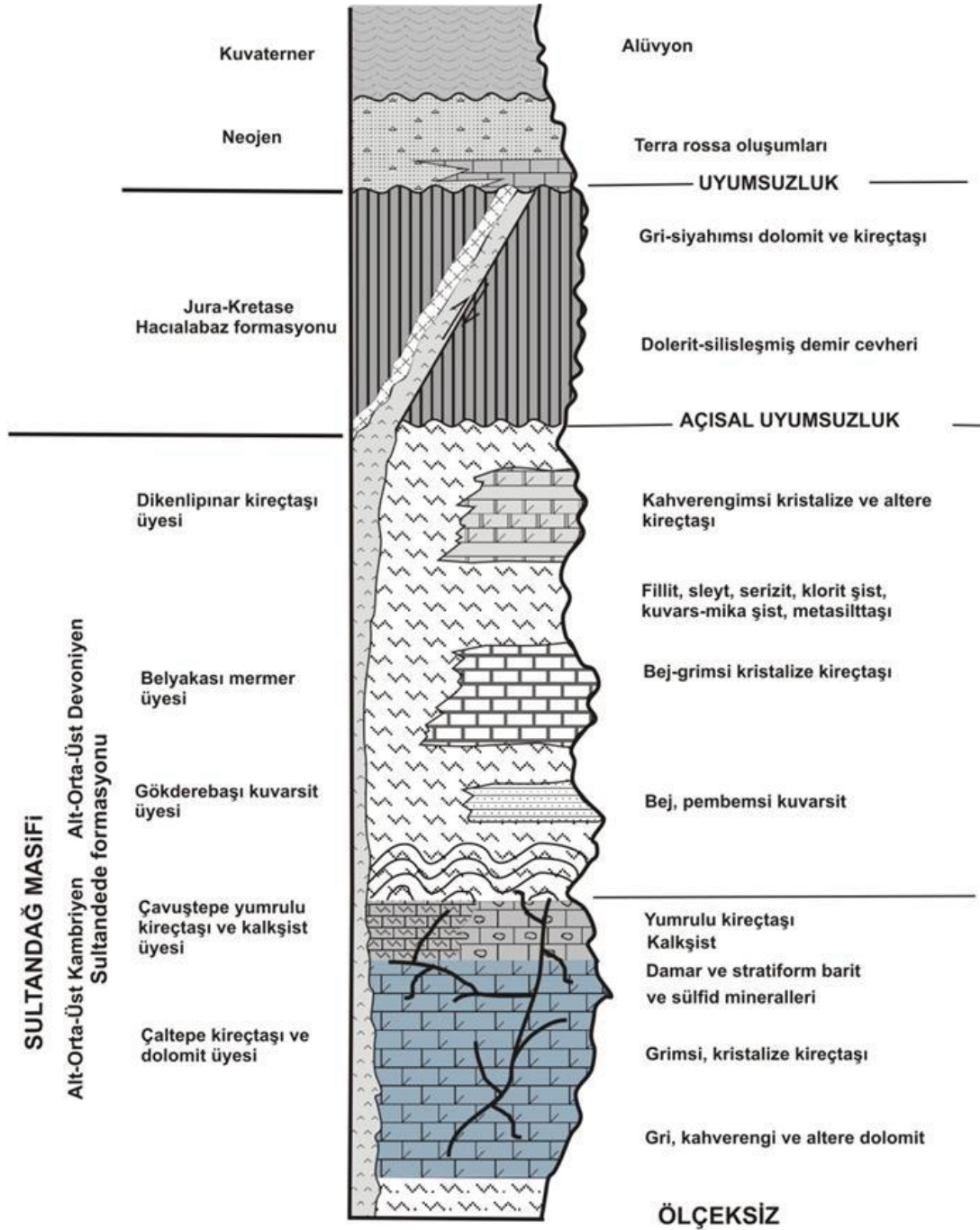
Şekil 3.1, 3.2 ve 3.3'te numunelerin alındığı bölgenin konumu, jeoloji haritası ve stratigrafisi verilmektedir. Bölge, Orta Toroslarda Sultandağlarında yer alan Geyikdağı birliği içerisinde kalan Sultandağ Masifinde bulunmaktadır. Bu masif içerisinde yüzey gösteren kayaçların en alt birimini Kambriyen-Devoniyen yaşlı Sultandede formasyonu ve bu formasyon içerisinde yer alan Çaltepe kireçtaşı ve dolomitik kireçtaşı, Çavuştepe yumrulu kireçtaşı ve kalkışisti, Gökderebaşı kuvarsiti, Belyakası mermeri ve Dikenlipınar kireçtaşından oluşan üyeler oluşturur (Cengiz,1997).



Şekil 3.1: Çalışmalarda kullanılan numunelerin alındığı yer.



Şekil 3.2: Bölgeye ait genel jeolojik harita (Cengiz, 1997).



Şekil 3.3: Sultandağı bölgesinde yer alan jeolojik birimleri gösteren stratigrafik sütun kesit (Cengiz, 1997).

3.2. Yöntem

Çalışmalar ADO Madencilik bünyesinde yer alan flotasyon laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Deneylerde Başer Maden tarafından ön zenginleştirilmesi yapılan Barit konsantresi ve eski Etibank Barit işletmelerinden beri süregelen ADO Madencilik'e ait tesisin şlam atıkları kullanılmıştır. İnce boyutlu şlam atıklarının tane boyutu ölçümleri için Şekil 3.4'te görülen Malvern Mastersizer 3000 HydroEV cihazı

kullanılmıştır. Malzemeler hali hazırda flotasyon boyutlarına uygun olduğu için herhangi bir öğütme işlemi gerçekleştirilmemiştir. Kimyasal analiz ADO Madencilik Antalya laboratuvarında, XRD ve mikroskopik analizler İTÜ Maden Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü'nde gerçekleştirilmiştir. Flotasyon deneyleri Şekil 3.5'te görülen Ünal Mühendislik marka Denver Sub-A tipi flotasyon cihazıyla gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.4: Malvern Mastersizer 3000 HydroEV cihazı



Şekil 3.5: Flotasyon cihazı ve Vakum filtre

Flotasyon deneylerinde pH ayarlayıcı olarak Merck kalite sodyum karbonat, bastırıcı olarak Merck kalite sodyum silikat ve Arkema ve Clariant firmalarından tedarik edilen kollektörler kullanılmıştır.

Flotasyon deneyleri sonunda, Şekil 3.5'te görülen vakum filtre yardımı ile susuzlandırma yapıp, malzemeler etüvde kurutulmuştur. Kurutulan konsantre ve atıktan temsili numuneler alınıp, Şekilde 3.6'de ve 3.7'de görülen Le Chatelier balonu ve gaz piknometresi ile spesifik gravite ölçümleri yapılmıştır. Her iki cihazda bulunan

analiz sonuçlarının birbirleri ile uyumluluğu test edilip, fark değeri minimize edilmiştir. Ölçümlerde analiz sıklığına göre her iki cihaz da kullanılmıştır. Le Chatelier balonu ile yapılan ölçümlerin (**Ek-1**) analiz süresi yaklaşık 2 saattir. Le Chatelier balonuna doldurulan numune yaklaşık 2 saat 32 ± 2 derece sıcaklıktaki havuzda bekletilip, hacim değişimi sabit hale getirildikten sonra okuma yapılmıştır. Gaz piknometresi ise Le Chatelier balonuna kıyasla daha hızlı sonuçlar vermektedir ancak işlem doğruluğunun netleştirilmesi için analizin 5-6 tekrarlı yapılması gerekmiştir.

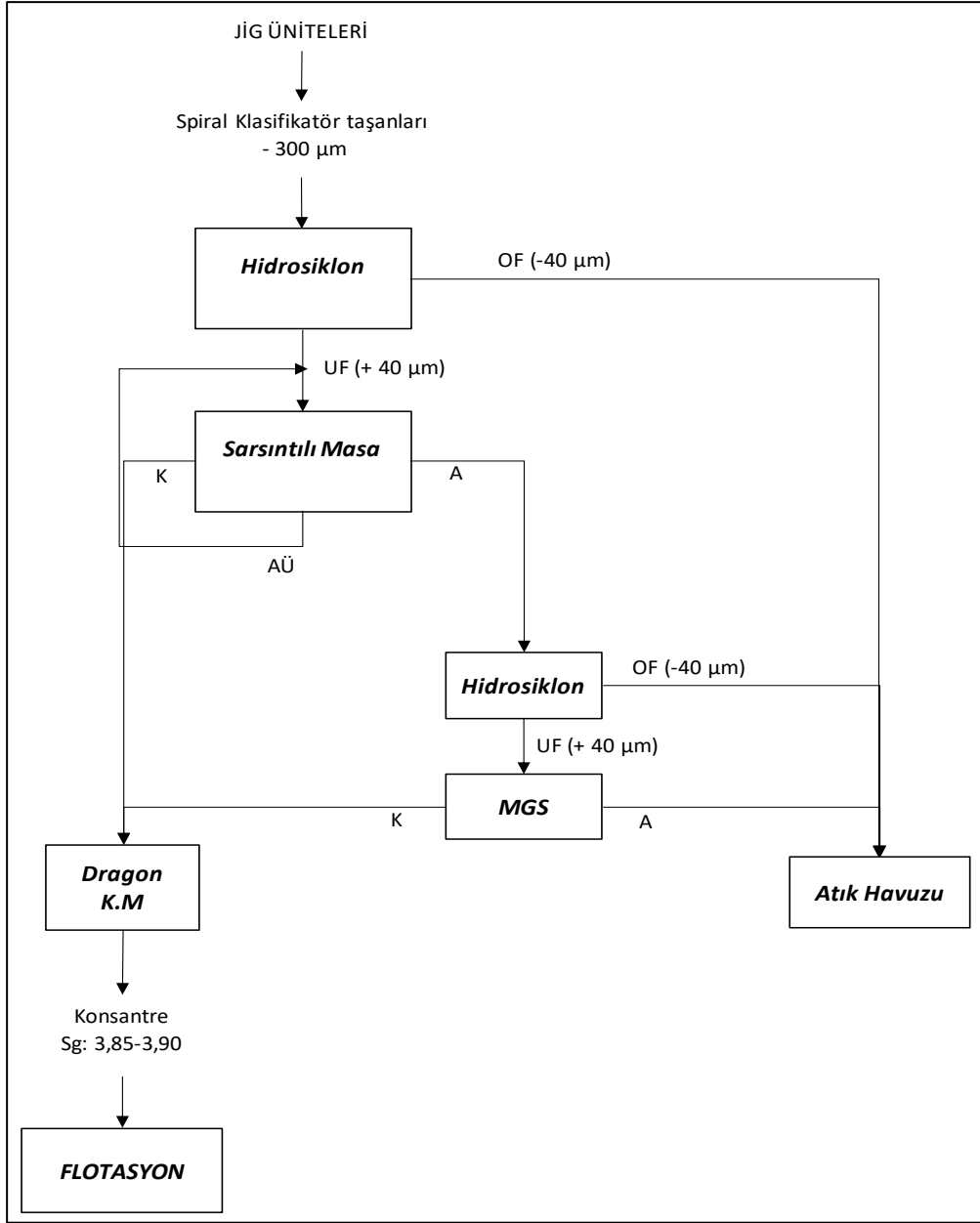


şekil 3.6: Le chatelier Balonu ve Havuzu



şekil 3.7: Gaz piknometresi

Flotasyon testleri yapılan barit konsantresi Başer Maden Zenginleştirme tesisinde şekil 3.8’de verilen proses akım şemasına göre üretilmektedir.



Şekil 3.8: Barit konsantresi proses akım şeması

Normal koşullarda tesiste üretilen barit konsantresi -pazar koşullarına göre- SG'si 4.10 ile 4.25 arasında değişmektedir ancak bu tane boyutunun gravite ile zenginleştirme yöntemleri ile zenginleştirilmesinde, malzemenin çok ince olması nedeniyle bu konsantreyi üretirken çıkan atıkta barit kaçakları olmaktadır. Çalışmanın amacı, tesiste sarsıntılı masa + MGS devresinde çıkan atığı kabul edilebilir ($SG: \leq 2.80$) seviyeye indirerek, -yani ağır ürüne hafif ürün kaçırarak- üretilen konsantreni SG'sini 3.80 civarlarına çekmek ve gravite tesisi konsantresini bir ön konsantre olarak değerlendirip, nihai konsantreyi flotasyon ile üretmek üzerinedir. Bu tane boyutunda hem en efektif zenginleştirme yöntemi flotasyon olduğu için hem de barit mineralinin

çeşitli reaktiflerle kolay yüzdürülebilmesi sebebiyle flotasyon yöntemi zenginleştirme metodu olarak seçilmiştir.

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda analiz değeri olarak spesifik gravite (SG) baz alınmıştır. Bunun nedenleri arasında en önemlisi baritin satış koşullarında ağırlıklı olarak SG'nin baz alınmasıdır. SG'ye göre BaSO₄ tenörü cevherden cevhere değişmekte olup, %BaSO₄ değerini tespit edecek yaş kimyasal analiz yöntemleri de tartışmaya açıktır. API 13K standardına göre, X-ışını esasına dayanan XRF-XRD analizlerinin kristallografik teknikleri, baryum atomlarının güçlü X-ray absorpsiyonu sebebiyle, barit minerali analizinde düzgün çalışmamaktadır. Endüstriyel tecrübeler de bunu göstermektedir. Zaten barit bu güçlü X-ray absorpsiyonu sebebiyle nükleer santraller, x-ray odaları gibi alanlarda kullanım bulmaktadır. Bu nedenle API 13K'da kimyasal analiz olarak klasik yaş metot önerilmektedir.

Ancak yaş metodun kullanıldığı %BaSO₄ analizleri ile ilgili 3 farklı standart-kimyasal analiz yöntemi bulunmaktadır. Bunlar;

- 1) API 13K; Sondajlık barit için BaSO₄ analizi
- 2) TS EN ISO 3262-2; Boyalarda kullanılan barit için BaSO₄ analizi
- 3) TS 5632; Cam imalinde kullanılan barit için BaSO₄ analizi

Bu analizlerin her birinde içeriğinde %90'dan fazla barit olan cevherler için ve standartta belirtilen endüstrilerdeki kullanımı için uygulandığı belirtilmektedir. %90'dan daha az barit içeren cevherlerin tayininde, özellikle şlam atığı gibi gravimetrik yaş metotla yaklaşık %15-25 BaSO₄ bulunan malzemeler için net sonuçlar bulunamamaktadır. Ayrıca cevherleşmede stronsiyumun da bulunması, stronsiyum ile baryum elementlerinin yarı çaplarının birbirine yakın olmasından dolayı barit minerali içinde baryumun yerini alması ve kristalde izomorf olarak yerleşmesi sebebiyle kimyasal analizde net sonuçlara erişilememektedir. API 13K standardında stronsiyum için ayrıca ICP analizi yapmak gerektiği, diğer standartlar da ise stronsiyumun ihmal edilmesi, BaSO₄ içeriğine dahil edilmesi gerektiği belirtilmektedir. Tüm bu sebeplerden kaynaklı yapılan çalışmalarda yöntem olarak SG sonuçları baz alınmıştır. Tenör olarak %BaSO₄ değeri kullanılmadığı için metalik cevherlerdeki gibi tenör-verim değerleri de kullanılmamıştır. SG değerine göre tahmini %BaSO₄ değeri veren çeşitli abaklar (**Ek-2**) mevcuttur ancak SG değeri mineral yapısına-bileşimine göre de değişiklik göstereceğinden bu abaklar kullanılmamış, haliyle bir verim-

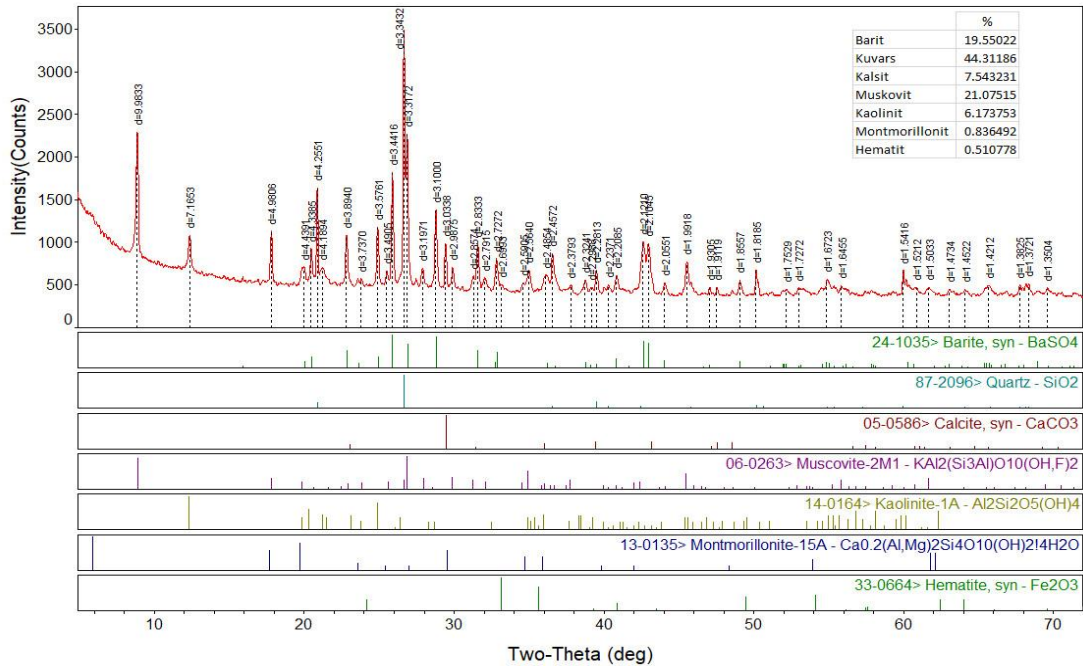
dağılım hesabı yapılmamıştır. Literatürde bulunan geçmiş çalışmalarda yer alan analiz değerleri ve çalışma sonuçları, -Özellikle X-ışını ile yapılan analizler- tartışmaya açıktır. Yukarıda anlatılan gerekçelerle *düşük barit içerikli* malzemelere yapılan yaş kimyasal analiz sonuçları da tartışmaya açık olarak değerlendirilmektedir.



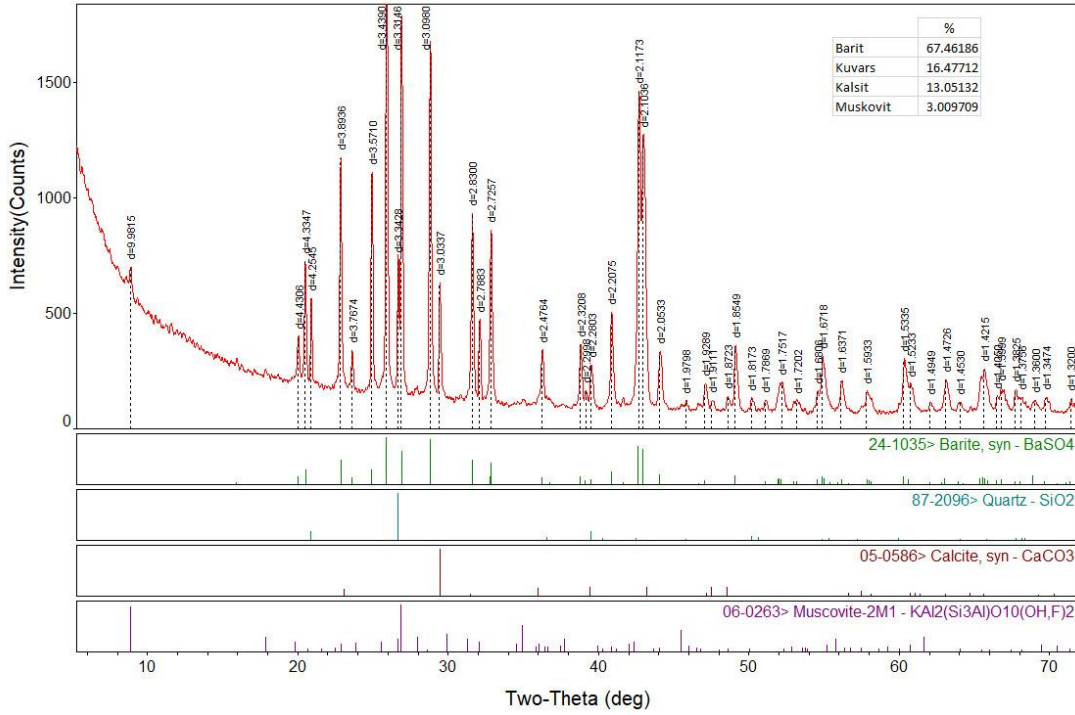
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Malzeme Özelliklerinin Belirlenmesi

Barit konsantresi ve şlam atıklarına İTÜ Maden Fakültesi Jeoloji Mühendisliği laboratuvarlarında parlak kesit-mikrografi ve XRD analizleri yapılmıştır. Şekil 4.1’de şlam atığına, Şekil 4.2’de barit konsantresine ait XRD analiz sonuçları verilmiştir. Analiz sonuçlarına göre “**şlam atığı**” numunesindeki mineral varlığı barit, kuvars, kalsit, muskovit, hematit, kaolinit ve montmorillonit gibi killerdir. “**Barit konsantresi**” numunesindeki mineral varlığı ise barit, kuvars, kalsit ve muskovittir. Analiz sonuçlarına göre tesiste yapılan yıkama-gravite zenginleştirme işlemleriyle killerin atılabildiği görülmektedir. XRD sonuçlarına göre Reitveld yöntemi kullanılarak matematiksel hesaplama ile mineral yüzdesi yaklaşımı yapılmıştır ancak hem Reitveld yönteminin bir yaklaşım olması hem de “Yöntem” kısmında açıklanan, barit mineralinin atomik yapısı gereği X-ışınlarını güçlü absorpsiyonundan kaynaklı XRD sonuçlarını kalitatif olarak değerlendirmenin daha doğru olacağı düşünülmektedir.

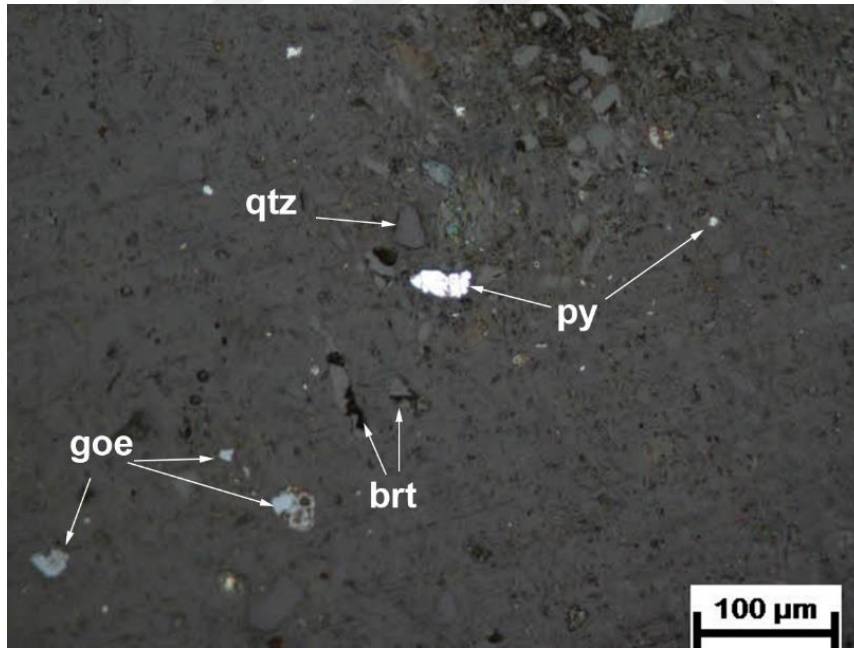


Şekil 4.1: Şlam atığına yapılan XRD analizi sonucu.

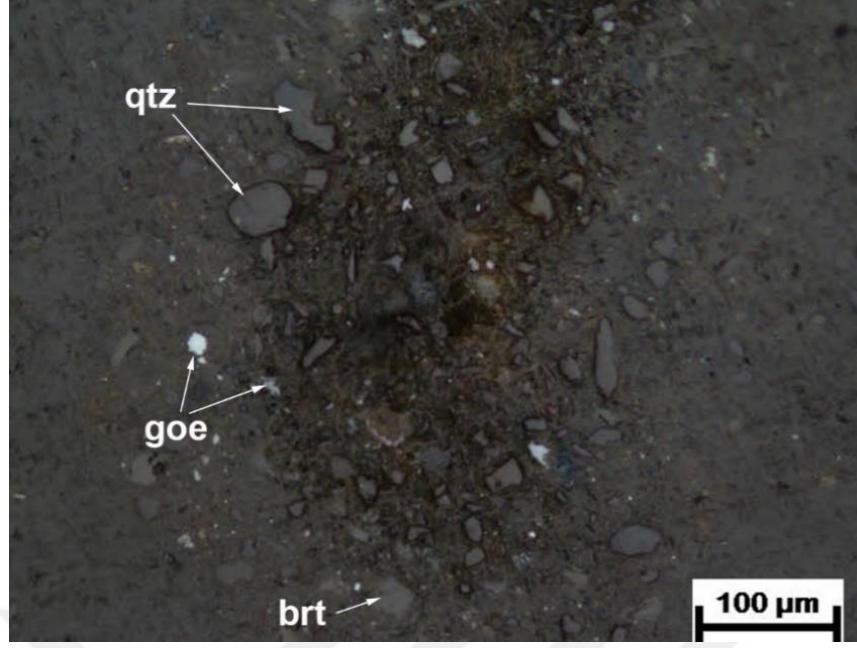


Şekil 4.2: Barit konsantresine yapılan XRD analizi sonucu.

Şekil 4.3 ve 4.4’te “Şlam atığı” numunesi ve Şekil 4.5 ve 4.6’da da “Barit konsantresi” numunesi ait parlak kesit mikrografikleri verilmiştir.

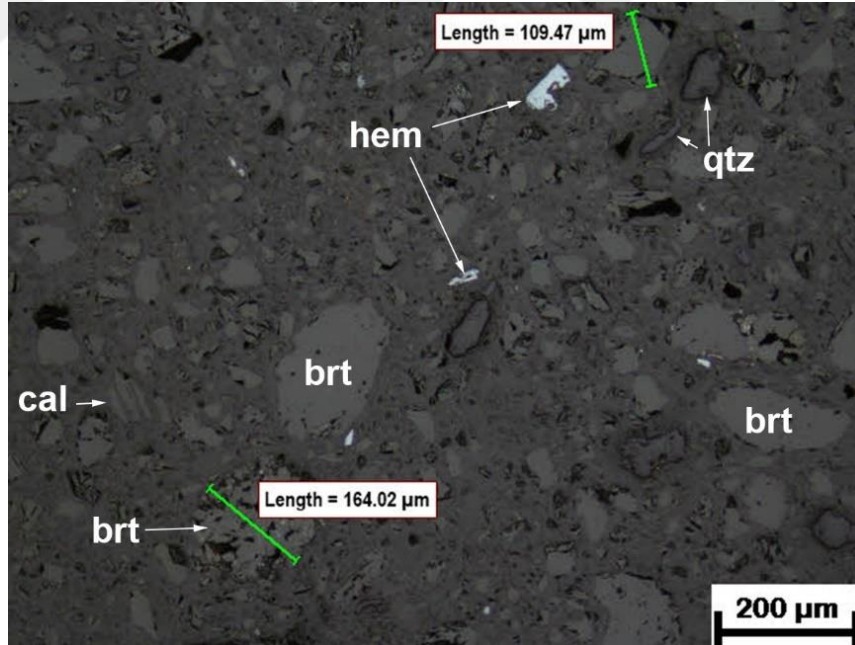


Şekil 4.3: Şlam atığı parlak kesit-1

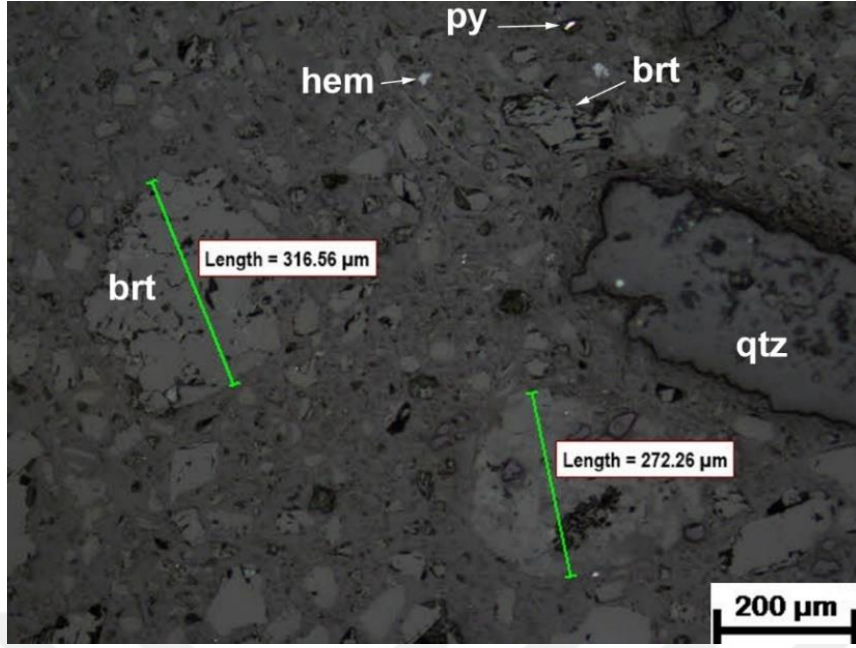


Şekil 4.4: Şlam atığı parlak kesit-2

Şlam atığı numunesine ait görüntülerde, çok ince boyutlu, içi oyuklu yapıda barit mineralinin yanı sıra dominant olarak koyu renkli kuvars minerali, gri renkli götit minerali ve pirit minerali gözlemlenmektedir.



Şekil 4.5: Barit konsantresi parlak kesit-1



Şekil 4.6: Barit konsantresi parlak kesit-2

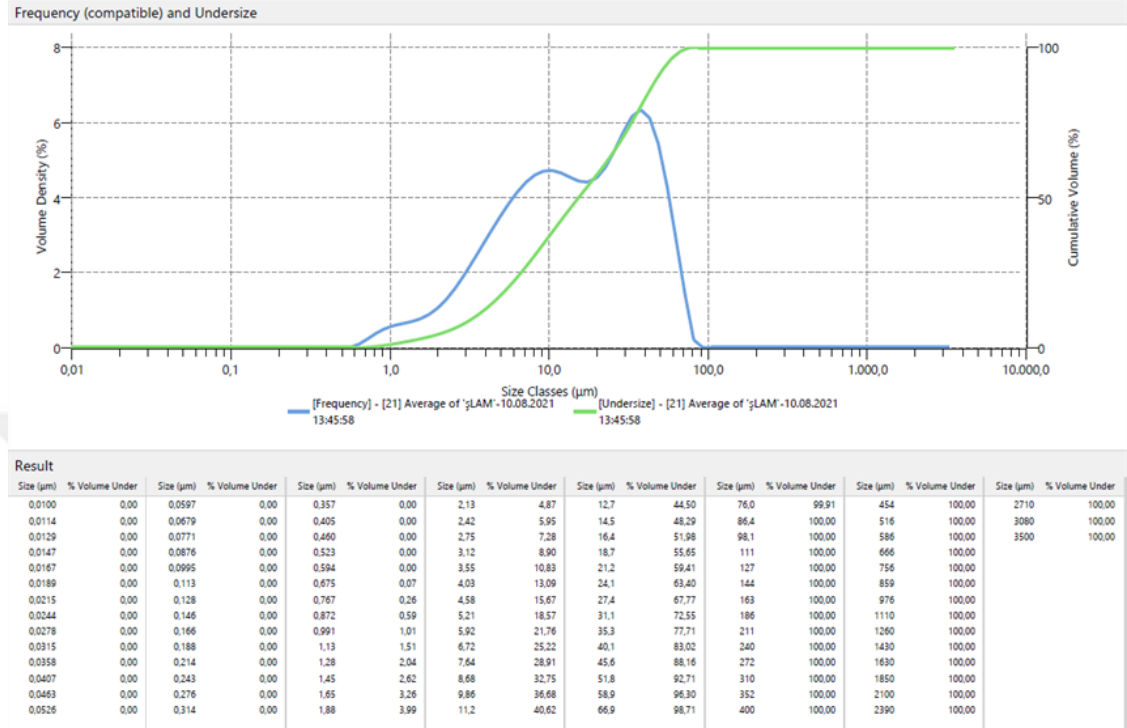
Barit numunesine ait görüntülerde içi oyuklu yapıda barit minerallerinin yanı sıra dominant olarak koyu renkli kuvars ve çizgili yapıda kalsit mineralleri görülmektedir. Ayrıca XRD’de de tespit edilebilen hematit minerali de görülmektedir.

Şlam atığına kimyasal analizler gravimetrik yaş yöntem ile yapılmış olup sonuçları Çizelge 4.1’de verilmiştir. Kimyasal analiz olarak neden yaş yöntem seçildiği ve çalışmalarda neden kimyasal analiz ile devam edilmediği yöntem kısmında detaylı olarak açıklanmıştır.

Çizelge 4.1: Şlam atığı kimyasal analiz sonuçları

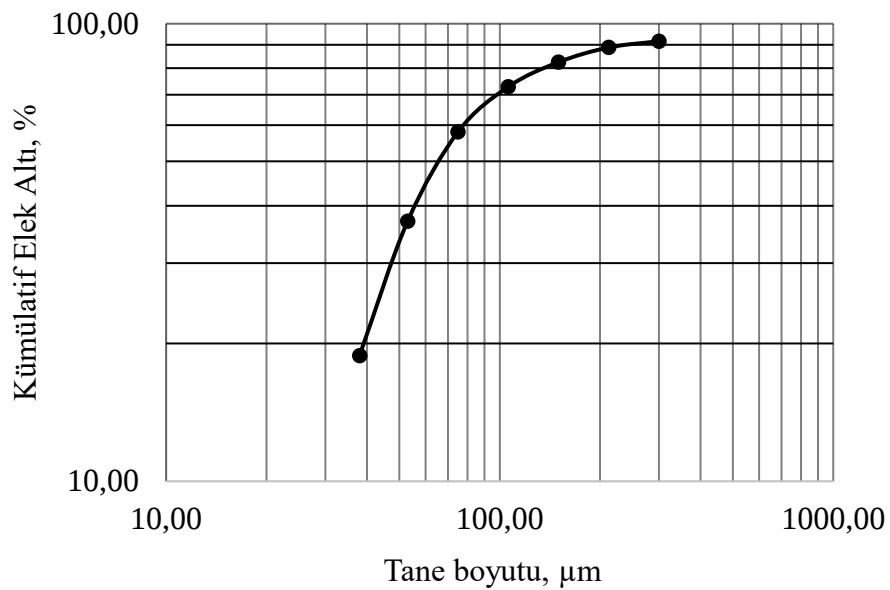
Bileşen	İçerik, %
BaSO ₄	18,57
SiO ₂	53,41
Al ₂ O ₃	10,67
Fe ₂ O ₃	4,87
CaO	4,85
MgO	0,99
Na ₂ O	0,54
Kızdırma Kaybı	4,36
Spesifik Gravite	3,03-3,06

Şlam atığına Malvern Mastersizer cihazı kullanılarak yapılan tane boyut analizi dağılım grafiği Şekil 4.7’de verilmiştir. Malzemenin d_{80} ’i 70 mikron, d_{50} ’si 17 mikron olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.7: Şlam atığı tane boyut dağılımı

Çalışmalarda kullanılan barit konsantresinin boyut dağılımı Şekil 4.8’de gösterilmiştir. Malzemenin tane boyutu efektif olarak $-300 + 40 \mu\text{m}$ arasındadır.



Şekil 4.8: Barit konsantresi tane boyut dağılımı

4.2. Şlam Atığı ile Yapılan Flotasyon Deneyleri

4.2.1 Kollektör etkisinin incelendiği deneyler

Flotasyon sürelerini belirlemek amacıyla Arkema firmasına ait iki farklı sülfonik bazlı anyonik kollektör kullanılarak yapılan flotasyon deney parametreleri Çizelge 4.2’de, deney sonuçları Çizelge 4.3’te görülmektedir. Geçmişte yapılan çalışmalarda ağırlıklı olarak oleat/oleik asit ile barit flotasyonu yapılmıştır. Oleat kullanılarak yüksek tenörlü konsantreler üretilebilir, ancak barit yüzeyine adsorbe olan oleat, sondaj çamurunda hava kabarcıkları ve hava sürüklenmesine neden olduğundan sondaj çamurunun özgül ağırlığını düşürür. Adsorbe olan oleatın uzaklaştırılması ısı ile işlemle yapılabilir, ancak teknik olarak zor ve pahalıdır (Raju ve diğ., 2016). Bu nedenle oleat yerine sülfonik bazlı anyonik kollektörler ile çalışmanın, baritin ağırlıklı kullanım alanı olan sondaj endüstrisi için de daha uygun bir reaktif olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 4.2: Anyonik kollektörler ile yapılan flotasyon deney parametreleri

Deney parametreleri	
Pülpte katı oranı, %	25
Karıştırma hızı, d/d	950
Hava debisi, L/min	5
pH,	8-8,5
Na ₂ SiO ₃ , g/t	1000
Kollektör (CF B108-5919), g/t	40+40+40+40+40
Kıvam süresi, dk	5+3+3+3+3
Flotasyon süresi, dk	2+2+2+2+2

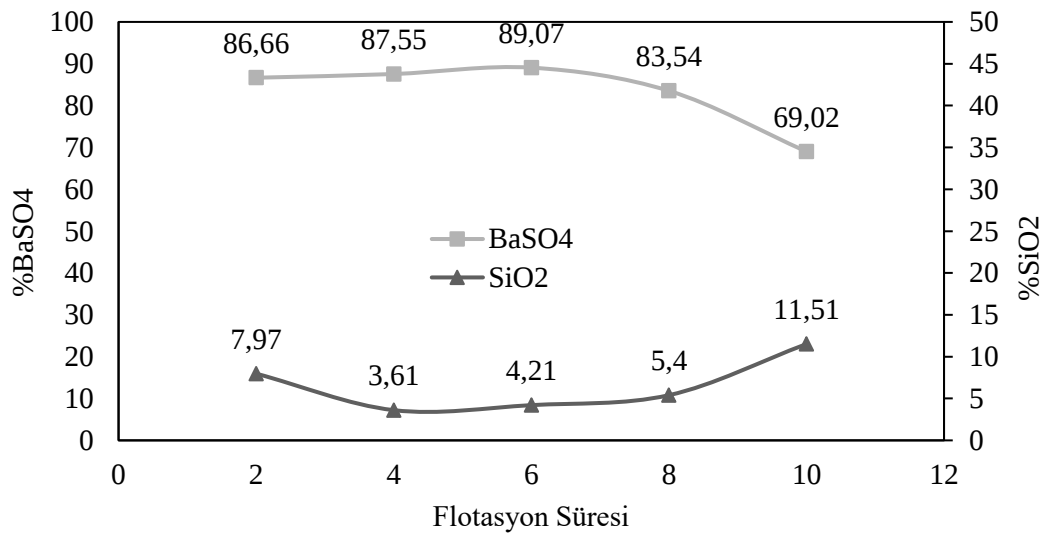
Çizelge 4.3: Anyonik kollektörler ile yapılan flotasyon deneyi sonuçları

Kollektör tipi	Ürünler	Miktar (%)	S.G
CF-B108	Konsantre	15,97	4,12
	Atık	84,03	2,83
	Beslenen	100,00	3,04
CF-5919	Konsantre	11,57	3,70
	Atık	88,43	2,92
	Beslenen	100,00	3,01

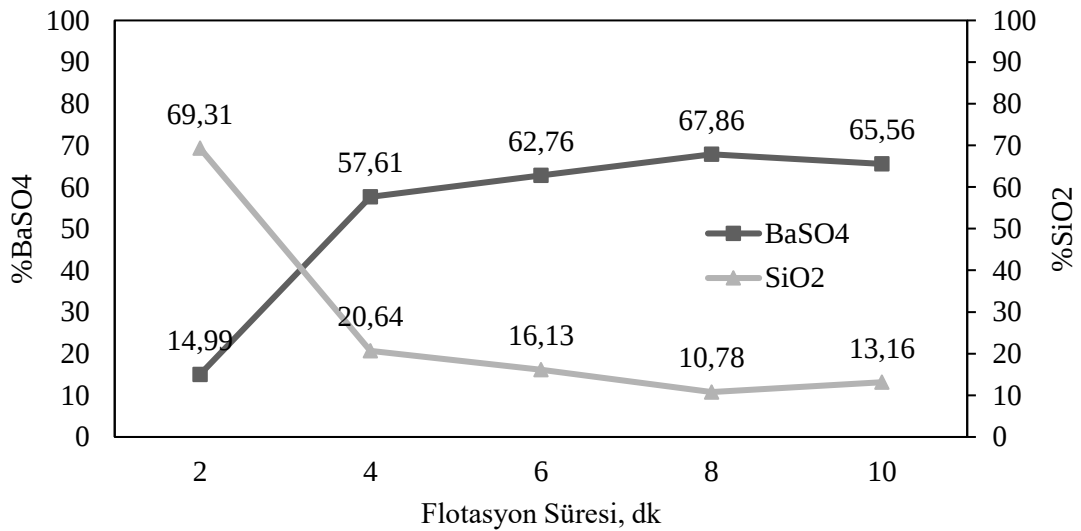
Şekil 4.9 ve Şekil 4.10’da flotasyon süresine bağlı olarak flotasyon kinetiği hakkında veri üretmek üzere kademeli reaktif ilavesiyle %BaSO₄ ve %SiO₂ içeriklerindeki değişim incelenmiştir. Aynı koşullarda her iki toplayıcı ile yapılan deneylerde B108 toplayıcısının 5919’a göre daha efektif olduğu görülmüştür. B108 toplayıcısı ile

yapılan kinetik deneyde, flotasyon süresi, BaSO_4 ve SiO_2 içeriği de dikkate alınarak 4 dk olarak belirlenmiştir.

Yapılan deneyde flotasyon kinetiğini belirlemek üzere süreye bağlı olarak alınan ürünlerin BaSO_4 ve SiO_2 içeriklerine göre grafikler hazırlanmıştır. Ancak kimyasal analiz sonuçlarıyla ürünlerin SG değerleri arasında kullanılmakta olan ABAK'ların (Ek-2) korelasyon için net sonuçları vermediği görüldüğünden bu noktadan sonra yapılan tüm deney sonuçları ürünlerin spesifik gravite değerlerine göre değerlendirilmiştir.



Şekil 4.9: CF B108 kollektörü ile flotasyon kinetik deneyi sonuçları



Şekil 4.10: CF 5919 kollektörü ile flotasyon kinetik deneyi sonuçları

Deneyisel çalışmaların devam ettiği dönemde, literatürden barit için uygun olduğu belirtilen iki yeni kollektör (F-7085 ve F-7089) yurt dışından temin edilerek B108 ile mukayese edilme üzere deneyler yapılmıştır. Bu deneylerde; temin edilen yeni reaktifler için en uygun pH aralığının 9,0-9,5 olduğu belirtildiğinden B108'in de bu pH değerlerindeki davranışı da incelenmiştir. Deneylerde ayrıca kollektör ilavesi tek kademede yapılarak sonuçlar karşılaştırılmıştır. Deney parametreleri Çizelge 4.4'te, deney sonuçları ise Çizelge 4.5'te gösterilmiştir.

Çizelge 4.4: Farklı kollektörlerle yapılan flotasyon deney parametreleri

Deney parametreleri	
Pülpte katı oranı, %	25
Karıştırma hızı, d/d	950
Hava debisi, L/min	5
pH	9-9,5
Kollektör (B108, F7085, F7089), g/t	200
Kıvam süresi, dk	5
Flotasyon süresi, dk	3

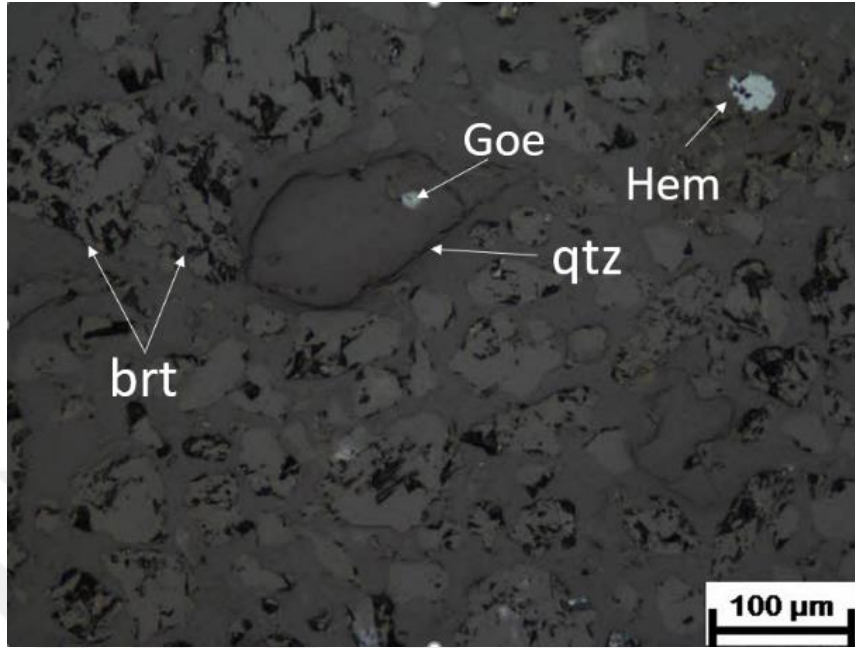
Çizelge 4.5: Farklı kollektörlerle yapılan flotasyon deney sonuçları

Kollektör tipi	Ürünler	Miktar (%)	S.G
CF-B108	Konsantre	20,80	4,26
	Atık	79,20	2,77
	Beslenen	100,00	3,08
F-7085	Konsantre	17,86	4,09
	Atık	82,14	2,84
	Beslenen	100,00	3,06
F-7089	Konsantre	27,31	3,57
	Atık	72,69	2,85
	Beslenen	100,00	3,05

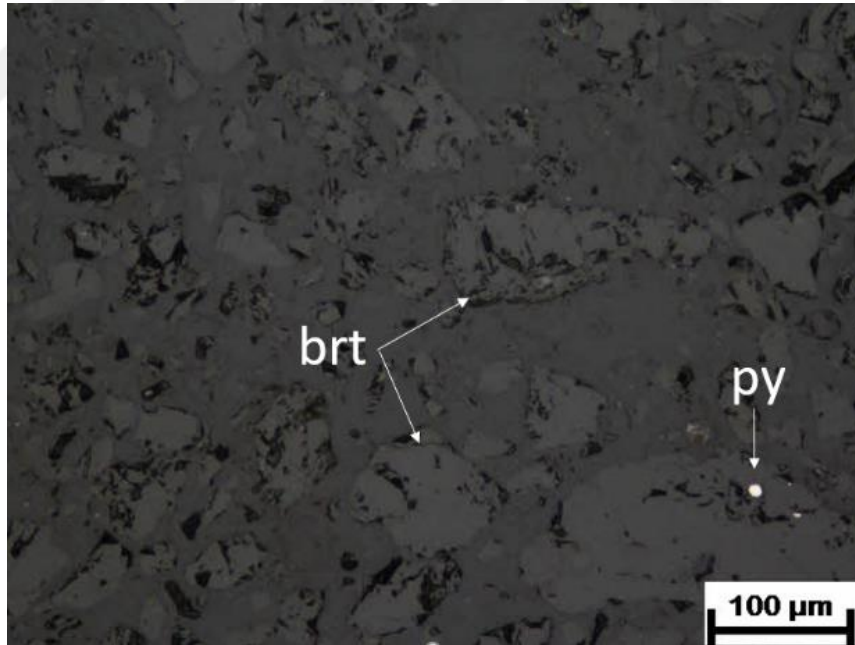
Çizelge 4.5'te verilen deney sonuçlarından da görülebileceği gibi pH 9-9,5 mertebelerinde tek kademede kollektör ilavesi ve bastırıcı kullanmadan yapılan deneylerde sülfonik bazlı anyonik özellikli B108'in diğer kollektörlere göre daha başarılı olduğu bulunmuştur.

Deneyisel çalışmalardan sonra B108 kollektörü kullanılarak üretilen konsantrenin mineralojik analizi yapılmıştır. Şekil 4.10 ve 4.11'de konsantreye ait parlak kesit mikrografikleri verilmiştir. Görüntülerde esasen barit minerali gözlemlenmekte olup

bunun yanında kuvars, götit, hematit ve pirit mineralleri eser düzeyde görülmektedir. Spesifik graviteyi belirleyen majör mineralin barit olduğu görülmektedir.



Şekil 4.11: Şlam atığı konsantresi parlak kesit-1



Şekil 4.12: Şlam atığı konsantresi parlak kesit-2

4.2.2. pH'nın etkisinin incelendiği deneyler

CF B108 kollektörü ile sodyum karbonat kullanılarak farklı pH değerlerinde deneyler yapılmıştır. Deney koşulları Çizelge 4.6'da sonuçları ise Çizelge 4.7'de verilmiştir.

Çizelge 4.6: pH'nın etkisinin incelendiği deney parametreleri

Deney parametreleri	
Pülpte katı oranı, %	25
Karıştırma hızı, d/d	950
Hava devisi, L/min	5
pH	(8-8,5)-(9-9,5)-(10-10,5)
B108, g/t	200
Kıvam süresi, dk	5
Flotasyon süresi, dk	3

Çizelge 4.7: pH'nın etkisinin incelendiği deney sonuçları

pH	Ürünler	Miktar (%)	S.G
8-8,5	Konsantre	17,86	4,15
	Atık	82,14	2,84
	Beslenen	100,00	3,06
9-9,5	Konsantre	20,80	4,26
	Atık	79,20	2,77
	Beslenen	100,00	3,08
10-10,5	Konsantre	15,64	4,07
	Atık	84,36	2,90
	Beslenen	100,00	3,07

Deney sonuçlarına göre, CF-B108 kollektörünün en efektif çalıştığı pH aralığı 9-9,5 olduğu belirlenmiş, kollektörün temin edildiği firmalardan gelen bilgi de bu sayede teyit edilmiştir. Ph ayarlayıcı olarak sodyum karbonat kullanılmasının nedeni, kullanılan kollektörler ile sodyum iyonunun adsorpsiyonu ile ilgilidir. Kalsit içeriğinin çok az olduğu ya da olmadığı cevherlerde, alternatif olarak sodyum hidroksit de kullanılabilir (Bulatovic, 2015).

4.2.3. Kollektör miktarının etkisi

CF B108 kollektörünün miktarını optimize etmeye yönelik olarak, farklı kollektör miktarlarında yapılan deney koşulları Çizelge 4.8'de sonuçları ise Çizelge 4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.8: Kollektör miktarının incelendiği deney parametreleri

Deney parametreleri	
Pülpte katı oranı, %	25
Karıştırma hızı, d/d	950
Hava debisi, L/min	5
pH	9-9,5
B108, g/t	200-400-600
Kıvam süresi, dk	5
Flotasyon süresi, dk	3

Çizelge 4.9: Kollektör miktarının incelendiği deney sonuçları

B108 g/t	Ürünler	Miktar (%)	S.G
200	Konsantre	20,80	4,26
	Atık	79,20	2,77
	Beslenen	100,00	3,08
400	Konsantre	23,55	4,15
	Atık	76,45	2,75
	Beslenen	100,00	3,08
600	Konsantre	25,60	4,08
	Atık	74,40	2,73
	Beslenen	100,00	3,08

Deney sonuçlarına göre, kollektör miktarı arttıkça atık SG'si düşmekte konsantre SG'si azalmaktadır. 3 farklı kollektör miktarı değerlendirildiğinde, konsantrenin SG'sinin en yüksek olduğu ve atığın SG'sinin de kabul edilebilir olması sebebiyle kollektör dozajı olarak 200 g/t seçilmiştir.

4.2.4. Bastırıcı miktarının etkisi

Deney koşullarında diğer parametreler sabit tutularak kinetik testlerdeki gibi bastırıcı olarak sodyum silikat kullanılmıştır. Sodyum silikat miktarının atık SG'sine etkisi ve kütle verimi incelenmiştir. Deney parametreleri Çizelge 4.10'da sonuçlar Çizelge 4.11'de verilmiştir.

Çizelge 4.10: Bastırıcı miktarının etkisinin incelendiği deney parametreleri

Deney parametreleri	
Pülpte katı oranı, %	25
Karıştırma hızı, d/d	950
Hava debisi, L/min	5
pH	9-9,5
Na ₂ SiO ₃ , g/t	0-1000-2000- 3000
B108, g/t	200
Kıvam süresi, dk	10
Flotasyon süresi, dk	3

Çizelge 4.11: Bastırıcı miktarının etkisinin incelendiği deney sonuçları

Na ₂ SiO ₃ g/t	Ürünler	Miktar (%)	S.G
0	Konsantre	20,80	4,26
	Atık	79,20	2,77
	Beslenen	100,00	3,08
1000	Konsantre	18,72	4,28
	Atık	81,28	2,76
	Beslenen	100,00	3,06
2000	Konsantre	19,80	4,31
	Atık	80,40	2,74
	Beslenen	100,00	3,06
3000	Konsantre	13,30	4,32
	Atık	86,70	2,81
	Beslenen	100,00	3,01

Bastırıcı olarak sodyum silikat kullanarak atık SG'sinin 2,74 değerine kadar düştüğü görülmektedir. Sodyum silikat hem bastırıcı hem de dağıtıcı özellik göstermektedir. Şlam atığı numunesinin tane boyutunun çok ince olması ve XRD'de de tespit edilen kil minerallerinin varlığı, sodyum silikatın dağıtıcı özelliğinin de ön plana çıktığını göstermektedir. Genel olarak yapılan tüm deneylerden; B108 kollektörünün en efektif kollektör olduğu ve 2-3 dakika içerisinde tüm etkinliğini gösterdiği, kollektör miktarının artmasının negatif etki yaratıp konsantre SG'sini düşürdüğü ve bastırıcı kullanımında miktarının artmasının atık SG'sini düşürdüğü belirlenmiştir.

4.3. Barit Konsantresi Üzerinde Yapılan Flotasyon Deneyleri

4.3.1. Kademeli kollektör etkisinin incelendiği deneyler

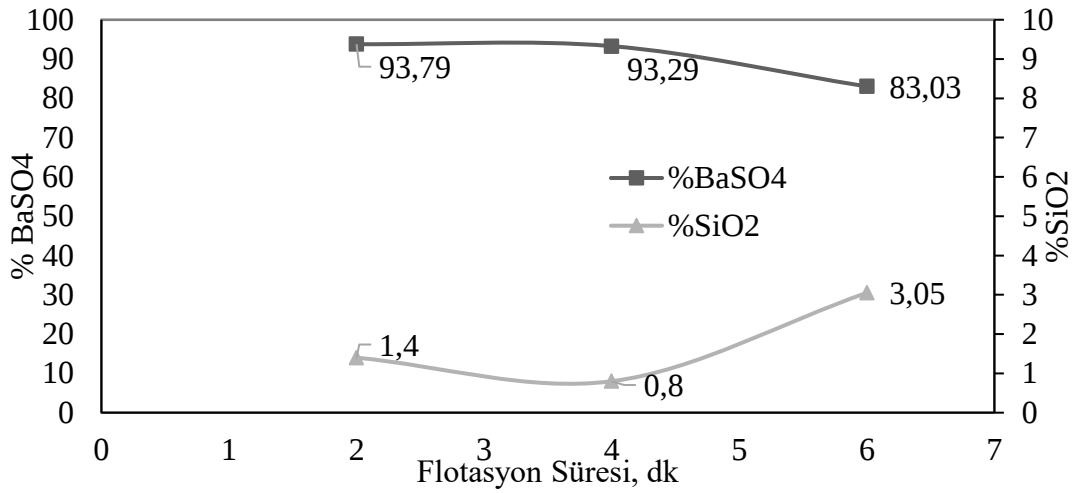
Şlam atığına yapılan deney sonuçları değerlendirilerek, en etkin kollektör olarak belirlenen B108 kullanılarak, barit konsantresi üzerinde deneyler gerçekleştirilmiştir. Öncelikle kademeli kollektör beslenerek sarsıntılı masa+MGS konsantresinin flotasyon kinetiği davranışı incelenmiştir. Çizelge 4.12’de deney parametreleri, Çizelge 4.13’te deney sonuçları, Şekil 4.11’de ise flotasyon süresine bağlı alınan ürünlerin BaSO₄ ve SiO₂ içeriklerinin değişimi verilmiştir.

Çizelge 4.12: Kademeli flotasyon deneyi parametreleri

Deney parametreleri	
Pülpte katı oranı, %	25
Karıştırma hızı, d/d	950
Hava debisi, L/min	5
pH, (Na ₂ CO ₃)	9-9,5
Na ₂ SiO ₃ , g/t	1000
B108, g/t	200+200+100
Kıvam süresi, dk	2+2+1
Flotasyon süresi, dk	2+2+2

Çizelge 4.13: Kademeli kollektör ilavesiyle elde edilen sonuçlar

Ürünler	Miktar (%)	S.G
Konsantre	73,95	4,43
Atık	26,05	2,81
Beslenen	100,00	4,01



Şekil 4.13: Kademeli kinetik test analiz sonuçları

Deney sonuçlarına göre, sarsıntılı masa+MGS ile üretilen barit ön konsantresine yapılan flotasyon deneyinde köpük konsantresinin SG'sinin 4.43'e kadar yükseldiği görülmüştür. Flotasyon süresi olarak 4.dk'dan sonra BaSO₄ içeriğinin azaldığı, SiO₂ içeriğinin arttığı görülmektedir. Yapılan kimyasal analizler *yaklaşık* içerikleri görmek için yapılmış olup, net sonuçları vermediği düşünülmektedir ve deney çalışmaları esas olarak spesifik gravite verileri baz alınarak değerlendirilmiştir.

4.3.2. Kollektör miktarının etkisi

Barit ön konsantresine yapılan flotasyon işleminde bastırıcı kullanmadan tek kademedeki kollektör miktarının etkisi incelenmiştir. Çizelge 4.14'te deney parametreleri, Çizelge 4.15'te deney sonuçları verilmektedir.

Çizelge 4.14: Kollektör miktarının etkisinin incelendiği deney parametreleri

Deney parametreleri	
Pülpte katı oranı, %	25
Karıştırma hızı, d/d	950
Hava debisi, L/min	5
pH	9-9,5
B108, g/t	300- 500-700
Kıvam süresi, dk	10
Flotasyon süresi, dk	3

Çizelge 4.15: Kollektör miktarının incelendiği deney sonuçları

Kollektör g/t	Ürünler	Miktar (%)	S.G
300	Konsantre	65,00	4,43
	Atık	35,00	3,15
	Beslenen	100,0	3,98
500	Konsantre	70,40	4,42
	Atık	29,60	2,95
	Beslenen	100,00	3,98
700	Konsantre	75,07	4,36
	Atık	24,93	2,81
	Beslenen	100,00	3,97

Deney sonuçlarına göre kollektör miktarı arttıkça, atık SG'si azalmakta, konsantre SG'si düşmektedir. Konsantre SG'sini de düşürmemek amacıyla 500 g/t kollektör miktarı seçilmiştir. Çalışmalarda kollektör miktarı ve konsantre SG'si bu verilerde tutularak, atık SG'sinin düşürülmesine yönelik olarak deneyler sürdürülmüştür.

4.3.3. Bastırıcı miktarının etkisi

Barit konsantresi üzerinde yapılan deneylerde bastırıcı olarak kullanılan sodyum silikatın miktarının etkisi incelenmiştir. Deney parametreleri Çizelge 4.16'te, deney sonuçları Çizelge 4.17'te verilmiştir. Kıvam süresi bastırıcı için 10 dk., kollektör için 5 dk olmak üzere toplam 15 dakika alınmıştır.

Çizelge 4.16: Bastırıcı miktarının incelendiği deney parametreleri

Deney parametreleri	
Pülpte katı oranı, %	25
Karıştırma hızı, d/d	950
Hava debisi, L/min	5
pH	9-9,5
Na ₂ SiO ₃ , g/t	0- 500 – 1000- 3000
B108, g/t	500
Kıvam süresi, dk	15
Flotasyon süresi, dk	3

Çizelge 4.17: Bastırıcı miktarının incelendiği deney sonuçları

Na ₂ SiO ₃ g/t	Ürünler	Miktar (%)	S.G
0	Konsantre	70,40	4,42
	Atık	29,60	2,95
	Beslenen	100,00	3,98
500	Konsantre	72,95	4,38
	Atık	27,05	2,89
	Beslenen	100,00	3,98
1000	Konsantre	71,44	4,40
	Atık	28,56	2,94
	Beslenen	100,00	3,98
3000	Konsantre	65,23	4,42
	Atık	34,77	3,10
	Beslenen	100,00	3,96

Deney sonuçlarına göre bastırıcı miktarının artmasının konsantre SG değerinde kayda değer bir değişiklik yapmadığı, 3000 g/t gibi çok yüksek miktarlarda kullanmanın bile atık SG'sini düşürmediği görülmektedir.

4.3.4. Flotasyon PKO'nın etkisi

Barit konsantresi üzerinde yapılan flotasyon deneylerinde pülpte katı oranının etkisi incelenmiştir. Deney parametreleri Çizelge 4.18'da deney sonuçları Çizelge 4.19'de verilmiştir.

Çizelge 4.18: PKO'nın etkisinin incelendiği deney parametreleri

Deney parametreleri	
Pülpte katı oranı, %	10 – 15- 25
Karıştırma hızı, d/d	950
Hava debisi, L/min	5
pH	9-9,5
Na ₂ SiO ₃ , g/t	1000
B108, g/t	500
Kıvam süresi, dk	15
Flotasyon süresi, dk	3

Çizelge 4.19: Flotasyon PKO'nın etkisinin incelendiği deney sonuçları

PKO %	Ürünler	Miktar (%)	S.G
10	Konsantre	66,00	4,42
	Atık	34,00	2,93
	Beslenen	100,00	3,91
15	Konsantre	66,54	4,38
	Atık	33,46	2,95
	Beslenen	100,00	3,90
25	Konsantre	71,44	4,40
	Atık	28,56	2,94
	Beslenen	100,00	3,98

Deney sonuçlarına göre PKO'nın çok fazla bir etkisi olmadığı görülmektedir. %10 gibi düşük PKO'larında bile barit kolayca yüzebilmektedir. Ancak atık SG'si istenilen ≤ 2.80 mertebelerinde indirilememiştir. Bu da tek kademede istenilen sonuçlara ulaşamadığı ve süpürme devresine ihtiyaç duyulduğunu, bu nedenle de ilk kademede daha yüksek PKO ile çalışılması gerektiğini göstermektedir.

4.3.5. Kondüsyon PKO'nın etkisi

Kollektörlerin temin edildiği firmadan gelen yüksek pülpte katı oranında kondüsyon yapılması önerisi dikkate alınarak köpük alımı aşaması öncesinde PKO %60 değerinde kondüsyonlama yapılmış, bunu takiben hücre içindeki PKO seviyesi %25 seviyesine düşürülerek bir deney, kondüsyonlamada ve flotasyonda doğrudan %25 PKO değerinde ikinci bir deney olmak üzere köpük alımı gerçekleştirilmiştir. Bu grupta yapılan deneylere ait parametreler Çizelge 4.20'de, deney sonuçları Çizelge 4.21'da verilmiştir.

Çizelge 4.20: Kondüsyon PKO'nın etkisinin incelendiği deney parametreleri

Deney parametreleri	
Kondüsyon PKO %	25- 60
Karıştırma hızı, d/d	950
Hava debisi, L/min	5
pH	9-9,5
Na ₂ SiO ₃ , g/t	1000
B108, g/t	500
Kıvam süresi, dk	15
Flotasyon süresi, dk	3

Çizelge 4.21: Kondüsyon PKO'nun etkisinin incelendiği deney sonuçları

Kondüsyon PKO %	Ürünler	Miktar (%)	S.G
25	Konsantre	71,44	4,40
	Atık	28,56	2,94
	Beslenen	100,00	3,98
60	Konsantre	71,98	4,40
	Atık	28,02	2,99
	Beslenen	100,00	4,00

Deney sonuçlarına göre, kondüsyon aşamasında yüksek PKO kullanmanın konsantrenin ve atığın SG'sine kayda değer bir etki yapmadığı görülmektedir.

4.3.6. Kollektör kıvam süresinin etkisi

Barit konsantresi ile yapılan flotasyon deneylerinde kullanılan kollektörün kıvam süresinin etkisi incelenmiştir. Deney parametreleri Çizelge 4.22'de, deney sonuçları Çizelge 4.23'te verilmiştir.

Çizelge 4.22: Kollektör kıvam süresinin etkisinin incelendiği deney parametreleri

Deney parametreleri	
Pülpte katı oranı, %	25
Karıştırma hızı, d/d	950
Hava debisi, L/min	5
pH	9-9,5
B108, g/t	500
Kıvam süresi, dk	5- 10
Flotasyon süresi, dk	3

Çizelge 4.23: Kollektör kıvam süresinin etkisinin incelendiği deney sonuçları

Kollektör kıvam süresi dk.	Ürünler	Miktar (%)	S.G
5	Konsantre	72,32	4,42
	Atık	27,68	2,88
	Beslenen	100	3,99
10	Konsantre	70,40	4,42
	Atık	29,6	2,95
	Beslenen	100	3,98

Deney sonuçlarına göre, kollektör kıvam süresinin artmasının atık SG'sini bir miktar arttırdığı görülmekte ancak analizlerden gelebilecek hatalar da dikkate alındığında fazla bir değişimin olmadığı değerlendirilmektedir. Analiz değerlendirilmesinden gelebilecek küçük hataların önüne geçilebilmesi için de SG ölçümlerinin mutlaka bir kaç kez tekrarlı yapılması gerektiği düşünülmektedir. Bu durum mevcut işletmeye de bir öneri olarak iletilecektir.

4.3.7. Köpürtücü miktarının etkisi

Barit konsantresi üzerinde yapılan flotasyon deneylerinde, köpürtücü olarak MIBC kullanılmış, bu grupta da köpürtücü miktarının değişimi incelenmiştir. Deney parametreleri Çizelge 4.24'te, deney sonuçları Çizelge 4.25'te verilmiştir.

Çizelge 4.24: MIBC miktarının incelendiği deney parametreleri

Deney parametreleri	
Pülpte katı oranı, %	25
Karıştırma hızı, d/d	950
Hava debisi, L/min	5
pH	9-9,5
Na ₂ SiO ₃ , g/t	1000
B108, g/t	500
MIBC, g/t	0- 20
Kıvam süresi, dk	15
Flotasyon süresi, dk	3

Çizelge 4.25: MIBC miktarının incelendiği deney sonuçları

MIBC g/t	Ürünler	Miktar (%)	S.G
0	Konsantre	71,44	4,40
	Atık	28,56	2,94
	Beslenen	100,00	3,98
20	Konsantre	74,17	4,34
	Atık	25,83	2,89
	Beslenen	100,00	3,97

Deney sonuçlarına göre, köpürtücü olarak MIBC kullanmanın, konsantre SG'sini azalttığı görülmektedir. Köpürtücü kullanıldığında daha fazla malzeme köpük zonuna gelmekte ve konsantre kirlenmektedir. Kullanılan kollektörün kendinde köpürtücü özellik bulunduğuda düşünülünce, ilave bir köpürtücüye gerek olmadığına karar verilmiştir.

4.3.8. Ters flotasyon deneyleri

Barit konsantresi yapısındaki kirletici unsur olarak değerlendirilen kuvarşı yüzdürmek amacıyla doğal pH'da amin tipi farklı kollektörler kullanılarak ters flotasyon deneyleri yapılmıştır. Amin tipi kollektörlerin temin edildiği firmalardan gelen öneri, kıvam süresi 1 dk. ve flotasyon süresi 2 dk şeklinde olup, süreler buna göre belirlenmiştir. Deney parametreleri Çizelge 4.26'da, deney sonuçları Çizelge 4.27'de verilmiştir.

Çizelge 4.26: Ters Flotasyon deney parametreleri

Deney parametreleri	
Pülpte katı oranı, %	25
Karıştırma hızı, d/d	950
Hava debisi, L/min	5
pH	7-7,5
Kollektör (CA 1611, F 7075), g/t	200
Kıvam süresi, dk	1
Flotasyon süresi, dk	2

Çizelge 4.27: Ters Flotasyon deneyi sonuçları

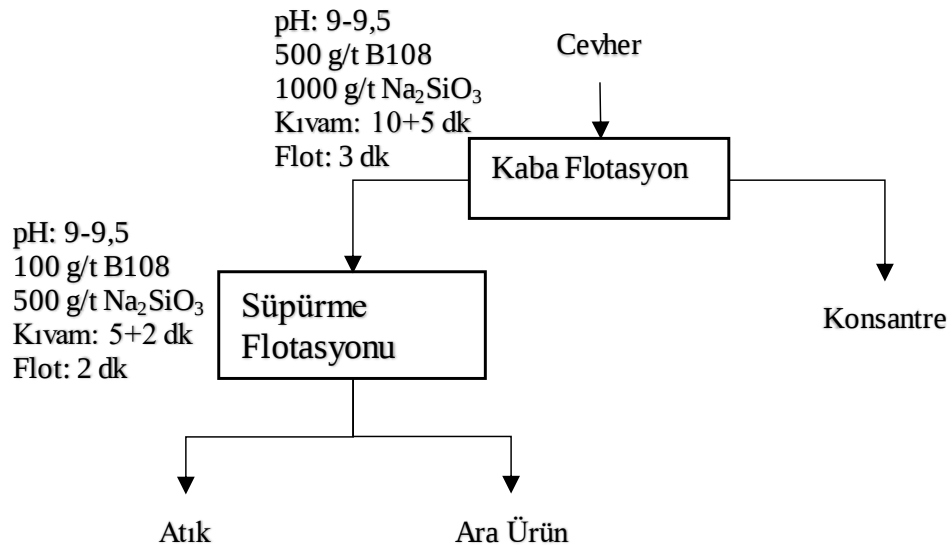
Kollektör tipi	Ürünler	Miktar (%)	S.G
CA 1611	Yüzen	11,4	3,90
	Batan	88,6	3,86
	Beslenen	100,0	3,86
F-7075	Yüzen	24,1	3,88
	Batan	75,9	3,89
	Beslenen	100,0	3,89

Deney sonuçlarına ve beslenen malzemenin kalitatif XRD değerlendirmesine göre, majör gang minerali kuvarşı yüzdürmek amacıyla yapılan ters flotasyonda istenilen

spesifik gravite değerleri elde edilememiştir. Tek başına kuvarsi ters flotasyon ile yüzdürmenin, batan üründe istenilen SG'ye ulaşabilmek için elverişli olmadığı görülmüştür. Bu nedenle de farklı kıvam süreleri kullanılarak ilave deneyler yapılmamıştır.

4.3.9. Süpürme Flotasyonu

Çalışılan tüm parametrelerde, tek kademede yüzdürülen barit konsantresinin SG'sinin 4.38-4.42 arasında değiştiği, atık SG'sinin ise 2.95-3,10 civarlarında kaldığı görülmektedir. Tek kademede yapılan flotasyon ile atıkta istenilen SG (≤ 2.80) değerinin elde edilememesi nedeniyle tek kademe sonrası flotasyon sonrası batan ürüne süpürme flotasyonu uygulanmıştır. Deney parametreleri ve akım şeması Şekil 4.12'de, deney sonuçları Çizelge 4.28'de verilmiştir.



Şekil 4.14: Süpürme kademeli deney akım şeması

Çizelge 4.28: Süpürme kademeli flotasyon deney sonuçları

Ürünler	Miktar (%)	S.G
Konsantre	66,54	4,42
Ara Ürün	6,02	4,36
Atık	27,45	2,81
Beslenen	100,00	3,97

Deney sonuçlarına göre beslenenin %72,5 oranında satılabilir bir konsantre SG değerine uygun olarak elde edilirken, atık SG değerinde ise hedeflenen 2.80 değerine ulaşılabildiği görülmüştür.



5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

- X-ışını esasına dayanan XRF-XRD analizlerinin kristallografik teknikleri, Barit mineralindeki baryum atomlarının güçlü X-ray absorpsiyonu sebebiyle, barit minerali analizinde düzgün çalışmamaktadır. Kimyasal analiz olarak yaş yöntemin kullanıldığı standartların her birinde içeriğinde %90'dan fazla barit olan cevherler için ve standartta belirtilen endüstrilerdeki kullanımı için uygulandığı belirtilmektedir. %90'dan daha az barit içeren cevherlerin tayininde, özellikle şlam atığı gibi gravimetrik yaş metotla *yaklaşık* %15-25 BaSO₄ bulunan malzemeler için net sonuçlar bulunamamaktadır. Ayrıca cevherleşmede stronsiyumun da bulunması, stronsiyum ile baryum elementlerinin yarı çaplarının birbirine uygun olmasından dolayı barit minerali içinde baryumun yerini alması ve kristalde izomorf olarak yerleşmesi sebebiyle kimyasal analizde net sonuçlara erişilememektedir. Tüm bu sebeplerden ve baritin satış koşullarında ağırlıklı olarak SG'nin baz alınmasından dolayı, yapılan çalışmalarda sonuçların değerlendirilmesinde ürünlerin SG değeri baz alınmıştır. Kimyasal analiz için ICP ve Atomik absorpsiyon yöntemleri değerlendirilmeli-tartışılmalıdır.
- Şlam atığı üzerinde yapılan çalışmalarda sülfonik bazlı anyonik kollektörler kullanılarak yapılan deneylerde en uygun kollektör CF-B108 olarak belirlenmiştir. Literatür çalışmalarında da Oleat tipi kollektörlerin kullanılmasıyla elde edilen ürünlerin sondaj sektöründe çeşitli sorunlara sebep olmasından kaynaklı, tez çalışmasında kullanılan kollektörün sondaj sektöründe kullanım için bir problem teşkil etmeyeceği değerlendirilmiştir.
- Şlam atığı üzerine yapılan deneylerde, kollektör miktarı arttıkça atıkta kaçak azalmakta ancak konsantre SG'si de düşmektedir. Bu nedenle optimum kollektör miktarı 200 gr/ton olarak değerlendirilmiştir.
- Şlam atığı üzerine yapılan deneylerde, kollektör miktarının yanı sıra bastırıcı miktarının da önemli bir faktör olduğu tespit edilmiştir. Bastırıcı olarak sodyum silikat kullanmak atık SG'sini 2.74'e kadar düşürmüştür. Şlam atığı

numunesinin tane boyutunun çok ince olması ve XRD’de de tespit edilen kil minerallerinin varlığı, sodyum silikatın dağıtıcı özelliğinin de ön plana çıktığını göstermektedir. Şlam atıklarının zenginleştirilmesi ile sondaj ve endüstriyel boya-balata sektörüne uygun SG 4.20-4.26 konsantre üretilmiştir.

- Barit konsantresi üzerine yapılan deneylerde, öncesinde en uygun olarak seçilen CF B108 kollektörünün miktarı arttıkça atık SG değeri azalmış ancak konsantre miktarı artarken konsantre SG’si de azalmıştır.
- Barit konsantresi üzerine yapılan deneylerde, şlam atığının aksine bastırıcı olarak sodyum silikat kullanmanın önemli bir değişiklik yaratmadığı görülmüştür.
- Barit konsantresi üzerine yapılan deneylerde, kondüsyon ve flotasyon PKO’sunun değişmesinin önemli bir etki yapmadığı görülmüş ancak deney devre tertibi açısından %25-30 PKO’da çalışmanın daha uygun olacağı belirlenmiştir.
- Barit konsantresi üzerine yapılan deneylerde, kollektör kıvam süresinin değişiminin ürünlere etkisini tespit edebilmek için daha fazla tekrarlı deneyler yapılması gerektiği düşünülmektedir.
- Barit konsantresi üzerine yapılan deneylerde, köpürtücü kullanıldığında daha fazla malzemenin köpüğe taşındığı ve konsantrenin kirlendiği tespit edilmiş ve kollektörün kendinde de köpürtücü özellik bulunduğundan köpürtücüye gerek olmadığı sonucuna ulaşılmıştır. Ancak farklı tip köpürtücüler ve köpürtücü miktarlarının konsantre ve atık SG değerine etkisini görmek için daha kapsamlı ve sistematik deneylerin yapılması gerektiği düşünülmektedir.
- Barit konsantresi üzerine yapılan deneylerde, ters flotasyon ile silikatlar yüzdürülmek istenmiş ancak batan üründe istenilen SG’ye ulaşabilmek için ters flotasyonun elverişli olmadığı görülmüştür.
- Barit konsantresi üzerine yapılan deneylerde, çalışılan tüm parametrelerin sonucunda, tek kademede atıkta istenilen SG değerinin yakalanamadığı ve süpürme flotasyonu yapılması gerektiği görülmüştür. Kaba + Süpürme flotasyonu ile beslenenin %72,5 oranında satılabilir bir konsantre SG değerine uygun olarak elde edilirken, atık SG değerinde ise hedeflenen 2.80 değerine ulaşılabilirdiği görülmüştür.

KAYNAKLAR

American Petroleum Institute 13A. (2019). API Spesification 13A, Nineteenth Edition

American Petroleum Institute 13K. (2011). Recommended Practice 13K, Third Edition

Atak, S. (2017). *Flotasyon: Cevher Hazırlamada 100. Yıl*. İTÜ Vakfı Yayınları.

Ba geri B. S., Mahmoud, M., Abdulraheem, A., Al-Mutairi, S.H., Elkatatny, S.M., Shawabkeh, R.A. (2016). Single stage filter cake removal of barite weighted water based drilling fluid. *Journal of Petroleum Science & Engineering*, 149, 476 – 484.

Bulatovic, S. M. (2015). *Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice*, Chapter 34 - Beneficiation of Barite Ores, (pp. 129-141) Elsevier, <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53083-7.00034-8>.

Cengiz, O., Kuşcu, M. (2000). Barit, TMMOB Jeoloji Mühendisleri Odası Mavi Gezegen Dergisi, Sayı 3, 46-49.

Cengiz, O., Kuşcu, M. (2002). Şarkikaraağaç (Isparta) ile Hüyük (Konya) arasındaki barit yataklarının jeokimyasal özellikleri ve kökeni: MTA Dergisi, sayı. 123-124, s. 67-69. MTA Dergisi. 67.

Cengiz, O. (1997). Şarkikaraağaç (Isparta) ile Hüyük-Doğanhisar (Konya) Arasındaki Barit Yatakları ve Oluşumu, (Doktora Tezi), Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,

Ciccu, R., Curreli, L., Giuliani, S., Manca, P. P., and Massacci, G. (1987). Optimization of an integrated flowsheet for barite processing. APCOM 87. Proceedings of the Twentieth International Symposium on the Application of Computers and Mathematics in the Mineral Industries. Volume 2: Metallurgy. Johannesburg, SAIMM pp. 281–293.

Ciullo, P.A., McGonigle, F. (1996). The Industrial Minerals, Chapter 4 in *Industrial Minerals and Their Uses, A Handbook & Formulary*, Noyes Publication, (edited by Ciullo P.A.), Westwood New Jersey, (pp. 99-158)

- Gökçe, S.**, (2018). Yüksek Kırılma Sahip Barit Agregalı Ağır Betonların Segregasyon Özellikleri ve Gama Işını Soğurma Katsayılarının Belirlenmesi, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,
- Hawley, G.** (1996). The Industrial Minerals, Chapter 8 in *Industrial Minerals and Their Uses, A Handbook & Formulary*, Noyes Publication, (edited by Ciullo P.A.), Westwood New Jersey (pp, 353-399)
- Kyle, J.** (1994). The Barite Industry and Resources of Texas.
- Lekilli, M.** (2002). Dolgu Maddesi Kalitesinde Barit, T.M.M.O.B.Maden Müh.Odası, Madencilik Bülteni, 63, pp. 28-30.
- Lu, Y., Liu, W., Wang, X., Cheng, H., Cheng, F., & Miller, J. D.** (2020). Lauryl Phosphate Flotation Chemistry in Barite Flotation. *Minerals*, 10(3), 280. doi:10.3390/min10030280
- Metso Corporation.** (2018). Basics in Mineral Processing, *Edition 11*
- Miles, W. J.** (2009). Impact of China on Drilling Grade Barite.
- Moen, W. S.** (1963). Barite in Washington, Bulletin No. 51,
- Mooney, C. F.** (1996). The Industrial Minerals, Chapter 11 in *Industrial Minerals and Their Uses, A Handbook & Formulary*, Noyes Publication, (edited by Ciullo P.A.), Westwood New Jersey, (pp, 459-481)
- Molaei N., Razavi H. & Chehreh Chelgani S.** (2017). Designing different beneficiation techniques by Taguchi method for upgrading Mehdi-Abad white barite ore, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, DOI: 10.1080/08827508.2017.1399889
- Özturan, T.** (2013). Özel betonlar, *Hazır Beton Dergisi*, 118
- Raju, G. B., Prabhakar, S., and Rao, S. S.** (2005). Studies on the beneficiation of barite. National metallurgical laboratory (madras centre).” C.S. I.R. Madras Complex, Taramani, Chennai, 600(113). pp. 322–330.
- Raju, G. B., Ratchambigai, S., Rao, M. A., Vasumathi, N., Kumar, T. V. V., Prabhakar, S., Rao, S. S.** (2016). Beneficiation of Barite Dumps by Flotation Column; Lab- Scale Studies to Commercial Production. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 69(1), 75–81.
- Ryen Caenn, H.C.H. Darley, George R. Gray.** (2011). Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids (Sixth Edition), Chapter 11- Drilling

Fluid Components, (pp. 535-616), <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-383858-2.00011-1>.

TS EN 206:2013+A1, 2017. Beton-Özellik, performans, imalat ve uygunluk, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.

TS EN ISO 3262-2:2001. Boyalar için dolgu maddeleri- Özellikler ve deney yöntemleri- Bölüm 2: Barit (doğal baryum sülfat), Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.

TS 5632:1998. Barit – Cam imalinde kullanılan. Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.

TUIK Dış Ticaret Verileri,

<https://biruni.tuik.gov.tr/disticaretapp/disticaret.zul?param1=25¶m2=4&sitcrev=0&isicrev=0&sayac=5802>

USGS., 2021, U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, Barite, (pp.28-29)

Wenzl, C. (2008). Structure and Casting Technology of Anodes in Copper Metallurgy. 10.13140/RG.2.1.5193.6085.

Wills, B. (2016). Mineral Processing Technology, Chapter 10 – Gravity Concentration (pp, 223-224)

Wills, B. (2016). Mineral Processing Technology, Chapter 12 – Froth Flotation (pp, 265-380)

Url-1 <https://almadencilik.csglobal.com.tr/>

Url-2 https://www.mta.gov.tr/v3.0/sayfalar/hizmetler/images/b_h/barit.jpg

Url-3 <https://basermining.com/tr/urunler>

Url-4 <https://tr.investing.com/commodities/brent-oil>



EKLER

EK-1: API 13A;

1. Yoğunluk tayini- Le Chatelier balonu yöntemi- İşlem

1.1. Etüvde en az 2 saat kurutulmuş ve desikatör içinde bekletilerek oda sıcaklığına soğutulmuş barit numunesinden yaklaşık olarak 100 gramlık bir kısım tartılır.

1.2. Temiz bir Le Chatelier balonu, sıfır çizgisinin altında yaklaşık olarak 22 mm'ye kadar gazyağı ile doldurulur.

1.3. Balon, sabit sıcaklık banyosu içine ağzı yukarı gelecek şekilde yerleştirilir. Banyo içindeki su seviyesi, balonun 24 mL bölüntü çizgisinden daha yüksek, fakat tıpa seviyesinden aşağıda olmalıdır. Balonun kısıkaçlarla sabitlenerek veya kütlesi artırılarak su içinde kararlı hâle getirilmiş olduğundan emin olunmalıdır.

1.4. Balon ve içerisindeki dengeye gelmesi için en az 1 saat beklenir. Büyüteç kullanılarak, gözlerin menüsküs seviyesinde tutulmasına dikkat edilerek, balonu sabit sıcaklık banyosundan çıkarmadan, başlangıç hacmi, sıvının oluşturduğu konkavın en alt noktasında 0,05 mL yaklaşımla okunur. Hacim V_1 olarak kaydedilir.

Dengeye getirme işleminden sonra gaz yağı seviyesi- 0,2 mL ila + 1,2 mL aralığının altında veya üstünde ise, bu aralık içine getirmek için, 10 mL'lik pipet kullanılarak gaz yağı çekilmeli veya ilave edilmelidir. Balonun dengeye gelmesi için en az 1 h bekletilmeli ve başlangıç hacmi yukarıdaki paragrafta anlatıldığı gibi kaydedilmelidir.

1.5. Le Chatelier balonu banyodan çıkartılır, silinir, kurulanır ve tıpası çıkartılır. Yeteri kadar kâğıt mendil çapraz olarak tıpacı, boyunca sarılır ve bu şekilde balonun boynunun iç tarafı silinir. Mendil, balon içindeki gaz yağına temas ettirilmemelidir.

1.6. $80 \text{ g} \pm 0,05 \text{ g}$ kurutulmuş barit, tartma kabına tartılır ve dikkatlice Le Chatelier balonuna aktarılır. Gaz yağının sıçramamasına veya balonun boynunun baritle tıkanmamasına dikkat edilmelidir. Bu yavaş yapılması gereken bir işlem olup, baritin az miktarlarda birkaç defa aktarılmasını gerektirir. Bir fırça kullanılarak balon boynuna yapışmış barit varsa balonun içine aktarılır, sonra tıpa tekrar yerleştirilir. Kütle m olarak kaydedilir.

1.7. Gerekirse, balonun boynuna bir tahta çubukla hafif hafif vurulur veya dikkatlice bir taraftan diğer tarafa, çalkalanarak duvarlara yapışan herhangi bir barit gaz yağı ortamına alınır. Gaz yağının balonun tıraşlı cam tıpa bağlantısıyla temas etmesi engellenmelidir.

1.8. Barit numunesinden havayı uzaklaştırmak için balon, düzgün bir yüzey üzerinde düşeyle 45°'den daha fazla açı yapmayacak şekilde yavaşça döndürülmeli veya dikey durumdaki balon, boyun kısmından parmakla tutularak şiddetlice çalkalanmalıdır. Bu işlem baritten kabarcık çıkışı görülme-yene kadar tekrarlanmalıdır.

1.9. Balon tekrar banyoya konur ve en az 0,5 saat bekletilir.

1.10. Balon banyodan çıkartılır ve geride kalan herhangi bir havayı barit numunesinden uzaklaştırmak için Madde 1.8'deki işlem tekrarlanır.

1.11. Balon, en az 1 saat tekrar banyoya daldırılır.

1.12. Son hacim Madde 1.4'te tarif edildiği şekilde okunur. Hacim, V_2 olarak kaydedilir.

Yoğunluk, ρ , g/mL cinsinden aşağıdaki eşitlikle hesaplanır.

$$\rho = \frac{m}{V_2 - V_1}$$

Burada;

m Numunenin kütlesi, g,

V_1 Başlangıç hacmi, mL,

V_2 Son hacim, mL'dir.

EK-2: Barit SG-BaSO₄ tenörü için ABAK, Anonim

S.G.	% BaSO ₄	S.G.	% BaSO ₄	S.G.	% BaSO ₄	S.G.	% BaSO ₄
2,64	0,00	3,11	29,10	3,58	56,32	4,05	81,62
2,65	0,62	3,12	29,68	3,59	56,86	4,06	82,08
2,66	1,24	3,13	30,26	3,60	57,40	4,07	82,54
2,67	1,86	3,14	30,84	3,61	57,94	4,08	83,00
2,68	2,48	3,15	31,42	3,62	58,48	4,09	83,46
2,69	3,10	3,16	32,00	3,63	59,02	4,10	83,92
2,70	3,72	3,17	32,58	3,64	59,56	4,11	84,38
2,71	4,34	3,18	33,16	3,65	60,10	4,12	84,84
2,72	4,96	3,19	33,74	3,66	60,64	4,13	85,30
2,73	5,58	3,20	34,32	3,67	61,18	4,14	85,76
2,74	6,20	3,21	34,90	3,68	61,72	4,15	86,22
2,75	6,82	3,22	35,48	3,69	62,26	4,16	86,68
2,76	7,44	3,23	36,06	3,70	62,80	4,17	87,14
2,77	8,06	3,24	36,64	3,71	63,34	4,18	87,60
2,78	8,68	3,25	37,22	3,72	63,88	4,19	88,06
2,79	9,30	3,26	37,80	3,73	64,42	4,20	88,52
2,80	9,92	3,27	38,38	3,74	64,96	4,21	88,93
2,81	10,54	3,28	38,96	3,75	65,50	4,22	89,34
2,82	11,16	3,29	39,54	3,76	66,04	4,23	89,75
2,83	11,78	3,30	40,12	3,77	66,58	4,24	90,16
2,84	12,40	3,31	40,70	3,78	67,12	4,25	90,57
2,85	13,02	3,32	41,28	3,79	67,66	4,26	90,98
2,86	13,64	3,33	41,86	3,80	68,20	4,27	91,39
2,87	14,26	3,34	42,44	3,81	68,74	4,28	91,80
2,88	14,88	3,35	43,02	3,82	69,28	4,29	92,21
2,89	15,50	3,36	43,60	3,83	69,82	4,30	92,62
2,90	16,12	3,37	44,18	3,84	70,36	4,31	93,03
2,91	16,74	3,38	44,76	3,85	70,90	4,32	93,44
2,92	17,36	3,39	45,34	3,86	71,44	4,33	93,85
2,93	17,98	3,40	45,92	3,87	71,98	4,34	94,26
2,94	18,60	3,41	46,50	3,88	72,52	4,35	94,67
2,95	19,22	3,42	47,08	3,89	73,06	4,36	95,08
2,96	19,84	3,43	47,66	3,90	73,60	4,37	95,49
2,97	20,46	3,44	48,24	3,91	74,14	4,38	95,90
2,98	21,08	3,45	48,82	3,92	74,68	4,39	96,31
2,99	21,70	3,46	49,40	3,93	75,22	4,40	96,72
3,00	22,32	3,47	49,98	3,94	75,76	4,41	97,13
3,01	22,94	3,48	50,56	3,95	76,30	4,42	97,54
3,02	23,56	3,49	51,14	3,96	76,84	4,43	97,95
3,03	24,18	3,50	51,72	3,97	77,38	4,44	98,36
3,04	24,80	3,51	52,30	3,98	77,92	4,45	98,77
3,05	25,42	3,52	52,88	3,99	78,46	4,46	99,18
3,06	26,04	3,53	53,46	4,00	79,00	4,47	99,59
3,07	26,66	3,54	54,04	4,01	79,54	4,48	100,00
3,08	27,28	3,55	54,62	4,02	80,08		
3,09	27,90	3,56	55,20	4,03	80,62		
3,10	28,52	3,57	55,78	4,04	81,16		



ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Ulaş ÇUĞU

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans:** 2018, İ.T.Ü. Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölümü
GPA: 3.05/4.00 – Bölüm Üçüncülüğü
- **Yüksek Lisans:** 2021, İ.T.Ü. Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Cevher Hazırlama Mühendisliği, GPA: 3.56/4.00

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2019-2020 yılları arasında Minedop A.Ş.'de Proje & Planlama Mühendisi
- 2020-halen ADO Madencilik & BAŞER Maden (CSGLOBAL) şirketlerinde Genel Müdür Teknik Asistanı
- 2021 yılında İTÜ Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölümü- Araştırma Görevlisi (1 ay)

YER ALDIĞI PROJELER:

- **Endüstriyel Proje:** Yüksek Teknolojili Kalsinasyon Hattı ile Üretilen Susuz Kalsiyum Sülfatın Su Bazlı Boyalarda Kullanımına Yönelik Araştırma Projesi, Yürütücü; Mehmet Sabri Çelik
- **TUBITAK MAM Projesi:** Kritik Koagülasyon Konsantrasyonunun Flotasyon Verimlerine Etkisi, Yürütücü; Mehmet Sabri Çelik
- **Lisans Bitirme Tezi:** Anhidrit (Susuz Kalsiyum Sülfat) Mineralinin Su Bazlı Boyalarda TiO₂ ve Mevcut Dolgu Maddeleri ile İkamesi