

Bir Bakır Flotasyon Tesisi Atığının Karakterizasyonu ve Optimum Susuzlandırma
Koşullarının Belirlenmesi

Burenjargal Amarjargal

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Haziran 2021

Characterization of a Copper Flotation Effluent and Determination of Optimum
Dewatering Conditions

Burenjargal Amarjargal

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Mining Engineering

June 2021

Bir Bakır Flotasyon Tesisi Atığının Karaterizasyonu ve Optimum Susuzlandırma
Koşullarının Belirlenmesi

Burenjargal Amarjargal

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Cevher Hazırlama Bilim Dalında

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Doç. Dr. Tuba Taşdemir

Bu tez Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonunca
kabul edilen FYL-2021-1617 nolu proje kapsamında desteklenmiştir.

Haziran 2021

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Doç. Dr. Tuba TAŞDEMİR danışmanlığında hazırlamış olduğum “Bir Bakır Flotasyon Tesisi Atığının Karakterizasyonu ve Optimum Susuzlandırma Koşullarının Belirlenmesi” başlıklı YÜKSEK LİSANS tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 25/06/2021

Burenjargal Amarjargal

İmza

ÖZET

Madencilik endüstrisinin hemen hemen her aşamasında özellikle cevher zenginleştirme tesislerinde çok fazla miktarda su kullanılmaktadır. Genellikle ince taneler ve sudan oluşan atıksuya katı-sıvı ayırım yöntemleri uygulanmakta; ince taneler tiknerlerde, flokülasyon yöntemi ile çöktürülmekte ve temizlenen su, tesiste yeniden kullanılmaktadır. Tiknerlerin kapasitesi ve tesise geri beslenecek suyun miktarı ve berraklığı, flokülasyon yöntemi ile bir araya getirilen tanelerin/flokuların çökme hızına bağlıdır. Bu bakımdan bir cevher zenginleştirme tesisinde ortaya çıkan atığın flokülasyon yöntemi ile çökme davranışının belirlenmesi oldukça önemlidir.

Bu çalışmada, bir bakır zenginleştirme tesisi atığının optimum flokülasyon koşulları ve çökme davranışını tespit etmek amacıyla flokülasyon deneyleri yapılmıştır. Deneysel çalışmalarda, flokülant tipi ve dozajının, pH'ın, karıştırma süresi ve hızının, katı oranının, flokülasyon deneyi uygulama şeklinin ve kullanılan suyun flokülasyona etkisi araştırılmıştır. Deneysel çalışmaların sonucunda, 20 gr/t dozajında, noniyonik flokülant hariç diğer flokülantlar ile hedeflenen 20 NTU bulanıklık değerinden daha düşük bulanıklık değerlerine ulaşıldığı; çökme hızı için ise hedeflenen 6 m/h'ten büyük çökme hızı değerlerine, 20 g/t flokülant dozajında, sadece iki flokülant (Magnofloc 5250 ve SPP 355) ile ulaşıldığı belirlenmiştir. En iyi flokülasyon başarısı, Magnofloc 5250 ile 50 gr/t dozajında en düşük bulanıklık değeri 1,1 NTU ve en yüksek çökme hızı değeri 11,49 m/h olarak elde edilmiştir. Aynı zamanda, Magnofloc 5250 ile atığın, serbest çökme süresi yaklaşık 11 dakikadan 1 dakikaya dürürülmüştür. Anyonik flokülant (Magnofloc 5250) ile en düşük bulanıklık (1,26 NTU) pH 11,11'de, en yüksek çökme hızı ise pH 8,35 değerinde 10,3 m/h olarak bulunmuştur. En uygun karıştırma koşulları, 200 dev/dk karıştırma hızı ve 1 dakika karıştırma süresi olarak belirlenmiştir. Flokülasyon performansı açısından en uygun katı oranı değerleri, %5 ve %10 katı olarak bulunmuştur. Jar testleri ile daha düşük bulanıklık değerleri elde edilirken, mezürde yapılan deneylerde ise daha yüksek çökme hızları elde edilmiştir. Son olarak tesis suyuna göre çeşme suyu ile daha iyi flokülasyon sonuçları elde edilmiştir.

Anahtar kelime: Bakır atığı, flokülasyon, çöktürme.

SUMMARY

A large amount of water is used in almost every stage of the mining industry, especially in mineral processing. Solid-liquid separation methods are applied to wastewater, which generally consists of fine particles and water; fine particles are settled in thickeners by flocculation method and the cleaned water is reused in the plants. The capacity of the thickeners, the amount and clarity of the recycled water to the plant depend on the sedimentation rate of the particles/flocs brought together by the flocculation method. In this respect, it is very important to determine the sedimentation behavior of the tailings generated in an ore dressing plant by flocculation method.

In this study, flocculation experiments were carried out to determine the optimum flocculation conditions and setting behavior of copper tailings. In the experimental studies, the effects of foculant type and dosage, pH, mixing time and speed, solid ratio, flocculation application method and water used on flocculation were investigated. As a result, turbidity values lower than the targeted 20 NTU turbidity value were achieved with the other flocculants except the nonionic flocculant at a dosage of 20 gr/t; For the settling velocity, it was determined that the settling velocity values greater than 6 m/h were achieved with only two flocculants (Magnofloc 5250 and SPP 355) at 20 g/t flocculant dosage. The best flocculation success was obtained with Magnofloc 5250 at 50 gr/t dosage, with the lowest turbidity value of 1.1 NTU and the highest settling velocity value of 11.49 m/h. At the same time, with the Magnofloc 5250, the free-settling time of the waste was reduced from about 11 minutes to 1 minute. With the anionic flocculant (Magnofloc 5250), the lowest turbidity (1.26 NTU) was found at pH 11.11, and the highest precipitation rate was 10.3 m/h at pH 8.35. The optimum mixing conditions were determined as 200 rpm mixing speed and 1 minute mixing time. The most suitable solid ratio values in terms of flocculation performance were found to be 5% and 10% solids. While lower turbidity values were obtained with the jar tests, higher sedimentation rates were obtained in the experiments performed on the tape measure. Finally, better flocculation results were obtained with tap water compared to plant water.

Keywords: Copper tailings, flocculation, precipitation.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	vi
SUMMARY	vii
İÇİNDEKİLER.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Bakır Minerali ve Özellikleri.....	3
2.2. Bakır Rezervleri.....	5
2.2.1. Dünya bakır rezervleri.....	5
2.2.2. Türkiye bakır rezervleri.....	6
2.3. Türkiye’de ve Dünyada Bakır Üretimi	7
2.4. Bakırın Kullanım Alanları	10
2.5. Bakır Cevherinin Zenginleştirilmesi.....	11
2.5.1. Flotasyon	12
2.5.2. Liç yöntemi	12
2.5.3. Solvent Ekstraksiyonu.....	13
3. MADENCİLİKTE SUYUN ÖNEMİ VE GERİ KAZANIMI	14
3.1. Katı- Sıvı Ayırımı (Susuzlandırma).....	16
3.2. Flokülasyon.....	17
3.2.1 Flokülantların sınıflandırılması.....	19
3.2.2 Flokülasyon oluşma mekanizmaları.....	20

İÇİNDEKİLER (devam)

3.2.3 Flokülant ile katı tane arasındaki etkileşim mekanizmaları.....	22
3.2.4. Flokülasyona etki eden parametreler	23
4. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	26
5. MATERYAL VE YÖNTEM	28
5.1. Materyal	28
5.2. Yöntem.....	32
6. BULGULAR VE TARTIŞMA	38
6.1. Bakır atığının serbest çökme deneyleri.....	38
6.2. Jar testleri.....	39
6.2.1. Flokülant tipi ve miktarının flokülasyona etkisi	39
6.2.2. pH'ın flokülasyona etkisi	47
6.2.3.Karıştırma koşullarının flokülasyona etkisi	48
6.2.4. Katı oranının flokülasyona etkisi	50
6.3. Mezürde Yapılan flokülasyon Testleri	52
6.4. Tesis ve çeşme suyu ile yapılan flokülasyon deneyleri	55
7. SONUÇ VE ÖNERİLER	58
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	60

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Bakır mineralleri.....	4
2.3. Türkiye konsantre bakır üretimi	8
2.4. Türkiye izabe bakır üretimi	8
2.5. Türkiye rafine bakır üretimi	9
2.6. Bakırın kullanım alanları	10
2.7. Bakır cevherinin flotasyon ile zenginleştirilmesi akış şeması.....	13
3.1. Suyun fazlaca kullanıldığı bir flotasyon tesisi (kırma-öğütme-flotasyon susuzlandırma üniteleri) akım şeması	15
3.2. Tikiner kesit görünümü	17
3.3. Flok oluşumu	18
3.4. Askıda (1) mineral tanelerinin bir araya getirilerek çökeltmesi (2-3).....	18
3.5. Polimer köprüleri ile salkımlaşma.....	21
3.6. Flokülasyon Yöntemleri: Polimer köprüler ile salkımlaşma (a), Yük Nötralizasyonu (b), Elektrostatik Yük Yamama Yöntemi (c)	22
3.7. Flokülasyonda sterik itme.....	24
5.1. Deneylerde kullanılan numunelerin hazırlanması	28
5.2. Atık bakır numunesinin X-ışınları difraktometresi (XRD) (CCh: Klinoklorit, Ch:Şamozit, Mu: Muskovit, Q: Kuvars, Py: Pirit, Sp: Sfalerit)	29
5.3. Bakır atığının tane boyut analizi.....	31
5.4. Atığının pH'ya göre zeta potansiyel eğrisi	31
5.5. Manyetik karıştırıcı ve Hassas terazi.....	32
5.6. Tübidimetre ve multimetre cihazı.....	33
5.7. Deneysel yöntem ve iş akış şeması.....	35
5.8. Jar test deneyi ve arayüzey yüksekliği ölçümü	36
5.9. Mezürde flokülasyon deneyi ve arayüzey yüksekliği ölçümü	37
6.1. Katı oranına göre serbest çökme eğrileri ve ortalama çökme hızı eğrisi.....	38
6.2. Magno-floc 155 (Anyonik Flokülant) ile yapılan flokülasyon testlerinde elde edilen bulanıklık, çökme hızı ve arayüzey yüksekliği eğrileri.....	40

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Sekil

Sayfa

6.3. Magnofloc 336 (Anyonik Flokülant) ile yapılan flokülasyon testlerinde elde edilen bulanıklık, çökme hızı ve arayüzey yüksekliği eğrileri.....	41
6.4. Magnofloc 5250 (Anyonik UMA Flokülant) ile yapılan flokülasyon testlerinde elde edilen bulanıklık, çökme hızı ve arayüzey yüksekliği eğrileri.....	42
6.5. SPP 355 (Katyonik Flokülant) ile yapılan flokülasyon testlerinde elde edilen bulanıklık, çökme hızı ve arayüzey yüksekliği eğrileri	43
6.6. Magnofloc 351 (Noniyonik Flokülant) ile yapılan flokülasyon testlerinde elde edilen bulanıklık, çökme hızı ve arayüzey yüksekliği eğrileri.....	44
6.7. Farklı tür flokülantlar ile elde edilen bulanıklık ve çökme hızı değerlerinin karşılaştırmalı sonuçları	45
6.8. Farklı tür flokülantlar ile elde edilen bulanıklık ve çökme hızı değerlerinin karşılaştırmalı sonuçları	46
6.9. Mezürde 10 dakika çöktürme sonrası elde edilen çamur hacimlerinin karşılaştırılması	47
6.10. pH'ın flokülasyona etkisi	48
6.11. Karıştırma hızının flokülasyona etkisi.....	49
6.12. Karıştırma süresinin flokülasyona etkisi	50
6.13. Katı oranının bulanıklık ve çökme hızına etkisi	51
6.14. Mezürde yapılan flokülasyon sonuçları.....	53
6.15. Mezür ve jar test cihazında yapılan flokülasyon sonuçlarının karşılaştırılması.....	54
6.16. Tesis suyu ve çeşme suyu ile yapılan flokülasyon (Jar test) sonuçlarının karşılaştırılması	55
6.17. Tesis suyu ve çeşme suyu ile yapılan flokülasyon (Mezür) sonuçlarının karşılaştırılması	56
6.18. Tesis suyu ve çeşme suyu ile yapılan flokülasyon (Jar test) ve (Mezür) sonuçlarının karşılaştırılması	57

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Bakırın fiziksel ve kimyasal özellikleri	3
2.2. Başlıca bakır mineralleri.....	4
2.3. Dünya bakır rezervleri	5
2.4. Türkiye’deki bakır rezervleri.....	6
5.1. Bakır flotasyon atığı numunesini XRF ile kimyasal analizi.....	30
5.2. Deneylerde kullanılan flokülantlar ve özellikleri	32
5.3. Deneylerde kullanılan saf su, çeşme suyu ve tesis suyunun özellikleri	33
5.4. Tesis ve çeşme suyunun elementel olarak kimyasal analiz değerleri.....	34

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Su, canlıların yaşamını sağlayan önemli bir doğal kaynaktır. Dünya nüfusunun giderek artması, sanayileşme, kentleşme gibi etkenler su ihtiyacı ve su kullanımını giderek arttırmaktadır. Artan su ihtiyacı ve kullanımına paralel olarak açığa çıkan atıksu miktarları da artış göstermektedir. Bunlarla beraber dünya üzerindeki temiz su kaynaklarının kısıtlı seviyelerde olması, atıklardan kaynaklanan çevre sorunlarının küresel tehdit oluşturmaları gibi nedenler de etkin ve sürdürülebilir atıksu yönetimini gerekli hale getirmektedir. Dolayısıyla son yıllarda, atıksuların arıtılmış su olarak geri dönüştürülmesi, çeşitli amaçlarla yeniden kullanılması gibi konular giderek önem kazanmaya başlamıştır.

Madencilikte cevher hazırlama/zenginleştirme yöntemleri çoğunlukla suyun ve çeşitli kimyasal maddelerin kullanıldığı fiziksel, kimyasal ve fizikokimyasal yöntemlerden oluşmaktadır. Zenginleştirme aşamasında suyun çok kullanıldığı madenlerden biri de bakır madenidir. Bakır, yüksek elektrik ve ısı iletkenliği gibi özellikleri nedeniyle, günümüzde tüketimi yıllık 13 milyon tonun üzerine çıkan ve dünyada en çok kullanılan ikinci metaldir (Ünal vd., 2016). Türkiye, bakır madeni yönünden umut verici bir jeolojik yapıya sahip olmakla birlikte önemli bakır rezervleri Karadeniz ve Güneydoğu Anadolu Bölgeleri'nde bulunmaktadır. Artvin (Murgul, Cerattepe), Rize (Çayeli), Giresun (Lahanos), Kastamonu (Küre, Hanönü), Siirt (Madenköy) ve Elazığ (Ergani) bilinen önemli bakır yataklarıdır.

Bakır cevherlerinin zenginleştirilmesinde, genellikle flotasyon yöntemi kullanılmaktadır. Flotasyon kullanılarak mineralleri kazanmak için fazla miktarlarda su gereklidir, bu da uygun şekilde bertaraf edilmesi gereken büyük miktarda atık sular ile sonuçlanmaktadır. Atıksuyun ince katı tanelerden arındırılmadan tesiste kullanılması durumunda, atıksuda bulunan ince taneler, tesisteki pompa ve borularda aşınma, tıkanma gibi sorunlara neden olmakta, zenginleştirme yöntemlerinin verimini olumsuz etkilemektedirler (İpekoğlu, 1997).

Madencilik sektöründe oluşan atıksulara öncelikle susuzlandırma yöntemleri (çöktürme ve filtrasyon) uygulanmaktadır. Genel olarak atıksu tiknerlerde (flokülant/polimer yardımı ile çöktürme) veya atık barajlarında (doğal çöktürme) katı sıvı ayırımına tabi tutulduktan sonra tesislerde tekrar kullanılarak geri kazanılmaktadır.

Tiknerlerin kapasitesi ve tesise geri beslenecek suyun miktarı, berraklığı, flokülasyon yöntemi ile bir araya getirilen tanelerin/flokuların çökme hızına bağlıdır. Bu bağlamda, cevher zenginleştirme tesis atıklarının özelliklerinin ve içerdiği tanelerin flokülasyon ile çökme davranışlarının belirlenmesi gereklidir (Gregory, 2005; Hogg, 2000; Mpofu vd, 2003; Bratby, 2006).

Flokülasyon yönteminin başarısı, flokülantın tipi, kullanım miktarı, karıştırma süresi ve hızı, pH, suyun sıcaklığı, tane boyutu, katı oranı gibi çok fazla parametreye bağlı olarak değişmektedir (Ipekoglu, 1997; Somasundaran ve Das, 1998; Hocking vd. 2000; Gregory, 2005; Tripathy ve Ranjan, 2006). Bu bakımdan tiknerlerde katı sıvı ayırımının uygulandığı bütün cevher zenginleştirme tesislerinde oluşan atıkların karakterisasyonu ve flokülantlar ile çökme davranışlarının belirlenmesi son derece önemlidir.

Literatürde, bakır zenginleştirme tesisi atıklarının flokülasyonu ile ilgili olarak yurt dışında bazı çalışmalar yapılmış ve yayımlanmıştır (Yunyan ve Dong, 2019; Garmsiri vd., 2018; Castillo vd., 2019; Lu, 1998; Zhanga vd., 2020; Bian vd., 2018). Ülkemizde ise bakır cevheri atıksularının flokülasyon yöntemi ile çöktürülmesi konusunda yapılmış bir çalışmaya literatürde rastlanmamıştır. Bu nedenle ülkemizde, bakır atığı flokülasyonu konusunda yapılan bu tez çalışması, ilk defa yapılacaktır.

Bu çalışmada, bir bakır flotasyon tesisi atığının fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlenmiş ve flokülasyon yöntemi yardımıyla optimum çökme koşulları tespit edilmiştir. Deneysel çalışmalarda, kimyasal ve minerolojik analizler, zeta potansiyel, tane boyut analizleri, farklı katı oranlarında serbest çökme analizleri ile katı haldeki bakır atığı numunesinin özellikleri belirlenmiştir. Deneysel çalışmalarda, flokülant tipi ve dozajının, pH'ın, karıştırma süresi ve hızının, katı oranının flokülasyona etkisi; ayrıca flokülasyon deneyi uygulama şeklinin ve kullanılan suyun flokülasyona etkisi araştırılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Bakır Minerali ve Özellikleri

Bakır, mükemmel bir ısı ve elektrik iletkeni olan, aynı zamanda korozyona dayanıklı ve antimikrobiyal, dövülebilir bir metal elementtir. Bakır ayrıca insanlarda, hayvanlarda ve bitkilerde doğal olarak bulunmaktadır. Organik yaşam formları, bakır içeren bir ortamda gelişmiştir ve bakır, bir besin ve temel unsur olarak, sağlığı korumak için hayati önem taşımaktadır. Çizelge 2.1’de bakırın fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.1. Bakırın fiziksel ve kimyasal özellikleri

Parametre	Özellik
Sembol	Cu
Atom Numarası	29
Atom Ağırlığı	63,54
Atom Çapı	1,18 Å
Ergime Noktası	1083° C
Kaynama Noktası	2300° C
Yoğunluğu	8,96 gr/cm ³
Sıvı Haldeki Yoğunluğu	8,02 gr/cm ³

Bakır mineralleri, doğada çeşitli şekillerde bulunur. Çoğunlukla sülfürlü mineraller (kalkopirit, bornit, kalkosit, kovellin vb.), oksitli mineraller (azurit, brokantit, krisokol, kuprit, tenorit, malahit), kompleks mineraller ve az oranda nabit (metalik) olarak bulunmaktadır.

Bakır üretiminde kullanılan minerallerin yaklaşık %78’i sülfürlü minerallerdir. Yaklaşık olarak %15 oranında oksitli mineraller kullanılırken, %7 civarında ise nabit bakır kullanılmaktadır (Koyutürk, 2019). Başlıca üretim yapılan mineraller Çizelge 2.2’de gösterilmiştir. Bazı bakır mineralleri ise Şekil 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Başlıca bakır mineralleri (Ünal vd., 2016).

<i>Mineral</i>	<i>Kimyasal Förmülü</i>	<i>Bakır İçeriği (%)</i>
Kuprit	Cu_2O	88,82
Tenorit	CuO	79,89
Kalkosit	Cu_2S	79,85
Kovellin	CuS	64,46
Bornit	Cu_5FeS_4	63,31
Malahit	$\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$	57,48
Azurit	$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	55,31
Tennantit	$(\text{Cu},\text{Fe})_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$	47,51
Tetrahedrit	$(\text{Cu},\text{Fe})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$	34,8
Kalkopirit	CuFeS_2	34,63



Şekil 2.1. Bakır mineralleri

2.2. Bakır Rezervleri

2.2.1. Dünya bakır rezervleri

Amerika Birleşik Devletleri Jeoloji Araştırmalar Kurumu'na (USGS) göre, bakır rezervleri günümüzde yaklaşık 870 milyon ton olup en büyük bakır rezervleri Şili ve Peru de bulunmaktadır (Çizelge 2.3.). Bu kurumun bakır yatakları üzerinde yapılan bir çalışmada, 2015 itibariyle, tespit edilen kaynaklarının 2,1 milyar ton bakır içerdiğini ve keşfedilmemiş kaynaklarının ise tahmini 3,5 milyar ton bakır içerdiğini söylemektedir.

Çizelge 2.3. Dünya bakır rezervleri (USGS, 2021).

Ülkeler	Rezervler (milyon ton)
ABD	48
Şili	200
Peru	92
Avustralya	88
Rusya	61
Meksiko	53
Polonya	32
Çin	26
Zambiya	21
Kazakistan	20
Kongo	19
Kanada	9
Almanya	2
Diğer	200
Toplam	870

2.2.2. Türkiye bakır rezervleri

2019 yılında Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü'nden (MTA) verilen rapora göre Türkiye bakır rezervi 3.591.810 ton metalik bakıra eşdeğeridir. Çizelge 2.4'te Türkiye'deki bakır rezervleri hakkında detaylı bilgiler verilmektedir.

Çizelge 2.4. Türkiye'deki bakır rezervleri (Ünal vd., 2016).

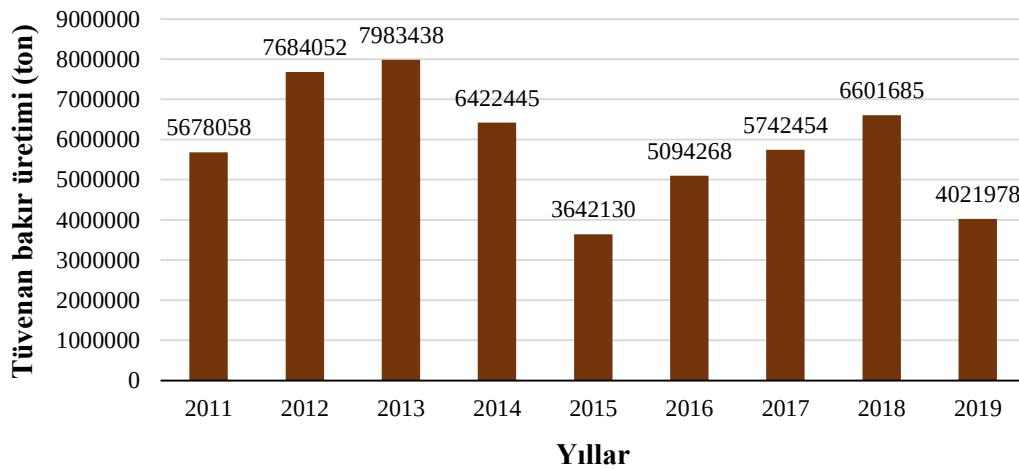
İl	Mevkii	Cu Tenörü (%)	Bakır Metal İçeriği (ton) (Görünür + Muhtemel)
Adıyaman	Sincik	0.95	6806
Adıyaman	Tut	0.19	47804
Adıyaman	Merkez	0.35	47022
Artvin	Murgul/Damar	1.24	31137
Artvin	Murgul/Çakmakaya	0.84	47997
Artvin	Murgul/Akarşen	2.24	13000
Artvin	Cerrattepe	5.20	202800
Artvin	Seyitler	1.40	34752
Balıkesir	Havran	0.33	79092
Çanakkale	Arapuçuran	1.25	15375
Çanakkale	Gökçeada	0.19	221697
Çanakkale	Gökçeada	0.13	29166
Çanakkale	Yenice	1.07	5150000
Çanakkale	Gökçeada	0.15	31155
Diyarbakır	Çermik	0.84	1877
Elazığ	Ergani/Anayatak	1.71	12000
Elazığ	Sivrice	0.26	10475
Erzurum	Oltu	0.20	512
Giresun	Espiye/ Lahanos+Kızılkaya	2.40	57528
Giresun	Tirebolu/Harköy	1.90	8740
Kahramanmaraş	Elbistan	0.18	1520547
Kastamonu	Küre/ Bakibaba+Aşıköy	2.05	252950
Kastamonu	Merkez	0.85	33733
Ordu	Gölköy	0.14	1009
Rize	Çayeli/ Madenköy	4.61	502490
Siirt	Şirvan/ Madenköy	3.00	435000
Sivas	Koyulhisar/ Kan	1.73	16683
Trabzon	Of/ Kotarakdere	1.31	12600
Trabzon	Of	0.35	58006
Trabzon	Of	0.40	21541
Trabzon	Yomra/ Kanköy	1.11	36741
TOPLAM			8940235

2.3. Türkiye’de ve Dünyada Bakır Üretimi

Türkiyede ilk olarak, 1937 yılında Kuvarshan Bakır İşletmesi, 1939 yılında ise Ergani Bakır İşletmesi devreye alınmış ve Etibank tarafından ilk blister bakır üretimi gerçekleştirilmiştir. Türkiye’de bakır maden işletmeciliği, eskiden kamu sektörü olarak Eti Holding A.Ş. ile özel sektör olarak Çayeli Bakır İşletmeleri A.Ş., Demir Export A.Ş. ve Ber – Oner A.Ş. tarafından yürütülmekteydi. Gümüştaş Madencilik ve Ticaret A.Ş. tarafından Gümüşhane’de bakır, kurşun, çinko cevheri kapalı ocakta üretilmekte ve flotasyonla zenginleştirilmektedir. Günümüzde Çayeli Bakır İşletmeleri A.Ş. ve Cengiz Holding bünyesindeki Eti Bakır tarafından yataklar işletilmektedir (Koyutürk, 2019).

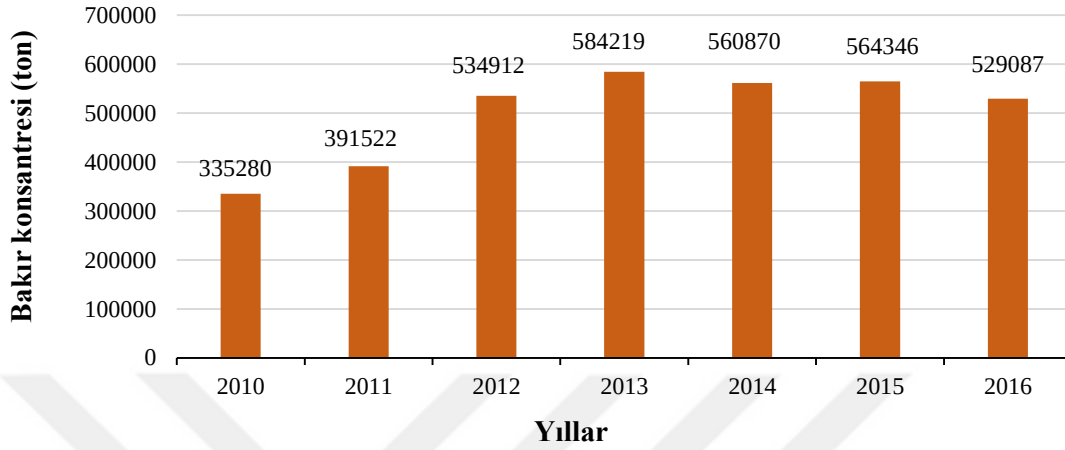
Bugün, Eti Bakır A.Ş. Küre İşletmesinde yeraltı madenciliği ile yılda 1.350.000 ton tüvenan bakır cevheri, 170.000 ton bakır konsantresi ve 400.000 ton pirit konsantresi üretimi yapılmaktadır. Eti Bakır A.Ş. Murgul İşletmesinde açık maden sahaları ile yılda 3.500.000 ton tüvenan bakır cevheri çıkarılmakta ve işlenerek yılda 130.000 ton bakır konsantresi üretilmektedir (<https://www.cengizholding.com.tr/sektorler/maden/eti-bakir-as/>).

Maden ve Petrol İşleri Genel Müdürlüğü’nde (MAPEG) yapılmış en güncel istatistik verilere göre Türkiye’deki bakır (tüvenan) üretimi 4.021.978 ton olup geçmiş yıllarına göre düşüş göstermektedir (Şekil 2.2.).



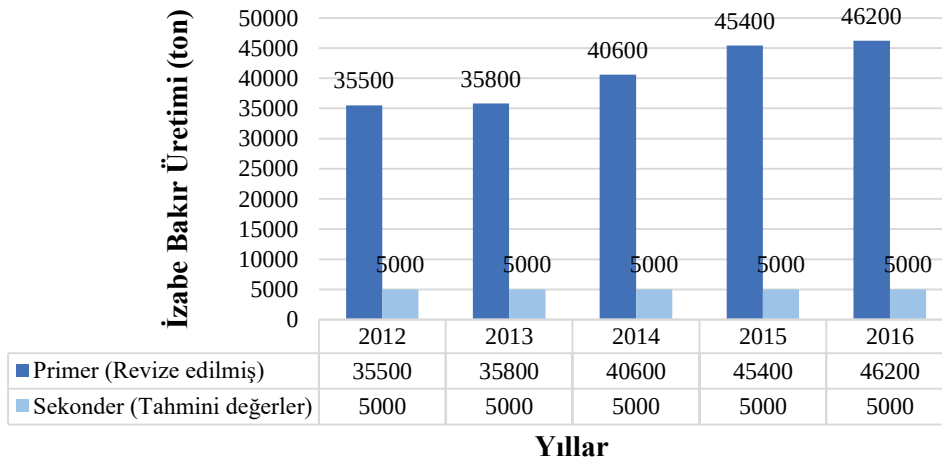
Şekil 2.2. Türkiye tüvenan bakır üretimi (MAPEG, 2020)

2018 yılında T.C Kalkınma Bakanlığından çıkarılan rapora göre verilen konsantre bakır üretimi grafik olarak Şekil 2.3'te sunulmuştur.

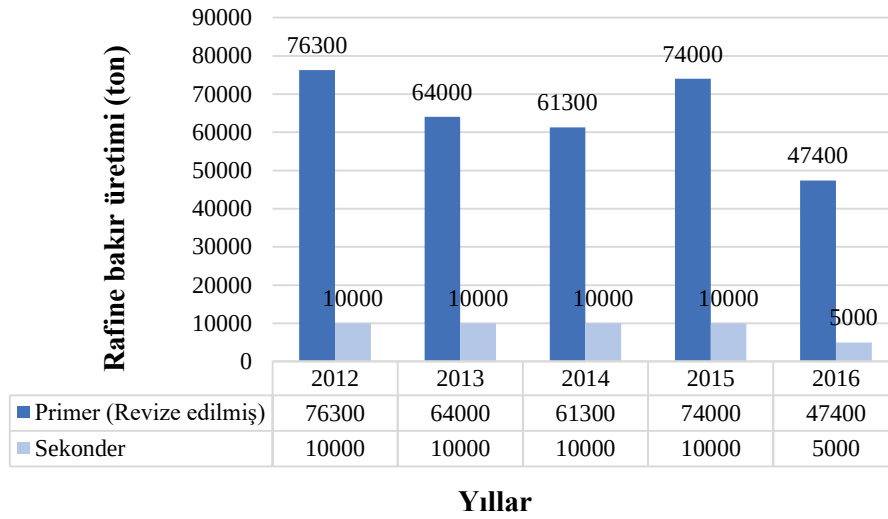


Şekil 2.3. Türkiye konsantre bakır üretimi (SBB, 2018)

Sülfürlü bakır cevherlerinde flotasyon yöntemi uygulanmaktadır ve %20-30 Cu içeren konsantre elde edilmektedir. Çıkan konsantre izabe işlemine tabi tutulup blister bakır (%99,8) üretilmektedir. Daha sonra metal içinde kalan son safsızlıkları uzaklaştırmak için rafine işlemine gönderilmektedir. 2016 yılında USGS'ten (U.S. Geological Survey) Türkiye Maden sektörü doğrultusunda birtakım araştırmalar yapılmıştır. Yapılan araştırmaya göre Türkiye, izabe bakır üretiminde artış gösterirken (Şekil 2.4.) rafine bakır üretiminde ise düşüş gözlenmektedir (Şekil 2.5.)



Şekil 2.4. Türkiye izabe bakır üretimi (USGS, 2016)



Şekil 2.5. Türkiye rafine bakır üretimi (USGS, 2016)

İstanbul Demir ve Demir Dışı Metaller İhracatçıları Birliğinden (İDDMİB) 2021 yılının mayıs ayında çıkarmış olan nisan raporunda bakır sektöründe geçtiğimiz yılın aynı ayına göre değerde %114 oranında artış yaşanırken miktar olarak da %33,87’lik bir artış yaşandığını ve 21.767 ton bakır ihraç edilerek 200 milyon dolar değerinde ihracat yapıldığını söylemektedir.

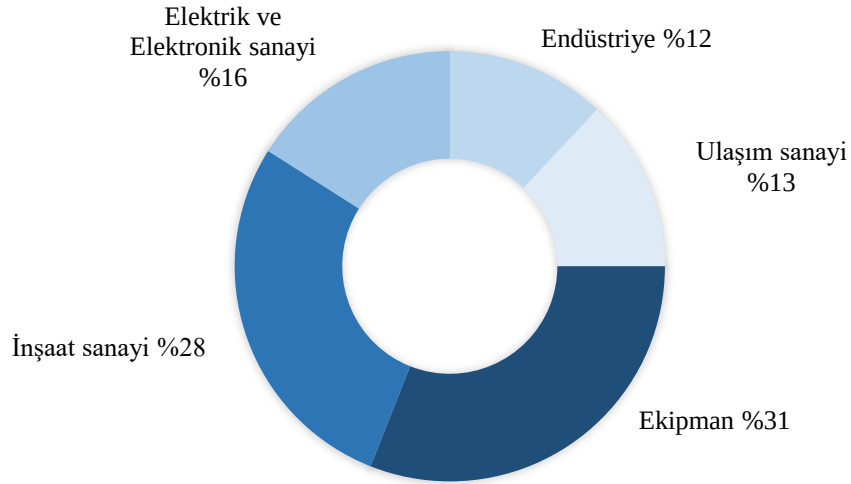
İSCG’ten (International Copper Studay Group) çıkarmış olan ‘The World Copper Factbook 2020’ kitabında dünya bakır üretimi artarak 2019 yılında 20,5 milyon ton ulaştığını söylemektedir. Dünya bakır üretimin başında Şili olmakla birlikte 5,8 milyon ton bakır maden üretimi ile 2019 yılında dünya bakır madeni üretiminin neredeyse üçte birini oluşturmaktadır. İkinci sırada Peru yer almaktadır ve 2015’ten beri üretimde keskin bir artış gösterip dünya maden üretiminin % 12’sini oluşturmaktadır.

Ancak Şili Bakır Komisyonu’nun verilerine göre 2019 yılındaki 5,8 milyon tonluk bakır üretimi 2020’de 5,73 milyon tona gerilemiştir. Komisyondan 28 Ocak’ta yapılan açıklamada ise 2021 bakır üretimi tahmini 6 milyon ton olarak açıklanmıştır. Peru Enerji ve Madencilik Bakanlığı ise 8 Şubat’ta yaptığı açıklamada bakır üretiminin 2020’de yüzde 12,5 gerileyerek 2,15 milyon tona düştüğünü duyurmuştur (<https://www.indyturk.com/>).

Covid-19 salgını nedeniyle 2020'nin mart ayında, 4 774 dolara gerileyen bakırın ton fiyatı, 8 400 dolar seviyesini aşmış durumdadır. Bu da, 2012'den bu yana bakır fiyatlarının çıktığı en yüksek seviye olmuştur (<https://www.indyturk.com/>).

2.4. Bakırın Kullanım Alanları

19. yüzyıldan itibaren kullanılmaya başlanan bakır birbirinden farklı alanlarda kullanılmış ve denenmiştir. İlk olarak silah yapımında kullanılmış ancak başka elementlerin bulunması ile birlikte bu alandaki önemini kaybetmiş ve kullanılmamaktadır. Bugün ise bakır metali, elektrik ve elektronik, enerji, ulaşım, otomotiv, inşaat, kuyumculuk, süs eşyaları, kimya sektörlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Şekil 2.6'da bakırın kullanım alanları verilmiştir.



Şekil 2.6. Bakırın kullanım alanları (ICSG, 2020)

Bakır altın ve gümüşten sonra gelen en iyi ve onlara göre daha ekonomik bir iletkenidir. Dolayısıyla güç kablolarında, jeneratör, motorlar, transformatörler ve yenilenebilir enerji üretiminde çok kullanılmaktadır. Bakır, iyi bir iletken olmakla beraber diğer iletken metallere göre asit ve atmosfer koşullarına karşı yüksek bir direnç özelliğine sahiptir. Bu özelliği nedeniyle elektrik enerji alanında büyük bir önem kazanmıştır.

İnşaat sektöründe ise bakır ve pirinç, sıhhi tesisat, musluklar, vanalar ve bağlantı parçaları için tercih edilmektedir. Plastik boruların aksine, yangın durumunda bakır yanmaz, erimez veya zararlı veya zehirli dumanlar çıkarmazlar. Ayrıca bakır borular su sistemlerini bakterilerden korumaya yardımcı olmaktadır.

Bakır alaşımları; dayanıklı olması, işlenebilir, yüksek hassasiyet ve toleranslarla dökülebilme kabiliyetleri nedeniyle dişliler, yataklar ve türbin kanatları gibi ürünleri yapmak için çok idealdir. Ayrıca bakırın ısı transfer yetenekleri ve aşırı ortamlara dayanma yeteneğinden dolayı, ısı değişim ekipmanı, basınçlı kaplar ve fiçilerde kullanılmaktadır.

Ulaşım da bakırın önemli bir katkısı vardır. Bakır-nikel alaşımları, gemilerin ve gemilerin gövdelerinde deniz kirliliğini azaltmak, böylece sürtünmeyi azaltmak ve yakıt tüketimini artırmak için kullanılmaktadır. Otomobiller ve kamyonlarda motorlarda, kablolar, radyatörlerde, konektörlerde, frenlerde ve rulmanlarda bakır kullanılmaktadır. Bugün, bir ortalama içten yanmalı motor yaklaşık 22,5 kg (50 lbs) bakır içerirken, lüks arabalar 1,6 km (1 mil) uzunluğunda yaklaşık 1.500 bakır tel içermektedir. Elektrikli araçlar (EV'ler), geleneksel benzinli ve dizel araçlara göre yaklaşık dört kat daha fazla bakır bulundurmaktadır (ICGS, 2020)

2.5. Bakır Cevherinin Zenginleştirilmesi

Dünyada genellikle sülfürlü veya oksitli bakır cevherlerinin zenginleştirilmesi ile bakır üretimi gerçekleştirilmektedir. Bakır cevherlerinin zenginleştirilmesinde fiziksel, kimyasal ve fizikokimyasal yöntemler uygulanmaktadır. Fiziksel zenginleştirme genellikle iri boyutta gerçekleştirilen bir ön zenginleştirme işlemi olup; mineraller arasındaki özgül ağırlık, radyoaktif duyarlılık, fotometrik duyarlılık, manyetik duyarlılık gibi farklılıklardan, kimyasal zenginleştirmede mineraller arasındaki çözünürlük farkından; fizikokimyasal yöntemlerle (flotasyon) zenginleştirmede ise minerallerin yüzey özellikleri farklılıklarından faydalanılmaktadır (Türkmen, 2001).

2.5.1. Flotasyon

Flotasyon, minerallerin yüzey ve ara yüzey özelliklerinden faydalanarak, değerli mineralleri, değersiz minerallerden ayırmak için uygulanan bir zenginleştirme yöntemidir. (Atak, 2017). Bakır cevherlerinde sülfürlü bakır mineralleri olarak kalkopirit, kalkosin, bornit, kovelin, tetraedrit, enargit, oksitli bakır mineralleri olarak malakit, azurit, sülfürlü diğer metal mineralleri olarak pirit, pirotin, markasit, gang mineralleri olarak kuvars, serizit, barit, kalsit bulunur. Sülfürlü minerallerin gerek yan taştan gerek birbirlerinden ayrılmasında en etkin yöntem flotasyondur (Ceylan ve Bulut, 2009). Bu nedenle, bakır cevherlerinin zenginleştirilmesinde yaygın olarak flotasyon yöntemi kullanılmaktadır. Şekil 2.7’de bir bakır cevherinin flotasyon yöntemi ile zenginleştirildiği akım şeması verilmiştir. Cevhere, kırma ve öğütme işlemleri uygulandıktan sonra, ince boyutlu cevherden bakır, flotasyon yöntemi ile kazanılmaktadır. Sülfürlü bakır minerallerin flotasyonla zenginleştirilmesinde genellikle, anyonik toplayıcılar (ksantatlar, dithiyo fosfatlar ve merkaptanlar) ve köpürtücü olarak ise çamyağı, kresilik asit, poliglikoller ve alkoller kullanılmaktadır. Daha sonra, tükenerlerde, konsantre ve atık için katı sıvı ayırımı yapılmaktadır.

Sülfürlü minerallerin kendi içinde küçük boyutta, gang mineralleri ile beraber çok büyük boyutlarda serbestleşmeleri halinde, ilk olarak kaba flotasyonla, gang minerallerinin uzaklaştırma işlemi gerçekleştirilir ve kazanılan kaba konsantre öğütme işlemi ile daha küçük boyutlara getirilip sülfür mineralleri selektif flotasyon ile birbirinden ayrılmış olur. Sülfürlü mineraller ile yankayaç arasında iri boyutta serbestleşme halinde, toplu flotasyon, seçimli flotasyona nazaran avantaj sağlamaktadır (Atak, 2017; Koyutürk, 2019).

2.5.2. Liç yöntemi

Bu yöntem için en uygun bakır mineralleri kalkozin, kovelin, malakit, azurit ve atakamittedir. Bakır minerallerine uygulanan liç işlemleri pasada, planlanmış liç yığnında ve yerinde olmak üzere üçe ayrılmaktadır. Pasa ve yığın liçlerinde zayıf asidik özelliklere sahip çözelti yığına yavaşça beslenir ve bakırın çözeltiye geçmesi sağlanmış olur. Eğer uygulanan mineralde sülfür var ise, havanın yığının içerisindeki yukarı doğru olan

3. MADENCİLİKTE SUYUN ÖNEMİ VE GERİ KAZANIMI

Madencilik, suyun yoğun kullanıldığı bir faaliyettir. 2006 yılında yalnızca bakır madenciliği endüstrisi 1,3 milyar m³'ün üzerinde su tüketimine yol açmıştır. Su maden endüstrisi tarafından, şlam ve süspansiyonda yer alan cevher ve atıkların taşınması, minerallerin kimyasal işlemlerle ayrılması, malzemelerin fiziksel olarak ayrılması, enerji üretimi etrafındaki soğutma sistemleri, ekipman yıkama işlemleri, madenlerin susuzlaştırılması, cevher hazırlama işlemleri sırasında, konveyörlerin ve yolların etrafındaki tozun baskılanması gibi faaliyetlerde kullanılmaktadır (Koyutürk, 2019).

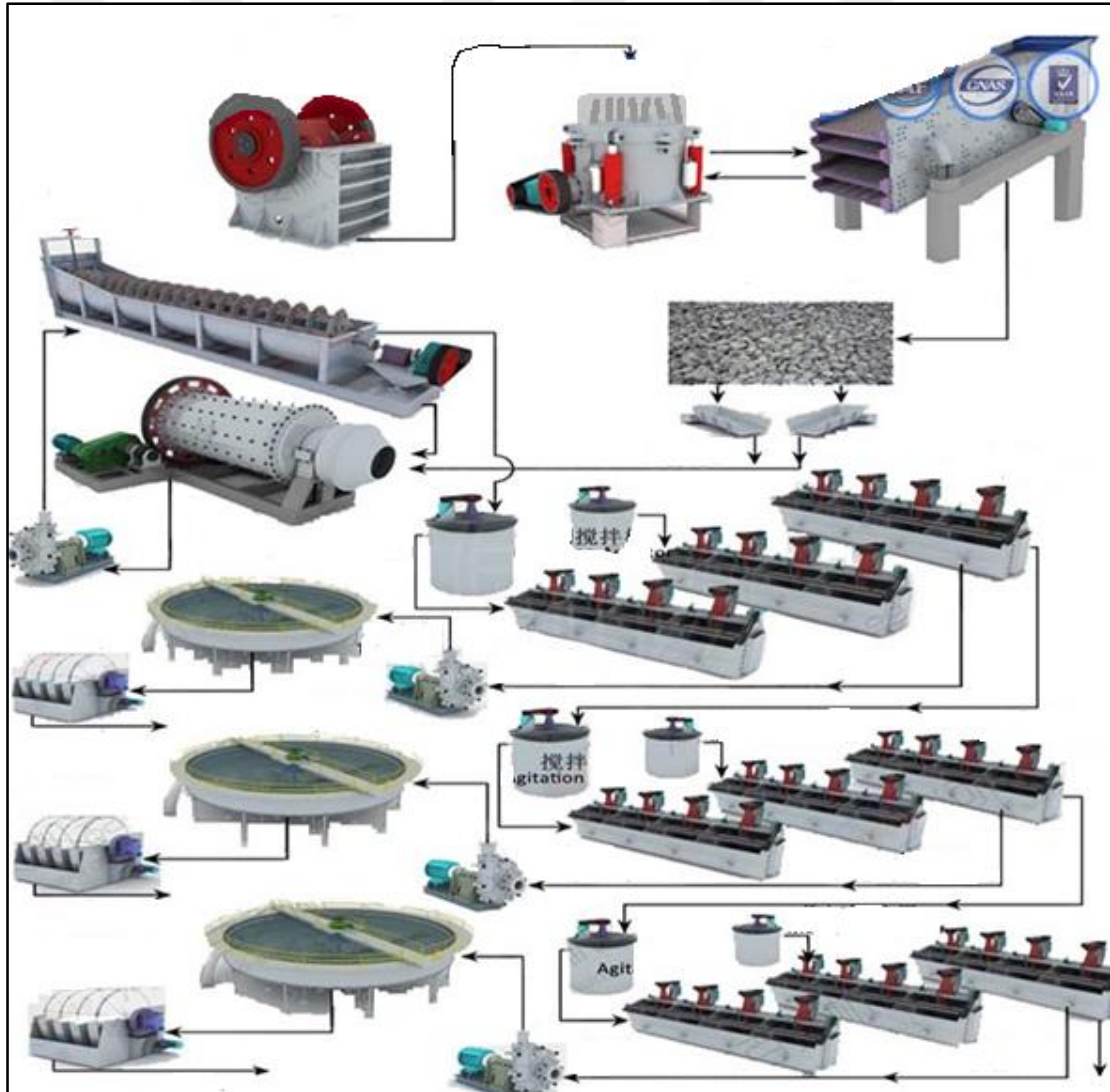
Sektörel büyüklük ve su kullanım miktarları dikkate alındığında madencilik sektörü atık ve atıksu oluşumu bakımından da önemli bir paydaya sahiptir. Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK) 2018 yılındaki rapor verilerine göre maden işletmeleri tarafından 249 milyon m³ su çekilmiş, bunun sonucunda açığa 161 milyon m³ atıksuyu çıkmış, ve bu atıksuyun sadece 14 milyon m³'ü arıtılmıştır. Tatlı su kaynaklarının her geçen gün azaldığı ülkemizde, maden atıksularının daha fazla miktarlarda arıtımı ve etkin bir şekilde geri kazanılarak tekrar tekrar kullanılması gerekliliğinin önemi büyüktür.

Bakır cevherlerinin zenginleştirilmesinde uygulanan flotasyon yönteminde 1 ton cevher için 3-7 ton su tüketilmektedir ve büyük miktarda atık su ortaya çıkmaktadır. Bu bakımdan ortaya çıkan atıksuların geri kazanımı/arıtımı hem ekonomik hemde çevresel açıdan oldukça önemlidir. Şekil 3.1'de suyun fazlaca kullanıldığı bir flotasyon tesisinin akım şeması verilmiştir. Cevher flotasyon yöntemi ile zenginleştirildikten sonra, sulu konsantre ve atığa, tiknerler ve filtreler kullanılarak katı-sıvı ayırımı işlemi uygulanmakta ve su geri kazanılmaktadır.

Geri dönüştürülmüş su, flotasyon işleminde kullanılmış köpürtücüler, toplayıcılar ve bastırıcı gibi reaktifler, kolloid malzemeler (ör. silikatlar, killer ve çökelmiş metal hidroksitler) ve katyonik ve anyonik iyonları içermektedir. Resirkülasyon nedeniyle organik ve inorganik türlerin birikmesi normalde flotasyonda olumsuz bir rol oynar. Birçok çalışma, iyonların, flotasyonu önemli ölçüde etkilediğini göstermiştir. Örneğin Bulut ve Yenial geri dönüştürülmüş suyun içerisinde bulunan baskın iyonların sülfid minerallerinin

flotasyonu üzerindeki etkisini tartışmışlardır. Spesifik olarak, organik kirleticiler yüzdürme seçimliliğini azaltabilmekte ve yüzdürmede reaktif tüketimini arttırmaktadır, böylece yüzdürme işlemini bozmakta ve işletim maliyetini arttırmaktadır. Buna karşılık, diğer yayınlanmış makale, geri dönüşüm suyunun zararlı olmadığını ve bakır flotasyonunda tiyo tuzlar ve kalsiyum iyonlarının varlığına bağlı olarak bastırılmış piritin arttığını göstermiştir (Li vd., 2018).

Proses suyunun tekrar kullanılması, alternatif su ve ayrıca taze su talebini azaltmak için en çok seçilen yoldur. Geri dönüşüm suyu atık barajlarından, koyulaştırıcılardan, susuzlaştırma ünitelerinden elde edilebilmektedir (Koyutürk, 2019).



Şekil 3.1. Suyun fazlaca kullanıldığı bir flotasyon tesisi (kırma-öğütme-flotasyon susuzlandırma üniteleri) akım şeması

3.1. Katı- Sıvı Ayırımı (Susuzlandırma)

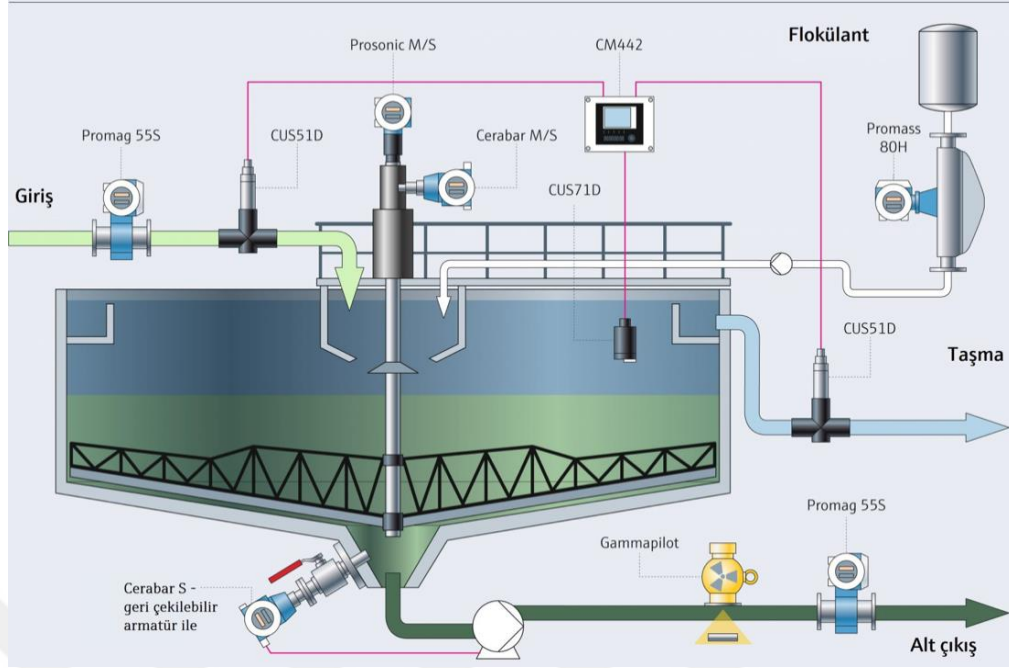
Maden atıksuları, genel olarak yüksek bulanıklık değerine sahip atıksular olarak karakterize edilirler. Askıda katı maddeler, çözünmüş ağır metaller, kimyasal reaktifler gibi kirletici maddeler içermektedir. Atıksuyun ince katı tanelerden arındırılmadan tesiste kullanılması durumunda, atıksuda bulunan ince taneler, tesisteki pompa ve borularda aşınma, tıkanma gibi sorunlara neden olmakta, zenginleştirme yöntemlerinin verimini olumsuz etkilemektedirler. Madencilik sektöründe oluşan atıksulara öncelikle susuzlandırma yöntemleri uygulanmaktadır (İpekoğlu, 1997).

Susuzlandırma yöntemleri çok genel olarak üç grup altında toplanabilir ve bunlar:

- Çökelme veya kıvamlaştırma
- Filtrasyon
- Termik kurutma

Süspansiyon içindeki katı ve sıvı arasında oldukça fazla bir yoğunluk farkı olan pek çok cevher hazırlama işleminde susuzlandırmanın en verimli yöntem çöktürmedir. Bu yöntemin gerçekleştirildiği endüstriyel cihaza ‘tikiner’ adı verilir (İpekoğlu, 1997).

Tikiner, ağırlıkça katı içeren yüksek alt akış yoğunlukları sağlayan, üst kısmından temiz suyun taşarak alındığı, sığ, konik şekilli taban ve büyük çaplı silindirik gövdeden oluşmaktadır. (Şekil 3.2). Sürekli çalışan tikinerlerin çapları 2-200 metre ve derinlikleri de 1-7 metre olabilmektedir. Özellikle son yıllardaki gelişmelere bağlı olarak susuzlaştırılması zor cevherlerin işlenmesinde de daha yüksek alt akış yoğunlukları sağlayan tikinerlerin kullanımı yaygınlaşmaktadır (Özün, 2020).

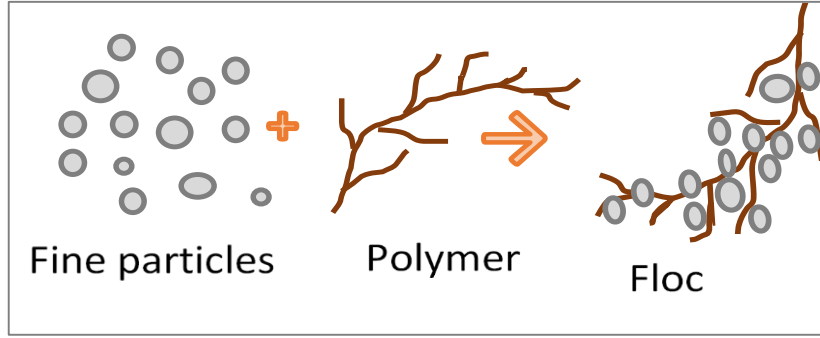


Şekil 3.2. Tikiner kesit görünümü

İnce tanelerin ($< 50 \mu\text{m}$) çökme hızı oldukça yavaştır ve bu nedenle katı-sıvı ayırımında istenilen başarı elde edilememektedir. Atıksu içerisinde farklı boyut, şekil ve ağırlıktaki katı taneciklerin varlığı, tanelerin yüzey yükü, farklı kolloidal davranışları, ortam ile ilgili değişkenler, çözeltiye geçen iyonlar ve bütün bunların birbiriyle olan etkileşimleri çökme hızını etkilemektedir (Mpofu vd., 2003). Tiknerlerde çöktürme işleminin verimini arttırmak için flokülasyon yöntemi kullanılmaktadır.

3.2. Flokülasyon

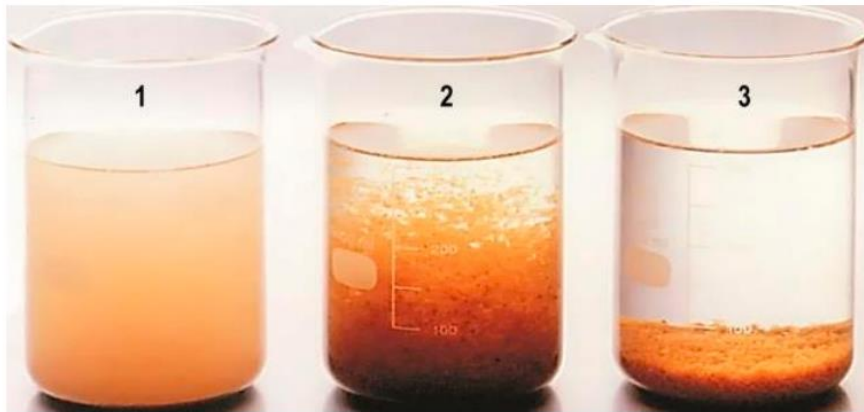
Flokülasyon, kullanılan yüksek molekül ağırlıklı organik maddelerin etkisiyle taneler arasında fiziksel bir köprü meydana getirilerek yapılan salkımlaştırma işlemidir (Şekil 3.3). Flokülasyon sonucu oluşan salkımsı yapılara “flok” adı verilmektedir (İpekoğlu, 1997; Hogg, 2000; Gregory, 2005; A.Yılmaz, 2006).



Şekil 3.3. Flok oluşumu

Flokülasyon genel olarak üç aşamada gerçekleşmektedir. Bunlar;

- Süspansiyona flokülant eklenmesi: Flokülant ve taneler arasında fiziksel bir köprü oluşturulması,
- Flok oluşumu ve büyümesi: Tanelerin çarpışarak birbirlerine bağlanması sonucu daha iri boyutta tanelerin meydana gelmesi,
- Flok bozulması: Süspansiyon içerisinde makaslama gerilimi, türbülans vb. nedenlerle, oluşan flokların mekanik kırılmaya uğraması olarak sıralanabilir (Hogg, 2000; Keskin, 2019).



Şekil 3.4. Askıda (1) mineral tanelerinin bir araya getirilerek çöktürülmesi (2-3) (Özün, 2020).

3.2.1 FlokÜlantların sınıflandırılması

FlokÜlantlar organik esaslı polimerler veya polielektrolitlerdir. FlokÜlantları en genel manada sentetik ve dogal flokÜlantlar olarak iki gruba ayırmak mümkündür.

Doğal flokÜlantlar: Nişasta, reçine, tutkal, jelatin ve aljinat bunlardan bazılarıdır. Bu tip maddelerin molekül ağırlıkları sentetik polimer flokÜlantlara göre çok düşüktür ve floküle etme kabiliyetleri de bu bakımdan daha sınırlıdır.

Sentetik flokÜlantlar: Suda çözünebilen yüksek molekül ağırlıklı organik polimerlerdir. Sıvı, emÜlsiyon veya katı (granÜl) olarak üç farklı fiziksel formda üretilmektedirler. Bu tip flokÜlantların molekül ağırlığı arttıkça floküle etme kabiliyetleri de artmaktadır. Sentetik olarak elde edilen en önemli ve en yaygın flokÜlant poliakrilamid (PAA) ve onun türevleridir (Kılıç, 2012).

Sentetik polimer flokÜlantlar yüklerine göre ise üç gruba ayrılmaktadırlar:

I. Non-iyonik Flokülantlar: Non-iyonik (iyonik olmayan) flokülantlar herhangi bir elektriksel şarj taşımazlar ve süspansiyonun pH değişiminden fazla etkilenmezler. Bu tip flokülantların floküle etme kabiliyetleri de yüksektir. Non-iyonik polimerler geniş bir pH aralığında kullanılabilirler. Non-iyonik flokülantlardan en önemli olanı ve en yaygın kullanılanı PAA esaslı flokülantlardır. Bundan başka kullanılabilecek diğer tür non-iyonik flokülantlar da Polivinil alkol (PVA), Polietilen oksitlerdir (PEO) (Alptekin, 2006).

II. Anyonik flokülantlar: Atıksularının flokülasyonunda genellikle yüksek molekül ağırlıklı anyonik flokülantlar kullanılmaktadır. Negatif yük taşıyan anyonik flokülantlar nötral-alkali pH aralığında daha etkindirler. Bu flokülantların köprüleme kabiliyetleri yüksektir. Anyonik flokülantlar anyoniklik derecesine göre zayıf anyonik, orta anyonik ve yüksek anyonik flokülant gibi sınıflara da ayrılabilirler (Kılıç, 2012).

III. Katyonik flokülantlar : Pozitif yük taşıyan katyonik polimerlerin yapısı oldukça çeşitlidir. Bu polimerler için uygun pH aralığı çok değişken olmakla beraber çoğunlukla asidik pH seviyeleridir. Katyonik flokülantlar katyoniklik derecesine göre zayıf katyonik, orta katyonik ve yüksek katyonik gibi sınıflara ayrılabilirler. Katyonik polimerlerin molekül ağırlıklarının düşük olması sebebiyle köprüleme kabiliyetleri de düşüktür. Maliyetlerinin yüksek olması ve köprüleme kabiliyetlerinin düşük olması nedeniyle en az kullanılan flokülant tipidir (İpekoğlu, 1997; Ersoy, 2003; Gregory, 2005).

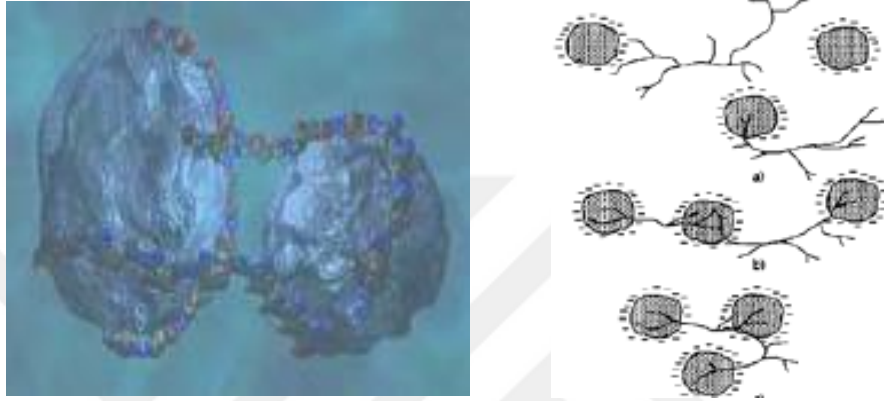
IV. UMA (Unique Molecular Architecture) tipi flokülantlar: UMA flokülantları büyük oranda dallara ayrılmış ve birbiriyle etkileşim halindeki polimer zincirlerinden oluşmaktadır. Böylece klasik flokülantların oluşturduğu floklardan farklı özellikte ve yapıda floklar meydana gelmektedir. Floklar arasında daha az su bulunduğundan dolayı yoğun ve çok dayanıklı floklar elde edilmektedir (Sabah ve Açıksöz, 2012).

3.2.2 Flokülasyon oluşma mekanizmaları

Taneciklerin bir araya getirilmesi aşağıdaki üç mekanizmanın biri ya da birkaçının etkisi ile olabilmektedir:

Polimer köprüleri ile salkımlaşma: Süspansiyona polimer flokülant eklendiğinde iki veya daha fazla partikül tek bir zincir ile bağlanabilir. Aynı anda diğer ucu başka taneciğe adsorbe edilmesi ile bir köprü oluşmaktadır (Şekil 3.5 ve Şekil 3.6-a). Flokülasyonu köprülemek için, belirli bir partikül üzerinde, diğer partiküller üzerinde adsorbe edilmiş polimer zincirlerinin bağlanması için yeterli kaplanmamış yüzeyin bulunmasıdır. Başka bir deyişle, adsorbe edilen miktar çok yüksek olmamalıdır. Ayrıca partiküller arasında etkin bir bağlanma sağlamak için adsorbe edilen miktar çok düşük olmamalıdır, aksi takdirde partiküller arasında yetersiz köprüler oluşacaktır. Bu da, en etkili flokülasyonu sağlamak için optimum flokülant dozajı bulunması gerektiğini ifade etmektedir (Gregory, 2005).

Köprü ile salkımlaşmanın sonucunda oluşan floklar diğer mekanizmalarla oluşan floklardan güçlüdür. Partiküllerin polimer köprüleriyle bağlanması için polimerin molekül ağırlığı yüksek olması gerekmekte ve yüksek molekül ağırlıklı flokülantlar daha etkili floklar oluşturmaktadır. Benzer nedenlerle, genellikle lineer polimerlerin belirli bir molekül ağırlık için dallı veya çapraz bağlı yapılardan daha etkili olduğu bulunmuştur (Gregory, 2005).

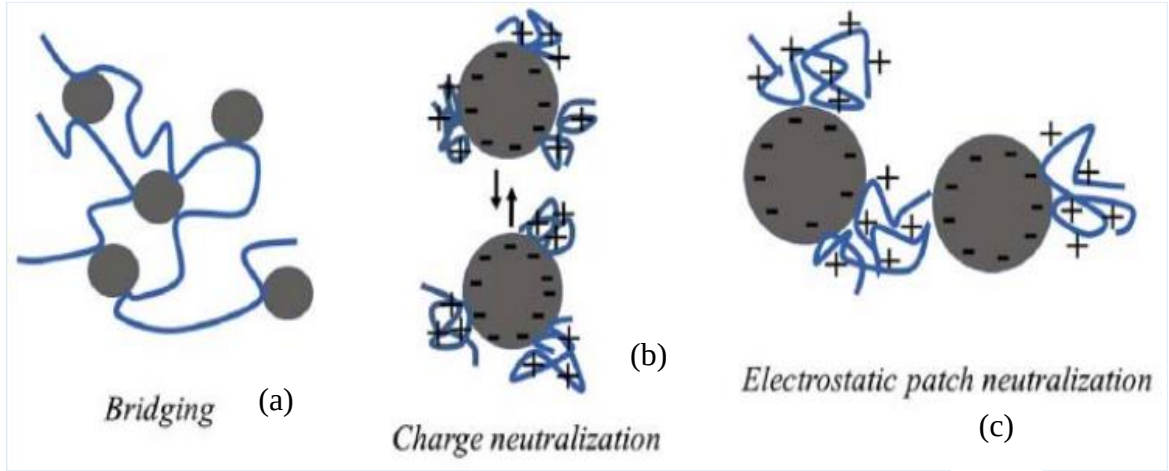


Şekil 3.5. Polimer köprüleri ile salkımlaşma

Yük nötralizasyonu: Doğal, atık sular ve çok çeşitli endüstriyel süspansiyonlar içindeki partiküller negatif yüklüdür. Bu durumda en etkili flokülantlar, genellikle negatif yüklü parçacıklar üzerinde güçlü bir şekilde adsorbe eden katyonik polielektrolitlerdir. Katyonik polielektrolitler tane üzerinde adsorbe edilerek yüzey yükünü nötralize etmekte (Gregory, 2005) ve flokülasyona neden olmaktadır (Şekil 3.6-b). Polielektrolitlerin yük yoğunlukları molekül ağırlıklarından daha önemlidir. Praktikte düşük molekül ağırlıklı polielektrolitler bile negatif yüklü tane üzerinde çok güçlü bir şekilde adsorbe olup yüzey yükünü nötralize etmektedir. Bununla birlikte, yüksek molekül ağırlıklı katyonik polielektrolitlerin daha etkili olduğu birçok durum vardır, bu nedenle köprüleme mekanizması da önemli olmaktadır. Bu, özellikle cevher hazırlamada susuzlandırma ve bazı uygulamalarında, güçlü flokların gerekli olduğu durumlarda geçerlidir.

Elektrostatik yük yamama yöntemi: Basit yük nötralizasyonu ve polimer köprülemenin yanı sıra pratikte çok önemli olabilecek başka bir önemli mekanizma daha vardır. Bu da ‘Elektrostatik yük yamama’ mekanizmasıdır (Gregory, 2005). Bu yöntemle göre katyonik polimer elektrostatik çekim kuvvetleriyle tane yüzeyinin sadece bir bölümü

üzerine adsorplanarak o kısmın yüzey yükünü tersine çevirir ve pozitif yapar. Sonra tanenin bu pozitif kısmı ile bir başka tanenin negatif kısmı arasındaki elektrostatik çekim kuvvetiyle taneler bir araya gelerek flock oluştururlar (Şekil 3.6-c). (İpekoğlu, 1997; Ersoy, 2003).



Şekil 3.6. Flokülasyon Yöntemleri: Polimer köprüler ile sakımlaşma (a), Yük Nötralizasyonu (b), Elektrostatik Yük Yamama Yöntemi (c)

3.2.3 Flokülant ile katı tane arasındaki etkileşim mekanizmaları

Etkili bir flokülasyon için flokülantların taneler üzerinde adsorbe edilmesi gerekmektedir. Bu etkileşim birkaç şekilde olabilmektedir (Gregory, 2005):

Elektrostatik etkileşim: Elektrostatik çekim kuvveti aracılığıyla bir polielektrolit, zıt yüklü bir yüzey üzerinde (Örneğin, katyonik flokülantların negatif yüzeyler adsorbe olması) adsorbe edilebilmektedir. Düşük moleköl ağırlıklar için bile etkileşimi iyi olabilmektedir (Gregory, 2005). Bunun yanında süspansiyon pH'sına bağılı olarak (düşük ve yüksek pH'larda) iyonik olmayan (non-iyonik) polimerlerin yapısında da, hidroliz reaksiyonları sonucu iyonizasyon meydana gelebilmektedir. Bu sebeple orijinal haliyle non-iyonik formdaki polimer ile tane yüzeyi arasında da elektrostatik etkileşim mümkündür (Alptekin, 2006).

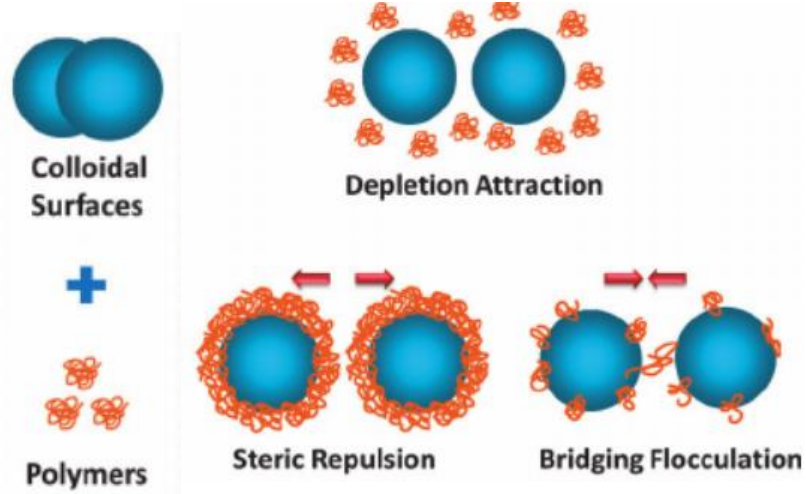
Hidrojen bağı: Örneğin, poliakrilamid ve metal oksitler durumunda, poliakrilamidin amid grupları ile yüzey hidroksil grupları arasında H-bağları oluşabilir.

Hidrofobik etkileşim: Bu etkileşim, polimer zincirlerinin polar olmayan bölümlerinin bir yüzeyin hidrofobik bölgelerine adsorpsiyonundan oluşmaktadır. Örnek olarak, ince kömür parçacıkları üzerinde polietilen oksidin adsorpsiyonudur (Gregory, 2005).

İyonik bağlama: Polielektrolitlerin benzer işaretli yüzeylerde (elektrostatik itmeye karşı) adsorbe olması mümkündür ve yaygındır. Yaygın bir örnek, bazı durumlarda belirli metal iyonlarının, özellikle kalsiyum gibi iki değerlikli iyonların müdahalesi yoluyla meydana gelen negatif yüzeyler üzerinde anyonik poliakrilamidin adsorpsiyonudur (Gregory, 2005).

3.2.4. Flokülasyona etki eden parametreler

Flokülant dozajı: Flokülasyon kabiliyeti, ilk flokülant dozajı ile artar, bir maksimuma ulaşır ve daha sonra ya düzleşir ya da azalmaktadır. Bu da, köprülemenin mantıksal bir sonucudur. Ancak süspansiyonda çok fazla polimer molekülü varsa, bunlar flokları kaplayacak ve aralarında köprü oluşmayacaktır. Buna sterik itme denilmekte ve Şekil 3.7’de gösterilmektedir. Öte yandan, flokülant dozajı çok düşükse oluşan floklar çok küçük olacaktır. Maksimum flokülasyon etkisi için optimum dozaj katı partiküllerin boyutuna göre değişmektedir ve mevcut yüzey alanlarının yarısının flokülant ile kaplanması durumunda ortaya çıktığı öne sürülmüştür (Cheremisinoff, 1998).



Şekil 3.7. Flokülasyonda sterik itme

Flokülantın molekül ağırlığı: Genel olarak polimer flokülantların molekül ağırlıkları arttıkça daha iyi bir flokülasyon ve daha fazla çökelme hızları elde edilmektedir. Fakat filtrasyonda, özellikle döner tambur filtrelerde, molekül ağırlığının daha az olan flokülantların daha uygun olacağı söylenebilir. Bunun nedeni yüksek molekül ağırlığındaki polimer flokülantların büyük salkımlar meydana getirmesi, içlerine fazla miktarda sıvıyı hapsedmeler ve sonuçta filtre kekinin nem miktarını arttırmalarıdır. Daha küçük molekül ağırlıklı polimer flokülantlar ise küçük ve kopmaya daha dayanıklı salkımlar oluşturmakta, bunun sonucunda filtrasyon sonunda arasından suyun daha kolaylıkla çıkabildiği üniform ve poroz strüktürde bir filtre keki elde edilmektedir (İpekoğlu, 1997).

Karıştırma hızı ve karıştırma süresinin etkisi: Aşırı kesme kuvveti veya mekanik hareket oluşan flokları parçalayabilmektedir (Pillai, 1997). Parçalanmış flokları tekrar bir araya getirilmesi zor olmaktadır. Bu nedenle uygun bir karıştırma hızının bulunması gerekmektedir. En uygun karıştırma süresi tane yüzey alanının yarısının flokülant ile kaplanabilmesi için gerekli olan süredir. Bu sürenin fazla tutulması flokülantların tane yüzeyinde artmasını ve dolayısıyla sterik engel nedeniyle flokülasyonu engellemektedir. Bu sürenin gereğinden az olması da flokülant moleküllerinin süspansiyondaki tüm katı tanelerine ulaşabilme şansını azaltacağından flokülasyonu olumsuz yönde etkileyecektir (Somasundaran ve Das, 1998; Kılıç, 2012).

Ortam pH'in etkisi: Pülpün pH değeri, flokülasyon uygulamasında çok önemli rol oynamaktadır. Bir pülp içerisinde her mineralin yüzey şarjını sıfır yapan bir pH değeri mevcuttur ve buna şarjın sıfır noktası (zpc, zero point of charge) denilmektedir. Sıfır noktasının altındaki pH değerlerinde katı yüzey (+) işaretli, üzerinde ise (-) işaretlidir. Çok yüksek pH değerlerinde yani çok bazik ortamda ve çok düşük pH veya çok asidik ortamlarda flokülasyonun oluşması zordur (Yılmazer, 2006). Bunun nedenleri ise;

- Partiküller arasındaki itme kuvvetlerinin artması ve dolayısıyla tanelerin birbirinden uzaklaşmaları.
- Taneler üzerine yapışarak köprü kurma olasılığının azalması
- Polimerin iyonize olabilme derecesini etkilemekte, polimer zincirindeki elektrik şarjını kontrol ederek polimer zincirinin pülp içinde uzayıp veya yumak halinde bulunmasını sağlaması.

Dolayısıyla, flokülantlar, tiplerine uygun olan belirli pH aralıklarında başarılı bir sonuç verebilmektedir (Yılmazer, 2006).

Pülp pH'sına bağlı olarak, pülp içerisinde oluşan flokların özellikleri de değişmektedir (Ateşok, 1987). Düşük pH değerinde (asidik ortam) oluşan floklar genellikle küçük ve sağlam bir yapıda olmakta ve buna karşı, yüksek pH değerlerinde ise (bazik ortam) büyük ve gevşek-kırılgan bir yapıda floklar oluşmaktadır. Ortamın pH'ından kaynaklanan bu yapısal özellikleri, flotasyon ve filtrasyon işlemlerinde büyük önem taşır (Ateşok, 1987).

Pülpün katı sıvı oranı ve tane boyutunun etkisi: Süspansiyona flokülant eklendiğinde flokülantın pülp içinde iyi bir şekilde dağılmış olması gerekmektedir. Pülpün katı oranı ve içindeki katıların tane boyutu, flokülantın dağılımı üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Katıların oranı ne kadar yüksek olursa, flokülantın pülp içinde eşit olarak dağılması o kadar zorlaşmaktadır. Diğer yandan tane boyutu ne kadar küçük olursa, yüzey alanı o kadar büyümektedir. Bu nedenle tane boyutu azaldıkça ve katı oranı arttıkça flokülant tüketimi artmaktadır (Pillai, 1997).

4. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Maden atıksularının flokülasyonu konusunda ülkemizde yapılan çalışmalar çoğunlukla doğaltaş/mermer atıksularının flokülasyonu (Bayraktar vd. 1996; Seyrankaya vd., 2000; Arslan vd., 2005; Ersoy, 2005; Tasdemir ve Kurama, 2013; Sabah ve Acıksoz, 2012, Başaran ve Taşdemir, 2014) kil içerikli kömür lavvar tesisi atıksularının flokülasyonu (Çiftçi ve Işık, 2017; Cengiz vd., 2004; Bentli, 2010; Akdemir vd., 1999; Sabah ve Erkan, 2006) ve bor atıksularının flokülasyonu (Karapınar, 2018; Çebi vd., 1994; Çırak ve Hoşten, 2012) ile sınırlı kalmıştır.

Türkiyede, bakır atıklarının flokülasyon yöntemi ile çöktürülmesi konusunda yapılmış bir çalışmaya literatürde rastlanmamıştır. Bu konuda yurt dışında yapılan bazı çalışmalar aşağıda verilmiştir:

Yunyan ve Dong (2019), bakır atığına flokülasyon deneyleri uygulamış ve anyonik flokülantın katyonik ve noniyoniğe göre daha iyi sonuç verdiğini, 18 gr/t -22 gr/t aralığındaki dozajların flokülasyon için uygun olduğunu, besleme hızının 450-475 ml/dak., besleme katı oranının %12,5 ve besleme süresinin 20 dakika optimum değer olduğunu belirlemişlerdir.

Garmsiri vd. (2018), bakır flotasyon atıklarının sıkıştırılabilirliği ve akma gerilmesi üzerine ince boyut fraksiyonunun, pH, flokülant ve toplayıcı konsantrasyonuna etkisini araştırmışlardır. Flokülant konsantrasyonu ile sıkıştırılabilirlik azalırken, pH ile akma gerilmesinin arttığı bulunmuştur.

Castillo vd. (2019), bakır flotasyonu tesis atığına flokülasyon yöntemi uygulayarak, deney tasarımı ile karıştırma koşullarının, katı oranının, su tuzluluğunun ve flokülant dozajının etkilerini incelemişlerdir. Karıştırma hızı ve flokülant dozajının, bulanıklık için en önemli parametreler olduğunu, karıştırma şiddetinin artmasının, flok oluşumuna katkıda bulunduğu, ancak bununla birlikte oluşan flokların da parçalanmasına neden olduğunu, tuzluluğun ise çökelme hızı üzerinde negatif etkisi olduğunu belirtmişlerdir.

Peng ve Lu (1998), bakır flotasyon atığının çökme hızını ve su berraklığını arttırmak için ikili polimer kombinasyonu kullanılmasının, flokülasyona katkısı olduğunu bulmuşlardır.

Zhanga vd. (2020), polietilen (PEI) flokülant dozajının ve molekül ağırlığının, bakır atığının çöktürülmesindeki etkisini incelemişler ve düşük molekül ağırlıklı flokülant ile daha düşük taneler arası köprü kuvveti ile daha küçük boyutlu floklar elde etmişlerdir.

Bian vd. (2018), bakır atığı numunesinin flokülasyonunu çalışmışlar ve katı oranının artması ile çökme hızının azaldığı, flokülant tüketiminin arttığını belirtmişlerdir. Tiknere daha yavaş besleme hızı ile, yüksek katı oranlı alt akım ve daha temiz üst akım elde edilebileceğini belirlemişlerdir. Ayrıca optimum flokülasyon için anyonik flokülantın dozajını 30 g/t, katı oranını %6, besleme hızı 0,4 L/dk olarak belirlemişlerdir.

5. MATERYAL VE YÖNTEM

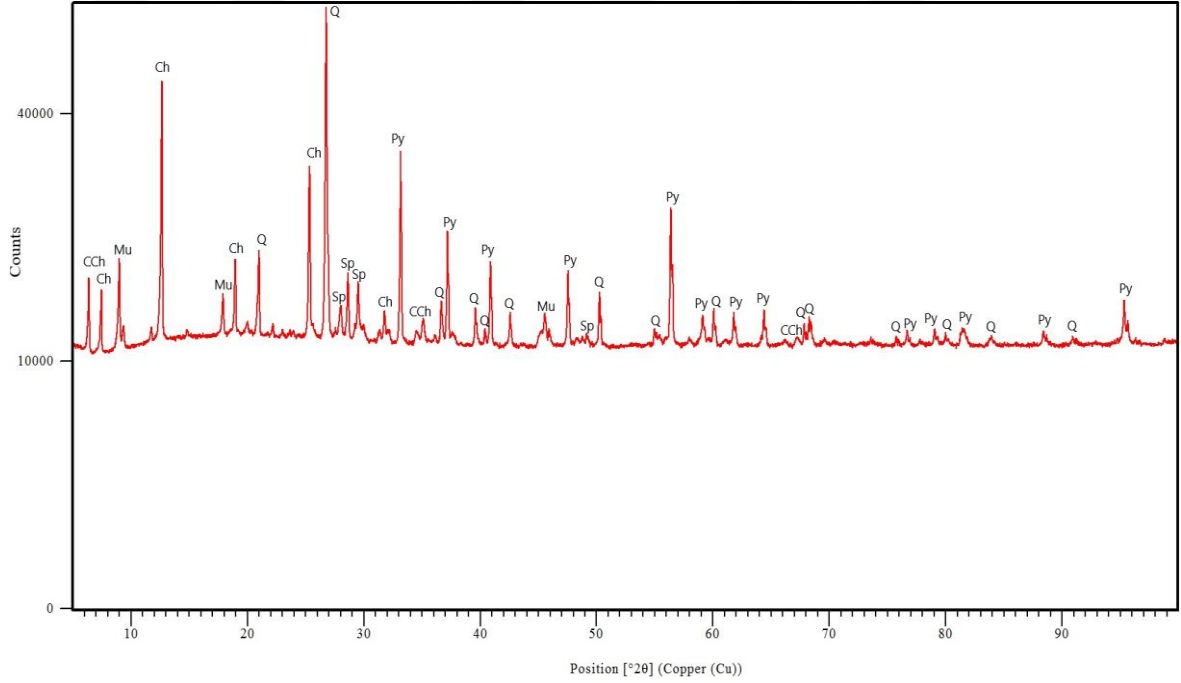
5.1. Materyal

Deneysel çalışmalarda hali hazırda Kastamonu ilinde faaliyet gösteren bir bakır flotasyon tesisi katı atığı kullanılmıştır. Tesiste, cevher zenginleştirme süreci kırma, eleme, öğütme ($-90\ \mu$), kaba devre flotasyon, tekrar öğütme ($-20\ \mu$), temizleme flotasyon devreleri, konsantre ve atık susuzlaştırma işlemlerinden oluşmaktadır. Deneylerde kullanılacak numune, susuzlandırma ünitesinde bulunan atık tikneri girişinden yeterli miktarda alınmış ve sulu numune, laboratuvar tepsilerinde etüve konularak 105°C 'de kurutulmuştur. Kuruyan katı numunelerin tamamı toz haline getirilerek homojen bir şekilde karıştırılmış ve kullanılmak üzere hazır hale getirilmiştir (Şekil 5.1).



Şekil 5.1. Deneylerde kullanılan numunelerin hazırlanması

Deneylerde kullanılan bakır atık numunesinin X-ışınları difraktometre (XRD) kırınım deseni Şekil 5.2’de verilmiştir. Ayrıca, numunenin X-ışınları floresans spektromesi (XRF) ile belirlenen kimyasal analiz sonuçları, Çizelge 5.1’de sunulmuştur. Atık numunesinin ağırlıklı sülfürlü mineralinin piritten (FeS_2) geldiği ve bunun yanı sıra az miktarda sfalerit (Sphalerite) (ZnS) mineralinin de bulunduğu, atıkta önemli miktarda bulunan silikat minerallerinin ise ağırlıklı olarak kuvars (quartz) (SiO_2) ve klorit mineralleri olan şamozit (Chamosite) ($(\text{Fe}_2^+, \text{Mg}, \text{Al}, \text{Fe}_3^+)6(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{O})_8$) ve klinoklor (Clinocllore) ($\text{Mg}_5\text{Al}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_8$) ve az miktarda mika minerali olan muskovit (Muscovite) ($\text{KAl}_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) oldukları tespit edilmiştir (Şekil 5.2).



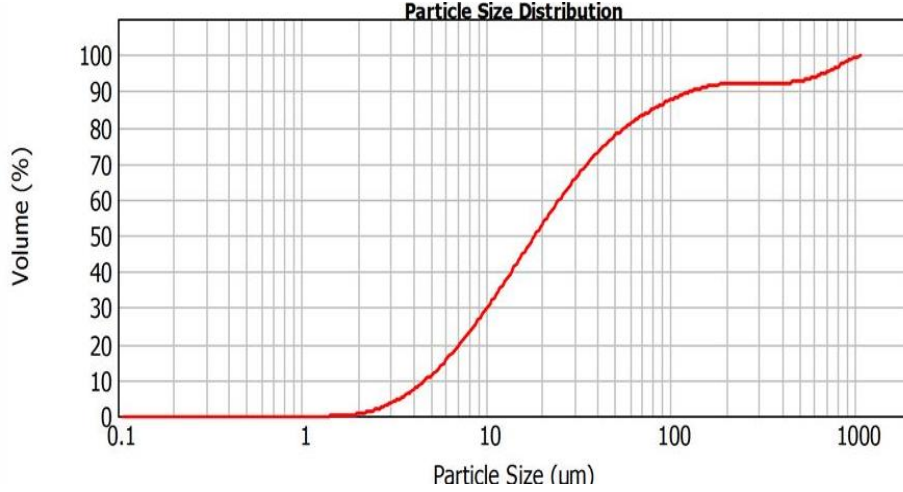
Şekil 5.2. Atık bakır numunesinin X-ışınları difraktometresi (XRD) (CCh: Klinoklorit, Ch:Şamozit, Mu: Muskovit, Q: Kuvars, Py: Pirit, Sp: Sfalerit)

Çizelge 5.1’de verilen XRF sonuçlarına göre bakır atık numunesinin, yukarıda tespit edilen bu minerallerin kimyasal bileşiminden kaynaklanan ve esas olarak %36 SiO₂, %29,4 Fe₂O₃ ve %10,16 Al₂O₃ içerdiği belirlenmiştir.

Çizelge 5.1. Bakır flotasyon atığı numunesini XRF ile kimyasal analizi

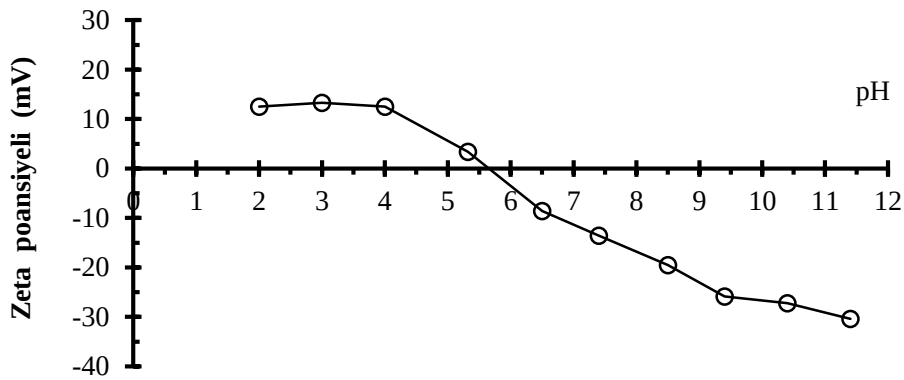
İçerik	Yüzde (%)
SiO ₂	35,911
Fe ₂ O ₃	29,393
Al ₂ O ₃	10,157
SO ₃	1,994
MgO	1,991
CaO	1,525
K ₂ O	1,304
CuO	0,779
Na ₂ O	0,567
TiO ₂	0,430
ZnO	0,204
MnO	0,202
P ₂ O ₅	0,101
Co ₃ O ₄	0,090
NiO	0,031
PbO	0,016
ZrO ₂	0,013
Cl	0,073
Kızdırma kaybı	15,219

Numunenin tane boyutu analizi lazer tekniği ile çalışan Malvern Mastersizer-2000 cihazı ile yapılmış olup, sonuçlar Şekil 5.3’te verilmiştir. Görüldüğü üzere, numunenin grafiğe göre %80’i 50 mikronun ve %50’sinin ise 18,43 mikronun altında olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 5.3. Bakır atığının tane boyut analizi.

Atık numunesindeki tanelerin yüzey elektrokinetik özelliklerinin (zeta potansiyelinin) tespiti için Zeta-Meter 3.0 cihazı kullanılmış ve farklı pH değerlerinde bir dizi zeta potansiyel ölçümü yapılmıştır. Atık numunesinde, pirit ve sfalerit minerallerinin ağırlıklı olarak sülfürlü mineralleri oluşturduğu, ayrıca numunede önemli miktarda bulunan silikatların ise ağırlıklı olarak kuvars ve klorit minerallerinden meydana geldiği yukarıda belirtildiği gibi XRD yöntemi ile belirlenmiştir. Atığın zeta potansiyeli, XRD sonuçları göz önünde bulundurularak ölçülmüştür. Şekil 5.4'te bakır atığı tozlarının zeta potansiyel eğrisi verilmiştir. Grafik incelendiğinde, tanelerin izoelektrik noktasını gösteren pH değerinin (yüzey potansiyelinin sıfır olduğu pH değeri) 5,7 olduğu; bu değer altında tanelerin yüzey potansiyelinin pozitif ve 5,7'den büyük pH değerlerinde ise zeta potansiyelinin negatif olduğu görülmektedir. pH 11,4'te tanelerin en yüksek negatif yüzey potansiyeli, -30,4 mV olarak ölçülmüştür.



Şekil 5.4. Atığının pH'ya göre zeta potansiyel eğrisi

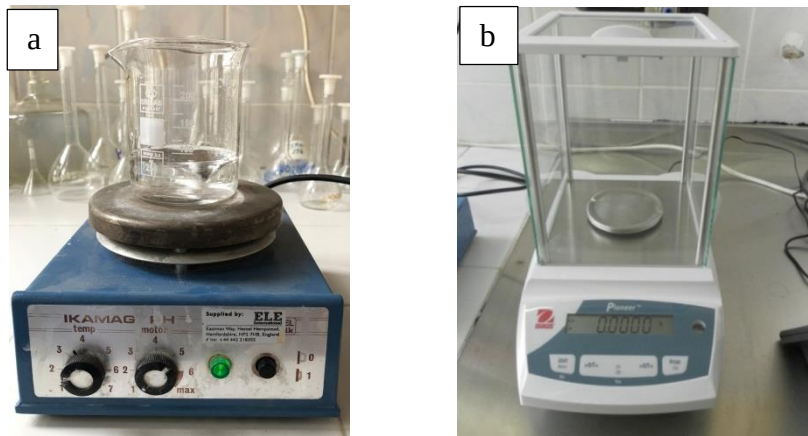
Deneysel çalışmalarda farklı firmalardan temin edilen, anyonik, katyonik ve noniyonik tipte flokülantlar, ayrıca yeni nesil UMA (Unique Molecular Architecture) teknoloji flokülant kullanılmıştır. Flokülantların özellikleri Çizelge 5.2’de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Deneylerde kullanılan flokülantlar ve özellikleri

Flokülant firma kodu	Tipi	Mol ağırlığı	Temin edildiği firma	Fiziksel form
<i>Magnofloc 155</i>	Anyonik	Yüksek	BASF	Toz (Kırık beyaz)
<i>Magnofloc 336</i>	Anyonik	Yüksek	BASF	Toz (Kırık beyaz)
<i>Magnofloc 5250 (UMA)</i>	Anyonik	Orta yüksek	BASF	Toz (Kırık beyaz)
<i>SPP 355</i>	Katyonik	Çok yüksek	ECS Kimya	Toz (Kırık beyaz)
<i>Magnofloc 351</i>	Noniyonik	Yüksek	BASF	Toz (Kırık beyaz)

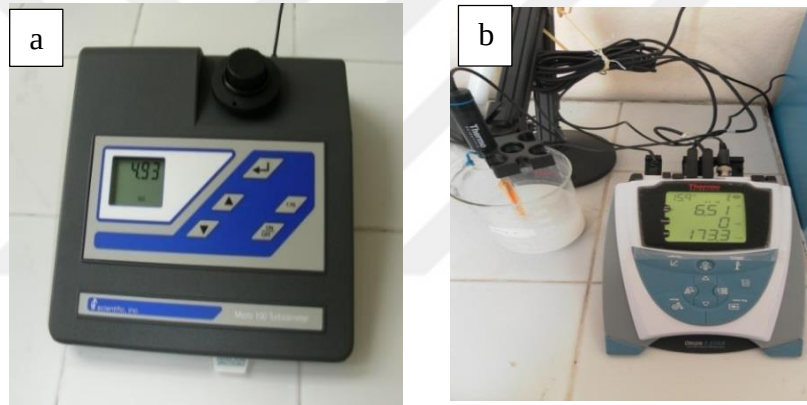
5.2. Yöntem

Flokülasyon deneylerinde kullanılmak üzere her bir flokülant için, % 0,05’lik derişimde çözeltiler hazırlanmıştır. 0,05 gr flokülant hassas terazide (Şekil 5.5-a) tartılarak saf su içerisinde 1.5 saat boyunca manyetik karıştırıcı (Şekil 5.5-b) yardımıyla oda sıcaklığında karıştırılarak çözdürülmüş ve 100 ml saf suya tamamlanmıştır.



Şekil 5.5. Manyetik karıştırıcı ve Hassas terazi

Kimyasallar ile çözeltilerin hazırlanmasında saf su, deneysel çalışmalarda ise çeşme suyu ve tesis suyu kullanılmıştır. Suların özelliklerini belirlemek için, bulanıklık değeri laboratuvarımızda bulunan türbidimetre (HF Scientific) cihazı (Şekil 5.6-a) ile pH, iletkenlik, çözülmüş oksijen ve sıcaklık için masa tipi multimetre cihazı ile ölçümler yapılmıştır (Şekil 5.6-b). Kullanılan saf su, çeşme suyu ve tesis suyunun özellikleri Çizelge 5.3'te verilmiştir. Analiz sonuçları, iletkenlik değerleri açısından incelendiğinde tesis suyunun iletkenlik değerinin çeşme suyuna göre oldukça yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu durum, tesis suyunun flokülasyonu etkileyebilecek çok fazla çözülmüş iyon içerdiğini göstermektedir. Aynı zamanda Çizelge 5.3'te flokülasyonu etkileyen bir başka parametre olan tesis suyunun pH değerinin çeşme suyuna göre daha düşük olduğu görülmektedir.



Şekil 5.6. Türbidimetre ve multimetre cihazı

Çizelge 5.3. Deneylerde kullanılan saf su, çeşme suyu ve tesis suyunun özellikleri

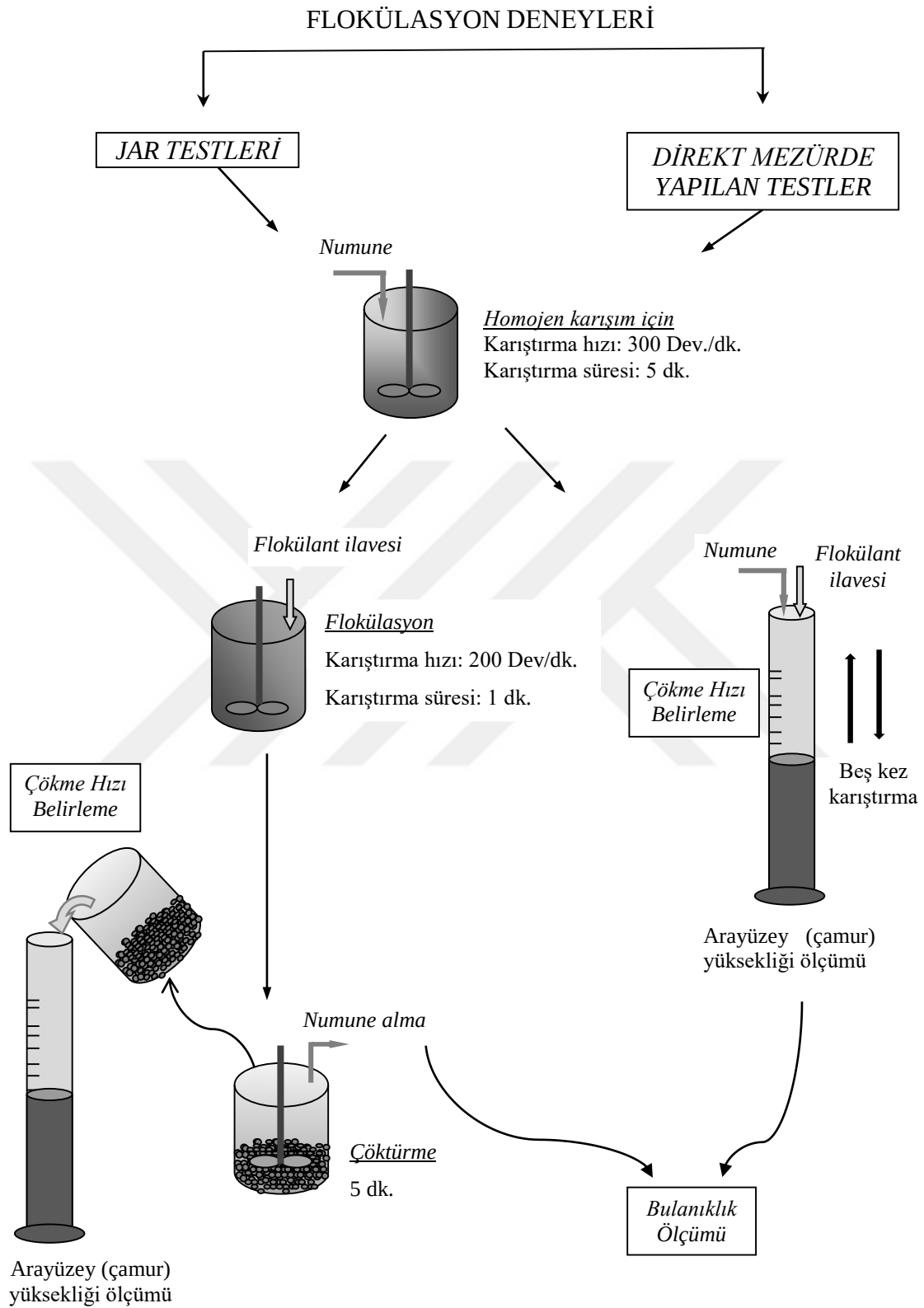
	<i>Saf su</i>	<i>Çeşme suyu</i>	<i>Tesis suyu</i>
pH	6,7	7,84	6,39
Bulanıklık (NTU)	0,16	0,36	1000>
İletkenlik ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	17,1	668	2815
Çözülmüş oksijen (mg/L)	3,25	4,34	3,79
Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	18	17,9	18
Su sertliği (mg/L CaCO_3)	<70	>450	>450
Alman sertlik Derecesi	0	25 ⁰ d	25 ⁰ d

Çizelge 5.4'te deneylerde kullanılan musluk suyu ve tesis suyunun içerdiği iyonların elementel analizi verilmiştir. Çeşme suyunun en çok magnezyum iyonları içerdiği, bunununla birlikte tesis suyunun ise yine fazla miktarda magnezyum, mangan içerdiği ayrıca demir, titanyum, stronsiyum, çinko, bakır, alüminyum gibi iyonları da önemli miktarda içerdiği analiz sonuçlarından görülmektedir.

Çizelge 5.4. Tesis ve çeşme suyunun elementel olarak kimyasal analiz değerleri

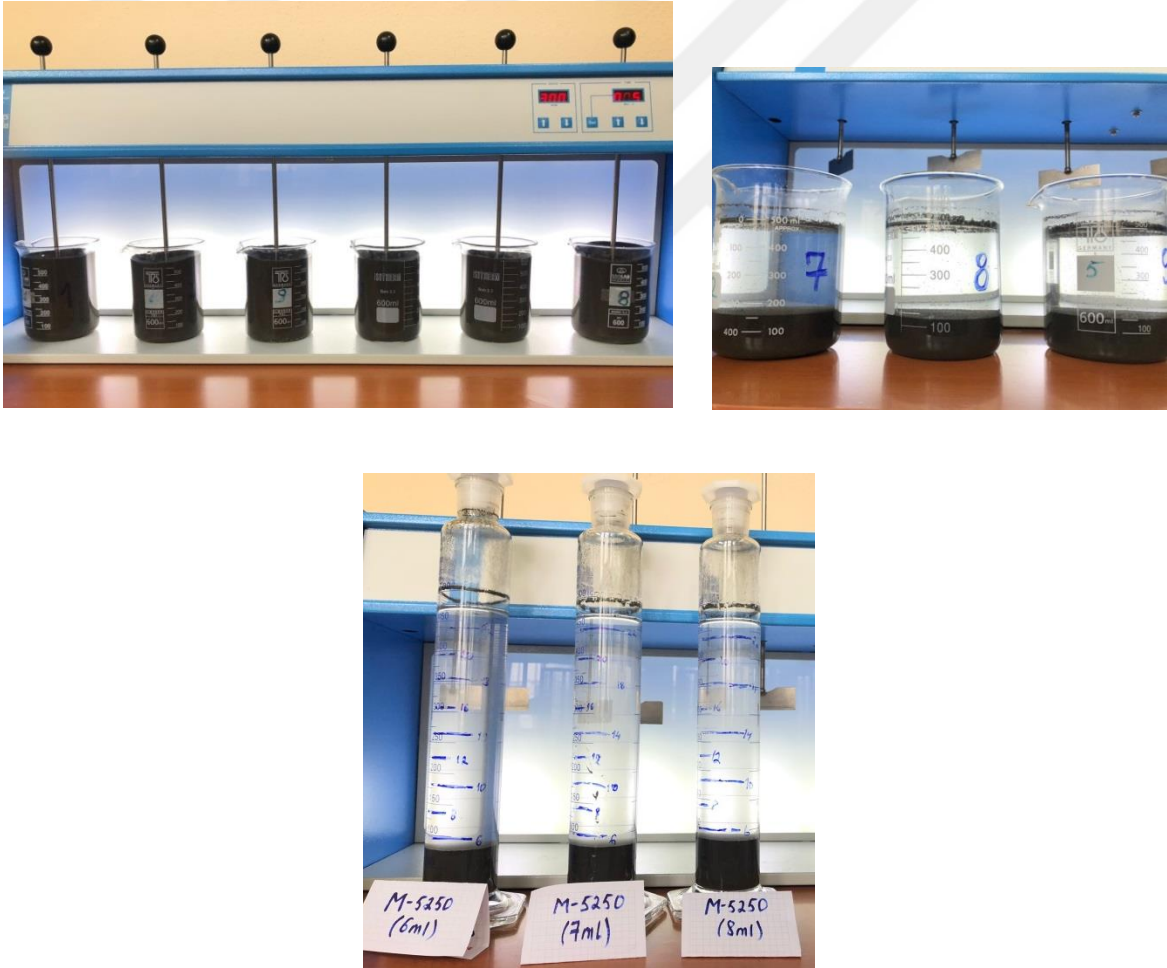
Element	Çeşme suyu (mg/L)	Tesis suyu (mg/L)
Mg	50,431	29,74
Mn	0,00	8,318
Fe	0,34	2,932
Ti	0,225	2,092
Sr	0,527	0,971
Zn	0,02	0,694
Cu	0,00	0,534
Al	0,0014	0,101
Co	0,00	0,094
B	0,031	0,076
Ni	0,0024	0,023
Ba	0,119	0,021
Cd	0,00	0,005
Pb	0,00	0,002

Deneylerin yürütülmesinde uygulanan iş akış şeması Şekil 5.7'de verilmiştir. Laboratuvarında, flokülasyon deneyleri esas olarak jar test cihazında ve direkt mezürde olmak üzere iki ayrı şekilde yürütülmüştür.



Şekil 5.7. Deneysel yöntem ve iş akış şeması

Uygun flokülant tipi ve dozajının, pH, karıştırma koşullarının, katı oranının, tesis suyu ve çeşme suyunun flokülasyona (bulanıklık ve çökme hızına) etkisini belirlemek amacıyla yapılan deneyler, altı karıştırıcıya sahip hız ve zaman ayarlı jar test cihazında (Velp Scientifica FC6S) yapılmıştır (Şekil 5.8). Deneylerde 500 ml hacminde beherler kullanılmıştır. Flokülasyon deneyi öncesinde beherlerdeki numuneler, homojenliği sağlamak için 300 dev/dak. hızda 5 dakika ön karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra belirlenen dozajlarda flokülant ilavesi yapılarak 200 dev/dak. hızda 1 dakika boyunca karıştırılmış ve flokların çökmesi için 5 dakika beklenilmiştir. Çökme sonunda her bir beherdeki üstte kalan temiz suyun bulanıklığı türbidimetre cihazı yardımıyla NTU (Nepheleometric Turbidity Unit) birimi olarak ölçülmüştür.



Şekil 5.8. Jar test deneyi ve arayüzey yüksekliği ölçümü

Bulanıklık ölçümü yapıldıktan sonra beherdeki süspansiyon mezüre aktarılmıştır. Mezürdeki çözelti bir kez ters düz edilerek düz bir zemine oturtulmak suretiyle sıvı-katı arayüzey yüksekliği, belirli zaman aralıklarında kaydedilmiştir (Şekil 5.8). Çökelme hızları ise arayüzey yüksekliğinin zamana bağlı olarak değişimini gösteren doğrunun eğiminden bulunmuştur.

Laboratuvarda yürütülen flokülasyon deneylerinin bir kısmı ise direkt mezürde gerçekleştirilmiştir (Şekil 5.9). Mezürdeki atıksu numunesine belirlenen miktarda flokülant ilave edilmiş ve mezür, 5 kez alt üst edilerek karıştırılmıştır. Düz bir zeminde, mezürdeki çamur seviyesi zamana karşı ölçülmüş ve çökme hızı değerleri belirlenmiştir. Aynı zamanda 5 dakika çökme süresi sonunda, üst kısımdan numune alınarak bulanıklık değerleri belirlenmiştir.

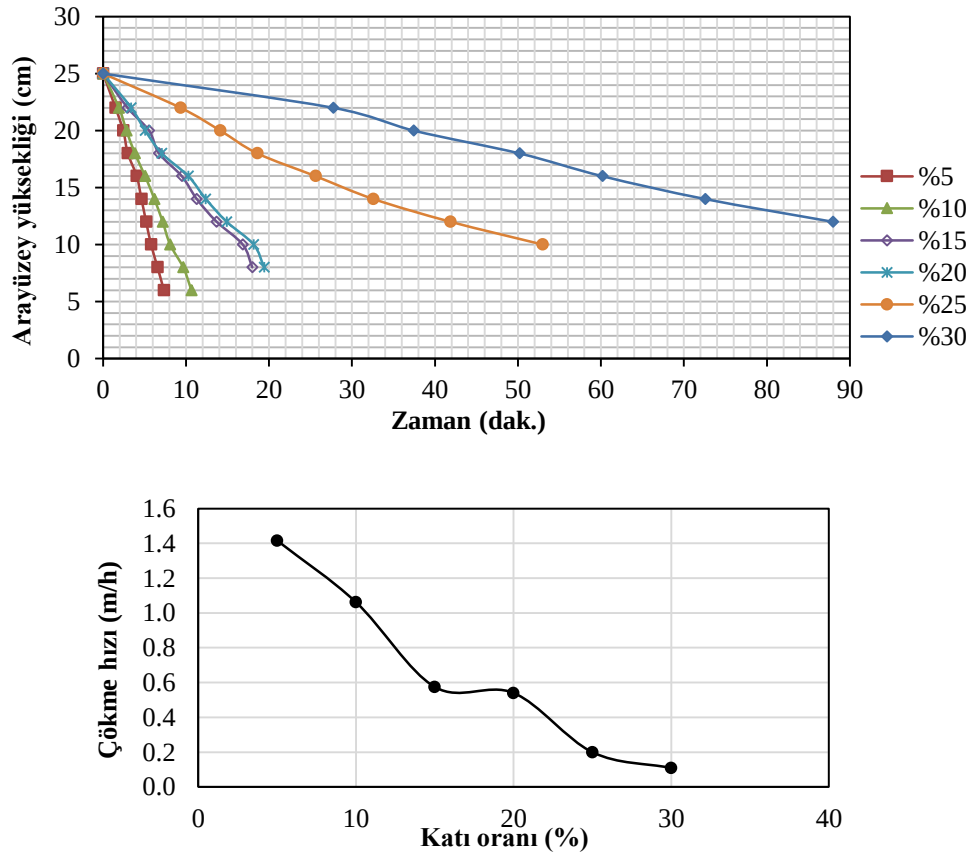


Şekil 5.9. Mezürde flokülasyon deneyi ve arayüzey yüksekliği ölçümü

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1. Bakır atığının serbest çökme deneyleri

Çalışma kapsamında katı bakır atığı numunesinden hazırlanmış %5, %10, %15, %20, %25 ve %30 katı oranındaki süspansiyonların serbest çöktürme deneyleri, 500 ml hacmindeki mezürde yapılmıştır. Elde edilen verilerin karşılaştırmalı sonuçları ve ortalama çökme hızı grafiği Şekil 6.1’de verilmiştir. Farklı katı oranlarındaki numunelerin, flokülant kullanılmadan çökme davranışları incelendiğinde, %5 katı oranına sahip numunenin 7,4 dakikada çöktüğü, katı oranına göre çökme sürelerinin arttığı (sırası ile 10,7, 18, 19,4, 53 dk.) ve %30 katı oranına sahip numunenin ise en uzun sürede (88 dakika) çöktüğü görülmektedir. Şekil 6.1’deki serbest çökme eğrilerinin eğimlerinden elde edilen ortalama çökme hızı değerlerinin verildiği grafiğe göre, katı oranının artması, atığın çökme süresini arttırdığı ve buna bağlı olarak çökme hızını azalttığı belirlenmiştir.



Şekil 6.1. Katı oranına göre serbest çökme eğrileri ve ortalama çökme hızı eğrisi

6.2. Jar testleri

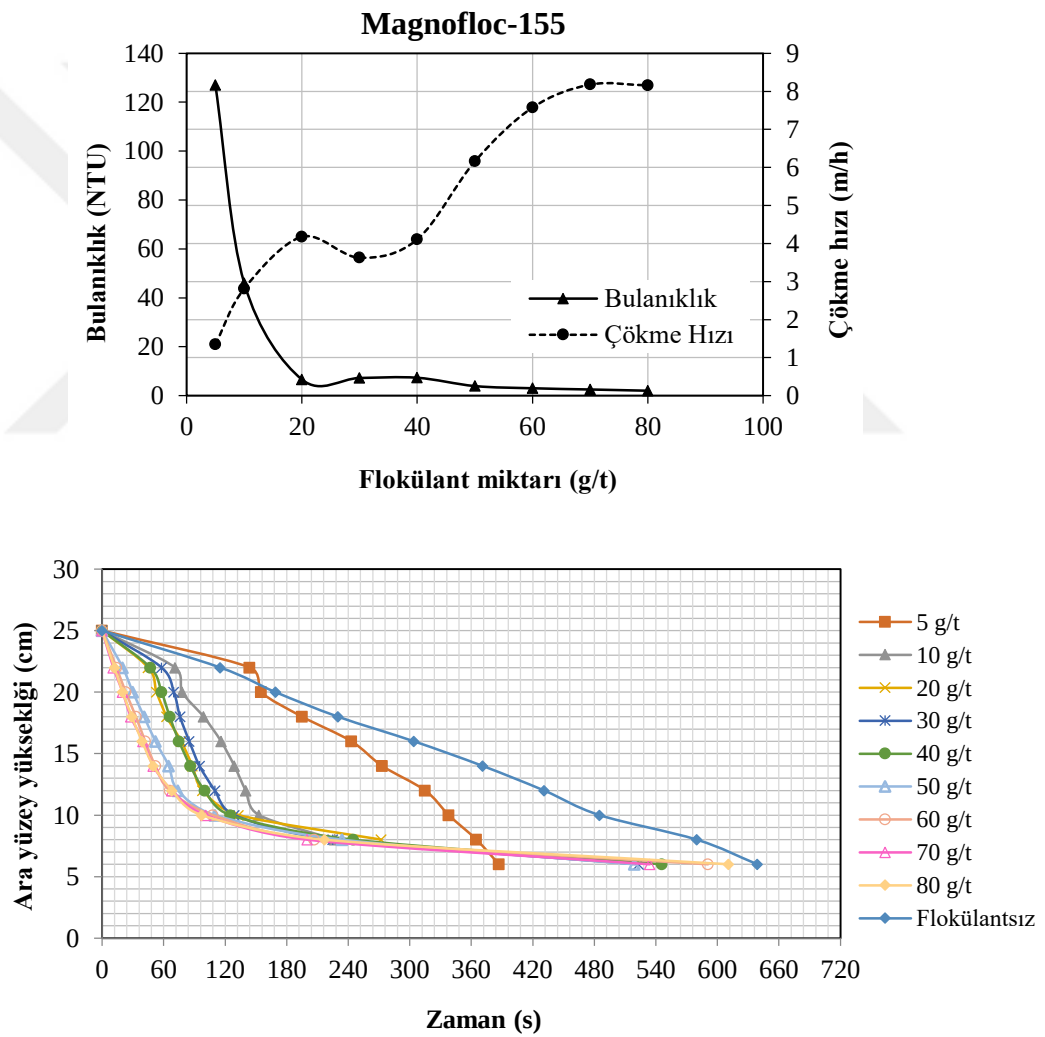
Bakır zenginleştirme tesisi sulu atığının etkin ve ekonomik olarak susuzlandırılma koşullarını belirlenmek için yapılan jar testlerinde, katyonik, noniyonik ve anyonik flokülanların, flokülasyon performansı üzerine etkileri araştırılmış ve birbirlerine olan üstünlükleri karşılaştırmalı olarak ele alınmıştır. Sonuçların değerlendirilmesinde, performans ölçütü olarak bulanıklık ve çökme hızı değerleri esas alınmıştır. İlk olarak uygun flokülant tipi ve dozajını belirlemek amacıyla deneyler yapılmıştır. Daha sonra pH, karıştırma hızı, karıştırma süresi, katı oranının etkisi araştırılmıştır. Flokülasyon deneylerinde amaç, hızlı çökebilen floklar oluşturularak berrak bir su elde etmektir. Bu bağlamda deneylerde, optimum flokülasyon için tesise geri beslenecek suyun bulanıklığının 20 NTU'dan düşük olması ve çökme hızının 6 m/h değerinden yüksek olması (en uygun aralık 6-18 m/h) hedeflenmiştir.

6.2.1. Flokülant tipi ve miktarının flokülasyona etkisi

Flokülant tipi ve dozajının, flokülasyonu etkileyen önemli parametreler olduğu yapılan çalışmalarda ortaya konulmuştur. (Somasundaran ve Das, 1998; Sabah ve Cengiz, 2004; Ersoy, 2005; Tripaty ve Ranjan de, 2006; Boltoa ve Gregory, 2007; Başaran ve Taşdemir, 2014;). Flokülasyon yönteminde, flokülant dozajının kontrolü, kritik bir öneme sahiptir. Kullanılan flokülant miktarı fazla olursa, flokülant molekülleri tanelerin yüzeyini tamamen kaplayarak taneler arasında köprü yoluyla flok oluşumu engellenir (sterik engel), aynı zamanda maliyetlerin artmasına neden olur. Bu nedenle katı tane yüzeyinin yarısını kaplayacak miktarda optimum bir flokülant dozajı kullanılması gereklidir (Hogg, 2000; Tripaty ve Ranjan de, 2006).

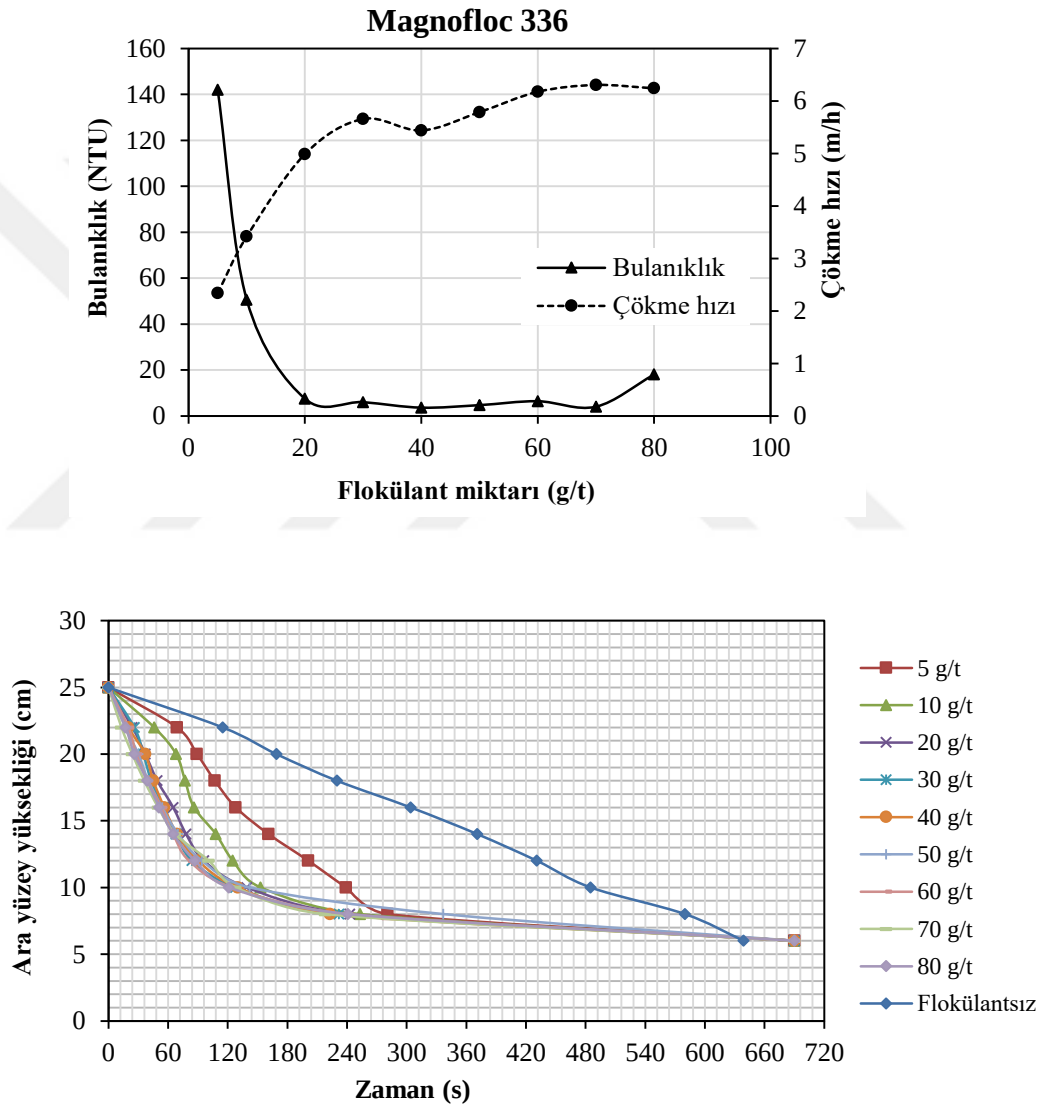
Deneylerde anyonik (Magnofloc 155, Magnofloc 336 ve Magnofloc 5250), katyonik (SPP 355) ve noniyonik (Magnofloc 351) flokülanlar kullanılmıştır. Tesisin susuzlandırma tikneri çalışma katı oranı olan %10 katı oranında hazırlanan numuneler ile doğal pH'da (7.84) yapılan bu deneylerde, her bir flokülant için dozaja bağlı bulanıklık ve çökme hızı değişimi ayrıca zamana göre arayüzey yüksekliği değişimini gösteren grafikler elde edilmiştir.

Anyonik flokülant Magnofloc 155 (Tesiste kullanılan) ile yapılan flokülasyon sonuçları Şekil 6.2’de verilmiştir. Görüldüğü üzere bulanıklık eğrisi ile çökme hızı eğrisi ters orantılı olarak değişmektedir. Anyonik flokülant ile hedeflenen minimum çökme hızı değerine (6,15 m/h) 50 g/t dozajında ulaşılmış ve bu dozajda 3,9 NTU bulanıklık değeri elde edilmiştir. Magnofloc 155 ile yapılan flokülasyon testlerinin zamana karşı arayüzey yüksekliği eğrileri incelendiğinde, 5 g/t flokülant miktarı haricinde diğer dozajlarda numunelerin genel olarak flokülantsız doğal çökme süreleri 639 saniyeden 120-180 saniyelere düştüğü görülmektedir.



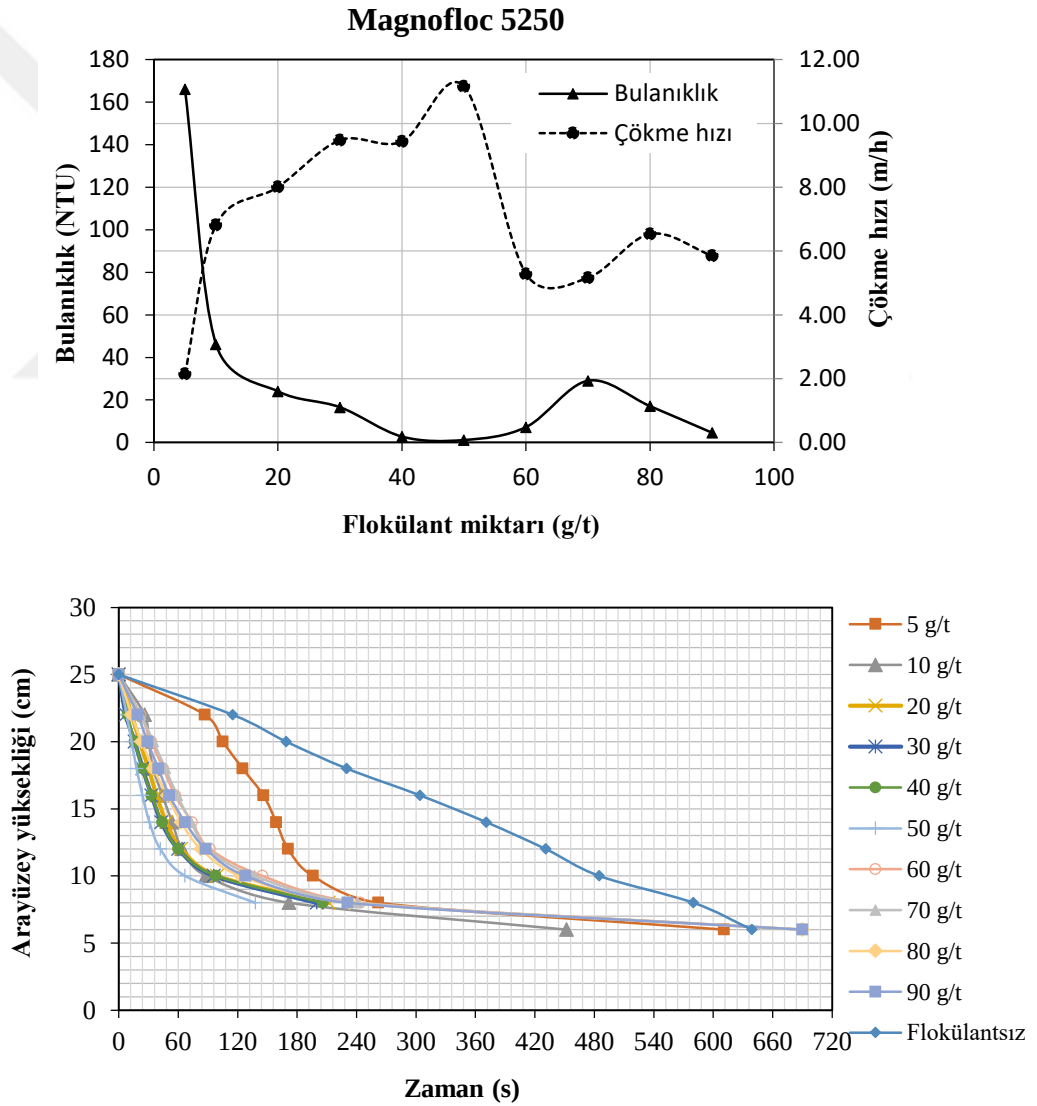
Şekil 6.2. Magnofloc 155 (Anyonik Flokkülant) ile yapılan flokkülasyon testlerinde elde edilen bulanıklık, çökme hızı ve arayüzey yüksekliği eğrileri

Diğer bir yüksek molekül ağırlıklı anyonik flokülant olan Magnofloc 336 ile test sonuçları Şekil 6.3'te verilmiştir. Anyonik flokülantın 60 g/t miktarında kullanılması ile 6,17 m/h çökme hızının elde edilebileceği görülmektedir. Aynı zamanda bu dozajda ölçülen bulanıklık değeri 6,4 NTU'dur. Şekil 10'da arayüzey yüksekliği eğrileri incelendiğinde (5 g/t dozajı haricinde) Magnofloc 336 ile çökme süresinin aynı şekilde 120-180 saniye arasında tamamlandığı görülmektedir.



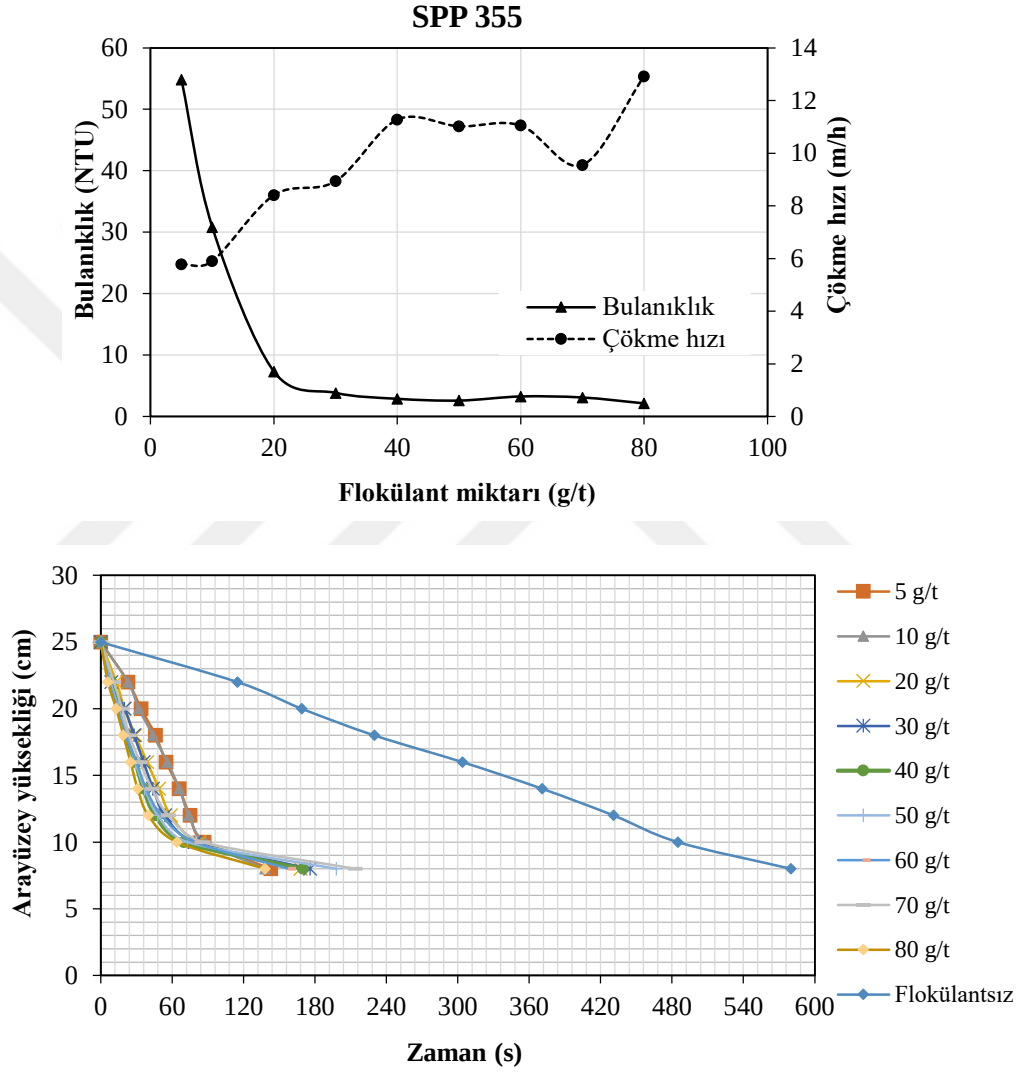
Şekil 6.3. Magnofloc 336 (Anyonik Flokülant) ile yapılan flokülasyon testlerinde elde edilen bulanıklık, çökme hızı ve arayüzey yüksekliği eğrileri

Flokülasyon testlerinde kullanılan bir başka anyonik flokülant, yeni nesil üretilen bir flokülant türü olan Magnofloc 5250'dir. UMA (Unique Molecular Architecture) ifadesi, moleküler kütle dağılımı ve yapının değiştirilmesindeki çeşitli teknikleri kapsamakta ve UMA teknolojisi ile üretilen flokülantların üç boyutlu, geleneksel flokülantların ise iki boyutlu bir model olduğu ileri sürülmektedir. Şekil 6.4'te Magnofloc 5250 ile yapılan flokülasyon sonuçları incelendiğinde, 20 gr/t flokülant miktarı ile atıksuyun bulanıklığı 19,2 NTU değerine düşürülmüş ve çökme hızı 8,01 m/h'e yükseltilmiştir. Aynı zamanda çökme eğrilerinde görüldüğü üzere, 5 g/t dozaj haricinde diğer bütün dozajlarda atığın 60 saniyede tam olarak çöktüğü belirlenmiştir.



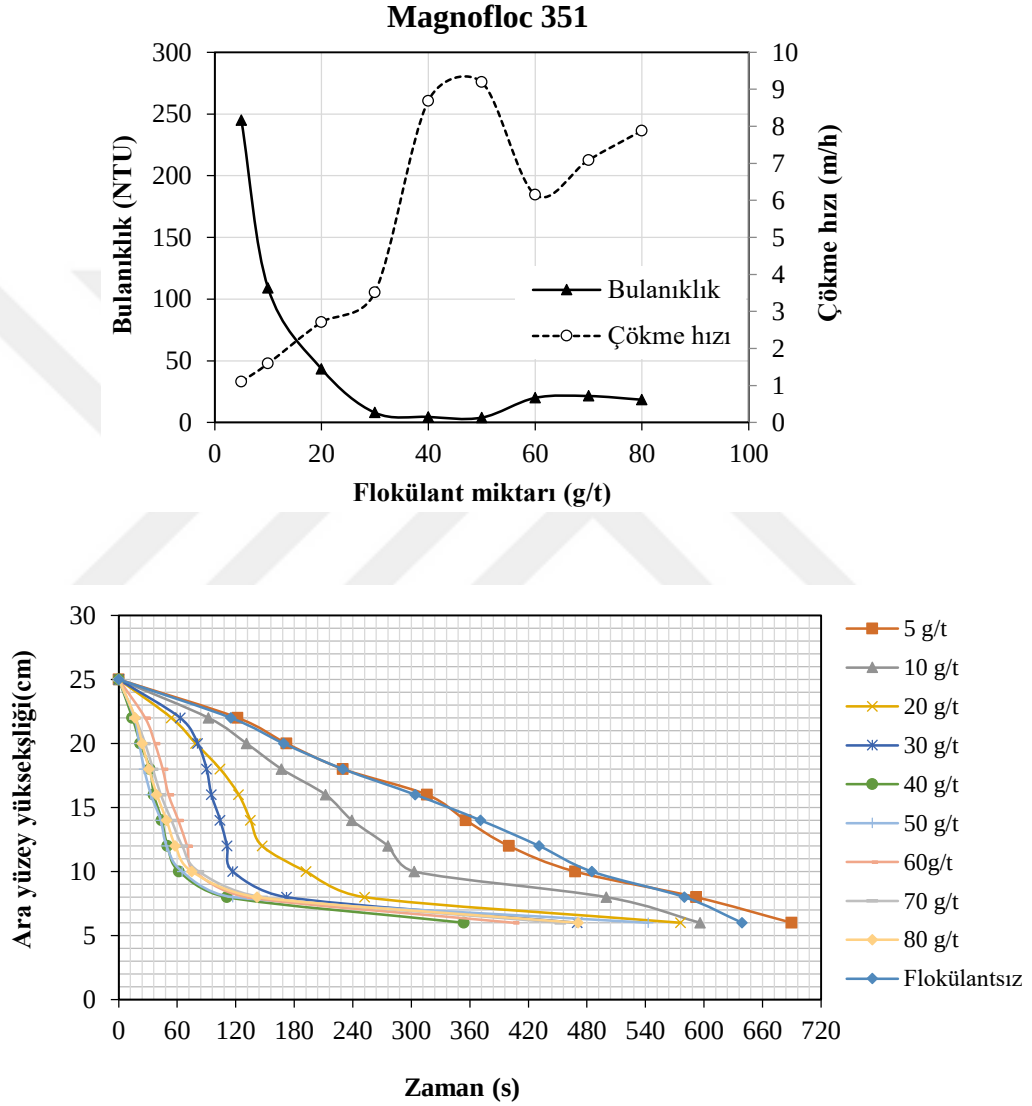
Şekil 6.4. Magnofloc 5250 (Anyonik UMA Flokülant) ile yapılan flokülasyon testlerinde elde edilen bulanıklık, çökme hızı ve arayüzey yüksekliği eğrileri

Katyonik flokülant ile elde edilen sonuçların verildiği Şekil 6.5 incelendiğinde, 20 g/t flokülant miktarı kullanıldığında, bulanıklığın 7,3'e düştüğü ve çökme hızının 8,4 m/h olduğu görülmektedir. Zamana karşı çökme eğrilerinden, katyonik flokülantın tüm dozajlarında iyi bir flokülasyon gerçekleştiği ve 60 saniyede atığın tamamen çöktüğü görülmektedir.



Şekil 6.5. SPP 355 (Katyonik Flokülant) ile yapılan flokülasyon testlerinde elde edilen bulanıklık, çökme hızı ve arayüzey yüksekliği eğrileri

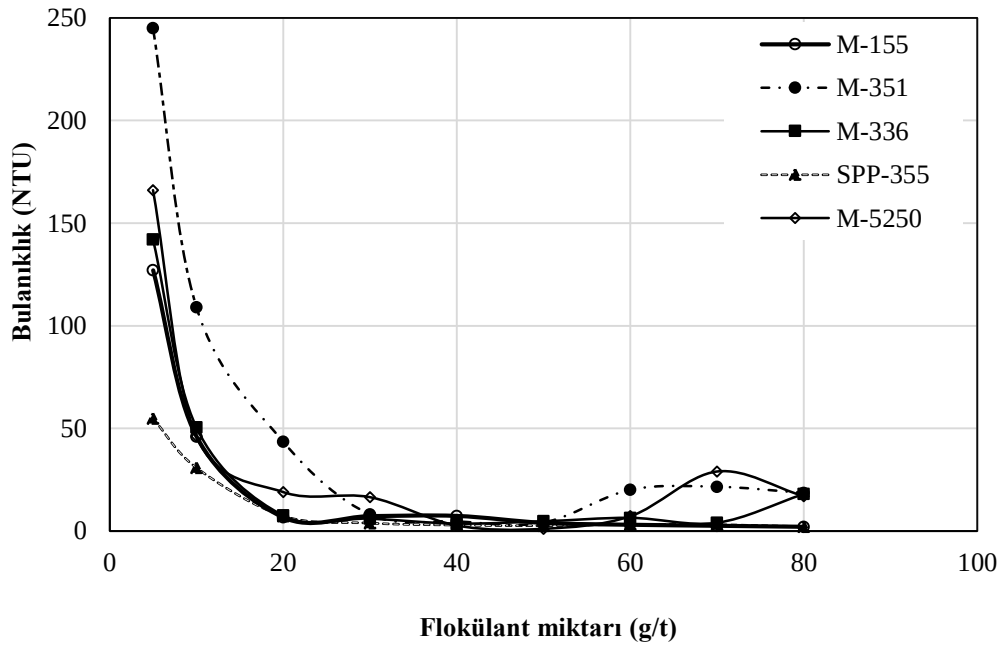
Noniyonik flokülantın kullanıldığı Şekil 6.6'daki grafiklerin sonuçlarına göre, 40 gr/t flokülant dozajı ile 4,6 bulanıklık değeri ve 8,69 m/h çökme hızı değeri elde edildiği görülmektedir. Çökme eğrileri incelendiğinde, 40 g/t dozajından fazla dozajlarda iyi bir çökme performansı elde edildiği görülmektedir.



Şekil 6.6. Magnofloc 351 (Noniyonik Flokülant) ile yapılan flokülasyon testlerinde elde edilen bulanıklık, çökme hızı ve arayüzey yüksekliği eğrileri

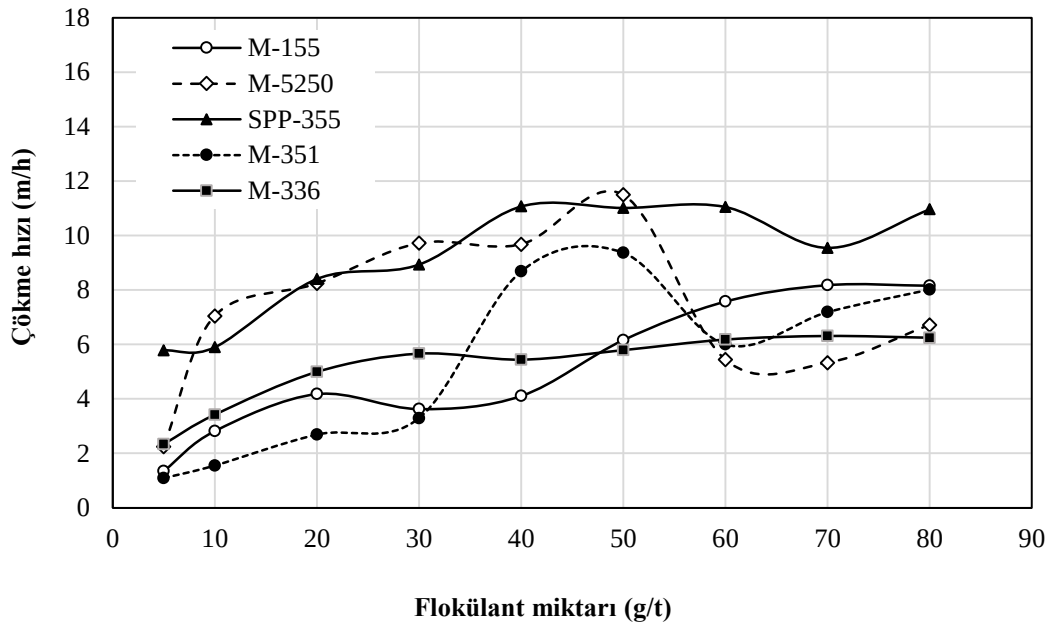
Arayüzey yüksekliği zaman grafiklerinde eğrilerin eğimi ne kadar dik ve eğriler birbirine yakınsa, o flokülantın iyi bir çöktürme etkinliği sağladığını söylemek mümkündür. Bu bağlamda, yukarıda verilen beş farklı flokülant ile elde edilen arayüzey – zaman eğrileri sonuçlarına göre, anyonik Magnofloc 5250 ve katyonik SPP 355’in birbirine yakın ve dik eğriler gösterdiği dolayısıyla çökme hızı açısından en etkin iki flokülant olduğu tespit edilmiştir.

Şekil 6.7’de tüm flokülantların bulanıklık eğrilerinin bir arada verildiği grafik görülmektedir. Elde edilen sonuçlara göre, noniyonik flokülant (43,5 NTU) haricinde 20 g/t dozajında diğer tüm flokülantlar ile hedeflenen 20 NTU bulanıklık değerinden daha düşük bulanıklık değerlerine ulaşılmıştır. Ayrıca, bakır atığı flokülasyonu üzerinde tüm flokülantların bulanıklık açısından iyi bir performans sergilediğini söylemek mümkündür. Tüm flokülantlar arasında en düşük bulanıklık değeri (1,1 NTU), 50 gr/t dozajında Magnofloc 5250 ile elde edilmiştir.



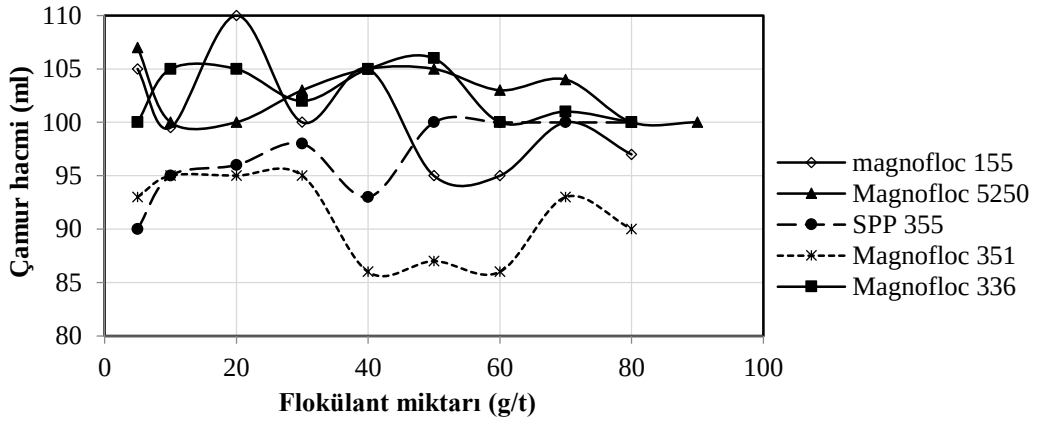
Şekil 6.7. Farklı tür flokülantlar ile elde edilen bulanıklık ve çökme hızı değerlerinin karşılaştırmalı sonuçları

Şekil 6.8’de ise deneylerde kullanılan tüm flokülantların miktarına göre çökme hızı eğrilerinin karşılaştırılması verilmiştir. Çökme hızı için hedeflenen optimum değer aralığı 6-18 m/h baz alındığında, 20 g/t flokülant dozajında, sadece iki flokülant (Magnofloc 5250 ve SPP 355) ile yaklaşık 8 m/h çökme hızı değerine ulaşılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde, en yüksek çökme hızı olan 11,49 m/h değerine 50 g/t dozajında Magnofloc 5250 ile ulaşılmıştır.



Şekil 6.8. Farklı tür flokülantlar ile elde edilen bulanıklık ve çökme hızı değerlerinin karşılaştırmalı sonuçları

Yapılan flokülasyon deneylerinde her bir flokülant için mezürde 5 dakika çöktürme sonucunda çamur hacmi seviyeleri ölçülmüştür. Karşılaştırmalı sonuçlar Şekil 6.9’da verilmiştir. Çöken katıların hacimsel sıkışma miktarları incelendiğinde, anyonik flokülantlar ile elde edilen çamur seviyesinin daha yüksek seviyede olduğu dolayısıyla daha büyük flokların elde edilebildiği ve çamur sıkışma miktarının daha az olduğu sonucuna varmak mümkündür. Katyonik ve noniyonik flokülantlar ile yapılan deneylerde biraz daha düşük çamur seviyeleri ölçülmüş ve nispeten daha küçük boyutlu flokların elde edildiği gözlemlenmiştir.



Şekil 6.9. Mezürde 10 dakika çöktürme sonrası elde edilen çamur hacimlerinin karşılaştırılması

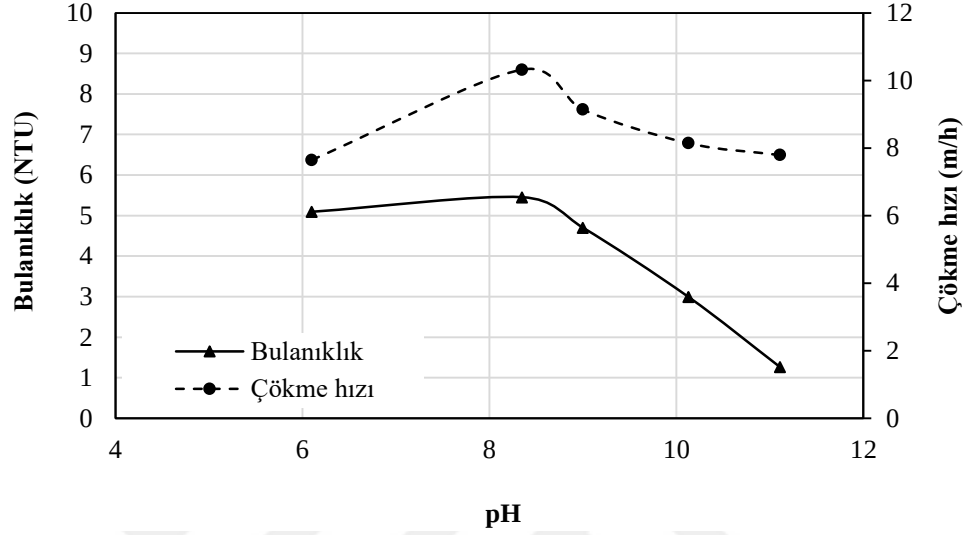
6.2.2. pH'ın flokülasyona etkisi

Süspansiyonun pH'ı, atıksudaki tanelerin yüzey yükünü (zeta potansiye) ve kararlılığını etkilemektedir (Cengiz vd., 2004; Bratby, 2006).

pH'ın bakır atığı flokülasyonuna etkisini belirlemek için, belirlenen optimum anyonik flokülant (Magnofloc 5250) miktarı (20 g/t) sabit tutularak, %10 katı oranında hazırlanan süspansiyona 200 dev/dk hızla 1 dk karıştırma ile jar testleri uygulanmıştır. pH 6,1- 8,35- 9-10,13 ve 11,11 değerlerinde yapılan flokülasyon deneylerinin sonuçları Şekil 6.10'da verilmiştir. Sonuçlara göre, çalışılan tüm pH değerlerinde oldukça düşük bulanıklık değerleri elde edildiği, pH'ın artması ile (11,11) en düşük bulanıklık değerine (1,26 NTU) ulaşıldığı görülmektedir. Zeta potansiyel analizine göre (Şekil 5.4) çalışılan pH aralığında (6-11) negatif yüzey yüküne sahip taneler ile anyonik flokülant iyi bir flokülasyon performansı sergilemiştir. Bunun sebebi, negatif şarj taşıyan anyonik flokülantın nötral ve alkali pH aralığında daha etkili olmasıdır. Ayrıca, tanelerin yüzeyine adsorblanmış ve süspansiyonda bulunan Ca^{+2} , Mg^{+2} gibi metal katyonları ile anyonik flokülant zincirindeki negatif karboksil grupları (COO^-) arasında bir kovalent bağ oluşumu (katyonik köprü) ile flokülant adsorbsiyonunun gerçekleştiği söylenebilir.

Köprü teşekkülü mekanizmasının en tipik özelliği flokülant ve tanelerin aynı yüzey yüküne sahip olsa dahi flokülasyonun gerçekleşmesi ve yüksek çökelme hızına sahip

büyük boyutlu flokların oluşmasıdır ki tüm pH değerlerinde hedeflenen 6 m/h'den daha yüksek çökme hızlarına ulaşılmıştır. Çökme hızı eğrisi incelendiğinde pH 8,35 değerinde 10,3 m/h en yüksek çökme hızı elde edilmiştir.



Şekil 6.10. pH'ın flokülasyona etkisi

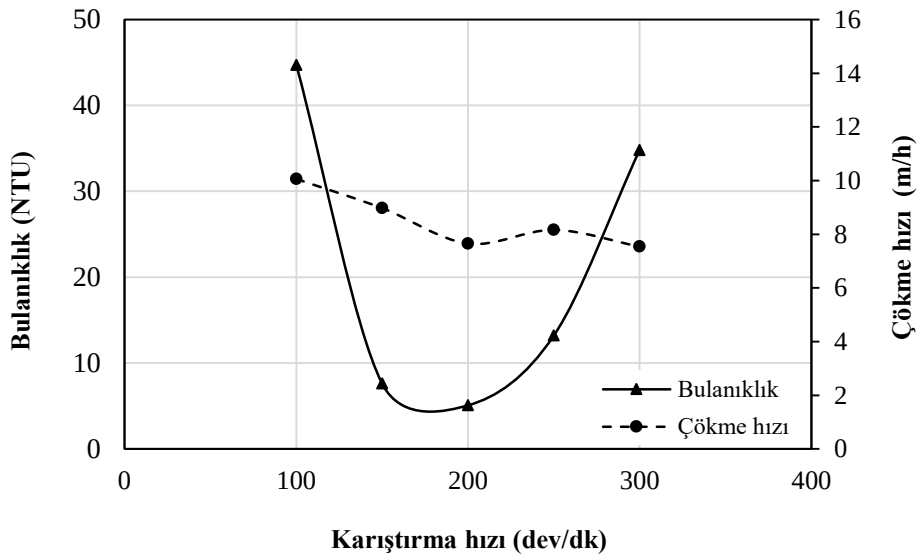
6.2.3. Karıştırma koşullarının flokülasyona etkisi

Karıştırma koşulları ve kesme kuvvetleri flokülasyon yönteminin başarılı olup olmamasını belirleyen önemli adımlardan biridir. Karıştırma, süspansiyondaki tanelerin homojen bir şekilde dağılmasını ve süspansiyona ilave edilen flokülantın bütün partiküller ile temasını sağlayarak uygun boyutta floklar oluşmasında etkindir. Oluşan flokların bozulması veya parçalanması yine karıştırma hızıyla ilgili bir husustur.

Flokülasyon yönteminde, flokülant moleküllerinin tanelerle karşılaşarak onlara bağlanabilmesi için flokülant ilave edildikten hemen sonra süspansiyonun, optimum hızda ve sürede karıştırılması önemlidir. Gereğinden fazla yüksek hızlı veya uzun süreli karıştırma uygulanması, oluşan flokların tekrar parçalanmasını sağlamakta ve böylece flokülasyonu olumsuz etkilemektedir.

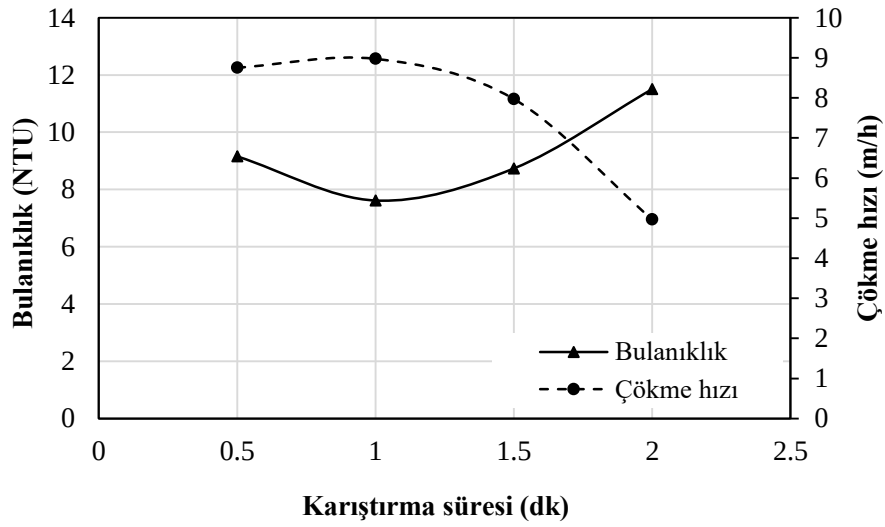
Aynı şekilde kısa süreli veya düşük hızda karıştırma yapıldığında ise flokülant molekülleri ile tanelerin hepsinin karşılaşma olasılığı azalacağından flokülasyon verimi de düşük olacaktır (Gregory ve Guibai, 1991; Rossini vd., 1999; Gregory, 2005; Jang vd., 2010, Taşdemir ve Taşdemir, 2012).

Şekil 6.11’de, %10 katı oranı, pH 7,84, 20 g/t anyonik flokülant (Magnofloc 5250) ile 1 dakika karıştırma süresi ve 5 dakika çökme süresi sabit alınarak 100, 150, 200, 250 ve 300 dev/dk karıştırma hızlarında yapılan deney sonuçları verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, düşük karıştırma hızında flokülant moleküllerinin yeterli oranda tane yüzeyleri ile karşılaşmadığı ve böylece yetersiz flok oluşumu nedeniyle bulanıklık değerlerinin yüksek çıktığı görülmektedir. Yüksek karıştırma hızı değerinde ise yine yüksek bulanıklık değeri elde edilmiştir. Bu durum, yüksek hızda karıştırma neticesinde oluşan flokların tekrar parçalanmasından dolayıdır. Görüldüğü üzere en düşük bulanıklığın elde edildiği optimum karıştırma süresi 200 dev/dk olarak belirlenmiştir. Ayrıca çökme hızının 100 dev/dk hızda en yüksek değere ulaştığı ve hızın artması ile çökme hızının düştüğü, yüksek hızda, oluşan flokların yeniden parçalanmasının sonucu olarak çökme hızının olumsuz etkilendiği tespit edilmiştir.



Şekil 6.11. Karıştırma hızının flokülasyona etkisi

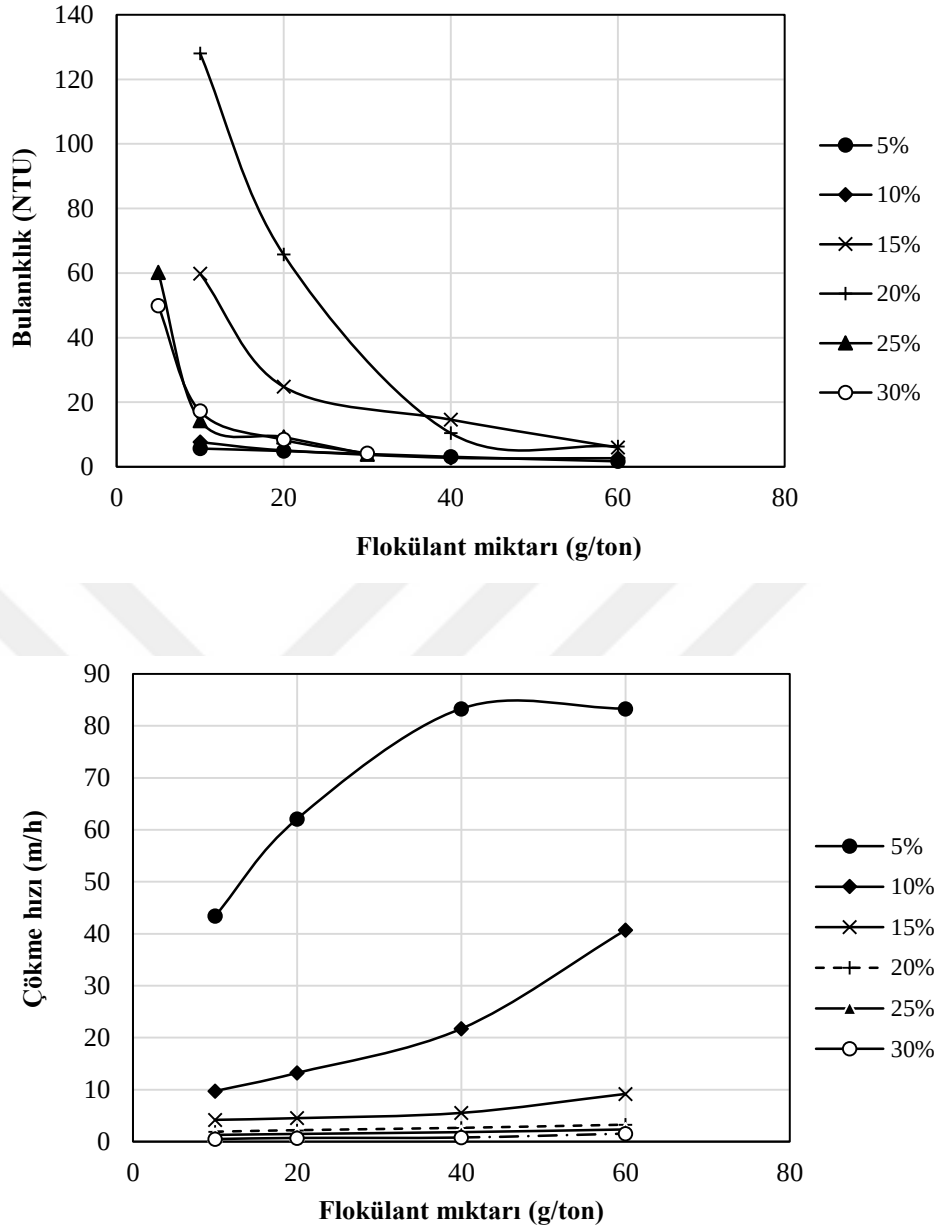
Şekil 6.12’de, anyonik flokülant kullanılarak 200 dev/dk sabit karıştırma hızında ve 5 dakika çökme süresi sonunda, farklı karıştırma sürelerinde (0.5, 1, 1.5 ve 2 dk) elde edilen bulanıklık ve çökme hızı sonuçları sunulmuştur. Görüldüğü üzere, düşük ve yüksek karıştırma süresi uygulanması, flokülasyonu olumsuz etkilemekte olup, süspansiyon bulanıklığı artmakta ve çökme hızı azalmaktadır. Elde edilen sonuçlara göre optimum karıştırma süresinin 1 dakika olduğu belirlenmiştir.



Şekil 6.12. Karıştırma süresinin flokülasyona etkisi

6.2.4. Katı oranının flokülasyona etkisi

Flokülasyonu etkileyen önemli parametrelerden biri de katı oranıdır. Maden atıksuları, genellikle yüksek katı oranı içeren ve yüksek bulanıklığa sahip atıksular olarak karakterize edilmektedirler. Atıksuyun katı içeriğinin artması (tanelerin yüzey alanının artması), aynı zamanda taneleri çöktürmek için ilave edilmesi gerekli flokülant miktarının artmasına neden olacaktır. Katı oranının etkisini belirlemek için beş farklı katı oranında (%5, %10, %15, %20 ve %30) hazırlanan numuneler ile deneyler yapılmıştır. Doğal pH’da (7,84) anyonik flokülant (Magnofloc 5250) dozajının ve katı oranının, bulanıklık ve çökme hızına etkisinin belirlendiği deney sonuçları Şekil 6.13’te verilmiştir. Bütün katı oranları için kullanılan flokülant miktarının artması ile bulanıklığın azaldığı ve çökme hızının arttığı bulunmuştur. En düşük bulanıklık değerleri %5 ve %10 katı oranındaki süspansiyonlar ile elde edilmiştir.



Şekil 6.13. Katı oranının bulanıklık ve çökme hızına etkisi

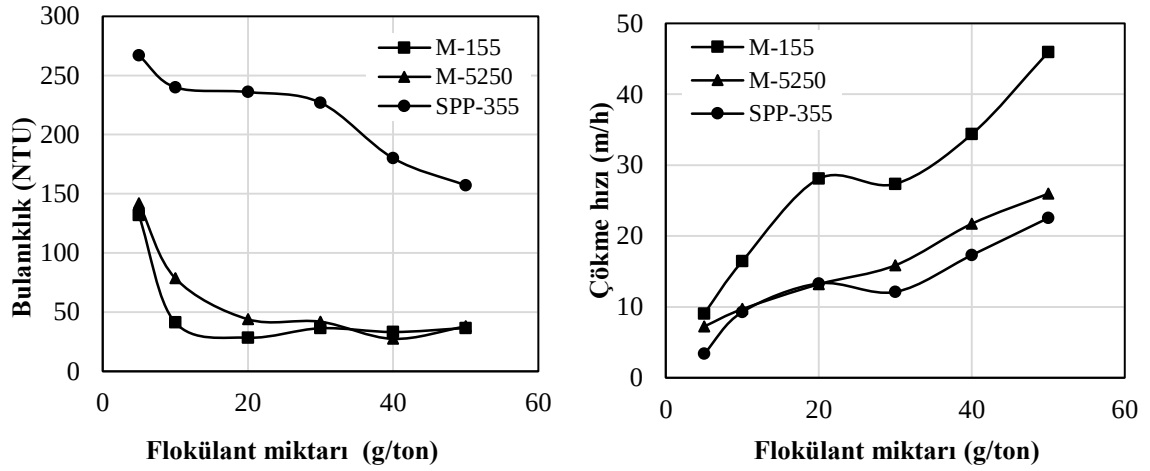
Şekil 6.13'te verilen katı oranına göre çökme hızı grafiği incelendiğinde, aynı zamanda süspansiyonun katı oranının en çok çökme hızını etkilediği görülmektedir. En yüksek çökme hızı %5 katı oranı ile ve nispeten biraz daha düşük çökme hızı değerleri %10 katı oranı ile elde edilmiştir. Bu değerden sonra katı oranı arttıkça çökme hızı bariz bir şekilde azalmıştır. Sonuç olarak katı oranının artmasının, flokülasyonu önemli oranda etkilediği; katı oranı arttıkça temiz su elde etmek için daha fazla flokülant kullanılması gerektiği tespit edilmiştir. En yüksek çökme hızı (83,3 m/s), %5 katı oranı ile en düşük çökme hızı (0,4 m/s) %30 katı oranı ile elde edilmiştir.

6.3. Mezürde Yapılan flokülasyon Testleri

Genel olarak flokülasyon deneyleri, jar test cihazında sabit karıştırma hızı ve süresi uygulanarak yürütülmektedir. Ancak bazı çalışmalarda flokülasyon testleri, direkt mezürde yapılmaktadır. (Ersoy vd., 2005; Alptekin, 2006; Karapınar, 2018, Keskin, 2019). Mezürde yapılan testlerde karıştırma işlemi, mezürü 5-10 kez ters düz çevirerek ya da belirli bir süre karıştırma çubuğu ile (baget) karıştırılarak yapılmaktadır. Karıştırma işleminin şiddeti (hızı) ve süresinin flokülasyonu etkilediği hem bu çalışmada hem de yapılan önceki çalışmalarda ortaya konmuştur (Gregory ve Guibai, 1991; Rossini vd., 1999; Jang vd., 2010). Bu nedenle, deneysel çalışmaların bu bölümünde flokülasyon testleri direkt olarak mezürde yapılmış ve jar test sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır.

Flokülasyon testleri, Magnofloc 155, Magnofloc 5250, SPP 355 flokülantların aynı dozajları (5, 10, 20, 30, 40 ve 50 g/t) kullanılarak, doğal pH'da, % 10 katı oranında hazırlanan bakır atık numunesi ile yürütülmüştür. Numune, cam kapaklı mezüre aktarıldıktan ve flokülant ilave edildikten sonra 5 kez ters düz çevrilerek karıştırılmış ve zamana bağlı olarak çamur seviyesi değerleri kaydedilerek çökme hızı verileri elde edilmiştir. Ayrıca 5 dakika çökme süresi sonunda üst kısımdan temiz su numunesi alınarak, türbidimetre cihazında bulanıklık değerleri ölçülmüştür.

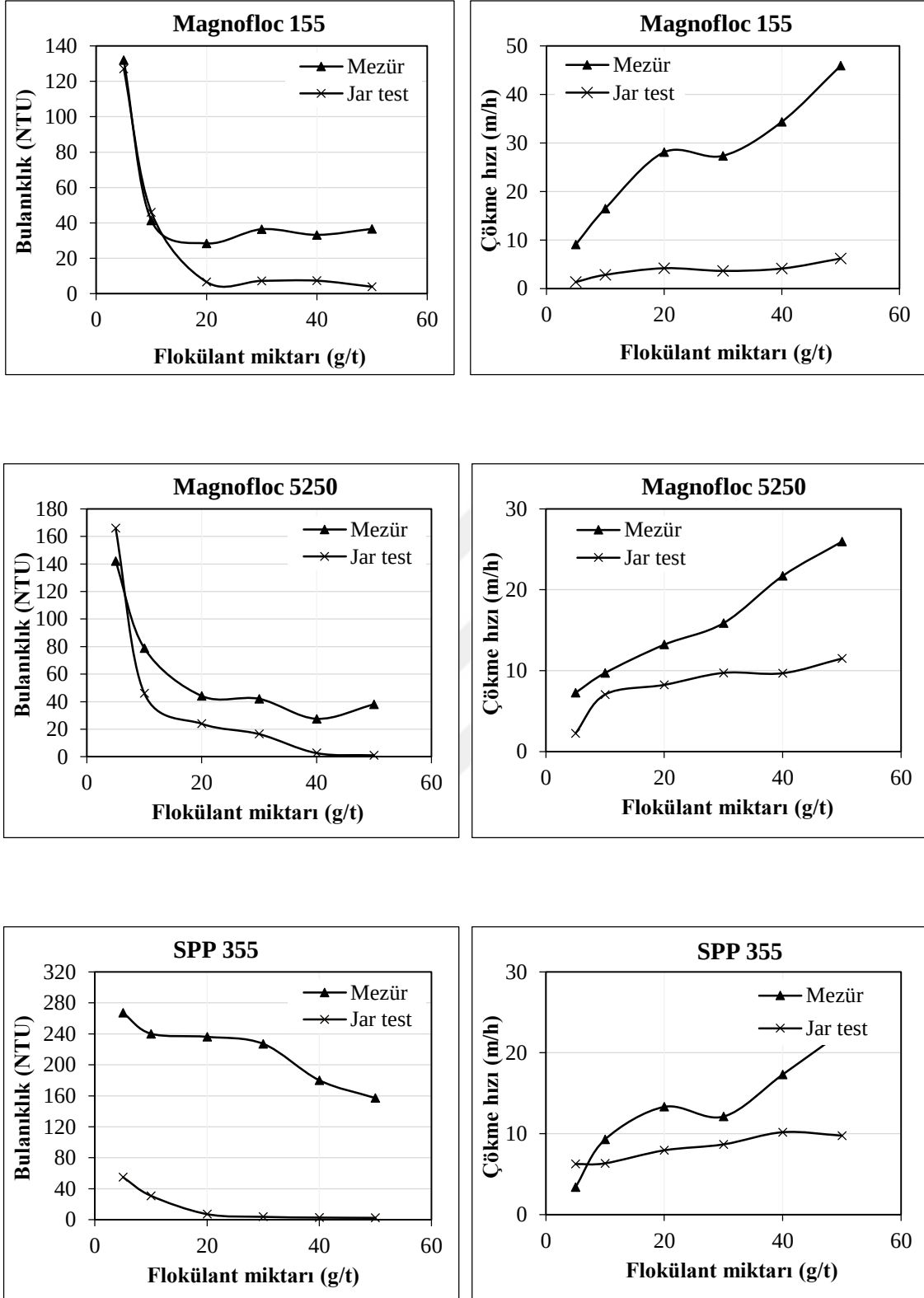
Mezürde yapılan flokülasyon test sonuçları Şekil 6.14'te verilmiştir. Grafikler incelendiğinde, katyonik flokülanta (SPP 355) göre iki anyonik flokülant ile daha düşük bulanıklık değerlerinin elde edildiği, anyonik flokülantların 20 g/t dozajına kadar bulanıklık değerlerinde düşme olduğu bu değerden sonra önemli değişme olmadığı görülmektedir. Şekil 6.14'te çökme hızı grafiği incelendiğinde ise flokülant miktarının artmasının çökme hızını arttırdığı ve en yüksek çökme hızı değerlerine Magnofloc 155 anyonik flokülant ile elde edildiği görülmektedir.



Şekil 6.14. Mezürde yapılan flokülasyon sonuçları

%10 katı oranı, doğal pH'da, anyonik ve katyonik flokülantların farklı dozajlarının kullanıldığı jar testi ve direkt mezürde yapılan flokülasyon deneylerinin karşılaştırmalı sonuçları, her bir flokülant için Şekil 6.15'te verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, üç flokülant ile yapılan flokülasyon deneylerinde jar testi sonunda elde edilen bulanıklık değerleri, mezüre göre belirgin olarak daha düşük olduğu görülmektedir. Fark, özellikle SSP 355 katyonik flokülant ile yapılan deney sonuçlarında daha açıktır. Bu durum, anyonik flokülantların tane yüzeyine köprü ile kovalent bağlanması ve katyonik flokülantın ise tane yüzeyine elektrostatik olarak adsorplanabilmesi için mezürde yapılan flokülasyon için yeterli karıştırma hızı ve süresinin olmadığını göstermektedir.

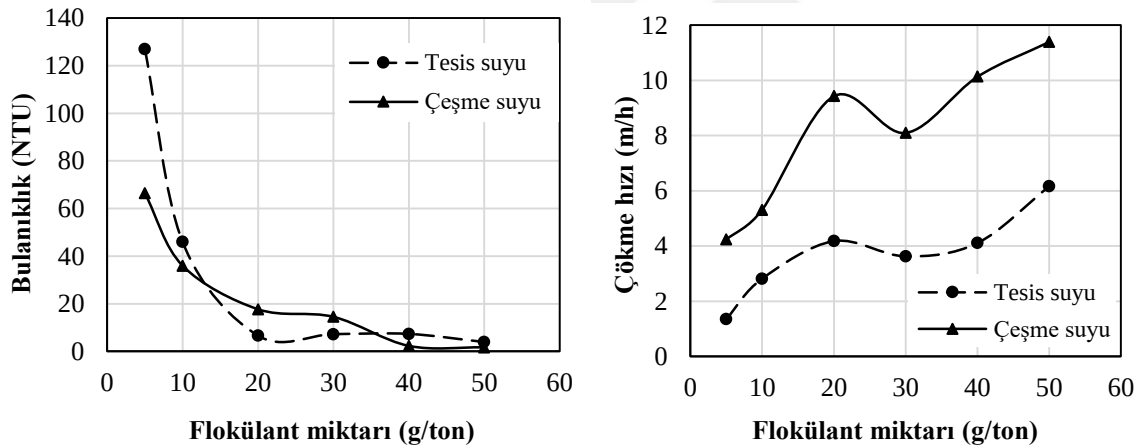
Şekil 6.15'teki çökme hızı grafikleri incelendiğinde, tam tersi jar testine göre, direkt mezürde yapılan flokülasyonda elde edilen flokların çökme hızının daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Çökme hızı değerleri arasında çok bariz fark olan flokülantın, Magnofloc 155 anyonik flokülant olduğu görülmektedir. Jar test cihazında flokülasyon deneyi bittiğinde, ara yüzey yüksekliğine bağlı olarak çökme hızını hesaplamak için oluşturulan floklar, beherden mezüre aktarılmakta ve bir kez ters düz edilerek zamana bağlı çamur seviyesi ölçülmektedir. Bu işlem esnasında flokların bir kısmı parçalanmakta ve bu durum çökme hızının düşmesine neden olmaktadır. Mezürde yapılan deneylerde daha yüksek çökme hızlarının elde edilmesinin nedeni, mezüre flokülant ilavesi ve beş kez karıştırma işleminden hemen sonra oluşan flokların, aktarma ve tekrar karıştırma işlemi uygulanmadan direkt olarak çökme hızlarının ölçülmesi ile açıklanabilir.



Şekil 6.15. Mezür ve jar test cihazında yapılan flokülasyon sonuçlarının karşılaştırılması

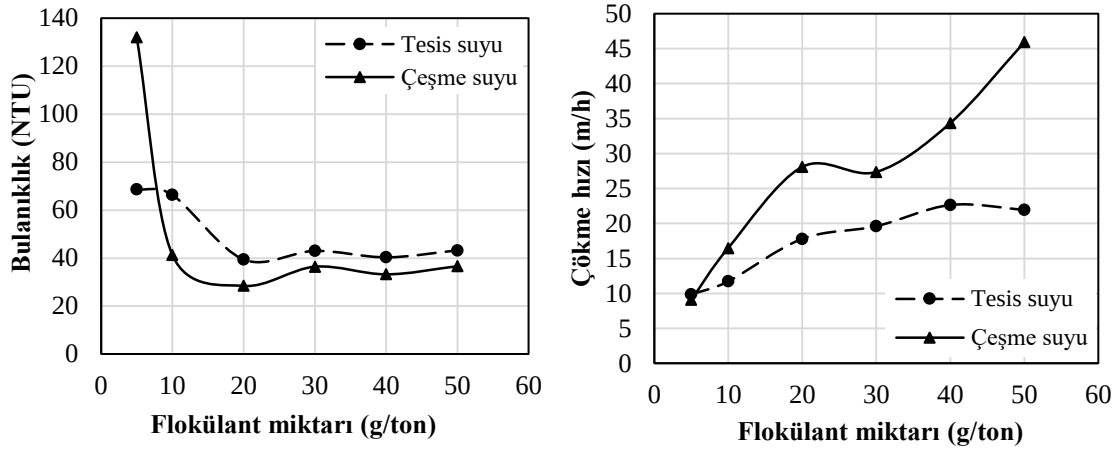
6.4. Tesis ve çeşme suyu ile yapılan flokülasyon deneyleri

Flokülasyon yöntemi, suda bulunan tanelerin yüzey yükü ve potansiyeli, ortamdaki anyonik ve katyonik iyonların varlığı, flokülant moleküllerinin iyonize olması gibi suyun kimyasal özelliği ile de bağlantılı kompleks bir olaydır. Suda bulunan iyonlar (anyonlar, katyonlar) ve özellikle su sertliği (Ca^{+2} , Mg^{+2}) flokülasyonu etkileyen önemli parametrelerdir. Bu nedenle deneysel çalışmaların bu bölümünde, tesisten temin edilen su ve çeşme suyu ile hem jar testleri hem de mezürde flokülasyon deneyleri yürütülmüştür. Şekil 6.16'da Anyonik Magnofloc 155'in kullanıldığı, çeşme suyu ve tesis suyu ile yapılan jar testlerinin karşılaştırmalı sonuçları verilmiştir. Buna göre, bulanıklık değerlerinde belirgin bir fark bulunmazken, çeşme suyu ile yapılan deneylerde daha yüksek çökme hızı değerleri elde edilmiştir.



Şekil 6.16. Tesis suyu ve çeşme suyu ile yapılan flokülasyon (Jar test) sonuçlarının karşılaştırılması

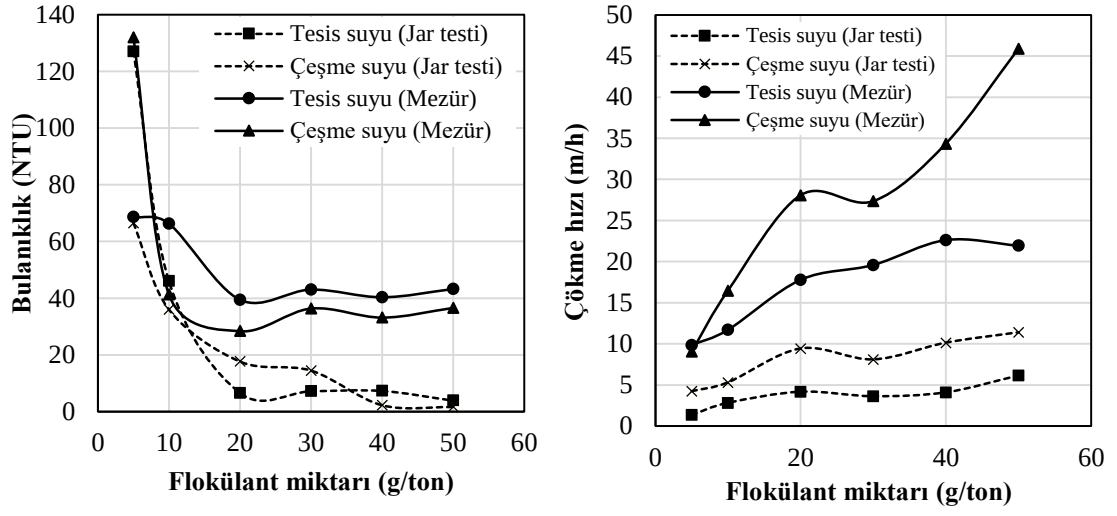
Aynı koşullarda mezürde yapılan flokülasyon deney sonuçları ise şekil 6.17'de verilmiş ve benzer sonuçlar elde edilmiştir. Bulanıklık açısından karşılaştırıldığında belirgin bir fark olmamakla birlikte çeşme suyu ile biraz daha düşük bulanıklık değerleri elde edilirken, yine çeşme suyu ile daha yüksek çökme hızı değerleri elde edilmiştir.



Şekil 6.17. Tesis suyu ve çeşme suyu ile yapılan flokülasyon (Mezür) sonuçlarının karşılaştırılması

Deneysel çalışmaların başlangıcında, kullanılan suların analiz değerleri Çizelge 5.3'te verilmiştir. Buna göre çeşme suyunun pH değeri 7,84, iletkenliği 668 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ve sertlik derecesi $>450 \text{ mg/L CaCO}_3$; tesis suyunun pH değeri 6,39, iletkenliği 2815 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ve sertlik derecesi $>450 \text{ mg/L CaCO}_3$ olduğu belirlenmiştir. Suların elementel olarak kimyasal analizi Çizelge 5.4'te verilmiştir. Analiz sonuçlarına göre, çeşme suyunun en çok magnezyum iyonları içerdiği (50,431 mg/L), tesis suyunun ise fazla miktarda magnezyum (29,74 mg/L), mangan (8,318 mg/L) ayrıca demir (2,932 mg/L), titanyum (2,092 mg/L), stronsiyum (0,971 mg/L), çinko (0,694 mg/L), bakır (0,534 mg/L), alüminyum (0,101 mg/L) gibi iyonları da önemli miktarda içerdiği görülmüştür. Bu değerlere göre, bulanıklık ve çökme hızı açısından en iyi değerlerin çeşme suyuyla elde edilmesinin esas nedeni, çeşme suyunda daha fazla bulunan Mg^{+2} iyonlarının tane ile flokülant arasında köprü oluşturarak flokülasyona olumlu katkıda bulunması olabilir.

Şekil 6.18'de ise jar testi ve mezürde yapılan deney sonuçları bir arada verilerek, karşılaştırma yapılmıştır. Grafikler incelendiğinde, Şekil 6.15'te belirlenen sonuçlara benzer olarak her iki su ile yapılan jar test sonuçlarında da daha düşük bulanıklık değerleri elde edilmiştir. Ancak çökme hızı değerleri, mezürde yapılan deneylerde daha yüksek bulunmuştur.



Şekil 6.18. Tesis suyu ve çeşme suyu ile yapılan flokülasyon (Jar testi) ve (Mezür) sonuçlarının karşılaştırılması

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Madencilik ve cevher hazırlama/zenginleştirme tesislerinde suyun verimli kullanılması, daha az temiz su gereksiniminin sağlanması, suyun geri kazanımı ülkemizde sürdürülebilir bir madencilik ve çevre açısından zorunlu hale gelmiştir. Genellikle maden atıksularında bulunan ince taneler, tiknerlerde, flokülasyon yöntemi ile çöktürülmekte, temizlenen su tesise geri beslenmektedir. Tiknerlerin kapasitesi ve tesise geri beslenecek suyun miktarı, berraklığı, flokülasyon yöntemi ile bir araya getirilen tanelerin/flokların çökme hızına ve yöntemin başarısına bağlıdır. Bu bağlamda, cevher zenginleştirme tesis atıklarının özelliklerinin ve içerdiği tanelerin flokülasyon ile çökme davranışlarının belirlenmesi son derece önemlidir. Bu bağlamda, tez çalışmasında ülkemizde bulunan bir bakır flotasyon tesisi atığının kimyasal ve fiziksel özellikleri belirlenerek, numune ile flokülasyon deneyleri yürütülmüştür.

Deneysel çalışmalarda, kimyasal ve minerolojik analizler, zeta potansiyel, tane boyut analizleri, farklı katı oranlarında serbest çökme analizleri ile katı haldeki bakır atığı numunesinin özellikleri belirlenmiştir. Deneyler, jar testi ve mezürde yapılan testler olmak üzere iki şekilde uygulanmıştır. Jar testi cihazında flokülant tipi, dozajı, pH, karıştırma koşulları ve katı oranının flokülasyona etkisi araştırılmıştır. Daha sonra flokülasyon deneyinin uygulama şeklinin bulanıklık ve çökme hızına etkisini araştırmak için mezürde flokülasyon testleri yapılmış ve jar testleri ile sonuçlar karşılaştırılmıştır. Son olarak kullanılan suyun flokülasyona etkisini belirlemek amacıyla tesis suyu ve çeşme suyu ile hem jar testleri hem de mezürde flokülasyon testleri yürütülmüştür.

%5, %10, %15, %20, %25 ve %30 katı oranında hazırlanan süspansiyonların serbest çökme analizi sonuçlarına göre, katı oranının artması ile çökme sürelerinin arttığı buna bağlı olarak çökme hızının düştüğü belirlenmiş ve her bir süspansiyonun katı oranına göre serbest çökme süreleri sırası ile 7,4, 10,7, 18, 19,4, 53 dakika olarak bulunmuştur.

Anyonik (Magnofloc 155, Magnofloc 336 ve Magnofloc 5250), katyonik (SPP 355) ve noniyonik (Magnofloc 351) flokülantlar ve %10 katı oranında hazırlanan numuneler ile jar testleri yapılmıştır. Uygun flokülant tipi ve optimum dozajın belirlenmesi için yapılan

deneylerin sonuçları, tesise geri beslenecek suyun bulanıklığının 20 NTU'dan düşük olması ve çökme hızının 6 m/h değerinden yüksek olması baz alınarak değerlendirilmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre bakır atığı flokülasyonu üzerinde tüm flokülantların bulanıklık açısından iyi bir performans sergilediği, 20 g/t dozajında, noniyonik flokülant hariç (43,5 NTU), diğer tüm flokülantlar ile hedeflenen 20 NTU bulanıklık değerinden daha düşük bulanıklık değerlerine ulaşıldığı bulunmuştur. Çökme hızı için hedeflenen optimum değerin 6 m/h'ten büyük olması esas alındığında, 20 g/t flokülant dozajında, sadece iki flokülant (Magnofloc 5250 ve SPP 355) ile yaklaşık 8 m/h çökme hızı değerine ulaşılmıştır. Sonuç olarak, Magnofloc 5250 ile 50 gr/t dozajında en düşük bulanıklık değeri (1,1 NTU) ve en yüksek çökme hızı değeri (11,49 m/h) elde edilmiştir. Aynı zamanda, magnofloc 5250 ile atığın, serbest çökme süresi 639 saniyeden 60 saniyeye düşürülmüştür.

Magnofloc 5250 ile yapılan flokülasyon deneylerinde, en düşük bulanıklık (1,26 NTU) pH 11,11'de, en yüksek çökme hızı ise pH 8,35 değerinde 10,3 m/h olarak bulunmuştur. En uygun karıştırma koşulları, 200 dev/dk karıştırma hızı ve 1 dakika karıştırma süresi olarak belirlenmiştir.

Katı oranının flokülasyonu önemli oranda etkilediği, katı oranı düştükçe, elde edilen bulanıklık değerlerinin düştüğü ve çökme hızı değerlerinin arttığı tespit edilmiştir. Flokülasyon performansı açısından en uygun katı oranı değerleri, %5 ve %10 katı olarak belirlenmiştir.

Jar tesleri ve mezürde yapılan flokülasyon deney sonuçları karşılaştırıldığında, daha düşük bulanıklık değerleri jar testleri ile elde edilirken, yüksek çökme hızları ise mezürde yapılan deneylerde elde edilmiştir.

Tesis suyu ve çeşme suyu ile yapılan ve suyun flokülasyona etkisinin incelendiği deney sonuçlarına göre, hem bulanıklık ve hemde çökme hızı açısından en iyi flokülasyon başarısı çeşme suyu ile elde edilmiştir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Akdemir, Ü., Aydoğan, S., Canbazoglu, M., Özkan, A., 1999, Kömürün susuzlandırılmasında polimerlerle diğer bazı reaktiflerin karşılaştırılması, Türkiye 16. Madencilik Kongresi , s.413-417.
- Alptekin, A. M., 2006, Doğal taş atık sularının flokülasyon/koagülasyon yöntemiyle arıtılması, Yüksek Lisans tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 77 s.
- Arslan, E. I., Aslan, S., Ipek, U., Altun, S., Yazioğlu, S., 2005, Physico-chemical treatment of marble processing wastewater and recycling of its sludge, Waste Management Research, 23, p.550–559.
- Aşık, S., 2018, Farklı toplayıcı türleri ve karışımlarının bir sülfürlü cevherin flotasyon performansına etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 163 s.
- Atak, S., 2017, Flotasyon ilkeleri ve uygulaması, İTÜ Vakfı, İstanbul, 34 s.
- Ateşok, G., 1987, Polimerlerin cevher hazırlamadaki yeri, kullanım özellikleri, Madencilik Dergisi, 24,3, s.15-22
- Bayraktar, I., Oner, M., Karapınar, N., Saklar, S., 1996, Wastewater treatment in the marble industry, Changing scopes in Mineral Processing, Rotterdam, Balkema, p.673–677.
- Bentli, İ., 2010, Kömür lavvar tesisi atıkların flokülasyonunda inorganik elektrolitlerin etkisi, Ekoloji 19, 76, s.71-77.
- Bian, J., Wang, H., Xiao, C., Zhang, D., 2018, An experimental study on the flocculating settling of unclassified tailings, PLOS ONE, 13, 9:e0204230.
- Bratby, J., 2006, Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment, published by iwa publishing, London.
- Castillo, C., Ihle, C.F., Jeldres, R.I., 2019, Chemometric optimisation of a copper sulphide tailings flocculation process in the presence of clays, Minerals, 9, 582 p

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Cengiz, İ., Sabah, E., Erkan, Z.E., 2004, Geleneksel ve UMA (unique molecular architecture) teknolojisi polimerlerin flokülasyon performansları üzerine bir araştırma, Madencilik, 43,1, s.15-23.
- Ceylan, A., Bulut G., 2009, Siirt-madenköy bakır cevherinin flotasyon yöntemiyle zenginleştirilmesi, Bilimsel Madencilik Dergisi, 55,1, s.17-26.
- Cheremisinoff, N., 1998, Liquid filtration, Handbook, p.301-310.
- Çebi, H., Yersel, E., Poslu, K., Behar, A., Nesner, R., Laangenbrick, R.N., 1994, Solid-liquid separation of Etibank Kırka borax plant effluents by centrifugal decanter, Progress in
- Çiftçi, H., Işık, S., 2017, Farklı anyonik, katyonik ve noniyonik flokülantların ince boyutlu lavvar tesisi atıklarının çökelme davranışlarına etkileri, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi , 21,1, s.13-19 .
- Çırak, M., Hoşten, Ç., 2012, Preliminary flocculation study of two different clay suspensions in borax solution, 15. Ulusal Kil Sempozyumu, p.261-271.
- Ersoy, B., 2003, Mermer işleme tesisi atık su arıtımında kullanılan flokülantların tanımı, Türkiye IV. Mermer Sempozyumu, s.449-462.
- Ersoy, B., 2005, Effect of pH and polymer charge density on settling rate and turbidity of natural stone suspensions, International Journal of Mineral Processing, 75, p.207–216.
- Garmsiri, M.R., Hosseini Nasab, M., 2018, The effect of solids concentration, flocculant dosage and particle size on dewatering behavior of tailings sample at shahrebabk copper complex, Amirkabir J. Civil Eng., 49,4, p.201-204.
- Gregory, J., Guibai, L., 1991, Effects of dosing and mixing conditions on polymer flocculation of concentrated suspensions, Chemical Engineering Communications, 108, p.3–21.
- Gregory, J., 2005, Particles in water: Properties and Process, University College London, 188 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Hogg, R., 2000, Flocculation and dewatering, International Journal of Mineral Processing 58.1-4, p.223-236.
- İnternational Copper Study Group (İSGS), 2020, The world copper factbook 2020, <https://www.icsg.org/>.
- İpekoğlu, Ü., 1997, Susuzlandırma ve yöntemleri, Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Yayınları No: 179, İzmir.
- İstanbul Demir ve Demir Dışı Metaller İhracatçıları Birliği 2021, Bakır sektörü nisan 2021 değerlendirmesi, https://turkishmetals.org/storage/files/ihracat_files/1620202880.pdf.
- Jang, M., Lee, H., Shim, Y., 2010, Rapid removal of fine particles from mine water using sequential process of coagulation and flocculation, Environmental Technology, 31,4, p.423-432.
- Karapınar, N. 2018. “Boraks killi zenginleştirme atıklarının karakterizasyonu, tekli ve ikili flokülant sistemi ile susuzlandırılması”, MTA Dergisi, 156: 241-250.
- Keskin, Ö., 2019, Gördes ve Karaçam lateritik nikel cevherlerinin ybal sonrası ccd prosesinde çökme davranımının incelenmesi, Yüksek Lisans tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 90 s.
- Kılıç, H., 2012, Flokülasyon ve flok-flotasyon yöntemleri ile doğaltaş atıksularının arıtılması, Yüksek Lisans tezi, 97 s.
- Kılıç, B.H., Taşdemir, T., 2014, Determination of flocculation characteristics of natural stone processing effluent in the presence of different polymers, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 50,1, p.169–184.
- Koyutürk, Ç. D., 2019, Geri dönüşüm suyunun flotasyona etkisi, Yüksek Lisans tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, 87 s.
- Li, Y., Xie, S., Zhao, Y., Xia, L., Li, H., Song, S., 2019, The life cycle of water used in flotation: A Review, Mining Metallurgy & Exploration, 36, p.385–397.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Maden ve Petrol işleri genel müdürlüğü (MAPEG), 2020, Maden istatistikleri, https://mapeg.gov.tr/maden_istatistik.aspx.
- Mpofu, P., Mensah, J. A., Ralston, J., 2003, Investigation of the effect of the polymer structure type on flocculation. rheology and dewatering behaviour of kaolinite dispersions, International Journal of Mineral Processing 71, p.247-268.
- Özün, S., 2020, Madencilikte atıksu yönetimi ve katı/sıvı ayrımı, Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi, 8,4, p.1278-1289.
- Peng, F.F., Lu, Z., 1998, Polymer flocculation and coagulation for sedimentation of copper flotation tailings, Minerals and Metallurgical Processing, p.14-20
- Pillai, J., 1997, Flocculants and coagulants: the keys to water and waste management in aggregate production, Condensed version appeared in December issue of Stone Review, Nalco Company.
- Rossini, M., Garrido, J., Garcia, Galluzzo, M., 1999, Optimization of the coagulation flocculation treatment influence of rapid mix parameters, Wat. Res., 33,8, p.1817–1826.
- Sabah, E., Cengiz, I., 2004, An evaluation procedure for flocculation of coal preparation plant tailings, Water Research, 38, p.1542–1549.
- Sabah, E., Erkan, Z.E., 2006, Interaction mechanism of flocculants with coal waste slurry, Fuel, 85, p.350-359.
- Sabah, E., Açiksöz, C., 2012, Flocculation performance of fine particles in travertine slime suspension, Physicochemical Problems of Mineral Processing 48,2, p.555-566.
- Seyrankaya, A., Malayoğlu, U., Akar, A., 2000, Flocculation conditions of marble from industrial wastewater and environmental consideration, Mineral processing in the verge of the 12st century, Rotterdam, Balkema, p.645–652.
- Somasundaran, P., Das, K.K., 1998, Flocculation and selective flocculation, Proceedings of 7th International Mineral Processing Symposium, İstanbul, Turkey, Balkema, p.81-91.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Tasdemir, T., Tasdemir, A., 2012, Effect of mixing conditions on flocculation, Proceedings of XIIIth International Mineral Processing Symposium, Turkey p.831–837.
- Tasdemir T., Kurama, H., 2013, Fine particle removal from natural stone processing effluent by flocculation, Environmental Progress & Sustainable Energy, 32,2, p.317-324.
- T.C. Kalkınma Bakanlığı, 2018, On birinci kalkınma planı: Ana metal sanayi, <https://www.sbb.gov.tr/wpcontent/uploads/2020/04/AnaMetalSanayiiCalismaGrubuRaporu.pdf>
- Tripathy, T., Ranjan, De.B., 2006, Flocculation : A New way to treat the waste water, Journal of Physical Sciences, 10, p.93 – 127.
- Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK), 2018, Haber Bülteni 2018/30670 ,Ankara.
- Türkmen, Y., 2011, Sülfürlü bakır flotasyon konsantrelerinden hidrometalurjik yöntemlerle bakır kazanımının araştırılması, Doktora tezi, DEÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, 248 s.
- Ünal, İ. A., Tuncel, S., Yücel, M.B., Yoleri, B., Arslan, M, 2016, Türkiye’de ve Dünyada Bakır , Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü.
- U.S Geological Survey, 2016, Minerals yearbook, <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2021/mcs2021-copper.pdf>.
- U.S. Geological Survey, 2021, Mineral commodity summaries january 2021, <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2021/mcs2021-copper.pdf>.
- Yılmaz, Y.A., 2006, Baritin polimerler ile flokülasyonu ve katyonların etkisi, Yüksek Lisans tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 60 s.
- Yunyan, P., Dong, J., 2019, Screening tests of copper mine tailings flocculation with polyacrylamide, IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science 371, p.1-8
- Zhang, W., Sun, C., Kou, J., Xing, Y., Gong, D., Li, S., Su, M., 2020, The influence of polyethyleneimine dosages and molecular weight on sedimentation and rheology behavior of copper tailings, Journal of Dispersion Science and Technology, 41, 9, p.1390–1400.

<https://www.cengizholding.com.tr/sektorler/maden/eti-bakir-as/>.

<https://www.indyturk.com/>.

