

**KROM ZENGİNLEŞTİRME TESİS ATIKLARINDAN KROM KONSANTRESİ
ELDE EDİLEBİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

Hamed MALEKABADI

Yüksek Lisans Tezi

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Enerji Kaynakları ve Yönetimi Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Hüseyin KOCA

(İkinci Danışman: Doç. Dr. Derya ÖZ AKSOY)

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Ocak 2022

21/01/2022

DANIşMAN ONAYI

Danişmanlığını yürüttüğüm Yüksek Lisans ğrencisi Hamed MALEKABADI, KROM ZENGİNLEşTİRME TESİS ATIKLARINDAN KROM KONSANTRESİ ELDE EDİLEBİLİRLİğİNİN ARAşTIRILMASI başlıklı tez çalışmasını tamamlamıştır. Hazırlamış olduğu tez tarafımda incelenmiş ve öğrencinin tez savunma sınavına alınması bilimsel ve etik açıdan uygun görülmüştür.

Tez Danişmanı

Prof. Dr. Hüseyin KOCA

ÖZET

KROM ZENGİNLEŞTİRME TESİS ATIKLARINDAN KROM KONSANTRESİ ELDE EDİLEBİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Hamed MALEKABADI

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Enerji Kaynakları ve Yönetimi Bilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Ocak 2022

Danışman: Prof. Dr. Hüseyin KOCA

(İkinci Danışman: Doç. Dr. Derya ÖZ AKSOY)

Bu çalışmanın amacı, Kromit zenginleştirme tesisi atıklarından satılabilir nitelikte Kromit konsantresi elde etme imkanının araştırılmasıdır. Kromit zenginleştirme işlemleri ticari olarak gravite yöntemleriyle yapılmaktadır. Ancak ince taneli cevherlerin zenginleştirilmesinde gravite yöntemleri etkin değildir. İnce taneler çoğunlukla tesis atıklarıyla birlikte atık sahalarında depolanmaktadır.

Bu çalışmada atık barajında depolanan atıktan kromit konsantresi elde edilmesi için flotasyon yönteminin etkinliği incelenmiştir. Atık barajından alınan numuneler tane serbestleşmesi (MLA) analizine tabi tutularak tane serbestleşme derecesi tespit edilmiştir.

Etkin flotasyon koşullarının belirlenmesi için farklı toplayıcılar ve bastırıcılarla bazik ve asidik ortamlarda yapılan ön deneylerin sonuçları karşılaştırılarak sistematik flotasyon koşulları ve ayırmada etkin olan parametrelerin seviyeleri saptanmıştır. Ön deneyler sırasında şlamın seçicilik üzerine olumsuz etkileri olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle numunedeki mevcut ince tane kısmının uzaklaştırılması için şlam atma işlemi uygulanmıştır. Yine ön denemelerde seyreltik sülfürik asit liç işleminin konsantrenin tenör ve verim üzerine olumlu etkileri olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle flotasyon yapılmadan önce numune sülfürik asit liçine tabi tutulmuştur.

Flotasyon deneyleri pH 10,5'te 1000 g/t, 1:1 oranı ile SM 15 + SM 35 toplayıcı karışımı ve dağıtıcı olarak 800 g/t Na₂SiO₃ kullanılarak yapılmıştır. Deneysel çalışmaların planlanması, sonuçların değerlendirilmesi ve model denklemlerinin

oluşturulmasında istatistiksel tasarım yöntemlerinden birisi olan “Merkezi Bileşik Tasarım (Central Composite Design, CCD)” uygulanmıştır. Varyans analizleri ve model denklemlerinin oluşturulmasında Design Expert 11 versiyonundan yararlanılmıştır.

En uygun deney koşullarda; %43,30 Cr₂O₃ tenör ve %88,62 verimle atıktan satılabilir nitelikte bir kromit konsantresi kazanılmıştır.

Anahtar Sözcükler: Kromit, Flotasyon, Atıktan geri kazanım, Liç.



ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE ABILITY OF CHROME CONCENTRATE FROM CHROME ENRICHMENT PLANT WASTES

Hamed MALEKABADI

Department of Department of Advanced Technologies

Programme in Energy Resources and Management

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, January 2022

Supervisor: Prof. Dr. Hüseyin KOCA

(Co-Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Derya ÖZ AKSOY)

The aim of this study is to investigate the possibility of obtaining salable Chromite concentrate from Chromite enrichment plant wastes. Chromite enrichment processes are carried out commercially by gravity methods. However, gravity methods are not effective in the enrichment of fine-grained ores. Fines are mostly stored in landfills together with plant waste.

In this study, the efficiency of the flotation method was investigated to obtain chromite concentrate from the waste stored in the tailings dam. Samples taken from the tailings dam were subjected to particle liberation analysis (MLA) to determine the degree of liberation.

In order to determine the effective flotation conditions, the results of the preliminary experiments with different collectors and depressants in basic and acidic environments were compared and the systematic flotation conditions and the levels of the parameters that were effective in the separation were determined. During the preliminary experiments, it was determined that the slime had negative effects on selectivity. For this reason, slime removal process was applied to remove the existing fine part in the sample. Again, in preliminary tests, it was observed that dilute sulfuric acid leaching had positive effects on the grade and yield of the concentrate. Therefore, the sample was subjected to sulfuric acid leaching before flotation.

Flotation experiments were carried out at pH 10.5 using 1000 g/t, 1:1 ratio of SM 15 + SM 35 collector mixture and 800 g/t Na_2SiO_3 as dispersant. "Central Composite Design (CCD)", one of the statistical design methods, has been applied in the planning of

experimental studies, evaluation of results and creation of model equations. Design Expert 11 version was used for analysis of variance and creation of model equations. In the most suitable experimental conditions; A salable chromite concentrate was obtained from waste with 43.30% Cr_2O_3 grade and 88.62% yield.

Keywords: Chromite, Flotation, Waste recovery, Leaching.



TEŞEKKÜR

Tez çalışmamda bilgisi ve tecrübesiyle bana yol gösteren, manevi desteğini esirgemeyen tez danışmanım Sn. Prof. Dr. Hüseyin KOCA'ya, deneysel çalışmalarımda yardımları olan ikinci danışmanım Sn. Doç. Dr. Derya ÖZ AKSOY'a, tez çalışmalarım süresince bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan ve deneysel çalışmalarda yardımları olan Sn. Prof. Dr. Sabiha KOCA'ya, çalışmalar için gerekli teknik yardımı ve Cevher Hazırlama Laboratuvarının ekipmanlarının kullanımını sağlayan Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü yönetim üyelerine ve çalışanlarına, ayrıca tüm aile, dost ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Hamed MALEKABADI

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Hamed MALEKABADI

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	ii
DANIŞMAN ONAYI	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR	viii
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	ix
İÇİNDEKİLER.....	x
TABLolar DİZİNİ.....	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xv
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	2
2.1. Kromit	2
2.2. Kromit Özellikleri ve Oluşumu.....	3
2.3. Kromit Üretimi ve Rezervleri	4
2.3.1. Dünyada kromit üretimi ve rezervleri.....	4
2.3.2. Türkiye’de kromit üretimi ve rezervleri	6
2.4. Kromitin Kullanım Alanları	8
2.4.1. Kimya sektöründe kullanım	8
2.4.2. Refrakter amaçlı kullanım	8
2.5. KROMİTİN ZENGİNLEŞTİRİLMESİ	9
2.5.1. Genel Bilgiler	9
2.5.2. Cevher hazırlamanın gerekliliği.....	10
2.5.3. Cevher zenginleştirme yöntemleri	10
2.5.4. Kromit zenginleştirme yöntemi.....	12
2.5.4.1. Kromitin gravite yöntemleri ile zenginleştirilmesi.....	12

2.5.4.2. Kromitin manyetik yöntemi ile zenginleştirilmesi	13
2.5.5. Kromit madencilik atıkları.....	14
2.6. Kromitin Flotasyon Yöntemi ile Zenginleştirilmesi.....	15
2.6.1. Kromit flotasyonu ile ilgili önceki çalışmalar	16
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	19
3.1. Materyal.....	20
3.2. Analizler	20
3.2.1. Tane serbestleşme (MLA) analizi	21
3.2.2. Diğer analizler.....	26
3.4. Yöntem	28
3.4.1. Ön flotasyon deneyleri	29
3.4.1.1. Oleat flotasyonu	29
3.4.1.2. Amin flotasyonu.....	29
3.4.1.3. Sülfonat (AF 801+825) ve Dithiofosfat (SM-15+SM-35) flotasyonu.....	29
3.4.1.4. Şlam atma ve asit liçi sonrası flotasyonlar	29
3.4.2. Sistematiik deneyler	31
4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR.....	32
4.1. Ön Flotasyon Sonuçları.....	32
4.1.1. Oleat flotasyonu	32
4.1.2. Amin flotasyonu	33
4.1.3. Sülfonat ve Dithiofosfat flotasyonu	34
4.1.4. Şlam atma ve asit liçi sonrası ön flotasyon çalışmaları	35
4.2. Sistematiik Deneyler	38
4.2.1. Ağırlıkça verim için istatiksels analiz sonuçları	39
4.2.2. Konsantre tenörü için istatiksels analiz sonuçları.....	41
4.2.3. Konsantre verimi için istatiksels analiz sonuçları	45
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	47
KAYNAKÇA.....	49
ÖZGEÇMİŞ	

TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 2.1 Krom bileşeninin fiziksel ve kimyasal özellikleri (Turgut, 1995).....	2
Tablo 2.2 Kromit yataş mineralleri (Deniz, 1992).....	4
Tablo 2.3 Dünya ve Türkiye’de kromit üretim ve rezervleri (Mineral Commodity Summaries, 2021)	6
Tablo 2.4 Refrakter sanayiinde krom cevheri (Devlet Planlama Teşkilatı, 2007).....	8
Tablo 2.5 Zenginleştirme tesislerinde minerallerin özelliklerine göre kullanılan cihazlar	11
Tablo 3.1 Numuneye ait Sadeleştirilmiş Modal Mineralojik Bileşimi	21
Tablo 3.2 Element dağılımı (-0,150+0,106 mm boyut fraksiyonuna ait hesaplanmış teorik elementel içeriği)	22
Tablo 3.3 Kromit minerallerine ait mineral birlikteliği ve serbest yüzey oranları.....	24
Tablo 3.4 Numunenin elementel analiz (XRF) sonuçları	26
Tablo 3.5 Etkisi incelenen parametreler ve seviyeleri	31
Tablo 4.1 Oleat flotasyonu ön deneme sonuçları.....	33
Tablo 4.2 Amin flotasyonu ön deneme sonuçları	34
Tablo 4.3 Dithiofosfat flotasyonu ön deneme sonuçları	35
Tablo 4.4 Şlam atma işlem sonuçları	36
Tablo 4.5 Liç işlemi sonuçları.....	36
Tablo 4.6 Amin flotasyonunda tenör ve verim değişimi sonuçları.....	36
Tablo 4.7 SM serisi toplayıcılarla yapılan flotasyonda tenör ve verim değişimi sonuçları.....	37
Tablo 4.8 Deney koşulları ve yanıt değişkenlerinin değerleri	38
Tablo 4.9 Yüzen ürün ağırlıkça verime ait indirgenmiş ANOVA tablosu	39
Tablo 4.10 Konsantre tenörüne ait indirgenmiş ANOVA tablosu	41
Tablo 4.11 Konsantre verimine ait indirgenmiş ANOVA tablosu.....	45

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1 Kromit minerali (Kromit, 2020).....	3
Şekil 2.2 Küresel kromit kaynaklarının ve rezervlerinin konumlarının, jeolojik türlerinin ve büyüklüklerinin (milyon ton Cr) haritası. (Papp, 2007).....	6
Şekil 2.3 Türkiye'de altı büyük bölgede bulunan krom yatakları (kırmızı noktalar) (Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü (MTA), 2021).....	7
Şekil 3.1 Türk Maadin A.Ş'e ait krom işletme tesislerinin konumu	19
Şekil 3.2 Numunenin elementel dağılımı (Hesaplanmış Teorik Elementel İçeriği).....	22
Şekil 3.3 Kromit mineralinin serbest, ikili, çoklu kenetlilik oranları	23
Şekil 3.4 Kromit minerallerine ait mineral birlikteliği ve serbest yüzey oranları	24
Şekil 3.5 Serbest spinel-kromit mineralinin MLA ve BSE görüntüsü	25
Şekil 3.6 İkili kenetli spinel-kromit mineralinin MLA ve BSE görüntüsü	25
Şekil 3.7 Çoklu kenetli spinel-kromit mineralinin MLA ve BSE görüntüsü	25
Şekil 3.8 Tane boyu dağılımı.....	27
Şekil 4.1 Oleat flotasyonunda pH'ın verim ve tenör üzerine etkisi.....	33
Şekil 4.2 Amin flotasyonunda pH'ın verim ve tenör üzerine etkisi	34
Şekil 4.3 Dithiofosfat flotasyonunda toplayıcı türünün verim ve tenör üzerine etkisi.....	35
Şekil 4.4 Amin ve SM serisi toplayıcıların original, şlam atılmış ve liç yapılmış numunelerde verim ve tenör üzerine etkisi.....	37
Şekil 4.5 Ağırlıkça verim için deneysel sonuç-modelden tahmin değerlerinin uyumu	40
Şekil 4.6 Etkisi incelenen parametrelerin ağırlıkça verime etkisi	41
Şekil 4.7 Tenör için deneysel sonuç-modelden tahmin değerlerinin uyumu	43
Şekil 4.8 Etkisi incelenen parametrelerin tenöre etkisi	43
Şekil 4.9 Tenör üzerinde pH ve toplayıcı miktarı etkileşimine ait 2 boyutlu etkileşim grafiği	44
Şekil 4.10 Tenör üzerinde pH ve toplayıcı miktarı etkileşimine ait 3 boyutlu etkileşim grafiği	44
Şekil 4.11 Konsantre verimi için tahmin edilen ve gerçek değerler grafiği.....	46
Şekil 4.12 pH, Sodyum silikat ve toplayıcı miktarının konsantre verimine karşı etkileri grafiği.....	47



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

%	: Yüzde
gr	: Gram
kg	: Kilogram
l	: Litre
m	: Metre
cm ³	: Santimetre Küp
°C	: Santigrat derece
°A	: Ângström
µm	: Mikrometre
mm	: Milimetre
Mt	: Milyon ton
T	: Ton
S	: Saat
Wt	: Ağırlık
Al	: Alüminyum
Ba	: Baryum
C	: Karbon
Ca	: Kalsiyum
Cl	: Klor
Cr	: Krom
Cu	: Bakır
F	: Flor
Fe	: Demir
FeO	: Demir(II) Oksit
H	: Hidrojen
K	: Potasyum
Mg	: Magnezyum
Mn	: Manganez
Na	: Sodyum
Ni	: Nikel

O	: Oksijen
P	: Fosfor
S	: Kükürt
Sc	: Skandiyum
Si	: Silisyum
Ti	: Titanyum
Zn	: Çinko
Zr	: Zirkonyum
CaO	: Kalsiyum oksit
MgO	: Magnezyum oksit
SiO ₂	: Silisyum oksit
Cr ₂ O ₃	: Kromit
Al ₂ O ₃	: Alüminyum oksit
EDS	: Energy-dispersive X-ray Spectroscopy
BSE	: Back-scattered Electron Spectroscopy
MGS	: Multi Gravity Seperator
CMC	: Karboksimetil Selüloz
EDTA	: Etilendiamin Tetraasetik Asit
XRD	: X ışını difraksiyonu
XRF	: X ışını floresansı
PZC	: Point of zero charge
MLA	: Mineral Serbestleşme Analizi
SDS	: Sodyum Dodesil Sülfat
A.Ş	: Anonim Şirketi
ICDA	: International Chromium Development Association
CTMAB	: Setil Trimetil Amonyum Bromür
MTA	: Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü
ABD	: Amerika Birleşik Devletleri

1. GİRİŞ

İnsanoğlu tarih boyunca minerallerin doğadan çıkarılması, işlenmesi ve sonuçta kullanılabilir hale dönüştürerek yaşam şartlarını iyileştirmesi için çaba göstermiştir. Bazı metallerin doğada insan tarafından keşfedilmesi, insanın günlük yaşamı ile birlikte tarih akışını da değiştirmiştir. Demir ve bakır gibi önemli ve dünya tarihini etkileyen metaller arasında, yakın çağda keşfedilen ve sanayinin gelişiminde büyük rol oynayan çelik üretiminde alaşım metali olarak kullanılan krom da sayılabilir. Çeliğe paslanmaz özelliği kazandıran bu metal, sertlik, duraylılık ve dayanıklılık özellikleriyle günümüzde sanayi ve teknoloji alanlarında büyük önem arz etmektedir.

Maden ocaklarından üretilen cevherler, az veya çok miktarlarda gang olarak adlandırılan istenmeyen mineraller içermektedir. Cevherin ve onu oluşturan minerallerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre çeşitli yöntemlerle gang minerallerinin değerli mineralden ayrılması işlemi gerekmektedir. Minerallerin zenginleştirilmesi sürecinde tam ayrılma/tam verimlilik elde etmenin olanaksızlığı nedeniyle ortaya çıkan atık, belirli oranlarda değerli mineral de içerebilmektedir. Bu atıkların bertarafı çevrede yarattığı olumsuz etkilerin yanında tesislere önemli maliyet getirmektedir. Diğer taraftan cevher yataklarının yenilenemez kaynaklar oldukları düşünüldüğünde, enerji ve hammadde kıtlığı çeken Dünyada neden olduğu kayıplar da önemli hale gelmektedir. Bu nedenle değerli mineral içeren atıklardan, bu değerli minerallerin kazanılarak endüstriye sunulması atıkların değerlendirilmesinde ilk ve en önemli adımı oluşturmaktadır.

Maden ocaklarının ya da cevher hazırlama tesis atıklarının miktarının azaltılması doğrultusunda, atıklarının tekrar farklı zenginleştirme proseslerine dahil edilmesi ve yeniden kullanılabilir minerallerin elde edilmesi, ülkelerin sürdürülebilir gelişme ilkesi çerçevesinde hem ekonomik ve hem de çevresel boyutlarda önemli konular arasındadır.

Yer kabuğunda krom içeren 25 mineral bulunmaktadır ki, bir metal oksit olan kromit başta olmakla, kemererit, fuksit ve uvarovit en önemli minerallerden sayılmaktadır. Fakat sanayide kullanılması tercih edilen en ekonomik mineral kromittir.

Kromit tesis atıklarının atık yönetim hiyerarşisine tabi tutularak, tesislerde sırasıyla; atık oluşumunun önlenmesi, azaltılması ve tekrar kullanılması, geri dönüşümü, enerji geri kazanımı ve bertaraf edilmesi çevresel ve ekonomik açıdan önem verilen uygulamalardır.

Kromit işletmelerinin pek çoğunda, kromit, genellikle yoğunluk farkına dayanan bir gravite metodu olan sallantılı masa ile zenginleştirilmektedir. Bu çalışmada da aynı yöntemle zenginleştirmenin uygulandığı Türk Maadin Denizli-Tavas Krom İşletmesi atıklarından flotasyon ile satılabilir nitelikte ($\geq$ %42 Cr_2O_3 içerikli) bir konsantre elde edilmesi hedeflenmiştir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Kromit

Periyodik tabloda atom numarası 24 olan krom elementi, 6. B grubunda, 4. periyot, d orbitalinde yer almaktadır. Krom 1.857 °C sıcaklıkta erimekte olup diğer metallerle kıyasta yüksek erime noktası özelliğiyle sanayide önemli bir yere sahiptir. Tablo 2.1’de krom elementinin periyodik cetveldeki yeri ve fiziksel özellikleri verilmiştir.

Tablo 2.1 Krom bileşeninin fiziksel ve kimyasal özellikleri (Turgut, 1995)

Parametre	Özellik
Simge	Cr
Arom numarası	24
Atom ağırlığı	51,996
Atom çapı	1,18 Å
Yoğunluğu	7,18-7,20 gr/cm ³ (20°C’de)
Kaynama noktası	2672 °C
Ergime noktası	1.857±20 °C
Sertliği	5,5

Krom elementinin 1797’de Nicolas-Louis Vauquelin tarafından keşfedilmesinden sonra, 19. yüzyılın başlarında krom kullanımı, esas olarak boyama işleminde potasyum dikromatin kullanıldığı tekstil endüstrisiyle sınırlıydı. Deri tabaklama tuzlarında ve boya pigmentlerinde krom kullanımı hızla takip edildi. Kromun çelikte kullanımı için ilk patent 1865’te verildi, ancak kromun büyük ölçekli kullanımı, elektrik ark ocağının yaygın olarak kullanılmaya başladığı 1900’lerin başlarına kadar gerçekleşmedi.

1930'ların başında krom, metal kaplamada ve paslanmaz çelikte yaygın olarak kullanılıyordu. 1960 yılından bu yana, çelik üretim teknolojisindeki gelişmeler nedeniyle krom endüstrisinde de önemli değişiklikler meydana geldi.

Krom, yer kabuğunda en çok bulunan 21. elementtir, diğer bir deyişle yer kabuğunun yaklaşık %0,377'si kromdan oluşmaktadır (Sperling, 2005). Kromun en önemli mineralleri olarak, kromit minerali başta olmak üzere uvarovit, fuksit ve kemererit sayılmaktadır. Genellikle krom yataklarına kromit yatakları denilmesi, bu cevherin en ekonomik ve yer yüzünde yaygın olmasındandır. Bu çalışmada da kromit atıklarının değerlendirilebilirliği araştırıldığı için kromit minerali ayrıntılı olarak incelenmiştir.

2.2. Kromit Özellikleri ve Oluşumu

Kimyasal formülü FeCr_2O_4 olarak yer kabuğunda demir krom oksit şeklinde bulunan spinel grubundan olan kromit, krom elementini en çok içeren 25 mineralden birisidir (Güraslan, 2019).



Şekil 2.1 Kromit minerali (Kromit, 2020)

5,5'lik bir Mohs sertlik skalasına sahip olan kromit, genellikle metalik bir parlaklığa ve koyu kahverengi bir çizgi rengine sahiptir; ancak krom minerallerine sarı, kırmızı ve yeşil gibi renklerin farklı tonlarında da rastlanabilmektedir. Şekil 2.1'de tipik bir kromit cevherinin görseli verilmiştir.

Kromit, doğada masif ve granüle kristaller olarak ve seyrekçe oktahedral kristaller şeklinde bulunur. Kromit yandaş minerallerinde yüksek oranda magnezyum (MgO) ve

demir (FeO) bulundurmaktadır. Böylece kromit ultramafik kayalarda gömülü olarak bulunur. Ayrıca bazı serpantinitler gibi metamorfik kayalarda da bulunur. Ultramafik gangın içinde kromit kristallerinin ve/veya tanelerinin bulunuş yoğunluğu, sergiledikleri doku ve yapı özellikleri krom cevherinin masif, saçılmış (dissemine), nodüllü, orbiküler, bantlı, masif bantlı ve dissemine bantlı gibi farklı şekillerde nitelendirilmelerine yol açar (Kıdım, 2009) (MTA, 2020). Kromitin yaygın yantaşları Tablo 2.2’de verilmiştir.

Tablo 2.2 Kromit yantaş mineralleri (Deniz, 1992)

Cevher Mineralleri	Sertlik	Yoğunluk	Kimyasal Formülü
Serpantin	3-4	2.6	$3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Olivin	7	3.2-4	$2(\text{Mg, Fe}) \text{O} \cdot \text{SiO}_2$
Kloritler	2-3	2.6-3	$5(\text{Mg, Fe})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Feldspatlar	5-6	2.5-2.7	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
Piroksen Diopsit	6	3-3.5	$\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$
Enstatit	2-2.5	3.0-3.20	$\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$
Bronzit	5-6	3.0-3.3	$(\text{Mg, Fe}) \text{O} \cdot \text{SiO}_2$

Tablo 2.2’de görüldüğü gibi kromit minerali ve krom yatakları kökensel olarak ilişkili oldukları ultrabazik kayalar içinde bulunurlar. Yüksek oranda MgO ve FeO bulunduran kayaların oluşturduğu yapıya gömülü kromit kristalleri krom cevherini oluşturmaktadır.

2.3. Kromit Üretimi ve Rezervleri

2.3.1. Dünyada kromit üretimi ve rezervleri

Dünyanın kromit kaynaklarının çoğu, Güney Afrika, Kanada, Finlandiya ve Madagaskar gibi katmanlı sokulumlarda stratiform birikintiler olarak ortaya çıkmaktadır. Güney Afrika, dünyanın kullanılabilir kromit rezervlerinin yaklaşık dörtte üçüne sahiptir. Kromit cevheri 20’den fazla ülkede çıkarılmaktadır, ancak üretimin yaklaşık %80’i dört ülkeden kaynaklanmaktadır: Güney Afrika, Hindistan, Kazakistan ve Türkiye (Resource Recovery and Pollution Prevention, 2016), (Kleynhans, 2012).

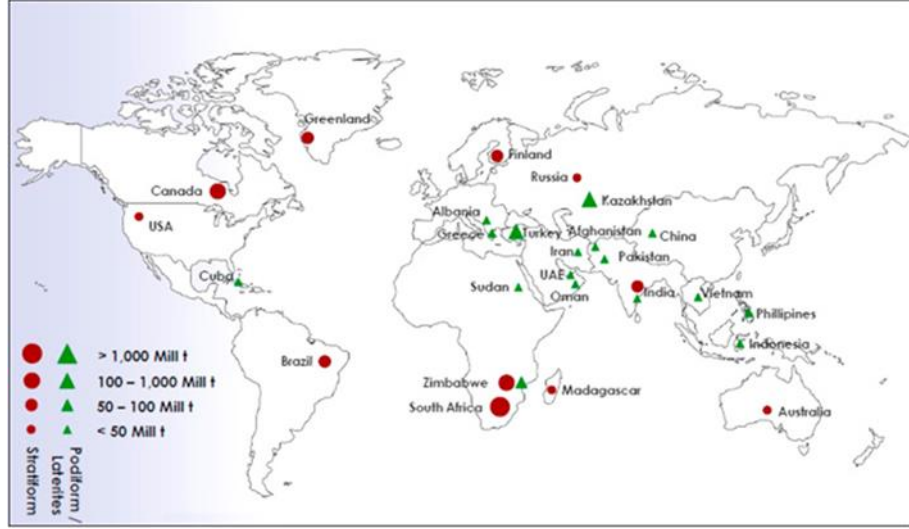
Amerika Birleşik Devletleri’nde krom madenciliği yapılmamaktadır. Amerika Birleşik Devletleri endüstrisi tarafından tüketilen kromun kaynakları:

- a) Diğer ülkelerde yapılan kromit cevheri, ferrokrom veya krom metali biçimindeki ithalatlar
- b) Geri dönüştürülmüş metallerden geri kazanım olarak sayılabilir.

Bugün Amerika Birleşik Devletleri'nde kullanılan kromun yarısından fazlası geri dönüşümden gelmektedir. Federal hükümet, Amerika Birleşik Devletleri'nin savunması ve refahı açısından vazgeçilmez olan kromun, ulusal bir acil durumda kullanılmak üzere kromit cevheri, ferrokrom ve krom metal stoklarını bulundurmaktadır. Bunlar dışında, ayrıca ihtiyaç halinde madencilik yapılabilecek küçük kromit yatakları da bulundurulmaktadır (King, 2021).

Güney Afrika, önde gelen kromit cevheri üreticisidir. Artan işçilik maliyetleri, artan elektrik maliyetleri, güvenilir bir elektrik arzı, COVID-19 salgını ile ilgili geçici maden kapanmaları ve yeraltı madencilikle ilgili zorluklar, 2020'de Güney Afrika'daki üretimi etkilemiştir (Mineral Commodity Summaries, 2021).

Dünya krom kaynakları coğrafi olarak büyük ölçüde (%95) Kazakistan ve Güney Afrika'da yoğunlaşmıştır; Amerika Birleşik Devletleri krom kaynakları çoğunlukla Montana'daki Stillwater Kompleksinde bulunmaktadır. Şekil 2.2, Dünyadaki krom yataklarının dağılımını göstermektedir. Bunlar arasında Zimbabve hem stratiform hem de podiform yataklara sahip olan tek ülkedir. Tablo 2.3'te ise ülkelere göre kromit rezervleri ve üretim değerleri verilmiştir.



Şekil 2.2 Küresel kromit kaynaklarının ve rezervlerinin konumlarının, jeolojik türlerinin ve büyüklüklerinin (milyon ton Cr) haritası. (Papp, 2007)

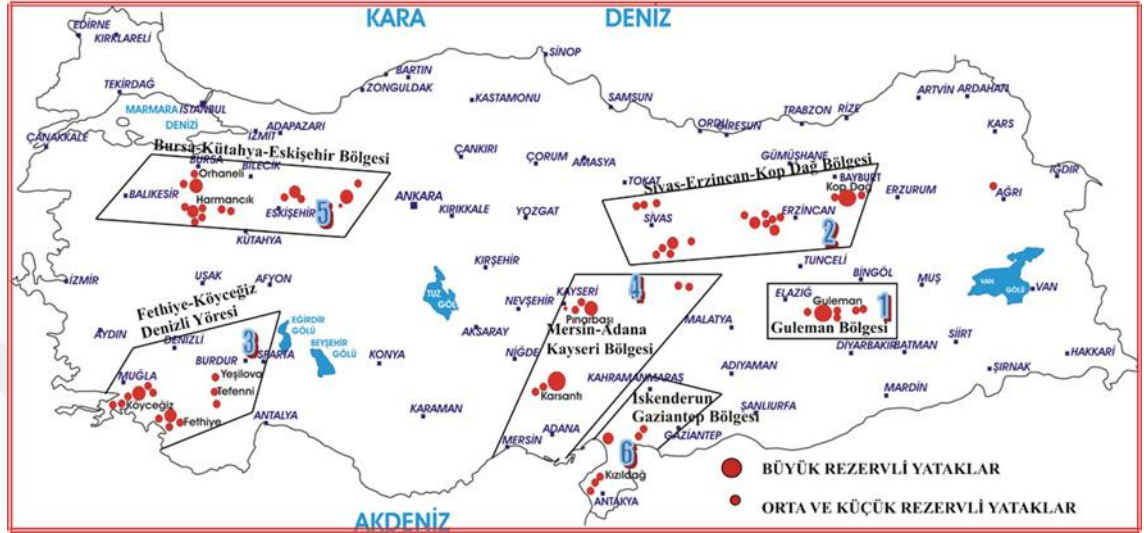
Tablo 2.3 Dünya ve Türkiye’de kromit üretim ve rezervleri (Mineral Commodity Summaries, 2021)

Ülkeler	Üretim (bin ton)		Rezervler (bin ton)
	2019	2020	
ABD	-	-	620
Finlandiya	2.415	2.400	13.000
Hindistan	4.139	4.000	100.000
Kazakistan	6.700	6.700	230.000
Güney Afrika	16.395	16.000	200.000
Türkiye	10.000	6.300	26.000
Diğer ülkeler	5.110	4.800	-
Toplam (yuvarlanmış)	44.800	40.000	570.000

2.3.2. Türkiye’de kromit üretimi ve rezervleri

Türkiye, daha önce de belirtildiği gibi, Güney Afrika, Kazakistan ve Hindistan'dan sonra dünyanın dördüncü büyük kromit üreticisidir. Türkiye, altı ana bölgede yer alan podiform kromit yataklarına sahiptir: Guleman, Kopdağ (Erzincan-Erzurum), Fethiye-Köyceğiz-Denizli, Bursa-Kütahya-Eskişehir, Mersin-Aladağ-Pınarbaşı ve İskenderun-Kahramanmaraş. Şekil 2.3’te Türkiye’deki kromit yatakları gösterilmiştir.

Türkiye'de kromit madenciliği 1850'de başlamış olup; Türkiye o zamandan beri dünya krom piyasasında önemli bir role sahip olmuştur. Türkiye'de kromit üretimi ağırlıklı olarak ihracata yöneliktir (Köleli & Demir, 2016).



Şekil 2.3 Türkiye'de altı büyük bölgede bulunan krom yatakları (kırmızı noktalar) (Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü (MTA), 2021)

Türkiye'de kromit büyük ölçüde metalurji sanayiinde kullanılmaktadır. Üretilen kromit cevheri en çok demir-çelik (yaklaşık %85) ve kimya (yaklaşık %15) endüstrilerinde tüketilmektedir. Türk kromit cevherinin tipik bir mineral bileşimi Cr_2O_3 (%48,5), Al_2O_3 (%10,01), FeO (%13,28), MgO (%18,83) ve CaO (%9,38)'den oluşur ve Cr:Fe oranı 3:25'dir (Yalçın, 2003).

Eti Krom A.Ş. Antalya'da düşük karbonlu bir ferrokrom izabe tesisi ve Elâzığ'da yüksek karbonlu bir ferrokrom tesisi işletmektedir. Ayrıca Yıldırım Holding A.Ş. Adana, Diyarbakır, Elâzığ, Hatay, Kayseri, Malatya ve Muğla illerindeki krom içeren madenleri işleterek 2,5 milyon ton yıllık krom cevheri üretimiyle 50'den fazla ülkeye ihracat yaparak küresel krom endüstrisinde 4'üncü sırada yer almaktadır (Yıldırım Şirketler Grubu Faaliyet Raporu, 2019).

2.4. Kromitin Kullanım Alanları

Kromit cevheri ağırlıklı olarak, metalürji, refrakter ve kimya sanayiinde ve az bir oranda da döküm kumunda kullanılmaktadır (Yılmaz, 2018).

2.4.1. Kimya sektöründe kullanım

Kromitin kimyasal kullanımı neredeyse tamamen potasyum ve sodyum dikromatin birincil üretimi içindir. Bu kimyasallar, krom sarısı, krom yeşili, stronsiyum kromat ve çinko sarısı gibi pigmentlerin üretimi gibi endüstride çok çeşitli amaçlar için kullanılabilir. Bu amaçlar için kullanılan Kromit cevherinin minimum %45 Cr_2O_3 içermesi gerekmektedir (Atasoy, 2001).

2.4.2. Refrakter amaçlı kullanım

Krom cevheri refrakter amaçlar için yaygın olarak kullanılmaktadır. Kimyasal olarak neredeyse nötr olması ve sonuç olarak yüksek sıcaklıklarda hem asitlerin hem de bazların saldırılarına direnmesiyle, yaygın olarak kullanılan diğer refrakterlerin çoğundan farklıdır. En kaliteli kromit refrakterler için, mümkün olduğu kadar düşük silikat içeriğine sahip bir cevhere sahip olmak ve mümkünse bunun yüzde 5'e kadar düşük tutulması istenir. Refrakter amaçlı olarak, düşük silikat ve demir oksit içeriğine, yüksek toplam Cr_2O_3 ve Al_2O_3 içeriğine sahip bir cevher gereklidir (Ustaoglu, 2006).

Kromit refrakter endüstrisinde halen kullanılan bazı yaygın standartlar Tablo 2.4'te listelenmiştir.

Tablo 2.4 Refrakter sanayiinde krom cevheri (Devlet Planlama Teşkilatı, 2007)

Cr_2O_3	En az %30
SiO_2	En fazla %6
Al_2O_3	En az %20
FeO	En fazla %15
MgO	En az %15
$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	En az %50
CaO	En fazla %1,5

Tane boyu	0-300 mm, 10 mm'nin altı %10-15 ve Konsantre kromitte %0,5-4 mm
Rutubet miktarı	Parça (Roş) kromitte en çok %3 ve Konsantre kromitte en çok %10

Metalurji endüstrisinde kromun başlıca kullanımı, krom çeliklerinin imalatı içindir. Bu çeliklerde, krom içeriği yaklaşık %12 ila 28 arasında değişmektedir. Krom, çeliğe, doğrudan mineral kromitten üretilen bir demir-krom (ferrokrom) şeklinde eklenir. Çeliklere krom ilavesi sertliği, tokluğu, korozyon direncini ve aşınma ve yorulma direncini iyileştirir. Daha yüksek oranda krom içeriği yüksek sıcaklık koşullarında korozyona ve oksidasyona karşı daha yüksek direnç sağlar.

2.5. KROMİTİN ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

2.5.1. Genel Bilgiler

Cevher hazırlama işleminin başlangıcında çıkarılan cevher, tüvenan cevher olarak adlandırılır. Bir dizi zenginleştirme işleminden sonra, teknik özellikleri tüketici tarafından belirlenen, zenginleştirilmiş ve konsantre adı verilen bir ürün üretilir. Bu özellikler arasında kalite, tane boyutu, diğer ilgili minerallerin türü ve miktarı, nem içeriği vb. yer alır. Tüvenan cevherin geri kalanına ise atık veya artık denir.

Cevherin türüne ve zenginleştirilmiş ürünün istenen özelliklerine bağlı olarak, zenginleştirme işlemi basit veya çok karmaşık aşamalar içerebilir. Cevher hazırlamanın iki ana ve temel işlemleri serbestleştirme ve zenginleştirme olarak bilinmektedir. İlk adım, mümkün olduğunca cevherdeki değerli mineralleri gang minerallerinden fiziksel olarak ayırmaktır. Bu amaçla cevherin bir veya birkaç adımda ufalanması (kıрма ve öğütme) gerekir. Belirli tane büyüklüğüne sahip ürünler elde etmek veya gerektiğinde serbestleşmiş taneleri ayırmak için ufalama işlemlerine genellikle boyut sınıflandırması da eşlik eder. Bu, parçacıkların gereğinden çok ufalanmasını önler.

İkinci adım, değerli mineralleri gang minerallerinden ayırmayı veya kazanılması içerir. Bu işlemler minerallerin özelliklerine dayanmaktadır. Minerallerin fiziksel, kimyasal veya fiziko-kimyasal özelliklerindeki farklılıklar kullanılarak mineraller ayrıştırılabilir.

2.5.2. Cevher hazırlamanın gerekliliği

Yüksek tenörlü cevher rezervlerinin giderek tükenmesiyle birlikte, büyük ölçekli ama düşük tenörlü yatakların, ayrıca zenginleştirme tesislerinin atıklarının araştırılması ve işletilmesi gerekli hale gelmiştir. Nitekim bu durumda cevher hazırlama daha da önem kazanmakta ve endüstriyel ihtiyaçları karşılamak için araştırma alanını genişleterek daha gelişmiş yöntemlere ulaşılması gerekmektedir.

Neredeyse tüm metal veya endüstriyel hammaddeler, endüstride kullanılabilecek veya işlemlerin sonraki aşamalarında (metal cevherleri üzerindeki metalürjik işlemler gibi) kullanılabilecek malzemelere dönüştürülecek bir çeşit cevher hazırlama işlemleri gerektirmektedir.

Cevher zenginleştirme işlemlerin uygulanması sonucunda nakliye ve izabe maliyetlerinin düşürülmesi, gerekirse metal kaybının azaltılması gibi avantajlar sağlanabilir.

Mineraller fiziksel ve kristalografik özelliklerine göre sınıflandırılabilir. Ancak cevher hazırlama mühendisliğinde yaygın metalik mineral sınıflandırma şekli bileşenlerinin sülfürlü (kalkopirit gibi sülfür şeklinde değerli mineraller) ya da oksit (Kromit-ve manyetit gibi oksit mineralleri) olmasına dayanmaktadır. Altın vb. gibi özel mineraller ise başka kategoride sınıflandırılmaktadır.

Cevherin zenginleştirilmesinde en uygun yöntemi belirleyebilmek için en önemli konulardan biri, cevherin özelliklerinin belirlenmesidir. Sertlik, aşınma, kırılgenlik, rutubet, tenör, içerdiği mineraller (değerli ve gang), serbestleşme boyutu, fiziksel ve kimyasal özellikler, incelenmesi gereken parametreler arasındadır.

Herhangi bir mineralin değeri veya değersizliği, teknolojik gelişmeler ve ekonomik şartlara da bağlıdır.

2.5.3. Cevher zenginleştirme yöntemleri

Mineralleri zenginleştirme veya birbirinden ayırma yöntemleri, minerallerin özelliklerine dayanmaktadır. Bu nedenle zenginleştirme işlemlerinde cevheri oluşturan

mineralleri tanımanın yanı sıra bu minerallerin özelliklerini tanımak veya bir başka deyişle mineralojiye hâkim olmak esastır.

Mineral özellikleri, fiziksel, kimyasal ve fizikokimyayı içerir. İki mineral birbirinden birçok özellik bakımından ne kadar farklıysa, onları ayırmak o kadar kolay olacaktır.

Mineral zenginleştirme alanında kullanılan genel yöntemler şunlardır:

- Fiziksel yöntemler:
 - Gravite (yerçekimi)
 - Manyetik
 - Elektrostatik
 - Optik
- Kimyasal veya Fiziko-kimyasal yöntemler
 - Flotasyon
 - Flokülasyon/aglomerasyon
 - Kimyasal yöntemler (liç)

Minerallerin zenginleştirme işleminde kullanılan çeşitli özellikleri ve uygulanan yöntem ile ayırma cihazları Tablo 2.5’te gösterilmektedir.

Tablo 2.5 Zenginleştirme tesislerinde minerallerin özelliklerine göre kullanılan cihazlar

Minerallerin Özellikleri	Temel Yöntem	Ayırma Cihazları
Yoğunluk	Akışkanda hareket hızı farkı	Jig, sallantılı masa, Humphrey spiral ayırıcı
Cevherlerin kırılma özellikleri	Boyuta göre ayırma	Elek, klasifikatör
Renk	Renk farkı	El ile ayırma veya otomatik ayıklayıcılar
Optik özellikler	Floresans özelliği	Otomatik veya ultraviyole ışıkla ayıklama
Radyoaktivite	Radyoaktivite miktarı	Geiger cihazı ile ayıklama
Manyetik özellikler	Manyetik ayırma	Manyetik ayırıcılar
Elektriksel özellikler	Minerallerin elektriksel iletkenliği	Elektrostatik ayırıcılar
Çözülme	Uygun çözücüde seçici çözünürlük	Hidrometalurji
Termal özellikler	Isıya karşı mineralin davranışı	Kalsinasyon, kavurma

Fiziko-kimyasal özellikleri	Minerallerin ıslanma özellikleri	Flotasyon, aglomerasyon, flokülasyon
-----------------------------	----------------------------------	--------------------------------------

2.5.4. Kromit zenginleştirme yöntemi

Sanayide kromit cevherinin zenginleştirilmesinde, maliyet etkinliği ve basitliği açısından temel olarak gravite yöntemine ağırlık verilmiştir. Geleneksel yöntemler; gravite ayırması, manyetik ayırma veya her ikisinin birleşimidir. Ancak işletme tesislerinin atıklarında bulunan kromit cevherinin geri kazanımı için farklı yöntemlerin kombinasyonu önerilmektedir. Kromit işleme tesisleri atık depolarında ihmal edilen cevherin geri kazanımı için önerilen yöntemler içinde jig, spiral ve sallantılı masa gibi gravite süreçlerinin yanında flotasyon gibi farklı yöntemlerin incelenmesi de önerilmektedir (Murthy, 2011).

Bu çalışma kromit atıklarının flotasyon yöntemi ile kazanılabilirliği olduğu için kromit flotasyonu ayrı bir başlık olarak incelenmiştir.

2.5.4.1. Kromitin gravite yöntemleri ile zenginleştirilmesi

Bu yöntem teknolojinin ilerlemesiyle ortadan kalkmamış, yeni geliştirilen ekipmanlar kullanılmaya başlanmıştır. Birçok farklı ekipmanın geliştirilmiş olduğu gravite proseslerinde ekipman seçimi genel olarak tane boyutu ve besleme miktarına göre yapılmaktadır.

Jig, Sallantılı masa, Spiral, Reichert konileri ve Mozley masası, kromitin gravite yöntemi ile zenginleştirmede kullanılmaktadır.

Günümüzde çok sayıda tesis, kromiti zenginleştirmek için jig kullanmaktadır. Bu cihazlar büyük bir kapasiteye sahiptir ve optimum verimlilikle 1 milimetreye kadar ve kabul edilebilir verimlilikle yaklaşık 150 mikrona kadar kullanılmaktadır. Sallantılı Masalar da aynı zamanda en etkili gravite cihazlarından biridir ve dünyada kromit tesislerinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Spiraller, minerallerin gravite ile zenginleştirilmesinde kullanılan diğer bir ekipmandır. İlk endüstriyel spiral olan Humphrey spirali 1943'te üretilmiş ve endüstriyel boyutta ilk olarak krom içeren kumların zenginleştirmesinde kullanılmıştır. Kullanım

kolaylığı ve düşük teknolojik maliyetler nedeniyle, bu cihazlar endüstri tarafından hemen kabul edilmiş ve zamanla verimleri artırılacak şekilde geliştirildiler. Bugün krom içeren cevherleri zenginleştirmek ve ayırmak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Reichert konileri de kromiti zenginleştirme tesislerinde kullanılmaktadır.

Kromit zenginleştirme tesislerinde kırma aşamasında, boyutça ince ve ultra ince partiküller (75 mikrondan nispeten daha küçük partiküller) oluşur. Bu partiküllerin oluşumu sadece geleneksel işleme yöntemlerinin verimini düşürmekle kalmaz, aynı zamanda atık miktarını da arttırır. Günümüzde teknolojinin gelişmesiyle bu ince taneler farklı yöntemlerle zenginleştirilmektedir. Örneğin, 2002 yılında T. Çiçek ve İlknur Cöcen tarafından Türkiye'de bir kromit tesisinin atıkları üzerine yapılan bir çalışmada, atık geri dönüşümü için Mozley Multigravity Separator (MGS) kullanımı önerilmiştir. Araştırma, 4 kromit tesisinin atıkları üzerinde gerçekleştirilmiştir (Çiçek & Cöcen, 2002).

Türkiye'nin güneyindeki bir kromit tesisinde, gravite zenginleştirme yöntemi kullanılmaktadır. Bu yöntemde cevherin ufalanmasından sonra, zenginleştirmede sallantılı masa ve spiral kullanılmakta ve 0,038 mm'den küçük kromit parçacıkları atık olarak ayrılmaktadır. Atıkları zenginleştirmek için 2001 yılında yapılan bir çalışmada manyetik yöntemler, flotasyon ve gravite yöntemleri kullanılmıştır. Çalışmada tek bir yöntem kullanılarak iyi verim elde edilmediğini daha iyi sonuçlar elde etmek için birkaç yöntemin birlikte kullanılması gerektiği sonucuna varılmıştır (Çiçek & Cöcen, 2002).

2.5.4.2. Kromitin manyetik yöntemi ile zenginleştirilmesi

Kromit cevherlerinin bileşiminde demir gibi manyetik özelliklere sahip mineraller bulunmasından dolayı manyetik ayırıcılarla kromitin gangdan ayrılması mümkündür.

Genellikle kromit cevherinin zenginleştirilmesinin, kromit ile diğer mineraller arasında yüksek konsantrasyon kriteri nedeniyle gravite ayrımı kullanılarak yapıldığından bahsedilmiştir. Ancak kromit, yüksek demir içeriğinin yanı sıra demir içeren minerallerin oksit ve hidroksitleri şeklinde gang içeriğine sahip olması kromitin bu minerallerden gravite yöntemiyle ayırma verimini azaltır. Bu nedenle manyetik zenginleştirme ile demir içeren minerallerin ince kromitlerden ayrılması, kromit zenginleştirme uygulamasında önemli bir parametre olan Cr:Fe oranının iyileştirilmesi bakımından çok önemlidir. Kuru manyetik ayırma, demir içeren gang minerallerini

kromitten ayırmak için alternatif bir yaklaşımdır. 2016 yılında Hindistan’da bir tesisin atıklarından alınan iki numune için (RER) kuru manyetik ayırıcı ekipmanı kullanılarak yapılmış çalışmanın sonuçları, her iki numunede Cr:Fe oranının yükseltilebileceğini göstermiştir (Tripathy & vd, 2016).

2.5.5. Kromit madencilik atıkları

Çıkarılan kromit minerali, doğrudan satış veya zenginleştirme tesislerinden izabe tesislerine, kimya tesislerine ve refrakterlere gönderilir. Bölgede bulunan cevherin özelliklerine göre işleme ve zenginleştirme teknikleri farklılık gösterebilmektedir. Genellikle süreç, istenilen serbestleştirme boyutuna ulaşmak amacıyla, düzgün boyutlu parçacıklar üretmek için ufalama işlemleriyle (kıрма ve öğütme) başlar, bunu serbestleşen cevherin bir gravite ayırma teknikleri kombinasyonu ile zenginleştirilmesi takip eder. Gravite konsantrasyon teknikleri dünya çapında birçok madende halihazırda benimsenmiştir (Gokarn, 2003).

Zenginleştirme işlemlerinde en fazla benimsenen yol olan gravite süreçleri, ağırlıklı olarak belirli bir boyutun üzerindeki tanelerin yoğunluk farkına bağlı ayrılmasıdır. Bu yöntemlerde tane boyutunun alt sınırı kullanılan zenginleştirme cihazının uygulama boyutu ile sınırlandırılmaktadır ve genelde yaklaşık 1 mm civarındadır. Bu boyutun altındaki inceler çoğunlukla atık olarak nitelendirilmektedir (Köleli & Demir, 2016).

Gravite zenginleştirme yöntemi uygun maliyetli ve basit olmasına rağmen, zamanla ve kaynakların maksimum kullanımının öneminin artmasıyla, daha doğru başka yöntemlerin kullanılması gerektiği görülmektedir. Ayrıca son yıllarda, Cr (VI) içeren atık kalıntılardan kaynaklanan çevre kirliliği endişesi, krom kimya endüstrisi için büyük bir sorun haline gelmiştir (Wang & vd, 2007).

Krom, doğal ortamda iki kararlı halde bulunmaktadır: Cr (VI) ve Cr (III). Bunlardan Cr(III) daha az toksik ve çözünmezken, Cr(VI) aşırı toksik ve yüksek oranda çözünür. Madencilik, krom kaplama, deri tabaklama ve boya üretimi endüstrilerinden çıkan atıklar yüksek krom konsantrasyonuna sahiptir ve sağlık açısından büyük tehlike oluşturduğu kabul edilir.

Kromit madencilik tesislerinin atıklarının düzgün depolanması veya bertaraf edilmesi yerine geri kazanılması, çevresel etkilerin azaltılmasıyla birlikte kaynaklardan

maksimum kullanım sağlayarak ekonomik fayda getirebilir. Gravite zenginleştirme yöntemi kullanan kromit tesislerinde ihmal edilerek atık deposuna sevk edilen küçük boyutlu kromit tanelerinin flotasyon yöntemiyle geri kazanılması ve sanayide kullanabilir şekilde üretilmesi günümüzde birçok çalışmaya konu edilmektedir (Güney & Önal, 2001), (Deniz, 2020), (Güney & Önal, 2017).

2.6. Kromitin Flotasyon Yöntemi ile Zenginleştirilmesi

Günümüzde yüzdürme veya flotasyon yöntemi dünyada yaygın olarak kullanılmaktadır ve yüksek ayırma hassasiyeti ile seçimli mineral zenginleştirme alanında en önemli yöntemlerden biridir. Bu yöntem önce bakır, kurşun ve çinko gibi sülfürlü cevherlerin zenginleştirilmesinde kullanılsa da daha sonra metal oksitlerin ve metal olmayan cevherlerin zenginleştirilmesinde kullanılmaya başlanmıştır (Kohad, 1998), (Rao & Finch, 2003), (Bilgin, 2021), (Kadagala & vd, 2021).

Flotasyon yöntemi genellikle, cevherin serbestleşmesinin fiziksel yöntemlerin etkinliğinin azaldığı ince boyutlarda olduğu durumlarda kullanılır. Bu yöntemin tercih edildiği en yaygın uygulama boyutu 0,1 mm'nin altıdır. Flotasyonun temeli, mineral yüzeylerinin ıslanma farklılığına dayanır. Minerallerin dış yüzeyi (birkaç istisna dışında) su ile temas ettiğinde ıslanır. Bu tip mineraller hidrofilik olarak adlandırılır. Flotasyon yöntemi, toplayıcı adı verilen uygun kimyasallar kullanılarak cevherdeki bir veya daha fazla mineralin dış yüzeyini hidrofobik hale getirmeye çalışır. Bu durumda ortamın içinde hava kabarcıkları oluşursa hidrofobik mineral tanesi hava kabarcıklarına yapışır ve bunlarla birlikte flotasyon hücresinin yüzeyine taşınır. Bu kabarcıklar hücrenin üstünde köpük tabakasını oluşturur. Hidrofobik mineralleri içeren tabaka pülp yüzeyinden alınır ve böylece pülpte kalan hidrofilik minerallerden ayrılmış olur.

Flotasyondaki en önemli faktörlerden biri, katı cisim ile sudaki hava kabarcığı arasında oluşturulan temas yüzeyidir. Hava kabarcıklarının katı partiküllerin yüzeyine yapışma derecesi, partikülün su ile ıslanma derecesiyle veya yüzey hidrofobikliğiyle ifade edilir. Bu yapışmanın stabilitesi 3 faz (katı: mineral; sıvı: su; gaz: hava) arasında oluşturulan temas açısı ile ölçülür.

2.6.1. Kromit flotasyonu ile ilgili önceki çalışmalar

Çoğu kromit cevheri gravite konsantrasyon yöntemleri ile kolaylıkla zenginleştirilebildiğinden, kromit flotasyonu yaygın olarak uygulanmamış veya ticari olarak kabul görmemiştir (Atalay & Özbayoğlu, 1992). Ancak bu yorum genellikle çok ince boyuttaki atıklar için geçerli değildir. Literatürde kromit flotasyonu ile ilgili çok sayıda çalışma bulunmaktadır.

Sagheer 1966 yılında toplayıcı olarak oleik asit kullanıldığında magnezyum, kalsiyum ve demir iyonlarının kromitin yüzmesini olumsuz etkilediğini ortaya koymuştur (Sagheer, 1966).

Alkali çözeltide (pH=11,5) alüminyum, demir ve kromun oluşturduğu yüzey bölgelerinde oleat adsorpsiyonunun meydana gelmesinin olası olmadığını 1997 yılında V. Alesse ve arkadaşları kanıtlamışlardır. Yapılan araştırmada bunun sebebi; adı geçen elementlerin hidroksit iyonuna yüksek elektron ilgisi olması ve bu da nötral veya anyonik hidroksit türlerinin oluşumuna yol açması olarak belirtilmiştir. Oleat adsorpsiyonunun etkili olması için modifiye edici reaktiflerin önemine vurgu yapılarak, oleatın kromit ve gang mineralleri üzerindeki çok benzer davranışı sebebiyle ayrılmalarının zorlaştığı bildirilmiştir. Sodyum oleat kollektör olarak kullanıldığında kromit, olivin ve serpantin daha önce şlamı arındırılmış cevher üzerinde etilendiamin tetraasetat (EDTA) kullanıldığında pH 2.5 ve/veya pH 5.5'te ayrılabilirdiği gösterilmiştir. Bu yaklaşım, Cr₂O₃ içeriği %50'den daha yüksek olan yüzdürme konsantrelerinin %75'in üzerinde bir geri kazanımla elde edilmesini sağlamaktadır (Alesse & vd, 1997).

Güney Afrika'daki Batı Krom Madeni'nde yapılan bir çalışmada, pH'ın yanı sıra anyonik ve katyonik kollektörlerin kromit incelerinin yüzdürülebilirliği üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Kromitin çözünmesinden kaynaklanan suda metal iyonları (Al³⁺, Cr³⁺, Fe²⁺ ve Mg²⁺) varlığının kromit incelerinin flotasyonu üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu, kromit yüzeyleri üzerinde adsorbe ettiği ve kromitin sıfır yük noktasını (zpc, zero point of charge) kaydırdığı bulunmuştur. Kromit ince parçacıklarının optimal geri kazanımı, anyonik flotasyon için yaklaşık pH 4 ve katyonik flotasyon için pH 11'de gözlemlenmiştir. Sodyum Dodesil Sülfat (SDS) ve setil trimetil amonyum bromür

(CTMAB) kullanılarak hem anyonik hem de katyonik flotasyon deneyleri yapılarak verimli sonuçlar elde edilmiştir (Feng & Aldrich, 2003).

1999 yılında Üçköprü Krom Tesisinin -0.1 mm ince tanelerden oluşan atık numunesi için yapılan bir çalışmada Yüksek Yoğunluklu Yaş Manyetik Ayırıcı (HIWMS) ve kolon flotasyonunu içeren yeni bir zenginleştirme şeması ortaya atılmıştır. 2 kg/t bastırıcı olarak Na_2SiO_3 , 1 kg/t toplayıcı olarak (SM 15 + F 3635) karışımı ve pH 11'de kromit flotasyonu gerçekleştirilerek optimum geri kazanım sağlanmıştır. Bu çalışmada da, Cr^{3+} , Al^{3+} , Fe^{2+} ve Mg^{2+} gibi çok değerlikli bileşen iyonlarının kromit yüzeyinde adsorbe olduğu ve kromitin izoelektrik potansiyel noktasını (elektriksel olarak nötr olduğu pH) kaydırıldığı bulunmuştur.

2005 yılında Shabbar Atiq ve diğerleri tarafından, Pakistan'ın Beluçistan eyaletinde bulunan düşük tenörlü kromitin flotasyon yöntemiyle geri kazanılması üzerinde yapılan bir çalışmada, katyonik ortamda disodyum oktadesil sülfosüksinamat toplayıcı olarak kullanılmıştır. Diğer reaktiflerden hidroflorik asit bir aktivatör olarak görev yapmıştır. Köpüğü stabilize etmek için az miktarda polipropilen glikol ve tannik asit ve sülfürik asit sırasıyla depresan ve pH düzenleyici olarak kullanılmıştır. Flotasyon tekniği ile düşük tenörlü kromit cevherinin tenörünü oldukça yükselttiği tespit edilmiştir (Atiq, 2005).

2007 yılında G.P. Gallios ve arkadaşları, kromit ve serpantin ince parçacıklarının sodyum oleat ile yüzdürülebilirliğini araştırmışlardır. Yapılan çalışmada proses parametreleri olan toplayıcı konsantrasyonunun, pH değerinin ve diğer etkenlerin kromitin flotasyon davranışı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Ayrıca çalışma, kromitin gang minerallerinden (serpantin) seçici flotasyonunun hangi koşullarda mümkün olabileceğini araştırmaktadır. Çalışmada Kozani (Kuzey Yunanistan) yakınlarındaki Skoumtsa bölgesinden getirilen numune üzerinde flotasyon deneylerinde karboksimetil selüloz (CMC), florosilik asit (FSA), etilen diamin-tetraasetik asit (EDTA), sodyum tuzu olarak dekstrin ve siklodekstrin reaktifler olarak denenmiştir. Araştırmada, kromit, alkali pH değerlerinde toplayıcı olarak (20-30 mg/L konsantrasyonda) sodyum oleat ile yüzdüğü gözlemlenmiştir. Karboksimetil selülozun, alkali pH bölgesinde kromit flotasyonunda güçlü bir bastırıcı; florosilik asit, siklodekstrin ve etilen diamin-tetraasetik asitin (EDTA) ise asidik ve nötr pH değerlerinde canlandırıcı olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada kromiti çeşitli reaktifler kullanarak serpantinden seçici olarak yüzdürmek mümkün olmuştur. Yapılan mikroflotasyon deneylerinde toplayıcı

olarak 20 mg/L sodyum oleat ve pH 7-8 değerlerinde canlandırıcı olarak 40 mg/L florosilik asit veya EDTA ile yüzdürme en yüksek verimi sağlamıştır (Gallios & Deliyanni, 2007).

Seifelnassr ve arkadaşları tarafından yapılmış 2011 yılında Sudan'daki Ingassena Hills tesisinin düşük tenörlü kromit cevherinin yüzdürülmesini amaçlayan bir çalışmada, toplayıcı olarak oleik asit kullanarak sonuçların verim açısından kabul edilebilir olduğu kanıtlanmıştır. Analizlerde, numunenin başlıca minerallerinin kromit ve serpantin olduğu; olivin, demir oksitler ve talkın ise minör mineraller olduğu bulunmuştur. Cevherin -180 μm 'ye öğütülmesiyle yeterli derecede kromit serbestleşmesi elde edilebildiği çalışmada; pH, şartlandırma zamanı, toplayıcı ve bastırıcı dozajlarının yüzdürme prosesini etkileyen parametreler olduğu tespit edilmiştir. %20,27 Cr_2O_3 oranında bir cevher beslemesinden, 0.300 kg/t toplayıcı miktarı, pH 9, 2 dakika şartlandırma süresi ve %20 katı oranı koşullarında, %94,54 verimle %28,71'lik tenöre sahip bir kromit konsantresi elde edilmiştir (Seifelnassr, 2011).

2012 yılında Raquel F. Souza ve diğerlerine ait, kromitin seçici yüzdürülebilirliği için zeta potansiyelinin etkinliği üzere yaptıkları bir çalışmada, kromit için flotasyon koşullarındaki değişikliklerin zeta potansiyel üzerinde de etkili olduğunu belirlenmiştir (Souza, 2012).

2014'te Güney Afrika'nın UG2 cevherinin flotasyonu sırasında, kromit geri kazanımı için ana mekanizmanın sürüklenme olduğu bildirilmiştir. Yapılan çalışmada bastırıcı miktarı ve köpük yüksekliğinin kromitin geri kazanılmasında etkisi araştırılmıştır. Bastırıcı olarak guar kullanımının, kromit geri kazanımını olumlu yönde etkilediği ve konsantre kalitesini iyileştirdiği görülmüştür. Ayrıca köpük yüksekliğinin artmasının kromit tenörünü iyileştirmede, ancak sürüklenmenin, kromit geri kazanımının ana mekanizması gibi davrandığı belirlenmiştir. Bu çalışmada, farklı köpük yüksekliklerinin, yüzeysel gaz hızının ve bastırıcı dozajlarının bir fonksiyonu olarak konsantrede geri kazanılan katıların ve suyun kütlesini belirlemek için laboratuvar ölçekli bir kolon hücresi kullanılmıştır. Testler iki farklı köpük yüksekliğinde (30 cm ve 60 cm) ve bastırıcı olarak 100 g/t ve 500 g/t miktarlarında guar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmada; yüzeysel gaz hızı 1 cm/s, 1,5 cm/s ve 2 cm/s olmak üzere üç farklı değere ayarlanarak toplayıcı SIBX (80 g/t) ve köpürtücü Dow 200 (100 g/t) kullanılmıştır (Alvarez-Silva & Wiese, 2014).

2017 yılında Ankara Hacettepe Üniversitesi'nde yapılan bir yüksek lisans tez çalışmasında Kromit madeni işletme tesisinin atıklarından flotasyon yöntemi ile Kromit cevheri geri kazanımı için asidik ortamda amin tipi toplayıcılarla yüksek tenörlü konsantre elde edildiği görülmüştür. İki aşamalı bir temizlemeden sonra %49,42'lik konsantrenin %78,86 verimle elde edilen kromitin flotasyonunda; 1500 g/t Aeromine3000C toplayıcı, 150 g/t Na₂SiO₃ bastırıcı ve 50 g/t CMC186 dağıtıcı olarak kullanılmıştır. Bu çalışmada atık numunesinde mevcut şlamın flotasyonu olumsuz etkilediği ortaya çıkmıştır. Şlamın uzaklaştırılması için hidrosiklon ile ince tane kısmının atılması olumlu sonuç vermediği saptanmış ve numunenin liçe tabi tutulmasına karar verilmiştir (Aratoğlu, 2017).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada kullanılan numune, Türk Maadin A.Ş.'ye ait Denizli-Tavas krom ocaklarındaki zenginleştirme atıklarından alınmıştır.

Türk Maadin A.Ş. günümüzde ülkemizin önde gelen yüksek tenörlü krom konsantre cevheri üretici şirketlerden biridir. Şirkete ait üç krom işletme tesisi Eskişehir, Denizli ve Muğla illerinde faaliyetini sürdürmektedir. Türk Maadin A.Ş.'ye ait işletmelerin konumu Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1 Türk Maadin A.Ş.'e ait krom işletme tesislerinin konumu

1965 yılından faaliyete başlayan Tavas Krom Madeni yıllık ortalama 12 bin ton konsantre ve 6 bin ton da parça cevher üretmektedir. Tavas işletme tesisinde üretilen krom konsantresi minimum %50 Cr₂O₃ içermektedir. Türk Maadin A.Ş. Tavas madenlerinde üretilen konsantre ve parça krom ürünleri Antalya Limanı'ndan yurtdışına ihraç edilmektedir.

3.1. Materyal

Gravite yöntemiyle kromit cevherinin zenginleştirildiği tesisinin atık barajlarından alınan numune Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi Maden Mühendisliği Cevher Hazırlama laboratuvarlarına getirilmiştir. Tesisten alınan numune, yaklaşık %30 oranında rutubet içeriği nedeniyle üniversitenin cevher hazırlama laboratuvarında 24 saat açık havada ve sonra da yine 24 saat etüvde bekletilerek kurutuldu. Alınan şahit numuneden arta kalan numune, konik kırıcıdan geçirilerek çelik bilyeli değirmende, Russell titreşimli elek ile kapalı devre öğütülerek -0,150 mm boyutuna indirilmiştir. Daha sonra numune, numune saklama koşullarına uygun şekilde, plastik hava geçirmez bidonlarda saklanmıştır.

Serbestleşme boyutunun belirlenmesinden sonra numunenin tamamı uygun boyut olan -0,106 mm boyutuna indirilmiş, bu boyutta cevherin tanımlanması için kimyasal yapısı, tane boyu dağılımı ve yoğunluk tayini analizlerine tabi tutulmuştur.

3.2. Analizler

Krom atıklarının tanımlanması için yapılan analizlerde kullanılan yöntem ve ekipmanlar aşağıda sıralanmıştır:

1. Tane serbestleşmesi (MLA) analizi: Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü'nde bulunan FEI Quanta 400 MLA cihazı
2. XRF analizi: ESOGÜ Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde mevcut Panalytical Zetium
3. Tane boyut dağılımı analizi: ESOGÜ Cevher Hazırlama Laboratuvarlarında mevcut Malvern Mastersizer 2000 Particle Size Analyser

4. Yoğunluk tayini: ESOGÜ Cevher Hazırlama Laboratuvarlarında mevcut Multipycnometer true density analyzer Quantachrome

Ayrıca deney ürünlerinin analizleri de yukarıda verilen XRF cihazında yapılmıştır. MLA analizi XRD analizini de içerdiği için ayrıca XRD analizi yapılmamıştır.

3.2.1. Tane serbestleşme (MLA) analizi

Çalışılan atığın tane serbestleşme boyutunun belirlenebilmesi için -0,15 mm'ye öğütülmüş atıktan temsili numune alınmış ve -150+106 µm boyut fraksiyonu yaş eleme ile ayrılarak Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü'ne Mineralojik yapı belirleme ve Tane Serbestleşmesi (MLA) analizine gönderilmiştir.

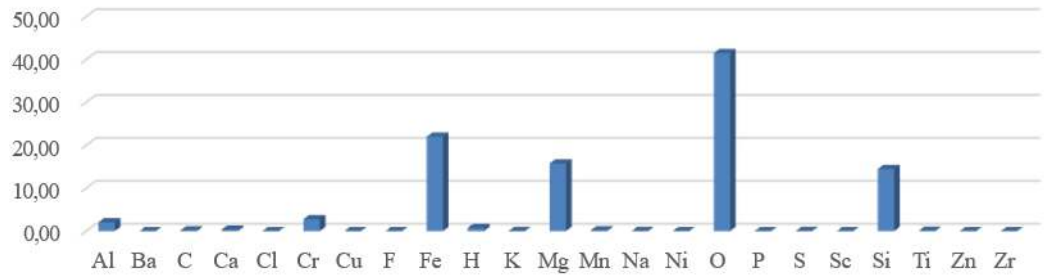
MLA analiz sonuçları değerlendirilirken modal mineralojik bileşim hesaplanmış teorik elementel içerik elementel dağılım ve kromit mineralleri için oluşturulan mineral serbestleşme derecesi tabloları dikkate alınmıştır.

Numunenin Mineralojik yapısını oluşturan mineral grupları ve oranları Tablo 3.1'de verilmiştir. Numunede serpantin grubu minerallerin ve olivin grubu Forsterit minerallerin baskın mineraller olduğu dikkat çekicidir. Sözü edilen mineraller dışında daha az oranda klorit ve aktinolit mineralleri ikinci öneme sahip mineral çiftini oluşturmaktadır.

Tablo 3.1 Numuneye ait Sadeleştirilmiş Modal Mineralojik Bileşimi

Mineral	% Miktar
Serpantin grubu mineraller	45,62
Spinel-Kromit	8,42
Forsterit (Olivin)	31,21
Klinoklar (Klorit)	11,06
Aktinolit	1,45
Diğer mineraller	2,24
Toplam	100

Numuneye ait hesaplanmış teorik elementel içeriği Şekil 3.2 ve Tablo 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2 Numunenin elementel dağılımı (Hesaplanmış Teorik Elementel İçeriği)

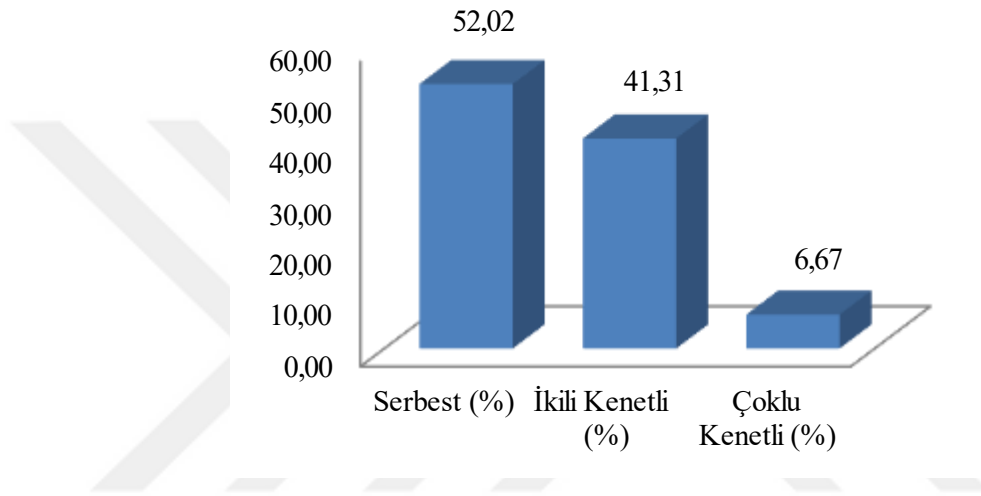
Tablo 3.2 Element dağılımı (-0,150+0,106 mm boyut fraksiyonuna ait hesaplanmış teorik elementel içeriği)

Element	% Miktar	Element	% Miktar	Element	% Miktar
Al	2,04	Fe	21,99	P	0,00
Ba	0,00	H	0,72	S	0,01
C	0,16	K	0,02	Sc	0,00
Ca	0,32	Mg	15,77	Si	14,47
Cl	0,00	Mn	0,17	Ti	0,08
Cr	2,78	Na	0,02	Zn	0,00
Cu	0,00	Ni	0,00	Zr	0,00
F	0,00	O	41,47	Total	100,00

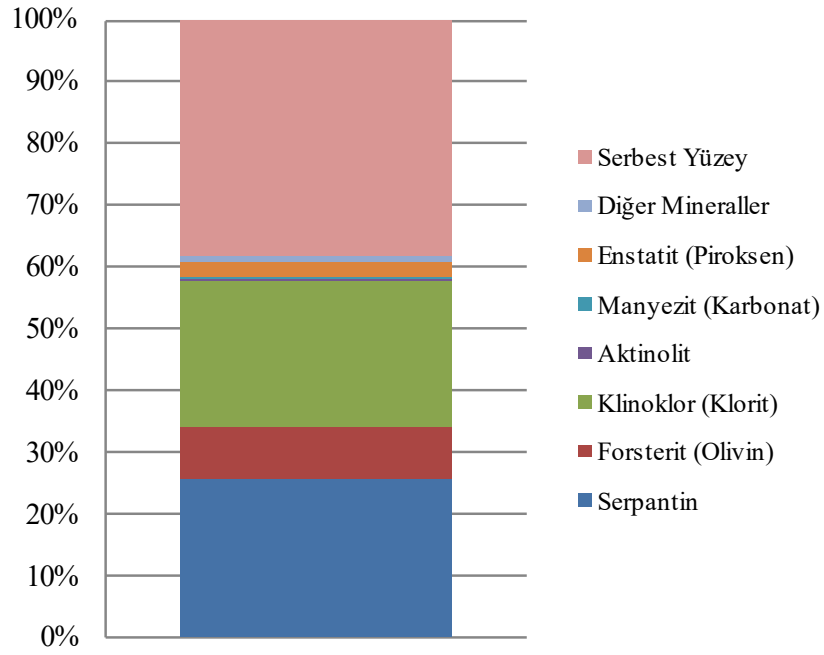
Tablo 3.2’de verilen elementel analiz sonuçlarında, numunede Cr içeriği %2,78, Fe içeriği de %21,99 olarak tespit edilmiştir. Tablolar incelendiğinde, numunede toplam elementel Cr değerinin tamamen kromit mineral kaynaklı olduğu görülmektedir. Kromit numunesinin elementel içerik değerlerini dikkate alınarak Tablo 3.2’de verilen verilere göre Fe (%21,99), Mg (%15,77) ve Si (%14,47) elementlerinin baskın olduğu görülmektedir.

Toplam elementel Fe değerinin büyük bir kısmının Serpantin grubu mineraller ve olivin grubu forsterit; az bir kısmının spinel-kromit ve kromit çok az bir kısmının da diğer Fe içeren minerallerden kaynaklı olduğu görülmektedir. Serpantin grubu minerallerin toplam elementel Fe değerine katkısı %53,57; olivin mineralinin toplam elementel Fe değerine katkısı %31,26; spinel-kromit’in toplam elementel Fe değerine katkısı %8,95; klorit minerallerin toplam elementel Fe değerine katkısı %4,77 değerindedir.

Tüm numunelerde baskın Cr mineralini Spinel-Kromit minerali oluşturmaktadır. Numune içerisinde Spinel-Kromit mineralinin serbestleşme derecesi, %52.02 değerindedir. Mineral ikili veya üçlü kenetlenmeleri, başlıca Serpantin Grubu mineraller ve Klorit; daha az oranda Olivin grubu Forsterit mineralleri; eser oranlarda da diğer gang ve cevher mineralleri ile yapmaktadır. Serbest yüzey analizlerinden elde edilen serbest, ikili ve çoklu kenetli yüzey oranları Şekil 3.3'te, kromit minerallerine ait serbest yüzey ve mineral birliktelikleri Şekil 3.4'te ve Tablo 3.3'te verilmiştir.



Şekil 3.3 Kromit mineralinin serbest, ikili, çoklu kenetlilik oranları

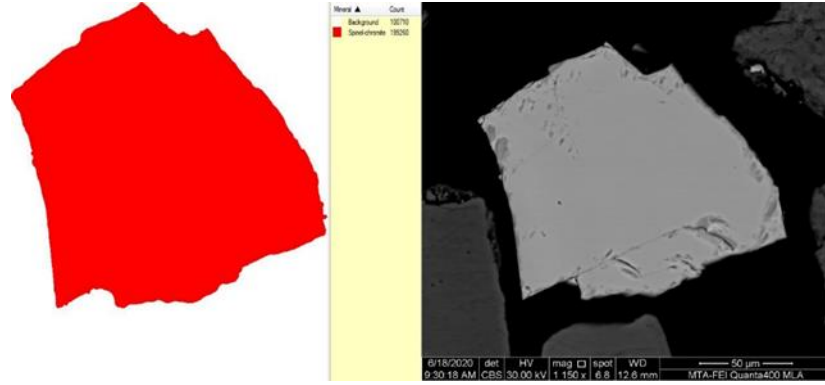


Şekil 3.4 Kromit minerallerine ait mineral birlikteliği ve serbest yüzey oranları

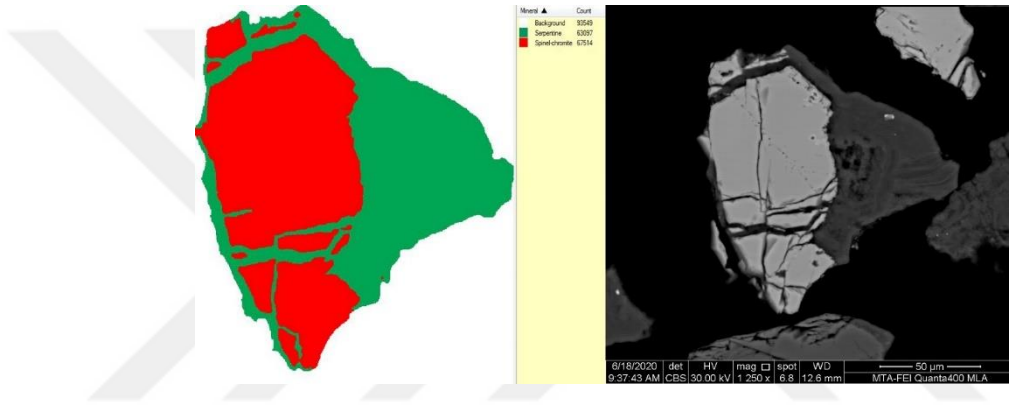
Tablo 3.3 Kromit minerallerine ait mineral birlikteliği ve serbest yüzey oranları

Mineraller	% Miktar
Serpantin	25,63
Forsterit (Olivin)	8,52
Klinoklor (Klorit)	23,41
Aktinolit	0,42
Manyezit (Karbonat)	0,43
Enstatit (Piroksen)	2,59
Diğer Mineraller	0,71
Serbest Yüzey	38,29
Toplam	100,00

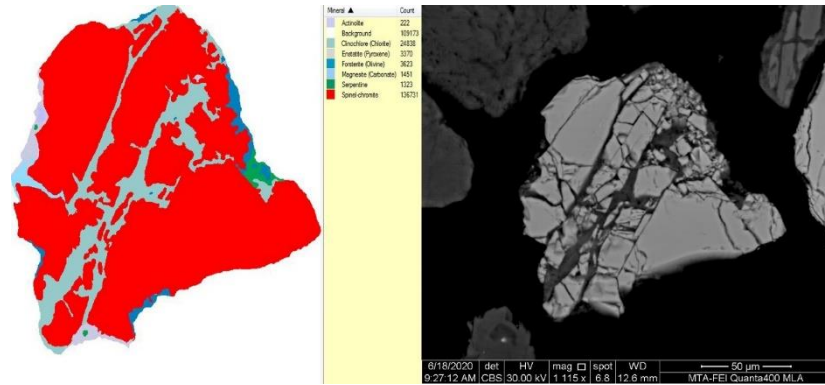
Spinel-kromit mineralinin MLA ve BSE görüntüleri Şekil 3.5, 3.6, 3.7’de sırasıyla serbest, ikili ve çoklu bağlı kromit tanelerinin görüntüleri verilmiştir.



Şekil 3.5 Serbest spinel-kromit mineralinin MLA ve BSE görüntüsü



Şekil 3.6 İki kenetli spinel-kromit mineralinin MLA ve BSE görüntüsü



Şekil 3.7 Çoklu kenetli spinel-kromit mineralinin MLA ve BSE görüntüsü

Analiz sonuçlarından $-0,15+0,106$ mm boyut fraksiyonunda yaklaşık %52 civarında serbest kromit tanesinin bulunduğu tespit edilmiş ve daha fazla serbestleşme

sağlanması için krom atıklarının tamamı -0,106 mm boyuta indirilmiştir. Bu boyuttaki numunede tane serbestleşmesinin sağlandığı kabul edilmiştir.

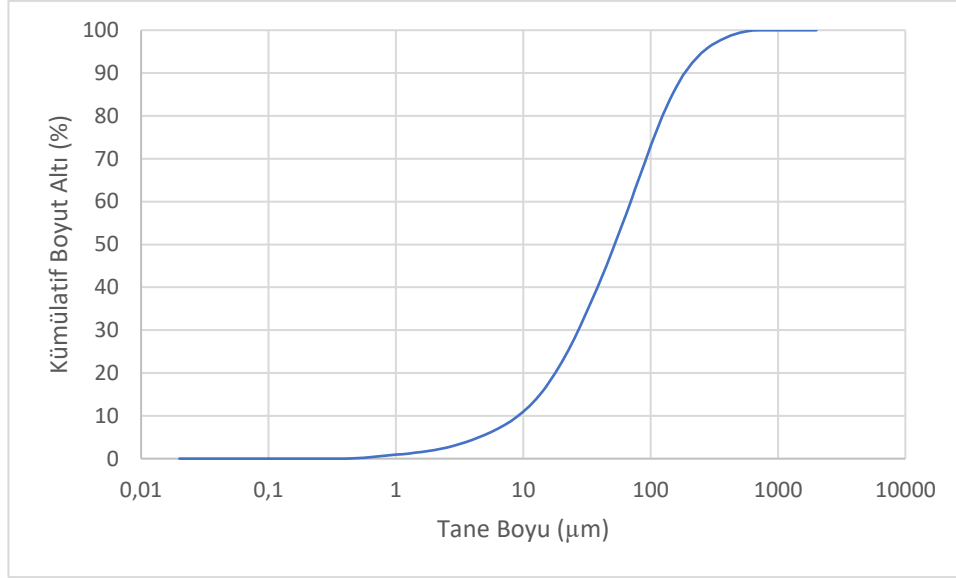
3.2.2. Diğer analizler

Çalışılan atığın tanımlanması XRF analizi ile kimyasal bileşiminin tanımlanması, boyut dağılımının belirlenmesi ve yoğunluk tayini ile tamamlanmıştır. X ışını floresans (XRF) analizleri sonuçları Tablo 3.4 ve numune tane boyu dağılımı da Şekil 3.8’de verilmiştir. Ayrıca yoğunluk tayininden cevherin yoğunluğunun 2,83 g/cm³ olduğu bulunmuştur.

Tablo 3.4 Numunenin elementel analiz (XRF) sonuçları

Element	% Miktar	Element	% Miktar	Element	% Miktar
Fe	9,206	Zn	0,011	Mg	24,214
Co	0,017	Ni	0,595	Na	0,056
Mn	0,109	Cu	0,011	Ti	0,037
Bi	0,009	Si	19,329	K	0,030
Cr	8,763	P	0,004	S	0,017
Au	0,008	Al	1,528	Cl	0,041
Ca	0,425	V	0,019	Total	100

Analiz sonuçlarına göre atık %8.914 Cr ile %13,03 Cr₂O₃ içermektedir.



Şekil 3.8 Tane boyu dağılımı

3.3. Kullanılan Ekipman ve Reaktifler

Çalışmalar Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü Cevher Hazırlama laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Öğütme işlemleri, laboratuvar ölçekli kavanoz tipi bilyeli değirmende, boyut sınıflandırma işlemleri, laboratuvar ölçekli Russel eleme makinasında gerçekleştirilmiştir.

Flotasyon deneyleri, Denver laboratuvar ölçekli mekanik karıştırımlı flotasyon makinasında gerçekleştirilmiştir.

Flotasyonda kullanılan reaktifler: Kullanılan reaktiflerin tümü analitik saflıktadır.

pH ayarlama: Analitik saflıkta sülfürik asit (H_2SO_4) ve Sodyum Hidroksit (NaOH) (Sigma-Aldrich),

Bastırıcı/Dağıtıcı: Karboksi Metil Selüloz (CMC), Dextrin, Na_2SiO_3 ,

Toplayıcı: Oleat (Na Oleat - Sigma-Aldrich), Amin (Aeromine 3030C - Solvay), Dithiofosfat (SM-15 ve SM-35 - Hoechst Aktiengesellschaft), petrol sülfonatları (AF 801 ve AF 825 - Cytec).

3.4. Yöntem

Bu çalışma ile amaçlanan, Denizli Tavas Krom işletme atıklarından satılabilir nitelikte bir krom konsantresi elde edilmesi hedeflenmiştir. Literatürde satılabilir nitelikte krom konsantresinin en az %42 Cr_2O_3 içermesi gerektiği belirtilmiştir (Güraslan, 2019). Atıkların geri kazanılmasında, serbestleşme boyutları -0,106 mm boyutunun altına düştüğü için flotasyon yönteminin uygulanmasına karar verilmiştir.

Sistematiik flotasyon deneyleri öncesinde ön flotasyon deneyleri yapılarak, uygulanacak zenginleştirme işleminde değiştirilecek ve sabit tutulacak parametreler ve seviyeleri belirlenmiştir.

Ön flotasyon çalışmalarına, literatürde yer almış krom flotasyonunda uygulanan yöntemlerin/reaktiflerin taranıp belirlenmesi ile başlanmıştır. Genel olarak kromit flotasyonunu konu alan çalışmalar kullanılan toplayıcı cinsine göre gruplandırıldığında;

1. Oleat (Na-Oleat) kullanılan çalışmalar (Gallios, 2007), (Guven, 2020), (Aratoğlu, 2017). Bu çalışmalarda CMC ve dextrin bastırıcı olarak kullanılmıştır. Genelde alkali ortamda flotasyon gerçekleştirilmiştir.
2. Amin (Aeroamin 3030C) kullanılan çalışmalar: (Aratoğlu, 2017) Bu çalışmalarda CMC, bastırıcı olarak kullanılmıştır. Genelde asit ve nötre yakın ortamda flotasyon gerçekleştirilmiştir.
3. Dithiofosfat (SM-15) kullanılan çalışmalar: (Güney, 1991) Alkali ortamda flotasyon gerçekleştirilmiştir.
4. Ön işlem (asit liçi) sonrası yapılan çalışma (Aratoğlu, 2017): kullanılan toplayıcıya uygun pH'da çalışma yapılmıştır.

Olarak dört ana grupta toplanabilir.

Bu çalışmalarda CMC ve dextrinden, oleat ve amin toplayıcılarının kullanıldığı araştırmalarda bastırıcı olarak yararlanılmıştır (Gence, 1985).

Ön flotasyon çalışmalarında, kullanılacak toplayıcının ve bastırıcının/bastırıcıların cinsi, flotasyon öncesi şlam atma ve asit liçinin etkisi belirlenmiştir. Tüm bu verilere göre ön flotasyon denemeleri de 4 grupta yapılmıştır. Ön flotasyon çalışmasının sonuçlarından faydalanılarak yöntem (ön işlem uygulaması) belirlenmiştir. Daha sonra sistematik deneylerle seçilen yöntem doğrultusunda belirlenen parametrelerin flotasyona etkisi araştırılmış ve bu parametrelere bağlı flotasyon sürecinin modeli oluşturulmuştur.

3.4.1. Ön flotasyon deneyleri

Ön flotasyon çalışmalarının tümü %25 katı oranında, 1250 rpm karıştırma hızında ve 5 l/d hava hızında gerçekleştirilmiştir.

3.4.1.1. Oleat flotasyonu

Bu çalışmalarda bastırıcı olarak dextrin + CMC kullanılmış ve pH 8,5 - 9,5 ve 10,5 olmak üzere 3 deney olarak gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde toplayıcı miktarı 1000 g/t, sodyum silikat 1500 g/t, CMC 150 g/t, dextrin 150 g/t ve şartlandırma süresi 10 dakika olarak uygulanmıştır.

3.4.1.2. Amin flotasyonu

Bu çalışmalar pH 3-5 ve 7'de bastırıcı olarak CMC kullanıldığı ve kullanılmadığı denemeler olmak üzere toplam 6 deney olarak gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde toplayıcı miktarı 1500 g/t ve sodyum silikat miktarı da yine 1500 g/t olarak sabit alınmış ve toplayıcı-numune şartlandırması 6 dakika yapılmıştır.

3.4.1.3. Sülfonat (AF 801+825) ve Dithiofosfat (SM-15+SM-35) flotasyonu

Bu denemelerde, petrol sülfonatu ve Dithiofosfat olmak üzere iki farklı türde toplayıcı ile çalışılmıştır. Petrol sülfonatu türündeki reaktif olarak AF 801+AF 825 karışımı, Dithiofosfat türünde reaktif olarak SM15+SM35 karışımları kullanılmıştır. Her iki karışım için de oran, reaktif üretici firma önerisi doğrultusunda 1:1 ve toplam toplayıcı miktarları sülfonat için 300, Dithiofosfat için 1000 g/t olacak şekilde ayarlanmıştır.

3.4.1.4. Şlam atma ve asit liçi sonrası flotasyonlar

Öğütülmüş cevherde şlam atılmasından sonra ve yine öğütülmüş cevher asit liçine tabi tutulduktan sonra olmak üzere iki farklı ön işlemde sonra uygulanan flotasyon çalışmalarıdır. Bu çalışmalarda kullanılan toplayıcılar, çalışılan 4 farklı toplayıcıdan (oleat, amin, sülfonat ve dithiofosfat) seçimlilik açısından en iyi sonuçları veren amin ve SM 15+SM 35 toplayıcılarıdır.

Şlam atma:

Numunenin %1 katı su içerisinde karıştırılarak belirli bir süre bekleme sonrası üstteki şlam içeren kısmın dekantasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Sürenin hesaplanmasında Denklem 3.1’de verilen “Stokes Kanunu”ndan yararlanılmıştır.

$$V = \frac{g d^2 (D_s - D_f)}{18 \eta} \quad (3.1)$$

Burada V, tane çökme hızı (m/s); g, yerçekimi ivmesi (9,81 m/s²); d, tane çapı (m); D_s, tane yoğunluğu (kg/m³); D_f, akışkan ortam yoğunluğu (kg/m³); η, sıvı viskozitesi (burada su için 0,001 Ns/m²) dir. Verilen denklemde tane çapı 0,02 mm (2*10⁻⁵ m), tane yoğunluğu 2830 kg/m³, suyun yoğunluğu 1000 kg/m³ olarak yerine koyulmuş ve 0,02 mm taneler için terminal hız 3,9894*10⁻⁴ m/s olarak hesaplanmıştır. Bu sonuca göre, uygun bir kapta karıştırma işlemi gerçekleştirilmiş ve 1 dakika beklendikten sonra kabın üst kısmından formüle göre hesaplanan 24 mm’lik kısım dekante edilerek ince taneler uzaklaştırılmıştır.

Asit liçi:

Ön denemelerde asit liçinde hacimce %10’luk sülfürik asit çözeltisi kullanılmıştır. Katı oranı %15’te tutulmuştur. Liç süresi 24 saat alınmıştır. Liç sonrası üstte kalan çözelti dekante edilmiş, kalan katı 5 kez (pH kontrolü ile, pH 7’ye yükselinceye kadar) şebeke suyu ile yıkanarak liç işlemi tamamlanmıştır.

Ön deneme sonuçlarına göre flotasyon öncesi asit liçi uygulamasına karar verilince, sistematik flotasyon deneyleri öncesi tüm numune aynı koşullarda asit liçine tabi tutulmuştur. Liç sonrası numune kurutularak yoğunluğu da 3,05 g/cm³ olarak belirlenmiştir.

Flotasyon deneyleri:

Bu denemelerde, yararlanılan literatüre paralel şekilde toplayıcı olarak amin ve ilk yapılan toplayıcı seçiminde en iyi sonucu veren SM-15 + SM-35 ile yapılmıştır (Aratoğlu, 2017), (Güney, 1991). Amin flotasyonunda koşullar (ilk seri amin flotasyonu

deneylerinden faydalanılarak), pH 3, 150 g/t CMC ve 1500 g/t amin miktarı şeklinde ayarlanmıştır. SM-15 + SM-35 toplayıcılarının kullanıldığı deneyde ise koşullar başlangıç numunesinde yapılan ilk flotasyonla aynı tutulmuştur. Diğer taraftan, şlam atma ve asit liçinin verimleri de metalürjik dengeden ayrı ayrı hesaplanarak, flotasyon sonrası verim hem flotasyon işlemine ve hem de başlangıç numunesine göre hesaplanmıştır.

3.4.2. Sistematik deneyler

Sistematik deneyler öncesinde “Bölüm 3.4.1.4”de açıklandığı gibi asit liçi yapılmış ve daha sonra sistematik deneylerde SM-15 + SM-35 toplayıcılarının 1:1 oranında karışımı kullanılmıştır. Çalışmaların tümü %25 katı oranında, 1250 rpm karıştırma hızında ve 5 l/d hava hızında gerçekleştirilmiştir.

Deneyisel çalışmaların planlanması, sonuçların değerlendirilmesi ve model denklemlerinin oluşturulmasında istatistiksel tasarım yöntemlerinden birisi olan “Merkezi Bileşik Tasarım (Central Composite Design, CCD)” uygulanmıştır. Varyans analizleri ve model denklemlerinin oluşturulmasında Design Expert 11 versiyonundan yararlanılmıştır. CCD yönteminin bir özelliği olan ve eksenel noktaların belirlenmesinde kullanılan α değeri, kullanılan yazılımın önerisi olan 1,6 olarak alınmıştır. Tüm sonuçlar %95 güven aralığında varyans analizine tabi tutulmuş ve etkisi istatistiksel açıdan anlamsız terimler model denkleminde çıkarılarak “İndirgenmiş Varyans Analiz Tablosu ve Model” oluşturulmuştur. Etkisi incelenen parametreler, seviyeleri ile birlikte Tablo 3.5’te verilmiştir.

Tablo 3.5 Etkisi incelenen parametreler ve seviyeleri

Parametre			Seviye				
Kod	Adı	Birimi	- α	-1	0	+1	+ α
A	pH		8.82	9.5	10.5	11.5	12.18
B	Na ₂ SiO ₃	g/t	127.28	400	800	1200	1472.72
C	Toplayıcı Miktarı	g/t	579.552	750	1000	1250	1420.45

Deneylerden elde edilen ürünler XRF analizine tabi tutulmuştur. XRF sonuçlarından yüzen ürünlerdeki Cr₂O₃, Fe₂O₃, Al₂O₃ ve SiO₂ değerleri incelenmiştir.

Yanıt değişkeni olarak ise:

1. Yüzen ürünün beslemeye oranı (Ağırlıkça verim, %)
2. Yüzen ürünün Cr_2O_3 tenörü ($\%\text{Cr}_2\text{O}_3$) ve
3. Cr_2O_3 verimi ($\% R \text{ Cr}_2\text{O}_3$)

Olmak üzere üç parametre seçilmiştir.

Cr_2O_3 verimi, Denklem 3.2’de verilen eşitliğe göre hesaplanmıştır.

$$R\text{Cr}_2\text{O}_3 = 100 * \frac{C \cdot c}{F \cdot f} \quad (3.2)$$

Burada R Cr_2O_3 krom verimini, C yüzen ürünün ağırlıkça oranını (%), c yüzen ürün Cr_2O_3 tenörünü, F besleme oranını (100) ve f besleme tenörünü vermektedir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

Flotasyon çalışmalarının sonuçları; ön flotasyon deneyleri ve sistematik flotasyon deneyleri için ayrı başlıklar halinde verilmiştir.

4.1. Ön Flotasyon Sonuçları

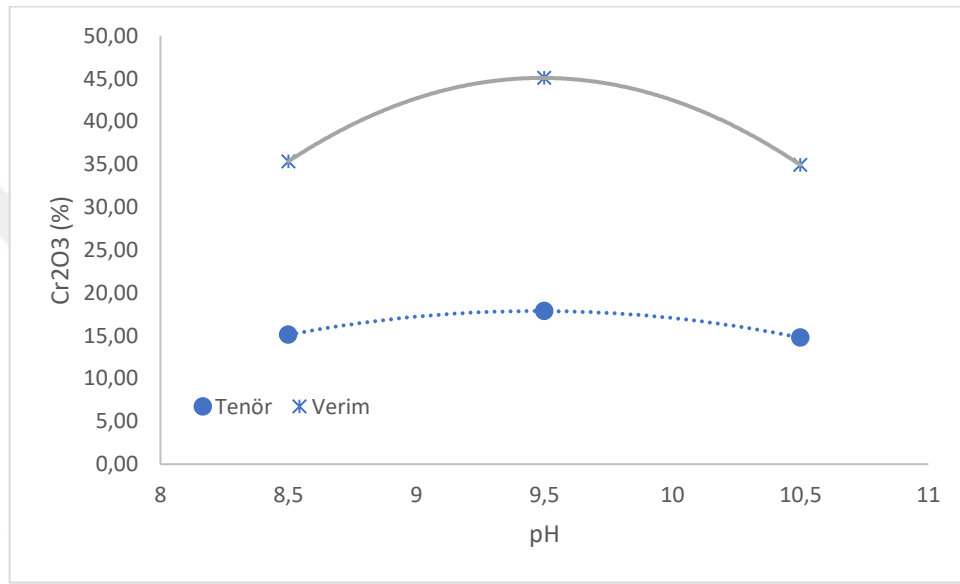
Yöntem bölümünde de açıklandığı gibi, ön denemeler ilk üçü farklı toplayıcılar ve sonuncusu şlam atma ve asit liçi ön işlemlerinden sonra yapılan flotasyon denemeleri olmak üzere toplam 4 set halinde gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar, her deney seti için ayrı ayrı sunulmuştur.

4.1.1. Oleat flotasyonu

Yapılan ilk flotasyon deney seti olan oleat flotasyonu sonuçları Tablo 4.1’de verilmiştir. Ayrıca deney sonuçları, yüzen ürün ve verimin pH’a karşı grafiği olarak Şekil 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1 *Oleat flotasyonu ön deneme sonuçları*

pH	Yüzen ürün (%)	Cr ₂ O ₃ (%)	R Cr ₂ O ₃ (%)
8.5	29.86	15.10	35.34
9.5	32.18	17.87	45.08
10.5	30.15	14.78	34.92
	Besleme	12,76	100



Şekil 4.1 *Oleat flotasyonunda pH'ın verim ve tenör üzerine etkisi*

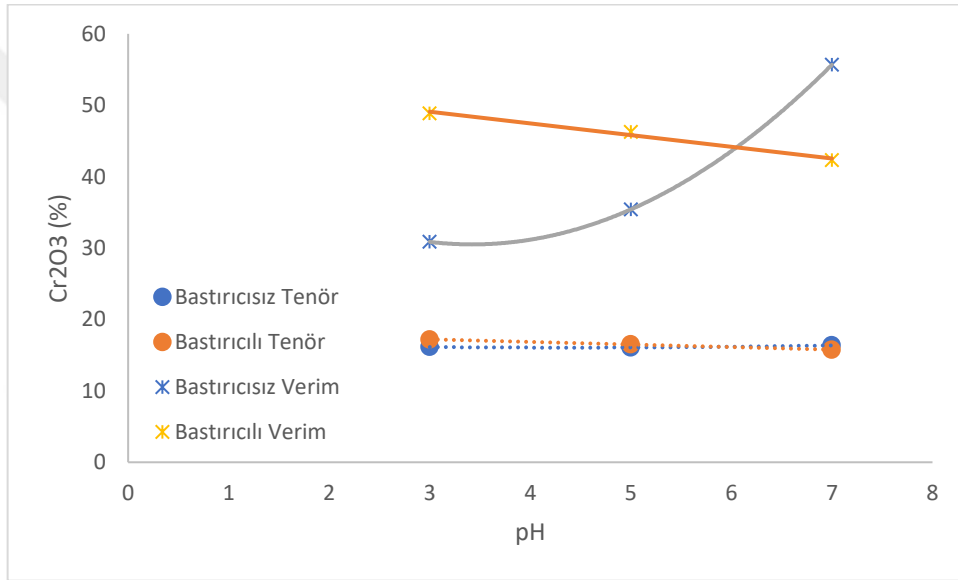
Tablo 4.1 ve Şekil 4.1'den görüldüğü gibi, oleat ile pH 9,5'te bir iyileşme görülmesine rağmen seçimlilik oldukça düşük kalmıştır.

4.1.2. Amin flotasyonu

Yapılan ikinci flotasyon deney seti olan amin flotasyonu sonuçları Tablo 4.2'de verilmiştir. Ayrıca deney sonuçları, yüzen ürün ve verimin pH'a karşı grafiği olarak Şekil 4.2'da verilmiştir.

Tablo 4.2 *Amin flotasyonu ön deneme sonuçları*

Parametre	Yüzen ürün (%)	Cr ₂ O ₃ (%)	R Cr ₂ O ₃ (%)
pH 3	24.41	16.137	30.86
pH 5	28.12	16.077	35.41
pH 7	43.42	16.369	55.67
pH 3+CMC	36.26	17.20	48.86
pH 5+CMC	35.78	16.515	46.28
pH 7+CMC	34.28	15.755	42.31
Besleme		12.76	100



Şekil 4.2 *Amin flotasyonunda pH'ın verim ve tenör üzerine etkisi*

Deneyler sırasında ortam pH'ı asit değerlerde dengeye gelmemiş, tüm deney boyunca asit ilavesi gerekmiş ve asit tüketiminin fazla olduğu gözlemlenmiştir. Tablo 4.2 ve Şekil 4.2'den de görüldüğü gibi, tüm koşullarda yüzen ürünün tenörü %17 Cr₂O₃'ün üzerine çıkmamıştır. Besleme tenörü %12,76 Cr₂O₃ olan zenginleştirmede amin flotasyonunun yeterli seçicilik vermediği görülmüştür.

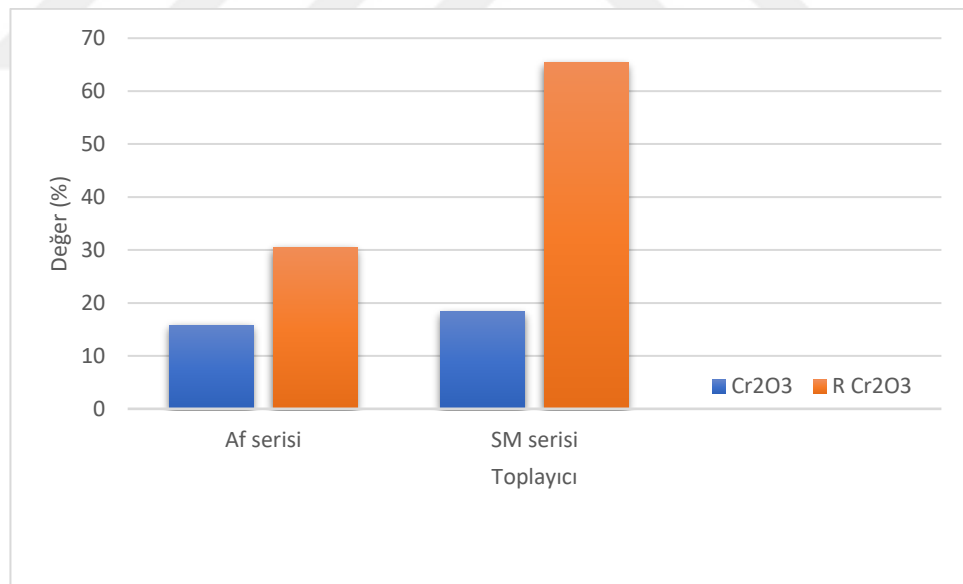
4.1.3. Sülfonat ve Dithiofosfat flotasyonu

Deneylerde AF (801, 805) ve SM (15, 35) toplayıcıları kullanılmıştır. İki farklı toplayıcı grubunun her biri ile literatürde geçen en iyi koşullarda sadece 1'er deney

yapılmıştır. Bu denemelerden ilkinde AF 801 + AF 805 toplayıcıları 1:1 oranında ve (150 g/t + 150 g/t) 300 g/t kullanılmıştır. pH yararlanılan kaynağa paralel olarak en yüksek seçimlilik sağlayan pH 3'te tutulmuş ve bastırıcı/dağıtıcı olarak 1500 g/t Na_2SiO_3 kullanılmıştır. SM 15 + SM 35'in toplayıcı olarak kullanıldığı ikinci deneyde ise toplayıcı miktarı (500 g/t + 500 g/t) 1000 g/t olarak düzenlenmiş, Na_2SiO_3 dağıtıcı olarak 200 g/t kullanılmış ve pH 10'da çalışılmıştır. Sonuçlar Tablo 4.3'te ve grafik olarak da Şekil 4.3'te verilmiştir.

Tablo 4.3 Dithiofosfat flotasyonu ön deneme sonuçları

	Yüzen ürün (%)	Cr_2O_3 (%)	R Cr_2O_3 (%)
SM serisi	45,43	18,36	65,36
AF serisi	24,63	15,83	30,56
Besleme	-	12,76	100



Şekil 4.3 Dithiofosfat flotasyonunda toplayıcı türünün verim ve tenör üzerine etkisi

4.1.4. Şlam atma ve asit liçi sonrası ön flotasyon çalışmaları

Şlam uzaklaştırma ve asit liçi sonrası elde edilen sonuçlar sırasıyla Tablo 4.4 ve Tablo 4.5'te verilmiştir. Şlam atma işleminden sonra numunenin %85,58'i %13,36 Cr_2O_3

tenörü ve %89,60 Cr₂O₃ verimi ile; liç işleminden sonra da numunenin %65,23'ü %12,88 Cr₂O₃ tenörü ve %96,21 Cr₂O₃ verimi ile kazanılmıştır. Tablo 4.5'ten de görüldüğü gibi, liç işlemi ile cevher yaklaşık %35 ağırlık kaybına uğramıştır. Bunun sebebinin, cevherdeki karbonatlı minerallerin ve Kromit flotasyonu üzerinde olumsuz etkiye yol açan “+çok yüklü” Ca⁺², Fe⁺² gibi iyonların sülfat formuna dönüşüp yıkamayla ortamdan uzaklaşması olduğu düşünülmektedir (Aratoğlu, 2017).

Flotasyon deneylerinin sonuçları ise, Tablo 4.6 ve Tablo 4.7'de amin ve SM serisi için ayrı ayrı verilmiştir. Ayrıca Şekil 4.4'te her iki toplayıcı için alınan sonuçları toplu halde göstermektedir.

Tablo 4.4 Şlam atma işlem sonuçları

Ürün	Oran %	Cr ₂ O ₃	R Cr ₂ O ₃
Katı	85,58	13,36	89,60
Şlam	14,42	9,20	10,40
Besleme	100,00	12,76	-

Tablo 4.5 Liç işlemi sonuçları

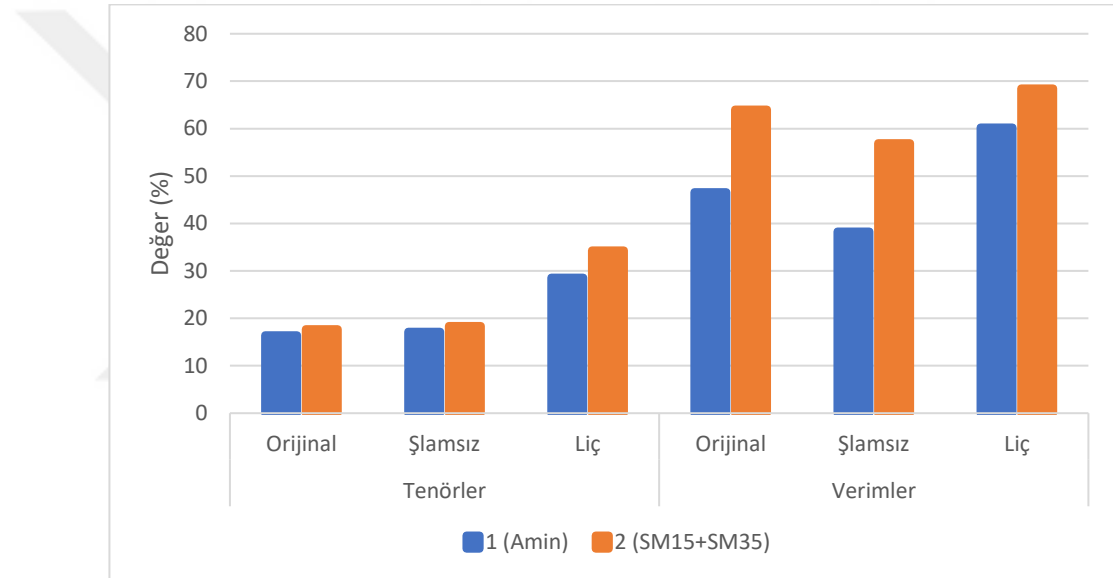
Ürün	Oran %	Cr ₂ O ₃	R Cr ₂ O ₃
Katı	65,23	18,82	96,21
Çözünen	34,77	1,37	3,79
Besleme	100,00	12,76	-

Tablo 4.6 Amin flotasyonunda tenör ve verim değişimi sonuçları

Amin Flotasyonu	Ürün	Yüzen Ürün (%)	Cr ₂ O ₃ (%)	R Cr ₂ O ₃ (%)	R başlangıç
Orijinal	Kons.	36.26	16.40	46.60	46.60
	Besleme	-	12,76	-	-
Şlam Atılmış	Kons.	29.74	17.20	38.29	34.31
	Besleme	-	13,36	-	-
Asit liçine tabi tutulmuş	Kons.	39.68	28.58	60.26	57.97
	Besleme	-	18,82	-	-

Tablo 4.7 SM serisi toplayıcılarla yapılan flotasyonda tenör ve verim değişimi sonuçları

SM Serisi Flotasyonu	Ürün	Yüzen Ürün (%)	Cr ₂ O ₃ (%)	R Cr ₂ O ₃ (%)	R başlangıç
Orijinal	Kons.	46.15	17.70	64.02	64.02
	Besleme	-	12,76	-	-
Şlam Atılmış	Kons.	41.43	18.36	56.93	51.01
	Besleme	-	13,36	-	-
Asit liğine tabi tutulmuş	Kons.	37.57	34.30	68.48	65.88
	Besleme	-	18,82	-	-



Şekil 4.4 Amin ve SM serisi toplayıcıların original, şlam atılmış ve liç yapılmış numunelerde verim ve tenör üzerine etkisi

Tablo 4.6, 4.7 ve Şekil 4.4'ten görüldüğü gibi, şlam atma tenör ve verimde çok küçük bir değişmeye yol açmıştır. Burada her iki flotasyon için de orijinal numuneye göre şlamı atılmış numunede verim düşüşü gözlenmiştir. Asit liçi ise yine her iki toplayıcı ile de hem tenörü ve hem de verimi önemli ölçüde iyileştirmiştir. Bu sonuç, liçin gerekli olduğunu göstermektedir. Toplayıcıların karşılaştırması yapıldığında ise, SM-15 + SM-35 ile amine göre tenör ve verim değerlerinin her ikisinde de daha iyi sonuç alındığı görülmektedir.

4.2. Sistematik Deneyler

Daha önce de belirtildiği gibi, deney ürünleri XRF analizlerine tabi tutulmuştur. İstatistiksel analize konu olan yanıt değişkenlerinin sonuçları ise, deney koşulları ile birlikte Tablo 4.8 'de verilmiştir. Deney sonuçlarından görüldüğü gibi 9. Deneyde verilen koşullar, optimum olarak öne çıkmış ve bu koşullarda satılabilir nitelikte; %43,30 Cr₂O₃ tenörlü, %88,62 verim ile numunenin ağırlıkça %38,68'i kadar bir konsantre elde edilmiştir.

Tablo 4.8 Deney koşulları ve yanıt değişkenlerinin değerleri

Std	Run	A: pH	B: Na ₂ SiO ₃ (g/t)	C: Top. Mik. (g/t)	Konsantre (%)	Cr ₂ O ₃ (%)	R Cr ₂ O ₃ (%)
1	5	9,5	400	750	36,31	40,42	77,92
2	12	11,5	400	750	24,51	23,79	30,93
3	18	9,5	1200	750	34,46	39,93	73,09
4	10	11,5	1200	750	23,13	24,08	29,59
5	20	9,5	400	1250	47,12	35,73	89,41
6	11	11,5	400	1250	34,14	24,66	44,70
7	6	8,81821	1200	1250	46,97	35,71	89,07
8	9	12,1818	1200	1250	34,22	24,75	44,94
9	4	10,5	800	1000	38,68	43,30	88,62
10	3	10,5	800	1000	10,23	24,07	30,60
11	14	10,5	127,283	1000	41,90	32,12	71,40
12	8	10,5	1472,72	1000	42,77	30,42	69,07
13	17	10,5	800	579,552	31,11	31,85	52,62
14	2	10,5	800	1420,45	49,71	29,28	77,30
15	13	10,5	800	1000	41,57	32,77	72,35
16	16	10,5	800	1000	42,04	31,79	72,66
17	15	10,5	800	1000	38,85	31,69	65,38
18	19	10,5	800	1000	39,38	31,43	65,72
19	1	10,5	800	1000	40,42	31,25	67,03
20	7	10,5	800	1000	39,91	31,97	67,70

Yanıt değişkenine ait istatistiksel analiz sonuçları ve elde edilen model eşitlikleri, her bir yanıt değişkeni için ayrı ayrı verilmektedir.

4.2.1. Ağırlıkça verim için istatistiksel analiz sonuçları

Deneylerde elde edilen ağırlıkça verim sonuçları varyans analizine tabi tutulmuştur. Kullanılan yazılımın ilgili modülünde önerilen 2. Dereceden (quadratic) model üzerinden %95 güven aralığında etkisi istatistiksel açıdan anlamsız terimler çıkarılarak indirgenmiş ANOVA çizelgesi oluşturulmuştur. İndirgenmiş ANOVA çizelgesi, elde edilen model eşitliğinin R^2 ve PR^2 değerleri ile birlikte Tablo 4.9’da verilmektedir.

Tablo 4.9 Yüzen ürün ağırlıkça verime ait indirgenmiş ANOVA tablosu

Kaynak	p-Değeri	Anlamlılık
Model	<0,0001	Anlamlı
A-pH	<0,0001	
B- Na_2SiO_3	0,7910	
C-Top. Mik	<0,0001	
A^2	<0,0001	
Hata Terimi	0,1342	Anlamlı değil
R^2	0,9523	
PR^2	0,8736	

Elde edilen model eşitlikleri kodlu değerler için Denklem 4.1 ve gerçek değerler için Denklem 4.2 da verilmiştir.

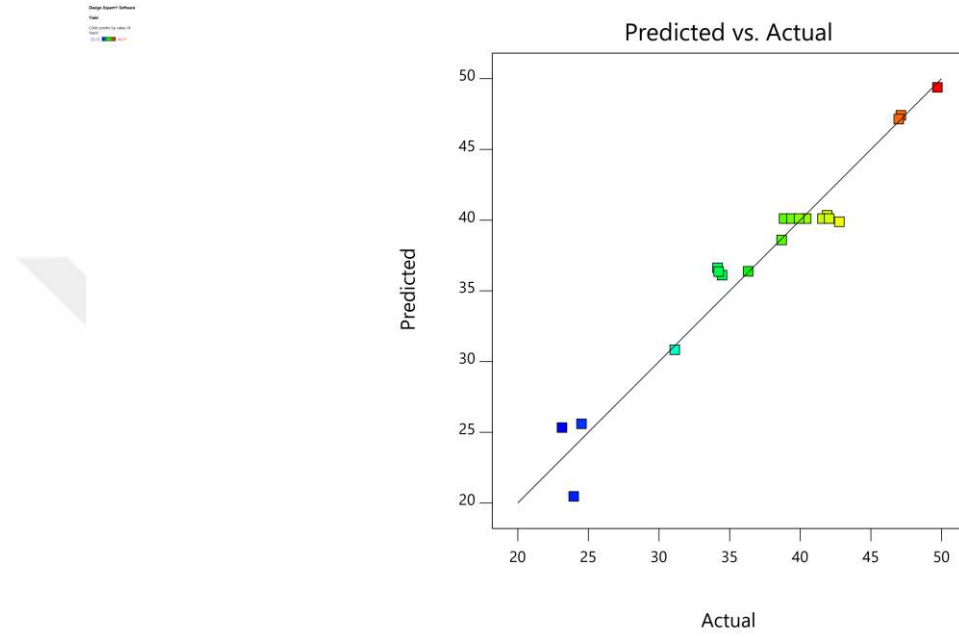
$$Y (kodlu) (\%) = 40,11 - 5,39 \cdot A - 0,1345 \cdot B + 5,52 \cdot C - 3,74 \cdot A^2 \quad (4.1)$$

$$\begin{aligned} Y (gerçek)(\%) \\ = -337,48146 + 73,16214 \cdot pH - 0,000336 \cdot Na_2SiO_3 \\ + 0,022061 \cdot Top. Mik. - 3,74060 \cdot pH^2 \end{aligned} \quad (4.2)$$

Önerilen model, p değeri 0,05’ten küçük (0,0001’den küçük); hata terimi de 0,05’ten büyük (0,1342) olduğu için anlamlıdır. Modelin R^2 ve PR^2 değerleri sırasıyla 0,9523 ve 0,8736’dır. Şekil 4.5’te, deneysel sonuçlar ile tahmini sonuçlar arasındaki

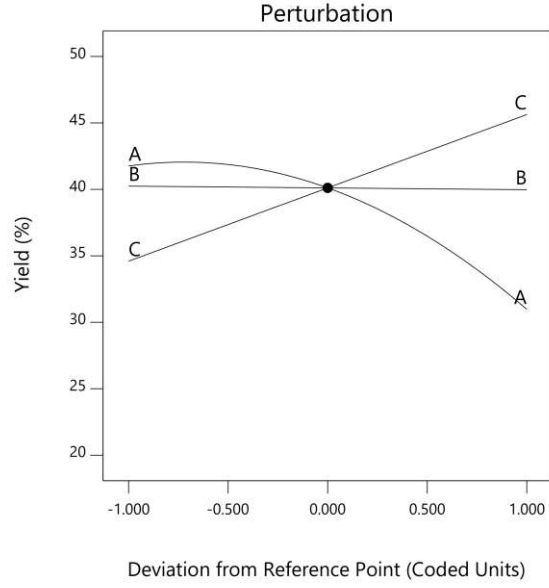
ilişkiyi gösteren grafik verilmektedir. Şekilden görüldüğü gibi, modelden tahmin edilen ağırlıkça verim değerleri, deneysel sonuçlarını %95 oranında temsil etmektedir. Bu da modelin gücünü göstermektedir.

Deneysel sonuç-modelden yapılan tahmin değerlerinin uyumunu gösteren grafik Şekil 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.5 Ağırlıkça verim için deneysel sonuç-modelden tahmin değerlerinin uyumu

Etkisi incelenen parametrelerin ana etkileri de grafiksel olarak Şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.6 Etkisi incelenen parametrelerin ağırlıkça verime etkisi

Şekil 4.6'dan görüldüğü gibi, çalışılan aralıkta Na_2SiO_3 (B) yüzen ürün miktarı üzerinde etkili olmamış, pH'daki artış ise bu miktarı parabolik olarak düşürmüştür. Toplayıcı miktarındaki artış, yüzen ürün miktarında en etkili parametre olmuş ve çalışılan aralıkta bu miktarı doğrusal olarak artırmıştır.

4.2.2. Konsantre tenörü için istatistiksel analiz sonuçları

Deneylerde elde edilen konsantrelerin tenörleri Varyans analizine tabi tutulmuştur. Kullanılan yazılımın ilgili modülünde önerilen 2. Dereceden (quadratic) model üzerinden %95 güven aralığında etkisi istatistiksel açıdan anlamsız terimler çıkarılarak indirgenmiş ANOVA çizelgesi oluşturulmuştur. İndirgenmiş ANOVA çizelgesi, elde edilen model eşitliğinin R^2 ve PR^2 değerleri ile birlikte Tablo 4.10'da verilmektedir.

Tablo 4.10 Konsantre tenörüne ait indirgenmiş ANOVA tablosu

Kaynak	p-Değeri	Anlamlılık
Model	<0,0001	Anlamlı
A-pH	<0,0001	
B- Na_2SiO_3	0,3670	

C-Top. Mik	0,0029	
AC	0,0009	
A²	0,0319	
C²	0,0287	
Hata Terimi	0,0846	Anlamlı değil
R²	0,9837	
PR²	0,9398	

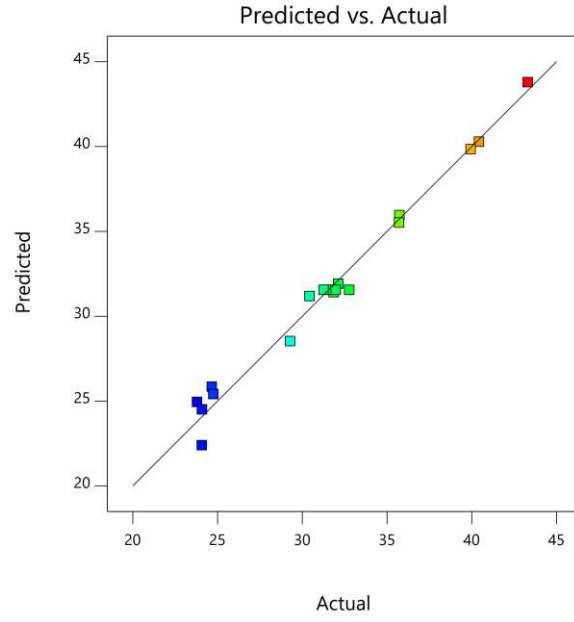
Elde edilen model eşitlikleri kodlu değerler için Denklem 4.3 ve gerçek değerler için Denklem 4.4'te verilmiştir.

$$\begin{aligned}
 Cr_2O_3 \text{ (kodlu)}(\%) \\
 &= 31,56 - 6,36 \cdot A - 0,2189 \cdot B - 0,8561 \cdot C + 1,31 \cdot AC \\
 &+ 0,5452 \cdot A^2 - 0,5578 \cdot C^2
 \end{aligned} \tag{4.3}$$

$$\begin{aligned}
 Cr_2O_3 \text{ (gerçek)}(\%) \\
 &= 208,25 - 23,035 \cdot pH - 0,00055 \cdot Na_2SiO_3 \\
 &- 0,0404 \cdot Top.Mik. + 0,0052 \cdot pH \cdot Top.Mik. + 0,5452 \cdot pH^2 \\
 &- 8,9255 \cdot 10^{-6} \cdot Top.Mik.^2
 \end{aligned} \tag{4.4}$$

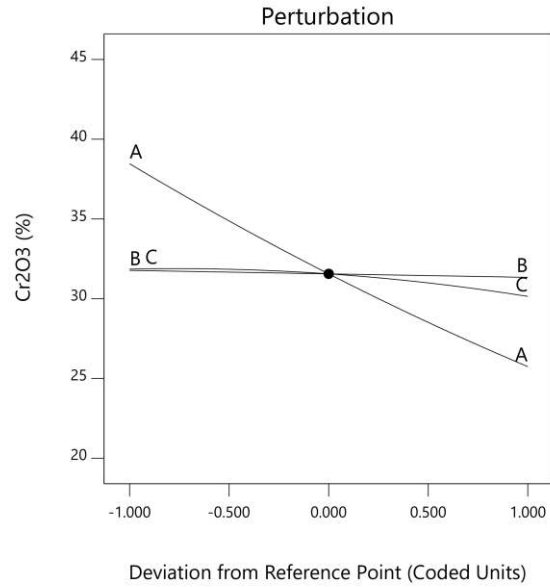
Önerilen model, p değeri 0,05'ten küçük (0,0001'den küçük); hata terimi de 0,05'ten büyük (0,0846) olduğu için anlamlıdır. Modelin R² ve PR² değerleri sırasıyla 0,9837 ve 0,9398'dir. Şekil 4.7'de, deneysel sonuçlar ile tahmini sonuçlar arasındaki ilişkiyi gösteren grafik verilmektedir. Şekilden görüldüğü gibi, modelden tahmin edilen konsantre tenörü değerleri, deneysel sonuçlarını %98 oranında temsil etmektedir. Bu da modelin gücünü göstermektedir. Etkisi incelenen parametrelerin ana etkileri de grafiksel olarak Şekil 4.8'te verilmiştir.

Design Expert Software
Version 11.0.10
Copyright © 2011 Statsoft, Inc.
All rights reserved.



Şekil 4.7 Tenör için deneysel sonuç-modelden tahmin değerlerinin uyumu

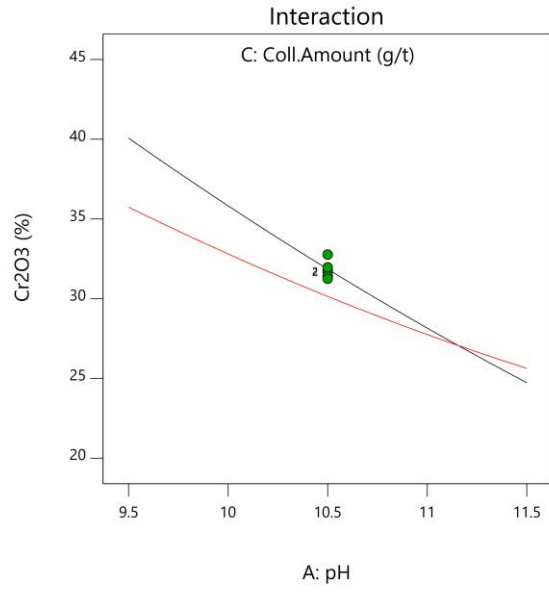
Design Expert Software
Version 11.0.10
Copyright © 2011 Statsoft, Inc.
All rights reserved.



Şekil 4.8 Etkisi incelenen parametrelerin tenöre etkisi

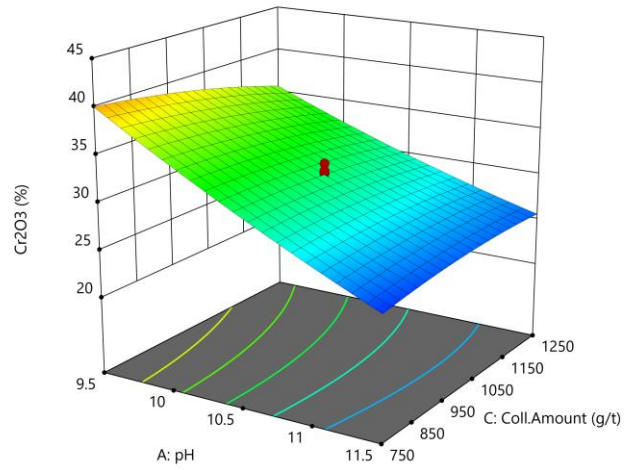
Şekil 4.8’den görüldüğü gibi, çalışılan aralıkta Na_2SiO_3 konsantre tenörü üzerinde etkili olmamış, diğer iki parametre olan pH ve toplayıcı miktarındaki artış ise tenörü düşürmüştür. Ayrıca, varyans analizine göre etkisi anlamlı olan pH-Toplayıcı miktarı etkileşimine ait grafikler de Şekil 4.9’de iki ve 4.10’da üç boyutlu olarak verilmiştir.

Design-Expert® Software
 Version 12.0.0.0
 © 2015 Statsoft
 All rights reserved.
 Design-Expert® is a registered trademark of Statsoft, Inc.
 All other trademarks are the property of their respective owners.



Şekil 4.9 Tenör üzerinde pH ve toplayıcı miktarı etkileşimine ait 2 boyutlu etkileşim grafiği

Design-Expert® Software
 Version 12.0.0.0
 © 2015 Statsoft
 All rights reserved.
 Design-Expert® is a registered trademark of Statsoft, Inc.
 All other trademarks are the property of their respective owners.



Şekil 4.10 Tenör üzerinde pH ve toplayıcı miktarı etkileşimine ait 3 boyutlu etkileşim grafiği

Şekil 4.9 ve 4.10 incelendiğinde; pH'daki artışın tenörü düşürdüğü görülmektedir. Ancak toplayıcının düşük olduğu durumda tenördeki düşme hızı yüksek toplayıcı kullanıldığı duruma göre daha fazladır.

4.2.3. Konsantre verimi için istatistiksel analiz sonuçları

Deneylerde elde edilen ağırlıkça verim sonuçları Varyans analizine tabi tutulmuştur. Kullanılan yazılımın ilgili modülünde önerilen 2. Dereceden (quadratic) model üzerinden %95 güven aralığında etkisi istatistiksel açıdan anlamsız terimler çıkarılarak indirgenmiş ANOVA çizelgesi oluşturulmuştur. İndirgenmiş ANOVA çizelgesi, elde edilen model eşitliğinin R^2 ve PR^2 değerleri ile birlikte Tablo 4.11'de verilmektedir.

Tablo 4.11 Konsantre verimine ait indirgenmiş ANOVA tablosu

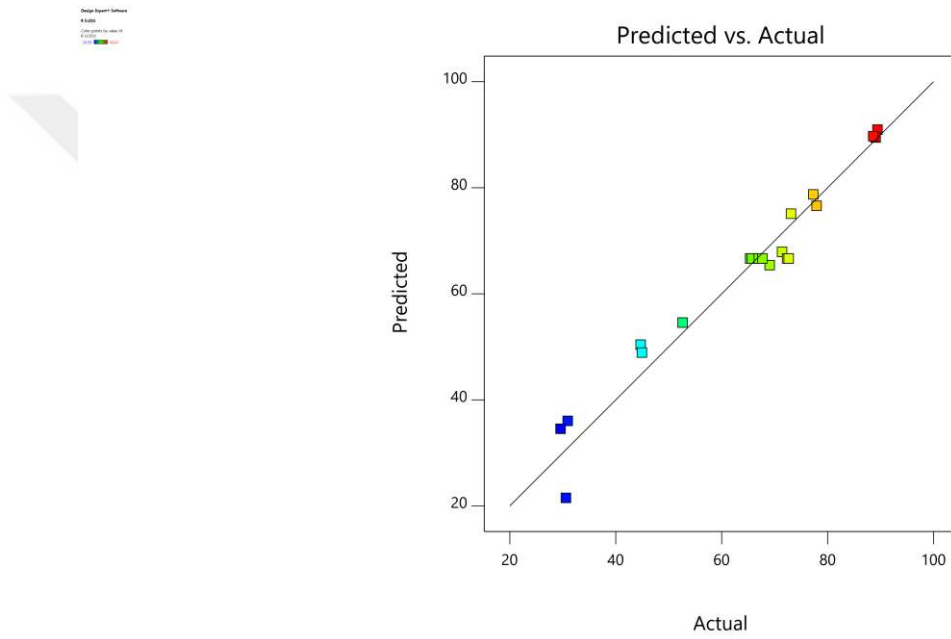
Kaynak	p-Değeri	Anlamlılık
Model	<0,0001	Anlamlı
A-pH	<0,0001	
B-Na ₂ SiO ₃	0,5434	
C-Top. Mik	<0,0001	
A ²	0,0042	
Hata Terimi	0,1835	Anlamlı değil
R ²	0,9569	
PR ²	0,8821	

Elde edilen model eşitlikleri kodlu değerler için Denklem 4.5 ve gerçek değerler için Denklem 4.6'da verilmiştir.

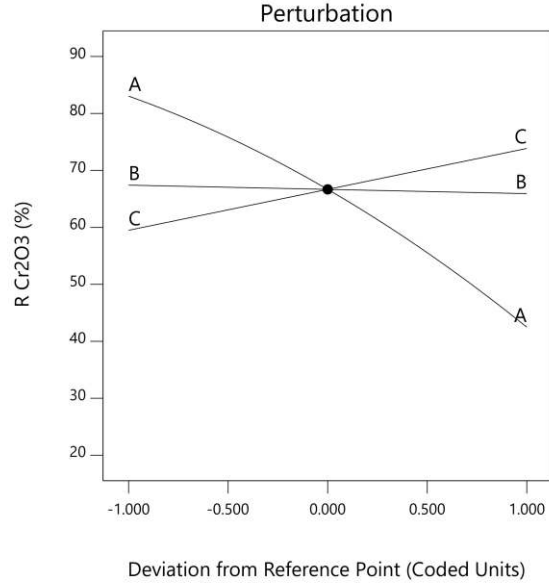
$$R \text{ Cr}_2\text{O}_3 \text{ (kodlu)}(\%) = 66,67 - 20,28 \cdot A - 0,7460 \cdot B + 7,18 \cdot C - 3,90 \cdot A^2 \quad (4.5)$$

$$\begin{aligned} R \text{ Cr}_2\text{O}_3 \text{ (gerçek)}(\%) \\ = -177,80645 + 61,65433 \cdot pH - 0,001865 \cdot Na_2SiO_3 \\ + 0,028732 \cdot Top. Mik. - 3,90145 \cdot pH^2 \end{aligned} \quad (4.6)$$

Önerilen model, p değeri 0,05'ten küçük (0,0001'den küçük); hata terimi de 0,05'den büyük (0,1835) olduğu için anlamlıdır. Modelin R^2 ve PR^2 değerleri sırasıyla 0,9569 ve 0,8821'dir. Şekil 4.11'de, deneysel sonuçlar ile tahmini sonuçlar arasındaki ilişkiyi gösteren grafik verilmektedir. Şekilden görüldüğü gibi, modelden tahmin edilen konsantrasyon verimi değerleri, deneysel sonuçlarını %95 oranında temsil etmektedir. Bu da modelin gücünü göstermektedir. Etkisi incelenen parametrelerin ana etkileri de grafiksel olarak Şekil 4.12'da verilmiştir.



Şekil 4.11 Konsantrasyon verimi için tahmin edilen ve gerçek değerler grafiği



Şekil 4.12 pH, Sodyum silikat ve toplayıcı miktarının konsantre verimine karşı etkileri grafiği

Şekil 4.12’den görüldüğü gibi, çalışılan aralıkta Na_2SiO_3 konsantre verimi üzerinde etkili olmamış, pH’daki artış ise bu miktarı parabolik olarak düşürmüştür. Toplayıcı miktarındaki artış, konsantre verimini artırmış ve çalışılan aralıkta bu artış doğrusal olmuştur.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Denizli-Tavas Kromit tesisine ait atık sahasında %8,76 Cr (%12,76 Cr_2O_3) içeren atığın değerlendirilmesiyle geniş bir alana yayılmış atıkların çevreye olan olumsuz etkileri önlenebileceği gibi ülke ekonomisine de önemli katkı sağlanacaktır. Bu kapsamda yapılan çalışmada atıklardan kromitin geri kazanılması araştırılmıştır.

Çalışmada öncelikle tane serbestleşme analizi yapılmış ve atıklardaki kromitin bağlı tanelerden oluştuğu ve yeterli serbestleşme için -0,106 mm’ye kadar öğütülmesi gerektiği tespit edilmiştir. Bu boyutta flotasyon, seçimlilik açısından en etkili yöntemlerden birisi olduğu için zenginleştirme yöntemi olarak seçilmiştir.

Yapılan ön çalışmalarda anyonik toplayıcıların seçimlilik ve verim açısından daha iyi sonuç verdiği, ancak içerdiği karbonatlı mineraller nedeniyle yeterli seçimlilik sağlanamadığı belirlenmiştir. Bu nedenle şlam uzaklaştırma ve asit liçi ön çalışmaları

yapılarak anlamlı bir seçimlilik ve satılabilir bir konsantre ($\geq$ %42 Cr_2O_3 içerikli) elde edilebilmesi amaçlanmıştır. Asit liçinden sonra flotasyonla seçimliliğin sağlanabileceği görülmüştür.

Asit liçi; numuneler %10'luk asit solüsyonunda numunelerin 1 gece bekletilmesi ve 5 kez şebeke suyu ile yıkanması ile gerçekleştirilmiştir. Bu işlem sonucunda; %12,76 Cr_2O_3 tenörlü numuneden %96,21 verim ile %18,82 Cr_2O_3 tenörlü numune elde edilmiştir.

Flotasyon çalışmalarında; deneylerin planlanması, sonuçların değerlendirilmesi ve model denklemlerinin oluşturulmasında istatistiksel tasarım yöntemlerinden birisi olan “Merkezi Bileşik Tasarım (Central Composite Design, CCD)” uygulanmıştır. Varyans analizleri ve model denklemlerinin oluşturulmasında Design Expert 11 versiyonundan yararlanılmıştır. Flotasyon çalışmalarında; katı oranı, pH ve toplayıcı miktarı, değişken parametreler olarak seçilirken, seviyeleri ise literatür ve ön flotasyon çalışmalarına göre belirlenmiştir. Yanıt değişkenleri ise ağırlıkça verim, Cr_2O_3 tenörü ve Cr_2O_3 verimi olarak belirlenmiştir.

Liç ve flotasyon işlemleri sonunda; optimum koşullar: toplayıcı 1:1 oranı ile toplam 1000 g/t SM 15 ve SM 35 karışımı, bastırıcı 800 g/t Na_2SiO_3 ve pH 10,5 olarak belirlenmiş ve bu koşullarda numunenin %38,68'i (ağırlıkça verim) %43,30 tenörlü ve %88,62 Cr_2O_3 verimi ile bir kromit konsantresi elde edilmiştir.

Sonuç olarak, Denizli-Tavas Kromit tesisi atıklarından kromitin geri kazanımı; tesisin atık barajlarındaki toplam atık miktarı, bölgedeki rezerv miktarından şu anki zenginleştirme sonuçları ile üretilecek toplam atığın miktarı, atık bertarafının işletmeye olan maliyeti ve atığın çevreye olan olumsuz etkileri ile birlikte değerlendirilmelidir. Yapılacak hesaplamalara göre; liç ve flotasyon süreçlerinin ilk yatırım ve işletme maliyetleri ile birlikte kazanılacak konsantrenin değeri başa baş çıksa bile; atıklardan kromit kazanılması tesisin kurulması önerilmektedir.

KAYNAKÇA

- (2021, Mayıs 9). Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü (MTA): https://www.mta.gov.tr/v3.0/sayfalar/hizmetler/images/b_h/krom.jpg adresinden alındı
- Alesse, V., & vd. (1997). Acidic medium flotation separation of chromite from olivine and serpentine. *Mining, Metallurgy & Exploration*, 26–35.
- Alvarez-Silva, M., & Wiese, J. (2014). An investigation into the role of froth height and depressant dosage in the recovery of chromite in the flotation of UG2 ore using a laboratory column. *Minerals Engineering*, 125-131.
- Aratoğlu, M. (2017). BiLFER ESKİKÖY KROM KONSANTRE TESİSİ. *Hacettepe Üniversitesi Lisansüstü Maden Mühendisliği Anabilim Dalı YÜKSEK LİSANS TEZİ*. Ankara.
- Atalay, U., & Özbayoğlu, G. (1992). Beneficiation and Agglomeration of Chromite—Its Application in Turkey. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* 9, 185-194.
- Atasoy, A. (2001). *Mineral Processing and Reduction of Turkish Chromite Ore*. Manchester: University of Manchester Institute of Science and Technology.
- Atiq, S. (2005). Beneficiation Studies on the Low-Grade Chromite of Muslim Bagh, Balochistan, Pakistan. *Pakistan Journal of Scientific and Industrial Research*, 86-89.
- Bilgin, O. (2021). Investigation of the cleanability of asphaltite by flotation. *Chemical Physics Letters*.
- Çiçek, T., & Cöcen, I. (2002). Applicability of Mozley multigravity separator (MGS) to fine chromite tailings of Turkish chromite concentrating plants. *Minerals Engineering*, 91-93.
- Deniz, V. (1992). Burdur –Yeşilova Yöresi Kromitlerinin Zenginleştirilmesi. *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 94.

- Deniz, V. (2020). Application of multiple linear regression (MLR) analysis for concentration of chromite tailings by the flotation. *Physicochemical Problems of Mineral Processing* , 579-589.
- Devlet Planlama Teşkilatı. (2007). Dokuzuncu Kalkınma Planı (2007-2013) Özel İhtisas Komisyonu Raporları. Ankara, Türkiye: Devlet Planlama Teşkilatı.
- Feng, D., & Aldrich, C. (2003). Recovery of chromite fines from wastewater streams by column flotation. *Hydrometallurgy*, 319-325.
- Gallios, G. (2007). Flotation of chromite and serpentine. *Separation and Purification Technology*, 232-237.
- Gallios, G., & Deliyanni, E. (2007). Flotation of chromite and serpentine. *Separation and Purification Technology*, 232-237.
- Gence, N. (1985). Elazığ-Kafdağı kromitlerinin zenginleştirilmesi. *Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*. Eskişehir.
- Gokarn, P. R. (2003). Sustainable Development Through Beneficiation of Low Grade Chromite Ores.
- Güney, A. (1991). A new flowsheet for processing chromite fines by column flotation and the collector adsorption mechanism. *Minerals Engineering*, 1041-1049.
- Güney, A., & Önal, G. (2001). New aspect of chromite gravity tailings re-processing. *Minerals Engineering*, 1527-1530.
- Güney, A., & Önal, G. (2017). Application of a new beneficiation method to ultrafine-size chromite. *Mineral Processing on the Verge of the 21st Century*. içinde
- Güraslan, A. K. (2019). Bursa/orhaneli kromit zenginleştirme tesisi artıklarından satılabilir konsantre üretilmesi. Isparta: Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Güraslan, A. K. (2019). Bursa/Orhaneli kromit zenginleştirme tesisi artıklarından satılabilir konsantre üretilmesi. *YÜKSEK LİSANS TEZİ*. ISPARTA: SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ.

- Guven, O. (2020). Effect of particle shape properties on selective separation of chromite from serpentine by flotation. *Physicochemical Problems of Mineral Processing* , 818-828.
- Kadagala, M. R., & vd. (2021). A review on flotation of coal using mixed reagent systems. *Minerals Engineering*.
- Kıdıman, F. B. (2009). Düşük Tenörlü Krom Cevherlerinin Zenginleştirilmesinin Araştırılması. *Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 4.
- King, H. M. (2021, Mayıs 9). *Chromite An ore of chromium, the metal used in stainless steel, nichrome, and chrome plating*. Geology.com Geoscience News and Information: <https://geology.com/minerals/chromite.shtml> adresinden alındı
- Kleynhans, E. (2012). Unique challenges of clay binders in a pelletised chromite pre-reduction process. *Minerals Engineering*, 55-62.
- Kohad, V. (1998). Flotation of Sulphide Ores - HZL Experience. *Proceedings of froth flotation: recent trends Indian ins min eng, Jameshedpur*, 18-41.
- Köleli, N., & Demir, A. (2016). Chromite. *Environmental Materials and Waste* (s. 245-263). içinde
- Kromit*. (2020, 12 16). Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Yer Bilimleri ve Doğa Tarihi Müzesi: <https://ybm.comu.edu.tr/?product=kromit-3> adresinden alındı
- Mineral Commodity Summaries*. (2021, January). USGS (National Mineral Information Center): <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2021/mcs2021-chromium.pdf> adresinden alındı
- MTA. (2020). *Maden Tetkik Ve Arama Genel Müdürlüğü*. <https://www.mta.gov.tr/v3.0/metalik-madenler/krom> adresinden alındı
- Murthy, Y. R. (2011). Chrome ore beneficiation challenges & opportunities – A review. *Minerals Engineering*, 375-380.
- Papp, J. F. (2007). *A National Mineral Commodity Perspective, Report*. USGS Numbered Series: <https://pubs.usgs.gov/of/2007/1167/ofr2007-1167.pdf> adresinden alındı

- Rao, S. R., & Finch, J. A. (2003). Base metal oxide flotation using long chain xanthates. *International Journal of Mineral Processing*, 251-258.
- Resource Recovery and Pollution Prevention. (2016). N. Koleli, & A. Demir içinde, *Environmental Materials and Waste* (s. 245-263). Mersin: Academic Press.
- Sagheer, M. (1966). Flotation Characteristics of Chromite and Serpentine,. *SME Transactions*, 60-67.
- Seifelnassr, A. A. (2011). Flotation behavior of sudanese chromite ores. *Journal of Engineering Sciences, Assiut University*, 649-661.
- Souza, R. F. (2012). Effect of chemical composition on the ζ -potential of chromite. *Minerals Engineering*, 65-74.
- Sperling, M. (2005). CHROMIUM. *Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition)*, 113-126.
- Tripathy, S. K., & vd. (2016). Processing of Ferruginous Chromite Ore by Dry High-Intensity Magnetic Separation. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 1547-7401.
- Turgut, B. (1995). Düşük tenörlü karaburhan kromitlerinin zenginleştirilebilirliğinin araştırılması. Eskişehir: Eskişehir Osmangazi Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Ustaoglu, E. (2006). Optimization of conditions in sulfuric acid leaching of Turkish chromite concentrates. Ankara, Ankara, Türkiye: THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES OF MIDDLE EAST TECHNICAL UNIVERSITY.
- Wang, T., & vd. (2007). A new method for the treatment of chromite ore processing residues. *Journal of Hazardous Materials*, 440-444.
- Yalçın, S. (2003). Modelling Chromium Leaching From Chromite Ore Processing Waste. Turkey: THE MIDDLE EAST TECHNICAL UNIVERSITY.
- (2019). *Yıldırım Şirketler Grubu Faaliyet Raporu*. YILDIRIM ŞİRKETLER GRUBU.

Yürekli, A. (2019). Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kılavuzu. *Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü*, 1-12.

