

# BİLİMSEL MADENCİLİK DERGİSİ SCIENTIFIC MINING JOURNAL

ISSN 2564-7024

e-ISSN 2587-2613

Cilt / Vol: 60

Sayı / No: 3

Eylül / September

TMMOB Maden Mühendisleri Odası Yayını / The Publication of the Chamber of Mining Engineers of Turkey

2021

Eren Kömürlü

*Original Research / Orijinal Araştırma*

## **Improving performances of friction rock bolts by using new spring plates**

*Yeni yaylı plaka kullanımı ile sürtünmeli kaya saplamaları performanslarının iyileştirilmesi*

Ogün Ozan Varol  
Mustafa Ayhan  
Mutluhan Akın

*Original Research / Orijinal Araştırma*

## **Kaya kütle makaslama dayanımının geri analiz yöntemi ile belirlenmesi: Bir vaka analizi**

*Determination of Rock Mass Shear Strength Through Back Analysis Method: A Case Study*

Oktay Bayat  
Zehra Çetinkaya  
Mahmut Altınır

*Original Research / Orijinal Araştırma*

## **Düşük tenörlü barit cevherinin (Kozan/Adana) zenginleştirilmesinin araştırılması**

*Investigation of processing of low-grade barite ores (Kozan/Adana)*

Kemal Şahbudak

*Original Research / Orijinal Araştırma*

## **Alkali aktive edilmiş uçucu külün sinterlenmesi, karakterizasyonu ve fiziksel özelliklerinin incelenmesi**

*Investigation of sintering, characterization and physical characteristics of alkali activated fly ash*

Akad Büke  
Birgül Benli

*Literature Review / Tarama Makalesi*

## **İkincil bir kaynak olarak kömür uçucu külünden değerli metallerin ve nadir toprak elementlerinin geri kazanımı üzerine literatür çalışması**

*Review of recovery of valuable metals and rare earth elements from coal fly ash as a secondary resource*

M. Tayhan Serdengeçti  
Bekir Başkurt  
Kaan Özçelik  
Hüseyin Baştürkcü

*Technical Note / Teknik Not*

## **An investigation on characterization and flotation behavior of a transitional ore containing galena and Pb Oxide minerals**

*Galen ve Pb oksit mineralleri içeren geçiş zonu cevherinin karakterizasyonu ve flotasyon davranışının incelenmesi*



**TMMOB MADEN MÜHENDİSLERİ ODASI  
UCTEA CHAMBER OF MINING ENGINEERS**

**BİLİMSEL MADENCİLİK DERGİSİ**  
**Scientific Mining Journal**

Cilt / Vol: 60, Sayı / No: 3, Eylül / September, 2021

TMMOB Maden Mühendisleri Odası'nın hakemli dergisidir.  
*A peer-reviewed quarterly journal of the Chamber of Mining Engineers of Turkey*

**Baş Editor / Editor-in-Chief**

Dr. Nejat Tamzok, Türkiye Kömür İşletmeleri / *Turkish Coal Enterprises*

**Editörler / Editors**

Dr. Bülent Toka, Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü / *General Directorate of Mineral Research and Exploration*

Dr. İlkay Bengü Can, Hacettepe Üniversitesi / *Hacettepe University*

Dr. Ümit Özer, İstanbul Üniversitesi - Cerrahpaşa / *Istanbul University - Cerrahpaşa*

Dr. Mehtap Gülsün Kılıç, Nadir Toprak Elementleri Araştırma Enstitüsü / *Rare Earth Elements Research Institute*

**Editör Yardımcıları / Editor Assistants**

Dr. Emre Yılmazkaya, Hacettepe Üniversitesi / *Hacettepe University*

Dr. Ece Kundak, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi / *Eskişehir Osmangazi University*

Ercan Polat, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi / *Muğla Sıtkı Koçman University*

**Dizgi-Tasarım Editörü / Layout-Design Editör**

Sena Naz Gökdemir / *Demir Export*

## AMAÇ VE KAPSAM

Bilimsel Madencilik Dergisi TMMOB Maden Mühendisleri Odası'nın açık erişimli elektronik ortamda ve basılı olarak yayımlanan süreli bilimsel yayınıdır. Dergi 1960 yılından itibaren yayımlanmaktadır. Derginin ismi 2016 yılı Haziran sayısına kadar "Madencilik" şeklindeyken, benzer isimli popüler dergilerle karıştırılabilmesi nedeniyle 2016 yılı Eylül sayısından itibaren "Bilimsel Madencilik Dergisi" olarak değiştirilmiş ve o tarihe kadar 0024-9416 olan ISSN numarası da 2564-7024 olarak güncellenmiştir.

Yılda 4 kez (Mart-Haziran-Eylül-Aralık) yayımlanan Bilimsel Madencilik Dergisi (ISSN: 2564-7024), maden mühendisliği ve mineral endüstrisi alanında ulusal ve uluslararası düzeyde yapılan, bilimsel normlara ve yayın etiğine uygun, özgün bilimsel çalışmaları bilim insanlarına, maden mühendislerine ve kamuoyuna duyurmayı ve bu yolla bilimsel bilgiyi toplumla paylaşmayı amaçlamaktadır. Derginin yayın dili Türkçe ve İngilizce'dir.

Dergi, maden mühendisliği alanında özgün bir araştırmayı bulgu ve sonuçları ile yansıtan kuramsal, deneysel ve uygulamalı araştırma makalelerine; yeterli sayıda bilimsel makaleyi tarayıp konuyu bugünkü bilgi ve teknoloji düzeyinde özetleyen, değerlendirme yapan ve bu bulguları karşılaştırarak yorumlayan tarama makalelerine; özgün bir yöntem veya tekniği tarif eden kısa makale olarak tanımlanabilecek teknik notlara; ve gerçek ya da kuramsal bir mesleki uygulamayı temel alan, sistematik veri toplama ve veri analizi içeren vaka çalışmalarına yer vermektedir.

Dergide, yenilenemeyen maden kaynakların sürdürülebilir madencilik ilkeleri doğrultusunda insanlığın hizmetine sunulması için gereken mevcut bilginin geliştirilmesini sağlayacak konularda eserlere öncelik verilmektedir. Bu kapsamda; maden arama, maden yatağı modelleme, topoğrafya, maden ekonomisi, jeostatistik, kaya mekaniği ve jeoteknik, kazılabilirlik etüdü, yer altı ve açık maden işletme, maden tasarımı, madenlerde ve tünellerde tahkimat sistemleri, delme-patlatma tasarımı, madenlerde üretim planlaması ve optimizasyon, madenlerde iş sağlığı ve güvenliği yönetimi, maden havalandırma, yeraltı kömür madenlerinde metan gazı emisyonu ve metan drenajı, cevher hazırlama ve zenginleştirme, proses mineralojisi, analitik teknikler, öğütme, sınıflandırma ve ayırma, flotasyon/flokülasyon, katı/sıvı ayırımı, fiziksel zenginleştirme yöntemleri, hidro ve biyometalürji, üretim metalürjisi, modelleme ve simülasyon, enstrümantasyon ve proses kontrol, geri dönüşüm ve atıkların işlenmesi, maden hukuku, madenlerde çevre sağlığı ve yönetimi, madenlerde nakliyat, makina ve ekipman seçimi ve planlaması, kömür gazlaştırma, mermer teknolojisi, endüstriyel hammaddeler, uzay madenciliği, denizaltı madenciliği ve mekanizasyon ile ilgili konular dergi içeriğinde yer almaktadır.

Gönderilen yazılar editörler kurulu ve konusunda uzman hakemler tarafından bağımsız ve akademik yayıncılıkta en iyi uygulamalarla uyumlu şekilde değerlendirilmekte olup, değerlendirme süreci sonunda yayınlanması uygun görülen yazıların yayın hakları yazarlar tarafından telif sözleşmesi ile TMMOB Maden Mühendisleri Odası'na devredilir.

## AIMS AND SCOPE

*Scientific Mining Journal, which is published in open access electronic environment and in printed, is a periodical scientific journal of Union of Chambers of Turkish Engineers and Architects Chamber of Mining Engineers. The name of the journal was "Mining" until June 2016 and it has been changed to "Scientific Mining Journal" since September 2016 because it can be confused with popular journals with similar names and the ISSN number has been updated from 0024-9416 to 2564-7024.*

*Scientific Mining Journal, published four times a year (March-June-September-December), aims to disseminate original scientific studies which are conducted according to the scientific norms and publication ethics at national and international scale, to scientists, mining engineers, the public; and thus to share scientific knowledge with society. The journal is in both Turkish and English.*

*The journal covers theoretical, experimental, and applied research articles, which reflects the findings and results of an original research in the field of mining engineering; review articles, which assess, evaluates, and interprets the findings of a comprehensive review of sufficient number of scientific articles and summarize them at present information and technology level; technical notes, which may be defined as a short article that describes a novel methodology or technique; a case studies, which are based on the theoretical or real professional practice and involves systematic data collection and analysis.*

*The journal gives priority to works that will enable the advancement of current available information necessary to serve humanity with nonrenewable mineral resources with the perspective of sustainable mining principles. In this context, mine exploration, mineral resource modeling, surveying, mine economics and feasibility, geostatistics, rock mechanics and geotechnics, diggability studies, underground and surface mining, mine design, support design in underground mines and tunnels, rock penetration and rock fragmentation, mine production planning and pit optimization, mine health and safety management, mine ventilation, methane emission and drainage in underground coal mines, mineral processing and beneficiation, process mineralogy, analytical techniques, mineral comminution, mineral classification and separation, flotation/flocculation, solid/liquid separation, physical enrichment methods, hydro and biometallurgy, production metallurgy, modeling and simulation, instrumentation and process control, recycling and waste processing, mining law, environmental health and management, transportation, machinery and equipment selection and planning, coal gasification, marble technology, industrial minerals, space mining, submarine mining and mechanization are included in the journal content.*

*Submitted manuscripts are evaluated by the editorial board and expert referees independently in accordance with the best practices in academic publishing. The publishing rights of the manuscripts, approved for publication at the end of the evaluation process, are transferred to the Chamber of Mining Engineers by the authors.*

## **BİLİMSEL MADENCİLİK DERGİSİ**

### ***Scientific Mining Journal***

Bilimsel MADENCİLİK Dergisi makale dizin ve özlerinin yer aldığı veri tabanları:

*Scientific MINING Journal is indexed or abstracted in:*

SCOPUS

Google Scholar

ULAKBİM TR Dizin

GeoRef

OpenAIRE

Makale Yazım Kuralları, Yayın Danışma Kurulu, Hakem Değerlendirme Süreci ve Hakem Listelerine <http://www.mining.org.tr> adresinden erişilebilir.

*Author Instructions, Editorial Advisory Board, the Peer Review Process and Reviewer Lists can be accessed from <http://www.mining.org.tr>*

### **Etik Kurallar / *Publication Ethics***

Dergiye gönderilecek çalışmalarda, araştırma ve yayın etiğine uyulması tartışmasız bir ön koşul olarak kabul edilmektedir. Yayın Etik Kurallarına <http://www.mining.org.tr> adresinden erişilebilir.

*Complying with the research and publication ethics is considered an indisputable precondition to be published. Publication Ethics can be accessed from <http://www.mining.org.tr>*

**BİLİMSEL MADENCİLİK DERGİSİ**  
*Scientific Mining Journal*

---

TMMOB Maden Mühendisleri Odası adına sahibi /  
*Owner on behalf of the Chamber of Mining Engineers of Turkey: Ayhan Yüksel*

Sorumlu yazı işleri müdürü / *Responsible editing manager: Mehmet Erşat Akyazılı*

Yönetim yeri ve yazışma adresi / *Correspondence address:*  
Selanik Cad. No: 19/4 06650 Kızılay-Çankaya / ANKARA TURKEY

Tel: +90 312 425 10 80 / +90 312 418 36 57 • Fax: +90 312 417 52 90

e-mail: [smj@maden.org.tr](mailto:smj@maden.org.tr)  
web: <http://www.mining.org.tr>

Yayın türü / *Publication type: Yerel süreli yayın, 3 ayda bir yayımlanır / Local periodical, quarterly*

Tasarım / *Design: Gülendem Gültekin*

Baskı yeri / *Printed at: Ziraat Gurup Matbaacılık Ambalaj San. ve Tic. A.Ş.*

Baskı tarihi ve saati / *Printing date: 1.09.2021 at 09:00*

Basım adedi / *Number of printed copy: 1500*

# BİLİMSEL MADENCİLİK DERGİSİ SCIENTIFIC MINING JOURNAL

ISSN 2564-7024

e-ISSN 2587-2613

Cilt / Vol: 60

Sayı / No: 3

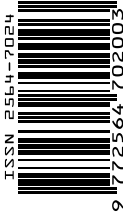
Eylül / September

TMMOB Maden Mühendisleri Odası Yayını / The Publication of the Chamber of Mining Engineers of Turkey

2021

## İÇİNDEKİLER / CONTENTS

- Eren Kömürlü **131** *Original Research / Orijinal Araştırma*  
**Improving performances of friction rock bolts by using new spring plates**  
*Yeni yaylı plaka kullanımı ile sürtünmeli kaya saplamaları performanslarının iyileştirilmesi*
- Ogün Ozan Varol **137** *Original Research / Orijinal Araştırma*  
Mustafa Ayhan  
Mutluhan Akın  
**Kaya kütle makaslama dayanımının geri analiz yöntemi ile belirlenmesi: Bir vaka analizi**  
*Determination of Rock Mass Shear Strength Through Back Analysis Method: A Case Study*
- Oktaç Bayat **147** *Original Research / Orijinal Araştırma*  
Zehra Çetinkaya  
Mahmut Altın  
**Düşük tenörlü barit cevherinin (Kozan/Adana) zenginleştirilmesinin araştırılması**  
*Investigation of processing of low-grade barite ores (Kozan/Adana)*
- Kemal Şahbudak **153** *Original Research / Orijinal Araştırma*  
**Alkali aktive edilmiş uçucu külün sinterlenmesi, karakterizasyonu ve fiziksel özelliklerinin incelenmesi**  
*Investigation of sintering, characterization and physical characteristics of alkali activated fly ash*
- Akad Büke **159** *Literature Review / Tarama Makalesi*  
Birgül Benli  
**İkincil bir kaynak olarak kömür uçucu külden değerli metallerin ve nadir toprak elementlerinin geri kazanımı üzerine literatür çalışması**  
*Review of recovery of valuable metals and rare earth elements from coal fly ash as a secondary resource*
- M. Tayhan Serdengeçti **169** *Technical Note / Teknik Not*  
Bekir Başkurt  
Kaan Özçelik  
Hüseyin Baştürkücü  
**An investigation on characterization and flotation behavior of a transitional ore containing galena and Pb Oxide minerals**  
*Galen ve Pb oksit mineralleri içeren geçiş zonu cevherinin karakterizasyonu ve flotasyon davranışının incelenmesi*







Original Research / Orijinal Araştırma

## Improving performances of friction rock bolts by using new spring plates

### *Yeni yaylı plaka kullanımı ile sürtünmeli kaya saplamaları performanslarının iyileştirilmesi*

Eren Kömürlü<sup>a,\*</sup><sup>a</sup> Giresun Üniversitesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Giresun, Türkiye

Geliş - Received: 20 Mart - March 2021 ▪ Kabul - Accepted: 31 Mayıs - May 2021

#### A B S T R A C T

In this study, a new spring plate was designed and investigated for its usability with the split set type friction bolts. According to the results of this study, remarkable active support pressures can be practically supplied by compression of the new spring plate during the insertion of the split sets. In addition to easy supply of the active support pressure owing to the insertion of the bolts, the energy absorption capacity can be highly improved by use of the new spring plate. Furthermore, the new plate design is remarkably advantageous against the nonaxial loading condition which is very wide in the bolted rock masses.

**Keywords:** Split sets, Friction rock bolts, Plate design, Energy absorption capacity, Spring plates.

#### Introduction

Rock bolts which are widely used to supply stability of rock engineering excavations can be classified in accordance with different parameters such as grout usage (grouted or friction bolts), grout type (cement, resin, etc.), shank body material (steel, polymeric composites, etc.), pre-tensioning properties (active, passive), energy absorption capacities (energy-absorbing bolts and others) and etc. (Li et al., 2014, Wang et al., 2019, Ranjbarnia et al., 2016, Komurlu and Kesimal, 2013).

The most popular and economical friction bolts, split sets are passive rock bolts which supply support pressures owing to deformations of rock masses. The split sets are quite simple and only consist of a tube body and a matching plate part. As a split set is installed by pushing into a drill hole with slightly lower diameter than that of its body, the radial spring force is generated by the compression of the tube with the cross-section of C shape, which provides the frictional anchorage. Because of no waiting for curing reactions of grout materials, the split sets are able to immediately supply support pressures as they are inserted. Because of various reasons like the corrosion problem of steel, stress relaxation of the compressed tubes in drill holes, service lifetimes of friction type rock bolts are not generally more than several months (Komurlu and Kesimal, 2015; Nicholson and Hadjigeorgiou, 2018; Hassell and Villaescusa, 2005). The split sets are widely used in mining openings for short-term purposes.

In this study, a new plate with quadruplet springs was designed and tested to assess whether a proper active support pressure can be supplied by its use. It is able to induce active support pressures by the compression of the spring plate during the insertion of the split-sets. In addition to the active support pressure supplied without a need for rock mass deformation, it was aimed to improve energy absorption capacities of the bolts by using the newly designed spring plate with a significant deformation capacity. Unless the plate part or the bolt shank is failed, friction bolts generally have ductile support reactions due to the sliding in the drill-hole. In terms of supplying good energy absorption capacities and proper support reactions, it is advantageous to have high displacement limits while keeping the load bearing capacity. Especially, the deformability property of rock bolts is a key parameter of support designs for various rock masses such as those with burst, squeezing and swelling problems (Wu et al., 2019; Komurlu et al., 2017; Aksoy et al., 2016). Improvement of the deformability property makes a better energy absorption capacity of rock bolts (Zhigang et al., 2017; Stacey, 2016; Komurlu and Kesimal, 2017). In this study, a new spring plate was designed and investigated to assess how effective it is for improving the energy absorption capacity. An important anchorage mechanism of the rock bolts can be supplied by the plate parts. Therefore, plates should be tightly contacted to the rock surface.

In many times, angles between the plate and drill holes are not perpendicular in rock bolting applications. Because of having devi-

\*Corresponding author/Sorumlu yazar: [ekomurlu@giresun.edu.tr](mailto:ekomurlu@giresun.edu.tr) \* <https://orcid.org/0000-0002-2123-7678>



ations from the perpendicularity of angle between rock bolt shanks and plates, loads on plate stabilizer elements like nuts or welded assemblies are not applied as uniformly distributed (Figure 1). In the circumstances, load bearing capacities of rock bolts can be notably decreased by a locally concentrated stresses at the plate part. Ability to increase in the uniformity of the stress distribution at the plate part by use of the new spring plate was also investigated as detailed in the following title.

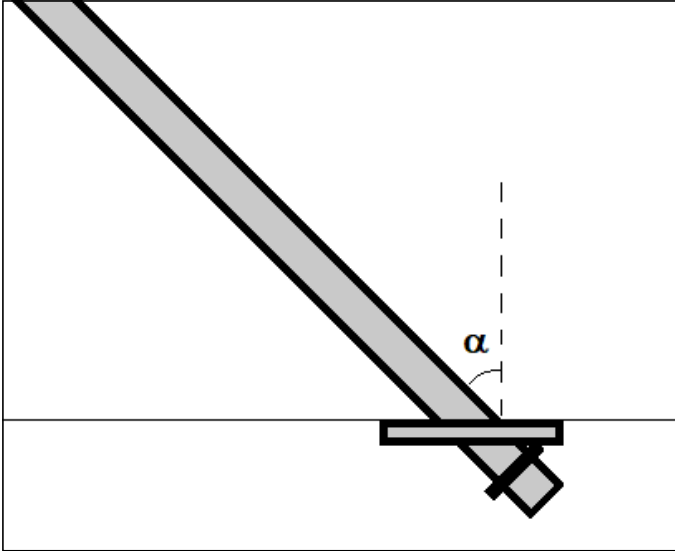


Figure 1. Inclination angle of the bolt shank (a)

1. Methodology

Steel compression springs with the outside diameter ( $D_o$ ) of 45 mm, inside diameter ( $D_i$ ) of 29 mm, wire diameter ( $D_w$ ) of 8 mm, free height of ( $H_f$ ) 66 mm and pitch size ( $S_p$ ) of 17 mm were used between two steel plates with welded hoops for holding them (Figure 2). The compression springs were preferred to have closed and ground ends to supply a good contact to the flat surfaces of the plates. To evaluate its load bearing and energy absorption capacities, the new spring plate was tested under an electric motor press equipment (Figure 3). Using a Linear Variable Differential Transformer (LVDT) device, the load and displacement graph was obtained and the energy absorption capacity in the unit of Joule (J: N.m) was determined by calculating the area under the load-displacement graph.

Additionally, the spring plate was also used with steel tubes with the outer diameter of 42 mm and one side wall thickness of 3 mm in the pull-out test (Figure 4). Sizes of the steel plates used in this study are 150 mm x 150 mm x 15 mm, and 4 springs were used between them. To compare with results obtained from the spring plate, a flat plate having the same sizes of those used with the springs was also tested in the pull-out test. The steel tubes with drilled front sides were fixed to the bottom of the pull-out test equipment by insertion of steel rods with the diameter of 11 mm (Figure 5). All the steel tubes used in this study have same welded ring ends touching on the plates to be loaded in the pull-out test. To investigate the effect of a angle (inclination angle of the bolt shank) on the maximum load values ( $F_{max}$ ),  $0^\circ$ ,  $14^\circ$  and  $25^\circ$  a conditions were tested for both flat plate and spring plate uses (Figures 6 and 7). In the pull-out tests,  $F_{max}$  values were measured as the load level for failure of the welded rings which are the plate stabilizer elements in this study.



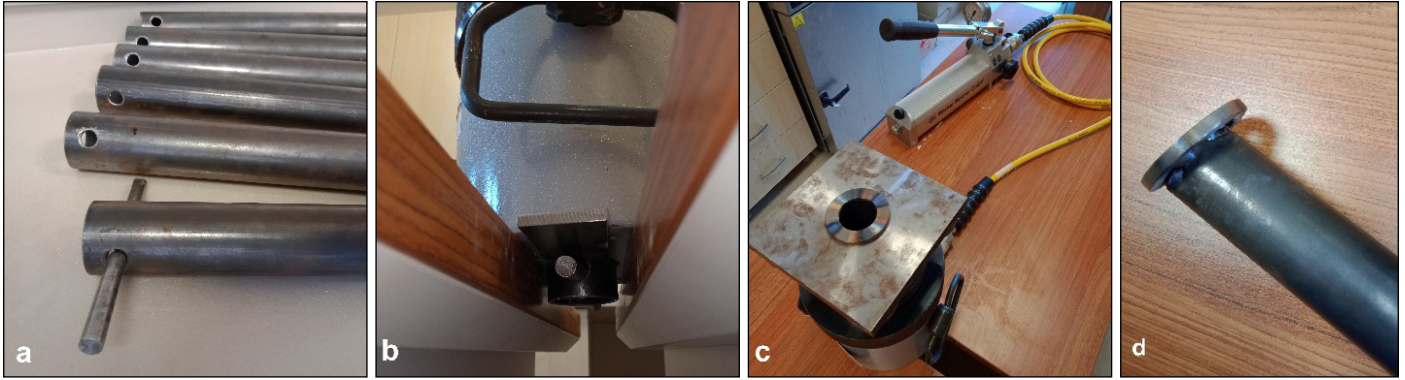
Figure 2. Size parameters of springs (a), springs (b) and the spring plate (c) used in this study



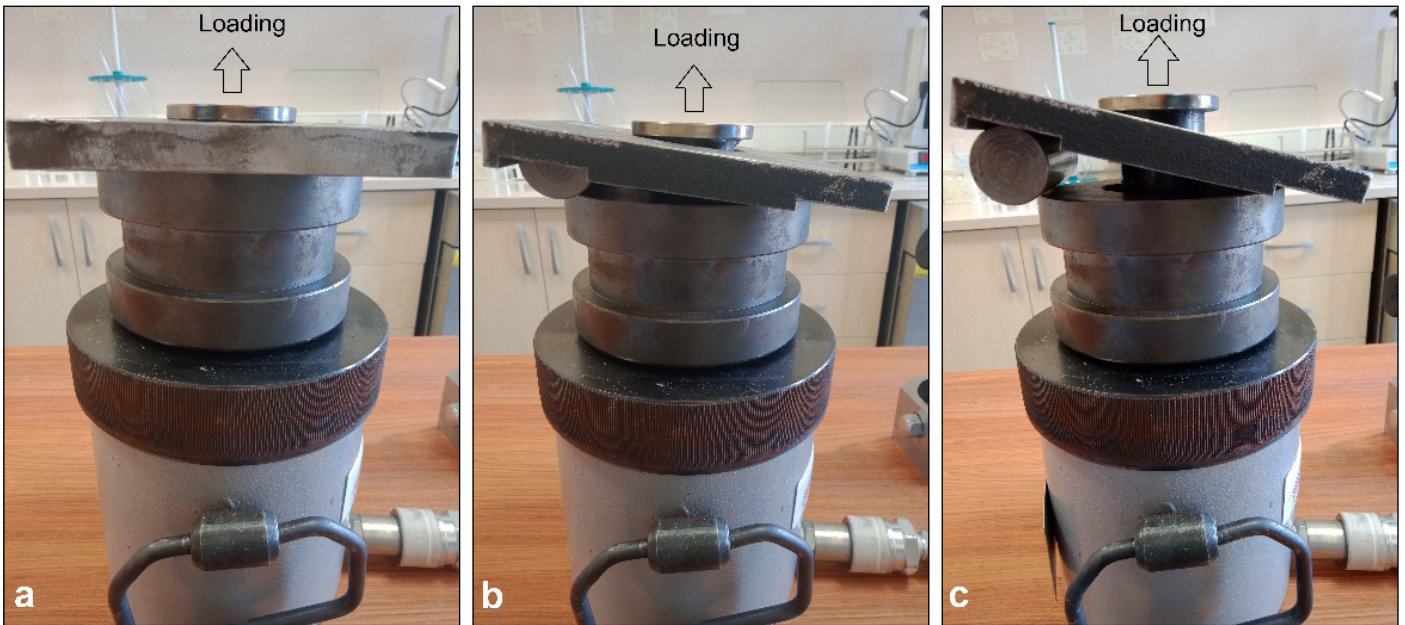
Figure 3. Compression test of the spring plate



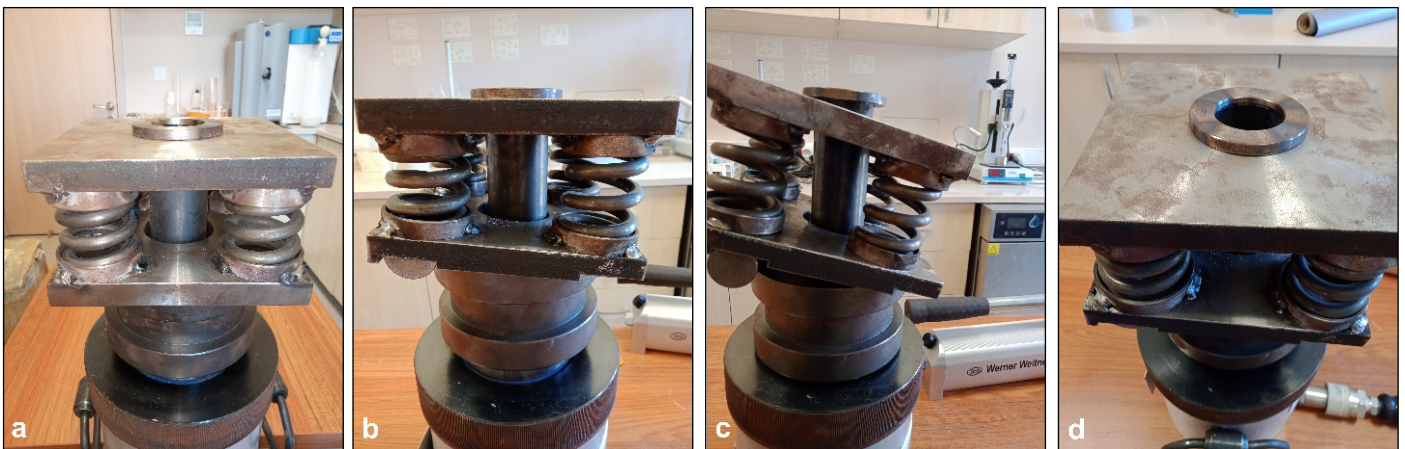
Figure 4. The pull-out test equipment in this study



**Figure 5.** Front part drills of the bolt shanks (a), fixing the shank using rods below the pull-out test equipment (b), top-view of the loading setup (c), failure of welded stabilizer rings (d)



**Figure 6.** The pull tests of tubes with flat plates in cases of  $\alpha:0^\circ$  (a),  $\alpha=14^\circ$  (b) and  $\alpha=25^\circ$  (c)



**Figure 7.** The pull tests of tubes with spring plates in cases of  $\alpha:0^\circ$  (a),  $\alpha=14^\circ$  (b) and  $\alpha=25^\circ$  (c and d)

## 2. Results and Discussions

Load-displacement data obtained from the compression test is given in Table 1. As seen in Figure 8, the load-displacement graph inclination and the stiffness of the springs were found to increase with increasing load level under the compression test continued to the deformation level of 16 mm. That compression was assessed to be in the elastic interval since the 16 mm deformed springs were completely turned their initial free length. According to the area under the load-displacement graph, the spring plate was determined to supply an energy absorption capacity of 190 J at the compression level of 16 mm (J: N.m). It is possible to have higher energy absorption capacities in case of further deformations of the investigated compression springs.

It was determined that 24 kN active support load can be supplied due to the spring plate compression for 16 mm. The steel split sets widely used in the mining industry have a typical tensile load bearing capacity of steel body interval between 70 kN and 90 kN for the uncorroded case. Considering the load bearing capacities of the steel shank bodies of the typical split sets, the active support load of 24 kN can supply 30-40% of the maximum support pressure without a need for rock mass convergences (Thompson and Villaescusa 2014; Salcher and Bertuzzi 2018; Komurlu and Kesimal, 2015; Komurlu et al., 2014). The active support pressure is a remarkable advantage for rock bolts in terms of limitations in the convergences and loosening of the jointed rock masses (Ranjbarnia et al., 2016; Wang et al., 2019; Das et al., 2020) The split-sets are a typical friction type passive rock bolts. It is a novelty for the split-sets to practically supply active support pressure by using the spring plates. This study is aimed to make contributions for further studies on using various spring plate designs for different active support pressure properties, improved load bearing and energy absorption capacities.

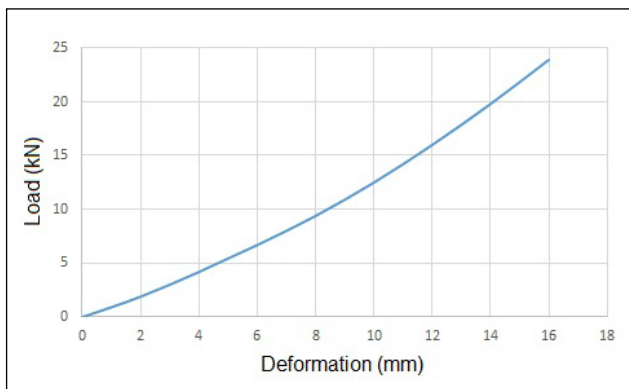


Figure 8. Load deformation relation obtained from the compression test

Table 1. Compression test results of the spring plate

Deformation (mm)	Load (kN)
2	1.9
4	4.2
6	6.7
8	9.4
10	12.5
12	16.0
14	19.8
16	23.9

The ordinary plates have low energy absorption capacities especially in the non-axial loading case. As it is confirmed by the results obtained from this study, it is common to see early failures of plate stabilizer elements like nuts and welded rings due to the concentrated and non-uniform load distribution (Zhang et al., 2019; Li, 2010; Kang et al., 2015). Even in the non-axial loading condition, the spring plate was determined to have proper contact to the ring. One of the plates which the springs are held between can have proper contact to the stabilizer ring while the other one can be rotated in accordance with the surface angle (Figure 7). The variability in directions of its two plate pieces contributes to the uniformity of the stress distribution at the plate fixing (stabilizer) part.

The pull test results for flat and spring plates are given in Table 2. It was determined that use of the spring plate slightly improves the  $F_{max}$  values for the axial loading case. According to the results obtained from this study, load bearing capacity ( $F_{max}$ ) of the rock bolt plates without compression springs notably decreased with increasing a angle values. As seen in Table 2, the flat plates caused 37% and 53% loss in the  $F_{max}$  values for the cases of  $a=14^\circ$  and  $a=25^\circ$ , respectively. The spring plate was found to significantly minimize the affect of the non-axiality that the losses in the  $F_{max}$  values were respectively 10% and 23% for the cases of  $a=14^\circ$  and  $a=25^\circ$ . An improvement in the energy absorption capacity of the plate part can be supplied by the deformability property of the compression springs. Additionally, the increase in the  $F_{max}$  values can be noted as an important advantage to have improved energy absorption capacity levels (He et al., 2014; Li et al., 2014; Villaescusa et al., 2014; Yang et al., 2019). Further site studies will be highly beneficial for better understand the support properties of the new spring plate design investigated within this laboratory study.

Table 2. Pull-out test results (R: Replicate, P: flat plates without springs, S: spring plate, 0:  $a=0^\circ$ , 14:  $a=14^\circ$ , and 25:  $a=25^\circ$ , Loss is given as the percentage of  $F_{max}$  of P0, NA: loss is not available)

Parameter	P0	P14	P25	S0	S14	S25
$F_{max}$ of R1 (kN)	28	20	15	31	27	24
$F_{max}$ of R2 (kN)	31	17	15	34	28	23
$F_{max}$ of R3 (kN)	30	19	13	35	25	21
$F_{max}$ in mean (kN)	30	19	14	33	27	23
Loss percentage	0	37%	53%	NA	10%	23%

## Conclusion

According to the results obtained from this study, following research findings can be listed as conclusions.

1. Remarkable active support pressures can be supplied by the spring plates.
2. Energy absorption capacity of the rock bolt plate parts can be improved by using spring plates.
3. The spring plates are advantageous against the non-axial loading condition which is very wide in the bolted rock masses.

## References

- Aksoy, C. O., Uyar, G. G., Posluk, E., Ogul, K., Topal, I., Kucuk, K. 2016. Nondeformable support system application at tunnel-34 of Ankara-Istanbul high speed railway Project. Structural Engineering and Mechanics, 58, 869-886. <https://doi.org/10.12989/sem.2016.58.5.869>
- Das, R., Singh, T. N. 2020. Effect of rock bolt support mechanism on tunnel deformation in jointed rock-mass: A numerical approach. Underground Space, onlinefirst, <https://doi.org/10.1016/j.undsp.2020.06.001>

- Hassell, R., Villaescusa E. 2005. Overcoring techniques to assess in situ corrosion of galvanized friction bolts. In: Peng SS (ed), Proc 24th Int Conf on Ground Control in Mining, West Virginia University Morgantown, 349-356.
- He, M., Gong, W., Wang, J., Qi, P., Tao, Z., Du, S., Peng, Y. 2014. Development of a novel energy-absorbing bolt with extraordinarily large elongation and constant resistance. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 67, 29-42. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmms.2014.01.007>
- Kang, H., Yang, J., Meng, X. 2015. Tests and analysis of mechanical behaviours of rock bolt components for China's coal mine roadways. *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering*, 7, 14-26. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jrmge.2014.12.002>
- Komurlu, E., Kesimal, A. 2013. Tunnelling and support materials from past to present. *Scientific Mining Journal*, 52, 33-47.
- Komurlu, E., Kesimal, A. 2015. Improved performance of rock bolts using sprayed polyurea coating. *Rock Mechanics and Rock Engineering*, 48, 2179-2182. <https://doi.org/10.1007/s00603-014-0696-4>
- Komurlu, E., Kesimal, A. 2017. Experimental study on usability of friction rock bolts with plastic body. *International Journal of Geomechanics*, 17(9), 04017058. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)GM.1943-5622.0000960](https://doi.org/10.1061/(ASCE)GM.1943-5622.0000960)
- Komurlu, E., Kesimal, A., Aksoy C. O., 2017. Use of polyamide-6 type engineering polymer as grouted rock bolt material. *International Journal of Geosynthetics and Ground Engineering*, 3, 37. <https://doi.org/10.1007/s40891-017-0114-6>
- Komurlu, E., Kesimal, A., Colak, U., 2014. Effect of polyurea type thin spray-on liners on rock bolt performances. *Scientific Mining Journal*, 53, 13-18.
- Li, C. C., 2010. Field observations of rock bolts in high stress rock masses, *Rock Mechanics and Rock Engineering*, 43, 491-496. <https://doi.org/10.1007/s00603-009-0067-8>
- Li, C. C., Stjern, G., Myrvang, A. 2014. A review on the performance of conventional and energy-absorbing rockbolts. *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering*, 6, 315-327. <https://doi.org/10.1016/j.jrmge.2013.12.008>
- Nicholson, L., Hadjigeorgiou, J. 2018. Interpreting the results of in situ pull tests on friction rock stabilizers (FRS). *Mining Technology*, 127(1), 12-25. <https://doi.org/10.1080/14749009.2017.1296669>
- Ranjbarnia, M., Fahimifar, A., Oreste, P. 2016. Practical method for the design of pretensioned fully grouted rockbolts in tunnels. *International Journal of Geomechanics*, 16(1), 04015012. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)GM.1943-5622.0000464](https://doi.org/10.1061/(ASCE)GM.1943-5622.0000464)
- Salcher, M., Bertuzzi, R. 2018. Results of pull tests of rock bolts and cable bolts in Sydney sandstone and shale. *Tunnelling and Underground Space Technology*, 74, 60-70. <https://doi.org/10.1016/j.tust.2018.01.004>
- Stacey, T. R. 2016. Addressing the consequences of dynamic rock failure in underground excavations. *Rock Mechanics and Rock Engineering*, 49, 4091-4101. <https://doi.org/10.1007/s00603-016-0922-3>
- Thompson, A.G., Villaescusa, E. 2014. Case studies of rock reinforcement components and systems testing. *Rock Mechanics and Rock Engineering*, 47, 1589-1602. <https://doi.org/10.1007/s00603-014-0583-z>
- Villaescusa, E., Player, J. R., Thompson, A. G. 2014. A reinforcement design methodology for highly stressed rock masses. *Proceedings of 8th Asian Rock Mechanics Symposium, Sapporo, Japan*, 87-94
- Wang, H., Li, S., Wang, Q., Wang, D., Li, W., Liu, P., Li, X., Chen, Y. 2019. Investigating the supporting effect of rock bolts in varying anchoring methods in a tunnel. *Geomechanics and Engineering*, 19 (6), 485-498. <http://dx.doi.org/10.12989/gae.2019.19.6.485>
- Wu, Y., Ga, F., Chen, J., He, J. 2019. Experimental study on the performance of rock bolts in coal burst-prone mines. *Rock Mechanics and Rock Engineering*, 52, 3959-3970. <https://doi.org/10.1007/s00603-019-01794-9>
- Zhang, J., Liu, L., Shao, J., Li, Q. 2019. Mechanical properties and application of right-hand rolling-thread steel bolt in deep and high-stress roadway, *Metals*, 9, 346. <https://doi.org/10.3390/met9030346>
- Yang, J., Hou, S., Zhou, K., Oiao, B., Wang, H., Wei Q. 2019. Study on intensive design and control of chamber group under the condition of weak surrounding rock. *Mining Science*, 26, 223-240. <https://doi.org/10.37190/msc192614>
- Zhigang, T., Fei, Z., Hongjian, W., Haijiang, Z., Yanyan, P. 2017. Innovative constant resistance large deformation bolt for rock support in high stressed rock mass. *Arabian Journal of Geosciences*, 10, 341. <https://doi.org/10.1007/s12517-017-3127-5>





Orijinal Araştırma / Original Research

## Kaya kütle makaslama dayanımının geri analiz yöntemi ile belirlenmesi: Bir vaka analizi

### Determination of rock mass shear strength through back analysis method: A case study

Ogün Ozan Varol<sup>a,\*</sup>, Mustafa Ayhan<sup>b,\*\*</sup>, Mutluhan Akın<sup>c,d,\*\*\*</sup><sup>a</sup> Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Van, Türkiye<sup>b</sup> Dicle Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Diyarbakır, Türkiye<sup>c</sup> Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Nevşehir, Türkiye<sup>d</sup> Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Kapadokya Jeolojik Miras ve Kaya Oyma Yapıları Uygulama ve Araştırma Merkezi, Nevşehir, Türkiye

Geliş - Received: 3 Mart - March 2021 • Kabul - Accepted: 31 Mayıs - May 2021

## ÖZ

Bu çalışma kapsamında, Avnik (Bingöl) demir açık ocak işletmesinde meydana gelen şev duraysızlıkları incelenmiştir. Duraysızlıklar; ileri derecede kırıklı, çatlaklı, fillit ve şist birimlerinde meydana gelmiştir. Limit denge analiz yöntemi ile geri analizler yapılmış ve duraysız şevlerin makaslama dayanım parametreleri belirlenmiştir. Limit denge yöntemi ile makaslama dayanım parametreleri belirlenirken Hoek – Brown yenilme ölçütü kullanılmıştır. Geri analizler neticesinde elde edilen GSI değerleri (35 - 32) ile arazi çalışmalarından elde edilen GSI değerleri (41 - 35) birbirleri ile uyumludur. Geri analizler neticesinde fillit ve şist birimleri için Hoek – Brown parametreleri sırası ile mb: 0,147 ve 0,173, s: 3,305x10<sup>-5</sup> ve 8,566x10<sup>-5</sup>, a: 0,516 ve 0,511 olarak hesaplanmıştır.

**Anahtar sözcük:** Geri analiz, Limit denge analizi, Hoek-Brown yenilme ölçütü, Açık ocak işletmesi, Şev duraylılığı.

## A B S T R A C T

In this study, the slope failures were investigated in Avnik (Bingöl) iron open – pit mine. The slope instabilities occurred in highly weathered phyllite and schist units. The back analyses were carried out considering the limit equilibrium method and the shear strength parameters. While determining shear strength parameters via limit equilibrium method Hoek – Brown failure criterion was used. The GSI values (35 – 32) obtained by back analyses and GSI values (41 – 35) determined by field survey are compatible with each other. Hoek – Brown parameters for phyllite and schist units, which were obtained by back analyses are mb: 0.147 and 0.173, s: 3.305x10<sup>-5</sup> and 8,566x10<sup>-5</sup>, a: 0.516 and 0.511 respectively.

**Keywords:** Back analysis, Limit equilibrium method, Hoek – Brown failure criterion, Open pit, Slope stability.

## Giriş

Açık ocak maden işletmelerinde şev geometrisi dikkat edilmesi gereken konuların başında gelmektedir. Şev tasarımı yapılırken ocak jeolojisini göz önünde bulundurarak şev açıları belirlenmelidir. Şevlerin dik veya dike yakın açılarla açılması her ne kadar dekapaj maliyetlerini azaltacak olsa da şev duraylılığı üzerinde olumsuz etkiler oluşturabilmektedir (Özdoğan ve Deliormanlı, 2015).

Açık ocak maden işletmelerinde uzun süreli duraylılığın sağlanması için ocak gelişimine bağlı olarak şev duraylılık analizlerinin yapılması gerekmektedir (Fredj vd., 2020). Şevlerde oluşabilecek duraysızlıklar iş sağlığı ve güvenliği açısından büyük sorunlara yol

çababilmektedir (Zebarjadi Dana vd., 2018). Kaya ve zeminlerde meydana gelen yenilmelerin sebepleri geniş çaplı in-situ testler ile açıklanabilmektedir. Yenilme mekanizmasını anlamak ve yenilen kütleden veri elde ederek kaya kütlelerinin jeoteknik özelliklerini belirleme işlemine geri analiz adı verilmektedir (Erguler vd., 2020; Sharifzadeh vd., 2010).

Tektonizmaya uğramış ve aşırı kırıklı çatlaklı kaya kütlelerinden fiziko-mekanik özellikleri belirlemek ve kaya kütle sınıflaması yapmak için standartlara uygun numuneler almak oldukça zordur (Erguler vd., 2020). Bu sebeple literatürde araştırmacılar tarafından çeşitli kaya kütle sınıflandırma yöntemleri önerilmiştir. Bieniawski (1989) tarafından önerilen kaya kütle değerlendirme

\*Corresponding author/Sorumlu yazar: ogunozanvarol@yyu.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0002-3546-3086>\*\* mayhan@dicle.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0003-4631-8842>\*\*\* mutluhanakin@nevsehir.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0002-5752-6949>

(RMR) yöntemi, Barton vd. (1974) tarafından önerilen Q sınıflama sistemi ve Hoek – Brown görgül yenilme ölçütü (Hoek vd., 2002) kaya kütle özelliklerini belirlemede araştırmacılar tarafından en sık kullanılan yöntemlerdir.

Şev duraylılığı analizlerinde çeşitli yaklaşımlar mevcuttur. Bu yaklaşımlardan en sık kullanılanı limit denge analizleri ve nümerik yöntemlerdir. Kaya kütlelerinde meydana gelen yenilmeler süreksizlik kontrollü yenilmeler ve süreksizlik kontrollü olmayan yenilmeler olmak üzere iki kısma ayrılabilir. Süreksizlik kontrollü yenilmeler sert kaya koşullarında meydana gelirken süreksizlik kontrollü olmayan yenilmeler ileri derecede kırıklı çatlaklı ve ileri derecede ayrılmış kaya kütlelerinde meydana gelmektedir (Öge, 2017).

Şev duraysızlıklarında yapılan geri analizler kaya kütlesi makaslama dayanımı hakkında önemli veriler sağlamaktadır (Hamamah vd., 2004; Öge, 2017). Limit denge yöntemi ile yapılan geri analizlerde, yenilme anındaki kaya kütesinin makaslama dayanım parametreleri, yenilme yüzeyi üzerinde bulunan tüm noktalar için hesaplanmaktadır (Akbulut, 2012). Bu yöntem, kaya kütlelerinde meydana gelen yenilmeleri tanımlamasına rağmen kaya kütlelerinde meydana gelen yenilmelerde doğrusal yenilme zarfı kaya kütesinin makaslama dayanımını tam olarak ifade edememektedir. Bu yüzden kaya kütlelerinde meydana gelen yenilmeler hesaplanırken Mohr – Coulomb yöntemi çok tercih edilen bir yenilme ölçütü değildir (Dong-ping vd., 2016; Kusumawardani vd., 2016; Wei vd., 2020) Kaya kütlelerinde meydana gelen yenilmelerde araştırmacılar tarafından Hoek – Brown (Hoek vd., 2002) yenilme ölçütü daha çok tercih edilmektedir (Akn, 2013; Cai vd., 2007; Sonmez ve Ulusay, 1999).

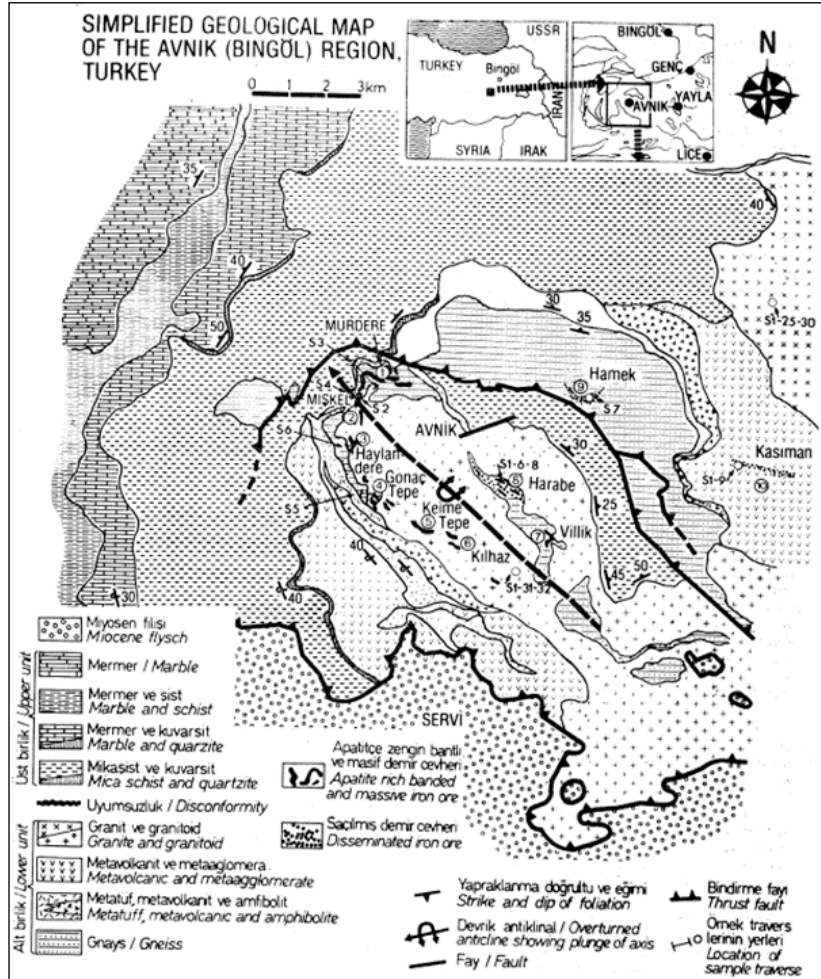
Bu çalışma kapsamında, Avnik (Bingöl) demir açık ocak işletmesinde 1523 m – 1359 m kotları ve 1428 m – 1384 m kotları arasında meydana gelen şev duraysızlıkları incelenmiştir. Yapılan geri analizler ile kaya kütlelerinin makaslama dayanım parametreleri ortaya konulmuştur. Ayrıca arazi çalışmaları sonucunda elde edilen GSI ve RMR değerleri geri analizler neticesinde elde edilen değerlerle karşılaştırılmıştır.

## 1. Çalışma alanı jeolojisi

Avnik (Bingöl) yöresinde Bitlis Masifi'nin metavolkanit, granitoid, mikaşist ve mermerleri yüzeylenmektedir (Şekil 1). Metamorfitlerin güney kısmında Kretase yaşlı melanaj zonu, kuzey kısmında ise Tersiyer yaşlı volkanitler yer almaktadır. Avnik bölgesinin en yaşlı birimi 454 ± 13 Ma ile metavolkanitlerdir (Çelebi, 2012).

Yapılan arazi çalışmalarında, açık ocağı da içine alan çalışma alanının oldukça karmaşık ve tektonizmaya uğramış bir yapıda olduğu görülmüştür (Şekil 2). Yapılan süreksizlik hat etütlerinde kaya kütlelerinde gözlenen süreksizlik aralıkları yaklaşık olarak şist için yaklaşık 2 cm fillit için ise yaklaşık 6 cm olarak ölçülmüştür. Tel profilometre ölçümlerine göre süreksizlik yüzeyleri “düz” olarak saptanmıştır. Öte yandan, özellikle şist biriminde süreksizliklerin yüzeylerinin oldukça kaygan bir özellik sergilediği belirlenmiştir.

Avnik açık ocak işletmesinde şist ve fillit kaya kütlesi aşırı kırıklı çatlaklı ve yer yer ileri derecede ayrılmış olduğundan, süreksizlik kontrollü yenilmeler beklenmemektedir. Bu tür kaya kütlelerinde yenilmeler genellikle dairesele yakın yenilme düzlemleri ile temsil edilebilmektedir (Akn, 2013; Özdemir ve Delikanlı, 2009).



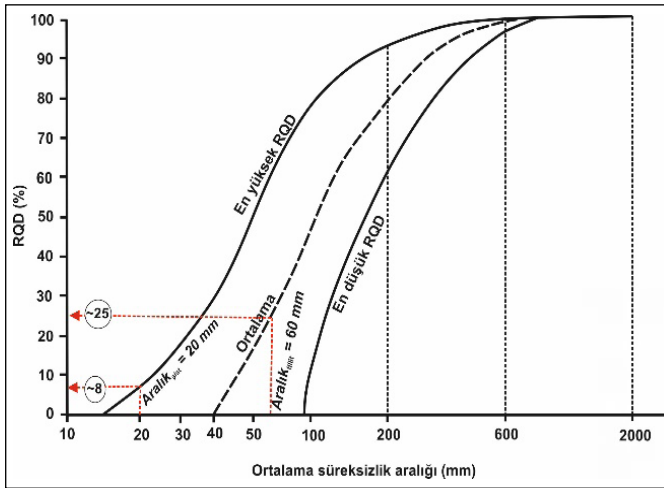
Şekil 1. Avnik bölgesi jeolojisi (Erdoğan (1982); Helvacı (1984)'den alınmıştır)



Şekil 2. Sürsüzlikler tarafından parçalanmış şev malzemesi (şist)

## 2. Kaya kütle özelliklerinin RMR yöntemiyle belirlenmesi

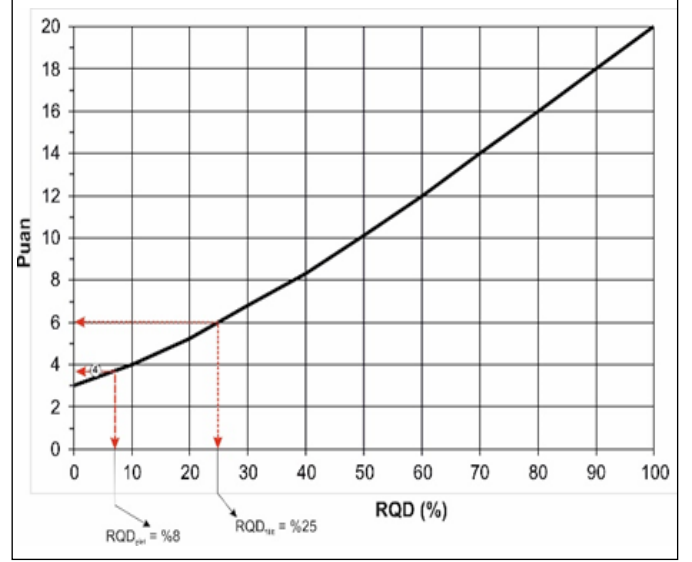
Arazi çalışmaları neticesinde fillit ve şist birimi için RMR puanlaması yapılmıştır. Çalışma sahası çok fazla metamorfizmaya maruz kaldığından, sahadan RQD belirlemek için uygun karotlar alınamamış RQD değerleri arazide belirlenen sürsüzlik aralığı değerleri yardımıyla belirlenmiştir. Diğer bir ifadeyle, RQD değerini saptamak için sürsüzlik hat eütleri neticesinde ölçülen sürsüzlik aralığı değeri referans alınmış ve RQD değeri saptanmıştır (Şekil 3).



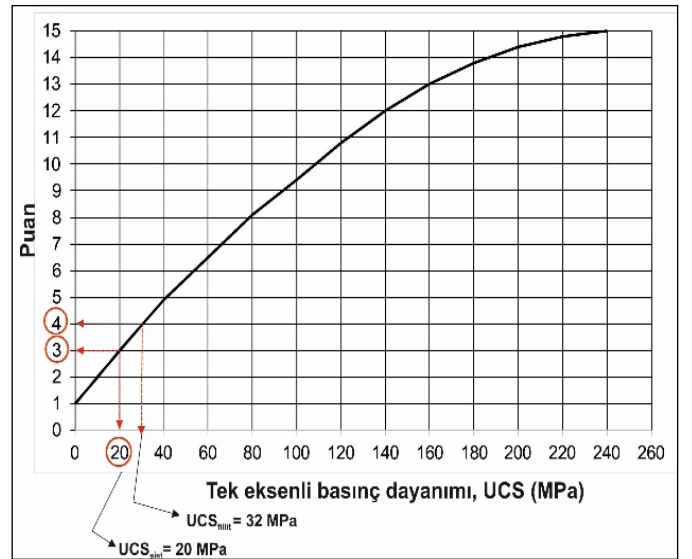
Şekil 3. Sürsüzlik aralığı - RQD ilişkisi

Belirlenen RQD değeri için RMR puanı belirlenmiş ve yapılan puanlama Şekil 4'te gösterilmiştir. Tek eksenli basınç dayanımı ve sürsüzlik aralığı ölçümlerinin RMR puanlamaları Şekil 5 ve Şekil 6'da verilmiştir. Yapılan puanlamalar neticesinde elde edilen nihai RMR değeri ve kaya sınıflaması ise Çizelge 1'de sunulmuştur.

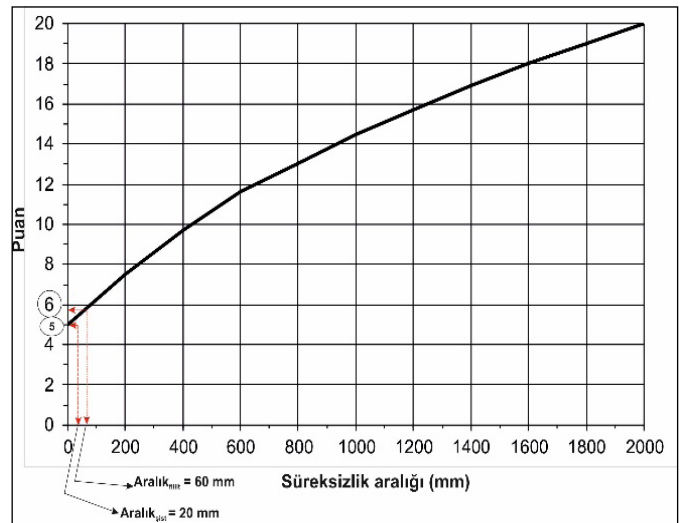
Gerçekleştirilen RMR puanlaması sonucunda Çizelge 1'den de görüleceği üzere inceleme alanındaki fillit ve şist biriminin RMR puanları sırasıyla 45 ve 40 olarak tespit edilmiştir. Buna göre, fillit biriminin orta, şist biriminin ise zayıf kaya kalitesinde olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 4. RQD değeri için RMR puanı



Şekil 5. Tek eksenli basınç dayanımı için RMR puanı



Şekil 6. Sürsüzlik aralığı için RMR puanı

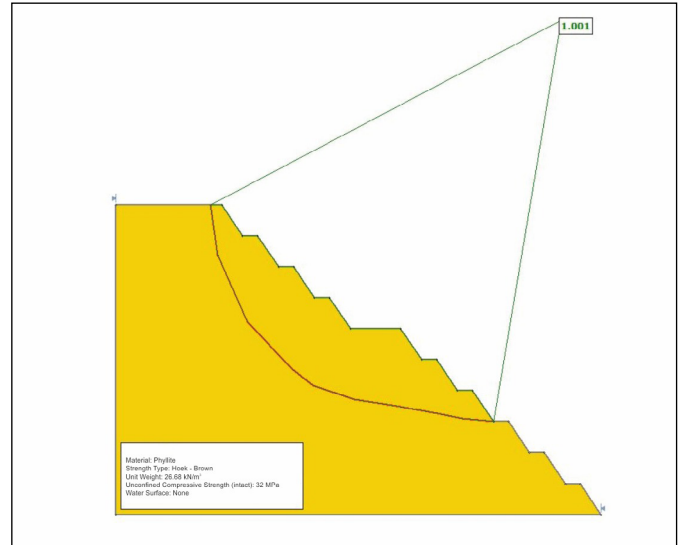
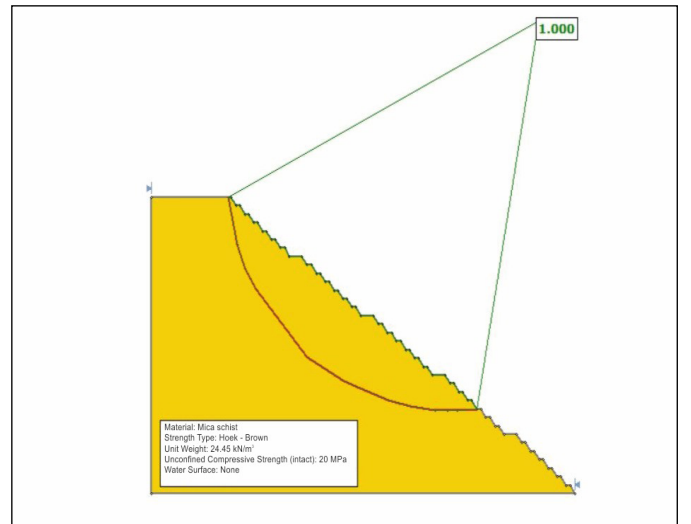


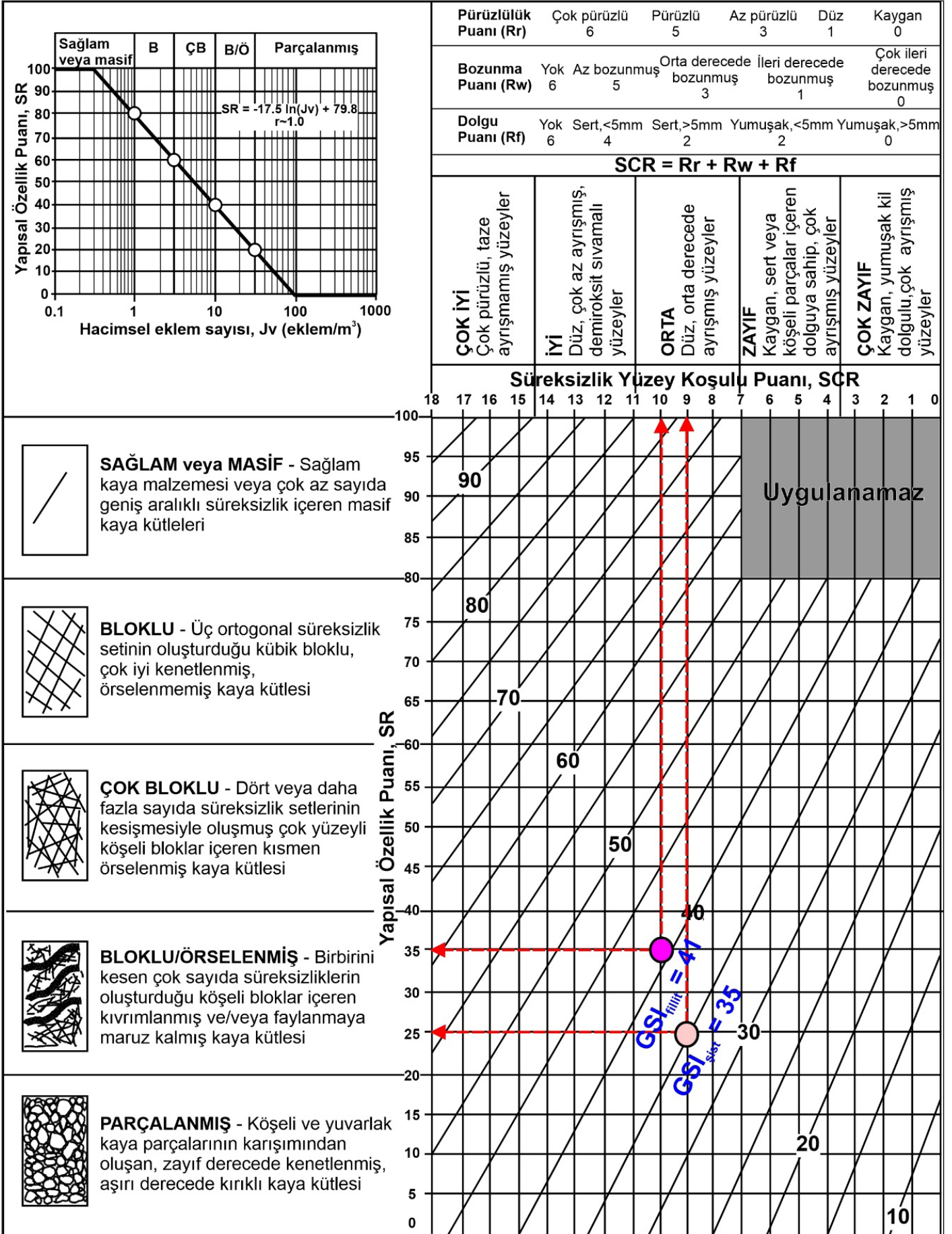
**Çizelge 1.** Fillit ve şist birimleri RMR puanları

	Fillit		Şist	
	Değer	RMR Puanı	Değer	RMR Puanı
1 Kaya malzemesi tek eksenli basınç dayanımı (MPa)	32	4	20	3
2 Kayaç kalite göstergesi (RQD) (%)	25	6	8	4
3 Süreksizlik aralığı (mm)	60	6	20	5
4. Süreksizlik Özellikleri	Devamlılık (m)	>20	>20	0
	Açıklık (mm)	0.1-1.0	0.1-1.0	4
	Pürüzlülük	Düz	Kaygan	0
	Dolgu	Yok	Yok	6
Bozunma	Orta derecede	3	Orta derecede	3
	Kuru	15	Kuru	15
	Temel RMR puanı	45		40
	Kaya Sınıfı	Orta Kaya	Zayıf Kaya	

### 3. Kaya kütle dayanım özelliklerinin geri analizler ile belirlenmesi

Avnik (Bingöl) açık ocak demir işletmesinde yapılan arazi çalışmalarında taç noktaları 1523 ve 1428 m, topuk noktaları 1359 m ve 1384 m olan iki ayrı şev duraysızlığı tespit edilmiştir (Şekil 7, Şekil 8). Yenilen şist ve fillit birimlerinin kaya kütle dayanımlarının tespiti için Slide - 2 yazılımı ile geri analizler yapılmıştır (Rocscience Inc., 2020). Yenilme öncesi şev geometrileri ise Şekil 9 ve Şekil 10'da gösterilmiştir.

**Şekil 7.** Taç noktası 1428 m topuk noktası 1384 m olan şev duraysızlığı (fillit)**Şekil 8.** Taç noktası 1523 m topuk noktası 1359 m olan şev duraysızlığı (şist)**Şekil 9.** Fillit biriminin yenilme öncesi şev geometrisi**Şekil 10.** Şist biriminin yenilme öncesi şev geometrisi



Şekil 11. Fillit ve şist birimleri için arazi verileri dikkate alınarak kantitatif GSI abağı ile belirlenen GSI değerleri (Sonmez ve Ulusay, 2002)

Geri analiz yöntemi ile makaslama dayanımının tespitinde, güvenlik katsayısını 1 veren içsel sürtünme açısı ve kohezyon değerleri tahmin edilmektedir. Bu geri analiz yöntemi zemin özelliği gösteren yapılar da uygulanmasına rağmen benzer yöntemin ileri derecede ayrışmaya uğrayan zayıf kayalarda da uygulanabilir olduğu çeşitli araştırmacılar tarafından ortaya konmuştur (Cai vd., 2007; Kang vd., 2017; Sharifzadeh vd., 2010).

Bu çalışmada, kaya kütle dayanımının kestiriminde yukarıda belirtilen yöntem alternatif olarak Jeolojik Dayanım İndeksi (GSI) değerlerinden yararlanılmıştır. Bu amaçla, kayma yüzeylerinin makaslama dayanımları belirlenirken normal gerilme ( $\sigma$ ) değeri kullanılarak Hoek – Brown yenilme ölçütünde bulunan materyal sabitleri ( $m$  ve  $s$ ) GSI veya RMR'ın bir fonksiyonu olarak hesaplanır (Akin, 2013). Homojen ve izotropik kaya kütleleri için Hoek – Brown yenilme ölçütü eşitlik 1'de verilmiştir.

$$\sigma'_1 = \sigma'_3 + \sigma_{ci} * \left[ m_b * \left( \frac{\sigma'_3}{\sigma_{ci}} \right) + s \right]^{0.5} \quad (1)$$

Burada;

$\sigma'_1$  ve  $\sigma'_3$  kayma yüzeyinin maksimum ve minimum efektif gerilmeleri

$\sigma_{ci}$  sağlam kayanın tek eksenli basınç dayanımı

$m_b$  ve  $s$  materyal sabitidir.

$m_b$  ve  $s$  değerleri eşitlik 2 ve eşitlik 3 kullanılarak hesaplanabilir.

$$s = e^{\frac{GSI-100}{9-3D}} \quad (2)$$

$$\sigma = \exp[(GSI - 100) / (9 - 3D)] \quad (3)$$

Burada;

$m$  sağlam kayanın materyal sabiti

$D$  örselenme faktörüdür.

Aşırı ayrışmış ve tektonizmaya uğramış kaya kütlelerinden laboratuvar deneyleri için standartlara uygun karotlar almak oldukça zordur. Bu gibi durumlarda GSI ve RMR değerlerine in – situ testler ile karar verilmesi gerekmektedir.

Hoek – Brown yenilme ölçütü kullanılarak yapılan geri analizlerde  $m$  ve  $s$  değerlerinin seçiminde yapılabilecek hataların engellenmesi için literatürde araştırmacılar tarafından farklı yöntemler geliştirilmiştir (Akin, 2013; Sonmez vd., 1998; Ünal vd., 1992). Bu çalışma kapsamında geri analizler yapılırken Sönmez vd. (1998) tarafından önerilen geri analiz yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntem beş aşamadan oluşmaktadır.

1. Eşitlik 3 kullanılarak farklı GSI değerleri için farklı materyal sabiti değerleri hesaplanır. Hesaplanan bu GSI değerleri  $GSI_{(s)}$  olarak adlandırılır.

2. Limit denge analiz yazılımında Hoek – Brown yenilme ölçütü kullanılarak güvenlik katsayısını (GK) 1 yapan  $m_b$  değeri Eşitlik 1 yardımıyla hesaplanır.

3.  $m_b$  sabiti değeri Eşitlik 2'de yerine konular ve yeni bir GSI değeri hesaplanır. Hesaplanan bu GSI değeri  $GSI_{(m)}$  olarak adlandırılır.

4. İlk üç adım tekrar edilerek farklı  $GSI_{(s)}$  –  $GSI_{(m)}$  çiftleri hesaplanır.

5.  $GSI_{(s)}$  –  $GSI_{(m)}$  grafiğine 45° açıyla bir doğru çizilir. Doğrunun kestiği nokta  $GSI_{RM}$  değeri olarak adlandırılır.

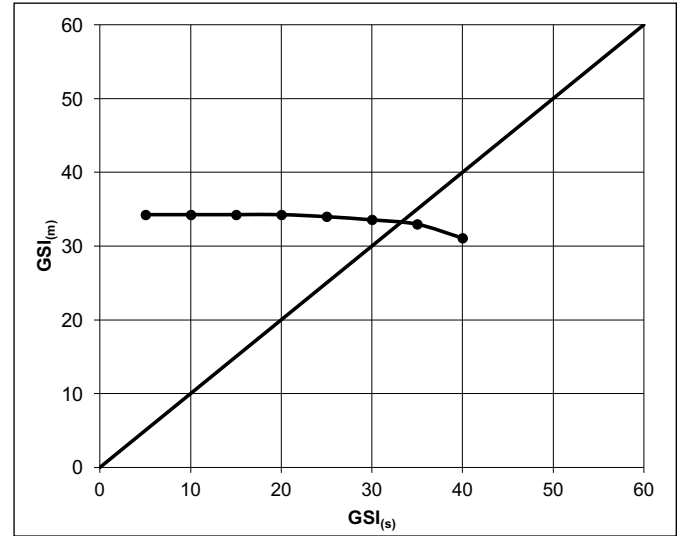
Fillit ve şist birimlerinin fiziko – mekanik özelliklerinin tespiti için yapılan laboratuvar deneylerinde fillit kayacının tek eksenli basınç dayanımı 32 MPa, kuru birim hacim ağırlığı 26,68 kN/m<sup>3</sup>, şist kayacının tek eksenli basınç dayanımı 20 MPa, kuru birim hacim ağırlığı ise 24,45 kN/m<sup>3</sup> olarak tespit edilmiştir.

Yapılan süreksizlik hat etütleri neticesinde elde edilen veriler ve Sönmez ve Ulusay (2002) tarafından önerilen kantitatif GSI abağı kullanılarak arazi GSI değeri belirlenmiştir. GSI değerleri belirlenirken süreksizlik yüzey koşulu (SCR) ve yapısal özellik puanı (SR) değerlerinden yararlanılmıştır. SR değeri, hacimsel eklem sayısı ( $J_v$ ) ile belirlenirken, SCR değeri ise profilometre ölçümleri sonucunda elde edilen yüzey pürüzlülük değeri, bozunma puanı ve dolgu puanlarının toplamı olarak belirlenmektedir.

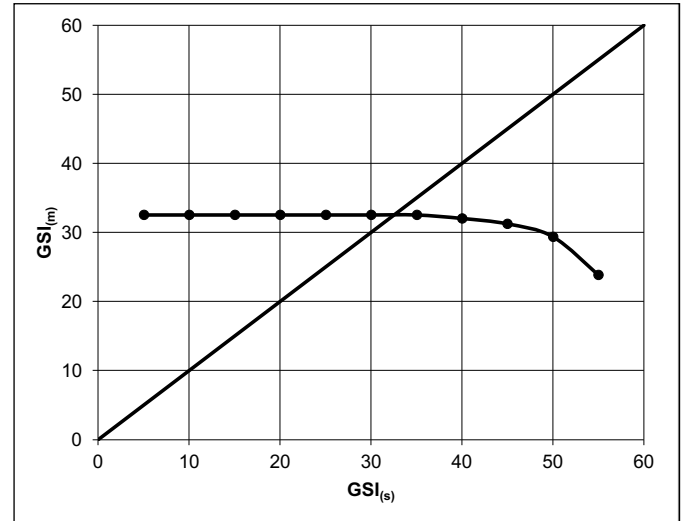
SR ve SCR hesaplamaları neticesinde fillit ve şist için GSI değerleri sırasıyla 41 ve 35 olarak hesaplanmıştır (Şekil 11).

Geri analizlerde kullanılacak  $m$  değeri Hoek vd. (2000) tarafından fillit için önerilen 8, şist için 10, örselenme faktörü ( $D$ ) ise 0.9 olarak seçilmiştir.

Yapılan geri analizler neticesinde Şekil 12'de görüldüğü üzere fillit biriminin GSIRM değeri 35, şist biriminin  $GSI_{RM}$  değeri 32 olarak hesaplanmıştır (Şekil 13).



Şekil 12. Geri analizler neticesinde fillit için elde edilen  $GSI_{(s)}$  –  $GSI_{(m)}$  grafiği

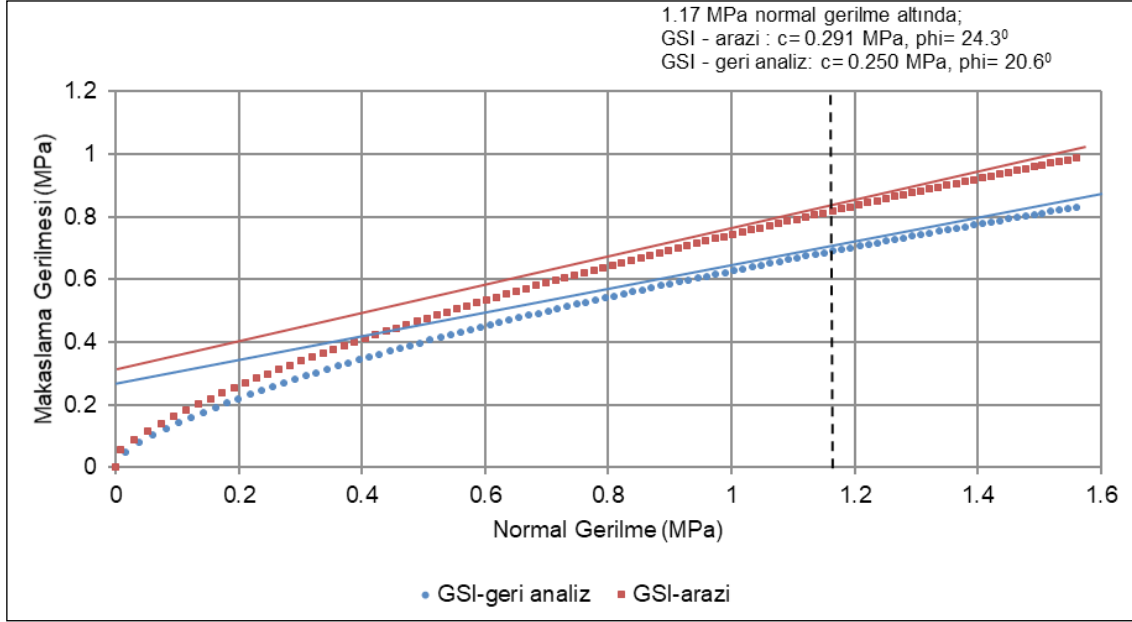


Şekil 13. Geri analizler neticesinde şist için elde edilen  $GSI_{(s)}$  –  $GSI_{(m)}$  grafiği

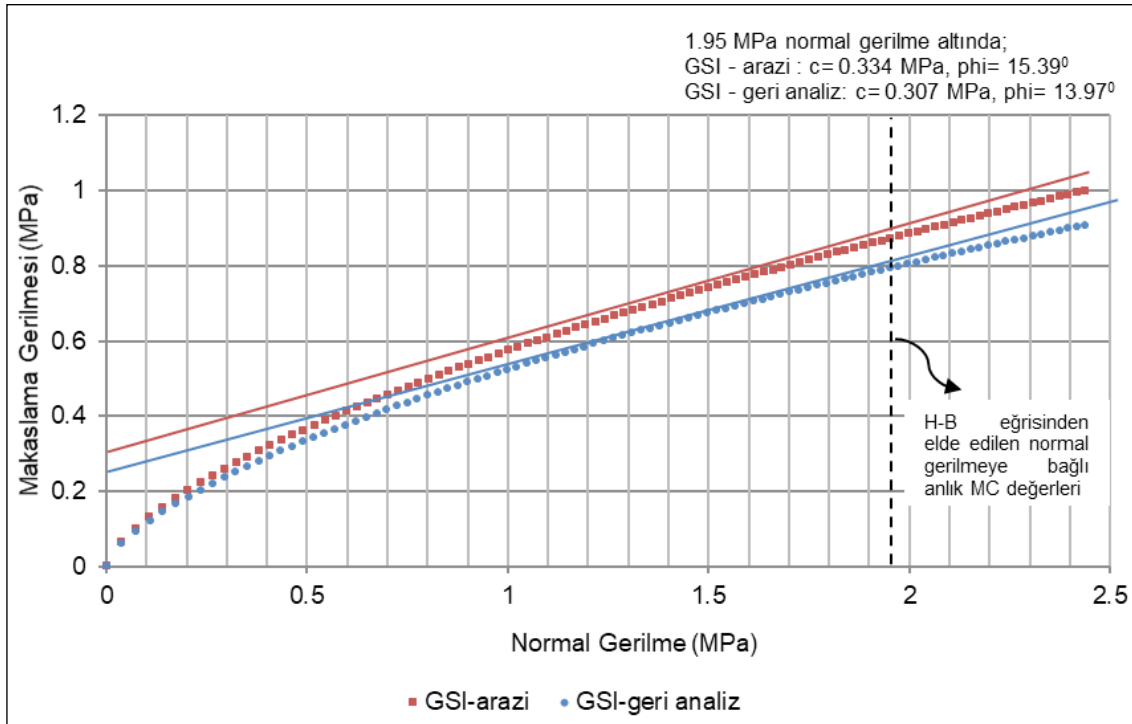
Fillit biriminde yenilme yüzeyine etkileyen normal gerilme altında, arazi değerlendirmeleri sonucunda elde edilen GSI (41) değerine göre ve geri analizler neticesinde elde edilen GSI (35) değerine göre eşitlik 1 ve eşitlik 2'de verilen formüller kullanılarak materyal sabitleri hesaplanmıştır (Çizelge 2). Şist biriminde ise normal gerilme koşulları altında arazi GSI değeri (35) ve geri

analizlerden elde edilen GSI (32) değerine göre [eşitlik 1](#) ve [eşitlik 2](#) kullanılarak materyal sabitleri belirlenmiştir ([Çizelge 3](#)). Yenilme yüzeyine etkiyen normal gerilme değerleri 1,17 MPa (fillit) ve 1,95 MPa (şist) olarak hesaplanmıştır. Normal gerilme değerleri, yenilme yüzeyi üzerindeki kaya kütlelerinin kalınlığına ve kaya malzemesinin birim hacim ağırlığına göre belirlenmiştir. Arazi ve

geri analiz GSI değerlerine göre iki farklı kaya birimi için çizilen Hoek – Brown yenilme zarfları [Şekil 14](#) ve [Şekil 15](#)'te gösterilmiştir. Grafikten de görüldüğü üzere arazi çalışmaları ile geri analiz verileri sonucunda elde edilen makaslama dayanımları yakın değerler sunmaktadır.



**Şekil 14.** Fillit birimi için elde edilen Hoek – Brown yenilme zarfı



**Şekil 15.** Şist birimi için elde edilen Hoek – Brown yenilme zarfı

**Çizelge 2.** Fillit birimi arazi verileri ve geri analiz yöntemine göre ortaya konan kaya kütlesi dayanım parametreleri

Arazi Verilerine Göre Belirlenen Dayanım Parametreleri		Geri Analiz Yöntemiyle Belirlenen Dayanım Parametreleri	
GSI	41	GSI	35
$m_b$	0,147	$m_b$	0.121
s	$3,305 \times 10^{-5}$	s	$2,053 \times 10^{-5}$
a	0,516	a	0,520
c	0,291 MPa	c	0,250 MPa
$\phi$	24,3°	$\phi$	20,6°

**Çizelge 3.** Şist birimi arazi verileri ve geri analiz yöntemine göre ortaya konan kaya kütlesi dayanım parametreleri

Arazi Verilerine Göre Belirlenen Dayanım Parametreleri		Geri Analiz Yöntemiyle Belirlenen Dayanım Parametreleri	
GSI	35	GSI	32
$m_b$	0,173	$m_b$	0,117
s	$8,566 \times 10^{-5}$	s	$3,305 \times 10^{-5}$
a	0,511	a	0,515
c	0,334 MPa	c	0,307 MPa
$\phi$	15,39°	$\phi$	13,97°

## Sonuçlar

Yapılan bu çalışma kapsamında, Avnik (Bingöl) demir açık ocak işletmesinde meydana gelen iki ayrı şev duraysızlığı incelenmiştir. Aşırı kırıklı – çatlaklı ve metamorfizmaya uğramış birimler geri analiz yöntemi ile değerlendirilmiş ve kaya kütle makaslama dayanımı Hoek – Brown yenilme ölçütü kullanılarak ortaya konmuştur. Arazi çalışmaları neticesinde elde edilen GSI değerleri ile yapılan geri analizler sonucunda elde edilen GSI değerleri kullanılarak makaslama gerilmesi – normal gerilme grafikleri çizilmiştir. Bu grafiklerden de görüldüğü üzere her iki birim için yapılan geri analizler ile arazi çalışmaları neticesinde elde edilen makaslama dayanım değerleri uyum içerisindedir.

Çalışmaya konu olan açık ocak işletmesinde üretim devam etmekte ve ocak derinleşmektedir. Geri analizlerden elde edilen kaya kütlesi dayanım parametreleri kullanılarak mevcut açık ocak işletmesinde yapılacak olan iki boyutlu (2B) ve/veya üç boyutlu (3B) şev duraylılığı analizleri ile açık ocak işletmesinin şevlerinin güvenlik katsayıları ortaya konulmalı ve gerekli görülen şevlerde iyileştirme işlemleri yapılmalıdır.

Unutulmamalıdır ki derinleşen açık ocak maden işletmelerinde şev duraylılığı konusu en büyük sorunlardan biri olarak karşımıza çıkmaktadır. Şevlerde duraylılık sorunları ortaya çıkmadan önlemler almak ve gerekli iyileştirme yöntemleri veya uygun şev geometrisi uygulanarak yenilmelerin engellenmesi, açık ocak işletmelerinde üretimin devam etmesi için hayati önem taşımaktadır. Bu sebeple yenilmeye uğraması muhtemel şevlerdeki yer değiştirmelerin izleme sistemleri ile düzenli olarak takip edilmesi ve duraysız durumlar ortaya çıkmadan müdahale edilmesi de hem iş sağlığı güvenliği hem de işletmenin ekonomik kayıplara uğramaması açısından oldukça önemlidir.

## Teşekkür

Bu çalışma, Ogün Ozan Varol'un doktora tezinin alt çalışması olarak üretilmiştir. Yazarlar, doktora çalışmasını MÜHENDİSLİK.20.004 numaralı proje ile destekleyen Dicle Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'ne ve açık ocak maden sahasında çalışmamıza olanak sağlayan, arazi çalışmalarında destek olan tüm DİMİN A.Ş yetkililerine ve teknik elemanlarına teşekkürlerini sunarlar.

Yazarlar, dergi editörüne ve hakemlere yapmış oldukları yapıcı yorumlar ve katkılarından dolayı teşekkür ederler.

## Kaynaklar

- Akbulut, İ. 2012. Slope Stability (2012. baskı). Ankara: General Directorate of Mineral Exploration.
- Akin, M. 2013. Slope stability problems and back analysis in heavily jointed rock mass: A Case study from Manisa, Turkey. Rock Mechanics and Rock Engineering, 46(2), 359–371.
- Barton, N., Lien, R., Lunde, J. 1974. Engineering classification of rock masses for the design of tunnel support. Rock mechanics, 6(4), 189–236.
- Bieniawski, Z. T. 1989. Engineering rock mass classifications: a complete manual for engineers and geologists in mining, civil, and petroleum engineering. John Wiley & Sons.
- Cai, M., Kaiser, P. K., Tasaka, Y., Minami, M. 2007. Determination of residual strength parameters of jointed rock masses using the GSI system International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences, 44(2), 247–265.
- Çelebi, H. 2012. Türkiye Apatitli Manyetit Yatakları: Jeolojisi, Jeokimyası ve Ekonomik Potansiyeli. İstanbul Yerbilimleri Dergisi, 22(1), 67–83.
- Dong-ping, D., Liang, L., Jian-feng, W., Lian-heng, Z. 2016. Limit equilibrium method for rock slope stability analysis by using the Generalized Hoek-Brown criterion. International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences, 89(June), 176–184.
- Erdoğan, B. 1982. Bitlis Masifi'nin Avnik (Bingöl) Yöresinde Jeolojisi ve Yapısal Özellikleri. EÜ Yerbilimleri Fakültesi, Doçentlik Tezi.
- Erguler, Z. A., Karakuş, H., Ediz, I. G., Şensöğüt, C. 2020. Assessment of design parameters and the slope stability analysis of weak clay-bearing rock masses and associated spoil piles at Tunçbilek basin. Arabian Journal of Geosciences, 13(1), 1–11.
- Fredj, M., Hafsaoui, A., Riheb, H., Boukarm, R., Saadoun, A. 2020. Back-analysis study on slope instability in an open pit mine (Algeria). Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu, 2020(2), 24–29.
- Hammah, R., Curran, H. J., Yacoub, T., Corkum, B. 2004. Stability analysis of rock slopes using the finite element method.
- Helvacı, C. 1984. Bitlis Masifi Avnik (Bingöl) Yöresindeki Zengin Demir Yataklarının Oluşumu. Jeoloji Mühendisliği Dergisi, 8(1), 11–15.
- Hoek, E., Carranza, C., Corkum, B. 2002. Hoek-brown failure criterion – 2002 edition. Narms-Tac, 1(1), 267–273.
- Hoek, E., Kaiser, P. K., Bawden, W. F. 2000. Support of underground excavations in hard rock. CRC Press.
- Kang, K. S., Hu, N. L., Sin, C. S., Rim, S. H., Han, E. C., Kim, C. N. 2017. Determination of the mechanical parameters of rock mass based on a GSI system and displacement back analysis. Journal of Geophysics and Engineering, 14(4), 939–948.
- Kusumawardani, R., Upomo, T. C., Faizal, M. 2016. Back-analysis of hoek-brown criterion: Rock slide case in Manado. International Journal of GEOMATE, 11(5), 2808–2814.
- Öge, İ. F. 2017. Investigation of design parameters of a failed soil slope by back analysis. Engineering Failure Analysis, 82(August), 266–279.
- Özdemir, A., Delikanlı, M. 2009. A geotechnical investigation of the retrogressive Yaka Landslide and the debris flow threatening the town of Yaka (Isparta, SW Turkey). Natural Hazards, 49(1), 113–136.

- Özdoğan, M. V., Deliormanlı, A. H. 2015. Açık Maden Ocaklarında Oluşan Şev Duraysızlıklarının İzlenmesinde Yersel Lazer Tarama Tekniklerinin (TLS-LiDAR) Kullanımı. Türkiye 24. Uluslararası Madencilik Kongresi ve Sergisi, 14-17 Nisan 2015, Antalya, Türkiye ss. 393-400.
- Rocscience Inc. 2020. 2D Limit equilibrium slope stability analysis. Toronto, Ontario, Canada: Rocscience.
- Sharifzadeh, M., Sharifi, M., Delbari, S. M. 2010. Back analysis of an excavated slope failure in highly fractured rock mass: The case study of Kargar slope failure (Iran). *Environmental Earth Sciences*, 60(1), 183–192.
- Sonmez, H., Ulusay, R. 1999. Modifications to the geological strength index (GSI) and their applicability to stability of slopes. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 36(6), 743–760.
- Sonmez, H., Ulusay, R. 2002. A discussion on the Hoek-Brown failure criterion and suggested modifications to the criterion verified by slope stability case studies. *Yerbilimleri*, 26(1), 77–99.
- Sonmez, H., Ulusay, R., Gokceoglu, C. 1998. A practical procedure for the back analysis of slope failures in closely jointed rock masses. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 35(2), 219–233.
- Ünal, E., Özkan, İ., Ulusay, R. 1992. Characterization of weak, stratified and clay-bearing rock masses. In *Rock Characterization of weak, stratified and clay-bearing rock masses* (ss. 330–335). Thomas Telford Publishing.
- Wei, Y., Jiaxin, L., Zonghong, L., Wei, W., Xiaoyun, S. 2020. A strength reduction method based on the Generalized Hoek-Brown (GHB) criterion for rock slope stability analysis. *Computers and Geotechnics*, 117(September 2019), 103240.
- Zebarjadi Dana, H., Khaloo Kakaie, R., Rafiee, R. 2018. Effects of geometrical and geomechanical properties on slope stability of open-pit mines using 2D and 3D finite difference methods. *Journal of Mining and Environment*, 9(4), 941–957.





Orijinal Araştırma / Original Research

## Düşük tenörlü barit cevherinin (Kozan/Adana) zenginleştirilmesinin araştırılması

### Investigation of processing of low-grade barite ores (Kozan/Adana)

Oktay Bayat<sup>a,\*</sup>, Zehra Çetinkaya<sup>b,\*\*</sup>, Mahmut Altın<sup>a,\*\*\*</sup><sup>a</sup> Çukurova Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Balcalı, Adana, TÜRKİYE<sup>b</sup> Çukurova Üniversitesi, Merkez Laboratuvarı, Balcalı, Adana, TÜRKİYE

Geliş - Received: 16 Nisan - April 2021 • Kabul - Accepted: 3 Mayıs - May 2021

## ÖZ

Bu çalışmada; düşük tenörlü barit cevherinden (Kozan/Adana) jig ve sarsıntılı masa yöntemleri uygulanarak dolgu barit kalitesinde konsantrite üretimi, ayrıca jig ile zenginleştirme sonrası elde edilen konsantritelerin flotasyon ve kimyasal liç işlemleri sonrası kimyasal kalitede barit üretilmesi araştırılmıştır. Deneysel çalışmada kullanılan tüvenan cevher örnekleri, SDS Madencilik Ltd. Şti. (Kozan/Adana) işletmesi maden stok sahasından temsili numune alma prensiplerine göre alınmıştır. Jig testleri için; -15+10 mm, -10+6 mm ve -6+3 mm tane boyut aralığı ve sarsıntılı masa testleri için ise -3+2 mm, -2+1 mm ve -1 mm tane boyut aralığında sınıflandırılan tüvenan cevher kullanılmıştır. Ayrıca jig konsantritesi bilyeli değirmende yaş öğütme işlemi sonrası ( $d_{100}=0,5$  mm) flotasyon testleri ve kimyasal liç testleri için kullanılmıştır. Her bir deneysel çalışmada elde edilen konsantritelerin  $BaSO_4$ , beyazlık ve yoğunluk değerleri standart metotlar ile belirlenmiştir. Ticari olarak üretilen dolgu barit kalitesinde barit ile kıyaslanabilecek özelliklere sahip en iyi konsantrite (%96,12  $BaSO_4$ ; %72,2 Beyazlık Değeri ve 4,2 g/cm<sup>3</sup> yoğunluk) jig işlemini sonrası elde edilmiştir. Deneysel çalışmaların sonucunda bu tip barit cevherleri için olası zenginleştirme proses akım şeması oluşturulmuştur.

**Anahtar sözcük:** Barit, Zenginleştirme, Jig, Sarsıntılı masa, Gravite zenginleştirme

## A B S T R A C T

In this study, beneficiation of low-grade barite ores (Kozan/Adana) was investigated using jig and shaking table to produce filler quality barite concentrate, then the concentrate obtained by jigging also was used for flotation and chemical leaching experimental work producing chemical grade barite. Run-of-mine ore samples used in the experimental study, were taken from the mine stockpile area of SDS Madencilik Ltd. Şti. (Kozan/Adana) according to the representative sampling principles. The run-of-mine ore classified in the size ranges of -15+10 mm, -10+6 mm and -6+3 mm were used for jigging tests, while the ore in size ranges of -3+2 mm, -2+1 mm and -1 mm were used for the shaking table tests. Also, the jigging concentrate after wet grinding with a ball mill ( $d_{100}=0.5$  mm) was used for flotation and chemical leaching tests.  $BaSO_4$  content, whiteness and specific gravity of the concentrates obtained in each experiment were determined by standard methods. The best concentrate (96.12%  $BaSO_4$ ; 72.2% Whiteness Value and 4.2 g/cm<sup>3</sup> density) with properties comparable to the commercially produced filler barite quality was obtained after jigging. As a result of the experimental studies, a possible beneficiation process flowsheet was formed for this type of barite ores.

**Keywords:** Barite, Processing, Jig, Shaking table, Gravity processing

\* Sorumlu yazar / Corresponding author: obayat@cu.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0003-2330-3074>\*\*zaltincelep@cu.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0002-0553-0102>\*\*\* maltner@cu.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0002-7428-5999>



## Giriş

Barit (baryum sülfat, BaSO<sub>4</sub>) yüksek özgül ağırlık, kimyasal-lara karşı inert, kırılabilirlik, yüksek beyazlık değerlerine sahip olması nedeniyle önemli endüstriyel hammaddelerden biri olarak değerlendirilmektedir. Genellikle, petrol ve doğalgaz endüstrisinde yapılan sondajlarda sondaj çamuru bünyesinde ağırlaştırma maddesi olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda radyasyona dayanıklı yüksek yoğunluklu beton üretiminde de hammadde olarak değerlendirilmektedir (Otoijamun vd., 2021). Ayrıca, boya, plastik, kimya ve cam sanayi gibi pek çok alanda da tüketilmektedir. Satılabilir özellikteki barit cevheri (i) sondaj kalite, (ii) kimyasal-mineralojik kalite [min. %95 BaSO<sub>4</sub>, yoğunluk 4,35 g/cm<sup>3</sup>, maks. %0,05 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve %1,5 SiO<sub>2</sub>] ve (iii) dolgu kalite [min. %95 BaSO<sub>4</sub> ve maks. %0,05 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] olmak üzere üç farklı kategoride ticari olarak değerlendirilmektedir (Ulusoy, 2019). Amerika Petrol Enstitüsüne göre; f sondaj çamurunda kullanılan barit cevherinin yoğunluğunun 4,2 g/cm<sup>3</sup>'den yüksek olması istenmektedir (API Specification, 13A, 2020).

Sondaj çamurunun; sondaj kuyularının temizlenmesi, sondaj kırıntılarının transferi ve yeraltında hidrostatik basıncın kontrolü ve soğutma gibi birçok özelliklere sahip olması istenmektedir (Hodge vd., 1997; Sonmez vd., 2013) Baritin yoğunluğunun yüksek olması, aşındırıcılığının düşük olması, yüksek basınç ve ısıya karşı stabil olması, manyetik özelliğinin olmaması, çeşitli kaynaklardan kolay ve uygun maliyetle elde edilebilmesi sondaj sektöründe yaygın olarak tüketilmesini sağlamaktadır. Ancak, barit cevherinin içerdiği silikat, demir oksit ve karbonat gibi safsızlıklar, sondaj işlemi sırasında oluşan sorunların başlıca sorunların kaynağıdır. Bu sorunların ortadan kaldırılması amacıyla barit cevherinin zenginleştirilmesi önem arz etmektedir.

Elle ayıklama, manyetik ayırma, gravite ve flotasyon gibi zenginleştirme yöntemleri barit cevherinin zenginleştirilmesinde uzun yıllardır kullanılmaktadır (Curreli vd., 1994; Özbaş vd., 1995; Molaei vd., 2018; Raju vd., 2016; Önal, 1980; Özer, 2007; Atak, 2017). Belirtilen zenginleştirme yöntemlerinden hangisinin yada hangilerinin kullanılacağı barit ile birlikte bulunan minerallerin varlığında ve cevherin zenginleştirme tane boyutu ile doğrudan ilgilidir. Raju vd. (2016) yapmış oldukları çalışmada kolon flotasyonu ile barit cevheri (d<sub>100</sub> ≤ 100 µm) ile birlikte bulunan kuvars tanelerinin katyonik kollektör kullanılarak yüzdürülmesini sağlamış ve %96 BaSO<sub>4</sub> içeren konsantre elde etmişlerdir. Diğer bir çalışmada ise yüksek alan şiddetli manyetik ayırıcı kullanılarak %95 verimle yoğunluğu 4,2 g/cm<sup>3</sup> olan barit konsantreleri elde edilebilmiştir (Molaei vd., 2018). Aynı çalışmada ise; hem ters hem de düz flotasyon işlemleri ile barit cevherinin zenginleştirilmesinde flotasyon uygulama şeklinin etkileri Taguchi yaklaşımı ile değerlendirilmiştir. Sonuç olarak; her iki yöntemde de hedeflenen özelliklere sahip konsantreler elde edilmiştir. Ters flotasyon işleminde %90,47 verim ile %85,78 BaSO<sub>4</sub> içeren 4,44 g/cm<sup>3</sup> yoğunluğa sahip konsantre elde edilirken düz flotasyon ile %73,67 verim ve %91,26 BaSO<sub>4</sub> içeren konsantre elde edilmiştir. Sarsıntılı masa kullanılarak yapılan zenginleştirme işleminde ise %84,07 BaSO<sub>4</sub> içeriğine sahip konsantre %60,08 verim ile kazanılmıştır (Bhatti vd., 2017). Bir başka çalışmada ise Bou Caid (Cezayir) barit zenginleştirme tesisinde başlıca jig ile zenginleştirme yapılarak %85 BaSO<sub>4</sub> içeriğine sahip konsantre elde edilmiş ancak kimyasal kalite barit üretimi için sadece gravite zenginleştirmesinin yeterli olmadığı belirtilmiştir (Batouche vd., 2018). Deniz ve Güler (2018) yaptıkları deneysel çalışmada sarsıntılı masa konsantrelerini (Başer Madencilik) yüksek alan şiddetli manyetik ayırma ve daha sonra HCl ile beyazlatma işlemine tabi tutarak elde ettikleri barit ürününün beyazlık derecesini %68,05'den %90,12'e çıkardıklarını belirtmektedir.

Bu çalışmada; fiziksel ve kimyasal yöntemler kullanılarak Adana/Kozan bölgesinde bulunan düşük tenörlü barit cevherinin zenginleştirilebilirliği araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar netice-

sinde satılabilir özelliğe sahip barit üretimi için bir akım şeması önerilmiştir.

## 1. Malzeme ve yöntem

Deneysel çalışmalarda kullanılan tüvenan barit cevher örnekleri Adana/Kozan bölgesinde bulunan maden stok sahasından numune alma prensiplerine göre alınmıştır.

Tüvenan cevherin BaSO<sub>4</sub> içeriği %83,90, beyazlık değeri %58 ve yoğunluğu ise 3,52 g/cm<sup>3</sup> olarak belirlenmiştir.

Temsili numuneler, laboratuvar tip çeneli kırıcı ile boyut küçültme işlemine tabi tutulmuş ve daha sonra 15, 10, 6, 3, 2 ve 1 mm elek açıklığına sahip elekler ile kuru eleme yapılarak sınıflandırılmıştır. -15+10 mm, -10+6 mm ve -6+3 mm tane boyut aralığında sınıflandırılan malzeme laboratuvar ölçekli tek kompartımanlı jig cihazı ile zenginleştirilmeye tabi tutulmuştur.

Sarsıntılı (Wilfley) masa testleri için ise -3+2 mm, -2+1 mm ve -1 mm tane boyut aralığında hazırlanan tüvenan cevher kullanılmıştır. Sarsıntılı masanın çalışma şartları; 10 mm strok/genlik, 470 dev/dk, 3<sup>o</sup> masa eğimi ve 10 L/dk yıkama suyu olacak şekilde sabit tutulmuştur.

Tüm zenginleştirme testleri 2 (iki) tekrarlı olarak gerçekleştirilmiş olup burada ortalama değerler verilmiştir. Her bir deneysel çalışmada elde edilen konsantrelerin BaSO<sub>4</sub> değerleri Panalytical marka X-ışını flüoresans (XRF, Panalytical MiniPal) cihazı ve ayrıca yaş yöntem çözündürme ve ağırlık kaybı metotlarıyla belirlenmiştir. Zenginleştirme verimi aşağıda verilen eşitliğe göre hesaplanmıştır (Eşitlik 1).

$$V = \frac{c}{f} \times \left( \frac{f-t}{c-t} \right) \quad (1)$$

Burada; V: zenginleştirme verimi (%), c: konsantre tenörü (%BaSO<sub>4</sub>), f: besleme tenörü (%BaSO<sub>4</sub>) ve t: artık tenörü (%BaSO<sub>4</sub>) olarak alınmıştır.

Beyazlık değerinin belirlenmesi için Kett Electric Laboratory (C-100-3) marka cihaz kullanılmıştır. Yoğunluk değerlerinin tespiti için ise piknometre yöntemi (TS EN 1097-7, 2009) kullanılmıştır.

Ayrıca, SDS Madencilik Ltd. Şti. (Kozan/Adana) işletmesinde çalıştırılan jig cihazından alınan jig konsantresi (+6 mm) daha yüksek katma değerli kimyasal kalite barit üretilmek amacı ile ters flotasyon ve kimyasal liç testlerine (oksalik/sülfürik asit) tabi tutulmuştur. Bu testler için seramik bilyeli değirmende yaş öğütülerek tane boyutu d<sub>100</sub>=0,5 mm'e indirilmiş jig konsantresi numuneleri kullanılmıştır.

## 2. Bulgular ve tartışma

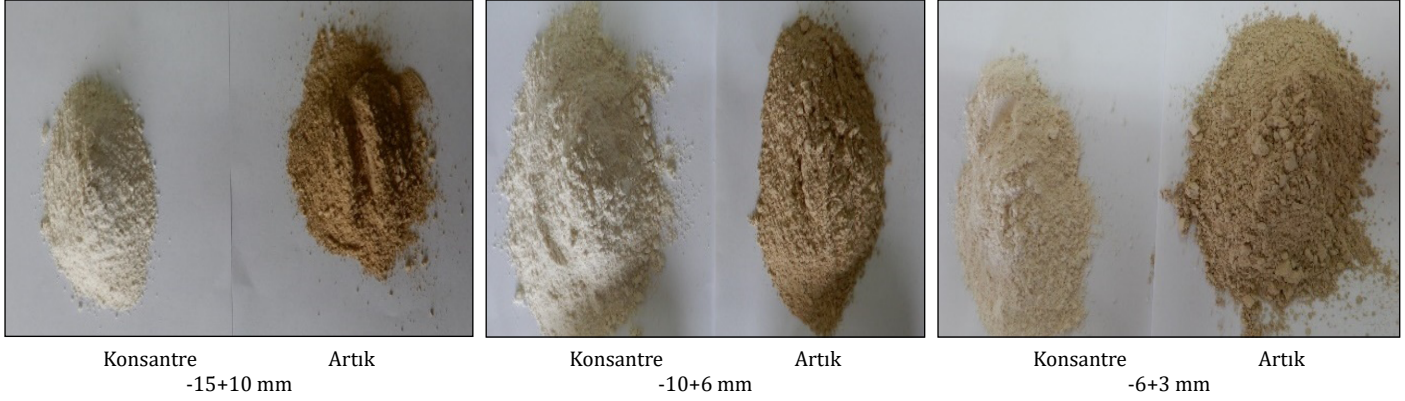
Jig testlerinde; -15+10 mm, -10+6 mm ve -6+3 mm tane boyutlarında sınıflandırılmış tüvenan cevher numuneleri kullanılmıştır. Jig çalışma parametreleri; Pülsasyon (emme-basma) sayısı, 200 dev/dk ve su besleme hızı ise 0,5 L/sn olacak şekilde sabit ayarlanmıştır. Deneyler sonucunda elde edilen konsantrelerin; BaSO<sub>4</sub>, beyazlık ve yoğunluk değerleri Çizelge 1'de verilmiştir. Her bir tane aralığında elde edilen konsantre ve artık ürünlerin mikroskop fotoğrafları (kimyasal analiz için öğütülmüştür) ise Şekil 1'de görülmektedir.

Elde edilen jig konsantrelerin (+6 mm) piyasada ticari olarak satılan dolgu barit kalitesinde (min. %92 BaSO<sub>4</sub>, min. 4,2 g/cm<sup>3</sup>) barit ile kıyaslanabilecek özelliklere sahip olduğu görülmektedir.

Sarsıntılı masa testlerinde; -3+2 mm, -2+1 mm ve -1 mm tane boyutunda sınıflandırılan tüvenan cevher numuneleri kullanılmıştır.

**Çizelge 1.** Jig testlerinde elde edilen konsantrelerin özellikleri

Ürün	BaSO <sub>4</sub> , %	Beyazlık Değeri, %	Yoğunluk, g/cm <sup>3</sup>	Verim, %
Konsantre (-15+10 mm)	96,12	72,2	4,20	80,02
Artık	55,59	-	3,45	19,98
Besleme	83,90	60,0	3,70	100,00
Konsantre (-10+6 mm)	95,13	73,2	4,20	90,90
Artık	40,29	-	2,96	9,10
Besleme	84,65	58,2	3,52	100,00
Konsantre (-6+3 mm)	92,05	63,7	4,15	97,00
Artık	24,10	-	2,87	3,00
Besleme	84,88	56,4	3,41	100,00

**Şekil 1.** Jig testlerinde elde edilen ürünlerin fotoğrafları

Her bir tane fraksiyondaki malzeme, Wilfley marka laboratuvar tipi sarsıntılı masada sabit tutulan koşullarda (10 mm strok/genlik, 470 dev/dk, 3° masa eğimi ve 10 L/dk yıkama suyu) testlere tabi tutulmuştur.

Deneyler sonucunda elde edilen konsantrelerin; BaSO<sub>4</sub>, beyazlık ve yoğunluk değerleri Çizelge 2’de verilmiştir.

Her bir tane aralığında elde edilen konsantrelerin mikroskop fotoğrafları (kimyasal analiz için öğütülmüştür) ise Şekil 2’de görülmektedir.

Yapılan sarsıntılı masa deneysel çalışma sonucunda elde edilen verilerin değerlendirilmesi sonucunda -3+2 mm ve -2+1 mm tane boyutlarında elde edilen konsantrelerin dolgu barit şeklinde satılabilir potansiyeli olduğu ancak -1 mm tane boyutunda elde edilecek konsantrenin ise beyazlık değerinin oldukça düşük olması nedeni ile piyasa talep koşulları dikkate alınarak değerlendirilmesi söz konusu olabileceği kanısına varılmıştır.

Önerilen barit zenginleştirme tesisi proses akım şeması Şekil 3’de verilmektedir.

SDS Madencilik Ltd. Şti. (Kozan/Adana) işletmesinde pilot çapta çalıştırılan jig cihazından elde edilen konsantreden kimyasal kalite barit özelliklerine yükseltilecek yüksek katma değerli ürün elde etmek amacı ile bu jig konsantresi d<sub>100</sub>=0,5 mm’e öğütme işlemi sonrası aşağıda koşulları (DK-1 ve DK-2) verilen ters flotasyon testlerine tabi tutulmuştur. Flotasyon koşulları belirlenirken literatürde mevcut klasik barit flotasyonunda uygulanan test parametreleri sabit olarak alınmıştır. DK-1 koşullarında gerçekleştirilen ters flotasyon işlemi sonrası %95,92 BaSO<sub>4</sub> ve %62,1 beyazlık değerine sahip konsantre elde edilmiştir (Şekil 4).

Flotasyon deney koşulları (DK-2) aşağıdaki gibi değiştirilerek (koşullandırma ve flotasyon süreleri DK-1’deki gibi alınmıştır) ters flotasyon testleri tekrarlanmıştır.

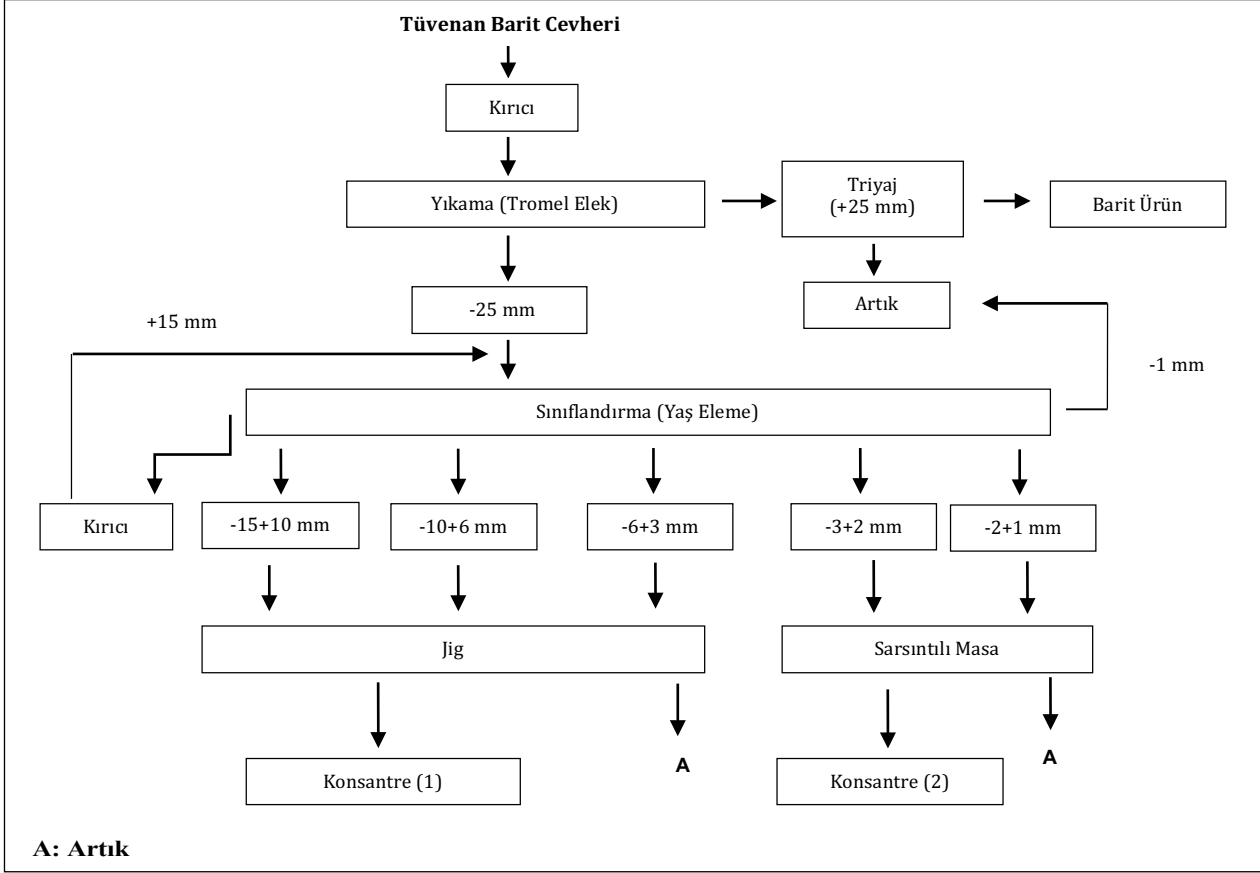
DK-2’de belirtilen deney koşullarında gerçekleştirilen ters flotasyon işlemi sonrası %91,76 BaSO<sub>4</sub> ve %58 beyazlık değerine sahip konsantre elde edilmiştir (Şekil 5).

**Çizelge 2.** Sarsıntılı masa testlerinde elde edilen konsantrelerin özellikleri

Ürün	BaSO <sub>4</sub> , %	Beyazlık Değeri, %	Yoğunluk, g/cm <sup>3</sup>	Verim, %
Konsantre (-3+2 mm)	91,26	62,1	4,20	54,16
Artık	76,80	-	3,76	43,84
Besleme	84,01	54,0	3,90	100,00
Konsantre (-2+1mm)	93,65	61,1	4,26	78,95
Artık	63,10	-	3,49	21,05
Besleme	84,99	52,2	3,72	100,00
Konsantre (-1 mm)	93,75	56,0	4,12	78,86
Artık	61,89	-	3,41	21,14
Besleme	84,55	44,4	3,60	100,00



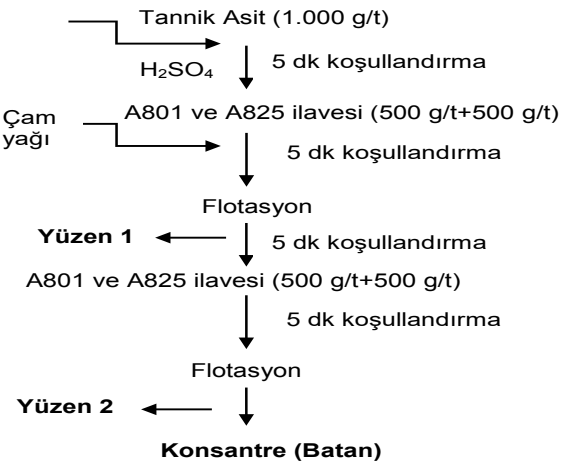
Şekil 2. Sarsıntılı masa testlerinde elde edilen konsantrelerin fotoğrafları



Şekil 3. Önerilen barit zenginleştirme akım şeması

**Deney Koşulları-1**

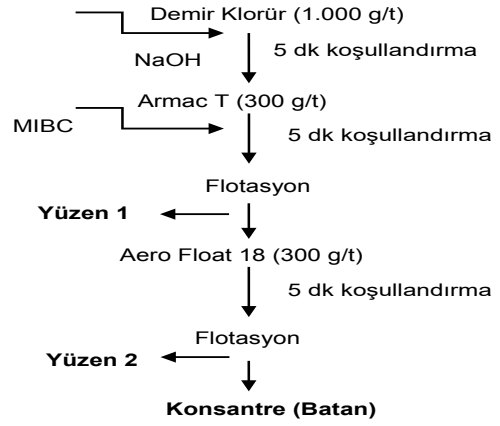
Tane boyutu ( $d_{100}$ )=0,5 mm  
 pH=2-3 ( $H_2SO_4$  ile)  
 Katı oranı=%15  
 Karıştırma hızı=1.500 dev/dk  
 Toplayıcı (A801 + A825) miktarı=1.000 g/t + 1.000 g/t  
 Köpürtücü (Çam Yağı) miktarı=50 g/t  
 Bastırıcı (Tannik asit) miktarı=1.000 g/t  
 Koşullandırma süresi=5+5+5 dk  
 Flotasyon süresi=2+2+2 dk



Şekil 4. Flotasyon testleri koşulları ve deney akım şeması (DK-1)

**Deney Koşulları-2**

Tane boyutu ( $d_{100}$ )=0,5 mm  
 pH=2-3 ( $H_2SO_4$  ile)  
 Katı oranı=%15  
 Karıştırma hızı=1.500 dev/dk  
 Toplayıcı (Armac T+Aero Float 18) miktarı=300 g/t+300 g/t  
 Köpürtücü (MIBC) miktarı=50 g/t  
 Bastırıcı (Demir Klorür) miktarı=1.000 g/t  
 Koşullandırma süresi=5+5+5 dk  
 Flotasyon süresi=2+2+2 dk



Şekil 5. Flotasyon testleri koşulları ve deney akım şeması (DK-2)

Yapılan flotasyon deneysel çalışması ile elde edilen verilerin değerlendirilmesi sonucunda test edilen flotasyon koşullarında başarılı sonuç alınmadığı görülmüştür.

Bunun nedenleri;

- Numune içindeki barit tanecikleri üzerinde sıvama şeklinde bulunan demir oksitler, mevcut hali ile kalmaktadır ki bu da flotasyon işleminde elde edilen barit konsantrasyonunun üzerinde belirli miktarda demir oksitler kaldığından baritin temizlenmesi mümkün olmamaktadır.
- Demir oksitlerin serbest hale getirilip flotasyon işlemine tabi tutulması numunenin çok daha ince tane boyutlarına ( $d_{100}=0,1$  mm) öğütülmesini gerektirmektedir ancak bu durumda da enerji maliyet açısından yüksek olup zenginleştirme yönteminin uygulanabilirliğini negatif yönde etkileyecektir. Ayrıca çok daha ince boyutlara öğütme durumunda belirgin miktarda şlam boyutundaki barit de kendiliğinden yüzeceğinden verim kaybı yüksek olacaktır.
- Flotasyon işleminde pH değerini düşürmek için kullanılan asit sarfiyatı çok yüksek olmuştur. Numune içindeki karbonatlı bileşikler aşırı asit sarfiyatı oluşturmaktadır.

Dolayısıyla ile gravite işlemleri sonucu üretilen konsantreden kimyasal kalite barit üretimi için uygulanacak flotasyon işleminde daha detaylı ve farklı koşulları içeren testlerin denenmesinin gerekli olduğu kanısına varılmıştır.

Aynı amaçla jig konsantrasyonundan kimyasal kalite barit üretmek için bilyeli değirmende  $d_{100}=0,5$  mm tane boyutuna indirilen test örnekleri kimyasal liç (çözündürme) testlerine tabi tutulmuştur. Çözücü olarak oksalik asit veya sülfürik asit kullanılmıştır. Uygulanan deney koşulları aşağıda belirtilmiştir.

Bunlar;

Katı oranı: %20 katı

Çözücü miktarı: 50 g/L (Oksalik Asit veya Sülfürik Asit)

Karıştırma Hızı: 150 dev/dk

Sıcaklık: 40 °C

Süre: 60 dk

Her iki işlem sonrası çözelti, Whatman marka filtre kâğıdı kullanılarak katı/sıvı ayrımı yapılmış ve çökelek (çözünmeyen kısım) önceden 105 °C sıcaklığa ayarlanan etüvde sabit tartıma gelinceye kadar kurutulmuştur. Oksalik asit kullanılarak yapılan liç işleminde çözünen madde miktarı ağırlıkça %4,77 iken, sülfürik asit ile yapılan işlemde çözünen miktar %5,40 olarak hesaplanmıştır.

Çözünmeyen kısmın (kalıntı, çökelek, temiz barit konsantrasyonu)  $BaSO_4$ , beyazlık ve yoğunluk değerleri aşağıdaki Çizelge 3'de verilmektedir.

Çizelge 3. Liç işlemi sonucunda geriye kalan çözünmeyen kısmın (kalıntı, temiz barit konsantrasyonu) özellikleri

Çözücü Türü	$BaSO_4$ , %	Beyazlık Değeri, %	Yoğunluk, g/cm <sup>3</sup>
Oksalik Asit	92,85	63,4	4,21
Sülfürik asit	93,95	70,1	4,23

**Sonuçlar**

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda;

- Önerilen akım şemasına göre hem jig hem de sarsıntılı masa cihazlarından elde edilen konsantrasyonlar (-1 mm malzeme hariç), piyasada ticari olarak satılan dolgu barit kalitesinde (min. %92  $BaSO_4$ , min. 4,2 g/cm<sup>3</sup>) barit ile kıyaslanabilecek özelliklere sahiptir.
- Jig konsantrasyonundan kimyasal kalite barit üretmek için bu çalışmada test edilen deneysel koşullarda uygulanan flotasyon işleminde beklenen başarı elde edilememiştir. Dolayısıyla ile daha detaylı ve farklı koşulları içeren flotasyon testleri sonucunda elde edilecek verilerin sonuçlarına göre flotasyon işleminin potansiyelini belirlemenin gerekli olduğu kanısına varılmıştır.
- Ancak yine aynı amaçla jig konsantrasyonundan kimyasal kalite barit üretmek için uygulanan kimyasal liç işlemlerinin ise teknik açıdan uygulanabilir olduğu ancak bu işlemin ekonomik analizi yapılarak maliyet/kar açısından irdelenmesi gerektiği kanısına varılmıştır.

**Teşekkür**

Bu çalışma, Çukurova Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir (Proje kodu: FBA-2019-10556). Ayrıca yazarlar SDS Madencilik Ltd. Şti.'ne (www.sds.com.tr) numune temini ve tesis imkânlarını kullanma hususunda teşekkür eder.

**Kaynaklar**

American Petroleum Institute, 2010. Purchasing Guidelines Handbook: Specification for Drilling Fluids—Specifications and Testing. API Specification 13A, 18th edn, 1-22.

Atak, S. 2017. Flotasyon Cevher Hazırlamada 100 Yıl. İTÜ Vakfı Yayınları.

- Batouche, T., Bouzenzena, A., Messai, A. 2018. Beneficiation methods of barite ore in Algeria. 9ème congrès national de la Société Algérienne de Chimie USTHB, Alger, 8-10 Mai 2018.
- Bhatti, M. A., Kazmi, K. R., Mehmood, R., Ahad, A., Tabbassum, A., Akram, A. 2017. Beneficiation study on barite ore of duddar area, District Lasbela, Balochistan Province, Pakistan. Pakistan Journal of Scientific & Industrial Research Series A: Physical Sciences, 60 (1), 9-22.
- Curreli, L., Ghiani, M., Zucca, A. 1994. Production of baryte concentrates for special uses. 5. International Mineral Processing Symposium, Sep 6-8, Cappadocia (Turkey), 269-275.
- Deniz, V., Güler, T. 2018. Production of white barite from barite concentrates of shaking tables by bleaching process after magnetic methods. Inzynieria Mineralna, 19 (1), 77-82.
- Hodge, R. M., Augustine, B. G., Burton, R. C., Sanders, W. W. 1997. Evaluation and selection of drill-in-fluid candidates to minimize formation damage. SPE Drill & Compl., 12 (03), 174-179.
- Molaei, N., Razavi, H., Chelgani, S. C. 2018. Experimental modeling for upgrading of brown barite ore by different processing methods. Modeling Earth Systems and Environment, 4 (1), 89-96.
- Otoijamun, I., Kigozi, M., Adetunji, A. R., Onwualu, P. A. 2021. Characterization and suitability of Nigerian barites for different industrial applications. Minerals, 11 (4), 360, 1-11.
- Önal, G. 1980. Flotasyon Dışındaki Cevher Hazırlama Yöntemleri. İTÜ Matbaası, İstanbul.
- Özbaş, K. E., Hiçyılmaz, C., Özbayoğlu, G. 1995. Beylikahır barit ve fluorit minerallerinin zenginleştirilmesi, 1. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, Nisan 21-22, İzmir (Türkiye), 7-14.
- Özer, H. 2007. Oksit flotasyonunda tane boyutu, hidrofobiklik, köpük yapısı ve mekanik taşıma arasındaki ilişki [master tezi]. [Isparta]: Süleyman Demirel Üniversitesi.
- Raju, G. B., Ratchambigai, S., Rao, M. A., Vasumathi, N., Kumar, T. V., Prabhakar, S., Rao, S. S. 2016. Beneficiation of barite dumps by flotation column; lab-scale studies to commercial production. Transactions of the Indian Institute of Metals, 69 (1), 75-81.
- Sonmez, A., Versan, K. M., Ozel, R. 2013. Performance analysis of drilling fluid liquid lubricants. J Petrol Sci Eng., 108, 64-73.
- TS EN 1097-7, 2009. Agregaların mekanik ve fiziksel özellikleri için deneyler-Bölüm 7: Dolgu malzemesi tane yoğunluğunun tayini - Piknometre yöntemi, Ankara.
- Ulusoy, U. 2019. Quantifying of particle shape differences of differently milled barite using a novel technique: Dynamic image analysis. Materialia, 8, 100434.



Orijinal Araştırma / Original Research

## Alkali aktive edilmiş uçucu külün sinterlenmesi, karakterizasyonu ve fiziksel özelliklerinin incelenmesi

### *Investigation of sintering, characterization and physical characteristics of alkali activated fly ash*

Kemal Şahbudak<sup>a,\*</sup><sup>a</sup> Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Sivas, TÜRKİYE

Geliş - Received: 30 Aralık/December 2020 • Kabul - Accepted: 12 Nisan/April 2021

#### ÖZ

Bu çalışmada, Sivas Kangal Termik Santrali'nden edilmiş uçucu külden yapılan alkali aktivasyon yani jeopolimerleşmenin ardından, farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi ile üretilen numunelerin mekanik özellikleri, toz özellikleri, termal özellikleri ve faz özellikleri tartışılmıştır. Mekanik özellikler için basma testi, termal özellikler için geçirgen plaka kaynağı ölçümü, yüzey ve toz özellikleri için taramalı elektron mikroskobu ve faz analizi için X-ışınları difraksiyonu kullanılmıştır. Yapılan çalışmalarda, kolay bulunan ve alkali silika kaynağı olarak da kullanılabilen  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , farklı molaritelerde karıştırılarak özellikleri incelenmiştir. Uçucu külün hem jeopolimer hem de sinterlenmiş malzemenin yüzey plakası olarak ve tuğla üretiminde kullanılabilmesi sonucuna varılmıştır. Basma mukavemeti 10 MPa, termal iletkenliği 0.0006 W/m.K, belirlenen fazlar ise kalsiyum silikat, kalsiyum alümina, amorf silika ve magnezyum alüminat ve sinterleme ürünü olan camsı kyanite yani alüminosilikat fazıdır.

**Anahtar sözcük:** Uçucu kül, Jeopolimer, Sinterleme, Termal iletkenlik, Mekanik özellikler.

#### A B S T R A C T

In this study, mechanical properties, powder properties, thermal properties and phase properties of samples produced by sintering at different temperatures after alkali activation by geopolymerization, made from fly ash obtained from Sivas Kangal Thermal Power Plant, are discussed. Compression test for mechanical properties, transient plane source measurement for thermal properties, scanning electron microscopy for surface and powder properties, and X-ray diffraction for phase analysis were used. In studies,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , an alkali that can be found easily commercially and a source of silica, was used at different molarities and its properties were investigated. It was concluded that fly ash can be used both as a geopolymer and as a sintered material as a lateral plate as well as brick production. Compressive strength was found to be as 10 MPa, thermal conductivity is 0.0006 W/m.K, and the determined phases are calcium silicate, calcium aluminate, amorphous silica and magnesium aluminate and glassy kyanite which is a sintering product, namely aluminasilicate phase.

**Keywords:** Fly ash, Geopolymer, Sintering, Thermal conductivity, Mechanic properties.

#### Giriş

Son yıllarda enerjiye olan talebin artması, dünyada ve ülkemizde hem elektrik enerjisi üreten çok sayıda termik santrallerin kurulmasına hem de önceden kurulan santrallerin kapasitelerini arttırmalarına sebep olmuştur. Gelişen teknolojiyle birlikte büyük kapasiteli termik santrallerde özellikle toz halinde düşük kalorili ve kül oranı yüksek kömürlerin yakılması sonucu yan ürün olarak elde edilen uçucu kül miktarı artmıştır.

Endüstriyel bir atık olan uçucu külün depolanması, santralden uzak yerlere taşınması işlemleri işletme maliyetini artırdığı gibi aynı zamanda depolama işlemleri de çevresel sorunlara neden olmaktadır. Uçucu külün fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerinin geri kazanmaya elverişli olduğuna dair ve uçucu külün ekonomik olarak değerlendirilmesi ile ilgili birçok çalışma yapılmış ve yapılmaktadır. Ayrıca, uçucu külün, doğal "puzolan" olan amorf silika, diatomit, kireç, tras, perlit, pomza, vermiküllit,

\*Sorumlu yazar/Corresponding author: kemalsahbudak@gmail.com • <https://orcid.org/0000-0003-4853-6843>

volkanik tüf gibi malzemelerle birlikte farklı sektörlerde (inşaat sektörü, yapı sektörü, çimento üretimi, beton üretimi, yol ve baraj yapımı, zemin stabilizasyonu, dolgu ve enjeksiyon işlemleri vb.) kullanımı ile ilgili endüstriyel uygulamalar hem dünyada hem de ülkemizde yaygın bir şekilde görülmeye başlanmıştır.

Türkiye gibi gelişmekte olan ülkelerin inşaat endüstrisi, ucuz olmalarından ve çok katlı binalara uygulanabilmelerinden dolayı çimento türevi malzemelere ihtiyaç duymaktadır. Fakat iyi bilindiği üzere 1 ton çimento üretiminden atmosfere nerdeyse 1 ton CO<sub>2</sub> salınmaktadır (Van Oss ve Padovani, 2003). Bu sebepten ötürü betondaki çimento miktarı azaltılmalı ya da çimento türevi malzemelere alternatifler bulunmalıdır. Bu konuda bazı araştırmacılar tarafından kireç tozu, uçucu kül, doğal pozulanlar (Binici vd., 2007), cüruf (Binici vd., 2007; Binici vd., 2008; Binici vd., 2009) ve silika tozu gibi maddeler, beton içerisine çimentonun belirli bir yüzdesine karşılık kullanılmış ve betonun kullanım ömründe ve mekanik özelliklerinde bir takım iyileştirmeler gözlemlenmiştir (Zhang vd., 2011; Zhang vd., 2012a; Zhang vd., 2012b). Ayrıca önceki maddelerden bazıları özellikle uçucu kül, çimento üretiminde, kireç tozunun belirli bir yüzdesine karşılık kullanılmış ve CO<sub>2</sub> salınımında belirli bir azalma sağlanmıştır (Zhang vd., 2011; Zhang vd., 2012a;). Sürdürülebilir bir inşaat sektörü gelişimi için çimentonun yerine başka pozulanların kullanılabilirliği ile betondaki çimento miktarı çok fazla düşürülerek ve hatta gelecekte çimento kullanılmadan bu alanda yeni ürünlerin üretilmesi çalışmaları yapılmaktadır.

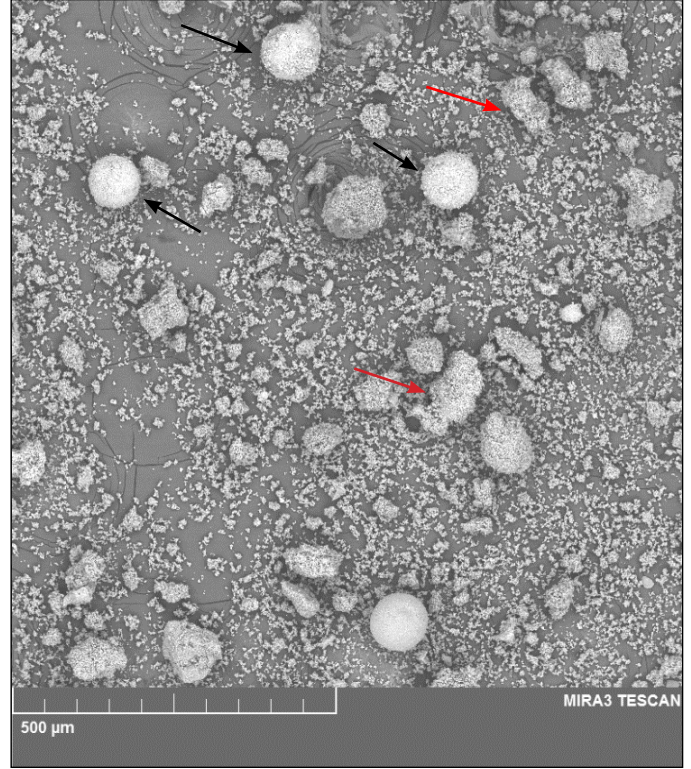
Beton üretiminde özellikle bünyesinde alimünasilikat ihtiva eden hammadde veya artıkların kullanılması mekanik özellikleri iyileştirmektedir. Bunun sebebi pozulanik aktivitenin artmasıdır. Pozulan, ASTM C618 standardının betimlediği üzere bünyesinde %70'den fazla SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeren ve su ile karşılaştığı zaman kalsiyum hidroksit ile etkileşime geçen malzemelerdir. Termik santral curufları pozulanlara bir örnek olarak gösterilebilir (Massazza, 2001). Yapıdaki pozulanik etkileşimler sonucu standart Portland çimentosunun hidrasyonu ile oluşan portlandit ve CSH (Ca-Si-OH) fazlarından portlandit fazının azalması, CSH fazının artması ve ek olarak CASH (Ca-Al-Si-OH) fazının eklenmesi ve bu durumda mekanik özellikleri iyileştirmesi beklenmektedir (Van Oss ve Padovani, 2003; Zhang vd., 2011, Zhang vd., 2012a).

Uçucu küller farklı katyon içeriklerine göre sınıflandırılmışlardır. Yüksek silika ve alümina içeriğinden dolayı C sınıfı olarak adlandırılan uçucu küller var iken, mekanik özellik iyileştirme prosesine daha az destek sağlayan fakat daha çok bulunan ve büyük miktarlarda üretilen F sınıfı uçucu küller de ülkemizde bulunmaktadır. Üretilen hazır betonun kullanım alanını hafiflik gerektirmeyen uygulamalar ile kısıtlayacaktır.

Bu çalışmada, Sivas Kangal Termik Santrali'nden alınan uçucu kül numuneleri kullanılarak, bunların jeopolimerleşmede kullanılabilirliği, ayrıca sinterleme sonunda daha yüksek mukavemetli malzeme olarak üretilebilirliği ve bunların mekanik ve fiziksel özelliklere etkileri çalışılmıştır.

## 1. Malzeme ve yöntem

Çalışmada kullanılan uçucu kül, Sivas Kangal Termik Santrali'nden alınarak fraksiyonlara ayrılmıştır. Küresel tozlara sahip olduğu bilinen uçucu külün elenmesiyle 106 µm ile 38 µm aralığında tozlar taramalı elektron mikroskopunda (SEM, Tescan Mira3 XMU, Brno, Çekya) incelenmiştir. Şekil 1'de küresel morfolojide uçucu kül tozları gösterilmektedir. Küresel şekilde bulunan tozların yanı sıra yüksek sıcaklıktan dolayı aglomerasyon görülmüş kübik ve dikdörtgen benzeri gözenekli tozlar da bulunmaktadır. Ayrıca, tozların gevrek olmasından dolayı, eleme işleminde 30 µm ve altı parçacıklar da görülmüştür.



Şekil 1. Uçucu külün SEM toz morfolojisi

Şekil 1'de görülen küresel aglomera tozlar (siyah oklar) sert ve sinter aglomere tozlar olup, diğerleri sinterlenmiş köşeli tozlardır ki (kırmızı oklar) bunların öğütülmesi ekstra maliyet oluşturmaktadır.

Deneylerde kullanılan Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> ise Merck firmasından temin edilmiş olup herhangi bir saflaştırma yapılmamıştır. Düşük alkali kullanımı ile maliyetin azaltılması düşünüldüğünden, 1 molar, 3 molar ve 5 molarlık çalışmalar yapılarak elde edilen numunelerin jeopolimerleşme özellikleri ve takiben mekanik ve fiziksel özellikleri belirlenmiştir. Numune hazırlamada, 2 cm çapında, 5 cm yüksekliğinde silikon polimer kaplar kullanılarak ağızları sıkı geçme ile kapatılmış ve kür işlemlerine tabi tutulmuştur. Her bir kalıp için 10 gramlık çamurlar topluca yapılmıştır. Kuru bazda, her 10 gram uçucu kül için %40'lık Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> çözeltisi farklı molaritelere sahip olacak şekilde hazırlanıp karıştırılmıştır. Toplam 50 gramlık yığınlar hazırlanarak, aynı kompozisyona sahip beşer numune üretilmiştir. Numunelerin güven aralığı ve standart sapması, her grup malzemeden 5 örnekten tekrarlı olarak yapılmış olup, standart sapma hata barları Şekil 5 ve Şekil 7'de verilmiştir.

Türkiye'de çimento üretiminin yılda yaklaşık 25 milyon ton ve termik santrallerde ortaya çıkan kül miktarının ise yılda yaklaşık 15 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir. Uçucu külün değerlendirilmesine yönelik akademik çalışmaların yapılması hem ülkemiz ekonomisi açısından endüstriyel bir zorunluluk hem de çevresel duyarlılık açısından sosyal bir sorumluluktur. Bu makaledeki çalışmanın geliştirilerek devam ettirilmesi durumunda uçucu külün kontinü bir kalsinasyon fırında kısmi olarak sinterlendiği, ardından kısa süreli bir öğütme ile uygun toz boyutunda pozulanik bir yapının elde edildiği endüstriyel uygulamaların olabileceği düşünülmektedir. Bu durumda yapılan deneylerin endüstriyel uygulanabilirlik fizibilite çalışmalarının (950 °C'de sinterleşme maliyeti, sinterleşme sonrasında malzemenin tekrar öğütme maliyeti ve jeopolimerleşme çalışmalarında kullanılan kimyasalların maliyeti gibi maliyetlerin yanı sıra sinterleme esnasında az da olsa CO<sub>2</sub> salınımı vb. olumsuzluklar) yapılması gerekliliği daha da önemli hale gelmiştir.

Uçucu küllerin yüksek yüzey alanına sahip olması puzolanik aktivite için çok önemli bir avantajdır. Tozların, kömürün yanması sonucunda aşağı dökülürken reaksiyona uğramaları ve küreselleşmeleri, uçucu küllü sıvı ihtiyacı çok olan bir malzeme haline getirmiştir (Şaşmaz ve Sağıroğlu, 1994; Hodhod vd., 2020; Mahmoodi vd., 2021). Düzensiz şekilli tozların kırılması ve köşelerinden yeni tozlar oluşması ile toz boyutu aralığı olarak alınan -106+38 µm boyut aralığı sağlanamamaktadır.

Bu çalışmada, deneylerde kullanılan uçucu kül toz boyutu hem endüstriyel olarak tozların ağırlığının %40'ını içerdiği hem de sonuç ürüne toz karakteristiğini yansıtmaması açısından mümkün olduğu kadar dar bir aralıkta (-106+38 µm aralığında) tutularak uçucu külün hem jeopolimer olarak kullanılabilirliği, hem de sinterlenmiş malzemenin yüzey plakası olarak kullanılabilirliğinin araştırılması amaçlanmıştır. Uçucu külden elde edilen jeopolimer malzemenin sinterlendikten sonra yapı malzemesi olarak endüstriyel uygulamalarda kullanılabilirliğine yönelik fizibilite çalışmalarının yapılması bir zorunluluk olup ayrı bir çalışma konusu olarak düşünülebilir.

Elde edilen tozların elementel analizi XRF (Thermo Scientific, Niton xl3t) ile ölçülmüştür (Çizelge 1). Uçucu külün, C sınıfı yani yüksek Ca ve orta Si+Al seviyesine sahip olduğu belirlenmiştir. Özellikle Ca yani Ca(OH)<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub> ana fazlar gibi görülmekle birlikte, Al-Si-O türevi yapılar da beklenmektedir.

**Çizelge 1.** Uçucu külün XRF analizi

Element	Ağırlık (%)
Mg	4,20
Al	12,027
Si	23,36
S	13,73
K	1,133
Ca	42,25
Fe	5,30

Tozların jeopolimer öncesi XRD analizleri Rigaku® (Japonya) DMax 2200 (10-70° 2θ aralığında, 1,5408 Å Cu Kα radyasyonu ile) yapılmış ve XRD desenleri MDI JADE® 7 ile analiz edilmiştir.

Jeopolimer üretiminde mono distile su kullanılmış olup, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> artan molaritesinde benzer ürünler görülmüştür. Bu ürünler yüksek amorflikta silika, portlandit ve gismondin, yani Ca-Al-Si-OH türevli malzemeleri içermektedir.

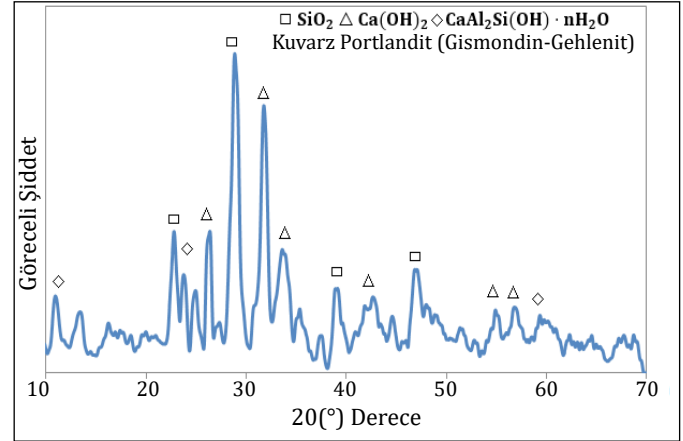
## 2. Bulgular ve tartışma

### 2.1. Jeopolimerleşme çalışmaları ve sonuçları

Farklı molaritelerde Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> ile üretilen uçucu kül alkali aktive edilmiş yapılar, 1 gün %80 nemde ve 50°C'lik etüvde kürlenmiştir. Kürlenme için streç film kaplı silikon kalıplar kullanılmıştır. Numuneler birinci günün sonunda kalıplardan çıkarılarak sabit oda sıcaklığında (20°C) normal ortamda 7, 14 ve 28 gün matürleşmesi beklenmiştir. Matürleşme, jeopolimer yapıların mukavemetlerini kazanmaları için beton malzemeler gibi gerekli sürelerdir. Bu sürelerde hala nemli ortamda bulunan iyonların değişimi sayesinde hem mukavemet hem de mikroyapısal düzenlenme olmaktadır.

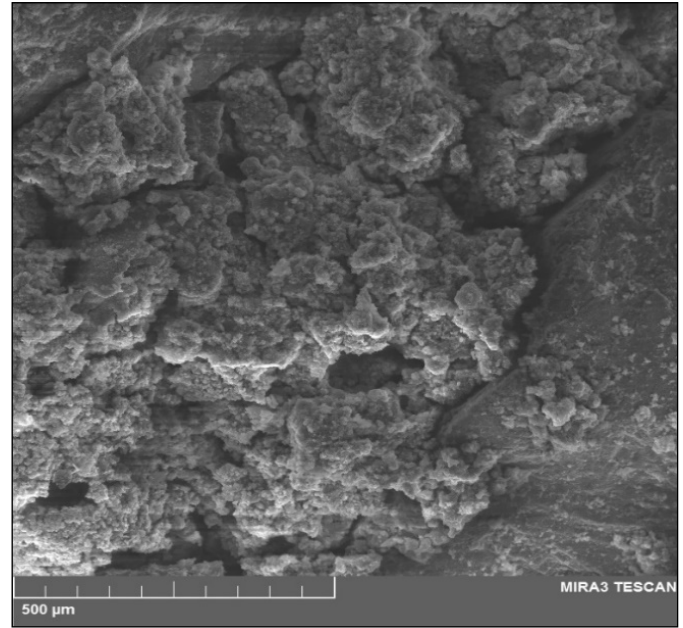
XRD deseninde düşük şiddetli yüksek geri yansımaları yani tabana inmemiş piklerin bulunması yapının amorflaşmış ve kristal yapıya sahip olduğunu göstermektedir (Şekil 2). Amorf silika içeriği olarak gözenekli ve gözeneklerin etrafında küresel görünen çözünüp çökelmiş yapıların, Ca-Al-Si içeriği olarak da tabakalı gismondin ve gehlenit yapıları gösterilebilir. Nem içeriği de

belli miktarda olan bu jeopolimer yapıların mukavemetlerinin de artan Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> molaritesi ile 1-2 MPa'dan 5-6 MPa'a kadar arttığı görülmüştür.



**Şekil 2.** 5M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> ile üretilmiş jeopolimer yapının XRD deseni ve değerlendirmesi

5M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> ile üretilmiş jeopolimer yapının SEM görüntüsü incelendiğinde, yapıda uçucu külün çözünme çökelme koşulları ile iyon değişimine uğramış tabakalı yapısı Şekil 3'te görülmektedir.



**Şekil 3.** Uçucu külden 5M Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> ile üretilmiş jeopolimer yapının SEM görüntüsü

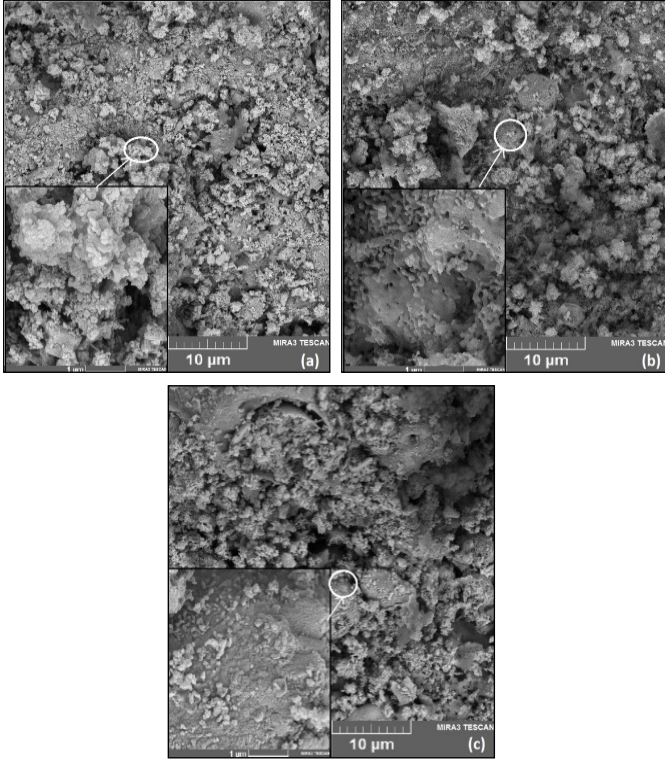
Şekil 3 incelendiğinde, sol üst ve sağ altta gismondin plakaları ile arada uçucu külün küresel tozlarının birbirine bağlanmış yapısı ve bunların plakayla birliktelikleri görülmektedir.

### 2.2. Sinterleme çalışmaları ve sonuçları

Sinterleme çalışmalarında, jeopolimer üretimi yapılan farklı Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> molaritesine sahip malzemeler kullanılmıştır. Numunelerde gözenek oluşumu ve eliminasyonunu belirlemek için düşük sıcaklık sinterleme ve boyun oluşum sıcaklığı olan ve seramiklerde genel olarak bilinen 850°C, orta sıcaklık olarak 950°C ve seramik sanayisinde gözenekleri elimine etmek için kullanılan ve geleneksel seramiklerin sinterleme sıcaklığı civarı olan 1050°C sıcaklık değerleri kullanılmıştır.



1M-3M-5M  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  katkılı malzemelerin  $950^\circ\text{C}$ 'de sinterlendikten sonraki SEM yüzey morfolojileri ve boyun vermiş tozların dağılımı Şekil 4'te gösterilmiştir.



Şekil 4. (a) 1M; (b) 3M; (c) 5M  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  alkali aktive edilmiş uçucu kül yapılarının  $950^\circ\text{C}$ 'de sinterlendikten sonraki SEM yüzey morfolojileri

Şekil 4 incelendiğinde, her bir resimdeki alt resimler beyaz yuvarlak bölgelerin büyük büyütmelerini göstermektedir. Düşük molaritede (a) tozların birbirine bağlanması sadece boyun oluşumu şeklinde görülmektedir.  $1\ \mu\text{m}$ 'dan daha küçük tozların dağılımının sağlanmasından ve çözünme çökeltme koşullarından dolayı, Ca içeren yapılar olduğu düşünülmektedir. Şekil 4 (b)'de 3M  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ile aktive edilmiş yapılarda, küreselliği bozulmuş ve çözünmüş, çökelmiş uçucu kül yapıları görülmektedir. Bununla birlikte hem camsı hem de kristalin yapılar gözenekli ve katmanlı şekilde belirlenmektedir. Şekil 4 (c)'de ise 5M  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  aktive edilmiş yapının SEM görüntüsünde, yapının sinterlenmeden dolayı tam kristalin olduğu ve gözeneklerin de mikro çevrede elimine edildiği görülmektedir. Böylece birbirine daha sıkı difüze olmuş yani camsı fazın artışı ile artan bağlanma özellikleri belirlenmiştir.

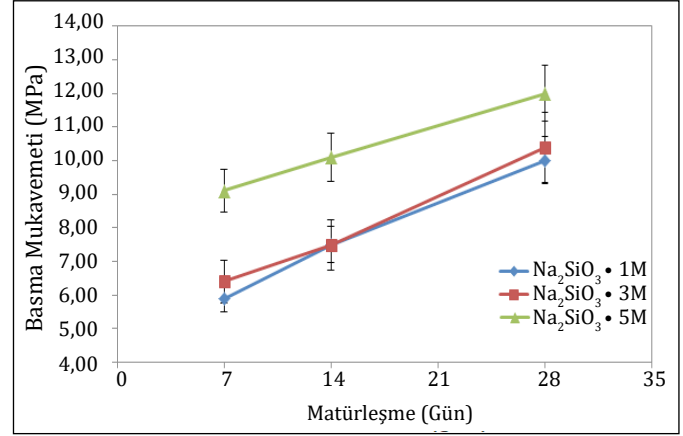
Artan  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  molaritesi ile  $950^\circ\text{C}$ 'de sinterlenmiş yapının elementel değişiminin EDX analizi Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 2. Artan  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  molaritesi ile  $950^\circ\text{C}$ 'de sinterlenmiş yapının elementel değişiminin EDX analizi

Spektrum	O	Na	Mg	Al	Si	Ca	Fe	Toplam
1M $\text{Na}_2\text{SiO}_3$	61,27	0,33	1,41	3,14	7,48	23,87	2,5	100
3M $\text{Na}_2\text{SiO}_3$	59,83	0,76	1,12	2,68	8,01	25,57	2,03	100
5M $\text{Na}_2\text{SiO}_3$	59,8	1,28	1,42	2,69	10,48	22,46	1,87	100

Çizelge 2 incelendiğinde, artan  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  miktarı ile Na ve Si elementlerinde görece artış, bunun yanında Ca ve Fe miktarlarında da görece azalış görüldüğü anlaşılmaktadır. Mg ve Al elementlerinde farklılık görülmemiştir, bu da bize eser miktarda olan elementlerin toplam orandan çok etkilenmediğini göstermektedir.

Uçucu külden üretilmiş jeopolimer yapıların  $950^\circ\text{C}$ 'de 1 saat sinterlenmesinden sonra yapılan basma mukavemeti sonuçlarının farklı alkali molaritelerine ve farklı matürleşme günlerine göre karşılaştırması Şekil 5'te verilmiştir.



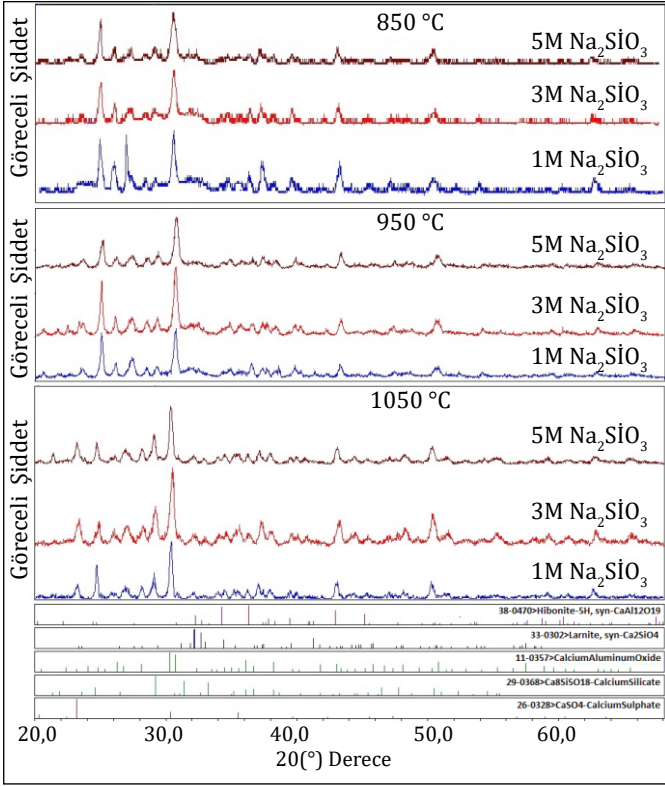
Şekil 5. Artan  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  molaritesiyle  $950^\circ\text{C}$ 'de sinterlenmiş, malzemelerin mukavemetlerinin karşılaştırılması

Şekil 5'te artan matürleşme günü ve artan 5M'lık  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  oranıyla tüm yapılarda mukavemet artmıştır. Bunun temel sebebinin de gözenek kapanması ve difüzyon artışı ile camsı yapının ve kristalliliğin artması olduğu düşünülebilir. Difüzyon artışı ile camsı fazın da tane sınırlarında viskozitesinin azalması, yapıların boyun oluşumu ile birlikte birbirine tutunabilirliğini arttırmış ve gözenekleri cam faz sayesinde elimine etmiştir.

Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş farklı molaritedeki uçucu kül yapıların faz analizi XRD deseni ile Şekil 6'da gösterilmiştir. Düşük sıcaklıkta molarite artmış olsa bile camsı faz oluşumu Na ve Si miktarı artışı ile süreklilik göstermiştir. Bu durum  $30^\circ$ 'ye hatta  $35^\circ$ 'ye kadar olan kambur şeklindeki yapıdır. Bununla birlikte, jeopolimerleşme esnasında bulunan amorf ve kristalin silikanın, yapıda farklı oksitlere difüze olarak yeni yapılar ve fazlar oluşturmuş olması da düşük şiddette bile olsa kalsiyum silikat ve kalsiyum aluminat yapılarının oluşmasını sağlamış olabilir. Bu tip yapılar düşük sıcaklık Ca-Si-O ve Ca-Al-O şeklinde farklı kristalliliğe sahiptir ve sıcaklık arttıkça bu tip yapıların birbirine farklı oranlarda dönüşmesi olasıdır.

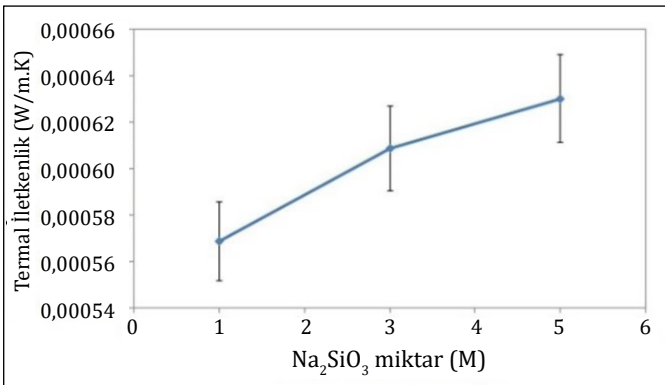
$950^\circ\text{C}$ 'de Şekil 6'da görülen XRD deseninde, düşük sıcaklıkta oluşan kalsiyum silikatların belli oranlarda kalsiyum aluminatlara dönüştüğü görülmüştür. Hibonit fazının düşük sıcaklıklardan yüksek sıcaklığa çıkarken azaldığı ve yerini düşük alüminalı,  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  şeklindeki faza dönüştüğü belirlenmiştir. Yapıda hala dönüşmemiş olan  $\text{CaSO}_4$  anhidrit fazının belirli oranda bulunduğu ve sinterlemeyi ve sülfatsızlaşmayı ve böylece mukavemetteki belirgin artışı durdurduğu düşünülmüştür.

$1050^\circ\text{C}$ 'de belirlenen fazlarda ise (Şekil 6), dönüşen ve farklı oksitlerle biraraya difüze olan silikanın Ca ve Al ile Ca-Si-O ve Al-Si, ayrıca Ca-Al-Si yapıları oluşturduğu da belirlenmiştir. Bu ve benzeri fazların artışı ve piklerin tabana inmesi, fazların kristalliliğinin arttığı ve sıvı fazın sadece tane sınırlarında ince bir şekilde kaldığını göstermesi açısından çok önemlidir.



Şekil 6. Farklı sıcaklık ve molaritelerde sinterlenmiş yapıların XRD analizi

Şekil 7’de 950°C’de sinterlenmiş yapıların termal iletkenliklerinin molariteye göre karşılaştırılması gösterilmiştir. Artan molarite ile artan mukavemetlerin gözenek kapanması ve hava veya boşluk içeren yapıların azalması nedeniyle olduğu öngörülmektedir. Bu nedenle artan molaritenin termal iletkenliği de katı yapının artışıyla birlikte arttığı görülse bile hala 0.0006 W/m.K gibi düşük bir değerle tercih edilebilir bir aday malzeme olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 7. 950°C’de sinterlenmiş yapının farklı molaritelerde termal iletkenlik grafiği

## Sonuçlar

Yapılan çalışmada aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır:

1. Farklı Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> miktarlarında sadece uçucu kül kullanılarak jeopolimer yapılar 1 günlük kürlemeden sonra 28 günde 3-5 MPa basma mukavemetinde üretilmiştir. Bunun temel sebebinin ise, gözenek kapanması ile camı yapının oluşması ve puzolanik etkinin kristallığe yol açması olduğu düşünülmektedir.

2. Jeopolimerler üretildiğinde yarı amorf yarı kristal yapıda ve silika, kalsiyum hidroksit ve gismondin-gehlenit türü yapılara sahip olarak üretilmiştir. X ışınları analizinden de bu yapılar onaylanmıştır. Bu fazlar özellikle Ca(OH)<sub>2</sub> yapısı, portlandit şeklinde yapı malzemelerindeki temel puzolandır.

3. Üç farklı sıcaklıkta ve üç farklı molaritede sinterlenen yapıların SEM-XRD-basma ve termal iletkenlik değerleri karşılaştırılmıştır. Buna göre artan molarite ve sıcaklıkla hem gözeneklerin elimine edildiği, hem de kalsiyum silikat ve kalsiyum aluminat tipi yapıların oluştuğu gözlemlenmiştir. Bunun sonucu olarak mukavemetin 10 MPa’ya kadar arttığı, termal iletkenliğin 0,006 W/m.K olarak belirlendiği görülmüştür. Sadece uçucu kül kullanıldığında bile maliyeti düşük ve yanal yüklere dayanabilen hem yapı malzemesi hem de kilit taşı gibi malzemelerin üretilmesinde önemli bir aday malzeme grubu olduğunu göstermiştir.

## Kaynaklar

- Binici H., Aksogan, O., Çagatay, I.H., Tokyay, M., Emsen E. 2007. The effect of particle size distribution on the properties of blended cements incorporating ggbs and natural pozzolan (NP). Powder Technology, 177 (3), 140–147.
- Binici, H., Aksogan, O., Kaplan, H., Gorur, E.B., Bodur M.N. 2008. Performance of ground blast furnace slag (GBS) and ground basaltic pumice (GBP) concrete against seawater attack. Construction and Building Materials, 22, 1515–1526.
- Binici, H., Aksogan, O., Kaplan, H., Görur, E.B., Bodur, M.N. 2009. Hydro-abrasive erosion of concrete incorporating ground blast-furnace slag and ground basaltic pumice. Constructer Build Mater, 23, 804–11.
- Hodhod, O.A., Alharthy, S.E., Bakr, S.M. 2020. Physical and mechanical properties for metakaolin geopolymer bricks. Construction And Building Materials, 265, 1202-1217.
- Mahmoodi, O., Siad, H., Lachemi, M., Dadsetan, S., Sahmaran, M. 2021. Development of normal and very high strength geopolymer binders based on concrete waste at ambient environment. Journal Of Cleaner Production, 279, 1234-1236.
- Massazza, F. 2001. Pozzolana and pozzolanic cements. Lea’s Chemistry of Cement and Concrete, Butterworth-Heinemann, 471–636.
- Şaşmaz, A. Sağıroğlu A. 1994. Tutak Dağı Güneybatısındaki (Şebinkarahisar-Giresun) Pb-Zn yatakları. MTA Dergisi, 116, 51-64.
- Van Oss, H.G., Padovani A.C. 2003. Cement manufacture and the environment part ii: environmental challenges and opportunities. Journal of Industrial Ecology, 7(1), 93–126.
- Zhang, W., Zhang Y., Zhang, G. 2011. Single and multiple dynamic impacts behaviour of ultra-high performance cementitious composite. J Wuhan Univ. Technology-Materials Science Edition, 26 (6), 1227–1234.
- Zhang, W., Zhang, Y., Zhang, G. 2012a. Continuously monitoring early hydration process of low water to binder ratio cementitious material at elevated temperatures using a newly developed non-contact resistivity measurement apparatus. Construction Build Mater, 33, 32–40.
- Zhang, W., Zhang, Y., Zhang, G. 2012b. Static, dynamic mechanical properties and microstructure characteristics of ultra-high performance cementitious composite. Science and Engineering of Composite Materials, 19, 237–45.





Tarama Makalesi / Literature Review

## İkincil bir kaynak olarak kömür uçucu külünden değerli metallerin ve nadir toprak elementlerinin geri kazanımı üzerine literatür çalışması

### *Review of recovery of valuable metals and rare earth elements from coal fly ash as a secondary resource*

Akad Buke<sup>a,\*</sup>, Birgül Benli<sup>a,\*\*</sup><sup>a</sup> İstanbul Teknik Üniversitesi, Cevher Hazırlama Mühendisliği, İstanbul, TÜRKİYE

Geliş - Received: 13 Aralık/December 2020 • Kabul - Accepted: 5 Temmuz/July 2021

## ÖZ

İnsanlığın, Neolitik çağdan beri "siyah altın" olarak tanıdığı kömür, 18. yüzyıl sanayi devrimi sonrasında enerji ihtiyacını karşılayan popüler yakıt olmuştur. Son zamanlarda yanma sonrası uçucu kül gibi artıklar hem depolama hem de çevresel açıdan sorun teşkil etmektedirler. Kömür tüketimi tamamen sona erene kadar, bu tür artıklar ortaya çıkmaya devam edecektir. Kömür uçucu külleri, değerli metal ve nadir toprak elementleri açısından zengin bir ikincil kaynak olup, endüstriye tekrar geri kazandırılması önem arz etmektedir. Fiziksel zenginleştirme işlemlerle nihai konsantré üretimi kısıtlı olsa da, kimyasal zenginleştirme ve hidrometalurji (liç, solvent ekstraksiyonu vs.) sonrasında geri kazanıma yönelik cevher hazırlama çalışmalarının önemi büyüktür. Seçilecek yöntemlerin tercihinde, Nadir toprak elementlerinin uçucu kül içerisinde bulunma oranlarının incelenmesi, boyutun zenginleştirme işlemlerine etkisi ve özellikle entegre fiziksel-kimyasal zenginleştirme yöntemlerinin araştırılması önemlidir.

Kuşkusuz, önümüzdeki süreçte kömür tüketimine bağlı oluşan uçucu küller gibi artıkların bertaraf edilmesinde, cevher hazırlama işlemleri önemli rol oynayacaktır. Bu makalede, uçucu küllerinin genel özellikleri, içerikleri ve ikincil kaynak olarak zenginleştirilmesinde cevher hazırlamanın, özellikle fiziksel zenginleştirme işlemlerinin yeri ele alınıp, yakın zamanda bu konuda yapılan çalışmalar incelenmiştir.

**Anahtar sözcük:** Kömür, kömür uçucu külü, nadir toprak elementleri, cevher hazırlama, geri kazanım.

## A B S T R A C T

The "black gold" coal, which humanity has known since the Neolithic age, has been the popular fuel after the 18th century industrial revolution. Recently, residues such as fly ash after combustion pose a problem both in terms of storage and environmental aspects. Such residues will continue to appear until coal consumption ceases completely. Coal fly ash is a secondary source in precious metals and rare earth elements, and it is important to recycle it to the industry. Although the final concentrate production by physical enrichment processes is limited, the ore preparation studies together for chemical enrichment and hydrometallurgy (leaching, solvent extraction, etc.) recovery are of great importance. It is important to examine the ratio of rare earth elements in fly ash, the effect of size on enrichment processes and especially the integrated physical-chemical enrichment methods in the choice of the methods to be selected.

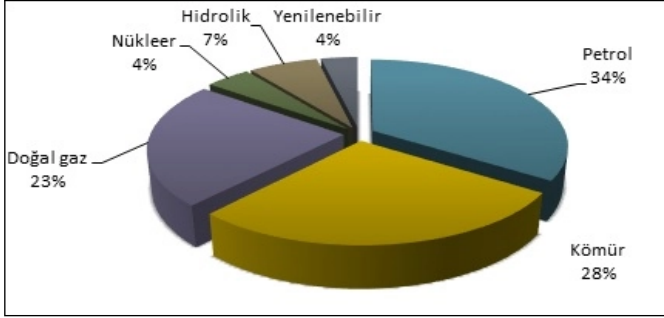
In this article, the general properties of coal ashes, and rare earths contents and especially physical enrichment processes of fly ash are discussed and recent studies on this subject are examined.

**Keywords:** Coal, coal fly ash, rare earth elements, mineral processing, recycle.

\* akadbuke@gmail.com • <https://orcid.org/0000-0001-8158-0542>\*\* Sorumlu yazar / Corresponding author: benli@itu.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0001-7386-5003>

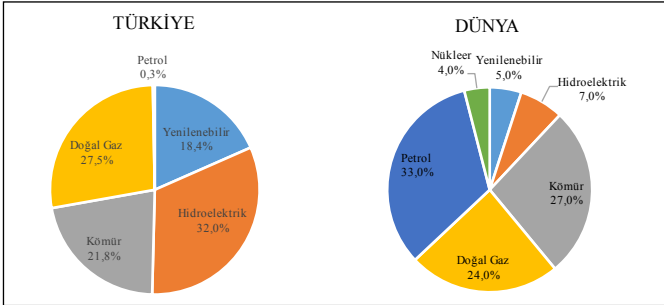
## Giriş

İnsanlık, varlığından bu yana özellikle yerleşik hayata geçişi sonrası enerjiye bağımlı halde yaşamını sürdürmüştür. Teknolojinin gelişmesi ve elektriğin hayatımıza girmesiyle beraber enerji de vazgeçilmez bir hal almıştır. İnsanlığın bu enerji ihtiyacını karşılamak için kömür ve nükleer enerji gibi yakıt bazlı enerji kaynakları ve hidroelektrik santralleri ile doğal sürdürülebilir enerji kaynaklarından güneş ve rüzgâr enerjisi, güneş panelleri ve rüzgâr türbinlerinden sağlanmaktadır (EIA, 2020). Özellikle fosil yakıtlardan biri olan kömür, çevresel sorunları halen tartışma konusu olsa da, Şekil 1’de görüldüğü gibi enerji üretiminde en çok kullanılan kaynaklardır.



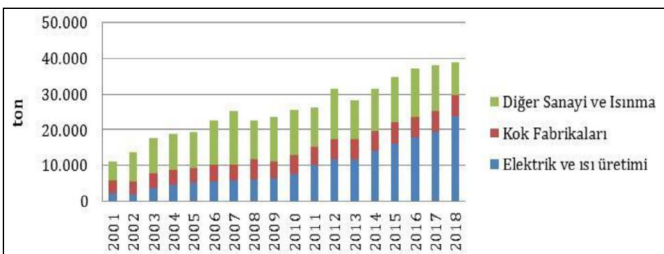
Şekil 1. Dünya birincil enerji arzının kaynaklara göre dağılımı, 2017 (<http://www.tki.gov.tr>).

British Petroleum (BP)'un 2020’de paylaştığı verilere göre Dünya birincil enerji arzlarının kaynaklara göre dağılımı %33 petrol, %27 kömür, %24 doğal gaz, %7 hidroelektrik, %4 nükleer ve %5 yenilenebilir enerji olarak belirtilmiştir.



Şekil 2. Türkiye ve Dünya’daki enerji kaynaklarının dağılımının karşılaştırılması (TEİAŞ, 2020; BP, 2020).

Son yıllarda, enerji üretimi için alternatif metotlar ve kaynaklar olsa da, Dünya ve Türkiye genelinde kömür kullanım miktarının enerji üretiminde halen önemli bir paya sahip olduğu Şekil 2 ve 3’de görülmektedir. Türkiye’de taş kömürü tüketiminin 2001 yılından 2018 yılına kadar yaklaşık 30.000 ton artmıştır. Özellikle elektrik ve ısı üretimindeki artış dikkat çekicidir.



Şekil 3. Kullanım yerlerine göre Türkiye’de taş kömürü kullanımı (Tamzok, 2019).

Ülkemizde, kömür sanayi sektöründe, ısınma amaçlı konut ve iş yerlerinde ve elektrik üretimi amacıyla termik santrallerde tüketilmektedir. Türkiye’de yerli kömür kullanarak çalışan 39 adet elektrik santrali işletmededir (Türkiye Kömür İşletmeleri, 2020). Türkiye’de kömür yakıtlı çalışan termik santraller, ülkenin dört bir yanında bulunmaktadır. 2019 yılında, sadece yerli kömür ile çalışan termik santrallerden yıllık 11.316,8 MW enerji üretilmiştir (Türkiye Kömür İşletmeleri, 2020). Enerji Atlası’nın verilerine göre, Türkiye’de 42 adet kayıtlı kömür ve linyit yakıtlı termik santraller bulunmaktadır. Bu termik santrallerin toplam kurulu gücü 19.711 MW’dır (<https://www.enerjiatlası.com/komur/>).

Diğer yandan, enerji üretimi için kömür kullanımı bu denli artış gösterince, buna bağlı olarak oluşacak çevresel sorunlar da aynı hızla artış göstermektedirler. Özellikle geniş alanlara yayılmış atık depolarının, su kaynaklarını, tarım arazilerinin ve doğal çevrelerinin olumsuz etkilenebileceği belirtilmiştir (Kaplan ve Gültekin, 2010).

Kömür, yanma mekanizması dolayısı ile oksitleyici ortam, yani hava ile temas ettiğinde, kendiliğinden bile yanmaya başlayabilir. Yanma tepkimesi sonucunda ortama CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> ve SO<sub>3</sub> gibi baca gazları salınır (Demirbilek, 1987). Bu gazların yanı sıra, kömürün yanmayan, yani kül kısmı da atık olarak çıkmaktadır.

Termik santrallerde çok ince öğütülerek yakılan kömürlerden aşağıda belirtilen üç farklı külün elde edilmesi mümkündür (Türker vd., 2009);

- İri taneli, baca gazlarıyla taşınmayan, kazan tabanına düşen “taban külü”,
- Siklon tipi ocaklarda yakılan kömürün suda soğutulmuş olarak uzaklaştırılmasından elde edilen “ham kül”,
- Çok ince taneli, baca gazlarıyla taşınan “uçucu kül”.

Kömür tüketiminin çevreyi olumsuz etkilememesi için, uçucu küllerin havaya karışması istenmez. Bu amaçla, küller mekanik ve elektrostatik yöntemle toplanarak santral çevresinde veya başka uygun yerlerde depolanır. Zamanla biriken küllerin kapladıkları alan itibarı ile depolanması zorlaşabilir. Bu sebeple depolanan küllerin yeniden değerlendirilmeleri önemlidir. 2020 yılında Nadir Toprak Elementleri Araştırma Enstitüsü (NATEN) tarafından yayınlanan makaleye göre, Türkiye’de kömür tüketimine bağlı yılda 20 milyon ton kül üretilmekte ve bunlardan % 20-25’ini taban külleri, % 75-80’ini ise uçucu küller oluşturmaktadır (NATEN, 2020). Kömürün çevresel etkilerinden dolayı önümüzdeki zamanlarda kullanımının azalacağı ön görülse de, geriye kalan uçucu kül gibi artıkların büyük sorun teşkil edeceği yadsınamaz bir gerçektir. Bu sebeple kömür yanma artıklarından birisi olan uçucu küllerin tanımı, içeriklerine bağlı olarak zenginleştirilmesi ve endüstriye yönelik geri kazanımının incelenmesi bu derlemenin amaçlarındandır.

## 1. Kömür uçucu külleri

Uçucu küller, kömürün yanma tepkimesi ile birlikte açığa çıkan, içerik olarak Si, Al, Mg, Fe, Ca ve nadir toprak elementleri gibi yapıları barındıran endüstriyel artıklardır (Franus vd., 2015). Uçucu küller genel olarak elektrik enerjisi üreten termik santrallerde kullanılan taş kömürlerden %10-15’i olarak, linyit kömürünün ise %20-50’si olarak ortaya çıkmaktadırlar. Yanma sonucu ortaya çıkan külün %75-85’i baca gazları ile birlikte taşınarak kazandan çıkar ve bu atıklar uçucu kül olarak tanımlanırlar (Güler vd., 2005).

Uçucu külden bulunan başlıca bileşenler SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve CaO yanı sıra MgO, SO<sub>3</sub> ve minör bileşenler alkali oksitler bulunmaktadır. Bu bileşenlerin içerikleri uçucu külün yapısına göre değişiklik göstermektedirler. Yapı içerisindeki temel oksitler SiO<sub>2</sub> %25-60, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> %10-30, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> %1-15 ve CaO, %1-40 oranlarında bulunmaktadır (Sönmez ve Işık, 2019).

Uçucu küller ASTM C618-95 standardında belirtildiği üzere içerdikleri major oksit, SO<sub>3</sub>, nem, ateş zayıyatı ve alkali oksitlere göre iki farklı sınıfa ayrılırlar (ASTM):

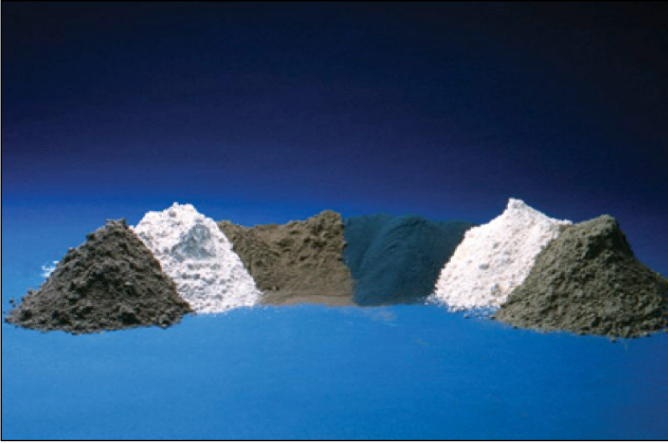
- F sınıfı uçucu küller
- C sınıfı uçucu küller

Uçucu kül içeriğine göre bir başka sınıflandırılması ise Çizelge 1'de gösterilmiştir.

**Çizelge 1.** Uçucu küllerin içerik bakımından sınıflandırılması (Jayaranjan vd., 2014).

Kimyasal İçerik	F Sınıfı	C Sınıfı
SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , minimum %	70	50
SO <sub>3</sub> , maksimum %	5	5
Nem içeriği, maksimum %	3	3
Ateş zayıyatı, maksimum %	6	6
Alkali oksitler (Na <sub>2</sub> O) şeklinde	1,5	1,5

Uçucu küller genellikle koyu gri renge sahip olup, renkleri yanma tepkimesinin verimine ve içerdiği Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gibi bileşenlere bağlı olarak değişiklik gösterir (Şekil 4). Tam yanma gerçekleştiğinde, karbon kısmı uzaklaştığından küller daha grimsi renge sahip olurken, yanma tam yoksa siyaha yakın bir renge sahip olmaktadır. Bilindiği üzere, demir oksit seviyeleri arttıkça renk skalası sarımsı turuncudan, koyu kırmızımsı toprak tonuna hematite ve yüksek demir içeriklerinde koyu siyah manyetik duyarlıklı manyetite değişmektedir (Benli ve Gönül, 2021). Buna karşılık, Wattimena vd. (2017)'nin yaptığı çalışmaya göre Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriği arttıkça, örneğin %24,28 içerikle kül renginin kırmızıya yaklaştığı belirlenmiştir.



**Şekil 4.** Kömür uçucu külleri (<http://structpedia.com/ucucu-kul-ve-avantajlari/>).

Uçucu küller genellikle kömür içerisinde bulunan yanma reaksiyonuna dahil olmayan minerallerin, yüksek sıcaklık dolayısıyla eriyip camsı bir yapıya dönüşmesi ile oluşur. Bu çok yüksek kömür yanma sıcaklıkları, hematit, kuvars gibi minerallerin eriyip çok ince boyutlarda camsı karakterde malzemelere dönüşmesini sağlar (Sönmez ve Işık, 2020). Kömür uçucu küllerinin içerik olarak analizinin yapıldığı bir çalışmada, silis yapısının hem bu yanma reaksiyonu sonrası oluşan amorf camsı yapıda (senosfer) bulunduğu, hem de mineral kristalleri olarak bulunduğu tespit edilmiştir (Wang vd., 2019). Dolayısıyla, uçucu küller, ortalama 0,5 - 200 mikron arasında boyut dağılımına sahip, çoğunlukla camsı ve küre şekilli parçacıklar olan senosferleri de içeren mal-

zemelerdir (Güler vd., 2005; Büke, 2021). Bu bulgular, özellikle uçucu küllerin geri kazanımı için yapılacak olan planlamalarda önem arz etmektedirler.

### 1.1 Kömür uçucu küllerinin yarattığı sorunlar ve potansiyeli

Kömür uçucu külleri üretimleri sonrası genellikle tesis yakınlarında ya da farklı uygun hacme sahip alanlarda depolanırlar. Depolama işlemleri hem alan bakımından hem de lojistik anlamında ekstra iş yükü ve masraflar çıkartmaktadır. Kömür külünün bertarafında 4 temel yöntem uygulanabilir (Sönmez ve Işık, 2019);

- Dolgu şeklinde depolama,
- Maden ve taş ocaklarının rekültivasyon çalışmaları doğrultusunda doldurulması,
- Sulu kömür külü depolanması,
- Kömür uçucu küllerinin derin sulara okyanusa boşaltılması.

Kömür uçucu küllerinin yüksek üretim miktarlarından ve çevresel etkilerinden dolayı, depolanmasından ziyade endüstriye geri kazanımı daha önemli olup, son yıllarda ilgi çekici bir konu olmuştur. Son yıllarda bu bağlamda özellikle uçucu kül içeriklerinin araştırılması üstüne çalışmalar hız kazanmıştır. Yapılan çalışmalarda uçucu küllerin Si, Al, Mg, Fe, Ca ve nadir toprak elementleri bakımından zengin oldukları belirtilmiştir (Jayaranjan vd., 2014; Franus vd., 2015; Pan vd., 2018; Wang vd., 2019). Örneğin, Polonya'da 10 farklı kaynaktan temin edilen 12 adet kömür uçucu külleri analiz edilip, major oksit ve minör element içerikleri tespit edildiğinde hepsinin nadir toprak elementleri bakımından benzer içeriklere sahip olduğu gösterilmiştir (Franus vd., 2015).

### 1.2 Kömür uçucu küllerinin kullanım alanları

Uçucu küller gerek içerik gerekse ince boyuta sahip olmaları sebebiyle değerli malzemelerdir. Uçucu küllerin başlıca kullanım alanları aşağıdaki gibi sıralanabilir (Yao vd., 2015):

- Toprak iyileştirme çalışmaları
- İnşaat sektörü
- Seramik endüstrisi
- Katalizör üretimi
- Çevresel koruma çalışmaları
- Senosfer geri kazanımı
- Zeolit sentezi
- Değerli metallerin geri kazanımı

Uçucu küller, genellikle ince boyutlu olmalarından, düşük bulk yoğunluklarından, yüksek su tutabilme özelliklerinden ve P, S, K, Ca, Mg, Cu, Mn ve Zn gibi bitkisel yaşam için besleyici bir yapı sunduklarından toprak iyileştirme çalışmalarında tercih edilmektedirler. Ayrıca genellikle alkali yapıda olduklarından, pH ayarlayıcı olarak kullanılabilirler. Alkali uçucu küller, artan toprak pH'ında kimyasal olarak yaklaşık % 20 reaktif sınıfı CaCO<sub>3</sub> 'e eşdeğerdirler (Yao vd., 2015).

Uçucu küller dünyada çimento ve beton olarak baraj duvarlarında, köprü ayaklarında, maden ve diğer yapıların dolgu enjeksiyonlarında ve agrega olarak yol, köprü ve briket yapımı, asfalt için dolgu maddesi gibi diğer pek çok inşaat yapılarında kullanılmaktadırlar (Güler vd., 2005). Yüksek kalsiyum içeren C Sınıfı uçucu küller, puzolanik özellikleri ile beraber bağlayıcı yapıya sahip olduklarından dolayı önemli çimentolama özelliklerine, F Sınıfı uçucu küller yüksek silis, alüminyum içeriklerinden dolayı doğal puzolanik özelliklere sahiptirler (Yao vd., 2015).

Uçucu küller SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO diğer oksitler bakımından zengin olduklarından, tuğla yapımında, uçucu kül mineral

bazlı polimer kompozitlerde ve seramik sofa ve sanat eşyalarının üretiminde de kullanılırlar (Olgun vd., 2004).

Uçucu küller, ayrıca metal ve metal oksitlerden katalizör üretiminde de kullanılabilen ikincil kaynaklardandır. Metal ve metal oksitler, çeşitli endüstriyel uygulamalarda katalizör olarak yaygın şekilde kullanılmaktadırlar. Uçucu küller, esas olarak daha yüksek demir oksit içeriğine sahip çeşitli metal oksitlerden oluşurlar ve daha yüksek termal stabiliteye sahiptirler. Ana bileşeni alüminosilikatların daha yüksek stabilitesine bağlı olarak uçucu küller, çeşitli reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılabilirler. Aktif uçucu külün çeşitli reaksiyonlarda katalitik rolü son yıllarda dikkat çekmektedir (Yao vd., 2015).

Uçucu küller çevresel koruma çalışmalarında da kullanılabilirler. Kömür uçucu külleri, yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip belirli hacimde yanmamış karbon içerirler. Uçucu küllerin, hem gazlı hem de sulu uygulamalarda adsorban olarak doğrudan kullanımı için araştırmalar yapılmaktadır. Örneğin bir çalışmada, kömür uçucu küllerinden sentezlenen zeolit yapısı ile, atık suların civanın adsorbe edilerek temizlenmesi başarılı olmuştur (Attari vd., 2016). Uçucu kül bazı adsorbanlar ticari adsorbanlarla karşılaştırıldığında, boya, petrol bileşikleri ve ağır metaller içeren atık suların temizlemesinde verimli ve çevre dostu ürünler olarak kullanılabilirdiği ve CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S, Hg, NO, BTX gibi gaz kirleticileri gidermede de iyi performansa sahip oldukları görülmüştür (Asl vd., 2018).

Kömür uçucu küllerinden zeolit sentezi için bir alkali hidrotermal reaksiyonda üç aşama; yani çözünme, yoğunlaştırma ve kristalleşme uygulanmaktadır (Yao vd., 2015). Bu şekilde uçucu kömür küllerinden sentetik zeolitlerin kontrollü olarak üretimi

sonrasında, doğal zeolitlerden çok daha verimli olarak kullanılabilirler.

Son yıllarda, kömür uçucu küllerinin değerli metal içeriklerinin araştırılıp zenginleştirme metodlarının geliştirilmesi sayesinde yeni kullanım alanlarının geliştirilmesinin mümkün olacağı açıktır; cevher hazırlama işlemleri yenilikçi çalışmalara yol gösterici olmaktadır. Çizelge 2' de ülkemizde ve dünyada faaliyet gösteren farklı kömür termik santrallerini konu alan çalışmalardan derlenen uçucu kül örneklerinin nadir toprak elementleri (NTE) ve değerli metal içeriklerinin kıyaslaması aynı tablo üzerinde gerçekleştirilmiştir. Örneğin, Fransus vd.'nin 2015'de yapmış olduğu çalışmada Polonya'dan elde edilen 10 farklı kömür termik santralinden alınan toplam 12 ayrı numunede uçucu küllerin nadir toprak elementleri bakımından içeriği ve malzemenin matrisiyle ilişkisi araştırılmıştır. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 ve 9 numaralı numuneler bitümlü kömür kullanan termik santrallerden, 10, 11 ve 12 numaralı numuneler ise linyit kömürü kullanan termik santrallerden alınmıştır. Ayrıca 2 ve 3 numaralı termik santrallerde bio-kütle ile birlikte yakma işleminin uygulandığı belirtilmiştir (Fransus vd., 2015). 1,2,4,5,8,9,10 ve 12 numaralı kömür külleri Çizelge 2'de gösterilmemiştir. Bu konuda Türkiye'den örneklerle ilerleyen Karçin (2019), Kurşun ve Terzi (2016) ve Karayığit ve Gayer (2001)'nin çalışmalarında, sırasıyla dördü de linyit kömürü ile çalışan Muğla Yatağan Termik Santrali, Soma Termik Santrali, Çayırhan Termik Santrali ve Kangal Termik Santrali'nden alınan uçucu kül verileri kullanılmıştır. Ayrıca Wang vd.'nin 2019'da hazırladığı Çin'in Luzhao Santrali'nden alınan kömür küllerinin ortalama sonuçları ve Ketris ve Yudovich'in 2019'da göstermiş olduğu Dünya kömür küllerinin ortalama nadir toprak elementi içerikleri de karşılaştırma tablosuna eklenmiştir.

**Çizelge 2.** Farklı termik santral uçucu kül içeriklerinin karşılaştırılması (NTE içerikleri, g/ton)

Element	Karçin, 2019.	Kurşun ve Terzi, 2016.	Karayığıt ve Gayer, 2001.	Wang vd, 2019.	Ketris ve Yudovich, 2009.		Fransus vd, 2015.			Seredin ve Dai, 2012.			
	Muğla Yatağan Termik Santrali	Soma Termik Santrali	Çayırhan Termik Santrali	Kangal Termik Santrali	Çin Luzhao Santrali	Dünya Kömür Külleri Ortalama	3	6	7	11	Rusya Pavlovka-2, Bölüm 1/b	Belarus Lel'chitsk	Çin Songzao Bölüm 12
Sc	19,00	14,00	10,00	14,00	25,85	24,00	31,00	45,00	32,00	22,00	N/A	N/A	N/A
Y	75,80	31,40	17,00	18,00	105,20	57,00	53,60	73,20	57,20	63,30	3540,00	590,00	462,00
La	65,90	49,40	27,00	25,00	134,40	76,00	62,30	81,70	64,70	76,40	819,00	839,00	300,00
Ce	132,70	82,30	53,00	48,00	266,40	140,00	127,60	172,50	133,30	142,20	924,00	1784,00	522,00
Pr	15,40	10,23	6,20	5,50	29,78	26,00	14,65	20,51	15,34	17,67	182,00	239,00	74,00
Nd	58,50	39,80	23,00	20,00	114,70	75,00	57,40	81,30	59,40	69,20	823,00	967,00	303,00
Sm	12,62	6,69	4,80	3,90	21,97	14,00	11,50	17,00	12,60	12,90	244,00	170,00	58,00
Eu	2,29	1,55	1,30	1,10	4,10	2,60	2,90	3,81	2,85	2,69	15,00	19,00	9,00
Gd	12,48	5,96	4,90	3,90	22,99	16,00	9,68	14,65	10,75	11,36	463,00	154,00	59,00
Tb	2,02	0,85	0,80	0,60	3,37	2,10	1,78	2,40	1,76	1,86	80,00	21,00	9,00
Dy	12,54	4,96	4,50	3,30	20,46	15,00	8,82	12,18	9,66	9,77	527,00	111,00	62,00
Ho	2,67	0,97	0,90	0,60	3,97	4,80	1,77	2,58	1,93	1,90	116,00	19,00	14,00
Er	7,66	2,88	2,60	1,80	12,03	6,40	5,28	7,41	5,47	5,36	337,00	54,00	45,00
Tm	1,13	0,40	0,40	0,30	1,65	2,20	0,78	1,07	0,86	0,86	46,00	8,00	6,00
Yb	7,17	3,03	2,60	1,70	11,07	6,90	5,02	6,74	5,09	5,09	270,00	51,00	38,00
Lu	1,04	0,44	0,40	0,30	1,56	1,30	0,72	1,03	0,80	0,76	38,00	9,00	6,00
Hafif NTE	304,12	202,42	124,00	116,40	593,10	355,00	304,45	418,01	317,34	340,37	2992,00	3999,00	1257,00
Orta NTE	105,13	44,72	28,50	26,90	156,12	92,70	76,78	106,24	82,22	88,98	4625,00	895,00	601,00
Ağır NTE	19,67	7,72	6,90	4,70	30,28	21,60	13,57	18,83	14,15	13,97	807,00	141,00	109,00
Toplam	428,92	254,86	159,4	148	779,5	469,3	394,8	543,08	413,71	443,32	8424,00	5035,00	1967,00
SiO <sub>2</sub> (%)	48,86	40,58	N/A	N/A	N/A	N/A	50,84	52,12	49,74	42,63	N/A	N/A	N/A
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	20,61	20,16	N/A	N/A	N/A	N/A	25,65	32,19	27,62	17,74	N/A	N/A	N/A
CaO (%)	15,50	28,91	N/A	N/A	N/A	N/A	4,03	1,16	3,80	29,45	N/A	N/A	N/A
Si-Al-Ca Toplam	84,97	89,65	N/A	N/A	N/A	N/A	80,52	85,47	81,16	89,82	N/A	N/A	N/A
Si-Al Toplam	69,47	60,74	N/A	N/A	N/A	N/A	76,49	84,31	77,36	60,37	N/A	N/A	N/A

Karayiğit ve Gayer (2001), Franus vd. (2015), Kurşun ve Terzi (2016) ve Karçin (2019)'nin çalışmalarından alınan içeriklerin karşılaştırması sonucunda, özellikle hafif nadir toprak elementi içeriğinin (Sc, La, Ce, Pr, Nd, Sm), SiO<sub>2</sub> ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriği ile genellikle pozitif bağlantılı olduğu gözükürken, CaO içeriğinin gözle görülür bir etkisi olmadığı belirlenmiştir. Franus vd.'nin yapmış olduğu çalışmada farklı kömür tiplerindeki numunelerin arasında NTE içeriği açısından ilgi çekici ve önemli bir fark gözlemlenmemiştir. Numunelerdeki toplam NTE içeriği ise 150-750 g/ton arasında değişmektedir. Seredin ve Dai'nin 2012 yılında hazırladığı makalede ise, farklı ülke ve tesislerden aldıkları uçucu kül içerik sonuçları incelendiğinde NTE oksit içerikleri yaklaşık %1'e çıkan örneklerle karşılanmaktadır. Çizelge 2'de bu çalışmadan Rusya, Belarus ve Çin kaynaklı sonuçlar gösterilmiştir. (Seredin ve Dai, 2012). Yapılan araştırmalar sonucu, kömür uçucu küllerinin önemli bir ikincil kaynak olduğu belirlenmiştir (Pan vd., 2018; Lanzerstorfer, 2018; Mondal vd., 2019; Wang vd., 2019; Middleton vd., 2020).

1.3 Alternatif NTE kaynağı olarak kömür uçucu küllerinin değerlendirilmesi

Nadir toprak elementleri, 57 ile 71 atom numaraları arasındaki lantanitler;

- Lantan (La)
- Seryum (Ce)
- Praseodim (Pr)
- Neodimyum (Nd)
- Prometyum (Pr)
- Samaryum (Sm)
- Evropeyum, (Eu)
- Gadolinyum (Gd)
- Terbiyum (Tb)
- Disprozyum (Dy)
- Holmiyum (Ho)
- Erbiyum (Er)
- Tulyum (Tm)
- İterbiyum (Yb)
- Lutesyum (Lu)

ile genellikle aynı cevher yataklarında bulunan ve lantanitlerle benzer kimyasal özellikler gösteren 21 atom numaralı Skandiyum (Sc) ve 39 atom numaralı İtiryum (Y) dan oluşmaktadır (Balaran, 2019). Prometyum (Pm) hariç diğer tüm nadir toprak elementleri doğada bileşikler halinde bulunmaktadır.

NTE'ler, doğada nabit halde bulunmazlar. Ana yatakları alkali kayaç kompleksleri, karbonatitler ve plaserlere bağlıdır. Ayrıca ikinci derece pegmatitler ile çeşitli metamorfik kayaçların yapısında da yer alırlar. Nadir toprak elementlerinin başlıca mineralleri bastnasit, monazit, ksenodim, serit, oyxsenit, samarskit ve fergusonittir (Önal vd., 1995).

Nadir toprak elementlerinin tek kaynağı mineraller değildir. Doğada her ne kadar mineral yapılarından elde edilseler de, son yıllarda nadir toprak elementlerinin ikincil kaynakları da, arz talep ilişkisini koruyabilmek adına düşünülmeye başlanmıştır. Nadir toprak elementlerinin zenginleştirilmesinde potansiyel ikincil kaynaklar olarak, fosfat üretimi yapan tesislerin yan artıkları ve ürünleri ve elektronik artıklar sayılabilirler (NATEN, 2020). Nadir toprak elementlerinin bir diğer ikincil kaynağı da uçucu küllerdir.

NTE'ler otomotiv katalitik konvertörlerinde, sabit miktatlara, hibrit ve elektrikli araçlar için şarj edilebilir pillerden, çok sayıda tıbbi cihazlara, savunma sanayiindeki uygulamalara, pigment üretiminden ve diğer birçok konuda geniş kullanım alanları

bulmaktadır. Bu kadar geniş kullanım alanı bulunmasından dolayı, dünyanın nadir topraklara olan talebindeki hızlı artışı, aynı zamanda hayati önem taşıyan arz kırsızlığını da gündeme getirmektedir (Pan vd., 2018). Bu süreçte nadir toprak madenlerine alternatif olarak kömür uçucu küllerinin değerlendirilmesi, hem nadir toprak elementlerinin ekonomik olarak geri dönüştürmesinde hem de nadir toprak kaynaklarının mevcut durumunun iyileştirilmesine yardımcı olmaktadır.

## 2. Nadir toprak elementlerinin kömür uçucu külden zenginleştirilmesi

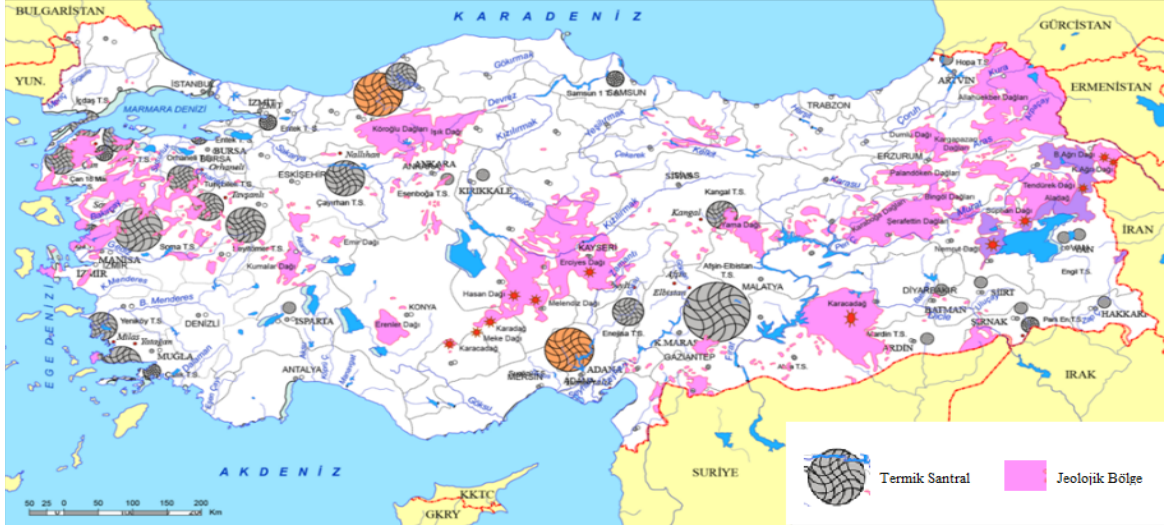
Nadir toprak elementleri, dünya yüzeyinde yaygın bir şekilde bulunmalarına rağmen oluşturdukları mineraller düşük konsantrasyonlarda bulunur. Dünya üzerinde 160'dan fazla mineral bulunsada, üretimleri için yeterli içeriğe sahip mineral yapıları kısıtlıdır. Konvansiyonel olarak nadir toprak elementleri genellikle, bastnasit, monazit, ksenotim mineralleri ile uranyum ve apatit madenciliği yan ürünü olarak üretilmektedirler (Önal vd., 1995). Bunların yanısıra az da olsa loparit cevherleri ve iyon adsorpsiyon killeri de NTE üretiminde kullanılırken, atık miktatlarda, floresan lambalar, katalizörler ve şarj edilebilir piller de ikincil bir kaynak olarak NTE üretiminde kullanılabilirler (Celev vd. 2020). Gün geçtikçe artan arz talep oranını yakalamak için ise, yakın zamanlarda nadir toprak elementlerinin ikincil kaynaklarının zenginleştirme performansları üzerine çalışmaların son yıllarda gündeme geldiği görülmektedir.

Nadir toprak elementleri, minerallerden konvansiyonel olarak başlıca gravite ayırması, manyetik ayırma, elektrostatik ayırma, flotasyon, pirometalurji ve hidrometalurji yöntemleri ile zenginleştirilmektedirler (Zhang vd., 2015). Uygun zenginleştirme işlemleri seçilirken, zenginleştirme yapılacak minerallerin fiziksel, kimyasal ve mineralojik yapılarının iyi bilinmesi gerekmektedir. Bu özelliklere bağlı olarak seçilecek zenginleştirme yöntemleri cevherden cevhere farklılık göstermektedir. Nadir toprak elementlerinin konvansiyonel olarak zenginleştirilmesi için uygulanan fiziksel zenginleştirme işlemleri, hidrometalurji (liç, solvent ekstraksiyonu vs.) gibi cevher hazırlama işlemlerinin bir kısmı, aynı zamanda uçucu küllere de uygulanabilmektedir. Bu konuda yakın zamanda birçok araştırmalar yapılmıştır ve halen devam etmektedir (Lin vd., 2017; Lin vd., 2018; Pan vd., 2018; Kursun Unver ve Terzi, 2018; Lanzerstorfer, 2018; Pan vd. 2020).

Kömür külünün içeriği, bulunmuş olduğu bölgeye ve kömürün yapısına göre değişiklik göstermektedir. Kömür termik santralleri uygun kalitede enerji üretebilmek adına farklı paçallanmış kömür türleri kullanabildiğinden, kömür türünün kül içeriğine etkisi bazı durumlarda tespit edilemeyebilmektedir (Mardon ve Hower, 2004). Yapılan bazı çalışmalar sonucunda kömür türünün (linyit, bitümlü vs.) nadir toprak elementleri bakımından uçucu kül içeriğine etkisi bulunmadığı gözükse de, başka çalışmalarda nadir toprak elementleri açısından kesin bir bulgu olmadan, kömür türünün kül içeriğine etkisi olduğu gösterilmiştir (Wang vd., 2019; Mastalerz vd., 2004; Mardon ve Hower, 2004). Bu sebeple kömürün bulunduğu jeolojik bölgenin, uçucu kül içeriğine etki ettiği belirtilmiştir.

Türkiye'deki nadir toprak elementleri alkalin-ultramafik ve karbonatit komplekslerinin yanı sıra yaygın bir şekilde peralkalin ve peraliminyumlu volkanikler, granitler ve granitik pegmatitler ile beraber bulunmaktadır (Yıldız, 2016). Türkiye'nin jeolojik yapısı incelendiğinde genellikle Ege, İç Anadolu ve Doğu Anadolu Bölgesi'nin volkanik kayaçlar tarafından zengin olduğu görülmektedir. Bu bölgelere yakın bulunan termik santrallere örnek olarak; Çan 18 Mart, İctaş, Tunçbilek, Aliğa, Orhaneli ve Kangal Termik Santralleri gösterilebilmektedir (Şekil 5).





**Şekil 5.** Türkiye'deki volkanik araziler ile termik santrallerin bulunduğu bölgelerin karşılaştırılması (<http://cografyaharita.com>).

Kömür uçucu külünden değerli metallerin ve nadir toprak elementlerin zenginleştirilmesi üzerine çalışmalar son yıllarda hız kazanmıştır. Örneğin, Muğla Yatağan Termik Santrali'nden alınan uçucu küllerinde bulunan nadir toprak elementlerinin Knelson konsantratörü ile zenginleştirilme olanakları araştırılmıştır. Zenginleştirme deneylerinde değişken parametreler olarak pülpte katı oranı, su basıncı ve santrifüj kuvvetinin ayırmaya etkisi araştırılmıştır. Yapılan çalışma sonucunda, ağır nadir toprak elementleri ve Zr tenörü açısından en iyi sonuç 90G santrifüj kuvveti, %35 pülpte katı oranı ve 20 kPa su basıncı şartlarında, ağır nadir toprak elementleri ve Zr zenginleştirme verimi açısından da en iyi sonuç ise sırasıyla %36,06 ve %42,11 ile 120G santrifüj kuvveti, %50 pülpte katı oranı ve 15 kPa su basıncı şartlarında elde edildiği gösterilmiştir (Yıldız, 2019). Çin'in farklı bölgelerinden temin edilen kömür uçucu kül numunelerine yönelik bir başka çalışmada, nadir toprak elementleri ve İtiryum içerikleri bakımından incelenmiş, çalışmada yapılan minerolojik analizlerin sonucunda, uçucu külün >%70 amorf cam ve <%30 mullit, kuvars ve demir oksitler gibi kristal yapılardan oluştuğu belirlenmiş ve %4 lük HF çözeltisiyle yapılan çözme işlemleri sonucunda, uçucu kül numunesindeki NTE'lerin yaklaşık %90'ının amorf cam yapısında bulunduğu gösterilmiştir (Wang vd., 2019). Başka bir çalışmada ise, NTE ve Y'nin uçucu kül içerisindeki oluşumunu incelemek için parça boyut analizi, kademeli kimyasal ekstraksiyon prosedürü (SCEP) ve SEM-EDS analizleri yapılmıştır. SCEP sonuçlarına göre NTE ve Y nin farklı modları ve bulunma oranları; silikat-alüminat > organik/sülfür > asitte çözünür > metal oksit > iyon değiştirilebilir form olarak belirlenmiştir. Ayrıca uçucu küllerdeki NTE oluşumunda Al'nin Si'den daha yüksek oranda etkili olduğu belirtilmiştir (Pan vd., 2018).

Bir başka çalışmada, uçucu küllerden NTE zenginleştirilmesi için boyut etkisi, manyetik ayırma ve yoğunluk ayırmasının verimleri karşılaştırılmıştır. Çalışma sonucunda, uçucu küldeki nadir toprak elementi içeriğinin, manyetik olmayan fraksiyonda bulunduğu ve iki yöntem arasından etkili yöntemin yoğunluğa bağlı zenginleştirme işlemlerinde gerçekleştiği gösterilmiştir. Ayrıca numune içerisindeki Al ve Si yapısının NTE içeriği ile pozitif bir ilişkide olduğu belirlenmiştir (Lin vd., 2017).

Bir diğer çalışmada, entegre fiziksel ayırma ve asit liçi yoluyla kömür uçucu külünden nadir toprak elementlerinin geri kazanımı araştırılmış ve önceki çalışmaya paralel olarak sonucunda NTE içeriğinin ince partikül boyutunda, manyetik olmayan kısımda ve orta yoğunluklu fraksiyonda bulunduğu belirlenmiştir. Fizik-

sel ayırma ürünü ise asit liçine tabi tutulup optimum koşullarda %79,85 oranında liç verimi elde edilmiştir (Pan vd., 2020). Son olarak yakın zamanda kömür uçucu küllerinin içerikleri üzerine yapılmış diğer çalışmalar Çizelge 3' de özetlenmiştir. Bu bulguların özellikle uçucu kül içeriğindeki değerli metallerin ve nadir toprak elementlerinin zenginleştirilmesi üzerine önemli kaynak oluşturacağı ortadadır.

## Sonuçlar

Enerji ihtiyacını karşılamada, fosil yakıtlardan biri olan kömür uzun yıllar boyunca yoğun olarak kullanılmış ve halen kullanılmaktadır. Kömürün çevresel etkilerinin belirlenmesiyle beraber, temiz yakıtla olan ihtiyaç artmış, termik santrallerde yakılmasının ardından ortaya çıkan küller, kömür uçucu külü gibi artıklar hem depolama, hem de çevresel açıdan sorun teşkil etmektedirler. Ayrıca kömür tüketimi tamamen sona erene kadar, bu tür yan ürün ve artıklar ortaya çıkmaya devam edecektir. Bu sebeple, kömür uçucu külü gibi artıkların endüstriye tekrar geri kazandırılması önem arz etmektedir.

Kömür uçucu küllerinin birçok element ve içerik bakımından, özellikle de nadir toprak elementleri açısından zengin bir ikincil kaynak olduğu birçok çalışma tarafından belirlenmiştir (Franus vd., 2015; Pan vd., 2018; Wang vd., 2019; Yıldız, 2019; NATEN, 2020). Nadir toprak elementlerinin konvansiyonel olarak zenginleştirilmesinde uygulanan cevher hazırlama işlemleri, aynı zamanda uçucu küllerden nadir toprak elementlerinin zenginleştirilmesi için de uygulanabilen başlıca yöntemlerdir. Bu konuda yapılan araştırmalar sonucunda nadir toprak elementlerinin uçucu kül içerisinde manyetik olmayan kısımda bulunduğu, daha ince boyut fraksiyonlarında konsantrasyonlarının arttığı ve yoğunluk farkına bağlı zenginleştirme işlemlerinin NTE'lerin zenginleştirilmesinde daha iyi cevap verdiği belirlenmiştir (Lin vd., 2017; Yıldız, 2019; Pan vd., 2018; Kursun Unver ve Terzi, 2018; Pan vd., 2020). Yapılan çalışmalar ışığında, uygulanan fiziksel zenginleştirme işlemlerinden nihai konsantrite üretimi mümkün olmasa da, kimyasal zenginleştirme işlemleri öncesinde bir ön konsantrite oluşturulmasında, fiziksel zenginleştirme işlemlerinin yeri halen önemini korumaktadır. Bu konuda yapılacak olan ön konsantrasyon işlemleri ile, kimyasal zenginleştirme işlemlerinin verimi, maliyeti ve çevresel etkileri azaltılabilmektedir (kimyasal tüketimi, zaman gibi). Bu konuda entegre fiziksel ve kimyasal zenginleştirme işlemlerini bir arada kullanan çalışmalar, halen devam etmektedir.

**Çizelge 3. Kömür uçucu küllerinin içerikleri üzerine yapılmış bazı çalışmalar.**

İNCELENE YAPI	YAPILAN İŞLEM	SONUÇ	REFERANS
Kömür Uçucu Külü	Entegre fiziksel ayırma ve asit liçi yoluyla uçucu kömürden NTE geri kazanımı	- NTE ve Y'nin ince partikül büyüklüğünde kazanıldığı, manyetik olmayan ve orta yoğunluklu fraksiyonlarda yoğunlaştığı gözlemlendi. - Fiziksel zenginleştirme sonrasında % 79,8 oranında liç verimliliği elde edildi.	Pan vd., 2020.
Kömür Uçucu Külü	Çin'in farklı bölgelerinden kömür uçucu kül numunelerinin NTE ve Y içerikleri bakımından incelenmesi	- Besleme kömürün kaolin ve ilit/smektit karışım katmanları ile ankerit ve az miktarda anataz ve jarosit içeren karbonat minerallerini içerdiği, - Mineralojik analizler sonucu, uçucu külün >%70 amorf cam ve <%30 mullit, kuvars ve demir oksitler gibi kristal yapılardan oluştuğu, - %4 lük HF çözeltilisiyle yapılan çözme işlemleri sonucu, uçucu kül numunesindeki NTE'lerin yaklaşık %90'ının amorf cam yapısında olduğu, - NTE'lerin kazanılması için alkali-asit kombine çözme yöntemi (NaOH-HCl) sonrası ulaşılan çözme veriminin %88,2 olduğu gösterildi.	Wang vd., 2019.
Kömür Uçucu Külü	Havali sınıflandırma yardımı ile uçucu küllerin farklı boyut fraksiyonlarına ayrılması, NTE'lerin dağılımının taneçik boyutuna göre incelenmesi	- En ince boyut fraksiyonunda, tüm NTE'ler 1.05 ila 1.65 faktörü ile zenginleştirildi. - En kaba boyut fraksiyonunda ve ikinci en ince boyut fraksiyonunda NTE miktarlarında düşüş görüldü (0,63 ila 0,78 ve 0,58 ila 0,92). - Orta büyüklükte fraksiyonda zenginleşme olmadı, uçucu külün içindekilere yakın değerler elde edildi. İkinci en büyük boyut fraksiyonunda hafif NTE'ler (La, Ce, Pr, Nd ve Sm) 1.19 ila 1.35 faktörü ile zenginleştirilirken, diğer NTE'ler uçucu küldesine benzer kaldı.	Lanzerstorfer, 2018.
Kömür Uçucu Külü	Kömür uçucu küllündeki NTE'lerin oluşumu ve kimyasal ekstraksiyon yöntemlerinin incelenmesi	- Partikül boyut analizlerine göre, toplam NTE+Y içeriğinin parça boyutu küçüldükçe artış gösterdiği ve NTE+Y'nin daha küçük parçacıklarda orta derecede bir zenginleşme gösterdiği belirlendi. - NTE+Y içeriğinin, Pearson korelasyon ve regresyon korelasyon analizi aracılığıyla silikon ve alüminyum içeriği ile güçlü ve pozitif bir korelasyon içinde olduğu bulunmuştur. - NTE+Y ve Si / Al arasında bir matematiksel model oluşturulmuştur. Bu sayede bilinen Si ve Al içeriğine sahip NTE içeriğinin tahmin edilebileceği gösterilmiştir. - Kömür külü içinde NTE+Y için sıralı bir kimyasal ekstraksiyon prosedürü tasarlandı ve bu testlerin sonuçları silikat ve alüminosilikat formunun NTE+Y'nin baskın oluşum şekli olduğunu gösterdi; bu formun, materyalin % 80'ini oluşturdugu belirtildi.	Pan vd., 2018.
Kömür Uçucu Külü	NTE ve Y'nin uçucu kül içerisindeki oluşumunu incelemek için parça boyut analizi, kademeli kimyasal ekstraksiyon prosedürü (SCEP) VE SEM-EDS analizleri yapıldı	- Parçacık boyutunun etkisi olduğu belirlendi. - SCEP sonuçlarına göre NTE ve Y'nin farklı modları ve bulunma oranları sırasıyla: silikat-alüminat> organik veya sülfür> asitte çözünür> metal oksitler> iyon değiştirilebilir olduğu bulundu. - SEM-EDS analizleri NTE ve Y'nin Al ve P ile ilişkili olduğunu, ayrıca uçucu küllerdeki NTE için Al'nin Si'den daha yüksek bir rol oynadığı belirlendi.	Pan vd., 2018.
Kömür Uçucu Külü	Kömür külünden nadir toprak elementlerinin karakterizasyonu ve zenginleştirilmesi için sıralı ekstraksiyon ve hidrotermal işlem uygulaması	- Kömür külünün yedi aşamalı ardışık ekstraksiyonu ile, toplam NTE'nin % 86,1'inin külün camsı fazıyla ilişkili olduğunu, geri kalan NTE'nin esas olarak organik ve sülfat fazında (% 8,3), değiştirilebilir fazda (3,7 %) ve karbonat fazı (% 1,5)'nda olduğu belirlendi. - NTE'nin kömür külünden zenginleştirilmesi için fiziksel ayırmaları, yani partikül boyutu ayırma ve manyetik ayırma ile hidrotermal alkali arıtmayı birleştiren bir işlem önerilmiştir. - NTE, optimum hidrotermal alkalin arıtma koşulları altında önerilen işlemle 325 mg / kg'dan 877 mg / kg'a zenginleştirildi.	Lin vd., 2018.
Kömür Yan Ürünleri	Kömür yan ürünlerinin fiziksel zenginleştirme işlemleri ile zenginleştirilebilirliğinin incelenmesi	- Kömür, kömür külü, kil ve şist numuneleri üzerinde partikül boyutu, manyetik ve yoğunluk ayırma yapılmıştır. - Tüm kül örnekleri için, daha yüksek NTE konsantrasyonlarının ince fraksiyonlarda bulunduğu tespit edildi. - Manyetik ayırma, NTE'nin tüm kül örnekleri için manyetik olmayan fraksiyonlarda zenginleştiğini gösterdi. - Üç yöntem arasında NTE zenginleştirilmesi için en yüksek konsantrasyon verimlerinin yoğunluk ayırma ile elde edildiği görüldü. - NTE'lerin Al / Si grubu ile güçlü bir şekilde ilişkili olduğu gösterildi.	Lin vd., 2017.
Kömür Uçucu Külü	Brezilya'dan elde edilen kömür uçucu külü numunesinin, hava koşullarından etkilenme oranı incelendi	- Sonuçlar, önemli bir NTE kaybına işaret etmedi ve bu durum kömür uçucu küllerini ümit verici bir NTE kaynağı olarak gösterdi.	Lange vd., 2016.
Kömür Uçucu Külü	Polonya'nın farklı bölgelerinden gelen numuneler üzerinde NTE içeriği tespitleri yapıldı.	- Analizi yapılan tüm uçucu küller genel olarak benzer bir NTE dağılımına sahip olduğu ve hafif NTE'lerin baskın olduğu tespit edildi.	Franus vd., 2015.
Kömür Uçucu Külü	Al2O3 ve SiO2'nin çeşitli alkali hidrotermal koşullar altında yüksek alüminalı uçucu kül içindeki reaksiyon davranışlarının incelenmesi	- Hidrotermal işlem sıcaklığının 75 ° C'den 160 ° C'ye yükseltilmesiyle, fillipsit-Na, zeolit A, zeolit P ve hidroksisodalit sırayla oluşurken, mullit ve korundum fazlarının hala korunduğu gözlemlendi. - Zeolit P, düşük alkali konsantrasyonunda kitlesel olarak oluşturulmuş ve hidroksisodalit, ağırlıklı olarak yüksek alkali konsantrasyonunda elde edilmiştir. - Alüminosilikat camın çözünmesi ve zeolitlerin birlikte oluşması ile SiO2'nin liç verimliliğinin, 2,19: 1'e varan Al2O3 / SiO2 kütle oranıyla % 42,13'e ulaşabildiği gösterildi.	Jiang vd., 2015.
Kömür Uçucu Külü	Kömür uçucu küllerinin H2SO4 asidi ile çözünülebilirliğinin incelenmesi	- Kömür uçucu küllündeki NTE'ler zamanla H2SO4'te kademeli olarak çözünür. Bu şekilde kömür uçucu kül partiküllerinde NTE'lerin iki tür oluşumu olduğu gösterilmiştir. - Reaksiyona girmemiş çekirdek modeli uygulanarak, bir H2SO4 çözeltilisinde NTE'lerin çözünme davranışı incelenirse, her iki oluşum türünün de açıklanabileceği belirtilmiştir.	Kashiwakura vd., 2013.
Kömür Kaynakları	Kömür kaynakları ve uçucu kül gibi kaynakların NTE ve Y içeriği bakımından incelenmesi	- Kömür havzasında NTE ve Y zenginleştirmesinin dört genel türü tanımlanabileceği belirtildi: 1) yüzey suları tarafından NTE girdisi ile karasal tip; 2) asit ve alkali volkanik külün düşmesi ve süzülmesi ile bağlantılı tüflü tip; 3) infiltrasyonel veya meteorik yer altı suyu tahrikli tip ve 4) artan termal maden suyu ve derin akışkan akışlarıyla bağlantılı hidrotermal tip. - Yüksek NTE+Y kömürlerinde NTE+Y oluşumunun esas olarak ince taneli otojenik mineraller (alunit süper grubunun NTE+Y içeren alüminyum fosfatlar ve sülfatlar, su içeren fosfatlar ve karbonatlar) ve organik bileşiklerde olduğu gösterilmiştir. - Sunulan veriler, kömür yataklarının ve uçucu kül gibi yan ürünlerinin NTE+Y geri kazanılması için ümit verici kaynaklar olarak görülmesi gerektiğini göstermektedir.	Seredin, Dai., 2012.

Bu sebeple, önümüzdeki süreçte kömür tüketimine bağlı oluşan kömür külleri gibi artıkların bertaraf edilmesinde, cevher hazırlama işlemleri önemli rol oynayarak kıymetli katkılar sağlayacaktır.

## Kaynaklar

- ASTM C618-19, 2019. Standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use in concrete, ASTM International, West Conshohocken, PA, [www.astm.org](http://www.astm.org).
- Attari, M., Bukhari, S.S., Kazemian, H., Rohani, S. 2017. A low-cost adsorbent from coal fly ash for mercury removal from industrial wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 5(1), 391-399. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.12.014>.
- Balaram, V. 2019. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. *Geoscience Frontiers*. 10(4), 1285-1303. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.12.005>.
- Benli, B., Gönül, E.A. 2021. Maden atıklarının sürdürülebilir manyetik pigment olarak tekstil sektörüne geri kazanımı. *ESOGÜ Müh. Mim. Fak. Derg.* 29(2), 1-13.
- BP, 2020. *Statistical Review of World Energy, 2020*, 69th Edition.
- Büke, A. 2021. Kömür Termik Santrali Uçucu Küllerinden Değerli Metal ve Nadir Toprak Elementlerinin İkincil Bir Kaynak Olarak Kazanılması. İstanbul Teknik Üniversitesi Cevher Hazırlama Mühendisliği Anabilim Dalı. Cevher Hazırlama Mühendisliği Programı. Yüksek Lisans Bitirme Tezi.
- Celep, O. Yazıcı, E.Y., Deveci, H. 2020. Nadir toprak elementlerinin birincil ve ikincil kaynaklardan üretimi. DOI: 10.17714/gumusfenbil.765981
- Demirbilek, S. 1987. Kömür kullanımı ve ilgili çevre kirlenmesi. *Madencilik*. 26(3), 33-43.
- Energy Information Administration (EIA). 2020. *Electricity Explained*. Erişim adresi: <https://www.eia.gov/energyexplained/electricity/electricity-in-the-us.php#:~:text=The%20three%20major%20categories%20of,geothermal%2C%20and%20solar%20thermal%20energy>.
- Enerji Atlası. (n.d.). Kömür. Erişim adresi: <https://www.enerjiatlası.com/komur/>.
- Franus, W., Wiatros-Motyka, M.M., Wdowin, M. 2015. Coal fly ash as a resource for rare earth elements. *Environmental Science and Pollution Research*. 22(12), 9464-9474.
- Güler, G., Güler, E., İpekoğlu, Ü., Mordoğan, H. 2005. Uçucu küllerin özellikleri ve kullanım alanları. Türkiye 19. Uluslararası Madencilik Kongresi ve Fuarı, İzmir. 419-423.
- Hosseini Asl, S. M., Javadian, H., Khavarpour, M., Belviso, C., Taghavi, M., Maghsudi, M. 2019. Porous adsorbents derived from coal fly ash as cost-effective and environmentally-friendly sources of aluminosilicate for sequestration of aqueous and gaseous pollutants: A review. *Journal of Cleaner Production*, 208, 1131-1147.
- IACES METU LC. 2019. Erişim adresi: <http://structpedia.com/ucu-cul-ve-avantajlari/>
- IEA World coal consumption 1978-2019. (t.y.). Erişim Adresi: <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/world-coal-consumption-1978-2019>.
- Jayaranjan, M.L.D., van Hullebusch, E.D., Annachhatre, A.P. 2014. Reuse options for coal fired power plant bottom ash and fly ash. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*. 13(4), 467-486. <https://doi.org/10.1007/s11157-014-9336-4>.
- Jiang, Z. Q., Yang, J., Ma, H. W., Wang, L., Ma, X. 2015. Reaction behaviour of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> in high alumina coal fly ash during alkali hydrothermal process. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 25(6), 2065-2072. [https://doi.org/10.1016/S1003-326\(15\)63816-X](https://doi.org/10.1016/S1003-326(15)63816-X)
- Kaplan, G., Gültekin, A. 2010. Yapı Sektöründe Uçucu Kül Kullanımının Çevresel ve Toplumsal Etkiler Açısından İncelenmesi (The Investigation of Fly Ash Usage in Terms of Environmental and Social Effects in Construction Sector).
- Karayigit, A., Gayer, R. 2001. Characterisation of Fly Ash from the Kangal Power Plant, Eastern Turkey.
- Karçin, A. 2019. Yatağan Termik Santrali Uçucu Küllerindeki Bazı Kıymetli Metallerin Manyetik Ayırma Yöntemi ile Kazanım Olanaklarının Araştırılması. İstanbul Üniversitesi Cerrahpaşa Mühendislik Fakültesi. Bitirme Tezi.
- Ketris, M., Yudovich, Y.E. 2009. Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals. *International Journal of Coal Geology*. 78(2), 135-148.
- Kömür ve Linyit Yakıtlı Termik Santraller. (t.y.). Erişim adresi: <https://www.enerjiatlası.com/komur/>.
- Kursun Unver, I., Terzi, M. 2018. Distribution of trace elements in coal and coal fly ash and their recovery with mineral processing practices: A review. Department of Mining Engineering, Faculty of Engineering, İstanbul University, İstanbul, Turkey. <https://doi.org/10.22044/JME.2018.6855.1518>.
- Kursun, I., Terzi, M. 2016. Research on the solubility of radioactive elements in the ashes from the soma in Turkey. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. 37(1), 27-33. <https://doi.org/10.1080/08827508.2015.1072710>
- Lange, C.N., Camargo, I.M.C., Figueiredo, A.M.G.M., Castro, L., Vasconcellos, M.B.A., Ticianelli, R.B. 2017. A Brazilian coal fly ash as a potential source of rare earth elements. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 311(2), 1235-1241.
- Lanzerstorfer, C. 2018. Pre-processing of coal combustion fly ash by classification for enrichment of rare earth elements. *Energy Reports*. 4, 660-663. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2018.10.010>.
- Lin, R., Stuckman, M., Howard, B.H., Bank, T.L., Roth, E.A., Macala, M.K., Lopano, C., Soong, Y., Granite, E.J. 2018. Application of sequential extraction and hydrothermal treatment for characterization and enrichment of rare earth elements from coal fly ash. *Fuel*. 232, 124-133.
- Mardon, S.M., Hower, J.C. 2004. Impact of coal properties on coal combustion by-product quality: Examples from a Kentucky power plant. *International Journal of Coal Geology*. 59(3-4), 153-169.
- Mastalerz, M., Hower, J.C., Drobniak, A., Mardon, S.M., Lis, G. 2004. From in-situ coal to fly ash: A study of coal mines and power plants from Indiana. *International Journal of Coal Geology*. 59(3-4), 171-192. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2004.01.005>.
- Mert, B.A. 2016. Taş ocaklarında rekültivasyon uygulaması : uçucu küllerin depolanması örneği reclamation of limestone quarry : A case study for the storing of fly ash. Çukurova Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi. 31, 103-117.
- Middleton, A., Park, D.M., Jiao, Y., Hsu-Kim, H. 2020. Major element composition controls rare earth element solubility during leaching of coal fly ash and coal by-products. *International Journal of Coal Geology*. 227, 103532.
- Mondal, S., Ghar, A., Satpati, A. K., Sinharoy, P., Singh, D. K., Sharma, J. N., Kain, V. 2019. Recovery of rare earth elements from coal fly ash using TEHDGA impregnated resin. *Hydrometallurgy*. 185, 93-101.
- MTA. Zeolit. (t.y.). Erişim adresi <http://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/zeolit>
- Nadir Toprak Elementleri Araştırma Enstitüsü (NATEN), 2020. Kömür NTE ile küllerinden doğuyor. Erişim adresi: <http://www.naten.gov.tr/uploads/galeri/575899-komur-nte-ile-kullerinden-doguyor.pdf>.
- Olgun, A., Erdogan, Y., Ayhan, Y., Zeybek, B. 2005. Development of ceramic tiles from coal fly ash and tincal ore waste. *Ceramics International*. 31(1), 153-158.

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2004.04.007>.

Önal, G., Kayabalı, İ., Gündüz, M. 1995. Nadir toprak elementleri çalışma grubu raporu.

Pan, J., Nie, T., Vaziri Hassas, B., Rezaee, M., Wen, Z., Zhou, C. 2020. Recovery of rare earth elements from coal fly ash by integrated physical separation and acid leaching. *Chemosphere*. 248, 126112. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126112>.

Pan, J., Zhou, C., Liu, C., Tang, M., Cao, S., Hu, T., Zhang, N. 2018. Modes of occurrence of rare earth elements in coal fly ash: a case study. *Energy and Fuels*. 32(9), 9738-9743.

Pan, J., Zhou, C., Tang, M., Cao, S., Liu, C., Zhang, N., Ji, W. 2019. Study on the modes of occurrence of rare earth elements in coal fly ash by statistics and a sequential chemical extraction procedure. *Fuel*. 237, 555-565. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.09.139>.

Seredin, V. V., Dai, S. 2012. Coal deposits as potential alternative sources for lanthanides and yttrium. *International Journal of Coal Geology*. 94, 67-93. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2011.11.001>.

Sönmez, G., Işık, M. 2020. Kömür yanma atıklarının çevresel etkileri ve kullanım alanları. *Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*. 9(1), 72-83.

Tamzok, N. 2019. Dünya'da ve Türkiye'de kömür. *Türkiye'nin Enerji Görünümü*. 217-236.

TEİAŞ, 2020. Kurulu Güç Raporu-Ekim 2020. Erişim adresi:<https://www.enerjihukuku.org.tr/storage/2020/11/teia%C5%9F-kuru-lu-g%C3%BC%C3%A7-raporu.pdf>.

TKİ, 2019. Kömür Sektör Raporu, Linyit. Erişim adresi: [http://www.tki.gov.tr/depo/2019%20K%C3%96M%C3%96R%20SEKT%C3%96R%20RAPORU%20\(1\)](http://www.tki.gov.tr/depo/2019%20K%C3%96M%C3%96R%20SEKT%C3%96R%20RAPORU%20(1)).

TKİ, 2020. Enerji ve Kömür. (t.y.). Erişim adresi <http://www.tki.gov.tr/bilgi/komur/enerji-ve-komur/232>.

Türker, P., Erdoğan, B., Katnaş, F., Yeğinobalı, A. 2009. Türkiye'deki uçucu küllerin sınıflandırılması ve özellikleri.

Türkiye Genç Volkanik Alanlar Haritası. (t.y.). Erişim adresi: <http://cografyaharita.com/haritalarim/2bturkiye-genc-volkanik-alar-haritasi.png>.

Türkiye Kömür Santralleri Haritası. (t.y.). Erişim: <http://cografyaharita.com/haritalarim/4eturkiye-komur-santraller-haritasi.png>.

Wang, Z., Dai, S., Zou, J., French, D., Graham, I.T. 2019. Rare earth elements and yttrium in coal ash from the Luzhou power plant in Sichuan, Southwest China: Concentration, characterization and optimized extraction. *International Journal of Coal Geology*. 203(January), 1-14.

Wattimena, O.K., Antoni, Hardjito, D. 2017. A review on the effect of fly ash characteristics and their variations on the synthesis of fly ash based geopolymer. <https://doi.org/10.1063/1.5003524>

Yao, Z.T., Ji, X.S., Sarker, P.K., Tang, J.H., Ge, L.Q., Xia, M.S., Xi, Y.Q. 2015. A comprehensive review on the applications of coal fly ash. *Earth-Science Reviews*. 141, 105-121.

Yıldız, N. 2016. Nadir Toprak Elementleri. Ankara: Dijital Yayın.

Yıldız, T. 2019. Yatağan termik santral uçucu küllerindeki bazı kıymetli metallerin knelson konsantratörü ile kazanım olanaklarının araştırılması. İstanbul Üniversitesi, Bitirme tezi.

Zhang, W., Rezaee, M., Bhagavatula, A., Li, Y., Groppo, J., Honaker, R. 2015. A review of the occurrence and promising recovery methods of rare earth elements from coal and coal by-products. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*. 35(6), 295-330.





Technical Note / Teknik Not

## An investigation on characterization and floatation behavior of a transitional ore containing Galena and Pb Oxide minerals

### Galen ve Pb oksit mineralleri içeren geçiş zonu cevherinin karakterizasyonu ve flotasyon davranışının incelenmesi

Mete Tayhan Serdengeçti<sup>a,\*</sup>, Bekir Başkurt<sup>a,\*\*</sup>, Kaan Özçelik<sup>a,\*\*\*</sup>, Hüseyin Baştürkçü<sup>a,\*\*\*\*</sup>

<sup>a</sup> Esan Eczacıbaşı Endüstriyel Hammaddeler San. ve Tic. A.Ş., Cevher Hazırlama Birimi, İstanbul, TÜRKİYE

Geliş - Received: 28 September/Eylül2020 • Kabul - Accepted: 1 May/Mayıs 2021

#### A B S T R A C T

Flotation behavior of a lead ore sample containing both sulfide and oxide Pb minerals taken from transition zone was investigated. Detailed mineralogical analyses were conducted to determine the type of lead and gangue minerals. The results revealed that galena, cerussite and plumbogummite were the major lead minerals and observed in close association. In the flotation tests, following determination of the optimum particle size, effects of sulfidization, type of collector, and frother were examined. Potassium amyl xanthate, a modified mercaptan (Aero 412), and the frother (Dowfroth-250) produced the best results. Use of Flash flotation was tested to reduce the flotation time and recover the fast-floating liberated galena particles at coarse particle size. A locked cycle flotation test was conducted using the optimum flotation conditions and 50% lead containing concentrate was thought to be produced with 88.9% recovery under plant conditions.

**Keywords:** Cerussite, Galena, QEMSCAN, Sulfidization, Flash flotation, Locked cycle flotation

#### ÖZ

Bu çalışmada hem sülfürlü hem de oksit yapıdaki Pb minerallerini barındıran, geçiş zonuna ait bir kurşun cevherinin flotasyon davranışı incelenmiştir. Detaylı bir mineraloji analizi yapılarak kurşun ve gang mineralleri tespit edilmiştir. Kurşun minerallerinden galen ve serüzit ile birlikte plumbogummit belirlenmiş olup, oksit ve sülfürlü kurşun minerallerinin birlikte bulunduğu bir yapı görülmektedir. Flotasyon testlerinde, öncelikle tane boyutunun etkisi incelenmiş, daha sonra sülfürleştirici, toplayıcı ve köpürtücü reaktif türlerinin kurşun flotasyonu üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Flotasyon testlerinde potasyum amil ksantat, modifiye merkaptan (Aero 412) ve köpürtücü (Dowfroth-250) birlikte kullanıldığı durumda en yüksek verime ulaşılmıştır. Flotasyon süresini kısaltmak ve görece iri boyutta serbestleşen kurşun tanelerinin yüzdürülmesi amacıyla flaş flotasyonun etkisi araştırılarak en uygun açık devre tasarımı yapılmıştır. En iyi flotasyon performansının elde edildiği koşullarda kapalı devre flotasyon testi yapılmış ve tesis koşullarında %50 kurşun içerikli bir konsantrenin %88,9 verim ile üretilebileceği öngörülmüştür.

**Anahtar Sözcükler:** Serüzit, Galen, QEMSCAN, Sülfürleme, Flaş flotasyon, Kapalı devre flotasyon

#### Introduction

Flotation is a widely used method in beneficiation of both oxide and sulfide type lead ores. The most widely used lead minerals in primary lead metal production after galena (PbS) are its secondary minerals that are anglesite (PbSO<sub>4</sub>) and cerussite (PbCO<sub>3</sub>).

There are specific distinctions in flotation of oxide and sulfide type lead ores. When compared with sulfide minerals, oxide

minerals have higher solubility, which led to higher wettability character of surfaces. This situation makes flotation of oxide lead minerals challenging (Herrera-Urbina et al., 1998). In addition, slime coating is another effect with lower flotation recoveries due to their easy grindability character. Cerussite mineral – known as lead carbonate – has a soft structure and intends to get finer during grinding (Elizodo-Álvarez et al., 2020). Further, reagent consumptions increase, because of reactions between reagents

\* Sorumlu yazar / Corresponding author: tayhan.serdengecti@esan.com.tr • <https://orcid.org/0000-0001-9651-2980>

\*\* bekir.baskurt@esan.com.tr • <https://orcid.org/0000-0003-1715-8667>

\*\*\* kaan.ozcelik@esan.com.tr • <https://orcid.org/0000-0001-6476-5895>

\*\*\*\* huseyin.basturkcu@esan.com.tr • <https://orcid.org/0000-0001-7301-9317>

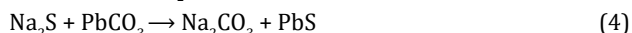
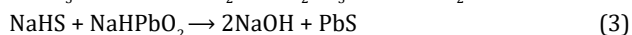
and metal cations, which are easily dissolved from oxide minerals (Marabini et al., 2007; Abkhoshk et al., 2014). Another issue is the variability of flotation behaviors of ores having similar electrophoretic character from various locations (Fuerstenau et al., 1987).

On the other side, oxidation degree of galena surfaces may vary depending on the geological formation conditions. In case of partial oxidation of galena surfaces, certain promoters are necessary to be used. Depending on the oxidation degree, addition of sodium sulfide or sodium hydrosulfide before flotation is effective (Önal et al., 2005).

If most of the lead minerals are in oxide form, galena is floated at first, then, oxide flotation is performed. Oxide flotation can be carried out using fatty acids or amines, while sulfide flotation following sulfidization is preferred (Somasundaran ve Lou, 1999).

In the literature, collectors of isopropyl or amyl xanthate are suggested with AERO 404, 407 or 412 containing mercaptobenzothiazole and dithiophosphate mixture (Thomas, 2010). Generally, sulfidizing reagents are added as multistage at the rougher flotation stage. The dosage of the sulfidizing reagents varies between 500 and 2500 g/t (Önal et al., 2005).

Sodium sulfide or sodium hydrosulfide are used as sulfidizing reagents. Sulfidizing occurs, when the HS<sup>-</sup>/S<sup>2-</sup> ions cover the oxide surface and form metal sulfide shell (Fa et al., 2005). The reaction between cerussite and sodium sulfide are illustrated in Eq 1-4 (Wills and Napier-Munn, 2006).



Sulfidizing reagents also prevents an increase in reagent consumptions by precipitating dissolved Pb<sup>2+</sup> ions (Fuerstenau et al., 1987). However, using excessive amounts of sulfidizers have negative effect on flotation of oxide lead minerals (Bulatovic, 2010). It is known that sulfidization occurs following a reaction of between heterogenous solid-liquid phases resulted in a solid multi-layer cover on cerussite mineral (Liu et al, 2020). Therefore, dosage of sulfidizing reagent addition is critical. Overdose usage inhibits adsorption of collector on mineral surface. Further, high alkalinity leads to formation of high HS<sup>-</sup>/S<sup>2-</sup> concentration and causes lower recovery (Wills and Napier-Munn, 2006). To overcome these issues, studies have focused on investigating increasing the effect of sulfidizers using less dosages and preventing depressant effect. In addition, to collect more Pb ions in the electrical double layer, addition of NaCl salt was examined (Feng et al., 2015; Feng et al., 2016; Liu et al., 2019).

When the lead formations in the world is investigated, it can be clearly seen that oxide, transition and sulfide lead structures are observed in an order from top elevations to deeper levels. While flotation of oxide and sulfide lead ores can be performed in separate stages under different reagent conditions, flotation of transitional ores having a mix structure differs. Regarding their complex mineralogy, beneficiation step is a challenge. In industrial applications, there is a sequential method. Following galena flotation at the first stage, oxide lead is floated using sulfidizing agent. Both stages may require long flotation times, in addition, the particle liberation sizes for oxide and sulfide lead minerals can be different. These issues affect the plant capacity directly, where alternative process designs are necessary.

In the scope of this study, a transitional lead ore containing both oxide and sulfide minerals were subjected to mineralogy examination and obtaining lead concentrate with acceptable recovery and grade (~80% recovery and ~60% Pb grade) was in-

vestigated. Further, a process flowsheet is generated by applying a combination of flash and conventional flotation.

## 1. Material and method

The study was conducted on the samples taken from Karaganda, Kazakhstan. Following characterization of the ore, parameters for flotation process design were examined such as the effect of particle size, type of collector, frother, sulfidizing agent, promoter, flotation time, and flash flotation. These parameters were optimized regarding the results of rougher kinetic flotation tests. Cleaning stages revealed that the flotation flowsheet and final products were obtained after locked cycle flotation test.

### 1.1. Material

QEMSCAN (quantitative evaluation of minerals by scanning electron microscopy), SEM-EDS (Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) and XRD (X-Ray Diffraction) analyses were made in the laboratories of ALS, Australia. Following classification of the ore sample by grinding below 100 µm as; +100, -100+75, -75+36, -36+20, and -20 µm, mineralogy analyses were held. Chemical analyses were conducted using the ICP (inductively coupled plasma) and LECO CS844 (C-S analysis) devices in ESAN laboratories.

### 1.2. Method

Primary grinding was performed using standard Bond ball mill, while regrinding was conducted in planetary type ball mills with 20 cm. Flotation tests were carried out utilizing Denver D-12 type flotation machine. In the rougher stages, experimental constants were 2 kg of sample, 30% solids ratio (weight by weight), and 4.5 L cell volume. For the cleaning stages, 1.5 L cells were used, while the flash flotation was performed in 2.5 L cell with a particle size fraction of -400 µm.

Initial sulfide and oxide rougher flotation tests were carried out for 10 min (2+4+4), respectively. Equal amounts of reagent addition was provided. Regarding the conditioning times, 10 min for sulfidizers, 2 min for collectors and promoters, and 1 min for frothers were kept constant.

The locked cycle test was completed till obtaining a consistent final concentrate grade in the last three concentrates by recycling the water. While the natural pH was nearly 7, the value increased slightly after reagent addition. pH adjuster was not used.

In determining the primary grinding size, -130, -90, and -63 µm fractions were tested. For the secondary grinding, d<sub>90</sub>: 40 µm was investigated. The reagents of MIBC, Na<sub>2</sub>S, NaHS, KAX, and SIBX were supplied by ECS Kimya. Oreprep F-549, Aero 412, and Aero 6493 were SOLVAY products and Dowfroth 250 (DF-250) is Dow product.

## 2. Findings and discussion

### 2.1. Mineralogical characterization

Fractional chemical analyses of the sample are illustrated in Table 1. It is understood that Pb grade increases as the particle size decreases. Specifically, Ag is mostly accumulated in the finest fraction.

In addition, mineral distribution by weight is given in Table 2. Regarding the results, the major Pb component was determined as cerussite, while galena was found as half of cerussite by weight. Further, a rare Pb mineral type of plumbogummite (PbAl<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)(PO<sub>3</sub>OH)(OH)<sub>6</sub>) was detected, which was found as much as galena amount. Also, another type of Pb phase of Pb-silicate was observed

by the QEMSCAN. Flotation of these both phases are nearly impossible.

When the Pb grades are distributed regarding their stoichiometry, it was revealed that 30.5% and 55.5% of the Pb was asso-

ciated with galena and cerussite, respectively. Table 3 shows the liberation of lead minerals. According to the distribution of galena and cerussite values, liberation cannot be fully provided even for 75  $\mu\text{m}$ .

**Table 1.** Chemical analyses of the raw ore sample

Size fraction $\mu\text{m}$	Amount %	Pb		Ag		S		C	
		G, %	D, %	G, ppm	D %	G, %	D, %	G, %	D, %
+100	17.8	1.18	5.8	7.53	6.0	0.25	8.4	0.06	7.4
-100 +75	8.9	2.05	5.1	9.25	3.7	0.36	6.1	0.07	4.4
-75 +36	16.2	2.84	12.8	12.83	9.3	0.54	16.6	0.11	12.6
-36 +20	41.2	3.90	44.8	16.57	39.8	0.60	46.8	0.17	49.0
-20	15.9	7.13	31.5	41.98	41.2	0.74	22.2	0.24	26.6
Total	100.0	3.59	100.0	17.74	100.0	0.53	100.0	0.14	100.0

\* G: Grade – D: Distribution

**Table 2.** Distribution of minerals by weight

Mineral Group	Distribution by weight, %					
	+100 $\mu\text{m}$	-100/+75 $\mu\text{m}$	-75/+36 $\mu\text{m}$	-36/+20 $\mu\text{m}$	-20 $\mu\text{m}$	Combined
Galena	0.43	0.66	1.30	1.39	2.12	1.26
Cerussite	0.79	1.62	1.92	2.90	4.92	2.57
Pb-phosphate (pyromorphite-type)	0.07	0.08	0.11	0.11	0.19	0.11
Pb-Al-phosphate (plumbogummite-type)	0.23	0.38	0.39	0.90	2.90	0.97
Pb-silicate intergrowths	0.37	0.49	0.47	0.90	3.07	1.04
Other Pb intergrowth	0.11	0.23	0.21	0.54	0.86	0.43
Sphalerite and other Zn minerals	0.03	0.03	0.05	0.05	0.10	0.05
Chalcopyrite and other Cu-sulphides	0.01	0.03	0.01	0.02	0.04	0.02
Pyrite	0.32	0.52	0.55	0.61	0.53	0.53
Other sulphides/intergrowths	0.01	0.03	0.01	0.02	0.01	0.01
Quartz	21.6	21.5	22.6	22.6	17.1	21.5
Albite	0.05	0.09	0.14	0.30	0.29	0.21
K-feldspar	68.5	68.0	65.4	61.6	54.0	62.8
Muscovite/biotite	5.11	4.51	5.15	4.90	7.83	5.41
Other silicates/intergrowths	0.17	0.24	0.18	0.61	1.81	0.62
Rutile/anatase	0.20	0.36	0.31	0.44	0.89	0.44
Calcite and other carbonates	0.17	0.19	0.25	0.43	0.34	0.32
Siderite/goethite	0.62	0.50	0.46	0.69	0.87	0.65
Barite	0.18	0.31	0.33	0.43	0.89	0.43
Steel/Fe-alloy	0.99	0.09	0.09	0.27	0.59	0.40
Other minerals	0.06	0.19	0.08	0.30	0.66	0.27
Total	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

**Table 3.** Combined distributions of galena and sphalerite liberation

Liberation class	Combined distributions of cerussite and galena	Distribution by weight, %					Combined
		+100 $\mu\text{m}$	-100/+75 $\mu\text{m}$	-75/+36 $\mu\text{m}$	-36/+20 $\mu\text{m}$	-20 $\mu\text{m}$	
Well liberated	-100 - 90 %	20.0	37.2	53.8	39.4	31.5	37.9
High grade middlings	-90 - 60 %	16.4	25.6	22.4	41.5	46.6	38.1
Medium grade middlings	-60 - 30 %	12.8	13.7	9.9	12.1	16.4	13.2
Low grade middlings	-30 - 10 %	26.0	13.5	8.6	4.3	4.4	6.6
Locked	< 10 %	24.8	10.0	5.3	2.7	1.1	4.2
Total		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0



2.2. Effect of particle size on Pb flotation

It is known that usage of promoters in the oxide flotation stages is necessary for high recoveries. To determine the optimum primary grinding size, 5 g/t A412 and 20 g/t KAX were added at each stage and 1000 g/t NaHS was used following the third stage.

As shown in Figure 1, the general recoveries were found to be nearly the same, although sulfide stage recoveries were lower for the finer size fractions of -90 and -63 µm.

NaHS was added after 10 min of sulfide flotation. Since the galena and cerussite particles were associated together at coarse fractions, the flotation test performed using 130 µm resulted in collecting of more cerussite in galena stage. more.

Figure 2 demonstrates the flotation time and recovery curve. It is understood that decreasing the particle size enhanced the liberation of galena and cerussite associated particles. While the recovery of 130 µm was higher in sulfide flotation, final recoveries were close to each other after sulfidizing reagent addition.

Besides, the grade vs. recovery curve shows an increase in Pb grades, as the particle size was decreased. Still, final grades of the concentrates were similar with high metal recoveries. Therefore, primary grind size of 130 µm was determined as the optimum for the transition ore sample. However, regrinding was found to be necessary to increase the Pb grade. Hence, just 10% of the feed material by weight would be reground, rather than the whole mass.

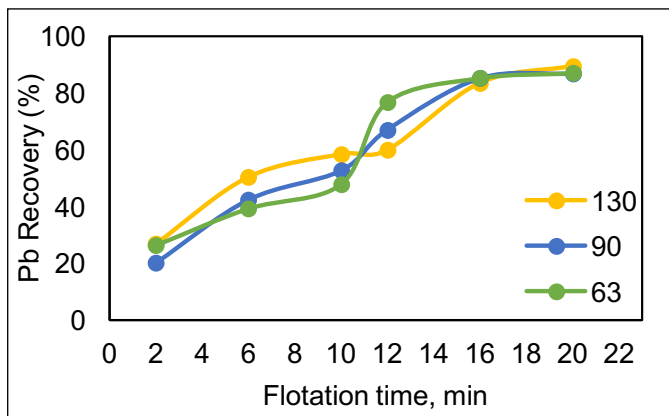


Figure 1. Flotation time and Pb recovery relationship regarding grinding size

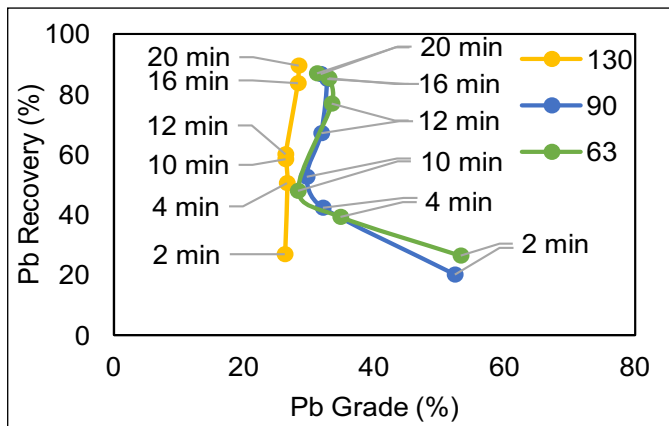


Figure 2. Pb recovery and grade relationship regarding grinding size

2.3. Effect of frother type

In this study, it was observed that the reagents used in the rougher stages mentioned in the previous section caused a decrease in surface tension. The best method to determine the effect of frothers is industrial applications. Nevertheless, the effect of

frothers were decided to be investigated at laboratory scale. MIBC (Methyl Isobutyl Carbinol), polyglycol type F-549 and DF-250 were tested. As seen in Table 4, the highest selectivity was achieved using MIBC, however the highest recovery was obtained in the presence of DF-250 with low selectivity. The reason for this result might be attributed to higher mass pull. Considering the bubble stability, DF-250 was selected as the optimum frother with the highest recovery and acceptable Pb grade in the rougher concentrate.

Table 4. Effect of frother type on Pb grade and recovery

Frother Type	Amount, %	Pb Grade, %	Pb Recovery, %
DF-250	10,0	30,3	76,3
F-549	8,5	34,7	73,3
MIBC	7,5	37,9	69,2

2.4. Effect of promoter and collector type

As collectors, KAX was tested comparing with SIBX, which has more convenient storage conditions. In addition, collector:promoter ratio was kept constant as 4:1. Aero 6493 (hydroxamate) and Aero 412 (Mercaptobenzothiazole and dithiophosphate mixture) were used as promoters. Table 5 shows that KAX + Aero 412 combination provided the highest recovery. Although Aero 6493 increased the Pb recovery slightly, Pb grade decreased dramatically. In case of SIBX usage, it was understood that there was a decrease in mass pull and Pb grade of the concentrate. Moreover, the recovery is lower than the results of KAX usage scenario. Hence, KAX + Aero 412 was determined as the optimum.

Table 5. Effect of collector and promoter type on flotation

Collector+ Promoter	Amount, %	Pb grade, %	Pb Rec., %
KAX	9.4	35.1	82.9
KAX + Aero 412	11.3	28.3	89.1
SIBX + Aero 412	9.8	33.4	86.8
SIBX + Aero 6493	14.2	23.6	88.2

2.5. Effect of sulfidizers

Regarding the equations given in Equation 1-4, it was indicated that NaHS or Na<sub>2</sub>S can be utilized as sulfidizers effectively. In this part of the study, the effect various additions of them on Pb flotation was examined. The results show that NaHS was more effective at lower dosages (Table 6). The findings given in literature supports this outcome, where high sulfidizer dosages negatively affect metal recoveries (Fuerstenau et al., 1987; Herrera-Urbina et al., 1999; Liu et al., 2020). Further, pH measurements were carried out during the tests. In the presence of Na<sub>2</sub>S, pH increased up to 1 level, however, pH was nearly 9.5, when NaHS was used. Critically, it was observed that bubble stability decreased due to the increase in pH (Farrokhpay and Zanin, 2012).

Table 6. Effect of sulfidizer on flotation

Amount, g/t	Pb Recovery Increase, %		pH	
	Na <sub>2</sub> S	NaHS	Na <sub>2</sub> S	NaHS
600	11.1	14.5	9,7	9,5
800	12.9	26.9	10,0	9,5
1000	24.8	19.6	10,2	9,6
1200	17.5	-	10,6	

2.6. Effect of flash flotation

Up to this part of the study, it was determined that the flotation time for rougher stage was relatively long (20 min). Therefore, flash flotation was applied at a particle size fraction of  $d_{100}$ : -400  $\mu\text{m}$ , in order to recover coarse galena particles. At the same time, it was an opportunity to prevent overgrinding of lead particles, which might lead to low recoveries. Thus, the effect of fine particles having slow flotation kinetic could partially be eliminated. Also, it was aimed to make a design including addition of the sulfidizer at the beginning the rougher flotation following flash flotation, where most of the galena was collected.

Acceptable recoveries were achieved even at coarse particle size (Figure 3). The first 60 sec was found to be the optimum flotation time, since mas pull decreased at the second 60 sec.

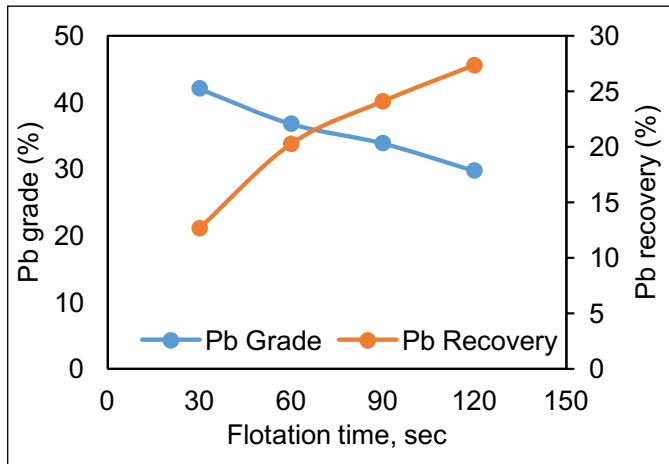


Figure 3. Effect of flash flotation on Pb grade and recovery

2.7. Effect of cleaning stages on the concentrate grade

In order to obtain saleable concentrate, the flash flotation and

rougher flotation concentrates were combined and reground below 40  $\mu\text{m}$ . This product was subjected to 3 stage cleaning flotation. The results are illustrated in Table 7.

Table 7. Results of open cleaner test

Product	Amount %	Pb grade %	Pb Rec. %
Cleaner 3 concentrate	3.5	63.13	57.9
Cleaner 3 tailing	1.6	25.01	10.5
Cleaner 2 tailing	2.4	14.61	9.19
Cleaner 1 scv. con.	0.9	16.07	3.77
Cleaner 1 scv. tailing	6.3	6.35	10.4
Rougher tailing	85.3	0.37	8.28
Total	100.0	3.82	100.0

Regarding the results, 14% Pb was lost in the cleaner 1 tailing. Considering a locked cycle operation, this product might be a problem with high amount Pb, since it would be recycled to the rougher stage. Therefore, a scavenger stage was decided to be applied on this product.

The cleaner 3 concentrate contained 63% Pb, while the recovery was obtained as 58%. This result revealed that a locked cycle flotation test was planned without using depressants and recycling the products at their own stage.

2.8. Locked cycle flotation test

The aim of this test was to produce a final concentrate and determine the grade and recovery. Following the flowsheet demonstrated in Figure 4, the results given in Table 8 were achieved.

As is seen, a Pb concentrate containing 50.36% Pb with a recovery of 89% was obtained.

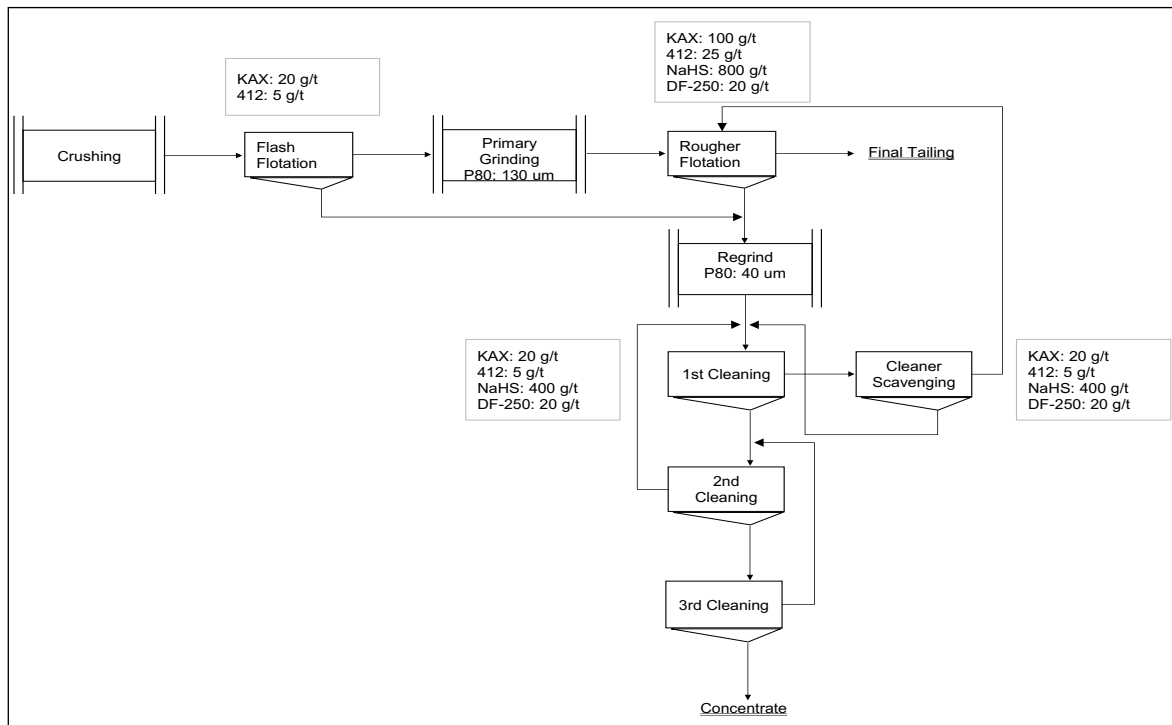


Figure 4. Flowsheet of the locked cycle flotation test

**Table 8.** Results of locked cycle flotation test

Product	Amount, %	Pb grade, %	Pb Recovery, %
Concentrate	6.34	50.36	88.9
Tailing	93.7	0.43	11.1
Total	100.0	3.59	100.0

## 2.9. Discussion

When the sulfide minerals oxidized, secondary minerals are formed with different flotation behavior. These mineral forms may vary regarding the mine deposits (Fuerstenau et al., 1987). Therefore, specific flowsheets are required for each of ores. However, applying different flowsheets for the different type of ores from the same deposit may increase the complexity of the operation. In this way, it is a difficulty to find the required masses for plant feeds.

In this study, which was originated from such a case, the Pb ore containing high amount of secondary Pb mineral was benefited. By this means, evaluation of the oxide and sulfide mixture of transitional ore could be enabled. In the meantime, the outcomes of this experimental study made a significant contribution to the sustainability and life of mine.

On the other side, a highlight of the study – flash flotation – was expected to provide advantage in three ways: i) slime generating for the Pb particles was eliminated by multistage grinding, ii) flotation of coarse liberated galena particles were achieved with a quite short time. Thus, rougher flotation was begun directly with sulfidizer addition, iii) necessity of large flotation cell volumes was eliminated due to shortened rougher flotation time.

In the literature, there are many studies conducted with sulfide and oxide Pb ores. However, this study is the first example of generating a flotation circuit including flash and conventional methods for a natural mixture of these ore types (transitional ore). This finding was thought as to bring the novelty and importance of the study.

## Results and suggestions

Beneficiation of a lead ore containing oxide and sulfide Pb was investigated. It was determined that the 85% of Pb in the ore sample was composed of cerussite and galena. However, the rest of the Pb was found in the form of quite rare minerals, which are difficult to recover. Nevertheless, since the lead minerals were associated together, flash and conventional flotation tests applied at particle sizes of 400 and 130  $\mu\text{m}$ , respectively, resulted in 90% Pb recovery with 50% Pb grade. This concentrate was achieved using 160 g/t KAX, 40 g/t 412, 800 g/t NaHS, and 80 g/t DF-250.

Particularly for this ore;

- The recovery for the rougher stage was independent from particle size. Flotation performances were nearly the same for all sizes, which revealed that lead minerals were exposed well for collector adsorption. However, regrinding was necessary to produce saleable concentrate.

- Frother type was an essential variable. Depending on the usage of other reagents, the interaction between frother them affected selectivity directly.

- As a usual utilization of promoter in flotation of non-oxide base metals, it was found to be a necessity in this case, too.

- It was observed that NaHS was more effective than  $\text{Na}_2\text{S}$  at lower dosages and for bubble stability.

- Optimization was completed using adequate dosages of sulfidizers. Utilizing additives such as NaCl, which has been suggested in the literature, was not required.

- By means of flash flotation, overgrinding of the ore was prevented and rougher flotation time was shortened.

- Regarding the open cycle flotation test, the results revealed that acceptable recovery and grade could be achieved without any depressant.

- The locked cycle flotation test was performed by cleaning the rougher concentrate for 3 stages. Distinctly from the common sulfide Pb concentrates, a 50% Pb containing concentrate was obtained, where recovery was determined as 89%.

## Acknowledgement

The authors would like to thank Prof. Dr. Zafir Ekmekçi for his great support.

## References

- Abkhoshk, E., Jorjani, E., Al-Harashsheh, M., Rashchi, F., Naazari, M. 2014. Review of the hydrometallurgical processing of non-sulfide zinc ores. *Hydrometallurgy*. 149, 153-167.
- Bulatovic, S. 2010. *Handbook of Flotation Reagent Chemistry, Theory and Practice Volume 2: Flotation of Gold, PGM and Oxide Minerals*. Elsevier.
- Elizondo-Álvarez, M. A., Uribe-Salas, A., Nava-Alonso, F. 2020. Flotation studies of galena (PbS), cerussite ( $\text{PbCO}_3$ ) and anglesite ( $\text{PbSO}_4$ ) with hydroxamic acids as collectors. *Minerals Engineering*. 155, 106456.
- Fa, K., Miller, J., Jiang, T., Li, G. 2005. Sulphidization flotation for recovery of lead and zinc from oxide-sulfide ores. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 15 (5), 1138-1144.
- Farrokhpay, S., Zanin, M. 2012. An investigation into the effect of water quality on froth stability. *Advanced Powder Technology*. 23 (4), 493-497
- Feng, Q., Wen, S., Zhao, W., Wang, Y., Cui, C. 2015. Contribution of chloride ions to the sulfidization flotation of cerussite. *Minerals Engineering*. 83, 128-135.
- Feng, Q. C., Wen, S. M., Zhao, W. J., Cao, Q. B., Lü, C. 2016. A novel method for improving cerussite sulfidization. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. 23 (6), 609-617.
- Fuerstenau, M. C., Olivas, S. A., Herrera-Urbina, R. Han, K. N., 1987. The surface characteristics and flotation behavior of anglesite and cerussite. *International Journal of Mineral Processing*. 20 (1-2), 73-85.
- Herrera-Urbina, R., Sotillo, F., Fuerstenau, D. 1998. Amyl Xanthate uptake by natural and sulfide-treated cerussite and galena. *International Journal of Mineral Processing*. 55 (2), 113-128.
- Herrera-Urbina, R., Sotillo, F. J., Fuerstenau, D. W. 1999. Effect of sodium sulfide additions on the pulp potential and amyl xanthate flotation of cerussite and galena. *International Journal of Mineral Processing*. 55(3), 157-170.
- Li, J., Liu, S., Liu, D., Liu, R., Liu, Z., Jia, X., Chang, T. 2020. Sulfidization mechanism in the flotation of cerussite: A heterogeneous solid-liquid reaction that yields  $\text{PbCO}_3/\text{PbS}$  core-shell particles. *Minerals Engineering*. 153, 106400.
- Liu, C., Zhang, W., Song, S., Li, H., Jiao, X. 2019. A novel insight of the effect of sodium chloride on the sulfidization flotation of cerussite. *Powder Technology*. 344, 103-107.
- Liu, R., Liu, D., Li, J., Liu, S., Liu, Z., Gao, L., Jia, X., Ao, S. 2020. Improved understanding of the sulfidization mechanism in cerussite flotation: An XPS, ToF-SIMS and FESEM investigation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 124508.
- Marabini, A., Ciriachi, M., Plescia, P., Barbaro, M. 2007. Chelating reagents for flotation. *Minerals Engineering*. 20 (10), 1014-1025.
- Önal, G., Bulut, G., Gül, A., Kangal, O., Perek, K.T. Arslan, F., 2005. Flotation of Aladag oxide lead-zinc ores. *Minerals Engineering*. 18 (2), 279-282.
- Somasundaran, P., Lou, A. 1999. *Oxide Mineral Flotation Fundamentals, Advances in Flotation Technology*, ed. B. K. Parekh, & J. D. Miller, SME, s. 23-43.
- Thomas, W. 2010. *Mining Chemicals Handbook*. 2010 Edition, West Patterson, NJ: Cytec Industries Inc.
- Wills, B., Napier-Munn, T. 2006. *Wills' Mineral Processing Technology: An Introduction to the Practical Aspects of Ore Treatment and Mineral Recovery*. 7th Edition. Butterworth-Heinemann, s. 278.

ISSN 2564-7024



9 772564 702003