

HEMATİTİN SELEKTİF FLOKÜLASYONU

Mustafa TEFEK*

ÖZET

Tapiyoka ununun flokülasyon özellikleri hematit ve kaolin mineralleri üzerinde incelendi. Yüksek pH değerlerinde tapiyoka unu hematit süspansiyonunu bütünüyle floküle edemedi, fakat, pH değerinin azalması veya süspansiyona sodyum ve kalsiyum klorür eki iri flohüllerin oluşmasına neden oldu. Bütün pH değerlerinde ve sodyum khrürün var olması durumunda bile kaolinin tapiyoka unu ile flokülasyonu sağlanamadı. Fakat süspansiyona kalsiyum klorür eki iyi bir flokülasyona yol açtı.

Her bir mineralin flokülasyon karakteristiği saptandıktan sonra, yapay olarak hazırlanmış hematit ve kaolin karışımı üzerinde selektif flokülasyon testleri yapıldı. Neticeler iyi bir hematit ayırımının elde edilebileceğini gösterdi.

ABSTRACT

The flocculation properties of tapioca flour was investigated on two classes of mineral; hematite and kaolinite. At high pH values tapioca flour did not flocculate hematite suspension completely, however, as the pH decreased or upon addition of sodium and calcium chloride flocculation starts producing large flocs. At all pH values flocculation of kaolinite by tapioca flour was not obtained even in the presene of sodium chloride. However, addition of calcium chloride to the suspension lead to good flocculation.

After determining the flocculation characteristics of the individual minerals, the selective flocculation tests were performed on syntheic mixtures of hematite and kaolinit. The results showed that good separation of hematite was achieved.

(*) Dr. Maden Y.Mühendisi D.MM.Akademisi
Maden Bölümü. ESKİ ŞEHİR

1. GİRİŞ

Cevher hazırlamada şlam kayıpları bütün ayırma işlemlerinde ortaya çıkar. Değerli mineraller içeren bu kayıplar, flotasyon tesislerinde büyük boyutlara erişir. Özellikle düşük değerli dissémine cevherlerin kırma ve öğütme işlemleri sırasında, çok miktarda şlam oluşur. Bazen cevherin % 30'unun şlam olarak ortaya çıktığı durumlar görülmüştür. Bu nedenle böyle cevherlerin normal işlemlerle ekonomik olarak değerlendirilmesi şimdilik olası değildir. Bununla birlikte şlamların ve çok ince taneli yapı gösteren cevherlerin değerlendirilmesi için selektif flokülasyon, selektif kümeleşme (selective cogulation) ve hoppacık flotasyonu (piggy-back flotation) gibi değişik kurallara dayanan türlü ayırma işlemleri öneri İmiştir.(1)

1.1. SELEKTİF FLOKÜLASYON ÜZERİNE DAHA ÖNCE DEN YAPILAN ÇALIŞMALAR

Literatürde ikili ve üçlü mineral karışımlarına selektif flokülasyonun uygulanmasıyla elde edilen birçok başarılı ayırımlar yer almaktadır. Usoni ve grubu çeşitli flokülantlar (flokülasyon reaktifleri) kullanarak pirit, sfalarit ve smitsonitin kuvarsla olan karışımlarından ayırımlarını başardılar(2). Yarar ve Kitchener kuvvetlice hidroliz olmuş poliyasirilamid kullanarak kalsit ve galenin kuvarsla olan karışımlarından ayırımlarını gerçekleştirdiler. Yine aynı araştırmacılar zayıfca hidroliz olmuş poliyasirilamid kullanarak galenin kalsit ile olan karışımlarından ayrılabilceğini gösterdiler. (3) Read kullandığı flokülantın aniyonik özelliğine bağlı olarak hematit-feldispat karışımından hem hematit ve hem de feldispatın flokülasyonla ayrılacağını kanıtladı. (4)

Beavers ve Marshall nişastanın kaolin süspansiyonunu etkilemediğini fakat mont-morillonit-kaolin karışımından montmorillonitin selektif flokülasyonla ayrılabilceğini gösterdiler. (5) Yousef, karmoksi metil selüloz kullanarak, kuvars flotasyonu öncesinde MnO_2 şlamlarının selektif flokülasyonunu gerçekleştirdi (6). Haseman, nişasta kullanarak, fosfat cevherinin gang minerali olan killerden selektif flokülasyonla ayırımını başarmış ve bu işlemi patent altına almıştır. (7) Tefek, düşük değerdeki demirli boksitler üzerinde yaptığı çalışmalarda, hemen hemen iyonik olmayan poliyasirilamid ile gibsitin hematitten ve tapiyoka unu (Tapioca flour) ile de gibsitin kaolinden ayrılabilceğini gösterdi (8).

Flokülantların selektivitesini (seçimliliğini) artırma yolunda çalışmalarda yapılmış ve birçok araştırmacılar bu konuda çeşitli polimerler hazırlamışlardır. Attia, selüloz ksantat ile kurşun, çinko mineralleri ve bir çeşit poliyasirilamid türü iiede bakır mineralleri için yüksek selektivite elde etti (9). Benzer biçimde

Clauss, yine bir paliyasirilamid türevini kasiterit şamlarının değerlendirilmesi için hazırladı, ve aldığı başarılı sonuçlar ümit verici oldu. (10)

Son zamanlarda selektif flokülasyon üzerinde çalışmalar yoğunlaşmaktadır. Read ve Hoiick'in derlemesinde bu çalışmalarla ilgili 17 örnek yer almaktadır. (11)

1.2. SELEKTİF FLOKÜLASYON İÇİN GEREKLİ KOŞULLAR

Selektif flokülasyonda temel erek, istenen bir mineralin selektif olarak flokülasyonunu sağlamaktır. İki veya daha fazla mineral içeren bir karışım ele alırsa, selektif flokülasyon üç aşamada yapılır;

- a) Karışım dispers edilerek (dağıtılarak) mineraller daha dengeli duruma getirilir.
- b) Denge durumundaki sisteme flokülant ekleyerek istenen mineralin flokülasyonu sağlanır.
- c) Flokülasyon işlemi tamamlandıktan sonra, istemdeki flokülasyona uğramayan diğer mineraller dekantasyon (tortudan ayırma) işlemiyle alınır.

Dengeli bir mineral süspansiyonunun en az üç biçimde flokülasyonu sağlanabilir;

- a) Elektrolit eklenmesiyle flokülasyon (Electrolitic Cogulation):
Mineral süspansiyonuna-uygun ölçülerde elektrolit eklenmesiyle, mineral parçacıkları arasındaki elektrostatik itme azaltılır ve kolloid dengeliliği teorisine uygun olarak kümeleşme sağlanır.
- b) Hidrofobik bağlamayla flokülasyon (Hydrophobic bonding):
Mineral yüzeylerine adsorbe olan kollektörler minerali hidrofobik yaparlar. Böylece mineral yüzeyinde oluşan hidrofobik tabaka, mineral parçacıklarının birbirine yapışmalarını sağlayarak kümeleşmeye yol açar.
- c) Polimer köprüleri ile flokülasyon (Polymer bridging)
Flokulosyan denildiği zaman genellikle polimer köprüleri ile oluşan flokülasyon söz konusudur. Bu biçimde, mineral parçacıkları polimerlerle birbirlerine bağlanırlar. Bazı polimerler mineral karışımları için selektivite gösterirler ve selektif flokülasyona neden olurlar. Kitchener'e göre selektif flokülasyonla flotasyon aynı şeydir. Her iki işlemde moleküllerin etkin grupları ayrılacak olan minerallerin yüzeyine bağlanır. (12)

Yukarıda verilen bilgilere dayanarak, polimer köprüleri ile flokülasyon için gerekli koşulları şu biçimde sıralayabiliriz.

- a) Flokulant floküle olacak mineralin yüzeyine adsorbe olmalı.
- b) Flokülant köprüleri mineral parçacıkları arasındaki çift tabaka İtişmesini önleyecek kuvvette olmalıdır.
- c) Karşılıklı kümeleşmeyi önlemek için dengeli bir süspansiyon gereklidir. (Bu denge pH ayarlanması yaparak ve dispersant kullanarak sağlanır)
- d) İyi bir ayırma için, süspansiyon katı oranının fazla olmaması gereklidir. Flokülant çok düşük konsantrasyonlu solüsyonlar halinde yavaşça, çok hızlı karıştırman püpe eklenmelidir.
- e) Çok büyük floküller oluşturan flokülantlar kullanmamalıdır.
- f) Selektif flokülasyon uygulanacak bir cevherin içerdiği minerallerin, tam bir serbestleşme göstermeleri gereklidir.

2. DENEY TEKNİĞİ VE MİNERALLER

2.1. SELEKTİF FLOKÜLASYON ARACI

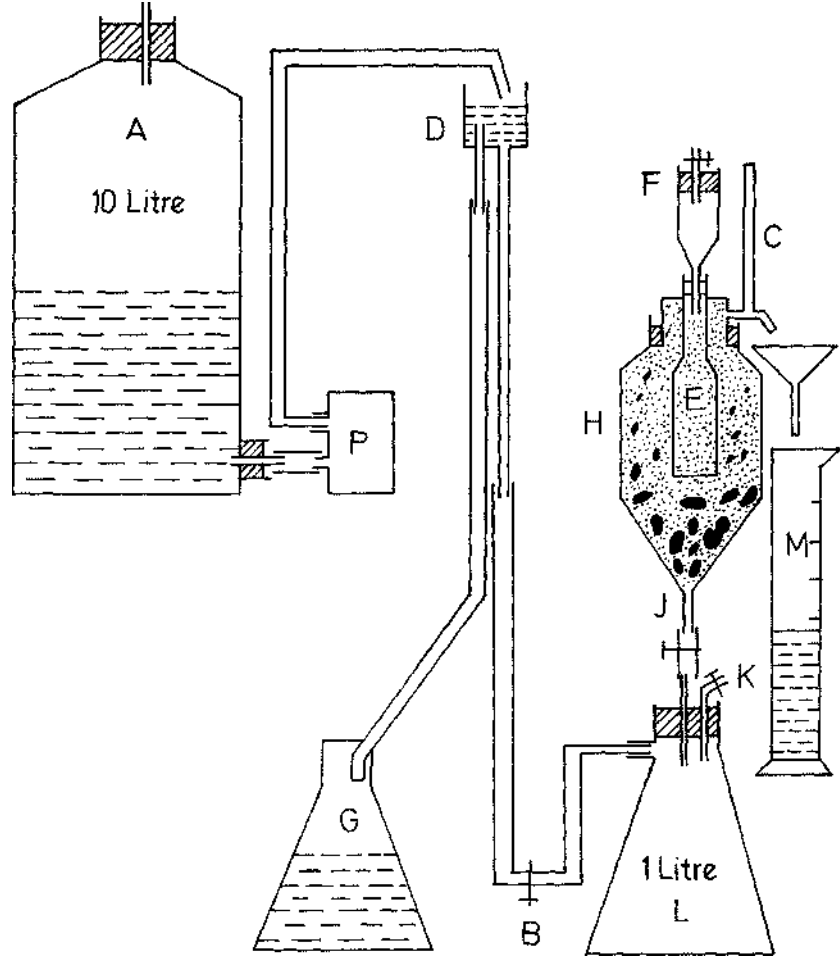
Read ve Whitehead çalışmalarında selektif flokülasyon aracı olarak elütriyatör kullandılar ve selektif flokülasyonun geniş çapta uygulanması için bu araçların kullanılmasını önerdiler(13). Benzer biçimde bu çalışmada kullanılan araç bir Andrews kinetik elütriyatöründen oluşmuştur. (Şekil 1).

Elütriyasyon odasına havanın girmesini önlemek için rezervuar tankı ve pompa tabandan 150 cm. yüksekliğe yerleştirildi. İstenen ölçüde üst akım elde edildikten sonra, floküle oymuş mineral B kısıcını kapatma ve K kısıcını açma yoluyla toplama odasına alındı.

2.2. DENEYLERDE İZLENEN YOL

Bütün selektif flokülasyon testlerinde hematit ve kaolin minerallerinin -20 mikronluk kısımları kullanıldı. Verihen pH değerinde, 250 mi. hematit-kaolin süspansiyonu % 2 katı ölçüsünde hazırlandı. Bazı durumlarda tetra-sodyum-pirofosfat ve sodyum silikat dispersant (dağıtıcı) olarak eklendi. Magnetik karıştırıcı ile 10 dakika süreyle şiddetli bir biçimde karıştırıldı. Elektrolit eki yapıldığı durumlarda karıştırma işlemi 1 dakika daha sürdü. Tapıyoka unu yavaşça eklendi ve 3 dakika daha karıştırma devam ettikten sonra karıştırmanın şiddeti azaltıldı. Böylece karıştırma işlemine 15 dakika daha devam edildikten sonra, süspansiyon besleme odası yardımıyla araca verildi. Araç ve rezervuar tankı daha önceden test solüsyonu ile doldurulmuş ve üst akım hızı Stokes formülüne göre saptanmıştı. Elütrasyon zamanı kaolinin yoğunluğuna bağlı kaldı.

Taniyoka ununun flokülasyon özellikleri türbidimetrik işlemle incelendi. Verilen pH değerinde 500 mi. hematit veya kaolin süspansiyonu % 1 katı ölçü-



LEJAND

A-REZERVUAR
 B-KISKAÇ
 C-PIEZOMETRE
 D-SABİT BAŞ
 E-BESLEME KOIONU
 F-SESLEME ODASİ

G-SABİT BAŞ ÜST AKIMI
 H-ELÜTRİYASYON ODASI
 J-TABAN TÜPÜ
 K-KISKAÇ
 L-TOPLAMA ODASI
 M-ÜST AKIM

ŞEKİL: 1- SELEKTİF FLOKÜLASYON ARACI

sünde hazırlandı. Süspansiyon, magnetik karıştırıcı ile 15 dakika şiddetle karıştırıldı. Elektrolit eki yapıldığı durumlarda karıştırma işlemi 1 dakika daha sürdü. Sonra tapiyoka unu eklendi ve 30 saniye daha devam eden karıştırmanın şiddeti azaltıldı. 1,5 dakika sonra karıştırma işlemi sona erdi. 3 dakika sonra süspansiyonun üst kısmından küçük bir örnek alındı ve transmision yüzdesi bir sepktofometre yardımıyla ölçüldü.

Tapiyoka unu Warren Spring laboratuvarı (Stevenage, England) aracılığıyla sağlandı ve şu biçimde hazırlandı: 0,1 gram tapiyoka unu bir parça su ile süspansiyon durumuna getirildikten sonra, 0,5 gram NaOH içeren 300 ml. sıcak suya eklendi. 90° de beş 5 dakika bekletildikten sonra soğutularak solüsyon hacmi bir litreye tamamlandı. Bütün testlerde damıtık su ve analitik değerde kimyasal maddeler kullanıldı. Testler öncesi selektif flokülasyon aracı ve cam kaplar kromik asitle temizlendi. pH değerleri, Corning - EEL pH metresi yardımıyla ölçüldü. Demir ve alüminyum analizleri için atomik absorpsiyon aracı kullanıldı.

2.3. MİNERALLER

Spekulant Brezilya hematiti Britanya demir çelik fabrikası (Cardiff) aracılığıyla sağlandı. Kimyasal analiz hematitin % 99,41 Fe₂O₃ içerdiğini gösterdi.

Kaolin örneği İngiliz kil şirketi (Cornwall) tarafından sağlandı. Kimyasal analize göre, kaolin % 38,27 Al₂O₃ içerdi.

"Kırma ve öğütme işleminden sonra minerallerin — 20 mikronluk kısımları dekantasyon işlemiyle elde edildi.

2.4. NETİCELERİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Tapiyoka ununun hematit ve kaolin süspansiyonları üzerindeki flokülasyon etkileri Tablo 1'de gösterilmiştir. Görüldüğü gibi, pH 10,3'de tapiyoka unu hematit süspansiyonunun flokülasyonunu sağlayamadı. Fakat pH değerinin düşmesi ve NaCl, CaCl₂ eklenmesiyle flokülasyon başladı. Bu durum tapiyoka ununun ve hematit yüzeyinin negatif bir elektrik yükü göstermeleri gözönüne alınarak açıklanabilir. Yüksek pH değerlerinde hematit yüzeyinin taşıdığı negatif yük ve negatif yüklü tapiyoka unu molekülleri arasında itişme oluşur. Bu itişme sonucu tapiyoka unu molekülleri hematit parçacıkları üzerine adsorbe olamaz ve bu nedenle flokülasyonu başlatamazlar. Süspansiyona elektrolit eki yapılmasıyla, hematit yüzeyindeki elektriki yük azalır ve tapiyoka unu molekülleri hematit parçacıklar üzerine absorbe olarak flokülasyon başlamış olur. (8)

Tapiyoka unu kaolin süspansiyonları üzerinde hiç bir etki göstermedi. pH değerlerinin düşmesi ve süspansiyona NaCl eklenmesi de flokülasyonu başlata-

Tablo 1

TAPİYOKA UNUNUN FLOKÜLASYON ÖZELLİKLERİ

Mineral	Flokülant konsantrasyonu	Elektrolit	pH	Transmisyon %
Hematit	10 mg		10,3	0
	10 mg	$7,5 \cdot 10^{-5} \text{M CaCl}_2$	10,3	20
	10 mg	10^{-2}M NaCl	10,3	21
	10 mg	-	7	38
	10 mg	-	5,6	89
Kaolin	10 mg	-	10,3	0
	10 mg	-	8,1	0
	10 mg	-	5,6	0
	10 mg	10^{-4}M NaCl	10,3	0
	10 mg	10^{-3}M NaCl	10,3	0
	10 mg	10^{-1}M NaCl	10,3	0
	10 mg	$7,5 \cdot 10^{-5} \text{M CaCl}_2$	10,3	0
	10 mg	$7,5 \cdot 10^{-4} \text{M CaCl}_2$	10,3	45
	10 mg	$7,5 \cdot 10^{-3} \text{M CaCl}_2$	10,3	67,5
	10 mg	$7,5 \cdot 10^{-4} \text{M CaCl}_2$ +	10,3	12
		400 mg Na_2SiO_3		
	10 mg	$7,5 \cdot 10^{-4} \text{M CaCl}_2$ +	10,3	3
		1000mg Na_2SiO_3		

madı. Yalnız süspansiyona yeterli ölçüde CaCl_2 eklenmesi flokülasyona neden oldu.

Hematit4kaolin karışımı aşağıdaki nedenlerden dolayı çok uygun bir sistem oluşturdu;

a) Her iki mineralin yüzeyleri negatif yüklü olduğu için karşılıklı kümeleşme oluşmadı. Hematit yüzeyindeki yük pH 4,8'de sıfırdır (Zero point of charge). 4,8'den düşük pH değerleri için hematit yüzeyi pozitif yük taşımakta ve yüksek pH değerleri için de bu yük negatif olmaktadır. Kaolin üzerindeki yük ise negatif ve hiçbir pH değeri için sıfır olmamaktadır. (8)

b) Kaolin üzerindeki yük hematite kıyasla fazla olduğu için, kaolin parçacıkları daha dengeli bir süspansiyon oluştururlar, örneğin pH 10,3'de kaolin yüzeyinde negatif 60 milivolt ve hematit yüzeyinde ise negatif 40 milivoltluk bir potansiyel oluşmaktadır. (8)

c) Yüksek mineral yoğunluğu nedeni ile hematit flokülleri kaoline kıyasla daha hızlı çökerler.

Selektif flokülasyon neticeleri Tablo 2'de verilmiştir. Bütün testlerde 2,5 mg tapiyoka unu ve 12,5 mg tetra sodyum pirofosfat (test 8'den başka) kullanıldı.

Tablo 2

HEMATİT-KAOLİN KARIŞIMINDAN HEMATİTİN TAPIYOKA UNU İLE SELEKTİF FLOKÜLASYONU

Test No.	Süspansiyon			pH	Toplanan konsantre	
	Hematit (g)	Kaolin (g)	Hacim (ml)		Ağırlık(g)	Hematit%
1	1,5	3,5	250	10,3	1,60	49,1
2	2,5	2,5	250	10,3	1,20	73
3	2,5	2,5	250	10,3	1,68	49,75
4	3,75	1,25	250	10,3	1,80	89,1
5	0,5	4,5	250	10,3	-	13
6	2,5	2,5	250	10,3	2,12	96
7	2,5	2,5	250	10,3	2,50	90,2
8	2,5	2,5	250	5,6	2,55	98

di, Katı ölçüsü % 2 olarak sabit kaldı. Tabloda izlenildiği gibi, genel olarak karışımında hematit oranı arttığı zaman elde edilen konsantrede hematit oranı da artmaktadır. Test 3'de süspansiyon araca verilmeden önce 30 saniye şiddetli ve 90 saniye yavaş olarak karıştırıldı. Elde edilen konsantrede ise hematit oranında hızlı bir düşme oldu (Test 2 ve 3). Bu durum selektif flokülasyon işleminde karıştırmanın önemli bir basamak oluşturduğunu göstermektedir. Süspansiyondaki hematit parçacıkları üzerindeki elektriki yükün azalmasını sağlayarak konsantre-

deki hematit oranını artırmak için test 6 ve 7'de süspansiyona 1CT²M NaCl ve 7,5 10⁵M CaCl₂ eki yapıldı. Beklenildiği gibi konsantredeki hematit oranında hızlı bir artış oluştu. Test 8'de ph 10,3'den 5,6'ya düşürüldü. Böylece süspansiyona elektrolit eki yapılmadan hematit yüzeyindeki yükün azalması sağlandı. Kaolin üzerindeki yük ise 5 mg Na₂SiO₃ kullanarak artırıldı ve neticede % 98 hematit içeren bir konsantre kolaylıkla elde edildi.

3. SONUÇLAR

a) Yüksek pH değerlerinde tapiyoka unu hematit süspansiyonu üzerinde etkili olamamaktadır. Flokülasyon ancak süspansiyona elektrolit eki yapılmasıyla sağlanmaktadır.

b) Düşük pH değerlerinde tapiyoka unu hematit süspansiyonu üzerinde yeterince etkili olarak uygun bir flokülasyon sağlamaktadır.

c) Bütün pH değerlerinde tapiyoka unu kaolin süspansiyonu üzerinde etkili olamamaktadır.

d) Tapiyoka unu kullanarak yapay şekilde hazırlanan hematit-kaolin karışımından pH 5,6'da % 98 hematit içeren bir konsantre selektif flokülasyonla elde edildi.

3.1. GÖRÜŞLER

Normal cevher hazırlama işlemlerinin uygulanması olanaksız görülen çok ince taneli (—20 mikron) yapay hematit-kaolin karışımının selektif flokülasyonla değerlendirilmesi bu işlemin cevher hazırlama açısından önemini açıkça ortaya koymaktadır. Bu nedenle selektif flokülasyonun çok ince taneli yapı gösteren düşük değerli demir, boksit, mangan, krom ve manyezit cevherlerine uygulama olanağının araştırılması ve çalışmaların ilmi-ekonomik kurallar içerisinde yapılması ümit olunur.

KAYNAKLAR

1. Collins, D.N. and Read, A.D.
Mm. Sei. Eng., Vo. 3, p. 19, (1971)
2. Usoni, L. et al.
"Proceedings of the Eighth International Mineral Processing Congress"
Paper D. 13, Leningrad (1968)

3. Yarar, B, and Kitchener, J.A.
Trans. Inst. Min. Metall., Vol. 79, C23, (1970)
- 4) Read, A.D.
Trans. Inst. Min. Metall., Vol. 80, C24, (1971)
- 5) Beavers, A.H. and Marshall, C.E.
Proc. Soil. Sei. Soc. Am., Vol. 15, p. 142, 1950 (1951)
- 6) Yousef, A.A. et at.
Trans. Inst. Min. Metall., Vol. 80, C223, (1971)
- 7) Haseaman.J.F.
US Patent 2660303 "Selective flocculation of colloidal phosphate ore In the presence of day", (1953)
- 8) Tefek, M.
"Studies of the processing of ferruginous bauxite ores" Ph.D. Thesis, Univ. of Wales, Cardiff (1978)
- 9) Attia, Y.A.I.
"Selevtive flocculation of copper minerals"
Ph.D.Thesis, Univ. of London (1974)
- 10) Clauss, C.R.A., Appleton, E.A. and Vlnk, J.J.
International Journal of Mineral Processing, Vol. 3, p. 27, (1976)
- 11) Read, A.D. and Hollick, C.T.
Minerals Sei. Eng., Vol. 8, No: 3, p. 202, (1976)
- 12) Kitchener, J.A.
Br.Polym. J., Vol. 4, p. 217, (1972)
- 13) Read, A.D. and Whitehead, A.
Proceed. 10th Intern. Min. Process Congr., London (1973)