

DEMİR CEVHERLERİNİN FLOTASYON METODU İLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

Gülhan ÖZBAYOĞLU *)

ÖZET :

Bu yazının gayesi, henüz memleketimizde tatbik edilmemekte olan, demir cevherlerinin flotasyon metodu U« zenginleştirilmesi hakkında genel malûmat vermektir.

Demir cevherlerinin flotasyonunda dört usul bilinmektedir :

1-2) Demir cevherlerinin anyonik ve katyonik yolla toplanması (direkt metod.)

3-4) Silisli gangın anyonik ve ka⁺tyonik yolla toplanması (indirekt metod).

Kullanılan reaktifler ve bu metodlara tesir eden diğer faktörler izah edilmişlerdir.

ABSTRACT :

The purpose of this paper is to give general information about the treatment of iron ores by flotation which is not applied yet in our country.

Four processes are known for the flotation of iron ores :

1-2) Anionic and cationic collection of iron ores (direct method).

3-4) Anionic and cationic collection of siliceous gangue (indirect method).

The reagents used and the other factors which effect on these methods, are explained.

Giriş :

Düşük tenörlü demir cevherlerinin zenginleştirilmesindeki inkişaf lar yüksek tenörlü cevherlerin rezervlerinin gittikçe azalmasının, buna karşılık ise cevher istihlâkinin artmasının bir neticesidir. Zenginleştirilmedeki başlıca gaye, ham cevherin kalitesini mümkün olduğu nisbette geliştirmek, yani, cevherin ihtiva ettiği gang minerallerini bertaraf ederek, mahsuldeki demir yüzdesini yükseltmektir. Yalnız, demir cevheri ucuz fiath bir madde olduğu için kurulacak zenginleştirme tesisinden yüksek randımanlı konsantreler ümit etmek yerine, düşük işletme masraflı bir mahsul elde etme yollarına gidilmiş ve bu husus metod seçiminde daima gözönünde bulundurulmuştur.

Demir cevherlerinin zenginleştirilmesinde, cevherin fiziksel ve fiziko - kimyasal özelliklerine dayanarak, aşağıdaki metodları tek tek veya kombinasyonları şeklinde uygulamak mümkündür :

1) Gravimetrik metodlar (ağır ortamalı ayırma, jig, sarsıntılı tabla, spiral ve siklon)

*) Maden Yük. Müh.
M.T.A. Enstitüsü, Ankara.

2) Manyetik separasyon metodları (düşük ve yüksek gerilimli separasyon, manyetik levha kavurma separasyonu).

3) Flotasyon metodu (direkt ve indirekt flotasyon metodu).

4) Diğer metodlar (direkt redüksiyon metodları - Krupp Renn, Novalfer ONİA, Stratejik Udy, v.s. -, elektrostatik separasyon metodu).

Yukarıda isimleri verilen zenginleştirme metodlarının çeşitli demir cevherlerindeki tatbikatları şu şekilde görülmektedir :

Bugün dünyanın birçok yerlerindeki Rusya (Krivoi Rog yatakları), Amerika (Mesab), İsveç (Stripa), ve Kanada (Quebec, Labrador) hematit ve hematit - martit cevherlerinin zenginleştirilmesinde gravimetrik ve flotasyon metodları tatbik edilmektedir. Cevherlerin iri taneli olduğu zamanlar jig, spiral, ağır ortamalı ayırma ve tabla kullanılırken, ince taneli strüktür gösteren cevherlerde flotasyon tercih edilmektedir.

Hematit ve manyetik cevherleri için Kanada, Liberya, İsveç, SSCB ve Amerika'da gravite veya flotasyon - manyetik separasyondan müteşekkil çok kombinasyonlu usuller uygulanmaktadır. Cevherin manyetite nisbette çok miktarda hematit ihtiva ettiği du-

ramlarda gravimetrik konsantrasyon metodu- nu, manyetik separasyon metodu takip et- mektedir, ince taneli manyetit mineralinin çoğunlukta olduğu cevherlerde ise, en uygun metod, manyetik separasyonu takiben flotasyon metodu olmaktadır.

Kahverengi renkli, oolitic tipli demir cevherlerine gelince, Lorraine havzasındaki demir cevherlerinin % 70 - 80'ini, Rusya'daki Lisakov yataklarının ise % 90 kadarını kapsamaktadırlar. Bu tip cevherlerden oolitlerin kazanılması oldukça güç olup, artıktaki yüksek demir kaybından dolayı randıman düşüktür. Konsantrasyon usulü olarak gravimetrik, yüksek gerilimli manyetik separasyon, manyetikleştirici kavurma ve flotasyon metodlarını uygulamak mümkündür.

Sideritli cevherlerde ise durum şöyledir: Batı Almanya'da bu cevherlerden önce gravimetrik usullerle bir ön konsantre alınmakta, daha sonra bu konsantre kavurmaya tabi tutulmaktadır. Aynı şeyin tersini de yapmak mümkündür.

Demir cevherlerinin zenginleştirilmesinde flotasyonun önemi :

Yakın zamana kadar flotasyon metodu- nun demir cevherlerine tabiki, diğer metodlara nisbetle çok ender görülmesine rağmen, zamanımızda bilhassa ince taneli ve kompleks demir cevherlerinin zenginleştirilmesinde bu usulün uygulandığı görülmektedir.

Bugün Çin, SSCB ve Amerika Birleşik Devletleri demir cevherlerinin büyük bir kısmını flotasyon metoduyla zenginleştirmektedirler. Bu şekilde, yüksek fırınlara kabul edilen, istenen şartlara uygun konsantrasyon elde etmek mümkün olmaktadır.

Bu yazıyla, memleketimizde henüz tatbik edilmemiş olan demir flotasyonunda takip edilen, yollar, kullanılan reaktifler ve dikkat edilmesi gereken hususlar gösterilmeğe çalışılmıştır.

Demir flotasyonuna tesir eden faktörler :

Genellikle, demir flotasyonuna tesir eden başlıca faktörler şunlardır :

- A) Cevherin mineralojik kompozisyonu ve fiziksel yapısı,
 - 1) Cevherdeki demir mineralinin kristal yapısı,
 - 2) Cevherin gang muhtevası,
 - 3) Şlam problemi,
- B) Pülpün pH değeri,
- C) Kullanılan reaktif çeşidi.

A) 1 — Cevherdeki demir mineralinin kristal yapısı:

Demir ihtiva eden minerallerden ekonomik değere haiz olup, demir istihsalinde kullanılanlar şunlardır:

Hematit ve martit, manyetit, limonit (götite), siderit.

Bunlardan hematit, genellikle rombohedral kristal yapıya sahip bir mineral olarak gözükmese de tabiatta bunun, toprağımsı ve kristal olmayan şekilleri olduğu gibi bir boyutu diğer iki boyuttan çok küçük olan, ince tabakalar halinde kristalleşmiş şekilleri de mevcuttur. Bu son durumdaki minerale «speküler hematit» denilmektedir. Martit ise yine hematitin özel bir durumu olup, manyetit oksitlenmesinden husule gelmektedir.

Manyetit kristalleri oktahedral şeklinde olup, boyutları her istikamette eşittir. Tanelerin büyüklüğü diğer minerallerde olduğu gibi değişebilmektedir.

Limonit ve götite gelince, W. Uytendoo-gaardt kitabında limonitin, hematit ve büyük kısmı götitten müteşekkil bir demir oksitleri karışımı olduğunu söylemektedir. Götite rombohedral sisteminde kristalleşmekte, sık sık da lifli bir yapı arz etmektedir. Oolitic demir cevherlerinin en yaygın mineralidir.

Siderit, rombohedral kristal yapıya sahip olup, kristalleri umumiyetle dolomitteki gibi eğik yüzeyler gösterirler.

Yukarıdaki minerallerden manyetit ve kristalin (speküler) hematit makrokristal yapıya sahip olduklarından limonite nazaran oldukça yüksek yüzme özelliğine sahiptirler. Hematit de manyetitten - birim yüzey alanına düşen büyük sayıda demir katyonlarına sahip oluşu ve dengede olmayan elektrik yüklerinin yüzey üzerine düzgün bir şekilde dağılmış olmaları sebebiyle - daha kolay yüzmektedir [1].*)

A) 2 — Cevherin gang muhtevası:

Demir cevherlerinde rastlanan başlıca gang mineralleri yüksek fırınlarda cüruf yapan asit karakterli silikatlar ve aluminatlarla, bazik karakterli kalker ve manyezitlerdir. Ayrıca manganez, fosfor, kükürt, arsenik, çinko, kurşun, nikel, vanadyum, bakır, krom ve titan gibi kimyasal elementlere de demir cevherlerinde sık sık tesadüf edilir.

Bunlardan silikatlar, kalsit, apatit ve jips flotasyona direkt olarak etki ederek ta-

*) Köşeli parantez içindeki rakamlar yazının sonunda verilen referansları göstermektedir.

kip edilecek yolun seçiminde büyük rol oynarlar. İsimleri verilen diğer elementler ise pülün içinde az miktarda bulunmalarına rağmen, flotasyon metodunun ve elde edilecek konsantrenin selâmeti bakımından sıkı bir kontrolü icap ettirmektedirler. Aşağıda bu elementlerin öneminin daha iyi anlaşılabilmesi için, bunların yüksek fırında husule getirdikleri tesirlerden kısaca bahsedilmiştir [2].

Silikatlar kuvars şeklinde bulunduğu gibi, alumino - silikatlar, kompleks silikatlar ve Fe ihtiva eden alumino - silikatlar (kloritler, anfiboller, piroksenler ve çeşitli kil mineral eri) şeklinde de görülebilirler.

Kalker ise demir cevherlerinde en çok kalsit halinde bulunur. Yüksek fırınlarda optimum sonuca varılabilmesi için asit ve baz karakterii minerallerin belirli oranlar dahilinde tutulması zaruridir.

Aluminatlar, silikatlara nazaran çok cüz'i miktarlarda görülmelerine rağmen, dikkatli bir kontrolü icap ettirmektedirler. Bunlar düşük yüzde miktarları gösterdikleri zaman (% 10-12 nin altmda) cürufun özellikleri tatmin edici neticeden uzak olmaktadır. Yüksek yüzde miktarları gösterdikleri zaman ise cürufun akışkanlığı kaybolmakta ve erimesi zorlaşmaktadır.

Manyezit genellikle kalkerle beraber bulunur. Çok miktarda manyezit ihtiva eden demir cevheri nadirdir, fakat bu elementin mevcudiyeti % 20'nin üstüne çıktığı zaman «ölü durum» husule gelmekte, yeniden akışkanlığı verebilmek için ise normal cüruf için lüzumlu olandan çok daha fazla ısıtmayı icap ettirmektedir.

Manganez çelik yapımı sırasında tamamen cürufa geçmesine rağmen onun varlığı, cürufun kükürtü atma özelliğini arttırmaktadır. Bilhassa bol kükürtlü kok kömürünün kullanıldığı yerlerde, manganez miktarında sağlanan bir artışla, düşük kükürt ihtivalı ham demir elde etmek mümkün olmaktadır.

Fosfor, demir cevherlerinde en yaygın görülen bir elementtir. Umumiyetle apatit ve vivianit şeklinde bulunur. Fosforun cevherde bulunup bulunmayışı çelik yapımında tatbik edilecek usulü tayin eder. Yüksek fosfor miktarı, çeliği kırılğan yapar.

Son günlerde metalürjide kullanılan kok kömürünün ihtiva ettiği kükürt miktarının gittikçe artması, demir cevherlerinde kükürtün hiç istenmemesine yol açmıştır. Kükürt umumiyetle jips, barit ve pirit halinde bulunmaktadır. Cüruf kendi ağırlığının % 2,7-3

msbetinde kükürtü absorbe edebilmektedir. Fakat cüruftaki % 2 kükürt, cürufu kolay kırılabilir hale koymaktadır.

Arsenik, demir cevherlerinde nadir görülen elementlerden olmasına rağmen bazen arsenpirit, lollingit halinde bulunabilmektedir. Arseniği kısmen kavurma ve aglomerasyon usulleri sırasında atmak mümkündür. Fazla arsenik, çeliği kırılğan ve kaynak tutmaz hale getirir.

Çinko, ham demirin içine geçmezse de fırının duvarlarına nüfuz edip onları tahrip ettiğinden istenmez. Aynı olay kurşun için de vakidir.

Nikel miktarı ham demire geçildiğinde tamamen azalır. Bazı çeliklerde belirli bir miktar nikel onun mekanik özelliklerini tekâmül ettirirse de, umumiyetle istenmeyen bir elementtir.

Vanadyumun % 70 - 90'ı ham demirin içine geçer ve meydana gelen demir - vanadyum alalımı çok kıymetli bir metalurjik vasıttır.

Kalkopirit şeklinde bilhassa manyetit yataklarında bulunan bakır ham demire ve çeliğe geçer. Bakır az miktarda olduğu zaman çeliğin paslanmaya karşı mukavemetini takviye ederse de, fazlası onu kırılğan yapar.

Krom umumiyetle kromit şeklinde görülür ve tamamen ham demire geçer. Az miktarda olduğu zaman, yüksek fiziksel ve mekanik özelliklere haiz dökme demir alaşımları hazırlanmasında kullanılır. Çelik yapımında ise, krom lüzumsuz şekilde cürufu koyulaştırdığından, ham demirde bulunmasına çalışılır.

Titanyum, ilmenit ve rutil şeklinde bulunmakta, kolayca cürufa geçmekte, meydana getirdiği TiCN yüzünden onun erimesini zorlaştırmaktadır.

Demir cevherlerinde mevcut olan apatitin atılmasında selektif flotasyon metodunun tatbiki mümkündür [3]. Şöyle ki :

a) pH 8,5'da apatit flotasyonu yapılır, pH 6,5'a veya daha aşağıya düşürülünce demir yüzdürülür.

b) önce demir flotasyonu yapılır, sonra apatit yüzdürülür. Düşük pH'larda yapılan demir flotasyonunda, apatitin çöktürülmesi için pülpe ilâve edilen fluosilik asit ve sodyum silikat miktarları azalmağa yüz tutarlarsa deneyin sonuna doğru demir ve apatit beraber yüzmeğe başlarlar.

c) Apatit ve demir, pH 6,5'da beraber yüzdürülür, bilâhare demirin çöktürülmesiyle pH 9'da apatitin selektif flotasyonu yapılır.

d) Apatit ve demir pH 6,5'da beraber yüzdürülür, sonra düşük pH'larda demirin selektif flotasyonu yapılır.

Yukarıdaki flotasyonlarda selektivite, iyi bir demir çöktürücünün varlığına bağlıdır. Bu şartın yaratılması ise oldukça güçtür.

Silisi gang minerallerine gelince, bunlar sayfa 15'de gösterildiği gibi direkt ve indirekt flotasyon metodlarıyla atılmaktadır.

A) 3 — Şlam problemi :

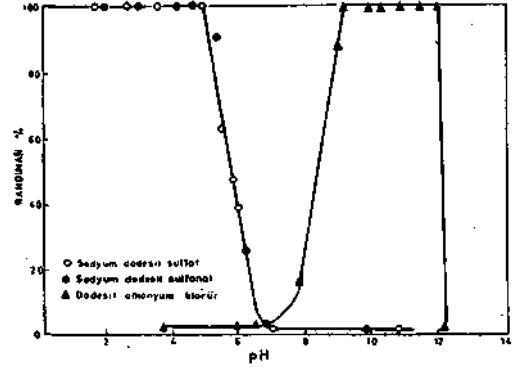
Demir oksitlerinin birçoğu, bilhassa limonit gibi toprağımsı yapıya sahip olanlar öğütüldükleri zaman bol miktarda şlam vermeğe müsaittirler. Flotasyon esnasında bu ince taneler minerallerin yüzeylerini mekanik bir şekilde kaplayarak kolektörlerin mineral yüzeylerindeki adsorpsiyonuna engel olmaktadır. Bu da flotasyondaki selektivitenin azalmasına, kolektör sarfiyatının artmasına ve konsantrinin randımanının düşmesine yol açmaktadır. Mineral yüzeylerinde meydana gelen şlam kaplaması en fazla, şlanu meydana getiren tanelerle, yüzdürülmesine çalışılan mineralin zıt elektrik yükü taşıdıkları veya elektrik yüklerinin sıfır olduğu zamanlarda husule gelmektedir.

Asidik pülplerde yapılan flotasyonlarda ayrıca pülpteki (+) elektrik yüklü demir minerali tanecikleri ile, (-) elektrik yüklü kuvars tanecikleri birbirlerini çekerek topaklar meydana getirmekte, böylece ortaya çıkan flokulasyon olayı ise flotasyonun gidişatını bozmaktadır. Bundan dolayı şlamın fazla olduğu durumlarda optimum neticelere ancak demir ve kuvars tanelerinin (-) elektrik yükü taşıdıkları bazik pülplerde varlabilmektedir. Pratikte ise şlamın atılması zaruridir.

B) Ptlpün pH değeri :

Bilindiği gibi ortamın pH'ı, minerallerin yüzey yüklerini belirtmektedir. Meselâ götit mineralinin izo-elektrik noktası pH 6,7'de görülmektedir. Buna göre pH'nın 6,7 nin altında olduğu değerler için götit mineralinin yüzeyi (+) yüklü, 6,7 nin üstünde olduğu değerler için de (-) yüklüdür. Götitin pozitif yüklü olduğu zamanlar, bir negatif yüklü iyon vererek iyonlaşan anyonik kolektörler, negatif yüklü olduğu zamanlar ise, pozitif yüklü iyon vererek iyonlaşan katyonik kolektörler daha etkili olmaktadır [4]. (Şekil : 1)

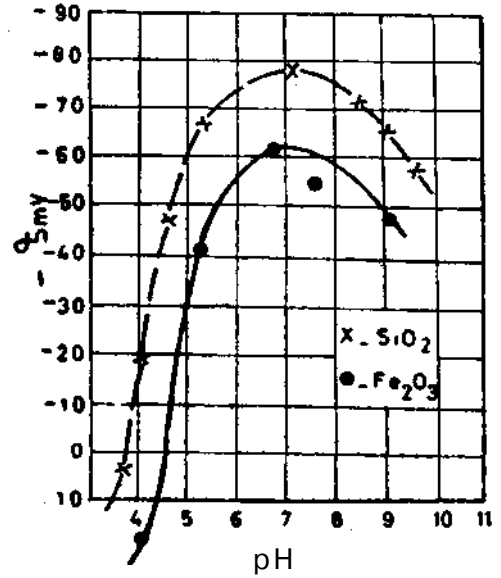
Yukarıda da görüldüğü gibi, pH'nın 6,7 nin altında olduğu değerlerde, sodyum dodesil sülfat ve sülfonatlar iyi çalıştıkları hal-



Şekil : 1 — Götite randımanına pH'nın tesiri

de, 6,7'nin üstündeki değerlerde katyonik bir kolektör olan dodesil amonyum klorür daha randımanlı neticeler vermektedir.

Demir minerallerinin yükselen pH değerlerine karşı elektrokinetik potansiyellerinin değişimi incelendiği zaman, potansiyellerin çoğunlukla negatif değerler aldığı görülmüştür [5]. (Şekil : 2)



Şekil : 2 — Hematit ve kuvarsin elektrokinetik potansiyeli

Zira pülpteki (OH) iyonu konsantrasyonu fazlaştıkça bu iyonların mineral yüzeyleri tarafından tutulması da artmaktadır. Bu ise meselâ anyonik kolektörlerin anyonlarının mineral yüzeyine yerleşmesini güçleştirmektedir. Bu sebepten demir cevherlerinin anyonik kolektörlerle olan flotasyonun-

da asidik devre bazik devreden daha elverişlidir. Aşağıda manyetit flotasyonu için çeşitli asitlerin optimum pH değerleri verilmiştir :

Palmitik asit : 6-6,5 Ljnoleik asit : 7,0
Stearik asit : 4-6,5 Ldnolenik asit : 6,5-7,0
Oleik asit : 6,5-7,0

Pülpe ilâve edilen kireç, sülfürik asit v.s. gibi reaktifler sadece pülpün pH'ını ayarlamakla kalmayıp, başka yan olaylara da sebep olmaktadır. Meselâ anyonik kolektörlerle yapılan direkt- flotasyonda, pülpün asitlendirilmesi demir minerallerinin dış yüzeylerinin çözünmesine yol açarak, (3) değerli demir iyonlarını açığa çıkarmaktadır. Kuvarsi aktif ve eden bu iyonların tesirinin azaltılması için pülpe bazı modifikatörlerin ilâvesi gerekmektedir. Fakat bünyesinde bol miktarda kalker ihtiva eden cevherler için asidik devre kullanmaktan kaçınmak lâzımdır.

C) Kullanılan reaktifler :

Demir flotasyonlarında kullanılan kolektörlere göre 4 ayrı metod takip etmek mümkündür :

1-2) Anyonik veya katyonik kolektörlerle demir oksitlerinin yüzdürülmesi (Direkt flotasyon metodu).

3-4) Anyonik veya katyonik kolektörlerle silisli gangın yüzdürülmesi (İndirekt flotasyon metodu)

1-2) Direkt flotasyon metodu :

Anyonik kolektörler (bilhassa karboksil grubundakiler) demir oksitlerini, hidratlı oksitlere nazaran daha kolay yüzdürebilmektedirler. Sideritler ise ikisinin ortasında bir yüzme kabiliyeti gösterirler.

Karboksilik kolektörlerden valerianik asit ($\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{COOH}$), polar olmayan iyonunun içindeki 4 karbon atomuyla, hematit ve manyetit üzerinde hiçbir toplama özelliği göstermez. Polar olmayan iyonunda 5 karbon atomu olan Kapronik asit ($\text{C}_5\text{H}_9 \cdot \text{COOH}$) İse bir ton cevher başına 4-5 kg. sarf edildiği zaman % 30-40 lık hematit ve manyetit randımanı vermektedir. Bu minerallerin flotasyonunda iyi bir randıman, polar olmayan iyonunda 7 karbon atomu bulunan Kaprilik asit ($\text{C}_7\text{H}_{15} \cdot \text{COOH}$) m kullanılmasıyla elde edilmektedir. Yalnız kolektörün sarfiyatı yine yüksek olup, tonda 1,3 -1,7 kg. civarındadır. Pratikte, kolektör sarfiyatının az olması bakımından, polar olmayan iyonlarında 10 veya

daha çok karbon atomu İhtiva eden kolektörler tercih edilmektedir.

Yapılan araştırmalar, doymamış karboksilik asit ve sabunların doymuş olan karıştılarına nazaran daha tesirli kolektör olduklarını göstermiştir. Kolektörün toplama kabiliyeti, bünyesindeki çifte bağların sayısıyla artmaktadır. Bu artış Stearik asit ($\text{C}_{17}\text{H}_{35} \cdot \text{COOH}$), Oleik asit $\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH} = \text{CH} (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$, Linolenik asit $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$ sırasıyla olup bunun aşağıdaki sebeplerden ileri geldiği sanılmaktadır [5].

1) Asitlerde doymamışlık derecesi arttıkça hidrolize olma derecesi düşer.

2) Yağ asitlerinde çifte bağların sayısının artması, misel *) teşekkülünde kritik konsantrasyonu yükseltir.

3) Doymamış asitlerin, su - hava sınırında düşük bir yüzey faaliyeti gösterdikleri bulunmuştur.

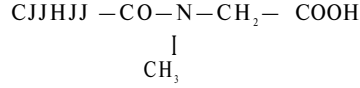
4) Moleküldeki çifte bağların sayısı arttıkça, asit molekülünün kesit alanı da büyümektedir.

Yağ asitlerinin (meselâ oleik asit in) demir flotasyonunda direkt olarak kullanılmaları, bu reaktiflerin şlama ve kullanılan suyun kompozisyonuna karşı hassas olmalarından dolayı çok başarılı neticeler vermemektedir. Fakat bu asitlerin nötr yağlarda (bilhassa dizel yağındaki) emülsiyonları, şlaman etkisini azaltmaktadır. İsveçli profesör Kihlstedt UMIX adını verdiği karışımla hematit flotasyonunda muvaffakiyetli neticelere ulaşmıştır [3]. Bu reaktif, tall oil (yağ ve rezin asitlerinden müteşekkil) ve 2 numaralı fuel oil karışımının bir emülsiyon vasıtası içindeki (örneğin alkyl - aryl - sulfonat) dağılımından müteşekkil olup, karışımdaki fuel oil yüzdesi bir limite kadar çıktıkça, kolektörlük vasfı artmaktadır. Bu reaktifin en önemli özelliği şlaman atılması zaruretinin ortadan kaldırmasıdır.

Son yıllarda demir flotasyonunda tavsiye edilen en yeni reaktif Na - Lauryl sarcoside olup, bu reaktifle oksitli demir cevherlerinin şlamlarının flotasyonu üzerine yapılan laboratuvar çalışmalarından İyi neticeler alınmıştır [6]. Bu reaktif laurik asit

*) Misâl = Birçok sabunun solüsyonunda bulunan moleküllerin meydana getirdiği kolloid topaklar (mikroskopik topaklar).

(CJHJJ. COOH) Ue sarkosin ($\text{CH}_3\text{.NH. CH}_2\text{. COOH}$) in kondensasyon ürünü olup, yağ asitlerinden bünyesinde bulunan N atomu ile ayrılmaktadır. Reaktifin yapı formülü şöyledir:



Na - lauryl sarcoside, asidik ortamlarda serbest hale geçen demir iyonlarıyla kompleks bileşikler yapabildiğinden diğer* kolektörlerden daha avantajlıdır. Bu kolektörün yağ asitlerine nazaran haiz olduğu diğer vasıfları şunlardır :

1) Yağ asitlerinden daha az köpük yapma özelliğine sahiptirler.

2) Na - lauryl sarcoside'de, birim kolektörün, mineral yüzeyinde kapladığı alan, doymuş ve doymamış yağ asitlerinininkinden daha büyüktür. Bundan dolayı kolektör sarfiyatı da o nisbette azdır.

3) Na - lauryl sarcoside'in asitli ortamlarda kuvarı yüzdürme özelliği yoktur.

Yine son zamanlarda Rusya'da demir cevherlerinin flotasyonunda Vetluğa yağı ismi verilen bir kolektör kullanılmıştır. Bu kolektörün asit kıamı, % 80 poliatomâk fenollerden, % 12 yüksek moleküllü yağ asitlerinden (ekserisi palmitik) ve % 8, yapısı bilinmeyen aromatiklerden müteşekkildir. Yağın nötr kısmı ise % 50 naftalin ve antrasen serilerinin hidrokarbonlarını, % 20 kadar aromatik aldehyt ve ketonları, % 30 alkol ve eterleri ihtiva etmektedir. Vetluğa yağının yüzdürme özelliğini içinde bulunan yüksek moleküllü poliatomlk fenollerden aldığı sanılmaktadır.

Vetluğa yağının tall oil ile mukayesesi yapıldığında vetluğa yağının daha selektif olduğu bulunmuştur. Buna rağmen, aynı randımanı sağlayabilmek için sarfedilen reaktif miktarı, Vetluğa yağında diğerinden daha fazladır.

Anyonik kolektörlerden olup, demir flotasyonunda geniş ölçüde kullanılan diğer bir tip kolektörler sülfat ve sülfonatlardır. Bunlar doymamış yağ asitlerinin veya hidroksi yağ asitlerinin sülfirik asitle muamelesinden elde edilmektedir. Bazen sülfirik asitin yerine, oleum, klorosülfirik asit (ClSO_3H) ve benzeri maddeleri (meselâ sulfamik asit $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$) de geçebilir, örneğin alkil sülfatlar, uzun zincirli alkollerin klorosülfirik asitle muamelesinden husule gelmektedir.

Yapılarında $-\text{SO}_4\text{Na}$ ve $-\text{SO}_3\text{Na}$ polar gruplarını ihtiva eden reaktifler, yağ asitleri ve onların sabunlarıyla benzer özelliklere sahiptirler. Bununla beraber genellikle sülfon ti-

pi reaktifleri $\text{I} \begin{array}{c} / \text{R} \\ \backslash \end{array} > \text{SO}_a \text{I}$, yağ asiti sabunlarına nisbetle daha düşük toplama kabiliyeti gösterdiklerinden selektiviteleri yüksektir. Ayrıca suyun sertliğine ve ısı değişmelerine karşı da daha az hassastırlar [7].

Alkil sülfatlar, saydığımız reaktifler arasında en yüksek yüzey faaliyeti göstermektedirler. Yapısında ($-\text{SO}_3\text{Na}$) grubuna bağlı olarak ayrıca aromatik ve alifatik hidrokarbon kökünü de ihtiva eden ve petrol endüstrisinde tâli ürün olarak çıkan alkil - aril sülfonatlar ise alkil sülfatlardan daha düşük yüzey faaliyetine haizdirler. Bu reaktiflerin yüzey faaliyetleri yalnız asitli ortamlarda sağlanabilmektedir. Yukarıdaki reaktiflerin diğer bir özelliği bunların kalsiyum ve magnezyum tuzlarının suda, yağ asitlerinin tuzlarına nisbetle daha çabuk çözünmesidir.

Bugün Amerika'da sülfonatlar üzerine yapılan çalışmalar oldukça ileri seviyede olup, bu alanda birçok patentler alınmıştır. Runke'nin araştırmalarında sülfonatlar kabaca 2 grup altında toplanmıştır [8].

1 — Suda çözünenler (yeşil asitler)

2 — Hidrokarbonda çözünenler (mahogany asitleri)

Umumiyetle bu iki grup arasındaki bölüm çizgisi, 400 molekül ağırlığı esas alınarak geçirilmiştir. Şöyle ki, molekül ağırlığı 400 ün üstünde olanlar hidrokarbonda eriyenler, altında olanlar ise suda çözünenlerdir.

Yukarıdaki kolektörlerin fuel oil ile karışımlarının kullanılmasıyla lâboratuvar ve pilot tesis çapında yapılan flotasyonlardan muvaffakiyetli neticeler alınmıştır, örneğin, 10—4M sodyum dodesil sülfat reaktifi ile götüt - kuvars minerallerinin sunî kaşımından yüzdürülen götüt için optimum şartlar pH 1 - 3,5 da bulunmuştur. Aynı reaktifle pH 4,2 de yapılan flotasyonda, pülpe ilâve edilen % 5 lik götüt şlamının, demir mineralinin yüzmesine karşı tesirinin çok az olduğu görülmüştür.

Katyonik kolektörlere gelince, bunların direkt flotasyona uygulanmaları mümkün olmakla beraber, çalışmalar henüz lâboratuvar çapından ileri gidememiştir. Bu alanda Rus-

ya'da martit, hematit ve manyetit cevherleri üzerine yapılan lâboratuvar çalışmalarında 9 - octa decenylamine acetate, stearylamine acetate, İM-11 reaktif (moleküllerinde 13 - 15 karbon atomu bulunan hidroklorür aminlerin karışımı) kullanılmıştır. Deneyle, stearyl amin asetatın, martiti, tall oil ve oleik asit kadar, hattâ bazan daha iyi yüzdürdüğü göstermiştir. İM - 11 reaktifinin martiti toplama gücü, anyonik kolektörler ve stearyl amin asetat'a nisbetle daha düşük gözükmiştir. Fakat bu reaktifin sarfiyatı tonda 500 grama yükseldiğinde, randıman % 60 - 70'e kadar çıkabilmektedir. Hematit yukarıda ismi verilen reaktiflerle, tonda 30 - 40 gram gibi az bir sarfiyatla yüzdürülebilmektedir.

Amerika'da götit ve kuvars minerallerinin sun'i kanşimlan üzerine yapılan flotasyon çalışmalarında, 10^{-4} M dodesilamonyum klorür reaktifi ile götit mineralinin optimum flotasyon durumunun pH 8,8 - 12 civarında olduğu bulunmuştur. İyi bir götit flotasyonu için minimum kolektör sarfiyatı 3×10^{-5} M'dir. Dodesilamonyum klorürün, trimetildodesil amonyum klorürden daha etkili bir kolektör olduğunu göstermiştir.

3 - 4) İndirekt flotasyon metodu :

Anyonik kolektörlerin kullanıldığı indirekt flotasyonlarda silisli gangın atılmasında 3 yol takip etmek mümkündür [8].

a) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ metodu :

Şlamm atılmasının zaruri olduğu bu metodda, bol miktarda $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ilâvesiyle pülün pH'ı 11'in üstünde tutulmakta ve bu suretle demir oksitlerinin bastırılmasına çalışılmaktadır.

b) Kireç, nişasta metodu :

pH, kirecin yardımıyla 11'in üstüne çıkarılmakta ve demirin çöktürülmesi için pülpe nişasta, tanen (quebracho), sellüloz veya nişasta ksantatı ilâve edilmektedir. Bu metodda şlamm atılması şart değildir.

c) Kostik metafosfat metodu :

Kostik metafosfat veya lignin sülfonat reaktiflerinden birinin ve kirecin kullanılmasıyla, yüksek pH'larda, demir ve şlamm bastırılması mümkün olmaktadır.

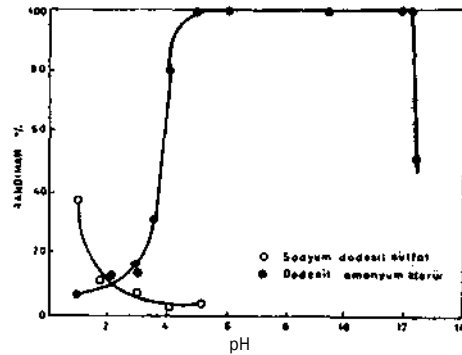
Yukarıdaki her üç metodda kolektör olarak yağ asitleri veya sülfonatlar kullanılmak-

tadır. Yağ asitleri veya sabunlarla yapılan Uk flotasyonlar temiz kuvarın bu reaktiflerle yüzmediğini göstermiştir. Fakat çalışmaların devamı, pülpe ilâve edilen metalik iyonlarla (kalsiyum, baryum, bakır, kurşun, aliminyum ve demir gibi) kuvarın aktiveleştirilip flotasyonun çalışmasını mümkün kılmıştır. Kuvarın aktiveleşme durumunu şu şekilde izah etmek mümkündür. Kuvarın İzo - elektrik noktası pH 3,7'de olup, bu değer altında mineral yüzeyi pozitif, üstünde ise negatif elektrik yükü taşımaktadır. Negatif elektrik yüklü anyonik kolektör iyonunun mineral yüzeyine adsorbe edilmesi, ancak bu yüzey üzerine pozitif yüklü bir iyonun varlığıyla mümkündür, tşte bu iyonlar kuvar yüzeyinde adsorbe edildikten sonra oleat iyonlarıyla münasebet kurmakta ve mineralde kimyasal adsorpsiyonu sağlamaktadır.

Kirecin dolayısıyla Ca iyonunun aktifleyici rol oynayabilmesi ise pülpte belirli oranda kalsiyum, hidrojen ve sodyum katyonlarının varlığını icap ettirmektedir. Tam bir aktivasyonun sağlanabilmesi için $\text{Ca}^{++}/\text{H}^+$ ve $\text{Ca}^{++}/\text{Na}^+$ oranının sırayla 106 ve 10^{-3} olması gerekmektedir.

Aktivasyonun olmaması ise $\text{Ca}^{++}/\text{H}^+$ oranı 10^5 'e veya $\text{Ca}^{++}/\text{Na}^+$ oranı 10^{-4} ün altına düştüğü zamanlara rastlar [9].

Anyonik kolektörlerden 10^{-4} M sodyum dodesil sülfat ile katyonik kolektörlerden 10^{-4} M dodesil amonyum klorürün kuvar minerali için pH - randıman eğrileri incelendiği zaman, bunların pH 2'de kesiştikleri görülür ki, bu da kuvarın izo - elektrik noktasına yakındır [4]. (Şekil-3)



Şekil : 3 — Kuvar randımanına pH'm tesiri

Silikat minerallerinin flotasyonunda katyonik kolektörler ayrı bir önem taşırlar. Bu kolektörlerdeki yüzme kabiliyetlerine göre

silikatları -3 grup altında toplamak mümkündür:

I-) Derhal yüzebilecek silikatlar (talk, sekonder mikalar, serisit, kaolinit ve kristal kafeslerinde su ihtiva eden diğer mineraller,

II-) Zirkon, kyanit ve benzeri mineraller,

III-) En az yüzme kabiliyetine haiz kuvars.

Yukarıdaki minerallerden demir cevherlerinde en sık rastlanan gang minerali kuvars olduğundan, en çok bu mineral üzerinde durulacaktır.

Katyonik kolektörleri, kuvars yüzeyinin negatif değer taşıdığı pH 3,7 değerinin üstünde direkt olarak kullanmak mümkündür. Yalnız pülpde bulunması mümkün olan bazı inorganik katyonlar kuvars flotasyonunu etkilemektedirler, tek değerli katyonlardan Na^+ ve K^+ , çift değerlilerden ise Mg^{++} , ve Fe^{++} ve Cu^{++} , lauryl amine ile yapılan kuvars flotasyonunda gözle farkedilir bir değişiklik yapmazlar, buna rağmen (3) değerli Al^{+++} ve Fe^{+++} , flotasyonu şiddetle bastırırlar. Demek ki, katyonların tesiri, amin flotasyonlarında, âtiyonik flotasyonlarındakimta tam tersi olmaktadır. Çünkü mineral yüzeyine yerleşen bu katyonlar, pozitif elektrik yükü taşıyan katyonik kolektör iyonunun adsorpsiyonu önlemektedirler [3].

Katyonik kolektörlerin flotasyon faaliyetleri, polar olmayan kökünün uzunluğuna bağlıdır. Aminler arasında, kuvars flotasyonlarında en aktif olanı primer aminler olup, pülpün sıcaklığı ve ilâve edilen köpürtücünün yapısı, kolektörlük vasfını takviye etmektedir.

Lorraine havzası demirlerinin zenginleştirilmesinde, kuvars Cu_2O ile aktive edilerek pH 11'de trietanolamin oleat; pH 7'de ise lauryl amin asetat ile yüzdürülmektedir [10].

Amerika'da kuvars flotasyonunda kolektör olarak kuaterner amonyum bileşikleri, DP 243 (Dupond) lauryl hidroklorür) kullanılmaktadır [8].

Kuvars - götit minerallerinin karışımında, 10^{-4} M dodesilamonyum klorür kolektörü için optimum kuvars flotasyonu pH 5,5 - 7,5 arasında görülmüştür. Aynı flotasyonda pH 6,4'e çıkarıldığında, pülpe ilâve edilen % 0,5 götit

şlamı flotasyonu tamamen felce uğratmaktadır [4].

Diğer bütün flotasyonlarda olduğu gibi demir flotasyonu onlarında da kolektörlerin yanı sıra pH ayarlayıcılar, ve modifikatörler kullanılmaktadır. pH ayarlayıcı reaktiflerden önce de bahsedildiği için şimdi yalnız modifikatörlerin üzerinde durulacaktır.

Silisli gangın çöktürülmesinde kullanılan en etkili reaktif sodyum silikattır. Fakat fazla miktardaki sodyum silikat demir cevherini de bastırdığı için, pülpdeki konsantrasyonunun kontrolü gerekmektedir. Diğer taraftan sodyum silikatın çöktürücü özelliğini, pülpe ilâve edilen çok değerli metal tuzları vasıtasıyla kuvvetlendirmek mümkündür. KMA Mining Combüat konsantrasyon tesislerinde çöktürücü olarak, 1:6 oranında alüminyum sülfat ve sodyum silikat karışımı muvaffakiyetle uygulanmaktadır.

Apatit minerali asidik ortamlarda yüzme özelliği göstermez. Ayrıca pülpe ilâve edilen fluorür ve fluosilikatlar onun bastırılmasını kolaylaştırırlar.

Demir minerallerinin çöktürülmesinde ise kalevileştirilmiş nişasta, taninler (örneğin quebracho), selüloz veya nişasta ksantatı, metafosfatlar veya lignin sülfonat reaktiflerinden faydalanmak mümkündür/Nişasta, bastırma işlemini, mineral yüzeyinde husule getirdiği kalın bir film tabakası yardımıyla yapmakta, böylece mineral yüzeyinin ıslanma hızını arttırmaktadır. Yapılan son araştırmalarda, nişastanın bu özelliğinin şu sıra dahilinde azaldığı bulunmuştur [11].

— Amino etilli nişasta, ksantatlanıruğ nişasta, oksitle nişasta.

Lorraine havzası limonitlerinin çöktürülmesinde karboksimetil selüloz'dan faydalanılmaktadır. Rusya'da ise nişastanın yerine tabii tanin vasıtaları, klorlignin veya nitrolignin tavsiye edilmektedir.

Asitli ortamlarda yapılan flotasyonlarda, mineral yüzeylerinin çözünmesiyle pülpe karışan 3 değerli demir iyonlarının tesirinin azaltılması için pülpe Na_2S , KCN, NaF gibi reaktifler karıştırılmaktadır. Bunlar serbest demir iyonları ile kompleks bileşikler husule getirerek, flotasyonda selektiviteyi sağlamaktadırlar [6].

Demir flotasyonlarında kullanılan reaktifler arasında kaba bir mukayese yapıldığında şu sonuçlara varılabilir :

Direkt flotasyonlarda yağ: asitleri, flotasyonda kullanılan suya karşı hassastırlar, çünkü bu kolektörlerin anyonları, suyun sertliğini meydana getiren Ca^{++} , Mg^{++} , F^{++} gibi katyonlarla suda erimeyen tuzlar husule getirmektedirler. Bunun giderilmesi için lüzumlu olan suyun yumuşatılması hususu, bir masrafı icap ettirmektedir [12].

Sülfat ve sülfonatlı anyonik kolektörlerin suyun kompozisyonuna olan ilgileri diğer kolektörlere nazaran daha azdır.

Her iki kolektör optimum değerlerine asitli ortamlarda çıkabildikleri için, bu ortamlarda demir minerallerinin yüzeylerinin çözünmesi problemi kendiliğinden ortaya çıkmaktadır. Bunun önlenmesi veya giderilmesi ise başlı başına bir araştırma konusudur.

Pülpün sıcaklığı, anyonik ve katyonik kolektörlerde aynı tesiri yaratmaktadır. Oda sıcaklığının üstündeki sıcaklıklarda kolektörlerin dağılımı daha kolay olmaktadır.

Kolektörler fiyat bakımından mukayese edildiklerinde, anyoniklerin, katyoniklerden daha ucuz oldukları görülür. Bu durum katyonikler için bir dezavantajdır.

REFERANSLAR

- [1] Gaudin, A.M.; Flotation, Mc Graw-Hill Book Company, New York, 1932, S: 375.
- [2] Secretariat of the Economic Commission for Europe: : Economic aspects of the iron ore preparation Geneva, . 1966, S: S - IQ.
- [3] Kihlstedt, P.G. ; Flotation of hematite ores with tall oil emulsions. Progress in Mineral Dressing, Stockholm 1957, S: 559 - 576.
- [4] Iwasaki, I. Cooke, S.R.B. Colombo, A.F. ; Flotation Cannes, 1963, S: 371 - 384.
- [5] Glembetsky, V.A. ; Reagents for iron ore flotation, Mineral Processing, Cannes, 1963, S: 371.-384.
- [6] Bergmann A. ; "Bergbauwissenschaften" 7 (T96Ü); H. 14, S: 343 - 351.
- [7] Klassen, V.I. ve Mokrousov, V.A. ; An Introduction to the theory of flotation London 1963, S: 255 - 269 - 271.
- [8] Lawrence, A.R. ; Iron ore beneficiation, U.S.A. 1957 115-129.
- [9] Gaudin, A.M. ; Ores of Oxygen Minerals Flotation 1957, S: 488.
- [10] Durand, M., Gauthier, F. ve Guyot, R. ; Beneficiation of the Siliceous gangue, Mineral processing, Cannes 1963, S: 385 - 395.
- [11] Chang, C.S. ; Min. Engineering, N.Y. 6 (195*)S: 922.
- [12] Pryor, E.J. ; Principles of Froth Flotation., Mineral Processing, 1965 S: 479.