

MAKASLAMA SALKIMLAŖTIRMASI

SHEAR FLOCCULATION

Sedat BİLGEN (*)

Anahtar Sözcüklen Makaslama SalkımlaŖtırması, EtkileŖim Enerjisi, Hidrofobik EtkileŖim

ÖZET

Makaslama salkımlaŖtırması yüzeyi ıslanmaz hale getirilmiŖ tanelerin hızlı karıŖtırma ortamında salkımlaŖmasıdır. Yüzey yükü fazla olan tanelerin aralarındaki enerji bariyerinden dolayı dağılması gerekirken bu yöntemle salkımlaŖmaktadırlar. Burada, tanelerin yüzeyine sođurulmuŖ toplayıcıların hidrokarbon zincirlerinin birbirleriyle teması sonucu ortaya çıkan hidrofobik etkileŖim enerjisinden yararlanılır.

Bu bildiride makaslama salkımlaŖtırmasının mekanizması açıklanmaktadır.

ABSTRACT

Shear flocculation is the process where hydrophobic ultrafine particles with high surface charge are aggregated under high shear conditions. It makes use of the energy of hydrophobic association that takes place when the hydrocarbon chains of the collector, adsorbed on the surface of particles, come into contact.

The mechanism of shear flocculation is presented in this paper.

Dr. ODTÜ Maden Müh. Böl., ANKARA

TÜRKİYE XIII. MADENCİLİK KONGRESİ, 1993

1.GİRİŞ

İri taneli ve yüksek tenörlü rezervlerin azalması nedeniyle ince taneli ve düşük tenörlü rezervlerin önemi gün geçtikçe artmaktadır. Buna karşın, tane iriliği azaldıkça flotasyon randımanı da azalmakta ve çok ince boyuttaki taneler şlam olarak atılarak ortamdaki uzaklaştırılmaktadır. Bu nedenle ince tanelerin kazanılması konusu son yıllarda oldukça önem kazanmıştır.

Görünür tane boyunun arttırılmasıyla ince tanelerin flotasyonla kazanılması mümkündür. Makaslama salkımlaştırması, yüzeyi hidrofobik yapılmış ince tanelerin pülpün hızlı karıştırılması koşullarında salkımlaştırılmasıdır. Bu yöntem ilk olarak Warren (1975a) tarafından ortaya atılmıştır. İyi bir salkımlaştırma için gerekli koşullar şunlardır:

Gang minerallerinin dağıtılması ve/veya bastırılması suretiyle değerli minerallerle beraber salkımlaşmasının önlenmesi;

Uygun toplayıcılarla değerli minerallerin yüzeyinin hidrofobik yapılması;

Salkımlaşmanın olabilmesi için pülpün yeterli bir hızla karıştırılması;

Karıştırma sırasında pülp içinde girdap ve buna bağlı olarak hava kabarcıklarının oluşmasının önlenmesi

İnce tanelerin kazanılması açısından makaslama salkımlaştırmasının avantajları şöyle sıralanabilir (Warren, 1981):

Salkımlar zenginleştirme işlemleri süresince dağılmayacak kadar dayanıklıdırlar.

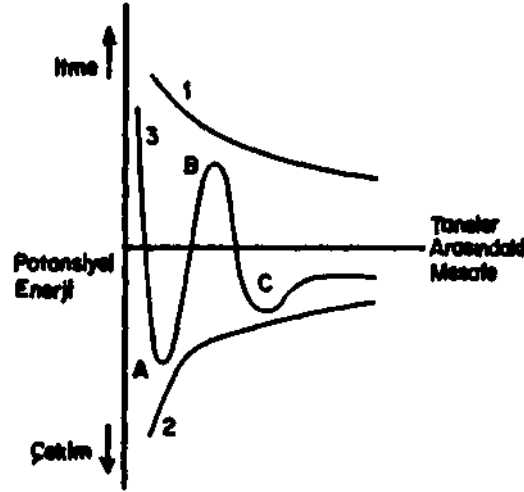
Polimerle salkımlaştırmada hidrofilik salkımlar elde edilirken makaslama salkımlaştırmasında salkımlar hidrofobik olduğu için doğrudan flotasyonla kazanılmaya uygundur.

Flotasyonda kullanılan reaktiflerin kullanılmasıyla iri tanelerin flotasyonuna benzer derecede bir salkımlaştırma elde edilebilir.

2. MAKASLAMA. SALKIMLAŞTIRMA MEKANİZMASI

2.1. Tanelerarası Etkileşim Enerjisi:

Makaslama salkımlaştırmasının en önemli özelliği yüksek yüzey yüküne sahip tanelerin salkımlaştırılmasıdır. Elektrostatik itme, van der Waals çekim kuvvetleri ve belirli kimyasal etkileşimler taneler arasında bir enerji bariyerinin oluşmasına neden olur. Pülpdeki tanelerin dağılması (dispersion) veya salkımlaşması (coagulation) bu bariyerin büyüklüğüne bağlıdır. Taneler arasındaki enerji bariyeri DLVO diye bilinen teoriyle hesaplanmaktadır (Verwey ve Overbeek, 1948). Bu teoride çift tabaka itme kuvveti ile van der Waals çekim kuvveti gözönüne alınmaktadır. Tipik bir DLVO enerji eğrisi Şekil 1'de gösterilmiştir.



Şekil 1. DLVO efrisli.1. Çift foba ko lfm« kuvveti,
2. von der Waals eeklm kuvveti, 3. Sonuç,
A. Birincil minimum, 8. Birincil maksimum,
C. ikincil minimum

Kararlı bir dağılım için yaklaşık 20 kT (ısı enerjisi)den fazla bir enerji bariyerinin olması gerektiği varsayılmaktadır. Bu da, tane boyuna ve elektriksel çift tabakanın kalınlığına bağlı olarak 20-30 milivolttan fazla bir yüzey potansiyeline karşılık gelmektedir. Eğer birincil maksimum 15 kT'den az olursa çekim kuvvetinin taneleri

birincil minimuma çekmesiyle koagülasyon oluşur. Buna karşın, enerji bariyerinin 1200 KT'ye kadar çıktığında 40 mV luk potansiyeli olan kasiterit taneleri (Warren, 1982); net etkileşim enerjilerinin pozitif (tanelerarası itme kuvvetinin baskın) olduğu durumlarda Na - oleat çözeltisinde rodokrasit, dodesilamin çözeltisinde kuvarz taneleri (Lu ve Dai, 1988) hızlı karıştırma ile salkımlanmışlardır.

2.2. İslanmazlık

Hızlı karıştırma ile salkımlama ancak tane yüzeyleri hidrofobik ise olmaktadır. Protein moleküllerinin su içindeki etkileşimleri ile ilgili bir çalışma (Nemethy ve Scheraga, 1962) proteinlerin hidrokarbon kısımlarının biraraya geldikleri yerlerde bir enerji değişimi olduğunu göstermiştir. Bu değişim sadece hidrokarbon zincirleri birbirlerine dokundukları zaman meydana gelmektedir. Pashley ve Israelachvili (1981) hidrofobik mika yüzeyleri arasında van der Waals kuvvetinden başka bir çekim kuvvetinin de olduğunu ve bunun van der Waals çekiminden en az üç kat fazla olduğunu göstermişlerdir.

İslanmazlığın diğer fonksiyonu ise birbirine yaklaşan taneleri çevreleyen su tabakasının inceltilmeye ve yok edilmeye direnci hidrofobik tanelerde hidrofilik tanelere göre daha azdır (Warren, 1975a).

Yukarıda da belirtildiği gibi, tanelerarası etkileşim enerjisinin hesaplanmasında sadece çift tabaka itme kuvveti ile van der Waals çekim kuvvetini gözönüne almak yetersiz kalmaktadır. DLVO teorisi düşük elektrolit konsantrasyonundaki taneler için geliştirilmiştir. Gerçek sistemlerde ise pülp bir dizi iyonik maddeler içermekte, bazı iyonların ve komplekslerin tane yüzeyine soğurulmasıyla sonuçlanan kimyasal etkileşimler olabilmekte ve böylece sistemin davranışı tamamen değişebilmektedir. Lyklema (1978) soğurulmuş polimerlerin bulunduğu ortamda polimersiz ortama göre sterik itme kuvveti için üçüncü bir terimin ilave edilmesinin yanında itme ve çekme enerjilerinin de yeniden düzenlenmesi gerektiğini öngörmektedir. Toplayıcıların, bastırıcıların vs. bulunduğu ortamlarda tane yüzeyinde benzer etkileşimler olacağı için makaslama salkımlaştırması için de bazı düzenlemelerin yapılması gerekli olmaktadır.

Lu ve Li (1984) bir hidrofobik etkileşim teorisi geliştirip DLVO'ya üçüncü bir terim eklemişlerdir. Onların

teorilerine göre taneler arasındaki hidrofobik etkileşimin iki nedeni vardır. Birincisi, hidrofobik taneleri salkımlaşmaya yönelten suyun itme hareketidir. Serbest enerji değişiminin entropik olduğuna inanılan bu değişime V_j denmiştir. İkinci neden ise tane yüzeyine soğurulmuş toplayıcıların hidrokarbon kısımlarının hidrofobik etkileşimidir. Hidrofobik etkileşimden dolayı enerji değişimine V_2 denmiştir. Sonuç olarak hidrofobik etkileşimden dolayı toplam enerji değişimi $V_{JE} = V_1 + V_2$ olmaktadır.

Bu teoriye göre hesaplanan hidrofobik etkileşim enerjisinin elektrostatik itme ve van der Waals çekme kuvvetinden 10 kat kadar fazla olduğu belirtilmektedir.

Minerallerin yüzeyi uygun toplayıcılarla ıslanmaz yapılıır. Şekil 2'de kasiterit mineralinin makaslama salkımlaştırmasında da görüldüğü gibi salkımlaşma toplayıcı miktarının belirli bir seviyeye kadar artmasıyla artmakta fakat bu seviyeden sonra azalmaktadır. Bunun nedeni, pülpdeki toplayıcıların hidrokarbon zincirlerinin mineralin yüzeyine soğurulmuş toplayıcının hidrokarbon zincirine bağlanmasıyla yüzeyi tekrar ıslanır hale getirmesindedir.

2.3. Karıştırma Hızı ve Süresi

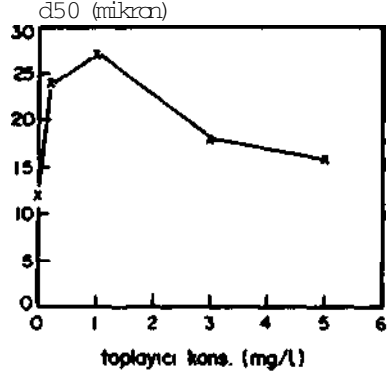
Hidrofobik etkileşim sadece tanelerin doğrudan temasları halinde oluştuğu için yüzey yükü fazla olan tanelerin biraraya getirilmesi gerekmektedir. Bu da, tanelerin enerji bariyerini aşan bir kuvvetle birbirlerine doğru itilmesiyle sağlanabilir. Pülpün karıştırılması ve karıştırma hızının önemi bu noktadan kaynaklanmaktadır.

Makaslama salkımlaşmasının derecesi, tanelerin birbirlerine çarpma derecesine ve bu çarpışmalardan tanelerin birbirine yapışmasıyla sonuçlanan çarpışma sayısına bağlıdır. Kolloidal boyuttaki tanelerin çarpışması Brownian hareketinden dolayı olur. Daha iri tanelerin çarpışması Brownian hareketinin yanısıra pülpün karıştırılmasıyla oluşan türbülansdan dolayı olur. 0.1 jım'den büyük taneler için türbülansdan dolayı birim zamanda çarpışma oranı Brownian'dan dolayı çarpışma oranından daha fazladır; 1 ^m'luk taneler için bu oran 1000 kat daha büyük olabilmektedir (Warren, 1981).

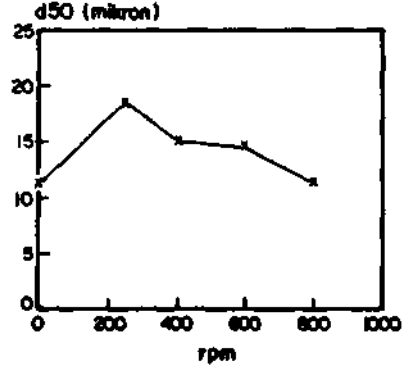
Tane boyutu karıştırma hızı ve süresi için belirleyici bir faktördür, tnce taneler için yüksek bir hız ve uzun karıştırma süresi gerekirken düşük bir hız ve kısa süreli

karıştırma daha büyük tanelerin salkımlaşması için yeterli olmaktadır (Warren, 1975a; Dippenaar, 1985; Jarrett ve Warren;1977) . İnce tanelerin iri boyuttakilerle salkımlaşması için gerekli hız bu tanelerin birbirleriyle salkımlaşması için gereken hızdan çok daha düşük bir hızda gerçekleşebilmektedir Warren,1975b; Sivamohan, 1988) .

Şekil 3'de görüldüğü gibi optimum karıştırma hızının üstünde iri salkımlar dağılmaktadır.

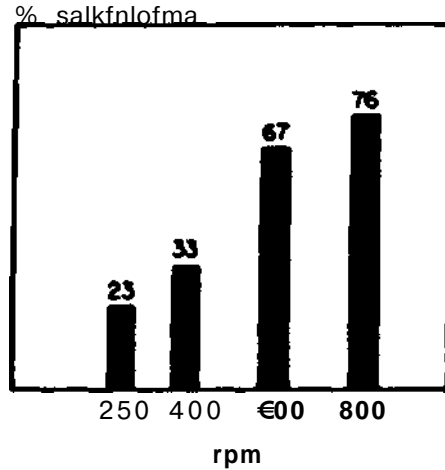


Şekil 2. Karıştırma hızının toplamıcı konsantrasyonu ile d50 arasındaki ilişkiyi göstermektedir. (Bilgen, 1992).



Şekil 3. Karıştırma hızının d50 ile ilişkisini göstermektedir. (Bilgen, 1992).

Karıştırma hızının artması iri salkımlar üzerinde olumsuz etki yapmasına karşın ince tanelerin salkımlaşmasına olumlu etkisi olmaktadır. Şekil 4'den görüldüğü gibi ince tanelerin salkımlaşması karıştırma hızıyla artmakta ve dolayısıyla pülpteki ince tane miktarı azalmaktadır.



Şekil 4. İnce tanelerin salkımlaşma oranına karıştırma hızının etkisini göstermektedir. (Bilgen, 1992).

Bir malzemenin iri tanelerinin kinetik enerjisi - aynı karıştırma hızında - ince tanelerin kinetik enerjisinden daha fazla olacağı için ince tanelerin salkımlaşması için daha fazla hız gerekmektedir.

Makaslama salkımlaştırması oldukça yavaş bir işlem olup uzun bir karıştırma süresi gerektirmektedir. Salkım büyümesinin yavaşlığı yüzey yükü fazla tanelerin birbirine çarpma olasılığının zorluğuyla açıklanabilir (Jarrett ve Warren, 1977). Ancak, iri tanelerin ince tanelerle sıvanması için gerekli süre daha azdır (Sivamohan, 1988).

İki tanenin salkımlaşmasından sonra bu salkım daha çabuk büyümektedir ve bu açıdan makaslama salkımlaştırmasının otokatalitik olduğu söylenebilir (Warren, 1975a). Buna bağlı olarak, ince tanelerin salkımlaşmasını başlatmak veya hızlandırmak için peletleme işleminde olduğu gibi başlangıçta "çekirdek salkımlarının" oluşması gerekebilir. İri tanelerin bulunduğu ortamda bu taneler çekirdek salkım gibi davranarak salkımlaşma süresini kısaltırlar. Şu da belirtilmelidir ki uzun süreli karıştırma gang minerallerinin salkımların içine girerek tenorun düşmesine neden olabilir.

3. SONUÇ

Tanelerin yüzeyleri ıslanmaz yapılarak ve taneler arasındaki enerji bariyerini yenmek için karıştırma ile sisteme yeterli kinetik enerji verilerek taneler salkımlaştırılabilir.

Artık olarak kaybedilen ince tanelerin makaslama salkımlaştırması ile kazanılması mümkündür.

4. KAYNAKLAR

BİLGİN, S., 1992; "Shear Flocculation of Fine Cassiterite", Ph.D. Tezi, Camborne School of Mines, İngiltere, 142 s.

DIPPENAAR, A., 1985; "Shear Flocculation of Fines for Improved Flotation", Mintek Report, No:M230.

JARRETT, R.G. ve WARREN L.J., 1977; "Shear Flocculation in Mixtures of Scheelite and Garnet", Proc. Australas Inst. Min. Metal. Cilt 262, s. 57-65.

LU, S. ve DAI, Z., 1988; "Separation of Ultrafine Mineral Particles by Hydrophobic Aggregation Methods", Production and Processing of Fine Particles, Plumpton (ed.), s. 317-327.

LYKLEMA, J., 1978; "Surface Chemistry of Colloids in Connection with Stability", The Scientific Basis of Flocculation, Ives (ed.), s. 3.

NEMETHY, G. ve SCHERAGA, H.A., 1962; J. Phys. Chem., Cilt 66, s. 1773.

PASHLEY, R.M. ve ISRAELACHVILI, J.N., 1981; "A Comparison of Surface Forces and Interfacial Properties of Mica in Purified Surfactant Solutions", Colloids and Surfaces, Cilt 2, s. 169.

SIVAMOHAN, R., 1988; "Influence of Common Variables on the Shear Flocculation of, and Oleate Adsorption/Abstraction by, Very Fine Fluorite and Scheelite, Production and Processing of Fine Particles, Plumpton (ed.), s. 337-351.

VERWEY, E.J.W, ve OVERBEEK, J. Th. G., 1948; Theory of the Stability of Lyophobic Colloids, Elsevier, Eindhoven.

WARREN, L.J., 1982; "Flocculation of Stirred Suspensions of Cassiterite and Tourmaline", Colloids and Surfaces, Cilt 5, s. 301-319.

WARREN, L.J., 1981; "Shear Flocculation", Chem. Tech., Mart, s. 180-185.

WARREN, L.J., 1975a; "Shear Flocculation of Ultrafine Scheelite in Sodium Oleate Solutions", J. Colloid Interface Sei., Cilt 50, s. 307-318.

WARREN, L.J., 1975b; "Slime Coating and Shear Flocculation in the Scheelite-Sodium Oleate System", Trans. IMM, Cilt 84, s. C99-104.