

Düşük Tenörlü Demir Cevherlerinin Zenginleştirilmelinde Köpüklü Yüzdürmenin Yeri ve Konunun Ülkemiz Açısından Önemi

İrfan BAYRAKTAR*

Erdal DALKILIÇLILAR

Ö Z E T :

Ülkemizin içinde bulunduğu yerli demir cevheri sunumundaki yetersizlik göz-önüne alındığında, düşük tenörlü-problemlili demir cevherlerinin zenginleştirilmesi gereği ortaya çıkmaktadır.

Düşük tenörlü - problemlili demir cevherlerinde zenginleştirme açısından başarı şansı en yüksek olan köpüklü yüzdürme yöntemi, cevher mineralleri (hematit» gö-tit) ile gang minerallerinin (kuvars, kalsit, killer ve diğer silikatlar) yüzey kimyasal özellikleri temel alınarak incelenmiştir.

A B S T R A C T :

Considering insufficient domestic iron ore supply of the country, brings the necessity of the beneficiation of low-grade, iron ores which have problems of processing. In low-grade problematic iron ores, the best result for getting high concentrate could be obtained by using froth flotation methods. For this reason, the froth flotation methods, based upon the surface properties of ore (hematite, goethite) and gangue (quartz, calcite, clays, and the other silicates) minerals, have been reviewed.

G İ R İ Ş :

Demir-çelik ürünlerinin üretimi ve bu üre-

timin hangi sektörlerce ne kadarının tür ketildiği, günümüzde ülkelerin kalkınmışlığının ölçütü olarak kullanılabilir. Du ölçüte göre, ülkemiz az gelişmiş ülkeler grubuna girmektedir. Gelişmiş ülkelerden A.B.D., 1973'te dünya demir-çelik üretiminin % 19.5 nu, S.S.C.B. % 18.9 nu, Japonya % 17.1 ni ve Türkiye'de % 0.2 ni oluşturmuşlardır (1,2). Bu rakamlar, ülkemizin demir-çelik üretiminin, anılan ülkelerden sırasıyla yaklaşık 100-95-85 kez daha geri olduğunu göstermektedir.

Bilindiği gibi demir-çelik sanayiinin ana girdileri, demir cevheri ve kok kömürüdür. Sağlıklı bir demir-çelik sanayii için ana girdilerin, sürekli, uygun nitelikte ve mlk* torlarda olması zorunludur Ülkemiz ana girdiler konusunda, bir darboğazın içindedir. Örneğin, 1980'de % 52 Fe eşdeğeri demir cevheri açığının 1950000 ton iken 1985'te 11050000 ton olacağı sanılmaktadır (3).

Halen işletilmekte olan ve kısa dönemde işletilebilme olanağı bulunan rezervlerimiz gereksinimimizi karşılamaya yeterli olmalarına karşın (2), bu rezervlerin verimli bir biçimde kullanılmaları yönünde kapsamlı çalışmalara rastlamak pek kolay değildir. Ülkemizde demir cevherlerinin zenginleştirilmesi konusu darboğaza girildikten sonra güncellik kazanmıştır. Oysa, dön-

* Asistan, H.Ü. Müh. Fak. Maden Böl. Beytepe - ANKARA

* Öğrenci, H.Ü. Müh. Fak. Maden Böl. Beytepe - ANKARA

yada demir-çelik üretimi için kullanılan toplam demir cevherinin % 70'i zenginleştirilmiş cevherlerdir. (1).

Ülkemizin demir cevheri rezervi (görüntür + olası I) toplamı da 304 milyon tonu dönemde (1985'e kadar) zenginleştirilebilecek olanlarla birlikte 750 milyon ton kadardır. Bunun 210 milyon tonu doğrudan beslemelik, 540 milyon tonu da zenginleştirilecek olanlardır. Bu rezervin dışında, uzun dönemde zenginleştirilmesi gerekli problemli-düşük tenörlü rezervlerin (görünür + otasıl) toplamı da 304 milyon tonu bulmaktadır (4). Cevher gereksinimindeki açığın kapatılabilmesi, hem düşük tenörlü, zenginleştirme açısından büyük problemleri olan yatakların değerlendirilmesi gerekmektedir.

Son yıllarda gerek yüksek alan şiddetli manyetik ayırıcılardaki gelişmeler ve gerekse demir cevherlerinin köpüklü yüzdürülmesindeki gelişmeler, düşük tenörlü - problemli rezervleri potansiyel rezervden, kazanılabilen rezervlere dönüştürmektedir. Ancak manyetik ayırma tekniğindeki gelişmeler tane büyüklüğü ile sınırlı kahrken, seçimli salkımlaşma [selective flocculation] ile desteklenen köpüklü yüzdürme, tane büyüklüğü engelini aşmıştır. Ülkemizdeki düşük tenörlü-problemli yataklardan, kabaca da olsa mineralojisi bilinenlerden, örneğin, Camdağ'da cevher minerallerinin (hematit, gotit) serbeetleşme tane boyunun küçüklüğü (yaklaşık % 80 - 325 meş) yanında gang minerallerinin önemli bir bölümünü oluşturan killer, manyetik ayırma ve konvensiyonel köpüklü yüzdürme ile zenginleştirilmesini olanaksız denebilecek ölçüde engellemektedir. Dolayısıyla bu tip cevherlerin zenginleştirilmesinde konvensiyonel yöntemlerin dışında yöntemler düşünülmelidir.

Bu yazıda, problemli-düşük tenörlü yatakları oluşturan, cevher ve başlıca gang minerallerinin önce köpüklü yüzdürme aşımından birincil derecede rol oynayan yüzey kimyasal özellikleri ve son yıllardaki köpüklü yüzdürme uygulamaları gözden geçirilecektir.

1. DEMİR MİNERALLERİNİN KÖPÜKLÜ YÜZDÜRÜLMESİ

Bilindiği gibi, köpüklü yüzdürme, ortama verilen kimyasal maddelerle, yüzdürülmesi istenen mineral yüzeylerinin hava kabarcıklarına yapışmasına; diğer mineral yüzeylerinin de suyla ıslanmasına dayanan fiziko - kimyasal bir işlemdir. Bu nedenle mineral yüzeylerinin kimyasal özellikleri, kullanılacak kimyasal maddelerin (toplayıcılar, bastırıcılar, canladırıcılar ve hatta köpürtücüler) nitelik ve niceliklerini belirler.

Minerallerin saf su herhangi bir elektrolit içeren su ile ilişkisinde, yüzeylerinde belirli işaret ve değerlerde elektrik yükü oluşur. Mineral yüzeylerindeki bu elektriksel yükün, köpüklü yüzdürmede toplayıcı veya başka işlevli iyonların fiziksel yüze soğurumunda birincil dereceden rol oynadığı saptanmıştır. Yüzey yükünün büyük önemi yanında, mineral yüzeylerindeki anyon yada katyonların sıvı fazdaki iyonlarla olan kimyasal yoldan ilişkisi de (chemisorption) tüm köpüklü yüzdürme ortamlarında olan olaydır. Köpüklü yüzdürmedeki tepkimeler, yüzey tepkimeleridir. Bu nedenle köpüklü yüzdürmenin başarısı, mineral yüzeylerinin davranışlarına bağlıdır.

1.1. Hematit ve Gotit'in Yüzey Kimyasal Özellikleri

Katı oksitlerin bir çözelti içerisinde, yüzeylerine elektrik yükü oluştuğu bilinmektedir. Yüzeylerde bu elektrik yükü oluşumu, birbirlerinden açıkça ayrılmayan iki mekanizmaya bağlanmaktadır;

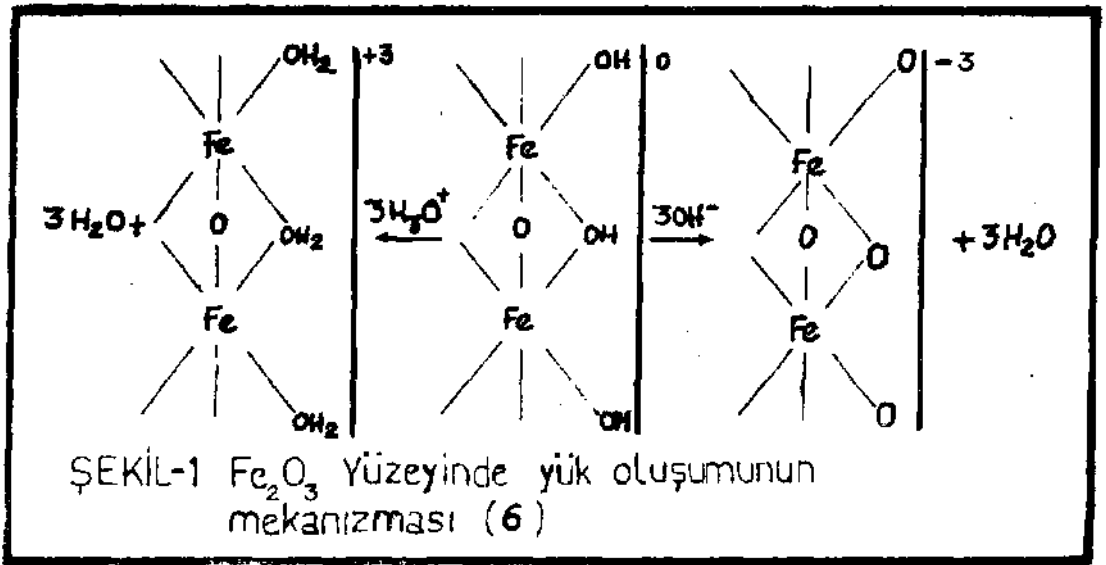
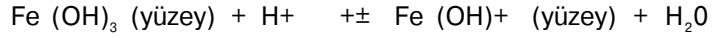
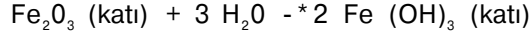
- (1) Yüzey MOH gruplarının amfoterik dissosiyasyonu, ve
- (2) Katıdan çözünen materyalin hidrolize olarak metal hidroksit kompleksleri oluşturmaları ve bu metal hidroksit komplekslerinin katı yüzeylerine soğurulması (5).

Demir oksitlerin yüzeylerinde yüzey yükünün oluşum yöntemi potansiyel belirleyen H⁺ ve OH⁻ iyonlarının soğurulması veya pozitif yada negatif yüzeyin dissosiyasyo-

nu olarak kabul edilmektedir. Buna göre, hematit yüzeylerinde yük oluşum mekanizması Şekil Vde gösterilmiştir.

Yukarıda belirtilen mekanizmada, yüzeyde yük oluşumu niteliksel olarak pH'ya bağlanmaktadır. Eğer H⁺ ve OH⁻ iyonları katı arayüzeyine eşit olarak soğuruursa

sıfır yük noktası (SYN) pH'ya bağlı olacaktır, veya mineral yüzeyinden negatif ve pozitif yüklü kısımların eşit şekilde ayrışarak serbest kalması durumunda ise yine SYN pH'ya bağlı olacaktır. Elektriksel çift tabaka veya yüzey yükünün oluşumunu sağlayan yüzey tepkimeleri şu şekilde gösterilir;



Bu tepkimelerde Fe(OH)₃ (yüzey) yüksüz olup, bir proton alırsa Fe(OH)⁺ veya bir proton verirse FeO⁻'yi oluşturur. Dolayısıyla Fe(OH)₃ amfoterik özelliğe sahip olup, asit kısmın (ki bu Fe(OH)⁺); konjuge bazı, veya bazik kısmın (ki bu FeO⁻) konjuge asididir.

Şekil 2'de yapay a — Fe₂O₃ ile dengede olan çözeltinin bileşimi pH'ya göre bileşenlerin derişim l er inin logaritmasının işlevi olarak gösterilmiştir. Şekil 2'den de görüldüğü üzere Fe(III) komplekslerini içeren çözeltinin eş elektrik noktası (BEN) SYN ile uyum halindedir. Fe(OH)⁺ ve FeO⁻ komplekslerinin soğurulma yeteneklerinin eşit olması nedeniyle SYN (Z.P.C.) ve EEN (İ.E.P.) aynı pH (8.5) üzerindedirler (6).

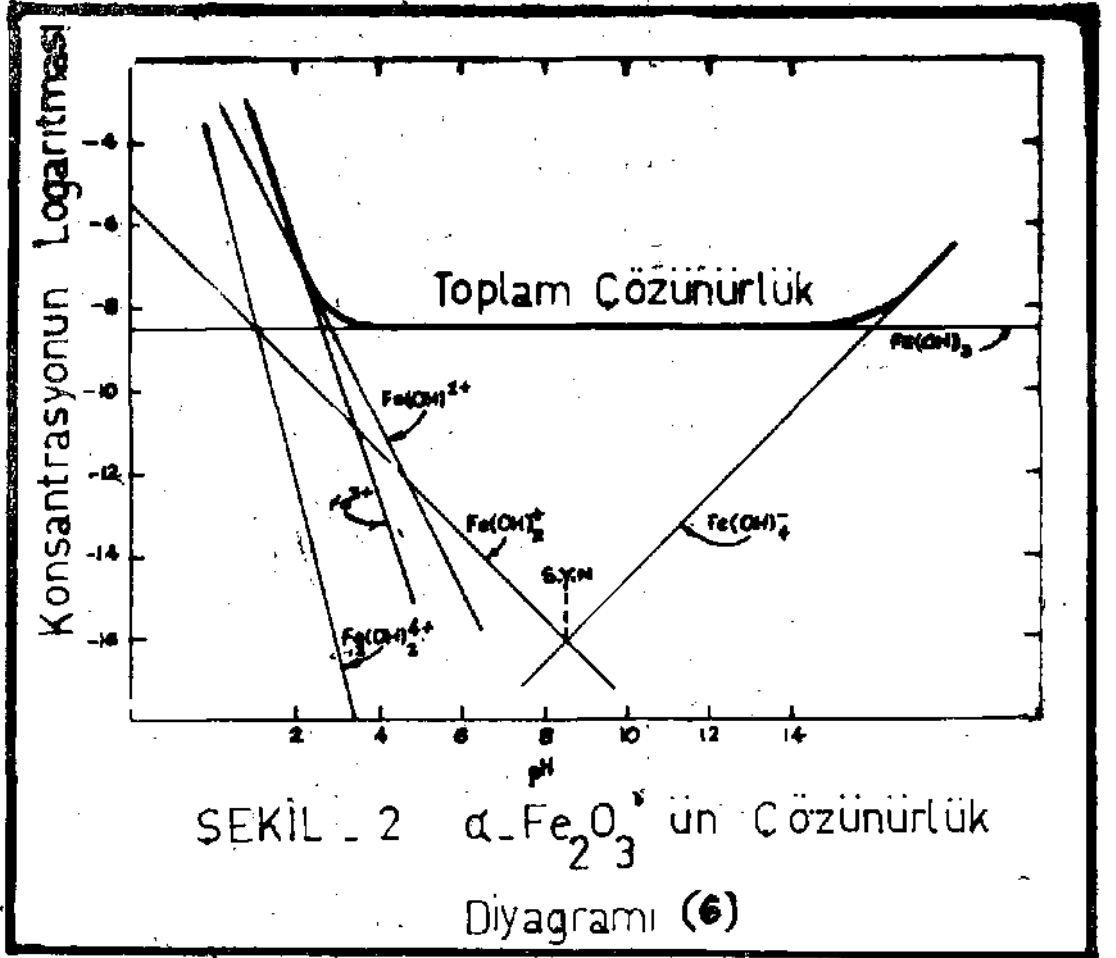
Doğal hematit ve doğal götit üzerinde SYN ölçümü için değişik elektrokinetik yöntemlerle yapılan çalışmalarda SYN nin pH=6.7 dolaylarında olduğu pekçok araştırmacı tarafından saptanmıştır (5,7). Lepidokrokite ve maghemitin SYN'leri de hemen hemen aynıdır. Doğal demir mineralleri ile yapay demir minerallerinin SYN'leri arasındaki farklılık, büyük ölçüde doğal minerallerin içerdiği safsızlıklardan ve mineralin doğada geçirdiği süreçten doğmaktadır (5,8).

Oksit minerallerinin potansiyel belirleyen iyonları H⁺ ve OH⁻ olduğundan, yüzey yükünün niteliği ve niceliği pH'ya bağlıdır. SYN doki pH'dan daha asidik pH'larda yüzeyler net pozitif, tersi durumda da net

negatif yüke sahip olacaklardır. Bu durumda ortamın pH'sı ne tür toplayıcı kullanılacağını belirleyebilir. Şekil 3'te oksit minerallerinin köpüklü yüzdürülmesinin yüzey yüklerine bağlı olduğu açıkça görülmektedir.

Çözeltinin pH'sı hematit mineralinin yüzey

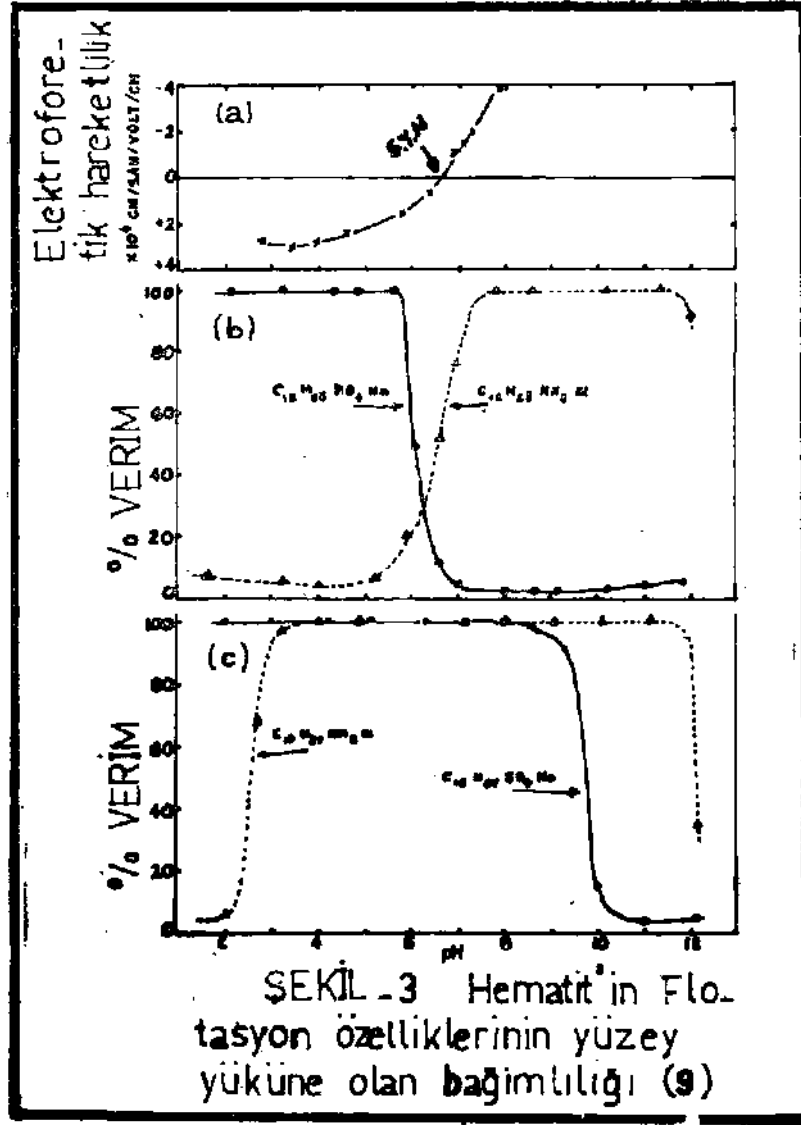
yükünü belirlediğinden, pH en önemli değişkendir. pH=6.7'nin altında hematit yüzeyleri pozitif, üzerinde ise negatif yüklüdür. Şekil 3'ten de görüleceği üzere katı yüzeyleri pozitif yüklü ise anyonik, negatif yüklü ise katyonik toplayıcıların etkinliği söz konusudur.



Kısa zincirli toplayıcıların yüzdürmedeki etkinlikleri tamamen hematitin yüzey yükünün işaret ve şiddetine bağlıdır. Kısa zincirli anyonik toplayıcı sodyum dodeşil sülfat ($\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{SO}_4\text{Na}$) hematiti pH=0—6 arasında yüzdürebilmektedir. Kısa zincirli katyonik toplayıcılardan dodesil amonyum klorür ($\text{C}_{12}\text{HMNH}_3\text{Cl}$) ise hematiti pH=7-12 arasında yüzdürebilmektedir (Şekil 3 b). Katyonik uzun zincirli toplayıcılarda, mineral yüzeyleriyle tepkime salt kolombik kuvvetlerle olmamaktadır, Örneğin, katyo-

nik bir toplayıcı olan oktadesil amonyum klorür ($\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NH}_3\text{Cl}$), hematiti pH=3-12 arası yüzdürebilmektedir. Oysa hematit yüzeylerinde pH=3 ile 7 arasında pozitif yük şgğemendir. Benzer işlevi, uzun zincirli anyonik toplayıcı sodyum oktadesil sülfat ($\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{SO}_4\text{Na}$) da göstermektedir (Şekil 3 c). Hemen hemen oksit minerallerinin tümünde toplayıcı etkinliğin pH ile değişimi bu duruma benzerdir.

Katyonik toplayıcıların, pH=12'den sonra



SEKİL -3 Hematit'in Flocculation özelliklerinin yüzey yüküne olan bağımlılığı (9)

H^+ iyonları ile OH^- iyonlarının bağ yapararak amonyum hidroksit bileşiklerini oluşturmasına bağlanmaktadır.

Ayrıca, ortamın pH'sını ayarlamak amacıyla kullanılan KOH veya NaOH gibi bazların Na^+ veya K^+ kationları ile RNH_3^+ arasında yüzeye soğurulma açısından bir yarışma sözkonusudur. K^+ veya Na^+ derişimlerinin çok artması, RNH_3^+ 'ün yüzeye soğurulmasını engellemektedir. Her iki nedenle de pH=12'den sonra, aminlerle köpüklü yüzdürme yapılamayacağını açıklamaktadır (7).

Sonuç olarak, uzun zincirli toplayıcılar, daha geniş pH aralıklarında etkindirler. Ancak bu durum gang içinde geçerli olduğundan, seçimliliği ayarlamakta kullanılacak olan pH'nın, etkinliğini azaltmaktadır.

2. GANG MİNERALLERİNİN YÜZEY KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

Demir cevheri yataklarında en çok bulunan gang mineralleri kuvars, çört, killer, gametler, klprit ve kaisit'tir (10). Özellikle kuvars ve çört takonrt tipi cevherleşmelerin başlıca gang mineralleridir (11).

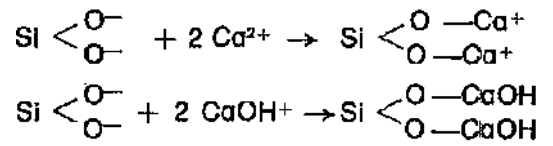
Bu mineraller içerisinde, diğerlerine göre yapılarının basitliği nedeniyle yüzey kimyasal asidan en çok araştırma konusu olan mineraller kuvars, kalsit ve kullanım alanlarının yaygın olması nedeniyle de killerdir.

2.1. Kuvarsın Yüzey Kimyasal Özellikleri

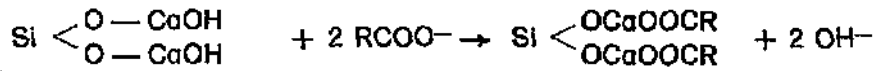
Öğütülmüş kuvars su ile temas ettiğinde yüzeyleri su molekülleri ile tepkimeye girerek, yüzeyde bir silisik asit tabakası oluştururlar. Kuvars yüzeylerinde oluşan silisik asidin dissosiyasyonunu ortamın pH'sı kontrol eder. Bu dissosiyasyonun pK_a değeri bilinmemektedir, fakat silisik asidin birincil dissosiyasyon sabiti $pK_a = 9.8$ 'dir. Bu durum $pH=2$ ile 8 arasında $Si-OH$ gruplarının egemen derişimde olduğunu gösterebilir. pH yükseldikçe $Si-O^-$ lar da artmaktadır. Dolayısıyla, katyonların elektrostatik yoldan soğurulmaları da $Si-O^-$ ların artışı oranında artacaktır. Örneğin, ferrik iyonlar (5.7×10^{-5} mol/l) kuvars yüzeylerine soğuruılarak $pH=5$ te

kuvarsın zeta potansiyelini 50 mV'a kadar pozitif yapabilir (12). Oysa, kuvarsın zeta potansiyeli, 10^{-7} M NaCl çözeltisinde $pH=2$ de sıfır dolaylarında, $pH=5$ 'te de yaklaşık -40 mV'tur (13). Ayrıca kuvars yüzeylerindeki OH grupları ile katyonların komplekslerinin OH grupları arasında kuvvetli soğurumu oluşturuucu tepkimeler de oluşmaktadır (12).

Kuvars yüzeylerinin katyonları ve/veya katyonların hidroksit komplekslerini yüzeye soğurma mekanizmaları aşağıdaki gibi gösterilebilir;



Kuvarsın bu özelliği, bazik pH'larda anyonik toplayıcılarla; Örneğin, yağ asitleri ile yüzdürülmesine olanak sağlar. Anyonifc toplayıcıların değiştirilmiş kuvars yüzeylerine soğuruiması da aşağıdaki gibi gösterilebilir (14) ;



Metal katyonlarının kuvars yüzeylerini değiştirebilmeleri için ilk hidroksil komplekslerinin oluşması gereklidir. Tablo 1'de, kuvars yüzeylerinin pozitif yük kazanarak anyonik toplayıcılarla yüzdürülebilirmelerine olanak sağlayan metal katyonları için en uygun pH aralıkları verilmektedir (15).

TABLO 1

Kuvarsın % 90 yüzdürme verimryle değişik katyonların etkisiyle yüzdürülebildiği pH aralıktan. Koşular: 1×10^{-4} M sülfonat, 1×10^{-4} M metal iyonu.

METAL KATYONU	PH ARALIĞI
Fe (III)	2.9— 3.8
Al	3.8— 8.4
Pb	6.5 — 12.0
Mn (II)	8.5— 9.4
Mg	10.9 — 11.7
Ca	12.0 ve daha yukarı

Eğer kuvars yüzeylerinin anyonik toplayıcılarla tepkimeye girmesini sağlayan salt katyonlar olsaydı, örneğin Ca^{2+} ile yüksek verimli yüzdürmenin $pH=12$ 'nin altında da yapılması gerekirdi. Çünkü, $pH=12$ 'nin altında $Ca^{2+} > CaOH^+$ dır. Aynı durum diğer katyonlar içinde söz konusudur. Şu halde, tepkime metal katyonlarının ilk hidroksit kompleksleri ($CaOH^+$, $FeOH^{2+}$, $AlOH^{2+}$, $MnOH^+$, $MgOH^+$, $PbOH^+$) sayesinde olmaktadır.

Hem ekonomik açıdan ve hem de en iyi sonuç açısından kuvarsın canlandırılması Ca - tuzlarıyla yapılmaktadır. $pH=12$ civarında, Ca^{2+} iyonlarının soğuruiması en yüksek düzeye ulaşmaktadır (20 mgr/gr kuvars $\times 10^3$) ve bu pH da kuvarsın sodyum oleat ile yüzdürülmesi en iyi sonucu vermiştir (16).

Kalsit ve kuvarsın aynı yüzdürme ortamında bulunmaları, kalsitten çözünen Ca^{1+} ve

bileşenlerinin kuvarı canlandırmaları söz konusu değildir. Çünkü Ca^{2+} nin hidrolize olduğu pH > 11 dir. Bu pH dolaylarında kalsitin çözünerek ortama verdiği Ca^{2+} derişimi ise $1Q^{-8}$ mol/lit den daha da küçüktür (17). Kuvarın can lad iril ması için pH = 11.5 ta en az $1.25 \times 1CH$ mol/lit Ca^{2+} derişimine gereksinim vardır (23).

Kuvarın, pH=2 den büyük tüm pH larda yüzey net yükünün negatif olması, katyonik toplayıcılarla da yüzdürülmesine olanak sağlar. Ancak, ortamda kuvar yüzeylerini değiştirebilecek düzeyde metal katyonlarının olmaması gerekir.

Sonuç olarak kuvar, asidik pH larda anyonik toplayıcılarla, bazik pH larda hem katyonik hem anyonik (canlandırdıktan sonra) toplayıcılarla yüzdürülebilir.

2.2. Kalsit'in Yüzey Kimyasal Özellikleri

Kalsit suda önemli derecede çözünen ($pK = 8.4$) tuz tipi minerallerdendir. Aeutik pH'larda, çözelti - kalsit dengesi oluşurken ortamda Ca^{2+} , $CaHCO_3^+$ ve $CaOH^+$ iyonları; bazik pH'larda denge oluşurken HCO_3^- ve CO_3^{2-} iyonları derişimleri egemendir. Bu iyonlar, kalsit - çözelti arafazında oluşabileceği gibi, çözeltide oluştuktan sonra kalsit yüzeyine soğurulabilirler. Kalsit yüzeyleri asidik pH larda pozitif, bazik pH larda negatif yüklüdür. Potansiyel belirleyen iyonları Ca^{2+} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , OH^- ve H^+ dir. Kalsitin SYN değerleri değişik araştırmacılar tarafından farklı ölçülmüş teede, en çok bulunan değerler pH=8-9 arasındadır (15,17,18). Kalsitin zayıf asidik ve zayıf bazik pH larda yağ asitleri ile yüzmesi, kalsitin SYN sinin oksit minerallerinde olduğu gibi kesin bir sınır olmadığını gösterebilir. Ancak yağ asitleri dışındaki toplayıcılarla ilişkisinde kalsitin SYN si kesin bir sınır gibi davranmaktadır (17). Bu durum, yağ asitlerinin kalsit yüzeylerine soğurulmağının, pH nın 8 Ğen küçük olduğu durumlarda fiziksel, pH 8 den büyük olduğu durumlarda da kimyasal yoldan olduğunu belirlemektedir. (15). Katyonik-toplayıcıların kalsit yüzeylerine soğurulması fiziksel yoldan (elektrostatik çekim) olmaktadır. Bilindiği üzere polifosfatlar, POV'

anyonlarıyla katert yüzeylerinin zeta potansiyelini negatifleştirirler. Örneğin, pH=8.2 de +22 mV'luk bir potansiyele sahip olan kalsit, aynı pH da, 5 mgr $NasP_3O_{10}$ /gr kalsit ilavesiyle - 47 mV'luk bir potansiyele ulaşmaktadır (18). Kalsit yüzeylerinin yüksek değerde negatif yüke sahip olması (-40 mV) katyonik toplayıcıların etkinliğini arttıracaktır (15).

Kalsitin yüzdürülmesinde kullanılan tüm toplayıcılar, aynı zamanda demir minerallerini de yüzdürürler. Demir minerallerinin doğrudan yüzdürülmesi yapılırken kalsitin eğer gangı oluşturuyor ise - bastırılması zorunludur. Kalsitin bastır utmasında yaygın bir biçimde kullamları inorganik ve organik bileşikler; sodyum silikat, nişasta ve nişasta türevleri tannik asit ve metal tuzları ($FeSO_4 \cdot 7 H_2O$, $AL_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, v.b) dir. Sodyum silikat ve metal tuzlarının birlikte kullanılması halinde sodyum silikatın bastırma özelliğinin arttığı saptanmıştır (19).

2.3. Killerin Yüzey Kimyasal Özellikleri

Kil minerallerinde, kil-çözelti arayüzeyinde oluşan elektriksel çift tabaka potansiyeli, sadece potansiyel belirleyen iyonların derişimleri ile ölçülemez. Kil minerallerinin yüzeyleri, çözelti fazının bileşimi ne olursa olsun, sabit negatif yüzey yüküne sahiptirler. Bilindiği gibi kil minerallerinin ana yapı birimleri Si-O tetrahedrier ve Al_3^+ ve Mg^{2+} rtin Oksijen ve hidroksil gruplarının altılı koordinasyonlarından oluşan oktahedrelerden oluşur. Tabakalı yapıdadırlar. Si-O tabakaları oktahedral tabakalara oksijen atomunun paykışımı ile bağlanırlar. Ayrıca, Si-O tetrahedreleri içindeki bazı Si^{4+} lerin yerini Al^{3+} ler almıştır. Bu durum, yapı birimlerinde kendiliğinden bir net negatif yükün doğmasma neden olur. Killerin su ile temasında da yapı birimlerini birbirlerine bağlayan alkali katyonlar çözeltiye geçerek yüzeylerinin negatif yük kazanmalarına neden olurlar. Si^{4+} lerin yerini Al^{3+} lerin alması yüzey yükünün sabit olmasını sağlamaktadır. Diğer taraftan, killer, tabakalara düşük yönde kırıldıklarında -ki bu Si-O bağlarının kırılması demektir- ortaya çıkan yüzeyler, basit oksitler, Örneğin SiO_2

veya Al_2O_3 gibi davranırlar. Dolayısıyla bu yüzeylerde, H^+ ve OH^- in potansiyel belirleyici iyonlar gibi davranmaları sözkonusudur (20,21).

Ayrıca kil minerallerinden bazıları, oldukça büyük bir katyon değişim kapasitesine sahiptir. Örneğin, illit 20-40 meq/100 gram, montmorillonit 70-100 meq/100 gram. Katyon değişim kapasitesine sahiptir (21). Bu özellikleri köpüklü yüzdürme ortamının iyonik yapısının değişmesine neden olur ve yüzdürme işlemi olumsuz yönde etkileyebilir.

Killerin negatif yüzey yüküne sahip olmaları nedeniyle her türlü aminle yüzeyebilirler. Özgül yüzey alanlarının çok büyük olması, fazla miktarda toplayıcı tüketimine yol açar. Aynı zamanda kendisine göre zıt yüklü minerallerin yüzeylerini kaplayarak yüzdürülmesini engeller. Ortamın hidrodinamik kuvvetlerinin etkisiyle yüzdürme aygıtının her tarafına dağılarak konsantreye karışırlar. Bu özellikleri nedeniyle, gangın bir bölümü kil olan cevherlerin doğrudan köpüklü yüzdürülmesi güçtür. Bugün için bilinen en etkin kil bastırıcı sodyum silikattır. Ayrıca, bazı killerin asidik davranışları da olanaklı olduğundan köpüklü yüzdürme ortamının pH sini değiştirebildiklerinden, istenilen minerallerin yüzdürülmesini engelleyebilirler.

2.4. Diğer Silikatların Yüzey Kimyasal Özellikleri

Tüm silikat mineralleri yapısal açıdan büyük bir benzerlik gösterirler, Hepsi de silis dörtyüzlülerinden oluşmuşlardır. Dörtyüzlülerin köşelerindeki oksijen atomlarının çeşitli şekillerde paylaşılması silikat minerallerinin özelliklerini belirler.

Silikatların yüzey kimyasal özellikleri, Ney tarafından kapsamlı bir biçimde derlenmiştir (22). Silikat minerallerinin çok büyük bir çoğunluğunun S.Y.N si pH=2-5 arasındadır. Demir cevherlerinde gang minerali olarak en çok bulunan silikat minerallerinin S.Y.N leri aşağıdaki tablo (2) de gösterilmiştir.

Silikatlarda O/Si oranı arttıkça S.Y.N pH lan da nötr pH'lara doğru artmaktadır. Diğer bir deyimle O/Si oranı, silikatların özgül ağırlığını belirlediğinden, özgül ağırlık arttıkça S.Y.N pH sı da artmaktadır (24). Silikatlar asidik çözeltilerde, çözeltiliye metal katyonu vererek, yerine H^+ soğururlar ve doayısıyla çözeltili pH sınır hızla bazik-

Tablo : 2. Demir Cevherlerinde Gang Olarak Bulunan Bazı Silikat Minerallerinin S.Y.N leri.

Mineral veya Mineral Grubu	S.Y.N PH	Kaynak
Feldispatlar	2-5 arası	22,24
Granatlar	4 dolaylarında	22,15
Biotit	0,4-2 arası	15,22
Muskovit	3,8	22
Ojit	2,6-4,5 arası	24
Enstatit	3,75	24
Diopsit	2,8-3,2	22,15

leşmesine neden olurlar. Örneğin, enstatit (% 10 katı derişiminde) pH sı 3,5 olan deiyonize suyun pH sim 5 dakika içerisinde 8,8'e çıkarmaktadır. Bu iyon değişim hızı, minerallerinin özgül yüzey alanına ve yüzeylerindeki Fe^{+2} veya Fe^{+3} miktarlarına bağlıdır. Özgül yüzey alanının ve yüzeylerdeki Fe miktarının artması, pH değişim hızını artırır (25). Bu durumun, demir minerallerinin ayonlk toplayıcılarla doğrudan yüzdürülmesinde —'ki ortam aski'tir — dikkate alınması zorunludur. Çünkü pH'nın nötrleşmesi toplayıcı soğurulmasını etkiler ve dolayısıyla yüzdürmenin başarısını azaltır.

Kuars ve killerde olduğu gibi, en etkin silikat bastırıcı sodyum silikattır. Kuvarsın canlandırılmasında kullanılan katyonlar, silikat minerallerini de canlandırır.

3. DEMİR CEVHERLERİNİN ZENGİNLEŞTİRİLMESİNDE KÖPÜKLÜ YÜZDÜRME UYGULAMALARI

Köpüklü yüzdürme yönteminin yaklaşık 70 yıllık bir geçmişi vardır. Ancak demir minerallerinin köpüklü yüzdürmesi, 25-30

yıllık bir geçmişe sahiptir. Bu geçen yılların büyük bir bölümünde demir cevherlerine uygulanan köpüklü yüzdürme, tesis veremlerini yükseltmek için, yerçekimsel zenginleştirme veya magnetik ayırma işlemlerinin artıklarına uygulanmıştır.

Dünyada demir - çelik tüketiminin giderek artması; yüksek fırına doğrudan beslemelik demir cevheri rezervlerinin giderek azalması, 1960'lardan sonra demir cevherlerinin zenginleştirilmesinde köpüklü yüzdürme, ana zenginleştirme süreci olarak ete alınmaya başlanmıştır. Özellikle, ABD'de 1970'lerden itibaren, Superior gölü civarındaki magnetik olmayan takonitlerin * köpüklü yüzdürme ile zenginleştirilmesi için çok büyük yatırımlar yapılmaktadır. Ancak bu yatakların, mineralojik bileşiminin basitliği, köpüklü yüzdürmenin başarısını arttırmaktadır. Daha karmaşık mineralojik ve kimyasal bileşime sahip sedimentler demir cevherlerinde köpüklü yüzdürme yöntemi, takonitlerdeki kadar başarılı olamamıştır.

Genel olarak demir cevherlerinin zenginleştirilmesinde eski çalışmalar, doğrudan yüzdürme yöntemiyle yapılmıştır. Günümüzdeki çalışmalar da seçimli (selective) demir mineralleri basıncılarının geliştirilmesiyle ters yüzdürme yöntemiyle yapılmaktadır. Doğrudan ve ters yüzdürme işlemlerinde, anyonik ve katyonik toplayıcıların kullanılması teorik açıdan olanaklıdır. Toplayıcının seçimindeki ölçütler elde edilen konsantrenin niteliği, proses denetimi ve toplayıcı, bastırma, canlandırıcı tüketim düzeyleridir.

3.1. Anyonik Toplayıcılarla Yüzdürme Uygulamaları

Anyonik toplayıcılar, iyonlaştıklarında ortama negatif yüklü aktif iyonlar veren toplayıcılar olup, demir cevherlerinin yüzdürülmesinde en çok kullanılanları, yağ asitleri, sabunlar, alkil sülfatlar ile sülfonatlardır.

(*) Magnetik olmayan takonitler : Takonitlerdeki hematit, martit VE götit minerallerinin magnetik alınganlıklarının (susceptibility) çok düşük- lüğü nedeniyle magnetik ayırımla zenginleştirilmesi güç olan cevherlerdir.

Yağ asitleri, özellikle oleik asit veya oleatlar doğrudan yüzdürme çalışmalarında ilk denen toplayıcıdır (10). Doymamış yağ asitleri ve sabunlar doymuş olanlardan daha etkindirler. Bu bileşiklerin toplayıcılık işlevleri, aşağıda verildiği düzende, çift bağ sayılarının artmasıyla arttığı saptanmıştır (9,26).

Stearik ->Oleik ->I_inoleik ->Linolenik Doymamış yağ asitlerinin aynı zamanda köpürtücü etkisi de vardır. Yağ asitleri, suyun sertliğine karşı çok duyarlıdır. Sudaki Ca^{+2} ve Mg^{+2} ve diğer katyonlarla, çözünürlükleri çok küçük olan metal oleatlar oluşturarak, toplayıcı tüketiminin artmasına neden olurlar. Ayrıca suyun sıcaklığının $15^{\circ}C$ 'nin altında olması halinde, yağ asitlerinin çözünürlükleri azaldığından, toplayıcılık işlevleri de azalacaktır.

Doymamış yağ asitleri, hematit ve götiti $pH=4-10$ arasında yüzdürebilir. Ortamın asidikliği arttıkça yağ asitlerinin çözünürlükleri azalmaktadır. Hematit ve götit S.Y.-N.Merinin $pH=6.7$ 'de olmasına karşın, yağ asitlerinin, $pH=6.7-10$ aralığında işlevlerini sürdürmeleri, onların hematit ve götit yüzeyleri ile tepkimelerinin salt elektrostatik yoldan olmadığını göstermektedir.

Serbestleşme tane boyunun çok küçük olduğu cevherlerde (% 100-325 meş) veya doğal olarak şlam boyunda (0-20 nrükron) mineraller içeren cevherlerde yağ asitlerinin, alkil sülfat ve sülfonatların, v.b. doğrudan yüzdürme İşleminde toplayıcı olarak kullanılmaları başlıca iki nedenden olanaksızdır.

1. Yağ asitleri ile doğrudan yüzdürmede, pH nın 6-8 aralığında olması gerekmektedir. Bu pH aralığında da gang şlamlarının cevher minerallerinin yüzeylerini kaplaması veya tersi, uygun nitelikte demir konsantresi kazanılmasını engeller.

2. Şamların aşırı toplayıcı tüketimine yol

açması. Şlamların, toplayıcı tüketimini arttırmaları, şlarnı atılmış cevherlerin ters yüzdü rülnreSHide de görüJmektedir. Takonit tipi demir cevherlerinde, dekantasyon yoluyla şlam atıldıktan sonra yapılan ters yüzdürmede, yağ asidi tüketimi 528 gram/ton iken, aynı cevherde seçimli salkumlaşmadan sonra şlam atıldığında ki bu yöntem en etkfn şlam atma yöntemidir - yağ asidi tüketimi 250 gram/ton'a düşmüştür (27).

Düşük tenörlü - problemlı demir cevherlerinin yüzdürülmesine en güzel örnekler, ABD'nin Superior gölü yakınlarındaki takonitler ve semi - takonitlerdir. Takonit ve semi - takonitlerin toplam rezervinin 15 milyar ton olduğu hesaplanmıştır (28), ve bu cevherlerin zenginleştirilmesi için % 5'ten daha az SiO₂ içeren % 65'Hk Fe konsantresi kazanabilmek amacı ile 150'den fazla pilot tesis çalışması yapılmıştır (32). Bu cevherler, % 30 - 40 Fe, % 40 - 50 SiO₂ içermekte, hematit, martit, götit ve çok az miktarda magnetit ile kuvars ve çörtierden oluşmuştur. Cevher minerallerinin serbestleşmesi 44 mikronun (325 meş) altında olduğundan, bu cevherlerin yüzdürülmesinde anyonik toplayıcıların kullanılabilmesi için şloirnn atılması zorunluluğu, demir minerallerinin seçimli olarak bastırılma koşulunu doğurmuştur. Tapioka unu*, mısır nişastası, dekstrin v.b.'nin demir minerallerini seçimli olarak bastırma koşulları nm ortaya çıkarılmasından sonra % 80'in üzerinde verimle, % 65 Fe'lik konsantreler, düşük Si O; içeriği ile kazanılabilmıştır (27,29,30,31,32).

Takonitlere uygulanan seçimli salkımlaşma ve anyonik yüzdürme süreci genel çizgileri ile aşağıdaki gibidir.

- 1 — Cevher, % 100 - 325 meş olacak şekilde, çubuklu ve bilyalı değirmende öğütülür. Değirmene cevher ile birlikte sodyum hidroksit, polifosfatlar ve sodyum silikat verilir. Sodyum hidroksit pH'nın yükselmesini sağlıyarak hem demir, hem de gang minerallerinin zeta - potansiyellerinin artmasına

neden olarak elektrostatik itme kuvvetlerini etkinleştirir. Polifosfatlar da mineral yüzeylerine soğularak zeta - potansiyelin daha çok artmasını sağlayarak, kuvarsın, demir minerallerinin yüzeylerini kaplamasını yada demir minerallerinin kuvars yüzeylerini kaplamasını engeller.

Sodyum sitökat seçMI bir silükat bastırıcıdır ve kuvars yüzeylerine soğurularak, kuvars yüzeylerinde kararlı bir su tabakası bağlanmasını sağlar ve doayısıyle kuvars toplayıcılarla tepkimede bulunamaz. Kullanılan bu maddeler, kararlı bir süspansiyonun oluşmasını sağlar.

- 2 — Kararlı süspansiyona, demir minerallerini seçimli olarak bastırarak polimerler (doğal ya da yapay) verilir. Hematit ve götit için en etkin bastırıcılar, tapioka unu, kostikleştirilmiş mısır nişastasıdır. Nişasta molekülleri demir mineralleri yüzeylerine soğururlar ve molekül uzunlukları oldukça büyük (0,1 mikron) olduğundan, demir minerallerini birbirlerine bağlayarak bir salıkım oluştururlar. Pek çok küçük tanecığın birleşmesi nedeniyle etkin kütle arttığından çökeltme hızı *d_t* artar. Bu durumda iri kuvars tanecikleri de çökerler fakat küçük kuvars tanecikleri kararlılıklarını sürdürerek süspansiyonda kalacaklardır. Endüstriyel uygulamada, özel bir tükünerde, alt su aktmı sayesinde küçük kuvars tanecikleri (şlamlar) üst atomla gideceklerdir.

- 3 — Çöken demir mineralleri içindeki kuvarsları yüzdürmek için, pulp, kalsiyum klorür ile koşullandırılarak, kuvarsın yüzey yükü pozitifte dönüştürülür. Bu koşullandırma anında, Ca⁺² iyonlarının kuvarsu canlandırabilmesi için pH'nın 11 -12 arası olması gereklidir.

- 4 — Canlandırılmış kuvars, yağ asitleri ile yüzdürülür.

Kuvarsın canlandırılması için kullanılan

(*) Tapioka unu : Tapjoka adlı tropikal bir bitkiün

köklerinden elde edilen undur.

Ca⁺² yüzdürme girişinde 30 ppm i aştığında, demir konsantresindeki SiO₂ miktarı artmaktadır (33,34). Bunun nedeni, kuvars yüzeylerine soğurulamayan fazla Ca⁺² iyonlarının yağ asitleri ile çözünmez sabunlar oluşturması, dolayısıyla yağ asitlerinin toplayıcılık işlevlerinin yok olmasıdır. Buna göre 200 gr/ton CaCl₂. 2H₂O kuvarsın canlandırılması için yeterlidir. Tesislerde, suyun tekrar devreye sokulması ekonomik nedenlerle zorunluluk olduğundan, devreden suda ikalan Ca⁺² derişimi, anyonik yüzdürme işleminin en duyarlı noktasıdır. Tesis suyunda Ca⁺¹ derişiminin 20 ppm den daha az olması, anyonik yüzdürmenin başarısını etkilememektedir.

Takonitlerin anyonik yüzdürmesinde, konsantre veriminin, katyonik yüzdürmeye oranla % 5 kadar daha iyi olmasına karşın, devreden sudaki Ga⁺² derişiminin sürekli denetimi, tesis veriminin düzenliliğini etkileyecektir. Ayrıca, cevherde götl oranının artması ya da azalması yüzdürmeyi olumsuz etkilemektedir. Götl, önemli düzeyde Ca⁺² soğ und uğun dan, tesiste kalsiyum klorür beslemesinin, giren cevhere göre sürekli denetimini de gerektirecektir. Bn nedeni e nie, Marguettetaikonitlerön'i zenginleştiren tesiste, katyonik toplayıcı yeğlenmiştir (35).

Henüz endüstriyel uygulamaya geçilmemiş, fakat gelecekte kullanılması olanaklı olan diğer bir >anyonik toplayıcı da oktil hidroksamattır. Bu toplayıcının demir minerallerine karşı, seçimliliği çok fazladır. İki ayrı demir cevheri üzerinde yapılan, laboratuvar ölçekli doğrudan yüzdürme çalışmaları çok iyi sonuçlar alınmıştır (36). Cevher özellikleri ve sonuçlar aşağıda özetlenmiştir,

1 — % 12,5 Fe içeren Humphrey spirali artıkları. Başlıca cevher mineralleri hematit ve magnetittir. Cevherin tane boyu dağılımı —35 meş % 100 ve —325 meş % 12,7 dir. Yüzdürme işlemi musluk suyu ile yapılmış ve suyun doğal pH'sında (7,7) çalışılmıştır. 135 gr/ton potasyum oktil hidroksamat toplayıcı ve 2 damla M.I.B.C. köpürtü-

cü olarak kullanılmış, % 69,5 Fe içeren konsantre % 54,6 verimle kazanılmıştır. Ancak orta ürünler devreye sokulabilecek düzeyden de fazla Fe içermektedirler (% 34,2 Fe). Orta ürünlerle birlikte metal verimi % 85,9'dur.

2—• % 39,7 Fe içeren kırmızı toprağımsı hematitik cevherin tane boyu dağılımı —325 meş % 71,2 —400 meş % 60'tır. Musluk suyu (pH=7,7) ile yapılan yüzdürmede 180 gr/ton potasyum oktil hidroksamat ve iki damla M.I.B.C. kullanılmış, % 61,5 Fe içeren konsantre % 63,6 metal verimi kazanılmıştır. Burada da orta ürünler (% 28,2 Fe) ile birlikte metal verimi % 86,3'tür.

Testlerde kullanılan ikinci cevherin yaklaşık yarısının şlam boyunda olmasına ve herhangi bir bastırıcı ya da canlandırıcı kullanılmamasına karşın elde edilen sonuçlar, potasyum atkil hidroksamatin seçimliliğinin göstermektedir. Potasyum oktil hidroksamat, ekonomik açıdan yağ asitleri ile karşılaştırıldığında ton cevher başına toplayıcı tüketimi gideri yaklaşık aynıdır (37).

Ülkemizde anyonik yüzdürmenin yayınlanmış tek uygulaması Atak tarafından yapılmıştır (38). Çalışmada Camdağ cevheri kullanılmış ve % 53 Fe tenörlü, % 60 metal verimli demir konsantresi kazanılmıştır. Ancak çalışma, kullanılan cevher ve uygulanan yöntem açısından yanlışlıklar taşımaktadır.

Birincisi, Camdağ'da birbirlerinden ayrı iki cevher tipi vardır ve her iki tipinde kimyasal ve mineralojik bileşimleri çok farklıdır (39,40,41). Yayında belirtilmemesine karşın, çalışmada kullanılan örneğin kompozit oima olasılığı da olanaksızdır. İkincisi, hematitin nişasta soğurumu ortamdaki Ca⁺² iyonundan önemli derecede etkilenmektedir. (Götitin davranışının da benzer olması gerekir). Ca⁺² nin olmadığı ortamlarda mısır nişastasının hematit üzerine soğurulması kuvars üzerine soğurulan miktardan 10 kez daha fazladır. 80ppm Ca⁺² içeren ortamda ise hematit

üzerine soğurulma kuvarsitinden 2,4 kez daha fazladır. Yani Ca^{+2} , kosük nişastanın seçimliliğini azaltmaktadır (42). Atak'ın çalışmasında 'kalsiyum klorür ve nişastanın birlikte verildiği belirtilmektedir. Diğer yandan, soğurulma artışı nişasta derişimi arttıkça, seçimlilik yine azalmaktadır. Günümüzdeki nişasta ile seçimli salkımlaşma-yüzdürme uygulamalarında kullanılan miktar 1000 gr/ton'u geçmemesine karşın çalışmada 5000 gr/ton nişasta kullanılmıştır. Genel olarak yöntemin başarısızlığı, canlandırıcının yerinin yanlışlığından ve bastırıcının, canlandırıcının ve bunların sonucu olarak toplayıcının m fazla kullanılmasındandır.

Camdağ cevherleri üzerinde M.T.A. tarafından kapsamlı anyonik ve katyonik yüzdürme çalışmalarının yapılmakta olduğu, ancak elde edilen ilk sonuçların doyurucu olmadığı belirtilmiştir (43),

3.2. KATYONİK TOPLAYICILARLA YÜZDÜRME UYGULAMALARI

Sülfürlü atmayan minerallerin yüzdürülmesinde geniş kullanım alanı bulan katyonik toplayıcılar, amin ya da amonyum tuzlarının türevleridirler. Yapılarındaki C-sayısının artmasıyla toplayıcılık özellikleri de artar. En çok kullanılanları, 8 C-18 C arasındadır. Katyonik toplayıcıların mineral yüzeyleri ile tepkimesi elektrostatik yoldan olduğundan, mineral yüzeylerine soğuru l ması çok kısa sürelerde oluşur (15,19,44). Katyonik toplayıcıların avantajı su sertliğine karşı duyarlı olmamalarıdır. Deniz suyuyla bile kullanılabilirleri olanaklıdır. Ancak, üç değerlikli Fe ve Al katyonları yüzdürme etkinliklerini bozar (19).

Katyonik toplayıcılar, taikonitlerin içerdiği kuvarsın yüzdürülmesinde de, anyonik toplayıcılara yeğlenmiştir. Çünkü anyonik toplayıcıların kullanılması durumunda yüzdürme ortamında ve tesis giriş suyuyla sürekli ve duyarlı olarak Ca^{+2} derişiminin denetim altında tutulması gerekliliği vardır.

Tilden Mine'daki uygulamada, anyonik

yüzdürmede özetlenen süreç, katyonik toplayıcılar için de geçerlidir (35). Yalnız, seçimli salkımlaşmadan sonra, kuvars yüzeylerinin eksi yüklü olarak kalması için kalsiyum klorür verilmemektedir. Tesis giriş, suyuunda Ca^{+a} derişimi 9,7ppm'e kadar demir konsantresindeki SiO_2 yüzdesi 5'i geçmemekte, yaklaşık 15ppm Ca^{+2} derişiminde de konsantredeki SiO_2 yüzdesi 7,5 dolaylarındadır. Tilden Mine'da toplayıcı otamak alkil oksü propfMamfn kullanılmış (160 gr/ton) ve % 77,8 Fe vertmiyle % 64 Fe içeren konsötreter kazanılmıştır. Loren (Fransa) sedimenter-oolitik demir cevherlerinin ters yüzdürme yöntemiyle yapılan zenginleştirme çalışmalarında toplayıcı olarak loritamin klorhidrat (400-600 gr/ton) ve limoniti bastırmak için karboksimetil selüloz (300-500 gr/ton) ile köpürtücü olarak da çam yağı (40-50 gr/ton) kullanılmıştır (45). Loren cevherleri, kuvars, kalsit, şeyi ve limonit oolitlerinden oluşmuş olup ortalama kimyasal bileşimi aşağıdaki gibidir.

Fe % 28,6

SiO_2 % 25,8

CaO % 6,25

Al_2O_3 % 9,2

Düşük tenörlü-problemlili demir cevherlerine en güzel örneği oluşturan Loren oolitlerinden, % 40 Fe, % 9 SiO_2 , % 8.5 GaO ve % Al_2O_3 içeren konsantre, % 69 Fe vertmiyle kazanılabilmektedir.

SONUÇLAR

Gittikçe artan yerli demir cevheri sunumundaki açığın kapatılması için, düşük tenörlü-problemlili cevherlerimizin de zenginleştirilmesine gerek vardır.

Son yıllarda yüzey kimyasındaki gelişmeler sayesinde artık, şlamlar sorun olmaktan çıkmaktadır. Seçimli salkımlaşmada kullanılan polimerlerin ve köpüklü yüzdürmede kullanılan toplayıcıların mineral özelliklerine göre yeniden üretilmesi aşamasına gelinmiştir.

Ülkemizde düşük tenörlü-problemlili demir cevherleri üzerindeki çalışmaların hemen hemen yok denecek kadar azlığı, bu ko-

nudaki bilgi birikiminin oluşmasını engellemiştir. Oysa dünyada bu konudaki çalışmaların 20-30 yıllık bir geçmişi vardır. Düşük tenörlü-problemlerli demir cevherlerine en güzel örneği oluşturan Loren oolitik demir cevherlerinin asidik bileşen yüzdelilerinin ve bir ölçüde mineralojik yapının Çamdoğ silisli cevherine benzerliği göz önünde tutulursa, Çamdoğ killi cevherinden peletlik konsantre kazanılabilmesinin olanaksız olmadığı söylenebilir. Aynı zenginleştirme oranı, Çamdoğ'ın killi cevherinde elde edildiğinde, konsantre tenorunun % 56 Fe olması olasıdır. Loren cevherleri üzerinde yapılan çalışmanın eskiliği ve 1960'lardan sonra bu konudaki gelişmeler dikkate alındığında düşük tenörlü-problemlerli cevherlerden köpüklü yüzdürme ve seçimli salkımlaşma yöntemleri ile olumlu sonuçlar alınabilir.

YARARLANILAN KAYNAKLAR

- (1) TMMOB Demir-Celik Komisyonu, 1976, Türkiye'de Demir-Celik Sanayii, Birlik Haberleri, 9 Temmuz.
- (2) Dünyada ve Türkiye'de Metal ve Mineral Kaynaklarının Potansiyeli, Ticareti, Beklenen Gelişmeleri. Demir. M.T.A. Yayınları No : 155, 1975.
- (3) Pehlivan, I. 1976, Türkiye Demir-Celik İstihsalinde Demir Cevheri ve Kömür Darboğazları. Sanayii ve Tek. Bak. Demir - Çelik Sempozyumu, 10-14 Mayıs, Ankara.
- (4) T.D.Ç.İ. Arama ve Değerlendirme Md. lüğü 1977, İskenderun Demir ve Çelik Fabrikaları 1977-1991 Yılları Demir Cevheri Arz ve Talep Planlaması Raporu.
- (5) Parks, G.A., 1965, The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides and Aqueous Hydroxo Complex Systems., *Ohemical Reviews*, Vol. 65, p. 177-197.
- (6) Parks, G.A., DeBruyn, P.L., 1962, The Isoelectric Points of Solid Oxides, *Journal of Phys. Chem.*, Vol. 66, p. 967-973.
- (7) Fuerstenau, D.W., Healy, T.W., 1972, *Adsorptive Bubble Separation Techniques*, Academic Press., Inc.. New York, p. 92-131.
- (8) Kulkarni, R.D., Somasundaran, P., 1976, Mineralogical Heterogeneity of Ore Particles and It's Effects on their Interfacial Characteristics., *Powder Technology*, Vol. 14, p. 279-285.
- (9) Iwasaki, I., Cooke, S.R.B., Choi H.S., 1960, Flotation Characteristics of Hematite, Goethite and Activated Quartz with 18-Carbon Aliphatic Acids and Related Compounds. *Trans. AIME*, Vol. 217, p. 237-244.
- (10) Lawrence, A.R., 1957, Iron Ore Beneficiation, p. 47.
- (11) Viller, J.W., Dawe, G.A., 1975, A New Processing Technique for Iron Ore, *Mining Cong. Journal*. October, p. 40-48.
- (12) Mackenzie, J.M., 1966, Zeta Potential of Quartz In the Presence of Ferric Iron., *Trans. AIME* March, p. 82-88.
- (13) Mackenzie, J.M., O'Brien, R.T., 1969, Zeta Potential of Quartz In the Presence of Nickel (II) and Cobalt (II). *Trans. AIME*. Vol. 244, p. 168-173.
- (14) Clark, S.W., Cooke, S.R.B., 1968, Adsorption of Calcium, Magnesium and Sodium Ion By Quartz. *Trans. AIME*, Vol. 241, p. 334-341.
- (15) Fuerstenau, M.C., Palmer, B.R., 1976, Anionic Flotation of Oxides and Silicates.¹ *Flotation A.M. Gaudin Memorial Volume*. Vol. 1, p. 185.
- (16) Ahmed, S.M., Van Cleave, A.B., 1965, Adsorption and Flotation Studies With Quartz. Part 1. Adsorption of Calcium, Hydrogen - and Hydroxyl Ions On Quartz. *The Canadian Journal of Chemical Engng.* Feb., p. 23-26.
- (17) Somasundaran, P., Agar, G.E., 1967, The Zero Point of Calcite. *Journal*

- of Colloid and Interface Sei., Vol. Vol. 24, p. 433-440.
- (18) Yarar, B., 1969, Selective Flocculation of Mineral Suspensions. Ph. D. Thesis; Part II., Imperial College, London, p. 329.
- (19) Klassen, V.I., Mokrousov, VA. 1963, An Introduction to the Theory of Flotation. Butterworths. London.
- (20) Froth Flotation 50th Anniversary Volume. AIME. New York. p. 101-103.
- (21) Olphen, H.van., 1963, An Introduction to Clay Colloid Chemistry, Interscience Pub., New York.
- (22) Ney, P., 1973, Zeta Potentiale und Flotierbarkeit von Mineralen, Springer-Verlag, Wien.
- (23) Cooke, S.R.B., Digre, M., 1949, Studies on the Activation of Quartz With Calcium Ion. Trans. AIME. Vol. 184, p. 299-309.
- (24) Deju, R.A., Bhappu, R.B., 1966, A Chemical Interpretation of Surface Phenomena In Silicate Minerals. Trans. AIME. Dec, 1966, p. 329-332.
- (25) Deju, RA, Bhappu, R.B., 1966, Surface Properties of Silicate Minerals. Trans. AIME. March., p. 67-70.
- (26) Glembostkii, V.A., 1965. Reagents for Iron Ore Flotation. Proceedings of the Sixth Intern'l Cong. Ed. : A. Roberts, Pergamon Press, Oxford p. 371-381.
- (27) Frommer, D.W., 1968 Preparation of Nonmagnetic Taconites for Flotation by Selective Flocculation 8th. Intern'l. Min. Proc. Cong. Leningrad. Paper D-9.
- (28) Steselman, R., 1975, Cleveland-Cliffs Takes the Wraps off Revolutionary New Tilden Iron Ore Process. E/MJ. October., p. 79-84.
- (29) Iwasaki, I., Carlson, W.J., Parmerter, S.M., 1969, The Use of Starches and Starches Derivative® as Depressants and Flocculants In Iron Ore Beneficiation Trans. AIME. Vol. 244, p. 88-98.
- (30) Balajee, S.R., Iwasaki, I., 1969, Adsorption Mechanism of Starches In Flotation and Flocculation of Iron Ores. Trans. AIME. Vol. 244, p. 401-406,
- (31) Colombo, A.F., Rule, A.R., 1969 Infrared Evaluation of Starch Products Used In Iron Ore Flotation UESM-RI 7306.
- (32) Frommer, D.W., 1969, USEM-CCI Cooperative Research On Flotation of Nonmagnetic Taconites of Marquette Range. Blast Furnace, and Steel Plant. Vol. 57, p. 380-388.
- (33) Colombo, A.F., Sorenson, R.T., Frommer, D.W., 1965 Trans. AIME. June p, 100-109.
- (34) Frommer, D.W., 1970, Nonmagnetic Taconites. Mining Engng. November, p. 79-81.
- (35) Colombo, A.F., Frommer, D.W., 1976, Cationic Flotation of Mesabj Range Oxidized Taconite. Flotation A.M. Gaudin Memorial Volume. Vol. 2, p. 1285-1304.
- (36) Fuenstenau, M.C., Miller, J.D., Gutierrez, G., 1967, Selective Flotation of Iron Oxide. Trans. AIME. June, p. 200-203.
- (37) Fuenstenau, M.C., Harper, R.W., Miller, J.D., 1970, Hydroxamate vs. Fatty Acid Flotation of Iron Oxide. Trans. AIME., Vol. 247, p. 69-73.
- (38) Atak, S., 1975, Çamdağ Demir Cevherinin Zenginleştirilmesi. Türkiye Madencilik Bilimsel ve Teknik 4. Kongresi, MMO Yayınları, Ankara, s. 451-461.
- (39) Kurt, M., ve arkadaşları, 1976, Sakarya-Karasu Çamdağ Oökel Demir Zuhurları İsriflik Safhası Jeotolojisi On Raporu. M.T.A. Maden Etüd Şb. sunulmuş.
- (40) Mertins, E., 1977, Mraft Report. About the Beneficiation of Sakarya

- Oomdağ Iron Ore, M.T.A. Teknoloji Şb. sunulmuş.
- (41) Deveci, Z., 1977. Çamdağ Demir Cevherlerinin Zenginleştirilmesi Ön Raporu. M.T.A. Teknoloji Şb. sunulmuş.
- (42) Iwasaiki. I., Lai, R.W., 1965, Starches and Starch Products As Depressants In Soap Flotation of Activated Silica Form Iron Ores. Trans. AIME. Dec. j. 364-371.
- (43) Kunt, A., Deveci, Z., Özel görüşme.
- (44) Glemtoostkii, V.A., Klassen, V.I., Plaksin, N.I., 1972, Flotation. Primary Source. New York. p. 151-157.
- (45) Durand, M., Gauthier, F, Guyot, R., 1963, Beneficiation of Certain Lorraine Iron Ores By Flotation of The Siliceous Gangue. Proceedings of the Sixth. Intern'l Cong. Ed : A. Roberts. Pergamon Press, Oxford, p p. 385-395.