

# ŞELİT VE KALSİTİN YÜZEY ÖZELLİKLERİNE AMİN VE ELEKTROLİTLERİN ETKİSİ

## THE EFFECTS OF AMINE AND ELECTROLYTES ON THE SURFACE PROPERTIES OF SCHEELITE AND CALCITE

Cahit HİÇYILMAZ(\*)

**Anahtar Sözcükler:** Şelit, Kalsit, Elektrokinetik, Amin, Temas açısı, Adsorplanma, Desorplanma.

O 2 E T

Şelitin kalsitten amin tipi kollektörlerle ayrılmasını araştırmak için bu minerallerin yüzey özellikleri araştırılmıştır. Bu amaçla elektrokinetik ve temas açısı ölçümleri, infrared ve adsorplanma-desorplanma testleri yapılmıştır.

### ABSTRACT

In order to investigate the separation of scheelite from calcite with amine type collectors, the surface properties of scheelite and calcite were studied. For this purpose, the use of elektrokinetic and contact angle measurements, infrared, adsorption-desorption tests were carried out.

Doç. Dr., ODTÜ, Maden Mühendisliği Bölümü, 06531 Ankara

## 1. GİRİŞ

Şelit, kullanım sahası gün geçtikçe artan volfram metalinin en önemli minerali, diğer bir deyişle hammadde kaynağıdır. Şelit cevherinin zenginleştirilmesi için gravite, flotasyon ve özütme gibi çeşitli yöntemler geliştirilmiş olup, bunlar şelit mineralinin cevher içindeki yapısına bağlı olarak uygulanmaktadır. Çoğu kez, kompleks bir cevherleşme gösteren şelitin kazanımı için bu yöntemlerin bir veya birkaçının bir arada uygulanması gerekmektedir.

Şelitin kırılğan bir yapıya sahip olması ve bunun sonucu olarak da çok ince boyutlara kadar ufalanması, gravite yöntemlerinin verimini büyük ölçüde düşürmektedir. Flotasyon yönteminde ise kalsit ( $\text{CaCO}_3$ ) ve Şelit ( $\text{CaWO}_4$ ) mineralleri aynı katyona ( $\text{Ca}^{2+}$ ) sahip olduklarından benzer fiziko-kimyasal özellikler göstermekte, bu da flotasyonda seçiciliği azaltmaktadır.

.Bu çalışma, benzer yüzey özellik gösteren şelit ve kalsitin amin flotasyonu ile ayrılabilmesi için amin ve bazı elektrolitlerin bu iki mineralin yüzey özelliklerine plan etkisini araştırmayı amaçlamaktadır (Hiçyılmaz, 1988).

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

### 2.1. Materyal

Kristal haldeki saf kalsit numunesi Demir Export'tan temin edilmiştir. Şelit minerali ise Etibank Uludağ Volfram madeninden ODTÜ Cevher Hazırlama Laboratuvarlarına getirilmiş, gravite ve tavuklama yöntemleriyle saflaştırılmaya çalışılmış ve sonuçta % 91  $\text{CaWO}_4$  tenörlü şelit numunesi elde edilmiştir.

-212 mikrona öğütülen numunelerin -212+53 mikronluk fraksiyonu temas açısı ölçümleri, infrared ve adsorpsiyon - desorpsiyon testleri için kullanılmıştır. -53 mikronluk kısmı ise elektrokinetik çalışmalarda kullanılmıştır.

## 2.2. Yöntem

Şelit ve kalsitin elektrokinetik ölçümleri Rank Brother marka elektroforez aletiyle yapılmıştır. Bu deneylerde kuvarz yassı hücreyle platin elektrotlar kullanılmıştır.

Temas açısı ölçümleri; şelit için, bu mineralin kırılğan olması ve bunun sonucu olarak da parça şelit kristalinin bulunamaması nedeniyle kapiler yükselme yöntemiyle yapılmış, kalsit için ise hem kapiler yükselme yöntemiyle hem de tutsak hava kabarcığı yöntemiyle yapılmıştır.

Tutsak hava kabarcığı yöntemi Rame-hart, ine. marka gonyametre ile yapılmıştır. Kapiler yükselme yöntemi için, bir ucu sinterlenmiş cam filitre ile kapatılmış, diğer ucu açık 8.2 mm çapında bir cam tüp kullanılmıştır. -212+53 mikron numune ile doldurulan tüpün ucu çözeltiliye daldırılarak, sıvının mineral taneciklerinin arasındaki kapilerden yükselişi gözlenmiştir. Numunelerin temas açıları da Washburn eşitliğiyle [1] hesaplanmıştır (Ailen, 1975).

$$L^2 = \frac{r \gamma \cos \theta}{K^2 2\eta} t \quad [1]$$

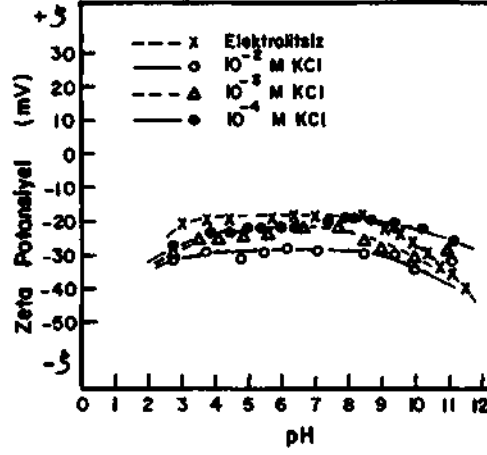
- Bozada; L - Sıvının yükseldiği mesafe (cm)  
γ<sub>g</sub> - Sıvı-gaz ara fazındaki yüzey gerilimi (dyne/cm)  
r - Viskosite (poiz)  
θ - Temas açısı (derece)  
z - Gözeneklerin yarı çapı (cm)  
K • Sıkışma faktörü (birimsiz)  
t - Zaman (saniye)

Aminin şelit ve kalsite adsorplanma mekanizmasını araştırmak için Perkin-Elmer marka infrared spektrofotometre kullanılmıştır. Bu adsorplanma mekanizmasının daha detaylı çalışılması amacıyla da aminin mineraller üzerindeki adsorplanma ve desorplanma miktarları ölçülmüştür. Aminin çözelti içindeki miktarının tesbitine dayanan yöntemde Unicam SP 600 marka spektrofotometre kullanılmıştır (Silverstein, 1963).

### 3. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

#### 3.1. Şelitin Elektrokinetik Potansiyel Ölçümleri

Elektrokinetik çalışmaları için ilk olarak şelitin zeta potansiyelinin pH'ya göre değişimi incelenmiştir. Şekil 1'den görüldüğü gibi şelit yüzeyi bütün pH değerlerinde negatif şarja sahiptir. Şelit için potansiyeli belirleyen iyonlar  $Ca^{+2}$  ve  $WO^{-2}$  iyonları oldukları için pH'nın şelitin zeta potansiyeline olan etkisi çok azdır (Warren ve Arnold, 1974).



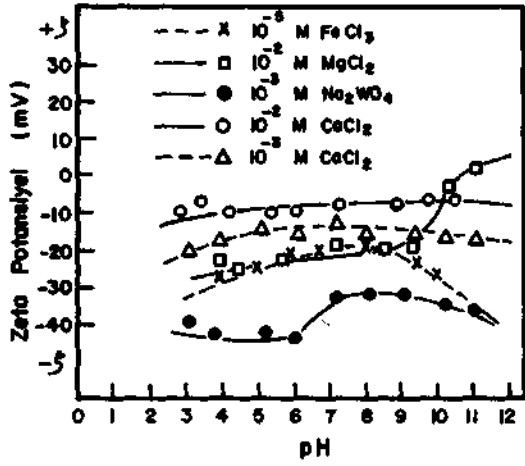
Şekil 1 - pH'nin şelitin zeta potansiyeline etkisi

Tek değerlikli iyonlar da şelitin yüzey şarjının işaretini değiştirememektedirler. Sadece mutlak değerini değiştirmektedirler. Şekil 1'den görüldüğü gibi KCl konsantrasyonunun arttırılmasıyla negatif zeta-potansiyel de artmaktadır. Bu da anyonların şelit üzerine adsorpsiyonu ile izah edilmektedir (Adamson, 1967).

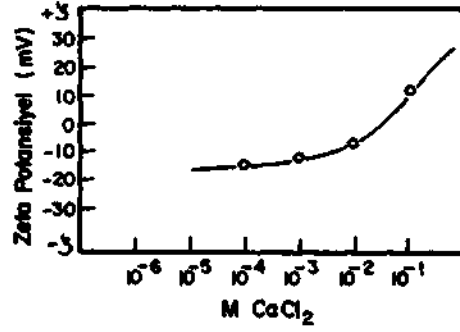
Şekil 2 çok değerlikli iyonların şelitin zeta potansiyeline etkisini göstermektedir.  $Mg^{+2}$ 'nin şelitin zeta potansiyelini negatiften pozitifte çevirmesi yüksek pH'da  $Mg^{+2}$ 'nin hidrolize [2,3] olmasından kaynaklanmaktadır (Latimer, 1952; Butter, 1964).



$Ca^{+2}$  ve  $WOT^2$  iyonları, potansiyeli belirleyen iyonlar oldukları için şelitin yüzeyini kendi işaretleri doğrultusunda etkilemişlerdir (Şekil 2). Şekil 3 de ise, şelitin  $10^{-1}$  M  $Ca^{+2}$  iyonu konsantrasyonunda pozitif zeta potansiyele sahip olduğu görülmektedir.

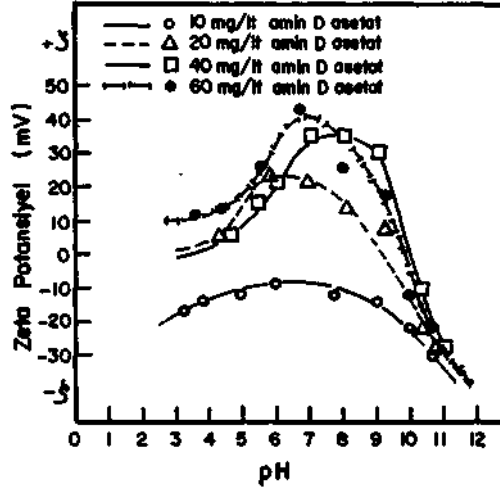


Şekil 2- Çok değerlikli iyonların şelitin zeta potansiyeline etkisi



Şekil 3-  $Ca^{+2}$  iyonunun şelitin zeta potansiyeline etkisi

Amin de şelitin negatif olan zeta potansiyelini azaltarak sıfıra yaklaştırmış ve konsantrasyonunun arttırılmasıyla da şelitin yüzeyini pozitif yapmıştır. Amin D asetat şelitin yüzeyine iki hidrokarbon grubuyla adsorplanmaktadır. Bunlar amonyum ( $R-NH^+$ ) ve asetat ( $R-COCT$ ) gruplarıdır. Aminlerin pKa değerleri  $pH > 10.5$  civarında olduklarından, yüksek pH'larda amin iyonize olamamakta bunun sonucunda da şelitin yüzeyine adsorplanamamaktadır. Böylece şelit negatif zeta-potansiyele sahip olmaktadır. Düşük pH'lar da ise asetat hidrokarbon grubu bozulmakta ve tek hidrokarbon grubunun adsorplanması sebebiyle pozitif olan zeta potansiyel düşmektedir. Değişik miktarlarda ilave edilen aminin şelitin zeta potansiyeline etkisi Şekil 4'de görülmektedir.



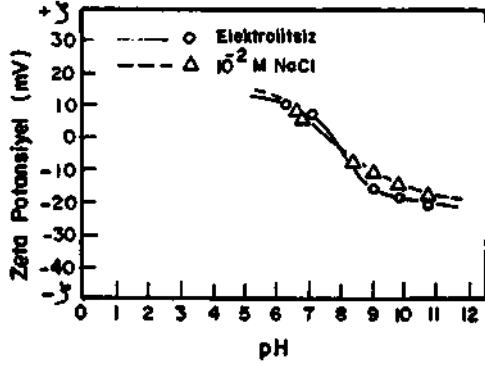
Şekil 4 - Anin D asetat miktarının selitin zeta potansiyeline etkisi

### 3.2. Kalsitin Elektrokinetik Potansiyel Ölçümleri

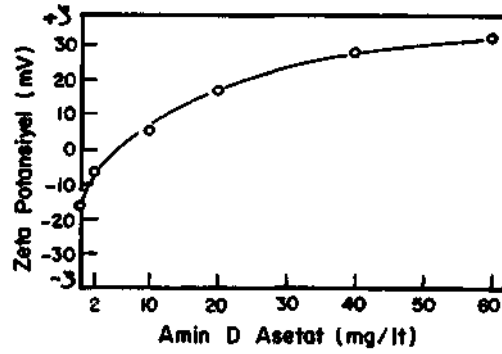
Kalsit minerali için potansiyeli belirleyen iyonlar  $Ca^{+2}$ ,  $COJ^2$ ,  $OH^-$ ,  $H^+$  ve  $HCO_3^-$  dür (Hanne ve Somasundaran, 1976). Bu sebeple belli bir pH'da kalsitin zeta potansiyeli sıfır olur. Kalsit için şarjın sıfır olduğu nokta (p.z.c.) Şekil 5'de görüldüğü gibi pH 8'dir. Kalsitin zeta-potansiyeli ölçümleri, kalsitin asidik ortamda çözünmesi sebebiyle dar bir pH aralığında, pH = 6.5 - 11 arasında, yapılmıştır. Tek değerlikli iyonlar kalsitin sıfır yük noktasını değiştirmemiş sadece zeta potansiyelin mutlak değerini azaltmıştır.

Şekil 6'da değişik amin miktarının kalsitin zeta-potansiyeline etkisi görülmektedir. Amin, şelitte olduğu gibi, kalsitin yüzeyini amonyum ve asetat hidrokarbon gruplarının adsorpsiyonuyla pozitif yapmıştır.

Şelit ve kalsitin zeta potansiyelleri kıyaslandığında pH 9'da şelitin zeta potansiyeli -23 mV iken, kalsitin -16 mV olmuştur. 10 mg/lt amin ile kalsitin zeta potansiyeli pozitif değerde iken şelitin zeta potansiyeli hala negatif değerdedir. Şelitin zeta-potansiyelinin pozitif olabilmesi için 20 mg/lt amin gerekmektedir. Bu da, 10 mg/lt den daha fazla amin kullanılması durumunda, adsorpsiyonun şelit yüzeyine, kalsitinkinden daha fazla olacağını göstermektedir.



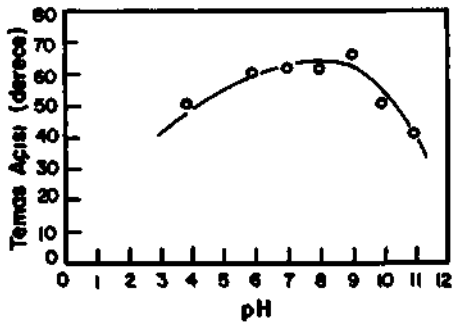
Şekil 5- pH'nın kalsitin zeta potansiyeline etkisi



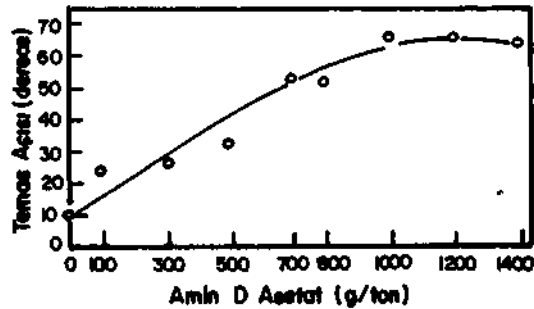
Şekil 6- Amin D asetat miktarının kalsitin zeta potansiyeline etkisi

### 3.3. Temas açısı ölçümleri

Şelitin kapiler yükselme yöntemiyle değişik pH'larda ölçülen temas açıları Şekil 7'de, değişik amin miktarlarında ölçülen temas açıları da Şekil 8'de görülmektedir. Şelitin maksimum temas açısına sahip olduğu pH değeri 9'dur (Şekil 7). Şelitin doğal temas açısı değeri de 10° civarındadır (Şekil 8). Bu da şelitin doğal yüzebilirliğe sahip olmadığını göstermektedir. Amin miktarına orantılı olarak da şelitin yüzebilirliği artmaktadır.



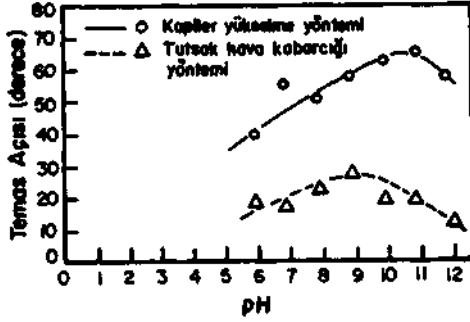
Şekil 7- pH'nın şelitin temas açısına etkisi (1000 g/ton amin D asetat)



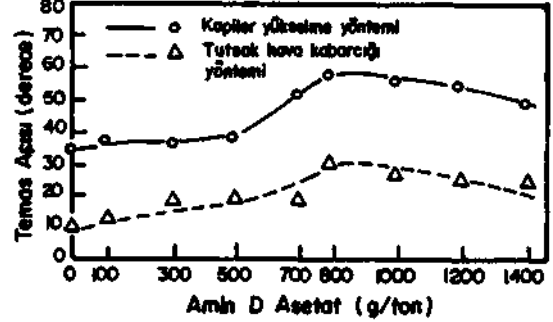
Şekil 8- Amin D asetat miktarının şelitin temas açısına etkisi (pH<9)

Kalsit için ise daha önce de belirtildiği gibi iki yöntem, kapılar yükselme ve tutsak hava kabarcığı yöntemleri, uygulanmıştır. Şekil 9'da temas açısının pH'ya göre değişimi, Şekil 10'da ise amin miktarına göre değişimi görülmektedir. Şekil 9 ve 10'dan görüldüğü gibi her iki yöntem aynı eğilimi göstermektedir. Buna göre kalsitin maksimum temas açısına sahip olduğu pH değeri 9-10 arasındadır.

Şelite göre daha fazla doğal temas açısına sahip olan kalsitin, fazla miktarda amin D asetat ile şartlandırılması, misel oluşumu sebebiyle, temas açısının düşmesine sebep olmuştur.



Şekil 9- pH'nın kalsitin temas açısına etkisi (1000 g/ton amin D asetat)



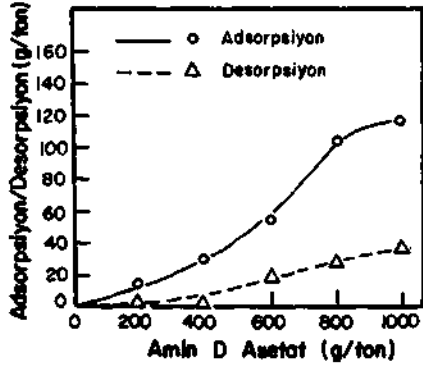
Şekil 10- Amin D asetat miktarının kalsitin temas açısına etkisi (<math>pH=9</math>)

#### 3.4. Infrared spektrofotometre ve Adsorpsiyon-Desorpsiyon

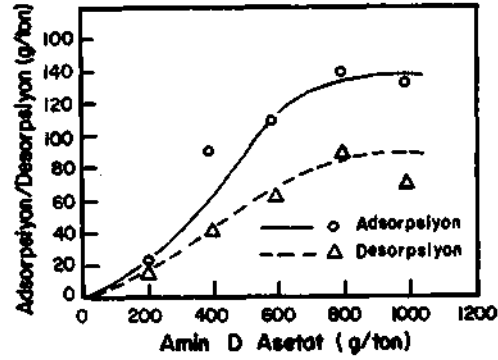
##### Testleri

Aminin şelit ve kalsitin yüzeyine adsorplanma mekanizmasını incelemek amacıyla infrared spektrofotometre deneyleri yapılmıştır. Bu deneylerde aminin her iki minerale de adsorplanmasının fiziksel bir bağ ile olduğu belirlenmiştir. Ancak aminin şelitin yüzeyine, kalsitin yüzeyine kıyasla daha kuvvetle bağlandığı da adsorpsiyon-desorpsiyon testleriyle belirlenmiştir. Şekil 11 ve 12'de şelit ve kalsit yüzeyine adsorplanan ve sonrada yıkamayla desorplanan amin miktarları görülmektedir. Şelit ve kalsitin yüzeyine adsorplanan amin miktarı yaklaşık aynı olmasına karşılık, kalsitin yüzeyinden desorplanan amin miktarı, şelitinkine kıyasla çok daha fazladır.





Şekil 11- Çözeltideki amin D asetat konsantrasyonuna göre şelite adsorplanan ve desorplanan amin D asetat miktarı (pH=7.6)



Şekil 12-Çözeltideki amin D asetat konsantrasyonuna göre Kalsite adsorplanan ve desorplanan amin D asetat miktarı (pH=7.6)

Elektrokinetik çalışmalardan elde edilen veriler de aminin şelitin yüzeyine daha kuvvetle adsorplanacağını göstermektedir. Bu sonuçlar bize amin ile yapılan bir flotasyonun yıkama devresinde şelitin kalsitten seçimli olarak yüzdürülebileceğini göstermektedir.

#### 4. SONUÇLAR

Yapılan çalışmaların ışığı altında aşağıdaki sonuçlara varılmıştır.

- i. Şelit bütün pH değerlerinde negatif bir zeta potansiyele sahiptir.
- ii. Tek değerlikli iyonlar şelitin zeta potansiyelini daha negatif yaparlarken, çift değerlikli iyonlar zeta potansiyelin işaretini değiştirebilmektedirler.
- iii. Kalsit için şarjın sıfır olduğu nokta pH 8'dir.
- iv. Amin D asetat şelit ve kalsitin zeta potansiyelini pozitif yapabilmektedir.
- v. Şelit ve kalsitin doğal yüzebilirliği yoktur. Amin D asetat ilavesiyle şelitin temas açısı kapiler yükselme yöntemine göre 66°'ye kalsitin ise 58°'ye çıkmaktadır.

vi. Amin D asetat şelit ve kalsitin yüzeyine fiziksel olarak bağlanmakta ancak bu bağ şelitte daha kuvvetli olmaktadır.

##### 5. KAYNAKLAR

**ADAMSON, W.A.**, 1967; Physical Chemistry of Surfaces 2nd edition Interscience, New York, s. 355-357.

**ALLEM, T.**, 1975; Particle Size Measurement, 2nd edition, Halsted Press, New York.

**BOTTER, J.H.**, 1964; Ionic Equilibrium, Addison Wesley Pub. Co., s. 287.

**HAMNA, H.S. ve SONASUHDARAN, P.**, 1976; "Flotation of Salt Type Minerals" Flotation, A.M. Gaudin Memorial Volume, AİME.

**HİÇYILMAZ, C.**, 1988, "The Effects of Amines on the Surface Properties of Scheelite and Calcite", Ph.D. Thesis, METU, Ankara.

**LATIMER, V. M.**, 1952; "Oxidation Potentials", Prentice Hall, Inc., New York.

**SILVERSTEIN, R.M.**, 1963; "Spectrophotometric Determination of Primary, Secondary and Tertiary Fatty Amines in Aqueous Solution", Analytical Chemistry, 35, Part I, s. 154-157.

**WREN, L.J. ve ARNOLD, R.**, 1974; "Electrokinetic Properties of Scheelite", J. Colloid Interface Sci., Vol. 47, No.1, s. 134-144.