

OLİVİNİN KROMİTEN FLOTASYONLA AYRIŞMASI

Zeki M. DOĞAN*

özet

Dodesil amonyum klorür ve sodyum dodesil sülfonatu kollektör olarak kullanmak suretiyle kromit ve olivinin flotasyon özellikleri "Hallimond" selülinde incelenmiştir. Dodesil amonyum klorürle kromitin olivinden ayrışması kabildir. Bu ayrışma, olivinin sodyum dodesil sülfonatla flote edilmesi ve kromitin pH 5 - 7 değerleri arasında sodyum tartratla bastırılması suretiyle de mümkündür. "Zetameter" cihazında yapılan elektrokinetik ölçmelerde sodyum tartratın, kromitin zeta potansiyelinin sıfır (0) olduğu pH değerini düşürdüğü görülmüştür.

Dodesil amonyum klorürün kollektör olarak kullanıldığı flotasyon işleminde palpin şlamı alınması ve devreye heptanol ilâvesi halinde flotasyon randımanında biraz artış olmuştur. Bu deneyde randıman %68.0'e yükselmiş ve krom konsantrasyonunun tenörü %36.0 da kalmıştır. Diğer taraftan kromitin sodyum tartratla bastırılması ve sodyum dodesil sülfonatu kollektör olarak kullanmak suretiyle yapılan flotasyon deneylerinden daha iyi bir sonuç alınamamıştır.

Synopsis

Plotabilities of chromite and olivine were investigated with dodecyl ammonium chloride and sodium dodecyl sulphate as collector in the Hallimond cell. Chromite could be

(*) Assoc. Prof. Dr. Maden Müh. Bölümü, O.D.T.U., Ankara.

separated from olivine with dodecyl ammonium chloride. Separation was also possible when olivine was floated with sodium dodecyl sulphate and chromite was depressed with sodium tartrate at pH value between 5.0 and 7.0. It was determined in the "Zetameber" that the pzc (point of zero charge) of chromite was lowered in the presence of sodium tartrate.

Batch flotation experiments showed improved recovery figure on de-slimes chrome ore with dodecyl ammonium chloride when heptanol was added to the circuit. Chromite concentrate grade was 36.0% Cr₂O₃ with a 68% recovery. A better result cannot be obtained by floating olivine with sodium dodecyl sulphate while chromite was depressed with sodium tartrate.

1 — Giriş

Krom yatakları peridotit (ültrabazik) kayalar içinde yer aldığından genellikle serpantin ve olivin başlıca gang minerali olarak bulunur. Düşük dereceli krom cevherleri gravite usulleriyle özellikle sarsıntılı masalarda konsantre ederek %45 veya daha yüksek Cr^C tenörlü konsantreler elde olunur. Ancak gravite yoluyla yapılan konsantrasyon işleminde 200 mesh altında yani ince fraksiyonlarda konsantrasyon randımanı düşmektedir. Bu fraksiyonlara flotasyon sistemini uygulayarak kromitin olivin ve serpantinden ayrışması suretiyle randımanın artırılması uygun bir metod olarak gözükmektedir.

Krom cevherlerinin flotasyon yolu ile zenginleştirilmesi için çok sayıda laboratuvar araştırması yapılmış olup deneylerde genellikle anyonik veya katyonik kollektörle kromit flote edilmiş ve gang mineralleri bastırılmıştır.

Endüstriyel çapta flotasyon, krom cevherlerine nadir olarak uygulanmaktadır. Sommerlatte (1) Zambiya'da ayda 10000 ton konsantre kapasiteli bir flotasyon tesisini izah etmektedir.

Sher, MUoshevich ve Bulatovich (2), % 18.13 Cr₂O₃ içeren bir cevherin %49'unu 43 mikronun altına öğütürerek, pH 11 -11.5 da sodyum silikatı dispersant ve CMC (karboksi-metil-sellüloz)

iy selektif flokülant ve bir yağ asiti olan (tall-oil) u kollektör olarak kullanmak suretiyle palpin şlamını almadan %81 randımanla %52 CTBCVIU bir konsantre elde etmişlerdir. Lâboratuvar çapında yapılan deneylerden sonra saatte % tonluk pilot tesiste de aynı tenor ve randımanla konsantre elde edilmiştir.

Göksaltık (3) Batı Kef krom cevherini 100 mikronun altına öğütürerek Önce pH 12'de serpantini, sonra da H_2SO_4 ilâvesiyle pH 3 de kromiti flote etmiştir. Kollektör olarak "Coco" amin HCl ve köpürtücü olarak da aromatik bir büegik olan tragol kullanılmıştır. %46 Cr_2O_3 içeren krom konsantresinde flotasyon randımanı % 70-80 arasında olmuştur.

Doğan ve Bhappu (4) anyonik ve katyonik kollektörlerle kromitin gang minerali olan serpantin ve olivinden flotasyon yoluyla ayrışmasını denemiş ancak olivini bastırmak kabil olmadığından tam başarılı olamamışlardır. Diğer taraftan anyonik flotasyonda pH 11.3 de sodyum silikat ve CMC kullanarak serpantin kolayca bastırılmıştır (2).

Sobieraj ve Laskowski (5) kromit ve spinel minerallerinin flotasyonunu etüd etmiş olup, bu mineraller yakın flotasyon özellikleri göstermektedir. Alüminyum iyonları pH 4.5 ile pH 8.0 değerleri arasında kromiti bastırmakta, fakat pH 10 ile pH 12 arasında ise kromiti aktifleştirmektedir. Aktifleşme mineralin yüzeysel özelliğinden üeri gelmektedir. Serpantin kolayca çözünür olduğundan artığa terkedilmesi zor değildir. Kuvvetli adsorplamadan dolayı amin flotasyonunda olivinin bastırılmasında başarı sağlanamamaktadır. Kromitin başlıca gang minerali olan serpantin ve olivinden ayrışmasında amfoterik kollektörlerle iyi sonuç alınmıştır.

Deju ve Bhappu (6) (7) yaptıkları araştırmada, öğütülmüş silikat mineralleri suya konduğunda suyun pH değerinin zamanla arttığını izlemişlerdir. Silikat mineralleri arasında özellikle olivin çok etküü olup pH artışı, suda bulunan hidrojen iyonunun olivin kristalindeki magnezyum katyonu ile yer değiştirmesinden üeri gelmektedir. Olivinin zeta potansiyeli pH 4.1 de sıfır olduğundan sülfonat tipi bir kollektörle olivin asit ortamda kolayca flote edilmektedir.

Krom cevherlerinin flotasyonunda gang minerali olan olivin önemli bir rol oynadığından kromit ve olivinin yüzey-kimyasal özellikleri, zeta potansiyel ölçmeleri ve "Hallimond" selül flotasyon deneyleriyle incelenmiştir. Sonra da Batı Kef krom cevheri ile laboratuvar flotasyon deneyleri yapılmıştır.

2 — Deneyler

2.1. Zeta Potansiyel

Elektrokinetik ölçmeler, "Zetameter" cihazında saf kromit veya olivinle yapılmıştır.

Saf kromit, —65 + 200 meş'lik Batı Kef krom konsantresinin yeniden sarsıntılı masada zenginleştirilmesinden elde edilmiştir. Konsantrenin içinde kalmış olan gang taneleri binoküler mikroskop yardımıyla atılmıştır.

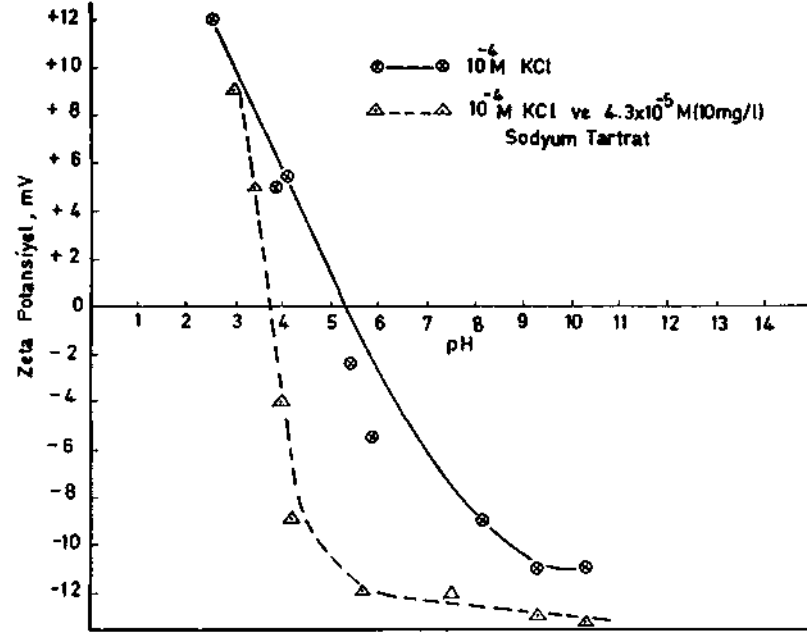
Saf olivin ise Batı Kef krom cevherinin —65 + 200 meş'lik fraksiyonunun sarsıntılı masa konsantrasyon artıklarından serpantinden ayrılarak elde edilmiştir. Birkaç deney sonucu toplanmış olan olivinli artık manyetik separatörden geçirilmiş ve demirli kısımlar atılarak saf olivin alınmıştır.

Kromitin zeta potansiyeli pH 2.5 ta + 12 mV ile pH 10.3i de —11 mV arasında değişmekte ve pH 5.3 de Zeta potansiyeli (0) sıfır olmaktadır. 4.3×10^{-8} M sodyum tartratm çözeltide bulunmasıyla bu değer pH 3.7'ye düşmektedir. Bunun nedeni de tartrat iyonunun adsorplanması sonucu kromit yüzeyinde daha çok negatif elektrik yük meydana gelmesidir (Şekil 1).

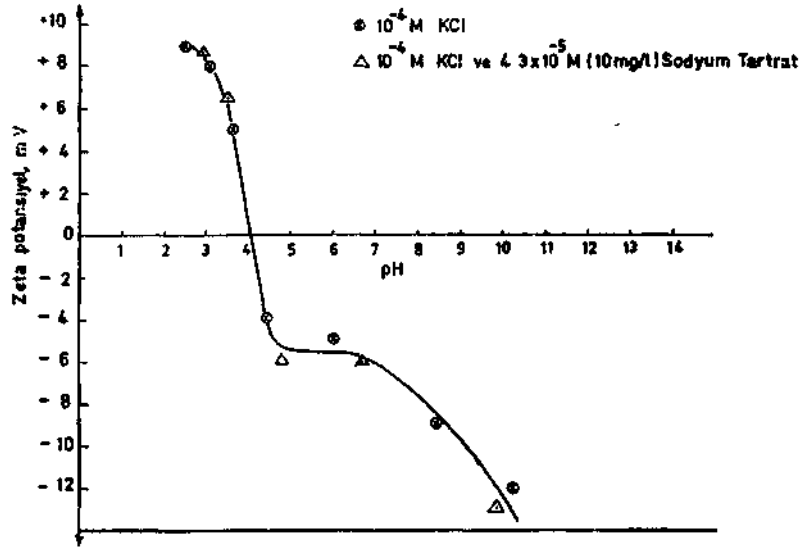
Şekil 2'de olivinin zeta potansiyeli görülmektedir. Olivinin zeta potansiyeli pH 4.1 de (0) sıfır değer almakta ve buna sodyum tartratm hiçbir etkisi olmamaktadır.

2.2. "Hallimond" Selül

"Hallimond" selül flotasyon deneylerinde 1.5 gramlık —65 -f 200 meş saf kromit veya olivin kullanılmıştır.



Şekil 1- Sodyum Tartratın Kromitin Zeta potansiyeline etkisi



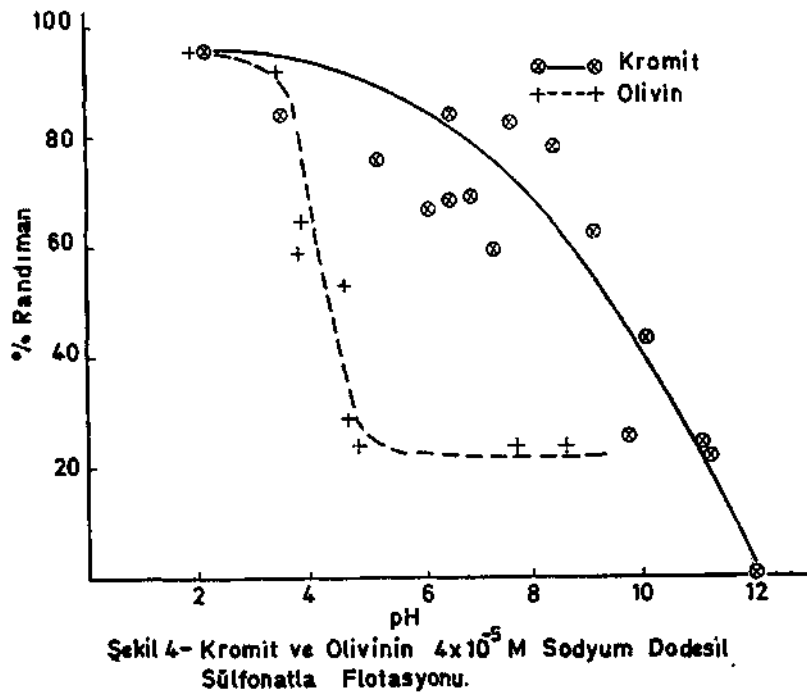
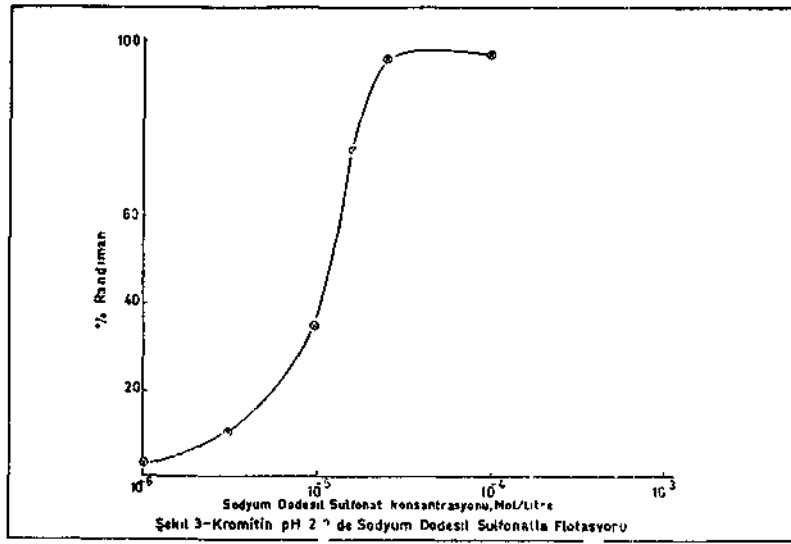
Sekit 2 - Sodyum Tartratın olivinin Zeta potansiyeline etkisi.

100 ml. kollektör içeren çözeltinin pH'ı (pHi) ölçülerek 1.8 gramlık numune ve çözelti "Hallimond" selülüne konmuştur. Manyetik karıştırıcı ile beş dakika kondisyonlandıktan sonra 30 cm⁸ nitrojen gazı selülden bir dakika flotasyon süresi içinde geçirilmiş ve flote eden konsantre alınmıştır. pH tekrar ölçülerek pHf kaydedilmiş ve flote etmeyen kısım artık kurutulup tartılarak randıman yüzdesi hesaplanmıştır.

Önce hiçbir kollektör üâve etmeden kromit veya olivinden beş dakikalık kondisyonlama ve bir dakika flotasyon süresinden sonra elde olunan randıman yüzdesi saptanmış, bunun %1-2 gibi çok düşük olduğu görülmüştür.

4 X 10⁻⁵ M sodyum dodesü sülfonatla kromitin pH 2.2 de yüzde yüze yakın flote edildiği 3 no.lu şekilde görülmektedir.

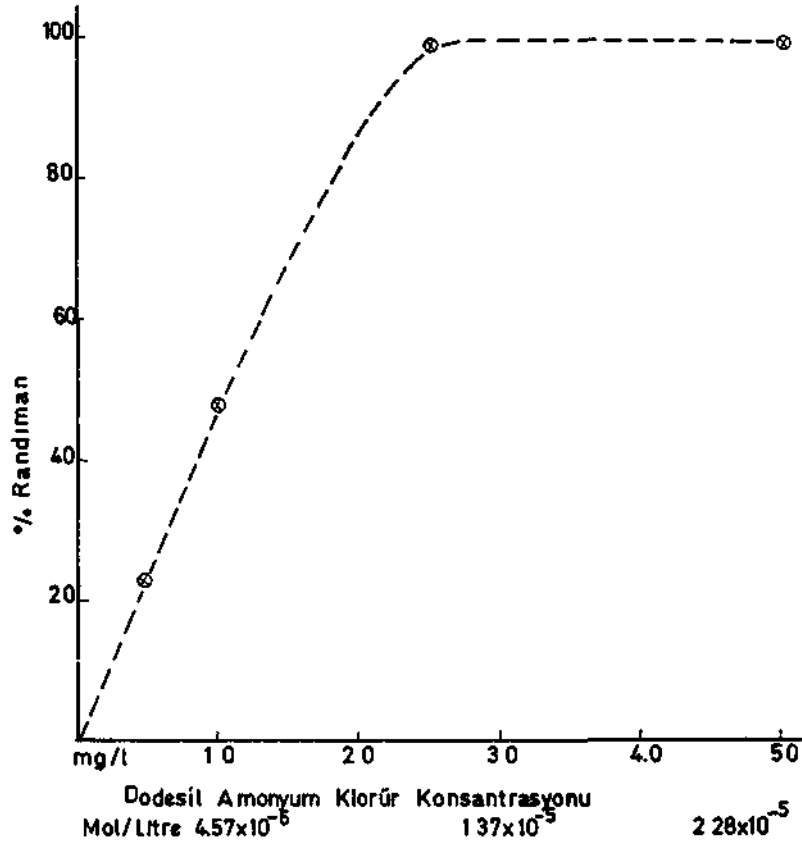
4 X 10⁻⁵ M sodyum dodesü sülfonatla pH'a bağlı olarak kromit ve olivinin flotasyonu 4 no.lu şekilde verilmiştir. pH'm 2 üe 3 değerleri arasındaki her iki mineral yüzeyi negatif elektrik yüküne sahip olduklarından flotasyon randımanı en yüksek seviyededir.



Kromit, 1.37×10^{-5} M dodesil amonyum klorürle tamamen flote etmektedir (Şekil 5). 1.37×10^{-5} M dodesil amonyum klorürü kullanmak suretiyle pH 6.5 ve pH 10.00 değerleri arasında kromitin olivinden ayrışmasının kabil olabileceği 6 no.lu şekilden anlaşılmaktadır.

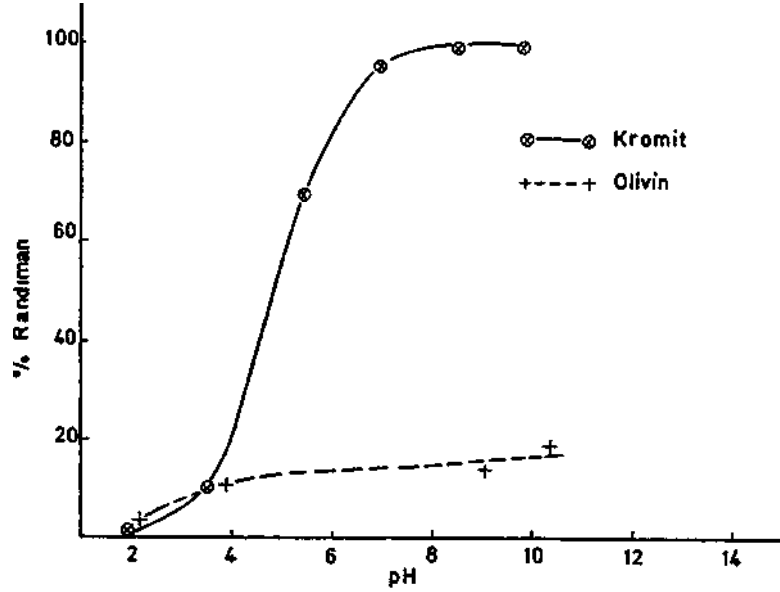
Saf kromit veya olivin yerine kromit-olivine karışımı "Halimond" selülünde kullanılarak kromitin olivinden ayrışması denenmiştir. Bu karışım 0.9 gr. saf kromit ve 0.5 gr. olivinden ibaret olup %33.6 Cr₂O₃ içermektedir.

Sodyum dodesil sülfonatla kromit-olivine arasında bir ayrışma sağlanmamıştır. Sodyum sitrat veya sodyum "EDTA" ilâ-



Şekil 5- Kromitin Dodesil Amonyum Klorürle Flotasyonu.

vesi olivini bastırmada etkili olamamış, ancak sodyum tartrat çözeltiye eklenildiğinde olivin flote etmiş diğer taraftan kromit bastırılmıştır.



Şekil 6-Kromit ve Olivinin 137×10^{-5} M Dodesil Amonyum Klorurle Flotasyonu

7.5×10^{-5} M sodyum sülfonat ve 4.3×10^{-5} M sodyum tartaratla kromit olivin karışımının "Hallimond" selülünde yapılan flotasyon deney sonuçları 7 no.lu şekilde görülmektedir. En iyi sonuç pH 5 ile 7 arasında alınmış olup randıman %80'den fazla ve kromit konsantrasyonunun tenörü %42 Cr_2O_3 'den yüksektir.

Diğer taraftan 1.37×10^{-5} M dodesil amonyum klorurle kromit-olivin karışımının flotasyon sonuçları 1 no.lu Tabloda gösterilmiştir.

Dodesil amonyum klorurle de "Hallimond" selülünde kromitin olivinden ayrışması kabildir.

2-3. Flotasyon

"Hallimond" selülünde elde olunan sonuçların, tenörü %30 Cr_2O_3 ve gang mineralinin büyük bir kısmı olivin olan Batı Kef

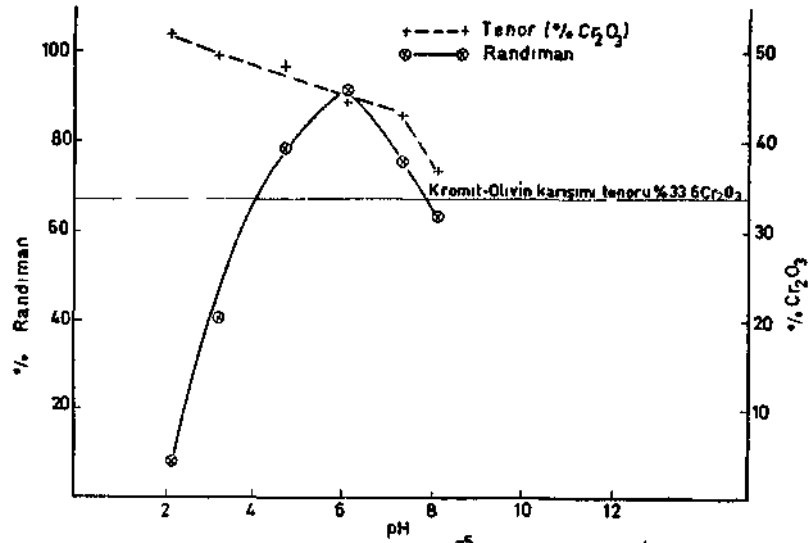
Tablo 1 — Kromit-Olivin Karışımının 3 mg/litre ($1.3 \times 10^{-5} M$) Dodesil Amonyum Klorürle Flotasyonu

pHf	Kromit Konsantresi	
	% Cr ² O ₃	% Bandıma»
8.6	42.2	70.5
9.4	44.4	70.3
10.4	42.3	83.3

krom cevheri ile 2 litrelik "Galligher-Agitair" flotasyon selülünde tekrarına girişilmiştir.

Krom cevheri önce 7 1/2 inç X 12 inç çubuklu değirmende 65 meşin altına öğütülerek şlamı alınmış ve 240 gr/ton konsantresyonda dodesil amonyum klorür kollektör olarak kullanılarak pH 9.1'de 5 dakika kondisyonlamadan sonra 4 dakika süre ile köpük alınmıştır. Bu deneyin sonucu 2 no.lu Tablo'da gösterilmiştir.

Kromit konsantre tenörü en düşük değer olan %45 Cr₂O₃ ün altındadır. İri kromit taneleri artıkta kalmıştır.



Şekil 7- Kromit-Olivin karışımının $7.5 \times 10^{-5} M$ Sodyum Dodesil Sulfonat ve $4.3 \times 10^{-5} M$ Sodyum Tartratla Flotasyonu

Tablo % — Krom Cevherinin Dodesil Amonyum Klorürle Flotasyonu

Numune	% Ağırlık	% Cr_2O_3	% Randıman
Konsantre	46.0	35.4	54.3
Artık	30.4	32.2	32.7
Şlam	23.6	16.6	13.0
Beslenen Cevher	100.0	30.0	100.0

Çok fazla miktarda köpük meydana geldiğinden amin flotasyonunda köpük kontrolü çok önemlidir. Dodesil amonyum klorürle yapılan deneylerde heptanol ile köpüğün kontrol altına alınması yoluna gidilmiştir. Bu şekilde yapılan deneylerden birinde dodesil amonyum klorür 240 gr/ton ve heptanol 80 gr/ton konsantrasyonda 100 meşin altına öğütülmüş cevherle pH 8.1 de kondisyonlama süresi 1 dakika uygulanmış ve köpük 5 dakika sürede alınmıştır. Bu deneye ait sonuç 3 no.lu Tablo'da verilmiştir.

Tablo 3 — Krom Cevherinin Dodesil Amonyum Klorür - Heptanol'la Flotasyonu

Numune	% Ağırlık	* < * / > ,	% Randıman
Konsantre	56.8	35.9	68.0
Artık	12.4	18.8	11.1
Şlam	30.8	20.3	20.9
Beslenen Cevher	100.0	30.0	100.0

Konsantrenin tenörü bir iki temizleme işlemi ile yükseltilememiştir.

Sodyum dodesil sülfonat (250 gr/ton) ve sodyum tartratla (300 gr/ton) 65 meşe öğütülmüş cevherde kromitin bastırılması ve olivinin flotasyonu yoluna gidilmiştir. Bu deneye ait sonuç 4 no.lu Tablo'da gösterilmiş olup pH başlangıçta pH_i 5.2 değerinden 5 dakika sonunda pH_f 6.5'a yükselmiştir.

Tablo 4 — Krom Cevherinin Sodyum Dodesil Sülfonat ve Sodyum Tartratla Flotasyonu

Numune	% Ağırlık	% Cr ₂ O ₃	% Randıman
Konsantre	19.7	21.9	14.8
Artık	59.2	36.5	76.5
Şlam	21.1	15.5	11.0
Beslenen Cevher	100.0	29.1	100.0

"Hallimond" selülünde elde olunan sonuçlar "Agitair" flotasyon selülünde Batı Kef krom cevheriyle tekrarlanamamıştır. Flotasyon selülünde Batı Kef krom cevherinden iyi bir randımanla %45 Cr₂O₃ veya daha yüksek tenörde bir krom konsantrasi elde edilmesi için flotasyon parametrelerinin bir çok deneyle tahkiki gerekmektedir.

3. Sonuç

- i. "Hallimond" selülünde kromitin olivinden ayrışması, kromiti 1.37×10^{-5} M dodesü amonyum klorürle flote etmek veya kromiti 4.3×10^{-5} M sodyum tartratla bastırmak ve olivini 7.5×10^{-5} M sodyum dodesü sülfonata flote etmekle de kabildir.
- ü. "Zetameter" de yapılan ölçmelerde kromitin zeta potansiyelinin (0) sıfır olduğu pH 5.3 olivinin ki ise pH 4.1 değerleri bulunmuştur. 4.3×10^{-5} M sodyum tartrat kromitin elektrik yükünün (0) sıfır olduğu pH 5.3 değerini pH 3.7'ye düşürmüştür. Diğer taraftan sodyum tartrat olivinin zeta potansiyeline bir etki göstermemiştir.
- ii. Batı Kef krom cevherinin flotasyonunda dodesil amonyum klorür - Heptanol ve sodyum dodesü sülfonat - sodyum tartrat sistemlerinden ümit verici sonuçlar alınmıştır. Ancak başarılı bir flotasyon ayrışması için krom konsantrasyonunun tenor ve randımanının geliştirilmesi gerekmektedir.

Referanslar

- (1) Sommerlatte, H., "Zur Flotation von Chromerzan Z. Erzbergb. Metallhütten W., 15, 602 - 4, 1962.
- (2) Sher, P., M. Miloshevich ve P. Bulatovich "Anionic Flotation of Chromite in an Alkaline Media without Preliminary Desliming", Vm th International Mineral Processing Congress, Leningrad, 1968.
- (3) Göksaltık, S. "Kefdağı Krom Cevheri Selektif Flotasyonu", Doktora Tezi, Clausthal, Almanya, 1956.
- (4) Doğan, Z. M., ve R. B. Bhappu, Yayınlanmamış Rapor, 1970.
- (5) Sobieraj S., ve J. Laskowski, "Flotation of Chromite", Tarns. Inst. Min. Metall. (Sect. C: Mineral Process. Extr. Metall.), Vol. 83, pp. C. 207 - C 213, 1973.
- (6) Deju, R. A., ve R. B. Bhappu, "Surface Properties of Silicate Minerals", New Mexico State Bureau of Mines and Mineral Resources, Circular 82, p., 1965.
- (7) Deju, R. A., ve R. B. Bhappu, "A Correlation Between Surface Phenomena and Flotation in Silicates", New Mexico State Bureau of Mines and Mineral Resources, Circular 90, 22 p., 1967.

