
HEMATİTİN SEÇİMLİ SALKIMLAŞTIRILMASINDA KİL MİNERALLERİNİN ETKİSİ VE TERS ETKİLERİN GİDERİLMESİ

AU thsan AROL (*)
Iwas IWASAKI (**)

ÖZET

Son yıllarda demir cevherleri için geliştirilen seçimli salkımlaştırma (selective flocculation) prosesi ile bazı cevherlerin iyi bir şekilde zenginleştirildiği diğer bazı cevherlerde ise aynı başarının elde edilemediği gözlenmiştir. Seçimli salkımlaştırmanın başarılı olması kullanılan suyun kimyasal ve zenginleştirilen cevherin mineralojik yapısına bağlıdır. Bu çalışmada bazı kilce zengin cevherlerde bulunan montmorillonit kil mineralinin yapay hematit-kuvars karışımından hematitin nişasta ile seçimli salkımlaştırılması üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Montmorillonitin hangi koşullarda süreci ters yönde etkilediği ve bu ters etkilerin giderilme yolları saptanmıştır.

ABSTRACT

While some iron ores respond readily to selective flocculation, serious difficulties are encountered with others. Two factors, namely the process water chemistry and the mineralogical composition of the ore, have determining effects on the process. In this study, the effect of montmorillonite; a constituent mineral in some iron ores, on the selective flocculation of an artificial mixture of hematite and quartz was investigated. The conditions under which montmorillonite adversely affected the process and the means to counter the adverse effects were determined.

* Y. Doç. Dr., Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Maden Müh. Böl. ANKARA

** Prof. Dr., University of Minnesota, Mineral Resources Research Center, Minneapolis, Minnesota, ABD.

1. GİRİŞ

Oksitlenmiş demir cevherlerinin flotasyonla başarılı bir şekilde zenginleştirilmesi için flotasyon pülpünün şlamdan arındırılması gerekmektedir iyice şlamdan arındırılmış cevherlerin flotasyon tekniği günümüzde oldukça iyi bilinmektedir. Ancak, çok ince boyutta dissémine cevherler, serbestleşme boyutuna öğütüldüğünde, tamamen dağılmış pülpten şlamın atılması arzu edilmeyen demir kayıplarına neden olur. İnce boyutlu demir oksitlerin nişasta ile seçimli salkımlaştırılması ve atılacak silisli şlamdan ayrılması bu kayıpları giderici etkili bir yoldur. Daha sonra salkımlaştırılarak çöktürülen demir oksitler içindeki silika ters flotasyonla uzaklaştırılabilir. Seçimli salkımlaştırma-flotasyon adıyla geliştirilen bu yöntem (1) 1974 yılından beri ABD'de ticari olarak uygulanmaktadır (2).

Seçimli salkımlaştırmanın başarılı bir şekilde uygulanması için; salkımlanması istenmeyen mineral(ler)in pülpte dağılmış, mineraller arasında karşılıklı yüzey kaplamalarının (heteracoagulation) olmaması, salkımlatıcı polimerin yalnızca çöktürülmesi istenen mineral yüzeyine ve taneler arasında "köprü" oluşturacak şekilde aynı anda birden fazla taneye adsorbe olması ve böylece oluşacak salkımların yeterli hızla çökmeleri gerekir. Bu koşulları elde etmek, kullanılan suyun kimyasına ve cevherin mineralojik yapısına bağlıdır.

Demir cevherlerinin seçimli salkımlaştırılmasında kullanılan proses suyunun kimyasının etkileri yoğun bir şekilde araştırılmıştır. Ortam pH'sının 10-11 civarında olması gerektiği bilinmektedir (1, 3). Suda çözülmüş bulunan kalsiyum ve magnezyumun belli bir konsantrasyonunun üzerinde pülpün toplu çökmesine yol açtığı ortaya çıkarılmıştır (3). Kalsiyum ve magnezyum iyonlarının bu ters etkileri EDTA, NTA ve STPP gibi kompleks yapıcılarla giderilebileceği saptanmış (4, 5), sıkça dağıtıcı olarak kullanılan sodyum silikatın ancak kalsiyum ve magnezyum iyonları belli bir konsantrasyon seviyesinin (yaklaşık 10 ppm) altında olduğu zaman etkili olduğu bulunmuştur (6). Kalsiyumun mineral yüzeyinde kalsiyum karbonat olarak çöktürülmesi ve daha sonra bu yüzey çökeltilerinin ultrasonik muamele ile yüzeyden uzaklaştırılması pülpte bulunan yüksek kalsiyum konsantrasyonunun ters etkilerinin giderilmesinin etkin bir yolu olduğu saptanmıştır (7).

Cevherin mineralojik yapısı seçimli salkımlaştırmayı çeşitli yollardan etkileyebilir. Örneğin, cevherin içerdiği bazı minerallerin proses suyuna kalsiyum, magnezyum ve diğer iyonları bırakabilir. Jipsin suya 500 ppm civarında kalsiyum iyonu bıraktığı bilinmektedir Cevher içinde bulunan bazı mineraller karşılıklı olarak birbirlerinin yüzeyini kaplıyarak ya çöktürülmesi istenen mineralin şlamla atılmasına ya da atılması gereken mineralin çöktürülmesine sebep olurlar.

Demir cevherindeki kil minerallerinin varlığı ve bu minerallerin seçimli salkımlaştırma ve flotasyon üzerindeki ters etkileri bilinmektedir (8, 9). Ancak oynadıkları rol bugüne dek iyice anlaşılmamıştır. Bu çalışmada montmorillonit kil mineralinin bir hematit-kuvars karışımının seçimli salkımlaştırılması üzerindeki etkiler, etkilerin mekanizması ve gözlenen ters etkilerin giderilmesi yolları araştırılmıştır.

2. DENEY MALZEME VE YÖNTEMLERİ

Deneylerde manyetik ve elektrostatik yöntemlerle temizlenmiş, hidroklorik asit ile yıkanmış, -30 mikronun altına öğütülmüş Lac Jennine hematiti; elle ayıklandıktan sonra hidroklorik asit ile yıkanmış -30 mikrona öğütülmüş kuvars; ve içeriğindeki 2 mikrondan daha iri taneleri atılmış AQUAGEL bentoniti (montmorillonit olarak) kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan bütün kimyasal maddeler analitik saflıktadır. Salkımlaştırıcı olarak mısır nişastası kullanılmıştır.

Seçimli salkımlaştırma deneyleri 1000 ml'lik silindirler içinde 50 g katı ile yapılmıştır. Silindir bileşimi 25 g hematit ve geriye kalan kuvars montmori-tilimidir. Katılar silindire yerleştirildikten sonra 1000 ml çizgisine yakın bir yere kadar suyla doldurulmuş, pH ayarları ve kimyasal reaktiflerin eklenmesinden sonra pülp 30 dakika karıştırılmıştır. Daha sonra, dağıtıcılar ve peşine üç eşit bölüm halinde nişasta silindire konmuştur. Nişastanın ilk iki bölümünün eklenmesinden sonra silindir elle üç kez ters çevirilerek karıştırılmış, son bölüm eklendikten sonra bu işlem beş kez yapılmıştır. Böylece 1000 ml'ye tamamlanan pülp 2,5 dakika çökmeye terk edilmiş, bu süre sonunda pülpün 700 ml'si bir behere aktarılmıştır. Silindir aynı bileşimdeki tamamlama suyu ile yeniden 1000 ml işaretine kadar doldurulmuş ve tekrar çökmeye bırakılmıştır. Bu işlem yedi kez tekrarlandıktan sonra 7 çökmeyen ve 1 çöken ürün elde edilmiş ve bu ürünler kurutulduktan sonra Fe içerikleri saptanmıştır.

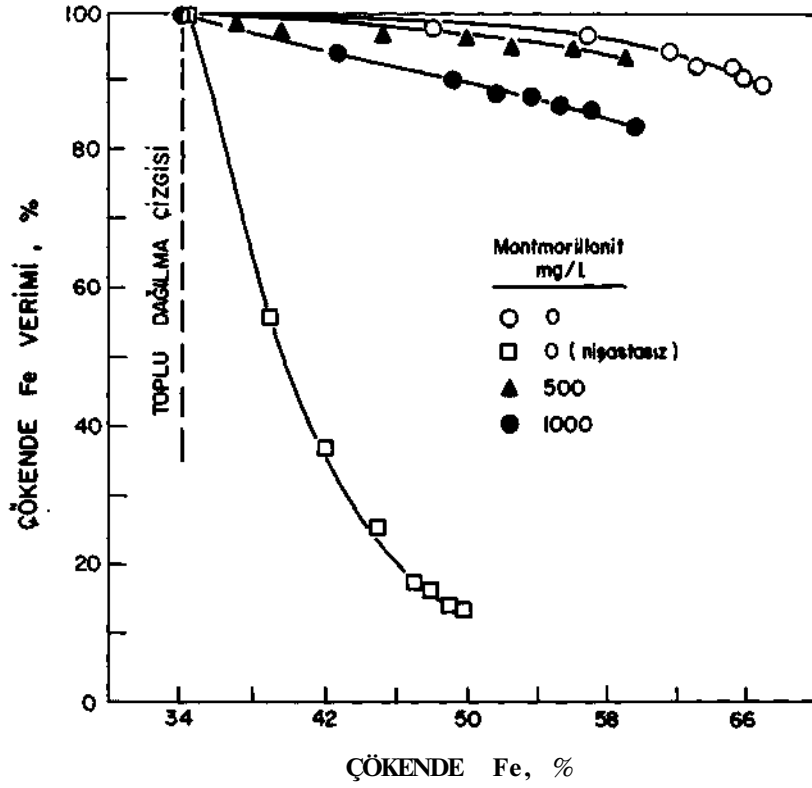
Hematit üzerinde yapılan salkımlaştırma deneyleri 100 ml'lik silindir içinde 5 g katı kullanılarak yapılmıştır. pH ayarlaması, diğer kimyasal reaktiflerin ve nişastanın eklenmesi seçimli salkımlaştırmada olduğu gibi yapılmıştır. Daha sonra, oluşan salkımların çökme hızları belirlenmiş ve pülpün 70 ml'lik kısmı bir behere aktararak kurutulmuş ve çökmeyen katı miktarı bulunmuştur.

Zeta Potensiyeli ölçümleri için PenKem Model 501 Laser Zee Meter aygıtı kullanılmıştır. Nişasta miktarı fenol-sülfirik asit yöntemi ile belirlenmiştir (10).

3. DENEY SONUÇLARI

3.1. Seçimli Salkımlaştırma Deneyleri

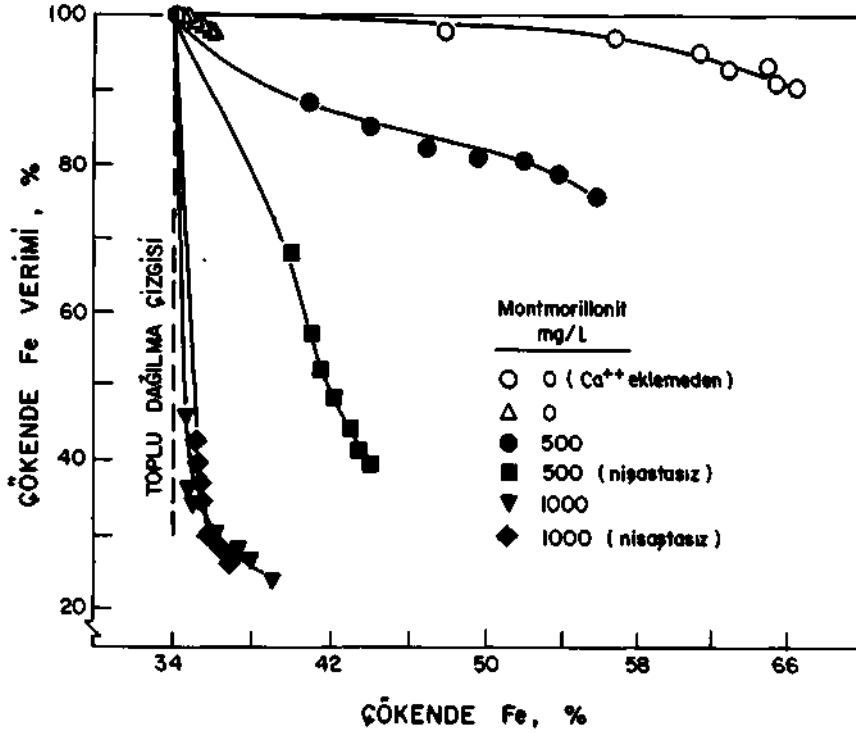
Montmorillonit içeren hematit-kuvars yapay karışımının seçimli salkımlaştırma deneyleri pH 11'de, 0,500 ve 1000 mg/l montmorillonit konsantrasyonlarında kalsiyum eklemeyen ve kalsiyum çözelti denge konsantrasyonu 10 mg/l olduğu durumlarda montmorillonitin hematitin seçimli salkımlaştırması üzerinde olan etkilerini belirlemek için yapılmıştır. Kalsiyum eklemeyen yapılan seçimli salkımlaştırma deney sonuçları verim-tenor eğrisi olarak Şekil 1'de verilmiştir. Bu tip seçimli salkımlaştırma eğrilerinde sol-üst köşeden sağ-üst köşeye giden bir eğri iyi bir seçimli salkımlaştırmayı, sol-üst köşeden sol-alt köşeye giden bir eğri "toplu dağılma"yı, sol-üst köşede yığılan noktalar ise "toplu çokme"yi gösterir. Bunların arasındaki noktalar, karışımın, seçimli salkımlaştırmada ara bir özelliğe sahip olduğunu belirler. Şekil 1'de görüldüğü gibi, nişasta eklenmeden el-



Şekil 1 — Montmorillonit içeren hematit-kuvars karışımının seçimli salkımlaştırılması (kalsiyum eklemeyen 30 mg/l nişasta pH = 11)

de edilen seçimli salkımlaştırma eğrisi "toplu dağılma çizgisi"ne yakın bir konum işgal etmiştir. Eğrinin, çökende Fe zenginleşmesini oluşunu göstermesi hematitin yoğunluk farkından kaynaklanmıştır. Nişasta eklendiği zaman, hem montmorillonitsiz karışım hem de montmorillonit içeren karışımların seçimli salkımlaştırmaları, sol-üst köşeden sağ-üst köşeye doğru gelen çizgilerle belirtildiği gibi, oldukça iyi olmuştur. Yani, ortamda kalsiyum iyonu yok iken denenen montmorillonit konsantrasyonlarında, montmorillonitin hematitin seçimli salkımlaştırılması üzerinde etkisi çok az olmuştur.

Pülpde kalsiyum çözelti denge konsantrasyonu 10 mg/l olduğu zaman elde edilen sonuçlar Şekil 2'de verilmiştir. Burada elde edilen sonuçların kalsiyum eklemekten elde edilen sonuçlardan farklı olduğu gözlenmektedir. Pülpün kalsiyum çözelti konsantrasyonu 10 mg/l olduğu zaman, karışımda hiç montmorillonit yok iken "toplu çökme" olmuş, ancak karışımda montmorillonit olunca "toplu dağılma" ol-

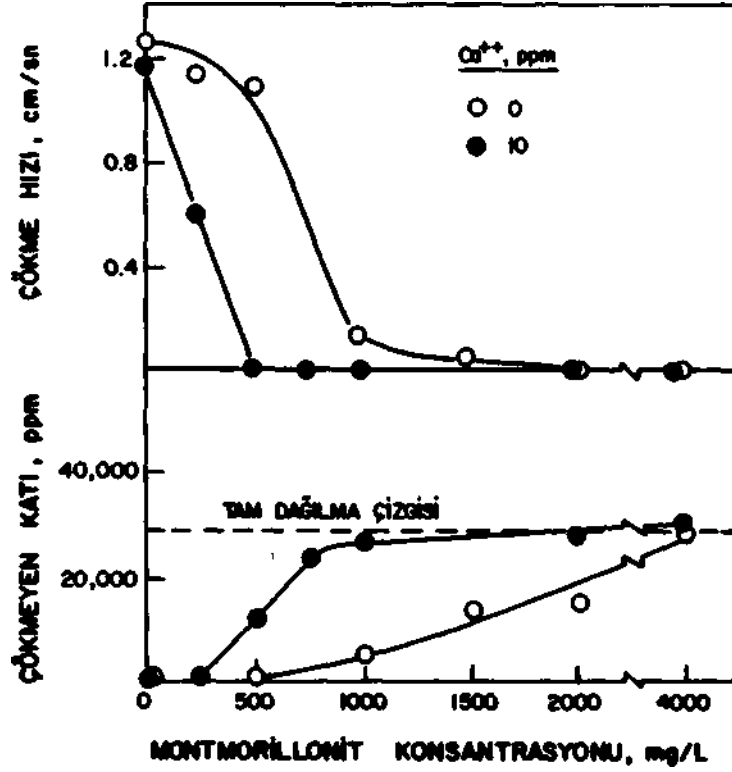


Şekil 2 — Montmorillonit içeren hematit-kuars karışımının seçimli salkımlaştırılması 10 mg/l kalsiyum iyonu, 30 mg/l nişasta, pH = 11)

muştur. 500 mg/l montmorillonit konsantrasyonunda toplu dağılma belirtileri başlamış, 1000 mg/l montmorillonit konsantrasyonunda hematitin seçimli salkımlaştırma ile çöktürülmesi mümkün olmamış, pülpde "toplu dağılma" gözlenmiştir.

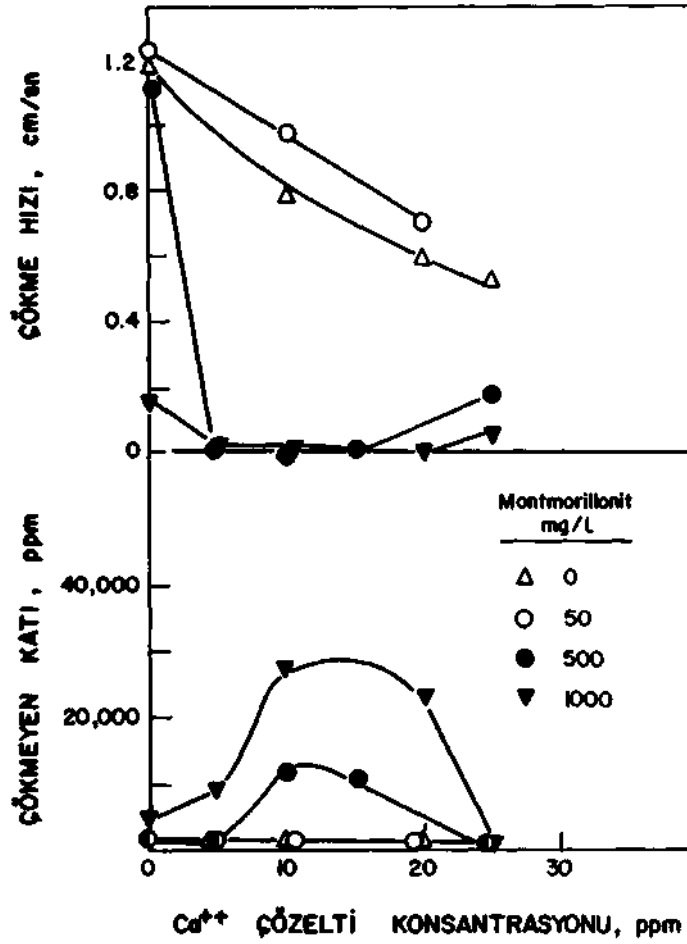
3.2. Salkımlaştırma Deneyleri

Seçimli salkımlaştırma deneylerinden, montmorillonitin hematit-kuvars yapay karışımının toplu dağılmasına yol açtığı anlaşılmıştır, çözeltide montmorillonit ve kalsiyum varken nişastanın hematit için çöktürücü özelliğini kaybettiğini açığa çıkarmıştır. Bunun üzerine hematit-montmorillonit etkileşimi üzerinde durulmuş ve bu etkileşimin mekanizmasını belirlemeye yardımcı olacak deneyler yapılmıştır.



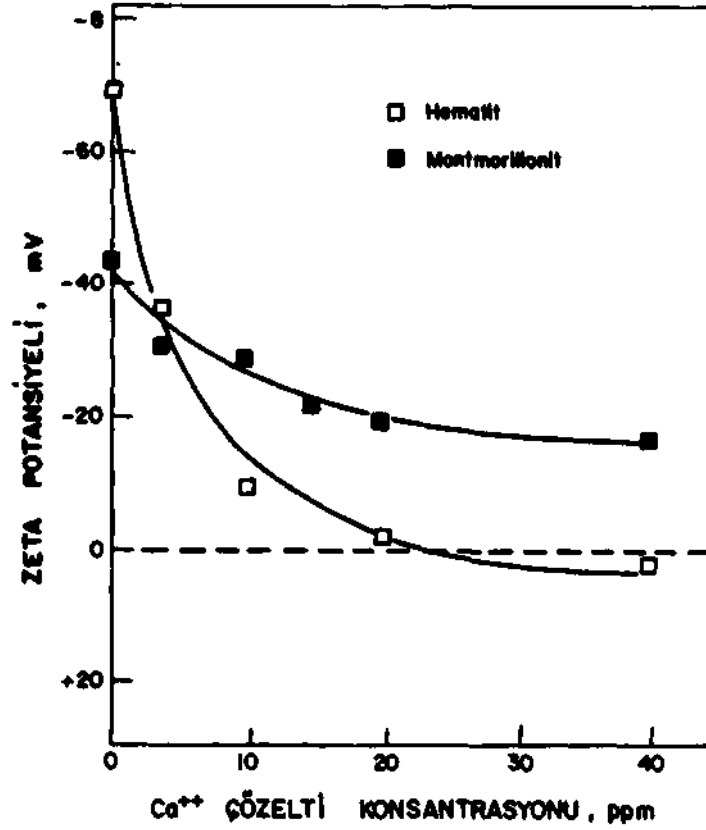
Şekil 3 — Hematitin, montmorillonit konsantrasyonunun fonksiyonu olarak, salkımlaştırma-dağılma özellikleri (kalsiyum eklenmeden ve 10 mg/l kalsiyum iyonu olduğu zaman, 50 mg/l nişasta, pH = 11)

Montmorillonit konsantrasyonunun hematitin nişasta ile salkımlaştırılması üzerindeki etkileri araştırılmış sonuçlar Şekil 3'de verilmiştir. Görüldüğü gibi ortamda 10 mg/l kalsiyum iyonu bulunduğu zaman hematitin salkımlaştırılması artan montmorillonit konsantrasyonuyla zorlaşmakta, 1000 mg/l montmorillonit konsantrasyonunda imkânsız hale gelmektedir. Kalsiyum eklenmeden yapılan deneylerde hematitin salkımlaştırılmasını 4000 mg/l montmorillonit konsantrasyonuna kadar gerçekleştirdiği, bu konsantrasyonda deney sonucu çökmeyen katı miktarının tam dağılma çizgisine ulaştığı ve hematitin artık çöktürülemediği gözlenmiştir.



Şekil 4 — Değişik montmorillonit konsantrasyonlarında, hematitin kalsiyum iyonu konsantrasyonunun fonksiyonu olarak salkımlaşma-dağılma özellikleri, 50 mg/l nişasta, (pH = 11)

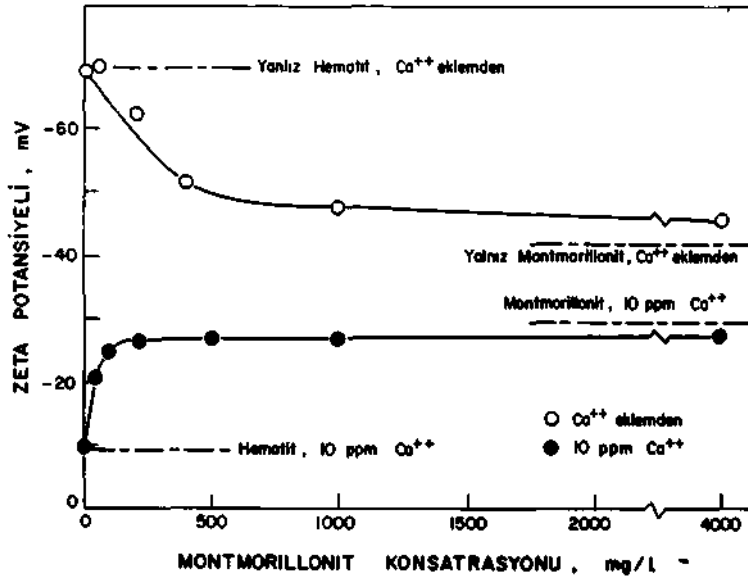
Değişen kalsiyum iyonu konsantrasyonunun montmorillonit içeren hematit pülpünün salkımlaşılması üzerinde olan etkileri de araştırılmış ve sonuçlar Şekil 4'de verilmiştir. Bu deneylerde 0,50, 500 ve 1000 mg/l montmorillonit konsantrasyonları kullanılmıştır. Şekilde de görüldüğü gibi pülpde 500 ve 1000 mg/l montmorillonit bulunduğu zaman kalsiyum iyonu konsantrasyonu arttıkça hematitin nişasta ile salkımlaşılabilirliği kötüleşmiş, 10-15 mg/l kalsiyum iyonu konsantrasyonunda, 1000 mg/l montmorillonit içeren hematit pülpü artık salkımlaşırılmaz hale gelmiştir. Ancak, 25 mg/l kalsiyum iyonu konsantrasyonunda pülp yeniden salkımlaşırılabilmiştir. Bu noktadaki salkımlaşırma, kalsiyum iyonu konsantrasyonunun az olduğu durumdan farklı olarak, çökme hızı yavaş ve çok net bir çamur hattı ile gerçekleşmiştir.



Şekil 5 — Hematit ve montmorillonitin kalsiyum iyonu konsantrasyonunun fonksiyonu olarak zeta potansiyeli (pH = 11)

3.3. Zeta Potansiyeli ölçmleri

Salkımlaştırma deneylerinde gözlenen ters etkilerin, montmorillonitin hematitin yüzeyini kaplamasıyla (heterocoagulation) oluştuğu varsayılmıştır. Bu oluşumun gerçekleşmesi için montmorillonit ve hematitin zeta potansiyellerinin ya zıt işaretli veya aynı fakat küçük değerlerde olmaları gerekir. Bu amaçla, hematit ve montmorillonitin zeta potansiyelleri kalsiyum iyonu konsantrasyonunun fonksiyonu olarak belirlenmiş ve sonuçlar Şekil 5'de verilmiştir. Çözeltide hiç kalsiyum iyonu yok iken -70 mV olan hematitin zeta potansiyeli, kalsiyum iyonu konsantrasyonu arttıkça, mutlak değerce hızla azalmış, 25 mg/l kalsiyum iyonu konsantrasyonundan sonra işaret değiştirerek pozitif hale gelmiştir. Buna karşılık çözeltiliye kalsiyum ilave edilmeden -44 mV olan montmorillonitin zeta potansiyeli kalsiyum iyonu konsantrasyonu arttıkça daha yavaş düşmüş ve deneye tabi tutulan konsantrasyon aralığında işaret değiştirmemiştir.



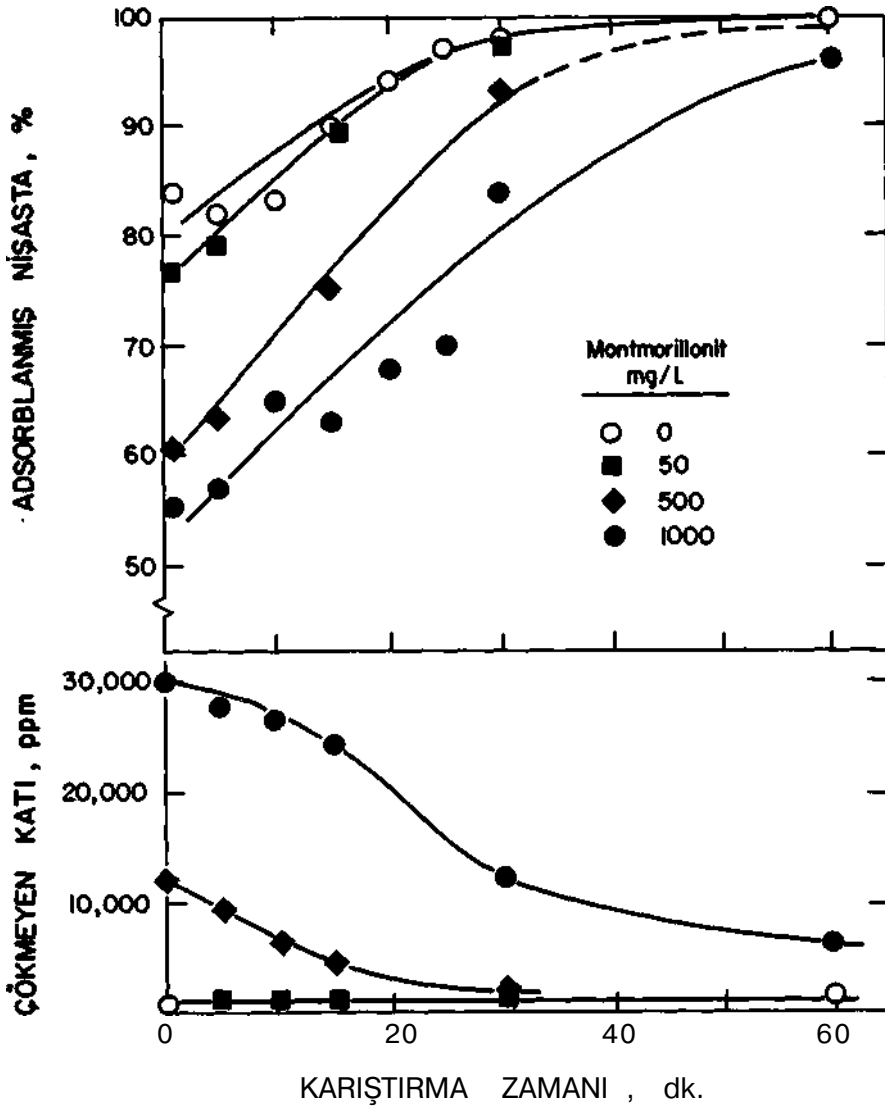
Şekil 6 — Montmorillonit ile işleme konmuş hematitin montmorillonit konsantrasyonunun fonksiyonu olarak zeta potansiyeli (kalsiyum eklemeyen ve 10 mg/l kalsiyum iyon konsantrasyonu, $\text{pH} = 11$)

Şlam yüzey kaplamasında (slime coating), yüzeyi kaplanan mineral kaplanan şlam gibi hareket etmeye başlar. Hematit-montmorillonit etkileşiminde, eğer montmorillonit Hematitin yüzeyini kaplamışsa, hematit, yüzey kaplama oranına göre, montmorillonit gibi hareket edecektir. Bunu belirlemek için, salkımlaştırma deney koşullarında montmorillonit ile muamele edilmiş hematit parçacıklarının zeta potansiyelleri ölçülmüş ve sonuçlar Şekil 6'da verilmiştir. Görüldüğü gibi, 10 mg/l kalsiyum iyonu konsantrasyonunda hematitin zeta potansiyeli hızla değişerek montmorillonitin konsantrasyonunda hematit montmorillonit gibi hareket etmeye başlamıştır. Aynı deney kalsiyum ekmeden yalnız montmorillonit ile yapıldığı zaman, hematitin zeta potansiyeli yine montmorillonitin zeta potansiyeline doğru yaklaştığı gözlenmiş, ancak yaklaşma daha yavaş olmuş ve hematit 4000 mg/l montmorillonit konsantrasyonunda montmorillonit gibi hareket etmeye başlamıştır.

3.4. Nişasta Adsorpsiyon Deneyleri

Hematitin yüzeyini kaplayan montmorillonit parçacıklarının nişastanın adsorblanmasını ve böylece seçimli salkımlaşmanın oluşmasının oluşmasını engelleyeceği düşünülmüş, bu durumu açıklığa kavuşturmak için nişasta adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Bu deneylerde nişasta miktarı 50 mg/l'de sabit tutulmuş ve değişik montmorillonit konsantrasyonları ile muamele edilen hematitin nişasta adsorpsiyonu karıştırma zamanının fonksiyonu olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon deneyleri sonunda pülpün salkımlaşma-dağılıma durumu da "çökmeyen katı" miktarı ile belirlenmiş ve adsorpsiyon deney sonuçları ile birlikte Şekil 7'de verilmiştir. Salkımlaştırma deneylerine esas olan elle karıştırma sekilin en solundaki noktalar ile verilmiştir. Görüldüğü gibi hematitin nişasta adsorpsiyonu montmorillonit konsantrasyonu arttıkça azalmıştır. Elle karıştırdıktan sonra hiç montmorillonit yok iken nişastanın % 85'ine yakını adsorplanmış, 50 mg/l montmorillonit konsantrasyonunda bu oran % 77'ye, 500 mg/l'de % 61'e ve 1000 mg/l'de % 55'e düşmüştür. Karıştırma zamanı arttıkça bütün durumlarda nişasta adsorpsiyon oranları artmış, 60 dakikalık bir karıştırmadan sonra 50 mg/l'lik nişastanın hemen hepsi adsorplanmıştır. Karıştırma ile artan adsorpsiyon, hematitin salkımlaştırılmasını da etkilemiş, 1000 mg/l montmorillonit konsantrasyonunda elle karıştırdıktan sonra, 30000 ppm olan çökmeyen katı miktar 60 dakika karıştırdıktan sonra 10000 ppm'in altına inmiştir. 500 mg/l montmorillonit konsantrasyonu içinde benzer bir durum gözlenmiştir. Bu da göstermektedir ki nişastanın hematit yüzeyine adsorplanmasına engel olan montmorillonit parçacıkları karıştırma sırasında oluşan hidrodinamik güçlerin etkisi altında yüzeyden kopmak-

ta ve yerine tercihli olarak nişasta adsorplanmaktadır. Bu, deney sonuçlarının ortaya çıkardığı gibi, hem nişasta adsorpsiyonunu arttırmakta hem de hematitin salkımlaşabilirliğini arttırmaktadır.

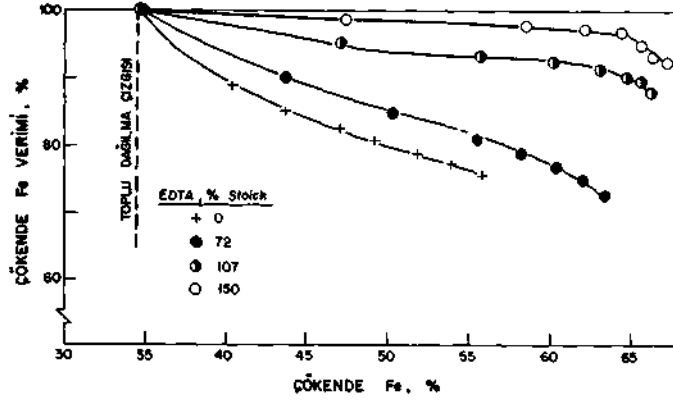


Sekil 7 — Değişik montmorillonit konsantrasyonları ve 10 mg/l kalsiyum iyonu içeren pülpte, karıştırma zamanının fonksiyonu olarak, hematitin nişasta adsorpsiyonu ve salkımlaşırılması, (50 mg/l nişasta pH = 11)

3.5. Montmorillonitin Ters Etkilerinin Giderilmesi

Pülpde kalsiyum iyonu konsantrasyonu belli bir değerin üzerinde olduğu zaman, montmorillonitin hematitin nişasta ile salkımlaşdırılması üzerinde olan ters etkisini gidermek, montmorillonitin tanelerini hematit yüzeyinden uzaklaştırmakla mümkündür. Bu, (1) kalsiyum iyonlarını kompleks hale getirip hematit ve montmorillonitin zeta potansiyellerini yükselterek (kimyasal yöntem), ve (2) güçlü bir karıştırma (mekanik yöntem) ile olabilir. Bu çalışmada, birinci yöntemi denemek için EDTA (etilen diamin tetra asetik asit) ve STPP (sodyum tripolifosfat) kullanılmış, ikinci yöntem için pülp ultrasonik muameleye tabi tutulmuştur. EDTA ve STPP ile yapılan deneylerde 500 mg/l, ultrasonik muamelede 1000 mg/l montmorillonit konsantrasyonu kullanılmıştır. EDTA ve STPP miktarları eklenen kalsiyumu kompleks hale getirebilecek miktarın yüzdesi, % stokiyometrik, olarak verilmiştir.

EDTA ile yapılan seçimli salkımlaşdırma deneylerinin verildiği Şekil 8'de görüldüğü gibi, çözeltiyeye katılan EDTA miktarı arttıkça se-

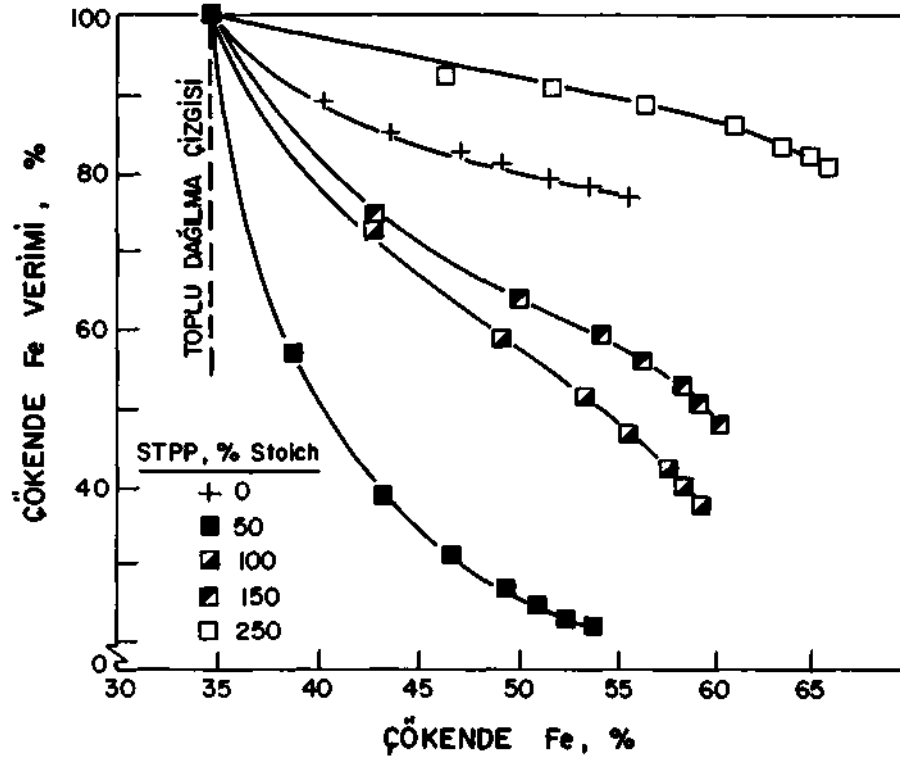


Şekil 8 — 500 mg/l montmorillonit ve 10 mg/l kalsiyum iyonu içeren hematit-kuvars karışımının EDTA konsantrasyonunun fonksiyonu olarak seçimli salkımlaşdırılması (30 mg/l nişasta pH = 11)

çimli salkımlaştırma eğrisi sağ-üst köşeye doğru kaymış, yani belirgin bir iyileşme gözlenmiştir. Yüzde 150 stokiyometrik miktarda EDTA eklendiği zaman seçimli salkımlaştırma, pülpde hiç montmorillonit ve kalsiyum iyonu olmadığı durumdaki gibi, etkili bir şekilde yapılabilmiştir.

STPP ile elde edilen sonuçlar, Şekil 9, EDTA'den farklı olmuş, % 50, 100 ve 150 stokiyometrik miktarlarda seçimli salkımlaştırma daha kötü sonuçlar vermiş, ancak STPP % 250 stokiyometrik oranda katıldığı zaman iyi bir seçimli salkımlaştırma yapılabilmiştir.

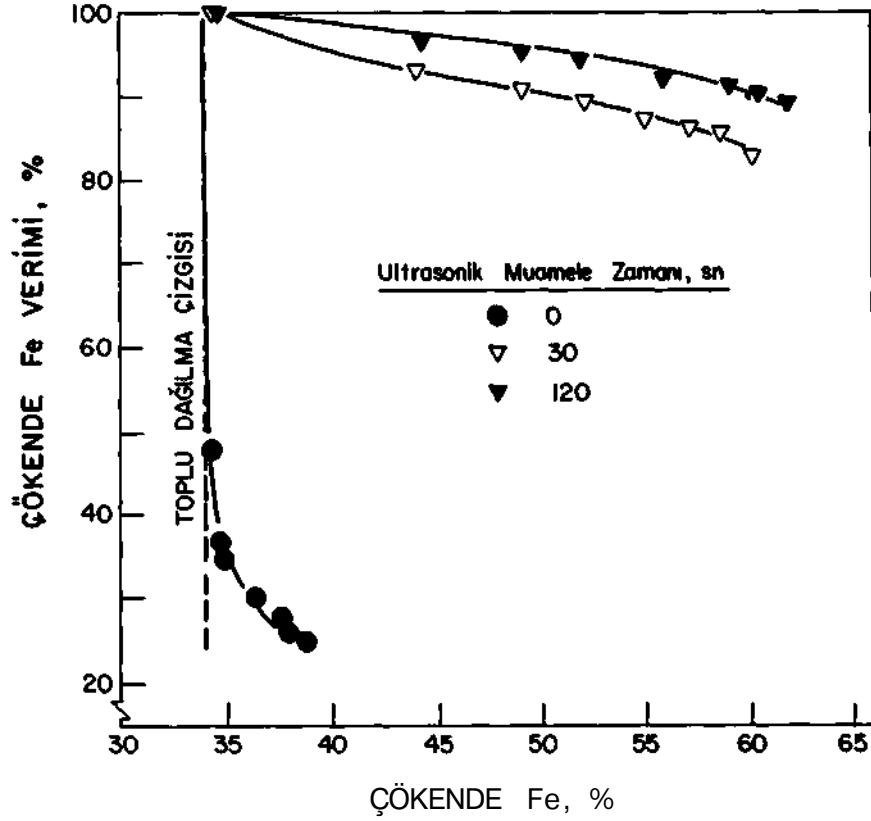
Hem EDTA hem de STPP laboratuvarında kalsiyum iyonlarını kompleks hale getirmek için kullanılabilirler de, bunların endüstriyel kullanımı ekonomik ve ekolojik açılarından önerilemez. Bunun için çevre kirlenmesine yol açmayacak ve montmorillonitin çözeltide kal-



Şekil 9 — 500 mg/l montmorillonit ve 10 mg/l kalsiyum İyonu içeren hematit-kuvars karışımının STPP konsantrasyonunun fonksiyonu olarak seçimli salkımlaştırılması (30 mg/l nişasta, pH = 11)

siyum iyonu bulunduğu zaman sebep olduğu ters etkileri giderecek başka yöntemler aranmıştır. Nişasta adsorpsiyon deneyleri sırasında nişastanın karıştırma ile hematit yüzeyindeki montmorillonit parçacıklarının yerine geçmesi mekanik bir yöntemin geliştirilebileceğini göstermiştir. Mineral endüstrisinde değişik kullanım alanları bulan ultrasonik bir çalışmada da ortamda montmorillonit ve kalsiyum iyonu varken nişasta adsorpsiyonunu kolaylaştırıcı bir araç olarak kullanılmıştır.

Montmorillonit ve kalsiyum iyonları içeren hematit-kuvars yapay karışımı nişasta eklenmesinden sonra ultrasonik muameleye tabi tutularak seçimli salkımlaştırma deneyleri yapılmış ve sonuçlar Şekil 10'da verilmiştir. Görüldüğü gibi 30 saniyelik bir ultrasonik muamele seçimli salkımlaştırmayı hemen hemen pülpte hiç kalsiyum iyo-



Şekil 10 — 1000 mg/l montmorillonit ve mg/l kalsiyum iyonu içeren hematit-kuvars karışımının ultrasonik muamele zamanının fonksiyonu olarak seçimli salkımlaştırılması (sonikasyondan önce eklenmiş 30 mg/l nişasta, pil = 11)

nu ve montmorillonit olmadığı zamanki duruma getirmiştir. Pülpün daha uzun süreli ultrasonik muameleye tabi tutulmasının seçimli salkımlaştırma üzerinde olan etkisi şekilde de açıkça görüldüğü gibi marjinal olmuştur. Burada vurgulamak gerekir ki, ultrasonik muamele yalnızca pülpe nişasta kattıktan sonra yapıldığı zaman etkili olmuştur.

4. TARTIŞMA

Demir oksitlerle beraber çökmesi veya silikat minerallerinin yerinde değişime uğraması sonucu, kil minerallerine sıkça rastlanır. Kaolinit, montmorillonit, klorit ve diğer alumina silikatların demir cevherleri içerisindeki varlıkları belirlenmiştir (11-14). Montmorillonitin varlığı silikanın katyonik flotasyonunda yüksek reaktif tüketimine neden olduğu (8) ve montmorillonit, kaolenit ve illi tin hematit ile karşıt yükler taşıdığı zaman hematitin seçimli salkımlaştırmasını etkilediği saptanmıştır (9). Bu çalışmada ise pH 11'de pülpde kalsiyum iyonu olduğu zaman montmorillonitin hematit-kuvars yapay karışımının "toplu dağılma" sma neden olduğu ortaya çıkarılmıştır.

Montmorillonit, mikron altı boyutunda, plaka şeklinde bir alumina katmanının iki silika katman arasında "sandviç" olduğu, yüzey ve uçlarında farklı yükler taşıyan bir kil mineralidir. Yüzey, kristal yapısındaki yüksek değerlikli atomların yerine düşük değerlikli atomların geçmesi sonucu ortam pH'sından bağımsız, sürekli negatif yük taşıyan, parçalanmış bağların açığa çıktığı uçlarda yük pH'a bağımlı olarak değişir (15).

Çalışmanın başında montmorillonitin ters etkisinin: (1) viskoziteye, (2) montmorillonitin çözünme ürünlerinin hematit yüzeyi ile olan etkileşimine ve (3) montmorillonit parçacıklarının hematitin yüzeyini kaplamasına bağlı olduğu varsayımları üzerinde durulmuş ve ilk ikisinin etkisinin çok az olduğu anlaşılmıştır (16).

Seçimli salkımlaştırma şartlarında, pH 11 ve 10 mg/1 Ca⁺⁺ montmorillonitin hematit yüzeyini kaplaması iki aynı yüklü parçacığın heterokoagülasyonu sınıfına girer. Zira, kalsiyum iyonunun bu konsantrasyonunda hematitin zeta potansiyeli -9 mV, montmorillonitinki ise -28 mV'dur. İki aynı yüklü parçacığın heterokoagülasyonu diğer sistemler içinde saptanmıştır (6, 17, 18). Bu durumlarda heterokoagülasyonun olabilmesi için zeta potansiyelin genellikle +30 mV'dan daha düşük olması gerekir. Aksi takdirde, electrostatik itici güçlerin Van der Waals çekici güçlerden daha büyük olduğu ve heterokoagülasyona meydan vermediği bilinmektedir (19, 20). Pülpe kalsiyum iyonu katmadan da hematit ve montmorillonit etkileşime girmiş, ancak bu etkileşim daha zayıf olmuştur. Bu şartlar altında he-

matit ve montmorillonitin zeta potansiyelleri -30 mV'un hayli üzerinde olduğu için Van der Waals güçlerine bağlı bir heterokoagulyondan bahsetmek güçtür. Ancak, montmorillonitten çözünen ve pülp-te bulunan bir miktar kalsiyum iyonunun montmorillonit ve hematit parçacıkları arasında bir köprü görevi görerek zayıf bir bağ oluşturabileceği mümkündür. Böyle bir mekanizma iri ve ince silika parçacıkları için bir başka araştırmacı tarafından önerilmiştir (21).

Heterokoagulyasyonunda yüzeyi kaplı parçacıkların nasıl hareket edeceği yüzeyin ne kadarının kaplı olduğuna ve kaplayan parçacıkların o koşullardaki durumuna bağlıdır. Eğer, heterokoagulyasyon oluyor ve yüzey kısmen kaplı ise kaplayan parçacıklar birden fazla yüzeyi kaplanan parçacık arasında köprü kurarak pülpün çökmesine yol açacaktır. Eğer, yüzey tamamen kaplı ise ve kaplayan parçacıklar kendi içinde salkımlaşıyorsa karışımda salkımlaşma görülecek aksi taktirde pülp dağılacaktır. Daha önce başka araştırmacılar tarafından da ispatlanan (6, 22) heterokoagulyasyonun bu temel ilkeleri hematit-montmorillonit sistemi için de geçerli olmuştur (23).

Hematitin yüzeyini kaplayan montmorillonitin ters etkilerinin giderilmesi onun hematitin yüzeyinden uzaklaştırılması ile mümkündür. EDTA ve STPP'in kalsiyum ile kompleks oluşturdukları ve bu özelliklerinden dolayı seçimli salkımlaştırmada kalsiyumun neden olduğu ters etkileri giderdiği bilinmektedir (4, 24). Bu çalışmada da her iki reaktif kalsiyumla kompleks yapmış, böylece hem hematitin ve hem de montmorillonitin zeta potansiyelleri yükselmiştir (16). Bunun sonucu olarak montmorillonit parçacıkları hematit yüzeyini terk etmiş ve nişastanın hematit yüzeyine adsorblanması sağlanmıştır. STPP'nin düşük konsantrasyonlarda etkili olamayışı, kalsiyum polifosfat yüzey çökeltilerinin oluşumuna bağlanmıştır (4).

Ultrasonik muamele ile montmorillonit parçacıklarının hematit yüzeyinden ayrılmaları ve onların yerine nişasta moleküllerinin adsorbe olmalarındaki mekanizma ise şu şekilde açıklanabilir: Ultrasonik şokla oluşan kuvvetler montmorillonit parçacıklarını yüzeyden kısa bir an koparmış, bu sırada ortamda bulunan nişasta molekülleri hematite karşı olan yüksek adsorplanma özelliklerinden dolayı, tercihi olarak adsorplanmışlardır. Ortamda montmorillonit parçacıklarının yerini alacak nişasta molekülü olmadığı durumlarda montmorillonit parçacıkları tekrar yüzeye geri dönmüşlerdir. Dolayısıyla, ultrasonik muamele sonunda pülpe nişasta katıldığı zaman seçimli salkımlastırma yapılamamıştır.

5. SONUÇ

Demir cevheri içinde bulunan montmorillonit mineralleri ortamda kalsiyum iyonu olduğu zaman hematitin salkımlastırılmasını önlemiştir. Kalsiyum iyonu ile azalan zeta potansiyeli ile birlikte mont-

morilonit hematitin yüzeyini kaplamıştır. Böylece, nişastanın hematit yüzeyine adsorplanması önlenmiştir.

Montmorillonitin neden olduğu bu ters etkiler, kalsiyum iyonlarını EDTA ve STPP ile kompleks hale getirerek ya da pülpü ultrasonik muameleye tabi tutarak giderilmiştir

KAYNAKLAR

1. FROMMER, D.W., and COLOMBO, A.F., US. Patent 3.292.780 (1966)
2. VILLAR, J.W., and DAWE, G.A.. "The Tilden Mine - A New Processing Technique for Iron Ore", Min. Cong. J., October 1975
3. IWASAKI, I, SMITH, K.A., LIPP, R.J., and SATO, H., "Effect of Calcium and Magnesium Ions On Selective Desliming and Cationic Flotation of Quartz From Iron Ores", Fine Particles Processing, Dd. P Somasunduran, SME-AIME, 1980
4. HEEREMA, R.H, LIPP, R.J., and IWASAKI, I., "Complexation of Calcium Ion in Selective Flocculation of Iron Ores", Trans SME-AIME, 272: 1982, 1079-1884
5. LEARMONT, M.E., LIPP, R.J., and IWASAKO, I., "Complexation of Calcium Ion with NTA in the Selective Flocculation of Iron Ores", Trans. SME-AIME., 1984, Vol. 276
6. KRISHNAN, S.V , and IWASAKI, I., "Pulp dispersion in Selective Desliming of Iron Ores", Intern. J. Miner. Process, 1984, 12: 1-13
7. MANUKONDA, R.V.K., "Prevention of Surface Precipitation in Selective Flocculation", Ph. D. Thesis, University of Minnesota, 1985
8. IWASAKI, I., COOKE, SRB., HARRAWAY DH, and CHOI HS., "Iron Wash Ore Slimes Some Mineralogical and Flotation Characteristics", Trans SME-AIME 223: 97-108, 1962
9. GURURAJ, B, PRASAD, N., BALDA WA, A., ARORA, S.C D , PRASAD, N. and BISWAS, AK., "Dispersion-Flocculation Studies on Hematite-Clay Systems", Intern. J. Miner. Process., 11: 285-302, 1983
10. DUBOIS, M., GILLES, K.A., HAMILTON, J K., REBERS, P.A., and SMITH, F., "Colorimetric Method for Determination of Sugars and Related Substances", Anal. Chem., 350-356, 1956
11. GRÜNER, J.W., "Mineralogy and Geology of the Mesabi Range", Iron Range Resources and Rehabilitation Commission, St. Paul, MN, 1946
12. GURURAJ, B., PRASAD, N., RAMACHANDRAN, T.A., and BISWAS, A.K., "Studies on Composition and Beneficiation of a Fine-Grained lumina-rich Indian Ore", Proc. Intern. Miner. Process. Congr. 13th, Warsaw, 447-471, 1981
13. JOY, A.S. and WATSON, D., "Occurrence and Properties of Hematite Slimes", Proc. Intern. Miner. Process. Congr. 6th. Cannes. 355-368, 1963
14. MILLOT, G., Geology of Clays, Chapman and Hall, London, 1970
15. VAN OLPHEN, H., An Introduction to Clay Colloid Chemistry, Willey-Interscience, New York, 1977
16. AROL, A.İ., "Effect of Clay Minerals on Selective Flocculation of Iron Ores", Ph. D Thesis, University of Minnesota, 1984

17. BLEIER, A. and MATIJEVIC, E., "Heterocoagulation. Part III", J. Chem. Soc, Faraday Trans, 1346-1359, 1978
18. MARSHALL T.K. and KITCHENER, J.A., "The Deposition of Colloidal Particles on Smooth Solids", J. Coll. Interface Sci., 22; 342-351, 1966
19. HEALY, T.W., "Principles of Dispersion and Aggregation of Mineral Fines", in Beneficiation of Mineral Fines, NSF Workshop, Sterling Forest, New York, 161-178, 1978
20. OVERBEEK, J. Th. G., "Stability of Hydrophobic Colloids and Emulsions", in Colloid Science, Vol I, Elsevier, New York, 302-341, 1952
21. ILER, R.K., "Coagulation of Colloidal Silica by Calcium Ions, Mechanism, and Effect of Particle Size", J. Coll. Interface Sci., 53: 476-488 1975
22. SCHOFIELD, R.K., and SAMSON, R.H., "Flocculation of Kaolinite Due to the Attraction of Oppositely Charged Crystal Faces", Disc. Far. Soc, 18: 135-151, 1954
23. AROL, A.I. and IWASAKI., "Effect of Montmorillonite on the Selective Flocculation of Iron Ores", Miner, and Metall. Process., Nov. 231-236, 1986
24. VAN WASER, J.R., Phosphorus and Its Compounds, Interscience Publishers, Inc., New York, 1958