

**FLUORİT FLOTASYONUNA
YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN ETKİSİ**

ALİ UÇAR

**DOKTORA TEZİ
MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI
CEVHER HAZIRLAMA BİLİM DALI
EYLÜL 1995**

45138

**FLUORİT FLOTASYONUNA
YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN ETKİSİ**

Ali UÇAR

Osmangazi Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Lisansüstü Yönetmenliği Uyarınca

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Cevher Hazırlama Bilim Dalında

DOKTORA TEZİ

Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof.Dr. Hüseyin ÖZDAĞ

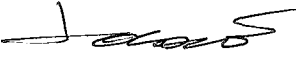
Ekim - 1995

Eskişehir

Ali UÇAR'ın Doktora tezi olarak hazırladığı "Fluorit Flotasyonuna Yüzey Özelliklerinin Etkisi" başlıklı bu çalışma jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

.....4./12./1995


Üye : Prof.Dr. Hüseyin ÖZDAĞ



Üye : Prof.Dr. Ali AKAR



Üye : Yrd.Doç.Dr. Yaşar UÇBAŞ



Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 12-12-1995
gün ve 95-30/3 sayılı kararıyla onaylanmıştır.


Prof. Selami KILIÇKAYA
Enstitü Müdürü

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Fluorit	3
2.2. Kalsit	5
2.3. Fluoritin Zenginleştirilmesi.	6
2.3.1. Yıkama, dağıtma ve boyuta göre sınıflandırma ile zenginleştirme	6
2.3.2. Gravite ile zenginleştirme	7
2.3.3. Flotasyon	7
2.4. Ara Yüzeylerde Elektriksel Özellikler, Elektriksel Çift Tabaka ve Zeta Potansiyel.	11
2.4.1. Helmholtz ve Perrin elektriksel çift tabaka modeli	12
2.4.2. Gouy-Chapman elektriksel çift tabaka modeli	13
2.4.3. Stern elektriksel çift tabaka modeli	14
2.4.4. Sıfır yük noktası (ZPC) ve eş yük noktası (IEP)	16
2.4.5. Zeta potansiyel (Elektrokinetik potansiyel)	17
2.4.6. Elektrokinetik olay ve zeta potansiyelin ölçülmesi	18
2.5. İnfrared (IR) Spektroskopisi	22
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	26
3.1. Numune Hazırlama	26
3.2. Elektrokinetik (Zeta) Potansiyel Ölçümleri	29
3.2.1. Fluorit ve kalsit numunelerinin elektrokinetik potansiyeline pH'nın etkisi	29

İÇİNDEKİLER (devamı)

	<u>Sayfa</u>
3.2.2. Çeşitli iyonların Fluorit ve kalsitin elektrokinetik potansiyeline etkisi	32
3.2.3. Flotasyon reaktiflerinin fluorit ve kalsitin elektrokinetik potansiyeline etkisi	47
3.3. İnfrared Spektroskopi Çalışmaları	78
3.4. Flotasyon Çalışmaları	89
3.4.1. Temiz fluorit ve kalsit ile anyonik flotasyon çalışmaları	90
3.4.1.1. En uygun reaktif cinsinin belirlenmesi için yapılan deneyler	90
3.4.1.2. En uygun toplayıcı miktarının belirlenmesi için yapılan deneyler	91
3.4.1.3. En uygun Na_2SiO_3 miktarının flotasyona etkisini belirlemek için yapılan deneyler	92
3.4.1.4. pH değerinin flotasyona etkisini belirlemek için yapılan deneyler	93
3.4.1.5. Bastırıcı kıvam süresinin flotasyona etkisini belirlemek için yapılan deneyler	94
3.4.1.6. Toplayıcı kıvam süresinin flotasyona etkisini belirlemek için yapılan deneyler	95
3.4.1.7. Flotasyon süresinin flotasyona etkisini belirlemek için yapılan deneyler	96
3.4.1.8. Şebeke suyunun flotasyona etkisini belirlemek için yapılan deneyler	97
3.4.1.9. Sıcaklık değişiminin flotasyona etkisini belirlemek için yapılan deneyler	98
3.4.1.10. Fluorit+Kalsit miktarındaki değişimin flotasyona etkisini belirlemek için yapılan deneyler	99
3.4.1.11. En uygun Na_2CO_3 miktarının flotasyona etkisini belirlemek için yapılan deneyler	101
3.4.1.12. En uygun Quebracho miktarının flotasyona etkisini belirlemek için yapılan deneyler	102
3.4.1.13. Çeşitli metal tuzlarının flotasyona etkisini belirlemek için yapılan deneyler	103

İÇİNDEKİLER (devamı)

	<u>Sayfa</u>
3.4.2. Temiz fluorit ve kalsit ile katyonik flotasyon çalışmaları	104
3.4.2.1. En uygun reaktif cinsinin belirlenmesi için yapılan deneyler	104
3.4.2.2. En uygun toplayıcı miktarının belirlenmesi için yapılan deneyler	105
3.4.2.3. pH değerinin flotasyona etkisini belirlemek için yapılan deneyler	106
3.4.2.4. Toplayıcı kıvam süresinin flotasyona etkisini belirlemek için yapılan deneyler	107
3.4.3. Doğal fluorit numuneleri ile yapılan flotasyon çalışmaları	108
3.4.3.1. Toplayıcı miktarının belirlenmesi için yapılan deneyler	115
3.4.3.2. Bastırıcı miktarının belirlenmesi için yapılan deneyler	116
3.5. Temizleme Flotasyon Çalışmaları	117
4.SONUÇLARIN TARTIŞILMASI	127
4.1. Elektrokinetik Ölçümler	127
4.1.1. Fluorit ve kalsit numunelerinin elektrokinetik potansiyeline pH'ın etkisi	127
4.1.2. Çeşitli iyonların Fluorit ve kalsitin elektrokinetik potansiyeline etkisi	130
4.1.3. Flotasyon reaktiflerinin fluorit ve kalsitin elektrokinetik potansiyeline etkisi	131
4.2. İnfrared Spektroskopi Çalışmaları	132
4.3. Flotasyon Çalışmaları	136
4.3.1. Anyonik flotasyon	136
4.3.2. Katyonik flotasyon	138
4.3.3. Doğal numunelerle yapılan flotasyon çalışmaları	139
4.3.4. Temizleme flotasyon çalışmaları	140
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	141
KAYNAKLAR DİZİNİ	142
EK 1	147
EK 2	156
ÖZGEÇMİŞ	

ÖZET

Fluoritten kalsitin seçimli olarak ayrılmasını sağlamak için, bu minerallerin flotasyon özelliklerini incelemek ve çeşitli toplayıcıların, inorganik ve organik kontrol reaktiflerinin flotasyona etkilerini araştırmak amacı ile çalışmalar yapılmıştır.

Yapılan çalışmalar üç bölüm altında toplanabilir. İlk olarak temiz, minerallerin yüzey elektrik yükü değişimi ve bu değişime çeşitli iyonların etkisi, elektroforez cihazı ile yapılan ölçümlerle saptanmıştır. İkinci bölümde minerallerin yüzeyinde kollektör adsorbsiyon mekanizmaları infrared (IR) spektroskopi çalışmaları ile ortaya konmuştur. Son olarak flotasyon çalışmaları yapılmıştır.

Minerallerin elektrokinetik potansiyel ölçümlerine göre, Fluoritin sıfır noktası (zpc) pH 3.6'da belirlenmişken kalsit, ölçüm yapılan bütün pH değerlerinde negatif yüzey yükü göstermiştir.

Yapılan infrared spektroskopi çalışmaları, yağ asitlerinin fluorit ve kalsit yüzeyine kimyasal olarak adsorblandığını, sülfonatlar ve aminlerin ise spesifik iyon adsorbsiyonu veya fiziksel olarak adsorbe olduklarını göstermiştir.

Mikro-flotasyon çalışmalarında anyonik ve katyonik reaktiflerle deneyler yapılmıştır. Çalışmalarda en iyi sonuçlar, anyonik flotasyon deneylerinde elde edilmiştir. Sodyum oleat kullanılarak %60 CaF₂ tenörlü yapay fluorit numunelerinden, flotasyonla %58.2 ağırlığında %91,52 CaF₂ tenörlü %88.80 CaF₂ verimli fluorit konsantresi elde edilmiştir.

Yapay Fluorit+Kalsit numuneleri ile bulunan en iyi koşullar, daha sonra Kütahya-Pusatlar bölgesinden alınan doğal fluorit numunesinde uygulanarak %41.06 CaF₂ tenörlü numunelerden, %54.6 ağırlığında %60.93 CaF₂ tenörlü %81.02 CaF₂ verimli fluorit konsantresi elde edilmiştir.

Çeşitli bastırıcılar kullanılarak yapılan temizleme flotasyon çalışmalarında ise en iyi sonucu bastırıcı olarak quebrachonun kullanıldığı deneyler vermiştir. Buna göre üç temizleme aşamasından sonra % 98.05 CaF₂ tenörlü fluorit konsantresi, % 34.62 verimiyle elde edilmiştir.

SUMMARY

In this study, the surface properties of fluorite and calcite were determined, and the effect of various ions and flotation reagents on selective flotation of fluorite from calcite were investigated.

Electrokinetic potentials of pure fluorite and calcite were measured and zero point of charge of fluorite was determined as pH 3.6 while zero point of charge of calcite wasn't determined. The adsorption mechanism of flotation reagents on fluorite and calcite surface were investigated with respect to electrokinetic properties by means of infrared spectroscopy studies. Infrared spectroscopy studies were carried out in order to elucidate the adsorption mechanisms which proved to be chemical adsorption with fatty acid collectors. Sulphonate and amine adsorption on mineral surfaces took place as physical or specific ion adsorption.

Both anionic and cationic flotation of minerals were conducted. Anionic flotation of fluorite produced the best results. A final product of fluorite containing 91.52 % CaF_2 was obtained from an artificial mixtures of fluorite and calcite sample containing 60% CaF_2 with a yield of 58.2%.

The best conditions obtained from the artificial mixtures of minerals were also applied to the natural sample from Kütahya Pusatlar region. A final product of fluorite containing 60.93% CaF_2 was obtained from sample containing 41.06% CaF_2 with a yield of 54.6%.

The best result in cleaning flotation study was produced when, in Anionic flotation, Quebracho was used as depressant.

TEŞEKKÜR

Doktora çalıŐmalarımın yÖnetimini kabul ederek, bana bu tezi hazırlama olanağını sağlayan, çalıŐmam sÜresince yapıcı eleŐtirileri ile çalıŐmalarıma yÖn veren Sayın Hocam Prof. Dr. HÜseyin ÖZDAĞ'a, çalıŐmalarım sÜresince Öneri ve fikirleri ile araŐtırmalarımaya ışık tutan Sayın Hocam Prof Dr. Rifat BOZKURT'a teşekkür ederim.

Laboratuvarlarında alıŐma olanağı sağlayan Eskişehir Hava İkmal Bakım Merkez Komutanlığı yetkililerine ve çalıŐanlarına teşekkür ederim.



ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2. 1. Fluoritin Kristal Yapısı	3
Şekil 2. 2. Fluoritin Yüzey Yapısı	3
Şekil 2. 3. Kalsitin Kristal Yapısı	5
Şekil 2. 4. Kalsitin Yüzey Yapısı	5
Şekil 2. 5. Helmholtz ve Perrin Elektriksel Çift Tabaka Modeli	12
Şekil 2. 6. Gouy-Chapman Elektriksel Çift Tabaka Modeli	13
Şekil 2. 7. Stern Elektriksel Çift Tabaka Modeli	14
Şekil 2. 8. Stern Çift (Bileşik) Tabaka Modeli	15
Şekil 2. 9. Stern Tabakasında Spesifik İyon Adsorbsiyonu	16
Şekil 2. 10. Zeta Potansiyel Ölçümlerinde Kullanılan Dört Ana Teknik	19
Şekil 3. 1. Fluoritin Boyut Dağılım Eğrisi	28
Şekil 3. 2. Kalsitin Boyut Dağılım Eğrisi	28
Şekil 3. 3. Fluoritin Elektrokinetik potansiyeline pH'ın etkisi	30
Şekil 3. 4. Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline pH'ın Etkisi	31
Şekil 3. 5. 10^{-2} M Tuz Konsantrasyonunun Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	41
Şekil 3. 6. 10^{-2} M Tuz Konsantrasyonunun Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	42
Şekil 3. 7. 10^{-3} M Tuz Konsantrasyonunun Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	42
Şekil 3. 8. 10^{-3} M Tuz Konsantrasyonunun Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	43
Şekil 3. 9. Na_2SiO_3 Konsantrasyonunun Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	44
Şekil 3. 10. Na_2CO_3 Konsantrasyonunun Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	45
Şekil 3. 11. Na_2CO_3 Konsantrasyonunun Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	46

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 3. 12. Oleik Asitin Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	49
Şekil 3. 13. Oleik Asitin Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	50
Şekil 3. 14. Na-Oleatın Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	52
Şekil 3.15. Na-Oleat Konsantrasyonunun Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	53
Şekil 3. 16. Na-Oleatın Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	55
Şekil 3. 17. Na-Oleat Konsantrasyonunun Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	56
Şekil 3. 18. R-801'in Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	58
Şekil 3. 19. R-801 Miktarının Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	59
Şekil 3. 20. R-801'in Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	61
Şekil 3. 21. R-801 Miktarının Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	62
Şekil 3. 22. R-825'in Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	64
Şekil 3. 23. R-825'in Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	65
Şekil 3. 24. R-840'ın Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	67
Şekil 3. 25. R-840 Miktarının Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	68
Şekil 3. 26. R-840'ın Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	70
Şekil 3. 27. R-840 Miktarının Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	71
Şekil 3. 28. Hoe F 3638'in Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	73
Şekil 3. 29. Armoflote 12'nin Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	74
Şekil 3. 30. Armac-C'nin Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	76
Şekil 3. 31. Armac-T'nin Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	77
Şekil 3. 32. Fluoritin İnfrared Spekturumu	79
Şekil 3. 33. Kalsitin İnfrared Spektrumu	79
Şekil 3. 34. KBr'ün İnfrared Spektrumu	79
Şekil 3. 35. Oleik Asitin İnfrared Spektrumu	80
Şekil 3. 36. Sodyum Oleatın İnfrared Spektrumu	80
Şekil 3. 37. R-801'in İnfrared Spektrumu	80
Şekil 3. 38. R-825'in İnfrared Spektrumu	81
Şekil 3. 39. R-840'ın İnfrared Spektrumu	81
Şekil 3. 40. Hoe F 3638'in İnfrared Spektrumu	81

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 3. 41. Armoflote 12'nin İnfrared Spektrumu	82
Şekil 3. 42. Armac C'nin İnfrared Spektrumu	82
Şekil 3. 43. Armac T'nin İnfrared Spektrumu	82
Şekil 3. 44. Değişik pH'larda 10^{-1} M Oleik Asitle Karıştırılmış Fluoritin İnfrared Spektrumu	83
Şekil 3. 45. Değişik pH'larda 10^{-1} M Oleik Asitle Karıştırılmış Kalsitin İnfrared Spektrumu	83
Şekil 3. 46. Değişik pH'larda 10^{-1} M Sodyum Oleatla Karıştırılmış Fluoritin İnfrared Spektrumu	84
Şekil 3. 47. Bazik pH'larda 10^{-1} M Sodyum Oleatla Karıştırılmış Kalsitin İnfrared Spektrumu	84
Şekil 3. 48. Asidik pH'larda 10^{-1} M Sodyum Oleatla Karıştırılmış Kalsitin İnfrared Spektrumu	85
Şekil 3. 49. Değişik pH'larda %5'lik R-801'le Karıştırılmış Fluoritin İnfrared Spektrumu	85
Şekil 3. 50. pH 7.5'de %5'lik R-801'le Karıştırılmış Kalsitin İnfrared Spektrumu	86
Şekil 3. 51. pH 7.3'de %5'lik R-825'le Karıştırılmış Fluoritin İnfrared Spektrumu	86
Şekil 3. 52. pH 7.5'de %5'lik R-825'le Karıştırılmış Kalsitin İnfrared Spektrumu	86
Şekil 3. 53. Değişik pH'larda %5'lik R-840'la Karıştırılmış Fluoritin İnfrared Spektrumu	87
Şekil 3. 54. Değişik pH'larda %5'lik R-840'la Karıştırılmış Kalsitin İnfrared Spektrumu	87
Şekil 3. 55. pH 4.6'da %5'lik Hoe F-3638'le Karıştırılmış Fluoritin İnfrared Spektrumu	87
Şekil 3. 56. pH 5.8'de %5'lik Armoflote-12 ile Karıştırılmış Fluoritin İnfrared Spektrumu	88
Şekil 3. 57. pH 5'de %5'lik Armac-C ile Karıştırılmış Fluoritin İnfrared Spektrumu	88
Şekil 3. 58. pH 4.1'de %5'lik Armac-T ile Karıştırılmış Fluoritin İnfrared Spektrumu	88
Şekil 3. 59. Mikro Flotasyon Hücresi	89
Şekil 3. 60. Toplayıcı Miktarının Etkisi	147

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil	Sayfa
Şekil 3. 61. Na_2SiO_3 Miktarının Etkisi	147
Şekil 3. 62. pH'nın Etkisi	148
Şekil 3. 63. Bastırıcı Kıvam Süresinin Etkisi	148
Şekil 3. 64. Toplayıcı Kıvam Süresinin Etkisi	149
Şekil 3. 65. Flotasyon Süresinin Etkisi	149
Şekil 3. 66. Pülp Sıcaklığının Etkisi	150
Şekil 3. 67. Fluorit + Kalsit Miktarındaki Değişimin Etkisi	150
Şekil 3. 68. Na_2CO_3 Miktarının Etkisi	151
Şekil 3. 69. Quebracho Miktarının Etkisi	151
Şekil 3. 70. Karıştırma Zamanına Bağlı Olarak Flotasyon Pülpünün pH'nın Değişimi	152
Şekil 3. 71. Katyonik Toplayıcı Miktarının Etkisi	152
Şekil 3. 72. pH'nın Etkisi	153
Şekil 3. 73. Toplayıcı Kıvam Süresinin Etkisi	153
Şekil 3. 74. Doğal Numunenin Boyut Dağılım Eğrisi	154
Şekil 3. 75. Doğal Numunede Toplayıcı Miktarının Etkisi	154
Şekil 3. 76. Doğal Numunede Bastırıcı Miktarının Etkisi	155
Şekil 3. 77. Bastırıcı Olarak Na_2SiO_3 'ün Kullanıldığı Temizleme Flotasyonu	118
Şekil 3. 78. Bastırıcı Olarak Quebracho'nun Kullanıldığı Temizleme Flotasyonu	119
Şekil 3. 79. Şlam Atılmaksızın Yapılan Temizleme Flotasyonu	120
Şekil 3. 80. Bastırıcı Olarak CaCl_2 'ün Kullanıldığı Temizleme Flotasyonu	121

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3. 1. Fluoritin Boyut Dağılım sonuçları	27
Çizelge 3. 2. Kalsitin Boyut Dağılım sonuçları	27
Çizelge 3. 3. Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline pH Değişiminin Etkisi	30
Çizelge 3. 4. Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline pH Değişiminin Etkisi	31
Çizelge 3. 5. 10^{-2} M NaCl'ün Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	32
Çizelge 3. 6. 10^{-3} M NaCl'ün Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	33
Çizelge 3. 7. 10^{-2} M NaCl'ün Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	33
Çizelge 3. 8. 10^{-3} M NaCl'ün Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	34
Çizelge 3. 9. 10^{-2} M NaF'ün Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	34
Çizelge 3. 10. 10^{-2} M NaF'ün Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	35
Çizelge 3. 11. 10^{-2} M $CaCl_2$ 'ün Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	35
Çizelge 3. 12. 10^{-3} M $CaCl_2$ 'ün Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	36
Çizelge 3. 13. 10^{-2} M $CaCl_2$ 'ün Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	36
Çizelge 3. 14. 10^{-3} M $CaCl_2$ 'ün Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	37
Çizelge 3. 15. 10^{-2} M Na_2SiO_3 'ün Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	37
Çizelge 3. 16. 10^{-3} M Na_2SiO_3 'ün Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	38
Çizelge 3. 17. 10^{-2} M Na_2SiO_3 'ün Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	38
Çizelge 3. 18. 10^{-3} M Na_2SiO_3 'ün Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	39
Çizelge 3. 19. 10^{-2} M Na_2CO_3 'ün Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	39
Çizelge 3. 20. 10^{-3} M Na_2CO_3 'ün Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	40
Çizelge 3. 21. 10^{-2} M Na_2CO_3 'ün Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	40
Çizelge 3. 22. 10^{-3} M Na_2CO_3 'ün Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	41
Çizelge 3. 23. pH 7'de Na_2SiO_3 Konsantrasyonunun Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	43
Çizelge 3. 24. pH 8'de Na_2SiO_3 Konsantrasyonunun Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	44
Çizelge 3. 25. pH 7'de Na_2CO_3 Konsantrasyonunun Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	45

ÇİZELGELER DİZİNİ (Devamı)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 3. 26. pH 8'de Na ₂ CO ₃ Konsantrasyonunun Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	45
Çizelge 3. 27. pH 7'de Na ₂ CO ₃ Konsantrasyonunun Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	46
Çizelge 3. 28. pH 8'de Na ₂ CO ₃ Konsantrasyonunun Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	46
Çizelge 3. 29. 10 ⁻² M Oleik Asitin Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	48
Çizelge 3. 30. 10 ⁻³ M Oleik Asitin Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	48
Çizelge 3. 31. 10 ⁻² M Oleik Asitin Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	49
Çizelge 3. 32. 10 ⁻³ M Oleik Asitin Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	50
Çizelge 3. 33. 10 ⁻³ M Na-Oleatın Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	51
Çizelge 3. 34. 10 ⁻⁴ M Na-Oleatın Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	51
Çizelge 3. 35. pH 7'de Na-Oleat Konsantrasyonunun Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	52
Çizelge 3. 36. pH 8'de Na-Oleat Konsantrasyonunun Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	53
Çizelge 3. 37. 10 ⁻³ M Na-Oleatın Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	54
Çizelge 3. 38. 10 ⁻⁴ M Na-Oleatın Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	54
Çizelge 3. 39. pH 7'de Na-Oleat Konsantrasyonunun Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	55
Çizelge 3. 40. pH 8'de Na-Oleat Konsantrasyonunun Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	56
Çizelge 3. 41. %1'lik R-801'in Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	57
Çizelge 3. 40. %2'lik R-801'in Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	57
Çizelge 3. 43. pH 7'de R-801 Miktarının Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	58
Çizelge 3. 44. pH 8'de R-801 Miktarının Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	59
Çizelge 3. 45. %1'lik R-801'in Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	60
Çizelge 3. 46. %2'lik R-801'in Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	60
Çizelge 3. 47. pH 7'de R-801 Miktarının Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	61

ÇİZELGELER DİZİNİ (Devamı)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 3. 48. pH 8’de R-801 Miktarının Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	62
Çizelge 3. 49. %1’lik R-825’in Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	63
Çizelge 3. 50. %2’lik R-825’in Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	63
Çizelge 3. 51. %0.5’lik R-825’in Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	64
Çizelge 3. 52. %1’lik R-825’in Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	65
Çizelge 3. 53. %1’lik R-840’ın Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	66
Çizelge 3. 54. %0.5’lik R-840’ın Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	66
Çizelge 3. 55. pH 7’de R-840 Miktarının Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	67
Çizelge 3. 56. pH 8’de R-840 Miktarının Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	68
Çizelge 3. 57. %0.1’lik R-840’ın Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	69
Çizelge 3. 58. %0.5’lik R-840’ın Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	69
Çizelge 3. 59. pH 7’de R-840 Miktarının Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	70
Çizelge 3. 60. pH 8’de R-840 Miktarının Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	71
Çizelge 3. 61. %0.5’lik Hoe F 3638’in Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	72
Çizelge 3. 62. %1’lik Hoe F 3638’in Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	72
Çizelge 3. 63. %0.5’lik Armoflote 12’nin Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	73
Çizelge 3. 64. %1’lik Armoflote 12’nin Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	74
Çizelge 3. 65. %1’lik Armac-C’nin Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	75
Çizelge 3. 66. %2’lik Armac-C’nin Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	75
Çizelge 3. 67. %1’lik Armac-T’nin Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	76
Çizelge 3. 68. %2’lik Armac-T’nin Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi	77
Çizelge 3. 69. En Uygun Toplayıcı Cinsinin Belirlenmesi için Yapılan Deneylerin Sonuçları	91
Çizelge 3. 70. En Uygun Toplayıcı Miktarının Belirlenmesi için Yapılan Deneylerin Sonuçları	92

ÇİZELGELER DİZİNİ (Devamı)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 3. 71. En Uygun Na_2SiO_3 Miktarının Belirlenmesi için Yapılan Deneyleerin Soruçları	93
Çizelge 3. 72. pH Değerinin Flotasyona Etkisini Belirlemek için Yapılan Deneyleerin Soruçları	94
Çizelge 3. 73. Bastırıcı Kıvam Süresinin Flotasyona Etkisini Belirlemek için Yapılan Deneyleerin Soruçları	95
Çizelge 3. 74. Toplayıcı Kıvam Süresinin Flotasyona Etkisini Belirlemek için Yapılan Deneyleerin Soruçları	96
Çizelge 3. 75. Flotasyon Süresinin Etkisini Belirlemek için Yapılan Deneyleerin Soruçları	97
Çizelge 3. 76. Şebeke Suyunun Flotasyona Etkisini Belirlemek için Yapılan Deneyleerin Soruçları	98
Çizelge 3. 77. Sıcaklık Değişiminin Flotasyona Etkisini Belirlemek için Yapılan Deneyleerin Soruçları	99
Çizelge 3. 78. Fluorit + Kalsit Miktarındaki Değişimin Flotasyona Etkisini Belirlemek için Yapılan Deneyleerin Soruçları	100
Çizelge 3. 79. En Uygun Na_2CO_3 Miktarının Belirlenmesi için Yapılan Deneyleerin Soruçları	101
Çizelge 3. 80. En Uygun Quebracho Miktarının Belirlenmesi için Yapılan Deneyleerin Soruçları	102
Çizelge 3. 81. Çeşitli Metal Tuzlarının Flotasyona Etkisini Belirlemek İçin Yapılan Deneyleerin Soruçları	103
Çizelge 3. 82. En Uygun Toplayıcı Cinsinin Belirlenmesi İçin Yapılan Deneyleerin Soruçları	105
Çizelge 3. 83. En Uygun Toplayıcı Miktarının Belirlenmesi İçin Yapılan Deneyleerin Soruçları	106
Çizelge 3. 84. pH Değerinin Flotasyona Etkisini Belirlemek İçin Yapılan Deneyleerin Soruçları	107
Çizelge 3. 85. Toplayıcı Kıvam Süresinin Flotasyona Etkisini Belirlemek İçin Yapılan Deneyleerin Soruçları	108
Çizelge 3. 86. Doğal Fluorit Numunelerinin Komple Kimyasal Analiz Soruçları .	109
Çizelge 3. 87. Doğal Numunenin Boyut Dağılım soruçları	109
Çizelge 3. 88. En Uygun Toplayıcı Miktarının Belirlenmesi İçin Yapılan Deneyleerin Soruçları	115
Çizelge 3. 89. En Uygun Bastırıcı Miktarının Belirlenmesi İçin Yapılan Deneyleerin Soruçları	116

1. GİRİŞ

Ekonomik kalkınmanın esasını sanayileşme, bunun da en önemli maddi kaynağını yeraltı zenginlikleri oluşturmaktadır. Yeraltı zenginliklerinin en iyi bir şekilde değerlendirilmesi de teknolojik gelişmeye bağlıdır.

Stratejik ve ticari değeri büyük olan fluorit; cam ve seramik sanayisinden optik sanayisine, kimya sanayisinden metalurji sanayisine kadar çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır.

Türkiye, fluorit ihtiyacını kendi üretimi ile karşılayamayan ülkelerden biridir. Bu nedenle fluorit ithal etmek durumundadır. Türkiye'nin en büyük fluorit tüketicileri; Karabük, Ereğli ve İskenderun'daki çelik endüstrileridir. Seramik, cam ve emaye endüstrilerinin ihtiyaçları kendi üretimi ile karşılanmaktadır. Bu sanayilerin kapasiteleri gittikçe artmakta ve bunlar fluorit talebini de arttırmaktadır.

Fakat fluorit kullanan, Demir-çelik endüstrileri, fluorit yerine kolemanit kullanımı yoluna gittikleri için bu sanayide fluorit giderek daha az kullanılmaktadır. Kimya endüstrisi de yeterince gelişmediği için, hidrofluorik asit üretimi de çok az yapılmaktadır. Daha çok ithal edilmektedir.

En önemli fluorit yatakları: Sivas (Yıldızeli, Divriği), Kırşehir (Kaman), Yozgat (Şefaati), Elazığ (Keban), Kütahya (Ovacık), Malatya (Darende) ve Eskişehir (Beylikahır) civarında bulunmaktadır. Rezervler genellikle küçük olup birkaç yüz bin ton civarındadır. Bilinen yataklar, rezerv bakımından Türkiye'nin ihtiyacını karşılayacak durumda olmakla beraber, gerek tenör düşüklükleri ve gerekse zenginleştirme tesislerinin bulunmayışı, ihtiyacın yerli kaynaklardan sağlanmasını güçleştirmektedir.

Bu nedenlerden dolayı tüm yeraltı zenginliklerinde olduğu gibi fluorit yataklarında ayrıntılı olarak araştırılması, bulunmuş olanların en iyi bir şekilde çıkarılıp zenginleştirilmesi ve tüketim yerlerine sunulması gerekir.

Fluorit yatakları pegmatit-pnömatojen, hidrotermal ve sedimanter olmak üzere üç tiptir. Bu yataklar küçük olmakla beraber bütün dünyada çok yaygın durumdadır. Dünyanın bilinen toplam 190 milyon ton civarındaki fluorit rezervi, bugünkü talebi karşılamaya yeterlidir.

Fluorit genellikle kalsit ve kuvarsla birlikte bulunur. Fakat bazen barit, zirkon, hematit, dolomit ve bazı sülfür minerallerini de içerir. Fluorit cevherlerinin zenginleştirilmesi, içerdiği minerallerin özelliklerinden çok kullanım yerinin isteğine bağlı olarak çeşitlilik gösterir. Kullanım yerine göre uygulanan zenginleştirme yöntemleri; Metalurji ve seramik sanayi için gravite yöntemleri yeterli olurken, hidrofluorik asit üretimi için istenilen fluorit konsantrasyonunun çok yüksek dereceli olması istendiğinden flotasyon zenginleştirilmesi tek yoldur. Bunun dışında fluoriti zenginleştirmek için uygulanan yöntemler, yıkama-dağıtma ve boyuta göre sınıflandırma ile zenginleştirme ve kalsiti uzaklaştırmak için kalsinasyon yolu da uygulanabilir fakat kalsinasyon pahalı bir işlem olduğu için ekonomikliği tartışılabilir.

Fluoritin serbestleşmesi iri boyutlardan ince boyutlara kadar değiştiği için genellikle iri boyutlarda gravite yöntemleri daha ince boyutlarda ise flotasyon uygulanmaktadır.

Gravite yöntemlerinin uygulanmasında pek sorunla karşılaşmaz. Esas sorunu flotasyonda fluoritle benzer yüzey özelliklerine sahip oldukları için aynı davranışı gösteren kalsit yaratmaktadır.

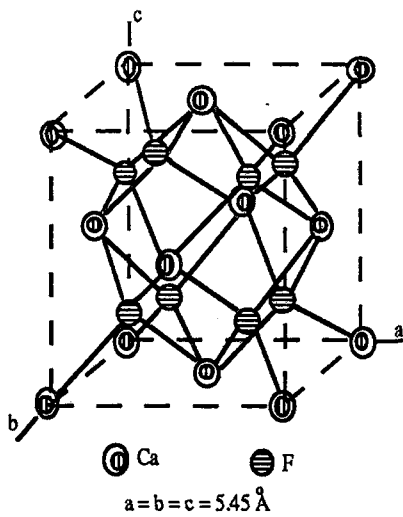
Çoğu yeraltı zenginliklerimizde olduğu gibi fluoritin de zenginleştirilmesi ya yapılmıyor, ya da ilkel şartlarda yapılmaktadır. Bu nedenle fluoritten en iyi bir şekilde ekonomik olarak yararlanabilmemiz en ileri teknolojik zenginleştirme olanaklarında yatmaktadır. Fluoritin gang minerali olan kalsitten ayrılması için vazgeçilmez olan flotasyon davranışlarını ortaya koymak amacıyla, bu minerallerin yüzey özelliklerinin ve reaktif adsorblama mekanizmalarının ayrıntılı olarak araştırılması ile, fluoriti ekonomik olarak kazanabilmek, bu çalışmanın başlıca amacı olmuştur.

2. GENEL BİLGİLER

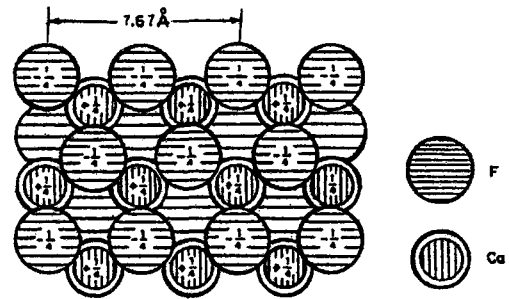
2.1. Fluorit

Flor elementinin en önemli endüstriyel kaynağını oluşturan fluorit, kalsiyum ve flor bileşiği olup, formülü CaF_2 'dir. Saf fluorit %51.1 kalsiyum, %48.9 flor içerir. Çizgi rengi beyazdır, saydam veya yarı saydam bulunur. Hemen hemen her renk fluorite rastlanır. Fakat çoğunlukla renksiz, sarı, yeşil, kırmızı, siyah ve maviden mora kadar çeşitli renklerde olabilir.

Fluorit yüzey merkezli kübik bir kafes yapısına sahip olup, yapı taşları arasındaki bağlantı heterapolardır. Kalsiyum iyonları kübik birim hücrenin köşelerinde ve yüzey merkezlerinde, flor iyonları ise birim hücrenin sekize ayrılmış bölümlerinden oluşan her kübün merkezinde yer alır. Her kalsiyum iyonu kübün köşesinde komşu sekiz flor iyonuyla bağlanır. Bunların her biri dört kalsiyum iyonu tarafından çevrilmiştir. Burada her bir birim hücrede yer alan dört kalsiyum ve sekiz fluor iyonu durumu ile, iki fluorit tabakası arasında yer alan (111) düzleminde dilinimi iyi ve bu düzlemde yaptıkları ikizler karakteristiktir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Fluoritin Kristal Yapısı



Şekil 2.2. Fluoritin Yüzey Yapısı
(111) Yüzeyi

Minerallerin yüzey özellikleri kristal özelliklerinin izlerini taşıdığından, fluoritin yüzey yapısı da kalsite oranla daha basit bir yapı göstermektedir. Şekil 2.2'de görüldüğü gibi fluoritin (111) yüzey yük yapısı daha düzenlidir.

Fluorit kolay kırılır, sertliği 4, özgül ağırlığı 3.18, ışık kırma indisi 1.434 ve ergime derecesi 1180 °C'dir. Isıtıldıktan sonra rengi kaçar, beyaz bir toz haline gelir. Fluoritin ışığa ve renk özelliğini, içinde bulunan iridyum, toryum, zirkonyum gibi nadir toprak elementleri vermektedir.

Fluorit hemen hemen her yerde bulunan bir mineraldir. Genellikle hidrotermal damarlarda esas veya diğer metalik minerallerin gangı olarak meydana gelir. Granit ve siyenit kayaların çatlaklarında, çatlak dolgusu olarak oluşan fluorit damarları rezerv bakımından pek verimli değildir. Fakat yine granit ve siyenit kayalarından geldiği tahmin edilen hidrotermal flor elementi, bu kayalar ile kontak halinde bulunan karbonatlı kayaların çatlaklarından girerek bu kayaların karbonatını yüksek ısı nedeniyle uçurur ve orada boşluk oluşturur. Bu oluşan boşlukları dolduran yerdeğişimi kalsiyum florür oluşumları büyük yatakları meydana getirmektedir.

Fluorit en çok kalsit, dolomit, jips, sölestin, barit, kuvars, galen, sfalerit, kasiterit, topaz, turmalin ve apatitle beraber bulunur (İnan, 1982; Kırıkoğlu, 1990; Hanna, 1976; M.T.A., 1979).

Endüstride kullanılan üç tip fluorit vardır. Bunlar metalurjik, seramik ve asit fluorit olarak tanımlanmaktadır.

Metalurjik fluorit en az %60 etken CaF_2 içerir. Demir çelik üretim prosesinde demirde bulunabilen zararlı elementlerin (silis, sülfür, fosfor, karbon gibi) uzaklaştırılmasında ve curufun akışkanlık kazanmasında kullanılır. Bu amaçla kullanılan hammadde en çok %0.3 sülfür ve %0.5 kurşun içermelidir. Metalurjide kullanılacak fluoritin parça cevher olması gerekir, toz cevher ancak briket yapılırsa kullanılabilir.

Seramik fluoriti iki ayrı kalitededir. Birinci kalite %95-96 CaF_2 , ikinci kalite ise %80-95 CaF_2 içerir. En fazla %3 SiO_2 ve %0.12 Fe_2O_3 olması, çok az kalsit ve eser miktarda kurşun ve çinko olması istenir.

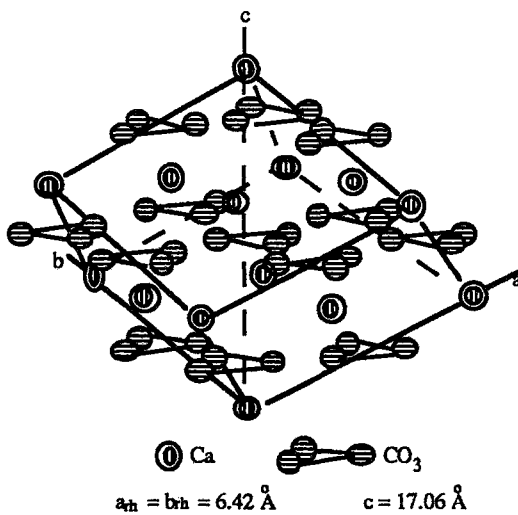
Asit kaliteli fluorit en az %97 CaF_2 , en fazla %1.5 SiO_2 , %1.0 CaCO_3 ve %0.03-0.1 S içerir. Asit fluorit, hidrofluorik (HF) asit yapımında kullanılır ve bazı tüketiciler nem miktarının %1 den az olmasını ve fluoritin belirli bir incelikte öğütülmüş olmasını isterler.

Fluorit ayrıca optik, çimento ve taş yünü endüstrisinde de kullanılır ve her geçen gün artan bir hızla hayatın her alanına girmektedir (Kırkoğlu, 1990; Erdinç, 1993; Grogan, 1960; M.T.A.,1979).

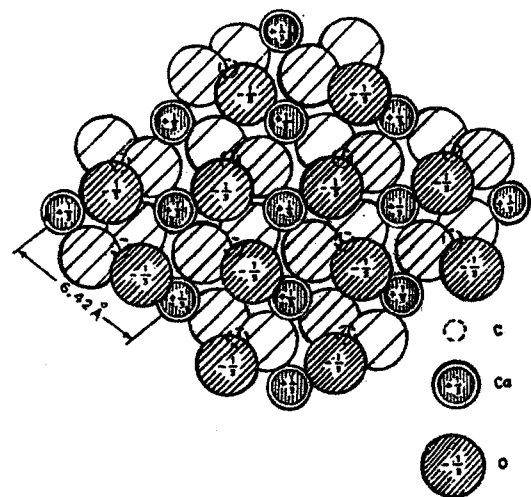
2.2. Kalsit

Çalışılan cevherde uzaklaştırılması istenen bileşen olarak bulunan kalsit, %44 CO_2 ve %56 CaO 'den oluşan romboedrik sistemde kristalleşen bir mineraldir. Birim hücreye paralel mükemmel dilinim gösterir. Sertliği 3, özgül ağırlığı 2.72 ve kırılma indisi $N_g=1.6583$ ve $N_s=1.4864$ dür. Renk genellikle beyaz veya renksiz, ya da içerdiği yabancı maddelere göre gri, kırmızı, yeşil, mavi, sarı, kahverengi ve siyah renklere olabilen bir mineraldir. Kimyasal formülü CaCO_3 dır.

Karbonat minerallerinden biri olan kalsitin kristal yapısı fluoritten daha karmaşıktır. Kalsit, birim hücrenin yüzey merkezinde ve köşelerinde yerleşmiş Ca^{++} iyonları ve her kenarda ve hücrenin merkezinde yerleşmiş CO_3^{--} iyonları ile rombohedral yapıya sahiptir. Her katyon altı değişik CO_3^{--} grubunun, altı oksijen yapısında yer almaktadır (Şekil 2.3.).



Şekil 2.3. Kalsitin Kristal Yapısı



Şekil 2.4. Kalsitin Yüzey Yapısı (1011) Yüzeyi

Kalsitin yüzey yapısı da fluoritten daha karmaşık bir görünümündedir. Bu yapı nedeniyle dengelenmemiş elektriksel yüklerin yüzeyde dağılımı düzensizdir. Bunun sonucu olarak, bu mineralin yüzeyinde daha kuvvetli bir elektrostatik alan oluşur (Şekil 2.4.).

Kalsit fluoritle kuvars arasında veya kuvars içindeki boşlukları dolduran bir mineral olarak görülür. Kalsit ve kuvars çoğunlukla fluorite eşlik ederler (Tolun, 1980; İnan, 1982; Hanna, 1976; M.T.A., 1979; Atak, 1979).

2.3. Fluoritin Zenginleştirilmesi

Fluoritin zenginleştirilmesinde uygulanacak yöntem veya yöntemlerin seçiminde rol oynayan en büyük faktörler, cevherin yapısı, gang mineralleri, tane serbestleşmesi, tane boyu, konsantrenin satış durumu, randımanı ve işin ekonomik yönüdür.

Kullanım yerinin isteğine göre, fluoritin zenginleştirilmesinde aşağıdaki yöntemler uygulanır.

2.3.1. Yıkama, Dağıtma ve Boyuta Göre Sınıflandırma ile Zenginleştirme

Cevher içerisinde bulunan kil, kum, organik maddeler ve kurşunun cevherden atılması amacıyla, cevher oluk içerisinde veya döner trommel eleklerde yıkanır.

Ayrıca cevher boyut küçültme işlemine tabi tutulursa fluorit, kuvarsa göre daha yumuşak olduğundan daha çok ince boyuta geçme eğilimi gösterecektir. Bu durumda sınıflandırma yapılırsa fluorit ince boyutta zenginleşir.

Derbyshire fluoritleri, kurşun madeni içindedir ve metalurjik amaçlarla kullanılır. Bazı cevher bölümleri yalnız elle ayıklama ve kuru eleme, diğer bölümleri ise olukta yıkanarak konsantre edilir.

2.3.2. Gravite ile Zenginleştirme

Jig, sallantılı masa ve ağır ortam ayırma yöntemleri, cevherden silikat ve sülfürlerin arındırılması ve metalurjik fluorit konsantresi elde etmek için kullanılır.

Genellikle iri boyutlara uygulanan ağır ortam ayırma işleminde koni, tambur, siklon ve Dynawhirpool prosesleri uygulanır. Ortam olarak ağır sıvılar ve galenitin veya ferrosilikonun sudaki süspansiyonu kullanılır.

Fluoritin yoğunluğu 3.18, kalsitin yoğunluğu 2.72, kuvarsın yoğunluğu 2.65 ve diğer minerallerin yoğunluklarında fluoritin yoğunluğundan daha fazla olduğu için, yüzdürme ve batırma işlemleri iki kademedeyapılır. Birinci kademedeyuorit, barit ve sülfidler batırılır, kuvars ve kalsit yüzdürülerek artık olarak atılır. İkinci kademedeyuorit yüzdürülür, diğerleri batırılır.

Gravite yöntemleri, flotasyondan önce, besleme derecesini yükseltmek ve daha ekonomik flotasyon yapabilmek için de uygulanabilir.

Illinois-Kentucky bölgesinde fluorit porosesinde, flotasyondan önce ağır ortam konsantrasyonu kullanılmaktadır (üç ağır ortam konisi, bir Dynawhirpool ve tambur). %20-35 CaF₂ içerikli cevher ağır ortam tesisinde zenginleştirilerek %40-60 CaF₂ içerikli flotasyon beslemesi elde edilir. Flotasyon ile de %90 CaF₂'den daha yukarı derecelerde konsantreler üretilmektedir.

Cevherinde kurşun, fluorit, kalsit ve bazı sülfidler bulunan Durham "The Weardale Lead Company" nin uyguladığı zenginleştirme yöntemleri de ağır ortam ve flotasyondur. Yine Durham'da "West Blackdene Mine" nin metalurjik fluorit konsantresi elde etmek amacıyla uyguladığı yöntem, jig ve sallantılı masadır (Musson, 1877; Eddy, et al., 1964; M.T.A., 1979; Gençtan, 1975; T.S.K.B.A.Ş., 1976).

2.3.3. Flotasyon

Asit dereceli fluorit üretimi için en önemli konsantrasyon prosesi flotasyondur. Flotasyon tuz tipi minerallerin ayrılmasında önemlidir ve teknikteki bu hızlı gelişmeye rağmen hala bir çok cevherin seçimli flotasyonunda zorluklarla karşılaşılır.

Tuz tipi minerallerden olan fluorit ve kalsitin seçimli flotasyonunda da bir çok problemler vardır. Çünkü, bu iki mineralin de kristal latislerinde aynı Ca^{++} kationunu bulundurmaları, yaklaşık olarak aynı kristal enerjiye sahip olmaları, flotasyonda aynı tip kollektöre karşı benzer özellikleri göstermelerini sağlar (Gaudin, 1976; Tolun, 1980).

Flotasyon ile kalsitten floritin ayrılmasında en çok kullanılan kollektörler çeşitli yağ asitleri ve onların tuzlarıdır. Bunlar özellikle oleik asit ve onun tuzu olan sodyum oleattır. Bunların yanında sülfatlar, sülfonatlar ve aminler de kollektör olarak kullanılmışlardır.

Yağ asitleri yüksek pH değerlerinde iyonlarına (R^-) ayrılır iken düşük pH değerlerinde nötral moleküller (RH) oluşur. Ayrıca nötral pH derecelerinde oleat solüsyonu minimum yüzey gerilimi gösterirken yüzey aktivitesi maksimum olur. Böylece bu bölgede oleat, daha çok yüzey aktiftir.

Fluorit ve kalsit minerallerinin yüzey elektrik yükü ile ilgili çalışmalar, fluorit flotasyonunun yapıldığı alkali ortamlarda her iki mineralin de negatif yüzey elektrik yükü taşıdıklarını göstermiştir. Fluorit flotasyonunda genellikle yağ asitleri ve bunların tuzları kullanıldığından, negatif işaretli bu iyonların mineral yüzeylerini kaplamaları elektrostatik etkilerle açıklanamamaktadır. Kalsiyumlu minerallerin yüzeyinde oleat adsorbsiyonunun kimyasal reaksiyon nedeni ile olduğu ve minerallerin yüzeyinde kalsiyum oleat bileşiğinin oluştuğu pek çok araştırmacı tarafından kabul edilmiştir (Hanna, 1976).

Fluorit flotasyonunda aminler çok az dikkate değer olmuşlardır. Amin adsorbsiyonunun esasını pozitif RNH iyonları ile, negatif yüklü mineral yüzeyi arasındaki elektrostatik çekim oluşturur. Üçüncül amin olan sapamin kalsiti yüzdürmediği için fluoritin flotasyonunda iyi bir toplayıcıdır. Bunun yanında birincil aminler fluorit için mükemmel kollektörlerdir.

Katyonik reaktiflerin nötral molekülü (RNH_2), yüksek pH bölgesinde çökelir iken iyonik formlar RNH_3^+ ve $(RNH_3)_2^{++}$ asidik pH bölgesinde hakimdirler (Sutherland, 1955).

Seçimli flotasyonun anahtarı yüzdürülecek mineralin seçimli hidrofobiasyonu ve artık minerallerin seçimli bastırılmasıdır. Kimyasal adsorblanan tip kollektörler ve bastırıcılar, genelde özel olarak düşünülürler.

Özellikle mineraller ortak katyon içeriyorlarsa, ayarlayıcılar seçimliliği sağlamak için istisnasız kullanılırlar.

Seçimliliği etkileyen faktörler: pH, reaktif konsantrasyonu, iyonik kuvvet, sıcaklık ve ayarlayıcı dozajdır.

Kullanılan ayarlayıcı reaktifler:

- a- İnorganik reaktifler: Silikatlar, karbonatlar, fosfatlar ve kromatlar
- b- Organik reaktifler: Tannin, quebracho ve nişasta
- c- Yüksek değerlikli katyonlar: Kalsiyum, demir, alüminyum vb.
- d- pH ayarlayıcıları: HCl, H₂SO₄ ve NaOH.

İnorganik reaktiflerden olan sodyum silikat kuvarısı bastırmanın yanında, pülpdeki ince taneleri de dağıtma yönünde etki ettiği düşünülmektedir. Fuerstenau (1968), silikat konsantrasyonunun fonksiyonu olarak kalsit ve fluorit üzerine silikat ve oleatın adsorbsiyonunu açıklamıştır. Silikat fluorit yanında kalsit üzerine oleatın adsorbsiyonunda azalmaya neden olur. Kalsit üzerindeki silikat bastırıcısının etkisi daha çoktur.

Organik ayarlayıcı reaktifler, örneğin nişasta, tannin, quebracho ve dekstrin, fluorit flotasyonunda seçimliliği yükseltmek için yıllardır kullanılmaktadır. Bazı kısa zincir organik asitler hariç, bu reaktifler, yüksek molekül ağırlıklı ve bir takım kuvvetli hidratlanmış polar gruplar içerir. Örneğin, -OH, -COOH, -NH₂, -SO₃H, -COH gibi. Organik ayarlayıcıların 4 tip vardır.

- a- Anyonik bileşikler örneğin, nişasta ve tanninler
- b- Katyonik reaktifler örneğin, polyacrylamidler
- c- Heteropolar bileşikler örneğin, proteinler ve
- d- İyonik olmayan bileşikler örneğin, karbonhidratlar.

Kalsit, fluorit ve baritin seçimli flotasyonunda nişasta, kalsit, barit ve kuvarısı bastırır iken fluoritin yüzmesine izin verir. Tannin reaktifleri olan tannin ve quebracho da karbonat minerallerinin bastırılmasında kullanılmaktadır. Bu reaktifler, özellikle alkali ortamlarda kolayca hidrolize olan -OH ve sülfonat grupları ile yüksek moleküler ağırlıklı

türdendirler. Tannin bileşikleri -OH grupları nedeniyle aktiftirler. Adsorbsiyon, yüklü mineral yüzeyi ve tannin türleri arasındaki elektrostatik etkileşimlerle olur.

İnorganik ve organik ayarlayıcı reaktifler beraber kullanıldığı zaman, bu reaktifler arasındaki etkileşimlerle flotasyonun daha etkili olacağı düşünülmektedir.

Flotasyonda organik reaktiflerle birlikte NaCl, NaF, Na₂SO₄, CaCl₂, MgCl₂, AlCl₂ ve FeCl₂ gibi inorganik iyonlar kullanıldığında bunların fluorit ve barit için etkileri farklıdır. Fluorit için Na₂SO₃ ve MgCl₂ aktivatör olarak ve CaCl₂ de bastırıcı olarak etki gösterirken, bu reaktifler barit için ters rol sergilerler (Hanna, 1976; Somasundaran, 1985; Fuerstenau, 1985; Atak, 1980).

Kollektörlerin etkisi kimyasal bünyeye bağlı olmakla birlikte, yüzdürme özelliği ayrıca kollektörün suda dağılabilme özelliğine de bağlıdır. Yani suda iyi bir dağılımın gerçekleştirilmesinde özellikle oleik asit ve türevleri için, pülpün ısıtılması, reaktifin emülsifiye edilmesi gibi yollar bilinmektedir. Pahalı ve güç olmasına rağmen pülpün ısıtılması kullanılan bir yoldur (Tolun, 1980).

Cook ve Last (1950), oleik asit ile fluoritin flotasyonunda sıcaklığın etkisini araştırmışlardır. Onların bulduğu sonuçlara göre, 40 °C'nin altında fluorit verimi çok düşüktür. Fakat flotasyon sıcaklığı arttığında verimdeki yükseliş keskin olur. Ayrıca onlara göre oleik asit, oda sıcaklığında fiziksel adsorblanır. Kimyasal adsorbsiyon, sıcaklık 60 °C'ye yükseldiği zaman olur.

Plante (1947), sülfat ve sülfonatların geniş pH aralığında fluorit için etkili kollektörler olduğunu bulmuştur. Yeterli derecede yüksek pH değerlerinde hidroksit iyonları etkili olarak yarışır.

Gündüz ve Girgin (1994), alkil succinamont+(R-845)+oleik asit karışımını kullanarak pH=6.4'de ve dört defa temizlemeden sonra %93.6 CaF₂ saflıkta fluorit konsantrisini %71.5 verimi ile elde etmişlerdir.

Cuyper ve Broekaert (1986), R-159 (sülfonat) ve nişasta kullanarak pH=6.5 da, dört temizleme safhasından sonra %97.5 CaF₂'den daha fazla içerikli konsantrite üretmişlerdir.

Baldauf (1986), oleoylsarcosine ve sodyum silikat ile pH=8.1 ile 8.5 arasında yaptıkları çalışmalarda, %96-98 CaF₂ konsantrisini üç defa temizlemeden sonra, %1 CaCO₃'ün altında bir içerikle üretmişlerdir. Fakat verim yeterli olmamıştır. Özcan ve arkadaşlarının (1988), yine aynı kollektörü kullanarak yaptıkları çalışmada, %98.02 CaF₂ içerikli konsantreyi %85 verimle elde etmişlerdir.

2.4. Arayüzeylerde Elektriksel Özellikler, Elektriksel Çift Tabaka ve Zeta Potansiyel

Mineral taneleri, su gibi polar bir çözücü ortam ile temas ettirildiğinde çözünme, iyonlaşma ve adsorbsiyon mekanizmalarından biri veya birkaçının etkisiyle yüzeylerinde yükler oluşur (Shaw, 1970; Fuerstenau, 1982; Fuerstenau, et al., 1985).

Yüzeyde oluşan yük, çevresindeki suyun yapısını ve ortamda bulunan iyonların dağılımını etkiler. Zıt yüklü iyonlar (counter-ions) yüzeye doğru çekilirken, aynı yüklü iyonlar (co-ions) mineral yüzeyinden itilirler. Mineral yüzeyinin yüklenme mekanizmasında etkin olan ve spesifik adsorbsiyonla stern tabakası içine girerek yüzey potansiyelini değiştirebilen iyonlara, "Potansiyel Belirleyen İyonlar" denir. Potansiyel belirleyen iyonlar, elektriksel çift tabakayı oluştururlar. Bu parçacık iyonları her iki faz arasından geçmek için serbesttirler. Mineral yüzeyinde çözeltiye bağlı olarak oluşan elektrik potansiyel dengesi, elektrokimyasal veya bu iyonlar sistemin her yerinde sabit olduğu zaman kazanılır.

Potansiyel belirleyen iyonlar her sistem için değişik özellikler gösterirler. Bu iyonlar; katıyı oluşturan iyonları, hidrojen ve hidroksil iyonlarını, mineral yüzeyini kaplayan iyonlar ile çözünebilir metal kollektör yapısındaki kollektör iyonlarını ve yüzey iyonları ile kompleks yapan iyonları içerir.

Bazı iyonlar, elektrostatik çekime ilaveten yüzey aktivitesi gösterirler. Kovalent bağ ve kovalent-hidrojen bağ formasyonu, hidrofobik ve çözünme etkileri gibi etkilerden dolayı stern tabakasında kuvvetle adsorb olurlar (Shaw, 1970; Fuerstenau, 1982; Fuerstenau, et al., 1985).

Dengeleyici iyonların yüzey civarındaki yüksek konsantrasyonları, yüzeyden uzaklaştıkça azalarak belirli bir mesafeden sonra çözelti içerisindeki normal

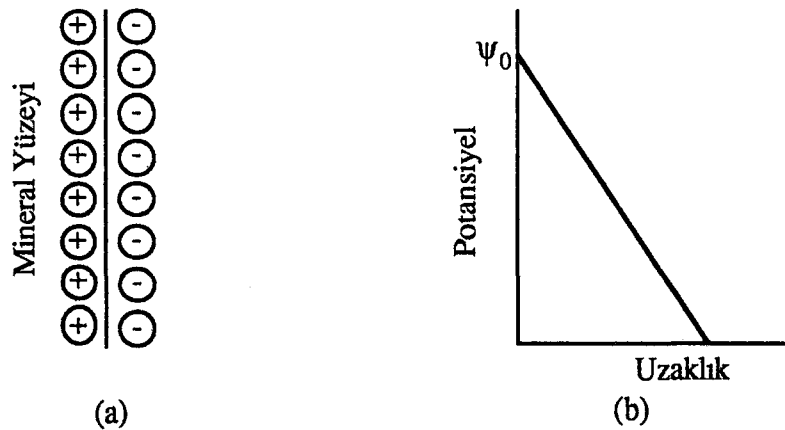
konsantrasyona ulaşır. Kimyasal dengeye ulaşıldığında katı yüzeyindeki elektrik yükü dağılmış iyonların oluşturduğu elektrik yükü ile dengelenmiş olur. Böylece kondansatörün ters elektrik yüklü levhalarına benzeyen elektriksel olarak nötr fakat çözeltiye göre bir potansiyel farkı olan elektriksel çift tabaka oluşur.

Elektriksel çift tabaka teorisi, dengeleyici ve eş iyonların dağılımını inceler. Ayrıca yüklü yüzeylerin üzerinde oluşan elektriksel potansiyelin büyüklüğünü belirler. Bu kolloidal sistemlerde flotasyon, flokülasyon, adsorbsiyon, stabilite, koagülasyon ve elektrokinetik özellikler gibi olayların anlaşılabilirliği için gerekli ilk adımdır (Atalay, 1986).

Elektriksel çift tabakanın kalınlığı ve yapısı çeşitli araştırmacılar tarafından incelenmiştir. Bunların en çok bilinenleri Helmholtz ve Perrin, Gouy-Chapman ve Stern elektriksel çift tabaka modelleridir.

2.4.1. Helmholtz ve Perrin Elektriksel Çift Tabaka Modeli

Elektriksel çift tabakanın ilk modeli, Helmholtz ve Perrin tarafından ortaya atılmıştır. Buna göre katı-sıvı arayüzeyinde oluşan ve yüzey elektrik yükünü dengeleyen elektriksel çift tabaka, yüzeye ters işaretli iyonların toplanması ile oluşan bir molekül kalınlığında açıklığı bulunan bir kondansatörün plakaları gibidir. Elektriksel potansiyel, yüklü yüzeyden çok kısa bir mesafede lineer olarak hızla sifıra iner. Bu basit model sadece 0.1 M'dan daha yüksek tuz konsantrasyonunun bulunduğu metal-elektrolit sistemleri için doğrudur (Şekil 2.5.) (Leja, 1983; Shaw, 1970; Atalay, 1986).

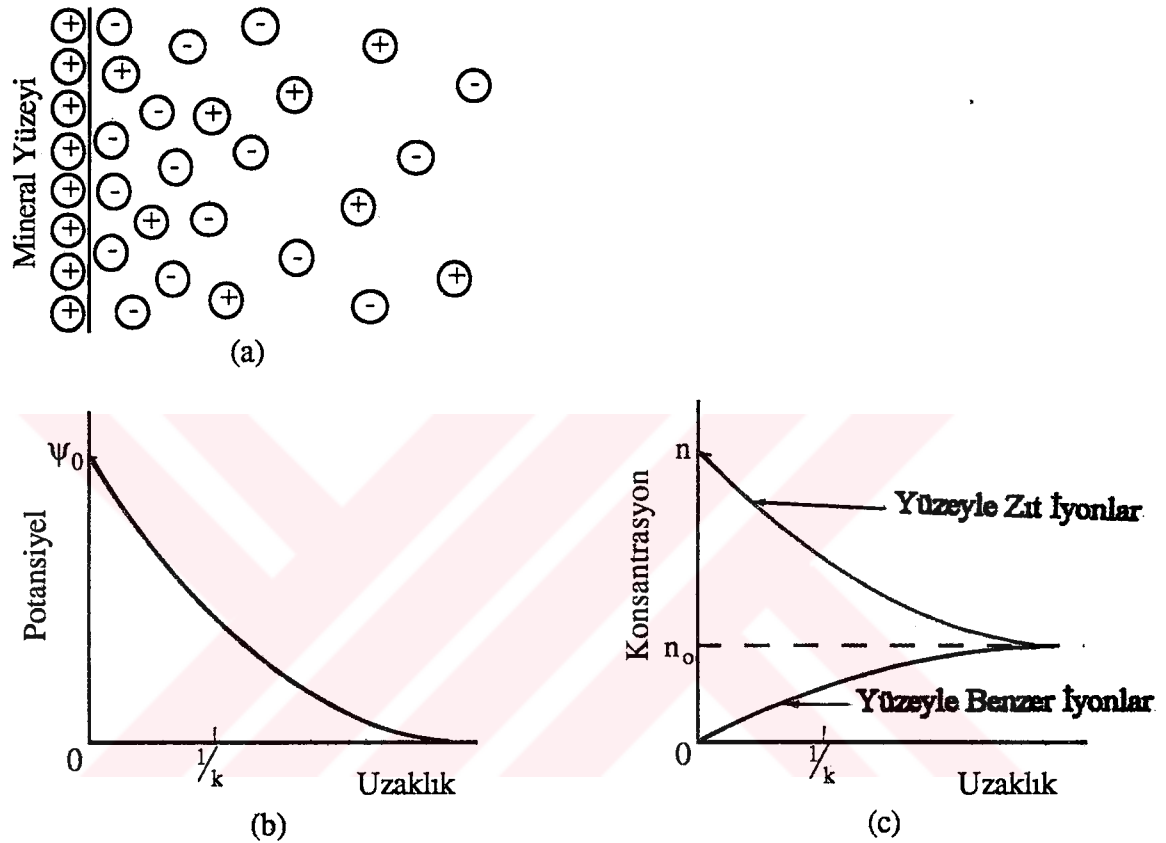


Şekil 2.5. Helmholtz ve Perrin Elektriksel Çift Tabaka Modeli

- a- Yüzeydeki elektrik yükü ve denge iyonları
- b- Yüzeyden uzaklığa göre potansiyelin değişimi

2.4.2. Gouy-Chapman Elektriksel Çift Tabaka Modeli

Elektriksel çift tabaka oluştuğunda, termik salınımlar bu yapıyı bozma eğilimi gösterir. Elektriksel yük yoğunluğu mineral yüzeyinden olan uzaklığın bir fonksiyonudur. Ancak yüzeyden uzaklaştıkça yük yoğunluğu şiddetle azalma göstermektedir. Belirli bir uzaklıktan sonra asimtotik durum alır (Şekil 2.6.).



Şekil 2.6. Gouy-Chapman Elektriksel Çift Tabaka Modeli

- a- Yüzeydeki elektrik yükü ve denge iyonları
- b- Yüzeyden uzaklığa göre potansiyelin değişimi
- c- İyon konsantrasyonunun yüzeyden uzaklığa göre değişimi

Elektriksel çift tabakadan birincisi, adsorblanmanın oluştuğu iç tabakadır. İkincisi ise, iyonik hareketlerin söz konusu olduğu difüzyon tabakasıdır. Difüzyon tabakası gelişigüzel termik hareketler yanında, elektriksel kuvvetlerden de etkilenmektedir.

Difüzyon tabakasındaki elektriksel yük dağılımı, Gouy ve Chapman'a göre Boltzmann dağılımına uymaktadır. Şekil 2.6.c. yüzeyde adsorblanan iyonla benzer ve zıt iyonların yüzeyden olan uzaklığa göre konsantrasyon değişimini göstermektedir.

Adsorblanmanın olduğu tabaka, sabit (hareketsiz) olarak düşünülmektedir. Bu teori, aşağıdaki kabul ve modele dayanır (Shaw, 1970; Cebe, 1987).

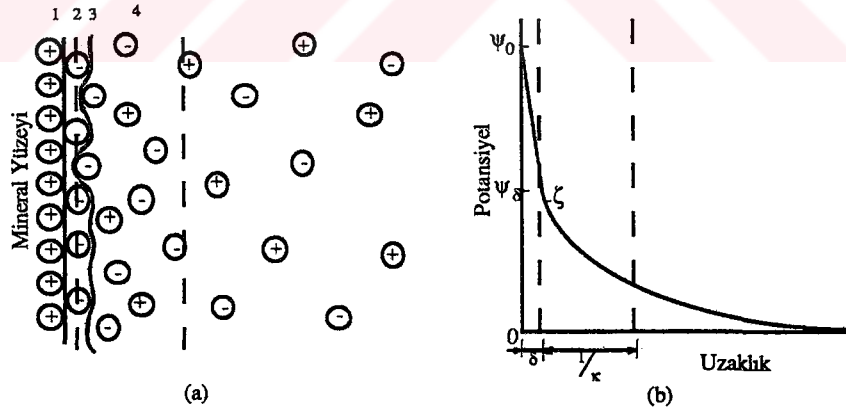
- a- Mineral yüzeyi düzdür ve üniform yüklü olarak kabul edilir.
- b- Difüz tabakadaki iyonlar (dağılmış iyonlar), noktasal yüklüdürler.
- c- Çözelti, elektriksel çift tabakayı sadece dielektrik katsayısına göre etkilemektedir ve çözeltinin dielektrik katsayısı her yerde sabittir.

2.4.3. Stern Elektriksel Çift Tabaka Modeli

Stern, Helmholtz-Perrin modeli ile Gouy-Chapman modelini birleştirdi. Stern'in önerdiği bu yeni elektriksel çift tabaka modeli iki katmandan oluşmaktadır (Leja, 1983).

- a- Yüklü yüzeye yakın mesafede adsorbe olmuş ve kuvvetli bir şekilde yüzeyde tutulan zıt yüklü iyon tabakası.
- b- Gouy-Chapman'ın dağılmış iyonlar tabakası modelindeki gibi zıt iyonlardan oluşan dağılmış iyonlar tabakası.

Bu iki kısım birbirinden hayali bir tabaka ile (Stern Tabakası) ayrılmıştır ve bu tabaka, yüzeyden yaklaşık hidrasyona uğramış bir iyon yarıçapı kadar mesafededir. Bu teoriye göre elektriksel potansiyel çift tabakanın sabit parçasında hızla lineer olarak ve difüz parçada derece derece düşer (Şekil 2.7.) (Shaw, 1970).

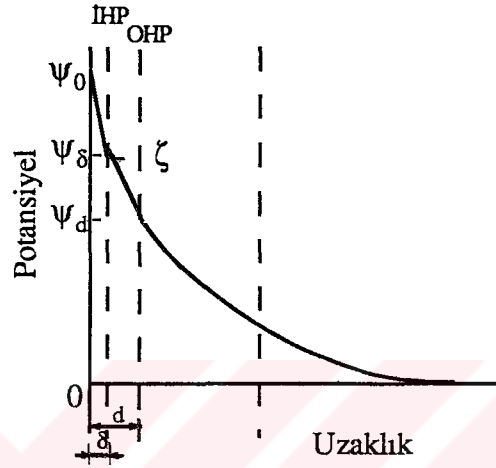


- 1- Yüzey yükü, 2- Stern tabakası, 3- Kayma yüzeyi, 4- Dağılmış iyonlar tabakası
- ψ_0 - Yüzey potansiyeli, ψ_δ - Stern potansiyeli, ζ - Zeta potansiyeli,
- δ - Stern tabakası, $1/k$ - Elektriksel çift tabaka kalınlığı.

Şekil 2.7. Stern Elektriksel Çift Tabaka Modeli

- a- Yüzeydeki elektrik yükü ve dağılmış denge iyonları.
- b- Yüzeyden uzaklığa göre potansiyelin değişimi.

Buna ek olarak, Stern, katı yüzeyinden d uzaklıkta bileşik çift tabakanın Helmholtz kısmı ile iyonların spesifik adsorbsiyonu kavramını açıklamıştır. Spesifik adsorplanmış bu hidrasyona uğramamış iyonlar tabakası “İç Helmholtz Yüzeyi” (IHP) olarak bilinir. Hidrasyona uğrayan iyonlar d mesafede elektrostatik veya Van der Waals kuvvetlerinin ya da hidrofobik ilişkinin etkisiyle yüzeye adsorbe olurlar. Bu ise “Dış Helmholtz Yüzeyi” (OHP) olarak bilinir (Şekil 2.8.) (Leja, 1983).



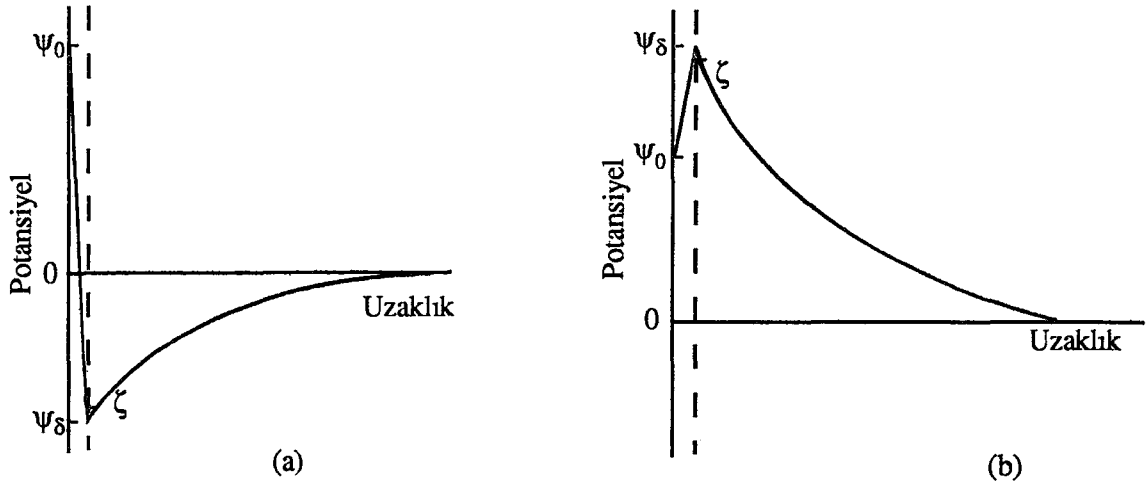
Şekil 2.8. Stern Çift (Bileşik) Tabaka Modeli

Elektriksel çift tabakanın iç kısmını oluşturan yeğlenerek yüzey soğrulmuş (spesifik adsorplanmış) iyonların ağırlık merkezinden geçen hayali düzleme “Stern Düzlemi” denir.

İyonlar nasıl bir miktar suyu yüzeylerine bağlayarak hidrasyona uğruyorlarsa katı da bir miktar suyu yüzeyine bağlayarak “Kayma Yüzeyini” oluşturur. Bu yüzey Stern yüzeyine çok yakındır ve sabit değildir. İşte yüzey potansiyeli, Ψ_0 , Stern tabakasına kadar lineer olarak Ψ_δ 'ye (Stern potansiyeli) düşer ve daha sonra azalan konsantrasyonla beraber potansiyel de sıfıra kadar azalır.

Spesifik iyon adsorbsiyonunda, zıt iyon adsorbsiyonu genel olarak benzer iyon adsorbsiyonuna oranla daha şiddetlidir. Çok değerlikli ya da yüzey aktif zıt iyon Stern tabakasında tutulduğunda Ψ_0 ile Ψ_δ zıt işaretlere sahip olmaktadır. Yüzey aktif benzer iyon Stern tabakasında adsorblandığında da Ψ_0 ve Ψ_δ aynı işaretleri taşır ve Ψ_δ 'nin mutlak değeri Ψ_0 'dan daha yüksektir (Şekil 2.9.).

Spesifik iyon adsorbsiyonunun olmadığı durumda ise mineral yüzeyinde ve Stern tabakasında yükler ve potansiyeller eşittir yani $\Psi_0 = \Psi_\delta$ 'dir (Shaw, 1970; Leja, 1983; Cebe, 1987; Berkem, 1977; Grahame, 1947).



Şekil 2.9. Stern Tabakasında Spesifik İyon Adsorbsiyonu

- a- Yüzey-aktif çok değerlikli denge iyonlarının adsorbsiyonu ile yüzey yükünün değişimi.
- b- Yüzey-aktif eş iyonların adsorbsiyonu.

2.4.4. Sıfır Yük Noktası (z.p.c.) ve Eş Yük Noktası (I.E.P.)

Potansiyel belirleyen iyonların, konsantrasyonuna bağlı olarak, mineralin yüzey yükünü mutlak değer ve işaretçe değiştirebildikleri bilinmektedir. İşte bu değişim sırasında potansiyel belirleyen iyonların belirli bir kritik konsantrasyonunda veya aktivitesinde mineral yüzey yükü sıfır olur ve buna "Sıfır Yük Noktası" (z.p.c.) denir. H^+ ve OH^- iyonları potansiyel belirleyen iyonlar olduğunda zpc pH değerine göre belirlenir.

Elektroforetik hareketliliğin (zeta potansiyelin) sıfır olduğu pH "Eş Yük Noktası" (IEP) olarak adlandırılır. Bu nokta da zpc de olduğu gibi mineral yüzeyi elektriksel olarak yüksüz yani sıfır değildir, ancak mineral yüzeyindeki pozitif ve negatif iyonların eşit konsantrasyonları ifade edilmektedir. Bu durumda mineral yüzeyindeki net elektrik yükü, nötrdür.

ZPC ve IEP birbirlerine benzer kavramlardır, bazı durumlarda aynı şeyi ifade ederler. Örneğin H^+ ve OH^- iyonlarının potansiyel belirleyen iyonlar olması halinde IEP

hem yüzeyin sıfır yüklü olduğu pH değerini, hem de yüzeydeki pozitif ve negatif iyonların dengede olduğu pH değerini simgelemekte kullanılır. Eğer sistemde spesifik iyon adsorbsiyonu söz konusu değilse, ZPC ve IEP birbirine eşittir (Bruyn ve Ağar, 1962; Atalay, 1986; Leja, 1983).

2.4.5. Zeta Potansiyel (Elektrokinetik Potansiyel)

Stern potansiyeli (Ψ_δ) direk olarak ölçülemediğinden, elektrokinetik ölçümlerden yararlanarak tahmin edilebilmektedir. Elektrokinetik özellikler, elektriksel çift tabakanın çözelti kısmında; mineral tarafındaki sabit tabaka ile diğer hareketli dağılmış iyonlar tabakasını ayıran kayma yüzeyi üzerindeki potansiyel büyüklüğüne bağlıdır. Yüklü mineral tanecikleri ile etrafındaki sulu çözeltinin birbirlerine göre hareketlerinde, çözelti-tane arasındaki kayma yüzeyindeki ölçülebilen potansiyele “Elektrokinetik Potansiyel” veya “Zeta Potansiyel” denir (Shaw, 1970; Leja, 1983; Fuerstenau, et al., 1984; Mackenzie, 1971; Atak, 1979).

Bazı yazarlar kayma yüzeyini Stern tabakasıyla üst üste olarak göstermelerine karşın gerçekte Şekil 2.7.’de görüldüğü gibi kayma yüzeyi sabit yüzeye göre Stern düzleminden daha uzakta oluşmaktadır. Bu nedenle zeta potansiyeli (ζ), Stern potansiyelinden mutlak değerce biraz daha düşüktür. Çift tabaka teorisi incelenirken genellikle Ψ_δ ile ζ eşit kabul edilebilmektedir. Yapılan deneysel çalışmalarda bu kabullenmenin getirdiği hata oldukça düşük kalmaktadır. Ancak Ψ_δ ve ζ potansiyel değerleri çok yüksek olduklarında, iki büyüklük arasında belirgin bir fark oluşabilmektedir (Shaw, 1970; Atalay, 1986).

Zeta potansiyel, elektriksel çift tabakanın kontrol altında tutulabilen ve deneysel olarak ölçülebilen bir büyüklüğüdür. Özellikle kolloidal sistemlerde, flokülasyon, koagülasyon ve stabilite, flotasyonda reaktiflerin adsorbsiyonu ve hava kabarcıklarının mineral tanelerine yapışması olaylarının açıklanması ve zeta potansiyeline göre korelasyonları her zaman yapılmaktadır (Fuerstenau, 1985; Shaw, 1970).

Zeta potansiyel aşağıdaki yöntemlerden birisi ile kontrol altında tutulabilir (Adamson, 1967);

- a- Farklı iyonların konsantrasyonlarının ve değerliklerinin etkisi; zeta potansiyel, elektrolit konsantrasyonu (elektriksel çift tabaka kalınlığının azalmasından) ve

eklenen katyonların değeri arttıkça, düşer.

- b- Potansiyel belirleyen iyonlar; zeta potansiyel doğrudan doğruya yüzey elektrik yüküne ve bu da potansiyel belirleyen iyonların miktarına bağlı olduğundan, bu iyonların ilavesiyle zeta potansiyelin hem işareti hemde yükü kolaylıkla değiştirilebilir.
- c- Aynı değerlikli iyonların atomik çapı; aynı değeriğe sahip iyonlarda atomik yarıçap arttıkça zeta potansiyel düşer.
- d- Hidrojen iyonu, yüksek değeriği iyonlar ve kompleks organik katyonlar; bu iyonlar kuvvetli olarak zeta potansiyeli azaltır ve hatta çok düşük konsantrasyonlarda bile işareti değiştirir.
- e- Yüzey aktif maddeler; bunların zeta potansiyele etkisi çok spesiftir.

2.4.6. Elektrokinetik Olay ve Zeta Potansiyelin Ölçülmesi

Elektrik yüklü bir yüzey ile bunu çevreleyen çözeltilinin birbirine göre hareketi elektrokinetik olaylara neden olur. Elektrokinetik, elektriksel çift tabakanın hareketli kısmını yüzeyden ayırmaya girişildiği zaman meydana gelen dört olayla ilgilidir.

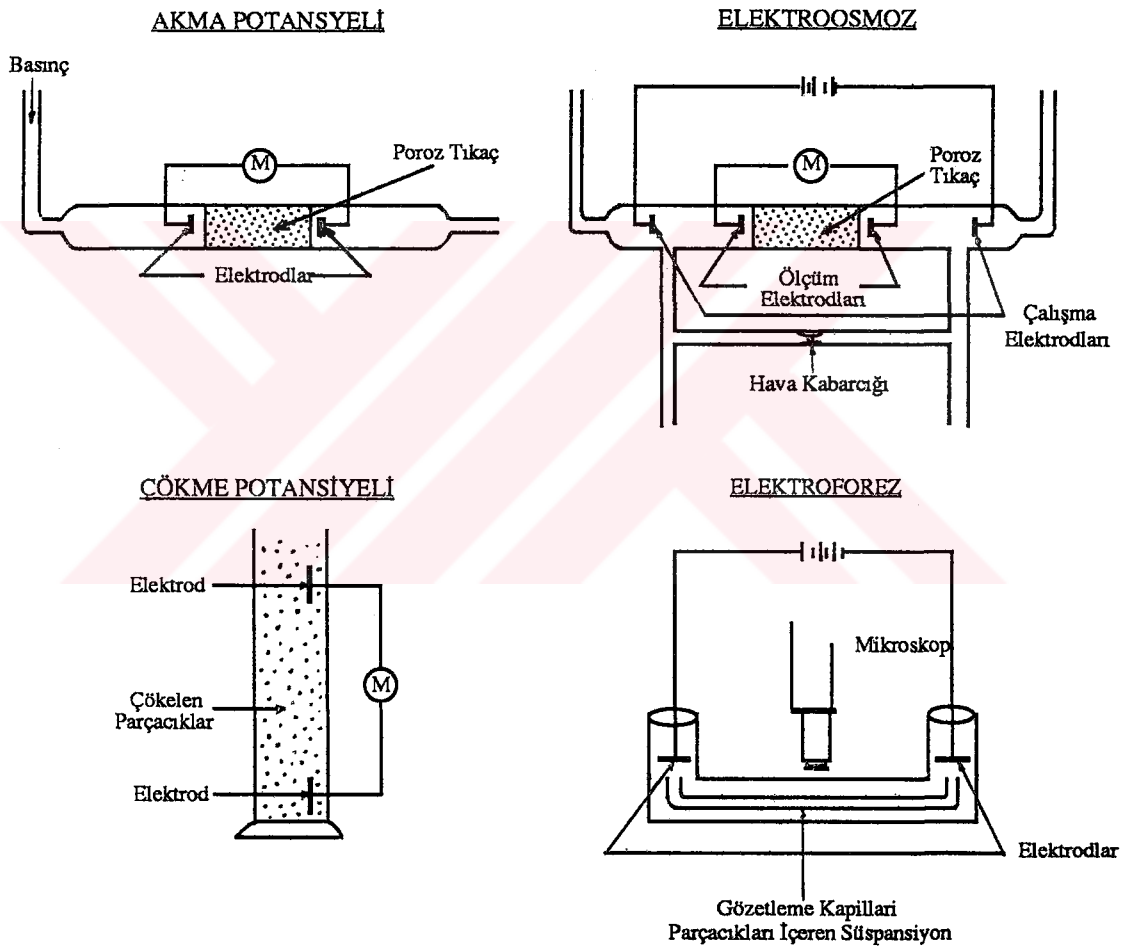
Elektriksel alan yüklü yüzeye uygulandığı zaman, elektriksel çift tabakanın her iki tabakasında da bir kuvvet oluşur. Yüklü yüzey ve buna bağlı olan kısımlar elektrik alanına paralel hareket etme eğiliminde iken elektriksel çift tabakanın hareketli kısmındaki iyonlar ise buna zıt yönde net bir yer değiştirme gösterirler. Bu sırada çözeltilinin kendisi de iyonlarla beraber hareket ederek, bir akışa neden olur. Bunun tersi olarak da, eğer elektriksel çift tabakanın yüklü yüzey ve dağılmış iyonlar tabakası birbirine bağlı olarak hareket ettirilirse bir elektrik alanı oluşur. Burada mineral tanelerinin hareketi veya oluşan elektrik alanı, dört elektrokinetik olayı meydana getirir. Bunlar:

a- Elektroforez: Eğer sistemde yüklü parçacıklar sıvı içerisinde asılı halde duruyorsa ve sisteme bir elektrik alanı uygulanırsa parçacıklar hareketsiz sıvı içerisinde hareket ederler buna "elektroforez" denir. Şiddeti bilinen bir elektrik alanı içerisindeki yüklü parçacığın hızının ölçülmesi, parçacığın net elektrik yükü veya yüzey potansiyeli hakkında bilgi edinilmesini sağlar (Şekil 2.10.).

b- Elektroosmoz: Uygulanan elektrik alanına göre sıvının, yüklü ve hareketsiz kapileri veya poroz tıkaç formundaki katıdan geçerek hareket etmesine "Elektroosmoz" denir. Sıvı hareket hızının ölçülmesi ile sabit duran yüklü duvarın net elektrik yükü veya elektrik potansiyeli hakkında bilgi elde edilir (Şekil 2.10.).

c- Akma Potansiyeli (Streaming Potential): Akış potansiyeli elektrolitin bir kapilleri veya poroz tıkaç içerisinde geçişe zorlanmasıyla oluşur. Kapilleri veya tıkaç net bir yük taşır ve akışla birlikte potansiyel farkı oluşur. Bu potansiyel yükün (şarjın) ters iletkenlik, iyon difüzyonu ve daha az olarak elektroosmozis tarafından mekanik taşınmaya karşı çıkar. Bir galvanometre aracılığı ile kapilleri veya poroz tıkaçın uçları arasındaki potansiyel farkı ölçülerek yüzeydeki elektrik yükü ve potansiyeli hakkında bilgi edinilir. Bu elektroosmozun tersidir (Şekil 2.10.).

d- Çökme Potansiyeli (Sedimentation Potential): Yüklü parçacıkların gravite veya santrifüj kuvvetinin etkisi altında hareketsiz sıvı içerisinde çökmesi ile oluşan potansiyel farkına "Çökme Potansiyeli" denir. Bu elektroforezin tersidir (Şekil 2.10.).



Şekil 2.10. Zeta Potansiyel Ölçümlerinde Kullanılan Dört Ana Teknik

Minerallerin zeta potansiyellerinin ölçülmesinde, yukarıdaki elektrokinetik tekniklerden en çok kullanılanı elektroforez yöntemidir. Bu yöntemde mineral süspansiyonu veya kolloid madde bir elektroliz cihazında elektrolit olarak kullanılır. Cihaza elektrik akımı verildiği zaman süspansiyondaki taneler yüklerine göre çözelti

içindeki elektrik alanında hareket ederler. Hareketin hızı ve yönünden yararlanarak elektrokinetik potansiyeli (zeta potansiyeli) ve yüzey elektrik yükünün işaretini belirlemek mümkündür.

Mineral tanelerinin elektroforetik hareketliliği, makroelektroforez ve mikroelektroforez adı verilen iki yöntem ile bulunabilir. Makroelektroforetik metoda göre çalışan cihazlardan en gelişmiş olanı Tiseliuz cihazıdır. Bu cihazda U şeklinde tüpün alt kısmına elektroforetik hareketliliği ölçülecek çözelti, onun üzerine de tüpün her iki ucuna da olmak üzere çözelti ile aynı iletkenliğe sahip saf bir sıvı ilave edilir. Bu sıvı içine her iki uca birer platin elektrot daldırılır ve elektrotlara bir potansiyel farkı uygulandığında saf sıvı-çözelti sınırının, çözültideki taneciklerin hareketine göre anoda veya katoda hareket ettiği görülür. Bu yöntemle kolloid taneciklerinin yük işaretleri belirlenir ve hareketin hızından zeta potansiyeli de hesaplanabilir.

Mineral taneleri kararlı bir süspansiyon halinde ve mikroskop altında görülebilecek durumda ise parçacıkların elektroforetik hareketliliği doğrudan doğruya mikroelektroforez cihazı ile ölçülebilir. Mikroelektroforez cihazı bir mikroskobun görüş alanına yerleştirilmiş yatay durumdaki ince yassı bir cam hücreden oluşur. Hücrenin her iki ucunda platin elektrotlar bulunur. Platin elektrotlar $0.001-0.01 \text{ mol/dm}^3$ konsantrasyona kadar uygundur. Aksi halde Cu/CuSO_4 veya Ag/AgCl elektrotları kullanılarak gaz oluşumu engellenebilir.

$10 \mu\text{m}$ 'nin altına öğütülmüş mineral tanelerinden belirli bir miktar alınarak belirli bir miktar suyun içerisine aktarılıp, pH'sı ayarlanır. Bu sırada çözünme olmaması gerekir, eğer çözünme varsa denge oluncaya kadar bekletilir, cam hücreye doldurulup hücre alettaki yerine konur ve elektrotlar da bu hücredeki yerlerine hava kabarcığı kalmayacak şekilde takılır. Hücre aydınlatılarak mikroskopda görüş alanı saptanır. Bu sırada hücre içerisinde tane çökmesinin olup olmadığı kontrol edilir, çökme ancak iri tane olması durumunda sözkonusudur, elektrotlardan potansiyel ancak solüsyonun sabit olması durumunda verilebilir. Eğer solüsyon dengede değilse bir süre beklenerek dengeye gelmesi sağlanır. Elektrotlar aracılığı ile sisteme belirli bir potansiyel uygulandığında hücredeki kolloidal taneler yüzeylerindeki net elektrik yükünün tersi işareti taşıyan elektrot yönünde hareket ederler. Hareketin hızı, mikroskobun okülerinde bulunan, bir aralığı $50 \mu\text{m}$ olan retikül çizgilerinden, tanenin katettiği yol ve alete bağlı kronometre ile de bu yolu katediş zamanı ölçülerek bulunur.

Sisteme potansiyel uygulandığında, yüklü tanecikler hareket ederken genellikle belli bir yüzey yüküne sahip olan cam tüp hücreye bağlı olarak (elektroosmoz nedeniyle), sıvı da hareket eder. Tüp civarındaki sıvı akışı hücre tamamen kapalı olduğundan ters yönde bir akış ile dengelenir. Böylece sıvı akımıyla birlikte tanelerde hareket eder. Ters yöndeki akış hızı tüpün merkezinde maksimumdur ve tüpün içinde parabolik bir değişim gösterir. Bu parabol üzerinde öyle bir yer vardır ki her iki yöne doğru olan sıvı akışı birbirini dengeleyerek elektroosmozun etkisini yok ederek akış hızını sıfır yapar. İşte bu noktaya “Stationory Level” yada “Hareketsiz seviye” denir . Hücrenin yapısına göre bu seviye değişmektedir. Silindirik bir hücre için bu seviye hücre duvarından itibaren hücre iç çapının %14.6’sı kadar mesafede iken, dikdörtgen kesitli bir hücre için genişliğin %20.4’ü kadar mesafededir. İşte tüp içerisinde gözlenen taneciğin ölçülen hızının elektroosmozdan etkilenmemesi için tüm ölçümlerin bu seviyede yapılması gereklidir . Bu seviyeye, cihazda bulunan mikrometrik vida yardımıyla ayarlama yapılır. Bu şekilde; 10 sağ tarafa, 10 sol tarafa olmak üzere 20 ölçüm yapılır. Yapılan bu ölçümlerden uç değerler atılarak, bulunan ortalama zamandan tanelerin hızı bulunur.

Ölçülen elektroforetik hareketlilikten yararlanarak, mineralin zeta potansiyelinin hesaplanmasında, Helmholtz-Smoluchawski eşitliğinden yararlanır.

$$U = \frac{v}{E} = \frac{D \zeta}{4\pi\eta}$$

$$v = \frac{x}{t} \quad , \quad E = \frac{V}{L}$$

burada;

$$U = \text{Tanenin hareketliliği } (\mu.sn^{-1}.cm.volt^{-1})$$

$$v = \text{Tanenin hareket hızı } (\mu.sn^{-1})$$

$$E = \text{Uygulanan elektrik alan (volt. cm}^{-1}\text{)}$$

$$D = \text{Suyun dielektrik katsayısı}$$

$$\zeta = \text{Zeta potansiyel (milivolt)}$$

$$\eta = \text{Sıvının vizkozitesi}$$

$$x = \text{Tanenin katettiği yol } (\mu)$$

$$t = \text{Tanenin x yolunu katediş zamanı (sn)}$$

V = Elektrotlara uygulanan gerilim (Volt)

L = Elektrotlar arası uzaklık (cm)

Yukarıdaki denklemde sabit katsayılar yerine konup gerekli düzenlemeler yapılırsa.

25 °C'de

$$\zeta = 12.83 \times U$$

20 °C'de

$$\zeta = 14.10 \times U$$

Şeklini alır (Atalay, 1986; Shaw, 1970; Leja, 1982; Fuerstenau, et al., 1985; Üneri, 1968; Berkem, 1977; Atak, 1982; Mackenzie, 1971; Rank brothers kataloğu).

2.5. İnfrared (IR) Spektroskopi

İnfrared (titreşim) spektroskopi, katı yüzeyindeki gaz ve sıvı adsorbsiyonunun incelenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. İnfrared spektroskopi, maddenin infrared ışınlarını absorblaması esasına dayanılarak geliştirilmiş bir spektroskopi dalıdır. H₂, O₂, Cl₂ gibi moleküller hariç bütün moleküller infrared ışınlarını absorblarlar ve infrared spektrumu verirler.

Moleküllerin atomları arasındaki simetriklik ve bağ kuvveti bir bütün olarak o molekülün infrared spektrumunun hangi frekansta olduğunu belirler. Bu her molekül için karakteristiktir. Genellikle, moleküllerdeki titreşimlerin frekanslarına uyan infrared ışınlarının dalga sayıları 4000 cm⁻¹ ile 65 cm⁻¹ arasındadır. Bu değerler 2.5 µm ile 15 µm dalga boylarına karşı gelir. Enerjisi normal infrared ışınlarından daha fazla olan ışınları kapsayan 12500 cm⁻¹ (0.8 µm) ile 4000 cm⁻¹ (2.5 µm) arasındaki bölgeye, yakın infrared bölgesi denir. Enerjisi daha az olan ışınların oluşturduğu 650 cm⁻¹ (15 µm) ile 400 cm⁻¹ (25 µm) arasındaki bölgeye ise uzak infrared bölge adı verilir.

İnfrared spektroskopi, daha çok yapı analizlerinde kullanılır. Her maddenin kendine özgü bir infrared spektrumu vardır. İnfrared ışınları enerjilerinin moleküllerin titreşim enerjileri seviyesinde ve molekülde bir çok titreşim merkezi bulunmaktadır. Molekül içindeki atomların titreşimleri sırasında atomlar arası uzaklık devamlı büyüyüp küçüldüğünden, iki atom arasındaki titreşim halinde bir elektriksel alan meydana gelir. Bu

titreşim, infrared ışınının elektriksel alanının titreşimine uyunca, ışın absorblanır ve ışını absorblayan molekülün elektriksel yük dağılımı daha da asimetrik olur ve dipol momenti büyür. Buna karşılık H_2 , O_2 , Cl_2 , gibi iki atomlu moleküllerin gerilme titreşimleri sırasında ve asetilen, C_2H_2 gibi simetri merkezi olan moleküllerin simetrik gerilme titreşimleri sırasında, molekülün yük dağılımı yani dipol momenti değişmesi olmadığından, bunlar infrared ışınlarını absorblamazlar.

Katıların spektrumu, katı halde veya çözelti haline getirilerek alınır. Bir maddenin katı halinin spektrumu genellikle Nujol (sıvı parafin) ile süspansiyon oluşturarak yada potasyum bromür ile disk yaparak alınır. Bu amaçla madde iyice toz edilir. Işın yansımaları ve dağılmasını önlemek amacıyla, maddenin parçacıklarının boyutları kullanılan ışının dalga boyundan daha küçük olmamalıdır (Gündüz, 1993; Kiselev and Lygin, 1975; Atak, 1979; Atalay, 1986).

İnfrared teknikleri, adsorbsiyon çalışmalarında kimyasal ve bağ yapılarının belirlenmesinde kullanılır. Adsorbsiyonun incelenmesinde, saf katı malzemenin spektrumuna göre adsorbsiyon işleminden sonraki spektrumda bazı yeni piklerin oluşması veya piklerin hiç değişmeden olduğu gibi kalması, yada bazı piklerin tamamen yok olması adsorbsiyonun tipi hakkında bilgi verir.

Sıvı veya katı yüzeyinde belli bir maddenin ortamdaki daha fazla bir konsantrasyonda bulunmasına “adsorbsiyon” denir. Adsorbsiyonda gaz, sıvı veya çözünmüş madde katı veya sıvı yüzeyinde yoğunlaşır. Yüzeyde konsantrasyonu artmış olan maddeye “Adsorblanmış madde”, adsorblayan maddeye “Adsorblayıcı madde” yada “Adsorban” denir. Adsorbsiyonda adsorblayıcı yüzeyinde, adsorbe edilen maddenin çözeltiye göre konsantrasyonunun artmasına “Pozitif adsorbsiyon”, azalmasına ise “Negatif adsorbsiyon” denir.

Adsorblanmış yüzey tabakası oluşumu anlık bir proses değil fakat reaktifin solüsyondan ara yüzeye difüzyon hızı tarafından belirlenir. Denge yüzey gerilimi reaktif solüsyonunun çok zamanını alır. Özellikle solüsyon çok sulu ve çözünen moleküller büyük ve simetrik değilse bazı safsızlıklar nedeniyle daha yavaş dengeye ulaşılabilir (Miller, 1980; Üneri, 1968; Berkem ve Baykut, 1975; Cebe, 1987).

Katı/sıvı ara yüzeyine kollektörlerin seçimli adsorbsiyonu etkili ayırma için birincil olarak gereklidir. Mineraller üzerine reaktiflerin adsorbsiyonu yüzeyde veya elektriksel çift tabakada iyon değişimiyle, kovalent bağ, kolombik etkileşimler gibi kuvvetler yardımıyla olur. Hidrofobik çekim ve Van der Walls çekimi, yüzeyde benzer bölgeler ile yüzey aktif etkileşimine neden olur.

Her durumda yukarıdaki kuvvetlerden biri veya birkaçı adsorbsiyon için sorumludur. Bu kuvvetler sonucunda fiziksel ve kimyasal adsorbsiyon olmak üzere iki tip adsorbsiyondan söz edilir.

Fiziksel ve kimyasal adsorbsiyon arasındaki fark kesin değildir. Bir çok durumda ara adsorbsiyon karakterleri oluşabilir. Bunlar kovalent , kısmi iyonik-kısmi kovalent ve kısmi Van der Walls bağlarına benzeyebilir. Elektron paylaşması, fiziksel ve kimyasal adsorbsiyonu ayırmada kullanılır. Elektron transferinin olup olmadığı, infrared spektroskopik tekniklerle belirlenebilir.

Fiziksel adsorbsiyonda, adsorban ile adsorblanan madde arasındaki bağın Van der Walls tipi olduğu kabul edilir. Ancak Van der Walls kuvvetlerinden başka fiziksel adsorbsiyona elektrostatik çekim ve hidrofobik ilişkilerden doğan kuvvetlerde neden olabilir.

Fiziksel adsorbsiyonda adsorb olan madde ve kristal kafesi iki ayrı sistem oluşturur. Fiziksel adsorbsiyonun düşük ısıda olması karakteristiktir (2-5 kcal/mol). Adsorbe olan madde ile yüzey arasında herhangi bir elektron alış-verişi yoktur, adsorbsiyon hızı yüksektir ve adsorbsiyon tek veya çok tabakalı olabilir. Bu adsorbsiyonda; adsorban ve adsorblanan spektrumları, yeni bir band göstermez. Fakat adsorban ve adsorblanan spektrumlarını tek tek gösterir.

Kimyasal adsorbsiyonda ise adsorb olan madde ve kristal yapısı tek bir faz oluşturur. Yüksek adsorbsiyon ısısı sözkonusudur (15-20 kcal/mol). Kimyasal adsorbsiyon, atomik kuvvetlerden dolayı oluşmaktadır. Adsorban ile adsorbe olan madde arasında elektron alışverişi olduğundan yüzeyde yeni bir madde oluşur ve bu reaksiyon tersinir değildir. Kimyasal adsorbsiyon; sadece tek tabakalı olabilir, elektron alışverişi vardır ve adsorbsiyon hızı yavaştır. Kimyasal adsorbsiyonda infrared spektrumu tamamen değişir bazı pikler kaybolurken, bazı yeni pikler oluşabilir.

Adsorbsiyonda; katı yüzeyleri genellikle heterojen olduğundan, odak noktaları adsorbsiyonundan sözedilebilir. Çözeltide bulunan iyonlar türlerine göre bir rekabet halinde katı yüzeyine giderek yüzeydeki odak noktalarını doldururlar. (Shaw, 1970; Leja, 1983; Hanna, 1976; Atalay, 1986; Fuerstenau, 1985; Peck, 1963; Berkem ve Baykut, 1975; Miller, et.al., 1980).



3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalar; elektrokinetik (zeta) potansiyel ölçümleri, infrared spektroskopi ve flotasyon, çalışmalarını içermektedir. Bu çalışmalarda, fluorit ve kalsitin flotasyon davranışlarını belirleyen arayüzey özellikleri belirlenmeye çalışılmıştır.

Çalışmalarda, Kütahya-Gediz-Pusatlar köyü cevher yatağından alınan örnekler kullanılmıştır.

Elektrokinetik potansiyel ölçümlerinde ve infrared spektroskopi çalışmalarında kullanılan NaCl, NaF, CaCl₂, Na₂SiO₃, Na₂CO₃, Oleik Asit ve Sodyum Oleat mol ağırlıkları dikkate alınarak R-801, R-825, R-840, Armac-C, Armac-T, Hoe F, Armacflote-12 ise % miktar olarak değişik konsantrasyonlarda hazırlanmıştır.

Aksi belirtilmedikçe flotasyon deneyleri damıtık su ile yapılmıştır. Kimyasal analizlerde iki yöntem uygulanmıştır.

- 1- Saf fluorit ve kalsit karışımından fluorit, gravimetrik yöntemle tayin edilmiştir.
- 2- Doğal numunelerde fluor elektrot yöntemiyle, alüminyum, silis ve kalsit gravimetrik, demir ise kolorimetrik yöntemle tayin edilmiştir (Ek 2).

3.1. Numune Hazırlama

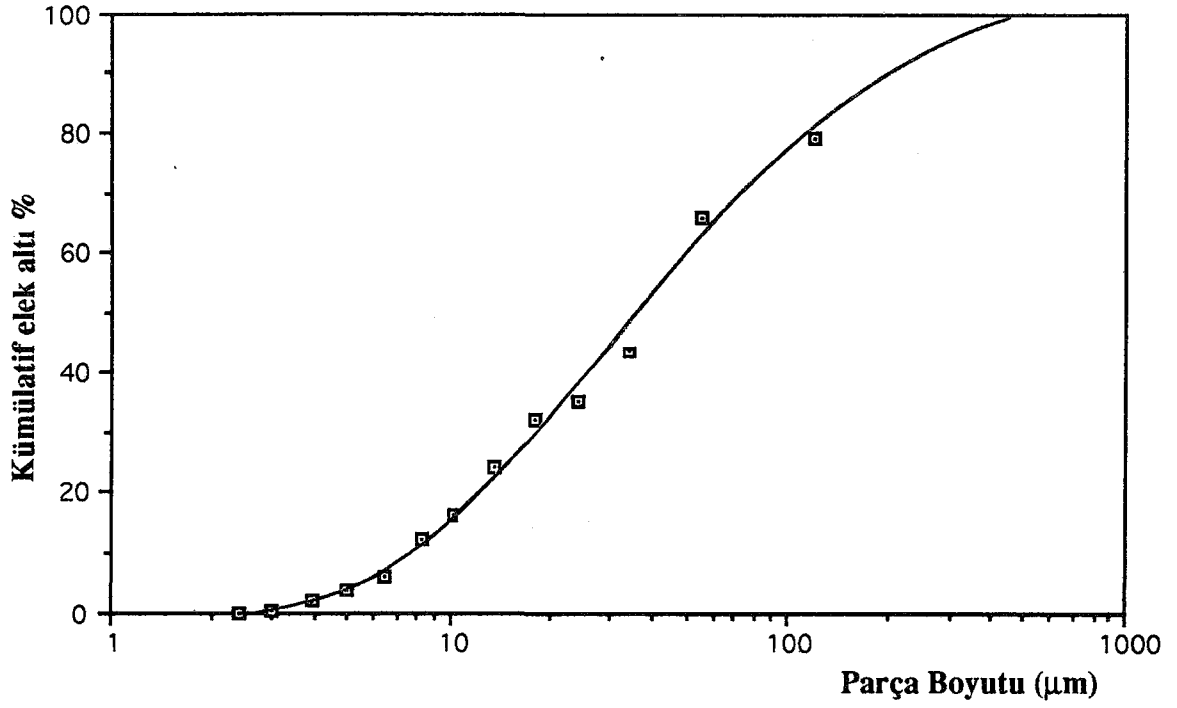
Temiz fluorit ve kalsit numuneleri, laboratuvar tipi konili kırıcı kullanılarak 1mm'nin altına indirilmiş olan tuvenan cevherden binoküler mikroskopla seçilmiştir. Seçilen numuneler, 25 cm. çaplı laboratuvar tipi porselen değirmende kuru ve kademeli olarak 0.150 mm.'in altına geçecek şekilde öğütülmüştür. Öğütülen fluorit ve kalsit numunelerinin boyut analizleri, Malvern Instruments Master Particle Sizer M.G.10 cihazında yapılmış, ve sonuçlar Çizelge 3.1., 3.2.; Şekil 3.1., 3.2.'de gösterilmiştir. Şekil 3.1'den görüldüğü gibi fluoritin %50'si (d_{50}) 0.036 mm'lik elekten %80'ni de (d_{80}) 0.120 mm'lik elekten geçmektedir. Kalsitin %50'sinin geçtiği elek boyutunun 0.023 mm %80'ninin geçtiği elek boyutunun ise 0.049 mm olduğu da şekil 3.2'den görülmektedir. Buna göre kalsitin daha ince boyutlara geçtiği söylenebilir.

Çizelge 3.1. Fluoritin Boyut Dağılım Sonuçları

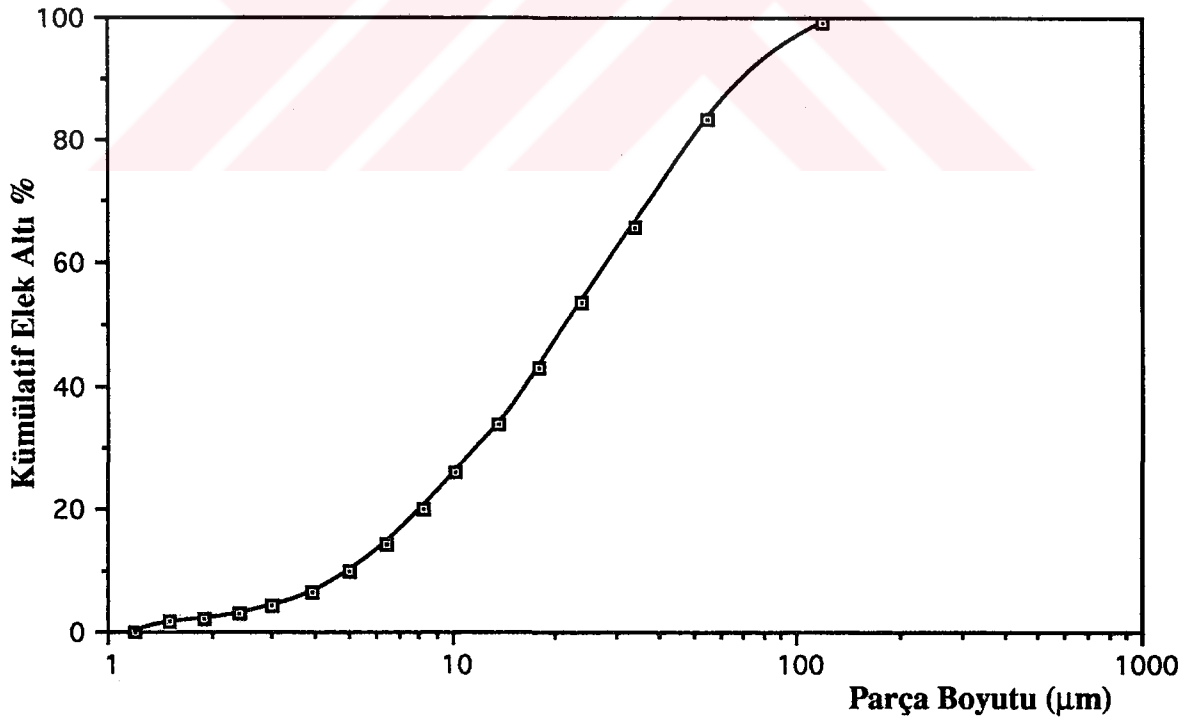
Boyut (µm)	Kümülatif Elek Altı (%)	Kümülatif Elek Üstü (%)
+ 118.4	----	20.7
-118.4 + 54.9	79.3	34.4
- 54.9 + 33.7	65.6	56.4
- 33.7 + 23.7	43.6	64.9
- 23.7 + 17.7	35.1	67.9
- 17.7 + 13.6	32.1	75.6
- 13.6 + 10.3	24.4	83.7
- 10.3 + 8.2	16.3	87.8
- 8.2 + 6.4	12.2	93.8
- 6.4 + 5.0	6.2	95.9
- 5.0 + 3.9	4.1	97.9
- 3.9 + 3.0	2.1	99.6
- 3.0 + 2.4	0.4	----
- 2.4	0.0	----

Çizelge 3.2. Kalsitin Boyut Dağılım Sonuçları

Boyut (µm)	Kümülatif Elek Altı (%)	Kümülatif Elek Üstü (%)
+ 118.4	----	0.9
-118.4 + 54.9	99.1	16.4
- 54.9 + 33.7	83.6	34.2
- 33.7 + 23.7	65.8	46.4
- 23.7 + 17.7	53.6	56.9
- 17.7 + 13.6	43.1	66.3
- 13.6 + 10.3	33.7	73.7
- 10.3 + 8.2	26.3	79.8
- 8.2 + 6.4	20.2	85.6
- 6.4 + 5.0	14.4	90.2
- 5.0 + 3.9	9.8	93.4
- 3.9 + 3.0	6.6	95.8
- 3.0 + 2.4	4.2	97.0
- 2.4 + 1.9	3.0	97.7
- 1.9 + 1.5	2.3	98.4
- 1.5 + 1.2	1.6	----
- 1.2	0.0	----



Şekil 3.1. Fluoritin Boyut Dağılım Eğrisi



Şekil 3.2. Kalsitin Boyut Dağılım Eğrisi

3.2. Elektrokinetik (Zeta) Potansiyel Ölçümleri

Çeşitli reaktiflerin fluorit ve kalsite etki nedenlerini ortaya koymak amacı ile minerallerin yüzey elektrik özellikleri incelenmiş, çözelti yapısındaki değişimin fluorit ve kalsit minerallerinin yüzey elektrik yüküne etkileri saptanmıştır.

Elektrokinetik çalışmalarda kullanılan -0.150 mm'nin altındaki temiz fluorit ve kalsit numuneleri, ağat havanda 0.038 mm'nin altına öğütülmüştür. Öğütülen numuneler damıtık su ile bir kaç kez yıkandıktan sonra, içinde damıtık su bulunan mezüre konulup karıştırılarak iyice dağıtılmıştır. Stokes yasasına göre 0.010 mm. ve daha küçük boyuttaki taneler dekantasyon ile bir kapta toplanarak stok numune olarak damıtık su içerisinde saklanmıştır.

Fluorit ve kalsit numunelerinin elektrokinetik potansiyeli, Rank-Brothers mikro-elektroforez cihazı ile ölçülmüştür.

Elektrokinetik ölçümler için fluorit veya kalsit stok çözeltisinden 1 ml. alınarak, belirlenen konsantrasyonda reaktif yada elektrolit çözeltisiyle 50 ml'ye tamamlanmış ve NaOH veya HCl ile pH ayarları yapılmıştır. Daha sonra bu karışım 15 dakika karıştırılmış ve elektroforez hücresine konmuştur. Ölçümlerde en az 20 tanenin elektrokinetik hareketliliği ölçülerek bunlardan en büyük ve en küçük değerler hariç tutularak geriye kalan değerlerin ortalaması alınmıştır.

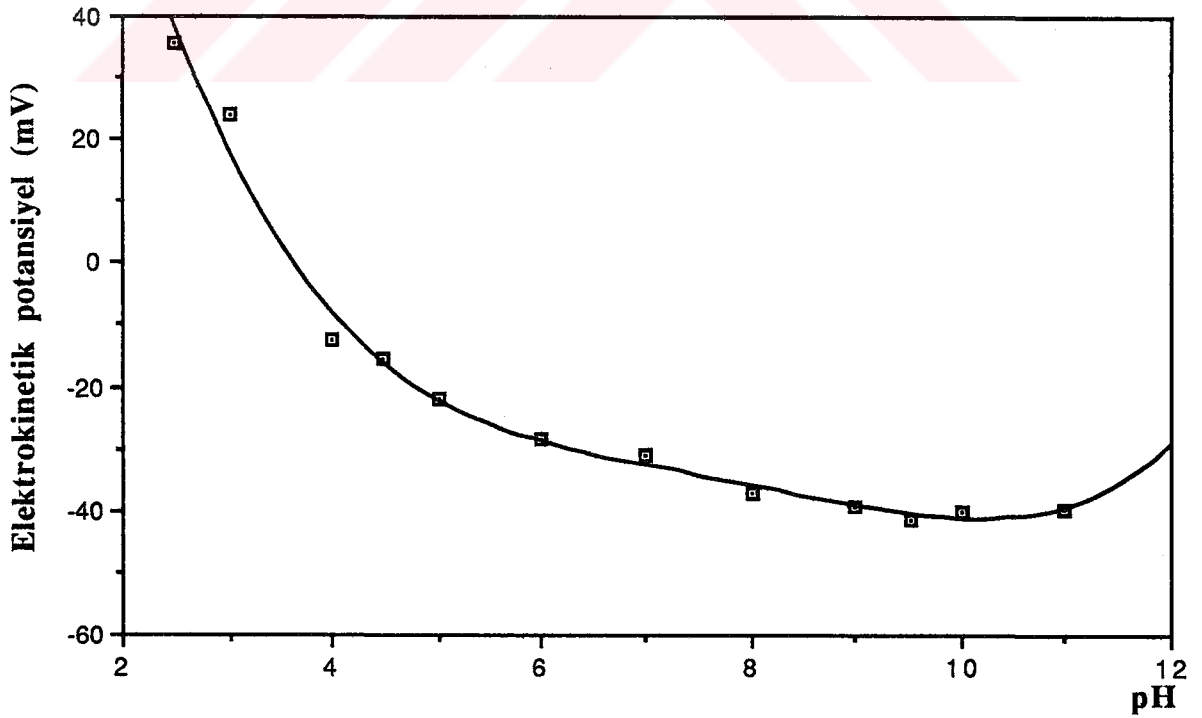
Bu şekilde fluorit ve kalsit tanelerinin hareket hızları değişik pH değerlerinde ve inorganik tuzlarla, organik reaktiflerin değişik konsantrasyonlarında ölçülerek zeta potansiyelleri hesaplanmıştır.

3.2.1. Fluorit ve Kalsit Numunelerinin Elektrokinetik Potansiyeline pH'nın Etkisi

Fluorit ve kalsit numunelerinin elektrokinetik potansiyellerinin pH'a göre değişimi Çizelge 3.3., 3.4 ile Şekil 3.3., 3.4'de verilmiştir.

Çizelge 3. 3. Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline pH Değişiminin Etkisi

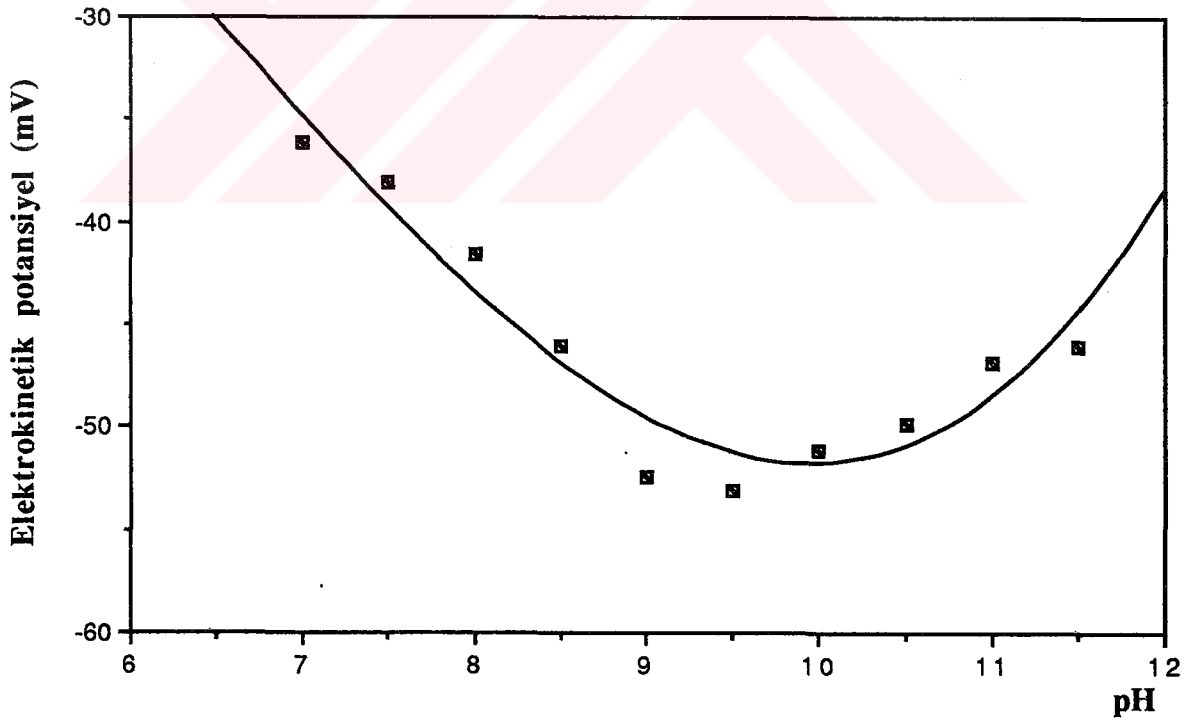
pH	Tanenin Hareketliliği U ($\mu. sn^{-1}. cm. volt^{-1}$)	Elektrokinetik Potansiyel ζ (mV)
2.50	2.79	35.80
3.00	1.86	23.94
4.00	0.99	-12.82
4.50	1.22	-15.73
5.00	1.68	-21.62
6.00	2.22	-28.47
7.00	2.41	-30.95
8.00	2.96	-37.05
9.00	3.04	-39.05
9.50	3.22	-41.40
10.00	3.32	-39.79
11.00	3.10	-39.61



Şekil 3. 3. Fluoritin Elektrokinetik potansiyeline pH'in etkisi

Çizelge 3. 4. Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline pH Değişiminin Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği	Elektrokinetik Potansiyel
	U ($\mu\text{. sn}^{-1}\text{. cm. volt}^{-1}$)	ζ (mV)
7.0	2.82	-36.18
7.5	2.97	-38.10
8.0	3.24	-41.57
8.5	3.59	-46.08
9.0	4.08	-52.38
9.5	4.14	-53.10
10.0	3.98	-51.10
10.5	3.88	-49.79
11.0	3.64	-46.77
11.5	3.58	-45.98



Şekil 3. 4. Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline pH'ın Etkisi

Fluoritin sıfır yük noktası (z.p.c.) pH 3.6 olarak belirlenmişken, kalsit alkali ortamdaki bütün pH değerlerinde negatif işaretli yüzey elektrik yüküne sahiptir ve yüzey elektrik yükü pH 9.5 civarında maksimum olmaktadır. Asidik ortamda kalsitin çözünmesi nedeniyle, bu ortamda yüzey elektrik yükü belirlenememiştir. Fakat pH azaldıkça, elektrokinetik potansiyelin de sıfıra doğru yaklaştığı Şekil 3.4'de görülmektedir. Fluorit sıfır yük noktasının altındaki pH'larda pozitif yüzey elektrik yüküne, üstündeki pH'larda ise negatif yüzey elektrik yüküne sahiptir.

3.2.2. Çeşitli İyonların Fluorit ve Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

NaCl, NaF, CaCl₂, Na₂SiO₃ ve Na₂CO₃'ün fluorit ve kalsitin elektrokinetik potansiyellerine elektrolit olarak etkileri değişik pH'larda ve belirli konsantrasyonlarda incelenmiştir. Sonuçlar Çizelgeler 3.5 - 3.28 ile Şekiller 3.5.- 3.11'de verilmiştir.

Çizelge 3. 5. 10⁻² M NaCl'ün Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği	Elektrokinetik Potansiyel
	U (μ . sn ⁻¹ . cm. volt ⁻¹)	ζ (mV)
2.00	2.20	28.51
3.00	1.02	13.08
5.15	2.30	-29.62
5.92	2.53	-32.49
6.85	3.08	-39.55
7.80	3.90	-50.13
9.00	3.81	-48.90
10.00	3.60	-46.28
11.00	2.93	-37.97

Çizelge 3. 6. 10^{-3} M NaCl'ün Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği U ($\mu. sn^{-1}. cm. volt^{-1}$)	Elektrokinetik Potansiyel ζ (mV)
2.00	3.84	49.29
3.00	3.19	28.12
4.00	1.72	-22.06
5.15	1.28	-16.38
6.25	3.30	-42.39
7.15	3.42	-43.92
8.10	3.76	-48.26
9.00	3.68	-47.22
10.00	3.50	-44.90
11.00	3.36	-43.11

Çizelge 3. 7. 10^{-2} M NaCl'ün Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği U ($\mu. sn^{-1}. cm. volt^{-1}$)	Elektrokinetik Potansiyel ζ (mV)
6.00	1.99	-25.61
7.15	2.67	-34.32
8.12	2.55	-32.81
9.00	2.66	-34.10
10.00	2.84	-36.39
11.00	3.38	-43.38
12.00	3.45	-44.31

Çizelge 3. 8. 10^{-3} M NaCl'ün Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği	Elektrokinetik Potansiyel
	U (μ . sn ⁻¹ . cm. volt ⁻¹)	ζ (mV)
6.00	3.10	-39.73
7.00	3.12	-40.10
8.00	3.51	-45.05
9.00	3.65	-46.84
9.92	4.23	-54.31
11.00	4.32	-55.51
12.00	4.43	-56.83

Çizelge 3. 9. 10^{-2} M NaF'ün Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği	Elektrokinetik Potansiyel
	U (μ . sn ⁻¹ . cm. volt ⁻¹)	ζ (mV)
2.60	1.08	-13.94
3.90	2.17	-27.88
5.00	2.88	-36.98
6.20	3.27	-41.90
7.20	4.16	-53.38
8.50	6.18	-79.35
9.20	6.40	-82.25
10.50	5.83	-74.75
11.60	3.44	-44.11

Çizelge 3. 10. 10⁻² M NaF'ün Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği	Elektrokinetik Potansiyel
	U (μ . sn ⁻¹ . cm. volt ⁻¹)	ζ (mV)
6.00	4.11	-52.68
7.00	5.70	-73.16
8.00	6.09	-78.15
9.00	5.73	-73.52
10.00	5.57	-71.49
11.00	5.52	-70.85

Çizelge 3. 11. 10⁻² M CaCl₂'ün Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği	Elektrokinetik Potansiyel
	U (μ . sn ⁻¹ . cm. volt ⁻¹)	ζ (mV)
3.10	1.64	21.05
4.00	1.11	14.28
6.15	1.02	-13.13
7.00	1.33	-17.04
8.10	1.73	-22.28
9.08	1.28	-16.42
10.00	1.39	-17.83

Çizelge 3. 12. 10^{-3} M CaCl_2 'ün Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği U ($\mu\text{. sn}^{-1}\text{. cm. volt}^{-1}$)	Elektrokinetik Potansiyel ζ (mV)
2.00	2.25	28.86
3.00	2.57	32.97
4.10	2.01	25.86
4.90	1.33	17.07
6.00	0.93	-11.97
7.50	1.89	-24.30
8.53	1.85	-23.73
9.00	1.76	-22.62
10.00	1.60	-20.37
10.52	1.75	-22.52

Çizelge 3. 13. 10^{-2} M CaCl_2 'ün Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği U ($\mu\text{. sn}^{-1}\text{. cm. volt}^{-1}$)	Elektrokinetik Potansiyel ζ (mV)
6.00	0.95	-12.24
7.00	1.08	-13.91
8.00	1.11	-14.19
9.00	1.30	-16.65
10.00	1.71	-21.93
11.00	2.23	-28.60

Çizelge 3. 14. 10^{-3} M CaCl_2 'ün Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği	Elektrokinetik Potansiyel
	U ($\mu\text{. sn}^{-1}\text{. cm. volt}^{-1}$)	ζ (mV)
6.00	2.42	-31.13
7.00	2.49	-31.36
8.00	2.37	-30.38
9.00	2.26	-29.02
10.00	2.87	-36.84
11.00	2.86	-36.78

Çizelge 3. 15. 10^{-2} M Na_2SiO_3 'ün Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği	Elektrokinetik Potansiyel
	U ($\mu\text{. sn}^{-1}\text{. cm. volt}^{-1}$)	ζ (mV)
3.00	2.18	-27.94
4.00	2.96	-38.04
5.00	3.37	-43.32
5.90	3.58	-46.34
6.75	3.96	-50.84
8.00	4.75	-60.89
9.00	5.18	-66.48
10.00	5.26	-67.52
11.00	5.53	-71.01
11.60	5.36	-68.85

Çizelge 3.16. 10^{-3} M Na_2SiO_3 'in Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği	Elektrokinetik Potansiyel
	U ($\mu\text{. sn}^{-1}\text{. cm. volt}^{-1}$)	ζ (mV)
3.00	1.20	-15.40
4.00	2.20	-28.27
5.00	2.35	-30.18
6.10	3.60	-46.29
7.10	4.20	-53.97
7.80	4.19	-53.86
9.00	4.86	-60.09
10.00	4.89	-62.78
11.00	4.75	-60.98

Çizelge 3.17. 10^{-2} M Na_2SiO_3 'in Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği	Elektrokinetik Potansiyel
	U ($\mu\text{. sn}^{-1}\text{. cm. volt}^{-1}$)	ζ (mV)
7.00	3.69	-47.43
8.00	3.74	-48.09
9.00	4.61	-59.10
10.00	4.43	-56.79
11.00	4.57	-58.66
12.00	3.26	-41.86

Çizelge 3. 18. 10^{-3} M Na_2SiO_3 'ın Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği	Elektrokinetik Potansiyel
	U ($\mu\text{. sn}^{-1}\text{. cm. volt}^{-1}$)	ζ (mV)
7.00	3.61	-46.33
8.00	4.31	-55.35
9.00	4.66	-59.79
10.00	4.82	-61.89
11.00	4.76	-61.06
12.00	4.36	-55.93

Çizelge 3. 19. 10^{-2} M Na_2CO_3 'ın Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği	Elektrokinetik Potansiyel
	U ($\mu\text{. sn}^{-1}\text{. cm. volt}^{-1}$)	ζ (mV)
2.30	0.90	11.60
3.60	1.12	-14.39
4.45	1.51	-19.36
5.35	3.02	-38.70
6.50	3.23	-41.45
7.60	4.16	-53.36
8.60	4.35	-55.79
9.55	3.75	-48.19
10.50	3.89	-49.87
11.40	4.28	-54.96

Çizelge 3. 20. 10⁻³ M Na₂CO₃ 'ın Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

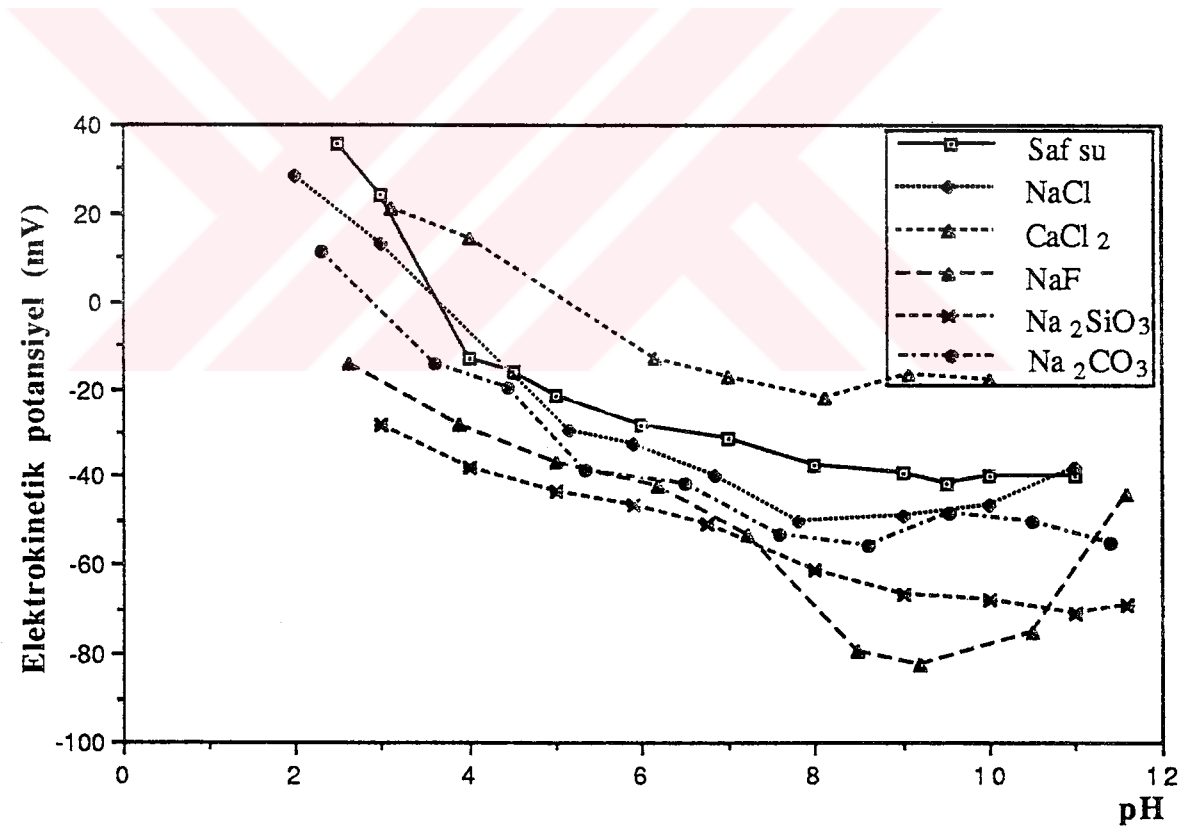
pH	Tanenin Hareketliliği	Elektrokinetik Potansiyel
	U (μ . sn ⁻¹ . cm. volt ⁻¹)	ζ (mV)
2.00	2.05	26.37
2.75	0.43	5.55
3.60	1.65	-21.12
4.45	4.38	-56.25
5.35	5.08	-65.13
6.30	5.12	-65.63
7.10	5.44	-69.79
8.45	5.58	-71.63
9.50	5.50	-70.52
10.50	5.26	-67.55
11.30	5.37	-68.96

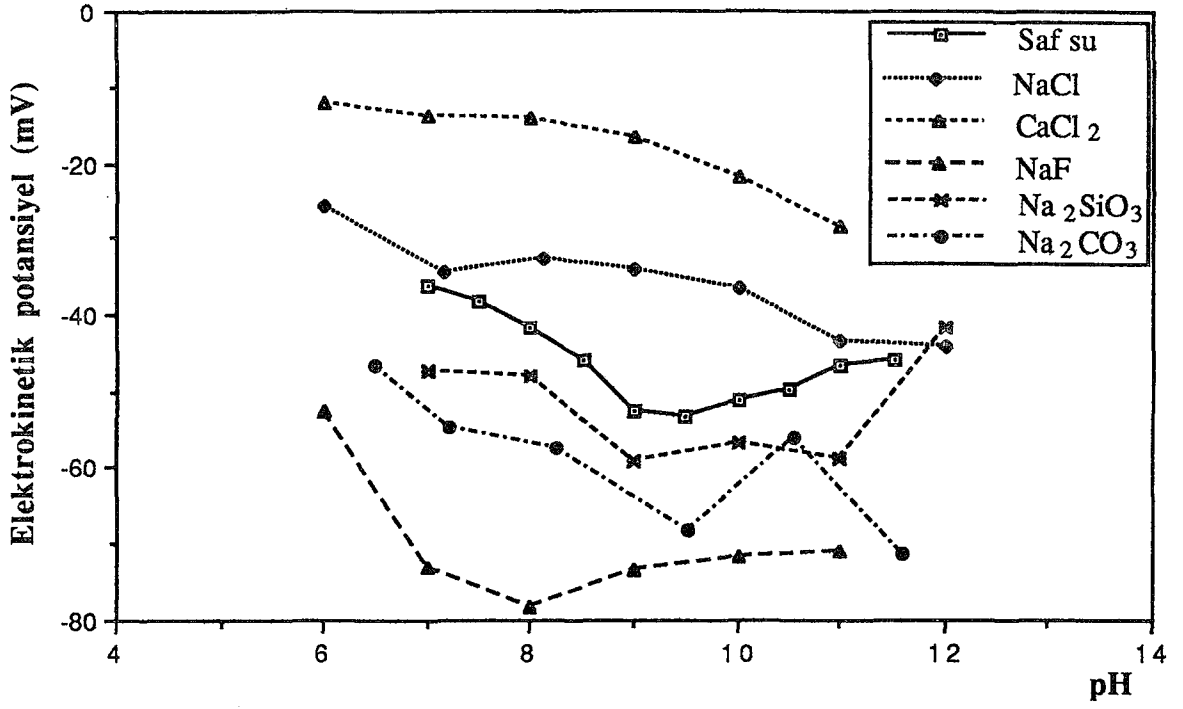
Çizelge 3. 21. 10⁻² M Na₂CO₃ 'ın Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği	Elektrokinetik Potansiyel
	U (μ . sn ⁻¹ . cm. volt ⁻¹)	ζ (mV)
6.50	3.64	-46.68
7.20	4.27	-54.75
8.25	4.46	-57.26
9.52	5.32	-68.23
10.55	4.37	-56.10
11.60	5.56	-71.39

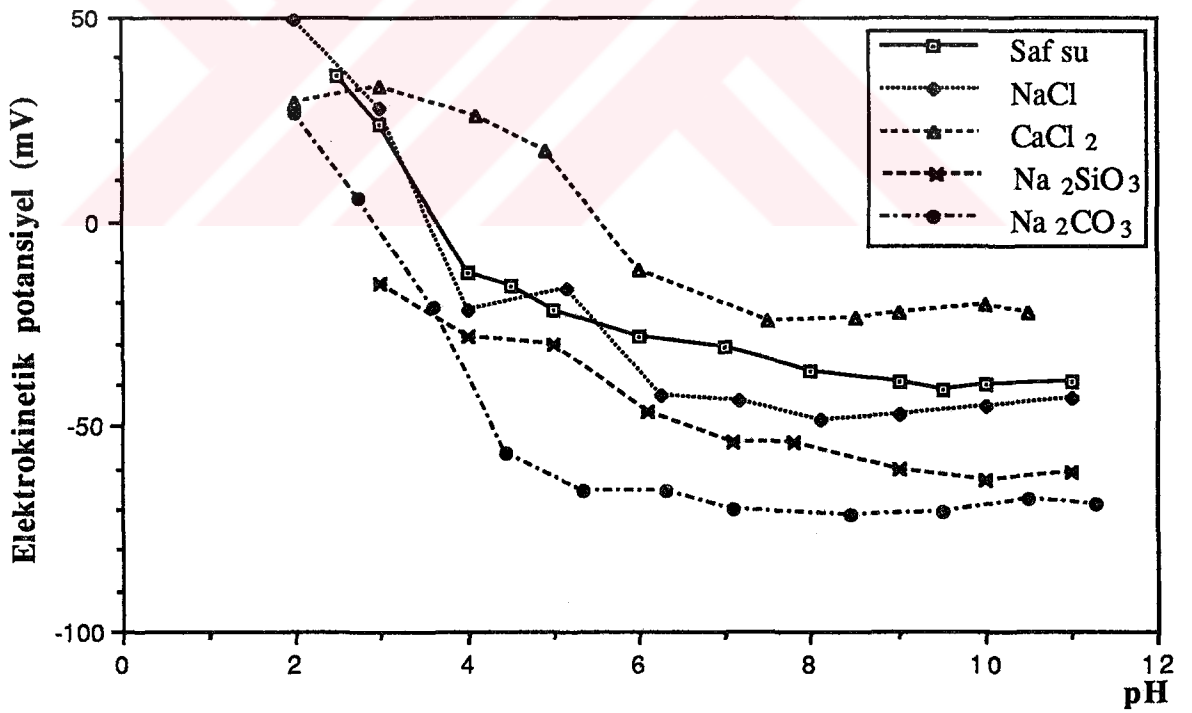
Çizelge 3. 22. 10^{-3} M Na_2CO_3 'in Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği U ($\mu. \text{sn}^{-1}. \text{cm}. \text{volt}^{-1}$)	Elektrokinetik Potansiyel ζ (mV)
6.25	4.28	-54.87
7.30	4.88	-62.58
8.30	5.17	-66.34
9.70	5.36	-68.76
10.50	5.33	-68.45
11.50	5.73	-73.48

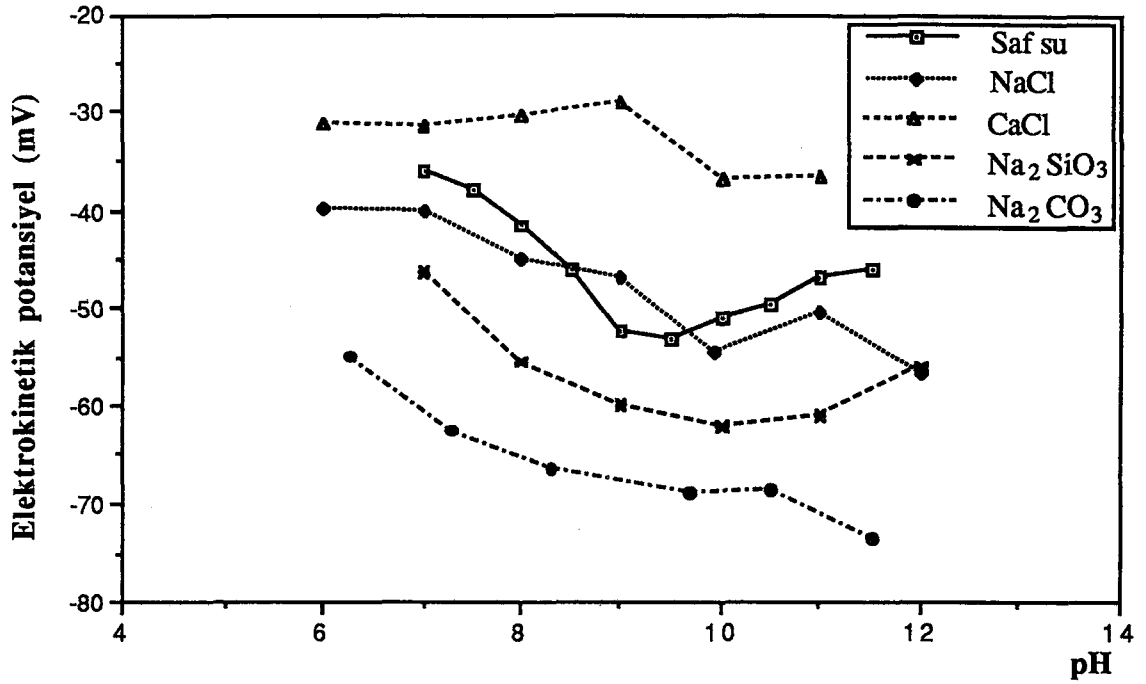
Şekil 3.5. 10^{-2} M Tuz Konsantrasyonunun Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi



Şekil 3.6. 10^{-2} M Tuz Konsantrasyonunun Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi



Şekil 3.7. 10^{-3} M Tuz Konsantrasyonunun Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi



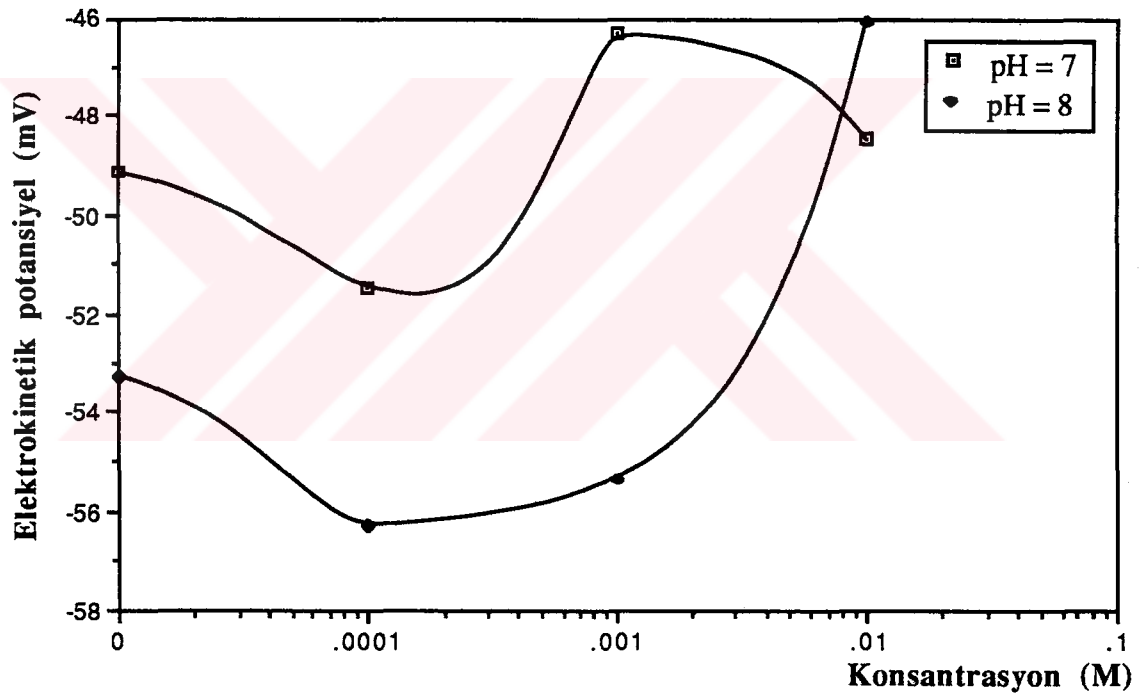
Şekil 3.8. 10^{-3} M Tuz Konsantrasyonunun Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

Çizelge 3. 23. pH 7'de Na_2SiO_3 Konsantrasyonunun Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

Konsantrasyon (M)	Tanenin Hareketliliği	Elektrokinetik Potansiyel
	U ($\mu\text{. sn}^{-1}\text{. cm. volt}^{-1}$)	ζ (mV)
10^{-5}	3.83	-49.14
10^{-4}	4.01	-51.48
10^{-3}	3.61	-46.33
10^{-2}	3.77	-48.43

Çizelge 3. 24. pH 8'de Na_2SiO_3 Konsantrasyonunun Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

Konsantasyon (M)	Tanenin Hareketliliği	Elektrokinetik Potansiyel
	U ($\mu\text{. sn}^{-1}\text{. cm. volt}^{-1}$)	ζ (mV)
10^{-5}	4.15	-53.23
10^{-4}	4.39	-56.28
10^{-3}	4.31	-55.35
10^{-2}	3.59	-46.06



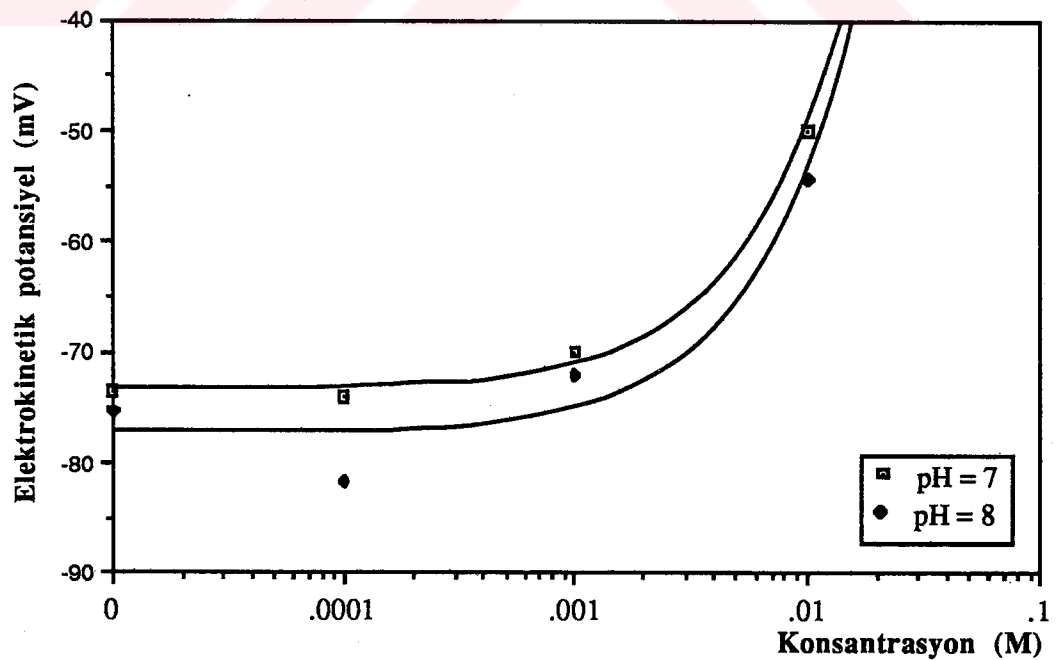
Şekil 3. 9. Na_2SiO_3 Konsantrasyonunun Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

Çizelge 3. 25. pH 7'de Na_2CO_3 Konsantrasyonunun Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

Konsantrasyon (M)	Tanenin Hareketliliği U ($\mu\text{. sn}^{-1}\text{. cm. volt}^{-1}$)	Elektrokinetik Potansiyel ζ (mV)
10^{-5}	5.72	-73.45
10^{-4}	5.77	-73.99
10^{-3}	5.45	-70.00
10^{-2}	3.89	-50.00

Çizelge 3. 26. pH 8'de Na_2CO_3 Konsantrasyonunun Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği U ($\mu\text{. sn}^{-1}\text{. cm. volt}^{-1}$)	Elektrokinetik Potansiyel ζ (mV)
10^{-5}	5.87	-75.28
10^{-4}	6.38	-81.83
10^{-3}	5.60	-71.95
10^{-2}	4.23	-54.26



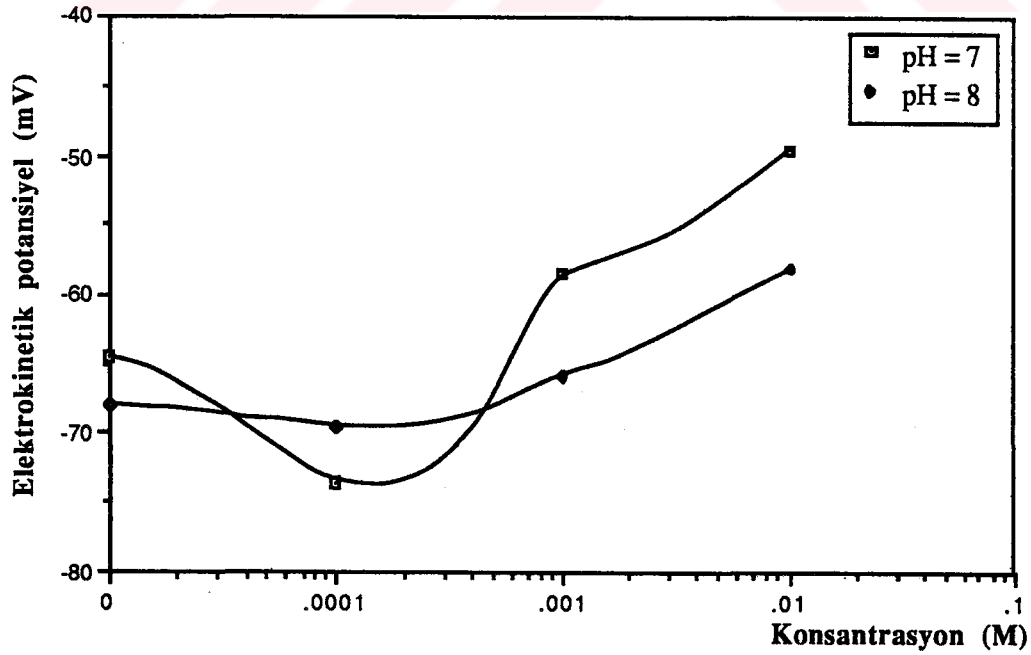
Şekil 3. 10. Na_2CO_3 Konsantrasyonunun Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

Çizelge 3. 27. pH 7'de Na_2CO_3 Konsantrasyonunun Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği	Elektrokinetik Potansiyel
	U ($\mu\text{. sn}^{-1}\text{. cm. volt}^{-1}$)	ζ (mV)
10^{-5}	5.03	-64.52
10^{-4}	5.73	-73.50
10^{-3}	4.54	-58.35
10^{-2}	3.86	-49.50

Çizelge 3. 28. pH 8'de Na_2CO_3 Konsantrasyonunun Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği	Elektrokinetik Potansiyel
	U ($\mu\text{. sn}^{-1}\text{. cm. volt}^{-1}$)	ζ (mV)
10^{-5}	5.30	-67.98
10^{-4}	5.42	-69.56
10^{-3}	5.14	-65.92
10^{-2}	4.52	-58.00



Şekil 3. 11. Na_2CO_3 Konsantrasyonunun Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

Şekil 3.5 ve Şekil 3.7’de görüldüğü gibi NaCl fluoritin sıfır yük noktasında ihmal edilebilecek kadar az bir değişim göstermiştir. Kalsitin yüzey yükünde gösterdiği değişiminde çok az olduğu da Şekil 3.6 ve Şekil 3.8’de görülmektedir.

NaF ve CaCl₂ fluoritin sıfır yük noktasını büyük oranda değiştirmektedir (Şekil 3.5. ve 3.7.). Yine bu tuzlardan CaCl₂ Kalsitin yüzey yükünü önemli oranda değiştirmesine karşın NaF’ün etkisi daha az olmuştur (Şekil 3.6. ve 3.8.).

Na₂SiO₃ fluoritte ve kalsitte yaklaşık olarak benzer etkiyi göstermektedir. Na₂CO₃ ise fluoritin sıfır yük noktasında fazla bir değişiklik göstermezken yüzey yükünün büyüklüğünde kalsitle yaklaşık olarak aynı etkiyi göstermektedir (Şekil 3.5 ve Şekil 3.8.).

Na₂SiO₃ Konsantrasyonundaki artışın fluoritin ve kalsitin yüzey yükünü çok az değiştirdiği Şekil 3.7 - 3.8 ve 3.9’da görülmektedir. Na₂CO₃ Konsantrasyonundaki artış ise hem fluoritin hemde kalsitin yüzey yükünde benzer etkiyi gösterdiği de Şekil 3.10 ve 3.11’de görülmektedir.

3.2.3. Flotasyon Reaktiflerinin Fluorit ve Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

Oleik asit, Sodyum oleat, Cyanamid Company’nin ürettiği R-801, R-825 ve R-840, Hoechst firmasının ürettiği Hoe F-3638, Armac firmasının ürettiği Armoflote-12, Armac-C ve Armac-T toplayıcıları kullanılarak elektrokinetik potansiyel ölçümleri yapılmıştır.

Bu reaktiflerden oleik asit anyonik bir toplayıcı olup yağ asitidir. Sodyum oleat ise oleik asitin sodyumlu tuzudur. R-801, R-825 ve R-840 anyonik, Hoe F-3638, Armac-C ve Armac-T ise katyonik reaktiflerdir.

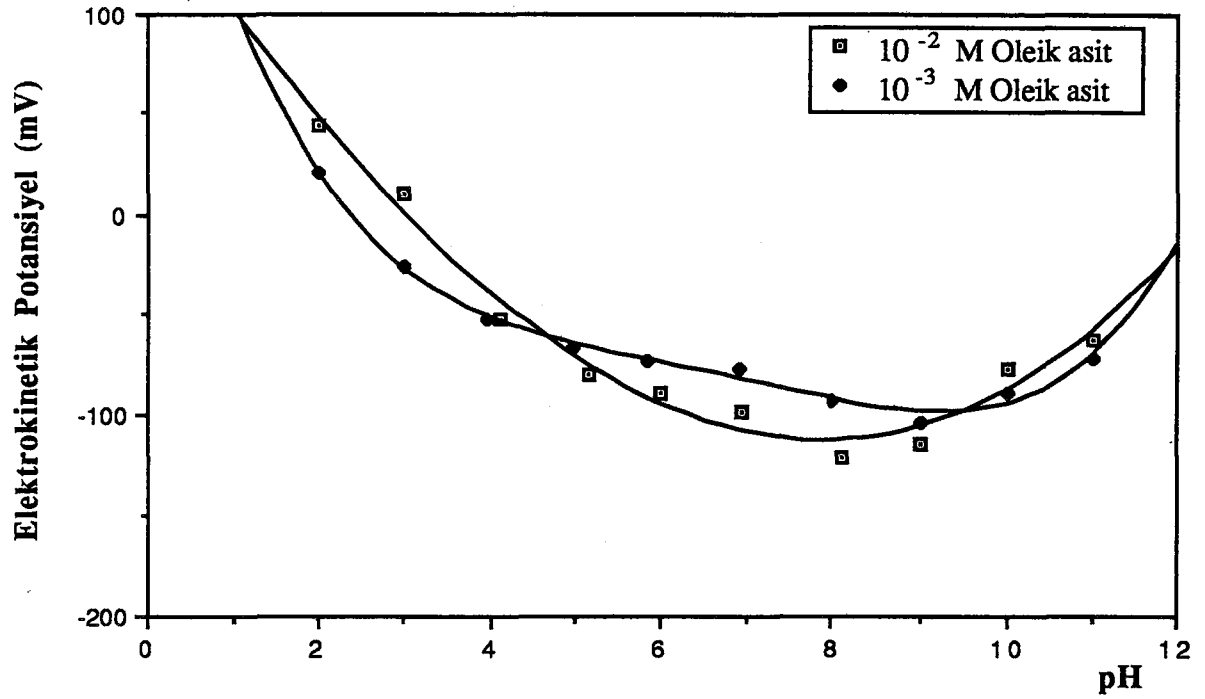
Sonuçlar, Çizelgeler 3.29 - 68 ile Şekiller 3.12 - 31’de verilmiştir.

Çizelge 3. 29. 10^{-2} M Oleik Asitin Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği	Elektrokinetik Potansiyel
	U (μ . sn ⁻¹ . cm. volt ⁻¹)	ζ (mV)
2.00	3.47	44.50
3.00	0.76	9.77
4.10	4.06	-52.05
5.15	6.23	-79.95
6.00	6.92	-88.81
6.93	7.67	-98.03
8.10	9.36	-120.04
9.00	8.87	-113.90
10.00	5.99	-76.86
11.00	4.86	-62.44

Çizelge 3. 30. 10^{-3} M Oleik Asitin Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği	Elektrokinetik Potansiyel
	U (μ . sn ⁻¹ . cm. volt ⁻¹)	ζ (mV)
2.00	1.55	19.86
3.00	1.96	-25.21
3.96	4.06	-52.10
4.97	5.17	-67.03
5.85	5.70	-73.23
6.90	6.04	-77.47
8.00	7.28	-93.39
9.00	8.07	-103.54
10.00	6.97	-89.50
11.00	5.67	-72.77



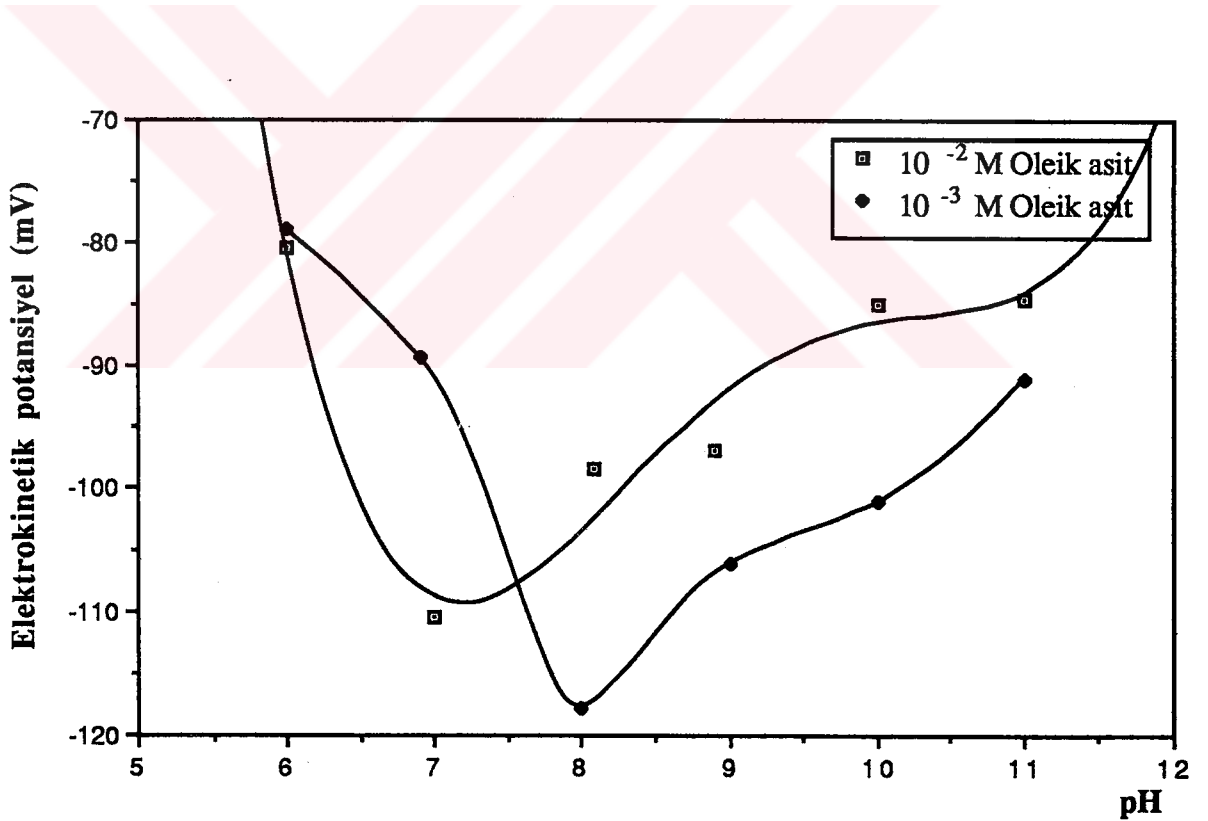
Şekil 3. 12. Oleik Asitin Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

Çizelge 3. 31. 10⁻² M Oleik Asitin Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği	Elektrokinetik Potansiyel
	U ($\mu\text{. sn}^{-1}\text{. cm. volt}^{-1}$)	ζ (mV)
6.00	6.26	-80.35
7.00	8.62	-110.54
8.08	7.68	-98.53
8.90	7.56	-97.01
10.00	6.62	-84.91
11.00	6.58	-84.50

Çizelge 3. 32. 10^{-3} M Oleik Asitin Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği	Elektrokinetik Potansiyel
	U (μ . sn ⁻¹ . cm. volt ⁻¹)	ζ (mV)
6.00	6.15	-78.89
6.91	6.97	-89.45
8.00	9.19	-117.86
9.00	8.26	-106.05
10.00	7.88	-101.17
11.00	7.09	-90.98



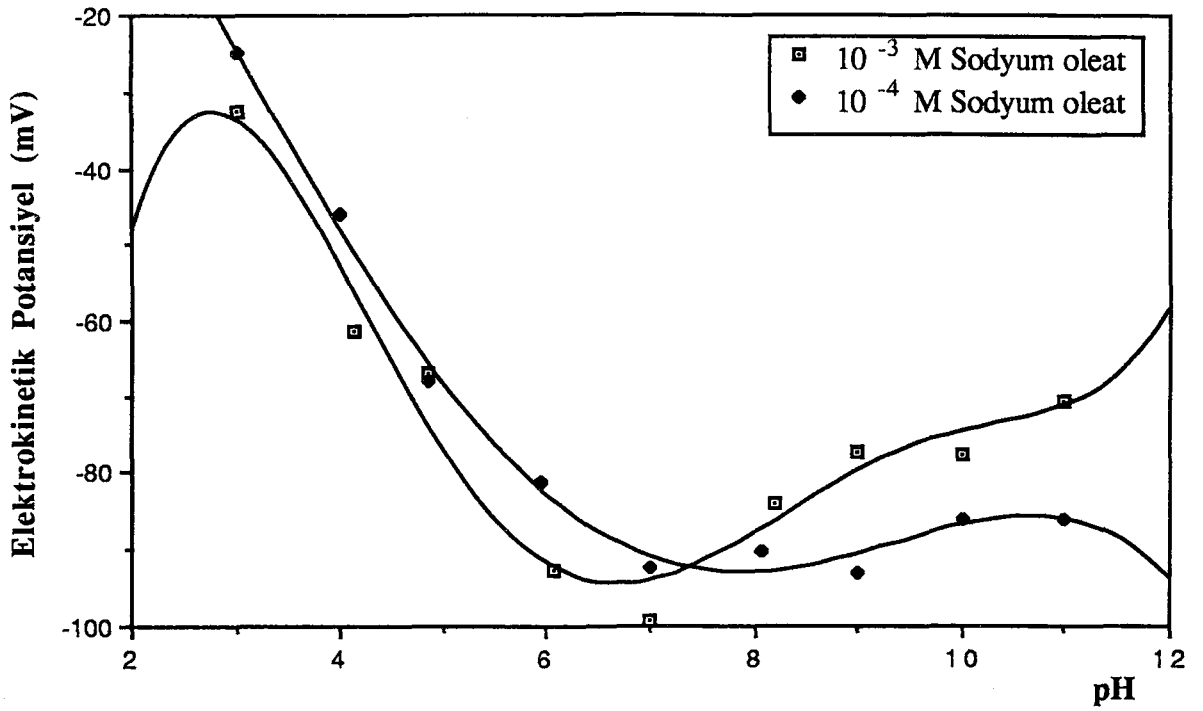
Şekil 3. 13. Oleik Asitin Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

Çizelge 3. 33. 10^{-3} M Na-Oleatın Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği	Elektrokinetik Potansiyel
	U (μ . sn ⁻¹ . cm. volt ⁻¹)	ζ (mV)
3.00	2.54	-32.61
4.12	4.72	-61.55
4.86	5.21	-66.88
6.06	7.22	-92.62
7.00	7.73	-99.21
8.18	6.53	-83.84
9.00	6.04	-77.45
10.00	6.05	-77.62
11.00	5.51	-70.70

Çizelge 3. 34. 10^{-4} M Na-Oleatın Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği	Elektrokinetik Potansiyel
	U (μ . sn ⁻¹ . cm. volt ⁻¹)	ζ (mV)
3.00	1.93	-24.79
4.00	3.59	-46.15
4.86	5.29	-67.95
5.93	6.31	-81.07
7.00	7.20	-92.38
8.06	7.02	-90.12
9.00	7.18	-93.20
10.00	6.70	-86.01
11.00	6.77	-86.08



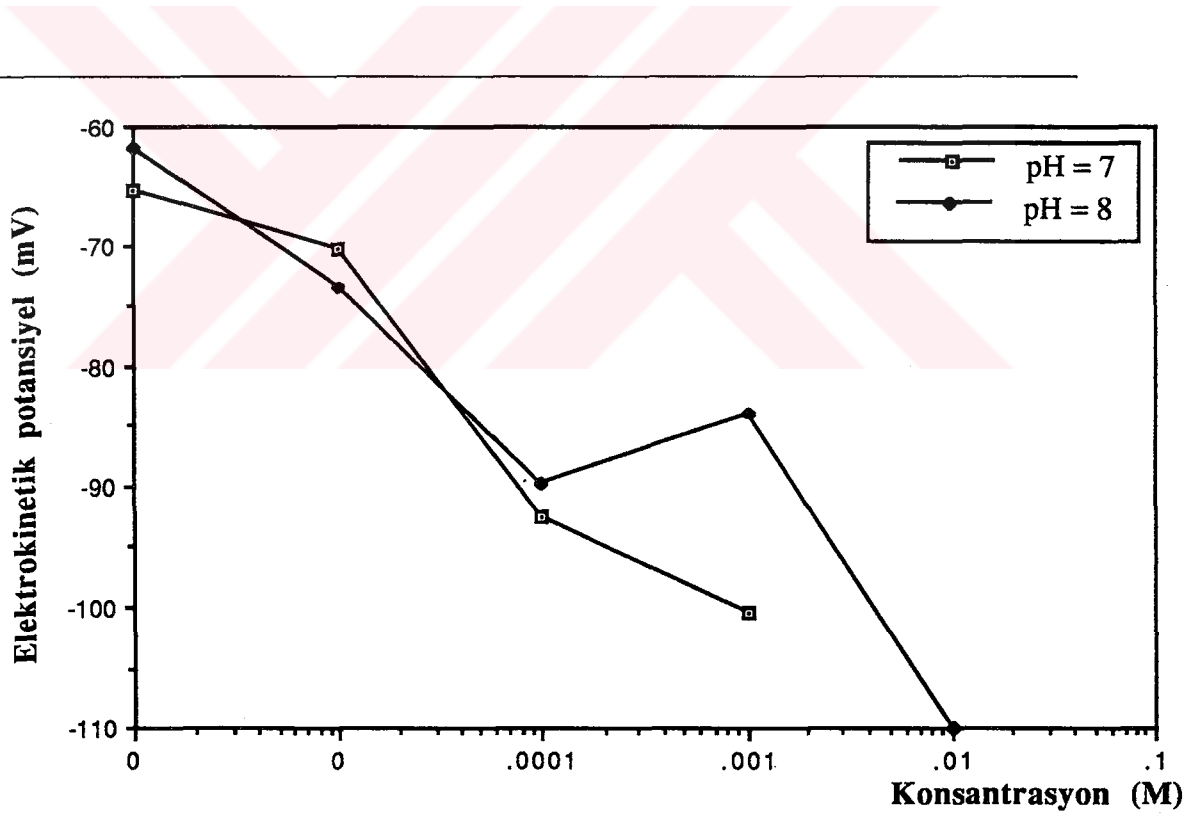
Şekil 3. 14. Na-Oleatın Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

Çizelge 3. 35. pH 7'de Na-Oleat Konsantrasyonunun Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği	Elektrokinetik Potansiyel
	U ($\mu\text{. sn}^{-1}\text{. cm. volt}^{-1}$)	ζ (mV)
10 ⁻⁶	5.09	-65.41
10 ⁻⁵	5.47	-70.24
10 ⁻⁴	7.20	-92.38
10 ⁻³	7.83	-100.51

Çizelge 3. 36. pH 8'de Na-Oleat Konsantrasyonunun Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği	Elektrokinetik Potansiyel
	U ($\mu\text{. sn}^{-1}\text{. cm. volt}^{-1}$)	ζ (mV)
10^{-6}	4.80	-61.79
10^{-5}	5.73	-73.51
10^{-4}	6.99	-89.77
10^{-3}	6.55	-83.84
10^{-2}	8.56	-109.93



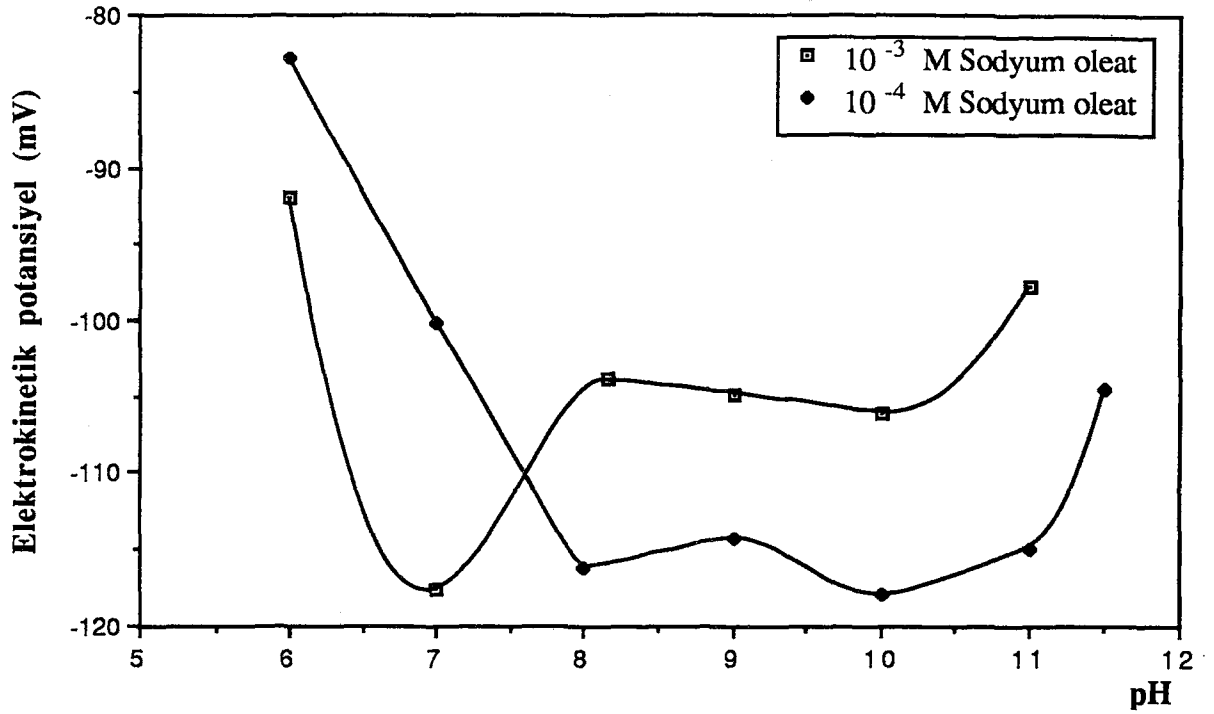
Şekil 3. 15. Na-Oleat Konsantrasyonunun Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

Çizelge 3. 37. 10^{-3} M Na-Oleatın Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği	Elektrokinetik Potansiyel
	U ($\mu\text{. sn}^{-1}\text{. cm. volt}^{-1}$)	ζ (mV)
6.00	7.16	-91.95
7.00	9.17	-117.64
8.15	8.09	-103.85
9.00	8.17	-104.81
10.00	8.26	-106.01
11.00	7.62	-97.70

Çizelge 3. 38. 10^{-4} M Na-Oleatın Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği	Elektrokinetik Potansiyel
	U ($\mu\text{. sn}^{-1}\text{. cm. volt}^{-1}$)	ζ (mV)
6.00	6.46	-82.85
7.00	7.80	-100.10
8.00	9.06	-116.22
9.00	8.90	-114.25
10.00	9.19	-117.91
11.00	8.95	-114.89
11.50	8.15	-104.60



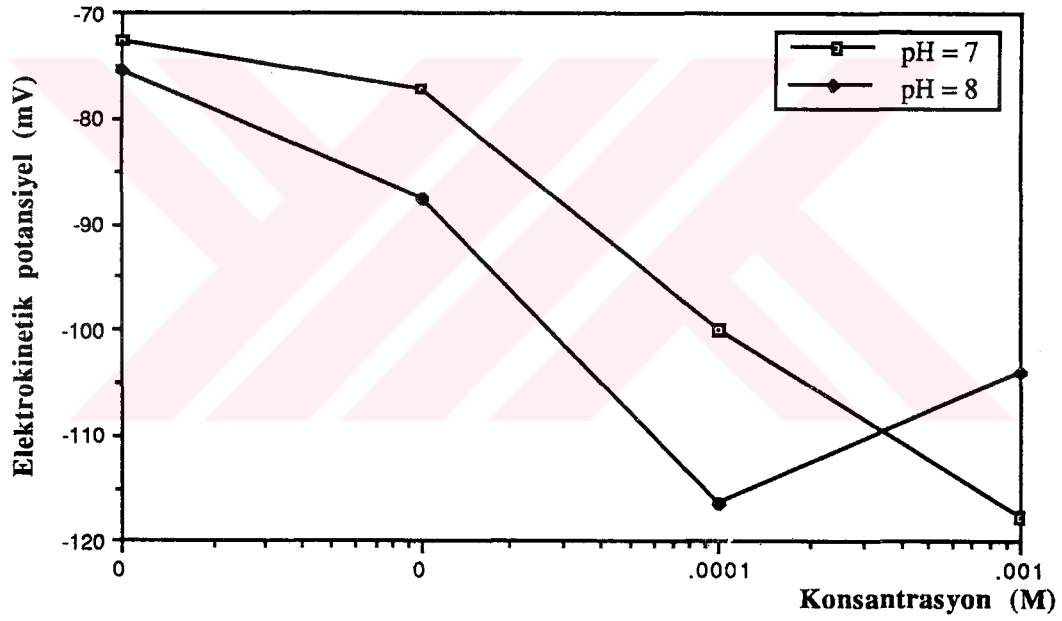
Şekil 3. 16. Na-Oleatın Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

Çizelge 3. 39. pH 7'de Na-Oleat Konsantrasyonunun Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

Konsantrasyon (M)	Tanenin Hareketliliği	Elektrokinetik Potansiyel
	U (μ . sn ⁻¹ . cm. volt ⁻¹)	ζ (mV)
10 ⁻⁶	5.66	-72.60
10 ⁻⁵	6.02	-77.25
10 ⁻⁴	7.80	-100.10
10 ⁻³	9.17	-117.64

Çizelge 3. 40. pH 8’de Na-Oleat Konsantrasyonunun Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği U ($\mu. sn^{-1}. cm. volt^{-1}$)	Elektrokinetik Potansiyel ζ (mV)
10 ⁻⁶	5.86	-75.42
10 ⁻⁵	6.83	-87.65
10 ⁻⁴	9.06	-116.22
10 ⁻³	8.09	-103.85



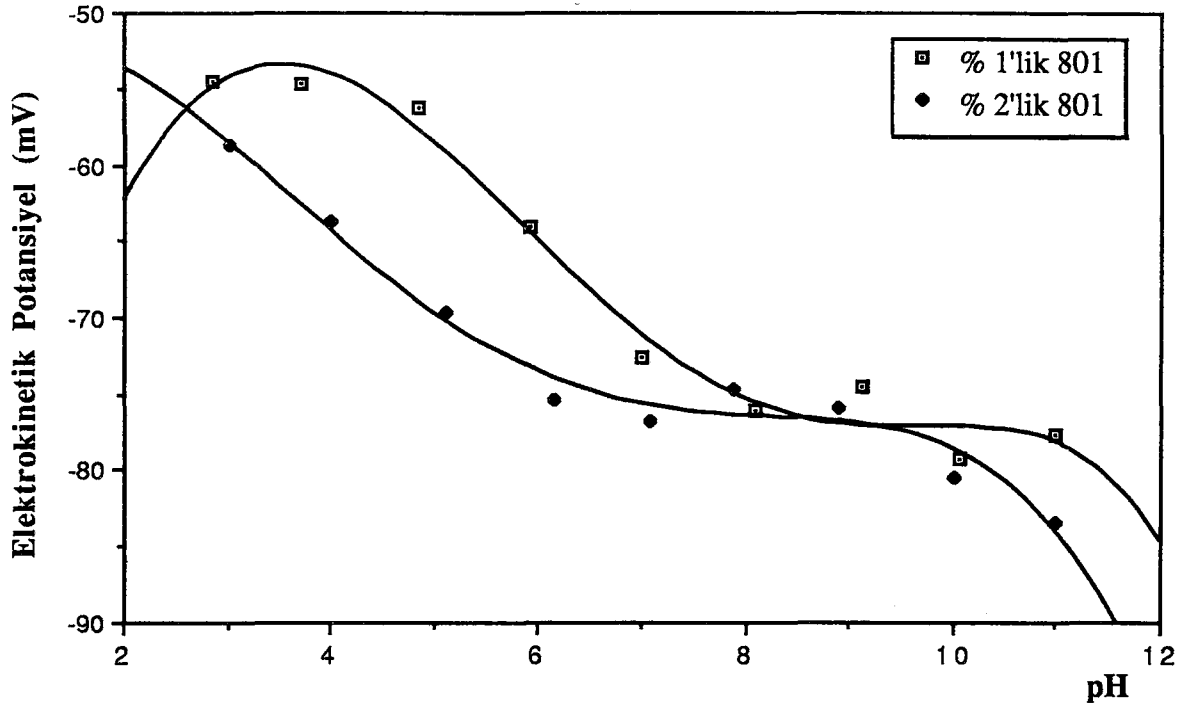
Şekil 3. 17. Na-Oleat Konsantrasyonunun Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

Çizelge 3. 41. %1'lik R-801'in Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği	Elektrokinetik Potansiyel
	U ($\mu. sn^{-1}. cm. volt^{-1}$)	ζ (mV)
2.85	4.25	-54.57
3.70	4.26	-54.74
4.85	4.38	-56.28
5.91	4.99	-64.08
7.00	5.65	-72.54
8.08	5.93	-76.08
9.12	5.80	-73.97
10.06	6.17	-79.19
11.00	6.05	-77.67

Çizelge 3. 42. %2'lik R-801'in Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği	Elektrokinetik Potansiyel
	U ($\mu. sn^{-1}. cm. volt^{-1}$)	ζ (mV)
3.00	4.58	-58.76
4.00	4.97	-63.81
5.12	5.42	-69.59
6.15	5.88	-75.43
7.08	5.98	-76.78
7.89	5.82	-74.62
8.90	5.91	-75.83
10.00	6.26	-80.36
11.00	6.50	-83.38



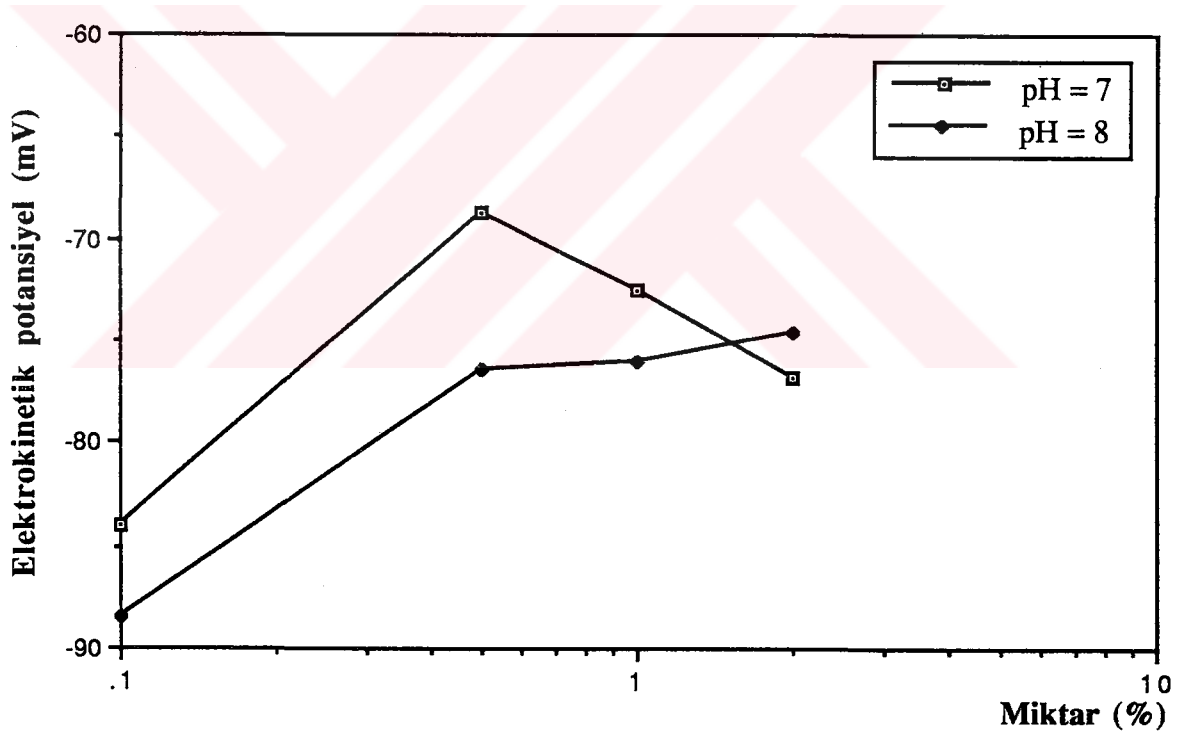
Şekil 3. 18. R-801'in Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

Çizelge 3. 43. pH 7'de R-801 Miktarının Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

Konsantrasyon (%)	Tanenin Hareketliliği	Elektrokinetik Potansiyel
	U ($\mu. sn^{-1}. cm. volt^{-1}$)	ζ (mV)
0.1	6.54	-83.96
0.5	5.36	-68.77
1.0	5.65	-72.54
2.0	5.98	-76.78

Çizelge 3. 44. pH 8'de R-801 Miktarının Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

Konsantrasyon (%)	Tanenin Hareketliliği U ($\mu. sn^{-1}. cm. volt^{-1}$)	Elektrokinetik Potansiyel ζ (mV)
0.1	6.88	-88.37
0.5	5.96	-76.46
1.0	5.93	-76.08
2.0	5.82	-74.67



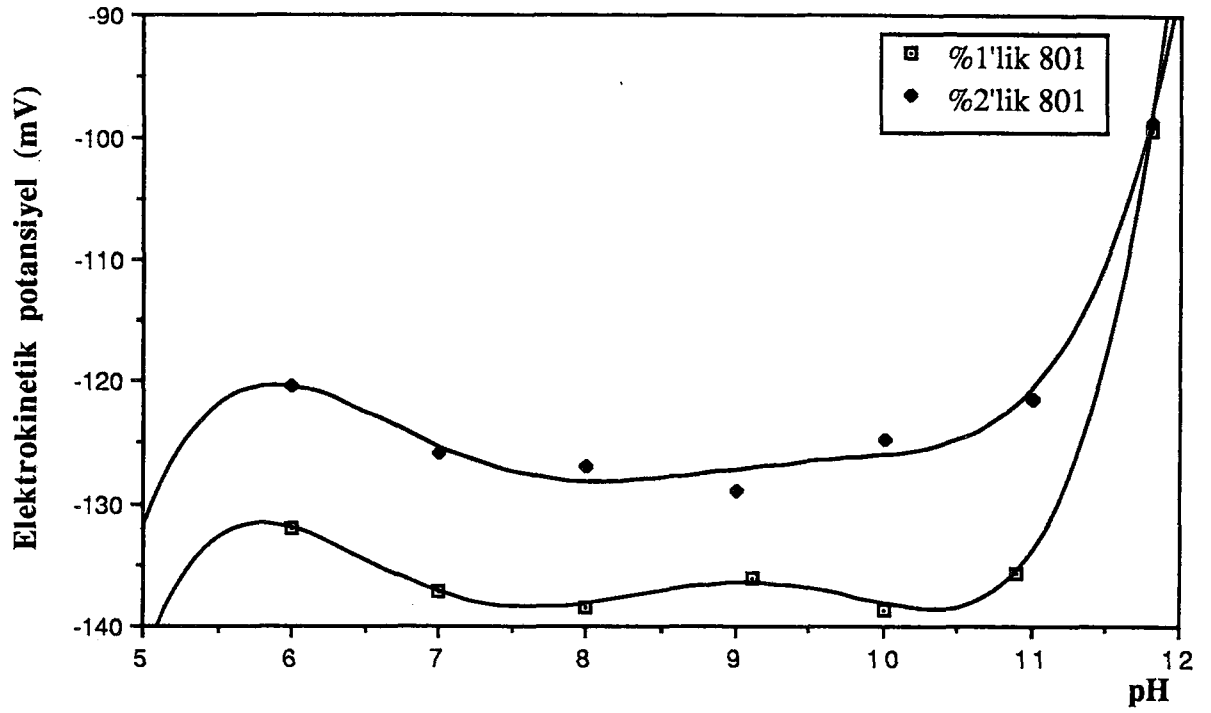
Şekil 3. 19. R-801 Miktarının Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

Çizelge 3. 45. %1'lik R-801'in Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği	Elektrokinetik Potansiyel
	U (μ . sn ⁻¹ . cm. volt ⁻¹)	ζ (mV)
6.00	10.28	-131.94
7.00	10.69	-137.14
8.00	10.79	-138.47
9.12	10.61	-136.12
10.00	10.80	-138.64
10.89	10.57	-135.61
11.80	7.75	-99.45

Çizelge 3. 46. %2'lik R-801'in Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği	Elektrokinetik Potansiyel
	U (μ . sn ⁻¹ . cm. volt ⁻¹)	ζ (mV)
6.00	9.38	-120.37
7.00	9.81	-125.92
8.00	9.90	-127.00
9.00	10.05	-128.93
10.00	9.73	-124.84
11.00	9.46	-121.43
11.80	7.69	-98.65



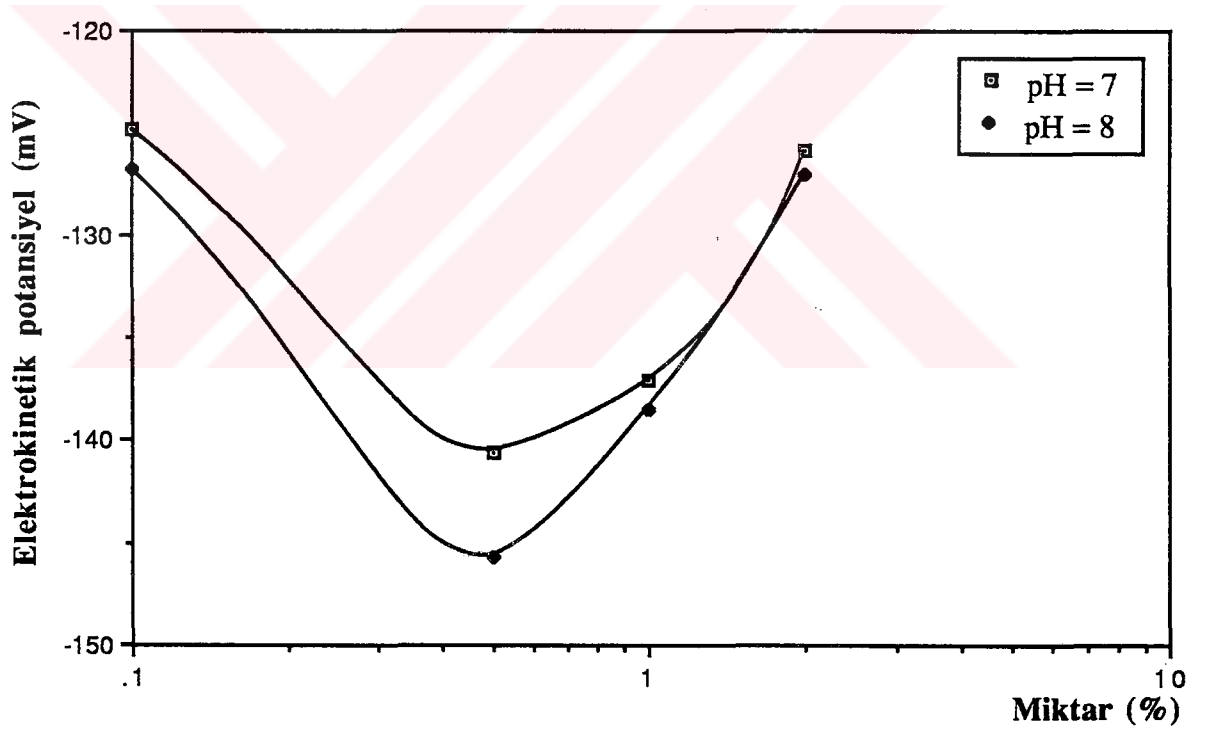
Şekil 3. 20. R-801'in Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

Çizelge 3. 47. pH 7'de R-801 Miktarının Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

Konsantrasyon (%)	Tanenin Hareketliliği	Elektrokinetik Potansiyel
	U ($\mu. sn^{-1}. cm. volt^{-1}$)	ζ (mV)
0.1	9.73	-124.87
0.5	10.95	-140.55
1.0	10.69	-137.14
2.0	9.81	-125.92

Çizelge 3. 48. pH 8'de R-801 Miktarının Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

Konsantrasyon (%)	Tanenin Hareketliliği U ($\mu. sn^{-1}. cm. volt^{-1}$)	Elektrokinetik Potansiyel ζ (mV)
0.1	9.88	-126.79
0.5	11.35	-145.69
1.0	10.79	-138.47
2.0	9.90	-127.00



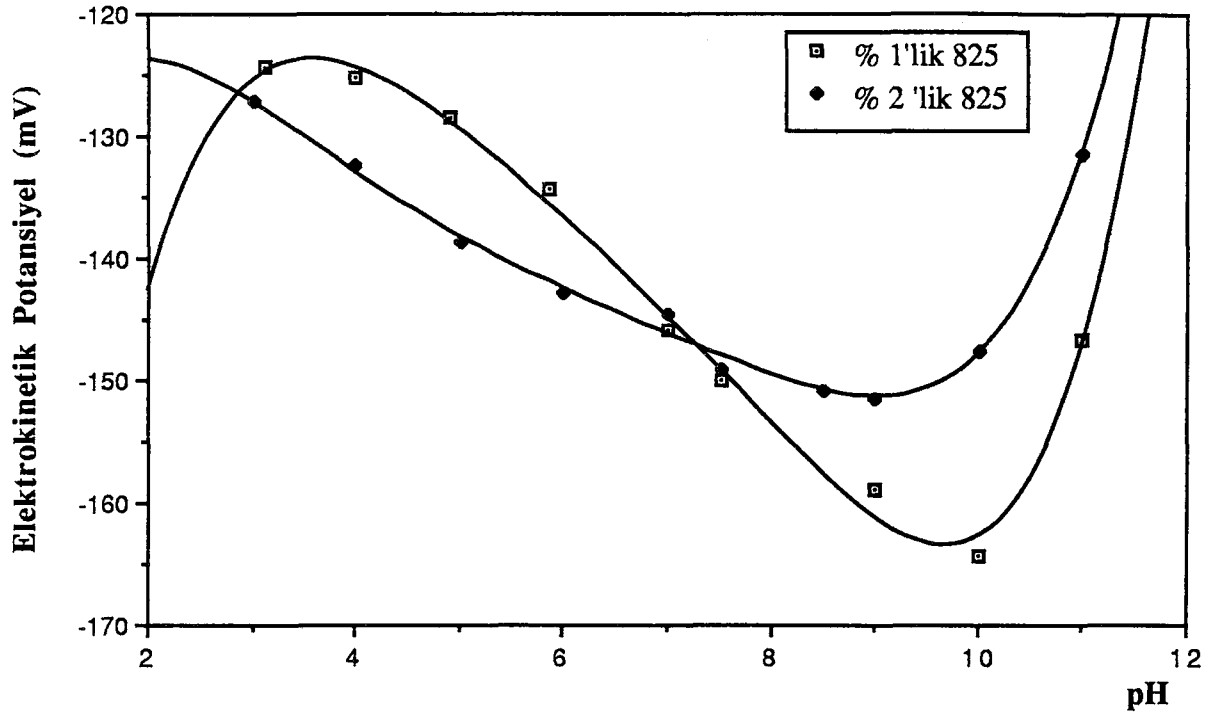
Şekil 3. 21. R-801 Miktarının Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

Çizelge 3. 49. %1'lik R-825'in Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği	Elektrokinetik Potansiyel
	U ($\mu\text{. sn}^{-1}\text{. cm. volt}^{-1}$)	ζ (mV)
3.12	9.70	-124.45
4.00	9.76	-125.26
4.90	10.01	-128.42
5.58	10.46	-134.26
7.00	11.38	-145.97
7.52	11.69	-150.00
9.00	12.39	-158.99
10.00	12.81	-164.40
11.00	11.44	-146.76

Çizelge 3. 50. %2'lik R-825'in Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği	Elektrokinetik Potansiyel
	U ($\mu\text{. sn}^{-1}\text{. cm. volt}^{-1}$)	ζ (mV)
3.00	9.92	-127.27
4.00	10.33	-132.48
5.00	10.81	-138.76
6.00	11.13	-142.81
7.00	11.27	-144.56
7.52	11.62	-149.06
8.50	11.75	-150.80
9.00	11.81	-151.59
10.00	11.51	-147.63
11.00	10.25	-131.50



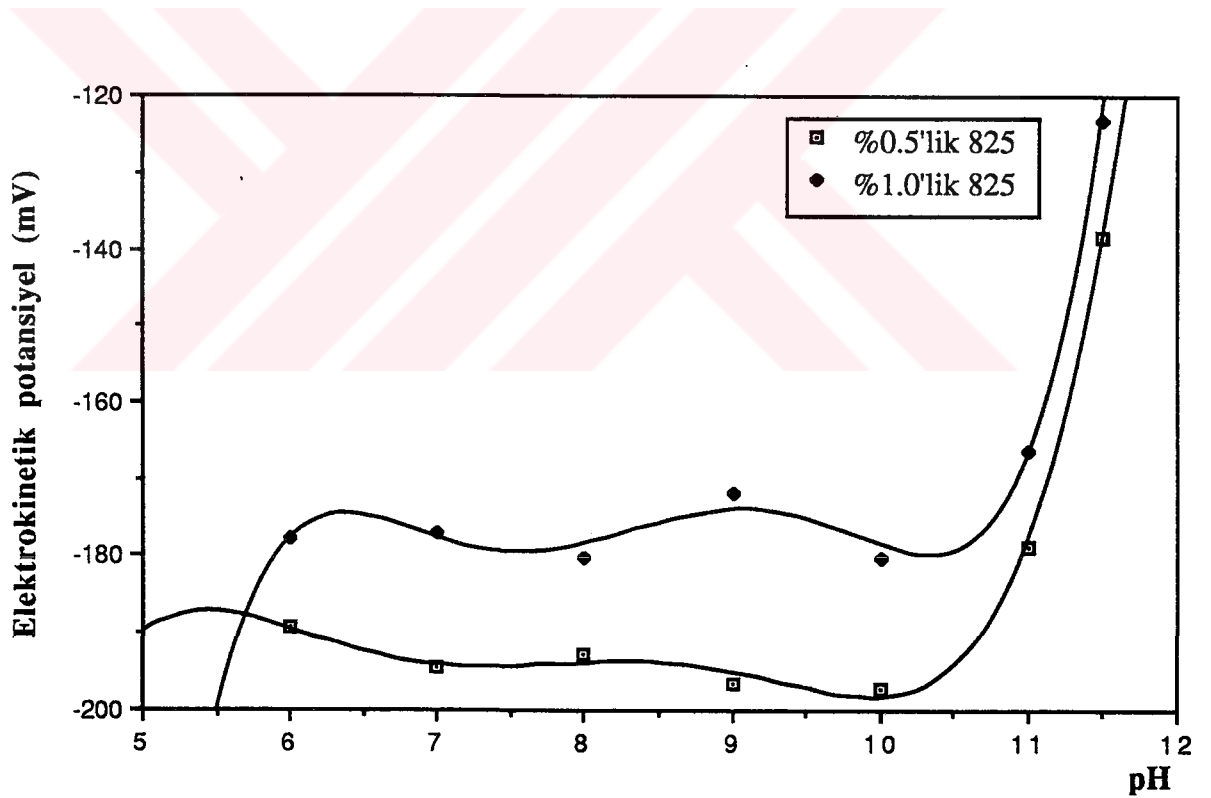
Şekil 3. 22. R-825'in Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

Çizelge 3. 51. %0.5'lik R-825'in Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği U ($\mu. sn^{-1}. cm. volt^{-1}$)	Elektrokinetik Potansiyel ζ (mV)
6.00	14.76	-189.39
7.00	15.16	-194.50
8.00	15.03	-192.86
9.00	15.32	-196.60
10.00	15.37	-197.19
11.00	13.94	-178.91
11.50	10.78	-138.33

Çizelge 3. 52. %1'lik R-825'in Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği	Elektrokinetik Potansiyel
	U ($\mu\text{. sn}^{-1}\text{. cm. volt}^{-1}$)	ζ (mV)
6.00	13.86	-177.89
7.00	13.80	-177.13
8.00	14.03	-180.01
9.00	13.40	-171.90
10.00	14.05	-180.33
11.00	12.95	-166.11
11.50	9.59	-123.08



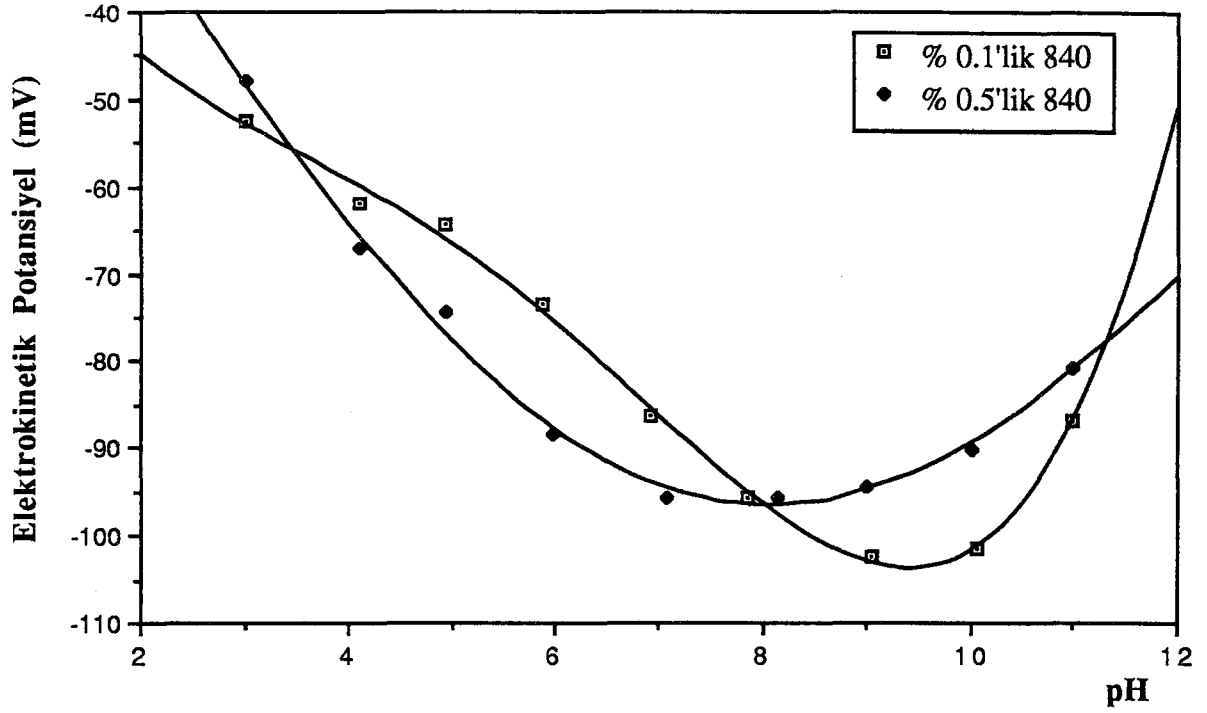
Şekil 3. 23. R-825'in Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

Çizelge 3. 53. %1'lik R-840'ın Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği	Elektrokinetik Potansiyel
	U (μ . sn ⁻¹ . cm. volt ⁻¹)	ζ (mV)
3.00	4.08	-52.39
4.10	4.83	-61.96
4.92	5.09	-64.46
5.85	5.79	-73.38
6.92	6.72	-86.21
7.86	7.47	-95.80
9.05	7.98	-102.44
10.06	7.91	-101.44
11.00	6.77	-86.94

Çizelge 3. 54. %0.5'lik R-840'ın Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği	Elektrokinetik Potansiyel
	U (μ . sn ⁻¹ . cm. volt ⁻¹)	ζ (mV)
3.00	3.73	-47.90
4.10	5.23	-67.18
4.92	5.80	-74.43
5.96	6.80	-88.43
7.08	7.47	-95.80
8.15	7.45	-95.60
9.00	7.33	-94.36
10.00	7.07	-90.36
11.00	6.30	-80.83



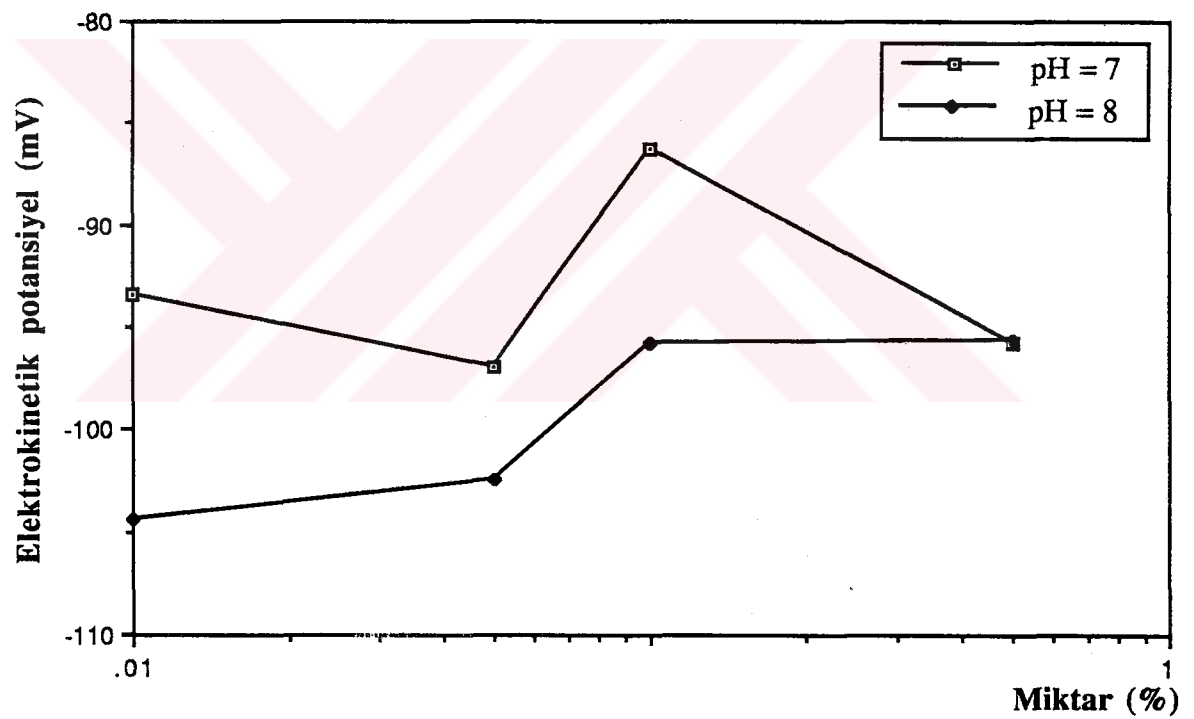
Şekil 3. 24. R-840'ın Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

Çizelge 3. 55. pH 7'de R-840 Miktarının Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

Konsantrasyon (%)	Tanenin Hareketliliği	Elektrokinetik Potansiyel
	U ($\mu. sn^{-1}. cm. volt^{-1}$)	ζ (mV)
0.01	7.28	-93.46
0.05	7.56	-97.00
0.10	6.72	-86.21
0.50	7.47	-95.80

Çizelge 3. 56. pH 8'de R-840 Miktarının Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

Konsantrasyon (%)	Tanenin Hareketliliği U ($\mu. sn^{-1}. cm. volt^{-1}$)	Elektrokinetik Potansiyel ζ (mV)
0.01	8.14	-104.43
0.05	7.97	-102.37
0.10	7.47	-95.80
0.50	7.45	-95.60



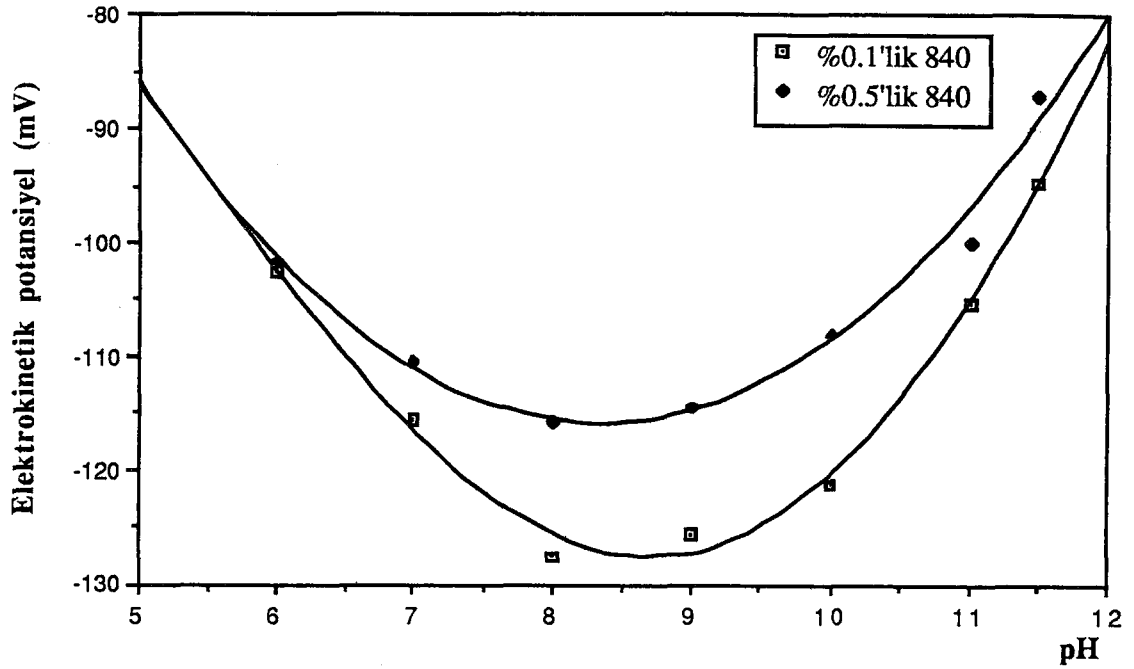
Şekil 3. 25. R-840 Miktarının Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

Çizelge 3. 57. %0.1'lik R-840'ın Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği U ($\mu\text{. sn}^{-1}\text{. cm. volt}^{-1}$)	Elektrokinetik Potansiyel ζ (mV)
6.00	7.99	-102.55
7.00	9.01	-115.57
8.00	9.95	-127.67
9.00	9.78	-125.56
10.00	9.45	-121.31
11.00	8.21	-105.39
11.50	7.38	-94.73

Çizelge 3. 58. %0.5'lik R-840'ın Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği U ($\mu\text{. sn}^{-1}\text{. cm. volt}^{-1}$)	Elektrokinetik Potansiyel ζ (mV)
6.00	7.93	-10.74
7.00	8.61	-110.42
8.00	9.04	-115.96
9.00	8.93	-114.62
10.00	8.43	-108.11
11.00	7.80	-100.06
11.50	6.80	-87.20



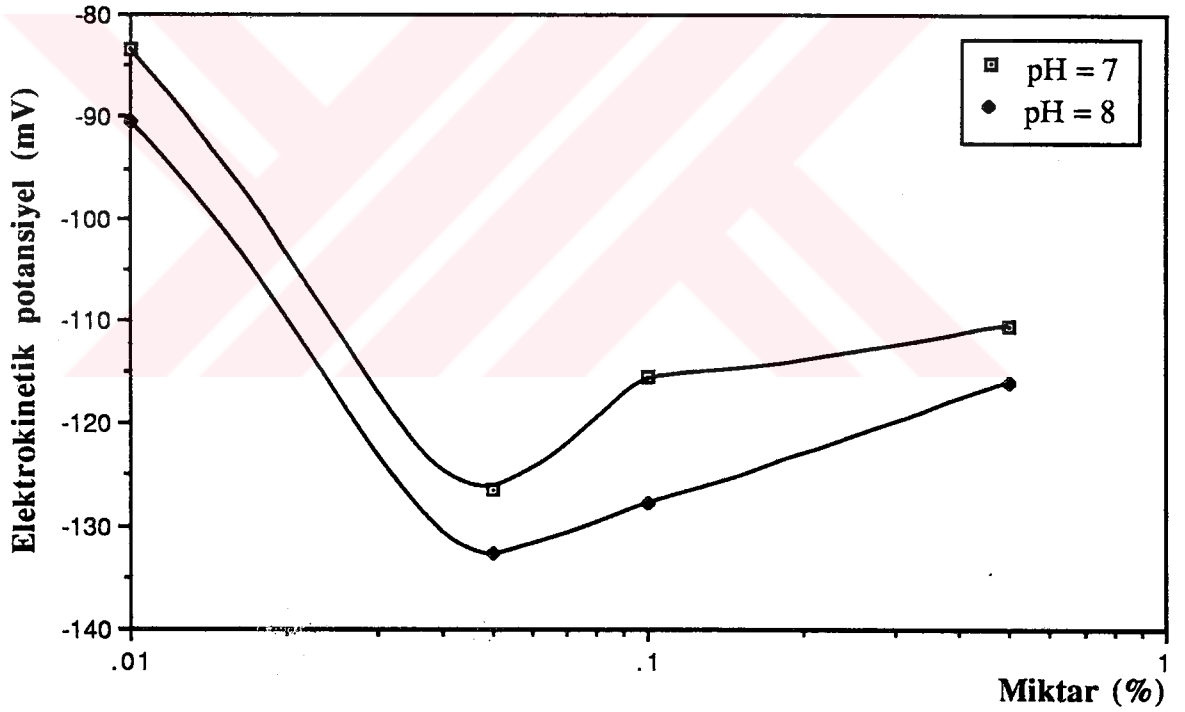
Şekil 3.26. R-840'm Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

Çizelge 3. 59. pH 7'de R-840 Miktarının Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

Konsantrasyon (%)	Tanenin Hareketliliği	Elektrokinetik Potansiyel
	U ($\mu. sn^{-1}. cm. volt^{-1}$)	ζ (mV)
0.01	6.51	-83.52
0.05	9.84	-126.32
0.10	9.01	-115.57
0.50	8.61	-110.42

Çizelge 3. 60. pH 8'de R-840 Miktarının Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

Konsantrasyon (%)	Tanenin Hareketliliği U ($\mu. sn^{-1}. cm. volt^{-1}$)	Elektrokinetik Potansiyel ζ (mV)
0.01	7.05	-90.50
0.05	10.35	-132.82
0.10	9.95	-127.67
0.50	9.04	-115.96



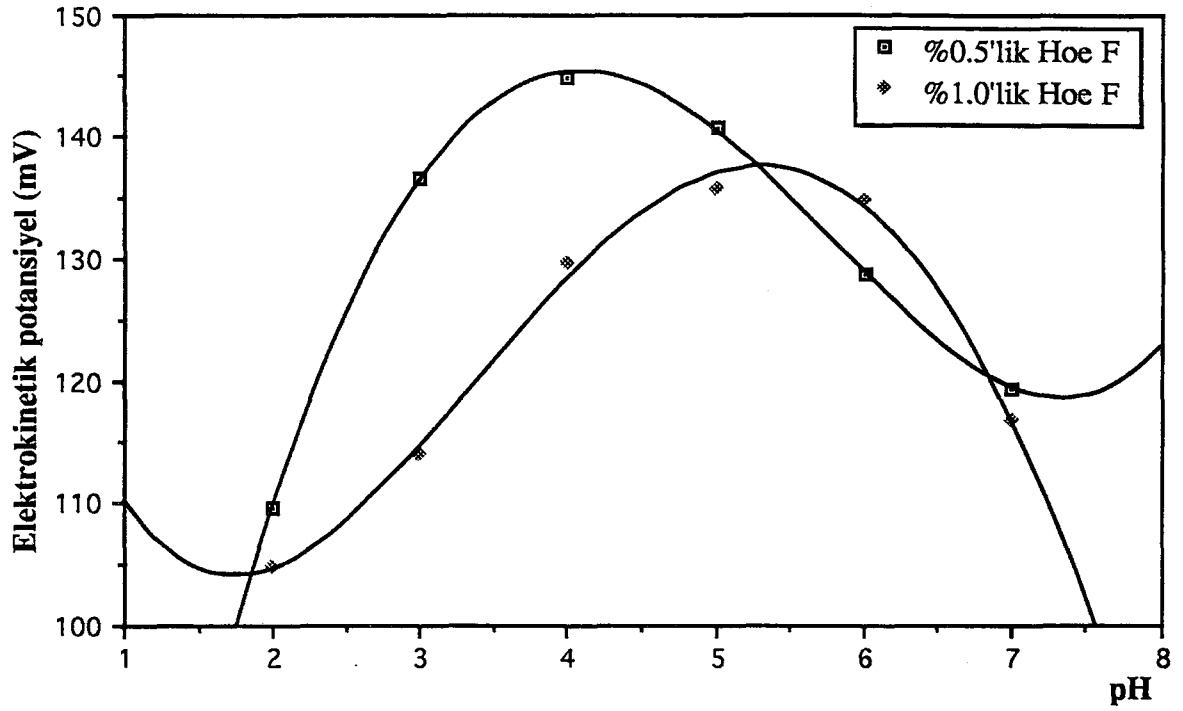
Şekil 3. 27. R-840 Miktarının Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

Çizelge 3. 61. %0.5'lik Hoe F 3638'in Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği U ($\mu\text{. sn}^{-1}\text{. cm. volt}^{-1}$)	Elektrokinetik Potansiyel ζ (mV)
2.00	8.54	109.56
3.00	10.64	136.55
4.00	11.29	144.88
5.00	10.97	140.72
6.00	10.03	128.77
7.00	9.31	119.44

Çizelge 3. 62. %1'lik Hoe F 3638'in Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği U ($\mu\text{. sn}^{-1}\text{. cm. volt}^{-1}$)	Elektrokinetik Potansiyel ζ (mV)
2.00	8.16	104.75
3.00	8.88	113.95
4.00	10.10	129.58
5.00	10.57	135.69
6.00	10.51	134.83
7.00	9.09	116.65



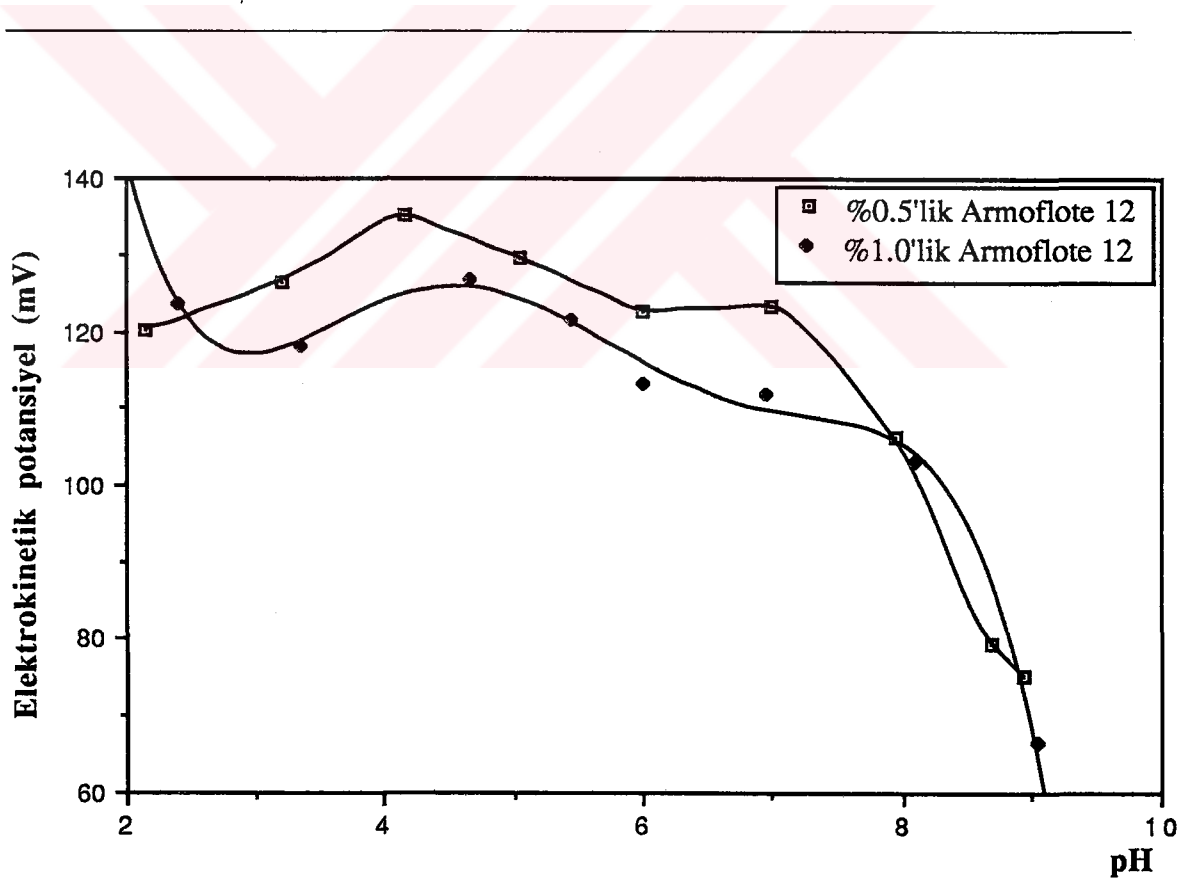
Şekil 3. 28. Hoe F 3638'in Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

Çizelge 3. 63. %0.5'lik Armoflote 12'nin Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği	Elektrokinetik Potansiyel
	U (μ . sn ⁻¹ . cm. volt ⁻¹)	ζ (mV)
2.15	9.36	120.13
3.20	9.87	126.60
4.15	10.53	135.06
5.05	10.09	129.48
6.00	9.56	122.65
7.00	9.61	123.35
7.95	8.28	106.23
8.70	6.01	79.61
8.95	5.88	75.43

Çizelge 3. 64. %1'lik Armoflote 12'nin Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği U ($\mu. sn^{-1}. cm. volt^{-1}$)	Elektrokinetik Potansiyel ζ (mV)
2.40	9.64	123.73
3.35	9.22	118.24
4.65	9.88	126.83
5.45	9.48	121.66
6.00	8.82	113.23
6.95	8.72	111.85
8.10	8.05	103.27
9.04	5.19	66.59



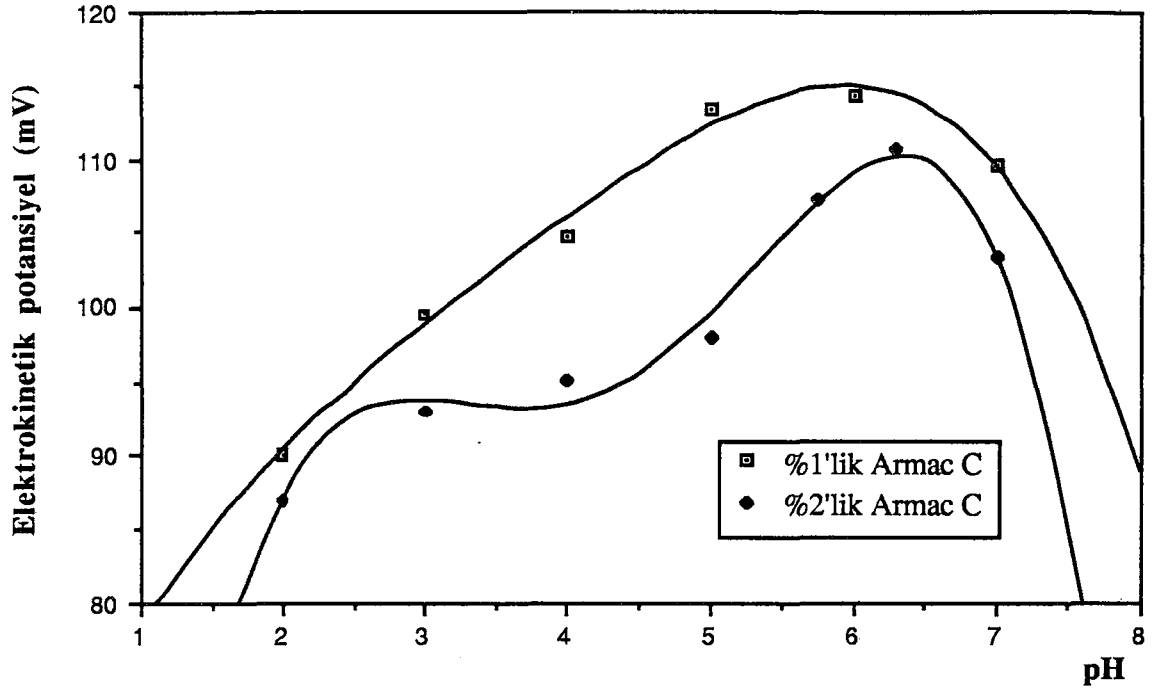
Şekil 3. 29. Armoflote 12'nin Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

Çizelge 3. 65. %1'lik Armac-C'nin Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği	Elektrokinetik Potansiyel
	U (μ . sn ⁻¹ . cm. volt ⁻¹)	ζ (mV)
2.00	7.03	90.17
3.00	7.75	99.41
4.00	8.16	104.73
5.00	8.84	113.43
6.00	8.90	114.24
7.00	8.54	109.61

Çizelge 3. 66. %2'lik Armac-C'nin Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği	Elektrokinetik Potansiyel
	U (μ . sn ⁻¹ . cm. volt ⁻¹)	ζ (mV)
2.00	6.79	87.13
3.00	7.25	93.00
4.00	7.41	95.12
5.00	7.63	97.89
5.75	8.36	107.24
6.30	8.63	110.68
7.00	8.05	103.34



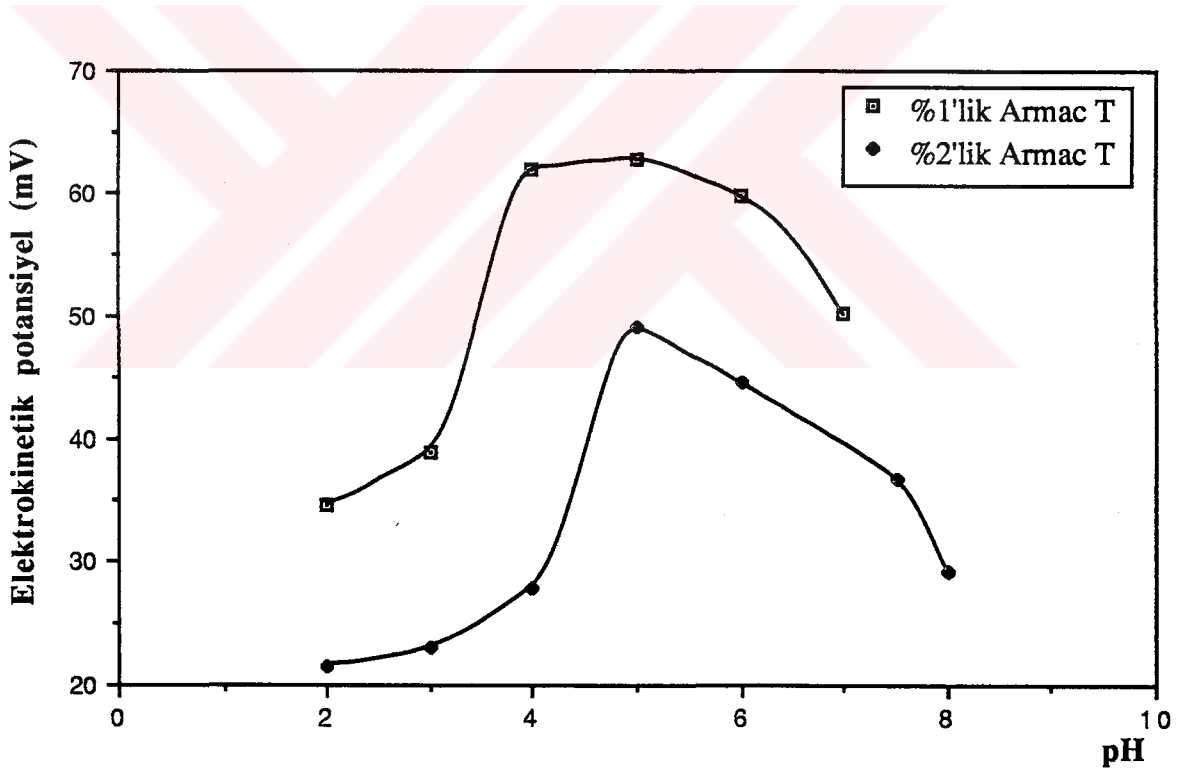
Şekil 3. 30. Armac-C'nin Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

Çizelge 3. 67. %1'lik Armac-T'nin Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği	Elektrokinetik Potansiyel
	U ($\mu\text{. sn}^{-1}\text{. cm. volt}^{-1}$)	ζ (mV)
2.00	2.69	34.50
3.00	3.03	38.94
4.00	4.84	62.05
5.00	4.90	62.85
6.00	4.66	59.81
7.00	3.90	50.11

Çizelge 3. 68. %2'lik Armac-T'nin Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği U ($\mu. sn^{-1}. cm. volt^{-1}$)	Elektrokinetik Potansiyel ζ (mV)
2.00	1.68	21.60
3.00	1.79	22.98
4.00	2.17	27.92
5.00	4.61	49.16
6.00	3.47	44.51
7.50	2.87	36.83
8.10	2.26	29.08



Şekil 3. 31. Armac-T'nin Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

Bu reaktiflerden anyonik olanlar fluorit ve kalsitin yüzey yükünün mutlak değerini artırarak yüzeyler tamamen negatif olurken, katyonik reaktifler ise yine yüzey yükünü artırarak yüzeyleri tamamen pozitif yaparlar.

3.3. İnfrared Spektroskopi Çalışmaları

Fluorit ve kalsit yüzeylerinde toplayıcı iyonu ile mineral katyonları arasındaki bağı saptamak amacı ile infrared spektroskopi çalışmaları yapılmıştır.

Ölçümlerde kullanılan fluorit ve kalsit numuneleri, flotasyon deneylerinde kullanılan temiz fluorit ve kalsit numunelerinin -0.038 mm. boyut grubundan hazırlanmıştır. Damıtık su ile bir kaç kez yıkanan numuneler ağıt havanda belli bir süre öğütüldükten sonra, içerisinde damıtık su bulunan mezüre konularak dağıtılmış ve taneler Stokes yasasına göre çöktürülerek 0.010 mm'nin altındaki taneler toplanarak infrared spektroskopi çalışmaları için kurutulularak stok numune olarak saklanmıştır.

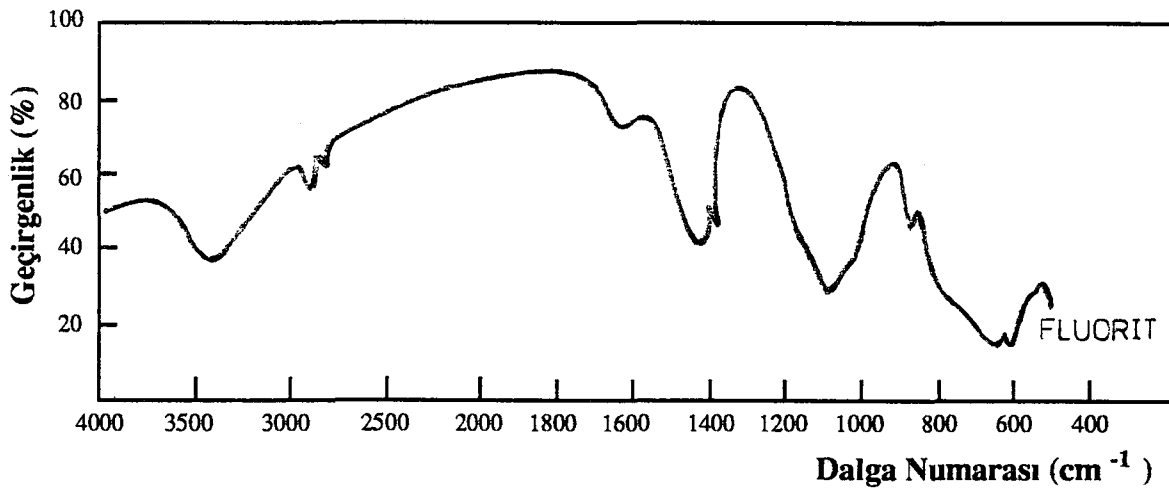
Numuneler flotasyon reaktifleri ile belirli konsantrasyonlarda pH ayarlamaları yapılarak karıştırılmıştır. Karıştırma işleminden sonra santrifüjle katı-sıvı ayırımı yapılmıştır. Katı 40 °C'nin altında 12 saat süre ile kurutulmuştur.

Kurutulan numunedan yaklaşık 0.02 gram alınarak 0.2 gram KBr (Potasyum bromür) ile karıştırılmıştır. Karışım homojen bir hale gelene kadar ağıt havanda öğütülmüştür. Bu karışımdan presin haznesi dolacak miktarda alınarak preste, belirli bir basınçla ince şeffaf disk haline getirilmiştir. Hazırlanan her bir disk spektroskopi cihazındaki yerine yerleştirilerek gerekli ayarlamalar yapılmış ve spektrumlar otomatik olarak cihaz tarafından çizilmiştir.

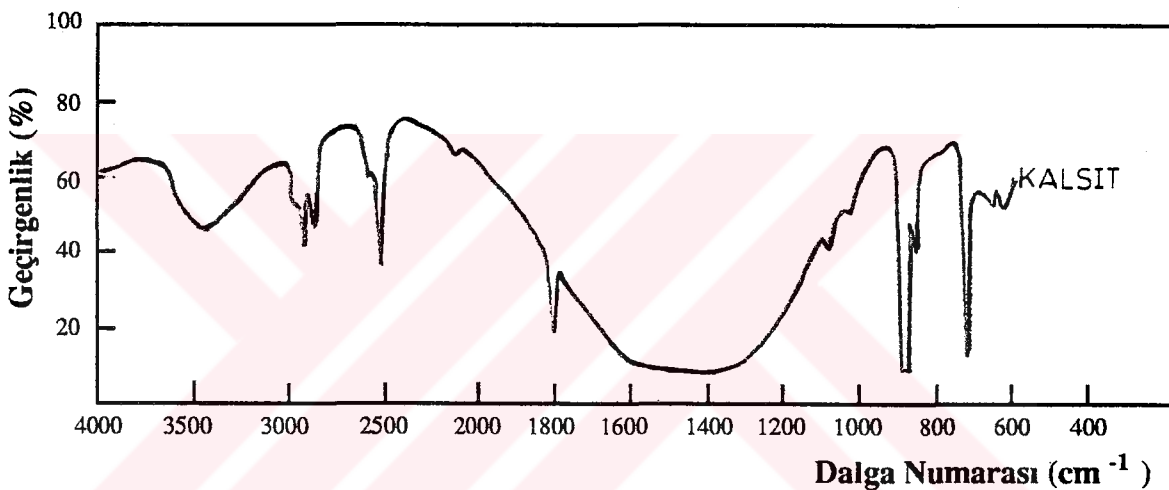
Sıvı halde bulunan oleik asit ise sodyum klorür levhaları arasında, ince bir filim oluşturacak şekilde konmuş ve böylece alete yerleştirilerek ölçüm yapılmıştır.

İnfrared spektroskopi çalışmalarında Perkin Elmer 983 G model cihaz kullanılmıştır.

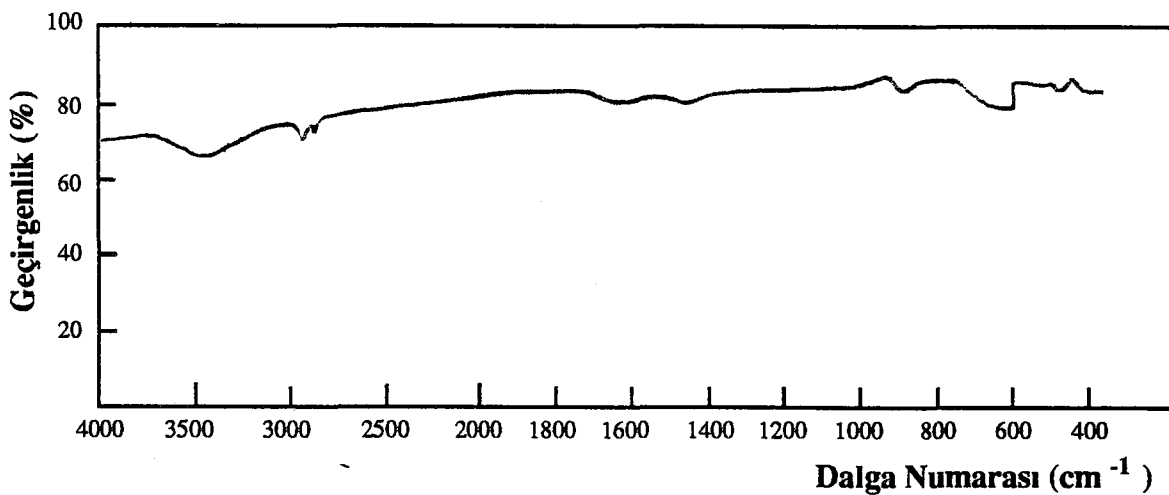
Sonuçlar Şekiller 3.32-3.58'de gösterilmiştir.



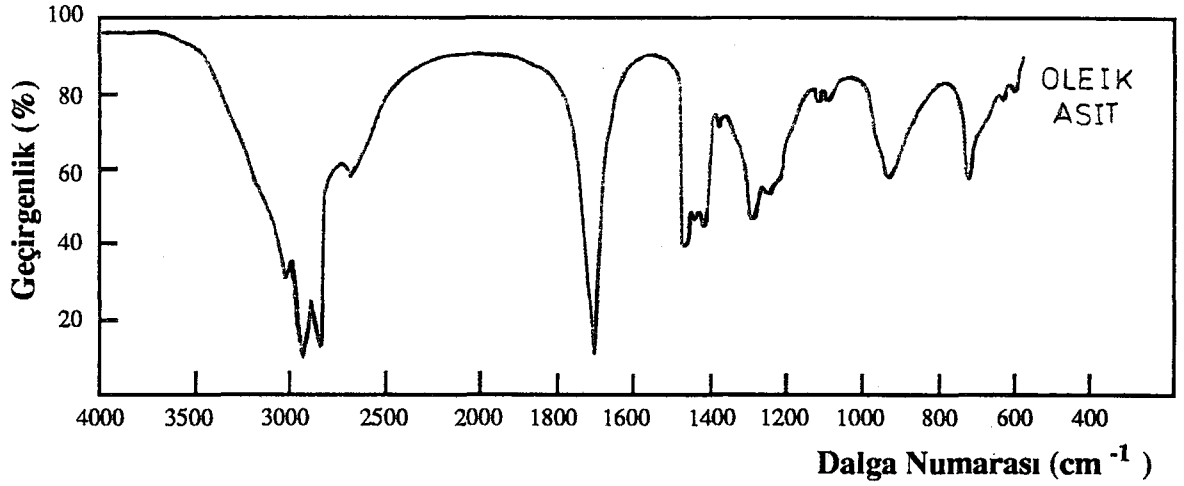
Şekil 3.32. Fluoritin İnfrared Spekturumu



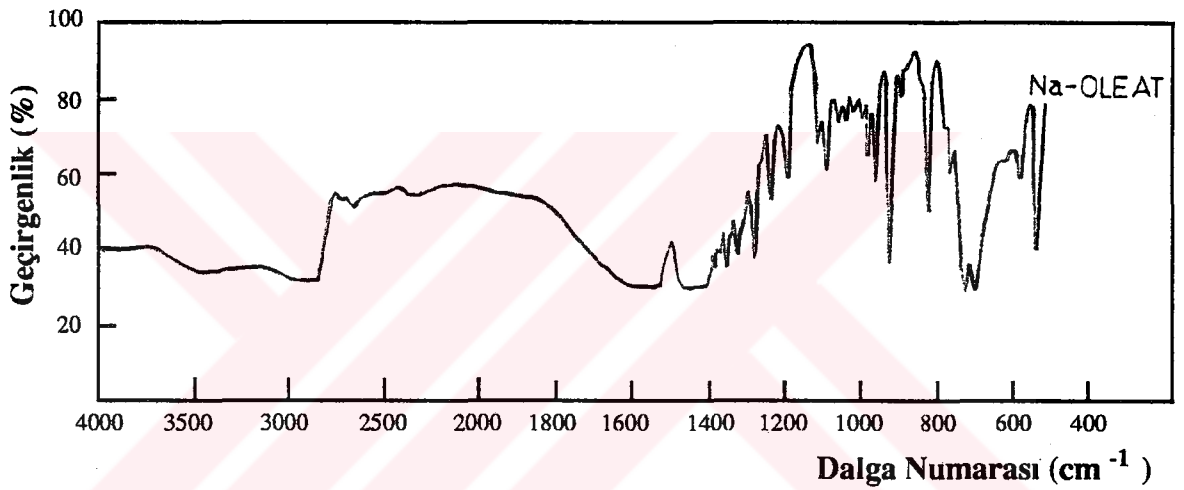
Şekil 3.33. Kalsitin İnfrared Spekturumu



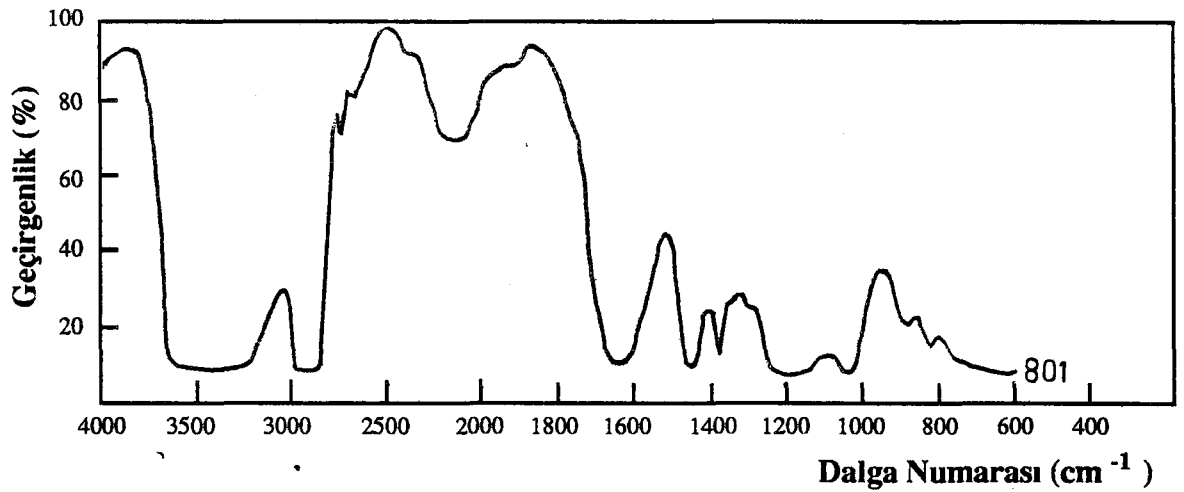
Şekil 3. 34. KBr'ün İnfrared Spekturumu



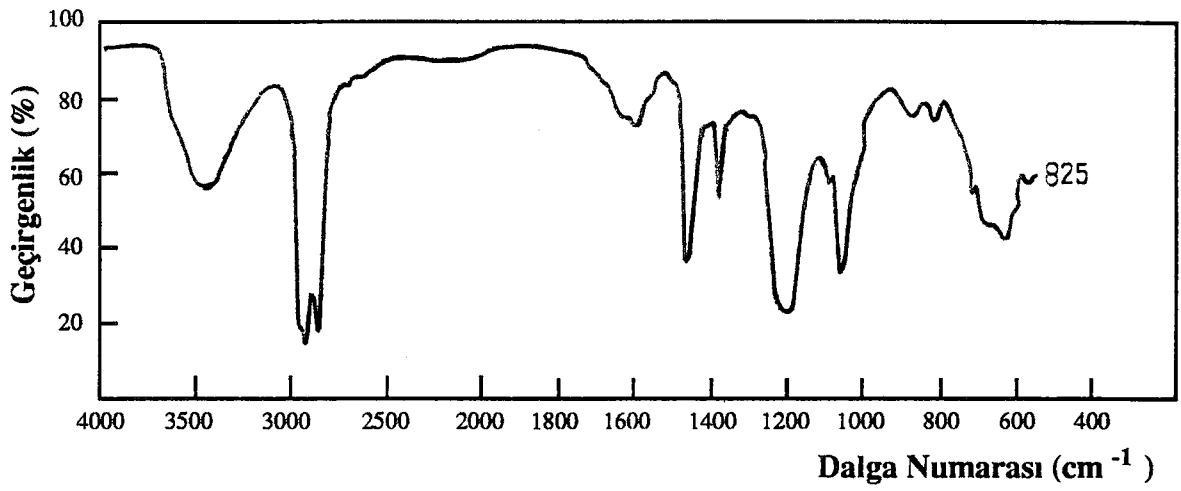
Şekil 3. 35. Oleik Asitin İnfrared Spektrumu



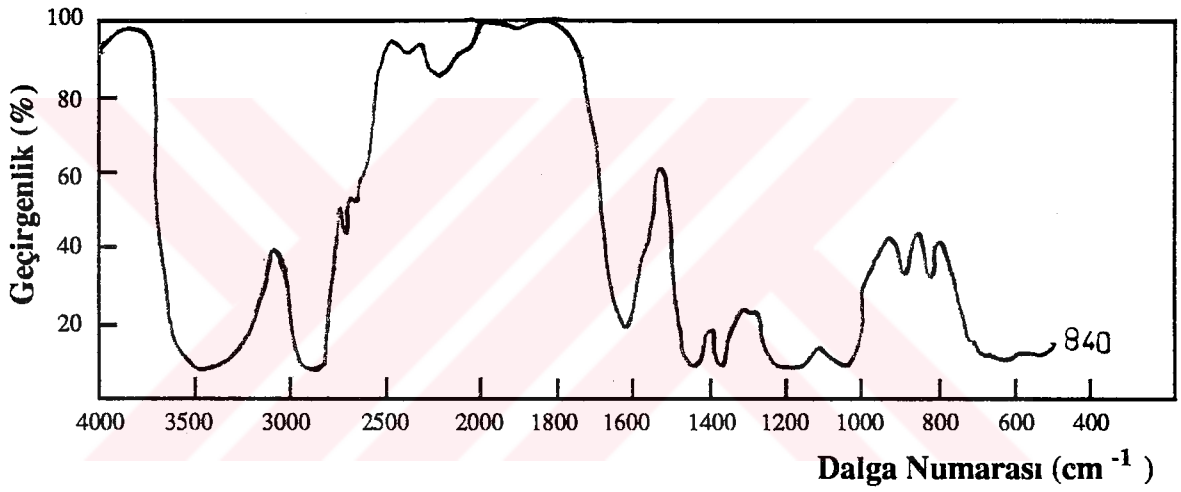
Şekil 3. 36. Sodyum Oleatın İnfrared Spektrumu



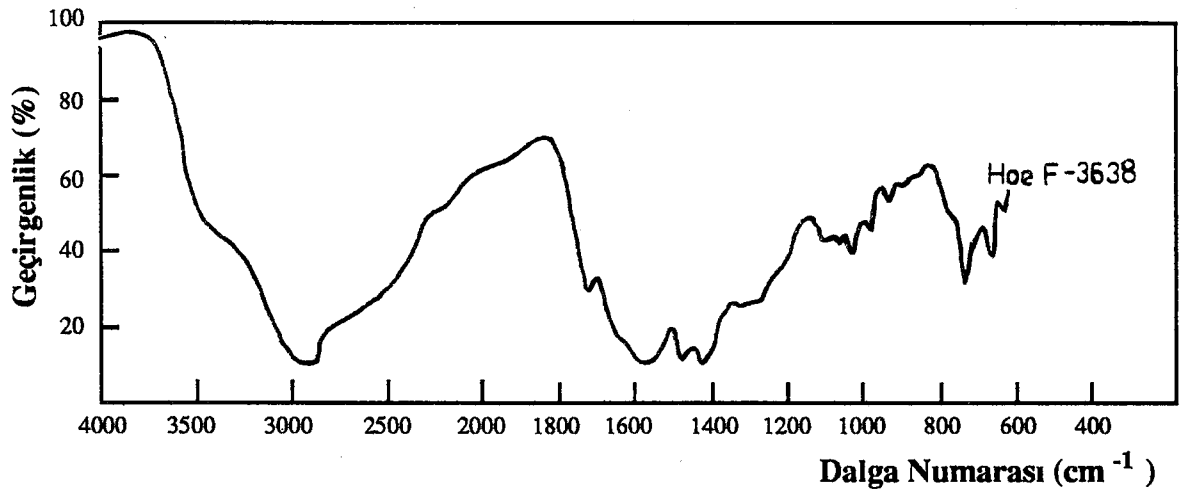
Şekil 3. 37. R-801'in İnfrared Spektrumu



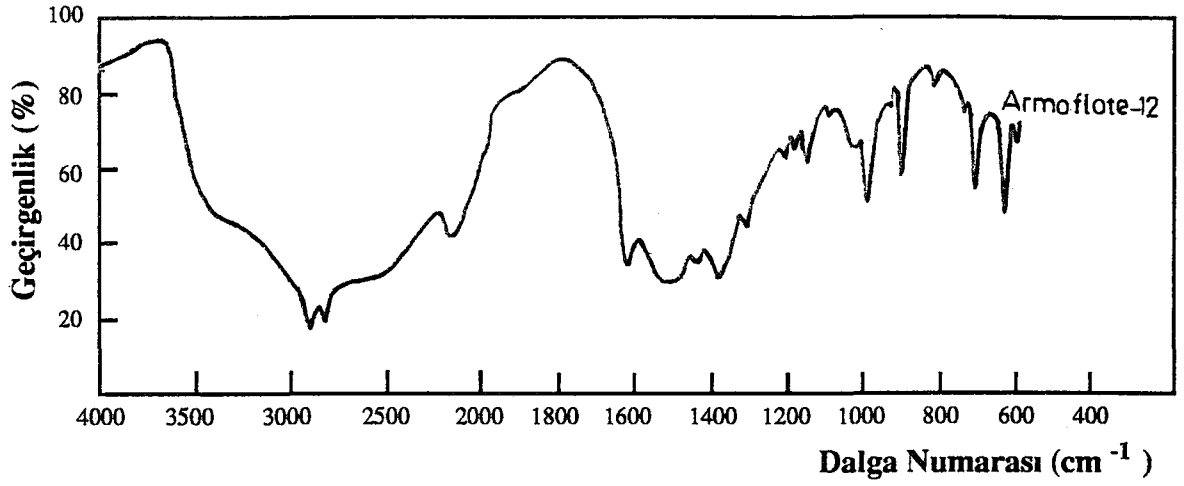
Şekil 3. 38. R-825'in İnfrared Spektrumu



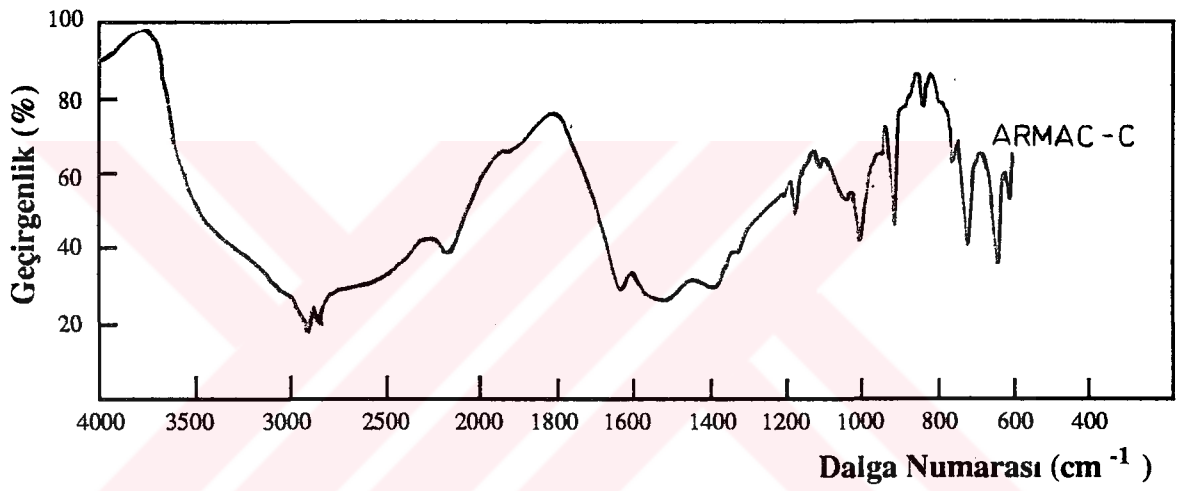
Şekil 3. 39. R-840'ın İnfrared Spektrumu



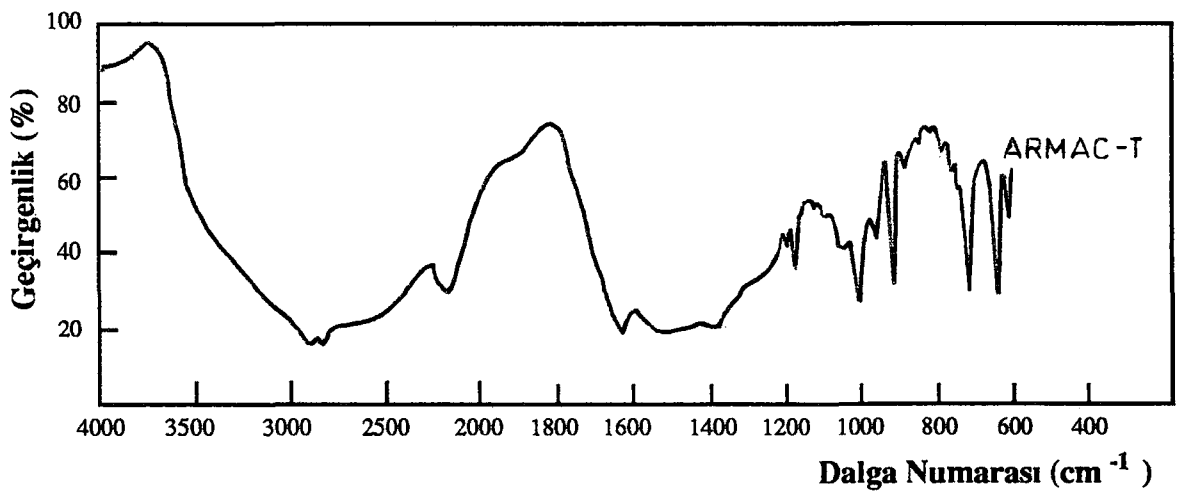
Şekil 3. 40. Hoe F-3638'in İnfrared Spektrumu



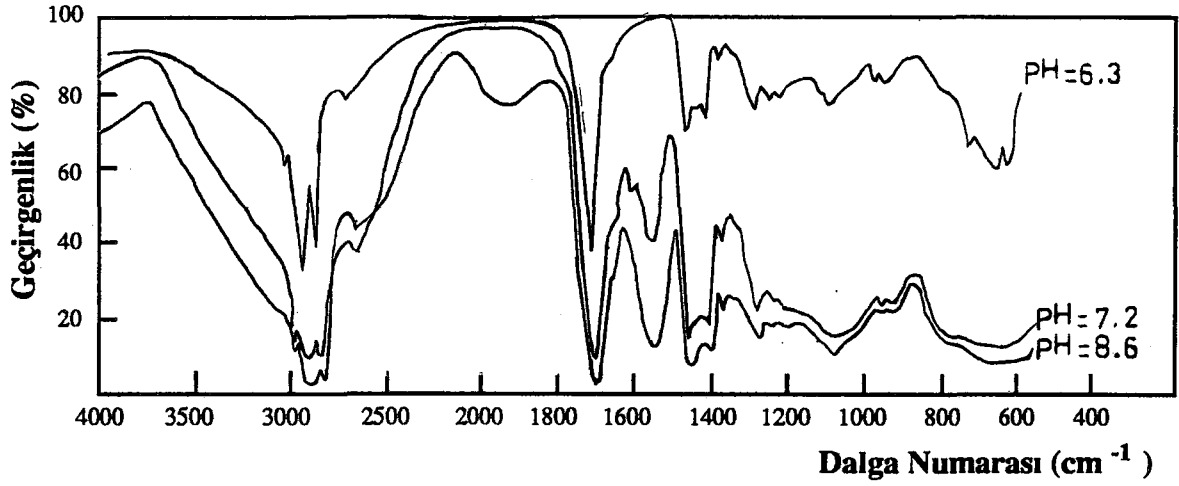
Şekil 3. 41. Armo flote-12'nin İnfrared Spektrumu



Şekil 3. 42. Armac C'nin İnfrared Spektrumu

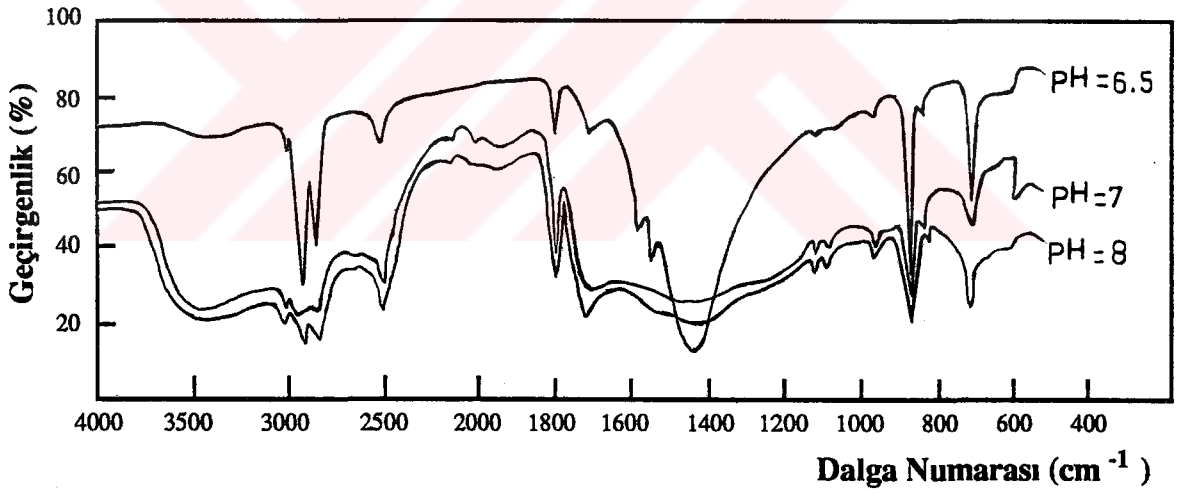


Şekil 3. 43. Armac T'nin İnfrared Spektrumu



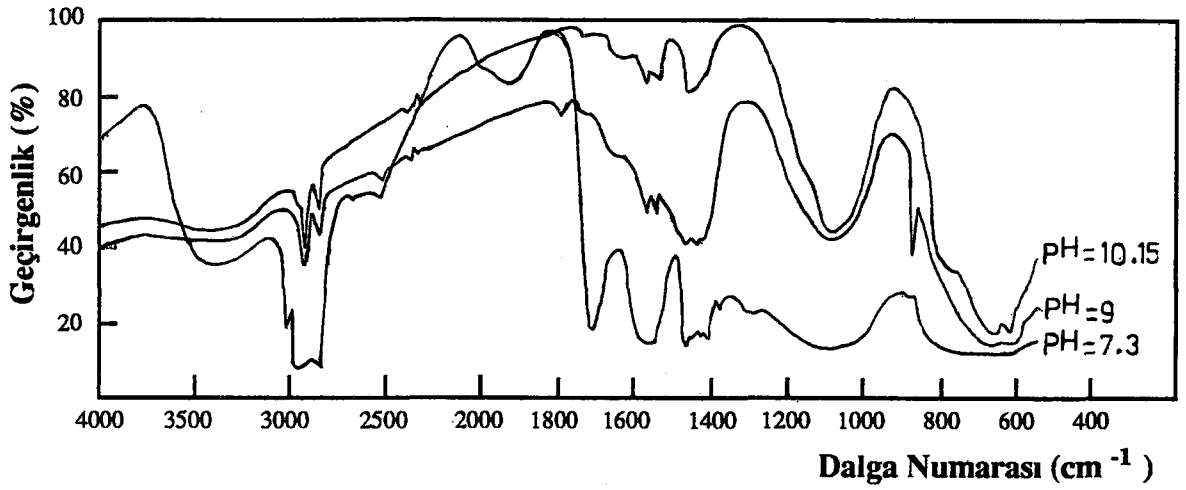
Şekil 3.44. Değişik pH'larda 10^{-1} M Oleik Asitle Karıştırılmış Fluoritin İnfrared Spektrumu

Şekil 3.44'de 1555 cm^{-1} adsorbsiyon piki görülmektedir. Pikin büyüklüğü ise pH'a bağlı olarak artmaktadır.



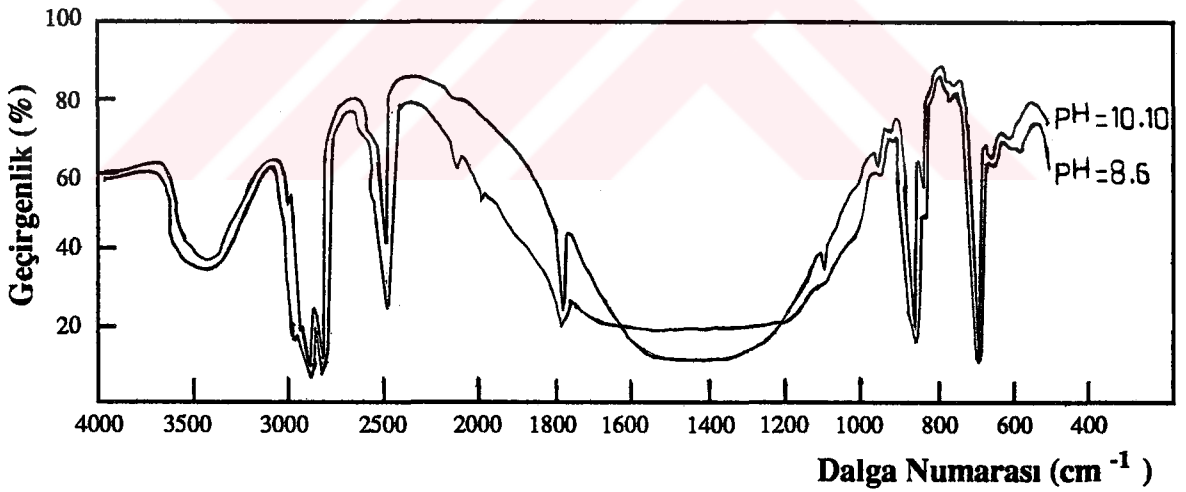
Şekil 3.45. Değişik pH'larda 10^{-1} M Oleik Asitle Karıştırılmış Kalsitin İnfrared Spektrumu

Şekil 3.45'deki 1544 cm^{-1} ve 1580 cm^{-1} pikleri adsorbsiyon pikleridir ve bunlar görüldüğü gibi düşük pH'larda belirmeye başlamıştır.

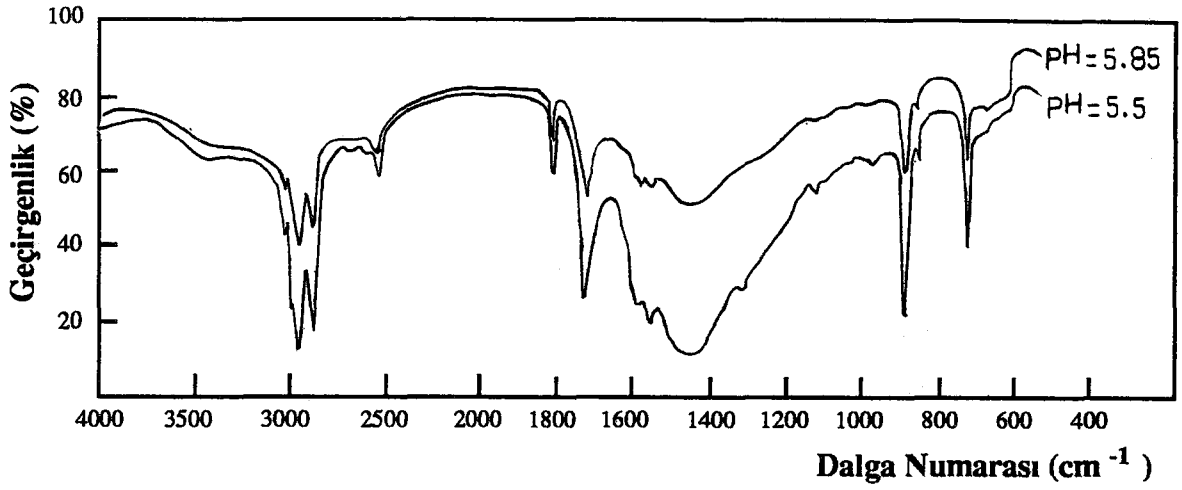


Şekil 3.46. Değişik pH'larda 10^{-1} M Sodyum Oleatla Karıştırılmış Fluoritin İnfrared Spektrumu

Şekil 3. 46'da görülen 1570 cm^{-1} adsorbsiyon piki sodyum oleatın $1331\text{-}1550 \text{ cm}^{-1}$ pikine yakın oluşmaktadır. Bu pik de pH arttıkça belirginleşmeye başlamıştır.

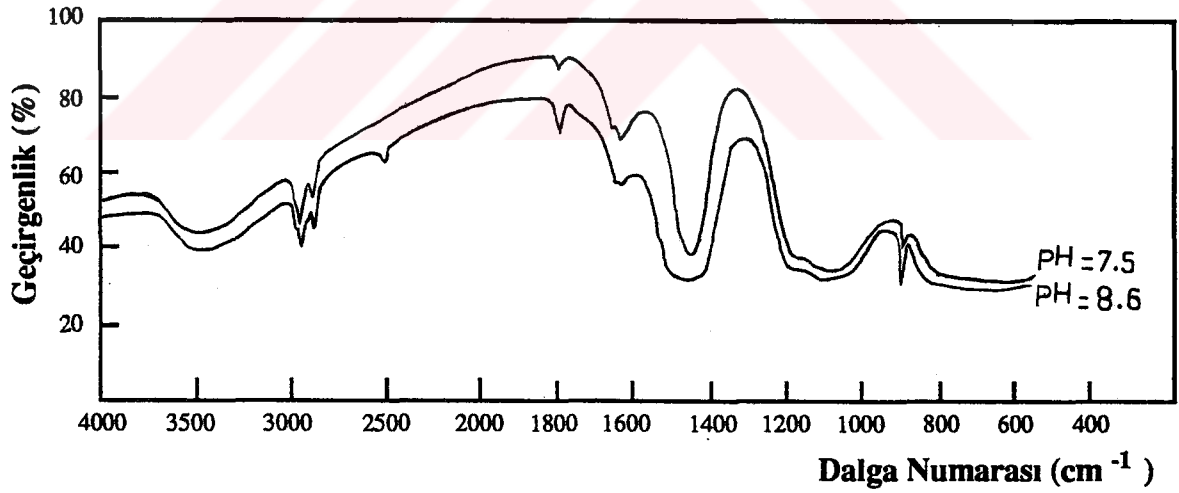


Şekil 3.47. Bazik pH'larda 10^{-1} M Sodyum Oleatla Karıştırılmış Kalsitin İnfrared Spektrumu

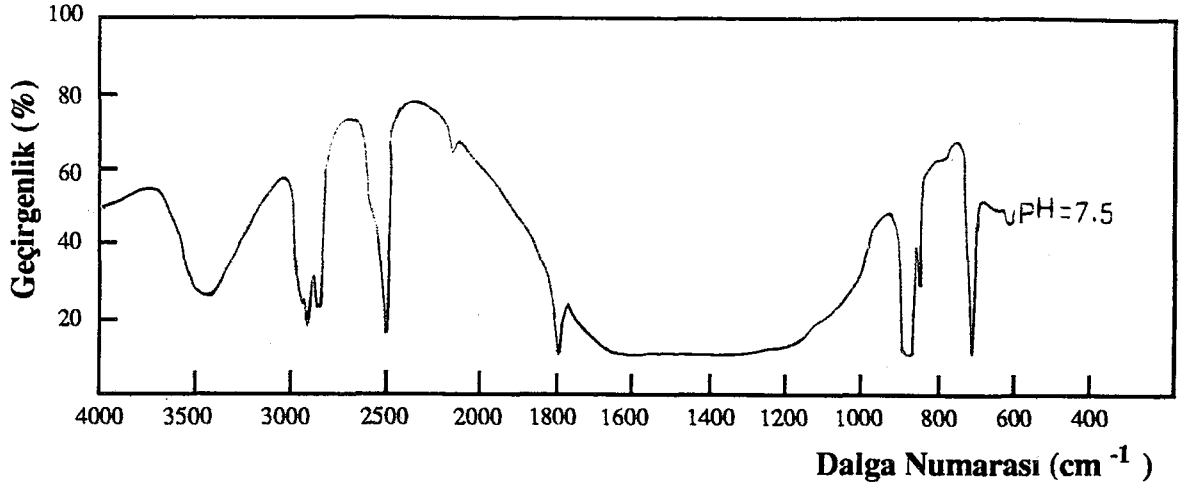


Şekil 3.48. Asidik pH'larda 10^{-1} M Sodyum Oleatla Karıştırılmış Kalsitin İnfrared Spektrumu

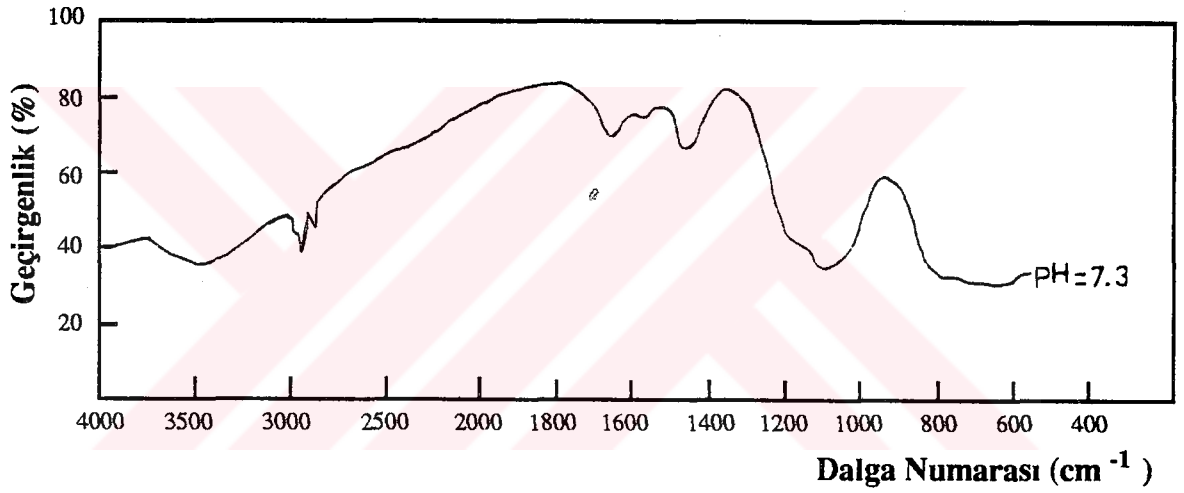
Şekil 3.47.'de ve 3.48.'de görüldüğü gibi asidik pH'larda sodyum oleatın, oleik asite dönüştüğü, oleik asite ait 1800 cm^{-1} piki ile anlaşılmaktadır. Burada adsorbsiyon piki düşük pH'larda $1550-1570 \text{ cm}^{-1}$ de görülmektedir.



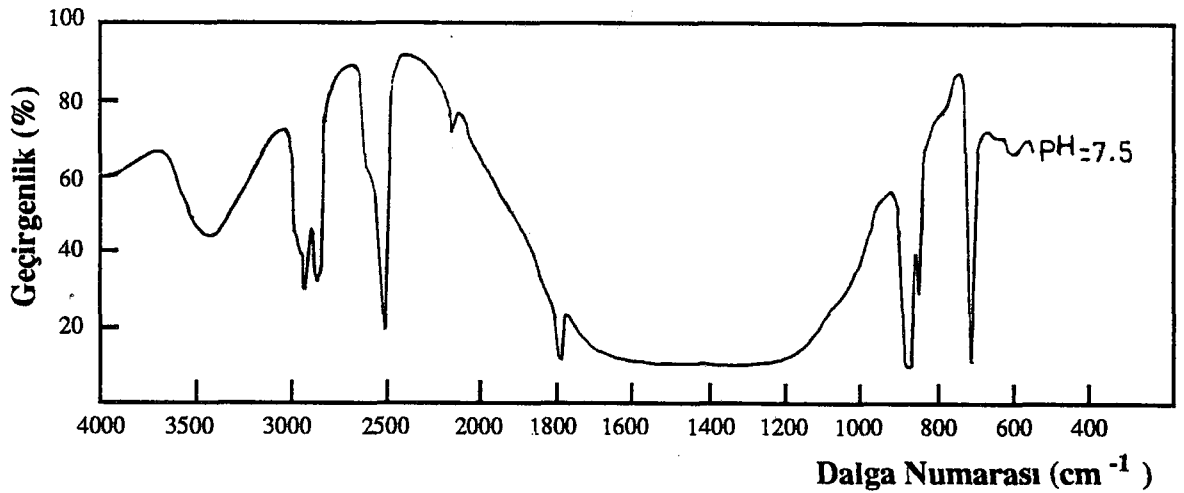
Şekil 3.49. Değişik pH'larda %5'lik R-801'le Karıştırılmış Fluoritin İnfrared Spektrumu



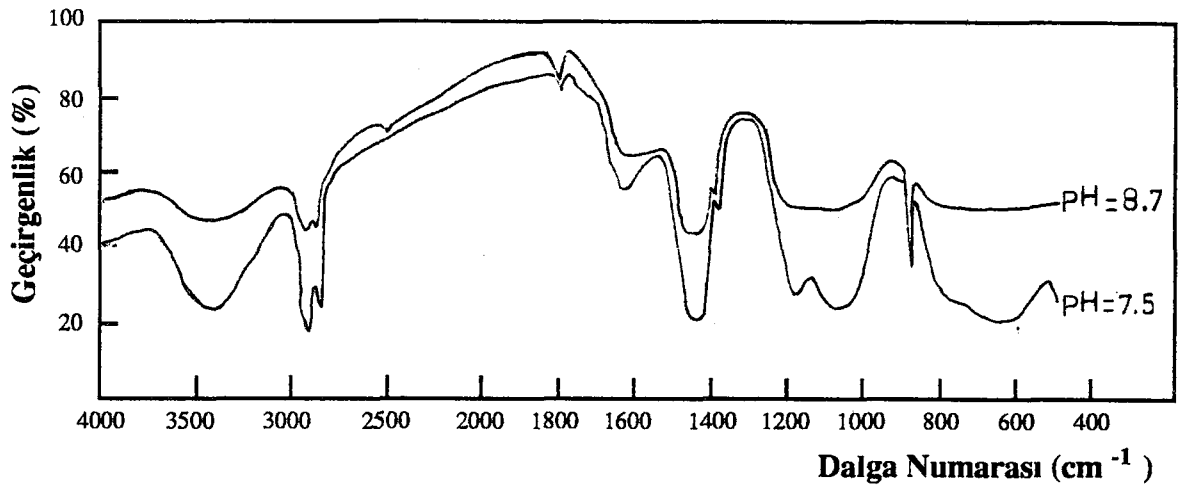
Şekil 3.50. pH 7.5'de %5'lik R-801'le Karıştırılmış Kalsitin İnfrared Spektrumu



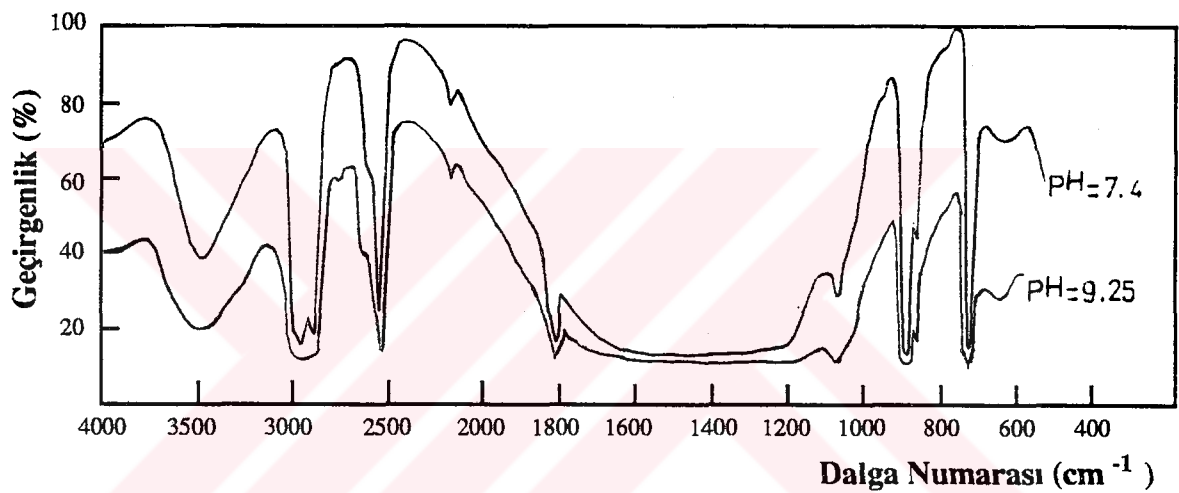
Şekil 3.51. pH 7.3'de %5'lik R-825'le Karıştırılmış Fluoritin İnfrared Spektrumu



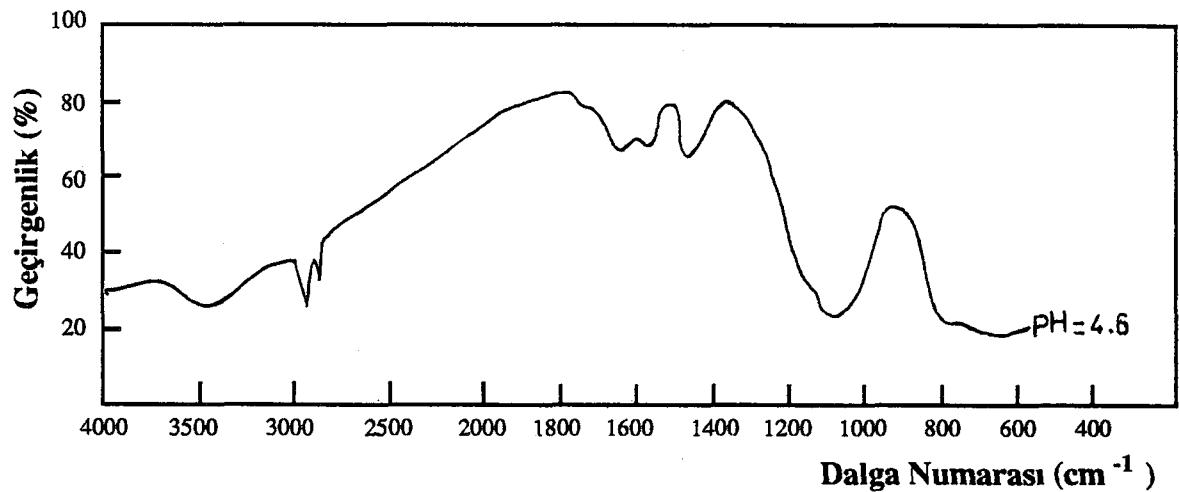
Şekil 3.52. pH 7.5'de %5'lik R-825'le Karıştırılmış Kalsitin İnfrared Spektrumu



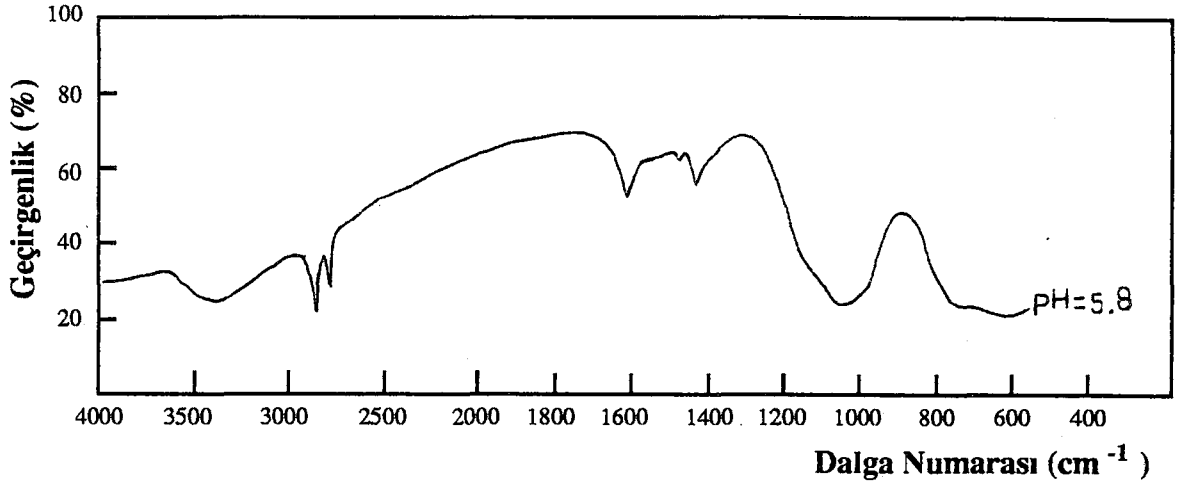
Şekil 3.53. Değişik pH'larda %5'lik R-840'la Karıştırılmış Fluoritin İnfrared Spektrumu



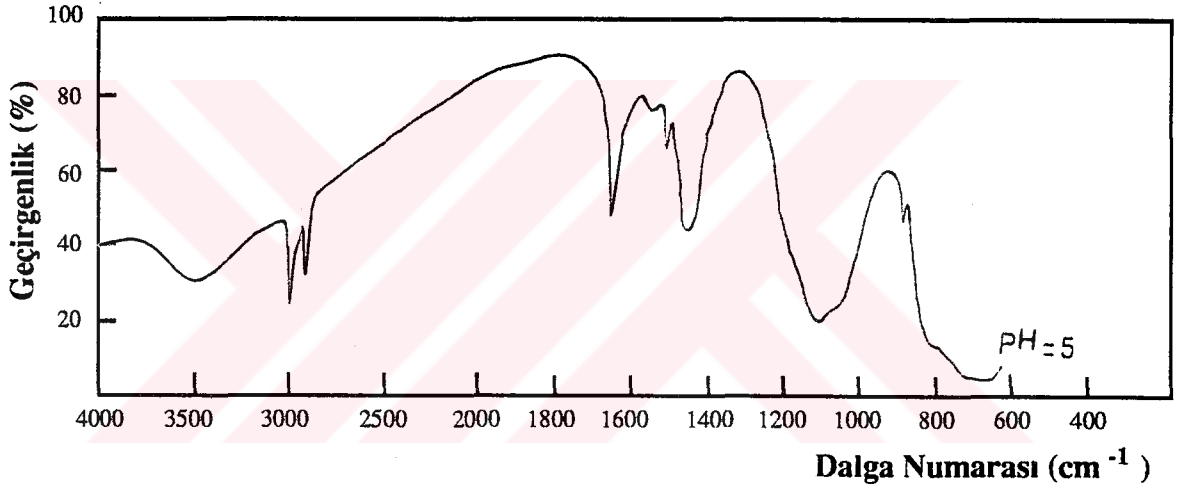
Şekil 3.54. Değişik pH'larda %5'lik R-840'la Karıştırılmış Kalsitin İnfrared Spektrumu



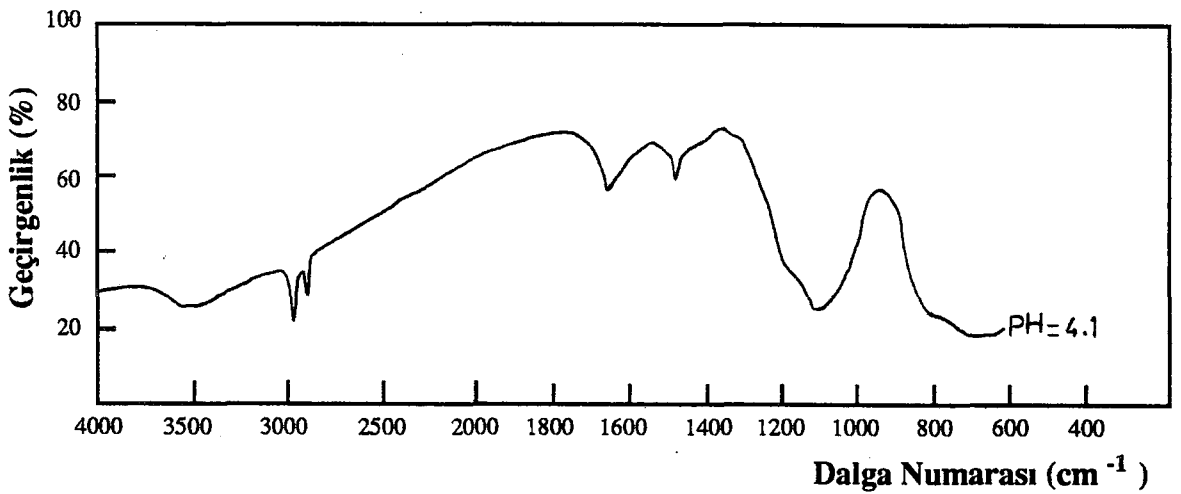
Şekil 3.55. pH 4.6'da %5'lik Hoe F-3638'le Karıştırılmış Fluoritin İnfrared Spektrumu



Şekil 3.56. pH 5.8'de %5'lik Armoflote-12 ile Karıştırılmış Fluoritin İnfrared Spektrumu



Şekil 3.57. pH 5'de %5'lik Armac-C ile Karıştırılmış Fluoritin İnfrared Spektrumu

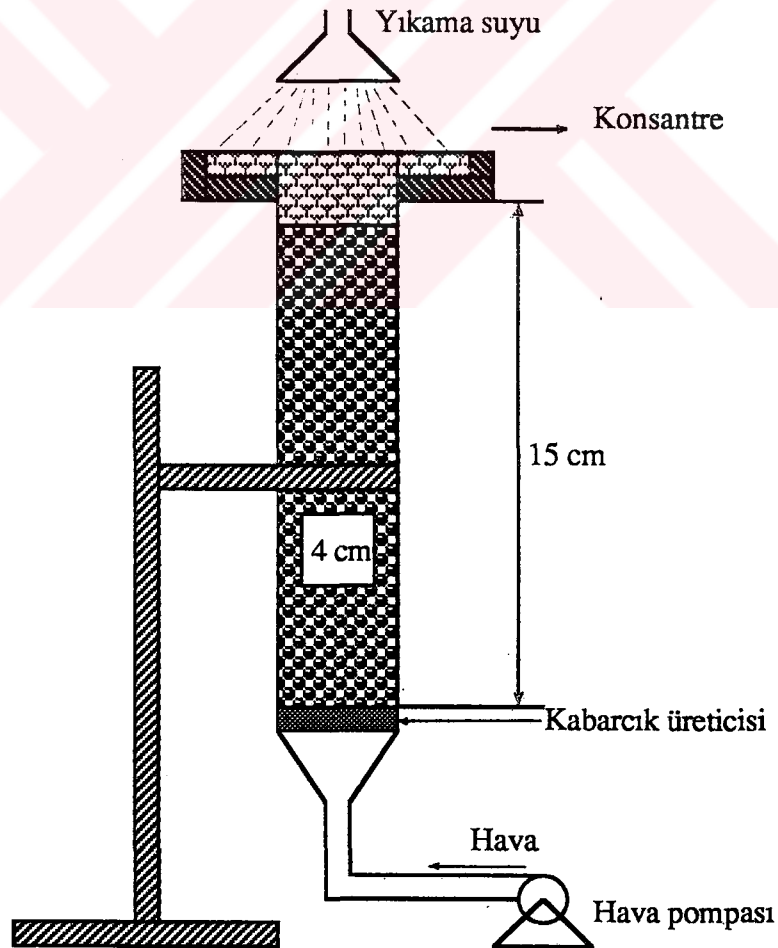


Şekil 3.58. pH 4.1'de %5'lik Armac-T ile Karıştırılmış Fluoritin İnfrared Spektrumu

3.4. Flotasyon Çalışmaları

Elektrokinetik ve infrared spektroskopisi çalışmalarında, kullanılan reaktiflerin fluorit ve kalsit yüzeylerindeki etki mekanizmaları ortaya konduktan sonra, bu reaktiflerin flotasyondaki davranışlarını da araştırmak amacıyla flotasyon deneyleri yapılmıştır. Temiz minerallerle yapılan bu deneylerde mikro-flotasyon tekniği uygulanmıştır.

Mikro-flotasyon hücresi fleksiğlastan yapılmış olup, yaklaşık 200 ml. hacimlidir. Hava (gaz), peristaltik pompa ile hücrenin altında G-3 cam krozesinin filtre kısmına verilmekte, hava filtreden geçerken kabarcık oluşturmaktadır. Besleme pülpü 5 gr. numune, 200 ml. saf su ile hazırlanmıştır. Pülp manyetik karıştırıcı yardımıyla uygun reaktifler eklenerek kıvamlandıktan sonra hücreye beslenir. Yıkama suyu ise üstten fiskeye yardımıyla çok yavaş damlalar şeklinde uygulanmıştır. Köpük taşma ile alınmıştır (Şekil 3.59..).



Şekil 3.59. Mikro Flotasyon Hücresi

Flotasyon çalışmaları üç bölümden oluşmaktadır. Önce temiz fluorit ve kalsitin değişik oranlarda karıştırılmasıyla elde edilen yapay numuneler ile flotasyon deneyleri yapılmış, daha sonra bu deneylerden elde edilen sonuçlar değerlendirilerek doğal fluorit cevheri ile flotasyon deneyleri yapılmıştır. En son olarak da laboratuvar tip Denver marka flotasyon hücresinde temizleme flotasyon çalışmaları yapılmıştır.

3.4.1. Temiz Fluorit ve Temiz Kalsit ile Anyonik Flotasyon Çalışmaları

0.150 mm'nin altına öğütülmüş temiz fluorit ve kalsit numuneleri 0.038 mm'lik elekten elenerek bu boyutun altı şlam olarak atılmış ve -0.150+0.038 mm boyutundaki fluorit ve kalsit numuneleri önce %70 fluorit ve %30 kalsit içerecek şekilde hazırlanarak flotasyon deneyleri yapılmış ve elde edilen en iyi koşullar diğer karışım oranları içinde denenmiştir.

3.4.1.1. En uygun reaktif cinsinin belirlenmesi için yapılan deneyler

Fluoritin kalsitten flotasyonla ayrılmasında çeşitli reaktiflerin flotasyona etkisini incelemek amacıyla flotasyon deneyleri yapılmıştır.

Toplayıcı reaktif olarak yağ asidi olan oleik asit, oleik asidin sabunu olan sodyum oleat, Cyanamid firmasının ürettiği ve ticari adları R-801, R-825 ve R-840 olan reaktifler kullanılmıştır.

Deneylerde %70 fluorit + %30 kalsit içeren numuneler kullanılmış, pH ayarlamaları saf NaOH ve HCl ile yapılmıştır. Kalsiti bastırmak için Na_2SiO_3 kullanılmıştır.

Deney Şartları :

pH = 9

Toplayıcı miktarı = 0.4 kg/ton

Na_2SiO_3 miktarı = 0.3 kg/ton

Pülp yoğunluğu = %2.5 K

Kıvam süresi = 3 dak + 7 dak.

Flotasyon süresi = 30 sn,

Köpürtücü cinsi ve miktarı = Dowfroth 400, 1 damla

Çizelge 3.69. En Uygun Toplayıcı Cinsinin Belirlenmesi İçin Yapılan Deneylerin Sonuçları

Toplayıcı Cinsi	Ürünler	% Miktar	Tenör %CaF ₂	%CaF ₂ Dağılımı
Oleik Asit	Konsantre	94.16	69.48	93.90
	Artık	5.4	79.01	6.10
Sodyum Oleat	Konsantre	92.0	71.20	93.60
	Artık	8.0	56.17	6.40
801	Konsantre	84.0	67.55	84.44
	Artık	16.0	68.06	15.56
825	Konsantre	90.0	70.45	90.50
	Artık	10.0	65.95	9.50
840	Konsantre	86.0	70.78	87.00
	Artık	14.0	68.20	13.00
TOPLAM		100.0	70.00	100.00

Sonuçlar Çizelge 3.69'da gösterilmiş olup en uygun verim ve tenör sodyum olet ile elde edilmiştir.

3.4.1.2. En uygun toplayıcı miktarının belirlenmesi için yapılan deneyler

Deney Şartları :

pH = 9

Toplayıcı = Sodyum olet

Na₂SiO₃ miktarı = 0.3 kg/ton

Pülp yoğunluğu = %2.5 K

Kıvam süresi = 3 dak + 7 dak.

Flotasyon süresi = 30 sn,

Köpürtücü cinsi ve miktarı = Dowfroth 400, 1 damla

Çizelge 3.70. En Uygun Toplayıcı Miktarının Belirlenmesi İçin Yapılan Deneylein Sonuçları

Toplayıcı Miktarı (kg/ton)	Ürünler	% Miktar	Tenör %CaF ₂	%CaF ₂ Dağılımı
0.04	Konsantre	72.0	72.09	74.15
	Artık	28.0	64.62	25.85
0.10	Konsantre	74.0	73.02	77.19
	Artık	26.0	61.40	22.81
0.20	Konsantre	76.0	76.81	83.40
	Artık	24.0	48.43	16.60
0.40	Konsantre	92.0	71.20	93.60
	Artık	8.0	56.17	6.40
0.60	Konsantre	84.0	72.50	87.00
	Artık	16.0	56.87	13.00
TOPLAM		100.0	70.00	100.00

Sonuçlar Çizelge 3.70 ve Şekil 3.60'da gösterilmiştir. En iyi sonuç, kullanılan sodyum oleat miktarının 0.2 kg/ton olduğu durumda elde edilmiştir.

3.4.1.3. En uygun Na₂SiO₃ miktarının flotasyona etkisini belirlemek için yapılan deneyler

Deney Şartları :

pH = 9

Sodyum oleat miktarı = 0.2 kg/ton

Pülp yoğunluğu = %2. 5 K

Kıvam süresi = 3 dak + 7 dak.

Flotasyon süresi = 30 sn,

Köpürtücü cinsi ve miktarı = Dowfroth 400, 1 damla

Çizelge 3. 71. En Uygun Na_2SiO_3 Miktarının Belirlenmesi İçin Yapılan Deneylerin Sonuçları

Na_2SiO_3 Miktarı (kg/ton)	Ürünler	% Miktar	Tenör % CaF_2	% CaF_2 Dağılımı
----	Konsantre	81.0	70.74	81.86
	Artık	19.0	66.84	18.14
0.3	Konsantre	76.0	76.81	83.40
	Artık	24.0	48.43	16.60
0.6	Konsantre	72.0	77.89	80.12
	Artık	28.0	49.71	19.88
0.9	Konsantre	74.0	71.10	75.20
	Artık	26.0	66.87	24.80
2.0	Konsantre	74.0	71.11	75.20
	Artık	26.0	66.84	24.80
3.0	Konsantre	60.0	68.10	58.40
	Artık	40.0	72.85	41.60
TOPLAM		100.0	70.00	100.00

Sonuçlar Çizelge 3.71 ve Şekil 3.61’de gösterilmiş olup en iyi sonuçlar Na_2SiO_3 miktarı 0.6 kg/ton olduğu zaman elde edilmiştir. Bastırıcı kullanılmadığı durumda ise herhangi bir seçimlilik görülmemiştir.

3.4.1.4. pH değerinin flotasyona etkisini belirlemek amacıyla yapılan deneyler

Deney Şartları :

Toplayıcı = Sodyum oleat

Toplayıcı miktarı = 0.2 kg/ton

Na_2SiO_3 miktarı = 0.6 kg/ton

Pülp yoğunluğu = %2. 5 K

Kıvam süresi = 3 dak + 7 dak.

Flotasyon süresi = 30 sn,

Köpürtücü cinsi ve miktarı = Dowfroth 400, 1 damla

Çizelge 3. 72. pH Değerinin Flotasyona Etkisini Belirlemek İçin Yapılan Deneylerin Sonuçları

pH	Ürünler	% Miktar	Tenör %CaF ₂	%CaF ₂ Dağılımı
7	Konsantre	72.0	81.79	84.13
	Artık	28.0	39.68	15.87
8	Konsantre	80.0	76.74	87.70
	Artık	20.0	43.04	12.30
9	Konsantre	72.0	77.89	80.12
	Artık	28.0	49.71	19.88
10	Konsantre	80.0	73.64	84.20
	Artık	20.0	55.44	15.80
TOPLAM		100.0	70.00	100.00

Sonuçlar Çizelge 3.72. ve Şekil 3.62'de gösterilmiştir. En iyi sonuçlar pH = 7.0'de elde edilmiştir.

3.4.1.5. Bastırıcı kıvam süresinin flotasyona etkisini belirlemek amacıyla yapılan deneyler

Deney Şartları :

pH = 7

Bastırıcı = Na₂SiO₃

Toplayıcı = Sodyum oleat

Bastırıcı miktarı = 0.6 kg/ton

Toplayıcı miktarı = 0.2 kg/ton

Pülp yoğunluğu = %2. 5 K

Toplayıcı kıvam süresi = 7 dak.

Flotasyon süresi = 30 sn,

Köpürtücü cinsi ve miktarı = Dowfroth 400, 1 damla

Çizelge 3. 73. Bastırıcı Kıvam Süresinin Flotasyona Etkisini Belirlemek İçin Yapılan Deneylerin Sonuçları

Bastırıcı Kıvam Süresi (Dakika)	Ürünler	% Miktar	Tenör %CaF ₂	%CaF ₂ Dağılımı
2	Konsantre	72.0	81.79	84.13
	Artık	28.0	39.68	15.87
5	Konsantre	72.0	83.15	85.50
	Artık	28.0	36.18	14.50
10	Konsantre	74.0	73.35	77.50
	Artık	26.0	60.46	22.50
15	Konsantre	78.0	76.12	84.82
	Artık	22.0	48.30	15.18
TOPLAM		100.0	70.00	100.00

Sonuçlar çizelge 3.73 ve Şekil 3.63'de verilmiştir. En iyi sonuçlar 5 dak. kıvam süresinde elde edilmiştir.

3.4.1.6. Toplayıcı kıvam süresinin flotasyona etkisini belirlemek amacıyla yapılan deneyler

Deney Şartları :

pH = 7

Toplayıcı = Sodyum oleat

Na₂SiO₃ miktarı = 0.6 kg/ton

Toplayıcı miktarı = 0.2 kg/ton

Pülp yoğunluğu = %2. 5 K

Bastırıcı kıvam süresi = 5 dak.

Flotasyon süresi = 30 sn,

Köpürtücü cinsi ve miktarı = Dowfroth 400, 1 damla

Çizelge 3. 74. Toplayıcı Kıvam Süresinin Flotasyona Etkisini Belirlemek İçin Yapılan Deneylerin Sonuçları

Toplayıcı Kıvam Süresi (Dakika)	Ürünler	% Miktar	Tenör %CaF ₂	%CaF ₂ Dağılımı
5	Konsantre	72.0	83.15	85.50
	Artık	28.0	36.18	14.50
10	Konsantre	82.0	79.49	93.12
	Artık	18.0	26.77	6.88
15	Konsantre	74.0	78.68	83.20
	Artık	26.0	45.28	16.80
20	Konsantre	76.0	84.13	91.30
	Artık	24.0	25.25	8.70
30	Konsantre	78.0	76.23	84.90
	Artık	22.0	47.91	15.10
TOPLAM		100.0	70.00	100.00

Sonuçlar Çizelge 3.74 ve Şekil 3.64'de gösterilmiştir. En iyi sonuçlar 20 dak. kıvam süresinde elde edilmiştir.

3.4.1.7. Flotasyon süresinin flotasyona etkisini belirlemek amacıyla yapılan deneyler

Deney Şartları :

pH = 7

Bastırıcı = Na₂SiO₃

Toplayıcı = Sodyum oleat

Bastırıcı miktarı = 0.6 kg/ton

Toplayıcı miktarı = 0.2 kg/ton

Pülp yoğunluğu = %2. 5 K

Kıvam süresi = 5 dak. + 20 dak.

Köpürtücü cinsi ve miktarı = Dowfroth 400, 1 damla

Çizelge 3.75. Flotasyon Süresinin Etkisini Belirlemek İçin Yapılan Deneylerin Sonuçları

Flotasyon Süresi (Saniye)	Ürünler	% Miktar	Tenör %CaF ₂	%CaF ₂ Dağılımı
20	Konsantre	62.0	74.28	65.80
	Artık	38.0	63.02	34.20
25	Konsantre	74.0	84.56	89.40
	Artık	26.0	28.56	10.60
30	Konsantre	76.0	84.13	91.30
	Artık	24.0	25.25	8.70
35	Konsantre	86.0	76.81	94.40
	Artık	14.0	28.16	5.60
TOPLAM		100.0	70.00	100.00

Sonuçlar Çizelge 3.75 ve Şekil 3.65'de gösterilmiş olup en iyi sonuç flotasyon süresinin 30 sn. olduğunda elde edilmiştir.

3.4.1.8. Şebeke suyunun flotasyona etkisini belirlemek amacıyla yapılan deneyler

Deney Şartları :

pH = 7

Na₂SiO₃ miktarı = 0.6 kg/ton

Sodyum oleat miktarı = 0.2 kg/ton

Pülp yoğunluğu = %2. 5 K

Kıvam süresi = 5 dak. + 20 dak.

Flotasyon süresi = 30 sn.

Köpürtücü cinsi ve miktarı = Dowfroth 400, 1 damla

Çizelge 3. 76. Şebeke Suyunun Flotasyona Etkisini Belirlemek İçin Yapılan Deneyleerin Sonuçları

Urünler	% Miktar	Tenör %CaF ₂	%CaF ₂ Dağılımı
Konsantre	46.0	75.12	46.36
Artık	54.0	65.63	50.64
TOPLAM	100.0	70.00	100.0

Çizelge 3.76'da görüldüğü gibi şebeke suyu flotasyonu olumsuz yönde etkilemektedir.

3.4.1.9. Sıcaklık değişiminin flotasyona etkisini belirlemek için yapılan deneyler

Deney Şartları :

pH = 7

Na₂SiO₃ miktarı = 0.6 kg/ton

Sodyum oleat miktarı = 0.2 kg/ton

Pülp yoğunluğu = %2. 5 K

Kıvam süresi = 5 dak. + 20 dak.

Flotasyon süresi = 30 sn.

Köpürtücü cinsi ve miktarı = Dowfroth 400, 1 damla

Çizelge 3. 77. Sıcaklık Değişiminin Flotasyona Etkisini Belirlemek İçin Yapılan Deneylerin Sonuçları

Sıcaklık (°C)	Ürünler	% Miktar	Tenör %CaF ₂	%CaF ₂ Dağılımı
25	Konsantre	74.0	84.56	89.40
	Artık	26.0	28.56	10.60
35	Konsantre	62.0	94.45	83.66
	Artık	38.0	30.10	16.34
50	Konsantre	72.0	88.86	91.40
	Artık	28.0	21.50	8.60
65	Konsantre	70.0	87.26	87.26
	Artık	30.0	29.73	12.74
TOPLAM		100.0	70.00	100.00

Sonuçlar Çizelge 3.77 ve Şekil 3.66.'da verilmiştir. En iyi sonuç sıcaklık 35 °C olduğunda elde edilmiştir.35 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda verim artışı olmasına rağmen tenörde önemli bir artış olmamıştır.

3.4.1.10. Fluorit + Kalsit miktarındaki değişimin flotasyona etkisini belirlemek için yapılan deneyler

Deney Şartları :

pH = 7

Bastırıcı = Na₂SiO₃

Toplayıcı = Sodyum oleat

Bastırıcı miktarı = 0.6 kg/ton

Toplayıcı miktarı = 0.2 kg/ton

Pülp yoğunluğu = %2. 5 K

Kıvam süresi = 5 dak. + 20 dak.

Flotasyon süresi = 30 sn.

Köpürtücü cinsi ve miktarı = Dowfroth 400, 1 damla

Çizelge 3.78. Fluorit + Kalsit Miktarındaki Değişimin Flotasyona Etkisini Belirlemek İçin Yapılan Deneylerin Sonuçları

Fluorit + Kalsit Miktarı (%)	Ürünler	% Miktar	Tenör %CaF ₂	%CaF ₂ Dağılımı
90 + 10	Konsantre	70.0	94.49	73.50
	Artık	30.0	79.52	26.50
80 + 20	Konsantre	78.0	85.01	82.90
	Artık	22.0	62.23	17.10
70 + 30	Konsantre	76.0	84.13	91.30
	Artık	24.0	25.25	8.70
60 + 40	Konsantre	62.0	72.27	74.70
	Artık	38.0	39.98	25.30
50 + 50	Konsantre	52.0	78.15	81.30
	Artık	48.0	19.50	18.70
40 + 60	Konsantre	64.0	52.23	83.57
	Artık	36.0	17.29	16.43
30 + 70	Konsantre	58.0	37.78	73.00
	Artık	42.0	19.25	27.00
20 + 80	Konsantre	60.0	23.80	71.40
	Artık	40.0	14.30	28.60
TOPLAM		100.0		100.00

Bölüm 3.4.1.7’de elde edilen en iyi şartlarla, fluorit ve kalsitin miktarları değiştirilerek flotasyon deneyleri yapılmıştır. Sonuçlar Çizelge 3.78. ve Şekil 3.67’de gösterilmiştir. en iyi sonuç fluorit + kalsit miktarının %50 + %50 olduğu durumda elde edilmiştir.

3.4.1.11. En uygun Na_2CO_3 miktarının belirlenmesi için yapılan deneyler

Deney Şartları :

pH = 7

Toplayıcı = Sodyum oleat

Na_2CO_3 miktarı = kg/ton

Toplayıcı miktarı = 0.2 kg/ton

Pülp yoğunluğu = %2.5 K

Kıvam süresi = 5 dak. + 20 dak.

Flotasyon süresi = 30 sn.

Köpürtücü cinsi ve miktarı = Dowfroth 400, 1 damla

Çizelge 3. 79. En Uygun Na_2CO_3 Miktarının Belirlenmesi İçin Yapılan Deneylerin Sonuçları

Na_2CO_3 Miktarı (kg/ton)	Ürünler	% Miktar	Tenör % CaF_2	% CaF_2 Dağılımı
0.4	Konsantre	66.4	74.95	80.40
	Artık	33.6	35.33	20.59
0.6	Konsantre	70.4	66.46	77.98
	Artık	29.6	44.63	22.02
1.0	Konsantre	68.6	68.87	78.74
	Artık	31.4	40.62	21.26
1.4	Konsantre	70.0	68.22	79.59
	Artık	30.0	40.82	20.41
TOPLAM		100.0	60.00	100.00

Çizelge 3.79 ve Şekil 3.68'den görüldüğü gibi en iyi sonuç Na_2CO_3 Miktarı 0.4 kg/ton olduğunda elde edilmiştir.

3.4.1.12. En uygun Queracho miktarını belirlemek için yapılan deneyler

Deney Şartları :

pH = 7

Toplayıcı = Sodyum oleat

Na_2SiO_3 miktarı = 0.6 kg/ton

Toplayıcı miktarı = 0.2 kg/ton

Pülp yoğunluğu = %2.5 K

Kıvam süresi = 5 dak. + 20 dak.

Flotasyon süresi = 30 sn.

Köpürtücü cinsi ve miktarı = Dowfroth 400, 1 damla

Çizelge 3.80. En Uygun Quebracho Miktarının Belirlenmesi İçin Yapılan Deneylerin Sonuçları

Quebracho Miktarı (kg/ton)	Ürünler	% Miktar	Tenör %CaF ₂	%CaF ₂ Dağılımı
0.05	Konsantre	59.6	78.42	77.90
	Artık	40.4	32.82	22.10
0.10	Konsantre	70.0	81.09	94.60
	Artık	30.0	10.79	5.40
0.13	Konsantre	58.2	91.52	88.80
	Artık	41.8	16.11	11.20
0.20	Konsantre	52.0	82.57	71.60
	Artık	48.0	35.55	28.40
0.25	Konsantre	57.0	82.81	78.70
	Artık	43.0	29.76	21.30
TOPLAM		100.0	60.00	100.00

Çizelge 3.80 ve Şekil 3.69'da görülen değerlere göre, en iyi sonuç, Quebracho miktarının 0.13 kg/ton olduğu değerde elde edilmiştir.

3.4.1.13. Çeşitli metal tuzlarının flotasyona etkisini belirlemek için yapılan deneyler

Çeşitli metal tuzlarının flotasyona etkisini incelemek amacıyla çeşitli miktarlarda Fe^{++} , Ca^{++} , Al^{++} ve Mg^{++} iyonlarını bulunduran ortamlarda flotasyon deneyleri yapılmıştır.

Deney Şartları :

pH = 7

Toplayıcı = Sodyum oleat

Toplayıcı miktarı = 0.2 kg/ton

Na_2SiO_3 miktarı = 0.6 kg/ton

Na_2CO_3 miktarı = 0.2 kg/ton

Pülpa yoğunluğu = %2.5 K

Kıvam süresi = 5 dak. + 20 dak.

Flotasyon süresi = 30 sn.

Köpürtücü cinsi ve miktarı = Dowfroth 400, 1 damla

Çizelge 3.81. Çeşitli Metal Tuzlarının Flotasyona Etkisini Belirlemek İçin Yapılan Deneylerin Sonuçları

Tuz Cinsi	Ürünler	% Miktar	Tenör % CaF_2	% CaF_2 Dağılımı
$FeCl_2$	Konsantre	44.8	91.14	68.05
	Artık	55.2	34.73	31.95
$CaCl_2$	Konsantre	58.4	93.47	90.98
	Artık	41.6	13.01	9.02
$AlCl_2$	Konsantre	65.6	82.12	89.78
	Artık	34.4	17.82	10.22
$MgCl_2$	Konsantre	80.6	74.34	99.80
	Artık	19.4	17.57	0.20
TOPLAM		100.0	60.00	100.00

Çizelge 3.81'de görülen değerlere göre, en iyi sonucu Ca^{++} tuzu vermiştir. Fe^{++} tuzu fluorit verimini düşürmüştür. Al^{++} tuzu ise yine önemli sonuçlar verirken Mg^{++} tuzundan kaydadeğer bir sonuç alınamamıştır.

Ayrıca kalsitin çözünürlüğü ve atmosferik CO₂'in de etkisiyle pülpün pH'ı zamanla değişmiştir. Bu değişimi incelemek için, hem temiz sentetik numune, hem de doğal numune flotasyondaki pülp yoğunluklarında hazırlanarak beherde karıştırılırken, zamanla pH'ın değişimi ölçülmüş ve sonuçlar Şekil 3.70'de verilmiştir.

3.4.2. Temiz fluorit ve kalsit ile katyonik flotasyon çalışmaları

Temiz fluorit ve kalsit numuneleri Bölüm 3.4.1'de olduğu gibi hazırlanmış ve %60 fluorit + %40 kalsit içeren numuneler ile flotasyon çalışmaları yapılmıştır.

3.4.2.1. En uygun reaktif cinsinin belirlenmesi için yapılan deneyler

Bu flotasyon çalışmalarında da katyonik reaktif olan aminler ile yine fluoritin yüzdürülerek kalsitten ayrılması amaçlanmıştır.

Fluoritin yüzdürülmesi için toplayıcı reaktif olarak Hoechst firmasının ürettiği Hoe F 3638, Armac firmasının ürettiği Armoflote 12, Armac-C ve Armac-T adlı ticari aminler kullanılmıştır. pH ayarlamaları saf NaOH ve HCl ile yapılmıştır.

Deney Şartları :

pH = 7

Bastırıcı = Na₂SiO₃

Toplayıcı miktarı = 0.2 kg/ton

Bastırıcı miktarı = 0.6 kg/ton

Pülp yoğunluğu = %2.5 K

Kıvam süresi = 5 dak + 10 dak.

Flotasyon süresi = 30 sn,

Köpürtücü cinsi ve miktarı = Dowfroth 400, 1 damla

Çizelge 3.82. En Uygun Toplayıcı Cinsinin Belirlenmesi İçin Yapılan Deneylerin Sonuçları

Toplayıcı Cinsi	Ürünler	% Miktar	Tenör %CaF ₂	%CaF ₂ Dağılımı
Armoflote-12	Konsantre	70.0	75.78	88.10
	Artık	30.0	23.18	11.60
Hoe F-3638	Konsantre	74.0	71.56	88.26
	Artık	26.0	27.10	11.74
Armac-C	Konsantre	67.0	70.75	79.00
	Artık	33.0	38.17	21.00
Armac-T	Konsantre	67.0	65.50	73.14
	Artık	33.0	48.80	26.86
TOPLAM		100.0	60.00	100.00

Sonuçlar çizelge 3.82’de verilmiş olup en uygun toplayıcının Armoflote-12 olduğu belirlenmiştir.

3.4.2.2. En uygun toplayıcı miktarının belirlenmesi için yapılan deneyler

Deney Şartları :

pH = 7

Toplayıcı = Armoflote-12

Bastırıcı = Na₂SiO₃

Bastırıcı miktarı = 0.6 kg/ton

Pülp yoğunluğu = %2.5 K

Kıvam süresi = 5 dak + 10 dak.

Flotasyon süresi = 30 sn,

Köpürtücü cinsi ve miktarı = Dowfroth 400, 1 damla

Çizelge 3. 83. En Uygun Toplayıcı Miktarının Belirlenmesi İçin Yapılan Deneylerin Sonuçları

Toplayıcı Miktarı (kg/ton)	Ürünler	% Miktar	Tenör %CaF ₂	%CaF ₂ Dağılımı
----	Konsantre	56.0	74.89	69.10
	Artık	44.0	41.09	31.90
0.08	Konsantre	57.2	77.26	73.66
	Artık	42.8	36.93	26.34
0.12	Konsantre	77.0	74.63	95.77
	Artık	23.0	11.02	4.23
0.20	Konsantre	70.0	75.78	88.40
	Artık	30.0	23.18	11.60
0.40	Konsantre	82.0	66.58	90.99
	Artık	18.0	30.02	9.01
TOPLAM		100.0	60.00	100.00

Sonuçlar Çizelge 3.83 ve Şekil 3.71'de gösterilmiştir. En iyi sonuçlar kullanılan Armoflote- 12 miktarının 0.08 kg/ton olduğu durumda elde edilmiştir.

3.4.2.3. pH değerinin flotasyona etkisini belirlemek amacıyla yapılan deneyler

Deney Şartları :

Toplayıcı = Armoflote-12

Toplayıcı miktarı = 0.08 kg/ton

Na₂SiO₃ miktarı = 0.6 kg/ton

Pülp yoğunluğu = %2. 5 K

Kıvam süresi = 5 dak + 10 dak.

Flotasyon süresi = 30 sn,

Köpürtücü cinsi ve miktarı = Dowfroth 400, 1 damla

Çizelge 3.84. pH Değerinin Flotasyona Etkisini Belirlemek İçin Yapılan Deneylein Sonuçları

pH	Ürünler	% Miktar	Tenör %CaF ₂	%CaF ₂ Dağılımı
5	Konsantre	57.0	89.50	85.03
	Artık	43.0	20.89	14.97
6	Konsantre	50.0	89.75	74.80
	Artık	50.0	30.25	25.20
7	Konsantre	57.2	77.26	73.66
	Artık	42.8	36.93	26.34
8	Konsantre	62.0	74.72	77.20
	Artık	38.0	35.98	22.80
9	Konsantre	67.4	79.86	89.70
	Artık	32.6	18.94	10.30
TOPLAM		100.0	60.00	100.00

Sonuçlar çizelge 3.84 ve Şekil 3.72'de gösterilmiştir. En iyi sonuçlar pH = 6.0'da elde edilmiştir. pH 7'den düşük değerlerde iyi sonuçlar alınması kalsitin çözünürlüğünün artmasından kaynaklanmaktadır.

3.4.2.4. Toplayıcı kıvam süresinin flotasyona etkisini belirlemek amacıyla yapılan deneyler

Deney Şartları :

pH = 6

Toplayıcı = Armoflote-12

Bastırıcı = Na₂SiO₃

Toplayıcı miktarı = 0.08 kg/ton

Bastırıcı miktarı = 0.6 kg/ton

Pülöp yoğunluğu = %2. 5 K

Bastırıcı kıvam süresi = 5 dak

Flotasyon süresi = 30 sn,

Köpürtücü cinsi ve miktarı = Dowfroth 400, 1 damla

Çizelge 3. 85. Toplayıcı Kıvam Süresinin Flotasyona Etkisini Belirlemek İçin Yapılan Deneylerin Sonuçları

Toplayıcı Kıvam Süresi (Dakika)	Ürünler	% Miktar	Tenör %CaF ₂	%CaF ₂ Dağılımı
5	Konsantre	48.2	90.69	72.85
	Artık	51.8	31.44	27.15
10	Konsantre	50.0	89.75	74.80
	Artık	50.0	30.25	25.20
15	Konsantre	46.4	92.22	71.32
	Artık	53.6	32.11	28.68
20	Konsantre	56.0	94.81	88.49
	Artık	44.0	15.69	11.51
30	Konsantre	58.4	90.30	87.90
	Artık	41.6	17.46	12.10
TOPLAM		100.0	60.00	100.00

Sonuçlar Çizelge 3.85 ve Şekil 3.73'de gösterilmiştir. En iyi sonuçlar 20 dak. kıvam süresinde elde edilmiştir.

3.4.3. Doğal Fluorit Numuneleri ile Yapılan Flotasyon Çalışmaları

Bu çalışmalarda, Kütahya-Gediz-Pusatlar köyü cevher yatağından alınan fluorit numuneleri ile flotasyon deneyleri yapılmıştır. Çalışmalarda, temiz numuneler ile yapılan flotasyon deneylerindeki en uygun şartlar dikkate alınmıştır.

Flotasyon çalışmalarına geçmeden önce numunenin kimyasal, boyut ve minerolojik analizleri yapılmıştır.

Flotasyon çalışmalarında kullanılan fluorit cevherinin kimyasal analizi Çizelge 3.86'da ve tane boyu analizi Çizelge 3.87'de; Şekil 3.74'de gösterilmiştir. Şekil 3.74'de görüldüğü gibi numunenin %50'si 0.022 mm'lik elekten %80'ni de 0.074 mm'lik elekten geçmektedir.

Bu çalışmalarda kullanılan doğal fluorit numuneleri de saf numuneler gibi hazırlanarak flotasyon deneyleri yapılmıştır.

Çizelge 3.86. Doğal Fluorit Numunelerinin Komple Kimyasal Analiz Sonuçları

Madde	%
CaF ₂	41.06
CaCO ₃	30.68
SiO ₂	21.25
F ₂ O ₃	3.13
Al ₂ O ₃	1.13

Çizelge 3. 87. Doğal Numunenin Boyut Dağılım Sonuçları

Boyut (µm)	Kümülatif Elek Altı (%)	Kümülatif Elek Üstü (%)
+ 118.4	----	1.0
- 118.4 + 54.9	89.0	23.9
- 54.9 + 33.7	76.1	37.3
- 33.7 + 23.7	62.7	47.4
- 23.7 + 17.7	52.6	56.3
- 17.7 + 13.6	43.7	65.0
- 13.6 + 10.5	35.0	72.7
- 10.5 + 8.2	27.3	79.4
- 8.2 + 6.4	20.6	85.7
- 6.4 + 5.0	14.3	90.6
- 5.0 + 3.9	9.4	93.9
- 3.9 + 3.0	6.1	96.7
- 3.0 + 2.4	3.3	98.0
- 2.4 + 1.9	2.0	98.6
- 1.9 + 1.5	1.4	99.1
- 1.5 + 1.2	0.9	----
- 1.2	0.0	----

Ocaktan alınan numunelerden yapılan ince kesitlerin polarizan mikroskopta incelenmesinde, esas mineral olarak fluorit, kalsit ve kuvars, çok az olarak da dolomit, demir oksitler (manyetit) ve alüminyum oksitler saptanmıştır.

İnce kesitlerden alınan resimlerin incelenmesi:

Resim 1. Tek nikelde, iri kristalli mor renkli fluorit damarını kesmiş kuvars damarı.

Resim 2. Resim 1'in çift nikeldeki görünümü, ince taneli kuvars, anizotrop girişim renkleriyle daha da belirginleşmiştir.

Resim 3. Tek nikelde, renksiz fluorit, iri kalsit ikiz ve çokuzu görülmektedir. Damar, kalsiti kesmiş kuvars kristallerinden oluşmuştur.

Resim 4. Resim 3'ün çift nikeldeki görünümü, resimde görüldüğü gibi kalsit ikizi ve çokuzunu kesen kuvars kristalleri daha da belirginleşmiştir.

Resim 5. Çift nikelde, iri kristalli kalsit damarı içinde kalmış ince taneli dolomit kristalleri.

Resim 6. Tek nikelde, mor renkli fluoriti kesmiş amorf kuvars taneleri.

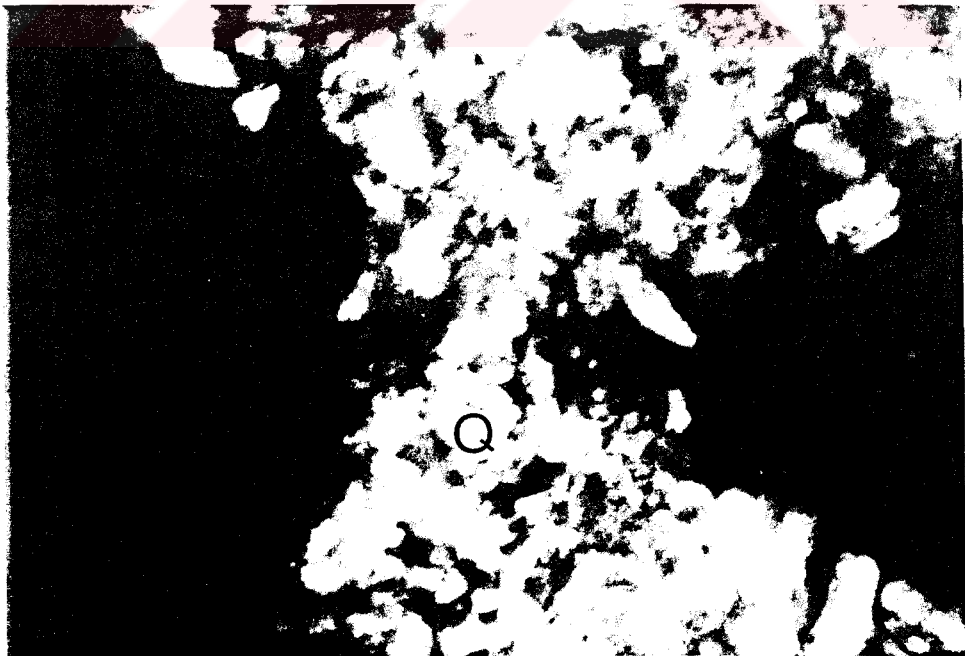
Resim 7. Tek nikelde, morumsu renkli iri taneli fluoriti kesen kuvars kristalleri.

Resim 8. Resim 7'nin çift nikeldeki görünümü, yüksek çift kırma renkleriyle kuvars kristalleri daha da belirginleşmiştir.

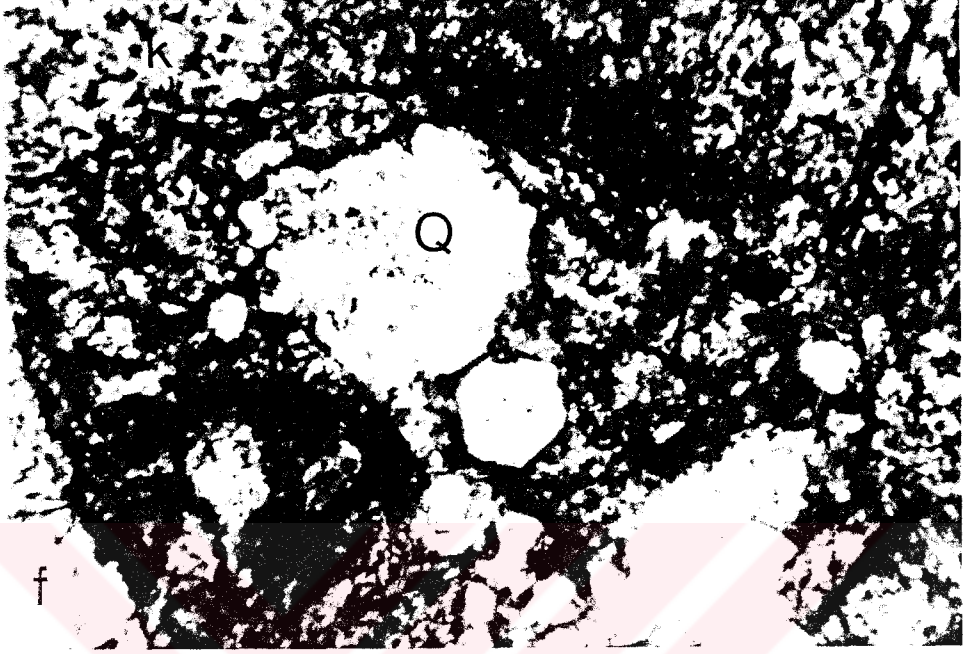
Yapılan incelemelere göre, önce fluoritin oluştuğu, sonra kalsitin fluoriti damar halinde kestiği ve en sonunda da kuvarsin boşlukları doldurduğu söylenebilir.



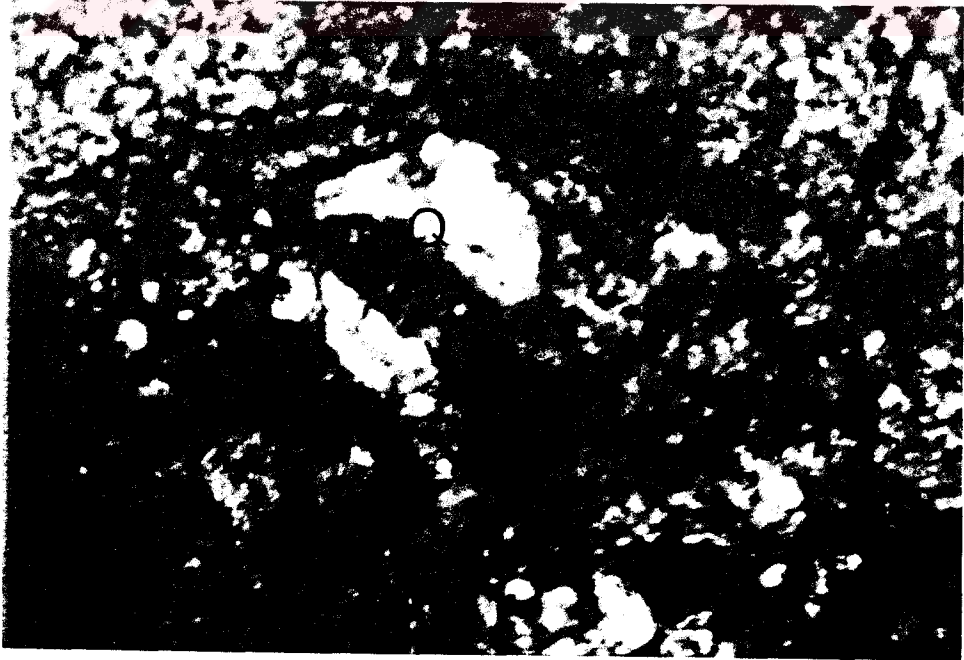
Resim 1. Tek Nikolde Fluorit Damarını Kesmiş Kuvars Damarı (Büyütme X 140)



Resim 2. Çift Nikolde Fluorit Damarını Kesmiş Kuvars Damarı (Büyütme X 140)



Resim 3. Tek Nikolde Fluorit ve Kalsiti Kesmiş Kuvars Kristalleri (Büyütme X 140)



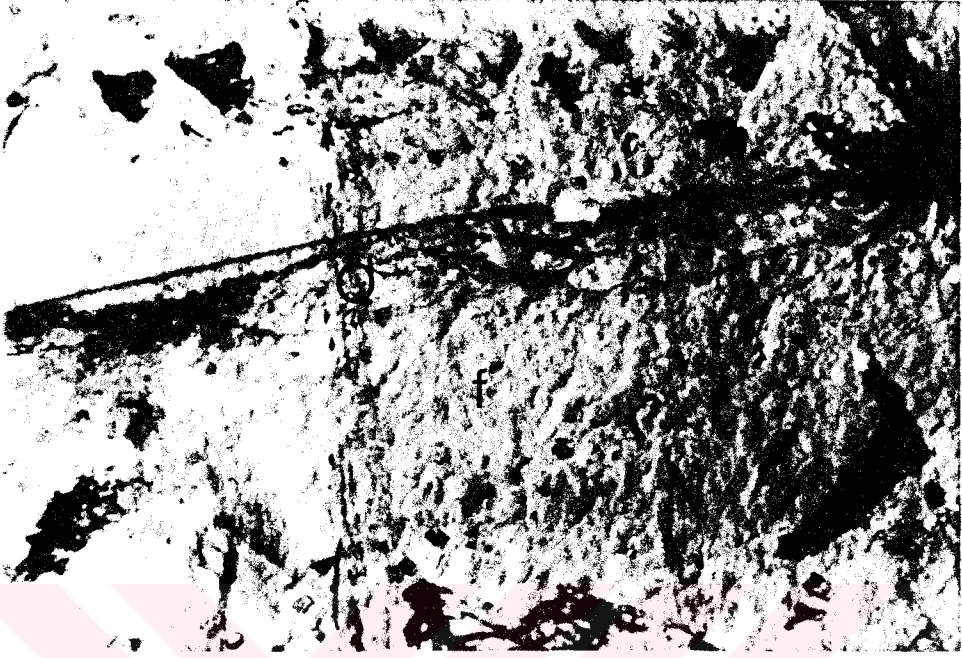
Resim 4. Çift Nikolde Fluorit ve Kalsiti Kesmiş Kuvars Kristalleri (Büyütme X 140)



Resim 5. Çift Nikolde Kalsit Damarı İçinde İnce Taneli Dolomit Kristalleri (Büyütme X 140)



Resim 6. Tek Nikolde Fluoriti Kesmiş Amorf Kuvars Taneleri (Büyütme X 140)



Resim 7. Tek Nikolde Fluoriti Kesmiş Kuvars Kristalleri (Büyütme X 140)



Resim 8. Çift Nikole Fluoriti Kesmiş Kuvars Kristalleri (Büyütme X 140)

3.4.3.1. Toplayıcı miktarının belirlenmesi için yapılan deneyler

Deney Şartları :

pH = 7

Toplayıcı = Sodyum oleat

Na₂SiO₃ miktarı = 0.6 kg/ton

Pülp yoğunluğu = %2.5 K

Kıvam süresi = 5 dak + 20 dak.

Flotasyon süresi = 30 sn,

Köpürtücü cinsi ve miktarı = Dowfroth 400, 1 damla

Çizelge 3. 88. En Uygun Toplayıcı Miktarının Belirlenmesi İçin Yapılan Deneylerin

Sonuçları

Toplayıcı Miktarı (kg/ton)	Ürünler	% Miktar	Tenör %CaF ₂	%CaF ₂ Dağılımı
----	Konsantre	39.0	44.14	41.93
	Artık	61.0	39.09	58.07
0.04	Konsantre	54.0	51.55	67.80
	Artık	46.0	28.74	32.20
0.10	Konsantre	58.0	56.63	80.00
	Artık	42.0	19.56	20.00
0.20	Konsantre	54.6	60.93	81.02
	Artık	45.4	17.16	18.98
0.40	Konsantre	66.0	52.35	84.15
	Artık	34.0	19.14	15.85
0.60	Konsantre	82.0	42.09	84.05
	Artık	18.0	36.37	15.95
TOPLAM		100.0	41.06	100.00

Sonuçlar Çizelge 3.88 ve Şekil 3.75’de gösterilmiştir. En iyi sonuçlar kullanılan sodyum oleat miktarının 0.2 kg/ton olduğu durumda elde edilmiştir.

3.4.3.2. Bastırıcı miktarının belirlenmesi için yapılan deneyler

Deney Şartları :

pH = 7

Toplayıcı = Sodyum oleat

Toplayıcı miktarı = 0.2 kg/ton

Pülp yoğunluğu = %2. 5 K

kıvam süresi = 5 dak + 20 dak.

Flotasyon süresi = 30 sn,

Köpürtücü cinsi ve miktarı = Dowfroth 400, 1 damla

Çizelge 3.89. En Uygun Bastırıcı Miktarının Belirlenmesi İçin Yapılan Deneylerin Sonuçları

Na ₂ SiO ₃ Miktarı (kg/ton)	Ürünler	% Miktar	Tenör %CaF ₂	%CaF ₂ Dağılımı
0.2	Konsantre	52.6	53.79	68.91
	Artık	47.4	26.93	31.11
0.4	Konsantre	49.8	54.35	65.92
	Artık	50.2	27.87	34.08
0.6	Konsantre	54.6	60.93	81.02
	Artık	45.4	17.16	18.98
1.0	Konsantre	30.6	59.88	44.48
	Artık	69.4	32.85	55.52
1.5	Konsantre	26.4	58.52	37.63
	Artık	73.6	34.79	62.37
TOPLAM		100.0	41.06	100.00

Sonuçlar çizelge 3.89 ve 3.76'da gösterilmiş olup en iyi sonuçlar bastırıcı miktarı 0.6 kg/ton olduğu zaman elde edilmiştir.

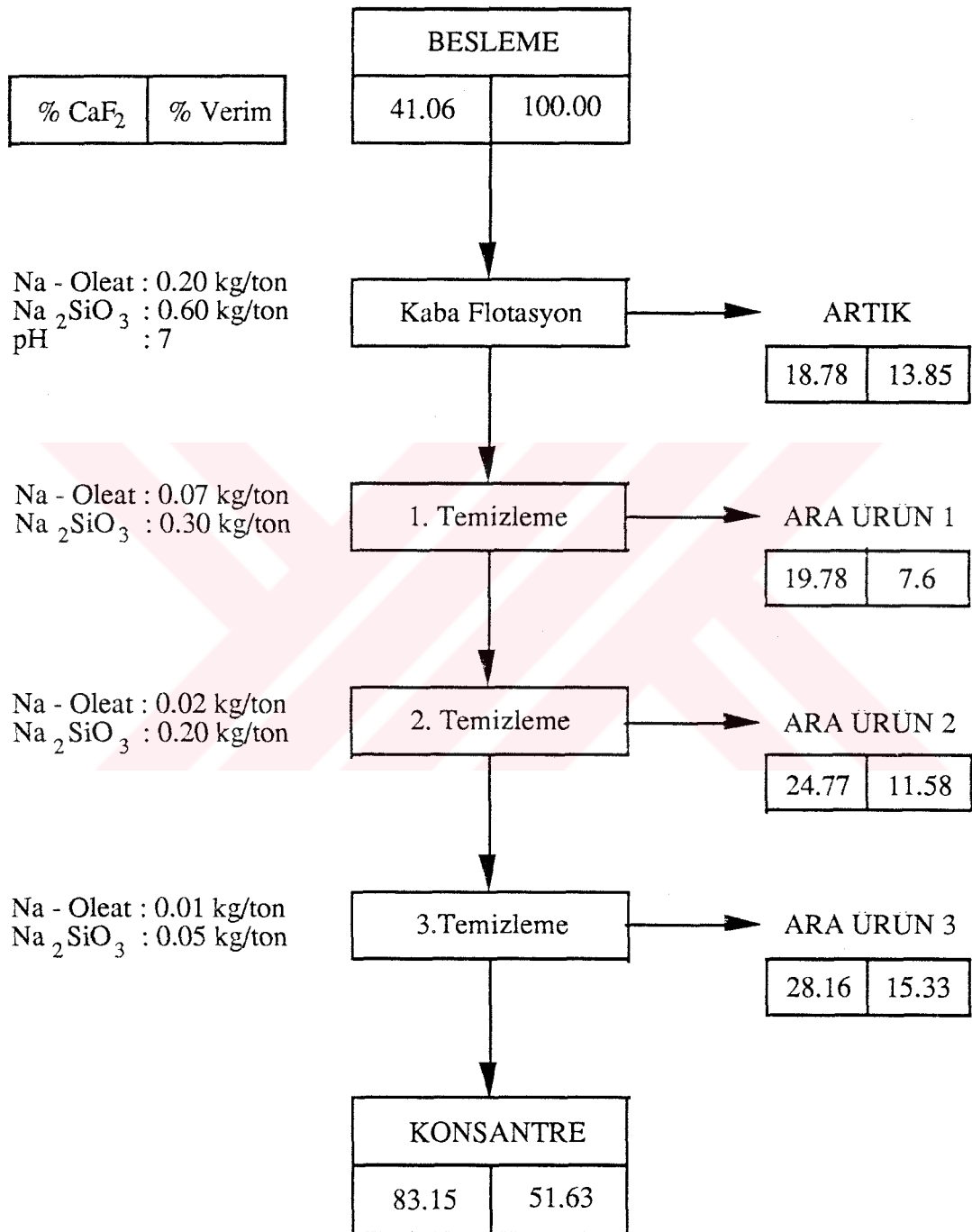
3.5. Temizleme Flotasyon alışmaları

Temiz fluorit ve kalsit numuneleri ve doğal numuneler ile yapılan mikro-flotasyon deneyleri sonucunda çeşitli reaktiflerin flotasyona etkileri incelenmiş, zetapotansiyel ve infrared çalışmaları ile de bu etkilerin nedenleri ortaya konmuştur.

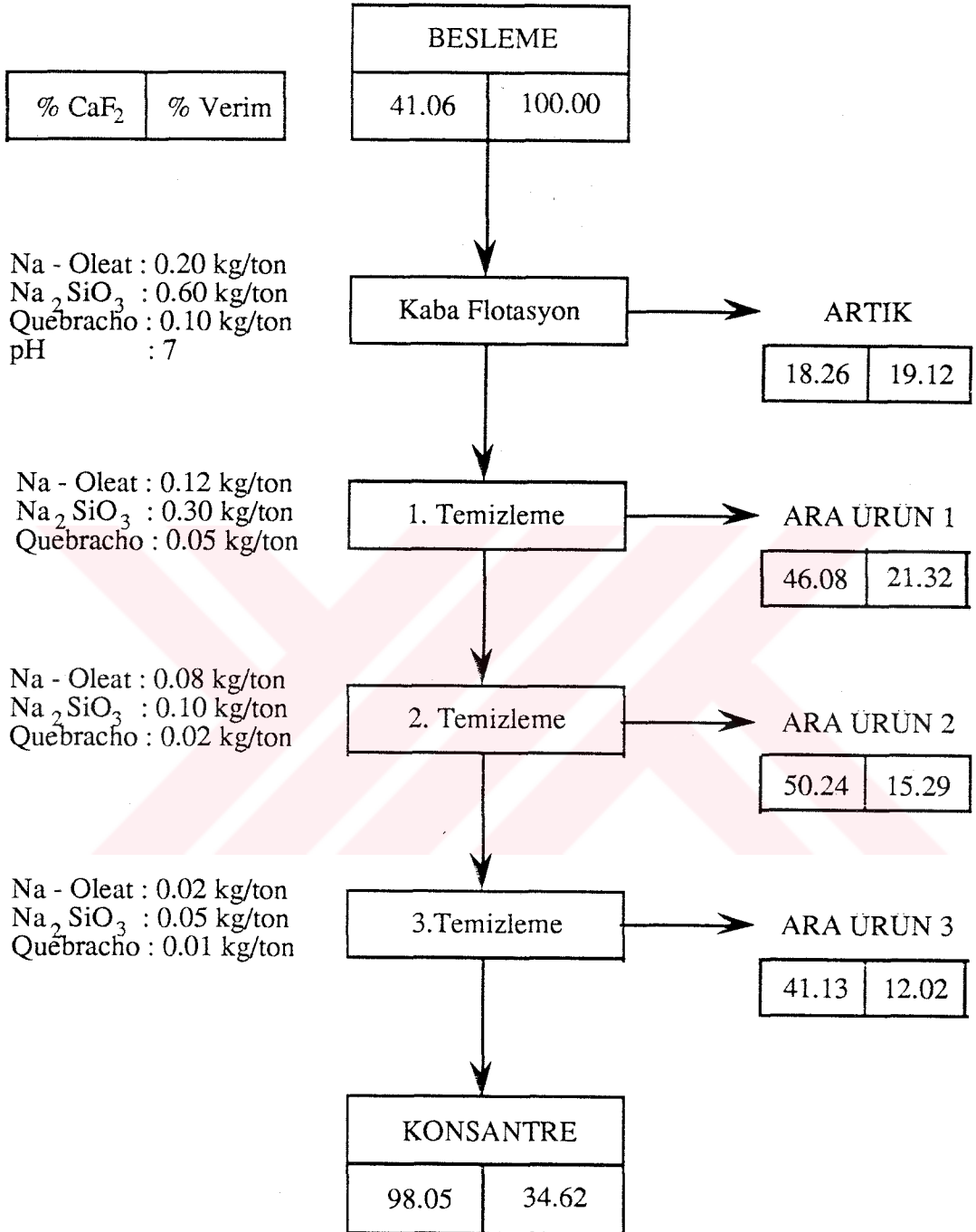
Temizleme flotasyon çalışmalarında ise, laboratuvar tip Denver marka 1 lt'lik flotasyon makinası kullanılmıştır. Deneyler Bölüm 3.4.3'deki temiz numuneler gibi hazırlanan doğal numunelerden 300 gr alınarak yapılmıştır.

Deneylerde, mikro-flotasyon çalışmalarında elde edilen optimum şartlar göz önüne alınmıştır.

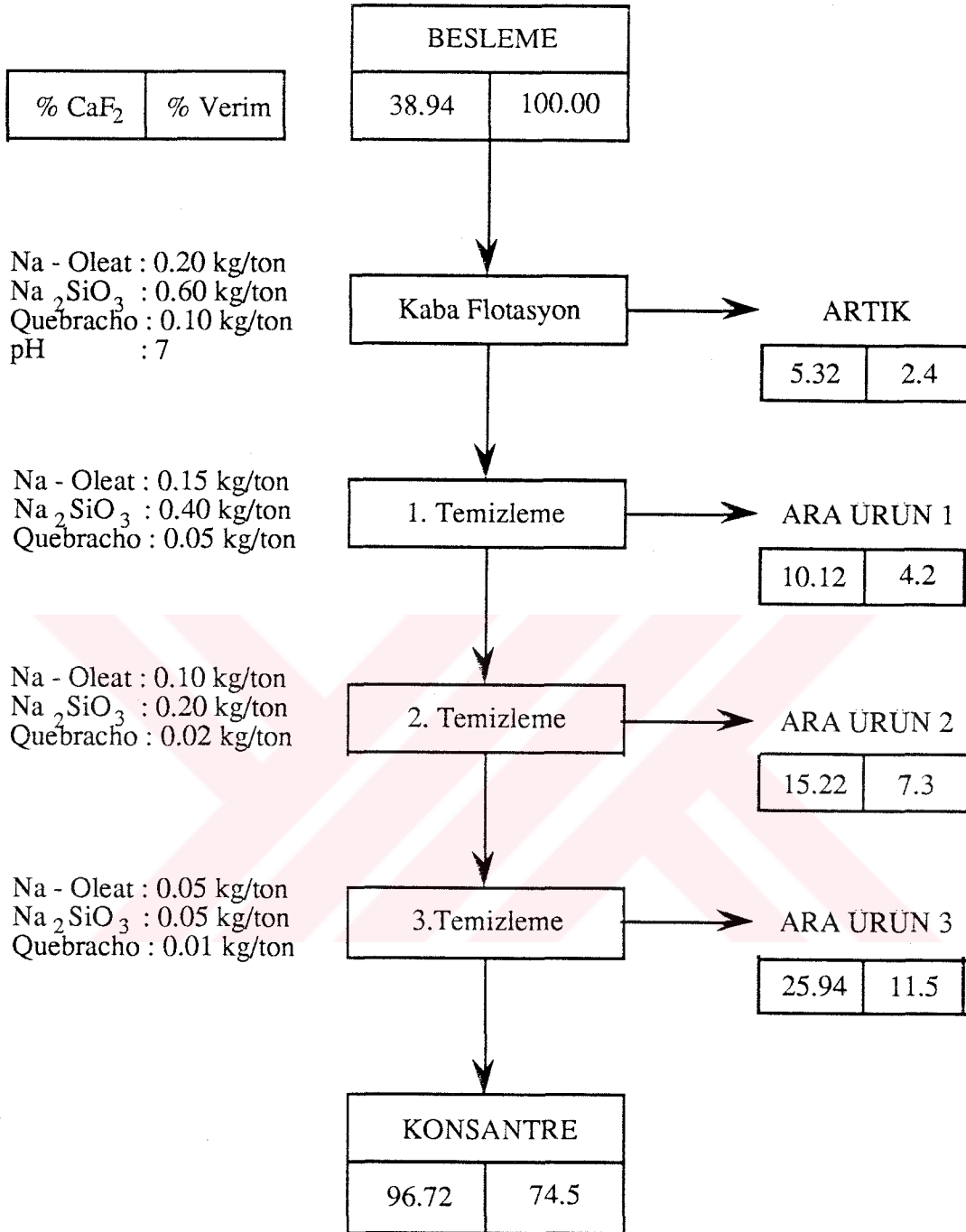
Deney sonuçları şekil 3.77-80'de görülmektedir.



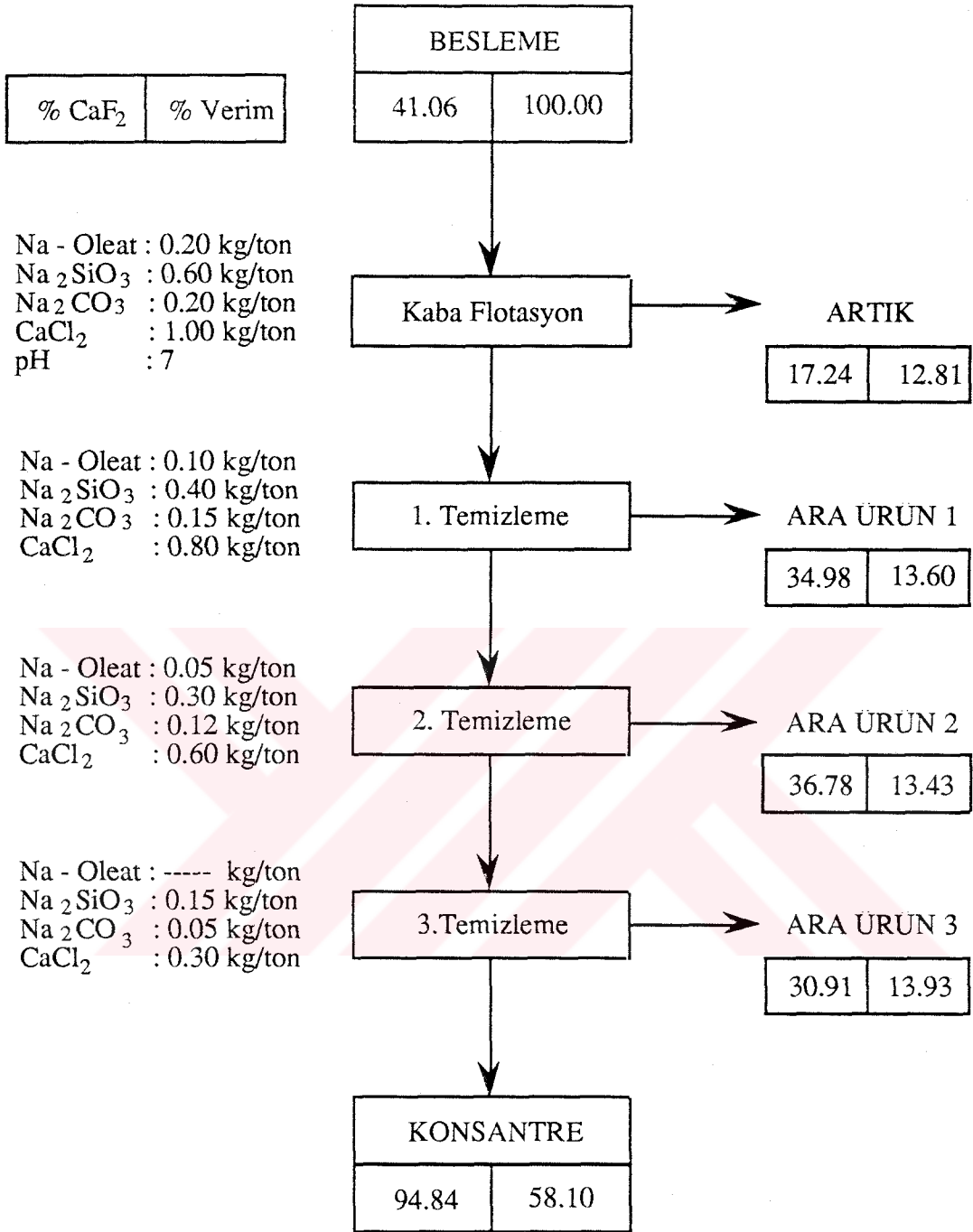
Şekil 3. 77. Bastırıcı Olarak Na₂SiO₃'ün Kullanıldığı Temizleme Flotasyonu



Şekil 3. 78. Bastırıcı Olarak Quebracho'nun Kullanıldığı Temizleme Flotasyonu



Şekil 3. 79. Şlam Atılmaksızın Yapılan Temizleme Flotasyonu



Şekil 3.80. Bastırıcı Olarak CaCl_2 'ün Kullanıldığı Temizleme Flotasyonu

Bastırıcı olarak Na_2SiO_3 'ün kullanıldığı, üç temizleme flotasyonundan sonra, %83.15 CaF_2 tenörlü fluorit konsantresi %51.63 verimiyle elde edilmiştir (Şekil 3.77.).

Bastırıcı olarak Na_2SiO_3 ile beraber, quebracho kullanıldığı durumda, fluorit konsantresi %98.05 CaF_2 tenörü ve %34.62 verimiyle elde edilmiştir (Şekil 3.78.).

Şlam uzaklaştırılmaksızın yapılan üç temizleme flotasyonundan sonra, %96.72 CaF_2 tenörlü fluorit konsantresi %74.5 verimle elde edilmiştir (Şekil 3.79.).

Bastırıcı olarak CaCl_2 'ün kullanıldığı durumda fluorit konsantresi %94.84 CaF_2 tenörü ve %58.1 verimiyle elde edilmiştir (Şekil 3.80.).

Yapılan bu deneylerden sonra elde edilen konsantrelerden alınan örneklerden, ince kesitler yapılarak polarize mikroskopta mineralojik tayinler yapılmıştır. Bu tayinlere göre:

Resim 9. Tek nikelde, birer tane serbest fluorit, kalsit bağlı fluorit, serbest kalsit ve kuvars taneleri (Şekil 3.77'in konsantresi).

Resim 10. Resim 9'un çift nikelde görünüşü, kalsit ve kuvars çift kırma renkleriyle daha da belirginleşmiştir.

Resim 11. Tek nikelde, fluorit ve kalsit taneleri görülmektedir (Şekil 3.78'in konsantresi).

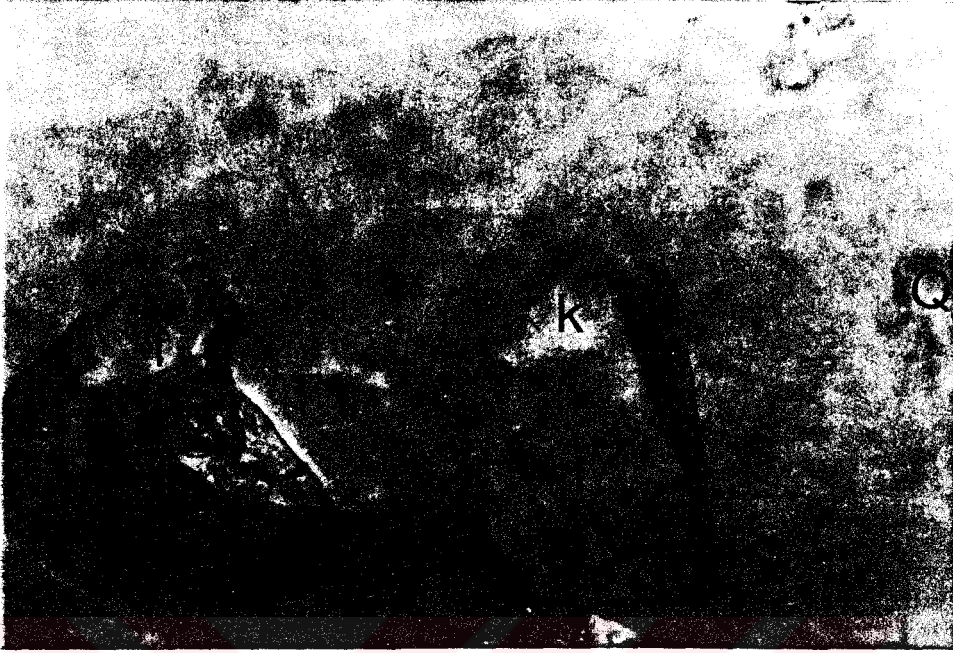
Resim 12. Resim 11'in çift nikelde görünüşü, kalsit taneleri daha da belirginleşmiştir.

Resim 13. Tek nikelde, fluorit, kuvars ve ince boyutlu kalsit taneleri görülmektedir (Şekil 3.79'un konsantresi).

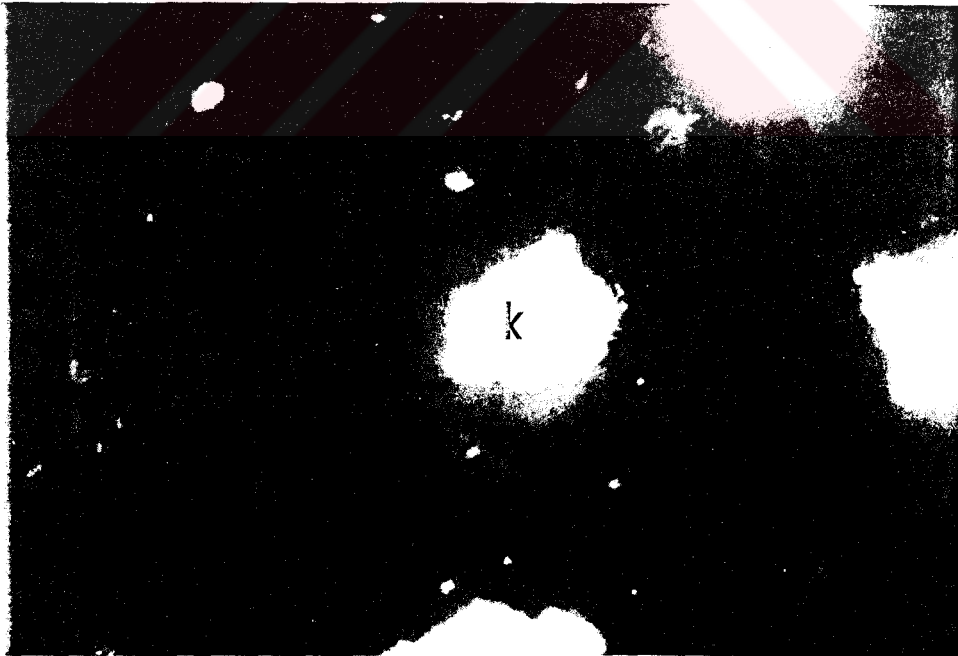
Resim 14. Resim 13'ün çift nikelde görünüşü.

Resim 15. Tek nikelde, fluorit kalsit ve kuvars taneleri görülmektedir (Şekil 3.80'in konsantresi).

Resim 16. Resim 15'in çift nikelde görünüşü.



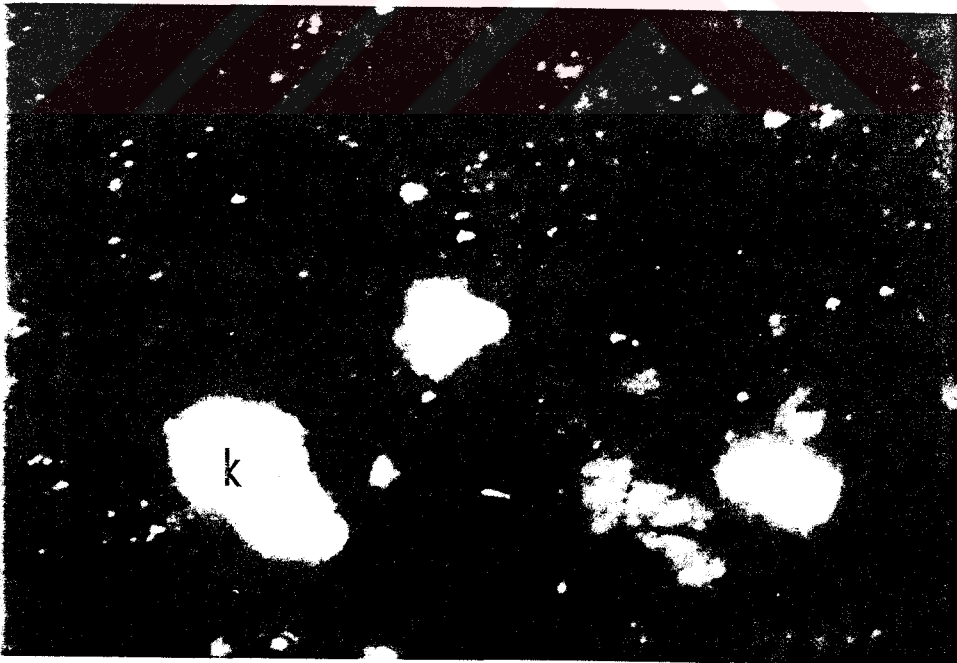
Resim 9. Tek Nikolde, Serbest Fluorit, Kalsit, Kuvars ve Fluorit-Kalsit Bağlı Taneleri.
(Büyütme X 280)



Resim 10. Resim 9'un Çift Nikoldeki Görünüşü (Büyütme X 280)



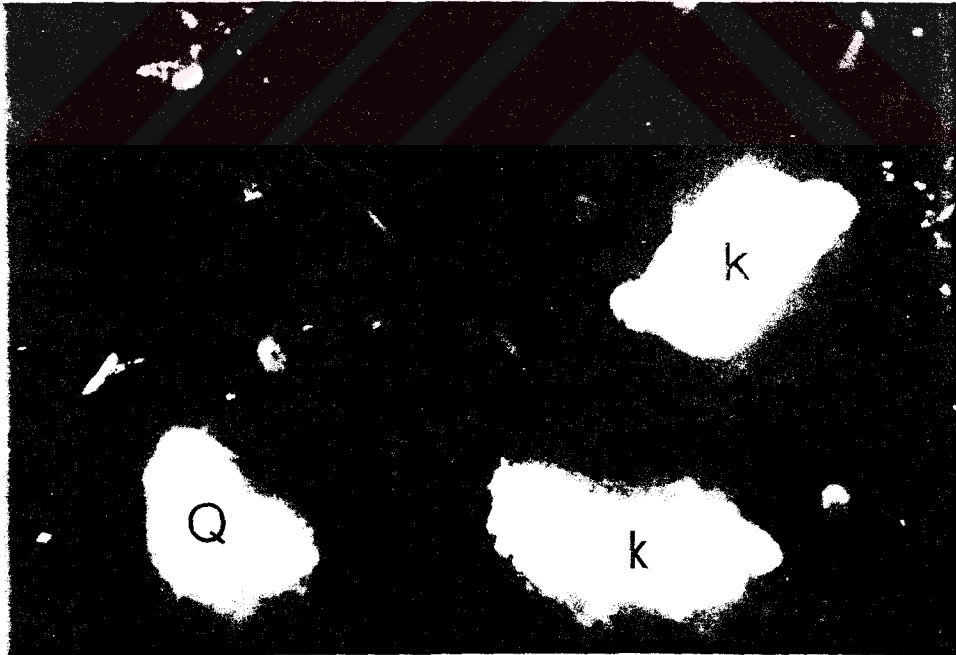
Resim 11. Tek Nikolde, Fluorit ve Kalsit Taneleri(Büyütme X 280)



Resim 12. Resim 11'in Çift Nikoldeki Görünüşü (Büyütme X 280)



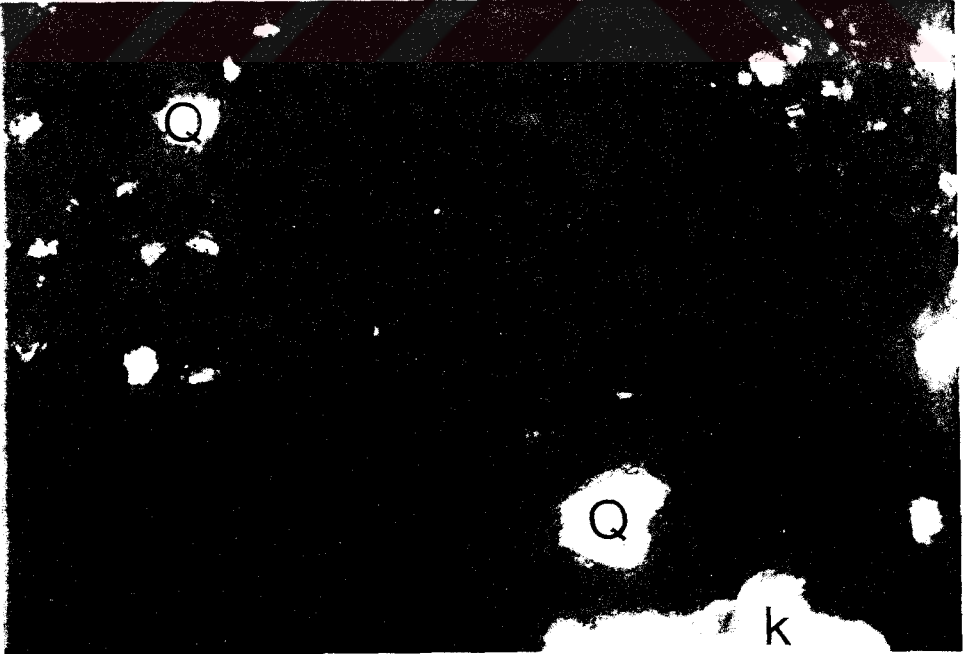
Resim 13. Tek Nikolde, Fluorit, Kuvars ve İnce Boyutlu Kalsit Taneleri (Büyütme X 280)



Resim 14. Resim 13'ün Çift Nikoldeki Görünüşü (Büyütme X 280)



Resim 15. Tek Nikolde, Fluorit, Kalsit ve Kuvars Taneleri (Büyütme X 280)



Resim 16. Resim 15'in Çift Nikoldeki Görünüşü (Büyütme X 280)

4. SONUÇLARIN TARTIŞILMASI

4.1. Elektrokinetik Ölçümler

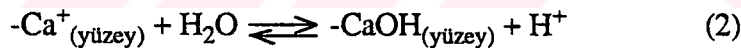
4.1.1. Fluorit ve Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline pH'nın Etkisi

Fluorit ve kalsitin pH'a göre elektrokinetik potansiyel ölçüm sonuçları Şekil 3.3 ve 3.4'de gösterilmiştir.

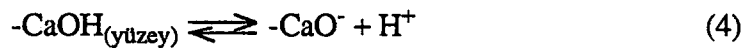
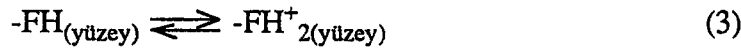
Fluorit ve kalsit çalışılan bütün flotasyon deneylerindeki pH değerlerinde negatif yüzeysel yüküne sahiptir. Fluoritin sıfır yük noktasının (zpc) pH'ı 3.6 olarak belirlenmişken, kalsit çalışılan bütün pH değerlerinde negatif işaretlidir. Kalsitin asidik bölgelerde çözünürlüğü nedeniyle bu bölgede ölçüm yapılmamıştır.

Tuz tipi minerallerin davranışları, latislerinden iyon çözünmesinden ve su ile reaksiyonlarından, farklı özellikli ara yüzeysel adsorbsiyonundan dolayı kompleksir.

Fluorit suya batırıldığı zaman hidrolize uğrar. Sulu faza batırıldıktan sonra, su molekülleri yüzeysel $-F^-$ ve $-Ca^+$ iyonları ile aşağıdaki denklemlere göre reaksiyona girer.



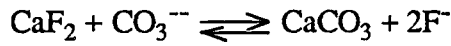
pH'nın yükselmesi ters reaksiyona bağlıdır (Eşitlik 1), yüzeysel yükünün negatif karakteri artar. pH'nın düşmesi daha çok pozitif yük vermeye bağlıdır. Predali ve Cases (1973)'e göre H^+ iyonlarının adsorbsiyonu nedeniyle pozitif yük oluşur (Eşitlik 3).



1-4. eşitlikler bize, H^+ ve OH^- iyonlarının fluorit için potansiyel belirleyen iyonlar olduklarını göstermektedir (Gonzalez-Caballerro, 1975; Bruque, 1981; Le Bell, 1982; Fuerstenau, 1985).

Buna ek olarak Gonzalez-Caballerro ve arkadaşları (1976), fluorit için fluor ve kalsiyum iyonlarının da potansiyel belirleyen iyonlar olduklarını bulmuşlardır.

Eğer fluorit uzun zaman açık havayla temasta kalırsa fluorit yüzeyinde pH 6'nın altında karbonatlaşma meydana gelir. Bu değer in üstünde denge, CaCO₃ çökmesiyle sağlanır. Miller ve Hisky, solüsyondaki fluoritin yüzey karbonatlaşmasını çalışmışlardır. CO₂'e duyarlılık çok iyi olarak bilinmemektedir. Onlar aşağıdaki reaksiyonun oluştuğunu tahmin etmektedirler.



CO₂'den dolayı meydana gelen CO₃⁻⁻'in miktarı çok azdır. CO₃⁻⁻ iyonu spesifik adsorblanarak zeta potansiyeli düşürür.

Gonzalez-Caballerro ve arkadaşları (1976), fluoritin zeta potansiyel ölçümlerini iki yolla yapmışlardır. Birinci deney fluoritin hava ile kontağında yapılmıştır. Ölçüm yapılan bütün kondisyon zamanlarında sıfır yük noktası (zpc) pH 4.2'de bulunmuştur. İkinci olarak yaptıkları ölçümlerde, atmosferik CO₂'in etkisini kaldırmışlar ve bu durumda sıfır yük noktasını pH 7.8'de bulmuşlardır.

Bruque ve arkadaşları (1981), yaptıkları zeta potansiyel ölçümlerinde fluoritin sıfır yük noktasını 10 dakikalık kondisyonlama zamanı için pH 2.2'de, 48 saatlik kondisyonlama zamanı için ise pH 8.4'de bulmuşlardır.

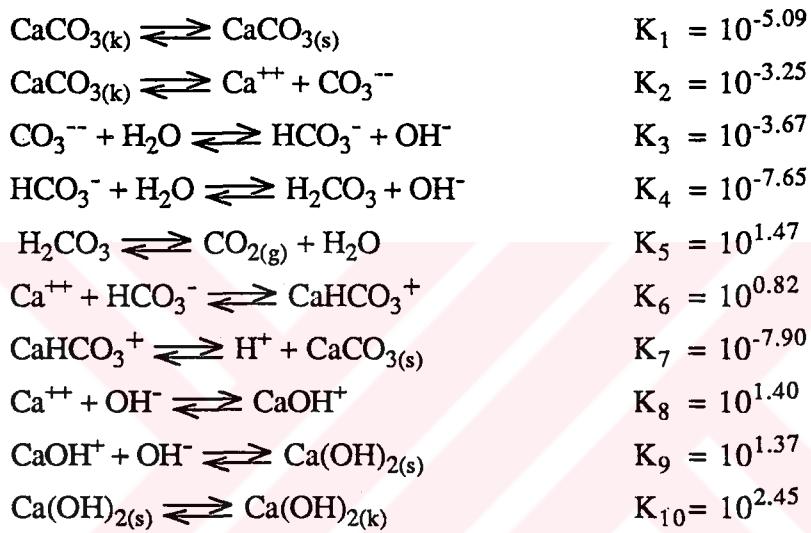
Hanna ve Somasundaran'a (1976), göre sıfır yük noktası pH 6.2 dir.

Roche, üç ayrı fluoritle yaptığı zeta potansiyel çalışmaları sonucunda üç ayrı sıfır yük noktası bulmuştur. Bunlar, Montroc fluoriti için pH 4'de, El Hamman fluoriti için pH 6.85'de ve Valtennes fluoriti için ise pH 9.65' dir.

Çelik ve arkadaşlarının (1994) belirlediği sıfır yük noktası ise pH 10.6' dir.

Fluorit için belirlenen sıfır yük noktası literatürdeki bazı değerlerle uyumaktadır, fakat yine de değerler arasında farklılıklar olduğu da görülmektedir. Bu nedenle her örneğin araştırılmasının gerekliliği ortaya çıkmaktadır.

Kalsit için durum daha farklıdır. Ca^{++} ve CO_3^{--} iyonları potansiyel belirleyen iyonlar olmakla beraber, ortamın pH'sına bağlı olarak bu iyonların hidroliz reaksiyonları, havada bulunan CO_2 gazının suda eriyerek karbonat konsantrasyonunu değiştirmesi, çeşitli kimyasal reaksiyonların meydana gelmesine ve çözünürlüğün büyük ölçüde değişmesine neden olur. Aşağıdaki denklemlerde hidroliz reaksiyonları ve bunun sonucunda oluşabilecek çeşitli iyonik ve iyonik olmayan ürünler görülmektedir. Bütün bu ürünlerin miktarı ortam pH'sına bağlı olduğundan, düşük pH değerlerinde yüzeyin pozitif işaretli, yüksek pH değerlerinde ise negatif işaretli olması gerekir. Böylece kalsit için, Ca^{++} ve CO_3^{--} iyonlarıyla beraber H^+ , OH^- ve HCO_3^- iyonları da potansiyel belirleyen iyonlardır.



Kalsitin termodinamik bilgilerden hesaplanarak bulunan sıfır yük noktasının pH 8.2 olduğu belirlenmiştir. Akma potansiyel teknikleri kullanılarak da sıfır yük noktasının pH 9.5'dan 10.8'e kadar değiştiği bulunmuştur (Hanna, 1976; Fuerstenau, 1985; Atak, 1979).

Le Bell (1982), kalsitin sıfır yük noktasını pH 10.1'de, Atak (1979) pH 10.5'de, Özcan ve arkadaşları (1994) pH 10.8'de belirlemişken, Çelik ve arkadaşları (1994) kalsit için sıfır yük noktası belirleyememişlerdir.

Abido (1976) da, yaptığı çalışmalarda ne fluorit için ne de kalsit için herhangi bir sıfır yük noktası belirleyememiştir.

4.1.2. Çeşitli İyonların Fluorit ve Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

Şekiller 3.5. - 3.8’de görüldüğü gibi NaCl değişik konsantrasyonlarda, fluoritin sıfır yük noktasını ve elektrokinetik potansiyelini ihmal edilebilecek kadar az değiştirmiştir. Kalsitte de elektrokinetik potansiyeldeki değişim çok az olmuştur.

NaCl konsantrasyonu arttıkça fluoritin zeta potansiyelinin mutlak değerinde bir değişim olmazken, kalsitin zeta potansiyelinin mutlak değeri azalmaktadır. Bu düşme, çift tabakanın difüz parçasının sıkışması nedeniyle konsantrasyondaki yükselme nedeniyledir.

NaF ile yapılan deneylerde görüldüğü gibi NaF fluoritin sıfır yük noktasını azaltırken elektrokinetik potansiyelin mutlak değerini oldukça artırmaktadır. F⁻ iyonu da fluorit için potansiyel belirleyen iyondur ve yüzeye spesifik olarak adsorblanır. NaF kalsitin elektrokinetik potansiyelinin mutlak değerini artırmaktadır. (Şekiller 3.5. ve 3.6.).

CaCl₂’ün değişik konsantrasyonlarında fluorit ile yapılan deneylerde sıfır yük noktasının (zpc) arttığı, zeta potansiyelin mutlak değerinin de azaldığı görülmüştür. Konsantrasyondaki artmayla zpc sabit kalırken zeta potansiyelin mutlak değeri azalmıştır. Ca⁺⁺ iyonları fluorit için potansiyel belirleyici iyonlardır ve yüzeye spesifik adsorbe olurlar. Bu iyon aynı zamanda kalsit için de potansiyel belirleyen iyondur ve kalsitin zeta potansiyelinin mutlak değerini oldukça azaltmaktadır. Bu azalma konsantrasyon artışıyla oldukça fazlalaşmaktadır (Şekiller 3.5. - 3.8.).

Na₂SiO₃ fluoritin ve kalsitin elektrokinetik potansiyelini hemen hemen aynı oranlarda daha da negatif yapmaktadır, konsantrasyondaki değişim de potansiyelde önemli bir değişim yaratmamıştır. (Şekiller 3.5.- 3.8. ve 3.9.).

Na₂CO₃ ise fluoritin sıfır yük noktasında önemli bir değişiklik yaratmazken zeta potansiyeli mutlak değerce artırmıştır. Fakat bu değer konsantrasyondaki artışla ters orantılı olarak azalmaktadır. Na₂CO₃ kalsitin de zeta potansiyelini mutlak değerce artırmaktadır. Konsantrasyon artışının etkisi ise daha az olmuştur. CO₃⁼⁼ iyonları kalsit yüzeyine spesifik adsorblandığından, potansiyel belirleyen iyonlardır (Şekiller 3.5.- 3.8. ve 3.10.- 3.11.).

4.1.3. Flotasyon Reaktiflerinin Elektrokinetik Potansiyele Etkisi

Oleik asitle ve sodyum oleatla yapılan ölçümlerde, Şekil 3.12'de görüldüğü gibi oleik asit fluoritin sıfır yük noktasını pH 2.4'e düşürürken zeta potansiyelin mutlak değerini de artırmıştır. Sodyum oleat da zeta potansiyelin mutlak değerini aynı oranda artırmıştır. Bu toplayıcıların kalsit üzerindeki etkileri yaklaşık olarak benzer yapıya sahiptir. Her ikisinde zeta potansiyelin mutlak değerini hemen hemen aynı oranda artırmaktadır (Şekiller 3.13., 3.14. ve 3.16.).

Na-Oleat konsantrasyonundaki artış da, fluorit ve kalsitin elektrokinetik potansiyelini aynı oranda mutlak değerce artırmaktadır (Şekiller 3.15. ve 3.17.).

Oleik asit ile sodyum oleatın fluorit ve kalsit yüzeylerine olan etkileri karboksilat iyonlarının bu minerallere adsorbsiyonu ile olmaktadır. $C_{17}H_{35}COO^-$ iyonları fluorit ve kalsit yüzeylerine adsorbe olarak zeta potansiyellerinin mutlak değerini artırmaktadırlar.

R-801, R-825 ve R-840 ticari isimli sülfonat tip toplayıcılar kullanılarak fluorit ile yapılan ölçümlerde alınan sonuçlar Şekiller 3.18., 3.22. ve 3.24'de verilmiştir. Şekillerden görüldüğü gibi bu toplayıcılar zeta potansiyeli mutlak değerce artırmaktadırlar. Bu artış R-825'de oldukça fazla görülmektedir.

Kalsit ile yapılan ölçümlerden elde edilen sonuçlar da Şekiller 3.20., 3.23. ve 3.26'da görülmektedir. Bu toplayıcılar da kalsitin zeta potansiyelinin mutlak değerini artırmaktadırlar. R-825 kalsitin zeta potansiyelinin mutlak değerinde de oldukça fazla bir artışa neden olmuştur.

Reaktif konsantrasyonundaki artışla birlikte de fluoritin elektrokinetik potansiyelinin ilk önce azaldığı sonra da arttığı Şekiller 3.19. ve 3.25'de görülmektedir. Kalsitte ise, tam tersi olarak reaktif konsantrasyonundaki artışla birlikte elektrokinetik potansiyeldeki değişim düz parabolik bir durum göstermektedir (Şekiller 3.21. ve 3.27.).

Bu toplayıcıların fluorit ve kalsit yüzeyinde elektrokinetik potansiyel artışını yaratmalarının nedeni RSO_3^{--} iyonlarının bu minerallerin yüzeyine adsorbe olmaları ve yüzeyleri tamamen negatif yapmalarıdır.

Katyonik toplayıcılar olarak, Armac-C, Armac-T, Hoe F-3638 ve Armoflote-12 kullanılarak yapılan deneylerin sonuçları Şekiller 3.28 - 31'de görülmektedir. Fluorit yüzeyi, bu toplayıcılarla tamamen pozitif olarak yüklenmekte bu da amin iyonu RNH_3^+ 'in mineral yüzeyine adsorbe olduğunu göstermektedir. Zeta potansiyelin mutlak değeri Hoe F-3683 ve Armoflote-12'de oldukça fazla artmıştır.

4.2. İnfrared Spektroskopi Çalışmaları

Elektrokinetik potansiyel ölçümlerinde kullanılan toplayıcıların, fluorit ve kalsit yüzeylerine adsorbsiyon mekanizmalarını araştırmak amacıyla infrared spektroskopi yöntemiyle çalışmalar yapılmıştır. Bu amaçla öncelikle temiz minerallerin ve toplayıcıların ayrı ayrı infrared spektrumları çizilmiştir. Daha sonra değişik pH'larda bu toplayıcılarla muamele edilen minerallerin infrared spektrumları da çizilerek elde edilen spektrumlar karşılaştırılmış ve adsorbsiyon mekanizmaları hakkında sonuca ulaşılmaya çalışılmıştır.

Yağ asitleri ve sabunların infrared spektroskopi çalışmaları bazı araştırmacılar tarafından yapılmış ve karakteristik bant frekansları verilmiştir (Leja, 1983; Miller, 1980; Pinchars, 1971; Palmer, 1972). Bu karakteristik bantlar şunlardır.

- i. 1700 cm^{-1} bandı asit karboksil (COOH) grubundaki $\text{C} = \text{O}$ karbonil bağı,
- i.i. 1430 cm^{-1} , 1414 cm^{-1} bandı ve 1300 cm^{-1} bandı C-OH gerilim bağı,
- i.i.i. 1465 cm^{-1} bandı CH_2 deformasyon gerilim bağı ,
- i.v. $1170\text{-}1320 \text{ cm}^{-1}$ bantları CH_2 gerilim bağı ,
- v. $1400\text{-}1590 \text{ cm}^{-1}$ bantları ise $\text{C} - \text{O}$ gerilim bağı gösterir.

Sülfonatlar için belirlenen karakteristik bantlar şunlardır (leja, 1983; Palmer, 1972).

- i. $900 \text{ cm}^{-1} - 700 \text{ cm}^{-1}$ bantları $\text{S} - \text{O}$ gerilim bağı,
- i.i. $1200 \text{ cm}^{-1} - 1040 \text{ cm}^{-1}$ bantları $\text{S} = \text{O}$ gerilim bağı,
- i.i.i. $1400 \text{ cm}^{-1} - 1310 \text{ cm}^{-1}$, 1230 cm^{-1} ve 1120 cm^{-1} bantları SO_2 bağı,
- i.v. 950 cm^{-1} ve 1030 cm^{-1} bantları $\text{C} - \text{OS}$ gerilim bağı gösterir.

Aminler için belirlenen karakteristik bantlar şunlardır (Leja, 1983; Palmer, 1972).

- i. 3370 cm^{-1} ve 3290 cm^{-1} bantları hidrojen NH_2 bağıını,
- i.i. 2455 cm^{-1} 2670 cm^{-1} bantları NH_2 gerilim bağıını,
- i.i.i. 1600 cm^{-1} bandı NH_2 deformasyon gerilim bağıını,
- i.v. 1628, 1584 ve 1521 cm^{-1} bantları $\text{N}^+ - \text{H}_3$ deformasyon gerilim bağıını,
- v. 1070 cm^{-1} bandı C - N gerilim bağıını gösterir.

Oleik asit ve sodyum oleat ile değişik pH'larda yapılmış fluorit ve kalsit numunelerinin infrared spektrumları Şekiller 3.44 - 3.48'de verilmiştir.

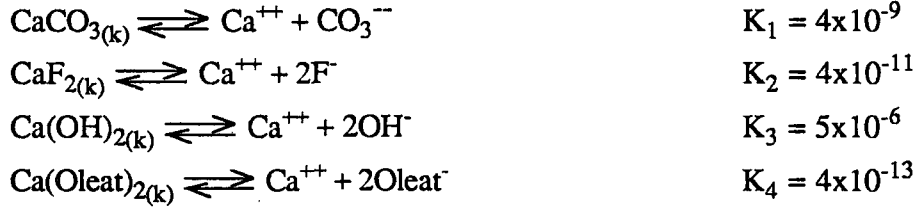
10^{-1} M konsantrasyonda fluorit yüzeyindeki oleik asitin adsorbsiyon piki, 1555 cm^{-1} de görülmektedir (Şekil 3.44). Şekilde görüldüğü gibi düşük pH'larda herhangi bir pik görülmezken pH yükseldikçe adsorbsiyon piki daha da belirginleşmektedir. Bu da yüksek pH'larda kimyasal adsorbsiyonun arttığını gösterir. Yine aynı konsantrasyonda kalsit üzerindeki oleik asitin adsorbsiyon piki de 1544 cm^{-1} ve 1580 cm^{-1} de görülmektedir (Şekil 3.45). Şekilde görüldüğü gibi kalsit için oleik asitin adsorbsiyon piki düşük bazik bölgede görülürken yüksek pH'larda herhangi bir pike rastlanmamıştır.

10^{-1} M konsantrasyondaki sodyum oleatın fluorit yüzeyinde oluşturduğu adsorbsiyon piki Şekil 3.46'da görüldüğü gibi 1570 cm^{-1} civarında oluşmaktadır. Şekil incelenirse yüksek bazik bölgelerde adsorbsiyonun azaldığı, adsorbsiyon pikinin küçülmesinden anlaşılabilir. Aynı konsantrasyondaki sodyum oleatın kalsit yüzeyinde oluşturduğu adsorbsiyon piki de Şekil 3.47. ve 3.48'de görüldüğü gibi 1550 cm^{-1} civarında oluşmaktadır. Şekil 3.47. ve 3.48. incelenirse bazik bölgelerde herhangi bir adsorbsiyon pikine rastlanmazken yüksek asidik bölgelerde adsorbsiyon pikinin belirginleşmeye başladığı görülebilir.

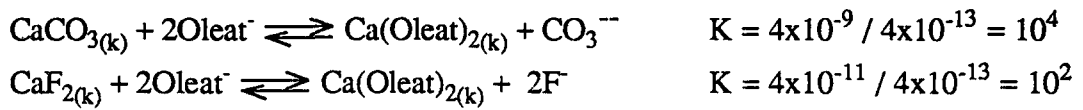
Bu durumlarda oleik asit ve sodyum oleat ile fluorit ve kalsit adsorbsiyon mekanizmalarının farklı oluşu flotasyon çalışmaları için bir avantaj oluşturmaktadır.

Gerek fluorit gerekse kalsit yüzeyinde, kimyasal adsorbsiyonun meydana gelmesi, oleat anyonunun kalsiyum katyonu ile bileşik yapması ve oleat anyonuna eşdeğerde mineral anyonunun çözeltiye geçmesi ile mümkündür. Bu kimyasal reaksiyonun

olabilirliğini termodinamik açıdan da incelemek gerekir. Kalsiyum oleatın ve çeşitli kalsiyum bileşiklerinin çözünürlükleri aşağıdaki denklemlerde görülmektedir (Hanna, 1976).



Kalsit ve fluorit yüzeylerindeki oleat reaksiyonları yazılarak denge sabitleri hesaplanacak olursa:



Oleik asit gibi yağ asitlerinin ve onların tuzlarının değişik mineraller üzerine kimyasal olarak adsorbe olduğu değişik yazarlar tarafından belirtilmiştir. Bunlara göre, magnezyum oleat 1630 cm^{-1} , demir oleat 1559 cm^{-1} , alüminyum oleat 1615 cm^{-1} de karakteristik pikler vermektedir (Leja, 1983; Palmer, 1972; Atalay, 1986; Gence, 1991; Koca, 1992).

Tuz tipi mineraller üzerine kimyasal adsorbsiyonu bir çok araştırmacı savunmuştur. Peck ve Wadsworth kimyasal adsorbsiyonun iyon değişimiyle olduğunu savunmuştur. Oleat iyonları, eşit miktarda kristal latis anyonlarıyla yer değiştirir. Bu anyonlar F^- , CO_3^{--} ve SO_4^{--} dir. Ayrıca onlara göre fluorit üzerine oleat adsorbsiyonu düşük pH'larda fiziksel adsorbsiyondan yüksek pH'larda kimyasal adsorbsiyona kadar değişir (Hanna, 1976).

Keller ve arkadaşları FTIR (İnternal Reflection) tekniğini kullanarak yüksek oleat konsantrasyonlarında kalsiyum oleat çökmesinin aşırı olması nedeniyle, asimetric CH_2 adsorbe bandını 2921 cm^{-1} civarında bulmuşlardır. Kimyasal adsorbe olmuş oleat için asimetric karboksilat bağı bandı 1541 cm^{-1} dedir. Kalsiyum oleat çökmesinin bandı 1573 cm^{-1} ve 1535 cm^{-1} dedir. Çevrede katı sodyum oleat varsa bunun için karakteristik band 1561 cm^{-1} de oluşur (Cases, 1991).

Rao ve arkadaşlarının infrared spektra ile yapmış olduğu çalışmaya göre, yüzey çökmesi, kalsiyum oleat için verilmiş 1537 cm^{-1} ve 1576 cm^{-1} de iki bandın karboksilat grupların alanında ile tanımlanmıştır (Cases, 1991).

Cases ve Villieras (1991)'ın FTIR spektroskopi tekniğini kullanarak yapmış oldukları çalışma sonucunda fluorit için yüzey kalsiyum oleat adsorbsiyon bandını 1555 cm^{-1} de bulmuşlardır. Lovell ve Finkelstein'de aynı bandı belirlemişlerdir.

Fluorit için 1440 cm^{-1} de görülen band aynı dalga boyunda titreşen bütün karbon oksijen bağları olan simetrik karbonat iyonu bandıdır (Fuerstenau, 1984).

Özcan ve arkadaşlarının (1994) infrared spektroskopi tekniğini kullanarak kalsit üzerine oleat adsorbsiyonunu 1540 cm^{-1} ve 1575 cm^{-1} de tesbit etmişlerdir.

Yağ asitleri ve onların sabunlarıyla yapılan elektrokinetik ve infrared spektroskopi çalışmalarından görüleceği gibi fluorit-kalsit seçimli flotasyonunun, herhangi bir bastırıcı kullanılmaksızın, oldukça zor olduğu anlaşılmaktadır. Alkali ortamda Na_2SiO_3 ve Na_2CO_3 'ın fluorit ve kalsit yüzeyine adsorbe olarak yüzeylerindeki negatif yükü mutlak değerce yaklaşık olarak aynı miktarlarda artırdıkları Bölüm 3.2.2'den bilinmektedir. Bu nedenle bu bastırıcılarla yapılan flotasyon deneylerinde istenilen sonuca ulaşamadığından, bunlarla birlikte quebracho gibi organik bastırıcıların ve Ca^{++} , Al^{++} gibi tuzlarda seçimli flotasyonda kullanılmalıdır.

R-801, R-825, R-840 gibi sülfonatlarla yapılan adsorbsiyon çalışmaları sonucunda elde edilen infrared spektrumlarında, gerek fluorit gerekse kalsit yüzeylerinde herhangi bir karakteristik adsorbsiyon pikine rastlanmamıştır.

R-801 ve R-840 toplayıcılarında görülen 1800 cm^{-1} piki karbonat pikidir ve bu pik fluoritin yüzey karbonatlaşması olayını ortaya koymaktadır (Şekiller 3.49-3.54).

Ancak elektrokinetik ölçümlerde sülfonatların, mineral yüzeyinde zeta potansiyelin mutlak değerinin değişimine neden olduğu daha önce belirtilmişti. Sonuç olarak her iki mineral yüzeyine de spesifik olarak adsorbe oldukları söylenebilir.

Shergold (1972) infrared spektroskopi tekniği ile yaptığı çalışmada, fluorit yüzeyine sodyum dodesil sülfatın kimyasal olarak adsorbe olduğunu bulmuştur. Ona göre CaF_2 üzerinde bazı yüzey yükleri CaF^+ tipindedir. Bu yüklerin dodesil sülfatı çekmesiyle CaFDS tip kompleks oluşur.

Fuertenau ve Miller fluorit ve kalsit üzerine alkali sülfatlar ve sülfonatların kimyasal adsorbsiyonunu infrared teknikleri kullanarak göstermişlerdir. Fakat Mukai, Choi ve Somasundaran ağır sülfat ve sülfonatların fiziksel adsorbsiyonunu önermişlerdir (Hanna, 1976).

Katyonik reaktifler Hoe F-3638, Armoflote-12, Armac-C, Armac-T ile yapılan adsorbsiyon çalışmaları sonucunda alınan infrared spektrumlarında da fluorit için karakteristik adsorbsiyon pikleri Şekiller 3.55 -3.58'de görülmemektedir.

Elektrokinetik çalışmalardan görüleceği gibi flotasyon çalışmaları yapılan pH'larda her iki mineral yüzeyi de negatif yüklüdür. Pozitif yüklü olan amin iyonu mineral yüzeylerine fiziksel olarak adsorb olur.

Taggart ve Arbiter, tuz tipi mineraller üzerine aminlerin adsorbsiyonunun mineral anyonu ve kollektör katyonu arasındaki iyon değişimi reaksiyonunun sonucu olduğunu düşünmüşlerdir. Klassen ve Mokrousou katyonik kollektör solüsyonu ile minerallerin kantağında solüsyonda kalsiyum konsantrasyonunda hiç yükselme olmadığını bulmuşlardır.

Solayhkin ve Cheng, Kuzkin ve arkadaşlarına göre aminlerin adsorbsiyonu kompleks bileşik formasyonu verir. Örneğin amin karbonat ve difüs tabakasında hidrojen bağlar fiziksel adsorbsiyon içerir (Hanna, 1976).

4.3. Flotasyon Çalışmaları

4.3.1. Anyonik Flotasyon

Anyonik reaktiflerle yapılan temiz numunelerin flotasyon çalışmalarında floritin yüzdürölüp kalsitin bastırılması amaçlanmıştır.

Bu çalışmalarda, oleik asit ve sodyum oleatla iyi sonuçlar alınmıştır (Çizelge 3.69.). Bu iki reaktifin de fluorit ve kalsit yüzeyine kimyasal olarak adsorblandığı infrared spektroskopi çalışmalarında belirlenmiştir. En iyi sonucu da sodyum oleat verdiği için deneylerde toplayıcı olarak bu reaktif seçilmiştir. Ayrıca infrared spektroskopi çalışmalarında, sodyum oleatın fluorit yüzeyindeki kimyasal adsorbsiyonunun bazik pH'larda daha fazla, kalsit yüzeyinde ise daha az olduğu saptanmıştır.

Sodyum oleat, floritle beraber kalsiti de yüzdürdüğünden seçimliliği sağlamak için çeşitli bastırıcılar denenmiştir.

Tüm deneyler damıtık su ile yapılmıştır. Şebeke suyunun etkisini saptamak üzere yapılan deney sonuçları çizelge 3.76'da verilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi tenörde ve özellikle verimde çok önemli artış olmamıştır.

Çizelge 3.77 ve Şekil 3.66'da görüldüğü gibi flotasyon sıcaklığının artmasıyla tenörde ve verimde önemli artışlar meydana gelmiştir. Flotasyon sıcaklığının 35 °C olması durumunda aşağıdaki şartlarda, konsantre tenörü %94.45 CaF₂ verimi ise %83.68 olmaktadır. Fakat 35 °C sıcaklıktan sonra tenör ve verimdeki değişim çok fazla olmamıştır. Tenör ve verimdeki artış yüksek sıcaklıklarda fazla olmadığı için ayrıca pulpün ısıtılması yoluna gidilmemiş, deneyler oda sıcaklığında yapılmıştır. Tenör ve verimdeki artış sodyum oleatın sıcakta daha iyi çözündüğünü göstermektedir.

Deney Şartları :

pH = 7

Na₂SiO₃ miktarı = 0.6 kg/ton

Sodyum oleat miktarı = 0.2 kg/ton

Pulp yoğunluğu = %2. 5 K

Kıvam süresi = 5 dak. + 20 dak.

Flotasyon süresi = 30 sn.

Köpürtücü cinsi ve miktarı = Dowfroth 400, 1 damla

Fluorit+kalsit miktarının flotasyona etkisini incelemek için yapılan deneylerde de Çizelge 3.78 ve Şekil 3.67'de görülmektedir. Buna göre en iyi sonuçlar fluorit+kalsit miktarının %50+%50 olduğu durumda elde edilmiştir. Bu oran doğal numune oranına oldukça yakındır.

Bastırıcı olarak Na_2SiO_3 ve Na_2CO_3 'ün kullanıldığı deneylerde istenilen sonuca ulaşılamamıştır. Çünkü yapılan elektrokinetik ölçümlere göre bu iki bastırıcı da her iki mineral yüzeyinde benzer etkiyi göstermektedir. Bu nedenle Na_2SiO_3 ile birlikte quebracho denenmiş ve sonuçlar Çizelge 3.80 ve Şekil 3.69'da verilmiştir. Buna göre yapılan flotasyon deneylerinde en iyi sonuçlar aşağıdaki şartlarda elde edilmiştir.

pH = 7

Sodyum oleat miktarı = 0.2 kg/ton

Na_2SiO_3 miktarı = 0.6 kg/ton

Quebracho miktarı = 0.13 kg/ton

Bastırıcı + Toplayıcı kıvam süresi = 5 dak. + 20 dak.

Pülp yoğunluğu = %2. 5 K

Flotasyon süresi = 30 sn.

Köpürtücü cinsi ve miktarı = Dowfroth 400, 1 damla

Bu belirtilen koşullarda elde edilen sonuçlara göre %91.52 CaF_2 tenörlü fluorit %88.80 verimiyle elde edilmektedir (Çizelge 3.80).

Ayrıca çeşitli tuzların flotasyona etkisini belirlemek için yapılan flotasyon deneylerinde Çizelge 3.81'den görüldüğü gibi en iyi sonuçları Ca^{++} , Fe^{++} ve Al^{++} tuzları vermiştir. Özellikle Ca^{++} tuzu fluoritin tenörünü %93.47'ye verimini de %90.98'e yükseltmektedir.

4.3.2. Katyonik Flotasyon

Katyonik flotasyon çalışmalarında, fluorit yüzeyi geniş pH aralığında negatif yük taşıdığından katyonik reaktiflerle fluoritin yüzdürülüp, yine negatif yüzey yüküne sahip kalsitin ise bastırılması amaçlanmıştır. Katyonik toplayıcıların ise mineral yüzeylerine fiziksel olarak adsorblandığı da infrared spektroskopi çalışmalarıyla belirlenmiştir.

Bu amaçla yapılan deneylerde, Çizelge 3.82'de görüldüğü gibi en iyi sonucu armoflote-12 verdiği için deneylerde toplayıcı olarak bu reaktif kullanılmıştır.

Çizelge 3.84 ve Şekil 3.72’de görüldüğü gibi düşük pH değerlerinde tenörde görülen artış, bu pH bölgelerinde kalsitin çözünürlüğünün artmasındandır. pH yükseldikçe de tenörde ve verimde az da olsa bir yükselme görülür. Fakat nötr ortam civarında alınan sonuçlar daha iyidir.

Katyonik flotasyon çalışmalarında en iyi sonuçlar aşağıda verilen şartlarda elde edilmiştir.

pH = 6

Toplayıcı miktarı = 0.08 kg/ton

Na₂SiO₃ Miktarı = 0.6 kg/ton

Pulp yoğunluğu = %2. 5 K

Bastırıcı + Toplayıcı kıvam süresi = 5 dak + 20 dak.

Flotasyon süresi = 30 sn,

Köpürtücü cinsi ve miktarı = Dowfroth 400, 1 damla

Bu koşullarda elde edilen sonuçlara göre fluorit %94.81 CaF₂ tenörü ve %88.49 verimiyle elde edilmiştir.

4.3.3. Doğal Numuneler ile Yapılan Flotasyon Çalışmaları

Yapay numunelerle yapılan flotasyon çalışmalarında en iyi sonuçlar sodyum oleatla yapılan flotasyon deneylerinde elde edilmiştir. Benzer şartların doğal numuneler üzerindeki etkisini incelemek için deneyler yapılmıştır

Bu deneylerde kullanılan numunelerde yapılan mikroskobik çalışmalarda, cevherin fluorit, kalsit, kuvars, dolomit, demir oksit ve alüminyum oksit minerallerini içerdiği, fluorit tane serbestleşmesinin ise 0.150 mm’nin altında büyük oranda gerçekleştiği belirlenmiştir.

Doğal numunelerde, toplayıcı ve bastırıcı miktarının belirlenmesi için yapılan flotasyon deneylerinde de en iyi sonuçlar yapay numunelerde belirlenen en iyi şartlarla elde edilmiştir.

Bu şartlara göre Çizelge 3.88 ve Şekil 3.75’de görüldüğü gibi %60.93 CaF₂ tenörlü fluorit, %81.02 verimiyle elde edilmektedir.

4.3.4. Temizleme Flotasyonu

Temizleme flotasyon çalışmalarında en iyi sonuç, bastırıcı olarak quebrachonun kullanıldığı deneylerde %98.05 CaF_2 tenörüyle elde edilmiştir. Fakat %34.62 olan konsantre verimi oldukça düşüktür (Şekil 3.78.).

Şlamı uzaklaştırılmaksızın yapılan deneylerden de %96.72 CaF_2 tenörlü konsantre elde edilmiştir. Bu tenör kimya sanayii için yeterli olmamakla beraber, %74.5 olan konsantre verimi diğerlerine göre oldukça yüksektir. Burada iyi sonuç alınması, ortamda bulunan F^- iyonlarının artmasıyla açıklanabilir (Şekil 3.79.).

Deneylelerden daha iyi sonuçların alınamaması, konsantrelerin serbest ve az da olsa bağlı durumda olan kalsit ve kuvars tanelerini içerdiği resimler 9-16'dan anlaşılmaktadır. Konsantrelerdeki kalsit, ek gider oluşturmakla beraber, eğer istenirse asitle veya kalsinasyon yoluyla giderilebilir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan elektrokinetik, infrared spektroskopi ve flotasyon çalışmalarında aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

1. Elektrokinetik potansiyel ölçümlerine göre, fluoritin sıfır yük noktası (zpc) $pH=3.6$ 'da belirlenmişken, organik kökenli olan kalsit çalışılan pH 'larda negatif yüzey yüküne sahiptir.

2. Infrared spektroskopi ölçümlerinde de anyonik toplayıcılardan oleik asit ve sodyum oleat fluorit ve kalsit yüzeyine kimyasal adsorblanır, sülfonatlar spesifik adsorblanırken katyonik toplayıcılar fiziksel adsorblanırlar.

3. Oleik asit ve sodyum oleatın fluorit ve kalsit yüzeylerine belirli pH 'larda farklı adsorblandıkları da alınan adsorbsiyon pikleriyle ortaya çıkarılmıştır.

4. Fluorit ve kalsit mineralleri benzer yüzey özelliklerine sahip olduklarından, aynı cins reaktife karşı benzer yüzey özellikleri göstermelerini sağlamaktadır. Bu nedenle seçimli flotasyon için quebracho ve Na_2SiO_3 kaçınılmaz olarak kullanılmaktadır. Bunların yanında $CaCl_2$ ve $FeCl_2$ gibi tuzlarda kullanılabilir.

5. %60 CaF_2 tenörlü yapay numunelerle sodyum oleatla (anyonik) yapılan mikro flotasyon çalışmaları sonucunda %91,52 CaF_2 tenörlü ve %88,80 CaF_2 verimli konsantre elde edilmiştir. Armoflote -12 (katyonik) ile yapılan flotasyon deneylerde de %94,81 CaF_2 tenörlü ve %88,49 CaF_2 verimli konsantre elde edilmiştir.

6. Yine %41,06 CaF_2 tenörlü doğal numuneler ile yapılan mikro-flotasyon çalışmaları sonucunda ise %60,93 CaF_2 tenörlü konsantre %81,02 CaF_2 verimiyle elde edilmiştir.

7. Laboratuvar tip bir litrelik hücrede, üç aşamalı olarak yapılan flotasyon deneylerde ise %98,05 tenörlü konsantre %34,62 verimiyle elde edilmiştir.

8. Doğal cevherlerle çalışılması durumunda, cevherde bulunan diğer mineraller ve ortamda bulunan çeşitli iyonlar sonuçları etkileyecektir. Bu nedenle hem laboratuvar, hem de pilot tesis çalışmalarının yapılması gerekir.

9. Infrared Spektroskopi çalışmaları için hazırlanan numunelerin tarama tunelli elektron mikroskobu (STM) ile incelenmesi daha açıklayıcı bilgiler verecektir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abeidu, A. M., 1973, Selective Depression of Calcite From Fluorite, *Inst. Mining Metall., Natl. Res. Cent., Cairo, Egypt*, 49-50 p.
- Abeidu, A. M., 1975, Flotation Studies on Wolframite, *Inst. Mining Metall., Trans, Lab. Metall., Natl. Res. Cent., Cairo, Egypt*, 5-10 p.
- Abido, A. M., 1973, Concentration of Tin Ores by Flotation, *Lab. Metall., Natl. Res. Cent., Cairo, Egypt, J. Inst. Eng. (India)*, 66-70 p.
- Adamson, A.W., 1967, *Physical Chemistry of Surface*, Interscience Publishers, U.S.A., 247 p.
- Atak, S., 1992, *Flotasyon İlkeleri ve Uygulaması*, İ.T.Ü., Gümüşsuyu, İstanbul, 222 s.
- Atak, S., 1979, *Kalsit ve Şelit'in Flotasyon Özellikleri*, Doktora Tezi, İ.T.Ü., İstanbul, 79 s.
- Atalay, M. Ü., 1986, *Surface Properties of Chromite and Concentration of Chromite Gravity Tailing*, A Ph. D. Thesis in Mining Engineering Middle East Technical University, Ankara, 129 p.
- Baldauf, H., Schubert, H. and Kramer, W., 1986, *N-Acylamino Carboxylic Acids Separation of Fluorite and Calcite*, *Aufberestungs-Technik*, 235-241 p.
- Berkem, A. R. ve Baykut, S., 1977, *Fiziko-kimya*, İstanbul Üniversitesi Yayınları, 111 s.
- Bruque, J. M., Gonzales-Caballero, F., Pardo, G. and Perea, R., 1982, *Flotation of Fluorite With N-Alkylammonium Chlorides*, *Int. J. Miner. Process, Fac. Sci., Univ., Granada, Spain*, 11 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

- Cases, J. M. and Villieras, F., 1991, Thermodynamic Model of Ionic And Nonionic Surfactant Adsorption-Abstraction on Heterogeneous Surfaces, Environnement of Mineralogie, France, 1259-1261 p.
- Cebe, M., 1987, Fizikokimya, Uludağ Üniversitesi Basımevi, Bursa, 1. Cilt, 684 s.
- Çelik, M. S., Balta, D. A., Özcan, O. ve Avcı, E., 1994, Flotation Mechanism of Oleoyl Sarcosine and Oleic Acid With Salt Type Minerals, 14.th Mining Symp. in İran, Sept, Yazd, İran, 10 p.
- De Cyuper, J. and Broekaert, E., 1986, Alkyl -Sulfates and Sulfonates A Respective Collectors, 1. Uluslararası Cevher Hazırlama Sempozyumu, İzmir, 223-236 p.
- Eddy, W. H., Browning, J. S. and Hardeman, J. E., 1964, Selective Flotation of Fluorspar ore From Illinois, Bureau of Mines, U. S. Department of the Interior and the University of Alabama, 10 p.
- Erdinç, H., 1993, Endüstriyel Hammaddeler, Balıkesir Üniversitesi Yayını, No: 2, Balıkesir, 78-81 s.
- Fuerstnau, D. N. and Chander, S., 1985, Thermodynamics of Flotation, Advances in Mineral Processing, Arbiter Symposium, New Orleans, Louisiana, 121-136 p.
- Fuerstnau, M. C., Miller, J. D. and Kuhn, M.C., 1984, Chemistry of Flotation, Society of Mining Engineers, AIME, New York, 177 p.
- Gence, N., 1991, Manyezitin Yüzey Özellikleri ve Reaktif Adsorblanma Mekanizması, Doktora Tezi, A. Ü., Eskişehir, 129 s.
- Gonzalez-Caballero, F., Pardo, G. and Bruque, J. M., 1975, Zeta Potential of Fluorite in Aqueous Solutions of Inorganic Electrolytes, Departamento de TermologiaFacultad de Ciencias, Granada, 345-348 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

- Grogan, R. M., 1960, Fluorspar and Cryolite ch. in *Industrial Minerals and Rocks*, American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, New York, 3d ed., 376p.
- Gündüz, M. ve Girgin, İ., 1994, Separation of Barite and Fluorite From Kızılcaören (Eskişehir) Bastnaesite Ore by Flotation, *Proceedings of 5 th International Mineral Processing Symposium Cappadocia, Turkey*, Edited by Demirel, H. and Ersayın, S., 275-282 p.
- Gündüz, T., 1993, *İnstrümental Analiz*, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi yayınları, Ankara, 607 s.
- Hanna, H. S. and Somasundaran, P., 1976, Flotation of Salt Type Minerals, *Flotation, A. M. Gaudin Memorial Volume, AIME*, New York, 197-255 p.
- Iskra, J., Gutierrez, C. and Kitchener, J. A., 1973, Influence of Quebracho on the Flotation of Fluorite, Calcite, Hematite and Quartz With Oleate as Collector, *Dep. Min. Miner. Technol., Imp. Coll., London, Engl.*, 73-78 p.
- İnan, K., Tanyolu, E., 1982, *Mineraloji*, Doyuran Matbaası, İstanbul, 315 s.
- Karayazıcı, F., 1979, *Fluor ve Fluorit, Kimya Sektör Araştırması*, T.S.K.B.A.Ş., İstanbul, 102 s.
- Kaya, M., 1991, *Flotasyon El Kitabı 1*, Anadolu Üniversitesi, Müh. Mim. Fak. Eskişehir, 146 s.
- Kırkoğlu, M.S., 1990, *Endüstriyel Hammaddeler*, İ.T.Ü. Yayını, No: 1418, İstanbul, 55-75 s.
- Koca, S., 1992, *Kaolin ve Alunitin Reaktif Adsorbsiyon Mekanizmalarının Flotasyon Reaktiflerinin Seçimine Etkisi*, Doktora Tezi, A.Ü., Eskişehir, 156 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

- Le Bell, J. C., Lindstroem, L., 1982, Electrophoretic Characterization of Some Calcium Minerals, *Inst. Surf. Chem.*, Stockholm, Sweden, 134-138 p.
- Leja, J., 1983, *Surface Chemistry of Froth Flotation*, Plenum Press, New York, 758 p.
- Mackenzie, J.M.W., 1971, *Zeta -Potential Studies on Mineral Processing Measurement Techniques and Applications*, *Min. Sci. Engrs.*, 25-43 p.
- M.T.A., 1979, *Türkiye Fluorit Envanteri*, Maden Tetkik Arama Enstitüsü Yayını, No: 176, Ankara, 32 s.
- Miller, J.D. and Keller, J.J. and Cross, W. M., 1980, *Infrared Spectroscopy for In-situ Characterization of Surface Reactions*, in *Advances in Coal and Mineral Processing Using Flotation*, Ed by Chander, S. and Klempert R. R., AIME-SME, 33-34 p.
- Miller, J.D. and Keller, J.J., 1980, *Quantitative insitu Analysis of Collector Adsorption Reactif by FTIR. İnteral Reflaction Spectroscopy*, in *Challenges in Mineral Processing* by Nicnl, S. and Voon, R.H., AIME-SME, Chapter 6, 109-129 p.
- Musson, G. H., 1977 *Fluorspar*, SME Mineral Processing Handbook. Weiss, N. L., Editoar, Volume 2, Section 23, 9 p.
- Özcan, O., Çelik, M. S., Balta, D. A. ve Polat, M., 1994, *İs oleic or Oleoyl Sarcosine More Selective in the flotation of Salt Type Minerals*, For Presentation at the SME Annual Meeting Albuquerque, New Mexico, February 14-17, 7 p.
- Özcan, Ö., Bulutcu, A. N., Reçepoğlu, O, ve Tolun, R., 1988, *Flotation of Fluorite and Scheelite by Oleoyl Sarcosine*, 2. Uluslararası Cevher Hazırlama Sempezyumu, Aytekin, Y., Editor, İzmir, 197-207 p.
- Peck, A. S., 1963, *Infrared Studies of Oleic Acid and Sodium Oleate Adsorbition on Fluorite and Calcite*, US Bureau of Mines Rep. of inv, No:6202, 16 p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

Rank Brothers Kataloğu.

Shaw, D. J., 1970, Introduction to Colloid and Surface Chemistry, Butterworths, Second Edition, 231 p.

Shergold, H. L., 1972, İnfrared Study of Adsorption of Sodium Dodecyl Sulphate by Calcium Fluoride (Fluorite), Mining and Mineral Technology İmperial College, London, 148-156 p.

Somasundaran, P. and Ananthapadmanabhan, K. P., 1985, Solution Chemistry of Flotation, Advances in Mineral Processing, Arbiter Symposium, New Orleans, Louisiana, 137-150 p.

Sutherland, K. L. and Wark, W. I., 1955, Principles of Flotation, Division of Industrial Chemistry, C.S.I.R.O., Australasion İnstitue of Mining and Metallurgy.

Tolun, R. ve Enuysal, M., vd., 1980, Fluorit-Kalsit Mineral Karışımının Selektif Flotasyonu ve Türkiyedeki Cevherlere Uygulaması, T.B.T.A.K., Proje No: 267, MAG. No:8, 41 s.

Üneri, S., 1968, Kolloit Kimyası, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, 192 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

Rank Brothers Kataloğu.

Shaw, D. J., 1970, Introduction to Colloid and Surface Chemistry, Butterworths, Second Edition, 231 p.

Shergold, H. L., 1972, İnfrared Study of Adsorption of Sodium Dodecyl Sulphate by Calcium Fluoride (Fluorite), Mining and Mineral Technology İmperial College, London, 148-156 p.

Somasundaran, P. and Ananthapadmanabhan, K. P., 1985, Solution Chemistry of Flotation, Advances in Mineral Processing, Arbitr Symposium, New Orleans, Louisiana, 137-150 p.

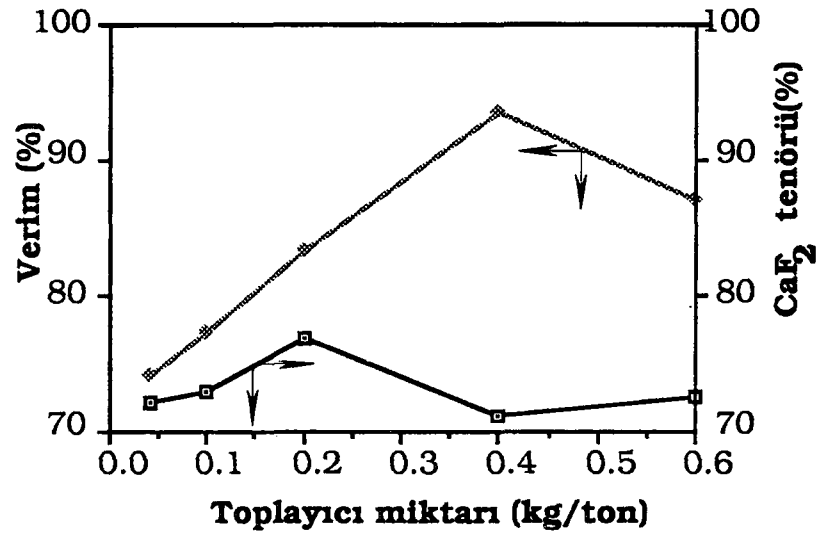
Sutherland, K. L. and Wark, W. I., 1955, Principles of Flotation, Division of Industrial Chemistry, C.S.I.R.O., Australasion İnstıtue of Mining and Metallurgy.

Tolun, R. ve Enuysal, M., vd., 1980, Fluorit-Kalsit Mineral Karışımının Selektif Flotasyonu ve Türkiyedeki Cevherlere Uygulaması, T.B.T.A.K., Proje No: 267, MAG. No:8, 41 s.

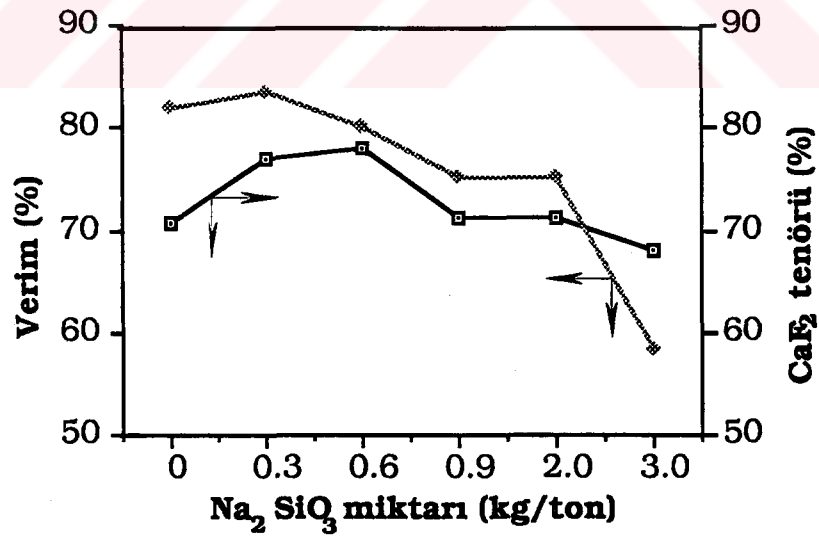
Üneri, S., 1968, Kolloit Kimyası, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, 192 s.

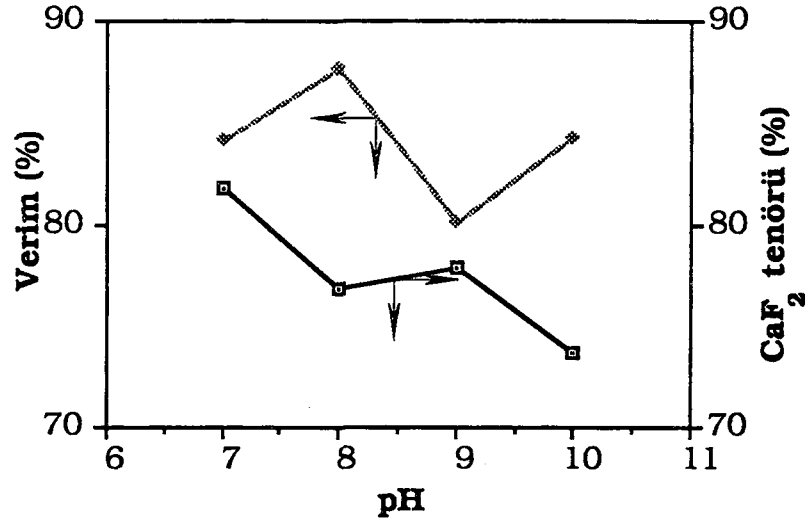
EK 1

ŞEKİLLER

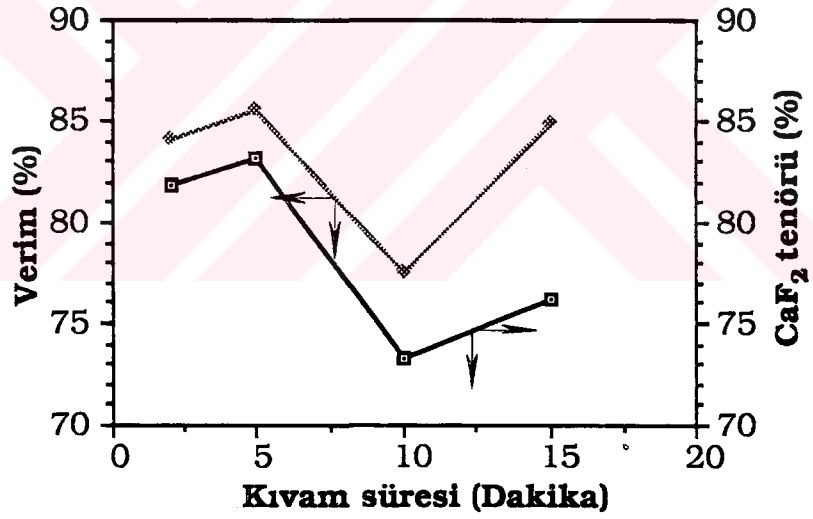


Şekil 3.60. Toplayıcı Miktarının Etkisi

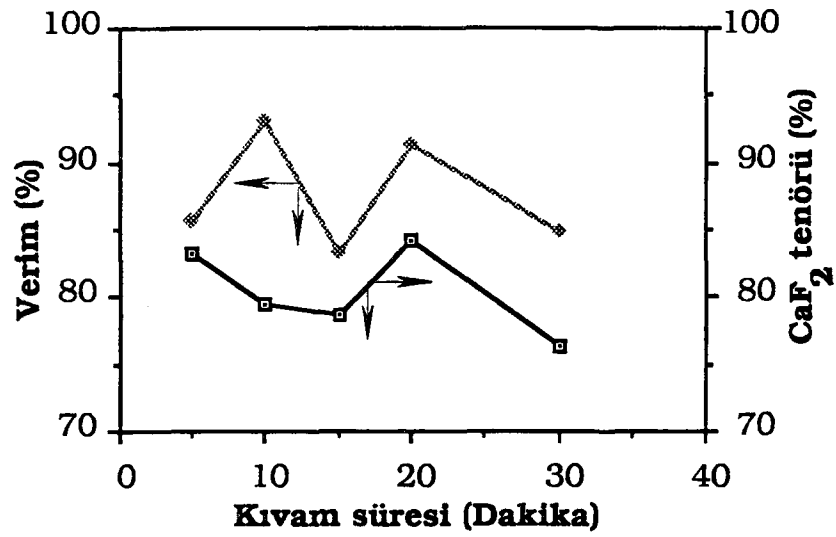
Şekil 3.61. Na₂SiO₃ miktarının etkisi



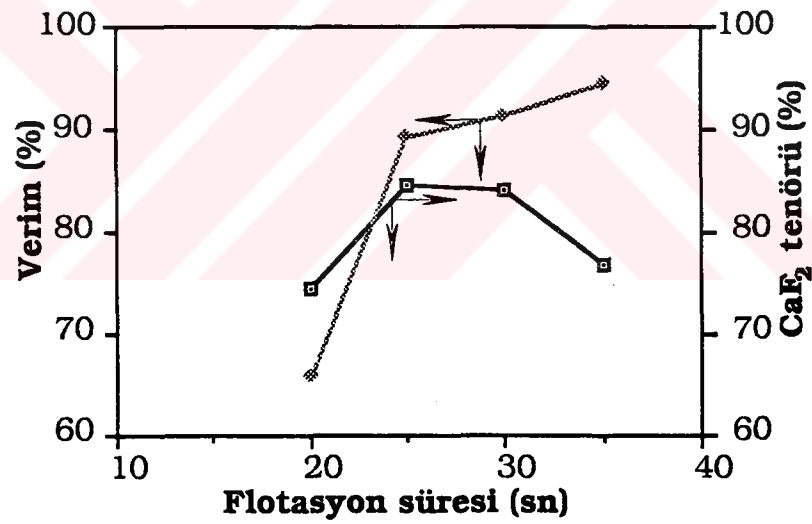
Şekil 3.62. pH'nın Etkisi



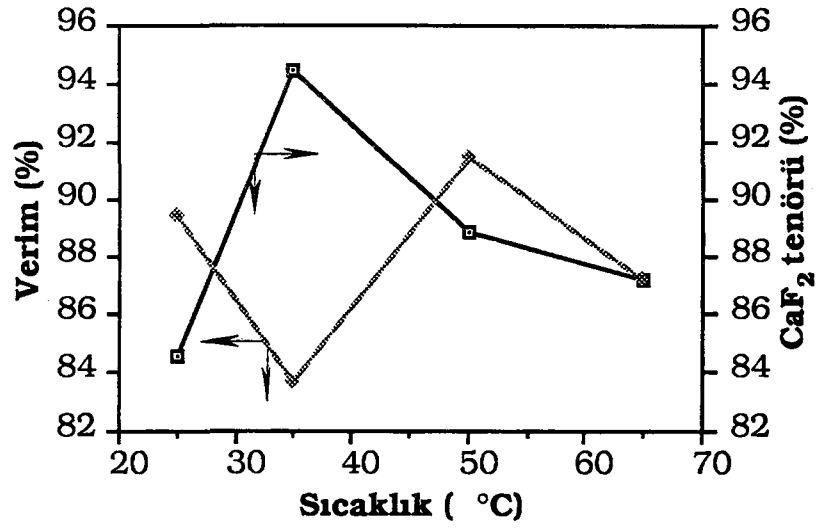
Şekil 3.63. Bastırıcı Kivam Süresinin Etkisi



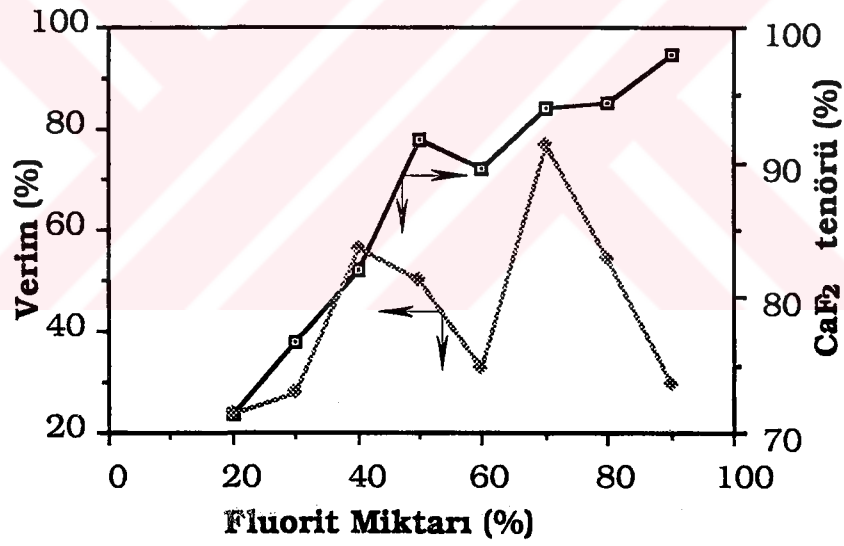
Şekil 3.64. Toplayıcı Kıvam Süresinin Etkisi



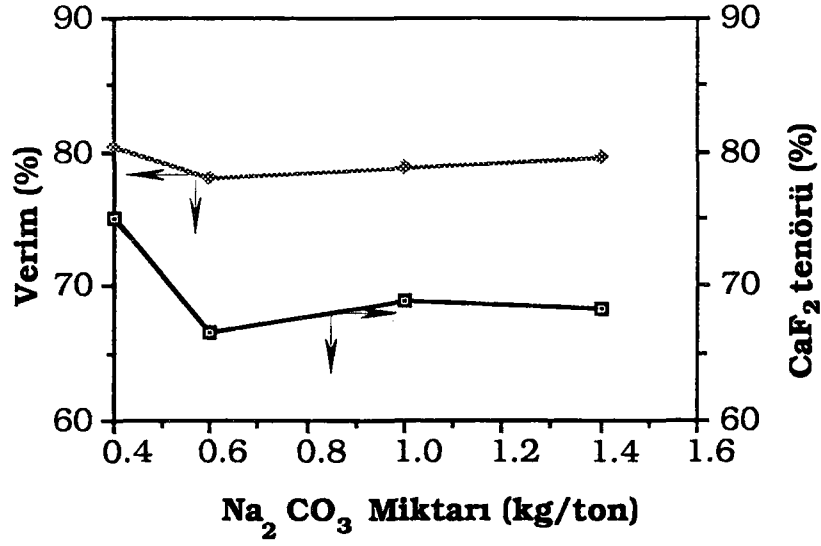
Şekil 3.65. Flotasyon Süresinin Etkisi



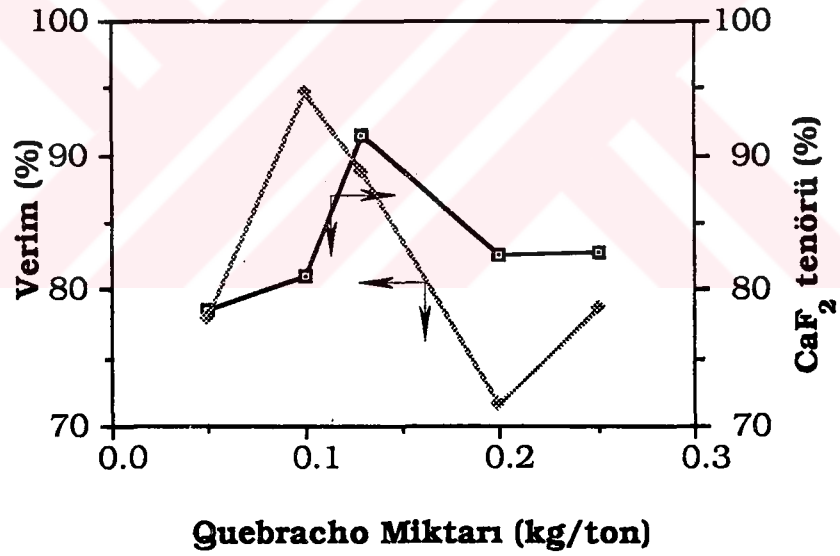
Şekil 3.66. Pülp Sıcaklığının Etkisi



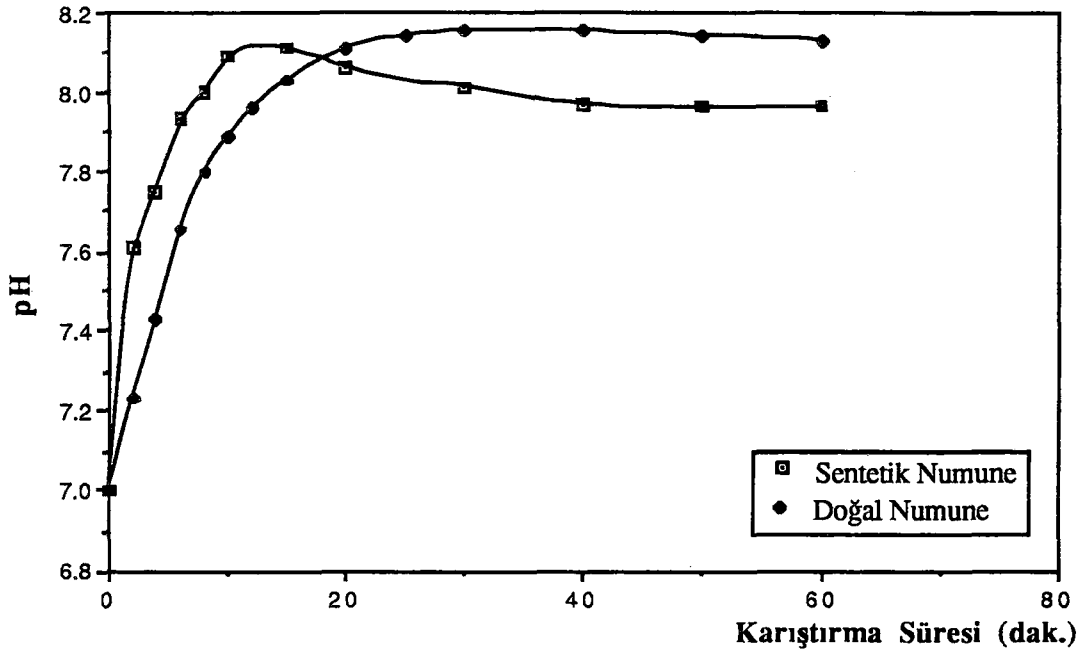
Şekil 3.67. Fluorit + Kalsit Miktarındaki Değişimin Etkisi



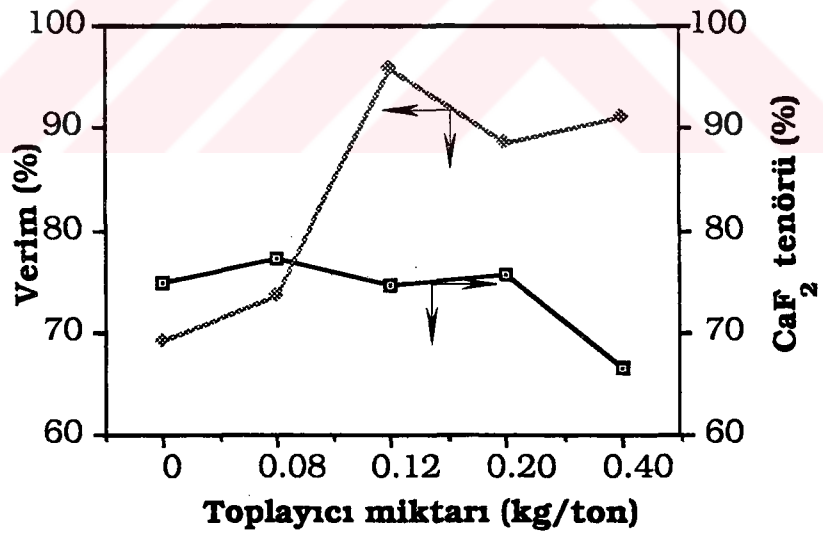
Şekil 3.68. Na₂CO₃ Miktarının Etkisi



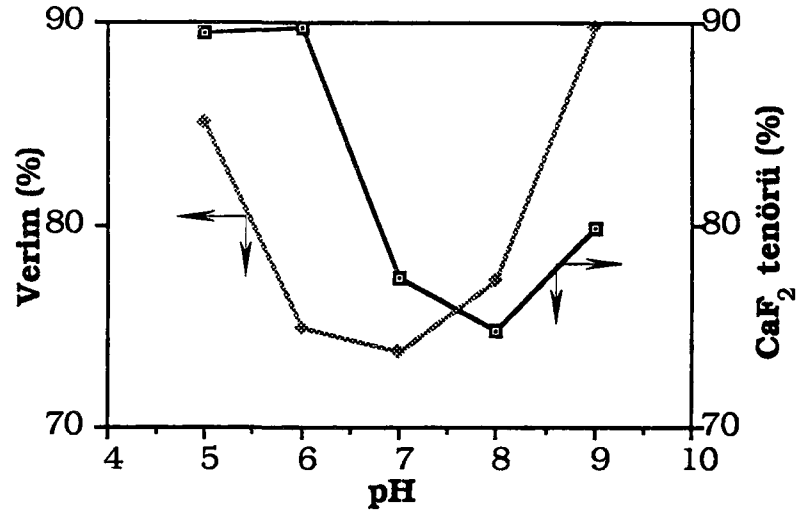
Şekil 3.69. Quebracho Miktarının Etkisi



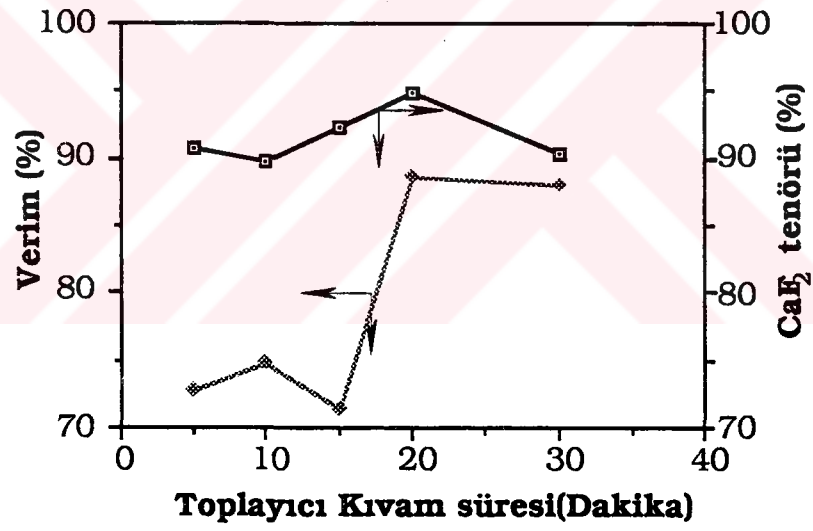
Şekil 3.70. Karıştırma Zamanına Bağlı Olarak Flotasyon Pülpünün pH'nın Değişimi



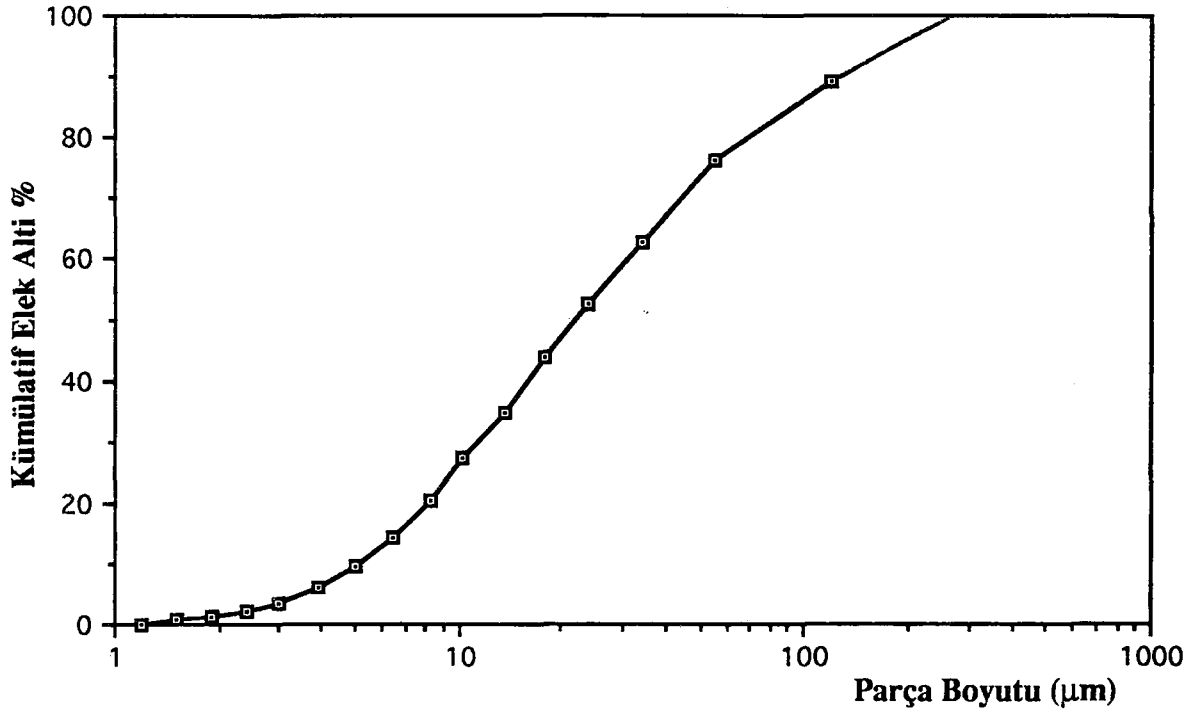
Şekil 3.71. Katyonik Toplayıcı Miktarının Etkisi



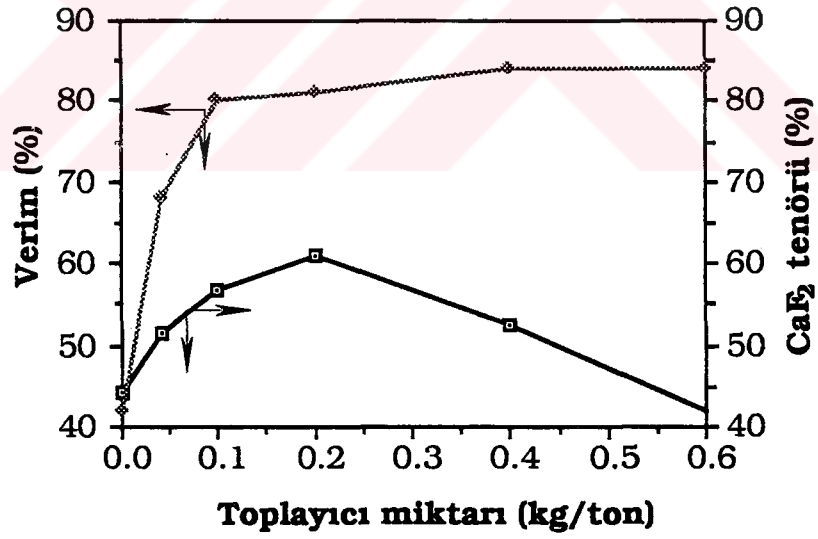
Şekil 3.72. pH'nın etkisi



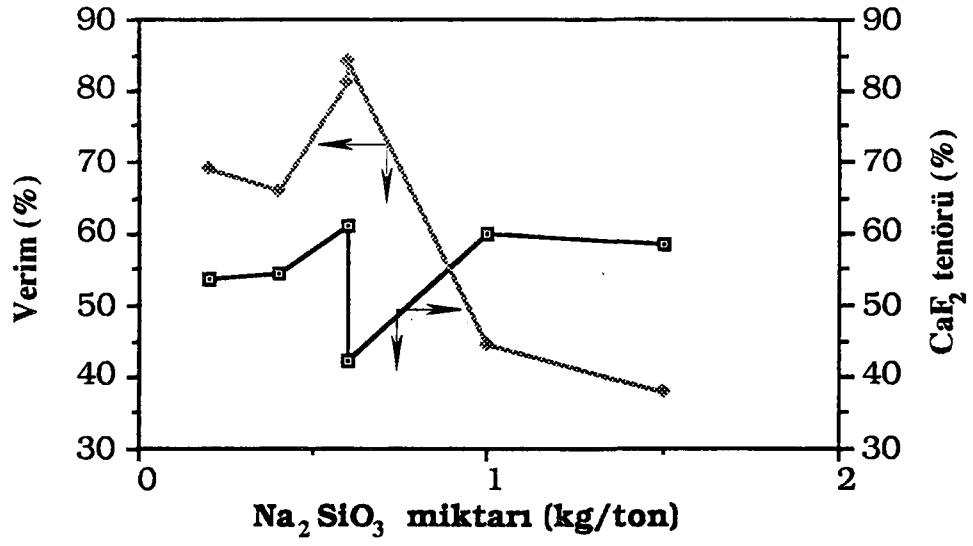
Şekil 3.73. Toplayıcı Kıvam Süresinin Etkisi



Şekil 3. 74. Doğal Numunenin Boyut Dağılım Eğrisi



Şekil 3.75. Doğal Numunede Toplayıcı Miktarının Etkisi



Şekil 3.76. Doğal Numunede Bastırıcı Miktarının Etkisi

EK 2

FLOR ANALİZİ

Yapılan çalışmalara göre flor tayininde iki yöntem uygulanmıştır.

1. Temiz sentetik numunelere uygulanan çözme yöntemi.
2. Doğal numunelere uygulanan Flor elektrod yöntemi.

1. Temiz Sentetik Numunelere Uygulanan Çözme Yöntemi

Çalışmalar boyunca, sadece sentetik fluorit-kalsit deneylerinde fluorit tayini için, sıcakta asetik asitin kalsiti, suda çözerken fluoriti etkilememesinden yararlanılarak bu tayin yolu kullanıldı. 1 gr civarında tartılan numuneye erlenmayer içinde 200 ml % 20 asetik asit eklendi. Karışım su banyosunda dört saat bırakıldıktan sonra mavi banttın süzülüp, % 5'lik asetik asitle yıkanıp, 105 °C'de iki saat kurutulup tartıldı, kayıp kalsit, tartım ise fluorit olarak işlem gördü.

2. Doğal Numunelere Uygulanan Flor Elektrod Yöntemi

Bu yöntemi uygulayabilmek için numunedeki floru çözeltmeye almak gerekir. Bunun için de eritiş yapılmıştır. Eritiş için, ağıt havanda pulverize edilen numune 105 °C'de en az iki saat kurutulup içinden 1 gr. civarında tartım alınır. Bu tartıma, 10 misli 1/1 oranında hazırlanmış Na₂CO₃ ve K₂CO₃ karışımı, 2.5 katı da pulverize silis katılır. Platin veya porselen kroze içinde iyice karıştırılan numune, bek alevinde veya fırında 1000 °C'de (1 saat bekletilip) CO₂ gazının çıkışı bitip sıvılaşıyana kadar eritilir. Eritiş sıvılaştırmış kısmın yavaş yavaş akışkanlığını kaybettiği ana kadar devam eder.

Kroze ve içindekiler, içinde 250 ml. sıcak su bulunan behere tamamen soğutulmadan daldırılır. Platin kroze kullanılmışsa numuneden kopan parçacıklar, porselen kroze kullanılmışsa kırılan porselen parçalarına yapışık numunu parçacıkları bir bagetle ezilir ve beherle içindekiler kaynatılmadan bir saat süreyle sıcak tutulur. Eritiş sonunda karışımda bulunan bütün flor NaF halinde olduğundan tamamı suda çözülür. Beher ve içindekiler 10 dakika kaynatılır, mavi banttın süzülükten sonra, süzgeç kağıdı bir kaç defa su ile yıkanır. Böylece bütün flor iyonları süzüntüye geçer.

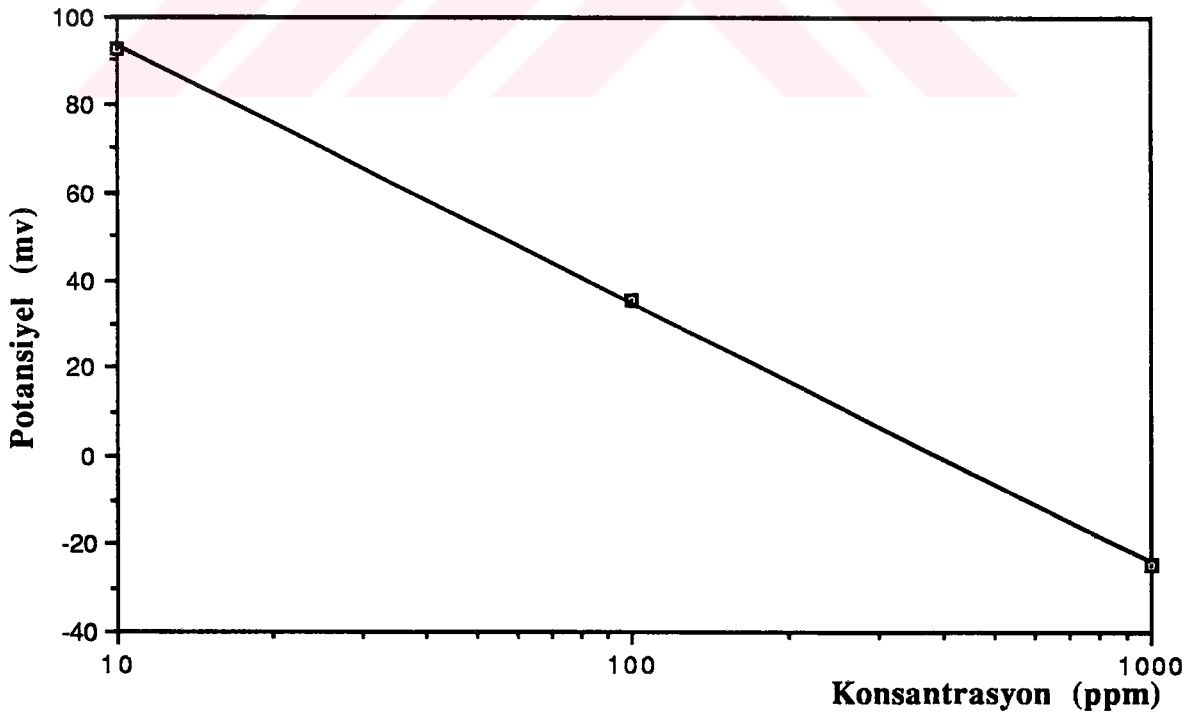
Süzüntü belirli bir hacme tamamlanır. Bundan 10 ml. alınarak 10 ml. TİSAB çözeltisiyle karıştırılır. Bir pH metreye bağlı durumda bulunan flora hassas elektrod ve referans elektrodu karışım içine daldırılır. Alet rel MV'de sıfıra ayarlandıktan sonra MV'de ölçülen potansiyel kaydedilir. Daha önceden standart çözeltilerden yararlanılarak ölçülen potansiyellerden elde edilmiş grafikten, numunenin flor konsantrasyonu bulunarak flor tayini yapılır.

TİSAB Çözeltisinin Hazırlanması

57 ml. asetik asit, 58 gr. NaCl ve 12 gr. sodyum sitrat dihidrat karıştırılarak, 5 M NaOH ile pH'ı 5 ile 5.5'a ayarlanır. Daha sonra çözelti 500 ml'ye saf su ile tamamlanır.

Belirli Konsantrasyonlardaki Standart Çözeltilerle Potansiyel Grafiğinin Çizilmesi

NaF kullanılarak stok F⁻ çözeltisi hazırlanır. Bu stok çözeltisinden de 1, 10, 100 ve 1000 ppm'lik standart çözeltileri hazırlanır. 10 ml. standart ve 10 ml TİSAB çözeltileri karıştırılarak her çözelti için ayrı ayrı potansiyel okumaları yapılır ve grafik çizilir.



Şekil 1. Flor Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Çözelti Potansiyelinin Değişimi

ÖZGEÇMİŞ

1963 yılında Divriği’de doğan Ali UÇAR, ilk öğrenimini Dumluca Köyü İlkokulunda, orta öğrenimini Ankara Tuzluçayır Lisesinde, lise öğrenimini de Divriği Lisesinde tamamladıktan sonra, 1982 yılında girdiği Anadolu Üniversitesi Müh.-Mim. Fakültesi Maden Bölümünden 1986 yılında Maden Mühendisi olarak mezun oldu. 1989 yılında Anadolu Üniversitesi Müh.-Mim Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü Cevher Hazırlama dalında lisans sonrası eğitimini tamamlayarak Maden Yüksek Mühendisi ünvanını aldı. 1989 yılında Anadolu Üniversitesi Kütahya Meslek Yüksek Okuluna Öğretim Görevlisi olarak atandı. Halen aynı görevi Dumlupınar Üniversitesinde sürdürmektedir.

