

**T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DIŞ MANYETİK ALANIN FLOTASYON SİSTEMİNE ENTEGRASYONU VE
MANYETİK FLOTASYONDA DEMİR MİNERALLERİNİN BASTIRILMASI**

Mustafa BİRİNCİ

**DOKTORA TEZİ
MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

MALATYA

2011

Tezin Başlığı : Dış Manyetik Alanın Flotasyon Sistemine Entegrasyonu ve Manyetik Flotasyonda Demir Minerallerinin Bastırılması

Tezi Hazırlayan : Mustafa BİRİNCİ

Sınav Tarihi : 24 Haziran 2011

Yukarıda adı geçen tez, jürimizce değerlendirilerek Maden Mühendisliği Anabilim Dalında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Musa SARIKAYA İnönü Üniversitesi
(Tez Danışmanı)

Prof. Dr. Teymuraz ABBASOV İnönü Üniversitesi

Prof. Dr. Mehmet ÖNAL İnönü Üniversitesi

Doç. Dr. Hakan BAşARIR İnönü Üniversitesi

Doç. Dr. Fatma Deniz AYHAN Dicle Üniversitesi

İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı

Prof. Dr. Asım KÜNKÜL
Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Doktora Tezi olarak sunduğum “*Dış Manyetik Alanın Flotasyon Sistemine Entegrasyonu ve Manyetik Flotasyonda Demir Minerallerinin Bastırılması*” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlâk ve geleneklere aykırı dışecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım. 24.06.2011

Mustafa BİRİNCİ

Rahmetli Babam Ali Birinci'nin Aziz Hatırasına,

ÖZET

Doktora Tezi

DIŞ MANYETİK ALANIN FLOTASYON SİSTEMİNE ENTEGRASYONU VE MANYETİK FLOTASYONDA DEMİR MİNERALLERİNİN BASTIRILMASI

Mustafa BİRİNCİ

İnönü Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

153+xiii sayfa

2011

Danışman: Prof.Dr. Musa SARIKAYA

Bu çalışmada, dış manyetik alanın demir minerallerinin bastırılmasına olan etkisi bir manyetik flotasyon kolonu kullanılarak araştırılmıştır. Bu amaç için tasarlanan huni biçimli eksenel manyetik alan, farklı sarım sayısında üç selenoid bobinin mikro-flotasyon kolonuna giydirilmesiyle oluşturulmuştur.

Manyetik alan şiddeti ve manyetik kuvvet gibi manyetik sistem parametrelerinin etkisi, deneysel ölçümler ve çeşitli teorik yaklaşımlar kullanılarak analiz edilmiştir. Manyetik kuvvetin yanında, flotasyonda etkili olan yerçekimi, hidrodinamik ve yüzey kuvvetleri gibi diğer kuvvetler de belirlenmiştir. Analiz sonuçları, manyetik kuvvetin diğer kuvvetlerden çok daha büyük olduğunu göstermiştir. Ancak, demir minerallerinin başarılı bir şekilde bastırılmasında yalnızca manyetik alan büyüklüğünün yeterli olmadığı; çeşitli flotasyon değişkenleri ile beraber manyetik alanın flotasyon kolonu üzerindeki şekli ve konumunun da manyetik flotasyonda önemli etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir.

Manyetik flotasyon deneyleri ilk olarak saf mineraller üzerinde denenmiştir. Kuvars-manyetit ikili karışımının 6×10^{-5} M dodesilaminle flotasyonu, pH 6,5'te ve manyetik alansız-manyetik alanlı koşullarda gerçekleştirilmiştir. Başlangıçta %0 olan kuvars ile manyetit arasındaki selektivite, manyetik alan varlığında %90'a kadar çıkarılabilmektedir. Selektivitedeki bu anlamlı artış, manyetitin manyetik alan tarafından başarılı bir şekilde bastırıldığını kanıtlamaktadır.

Daha sonra manyetik flotasyon, düşük demir içerikli bir fosfat konsantresi elde etmek amacıyla, yüksek oranda manyetit içeren fosfat cevheri üzerinde uygulanmıştır. Flotasyon sonuçları göstermiştir ki; kimyasal bastırıcılara kıyasla manyetik alan manyetit içeren tanelerin bastırılmasında çok daha etkili olmaktadır. Sonuçta, %8,53 P_2O_5 ve %14,69 Fe_2O_3 içeren fosfat cevherinin manyetik flotasyonla zenginleştirilmesiyle %27,78 P_2O_5 tenörlü bir yüzen ürün %86 P_2O_5 verimi ile kazanılmıştır. Aynı ürünün Fe_2O_3 tenörü %2,42 değerine kadar düşürülebilmektedir.

Bu çalışma, flotasyon sistemine entegre edilen dış manyetik alanın manyetik demir mineralleri için seçimli bir bastırıcı olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

ANAHTAR KELİMELEER: Flotasyon, manyetik flotasyon, dış manyetik alan, manyetik kuvvet, kuvars, manyetit, fosfat

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

INTEGRATION OF EXTERNAL MAGNETIC FIELD ON FLOTATION SYSTEM AND DEPRESSION OF IRON MINERALS IN MAGNETIC FLOTATION

Mustafa BİRİNCİ

İnönü University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Mining Engineering

153+xiii pages

2011

Supervisor: Prof.Dr. Musa SARIKAYA

In this study, the effect of an external magnetic field on the depression of iron minerals was investigated by using a magnetic flotation column. For this purpose, a micro-flotation column jacketed with three solenoid coils was fabricated to create a funnel-shaped axially magnetic field.

Effect of the magnetic system parameters, such as magnetic field strength and magnetic force, were analyzed using the theoretical approaches and experimental measurements. Additionally, other forces taking place in flotation (e.g. gravity, hydrodynamic and surface forces) were also determined. The results of the analysis showed that magnetic force was considerably higher than other forces. However, the successful depression of iron minerals depend not only on the magnetic field but also various flotation parameters and position of magnetic field placed on the flotation column are highly effective in magnetic flotation.

Initially, magnetic flotation experiments were carried out on pure minerals. Flotation of binary mixtures of quartz-magnetite with 6×10^{-5} M dodecylamine as collector was carried out at pH 6.5 in the absence and presence of magnetic field and it was found that separation efficiency increased from 0% to 90% in the presence of the magnetic field. The significant enhancement in separation efficiency between magnetite and quartz was evident that magnetite could be successfully depressed by magnetic field.

In order to obtain a phosphate concentrate containing low iron, magnetic flotation was subsequently conducted on the high-iron phosphate ore. The flotation results showed that magnetic field was more effective on the depressing of magnetite than corn starch in terms of Fe_2O_3 grades of the concentrates. A phosphate concentrate having about 27.78% P_2O_5 and 2.42% Fe_2O_3 grade was obtained with a 86% recovery from the ore containing 8.53% P_2O_5 and 14.69% Fe_2O_3 .

This research showed that external magnetic field can be used as selective depressant for magnetic iron minerals in the flotation of iron bearing ores.

KEYWORDS: Flotation, magnetic flotation, external magnetic field, magnetic force, quartz, magnetite, phosphate

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın seçiminde, planlanmasında ve yürütülmesinde öneri ve desteğini esirgemedi beni yönlendiren, değerli bilgi ve tecrübeleriyle bana ışık tutan danışman hocam Sayın Prof. Dr. Musa SARIKAYA'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca deneysel çalışmalarına TÜBİTAK 2214-Yurt Dışı Araştırma Burs Programı kapsamında, ABD Utah Üniversitesi, Metalurji Mühendisliği Bölümü'nde devam ettiğim dokuz aylık süre içerisinde gönüllü olarak yardımcı danışmanlığımı üstlenen ve yürüten, bana laboratuvarlarını açan ve rahat bir çalışma ortamı hazırlayan, doktora eğitimime önemli katkıları olan Sayın Prof. Dr. Jan D. Miller'e teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Tez sürecinde toplantılara katılarak bilimsel tartışmada bulunan, fikirlerini paylaşan Tez İzleme Komitesi'ndeki hocalarım Sayın Prof. Dr. Mehmet ÖNAL ile en sıkıntılı zamanlarımda beni cesaretlendiren, gerek bilgi ve gerekse manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Murat ERDEMOĞLU'na özellikle teşekkür ederim.

Tezin önemli bir parçasını oluşturan manyetizma konusundaki kıymetli fikirlerini benimle paylaşan, deney setinin oluşturulmasında çok faydalı görüş ve önerilerde bulunan Sayın Prof. Dr. Teymuraz ABBASOV'a; tezimle ilgili birçok aşamada kendisine sıkça danıştığım, her seferinde hoşgörülü ve sabırlı yaklaşımları ile her anlamda destek olan, değerli vaktini ayırarak yol gösteren Sayın Doç. Dr. Hikmet SİS'e içten teşekkürlerimi sunarım.

Doktora tez sınav jürimde yer alma nezaketini göstererek katkılarını esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Hakan BAŞARIR ve Doç. Dr. Fatma Deniz AYHAN'a teşekkür ederim.

Bu çalışmayı 2008/12 nolu araştırma projesiyle maddi olarak destekleyen İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca tez çalışması, TÜBİTAK 2214-Yurt Dışı Araştırma Burs Programı tarafından da desteklenmiştir. Bu desteklerinden dolayı TÜBİTAK Bilim İnsanı Destekleme Daire Başkanlığı Birimi'ne (BİDEB) şükranlarımı sunarım.

Tüm bu süreçte istemeden de olsa ihmal ettiğim ve hatta zaman zaman üzülmesine sebebiyet verdiğim, fakat her şeye rağmen sonsuz anlayış, sabır ve sevgiyle yanımda olan, hiçbir zaman olumlu yaklaşımlarını ve özverisini benden esirgemeyen, bu çalışmanın hazırlanmasında ve bitirilmesinde en büyük katkı sahiplerinden biri olan sevgili eşim MAKBULE ile canım oğlum ÖMER ve biricik kızım ZEYNEP'e

sonsuz sevgi ve en içten duygularıyla teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
ÇİZELGELER LİSTESİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. Amaç	5
1.2. Kapsam	5
2. KURAMSAL TEMELLER	6
2.1. Flotasyonun Tanımı ve Genel Prensipleri	6
2.1.1. Flotasyonun tanımı ve önemi	6
2.1.2. Flotasyonun teorisi ve temel mekanizması	8
2.1.3. Flotasyon reaktifleri	11
2.1.4. Flotasyon yöntem ve teknikleri	13
2.2. Atomik Kuvvet Mikroskopuyla (AFM) Yüzey Kuvvetlerinin Ölçümü	14
2.2.1. Genel olarak AFM ve çalışma ilkesi	14
2.2.2. AFM ile kuvvet ölçümü	16
2.3. Demir Minerallerine Konu Olan Bazı Flotasyon Prosesleri	19
2.3.1. Demir cevherlerinin zenginleştirilmesinde flotasyonun yeri ve önemi	19
2.3.2. Demir cevherlerinin flotasyonu	21
2.3.2.1. Anyonik veya katyonik toplayıcılarla demir minerallerinin yüzdürülmesi	22
2.3.2.2. Anyonik veya katyonik toplayıcılarla gang minerallerinin yüzdürülmesi	24
2.3.2.3. Demir minerallerinin bastırılması	25
2.3.3. Yüksek demir içerikli fosfat cevherlerinin flotasyonu	27
2.4. Manyetizma ve Manyetik Ayırmanın Temel İlkeleri	29
2.4.1. Manyetik alanın kaynağı ve maddelerin mıknatıslanması	29
2.4.2. Maddelerin manyetik duyarlılıklarına göre sınıflandırılması	31
2.4.3. İdeal bir selenoidin manyetik alanı	34
2.4.4. Bir mineral tanesine etkiyen manyetik kuvvet	36
2.4.5. Manyetitin manyetik özellikleri	43

3.	MATERYAL VE YÖNTEM	47
3.1.	Materyal	47
3.1.1.	Saf mineral ve cevher örnekleri	47
3.1.2.	Kullanılan alet ve cihazlar	48
3.1.3.	Kullanılan kimyasal maddeler	49
3.2.	Yöntem	50
3.2.1.	Örneklerin hazırlanması	50
3.2.2.	Parlak kesit hazırlama	51
3.2.3.	Zeta potansiyel ölçümleri	51
3.2.4.	Temas açısı ölçümleri	52
3.2.5.	Manyetik flotasyon yöntemi	54
3.2.5.1.	Manyetik flotasyon kolonunun tasarımı	54
3.2.5.2.	Manyetik sistemin kalibrasyonu	55
3.2.5.3.	Manyetik flotasyon deney prosedürü	58
3.2.6.	Manyetik flotasyon deney sonuçlarının değerlendirilmesi	58
3.2.6.1.	Saf manyetit ve kuvars minerallerin yüzebilme verimi	58
3.2.6.2.	Fosfat konsantresinin P_2O_5 ve Fe_2O_3 verimi	59
3.2.7.	Manyetik flotasyonda etkili olan başlıca kuvvetlerin analizi	59
3.2.7.1.	Manyetik kuvvet	60
3.2.7.2.	Yer çekimi kuvveti	61
3.2.7.3.	Sıvının kaldırma kuvveti	61
3.2.7.4.	Sıvının direnç kuvveti	62
3.2.7.5.	Tane-tane etkileşim kuvvetleri	62
3.2.8.	Analiz ve testler	63
3.2.8.1.	Mineralojik ve petrografik analizler	63
3.2.8.2.	Kimyasal analizler	65
3.2.8.3.	Manyetik duyarlılık tayini	65
3.2.9.	Deneylerde kullanılan çözeltilerin hazırlanması	66
4.	ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	67
4.1.	Örneklerin Mineralojik ve Kimyasal Analiz Sonuçları	67
4.1.1.	Manyetit ve kuvars örneklerinin analiz sonuçları	67
4.1.2.	Fosfat cevherinin analiz sonuçları	69
4.2.	Kuvarsın ve Manyetitin Katyonik Flotasyonu	71
4.2.1.	Zeta potansiyel ölçüm sonuçları	71
4.2.2.	Temas açısı ölçüm sonuçları	74
4.2.3.	Saf kuvarsın katyonik flotasyonu	76

4.2.4.	Saf manyetit katyonik flotasyonu	77
4.2.5.	Yalnızca toplayıcı varlığında manyetit-kuars karışımının katyonik flotasyonu	79
4.2.6.	Toplayıcı+bastırıcı varlığında manyetit-kuars karışımının katyonik flotasyonu	81
4.3.	Manyetik Flotasyon Çalışmaları	82
4.3.1.	Manyetik alan parametrelerinin analizi	82
4.3.1.1.	Tek bir bobin için manyetik alan şiddeti ve manyetik kuvvet	84
4.3.1.2.	Seri bağlı bobin sisteminde manyetik alan şiddeti ve manyetik kuvvet	84
4.3.2.	Manyetik flotasyonda etkili olan başlıca fiziksel kuvvetler	87
4.3.2.1.	Yer çekimi kuvveti	87
4.3.2.2.	Sıvının kaldırma kuvveti	87
4.3.2.3.	Sıvının direnç kuvveti	88
4.3.2.4.	Manyetit ile kuars arasındaki etkileşim kuvvetlerinin AFM ile ölçülmesi ..	89
4.3.3.	Manyetit-kuars karışımının manyetik flotasyonu	94
4.3.4.	Bazı çalışma parametrelerin manyetik flotasyona etkisi	98
4.3.4.1.	Toplayıcı miktarının etkisi	99
4.3.4.2.	Tane boyunun etkisi	100
4.3.4.3.	Hava debisinin etkisi	101
4.3.4.4.	Manyetit:kuars oranının etkisi	103
4.3.4.5.	Besleme katı oranının etkisi	104
4.3.4.6.	Kimyasal bastırıcı varlığında manyetik flotasyon ve bastırıcı miktarının etkisi	105
4.3.5.	Farklı manyetik alan konfigürasyonlarında manyetik flotasyon deneyleri ...	107
4.3.5.1.	Manyetik alanın köpük bölgesinde oluşturulması durumunda manyetik flotasyon sonuçları	107
4.3.5.2.	Manyetik alanın flotasyon kolonu orta kısmında oluşturulması durumunda manyetik flotasyon sonuçları	110
4.3.5.3.	Manyetik alanın kolon tabanına yakın bölgede oluşturulması durumunda manyetik flotasyon sonuçları	111
4.3.5.4.	Manyetik alanın tüm kolon yüzeyi boyunca oluşturulması durumunda manyetik flotasyon sonuçları	112
4.4.	Yüksek Demir İçerikli Fosfat Cevheri Üzerinde Manyetik Flotasyon Denemeleri	114
4.4.1.	Fosfat cevherinin anyonik flotasyonu	114
4.4.1.1.	Toplayıcı tür ve miktarının etkisi	114
4.4.1.2.	Bastırıcı tür ve miktarının etkisi	118
4.4.2.	Fosfat cevherinin manyetik flotasyonu	122
4.4.2.1.	Yalnızca toplayıcı varlığında fosfat cevherinin manyetik flotasyonu	123
4.4.2.2.	Toplayıcı+bastırıcı varlığında fosfat cevherinin manyetik flotasyonu	126

5.	SONUÇ VE ÖNERİLER	135
5.1.	Sonuçlar	135
5.2.	Öneriler	138
6.	KAYNAKLAR	139
	ÖZGEÇMİŞ	153

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Flotasyonda tane-kabarcık etkileşiminin şematik görünümü	6
Şekil 2.2.	Flotasyon fazları arasındaki ilişki ve üç fazın denge durumu	10
Şekil 2.3.	AFM'in şematik görünümü ve temel bileşenleri	15
Şekil 2.4a	Ölçüm yüzeyi ile manivela ucu arasındaki başlıca etkileşim kuvvetleri ..	17
Şekil 2.4b	Bu etkileşimleri tanımlayan uzaklık-kuvvet eğrileri	17
Şekil 2.5.	Diamanyetik, paramanyetik ve ferromanyetik mineraller için tipik mıknatıslanma eğrileri	33
Şekil 2.6.	Bir selenoidin boyuna kesiti	34
Şekil 2.7.	Üniform bir manyetik alanda tutulan mineral tanesi ve radyal koordinatların(r ve θ) tanımlanması	38
Şekil 2.8.	Selenoidin eksen boyuna manyetik alan şiddeti ve manyetik kuvvet değişimi	39
Şekil 2.9.	Tane boyuna bağlı olarak manyetik ayırmada etkil olan balıca kuvvetlerin değişimi	42
Şekil 2.10.	Manyetit kristal yapısı	44
Şekil 2.11.	Manyetit için mıknatıslanmayı azaltıcı kuvvet H_c ile manyetik duyarlılığın χ tane boyuyla değişimi	45
Şekil 3.1.	Kuru öğütme devresi ve değirmen-öğütücü ortam özellikleri	50
Şekil 3.2.	Zeta potansiyeli ölçümünde kullanılan zeta-metre ve çözelti hücresi	53
Şekil 3.3.	Temas aşısı ölçümünde kullanılan goniometre ve tutsak hava kabarcığı yöntemi	53
Şekil 3.4.	Mikro-flotasyon kolonunun şematik görünüşü	56
Şekil 3.5a	Manyetik flotasyon kolonunun ilke şeması	57
Şekil 3.5b	Manyetik flotasyon deney düzeneği ve yardımcı ekipman	57
Şekil 3.6.	Tane-tane etkileşim kuvvetlerinin ölçümünde kullanılan AFM cihazı ve cihaza bağlı diğer donanım	64
Şekil 3.7.	AFM Kolloidal Prob Ölçüm Tekniğinin şematik görünümü	64
Şekil 4.1.	Manyetit örneğinin XRD grafiği	68
Şekil 4.2.	Kuvars örneğinin XRD grafiği	68
Şekil 4.3.	Fosfat cevherinin XRD analiziyle saptanan başlıca mineralleri	69
Şekil 4.4.	Fosfat cevherinin parlak kesitinde görülen başlıca mineraller ve bu minerallerin birbirleriyle ilişkisi	70
Şekil 4.5.	Kuvars ve manyetit zeta potansiyelinin pH'a bağlı değişimi	72
Şekil 4.6.	Farklı DDA konsantrasyonunda kuvarsın zeta potansiyelinin pH ile değişimi	73
Şekil 4.7.	Farklı DDA konsantrasyonunda manyetit zeta potansiyelinin pH ile değişimi	73

Şekil 4.8.	Kuars ve manyetit doğal yüzeylilikleri	74
Şekil 4.9.	DDA derişimine bağı olarak kuarsın temas açısının pH ile değışimi ..	75
Şekil 4.10.	DDA derişimine bağı olarak manyetit temas açısının pH ile değışimi	75
Şekil 4.11.	Parlatılmış manyetit ve kuars yüzeyinde ölçülen temas açıları	76
Şekil 4.12.	DDA varlığında kuarsın yüzeylilikliğinin pH ile değışimi	78
Şekil 4.13.	DDA varlığında manyetit yüzeylilikliğinin pH ile değışimi	78
Şekil 4.14.	Düşük DDA derişiminde manyetit-kuars karışımının katyonik flotasyonu	80
Şekil 4.15.	Yüksek DDA derişiminde manyetit-kuars karışımının katyonik flotasyonu	80
Şekil 4.16.	Düşük DDA derişimi için bastırıcı miktarının etkisi	83
Şekil 4.17.	Yüksek DDA derişimi için bastırıcı miktarının etkisi	83
Şekil 4.18a	Tek bir bobin için manyetik alan çizgileri ve akı yoğunluğu	85
Şekil 4.18b	AB eksenı boyunca manyetik alan şiddeti-manyetik kuvvet değışimi	85
Şekil 4.19a	Seri bağı 3 bobin için manyetik alan çizgileri ve manyetik akı yoğunluğu	86
Şekil 4.19b	AB eksenı boyunca manyetik alan şiddeti-manyetik kuvvet değışimi	86
Şekil 4.20.	Saf suda manyetit yüzey ile küresel kuars taneciğı arasındaki etkileşim kuvvetlerinin değışik pH'larda AFM ile ölçümü	92
Şekil 4.21.	6×10^{-5} M DDA çözeltisinde manyetit yüzey ile küresel kuars taneciğı arasındaki etkileşim kuvvetlerinin değışik pH'larda AFM ile ölçümü	93
Şekil 4.22.	Manyetik alanın bir fonksiyonu olarak uygulanan akım şiddetinin manyetit-kuars karışımının katyonik flotasyonuna etkisi	96
Şekil 4.23.	İki farklı akım değıeri için flotsyon köpüğün iki farklı görüntüsü	97
Şekil 4.24.	Değışik akım şiddetlerinde yapılan manyetik flotasyon sonrası elde edilen yüzen ürünün optik mikroskop altındaki görüntüsü	97
Şekil 4.25.	Kolon duvarına tutunan manyetit topakların üstten görünüşü	98
Şekil 4.26.	DDA miktarının manyetik flotasyona etkisi	99
Şekil 4.27.	Besleme tane boyunun manyetik flotasyona etkisi	101
Şekil 4.28.	Hava debisinin manyetik flotasyona etkisi	102
Şekil 4.29.	Manyetit:kuars oranının manyetik flotasyona etkisi	103
Şekil 4.30.	Besleme katı oranının manyetik flotasyona etkisi	105
Şekil 4.31.	Bastırıcı miktarının manyetik flotasyona etkisi	106
Şekil 4.32.	Selenoid ile oluşturulan manyetik alanın flotasyon kolonu üzerindeki konumu	108
Şekil 4.33.	Manyetik alanın köpük bölgesinde oluşturulması durumunda manyetik flotasyon sonuçları	109
Şekil 4.34.	Manyetik alanın kolonun orta kısmında oluşturulması durumunda manyetik flotasyon sonuçları	110

Şekil 4.35.	Manyetik alanın kolon tabanına yakın bölgede oluşturulması durumunda manyetik flotasyon sonuçları	111
Şekil 4.36.	Manyetik alanın tüm kolon yüzeyi boyunca oluşturulması durumunda manyetik flotasyon sonuçları	112
Şekil 4.37.	Toplayıcı tür ve miktarının köpük alma verimine etkisi	115
Şekil 4.38a	Tall oil+fuel miktarının fosfat flotasyonuna etkisi	117
Şekil 4.38b	Tall oil+fuel miktarına bağlı olarak P_2O_5 ve Fe_2O_3 bileşenlerinin tenör-verim ilişkisi	117
Şekil 4.39a	Sodyum silikat miktarının fosfat flotasyonuna etkisi	119
Şekil 4.39b	Sodyum silikat miktarına bağlı olarak P_2O_5 ve Fe_2O_3 bileşenlerinin tenör-verim ilişkisi	119
Şekil 4.40a	Nişasta miktarının fosfat flotasyonuna etkisi	121
Şekil 4.40b	Nişasta miktarına bağlı olarak P_2O_5 ve Fe_2O_3 bileşenlerinin tenör-verim ilişkisi	121
Şekil 4.41a	Tall oil+fuel oil varlığında fosfat cevherinin manyetik flotasyonu	124
Şekil 4.41b	Akım şiddetine bağlı olarak P_2O_5 ve Fe_2O_3 bileşenlerinin tenör-verim ilişkisi	124
Şekil 4.42.	Yalnızca toplayıcı varlığında geleneksel flotasyon ve manyetik flotasyon yüzeni	125
Şekil 4.43a	Tall oil+fuel oil ve Na-silikat varlığında fosfat cevherinin manyetik flotasyonu	127
Şekil 4.43b	Akım şiddetine bağlı olarak P_2O_5 ve Fe_2O_3 bileşenlerinin tenör-verim ilişkisi	127
Şekil 4.44a	Toplayıcı+bastırıcı varlığında manyetik flotasyon yüzeni	129
Şekil 4.44b	Filtre edilmiş yüzen ürünün manyetik olan ve manyetik olmayan bileşenleri	129
Şekil 4.45	Toplayıcı+bastırıcı varlığında geleneksel flotasyon ve manyetik flotasyon yüzeni	130
Şekil 4.46a	Toplayıcı+bastırıcı varlığında manyetik flotasyon batanı	131
Şekil 4.46b	Filtre edilmiş batan malzemenin manyetik olan ve olmayan bileşenleri	131
Şekil 4.47.	Toplayıcı+bastırıcı varlığında geleneksel flotasyon ve manyetik flotasyon batanı	130
Şekil 4.48.	Geleneksel flotasyon ile manyetik flotasyon koşullarında elde edilen yüzen ürünün Fe_2O_3 ve P_2O_5 bileşenlerinin tenör-verim ilişkisi	133

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge 2.1. Dünyada bazı önemli demir üreticilerin ürettikleri cevher özellikleri	20
Çizelge 2.2. Bir selenoid ekseni boyunca askıda tutulan 1 g örnek üzerindeki manyetik kuvvetin uygulanan manyetik alanla değişimi	40
Çizelge 2.3. Manyetit mineralinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri	43
Çizelge 3.1. Çalışmalarda kullanılan alet ve cihazlar	48
Çizelge 3.2. Çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler	49
Çizelge 3.3. Manyetik alan oluşturmada kullanılan bobinlerin bazı fiziksel parametreleri	55
Çizelge 3.4. Her bir bobin merkezinde ölçülen manyetik alan değeri ile teorik hesapla bulunan manyetik alanın karşılaştırılması	55
Çizelge 4.1. Manyetit örneğinin kimyasal bileşimi	67
Çizelge 4.2. Kuvars örneğinin kimyasal bileşimi	67
Çizelge 4.3. Fosfat cevherinin kimyasal analiz sonucu	70
Çizelge 4.4. Fosfat cevherinin yaklaşık mineral dağılımı	70
Çizelge 4.5. Katyonik flotasyon koşulları	77
Çizelge 4.6. Manyetik flotasyonda bir manyetit taneciğine etkiyen başlıca kuvvetler ve bu kuvvetlerin sayısal değeri	88
Çizelge 4.7. Manyetik flotasyon koşulları	95
Çizelge 4.8. Sabit tutulan koşullar ve denenen parametreler	98
Çizelge 4.9. Fosfat cevherinin anyonik flotasyon koşulları	115

SİMGELER VE KISALTMALAR

AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
DDA	Dodesilamin
XRD	X-Işınları Difraktometresi
XRF	X-Işınları Floresan Spektrometresi
USA	Amerika Birleşik Devletleri
PZC	Sıfır Yük Noktası
DC	Doğru akım
°C	Santigrad derece
H	Manyetik alan şiddeti
B	Manyetik akı yoğunluğu
I	Akım şiddeti
M	Mıknatıslanma şiddeti
K	Manyetik duyarlılık
T	Tesla
μ_0	Manyetik geçirgenlik
F_m	Manyetik kuvvet
F_g	Yer çekimi kuvveti
F_d	Hidrodinamik direnç kuvveti
F_b	Sıvının kaldırma kuvveti
N	Newton
nN	Nanonewton
pN	Pikonewton
A	Amper
kA	Kiloamper
mA	Miliamper
m	Metre
cm	Santimetre
mm	Milimetre
μm	Mikrometre
nm	Nanometre
Å	Angstrom
kg	Kilogram
g	Gram
mg	Miligram

L	Litre
mL	Mililitre
cm ³	Santimetreküp
cc	Santimetreküp, mililitre
M	Molar
mM	Milimolar
mV	Milivolt
dk	Dakika
rpm	Dakikada dönme hızı
vd	Ve diğerleri
gb	Gibi
vb	Ve benzer(ler)i
bkz	Bakınız

1. GİRİŞ

Günlük hayatımızın hemen hemen her alanında kullanılan demir metali sanayinin temel hammaddesini oluşturmakta ve ülkelerin ekonomik kalkınmasında önemli rol oynamaktadır. Hatta bir ülkenin demir-çelik üretimi ve bu üretimin hangi sektörlerce ne kadarının tüketildiği, günümüzde o ülkenin gelişmişlik seviyesinin bir göstergesi olarak da kabul edilmektedir.

Geçmişte yüksek fırında aranan özelliklere sahip yüksek tenörlü demir cevheri doğrudan maden ocaklarında yapılan üretimle karşılanabilmiştir. Ancak, günümüzdeki çok hızlı teknolojik gelişmelere paralel olarak sanayide demire olan gereksinimin hızla artması ve yüksek fırına doğrudan beslenebilir özellikteki cevherlerin gerek kalite gerekse rezerv olarak giderek azalması çeşitli teknolojik sorunları olan düşük tenörlü cevherlerin flotasyonla zenginleştirilmesini neredeyse zorunlu hale getirmiştir.

Benzer şekilde, demir cevheri dışındaki diğer cevherlerdeki demirli safsızlıkların uzaklaştırılmasına yönelik bazı işlemler de demir ile ilgili flotasyon prosesleri kapsamında değerlendirilmektedir. Bu bağlamda kömürden piritik kükürdün giderilmesi [1], fosfat cevherlerindeki aşırı demirin uzaklaştırılması [2], cam endüstrisinde kullanılan kuvars kumlarındaki demir oksit oranının minimum seviye düşürülmesi [3], kromit cevherinin metalurjik işlemlerinde kritik bir değer taşıyan Cr/Fe oranının ideal seviyede tutulması [4], seramik sektöründe kullanılan feldispat cevherlerindeki demir, titanyum gibi renk verici safsızlıkların giderilmesi [5] gibi işlemler yukarıda belirtilmiş olan söz konusu proseslere örnek olarak verilebilir.

Ayrıca demir-çelik endüstrisi dışındaki bazı endüstri kolları için yüksek saflıktaki demir minerallerine duyulan gereksinim giderek artmaktadır. Bazı kaynaklarda [6-10] çok yüksek saflıkta manyetit parçacıklarının çeşitli bilimsel ve teknolojik araştırmalara konu olduğundan, değişik amaçlar için kullanıldığından bahsedilmektedir.

Yukarıda kısaca özetlenen bütün bu etmenler ve gereksinimler demir cevherlerinin zenginleştirilmesinde flotasyonun kullanımını, yaygınlaşmasını ve gelişmesini hızlandırmıştır. Demir cevherlerinin zenginleştirilmesine yönelik ilk flotasyon çalışmaları gravite ve manyetik zenginleştirme işlemlerinin artıklarına uygulanmıştır. Günümüzde bu tip uygulamalara da devam edilmekle birlikte, demir cevherlerine uygulanan flotasyon yöntemi 1960'lardan sonra ana zenginleştirme süreci olarak ele alınmaya başlanmıştır [11].

Demir cevherlerinin flotasyonunda demir minerallerinin yüzdürülme ya da bastırılma durumuna göre iki yöntem uygulanmaktadır. Bunlar; demir minerallerinin yüzdürüldüğü doğrudan/direkt flotasyon ile silis ağırlıklı gang minerallerinin yüzen ürün olarak alındığı ters flotasyon yöntemleridir [11-15]. Demir cevherlerinin zenginleştirilmesine yönelik ilk flotasyon çalışmalarında doğrudan yüzdürme yönteminin uygulandığı bilinmektedir [11]. Manyetit, hematit gibi demir minerallerine kıyasla kuvarsın flotasyon yeteneğinin çok daha yüksek olduğunun daha sonraları anlaşılmasıyla ve demir mineralleri bastırıcılarındaki gelişmelere paralel olarak günümüzde ters flotasyon yönteminin yaygınlık kazandığı görülmektedir [16-18]. Bu yöntemde başlıca gang minerali olan silisli mineraller genellikle katyonik toplayıcılarla yüzdürülürken; demir mineralleri ise nişasta, dekstrin gibi organik bastırıcılar yardımıyla bastırılmaktadır [14, 19].

Ancak söz konusu ters flotasyon işlemi sırasında bir miktar demir kayıpları oluşmaktadır. Bu kayıpların bir kısmı bastırıcıların yetersiz kalan etkinliğinden; diğer kısmı da ince tanelerin mekanik yolla flotasyon köpüğüne taşınmasından kaynaklanmaktadır. Bu konuda Borges ve Araujo [20] ile Vieira ve Peres [21] mekanik taşımanın olumsuz etkisini ve ince tanelerin bastırılma güçlüğüne demir kayıplarının nedenleri arasında göstermişlerdir. Gerçekte ince tanelerin flotasyonla kazanımındaki en önemli genel sorunlardan birinin mekanik taşıma olduğu bilinmektedir [22].

Diğer taraftan demir minerallerinin bastırılmasında klasik bastırıcılar olarak bilinen nişasta, dekstrin gibi polisakkarit türü organik bastırıcıların seçimlilikleri tartışma konusudur. Bu tür bastırıcıların adsorpsiyon mekanizmaları ile ilgili çeşitli teoriler ileri sürülmüş olsa da adsorpsiyon mekanizmaları ve seçimlilikleri günümüzde tam olarak açıklanamamıştır [23]. Bunun yanında organik bastırıcıların flotasyonda kullanım miktarı seçimli bir flotasyon için son derece önemli bir parametredir. Kritik bir konsantrasyonun üzerinde kullanıldıklarında yüzdürülmek istenen mineral(ler)i de bastırmaktadırlar [24].

Öte yandan demir konsantresindeki kalıntı flotasyon reaktiflerinin daha sonraki peletleme, sinterleme gibi işlemlerde çeşitli sorunlara neden olduğu bilinmektedir [25, 26]. Forsmo vd. [25] pelet malzemesindeki çok az miktarda kollektörün bile pelet dayanımını ve sağlamlığını önemli oranda azalttığını vurgulamaktadır. Ayrıca demir flotasyonu katı atıklarındaki bazı kalıntı kimyasalların da önemli çevresel sorunları gündeme getirdiği bildirilmektedir [27, 28].

Demir cevherlerinin flotasyonunda karşılaşılan bu tür olumsuzluklar yeni tür toplayıcı ve bastırıcı arayışlarını göndeme getirmiştir. Bu arayışların özellikle bastırıcılar üzerinde yoğunlaştığı görülmektedir. Seçimliliği yüksek, daha güçlü ve aynı zamanda daha ucuz alternatif bastırıcı arayışlarına yönelik çalışmaların günümüzde de artarak devam ettiği görülmektedir [29-32].

Bilindiği gibi manyetik ayırma mineraller arasındaki manyetik duyarlılık farklılığından yararlanarak yapılan bir zenginleştirme yöntemi olup, uygun bir manyetik alanda manyetik minerallerin manyetik olmayan minerallerden ayrılması prensibine dayanmaktadır. Demir minerallerinin (ya da daha genel anlamda manyetik minerallerin) bastırılması amacıyla söz konusu manyetik alandan flotasyonda yararlanılabileceği konusunda bazı bulgular bulunmaktadır. Ancak manyetik alanın flotasyonda doğrudan bastırıcı olarak kullanımına ilişkin literatürde çok kısıtlı sayıda çalışma bulunmaktadır [33-35]. Bu çalışmalarda manyetik alanın flotasyonda kullanımı; manyetik flotasyon, manyetoflotasyon gibi genel bir tanımlama içerisinde ele alındığı görülmektedir.

Yalcin [34] manyetik flotasyon üzerine yaptığı bir çalışmada Denver flotasyon hücresine benzer bir hücre içerisine sabit mıknatıslı küçük bir tamburlu manyetik ayırıcı yerleştirmiştir. Bu şekilde ferromanyetik minerallerin tambur yüzeyinde tutunması amaçlanmıştır. Bu dizaynın bazı teknik sorunları olmasına rağmen ümit verici sonuçlar elde edilmiştir.

Bu sistemde manyetik ayırıcı tambur yüzeyi ile flotasyon pülpü sürekli temas halindedir. Ancak bu temas, pülpün tüm noktasında değil de sadece pülpün tambura sürtünen kısmında olmaktadır. Ayrıca flotasyon köpüğü mekanik bir sistem yardımıyla tambur yüzeyinden geçirilmeye zorlanmaktadır. Pülp içerisindeki manyetik tanelerin tambur yüzeyinde tutunabilmesi için pülpün makul bir süre flotasyon hücresinde tutulması ve flotasyon köpüğünün tambur yüzeyi ile sürekli olarak temas ettirilmesi gerekmektedir. Bu da normal flotasyon süresinden daha uzun süreye ihtiyaç olduğu anlamına gelmektedir. Nitekim 1400 mL pülp hacminde yapılan kesikli manyetik flotasyon deneylerinde flotasyon süresi 10 dk alınmıştır. Flotasyon süresinin uzaması birim zamanda köpük alma veriminin azalması anlamına gelmektedir.

Bu sistemin bir diğer dezavantajı da manyetik yüzey ile flotasyon pülpünün doğrudan doğruya temas halinde olmasıdır. Bu durum, tambur yüzeyine yapışan manyetik tanelerin hücre dışına alınmasını zorlaştırmaktadır. Zaten bu sistemde manyetik malzemenin ancak flotasyon işlemi tamamen bittikten sonra hücre dışına alınabildiği

belirtilmektedir. Dolayısıyla sürekli ya da kesintisiz flotasyon durumunda manyetik malzemenin deşarjı önemli bir sorun oluşturmaktadır.

Ersayın ve Iwasaki [35] tarafından gerçekleştirilen benzer bir çalışmada ise silisli takonit cevheri manyetik flotasyonla zenginleştirilmeye çalışılmıştır. Pilot ölçekte gerçekleştirilen bu deneylerde 1,42 m³ hacimli Wemco tipi flotasyon hücresi kullanılmıştır. Manyetik alan oluşturmak için sabit mıknatıs çubuklar kullanılmıştır. Mıknatıs çubuklar kare kesitli ızgara oluşturacak şekilde birbirine tutturularak flotasyon hücresi içerisine yatay olarak monte edilmiştir. Flotasyon pülpündeki manyetik tanelerin bu çubuk mıknatıslara tutunması amaçlanmıştır.

Bu tasarımda da manyetik sistem flotasyon hücresinin içerisindedir ve faydalı flotasyon kesit alanı manyetik sistem tarafından büyük oranda daraltılmaktadır. Mineral yüklü kabarcıkların tamamı olmasa bile en azından bir kısmının köpük bölgesine taşınmasına söz konusu manyetik ızgaranın engel olması kaçınılmazdır. Izgarada tutunma ihtimali olan kuvars yüklü kabarcıkların demir konsantresi tenörünün düşmesine neden olacağı açıktır. Ayrıca flotasyon hücresi içerisine yerleştirilen söz konusu manyetik ızgaranın kabarcıkların serbest hareketini ve dağılımını da etkileyeceği, flotasyon hücresi içerisinde homojen olmayan bir kabarcık dağılımına neden olacağı düşünülmektedir. Özellikle kesintisiz flotasyonu kısıtlayan bu sistemin bir diğer problemi de çubuk mıknatıslar üzerinde biriken manyetik malzemenin hücre dışına alınması sorunudur.

Bu tez çalışmasında, özellikle ince tanelerin zenginleştirilmesi için geliştirilen ve yüksek tenörlü konsantre eldesinde kullanılan flotasyon kolonuna entegre edilecek uygun bir dış manyetik alanın manyetik minerallerin bastırılmasında daha etkili olabileceği düşünülmüştür. Bu düşünceden hareketle özel bir manyetik flotasyon kolonu tasarlanmıştır. Bu tasarımın en orijinal tarafı, flotasyon köpük bölgesinden toplama bölgesine doğru giderek artan ve kolon tabanına yakın bir bölgede maksimum değerine ulaşan değişken bir manyetik alanın kullanılmış olmasıdır. Bu şekilde dizayn edilen manyetik alanın tüm kolon yüzeyi boyunca (dolayısıyla pülpün her noktasında) etkili olabileceği ve manyetik tanelerin kolon dibine daha yakın bir bölgede tutulmasının/bastırılmasının mümkün olabileceği düşünülmüştür.

Sonuçta, herhangi bir kimyasal bastırıcı kullanmadan, fiziksel bastırıcı olarak da nitelendirilebilecek uygun bir dış manyetik alanın etkisiyle çok daha selektif bir demir flotasyonunun başarılabileceği ön görülmüştür.

1.1. Amaç

Bu çalışmanın genel amacı, flotasyon sistemine entegre edilen spesifik bir dış manyetik alanın özellikle manyetik mineral içeren cevherlerin flotasyonuna olan etkisini incelemek ve bu sistemde etkili olabilecek genel çalışma parametrelerini ortaya koymaktır.

Ayrıca, yüksek demir içerikli fosfat cevherinin manyetik flotasyonla zenginleştirilmesiyle düşük demir içerikli bir fosfat konsantresinin elde edilmesi ve manyetik flotasyon konularıyla ilgili mevcut literatüre katkı sağlamak bu çalışmanın diğer amaçları arasındadır.

1.2. Kapsam

Bu tez çalışması temelde iki ana bölümden oluşmaktadır. Birinci bölümde manyetik flotasyon kolonunun tasarımı ve bu tasarımda etkili olan temel parametrelerin analizi yapıldıktan sonra saf mineral karışımlarının (manyetit-kuvars) katyonik flotasyonu üzerine manyetik alanın etkisi incelenmiştir.

İkinci bölümde ise, tasarlanan manyetik flotasyon sisteminin etkinliği daha karmaşık yapıdaki gerçek cevherler üzerinde denenmiştir. Bu amaçla seçilmiş olan yüksek demir içerikli fosfat cevherinin manyetik flotasyonla zenginleştirilme olanakları araştırılmıştır.

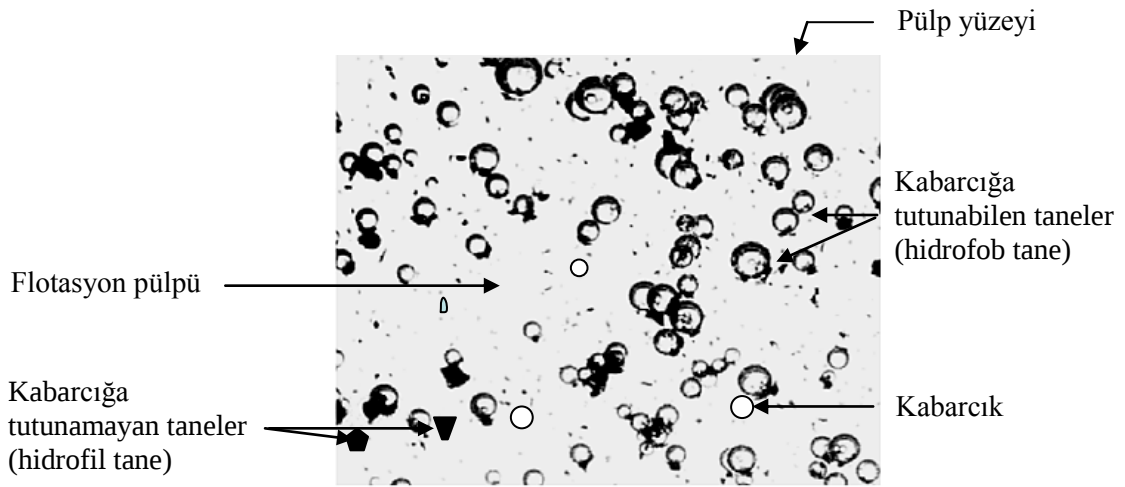
2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Flotasyonun Tanımı ve Genel Prensipleri

2.1.1. Flotasyonun tanımı ve önemi

Flotasyon, minerallerin yüzey/arayüzey özellik farklılığından yararlanılarak geliştirilmiş bir yöntem olup, ince katı tanelerin sıvı içinde oluşturulmuş hava veya gaz kabarcıklarına tutunarak sıvı yüzeyine taşınması temeline dayanan bir cevher zenginleştirme yöntemi olarak tanımlanmaktadır [36-39].

Günümüzde köpük flotasyonu olarak klasikleşen bu yöntemde tane yüzeyinin fiziko-kimyasal özelliklerinin doğal olarak farklı oluşu ya da bu özelliklerin bazı kimyasal maddeler kullanılarak değiştirilmesiyle değerli mineraller değersiz minerallerden ayrılmaktadır. Yüzeyi doğal olarak hidrofob olmayan mineraller bazı kimyasal reaktifler kullanılarak hidrofob yapılabilir. Benzer şekilde hidrofob özellikteki mineraller de çeşitli bastırıcı reaktifler yardımıyla hidrofil yapılabilir. Her iki tür mineral tanelerini bulunduran bir pülp içerisine hava verildiğinde hidrofob parçacıklar hava kabarcıklarına yapışarak pülp yüzeyine taşınırken, hidrofil mineraller pülp içerisinde kalırlar (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Flotasyonda tane-kabarcık etkileşiminin şematik görünümü

Flotasyonda minerallerin özgül ağırlıklarından daha çok yüzey özellikleri rol oynamaktadır. Sudan ağır olan mineral tanelerinin suyun yüzeyine çıkabilmeleri mineral tanelerinin yüzey geriliminin etkisi ile sağlanmaktadır. Yüzey geriliminin düşürülmesi durumunda tanelerin hidrofobisitesi ya da yüzebilirliği artmaktadır. Mineralin yoğunluğu ve bunun gibi diğer fiziksel olaylar flotasyonda çok önemli rol oynamazlar.

Özetle flotasyon, hava veya gaz kabarcıklarına yapışan tanelerin (hidrofob tane) köpükle birlikte pülp yüzeyine taşınması; kabarcığa tutunamayan tanelerin ise (hidrofil tane) başta yerçekimi kuvveti olmak üzere diğer hidrodinamik kuvvetlerin de etkisiyle çökmesi tekniğine dayanmaktadır.

Cevherin durumuna göre yüzme özellikleri aynı olan mineralleri beraber yüzdürerek yalnız bir konsantre halinde toplamaya kolektif flotasyon; konsantreye de kolektif konsantre denir. Kolektif flotasyon konsantresi içindeki mineralleri birbirinden ayırmak için yapılan flotasyona ise seçimli/selektif flotasyon; elde edilen konsantreye de selektif konsantre adı verilmektedir [37, 38].

Flotasyonun en çok uygulandığı alan madencilik sektörü olup, bilinen ve uygulanan zenginleştirme yöntemlerinin başında gelmektedir. Flotasyona göre daha ucuz ve uygulanması basit olan gravite zenginleştirme yöntemlerinin etkinliği ince tane boylarında -cevher mineralleri arasında belirgin bir yoğunluk farkı olsa bile- azalmaktadır. Temelde gravite zenginleştirme yöntemleriyle zenginleştirilemeyen cevherlerin zenginleştirilmesine alternatif bir yöntem olarak geliştirilen flotasyon yöntemi, başta sülfürlü cevherler olmak üzere, sülfür dışı cevherlerin (oksitli cevherler, silikatlı cevherler, suda çözünmeyen tuzlar gibi) zenginleştirilmesinde ve ince kömürlerin yıkanmasında başarıyla uygulanmaktadır.

Başlangıçta cevherlerin zenginleştirilmesine yönelik olarak geliştirilen flotasyon yöntemi günümüzde çok daha geniş bir uygulama alanına sahiptir. Mineral endüstrisi dışında flotasyon geri dönüşüm atık kâğıtlarından mürekkep giderme [40, 41], koloidal atık suların temizlenmesi [42, 43], zirai amaçlı olarak toprağın iyileştirilmesi [44, 45], plastik malzemelerin geri dönüşümü [46-48], fotoğraf çözeltilerinden gümüşün kazanılması, tohumların flotasyonla ayrılması, lavvar atık sularının temizlenmesi [49-52] gibi birtakım endüstriyel işlemlerde bazen temel işlem bazen de yardımcı işlem olarak uygulanmaktadır.

2.1.2. Flotasyonun teorisi ve temel mekanizması

Flotasyonun temel mekanizması birçok kaynakta maddelerin hidrofobi ve hidrofilili özellikleriyle açıklanmaktadır [53-57].

Flotasyon işleminde kolay yüzebilen taneler hidrofob özellik taşımaktadır. Doğal hidrofob özellik taşımayan mineral tanelerini yüzdürebilmek için toplayıcı adı verilen çeşitli kimyasallardan yararlanılmaktadır. Hidrofobik taneler hava kabarcığı tarafından iyice kavranırlar ve tane-kabarcık bağlanması meydana gelir. Hava kabarcığı tane yüzeyinden koparılmak istenirse bir dirençle karşılaşılır ki, bu hidrofob yüzey ile hava arasındaki adhezyon kuvvetinin varlığını göstermektedir. Adhezyon kuvveti flotasyon olayında mineral taneciğinin sıvı yüzeyine taşınmasına yardımcı olan kuvvetlerin başında gelmektedir. Hidrofil özelliğe sahip minerallerde ise, hava ile tanecik arasında adhezyon kuvveti olmadığından mineral kabarcık tarafından kavranamamakta ve dibe çökerek yüzme olayına katılamamaktadır [53, 56, 58, 59].

Tanelerin hidrofobi ve hidrofilili özelliği ise bu tanelerin kırılma yüzeylerindeki atomlar arası bağlantı tipleri, dipol moment ve dipol-dipol etkileşimleriyle açıklanmaktadır. Tanenin hidrofobik özelliği, o katının yüzey moleküllerin özelliklerine ve bu moleküllerin polar olup olmamasına bağlıdır. Genellikle hidrokarbonlarda ve diğer etkin kovalent bağlı bileşiklerde molekül yapısı simetrik olup, dipol moment mevcut değildir. Bu tip maddelere “apolar maddeler” denilmektedir. Apolar maddelerin yüzey atomları arasındaki bağlar çoğunlukla veya tamamen kovalent bağlardır. Kovalent bağlı bu bileşikler su moleküllerine veya onun içerisindeki hidroksil veya hidrojen iyonlarına karşı çekici bir etki göstermeyerek tercihen ince bir hidrokarbon tabakası ile kaplanırlar ve böylece hava kabarcıklarına yapışarak pülp yüzeyine taşınırlar. Kömür, grafit, elmas ve kükürt gibi bazı minerallerin yüzey yapıları doğal hidrofobik özellik taşımaktadır [60, 61].

Polar moleküller veya molekül grupları iyonlardan oluşmuştur. Yüzeyleri polar olan mineraller ıslanabilirler ve flotasyona elverişli değillerdir. Polar moleküller arası bağlar elektrovalent veya iyoniktir. Polar maddeler su moleküllerine ve içerisindeki iyonlara karşı özel bir çekicilik (hidrofilili) gösterirler. Islanabilen mineraller bazı organik reaktiflerle hidrofobik yüzey özellikleri kazanabilmekte ve bu minerallerin hava kabarcıklarına yapışması sağlanabilmektedir [55].

Flotasyonda toplayıcı reaktif seçiminde mineral tanesinin zeta potansiyeli işareti ve yaklaşık mutlak değeri önemli bir parametredir. Kıymetli ve gang minerallerinin hangi pH aralığında flotasyonla birbirinden ayrılabilceği zeta potansiyel ölçümü ile belirlenebilmektedir. Ayrıca zeta potansiyeli ölçümleri, toplayıcıların katı yüzeyine adsorbe olup olmadıkları hakkında önemli bilgiler vermektedir. Bu bakımında zeta potansiyeli flotasyon reaktiflerinin kullanımında oldukça önemli bir göstergedir. Nitekim birçok kaynakta, flotasyon koşullarının doğru bir şekilde oluşturulabilmesi için cevherin içerdiği minerallerin zeta potansiyelinin bilinmesi gerektiği bildirilmektedir [37, 53, 56, 57].

İyon yüklü katı yüzey ile katının bulunduğu normal çözelti arasında ölçülebilen potansiyel, zeta potansiyeli ya da elektrokinetik potansiyel olarak adlandırılmıştır [53]. Gerçekte zeta potansiyeli yüzey yük yoğunluğu ve çift tabaka kalınlığı ile ilgilidir. Yüzey yük yoğunluğu ise potansiyel belirleyici iyonların konsantrasyonuna bağlıdır. Birçok sistemde H^+ iyonu potansiyel belirleyici iyon olduğu için zeta potansiyeli sıklıkla pH'a bağlı olmaktadır.

Zeta potansiyeli ölçümleri sırasında, ortam pH'ı değıştikçe çözelti bileşimi veya iyon derişimi öyle bir noktaya gelir ki, bu noktada mineralden çözeltiye veya çözeltiden mineral yüzeyine iyon geçişı yani iyon alış verişı olmaz. Bu noktada ölçülen zeta potansiyeli değeri sıfır olur. Zeta potansiyelinin sıfır olduğu bu nokta “Sıfır Yük Noktası” olarak tanımlanmakta ve ortam pH'ı ile ifade edilmektedir [53, 56]. Bir mineralin sıfır yük noktasının bilinmesi, o mineralin yüzeyinin hangi pH değeriinde hangi yüke sahip olduğunu göstermesi bakımından oldukça önemlidir.

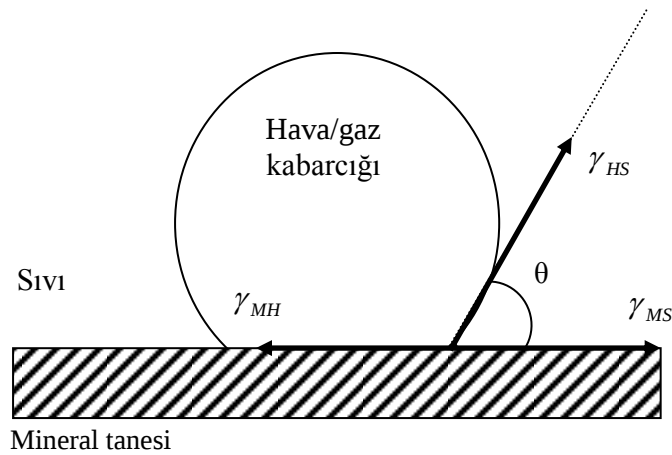
Zeta potansiyeli kolloidal sistemlerin birçok önemli özelliklerinin anlaşılmasını, kontrol edilmesini ve tanecikler üzerindeki elektriksel yükün ya da potansiyelin belirlenmesini sağlar. Zeta potansiyel ölçümü ayrıca dispersiyon, adsorpsiyon, flokülasyon, koagülasyon gibi agregat proseslerinin oluşum mekanizmasını açıklayan önemli parametrelerden biridir.

Flotasyonda ise zeta potansiyelinin değeri ve işareti, mineralin özellikle kollektörle adsorpsiyonunda büyük önem taşımaktadır. Uygun kollektör seçimi ve mineral yüzeyinin kollektörle kaplanma durumu hakkında bazı bulgular sunmaktadır. Çeşitli reaktifler mineral yüzeyine adsorbe olduklarında, o mineralin yüzey elektrik yükünü değıştirirler.

Kollektörler de mineral yüzeyine adsorbe olduklarında mineral yüzey yükünü kuvvetle değiştirmektedirler. Zeta potansiyel ölçümleri ise, toplayıcıların katı yüzeyine adsorbe olup olmadıkları hakkında önemli bilgiler vermektedir. Minerallerin kollektörlerle muamelesinde zeta potansiyelinin büyüklüğünün ve işaretinin kontrolü özellikle oksit minerallerinin flotasyonunda önem taşımaktadır [37].

Minerallerin hidrofobluğunun ya da hidrofililiğinin önemli deneysel göstergelerinden bir diğeri de tane yüzeyi ile kabarcık arasındaki temas açısının değeridir [62-64]. Bilindiği üzere flotasyonda üç faz mevcuttur. Bunlar mineral tanelerinin oluşturduğu katı fazı, çeşitli elektrolitleri bulunduran sıvı fazı ve hidrofob tanelerin yüzeye taşınmasını sağlayan gaz ya da hava fazıdır. Her flotasyon sisteminde bu üç faz birbirleriyle temas ve etkileşim halindedir. Bu temas sırasında hava kabarcığına tutunabilen mineral tanesinin bir kısmı havayla geri kalan kısmı da suyla temas halindedir. Böylece hava-su, hava-mineral, su-mineral ara yüzeylerinin birbirini kestiği bir hat oluşmaktadır (Şekil 2.2).

Üç faza sınır olan bu hat üzerinde bu üç ara yüzeyin yüzey gerilimleri hem kendi aralarında hem de yerin çekim kuvveti ve suyun basıncı gibi diğer kuvvetlerle denge halindedir. Yüzey gerilimlerinin değeri üç fazın dengede olabilmesi ve köpüğe tutunmanın sağlanması bakımından çok önemlidir. Üç faz dengede olduğu zaman yüzey gerilimleri toplamı sıfıra eşit olmaktadır.



Şekil 2.2. Flotasyon fazları arasındaki ilişki ve üç fazın denge durumu

$$\gamma_{MH} = \gamma_{MS} + \gamma_{HS} \cos\theta \quad (2.1)$$

Bu eşitlikte,

γ_{HS} = Hava-su arayüzey gerilimini,

γ_{MS} = Mineral-su arayüzey gerilimini,

γ_{MH} = Mineral-hava arayüzey gerilimini,

θ = Mineral yüzey ile kabarcık arasındaki temas açısını göstermektedir.

Temas açısı yüzey gerilimleri cinsinden hesaplandığında Young-Dupre Eşitliği [64] olarak da bilinen aşağıdaki eşitlik elde edilmektedir;

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{MH} - \gamma_{MS}}{\gamma_{HS}} \quad (2.2)$$

Temas açısı ne kadar büyük olursa, göreceli olarak mineralin su sevmez özelliğinin o kadar fazla olduğu ve mineralin flotasyonunun başarıyla gerçekleştirilebileceği kanısına varılabilir. Nitekim bu konuda birçok araştırmacı, temas açısının bir mineralin yüzebilirliği hakkında önemli bilgiler verdiği ve flotasyon başarısı açısından önemli bir gösterge olduğu konusunda benzer görüşler bildirmektedirler [38, 56, 62-64].

2.1.3. Flotasyon reaktifleri

Flotasyon reaktifleri; toplayıcı (kollektör) reaktifler, köpük yapıcı reaktifler ve kontrol reaktifleri olmak üzere üç ana gruba ayrılmaktadır [37-39, 61].

Toplayıcı reaktifler yüzdürülmek istenen minerallere hidrofob özellik vermek için ya da hidrofobluğu daha da arttırmak için kullanılan kimyasal maddelerdir. Toplayıcılar, iyonlaşmayan ve iyonlaşan toplayıcılar olmak üzere ikiye ayrılır. İyonlaşmayan toplayıcılar polar grupları olmayan hidrokarbon zincirinden oluşmuş organik bileşiklerdir [37, 39]. Bu toplayıcılar genellikle kömür, kükürt gibi doğal yüzebilirliği olan minerallerin flotasyonunda kullanılmaktadır. İyonlaşan toplayıcılar ise anyonik ve katyonik toplayıcılar olarak iki genel gruba ayrılır. Anyonik toplayıcılar organik asitler ve bunların tuzlarından meydana gelir. Bu bileşiklerde hidrojen veya alkali metal bir polar grup aracılığı ile

hidrokarbon zincirine bağlanmıştır. Katyonik toplayıcılar ise hidrokarbon zinciri taşıyan ve aktif grubu katyon olan bileşiklerdir. Bu bileşikler içinde flotasyonda en çok kullanılanı aminlerdir. Toplayıcılar mineral yüzeyine ya fiziksel ya da kimyasal yolla adsorbe olmaktadır [58].

Köpürtücü reaktifler flotasyon devrelerinde özel olarak köpük meydana getiren kimyasal maddelerdir. Bu kimyasallar molekül yapılarında polar ve polar olmayan kısımları bulunduran organik bileşiklerdir [37, 61]. Hava-sıvı arayüzey gerilimini düşüren söz konusu bu organik bileşikler köpürtücü reaktif olarak kullanılmaktadır. Hava-su ara yüzeyine adsorbe olan köpürtücüler köpüğe elastikiyet ve dayanıklılık kazandırır. Köpüğün hacmi, yapısı ve dayanıklılığı kullanılan köpürtücünün tipine ve miktarına bağlı olarak değişmektedir. Ancak başarılı bir flotasyon için hava kabarcıklarının uygun boyutta, hacimde ve hızda olmasının yanında pülp içerisine homojen bir şekilde dağılması da önemli olmaktadır. Flotasyon hücresinin tipi, toplayıcı ve kontrol reaktiflerinin türü, şlam varlığı gibi faktörler de köpük karakterini etkilemektedir.

Kontrol reaktifleri ise yüzdürülmek istenen mineral tanelerinin toplayıcı tarafından seçimli olarak kaplanmasını kolaylaştıran ancak; yüzmesi istenmeyen mineral tanelerinin de köpüğe taşınmasını engelleyen kimyasal maddeler olarak bilinmektedirler. Kontrol reaktifleri flotasyon devresindeki amacına göre pH ayarlayıcı, bastırıcı, canlandırıcı, dağıtıcı gibi isimler almaktadır.

pH kontrol reaktifleri ortamın pH'ını ayarlamak için kullanılan kimyasallardır. Minerallerin yüzdürülme özelliklerine göre asidik veya bazik ortamda çalışmak gerekebilmektedir. Bunun için de pH azaltılır veya çoğaltılır. Bu amaçla genellikle sülfirik asit, hidroklorik asit, kireç, soda ve sodyum hidroksit kullanılmaktadır.

Bastırıcı reaktifler yüzdürülmek istenmeyen minerallerin köpükte toplanmasına engel olmak ve flotasyon hücresinde kalmasını sağlamak için kullanılır. Bastırılmak istenen mineral ya da mineral grubuna göre çok değişik bastırıcılar kullanılabilmektedir. Bastırıcı reaktiflerin organik ve inorganik türleri vardır Sodyum sülfür, bikromat bileşikler, çeşitli siyanür bileşikler inorganik bastırıcılara; nişasta, dekstrin, tannik asit ise organik bastırıcılara örnek olarak verilebilir. Canlandırıcı reaktifler ise yüzmesi istenen mineral yüzeyine toplayıcı adsorpsiyonunu kolaylaştıran kimyasallardır.

Flotasyonda şlam kaplamaya karşı dağıtıcı reaktifler kullanılmaktadır. En çok kullanılan dağıtıcı reaktif sodyum silikattır.

2.1.4. Flotasyon yöntem ve teknikleri

Yağ, film ve köpük flotasyonu olmak üzere temelde üç tip flotasyon yöntemi bulunmaktadır [37, 38, 56, 61]. Ancak, üzerinde en çok çalışılan ve endüstride uygulama alanı bulan flotasyon tipi ise köpük flotasyonudur [36, 59].

Günümüzde çok değişik amaç ve uygulamalar için geliştirilmiş çeşitli flotasyon yöntem ve teknikleri bulunmaktadır. Literatüre konu olmuş bu yöntem ve tekniklerin başlıcaları kolon flotasyonu [65], taşıyıcı flotasyon [66], mikrokabarcık flotasyonu [67], aglomerasyon flotasyonu [68], elektroflotasyon [69], çözünmüş hava flotasyonu [70], flaş flotasyon [71], gamma flotasyon [72], hava püskürtmeli hidrosiklon flotasyonudur [73].

Bu yöntemler içerisinde endüstriyel uygulama alanı en çok gelişmiş olanı kolon flotasyonudur. Flotasyon kolonları, flotasyon hücrelerinde yüzdürmesi sorun olan ince tanelerin flotasyonuna çözüm amacıyla geliştirilmiş flotasyon aletidir. Flotasyon kolonları temelde köpük bölgesi ve toplama bölgesi olmak üzere iki bölümden oluşmaktadır. Köpük bölgesi pülp besleme noktasının hemen üzerinden başlar. Toplama bölgesi ise, besleme noktasının altında kalan ve hava kabarcık üreticisinin üzerinde bulunan bölgededir [65].

Flotasyon kolonlarını flotasyon hücrelerinden ayıran temel yapısal farklılıklar şunlardır: Kolonlarda mekanik karıştırmanın olmaması, köpük bölgesindeki konsantre temizleme suyu ve kabarcık üretici bir sistemin varlığıdır. Bu yapısal farklılıklar nedeniyle flotasyon kolonları kapasite ve randıman açısından flotasyon hücrelerinden daha üstündür. Bunun en önemli nedeni ise, yüksek türbülans yaratan mekanik karıştırmanın kolonlarda bulunmaması ve uzun toplama bölgesi sayesinde tane kabarcık çarpışma ihtimalinin kolonlarda yüksek olmasıdır [65, 74].

Çalışma prensipleri hemen hemen aynı olan flotasyon kolonları, klasik ve modifiye olarak ikiye ayrılır. Klasik kolonlar ince tanelerin (0,1 mm altı); modifiye kolonlar ise daha iri tanelerin (2-3 mm altı) flotasyonu için kullanılmaktadır [75, 76]. Klasik kolonlarda artık debisi besleme debisinden daha büyüktür ve bu durum “pozitif bias” olarak tanımlanmıştır. Modifiye kolonlarda ise besleme debisi artık debisinden daha büyüktür (negatif bias). Ayrıca klasik kolonlara kıyasla uzunlukları çok daha kısa olan modifiye kolonlarda hemen hemen hiç köpük bölgesi yoktur ve yıkama suyu kullanılmamaktadır [76, 77].

2.2. Atomik Kuvvet Mikroskobuyla (AFM) Yüzey Kuvvetlerinin Ölçümü

Yüzey kuvvetleri olarak da bilinen flotasyon fazları arasındaki etkileşim kuvvetleri flotasyonun mekanizmasının anlaşılmasında önemli rol oynamaktadır. Ayrıca çalışma konusu olan manyetik alanın flotasyon işlemine olan etkisini tam olarak ortaya koymak için manyetik kuvvetlerin yanında diğer fiziksel kuvvetlerin ve fazlar arası etkileşim kuvvetlerin de bilinmesi gerekmektedir. Fazlar arası etkileşim kuvvetleri günümüzde AFM ile doğrudan ölçülebilmektedir [78-80].

2.2.1. Genel olarak AFM ve çalışma ilkesi

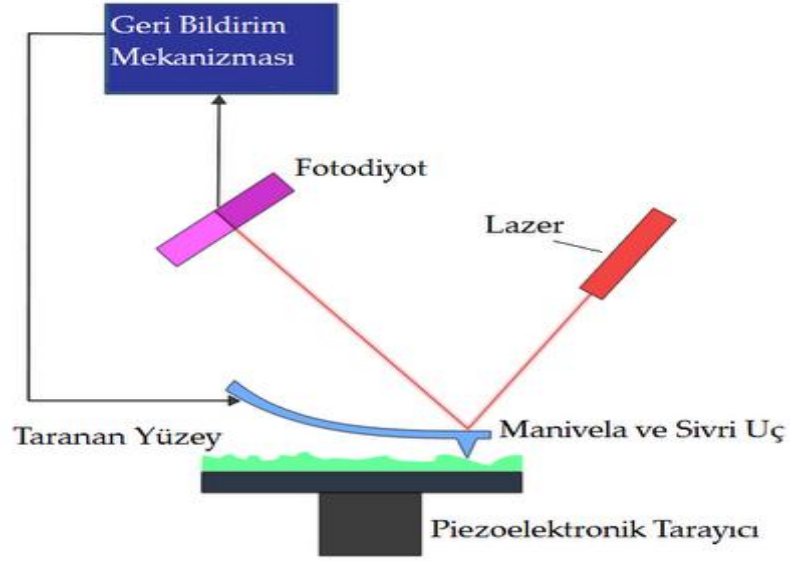
AFM çeşitli malzemelerin yüzey topoğrafisini nanometre seviyesinde görüntüleyebilen ve moleküller arası kuvvetleri nanonewton, pikonewton büyüklüğünde ölçebilen bir sistemdir [81]. Bir taramalı uçlu mikroskop çeşiti olan AFM ilk kez Binnig, Quate ve Gerber tarafından 1986 yılında geliştirilmiştir [82]. İlk kuşak AFM'ler yüzey topoğrafyası görüntüleme amacıyla kullanılmıştır. Ancak daha sonra geliştirilen AFM teknikleri yüzey taramanın yanında kuvvet ölçümünde de kullanılmaya başlanmıştır.

Her AFM dört ana bölümden oluşmaktadır (Şekil 2.3). Bu bölümler,

- Piezoelektronik tarayıcı: Ölçüm sırasında manivelanın düşey ve yatay yönde hareketini sağlamaktadır.
- Manivela: Yüzey topoğrafyasının algılanması durumunda bir sivri uç bulundurur. Etkileşim kuvvetlerinin ölçümünde ise kolloidal bir prob bulundurur. Manivela yapımında en fazla silikon, silikon oksit, silikon nitrit gibi yay sabitleri düşük olan elastik malzemeler kullanılmaktadır.
- Lazer ışın kaynağı (fotodiyot): Maniveladaki eğilmenin izlendiği ışın algılayıcı.
- Geri besleme kontrol devresi: Yansıyan ışınlarla birlikte piezoelektrik elemanın çalışma parametrelerini kontrol eden birim.

AFM'nin çalışma ilkesi gerçekte dokunmaya dayanmaktadır. Manivela ucu ölçüm yüzeyine çok küçük mesafelerde yaklaştırıldığında ya da dokundurulduğunda manivelada bir sıçrama meydana gelir. Aynı zamanda yüzey görüntüleme sırasında da yüzey topoğrafyası değişiklikleri nedeniyle manivelada sekmeler ve sapmalar oluşmaktadır.

Şekil 2.3'te gösterildiği gibi bir lazer ışını manivelanın en uç noktasına yerleştirilmiştir. Manivelaya düşen ışınlar eğik açıda fotodedektöre yansıtılmaktadır. İki bölümden oluşan bu fotodedektör maniveladaki sekme, sıçrama ve sapmaları algılamaktadır. Dedektör üzerinde oluşturulan voltaj değişimleri yüzey topoğrafyasındaki değişimlerle ilgili olmaktadır ve bu değişimler bilgisayar ortamına aktarılarak ölçüm yüzeyinin üç boyutlu topoğrafik görüntüleri elde edilebilmektedir [83].



Şekil 2.3. AFM'in şematik görünümü ve temel bileşenleri

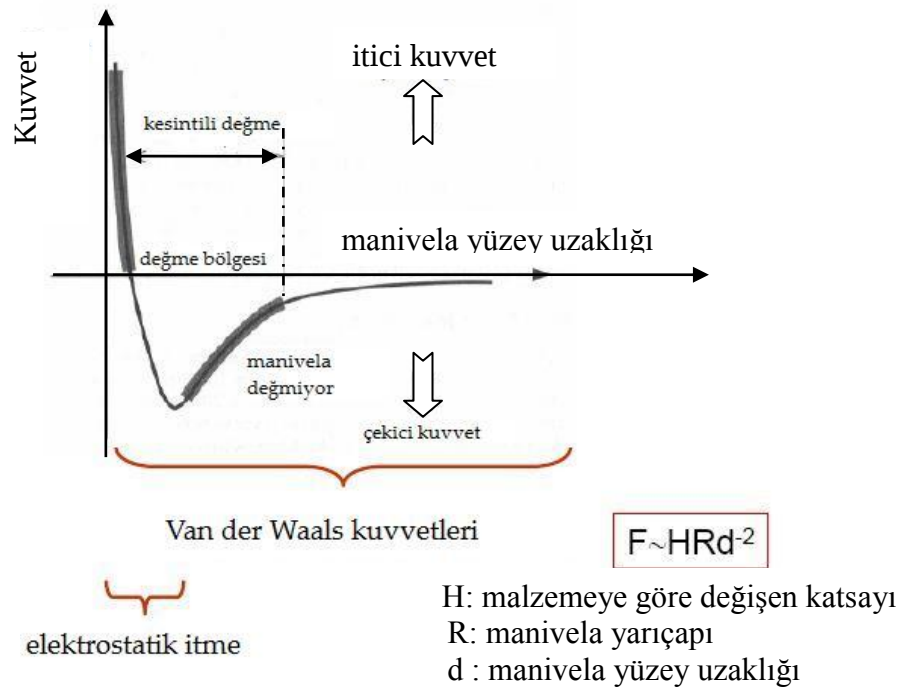
Optik ve taramalı elektron mikroskopları gibi görüntüleme mikroskopları ile kıyaslandığında AFM'nin birkaç avantajı vardır. AFM yüzeyin üç boyutlu profilini gösterebilmektedir. Görüntüleme kuvvete bağlı olduğundan AFM hem iletken hem de yalıtkan yüzeylerde kullanılabilir özelliğe sahiptir. Dolayısıyla çalışma örneğinin özelliklerini değiştirebilecek ya da örneğin orijinal durumunu bozabilecek özel işlemlere (altın kaplama, karbon kaplama gibi) ihtiyaç duyulmamaktadır. Oysa taramalı elektron mikroskoplarında görüntü akıma bağlı olduğundan sadece iletken yüzeylerden görüntü alınabilmektedir. Bu durumda çalışma yüzeyinin uygun bir iletkenle kaplanmasına gereksinim duyulmaktadır. AFM'nin bir diğer avantajı da açık havada ve sıvı çözelti ortamında çalışabilir olması ve bu ortamlarda ölçüm yapılabilmesidir. Temel bir analitik araç olarak AFM yüzey bilimi, yüzey kimyası, biyoloji, biyokimya, polimer bilimi gibi temel disiplinleri kapsayan çok geniş bir kullanım alanı sunmaktadır [84, 85].

2.2.2. AFM ile kuvvet ölçümü

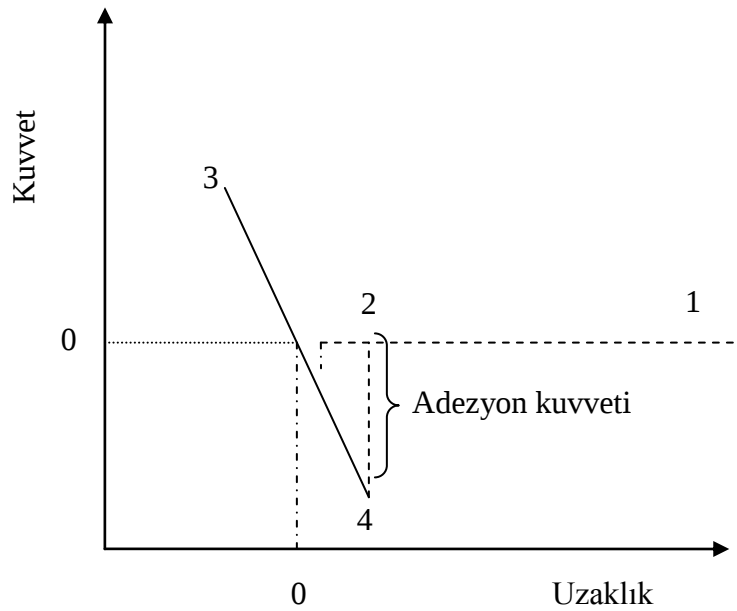
AFM ile topoğrafik görüntü almanın yanında kuvvet ölçümü de yapılabilmektedir. Kuvvet ölçümünde manivela, ölçüm yüzeyi üzerinde seçilmiş bir noktaya derece derece yaklaşır ve manivela ucu ile yüzey arasındaki etkileşimlerden kaynaklanan maniveladaki sekmeler fotodedektör sistemi yardımıyla optik olarak ölçülür. AFM, manivelanın sivri ucu veya bu uca yapıştırılmış parçacık (prob) ile yüzey arasındaki bu etkileşimleri kuvvete dönüştürülerek doğrudan ölçebilmektedir. Bu teknik, parçacık ile yüzey arasındaki itme-çekme kuvvetlerinin ölçümünde kullanılabilmektedir.

Genel olarak günümüz AFM'nin itici ve çekici olmak üzere iki modu vardır. Manivela ile yüzey arasında eğer uzaklık çok fazla ise yüzey manivelayı çeker ki, bu çekici moddur. Çekici modda iken manivela ve yüzey arası uzaklık 10-100 Å, atomik kuvvet değeri ise 10^{-12} N civarındadır. Eğer uzaklık 10 Å den az ise itici moda geçilir. İtici modda iken manivela yüzeye temas halindedir. Bu durumda atomik kuvvet değeri 10^{-6} ila 10^{-9} N arasındadır.

Manivelada oluşan her bir sekme Şekil 2.4'te gösterildiği gibi uzaklık-kuvvet eğrisine dönüştürülmektedir. Şekil 2.4'te verilmiş olan 1 ve 2 noktaları arasındaki doğru, manivela ile yüzey arasında herhangi bir etkileşimin olmadığı bölgeyi göstermektedir. Bu aralıkta kuvvet sıfırdır. Manivela yüzeye biraz daha yaklaştığı 2. pozisyonda manivela ucu yüzeyi algılamaya başlar. Van der Waals gibi çekim kuvvetleri oluştuğunda, bu kuvvetler manivelanın yay sabitini yenerse manivela yüzey üzerinde bir sıçrama oluşturur. Özellikle sulu çözelti sistemlerinin bazıları için kuvvet eğrisinin bu bölümü karmaşık olabilmekte ve çekici kuvvetlerin yanı sıra farklı kolloidal kuvvetleri de yansıtabilmektedir. Manivela tipinin yüzeye sürekli teması 3 noktasına kadar manivelada mekanik bir eğilme/bükülme oluşturur. Manivelanın eğilmesine ek olarak manivela ucu ve örnek, elastik (geri dönüşümlü) veya plastik (geri dönüşümsüz) deformasyona uğrayabilir. Literatürde maksimum yükleme olarak bahsedilen maksimum yaklaşım mesafesine ulaşıldıktan sonra örnek tekrar geri çekilir (yaklaşma-uzaklaşma) ve kuvvet 3 noktasından 4 noktasına doğru giderek azalır. Manivelanın yüzeye yakınlaşması ve tekrar orijinal pozisyonuna geri gelmesi olayı manivelada ve yüzeyde kalıcı bir deformasyon oluncaya kadar birçok kez tekrarlanır.



(a)



(b)

Şekil 2.4. a) Ölçüm yüzeyi ile manivela ucu/probu arasındaki başlıca etkileşim kuvvetleri
b) Bu etkileşimleri tanımlayan uzaklık-kuvvet eğrileri

AFM ile kuvvet ölçümlerinde manivela bir yay gibi düşünülmüştür. Şekil 2.3'te de görüldüğü gibi yüzeyle etkileşimi sırasında manivela (sivri uç) biraz eğilmektedir. Temelde bu eğilme miktarının büyüklüğünden yararlanılarak atomik kuvvet ölçülmektedir. Manivelada bir eğilme/bükülmeye sebep olan uç ile yüzey arasındaki kuvvet Hooke Kanunu [86] ile belirlenmektedir. Hooke Kanunu, bir maddenin bozunumunun bozunuma sebep olan kuvvetle yaklaşık doğru orantılı olduğunu açıklayan bir kanundur. Hooke Kanunu,

$$F = k \Delta x \quad (2.3)$$

bağıntısı ile ifade edilmektedir [83, 86]. Bu bağıntıda,

F = Kuvvet,

k = Manivelanın yay sabiti sabiti, Nm^{-1}

Δx = Maniveladaki yerdeğiştirme ya da sıçrama mesafesi, m

olarak tanımlanmıştır.

Timoshenko [86] yay sabitini, yayın birim deformasyonu için gereken kuvvetin büyüklüğü olarak tanımlamıştır ve yay sabiti ne kadar düşükse yayın o kadar hassas olacağını vurgulamıştır. Ikai [87], AFM ile kuvvet ölçümünün hassas olması için kullanılan manivelanın düşük yay sabitine sahip olması gerektiğini önermektedir. AFM birkaç piko-newton mertebesinde hassasiyetle ölçüm yaptığından kuvvet ölçümündeki hataların ve sapmaların ana kaynağı olarak yay sabitinin kalibrasyonu gösterilmektedir [88]. Bu nedenle kuvvet ölçümlerinde manivelanın yay sabitinin kalibrasyonu son derece önemli olmaktadır.

Manivelanın yay sabitinin belirlenmesinde birkaç yöntem vardır. Bu yöntemler Sader vd. [89] tarafından literatürde geniş bir şekilde ele alınıp incelenmiştir. Önerilen birkaç yaklaşım içerisinde üç yöntem yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Birinci yöntem malzemenin Young Modülüne (ya da elastisite modülü) dayanmaktadır ve yay sabiti manivela boyutlarından hesaplanmaktadır [90]. İkinci yöntem manivelanın rezonans frekansındaki değişimin ölçülmesine dayanmaktadır [91, 92]. Üçüncü yöntem ise termal ses yöntemi olarak adlandırılmıştır. Bu yöntem boş manivelanın termodinamik davranışındaki değişimlerin ölçümüne dayanmaktadır [93].

2.3. Demir Minerallerine Konu Olan Bazı Flotasyon Prosesleri

Demir minerallerine konu olan flotasyon çalışmaları incelendiğinde, flotasyonun ya demir cevherlerinin zenginleştirilmesi ya da demir cevheri dışında kalan diğer cevherlerdeki demir minerallerinin (daha genel anlamda demirli safsızlıkların) uzaklaştırılması amacıyla uygulandığı görülmektedir. Demir elik sanayinin ana hammadesi olan demir cevherlerinden kuvarsın uzaklaştırılması [18] birinci duruma; ağırlıklı olarak cam endüstrisinde kullanılan silis kumlarından demirli safsızlıkların flotasyonla uzaklaştırılması [15] ikinci duruma örnek olarak verilebilir.

Bu bölümde, demir cevherleri ile yüksek demir içerikli fosfat cevherlerinin zenginleştirilmesine yönelik flotasyon prosesleri üzerinde durulmuştur. Bu proseslerin ana unsurları, başlıca flotasyon yöntemleri ve flotasyon koşulları gibi bazı önemli konular özetlenmiştir.

2.3.1. Demir cevherlerinin zenginleştirilmesinde flotasyonun yeri ve nemi

Demir flotasyonu daha çok düşük tenörlü ve bazı safsızlıklar içeren cevherlerin zenginleştirilmesi amacıyla uygulanmaktadır. Düşük tenörlü cevherler, izabeye verilmeden önce demir içeriğinin yükseltilmesi ve bazı durumlarda cevher içindeki safsızlıkların belirli değerlerin altına düşürülmesi gereken cevherlerdir.

Yüksek fırına beslenecek demir cevherinin kalitesi cevherin ve fırının özelliklerine, üretilcek pik ya da çeliğin kullanım amacına göre tüketiciler tarafından belirlenmektedir. Bunun yanında demir konsantresinin tenörü, spesifikasyonları, safsızlık oranı kullanım amacına bağlı olarak ülkeden ülkeye değişebilmektedir.

Demir elik endüstrisinde kullanılan demir cevherinin ve demir konsantresinin genel olarak yüksek Fe tenörüne sahip olması; silis, kükürt, titan, fosfor gibi safsızlıkların kabul edilebilir oranlarda olması istenmektedir.

Dünya demir cevheri üretiminde başı çeken bazı firmaların cevher özellikleri izelge 2.1’de verilmiştir [94]. Demir cevherinin niteliğinin saptanmasında bir hayli önemli olan bazı element ve bileşiklerin oransal dağılımının verildiği bu çizelgede, cevherin özellikle S ve P içeriklerinin oldukça kritik olduğu görülmektedir.

Çizelge 2.1. Dünyada bazı önemli demir üreticilerin ürettikleri cevher özellikleri [94]

Üretici Firma	Cevher	% Fe	% SiO ₂	% Al ₂ O ₃	% S	% P
Hamersley-Avustralya	Parça	64	5	2	0,05	0,06
	Toz	64	7	3	0,07	0,05
CVR-Brezilya	Parça	66,5	1	1,5	0,02	0,065
	Toz	65	1,7	1,7	0,02	0,06
MBR-Brezilya	Parça	66	1	1,5	0,05	0,01
	Sinter	66	1,5	1,5	0,05	0,01
	Pelet toz	68	1,2	1,5	0,05	0,01
İscor-G.Afrika	Parça	66	4,5	2,5	0,025	0,07
	Toz	65	6	2,5	0,055	0,07

Safsızlık terimi, demir cevheri içinde istenmeyen maddeleri ifade etmektedir. Cevher bünyesinde bulunan bu safsızlıkların başlıcaları P, Ti, S, As, SiO₂, Al₂O₃, Na₂O, K₂O gibi element ve bileşiklerdir. Demir cevherlerindeki bu safsızlıkların yüksek fırındaki etkileri birçok kaynakta [94-97] ayrıntılı olarak anlatılmaktadır. Bu bölümde, diğer safsızlıklara göre daha ciddi etkilere sahip olan silis ve fosforun yüksek fırındaki etkileri ile söz konusu bu safsızlıkların demir cevherinden ve/veya konsantresinden flotasyon yöntemiyle uzaklaştırılması üzerinde kısaca durulmuştur.

Silis, demir cevherinin en önemli gang minerallerinden birisidir. Cevher içindeki silis fazlalığı, metalurjik işlemler sırasında, fazla miktarda cüruf oluşumuna sebep olur. Bu silisi nötralize etmek için ilave edilen kireçtaşı, sıvı demir verimliliğini düşürmekte ve yüksek fırında cüruf miktarını artırmaktadır. Kalker formunda yüksek fırına beslenen kireçtaşının karbon dioksit ve sönmemiş kireç haline gelmesi için gereken ısı miktarı dolayısıyla yakıt tüketimi daha da artar [96, 97].

Fosfor, demir cevherlerinde görülen en yaygın elementlerin başında gelmektedir. Demir cevherindeki fosforun hemen hepsi fırından doğrudan doğruya geçerek eriyik demir içerisine enjekte olur. Yüksek fosfor miktarı ise çeliği kırılgan yapar. Bu nedenle demir cevherinin fosfor içeriğinin ortalama olarak %0,05'i geçmemesi istenmektedir. Metal

içindeki fosforu kontrol etmenin tek yolu yüksek fırın şarjı içindeki fosfor miktarının sınırlandırılmasıdır [96, 98].

Demir cevherindeki fazla fosforun uzaklaştırılması işlemi fosfor giderme anlamına gelen “defosforizasyon” terimi ile ifade edilmektedir. Demir cevherlerindeki fosforun birincil kaynağı apatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$), vivianit ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) gibi fosfat mineralleridir. Granüler apatit halinde yüksek miktarlarda fosfor içeren bazı demir cevherleri gravimetrik ve manyetik ayırma gibi nispeten kolay ve ekonomik yöntemlerle düşük fosforlu demir konsantresi haline getirilebilmektedir.

Ancak demir mineralleriyle grift bir yapı oluşturan ve çok ince boyutlarda dağılım gösteren fosfor bileşiklerinin uzaklaştırılması işleminde önemli teknik ve ekonomik zorluklarla karşılaşmaktadır. Demir cevherindeki fazla fosforun giderilmesi işleminde çoğunlukla manyetik ayırma, flotasyon ve hidrometalurjik işlemler kullanılmaktadır [99].

En yaygın fosfor giderme uygulamalarından birisi manyetik ayırmayı takiben yapılan fosfat flotasyonudur. Flotasyon işleminde genellikle yağ asidi bazlı anyonik toplayıcılar; dağıtıcı olarak da sodyum silikat kullanılmaktadır. Demir cevherine uygulanan bu ters flotasyon işleminin ana zorluğu, demir konsantresinde fosfor içeriğini kabul edilebilir seviyede tutmak için gerekli şartların oluşturulamaması ve flotasyon devresinde oluşan önemli demir kayıplarıdır.

2.3.2. Demir cevherlerinin flotasyonu

Demirin ekonomik olarak elde edildiği başlıca cevher mineralleri manyetit (Fe_3O_4), hematit (Fe_2O_3), limonit ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), götit ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve siderit (FeCO_3)’tir. Bu minerallere eşlik eden en yaygın gang mineralleri ise silis ve silikat grubu minerallerdir.

Demir cevherleri flotasyonunda teknik ve ekonomik birçok faktör rol oynamaktadır. Bu faktörlerin başında cevherin oluşumu ve cevherleşme türü, mineralojik kompozisyonu ve fiziksel yapısı, gang minerallerinin cinsi ve miktarı, safsızlık varlığı, şlam durumu gelmektedir [100, 101]. Yukarıdaki minerallerden manyetit ve hematit makrokristal yapıya sahip olduklarından limonit ve götite nazaran oldukça yüksek flotasyon kabiliyetine sahiptir [11]. Fakat aynı flotasyon koşullarında manyetit ve hematitin yüzebilirliği kuvarsın yüzebilirliğinden daha düşüktür [12, 18].

Demir minerallerinin yüzdürülmesi ya da bastırılması durumuna göre demir cevheri flotasyonunda iki yöntem uygulanmaktadır. Birincisi; demir minerallerinin yüzdürüldüğü, silisli gang minerallerinin bastırıldığı direkt flotasyon yöntemidir. İkinci yöntem ise bu defa silisli gang minerallerinin yüzdürüldüğü, demir minerallerinin ise bastırıldığı ters flotasyon yöntemidir [11, 16]. Günümüzdeki çalışmaların, demir minerali bastırıcılarındaki gelişme ve arayışlara paralel olarak, ters flotasyon yöntemine doğru kaydığı görülmektedir [13, 18].

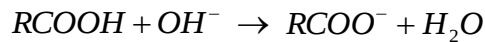
Anyonik veya katyonik toplayıcılar her iki flotasyon yönteminde kullanılabilir [14, 102]. Nitekim, Glembotsky [103] demir cevheri flotasyonunda anyonik ve katyonik toplayıcıların birbirlerine kıyasla çok fazla teknolojik üstünlüklerinin bulunmadığını, toplayıcı seçiminin aslında toplayıcının ucuzluğuna ve etkinliğine/başarısına bağlı olduğunu vurgulamıştır.

2.3.2.1. Anyonik veya katyonik toplayıcılarla demir minerallerinin yüzdürülmesi

Anyonik toplayıcılar, iyonlaştıklarında ortama negatif yüklü aktif iyonlar veren toplayıcılar olup; demir cevherlerinin yüzdürülmesinde en çok kullanılan anyonik toplayıcı türü yağ asitleridir [14]. Flotasyonda kullanılan yağ asitleri çeşitli bitki ve hayvan yağlarından elde edilmiş doğal karboksilik asit (-COOH) karışımlarıdır [102].

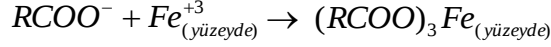
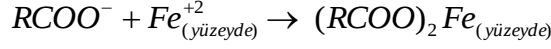
Yağ asitleri uzun hidrokarbon zinciri taşıyan karboksilik asitlerdir. Hidrokarbon zinciri (R) hidrofobik iken, polar karboksil grubu (COO-) hidrofilik özellik taşımaktadır. Bu doğal amfifilik¹ yağ asitlerine toplayıcı özellik kazandırmaktadır [36, 102].

Yağ asitleri mineral yüzeyine (yüzeydeki katyona) genellikle kimyasal olarak adsorplanmakta ve mineral yüzeyine su sevmez özellik kazandırmaktadır. Zayıf asidik özellik taşıyan karboksil grubu, asidik pH değerlerinde çözünmemektedir. Fakat alkali ortamda çözünerek karboksilat anyonu (RCOO⁻) oluşturmaktadır [37];



Örneğin, manyetit mineralinin yüzeyinde bulunan Fe⁺² ve Fe⁺³ iyonları ile karboksilat anyonu aşağıdaki şekilde kimyasal reaksiyona girmekte ve mineral yüzeyi kollektörle kaplanmaktadır.

¹ Suda çözünen bir polar gruba bağlı suda çözünmez bir hidrokarbon apolar grup bulunduran molekül yapısı



Anyonik yöntemde oleik asit gibi doymamış yağ asidi türevleri ile nötr veya hafif asidik ortamda demir mineralleri yüzdürülebilmektedir. Demir cevherlerinde en sık rastlanan gang minerallerinden silis ve silikatların bastırılmasında sodyum silikat; apatiti bastırmak için ise sodyum fluorit, fluorosilikatlar kullanılmaktadır. Fakat fazla miktardaki sodyum silikat demir minerallerini de bastırdığı için pülpteki konsantrasyonunun kontrolü gerekmektedir.

Direkt flotasyonda kullanılan yağ asitleri flotasyonda kullanılan suya karşı hassastırlar. Çünkü bu bileşiklerin anyonları suyun sertliğini meydana getiren Ca^{++} , Mg^{++} , F^{++} gibi katyonlarla suda erimeyen tuz bileşikleri oluşturmaktadır. Bunun giderilmesi için gerekli olan flotasyon suyunun yumuşatılması gerekmektedir. Yağ asitleri aynı zamanda şlama karşı da duyarlı olup, başarılı bir flotasyon için çoğu zaman şlam atma zorunluluğu doğmaktadır [104].

Yağ asitlerinden başka diğer bir anyonik toplayıcı türü de sülfat ve sülfonatlardır. Bunlar doymamış yağ asitlerinin veya hidroksi yağ asitlerinin sülfirik asitle muamelesinden elde edilmektedir. Sülfonat tipi toplayıcılarla asit ortamda (pH=2-4) demir oksitler yüzdürülebilmektedir. Düşük pH'larda hem demir oksit yüzeyleri temizlenmiş olurken, hem de silikatların yüzmesi önlenmektedir. Ancak çok düşük pH'da çalışıldığından, cevherde düşük pH'da çözünen mineraller sorun oluşturabilmektedir. Ayrıca fazla asit tüketimi zenginleştirme maliyetini artırmaktadır. Bu nedenle demir minerallerinin sülfonatlarla flotasyonu -demir cevherlerinin zenginleştirilmesinden daha çok- cam ve seramik endüstrisinde kullanılan silisin temizlenmesinde uygulanmaktadır [37].

Demir minerallerinin katyonik toplayıcılarla yüzdürülmesi mümkün olsa da anyonik toplayıcılar kadar başarılı değildir. Ayrıca demir oksit kaynaklı Fe^{+2} ve Fe^{+3} iyonları cevherdeki silis minerallerinin canlanmasına, dolayısıyla yüzmesine neden olmaktadır. Bu nedenle demir cevherlerinin katyonik toplayıcılarla direkt flotasyonu pek tercih edilmemektedir. Özellikle silisli demir cevherlerinin katyonik flotasyonu söz konusu olduğunda ters flotasyon yöntemi uygulanmaktadır. Bu yöntemde silisli gang mineralleri katyonik toplayıcılarla yüzdürülürken demir mineralleri nişasta gibi geleneksel bastırıcılarla bastırılmaktadır [14, 16].

2.3.2.2. Anyonik veya katyonik toplayıcılarla gang minerallerinin yüzdürülmesi

Yukarıda da değinildiği üzere demir cevherlerinin zenginleştirilmesinde en çok uygulanan yöntem ters flotasyon yöntemidir. Bu yöntem; anyonik veya katyonik toplayıcılarla silisli gangın yüzdürülmesi, demir oksitlerin ise bastırılması şeklinde uygulanmaktadır. Burada, demir cevherlerinde en sık rastlanan gang minerali kuvars olduğundan özellikle bu mineral üzerinde durulmuştur.

Saf kuvarsın anyonik toplayıcılarla yüzdürülmesi zordur. Ancak Fe^{+2} , Fe^{+3} , Al^{+3} , Pb^{+2} , Ca^{+2} ve Ba^{+2} tuzları ile canlandırıldıktan sonra belirli pH değerinde flotasyonu mümkündür. pH=9,5-10,5 aralığında aminler pülp solüsyonunda hem iyonik hem de moleküler türler bulundurulur. Bu türlerin ortak adsorpsiyonu ile kuvarsın yüzebilirliği artmaktadır [104].

Günümüzde demir cevherlerinin flotasyonunda en çok uygulama alanı bulan katyonik ters flotasyon tekniği iki şekilde uygulanmaktadır. Birinci teknikte silis ve silikatlar değişik pH'larda çeşitli iyonlarla canlandırıldıktan sonra yağ asitleri ve sabunlarla yüzdürülmektedir. Bu canlandırıcı iyonlar arasında Fe^{+2} , Fe^{+3} , Al^{+3} , Pb^{+2} , Ca^{+2} ve Ba^{+2} iyonları sayılabilir.

Kuvarsın canlanma mekanizmasını şu şekilde açıklamak mümkündür. Bilindiği gibi kuvarsın sıfır yük noktası pH=2,7 civarındadır ve bu değer altında mineral yüzeyi pozitif, üstünde ise negatif elektrik yükü taşımaktadır [105]. Negatif elektrik yüklü anyonik kolektör iyonunun mineral yüzeyine adsorbe olması ancak bu yüzey üzerine pozitif yüklü bir iyonun varlığıyla mümkündür. Yukarıda bahsedilen iyonlar kuvars yüzeyinde adsorbe olduktan sonra (yani kuvars yüzeyi canlandırıldıktan sonra) yağ asitleri ve bunların tuzları ile kimyasal adsorpsiyon sağlanmaktadır. Flotasyon pH=10-11 gibi alkali ortamda yapılmakta ve demir minerallerinin yüzmesini önlemek için nişasta, dekstrin, selüloz, tanin gibi bilinen organik bastırıcılar tercih edilmektedir.

İkinci teknikte ise kuvars ve silikatlar katyonik toplayıcılarla yüzdürülmektedir. Günümüzde özellikle silis içerikli demir cevherlerinin zenginleştirilmesinde uygulama alanı bulan katyonik flotasyon yöntemidir. Silis minerallerinin yüzdürüldüğü bu ters flotasyon işleminde katyonik toplayıcı olarak aminler kullanılmaktadır.

Aminler kuvars yüzeyinin negatif değer taşıdığı pH 2,7 değerinin üstünde direkt olarak kullanılabilir. Ancak amin adsorpsiyonunu engelleyici Fe^{+3} , Al^{+3} gibi katyonların pülp içindeki varlığı dikkate alınmalıdır. Çünkü mineral yüzeyine adsorbe olan bu katyonlar pozitif elektrik yükü taşıyan kollektör iyonunun adsorpsiyonunu önlemektedirler. Özellikle asidik ortamda yapılan kuvarsın katyonik flotasyonunda mineral yüzeylerinin bir miktar çözünmesiyle pülpe karışabilecek Fe^{+3} iyonlarının etkisinin azaltılması için pülpe Na_2S , KCN , NaF gibi reaktiflerin ilavesi gerekebilmektedir [104].

Aminler özellikle pH=6'dan sonra etkili olmaya başlar ve aminlerle flotasyon genellikle pH=6-10 arasında yapılır. Çünkü bu pH aralığında çözeltide bol miktarda amin iyonu (RNH_3^+) bulunur. Fakat çok yüksek pH değerlerinde (genellikle pH>11) aminler katılıp çökmeye başlamasıyla kolloidal çözeltiye geçiş söz konusu olmaktadır. Ayrıca, ortamın pH'ını ayarlamak amacıyla kullanılan KOH ve NaOH gibi bazların Na^+ ve K^+ katyonları ile RNH_3^+ arasında mineral yüzeyine adsorplanma bakımından bir yarışma söz konusu olmaktadır. Çözeltide K^+ ya da Na^+ derişimlerinin çok artması RNH_3^+ ün yüzeye adsorpsiyonunu engellemektedir. Bu iki sebepten dolayı pH=12'den sonra aminlerle köpüklü yüzdürmenin imkansız olduğu açıklanmaktadır [37].

2.3.2.3. Demir minerallerinin bastırılması

Demir minerallerinin bastırılmasında nişasta geleneksel bir bastırıcı olarak tercih edilmektedir. Hatta, Araujo vd. [14] demir oksitler için nişastanın evrensel bir bastırıcı durumunda olduğu yorumunu yapmışlardır.

Doğal polisakkarit grubu içerisinde yer alan ve basit formülü $(C_6H_{10}O_5)_n$ olan nişasta, kimyasal olarak amiloz ve amilopektin isimli iki polimerik karbonhidratın birleşiminden oluşan organik bir bastırıcıdır. Nişasta çoğunlukla mısır, patates, manyok, pirinç gibi bitki türlerinden çeşitli yöntemlerle elde edilmektedir. Bastırıcı özellikleri yapılarındaki tek polar grup olan hidroksil gruplarından gelmektedir. Nişasta bastırma işlemini mineral yüzeyinde meydana getirdiği kalın bir film tabakası yardımıyla yapmakta ve böylece mineral yüzeyinin ıslanma hızını arttırmaktadır [23, 102, 106].

Nişasta türevleri yapılarına ve kullandıkları ortamda bulunan minerallerin yüzey özelliklerine bağlı olarak farklı mekanizmalarla yüzeye bağlanırlar. Polisakkaritlerin adsorpsiyon mekanizmalarını açıklamak amacıyla ortaya konan en önemli kuramlar;

hidrojen bağları [107, 108], hidrofobik etkileşim [109] ve kimyasal kompleks oluşumu [110-112] kuramlarıdır. Bıçak ve Ekmekçi [23], bu kuramların genel olarak polisakkaritlerin adsorpsiyon mekanizmaları hakkında önemli bilgiler vermekle birlikte, polisakkaritlerin adsorpsiyon mekanizmalarının henüz tam olarak açıklanamadığını ifade etmişlerdir.

Peres ve Correa [24] demir oksitlerin nişasta ile bastırılması üzerine yaptıkları bir çalışmada, nişasta ve amin konsantrasyonları arasında çok yakın bir ilişki olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Kritik bir nişasta/amin konsantrasyon oranından sonra silisli gang minerallerinin de bastırıldığını, flotasyon selektivitesinin azaldığını ifade etmişlerdir.

Diğer bir çalışmada Montes-Sotomayor vd. [17] nişasta adsorpsiyonunun hematit yüzeyine daha fazla olmakla birlikte kuvars yüzeyine de adsorbe olduğunu ileri sürmüştür. Ancak kuvars yüzeyine adsorbe olan nişastanın, toplayıcı konsantrasyonuna ve pH'a bağlı olarak, alkali ortamda desorbe olduğunu savunmuştur. Nitekim, Nanthakumar vd. [113] ile Abdel-Khalek vd. [114] nişasta türevlerinin her zaman iyi performans göstermediğini; nişasta türü, ortam pH'ı, sıcaklık, toplayıcı türü gibi bazı faktörlerin nişasta adsorpsiyonunu etkilediğini vurgulamışlardır.

Houot [11] ile Glembotsky [103] dekstrinin de demir oksitler için bastırıcı özelliğinin olduğunu aktarmaktadırlar. Dekstrin kısa zincirli bir nişasta türüdür ve nişastanın kuvvetli asidik koşullarda ısısal bozunması sonucu oluşmaktadır. Dekstrin ve nişasta arasındaki tek yapısal fark dekstrinin daha küçük molekülü ve dallı bir moleküler yapıya sahip olmasıdır. Ayrıca dekstrinin sudaki çözünürlüğü nişastaya göre daha yüksektir [23, 102].

Pavlovic ve Brandao [30] nişasta ile birlikte amiloz, amilopektin, glikoz gibi polisakkarit türü organik bastırıcıların adsorpsiyon mekanizmasını ve bu türlerin hematite-kuvars flotasyonu üzerine olan etkisini incelemişlerdir.

Humik asitin yapısı ve hematit üzerine adsorpsiyon mekanizması literatürde geniş bir biçimde ele alınmıştır [31, 115].

Liu vd. [116] demir cevherinin ters katyonik flotasyonu üzerine yaptıkları bir çalışmada nişasta yerine karboksimetil-selülozun (CMS) bastırıcı etkisini araştırmıştır.

Nişasta, demir oksitlerin bastırılmasında yaygın bir şekilde kullanılıyor olmasına rağmen; daha etkili, daha selektif ve aynı zamanda daha ucuz alternatif bastırıcı arayışlarına yönelik benzer çalışmaların günümüzde de devam ettiği görülmektedir [32].

2.3.3. Yüksek demir içerikli fosfat cevherlerinin flotasyonu

Yer kabuğunda bulunan ve %1'in üzerinde P_2O_5 içeren minerallerin sayısı 200'e yakındır. Bu mineraller içerisinde en önemli olanı ve ekonomik olarak değerlendirilebilen birincil fosfat minerali apatittir. Apatit $Ca_5(PO_4)_3$ (F, Cl, OH, CO_3) genel formülü ile ifade edilmektedir. Bu genel formüldeki F, Cl, OH ve CO_3 iyonlarının değişimine göre apatit, flor-apatit ($Ca_5(PO_4)_3F$), klor-apatit ($Ca_5(PO_4)_3Cl$), hidroksil-apatit ($Ca_5(PO_4)_3OH$) ve karbonat-apatit ($Ca_5(PO_4)_3CO_3$) şeklinde isimlendirilmektedir [117]. Dünyada toplam fosfat üretiminin yaklaşık %80-85'i gübre, %12'si deterjan endüstrisinde, geri kalan %5'lik kısım ise diğer sektörlerce tüketilmektedir [118].

Ülkeden ülkeye değişmekle birlikte gübre endüstrisinde kullanılan fosfat cevheri için $P_2O_5 > \%30$; $CaO/P_2O_5 < 1,6$; $P_2O_5/(Fe_2O_3+Al_2O_3) > 10$; $MgO < \%1$ ve $Fe_2O_3 < \%2-3$ civarında olması gerektiği belirtilmektedir [119, 120]. Eğer fosfat cevheri bu kriterleri sağlamıyorsa zenginleştirilmesi gerekmektedir.

Fosfat cevherlerinin zenginleştirilmesinde boyut küçültme ve eleme [121], aşındırmalı yıkama ve sınıflandırma [122], gravite ayırması [123], asit liçi [124], kalsinasyon [125], manyetik ayırma [126], elektrostatik ayırma [127] ve flotasyon yöntemleri [128] bazen temel işlem, bazen de yardımcı işlem olarak uygulanmaktadır. Bu yöntemler içerisinde flotasyonun özel bir yeri ve önemi vardır. İlk fosfat flotasyonu denemelerine 1928 yıllarında başlanmış, bu denemelerde toplayıcı olarak yağ asitleri kullanılmıştır [128]. Bugün dünya piyasalarındaki fosfatın %60'dan daha fazlasının flotasyonla zenginleştirildiği bilinmektedir [129].

Fosfat cevherlerinin flotasyonu; direkt flotasyon ve ters flotasyon olmak üzere iki şekilde yapılmaktadır. Direkt flotasyonda fosfat mineralleri bazik pH ortamında genellikle anyonik bir toplayıcı ile yüzdürülürken gang mineralleri uygun bir bastırıcı ile bastırılmaktadır. Ters flotasyonda ise silisli ya da karbonatlı gang mineralleri hafif asidik pH'da katyonik tip toplayıcılarla yüzdürülmekte, fosfat mineralleri ise uygun bastırıcılarla bastırılmaktadır. Direkt flotasyonda en çok kullanılan toplayıcılar yağ asitleridir. Ters flotasyonda ise genellikle aminler kullanılmaktadır [130-132].

Fosfat cevherleri demir mineralleri ile yakından ilintili olup, hemen hemen dünyadaki bütün fosfat yatakları az veya çok oranda demir içermektedir [133, 134]. Fosfat cevherindeki istenmeyen demirli minerallerin uzaklaştırılmasında bu minerallerin

türüne ve cevher içindeki dağılımına göre manyetik ayırma ve flotasyon yöntemleri ile söz konusu bu yöntemlerin çeşitli şekillerdeki kombinasyonları uygulanmaktadır. Bu kombinasyonların daha çok önce manyetik ayırma ve sonrasında flotasyon şeklinde olduğu, bazen de tersi uygulamaların yapıldığı görülmektedir. Manyetik ayırma ile yeterli oranda ayrılamayan demir içerikli gang mineralleri flotasyon devresinde bastırılmaya çalışılmaktadır [113, 135]. Flotasyon devresinde uygulanan genel yöntem direkt flotasyon yöntemidir. Bu yöntemde fosfat mineralleri genellikle yağ asitleri başta olmak üzere çeşitli anyonik toplayıcılarla bazik pH'larda yüzdürülmekte; demirli safsızlıklar ise diğer gang mineralleriyle birlikte genellikle nişasta türü organik bastırıcılarla bastırılmaktadır. Son flotasyon devresine kadar fosfat konsantresi içerisinde önemli miktarda manyetit kaçakları olmaktadır. Ayrıca manyetik ayırma devre sayısı arttıkça manyetik artığı içerisinde fosfat kayıpları olduğu belirtilmektedir [123, 130].

Nişastanın etkin bastırıcı özelliğine rağmen düşük demir içerikli fosfat konsantresi eldesinde bazı flotasyon zorlukları yaşanmaktadır. Bu zorlukların başında bağlı tanelerin köpüğe taşınma eğiliminde olması, apatit tane yüzeylerine tutunan demir oksitlerin de apatitle köpüğe taşınması, serbest haldeki demir oksit tanelerinin mekanik sürüklenme yoluyla köpüğe taşınması gelmektedir. Bu gibi durumlarda kimyasal bastırıcılar çoğu zaman etkili olamamaktadır.

Öte yandan bazı kaynaklarda [136, 137] nişastanın aynı zamanda fosfat mineralleri için de bastırıcı etkiye sahip olduğuna dikkat çekilmektedir. Bu konuda Luiz vd. [136], nişastanın gang minerallerinin yanı sıra birincil ve ikincil apatit türlerini de bastırıldığını deneysel çalışmalarla ispatlamışlardır.

Qi vd. [2] yüksek demir içerikli fosfat cevherinin flotasyonu üzerine yaptıkları bir çalışmada, sodyum silikat ve nişastanın demir oksitler üzerine bastırıcı etkisini karşılaştırmışlar ve nişastaya kıyasla sodyum silikatın daha selektif bir bastırıcı olduğu bulgusuna ulaşmışlardır. Buna rağmen fosfat konsantresinin Fe_2O_3 içeriği birkaç temizleme ve süpürme devresi sonucunda ancak %2,7'ye düşürülebilmiştir.

Yüksek demir içerikli fosfat cevherinin anyonik flotasyonu üzerine yapılan başka bir çalışmada, nişastaya göre guar zampkının demir minerallerinin bastırılmasında daha etkili bir bastırıcı olduğu bulgusuna ulaşılmıştır. Ancak yüksek P_2O_5 kazanımı için normalin üzerinde flotasyon süresine ihtiyaç duyulduğu belirtilmektedir [113].

2.4. Manyetizma ve Manyetik Ayırmanın Temel İlkeleri

Bu bölümde, flotasyon sistemine entegre edilen dış manyetik alanın oluşturulmasında yararlanılan manyetizma konusuyla ilgili tanımlar ve temel teorik kavramlar üzerinde durulmuştur. İdeal bir selenoidin manyetik alanı ve bu manyetik alan içerisinde tutulan farklı manyetik özellikteki mineral tanelerine etkiyen manyetik kuvvetin hesaplanması ile ilgili yaklaşımlar üzerinde özellikle durulmuştur. Ayrıca, deneysel çalışmalarda da kullanılmış olan manyetit mineraline ait bazı özellikler kısaca özetlenmiştir.

2.4.1. Manyetik alanın kaynağı ve maddelerin mıknatıslanması

Birçok kaynakta manyetik alan, elektrik yüklerinin hareketi sonucunda ortaya çıkan bir etki olarak tanımlanmaktadır [138-142]. Elektrik akımının yüklü parçacıkların hareketi sonucunda meydana gelmesi nedeniyle bu hareketlere bir çeşit mikroskobik akımlar gözüyle bakılabileceği; bu mikroskobik akımların doğal ve yapay mıknatısların manyetik özellikler göstermesinde etkin oldukları görüşü ilk kez “Amper” tarafından ileri sürülmüştür.

Bu görüşe göre, bir maddenin en küçük parçası olan atomlarda negatif yüklü olan elektronlar çekirdek etrafında yörüngesel bir hareket yaptıkları gibi kendi eksenleri etrafında da bir dönme hareketi yaparlar. Atomun yörüngelerinde bulunan elektronların kendi eksenleri etrafında dönmeleri olayına “elektron spin” veya sadece “spin” adı verilmektedir. Aynı yönlerde veya zıt yönlerde dönen bu elektronların dönüş hareketlerine bağlı olarak atomda, yüklü parçacıkların hareketlerinden dolayı bir elektron akımı meydana gelmekte ve bu akımdan dolayı da ortamda bir değişiklik meydana gelmektedir. Sonuç olarak, akım taşıyan bir bobinin ya da doğal bir mıknatısın bulunduğu ortamda manyetik kuvvet olarak ortaya çıkan bu değişiklik manyetik alan olarak adlandırılmaktadır [138, 140, 143, 144].

Manyetik alan şiddeti manyetik alanın büyüklüğünü ifade eden fiziksel bir büyüklüktür. Manyetik alan şiddetine bazen sadece alan şiddeti de denilmekte ve “ H ” sembolüyle gösterilmektedir. Elektrik akımı taşıyan bir iletkenin bulunduğu ortamda

meydana gelen manyetik alan ile bu akım arasındaki fiziksel ilişki manyetik alan şiddetiyle belirlenmektedir. Manyetik alan şiddeti aynı zamanda manyetik akı yoğunluğu ile de ilişkilidir.

Manyetik akı yoğunluğu birim kesit alandan dik olarak geçen manyetik kuvvet çizgisi sayısı şeklinde tanımlanmaktadır. Manyetik alan yoğunluğu “ B ” harfi ile gösterilir ve birimi Weber/metre² (Wb/m²) veya Tesla (T) dır. Bir sistemde “ I ” akımının varlığı, manyetik akı yoğunluğunun oluşmasına yol açan manyetik alan şiddetine neden olur. Herhangi bir noktadaki manyetik akı yoğunluğu manyetik alan şiddetinin yanı sıra ortama da bağlıdır. Ortam, manyetik geçirgenlik ya da permeabilite olarak adlandırılan fiziksel bir büyüklükle belirlenir [145].

Manyetik alan siddeti, H ile manyetik akı yoğunluğu, B arasındaki matematiksel ilişki kaynaklarca [145-147],

$$B = \mu_0 \mu_r H \quad (2.4)$$

şeklinde formüle edilmiştir. Havanın boşluğa göre bağıl manyetik geçirgenlik katsayısı $\mu_r = 1,0000004$ olarak kabul edilmekte ve genellikle ihmal edilmektedir.

Manyetik geçirgenlik, bir malzemenin manyetik alan etkisinde kalması durumunda edinmiş olduğu mıknatıslık özelliğinin derecesi olarak tarif edilmektedir. Belli bir akı yoğunluğundaki manyetik geçirgenliğin genliği bu noktadaki kolay mıknatıslanmanın bir ölçüsüdür. Anderson [148], manyetik geçirgenliği bir cismin ya da ortamdaki manyetik akının kendisini doğuran manyetik alanın şiddetine oranı şeklinde tanımlamıştır. Bu tanıma göre manyetik geçirgenliğin matematiksel ifadesi,

$$\mu_0 = \frac{B}{H} \quad (2.5)$$

olmaktadır.

Paramanyetik ve diamanyetik malzemelerde manyetik akı yoğunluğunun manyetik alan şiddetine göre değişimi doğrusaldır. Bu nedenle bu tür malzemelerde manyetik geçirgenlik sabittir ($\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ N/A}^2$). Buna karşın ferromanyetik malzemelerde alan şiddetindeki küçük bir değişim, manyetik akı yoğunluğunda büyük değişikliklere neden

olmaktadır. Dolayısıyla manyetik geçirgenlik ferromanyetik malzemelerde manyetik akı yoğunluğu, H 'nin belli bir değerine kadar sabit kalırken, bu değerden sonra doğrusallıktan bir miktar ayrılır.

Katıların manyetik özellikleri dış yörüngelerdeki elektronların dönüş (spin) hareketleri ile atom ve elektronlardaki devamlı manyetik momentlerden kaynaklanmaktadır [138, 140]. Katılarda doğal ve yapay olmak üzere iki tür mıknatıslık bulunur. Maddelerin mıknatıslanması birim hacimdeki atomlara ait manyetik momentlerin uygulanan dış manyetik alanla aynı doğrultulu hale gelmeleri olarak tanımlanır. Bu mıknatıslanmanın değeri aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanmaktadır.

$$M = C \frac{B}{T} \quad (2.6)$$

Fransız fizikçi Pierre Curie tarafından geliştirilmiş olan bu eşitliğe “Curie Yasası” [149, 150] denilmektedir. Bu eşitlikte T ortamın mutlak sıcaklık değerini, B uygulanan manyetik alanı, C de Curie sabitini göstermektedir. Mıknatıslanmayı belirleyen M değerinin artması ancak birim hacimdeki (N tane) tüm atomlara ait her birinin manyetik momenti μ ile verilen toplam dipol momentlerinin alanla çakışması haline karşılık gelen

$$M_{\max} = \mu \frac{N}{V} \quad (2.7)$$

değerine kadardır.

2.4.2. Maddelerin manyetik duyarlılıklarına göre sınıflandırılması

Maddelerin manyetik özellikleri manyetik duyarlık ölçümleri ile incelenmektedir. Genel olarak katı cisimlerin manyetik duyarlılığı bu cisimleri oluşturan atomların dış yörüngelerindeki elektronların spin hareketleri ile bu elektronların manyetik momentlerinden kaynaklanmaktadır [148].

Bir cismin manyetik duyarlılığı o cisimde oluşan mıknatıslanma şiddetinin veya manyetikleşmenin cisme uygulanan manyetik alan şiddetine oranıyla tanımlanmaktadır. Manyetikleşme birim hacim başına düşen toplam manyetik momenttir. Manyetik duyarlık

manyetikleşmenin “ M ” uygulanan manyetik alana “ H ” oranıyla hesaplanabilmektedir. Diğer bir ifadeyle, manyetik alana konan maddelerin manyetikleşme derecesine manyetik duyarlılık denir ve boyutsuz bir büyüklüktür. Manyetik duyarlılık;

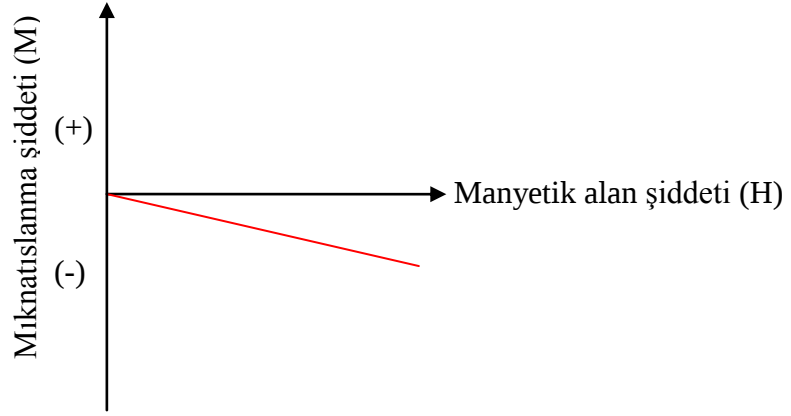
$$\chi = \frac{M}{H} \quad (2.8)$$

şeklinde ifade edilmektedir [151, 152].

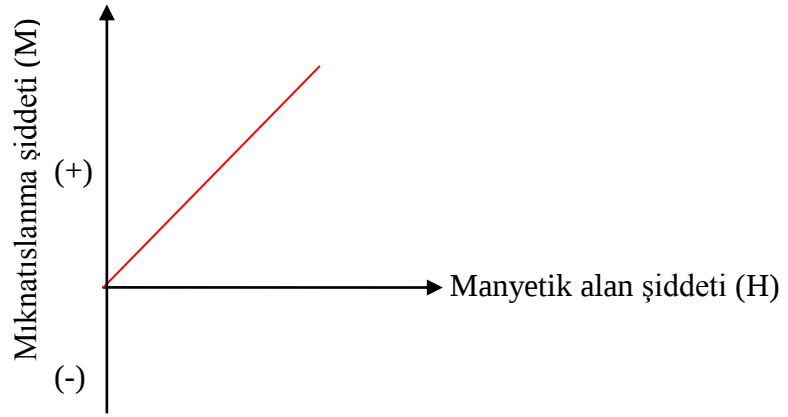
Tabiattaki bütün katı cisimler bir manyetik alan içine girdiğinde az veya çok bu alandan etkilenir ve manyetik kutuplar tarafından itilir veya çekilirler. Manyetik kuvvetler tarafından çekilen cisimlere paramanyetik; itilen cisimlere de diyamanyetik cisimler denilmektedir. Paramanyetik özellik gösteren cisimlerin çoğunluğu manyetik alan dışına çıktığında kendilerinin manyetik alan oluşturmaları söz konusu değildir. Bazı paramanyetik mineraller ise (özellikle Fe, Ni, Co grubu mineraller) kalıcı manyetik özellik gösterirler. Yani bu çeşit mineraller ve elementler manyetik alan dışına çıktıklarında kendileri de manyetik alan oluşturmaya devam ederler. Bu tür minerallere ferromanyetik mineraller denilmektedir [153, 154].

Uygulanan manyetik alan ile malzemelerin mıknatıslanma şiddeti arasında yakın bir ilişki vardır. Bu ilişki ferromanyetik, paramanyetik ve diyamanyetik mineraller için Şekil 2.5’te gösterilmiştir. Paramanyetik ve diyamanyetik mineraller için lineer bir ilişki söz konusu iken, ferromanyetik mineraller daha karmaşık bir davranış göstermektedir.

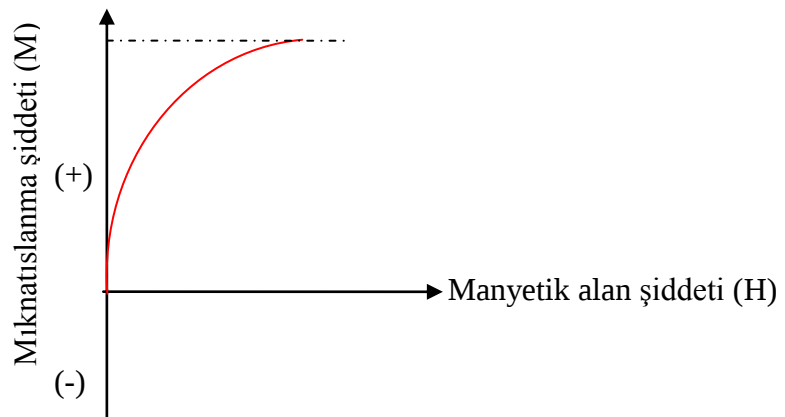
Paramanyetik maddelerin manyetik duyarlılığı sabit bir pozitif değer; diyamanyetik maddelerin manyetik duyarlılığı sabit ve çok küçük bir negatif değer alır. Ferromanyetik maddelerin manyetik duyarlılığı değişkendir. Manyetik bir alanda ferromanyetik malzemelerin mıknatıslanması, mıknatıslanma doyum noktasına ulaşıncaya kadar lineer olmayan bir değişim göstererek sürekli artar. Uygulanan manyetik alan azaltılırsa mıknatıslanma azalır fakat; başlangıçtaki orijinal değerine geri dönmez. Manyetizmanın tersinir olmayan bu özelliği literatürde “histerizis” olarak bilinmektedir [142, 144, 154]. Ferromanyetik cisimler manyetik alan değiştiğinde kazanmış oldukları mıknatıslanma özelliğini korumuş olmaktadır. Malzemelerin kazanmış oldukları bu artık mıknatıslanmaya kalıcı mıknatıslanma denilmektedir.



(a) Diamanyetik (kuvars gibi)



(a) Paramanyetik (hematit gibi)

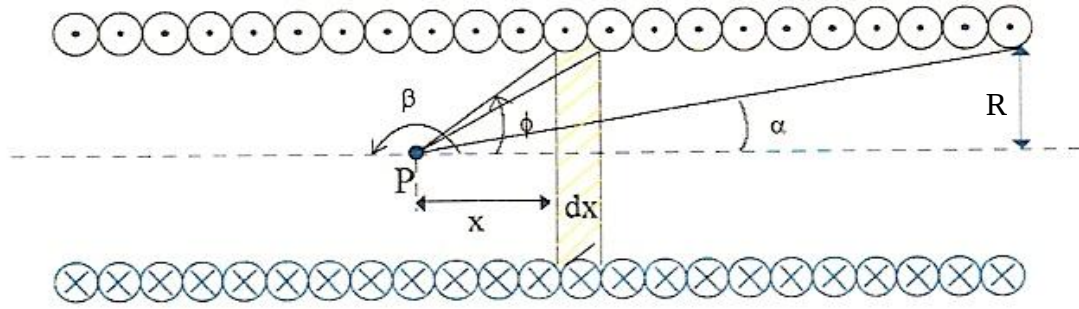


(a) Ferromanyetik (manyetit gibi)

Şekil 2.5. Diamanyetik, paramanyetik ve ferromanyetik mineraller için tipik mıknatıslanma eğrileri (Jiles [154]'den değiştirilerek alınmıştır)

2.4.3. İdeal bir selenoidin manyetik alanı

Bir selenoid helis biçiminde sarılmış uzun bir iletken telden ibarettir. Selenoide akım makarası da denilmektedir. Bobin ise içinden elektrik akımı geçebilen yalıtılmış tel ile bu telin sarılı bulunduğu silindirden oluşan makara sistemidir. Çok sarımlı bir selenoide bobin de denilebilmektedir. Uzunluğu (l) yarıçapından oldukça büyük olan bir selenoide ideal selenoid denilmektedir. Böyle bir selenoidin enine kesiti Şekil 2.6'da verilmiştir.



Şekil 2.6. Bir selenoidin boyuna kesiti [142, 155]

Sıkı sarımlı bir selenoidin içinde düzgün sayılabilecek bir manyetik alan oluşur. Bu manyetik alan dış noktalarda sarımın sağ ve sol tarafındaki manyetik alanların zıt yönlü olmasından dolayı zayıftır. Bir selenoidin iç bölgesindeki manyetik alan Amper Yasası ile hesaplanabilmektedir. Manyetik alan şiddetinin uzaklığa bağlı olarak değişmediği bölgelerde B 'nin hesaplanması için kullanılan bu yasa;

$$\oint B \times dl = \mu_0 \times I \quad (2.9a)$$

şeklinde ifade edilmektedir [142, 155].

Sarım sayısı N olan bir selenoidin içinden geçen akımın herhangi bir noktada oluşturduğu manyetik alan o noktada selenoidin her sarımının oluşturduğu manyetik alanların bileşkesidir. Selenoidin eksenindeki bir P noktasındaki akı yoğunluğunu bulmak için P 'den eksen doğrultusunda x kadar uzakta bulunan selenoidin bir dx elemanter uzunluğunu ele alınır (Şekil 2.6). Selenoidin sarım sayısı N ve uzunluğu l ise,

birim uzunluktaki sargı sayısı N/l 'dir. Buna göre dx uzunluğundaki sarım sayısında $(N/l)dx$ olmaktadır. Uzunluğu dx olan birim elemandaki akım şiddeti I tarafından P noktasında oluşturulan manyetik alan Amper Yasası'na göre;

$$dB = \frac{\mu_0}{2} \times \frac{IR^2}{(x^2 + R^2)^{3/2}} \times \left(\frac{N}{l}\right) dx \quad (2.9b)$$

olarak bulunmaktadır [142].

$(x^2 + R^2)^{0.5} = r$ alınır ve (2.9a) eşitliğinde yerine konulduğunda,

$$dB = \frac{\mu_0}{2} \frac{NI}{l} \frac{R^2}{r^3} dx \quad (2.9c)$$

eşitliği elde edilir. Burada x yerine değişken olarak ϕ açısı kullanılır ve

$$x = \frac{R}{\tan \phi}, \quad dx = -\frac{R}{\sin^2 \phi} d\phi \quad \text{ve} \quad r = \frac{R}{\sin \phi} = (R^2 + x^2)^{0.5}$$

değerleri (2.9c) eşitliğinde tekrar yerine konulduğunda,

$$B = -\frac{\mu_0}{2} \frac{NI}{l} \int_{\beta}^{\alpha} \sin \phi \, d\phi \quad (2.9d)$$

$$B = \frac{\mu_0}{2} \frac{NI}{l} (\sin \alpha - \cos \beta) \quad (2.9e)$$

bağıntısı elde edilir. Selenoidin içinde ve eksen üzerindeki herhangi bir noktada (merkezde) $\alpha=0^\circ$ ve $\beta=180^\circ$ olacağından böyle bir noktadaki manyetik alan;

$$B = \mu_0 \frac{N}{l} I \quad (\text{merkezdeki manyetik alan}) \quad (2.9f)$$

olacaktır. Selenoidin eksen üzerinde yer alan uçlardaki bir noktada $\alpha=0^\circ$ ve $\beta=90^\circ$ olduğundan böyle bir noktadaki manyetik alan değeri ise,

$$B = \mu_0 \frac{N}{2l} I \quad (\text{uçlardaki manyetik alan}) \quad (2.9g)$$

dir. Böyle bir selenoidin bir ucu mıknatısın S kutbu; diğer ucu N kutbu gibi davranır. Manyetik alan çizgileri daima N kutbundan S kutbuna doğrudur.

2.4.4. Bir mineral tanesine etkiyen manyetik kuvvet

Manyetik alanda tutulan bir mineral tanesine etkiyen manyetik kuvveti tam olarak belirlemenin oldukça zor olduğu bilinmektedir. Bununla birlikte belirli koşullar için bazı basit kabuller yapılarak manyetik kuvvet hesaplanabilmektedir. Manyetik alana konulmuş bir mineral tanesine etkiyen manyetik kuvveti hesaplamak için çeşitli araştırmacılar tarafından bir takım yaklaşımlar geliştirilmiştir [151, 156-158].

Svoboda [157], eğer bir tane uygulanan dış manyetik alanı üniform bir şekilde dağıtacak kadar küçük seçilir ise; bu tanenin, tane kütle merkezine yerleştirilmiş bir manyetik dipol olarak düşünülebileceğini ifade etmiştir. Bu durumda tane üzerine etkiyen manyetik kuvvet vektörel olarak şu şekilde hesaplanmıştır:

$$\vec{F}_m = (V\vec{M} \cdot \nabla) \vec{B} \quad (2.10)$$

$V\vec{M}$ = V hacmindeki tanenin manyetik momenti

$\vec{B}$ = Uygulanan dış manyetik alanı göstermektedir. Öte yandan, Eşitlik (2.8)'den manyetikleşme,

$$M = \chi \times H \quad (2.11)$$

şeklinde yeniden yazılabilir. Söz konusu bu eşitlik

$$M = (\chi_s - \chi_m)H \quad (2.12)$$

şeklinde de yazılabilmektedir. Bu eşitlikte χ_s ve χ_m sırasıyla tanenin ve taşıyıcı ortamın manyetik duyarlılığıdır. Bu vektörel eşitlik kartezyen koordinat sisteminde x, y ve z eksenleri için şu şekilde yeniden yazılmıştır;

$$F_{m,x} = V(\chi_s - \chi_m)(H_x \frac{\partial B_x}{\partial x} + H_y \frac{\partial B_y}{\partial x} + H_z \frac{\partial B_z}{\partial x}) \quad (2.13a)$$

$$F_{m,y} = V(\chi_s - \chi_m)(H_x \frac{\partial B_x}{\partial y} + H_y \frac{\partial B_y}{\partial y} + H_z \frac{\partial B_z}{\partial y}) \quad (2.13b)$$

$$F_{m,z} = V(\chi_s - \chi_m)(H_x \frac{\partial B_x}{\partial z} + H_y \frac{\partial B_y}{\partial z} + H_z \frac{\partial B_z}{\partial z}) \quad (2.13c)$$

Ancak yukarıdaki bu son üç eşitliği, Şekil 2.7’de gösterilen radyal koordinatta yazmanın daha kullanışlı olduğu belirtilmektedir. Bu durumda;

$$F_{m,r} = V(\chi_s - \chi_m)(H_r \frac{\partial B_r}{\partial r} + H_\theta \frac{\partial B_\theta}{\partial r}) \quad (2.13d)$$

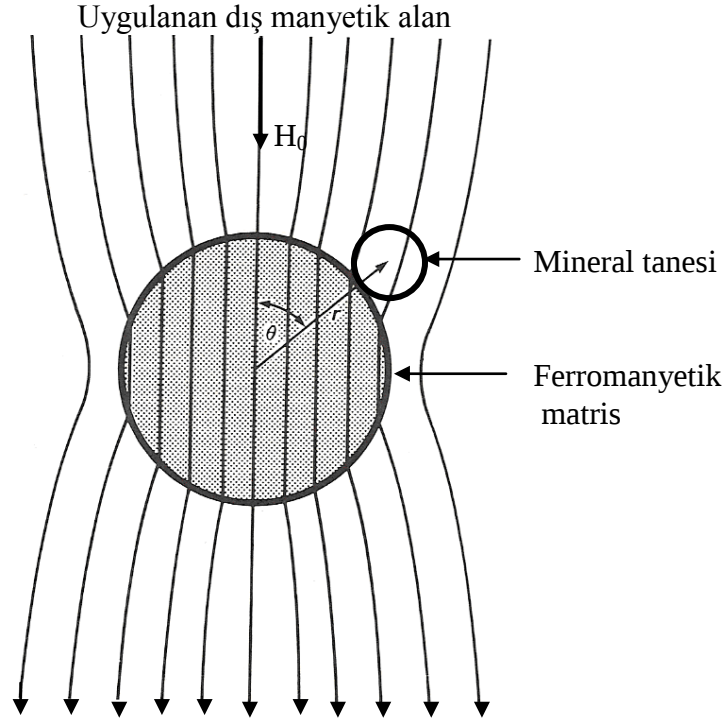
$$F_{m,\theta} = \frac{V}{r}(\chi_s - \chi_m)(H_r \frac{\partial B_r}{\partial \theta} + H_\theta \frac{\partial B_\theta}{\partial \theta}) \quad (2.13e)$$

halini almaktadır.

Yukarıda verilmiş olan eşitliklerin oldukça basitleştirilmiş ve tek bir formüle indirgenmiş genel bir şekli literatürde yaygın olarak,

$$F_m = V(\chi_s - \chi_m)H_r \frac{dH_r}{dr} \quad (2.14)$$

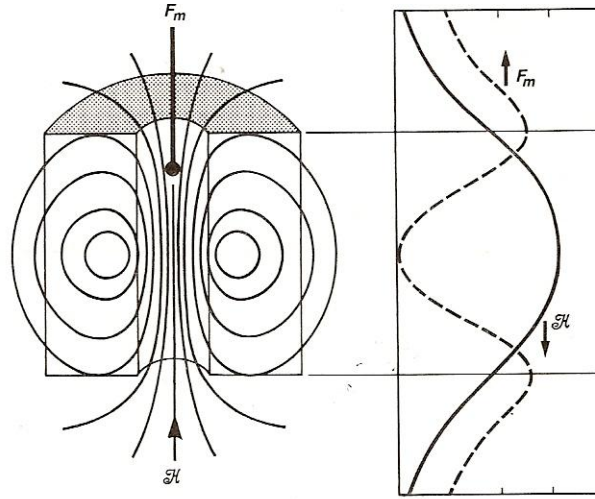
şeklinde kullanılmaktadır [145, 151, 157-160].



Şekil 2.7. Üniform bir manyetik alanda tutulan mineral tanesi ve radyal koordinatların (r ve θ) tanımlanması [157]

Bu eşitliklerden de görülebileceği gibi bir tane üzerine etkiyen manyetik kuvvet, uygulanan manyetik alan ile indüklenen manyetik alan değişiminin (gradyanının) her ikisine de bağlı olmaktadır.

Kelly ve Spottiswood [151], bir tane üzerinde etkili olan manyetik kuvvetin Lawyer and Hopstock [156] tarafından deneysel bir model üzerinde açıklanmaya çalışıldığını aktarmaktadır. Bazı mineral tanelerinin manyetik alandaki davranışları bu basit deneysel model üzerinde incelenmiştir. Bu modelde deneysel gözlem için iki cihaz kullanılmıştır. Bu cihazlardan birisi manyetik alan üretmek için; diğeri ise her bir tane üzerinde etkili olan manyetik kuvveti ölçmek için kullanılmıştır. Bu deneyde manyetik alan bir selenoid sargıdan yararlanılarak oluşturulmuştur (Şekil 2.8). Laboratuvar ölçekli böyle bir selenoidden belirli bir elektrik akımı geçirildiğinde selenoid bir çubuk mıknatıs gibi davranmakta ve selenoidin bir ucu N, diğeri ucu S kutbu halini almaktadır. Selenoidin eksenine boyunca oluşan manyetik alan çizgileri, selenoidin bir ucundan diğeri ucuna doğrudur.



Şekil 2.8. Selenoidin eksenı boyunca manyetik alan şıddeti ve manyetik kuvvet değışimi [151]

Bu sistemde kuvars, hematit ve manyetit örnekleri özel bir terazi kullanılarak selenoidin eksenı boyunca çeşitli pozisyonlarda askıda tutulmuştur. Sisteme akım verildiğinde mineral örneklerinin görünür kütlelerinde ve örnek tutucu üzerinde bir değışim olduğu gözlemlenmiştir. Görünür kütledeki bu değışimin gramsal miktarının bir gram-kuvvetlik manyetik kuvvete denk olduğu kabul edilmiştir. Örnek üzerindeki net manyetik kuvvet, sadece örnek tutucuya etkiyen manyetik kuvvetin ölçülmesi ve toplam kuvvetten çıkarılmasıyla hesaplanmıştır.

Bobinin üst uç kısmına yakın bir yerde tutulan 1 g örneğın üzerine etkiyen manyetik kuvvet ölçülmüş ve kuvars, hematit, manyetit için Çizelge 2.2’de verilmiş olan sonuçlar elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre hematit ve kuvars üzerine etkiyen manyetik kuvvet, uygulanan manyetik alan veya alan değışiminin karesi ile orantılı bir şekilde artmaktadır. Manyetit üzerine etkiyen manyetik kuvvet ise manyetik alan şıddeti ile sadece orantılı olarak artmaktadır. Tipik bir diyamanyetik mineral olan kuvars için 1,8 T gibi yüksek bir alan şıddeti uygulandığında bile manyetik kuvvet gravite kuvvetinin küçük bir fonksiyonu kadar olmaktadır. Paramanyetik bir mineral olan hematit için ise 0,18 T’lık bir manyetik alan uygulandığında manyetik kuvvet hematitin ağırlığının yanında ihmal edilebilecek kadar küçük kalmaktadır. Fakat manyetik alan şıddeti 1,8 T olduğunda manyetik kuvvet gravite kuvvete yaklaşımaktadır. Kuvvetli bir ferromanyetik mineral olan manyetit söz konusu olduğunda ise manyetik kuvvet, gravite kuvvetten çok daha büyük değerler almaktadır. En düşük manyetik alanda bile cismin ağırlığına eşit olmaktadır.

Çizelge 2.2. Bir selenoid eksenini boyunca askıda tutulan 1 g örnek üzerindeki manyetik kuvvetin uygulanan manyetik alanla değişimi [151].

Bileşenler	Test 1	Test 2
Uygulanan manyetik alan, H (T)	0,18	1,8
Manyetik alan değişimi, $\frac{\partial H}{\partial x}$ (T/cm)	-0,017	-0,17
Manyetik kuvvet, F_m (N)		
Kuvars	$0,015 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^{-4}$
Hematit	$0,631 \times 10^{-4}$	$63,1 \times 10^{-4}$
Manyetit	0,155	1,55

Ayrıca, Şekil 2.8’de selenoidin eksenini boyunca manyetik alan şiddetine karşılık manyetik alan değişimi de çizilmiştir. Şekil 2.8 incelendiğinde manyetik alan gradyanının (manyetik alandaki değişim oranı) en büyük olduğu yerde manyetik kuvvetin en büyük; manyetik gradyanın sıfır olduğu yerde ise manyetik kuvvetin de sıfır olduğu görülmektedir. Bu durum manyetik kuvvetin en güçlü olduğu bölgenin selenoidin merkezi olmadığı (ki selenoidin merkezinde manyetik alan en yoğun), manyetik kuvvetin selenoidin iç duvar kısımlarına doğru arttığı anlamına gelmektedir. Nitekim, Sathuvalli ve Bayazıtoglu [160] gerçekte selenoidin merkezinde manyetik kuvvetin sıfıra çok yakın olduğuna dair somut bulgulara ulaşmışlardır. Ayrıca, Kvitkovic vd. [161] de benzer değişimleri elde etmişlerdir.

Genel olarak manyetik ayırmada ve manyetik flotasyonun dahil olduğu manyetik sistemlerde var olan manyetik kuvvetlerin yanında diğer fiziksel kuvvetler de etkili olmaktadır. Bu kuvvetlerin başlıcaları yerçekimi kuvveti, hidrodinamik sürüklenme kuvveti, sürtünme kuvveti, atalet kuvveti ve santrifüj kuvvetleridir [145, 151, 156, 157]. Küresel bir mineral tanesi için net yerçekimi kuvveti;

$$F_g = \frac{\pi}{6} D^3 (d_s - d_m) g \quad (2.15)$$

Burada D tane çapı, d_s ve d_m sırasıyla mineral tanesinin ve kullanılan akışkan ortamın yoğunluğu ve g de yerçekimi ivmesidir.

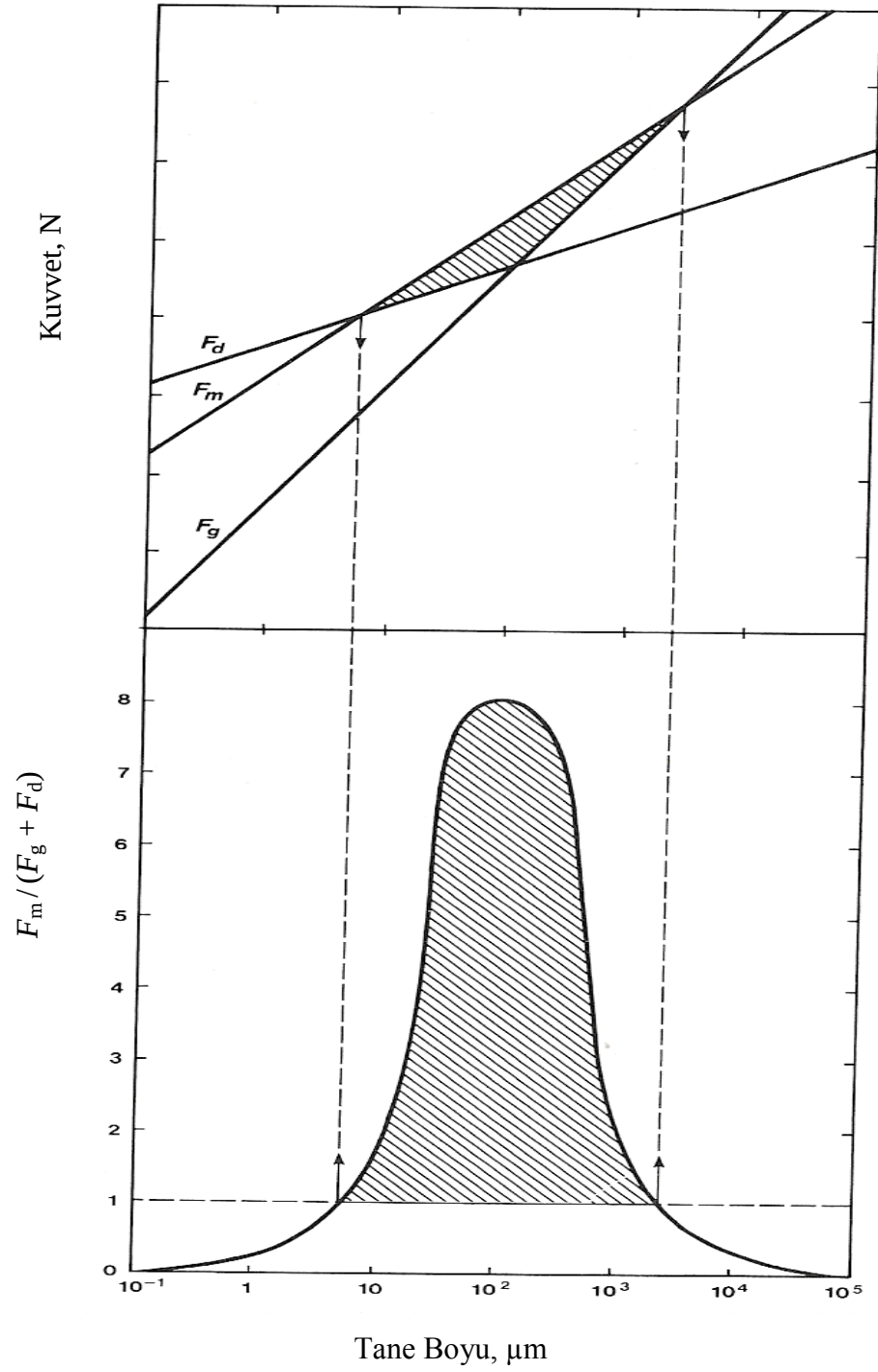
Laminer akış koşullarında hidrodinamik sürüklenme kuvveti Stokes Yasası ile ifade edilmekte ve

$$F_d = 3\pi Dv\eta \quad (2.16)$$

şeklinde formüle edilmektedir. Burada; v akışkan ortamda tanenin çökme hızı, η ise akışkan ortamın viskozitesidir.

Yerçekimi kuvveti büyük oranda tane çapına bağlıdır ve iri taneler için anlamlı bir etkiye sahiptir. Laminer akış koşullarında hidrodinamik sürüklenme kuvveti ise birinci derecede tane çapına bağlıdır ve yerçekimi kuvvetinin tersine küçük tane boylarında daha etkili olmaktadır. Bu duruma en iyi örnek kuru ve yaş manyetik ayırma verilebilir. Kuru manyetik ayırıcılarda manyetik kuvvetin manyetik parçacıkları tutacak kadar olması yani yerçekimi kuvvetini yenecek büyüklükte olması yeterlidir. Yaş manyetik ayırıcılarda ise, manyetik kuvvetin hidrodinamik sürüklenme kuvvetinden daha büyük olması ya da manyetik kuvvetin hidrodinamik sürüklenme kuvvetini yenebilecek büyüklükte olması gerekmektedir [156, 157].

Manyetik kuvvet, yerçekimi ve hidrodinamik sürüklenme kuvvetlerinin tane boyutuna göre değişim eğrileri Şekil 2.9'da verilmiştir. Şekil 2.9'da ayrıca tane boyutu ile $F_m / (F_g + F_d)$ oranının değişimi de görülmektedir. Bu grafik, özetle, manyetik ayırmanın her üç kuvvetin kesişimini ifade eden üçgensel bölge içerisinde olduğunu göstermektedir. Bu üçgensel bölgede $F_m / (F_g + F_d)$ oranı 1'den büyüktür. Yani manyetik kuvvetin yerçekimi ve hidrodinamik sürüklenme kuvvetlerinin her ikisinin toplamından büyük olduğu durumlarda manyetik ayırma gerçekleşmektedir. Manyetik ayırmanın etkinliğinin tane boyu ile sınırlı kaldığı, belirli tane boyu aralığında gerçekleştiği de açık bir şekilde görülmektedir. İri tane boylarında gravite kuvvetler; ince tane boylarında ise hidrodinamik kuvvetler etkin olmaktadır.



Şekil 2.9. Manyetik ayırmada etkili olan başlıca kuvvetlerin tane boyu ile değişimi (F_m = Manyetik kuvvet, F_g = Net gravite kuvvet, F_d = Hidrodinamik direnç kuvveti) [162]

2.4.5. Manyetit manyetik özellikleri

Manyetit mineralinin bazı önemli fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.3'te özet olarak verilmiştir.

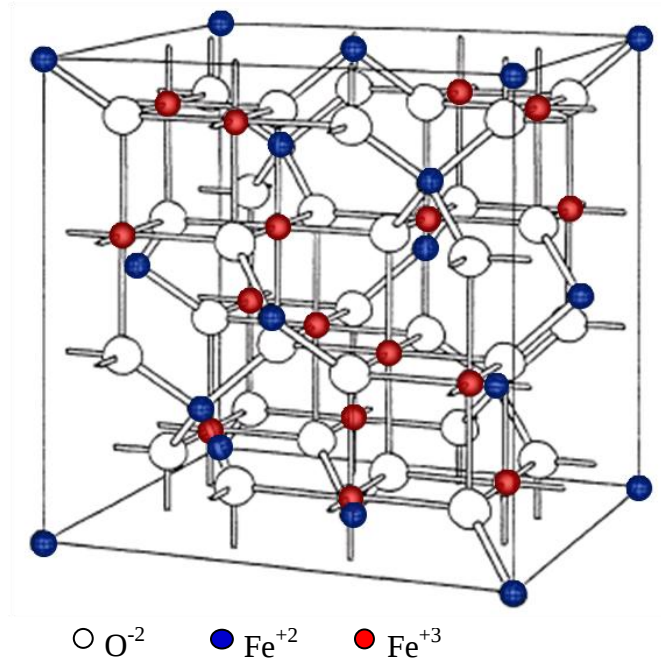
Çizelge 2.3. Manyetit mineralinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri

Tanımlanan	Özellik	Kaynak
Adı	Manyetit	[163]
Kimyasal bileşimi	Fe_3O_4	[164]
Mineral grubu	Spinel grup	[165]
Kristal sistemi	Kübik	[166]
Kristal biçimi	Genelde oktahedral kristalli	[167]
İkizlenme	{111} yüzeyinde olağan	[167]
Sertlik	5,5-6,5	[168]
Özgül ağırlık	5,175-5,20	[168]
Renk ve parlaklık	Demir siyahı, grimsi siyah; metalik parlaklık	[169]
Çizgi rengi	Siyah	[169]
Tipik XRD piki	2,532 (100)	[170]
Şeffaflık	Opak	[171]
Manyetiklik	Kuvvetli manyetik (ferromanyetik)	[172]
Demir içeriği	%72,4 Fe	[173]
Çözünürlük durumu	1527-1530 °C'de klorür asidinde çözülür	[174]
Bulunuşu	Sülfür yataklarında ve pegmatitlerde, değişik metamorfik ve magmatik kayalarda oluşur. Kontakt ve rejyonal metamorfik kayalarla, hidrotermal yataklarda sıkça görülür.	[167, 175]

Manyetit en yaygın kullanılan kimyasal formülü Fe_3O_4 'dür. Bununla birlikte $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ şeklinde de yazılmakta ve FeO kısmı vücut; Fe_2O_3 kısmı hematit olarak bilinmektedir. Bu gösterim demirin iki farklı değerliğe aynı anda (+2 ve +3) sahip olduğunu göstermektedir. Şekil 2.10'da da görüldüğü gibi manyetit, oksijen iyonlarının her

üç eksen boyunca birbirine karşı gelen pozisyonlarda küp içerisinde düzenli yerleştiği kübik birim hücre merkezi şekil ile ters bir spinel kristal yapısına sahiptir. Birim hücre 32 O^{2-} anyonu, 18 Fe^{+2} katyonu ve 16 Fe^{+3} katyonları olmak üzere 66 atomdan oluşmaktadır [176, 177].

Manyetik yapı oksijenlerle ayrılmış iki manyetik alt tabakadan oluşur. Bu iki tabaka arasındaki etkileşimler oksijen anyonları ile sağlanır. Bu etkileşimlere “dolaylı” veya “süper değiş-tokuş etkileşimler” denilmektedir. Çok güçlü “süper değiş-tokuş etkileşimler” iki tabaka arasında spinlerin anti paralel düzen içerisinde bulunmalarına neden olmaktadır. Böylece bu spin hareketleri sonucunda bir net manyetik moment oluşmaktadır. Manyetik moment kristal üzerinde bir mıknatıslanmaya neden olmaktadır. Bu mıknatıslanma manyetite doğal mıknatıslık özelliği kazandırmaktadır [176, 177].



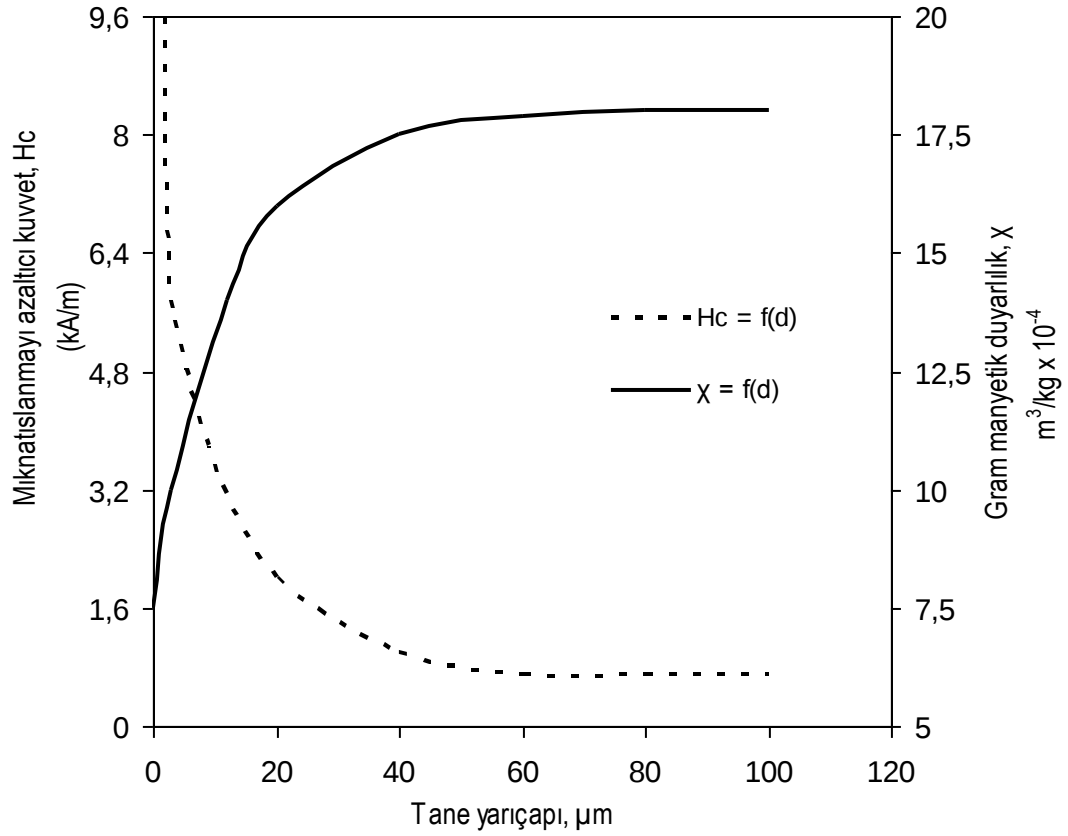
Şekil 2.10. Manyetitin kristal yapısı [177]

Svoboda [157], manyetiklik bakımından düzenlilik arz eden mineral tanelerin manyetik özelliklerinin o mineralin sadece bileşimine ve kusursuz kristallenmiş olmasına bağlı olmadığını; aynı zamanda tane boyuna da bağlı olduğunu açıklamıştır. Svoboda [157] manyetit için kritik tane boyunun $0,05 \mu m$ olduğunu ifade etmiştir. Bu tane boyunun

altındaki değerlerde manyetik alanın etkisi giderek azalmakta ve sıfıra yaklaşmaktadır. Ayrıca, Şekil 2.11’de de görüldüğü üzere manyetik duyarlılığın belirli bir tane boyundan sonra değişmediği; çok küçük tane boylarında ise mıknatıslanmayı sıfırlayıcı kuvvetin arttığı ifade edilmiştir. Mıknatıslanmayı azaltıcı kuvvet ile tane boyu arasındaki ilişki

$$H_c \sim d^{-n} \quad (2.17)$$

şeklinde ifade edilmiştir [157]. Burada; d tane boyu ve n ise $0,25 \leq n \leq 1$ aralığında bir değerdir.



Şekil 2.11. Manyetit için mıknatıslanmayı azaltıcı kuvvet H_c ile manyetik duyarlılığın χ tane boyuyla değişimi (Svoboda [157]'dan değiştirilerek alınmıştır)

Banerjee ve Moskowitz [178] ise ferromanyetik tanelerin manyetik özelliklerinin tane şekline de bağlı olduğunu ileri sürmüştür. Tane şeklinin yanı sıra ufalama ile elde edilen

yeni yüzeyler, kimyasal bağlardaki kopmalar ve kırılmalar, noktasal ve doğrusal kusurlar gibi kısmen boyut küçültmeye bağlı parametrelerin de manyetitin manyetik özelliklerini etkileyebileceğini savunmuştur.

Ayrıca, Banerjee ve Moskowitz [178] manyetize olmuş bir cismin içerisindeki manyetik alanın (H_i) cisme uygulanan manyetik alana (H_0) eşit olmadığını ispatlayarak iki manyetik alan arasındaki farkı, manyetikliği giderici veya mıknatıssızlaştırıcı alan (H_d) olarak tanımlamıştır. Bu alanın, cismin farklı kısımlarındaki manyetik dipol etkileşimlerinden kaynaklandığı belirtilmiştir.

$$H_i = H_0 - H_d = H_0 - DM \quad (2.18)$$

Burada;

D , manyetik tanenin şekline bağlı olan geometrik demıknatıslanma faktörü olarak tanımlanmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Çalışmalarda kullanılan başlıca materyaller üç gruba ayrılmıştır. Bu materyaller; üzerinde deneysel çalışmaların yürütüldüğü saf mineral ve cevher örnekleri, kullanılan alet ve cihazlar ile kimyasal maddelerden oluşmaktadır.

3.1.1. Saf mineraller ve cevher örnekleri

Saf manyetit ve kuvars mineralleri: Manyetik flotasyonun temel mekanizmasını tam olarak açıklanmasında deneysel çalışmalara saf minerallerle başlamanın daha uygun olacağı düşünülmüştür. Bu nedenle, tasarlanan manyetik flotasyon sistemi ilk olarak manyetik olan ve manyetik olmayan saf mineraller üzerinde denenmiştir. Bu amaçla ferromanyetik mineral grubundan manyetit ile diyamanyetik minerallerden kuvars deney malzemesi olarak seçilmiştir. Bu seçim yapılırken manyetit ve kuvarsın mineralojik birlikteliğinin yanında birçok çalışmaya konu olmuş olması da dikkate alınmıştır.

Çalışmalarda kullanılan manyetit minerali Eriez Magnetic (Pennsylvania, USA); kuvars minerali ise US Silica Company (Illinois, USA)’den satın alınmıştır. Satın alınan manyetitin kömür yıkama tesislerinde ağır ortam malzemesi olarak kullanıldığı ve yeterli saflıkta olduğu bilinmektedir. Değişik amaçlar için kullanılan kuvarsın ise çok yüksek saflık arz ettiği üretici firma tarafından bildirilmektedir. Bu bilgilere rağmen örneklerin saflık durumunu daha net bir şekilde ortaya koymak amacıyla her bir mineralin mineralojik ve kimyasal analizi ayrıca yapılmıştır. Saf mineraller, zeta potansiyel ölçümlerinde ve manyetik flotasyon deneylerinde kullanılmak üzere hazırlanmıştır. Ancak temas açısı ve AFM ölçümlerinde yeteri büyüklükte manyetit ve kuvars kristalleri kullanılmıştır.

Fosfat cevheri: Manyetik flotasyon gerçek cevherler üzerinde de denenmiştir. Bu denemelerde yüksek manyetit içerikli fosfat cevheri kullanılmıştır. Manyetik flotasyon deneylerinde kullanılan fosfat cevheri, Brezilya’nın en büyük ve en eski fosfat zenginleştirme tesisi olan Fosfertil-Vale Fosfatados (Minas Gerais, Brazil)’in araştırma laboratuvarından sağlanmıştır. Orijinal cevher örneğinin çubuklu değirmen çıkışından alındığı ve sonrasında hiçbir işlem görmediği bilinmektedir.

3.1.2. Kullanılan alet ve cihazlar

Çalışmalarda kullanılan alet ve cihazlar Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Çalışmalarda kullanılan alet ve cihazlar

Cihaz/alet adı	Marka ve model	Firma adı	Kullanım yeri/amacı
Atomik kuvvet mikroskobu(AFM)	Nanoscope IIIa	Veeco-Digital Instruments	Kuvvet ölçümünde
Zeta-metre	ZetaPALS	Brookhaven Ins. Co.	Zeta potansiyeli ölçümünde
Gonyometre	Ramé-Hart 100-00-115 Goniometer	Mountain Lakes	Temas açısı ölçümünde
Cevher mikroskobu	Olympus PX61	Olympus Corporation	Parlak kesitlerin incelenmesinde
Optik Mikroskop	Reichert-Jung Polyvar Met	Reichert Microscope	Mineralojik incelemelerde
XRD	Rigaku Rint-2200	Rigaku	Mineralojik analizlerde
XRF	EDAX Eagle III	Edax	Kimyasal analizlerde
Gouy terazisi	Johnson-Matthey MSB-1	Johnson Matthey	Manyetik duyarlılık tayininde
Gaussmetre	Lake Shore 410 Gaussmeter	Lake Shore	Manyetik alan ölçümünde
Debimetre	Dwyer	Dwyer Instruments	Hava debisi ölçümünde
pH metre	Corning Pinnacle 555	Thomas Scientific	pH ölçümünde
Hassas terazi	Sartorius ED224S	Sartorius	Malzeme tartımında
Örnek bölücü	Sieving Riffler-Rotary Sample Splitter	Quantachrome Ins.	Örnek azaltma işleminde
DC Güç kaynağı	RSR Variable DC Power Supply Model HY5003	R.S.R. Electronics	Manyetik alan oluşturmada
Etüv	Isotemp Oven 126G	Fisher Scientific	Numune kurutma
Hassas kesme cihazı	Buehler IsoMet 1000	Buehler	Parlak kesit hazırlamada
Aşındırma ve Parlatma diski	Buehler Ecomet III	Buehler	Parlak kesit hazırlamada
Isıticılı manyetik karıştırıcı	Corning PC-420D	Thomas Scientific	Çözelti hazırlamada
Mekanik karıştırıcı	Caframo Stirrer RZR1	Caframo Ltd.	Pülp hazırlamada
Vakum filtre şişesi	Nalgene MF75	Cole-Parmer	Filtrasyon işleminde

3.1.3. Kullanılan kimyasal maddeler

Çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasalın adı	Bileşimi/saflığı	Firma adı	Kullanım amacı
Dodesilamin(DDA)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$	Sigma-Aldrich	Katyonik toplayıcı
Tall oil fatty asit	Karışım *	Arizona Chemical	Anyonik toplayıcı
Sodyum oleat	$\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{Na}$	Cameo Chemical	Anyonik toplayıcı
Potasyum oleat	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{K}$	Cameo Chemical	Anyonik toplayıcı
Oleik asit	$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$	Georgia-Pacific	Anyonik toplayıcı
Sodyum silikat	Na_2SiO_3	The PQ Corporation	Bastırıcı reaktif
Mısır nişastası	%98 saflıkta	National Starch	Bastırıcı reaktif
Sodyum karbonat	Na_2CO_3	Sigma-Aldrich	pH ayarı ve çözelti hazırlama
Sodyum hidroksit	NaOH	Sigma-Aldrich	pH ayarı ve çözelti hazırlama
Hidroklorik asit	HCl	Sigma-Aldrich	pH ayarı ve çözelti hazırlama
Potasyum klorür	KCl	Sigma-Aldrich	Arka plan elektrolit

* %50 oleik asit + %40 linoleik asit + %5 linolenik asit + %2 stearik asit + %0,1 palmitik asit

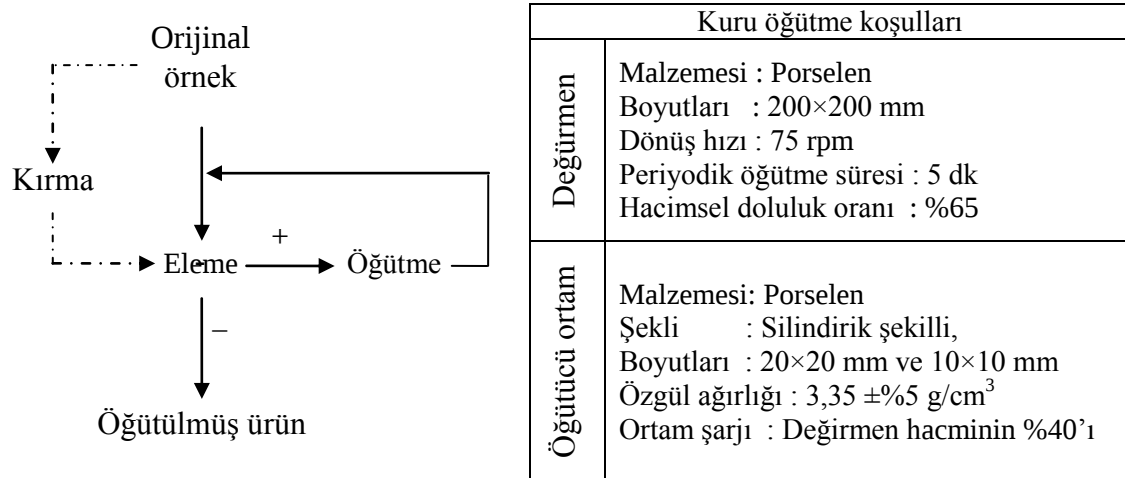
Diğer kimyasallar: AFM ölçümlerinde kullanılan kuvars tanelerinin temizlenmesinde etanol, metanol ve ticari ismi RCA SC-1 olan temizleme solüsyonu kullanılmıştır. Bu solüsyonun bileşiminde 5 hacim H_2O +1 hacim %29’luk $\text{NH}_3(\text{suda})$ +1 hacim %30’luk H_2O_2 bulunduğu bilinmektedir [179-180]. Kimyasal kirlilik içeren bütün cam malzemeler kromik asit çözeltisi ile temizlenmiştir. Kromik asit çözeltisi 5 g potasyum dikromatın ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 100 mL derişik sülfürik asitte (H_2SO_4) çözündürülmesiyle hazırlanmıştır.

Parlak kesit hazırlamada sırasıyla 1-0,5-0,05 μm tane boyunda alümina tozu kullanılmıştır. Çalışmalarda kullanılan saf su Milli Pore Milli-Q Water Purification System saf su cihazından elde edilmiştir.

3.2. Yöntem

3.2.1. Örneklerin hazırlanması

Manyetik flotasyon deneylerinde kullanılan saf mineral ve cevher örnekleri kırma, öğütme ve sınıflandırma gibi bilinen cevher hazırlama yöntemleri kullanılarak hazırlanmıştır. Kırma işleminin gerekli olduğu durumlarda merdaneli kırıcı kullanılmıştır. Her bir numune istenen tane boyuna porselen değirmende kuru olarak öğütülmüştür. Öğütme tane boyu uygun bir elek yardımıyla kontrol altında tutulmuştur. Bütün eleme işlemlerinde ASTM E-11 test elekleri kullanılmıştır. Örneklerin hazırlanmasında kullanılan öğütme akım şeması ile değirmen-öğütücü ortam özellikleri Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1. Kuru öğütme devresi ve değirmen-öğütücü ortam özellikleri

Saf manyetit ve kuvars minerallerin hazırlanması: Deneylerde kullanılan manyetitin orijinal tane boyu -106 μm olduğundan herhangi bir boyut küçültme işlemine gerek duyulmamıştır. Satın alındığı durumda tane boyu -700 +300 μm olan kuvarsın ise tamamı -106 μm 'a öğütülmüştür. -106 μm tane boyundaki manyetit ve kuvars örneklerinin her biri -106+63 μm , -63+45 μm , -45+38 μm ve -38 μm tane boyu fraksiyonlarına ayrılmıştır. Bu fraksiyonlar deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere kilitli torbalarda muhafaza edilmiştir.

Fosfat cevherinin hazırlanması: Yaklaşık 20 kg ağırlığındaki orijinal cevher, çeşitli analizlerde ve manyetik flotasyon deneylerinde kullanılmak üzere konileme-dörtleme yöntemiyle önce iki kısma bölünmüş; birinci kısım çeşitli mineralojik test ve incelemeler için hazırlanmıştır. Manyetik flotasyon deneyleri için ayrılan ikinci kısım ise -106 μm 'a öğütülmüştür. Öğütme işlemi Şekil 3.1'de belirtilen koşullarda gerçekleştirilmiştir. Öğütülmüş malzeme otomatik numune bölücü yardımıyla manyetik flotasyon deneyleri için yeteri miktara azaltılmıştır. Azaltılmış final numune etüvde kurutulduktan sonra plastik kavanozda korunmuştur.

3.2.2. Parlak kesit hazırlama

Saf manyetit ve kuvarsın temas açıları ölçümlerinde bu minerallerin parlak kesitleri kullanılmıştır. Ayrıca, fosfat cevherinin tanımlanması ve yaklaşık mineral dağılımının belirlenmesi amacıyla bu cevherin de parlak kesitleri hazırlanmıştır.

Parlak kesit hazırlama işleminde ilk olarak, cevher örneği üzerinde minerallerin gözlenebildiği yerlerden geçecek biçimde ve yaklaşık 25 mm çapında bir parça, kayaç kesme makinasında düzgünce kesilmiştir. Kesilen bu parça, 30 mm çapında silindirik bir metal kalıp içerisine yerleştirilmiştir. Daha sonra metal kalıp bir miktar sentetik yapıştırıcıyla (epoksi) doldurulmuş; yapıştırıcının kuruması ve yeterli sertliğe erişmesi için 24 saat beklemeye bırakılmıştır. Kalıptan çıkarılan cevher örneği aşındırma ve parlatma diskinde parlatılmıştır. Parlatılmış kesitler polarize cevher mikroskopunda incelenmek üzere parlak kesit inceleme laboratuvarına gönderilmiştir.

3.2.3. Zeta potansiyel ölçümleri

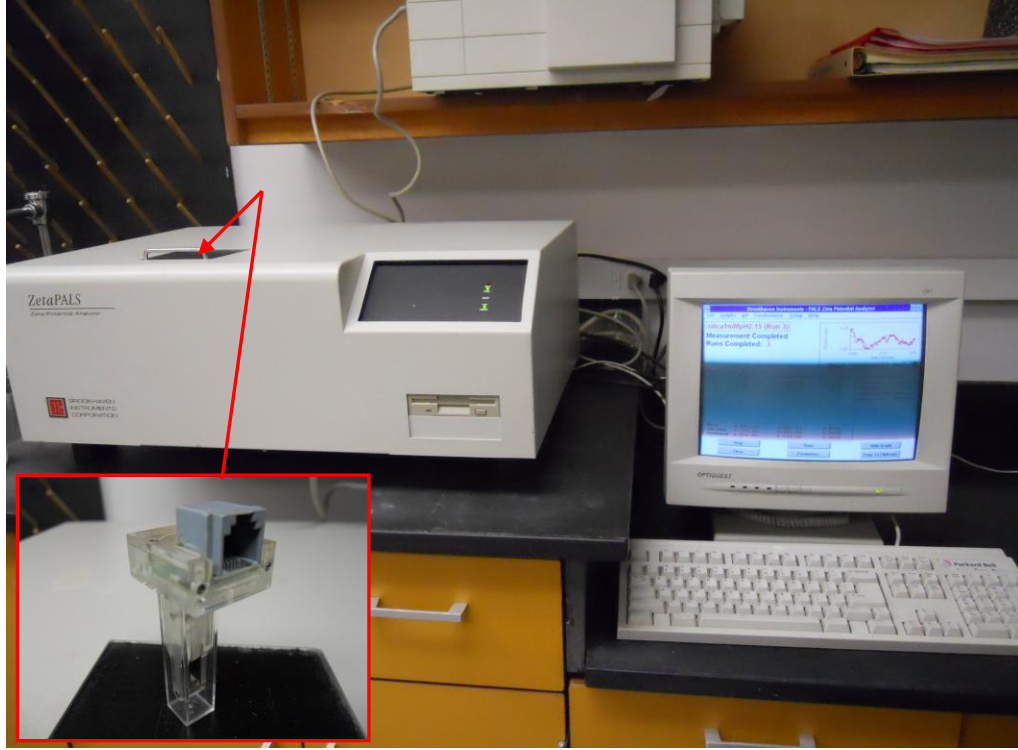
Zeta potansiyel ölçümleri mikroeletroforezis yöntemi ile çalışan ZetaPALS cihazı ile yapılmıştır (Şekil 3.2). Cihaz, zeta potansiyel değerlerini otomatik olarak okuyabilme ve bu değerleri kendisine bağlı bilgisayar ekranına yansıtabilme özelliğine sahiptir. Zeta potansiyel ölçümlerinden önce yeteri hacimde ve ağırlıkça katı oranı %0,05 olan stok süspansiyon hazırlanmıştır. Bu amaçla bir miktar mineral numunesi agat havanda 38 μm 'un altına öğütülmüş; öğütülmüş bu numuneden 0,5 g alınarak 1000 mL saf su içerisinde 15 dakika kıvamlandırılmıştır.

Zeta potansiyel ölçümü için bu stok süspansiyondan alınan yaklaşık 10 mL numune ayrı bir kaba aktarılmış; bu numune arzu edilen pH değerine ulaşınca ve yaklaşık sabit oluncaya kadar karıştırılmıştır. pH'ı bilinen süspansiyonların berrak kısmından pipetlenen numunelerle 3 ölçüm yapılmış ve elde edilen zeta potansiyel değerlerinin cihaz tarafından belirlenen ortalaması kaydedilmiştir. 2'den daha küçük ve 11,5'ten daha büyük pH değerlerinde iletkenlik yüksek olduğundan zeta potansiyel ölçümleri yapılamamıştır. Örneklerin pH'ı seyreltik NaOH ve HCl çözeltileri kullanılarak ayarlanmıştır. Ölçümlerde arka plan elektrolit olarak 1 mM KCl çözeltisi kullanılmıştır. Ayrıca ölçümlerin oda sıcaklığında (25 ± 2 °C) yapılmasına özen gösterilmiştir.

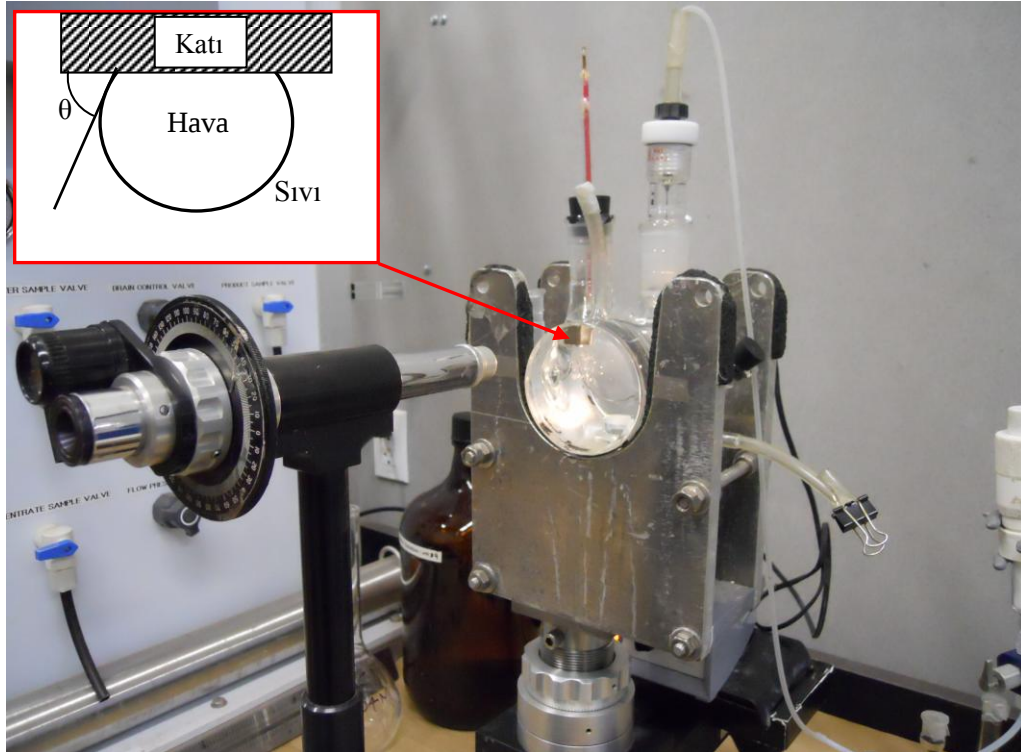
3.2.4. Temas açısı ölçümleri

Parlatılmış manyetit ve kuvars kristalleri üzerinde gerçekleştirilmiş olan temas açısı ölçümlerinde Ramé-Hart marka 100-00-115 model gonyometre kullanılmıştır (Şekil 3.3). Ölçüm yöntemi olarak ise Tutsak Hava Kabarcığı Yöntemi (Captive Air Bubble Method) kullanılmıştır. Bu yöntemde temas açısı, bir mineral yüzeyine hava kabarcığının temas ettirilmesiyle oluşan açının sıvı faza doğru ölçüldüğü değeridir [55, 181].

Her bir temas açısı ölçümünde şu adımlar takip edilmiştir: İlk olarak düzgün ve pürüzsüz bir yüzey elde etmek amacıyla doğal manyetit ve kuvars kristallerinin bir yüzü kesilerek parlatılmıştır. Parlatılmış yüzeyler saf su ile yıkanıp temizlenmiştir. İçerisinde gerekli kimyasalların bulunduğu pH'ı ayarlı çözelti gonyometrenin şeffaf çözelti hücresine aktarılmıştır. Daha sonra, kristalin parlatılmış yüzeyi altta ve tam yatay olacak şekilde gonyometrenin çözelti dolu hücresine daldırılmıştır. Kristal yüzeyinin hemen altında bulunan bir kılcal boru ve bu borunun bağlı olduğu şırınga yardımıyla yaklaşık 2-3 mm çapında hava kabarcığı üretilmiştir. Üretilen hava kabarcıklarından biri kristal yüzeyine tutunduğu anda (katı/hava/sıvı fazının temas anı) katı yüzey ile hava kabarcığı arasındaki temas açısı ölçülerek fotoğraflanmıştır. Her ölçüm sonrası kristal yüzeyi aseton ile temizlendikten sonra saf suyla iyice yıkanmıştır.



Şekil 3.2. Zeta potansiyeli ölçümünde kullanılan zeta-metre ve çözelti hücresi



Şekil 3.3. Temas açısı ölçümünde kullanılan goniometre ve Tutsak Hava Kabarcığı Yöntemi

3.2.5. Manyetik flotasyon yöntemi

Bu çalışmaya konu olan manyetik flotasyon, klasik köpük flotasyonu ile manyetik ayırmanın entegrasyonu şeklinde özetlenebilir. Flotasyon kolonu ve manyetik sistem, bu entegrasyonun en önemli yapısal elemanları durumundadır. Aşağıda, deneysel çalışmalarda kullanılan manyetik flotasyon kolonunun dizaynı üzerinde durulduktan sonra manyetik flotasyon deney prosedürü anlatılmıştır.

3.2.5.1. Manyetik flotasyon kolonunun tasarımı

Manyetik flotasyon kolonu, uygun bir manyetik alan biriminin flotasyon kolonu üzerine entegre edilmesi şeklinde tasarlanmıştır. Bu tasarım için gerekli olan başlıca malzeme ve donanım; uygun bir flotasyon hücresi, manyetik alan birimi ve ayarlanabilir DC gerilim kaynağıdır.

Flotasyon hücresi olarak, cam malzemeden özel olarak yapılmış ve toplam hacmi 200 mL olan mikro-flotasyon kolonu kullanılmıştır (Şekil 3.4).

Bilindiği gibi manyetik alan çok çeşitli yollarla üretilebilmektedir. Manyetik alan oluşturmada -daha pratik ve kolay uygulanabilir olması düşüncesiyle- bobinlerden yararlanılmıştır. Bobinler, karkas veya makara olarak adlandırılan silindirik yalıtkanlar üzerine (plastik, seramik, sert kağıt vb.) dışı izole edilmiş iletken tellerin sarmal bir şekilde yan yana ve üst üste sarılmasıyla elde edilen aygıtlardır. Bir bobinden elektrik akımı geçirildiğinde o bobinin etrafında bir manyetik alan oluşmaktadır.

Çalışmada kullanılan bobinlerin sarımında 1 mm çapında ve dışı izole edilmiş bakır tel kullanılmıştır. Sarım işleminde bir bobin makarasından yararlanılmış ve bobinler elle sarılmıştır. Manyetik alan oluşturmada kullanılan farklı sarım sayısındaki 3 bobine ait bazı fiziksel parametreler Çizelge 3.3'te belirtilmiştir.

Manyetik kolon, farklı sarım sayısındaki bu 3 bobinin yukarıdan aşağıya doğru genişleyen ve bir huni şeklini alacak şekilde mikro-flotasyon kolonuna giydirilmesiyle tamamlanmıştır (Şekil 3.5). Bu şekildeki bir entegrasyonun, köpük bölgesinden kolon tabanına doğru giderek artan ve bütün kolon yüzeyi boyunca etkili olabilecek bir manyetik alan yaratmada daha etkili olabileceği düşünülmüştür. Manyetik sistem geometrisinin bilinçli olarak bu şekilde tasarlanmasıyla manyetik tanelerin kolon dibinde çöktürülmesi amaçlanmıştır.

Çizelge 3.3. Manyetik alan oluşturmada kullanılan bobinlerin bazı fiziksel parametreleri

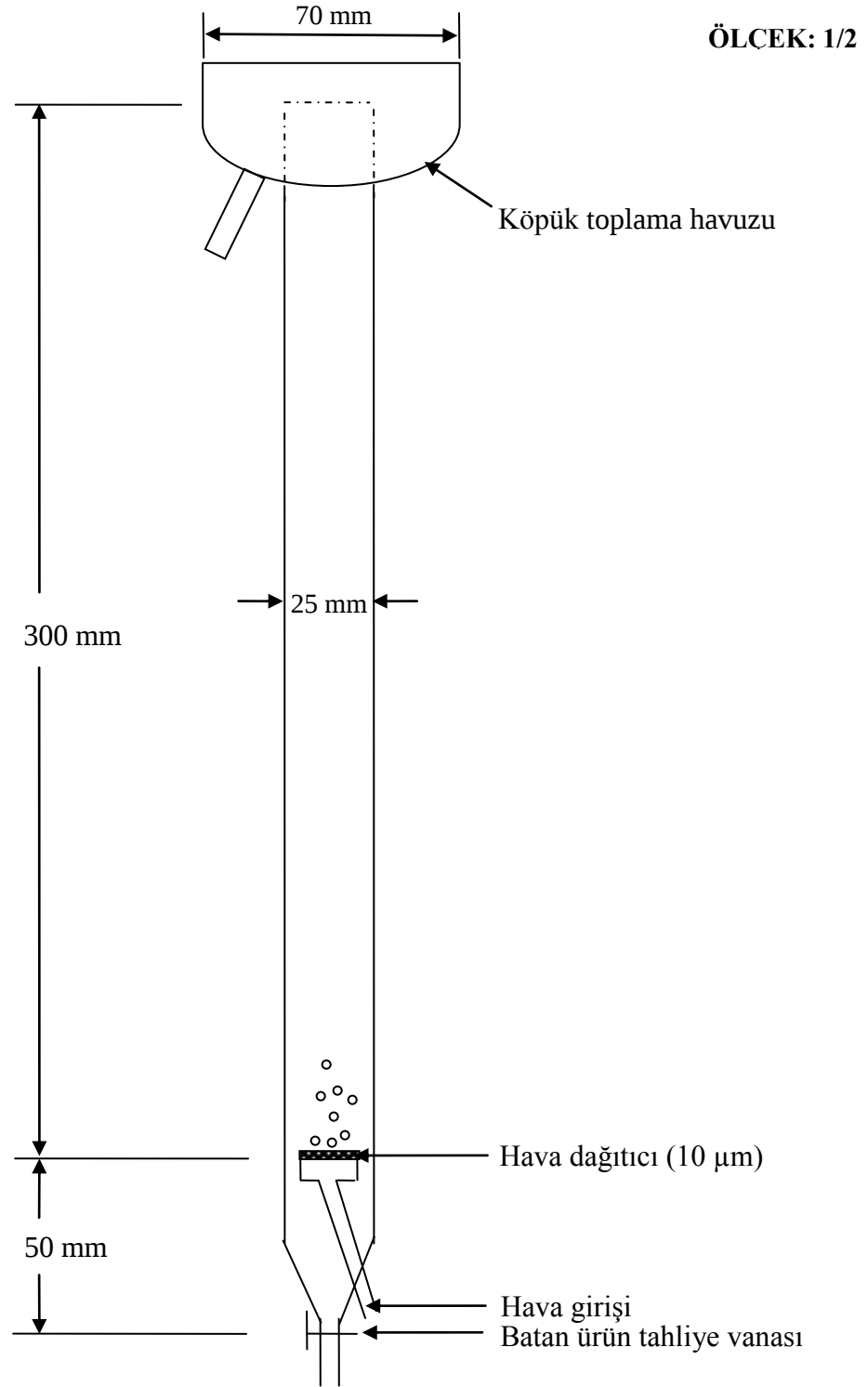
Bobin no	Sarım sayısı	Uzunluk (mm)	İç çap (mm)	Dış çap (mm)
1	210	70	45	51
2	420	70	45	57
3	700	70	45	65

3.2.5.2. Manyetik sistemin kalibrasyonu

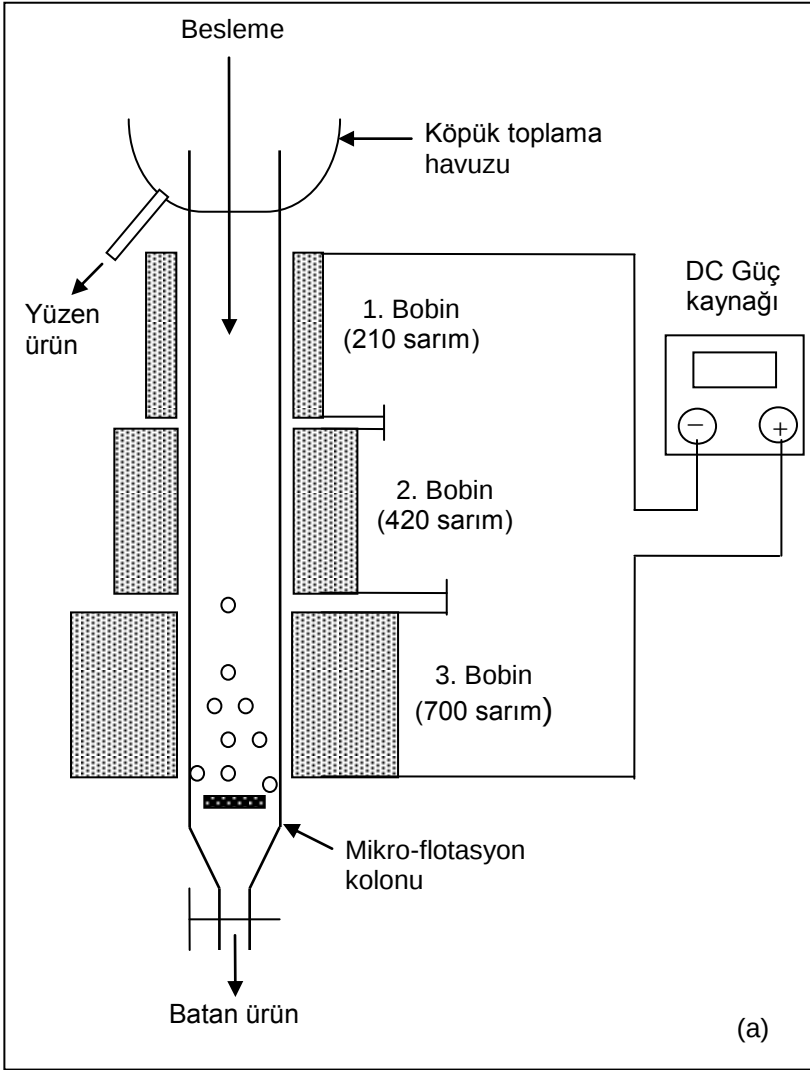
Uygulanan manyetik alan, hesapla bulunan manyetik alana göre kalibre edilmiştir. Manyetik alan şiddetinin ölçülen değeri ile teorik olarak hesaplanan değerinin uygunluk durumu test edilerek manyetik sistem parametreleri üzerinde gerekli düzeltme ve ayarlar yapılmıştır. Manyetik alanın pratik olarak ölçülmesinde bir gaussmetre (Lake Shore 410 Gaussmeter) kullanılmıştır. Bu cihazla her bir bobin merkezindeki manyetik alanın büyüklüğü Tesla birimi cinsinden doğrudan ölçülmüştür. Manyetik alanın teorik değerinin hesaplanmasında ise Vizimag 3.18 [182] adında bir bilgisayar programından yararlanılmıştır. Manyetik alanla ilgili çeşitli hesaplama ve modellemeler için geliştirilmiş bu programla otomatik olarak hesaplanan manyetik alan değerleri bilgisayar ekranından olduğu gibi alınmıştır. Her iki durum için elde edilen sonuçlar karşılaştırmalı olarak Çizelge 3.4’te verilmiştir.

Çizelge 3.4. Her bir bobin merkezinde ölçülen manyetik alan değerleri ile hesapla bulunan manyetik alan değerlerinin karşılaştırılması

Bobin no	Sarım sayısı	Akım şiddeti (A)	Bobinler birbirine bağlantısız		Bobinler birbirine bağlantılı	
			Hesaplanan manyetik alan (T)	Ölçülen manyetik alan (T)	Hesaplanan manyetik alan (T)	Ölçülen manyetik alan (T)
1	210	1	0,00232	0,00252	0,00318	0,00325
		2	0,00465	0,00525	0,00613	0,00685
		3	0,00697	0,00812	0,00847	0,01085
2	420	1	0,00465	0,00665	0,00635	0,00685
		2	0,00929	0,01281	0,01230	0,01427
		3	0,01395	0,01915	0,01690	0,02130
3	700	1	0,00775	0,00748	0,00953	0,00855
		2	0,01550	0,01507	0,01840	0,01720
		3	0,02325	0,02250	0,02540	0,02590



Şekil 3.4. Deneysel çalışmada kullanılan mikro-flotasyon kolonunun şematik görünüşü



Şekil 3.5 a) Manyetik flotasyon kolonu ilke şeması



b) Manyetik flotasyon deney düzeneği ve yardımcı ekipmanlar

3.2.5.3. Manyetik flotasyon deney prosedürü

Bütün manyetik flotasyon deneyleri, ilke şeması Şekil 3.5'te verilen manyetik flotasyon kolonunda gerçekleştirilmiştir. Saf mineraller üzerinde yürütülen deneylerde her bir test için 2 gram numune kullanılmıştır. Besleme pülpi flotasyon kolonunu dışında 250 mL'lik bir beher içerisinde hazırlanmıştır. Pülp, taneler arasında yeterli bir dağılım elde etmek ve mineral yüzeylerinin tamamen ıslanması sağlamak amacıyla 1000 rpm hızda 2 dakika boşta karıştırılmıştır. Daha sonra pH'ı ayarlı pülpe flotasyon amacına bağlı olarak bastırıcı ve/veya toplayıcı reaktif(ler) ilave edilmiştir. İstenen konsantrasyonda reaktif ilavesinden sonra pülp 5 dakika daha kondüsyonlanmıştır. Bu sırada bobin sisteminden 0-3 Amper aralığında akım geçirilerek gerekli manyetik alan sağlanmıştır. Kodüsyonlanan pülp, 40 cm³/dk hava akışının olduğu manyetik flotasyon kolonuna bir besleme hunisi yardımıyla aktarılmıştır. 3 dakika flotasyon süresi sonunda yüzen ve batan ürünler ayrı ayrı alınmıştır. Yüzen ve batan ürünlerin her biri ayrı filtre edildikten sonra 80 °C sıcaklıktaki etüvde kurutulmuştur. Kurutulmuş ürünlerin ağırlıkları tartıldıktan sonra bu numuneler üzerinde tenör ve verim hesaplamaları yapılmıştır.

3.2.6. Manyetik flotasyon deney sonuçlarının değerlendirilmesi

Manyetik flotasyon deney sonuçları, elde edilen ürünlerin tenör ve verim değerlerine göre değerlendirilmiştir. Deneylerde kullanılan farklı malzemelere göre verim değerleri aşağıda belirtildiği şekilde hesaplanmıştır.

3.2.6.1. Saf manyetit ve kuvars minerallerin yüzebilme verimi

Saf manyetit ve kuvars minerallerinin yüzebilme verimi yüzen ve batan mineralin kuru ağırlıkları kullanılarak şu şekilde hesaplanmıştır:

$$Verim (\%) = \frac{C}{C + T} \times 100 \quad (3.1)$$

Bu formülde;

C : Yüzen mineralin kuru ağırlığı, g

T : Batan mineralin kuru ağırlığı, g

Manyetit-kuars karışımının flotasyonu sonrasında her iki mineralin birbirinden ayrılma durumu, selektivite (ayırma seçiciliği) ile belirlenmiştir. Manyetit ile kuvars arasındaki selektivite aşağıdaki eşitlik yardımı ile belirlenmiştir [38].

$$\text{Selektivite} = R_k - R_m \quad (3.2)$$

Burada;

R_k ve R_m sırasıyla kuvars ve manyetitin yüzebilme verimidir.

3.2.6.2. Fosfat konsantresinin P_2O_5 ve Fe_2O_3 verimi

Fosfat cevherinin manyetik flotasyonu sonucu elde edilen yüzen ürünün (fosfat konsantresi de denilebilir) P_2O_5 ve Fe_2O_3 veriminin hesaplanmasında aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır.

$$\text{Verim (\%)} = \frac{Cc}{(C + T)f} \times 100 \quad (3.3)$$

Bu eşitlikte;

C : Yüzen ürünün kuru ağırlığı, g

T : Batan ürünün kuru ağırlığı, g

c : Yüzen ürünün P_2O_5 veya Fe_2O_3 tenörü, %

f : Beslemenin P_2O_5 veya Fe_2O_3 tenörü, %

3.2.7. Manyetik flotasyonda etkili olan başlıca kuvvetlerin analizi

Manyetik flotasyonda manyetik tanelerin etkilendiği bölgeye “manyetik zon” adı verilmektedir ve manyetik taneler bu zonda tutulmaktadır. Manyetik tanelerin bu zonda tutulması ve çöktürülmesi başta manyetik kuvvetler olmak üzere yerçekimi ile hidrodinamik kuvvetler arasındaki bileşke kuvvetin büyüklüğüne bağlıdır. Bu kuvvetlerin yanında flotasyon fazları arasındaki etkileşim kuvvetlerinin de bileşke kuvvet üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu düşünülmektedir. Yukarıda bahsedilmiş olan bu kuvvetlerin hesaplanmasında aşağıdaki eşitliklerden yararlanılmıştır.

3.2.7.1. Manyetik kuvvet

Daha öncede belirtildiği gibi manyetik tanelerin manyetik bölgede tutulmalarında manyetik kuvvet birinci derecede etkili olmaktadır. Manyetik kuvvetin kaynağının ise uygulanan manyetik alan olduğu bilinmektedir [157]. Uygulanan manyetik alanın büyüklüğü ya manyetik akı yoğunluğu (B) ya da manyetik alan şiddeti (H) şeklinde ifade edilmektedir. Bir selenoidin ya da bobinin merkezindeki manyetik alanın büyüklüğü her iki ifade için şu şekilde hesaplanmıştır [145, 183]:

$$B = \mu_0 \frac{N}{l} I \quad (3.4)$$

$$H = \frac{1}{\mu_0 \mu_r} B \quad (3.5)$$

Burada;

B : Manyetik akı yoğunluğu (T)

H : Manyetik alan şiddeti (A/m)

N : Selenoidin sarım sayısı

I : Devreden geçen akım şiddeti (A)

l : Selenoidin uzunluğu (m)

μ_0 : Serbest uzayın geçirgenliği ($4\pi \times 10^{-7}$ H/m)

μ_r : Rölatif geçirgenlik

Manyetik kuvvet ise literatürde yaygın bir şekilde kullanılan aşağıdaki eşitlik yardımıyla belirlenmiştir [151, 159].

$$F_m = V(\chi_s - \chi_m)H \frac{dH}{dl} \quad (3.6)$$

Bu eşitlikte;

F_m : Manyetik kuvvet (N)

V : Tanenin hacmi (m^3)

dH / dl : Manyetik alan gradyanı (A/m^2)

χ_s ve χ_m : Taneciğin ve taşıyıcı ortamın manyetik duyarlılıkları

Manyetik alan şiddeti ve manyetik kuvvet değerleri iki farklı yolla hesaplanmıştır. Birinci yöntemde, gerekli hesaplamalar gaussmetre ölçüm değerleri dikkate alınarak yapılmıştır. Bu hesaplamalarda, gaussmetre ölçüm değerleri ile yukarıdaki eşitlikler kullanılmıştır. İkinci yöntemde ise, manyetik alan ve manyetik kuvvet tamamen teorik verilere göre hesaplanmıştır. Bu amaçla, manyetik alan ve manyetik kuvvet hesaplamaları için geliştirilmiş bir paket bilgisayar programından (Vizimag 3.18) yararlanılmıştır.

3.2.7.2. Yerçekimi kuvveti

Yerçekimi kuvvetinin hesaplanmasında konuyla ilgili literatürden sadeleştirilmiş aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır [38, 145].

$$F_g = \frac{\pi}{6} \times D^3 \times d_k \times g \quad (3.7)$$

Bu eşitlikte;

F_g : Yerçekimi kuvveti, N

D : Tane çapı, m

d_k : Tanenin yoğunluğu, kg/m³

g : Yerçekimi ivmesi (9,81 m/s²)

3.2.7.3. Sıvının kaldırma kuvveti

Yerçekimi kuvvetinin tersi yönde olan sıvının kaldırma kuvveti aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır.

$$F_b = \frac{\pi}{6} \times D^3 \times d_s \times g \quad (3.8)$$

Bu formülde;

F_b : Sıvının kaldırma kuvveti, N

D : Tane çapı, m

d_s : Sıvının yoğunluğu, kg/m³

g : Yerçekimi ivmesi (9,81 m/s²)

3.2.7.4. Sıvının direnç kuvveti

Sıvı içerisindeki bir taneciğe etkiyen direnç kuvvetinin birçok bileşeni vardır. Stokes yasasına göre direnç kuvveti tamamen sıvının viskoz direncinden kaynaklanmaktadır [38, 157]. Laminar akış koşulları ve küresel kabul edilen taneler için geliştirilmiş viskoz direnç aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir. Manyetik flotasyon kolonunda da nispeten laminar akış koşullarının geçerli olduğu kabul edilerek aynı eşitlik manyetik flotasyon sistemi için de kullanılmıştır.

$$F_d = 3\pi \times D \times \eta \times v \quad (3.9)$$

Bu ifadede;

F_d : Viskoziteden kaynaklı direnç kuvveti, N

D : Tane çapı, m

η : Sıvının viskozitesi, Pa×s

v : Tanenin çökme hızı, m/s

3.2.7.5. Tane-tane etkileşim kuvvetleri

Manyetit yüzey ile kuvars tanesi arasındaki etkileşim kuvvetleri atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile doğrudan ölçülmüştür. Saf suda ve 6×10^{-5} M DDA çözeltisinde gerçekleştirilen kuvvet ölçümleri, geniş bir pH aralığında yapılmıştır. Bu ölçümlerde arka plan elektrolit olarak 10^{-3} M KCl çözeltisi kullanılmıştır. Kuvvet ölçümünde kullanılan malzemeler ile AFM ölçüm tekniği aşağıda özetlenmiştir.

Malzeme: AFM ölçümlerinde manyetit yüzey ile silis taneciği kullanılmıştır. Ortalama 20 mm çapında ve 1,5-2 mm kalınlığındaki manyetit yüzey, yaklaşık $20 \times 20 \times 20$ mm boyutlarındaki manyetit kristalinin laboratuvarında kesilip parlatılmasıyla elde edilmiştir. Manyetit yüzey, üzerindeki kontaminasyonların ve kalıntı kimyasalların uzaklaştırılması amacıyla her ölçüm öncesi saf su ile yıkandıktan sonra yüksek saflıkta azot gazı ile kurutulmuştur. Ortalama 20 μ m çapındaki silis tanecikleri (%99,99 SiO₂) ise Bangs Laboratories Inc. (Indiana, USA) satın alınmıştır. Kuvars taneleri sırasıyla aseton, metanol ve ticari adı RCA (Radio Corporation of America) SC-1 olan temizleme çözeltisinden geçirilerek tane yüzeyindeki muhtemel kirlilikler uzaklaştırılmıştır. Temizleme işleminden sonra kuvars taneleri saf su ile yıkanarak kurutulmuştur.

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM): Manyetit yüzey ile silis taneciği arasındaki etkileşim kuvvetlerinin ölçümünde Nanoscope IIIa (Veeco-Digital Instruments, Santa Barbara, California, USA) atomik kuvvet mikroskobu kullanılmıştır (Şekil 3.6). Aynı zamanda cihaz, hesaplama programının ve gözlem ekranının bulunduğu bir bilgisayar kontrol ünitesine (MultiMode™ SPM) bağlıdır.

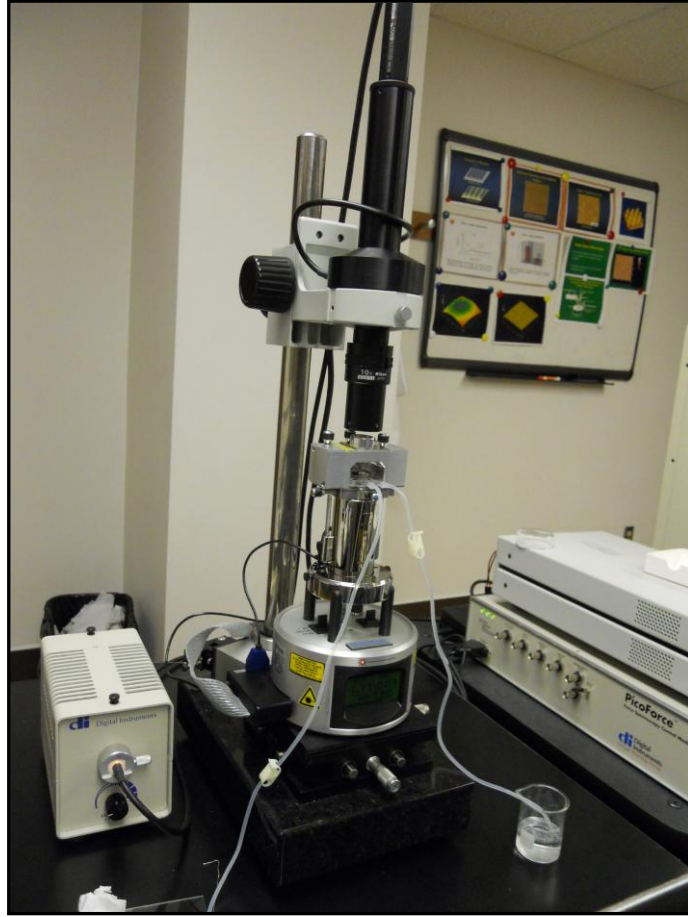
Manivela: Altın kaplı silisyum nitrür (Si_3N_4) manivela (DNP-20), Veeco-Bruker AFM Probes Nanofabrication Center (California, USA)'den sağlanmıştır. Yay sabitleri farklı olan V-şekilli dört manivela bir dikdörtgen silikon çip üzerine tutturulmuş original şekliyle satılmaktadır. Ölçümlerde yay sabiti 0,12 N/m olan manivela kullanılmıştır.

Kuvvet ölçümleri: Kuvvet ölçümleri AFM-Kolloidal Prob Tekniği'ne göre (AFM-Colloidal Probe Technique) yapılmıştır. Şekil 3.7'de şematik görünümü verilen bu teknikte mineral tanesi üçgen şekilli manivelanın sivri ucuna ya da iğnesine (tip) uygun bir yapıştırıcı yardımıyla tutturulur. Mineral yüzey ise piezoelektronik tarayıcının üzerindeki örnek tutucuya yerleştirilir. Manivelanın ucundaki tanecik göreceli olarak aşağı-yukarı hareket ettirilerek uygun bir mesafeye kadar diğer mineral yüzeyine yaklaştırılır. Tanecik ile mineral yüzey arasındaki etkileşim kuvvetleri manivelada bir sekme/sıçrama oluşturur. Bu sekmeler manivela iğnesine odaklı lazer ışınları ile sürekli taranmaktadır. Sekmeler sırasında yansıyan fotonlar bir fotodedektöre yönlendirilir. Daha sonra, Hook Kanunu gibi çeşitli yaklaşımlar kullanılarak bu yansımalar doğrudan kuvvete dönüştürülmektedir. AFM Kolloidal Prob Ölçüm Tekniği literatürde çok daha ayrıntılı bir şekilde anlatılmaktadır [85, 184-187].

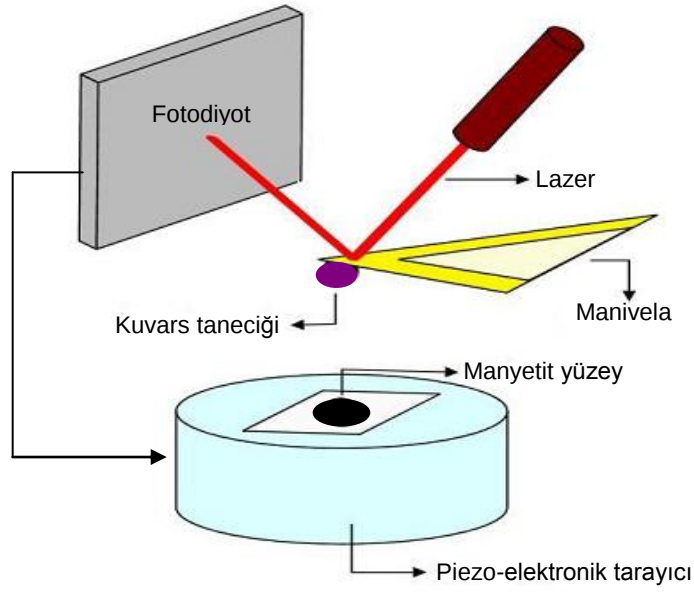
3.2.8. Analiz ve testler

3.2.8.1. Mineralojik ve petrografik analizler

Mineralojik analizler Rigaku marka Rint-2200 model X-Ray Difraktometre (XRD) cihazında yapılmıştır. Toz haline getirilen numuneler XRD cihazının örnek koyma hücreğine yerleştirilerek analiz edilmiştir. Çekimler 20° - 100° aralığında, $\text{Cu}(\text{K}\alpha)$ ışın tübü kullanılarak, maksimum gerilim 60 kV, maksimum akım 55 mA ve tarama hızı 1° dak^{-1} koşullarında yapılmıştır.



Şekil 3.6. Tane-tane etkileşim kuvvetlerinin ölçümünde kullanılan AFM cihazı ve cihaza bağlı donanım



Şekil 3.7. AFM-Koloidal Prob Ölçüm Tekniği'nin şematik görünümü

3.2.8.2. Kimyasal analizler

Çalışmalarda kullanılan mineral ve cevher örneklerinin tam kimyasal analizi XRF ile yapılmıştır. Yine fosfat konsantresinin P_2O_5 ve Fe_2O_3 içerikleri XRF analiz cihazıyla tespit edilmiştir. Bütün bu kimyasal analiz işlemlerinde EDAX Eagle III marka XRF elementel analiz cihazı kullanılmıştır.

3.2.8.3. Manyetik duyarlık tayini

Manyetik flotasyonda etkili olan manyetik kuvvetlerin ölçüm yoluyla hesaplanabilmesi için, kullanılan mineral(ler)in manyetik duyarlıklarının bilinmesi gerekmektedir. Bu amaçla manyetit ve kuvars minerallerinin manyetik duyarlıkları Johnson Matthey manyetik duyarlılık terazisiyle belirlenmiştir. Her iki mineralin gram manyetik duyarlığı ile molar manyetik duyarlığı aşağıdaki eşitlikler yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\chi_g = \frac{C \times L \times (R - R_0)}{10^9 \times m} \quad (3.10)$$

$$\chi_m = \chi_g \times M_A \quad (3.11)$$

Bu eşitliklerde;

χ_g ve χ_m : Gram ve molar manyetik duyarlık

C : Cihazın kalibrasyon sabiti ($C=1,173$)

L : Cam tüpteki numune boyu (cm)

R : Numune doldurulduktan sonra okunan ölçüm değeri

R_0 : Boş tüp için okunan değer

m : Numunenin ağırlığı (g)

M_A : Numunenin molekül ağırlığı (g/mol)

3.2.9. Deneylerde kullanılan çözeltilerin hazırlanması

Manyetit ve kuvars minerallerinin manyetik flotasyon deneylerinde katyonik toplayıcı olarak kullanılan DDA'nın sudaki çözünürlüğü sınırlıdır. Bu nedenle DDA çözeltisi hazırlamada %37'lik derişik HCl kullanılmıştır. 100 mL 0,02 M stok DDA çözeltisi şu şekilde hazırlanmıştır: Önce 0,37 g DDA, derişik HCl'in pH=3 civarındaki sulu çözeltisinde (yaklaşık 20 mL) orta derecede ısı altında çözündürülmüştür. DDA tamamen çözündükten sonra toplam hacim saf su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır.

Fosfat cevherinin manyetik flotasyonunda anyonik toplayıcı olarak kullanılan oleik asit ve tall oil suda çözünmeyen yağ asitlerindendir. Bu nedenle oleik asit derişik NaOH çözeltisinde çözündürülmüştür. Başlangıçta her bir toplayıcının 100 mL kadar stok çözeltisi hazırlanmıştır. %1'lik 100 mL oil asit çözeltisi şu şekilde hazırlanmıştır: 1 g oleik asit, 3 M 20 mL NaOH çözeltisinde ısı altında tamamen çözündükten sonra son çözeltinin toplam hacmi saf su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır. Tall oil çözeltisinin hazırlanmasında da aynı adımlar takip edilmiştir. Ancak tall oil 3 M NaOH çözeltisi yerine aynı hacimde 1 M Na₂CO₃ çözeltisinde çözündürülmüştür. Bir haftalık kullanım için hazırlanan stok çözeltiler ağzı kapalı cam balonlarda oda sıcaklığında muhafaza edilmiştir.

Zeta potansiyeli ve AFM ölçümlerinde arka plan elektrolit (background electrolyte) olarak KCl tuzunun 1 mM'lık sulu çözeltisi kullanılmıştır.

Muhtelif solüsyonların ve flotasyon pülpünün pH ayarında Na₂CO₃, NaOH ve HCl'in 0,001-0,01-0,1 M'lık seyreltik çözeltileri kullanılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Örneklerin Mineralojik ve Kimyasal Analiz Sonuçları

4.1.1. Manyetit ve kuvars örneklerinin analiz sonuçları

Manyetit ve kuvars örneklerinin saflık durumunun net olarak ortaya konulması amacıyla her bir mineralin XRD ve XRF analizleri yapılmıştır. Manyetit ve kuvars örneklerine ait XRD grafikleri sırasıyla Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de verilmiştir. Manyetit örneğinde kuvars mineraline de rastlanmış olmakla birlikte manyetit fazının çok baskın olduğu görülmektedir. Manyetit pikleri, saf manyetitin karakteristik pikleriyle de uyumludur [170]. Kuvars örneğinde ise, kuvars tek bir faz olarak görülmekte ve bütün fazlar kuvars mineralinin özgün pikleri ile örtüşmektedir [188].

XRD analizi sonrası her iki mineral örneği X-Ray Flouresans spektrometresiyle (XRF) kimyasal analize tabi tutularak örneklerin kimyasal bileşimi belirlenmiştir. Manyetit ve kuvars örneğinin kimyasal analiz sonuçları sırasıyla Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2’de verilmiştir. Genel olarak XRD sonuçlarıyla uyumlu sonuçlar elde edilmiştir. Analiz sonuçlarına göre kuvars %99,7 SiO₂ içeriği ile çok yüksek saflık arz etmektedir. Manyetit ise az oranda SiO₂ bulundurmakla birlikte yeterli saflıktadır.

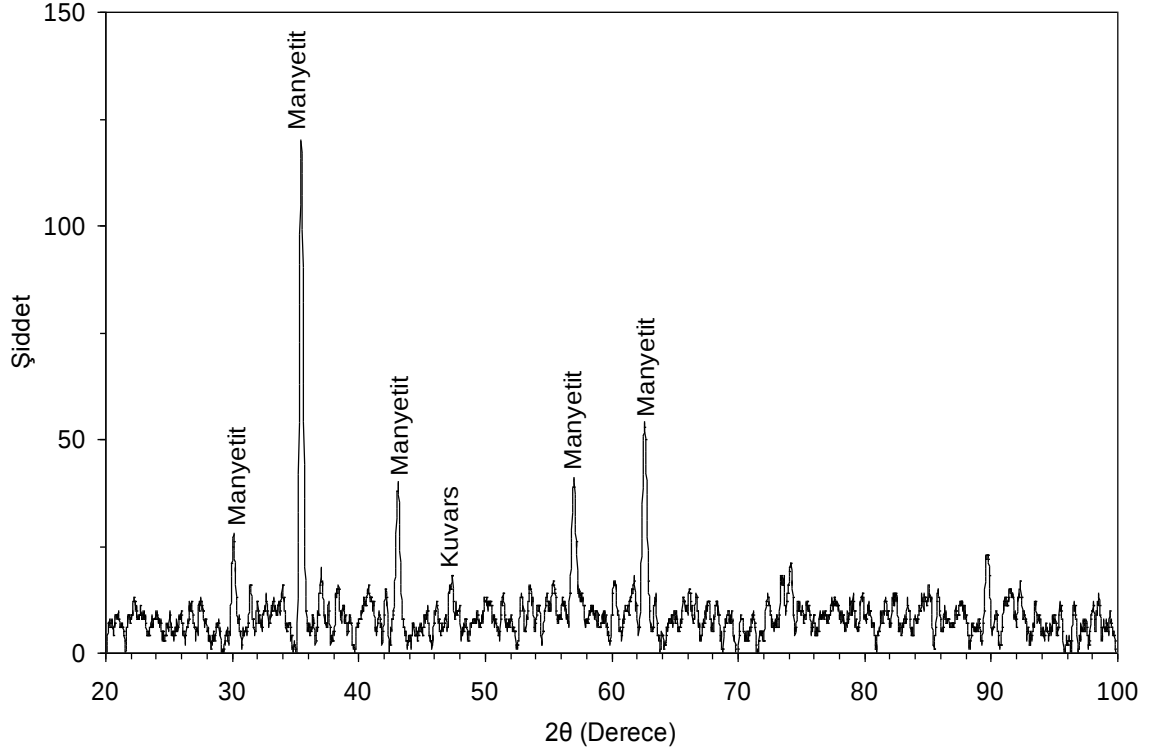
Çizelge 4.1. Manyetit örneğinin kimyasal bileşimi

Bileşen	%
Fe ₃ O ₄	96,75
SiO ₂	1,58
Al ₂ O ₃	0,39
CaO	0,15
MgO	0,09
Na ₂ O	0,02
K ₂ O	0,04
TiO ₂	0,06
K.K.*	0,15

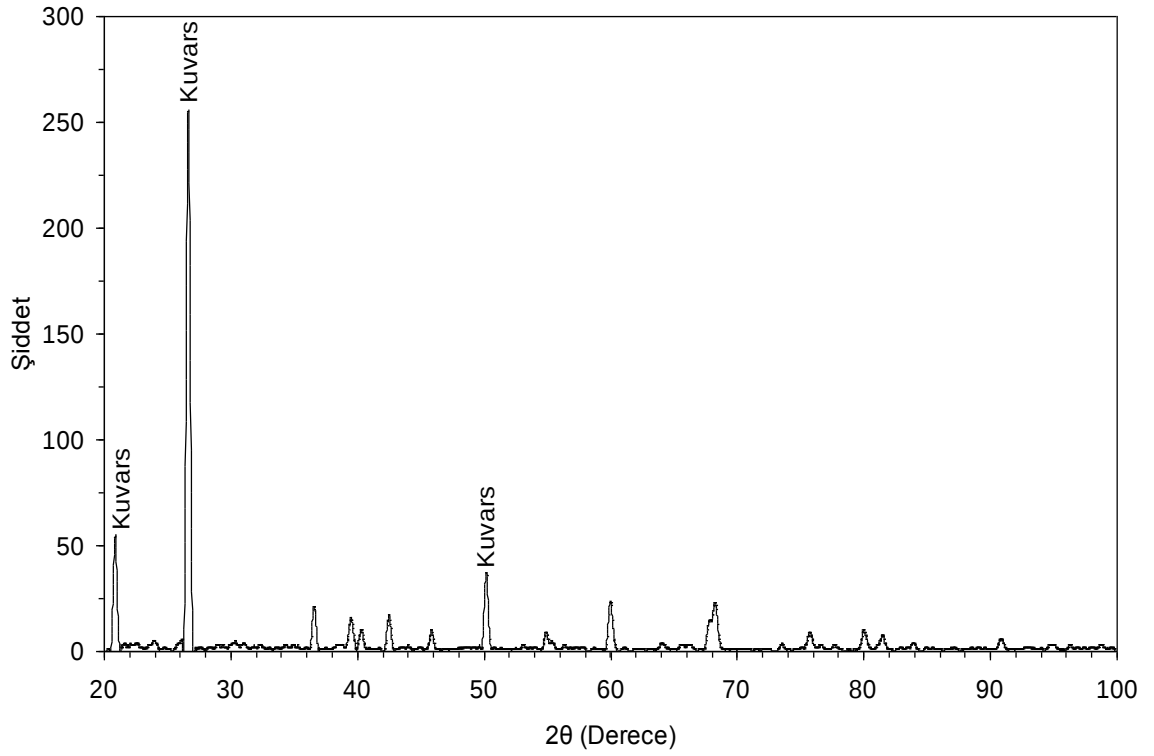
* Kızdırma kaybı

Çizelge 4.2. Kuvars örneğinin kimyasal bileşimi

Bileşen	%
SiO ₂	99,7
Fe ₂ O ₃	0,02
Al ₂ O ₃	0,06
CaO	0,01
TiO ₂	0,01
MgO	0,01
Na ₂ O	0,01
K ₂ O	0,01
K.K.*	0,10



Şekil 4.1. Manyetit örneğinin XRD grafiği

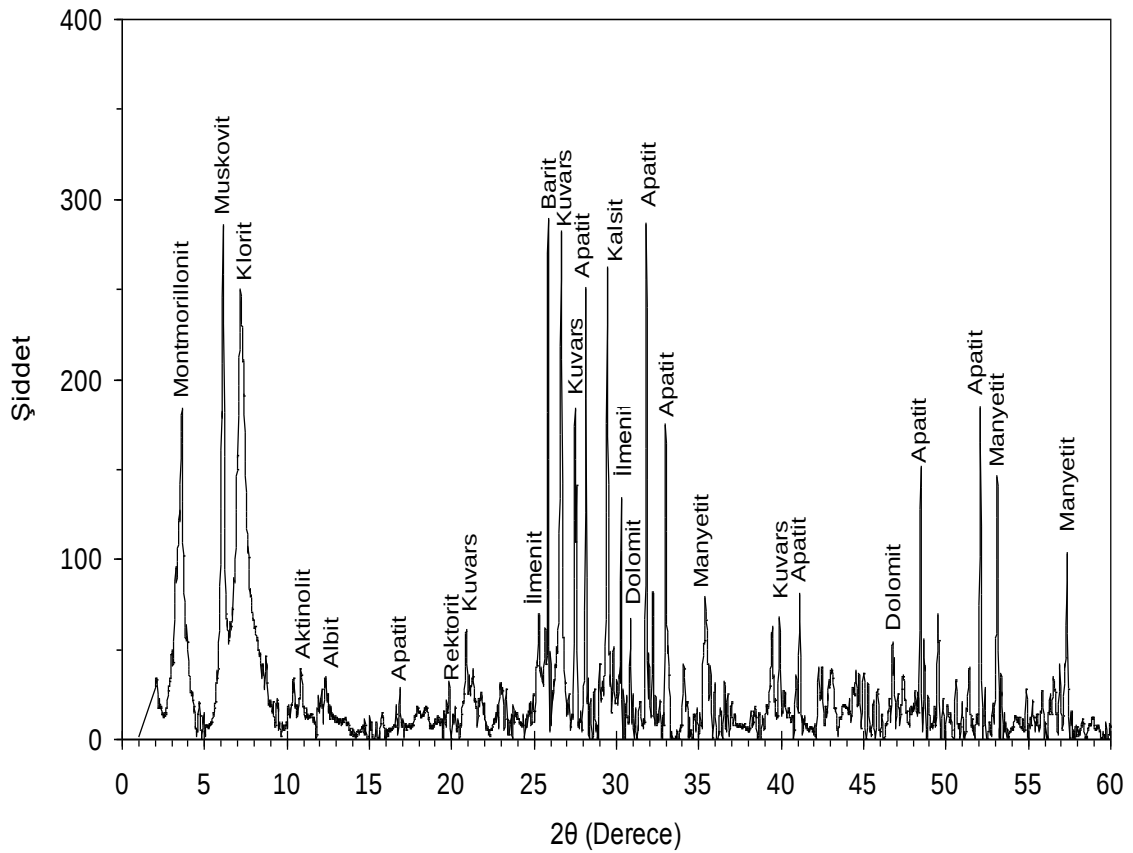


Şekil 4.2. Kuvars örneğinin XRD grafiği

4.1.2. Fosfat cevherinin analiz sonuçları

Fosfat cevherinin XRD ve XRF analizi: Fosfat cevherini oluşturan belli başlı mineraller ile bu minerallerin cevher içindeki oranları tespit edilmeye çalışılmıştır. Bu amaçla cevherin XRD ve XRF analizleri yapılmış ve ayrıca hazırlanmış parlak kesitler cevher mikroskopunda incelenmiştir. XRD analizi sonucunda cevherde ana mineral olarak apatit, manyetit ve kuvarsın yanında karbonat, kil, feldispat ve mika grubu minerallerin bulunduğu görülmektedir (Şekil 4.3). Bu sonuçlar, magmatik kökenli fosfat yataklarının tipik cevher minerallerini yansıtmaktadır [189-191].

XRD analizini takiben XRF ile yapılan kimyasal analiz sonuçları ise Çizelge 4.3'te verilmiştir. Bu sonuçlara göre cevher %8,53 P_2O_5 , %14,69 Fe_2O_3 ve %39,51 SiO_2 içermektedir. Kimyasal analiz sonuçları da dikkate alındığında cevherin ortalama mineral dağılımının Çizelge 4.4'deki gibi olduğu tahmin edilmektedir [192]. Bu bilgilere göre cevher yüksek oranda demir içermektedir ve bu demir içeriğinin birincil kaynağını manyetit oluşturmaktadır.



Şekil 4.3. Fosfat cevherinin XRD analiziyle saptanan başlıca mineralleri

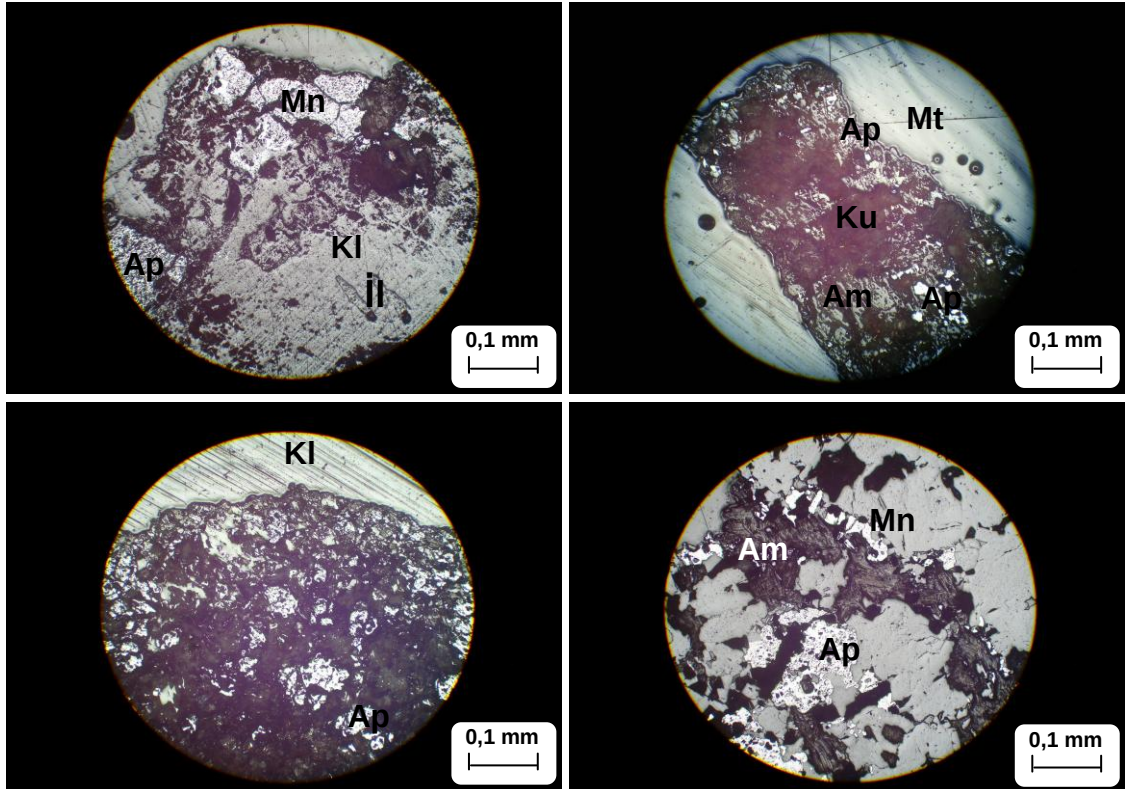
Çizelge 4.3. Fosfat cevherinin kimyasal analiz sonucu

Bileşen	%
P ₂ O ₅	8,53
SiO ₂	39,51
Fe ₂ O ₃	14,69
CaO	15,75
Al ₂ O ₃	6,27
TiO ₂	3,56
MgO	3,45
BaO	1,35
MnO	0,14
Na ₂ O	0,97
K ₂ O	0,13
K.K.*	5,65

* Kızdırma kaybı

Çizelge 4.4. Fosfat cevherinin yaklaşık mineral dağılımı

Mineral	%
Apatit	25
Kuvars	20
Manyetit	17
Kalsit	10
Dolomit	7
İlmenit	5
Barit	2
Götit	2
Montmorillonit	2
Klorit	2
Rektorit	2
Diğerleri	5



Şekil 4.4. Fosfat cevherinin parlak kesitinde görülen başlıca mineraller ve bu minerallerin birbirleriyle ilişkisi (Ap: Apatit, Mn: Manyetit, Ku: Kuvars, İl: İlmenit, Am: Amfibol, Kl: Klorit, Mt: Montmorillonit)

Parlak kesitlerin incelenmesi: Mikroskopik incelemeler; alınan örneklerden 4 adet parlak kesitin hazırlanması, cevher mikroskobuyla bu kesitlerin incelenmesi ve dijital fotoğraf makinesi ile fotoğraflanması işlemlerini kapsamaktadır. Kesitlerin mikroskopik incelemeleri sonucu elde edilen görüntüler Şekil 4.4'te verilmiştir.

Apatit genellikle kuvars ve manyetit mineralleriyle dokanak halinde bulunmakta ve bazen kuvars kristalleri arasındaki boşlukları doldurmaktadır. Apatit, bazen biçimli, az kırıklı ve çatlaksız kristaller halinde karmaşık bir yapı sergilemektedir. Manyetit ise bazen öz biçimli, çoğunlukla biçimsiz ve kristal sınırları az çok belirgin olan topluluklar halinde izlenmektedir. Apatitlerin çatlaklarında barit ve kalsite rastlandığı gibi manyetit kapanımları da gözlenmektedir. Amfiboller uzun prizmatik yarı öz biçimli, kristal toplulukları halinde gözlenmekte aralarında klorit bulunmaktadır.

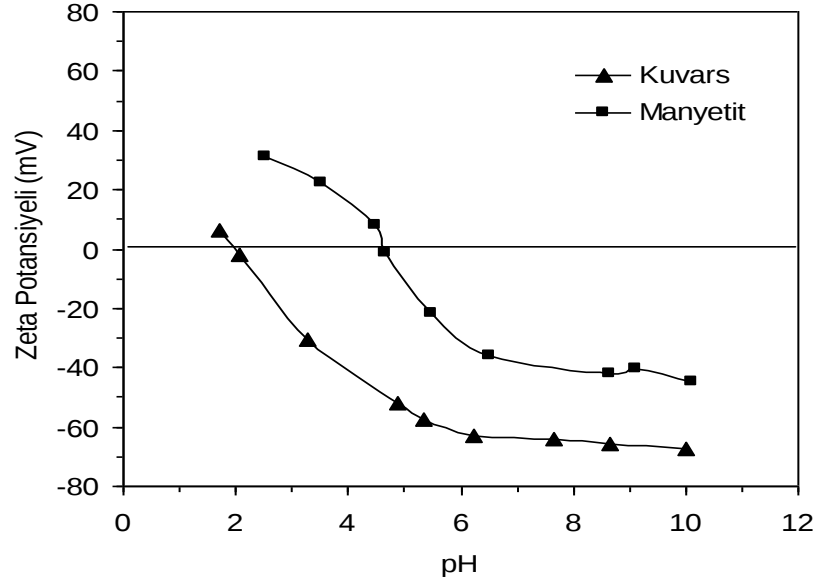
4.2. Kuvarsın ve Manyetitin Katyonik Flotasyonu

Bu bölümde saf manyetit ve kuvarsın yüzebilirlikleri katyonik bir toplayıcı türü olan dodesilamin (DDA) varlığında incelenmiştir. Ancak katyonik flotasyon deneylerinden önce, kuvars ve manyetitin DDA ortamındaki elektrokinetik davranışını incelemek amacıyla önce zeta potansiyel ve arkasından temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

4.2.1 Zeta potansiyel ölçüm sonuçları

Manyetit ve kuvarsın saf sudaki zeta potansiyel ölçüm sonuçları Şekil 4.5'te verilmiştir. Zeta potansiyel eğrileri incelendiğinde her iki mineralin zeta potansiyel değerlerinin eksi yönde arttığı görülmektedir. Kuvarsın sıfır yük noktası (PZC) yaklaşık pH=2 olup, bu pH değerinin üzerinde negatif yük sergilemektedir. Elde edilen zeta potansiyel eğrisi, kuvarsın literatürdeki tipik zeta potansiyel eğrileriyle çok yakın benzerlik göstermektedir [193, 194].

Manyetitin PZC değerinin ise pH=5'in biraz altında olduğu görülmektedir. Doğal manyetitin saf sudaki zeta potansiyeli birçok araştırmacı tarafından geniş çapta incelenmiştir [195-197]. Literatürdeki sonuçlar incelendiğinde manyetitin PZC değerinin pH=5,5 ile pH=7 arasında değişim gösterdiği belirlenmiştir. Deney malzemesi manyetitin PZC değerinin literatürdeki PZC değerlerin biraz altında ölçülmesinin, manyetitin saflık durumuyla ilgili olduğu düşünülmektedir.



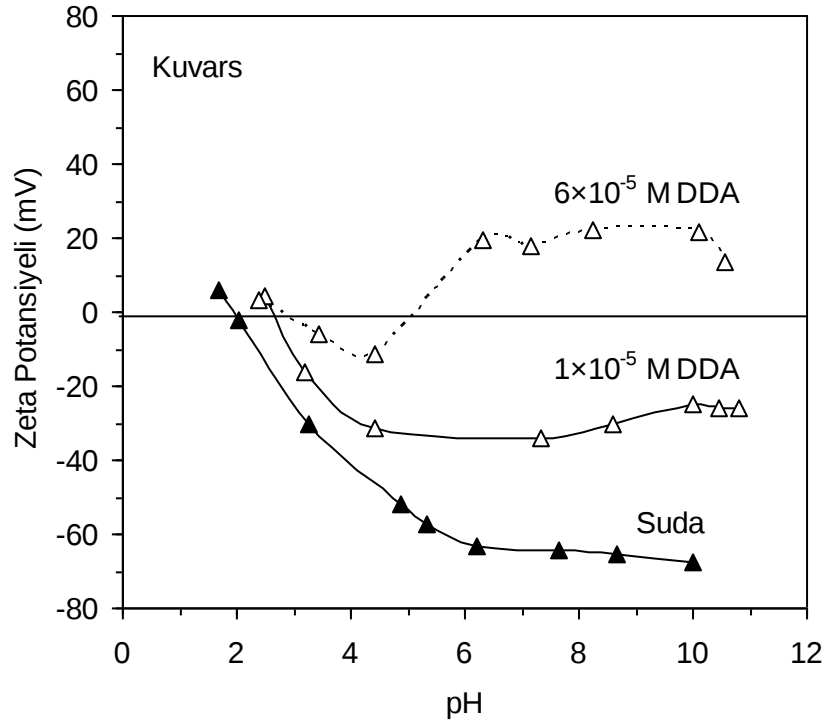
Şekil 4.5. Kuvars ve manyetit zeta potansiyelinin pH'a bağlı değişimi

Manyetit ve kuvarsın doğal zeta potansiyel ölçümlerinden sonra bu minerallerin DDA çözeltisindeki zeta potansiyelleri de incelenmiştir. İki farklı DDA konsantrasyonunda gerçekleştirilen zeta potansiyel ölçümleri, saf sudaki ölçüm sonuçlarıyla karşılaştırmalı olarak Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'de verilmiştir.

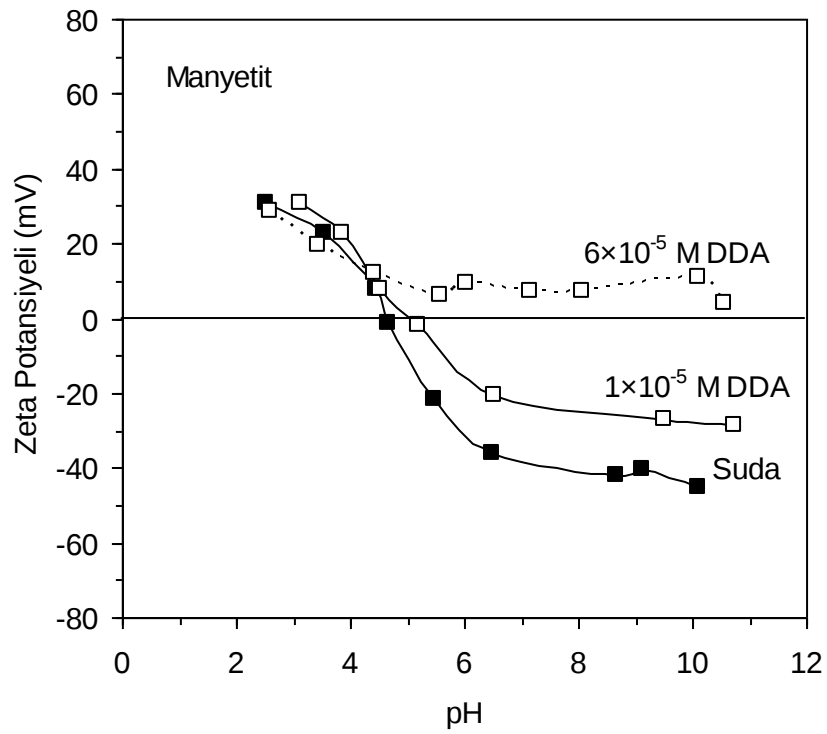
Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, DDA'nın her iki mineralin zeta potansiyeli üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Kuvarsın ve manyetit zeta potansiyeli, DDA konsantrasyonundaki artışla birlikte pozitif tarafa doğru yaklaşmaktadır. Bu yaklaşma DDA'nın her iki mineral yüzeyine bir miktar adsorbe olduğuna işaret etmektedir. Ancak DDA derişiminin kuvarsın negatif yüzey yükünü göreceli olarak daha fazla pozitif yaptığı görülmektedir. Bu durum, manyetite kıyasla DDA'nın kuvars yüzeyine daha fazla ilgi gösterdiği ve kuvars yüzeyine daha fazla adsorbe olduğu şeklinde yorumlanabilir.

DDA konsantrasyonunun yanında ortamın pH değeri de her iki mineralin zeta potansiyelini belirlemede önemli bir etkiye sahiptir. Kuvars ve manyetit zeta potansiyeli, özellikle pH 6-10 arasında, düzgün bir azalma göstererek pozitif bölgeye doğru kaymaktadır. Bu konu ile ilgili olarak, negatif yüklü mineral yüzey ile pozitif yüklü amin arasında en yüksek elektrostatik çekimin pH=10'da gerçekleştiği vurgulanmaktadır [59, 198]. Diğer taraftan aminlerin pK_a^2 değerinin pH $\geq 10,5$ civarında olduğu ve daha yüksek pH değerlerinde aminlerin iyonlaşmadıkları, bunun sonucunda da mineral yüzeyine adsorbe olamadıkları aktarılmaktadır [194].

² İyonlaşma sabiti



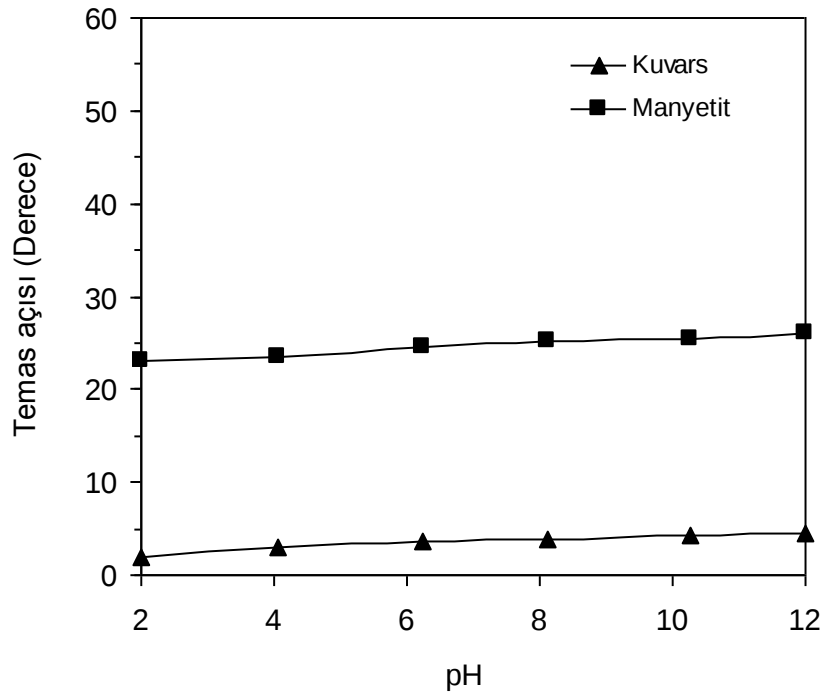
Şekil 4.6. Farklı DDA konsantrasyonunda kuvarsın zeta potansiyelinin pH ile değişimi



Şekil 4.7. Farklı DDA konsantrasyonunda manyetitin zeta potansiyelinin pH ile değişimi

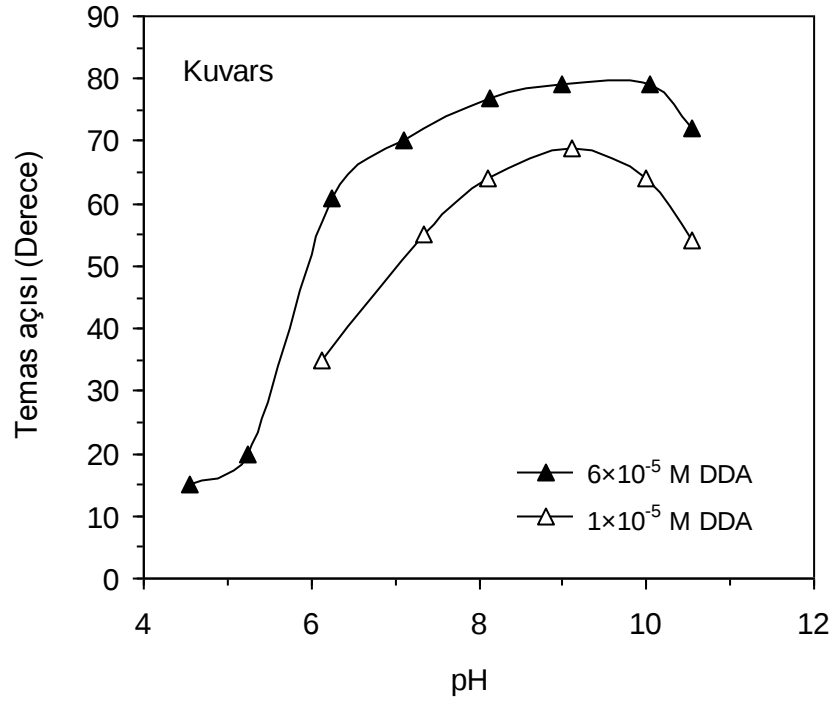
4.2.2. Temas açısı ölçüm sonuçları

Kuars ve manyetitin saf sudaki doğal temas açıları Şekil 4.8’de verilmiştir. Ortamın pH değeriyle pek fazla değişim göstermeyen kuvarsın doğal temas açısı 5° nin altında iken, manyetitin doğal temas açısı yaklaşık olarak 20° - 25° arasındadır. Bu sonuçlara göre kuvars ve manyetitin doğal yüzebilirliği oldukça düşüktür. Nitekim polar minerallerin başında gelen kuvarsın doğal yüzebilirliğinin sıfıra yakın olduğu bazı kaynaklarca da belirtilmektedir [199, 200].

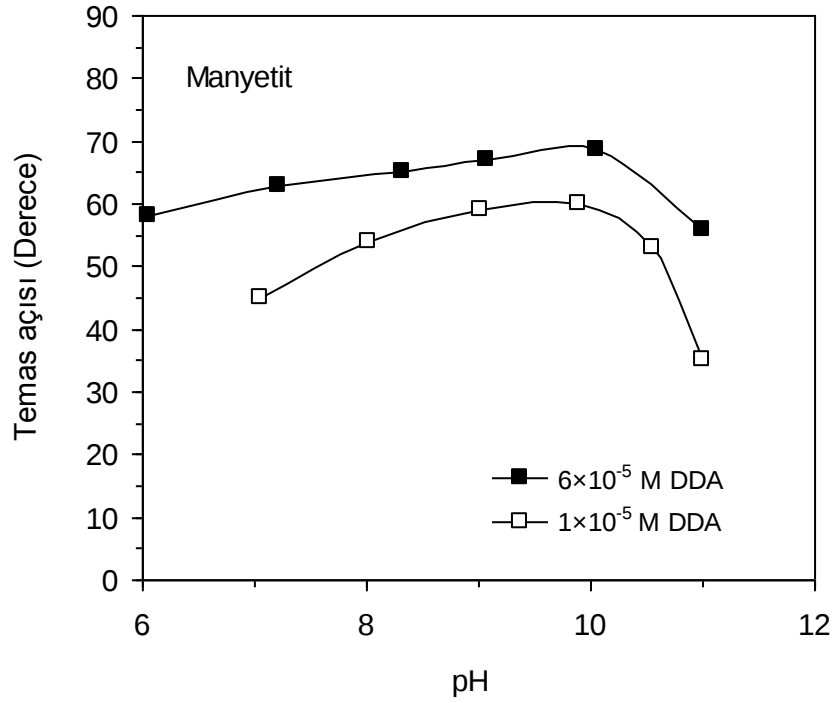


Şekil 4.8. Kuvars ve manyetitin doğal yüzebilirlikleri [18]

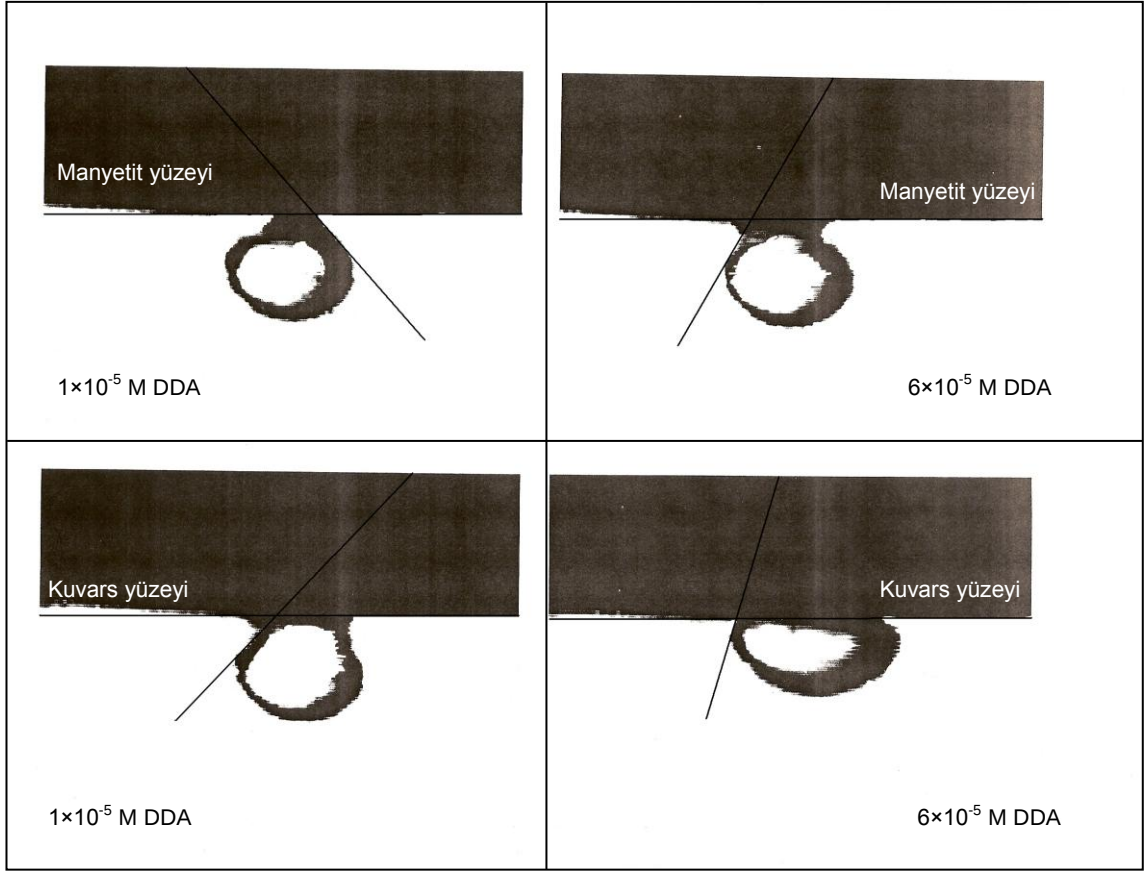
Kuars ve manyetitin DDA çözeltisindeki temas açılarının pH ile değişimi ise sırasıyla Şekil 4.9 ve Şekil 4.10’da verilmiştir. DDA varlığında her iki mineralin temas açısında önemli bir artışın olduğu görülmektedir. Artan DDA konsantrasyonu ile birlikte temas açıları da büyümektedir. Her iki mineral için maksimum temas açısına pH=10’da ulaşılmıştır (Şekil 4.11). Bununla birlikte pH=6’da elde edilen temas açısındaki ani yükselme oldukça dikkat çekicidir. Bu konu ile ilgili bazı kaynaklarda, pH=6 civarında aminlerin büyük bir kısmının mineral yüzeyine adsorbe olduğu ve pH=10’da amin adsorpsiyonunun maksimum seviyeye ulaştığı bildirilmektedir [201, 202]. Bu sonuçlara göre pH=6 ve pH=10 değerlerinin kuvars ve manyetit flotasyonunda kritik bir değer taşıdığı söylenebilir.



Şekil 4.9. DDA derişimine bağı olarak kuvarsın temas açısının pH ile değışimi



Şekil 4.10. DDA derişimine bağı olarak manyetitin temas açısının pH ile değışimi



Şekil 4.11. Parlatılmış manyetit ve kuvars yüzeyinde ölçülen temas açıları (pH=10)

4.2.3. Saf kuvarsın katyonik flotasyonu

Bir önceki bölümde tartışılan gerek zeta potansiyeli gerekse temas açısı ölçüm sonuçları, DDA'nın manyetit ve kuvarsın yüzey özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu ve her iki mineral yüzeyine de adsorbe olduğu şeklinde özetlenebilir.

Bu bölümde ise her bir mineralin yüzebilirliği yalnızca DDA varlığında gerçekleştirilen flotasyon deneyleriyle ayrı ayrı incelenmiştir. Bu deneylerden sonra ise kuvars-manyetit karışımının aynı koşullarda yüzebilirliği ve bu iki mineralin birbirinden ayrılma durumu, kimyasal bastırıcı varlığında irdelenmiştir. Flotasyon işleminde, daha önce Şekil 3.4'te ilke şeması verilmiş olan mikro-flotasyon kolonu kullanılmış ve flotasyon deneyleri Çizelge 4.5'te belirtilen koşullarda gerçekleştirilmiştir.

İki farklı DDA konsantrasyonunda kuvarsın yüzebilme veriminin pH'la değişimi Şekil 4.12'de verilmiştir. Elde edilen verim değerleri kuvarsın DDA ile çok başarılı bir şekilde yüzdürülebildiğini göstermektedir. Artan pH değeri ve DDA konsantrasyonuyla birlikte kuvars verimi de belirgin bir şekilde artmaktadır. Her iki DDA konsantrasyonunda kuvars verimi, pH=6 civarında keskin sayılabilecek bir artıştan

sonraki pH değerlerinde kontrollü olarak artarak pH=10'da maksimum değerine ulaşmıştır. pH=10 ve 6×10^{-5} M DDA konsantrasyonunda kuvarsın neredeyse tamamı yüzebilmiştir.

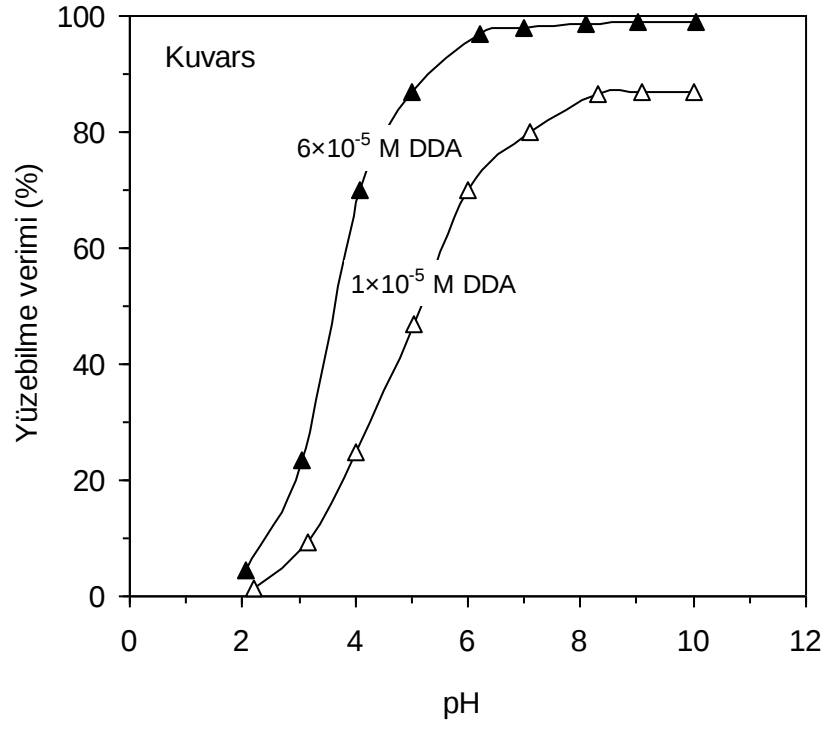
Çizelge 4.5. Katyonik flotasyon koşulları

Flotasyon parametresi	
Besleme tane boyu	-45+38 μ m
Besleme katı konsantrasyonu	10 g/L
Hava miktarı	40 cc/dk
Pülp karıştırma hızı	1000 rpm
Kıvam süresi	2 dk + 5 dk
Köpük toplama zamanı	3 dk

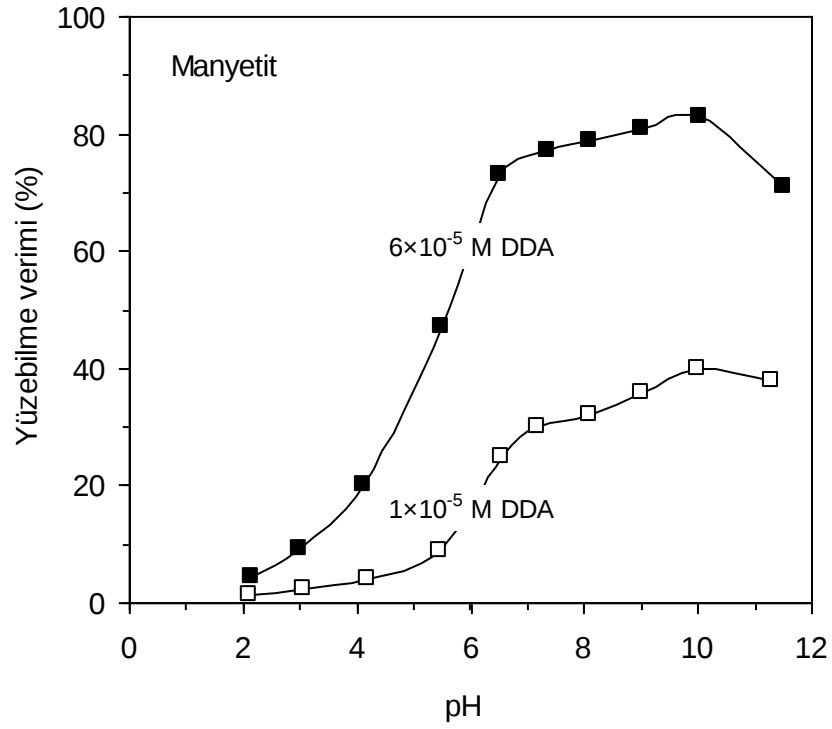
Elde edilen verim değerleri kuvarsın zeta potansiyeli ve temas açısı ölçüm sonuçlarıyla da örtüşmektedir. Hatırlanacağı üzere 6×10^{-5} M DDA konsantrasyonunda kuvarsın yüzeyini maksimum pozitif yapan pH değerinin pH=10 olduğu saptanmıştı. Temas açısı ölçümlerinde ise kuvars minerali için maksimum temas açısına pH=10'da ulaşılmıştı. Kuvarsın aminlerle flotasyonu üzerine yapılan çok sayıda çalışmada da benzer bulgulara ulaşıldığı görülmektedir [18, 202, 203].

4.2.4. Saf manyetit katyonik flotasyonu

Saf manyetit DDA ile flotasyonu Çizelge 4.5'te verilen koşullarda gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.13'te verilmiştir. Şekil 4.13'teki verim değerleri incelendiğinde, tıpkı kuvars gibi manyetit de DDA ile başarılı bir şekilde yüzebildiği görülmektedir. Manyetit en iyi yüzebildiği pH değerinin pH=10 olduğu görülmektedir. Bu pH değerinde ve 1×10^{-5} M DDA konsantrasyonunda manyetit yaklaşık %40'ı yüzerken, DDA konsantrasyonunun 6×10^{-5} M'a çıkarılmasıyla manyetit neredeyse %85'i yüzebilmiştir. Sonuç itibarıyla, DDA manyetit için de uygun bir katyonik toplayıcı durumundadır. Bu bulguyu destekler nitelikteki bazı çalışmalarda [204-206], manyetit değişik tip aminlerle yüzdürülmeye çalışılmış ve manyetit pH=6-10 aralığında kolayca yüzebildiği sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 4.12. DDA varlığında kuvarsın yüzebilirliğinin pH ile değişimi



Şekil 4.13. DDA varlığında manyetitin yüzebilirliğinin pH ile değişimi

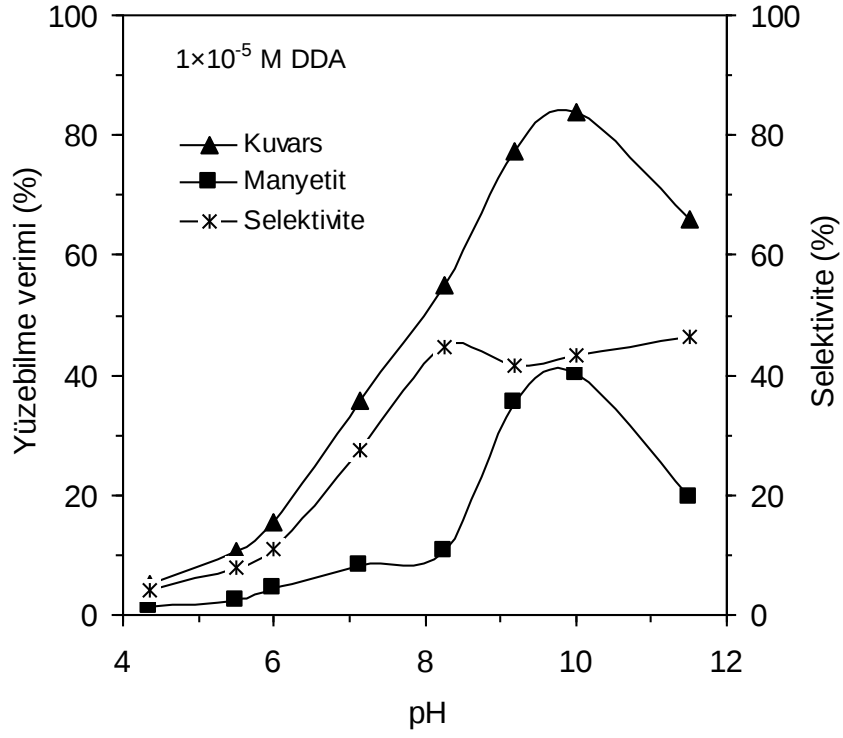
4.2.5. Yalnızca toplayıcı varlığında manyetit-kuars karışımının katyonik flotasyonu

Saf manyetit ve kuvars minerallerinin katyonik flotasyonundan sonra aynı minerallerin karışımının katyonik flotasyon deneylerine geçilmiştir. Besleme malzemesi, aynı tane boyundaki (-45+38 μm) manyetit ve kuvars örneklerinin ağırlıkça eşit oranda (%50 manyetit + %50 kuvars) karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Diğer koşullar Çizelge 4.5'teki şekliyle sabit tutulmuştur.

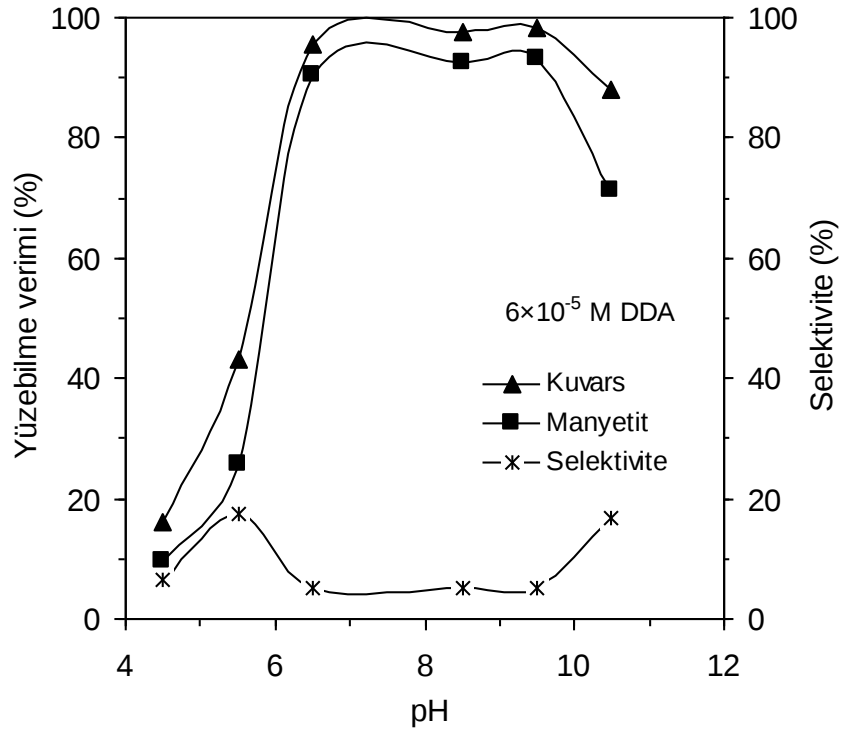
Yalnızca DDA varlığında gerçekleştirilen flotasyon deney sonuçları Şekil 4.14 ve Şekil 4.15'te verilmiştir. Bu sonuçlar açıkça göstermektedir ki, DDA her iki mineral için güçlü bir toplayıcıdır ve DDA konsantrasyonundaki değişim flotasyon ürünlerinin verimlerini önemli ölçüde etkilemektedir. DDA konsantrasyonundaki artışla beraber kuvars ve manyetit verimi de artmaktadır. Ancak kuvars ile manyetit arasındaki selektivite azalmaktadır. Örneğin, 6×10^{-5} M DDA konsantrasyonunda ve pH 6-10 aralığında kuvars ve manyetit kazanımı %90'ın üzerindedir. Bununla birlikte kuvars ve manyetit arasındaki selektivite neredeyse %5'in altına düşmüştür. Bu sonuçlara göre, yalnızca DDA varlığında kuvarsın manyetitten tamamen ayrılması ve seçimli bir ayırımın gerçekleşmesi oldukça zor görülmektedir.

Bu sonuçlar, literatürde sıkça vurgulanan “aynı flotasyon koşulları altında manyetite göre kuvarsın yüzebilirliğinin daha yüksek olduğu” bulgusunu bir kez daha doğrulamaktadır. Bu bulgu, DDA'nın kuvars yüzeyini daha fazla tercih etmesi ile açıklanmaktadır [206, 207]. Daha önce de değinildiği gibi kuvarsın sıfır yük noktası pH=2 civarında iken, manyetitin sıfır yük noktası pH=5 ile pH=7 aralığında değişmektedir. Bu pH değerlerinin üzerindeki pH'larda her iki mineral yüzeyi de negatiftir. Bu durumda, eksi yüklü (-) kuvars ve manyetit ile artı yüklü (+) amin arasında elektrostatik çekim kuvveti doğmaktadır. Bu kuvvetin etkisiyle amin, kuvars ve manyetit yüzeyine fiziksel yolla adsorbe olmaktadır. Ancak manyetite göre kuvarsın yüzey yükü daha büyük negatif değer taşıdığından, amin kuvars yüzeyini daha fazla tercih etmekte ve kuvars yüzeyine daha fazla adsorbe olmaktadır. Böylece kuvars yüzeyi daha fazla hidrofob olmakta ve yüzebilirliği artmaktadır.

Netice itibarıyla DDA'nın kuvars-manyetit sistemi için toplayıcı olarak kullanılabileceği fakat; yalnızca DDA varlığında kuvarsın manyetitten yüksek bir selektivite ile ayrılmasının zor olduğu anlaşılmaktadır. Bu durumda selektif bir kuvars-manyetit ayırımı için uygun bir bastırıcıya ihtiyaç vardır.



Şekil 4.14. Düşük DDA derişiminde manyetit-kuvars karışımının katyonik flotasyonu



Şekil 4.15. Yüksek DDA derişiminde manyetit-kuvars karışımının katyonik flotasyonu

4.2.6. Toplayıcı+bastırıcı varlığında manyetit-kuvars karışımının katyonik flotasyonu

Toplayıcı olarak DDA, bastırıcı olarak ise mısır nişastasının kullanıldığı bu deneylerde bastırıcı miktarının flotasyona etkisi düşük ve yüksek toplayıcı konsantrasyonunda ayrı ayrı incelenmiştir. Çizelge 4.5'teki koşullara ek olarak testler doğal pH'da (pH=6,5) gerçekleştirilmiştir. Flotasyon sonrası kuvars ve manyetit kazanma verimleri ayrı ayrı hesaplanmıştır. Ayrıca verim değerlerinden yararlanılarak kuvarsın manyetitten ayrılma etkinliği (selektivite) belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.16 ve Şekil 4.17'de verilmiştir.

Düşük DDA konsantrasyonunda elde edilen flotasyon sonuçlarının verildiği Şekil 4.16 incelendiğinde, artan bastırıcı miktarıyla beraber kuvars ve manyetit verimlerinin azaldığı görülmektedir. Ancak kuvarsa göre manyetit verimindeki azalma çok daha fazladır. Örneğin, bastırıcı miktarının 0 mg/L olduğu durumda kuvars kazanma verimi %85, manyetit kazanma verimi ise %40 civarındadır. Bastırıcı miktarının 20 mg/L'ye çıkarılmasıyla kuvars kazanma verimi yaklaşık %5 azalarak %80'e, manyetit kazanma verimi de %30'a yakın bir azalma ile %10'un altına düşmüştür. Ayrıca kuvarsla manyetit arasındaki selektivite birinci durumda %40'ın biraz üzerinde iken, ikinci durumda %75'ten fazladır. Bu sonuçlar manyetitin mısır nişastası tarafından etkili bir şekilde bastırıldığını kanıtlamaktadır. Nitekim, Araujo vd. [14] nişastanın demir mineralleri için geleneksel bir bastırıcı olduğunu ifade etmişlerdir.

DDA konsantrasyonunun 6×10^{-5} M çıkarılmasıyla elde edilen flotasyon sonuçları da Şekil 4.17'de gösterilmiştir. Herhangi bir bastırıcının kullanılmadığı ilk durumda kuvars ve manyetitin tamamına yakınının yüzdüğü fakat; nişasta ilavesi ile manyetitin kuvarstan belirli oranda ayrıldığı görülmektedir. Kuvars ile manyetit arasındaki selektivite başlangıçta %10'un altında iken, 30 mg/L nişasta ilavesiyle %80'e varan bir selektiviteye ulaşılmıştır. Bununla birlikte bastırıcı miktarındaki bu artış kuvars veriminde az da olsa bir azalmaya neden olmakta, yani bir miktar kuvars da bastırılmaktadır. Buna rağmen nişastanın kuvarstan ziyade manyetit için çok daha etkili bir bastırıcı olduğu söylenebilir.

Bu konuda Peres ve Correa [24] ile Pavlovic ve Branda [30] demir cevherlerinin ters flotasyonunda toplayıcı/bastırıcı oranının önemli bir parametre olduğuna ve flotasyonun başarısının büyük oranda bu parametreye bağlı olduğuna vurgu yapmışlardır.

Aslında nişastanın kuvars ve manyetit yüzeylerinin her ikisine de adsorbe olduğu daha önceki çalışmalardan bilinmektedir. Fakat, nişasta molekülünün kuvars yüzeyine seçimli adsorpsiyonu özellikle ortamın pH değerine bağlı olmaktadır. Yüksek pH'larda nişastanın kuvars yüzeyine adsorpsiyonu azalmaktadır. Nitekim, S.Montes-Sotomayor vd. [17] normalde nişastanın kuvars yüzeyine daha fazla adsorbe olduğunu ancak; kuvars yüzeyine adsorbe olan nişastanın toplayıcı konsantrasyonuna ve ortam pH'ına bağlı olarak alkali ortamda desorbe olduğunu ifade etmişlerdir.

Nişasta molekülleri manyetit yüzeyini hidrofilik bir film ile kaplayarak manyetit tanelerinin hava kabarcığı tutunmasını engellemektedir. Hava kabarcığına tutunamayan manyetit taneleri bu şekilde bastırılmaktadır. Böylece kuvars, manyetitten belirli ölçüde ayrılmış olmaktadır [208, 209].

Sonuç itibarıyla selektif bir kuvars-manyetit ayrımı, iyi bir demir bastırıcının varlığına ve uygun bir bastırıcı/toplayıcı oranına bağlı olmaktadır. Bu şartın sağlanması çoğu zaman zordur. Bu nedenlerle demir cevherlerinin selektif flotasyonuna yönelik çalışmaların güncelliğini korumakta olduğu; alternatif bastırıcı arayışlarına yönelik çalışmaların devam ettiği görülmektedir [32].

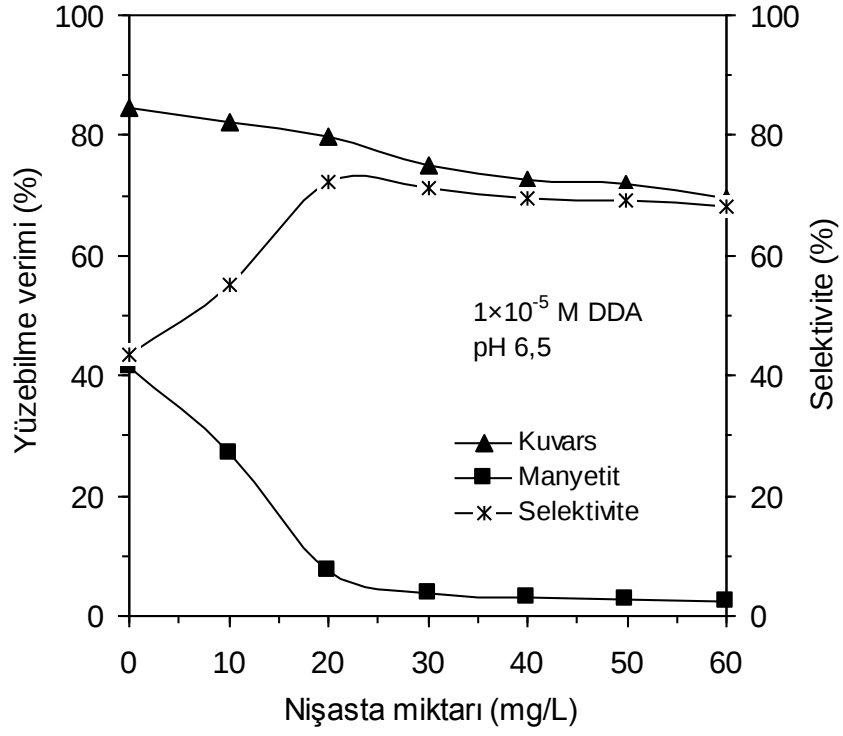
4.3. Manyetik Flotasyon Çalışmaları

Bir önceki bölümde, manyetit-kuvars karışımının yalnızca toplayıcı ve daha sonra toplayıcı+bastırıcı varlığında yüzebilme verimleri incelenmişti.

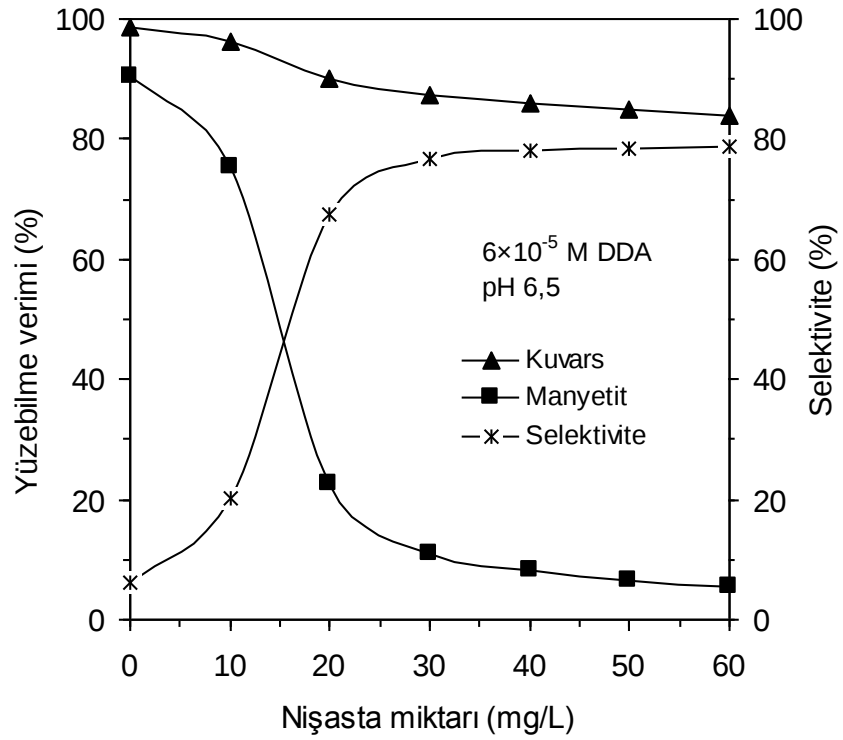
Bu bölümde ise; manyetik flotasyonun temel unsurları üzerinde durulduktan sonra, manyetit-kuvars karışımı üzerinde yürütülen manyetik flotasyon deney sonuçları ve elde edilen bulgular tartışılmıştır.

4.3.1. Manyetik alan parametrelerinin analizi

Manyetik flotasyon deneylerine geçmeden önce, flotasyon kolonu üzerinde oluşturulan manyetik alanla ilgili parametreler analiz edilmiştir. Bu parametrelerin başında manyetik alan şiddeti ve manyetik kuvvet gelmektedir. Manyetik flotasyonun temel mekanizmasını açıklamada oldukça önemli olan bu parametreler; homojen manyetik alan ortamında (tek bir bobin için) ve homojen olmayan manyetik alan ortamında (seri bağlı 3 bobin sistemi için) ayrı ayrı analiz edilmiştir.



Şekil 4.16. Düşük DDA derişiminde bastırıcı miktarının etkisi



Şekil 4.17. Yüksek DDA derişiminde bastırıcı miktarının etkisi

4.3.1.1. Tek bir bobin için manyetik alan şiddeti ve manyetik kuvvet

Bilindiği gibi manyetik tanelerin manyetik alanda tutulmaları manyetik kuvvetin büyüklüğüne bağlıdır. Manyetik kuvvet, daha önce Eşitlik 3.6'da verildiği üzere, manyetik alan şiddetinin büyüklüğü ile orantılıdır. Bir bobinin manyetik alan şiddeti ise, bobinin sarım sayısı ve o bobinden geçen akım şiddetiyle doğru orantılıdır.

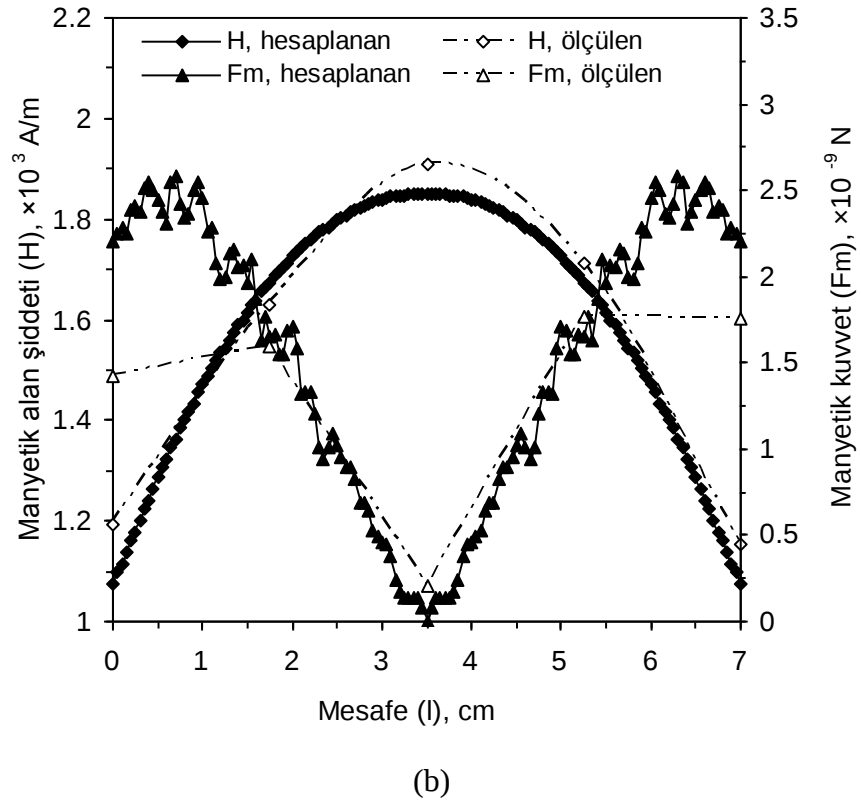
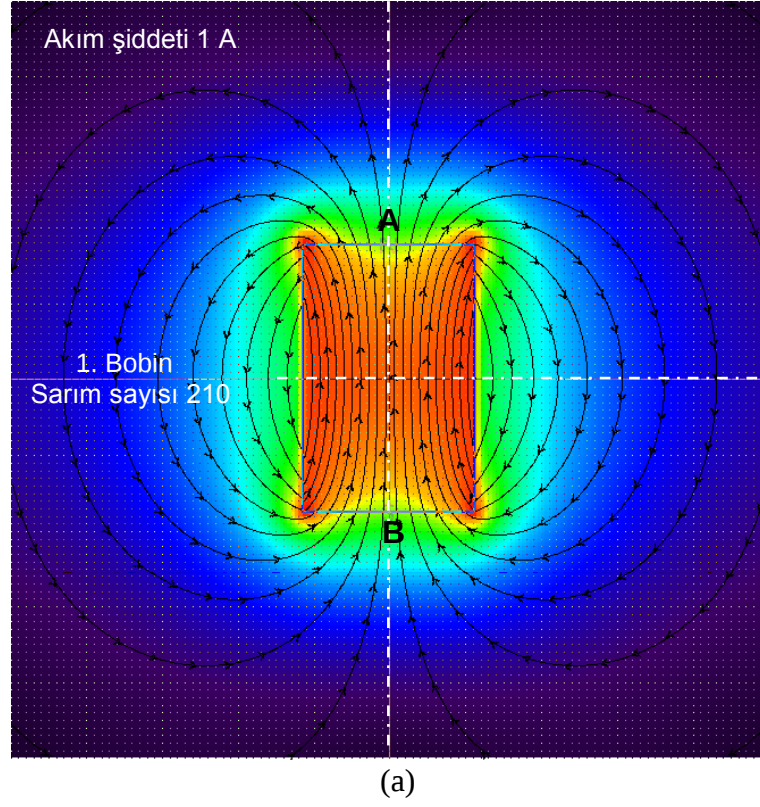
Bu kısımda, deneysel çalışmalarda kullanılan 210 sarımlı bobin örnek olarak seçilmiş ve bu bobinden 1 A akım geçirilmesi durumunda oluşan manyetik alan şiddeti ve manyetik kuvvet değişimleri analiz edilmiştir. 1 A akım taşıyan bobin için manyetik alan çizgileri ve manyetik akı yoğunluğu Şekil 4.18a'da gösterilmiştir. Düzgün bir manyetik alanın elde edildiği bu şekilde, manyetik alan çizgilerinin homojen bir dağılım gösterdiği görülmektedir. Alan çizgilerinin birbirine yakınlaştığı yerde manyetik alan daha şiddetlidir.

Bobinin merkezinden geçen AB simetri ekseni boyunca manyetik alan şiddeti ve manyetik kuvvet değişimi Şekil 4.18b'de verilmiştir. Ölçülen manyetik alan değerleri ile hesaplanan manyetik alan değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir. Eğriler incelendiğinde, manyetik alan şiddeti bobin merkezinde en büyük değerine ulaşmaktadır. Ancak manyetik alan gradyanının sıfır olduğu bu noktada (eğim sıfır) manyetik kuvvet de sıfırdır. Manyetik alan gradyanı arttıkça manyetik kuvvet de artmakta; bobinin uç kısımlarına yakın bir bölgede maksimum olmaktadır.

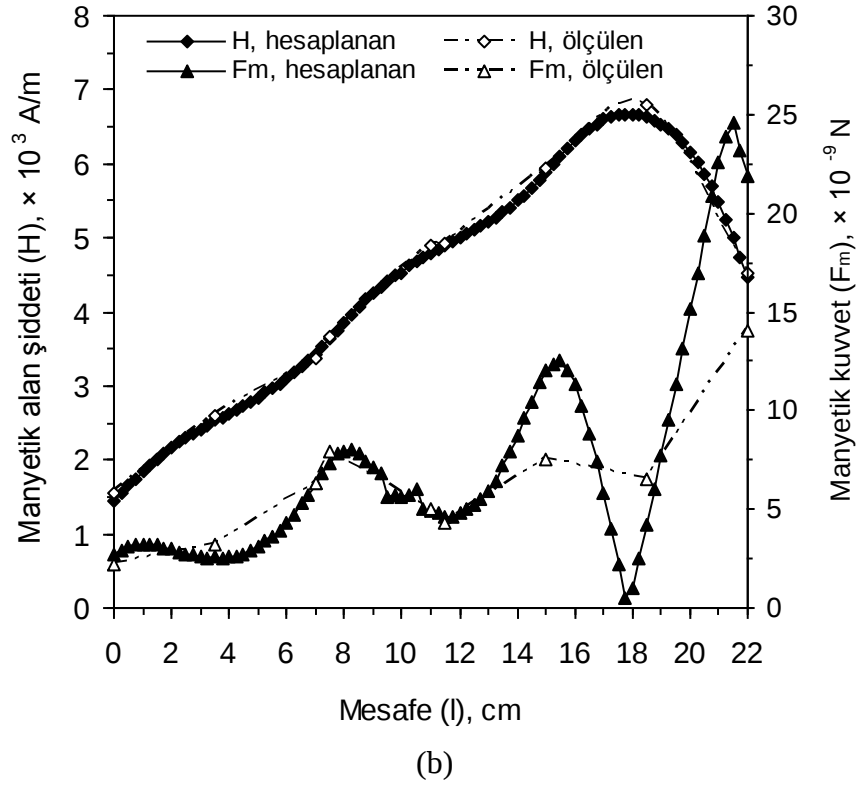
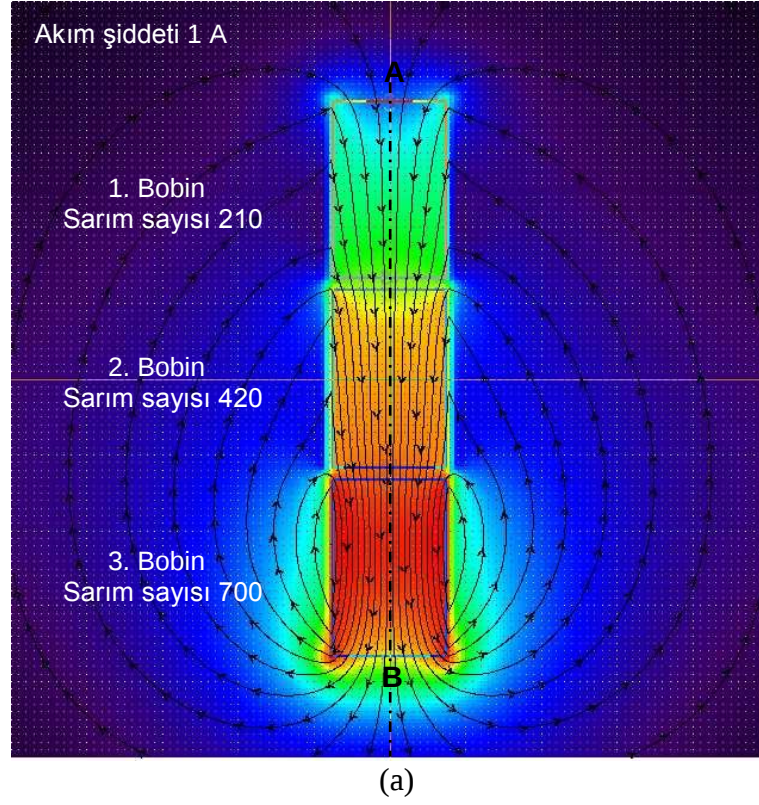
4.3.1.2. Seri bağlı bobin sisteminde manyetik alan şiddeti ve manyetik kuvvet

Bu bölümde sarım sayıları sırasıyla 210, 420 ve 700 olan üç bobinin seri bağlanmasıyla oluşturulan ve manyetik flotasyon kolonunda kullanılan manyetik sistem için manyetik alan şiddeti ve manyetik kuvvet değişimleri analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.19'da verilmiştir.

Manyetik alan çizgilerinin homojen bir dağılım göstermediği, alan çizgilerinin üçüncü bobinin uç kısımlarında sıklaştığı görülmektedir. Ayrıca birinci bobinden üçüncü bobine gidildikçe manyetik akı yoğunluğunda bir artma olduğu görülmektedir. Dolayısıyla manyetik alan şiddeti sarım sayısının en büyük olduğu bobinde maksimum olmaktadır. Manyetik kuvvet manyetik alan gradyanının en büyük olduğu bölgede (üçüncü bobin) en şiddetlidir. Bu değişimin fiziksel anlamı şu şekilde ifade edilebilir. Eğer manyetik bir parçacık bu bobin serisinin tepe noktasına bırakılır ise, parçacık manyetik kuvvetin en büyük olduğu bölgeye doğru çekilecektir.



Şekil 4.18 a) Tek bir bobin için manyetik alan çizgileri ve akı yoğunluğu
b) AB eksenı boyunca manyetik alan şiddeti-manyetik kuvvet değışimi



Şekil 4.19 a) Seri bağlı 3 bobin için manyetik alan çizgileri ve manyetik akı yoğunluğu
b) AB eksenı boyunca manyetik alan şiddeti-manyetik kuvvet değışimi

4.3.2. Manyetik flotasyonda etkili olan başlıca fiziksel kuvvetlerin analizi

Manyetik tanelerin manyetik flotasyondaki davranışlarını belirlemede sistemdeki kuvvetler önemli rol oynamaktadır. Manyetik kuvvetler başta olmak üzere yerçekimi kuvveti, hidrodinamik kuvvetler ve fazlar arası etkileşim kuvvetleri manyetik flotasyonda etkili olan başlıca kuvvetler olarak hesaplanmıştır. Manyetik bir mineral tanesine etkiyen net kuvveti bulmak için en azından bu kuvvetlerin bilinmesi gerekmektedir.

Manyetik kuvvetler manyetik alanla birlikte daha önceki bölümde analiz edilmişti. Bu bölümde hesaplanmaları nispeten kolay olan yerçekimi ve hidrodinamik kuvvetler üzerinde durulmuştur. Yalnızca manyetit minerali için yapılan bu hesaplamalarda manyetitin yoğunluğu $5,2 \text{ g/cm}^3$, tane boyu ise $45 \text{ }\mu\text{m}$ alınmıştır. Nispeten düşük pülp te katı oranında çalışıldığından akışkan ortamın yoğunluğu 1 g/cm^3 kabul edilmiştir. Yapılan hesaplamalar ve elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

4.3.2.1. Yerçekimi kuvveti

Bilindiği gibi yerçekimi kuvveti, yerkürenin üzerinde bulunan cisimlere uyguladığı kütle çekim kuvvetidir. Yerkürenin, üzerinde bulunan bir cisme uyguladığı yerçekimi kuvvetinin büyüklüğü (kütleyle etki eden yerçekimi kuvveti) ağırlık olarak tanımlanmaktadır. Buna göre, $45 \text{ }\mu\text{m}$ tane boyundaki manyetit taneciğine etkiyen yerçekimi kuvveti;

$$F_g = \frac{\pi}{6} 9,81 (45 \times 10^{-6})^3 5200 = 2 \times 10^{-9} \text{ N 'dur.}$$

4.3.2.2. Sıvının kaldırma kuvveti

Hidrodinamik kuvvetler başlıca sıvının kaldırma kuvveti ile direnç (ya da sürüklenme) kuvvetlerinden oluşmaktadır. Sıvı içinde bulunan bir cisim sıvı tarafından yukarıya doğru itilir. Bu itme kuvveti, sıvının kaldırma kuvvetidir ve cismin sıvı içinde kapladığı hacim kadar hacimdeki sıvının ağırlığına eşittir. Yerçekimi kuvveti daima aşağı yönlü iken, sıvının kaldırma kuvveti ile direnç kuvveti her zaman yukarı yöndedir. $45 \text{ }\mu\text{m}$ tane boyundaki bir manyetit taneciğine etkiyen kaldırma kuvveti, Eşitlik (3.8) kullanılarak şu şekilde hesaplanmıştır:

$$F_b = \frac{\pi}{6} 9,81 (45 \times 10^{-6})^3 1000 = 4,68 \times 10^{-10} \text{ N}$$

4.3.2.3. Sıvının direnç kuvveti

Sıvı içindeki bir cismin hareketine karşı oluşan kuvvete “direnç kuvveti” denilmektedir. Direnç kuvveti birçok bileşenden meydana gelmektedir. Bu bileşenlerden olan ve sıvının viskozitesinden kaynaklanan viskoz direnç en önemli etkiye sahiptir. Bu kısımda, bir manyetit taneciğine etkiyen viskoz direnç hesaplanmıştır. Hesaplamalarda flotasyon kolonunda nispeten laminar akış koşullarının geçerli olduğu ve manyetit taneciğinin küresel olduğu kabul edilmiştir.

Sıvının direnç kuvveti, Eşitlik (3.9)’da verilen formül kullanılarak hesaplanmış ve

$$F_d = 3\pi(45 \times 10^{-6})(1 \times 10^{-3})(46 \times 10^{-4}) = 1 \times 10^{-9} \text{ N olarak bulunmuştur.}$$

Manyetik flotasyonda etkili olan ve 45 µm tane boyundaki bir manyetit taneciğine etkiyen fiziksel kuvvetlerin başlıcaları topluca Çizelge 4.6’da verilmiştir. Elde edilen sonuçlar birbirleriyle karşılaştırıldığında; diğer kuvvetlere kıyasla manyetik kuvvetin çok daha büyük bir değer taşıdığı ve dolayısıyla daha büyük bir etkiye sahip olduğu söylenebilir.

Buradaki kuvvetlerden yerçekimi kuvveti düşey-aşağı yönlü iken, direnç kuvveti ile kaldırma kuvveti düşey-yukarı yönlüdür. Manyetik kuvvetin ise, aşağı yönlü ve yaklaşık parabolik bir yay çizdiği daha önce yapılmış olan manyetik kuvvet analizlerinden bilinmektedir. Buradan yerçekimi kuvveti ile manyetik kuvvetin aynı yönde, fakat farklı doğrultularda olduğu söylenebilir. Dolayısıyla manyetik flotasyon sisteminde manyetik tanelerin bu iki kuvvetin bileşkesi doğrultusunda hareket ettiği kabul edilmiştir.

Çizelge 4.6. Manyetik flotasyonda bir manyetit taneciğine etkiyen başlıca kuvvetler ve bu kuvvetlerin sayısal değeri

Kuvvet	Manyetik kuvvet* (F _m)	Yerçekimi kuvveti (F _g)	Direnç kuvveti (F _d)	Kaldırma kuvveti (F _b)
Newton	25×10 ⁻⁹	2×10 ⁻⁹	1×10 ⁻⁹	4,68×10 ⁻¹⁰

* 1 A akım şiddeti için hesaplanan ve manyetik alanın maksimum olduğu noktadaki manyetik kuvvet

4.3.2.4. Manyetit ile kuvars arasındaki etkileşim kuvvetlerinin AFM ile ölçülmesi

Daha önce de değinildiği üzere flotasyonda üç faz bulunmaktadır. Bu fazlar; katı maddelerin ya da mineral tanelerinin oluşturduğu katı fazı, çeşitli elektrolitleri bulunduran sıvı/su fazı ve hidrofob tanelerin yüzeye taşınmasını sağlayan gaz/hava fazıdır. Her flotasyon sisteminde bu üç faz daima birbirleriyle temas ve etkileşim halindedir. Flotasyon mekanizmasının açıklanmasında bu fazlar arası etkileşimler önemli yer tutmaktadır. Fiziksel ve/veya kimyasal karakter taşıyan fazlar arası etkileşimlerin başında tane-tane etkileşimi ve tane-kabarcık bağlanması gelmektedir.

AFM bu etkileşim kuvvetlerinin doğrudan ölçülmesinde uzunca bir süredir başarıyla kullanılmaktadır. AFM ile ölçülebilen başlıca yüzey kuvvetleri elektrostatik çift tabaka ve van-der Walls kuvvetleridir. Bu kuvvetlerin DLVO (Derjaguin-Landau-Verway-Overbeek) colloidal kuvvetlerin bileşenleri olduğu aktarılmaktadır [78, 85].

Bu kuvvetlerin dışında AFM ile ölçülebilen bir diğer kuvvet de hidrofobik etkileşim kuvvetleridir. Elektrostatik kuvvetlerden daha farklı bir özellik gösteren bu kuvvetlerin hidrofob tane yüzeylerinin birbirleriyle etkileşimleri sonucu açığa çıkan enerjiden kaynaklandığı bilinmektedir [200, 210, 211].

Çalışmanın bu bölümünde manyetit yüzey ile kuvars taneciği arasındaki etkileşim kuvvetleri AFM ile ölçülmüş ve elde edilen ölçüm sonuçları tartışılmıştır. AFM çalışmalarının başlıca amacı, özellikle manyetik flotasyonu açıklamaya yarayan ve temel parametrelerden biri olan manyetik kuvvetlerin yanında yukarıda bahsedilen diğer kuvvetleri de tespit etmektir. Böylece manyetik bir taneciğe etkiyen başlıca kuvvetler belirlenmiş olacaktır. Bu amacın yanında, flotasyon sonuçlarının AFM bulgularıyla uyumlu olup olmadığını değerlendirmek ikincil bir amaç olarak düşünülmüştür.

AFM ölçümleri saf suda ve 6×10^{-5} M DDA çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. Arka plan elektrolit olarak 1 mM KCl'in sulu çözeltisi kullanılmış ve ölçümler geniş bir pH aralığında yapılmıştır. Saf suda ve DDA çözeltisinde gerçekleştirilen AFM ölçüm sonuçları sırasıyla Şekil 4.20 ve Şekil 4.21'de verilmiştir.

Saf sudaki ölçüm sonuçlarının verildiği Şekil 4.20 incelendiğinde; pH=2,95 ve pH=4,62’de çekme kuvvetlerin, diğer pH değerlerinde ise itme kuvvetlerin etkili olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar her iki mineralin zeta potansiyel ölçümleri ile de uyumludur. Şöyle ki; pH=2,95 ve pH=4,62’de kuvars yüzeyi negatif (-) yüklü iken, manyetit yüzeyi pozitif (+) yüklüdür. Bu durumda, zıt kuvvetlerden kaynaklanan bir elektrostatik çekim kuvvetinin doğması beklenen bir durumdur.

Bu durum, literatürde bazen tane-tane etkileşimi bazen de tane-tane bağlanması olarak bilinmektedir. Tane-tane bağlanması, özellikle selektif flotasyonda konsantre tenörünün düşmesine sebebiyet verdiği için flotasyon işleminde genellikle istenmez. Bununla birlikte taneler arası etkileşimler ve tane-tane bağlanması; özellikle aglomerasyon, flokülasyon, koagülasyon gibi ince tane proseslerinde ve bu proseslerin temel mekanizmasının açıklanmasında oldukça önem taşımaktadır [212].

pH=6,51’de ve daha büyük pH değerlerinde itme kuvvetlerinin etkili olması da beklenen bir sonuçtur. Çünkü, bahsedilen pH değerlerinde her iki mineral yüzeyi de negatif yük (-) taşımaktadır ve bu durumda elektrostatik itme kuvvetlerinin doğması doğal bir sonuçtur.

DDA çözeltisinde yapılan ölçümlerde ise manyetit ile kuvars arasındaki yüzey kuvvetlerinin genel olarak çekici karakter taşıdığı, van-der Walls çekim kuvvetlerinin etkili olduğu görülmektedir (Şekil 4.21). Özellikle pH=6-10 aralığında çekme kuvvetinin etkili olması dikkat çekicidir. Manyetit ve kuvarsın 6×10^{-5} M DDA çözeltisindeki zeta potansiyel değerleri dikkate alındığında, bu sonucun ilk anda şaşırtıcı olduğu düşünülebilir. Çünkü, yukarıda verilmiş olan pH aralığında her iki mineralin yüzeyi pozitif yüklüdür ve bu durumda yüzey kuvvetlerinin itici karakter taşıması beklenirdi. Halbuki bu pH değerlerinde, itme kuvvetlerin tersine çekme kuvvetleri etkili olmaktadır. Bu durumun, hidrofob-hidrofob etkileşiminden kaynaklanan hidrofobik çekim kuvvetinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bir katyonik toplayıcı türü olan DDA’nın her iki mineral yüzeyine adsorbe olmasıyla tane yüzeyleri arasında belirli kimyasal etkileşimlerin meydana geldiği ve bu etkileşimlerin sonucunda hidrofobik çekim kuvvetinin doğduğu anlaşılmaktadır.

Hidrofobik etkileşim kuvvetlerinin oluşum mekanizmasını açıklamaya yönelik çok sayıda çalışma yapılmış; konu ile ilgili çeşitli teoriler ileri sürülmüştür. Bu teorilere göre hidrofobik çekim kuvvetinin oluşmasında, tanelerin yüzeyine adsorbe olmuş

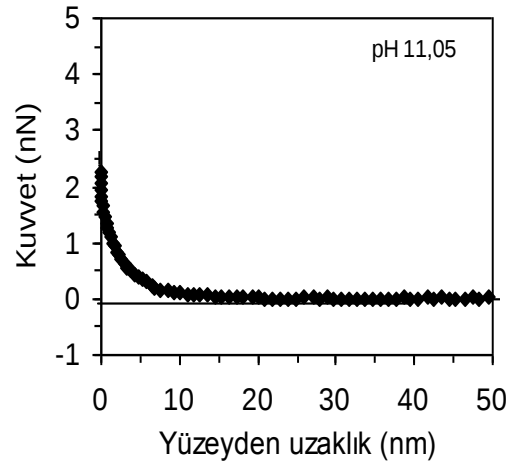
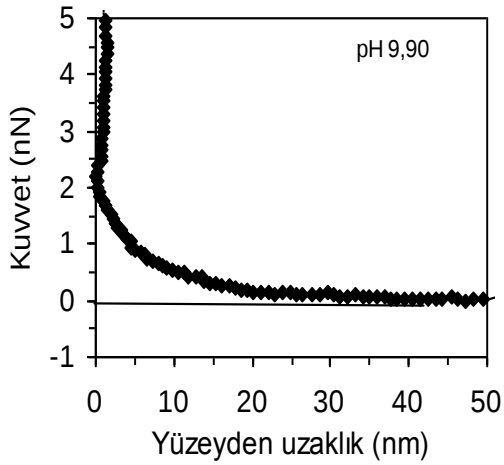
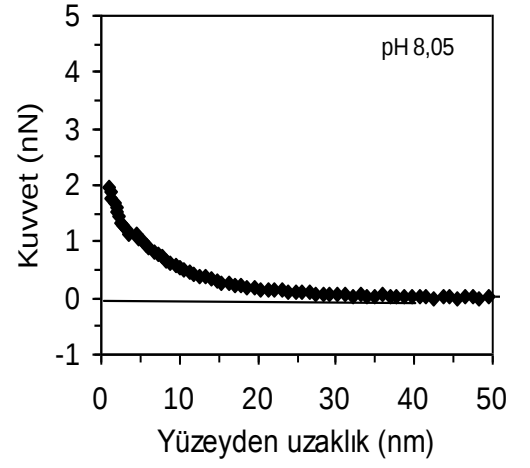
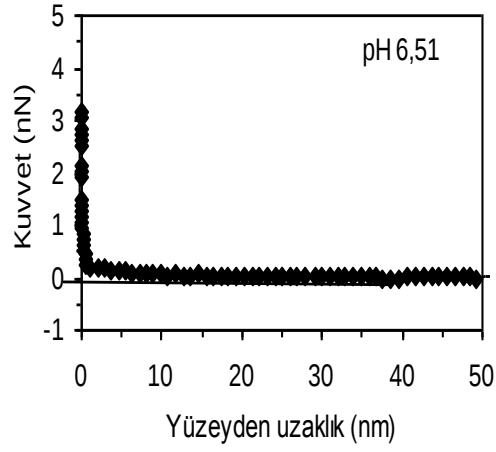
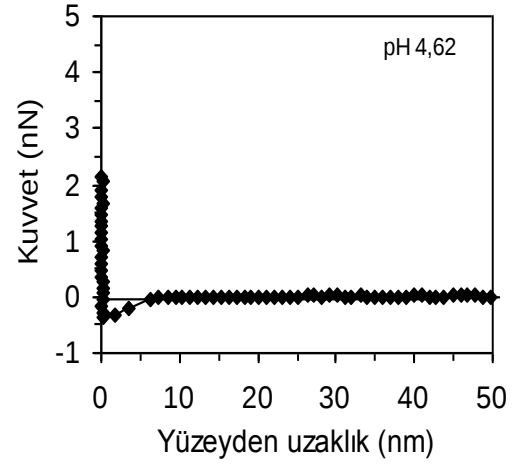
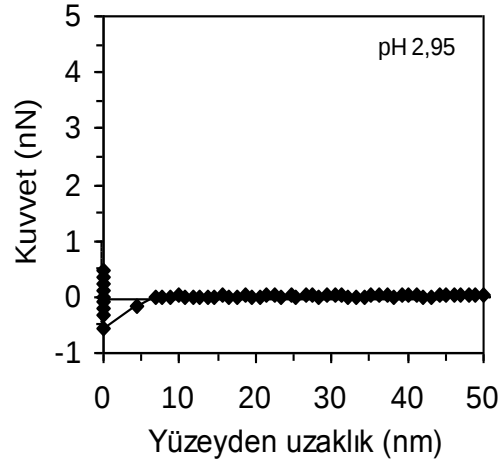
toplayıcı hidrokarbon zincirlerinin birbirleriyle teması sonucu ortaya çıkan hidrofobik etkileşim enerjisinin ve tanelerin yüzey hidrofobitesinin önemli bir etkisi olduğu belirtilmektedir [213-216].

Hidrofobik çekim kuvveti konusuyla ilgili olarak Pashley ve Israelachvili [215], hidrofobik tane yüzeyleri arasında van-der Walls kuvvetinden başka hidrofobik çekim kuvvetinin de olduğunu ve bunun van-der Walls çekiminden en az üç kat daha fazla olduğunu ileri sürmüşlerdir. Yine bu konuda Lu ve Dai [216]'nin hidrofobik etkileşim teorisine göre de, hesaplanan hidrofobik etkileşim enerjisinin elektrostatik itme ve van-der Walls çekme kuvvetinden 10 kat kadar fazla olduğu bilinmektedir. Bütün bu bulgular ve açıklamalar, DDA adsorpsiyonuna bağlı olarak kuvars ile manyetit arasında da bir hidrofobik çekim kuvvetinin doğabileceği fikrini kuvvetle desteklemektedir.

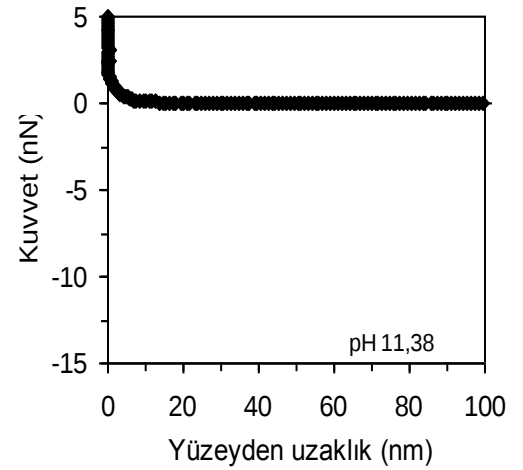
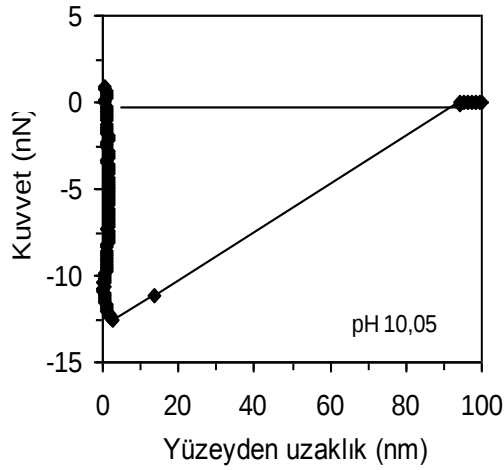
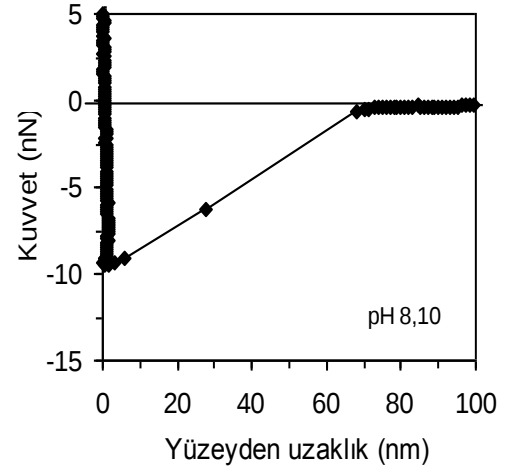
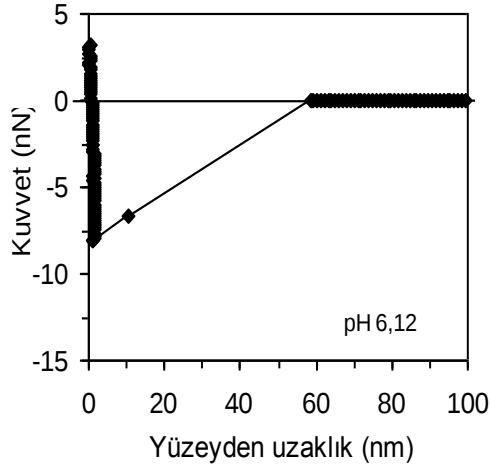
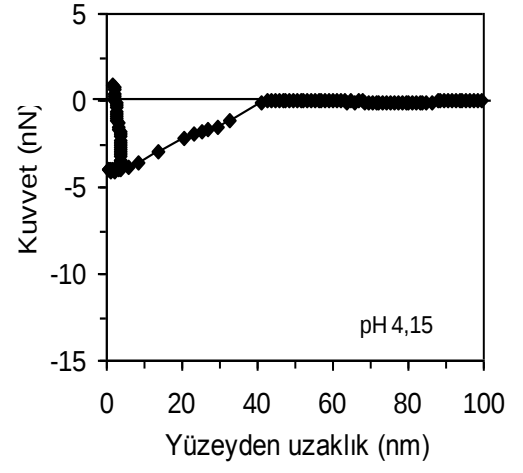
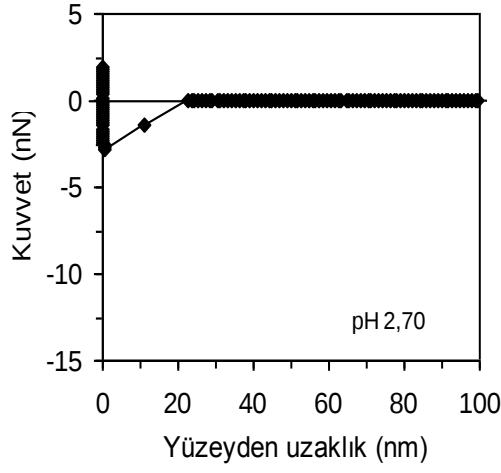
Aslında daha önce yapılmış olan ve Bölüm 4.2.5'te verilen manyetit-kuvars karışımının mikro-flotasyon sonuçları, kuvars ile manyetit arasında bir hidrofobik bağlanmanın varlığını bir anlamda desteklemektedir. Sonuçlar incelendiğinde, saf minerallerin flotasyon verimlerine kıyasla karışım minerallerinin flotasyon veriminin daha yüksek olduğu görülecektir. Kuvars ile manyetit arasındaki söz konusu hidrofobik bağlanma, özellikle manyetit verimindeki artışın bir nedeni olarak düşünülebilir. Manyetite göre yüzebilirliği daha yüksek olan kuvarsın, hidrofobik kuvvetlerin etkisiyle yüzeyine tutunan bir miktar manyetiti de kendisiyle beraber köpüğe taşıma ihtimali oldukça yüksektir.

Nanometre (nm) kadar çok küçük bir mesafede oluşan bu yüzey kuvvetlerinin büyüklüğü de sadece birkaç nanonewton (nN) kadardır. En büyük hidrofobik çekim kuvveti pH=10,05 elde edilmiştir. Söz konusu pH'da hidrofobik çekim kuvvetleri 0-90 nm gibi geniş bir mesafede etkili olmaktadır.

Bu sonuçlar aynı zamanda tanelerin yüzey hidrofobikliği hakkında da bir fikir vermektedir. Genel olarak hidrofobik çekim kuvvetlerinin büyük olduğu ölçümlerde, tanelerin hidrofobitesinin o ölçüde yüksek olduğu söylenebilir. Bu durumda kuvars ve manyetitin hidrofobitesinin pH=10,05'da en yüksek düzeyde olduğu tahmin edilmektedir. Tanelerin hidrofobluğu toplayıcı kimyasal adsorpsiyonu ile de ilintili olduğundan bu pH değerinde DDA adsorpsiyonunun da maksimum seviyede olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.20. Saf suda manyetit yüzey ile küresel kuvars taneciği arasındaki etkileşim kuvvetlerinin değişik pH'larda AFM ile ölçümü (arka plan elektrolit 1 mM KCl)



Şekil 4.21. 6×10^{-5} M DDA çözeltisinde manyetit yüzey ile küresel kuvars taneciği arasındaki etkileşim kuvvetlerinin değişik pH'larda AFM ile ölçümü (arka plan elektrolit 1 mM KCl)

4.3.3. Manyetit-kuvars karışımının manyetik flotasyonu

Bir önceki flotasyon deneylerinde özet olarak; manyetit-kuvars karışımının DDA varlığında yüzebilirliği incelenmiş ve akabinde bu iki mineralin birbirinden ayrılma durumu nişasta ilavesiyle kontrol edilmişti. Nişasta ortamında manyetitin büyük oranda bastırıldığı ancak; kuvars ile manyetit arasında çok yüksek bir selektif ayırımın sağlanamadığı görülmüştü. Öte yandan, yüksek bastırıcı miktarlarında kuvars veriminde az da olsa azalma olduğu, yani kuvarsın da bir miktar bastırıldığı kaydedilmişti. Bu sonuçlardan, flotasyon başarısının önemli ölçüde bastırıcı türü ve miktarına bağlı olduğu, özellikle bastırıcı/toplayıcı oranının kritik bir değer taşıdığı vurgulanmıştı.

Bu bölümde ise, flotasyon reaktifi olarak yalnızca toplayıcı varlığında gerçekleştirilen manyetit-kuvars karışımının manyetik flotasyon deney sonuçları özetlenmiştir. Bu deneylerde kimyasal bastırıcının yerine, fiziksel bastırıcı olarak da nitelendirilebilecek uygun bir manyetik alandan yararlanılmıştır. Söz konusu manyetik alanda yalnızca manyetitin tutulması/bastırılması; ve böylece kuvarsın yüksek bir selektivite ile manyetitten ayrılması amaçlanmıştır. Bu amaç için özel olarak tasarlanmış ve ayrıntıları daha önce Şekil 3.5'te verilmiş olan manyetik flotasyon kolonu kullanılmıştır. Manyetik flotasyon kolonunda manyetik alan şiddeti, aynı akım değeri için, en küçük sarımlı bobinden en büyük sarımlı bobine doğru artmaktadır. Bu durumda flotasyon kolonu boyunca homojen dağılım göstermeyen bir manyetik alan yaratılmış olmakta; manyetik alan şiddeti flotasyon kolonunun her noktasında değişmektedir.

Manyetik alanın flotasyon ürünleri üzerine olan etkisi incelenirken -bahsedilen değişken manyetik alandan dolayı- doğrudan manyetik alan değerlerini kullanmanın zor olduğu anlaşılmaktadır. Bu nedenle deney sonuçlarının grafiksel gösteriminde manyetik alan değerleri kullanılmamıştır. Doğrudan manyetik alan şiddetinin kullanımı yerine, manyetik alan şiddetinin bir fonksiyonu olan akım şiddeti değeri kullanılmıştır.

Diğer taraftan manyetik flotasyon deney koşulları oluşturulurken, kuvars ve manyetit karışımının tamamına yakının yüzdürüldüğü flotasyon koşullarının seçilmiş olmasına dikkat edilmiştir. Diğer bir ifade ile, kuvars ve manyetit arasındaki selektivitenin en az olduğu koşullarda manyetik flotasyon denemelerine başlanmıştır. Manyetik flotasyon deney koşulları Çizelge 4.7'de ayrıca verilmiştir. Aminlerin toplayıcı özelliklerinin yanında köpürtücü özelliklerinin de olduğu bilindiğinden deneylerde herhangi bir köpürtücü kullanılmamıştır.

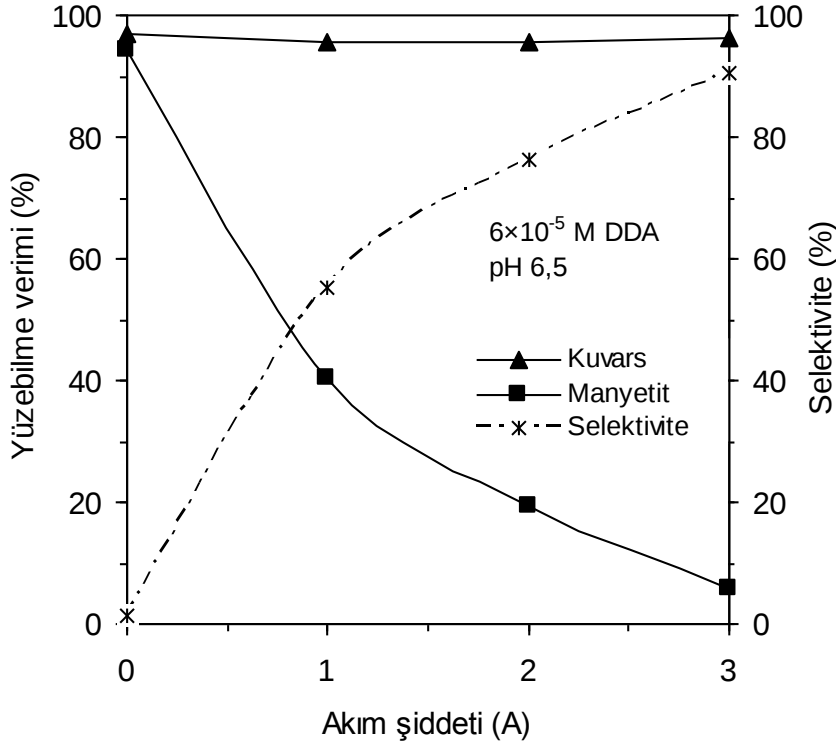
Çizelge 4.7. Manyetik flotasyon koşulları

Flotasyon parametresi	
Besleme tane boyu	-45+38 μ m
Karışım oranı (ağırlıkça)	%50 manyetit + %50 kuvars
Besleme katı konsantrasyonu	10 g/L
pH (doğal pH)	6,5
DDA miktarı	6×10^{-5} M
Hava miktarı	40 cc/dk
Pülp karıştırma hızı	1000 rpm
Kıvam süresi	2 dk + 5 dk
Köpük toplama zamanı	3 dk

Manyetik alanın bir fonksiyonu olarak uygulanan akım şiddetinin flotasyon ürünlerinin yüzebilme verimine olan etkisi ve kuvars ile manyetit arasındaki selektivite Şekil 4.22’de gösterilmiştir. Akım şiddetinin 0 A olduğu yani geleneksel flotasyon durumunda, kuvars ve manyetitin her ikisinin yüzebilme verimi %95 civarındadır. Fakat aynı akım değeri için kuvars ile manyetit arasındaki selektivite sıfıra yakındır.

Bobinlerden akım geçirildiğinde oluşan manyetik alan varlığında ise, akım şiddetindeki artışla beraber manyetit veriminde çok keskin bir azalma olduğu görülmektedir. Örneğin, akım şiddetinin 0 A’dan 1 A’ya çıkarılmasıyla manyetit verimi %95’den %40’a düşmüştür. 3 A maksimum akım şiddetinde ise manyetit verimi neredeyse %5’e düşmüştür. Başka bir ifadeyle, 3 A akım şiddetinde manyetitin %95’ine yakını bastırılmıştır. Manyetit verimindeki bu azalmaya karşın kuvars veriminde önemli bir değişimin olmaması oldukça önemlidir. Dört farklı akım şiddeti değerlerinde gerçekleştirilen manyetik flotasyon sonrası yüzen ürünün kuvars verimi %95’e yakın bir değerde sabit kalmıştır. Benzer şekilde kuvars ile manyetit arasındaki selektivite başlangıçta %0 dolayında iken, 3 A akım şiddetinde %90’a ulaşmıştır. Böylece kuvars, manyetitten oldukça yüksek bir selektivite ile ayrılmış bulunmaktadır.

Manyetite ait verim eğrisi incelendiğinde, artan akım şiddetine paralel olarak manyetit veriminde bir azalma trendi izlenmektedir. Manyetit verimindeki bu düşüş trendinin, 3 A’dan daha büyük akım değerlerinde de, genel olarak devam edeceği beklenmektedir. Kritik bir akım şiddeti değerinde manyetitin tamamına yakınının bastırılabilmesi ve böylece kuvars ile manyetit arasında %100’e yakın bir selektivitenin sağlanabileceği tahmin edilmektedir. Ancak, deneylerde kullanılan güç kaynağının maksimum akım şiddeti 3 A ile sınırlı kaldığından dolayı daha yüksek akım değerlerine çıkılamamıştır.

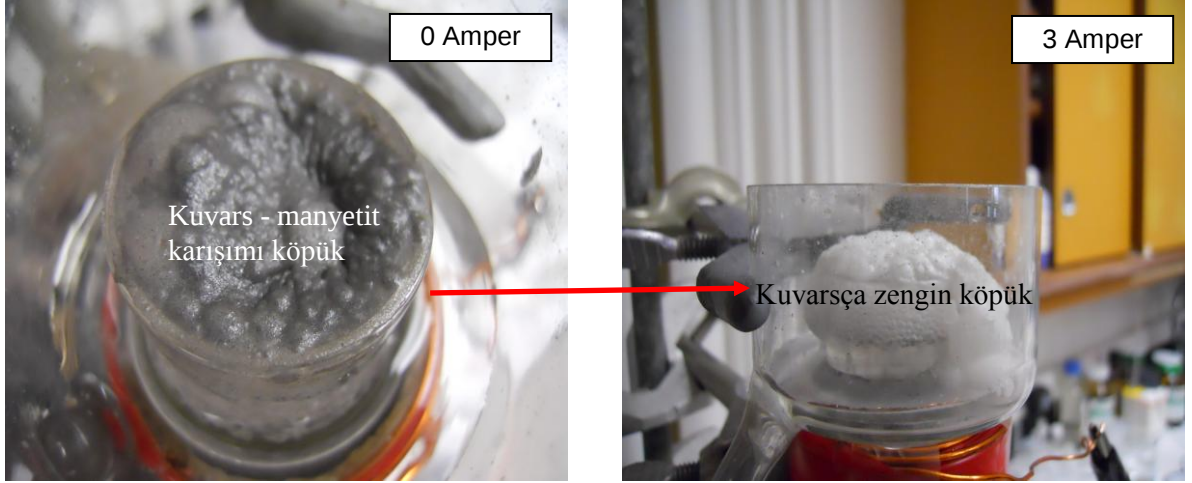


Şekil 4.22. Manyetik alanın bir fonksiyonu olarak uygulanan akım şiddetinin manyetit-kuars karışımının katyonik flotasyonuna etkisi

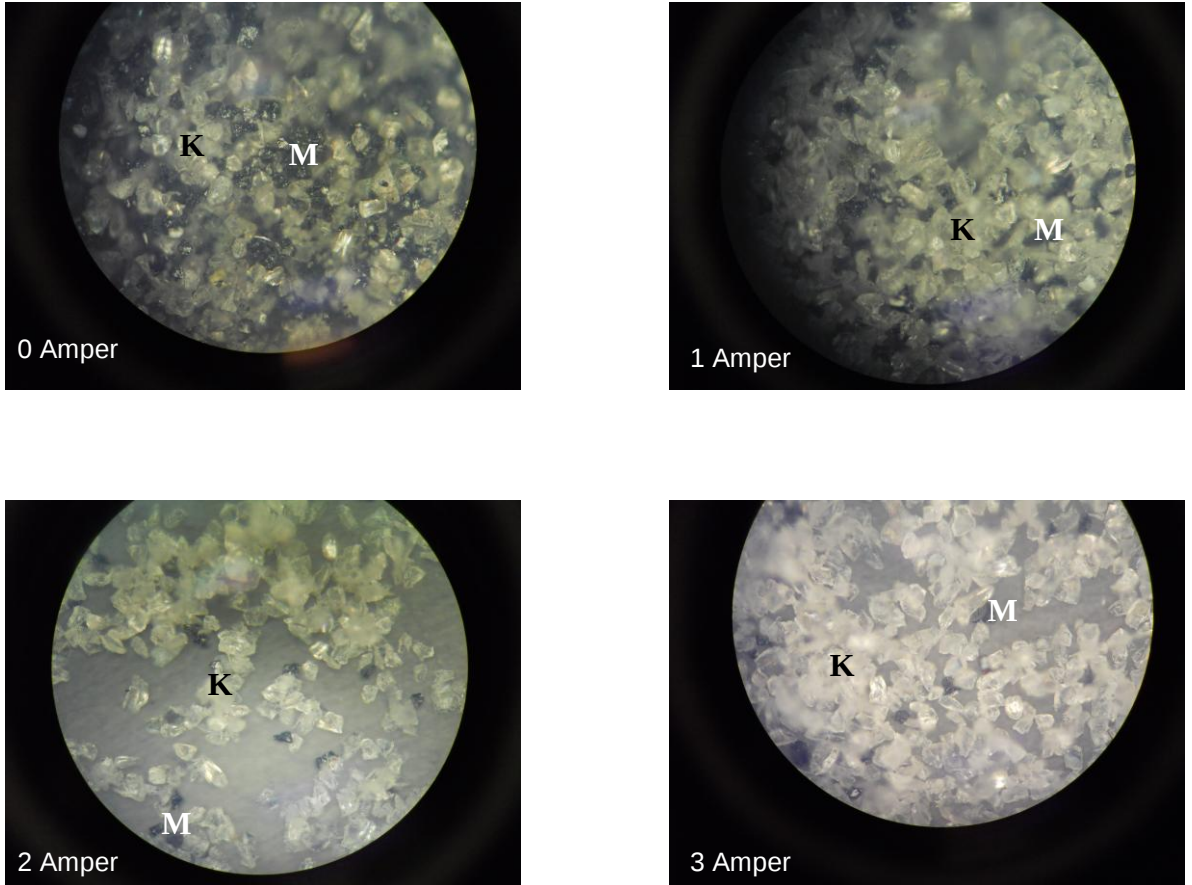
Akım şiddetinin sırasıyla 0 A ve 3 A olduğu durumda flotasyon köpüğünün fotoğraf görüntüleri Şekil 4.23'te verilmiştir. Akım şiddetinin 0 A olduğu durumda yani geleneksel flotasyonda köpük rengi koyu iken, akım şiddetinin 3 A'ya çıkarılmasıyla beyaza yakın açık bir renk almıştır. Manyetitin koyu renkli, kuvarsın ise açık renkli olduğu düşünüldüğünde; 3 A akımda elde edilen flotasyon köpüğün renginin beyaza dönmesi, manyetite kıyasla kuvars içeriğinin çok daha fazla olduğuna işaret etmektedir.

Şekil 4.24'te ise; sırasıyla 0, 1, 2, 3 A akım şiddetinde gerçekleştirilen manyetik flotasyon sonrası elde edilen yüzen ürünlerin optik mikroskop altında çekilmiş fotoğrafları görülmektedir. Akım şiddetinin giderek artmasıyla, manyetiti gösteren koyu renkli tanelerde bir azalma olduğu çok net bir şekilde izlenmektedir. Bu durum, flotasyon köpüğünde kuvarsça bir zenginleşmenin olduğu anlamına gelmektedir. En büyük manyetik alanın yaratıldığı 3 A akımda elde edilen köpüğün, kuvars içeriği bakımından neredeyse tamamen temiz olduğu söylenebilir.

Elde edilen bu görüntüler, akım şiddetindeki artışla birlikte flotasyon köpüğündeki manyetit miktarının azaldığını; dolayısıyla manyetitin manyetik alan tarafından etkili bir şekilde bastırıldığını kanıtlamaktadır.



Şekil 4.23. İki farklı akım değeri için flotasyon köpüğün iki farklı görüntüsü



Şekil 4.24. Değişik akım şiddetlerinde yapılan manyetik flotasyon sonrası elde edilen yüzen ürünün optik mikroskop altındaki görüntüsü (M: Manyetit; K: Kuvars)

Manyetik alanın en büyük olduğu bölgeye doğru çekilen manyetit tanelerin bir araya gelerek topaklar oluşturdıkları manyetik flotasyon deneyleri esnasında gözlenmiştir. Düşük manyetik alanda söz konusu bu manyetit topakların kolon duvarlarına tutunamadığı ve yerçekimi kuvvetinin etkisiyle çökerek kolon dibinde toplandığı izlenmiştir. Nispeten yüksek manyetik alanın uygulandığı durumlarda ise bir miktar manyetit kolon duvarlarına yapışmakta ancak; sürekli yeni besleme ile birlikte belirli bir hacime ve ağırlığa ulaşan bu topaklarda yerçekimi kuvvetinin etkisiyle kendiliğinden kopmalar oluşmaktadır. Manyetik alanın en büyük olduğu bölgede kolon duvarına tutunmuş topaklardan bir görüntü Şekil 4.25’te verilmiştir.



Şekil 4.25. Kolon duvarına tutunan manyetit topakların üstten görünüşü (I = 3 Amper)

4.3.4. Bazı çalışma parametrelerinin manyetik flotasyona etkisi

Bu bölümde, bazı flotasyon değişkeninin manyetik flotasyona etkisi incelenmiştir. Bu amaçla kuvars-manyetit karışımı üzerinde bir dizi manyetik flotasyon deneyi gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde sabit tutulan flotasyon koşulları ve denenen parametreler Çizelge 4.8’de verilmiştir.

Çizelge 4.8. Sabit tutulan koşullar ve denenen parametreler

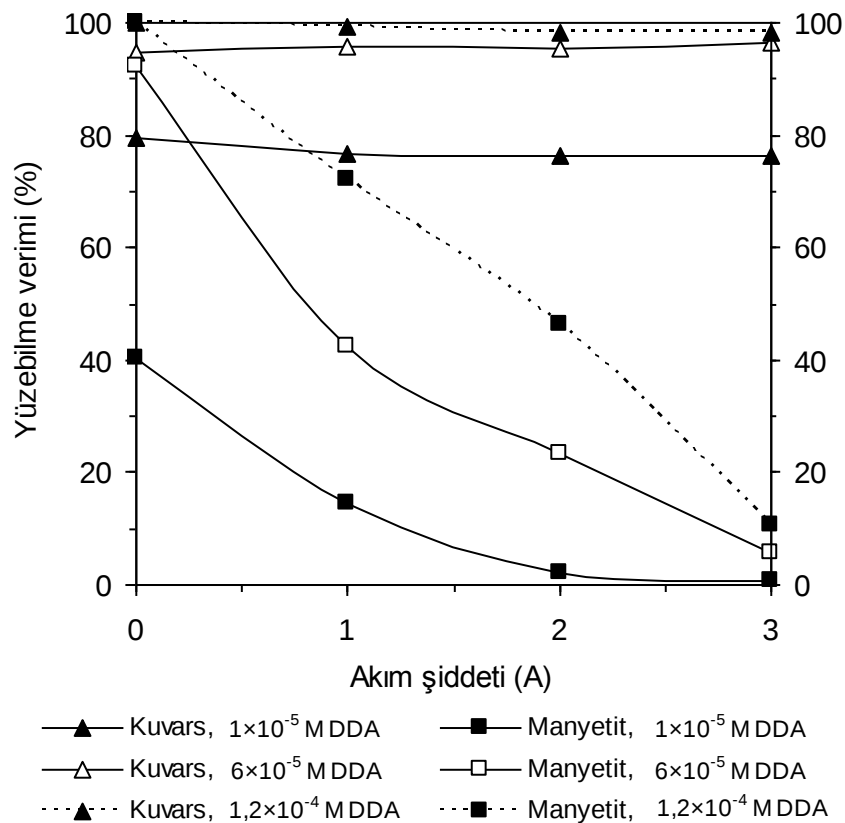
Sabit tutulan koşullar	pH	6,5 (doğal pH)
	Pülp karıştırma hızı	1000 rpm
	Kıvam süresi	2 dk + 5 dk
	Köpük toplama zamanı	3 dk
Denenen parametreler	Toplayıcı (DDA) miktarı	1×10^{-5} ; 6×10^{-5} ; $1,2 \times 10^{-4}$ M
	Besleme tane boyu	-106+63; -63+45; -45+38; -38 μ m
	Hava debisi	10; 20; 30; 40 cc/dk
	Manyetit:kuvars oranı (ağırlıkça)	1:1; 4:1; 1:4
	Besleme katı oranı	10; 50; 100; 200 g/L

4.3.4.1. Toplayıcı miktarının etkisi

Toplayıcı miktarının etkisini incelemek amacıyla üç farklı DDA konsantrasyonunda flotasyon deneyleri yapılmıştır. Bu deneylerde flotasyon beslemesi tane boyu $-45+38 \mu\text{m}$, manyetit:kuvars oranı 1:1, hava miktarı 40 cc/dk, besleme katı oranı 10 g/L olarak alınmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.26'da verilmiştir.

Akım şiddetinin 0 A olduğu durumda (klasik flotasyon koşulunda), amin miktarındaki artışla birlikte ürünlerin verim değerleri beklendiği gibi artmaktadır. Örneğin, DDA miktarının 1×10^{-5} M olduğu durumda kuvarsın %80'i, manyetitin %40'ı yüzebilmektedir. DDA miktarının $1,2 \times 10^{-4}$ M çıkarılmasıyla her iki mineralin tamamı yüzebilmektedir. 0 A'nın üzerindeki akım değerlerinde ise; 1×10^{-5} M DDA miktarı için manyetit veriminde göreceli olarak daha fazla bir azalma olduğu söylenebilir.

DDA miktarındaki değişimin manyetit verimine etkisi, özellikle düşük akım değerlerinde (örneğin 1 A) daha fazla hissedilmektedir. Ancak maksimum akım şiddetine doğru gidildikçe manyetite ait verim eğrilerinin birbirine yaklaştığı; 3 A akımda neredeyse tek bir noktada çıktıkları görülmektedir. Bununla birlikte manyetit, düşük DDA miktarında çok daha güçlü bir şekilde bastırılmaktadır. Buradan, DDA miktarındaki artışın manyetitin bastırılmasını nispeten zorlaştırdığı yorumu yapılabilir.



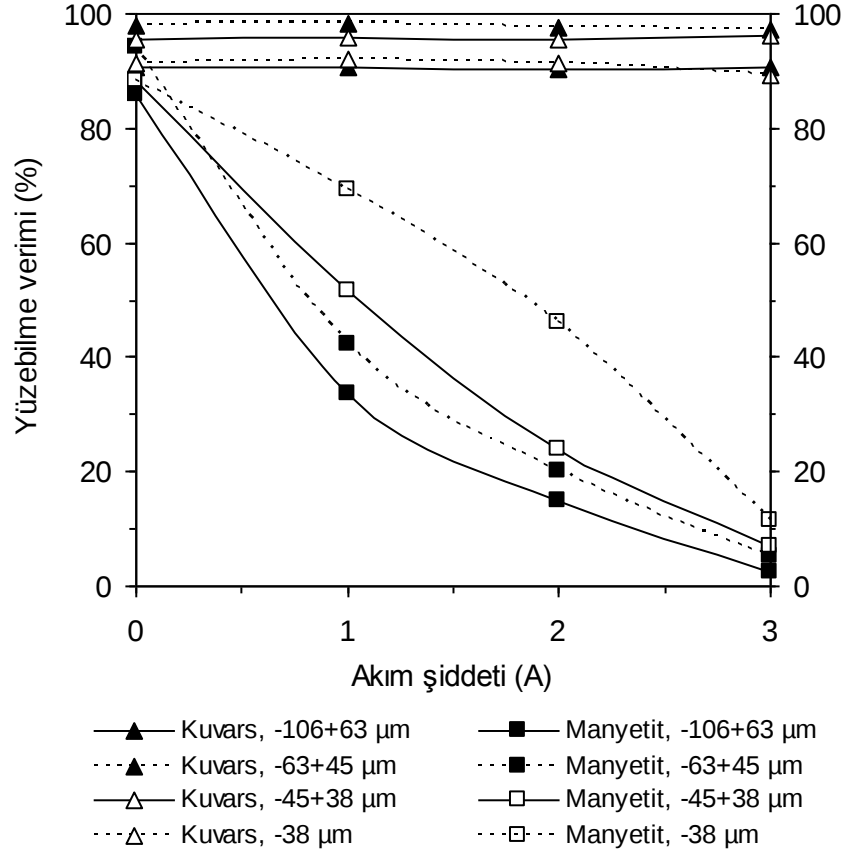
Şekil 4.26. DDA miktarının manyetik flotasyona etkisi

4.3.4.2. Tane boyunun etkisi

Flotasyonda önemli faktörlerden birisi de besleme tane boyudur. Besleme tane boyunun etkisini incelemek amacıyla -106+63 μm , -63+45 μm , -45+38 μm ve -38 μm olmak üzere dört farklı tane boyunda hazırlanmış beslemelerle flotasyon deneyleri yapılmıştır. Diğer flotasyon koşulları ise; DDA miktarı 6×10^{-5} M, manyetit:kuvars oranı 1:1, hava debisi 40 cc/dk, besleme katı oranı 10 g/L alınmıştır. Tane boyunun manyetik flotasyona etkisi Şekil 4.27’de görülmektedir.

Sonuçlar irdelendiğinde; akımın 0 A olduğu yani manyetik alanın olmadığı klasik flotasyonda, her bir tane boyu için kuvars ve manyetit verimlerinin oldukça yüksek ve birbirine yakın olduğu görülmektedir. Bu sonucun oluşmasında, uygun flotasyon koşullarının yaratılmış olmasının yanı sıra besleme tane boylarının birbirine çok yakın olmasının da önemli etkisi olduğu düşünülmektedir. Ayrıca seçilen tane boyları flotasyonla kolaylıkla yüzdürülebilecek tane boyu sınırları içerisinde. Ancak diğer tane boylarında elde edilen verim değerleriyle kıyaslandığında -38 μm tane boyunda kuvars ve manyetit verimindeki azalma dikkat çekicidir. Bu azalmanın aşırı ince tanelerden (şlam) kaynaklandığı düşünülmektedir. Tane boyundaki aşırı küçülmeye birlikte toplam tane yüzey alanının artmış olması ve bunun sonucunda da yeterli miktarda toplayıcı adsorpsiyonunun sağlanamamış olması kuvvetli bir ihtimaldir. Nitekim bu yorum bazı kaynaklarca da desteklenmekte, çok iri ve aşırı ince tanelerin flotasyonunun zor olduğu, orta irilikteki tanelerin daha iyi yüzebildiği bildirilmektedir [217-219]. Sonuçta en iri ve en ince tane boyuna göre orta büyüklükteki tanelerin daha iyi yüzdüğü görülmektedir.

Manyetik flotasyon durumunda ise ince manyetit tanelerine kıyasla irilerinin daha etkin bir şekilde bastırıldığı görülmektedir. Bu durum, iri tanelerin manyetik alandan daha fazla etkilendiğini göstermektedir. Bu etki düşük akım şiddetlerinde daha fazla hissedilmektedir. Artan akım şiddetiyle birlikte tane boyunun etkisi bir miktar azalıyor gibi görünse de, bu koşulda da iri tanelerin daha fazla oranda çöktüğü görülmektedir. Örneğin, kısmen düşük manyetik alanın olduğu 1 A akım şiddetinde en iri ve en ince tane boyu için manyetit verimi sırasıyla %35 ve %80 civarındadır. Bu verim değerleri başlangıç durumuna göre manyetit veriminde en iri tane boyu için %65; en ince tane boyu için %10’luk bir azalmayı ifade etmektedir. Aynı tane boyu için akım şiddeti 3 A’ye çıkarıldığında ise manyetit verim değerlerinin birbirine yaklaştığı görülmektedir. Bununla birlikte, akım şiddetinin maksimum olduğu bu koşulda manyetit verimleri en iri tane boyu için %5’in altında; en ince tane boyu için ise %10’un biraz üzerindedir.



Şekil 4.27. Besleme tane boyunun manyetik flotasyona etkisi

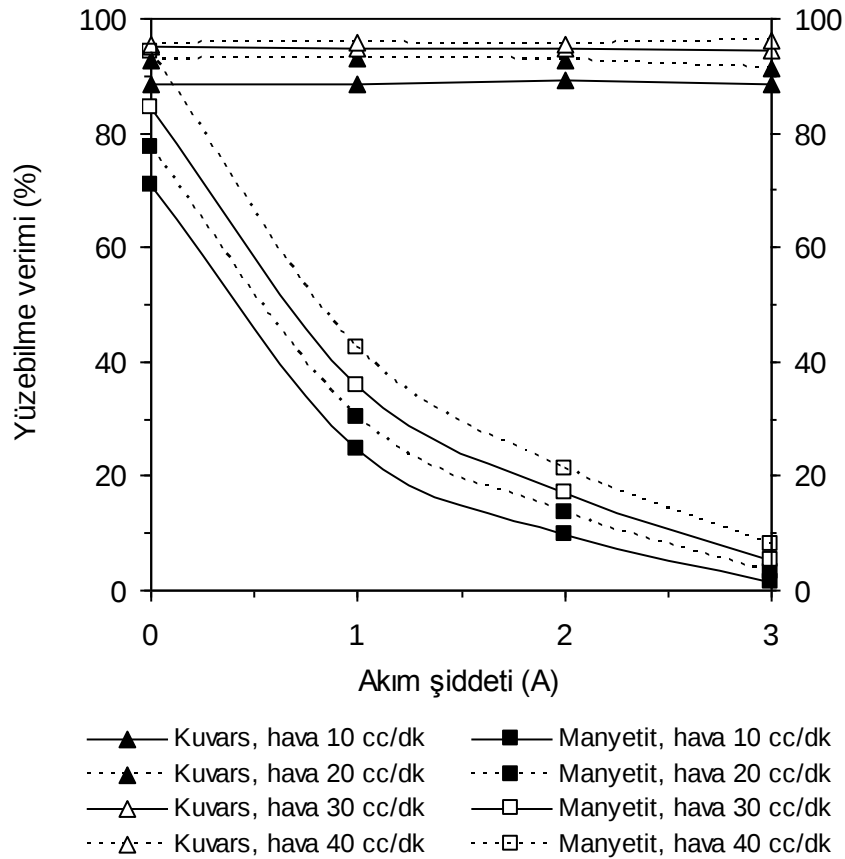
Bu deneylerde, klasik manyetik ayırıcıların etkin çalışabildiği tane boyu ile örtüşen bir sonuçla da karşılaşıldığı görülmektedir. Bu konuda Anderson [148] ve Hopstock [220]; başarılı bir manyetik ayırmanın tane boyuna da bağlı olduğundan, manyetik ayırıcıların etkin çalışabildiği uygun bir tane boyu aralığının bulunduğu bahsetmektedirler. Kelly ve Spottiswood [151] ise manyetik kuvvetlerin etkin olduğu bu tane boyunun ortalama olarak $5 \mu\text{m}$ ile $5 \times 10^3 \mu\text{m}$ aralığında olduğunu ileri sürmüşlerdir. Daha küçük tane boylarında hidrodinamik kuvvetlerin, daha iri boylarda ise yerçekimi kuvvetinin etkin olduğunu ifade etmişlerdir.

4.3.4.3. Hava debisinin etkisi

Flotasyonda önemli bir faktör olan hava debisinin etkisinin incelendiği bu bölümdeki deneylerde sabit tutulan parametreler: Tane boyu -45+38 μm , DDA miktarı 6×10^{-5} M, manyetit:kuvars oranı 1:1, besleme katı oranı 10 g/L. Dört farklı hava debisinde gerçekleştirilen manyetik flotasyon deney sonuçları Şekil 4.28'de verilmiştir.

Akımın 0 A olduğu durumda yani klasik flotasyon koşullarında hava debisindeki artışla birlikte kuvars ve manyetit veriminde beklenen bir artışın olduğu görülmektedir. Özellikle manyetit verimindeki belirgin artış dikkat çekicidir. Manyetit veriminin artmasında mekanik sürüklenmenin önemli etkisinin olduğu düşünülmektedir. Gerçekten de hava debisinin artmasıyla mekanik sürüklenme yoluyla köpüğe taşınan ince tane miktarında artış olduğu bilinmektedir [22]. Bu nedenle hava debisindeki artışla birlikte bir miktar manyetitin mekanik sürüklenme yoluyla köpüğe taşınmış olması beklenen bir sonuçtur.

Manyetik flotasyon koşullarında hava debisinin etkisi incelendiğinde ise; aynı akım şiddeti değeri için en düşük hava debisinden maksimum hava debisine doğru çıkıldığında manyetit veriminde göreceli olarak daha az bir azalma olduğu görülmektedir. Dolayısıyla hava miktarındaki artış, özellikle düşük akım şiddeti değerlerinde manyetitin bastırılmasını bir miktar zorlaştırmaktadır. Fakat manyetite ait verim eğrilerindeki değişim takip edildiğinde, artan akım şiddetiyle birlikte eğrilerin birbirine daha çok yaklaştığı ve 3 A akımda neredeyse tek bir verim değerinde çakıştıkları görülmektedir. Bu sonuçlar, akım şiddetindeki artışla birlikte hava debisinin etkisinin azaldığı anlamına gelmektedir.

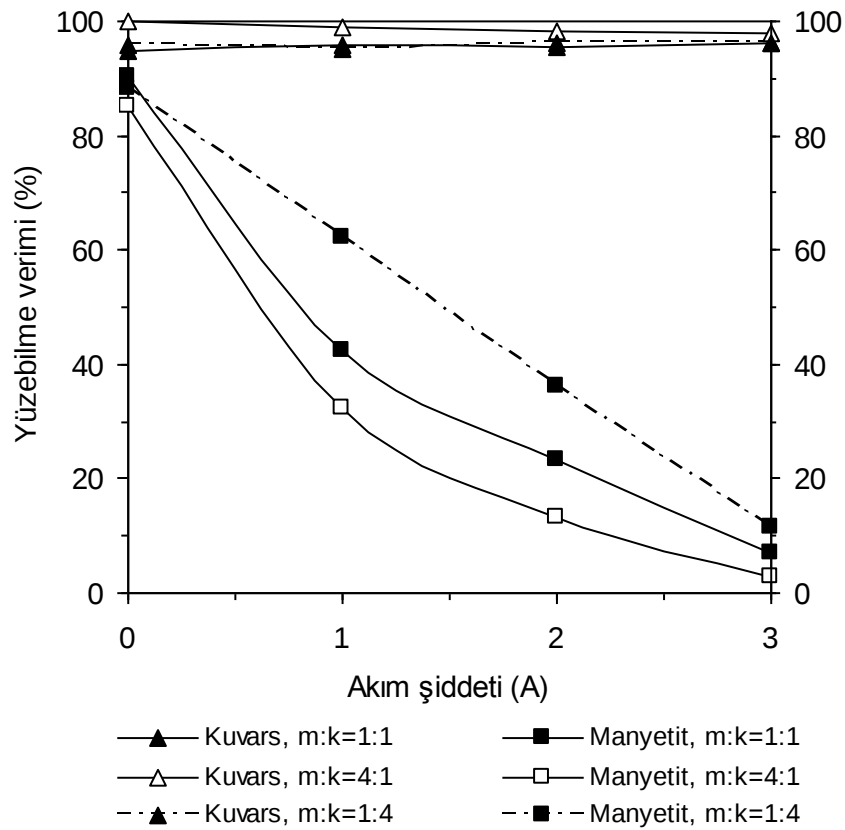


Şekil 4.28. Hava debisinin manyetik flotasyona etkisi

4.3.4.4. Manyetit:kuvars oranının etkisi

Manyetit:kuvars oranının manyetik flotasyona etkisi incelemek amacıyla kullanılan besleme malzemesi, manyetit ve kuvars minerallerinin sırasıyla 1:1, 4:1 ve 1:4 oranlarında karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Diğer flotasyon şartları ise tane boyu -45+38 μm , DDA miktarı 6×10^{-5} M, hava debisi 40 cc/dk, besleme katı oranı 10 g/L'dir.

Bilindiği üzere manyetik cisimler bir manyetik alana konulduklarında derhal mıknatıslanarak bir mıknatıs gibi davranırlar. Manyetik topaklanma ise uygun bir manyetik alan varlığında mıknatıslanan manyetik tanelerin bir araya gelmesiyle oluşmaktadır. Song vd. [221] manyetik topak oluşumunda birim manyetik alana düşen manyetik tane sayısının (ya da tane yoğunluğunun) önemli olduğunu vurgulamışlardır. Tane yoğunluğundaki artış, taneciklerin kendi aralarındaki yaklaşmayı ve çarpışma oranını artırmaktadır. Taneler arasındaki bu yaklaşma manyetik çekim kuvvetini de artırmaktadır. Böylece mıknatıslanan tanelerin bir araya gelme ve topak oluşturma kabiliyeti artmaktadır. Şekil 4.29 incelendiğinde, bu bilgilerle büyük oranda örtüşen bir sonucun elde edildiği ve manyetit:kuvars oranındaki artışın manyetik flotasyona olumlu bir etkisinin olduğu görülmektedir.



Şekil 4.29. Manyetit:kuvars oranının manyetik flotasyona etkisi

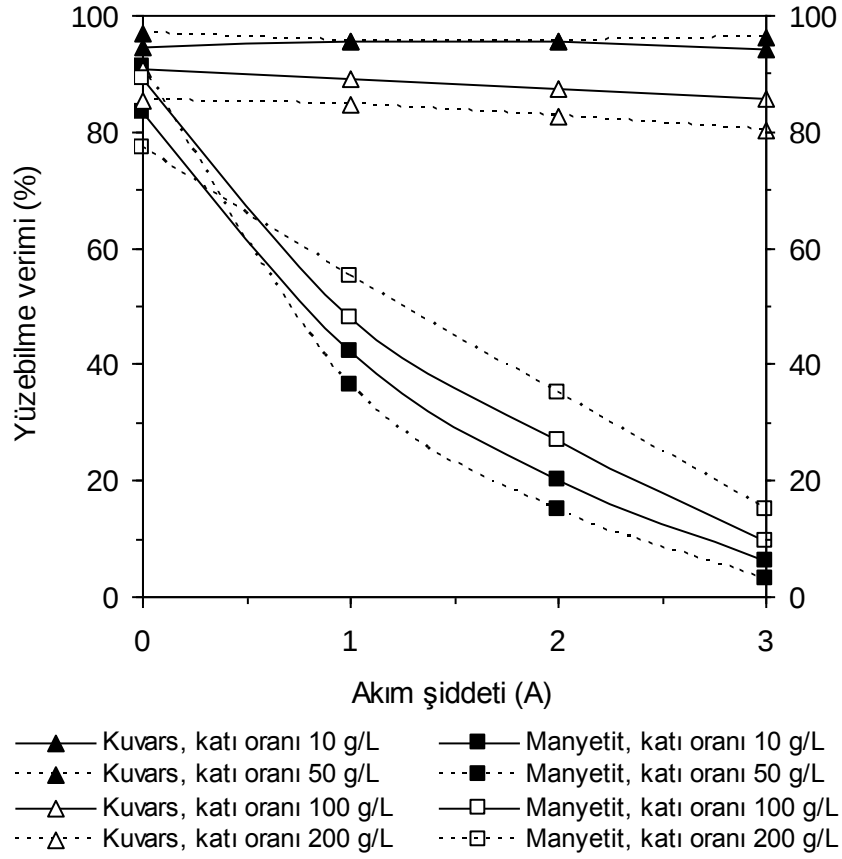
4.3.4.5. Besleme katı oranının etkisi

Deneysel çalışmaların bu bölümünde katı oranının manyetik flotasyona etkisi incelenmiş ve elde edilen bulgular tartışılmıştır. Bu deneylerde tane boyu $-45+38\ \mu\text{m}$, DDA miktarı $6 \times 10^{-5}\ \text{M}$, hava debisi 40 cc/dk, manyetit:kuvars oranı 1:1 alınarak sabit tutulmuştur. Besleme katı oranındaki değişimin manyetik flotasyona olan etkisi Şekil 4.30'da verilmiştir.

Akım şiddetinin 0 A olduğu ilk durumda, katı oranındaki artışla birlikte verim değerlerinde de bir miktar artış olduğu görülmektedir ki bu beklenen bir sonuçtur. Çünkü, flotasyonda pülp yoğunluğunun yüksek olması genel olarak flotasyon verimini artırmaktadır. Pülp yoğunluğu artırıldığında, katı tanelerin birbirleriyle ve hava kabarcıklarıyla olan etkileşimi de artmaktadır. Bu etkileşimlerin sonucunda hava kabarcıklarına tutunan ve flotasyon yüzeyine taşınan tane miktarı artmaktadır. Ayrıca mekanik sürüklenmenin ve bu yolla köpüğe taşınan tane miktarının da bu artışta önemli bir etkisi olduğu tahmin edilmektedir [37]. Ancak katı oranının flotasyon üzerindeki bu olumlu etkisi kritik bir katı oranına kadar olmaktadır. Şekil 4.30 incelendiğinde bu kritik katı oranının 100 g/L olduğu görülmektedir. Özellikle 200 g/L katı oranında kuvars ve manyetit veriminde görülen ani azalma dikkat çekicidir. Aşırı sayılabilecek bu katı oranı için toplayıcı miktarının yetersizliği, verim değerlerindeki bu azalmanın nedeni olarak gösterilebilir.

Manyetik alanın uygulandığı ve manyetik flotasyon koşullarının geçerli olduğu ikinci durumda katı oranının etkisi incelendiğinde ise, en düşük manyetit veriminin 50 g/L katı oranında elde edildiği görülmektedir. Söz konusu bu katı oranının altındaki ve üstündeki katı oranlarında manyetit veriminde göreceli olarak daha az bir azalma kaydedilmiştir. Örneğin, en büyük manyetik alanın yaratıldığı 3 A akım şiddetinde ve 50 g/L katı oranında manyetit verimi %5'in biraz altında iken, aynı akım şiddetinde fakat 10 g/L katı oranında manyetit verimi %5'in biraz üzerindedir. 100 ve 200 g/L gibi yüksek katı oranlarında ise manyetit verimleri %10 civarındadır. Ayrıca çok yüksek katı oranı kuvars veriminde de bir miktar azalmayı beraberinde getirmektedir. Özellikle 2 ve 3 A akım şiddeti değerlerinde kuvars veriminde ciddi bir azalma olduğu görülmektedir.

Bu bulgular, özetle, çok düşük ve aşırı katı konsantrasyonlarının manyetik flotasyonda istenmediği; manyetitin etkin bir şekilde bastırılacağı optimum katı konsantrasyonunun mutlaka tespit edilmesi gerektiği sonucunu doğurmaktadır.



Şekil 4.30. Besleme katı oranının manyetik flotasyona etkisi

4.3.4.6. Kimyasal bastırıcı varlığında manyetik flotasyon ve bastırıcı miktarının etkisi

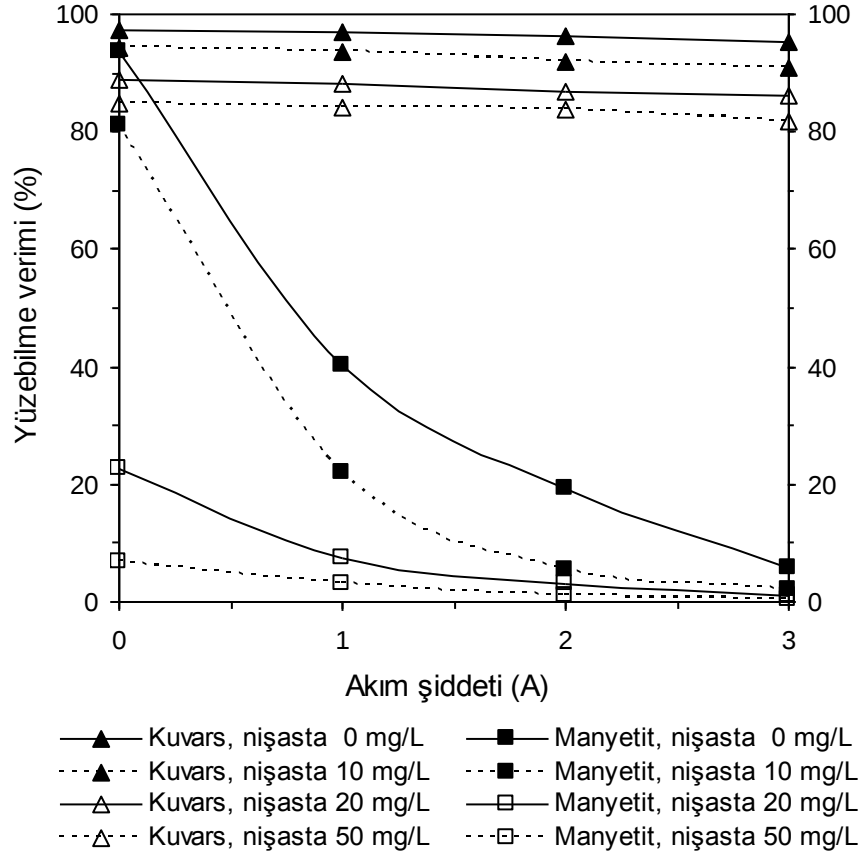
Bu bölümde, kimyasal bastırıcı varlığında yapılan manyetik flotasyon sonuçları ve bastırıcı miktarının manyetik flotasyon üzerine olan etkisi üzerinde durulmuştur. Deneyler, Çizelge 4.7’de verilen manyetik flotasyon koşullarında gerçekleştirilmiştir. Daha önceki çalışmalardan da bilindiği üzere demir minerallerinin bastırılmasında kullanılan en önemli bastırıcı nişasta ve türevleridir. Bastırıcı olarak değişik miktarda mısır nişastasını kullanıldığı durumda elde edilen manyetik flotasyon deney sonuçları Şekil 4.31’de verilmiştir.

Akım şiddetinin 0 A olduğu yani manyetik alanın olmadığı durumda, artan nişasta miktarıyla birlikte, manyetit veriminde belirgin bir azalmanın olduğu ve manyetitin etkin bir şekilde bastırıldığı görülmektedir. Fakat nişasta yalnızca manyetit üzerinde etkili olmamakta; özellikle yüksek miktarlarda kullanıldığında, kuvars veriminde de bir miktar azalmaya sebep olmaktadır. Diğer bir söyleyişle, kritik bir nişasta miktarından sonra kuvars da bastırılmaktadır. Örneğin, herhangi bir bastırıcının

kullanılmadığı ilk durumda manyetit ve kuvars verimleri %95 civarında iken, 50 mg/L nişasta varlığında manyetit verimi %10'un altına düşmüştür. Yani manyetitin %90'ından daha fazlası bastırılmıştır. Ancak manyetit verimindeki bu azalmayla beraber kuvars veriminde de bir miktar azalma olduğu, yani kuvarsın da bastırıldığı görülmektedir. Başlangıçta %95 civarında olan kuvars verimi, 50 mg/L nişasta varlığında yaklaşık %10'luk bir azalma ile %85 seviyesine düşmüştür.

Kimyasal bastırıcı yerine yalnızca manyetik alanın kullanıldığı yani manyetik flotasyon durumunda ise, artan akım şiddetiyle birlikte, manyetit veriminde çok ciddi azalmanın olduğu yani manyetitin güçlü bir şekilde bastırıldığı görülmektedir. Örneğin başlangıçta %95 civarında olan manyetit verimi, 3 A akım şiddetinde hemen hemen %5'e düşmüştür. Manyetit veriminde görülen bu keskin azalmaya karşın kuvars veriminin başlangıçtaki değerinde sabit kaldığı görülmektedir.

Manyetik alan ve kimyasal bastırıcının her ikisinin de flotasyonda bulunması durumunda ise, manyetit çok daha etkin ve başarılı bir şekilde bastırılabilir. Manyetik alan ve nişastanın müşterek etkisi sonucunda manyetitin hemen hemen tamamı bastırılabilmiştir.



Şekil 4.31. Bastırıcı miktarının manyetik flotasyona etkisi

4.3.5. Farklı manyetik alan konfigürasyonlarında manyetik flotasyon deneyleri

Deneysel çalışmaların bu bölümünde manyetik alanın flotasyon kolonu üzerinde farklı şekillerde konumlandırılması durumunda elde edilen sonuçlar tartışılmıştır. Manyetik alan sırasıyla köpük bölgesinde, kolon orta kısmında, kolon tabanına yakın bir bölgede ve tüm kolon yüzeyi boyunca oluşturulmuştur (Şekil 4.32).

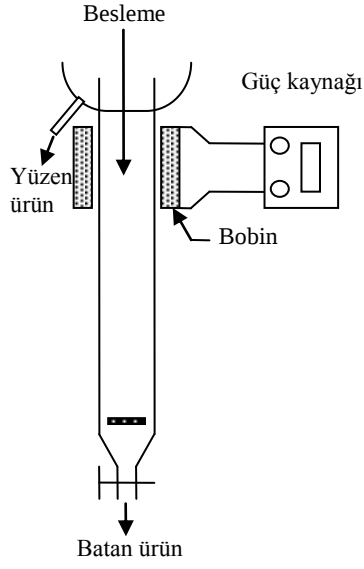
Flotasyon deneyleri nispeten düşük ve yüksek manyetik alanda gerçekleştirilmiştir. Düşük manyetik alan için 210, daha büyük manyetik alan için 700 sarımlı bobin kullanılmıştır. Bütün deneyler Çizelge 4.7'deki flotasyon koşullarında gerçekleştirilmiştir.

4.3.5.1. Manyetik alanın köpük bölgesinde oluşturulması durumunda manyetik flotasyon sonuçları

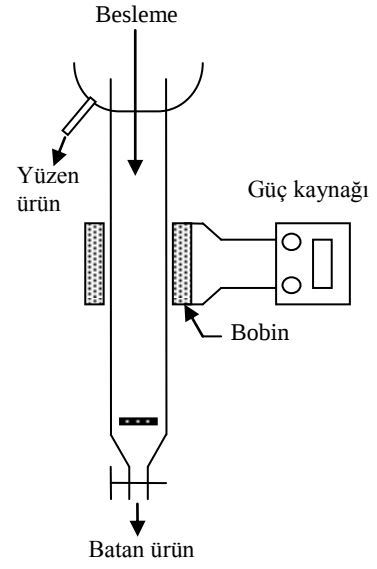
Manyetik alanın köpük bölgesinde bulunması durumunda elde edilen manyetik flotasyon sonuçları Şekil 4.33'te görülmektedir. Artan sarım sayısı ve akım şiddetinin neden olduğu manyetit verimindeki azalma çok net bir şekilde görülmektedir. Kuvars veriminde ise az da olsa bir azalma kaydedilmiştir. Kuvars verimindeki bu azalma, büyük bir olasılıkla, manyetik alanda tutulan ve manyetit topakları arasında kalan kuvars tanelerinden kaynaklanmaktadır. Çünkü köpük bölgesinde kuvars ile birlikte bir miktar manyetit de bulunmaktadır. Ayrıca her iki mineral kolon toplama bölgesinden pülp yüzeyine doğru aynı yönde taşınarak köpükte toplanmaktadır. Bu taşınım sırasında bir miktar kuvarsın manyetit topakları arasında kalma ihtimali artmaktadır. Benzer bir durumla manyetik flokülasyon ile ilgili çalışmalarda da karşılaşıldığı, yüksek manyetik alanda çalışıldığında manyetik flokların arasına gang minerallerinin girdiği ve demir tenörünü düşürdüğü bildirilmektedir [222].

Başlangıçta avantajlı gibi görünen ve manyetitin bastırılmasında oldukça etkili olan manyetik alanın köpük bölgesinde oluşturulmasının yukarıda kısmen değinilen ve üzerinde durulması gereken bazı dezavantajları vardır. Bu dezavantajlı durumlar şu şekilde özetlenebilir.

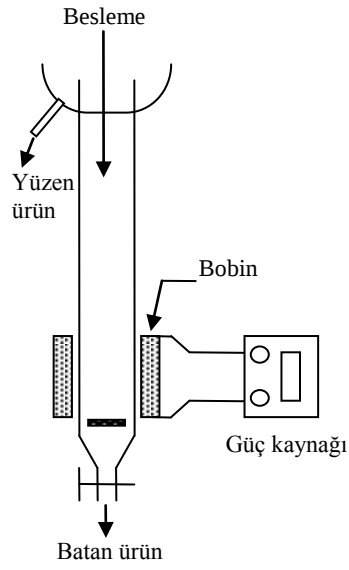
Bobin sarım sayısının 700 sarım, akımın da 3 A olduğu durumda, kuvars manyetitten %90'a yakın bir selektivite ile ayrılabilmiştir. Elbette ki çok daha güçlü bir manyetik alanın kullanılmasıyla manyetitin tamamına yakınının bu bölgede tutunması ve daha yüksek selektivite imkan dahilindedir. Örneğin, daha fazla sarım sayısında bobin kullanılması ve bu bobinden daha yüksek akım geçirilmesi durumunda elde edilecek manyetik alan, manyetitin tamamına yakını bu bölgede tutacak yeterlilikte olabilir.



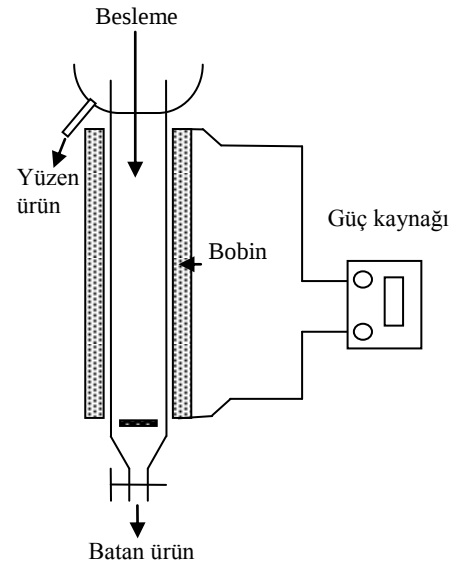
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 4.32. Selenoid bobin kullanılarak oluşturulan manyetik alan;

a) Köpük bölgesinde

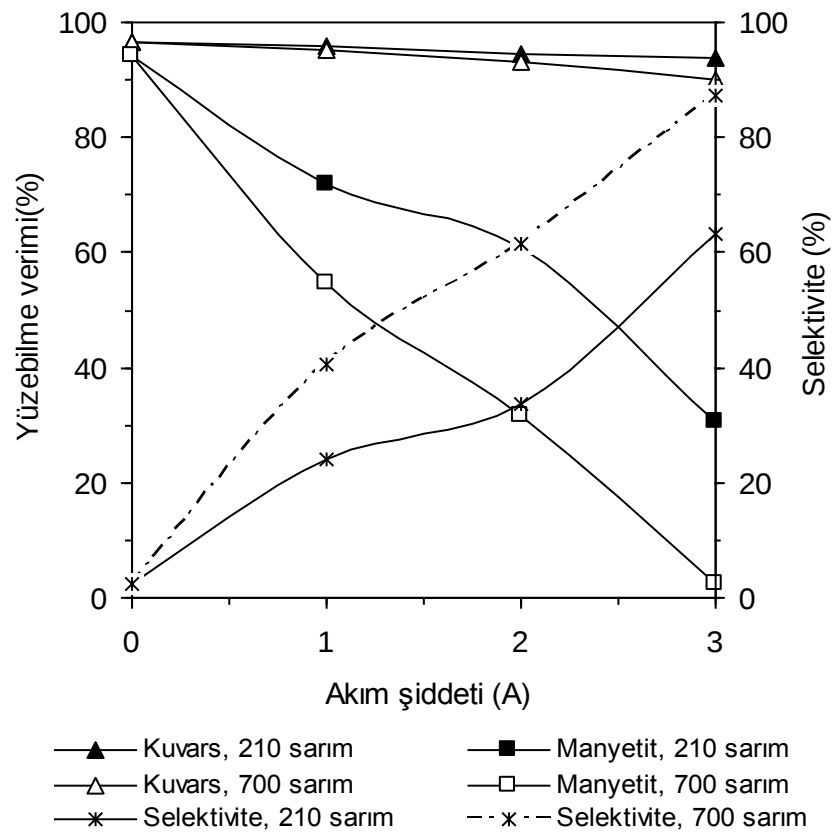
b) Kolon orta kısmında

c) Kolon tabanına yakın bölgede

d) Tüm kolon yüzeyi boyunca

Ancak bu koşulda, manyetik alanda tutulan manyetit topakların kolon duvarına daha güçlü bir şekilde yapışması kaçınılmaz olacaktır. Bu durum iki nedenden dolayı flotasyonda istenmez. Birincisi, kolon duvarına güçlü bir şekilde tutunan manyetik flokların kolon dışına alınmasının zorluğudur. İkincisi ise kolon duvarına tutunan manyetik flokların kolon faydalı kesit alanını daraltmasıdır. Birim zamanda köpük alma verimi, flotasyon süresi, hava kabarcıkların davranışını, pülpün akış rejimi gibi flotasyonda son derece önemli olan birçok parametre söz konusu kesit alanındaki daralmadan etkilenecektir. Manyetik alanın köpük bölgesinde oluşturulmasının beslemeyi de olumsuz şekilde etkileyeceği düşünülebilir. Nitekim deneyler esnasında, homojen bir beslemenin yapılamadığı ve sık sık besleme akış rejiminin değiştiği gözlemlenmiştir.

Yüksek manyetik alanın yol açtığı bu sakıncalardan dolayı manyetitin kolon duvarına tutunamayacağı bir manyetik alanda çalışılması sorunsuz bir flotasyon için gerekli görülmektedir. Dolayısıyla seçilen manyetik alan şu iki koşulu sağlamalıdır. Manyetit yeteri oranda bastırılmalı ve bu işlem sırasında manyetit kolon duvarına ya hiç yapışmamalı ya da küçük bir dış etkiyle kopacak derecede zayıfça tutunmalıdır.

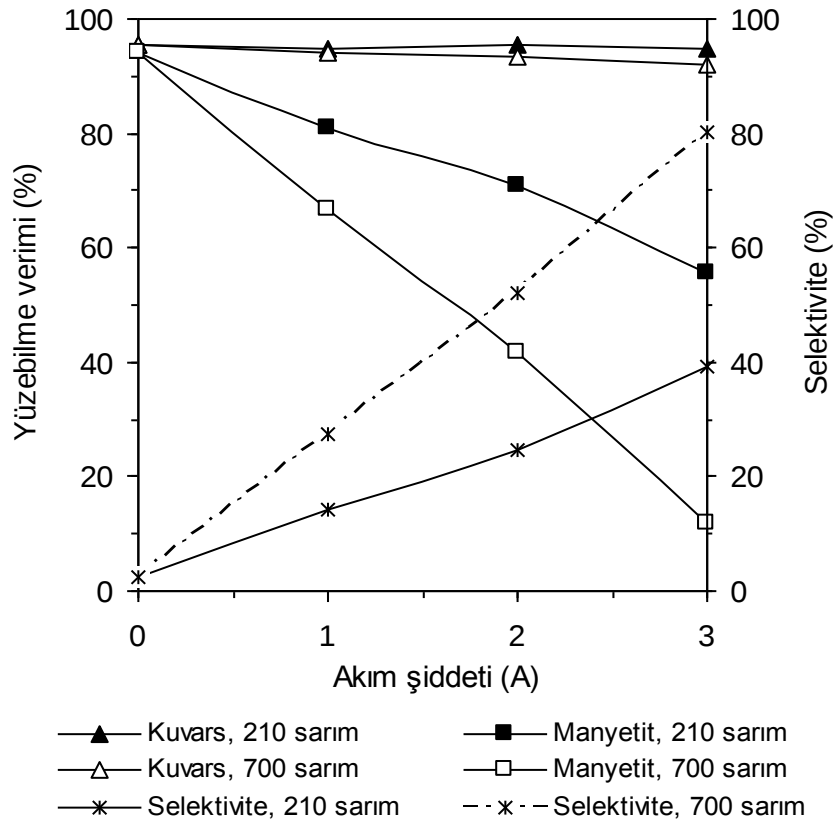


Şekil 4.33. Manyetik alanın köpük bölgesinde oluşturulması durumunda manyetik flotasyon sonuçları

4.3.5.2. Manyetik alanın flotasyon kolonu orta kısmında oluşturulması durumunda manyetik flotasyon sonuçları

Manyetik alanın köpük bölgesinden kolon orta kısmına kaydırılmasıyla elde edilen flotasyon deney sonuçları Şekil 4.34'te verilmiştir. Köpük bölgesindeki manyetik alan sonuçlarına kıyasla bu pozisyonda manyetit verimindeki azalmanın daha az olduğu yani bastırılan manyetit miktarının daha az olduğu görülmektedir. Dolayısıyla manyetik alan, manyetitin bastırılmasında daha az etkili olmaktadır. Kuvars veriminde ise çok daha az bir kayıp söz konusu olmaktadır.

Kolon orta kısmına bu şekilde konumlandırılan bobin, köpük bölgesinin yanı sıra besleme noktasından bir miktar uzaklaşmış olmaktadır. Dolayısıyla bobinin oluşturduğu manyetik alanın köpük bölgesine olan etkisi doğal olarak azalmaktadır. Böylece bir miktar manyetit manyetik alana yakalanmadan kısa devre olarak köpüğe taşınmaktadır. Daha yüksek bir selektif ayırım elde edebilmek için daha yüksek manyetik alanın oluşturulması gerekmektedir.

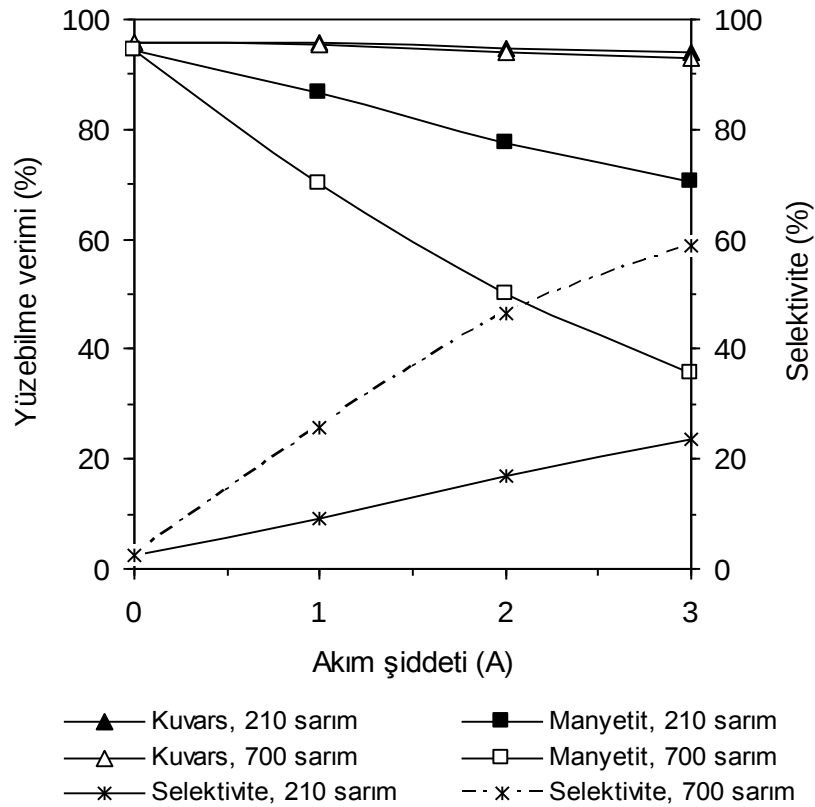


Şekil 4.34. Manyetik alanın flotasyon kolonu orta kısmında oluşturulması durumunda manyetik flotasyon sonuçları

4.3.5.3. Manyetik alanın kolon tabanına yakın bölgede oluşturulması durumunda manyetik flotasyon sonuçları

Manyetik alanın kolon tabanına yakın bölgede oluşturulmasıyla elde edilen manyetik flotasyon sonuçları Şekil 4.35'te verilmiştir. Diğer konfigürasyonlarda elde edilen sonuçlarla kıyaslandığında, manyetit verimindeki azalmanın çok daha az olduğu dolayısıyla çok az miktarda manyetitin bastırıldığı görülmektedir. Çünkü, manyetik alanın oluşturulduğu kolon tabanına yakın bölgenin dışında kalan diğer bölgelerde (örneğin köpük bölgesi) manyetik kuvvetin manyetit üzerindeki etkisi azalmaktadır. Manyetik kuvvetin etkisi azaldığı için de, bu bölgelerde hava kabarcığına tutunan manyetit tanelerinin büyük bir kısmı manyetik alana yakalanmadan yüzeye taşınmaktadır.

Manyetit verimindeki bu değişime göre, manyetik alanın kolon dip kısmında oluşturulması pek avantajlı görülmemektedir. Ancak bu sistemde manyetit, kolon tabanının yakınında toplandığı için deşarjı da kolaylaşmaktadır. Ayrıca manyetit topakların kolon duvarında tutunması durumunda kolon kesitinde meydana gelen daralma kolon tabanına yakın bölgede olacaktır. Bu durumda kesit daralmasından kaynaklı olumsuz etkiler de daha az olacaktır.

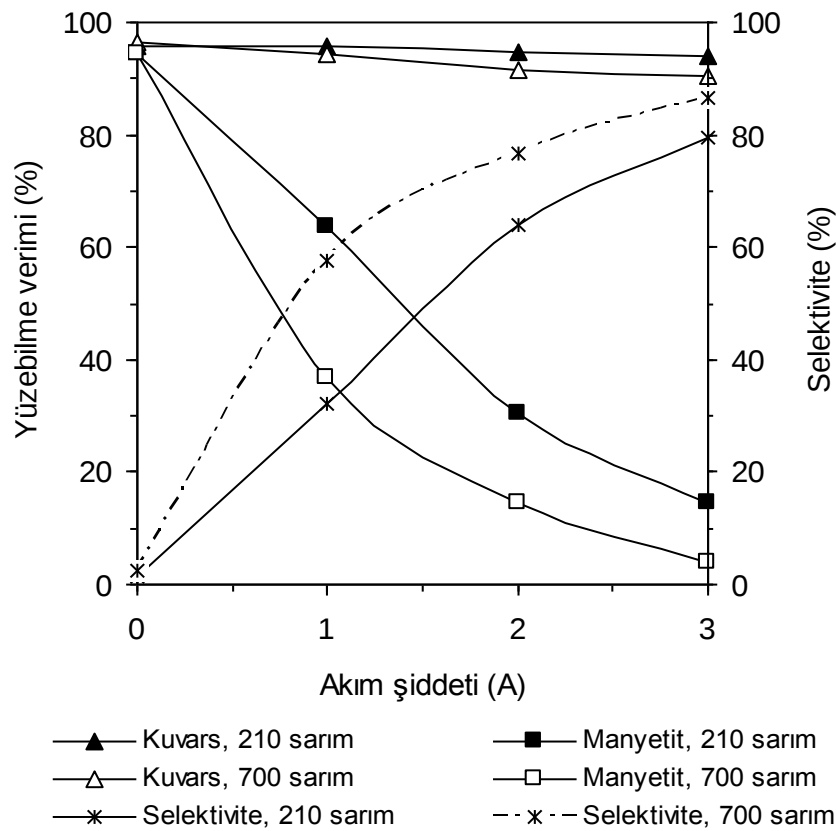


Şekil 4.35. Manyetik alanın kolon tabanına yakın bölgede oluşturulması durumunda manyetik flotasyon sonuçları

4.3.5.4. Manyetik alanın tüm kolon yüzeyi boyunca oluşturulması durumunda manyetik flotasyon sonuçları

Manyetik alanın tüm kolon yüzeyi boyunca oluşturulması durumunda elde edilen manyetik flotasyon deney sonuçları Şekil 4.36'da verilmiştir. Diğer konfigürasyonlara göre bu modelde manyetitin daha etkin bir şekilde bastırıldığı görülmektedir. Manyetik alanın olmadığı durumda yüzen ürünlerdeki kuvars ve manyetit verimi yaklaşık %95 dir. Kuvars ve manyetitin hemen hemen tamamının köpükte toplandığı bu koşulda kuvarsla manyetit arasındaki selektivite sıfıra yakındır.

Tüm kolon yüzeyini çevreleyen 700 sarımlı bobinden 3 A akım geçirildiğinde ise, manyetit verimi yaklaşık %90 bir azalma ile neredeyse %4'ün altına inmiştir. Aynı akım şiddeti için kuvars veriminde az da olsa %3-4'e yakın bir azalma kaydedilmiştir. Bu sonuçlara göre beslemedeki toplam manyetitin %95'e yakını çöktürülmüş bulunmaktadır. Böylece kuvars manyetitten %90'a yakın bir yüksek selektivite ile ayrılmış bulunmaktadır.



Şekil 4.36. Manyetik alanın tüm kolon yüzeyi boyunca oluşturulması durumunda manyetik flotasyon sonuçları

Fakat nispeten yüksek manyetik alanda çalışıldığında kuvars veriminin de azaldığı görülmektedir. Kuvars verimindeki bu azalmaya manyetik floklar arasına kaçan bir miktar kuvarsın sebep olduğu düşünülmektedir. Zira bu modelde de manyetit, bobinin orta kısmında dolayısıyla flotasyon kolonunun toplama bölgesinde tutulmaktadır. Bu bölgedeki bir miktar kuvarsın, manyetik alan büyüklüğüne de bağlı olarak, manyetit taneleriyle birlikte hareket etmesi ve manyetit topakları arasına hapsolması muhtemeldir.

Farklı manyetik alan konfigürasyonunda gerçekleştirilen manyetik flotasyon deneylerinden elde edilen sonuçlar genel olarak yorumlandığında; manyetik alanın büyüklüğünün yanında flotasyon kolonu üzerindeki yeri ve şeklinin de manyetik flotasyonda son derece önemli olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca, manyetik sistemin kolon yüzeyine farklı şekillerde ve değişik konumlarda entegre edilebileceği görülmektedir. Bununla birlikte her modelin yukarıda açıklanmaya çalışılan bazı üstünlükleri ve dezavantajları bulunmaktadır.

Sonuçta, kolon yüzeyinin belirli bir bölgesinde oluşturulan lokal manyetik alan yerine tüm kolon yüzeyi boyunca oluşturulacak çevresel bir manyetik alanın manyetitin bastırılmasında daha etkili olduğu görülmüştür.

4.4. Yüksek Demir İçerikli Fosfat Cevheri Üzerinde Manyetik Flotasyon Denemeleri

Bu bölümde, saf minerallere göre çok daha karmaşık yapıdaki cevherlerde manyetik flotasyonun etkinliğini ve uygulanabilirliğini test etmek amaçlanmıştır. Bu amaçla yüksek demir içerikli fosfat cevheri deney malzemesi olarak seçilmiştir.

Deneysel çalışmalar iki aşamalı yürütülmüştür. İlk aşama deneyleri manyetik alanın olmadığı klasik kolon flotasyonu çalışmalarını kapsamaktadır. Bu kapsamda cevherin anyonik flotasyonu üzerinde durulmuş; öncelikle düşük demir içerikli bir yüzen ürün eldesi için gerekli flotasyon koşulları sağlanmaya çalışılmıştır. Ayrıca, cevherdeki diğer istenmeyen safsızlıkların da uzaklaştırılmasıyla olabildiğince yüksek P_2O_5 içerikli ve fosfat konsantresi niteliğinde bir yüzen ürün elde edilmeye çalışılmıştır.

İkinci aşama deneyleri ise manyetik flotasyon çalışmalarını kapsamaktadır. İlk aşama flotasyon koşullarının geçerli olduğu manyetik flotasyon deneylerinde, özellikle cevherdeki manyetik minerallerin uzaklaştırılması üzerinde durulmuştur. Bununla birlikte manyetik flotasyon kolonunda oluşturulan manyetik sistem, ancak ferromanyetik mineralleri bastırarak kadar bir manyetik alan oluşturulabilmektedir. Bu nedenle deneylerde, cevherdeki demir içeriğinin ana kaynağı durumundaki manyetit manyetik flotasyonla daha etkin bir şekilde bastırılması hedeflenmiştir. Son bölümde, iki aşamada elde edilen sonuçlar karşılaştırmalı olarak yorumlanmıştır.

4.4.1. Fosfat cevherinin anyonik flotasyonu

Bu kısımda ilk olarak en uygun toplayıcı türü ve miktarı saptanmıştır. Fosfat cevherlerinin flotasyonunda yaygın bir şekilde kullanıldığı bilinen tall oil, oleik asit, sodyum oleat ve potasyum oleat toplayıcı reaktif olarak seçilmiştir.

Daha sonra cevherin toplayıcı+bastırıcı varlığında flotasyonu yapılmış; bastırıcı türü ve miktarının flotasyona olan etkisi üzerinde durulmuştur. Bu deneylerde bastırıcı olarak sodyum silikat ve mısır nişastası kullanılmıştır.

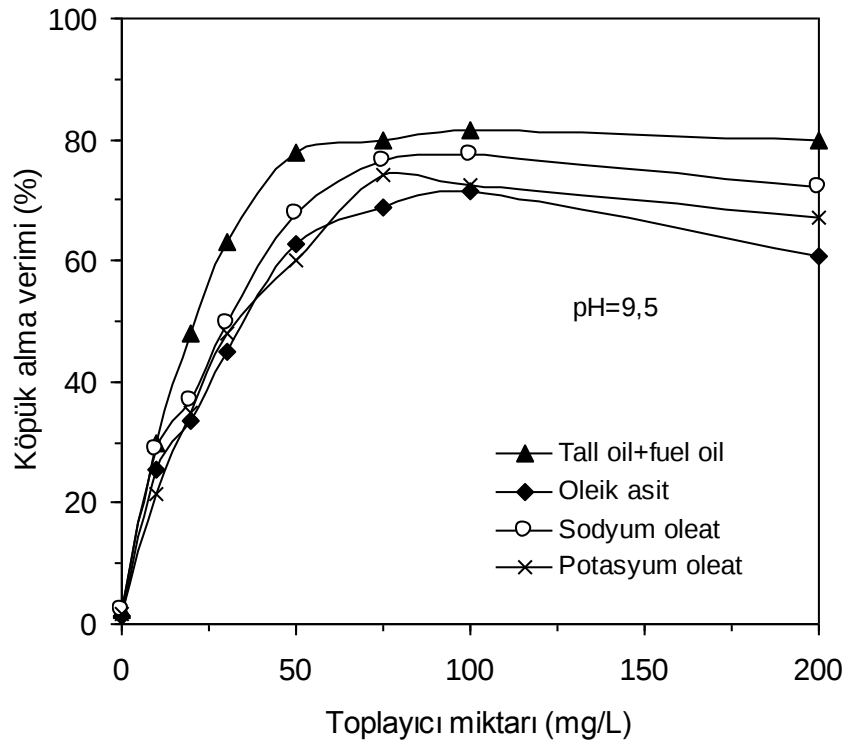
4.4.1.1. Toplayıcı tür ve miktarının etkisi

En uygun toplayıcı türünü tespit etmek amacıyla tall oil+fuel oil (%50 tall oil+%50 fuel oil karışımı), oleik asit, sodyum oleat ve potasyum oleat toplayıcı olarak denenmiştir. Flotasyon deneyleri Çizelge 4.9’da verilen koşullarda gerçekleştirilmiştir. Yağ asitlerinin kollektör özelliklerinin yanında bir miktar köpürtücü özelliklerinin de olduğu bilinmektedir. Bu nedenle flotasyon deneylerinde ayrıca köpürtücü reaktif kullanılmamıştır.

Çizelge 4.9. Fosfat cevherinin anyonik flotasyon koşulları

Flotasyon parametresi	
Besleme tane boyu	-106 μm
pH	9,5
Besleme katı konsantrasyonu (ağırlıkça)	25 g/L
Hava miktarı	40 cc/dk
Karıştırma hızı	1000 rpm
Kıvam süresi	2 dk + 3 dk
Köpük alma süresi	3 dk

Söz konusu ilk aşama deneylerinde beslenen cevherin tamamına yakını yüzdürülmeye ve bu yolla en yüksek köpük alma verimine ulaşılmaya çalışılmıştır. Herhangi bir bastırıcı reaktifin kullanılmadığı bu deneylerde toplayıcı miktarı ile köpük alma verimi arasındaki ilişki Şekil 4.37’de verilmiştir. Köpük alma verimleri karşılaştırıldığında en yüksek köpük verimine tall oil+fuel oil karışımının kullanıldığı durumda ulaşılmıştır. Tall oil+fuel oil karışımı dışındaki diğer toplayıcılar fazla miktarda kullanıldığında flotasyon verimi azalmaktadır. Aşırı sayılabilecek toplayıcı varlığında köpük stabilitesinin bozulması bu azalmanın sebebi olarak düşünülmektedir.

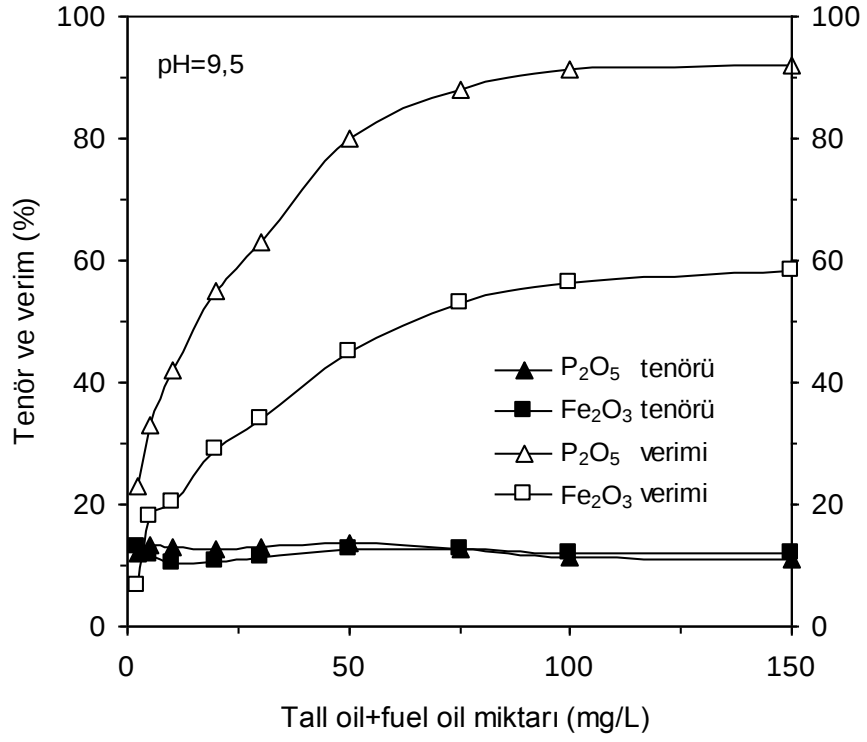


Şekil 4.37. Toplayıcı tür ve miktarının köpük alma verimine etkisi

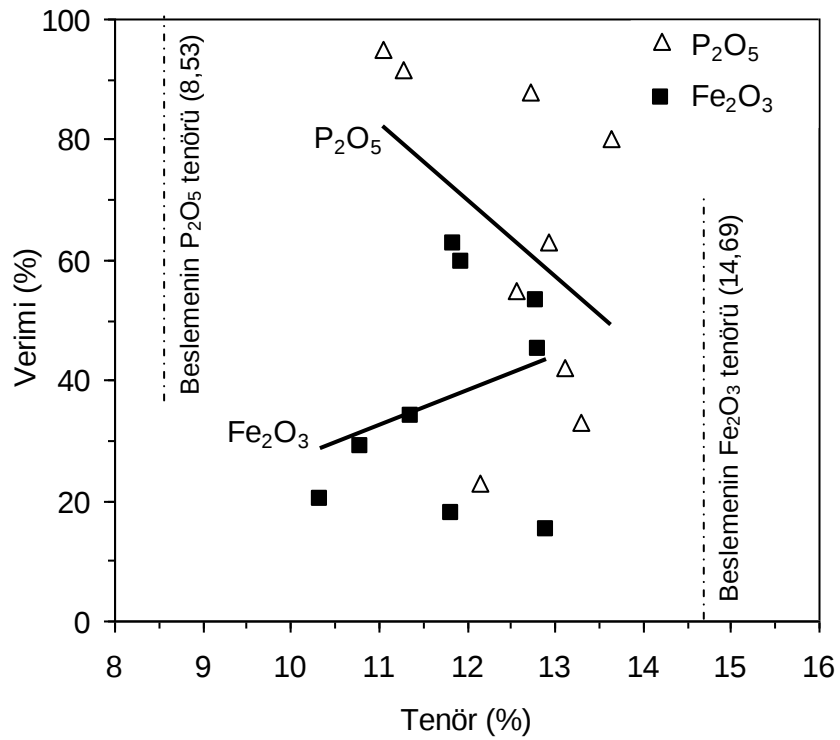
Benzer yapı ve türdeki toplayıcıların kullanıldığı bu deneylerde, tall oile bir miktar fuel oil eklenmesinin flotasyon verimini iyileştirdiği düşünülmektedir. Nitekim, tall oile belirli miktarda fuel oil karıştırıldığında tall oilin kollektörlük gücünün arttığı bilinmektedir. Ayrıca bu karışım, şlamın atılması zorunluluğunu bir miktar ortadan kaldırmaktadır ve aşırı köpük oluşumunu engellemektedir [223, 224].

En uygun toplayıcı olarak seçilen tall oil+fuel oil miktarının fosfat flotasyonuna olan etkisi Şekil 4.38’de ayrıca verilmiştir. Elde edilen veriler incelendiğinde, yüzen ürünün P_2O_5 ve Fe_2O_3 tenörlerinde önemli bir değişimin olmadığı görülmektedir. Asıl önemli değişim verim değerlerinde olup, toplayıcı miktarındaki artışla birlikte yüzen ürünün P_2O_5 ve Fe_2O_3 verimi belirgin bir şekilde artmaktadır. Ancak P_2O_5 verimi, her durumda, Fe_2O_3 veriminin üzerindedir. Aynı zamanda bu verim değerlerinin, cevherdeki fosfat mineralleri ile demir minerallerinin yüzebilirlikleri hakkında da kısmi bir fikir verdiği söylenebilir. Şöyle ki, cevherin mineralojik bileşimi dikkate alındığında yüzen ürünlerdeki fosfatın ana kaynağının apatit; demirin ise büyük oranda manyetit olduğu saptanmıştır. Şekil 4.38a’da verilen P_2O_5 ve Fe_2O_3 bileşenlerine ait verim değerleri karşılaştırıldığında, apatitin yüzebilirliğinin manyetit yüzeybilirliğinden çok daha yüksek olduğu rahatlıkla söylenebilir. Wang ve Heiskanen [225] fosfat flotasyonu üzerine yaptıkları bir çalışmada benzer bulgulara ulaşmış ve yağ asiti flotasyonunda demir oksit verimine göre apatit veriminin çok daha yüksek olduğunu tespit etmişlerdir. Bazı apatit türleri ile dolomit, kalsit gibi gang minerallerinin yüzebilirlikleri üzerine yapılan benzer bir çalışmada da gang minerallerine kıyasla apatitin flotasyon kabiliyetinin, yüzebilirliğinin daha iyi olduğundan söz edilmektedir [136].

Farklı tall oil+fuel oil miktarlarında P_2O_5 ve Fe_2O_3 bileşenlerinin tenör-verim ilişkisi Şekil 4.38’de görülmektedir. P_2O_5 ve Fe_2O_3 bileşenlerinin tenör-verim değişimleri incelendiğinde; P_2O_5 tenörü ile P_2O_5 verimi arasında ters orantılı bir değişimin olduğu görülmektedir. Fe_2O_3 için ise tenör-verim arasında orantılı bir değişim izlenmektedir. Elde edilen yüzen ürünün P_2O_5 tenörü beslemenin P_2O_5 tenörünün üzerinde; yüzen ürünün Fe_2O_3 tenörü ise beslemenin Fe_2O_3 tenörünün altındadır. Bu durumda, yüzen ürünün yalnızca P_2O_5 ve Fe_2O_3 tenörleri dikkate alındığında, yüzen üründe kısmi bir fosfat zenginleşmesinin olduğu kabul edilebilir. Bununla birlikte, fosfat konsantresi niteliği kazanabilecek yüksek P_2O_5 tenörlü bir yüzen ürün eldesi için başta manyetit olmak üzere diğer gang minerallerinin de etkin bir şekilde bastırılmasına gereksinim vardır.



(a)



(b)

Şekil 4.38. a) Tall oil+fuel miktarının fosfat flotasyonuna etkisi

b) Tall oil+fuel oil miktarına bağlı olarak Fe_2O_3 ve P_2O_5 bileşenlerinin tenör-verim ilişkisi

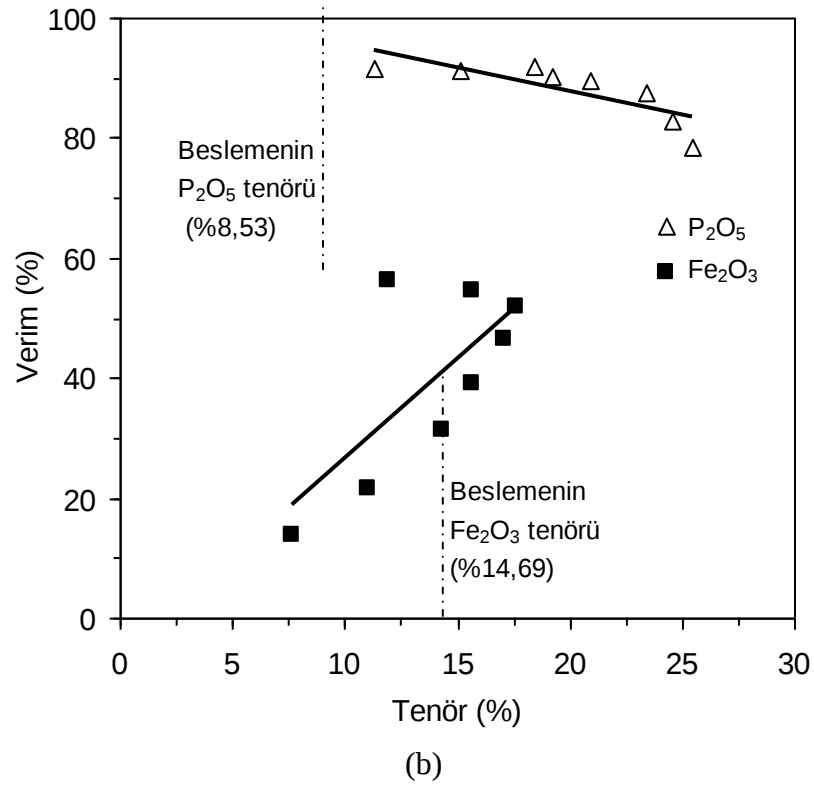
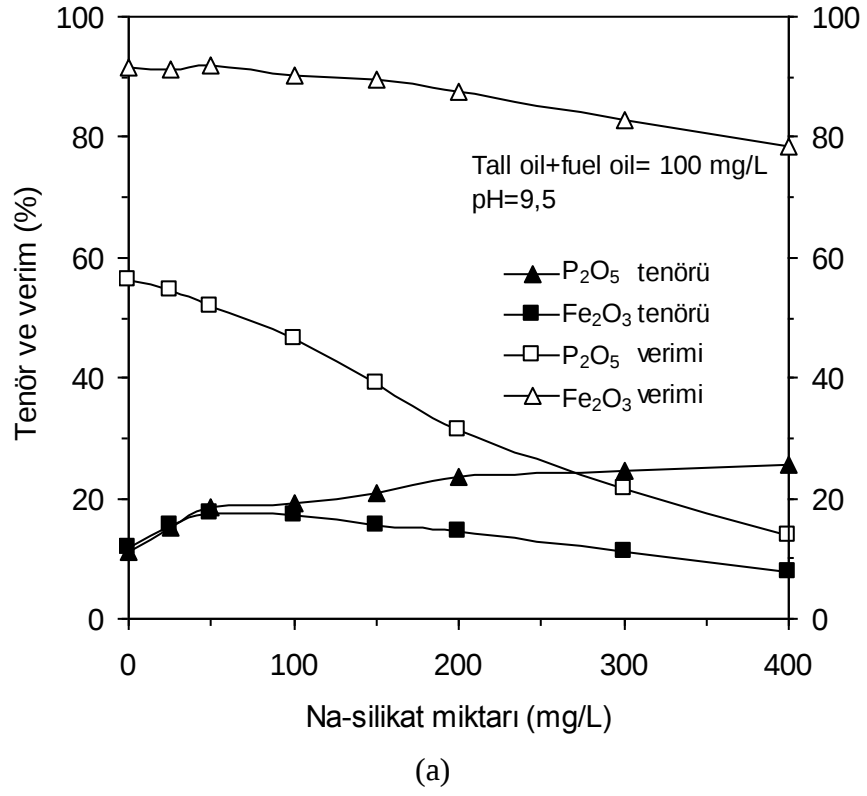
4.4.1.2. Bastırıcı tür ve miktarının etkisi

Fosfat cevherinin direkt flotasyonunda gang minerallerinin türü ve yapısına göre çok çeşitli bastırıcılar kullanılabilmektedir. Üzerinde çalışılan fosfat cevherinde ana gang mineralleri olarak manyetit yanında karbonat, silis ve silikat mineralleri bulunmaktadır. Özellikle silis ve silikat minerallerinin bastırılmasında sodyum silikatın; demirli bileşiklerin bastırılmasında ise nişastanın en etkin bastırıcılar olduğu ve fosfat flotasyonunda başarılı bir şekilde kullanıldıkları aktarılmaktadır [113, 120, 226].

Sodyum silikat miktarının etkisi: Sodyum silikat kullanılması durumunda elde edilen sonuçlar Şekil 4.39'da verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, sodyum silikat miktarındaki artışla birlikte P_2O_5 ve Fe_2O_3 verim değerlerinde bir azalma olduğu görülmektedir. Ancak bu azalmanın özellikle Fe_2O_3 veriminde daha fazla oranda olduğu fark edilmektedir. Örneğin, herhangi bir bastırıcı kullanılmadığı durumda (sodyum silikat miktarı 0 mg/L) Fe_2O_3 verimi %60'ın biraz altında iken, 400 mg/L bastırıcı varlığında Fe_2O_3 verimi %15 civarına gerilemiştir. Bu sonuç demir minerallerinin bir kısmının bastırıldığını göstermektedir. P_2O_5 verimindeki değişim incelendiğinde ise, başlangıçta P_2O_5 verimi %90'ın üzerinde iken, artan bastırıcı miktarıyla birlikte (özellikle 200 mg/L'den sonra) bu verim değerinde az da olsa bir azalmanın olduğu görülmektedir. Ancak aşırı sayılabilecek 400 mg/L bastırıcı miktarında P_2O_5 verimi %80'in altına kadar düşmüştür (Şekil 4.39a).

Yüzen ürünün P_2O_5 tenöründeki değişim incelendiğinde, artan bastırıcı miktarıyla P_2O_5 tenöründe ciddi bir yükseliş olduğu görülmektedir. Örneğin, orijinal cevherin P_2O_5 tenörü %8,53 iken; 400 mg/L bastırıcı varlığında yüzen ürünün P_2O_5 tenörü %25'e kadar çıkabilmiştir. Bu yükseliş tenör-verim ilişkisi içerisinde değerlendirildiğinde; apatitin büyük oranda yüzdüğü ve köpükte toplandığı, buna karşın gang minerallerinin önemli bir kısmının bastırıldığı sonucuna ulaşılmaktadır. Sonuçta %25,5 P_2O_5 tenörlü bir yüzen ürün, %78,61 P_2O_5 verimiyle kazanılabilmektedir. Aynı yüzen ürünün Fe_2O_3 tenörü ise %7,72'dir.

Bu sonuçlara göre sodyum silikat fosfat minerallerinden daha çok demir mineralleri üzerinde bastırıcı etkiye sahiptir. Gerçekten de Gong vd. [227] sodyum silikatın apatitten daha fazla demir mineralleri yüzeyine adsorbe olduğunu spektroskopik analizlerle ortaya koymuştur. Bununla birlikte aşırı miktarda sodyum silikat kullanıldığında fosfat minerallerinin de bir miktar bastırıldığı aktarılmaktadır.



Şekil 4.39. a) Sodyum silikat miktarının fosfat flotasyonuna etkisi

b) Na-silikat miktarına bağlı olarak Fe_2O_3 ve P_2O_5 bileşenlerinin tenör-verim ilişkisi

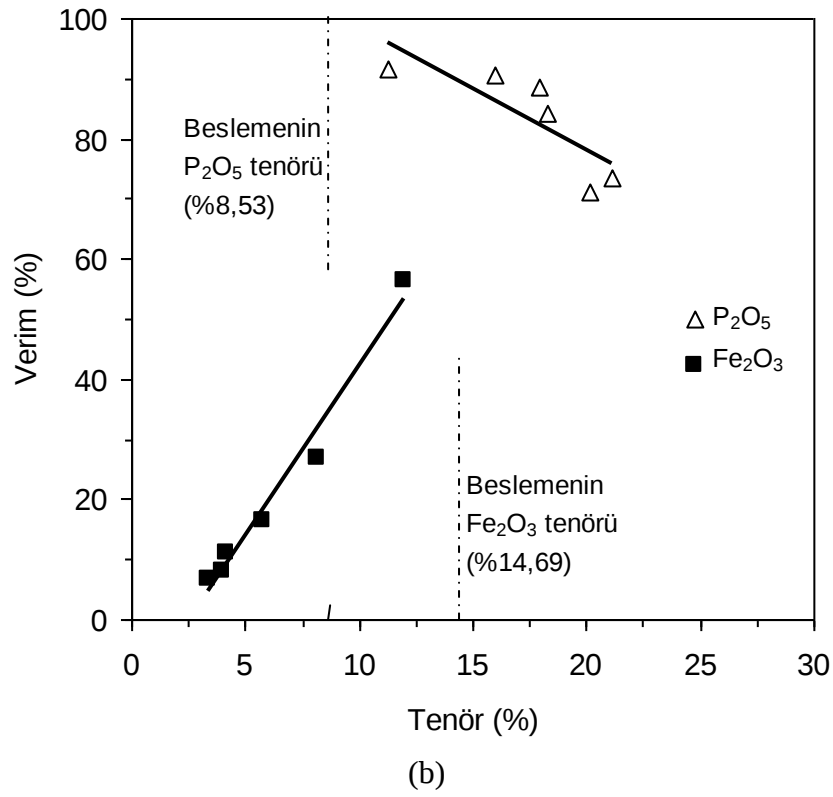
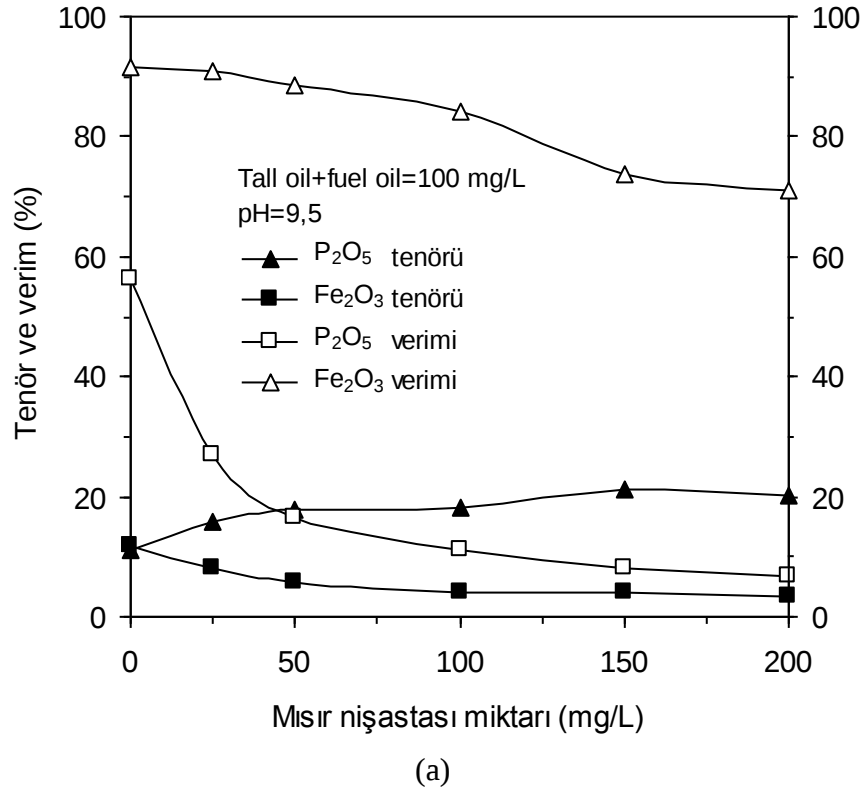
Nişasta miktarının etkisi: Mısır nişastasının fosfat flotasyonu üzerine etkisi şekil 4.40'da verilmiştir. Elde edilen grafikler incelendiğinde sodyum silikat kullanımında elde edilen ve şekil 4.39'da verilmiş olan grafiklerle bir paralellik olduğu, verim-tenör değişiminde benzer bir trendin elde edildiği gürölmektedir.

Yüzen ürünün Fe_2O_3 tenörü ve verimi, nişasta miktarındaki artışa paralel olarak keskin bir şekilde azaldıktan sonra yaklaşık sabitlenmektedir. P_2O_5 verimi ise kritik bir nişasta miktarından sonra ancak belirgin bir şekilde azalmaya başlamaktadır. Örneğin başlangıçta %90'ın üzerinde olan yüzen ürünün P_2O_5 verimi 100 mg/L nişasta miktarına kadar önemli bir değişiklik göstermez iken; bu miktarın üzerinde nişasta kullanımında P_2O_5 verimi ciddi bir azalma göstermektedir. Nişasta miktarının 400 mg/L'e çıkarılmasıyla P_2O_5 verimi neredeyse %75'in altına düşmüştür (şekil 4.40a).

Elde edilen bu verilerden, kritik bir nişasta miktardan sonra manyetitinin yanı sıra yüzdürölmek istenen apatit mineralinin de önemli oranda bastırıldığı sonucu çıkarılabilir. Nitekim, Barros vd. [136] nişastanın gang minerallerinin yanı sıra fosfat minerallerini de -ortam pH'ına ve nişasta miktarına bağlı olarak- bir miktar bastırıldığı bulgusuna ulaşmıştır. Elde edilen sonuçlar bu bulguyu desteklemektedir.

Nişasta miktarına bağlı olarak elde edilen ve şekil 4.40b verilen tenör-verim değişimleri incelendiğinde, yüzen ürünün P_2O_5 tenörünün beslemenin P_2O_5 tenöründen daha yüksek olduğu gürölmektedir. %8,53 olan beslemenin P_2O_5 tenörü %21'e kadar çıkarılabilmiştir. Ancak P_2O_5 tenörü arttıķa P_2O_5 verimi bir miktar azalmaktadır. Yüzen ürünün Fe_2O_3 tenörü ise Fe_2O_3 verimiyle orantılı bir değişim sergilemektedir. Farklı bastırıcı miktarlarında elde edilen yüzen ürünün Fe_2O_3 tenörü, beslemenin Fe_2O_3 tenörünün altındadır. %14,69 olan beslemenin Fe_2O_3 tenörü %3 seviyelerine kadar düşürölebilmiştir.

Elde edilen flotasyon sonuçları genel olarak yorumlandığında, düşük demir ikerikli ve fosfatça zengin bir yüzen ürün elde etmek için tall oil miktarının yanında nişasta miktarının da önemli olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır. Zaten aşırı miktardaki nişastanın fosfat minerallerini de bastırıldığı ve bunun sonucunda selektif ayırmayı zorlaştırdığı, flotasyon başarısını olumsuz yönde etkilediği bilinmektedir [228]. Ayrıca nişasta türü organik bastırıcıların seğıimliliğinin, özellikle de benzer yüzey özellikleri gösteren minerallerin flotasyonunda azaldığı bilinen bir gerçektir. Özetle, fosfat gibi bazı cevherlerin selektif flotasyonunda bastırıcı ve toplayıcı miktarının kritik bir değer taşıdığı önemli bir bulgu olarak bir kez daha vurgulanmış olmaktadır.



Şekil 4.40. a) Nişastası miktarının fosfat flotasyonuna etkisi

b) Nişasta miktarına bağlı olarak Fe₂O₃ ve P₂O₅ bileşenlerinin tenör-verim ilişkisi

4.4.2. Fosfat cevherinin manyetik flotasyonu

Yukarıdaki manyetik alanın kullanılmadığı geleneksel flotasyon deneylerinde bazı önemli toplayıcı ve bastırıcıların fosfat flotasyonuna olan etkisi incelenmiştir. Bu deneylerde, cevherdeki başlıca fosfat minerali olan apatitin mümkün olan en yüksek verimle yüzdürülmesi; cevherdeki demir içeriğinin ana kaynağı olan manyetit ve diğer gang minerallerinin ise etkin bir şekilde bastırılması hedeflenmiştir. Bu bağlamda konu ele alındığında özet olarak şu bulgulara ulaşılmıştır.

Yüzen ürünlerdeki Fe_2O_3 bileşeninin ana kaynağının manyetit, P_2O_5 bileşenlerinin ise apatit olduğu kabul edildiğinde manyetit ve apatitin her ikisi de anyonik toplayıcılarla yüzdürülebilmektedir. Manyetite kıyasla apatitin anyonik toplayıcılarla yüzebilirliğinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte, yalnızca toplayıcı varlığında manyetit ile apatit arasında yeterli bir selektivite sağlanamamıştır.

Kimyasal bastırıcı olarak kullanılan sodyum silikatın, apatitin bastırılmasından daha çok manyetitin bastırılmasında etkili olduğu görülmüştür. Fakat optimum bir sodyum silikat miktarından sonra apatit de bastırılmaktadır. Sonuçta manyetit ile birlikte diğer gang minerallerinin bastırılmasıyla nispeten yüksek P_2O_5 tenörlü bir yüzen ürün elde edilmiştir.

Demir minerallerinin bastırılmasında geleneksel bastırıcı olarak bilinen nişasta ise manyetitin bastırılmasında çok daha etkili olmaktadır. Ancak nişastanın fosfat mineralleri için de bastırıcı özelliği bulunduğu için flotasyonda kontrolü önem kazanmaktadır. Deneylerde, kritik bir nişasta miktarından sonra yüzen ürünün P_2O_5 tenör ve verim değerlerinde ciddi azalmalar kaydedilmiştir.

Dolayısıyla bastırıcı olarak bilhassa nişastanın kullanıldığı flotasyon şartlarında, optimum bastırıcı konsantrasyonunun bulunması kritik bir hal almakta ve flotasyon başarısını önemli oranda etkilemektedir. Genel olarak flotasyonda optimum reaktif konsantrasyonunun tespiti, kontrolü ve flotasyon süresince sabit tutulması çoğu zaman imkansızdır. Flotasyonda sorun olarak görülen bu durum, özellikle bastırıcılar üzerinde yoğunlaşan yeni reaktif arayışlarına yönelik çalışmaları gündeme getirmiştir.

Çalışmanın bu bölümünde; kimyasal bastırıcıların yerine uygun bir manyetik alanın alternatif bir bastırıcı olarak denenebileceği ve manyetik özellik taşıyan mineraller için özel bir seçimli bir bastırıcı olabileceği düşünülmüştür. Bu düşünceden hareketle fosfat cevheri üzerinde bir dizi manyetik flotasyon deneyi gerçekleştirilmiştir. Deneyler, manyetik flotasyon çalışmalarında kullanılan ve ayrıntıları daha önce Şekil 3.5'te verilmiş olan manyetik flotasyon kolonunda gerçekleştirilmiştir.

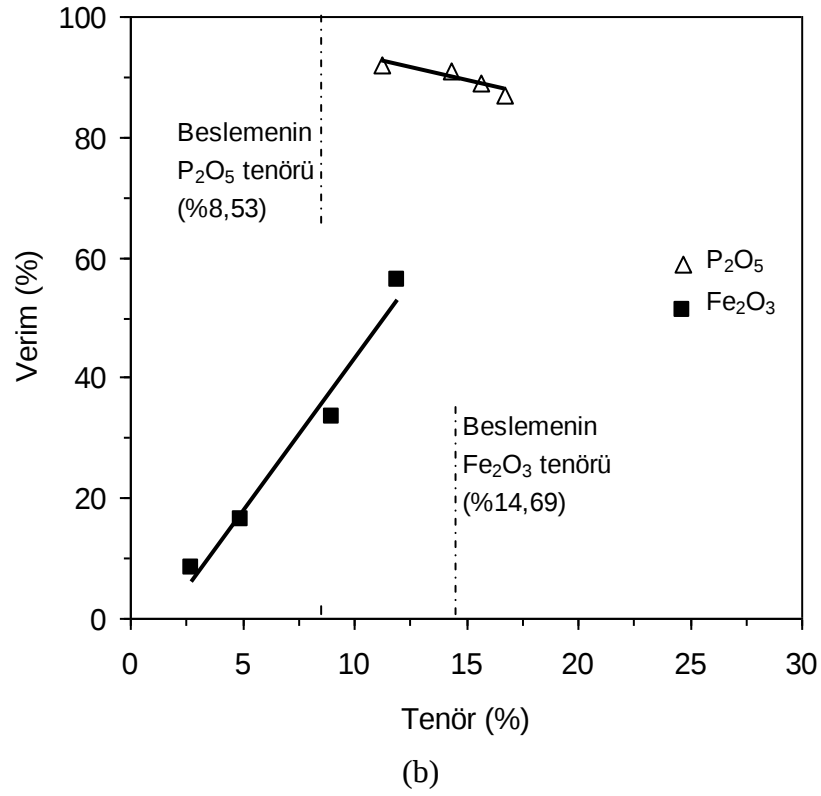
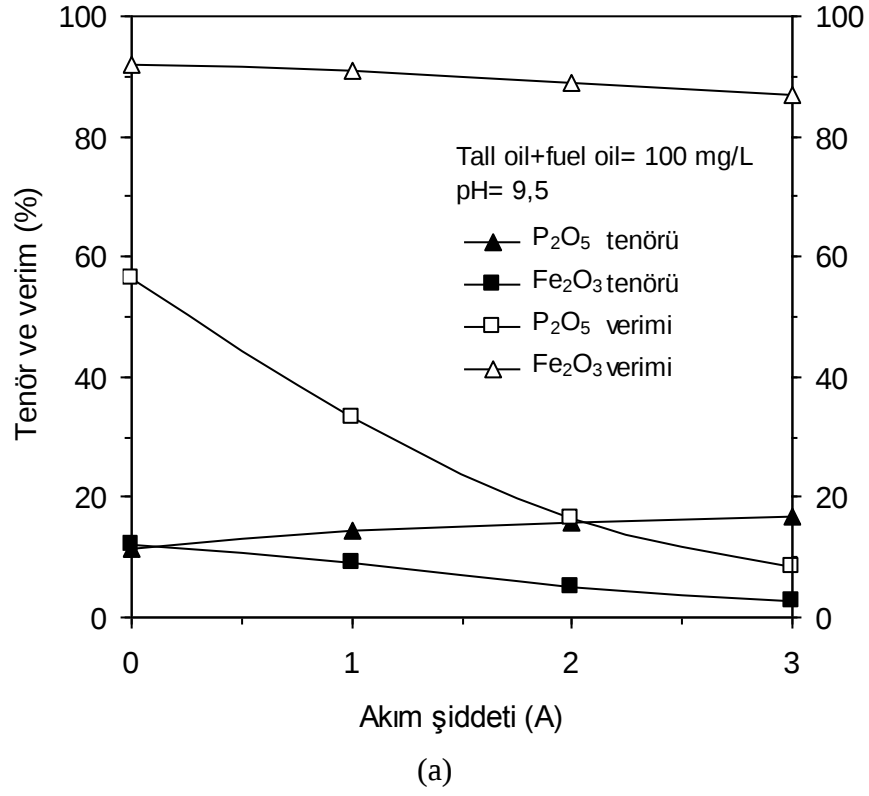
4.4.2.1. Yalnızca toplayıcı varlığında fosfat cevherinin manyetik flotasyonu

Yalnızca toplayıcı varlığında gerçekleştirilen manyetik flotasyon deneylerinde toplayıcı olarak 100 mg/L tall oil+fuel oil karışımı kullanılmıştır. Diğer flotasyon koşulları Çizelge 4.9’da belirtildiği şekilde sabit tutulmuştur.

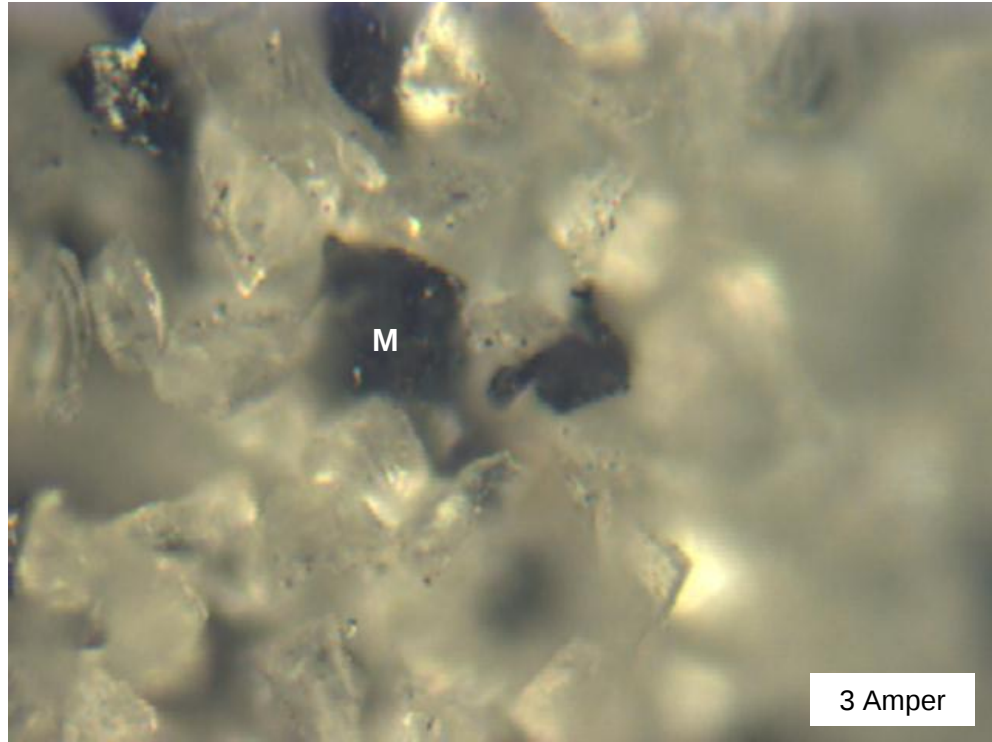
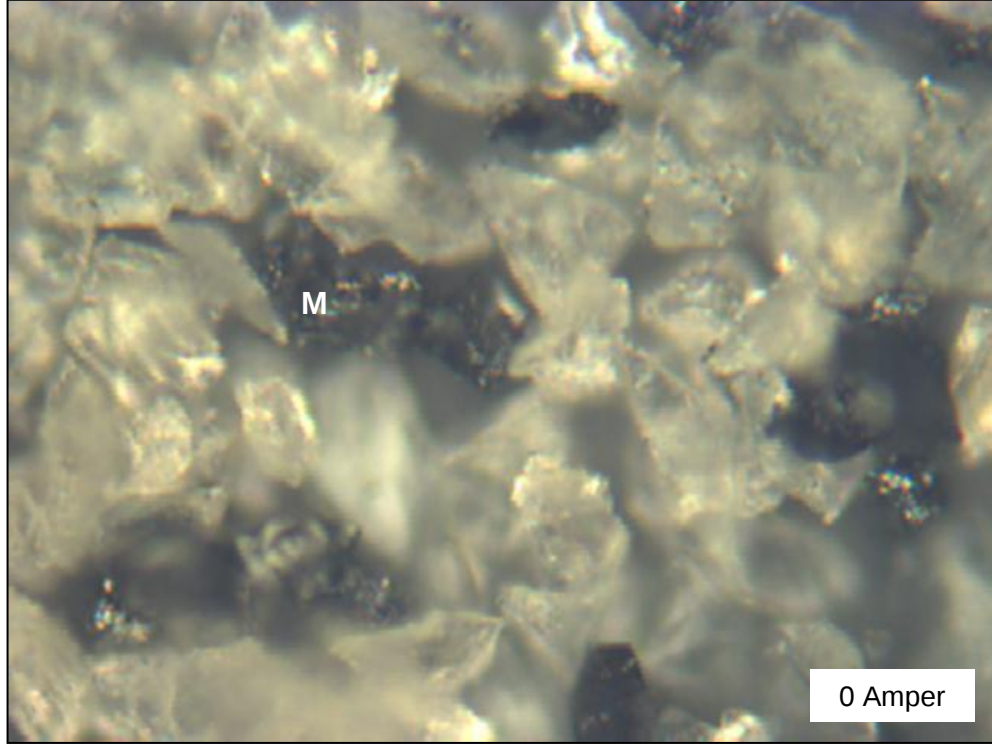
Şekil 4.41a’da verilen manyetik flotasyon sonuçları incelendiğinde, manyetik alanın bir fonksiyonu olan akım şiddetindeki artışla birlikte yüzen ürünün Fe_2O_3 tenör ve veriminin giderek azaldığı görülmektedir. Başlangıçta %10 olan yüzen ürünün Fe_2O_3 tenörü, artan akım şiddeti ile birlikte azalarak 3 A akım şiddetinde %3 civarında kalmıştır. Aynı ürünün Fe_2O_3 verimi ise %56’dan %10’a düşmüştür. Ortamda herhangi bir kimyasal bastırıcının olmadığı ve uygulanan manyetik alanın özellikle ferromanyetik mineraller üzerinde etkili olduğu düşünüldüğünde, manyetitin önemli bir miktarının manyetik alan tarafından bastırıldığı anlaşılmaktadır. 0 ve 3 A akım şiddetinde elde edilen yüzen ürünün mikroskop altındaki görüntüleri karşılaştırıldığında; manyetit tanelerinde izlenen seyrelme bu görüşü desteklemektedir (Şekil 4.42).

Akım şiddetindeki artışla birlikte yüzen ürünün P_2O_5 veriminde de bir miktar azalma olduğu görülmektedir. Örneğin, 0 A akım şiddetinde %92 civarında olan yüzen ürünün P_2O_5 verimi 3 A değerinde yaklaşık %87’e düşmüştür. Tam olarak serbestleşmemiş apatit ve manyetit minerallerinin oluşturduğu bağlı tanelerin manyetik alan tarafından çöktürülmüş olması, P_2O_5 verimindeki bu azalmanın nedeni olarak düşünülmektedir. Normal flotasyon şartlarında köpüğe taşınma eğiliminde olan söz konusu bağlı tanelerin manyetik flotasyonda çöktürülmesi, bir miktar fosfat kaybına neden olsa da, demir içeriği bakımından daha temiz fosfat konsantresi eldesi anlamına gelmektedir. Diğer taraftan kimyasal bastırıcılar için elde edilen verim değerleriyle karşılaştırıldığında, manyetik alan varlığında yüzen ürünün P_2O_5 veriminde çok daha az bir azalmanın olması oldukça önemlidir.

Farklı akım şiddeti değerleri için elde edilen ve Şekil 4.41b’de verilen yüzen ürünün P_2O_5 ve Fe_2O_3 bileşenlerinin tenör-verim değişimleri incelendiğinde; başlangıçta %8,53 olan beslemenin P_2O_5 tenöründe kısmi bir artışın olduğu görülmektedir. Bununla birlikte en iyi durumda yüzen ürünün P_2O_5 tenörü %20’nin altında kalmıştır. Yüzen ürünün P_2O_5 tenöründe çok fazla bir artışın olmaması doğaldır. Çünkü flotasyon ortamında manyetik alan dışında herhangi bir bastırıcı bulunmamaktadır. Yüzen ürünün P_2O_5 tenöründe daha fazla bir artışın sağlanabilmesi için manyetit dışındaki diğer gang minerallerinin de uygun bir bastırıcı ile bastırılması gerekmektedir.



Şekil 4.41. a) Tall oil+fuel oil varlığında fosfat cevherinin manyetik flotasyonu
b) Akım şiddetine bağlı olarak Fe_2O_3 ve P_2O_5 bileşenlerinin tenör-verim ilişkisi



Şekil 4.42. Yalnızca toplayıcı varlığında geleneksel flotasyon ve manyetik flotasyon yüzeni (M: Manyetit)

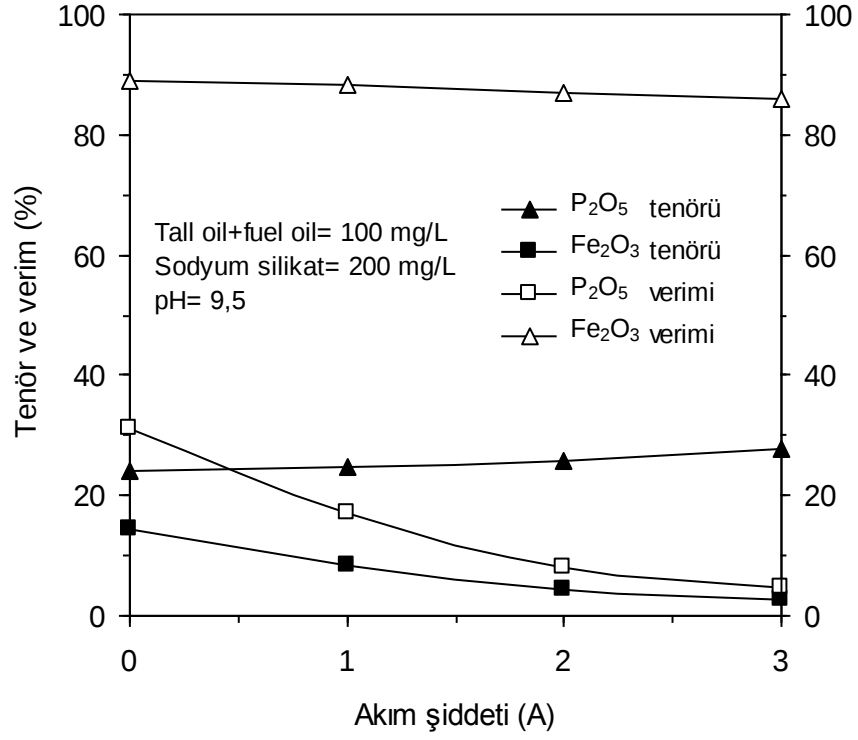
4.4.2.2. Toplayıcı+bastırıcı varlığında fosfat cevherinin manyetik flotasyonu

Flotasyon reaktifi olarak yalnızca tall oil+fuel oil karışımının kullanıldığı bir önceki manyetik flotasyon deneylerinde özet olarak, manyetik alanın manyetik taneler üzerinde etkili olduğu ve doğal olarak da manyetiti bastırdığı görülmüştü. Bu durumda, önemli oranda fosfat ile bir miktar gang minerallerinden oluşan yüzen ürün ile büyük oranda manyetit içeren batan ürün arasında bir ayırım sağlanmış olmaktadır.

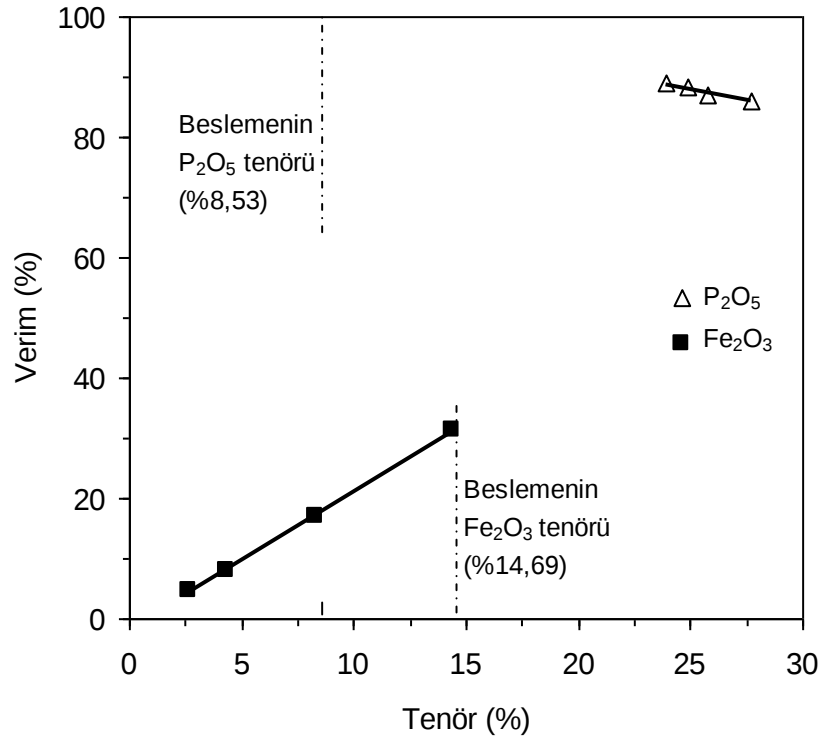
Daha yüksek P_2O_5 tenörlü yüzen ürün (ya da fosfat konsantresi) elde edebilmek için ise, manyetitin yanı sıra diğer gang minerallerinin de çöktürülmesi gerekmektedir. Manyetik özellikleri bulunmayan ve manyetik alandan etkilenmeyen bu gang minerallerinin çöktürülebilmesi için uygun bir kimyasal bastırıcıya ihtiyaç vardır. Özellikle silis ve silikat minerallerinin geleneksel bastırıcısı durumundaki sodyum silikat manyetik flotasyonda bastırıcı olarak kullanılmış ve flotasyon ürünleri üzerine etkisi incelenmiştir. 200 mg/L sodyum silikat ve 100 mg/L tall oil+fuel oil karışımının kullanıldığı bu flotasyon deneyleri pH=9,5'te gerçekleştirilmiştir. Diğer koşullar Çizelge 4.9'da belirtildiği şekilde sabit tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.43'te verilmiştir.

Akım şiddetinin sıfır olduğu ilk durumda yani manyetik alanın kullanılmadığı geleneksel flotasyonda %23,95 P_2O_5 tenörlü bir yüzen ürün %88,85 verimle kazanılmıştır. Manyetik flotasyonun uygulandığı ikinci durumda ise, yüzen ürünün P_2O_5 tenörü %27,78 olmuştur ve bu tenör değeri fosfat endüstrisi için alt sınır olan %30 P_2O_5 tenörüne bir hayli yaklaşmış bulunmaktadır. P_2O_5 tenöründe yaklaşık 3-4 derecelik artış olurken, P_2O_5 verimi ise hemen hemen aynı miktarda bir azalma göstererek %86 değerine düşmüştür. Manyetik alanın yalnızca manyetik taneler üzerinde bastırıcı etki gösterdiği düşünüldüğünde ve P_2O_5 verimindeki azalma bu açıdan ele alındığında, manyetik özellik göstermeyen fosfat mineralleri için böyle bir azalmanın olması dikkat çekicidir. Az da olsa P_2O_5 verimindeki bu düşüşün, manyetit-apatit bağlı tanelerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Geleneksel flotasyonda yüzme eğiliminde olan manyetite bağlı apatit tanelerin manyetik flotasyonda bastırılması nedeniyle P_2O_5 veriminin azalmış olması güçlü bir ihtimaldir. Söz konusu bu bağlı tanelerin daha fazla serbestleştirilmesi durumunda, verim değerindeki bu düşüş çok daha az olacaktır.

Manyetik flotasyonda fosfat verimindeki bu kısmi azalmaya bağlı tanelerdeki manyetit sebep olurken; geleneksel flotasyonunda kullanılan Na-silikat, nişasta gibi bastırıcılar doğrudan fosfat minerallerini daha fazla oranda bastırmaktadır. Dolayısıyla manyetik flotasyonda yalnızca manyetik tanelerin seçimli olarak bastırılması söz konusudur. Oysa yukarıda bahsi geçen kimyasal bastırıcılar için böyle bir durum söz konusu değildir.



(a)



(b)

Şekil 4.43. a) Tall oil+fuel oil ve Na-silikat varlığında fosfat cevherinin manyetik flotasyonu
b) Akım şiddetine bağlı olarak Fe_2O_3 ve P_2O_5 bileşenlerinin tenör-verim ilişkisi

Manyetik flotasyonla elde edilen ve kirlilik miktarında manyetit içeren fosfatça zengin bir yüzen ürün Şekil 4.44'te fotoğraflanmıştır. Aynı ürünün optik mikroskop altındaki görüntüsü de Şekil 4.45b'de verilmiştir. İki farklı akım akım şiddeti için elde edilen bu görüntülerde manyetit tanelerinde ki belirgin azalma, manyetitin etkin bir şekilde bastırıldığını doğrulamaktadır.

Manyetik flotasyon durumunda yüzen ürünlerin Fe_2O_3 tenör ve verimindeki değişimler incelendiğinde ise, akım şiddetinin 0 A olduğu ilk durumda %14,37 olan yüzen ürünün Fe_2O_3 tenörü akım şiddetindeki artışla birlikte azalarak 3 A akım şiddetinde %2,67 değerine kadar düşmüştür. Tenördeki azalmaya benzer bir trend Fe_2O_3 veriminde de izlenmekte olup, ilk durumda %31,19 olan yüzen ürünün Fe_2O_3 verimi manyetik flotasyon sonrası ciddi bir azalma ile %4,73'e düşmüştür. Artan akım şiddeti ile birlikte tenör-verim değerlerinin her ikisinin orantılı olarak azalması beklenen bir uyumdur.

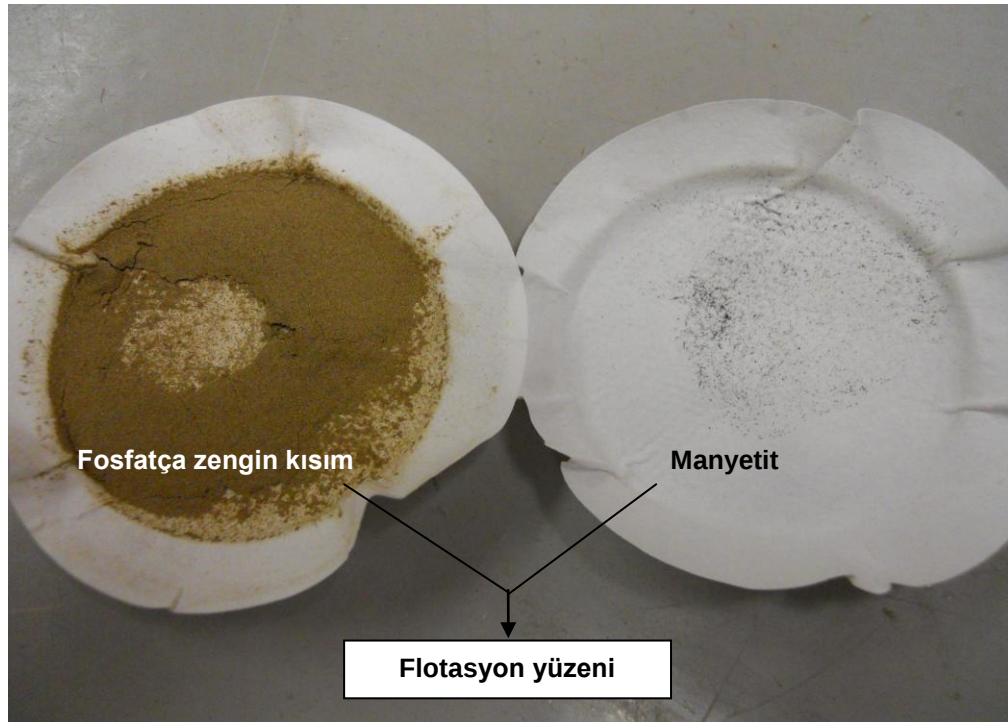
Manyetik flotasyonla elde edilen ve yüksek oranda manyetit içeren batan malzemenin görüntüsü Şekil 4.46'da verilmiştir. Şekil 4.47'de ise geleneksel flotasyon ve manyetik flotasyonla bastırılan malzemenin optik mikroskop altında çekilen fotoğrafları görülmektedir. Fotoğraf görüntüleri karşılaştırıldığında, manyetik flotasyon batanındaki manyetit tanelerinde tartışma götürmeyecek bir artışın sağlandığı çok net bir şekilde görülmektedir.

Elde edilen sayısal veriler ve bütün bu görüntüler yüzen ürünün özellikle P_2O_5 ve Fe_2O_3 tenörü bakımından değerlendirildiğinde, geleneksel flotasyona nazaran manyetik flotasyon daha iyi sonuçlar vermiştir. Bu sonucun oluşmasında, manyetitin daha etkin bir şekilde bastırılmasının yanı sıra manyetit içeren bağlı tanelerin de bastırılmış olmasının büyük bir payı olduğu düşünülmektedir. Sodyum silikatla yeteri oranda bastırılmayan manyetit ve manyetit içeren bağlı taneler manyetik flotasyonla büyük oranda bastırılmış olmaktadır. Ayrıca, P_2O_5 tenörünün düşmesine sebep olan ince manyetit tanelerinin mekanik yolla köpüğe taşınımının manyetik flotasyonla engellenmiş olmasının da tenördeki bu artışta rolü olduğu tahmin edilmektedir.

Sonuçta manyetik flotasyonla elde edilen yüzen ürün, yalnızca demir içeriği bakımından değerlendirildiğinde, fosfat endüstrisi için uygun sayılabilecek niteliktedir. Bununla birlikte, fosfat cevherlerinin birincil kullanım alanı durumundaki gübre endüstrisi için önemli bir kriter olan cevherin P_2O_5 tenörünün %30'un üzerinde olması gerektiği bilinmektedir [119, 120]. Manyetik flotasyonla elde edilen yüzen ürünün %27,78 P_2O_5 tenörünün -optimum flotasyon koşullarının oluşturulması durumunda- %30'un üzerine çıkarılabileceği düşünülmektedir.



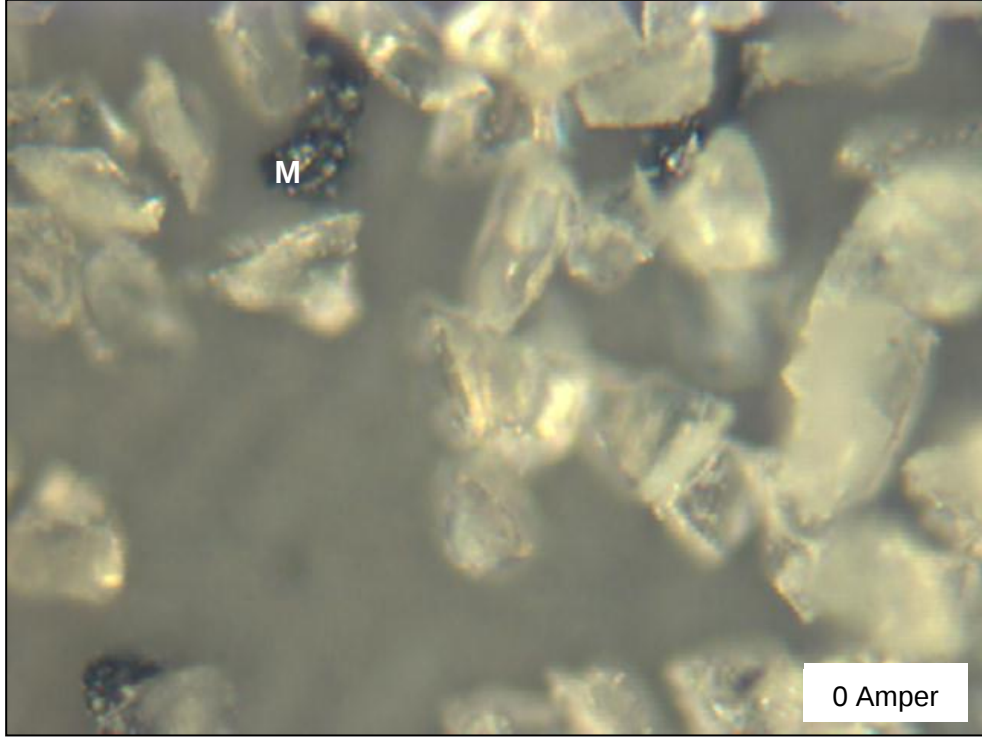
(a)



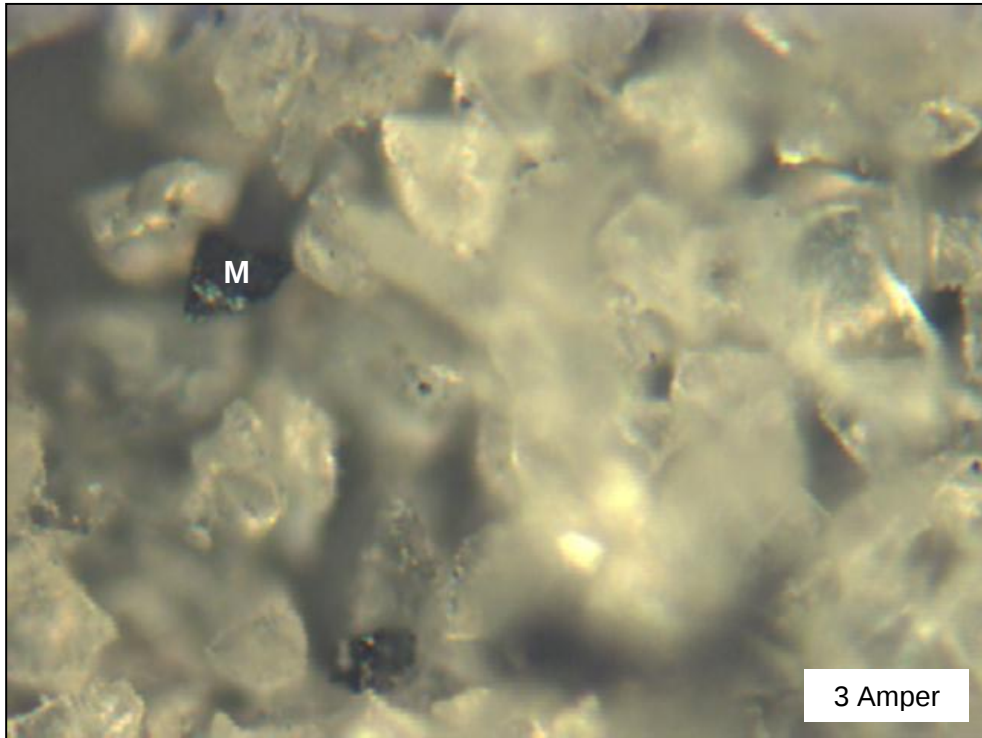
(b)

Şekil 4.44 a) Toplayıcı+bastırıcı varlığında manyetik flotasyon yüzeni

b) Filtre edilmiş yüzen ürünün manyetik olan ve manyetik olmayan bileşenleri

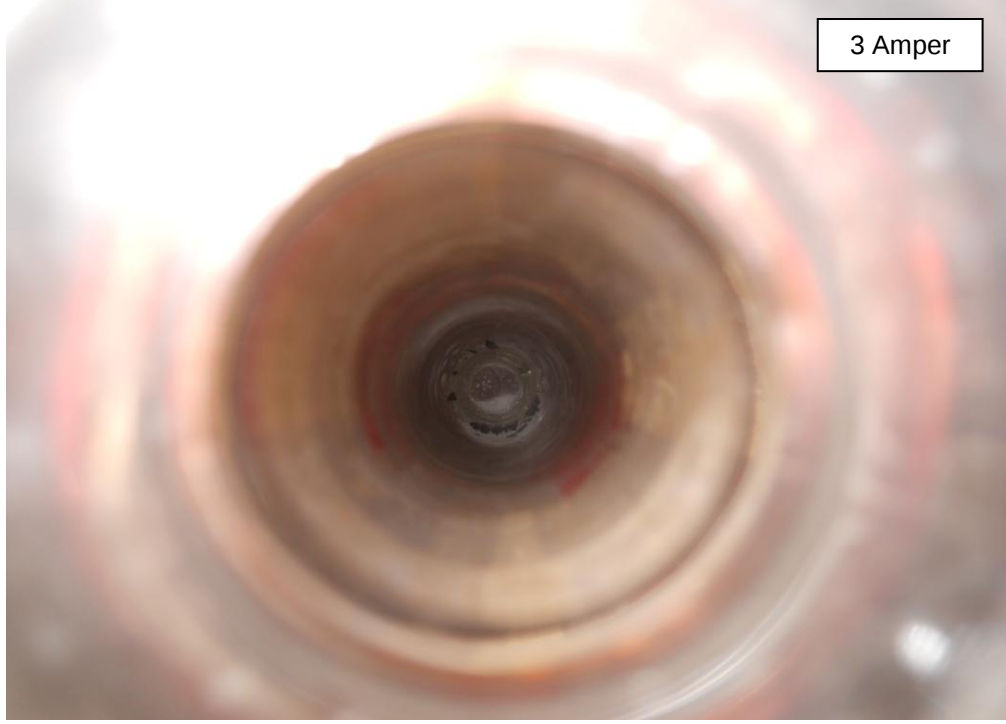


(a)

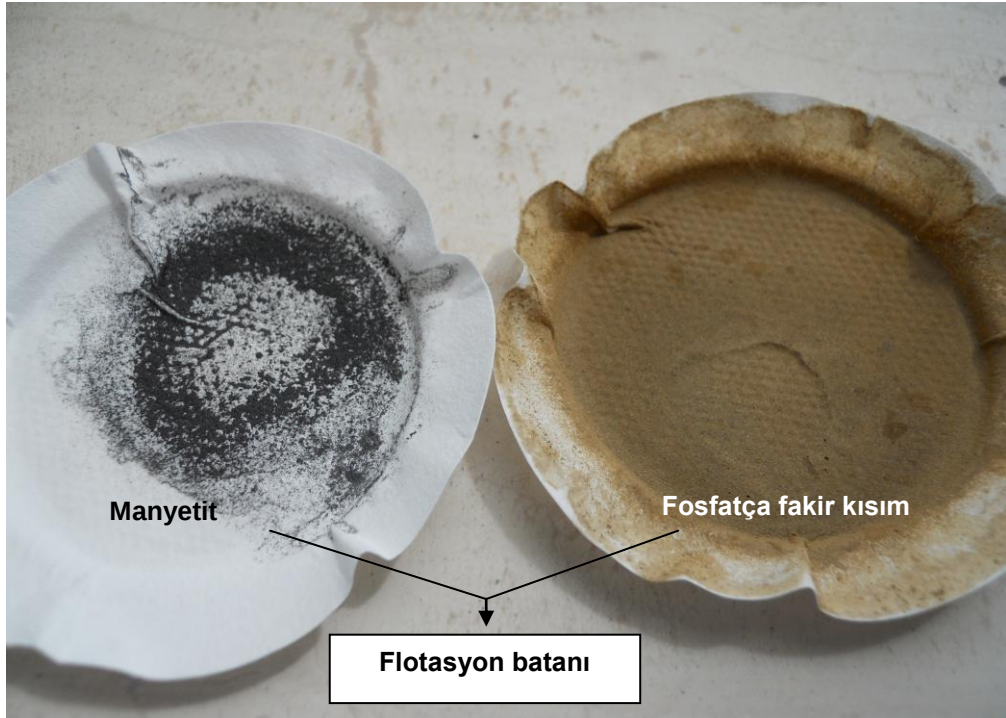


(b)

Şekil 4.45. Toplayıcı+bastırıcı varlığında geleneksel flotasyon ve manyetik flotasyon yüzeni (M: Manyetit)

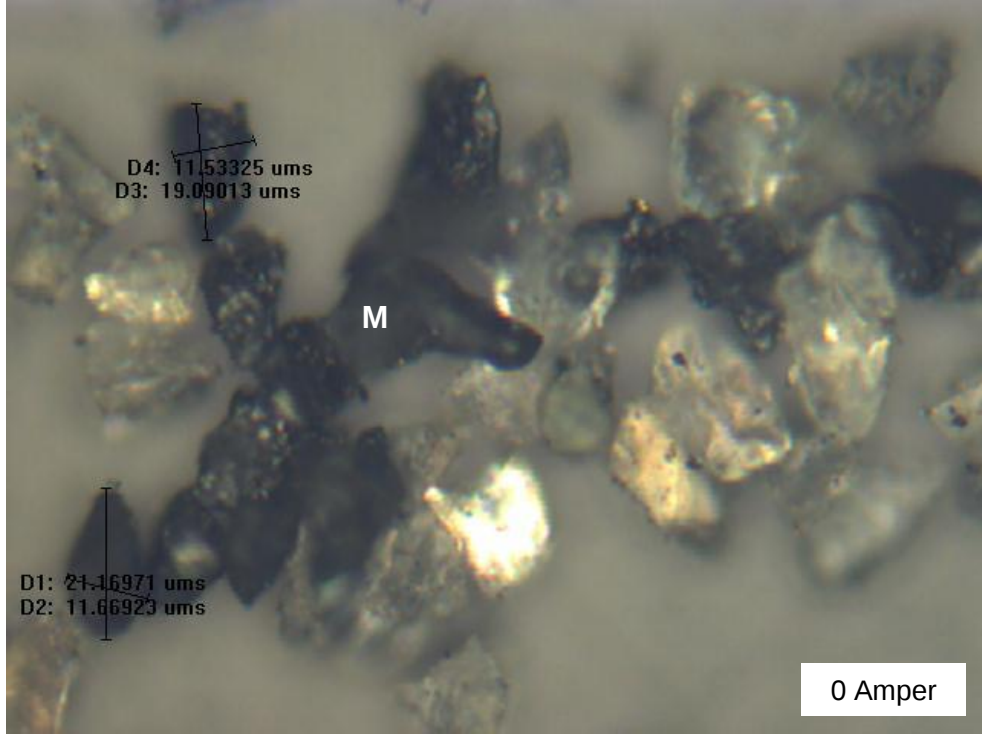


(a)

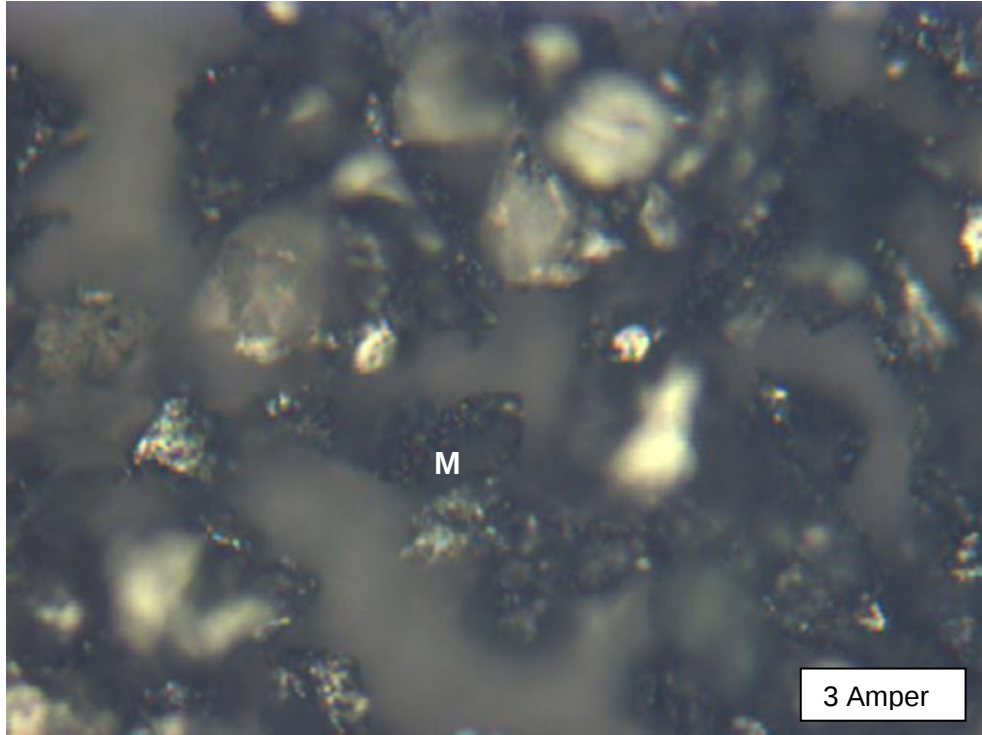


(b)

Şekil 4.46 a) Toplayıcı+bastırıcı varlığında manyetik flotasyon batanı
b) Filtre edilmiş batan malzemenin manyetik olan ve olmayan bileşenleri



(a)

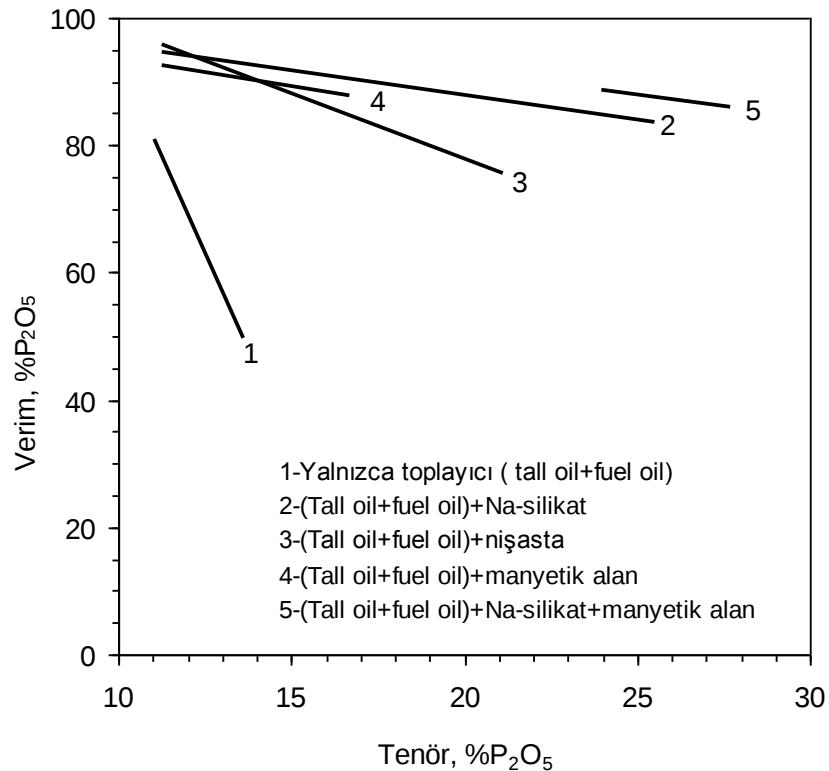


(b)

Şekil 4.47. Toplayıcı+bastırıcı varlığında geleneksel flotasyon ve manyetik flotasyon batanı (M: Manyetit)

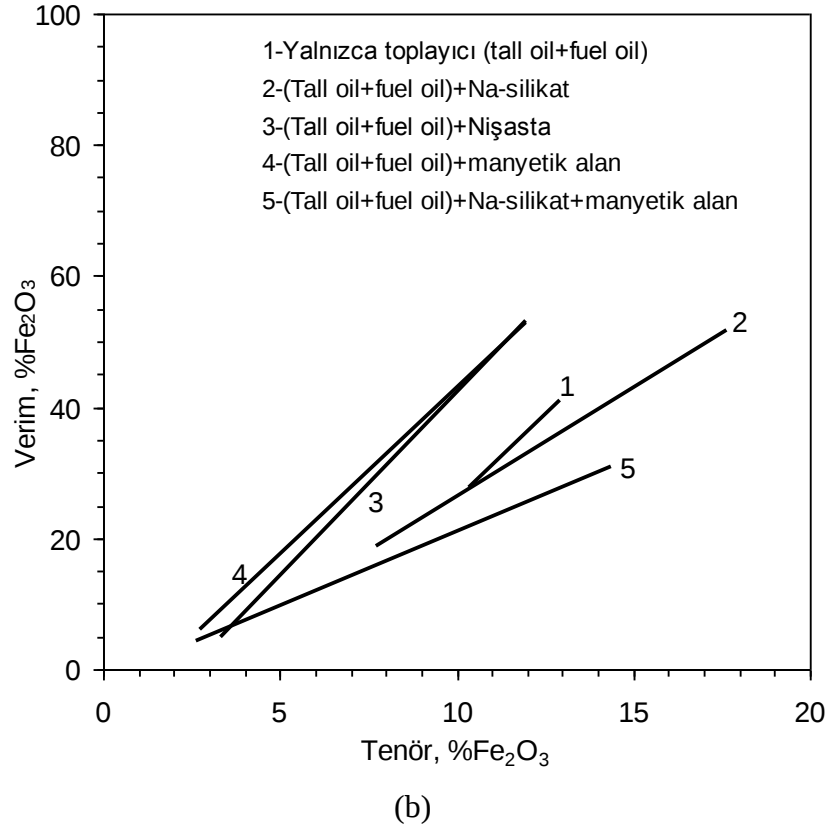
Geleneksel flotasyon ve manyetik flotasyon koşullarında gerçekleştirilen buraya kadarki bütün testlerin sonuçları Şekil 4.47’de özetlenmiştir. Geleneksel flotasyon ile bir dış manyetik alanın bastırıcı olarak denendiği manyetik flotasyon deneylerinden elde edilen sonuçlar tenör-verim ilişkisi içerisinde ele alınıp değerlendirilmiştir.

Şekil 4.47a’da verilen P_2O_5 bileşeninin tenör-verim değişimi incelendiğinde, uygulanan tüm flotasyon kombinasyonları için tenör-verim değerlerinin ters orantılı bir değişim sergiledikleri yani P_2O_5 tenörü artarken, P_2O_5 veriminin azalmakta olduğu görülmektedir. Geleneksel flotasyon kombinasyonlarına kıyasla manyetik flotasyon kombinasyonlarında tenöre karşılık verim değerlerinde göreceli olarak daha az bir düşüş olduğu görülmektedir. Bu durum, yüksek tenörlü bir fosfat konsantresinin en az kayıpla (en yüksek verimle de denilebilir) kazanılma hedefi açısından oldukça önemlidir. Yüzen ürünün P_2O_5 tenörü ve P_2O_5 verimi açısından en iyi sonuca manyetik flotasyonun uygulandığı 5 numaralı seçenekte ulaşıldığı görülmektedir. Söz konusu manyetik flotasyonla %27,78 P_2O_5 tenörlü bir yüzen ürün %86 P_2O_5 verimiyle kazanılmıştır.



(a)

Şekil 4.48. Geleneksel flotasyon ile manyetik flotasyon koşullarında elde edilen yüzen ürünün Fe_2O_3 ve P_2O_5 bileşenlerinin tenör-verim ilişkisi



Şekil 4.48. (Devamı) Geleneksel flotasyon ile manyetik flotasyon koşullarında elde edilen yüzen ürünün Fe₂O₃ ve P₂O₅ bileşenlerinin tenör-verim ilişkisi

Şekil 4.47b’de verilen Fe₂O₃ bileşeninin tenör-verim değişimi incelendiğinde ise, tenöre karşılık verim değerlerinde doğru orantılı bir değişimin izlendiği görülmektedir. Aynı verim değerinde en düşük Fe₂O₃ tenörüne manyetik flotasyonun kullanılması durumunda rastlanılmıştır. Geleneksel flotasyona kıyasla manyetik flotasyonda Fe₂O₃ tenöründe daha fazla bir azalma kaydedilmiştir. 5 numara ile gösterilen manyetik flotasyonda Fe₂O₃ tenörü neredeyse %2,5 değerinin altına düşmüştür

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında özet olarak demir minerallerinin bastırılmasında fiziksel bir bastırıcı olarak düşünülen dış manyetik alanın flotasyona etkisi incelenmiştir. Bu amaçla uygun bir manyetik flotasyon kolonu dizayn edilmiştir. Manyetik flotasyon denemeleri ilk olarak saf manyetit ve kuvars mineralleriyle oluşturulan yapay karışımlar üzerinde yürütülmüştür. Daha sonra demirli safsızlıkların uzaklaştırılmasında manyetik flotasyonun etkinliği gerçek bir cevher örneği üzerinde denenmiştir. Bu amaçla yüksek manyetit içerikli fosfat cevheri çalışma örneği olarak seçilmiştir. Elde edilen manyetik flotasyon deney sonuçları tenör-verim ilişkisi içerisinde ele alınıp değerlendirilmiştir.

Bu çalışmadan elde edilen genel sonuçlar ve bazı öneriler aşağıda maddeler halinde özetlenmiştir.

5.1. Sonuçlar

Saf mineraller üzerinde yürütülen flotasyon çalışmalarından elde edilen sonuçlar:

1. Saf minerallerin katyonik flotasyon deney sonuçları, DDA'nın manyetit ve kuvars mineralleri için güçlü bir toplayıcı olduğunu ve her iki mineralin DDA ile kolayca yüzdürülebildiğini göstermiştir. Ayrıca, aynı flotasyon koşullarında manyetite göre kuvarsın yüzebilirliğinin daha yüksek olduğu saptanmıştır. Bununla birlikte yalnızca DDA varlığında kuvarsın manyetitten yeterli bir selektivite ile ayrılmasının zor olduğu; kuvars ile manyetit arasında selektif bir ayırım için toplayıcının yanı sıra uygun bir bastırıcıya da gereksinim olduğu sonucuna varılmıştır.
2. Kuvars-manyetit karışımının katyonik flotasyonunda bastırıcı olarak kullanılan mısır nişastası kuvarstan daha ziyade manyetit için çok güçlü bir bastırıcı etki göstermiştir. Fakat kritik bir nişasta miktarından sonra bir miktar kuvarsın da bastırıldığı tespit edilmiştir. Bu durum, literatürde sıkça vurgulanan “nişasta miktarı ile amin miktarı arasında kritik bir oranın bulunduğu ve selektif bir kuvars flotasyonun büyük ölçüde bu orana bağlı olduğu” yargısını destekler nitelikte olması bakımından önemlidir.
3. Mevcut flotasyon sistemine entegre edilen dış manyetik sistemin oluşturduğu manyetik alan ise, manyetitin bastırılmasında geleneksel bastırıcı olarak bilinen nişastaya kıyasla daha güçlü bir bastırıcı etki göstermiştir. Kuvars-manyetit karışımının tamamına yakınının yüzdürüldüğü flotasyon koşullarında (6×10^{-5} M DDA, pH=6,5) gerçekleştirilen manyetik flotasyon deneyleri neticesinde manyetitin neredeyse %95'i

bastırılabilmiştir. Buna karşın kuvars veriminde herhangi bir değişim olmamıştır. Elde edilen sonuçlar manyetik alanın yalnızca manyetik özellik gösteren mineraller üzerinde etkili olduğunu ve bu mineraller için selektif bir bastırıcı olarak kullanılabileceğini kanıtlamaktadır.

4. Manyetik flotasyonun temel mekanizmasının açıklanmasında ele alınan başlıca kuvvetler; yerçekimi, hidrodinamik kuvvetler ve yüzey kuvvetleri olarak da bilinen flotasyon fazları arası etkileşim kuvvetleridir. Kuvvet analiz sonuçları göstermiştir ki, diğer kuvvetlere göre manyetik kuvvet daha büyük bir etkiye sahiptir.

5. Manyetik flotasyon dizayn ve çalışma parametreleri incelendiğinde; sorunsuz ve başarılı bir manyetik flotasyon için manyetik alanın büyüklüğünün yanında manyetik sistemin geometrisinin ve flotasyon kolonu üzerindeki konumunun da son derece önemli olduğu tespit edilmiştir. Bu konuda yapılan deneysel çalışmalardan, kolon yüzeyinin belirli bir bölgesinde oluşturulan lokal manyetik alan yerine tüm kolon yüzeyi boyunca oluşturulan çevresel bir manyetik alanın manyetitin bastırılmasında daha etkili olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Bu sonuç, flotasyon kolonu eksenini boyunca giderek artan ve kolon tabanına yakın bir bölgede maksimum olan konik şekilli bir manyetik alan dizaynını ön plana çıkarmıştır.

6. Manyetik tanelerin mekanik yolla köpük bölgesine taşınması manyetik alan tarafından büyük oranda engellenmektedir. Bu durum demir minerallerinden arındırılmış çok temiz konsantre eldesinde oldukça önemlidir. Bu bağlamda, mekanik yolla köpüğe taşınan demir minerallerinin demir konsantresi için bir kayıp olduğu düşünüldüğünde, mekanik taşınmadan kaynaklanan demir kayıpları manyetik flotasyonda önemli oranda azalmış olmaktadır.

7. Kimyasal bastırıcıların yerine uygun bir manyetik alanın kullanılmasıyla, bastırıcıların oluşturduğu kimyasal kirlilik sorunu ortadan kalkmış olmaktadır. Bu anlamda manyetik alan, çevre sorununa neden olabilecek zararlı etkileri olmayan çevre dostu bir bastırıcı durumundadır. Benzer şekilde demir flotasyonu sonrası elde edilen konsantredeki bastırıcılardan kaynaklı kalıntı kimyasalların demir konsantresinin daha sonraki işlemlerinde yarattığı olumsuz etkiler bastırıcı olarak manyetik alanın kullanılmasıyla sorun olmaktan çıkmaktadır. Ayrıca flotasyon maliyeti üzerinde önemli bir unsur olan bastırıcı reaktif tüketimi manyetik flotasyonla ortadan kalkmış olmaktadır.

Yüksek demir içerikli fosfat cevheri üzerinde yürütülen manyetik flotasyon çalışmalarından elde edilen sonuçlar:

8. Demir mineralleri için geleneksel bastırıcı durumundaki nişastanın aynı zamanda fosfat minerallerini de bastırdığı, kritik bir nişasta konsantrasyonundan sonra fosfat veriminde ciddi düşüşler olduğu görülmüştür.

Mısır nişastasının bastırıcı olarak kullanıldığı geleneksel flotasyon deneyleri sonucunda %21,15 P_2O_5 tenör ve %73,58 P_2O_5 verimle elde edilen yüzen ürünün Fe_2O_3 tenörü %3,95'te kalmıştır.

9. Özellikle silis ve silikat mineralleri için en yaygın bastırıcı durumundaki sodyum silikat ise ancak çok yüksek konsantrasyonda kullanıldığı vakit apatiti bastırmaktadır. Bunun yanında nişastaya kıyasla sodyum silikat manyetiti daha zor bastırmaktadır. Bu bulgular; bastırıcı reaktif seçimin önemli olduğunu ve fosfat flotasyonu başarısının, flotasyon koşulları ve diğer flotasyon reaktifleri yanında, büyük ölçüde bastırıcı türü ve miktarına bağlı olduğu sunucunu doğurmaktadır.

Sodyum silikatın bastırıcı olarak kullanıldığı durumda ise %25,50 P_2O_5 tenörlü bir yüzen ürün %78,61 P_2O_5 verimiyle kazanılabilmektedir. Aynı yüzen ürünün Fe_2O_3 tenörü ise %7,72 olmuştur.

10. Özellikle ferro-manyetik demir minerallerinin bastırılmasına yönelik olarak uygulanan manyetik flotasyon deneyleri sonucunda, yüzen ürünün verim-tenör değerlerinde önemli ölçüde bir iyileşmenin olduğu görülmüştür. Bu iyileşmede, manyetitin güçlü ve yüksek oranda bastırılmış olmasının önemli etkisi olmuştur. Ayrıca, geleneksel flotasyonda köpüklerle birlikte konsantreye taşınma eğiliminde olan manyetit bağlı tanelerin manyetik flotasyonda artıkta toplanmış olmasının da bu iyileşmede önemli bir katkısı olduğu düşünülmektedir.

Sonuçta, 200 mg/L sodyum silikat ve 100 mg/L tall oil+fuel oil varlığında gerçekleştirilen manyetik flotasyon deneyleri sonucunda, %27,78 P_2O_5 tenörlü bir yüzen ürün %86 P_2O_5 verimiyle kazanılmıştır. Aynı ürünün Fe_2O_3 tenörü ise %2,42 değerine kadar düşürülebilmektedir. Bu bulgulara göre geleneksel flotasyona nazaran manyetik flotasyon daha başarılı sonuçlar vermiştir.

11. Yapılan bu çalışmanın en önemli sonucu; flotasyon kolonuna entegre edilen dış manyetik alanın manyetik minerallerin bastırılmasında oldukça başarılı olduğu ve seçimli bir bastırıcı olarak kullanılabileceğidir.

12. Literatürde ve endüstriyel ölçekli uygulamalarda manyetik flotasyona yönelik çalışmalar oldukça kısıtlı ve neredeyse yok denecek kadar azdır. Bu yönüyle değerlendirildiğinde bu tez çalışmasının özellikle manyetizma ve manyetik flotasyonla ilgilenen araştırmacılar için ilgi çekici olabileceği, bu konulardaki çalışmalara ışık tutabileceği ve ilgili literatüre önemli katkılar sunabileceği düşünülmektedir.

5.2. Öneriler

1. Daha büyük bir manyetik alan oluşturulması durumunda ferromanyetik demir mineralleri dışında kalan hematit, limonit gibi paramanyetik demir minerallerinin de benzer şekilde bastırılabilmesi düşünülmektedir.
2. Manyetik flotasyon yöntemin endüstriyel ölçekte uygulanabilirliği ve ekonomikliği konusunda bir çalışma yapılabilir. Bu amaçla manyetik ayırmayı da kapsayacak pilot çapta bir çalışma planlanabilir. Her bir sistemin avantaj ve dezavantajları, birbirlerine göre üstünlükleri ve sınırlılıkları ayrıntılı bir şekilde ortaya konulabilir.
3. Manyetik flotasyon tekniği demir cevherleri dışındaki diğer uygulamalar ve araştırmalar için de yararlanılabilecek, denenebilecek bir potansiyel çalışma alanı olarak düşünülmektedir. Özellikle manyetik kirliliklerin uzaklaştırılması ile ilgili flotasyon proseslerinde manyetik flotasyon önemli olabilir.

6. KAYNAKLAR

- [1] M. Sarıkaya, G. Özbayoğlu, “Desulphurization of Erzurum-Aşkale Lignite by Flotation”, 4 th. Balkan Mineral Processing Congress, İstanbul, 1984, pp.40-52.
- [2] G.W. Qi, A. Parentich, L.H. Little, L.J. Warren, *Selective flotation of apatite from iron oxides*, **International Journal of Mineral Processing**, 34:1-2 (1992) 83-102.
- [3] R.M. Lewis, Heavy Minerals Concentration and Glass-Grade Silica Production by Froth Flotation, Report, Minerals Research Laboratory, North Carolina State University, 2001.
- [4] T. Ağaçayak, V. Zedef, S. Aydoğan, *Yeşilbağ (Beyşehir-Konya) Kromit Cevherinin Flotasyon ile Zenginleştirilme Olanaklarının Araştırılması*, **Selçuk Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi**, 21:1-2 (2006) 153-160.
- [5] O.Y. Gülsoy, N.M. Can, İ. Bayraktar, M. Hızal, A.İ. Şahin, *Two stage flotation of sodium feldspar from laboratory to industrial application*, **Mineral Processing and Extractive Metallurgy**, 113:3 (2004) 139-144.
- [6] M. Zahn, *Magnetic fluid and nanoparticle application to nanotechnology*, **Journal of Nanoparticle Research**, 3 (2001) 73-78.
- [7] J.Y. Hwang, *Adsorption of Surfactant Dispersed Nanometer Magnetite*, **Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering**, 1:2 (2002) 131-140.
- [8] A.P. Herrera, H.L. Rodriguez, M. Torres-Lugo, C. Rinaldi, Synthesis and functionalization of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles for cancer treatment, AICHE Annual Meeting, Conference Proceedings, Cincinnati, OH, United States, 2005, 3044.
- [9] H.H. Lee, S. Yamaoka, N. Murayama, J. Shibata, *Dispersion of Fe₃O₄ suspensions using sodium dodecylbenzene sulphonate as dispersant*, **Materials Letters**, 61:18, (2007) 3974-3977.
- [10] S.A.M. Abdel-Hameed, M.M. Hessien, M.A. Azooz, *Preparation and characterization of some ferromagnetic glass-ceramics contains high quantity of magnetite*, **Ceramics International (UK)**, 35:4 (2009) 1539-1544.
- [11] R. Houot, *Beneficiation of iron ore by flotation-Review of industrial and potential applications*, **International Journal of Mineral Processing**, 10:3 (1983) 183-204.
- [12] G.G.O.O. Uwadiae, *Flotation of Iron Oxides and Quartz-A Review*, **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, 11:2 (1992) 129–161.
- [13] R.M. Papini, P.R.G. Brandão, A.E.C. Peres, *Cationic flotation of iron ores: amine characterization and performance*, **Minerals&Metallurgical Processing**, 18:1 (2001) 5-9.
- [14] A.C. Araujo, P.R.M. Viana, A.E.C. Peres, *Reagents in iron ores flotation*, **Minerals Engineering**, 18:2 (2005) 219–224.
- [15] D. Mowla, G. Karimi, K. Ostadnezhad, *Removal of hematite from silica sand ore by reverse flotation technique*, **Separation and Purification Technology**, 58:3 (2008) 419-423.

- [16] I. Iwasaki, *Iron ore flotation, theory and practice*, **Minerals Engineering**, 35:6 (1983) 622-631.
- [17] S. Montes-Sotomayor, R. Houot, M. Kongolo, *Flotation of silicated gangue iron ores: mechanism and effect of starch*, **Minerals Engineering**, 11:1 (1998) 71–76.
- [18] Y. Wang, J. Ren, *The flotation of quartz from iron minerals with a combined quaternary ammonium salt*, **International Journal of Mineral Processing**, 77:2 (2005) 116-122.
- [19] L.O. Filippov, I.V. Filippov, V.V. Severov, *The use of collectors mixture in the reverse cationic flotation of magnetite ore: The role of Fe-bearing silicates*, **Minerals Engineering**, 23:2 (2010), 91-98.
- [20] A.M.B. Borges, A.C. Araujo, *Study on entrainment in the reverse cationic flotation of iron ore*, In: *Proceedings IV Southern Hemisphere Meeting on Mineral Technology*, vol. IV. Universidad de Concepcion, 1994, pp.195-207.
- [21] Ana M. Vieira, Antonio E.C. Peres, *The effect of amine type, pH, and size range in the flotation of quartz*, **Minerals Engineering**, 20:10 (2007) 1008-1013.
- [22] P.G. Smith, L.J. Warren, *Entrainment of particles into flotation froths*, **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, 5:1-4 (1989) 123-145.
- [23] Ö. Bıçak, Z. Ekmekçi, *Polisakkaritlerin Flotasyonda Bastırıcı Olarak Kullanımı ve Soğurum Mekanizmaları*, **Madencilik**, 44:1 (2005) 19-31.
- [24] A.E.C. Peres and M.I. Correa, *Depression of iron oxides with corn starches*, **Minerals Engineering**, 9:12 (1996) 1227-1234.
- [25] S.P.E. Forsmo, S.E. Forsmo, B.M.T. Björkman, P.O. Samskog, *Studies on the influence of a flotation collector reagent on iron ore green pellet properties*, **Powder Technology**, 182:3 (2008) 444-452.
- [26] E. Potapova, M. Grahm, A. Holmgren, J. Hedlund, *The effect of calcium ions and sodium silicate on the adsorption of a model anionic flotation collector on magnetite studied by ATR-FTIR spectroscopy*, **Journal of Colloid and Interface Science**, 345:1 (2010) 96–102.
- [27] Geraldo M.B. Batisteli, Antonio E.C. Peres, *Residual amine in iron ore flotation*, **Minerals Engineering**, 21:12-14 (2008) 873-876.
- [28] D.M. Araujo, M.I. Yoshida, J.A. Takahashi, C.F. Carvalho, F. Stapelfeldt, *Biodegradation studies on fatty amines used for reverse flotation of iron ore*, **International Biodeterioration & Biodegradation**, 64:2 (2010) 151-155.
- [29] R.L.R. Reis, A.E.C. Peres, A.C. Araujo, *Corn grits: a new depressant agent for the flotation of iron ores and phosphate rocks*, In: *Proceedings II International Mineral Processing Symposium*, Dokuz Eylül University, Izmir, Turkey, 1988, pp.389-397.
- [30] S. Pavlovic, P.R.G. Brandao, *Adsorption of starch, amylose, amylopectin and glucose monomer and their effect on the flotation of hematite and quartz*, **Minerals Engineering**, 16:11 (2003) 1117–1122.
- [31] I.D. Santos, J.F. Oliveira, *Utilization of humic acid as a depressant for hematite in the reverse flotation of iron ore*, **Minerals Engineering**, 20:10 (2007) 1003-1007.

- [32] H.D.G. Turrer, A.E.C. Peres, *Investigation on alternative depressants for iron ore flotation*, **Minerals Engineering**, 23:11-13 (2010) 1066-1069.
- [33] H.S. Aspendale, C.H. Terence, *Magnetic Flotation*, US Patent 4 657 666, April 1987, [<http://www.pat2pdf.org/patents/pat4657666.pdf>].
- [34] T. Yalcin, *Magnetoflotation: development and laboratory assessment*, **International Journal of Mineral Processing**, 34:1-2 (1992) 119-132.
- [35] S. Ersayin, I. Iwasaki, *Magnetic field application in cationic silica flotation of magnetic taconite concentrates*, **Minerals & Metallurgical Processing (SME)**, 19:3 (2002) 148-153.
- [36] E.J. Pryor, "Principles of Froth Flotation", *Mineral Processing*, Elsevier Publishing, New York, 1965.
- [37] S. Atak, *Flotasyon İlkeleri ve Uygulaması*, İTÜ Vakfı, İstanbul, 1990.
- [38] B.A. Wills, *Mineral Processing Technology*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1997.
- [39] E.C. Çilek, *Mineral Flotasyonu*, SDÜ Basımevi, Isparta, 2006.
- [40] S. Dessureault, P. Carabin, A. Thom, J. Kleuser, *Column Flotation: A Significant Simplification of the Flotation Deinking Process*, **Progress in Paper Recycling**, 8 (1998) 23-33.
- [41] M.A.D. Azevedo, J. Drelich, J.D. Miller, *Effect of pH on Pulping and Flotation of Mixed Office Wastepaper*, **Journal of Pulp and Paper Science**, 25 (1999) 317-320.
- [42] J. Mihopoulos, H. Hahn, *Concepts for Efficient Liquid-solid Separation-the Key to Successful Pretreatment of Industrial Wastewaters*, **Water Science and Technology**, 29 (1993) 347-350.
- [43] C.S. Lin, S.D. Huang, *Removal of Cu (II) from Aqueous Solution with High Ionic Strength by Adsorbing Colloidal Flotation*, **Environmental science and technology**, 28 (1994) 474-478.
- [44] Y.Y. Zheng, C.C. Zhao, *Study of Kinetics on Induced-air Flotation for Oil-Water Separation*, **Separation Science and Technology**, 28:5 (1993) 1233-1240.
- [45] J.D. Miller, Q. Yu, Y.Q. Lu, *Selective Flotation for Removal of Radionuclides from Contaminated Soil*, TMS Annual Meeting Separation Processes Heavy Metals, Ions and Minerals Proceedings of the TMS Annual Meeting, 1995, p.93.
- [46] E.G. Valdez, *Separation of Plastics from Automobile Scrap*, International Journal of Environmental Studies, Section A: Proceeding of the Mineral Waste Utilization Symposium, Chicago, IL, 1976, pp.386-392.
- [47] J. Shibata, S. Matsumoto, H. Yamamoto, E. Kusaka, Pradip, *Flotation separation of plastics using selective depressants*, **International Journal of Mineral Processing**, 48:3-4 (1996) 127-134.
- [48] J.D. Miller, J. Drelich, T. Payne, J.H. Kim, R.W. Kobler, S. Christiansen, *Selective Froth Flotation of PVC from PVC/PET Mixtures for the Plastics Recycling Industry*, **Polymer Science and Engineering**, 38 (1998) 1378-1386.

- [49] J.D. Miller, J. Hupka, Potential of Air-Sparged Hydrocyclone Flotation in Environmental Technology, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society) Annual Meeting Proceedings of the EPD Congress, 1993, p.123.
- [50] S. Atak, R. Tolun, “Flotasyon”, G. Önal ve G. Ateşok (Ed.), *Cevher Hazırlama El Kitabı*, YMG Vakfı Yayınları, İstanbul, 1994, p.208.
- [51] K.A. Matis, *Flotation Science and Engineering*, Marcel Dekker Inc., New York, 1995.
- [52] M.T. Ityokumbul, “Flotation Technology in Nonmineral Applications in Advances in Flotation Technology”, in B.K. Parekh and J.D. Miller (Eds.), *Advances in Flotation Technology*, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration Inc., Littleton, CO, 1999, p.257-266.
- [53] D.J. Shaw, *Introduction to colloid and surface chemistry*, Butterworth&Co.Ltd., London, 1970.
- [54] D.W. Fuerstenau, “Healy, Principles of Mineral Flotation”, in R. Lemlich (Ed.), *Adsorptive Bubble Separation Techniques*, Academic Press, New York, 1972, p. 91-131.
- [55] D.W. Fuerstenau, “Thermodynamics of Surfaces; Adsorption and Wetting”, in R.P. King (Ed.), *Principles of Flotation*, South African Institute of Mining and Metallurgy, Johannesburg, 1982, p. 31-51.
- [56] J. Leja, *Surface Chemistry of Froth Flotation*, Plenum Press, New York, 1982.
- [57] J.S. Laskowski, “Weak electrolyte collectors”, *Advances in flotation technology* (Ed. B.K. Parekh ve J.D. Miller), SME, Littleton, 1999, p. 59-82.
- [58] D.W. Fuerstenau, “Adsorption of Mineral-Water Interfaces”, in R.P. King (Ed.), *Principles of Flotation*, South African Institute of Mining and Metallurgy, Johannesburg, 1982, p. 53-71.
- [59] M.C. Fuerstenau and P. Somasundaran, “Flotation”, in M.C. Fuerstenau and K.N. Han (Ed.), *Principles of Mineral Processing*, SME, 2003, p. 245-306.
- [60] J. Laskowski, “The Relationship Between Floatability and Hydrophobicity” in P. Somasundaran (Ed.), *Advances in Mineral Processing*, SME, 1986, p. 189-208.
- [61] R.D. Crozier, *Flotation, Theory, Reagents and Testing*, Pergamon Press, Oxford, 1992.
- [62] J. Ralston, G. Newcombe, “Static and Dynamic Contact Angles”, in J.S. Laskowski and J. Ralston (Ed.), *Colloid Chemistry in Mineral Processing*, Elsevier, New York, 1992, p. 173-200.
- [63] İ. Sönmez, M. Yekeler, “Minerallerin İslanabilme ve Yüzebilme Özelliklerinin Belirlenmesi İçin Temas Açısı Ölçümleri”, *Türkiye 15. Madencilik Kongresi Bildiriler Kitabı*, TMMOB Maden Mühendisleri Odası, Mayıs 1997, Ankara, 343-346.
- [64] S.R. Rao and J. Leja, “Hydrophobicity and Contact Angle”, *Surface Chemistry of Froth Flotation*, Volume 2: Reagents and Mechanisms, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2004, p.351-353.
- [65] J.A. Finch, G.S. Dobby, *Column Flotation*, Pergamon Press, New York, 1990.

- [66] T.V. Subrahmanyam, K.S. Eric Forssberg, *Fine particles processing: shear-flocculation and carrier flotation-a review*, **International Journal of Mineral Processing**, 30:3-4 (1990) 265-286.
- [67] R.H. Yoon, *Microbubble flotation*, **Minerals Engineering**, 6:6 (1993) 619-630.
- [68] P. Mavtos, K.A. Matis, *Innovation in Flotation Technology*, Kluwer Academic Publishers, London, 1991.
- [69] P. Gao, X. Chen, F. Shen, G. Chen, *Removal of chromium(VI) from wastewater by combined electrocoagulation-electroflotation without a filter*, **Separation and Purification Technology**, 43:2 (2005) 117-123.
- [70] J.K. Edzwald, *Principles and applications of dissolved air flotation*, **Water Science and Technology**, 31:3-4 (1995) 1-23.
- [71] S. Mackinnon, D. Yan, R. Dunne, *The interaction of flash flotation with closed circuit grinding*, **Minerals Engineering**, 16:11 (2003) 149-1160.
- [72] J. Freund, B. Dobias, *Technical note characterisation of adsorption layers on fluorite particles with gamma flotation*, **Minerals Engineering**, 5:7 (1992) 851-854.
- [73] M.R. Yalamanchili, J.D. Miller, *Removal of insoluble slimes from potash ore by air-sparged hydrocyclone flotation*, **Minerals Engineering**, 8:1-2 (1995) 169-177.
- [74] R. Espinosa-Gomez, J.A. Finch, N.W. Johnson, *Column flotation of very fine particles*, **Minerals Engineering**, 1:1 (1988) 3-18.
- [75] B. Öteyaka, H. Soto, *Modelling of negative bias column for coarse particles flotation*, **Minerals Engineering**, 8:1-2 (1995) 91-100.
- [76] K. Bilir, “*Modifiye Flotasyon Kolonunda İnce Tanelerin Sürüklenmesi ve İri Taneli Cevherlerin Zenginleştirilmesi*”, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, 1997.
- [77] J. Rubio, *Modified column flotation of mineral particles*, **International Journal of Mineral Processing**, 48:3-4 (1996) 183-196.
- [78] A.V. Nguyen, J. Nalaskowski, J.D. Miller, H.J. Butt, *Attraction between hydrophobic surfaces studied by atomic force microscopy*, **International Journal of Mineral Processing**, 72 (2003) 215–225.
- [79] A.V. Nguyen, G.M. Evans, J. Nalaskowski, J.D. Miller, *Hydrodynamic interaction between an air bubble and a particle: atomic force microscopy measurements*, **Experimental Thermal and Fluid Science**, 28 (2004) 387–394.
- [80] S. Assemi, A.V. Nguyen, J.D. Miller, *Direct measurement of particle-bubble interaction forces using atomic force microscopy*, **International Journal of Mineral Processing**, 89 (2008) 65–70.
- [81] M.O Çınar, Ş.D. Ülgen, E. Çubukçu İ.C. Koçum, *Design and Construction of Atomic Force Microscopy for Molecular Sensing*, National Symposium on Biomedical Engineering, BİYOMUT-2005, İstanbul–Turkey, (2005), 230-234.
- [82] G. Binnig, C.F. Quate, C. Gerber, *Atomic force microscope*, **Physical Review Letters**, 56:9 (1986) 930-933.

- [83] D. Tomanek, G. Overney, H. Miyazaki, S.D. Mahanti, H.J. Guntherodt, *Theory for the Atomic Force Microscopy of deformable surfaces*, **Physical Review Letters**, 63:8 (1989) 876-879.
- [84] H.K. Christenson, P.M. Claesson, *Direct measurements of the force between hydrophobic surfaces in water*, **Advances in Colloid and Interface Science**, 91:3 (2001) 391-436.
- [85] B. Cappella, G. Dietler, *Force-distance curves by atomic force microscopy*, **Surface Science Reports**, 34 (1999) 1-104.
- [86] S. Timoshenko, *History of Strength of Materials*, McGraw-Hill, New York, 1953.
- [87] A. Ikai, *The World of Nano-Biomechanics: Mechanical Imaging and Measurement by Atomic Force Microscopy*, Elsevier, Amsterdam, 2008.
- [88] A. Torii, M. Sasaki, K. Hane, S. Okuma, *Adhesion of microstructures investigated by atomic force microscopy*, **Sensors and Actuators A**, 40 (1994) 71-76.
- [89] J.E. Sader, J.W.M. Chon, P. Mulvaney, *Calibration of rectangular atomic force microscope cantilevers*, **Review of Scientific Instruments**, 70, (1999) 3967-3969.
- [90] M.F. Yu, O. Lourie, M.J. Dyer, K. Moloni, T.F. Kelly, R.S. Ruoff, *Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load*, **Science**, 287 (2000) 637-640.
- [91] M.A. Poggi, A.W. Farland, J.S. Colton, L.A. Bottomley, *A method for calculating the spring constant of atomic force microscopy cantilever with a nonrectangular cross section*, **Anal. Chem.**, 77, (2005) 1192-1195.
- [92] C.T. Gibson, G.S. Watson, S. Myhara, *Determination of the spring constants of probes for force microscopy/spectroscopy*, **Nanotechnology**, 7 (1996) 259-264.
- [93] A. Gannepalli, A. Sebastian, J.P. Cleveland, M.V. Salapaka, *Thermal noise response based control of tip-sample separation in AFM*, *Proceedings of the American Control Conference (AAC)*, 4, (2004) 3122-3127.
- [94] Anonim, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Metal Madenler Alt Komisyonu Demir Çalışma Grubu Raporu, DPT Yayınları, Ankara, 2001, s. 21-22.
- [95] I.M. Flint, H.E. Wyslouzil, V.L. de Lima Andrade, D.J. Murdock, *Column flotation of iron ore*, **Minerals Engineering**, 5:10-12 (1992) 1185-1194.
- [96] T. Rosenqvist, *Principles of Extractive Metallurgy*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1983.
- [97] J.R. Miller, *Survey of world iron ore resources*, U.S. Geological Survey, Virginia, 1970.
- [98] F. Su, K.H. Rao, K.S.E. Forssberg, P.O. Samskog, *The influence of temperature on the kinetics of apatite flotation from magnetite fines*, **International Journal of Mineral Processing**, 54:3-4, (1998) 131-145.
- [99] Y. Zhang, M. Muhammed, *The removal of phosphorus from iron ore by leaching with nitric acid*, **Hydrometallurgy**, 21:3, (1989) 255-275.
- [100] G. Özbayoğlu, *Demir Cevherlerinin Flotasyon Metodu İle Zenginleştirilmesi*, Madencilik, No.7/2, 1968, 69-77.

- [101] A.C. Araujo, S.C. Amarante, C.C. Souza and R.R.R. Silva, Ore mineralogy and its relevance for selection of concentration methods in processing of Brazilian iron ores, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy* (Trans. Inst. Min. Metall. C), 112, 2003, C54-C64.
- [102] M.J. Pearse, *An overview of the use of chemical reagents in mineral processing*, **Minerals Engineering**, 18:2 (2005) 139–149.
- [103] V.A. Glembotsky, Reagents for iron ore flotation. In: *Proceedings VI IMPC*, Cannes, 1963, pp.371–381.
- [104] B.R. Palmer, B.G. Gutierrez, M.C. Fuerstenau, Mechanisms Involved in the Flotation of Oxides and Silicates with Anionic Collectors: Parts 1 and 2, *AIME Transactions Volume 258*, 1975.
- [105] D.W. Fuerstenau, “Mineral-Water Interfaces and the Electrical Double Layer”, in R.P. King (Ed.), *Principles of Flotation*, South African Institute of Mining and Metallurgy, Johannesburg, 1982, p.17-30.
- [106] J.S. Laskowski, Q. Liu, Y. Zhang, *The adsorption of polysaccharides onto mineral surfaces: an acid/base interaction*, **International Journal of Mineral Processing**, 60:3-4 (2000) 229-245.
- [107] S.R. Balajee, I. Iwasaki, “Adsorption Mechanism of Starches in Flotation and Flocculation of Iron Ores”, *Trans. AIME*, 244, 1969, 401-406.
- [108] H.S. Hanna, “Adsorption of Some Starches on Particles of Spar Minerals”, In: Bishay, A. (Ed.), *Recent Advances in Science and Technology Materials*, Plenum, New York, 1973, 365-374.
- [109] J.M. Wie, D.W. Fuerstenau, *The effect of dextrin on surface properties and the flotation of molybdenite*, **International Journal of Mineral Processing**, 1:1 (1974) 17-32.
- [110] P. Somasundaran, *Adsorption of starch and oleate and interaction between them on calcite in aqueous solutions*, **Journal of Colloid Interface Science**, 31:4 (1969) 557-565.
- [111] P.K. Weissenborn, L.J. Warren, J.G. Dunn, *Selective flocculation of ultrafine iron ore 2. Mechanism of selective flocculation*, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 99:1 (1995) 29-43.
- [112] P. Tomasik, C.H. Schilling, “Complexes of Starch with Inorganic Guests”, Horton, D. (Ed.), *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, 53, 1998, 263-345.
- [113] B. Nanthakumar, D. Grimm, M. Pawlik, *Anionic flotation of high-iron phosphate ores- Control of process water chemistry and depression of iron minerals by starch and guar gum*, **International Journal of Mineral Processing**, 92:1-2 (2009) 49-57.
- [114] N.A. Abdel-Khalek, K.E. Yassin and K.A. Selim, K.H. Rao, A.H. Kandel, “Effect of Starch Type on Selectivity of Cationic Flotation of Iron Ore”, *Proceedings of The 12th International Mineral Processing Symposium (IMPS)*, Ö.Y. Gülsoy, Ş.L. Ergün, N.M. Can, İ.B. Çelik (Ed.), Cappadocia-Nevşehir, Turkey, 6-8 October 2010, 457-463.

- [115] M.M. Ramos-Tejada, A. Ontiveros, J.L. Viota, J.D.G. Durán, *Interfacial and rheological properties of humic acid/hematite suspensions*, **Journal of Colloid and Interface Science**, 268:1 (2003) 85-95.
- [116] Q. Liu, D. Wannas, Y. Peng, *Exploiting the dual functions of polymer depressants in fine particle flotation*, **International Journal of Mineral Processing**, 80:2-4 (2006) 244-254.
- [117] G.D. Emich, "Phosphate Rock", in J.E. Kogel, N.C. Trivedi, J.M. Barker, S.T. Krukowsk (Eds.), *Industrial Minerals & Rocks: Commodities, Markets, and Uses*, SME, Colorado, 2006, p.703-723.
- [118] X. Wang, "The Surface Chemistry of Phosphate Mineral Flotation with Alcohol Solutions of Octyl Hydroxamic Acid", PhD Thesis, The University of Utah, 2004.
- [119] Anonymous, Mineral Commodity Summaries, Phosphate Rock, United States Geological Survey (U.S.G.S.), 2003.
- [120] H. Sis, S. Chander, *Reagents used in the flotation of phosphate ores: a critical review*, **Minerals Engineering**, 16:7 (2003) 577-585.
- [121] E. Yiğit, "Boyuta Göre Sınıflama ve Ayıklama İle Zenginleştirme", G. Önal ve G. Ateşok (Ed.), *Cevher Hazırlama El Kitabı*, YMGV Yayınları, 1994, 131-146
- [122] Anonymous, "Phosphate Rock Processing", *Mineral Products Industry*, in Section 11, 1993, p.1-10. [www.epa.gov].
- [123] M. Prasad, A.K. Maajmudar, and T.C. Rao, Reverse Flotation of Sedimentary Calcareous/Dolomitic Rock Phosphate Ore-An Overview, SME Minerals and Metallurgical Processing, V.17 (1), 2000, p.49-55.
- [124] W. Sadeddin and S.I. Abu-Eishad, *Minimization of free calcium carbonate in hard and mediumhard phosphate rocks using dilute acetic acid solution*, **Internetonial Journal of Mineral Processing**, 30:1-2 (1990) 113-125.
- [125] D. Issahary and I. Pelly, *Phosphate beneficiation by calcinations. Prediction of P_2O_5 in the product, mining and plant control*, **International Journal of Mineral Processing**, 15:3 (1985) 219-230.
- [126] A.M.H. Shaikh, S.G. Dixit, *Beneficiation of phosphate ores using high gradient magnetic separation*, **International Journal of Mineral Processing**, 37:1-2 (1993) 149-162.
- [127] R. Ciccu, M. Ghiani, "Beneficiation of Lean Sedimentary Phosphate Ores by Selective Flotation or Electrostatic Separation", in H.El-Shall, B.M. Moudgil and R. Wiegel (Ed.), *Beneficiation of Phosphate: Theory and Practice*, Published by SME, 1993, p.135-145.
- [128] R. Houot, *Beneficiation of phosphatic ores through flotation: Review of industrial applications and potential developments*, **International Journal of Mineral Processing**, 9:4 (1982) 353-384.
- [129] Abdel-Zaher M. Abouzeid, Physical and thermal treatment of phosphate ores-An overview, **International Journal of Mineral Processing**, 85:4 (2008) 59-84.

- [130] R.L. Wiegel, "Phosphate Rock Beneficiation Practice", in B.K. Parekh and J.D. Miller (Ed.), *Advances in Flotation Technology*, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., Colorado, 1999, p. 213-218.
- [131] G.A. Gruber, B.M. Moudgil, P. Somasundaran, *Understanding the basics of anionic phosphate flotation*, FIPR Publication, 1995.
- [132] G. Oswald, "Fatty acid phosphate conditioning and flotation-plant practice", *Beneficiation of Phosphate: Theory and Practice*, SME, 1993, p.69-75.
- [133] A.J.G. Notholt, "Phosphate Rock Resources", in A.J.G. Notholt, R.P. Sheldon, D.F. Davidson (Eds.), *Phosphate Deposits of the World*, Vol. 2, Cambridge University Press, New York, 1989, p.411-414.
- [134] S.L.R. Lenharo, "Mineralogical/technological characterisation of apatites from some Brazilian phosphate deposits", M.Sc. Thesis, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 1994.
- [135] Q. Wang, K. Heiskanen, *Batch flotation tests by fatty acid on a phosphate-iron oxide-silicate regolith ore sample from Sokli, Finland*, **Minerals Engineering**, 3:5 (1990) 473-481.
- [136] Luiz A.F. Barros, Eliomar E. Ferreira, Antonio E.C. Peres, *Floatability of apatites and gangue minerals of an igneous phosphate ore*, **Minerals Engineering**, 21:12-14 (2008) 994-999.
- [137] A. Henchiri, "A contribution to carbonates–phosphate separation by flotation technique", In: El-Shall, H., Moudgil, B.M., Wiegel, R. (Eds.), *Beneficiation of Phosphate: Theory and Practice*, SME, 1993, pp.225-243.
- [138] S.D. Wagner, *Introduction to the Theory of Magnetism*, Pergamon, New York, 1972.
- [139] M. Bayrak, *Temel Elektrik ve Magnetizma*, Kitap Yurdu Yayıncılık, 2002.
- [140] D.C. Mattis, *The Theory of Magnetism*, World Scientific, New Jersey, 2006.
- [141] R.A. Serway, J.W. Jewett, *Physics for Scientists and Engineers (Eighth Edition)*, Brooks/Cole Cengage Learning, US, 2009.
- [142] Anonim, Maddenin Manyetik Özellikleri, Fizik 1 Ders notları, ZKÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü, Zonguldak, 2009, s.210-229.
- [143] F.J. Bueche, D.A. Jerde, *Fizik İlkeleri-2*, K. Çolakoğlu (Çeviren), Palme Yayıncılık, Ankara, 2000.
- [144] J.M.D. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials*, Cambridge University Press, New York, 2009.
- [145] R.P. King, "Magnetic Separation", *Modeling and Simulation of Mineral Processing Systems*, Butterworth-Heinemann, Boston, 2001, pp.270-288.
- [146] E.M. Purcell, *Electricity and Magnetism*, Vol. 2, McGraw-Hill, 1965, p.353.
- [147] D.A. Norrgran, R.A. Merwin, Industrial Applications of the High-Intensity Rare Earth Drum Magnetic Separator, XVIII International Mineral Processing Congress, Vol. II, Sydney, Australia, May-1993, p.393-396.
- [148] J.C. Anderson, *Magnetism and Magnetic Materials*, Chapman and Hall Ltd, London, 1968, p.24.

- [149] D.K. Cheng, *Field and Wave Electromagnetics*, Addison-Wesley Publishing Company, New York, 1989.
- [150] D.C. Giancoli, *Physics: Principles with Applications*, Pearson Education Publishing Company, New Jersey, 2005.
- [151] E.G. Kelly, D.J. Spottiswood, *Introduction to Mineral Processing*, John Wiley and Sons, New York, 1982.
- [152] G.P. Hatch, R.E. Stelter, *Magnetic design considerations for devices and particles used for biological high-gradient magnetic separation (HGMS) systems*, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 225:1-2 (2001) 262-276.
- [153] K.H.J Buschow, F.R. de Boer, *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*, Kluwer Academic/Plenum Press, New York, 2003.
- [154] D.C. Jiles, *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*, Chapman & Hall/CRC Press Company, New York, 1998.
- [155] O.G. Goodluck, "Magnetic Separation of Strongly Magnetic Particles Using Alternating Field", Master's Thesis, McGill University, Montreal-Canada, 1986.
- [156] J.E. Lawyer, M. Hopstock, *Wet Magnetic Separation of Weakly Magnetic Materials*, **Minerals Science Engineering**, 6:3 (1974) 154-163.
- [157] J. Svoboda, *Magnetic Methods for the Treatment of Minerals*, Elsevier, Amsterdam, 1987.
- [158] G. Dobby and J.A. Finch, Capture of Mineral Particles in a High Gradient Magnetic Field, *Powder Technology*, 17 (1977) 73-82.
- [159] S. Song, S. Lu, and A. Lopez-Valdivieso, *Magnetic separation of hematite and limonite fines as hydrophobic flocs from iron ores*, **Minerals Engineering**, 15:6 (2002) 415-422.
- [160] U.B. Sathuvalli and Y. Bayazitoglu, *Electromagnetic Force Calculations for a Conical Coil*, **Metallurgical Transactions B**, 24 (1993) 737-747.
- [161] J. Kvitkovic, M. Polak, and P. Mozola, *Distribution of Magnetic Field Inside the Winding of a BSCCO Coil*, **IEEE Transactions on Applied Superconductivity**, 18:2 (2008) 1621-1624.
- [162] J.A. Oberteuffer, *Magnetic Separation: A Review of Principles, Devices, and Applications*, **IEEE Transactions on Magnetics**, MAG-10 (1974) 223-238.
- [163] Anonymous, [<http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/magnetite.pdf>]
- [164] J.W. Anthony, R.A. Bideaux, K.W. Bladh and M.C. Nichols, *Handbook of Mineralogy, Vol. III*, Mineralogical Society of America, 1997, p.628.
- [165] Klaus K.E. Neuendorf, James P. Mehl, and Julia A. Jackson, (Ed.), *Glossary of Geology*, American Geological Institute, Virginia, 2005.
- [166] A. Mottana, R. Crespi and G. Liborio, *Rocks and Minerals*, Ed. by M. Prinz, G. Harlow, & J. Peters, Published by Simon & Schuster Inc., New York, 1978, 58/607.
- [167] M.B. Şahin, E. Koşun, H. Ağrılı, H. Mengi, *Mineraller*, MTA Genel Müdürlüğü, Ankara, 2008, s. 32.

- [168] H. Kurt, *Maden Mühendisleri için Mineraloji–Petrografi*, Uğur Matbaacılık, Konya, 1998, s.248.
- [169] I. Kumbasar, A. Akyol, *Mineraloji*, İTÜ Matbaası, İstanbul, 1993.
- [170] L. Cabrera, S. Gutierrez, N. Menendez, M.P. Morales, P. Herrasti, *Magnetite nanoparticles: Electrochemical synthesis and characterization*, **Electrochimica Acta**, 53:8 (2008) 3436-3441.
- [171] R.S. Carmichael(Ed.), *Practical Handbook of Physical Properties of Rocks and Minerals*, CRC Press, Florida, 1989.
- [172] C.P. Hunt, B.M. Moskowitz, S.K. Banerjee, *Magnetic Properties of Rocks and Minerals*, University of Minnesota, Institute for Rock Magnetism and Department of Geology and Geophysics, 1995, p. 189-204.
- [173] R.F. Symes, S. Davis, *Rocks and Minerals*, Plenum Press, New York, 2008.
- [174] B. Uz, *Mineraller, Kristallografi-Mineraloji*, Kurtiş Matbaacılık, İstanbul, 1994.
- [175] F. Heider, D.J. Dunlop and N. Sugiura, Magnetic properties of hydrothermally recrystallized magnetite crystals, *Science*, 236 (1987) 1287-1290.
- [176] D.J. Craik, *Structure and Properties of Magnetic Materials*, Pion Ltd., London, 1971.
- [177] R.C. O’Handley, *Modern Magnetic Materials: Principles and Applications*, Wiley, New York, 2000, 125-126.
- [178] S.K. Banerjee, and B.M. Moskowitz, *Ferrimagnetic properties of magnetite*, Plenum Publishing Corporation, New York, 1985, pp. 17-41.
- [179] W. Kern, D.A. Puotiene, *Cleaning solutions based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology*, *RCA Rev.* 31 (1970) 187–206.
- [180] Anonymous, [<http://www.uic.edu/labs/AMReL/docs/rca.htm>]
- [181] T.U. Subrahmanyam, C.A. Prestidge, J. Ralston, *Contact Angle and Surface Analysis Studies of Sphalerite Particles*, **Minerals Engineering**, 9:7 (1996) 727-741.
- [182] Anonymous, Magnetic field visualizing software [<http://vizimag.com/>]
- [183] I.J. Lin, M. Krush-Bram, G. Rosenhouse, *The beneficiation of minerals by magnetic jigging*, **International Journal of Mineral Processing**, 50:3 (1997) 143-159.
- [184] H.J. Butt, *Measuring electrostatic, van der Waals, and hydration forces in electrolyte solutions with an atomic force microscope*, **Biophysical Journal**, 60:6 (1991) 1438-1444.
- [185] W.A. Ducker, T.J. Senden, R.M. Pashley, *Direct measurement of colloidal forces using an atomic force microscope*, **Nature (London)**, 353:634 (1991) 239-241.
- [186] W.A. Ducker, T.J. Senden, R.M. Pashley, *Measurement of forces in liquids using a force microscope*, **Langmuir**, 8:7 (1992) 1831-1836.
- [187] A.V. Nguyen, J. Nalaskowski, J. D. Miller, H.J. Butt, *Attraction between hydrophobic surfaces studied by atomic force microscopy*, **International Journal of Mineral Processing**, 72:1-4 (2003) 215-225.

- [188] G.W. Brindley, “Quantitative x-ray mineral analysis of clays”, *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-ray Identification* (G.W. Brindley, G.Brown, eds.), Mineralogical Society, London, 1980, 411-438.
- [189] B. Erdoğan, O.Ö. Dora, *Bitlis Masifi Apatitli Demir Yataklarının Jeolojisi ve Oluşumu*, **Türkiye Jeoloji Kurumu Bülteni**, 26 (1983) 133-144.
- [190] R.C. Guimarães, A.C. Araujo, A.E.C. Peres, *Reagents in igneous phosphate ores flotation*, **Minerals Engineering** 18:2 (2005) 199-204.
- [191] A.M. Abouzeid, *Upgrading of Phosphate Ores-A Review*, **The Journal of Ore Dressing**, 9:17 (2007) 10-32.
- [192] E.U. Petersen, Private communication, Department of Geology & Geophysics University of Utah, (April 2010)
- [193] A.M. Gaudin, D.W. Fuerstenau, Quartz Flotation with Anionic Collectors, *Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers*, 202 (1955) 66-72.
- [194] S.R. Rao and J. Leja, *Surface Chemistry of Froth Flotation*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2004.
- [195] G.A. Parks, *The isoelectric points of solid oxides, hydroxides and aqueous hydroxo complex systems*, **Chemical Reviews**, 65 (1965) 177-198.
- [196] G.B. Raju, A. Holmgren, W. Forsling, *Adsorption of dextrin at mineral/water interface*, **Journal of Colloid and Interface Science**, 193:2 (1997) 215-222.
- [197] M. Erdemoğlu, M. Sarıkaya, *Effects of heavy metals and oxalate on the zeta potential of magnetite*, **Journal of Colloid and Interface Science**, 300:2 (2006) 795-804.
- [198] D.W. Fuerstenau, Correlation of contact angles, adsorption density, ζ - potentials, and flotation rate, *Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers*, 208(Tech. Publ. 4663-B), 1957, 1365-1367.
- [199] N.L. Weiss, *Mineral Processing Handbook*, SME, New York, 1985.
- [200] S.A. Ravishankar and R.H. Yoon, *Long-range hydrophobic forces in the amine flotation of quartz*, **Minerals&Metallurgical Processing** (SME), 15 (1997) 10-17.
- [201] M.C. Fuerstenau, B.R. Palmer, “Anionic flotation of oxides and silicates”, *Flotation*, A.M. Gaudin Memorial Volume I (Ed. M.C. Fuerstenau), AIME, New York, 1976, 148-196.
- [202] S. Ata, G.J. Jameson, Flotation of dispersed silica particles, *Proceeding of The XXIII International Mineral Processing Congress*, G. Önal et al. (Eds.), İstanbul, 2006, 707-712.
- [203] J.L. Scott and R.W. Smith, *Diamine flotation of quartz*, **Minerals Engineering**, 4:2 (1991) 141-150.
- [204] J.L. Scott and R.W. Smith, *Ionic strength effects in diamine flotation of quartz and magnetite*, **Minerals Engineering**, 5:10-12 (1992) 1287-1294.
- [205] J.L. Scott and R.W. Smith, *Calcium ion effects in amine flotation of quartz and magnetite*, **Minerals Engineering**, 6:12 (1993) 1245-1255.

- [206] L.O. Filippov, I.V. Filippova, V.V. Severov, *The use of collectors mixture in the reverse cationic flotation of magnetite ore: The role of Fe-bearing silicates*, **Minerals Engineering**, 23:2 (2010) 91-98.
- [207] A.M. Gaudin and D.W. Fuerstenau, Quartz flotation with cationic collectors, Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, 202 (Tech. Pub. 4104-B) 1955.
- [208] C.S. Chang, S.R.B. Cooke and R.O. Huch, Starch and Starch Products as Depressants in Amine Flotation of Iron Ore, Trans. A.I.M.E. 196 (1953) 1282-1295.
- [209] I. Iwasaki and R.W. Lai, Starches and Starch Products as Depressants in Soap Flotation of Activated Silica from Iron Ores, Trans. A.I.M.E. 232 (1965) 364.
- [210] P. Attard, *Long-range attraction between hydrophobic surfaces*, **Journal of Physical Chemistry A**, 93:17 (1989) 6441-6444.
- [211] P. Attard, *Bridging bubbles between hydrophobic surfaces*, **Langmuir**, 12:6 (1996) 1693-1695.
- [212] S. Bilgen, Makaslama Salkımlaştırması, Türkiye XIII. Madencilik Kongresi, 1993, 667-674.
- [213] J.N. Israelachvili, R.M. Pashley, *Measurement of the hydrophobic interaction between two hydrophobic surfaces in aqueous electrolyte solutions*, **Journal of Colloid and Interface Science**, 98:2 (1984) 500-514.
- [214] H.K. Christenson, P.M. Claesson, J.L. Parker, *Hydrophobic attraction: a reexamination of electrolyte effects*, **Journal of Physical Chemistry A**, 96:16 (1992) 6725-6728.
- [215] R.M. Pashley, J.N. Israelachvili, *A Comparison of Surface Forces and Interfacial Properties of Mica in Purified Surfactant Solutions*, **Colloids and Surfaces**, 2 (1981) 169-178.
- [216] S. Lu, Z. Dai, Separation of Ultrafine Mineral Particles by Hydrophobic Aggregation Methods, Production and Processing of Fine Particles, Plumpton (ed.), 1988, p.317-327.
- [217] J.D. Pease, D.C. Curry, M.F. Young, *Designing flotation circuits for high fines recovery*, **Minerals Engineering**, 19:6 (2006) 831-840.
- [218] D. Feng, C. Aldrich, *Effect of particle size on flotation performance of complex sulphide ores*, **Minerals Engineering**, 12:7 (1999) 721-731.
- [219] R.C. Santana, A.C.C. Farnese, M.C.B. Fortes, C.H. Ataíde, M.A.S. Barrozo, *Influence of particle size and reagent dosage on the performance of apatite flotation*, **Separation and Purification Technology**, 64:1 (2008) 8-15.
- [220] D.M. Hopstock, Fundamental aspects of design and performance of low-intensity dry magnetic separators. Trans. SME 258, 1975, 221-227.
- [221] S. Song, S. Lu, A. Lopez-Valdivieso, *Magnetic separation of hematite and limonite fines as hydrophobic flocs from iron ores*, **Minerals Engineering**, 15:6 (2002) 415-422.
- [222] Y. Shao, T.J. Veasey and N.A. Rowson, *Magnetic Flocculation of hematite Minerals*, **Magnetic and Electrical Separation**, 7 (1996) 227-241.

- [223] P.G. Kihlstedt, "Flotation of hematite ores with tall oil emulsions", *Progress in Mineral Dressing*, Stockholm, 1957, 559-576.
- [224] R. Snow, J.P. Zhanga, J.D. Miller, *Froth modification for reduced fuel oil usage in phosphate flotation*, **International Journal of Mineral Processing**, 74:1-4 (2004) 91-99.
- [225] Q. Wang and K. Heiskanen, *Batch flotation tests by fatty acid on a phosphate-iron oxide silicate regolith ore sample from Sokli, Finland*, **Minerals Engineering**, 3:5 (1990) 473-481.
- [226] W.Q. Gong, A. Parentich, L.H. Little, L.J. Warren, *Selective flotation of apatite from iron oxides*, **International Journal of Mineral Processing**, 34:1-2 (1992) 83-102.
- [227] W.Q. Gong, C. Klauber, L.J. Warren, *Mechanism of action of sodium silicate in the flotation of apatite from hematite*, **International Journal of Mineral Processing**, 39:3-4 (1993) 251-273.
- [228] M.S. Oliveira, G.M. Queiroz, R.C. Guimarães, C.H. Ataíde, M.A.S. Barrozo, *Selectivity in phosphate column flotation*, **Minerals Engineering**, 20:2 (2007) 197-199.

ÖZGEÇMİŞ

Mustafa BİRİNCİ, 10 Şubat 1972 yılında Trabzon ili Beşikdüzü ilçesinde doğdu. İlköğrenimini Dağlıca Köyü İlkokulu'nda, orta ve lise öğrenimini Beşikdüzü Atatürk Lisesi'nde tamamladı. Karadeniz Teknik Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümünden 1996 yılında birincilik derecesi ile mezun olarak lisans öğrenimini tamamladı. 1997 yılında Milli Eğitim Bakanlığı Ardahan ili Milli Eğitim Müdürlüğü bünyesinde sınıf öğretmeni olarak bir yıl görev yaptı. 1998 yılında İnönü Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümünde araştırma görevlisi olarak çalışmaya başladı ve halen bu görevi sürdürmektedir. Yüksek Lisans öğrenimini İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim Dalında 2002 yılında tamamlayarak “Bilim Uzmanlığı” ünvanını aldı. 2006 yılında İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim Dalında doktora öğrenimine başlamıştır. 2009 yılında kazandığı TÜBİTAK Yurt Dışı Araştırma Burs Programı çerçevesinde ABD’de 9 ay süreyle doktora çalışmalarında bulunmuştur. Uluslararası Bilim İndeksi (SCI) kapsamındaki çeşitli dergilerde yayınlanmış 3 adet bilimsel makalesi bulunmaktadır. Evli ve iki çocuk babasıdır.