

Rutilin Flotasyon Özellikleri

Mustafa TEFEK (*)

ÖZET

Zeta potansiyel kontak açısı, adsorbsiyon ve yüzebilirlik ölçmeleri yardımıyla rutil mineralinin yüzey ve flotasyon özellikleri incelendi. Rutil yüzeyindeki elektriki yükün pH 6,7 değerinde sıfır olduğu bulundu. Elektrokinetik ve adsorbsiyon ölçmelerinin kıyaslanması neticesi rutil-solüsyon içiyüzeyi açıklığa kavuşturuldu. Bu neticeler Ha Üimond tüpüyle yapılan yüzebilirlik testleriyle bağdaştırıldı.

Genellikle rutilin flotasyon özellikleri, hematitle kıyaslanabilir. Bu iki mineralin yüzey ve flotasyon özellikleri birbirine çok yakındır. Bu nedenle bu minerallerin etkili bir şekilde flotasyonla ayrılmaları zordur. Fakat sodyum ortofosfatın, anyonik flotasyonda hematiti bastırıldığı bu çalışmada bulundu.

ABSTRACT

The basic studies on the surface properties and flotation characteristics of rutile were made by zeta potential, adsorption, contact-angle and floatability measurements. The zero point of charge of rutile was found to be at pH 6,7. The combining the results of electrokinetic studies and adsorption measurements, a clearer picture of the rutil solution interface was observed. These findings were correlated with the floatability of rutile obtained by Hallimond tube tests.

The general flotation characteristics of rutile are compared with those obtained for hematite. It is indicated that the above two minerals have very similar surface properties and flotation characteristics. Therefore, it is difficult to make an effective separation of these minerals by flotation. However, it was found that sodium orthophosphate acts as a selective depressant for hematite.

1. GİRİŞ

Minerali parçacığı su içerisine da ki irildiği zaman yüzeyindeki elektriki yük nedeniyle elektriki çift tabaka oluşur. Bu iki tabakayı ayıran Stern tabakası üzerindeki potansiyel, Zeta potansiyel olarak adlandırılır. Su içerisindeki elektriki yük taşıyan bir mineral parçacığına uygun bir elektriki potansiyel uygulandığı zaman mineral parçacığı üzerindeki yükün çeşidine göre ya anoda ya da katoda göç edecektir. Bu olay elektroforesis olarak tanımlanır. Oluşturulan koşullara bağımlı olarak bazen mirt-

rai parçacığı uygulanan elektriki potansiyele rağmen hareket etmez. Bu durumda mineral yüzeyindeki yük sıfır olmaktadır, (Zero point of charge).

Oksit mineralleri üzerinde yapılan birçok araştırmalar (1, 2, 3) bu minerallerin yüzeyindeki yükün H^+ ve OH^- iyonlarının oluşturduğunu göstermiştir. Diğer bir deyişle, H^+ ve OH^- iyonları oksit minerallerinin yüzey özelliklerini kontrol eder. Herhangi bir mineralin yüzey özellikleri ise o mineralin yüzebilirliğinin belirlenmesinde önemli rol oynar.

Titanyum oksit minerallerinin yüzey ve flotasyon özelliklerinin belirlenmesi için yapılan çalışmalar çok az ve yetersizdir. Pu reel I ve Sun (4) çalışmaları

(*) Dr. Maden Yük. Müh. EDMM Akademisi.

Maden Fakültesi - ESKİ ŞEHİR

rmada rutil yüzeyindeki elektriki yükün pH 6,7; Johansen ve Buchanan (5) ise pH 4,8 değerinde sıfır olduğunu bulmalarına rağmen rutilin flotasyon özellikleri üzerinde yeterli bir çalışma yoktur.

Rutil ve ilmenit titanyumlu demir cevherlerinin önemli minerallerindendir. Bu tip cevherlere ince öğütmeden sonra manyetik ayırma yönteminin uygulanması, demir konsantrisinde titanyum miktarının da artmasına neden olmaktadır. Bu durumda demir konsantrisindeki titanyum minerallerinin flotasyon yöntemiyle atılması en iyi çözüm olacaktır. Bunun için titanyum oksit minerallerinin flotasyon özelliklerinin bilinmesi gerekmektedir. Bu nedenle titanyum minerallerinin flotasyon özelliklerinin belirlenmesi bu araştırmanın amacını oluşturmaktadır.

2. DENEY YÖNTEMİ VE MİNERALLER

Herhangi bir mineralin yüzey özellikleri birçok kimyasal yöntemle belirlenebilir. Bu çalışmada yüzey özelliklerinin belirlenmesi için elektrokinetik ölçmeler esas alınmıştır.

Malaya orijinli rutil numunesi Black well's Metallurgical (Sale) Ltd., (London) şirketi yardımıyla sağlandı. Kimyasal analiz rutilin 59,76 % Ti içerdiğini gösterdi. Hematit numunesi hakkında yeterli bilgi daha önceki çalışmalarda verilmiştir (6,7).

Rutil numunesinin bir kısmı laboratuvar tipi çeneli kırıcıdan geçirildikten sonra, titreşimli değirmende öğütüldü, öğütülmüş numunenin - 150 + 105 mikronluk kısmı, 0,1 normal HCl ile temizlendi ve damıtık su ile pH sabit kalana kadar yıkandı. Temizlenmiş kısımdan bir miktar alarak mikron değirmeninde öğütüldü. Öğütülen kısmın - 3 mikronluk kısmı dekantasyonla elde edilerek zeta potansiyel ölçümleri için kullanıldı.

Flotasyon testleri Hallimond tüpü ile, zeta potansiyel ölçümleri ise dikdörtgen kesitli mikro elektroforesis hücresi kullanılarak yapıldı (7).

Rutilin elektroforetik mobilitesi, su içinde pH'nın fonksiyonu olarak ölçüldü. Hazırlanan -3 mikronluk kısım istenen pH'de 10 dakika kondisyonlandı. Her pH değerinde 20 ölçme yapılarak ortalaması alındı. Mobilité, ml kron/sn/volt/cm olarak ifade edildi ve zeta potansiyele dönüştürüldü. Oda sıcaklığında (20°);

$$Z = 14,2 \cdot U$$

Burada, Z = Zeta potansiyel (mv) (1)

U = Mobilité (mi kron/sn/volt/cm)

Dodesil amonyum klorür ve sodyum dodesil sülfatın rutil yüzeyindeki adsorbsiyon miktarı pH'nın fonksiyonu olarak ölçüldü. Rutilin — 38 mikronluk kısmı test solüsyonu içeren 100 ml cam tüp içinde 3 saat kondisyonlandıktan sonra, solüsyonda kalan kollektör miktarı kolorimetrik yöntemle ölçüldü (8). Bu miktarın başlangıçtaki kollektör konsantrasyonundan çıkartılmasıyla adsorbsiyon miktarı saptandı.

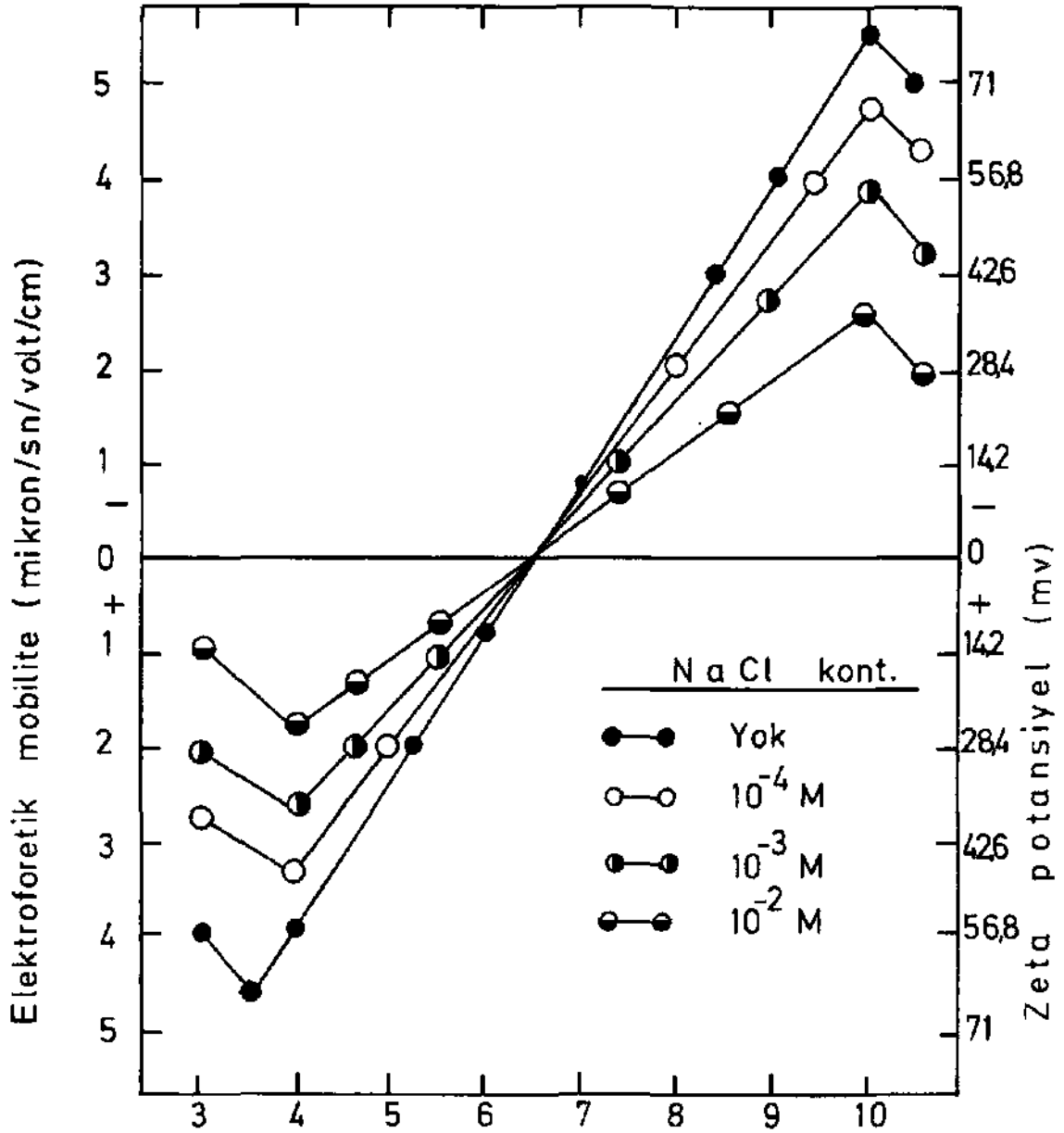
Düzyün parlatılmış İri rutil kristalleri üzerinde oluşan kontak açılı "Captivefauble" yöntemiyle ölçüldü (7). Çekilen (receding) ve ilerleyen (advancing) kontak açılarının ortalaması tek kontak açısı olarak alındı.

Flotasyon testlerinde kullanılan Hallimond tüpü için hava akımı 30 ml/dakika olarak ayarlandı. Rutil ve hematitin - 150 + 105 mikronluk kısımları 15 dakika verilen pH değerinde 10** M kollektör içeren 100 ml solüsyon içinde kondisyonlandıktan sonra Hallimond tüpüne kondu. Tüp içinde 3 dakika daha kondisyonlandıktan sonra, hava akımı verilerek yüzdürüldü. Flotasyon zamanı bir dakika olarak alındı. Yüzen kısım tartılarak randıman saptandı.

Bütün deneylerde, pH ayarlaması HCl ve NaOH ile yapıldı ve damıtık su kullanıldı. Anyonik kollektör, sodyum dodesil sülfat (SDS), katyonik kollektör, dodesil amonyum klorür (DACl) ve diğer kullanılan kimyasal maddelerin analitik değerde alınmasında titizlik gösterildi.

3. NETİCELERİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Rutil yüzeyindeki zeta potansiyel ölçmeleri pH'nın fonksiyonu olarak Şekil 1'de gösterilmiştir. Görüldüğü gibi rutil yüzeyi üzerindeki elektriki yük pH 6,7 değerinde sıfır olmaktadır (Zero point of charge). Rutil yüzeyindeki yük pH 6,7 değeri altında pozitif ve bu değer üzerinde ise negatif yük taşımaktadır. Zeta potansiyelinin pH'ye göre olan değişiminin doğrusal olduğu Şekil 1'de görülmektedir.



Şekil 1. Rutil zeta potansiyelinin asitlik derecesine (pH) göre değişimi

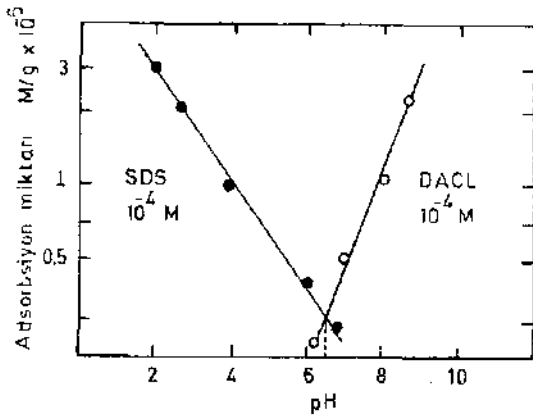
Rutil yüzeyindeki negatif yük pH artışına bağımlı olarak artmakta ve pH 10 değerinde 78 mv'luk maksimum bir negatif potansiyel oluşturmaktadır. Mineral yüzeyindeki pozitif yük ise pH düşüşüne bağımlı olarak atmakta ve pH 3,5 değerinde 64 mv'luk maksimum bir pozitif potansiyel oluşturmaktadır. Mineral yüzeyindeki negatif ve pozitif yüklerin pH 10 ve pH 3,5 değerlerinden sonra düşmesi yüzeydeki elektrik çift tabakanın yüksek iyonik konsantrasyonda sıkıştırılması neticesi oluşur.

Bu noktadan hareket ederek rutil yüzeyindeki elektriki yükün H⁺ ve OH⁻ iyonları tarafından oluşturulduğu söylenebilir.

Solüsyon NaCl eksi durumunda, rutil yüzeyindeki pozitif veya negatif yük, elektrolit konsantrasyonunun artışına bağımlı olarak azalmaktadır. Solüsyondaki Na⁺ ve Cl⁻ iyonlarının mineral yüzeyinde oluşan elektriki çift tabakanın difüzyon bölümlerindeki etkinlikleri elektriki yükün azalmasına neden

olabilir. NaCl'ün konsantrasyonundaki değişimlere rağmen rutil üzerindeki yükün sıfır olduğu nokta değişmemektedir. Mineral yüzeyindeki yük asitlik derecesine (pH) bağlı kalmaktadır. Bu durum yukarıda belirtildiği gibi, H⁺ ve OH⁻ iyonlarının rutil yüzeyindeki yükü oluşturan iyonlar olduğu görüşünü doğrulamaktadır. Bu görüş Purcell'in neticeleriyle güzel bir uyum sağlamaktadır (4).

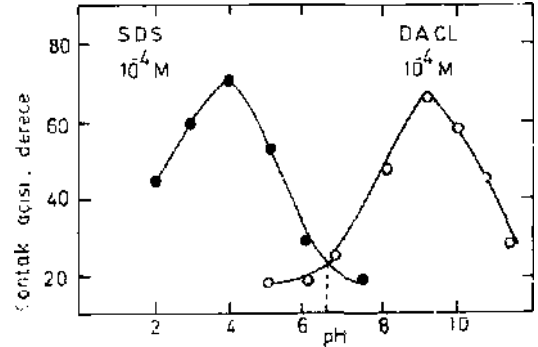
Kollektör konsantrasyonunu 10⁻⁴ M olarak yapılan adsorbsiyon ölçmeleri neticeleri pH'nın fonksiyonu olarak Şekil 2'de verilmiştir. Kanyonik kollektörünü (DACI), rutilin negatif yük taşıdığı ve anyonik kollektörün (SDS) rutilin pozitif yük taşıdığı pH değerlerinde etkili olduğu şekilde görülmektedir. Katyonik kollektörün mineral yüzeyindeki adsorbsiyonu pH artışına bağlı olarak atmakta ve anyonik kollektörün mineral yüzeyindeki adsorbsiyonu ise pH düşüşüne bağlı olarak artmaktadır. Her iki kollektör içinde bu değişim doğrusal olmaktadır. Kollektörlerin rutil yüzeyindeki adsorbsiyon miktarlarının pH ile olan değişimlerinin doğrusal olması, SDS ve DACI'ün rutil yüzeyindeki adsorbsiyonlarının kimyasal olmadığını fakat kollektör iyonları ile mineral yüzeyindeki elektrik yük arasındaki elektrostatik çekim kuvvetleriyle oluşan fiziki bir adsorbsiyon olduğunu göstermektedir.



Şekil 2. Dodesil amonyum klorür ve sodyum dodesil sülfatın rutil yüzeyindeki adsorbsiyon miktarlarının asitlik derecesine (pH) göre değişimi

Her iki adsorbsiyon doğrularının kesim noktası yaklaşık olarak pH 6,7 değerinde olmaktadır ki bu değer rutil yüzeyindeki yükün sıfır olduğu noktadır. Neticede mineralin yüzdürülmesi için gerekli kollektör tipi ortamın asitlik derecesine bağlı kalacaktır.

Rutil yüzeyinde oluşan kontak açısının değerleri 10⁻⁴ M kollektör konsantrasyonunda pH'nın fonksiyonu olarak Şekil 3'de verilmiştir. Yine şekilden görüldüğü gibi anyonik kollektör mineralin pozitif yük taşıdığı asidik tarafta ve katyonik kollektörde mineralin negatif yük taşıdığı bazik ortamda etkili olmaktadır. Anyonik kollektör kullanımında kontak açısı pH 4 değerinde maksimum olmakta (70°) ve sonra pH değerinin düşmesine bağlı olarak doğrusal bir şekilde azalmaktadır. Rutil yüzeyinde oluşan ikinci bir kollektör tabakası bu düşmeye neden olabilir. Katyonik kollektör kullanımında ise kontak açısı pH 9 değerinde maksimum olmakta (65°) ve sonra pH değerinin artmasına bağlı olarak doğrusal bir şekilde azalmaktadır. Yüksek pH değerlerinde katyonik kollektörün hitrolize uğrayarak serbest amin olarak çökmesi bu azalmaya neden olarak gösterilebilir. Her iki kollektör için ölçülen kontak açısı değerlerini gösteren eğrilerin kesim noktası yine pH 6,7 değerinde olmaktadır, (Zero point of charge).

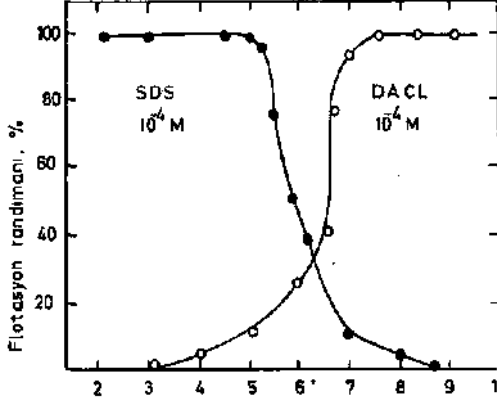


Şekil 3. DACI ve SDS solüsyonları içinde rutilin kontak açısının asitlik derecesine (pH) göre değişimi

150/105 mikron boyutunda rutil üzerinde yapılan flotasyon test neticeleri Şekil 4'te verilmiştir. Görüldüğü gibi 10⁻⁴ M DACI solüsyonunda rutilin yüzebilirliği elektrik yükün sıfır olduğu pH 6,7 değerinde başlamakta ve pH değerinin artışına bağlı olarak artmaktadır. Buna karşılık 10⁻⁴ M SDS solüsyonu içerisinde yüzebilirlik pH değerinin düşmesiyle artmaktadır. Yüksek ve düşük pH değerlerinde % 100'lük bir randıman elde edilmektedir.

Zeta potansiyel, adsorbsiyon, kontak açısı ölçmeleri ve flotasyon test neticeleri karşılaştırıldığı zaman, bu neticeler arasında çok iyi bir uyumun sağlandığı görülmektedir. Bu nedenle flotasyon yöntemi

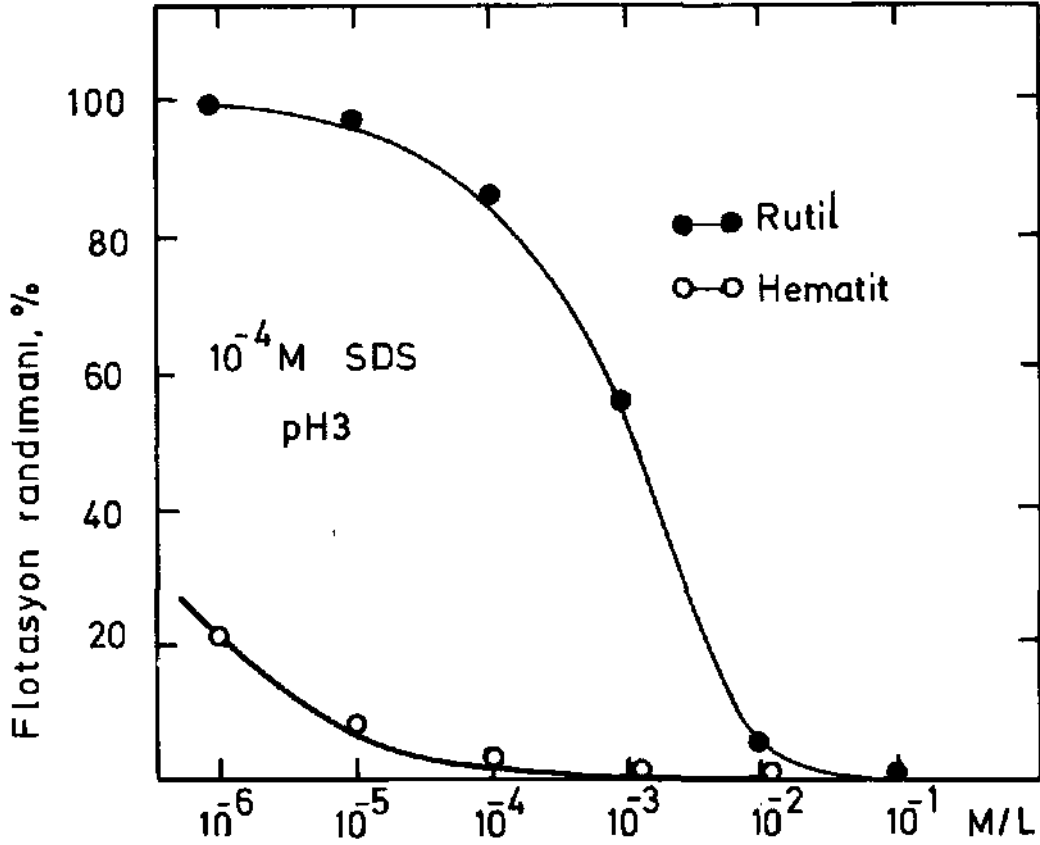
minde mineralin yüzey özellikleri çok önemli bir rol oynamakta ve yöntemin işlerliği için gerekli temel verileri sağlamaktadır.



Şekil 4. DACL ve SDS kullanılarak yapılan rutil flotasyonunda, randımanın asillik derecesine (pH) göre değişimi

Titanyum'u demir cevherinin önemli mineralleri manyetit, hematit, rutil ve ilmeniten oluşmakta-

dır. Bu minerallerin yüzey özellikleri birbirine çok yakın benzerlik göstermektedir. Yapılan çalışmalara göre, bu minerallerin yüzeylerindeki yük manyetitte pH 6,5 (1,2) hematitte pH 4,8 (7) ve ilmenitte pH 5,6 (7) değerlerinde sıfır olmaktadır. Neticede demir ve titanyum oksit minerallerinin yüzey özelliklerindeki farklılıklara dayanarak flotasyon yöntemiyle birbirinden etkili olarak ayırımları çok zor olacaktır. Fakat uygun bir bastıncının seçimi soruna çözüm getirecektir. Bu amaçla rutil ve hematitin yüzebilirliği pH 3 değerinde ve 10⁻⁴ M SDS solüsyonu içinde sodyum ortofosfat konsantrasyonuna bağlı olarak incelendi (Şekil 5). Solüsyondaki sodyum ortofosfatın rutil ve hematitin pozitif olduğu pH 3 değerinde flotasyon randımanını düşürdüğü görülmektedir. Flotasyon randımanındaki bu düşme kollektör ve fosfat iyonlarının mineral-solüsyon iç yüzeyinde birbirleriyle olan yer değiştirme neticesi oluşabilir. Fosfat iyonları mineral yüzeyi için daha çok aktiflik göstererek, mineral yüzeyine adsorbe olur ve kollektör iyonlarının yüzeyden uzaklaşmasını sağlayabilir.



Şekil 5. Sodyum ortofosfat konsantrasyonunun rutil ve hematit flotasyonuna etkisi

Şekilde dikkate değer en önemli nokta sodyum ortofosfatın düşük konsantrasyonlarından hematitin flotasyon randımanının rutile kıyasla daha fazla azalmasıdır. Bu durum fosfat iyonlarının hematit yüzeyine olan aşın aktifliğinden oluşabilir. Böylece sodyum ortofosfat hematit için bastına olmaktadır. Hematit ve manyetit yüzey özelliklerinin birbirine çok yakın olması nedeniyle sodyum ortofosfatın manyetit içinde bastıncı olması gerekir. Bu nedenle titanyumlu demir cevherlerinin flotasyonunda, düşük konsantrasyonlarda sodyum ortofosfat kullanılarak demir mineralleri bastırılıp titanyum, mineralleri anyonik kollektörlerle yüzdürülebilir.

Katyonik kollektör kullanılarak yapılan testlerde, sodyum ortofosfatın hematinin flotasyon randımanını artırdığı görülmüştür. Bu durumda sodyum ortofosfat, katyonik kollektör kullanılarak yapılan flotasyonda, hematit üzerinde canlandırıcı olarak etki yapmaktadır.

4. SONUÇLAR

Rutilin flotasyon özellikleri zeta potansiyel, adsorbsiyon, kontak açısı ölçmeleri ve flotasyon testleri yaparak incelenmiştir. Deney verileri aşağıdaki sonuçları doğurmuştur.

1. Rutil yüzeyindeki elektrik yük pH 6,7 değerinde sıfır olmaktadır.
2. Rutil yüzeyindeki elektrik potansiyel H⁺ ve OH⁻ iyonları oluşturmaktadır.
3. Katyonik kollektörün rutil yüzeyindeki adsorbsiyon miktarı pH arttıkça ve anyonik kollektörün ise pH düşüştükçe artmaktadır.
4. Rutil yüzeyindeki ölçülen maksimum açısı pH 4'te ve 10⁻⁴ M SDS solüsyonu içinde 70°; pH 9 ve 10⁻⁴ M DACI solüsyonu içinde ise 65° dir.

5. Katyonik kollektör kullanılarak yapılan flotasyon testlerinde, rutilin yüzeyi iri yükün sıfır olduğu pH değerinden sonra başlamakta ve pH arttıkça artmaktadır. Anyonik kollektör kullanımında ise yüzeylilik pH düşüştükçe azalmaktadır.

6. Sodyum ortofosfat, anyonik flotasyonda hematit üzerinde bastına ve katyonik flotasyonda canlandırıcı etki yapmaktadır. Bu durum titanyumlu demir cevherlerinin flotasyonuna yeni bir açıklık getirmektedir.

KAYNAKLAR

1. Iwasaki, I., Cooke, S.R.B., and Kim, Y.S., Trans. AIME, Vol. 223, p. 113 (1962)
2. Iwasaki, I., Cooke, S.R.B., and Choi, H.S., Trans. AIME, Vol. 220, p. 394, (1961).
3. Gaudin, A.M. and Fuerstenau, D.W., Trans. AIME, Vol. 202, p. 64, (1955)
4. Purcell, G. and Sun, S.C., Trans. AIME, Vol. 226, p. 6 (1963).
5. Johansen, P.G. and Buchanan, A.S. Australian J.Chem., Vol. 10, p. 398, (1975).
6. Tefek, M. "Şlam Kaplama Mekanizması" Madencilik, Oit 18, Sayı 1, Sayfa 22, (1979).
7. Tefek, M. "Studies of the processing of ferruginous bauxite ores" P.h.D.Thesis.Univjof Wales, Cardiff, (1978).
8. Iwasaki, I., Cooke S.R.B., Harraway. D.H., and Choi, H.S., Trans, AIME, Vol. 223, p. 97, (1962).