



Feldispat-kuvars ayırımında hidroflorik asit kullanılmayan flotasyon yöntemlerinin karşılaştırılması

The comparison of non-hydrofluoric acid flotation methods used in feldspar quartz separation

Derya KALYON, Özcan Y. GÜLSOY

Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, 06532 Beytepe, ANKARA

ÖZ

Bu çalışmada, feldispat-kuvars ayırımında kullanılan hidroflorik asitsiz flotasyon yöntemleri birbirleriyle ve konvansiyonel HF/amin yöntemi ile karşılaştırılmıştır. Literatürde bir çok çalışma mevcut olmasına rağmen, bunlar arasından en etkili ve laboratuvarında uygulanabilir olanlar karşılaştırma yapmak amacıyla seçilmiştir. Literatürdeki çalışmalar üç grupta toplanmaktadır. Bunlar anyonik+katyonik toplayıcı karışımları kullanılanlar, yalnızca katyonik toplayıcı kullanılanlar ve iyonik olmayan toplayıcı kullanılan yöntemlerdir. Seçilmiş olan yöntemler feldispat ile kuvarsın karıştırıldığı yapay karışıma uygulanmıştır. Sonuçların karşılaştırılması için, bir alkali indeksi geliştirilmiş ve bu indeks kullanılarak da bir seçicilik değeri hesaplanmıştır. Ayırımında, en etkili ve seçimli yöntemin konvansiyonel HF/amin yöntemi olduğunu belirlenmiştir. Duomeen TDO kullanılan yöntem, konvansiyonel yöntemle en yakın sonuçların elde edildiği yöntemdir. Bu nedenle, HF/Amin ve Duomeen TDO kullanılarak feldispatın kinetik davranışı ortaya konulmuştur. Kinetik testler iki yöntemde de feldispatın yüzme hızının benzer olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Anyonik toplayıcı, feldispat, kuvars, hidroflorik asit, katyonik toplayıcı, noniyonik toplayıcı.

ABSTRACT

In this study, non-hydrofluoric acid flotation methods used in feldspar-quartz separation were compared with each other and conventional HF/amine method. Although, there are many studies in the literature, only the most effective and the suitable methods for the laboratory facilities were selected for comparison. The methods are categorized into three groups in the literature. These are anionic + cationic collector combinations, only cationic collector and non-ionic collector group used. The selected methods were applied to an artificial feldspar-quartz mixture. In order to compare the results, an alkaline index was developed and a selectivity parameter was calculated from the alkaline index for each separation. The results showed that conventional HF/amine method is the most effective and selective method. Duomeen TDO method was the second effective method on the feldspar-quartz separation. Therefore, the flotation kinetics of feldspar were determined in both HF/amine and Duomeen TDO methods. The tests results suggested that the flotation rate of the feldspar obtained in both methods was the same.

Key Words: Anionic collector, cationic collector, feldspar, quartz, hydrofluoric acid, nonionic collector.

GİRİŞ

Feldispatlar yer kabuğunun %60-65'ini oluşturan, sodyum, potasyum ve kalsiyumlu alkali ve toprak alkali susuz alüminyum silikatlardır (Arı, 2001). Feldispat mineralleri cam ve seramik sanayinin yanı sıra, birçok sanayide kullanılmakta

olup, içermiş olduğu Na, K veya Ca oranına göre albit ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), ortoklaz/mikroklin (KAlSi_3O_8), ve anortit ($\text{CaAlSi}_3\text{O}_8$) olarak adlandırılmaktadırlar. Na-feldispat minerali olan albit, alümina kaynağı olarak cam üretiminde, K-feldis-

pat minerali olan mikroklin ve ortoklaz ise, daha çok porselen ve seramik üretiminde kullanılmaktadır. Cam ve seramik sanayinde feldispattan istenen en önemli özellik yüksek alkali ve alümina içeriğidir. Alümina cam ve seramik bünyeye dayanıklılık kazandırırken alkali içeriği ise erime sıcaklığını düşürerek pişme, ya da erime süresinin kısaltmasını sağlar.

Seramik sanayi, pişme sırasında renk veren içerikleri düşük K_2O içeriğinin de olabildiğince yüksek olduğu K-feldispat konsantresi talep etmektedir. Bu nedenle, öncelikle K-feldispat bünyesindeki renk verici bileşenlerin (mika, demir oksit, titan oksit) uzaklaştırılması ve daha sonrada kuvars ve özel durumlarda da Na-feldispatın ayrılması gerekebilmektedir.

Renk verici minerallerden olan mika asidik pH'da katyonik toplayıcı ile demir-titan oksit ise zayıf asidik pH'da anyonik toplayıcılarla ayrılmaktadır. Ayrıca bu renk verici mineraller serbestleşmeye bağlı olarak manyetik ayırma ile de ayrılabilir. Feldispat kuvars ayırımında ise, tek yöntem flotasyondur. Kuvarsın flotasyon ile ayrılması sonucu feldispatın alkali içeriği önemli miktarda yükselmekte ayrıca, kuvars demir-titan ve alkali içerikleri açısından kaliteli bir yan ürün olarak elde edilmektedir (Bayraktar vd., 1999).

Feldispatın kuvarstan seçimli olarak flotasyonunda asidik pH'da (2.5-3) katyonik toplayıcılar ile (amin) birlikte hidroflorik asit (HF) kullanılmaktadır. HF feldispatı canlandırıcı etkisinin yanında kuvarsı da bastırıcı bir etki göstermektedir. Ancak, HF'in yüksek maliyeti, aşırı korozyifliği ve çevresel zararları nedeniyle uzun süredir HF dışı yeni yöntemler üzerinde çalışılmaktadır. Bu çalışmalar anyonik/katyonik (El-Salmawy vd., 1995; Jakobs ve Dobias, 1991; Jiaying vd., 1988; Malghan, 1981; Mathieu ve Sirois, 1984; Özkan vd., 2001; Rao ve Forssberg, 1993; Shehu ve Spaziani, 1999; Yachuan vd., 1993), anyonik (Iverson, 1932; Kılavuz, 2000), katyonik (Sousa vd., 1997) ve noniyonik (El-Salmawy vd., 1993a; 1993b; 1995) toplayıcılar kullanılan yöntemler olarak guruplandırılmaktadır.

Bu çalışma kapsamında literatürde verilen anyonik/katyonik, anyonik, katyonik ve noniyonik toplayıcıların kullanıldığı yöntemlerin bazıları seçilerek laboratuvar flotasyon makinasında fel-

dispat ile kuvarsın karıştırıldığı yapay karışıma uygulanmıştır. Seçilmiş olan yöntemler arasında sadece Hallimond tüpünde gerçekleştirilmiş çalışmalar mevcuttur. Bu nedenle, kimyasal miktarlarını belirlerken literatürden belirlenen sonuçlara bağlı kalınmasına rağmen, ayırım sağlanamadığı durumlarda özellikle toplayıcı dozajları artırılarak ağırlık verimlerinin artırılmasına çalışılmıştır. Bu yöntemler kullanılarak elde edilen sonuçlar birbirleri ve HF'li flotasyon yöntemi ile seçimlilik açısından karşılaştırılmıştır. Böylece, bu çalışmada feldispat-kuvars ayırımı için önerilen yöntemlerin, pratik açıdan, karşılaştırılması ve en verimli yöntemin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, anyonik/katyonik toplayıcı karışımı kullanılan çalışmalardan Malghan (1981)'in Duomeen TDO, Jiaying vd. (1988)'nin amin+petrol sülfonat, El-Salmawy vd. (1995)'nin amin+sodyum dodesil sülfonat kullandığı yöntemler seçilmiştir. Anyonik toplayıcı kullanılan çalışmalardan El-Salmawy vd. (1993a)'nin Ca-sodyum dodesil sülfonat ve Kılavuz (2000)'un Pb-oleat kullandığı yöntemler çalışma kapsamına alınmıştır. Noniyonik toplayıcı kullanılan çalışmalardan ise El-Salmawy vd.(1993b; 1995)'nin Brij+amin, Brij+sodyum dodesil sülfonat ile yaptığı çalışmalar seçilmiştir.

DENEYSSEL ÇALIŞMALAR

Literatür araştırmalarına bağlı olarak, feldispat kuvars ayırımında başarılı olduğu ileri sürülen yedi farklı yöntemin bu çalışma kapsamında denenmesine karar verilmiştir. Yöntemlerin seçilmesinde öncelikle ayırım etkinliğinin yüksek olmasına dikkat edilmiştir. Ayrıca özel düzenek gerektirmeyen yöntemler seçilmiştir.

Deneysel çalışmalar iki bölümde toplanmıştır. İlk bölümde yüksek tenörlü feldispat ve kuvars karışımı ile hazırlanan feldispat örneğine literatürden seçilen yöntemler uygulanmıştır. İkinci bölümde ise, HF-Amin yöntemine en yakın sonuçların elde edildiği yöntemle HF-Amin yönteminin karşılaştırılması için kuvars içeren bir feldispat cevheri kullanarak flotasyon kinetiği çalışmaları yapılmıştır.

Deney Örnekleri

Flotasyon deneylerinde kullanılan yüksek tenörlü feldispat örneği Gamma A.Ş.'nin Kırşehir böl-

gesindeki zenginleştirme tesisinden ve kuvars örneği ise Toprak Seramik A.Ş.'den temin edilmiştir. Kinetik testler için kullanılan feldispat örneği Kale Maden A.Ş.'nin Çanakkale-Çan-Semedeli tesislerinden temin edilmiştir. Çalışmanın amacı feldispat kuvars ayırımı olduğu için, örneklerin içermiş olduğu demirli ve mikalı safsızlıklar yüksek alan şiddetli manyetik ayırıcı ile uzaklaştırılmıştır. Yüksek tenörlü feldispat ile saf kuvars örnekleri -300+75 µm fraksiyonunda, kinetik testler için kullanılan feldispat örneği ise -300+25 µm fraksiyonunda hazırlanmışlardır. Flotasyon deney örneklerinin kimyasal analiz değerleri Çizelge 1'de verilmiştir. Analiz sonuçları verilen yüksek tenörlü feldispat ve kuvars örnekleri ağırlıkça %50 oranında karıştırılarak deney örnekleri oluşturulmuştur.

Flotasyon Deneyleri

Flotasyon deneylerinde laboratuvar ölçekli Denver D-12 flotasyon makinası kullanılmıştır. Deneylerde 500 g örnek ile çalışılmıştır. Flotasyonda pleksiglastan imal edilmiş hücre kullanılmıştır. Koşullandırma pervane hızı 1550 devir/dk, flotasyon pervane hızı ise 1500 devir/dk olarak sabit tutulmuştur. Deneylerde Armac TD (tallow

amin asetat, Akzo Nobel), Duomeen TDO (tallow diamin dioleat, Akzo Nobel), Flotigam DAT (yağlı alkil propilen daimin, Clarint), Aero 801 (sodyum dodesil sülfonat, SDSO, Cyanamid), Aero 840 (petrol sülfonat, Cyanamid), Na-oleat, Brij 58 (noniyonik setil eter polioksi etilen, Sigma) türü toplayıcılar ile 30 g/t dozajında Aerofroth 65 (Cyanamid) tipi köpürtücü kullanılmıştır. pH ölçümleri WTW marka pH metre ile yapılmış olup, asidik pH değerleri için H₂SO₄, bazik pH değerleri için ise NaOH kullanılarak ayarlama yapılmıştır.

HF/Amin Kullanılan Deneyler

Çalışmanın başında deney örneğine feldispat-kuvars ayırımı üzerinde çok başarılı olduğu bilinen konvansiyonel HF-Amin yöntemi uygulanmıştır. Deneyde amin türü, kationik bir toplayıcı olan Armac TD (tallow amin asetat) kullanılmıştır. Bu deneyde pH 2.5-3.0 arasında kontrol edilirken palp katı içeriği; koşullandırma sırasında ağırlıkça %50, flotasyon sırasında ise %40 olarak ayarlanmıştır. Deneyde 250 g/t Armac TD ile birlikte 800 g/t HF kullanılmış olup deney sonuçları Çizelge 2'de verilmiştir. Deney sonuçlarından da görüleceği üzere, oldukça yüksek al-

Çizelge 1. Deney örneklerinin kimyasal analiz sonuçları.
Table 1. Chemical analysis results of the test samples .

İçerik	Yüksek tenörlü feldispat örneği (%)	Saf kuvars örneği (%)	Feldispat örneği (%)
SiO ₂	65.25	98.5	75.16
K ₂ O	10.98	-	3.63
Na ₂ O	2.53	-	4.21
Al ₂ O ₃	19.17	0.08	12.89
Fe ₂ O ₃	0.13	0.04	0.23
TiO ₂	0.02	-	0.01
MgO	<0.01	0.13	0.003
CaO	1.20	-	0.61
P ₂ O ₅	-	-	0.03
K.K.	0.71	0.19	0.22

Çizelge 2. HF/amin kullanılan flotasyon deneyi sonuçları.
Table 2. Flotation test results of the HF/amine methods.

İçerik	Ağırlık (%)	Tenör (%)			Verim (%)	
		K ₂ O	Na ₂ O	Kuvars	K ₂ O	Na ₂ O
Yüzen (feldispat)	49.13	10.51	2.43	17.31	94.05	94.00
Hücrede kalan (kuvars)	50.87	0.64	0.15	94.95	5.93	6.01
Besleme	100.00	5.49	1.27	56.80	100.00	100.00

kali içerikli feldispat konsantresi elde edilmiştir. Hücrede kalan ürünün alkali içeriği son derece düşük düzeydedir.

Anyonik/Katyonik Toplayıcı Karışımı Kullanılan Deneyler

Çalışmanın bu bölümünde Malghan (1981) tarafından feldispat-kuvars ayırımında başarı ile kullanıldığı belirtilen Duomeen TDO (tallow diamin dioleat) kullanılarak flotasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneylerde pH, 1.75-2.0 arasında olacak şekilde H₂SO₄ kullanılarak kontrol edilmiştir. Koşullandırma palp katı içeriği %50 iken, flotasyon palp katı içeriği ise %25'tir. Deneyde toplayıcı sisteme 500 g/t ve 250 g/t olarak iki kademedede beslenmiş ve her iki kademedede yüzen malzeme ayrı ayrı alınarak analiz edilmiştir. Elde edilen deney sonuçları Çizelge 3'de verilmiştir. Deney sonuçları yüzen ürün ve alkali bazında değerlendirildiğinde, bu yöntemle HF-amin yöntemine benzer sonuçların elde edildiği görülmektedir.

Anyonik/Katyonik toplayıcı karışımı kullanılan diğer çalışmalarda ise El-Salmawy vd. (1995) ve Jiaying vd. (1988) tarafından amin-sülfonat karışımı denenmiştir. El-Salmawy vd. (1995)

yapmış oldukları çalışmada amin-sodyum dodesil sülfonat (Aero 801) karışımını, Jiaying vd. (1988) ise amin-petrol sülfonat (Aero 840) karışımını kullanmışlardır.

Amin-sodyum dodesil sülfonat karışımı kullanılarak yapılan çalışmada (El-Salmawy vd., 1995); pH 10.8-11.2 arasında, palp katı içeriği koşullandırma sırasında %50, flotasyon sırasında ise %40 olacak şekilde ayarlanmıştır. Deneyde amin türü toplayıcı olan Flotigam DAT ve sodyum dodesil sülfonat olan Aero 801 kullanılmıştır. Bu çalışma, kuvarsı yüzdürmeye yönelik bir çalışmadır. Deneye öncelikle El-Salmawy vd. (1995)'nin önerdikleri dozajlarda başlanmış, ancak ağırlık veriminin düşük olması nedeniyle deney sırasında bu dozajlar artırılmıştır. Deneyde kullanılan reaktif dozajları ve deney sonuçları Çizelge 4'de sunulmuştur. Deney sonuçlarından da görüleceği üzere, yüzen ve hücrede kalan ürünlerde herhangi bir seçicilik gözlemlenmemiştir.

Jiaying vd. (1988) tarafından önerilen amin-petrol sülfonat karışımı kullanılarak yapılan diğer bir çalışmada pH 7.8 (doğal pH), palp katı içeriği koşullandırma sırasında %50-60, flotasyon sırasında ise %25 olarak sabit tutulmuştur. De-

Çizelge 3. Duomeen TDO kullanılan flotasyon deneyi sonuçları.
Table 3. Flotation test results of the Duomeen TDO methods.

İçerik	Toplayıcı dozajı (g/t)	Ağırlık (%)	Tenör (%)			Verim (%)	
			K ₂ O	Na ₂ O	Kuvars	K ₂ O	Na ₂ O
1.Yüzen (feldispat)	500	35.38	10.27	2.42	18.81	66.18	67.42
2.Yüzen (feldispat)	250	15.14	10.24	2.34	19.66	28.24	27.89
Hücrede kalan (kuvars)	–	49.48	0.62	0.12	95.62	5.59	4.68
Besleme	–	100.00	5.49	1.27	56.80	100.00	100.00

Çizelge 4. Amin (Flotigam DAT) ve sodyum dodesil sülfonat (Aero 801) kullanılan flotasyon deneyi sonuçları.
Table 4. Flotation test results of the experiment at which amine (Flotigam DAT) and sodium dodecyl sulphonate (Aero 801) are used.

İçerik	Toplayıcı dozajı (g/t)		Ağırlık (%)	Tenör (%)			Verim (%)	
	Amin	Sülfonat		K ₂ O	Na ₂ O	Kuvars	K ₂ O	Na ₂ O
1.Yüzen (kuvars)	40	180	8.79	5.57	1.12	57.59	8.91	7.75
2.Yüzen (kuvars)	180	360	14.15	5.51	1.03	58.71	14.20	11.47
3.Yüzen (kuvars)	160	720	41.09	5.30	1.28	57.84	39.67	41.41
Hücrede kalan (feldispat)	–	–	35.97	5.68	1.39	54.66	37.22	39.37
Besleme	–	–	100.00	5.49	1.27	56.80	100.00	100.00

neyde amin türü toplayıcı olan Flotigam DAT ve sodyum dodesil sülfonat olan Aero 840 kullanılmıştır. Deneye öncelikle Jiaying vd. (1988)'nin önerdikleri dozajlarda başlanmış, ağırlık veriminin çok düşük olması nedeniyle deney sırasında bu dozajlar artırılmıştır. Deney sonuçları ve uygulanan reaktif dozajları Çizelge 5'de verilmiştir. Deney sonuçlarından da görüleceği üzere, hücrede kalan ürünlerdeki kuvars miktarının arttığı ve alkali içeriğinin düştüğü anlaşılmaktadır.

Anyonik Toplayıcı Kullanılan Deneyler

Kılavuz (2000) tarafından önerilen Pb^{+2} iyonu varlığında anyonik toplayıcı kullanarak yapılan flotasyon deneyinde; palp katı içeriği koşullandırma sırasında %50, flotasyonda ise %40 olarak sabit tutulmuştur. Deneyde kanola yağı ve ayçiçek yağından hazırlanan anyonik toplayıcı Na-oleat kullanılmıştır. Kanola yağı ile hazırlanan oleat kullanılarak yapılan deneyde literatürden elde edilen bilgiler ışığında pH 6.5-7.0 arasında, ayçiçek yağından hazırlanan oleat kullanılarak yapılan deneyde ise pH 7.8 (doğal pH)

olarak sabit tutulmuştur. Deneylerde kullanılan reaktif dozajları ve deney sonuçları Çizelge 6'da verilmiştir. Çizelge 6 incelendiğinde; kanola yağından elde edilmiş olan oleat kullanıldığında, yüzen ürün miktarının az olmasına karşın, kuvars içeriğinin düşük olduğu görülmektedir. Alkali içeriği de diğer deney sonuçlarına oranla daha yüksektir.

Ca^{2+} iyonu varlığında anyonik toplayıcı kullanılan deneyde öncelikle El-Salmawy vd. (1993a) tarafından önerilen deney koşulları esas alınmıştır. Deneyde ortam pH'sı 11.4 olarak sabit tutulmuştur. Palp katı içeriği koşullandırma sırasında %50, flotasyonda ise %40 olarak ayarlanmıştır. Toplayıcı olarak, Aero 801 (sodyum dodesil sülfonat) kullanılmıştır. Ca^{2+} iyonu sisteme $CaCl_2$ tuzu eklenerek sağlanmıştır. Deneye öncelikle El-Salmawy vd. (1993a)'nin önermiş olduğu reaktif dozajı ile başlanmış ancak, bu dozajda ağırlık verimlerinin çok düşük olması nedeniyle, dozaj artırılarak 2200 g/t $CaCl_2$ ve 300 g/t sodyum dodesil sülfonat (SDSO) kullanılmıştır. Deney sonuçlarından da görüldüğü gibi (Çizelge 7), ağırlık verimi düşük, seçicilik de yüksek değildir.

Çizelge 5. Petrol sülfonat (Aero 840) ve amin (Flotigam DAT) kullanılan flotasyon deneyi sonuçları.

Table 5. Flotation test results of the experiment at which petroleum sulphonate (Aero 840) and amine (Flotigam DAT) are used.

İçerik	Toplayıcı dozajı (g/t)		Ağırlık (%)	Tenör (%)			Verim (%)	
	Amin	Sülfonat		K_2O	Na_2O	Kuvars	K_2O	Na_2O
1. Yüzen (feldispat)	100	600	8.01	7.88	1.71	38.95	11.50	10.78
2. Yüzen (feldispat)	200	1200	27.00	7.69	1.85	38.89	37.81	39.33
3. Yüzen (feldispat)	200	1200	36.36	5.89	1.27	54.43	39.01	36.36
Hücrede kalan (kuvars)	–	–	28.63	2.24	0.60	81.68	11.68	13.53
Besleme	–	–	100.00	5.49	1.27	56.80	100.00	100.00

Çizelge 6. Pb-oleat karışımı kullanılan flotasyon deneyi sonuçları.

Table 6. Results of the flotation test at which Pb-oleate is used.

İçerik	Toplayıcı dozajı (g/t)		Ağırlık (%)	Tenör (%)			Verim (%)	
	$Pb(NO_3)_2$	Na-oleat		K_2O	Na_2O	Kuvars	K_2O	Na_2O
Yüzen (feldispat)	250	1750 (kanola)	34.77	7.37	2.32	36.81	46.67	55.32
Hücrede kalan (kuvars)	–	–	65.23	4.49	0.87	66.09	53.33	45.68
Besleme	–	–	100.00	5.49	1.27	56.80	100.00	100.00
Yüzen (feldispat)	300	2000 (ayçiçek)	65.49	5.77	1.31	54.80	68.83	67.55
Hücrede kalan (kuvars)	–	–	34.51	4.96	1.20	60.52	31.17	32.61
Besleme	–	–	100.00	5.49	1.27	56.80	100.00	100.00

Çizelge 7. Ca iyonu-sodyum dodesil sülfonat (Aero 801) kullanılan flotasyon deneyi sonuçları.
Table 7. Results of the flotation test at which Ca ion and sodium dodecyl sulphonate (Aero 801) are used.

İçerik	Ağırlık (%)	Tenör (%)			Verim (%)	
		K ₂ O	Na ₂ O	Kuvars	K ₂ O	Na ₂ O
Yüzen (kuvars)	9.57	5.77	1.46	53.54	10.06	11.00
Hücrede kalan (feldispat)	90.43	5.46	1.25	57.15	89.94	89.01
Besleme	100.00	5.49	1.27	56.80	100.00	100.00

Noniyonik/Katyonic Toplayıcı Karışımı Kullanılan Deneyler

El-Salmawy vd. (1995) tarafından önerilen koşullarda gerçekleştirilen deney sırasında pH 3 (H₂SO₄), koşullandırma palp katı içeriği %50, flotasyon palp katı içeriği %40 olarak ayarlanmıştır. Toplayıcı olarak, Flotigam DAT (amin) ve noniyonik toplayıcı olan Brij 58 kullanılmıştır. Deneye öncelikle El-Salmawy vd. (1995)'nin önerdikleri dozajlarda başlanmış, ancak dozajların çok düşük olduğuna karar verilerek yüksek dozajda deneyler tekrar edilmiştir. Deneyde 150 g/t Brij 58 ve 270 g/t Flotigam DAT kullanılmıştır. Çizelge 8'de verilen deney sonuçlarından da görüleceği üzere, tenör ve verim değerleri oldukça düşüktür.

Noniyonik/Anyonik Toplayıcı Kullanılan Deneyler

El-Salmawy vd. (1993b) tarafından önerilen yöntemeye göre, noniyonik/anyonik toplayıcı karışımı

kullanılan flotasyon deneyleri pH 3'te yapılmıştır. Deneyde palp katı içeriği koşullandırma da %50, flotasyonda ise %40 olarak sabit tutulmuştur. Anyonik toplayıcı olarak, Aero 801 (SDSO), noniyonik toplayıcı olarak Brij 58 kullanılmıştır. Deneye öncelikle El-Salmawy vd. (1993b)'nin önerdikleri dozajlarda başlanmıştır. Ancak bu dozajlarda çok az malzeme yüzdüğü için, deneyler yüksek dozajda tekrar edilmiştir. Kullanılan toplayıcı dozajları 150 g/t Brij 58 ve 200 g/t Aero 801 olup, deney sonuçları Çizelge 9'da verilmiştir. Bu sonuçlar ayırımın başarılı olmadığını göstermektedir.

Flotasyon Kinetiği Çalışmaları

Yapılan deneyler içerisinde ayırımın en iyi sağlandığı iki koşul olan konvansiyonel HF/amin yöntemi ile Duomeen TDO kullanılan yöntemde feldispatın flotasyon kinetiği incelenmiştir. Deneylerde, feldispat cevheri kullanılmış ve daha önce belirlenen en iyi flotasyon koşullarında yüzdürme işlemi gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 8. Brij 58/amin (Flotigam DAT) kullanılan flotasyon deneyi sonuçları.
Table 8. Results of the flotation test at which Brij 58 and amine (Flotigam DAT) are used

İçerik	Ağırlık (%)	Tenör (%)			Verim (%)	
		K ₂ O	Na ₂ O	Kuvars	K ₂ O	Na ₂ O
Yüzen (kuvars)	10.91	4.26	1.44	62.64	8.47	12.37
Hücrede kalan (feldispat)	89.09	5.64	1.25	56.08	91.52	87.69
Besleme	100.00	5.49	1.27	56.80	100.00	100.00

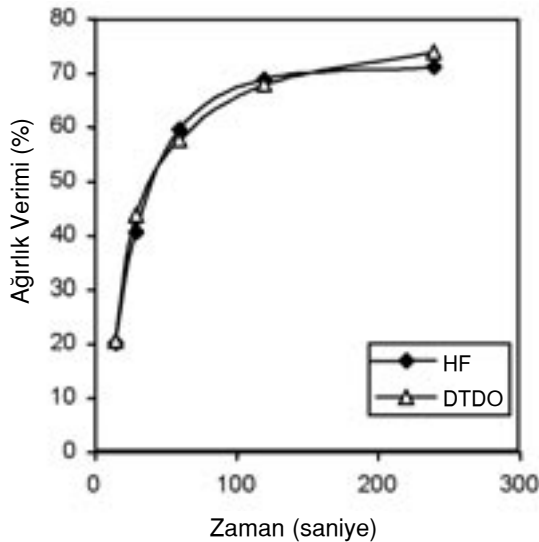
Çizelge 9. Brij 58/sodyum dodesil sülfonat (Aero 801) kullanılan flotasyon deneyi sonuçları.
Table 9. Results of the flotation test at which Brij 58 and sodium dodecyl sulphonate (Aero 801) are used.

İçerik	Ağırlık (%)	Tenör (%)			Verim (%)	
		K ₂ O	Na ₂ O	Kuvars	K ₂ O	Na ₂ O
Yüzen (kuvars)	6.83	5.89	1.54	52.15	7.33	8.29
Hücrede kalan (feldispat)	93.17	5.46	1.27	56.98	92.66	91.70
Besleme	100.00	5.49	1.27	56.80	100.00	100.00

Kinetik testlerde sisteme hava verilmeye başlandığı an flotasyon başlangıç anı olarak kabul edilmiş, 0-15, 15-30, 30-60, 60-120, 120-240 saniye zaman aralıklarında konsantreler sabit hızda sıyrılarak ayrı kapların içinde toplanmıştır. Alınan konsantrelerin ağırlıkları belirlenip, kimyasal analizleri yapılmış ve konsantreye gelen K_2O , Na_2O verimleri süreye bağlı olarak hesaplanmıştır. HF/amin yöntemi ve Duomeen TDO yöntemi için süreye bağlı kümülatif feldispat kazanımı Şekil 1'de, kinetik hesaplamalara temel olan süreye bağlı K_2O tenör ve verimleri Şekil 2a ile Şekil 2b'de ve süreye bağlı Na_2O tenör ve verimleri Şekil 2c ve Şekil 2d'de gösterilmiştir.

Şekil 1'den de görüldüğü gibi, flotasyon çalışmaları bölümünde sunulan %65-70 ağırlıkça kati miktarına 4 dakikalık flotasyon süresinde ulaşılmıştır. Eğrinin de zaman eksenine paralel bir konum kazanması nedeniyle, her iki yöntem için de kinetik davranışın tam olarak ortaya konulması amacıyla yeterince uzun zamanda flotasyon yapılmış olduğuna karar verilmiştir.

K_2O ve Na_2O kümülatif verimleri kullanılarak hem ortoklaz, hem de albit için yüzme hızları belirlenmiştir. Bu amaçla birinci dereceden bir hız eşitliği kullanılmıştır.



Şekil 1. HF/amin ve Duomeen TDO yönteminde flotasyon süresine bağlı kümülatif feldispat konsantrasi kazanımı.

Figure 1. The cumulative feldspar concentrate recovery depending on time at HF/amine and Duomeen TDO methods.

$$R = R_{\infty}(1 - e^{-kt}) \quad (1)$$

Burada, R yüzen ürünün kümülatif verimi (%), R_{∞} çok uzun flotasyon sonunda ulaşılabilecek verim (model sabiti), k flotasyon hız sabiti ve t süre (dk)'dir.

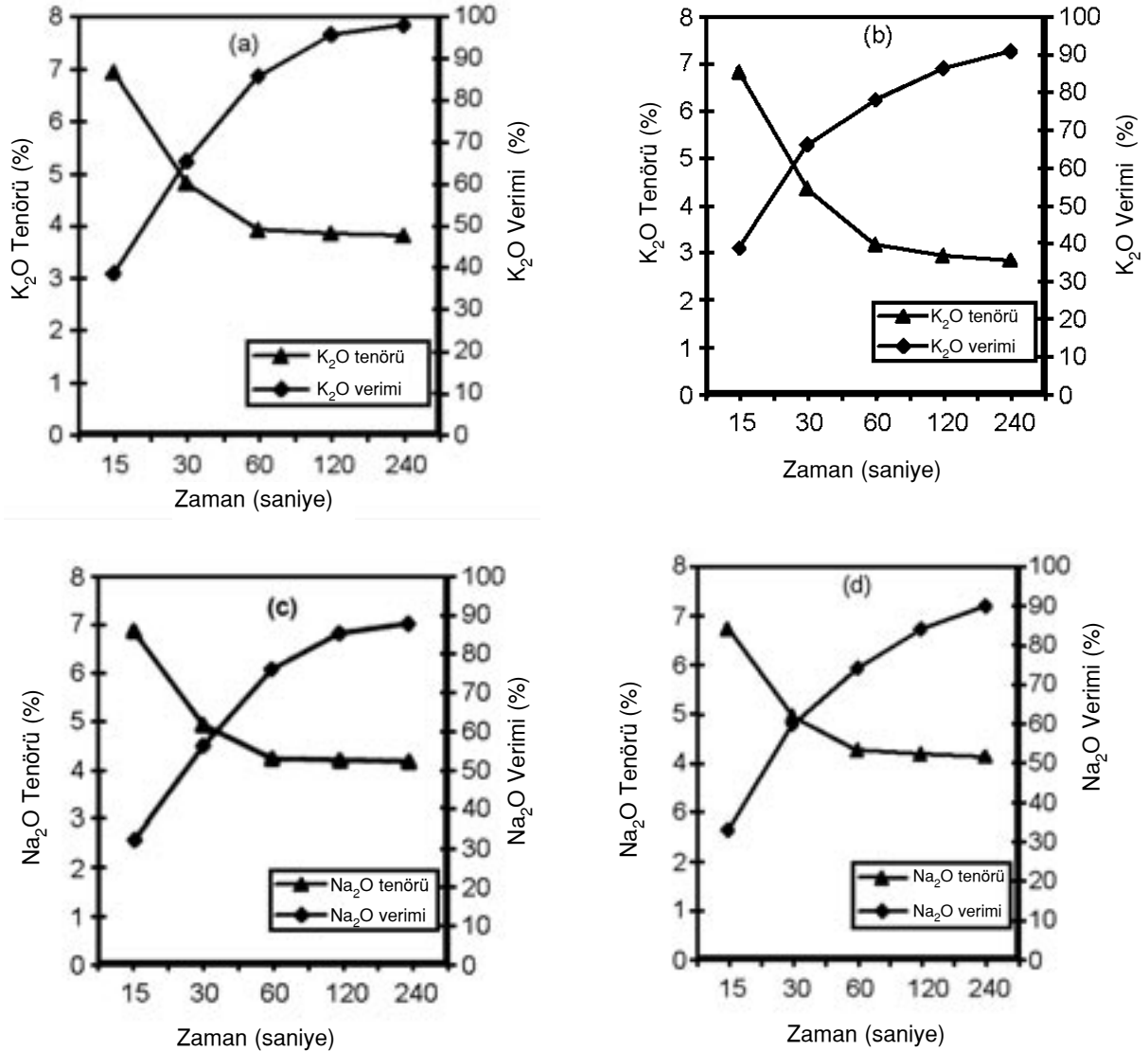
Flotasyon kinetiğinin incelenmesi sonucu Duomeen TDO kullanılan deneylerde $R_{\infty K_2O}$ 88, k_{K_2O} değeri 2.44, $R_{\infty Na_2O}$ 87.12, k_{Na_2O} ise 2.04 olarak belirlenmiştir. HF/Amin kullanılan deneylerde $R_{\infty K_2O}$ 97.25, k_{K_2O} 2.11, $R_{\infty Na_2O}$ 88.78, k_{Na_2O} ise 2.01'dir.

Kinetik çalışma sonuçları değerlendirildiğinde, her iki yöntemin de flotasyon davranışının birbirine benzer olduğu, ancak HF/Amin yönteminin Duomeen TDO yöntemine oranla ortoklazın göreceli olarak daha hızlı yüzmesine neden olduğunu söylemek mümkündür. Albit ise, her iki yöntemle de birbirine çok benzer yüzme davranışı göstermektedir.

Alkali İndeksi

Sınanan yöntemlerde feldispatın seçimli bir şekilde kuvarstan ayırımı amaçlandığından seçimliliğin en iyi şekilde feldispat ile kuvars tenörlerini birlikte içine alan bir parametre ile değerlendirileceği düşünülmüştür. Bu doğrultuda deneylerin seçimlilik açısından etkinliğini değerlendirebilmek ve sonuçları aynı bazda karşılaştırmak amacıyla örnek içerisindeki feldispat ve kuvars miktarları arasındaki farkı ortaya koyan bir indeks belirlenmiş ve Alkali İndeksi (AI) olarak tanımlanmıştır. Alkali indeksinin matematiksel ifadesi ise, herhangi bir örnekteki feldispat tenöründen kuvars tenörünün çıkartılması şeklinde düşünülmüştür. Böylece, herhangi bir örneğin kuvars ve feldispat içerikleri arasındaki ilişki aynı anda tanımlanmış olmaktadır.

Deneylerde kullanılan feldispat cevherinin ortoklaz ($KAlSi_3O_8$) ve albit ($NaAlSi_3O_8$) minerallerinden oluştuğu bilinmektedir. Bu nedenle, toplam alkali indeksini düşünülen indeks ortoklaz ve albit yüzdelerinin toplamı kullanılarak hesaplanmıştır. İndeks hem besleme, hem de yüzen ve hücrede kalan ürünler için hazırlanabilmektedir. Cevherin içeriği doğrultusunda alkali indeksini hem ortoklaz, hem albit hem de toplam alkali değerleri doğrultusunda belirlenmiştir. İndeksin oluşturulmasında kullanılan ifade Eşitlik 2'de verilmektedir.



Şekil 2. (a) HF/amin yönteminde flotasyon süresine bağlı olarak K₂O tenör ve veriminin değişimi, (b) Duomeen TDO yönteminde flotasyon süresine bağlı olarak K₂O tenör ve veriminin değişimi, (c) HF/amin yönteminde flotasyon süresine bağlı olarak Na₂O tenör ve veriminin değişimi, (d) Duomeen TDO yönteminde flotasyon süresine bağlı olarak Na₂O tenör ve veriminin değişimi.

Figure 2. (a) Change of the K₂O grade and recovery depending on time at HF/amine method, (b) change of the K₂O grade and recovery depending on time at Duomeen TDO method, (c) change of the Na₂O grade and recovery depending on time at HF/amine method, (d) change of the Na₂O grade and recovery depending on time at Duomeen TDO method.

$$Al_T = \% \text{ Feldispat} - \% \text{ Kuvars} \quad (2)$$

Toplam alkali indeksindeki (Al_T) feldispat tenörü, analizle bulunan K₂O ve Na₂O değerleri kullanılarak hesaplanan ortoklaz ve albit tenörlerinin toplamı olarak belirlenmektedir. Hesaplama sonucu kalan kısım (toplamın yüzden çıkarılması ile bulunan) ise, kuvars tenörü olarak kabul edilmektedir.

Aynı zamanda alkali indeksi ortoklaz (Al_O) ve albit (Al_A) için de belirlenmektedir. Al_O ve Al_A hesabı için incelenen mineralin tenörü ve kuvarsın tenörü toplanır. Daha sonra o mineralin tenörü ve kuvarsın tenörü bu toplam değere bölünüp minerallerin kuvarsa göre ikili dağılımları bulunur. Bu ikili dağılımlar birbirinden çıkarılarak mineral bazında alkali indeksi hesaplanmaktadır. Örneğin; bir örnekte %10 ortoklaz %30 albit ve

%60 kuvars varsa; ortoklazın ikili dağılımına göre alkali indeksi $[(100 \cdot 10/70) - (100 \cdot 60/70)] = -71.42$, albitin ikili dağılımına göre alkali indeksi $[(100 \cdot 30/90) - (100 \cdot 60/90)] = -33.34$ olmaktadır.

Aynı deneyde ortoklaz ve albitin kuvarsı göre ne oranda seçimli ayrıldıklarını ortaya koymak amacıyla mineral bazında belirlenmiş olan alkali indeksleri kullanılmıştır. Bu amaçla; her iki mineral için alkali indeksi hem beslemede, hem de konsantride belirlenmiş ve konsantride ile besleme arasındaki fark hesaplanmıştır. Daha sonra, her mineral için belirlenen bu fark kendi cinsinden ikili dağılıma göre hesaplanan besleme kuvars yüzdesine bölünerek bir seçimlilik değeri hesaplanmıştır. Beslemede bulunan alkali mineralinin tamamı kuvars hiç gelmeden konsantrideye gelirse, bu değer 2 olmakta, eğer hiç alkali gelmez ise sıfır olmakta, dolayısıyla seçimlilik değeri 0 ile 2 arasında değişmektedir. Yüzen üründe kuvars yönünde bir seçimlilik sözü olursa, bu durumda alkali hücrede kalan ürüne gitmiş olacağından, hesaplamaların hücrede kalan ürün göz önüne alınarak yapılması gerekmektedir.

DEĞERLENDİRME

İncelenen tüm yöntemlerden elde edilen veriler kullanılarak ortoklaz, albit, toplam alkali bazında seçimlilik değerlerinin grafiği çizilmiştir. Seçimlilik indeksi sadece tenöre bağlı hesaplandığı için, bu grafikler değerlendirilirken verim değerleri de göz önünde bulundurulmalıdır. Literatürde önerilen koşullar veya bu koşullara çok yakın değerler dikkate alınarak, ayrıca parametre optimizasyonuna gidilmediğinden, öncelikle seçimlilik göz önüne alınmıştır. Yapılan deneyler sonucu elde edilen ürünler bazında ortoklaz ve albit için hesaplanan seçimlilik değerleri sırasıyla Şekil 3a ve Şekil 3b'de, toplam alkali için hesaplanan seçimlilik değerleri ise Şekil 3c'de verilmektedir.

Şekil 3a'dan da görüldüğü gibi, ortoklaz açısından en seçimli ayırım konvansiyonel yöntem olan HF/Amin yöntemi ile sağlanmaktadır. Duomeen TDO kullanılan deneyde bu yöntemle çok yakın seçimlilik elde edilmiştir. K_2O verimi açısından karşılaştırıldığında HF/Amin yönteminde %94.05 K_2O verimine ulaşıırken, Duomeen TDO ile %94.42 K_2O verimi elde edilmiştir. Pb-oleat yöntemi seçimlilik açısından üçün-

cü sırada yer almaktadır. Buna karşın, amin/sülfonat kullanılan yöntemde seçimlilik düşük olmasına rağmen, yüzen ürün verimi oldukça yüksektir.

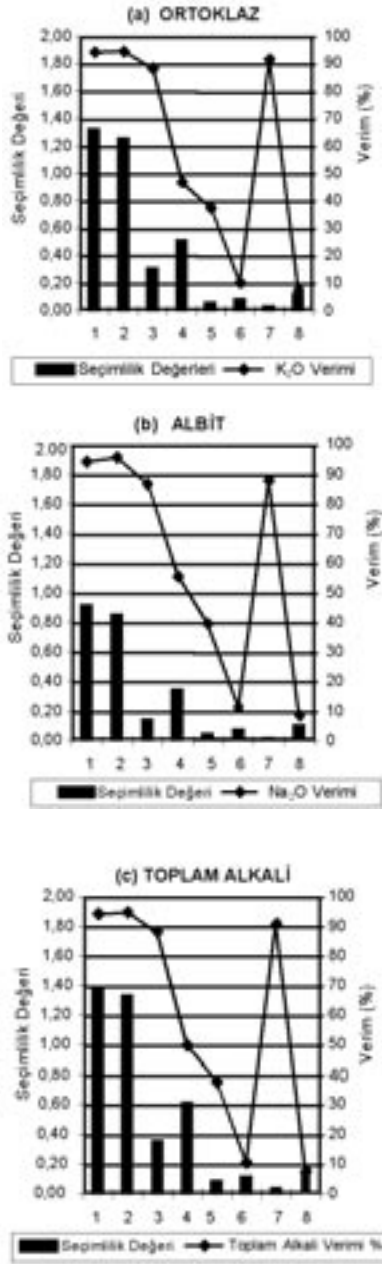
Şekil 3b'den ortoklaza benzer sonuçlar albit için de gözlemlenmektedir. Duomeen TDO, en başarılı ayırımı sağlandığı HF'siz ayırım yöntemi olarak görünmektedir. Pb-oleat ile de seçimli ayırım yapılmasına rağmen, verimin düşük olduğu göz ardı edilmemelidir. Şekil 3c'den toplam alkali için seçimlilik değerleri değerlendirildiğinde ortoklaz ve albit için alınan sonuçlara benzer sonuçların elde edildiği görülmektedir. Ancak, Şekil 3a-c incelendiğinde, Brij/Amin yöntemi için değerlendirilen ürünün alkali verimi oldukça yüksek görülmektedir. Bu durum, bu örnek için hücrede kalan ürünün değerlendirilmiş olması ve flotasyon sırasında malzemenin başarılı yüzmemesinden kaynaklanmaktadır.

Amin /petrol sülfonat kullanılan yöntemde seçimlilik ve verim açısından Duomeen TDO kullanılan yöntemle göre başarısız olmasına rağmen, sınanan diğer yöntemlere oranla daha yüksek verim ve daha seçimli ayırım elde edilmesi mümkün olmuştur.

Amin/sodyum dodesil sülfonat, Ca-sodyum dodesil sülfonat, Brij/amin, Brij/sodyum dodesil sülfonat yöntemlerinde literatürde kuvarsın yüzen ürüne gideceği belirlenmesine rağmen, yapılan bu çalışmada feldispatın yüzen ürüne gitme eğiliminde olduğu belirlenmiştir.

HF/amin yöntemine en yakın yöntem olan Duomeen TDO kullanılan yöntemin kinetik davranışı da HF/amin yönteminin kinetik davranışına çok benzerdir.

Yapılan deneysel çalışmalarda HF/amin yöntemi ve Duomeen TDO kullanılan yöntemin uygulanması ve ayırım işlemi son derece kolay olmaktadır. Diğer yöntemlerde ise, literatürde önerilen koşullarda başarı elde edilememiş, bu nedenle kullanılan kimyasalların miktarları değiştirilerek ayırım yapılmaya çalışılmıştır. Önerilen bu yöntemler genellikle laboratuvarda tane yüzebilirliğinin ölçümü üzerine olduğundan, gerçek ölçekli flotasyon uygulamasına cevap verememiş olabilir. Bu nedenle, bu yöntemler önerdikleri şekilde değil, laboratuvar parametre optimizasyonu yapıldıktan sonra uygulanabilir.



- 1 HF/AMİN YÜZEN
- 2 DUOMEEN TDO YÜZEN
- 3 AMİN+PETROL SÜLFONAT YÜZEN
- 4 Pb-OLEAT (KANOLA) YÜZEN
- 5 AMİN+SODYUM DODESİL SÜLFONAT BATAN
- 6 Ca-SODYUM DODESİL SÜLFONAT BATAN
- 7 BRİJ+AMİN BATAN
- 8 BRİJ+SODYUM DODESİL SÜLFONAT BATAN

Şekil 3. Flotasyon deney ürünlerinin (a) ortoklaza göre, (b) albite göre, (c) toplam alkaliye göre seçimlilik değerleri.

Figure 3. Selectivity values of the flotation products according to (a) orthoclase, (b) albite, (c) total feldspar.

SONUÇLAR

Bu çalışmanın sonucunda feldispat-kuvars ayırımında en başarılı yöntemin HF/amin yöntemi olacağı belirlenmiştir. Bu yöntemle en yakın sonuçları Duomeen TDO kullanılan deneylerde elde edilmiştir. HF'siz feldispat-kuvars ayırımı olarak tanımlanan bazı çalışmalarda literatüre göre çok başarılı sonuçların elde edildiğinin belirtilmesine karşın, önerilen koşullarda başarılı sonuçların elde edilmesi mümkün olmamıştır. Ayrıca sonuçların değerlendirilmesi amacıyla geliştirilmiş olan alkali indeksi ve seçimlilik değerinin de bu tür ayırımlarda önemli bir kontrol ölçütü olabileceği ortaya konulmuştur.

KATKI BELİRTME

Yazarlar, örneklerin teminiyle ilgili katkılarından dolayı Kale Maden A.Ş., Gamma A.Ş. ve Toprak Seramik A.Ş.'ne teşekkür ederler.

KAYNAKLAR

- Arı, V., 2001. Flotation of Silicate Minerals : Physico-chemical studies in the presence of alkylamines and mixed (cationic/anionic/non-ionic) collectors. Lulea University of Technology, Sweeden, PhD Thesis, 59 pp (unpublished).
- Bayraktar, İ., Ersayın, S., Gülsoy, Ö., Ekmekçi, Z. ve Can, M., 1999. Temel seramik hammaddelerimizdeki (feldispat, kuvars ve kaolin) kalite sorunları ve çözüm önerileri. 3. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu Bildiriler Kitabı, İzmir, 22-23.
- El-Salmawy, M.S., Nakahiro, Y., and Wakamatsu, T., 1993a. The role of alkaline earth cations flotation separation of quartz from feldspar. Minerals Engineering, 6(12), 1231-1243.
- El-Salmawy, M.S., Nakahiro, Y., and Wakamatsu, T., 1993b. The role of surface silanol groups in flotation separation of quartz from feldspar using nonionic surfactants. Proceedings of the XVIII. International Mineral Processing Congress, Sydney, Volume 4, 845-849.
- El-Salmawy, M.S., Nakahiro, Y., and Wakamatsu, T., 1995. New reagent system in flotation separation of quartz from feldspar. Proceedings of the XIV. International Mineral Processing Congress, 285-289.
- Iverson, H.G., 1932. Separation of feldspar from quartz. Engineering and Mining Journal, 133, 227-229.

- Jakobs, U., and Dobias, B., 1991. New aspects in the flotative separation of feldspar and quartz. Proceedings of the XVII. International Mineral Processing Congress, Dresden, 237 – 247.
- Jiaying, T., Jufan, M., and Boagi, S., 1988. A new acidless and fluoless flotation method of silica sand. Proceedings of the XVI. International Mineral Processing Congress, Amsterdam, 1529-1537.
- Kılavuz, F., 2000. Feldispat kuvars flotasyonunda metal iyonlarının seçimliliğe etkisinin incelenmesi. Yüksek Mühendislik Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 94 s (yayımlanmamış).
- Malghan, S.G., 1981. Effect of process variables in feldspar flotation using non-hydrofluoric acid system. Mining Engineering, 33(11), 1616-1622.
- Mathieu, G.I., and Sirois, L.L., 1984. Reagents in the Mineral Industry. Institution of Mining and Metallurgy, M.J. Jones and R. Oblatt (eds.), London, 57-67.
- Özkan, Ş., Kurşun, İ. ve İpekoğlu, B., 2001. Trakya bölgesi kuvars kumlarından feldispat uzaklaştırılması için yeni bir flotasyon yaklaşımı. 4. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu Bildiriler Kitabı, İzmir, 278-282.
- Rao, K.H., and Forssberg, K.S.E., 1993. Solution chemistry of mixed cationic/anionic collectors and flotation separation of feldspar from quartz. Proceedings of the XVIII. International Mineral Processing Congress, Sydney, 837-844.
- Shehu, N., and Spaziani, E., 1999. Separation of feldspar from quartz using EDTA as modifier. Minerals Engineering, 12(11), 1393-1397.
- Sousa, A.B., Amarante, M.A., and Letie, M.M., 1997. Processing a feldspar ore by flotation using HF or H₂SO₄ as pH regulators. Proceedings of the XX. International Mineral Processing Congress, Germany, 637-644.
- Yachuan, L., Huanguo, G., Jichuan, Q., and Keren, Z., 1993. A new flotation technique for feldspar-quartz separation. Proceedings of the XVIII. International Mineral Processing Congress, Sydney, 857-862.