

TN

ESKİŞEHİR DEVLET MÜHENDİSLİK VE MİMARLIK AKADEMİSİ

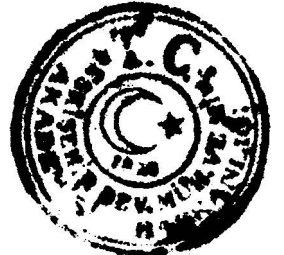
T. Ö.  
ANADOLU ÜNİVERSİTESİ  
MERKEZ KÜTÜPHANESİ

**SELEKTİF FLOKÜLASYONLA KAOLENLERDEN  
DEMİRİN ARINDIRILMASI**

Doçentlik Tezi

Dr. Mustafa TEFEK

Şubat 1982 - ESKİŞEHİR



Tezi Hazırlayanın

Adı Soyadı:

Dr. Mustafa Tefek

İmzası:

Bilim jürisinde bulunan üyelerin tezi kabul ettiklerini bildiren imzalar:

Adı Soyadı:

.....  
.....  
.....  
.....  
.....

İmzası:

.....  
.....  
.....  
.....  
.....



## Ö Z E T

Selektif flokülasyon yöntemi ile kaolenlerden demirin arındırılması olanağının araştırılması, bu çalışmanın konusunu oluşturmaktadır. Bu amaçla, önce yöntemin uygulanma koşulları saptanmıştır. Saptanan koşullar, demirli kaolen numunelerine uygulanarak kabul edilebilir kaolen konsantreleri elde edilmiştir.

Dört bölümden oluşan çalışmanın birinci bölümü, selektif flokülasyon yönteminin tanımını, koşullarını ve cevher hazırlamadaki yerini kapsamaktadır.

İkinci bölümde, minerallerin yüzey özellikleri ve cevher hazırlamadaki yerine değinilerek, elektriksel çift tabaka ile ilgili teorik bilgi verilmektedir. Bu bölümde ayrıca, kaolen ve limonitin yüzey özellikleri üzerinde daha önce yapılmış çalışmalar da yer almaktadır.

Üçüncü bölümde, deneylerde kullanılan yöntemler ve malzemeler tanıtılmaktadır.

Dördüncü bölüm, elektrokinetik, flokülasyon ve selektif flokülasyon deneylerinin sonuçlarını kapsamaktadır.



## ABSTRACT

This work is based on determination of the possibility of the removal of iron from kaolinites by selective flocculation. For this purpose, preliminary studies have been performed to establish the optimum conditions for the process. The resulting conditions have been derived for the ferruginous kaolinite samples and acceptable kaolinite concentrates have been obtained.

The first of the four chapters of this work deals with aspects of the selective flocculation process including the importance of the method in mineral processing.

The second chapter deals with the surface properties of the minerals and refers to the concept of the electrical double layer. This chapter also includes a review of electrokinetic work performed on kaolinite and limonite.

In the third chapter the experimental methods and materials used are described.

In the finaling chapter the electrokinetic, flocculation and selective flocculation results are presented.



## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
Özet .....	I
Abstract .....	II
Şekiller Listesi .....	VII
Çizelgeler Listesi .....	VIII
Semboller .....	IX
GİRİŞ VE AMAÇ .....	1

### 1. B Ö L Ü M

#### SELEKTİF FLOKÜLASYON YÖNTEMİ

1.1 <u>Selektif Flokülasyonun Cevher</u>	
<u>Hazırlamadaki Yeri</u> .....	3
1.2 <u>Selektif Flokülasyon Üzerinde</u>	
<u>Yapılan Ön Çalışmalar</u> .....	4
1.3 <u>Selektif Flokülasyon Koşulları</u> .....	6

### 2. B Ö L Ü M

#### MİNERALLERİN YÜZEY ÖZELLİKLERİ

#### VE CEVHER HAZIRLAMADAKİ ÖNEMİ

2.1 <u>Giriş</u> .....	9
2.2 <u>Yüzey Elektrik Yükü</u> .....	9
2.3 <u>Elektriksel Çift Tabaka</u> .....	



	<u>Sayfa</u>
2.3.1 Zeta Potansiyel Ölçme Yöntemleri .....	13
2.4 <u>Kaolenin Elektrokinetik Özellikleri</u> .....	15
3.4 <u>Demir Oksitlerin Elektrokinetik Özellikleri</u> .....	16

### 3. B Ö L Ü M

#### DENEYLERDE KULLANILAN YÖNTEMLER VE

#### MALZEMELER

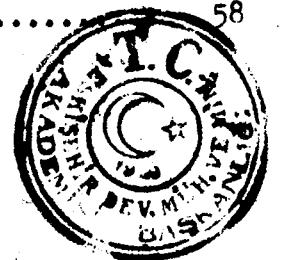
3.1 <u>Deneylerde Kullanılan Yöntemler</u> .....	20
3.1.1 Elektrokinetik Ölçmeler .....	20
3.1.1.1 Mikro-Elektroforez Cihazı .....	20
3.1.1.2 Deneylerde İzlenen Yol .....	23
3.1.2 Flokülantların Flokülasyon Özellikleri Ve Selektif Flokülasyon .....	23
3.1.2.1 Türbidimetrik Ölçmeler .....	23
3.1.2.2 Deneylerde İzlenen Yol .....	24
3.2 <u>Deneylerde Kullanılan Malzemeler</u> .....	25
3.2.1 Kaolen Numunesi .....	25
3.2.2 Limonit Numunesi .....	26
3.2.3 Demirli Kaolen Numuneleri .....	26
3.3 <u>Demir Analizleri</u> .....	30

### 4. B Ö L Ü M

#### DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA



	<u>Sayfa</u>
4.1 <u>Deneylerin Sonuçları</u> .....	33
4.1.1 Elektrokinetik Ölçmeler .....	33
4.1.1.1 pH Değişiminin Etkisi .....	33
4.1.1.2 Sodyum Florürün Etkisi .....	35
4.1.2 Flokülantların Flokülasyon Özellikleri .....	35
4.1.2.1 A 80'nin Flokülasyon Etkinliği .....	35
4.1.2.2 A 100'ün Flokülasyon Etkinliği .....	39
4.1.2.3 Buğday Nişastası'nın Flokülasyon Etkinliği .....	43
4.1.3 Kaolen-Limonit Karışımlarının Selektif Flokülasyonu .....	45
4.1.4 Demirli Kaolenlerin Selektif Flokülasyonu .....	47
4.1.4.1 Sodyum Florür Ve Sodyum Hekza-Meta Fosfatın Etkisi .....	48
4.1.4.2 Akım Şeması .....	50
4.1.4.3 Katı Oranının Etkisi .....	52
4.1.4.4 Demir Oranının Etkisi .....	52
4.2 <u>Deney Sonuçlarının Tartışılması</u> .....	55
4.2.1 Kaolen, Limonit-Su Ara Yüzeyleri .....	55
4.2.2 Selektif Flokülasyon Mekanizması .....	58



4.2.3 Demirli Kaolenlerin Selektif Flokülasyonu .....	58
4.3 <u>Genel Sonuçlar</u> .....	59
KAYNAKLAR .....	61





## SEKİLLER LİSTESİ

<u>Şekiller</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Elektriksel çift tabaka (Gouy ve Chapman'a göre)	12
2.2 Elektriksel çift tabaka (Stern'e göre)	14
3.1 Mikro-elektroforez cihazı	21
3.2 Kaolenin elektron mikrografı	28
3.3 Limonitin elektron mikrografı	29
4.1 Kaolen ve limonitin yüzey yüklerinin pH'ya göre değişimi	34
4.2a Kaolenin yüzey yükünün sodyum florür konsantrasyonuna göre değişimi	36
4.2b Limonitin yüzey yükünün sodyum florür konsantrasyonuna göre değişimi	37
4.3 A 80'nin flokülasyon etkinliğinin pH'ya göre değişimi(1 ppm. flokülant)	40
4.4 Limonit flokülasyonunun flokülant(A 80) konsantrasyonuna göre değişimi	41
4.5 Selektif flokülasyon akım şeması	51



## ÇİZELGELER LİSTESİ

<u>Çizelgeler</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Kaolenin izoelektrik noktası	17
2.2 Demir oksitlerin izoelektrik noktaları	19
3.1 Kaolen numunesinin kimyasal analizi	27
3.2 Limonit numunesinin kimyasal analizi	27
3.3 Demirli kaolen numunelerinin tam analizleri	31
4.1 A 80'nin flokülasyon etkinliği	38
4.2 A 100'ün flokülasyon etkinliği	42
4.3 Buğday nişastası'nın flokülasyon etkinliği	44
4.4 Yapay kaolen-limonit karışımlarının seléktif flokülasyonu	46
4.5 Sodyum florür ve sodyum hekza-meta fosfatın etkisi	49
4.6 Akım şeması deneyleri	53
4.7 Katı oranının etkisi	54
4.8 Demir oranının etkisi	54



## SEM B O L L E R

- $\psi_0$  = Yüzey potansiyeli  
 $\psi$  = Yüzeyden  $x$  uzaklığındaki potansiyel  
 $l/K$  = Elektriksel çift tabaka kalınlığı  
 $x$  = Yüzeyden uzaklık  
 $\sigma_0$  = Yüzey yükü yoğunluğu, kulomb/  $cm^2$   
 $D$  = Dielektrik katsayısı  
 $\zeta$  = Zeta potansiyel  
 $\eta$  = Viskozite, poise  
 $u$  = Parçacık hızı, mikron/ sn  
 $U$  = Elektroforetik mobilite, mikron/sn/volt/cm  
 $V$  = Uygulanan gerilim, volt  
 $E$  = Elektrik alan, volt/cm  
 $L$  = Elektrotlar arası uzaklık, cm  
 $c_+, c_-$  = Potansiyeli belirleyen iyonların konsantrasyonları, mol/ $cm^3$   
 $c_+^0, c_-^0$  = Potansiyeli belirleyen iyonların sıfır yük noktasındaki konsantrasyonları, mol/ $cm^3$   
 $e$  = Elektronik yük ( $4,77 \cdot 10^{-10}$  e.s.u)  
 $k$  = Boltzman sabiti ( $1,38 \cdot 10^{-15}$  erg( $^{\circ}$ ) $^{-1}$ )  
 $v$  = İyon valansı  
 $gr$  = Gram  
 $ml$  = Mililitre  
 $\mu$  = Mikron  
 $M$  = Mol  
 $ppm$  = Milyonda bir (1 mg)  
 $exp$  = Eksponansiyel  
 $sn$  = Saniye



## GİRİŞ VE AMAC

Kaolen ( $Al_2Si_2O_9H_4$ ), seramik endüstrisinin belli başlı hammaddelerinden birisidir. Türkiye' de, irili ufaklı birçok kaolen yatakları bulunmasına rağmen, seramik endüstrisinin istediği özellikleri sağlayan yatakların sayısı çok azdır. Bu yatakların hızlı tüketimi ve çoğunun yetersiz kapasiteleri nedeni ile düşük kaliteli kaolen yataklarını değerlendirme zorunluluğu ortaya çıkmaktadır. Düşük kaliteli kaolen yataklarından yüksek verimle, istenen özellikleri sağlayan konsantrelerin üretilmesi ekonomimize büyük ölçüde katkıda bulunacaktır.

Kaolenlerin zenginleştirilmesinde uygulanan yöntemler, kaolende gang mineralinin boyutuna ve sertliğine bağlıdır. Muskovit, biotit, kuvars, pirit, alunit, rutil, anataz ve limonit kaolen yataklarında sık görülen gang mineralleridir. Gang minerali iri boyutlu ve sert yapılı ise, basit yıkama ve boyuta göre sınıflandırma en çok kullanılan yöntemlerdir. Kaolen içinde gang minerali ince boyutlu ise, flotasyon düşünülebilir. Fakat, flotasyon öncesinde kaolenin dağılarak ince boyut gösteren bir süspansiyon oluşturması flotasyonun yetersiz kalmasına neden olur.

İnce boyutlu mineral karışımlarının konsantrasyonu için bilinen fiziksel yöntemlerin yetersiz kalması nedeni ile hoppacık flotasyonu (piggy-back flotation), selektif flokülasyon (selective flocculation) gibi yeni yöntemler geliştirilmiştir. Özellikle hoppacık flotasyonu, kaolen konsantrasyonu için başarılı bir şekilde uygulanmıştır. Bu yöntemde, iri boyutlu kalsit parçacıkları taşıyıcı olarak kaolen süspansiyonuna eklenir. Kalsit parçacıklarının yüzeyleri ince boyutlu gang mineralleri ile kaplandıktan sonra kalsit yüzdürülür. (1-2)

Pahalı bir yöntem oluşu nedeni ile hoppacık flotasyonu



çapta endüstriye uygulanmamaktadır. Bu durumda, selektif flokülasyonun daha ilgi çekici bir yöntem olacağı açıktır. Özellikle, kaolenlerden demirin ve kükürtün arındırılması için selektif flokülasyon etkili bir yöntem olabilir.

Selektif flokülasyonla demirli kaolenlerden demirin arındırılması, bu çalışmanın konusunu oluşturmaktadır. Kaolenlerde demir genellikle limonit ( $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) şeklinde bulunur. Seramik endüstrisinde kullanılan kaolende, % 1 Fe kabul edilebilir sınırdır.

Selektif flokülasyon uygulamasından önce, saf kaolen ve limonit minerallerinin yüzey elektrik yüklerinin değişimi elektroforez cihazı ile yapılan ölçümler ile tesbit edilmiştir. Daha sonra, saf mineralerden oluşan süspansiyonlar üzerinde çeşitli flokülantların (flocculants) etkileri incelenerek, selektif flokülasyon koşulları saptanmıştır.

Saf mineraller ile yapılan deneyleri, selektif flokülasyon deneyleri izlemiştir. Deneylerin bu grubunda, yapay kaolen-limonit karışımlarından yüksek verimle limonit ayırımı hedef tutulmuştur.

Selektif flokülasyon daha sonra iki ayrı demirli kaolen numunesine uygulanmış ve kabul edilebilir sınır altında demir içeren kaolen konsantrelerini elde etme olanağı araştırılmıştır.



1. BÖLÜM



## 1. B Ö L Ü M

### SELEKTİF FLOKÜLASYON YÖNTEMİ

İnce boyut dağılımı gösteren minerallerin konsantrasyonu için yeni yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler içinde, geniş çapta endüstriye uygulanan tek yöntem, selektif flokülasyon yöntemidir. Selektif flokülasyon, ince mineral parçacıklarından oluşan dengeli bir süspansiyonda, istenen mineralin flokülasyonunu sağlama işlemidir. Flokülasyonu sağlanan mineral, diğerlerinden dekantasyonla ayrılır.

Bu bölüm, selektif flokülasyon yönteminin cevher hazırlamadaki yerini, özelliklerini ve kurallarını kapsamaktadır.

#### 1.1. Selektif Flokülasyonun Cevher Hazırlamadaki Yeri

Cevher hazırlamada, çok ince boyut dağılımı gösteren minerallerin konsantrasyonu genellikle sorun oluşturur. Bu nedenle, ince boyutlu mineral parçacıklarının işlemleri için yeni yöntemlerin geliştirilmesi sürekli vurgulanmaktadır. Özellikle başarılı bir flotasyon için parçacıkların çok ince olduğu durumlarda, selektif flokülasyon yararlı bir yöntem olabilir.<sup>(1-4)</sup> Genellikle, çok ince boyutlu mineral parçacıkları (-10 mikron) şlam olarak bilinir. Cevher hazırlamada, şlam kayıpları bütün ayırma işlemlerinde ortaya çıkar. Değerli mineraller içeren bu kayıplar, flotasyon tesislerinde büyük boyutlara erişir. Özellikle düşük değerli dissemine cevherlerin kırma ve öğütme işlemleri sırasında, önemli ölçüde şlam oluşur. Bazen, cevherin % 30' unun şlam olarak ortaya çıktığı durumlar görülmüştür. Bununla birlikte, şlam sorunlarının çeşitli yönlerine değinilerek şlamların ve çok ince taneli yapı gösteren cevherlerin değerlendirilmesi için







karışımından, hematit ve feldispatın flokülasyon ile ayrılacağını kanıtlamıştır.<sup>(7)</sup> Kitchener ve Griot, çalışmalarında iyonik olmayan poliyasirilamidin, su içinde uzun süre kalan kuvars üzerinde etkisiz kaldığını tesbit etmişlerdir.<sup>(8)</sup> Hematit-silika karışımından hematit flokülasyonu için, Frommer tapiyoka unu (tapioca flour) kullanmış ve flotasyon öncesi sağlanan hematit flokülasyonu sonucunda, demir veriminde % 7 artma ve flotasyon reaktifleri tüketiminde % 50 azalma gözlenmiştir.<sup>(9)</sup> Gaudin ve Malozemoff, ksantat tipinde bileşikler ile flokülasyonu sağlanan galen şamlarının flotasyonunu gerçekleştirmişlerdir.<sup>(10)</sup>

Beavers ve Marshall nişastanın kaolen süspansiyonunu etkilemediğini, fakat montmorillonit için etkin bir flokülant olduğunu bularak kaolen-montmorillonit karışımından, montmorillonitin selektif flokülasyon ile ayrılabileceğini göstermişlerdir.<sup>(11)</sup> Yousef, karboksimetil selüloz ve poliyasirilamid flokülantlar kullanarak kuvars flotasyonu öncesinde, MnO<sub>2</sub> şamlarının selektif flokülasyonunu sağlamışlardır.<sup>(12)</sup> Haseman, nişasta kullanarak fosfat cevherinin gang minerali olan killerden selektif flokülasyon ile ayrımını başarmış ve bu işlemi patent altına almıştır.<sup>(13)</sup> Kitchener, poliyasirilamid tipi flokülantların önce tek mineral süspansiyonları üzerinde denenmesi, daha sonra selektif flokülasyona geçilmesini vurgulamaktadır.<sup>(14)</sup>

Flokülantların selektivitesini (selectivity) artırma amacı ile de çalışmalar yapılmış ve birçok araştırmacılar bu konuda çeşitli polimerler hazırlamışlardır. Attia, selüloz ksantat ile kurşun, çinko mineralleri ve bir poliyasirilamid türevi ile bakır mineralleri için yüksek selektivite elde etmiştir.<sup>(4)</sup> Benzer biçimde, Clauss yine bir poliyasirilamid türevini kasiterit şamlarının değerlendirilmesi için hazırlamış ve aldığı başarılı sonuçlar ümit verici olmuştur.<sup>(15)</sup>



Son zamanlarda, selektif flokülasyon üzerinde çalışmalar yoğunlaşmaktadır. Read ve Hollick' in derlemesinde bu çalışmalar ile ilgili 17 örnek yer almaktadır.<sup>(16)</sup> Kitchener' in flokülasyon ve selektif flokülasyon temel kurullarının yer aldığı mükemmel derlemesi konu ile ilgili 67 kaynağı kapsamaktadır.<sup>(17)</sup> Tefek, düşük değerli demirli boksitler üzerinde yaptığı çalışmalarda hemen hemen iyonik olmayan poliyasirilamid ile gibsitin hematitten ve tapiyoka unu ile de gibsitin kaolenden ayrılabilceğini göstermiş ve daha sonra elde ettiği sonuçları, düşük değerli silisli boksitlere uygulamıştır.<sup>(18,19)</sup>

Hematit-kuvars-poliyasirilamid asit sisteminde, hematitin selektif flokülasyonunu inceleyen Drzymala ve Fuerstenau, poliyasirilik asitin demir iyonları tarafından canlandırılan kuvars üzerinde etkili olduğunu saptamışlardır.<sup>(20)</sup> Svoboda, son zamanlarda üzerinde çok durulan zayıf manyetik özellik gösteren minerallerin selektif manyetik flokülasyonu ile ilgili teorik kuralları ayrıntılı olarak vermiştir.<sup>(21)</sup>

### 1.3. Selektif Flokülasyon Koşulları

Selektif flokülasyonda temel amaç, istenen mineralin selektif olarak flokülasyonunu sağlamaktır. Bunun için diğer mineral parçacıklarının, dengeli bir süspansiyon oluşturması gerekir. İki veya daha fazla mineral içeren bir karışım ele alınırsa, selektif flokülasyon üç aşamada yapılır ;

a- Karışım dispers edilerek (dağıtılarak), mineraller daha dengeli bir duruma getirilir.

b- Denge durumundaki sisteme flokülant ekleyerek istenen mineralin flokülasyonu sağlanır.

c- Flokülasyon işlemi tamamlandıktan sonra, sistemindeki flokülasyona uğramayan diğer mineraller dekantasyon (tortudan ayırma) işlemi ile alınır.



Dengeli bir mineral süspansiyonunun ,en az üç şekilde çöktürülmesi sağlanabilir ;

1- Elektrolitik kümeleşme (electrolytic coagulation)

Mineral süspansiyonuna ,uygun ölçülerde elektrolit eki yapılarak mineral parçacıkları arasındaki elektrostatik itişme azaltılır ve kolloit dengeliliği teorisine uygun olarak kümeleşme sağlanır.

2- Hidrofobik bağlanma (hydrophobic bonding)

Mineral yüzeyine adsorbe olan kollektörler, minerali hidrofobik yaparlar. Böylece mineral yüzeyinde oluşan hidrofobik tabakalar arası çekim, mineral parçacıklarının birbirlerine yapışmalarını sağlar ve kümeleşmeye yol açar.

3- Polimer köprüleri ile flokülasyon (polymer bridging)

Flokülasyon denilince, genellikle polimer köprüleri ile oluşan flokülasyon söz konusudur. Bu şekilde, mineral parçacıkları polimerler ile birbirlerine bağlanırlar.

Yukarıda verilen bilgilere dayanarak, polimer köprüleri ile flokülasyon için gerekli koşullar şu şekilde sıralanabilir ;

a- Flokülant, flokülasyonu istenen mineralin yüzeyine adsorbe olmalıdır.

b- Flokülant köprüleri, mineral parçacıkları arasındaki elektriksel çift tabaka itişmesini önleyecek kuvvette olmalıdır.

c- Karşılıklı kümeleşmeyi önlemek için dengeli bir süspansiyon gereklidir. Süspansiyon dengesi için pH ayarlaması yapılmalı ve dispersant kullanılmalıdır.

d- İyi bir ayırma için süspansiyon katı oranının fazla olmaması gerekir. Flokülant çok düşük konsantrasyonlu çözeltiler durumunda yavaşça, çok hızlı karıştırılan süspansiyona eklenir.



e- Çok büyük floküller (flocs) oluşturan flokülantlar kullanılmamalıdır.

f- Selektif flokülasyon uygulanacak bir cevherin içerdiği mineraller, tam bir serbestleşme göstermelidir.

g- Selektif flokülasyon uygulanacak cevher, yağ olarak öğütülmelidir.



2. BÖLÜM



## 2. BÖLÜM

### MINERALLERİN YÜZEY ÖZELLİKLERİ VE CEVHER HAZIRLAMADAKİ ÖNEMİ

#### 2.1. Giriş

Çok ince boyut dağılımı gösteren minerallerin ayırımı için selektif flokülasyon yönteminin uygulanmasından önce, minerallerin yüzey özelliklerini incelemek gerekir. Bu inceleme, ince parçacık sisteminin davranışını belirler. Özellikle parçacıkların, elektriksel özellikleri, parçacıkların süspansiyondaki davranışlarına kılavuzluk eder.

Minerallerin yüzey özellikleri, birçok yüzey kimyasal yöntemler ile incelenebilir. Bu çalışmada minerallerin yüzey özellikleri üzerine bilgiler, elektrokinetik ölçmeler ile elde edilmiştir. Elektriksel çift tabaka kavramına dayanarak, minerallerin yüzey ve flokülasyon özellikleri arasında uyum sağlanmıştır.

#### 2.2. Yüzey Elektrik Yükü

Suya daldırıldıkları zaman, minerallerin yüzeyinde elektriki yük oluşur. Bu elektriki yükün nedenleri; iyonizasyon, iyon adsorpsiyonu ve iyon çözünmesi olabilir. Yüzey elektrik yükü, mineral çevresinde bulunan iyonların dağılımını etkiler. Yüzey ile karşıt işaretli iyonlar (dengeleyici iyonlar) yüzeye yaklaşarak, yüzey ile aynı işaretli iyonlar yüzeyden uzaklaşarak yüzey elektrik yükünü dengelemeğe çalışırlar. Bu durum sonunda, biri mineral yüzeyine yayılan yük diğeri dengeleyici iyonlar olmak üzere iki tabaka ortaya çıkar. Bu iki tabakanın oluşturduğu yapıya "elektriksel çift tabaka (electrical double layer)" denir.

$BaSO_4$ ,  $CaF_2$ ,  $AgI$  ve  $Ag_2S$  gibi iyonik katılarda yüzey yükü nedeni, kristal kafesi içinde yer alan iyonlardan birinin



yerine katı yüzeyini yeğlemesidir. İyonların elektrokimyasal potansiyeli sistem içinde sabit olduğu zaman, denge elde edilir. Her iki faz arasında geçişi serbest olan ve elektriksel çift tabakanın oluşumunu sağlayan iyonlara "potansiyeli belirleyen iyonlar (potential determining ions)" denir. Kalsit için  $Ca^{+2}$ ,  $CO_3^{-2}$ ,  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $HCO_3^-$ , apatit için  $Ca^{+2}$ ,  $PO_4^{-3}$ ,  $OH^-$  ve barit için  $Ba^{+2}$ ,  $SO_4^{-2}$  potansiyeli belirleyen iyonlardır.

Kil ve mikalar gibi tabakalı yapı gösteren silikat minerallerinin kristal kafeslerinde,  $Al^{+3}$  ile  $Si^{+4}$  ve  $Mg^{+2}$  ile  $Al^{+3}$  atomları yer değiştirebilir. Bu yer değiştirme sonunda, mineral yüzeyinde negatif yük oluşur. Bu yük, çözelti koşullarına bağlı değildir.

Oksit mineralleri için  $H^+$  ve  $OH^-$ , potansiyeli belirleyen iyonlar olarak kabul edilir.<sup>(22)</sup> Parks ve Bruyn'a göre, oksit mineralinin kısmi çözünmesi sonucu oluşan hidroksil bileşiklerinin mineral yüzeyine adsorbe olmaları, yüzey yükünün nedenidir.<sup>(23)</sup>

Potansiyeli belirleyen iyonların, katı yüzeyindeki adsorpsiyon yoğunluğundan yararlanarak yüzey yükü bulunabilir. Katı yüzeyini tanımlayan en önemli durumlardan birisi, yüzey yükünün sıfır olmasıdır. Ara yüzeydeki bu duruma "yükün sıfır noktası (zero point of charge)" veya izoelektrik nokta (isoelectric point) " denir.

### 2.3. Elektriksel Çift Tabaka

Yüklü katı ile sıvı çözelti arasındaki ilişki sonucu, elektriksel çift tabaka oluşur. Elektriksel çift tabaka teorisi, yüzey yüküne neden olan iyonların dağılımı ve yüzey yükü potansiyeli ile ilgilidir. Yüklü parçacıkların dengesi ve elektrokinetik özellikleri elektriksel çift tabaka kavramı ile açıklanabilir.

Elektriksel çift tabakanın kalınlığı ve yapısı çeşitli araştırmacılar tarafından incelenmiştir. 1879 yılında, elektriksel çift ta-



baka teorisini geliştiren Helmholtz, elektriksel çift tabakayı kar-  
 şıt işaretli elektrik yükü taşıyan bir kondansatörün plâkaları gi-  
 bi düşünmüştür. Helmholtz, elektriksel çift tabaka kalınlığını, bir  
 molekül kalınlığı veya ona yakın bir büyüklük olarak belirtmiştir.<sup>(24)</sup>  
 Bu görüş, Gouy ve Chapman tarafından değiştirilerek, elektriksel çift  
 tabaka kalınlığının çözelti içinde katı yüzeyinden belirli bir uzak-  
 lığa kadar uzandığı ileri sürülmüştür.<sup>(24)</sup> Dağılım tabakası (diffuse  
 layer) adı verilen bu kısımda iyonlar hareket halindedir. Katı yü-  
 zeyindeki elektrik yükünü dengeleyen karşıt yüklü iyonlar ile aynı  
 yüklü iyonlar dağılım tabakası içinde bulunur. Bu iyonların konsant-  
 rasyonlarındaki değişim Boltzman eşitliği ile bulunabilir. Gouy ve  
 Chapman teorisine göre,  $\psi_0$  = Yüzey potansiyeli,  $\psi = x$  uzaklığında-  
 ki potansiyel,  $x$  = Yüzeyden olan uzaklık ve  $1/K$  = Elektriksel  
 çift tabaka kalınlığı olarak gösterilirse, yüzeyden uzaklaştıka  $\psi$ ,  
 üstel (eksponansiyel) fonksiyon şeklinde azalır;<sup>(18)</sup>

$$\psi = \psi_0 \exp ( - K x ) \dots\dots\dots (2.1)$$

Poisson-Boltzman eşitliği uygulanarak, yüzey yükü yoğunluğu(  $\sigma_0$  )  
 ile  $\psi_0$  arasındaki bağıntı kurulabilir.

$$\sigma_0 = D K \psi_0 \dots\dots\dots (2.2)$$

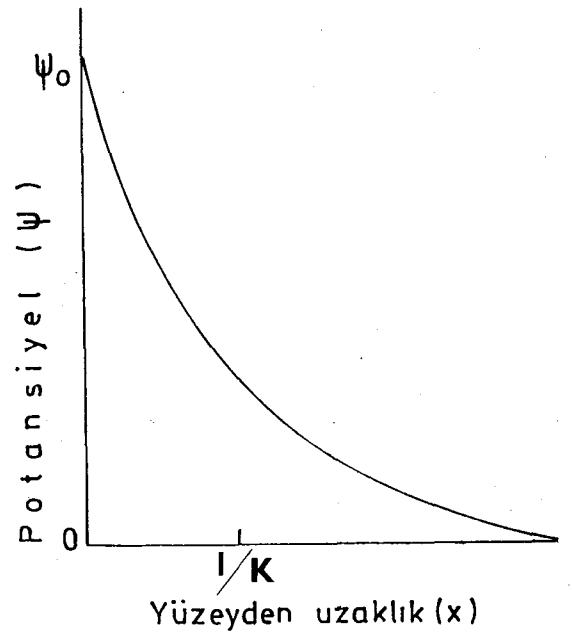
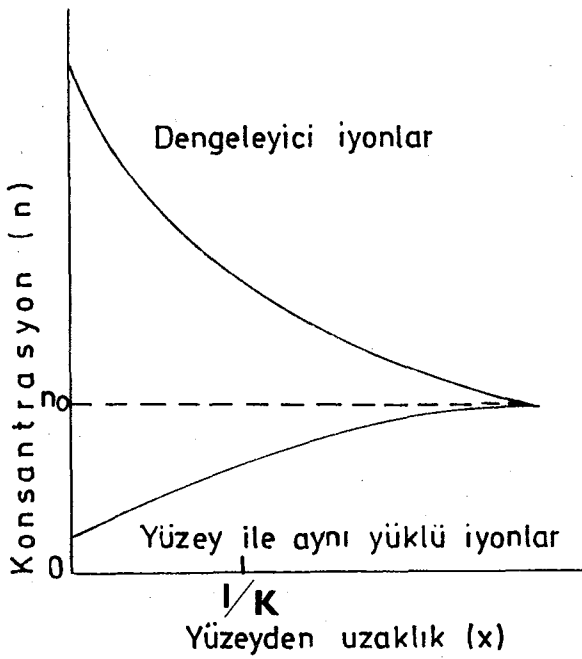
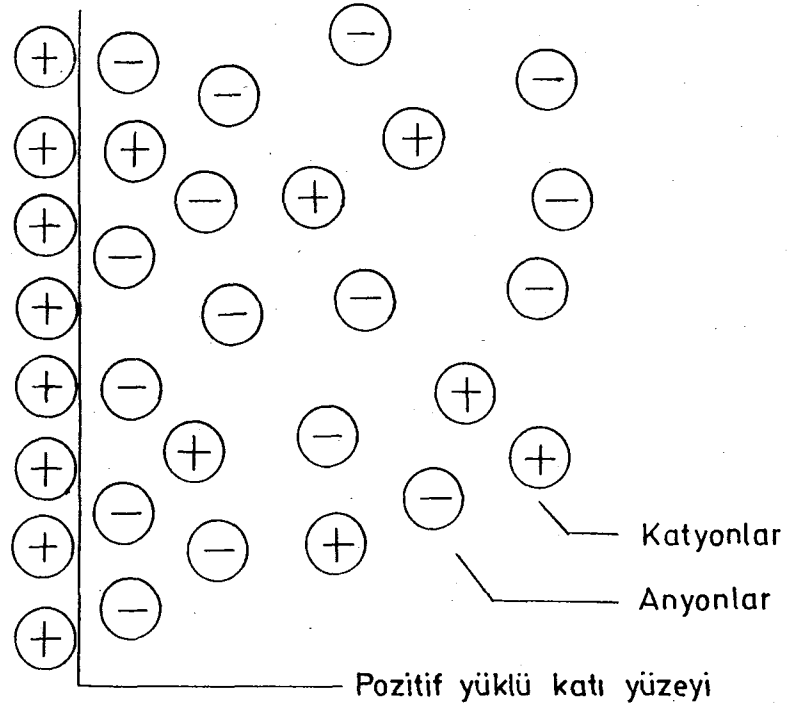
Burada,  $D$  = Dielektrik katsayısıdır.

şekil 2.1. Gouy-Chapman teorisine göre elektriksel çift tabaka  
 yapısını göstermektedir. İyonların spesifik adsorpsiyonları (specific  
 adsorption) üzerinde durulmadığından, Gouy-Chapman teorisi deneysel  
 veriler ile uyum sağlamamıştır.

Helmholtz ve Gouy-Chapman modelini birleştiren elektriksel çift  
 tabaka modelini, Stern açıklamış ve elektriksel çift tabakanın katı



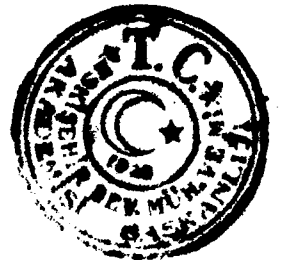




Sekil:2.1 Elektriksel çift tabaka (Gouy ve Chapman'a göre)

$\psi_0$ : Katı yüzeyi potansiyeli,  $n_0$ : Başlangıç konsantrasyonu,

$1/K$ : Elektriksel çift tabaka kalınlığı.



yüzeyi yakınında, hemen hemen bir iyon yarı çapı kalınlığında bir uzaklıkta yer alan Stern düzlemi (Stern plane) ile ikiye bölündüğünü öngörmüştür. Bu düzlem dışında yer alan iyonlar dağılım tabakasını oluşturur. Katı yüzeyi ile Stern düzlemi arasındaki tabakaya "Stern tabakası (Stern layer)" denir. Katı yüzeyine spesifik olarak adsorbe olan iyonların merkezi bu tabaka içinde bulunur. Yüzey potansiyeli ( $\psi_0$ ), Stern tabakası içinde doğrusal olarak azalır. Stern düzlemi dışında, dengeleyici iyonlar nedeni ile yüzey potansiyeli daha uzun bir yol katederek sıfıra düşer (Şekil 2.2.). Katı yüzeyi ile elektrolit çözeltisini birbirinden ayıran düzleme "Kesme düzlemi (shear plane)" ve bu düzlem üzerindeki potansiyele de "Zeta potansiyel (zeta potential)" veya "elektrokinetik potansiyel (electrokinetic potential)" denir. Bu potansiyel, katı yüzeyinin ölçülebilen potansiyelidir.

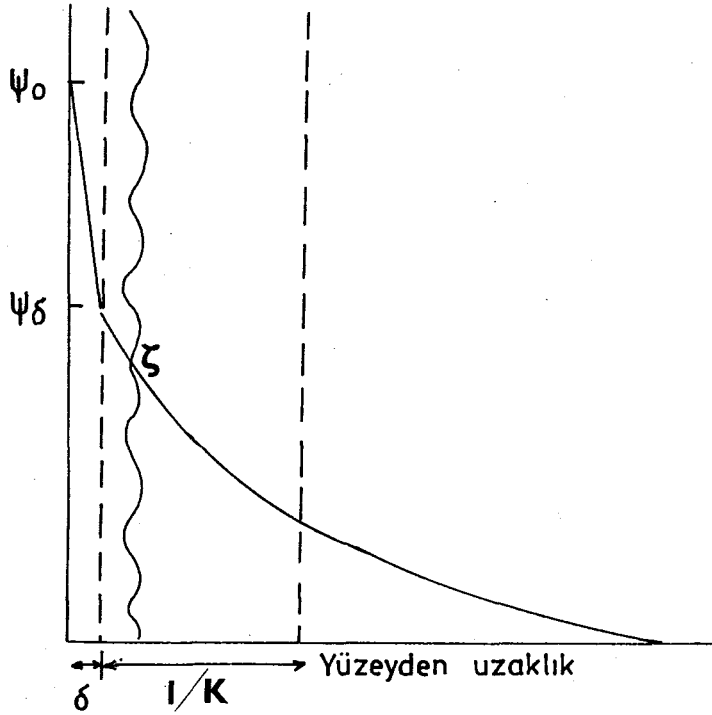
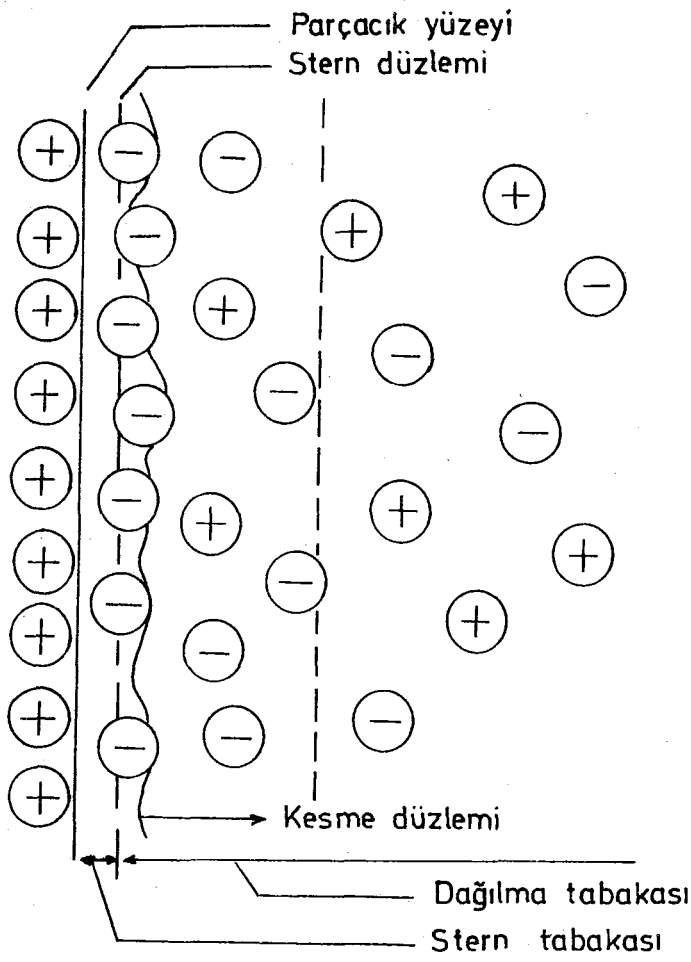
### 2.3.1. Zeta Potansiyel Ölçme Yöntemleri

Elektrik yüklü bir yüzey ile bunu çevreleyen çözeltinin içinde yer alan dağılım tabakasının birbirine göre hareketi sonucu oluşan potansiyel, yalnızca zeta potansiyel cinsinden verilebilir. Zeta potansiyeline dayanarak, yüzey elektrik yükünün mutlak değeri ve işareti belirlenir. Zeta potansiyelini ölçmede kullanılan çeşitli yöntemler arasında en önemlileri : elektroforez, akma potansiyeli, elektro-ozmoz ve sedimantasyon potansiyeli yöntemleridir.

1- Elektroforez (electrophoresis) - Mineral süspansiyonu bir elektroliz hücresine konur. Hücreye belirli bir akım verildiği zaman, çözelti ve süspansiyon arasındaki sınır hareket eder. Hareketin hızı, yönü ve uygulanan gerilimden yararlanarak zeta potansiyel bulunur.

2. Akma Potansiyeli (streaming potential) - Çözelti kapalı bir mineral tabakası arasından akmaya zorlanır. Bu akışın o





Şekil: 2.2 Elektriksel çift tabaka (Stern'e göre)

$\psi_0$  : Katı yüzeyi potansiyeli,  $\psi_\delta$  : Stern potansiyeli

$\delta$  : Stern tabakası kalınlığı,  $\zeta$  : Zeta potansiyeli

$1/K$  : Elektriksel çift tabaka kalınlığı



tansiyel farkı ölçülerek, zeta potansiyel bulunur.

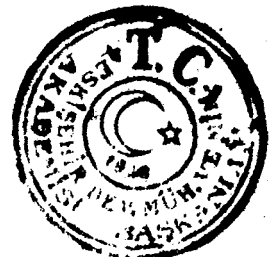
3. Elektro-ozmoz (electro-osmosis) - Elektroforez yönteminin kar - şıtıdır. Mineral süspansiyonu hareket etmez. Hücreye belirli bir gerilim uygulanarak çözeltinin süspansiyona göre hareketi sağlanır. Hareket sonucu oluşan elektro-ozmotik basınçtan yararlanarak zeta potansiyel bulunur.

4. Sedimantasyon potansiyeli (sedimentation potential) - Akma po - tansiyelinin karşıtıdır. Yer çekimi nedeni ile çözelti içinde hare - ket eden mineral parçacıklarının oluşturduğu elektriki alan ölçülerek zeta potansiyel bulunur.

#### 2.4. Kaolenin Elektrokinetik Özellikleri

Kaolen tabakalı bir yapı gösterdiği için üst ve yan yüzleri - nin yüzey kimyaları (surface chemistry) değişiktir. Kaolenin üst yü - zeyi negatif yük taşır. Negatif yük,  $Al^{+3}$  ile  $Si^{+4}$  veya  $Mg^{+2}$  ile  $Al^{+3}$  atomları arasındaki yer değiştirme sonucu oluşur ve ortamın pH de - ğerine bağlı değildir. Birçok araştırmacılara göre, hidroksil iyonu - nun hidrojeni ile kaolen yüzeyindeki oksijen ve hidroksil (OH) ara - sında, hidrojen bağının oluşması negatif yükün nedenidir.

Thiessen<sup>(26)</sup>, negatif yüklü altın taneciklerinin kaolenin yan yüzeylerine, pozitif yüklü altın taneciklerinin ise kaolenin üst yü - zeylerine yapıştığını göstermiştir. Schofield ve Samson da negatif yüklü montmorillonitin kaolenin yan yüzeylerine yapıştığını göstere - rek, yan yüzeylerin pozitif yük taşıdığını ileri sürmüşlerdir.<sup>(27)</sup> Bu araştırmacılara göre, kaolen parçacıkları bütün olarak negatif yük taşıdığı için kaolenin üst yüzeylerinde negatif yük bulunmalı - dır. Kaolenin üst yüzeylerindeki negatif yük kavramı, Marshall<sup>(28)</sup> ve Norton<sup>(29)</sup> tarafından da desteklenmiştir.



Kaolenin zeta potansiyeli, birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir. (30-34) Araştırmacılar, kaolenin yan yüzeylerindeki yükün, ortamın pH değeri arttığı zaman pozitiften negatife değiştiğini göstermişler ve yüksek pH değeriinde kaolenin hem üst hem de yan yüzeylerinin negatif yük taşıdığıını saptamışlardır.

Kaolen parçacıkları çevresindeki elektriksel çift tabaka değiştirilebilen (exchangeable) katyon ve anyonları içerir. Bu durumda, katyonlar kadar anyonlar da yüzey yükünden sorumludurlar. (35) Bazık süspansiyonlarda, kaolen parçacıklarının her iki yüzeyi negatif yük taşır ve katyonlar dengeleyici iyonlardır. Asit süspansiyonlarda ise katyonlar yalnızca kaolenin üst yüzeyleri için dengeleyici iyonlar olur. Pozitif yüklü yan yüzeylerde dengeleyici iyonlar anyonlardır. (27)

Kaolenin sınırlı bir katyon değiştirme kapasitesi gösterdiğini açıklığı kavuşturan Ferris ve Jepson,  $Na^+$  ve  $Cl^-$  iyonları adsorpsiyon eğrilerinin pH 5 değeriinde keşiştiklerini saptamışlardır. (36) Bu değeri, yükün sıfır olduğu nokta olmaktadır. Lorenz ve Iwasaki' nin çalışmalarında sıfır yük noktası için bulunan pH değeri 4 ve 3,3 tür. (37,38)

Kaolenin sıfır yük noktası (izelektrik nokta) üzerinde çalışan bazı araştırmacıların elde ettiği sonuçların özeti çizelge 2.1. de görölmektedir.

## 2.5. Demir Oksitlerin Elektrokinetik Özellikleri

Demir oksitlerin su içindeki davranışları nedeni ile, sıfır yük noktaları geniş bir alan içinde değişir. Demir oksitler üzerinde elde edilen sonuçların geniş bir özeti Parks tarafından verilmiştir. (39) Genel olarak yapay hematitin pH 8 ve 9 değeri arasında sıfır yük noktası gösterdiği bulunmuş, fakat doğal hematit önemli derecede düşük pH değeriinde sıfır yük noktası oluşturmuştur.



Çizelge 2.1

Kaolenin İzoelektrik Noktası

İzoelektrik Nokta, pH	DeneySEL Yöntem	Araştırmacılar	Kaynak
3,35	Elektroforez	Iwasaki	38
5,0	Elektroforez	Ferris ve Jepson	36
4,0	Akma Potansiyeli	Lorenz	37
3-3,5	Elektroforez	Williams	32
Yok	Elektroforez	Street ve Buchanan	31
Yok	Elektroforez	Flegman	33
Yok	Elektroforez	Negm	30
Yok	Elektroforez	Tefek	18



Joy ve Watson' un bulgularına göre açıklanabilir.<sup>(40)</sup> Bu araştırmacılar, zeta potansiyel -pH özelliğinin minerali hazırlama şekline bağlı olduğunu tesbit etmişler ve aynı cevher numunesinden oluşan parçacıkların değişik yüzey özellikleri gösterdiğini bulmuşlardır. Sıfır yük noktası, turuncu ve kırmızı renkteki parçacıklar için pH 4 ve pH 8 değerlerinde oluşurken siyah renkli parçacıkların sıfır yük noktası pH 3 ve 6,7 değerleri arasında değişmiştir. Shergold ve Mellgren' in çalışmasında spekülait hematit için belirtilen pH değeri 4,75 tir.<sup>(41)</sup> Iwasaki, bütün demir oksitlerin pH 7±0,5 gibi çok dar bir alanda izoelektrik noktaları oluşturduklarını göstermiştir.<sup>(42)</sup> Schuylenborgh ve Sanger' in, çeşitli demir oksitler üzerinde yaptıkları çalışmalar sonucunda, götit, limonit, lepidokrosit ve hematit için belirttikleri izoelektrik noktaları ; pH 3,2 , 3,5, 5,4 ve 2,1 değerleridir.<sup>(43)</sup>

Demir oksitlerin sıfır yük noktaları üzerinde yapılan bazı çalışmaların özeti Çizelge 2.2 ' de görülmektedir.



Cizelge 2.2.

Demir Oksitlerin İzoelektrik Noktaları

Mineral	İzoelektrik Nokta, pH	Deneysel Yöntem	Araştırmacılar	Kaynak
Hematit	5,4	Akma Potansiyeli	Joy ve Grubu	44
	6,7	Elektroforez	Iwasaki ve Grubu	45
	4,75	Elektroforez	Shergold ve Mellgren	41
	2,1	Elektroforez	Schuylenborgh ve Sanger	43
	8,7-9,0	Titrasyon	Parks ve de Bruyn	23
Götüt	6,7	Akma Potansiyeli	Iwasaki ve Grubu	46
	3,2	Elektroforez	Schuylenborgh ve Sanger	43
Lepidokrosit	7,4	Elektroforez	Iwasaki ve Grubu	42
Manyetit	6,5	Elektroforez	Iwasaki ve Grubu	42





3. B Ö L Ü M



### 3. BÖLÜM

#### DENEYLERDE KULLANILAN YÖNTEMLER VE MALZEMELER

Bu bölümde, deney yöntemleri hakkında bilgi verilmekte ve deneylerde kullanılan malzemelerin tanımı yapılmaktadır.

#### 3.1. Deney Yöntemleri

##### 3.1.1. Elektrokinetik Ölçmeler

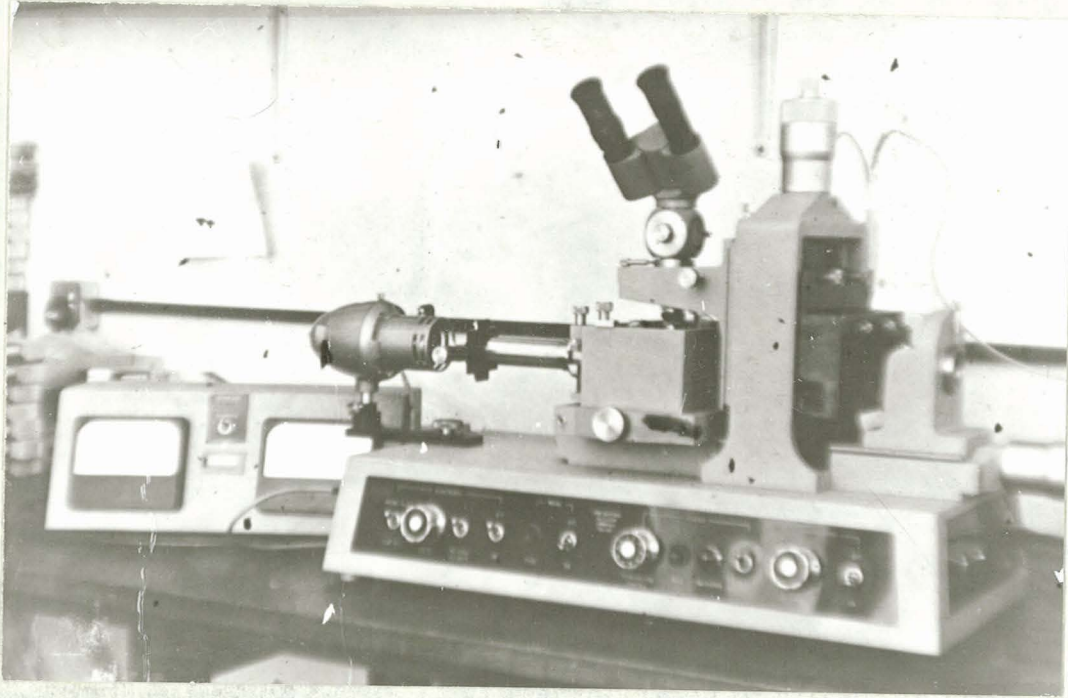
Kaolen ve limonitin yüzey özelliklerini inceleme amacı ile yapılan deneylerde mikro-elektroforez (micro-electrophoresis) tekniği kullanılmıştır.

##### 3.1.1.1. Mikro-Elektroforez Cihazı

Bu çalışmada, elektrokinetik ölçmeler, tek parçacık mikro-elektroforez cihazı (the single particle micro-electrophoresis apparatus) ile yapılmıştır. Zetametre adı ile de tanınan cihaz, mineral süspansiyonu içindeki katı parçacıklarının bir elektroliz hücresinde anoda veya katoda doğru hareket etmelerinden yararlanarak, yüzey elektrik yükünü mutlak değer ve işaretce saptar. Şekil 3.1' de deneylerde kullanılan mikro-elektroforez cihazı (Mark II Rank Brothers, Bottisham, Cambridge) görülmektedir.

Cihaz, bir mikroskopun görüş alanına yerleştirilmiş, yatay durumda bulunan yassı veya silindirik bir elektroliz hücresinden oluşur. Katı süspansiyonu, hücre içinde elektrolit olarak kullanılır. Platin elektrotlar yardımı ile belirli bir gerilim uygulandığında, parçacıklar yüzey elektrik yüküne göre, anot veya katoda doğru hareket ederler. Hareketin hızı, mikroskopun okülünde bulunan retikül ve cihaza bağlı kronometre yardımı ile tesbit edilir. Uygulanan gerilim ve ölçülen hızdan yararlanarak, elektrotekniğin temel kanunlarının uygulanması ile zeta potansiyel





Şekil 3.1 Mikro-elektroforez cihazı



( elektrokinetik potansiyel ) bulunur.

Yassı hücre kullanarak yapılan deneylerde, ölçülen parçacık hızları, aşağıda gösterilen eşitlikten yararlanarak, önce elektroforetik mobiliteye (electrophoretic mobility) çevrilmiştir :

$$U = \frac{u}{E} \dots\dots\dots (3.1)$$

Burada, U = Elektroforetik mobilite

u = Parçacık hızı

E = Uygulanan alandır

Uygulanan alan aşağıdaki eşitlik ile bulunabilir :

$$E = \frac{V}{L} \dots\dots\dots (3.2)$$

Burada, V = Uygulanan gerilim

L = Elektrotlar arası uzaklıktır.

Helmholtz - Smoluchowski eşitliğinden yararlanarak, <sup>(18)</sup> elektroforetik mobilite değerleri zeta potansiyeline çevrilebilir :

$$U = \frac{\zeta \cdot D}{4 \pi \eta} \dots\dots\dots (3.3)$$

Burada,  $\eta$  = Sıvının viskozitesi

D = Dielektrik katsayısı

$\zeta$  = Zeta potansiyeldir.

Helmholtz - Smoluchowski eşitliği, gerçekte küresel parçacıklar için geçerlidir. Bu çalışmada, kaolen ve limonit parçacıkları küresel olarak kabul edilmiştir.

Ortam su olduğuna göre, yaklaşık olarak  $D=80$  ve  $\eta = 0,01$  poise alınır, oda sıcaklığında (  $20^{\circ}C$  ), (3.3) eşitliği basite indirgenir :



$$\zeta = 14,2 \cdot U \dots\dots\dots (3.4)$$

Burada, U, mikron/sn/volt/cm olarak alınırsa  $\zeta$ , milivolt olarak bulunur.

### 3.1.1.2. Deneylerde İzlenen Yol

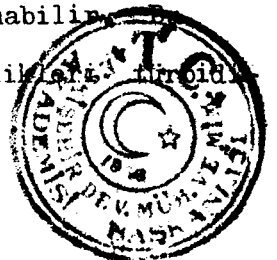
Öğütülmüş numunelerin - 38 mikronluk kısımları eleme ile alındıktan sonra, her mineral için % 2 katı oranında süspansiyon hazırlanmıştır. Hazırlanan süspansiyon, manyetik karıştırıcı ile 3 dakika süreyle karıştırıldıktan sonra, - 2 mikronluk kısımlar (Stokes eşitliğine uygun olarak) alınmıştır. Alınan bu kısım, kapaklı bir balon joje içine konmuş ve 24 saat süren dinlendirmeden sonra ana süspansiyon olarak ölçümlerde kullanılmıştır.

Çözeltiler 100 ml. lik balon jodelerde hazırlanmıştır. Çözeltilerin pH değerleri hidroklorik asit (HCl) ve sodyum hidroksit (NaOH) ile ayarlandıktan sonra, ana süspansiyondan alınan 1-2 damla çözelti içine konmuştur. Hazırlanan çözeltiler, 30 dakika kıvamlandırıldıktan sonra elektroforez hücresine konarak elektrotlar yerleştirilmiş ve 90 voltluk gerilim uygulanmıştır. Mikroskop okülerinde mineral parçacıkları gözlenerek, bunların anoda veya katoda doğru hareketleri ile, iki retikül arası (0,12 mm.) uzaklığı geçiş süreleri tesbit edilmiş, eşitlikten yararlanarak, zeta potansiyelleri saptanmıştır.

### 3.1.2. Flokülanların Flokülasyon Özellikleri ve Yapay Karışımların Selektif Flokülasyonu.

#### 3.1.2.1. Türbidimetrik Ölçmeler

Flokülanların mineral süspansiyonları üzerinde flokülasyon etkinliklerini saptamak için çeşitli yöntemler uygulanabilen çalışmada, kullanılan flokülantların flokülasyon etkinliği



metri (turbidimetry) yöntemi ile incelenmiştir. Bu yöntemde flokülasyon derecesi, ışığın süspansiyondan geçiş yüzdesine bağlı olarak verilir.

### 3.1.2.2. Deneylerde İzlenen Yol

Verilen pH değerinde, yaklaşık % 1 katı oranında hazırlanan 500 ml. limonit veya kaolen süspansiyonu manyetik karıştırıcı ile yüksek devirde karıştırılmıştır. Dengeli duruma getirilen süspansiyona 15 dakika sonra elektrolit (gerekli görüldüğünde) ve 1 dakika sonra da flokülant çözeltisi eklenmiştir. Flokülant ekinden 30 saniye sonra deviri azaltılan karıştırma 1,5 dakika daha sürmüştür. Karıştırma işleminin tamamlanışından 3 dakika sonra süspansiyonun üst kısmından küçük bir örnek alınarak, bir spektrofotometre hücresi içine konmuş ve ışığın geçiş yüzdesi ölçülmüştür. Bütün flokülasyon deneylerinde, minerallerin -20 mikronluk kısımları kullanılmış ve ışığın saf su içinden geçişi % 100 olarak alınmıştır.

Saf mineral karışımları ile yapılan selektif flokülasyon deneylerinde minerallerin -20 mikronluk kısımları kullanılmıştır. Verilen pH değerinde, yaklaşık % 3 katı oranında hazırlanan 1 litre limonit-kaolen süspansiyonu mekanik karıştırıcı ile yüksek devirde karıştırılmıştır (Bazı durumlarda, süspansiyon için kullanılan suya 50 ppm. Sodyum hekza-meta fosfat eki yapılmıştır). Dengeli duruma getirilen süspansiyona 10 dakika sonra elektrolit (gerekli görüldüğünde) ve 1 dakika sonra da flokülant çözeltisi yavaşça eklenmiştir. Flokülant ekinden 3 dakika sonra deviri azaltılan karıştırma 15 dakika daha sürmüştür. Çöken kısım (artık) dekantasyon işlemiyle alınarak analiz edilmiştir.

Buğday nişastası ve anyonik poliyasirilamidler flokülant olarak kullanılmıştır. Buğday nişastası Kernick (Cardiff) ve anyonik poliyasirilamidler B.T.I. Chemicals Ltd. (Bradford, England)



sağlamıştır.

Buğday nişastası çözeltisinin hazırlanışı için izlenen yol aşağıdadır :

0,1 gram buğday nişastası 50 ml. su ile süspansiyon durumuna getirildikten sonra, 0,5 gram sodyum hidroksit içeren 300 ml. sıcak suya eklenerek 90°C de 5 dakika bekletilmiştir. Soğutma işleminden sonra çözelti hacımı bir litreye tamamlanmıştır.

A100 ve A80 kodları ile adlandırılan polimerlerin molekül ağırlıkları, 10<sup>6</sup> gram üzerindedir. Bu polimerlerde anyonik özellik, yukarıda belirtilen sıraya göre artmaktadır. Flokülasyon deneyleri için polimerlerin % 0,01 lik çözeltileri kullanılmıştır. Deneyler sırasında, 3 günden fazla bekletilen polimer çözeltilerinin bozunduğu saptanmıştır.

### 3.2. Deneylerde Kullanılan Malzemeler

#### 3.2.1. Kaolen Numunesi

Kaolen numunesini, English Clays, Lovering, Pochin and Company Limited (Cornwall, U.K.) şirketi sağlamıştır. Numunenin kimyasal analizi Çizelge 3.1 'de izlenmektedir. Boyut analizi tüm numunenin -38 mikron altında olduğunu göstermiştir.

Elektrokinetik ölçmeler için, sürekli yıkama tekniği kullanılarak kaolen yüzeyleri saflaştırılmıştır.<sup>(27)</sup> 20 gram numune, pH değeri 3 olan 1 litre Sodyum klorür (1 M/Litre) çözeltisi içine konmuş ve her 24 saatte bir sodyum klorür çözeltisi yenilenmiştir. Yaklaşık 14 değişim sonunda, % 2 katı oranında süspansiyon hazırlanmıştır. Şekil 3.2' de elektrokinetik ölçmeler için hazırlanan kaolen süspansiyonunun, elektron mikroskobu altında görüntüsü izlenmektedir.

Flokülasyon ve selektif flokülasyon deneylerinde, kaolen numunesi



si olduğu gibi kullanılmıştır. Bu deneyler için gerekli -20 mikronluk kısım numuneden dekantasyon işlemi ile elde edilmiştir.

### 3.2.2. Limonit Numunesi

Limonit numunesi, British Plant (Cardiff) Şirketi yardımı ile sağlanmıştır. Çizelge 3.2 numunenin kimyasal analizini göstermektedir. İri parçalar içeren numune, laboratuvar tipi çeneli kırıcı, merdaneli kırıcı ve bilyalı değirmenden geçirildikten sonra, eleme ile elde edilen -150+150 mikronluk kısım manyetik ayırma ve yıkama işlemleri ile temizlenmiştir.

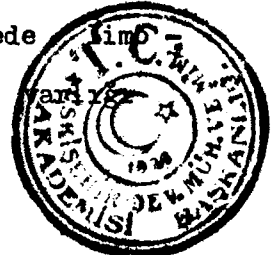
Temiz limonitten alınan 100 gram numune, titreşimli değirmen ile kuru olarak -38 mikron altına öğütülmüştür. Selektif flokülasyon ve flokülasyon deneyleri için -20 mikronluk kısım, -38 mikron limonitten sedimantasyon yöntemi ile elde edilmiştir. -2 mikronluk kısım, -38 mikron limonit ile yapılan %2 katı oranlı süspansiyondan sedimantasyon yöntemi ile elde edilmiş ve ana süspansiyon olarak elektrokinetik ölçmelerde kullanılmıştır.

Şekil 3.3' de elektrokinetik ölçmeler için hazırlanan limonit süspansiyonunun, elektron mikroskopu altında görünüşü izlenmektedir.

### 3.2.3. Demirli Kaolen Numuneleri

Selektif flokülasyon iki ayrı demirli kaolen numunesine uygulanmıştır. Numunelerin özellikleri aşağıdadır :

1. Demirli kaolen numunesi - Numune, İ.T.Ü. Maden Fakültesi Cevher Hazırlama Kürsüsünce sağlanmıştır. En iri parçaları 6-8 cm. civarında olan numune, laboratuvar tipi çeneli ve konili kırıcılardan geçirilerek -3,3 mm. altına indirilmiştir. Demir oksitler ile sıvanmış ve sarı renkli dış görünümü olan numunede, demirin genellikle limonit şeklinde bulunduğu saptanmıştır. Çalışmalar, numunede nit dışında az ölçüde pirit ve sülfat kökenli kükürt





Çizelge 3.1.

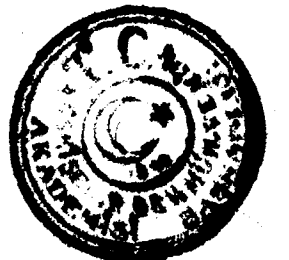
Kaolen Numunesinin Kimyasal Analizi

Bileşenler	Kaolen Analizi, %	Teorik Analiz, %
SiO <sub>2</sub>	46,96	46,50
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38,27	39,50
FeO	0,52	-
Na <sub>2</sub> O	-	-
K <sub>2</sub> O	0,09	-
H <sub>2</sub> O	14,00	14,00
TOPLAM	99,84	100

Çizelge 3.2.

Limonit Numunesinin Kimyasal Analizi

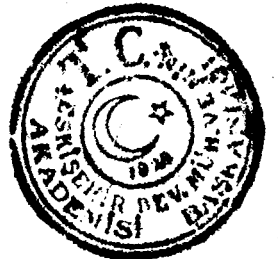
Bileşenler	Limonit Analizi, %	Teorik Analiz, %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	83,23	85,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,40	-
SiO <sub>2</sub>	1,30	-
H <sub>2</sub> O	9,36	14,5
TOPLAM	94,29	100

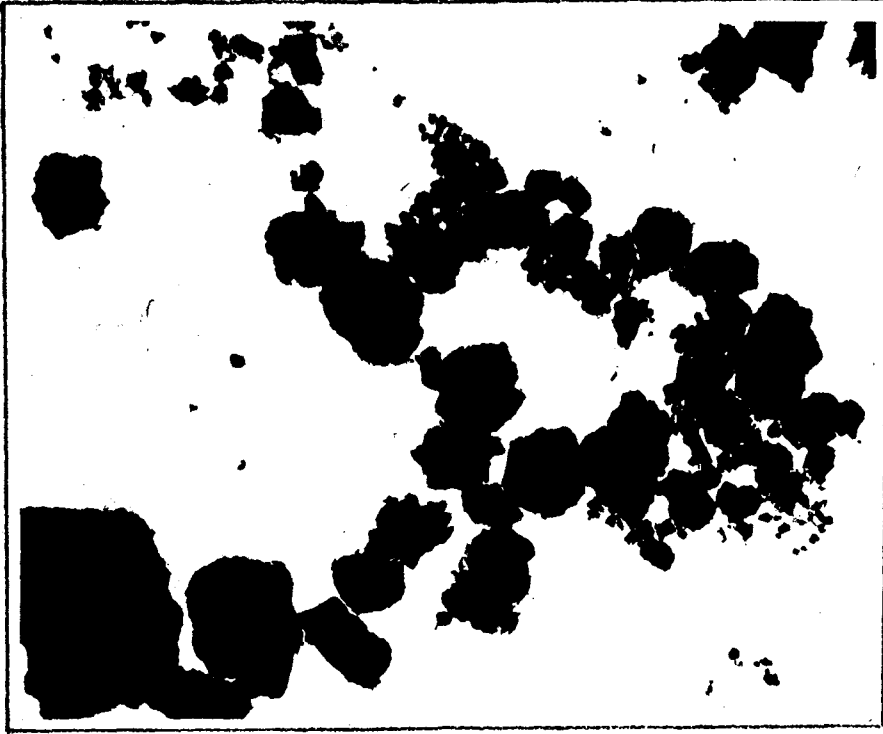




Şekil 3.2 Kaolenin elektron mikrografı.

( Büyütme x 25000 )





Şekil 3.3 Limonitin elektron mikrografı.  
( Büyütme x 25000 )



nı da göstermiştir. Sedimentasyon yöntemi ile yapılan boyut analizi sonucunda, numunede -10 mikrondan küçük parça oranı % 42 olarak bulunmuştur.

2. Demirli kaolen numunesi - Sarıcakaya (Eskişehir) bölgesinden alınan ve 1. numuneye oranla daha fazla demir içeren numunede, demirin limonitten kaynaklandığı saptanmıştır. Demir oksitler ile sıvanmış numunenin boyut analizi sonucunda, tüm numunenin 6 mm. altında olduğu görülmüş ve numunede -30 mikrondan küçük parça oranı % 65 olarak tesbit edilmiştir.

Numuneler üzerinde yapılan tam analiz sonuçları Çizelge 3.3'te görülmektedir. Genellikle, % 1 Fe kabul edilebilir sınırı gözönüne alındığında, numunelerin seramik endüstrisinde kullanılamayaacağı anlaşılmaktadır. Bu nedenle her iki numuneden demirin arındırılması gerekmektedir.

### 3.3. Demir Analizleri

Deneyler sırasında numunelerde demir oranını kimyasal analiz ile saptamak için kolorimetri (Colorimetry) yöntemi kullanılmıştır. (47) Bu yöntemle göre, üç değerlikli demirin ( $Fe^{+3}$ ) 'tiron' (disodyum - 1,2 - dihidroksibenzen - 3,5 - disülfonat) ile yaptığı menekşe renkli bileşiği içeren çözeltide, ışığın absorpsiyonu ölçülerek demir yüzdesi bulunur. Ölçümler pH 4,9 değerinde, dalga boyu 560 m $\mu$  olan ışık kullanılarak yapılır.

Ölçümler için gerekli çözeltiler aşağıdadır:

'Tiron çözeltisi' - 3,25 gr. 'tiron' su içinde çözündürülerek hacim 50 ml. ye tamamlanır.

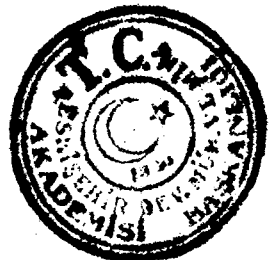
Asetat çözeltisi - 40 gr. amonyum asetat ( $NH_4C_2H_3O_2$ ) su içinde çözündürülür ve 15 ml. asetik asit ( $CH_3COOH$ ) ekinden sonra hacim 1 litreye tamamlanır.



Cizelge 3.3.

Demirli Kaolen Numunelerinin Tam Analizleri

Bileşenler	I. Demirli Kaolen	II. Demirli Kaolen
SiO <sub>2</sub>	58,90	57,20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27,00	26,38
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,80	7,43
TiO <sub>2</sub>	0,33	0,20
CaO	1,00	1,10
MgO	0,27	0,10
Na <sub>2</sub> O	0,24	0,15
K <sub>2</sub> O	0,26	0,15
SO <sub>3</sub>	0,97	-
Kızdırma kaybı	10,00	7,51
TOPLAM	100,77	100,22



Standart demir çözeltisi - 0,5893 gr. demir amonyum sülfat ( $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ), 100 ml. su içinde çözündürülür. 6 ml. % 50' lik (hacimsal olarak) sülfürik asit ve 1-2 damla hidrojen peroksit ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ekinden sonra çözelti 2 dakika kaynatılır. Soğutulan çözelti, 1 litreye tamamlanır (5 ml = 0,6 mg.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

Numune çözeltisi = 0,4 gr. numune platinyum kröze içine konarak 1,5 ml. sülfürik asit ve 10 ml. hidröflorik (HF) asit eklenir. Hidröflorik ve sülfürik asit dumanları yok oluncaya kadar, kum banyosu üzerinde bekletilir. Su ile doldurulan kröze 30 dakika su banyosu üzerinde bekletildikten sonra elde edilen çözelti 500 ml. lik balon joje içine konarak hacim 500 ml. ye tamamlanır.

Demir analizleri için izlenen yol aşağıdadır :

100 ml. lik 2 beher içine sırayla 5 ml. numune ve standart demir çözeltisi konduktan sonra 2 ml. 'tiron' ve 50 ml. asetat çözeltisi eklenmiştir. Kolorimetre ile her iki çözeltinin ışık absorpsiyonu ölçülerek aşağıda verilen eşitliğe göre, numunede demir yüz desisi saptanmıştır ;

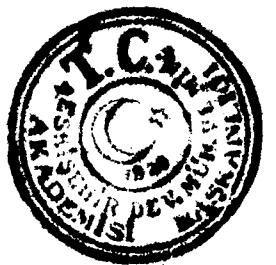
$$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{6. \text{Numune çözeltisinin ışık absorpsiyonu}}{\text{Numune ağırlığı (gr). Standart çözeltinin ışık absorpsiyonu}}$$

Bazen kolorimetri ile bulunan demir yüzdeleri, atomik absorpsiyon (Perkin Elmer 400 S) ile kontrol edilmiş ve her iki yöntemi aynı sonuçları verdiği görülmüştür.

Bu çalışmada yapılan bütün deneylerde, damıtık su (pH 5,6- 5,8) ve analitik değerde kimyasal bileşikler kullanılmıştır.



4. BÖLÜM



## 4. B Ö L Ü M

### DENEYLERİN SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Bu bölümde yapılan tüm deneylerin sonuçları yer almakta ve sonuçların tartışılması yapılmaktadır.

#### 4.1. Deneylerin Sonuçları

##### 4.1.1. Elektrokinetik Ölçmeler

Kaolen ve limonit numunelerinin yüzey elektrik yükü değişimini incelemek amacı ile, mikro-elektroforez tekniğini kullanarak yapılan elektrokinetik ölçmelerin sonuçları aşağıdadır.

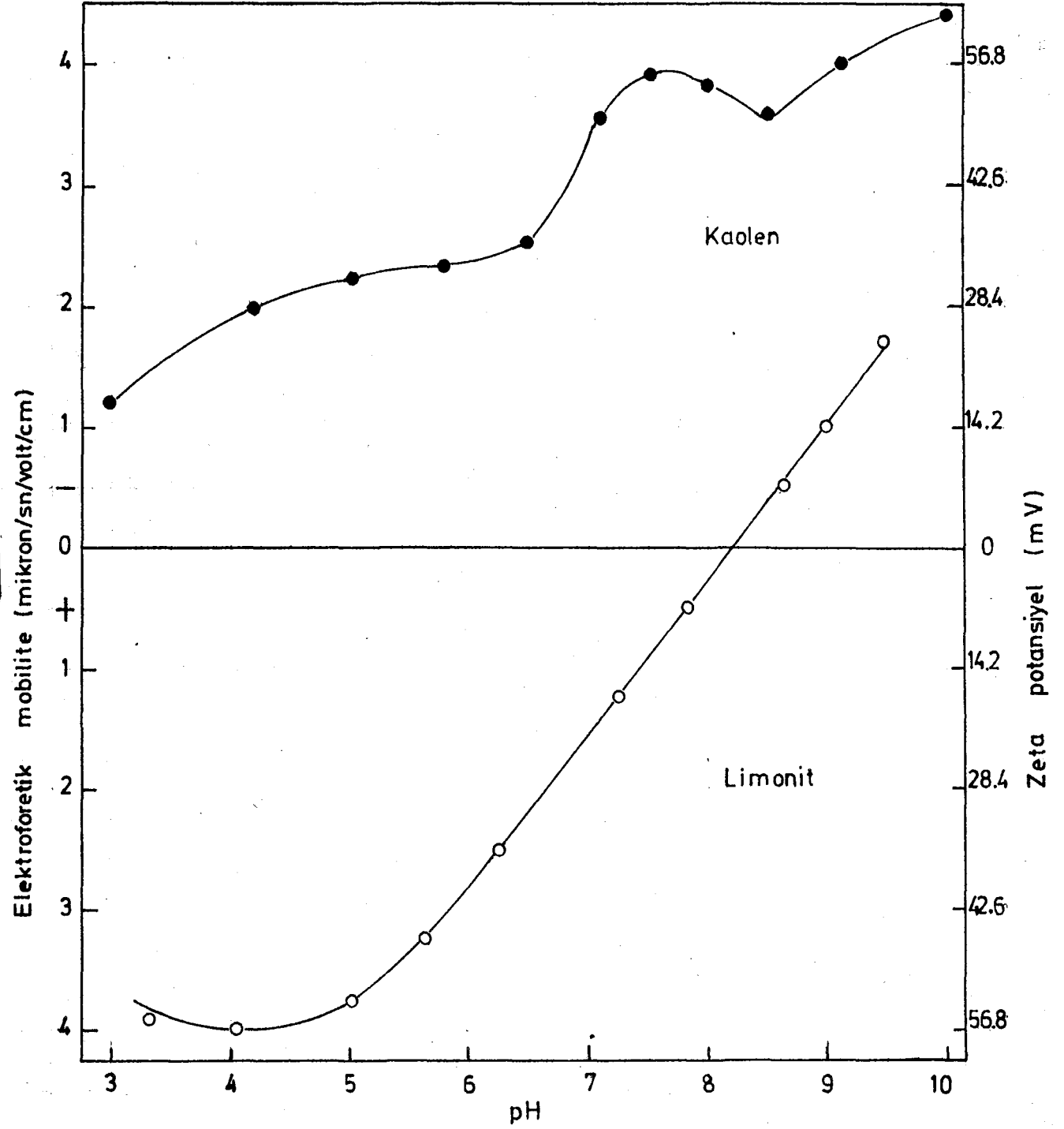
##### 4.1.1.1. pH Değişiminin Etkisi

Zeta potansiyelin pH' ya göre değişimi Şekil 4.1' de görülmektedir. Sıfır yük noktası göstermeyen kaolen, bütün pH değerlerinde sürekli negatif yüzey işaretini korumaktadır. İlk önce yavaş olan zeta potansiyel-pH değişimi, pH 6,5 değerinden sonra artmaktadır. Kaolenin yan yüzeylerinde bulunan pozitif yükün,  $\text{OH}^-$  iyonlarının adsorpsiyonu sonucu nötrleşmesi bu hızlı artışın nedeni olabilir. Street ve Buchanan' ın raporunda, benzer artışlar belirtilmektedir. (31) Zeta potansiyel, pH 8,5 değerinde önemli ölçüde düşmekte daha sonra pH artışına bağımlı olarak artmaktadır.

Su içinde limonit yüzeyi pozitif yük taşımaktadır. pH artışına bağımlı kalarak azalan zeta potansiyel, pH 8,2 değerinde sıfır olmaktadır. Sıfır yük noktası olarak belirlenen bu pH değeri üzerinde, yüzey negatif işaretlidir. Sıfır yük noktasından sonra, pH yükselmesi zeta potansiyel artışını sağlamaktadır. Genelde, zeta potansiyelin pH ya göre değişimi doğrusaldır. Bu nedenle,  $\text{H}^+$  ve  $\text{OH}^-$  iyonları, limonit-su ara yüzeyinde elektriki yükü oluşturan potansiyeli belirleyici iyonlar olarak tanımlanabilir.







Şekil: 4.1 Kaolen ve Limonitin yüzey yüklerinin pH'ya göre değişimi



#### 4.1.1.2. Sodyum Florürün Etkisi

Sodyum florürün, kaolen ve limonitin yüzey elektrik yüklerini önemli ölçüde etkilediği Şekil 4.2a ve 4.2b 'de görülmektedir. Florür iyonları nedeni ile kaolenin yüzey yükü artış gösterirken, limonitin yüzey yükü azalmaktadır. Yüzey yüklerinde oluşan bu artış ve azalma, selektif flokülasyon için ümit vericidir. Her iki mineral için, yüzey yükü değişimi sodyum florür konsantrasyonuna bağlıdır.

Kaolenin yüzey yükünden oluşan artış, özellikle orta ve düşük pH değerlerinde belirgindir. Süspansiyonda sodyum klorürün varlığı durumunda, klor iyonlarının kaolenin yükünü değiştirmedeği gösterilmiştir. (18,31,32) Fakat, elektriksel çift tabaka teorisine dayanarak, florür iyonlarının spesifik adsorpsiyon sonucu kaolen yüzeyinde yük değişimini sağladığı söylenebilir.

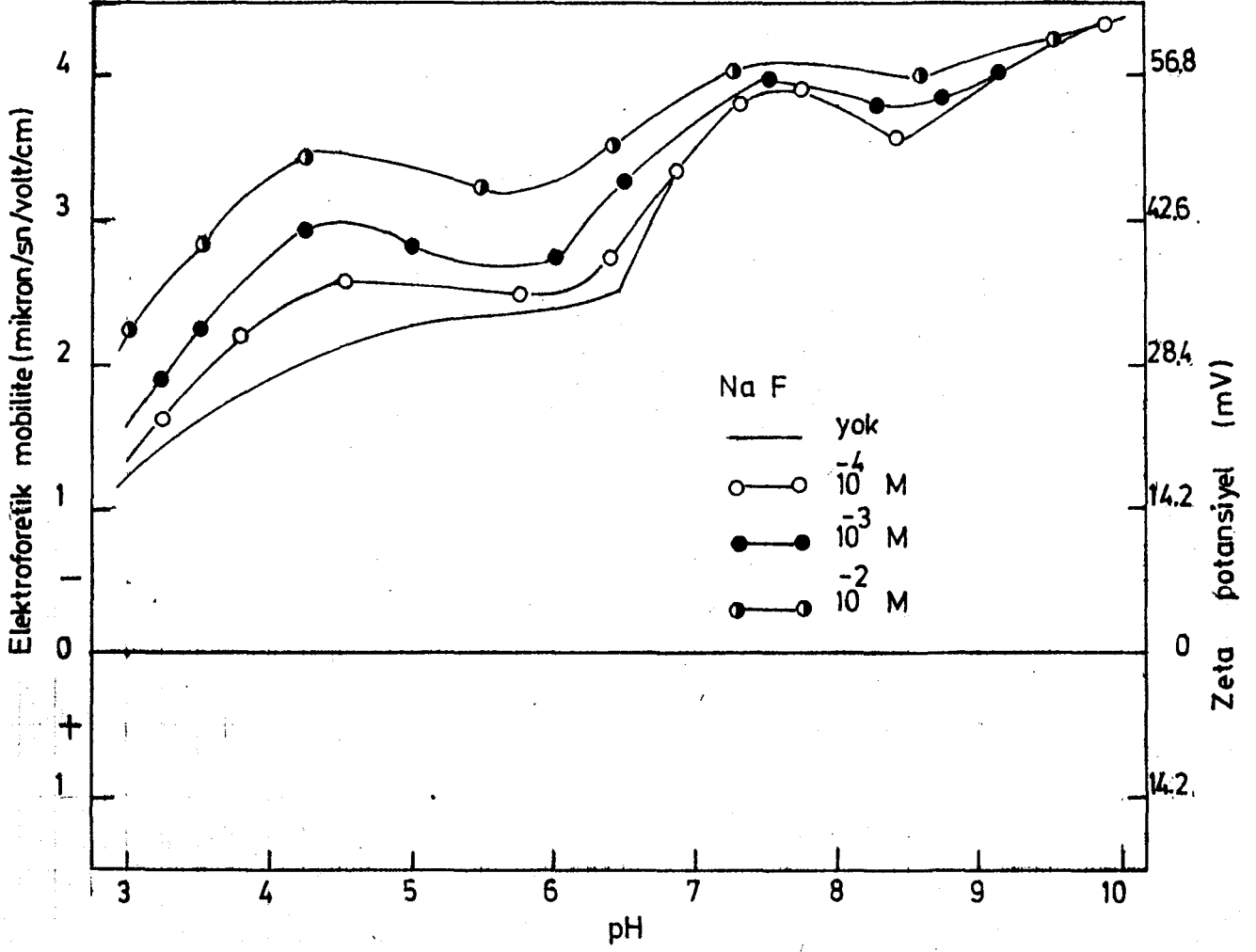
Bütün konsantrasyonlarda, sodyum florür limonitin sıfır yük noktasını etkilememektedir. Zeta potansiyelde görülen hızlı düşme, florür iyonlarının limonit yüzeyinde oluşturduğu bileşiklere bağlı olmalıdır. Bilindiği gibi, florür iyonları üç değerlikli demir iyonları ( $Fe^{+++}$ ) ile suda kolayca çözünen birçok bileşikler oluşturabilir.

#### 4.1.2. Flokülanların Flokülasyon Özellikleri

##### 4.1.2.1. A 80' nin Flokülasyon Etkinliği

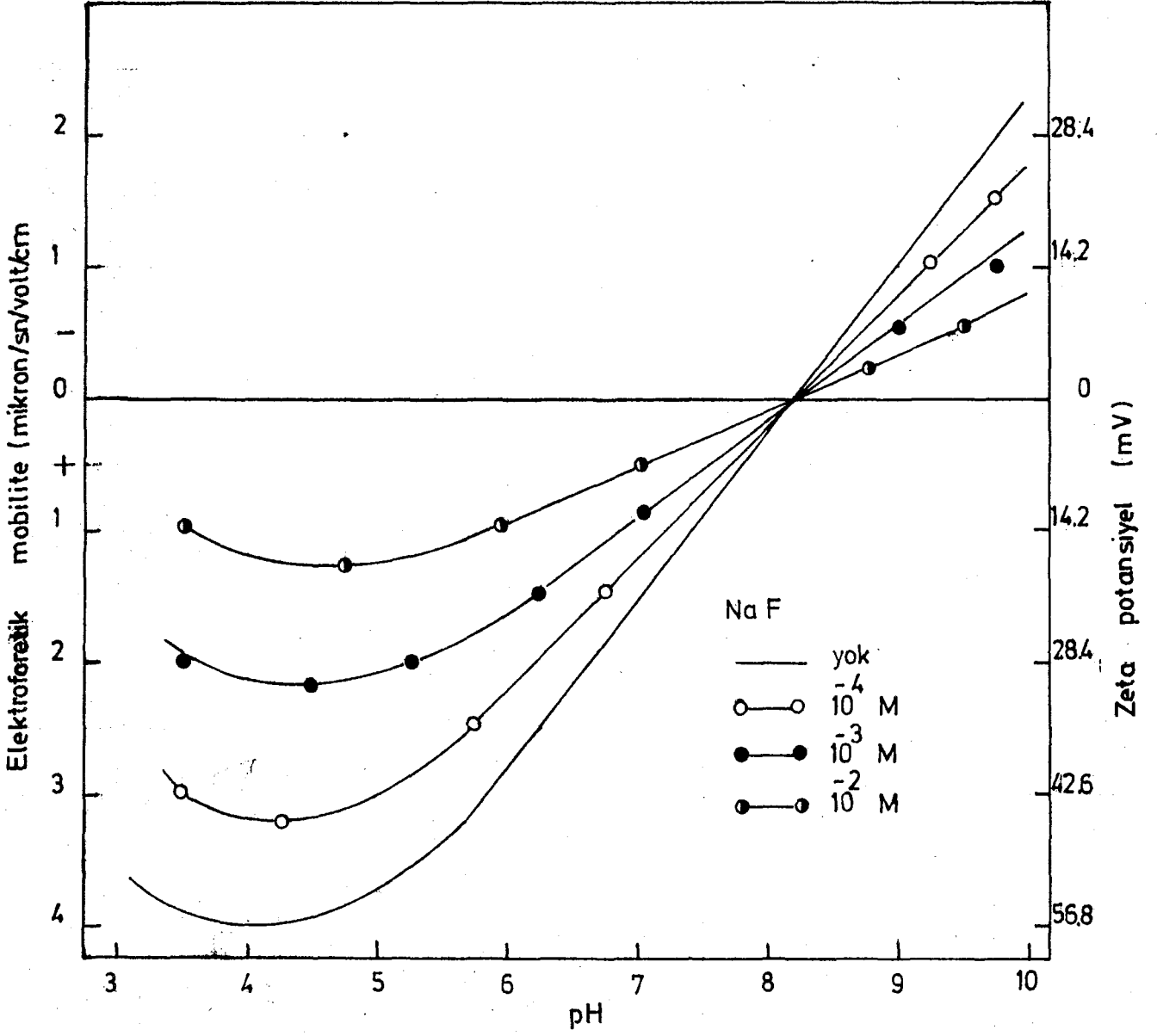
A 80' nin limonit ve kaolen süspansiyonları üzerindeki flokülasyon etkisi Çizelge 4.1' de verilmektedir. Deneyler pH 10,3 değerinde yapıldığı zaman, A 80 limonit için etkinliğini yitirmektedir. Negatif yüklü limonit parçacıkları ve polimer molekülleri arasında oluşan elektrostatik itme, etkinliğin azalmasını sağlayabilir. Belirli bir limit üstünde elektriki yük taşıyan mineral yüzeyine, anyonik flokülantın adsorbe olamayacağı Kuz' kin ve Nebera tarafından



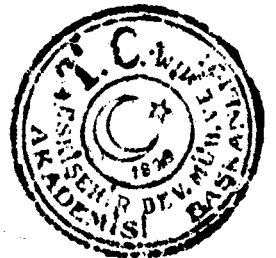


Şekil : 4.2 a Kablenin yüzey yükünün sodyum florür konsantrasyonuna göre değişimi





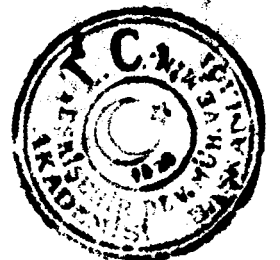
Şekil: 4.2b Limonitin yüzey yükünün sodyum florür konsantrasyonuna göre değişimi



Çizelge 4.1

A 80' nin Flokülasyon Etkinliği

Mineral	Flokülant Konsantrasyonu	Elektrolit	pH	Geçiş, %
Limonit	1 ppm	-	10,3	0
	2 ppm	-	10,3	0
	3 ppm	-	10,3	0
	1 ppm	-	9,8	5,1
	1 ppm	-	9,1	15,2
	1 ppm	-	8,6	80,4
	1 ppm	-	6,5	79,0
	1 ppm	-	5,2	75,6
	1 ppm	-	4,0	58,3
	1 ppm	-	3,2	37,0
	1 ppm	10 <sup>-2</sup> M NaF	10,3	80,1
	1 ppm	10 <sup>-3</sup> M NaF	10,3	60,2
	1 ppm	10 <sup>-4</sup> M NaF	10,3	30,2
	0,1 ppm	-	8,6	87,1
	0,3 ppm	-	8,6	97,8
	2 ppm	-	8,6	42,6
	3 ppm	-	8,6	34,2
Kaolen	1 ppm	-	5,8	44,1
	1 ppm	-	6,5	10,3
	1 ppm	-	7,2	0



önerilmiştir.<sup>(48)</sup> Limit değer, flokülantın anyonik özelliğine bağlıdır. Limonit ve A 80 yüzeyleri arasındaki itişmeyi azaltmak amacı ile sodyum florür kullanıldığı zaman, A 80' nin flokülasyon etkinliği sodyum florür konsantrasyonu artışına bağlı olarak artmaktadır. Düşük pH değerlerinde, limonit yüzeyinde pozitif yük olduğu için sodyum florür kullanımı gerekli değildir (Şekil 4.3).

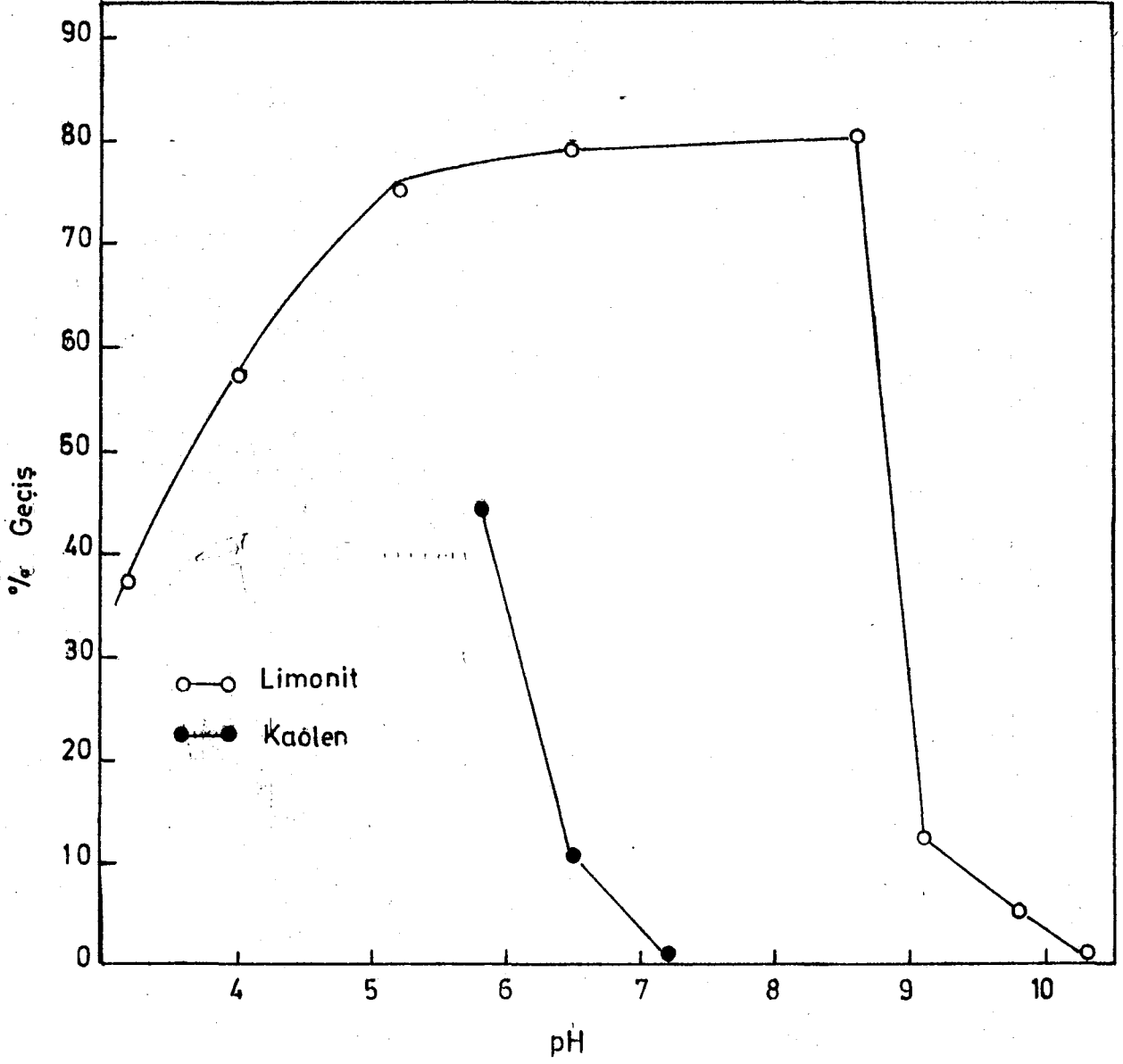
Flokülant konsantrasyonunun, flokülasyona etkisi Şekil 4.4' te görülmektedir. A 80' nin flokülasyon etkinliği 0,3 ppm' e kadar artmakta, sonra konsantrasyondaki artışa karşıt olarak azalmaktadır. Bu sonuç, ince parçacık sisteminde flokülasyonun artırılmayacağını gösterir. Belirli bir konsantrasyondan sonra, polimerler zayıf bir flokülasyon oluşturur. Köprüleşme için gerekli parçacık çarpışmasından önce, parçacık yüzeyinin tamamen polimer ile kaplanması zayıf flokülasyonun nedeni olabilir.<sup>(49)</sup> Yüksek pH değerlerinde, parçacıklar ve polimer molekülleri negatif yük taşıdığından, konsantrasyon artışı flokülasyonu etkilemez (Çizelge 4.1)

A 80, kaolen için etkili bir flokülant değildir (Şekil 4.3). Ancak pH 5,8 değerine inildiğinde, flokülasyon başlamaktadır. Michaels ve Morelos' a göre anyonik polimer'lerin kaolen yüzeyine adsorpsiyonu, polimer zincirlerinde bulunan iyonize olmamış karboksil grupları ile kaolen yüzeyindeki oksijen atomları arasında oluşan hidrojen bağı ile sağlanır.<sup>(50)</sup> Kaolen yüzeyindeki negatif yük ile polimerlerdeki iyonize karboksil grupları arasında oluşan itişme ise adsorpsiyonu engeller. Adsorpsiyon artışı pH düşmesine bağlıdır. Elde edilen sonuçlar, yukarıda belirtilen öneri ile uyum içindedir.

#### 4.1.2.2. A 100' ün Flokülasyon Etkinliği

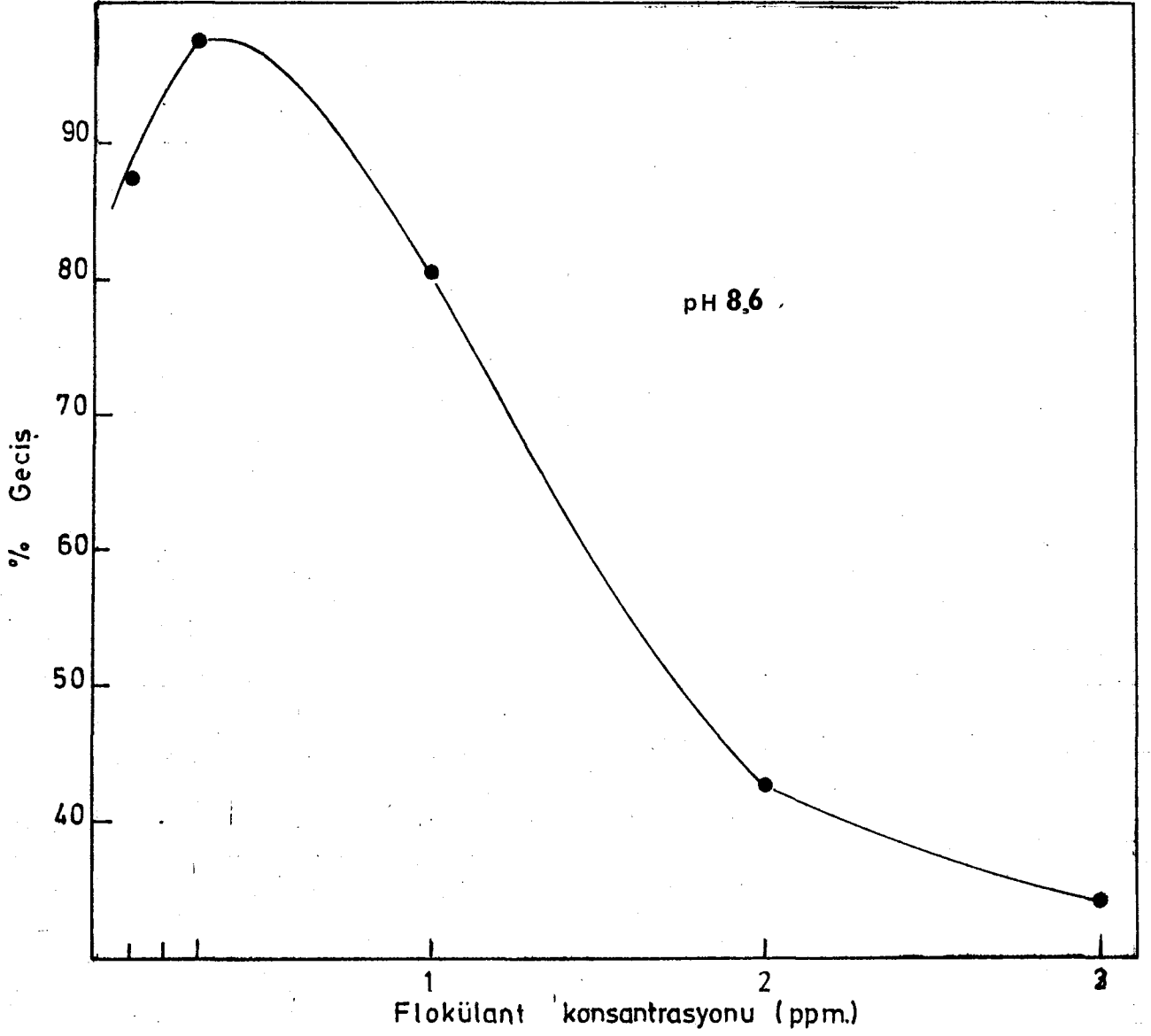
Hemen hemen iyonik olmayan A 100' ün limonit ve kaolen üzerindeki flokülasyon etkinliği Çizelge 4.2' de verilmektedir. Yüksek pH değerlerinde bile A 100 kaolen için etkili olmakta, flokülasyon



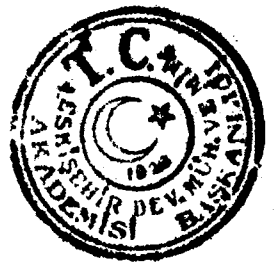


şekil : 4.3 A 80'nin flokülasyon etkinliğinin pH'ya göre değişimi  
(1 ppm. flokülant )





Şekil : 4.4 Limonit flokülasyonunun flokülant (A 80) konsantrasyonunda göre değişimi

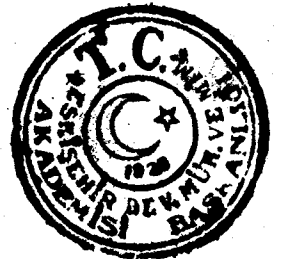




Cizelge 4.2

A. 100' ün Flokülasyon Etkinliği

Mineral	Flokülant Konsantrasyonu	pH	Geçiş, %
Kaolen	1 ppm	10,3	12,0
	0,1 ppm	10,3	24,1
	1 ppm	9,4	15,0
	1 ppm	8,2	20,3
	1 ppm	7,8	22,2
Limonit	1 ppm	10,3	0
	0,1 ppm	10,3	0
	1 ppm	9,2	0
	1 ppm	8,6	4
	1 ppm	7,8	5,6



düşmesine karşın artmaktadır. Polimerin iyonik özellik göstermemesi ve önemli ölçüde iyonize olmamış karboksil gruplarını içermesi, flokülasyon etkinliğine neden olabilir. Kaolen flokülasyonunu sağlayan A 100, limonit için etkili bir flokülant değildir. Benzer sonuçlar Read tarafından rapor edilmiştir.<sup>(7)</sup> Read' e göre pH yükselmesi veya süspansiyona sodyum hekza-meta fosfat eki durumunda, A 100 hematit süspansiyonu için etkili değildir.

#### 4.1.2.3. Buğday Nişastası'nın Flokülasyon Etkinliği

Buğday nişastası'nın limonit ve kaolen üzerindeki flokülasyon etkisi Çizelge 4.3' de verilmektedir. Nişasta, pH 10,3 değerinde limonit için etkisiz kalmakta, fakat pH düşmesi ile veya süspansiyona sodyum florür eki durumunda flokülasyon başlamaktadır. Nişasta anyonik bir flokülanttır. Bu nedenle, limonit yüzeyinin pozitif yük taşıdığı pH değerlerinde etkili olacağı açıktır. Nişasta içerdiği fosfor bileşikleri ile demir oksit yüzeyine bağlanır. Parçacık yüzeylerinde negatif yük oluştuğu zaman parçacıklar ve nişasta molekülleri arasında oluşan elektrostatik itişme, adsorpsiyonu engelleyebilir. Bütün pH değerlerinde nişasta kaolen için etkili değildir. Fakat süspansiyona kalsiyum klorür eki iyi bir flokülasyon sağlar. Deneyler sırasında, nişastanın zayıf ve küçük floküller oluşturduğu gözlenmiştir.

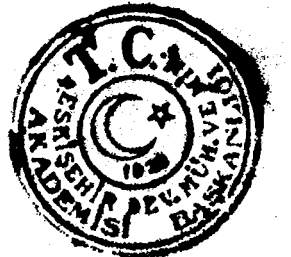
Demir cevheri flotasyonunda, nişasta veya nişasta türevlerini bastırıcı ve flokülant olarak kullanan Frommer ve Iwasaki'nin raporlarında, demir cevheri veya nişasta değişiminin demir verimini etkilediği kaydedilmektedir.<sup>(51,52)</sup> Bu durum, nişasta'nın iyonik özelliklerine ve demir minerallerinin çok farklı elektrokinetik özellikler göstermelerine bağlı olabilir.



Cizelge 4.3

Buğday Nişastası' nın Flokülasyon Etkinliği

Mineral	Flokülant Konsantrasyonu	Elektrolit	pH	Geçiş, %
Limonit	10 ppm	-	10,3	0
	10 ppm	$10^{-4}$ M NaF	10,3	2,5
	10 ppm	$10^{-3}$ M NaF	10,3	38
	10 ppm	-	7,8	95
Kaolen	10 ppm	-	10,3	0
	10 ppm	-	8,1	0
	10 ppm	-	5,6	0
	10 ppm	$10^{-4}$ M NaF	10,3	0
	10 ppm	$10^{-3}$ M NaF	10,3	0
	10 ppm	$10^{-2}$ M NaF	10,3	0
	10 ppm	$10^{-4}$ M CaCl <sub>2</sub>	10,3	0
	10 ppm	$10^{-3}$ M CaCl <sub>2</sub>	10,3	50
	10 ppm	$10^{-2}$ M CaCl <sub>2</sub>	10,3	75



#### 4.1.3 Kaolen-Limonit Karışımlarının Selektif Flokülasyonu

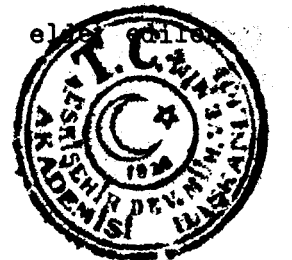
Elektrokinetik ölçmeler, yapay mineral karışımlarına ve demirli kaolenlere selektif flokülasyonu uygulama koşullarını saptamak için yapılmıştır. Bu ölçmeler sonunda elde edilen sonuçların yararları aşağıda belirtilmiştir :

a) Yapay mineral karışımlarına selektif flokülasyon uygulamadan önce, karşılıklı kümeleşme (mutual coagulation) olasılığını önlemek için mineraller aynı işaretli yüzey yükü taşımalıdır. Kaolen-limonit karışımında, pH 8,2 değeri altında karşılıklı kümeleşme oluşacaktır. (Şekil 4.1) Bu nedenle, selektif flokülasyon, pH 8,2 değeri üzerinde yapılmalıdır.

b) Selektif flokülasyonun temel koşullarından birisi, süspansiyonun dispersiyonunu ve dengesini sağlamaktır. Denge için, minerallerin yüksek zeta potansiyellerine (negatif veya pozitif) sahip olması gerekir. Yüksek pH değerlerinde limonitin zeta potansiyeli, kaolene karşıt olarak düşüktür ve zayıf bir denge oluşturur. Özellikle süspansiyonda florür iyonlarının varlığı, limonitin daha zayıf, kaolenin ise daha kuvvetli bir denge göstermelerine neden olur. (Şekil 4.2a ve 4.2b).

c) Limonitin yüksek mineral yoğunluğu da, parçacıkların dengesini etkiler.

Yukarıda belirtilen bilgilere dayanarak, kaolen-limonit karışımından, önce limonitin selektif flokülasyon ile ayırımı düşünülmüştür. Sonuçlar Çizelge 4.4 'te verilmektedir. Dekantasyon işlemi ile süspansiyondan ayrılan çöken kısım "artık" olarak değerlendirilmiştir. Deneylerde limonit flokülasyonu A 80 ile sağlanmış, bazı durumlarda dispersiyonu artırma amacı ile sodyum hekza-meta fosfat kullanılmıştır. Çizelge'de izlenildiği gibi limonitin kaolenden ayırımı kolayca sağlanmaktadır. Karışımda limonit oranı azaldığı zaman, elde edilen

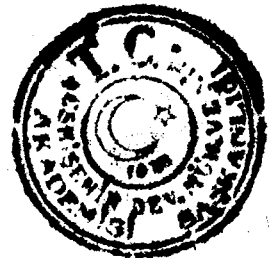


Çizelge 4.4

Yapay Kaolen- Limonit Karışımlarının Selektif Flokülasyonu

Süspansiyon				Artık	
Limonit (gr.)	Kaolen (gr.)	Elektrolit Naf, (Mol)	Dispersant (ppm.)	Ağırlık (gr.)	% Limonit
9	21	----	----	3,09	83,1
		----	50	2,80	86,0
		$10^{-4}$	50	4,80	88,4
		$10^{-3}$	50	3,60	92,3
		$10^{-2}$	50	3,21	95,6
3	27	$10^{-2}$	50	1,56	78,8
0,9	29,1	$10^{-2}$	50	1,30	55,6

— pH 9,2 değerinde yapılan bütün deneylerde,  
0,3 ppm. A 80 kullanılmıştır.



artıkta limonit yüzdesi düşmektedir. Süspansiyonda limonit oranının azalışı, limonit parçacıklarının çarpışma olasılıklarını zayıflatabilir.

Sodyum florür konsantrasyonundaki yükseliş, selektif flokülasyonun etkinliğini artırmaktadır. Özellikle sodyum florürün, sodyum hekza-meta fosfat ile birlikte kullanıldığı zaman, % 95,6 limonit içeren bir artık kolayca elde edilmektedir. Deney sonuçları elektrokinetik ölçmelerin sonuçları ile uyum içindedir.

Selektif flokülasyonun, kuru olarak öğütülen kaolen-limonit karışımı üzerinde etkisiz kaldığı gözlenmiştir. Süspansiyonun büyük bir kısmı selektivite(selectivity) göstermeden çökmüştür. Bu durum, kuru olarak yapılan öğütme sırasında, limonit ve kaolen parçacıklarının birbirleri üzerine sıvanmaları sonucu oluşabilir. Bu nedenle, selektif flokülasyon için yaş öğütme gereklidir.

#### 4.1.4. Demirli Kaolenlerin Selektif Flokülasyonu

Yapay kaolen-limonit karışımları ile yapılan deneylerden elde edilen olumlu sonuçlar, selektif flokülasyon yönteminin demirli kaolenler üzerinde de etkili olabileceğini göstermiştir. Demirden arındırılmış kaolen konsantresi elde etme olanağını araştırmak amacı ile selektif flokülasyon demirli kaolen numunelerine uygulanmıştır.

Numuneler üzerinde yapılan dağıtma ve dekantasyon deneyleri sonuçlarına göre, numuneler güç dağılır özelliktedir. Selektif flokülasyon için numune ince boyut dağılımı göstermelidir. Bu nedenle öğütme işlemi gerekmektedir.

Laboratuvar tipi porselen değirmen ile yapılan 30 dakika öğütme işlemi sonunda, her iki numunenin -38 mikron altına inmesi sağlanmış ve elde edilen süspansiyonlar selektif flokülasyon



deneylerinde kullanılmıştır. Bütün deneyler A 80 kullanılarak , pH 9,2 değerinde yapılmıştır.

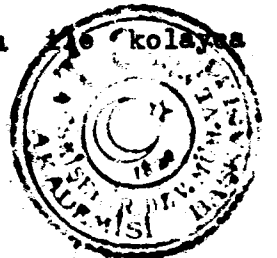
Deneylerde izlenen standart yol aşağıdadır:

200 gr. numune, 100 ppm. sodyum hekza-meta fosfat içeren 400 ml. su(pH 9,2) ile karıştırılarak öğütülmüştür. Öğütme sonucu elde edilen süspansiyon, 2 litrelik behere konmuş ve 100 ppm. sodyum hekza-meta fosfat içeren 1400 ml. su(pH 9,2) kullanarak katı oranı % 10'a düşürülmüştür. Mekanik karıştırıcı ile yüksek devirde karıştırılan süspansiyona, 15 dakika sonra sodyum florür ve 1 dakika sonra da 0,2 ppm. flokülant eki yapılmıştır. Flokülant ekinden 5 dakika sonra deviri azaltılan karıştırma, 15 dakika sürmüştür. Çöken kısım(artık), süspansiyondan dekantasyonla ayrılmıştır.

#### 4.1.4.1. Sodyum Florür ve Sodyum Hekza-Meta Fosfatın Etkisi

Sodyum florür ve sodyum hekza-meta fosfatın demirli kaolen numunelerinin selektif flokülasyonuna etkisini incelemek amacı ile 4 deney yapılmıştır. 1.demirli kaolen numunesi kullanarak yapılan deneylerin sonuçları Çizelge 4.5'de verilmektedir.

İzlenildiği gibi, sodyum hekza-meta fosfat ve sodyum florür kullanılmadığı zaman, selektif flokülasyon etkili değildir. Süspansiyonun büyük bir kısmı, seçicilik(selektivite) göstermeden çökmüştür. Yapay karışımlarda gözlenmeyen bu durum, doğal numunenin saf mineral karışımlarından çok farklı olduğunu vurgulamaktadır. Doğal numunenin içerdiği mineraller, jeolojik koşullara bağlı olarak çeşitli fazlara dönüşebilir veya öğütme sırasında birbirlefi üzerine sıvanabilirler. Ayrıca, mineraller yöntemin etkinliğini azaltan metal tuzları da içerebilir. Metal tuzlarının mineral yüzeylerinde oluşturacağı zararlı etkilerin önlenmesi ve dengeli bir süspansiyon eldesi için sodyum hekza-meta fosfatın, sodyum florür ile birlikte kullanımı gereklidir. Bilindiği gibi, dispersant olarak kullanılan fosfat iyonları, çeşitli metal tuzları



Çizelge 4.5.

Sodyum Florür ve Sodyum Hekza-Meta Fosfatın Etkisi

Deney No	NaF	Fosfat	Ürünler	Ağırlık,%	% Fe	Demir Dağılımı,%
1	Yok	Yok	Konsantre	40	1,20	38,5
			Artık	60	1,28	61,5
2	4,2 ppm	100 ppm	Konsantre	77,5	1,15	71,2
			Artık	22,5	1,60	28,8
3	42 ppm	100 ppm	Konsantre	83	1,10	73
			Artık	17	2,00	27
4	420 ppm	100 ppm	Konsantre	92	1,05	77,28
			Artık	8	3,55	22,72
Numune				100	1,25	100





bileşik yapabilirler.

Sodyum hekza-meta fosfat ve sodyum florür birlikte kullanıldığı zaman, konsantre ağırlığı artmaktadır. Sodyum florür konsantrasyonundaki artış, konsantrede demir yüzdesinin düşmesine neden olmaktadır. Özellikle, 420 ppm. sodyum florür varlığında, demir yüzdesi 1,05 olan bir konsantre elde edilmektedir. Konsantredeki demir yüzdesinin kabul edilebilir sınıra çok yakınlaşması, selektif flokülasyon yönteminin demirli kaolenler üzerinde etkili olduğunu göstermektedir. Elde edilen sonuçlar, elektrokinetik ölçmeler ile uyum içindedir.

Yöntemin etkinliği kanıtlandıktan sonra, konsantrede demir yüzdesini düşürebilmek amacı ile akım şeması oluşturulmuştur.

#### 4.1.4.2. Akım Şeması

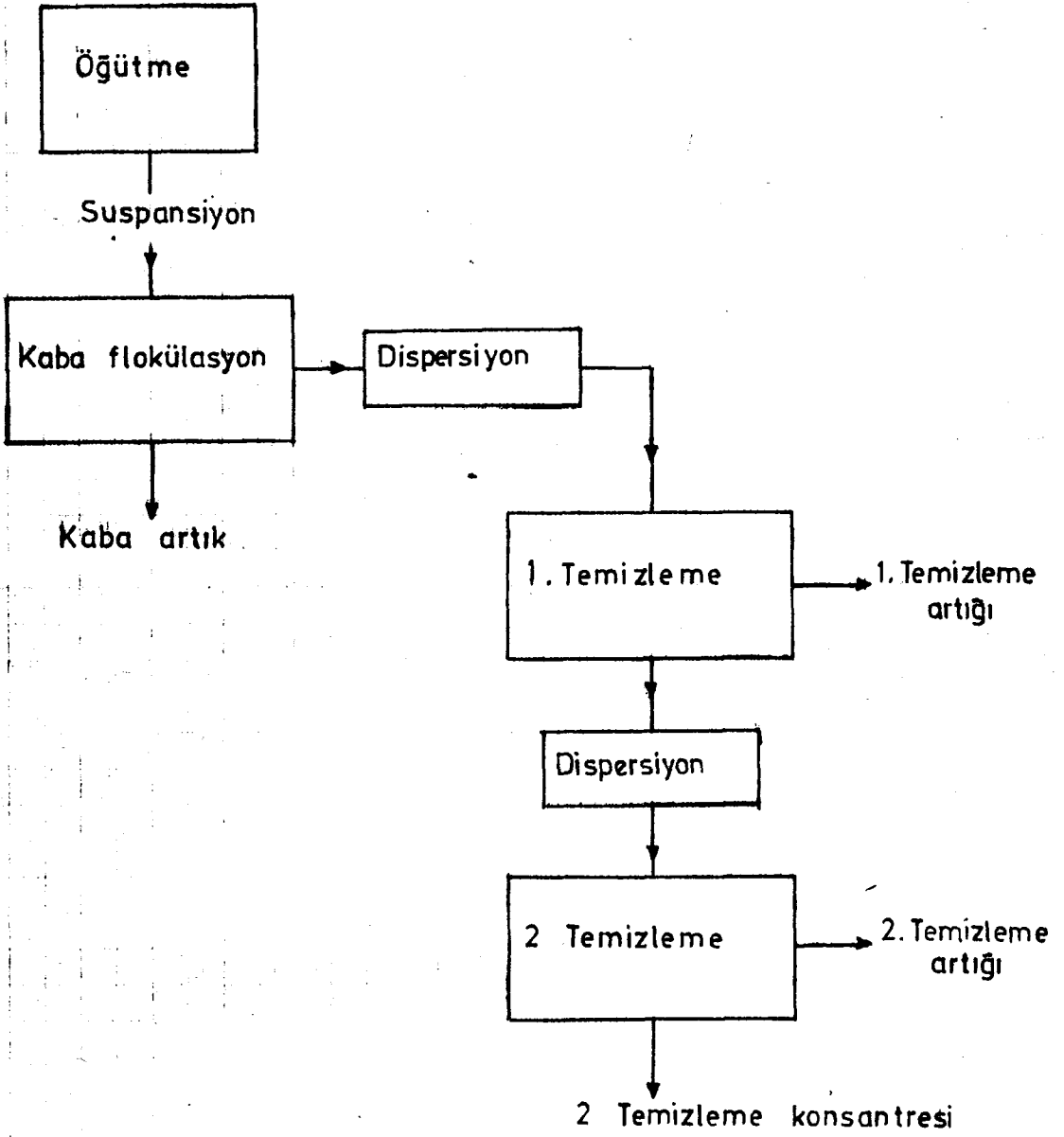
Selektif flokülasyon için düşünülen akım şeması, flotasyonda uygulanan akım şemalarının benzeridir.

Akım şeması 1 kaba ve 2 temizleme devrelerinden oluşmaktadır. Kaba flokülasyon devresinden elde edilen kaba konsantrenin demir yüzdesi, 1. temizleme devresinde düşürülür. 1. temizleme konsantresindeki demir oranı, kabul edilebilir sınır altına düşmediği zaman, konsantre 2. temizleme devresine gönderilir( Şekil 4.5 ).

Akım şemasının oluşturulması için yapılan deneylerde izlenen yol aşağıdadır:

5. Deney- 200 gr. numune, 100 ppm. sodyum hekza-meta fosfat, 420 ppm. sodyum florür ve 0,2 ppm. flokülant kullanılarak standart deney yolu izlenmiştir. Süspansiyon(kaba konsantre), çöken kısımdan(kaba artık) dekantasyonla ayrıldıktan sonra, 2 litrelik behere konarak, mekanik karıştırıcı ile yüksek devirde karıştırılmıştır. 5 dakika sonra, 0,1 ppm. flokülant eki yapılmış ve 1 dakika sonra deviri azaltılan karıştırma 5 dakika sürdürülmüştür.





Şekil 4.5 Selektif flokülasyon akım şeması



Çöken kısım(1.temizleme artığı), süspansiyondan(1.temizleme konsantresi) dekantasyonla ayrılmıştır.

6.Deney- 200 gr. numuneye 5.deneydeki işlem uygulandıktan sonra elde edilen 1.temizleme konsantresi, 2 litrelik behere konarak, mekanik karıştırıcı ile yüksek devirde karıştırılmıştır. 5 dakika sonra, 0,05 ppm. flokülant eki yapılmış ve 1 dakika sonra deviri azaltılan karıştırma 5 dakika sürmüştür. Çöken kısım(2.temizleme artığı), süspansiyondan(2.temizleme konsantresi) dekantasyonla ayrılmıştır.

Çizelge 4.6'da görüldüğü gibi, deneyler beklenenin üstünde iyi sonuçlar vermektedir. % 73,6 ağırlık ile elde edilen 1.temizleme konsantresinde demir, % 0,80'e düşmektedir. Bu değer, kabul edilebilir sınır altındadır.

2.temizleme devresinden sonra, 1.temizleme konsantresindeki demir yüzdesi daha da azalmaktadır. Demir yüzdesinin(% 0,26), kabul edilebilir sınırın çok altında olmasına rağmen, konsantre ağırlığı(% 23,57) çok düşüktür. Bu nedenle 1 kaba-1 temizleme devresi yeterli görülmüş ve 4.1.4.3-4 bölümlerinde yapılan deneyler için 5.deney esas alınmıştır.

#### 4.1.4.3 Katı Oranının Etkisi

Selektif flokülasyonda katı oranı, % 10'dan % 20'ye yükseldiği zaman elde edilen sonuçlar Çizelge 4.7'de görülmektedir. Katı oranındaki artış, selektif flokülasyonu olumlu yönde etkilemektedir. 5.deney ile karşılaştırıldığında, konsantrenin ağırlığı yaklaşık olarak aynı kalmasına rağmen, demir oranı % 0,5'e düşmektedir. Bu düşme, katı oranının yükselmesi ile süspansiyondaki limonit parçacıklarının çarpışma olasılıklarının artmasına bağlı olabilir.

#### 4.1.4.4 Demir Oranının Etkisi

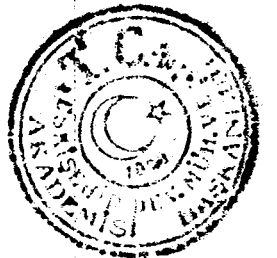
1.demirli kaolen numunesi üzerinde elde edilen olumlu sonuç



Çizelge 4.6

Akım Seması Deneyleri

Deney No	Ürünler	Ağırlık, %	% Fe	Demir Dağılımı, %
5	1. Temizleme Konsantresi	73,6	0,8	47,1
	1. Temizleme artığı	18,6	2,5	37,2
	Kaba artık	7,8	2,5	15,7
6	2. Temizleme Konsantresi	23,57	0,26	4,8
	2. Temizleme artığı	50,00	1,15	46
	1. Temizleme artığı	16,65	2,00	26,6
	Kaba artık	9,78	2,90	22,6
	Numune	100	1,25	100



Çizelge 4.7

Katı Oranının Etkisi

Ürünler	Ağırlık, %	% Fe	Demir dağılımı, %
1. Temizleme konsantresi	70,7	0,50	28,0
1. Temizleme artığı	10,3	1,70	14,4
Kaba artık	19	3,78	57,6
Numune	100	1,25	100

Çizelge 4.8

Demir Oranının Etkisi

Ürünler	Ağırlık, %	% Fe	Demir dağılımı, %
1. Temizleme konsantresi	55,7	0,98	11
1. Temizleme artığı	12,0	7,0	16
Kaba artık	32,3	11,8	73
Numune	100	5,2	100



lar nedeni ile selektif flokülasyon, 2.demirli kaolen numunesine de uygulanmıştır. % 20 katı oranında yapılan deney sonuçları Çizelge 4.8'de izlenmektedir.

Görüldüğü gibi, numunede demir oranının artışı selektif flokülasyonu etkilememektedir. Fakat, numunede demir oranının artışı ile konsantre ağırlığı düşmektedir. Bu durum, süspansiyonda konsantrasyonu artan limonit parçacıklarının, kaolen parçacıklarını sararak çökelmeleri nedeni ile olabilir.

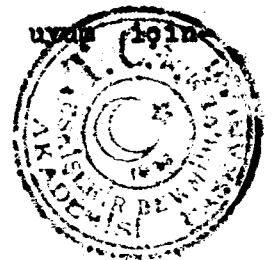
#### 4.2. Deney Sonuçlarının Tartışılması

##### 4.2.1. Kaolen, Limonit-Su Ara Yüzeyleri

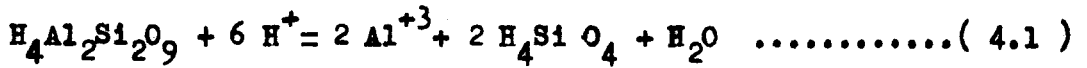
Kaolen parçacıkları, damıtık su içinde negatif yük taşırlar. Negatif yük, ortamın pH değerine bağlı değildir. Bazı araştırmacıların çalışmalarına göre, kaolen parçacıkları üzerinde negatif ve pozitif yük birlikte bulunur. Parçacıkların yan yüzeylerinde pozitif, üst yüzeylerinde ise negatif yük oluşur.<sup>(26,31,36)</sup>

Genellikle yan yüzeylerde, anyon değişiminin olduğu kabul edilir. Bu kısımlarda, gipsit yüzeylerinde olduğu gibi,  $Al(OH)_3$  yapısı yer alabilir.

Kristal kafesinin dislokasyonu sonucu, yan yüzeylerde kırılmış bağlar bulunur<sup>(34)</sup> ve potansiyeli belirleyen iyonların adsorpsiyonu ile elektriksel çift tabaka oluşacaktır. Alümina( $Al_2O_3$ ) ve silika zincirlerinin kırılmış olarak bulunduğu yan yüzeyler, gipsit ve kuvars yüzeyleri ile karşılaştırılabilir. Gipsit parçacıkları, kimyasal denge koşullarına ve çözelti pH'sına bağlı olarak pozitif veya negatif yük taşıyabilir.<sup>(18)</sup> Kimyasal denge durumunda, gipsitin sıfır yük noktası pH 8,2 değerinde oluşur. Buna göre, kaolenin yan yüzeyleri, pH 8,2 değerine kadar pozitif yük taşıyacaktır. Bu öneri, Flegmann'ın önerisi ile uyum içindedir.



dedir.<sup>(53)</sup> Flegmann'a göre, yan yüzeylerin biri pH 5,5-6,8 diğeri ise pH 8 olmak üzere iki tane sıfır yük noktası vardır. Kuvars parçacıkları negatif yük taşımalarına rağmen, çözeltide küçük ölçüde alüminyum iyonlarının varlığı durumunda, pozitif olarak yüklenirler.<sup>(18)</sup> Bu nedenle, kaolenin aşağıda gösterilen reaksiyona göre çözünmesi sonucu oluşan alüminyum iyonları, yan yüzeylerde silika yapısına bağlı olarak gelişen negatif yükün, pozitif duruma geçmesini sağlayabilir.<sup>(54)</sup>



Yan yüzeylerde oluşan pozitif yük, yüksek pH değerlerinde nötrleşir. pH 6,5 ve 8,5 değerlerinde, kaolenin yüzey yükünde oluşan ani değişimin, bu nötrleşmeye bağlı olduğu söylenebilir.

Spesifik adsorpsiyon sonucu, florür iyonları kaolenin yüzey yükünü artırır. Kaolenin kristal yapısında yer alan hidrok-sil(OH) iyonlarının, florür iyonları ile yer değiştirmesini inceleyen Romo ve Roy'a göre, florür iyonları hem hidrok-sil iyonları ile yer değiştirebilir hem de kaolenin çözünmesine neden olur.<sup>(55)</sup> Feldispat ve beril gibi bazı silikatların düşük pH'da kuvarsdan flotasyonla ayırımı için florür iyonlarının kullanıldığı bilinmektedir. Florür iyonları varlığında, feldispatın yüzey yükünde artış, kuvarsin yüzey yükünde ise azalma olduğu gösterilmiştir.<sup>(56-58)</sup> Bu nedenle, florür iyonları feldispat için canlandırıcı kuvars için ise bastırıcı olmaktadır. Kaolen-NaF sistemi için de florür iyonları aynı etkiyi göstermektedir. Fakat, kaolen-NaF çözelti sisteminde, F<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, Al<sup>+3</sup> iyonları dışında AlF<sub>4</sub><sup>-</sup> gibi bileşikler de bulunabilir.<sup>(55)</sup> Bu bileşiklerin varlığı, kaolenin sodyum florür içinde belirli ölçüde çözüldüğünü göstermektedir.

Aşağıdaki gözlemlere dayanarak, H<sup>+</sup> ve OH<sup>-</sup> iyonlarının, limonit için potansiyeli belirleyen iyonlar oldukları söylenebilir.



a)  $\text{Na}^+$  ve  $\text{F}^-$  iyonlarına karşıt olarak,  $\text{H}^+$  ve  $\text{OH}^-$  iyonları zeta potansiyeli maksimum yaparlar.

b) Sıfır yük noktası, çözelti pH'sı ile belirlenir ve elektrolit konsantrasyonuna bağlı değildir.

Elektriksel çift tabaka teorisine göre, yüzey potansiyeli ( $\psi_0$ ) pH ile doğrusal olarak değişir. Elektriksel çift tabaka boyunca oluşan potansiyel düşmesi, Stern ve dağılma tabakalarındaki potansiyel düşmelerin toplamına eşittir. Buna göre, zeta potansiyelin de (18) pH ile doğrusal olarak değişmesi gerekir:

$$\psi_0 = \frac{k T}{v e} \ln \frac{c_+}{c_+^0} = - \frac{k T}{v e} \ln \frac{c_-}{c_-^0} \dots \dots \dots (4.2)$$

Burada,  $c_+$ ,  $c_-$  = Potansiyeli belirleyen iyonların konsantrasyonları

$c_+^0$ ,  $c_-^0$  = Potansiyeli belirleyen iyonların sıfır yük noktasındaki konsantrasyonları

$e$  = Elektronik yük

$v$  = İyon valansı

$T$  = Mutlak sıcaklık

$k$  = Boltzman sabitidir.

Limonitin yüzey yükü ölçümleri sonucunda da zeta potansiyel-pH değişiminin doğrusal olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.1). Bu ilişki, limonit yüzeyindeki oksijenin çözeltideki  $\text{OH}^-$  ve  $\text{H}^+$  iyonları ile dengede bulunduğunu ve parçacıkların yüzeyinde oluşan elektrik yükün çözelti pH'sına bağlı olduğunu gösterir.

Limonit yüzeyi ile dengede bulunan demir hidroksil bileşiklerinin elektrik yükü etkisi önemli değildir. Çözünürlük verilerine göre,  $\text{H}^+$  ve  $\text{OH}^-$  iyonlarının konsantrasyonları, çözeltide oluşan demir bileşiklerine oranla çok yüksektir. (23)





Florür iyonları, limonitin yüzey yükünü önemli ölçüde azaltmaktadır. Bu durum, limonitin sodyum florür içinde belirli ölçüde çözünmesi sonucu oluşan demir-florür bileşikleri nedeni ile olabilir. Benzer sonuçlar, Shergold ve Mellgren'in çalışmasında kaydedilmektedir. Hematit üzerinde yapılan bu çalışmada, nitrik asit yerine hidroklorik asit pH ayarlaması için kullanıldığında, hematit yüzeyi daha çok negatif olmuştur.<sup>(41)</sup> Florür iyonları limonitin sıfır yük noktasını etkilemediği için Stern tabakasında spesifik adsorpsiyon söz konusu değildir.

#### 4.2.2. Selektif Flokülasyon Mekanizması

Selektif flokülasyon mekanizmasını, A 80'nin anyonik özelliği oluşturmaktadır. Negatif yük taşıyan flokülant molekülleri, elektrostatik itişme nedeni ile yüksek pH değerlerinde negatif yük taşıyan kaolen ve limonit parçacıklarına yapışmamaktadır. Parçacıklar üzerindeki yükün belirli bir değer altına düşmesi, polimer moleküllerinin parçacıkların yüzeylerine bağlanmalarına neden olur. Süspansiyona sodyum florür eki yapıldığında, kaolenin yüzey yükü artışı gösterirken limonitin yüzey yükü belirli bir değer altına düşmektedir. Bu nedenle, NaF-kaolen-limonit sisteminde, A 80 selektif olarak limonitin flokülasyonunu sağlar.

#### 4.2.3. Demirli Kaolenlerin Selektif Flokülasyonu

Selektif flokülasyon ile kaolenlerden demirin arındırılması gerçekleştirilmiştir. Ekonomik açıdan, yöntemin değerlendirilmesi bu çalışmanın dışında kalmaktadır. Fakat, selektif flokülasyonun flotasyondan daha ucuz bir yöntem olduğu söylenebilir. Selektif flokülasyonun, endüstriyel çapta demirli kaolenlere uygulanmasından önce, aşağıdaki noktalar gözönüne alınmalıdır:

a- Karıştırma zamanı ve devirinin selektif flokülasyona etkisi incelenmelidir.



b- Konsantre ağırlığını artırma yolunda çalışmalar yapılmıştır.

c- Endüstriyel çapta bir uygulama için iri flokülillerin oluşturulması gereklidir.

d- Kullanma suyu, selektif flokülasyon işlemine uygun özellikte olmalıdır.

e- Daha geniş çapta numuneler üzerinde pilot tesis çalışmaları yapılmalıdır.

#### 4.3. Genel Sonuçlar

Damıtık kaolenlerden selektif flokülasyon yöntemi ile demirin arındırılması olanağının incelendiği bu çalışmadan, aşağıdaki sonuçlara varılmıştır.

a- Damıtık su içinde kaolen parçacıkları, negatif yük taşırlar ve sıfır yük noktası göstermezler.

b- Florür iyonları kaolenin yüzey yükünü artırır. Yüzey yükündeki artış, florür iyonları konsantrasyonuna bağlıdır.

c- Limonitin izoelektrik noktası pH 8,2 değerinde oluşur.  $H^+$  ve  $OH^-$  iyonları, limonit için potansiyeli belirleyen iyonlardır.

d- Florür iyonları, limonitin yüzey yükünü azaltırlar. Yüzey yükündeki azalma, florür iyonları konsantrasyonuna bağlıdır.

e- Polimer molekülleri ve mineral parçacıklarının taşıdıkları negatif yük nedeni ile A 80, yüksek pH değerlerinde kaolen ve limonit flokülasyonu için etkili değildir. Fakat, süspansiyonda florür iyonları varlığı durumunda, A 80 limonit flokülasyonunu sağlar.

f- Limonit flokülasyonunu sağlayamayan A 100, kaolen için etkili bir flokülanttır.



g- Buğday nişastası, hiç bir pH değerinde kaolen için etkili bir flokülant değildir. Düşük pH değerlerinde, buğday nişastası limonit flokülasyonunu kolayca sağlamaktadır.

h- Sodyum florür varlığı durumunda, yapay kaolen-limonit karışımlarından limonitin selektif flokülasyonu, A 80 ile sağlanır.

i- Selektif flokülasyon mekanizmasını, A 80'nin anyonik özelliği oluşturmaktadır.

j- Selektif flokülasyon sonuçları, elektrokinetik ölçmeler ile uyum içindedir.

k- Yapay kaolen-limonit karışımları ile yapılan deneylerin sonuçlarına dayanarak selektif flokülasyonun % 1,25 ve % 5,2 Fe içeren kaolen numunelerine uygulanması sonucunda, kabul edilebilir kaolen konsantreleri elde edilmiştir. Bu konsantrelerin, eldesi için önerilen akım şeması, 1 kaba ve 1 temizleme devrelerinden oluşmaktadır.

l- Selektif flokülasyonda katı oranının artışı, ayırımı olumlu yönde etkilemektedir.



KAYNAKLAR

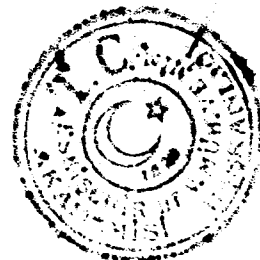
- 1) Yarar, B. and Kitchener, J.A.  
Trans. Inst. Min. Metall., Vol.79, C 23, (1970)
- 2) Collins, D.N. and Read, A.D.  
Min. Sci. Eng., Vol.3, p.19, (1971)
- 3) Friend, J.P. and Kitchener, J.A.  
Filtration and Separation, Vol.9, p.25, (1972)
- 4) Attia, Y.A.I.  
"Selective flocculation of copper minerals"  
Ph.D. Thesis, Univ. of London (1974)
- 5) Kitchener, J.A.  
Br. Polym. J., Vol.4, p.217, (1972)
- 6) Usoni, L. et al.  
"Proceedings of the eighth international mineral  
processing congress" Paper D.13, Leningrad (1968)
- 7) Read, A.D.  
Trans. Inst. Min. Metall., Vol.80, C 24, (1971)
- 8) Griot, O. and Kitchener, J.A.  
Trans. Faraday Soc., Vol.61, p.1026, (1965)
- 9) Frommer, D.W. and Sorensen, R.T.  
Bu Mines Rept. of Inv., No:6976, (1967)
- 10) Gaudin, A.M. and Malosemoff, P.  
J.Phys. Chem., Vol.37, p.597, (1933)
- 11) Beavers, A.H. and Marshall, C.E.  
Proc. Soil. Sci. Soc. Am., Vol.15, p.142, 1950(1951)



- 12) Yousef, A.A. et al.  
Trans. Inst. Min. Met., Vol.80, C 223, (1971)
- 13) Haseman, J.F.  
U.S.Patent 2660303 'Selective flocculation of colloidal phosphate ore in the presence of clay' (1953)
- 14) Kitchener, J.A. et al.  
'Proceedings of the eighth international mineral processing congress' Paper C 5, Leningrad (1968)
- 15) Clausen, C.R.A., Appleton, E.A. and Vink, J.J.  
International Journal of Mineral Processing, Vol.3,  
p.27, (1976)
- 16) Reed, A.D. and Hollick, C.T.  
Minerals Sci. Engng., Vol.8, No:3, p.202, (1976)
- 17) Kitchener, J.A.  
The scientific basis of flocculation, Part 2,  
Content 12, NATO advanced study institute,  
Christ's College, Cambridge, England (1977)
- 18) Tefek, M.  
'Studies of the processing of ferruginous bauxite ores' Ph.D. Thesis, Univ. of Wales (1978)
- 19) Tefek, M.  
'The beneficiation of the siliceous bauxite ores by selective flocculation'  
Second Balkan Mineral Processing Congress, Belgrad (1980)
- 20) Drzymala, J. and Fuerstenau, D.W.  
International Journal of Mineral Processing, Vol.8,  
p.265, (1981)



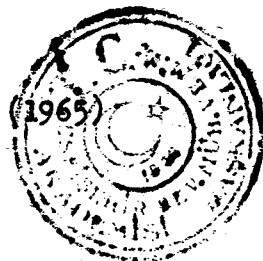
- 21) Svoboda, J.  
International Journal of Mineral Processing, Vol.8,  
p.377. (1981)
- 22) Fuerstenau, D.W. and Healy, T.W.  
'Principles of Mineral Flotation'  
Chapter 6, p.92, Academic Press Inc., New York (1972)
- 23) Parks, G.A. and de Bruyn, P.L.  
J.Phys. Chem., Vol.66, p.967. (1962)
- 24) Horwitz, W.  
J. Chem. Education, Vol.16, p.519. (1939)
- 25) Stern, O.  
Z. Electrochem., Vol.30, p.508. (1924)
- 26) Thiessen, P.A.  
Z. Electrochem., Vol.48, p.675. (1942)
- 27) Schofield, R.K. and Samson, H.R.  
Discussions Faraday Soc. No:18, p.135. (1954)
- 28) Marshall, C.E.  
'Colloidal Chemistry of the Silicate Minerals'  
Academic Press, Inc., p.195, New York (1949)
- 29) Norton, F.H. and Johnson, A.L.  
J.Am. Ceram. Soc., Vol.27(3), p.77. (1944)
- 30) Negm, A.  
'A Study of flotation characteristics of silicate minerals'  
Ph.D. Thesis, Univ. of Wales, (1976)
- 31) Street, N. and Buchanan, A.S.  
Aust. J. Chem., Vol.9, p.450. (1956)



- 32) Williams, K.P.  
'Rheology and microelectrophoresis of mineral suspensions'  
Ph.D. Thesis, Univ. of Wales, (1976)
- 33) Flegmann, A.W.  
'Studies on the colloid chemistry of kaolinite dispersions'  
Ph.D. Thesis, Univ. of Cambridge, (1967)
- 34) Hunter, R.J. and Alexander, A.E.  
Journal of Colloidal Science, Vol.18, p.820, (1963)
- 35) Williamson, W.O.  
Trans. Br. Ceram. Soc., Vol.50, p.10, (1951)
- 36) Ferris, A.P. and Jepson, W.B.  
J. Coll. Int. Sci., Vol.51, p.245, (1975)
- 37) Lorenz, P.B.  
Clays Clay Min., Vol.17, p.223, (1969)
- 38) Iwasaki, I. et al.  
Trans. AIME, March, p.97, (1962)
- 39) Parks, G.A.  
Chem. Rev., Vol.65, p.177, (1965)
- 40) Joy, A.S. and Watson, D.  
'Proceedings of the sixth international mineral processing congress' p.355, Pergamon Press Ltd., London (1965)
- 41) Shergold, H.L. and Mellgren, O.  
Trans. Instn. Min. Met., Vol.78, C 121, (1969)
- 42) Iwasaki, I. et al.  
Trans. AIME, June, p.113, (1962)



- 43) Schuylenborgh, J. and Sanger, A.M.H.  
Rec. Trav. Chim., Vol.68, p.999, (1949)
- 44) Joy, A.S. et al.  
Trans. AIME, Vol.229, p.5, (1964)
- 45) Iwasaki, I. et al.  
Trans. AIME, Vol.217, p.237, (1960)
- 46) Iwasaki, I. et al.  
Bu Mines Rept. of Inv., No:5593, (1960)
- 47) Archer, K. et al.  
Fuel, Vol.37, p.421, London (1958)
- 48) Kuz'kin, S.K. and Nebera, V.P.  
'Synthetic flocculants in dewatering processes'  
(Trans. J.E. Baker) National Lending Library,  
Boston Spa, Yorks, (1966)
- 49) Linke, W.F. and Booth, R.D.  
Trans. AIME, Vol.217, p.364, (1959)
- 50) Michaels, A.S. and Morelos, O.  
Industrial and Engineering Chemistry, Vol.47,  
No:9, p.1801, (1955)
- 51) Frommer, D.W.  
Trans.AIME, April, p.67, (1964)
- 52) Iwasaki, I. et al.  
Trans, AIME, Vol.244, p.88, (1969)
- 53) Flegmann, A.W. et al.  
Proc. Brit. Cer. Soc., Vol.13, p.31, (1969)
- 54) Garrels, R.M. and Christ, C.L.  
'Solutions, minerals and equilibria'  
Harper International Student Reprints, New York (1965)





- 55) Rome, L.A. and Roy, R.  
Amer. Min., Vol.42, p.165, (1957)
- 56) Dean, R.S. and Ambrose, P.M.  
Bu Mines Bulletin, No:449, (1944)
- 57) Runke, S.M. and Riley, J.M.  
Bu Mines Rept. of Inv., No:5339, (1957)
- 58) Buockenham, M.H. and Rogers, J.  
Trans. AIME, Vol.64, Part 1, p.11, (1954-55)

