

**KAOLİN VE ALUNITİN REAKTİF ADSORPSİYON  
MEKANİZMALARININ FLOTASYON REAKTİFLERİNİN  
SEÇİMİNE ETKİSİ**

**SABIHA KOCA**

*Anadolu Üniversitesi  
Merkez Kütüphane*

**DOKTORA TEZİ  
MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI  
CEVHER HAZIRLAMA BİLİM DALI  
HAZİRAN 1992**

KAOLİN VE ALUNİTİN REAKTİF ADSORPSİYON  
MEKANİZMALARININ FLOTASYON REAKTİFLERİNİN  
SEÇİMİNE ETKİSİ

Sabiha Koca /

Anadolu Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca  
Maden Mühendisliği Anabilim Dalında  
DOKTORA TEZİ  
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Doç. Dr. Hüseyin Özdağ

Haziran 1992

Sabiha KOCA'nın DOKTORA tezi olarak hazırladığı "Kaolin ve alunitin reaktif adsorpsiyon mekanizmalarının flotasyon reaktiflerinin seçimine etkisi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

10/11/1992

Oye : Prof. Dr. Rifat BOZKURT

Oye : Prof. Dr. Halim DEMIREL

Oye : Doc. Dr. Hüseyün ÖZDAG

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ..... 1992  
gün ve ..334-5..sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Rüstem KAYA  
Enstitü Müdürü

# İÇİNDEKİLER

## Sayfa

ÖZET .....	iv
SUMMARY .....	v
TEŞEKKÜR .....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xi
SİMGELER DİZİNİ .....	xvi
1. GİRİŞ .....	1
2. GENEL BİLGİLER .....	2
2.1. Kaolin .....	2
2.2. Alunit .....	3
2.3. Ara Yüzeylerde Elektriksel Özellikler, Elektriksel Çift Tabaka ve Zeta Potansiyeli .....	5
2.3.1. Helmholtz ve Perrin elektriksel çift tabaka modeli .....	7
2.3.2. Gouy-Chapman elektriksel çift tabaka modeli .....	8
2.3.3. Stern elektriksel çift tabaka modeli .....	9
2.3.4. Sıfır yük noktası (zpc) ve eş yük noktası (IEP) .....	11
2.3.5. Zeta potansiyeli (elektrokinetik potansiyeli) .....	12
2.3.6. Elektrokinetik olay ve zeta potansiyelin ölçülmesi .....	14
2.4. Infrared Spektroskopi .....	17
2.5. Kaolinin Zenginleştirilmesi .....	19
2.5.1. Yıkama, dağıtma ve boyuta göre sınıflandırma ile zenginleştirme .....	19
2.5.2. Manyetik ayırma ile zenginleştirme .....	20
2.5.3. Flokülasyon ile zenginleştirme .....	21
2.5.4. Flotasyon ile zenginleştirme .....	22
2.6. Alunitin Zenginleştirme .....	24
2.6.1. Flotasyon ile zenginleştirme .....	24
2.6.2. Kalsinasyon ve liç yöntemi ile zenginleştirme .....	26

## İÇİNDEKİLER (devamı)

	<u>Sayfa</u>
<b>3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR</b> .....	28
3.1. Elektrokinetik (zeta) Potansiyel Ölçümleri .....	30
3.1.1. Mikro-Elektroforez cihazının kalibrasyonu .....	33
3.1.2. Kaolinin ve alunitin elektrokinetik potansiyeline pH'ın etkisi .....	35
3.1.3. Çeşitli iyonların kaolin ve alunitin elektrokinetik potansiyeline etkisi .....	38
3.1.4. Flotasyon reaktiflerinin elektrokinetik potansiyeline etkisi .....	46
3.2. Infrared Spektroskopi Çalışmaları .....	67
3.3. Elektrokinetik ve Infrared Spektroskopi Deneyleri Sonuçlarının Değerlendirilmesi .....	85
3.4. Flotasyon Çalışmaları .....	86
3.4.1. Temiz kaolin ve temiz alunit ile anyonik flotasyon çalışmaları .....	87
3.4.1.1. En uygun reaktif cinsinin belirlenmesi için yapılan deneyler .....	90
3.4.1.2. En uygun toplayıcı miktarının belirlenmesi için yapılan deneyler .....	92
3.4.1.3. En uygun Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> miktarının flotasyona etkisini belirlemek için yapılan deneyler .....	93
3.4.1.4. pH değerinin etkisini belirlemek için yapılan deneyler .....	94
3.4.1.5. Bastırıcı kıvam süresinin flotasyona etkisini belirlemek için yapılan deneyler .....	95
3.4.1.6. Toplayıcı kıvam süresinin flotasyona etkisini belirlemek için yapılan deneyler .....	96
3.4.1.7. Flotasyon süresinin flotasyona etkisini belirlemek için yapılan deneyler .....	97

## İÇİNDEKİLER (devamı)

	<u>Sayfa</u>
3.4.1.8. Şebeke suyunun flotasyona etkisini belirlemek için yapılan deneyler .....	98
3.4.1.9. Sıcaklık değişiminin flotasyona etkisini belirlemek için yapılan deneyler .....	99
3.4.1.10. Kaolin + alunit miktarının flotasyona etkisini belirlemek için yapılan deneyler.....	100
3.4.2. Temiz kaolin ve temiz alunit ile katyonik flotasyon çalışmaları .....	101
3.4.2.1. En uygun reaktif cinsinin belirlenmesi için yapılan deneyler .....	101
3.4.2.2. En uygun toplayıcı miktarının belirlenmesi için yapılan deneyler .....	103
3.4.2.3. En uygun toplayıcı cinsinin belirlenmesi için yapılan deneyler .....	104
3.4.2.4. En uygun toplayıcı miktarının belirlenmesi için yapılan deneyler .....	105
3.4.2.5. Flotasyon süresinin flotasyona etkisini belirlenmesi için yapılan deneyler .....	106
3.4.2.6. pH değerinin flotasyona etkisini belirlenmesi için yapılan deneyler .....	107
3.4.2.7. Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> miktarının flotasyona etkisini belirlenmesi için yapılan deneyler.....	108
3.4.2.8. Toplayıcı kıvam süresini belirlemek için yapılan deneyler .....	109
3.4.3. Doğal alunitli kaolinler ile flotasyon çalışmaları .....	110
3.4.3.1. -0.010 mm boyutlu numunede toplayıcı miktarının belirlenmesi için yapılan deneyler	112
3.4.3.2. -0.010 mm boyutlu numunede bastırıcı miktarının belirlenmesi için yapılan deneyler	113

## İÇİNDEKİLER (devamı)

	<u>Sayfa</u>
<b>4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA</b> .....	114
4.1. Elektrokinetik Ölçümler .....	114
4.1.1. Kaolinin ve alunitin elektrokinetik potansiyeline pH'ın etkisi .....	114
4.1.2. Çeşitli iyonların kaolin ve alunitin elektrokinetik potansiyeline etkisi .....	115
4.1.3. Flotasyon reaktiflerinin elektrokinetik potansiyeline etkisi .....	116
4.2. Infrared Spektroskopi Çalışmaları .....	117
4.3. Flotasyon Çalışmaları .....	120
4.3.1. Anyonik flotasyon .....	121
4.3.2. Katyonik flotasyon .....	123
4.3.3. Doğal numuneler ile yapılan flotasyon çalışmaları .....	126
<b>ÖNERİLER</b> .....	128
<b>KAYNAKLAR DİZİNİ</b> .....	129
<b>EKLER</b>	

## ÖZET

Kaolinden alunitin seçimli olarak flotasyon ile ayrılmasını sağlamak için; bu minerallerin yüzey özelliklerini incelemek ve çeşitli iyonların ve flotasyon reaktiflerinin flotasyona etkisini araştırmak amacı ile çalışmalar yapılmıştır.

Temiz kaolin ve alunitin elektrokinetik potansiyelleri ölçülmüş, kaolinin sıfır yük noktası pH 2.7, alunitin ise pH 7.2 olarak belirlenmiştir.

Bu özelliklere bağlı olarak kaolin ve alunitin flotasyon reaktiflerini adsorplama mekanizmaları incelenmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak ve yorumlamak için infrared (IR) spektroskopi çalışmaları yapılmıştır. Infrared spektroskopi çalışmalarında yağ asitlerinin kaolin ve alunit yüzeyine kimyasal olarak adsorplandığı sülfanatlar ve aminlerin ise spesifik iyon adsorpsiyonu veya fiziksel olarak adsorbe oldukları belirlenmiştir.

Minerallerin seçimli olarak ayrılmasında anyonik ve katyonik flotasyon denenmiştir. Çalışmalarda en iyi sonuçlar anyonik flotasyon uygulamasında elde edilmiştir. Sodyum oleat kullanılarak %7.01 SO<sub>3</sub> içeren yapay alunitli kaolin numunesinin %68.07'si, %1.20 SO<sub>3</sub> içerikli kaolin olarak elde edilmiştir.

Yapay alunitli kaolin numuneleri ile bulunan en iyi koşullar daha sonra Balıkesir Sındırgı yöresinden alınan alunitli kaolin numunesinde uygulanarak zenginleştirme deneyleri yapılmıştır.



## SUMMARY

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

Electrokinetic potentials of pure kaolin and alunite were measured and zero point of charge of kaolin and alunite were determined as pH 2.7 and 7.2 respectively. The adsorption mechanism of flotation reagents on kaolin and alunite surface were investigated with respect to electrokinetic properties as well as infrared spectroscopy studies. Infrared spectroscopy studies were carried out in order to elucidate the adsorption mechanisms which proved to be chemical adsorption with fatty acid collectors. Sulphonate and amine adsorption on mineral surfaces took place as physical or specific ion adsorption.

Both anionic and cationic flotation of minerals were conducted. Anionic flotation of alunite produced better results. A final product of kaolin containing 1.20%  $\text{SO}_3$  was obtained from an artificial mixtures of kaolin and alunite sample containing 7.01%  $\text{SO}_3$  with a yield of 68.07%.

The best conditions, obtained from the artificial mixtures of minerals, were also applied to natural sample from Balıkesir Sındırgı region.

## TEŞEKKÜR

Doktora alıŐmalarımın yÖnetimini kabul ederek, bana bu tezi hazırlama olanağı sağlayan, alıŐmam sÜresince yapıcı eleŐtirileri ile alıŐmalarımaya yÖn veren Sayın Hocam Do. Dr. HÜseyin ÖZDAĞ'a, Öneri ve fikirlerinden yararlandığım Sayın Hocam Prof. Dr. Rifat BOZKURT'a teşekkür ederim.

Laboratuvarlarında alıŐma olanağı sağlayan Eskişehir Hava İkmal Bakım Merkez Komutanlığı yetkililerine, Kim. Yük. Müh. Binb. Dr. Ö. Lütfü UYANIK'a ve beni sabırla destekleyen aileme teşekkür ederim.

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Helmholtz modeli elektriksel çift tabaka .....	7
2.2. Gouy-Chapman modeli elektriksel çift tabaka .....	8
2.3. Stern modeli elektriksel çift tabaka .....	10
2.4. Stern tabakasında spesifik iyon adsorpsiyonu .....	11
3.1. Kaolinin boyut dağılımı eğrisi .....	141
3.2. Alunitin boyut dağılımı eğrisi .....	141
3.3. Kaolinin elektrokinetik potansiyeline pH'ın etkisi .....	142
3.4. Alunitin elektrokinetik potansiyeline pH'ın etkisi .....	142
3.5. KCl'ün kaolinin elektrokinetik potansiyeline etkisi .....	143
3.6. KCl'ün alunitin elektrokinetik potansiyeline etkisi .....	143
3.7. AlCl <sub>3</sub> 'ün kaolinin elektrokinetik potansiyeline etkisi .....	144
3.8. AlCl <sub>3</sub> 'ün alunitin elektrokinetik potansiyeline etkisi .....	144
3.9. Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 'ün alunitin elektrokinetik potansiyeline etkisi .....	145
3.10. Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> 'ün kaolinin elektrokinetik potansiyeline etkisi .....	145
3.11. Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> 'ün alunitin elektrokinetik potansiyeline etkisi .....	146
3.12. Oleik asitin kaolinin elektrokinetik potansiyeline etkisi .....	147
3.13. Oleik asitin alunitin elektrokinetik potansiyeline etkisi .....	147
3.14. 10 <sup>-2</sup> ve 10 <sup>-3</sup> M Sodyum oleatın kaolinin elektrokinetik potansiyeline etkisi .....	148
3.15. 10 <sup>-2</sup> ve 10 <sup>-3</sup> M Sodyum oleatın alunitin elektrokinetik potansiyeline etkisi .....	148
3.16. 10 <sup>-5</sup> M Sodyum oleatın kaolinin elektrokinetik potansiyeline etkisi .....	149
3.17. 10 <sup>-5</sup> M Sodyum oleatın alunitin elektrokinetik potansiyeline etkisi .....	149
3.18. 825'in kaolinin elektrokinetik potansiyeline etkisi .....	150
3.19. 825'in alunitin elektrokinetik potansiyeline etkisi .....	150

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devamı)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.20. 830'un kaolinin elektrokinetik potansiyeline etkisi .....	151
3.21. 830'un alunitin elektrokinetik potansiyeline etkisi.....	151
3.22. 845'in kaolinin elektrokinetik potansiyeline etkisi .....	152
3.23. 845'in alunitin elektrokinetik potansiyeline etkisi .....	152
3.24. Flotigam ENA'nın kaolinin elektrokinetik potansiyeline etkisi .....	153
3.25. Flotigam ENA'nın alunitin elektrokinetik potansiyeline etkisi .....	153
3.26. HF 2792'nin kaolinin elektrokinetik potansiyeline etkisi .....	154
3.27. HF 2792'nin alunitin elektrokinetik potansiyeline etkisi .....	154
3.28. Armoflote 13'ün kaolinin elektrokinetik potansiyeline etkisi ...	155
3.29. Armoflote 13'ün alunitin elektrokinetik potansiyeline etkisi ....	155
3.30. Armoflote 21'in kaolinin elektrokinetik potansiyeline etkisi ....	156
3.31. Armoflote 21'in alunitin elektrokinetik potansiyeline etkisi ....	156
3.32. Kaolinin infrared spektrumu .....	68
3.33. Alunitin infrared spektrumu .....	68
3.34. KBr'ün infrared spektrumu .....	69
3.35. Oleik asitin infrared spektrumu.....	69
3.36. Sodyum oleatın infrared spektrumu .....	70
3.37. 825'in infrared spektrumu .....	70
3.38. 830'un infrared spektrumu .....	71
3.39. 845'in infrared spektrumu .....	71
3.40. Flotigam ENA'nın infrared spektrumu .....	72
3.41. HF 2792'nin infrared spektrumu .....	72
3.42. Armoflote 13'ün infrared spektrumu .....	73
3.43. Armoflote 21'in infrared spektrumu .....	73
3.44. pH = 6.00'da $10^{-1}$ M oleik asitle karıştırılmış kaolinin infrared spektrumu .....	74

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devamı)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.45. pH = 9.15'te $10^{-1}$ M oleik asitle karıştırılmış kaolinin infrared spektrumu .....	74
3.46. pH = 7.00'de $10^{-1}$ M oleik asitle karıştırılmış alunitin infrared spektrumu .....	75
3.47. pH = 9.30'da $10^{-1}$ M oleik asitle karıştırılmış alunitin infrared spektrumu .....	75
3.48. pH = 6.10'da $10^{-1}$ M sodyum oleatla karıştırılmış kaolinin infrared spektrumu .....	76
3.49. pH = 9.20'de $10^{-1}$ M sodyum oleatla karıştırılmış kaolinin infrared spektrumu .....	76
3.50. pH = 6.25'de $10^{-1}$ M sodyum oleatla karıştırılmış alunitin infrared spektrumu .....	77
3.51. pH = 9.30'da $10^{-1}$ M sodyum oleatla karıştırılmış alunitin infrared spektrumu .....	77
3.52. pH = 8.50'de %5'lik 825'le karıştırılmış kaolinin infrared spektrumu .....	78
3.53. pH = 9.00'da %5'lik 825'le karıştırılmış alunitin infrared spektrumu .....	78
3.54. pH = 8.60'da %5'lik 830'la karıştırılmış kaolinin infrared spektrumu .....	79
3.55. pH = 9.10'da %5'lik 830'la karıştırılmış alunitin infrared spektrumu .....	79
3.56. pH = 9.00'da %5'lik 845'le karıştırılmış kaolinin infrared spektrumu .....	80
3.57. pH = 9.20'de %5'lik 845'le karıştırılmış alunitin infrared spektrumu .....	80
3.58. pH = 3.30'da %5'lik flotigam ENA'la karıştırılmış kaolinin infrared spektrumu .....	81
3.59. pH = 3.25'te %5'lik flotigam ENA'la karıştırılmış alunitin infrared spektrumu .....	81

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devamı)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.60. pH = 3.20'de %5'lik HF 2792'le karıştırılmış kaolinin infrared spektrumu .....	82
3.61. pH = 3.35'de %5'lik HF 2792'le karıştırılmış alunitin infrared spektrumu .....	82
3.62. pH = 3.30'da Armoflote 13'le karıştırılmış kaolinin infrared spektrumu .....	83
3.63. pH = 3.25'de Armoflote 13'le karıştırılmış alunitin infrared spektrumu .....	83
3.64. pH = 3.25'de Armoflote 21'le karıştırılmış kaolinin infrared spektrumu .....	84
3.65. pH = 3.30'da Armoflote 21'le karıştırılmış alunitin infrared spektrum .....	84
3.66. pH = 7.90'da Armoflote 21'le karıştırılmış alunitin infrared spektrum .....	85
3.67. Tek nikelde alunit mikro kristalleri .....	111
3.68. Çift nikelde alunit ve kuvars kristalleri .....	111

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Temiz kaolinin komple kimyasal analizi .....	29
3.2. Temiz alunitin komple kimyasal analizi .....	29
3.3. Temiz kaolinin boyut dağılımı .....	31
3.4. Temiz alunitin boyut dağılımı .....	32
3.5. Kaolinin elektrokinetik potansiyeline pH'ın etkisi .....	36
3.6. Alunitin elektrokinetik potansiyeline pH'ın etkisi .....	37
3.7. $10^{-2}$ M KCl'ün kaolinin elektrokinetik potansiyeline etkisi .....	38
3.8. $10^{-3}$ M KCl'ün kaolinin elektrokinetik potansiyeline etkisi .....	39
3.9. $10^{-2}$ M KCl'ün alunitin elektrokinetik potansiyeline etkisi .....	39
3.10. $10^{-3}$ M KCl'ün alunitin elektrokinetik potansiyeline etkisi .....	40
3.11. $10^{-2}$ M AlCl <sub>3</sub> 'ün kaolinin elektrokinetik potansiyeline etkisi ..	40
3.12. $10^{-3}$ M AlCl <sub>3</sub> 'ün kaolinin elektrokinetik potansiyeline etkisi ...	41
3.13. $10^{-2}$ M AlCl <sub>3</sub> 'ün alunitin elektrokinetik potansiyeline etkisi ...	41
3.14. $10^{-3}$ M AlCl <sub>3</sub> 'ün alunitin elektrokinetik potansiyeline etkisi ...	42
3.15. $10^{-2}$ M Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 'ün alunitin elektrokinetik potansiyeline etkisi .....	42
3.16. $10^{-3}$ M Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 'ün alunitin elektrokinetik potansiyeline etkisi .....	43
3.17. $10^{-2}$ M Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> 'ün kaolinin elektrokinetik potansiyeline etkisi .....	43
3.18. $10^{-3}$ M Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> 'ün kaolinin elektrokinetik potansiyeline etkisi .....	44
3.19. $10^{-2}$ M Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> 'ün alunitin elektrokinetik potansiyeline etkisi .....	44
3.20. $10^{-3}$ M Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> 'ün alunitin elektrokinetik potansiyeline etkisi .....	45
3.21. $10^{-1}$ M Oleik asitin kaolinin elektrokinetik potansiyeline etkisi .....	46
3.22. $10^{-2}$ M Oleik asitin kaolinin elektrokinetik potansiyeline etkisi .....	47

## ÇİZELGELER DİZİNİ (devamı)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
3.23. $10^{-3}$ M Oleik asitin kaolinin elektrokinetik potansiyeline etkisi .....	47
3.24. $10^{-1}$ M Oleik asitin alunitin elektrokinetik potansiyeline etkisi.....	48
3.25. $10^{-2}$ M Oleik asitin alunitin elektrokinetik potansiyeline etkisi .....	48
3.26. $10^{-3}$ M Oleik asitin alunitin elektrokinetik potansiyeline etkisi.....	49
3.27. $10^{-2}$ M Sodyum oleatın kaolinin elektrokinetik potansiyeline etkisi.....	49
3.28. $10^{-3}$ M Sodyum oleatın kaolinin elektrokinetik potansiyeline etkisi.....	50
3.29. $10^{-5}$ M Sodyum oleatın kaolinin elektrokinetik potansiyeline etkisi.....	50
3.30. $10^{-2}$ M Sodyum oleatın alunitin elektrokinetik potansiyeline etkisi.....	51
3.31. $10^{-3}$ M Sodyum oleatın alunitin elektrokinetik potansiyeline etkisi.....	51
3.32. $10^{-5}$ M Sodyum oleatın alunitin elektrokinetik potansiyeline etkisi.....	52
3.33. %1'lik 825'in kaolinin elektrokinetik potansiyeline etkisi .....	52
3.34. %2'lik 825'in kaolinin elektrokinetik potansiyeline etkisi .....	53
3.35. %1'lik 825'in alunitin elektrokinetik potansiyeline etkisi .....	53
3.36. %2'lik 825'in alunitin elektrokinetik potansiyeline etkisi .....	54
3.37. %1'lik 830'un kaolinin elektrokinetik potansiyeline etkisi .....	54
3.38. %2'lik 830'un kaolinin elektrokinetik potansiyeline etkisi .....	55
3.39. %1'lik 830'un alunitin elektrokinetik potansiyeline etkisi .....	55
3.40. %2'lik 830'un alunitin elektrokinetik potansiyeline etkisi .....	56
3.41. %1'lik 845'in kaolinin elektrokinetik potansiyeline etkisi .....	56
3.42. %2'lik 845'in kaolinin elektrokinetik potansiyeline etkisi .....	57
3.43. %1'lik 845'in alunitin elektrokinetik potansiyeline etkisi .....	57



## ÇİZELGELER DİZİNİ (devamı)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
3.44. %2'lik 845'in alunitin elektrokinetik potansiyeline etkisi .....	58
3.45. %1'lik Flotigam ENA'nın kaolinin elektrokinetik potansiyeline etkisi .....	58
3.46. %2'lik Flotigam ENA'nın kaolinin elektrokinetik potansiyeline etkisi .....	59
3.47. %1'lik Flotigam ENA'nın alunitin elektrokinetik potansiyeline etkisi .....	59
3.48. %2'lik Flotigam ENA'nın alunitin elektrokinetik potansiyeline etkisi .....	60
3.49. %1'lik HF 2792'nin kaolinin elektrokinetik potansiyeline etkisi .....	60
3.50. %2'lik HF 2792'nin kaolinin elektrokinetik potansiyeline etkisi .....	61
3.51. %1'lik HF 2792'nin alunitin elektrokinetik potansiyeline etkisi .....	61
3.52. %2'lik HF 2792'nin alunitin elektrokinetik potansiyeline etkisi .....	62
3.53. %1'lik Armoflote 13'ün kaolinin elektrokinetik potansiyeline etkisi .....	62
3.54. %2'lik Armoflote 13'ün kaolinin elektrokinetik potansiyeline etkisi .....	63
3.55. %1'lik Armoflote 13'ün alunitin elektrokinetik potansiyeline etkisi .....	63
3.56. %2'lik Armoflote 13'ün alunitin elektrokinetik potansiyeline etkisi .....	64
3.57. %1'lik Armoflote 21'in kaolinin elektrokinetik potansiyeline etkisi .....	64
3.58. %2'lik Armoflote 21'in kaolinin elektrokinetik potansiyeline etkisi .....	65
3.59. %1'lik Armoflote 21'in alunitin elektrokinetik potansiyeline etkisi .....	65

## ÇİZELGELER DİZİNİ (devamı)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
3.60. %2'lik Armoflote 21'in alunitin elektrokinetik potansiyeline etkisi .....	66
3.61. %90 Kaolin + %10 Alunit İçeren Numunenin Kimyasal Analizi .....	88
3.62. %80 Kaolin + %20 Alunit İçeren Numunenin Kimyasal Analizi .....	88
3.63. %70 Kaolin + %30 Alunit İçeren Numunenin Kimyasal Analizi .....	89
3.64. %60 Kaolin + %40 Alunit İçeren Numunenin Kimyasal Analizi .....	89
3.65. %50 Kaolin + %50 Alunit İçeren Numunenin Kimyasal Analizi .....	90
3.66. En Uygun Toplayıcı Cinsinin Belirlenmesi İçin Yapılan Deneylerin Sonuçları .....	91
3.67. En Uygun Toplayıcı Miktarının Belirlenmesi İçin Yapılan Deneylerin Sonuçları .....	92
3.68. En Uygun Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> Miktarının Belirlenmesi İçin Yapılan Deneylerin Sonuçları .....	93
3.69. pH Değerinin Flotasyona Etkisini Belirlemek İçin Yapılan Deneylerin Sonuçları .....	94
3.70. Bastırıcı Kıvam Süresinin Flotasyona Etkisini Belirlemek İçin Yapılan Deneylerin Sonuçları .....	95
3.71. Toplayıcı Kıvam Süresinin Flotasyona Etkisini Belirlemek İçin Yapılan Deneylerin Sonuçları .....	96
3.72. Flotasyon Süresinin Flotasyona Etkisini Belirlemek İçin Yapılan Deneylerin Sonuçları .....	97
3.73. Şebeke Suyunun Flotasyona Etkisini Belirlemek İçin Yapılan Deneyler .....	98
3.74. Sıcaklık Değişiminin Flotasyona Etkisini Belirlemek İçin Yapılan Deneyler .....	99

## ÇİZELGELER DİZİNİ (devamı)

Çizelge	Sayfa
3.75. Kaolin + Alunit Miktarının Flotasyona Etkisini Belirlemek İçin Yapılan Deneyler .....	100
3.76. En Uygun Toplayıcı Cinsinin Belirlenmesi İçin Yapılan Deneylerin Sonuçları .....	102
3.77. En Uygun Toplayıcı Miktarlarının Belirlenmesi İçin Yapılan Deneylerin Sonuçları .....	103
3.78. En Uygun Toplayıcı Cinsinin Belirlenmesi İçin Yapılan Deneylerin Sonuçları .....	104
3.79. En Uygun Toplayıcı Miktarlarının Belirlenmesi İçin Yapılan Deneyler .....	105
3.80. Flotasyon Süresinin Belirlenmesi İçin Yapılan Deneylerin Sonuçları .....	106
3.81. pH Değerinin Flotasyona Etkisini Belirlemek İçin Yapılan Deneylerin Sonuçları .....	107
3.82. Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> Miktarının Flotasyona Etkisini Belirlemek İçin Yapılan Deneylerin Sonuçları .....	108
3.83. Toplayıcı Kıvam Süresini Belirlemek İçin Yapılan Deneylerin Sonuçları .....	109
3.84. -0.010 mm Boyutlu Alunitli Kaolinin Komple Kimyasal Analizi .....	110
3.85. En Uygun Toplayıcı Miktarının Belirlenmesi İçin Yapılan Deneylerin Sonuçları .....	112
3.86. En Uygun Bastırıcı Miktarının Belirlenmesi İçin Yapılan Deneylerin Sonuçları .....	113

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
s	Elektroosmozun olmadığı seviye (Stationary leves)
d	Hücrenin genişliği (cm)
L	Hücrenin yüksekliği (cm)
U	Tanenin hareketliliği ( $\mu \text{ sn}^{-1} \text{ cm volt}^{-1}$ )
v	Tanenin hareket hızı ( $\mu \text{ sn}^{-1}$ )
E	Uygulanan elektrik alanı (volt/cm)
I	Elektrodlar arası etkin mesafe (cm)
D	Suyun dielektrik katsayısı
ζ	Elektrokinetik potansiyel (mV)
η	Suyun vizkozitesi
I	Devreden geçen akım (mA)
V	Osiloskoptan okunan gerilim (mV)
R	Devreye bağlanan telin direnci (ohm)
R'	Hücreden geçen direnç (ohm)
A	Hücrenin kesit alanı (cm <sup>2</sup> )
K	10 <sup>-</sup> M KCl çözeltisinin elektriksel iletkenliği (ohm <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
V	Uygulanan voltaj (volt)
zpc	Sıfır yük noktası (zero point of charge)
IR	Infrared spektroskopi
M.T.A.	Maden Tetkik Arama

## 1. GİRİŞ

Kağıt ve seramik endüstrisinin ana hammaddelerinden olan kaolin doğada alunit ile beraber bulunabilmektedir. Özellikle yurdumuzda kuzey batı Anadolu Bölgesindeki kaolin yatakları önemli oranda alunit içermektedir (Ustaer and Gurgey, 1975). Sınırlı kaolin rezervlerinden elde edilen üretim, gereksinimi karşılamaya yeterli değildir, bu nedenle yeni rezervler araştırılırken, mevcut yataklardan elde edilen kaolinlerinde zenginleştirilerek kullanıma sunulması çeşitli araştırmacılar tarafından yürütülen belli başlı araştırma konularındandır. Kaolin için yürütülen bu çalışmaların çoğunluğu demir ve kuvars içeriklerinin düşürülmesine yöneliktir. Kağıt sanayiinde alunitli kaolinler kullanılabilmesine karşın; seramik sanayiinde, pişme sırasında  $SO_3$  çıkışı gözenek ve kabarcık oluşumuna neden olarak kaliteyi bozduğundan kaolin içerisinde alunit istenmez.

Kaolinden alunitin ayrılması için uygulanan başlıca yöntemler kalsinasyon, flotasyon ve flokülasyondur (Dixit and Miller, 1980; Hwang, et al, 1986; Can ve İnel, 1988; Jungheng, 1984). Bunlardan kalsinasyon pahalı bir yöntem olup ekonomikliği tartışmalıdır. Flotasyon ve flokülasyon gibi fizikokimyasal yöntemler bir seçenek olduğundan; ayrıca yurdumuz için önemli rezervler olan bu yatakların değerlendirilmeleri gündeme geldiğinden, yeterince bilinmeyen alunitin yüzey özelliklerinin belirlenmesi ve kaolinden uzaklaştırılma olanaklarının araştırılması bu çalışmanın başlıca amacı olmuştur. Alunit ile beraber kaolinin de yüzey özellikleri belirlenmiştir. Her iki mineralin yüzey özelliklerinin yanı sıra çeşitli toplayıcıların mineral yüzeyine adsorpsiyon mekanizmaları da araştırılmıştır.

Belirlenen yüzey özelliklerine ve adsorpsiyon mekanizmalarına göre; oluşturulan yapay numunelerden flotasyon ile zenginleştirme çalışmaları araştırmada önemli bir yer kapsamaktadır. Doğal numuneler ile de flotasyon çalışmaları denenmiştir.

## 2. GENEL BİLGİLER

Bu bölümde kaolin ve alunit mineralleri hakkında genel bilgiler, ayrıca zenginleştirilmeleri ile ilgili kısa bilgiler verilmiştir.

Flotasyon uygulamasının asıl nedeni minerallerin seçimli olarak yüzdürülmeleridir. Yüzdürme işlemi öncesi mineral çözelti arayüzeyinde meydana gelen ve seçimliliğin yaratılmasının temelini oluşturan fiziko-kimyasal olaylar incelenmiş ve ayrıntılı olarak verilmiştir.

### 2.1.Kaolin

Kaolin;  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$  formülüne sahip %39,50  $Al_2O_3$ , %46.55  $SiO_2$ , %13.95  $H_2O$  içeren bir mineraldir ve doğada  $Fe_2O_3$ ,  $CaCO_3$ , mika gibi safsızlıklarında yapısında bulundurabilir (Doğan, 1985; Ceramic Industry, 1990; Bozkurt, 1987).

Mat ve gevşek toprağımsı görünümde nadiren kristal halde bulunan kaolinin Mohs'a göre sertliği 2-3; özgül ağırlığı 2.6'dır. Saf olduğunda beyaz, safsızlıklara bağlı olarak yeşilimsi ve sarımsı renklerde olabilir.

Kaolin tabakalı bir yapı göstermekte olup kristal yapısı bir dörtyüzlü ve bir de sekizyüzlülerden oluşan birbirine bağlı iki tabakadan meydana gelmiştir.

Kaolinin oluştuğu ana kayaç kompleks alümina silikatlardan meydana gelmektedir. Bu silikatlar ise alterasyon sırasında hidrolize olmaktadır. Alkali ve toprak alkali iyonlar çözünerek ve tuzları oluşturarak uzaklaşırlar. Geri kalan madde alüminyum silikat ve yapısal silisyum dioksittir. Feldspat, mika, kuvars gibi henüz ayrışmamış olan mineral artıkları da kaolinin bünyesinde kalırlar (Arcasoy, 1983).

Temiz ve saf kaolinler karbondioksitli sıcak su kaynaklarının derinlerdeki granit ve pegmatitler üzerine etkileri sonucu meydana gelirler. Yüzeyle oluşan kaolinler ise az çok karışıktır. Magmatik kökenli kaolin yataklarının kalitesi ve jeolojik yapı özellikleri magmanın katıldığı derinliğe ve onun kimyasal bileşimine bağlıdır (Wolfe, 1984, Roger and Neal, 1975, Seyhan, 1972, Mining Annual Review, 1984).

Kaolin en fazla kağıt ve seramik endüstrilerinde kullanılmaktadır. Kağıt endüstrisinde kullanılan kaolinin beyaz, doğal parlaklığa sahip, yumuşak ve suda kolay dağılılabılır özellikte olması istenir.

Beyazlık dolgu kaolinde %83-84, kaplama kaolinde %87-88, tane boyut dağılımı homojen ve dolgu kaolinde tamamının 45 mikronun altında, kaplama kaolinde de 15 mikronun altında ve en az %70'inin 2 mikronun altında olması istenir (Phillips, 1963, Harben, 1979; Clark, 1976).

Seramik endüstrisinde ise porselen ve fayans hamurunun esasını kaolin oluşturur. Bu endüstride plastiklik özelliği önemli olup, plastiklik suyunun %25-35 civarında olması, 1150-1300<sup>0</sup>C'de pişmesi ve pişme renginin beyaz olması istenir. Kaolinde bulunması mümkün olan karbonatlar, sülfatlar, sülfürler ve metal oksitler (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>) istenmezler. Pişmemiş seramiklerin kuruma ve nakliye sırasında kırılıp dağılmamaları için bir kuru mukavemete sahip olmaları gerekir. Plastik kaolinin kuru mukavemeti 40-55 kg/cm<sup>2</sup> olmalıdır. Üretilen mamul maddelerin istenilen boyutlarda olması için kaolinin kuruma küçülmesi %5-7 olmalıdır. Bunun yanında pişme küçülmesi ve basınç mukavemeti gibi özellikler önemlidir.

Beyaz çimento üretiminde renk verici Fe, Mn, Ti oksitleri içermeyen, beyaz pişen kaolin kullanılmaktadır. Boya ve plastik endüstrisinde ise elektriksel direnç ve tane inceliği önem kazanmaktadır.

Kaolinin diğer kullanım alanları ise lastik, refrakter, tıbbi ve zırai ilaçlar, kozmatik, tekstil, marley yer döşemeleri gibi endüstrilerdir (Taggart, 1945; Watson, 1982; İstanbul Porselen Seminer notları, 1982).

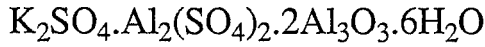
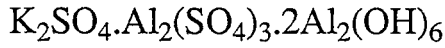
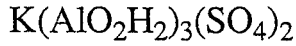
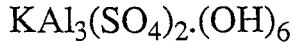
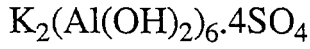
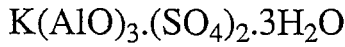
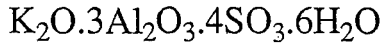
## 2.2. Alunit

Alunit  $KAl_3(SO_4)_2.(OH)_6$  formülüne sahip, 3.5-4 Mohs sertliğinde, özgül ağırlığı 2.65 olan bir mineraldir (Brady, 1963).

Alunit bileşim ve yapı itibariyle jarosit adı verilen bir seri mineral grubundan bir tanesidir. Doğada Na ve K içeren yada bu ikisinin izomorfik karışımı halinde bulunur. Alunit genellikle doğada kil

mineralleri ve SiO<sub>2</sub> ile beraber bulunur. Saf bir K-Aluniti %10.62 K<sub>2</sub>O, %36.80 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %39.00 SO<sub>3</sub>, %13.55 H<sub>2</sub>O içermektedir. Saflık derecesine göre beyaz, pembemsi, grimsi renklerde görülebilirler (Gülensoy, 1968).

Alunit için araştırmacıların yaptıkları alışmalar sonucunda alunitin yapısını ve kimyasal formülünü açıklayan 9 formül vermişlerdir. Bu formüller aşağıda verilmiştir.



Yukarıdaki formüller saf bir mineral için söz konusu olmaktadırlar (Şengil ve Gülensoy, 1989).

Alunit mineraline çoğunlukla ayrışmış volkanik kayalarda rastlanmaktadır. Bazı bölgelerde volkanlardan çıkan kükürt buharlarının volkanik (lösit gibi) kayalara etki etmesi sonucu alunit oluşmuştur. Bazı hallerde ise alunit pirit içeren kayaların killer üzerine etkisinden meydana gelmiştir (Butler and Gale, 1912; Callaghan, 1973; Hall, 1978).

Alunit cevheri 15. asır başından sonlarına kadar sadece potas sapı üretiminde kullanılırken teknolojik gelişmelere paralel olarak ve cevher yapısındaki diğer bileşenlerin de değerlendirilmesi amacı ile alümina, alüminyum sülfat, sülfürik asit, gübre ve seramik üretiminde kullanılmaya başlanmıştır (Şengil ve Gülensoy, 1984; Hall and Bauer, 1980; Norton, 1974; Tolun, 1950).

Alümina alüminyum üretiminde başlangıç maddesidir. Alümina çoğunlukla boksit cevherinden Bayer Metodu ile üretilmektedir. Ancak dünyada boksit yataklarının tükenebileceği düşüncesi ile araştırmalar alünit, kaolin, lösit gibi alümina içeren cevherler üzerine



yönlendirilmiştir. Alünit cevherinden alümina; 600-650<sup>0</sup>C de kalsine edilen cevherin asidik çözünürleştirilmesi ile elde edilen tuzların kalsinasyonu sonucunda üretilmektedir (Parkinson, 1971; Froisland, et al., 1987; Barclay and Peters, 1976).

Alünitin çimento endüstrisinde kullanılışı ise cevher 600-700<sup>0</sup>C de kalsine edildikten sonra meydana gelen potasyum ve alüminyum bileşenleri  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  ve  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  suda çözünebilir hale geçer. Bu bileşimdeki sülfat tuzu katkıları çimentonun sertleşmesini hızlandırır ve mukavemetini artırır. Alunit çimento endüstrisinde alunit-kireçtaşı, alunit-dolomit, alunit-jips, alunit-barit çimentoları yapımında ve portland çimentosunun özelliklerini iyileştirmek amacıyla kullanılır.

Alunit ve alunitli killerin seramik endüstrisinde kullanımı daha çok refrakter amaçlı olmuştur. Killere alunit cevheri karıştırıldığında elde edilen refrakter maddelerin, mekanik mukavemet, hacim ağırlığı, kırılma dayanımı değerlerinde yükselmeyi sağlarken, gözeneklilik ve pişme küçülmesini düşürür. Kile katılan maksimum alunit cevheri miktarı %20-25 arasında olmalıdır. Daha fazla oranlarda alunit katıldığında, pişme anında çıkan  $SO_3$  gazı sinterleşmeyi zorlaştırmakta, sülfatlar da yüksek sıcaklıkta şişme yapmaktadır (Can ve İnel, 1988).

Alunit cevheri, öğütülüp kalsine edildikten sonra doğrudan yada azot içeren asitlerle muamele edildikten sonra gübre olarak kullanılabilir. Alunit fosfat kayası,  $NH_3$  ve NaOH çözeltileriyle de muamele edilerek değişik gübreler elde edilmektedir (Gülensoy, 1968).

Alunit kalsine edildikten sonra  $H_2SO_4$  ile muamele edilerek su arıtmada koagülant olarakta kullanılmaktadır (Brady, 1963; Gülensoy ve Şengil, 1989).

### 2.3. Arayüzeylerde Elektriksel Özellikler, Elektriksel Çift Tabaka ve Zeta Potansiyel

Çoğu mineraller su gibi polar bir ortam ile temas haline geldiğinde yüzeylerinde bir elektrik yükü oluşur. Minerallerde yüzey yükü

oluşmasını sağlayan değişik fizikokimyasal nedenler vardır. Bunlar arasında iyonlaşma, iyon adsorpsiyonu ve iyon çözünümü en önemlilerindedir (Shaw, 1970; Fuerstenau, 1982; Fuerstenau, et al., 1985).

Yüzeyde oluşan elektrik yükü polar ortam içersinde mineral yüzeyi etrafındaki iyonların dağılımını da etkiler. Yüzeyle ters işaretli iyonlar "dengeleyici iyonlar" (counter ions) olarak adlandırılırlar ve mineral yüzeyine doğru çekilirler ve yüzeyle aynı elektrik yükü taşıyanlara ise "eş yüklü iyonlar" (co ions) denir. Ve mineral yüzeyinden itilirler. Burada mineralin yüzey elektrik yükünü büyüklük ve işaretçe belirleyen mineral ve çözelti arayüzeyinde bulunup her iki faza da geçebilen iyonlara ise "potansiyel belirleyen iyonlar" denir. Genellikle minerali oluşturan iyonlar, hidrojen ve hidroksil iyonları, minerali oluşturan iyonlar ile çözünmeyen metal tuzları oluşturan toplayıcı iyonları ve ayrıca minerali oluşturan iyonlar ile kompleks iyonlar yapabilen iyonlar potansiyeli belirleyen iyonlar olabilirler (Fuerstenau, et al., 1985; De Bruyn and Agar, 1962; Yarar, 1979; Le, 1981; Fuerstenau, 1982)

Mineral yüzeyinde yukarıda belirtilen nedenlerden herhangi biri ile elektrik yükü geliştiğinde, çözeltiye bağlı olarak mineral yüzeyinde bir potansiyel oluşur. Mineral yüzeyinde oluşan bu elektrik potansiyeli çözelti içerisindeki mineral yüzey yüküne ters işaretli dengeleyici iyonlar ile dengelenir. Dengeleyici iyonlar, bir yandan mineral yüzeyine doğru çekilirken diğer yandan Brown hareketinin doğrudan bir sonucu olan diffüzyon nedeni ile bu iyonların konsantrasyonlarının daha düşük olduğu çözeltinin iç kısımlarına doğru gitme eğilimindedirler (Osipow, 1962).

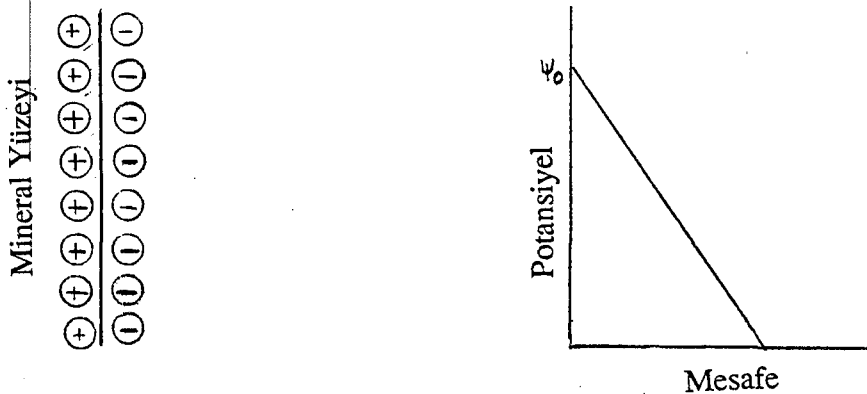
Dengeleyici iyonların yüzey civarındaki yüksek konsantrasyonları yüzeyden uzaklaştıkça azalarak belirli bir mesafeden sonra çözelti içerisindeki normal konsantrasyonuna ulaşır (Kruyt, 1952). Kimyasal dengeye ulaşıldığında katı yüzeyindeki elektrik yükü dağılmış iyonların oluşturduğu elektrik yükü ile dengelenmiş olur. Böylece kondansatörün ters elektrik yüklü levhalarına benzeyen elektriksel olarak nötr fakat çözeltiye göre bir potansiyel farkı olan sistem oluşur ve buna elektriksel çift tabaka denir (Fuerstenau, et al., 1985).

Elektriksel çift tabaka teorisi dengeleyici ve eş iyonların dağılımlarını inceler, ayrıca yüklü yüzeyin üzerinde oluşan elektriksel potansiyelin büyüklüğünü belirler. Bu; kolloidal sistemlerde flotasyon, flokülasyon, adsorpsiyon, stabilite, koagülasyon, elektrokinetik özellikler gibi olayların anlaşılabilirliği için gerekli ilk adımdır.

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

### 2.3.1. Helmholtz ve Perrin Elektriksel Çift Tabaka Modeli

İlk elektriksel çift tabaka modeli Helmholtz ve Perrin tarafından ileri sürülmüştür. Buna göre katı-sıvı arayüzeyinde bir elektriksel çift tabaka oluşmaktadır, bu tıpkı bir kondansatörün levhaları gibidir ve mineral yüzeyindeki yük ile bunu dengeleyen çözelti içerisindeki zıt elektrik yüklü iyonlardan meydana gelir. Ancak bu teoriye göre yüzeydeki yükü dengeleyen iyonlar sadece bir tek sıradır ve elektriksel çift tabakanın toplam kalınlığı bir molekül kalınlığındadır (Adamson, 1967; Leja, 1983). Elektriksel potansiyeli de yüklü yüzeyden çok kısa bir mesafede hızla sıfıra iner. Bu basit model sadece 0.1 M'dan daha yüksek tuz konsantrasyonunun bulunduğu metal-elektrolit sistemleri için doğrudur (Şekil 2.1.) (Atalay, 1986; Leja, 1983).



Şekil 2.1. Helmholtz ve Perrin Elektriksel Çift Tabaka Modeli

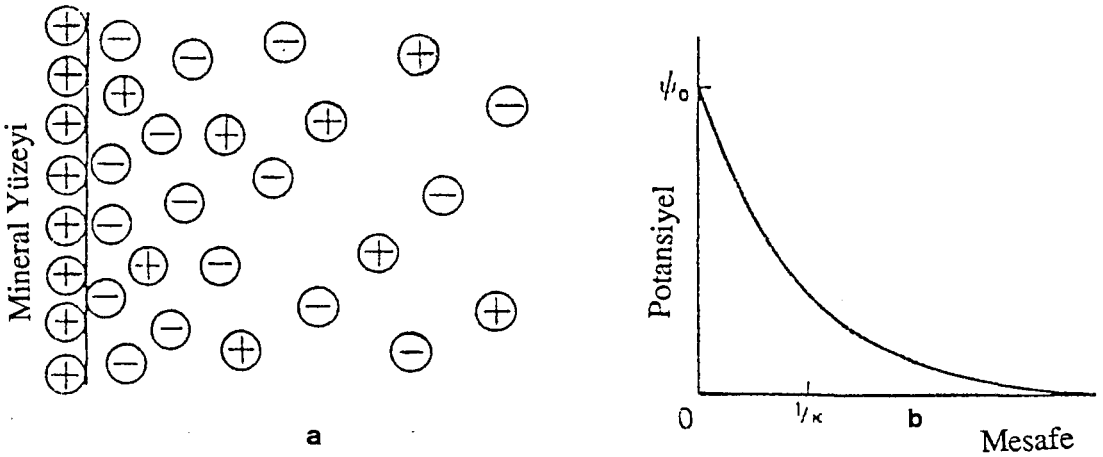
a- Yüzeydeki elektrik yükü ve denge iyonları

b- Yüzeyden uzaklığa göre potansiyelin değişimi

### 2.3.2. Gouy-Chapman elektriksel çift tabaka modeli

Helmholtz ve Perrin modeli Gouy ve Chapman tarafından değiştirilerek elektriksel çift tabaka kalınlığının çözelti içinde katı yüzeyinden belirli bir uzaklığa kadar uzandığını ileri sürmüşlerdir. Çözelti içerisindeki bu tabakaya "Dağılmış İyonlar Tabakası" adı verilmiştir. Bu tabaka içerisindeki iyonlar sürekli hareket halindedir ve noktasal yüklüdürler, potansiyel ise önce hızla düşer ve sonra yüzeyden uzaklaştıkça daha yavaş bir hızla azalarak sonsuz bir uzaklıkta sıfır olur (Şekil 2.2.). Gouy-Chapman teorisi aşağıdaki kabul ve modele dayandırılmıştır (Shaw, 1970).

- a- Mineral yüzeyi düzdür ve dengeli bir şekilde yüklenmiştir
- b- Dağılmış iyonlar tabakasındaki iyonlar noktasal yüklüdürler.
- c- Çözelti, elektriksel çift tabakayı sadece dielektrik katsayısına göre etkilemektedir ve çözeltinin dielektrik katsayısı her yerde sabittir.



Şekil 2.2. Gouy-Chapman Elektriksel Çift Tabaka

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

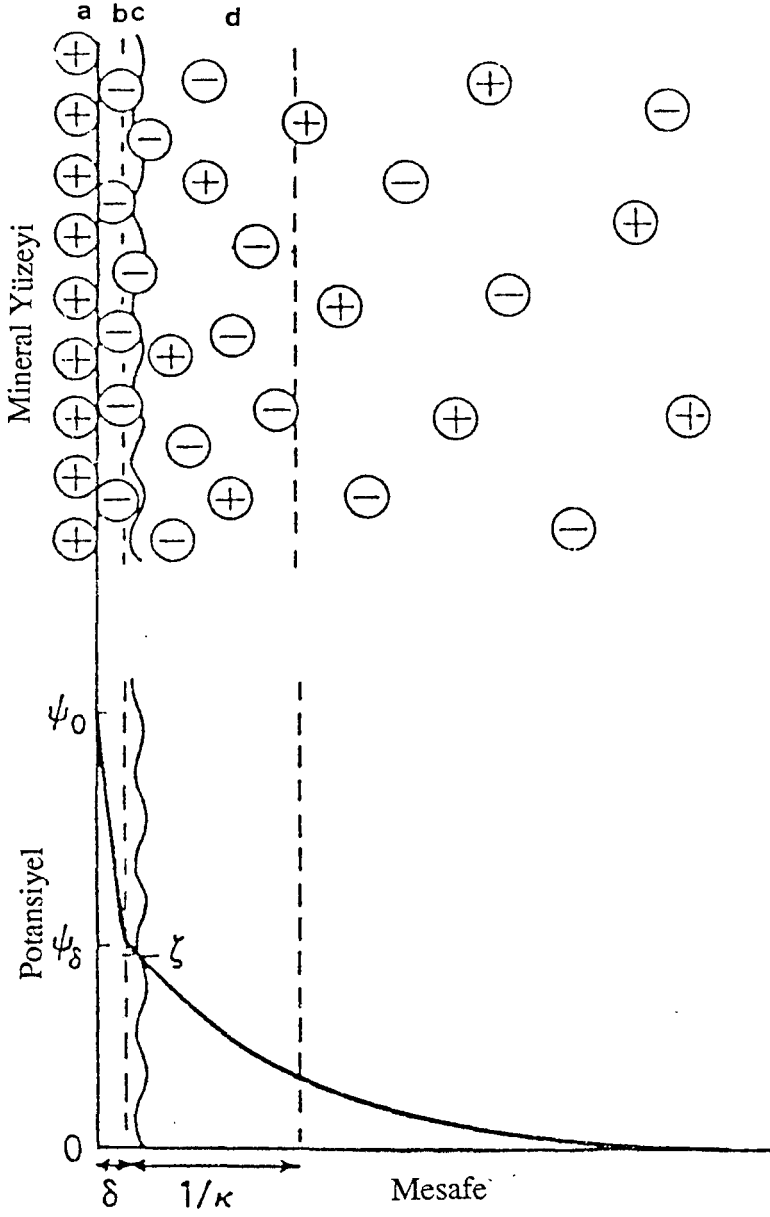
### 2.3.3. Stern elektriksel çift tabaka modeli

Helmholtz-Perrin ve Gouy-Chapman elektriksel çift tabaka modelleri sistemi tam olarak açıklayamazlar ve belirli hatalar içerirler. Stern ise önerdiği elektriksel çift tabaka modelinde bu her iki modeli birleştirerek çift tabakanın çözelti tarafındaki kısmını ikiye ayırmıştır (Stern, 1924).

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

Bu iki kısım birbirinden hayali bir tabaka ile (Stern Tabakası) ayrılmıştır ve bu tabaka yüzeyden yaklaşık hidrasyona uğramış bir iyon yarıçapı kadar mesafededir (Shaw, 1970). Bu teoriye göre elektrik potansiyeli Stern Tabakasına kadarki ilk kısımda aniden lineer olarak düşer, Stern Tabakasının dışında ise yüzeyden uzaklaştıkça göreceli olarak azalır (Şekil 2.3.).

Stern aynı zamanda yüzeyde oluşan spesifik iyon adsorpsiyonunu da bu teoriyle açıklamıştır. Hidrasyona uğramayan yada en azından yüzeye yakın tarafları hidrasyona uğramayan iyonlar elektrostatik veya Van der Waals kuvvetlerinin yada hidrofobik ilişkinin de etkisiyle merkezleri Stern Tabakasında olacak şekilde yüzeye adsorbe olurlar. Bu iyonlar elektriksel çift tabakanın çözelti kısmındaki sabit olan birinci kısmını oluştururken bu iyonları diğer zıt yüklü ve hareketli iyonlardan ayıran bir başka tabakanın varlığı düşünülmüştür. Bu tabaka Stern Tabakasına çok yakın olan ve sabit durmayan "Kayma Yüzeyi" (Surface of Shear) olarak adlandırılır. İşte yüzey potansiyeli,  $\Psi_0$ , Stern Tabakasına kadar lineer olarak  $\Psi_\delta$ 'ye (Stern Potansiyeli) düşer ve daha sonra azalan konsantrasyonla beraber potansiyel de sıfıra kadar azalır (Shaw, 1970).

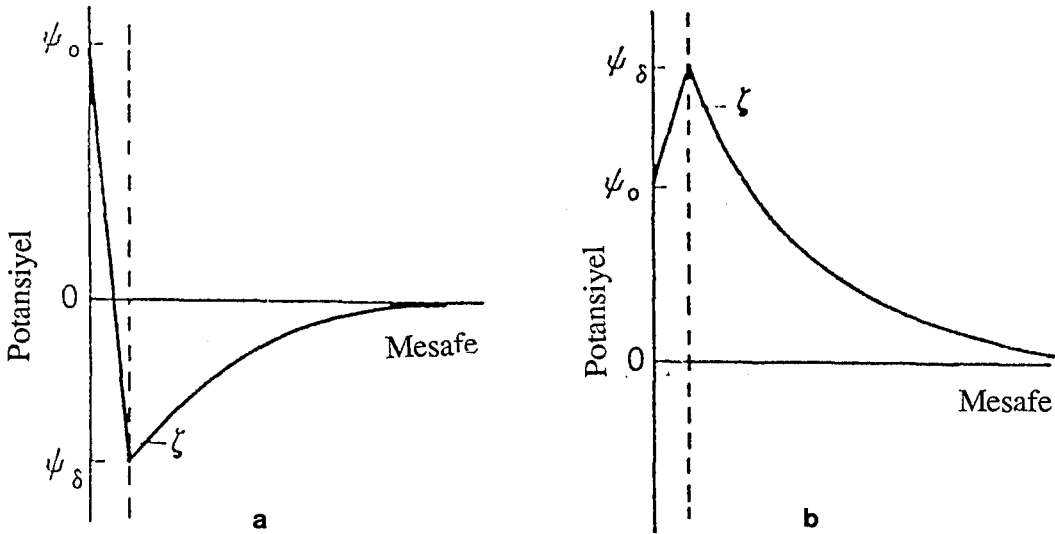


Şekil 2.3. Stern Elektriksel Çift Tabaka Modeli

- a- Yüzey yükü
- b- Stern Tabakası
- c- Kayma yüzeyi
- d- Dağılmış iyonlar tabakası

Spesifik iyon adsorpsiyonu bazan yüzeydeki elektrik yükünün değişimine bile neden olabilir (Şekil 2.4.). Çokdeğerlikli veya yüzey aktif zıt iyonların spesifik adsorpsiyonu ile Stern Tabakası üzerindeki elektrik yükünün yüzeyden farklı olabileceği görülür, yani  $\Psi_0$  ve  $\Psi_\delta$  zıt yüklere sahiptir. Yüzey aktif eş yüklü iyonların spesifik adsorpsiyonu ile de  $\Psi_\delta$ ,  $\Psi_0$  ile aynı işarete sahip fakat daha büyük olabileceği belirlenmiştir (Grahame, 1947; Shaw, 1970).

Spesifik iyon adsorpsiyonunun olmadığı durumlarda ise mineral yüzeyinde ve Stern Tabakasında yükler ve potansiyeller eşittir. Yani  $\Psi_0 = \Psi_\delta$ 'dir.



Şekil 2.4. Stern Tabakasında Spesifik İyon Adsorpsiyonu

- a- Yüzey-aktif veya çok değerlikli denge iyonlarının adsorpsiyonu ile yüzey yükünün değişimi
- b- Yüzey-aktif eş iyonların adsorpsiyonu

### 2.3.4. Sıfır Yük Noktası (z.p.c) ve Eş Yük Noktası (IEP)

Yukarıda potansiyeli belirleyen iyonları tanımlarken bu iyonların, konsantrasyonlarına bağlı olarak, mineralin yüzey yükünü mutlak değer ve işaretçe değiştirebildikleri belirtilmişti. İşte bu değişim sırasında potansiyel belirleyen iyonların belirli bir kritik konsantrasyonunda veya

aktivitesinde mineral yüzey yükü sıfır olur ve buna "Sıfır Yük Noktası" denir. Sıfır yük noktası o mineralin potansiyeli belirleyen iyonunun çözeltideki kritik konsantrasyonu ile belirlenir (Leja, 1983).  $H^+$  ve  $OH^-$  iyonları potansiyeli belirleyen iyonlar olduğunda zpc pH değerine göre belirlenir. Her mineral için zpc noktası değişik pH değeri gösterir.

Elektroforetik hareketliliğin sıfır olduğu pH'a da "Eş Yük Noktası" (IEP) denir. Bu noktada zpc de olduğu gibi mineral yüzeyi elektriksel olarak yüksüz yani sıfır değildir, ancak mineral yüzeyindeki pozitif ve negatif iyonların dengesi söz konusudur ve bu zıt yüklerin sayısı birbirine eşittir. Bu durumda mineral yüzeyindeki net elektrik yükü nötrdür (Leja, 1983; Parks, 1965).

zpc ve IEP birbirine benzer kavramlardır, bazı durumlarda aynı şeyi ifade ederler. Örneğin  $H^+$  ve  $OH^-$  iyonlarının potansiyeli belirleyen iyonlar olması halinde IEP hem yüzeyin sıfır yüklü olduğu pH değerini, hem de yüzeydeki pozitif ve negatif iyonların dengede olduğu pH değerini simgelemekte kullanılır. Eğer sistemde spesifik iyon adsorpsiyonu söz konusu değilse zpc ve IEP birbirine eşittir (Atalay, 1986).

### 2.3.5. Zeta potansiyeli (Elektrokinetik potansiyel)

Mineral yüzeyindeki potansiyelin doğrudan ölçülmesi çok zordur, ancak mineral tanesinin çözelti içerisindeki elektrokinetik davranışlarından Şekil 2.3.'de görülen kayma yüzeyi üzerindeki potansiyel ölçülebilir. İşte elektriksel çift tabakanın çözelti kısmında; mineral tarafındaki sabit tabaka ile diğer hareketli dağılmış iyonlar tabakasını ayıran kayma yüzeyi üzerindeki potansiyele "Elektrokinetik Potansiyel" veya "Zeta Potansiyeli" denir (Shaw, 1970; Leja, 1983; Mackenzie, 1971; Kruyt, 1952; Fuerstenau, et al., 1984; Bruyn and Agar, 1962; Hunter, 1981; Atak, 1979).

Bazı yazarlar kayma yüzeyini Stern Tabakasıyla üst üste olarak göstermelerine karşın gerçekte yapılan ölçümler kayma düzleminin Stern Tabakası ile aynı noktada çakışmayıp, onun çözelti tarafında bilinmeyen bir mesafede kaldığını göstermiştir. Ancak bu mesafenin genelde çok



küçük olduğu ve zeta potansiyelinin,  $\zeta$ , Stern Tabakası üzerindeki Stern potansiyelinden,  $\Psi_s$ , çok küçük bir miktar daha az olduğu kabul edilir (Atalay, 1986; Shaw, 1970) (Şekil 2.3.ve Şekil 2.4.).

Zeta potansiyel, elektriksel çift tabakanın kontrol altında tutulabilen ve deneysel olarak ölçülebilen bir büyüklüğüdür. Özellikle kolloidal sistemlerde flokülasyon, koagülasyon ve stabilite, flotasyonda reaktiflerin adsorpsiyonu ve hava kabarcıklarının mineral tanelerine yapışması olaylarının açıklanması ve zeta potansiyeline göre korelasyonları her zaman yapılmaktadır. Kolloidal sistemlerde stabiliteyi sağlayabilmek için Somasundaran'a (1980) göre parçacıklar en az  $\mp 15-20$  mV zeta potansiyeline sahip olmalıdırlar ve aynı tip elektrik yükünü taşımalıdırlar. Le (1981) ve Yazar'a (1979) göre de stabilite için zeta potansiyeli en az  $\mp 30$  mV olmalıdır. Bundan küçük değerlerde koagülasyon olduğu aynı yazarlar tarafından belirtilmiştir.

Maksimum flotasyonda zeta potansiyelinin sıfır olduğu noktada yani zpc noktasında olduğu da çeşitli yazarlar tarafından açıklanmıştır (De Bruyn and Agar, 1962; Fuerstenau, 1985; Klassen and Makrousov, 1963; Kaya, 1991).

Zeta potansiyeli aşağıdaki yöntemlerden birisi ile kontrol altında tutulabilir (Koca, 1987; Hornsby and Leja, 1982; Dibbs, 1972).

- a- Potansiyel belirleyen iyonlar ilavesi ile mineralin yüzey elektrik yükünü değiştirerek
- b- Elektrolit ilavesi ile çift tabakanın kalınlığını değiştirerek

Zeta potansiyelini doğrudan doğruya yüzey elektrik yüküne ve bu da potansiyeli belirleyen iyonların miktarına bağlı olduğundan, bu iyonların ilavesi ile zeta potansiyel kolaylıkla değiştirilebilir.

İnert elektrolit ilavesi ise elektriksel çift tabakanın kalınlığını azaltır ve bunun sonucu olarak da zeta potansiyeli azalır. İnert elektrolit konsantrasyonunda bir azalma ise bunun tersi bir etki yapar (Adamson, 1967).

### 2.3.6. Elektrokinetik olay ve zeta potansiyelinin ölçülmesi

Minerallerin yüzey potansiyellerinin doğrudan ölçülmesi çok zordur, ancak mineral tanesi çevresinin etkisinde kalarak hareket eder, bu hareketlerin gözlenmesi ile onun durumu hakkında bilgi edinilebilir. Elektrik yüklü bir yüzey ile bunu çevreleyen çözeltinin birbirine göre hareketi elektrokinetik olaylara neden olur. Elektriksel çift tabakanın hareketli kısmı yüklü yüzeyden kesip ayırmak istendiğinde dört olay meydana gelir, işte elektrokinetik bu olayları açıklamakta kullanılan genel bir tanımdır (Shaw, 1970).

Yüklü bir yüzey üzerine bir elektrik alanı uygulandığında, elektriksel çift tabakanın her iki kısmında da bir kuvvet oluşur. Yüklü yüzey ve buna bağlı olan kısımlar elektrik alanına paralel hareket etme eğiliminde iken elektriksel çift tabakanın hareketli kısmındaki iyonlar ise buna zıt yönde net bir yer değiştirme gösterirler, bu esnada çözeltinin kendisi de iyonlarla beraber hareket ederek bir akışa neden olurlar. Bunun tersi olarak da eğer elektriksel çift tabakanın yüklü yüzey ve dağılmış iyonlar tabakası birbirine bağlı olarak hareket ettirilirse bir elektrik alanı oluşur. Burada mineral tanelerinin hareketi veya oluşan elektrik alanı dört elektrokinetik olayı meydana getirir (Shaw, 1970). Bunlar:

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

b- Elektroosmoz: Eğer sistem yüklü kapiler veya poroz tupa ile onun içerisindeki sıvıdan meydana geliyorsa, elektrik alanı uygulandığında yüklü yüzey hareketsiz kalırken sıvı hareket eder, buna elektroosmoz denir. Sıvı hareketinin hızının ölçülmesi ile sabit duran yüklü duvarın net elektrik yükü veya elektrik potansiyeli hakkında bilgi elde edilir.

c- Akma potansiyeli (Streaming Potential): Bir kapiler veya poroz tapanın içersindeki sıvıdan meydana gelen sisteme dışarıdan elektrik alanı uygulanarak sıvının hareket etmesini sağlamak yerine, bir kuvvet uygulayarak sıvının hareketinden bir elektriksel alanın oluşmasının sağlamaya akma potansiyeli denir. Bir galvonometre aracılığı ile kapileri veya poroz tapanın uçları arasındaki potansiyel farkı ölçülerek yüzeydeki elektrik yükü ve potansiyeli hakkında bilgi edinilir. Bu elektroosmozun tersidir (Üneri, 1968).

d- Çökme Potansiyeli (Sedimentation Potential): Bu elektroforezin tersidir. Yüklü taneciklerin hareketsiz sıvı içinde dışarıdan uygulanan bir elektrik alanı etkisi ile hareket ettirilmesi yerine yüklü parçacıkların gravite veya santrifüj kuvvetinin etkisi altında hareketsiz sıvı içersinde çökmesi ile oluşan potansiyel farkına çökme potansiyeli denir (Üneri, 1968). Yine bir galvonometre aracılığı ile oluşan elektrik alanı ölçülerek mineral parçacığının yüzey potansiyeli hakkında bilgi edinilir.

Minerallerin zeta potansiyelleri yukarıdaki elektrokinetik tekniklerden herhangi biri kullanılarak ölçülebilir. Ancak zeta potansiyelinin ölçülmesinde en çok kullanılan yöntem elektroforez yöntemidir. Bu yöntemde mineral süspansiyonu veya kolloid madde bir elektroliz cihazında elektrolit olarak kullanılır. Cihaza elektrik akımı verildiği zaman süspansiyondaki taneler yüklerine göre çözelti içindeki elektrik alanında hareket ederler. Hareketin hızı ve yönünden yararlanarak elektrokinetik potansiyel (zeta potansiyeli) ve yüzey elektrik yükünün işaretini belirlemek mümkündür (Atak, 1974; Manser, 1973; Yarar, 1979).

Mineral tanelerinin elektroforetik hareketliliği makroelektroforez veya mikroelektroforez adı verilen iki yöntem ile bulunabilir. Makroelektroforez yönteminde U şeklinde bir tüpten oluşan hücreler kullanılır. Bunların en gelişmişleri Tiselius hücreleridir. Hücrelerin alt kısımlarına elektroforetik hareketliliği ölçülecek çözelti onun üzerine de U tüpünün her iki ucuna çözelti ile aynı iletkenliğe sahip saf bir sıvı ilave edilir. Bu sıvı içine her iki uca birer platin elektrod daldırılır ve elektrodlara bir potansiyel farkı uygulandığında saf sıvı-çözelti sınırlarının, çözeltideki

taneciklerin hareketine göre anoda veya katoda hareket ettiği görülür. Bu yöntemle kolloid taneciklerin yük işaretleri belirlenir ve hareketin hızından zeta potansiyeli de hesaplanabilir (Üneri, 1968).

Mineral taneleri kararlı bir süspansiyon halinde ve mikroskop altında görülebilecek durumda ise parçacıkların elektroforetik hareketliliği doğrudan doğruya mikroeletroforez cihazı ile ölçülebilir. Mikroeletroforez cihazı bir mikroskobun görüş alanına yerleştirilmiş yatay durumdaki ince yassı bir elektroforez hücresinden ibarettir. Hücrenin her iki ucuna platin elektrodlar yerleştirilmiştir. Bu elektrodlar aracılığı ile sisteme belirli bir potansiyel uygulandığında hücredeki kolloidal taneler yüzeylerindeki net elektrik yükünün tersi işareti taşıyan elektrod yönünde hareket ederler. Hareketin hızı mikroskobun okülerinde bulunan retikül ve alete bağlı kronometre yardımı ile belirlenir. Sisteme potansiyel uygulandığında yüklü tanecikler hareket ederken genellikle belli bir yüzey yüküne sahip olan cam tüp hücreye bağlı olarak, sıvı da hareket eder. Buna yukarıda açıklandığı gibi elektroosmoz denir. Tüp civarındaki sıvı akışı hücre tamamen kapalı olduğundan ters yönde bir akış ile dengelenir. Ters yöndeki akış hızı tüpün merkezinde maksimumdur ve tüpün içinde parabolik bir değişim gösterir. Bu parabol üzerinde öyle bir yer vardır ki her iki yöne doğru olan sıvı akışı birbirini dengeleyerek elektroosmozun etkisini yok ederek akış hızını sıfır yapar. İşte bu noktaya "Stationary Level" yada "Hareketsiz Seviye" denir. Hücrenin yapısına göre bu seviye değişmektedir. Silindirik bir hücre için bu seviye hücre duvarından itibaren hücre iç çapının %14.6'sı kadar mesafede iken, dikdörtgen kesitli bir hücre için genişliğin %20.4'ü kadar mesafededir. İşte tüp içerisinde gözlenen taneciğin ölçülen hızının elektroosmozdan etkilenmemesi için tüm ölçümlerin bu seviyede yapılması gereklidir (Shaw, 1970).

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

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

burada;

U = Tanenin hareketliliği

V = Tanenin hareket hızı

E = Uygulanan elektrik alanı

D = Suyun dielektrik katsayısı

$\zeta$  = Zeta potansiyeli

h = Sıvının vizkozitesi

25<sup>0</sup>C'de yukarıdaki denklemdeki gerekli katsayı düzeltmeleri yapılırsa

$$\zeta = 12.83 \times U(\text{milivolt})$$

şeklini alır (Atalay, 1986; Fuerstenau and Raghavan, 1976; Fuerstenau, et al.,1985; Castellan, 1971; Mari,et al., 1980; Rank Brothers Kataloğu).

## 2.4. İnfrared Spektroskopi

İnfrared spektroskopi katı yüzeylerindeki gaz ve sıvı adsorpsiyonunun incelenmesinde yaygın olarak kullanılır. İnfrared splektroskopi, maddenin infrared ışınlarını adsorplaması esasına dayanır. Hemen bütün moleküller (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, ..vb. hariç) infrared ışınlarını adsorpladıklarından infrared spektrumu verirler (Hilton and Snell, 1966). Moleküllerin atomları arasındaki simetriklik ve bağın kuvveti bir bütün olarak o molekülün infrared spektrumunun hangi frekansta olduğunu belirler. Bu her molekül için karakteristiktir.

İnfrared spektroskopi kantitatif analizlerden çok kalitatif analizlerde kullanılır. Her maddenin kendine özgü spektrumu olduğundan kalitatif analiz kolaylıkla yapılır. Katı maddelerin spektrumları ya mineral yağı (nujol) ile süspansiyon oluşturarak yada KBr ile pelet yapılarak saptanır (Atak, 1979; Kiselev and Lygin, 1975).

Katı yüzeyindeki adsorpsiyonun infrared spektroskopi ile incelenmesinde saf katı malzemenin spektrumuna göre adsorpsiyon işleminden sonraki spektrumda bazı yeni piklerin oluşması veya piklerin hiç değişmeden olduğu gibi kalması, yada bazı piklerin tamamen yok olması adsorpsiyonun tipi hakkında bilgi verir (Atalay, 1986; Hair, 1967; White, 1964).

Bir katı yada sıvının sınır yüzeyindeki konsantrasyonunun değişmesi olayına "adsorpsiyon" denir. Yüzeyde konsantrasyonu artmış olan maddeye "Adsorplanmış madde", adsorplayan maddeye "Adsorplayıcı madde" yada "Adsorban" denir. Adsorpsiyonda adsorplayıcı yüzeyinde, adsorbe edilen maddenin çözeltiye göre konsantrasyonunun artmasına "Pozitif adsorpsiyon", azalmasına ise "Negatif Adsorpsiyon" denir (Üneri, 1968; Berkem ve Baykut, 1975; Kayıkçı, 1988).

İki çeşit adsorpsiyon vardır. Bunların birincisi fiziksel adsorpsiyondur, bu adsorpsiyonda adsorban ile adsorplanan madde arasındaki bağın Van der Waals tipi olduğu kabul edilir. Ancak Van der Waals kuvvetlerinden başka fiziksel adsorpsiyona elektrostatik çekim ve hidrofobik ilişkiden doğan kuvvetler de neden olabilirler (Leja, 1983; Wilde and Dexter, 1972; Somasundaran, 1980; Sresty and Somasundaran, 1978; Dexter and Osborn, 1973).

Fiziksel adsorpsiyonun düşük ısıda olması karakteristiktir (2-5 kcal/mol). Adsorbe olan madde ile yüzey arasında herhangi bir elektron alışverişi yoktur ve adsorpsiyon tersinirdir (Klassen and Mokrousov, 1963). Fiziksel adsorpsiyonun hızı yüksektir ve adsorpsiyon tek veya çok tabakalı olabilir. Bunlara bağlı olarak fiziksel adsorpsiyonda infrared spektrum ya çok az veya hiç değişim göstermez.

İkinci tip adsorpsiyon ise kimyasal adsorpsiyondur. Fiziksel adsorpsiyonun tersine yüksek adsorpsiyon ısı söz konusudur (15-20 kcal/mol). Kimyasal adsorpsiyon atomik kuvvetlerden dolayı oluşmaktadır. Adsorban ve adsorbe olan madde arasında elektron alışverişi olduğundan yüzeyde yeni bir madde oluşur ve bu reaksiyon tersinir değildir. Kimyasal adsorpsiyon yüksek selektivite gösterir, sadece

tek tabakalıdır ve adsorpsiyon hızı yavaştır (Klassen and Mokrousov, 1963; Akyüz and Akyüz, 1982; Barrow, 1973; Nakanishi and Salomon, 1977; Wedler, 1929; Satterfield, 1980; Gül ve Boybay, 1983; Hall, 1983; Rosenthal and Asimov, 1971; Mateescu, 1966; Peck, 1963).

Kimyasal adsorpsiyon olduğunda infrared spektrumu tamamen değişir bazı pikler kaybolurken, bazı yeni pikler oluşabilir. Elektriksel çift tabakanın çözelti tarafında kalan kısmının hareketsiz tabakasında (Stern Tabakası) meydana gelen adsorpsiyon da kimyasal adsorpsiyon olarak nitelenir (Leja, 1983). Potansiyel belirleyen iyonların buradaki adsorpsiyonu spesifik adsorpsiyon olarak adlandırılır. Spesifik iyon adsorpsiyonu bölüm 2.3.3. de ayrıntılı olarak verilmiştir. Bu tür adsorpsiyon her ne kadar IHP (İç Helmholtz Tabakası) de olmaktadır ve mineral yüzeyinin potansiyelini değiştirmesine karşın her zaman İnfrared Spektrumunda bir değişikliğe yol açmaz (Leja, 1983). Ancak adsorpsiyonun varlığı mineralin zeta potansiyelinin değişmesi nedeni ile sabittir (Shaw, 1970).

## **2.5. Kaolinin Zenginleştirilmesi**

Kaolinin zenginleştirilmesinde amaç, kaolinlerde bulunan kuvars, feldspat, mika, demir, titan mineralleri ve sülfatlı bileşikler gibi istenmeyen safsızlıkları ayırmaktır.

Genellikle çok ince boyutlarda kullanılan kaolinin kazanımında kuru yöntemler yerine sulu yöntemler kullanılmaktadır.

Kaolinin zenginleştirilmesinde aşağıdaki yöntemler uygulanır.

### **2.5.1. Yıkama, dağıtma ve boyuta göre sınıflandırma ile zenginleştirme**

Kaolinin kırma ve dağıtma işlemleri sırasında cevheri oluşturan diğer minerallere oranla daha küçük boyutlara inmesi bu yöntemin esasını teşkil eder.

Kaolinde yıkama ve dağıtma ile yeterli tane serbestleşmesi sağlandığı halde bazı sert kaolinlerde kırma ve öğütme işlemleri de gerekli olmaktadır. Dağıtma işlemleri için karıştırma tankları, döner bıçaklı yıkayıcılar ve karıştırıcılar kullanılmaktadır. Bu işlemlerden sonra elekler ve sınıflandırıcılar kullanılarak iri boyutlu kuvars, feldspat, mika gibi mineraller kaolinden ayrılabilir (Pryor, 1974; Grout, 1937; Asdell, 1967).

Fakat son yıllarda yıkayıcıların yerini hidrosiklonlar almışlardır. Hidrosiklonlarla yapılan zenginleştirmede santrifüj kuvvetlerin hakim olduğu bir ortamda sedimantasyona dayalı bir ayırma yapılmaktadır (Trawinski, 1968, 1969; Coope, 1979; Phillips, 1963).

Hidrosiklonlara beslenen malzemenin ağır ve büyük parçaları alt akımla ince parçalar ise üst akımla alınır. Bu şekilde kaolin kumlardan ve istenmeyen maddelerden arındırılmış olur (Salter and Childs, 1984; Williams et al., 1984).

Kaolinin zenginleştirilmesinde kullanılan hidrosiklonların çapları 200 mm ile 10 mm arasında değişmektedir ve kullanılan hidrosiklonlar porselen veya sert plastik malzemelerden yapılmışlardır.

### **2.5.2. Manyetik ayırma ile zenginleştirme**

Kaolinlerin demir içeren safsızlıklardan ayrılması işleminde matriks tip manyetik ayırıcılar çok kullanılırlar. Bu ayırıcılarda alan gradyanı, matriks olarak kullanılan ferromanyetik malzemenin manyetizasyonu ile sağlanmaktadır. Matriks malzeme oluklu çelik plakalar, çelik bilyalar veya çelik yünü olabilir. Bu tip manyetik ayırıcılar kaolinde bulunan küçük miktarlardaki paramanyetik özellikli demir bileşenlerinin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır ve bu ayırıcıların en önemli özelliği çok ince tane boyutlarında ayırım yapmalarıdır. Kaolin endüstrisinde manyetik alan şiddeti 20 kg ve 50 kW gücünde ayırıcılar kullanılmaktadır. Ayrılması istenilen kaolinin kalitesine göre kapasiteleri 10-80 ton/saat arasında değişmektedir (Wills, 1980; Özdağ, 1991; Cohen, 1986).



### 2.5.3. Flokülasyon ile zenginleştirme

Kaolinlerin seçimli flokülasyon ile çeşitli safsızlıklardan ayrılması mümkündür.

Anataz minerallerinden kaolinin ayrılmasında, anataz safsızlıkları floküle edilirken kaolin dağıtılmış olarak süspüsiyonda kalır. Dolayısıyla kaolin taneciklerine göre daha büyük floklar oluşturan anataz çökelirken üst kısımda temiz kaolin ayrılmış olur (Sennet and Young, 1979).

Hasemen (1951), Davenport, et al., (1969) ve Colombo (1975), killerden fosfatın flokülasyonunu incelemişlerdir. Flokülant olarak anyonik nişasta kullanarak fosfatı floküle ederken sodyum hidroksit ile kaolini dağıtarak ayırımı sağlamışlardır.

Alunitli kaolinlerden alunitin uzaklaştırılmasında seçimli flokülasyon ile başarılmıştır. Çalışmalar önce yapay alunit ve kaolin karışımlarında yapıp daha sonra doğal alunitli kaolinlerin zenginleştirilmesi için çalışmalara devam edilmiştir. Deneylede aluniti floküle ederken kaolini süspansiyonda dağıtmışlardır. En iyi verimi pH 11'de kademeli flokülasyon deneyleri sonunda elde etmişlerdir (Ustaer and Gürgey, 1975).

Juncheng (1984) ise piritli alunit ihtiva eden kaolinden aluniti uzaklaştırmıştır. Deneylelerinde numuneyi sodyum silikat ile dağıtarak önce iri ve ağır parçaları ayırmış daha sonra flokülant olarak anyonik poliakrilamid ilave ederek kaolin floklarını oluşturmuştur. Alunit ise süspansiyonda dağılmış olarak kalmış ve bu şekilde ayırım sağlanmıştır.

Hwang, et al. (1986), alunit ve kuvarstan oluşan cevherlerden kuvarsın uzaklaştırılması için taşıyıcı manyetik ayırma metodunu uygulamışlardır. Bu metotta iyonik olmayan poliakrilamidler ile magnetit ve kuvars seçimli olarak floküle edilmişlerdir. Magnetit ve kuvarstan oluşan bu floklar magnetit aracılığıyla yüksek alan şiddetli manyetik ayırıcılardan geçirilerek kaolinden ayrılmışlardır.

#### 2.5.4. Flotasyon ile zenginleştirme

Kaolinin yanında bulunan kuvars, demirli bileşikler ve titan mineralleri flotasyon yöntemi ile kaolinden uzaklaştırılabilmektedir. Bu mevcut safsızlıkların uzaklaştırılmasında en çok uygulama alanı bulan flotasyon şekilleri köpük flotasyonu, taşıyıcı mineral flotasyonu, sıvı-sıvı ayırımı veya emülsiyon flotasyonudur.

Genellikle büyük oranda kuvars içeren ve ince boyut dağılımı gösteren kaolin cevheri amin tipi katyonik toplayıcılar kullanılarak köpük flotasyonu ile zenginleştirilmektedir.

Katyonik toplayıcılar azota bağlanmış hidrokarbon zincirinin meydana getirdiği toplayıcılardır. Azota bağlanan hidrokarbon zincirinin sayısına göre birincil (primary), ikincil (secondary), üçüncül (tertiary) ve dördüncül (quaternary) aminler olmak üzere dört sınıfa ayrılırlar. Ayrıca hidrokarbon zincirinin düz veya halka şeklinde olmasına göre alkil amin, aril amin, alkil-aril amin gibi isimler alırlar. Kısa zincirli aminler suda çözünürler. Hidrokarbon zinciri uzadıkça çözünürlük azalır ve kolloid özellikler başlar. Flotasyonda kullanılan aminler genellikle 8'den fazla karbon içerdikleri için, uzun zincirli sayılırlar ve suda çözündükleri zaman, kolloid özellikler gösterirler.

Hidroliz nedeni ile, flotasyon ortamının pH'ı çözeltilerdeki amin iyonu konsantrasyonu bakımından çok önemlidir. Ortam asit veya orta derecede bazik olduğu zaman çözeltilerde amin iyonu bulunur. pH yükseldiğinde ( $\text{pH} > 11$ ), çözeltilerde amin iyonunun yerini amonyum hidroksit bileşiği alır.

Kil minerallerinde, katı yüzeyi ile çözelti arasındaki elektrik yükünü değiştiren, potansiyel belirleyen iyonlar yoktur. Kil mineralleri sabit negatif yüzey yüküne sahiptirler ve iyon kompozisyon değişimi bunu etkilemez. Kil minerallerinin daima sabit negatif yüklü olmaları ise şöyle açıklanmaktadır; bu minerallerin oluşumunda silika tetrahedronları üç oksijen atomunu paylaşarak iki yönde devam eden tabaka yapısını meydana getirirler. Tetrahedral tabaka oksijenleri paylaşarak bir oktahedral tabakaya bağlanır.  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Al}^{++}$ ,  $\text{O}^-$ ,  $\text{OH}^-$  bağlantıda yerlerini alır. Tabakalar ise alkali katyonlar ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ) ile birbirine bağlanırlar. Kil

mineralleri genellikle tabakalara paralel olarak kırılırlar. Mineral kırılarak su içine atıldığında alkali katyonu suya geçerek yüzeyi negatif işaretli bırakır. Tabaka istikametine dik olan yüzeylerde ise diğer oksitlerde olduğu gibi  $H^+$  ve  $OH^-$  iyonları yüzey potansiyelinin değişmesine neden olabilir. Böylece bir yüzey pozitif yüklü iken diğer yüzey negatif yüklü olabilir. Fakat kil mineralleri daima tabaka oluşumuna paralel yönde kırıldığından, buna dik yöndeki yüzeyin miktarı ve net yükü az olacak ve yüzey işareti daima negatif olacaktır (De Bruyn and Agar, 1962; Atak, 1974).

Kaolin flotasyonunda mineral tanelerinin yüzebilmesi amin adsorpsiyonuna bağlıdır. Amin adsorpsiyonunun esasını pozitif  $RNH_3$  iyonları ile, negatif yüklü mineral yüzeyi arasındaki elektrostatik çekim oluşturur. Yani flotasyonda elektriksel etkiler rol oynar.

Kaolin-kuvars flotasyonu asit ortamlarda amin ilavesiyle gerçekleştirilmekte ve pülpe katılan asit kuvarsın bastırılmasında yardımcı olmaktadır.

Dean (1937), aminlerin kaolin flotasyonunda kuvarstan ayrılmalarını araştırmış ve zenginleştirmede en uygun dördüncül aminlerin olduğunu belirtmiştir.

Phelps (1941) ise kaolinden kumlu iri malzemeleri çöktürme havuzlarında ayırdıktan sonra kağıt endüstrisinden çıkan sülfite artık sıvısını toplayıcı olarak kullanarak kaolinden mika gibi safsızlıklar uzaklaştırılmıştır.

Dar boyut aralığında 0.020 mm'den büyük boyutlu kaolinlerin kolon flotasyonu ile zenginleştirilme olanakları araştırılmıştır (Lane, et al., 1941).

Çok ince boyutlu kaolinlerin amonyum asetat ile pH 3-12 arasında flotasyonu denenmiştir (Lidström, 1967).

Kellog (1946) tarafından çok ince boyutlu dağılım gösteren yüksek silisli kaolinlerde katyonik toplayıcılar ile flotasyon deneyleri yapılmıştır. Reaktif olarak loril amin hidroklorürün kaolin-kuvars ayırımında uygun bir toplayıcı olduğunu belirtmiştir. pH 3 civarında dağıtıcı olarak sodyum lignin sülfanat kullanılmıştır. Loril amin hidroklorür çözeltisinde

kuvarsın temas açısının sıfır olduğu ve pH arttıkça bu açının arttığını belirtmiştir.

Demiroksitler ve titan minerallerinin köpük flotasyonu ile kaolinden uzaklaştırılmalarında ise safsızlıkları oluşturan mineraller anyonik toplayıcılar ile yüzdürülürken, kaolinin  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ile bastırılması en çok tercih edilen yoldur. Bu flotasyon yönteminde karşılaşılan güçlük ise kaolinin ters işaretli diğer mineral yüzeylerini kaplamasıdır.

Kaolinlerin titan minerallerinden (anataz) ayrılmasında uygulanan diğer bir flotasyon şekli taşıyıcı mineral flotasyonudur. Anyonik reaktif olarak oleik asit kullanılarak iri boyuttaki kalsit (taşıyıcı mineral) yüzeylerine ileşen çok ince anataz taneleri ile beraber yüzdürülürler (Greene and Duke, 1962; Yang, 1979; Somasundaran and Wang, 1980; Sennet and Young, 1979).

Kaolinler yağ flotasyonu ile de anataz bileşimindeki safsızlıktan arındırılırlar. Yağ flotasyonunun köpük flotasyonundan ayrıldığı özellik mineral tanelerinin hava kabarcığı yerine suda çözünmeyen sıvı-yağ damlalarına yapışmasıdır. Kaolinlerin bu yöntemle zenginleştirilmesinde oleik asit gaz yağı ile birlikte toplayıcı olarak kullanılarak pH 9.5'ta yapılmaktadır. Sodyum silikat veya suda çözünen uygun bir polimer de kaolinin dağıtılması işleminde kullanılmaktadır (Stratton, 1979; Lofthouse and Shergold, 1975).

## **2.6. Alunitin Zenginleştirilmesi**

### **2.6.1. Flotasyon ile zenginleştirme**

Alunit yarı çözünür bir tuz mineralidir ve kompleks bir yapıya sahip olmasına rağmen flotasyondaki davranışları diğer tuz tipi minerallere benzemektedir.

Alunitin flotasyonu alkali ortamlarda anyonik toplayıcı olan yağ asitleri ve yağ asidinin tuzu olan sabunlar ile mümkün olmaktadır. Yağ asitleri toprak alkali metallere suda çözünmeyen bileşikler oluştururlar. Mineral yüzeyinde metal iyonu ile karboksilat iyonunun kimyasal

reaksiyonu sonucu yeni bir bileşik oluşur. Oleik asit ve oleat da alunit yüzeyi ile kimyasal reaksiyona girerek alüminyum oleatı oluşturur.

Karboksil grubunu ( $\text{COO}^-$ ) içeren organik asitler ve bunların tuzlarına karboksilatlar ( $\text{RCOOH}$ ) denir. Karboksilatların hidrokarbon zincirindeki karbon sayısı 12'den fazla ise bunlara yağ asitleri adı verilmektedir.

Flotasyonda kullanılan yağ asitleri bitkisel ve hayvansal yağlardan kısmi sentez veya damıtma ile elde edilir. Yağ asitleri hidrokarbon zincirlerinde çift bağ yoksa, doymuş yağ asitleri, bir veya daha fazla çift bağ varsa, doymamış yağ asitleri adını alır. Flotasyonda doymamış yağ asitleri tercih edilmektedir.

Yağ asitlerinin hidrokarbon zinciri uzadıkça suda çözünmeleri azalmaktadır. Aynı hidrokarbon zincirine sahip yağ asitlerinde çift bağ sayısı arttıkça, suda çözünürlük de artmakta yani doymamış yağ asitleri doymuş yağ asitlerine göre suda daha fazla çözünmektedirler. Yağ asitlerinin alkali metallerle yaptıkları bileşiklere sabun denir. Sabunlar uzun zincirli bile olsalar suda çözünürler ve zayıf bir asidin tuzu olduklarından asit iyonunun suda hidrolizi ile yağ asitleri oluşarak, çözünürlük azalır. Bu nedenle de asidik pH'larda yağ asitleri ve sabunların toplayıcılık özelliği azalır. Bazik ortamlarda ise ortamda karboksilat iyonu konsantrasyonunu dolayısı ile toplayıcılık özelliği artar. Bu nedenle de yağ asitleri ve tuzları bazik ortamlarda kullanılmaktadır (Arbiter and Williams, 1980; Ananthpadmanabhan and Somasundaran, 1978; Baarson and Treweek, 1962).

U.S.B.M. 1942'de yağ asitlerini kullanarak alunitten kuvarası ayırmak için çalışmalar yapmışlardır. Bu çalışmalarda en önemli sorun tane serbestleşmesi olduğundan %73 alunit, %40 verimle elde edilmiştir (Gabriel and Dasher, 1942).

Miller ve Dixit (1980) saf alunit numunesi kullanarak bir dizi flotasyon denemeleri yapmışlardır. Alunitin flotasyon ile ayırımında oleatın uygun bir toplayıcı olduğunu belirtmişlerdir. Flotasyon veriminin sıcaklıkla ( $50^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar) büyük bir gelişme gösterdiğini bununla beraber

alunit yüzeyine oleat adsorpsiyonunda önemli değişiklik olmadığını açıklamışlardır. Ayrıca sıcaklık artışı oleatın flotasyon etkisini ve özelliğini de olumlu yönde etkilemiştir.

Alunitin, beraberinde bulunan gang minerali, kuvarstan ayrılması için de flotasyon çalışmaları yapılmıştır. Oleik asitin alunit-kuvars ayırımında çok iyi bir toplama özelliğinin olduğunu belirtmişlerdir. Alunit çok ince boyutlarda serbestleştikten sonra flotasyon 0.038 mm boyutunda yapılmıştır. pH 8'de, 35-50°C sıcaklıklarda ve kuvarsi sodyum silikat ile bastırarak aluniti kazanmışlardır. Şlam uzaklaştırma işleminin ise flotasyonda verimi ve tenörü arttırdığını belirtmişlerdir (Miller and Ackerman, 1980).

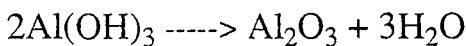
Diğer bir çalışma da düşük tenörlü alunit cevherlerinden aluniti kazanmak için yeni bir süreç geliştirilmiştir. İlk olarak cevher 5 mm'den daha küçük boyutlara kırılarak öğütme ve flotasyon öncesi reaktifler ile bir ön işleme tabi tutulmuştur. Mineral tanelerinin yüzeyinde bir film olmasından sonra cevher öğütülmektedir. Öğütme sırasında serbestleşen alunit tanecikleri yüzeyine reaktifler anında adsorbe olarak ilerideki flotasyon kıvam zamanını azaltmaktadır. Ayrıca bu işlemin mineral tane serbestleşmesine de katkısı olduğu belirtilmiştir (Karantzaveles, 1985).

### 2.6.2. Kalsinasyon ve liç yöntemi ile zenginleştirme

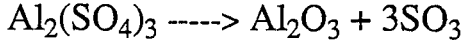
Alunit ve alunit içeren minerallerin değerlendirilmesinde ısı işlemleri çok kullanılmaktadır.

Alunitin kalsinasyonu sırasında, termik bozunması, yükselen sıcaklıklara göre kademe kademe incelenirse, aşağıdaki gibi bir sıra ortaya çıkar.

1-) 500-650°C'lerde; alunitteki  $Al(OH)_3$ 'ün bir kısmı bozunur. Su çıkışı olur.  $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 + 2Al_2O_3$  ( $\gamma$  şekli) meydana gelir.



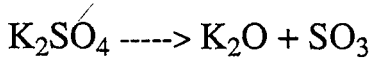
2-) 700-900<sup>0</sup>C'lerde; alüminyum sülfat bozunması gerçekleşir.



800<sup>0</sup>C'de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 'ün yarısı bozunur.

3-) 1000<sup>0</sup>C'de  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ 'ün  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  şekline geçişi hemen hemen tamamlanır.

4-) 1100-1250<sup>0</sup>C'lerde; potasyum sülfat bozunması olur (Gülensoy, 1968).



Cevher numunelerindeki  $\text{K}_2\text{SO}_4$ 'un yaklaşık 1100<sup>0</sup>C'den itibaren ortaya çıkan bozunmasını cevherde bulunan  $\text{SiO}_2$  ve kalsinasyon sırasında oluşan  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 'ün katalize ettiği ortaya konmuştur. Alunitin kalsine olan miktarı, kalsinasyon süresine bağlıdır (Gedikbey, 1985).

Kalsinasyonda 1200<sup>0</sup>C'den sonra ele geçen numune bileşimi potasyum oksit, potasyum silikat ve potasyum alüminat şeklindedir (Gülensoy, 1971).

Alpar ve Gürgey alunit içeren killerin 800<sup>0</sup>C'de kalsinasyonu sonucu ele geçen üründe seramik test çalışmaları yapmışlardır (Can ve İnel, 1988).

Alunitin 500-600<sup>0</sup>C'lerdeki ısıl işlemi sonucunda kimyasal olarak  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ve  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  elde edilmiştir (Tolun ve Sanır).

Can ve İnel (1988), ise  $\text{SO}_3$  miktarı düşük (%2-10) refrakter özellikte alunitli kaolinlerin doğrudan sinterleştirilerek kullanılabilirliğini araştırmışlardır.

### 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalar, elektrokinetik (zeta) potansiyel ölçümleri, infrared spektroskopi ve flotasyon çalışmaları olmak üzere üç bölümden oluşmaktadır ve bu çalışmalarda kaolin ve alunitin arayüzey karakteristiklikleri ve flotasyon davranışları belirlenmeye çalışılmıştır.

Çalışmada Balıkesir yöresinden alınan olabildiğince temiz kaolin ile Gregory, Bottley and Lloyd limited, Londra, İngiltere'den temin edilmiş temiz alunit kullanılmıştır. Alunitin kaynağı ise A.B.D. Utah'tır. Kaolin ve alunitin kimyasal analiz sonuçları Çizelge 3.1. ve 3.2. de gösterilmiştir. Kaolin ve alunit kırıldıktan sonra porselen değirmenlerde öğütülerek boyut küçültme işlemi yapılmış ve ortamdan gelebilecek demirli kısmı ayırmak için temizlenmiştir.

Elektrokinetik potansiyel ölçümlerinde ve infrared spektroskopi çalışmalarında kullanılan KCl, AlCl<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, Oleik asit ve Sodyum Oleat mol ağırlıkları dikkate alınarak 825, 830, 845, Flotigam ENA, Hoe F 2792, Armoflote 13 ve Armoflote 21 ise % miktar olarak değişik konsantrasyonlarda hazırlanmıştır.

Aksi belirtilmedikçe flotasyon deneyleri damıtık su ile yapılmıştır. Kimyasal analizlerde alüminyum, silis ve sülfat gravimetrik; kalsiyum, magnezyum volumetrik; sodyum potasyum, demir aletli analiz (fleym fotometre, colorimetre) yöntemleri kullanılarak yapılmıştır (Yavuz ve Yarar, 1978; Tüzün, 1974).



Çizelge 3.1. Kaolinin Komple Kimyasal Analizi

<b>Madde</b>	<b>%</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37.45
SiO <sub>2</sub>	51.20
Na <sub>2</sub> O	0.1
K <sub>2</sub> O	0.1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2
CaO	0.05
MgO	0.1
H <sub>2</sub> O	10.8

Çizelge 3.2. Alunitin Komple Kimyasal Analizi

<b>Madde</b>	<b>%</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36.69
K <sub>2</sub> O	10.95
SO <sub>3</sub>	35.06
H <sub>2</sub> O	17.28
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02

### 3.1. Elektrokinetik (Zeta) Potansiyel Ölçümleri

Kaolin ve alunitin yüzey özelliklerini belirlemek için elektrokinetik ölçümler yapılmıştır. Elektrokinetik çalışmalarda kullanılan kaolin ve alunit numuneleri 0.038 mm altına öğütülmüştür. Öğütülen numuneler damıtık su ile birkaç kez yıkanmıştır. Daha sonra numune içerisinde damıtık su bulunan bir dereceli silindir kaba konulup karıştırılarak iyice dağıtılmıştır. Stokes yasasına göre taneler çöktürülüp 0.010 mm ve daha küçük boyuttaki taneler dekantasyon ile bir kaptan toplanarak stok numune olarak damıtık su içerisinde saklanmıştır.

Elektrokinetik ölçümlerde kullanılan kaolin ve alunit numunelerinin boyut dağılım analizleri Malvern Master Particle Sizer M.G 10 ile yapılmış ve sonuçlar Çizelge 3.3, 3.4; Şekil 3.1, 3.2'de gösterilmiştir

Kaolin ve alunit numunelerinin elektrokinetik potansiyeli Rank-Brothers mikro-elektroforez cihazı ile ölçülmüştür.

Elektrokinetik ölçümler için kaolin veya alunit stok çözeltisinden 1ml alınarak, reaktif yada elektrolit çözeltisinden de (istenen konsantrasyonda) 50 ml alınarak NaOH ve HCl ile pH ayarları yapılmıştır. Daha sonra bu karışım 15 dakika karıştırılmış ve elektroforez hücresine konmuştur. Ölçümlerde 20 tanenin elektrokinetik hareketliliği ölçülerek bunların ortalama bir değeri alınmıştır.

Bu şekilde kaolin ve alunit tanelerinin hareket hızları değişik pH değerlerinde ve organik reaktiflerle, inorganik tuzların değişik konsantrasyonlarında ölçülerek zeta potansiyelleri hesaplanmıştır.

Çizelge 3.3. Kaolinin Boyut Dağılım Sonuçları

Boyut (mm)		Kümülatif Elek Altı %	Kümülatif Elek Üstü %
	+0.0421	---	0.10
-0.0421	+0.0363	99.90	1.30
-0.0363	+0.0313	98.70	3.60
-0.0313	+0.0270	96.40	10.40
-0.0270	+0.0233	89.60	14.30
-0.0233	+0.0201	85.70	18.10
-0.0201	+0.0174	81.90	22.20
-0.0174	+0.0150	77.80	27.40
-0.0150	+0.0129	72.60	32.40
-0.0129	+0.011	67.60	36.70
-0.011	+0.0096	63.30	40.90
-0.0096	+0.0083	59.10	45.50
-0.0083	+0.0072	54.50	50.10
-0.0072	+0.0062	49.90	55.60
-0.0062	+0.0053	44.40	62.30
-0.0053	+0.0046	37.70	68.20
-0.0046	+0.0040	31.80	72.30
-0.0040	+0.0034	27.70	74.70
-0.0034	+0.0030	25.30	76.10
-0.0030	+0.0026	23.90	77.90
-0.0026	+0.0022	22.10	82.20
-0.0022	+0.0019	17.80	88.70
-0.0019	+0.0016	11.30	95.00
-0.0016	+0.0014	5.00	97.30
-0.0014	+0.0012	2.70	98.60
-0.0012		1.40	---

Çizelge 3.4. Alunitin Boyut Dağılım Sonuçları

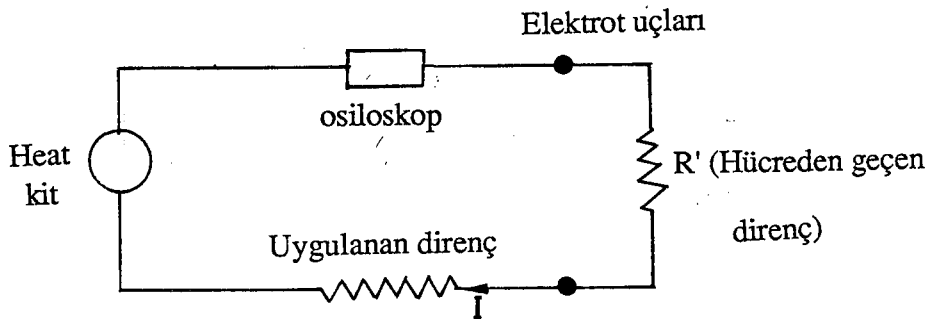
Boyut (mm)	Kümülatif Elek Altı %	Kümülatif Elek Üstü %
+0.0488	---	0.10
-0.0488 +0.0420	99.90	0.20
-0.0420 +0.0380	99.80	2.00
-0.0380 +0.0337	98.00	13.50
-0.0337 +0.0237	86.50	32.70
-0.0237 +0.0177	67.30	46.40
-0.0177 +0.0136	53.60	56.30
-0.0136 +0.0105	43.70	66.90
-0.0105 +0.0082	33.10	75.40
-0.0082 +0.0064	24.60	81.10
-0.0064 +0.0050	18.90	86.70
-0.0050 +0.0039	13.30	91.30
-0.0039 +0.0030	8.70	94.50
-0.0030 +0.0024	5.50	96.90
-0.0024 +0.0019	3.10	98.10
-0.0019 +0.0015	1.90	98.70
-0.0015 +0.0012	1.30	99.20
-0.0012	0.80	---

### 3.1.1. Mikro-Elektroforez cihazının kalibrasyonu

Mikro-elektroforez cihazının mikroskobundaki okülerinde bulunan retikül uzunluğu bir mikrometre yardımıyla belirlenmiştir. Ölçümler su altında ve havada olmak üzere iki kez yapılmış ve her iki ölçümde de aynı objektif kullanılmıştır.

Elektrodlar arası etkin mesafenin ölçülmesi için hücre öncelikle elektriksel iletkenliği "K" bilinen bir çözelti ile doldurulmuştur ve sonra "Kikisui Cos 5100 100 MHz osiloskop" ve "Heatkit Function Generation" aletleri kullanılarak aletin iç direnci bulunmuştur.

Elektrot uçları ile heatkit (sinyal verici) arasına 100  $\Omega$ 'luk bir direnç bağlanmış ve heatkit yardımıyla 10 V'luk bir sinyal verilerek osiloskoptaki dalga boyu gözlenmiştir.



$$I = \frac{V}{R} = \frac{170 \text{ mV}}{100 \Omega} = 1.7 \text{ mA}$$

$$I = \text{Devreden geçen akım} = 1.7 \text{ mA}$$

$$V = \text{Osiloskoptan okunan gerilim} = 170 \text{ mV}$$

$$R = \text{Devreye bağlanan telin direnci} = 100 \Omega$$

$$R' = \text{Hücreden geçen direnç } (\Omega).$$

$$1.7 \text{ mA} = \frac{10 \text{ V}}{R'+100 \Omega}$$

$$R'+100 = 5.882 \text{ k}\Omega = 5882 \Omega$$

$$R' = 5882 - 100 = 5782 \Omega$$

Hücreden geçen direnç belirlendikten sonra hücrenin kesit alanını belirlemek amacıyla hücrenin genişlik ve yüksekliği cihazdaki mikrometreler yardımıyla belirlenmiştir. Hücrenin görünür genişliğini bulmak için hücrenin içine mürekkepli su konularak mikroskop önce hücrenin yakın iç yüzeyine daha sonra uzak iç yüzeyine odaklanarak cihazın alt kısmındaki mikrometreden okuma yapılmış ve iki okuma arasındaki fark hücrenin görünür genişliği olarak kabul edilmiştir. Gerçek genişliği bulmak için görünür genişlik suyun kırılma indisi (1.33) ile çarpılmıştır.

Hücrenin yüksekliğini bulmak için yine içi mürekkepli su ile dolu iken hücrenin en alt ve en üst iç yüzeyleri görülerek üst kısımdaki mikrometreden okuma yapılmış ve iki okuma arasındaki fark hücrenin yüksekliği olarak kabul edilmiştir.

$$\begin{aligned}
 \text{Hücrenin görünür genişliği} &= 1.010 \text{ mm} \\
 \text{Hücrenin gerçek genişliği} &= \text{görünür genişlik} \times \text{suyun kırılma indisi} \\
 \text{Suyun kırılma indisi} &= 1.33 \\
 \text{Hücrenin gerçek genişliği} &= 1.010 \text{ mm} \times 1.33 = 1.343 \text{ mm} \\
 \text{Hücrenin yüksekliği} &= 9.67 \text{ mm} \\
 \text{Hücrenin kesit alanı} &= 1.343 \text{ mm} \times 9.67 \text{ mm} = 12.99 \text{ mm}^2 \\
 &= 0.1299 \text{ cm}^2 \\
 \text{Retikül uzunluğu} &= 100 \text{ mikron} \\
 10^{-1} \text{ M KCl çözeltisinin elektriksel iletkenliği} &= K \\
 &K = 1.288 \times 10^{-2} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$I = \text{Elektrotlar arası etkin mesafe (cm)}$$

$$I = R \times K \times A$$

$$R = \text{Hücreden geçen direnç} = 5782 \text{ } \Omega$$

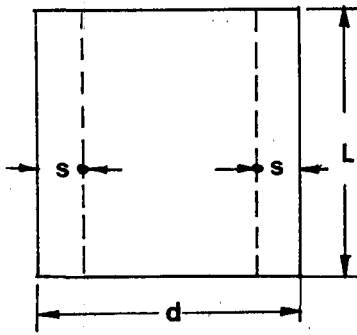
$$K = 10^{-1} \text{ M KCl çözeltisinin elektriksel iletkenliği}$$

$$A = \text{Hücrenin kesit alanı} = 0.1299 \text{ cm}^2$$

$$I = 5782 \times 1.288 \times 10^{-2} \times 0.1299 = 9.67 \text{ cm}$$

Cihazın kalibrasyonu yapıldıktan sonra mineral taneciklerinin hareket hızını ölçebilmek için elektroosmoz'un olmadığı noktaları (stationary levels) belirlemek gerekir. Bu da hücrenin yüksekliğine ve genişliğine bağlı olarak değişir ve Komagata eşitliğiyle belirlenir (Rank Brothers Kataloğu).

$$\frac{s}{d} = 0.500 \left( 0.0833 + \frac{32}{\pi 5} \times \frac{d}{L} \right)^{1/2}$$



d = Hücrenin kalınlığı  
L = Hücrenin yüksekliği  
s = Elektroosmozun olmadığı noktalar.

Elektrokinetik potansiyel =  $\zeta = 12.83 \times U$  (milivolt)

Ölçümler sırasında hücre tankındaki su sürekli 25°C olarak tutulmuştur.

$$U = \frac{V}{E} \quad E = \frac{V}{L}$$

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

v = Tanenin hızı ( $\mu/\text{sn}$ )

E = Uygulanan elektrik alanı (volt/cm)

V = Uygulanan gerilim (volt)

L = Elektrotlar arası etkin mesafe (cm)

### 3.1.2. Kaolinin ve alunitin elektrokinetik potansiyeline pH'ın etkisi

Kaolin ve alunit numunelerinin elektrokinetik potansiyelinin pH'a göre değişimi Çizelge 3.5, 3.6 ile Şekil 3.3, 3.4'te verilmiştir.

Kaolinin bütün pH değerlerinde yüzey elektrik yükü negatif işaretli iken, alunitin sıfır yük noktası (zpc) pH= 7.2 olarak belirlenmiştir. Alunit sıfır yük noktasının altındaki pH'larda pozitif yüzey elektrik yüküne, üstündeki pH'larda negatif yüzey elektrik yüküne sahiptir.

Çizelge 3.5. Kaolinin Elektrokinetik Potansiyeline pH Değişiminin Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği U ( $\mu. sn^{-1}.cm. volt^{-1}$ )	Elektrokinetik Potansiyel $\zeta$ (mV)
2.70	0.00	0.00
3.17	1.13	-14.49
3.50	2.26	-28.99
4.00	3.63	-46.57
4.50	4.14	-53.11
5.00	4.35	-57.15
5.40	4.62	-59.34
6.15	4.70	-60.30
6.68	4.82	-61.85
7.06	4.89	-62.78
7.50	4.55	-58.37
8.00	4.24	-54.50
8.65	4.97	-63.78
9.00	5.22	-67.09
10.00	5.41	-69.41
11.00	6.10	-78.26



Çizelge 3.6. Alunitin Elektrokinetik Potansiyeline pH Değişiminin Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği U ( $\mu\text{. sn}^{-1}\text{. cm. volt}^{-1}$ )	Elektrokinetik Potansiyel $\zeta$ (mV)
3.00	4.97	63.76
3.50	4.95	63.50
4.00	4.88	62.61
4.50	4.99	64.02
5.00	5.02	64.40
5.50	4.96	63.63
6.00	4.11	52.73
6.50	2.34	30.02
7.00	0.95	12.19
7.50	2.21	-28.35
8.00	4.23	-54.27
9.00	5.48	-70.30
10.20	6.08	-78.00
11.00	6.21	-79.67

### 3.1.3. Çeşitli iyonların kaolin ve alunitin elektrokinetik potansiyeline etkisi

KCl, AlCl<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ve Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>'ün kaolin ve alunitin elektrokinetik potansiyeline etkisi ve elektrolit olarak etkisi değişik pH'larda ve değişik konsantrasyonlarda incelenmiştir. Sonuçlar Çizelge 3.7-3.20 ile Şekil 3.5-3.11'de verilmiştir.

Çizelge 3.7. 10<sup>-2</sup> M KCl'ün Kaolinin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği U (μ. sn <sup>-1</sup> . cm. volt <sup>-1</sup> )	Elektrokinetik Potansiyel ζ (mV)
3.50	2.30	-29.50
4.00	3.63	-46.52
5.00	4.19	-51.53
6.00	4.65	-59.65
7.00	4.80	-61.58
8.00	4.89	-62.73
9.00	4.67	-59.91
10.00	5.36	-68.76
11.00	6.10	-78.26

Çizelge 3.8.  $10^{-3}$  M KCl'ün Kaolinin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği U ( $\mu$ . sn <sup>-1</sup> . cm. volt <sup>-1</sup> )	Elektrokinetik Potansiyel $\zeta$ (mV)
3.45	2.39	-30.66
4.00	3.71	-45.59
5.00	4.21	-54.01
6.00	4.75	-60.94
7.00	4.88	-62.61
8.00	4.80	-61.58
9.00	4.91	-62.99
10.00	5.52	-70.82
11.00	6.25	-80.18

Çizelge 3.9.  $10^{-2}$  M KCl'ün Alunitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği U ( $\mu$ . sn <sup>-1</sup> . cm. volt <sup>-1</sup> )	Elektrokinetik Potansiyel $\zeta$ (mV)
3.50	4.58	58.76
4.00	4.29	55.04
5.00	3.98	51.06
6.00	2.95	37.84
7.00	0.41	5.26
8.00	3.57	-45.80
9.00	4.77	-61.19
10.00	5.25	-67.36
11.00	5.48	-70.31

Çizelge 3.10.  $10^{-3}$  M KCl'ün Alunitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği U ( $\mu. sn^{-1}. cm. volt^{-1}$ )	Elektrokinetik Potansiyel $\zeta$ (mV)
3.50	4.96	63.63
4.00	4.72	60.56
5.00	4.53	58.11
6.00	3.55	45.54
7.00	0.67	8.60
8.00	4.10	-52.60
9.00	5.44	-69.79
10.00	5.85	-75.06
11.00	6.14	-78.78

Çizelge 3.11.  $10^{-2}$  M  $AlCl_3$ 'ün Kaolinin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği U ( $\mu. sn^{-1}. cm. volt^{-1}$ )	Elektrokinetik Potansiyel $\zeta$ (mV)
3.60	2.33	-29.89
4.00	3.65	-46.82
5.00	4.23	-54.27
6.00	4.71	-60.42
7.00	4.92	-63.12
8.00	4.70	-60.33
9.00	4.75	-60.94
10.00	5.48	-70.30

Çizelge 3.12.  $10^{-3}$  M  $\text{AlCl}_3$ 'ün Kaolinin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği U ( $\mu\text{. sn}^{-1}\text{. cm. volt}^{-1}$ )	Elektrokinetik Potansiyel $\zeta$ (mV)
3.60	2.41	-30.92
4.00	3.78	-48.49
5.00	4.33	-55.55
6.00	4.74	-60.91
7.00	4.92	-63.13
8.00	4.72	-60.55
9.00	5.29	-67.97
10.00	5.51	-70.96
11.00	6.27	-80.44

Çizelge 3.13.  $10^{-2}$  M  $\text{AlCl}_3$ 'ün Alunitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği U ( $\mu\text{. sn}^{-1}\text{. cm. volt}^{-1}$ )	Elektrokinetik Potansiyel $\zeta$ (mV)
3.50	4.79	61.45
4.00	4.68	60.04
5.00	4.20	53.88
6.00	3.02	38.74
7.00	0.79	10.14
8.00	3.00	-38.49
9.00	4.32	-55.43
10.80	5.43	-69.66

Çizelge 3.14.  $10^{-3}$  M  $AlCl_3$ 'ün Alunitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği U ( $\mu$ . $sn^{-1}$ . $cm$ . $volt^{-1}$ )	Elektrokinetik Potansiyel $\zeta$ (mV)
3.60	5.07	65.05
4.00	4.95	63.50
5.00	4.64	59.53
6.00	4.00	51.32
7.00	1.49	19.12
8.00	3.88	-49.78
9.00	4.99	-64.02
10.00	5.64	-72.36
11.00	6.12	-78.51

Çizelge 3.15.  $10^{-2}$  M  $Al_2(SO_4)_3$ 'ün Alunit'in Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği U ( $\mu$ . $sn^{-1}$ . $cm$ . $volt^{-1}$ )	Elektrokinetik Potansiyel $\zeta$ (mV)
3.50	3.53	45.28
4.00	3.55	45.54
5.00	3.40	43.62
6.00	2.60	33.35
7.00	1.10	-14.11
8.00	4.65	-59.65
9.00	6.10	-78.26
10.00	6.55	-84.03
11.00	6.79	-87.11

Çizelge 3.16.  $10^{-3}$  M  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 'ün Alunit'in Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği U ( $\mu\text{. sn}^{-1}\text{. cm. volt}^{-1}$ )	Elektrokinetik Potansiyel $\zeta$ (mV)
3.50	4.25	54.52
4.00	3.91	50.16
5.00	3.78	48.49
6.00	3.29	42.21
7.00	0.63	8.10
8.00	3.50	-44.91
9.00	4.92	-63.12
10.00	5.33	-68.38
11.00	5.70	-73.13

Çizelge 3.17.  $10^{-2}$  M  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 'ün Kaolinin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği U ( $\mu\text{. sn}^{-1}\text{. cm. volt}^{-1}$ )	Elektrokinetik Potansiyel $\zeta$ (mV)
3.40	3.67	-47.48
4.00	3.99	-51.19
5.20	4.64	-59.53
6.00	4.97	-63.76
7.20	5.30	-67.99
8.00	5.92	-75.95
9.00	6.28	-80.57
10.10	6.58	-84.42
11.00	6.69	-85.83

Çizelge 3.18.  $10^{-3}$  M  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 'ün Kaolinin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği U ( $\mu\text{. sn}^{-1}\text{. cm. volt}^{-1}$ )	Elektrokinetik Potansiyel $\zeta$ (mV)
3.40	3.31	-42.46
4.00	3.56	-45.67
5.20	3.87	-49.65
6.00	4.10	-52.60
7.00	4.36	-55.93
8.00	5.95	-76.33
9.00	6.45	-82.75
10.00	6.57	-84.29
11.00	6.68	-85.70

Çizelge 3.19.  $10^{-2}$  M  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 'ün Alunitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği U ( $\mu\text{. sn}^{-1}\text{. cm. volt}^{-1}$ )	Elektrokinetik Potansiyel $\zeta$ (mV)
3.50	2.15	-26.94
4.00	2.35	-30.15
5.00	3.44	-44.14
6.00	4.20	-53.89
7.25	4.55	-58.37
8.00	4.21	-54.04
9.00	4.90	-62.86
10.10	5.01	-64.27
11.00	5.13	-65.82



Çizelge 3.20.  $10^{-3}$  M  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 'ün Alunitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği U ( $\mu\text{. sn}^{-1}\text{. cm. volt}^{-1}$ )	Elektrokinetik Potansiyel $\zeta$ (mV)
3.50	1.76	-22.58
4.00	2.11	-27.07
5.00	3.17	-40.67
6.00	4.00	-51.32
7.00	4.51	-57.86
8.00	4.63	-59.40
9.25	4.77	-61.19
10.20	4.81	-61.71
11.00	4.89	-62.73

### 3.1.4. Flotasyon reaktiflerinin elektrokinetik potansiyeline etkisi

Oleik asit, Sodyum oleat, Cyanamid Company'nin ürettiği 825, 830, 845, Hoechst firmasının ürettiği Flotigam ENA, HF 2792, Armac firmasının ürettiği Armoflote 13 ve Armoflote 21 toplayıcıları kullanılarak elektrokinetik potansiyel ölçümleri yapılmıştır.

Bu reaktiflerden oleik asit anyonik bir toplayıcı olup yağ asitidir. Sodyum oleat ise oleik asidin sodyumlu tuzudur. 825, 330 ve 845 anyonik, Flotigam ENA, HF 2792, Armoflote 13 ve Armoflote 21 katyonik toplayıcılardır.

Sonuçlar, çizelgeler 3.21-3.60 ile şekiller 3.12-3.31'de verilmiştir.

Çizelge 3.21.  $10^{-1}$  M Oleik Asitin Kaolinin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği U ( $\mu. sn^{-1}. cm. volt^{-1}$ )	Elektrokinetik Potansiyel $\zeta$ (mV)
4.00	7.42	-95.20
5.00	8.15	-104.56
6.00	8.23	-105.59
7.00	8.70	-111.62
8.00	9.01	-115.59
9.25	9.22	-118.29
10.00	10.32	-132.40
11.20	10.88	-139.59

Çizelge 3.22.  $10^{-2}$  M Oleik Asitin Kaolinin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği U ( $\mu. sn^{-1}. cm. volt^{-1}$ )	Elektrokinetik Potansiyel $\zeta$ (mV)
3.80	6.97	-89.42
5.00	7.56	-96.99
6.00	7.97	-102.25
7.00	8.75	-112.26
8.00	8.88	-113.93
9.00	9.13	-117.14
10.20	9.61	-123.29
11.00	9.79	-125.47

Çizelge 3.23.  $10^{-3}$  M Oleik Asitin Kaolinin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği U ( $\mu. sn^{-1}. cm. volt^{-1}$ )	Elektrokinetik Potansiyel $\zeta$ (mV)
3.80	6.22	-79.80
5.00	6.90	-88.52
6.00	6.98	-89.55
7.00	7.15	-91.73
8.00	7.10	-91.09
9.10	7.44	-95.45
10.00	7.68	-98.53
11.00	7.83	-100.46

Çizelge 3.24.  $10^{-1}$  M Oleik Asitin Alunitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği U ( $\mu. sn^{-1}. cm. volt^{-1}$ )	Elektrokinetik Potansiyel $\zeta$ (mV)
3.90	4.82	-61.84
5.00	5.46	-70.05
6.20	6.29	-80.70
7.00	7.23	-92.76
8.00	8.50	-109.06
9.15	8.89	-114.06
10.10	8.95	-114.83
11.00	9.39	-120.47

Çizelge 3.25.  $10^{-2}$  M Oleik Asitin Alunitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği U ( $\mu. sn^{-1}. cm. volt^{-1}$ )	Elektrokinetik Potansiyel $\zeta$ (mV)
3.95	4.55	-58.38
5.00	4.68	-60.04
6.00	5.67	-72.75
7.10	7.21	-92.50
8.25	8.35	-107.13
9.20	8.56	-109.82
10.00	8.65	-110.98
11.00	8.71	-111.88

Çizelge 3.26.  $10^{-3}$  M Oleik Asitin Alunitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği U ( $\mu. sn^{-1}. cm. volt^{-1}$ )	Elektrokinetik Potansiyel $\zeta$ (mV)
3.90	3.20	-41.06
5.00	4.16	-53.37
6.00	5.33	-68.38
7.20	6.90	-88.52
8.20	7.32	-93.92
9.00	7.64	-98.02
10.00	8.05	-103.28
11.00	8.14	-104.43

Çizelge 3.27.  $10^{-2}$  M Sodyum Oleatın Kaolinin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği U ( $\mu. sn^{-1}. cm. volt^{-1}$ )	Elektrokinetik Potansiyel $\zeta$ (mV)
3.60	6.85	-87.88
4.00	7.24	-92.88
5.00	7.88	-101.10
6.20	8.62	-110.59
7.25	9.83	-126.12
8.20	9.67	-124.07
9.00	9.95	-127.66
10.00	10.10	-129.58
11.00	10.35	-132.79

Çizelge 3.28.  $10^{-3}$  M Sodyum Oleatın Kaolinin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği U ( $\mu. sn^{-1}. cm. volt^{-1}$ )	Elektrokinetik Potansiyel $\zeta$ (mV)
3.75	6.25	-80.18
5.00	7.00	-89.81
6.00	7.74	-99.30
7.20	8.17	-104.82
8.20	9.56	-122.65
9.00	9.49	-121.76
10.20	9.60	-123.16
11.00	9.87	-126.63

Çizelge 3.29.  $10^{-5}$  M Sodyum Oleatın Kaolinin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği U ( $\mu. sn^{-1}. cm. volt^{-1}$ )	Elektrokinetik Potansiyel $\zeta$ (mV)
3.30	3.96	-46.05
4.00	4.28	-54.91
5.00	4.73	-60.68
6.00	5.47	-70.18
7.20	5.87	-75.31
8.20	5.65	-72.49
9.00	6.26	-80.32
10.20	6.88	-88.27
11.00	7.08	-90.83

Çizelge 3.30.  $10^{-2}$  M Sodyum Oleatın Alunitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği	Elektrokinetik Potansiyel
	U ( $\mu. sn^{-1}. cm. volt^{-1}$ )	$\zeta$ (mV)
3.45	3.73	-47.85
4.25	5.08	-65.17
5.00	5.80	-74.41
6.10	6.61	-84.80
7.30	7.22	-92.63
8.20	7.38	-94.69
9.00	7.79	-99.31
10.20	7.96	-102.12
11.00	8.02	-102.91

Çizelge 3.31.  $10^{-3}$  M Sodyum Oleatın Alunitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği	Elektrokinetik Potansiyel
	U ( $\mu. sn^{-1}. cm. volt^{-1}$ )	$\zeta$ (mV)
3.30	2.91	-37.34
4.00	3.86	-49.55
5.20	4.42	-56.73
6.00	5.26	-67.64
7.20	5.50	-70.57
8.20	5.62	-72.10
9.00	6.43	-82.50
10.00	6.56	-84.19
11.00	6.71	-86.20

Çizelge 3.32.  $10^{-5}$  M Sodyum Oleatın Alunitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği U ( $\mu$ . sn <sup>-1</sup> . cm. volt <sup>-1</sup> )	Elektrokinetik Potansiyel $\zeta$ (mV)
3.00	1.56	+20.01
4.10	0.87	-11.16
5.20	1.81	-20.65
6.00	2.43	-31.18
7.00	3.30	-42.33
8.20	3.79	-48.62
9.00	4.11	-52.73
10.00	4.68	-60.04
10.80	4.92	-63.12

Çizelge 3.33. %1'lik 825'in Kaolinin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği U ( $\mu$ . sn <sup>-1</sup> . cm. volt <sup>-1</sup> )	Elektrokinetik Potansiyel $\zeta$ (mV)
3.00	5.71	-73.25
4.37	7.58	-97.25
5.50	8.60	-110.34
6.30	8.85	-113.54
7.00	9.51	-122.01
8.10	9.37	-120.21
9.00	8.93	-114.54
10.10	9.20	-118.04
11.00	9.29	-119.19



Çizelge 3.34. %2'lik 825'in Kaolinin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği U ( $\mu. sn^{-1}. cm. volt^{-1}$ )	Elektrokinetik Potansiyel $\zeta$ (mV)
3.00	6.25	-80.19
4.15	8.13	-104.30
5.18	7.97	-102.26
6.55	8.30	-106.48
7.30	9.91	-127.14
8.30	9.56	-122.65
9.10	9.29	-119.19
9.95	9.30	-119.57
11.00	9.36	-119.29

Çizelge 3.35. %1'lik 825'in Alunitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği U ( $\mu. sn^{-1}. cm. volt^{-1}$ )	Elektrokinetik Potansiyel $\zeta$ (mV)
3.00	7.12	-91.35
4.10	7.44	-95.45
5.00	7.72	-99.05
6.25	7.59	-97.37
7.20	7.98	-102.38
8.25	8.41	-107.90
9.00	8.55	-109.69
10.00	8.64	-110.85
10.65	8.76	-112.39

Çizelge 3.36. %2'lik 825'in Alunitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği U ( $\mu. sn^{-1}. cm. volt^{-1}$ )	Elektrokinetik Potansiyel $\zeta$ (mV)
3.10	7.45	-95.58
4.20	7.96	-102.13
5.40	8.39	-107.64
6.00	8.67	-111.24
7.10	8.76	-112.39
8.20	8.81	-113.03
9.00	9.00	-115.47
10.00	9.11	-116.88
10.50	9.34	-119.83

Çizelge 3.37. %1'lik 830'un Kaolinin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği U ( $\mu. sn^{-1}. cm. volt^{-1}$ )	Elektrokinetik Potansiyel $\zeta$ (mV)
3.00	6.00	-76.98
4.00	8.22	-105.46
5.25	8.62	-110.72
6.00	9.23	-118.42
7.00	9.78	-125.47
8.00	9.45	-121.24
9.20	9.52	-122.14
10.10	9.66	-123.93
10.80	9.54	-122.39

Çizelge 3.38. %2'lik 830'un Kaolinin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği	Elektrokinetik Potansiyel
	U ( $\mu. sn^{-1}. cm. volt^{-1}$ )	$\zeta$ (mV)
3.00	6.12	-78.51
4.30	8.35	-107.13
5.90	8.68	-111.36
6.80	9.94	-127.53
7.95	9.55	-122.53
9.20	9.43	-120.98
10.15	9.60	-123.16
10.70	9.62	-123.43

Çizelge 3.39. %1'lik 830'un Alunitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği	Elektrokinetik Potansiyel
	U ( $\mu. sn^{-1}. cm. volt^{-1}$ )	$\zeta$ (mV)
3.15	7.80	-100.07
4.00	8.15	-104.56
5.00	8.36	-107.25
6.00	8.41	-107.90
7.03	8.42	-108.03
8.15	8.49	-108.92
9.40	8.60	-110.33
10.75	8.79	-112.78

Çizelge 3.40. %2'lik 830'un Alunitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği	Elektrokinetik Potansiyel
	U ( $\mu. sn^{-1}. cm. volt^{-1}$ )	$\zeta$ (mV)
3.10	7.84	-100.58
4.00	8.23	-105.59
5.30	8.39	-107.64
6.20	8.45	-108.41
7.00	8.51	-109.18
7.93	8.56	-109.82
9.20	8.77	-112.51
10.65	8.86	-113.16

Çizelge 3.41. %1'lik 845'in Kaolinin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği	Elektrokinetik Potansiyel
	U ( $\mu. sn^{-1}. cm. volt^{-1}$ )	$\zeta$ (mV)
3.00	6.55	-84.04
4.20	7.49	-96.10
5.20	7.51	-97.64
6.50	7.57	-97.12
7.10	9.21	-118.16
8.20	8.80	-112.90
9.20	8.91	-114.32
10.10	9.17	-117.65
11.10	9.28	-119.06

Çizelge 3.42. %2'lik 845'in Kaolinin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği U ( $\mu. sn^{-1}. cm. volt^{-1}$ )	Elektrokinetik Potansiyel $\zeta$ (mV)
3.00	6.75	-86.60
4.30	7.35	-94.30
5.20	7.44	-95.45
6.20	7.83	-100.46
7.00	9.29	-119.19
8.00	9.00	-115.47
9.00	9.12	-117.00
10.30	9.31	-119.44
11.00	9.39	-120.47

Çizelge 3.43. %1'lik 845'in Alunitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği U ( $\mu. sn^{-1}. cm. volt^{-1}$ )	Elektrokinetik Potansiyel $\zeta$ (mV)
3.20	6.88	-88.27
4.00	7.36	-94.42
5.00	7.76	-99.56
6.14	7.98	-102.38
7.25	8.07	-103.54
8.00	8.10	-103.92
9.10	8.24	-105.72
10.26	8.07	-103.54
10.95	8.45	-105.84

Çizelge 3.44. %2'lik 845'in Alunitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği	Elektrokinetik Potansiyel
	U ( $\mu\text{. sn}^{-1}\text{. cm. volt}^{-1}$ )	$\zeta$ (mV)
3.10	7.39	-94.61
4.03	8.22	-105.53
5.09	8.45	-108.41
6.00	8.58	-110.08
6.95	8.41	-107.90
8.20	8.54	-109.54
9.20	7.94	-101.87
10.00	8.38	-107.65
10.65	8.33	-106.88

Çizelge 3.45. %1'lik Flotigam ENA'nın Kaolinin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği	Elektrokinetik Potansiyel
	U ( $\mu\text{. sn}^{-1}\text{. cm. volt}^{-1}$ )	$\zeta$ (mV)
3.00	7.33	94.05
4.50	7.46	95.71
5.30	7.62	97.76
6.45	7.65	98.14
7.40	7.59	97.38
8.45	7.44	95.45
9.15	7.21	92.50

Çizelge 3.46. %5'lik Flotigam ENA'nın Kaolinin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği	Elektrokinetik Potansiyel
	U ( $\mu. sn^{-1}. cm. volt^{-1}$ )	$\zeta$ (mV)
3.00	9.52	122.14
4.20	9.47	121.50
5.10	9.26	118.80
6.00	9.38	120.34
7.25	9.22	118.29
8.00	9.10	116.75
9.00	8.07	103.35

Çizelge 3.47. %1'lik Flotigam ENA'nın Alunitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği	Elektrokinetik Potansiyel
	U ( $\mu. sn^{-1}. cm. volt^{-1}$ )	$\zeta$ (mV)
3.00	10.13	129.96
4.00	10.04	128.81
5.00	9.88	126.76
6.00	9.77	125.34
7.00	9.68	124.19
8.00	9.61	123.29
9.00	9.62	123.42
10.00	9.55	122.52
11.00	9.63	121.88

Çizelge 3.48. %5'lik Flotigam ENA'nın Alunitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği U ( $\mu. sn^{-1}. cm. volt^{-1}$ )	Elektrokinetik Potansiyel $\zeta$ (mV)
3.00	10.10	129.58
4.00	9.98	128.04
5.00	9.85	126.38
6.00	9.73	124.83
7.00	9.71	124.58
8.00	9.64	123.68
9.00	9.66	123.93
10.00	9.54	122.78
11.00	9.42	120.85

Çizelge 3.49. %1'lik HF 2792'nin Kaolinin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği U ( $\mu. sn^{-1}. cm. volt^{-1}$ )	Elektrokinetik Potansiyel $\zeta$ (mV)
3.00	7.65	98.14
3.58	7.52	96.48
4.20	7.66	98.27
5.10	7.59	97.37
6.20	7.77	99.68
7.20	7.63	97.89
8.00	7.51	96.35
9.10	7.45	95.58



Çizelge 3.50. %5'lik 2792'nin Kaolinin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği U ( $\mu. sn^{-1}. cm. volt^{-1}$ )	Elektrokinetik Potansiyel $\zeta$ (mV)
3.09	8.46	108.54
3.45	8.49	108.92
4.15	9.03	115.85
5.35	9.03	115.85
6.30	8.58	110.08
7.15	8.63	110.72
7.95	8.55	109.69
9.10	7.95	101.99

Çizelge 3.51. %1'lik HF 2792'nin Alunitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği U ( $\mu. sn^{-1}. cm. volt^{-1}$ )	Elektrokinetik Potansiyel $\zeta$ (mV)
3.20	10.08	129.32
4.00	10.11	129.71
4.95	9.87	126.63
5.75	9.75	125.09
7.20	9.62	123.43
8.15	9.23	122.27
9.60	9.27	118.98

Çizelge 3.52. %5'lik HF 2792'nin Alunitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği	Elektrokinetik Potansiyel
	U ( $\mu. sn^{-1}. cm. volt^{-1}$ )	$\zeta$ (mV)
3.10	9.98	128.04
4.20	13.00	128.30
5.00	9.94	127.53
6.10	9.87	126.63
7.05	9.81	125.86
8.20	9.44	121.11
9.50	9.35	119.96

Çizelge 3.53. %1'lik Armoflote 13'ün Kaolinin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği	Elektrokinetik Potansiyel
	U ( $\mu. sn^{-1}. cm. volt^{-1}$ )	$\zeta$ (mV)
3.00	10.08	129.32
4.09	9.95	127.15
5.00	9.93	127.40
6.20	9.95	127.65
7.00	9.94	127.53
8.00	10.10	129.58
9.20	10.01	128.42

Çizelge 3.54. %2'lik Armoflote 13'ün Kaolinin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği	Elektrokinetik Potansiyel
	U ( $\mu. sn^{-1}. cm. volt^{-1}$ )	$\zeta$ (mV)
3.10	10.16	130.35
4.10	10.00	129.30
5.00	10.10	130.09
6.00	10.09	129.45
7.10	10.11	129.71
8.00	10.10	129.58
9.10	10.13	129.96

Çizelge 3.55. %1'lik Armoflote 13'ün Alunitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği	Elektrokinetik Potansiyel
	U ( $\mu. sn^{-1}. cm. volt^{-1}$ )	$\zeta$ (mV)
3.20	9.96	127.78
4.95	9.88	126.76
5.40	9.73	124.83
6.50	9.69	124.32
7.30	9.50	122.78
8.40	9.54	122.39
9.40	9.41	120.73

Çizelge 3.56. %2'lik Armoflote 13'ün Alunitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği	Elektrokinetik Potansiyel
	U ( $\mu. sn^{-1}. cm. volt^{-1}$ )	$\zeta$ (mV)
3.20	9.99	128.17
4.00	9.90	127.01
5.00	9.85	126.38
5.90	9.79	125.60
6.90	9.76	125.22
8.00	9.63	123.55
9.15	9.58	122.91

Çizelge 3.57. %1'lik Armoflote 21'in Kaolinin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği	Elektrokinetik Potansiyel
	U ( $\mu. sn^{-1}. cm. volt^{-1}$ )	$\zeta$ (mV)
3.10	9.61	123.29
4.10	9.58	122.91
5.20	9.64	123.68
5.95	9.52	122.14
7.10	9.40	120.60
8.00	9.35	119.96
9.15	9.49	121.75

Çizelge 3.58. %5'lik Armoflote 21'in Kaolinin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği	Elektrokinetik Potansiyel
	U ( $\mu. sn^{-1}. cm. volt^{-1}$ )	$\zeta$ (mV)
3.10	9.53	122.26
4.00	9.68	124.19
5.25	9.73	124.83
6.25	9.75	125.09
7.00	9.93	127.40
7.98	10.06	129.07
9.00	10.10	129.58

Çizelge 3.59. %1'lik Armoflote 21'in Alunitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği	Elektrokinetik Potansiyel
	U ( $\mu. sn^{-1}. cm. volt^{-1}$ )	$\zeta$ (mV)
3.20	10.19	130.73
4.00	10.10	129.58
5.30	10.12	129.83
6.00	10.05	128.94
7.00	9.77	125.34
8.20	9.68	124.19
9.30	9.53	122.27

Çizelge 3.60. %5'lik Armoflote 21'in Alunitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

pH	Tanenin Hareketliliği	Elektrokinetik Potansiyel
	U ( $\mu. sn^{-1}. cm. volt^{-1}$ )	$\zeta$ (mV)
3.20	10.15	130.35
4.00	10.20	130.86
5.00	10.09	129.45
6.20	10.00	128.30
7.15	9.95	127.65
8.00	9.98	128.04
9.45	10.00	128.30

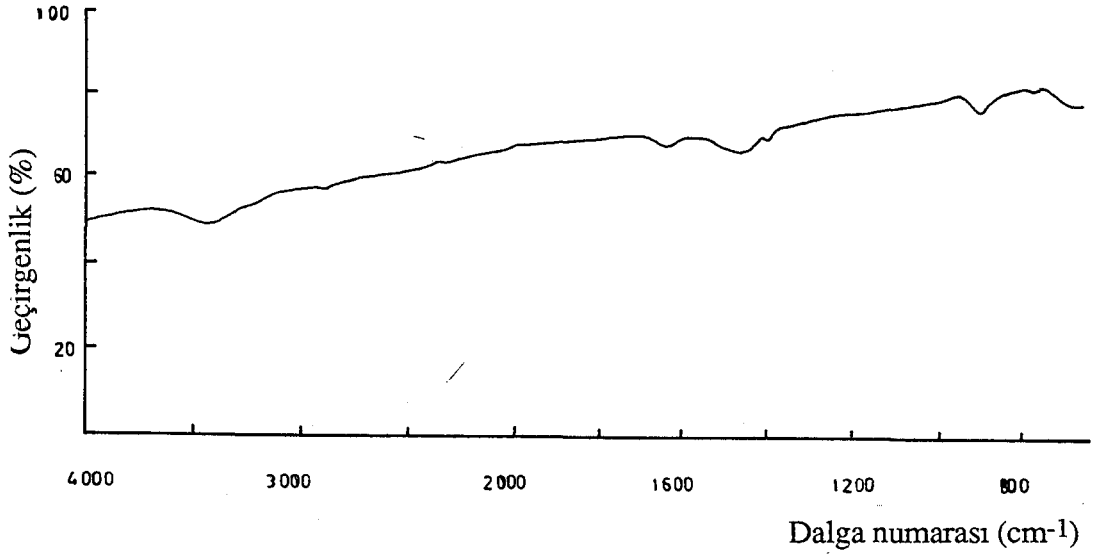
### 3.2. İnfrared Spektroskopi Çalışmaları

İnfrared spektroskopi çalışmalarında temiz kaolin ve temiz alunit numuneleri kullanılmıştır. Kaolin ve alunit numuneleri bu çalışmalar için 0.038 mm altına öğütülmüştür. Öğütülen numuneler damıtık su ile bir kaç kez yıkanmıştır. Daha sonra numune, içerisinde damıtık su bulunan dereceli silindir bir kaba konularak dağıtılmış ve taneler Stokes yasasına göre çöktürülerek 0.010 mm boyutunda ve daha küçük boyuttaki taneler toplanarak İnfrared spektroskopi çalışmaları için kurutulularak stok numune olarak saklanmıştır.

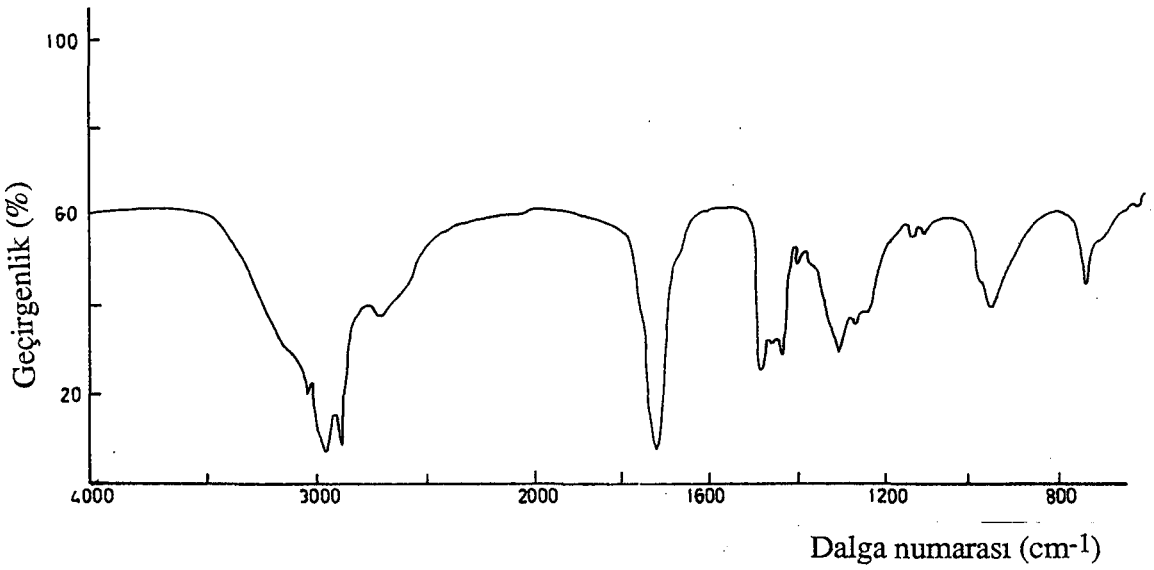
Numuneler flotasyon reaktifleri ile istenen konsantrasyonlarda pH ayarlamaları yapılarak karıştırılmıştır. Karıştırma işleminden sonra santrifüj'le katı-sıvı ayırımı yapılmıştır. Katı 40<sup>0</sup>C'nin altında 12 saat süre ile kurutulmuştur.

Kurutulan numuneden yaklaşık 0.02 gram alınarak 0.2 gram KBr (Potasyum bromür) ile karıştırılmıştır. Karışım homojen bir hale gelene kadar agat havanda öğütülmüş ve bu karışımdan basınç altında transperan peletler yapılmıştır. Bu peletler spektroskopi cihazına yerleştirilerek gerekli ayarlamalar yapılmış ve spektrumlar otomatik olarak cihaz tarafından çizilmiştir (Silverstein, 1974).

İnfrared spektroskopi çalışmalarında Perkin Elmer 983 G modeli cihaz kullanılmıştır.

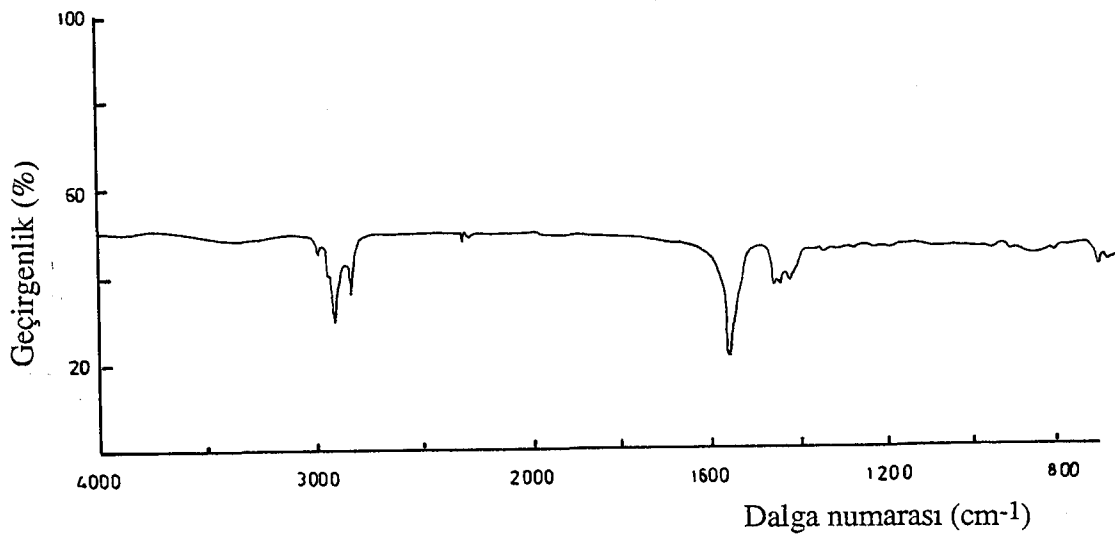


Şekil 3.34. KBr'ün İnfrared Spektrumu

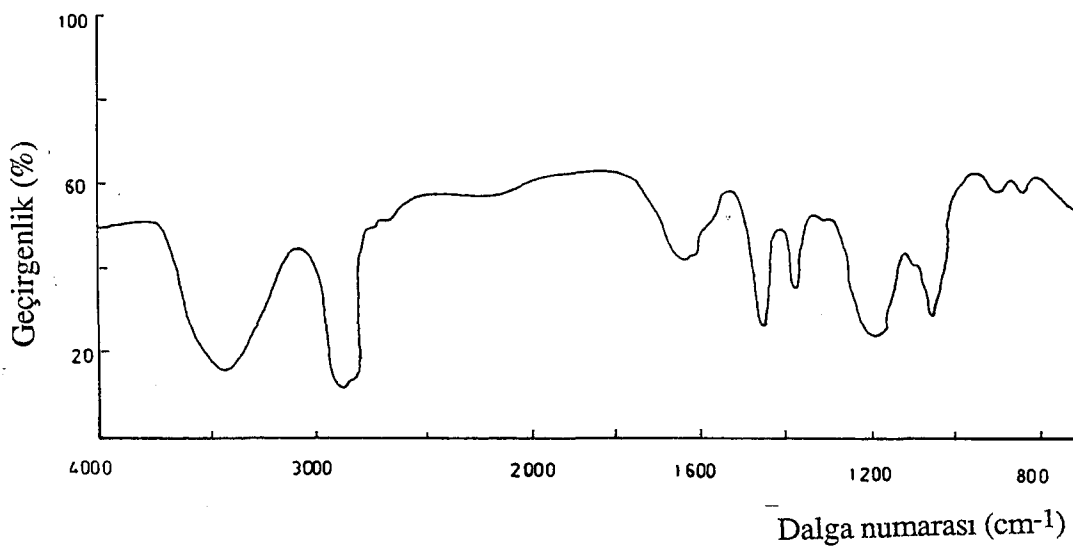


Şekil 3.35. Oleik Asitin İnfrared Spektrumu

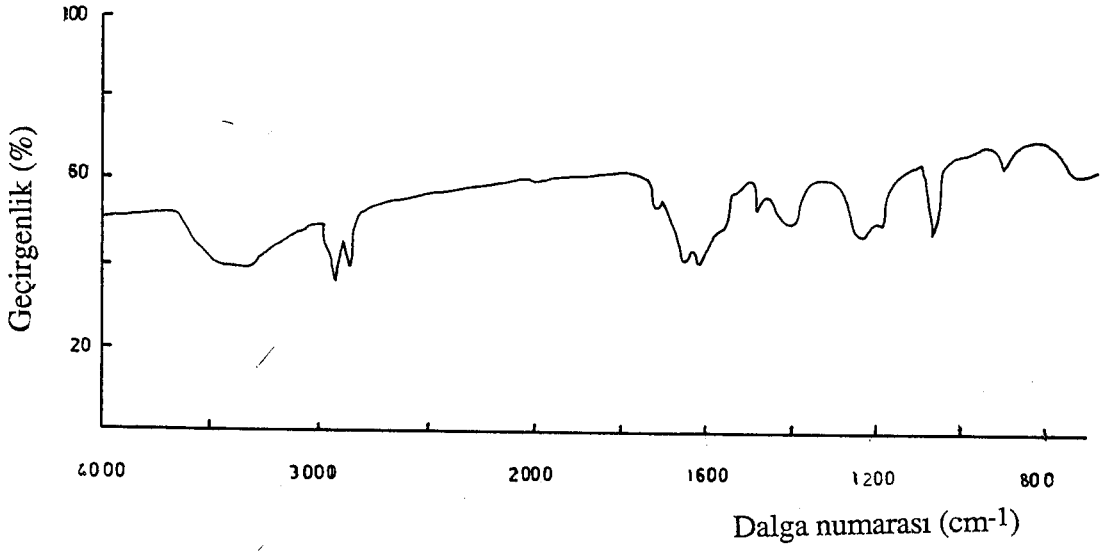




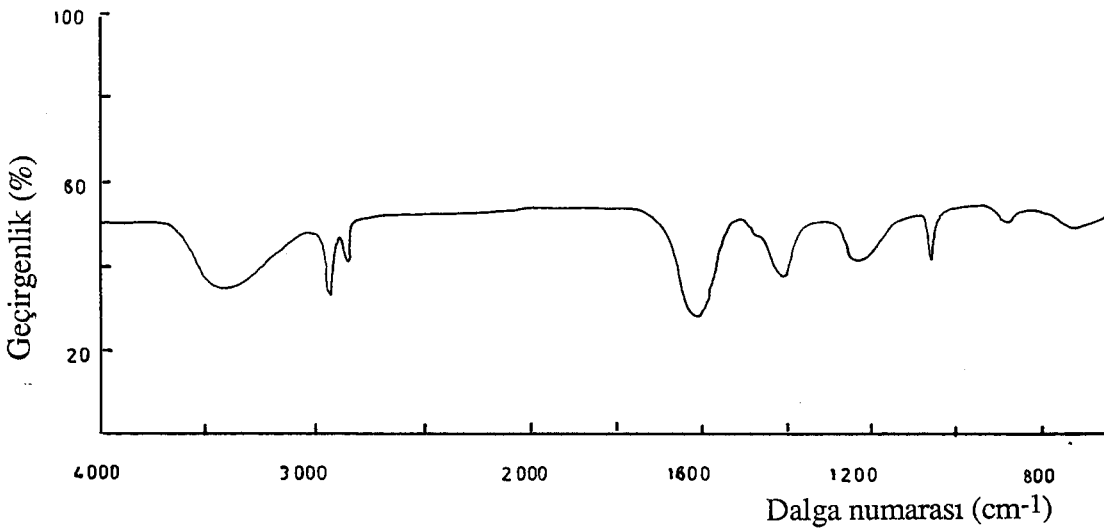
Şekil 3.36. Sodyum Oleatın İnfrared Spektrumu



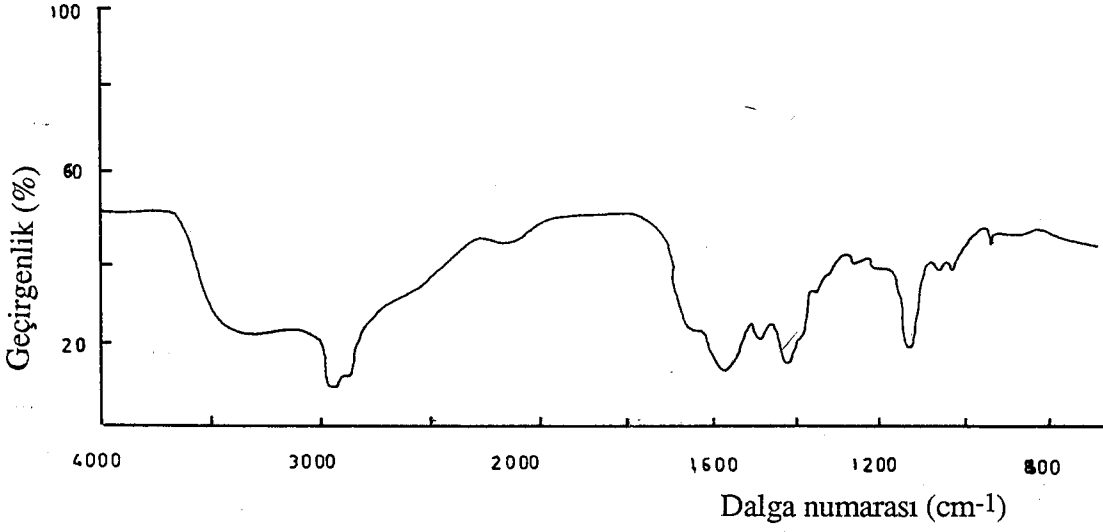
Şekil 3.37. 825'in İnfrared Spektrumu



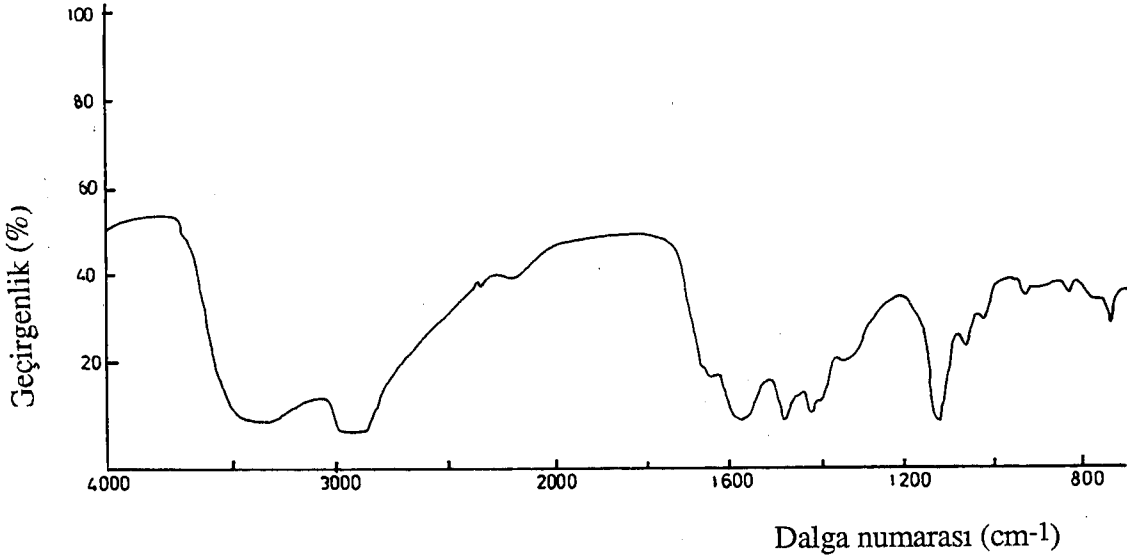
Şekil 3.38. 830'un İnfrared Spektrumu



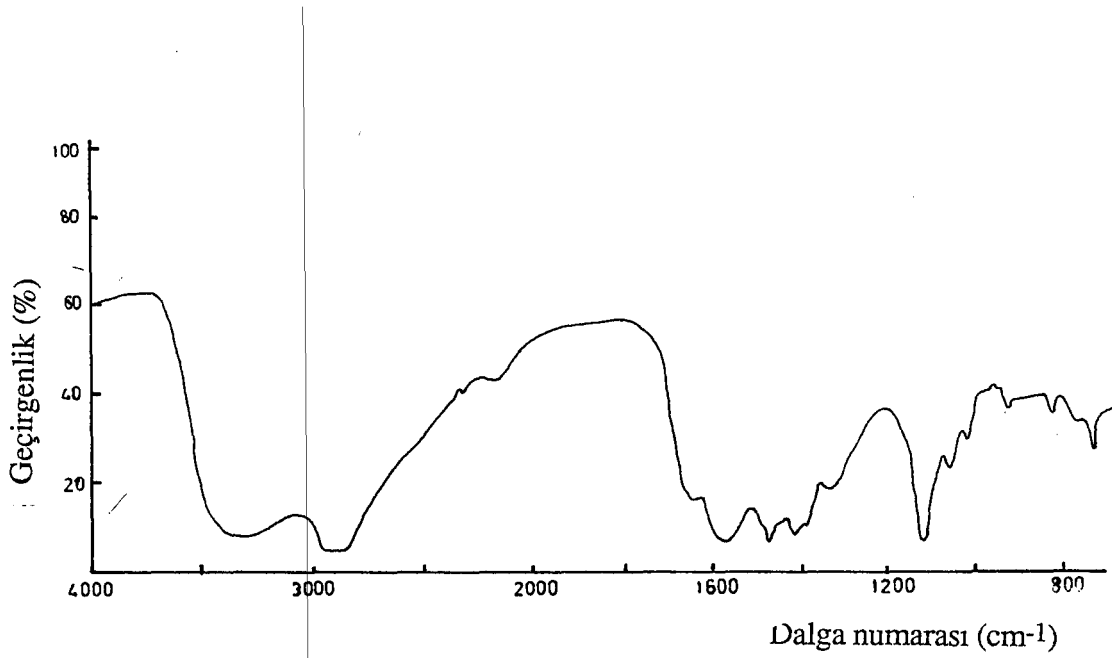
Şekil 3.39. 845'in İnfrared Spektrumu



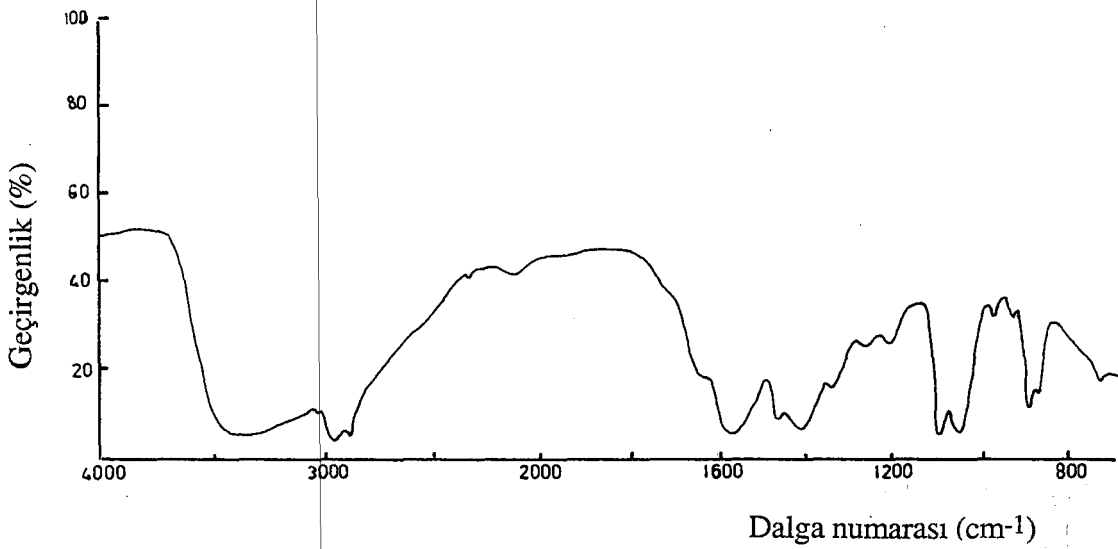
Şekil 3.40. Flotigam ENA'nın İnfrared Spektrumu



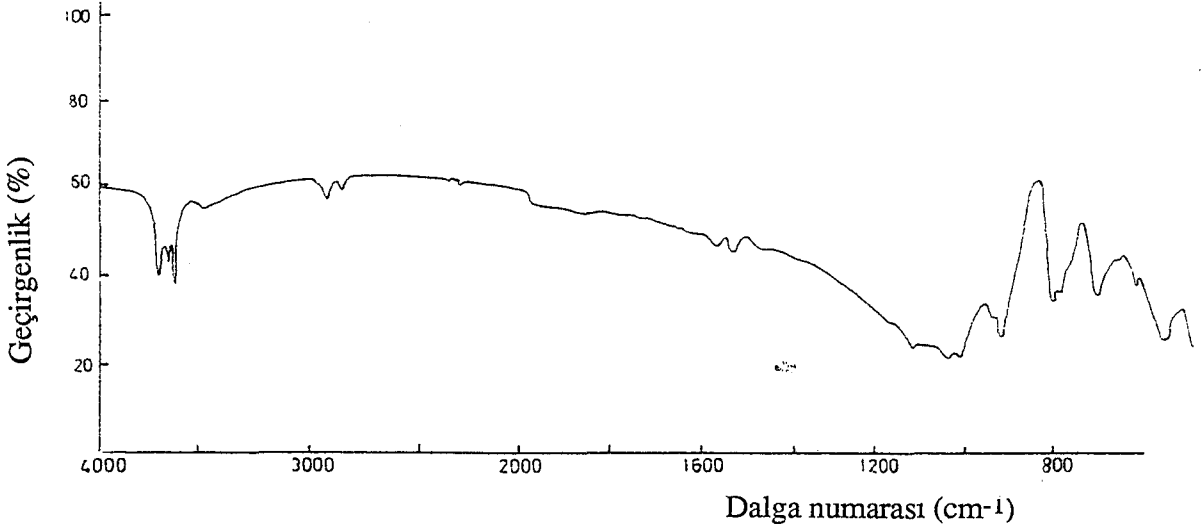
Şekil 3.41. HF 2792'in İnfrared Spektrumu



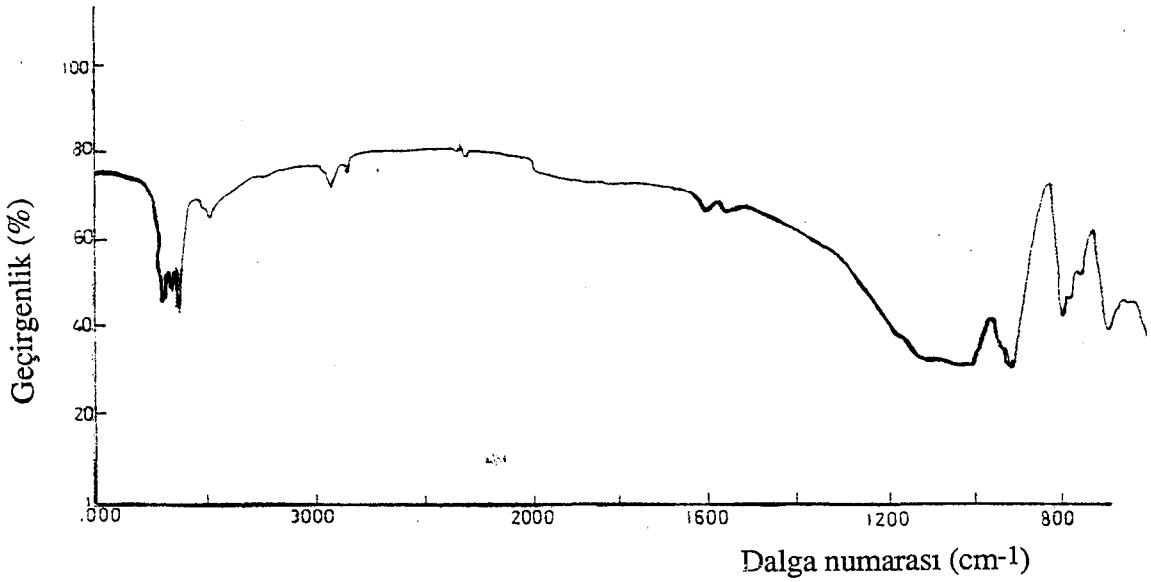
Şekil 3.42. Armoflote 13'ün İnfrared Spektrumu



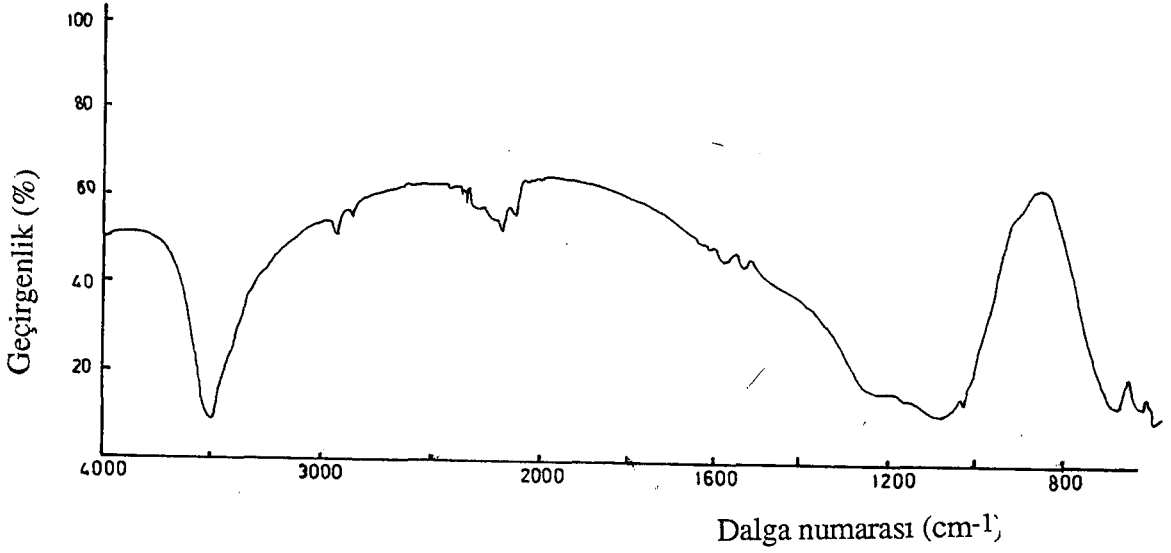
Şekil 3.43. Armoflote 21'in İnfrared Spektrumu



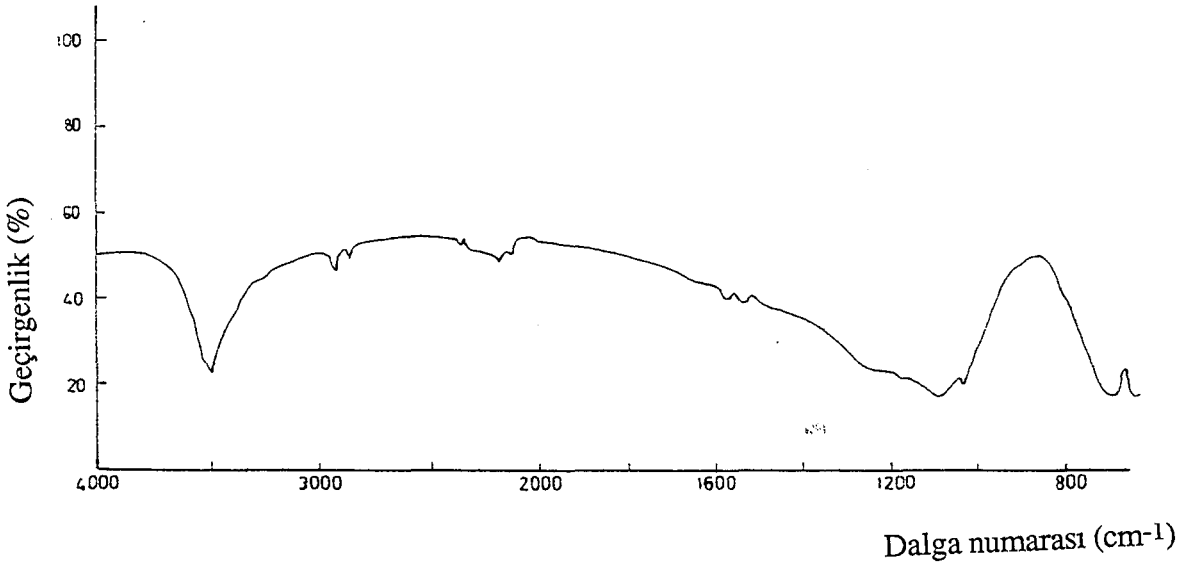
Şekil 3.44. pH= 6.00'da  $10^{-1}$ M Oleik Asitle Karıştırılmış Kaolinin İnfrared Spektrumu



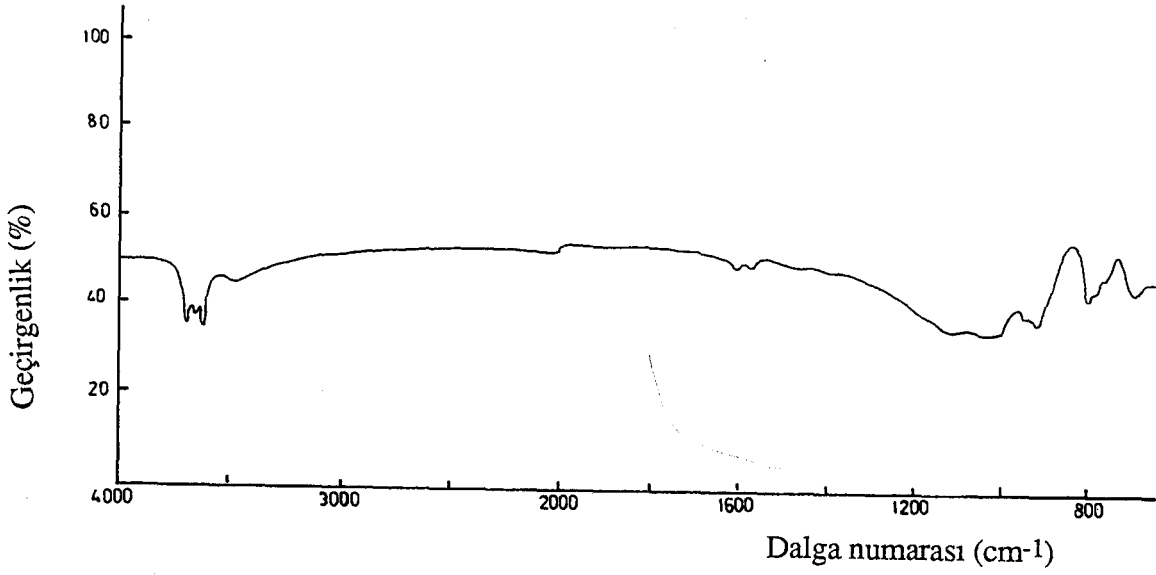
Şekil 3.45. pH= 9.15'de  $10^{-1}$ M Oleik Asitle Karışmış Kaolinin İnfrared Spektrumu



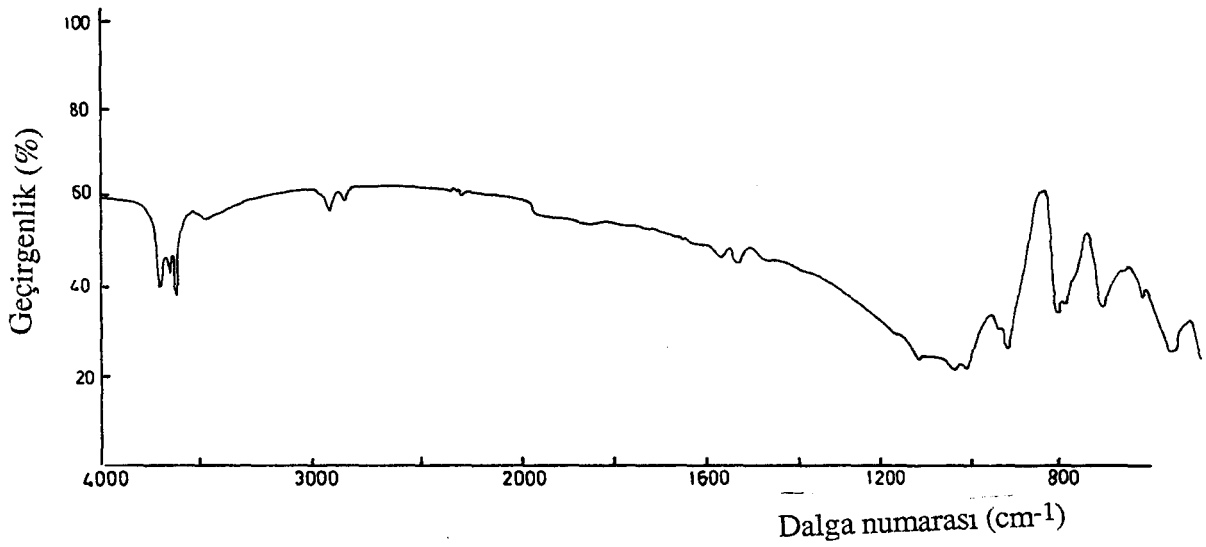
Şekil 3.46. pH= 7.00'de 10<sup>-1</sup>M Oleik Asitle Karıştırılmış Alunitin İnfrared Spektrumu



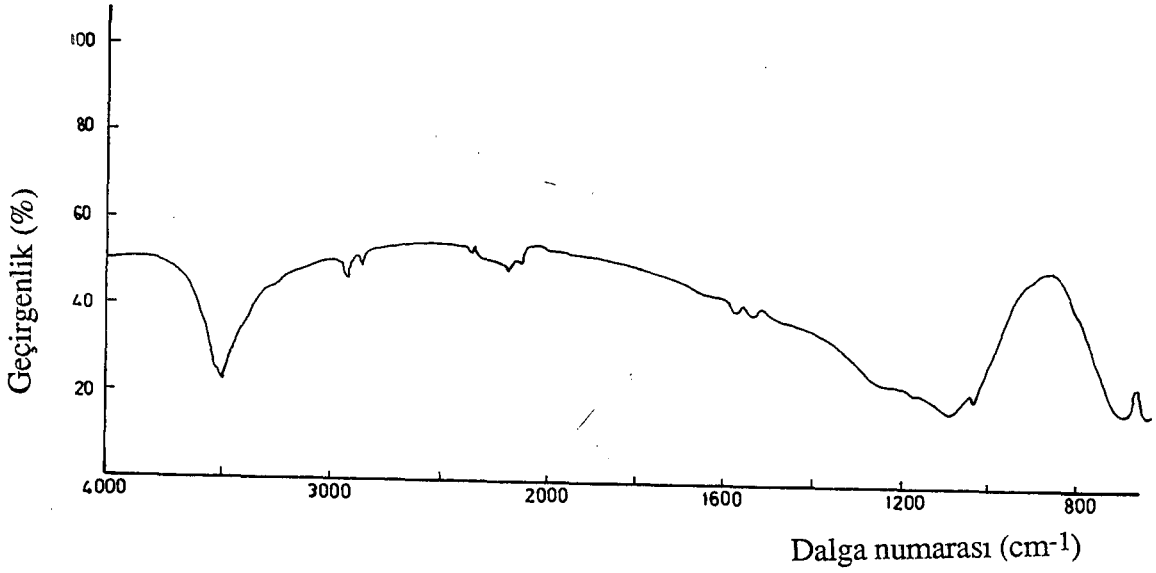
Şekil 3.47. pH= 9.30'da 10<sup>-1</sup>M Oleik Asitle Karıştırılmış Alunitin İnfrared Spektrumu



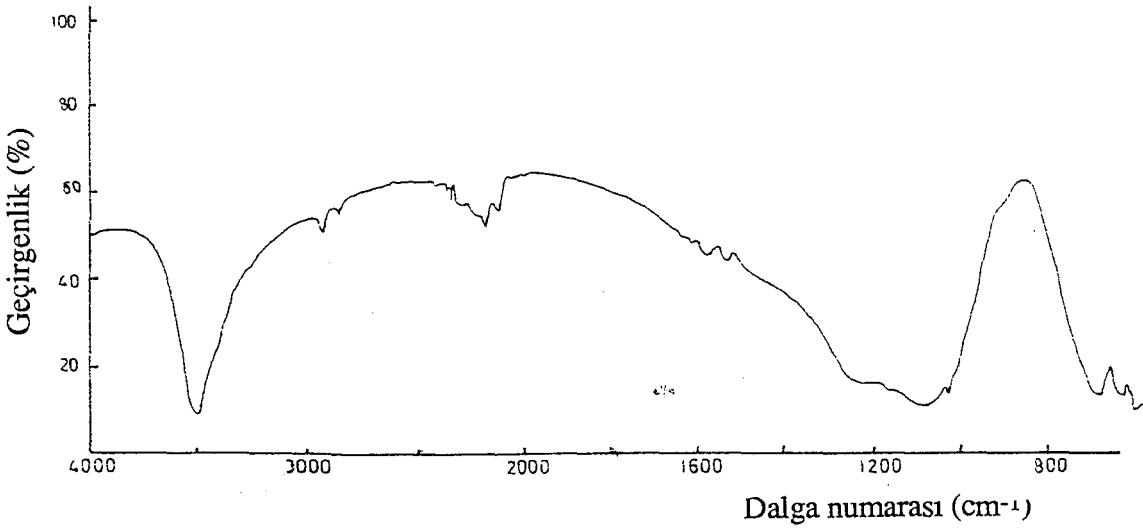
Şekil 3.48. pH= 6.10'da  $10^{-1}$  M Sodyum Oleatla Karıştırılmış Kaolinin İnfrared Spektrumu



Şekil 3.49. pH= 9.20'de  $10^{-1}$  M Sodyum Oleatla Karıştırılmış Kaolinin İnfrared Spektrumu

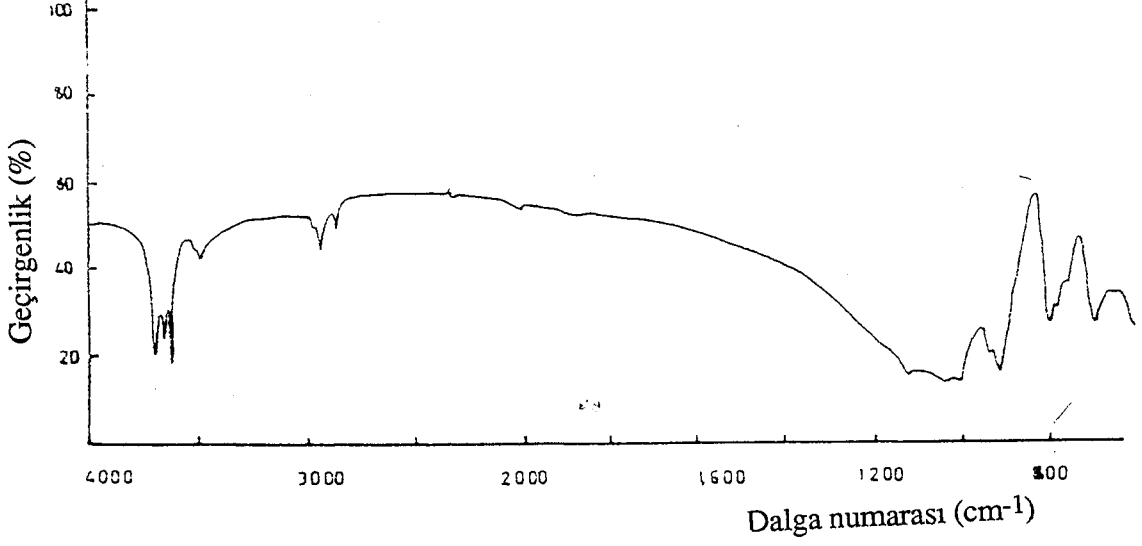


Şekil 3.50. pH= 6.25'de  $10^{-1}$  M Sodyum Oleatla Karıştırılmış Alunitin İnfrared Spektrumu

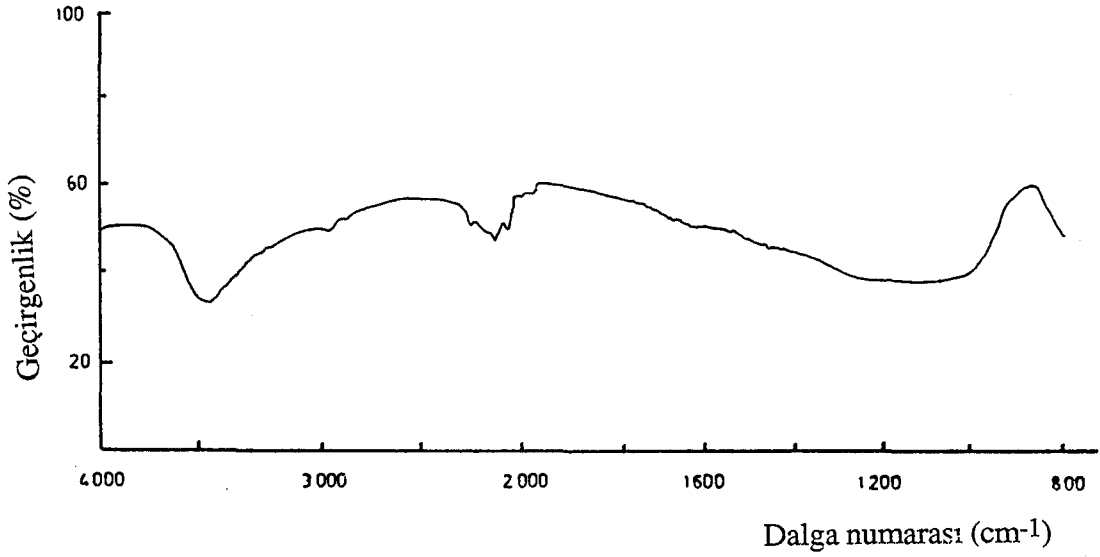


Şekil 3.51. pH= 9.30'da  $10^{-1}$  M Sodyum Oleatla Karıştırılmış Alunitin İnfrared Spektrumu

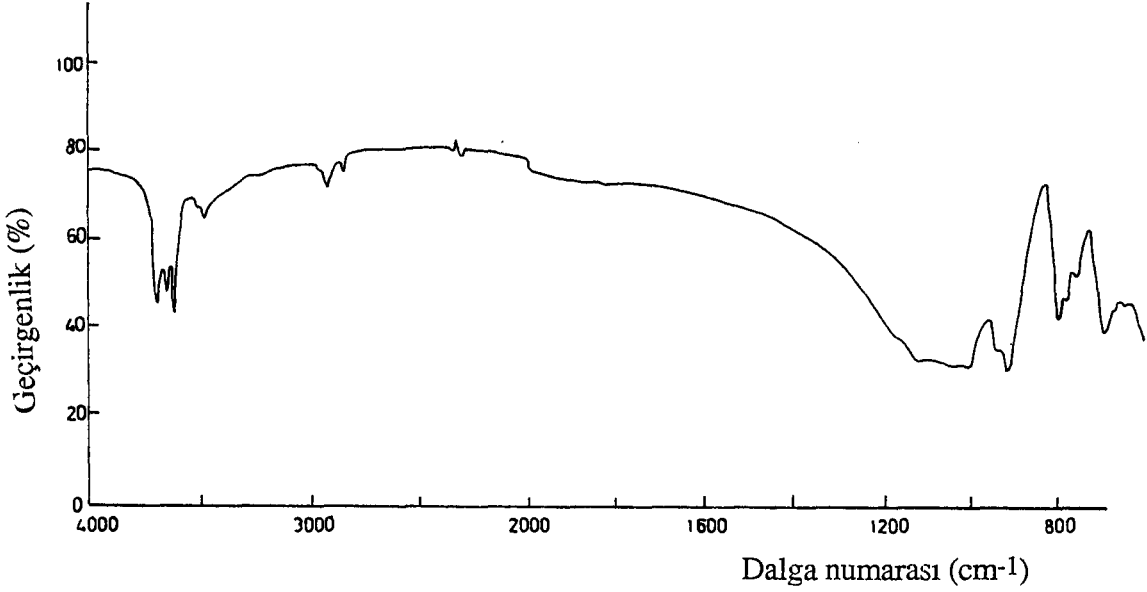




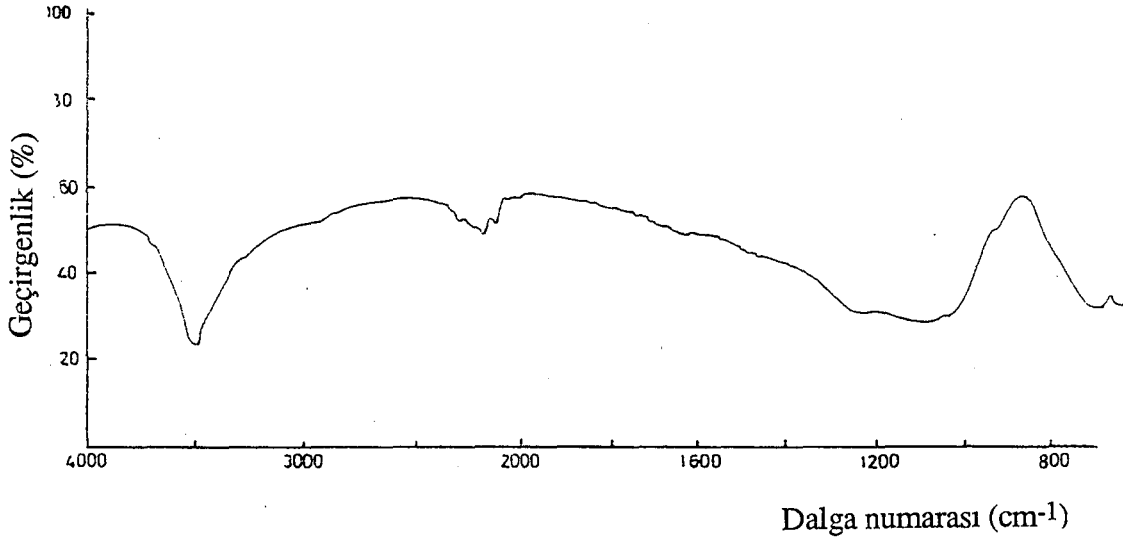
Şekil 3.52. pH= 8.50'de %5'lik 825'le Karıştırılmış Kaolinin İnfrared Spektrumu



Şekil 3.53. pH= 9.00'da %5'lik 825'le Karıştırılmış Alunitin İnfrared Spektrumu



Şekil 3.54. pH= 8.60'da %5'lik 830'la Karıştırılmış Kaolinin İnfrared Spektrumu



Şekil 3.55. pH= 9.10'da %5'lik 830'la Karıştırılmış Alunitin İnfrared Spektrumu



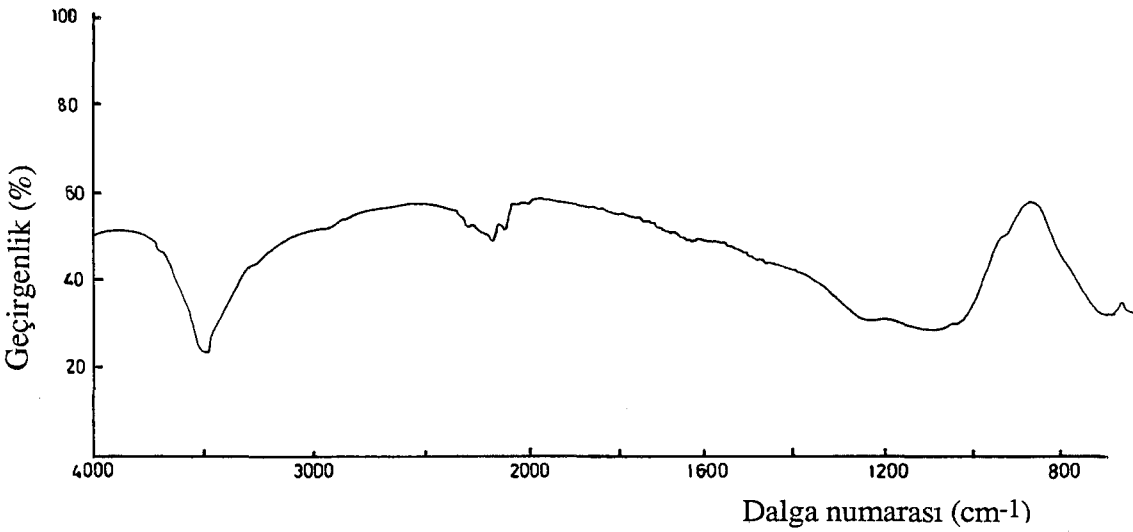
Şekil 3.56. pH= 9.00'da %5'lik 845'le Karıştırılmış Kaolinin İnfrared Spektrumu



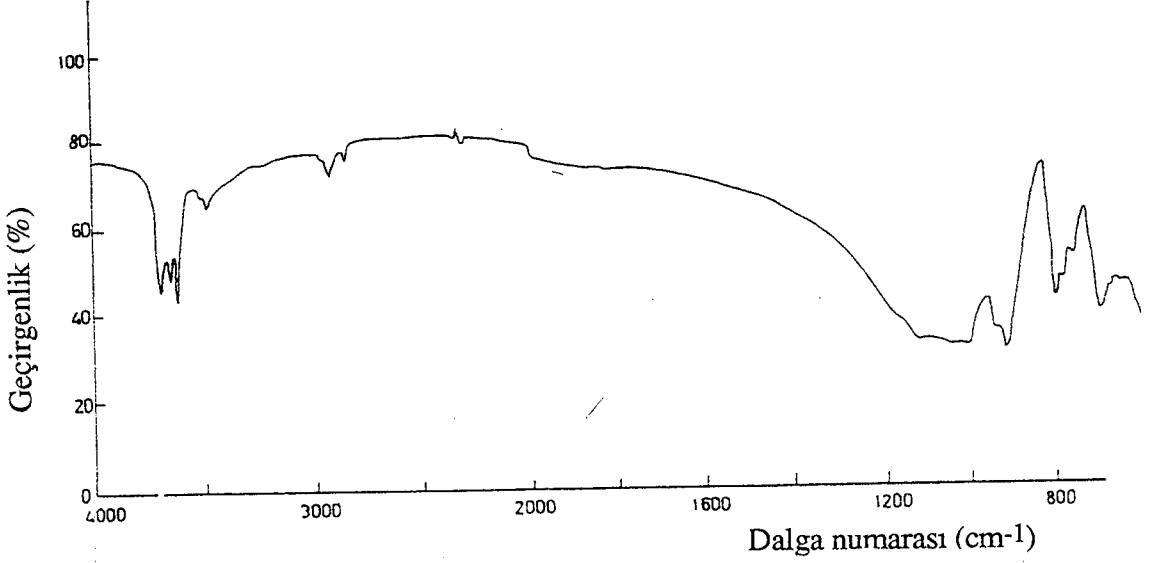
Şekil 3.57. pH= 9.20'de %5'lik 845'le Karıştırılmış Alunitin İnfrared Spektrumu



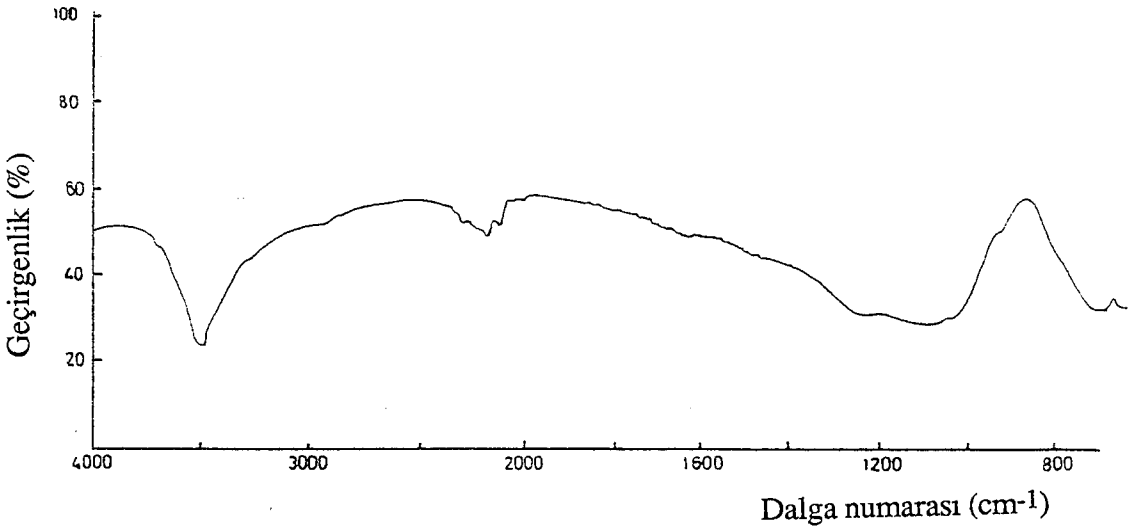
Şekil 3.58. pH= 3.30'da %5'lik Flotigam ENA ile Karıştırılmış Kaolinin İnfrared Spektrumu



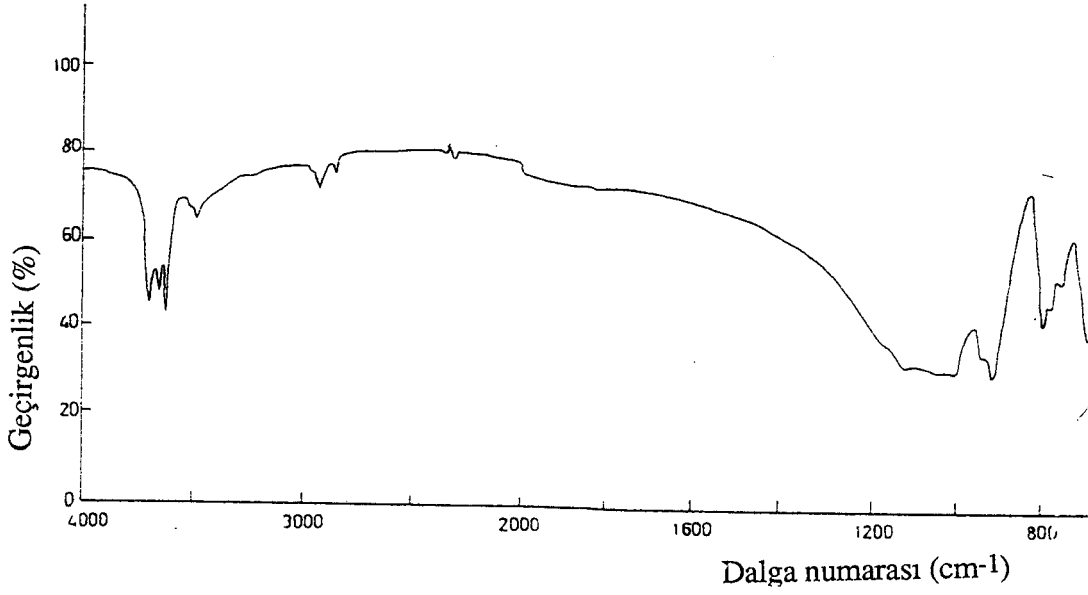
Şekil 3.59. pH= 3.25'de %5'lik Flotigam ENA ile Karıştırılmış Alunitin İnfrared Spektrumu



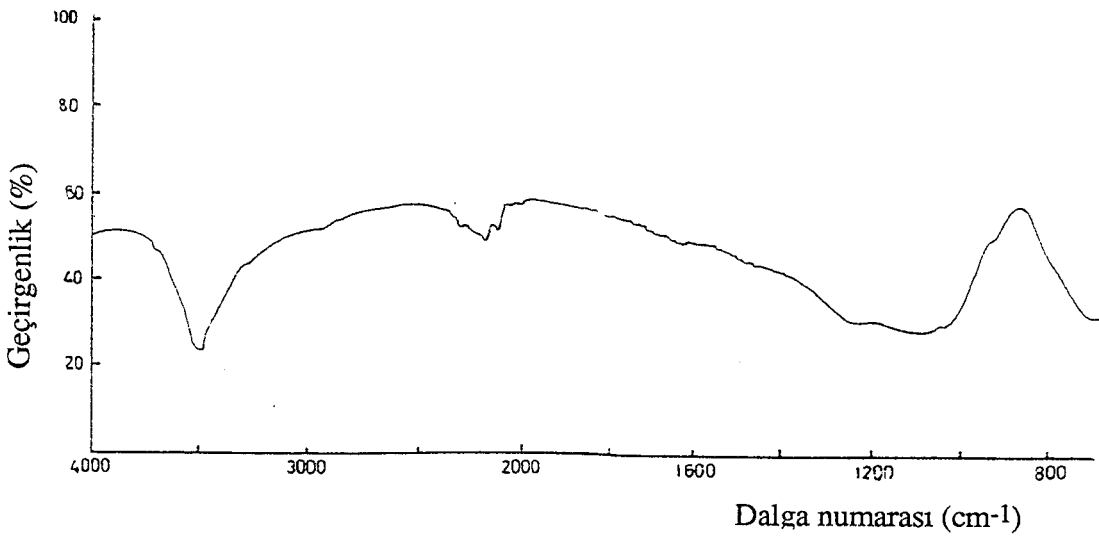
Şekil 3.60. pH= 3.20'de %5'lik HF 2792 ile Karıştırılmış Kaolinin İnfrared Spektrumu



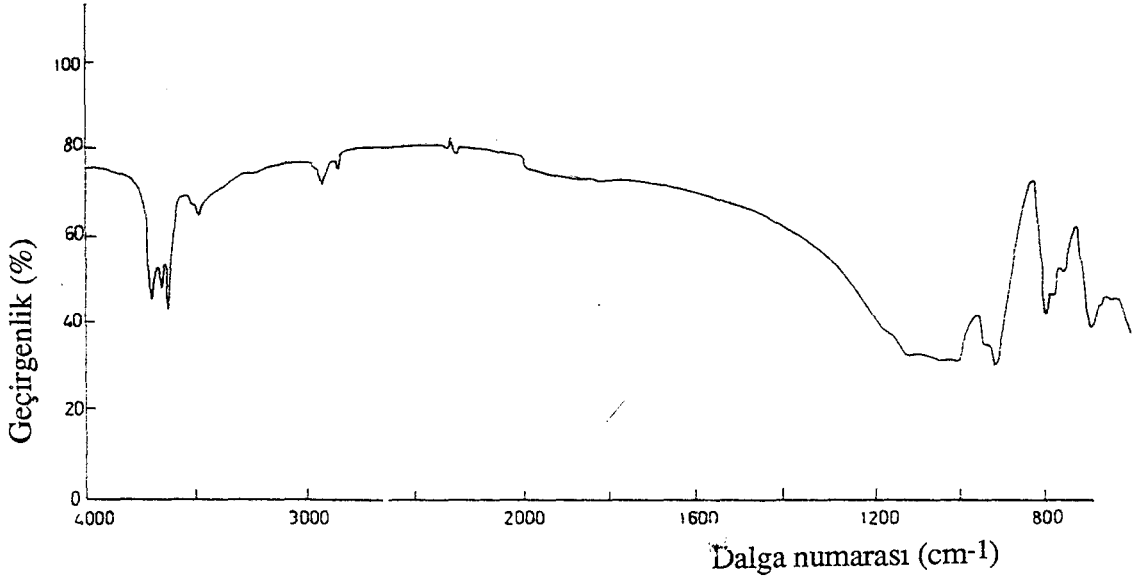
Şekil 3.61. pH= 3.35'de %5'lik HF 2792 ile Karıştırılmış Alunitin İnfrared Spektrumu



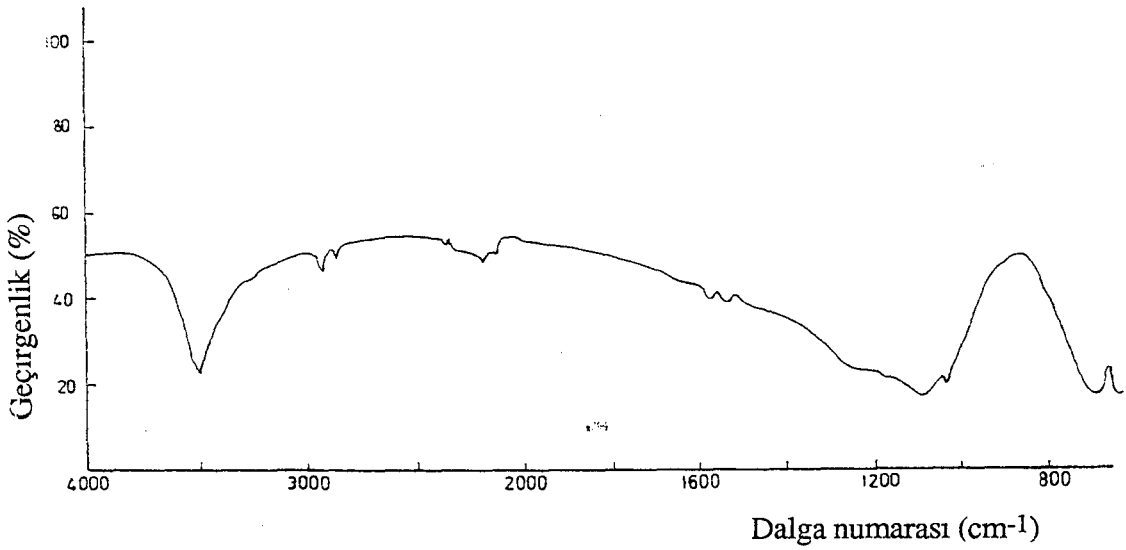
Şekil 3.62. pH= 3.30'da Armoflote 13'le Karıştırılmış Kaolinin İnfrared Spektrumu



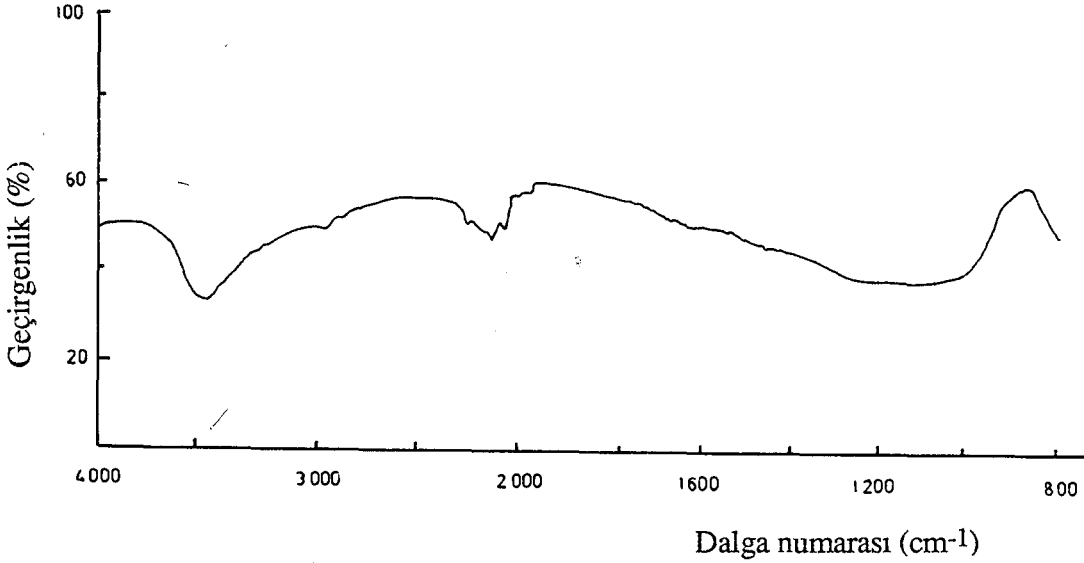
Şekil 3.63. pH= 3.25'de Armoflote 13'le Karıştırılmış Alunitin İnfrared Spektrumu



Şekil 3.64. pH= 3.25'de Armoflote 21'le Karıştırılmış Kaolinin İnfrared Spektrumu



Şekil 3.65. pH= 3.30'da Armoflote 21'le Karıştırılmış Alunitin İnfrared Spektrumu



Şekil 3.66. pH= 7.90'da Armoflote 21'le Karıştırılmış Alunitin İnfrared Spektrumu

### 3.3. Elektrokinetik ve İnfrared Spektroskopi Denepleri Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Kaolin ve alunit ile yapılan elektrokinetik ölçümlerde kaolinin çalışılan pH değerlerinde negatif işaretli olduğu, zpc noktasının ise pH 2.7'de olduğu belirlenmiştir. Alunitin ise pH 7.2 zpc noktası bunun üzerindeki pH değerlerinde pozitif aşağısındaki değerlerde ise negatif yüzey yüküne sahip olduğu ölçülmüştür.

Flotasyon reaktifleri ile yapılan elektrokinetik ölçümlerde anyonik toplayıcılar 825, 830, 845 oleik asit ve sodyum oleatın kaolinin yüzey yükünün mutlak değerini arttırmaktadır, alunit yüzeyinde ise anyonik toplayıcılar yüzey yükünün değişmesine de neden olarak yüzeyi tamamen negatif yapmaktadır.



Yapılan infrared spektroskopi çalışmalarında da her iki mineral yüzeyinde oleik asit ve oleat ile  $1585-1600\text{ cm}^{-1}$  arasında pikler oluşmakta adsorpsiyonun kimyasal olduğu görülmektedir. Diğer toplayıcılarda ise infrared spektroskopi ölçümlerinde herhangi bir karakteristik adsorpsiyon pikine rastlanamamıştır. Ancak adsorpsiyonun varlığı elektrokinetik ölçümlerden anlaşılmaktadır.

Katyonik toplayıcılar, Flotigam ENA, HF 2792, Armoflote 13, Armoflote 21 ile yapılan elektrokinetik ölçümlerde de hem kaolin hemde alunit yüzey yükleri işaret değiştirerek pozitif olarak yüklenirken, elektrokinetik potansiyel de mutlak değerce artmaktadır.

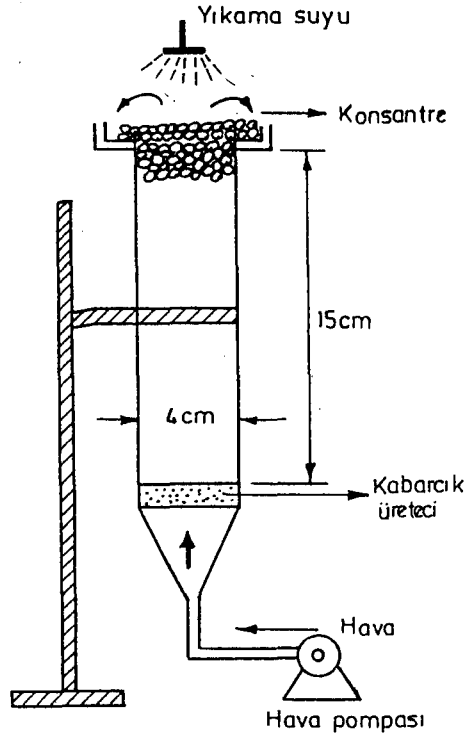
Infrared spektroskopi ölçümlerinde de her iki mineral için adsorpsiyonu belirleyici pik değişimine rastlanmamıştır.

Katyonik flotasyon deneyleri için koşullar belirlenirken asidik ortamda kaolinin negatif, alunitin ise pozitif yüzey yüküne sahip olduğu dikkate alınarak katyonik flotasyon çalışmalarının asidik ortamda, kaolinin yüzdürülerek, yapılmasına karar verilmiştir.

Anyonik flotasyonda ise literatürde verildiği gibi alkali ortamda alunit yüzdürülürken kaolinin bastırıcı kullanılarak yüzmesi engellenmeye çalışılmıştır (Miller and Dixit, 1980; Ackerman and Miller, 1980).

### 3.4. Flotasyon Çalışmaları

Flotasyon deneylerinin tümü amaca uygun olarak tasarlanan 200 ml hacimli mikro-flotasyon hücresinde yapılmıştır. Mikro-flotasyon hücresi camdan yapılmış olup hava (gaz), peristaltik pompa ile hücrenin altından G-3 cam krozelerinin filtre kısmına verilmekte, filtreden geçerken hava kabarcıkları oluşmaktadır. Pülp manyetik karıştırıcı yardımıyla uygun reaktifler eklenerek kıvamlaştırıldıktan sonra tamamı hücreye beslenir. Yıkama suyu ise üstten piset yardımıyla çok yavaş damlalar şeklinde yapılmaktadır. Köpük taşma ile alınmaktadır.



Mikro flotasyon hücresi

Flotasyon çalışmaları iki bölümden oluşmaktadır. Önce temiz kaolin ve temiz alunit değişik oranlarda karıştırılmalarıyla elde edilen yapay numuneler ile flotasyon deneyleri yapılmış daha sonra bu deneylerden elde edilen sonuçlar değerlendirilerek doğal alunitli kaolinler ile flotasyon deneyleri yapılmıştır.

### 3.4.1. Temiz kaolin ve temiz alunit ile anyonik flotasyon çalışmaları

Temiz kaolin ve alunit numuneleri 0.075 mm'nin altına öğütülmüş ve 0.038 mm'nin altı şlam olarak atılmıştır. -0.075 mm +0.038 mm boyutundaki kaolin ve alunit numuneleri değişik oranlarda karıştırılarak beş grup oluşturulmuştur. Genellikle alunitli kaolinler doğada %70-80

kaolin ve %20 alunit bileşiminde bulduklarından bu dikkate alınarak deneyler öncelikle %80 kaolin ve %20 alunit içeren numuneler ile yapılmış ve elde edilen en iyi koşullar diğer gruplar için de denenmiştir.

Flotasyon çalışmalarında kullanılan numunelerin kimyasal analizleri Çizelge 3.61-3.65'te gösterilmiştir.

Çizelge 3.61 %90 Kaolin + %10 Alunit İçeren Numunenin Kimyasal Analizi

Madde	%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37.40
SiO <sub>2</sub>	46.10
K <sub>2</sub> O	1.1
SO <sub>3</sub>	3.50
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.18
H <sub>2</sub> O	11.72

Çizelge 3.62 %80 Kaolin + %20 Alunit İçeren Numunenin Kimyasal Analizi

Madde	%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37.30
SiO <sub>2</sub>	41.00
K <sub>2</sub> O	2.28
SO <sub>3</sub>	7.01
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.16
H <sub>2</sub> O	12.25

Çizelge 3.63 %70 Kaolin + %30 Alunit İçeren Numunenin Kimyasal Analizi

<b>Madde</b>	<b>%</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37.25
SiO <sub>2</sub>	35.96
K <sub>2</sub> O	3.30
SO <sub>3</sub>	10.52
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.15
H <sub>2</sub> O	12.82

Çizelge 3.64 %60 Kaolin + %40 Alunit İçeren Numunenin Kimyasal Analizi

<b>Madde</b>	<b>%</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37.14
SiO <sub>2</sub>	30.76
K <sub>2</sub> O	4.48
SO <sub>3</sub>	14.00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.13
H <sub>2</sub> O	13.49

Çizelge 3.65 %50 Kaolin + %50 Alunit İçeren Numunenin Kimyasal Analizi

Madde	%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37.10
SiO <sub>2</sub>	25.65
K <sub>2</sub> O	5.53
SO <sub>3</sub>	17.58
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1
H <sub>2</sub> O	14.04

Flotasyon çalışmaları anyonik flotasyon ve katyonik flotasyon olmak üzere iki bölümde yapılmıştır.

#### **3.4.1.1. En uygun reaktif cinsinin belirlenmesi için yapılan deneyler**

Kaolinden alunitin flotasyonla ayrılmasında, alunit anyonik reaktifler ile yüzdürülerek, yüzmeyen kısımda kaolinin zenginleştirilmesi amaçlanmıştır.

Toplayıcı reaktif olarak yağ asidi olan oleik asit, oleik asidin sodyumlu sabunu olan sodyum oleat, Cyanamid firmasının ürettiği ve ticari adları 825, 830, 845 olan reaktifler kullanılmıştır.

Deneylerde %80 kaolin + %20 alunit içeren numuneler kullanılmış, pH ayarlamaları saf NaOH ve HCl ile yapılmıştır. Kaolini bastırmak için Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> kullanılmıştır.

## Deney Şartları:

pH = 9

Toplayıcı miktarı = 0.6 kg/ton

Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> miktarı = 0.5 kg/ton

Pülp yoğunluğu = %5 K

Kıvam süresi = 2 dak + 5 dak.

Flotasyon süresi = 40 sn,

Köpürtücü cinsi ve miktarı = Dowfroth 400, 1 damla

Çizelge 3.66. En Uygun Toplayıcı Cinsinin Belirlenmesi İçin Yapılan Deneylerin Sonuçları

Toplayıcı Cinsi	Ürünler	% Miktar	Tenör % SO <sub>3</sub>	% SO <sub>3</sub> Dağılımı
825	Konsantre	63.46	3.79	34.27
	Artık	36.54	12.61	65.73
830	Konsantre	63.77	3.06	27.85
	Artık	36.23	13.97	72.15
845	Konsantre	65.78	3.56	33.37
	Artık	34.22	13.65	66.63
Sodyum Oleat	Konsantre	69.08	2.49	24.57
	Artık	30.92	17.10	75.43
Oleik Asit	Konsantre	67.36	2.76	26.56
	Artık	31.64	16.27	73.44
TOPLAM		100.00	7.01	100.00

Sonuçlar Çizelge 3.66'da gösterilmiş olup en uygun verim ve tenör sodyum oleat ile elde edilmiştir. Flotasyona giren ürünün %69.08'i %2.49 SO<sub>3</sub> tenör ve %75.43 verimle konsantre olarak elde edilmiştir.

### 3.4.1.2. En uygun toplayıcı miktarının belirlenmesi için yapılan deneyler

Deney Şartları:

pH = 9

Toplayıcı = Sodyum Oleat

Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> miktarı = 0.5 kg/ton

Pülp yoğunluğu = %5 K

Kıvam süresi = 2 dak + 5 dak.

Flotasyon süresi = 40 sn,

Köpürtücü cinsi ve miktarı = Dowfroth 400, 1 damla

Çizelge 3.67. En Uygun Toplayıcı Miktarının Belirlenmesi İçin Yapılan Deneylerin Sonuçları

Sodyum Oleat Miktarı(kg/ton)	Ürünler	% Miktar	Tenör % SO <sub>3</sub>	% SO <sub>3</sub> Dağılımı
0.1	Konsantre	74.19	5.07	53.68
	Artık	25.81	12.58	46.32
0.2	Konsantre	70.23	4.62	46.28
	Artık	29.77	12.65	53.72
0.4	Konsantre	70.04	4.16	41.53
	Artık	29.96	13.68	58.75
0.6	Konsantre	69.08	2.49	24.57
	Artık	30.92	17.10	75.43
1	Konsantre	68.58	2.76	34.74
	Artık	31.42	16.27	65.26
TOPLAM		100.00	7.01	100.00

Sonuçlar Çizelge 3.67'de gösterilmiştir. En iyi sonuçlar reaktif (sodyum oleat) miktarı 0.6 kg/ton olarak kullanıldığı zaman elde edilmiştir. Flotasyona giren ürünün %69.08'i konsantre %30.92'si %17.10 SO<sub>3</sub> tenörü ile artık olarak elde edilmiştir.

### 3.4.1.3. En uygun Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> miktarının flotasyona etkisini belirlemek için yapılan deneyler

Deney Şartları:

pH = 9

Toplayıcı = Sodyum oleat

Toplayıcı miktarı = 0.6 kg/ton

Pülp yoğunluğu = %5 K

Kıvam süresi = 2 dak + 5 dak.

Flotasyon süresi = 40 sn,

Köpürtücü cinsi ve miktarı = Dowfroth 400, 1 damla

Çizelge 3.68. En Uygun Bastırıcı Miktarının Belirlenmesi İçin Yapılan Deneylerin Sonuçları

Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> Miktar (kg/ton)	Ürünler	% Miktar	Tenör % SO <sub>3</sub>	% SO <sub>3</sub> Dağılımı
---	Konsantre	54.90	4.55	35.67
	Artık	45.10	10.00	64.33
0.2	Konsantre	64.44	3.91	35.99
	Artık	35.56	12.62	64.01
0.5	Konsantre	69.08	2.49	24.57
	Artık	30.92	17.10	75.43
1	Konsantre	68.75	4.20	41.16
	Artık	31.25	13.20	58.84
1.5	Konsantre	70.80	4.72	47.68
	Artık	29.20	12.56	53.32
2.0	Konsantre	72.75	5.43	56.39
	Artık	27.25	11.22	43.61
3.0	Konsantre	74.40	5.69	60.45
	Artık	25.60	10.83	39.55
TOPLAM		100.00	7.01	100.00



Sonuçlar Çizelge 3.68'de gösterilmiştir. En iyi sonuçlar 0.5 kg/ton  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  kullanıldığında elde edilmiştir. Bastırıcı kullanılmadığı durumlarda ise kaolin ve alunit herhangi bir seçimlilik göstermeksizin yüzmektedir.

#### 3.4.1.4. pH değerinin etkisini belirlemek için yapılan deneyler

Deney Şartları:

pH = 9

Toplayıcı = Sodyum oleat

Toplayıcı miktarı = 0.6 kg/ton

$\text{Na}_2\text{SiO}_3$  miktarı = 0.5 kg/ton

Pülp yoğunluğu = %5 K

Kıvam süresi = 2 dak + 5 dak.

Flotasyon süresi = 40 sn,

Köpürtücü cinsi ve miktarı = Dowfroth 400, 1 damla

Çizelge 3.69. pH Değerinin Flotasyona Etkisini Belirlemek İçin Yapılan Deneylerin Sonuçları

pH	Ürünler	% Miktar	Tenör % $\text{SO}_3$	% $\text{SO}_3$ Dağılımı
7	Konsantre	71.12	4.36	44.22
	Artık	28.88	13.54	55.78
8	Konsantre	71.40	4.41	44.96
	Artık	28.60	13.49	55.04
9	Konsantre	69.08	2.49	24.57
	Artık	30.92	17.10	75.43
10	Konsantre	69.14	2.71	26.75
	Artık	30.86	16.64	73.25
TOPLAM		100.00	7.01	100.00

Sonuçlar Çizelge 3.69'da gösterilmiştir. En iyi sonuçlar pH=9.0'da elde edilmiştir. pH 9.0 ve 10'da diğer yapılan deneylere göre daha iyi sonuçlar elde edilmiştir.

### 3.4.1.5. Bastırıcı kıvam süresinin flotasyona etkisini belirlemek için yapılan deneyler

Deney Şartları:

pH = 9

Toplayıcı = Sodyum oleat

Toplayıcı miktarı = 0.6 kg/ton

Bastırıcı miktarı = 0.5 kg/ton

Pülp yoğunluğu = %5 K

Flotasyon süresi = 40 sn,

Köpürtücü cinsi ve miktarı = Dowfroth 400, 1 damla

Çizelge 3.70. Bastırıcı Kıvam Süresinin Flotasyona Etkisini Belirlemek İçin Yapılan Deneylerin Sonuçları

Kıvam Zamanı (dak)	Ürünler	% Miktar	Tenör % SO <sub>3</sub>	% SO <sub>3</sub> Dağılımı
1	Konsantre	68.95	2.51	24.70
	Artık	31.05	17.00	75.30
2	Konsantre	69.08	2.49	24.57
	Artık	30.92	17.10	75.43
5	Konsantre	69.40	3.13	31.03
	Artık	30.60	15.80	68.97
10	Konsantre	70.85	3.64	36.79
	Artık	29.15	15.20	63.21
TOPLAM		100.00	7.01	100.00

Sonuçlar Çizelge 3.70'de verilmiştir. En iyi sonuç 2 dak. kıvam süresinde elde edilmiştir. Bastırıcı kıvam süresinin artması flotasyon verim ve tenöründe negatif etki yapmaktadır.

### 3.4.1.6. Toplayıcı kıvam süresinin flotasyona etkisini belirlemek için yapılan deneyler

Deney Şartları:

pH = 9

Toplayıcı = Sodyum oleat

Toplayıcı miktarı = 0.6 kg/ton

Bastırıcı miktarı = 0.5 kg/ton

Pülp yoğunluğu = %5 K

Flotasyon süresi = 40 sn,

Köpürtücü cinsi ve miktarı = Dowfroth 400, 1 damla

Çizelge 3.71. Toplayıcı Kıvam Süresinin Flotasyona Etkisini Belirlemek İçin Yapılan Deneylerin Sonuçları

Kıvam Zamani (dk)	Ürünler	% Miktar	Tenör % SO <sub>3</sub>	% SO <sub>3</sub> Dağılımı
2.5	Konsantre	70.20	3.02	30.28
	Artık	29.80	16.40	69.72
5	Konsantre	69.08	2.49	24.57
	Artık	30.92	17.10	75.43
10	Konsantre	68.40	3.87	37.79
	Artık	31.60	13.80	62.21
15	Konsantre	61.85	4.05	38.62
	Artık	33.15	12.98	61.38
TOPLAM		100.00	7.01	100.00

Sonuçlar Çizelge 3.71'de verilmiştir. En iyi sonuç 5 dak. kıvam süresinde elde edilmiş ve %2.49 SO<sub>3</sub> içeren konsantre elde edilmiştir.

### 3.4.1.7. Flotasyon süresinin flotasyona etkisini belirlemek için yapılan deneyler

Deney Şartları:

pH = 9

Toplayıcı = Sodyum oleat

Toplayıcı miktarı = 0.6 kg/ton

Bastırıcı miktarı = 0.5 kg/ton

Pülp yoğunluğu = %5 K

Kıvam süresi = 2 dak + 5 dak.

Köpürtücü cinsi ve miktarı = Dowfroth 400, 1 damla

Çizelge 3.72. Flotasyon Süresinin Etkisini Belirlemek İçin Yapılan Deneylerin Sonuçları

Flotasyon Zamanı (sn)	Ürünler	% Miktar	Tenör % SO <sub>3</sub>	% SO <sub>3</sub> Dağılımı
20	Konsantre	79.80	5.27	60.00
	Artık	20.20	13.82	40.00
40	Konsantre	69.08	2.49	24.57
	Artık	30.92	17.10	75.43
60	Konsantre	62.50	2.70	24.10
	Artık	37.50	14.19	75.90
TOPLAM		100.00	7.01	100.00

Sonuçlar Çizelge 3.72'de gösterilmiş olup en iyi sonuç flotasyon süresinin 40 sn olduğunda elde edilmiştir.

### 3.4.1.8. Şebeke suyunun flotasyona etkisini incelemek için yapılan deneyler

Deney Şartları:

pH = 9

Toplayıcı = Sodyum oleat

Toplayıcı miktarı = 0.6 kg/ton

Bastırıcı miktarı = 0.5 kg/ton

Pülp yoğunluğu = %5 K

Kıvam süresi = 2 dak + 5 dak.

Köpürtücü cinsi ve miktarı = Dowfroth 400, 1 damla

Çizelge 3.73. Şebeke Suyunun Flotasyona Etkisini Belirlemek İçin Yapılan Deneylerin Sonuçları

Ürünler	% Miktar	Tenör % SO <sub>3</sub>	% SO <sub>3</sub> Dağılımı
Konsantre	68.32	2.27	22.18
Artık	31.68	17.22	77.82
TOPLAM	100.00	7.01	100.00

Sonuçlar 3.73'de gösterilmiştir.

### 3.4.1.9. Sıcaklık değişiminin flotasyona etkisini belirlemek için yapılan deneyler

Deney Şartları:

pH = 9

- Toplayıcı = Sodyum oleat

Toplayıcı miktarı = 0.6 kg/ton

Bastırıcı miktarı = 0.5 kg/ton

Pülp yoğunluğu = %5 K

Kıvam süresi = 2 dak + 5 dak.

Köpürtücü cinsi ve miktarı = Dowfroth 400, 1 damla

Çizelge 3.74. Sıcaklık Değişiminin Flotasyona Etkisini Belirlemek İçin Yapılan Deneylerin Sonuçları

Sıcaklık <sup>0</sup> C	Ürünler	% Miktar	Tenör % SO <sub>3</sub>	% SO <sub>3</sub> Dağılımı
25	Konsantre	69.08	2.49	24.57
	Artık	30.92	17.10	75.43
35	Konsantre	69.82	2.22	22.12
	Artık	30.18	18.09	77.88
50	Konsantre	68.12	1.28	12.41
	Artık	31.88	19.26	87.59
70	Konsantre	68.07	1.20	11.68
	Artık	31.93	19.39	88.32
TOPLAM		100.00	7.01	100.00

Sonuçlar Çizelge 3.74'de verilmiştir. En iyi sonuç sıcaklık 70<sup>0</sup>C'de elde edilmiştir. 50<sup>0</sup>C'nin üzerindeki sıcaklıklarda yapılan deneylerde SO<sub>3</sub> tenör ve veriminde önemli artışlar sağlanmıştır.

### 3.4.1.10. Kaolin + alunit miktarının flotasyona etkisini belirlemek için yapılan deneyler

Deney Şartları:

pH = 9

Toplayıcı = Sodyum oleat

Toplayıcı miktarı = 0.6 kg/ton

Bastırıcı miktarı = 0.5 kg/ton

Pülp yoğunluğu = %5 K

Flotasyon süresi = 40 sn,

Köpürtücü cinsi ve miktarı = Dowfroth 400, 1 damla.

Çizelge 3.75. Kaolin + Alunit Miktarlarının Flotasyona Etkisini Belirlemek İçin Yapılan Deneylerin Sonuçları

Kaolin+Alunit Miktarı (%)	Ürünler	% Miktar	Tenör % SO <sub>3</sub>	% SO <sub>3</sub> Dağılımı
90+10	Konsantre	70.00	0.97	19.35
	Artık	30.00	9.41	80.65
80+20	Konsantre	68.12	1.28	12.41
	Artık	31.88	19.26	87.59
70+30	Konsantre	59.87	2.36	13.41
	Artık	40.13	22.70	86.59
40+60	Konsantre	48.73	2.90	10.09
	Artık	51.27	24.55	89.91
50+50	Konsantre	37.60	3.75	8.02
	Artık	62.40	25.91	91.98
TOPLAM				

3.4.1.7'deki deney şartlarında kaolin ve alunit miktarları değiştirilerek flotasyon deneyleri yapılmıştır. Sonuçlar Çizelge 3.75'de gösterilmiştir.

### 3.4.2. Temiz kaolin ve temiz alunit ile katyonik flotasyon çalışmaları

Temiz kaolin ve alunit numuneleri Bölüm 3.4.1.'de olduğu gibi hazırlanmış ve %80 kaolin + %20 alunit içeren numuneler ile flotasyon çalışmaları yapılmıştır.

#### 3.4.2.1 En uygun reaktif cinsinin belirlenmesi için yapılan deneyler

Bu flotasyon çalışmalarında katyonik reaktif olan aminler ile kaolinin yüzdürülerek alunitten ayrılması amaçlanmıştır.

Kaolinin yüzdürülmesi için toplayıcı reaktif olarak Hoechst firmasının ürettiği Flotigam ENA, HF 2792, Armac firmasının ürettiği Armoflote 13, Armoflote 21 kullanılmıştır. pH ayarlamaları saf NaOH ve HCl ile yapılmıştır.

Ancak yapılan flotasyon deneylerinde Çizelge 3.76 ve 3.77'de görüldüğü gibi kaolinle beraber alunitin de yüzmesinden dolayı bir seçimlilik görülmemiştir.

Asidik ortamda kaolin negatif yüklü iken alunit pozitif yüzey yüküne sahiptir. Bununla beraber asidik ortamda alunit yüzeyine pozitif amin iyonu adsorbe olmakta ve kaolin ile beraber yüzmektedir. Alkali ortamda alunit yüzeyi de kaolin gibi negatif yüke sahip olduğundan, amin iyonunun negatif yüklü alunit yüzeyine adsorpsiyonu elektrostatik çekimin etkisi ile daha kolay olabilir. Bu nedenle daha sonraki deneyler alkali ortamda yapılmıştır.

Sonuçlar Çizelge 3.77'de verilmiş olup en iyi toplayıcı cinsinin Armoflote 21 olduğu belirlenmiştir.



## Deney Şartları:

pH = 3

Toplayıcı miktarı = 0.5 kg/ton

Pülp yoğunluğu = %5 K

Kıvam süresi = 5 dak.

Flotasyon süresi = 40 sn.

Köpürtücü cinsi ve miktarı = Dowfroth 400, 1 damla

Çizelge 3.76. En Uygun Toplayıcı Cinsinin Belirlenmesi İçin Yapılan Deneylerin Sonuçları

Toplayıcı Cinsi	Ürünler	% Miktar	Tenör % SO <sub>3</sub>	% SO <sub>3</sub> Dağılımı
Flotigam ENA	Konsantre	70.65	9.00	90.70
	Artık	29.35	2.21	9.30
Hoe HF 2792	Konsantre	72.80	9.11	94.60
	Artık	27.20	1.38	5.40
Armoflote 21	Konsantre	72.44	9.25	95.59
	Artık	27.56	1.12	4.41
Armoflote 13	Konsantre	75.00	9.33	99.82
	Artık	25.00	0.05	0.18
TOPLAM		100.00	7.01	100.00

Sonuçlar Çizelge 3.76'da verilmiş olup en uygun toplayıcının Flotigam ENA olduğu belirlenmiştir. Flotasyona giren ürünün %70.65'i %9.0 SO<sub>3</sub> tenörü ile elde edilmiştir.

### 3.4.2.2. En uygun toplayıcı miktarının belirlenmesi için yapılan deneyler

Deney Şartları:

pH = 3

Toplayıcı = Flotigam ENA

Pülp yoğunluğu = %5 K

Kıvam süresi = 5 dak.

Flotasyon süresi = 40 sn.

Köpürtücü cinsi ve miktarı = Dowfroth 400, 1 damla

Çizelge 3.77. En Uygun Toplayıcı Miktarının Belirlenmesi İçin Yapılan Deneylerin Sonuçları

Toplayıcı Mik.(kg/ton)	Ürünler	% Miktar	Tenör % SO <sub>3</sub>	% SO <sub>3</sub> Dağılımı
0.1	Konsantre	36.87	7.43	39.07
	Artık	63.13	6.76	69.93
0.2	Konsantre	50.56	10.15	73.20
	Artık	49.44	3.79	26.80
0.3	Konsantre	68.72	9.35	91.65
	Artık	31.28	1.86	8.35
0.5	Konsantre	70.65	9.00	90.70
	Artık	29.35	2.21	9.30
TOPLAM		100.00	7.01	100.00

Sonuçlar Çizelge 3.77'de gösterilmiştir. Yapılan bu grup deneylerde bir seçimlilik sağlanamamıştır.

### 3.4.2.3. En uygun toplayıcı cinsinin belirlenmesi için yapılan deneyler

Deney Şartları:

pH = 8

Toplayıcı miktarı = 0.75 kg/ton

Pülp yoğunluğu = %5 K

Kıvam süresi = 5 dak.

Flotasyon süresi = 25 sn.

Köpürtücü cinsi ve miktarı = Dowfroth 400, 1 damla

Çizelge 3.78. En Uygun Toplayıcı Cinsinin Belirlenmesi İçin Yapılan Deneylerin Sonuçları

Toplayıcı Cinsi	Ürünler	% Miktar	Tenör % SO <sub>3</sub>	% SO <sub>3</sub> Dağılımı
Flotigam ENA	Konsantre	62.73	4.90	43.86
	Artık	37.27	10.56	56.14
Hoe HF 2792	Konsantre	60.51	4.13	35.67
	Artık	39.49	11.42	64.33
Armoflote 13	Konsantre	61.55	3.70	32.54
	Artık	38.45	12.30	67.46
Armoflote 21	Konsantre	63.32	3.45	31.19
	Artık	36.68	13.15	68.81
TOPLAM		100.00	7.01	100.00

Sonuçlar Çizelge 3.78'de verilmiştir. En iyi toplayıcı cinsinin Armoflote 21 olduğu belirlenmiştir.

### 3.4.2.4. En uygun toplayıcı miktarının belirlenmesi için yapılan deneyler

Deney Şartları:

pH = 8

Toplayıcı = Armoflote 21

Pülp yoğunluğu = %5 K

Kıvam süresi = 5 dak.

Flotasyon süresi = 25 sn.

Köpürtücü cinsi ve miktarı = Dowfroth 400, 1 damla

Çizelge 3.79. En Uygun Toplayıcı Miktarının Belirlenmesi İçin Yapılan Deneylerin Sonuçları

Armoflote 21 (kg/ton)	Ürünler	% Miktar	Tenör % SO <sub>3</sub>	% SO <sub>3</sub> Dağılımı
0.1	Konsantre	84.10	6.06	72.78
	Artık	15.90	12.00	27.22
0.2	Konsantre	76.09	3.60	58.29
	Artık	23.91	12.23	41.71
0.5	Konsantre	61.00	3.60	31.35
	Artık	39.00	12.34	68.65
0.75	Konsantre	63.32	3.45	31.19
	Artık	36.68	13.15	68.81
1.0	Konsantre	59.75	4.72	40.23
	Artık	40.25	10.41	59.77
TOPLAM		100.00	7.01	100.00

Sonuçlar Çizelge 3.79'da verilmiştir. En iyi sonuçlar toplayıcı miktarı 0.5 kg/ton ölçüğünde elde edilmiştir. %3.60 SO<sub>3</sub> tenörlü %68.81 verimle konsantre elde edilmiştir.

### 3.4.2.5. Flotasyon süresinin flotasyona etkisini belirlemek için yapılan deneyler

Deney Şartları:

pH = 8

Toplayıcı = Armoflote 21

Toplayıcı miktarı = 0.75 kg/ton

Pülöp yoğunluğu = %5 K

Kıvam süresi = 5 dak.

Köpürtücü cinsi ve miktarı = Dowfroth 400, 1 damla

Çizelge 3.80. Flotasyon Süresinin Etkisini Belirlemek İçin Yapılan Deneylerin Sonuçları

Flotasyon Süresi (sn)	Ürünler	% Miktar	Tenör % SO <sub>3</sub>	% SO <sub>3</sub> Dağılımı
15	Konsantre	69.55	4.65	46.14
	Artık	30.45	12.40	53.86
25	Konsantre	63.32	3.45	31.19
	Artık	36.68	13.15	68.81
40	Konsantre	56.29	4.03	32.35
	Artık	43.71	10.25	67.25
TOPLAM		100.00	7.01	100.00

Sonuçlar Çizelge 3.80'de verilmiş olup, en uygun flotasyon süresi 25 sn. olarak belirlenmiştir. Flotasyona giren ürünün %63.32'si %3.45 SO<sub>3</sub> tenörü ile konsantre olarak elde edilmiştir.

### 3.4.2.6. pH değerinin flotasyona etkisini belirlemek için yapılan deneyler

Deney Şartları:

Toplayıcı = Armoflote 21

Toplayıcı miktarı = 0.75 kg/ton

Pülp yoğunluğu = %5 K

Kıvam süresi = 5 dak.

Flotasyon süresi = 25 sn.

Köpürtücü cinsi ve miktarı = Dowfroth 400, 1 damla

Çizelge 3.81. pH Değerinin Flotasyona Etkisini Belirlemek İçin Yapılan Deneylerin Sonuçları

pH Değerleri	Ürünler	% Miktar	Tenör % SO <sub>3</sub>	% SO <sub>3</sub> Dağılımı
3.00	Konsantre	67.84	4.47	43.32
	Artık	32.16	12.36	56.68
5.00	Konsantre	67.89	4.58	44.36
	Artık	32.11	12.15	55.64
7.00	Konsantre	65.43	3.85	35.97
	Artık	34.57	11.95	64.03
8.00	Konsantre	63.32	3.45	31.19
	Artık	36.68	13.28	68.81
TOPLAM		100.00	7.01	100.00

Sonuçlar Çizelge 3.81'de verilmiş olup, geniş bir pH aralığında deneyler yapılmış en iyi sonuçlar pH= 8.0'da elde edilmiştir.

### 3.4.2.7. Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> miktarının flotasyona etkisini belirlemek için yapılan deneyler

Deney Şartları:

pH = 8

Toplayıcı = Armoflote 21

Toplayıcı miktarı = 0.75 kg/ton

Pülp yoğunluğu = %5 K

Kıvam süresi = 2 dak + 5 dak.

Flotasyon süresi = 25 sn.

Köpürtücü cinsi ve miktarı = Dowfroth 400, 1 damla

Çizelge 3.82 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> Miktarının Flotasyona Etkisini Belirlemek İçin Yapılan Deneylerin Sonuçları

Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> Miktarı (kg/ton)	Ürünler	% Miktar	Tenör % SO <sub>3</sub>	% SO <sub>3</sub> Dağılımı
0.2	Konsantre	64.48	4.24	39.02
	Artık	35.52	12.04	60.98
0.5	Konsantre	62.44	3.90	34.74
	Artık	37.56	12.18	65.26
1	Konsantre	62.00	3.86	34.16
	Artık	38.00	12.15	65.84
1.5	Konsantre	61.70	3.91	34.44
	Artık	38.30	12.00	65.56
2.5	Konsantre	38.44	3.75	32.94
	Artık	61.56	12.23	67.06
TOPLAM		100.00	7.01	100.00

Sonuçlar Çizelge 3.82'de verilmiş olup bastırıcının flotasyon üzerinde önemli bir etkisi görülmemiştir.

### 3.4.2.8. Toplayıcı kıvam süresini belirlemek için yapılan flotasyon deneyleri

Deney Şartları:

pH = 8

Toplayıcı = Armoflote 21

Toplayıcı miktarı = 0.75 kg/ton

Pülp yoğunluğu = %5 K

Flotasyon süresi = 25 sn.

Köpürtücü cinsi ve miktarı = Dowfroth 400, 1 damla

Çizelge 3.83. Toplayıcı Kıvam Süresinin Belirlemek İçin Yapılan Flotasyon Deneyleri Sonuçları

Kıvam Zamanı (dak)	Ürünler	% Miktar	Tenör % SO <sub>3</sub>	% SO <sub>3</sub> Dağılımı
2.5	Konsantre	64.50	3.70	34.06
	Artık	35.80	13.02	65.94
5	Konsantre	63.32	3.45	31.19
	Artık	36.68	13.15	68.81
10	Konsantre	61.60	3.33	29.34
	Artık	38.40	12.90	70.66
	TOPLAM	100.00	7.01	100.00

Sonuçlar Çizelge 3.83'de verilmiştir. En iyi sonuçlar toplayıcı kıvam süresinin 5 dak. olduğu zaman elde edilmiştir.



### 3.4.3. Doğal Alunitli Kaolinler İle Flotasyon Çalışmaları

Bu çalışmalar için Balıkesir Sındırgı alunitli kaolinleri ile flotasyon deneyleri yapılmıştır. Temiz alunit ve kaolin ile yapılan flotasyon deneylerindeki en uygun şartlar dikkate alınarak çalışmalar sürdürülmüştür.

Doğal numune ile flotasyon çalışmalarına başlamadan önce mikroskobik çalışmalar yapılmıştır. Mikroskobik incelemelerde numunenin kaolin içersindeki çubuk şeklinde alunit kristalleri ve kuvars kristallerinden oluştuğu belirlenmiştir. Şekil 3.67'de tek nikolde inceleme yapıldığında alunit mikrokristalleri yüksek kırılma indisi ile belirgin olarak görülmektedir. Çubuk şeklindeki alunit kristallerinin tane büyüklüğü 0.010 mm ve altında olduğu tesbit edilmiştir. Şekil 3.68'de ise çift nikolde iri alunit kristalleri yüksek çift kırılma renkleri ile kuvars kristallerinden kolaylıkla ayrılmaktadır.

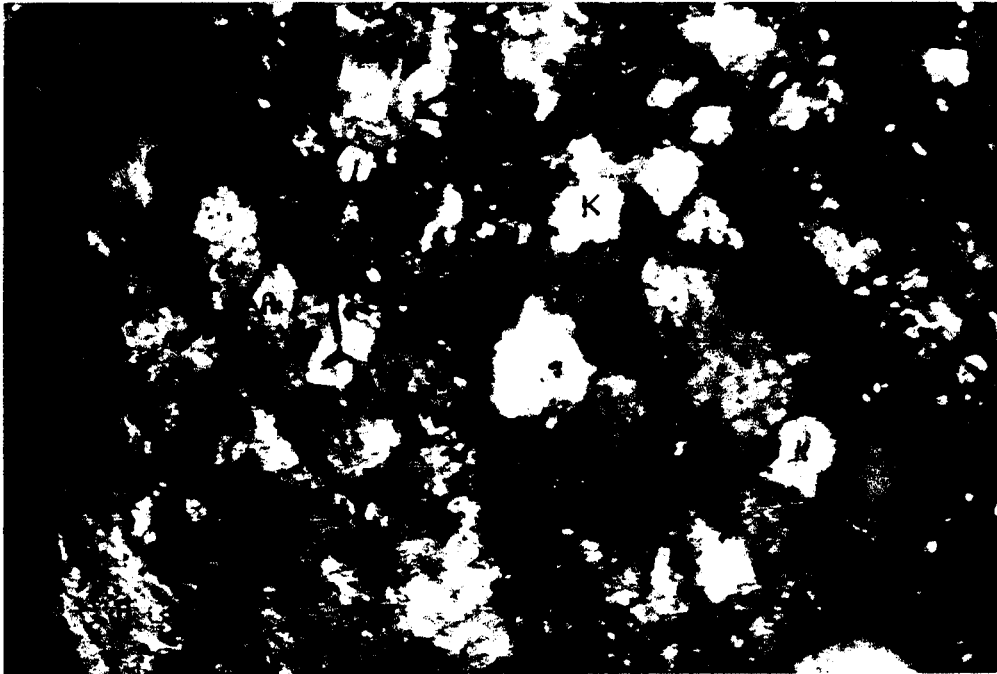
Alunitli cevherlerle yapılan zenginleştirme çalışmalarında serbestleşme boyutunun flotasyonda her zaman problemler yarattığı belirtilmiştir (Hwang, et al., 1986; Miller and Ackerman, 1980; Miller, 1982). Bu nedenle flotasyon çalışmalarında kullanılan numune önce değirmende 5 saat süreyle öğütüldükten sonra 0.010 mm altına geçen malzeme dekantasyon yöntemi ile toplanarak elde edilmiştir. Flotasyon çalışmalarında kullanılan alunitli kaolinin kimyasal analizi Çizelge 3.84'de verilmiştir.

Çizelge 3.84. -0.010 mm Boyutlu Alunitli Kaolinin Komple Kimyasal Analizi

Madde	%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	51.00
SiO <sub>2</sub>	20.15
K <sub>2</sub> O	3.91
Na <sub>2</sub> O	0.15
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.10
CaO	0.16
MgO	0.10
SO <sub>3</sub>	17.85
H <sub>2</sub> O	6.58



Şekil 3.67. Tek Nikolde Alunit Mikro Kristalleri  
(Büyütme: 8 x 10 x 3.5)



Şekil 3.68. Çift Nikolde Alunit ve Kuvars Kristalleri  
(Büyütme: 8 x 10 x 3.5)

### 3.4.3.1. -0.010 mm boyutlu numunede toplayıcı miktarının belirlenmesi için yapılan deneyler

Deney şartları:

pH = 9

Toplayıcı = Sodyum Oleat

Bastırıcı miktarı = 0.75 kg/ton

Pülp yoğunluğu = %5 K

Kıvam zamanı = 2 dak + 5 dak

Flotasyon sıcaklığı = 50°C

Köpürtücü miktarı ve cinsi = Dowfroth 400, 1 damla

Çizelge 3.85. En Uygun Toplayıcı Miktarının Belirlenmesi İçin Yapılan Deneylerin Sonuçları

Toplayıcı Mik.(kg/ton)	Ürünler	% Miktar	Tenör % SO <sub>3</sub>	% SO <sub>3</sub> Dağılımı
0.2	Konsantre	75.00	18.15	76.29
	Artık	25.00	16.93	23.71
0.4	Konsantre	63.56	16.71	59.50
	Artık	36.44	19.84	40.50
0.6	Konsantre	62.53	15.93	55.80
	Artık	37.47	21.06	44.20
1.0	Konsantre	56.80	14.23	45.28
	Artık	43.20	22.61	54.72
1.5	Konsantre	54.48	14.09	43.03
	Artık	45.52	22.34	56.97
TOPLAM		100.00	17.85	100.00

Sonuçlar Çizelge 3.85'te verilmiştir. En iyi sonuçlar toplayıcı miktarının 1 kg/ton olduğunda elde edilmiştir.

### 3.4.3.2. -0.010 mm boyutlu numunede bastırıcı miktarının belirlenmesi için yapılan deneyler

Deney şartları:

pH = 9

Toplayıcı = Sodyum Oleat

Toplayıcı miktarı = 1.0 kg/ton

Pülp yoğunluğu = %5 K

Kıvam zamanı = 2 dak + 5 dak

Flotasyon sıcaklığı = 50°C

Köpürtücü miktarı ve cinsi = Dowfroth 400, 1 damla

Çizelge 3.86. En Uygun Bastırıcı Miktarının Belirlenmesi İçin Yapılan Deneylerin Sonuçları

Bastırıcı Mik.(kg/ton)	Ürünler	% Miktar	Tenör % SO <sub>3</sub>	% SO <sub>3</sub> Dağılımı
0.25	Konsantre	55.77	15.27	47.72
	Artık	44.23	21.10	52.87
0.5	Konsantre	54.80	15.05	46.22
	Artık	45.20	21.24	53.78
0.75	Konsantre	56.80	14.23	45.28
	Artık	43.20	22.61	54.72
1.0	Konsantre	62.15	16.95	59.04
	Artık	37.85	19.32	40.96
TOPLAM		100.00	17.85	100.00

Sonuçlar Çizelge 3.86'da verilmiştir. Ancak bastırıcı kullanılmasına rağmen flotasyonda iyi bir seçimlilik sağlanamamıştır.

## 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Elektrokinetik Ölçümler

#### 4.1.1. Kaolinin ve alunitin elektrokinetik potansiyeline pH'ın etkisi

Kaolin ve alunitin pH'a göre elektrokinetik potansiyel ölçüm sonuçları Çizelge 3.5-3.6 ve Şekil 3.3-3.4'de gösterilmiştir.

Kaolin çalışılan bütün pH değerlerinde negatif işaretli, sıfır yük noktası pH 2.7 (zpc) iken alunitin/sıfır yük noktası pH 7.2 olarak belirlenmiştir. Alunit sıfır yük noktasının altındaki pH'larda pozitif yüzey elektrik yüküne, üstündeki pH'larda negatif yüzey elektrik yüküne sahiptir. Elde edilen bu sonuçların Dixit ve Miller (1980) tarafından yapılan çalışmadaki sonuçlara çok uygun olduğu görülmektedir.

Kaolin için yüzey yükünün devamlı negatif olduğu ve çözelti kompozisyonuna bağlı olmadığı bölüm 2.5.4'te ayrıntılı olarak verilmişti. Ancak pH'a bağlı olarak zeta potansiyelinin mutlak değerinin değiştiği Şekil 3.3'te görülmektedir. Kuvvetli asidik ortamda pH 2.7'de zeta potansiyelinin sıfır olduğu ve bunun üzerindeki pH değerlerinde yüzeyin negatif yüklü olduğu belirlenmiştir. Kaolin için yapılan çeşitli çalışmalar da zpc noktaların Fuerstenau (1982) ve Fuerstenau, et al. (1985) pH 3.4 olarak verirken Clement ve Bonjer (1975) pH 2.2 olarak verilmiştir. Bunun da elde edilen sonuca yakın olduğu görülmektedir.

Kaolin için  $H^+$  ve  $OH^-$  iyonları zeta potansiyelini mutlak değerce değiştirdiği ve yüzeyi sıfır yaptığı deneysel olarak belirlendiğinden potansiyel belirleyen iyonlar olarak kabul edilebilir (De Bruyn and Agar, 1962; Atak, 1974).

Alunitte ise  $H^+$  ve  $OH^-$  iyonlarının konsantrasyonunun değişimi sadece zeta potansiyelinin büyüklüğünü değil aynı zamanda işaretini de değiştirmektedir. Bu nedenle  $H^+$  ve  $OH^-$  iyonları alunit içinde potansiyel belirleyen iyonlardır.

#### 4.1.2. Çeşitli iyonların kaolin ve alunitin elektrokinetik potansiyeline etkisi

Kaolin için yüzey yükünün devamlı negatif olduğu ve bunun çözelti konsantrasyonunda bağımsız olduğu belirtilmişti. Ancak çözelti içindeki KCl ve AlCl<sub>3</sub> miktarına bağlı olarak mutlak değerce bir değişim gösterip göstermediği incelenmiştir. Şekil 3.5'de KCl miktarına bağlı olarak kaolin elektrokinetik potansiyeli değişimi görülmektedir. Şekil 3.3'deki değerler ile kıyaslandığında elektrokinetik potansiyeller arasında dikkate değer bir değişim görülmemektedir. Aynı şekilde AlCl<sub>3</sub> miktarına bağlı olarak yapılan ölçümlerde de aynı durum gözlenmiştir (Şekil 3.7). Böylece kaolinin elektrokinetik potansiyelinin çözelti kompozisyonundan etkilenmediği görülmüştür.

KCl ve AlCl<sub>3</sub>'ün değişik konsantrasyonlarında alunit ile yapılan ölçümlerde sıfır yük noktasının ihmal edilebilecek kadar az bir değişim gösterdiği gözlenmiştir. Elektrokinetik potansiyelin mutlak değerinin azalması ise elektriksel çift tabakanın sıkışması nedeniyledir.

AlCl<sub>3</sub> ve KCl konsantrasyonları arttıkça zeta potansiyeli mutlak değeri daha da küçülmektedir (Şekiller 3.6-3.8).

Alüminyum sülfatın değişik konsantrasyonlarında alunit ile yapılan ölçümlerde ise zpc noktasının değiştiği görülmüştür SO<sub>4</sub> iyonları alunit için potansiyel belirleyici iyonlardır ve yüzeyde adsorbe olarak alunitin yüzeyini hem daha negatif yaparken hem de zpc noktasını da daha düşük pH'a çekmişlerdir (Şekil 3.9).

Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>'ün değişik konsantrasyonlarında hem alunitin hem de kaolinin elektrokinetik potansiyelleri ölçülmüştür. Kaolin için negatif olan mineral yüzey yükünde işaret olarak bir değişiklik görülmezken zeta potansiyeli mutlak değerce artmaktadır. Alunit için ise mineral yüzeyi sodyum silikat ilavesi ile tüm pH değerlerinde negatif olmaktadır (Şekiller 3.10-3.11).

### 4.1.3. Flotasyon reaktiflerinin elektrokinetik potansiyeline etkisi

Çalışılan flotasyon reaktiflerinin tamamı ile minerallerin elektrokinetik potansiyelleri üzerine olan etkilerini belirlemek üzere ölçümler yapılmıştır.

Oleik asitin değişen konsantrasyonlarında kaolin için yapılan ölçümlerde elde edilen sonuçlar Şekil 3.12'de görülmektedir. Burada görüldüğü gibi yüzeydeki oleik asit adsorpsiyonunun etkisi ile zeta potansiyelin mutlak değeri artmıştır. Bu artış oleik asit konsantrasyonu ile doğru orantılıdır. Zeta potansiyelindeki bu değişim oleik asitin kaolin yüzeyine adsorbe olduğunu göstermektedir.

Sodyum oleat toplayıcı olarak kullanıldığında; kaolinin elektrokinetik potansiyeli üzerine etkisi Şekiller 3.14-3.16'da verilmiştir. buna göre, yine Oleik asitteki gibi oleatlar mineral yüzeyine adsorbe olarak zeta potansiyelin mutlak değerini arttırmaktadırlar.

Oleik asit ile sodyum oleatın kaolin yüzeyine olan etkileri karboksilat iyonlarının minerale adsorpsiyonu ile olmaktadır.  $C_{17}H_{35}COO^-$  iyonları kaolin yüzeyine adsorbe olarak zeta potansiyelinin mutlak değerini arttırmaktadırlar.

Yağ asitlerinin değişik konsantrasyonlarında alunitin elektrokinetik potansiyelindeki değişimler hem oleik asit hem de sodyum oleat için ölçülmüştür. Oleik asidin  $10^{-1}$ - $10^{-3}$  M konsantrasyonları için alunitin zeta potansiyel değerleri Şekil 3.13'de görülmektedir. Çalışılan tüm oleik asit konsantrasyonlarında alunit yüzeyi negatif yüklenmekte  $RCOO^-$  konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak zeta potansiyelin mutlak değeri değişmektedir.

Sodyum oleat ile yapılan ölçümlerde ise sodyum oleat konsantrasyonu  $10^{-1}$ - $10^{-5}$  M arasında değiştirilmiştir. Yüksek oleat konsantrasyonlarında alunit yüzeyi tamamen negatif yüklenirken  $10^{-5}$  M oleat konsantrasyonunda alunit için zpc noktası pH 3.4'te bulunmuştur. Mineralin zeta potansiyelinin mutlak değeri de oleat konsantrasyonu ile doğru orantılıdır (Şekiller 3.15-3.17).

Sülfonatlar ile yapılan flotasyon çalışmalarında Cyanamid 825, 830, 845 ticari isimli toplayıcılar kullanılmıştır. Kaolin ile yapılan ölçümlerde sonuçlar şekiller 3.18-3.20-3.22'de verilmiştir. Şekillerden görüldüğü gibi zeta potansiyel mutlak değerce artmıştır. Bunun nedeni  $RSO_3^{1-}$  iyonlarının mineral yüzeyine olan adsorpsiyonudur.

Alunit ile yapılan ölçümlerde de yine 825, 830, 845 ticari isimli toplayıcılar kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar şekiller 3.19-3.21-3.23'de görülmektedir. Çalışılan konsantrasyonlar için mineral yüzeyi tamamen negatif yüklenmektedir.  $RSO_3^{1-}$  iyonları alunit yüzeyine adsorbe oldukları ve bu nedenle mineral yüzeyinin tamamen negatif olduğu belirlenmiştir.

Katyonik toplayıcılar olarak flotigam ENA, Hoe HF 2792, Armoflote 13 ve Armoflote 21 ticari isimli aminler kullanılmıştır.

Kaolin ile yapılan ölçümlerde elde edilen sonuçlar Şekil 3.24'de verilmiştir. Kaolin yüzeyi, aminler ile çalışıldığında tamamen pozitif olarak yüklenmekte bu da amin iyonu  $RNH_3^+$ 'ün mineral yüzeyine adsorbe olduğunu göstermektedir. Zeta potansiyelinin mutlak değeri de amin konsantrasyonuna bağlı olarak genellikle artmaktadır.

Aminler ile yapılan ölçümlerde de tüm reaktifler ve her reaktifin değişik konsantrasyonları için alunit yüzeyi pozitif olarak yüklenmektedir. Yine  $RNH_3^+$  iyonu mineral yüzeyine adsorpsiyonu ile mineral yüzeyinin yük değiştirdiği görülmektedir. Zeta potansiyelin mutlak değeri de genellikle amin konsantrasyonuna bağlı olarak artmaktadır (Şekiller 3.25-3.27-3.29-3.31).

## 4.2. İnfrared Spektroskopi Çalışmaları

Kaolin ve alunit yüzeyine, çalışmada kullanılan toplayıcıların adsorpsiyon mekanizmalarını araştırmak için infrared spektroskopi yöntemi kullanılmıştır. Öncelikle saf minerallerin infrared spektrumları çizilmiş ve değişik pH'larda toplayıcılarla muamele edilen minerallerin infrared spektrumları ile karşılaştırılarak adsorpsiyon mekanizmaları hakkında sonuca ulaşılmaya çalışılmıştır.



Yağ asitleri ve sabunların infrared spektroskopisi çalışmaları bazı araştırmacılar tarafından yapılmış (Leja, 1983; Palmer, 1972; Brandao and Poling, 1988) ve karakteristik bant frekansları verilmiştir. Bu karakteristik bantlar şunlardır:

- i. 1700  $\text{cm}^{-1}$  bandı asit karboksil ( $\text{COOH}$ ) grubundaki  $\text{C}=\text{O}$  karbonil bağını,
- i.i. 1430  $\text{cm}^{-1}$ , 1414  $\text{cm}^{-1}$  bandı ve 1300  $\text{cm}^{-1}$  bandı C-OH gerilim bağını
- i.i.i. 1465  $\text{cm}^{-1}$  bandı  $\text{CH}_2$  deformasyon gerilimi bağını,
- i.v. 1170-1320  $\text{cm}^{-1}$  bantları  $\text{CH}_2$  gerilim bağını,
- v. 1400-1590  $\text{cm}^{-1}$  bantları ise C-O gerilim bağını gösterir.

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

- i. 900  $\text{cm}^{-1}$  -700  $\text{cm}^{-1}$  bantları S-O gerilim bağını,
- i.i. 1200  $\text{cm}^{-1}$  -1040  $\text{cm}^{-1}$  bantları S=O gerilim bağını,
- i.i.i. 1400  $\text{cm}^{-1}$ -1310  $\text{cm}^{-1}$ , 1230  $\text{cm}^{-1}$  ve 1120  $\text{cm}^{-1}$  bantları  $\text{SO}_2$  bağını,
- i.v. 950  $\text{cm}^{-1}$  ve 1030  $\text{cm}^{-1}$  bantları C-OS gerilim bağını gösterir.

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

- i. 3370  $\text{cm}^{-1}$  ve 3290  $\text{cm}^{-1}$  bantları hidrojen  $\text{NH}_2$  bağını,
- i.i. 2455  $\text{cm}^{-1}$  ve 2670  $\text{cm}^{-1}$  bantları  $\text{NH}_2$  gerilim bağını,
- i.i.i. 1600  $\text{cm}^{-1}$  bandı  $\text{NH}_2$  deformasyon gerilim bağını,
- i.v. 1628, 1584 ve 1521  $\text{cm}^{-1}$  bantları  $\text{N}^+-\text{H}_3$  deformasyon gerilim bağını,
- v. 1070  $\text{cm}^{-1}$  bandı C-N gerilim bağını gösterir.

Sodyum oleat ve oleik asit ile değişik pH'larda muamele edilen kaolin ve alunit numunelerinin infrared spektrumları Şekiller 3.44-3.45-3.46-3.47-3.48-3.49-3.50-3.51'de verilmiştir. Bazik pH değerlerinde, 7.00-9.00'da  $10^{-1}$  M sodyum oleat ve oleik asit ile kaolin muamele edildiğinde adsorpsiyon piki yaklaşık  $1600\text{ cm}^{-1}$ 'de görölmektedir. Alunit de pH 7.10-9.00'da  $10^{-1}$  M sodyum oleat ve oleik asit ile muamele edildiğinde yine adsorpsiyon piki  $1600\text{ cm}^{-1}$  civarında oluşmaktadır.

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

Dixit and Miller (1980)'e göre oleik asit ve sodyum oleat ile alunit arasındaki adsorpsiyon mekanizması kimyasaldır ve infrared spektrumlarda  $1580\text{ cm}^{-1}$  ile  $1602\text{ cm}^{-1}$  arasında değişen konsantrasyona göre değişmektedir. Alunit üzerine sodyum oleat ve oleik asit adsorpsiyonu yüzeyde alüminyum oleat oluşması ile meydana gelmektedir. Bu da alunit ve yağ asitleri arasında kimyasal bir adsorpsiyonun varlığını göstermektedir. Kaolinde durum aynı görünmektedir. Kaolin yüzeyinde de alüminyum oleat oluşmaktadır.

Yağ asitleri ile yapılan elektrokinetik ve infrared spektroskopi çalışmalarından görüleceği gibi kaolin-alunit seçimli flotasyonun, herhangi bir bastırıcı kullanılmaksızın, oldukça zor olduğu anlaşılmaktadır. Alkali ortamda bastırıcı  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  kaolin yüzeyine adsorbe olarak yüzeyindeki negatif yükü mutlak değerce arttırarak oleat iyonu ve oleik asitle etkileşim olasılığını azaltmakta ve bu şekilde kaolinin bastırılması mümkün olmaktadır. Ancak alkali ortamda alunit yüzeyine  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  adsorbe olmadığı ve alunit yüzeyindeki elektrokinetik potansiyelinin değişmediği bölüm 4.1.1'de ayrıntılı olarak verilmiştir. İşte bu farklılıktan yararlanarak yağ asitleri ile alunit-kaolin flotasyonu yapılmıştır.

825, 830, 845 gibi sülfonatlar ile yapılan adsorpsiyon çalışmaları sonunda elde edilen infrared spektrumlarında gerek kaolin gerek alunit

numunelerinde herhangi bir karakteristik adsorpsiyon pikine rastlanmamıştır (Şekiller 3.52-3.53-3.54-3.55-3.56-3.57).

Ancak elektrokinetik ölçümlerde sülfanatların mineral yüzeyinde hem yük değişimine hemde mutlak değerce büyüklüklerin değişimine neden olduğu daha önce belirtilmişti. Sonuç olarak her iki mineral yüzeyine de spesifik olarak adsorbe oldukları söylenebilir, yine bastırıcı  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  kullanılarak seçimlilik yaratılmaktadır.

Katyonik reaktifler, Flotigam ENA, HF 2792, Armoflote 13, Armoflote 21 ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında ve bunun sonucunda alınan infrared spektrumlarında da hem kaolin hem alunit için karakteristik adsorpsiyon piki görülmemektedir. Elektrokinetik çalışmalarda görüleceği üzere kaolin yüzeyi negatif yüklüdür ve amin iyonu  $\text{RNH}_3^+$  ise pozitif yüklü olduğundan kaolin yüzeyine fiziksel olarak (elektrostatik) adsorbe olmaktadır. Alunit minerali için durum daha değişiktir. Bazik ortamlarda negatif yüklü olan alunit yüzeyi ile pozitif amin iyonu arasında elektrostatik bir çekimden kaynaklanan bir fiziksel adsorpsiyon söz konusu olabilir. Asidik ortamlarda ise alunit yüzeyi pozitif olarak yüklüdür. Elektrokinetik ölçümlerde ise aminlerin varlığında alunitin zeta potansiyelinin mutlak değerinin arttığı görülmektedir. İnfrared spektrumunda herhangi bir karakteristik adsorpsiyon piki görülmemesine rağmen amin iyonunun alunit yüzeyine adsorpsiyonu söz konusudur. Leja (1983)'nin belirttiği gibi bu tip adsorpsiyonlar spesifik olarak adlandırılmakta ve mineralin elektrokinetik potansiyelinin mutlak değerinin değişimi ile belirlenmektedir (Shaw, 1970).

### 4.3. Flotasyon Çalışmaları

Flotasyon çalışmalarında anyonik ve katyonik olmak üzere iki yöntem uygulanmıştır.

### 4.3.1. Anyonik flotasyon

Anyonik toplayıcılar ile yapılan elektrokinetik ve infrared spektroskopi çalışmalarından oleik asit ve sodyum oleatın her iki mineral yüzeyine de kimyasal olarak adsorplandığı gösterilmiştir. Diğer anyonik toplayıcıların da elektrokinetik çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre mineral yüzeylerine adsorbe oldukları belirlenmiştir. Adsorpsiyon fiziksel yada spesifik iyon adsorpsiyonu şeklinde olabilir (Leja, 1983; Shaw, 1970).

Anyonik flotasyonda değişik anyonik toplayıcılar kullanılarak alkali ortamda alunit yüzdürülürken sodyum silikat kullanılarak kaolin bastırılmıştır. Anyonik alunit flotasyonunda kullanılan toplayıcıların mineral yüzeylerindeki adsorpsiyonlarında bir seçimlilik yaratabilmek için bastırıcı reaktif olarak  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  kullanılarak kaolinin net negatif yüzey yükü arttırılarak yüzey ve toplayıcı iyonun etkileşimi en aza indirilmiştir. Şekil 3.10'da görüldüğü gibi, kaolinin yüzey yükü mutlak değerce çok artmıştır. Buna karşılık alunit ve  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  beraberce denendiğinde alkali ortamda alunit yüzeyinin yükünde önemli bir değişiklik olmadığı bu neden ile adsorpsiyonu engelleyici olmadığı görülmektedir.

Öncelikle anyonik toplayıcılar içerisinde amaca uygun olarak en iyi sonuç veren toplayıcıyı bulmak için yapılan deneyde elde edilen sonuçlar Çizelge 3.66'da verilmiştir. Buna göre sodyum oleatın en iyi sonuçları veren toplayıcı olduğu belirlenmiştir. Toplayıcı miktarının flotasyona etkisi ise Çizelge 3.67'de görülmektedir. Artan toplayıcı miktarına bağlı olarak verim de yükselmektedir. Ancak 0.6 kg/ton'dan daha yüksek miktarlarda ise yüzen miktar artmasına rağmen  $\text{SO}_3$  tenörü ve verimi düşmektedir. Bu da toplayıcı miktarının belirli bir dozajın üzerine çıktığında kaolinin de yüzdüğünü göstermektedir. En uygun sodyum oleat miktarı 0.6 kg/ton olarak belirlenmiştir.

Bastırıcı olarak kullanılan  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  miktarının flotasyona etkisi de Çizelge 3.68'de görülmektedir. Bastırıcı kullanılmadığı durumlarda kaolin ve alunit herhangi bir seçimlilik göstermeksizin yüzmekte

dolayısıyla tenör ve verimlerde önemli bir değişiklik olmamaktadır. Artan dozaj ile beraber kaolinin yüzmediği bunun yanında alunit lehine bir seçimlilik yaratıldığı görülmektedir. 0.5 kg/ton'dan daha yüksek dozajlarda bastırıcı kullanıldığında, alunitin de bundan etkilenerek yüzmesinin zorlaştığı yüzen miktarın azalarak tenörün düştüğü görülmektedir. En uygun  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  miktarında 0.5 kg/ton olarak belirlenmiştir.

Alkali ortamda yapılan anyonik flotasyona pH'in etkisi de Çizelge 3.69'da verilmiştir. Birbirine yakın olarak elde edilen sonuçlardan pH 9 en uygun olarak seçilmiştir.

Bastırıcı kıvam zamanının artması flotasyon verim ve tenöründe negatif etki yaptığı Çizelge 3.70'de görülmektedir. Uzun reaksiyon süresinin etkisi ile tenör ve verimin azalması, alunitin de zamana bağlı olarak bastırıcıdan etkilendiğine bağlanabilir. Toplayıcı kıvam süresinin artması ise flotasyonda yüzen miktarın artarak, tenörün düşmesine neden olduğu Çizelge 3.71'de görülmektedir. Bastırıcı için en uygun süre 2 dakika olarak bulunurken, toplayıcı için en iyi kıvam süresi 5 dakika olarak belirlenmiştir.

Anyonik alunit flotasyonunda sonucu etkileyen diğer bir önemli değişken de flotasyon süresi, olarak belirlenmiştir. Çizelge 3.72'de görüldüğü gibi flotasyon süresi, 20 saniye olduğundan yüzen miktar çok az olduğundan  $\text{SO}_3$  verimi düşük olmakta, 60 saniyeye çıkarıldığında ise kaolinin de yüzmesi nedeni ile yüzen miktar artmakta tenör düşmektedir, ancak  $\text{SO}_3$  verimi aynı kalmaktadır. Bu da artan flotasyon süresi ile yüzen kaolin miktarı artarken, yüzen alunit miktarında bir değişiklik olmadığını göstermektedir. Şebeke suyunun flotasyona etkisinin ortaya konması için belirlenen en iyi şartlarda şebeke suyu kullanılarak deneyler yapılmıştır.

Çizelge 3.73'de verilen sonuçlardan görüleceği üzere flotasyonda yüzen malzeme miktarı,  $\text{SO}_3$  tenörü ve verimi açısından fazla bir değişiklik gözlenmemiştir.

Dixit and Miller (1980) ve Miller and Ackerman (1980) alunit flotasyonunda ısı artışının flotasyonun verim ve tenöründe önemli artışlar

sağlandığını göstermişlerdir. 25<sup>0</sup>C ve -70<sup>0</sup>C'lerde yapılan deney sonuçları Çizelge 3.74'de gösterilmiştir. 50<sup>0</sup>C'de yapılan deneyden SO<sub>3</sub> tenör ve veriminde önemli artışlar sağlanmıştır. Bunun nedeni, toplayıcı adsorpsiyonundaki artıştan çok, toplayıcının köpürtücü özelliğinin artması ve kullanılan köpürtücünün köpürme özelliğinin yüksek sıcaklıklarda daha iyi olmasındandır. 50<sup>0</sup>C'nin üzerindeki sonuçlarda önemli bir değişiklik yoktur.

Kaolin ve alunitin değişik oranlardaki yapay karışımları ile yapılan aşağıda verilen şartlardaki, flotasyon deneyleri Çizelge 3.75'de verilmiştir.

Reaktif cinsi : Sodyum Oleat

Toplayıcı Miktarı : 0.6 kg/ton

Bastırıcı Miktarı : 0.5 kg/ton

pH : 9

Bastırıcı + toplayıcı kıvam zamanı : 2+5 dak.

Flotasyon süresi : 40 sn.

Flotasyon sıcaklığı : 70<sup>0</sup>C

Pülp yoğunluğu : %5 K

Köpürtücü Cinsi ve Miktarı : Dowfroth 400, 1 damla

Yukarıda belirtilen koşullarda elde edilen sonuçlara göre SO<sub>3</sub>'ün %88.32'si uzaklaştırılarak %1.20 SO<sub>3</sub> içeren kaolin numunesi elde edilmiştir.

#### 4.3.2. Katyonik flotasyon

Katyonik toplayıcılar ile yapılan elektrokinetik ölçümlerde katyonik toplayıcıların kaolin yüzeyine ve alkali ortamda alunit yüzeyine fiziksel olarak adsorbe olabilecekleri daha önceki bölümlerde belirtilmişti. Yine aynı bölümlerde belirtildiği gibi asidik ortamda alunit yüzeyine amin iyonu spesifik olarak adsorbe olabileceği gösterilmişti. Bu açıklamalar ışığında katyonik flotasyonda öncelikle asidik ortamda kaolin flotasyonu yapılarak zenginleştirme çalışmalarına başlanmıştır. En uygun katyonik

toplayıcının belirlenmesi için asidik ortamda yapılan deney sonuçları Çizelge 3.76'da verilmiştir. Sonuçlardan görüleceği gibi verilen süre içerisinde flotasyona giren malzemenin büyük miktarı yüzmektedir, batan kısımda %SO<sub>3</sub> tenörü düşük görülmesine rağmen miktar çok az olduğundan ekonomiklik göstermemektedir. Çizelge 3.77'de ise Flotigam ENA toplayıcı olarak seçilerek toplayıcı miktarının flotasyona etkileri araştırılmıştır. Fakat çizelgeden görüleceği gibi artan toplayıcı miktarı ile beraber flotasyonda yüzen kısmın miktarı artarken istenilen bir zenginleştirme sağlanmamıştır.

Asidik ortamda amin iyonu negatif yüklü kaolin ve pozitif yüklü alunit yüzeyine adsorbe olarak her ikisini de yüzdürdüğü görülmektedir. Alkali ortamda ise alunit yüzeyi de kaolin gibi negatif yüzey yüküne sahiptir. Bu durum pozitif amin iyonunun alunit yüzeyine olan adsorpsiyonunu teşvik edici bir ek kuvvet yaratmaktadır, bu da elektrostatik çekimdir. Amin iyonu için spesifik iyon adsorpsiyonuna ek olarak elektrostatik çekimin de etkisiyle alunit yüzeyine adsorpsiyonu daha kolay olabilecektir. Bu özellikten yararlanılarak flotasyon süresini kısaltıp alunitin katyonik toplayıcılarla yüzdürülmesine çalışılmıştır.

Alkali ortamda, flotasyon süresi 25 saniye tutularak, yapılan deneylerde öncelikle en uygun katyonik toplayıcı cinsi saptanmıştır. Çizelge 3.78'de verilen sonuçlardan görüleceği gibi Armflote 21 en uygun toplayıcı olarak belirlenmiştir. Çizelge 3.79'da ise toplayıcı miktarının flotasyona etkisi gösterilmiştir. 0.75 kg/ton toplayıcı kullanıldığında daha yüksek dozajlarda yüzen kaolin miktarı da arttığından kaolin kayıplarını arttırmaktadır.

Katyonik flotasyonda değişkenlerden biri de flotasyon süresidir. Çizelge 3.80'de görüldüğü gibi flotasyon süresi arttıkça yüzen kaolin miktarı artarak kaolin kaybını arttırmakta; buna karşılık yüzen alunit miktarında fazla bir değişiklik olmamaktadır. Flotasyon süresi kısa tutulduğunda ise yeteri kadar alunit yüzdürülememektedir. En uygun flotasyon süresi 25 saniye olarak belirlenmiştir.

pH'in flotasyona etkisi de Çizelge 3.81'de verilmiştir. Geniş bir pH

çalışma aralığında alunitlerin katyonik flotasyonu olaşı görülmektedir, bu da amin iyonunun mineral yüzeyine spesifik olarak adsorplandığının bir göstergesidir. Ancak alkali ortamda elektrostatik çekim de etkili olduğundan adsorpsiyon daha etkilidir. Bunun sonucunda alunit daha iyi yüzmektedir.

Katyonik flotasyonda  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  miktarının flotasyon verimine etkileri de araştırılmıştır (Çizelge 3.82). Mineral yüzeylerine  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  etkisi Şekiller 3.10-3.11 de gösterilmiştir. Mineral yüzeylerine  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  mineral yüzeylerinin negatif yükünü arttırmaktadır. Katyonik flotasyonda ise bu durum pozitif amin iyonu ile fiziksel adsorpsiyonu kuvvetlendirici yönde etkili olduğundan sodyum silikatın flotasyon üzerine herhangi bir pozitif etkisi görülmemiştir. Bu nedenle katyonik flotasyonda  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  kullanılmamıştır.

Toplayıcı kıvam süresinin flotasyona etkisi Çizelge 3.83'de gösterilmiştir. Artan kıvam süresiyle beraber flotasyonda yüzen malzeme miktarında az da olsa bir artış görülmektedir. Ancak sürenin flotasyon üzerinde önemli bir farklılık yaratmadığı da gözlenmektedir.

Katyonik flotasyon çalışmalarında belirlenen en iyi şartlar şu şekilde belirlenmiştir.

Toplayıcı cinsi: Armflote 21

Toplayıcı miktarı: 0.75 kg/ton

Flotasyon süresi: 25 saniye

pH: 8.0

Toplayıcı kıvam süresi: 5 dakika

Pülp yoğunluğu: %5 K

Köpürtücü cins ve miktarı: Dowfroth 400, 1 damla

Yukarıda belirtilen koşullarda elde edilen sonuçlara göre toplam  $\text{SO}_3$  miktarının %68.81'i uzaklaştırılarak %3.45  $\text{SO}_3$  içeren kaolin elde edilmiştir.



### 4.3.3. Doğal numuneler ile yapılan flotasyon çalışmaları

Şimdiye kadar yapay numunelerle yapılan çalışmalarda alkali ortamda anyonik alunit flotasyonu ile en iyi sonuçlar elde edilmiştir. Benzer şartların doğal numuneler üzerindeki etkilerini incelemek için bir seri deney yapılmıştır.

Bu deneylerde kullanılan numunelerde yapılan mikroskopi çalışmalarında tane serbestleşmesinin 0.010 mm'nin altında gerçekleştiği belirlenmiştir.

-0.010 mm ve %17.85 SO<sub>3</sub> içeren kaolin numunesi üzerinde öncelikle toplayıcı miktarının etkisi araştırılmıştır. Düşük sodyum oleat miktarlarında yüzen malzeme miktarı azdır (Çizelge 3.85). Toplayıcı miktarının yetersiz geldiği açıkça görülmektedir ve herhangi bir zenginleşme sağlanmamıştır. Toplayıcı miktarı 0.6 kg/ton'a çıkarıldığında ise yüzen malzeme miktarı artmasına karşın yeteri kadar alunitin yüzmediği, yüzenlerin hem alunit hem de kaolin olduğu ve yeterli seçimliliğin sağlanmadığı analiz sonuçlarından görülebilmektedir. -0.010 mm boyutunda yapılan flotasyon çalışmalarında şlam kaplamanın etkili olacağı açıktır.

Klassen and Makrousov (1963) flotasyonda şlam kaplamanın negatif etkisini göstermişlerdir. Özellikle 0.010 mm yada 0.005 mm'den daha küçük taneciklerin şlam kaplama yaparak flotasyonda seçimliliği azalttığı, verim ve tenörün düşmesine neden olduğu aynı zamanda reaktif tüketimini arttırdıkları belirlenmiştir. Nitekim Hwang, et al. (1986) -0.010 mm altında serbestleşen alunit için flotasyon uygulaması ile yeterli derecede zenginleşme sağlanmadığını bu nedenle ince boyutlarda uygulanabilen taşıyıcı manyetik ayırma yöntemi kullanarak alunitin zenginleştirilmesini önermişlerdir.

Doğal numuneler ile yapılan ve değişik toplayıcı miktarlarının denendiği çalışmada kullanılan toplayıcı miktarı 1.0 kg/ton olarak belirlenmiştir, bu sonuç yapay numuneler ile bulunan toplayıcı miktarından daha fazladır. Anyonik flotasyonda bastırıcı Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>

miktarının etkisinin yapay numuneler üzerinde önemli olduğu gösterilmiştir (Çizelge 3.70). Doğal numuneler üzerinde bastırıcının etkisi ise Çizelge 3.86'da gösterilmiştir. Bastırıcının doğal numune üzerinde 1 kg/ton miktara kadar önemli bir etkisi görülmemiştir. Bu da -0.010 mm parça boyutuna karşın tane serbestleşmesinin yeteri kadar sağlanamadığının bir göstergesi olabilir. 1 kg/ton bastırıcı kullanıldığında ise flotasyonda yüzen malzeme miktarı azalmıştır. Bunun başlıca nedeninin yüzen alunit miktarının azalmasından olduğu düşük  $SO_3$  tenör ve veriminde görülebilir.

Yapılan iki ayrı grup flotasyon deneylerinde doğal numunede flotasyon uygulaması ile bir zenginleşme sağlanamamıştır. Bunun başlıca nedeni numunenin 0.010 mm altında olmasına karşın yeterli tane serbestleşmesi sağlanmaması ve şlam kaplamanın etkisi olarak belirtilebilir.

## ÖNERİLER

- 1- İnfrared Spektroskopi çalışmaları için hazırlanan numunelerin tarama tünelli elektron mikroskobu (STM) ile incelenmesi daha açıklayıcı bilgiler verecektir.
- 2- Flotasyon deneylerinde yüzen ve batan ürünler X-Ray ile incelenmelidir.

**KAYNAKLAR DİZİNİ**

- Adamson, A.W., 1967, Physical Chemistry of Surface, Interscience Publishers, U.S.A., 247 p.
- Ananthpadmanabhan, K., Somasundaran, P. and Healy, T.W., 1978, The Chemistry of Amine and Oleat Solutions in Relation to Flotation, Society of Mining Engrs. AIME, Salt Lake City, Utah, 78-B-67, 16 p.
- Akyüz, S. and Akyüz, T., 1982, An Infrared Spectroscopic Study of Adsorption of Hydrocarbons by Sepiolite from Eskişehir (Turkey) Hacettepe Bulletin of Natural Science and Eng., Vol. II, Ankara, 47-60.
- Arbiter, N., Williams, E.K.C., 1980, Conditioning in Oleic Acid Flotation, Fine Particles Processing, Vol. I, Proceedings of International Symposium on Fine Particles Processing, Las Vegas, Nevada, 802-830 p.
- Arcasoy, A., 1983, Seramik Teknolojisi, Marmara Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi Yayını, 85 s.
- Asdell, B.K., 1967, Wet Processing of Kaolin, Society of Mining Engrs, Trans. AIME, Vol. 238, 467-474.
- Atak, S., 1974, Flotasyon İlkeleri ve Uygulaması, İ.T.Ü., Gümüşsuyu, İstanbul, 222 s.
- Atak, S., 1979, Kalsit ve Şelitin Flotasyon Özellikleri, Doktora Tezi, İ.T.Ü., İstanbul, 79 s.
- Atalay, M.Ü., 1986, Surface Properties of Chromite and Concentration of Chromite Gravity Tailing, A Ph. D.thesis in Mining Engineering Middle East Technical University, Ankara, 129 p.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)**

- Baarson, R.E., Ray, C.L. and Treweek, H.B., 1962, Plant Practice in Nonmetallic Mineral Flotation, Froth Flotation, 50th Anniversary Volume, AIME, Newyork, 427-453.
- Barclay, J, A. and Peters, F.A., 1976, New Sources of Alumina, Mining Congress Journal, Vol. 62, 29-32.
- Barrow, G.M., 1973, Physical Chemistry, Mc Graw-Hill Book Comp., Tokyo, 787 p.
- Berkem, A.R. ve Baykut, S., 1977, Fiziko-kimya, İstanbul Üniversitesi Yayınları, 1111 s.
- Bozkurt, M.R., 1987, Endüstriyel Hammaddeler Ders Notları, Anadolu Üniversitesi Yayını, 277 s.
- Brady, G.S., 1963, Materials Handbook, 9th Edition, Mc Graw-Hill Book Company, Inc., 968 p.
- Brandao, P.R.G. and Poling, G.W., 1988, Flotation of Magnesite With Sodium Oleate as Collector, an Infrared Spectrophometric Study, XVI International Mineral Processing Congress, 1463-1475.
- Butler, B.S. and Gale, H.S., 1912, Alunit a Newly Discovered Deposit near Marsyvale, Utah, Bulletin 511, US. Geological Survey, 64 p.
- Callaghan, E., 1973, Mineral Resource Potential of Piute County, Utah, and Mineralogical Survey, 135 p.
- Can, M.S., Inel, İ., 1988, Alunitli Kaolenler ve Refrakter Sanayiinde Kullanımları, M.T.A. Yayını, No. 242, 13 s.
- Castellan, W.G., 1971, Physical Chemistry, Univesity of Maryland, Addison-Wesley Publishing Company, 866 p.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)**

- Ceramic Industry, 1990, Kaolin, Materials Handbook, 73-75.
- Clark, D.A., 1976, The European Paper Industry as a Market for White Minerals, 2<sup>nd</sup> Industrial Minerals Congress-Munich, 179-188.
- Clement, M. and Bonjer, J., 1975, Investigation on Mineral Surfaces for Improving the Dewatering of Slimes with Polymer Flocculant, 11<sup>th</sup> International Mineral Processing Congress, Organized by Istituto di Arte Mineraria Cagliari Under the Auspices of Regione Autonoma della Sardegna, 271-295.
- Cohen, H.E., 1986, Magnetic Separation, Mineral Processing at a Crossroads, Martinus Nizhoff Publishers, Nato Ası Series, 287-315.
- Colombo, A.F., 1978, Beneficiation of Finegrained Iron Bearing Materials, Benefication of Mineral Fines, Problems and Research Needs, 175.
- Coope, B.M., 1979, Kaolin, 4th Industrial Mineral Congress, 86 p.
- Davenport, J.E., Carrol, F. and Kieffer, G.W., 1969, Benefication of Florida Hardrock Phosphate, Ind. Eng. Chem. Process Design and Development, Vol. 8, 527-533.
- Dean, R.S., 1937, Use of Wetting Agent in Flotation, Bureau of Mines, R.I. 3333, 15 p.
- De Bruyn, P.L. and Agar, G.E., 1962, Surface Chemistry and Flotation, Froth Flotation, 50th Anniversary Vol., AIME, New York, 91-138.
- Dexter, R.W. and Osborne, D.G., 1973, Principles of the selective Flocculation of Minerals from Mixtures Using High Molocular Weight Polyelectrolytes, Camborne Sch. Mines, Vol. 73, 34-41.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

- Dibbs, H.P., 1972, The Determination of the Zeta Potential of Minerals, Department of Energy, Mines and Resources Mines Branch, Ottawa, 23 p.
- Doğan, Ş., 1985, Seramik Teknolojisi, 143 s.
- Froisland, L.J., Wouden, M.L. and Harbuck, D.D., 1987, Acid Sulfation of Alunite, U.S. Bureau of Mines, Salt Lake City, PGH, 28856 12 p.
- Fuerstenau, M.C. and Raghavon, S., 1976, Some Aspects of the Thermodynamics of Flotation, Flotation, A.M. Gaudin Memorial, Vol.1., New York, 21-65.
- Fuerstenau, D.W., 1982, Mineral-Water Interfaces and the Electrical Double Layer, Principles of Flotation, Cape and Transvaal Printers Ltd. South Africa, 650 p.
- Fuerstenau, M.C., Miller, J.D. and Kuhn, M.C., 1984, Chemistry of Flotation, Society of Mining Engrs. AIME, New York, 177 p.
- Gabriel, A. and Dasher, J., Beneficiation of Alunite, U.S. Bureau of Mines, R-1. 3610, 20 p.
- Gedikbey, T., 1985, Alunit Mineralinden Sülfat Üretimi İçin Optimum Koşulların Belirlenmesi, Anadolu Üniversitesi Müh. Mim. Fak. Der., 119-127 s.
- Gence, N., 1991, Manyezitin Yüzey Özellikleri ve Reaktif Adsorplama Mekanizması, Doktora Tezi, A.Ü. Eskişehir, 129 s.
- Gülensoy, H., 1968, Türk Alunitlerinin Termogravimetrik ve Mikrokalorimetrik Metodlarla Etüdü ve Piroliz Ürünlerinin Suda ve Sülfat Asidindeki Çözünürlüklerinin Tespiti, M.T.A. Enst. Yayını, 93-128 s.

### KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)

- Gülensoy, H., 1971, Türkiye Alunit Cevherinin Değerlendirme Çalışmaları, Proje Tübitak, MAG-122/A, 71 s.
- Gülensoy, H. ve Şengil, 1989, Alunit Cevheri Oluşumu ve Bulunuşu Hakkında, Kimya ve Sanayii Dergisi, 67-83 s.
- Gül, R. ve Boybay, M., 1983, Metallerin Kil İle Adsorpsiyonu, I. Ulusal Kil Simpozyumu Bildirileri, Çukurova Üniversitesi, Adana, 487-495.
- Grahame, D.C., 1947, Chemical, Review, 41, 441 p.
- Genel Seramik Teknolojisi, Seminer Notları, 1980, Vol. 2, İstanbul Porselen Sanayii A.Ş.
- Greene, W.E. and Duke, B.J., 1962, Selective Froth Flotation of Ultrafine Minerals or Slimes, Society of Mining Engr., Trans. AIME, Vol. 223, 389-395.
- Grout, J.R., 1937, Better China Clay, Engineering and Mining Journal Vol 138, No.7, 341-353.
- Hair, L.M., 1967, Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry, Marcel Dekker Inc., New York, 315 p.
- Hall, R.B., 1978, World Nonbauxite Aluminum Resources-Alunite, Professional Paper, 1076-A, US Geological Survey, 35 p.
- Hall, R.B. and Bauer, 1981, Alunite, Industrial Minerals and Rocks, 5<sup>th</sup> Ed, Vol. 2, 417-434.
- Hall, G.O., 1983, Thermodynamics of Adsorption from Mixed Solvents, Symposium on Adsorption from Solution, London, 31-49.



**KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)**

- Harben, P., 1979, Paper Expansions Spur Kaolin in Georgia, 4<sup>th</sup> Industrial Mineral Congress Programme, 40-41.
- Hasemen, J.F., 1953, Selective Flocculation of Colloid Phosphate Ore in the Presence of Clay, U.S. Patent, 2.660.303.
- Hilton, L.C. and Snell, D.F., 1966, Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, Vol.II., General Techniques, U.S.A., 769 p.
- Hornsby, D.T.B. and Leja, J., 1982, Selective Flotation and Its Surface Chemical Characteristics, in Surface and Colloid Science, Vol. 12, Plenum Press, New York, 217-313.
- Hunter, J.R., 1981, Zeta Potential in Colloid Science, New York, 386 p.
- Hwang, J.Y. Kullerud, F.J. Friedlaender, F.J. and Takayasu, M., 1986, Ultrafine Particle Processing, A Method For Alunite Benefication, Society of Mining Engineers of AIME, Vol. 280, 1961-1964.
- Karantzavelos, G.E., 1985, Laboratory and Pilot Plant Scale Development of an Alunite Flotation Process, Metallurgical and Petroleum Engr., Trans. AIME, Vol. 278, 35-38.
- Kaya, M., 1991, Flotasyon El Kitabı 1, Anadolu Üniversitesi, Müh. Mim. Fak. Eskişehir, 146 s.
- Kayıkçı, N., 1988, Eskişehir Yöresi Bentonitlerinin Yağ Ağartma Kapasitelerinin Belirlenmesi ve Boyar Madde Adsorpsiyonlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, A.Ü., Müh. Mim.Fak. Kimya Müh. Böl., 100 s.
- Kellog, H.H., 1945, Flotation of Kaolinete for Removal of Quartz, Society of Mining Eng., Trans. AIME Vol. 169, 548-555.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)**

- Klassen, V.I., and Mokrousov, V.A., 1963, An Introduction to the Theory of Flotation, Butterworth. Company, London, 493 p.
- Kiselev, A.V. and Lygin, V.I., 1975, Infrared Spectro of Surface, John Wiley and Sons, New York, 384 p.
- Koca, H., 1987, The Separation of Pyrite From Fine Coal By Selective Flocculation, Master of Philosophy, The University of Leeds, 196 p.
- Kruyt, H.R., 1952, Irreversible Systems, Colloid Science, Vol. 1, Elsevier, New York, 198-214.
- Juncheng, Z., 1984, Separation of Alunite From Kaolin by Selective Flocculation, Industrial Inorganic Chemicals, 28-32.
- Lane, G.J., Donald, S.P., Metuchen, N.J., 1941, Fractionation of Clay, U.S. Patent Office, 2, 249, 570, 5 p.
- Le, H.V., 1981, Floatability of Coal and Pyrite, M.Sc. Thesis Iowa State University, U.S.A., 210 p.
- Leja, J., 1983, Surface Chemistry of Froth Flotation, Plenum Press, New York, 758 p.
- Lidström, L., 1967, Flotation of Quartz and Silicates with Amines as Collector Reagent, Acta Polytechnica Scandinovica, 66, Stockholm, 71-107.
- Lofthouse, H., Shergold, H.L., 1975, Improvement in and Relating to the Treatment of Minerals, British Patent 1, 475, 881
- Mackenzie, J.M.W., 1971, Zeta-Potential Studies an Mineral Processing Measurement Techniques and Applications, Min. Sci. Engrs., 25-43.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)**

- Manser, R.M., 1973, Silicate Flotation Handbook, Warren Spring Laboratory, Stevenage, 195 p.
- Mari, S., Okomoto, H., Hara, T. and Asa, K., 1980, An Improved Method of Determining the Zeta-Potential of Mineral Particles by Micro-Electrophoresis, Fine Particles Processing, Vol. 1, Proceedings of the International Symposium on Fine Particles Processing, Las Vegas, Nevada, 632-651 p.
- Mateescu, G.H., 1966, Infrared Spectroscopy Applications in Organic Chemistry, University of California, U.S.A., 527 p.
- Miller, J.D. and Ackerman, J.B., 1980, Bench Scale Flotation of Alunite Ore with Oleic Acid, Fine Particles Processing, Vol. 1, Proceedings of the International Symposium on Fine Particles Processing, Las Vegas, Nevada, 832-852 p.
- Miller, J.D. and Dixit, S.G., Flotation Chemistry of Alunite/Oleate System, Society of Mining Engineers of AIME Annual Meeting, 80-111, 29 p.
- Mining Annual Review, Published by Mining Journal, London, 108-109.
- Nakanishi, K. and Soloman, P.H., 1977, Infrared Absorption Spectroscopy, Holden-Day Inc., San Francisco, 287 p.
- Norton, F.H., 1974, Elements of Ceramics, Wesley Publishing Company, U.S.A., 350 p.
- Özdağ, H., 1991, Manyetik Ayırma, Anadolu Üniversitesi Maden Müh. Bl. Mesleki Gelişme Seminerleri Cevher Hazırlama Sistemleri, Eskişehir, 23 p.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)**

- Palmer, B., 1972, Adsorption of Surfactants on Chromite and Chrysocolla, Ph.D. Thesis, University of Utah, 137 p.
- Parkinson, G., 1971, Alunite Ore, Though Low-Grade, Can Now be Treated to Yield Alumina and Fertilizers, Engineering and Mining Journal, 172, 108-109.
- Parks, A.G., 1965, The Isoelectric Point of Solid Oxide, Solide Hydroxides, and Aqueous Hydroxo-Complex Systems, Chem. Review, Vol. 65, 177-198.
- Peck, S.A., 1963, Infrared Studies of Oleic Acid and Sodium Oleate Adsorption on Fluorite, Barite, and Calcite, Bureau of Mines, R I 6202, 16 p.
- Phelps, H., Donald, S., 1941, Treatment of Clay by Flotation, U.S. Patent, 2, 249, 569, 3 p.
- Phillips, M.W., 1963, Dewatering and Processing Kaolin Clays, Society of Mining Engineering, Trans AIME, Vol. 226, 221-223.
- Pryor, E.J., 1974, Clay, Mineral Processing, 3<sup>th</sup> Ed. Elsevier Publishing Company Ltd, England, 711 p.
- Rank Brothers Katalogu.
- Rosenthal, D. and Asimav, M.R., 1971, Introduction to Properties of Materials, Melbourne, 534 p.
- Salter, P. and Childs, G., 1984, Application and Operation of Fine Cyclone Circuits, Hydrocyclones, Second International Conference, 136-145 p.
- Satterfield, N.C., 1980, Heterogeneous Catalysis in Practice, McGraw Hill Book Company, 416 p.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)**

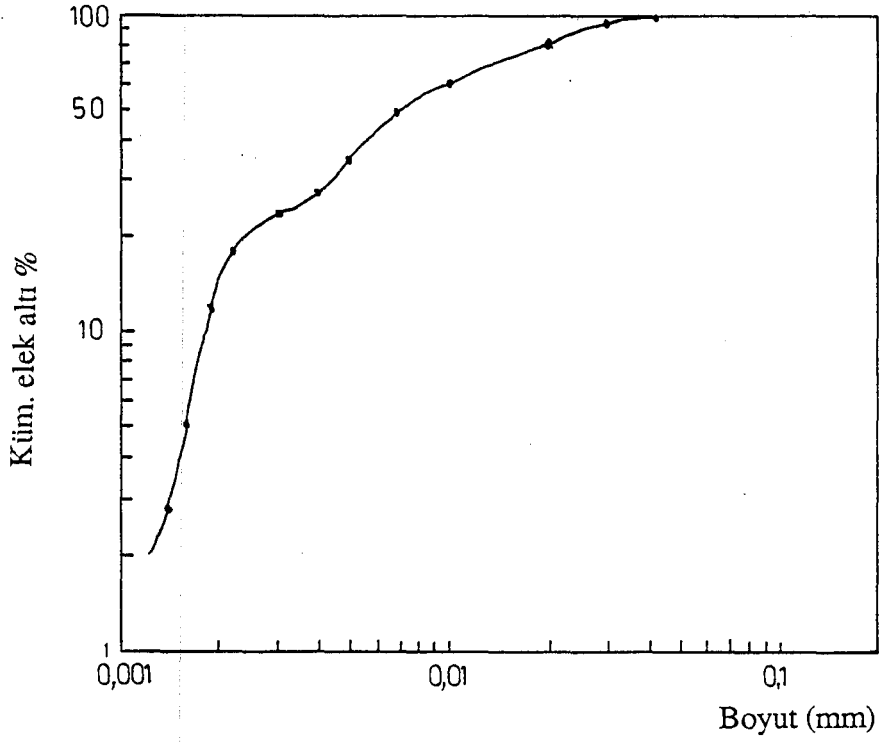
- Sennet, P. and Young, R.H., 1979, Current Problems in Benefication of Kaolin Clay, Benefication of Mineral Fines, Problems and Research Needs, 115-133 p.
- Seyhan, İ., 1972, Kaolen, Bentonit, Kil ve Jeolojisi, M.T.A. Yayını, No.13, 35 p.
- Shaw, D.J., 1970, Introduction to Colloid and Surface Chemistry, Butterworths, Second Edition, 231 p.
- Silverstein, R.M., Bassler, C.G. and Morrill, T.C., 1974, Spectrometric Identification of Organic Compounds, John Wiley and Sons, 3th Edition U.S.A., 200 p.
- Somasundaran, P., 1980, Principles of Flocculation, Dispersion and Selective Flocculation, Fine Particle Processing, Vol. 2, Proceedings of International Symposium on Fine Particles Processing, Las Vegas, Nevada, 947-975 p.
- Somasundaran, P., Wang, Y.H., 1980, A Study of Carrier Flotation of Clay, Fine Particle Processing, Vol. 2, Proceedings of International Symposium on Fine Particles Processing, Las Vegas, Nevada, 1112-1127 p.
- Stern, O., 1924, The Theory of Electrolytic Double Layer, Z. Electrochem., Vol. 30, 508-516 p.
- Stratton, R.C., 1979, Oil Flotation: Two Liquid Flotation Techniques, Benefication of Mineral Fines, Problems and Research Needs, 317-329 p.
- Stresty, G.C., Raja, A. and Somasundaran, P., 1978, Selective Flocculation of Mineral Slimes Using Polymers, Recent Developments in Separation Science, CRC Press, U.S.A., Vol. IV, 165-180 p.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)**

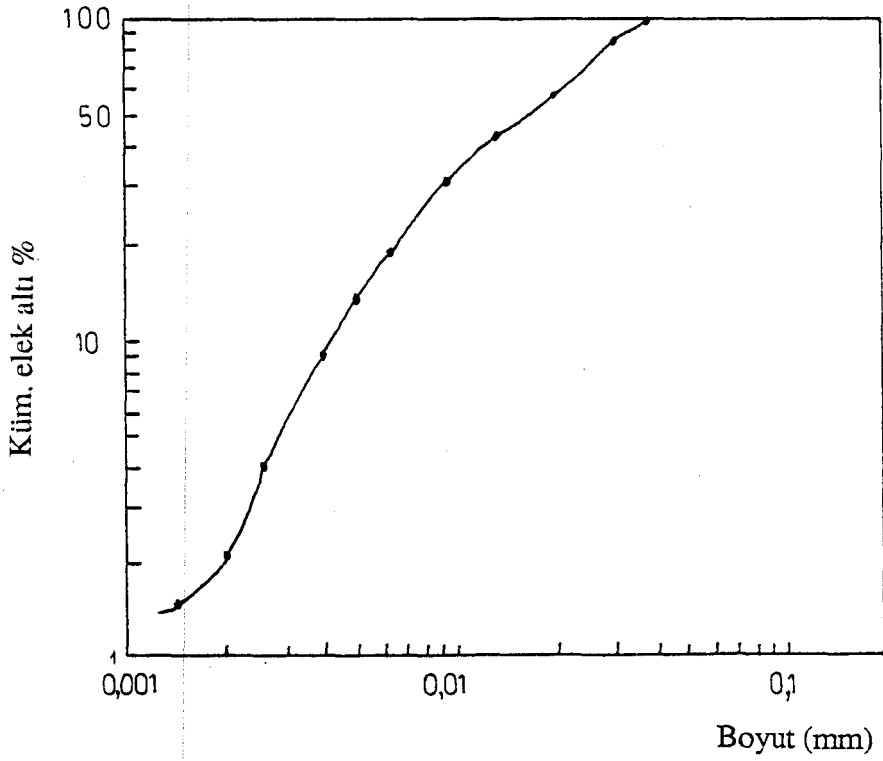
- Şengil, İ.A., Gülensoy, H., 1984, Şaphane Alunit Cevherinden Alüminyum Sülfat Üretimi Yapan Bir Tesis Üzerinde İncelemeler, Doğa Bilim Dergisi, 158-163 s.
- Taggart, A.F., 1945, Handbook of Mineral Dressing, John Wiley and Sons Ins., London, 20-90 p.
- Tolun, R., Sanır, S., Tübitak Araştırma Projesi MAG-39.
- Trawinski, H., 1968, The Wet Benefication of Kaolin (China-Clay), Inter Ceramic, Vol. 17, Part 4, 300-304.
- Ustaer, C. and Gürgey, I., 1975, The Separation of Alunite in Alunitic Kaolins by Selective Flocculation, Clays and Clay Minerals, Vol. 23, 468-472 p.
- Üneri, S., 1968, Kolloit Kimyası, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, 192 s.
- Watson, L., 1982, Kaolin Review, Industrial Minerals, 17-43.
- Wedler, G., 1929, Chemisorption-An Experimental Approach, The Butterworth Group, London, 250 s.
- White, G.R., 1964, Handbook of Industrial Infrared Analysis, Plenum Press, New York, 440 p.
- Wilde, P.F. and Dexter, R.W., 1972, Parameters Affecting the Performance of Polyelectrolytes as Aids to Water Clarification, Br. Polymer., J., Vol. 4, 239-250 p.
- Williams, R.D., Bott, T.R., Newson, I.H., 1984, Small Particle Separation in a Hydrocyclone, 2<sup>nd</sup> International Conference on Hydrocyclones, England, 371-379 p.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devamı)**

- Wills, B.A., 1980, Mineral Processing Technology, 2<sup>nd</sup> Edition, Pergamon Press, 535 p.
- Wolfe, A.J., 1984, Clay, Mineral Resources, Dowdent Culver Inc, London, 206-210.
- Yang, D.C., 1979, Flotation in Systems With Controlled Dispersion-Carrier Flotation, etc, Benefication of Mineral Fines, Problems and Research Needs, 295-316 p.
- Yarar, B., 1979, Selective Flocculation as a Mineral Benefication Process, 2<sup>nd</sup> World Filtration Congress, 140-153 p.

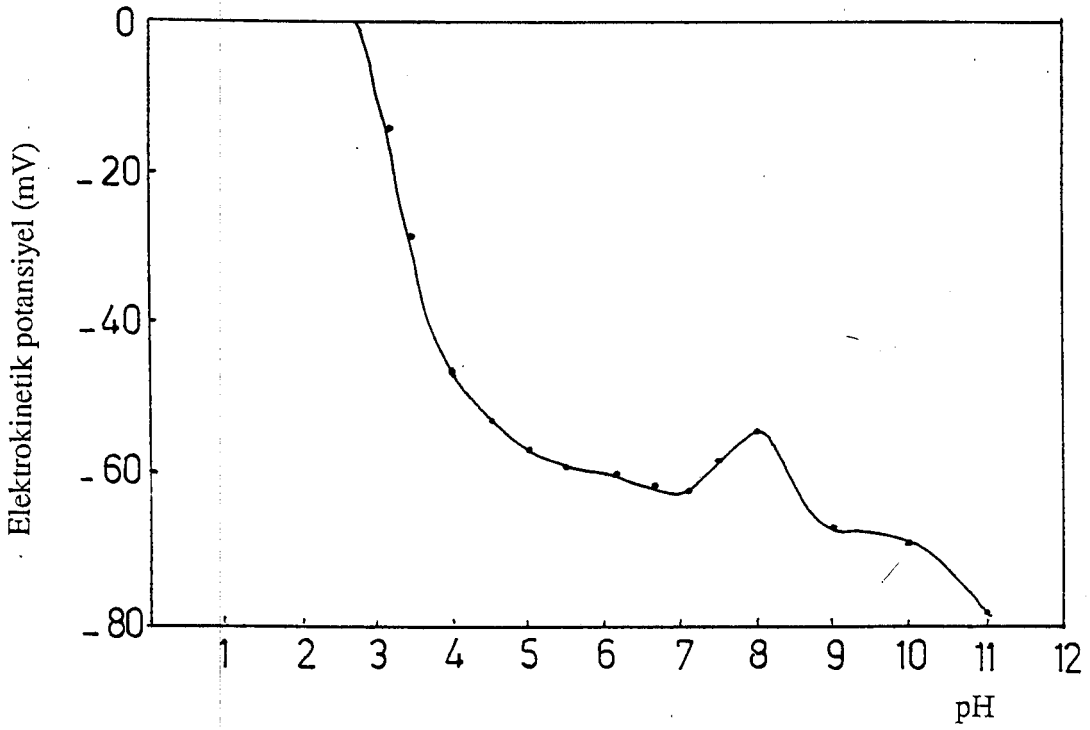


Şekil 3.1. Kaolinin Boyut Dağılım Eğrisi

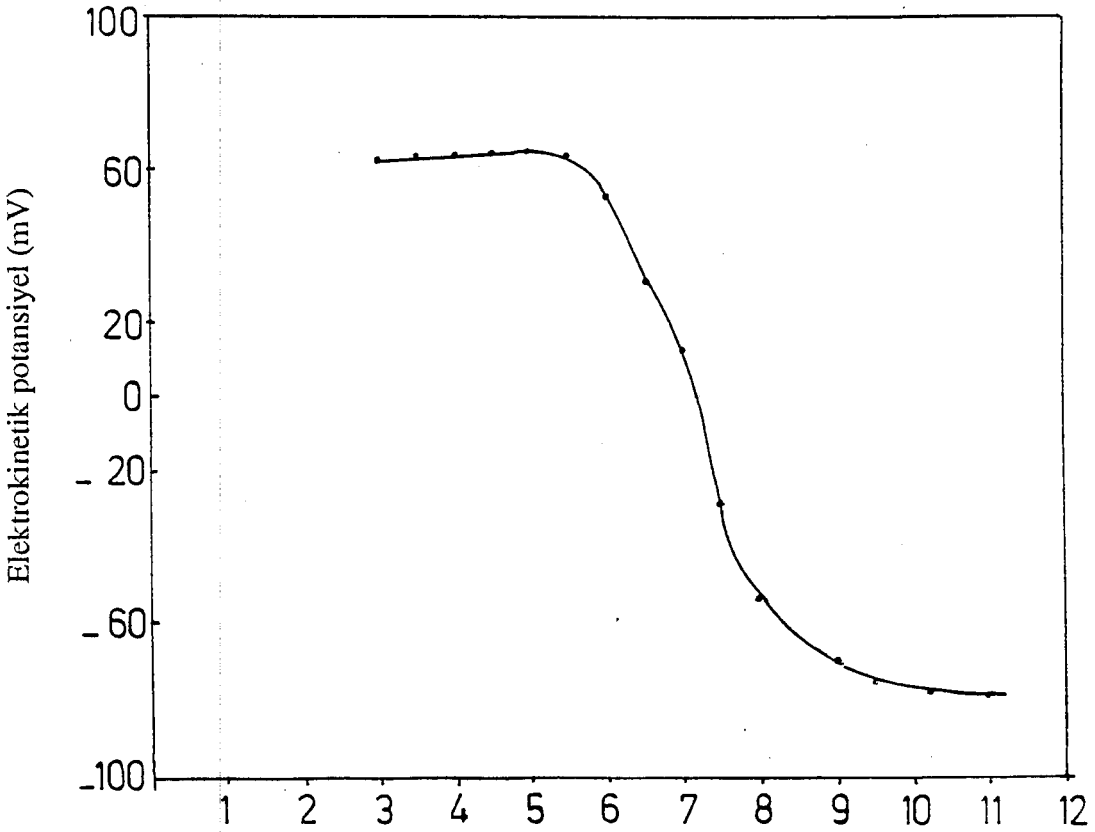


Şekil 3.2. Alunitin Boyut Dağılım Eğrisi

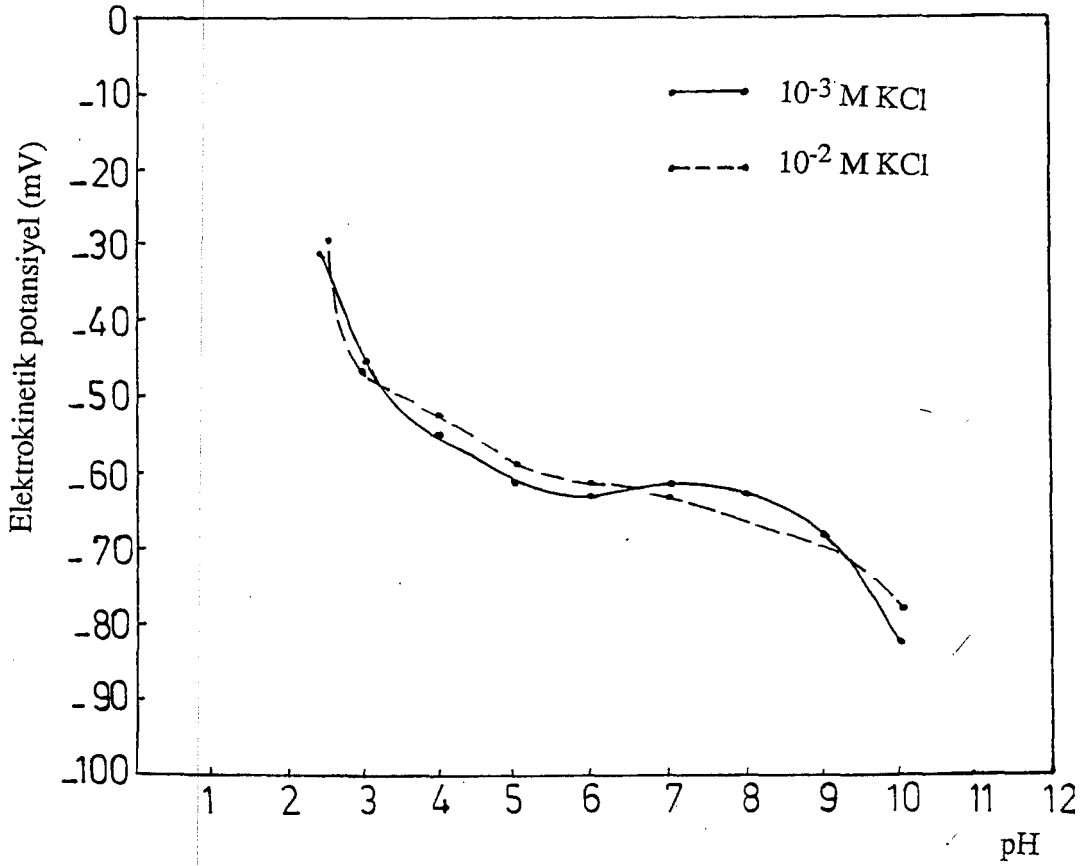




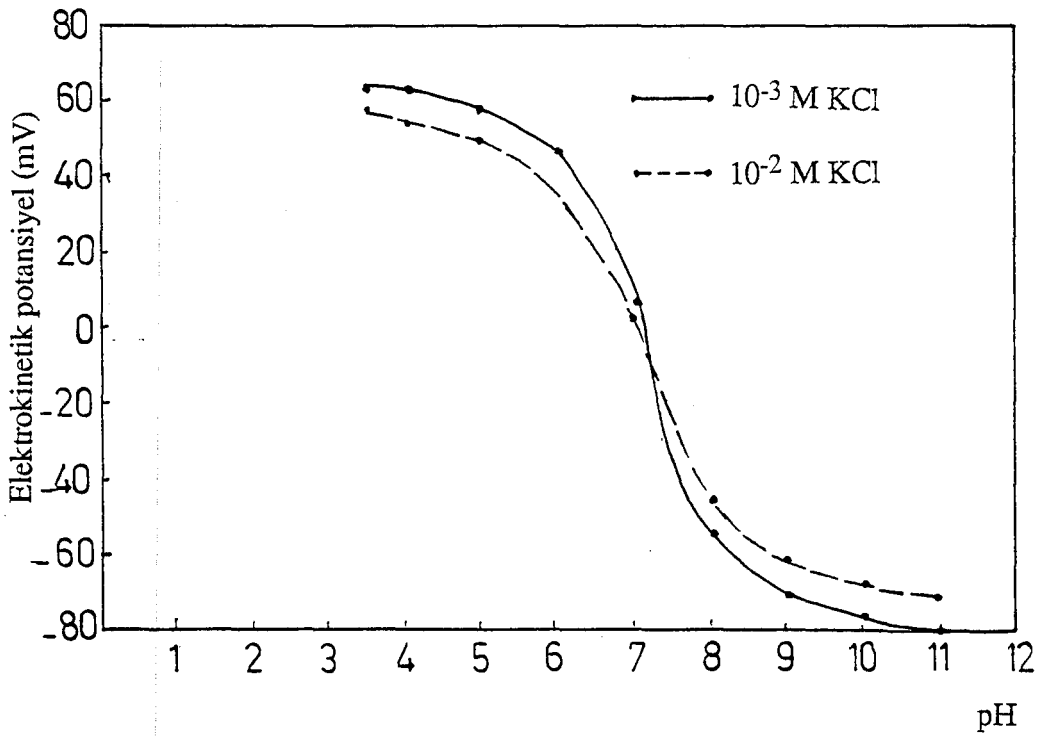
Şekil 3.3. Kaolinin Elektrokinetik potansiyeline pH'in etkisi



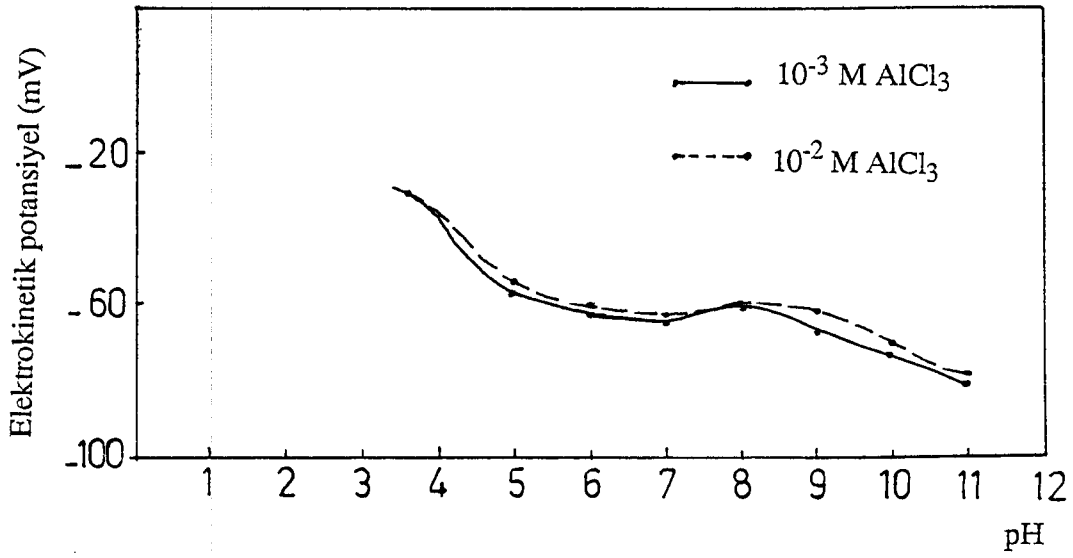
Şekil 3.4. Alunitin Elektrokinetik Potansiyeline pH'in Etkisi



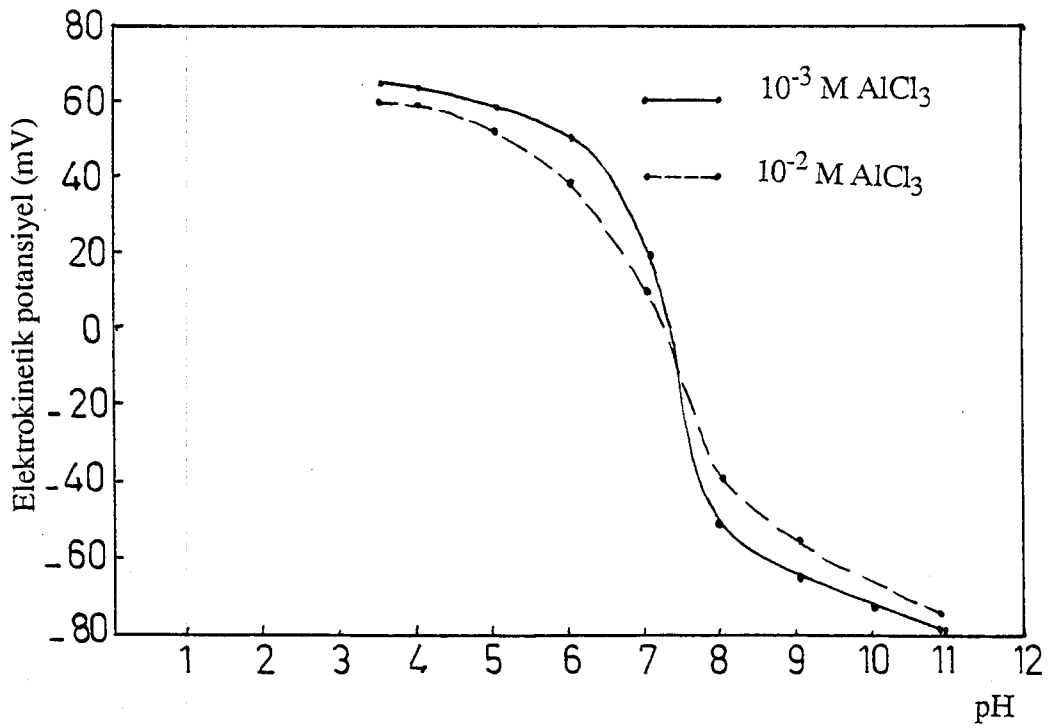
Şekil 3.5. KCl'ün Kaolinin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi



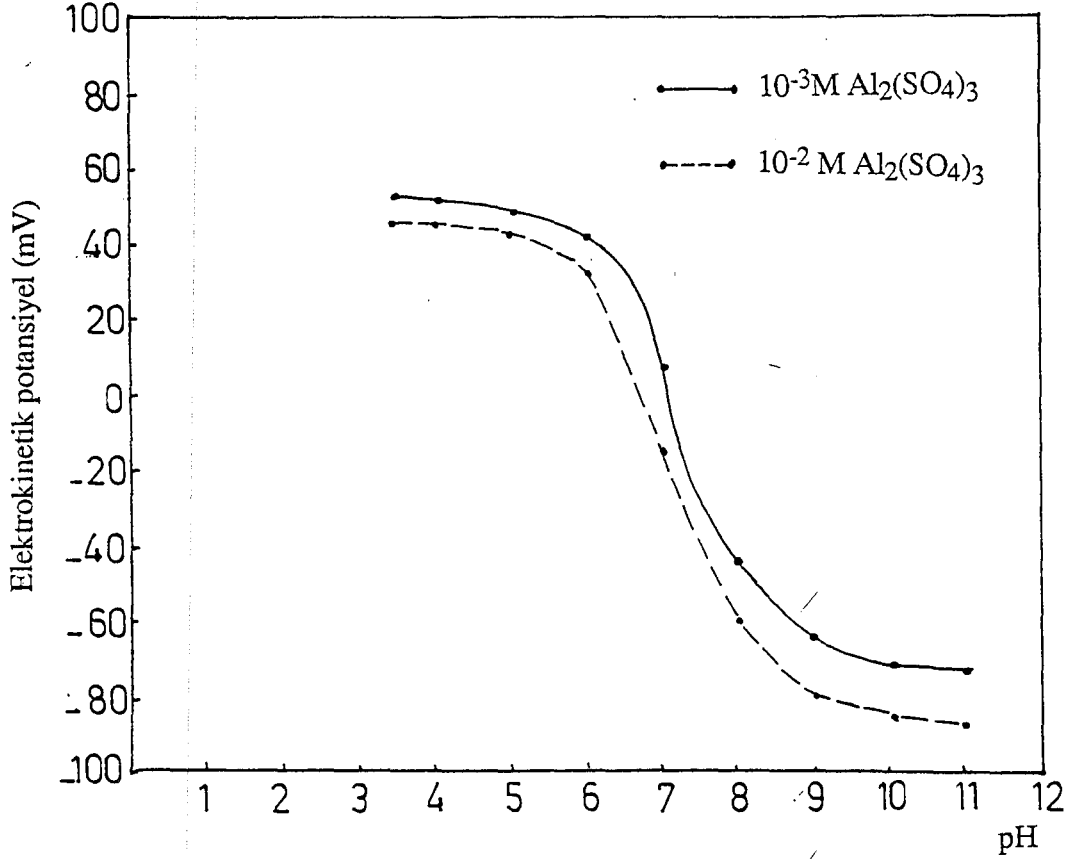
Şekil 3.6. KCl'ün Alunit Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi



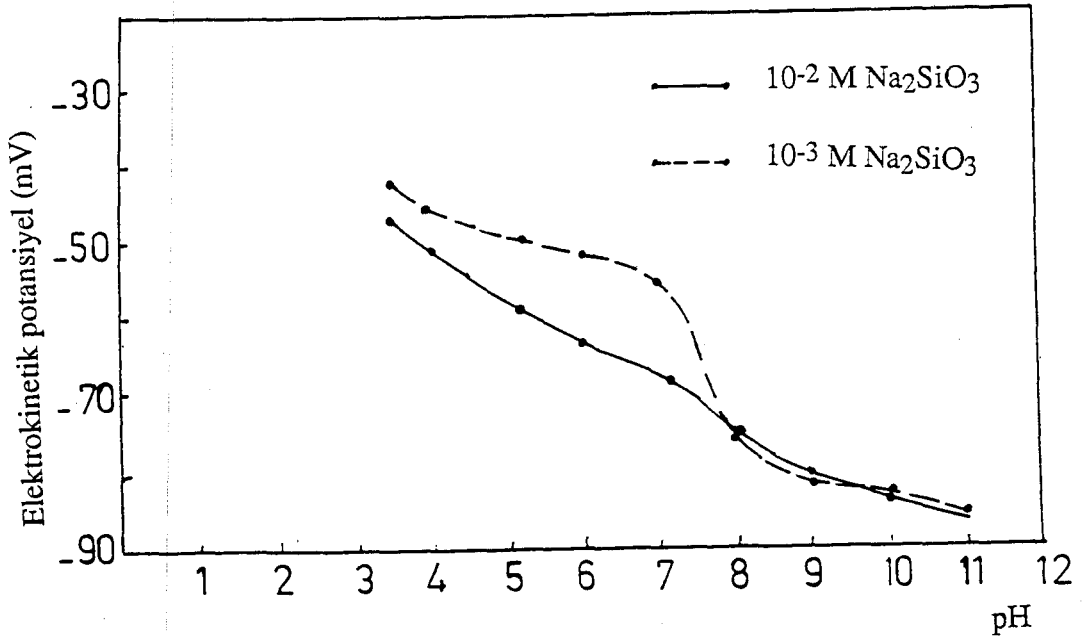
Şekil 3.7. AlCl<sub>3</sub>'ün Kaolin'in Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi



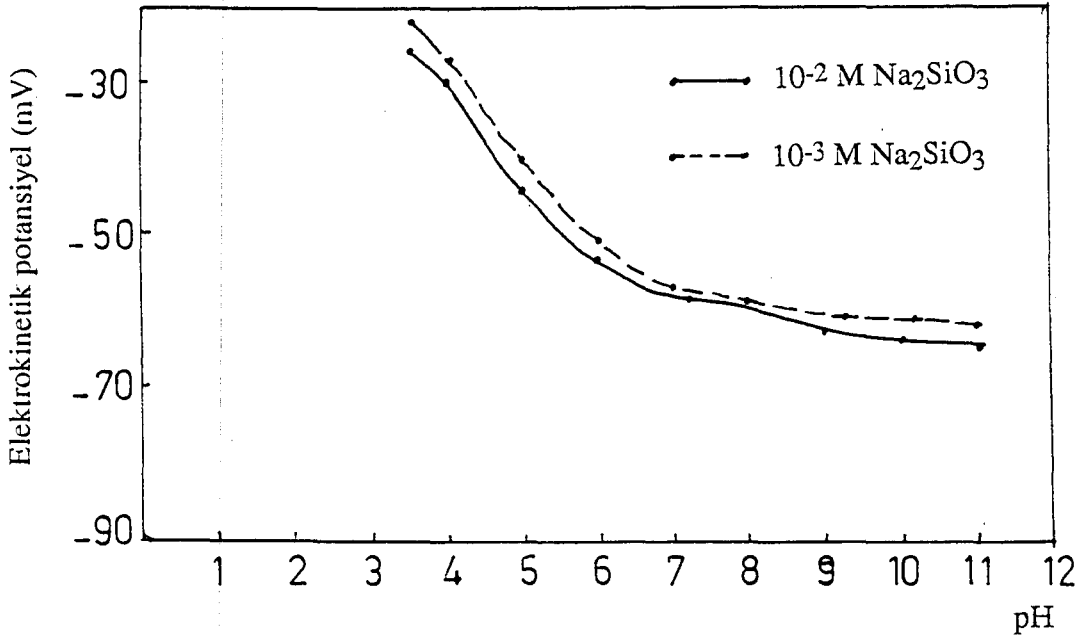
Şekil 3.8. AlCl<sub>3</sub>'ün Alunit'in Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi



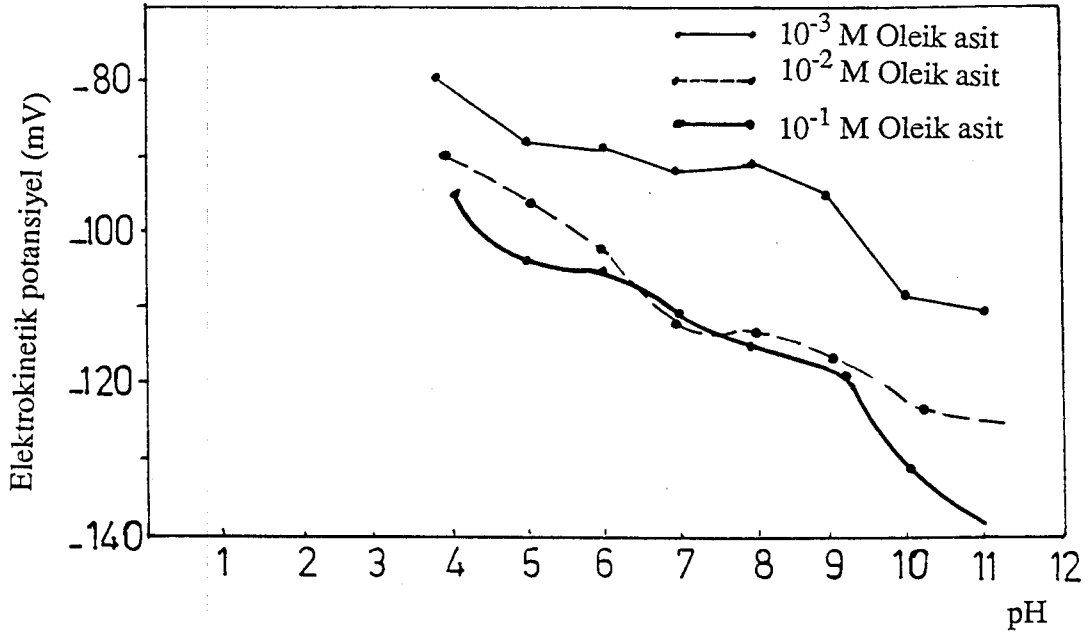
Şekil 3.9. Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>'ün Alunit'in Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi



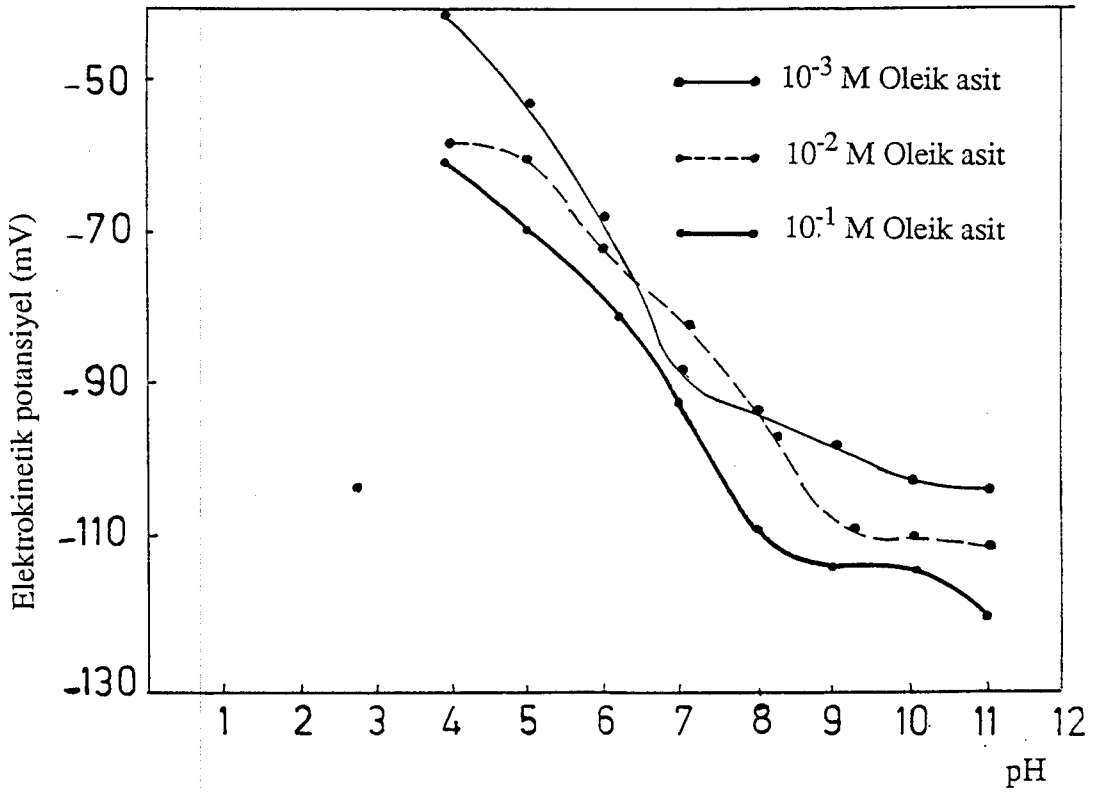
Şekil 3.10. Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>'ün Kaolin'in Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi



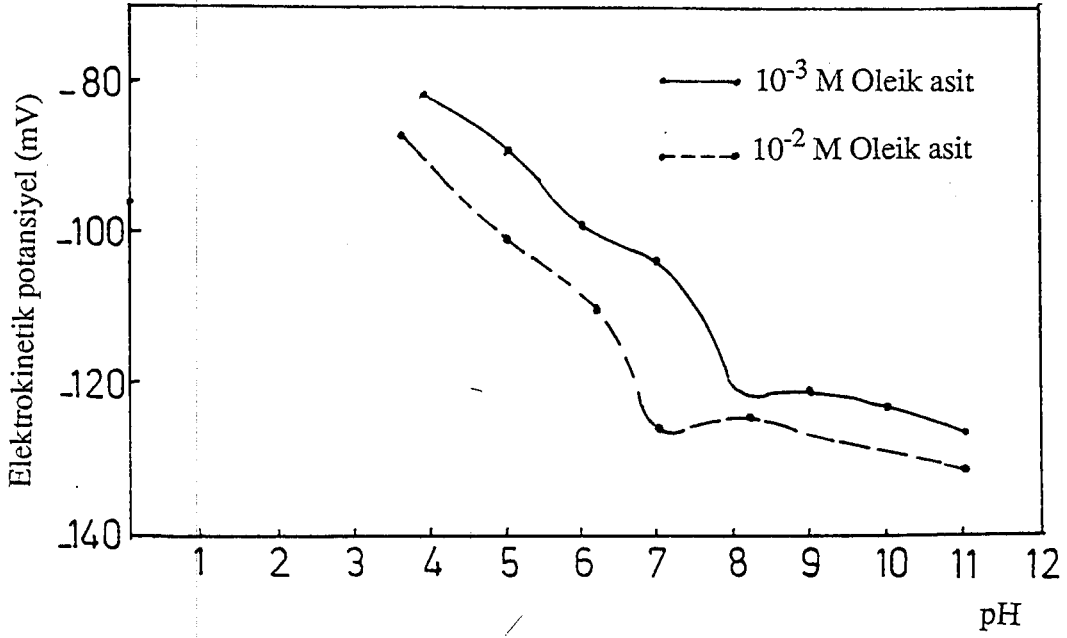
Şekil 3.11.  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 'ün Alunitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi



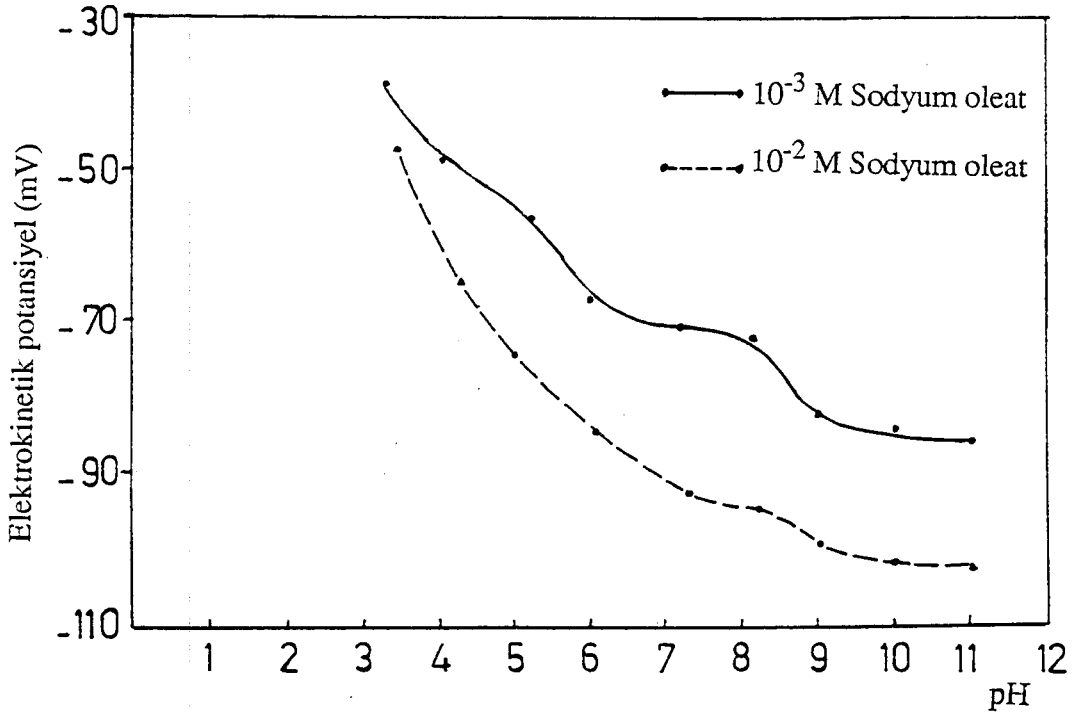
Şekil 3.12. Oleik Asitin Kaolinin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi



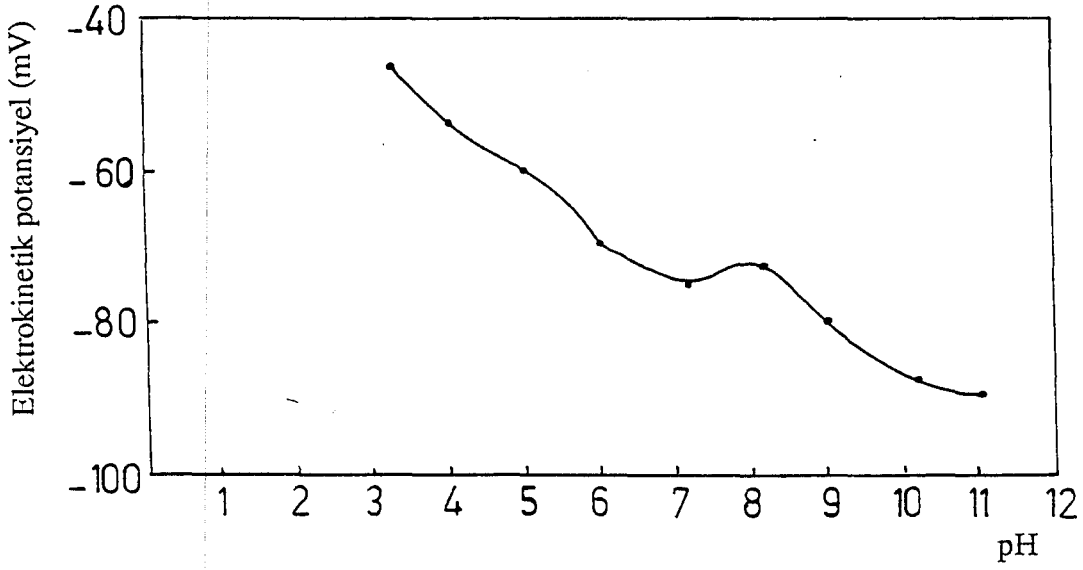
Şekil 3.13. Oleik Asitin Alunitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi



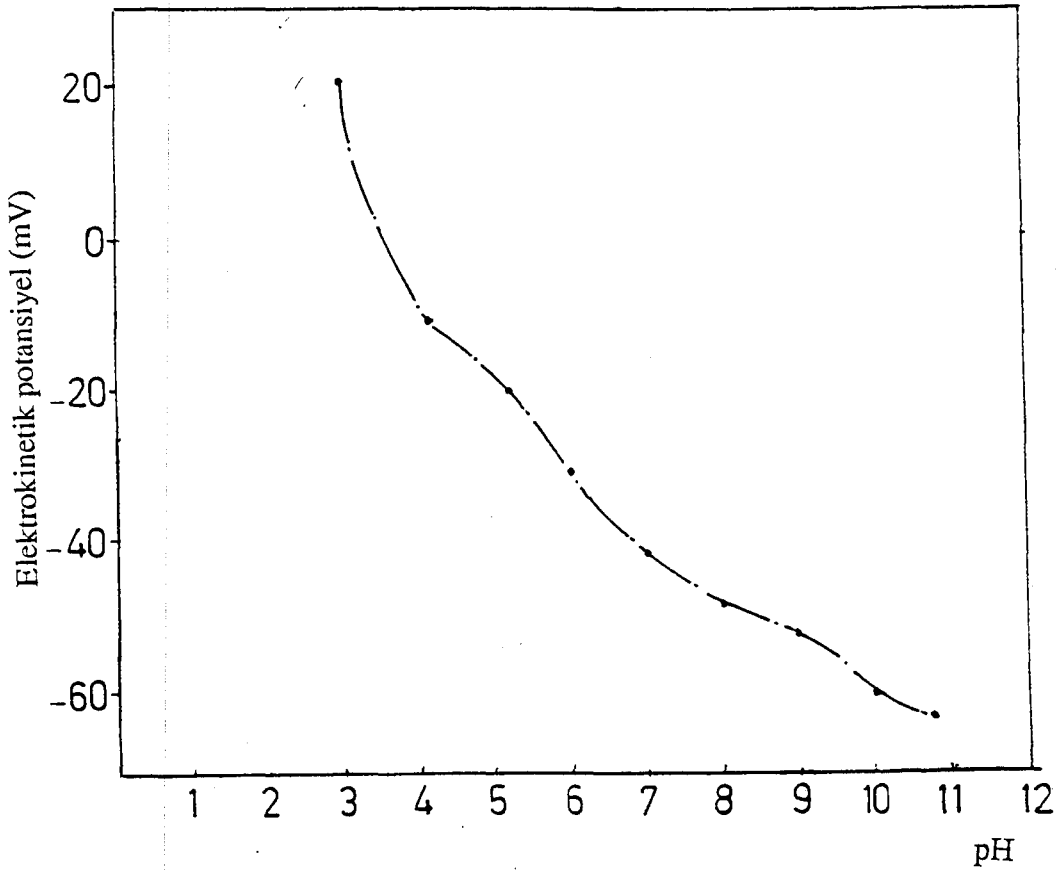
Şekil 3.14. 10<sup>-2</sup> M ve 10<sup>-3</sup> M Sodyum Oleatın Kaolinin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi



Şekil 3.15. 10<sup>-2</sup> M ve 10<sup>-3</sup> M Sodyum Oleatın Alunitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

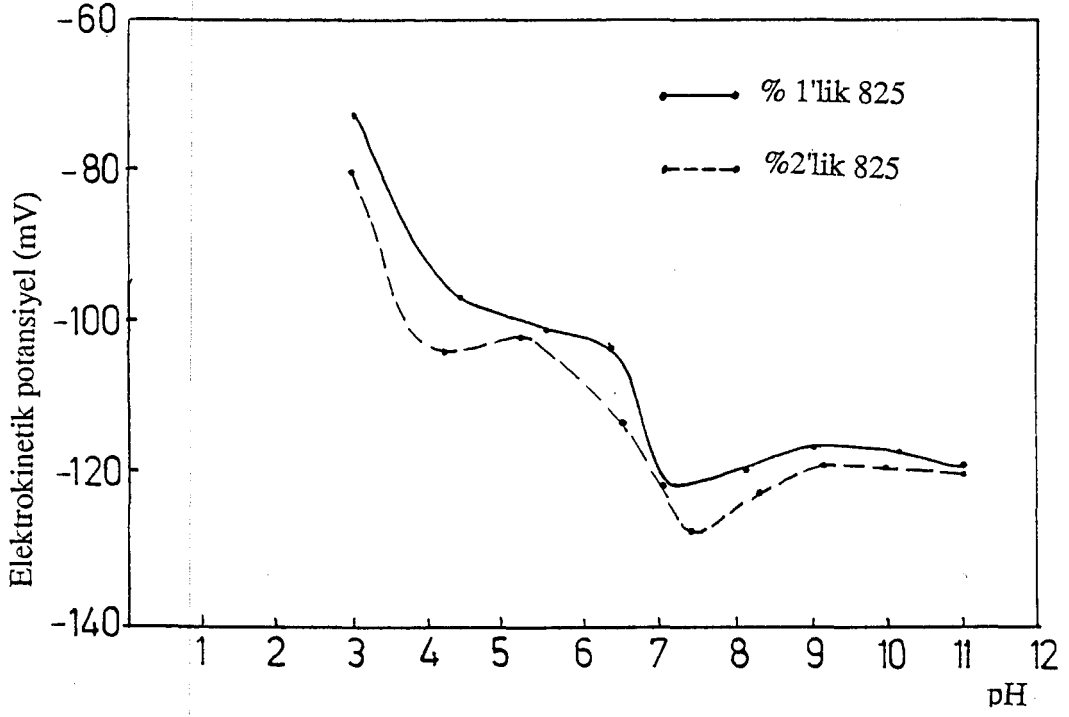


Şekil 3.16.  $10^{-5}$  M Sodyum Oleatın Kaolinin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi.

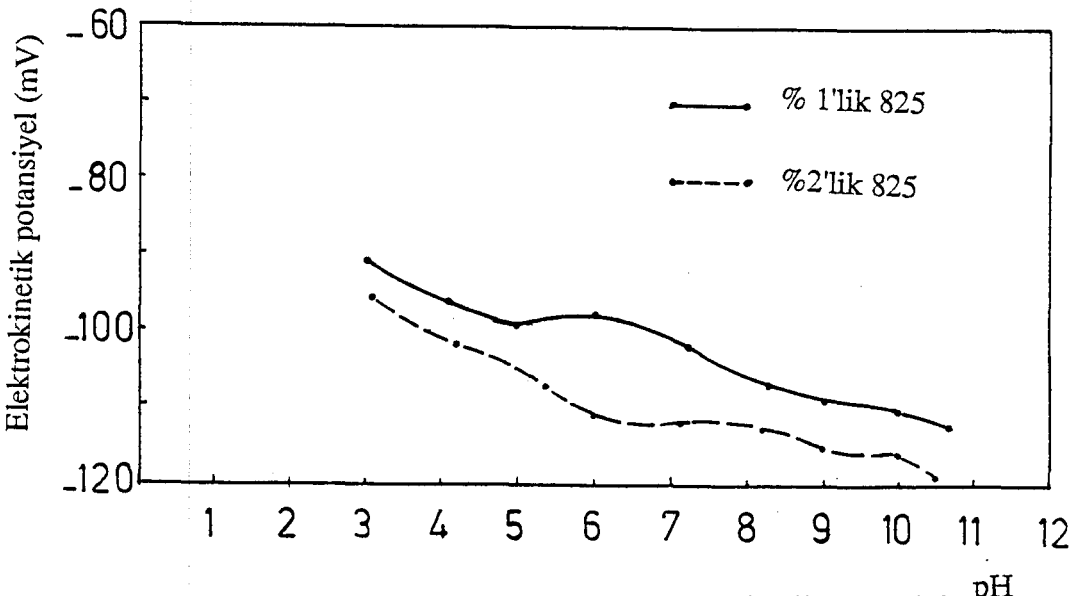


Şekil 3.17.  $10^{-5}$  M Sodyum Oleatın Alunitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi.

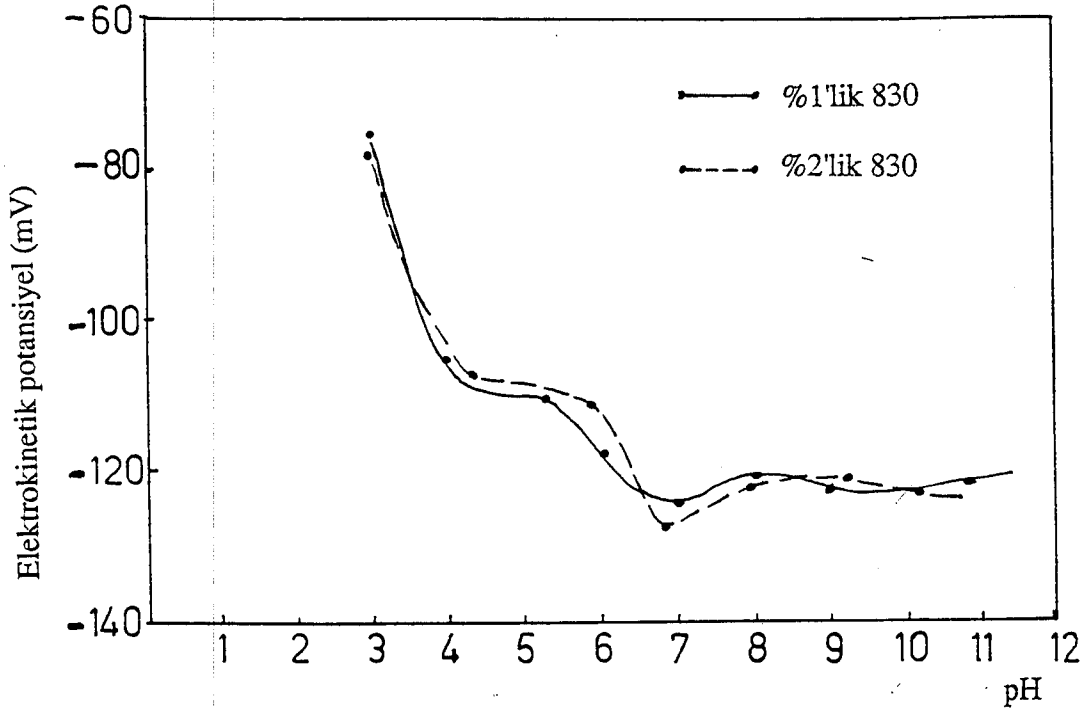




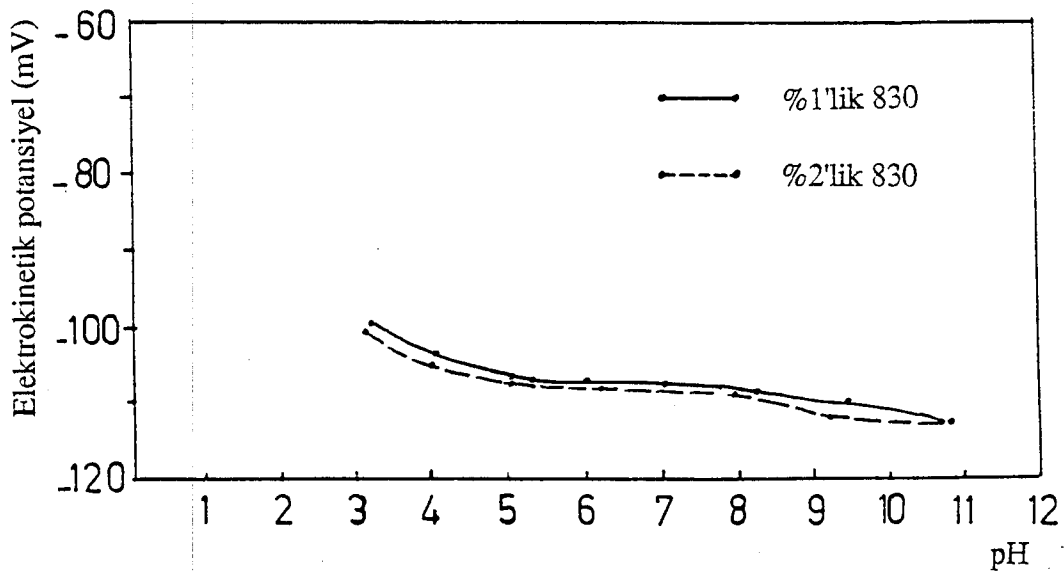
Şekil 3.18. 825'in Kaolinin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi.



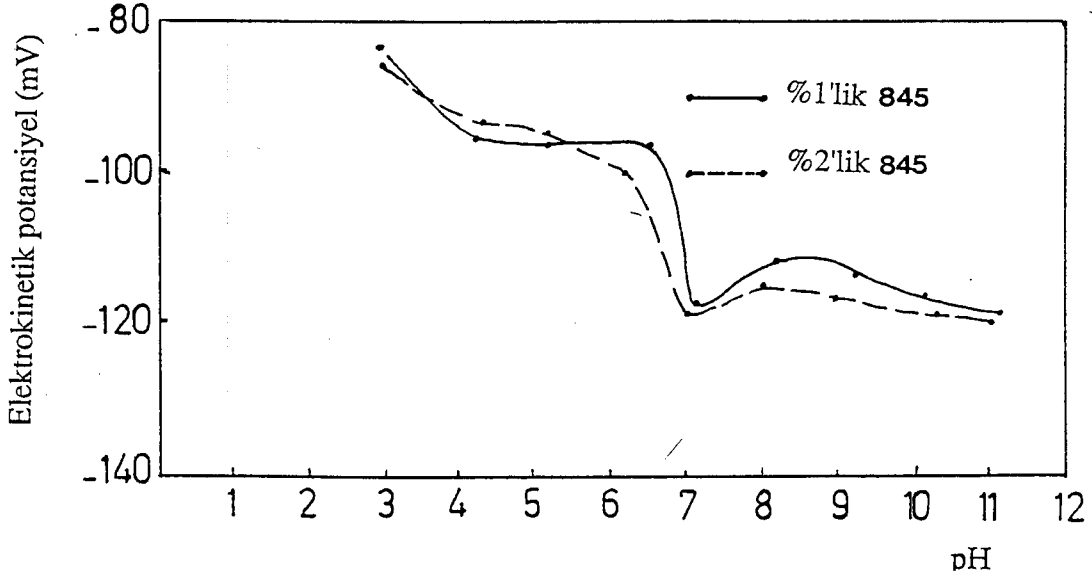
Şekil 3.19. 825'in Alunitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi. <sup>pH</sup>



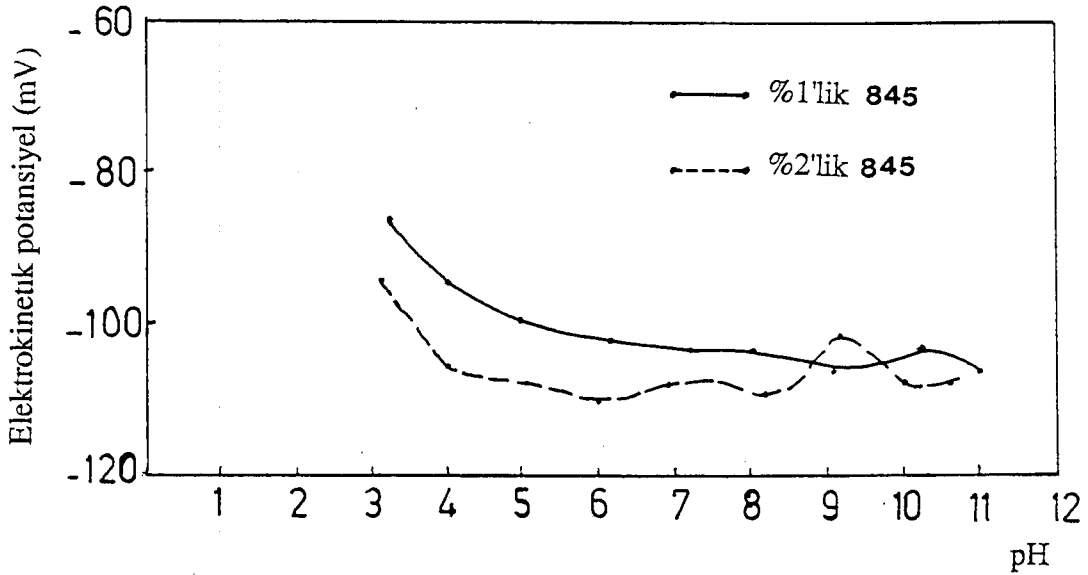
Şekil 3.20. 830'un Kaolinin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi



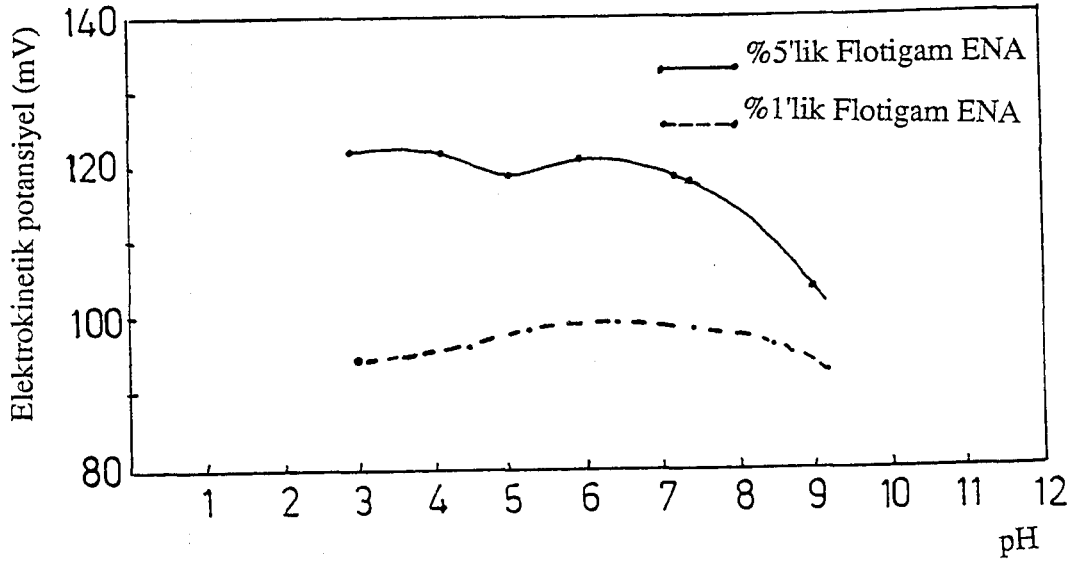
Şekil 3.21. 830'un Alunitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi



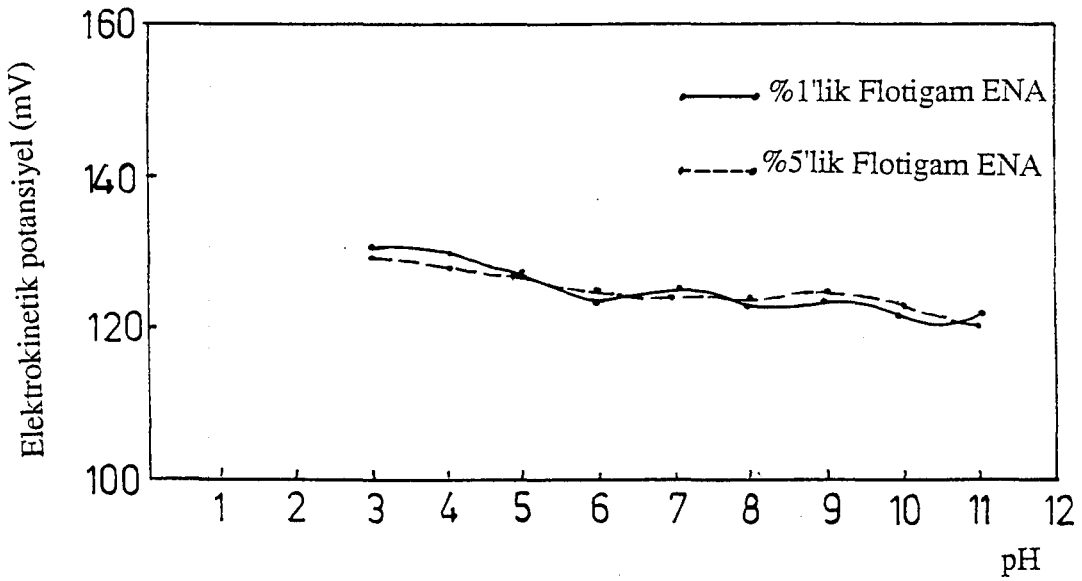
Şekil 3.22. 845'in Kaolinin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi



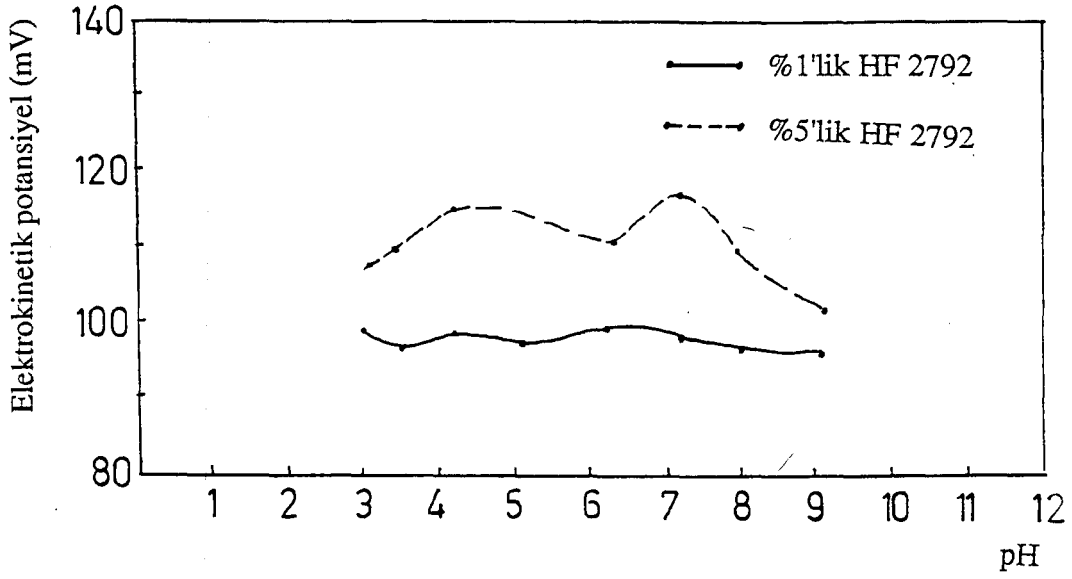
Şekil 3.23. 845'in Alunitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi



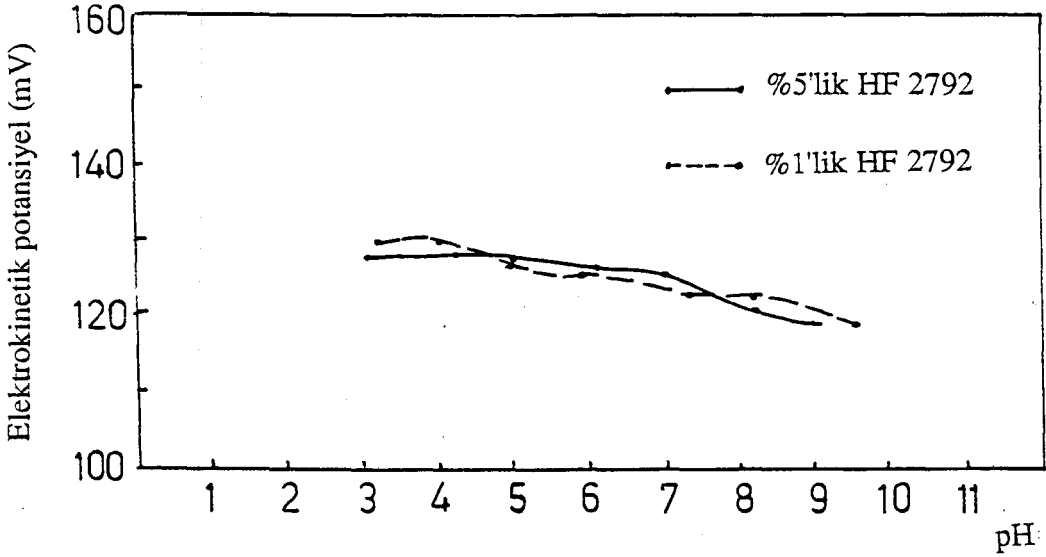
Şekil 3.24. Flotigam ENA'nın Kaolinin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi



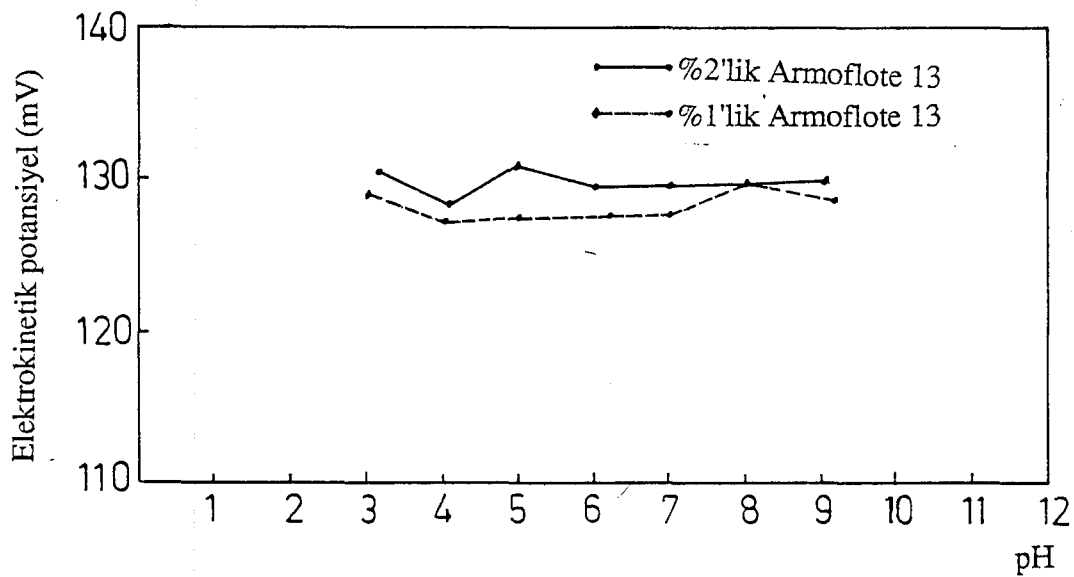
Şekil 3.25. Flotigam ENA'nın Alunitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi.



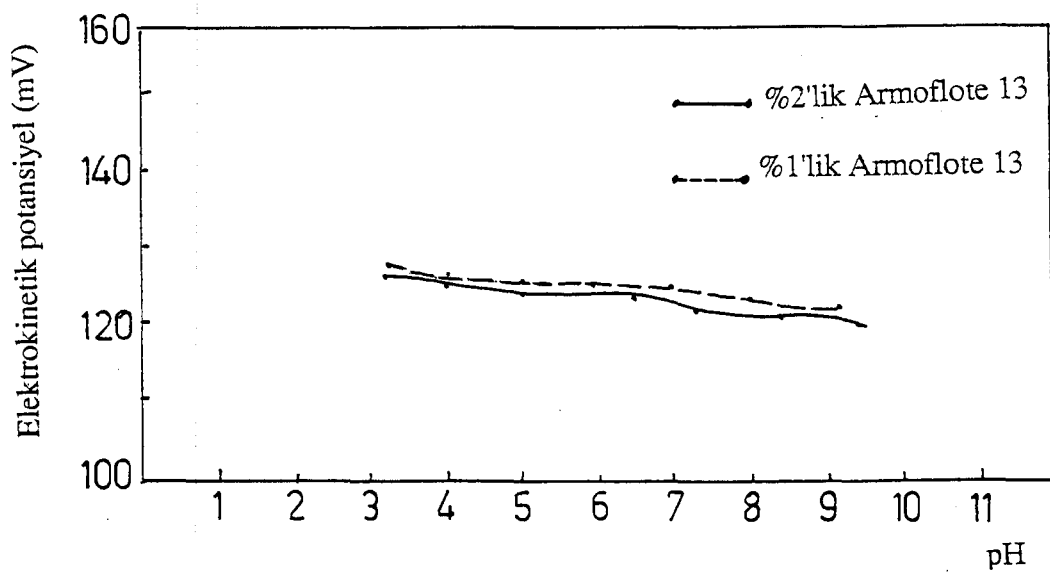
Şekil 3.26. HF 2792'nin Kaolinin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi



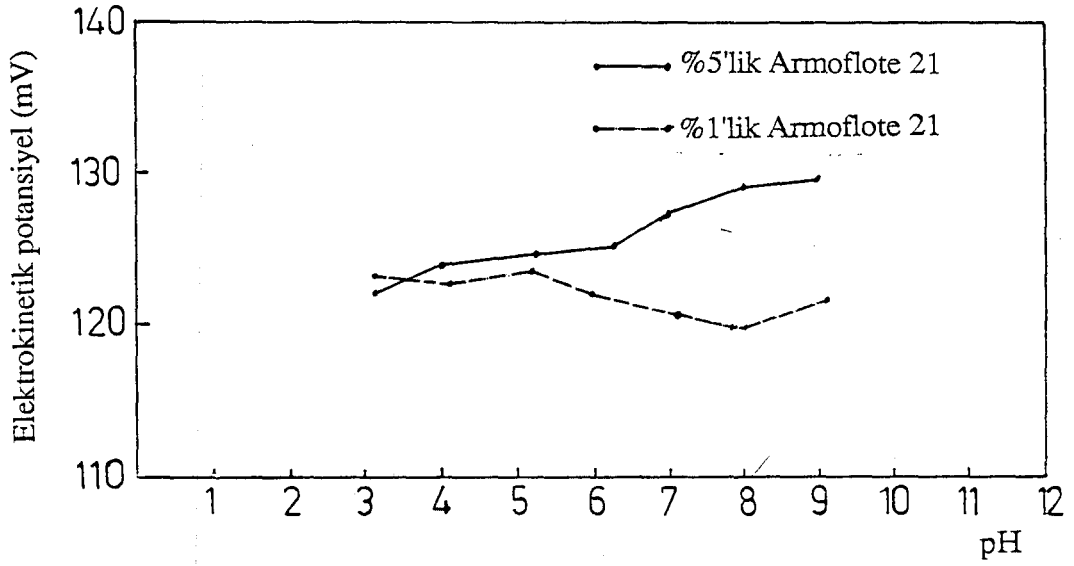
Şekil 3.27. HF 2792'nin Alunitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi.



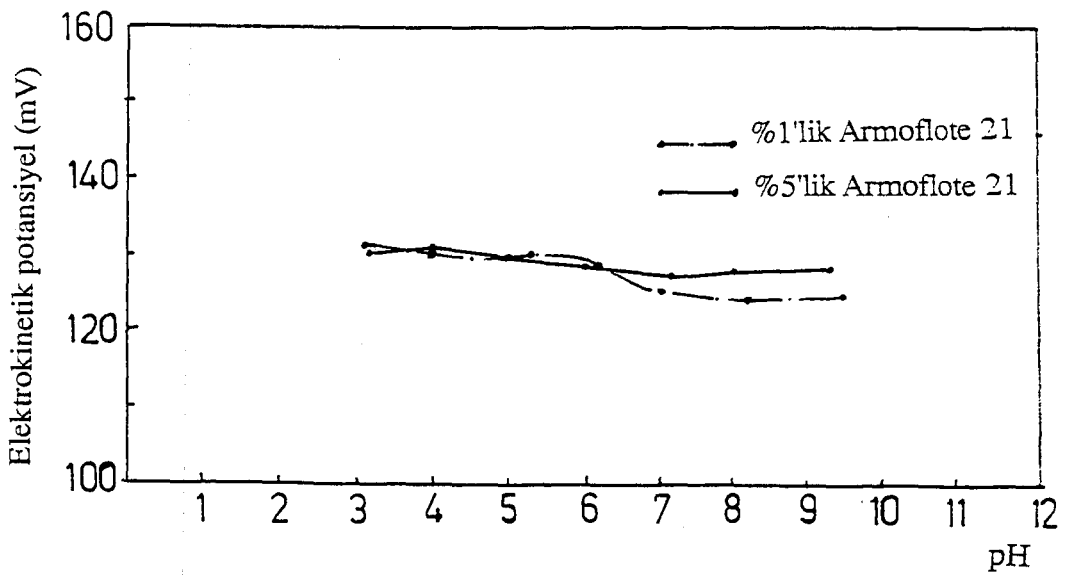
Şekil 3.28. Armoflote 13'ün Kaolinin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi



Şekil 3.29. Armoflote 13'ün Alunitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi



Şekil 3.30. Armoflote 21'in Kaolinin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi



Şekil 3.31. Armoflote 21'in Alunitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi