

Temel Seramik ve Cam Hammaddelerimizdeki (Feldispat, Kuvars ve Kaolin) Kalite Sorunları ve Çözüm Önerileri

I. Bayraktar, S. Ersayın., Ö. Y. Gülsoy, Z. Ekmekçi, M. Can

Hacettepe Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü, Cevher Hazırlama Ana Bilim Dalı

ÖZET: Bu bildiri, Türkiye'de üretilmekte olan başlıca seramik ve cam hammaddelerinde, endüstrinin talep ettiği kaliteli ürünlere dönüştürülmesinde karşılaşılan sorunlar ve bunların çözümleri sunulmaktadır. Na-feldispat, K-feldispat, kuvars ve kaolin üretiminde karşılaşılan sorunlar ve çözümleri ayrı ayrı ele alınmış, çözümlerin ekonomik boyutu ile ilgili bir değerlendirme de yapılmıştır. Sonuç olarak Türkiye'deki kaynaklardan kaliteli seramik ve cam hammaddeleri üretiminde alunitli kaolinlerin dışında çözülememiş bir sorun olmadığı anlaşılmaktadır.

ABSTRACT : In this paper, the problems encountered in producing high quality ceramic raw materials from the resources in Turkey, and their solutions are outlined. The problems experienced with Na-feldspar, K-feldspar, quartz and kaolin are presented separately. An economical evaluation of the presented solutions is also given. It appears that apart from the effective separation of alunite from kaolin there is no unsolved problem in producing high quality materials for glass and ceramic industries.

1.GİRİŞ

Seramik kelimesi Yunanca yanmış malzeme anlamına gelen "Keramos" kelimesinden türetilmiştir (Kingery, 1976). Eskiden "çömlekçilik" olarak ifade edilen orijinal anlamından, günümüzde çok uzaklaşmış ve seramikler modern çağın en önemli ürünleri konumuna gelmiştir. M.Ö. 3000-4000 yıllarına dayanan çömlekçilikle başlamış olan seramikçilik özellikle son birkaç on yıllık süre içinde çok önemli bir gelişme göstererek, yer ve duvar seramikleri, sağlık gereçleri, mineler, refrakterler, özel camlar, çimentolar, aşındırıcılar, süper iletkenler, ileri teknoloji seramikleri gibi çok geniş bir alanı içine alan önemli sanayii dalları haline dönüşmüştür.

Ülkemizde, yukarıda sözü edilen sanayii dallarında çok önemli gelişmeler olmakla birlikte bu alanda kullanılan hammaddelerin kalitelerinin yükseltilmesi ile ilgili çalışmalar görece yetersiz kalmakta ve genellikle bu hammaddelerin çoğu üretildikleri gibi seramik hammaddesi olarak kullanılmakta, kaliteli hammaddeler ise ithal edilmektedir. Bu durum bir

yandan son ürün üreten fabrikalara devamlı aynı kalitede malzeme teminini zorlaştırmakta, diğer yandan da son ürünlerde kalite düşmelerine ve maddi kayıplara yol açmaktadır. Öte yandan, düşük kaliteli hammaddelerin yurtdışına satışlarında ya önemli güçlükler yaşanmakta ya da hammaddelerin gerçek değerlerinin çok altında fiyatlarla satılmasına neden olmaktadır. Bu nedenle ülkemizdeki seramik hammaddelerinin üretildikleri gibi kullanılması yerine asgari zenginleştirme işlemlerinden geçirildikten sonra kullanıma sunulması, hem bu ürünleri kullanan seramik ve cam sanayilerindeki ürün kalitesinin yükselmesine, hem de hammaddelerimizin gerçek değerlerinden satılmasına imkan tanıyacaktır. Bununla birlikte, bir çok seramik hammaddesi ile birlikte bulunan ve bu hammaddelerin kalitesinin yükseltilmesi aşamasında ayrılması gereken mika gibi mineraller de yan ürün olarak değerlendirilecek ve katma değer elde edilmesi mümkün olacaktır.

Bu bildiri, ülkemizdeki temel seramik ve cam hammaddeleri feldispat(Na ve K feldispatlar), kuvars ve kil (kaolin) yatakları ile ilgili genel sorunlar ortaya

koyulmuş, yazarlarca gerçekleştirilen laboratuvar ve endüstriyel ölçekli çalışmalar gözden geçirilmiştir.

2. FELDSPATLAR

Albit ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), ortoklaz (KAlSi_3O_8) ve anortit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) olmak üzere bileşimindeki Na, K veya Ca 'a bağlı olarak adlandırılan bu üç farklı mineral, feldispat grubunun en önemli mineralleridir. Feldispatlar birçok magmatik kayacın temel bileşenini oluşturmaktadır. Örneğin granitler %60 civarında feldispat içermektedir. Feldispatlar, genellikle kil, mika, demir oksitler, turmalin, rutil, sfen gibi renk verici istenmeyen mineraller ve kuvars ile birlikte bulunmaktadır. Granitik kayalardan kaliteli feldispat üretimi yapılabilmesi için renk verici istenmeyen minerallerin ve kuvarsin ayrılması zorunludur. Ancak bu ayırım sonucu alkali toplamı ve demir-titan içeriği uygun hale getirilebilmektedir. Diğer taraftan feldispat minerallerinin de kendi aralarında ayrılarak özellikle K-feldispat konsantrlerinde, Na veya Ca içeriklerinin azaltılması da önemli cevher zenginleştirme sorunlarından biridir.

Seramik sanayii hammaddesi için Na ve K feldispatların içindeki safsızlıkların giderilmesi, K_2O ve Na_2O içeriklerinin Çizelge 1'de verilen sınırlarda ve ürünlerin beyaz pişme renginde olması gerekmektedir.

Çizelge 1. Seramik Sektöründe Kullanılan Feldispat Cevherleri Kimyasal Bileşimleri (Roger, 1994)

	Na-feldispat	K-Feldispat
% SiO_2	65-70	65-70
% CaO + % MgO	<1.5	<1.5
% Al_2O_3	17-18	13-15
% K_2O	0.5-3	>8
% Na_2O	7-11	<4
% Fe_2O_3 + % TiO_2	<0.1	<0.1
Pişme Rengi	parlak beyaz	parlak beyaz

Ülkemizde üretilen ham cevherlerin çoğu safsızlıklar açısından bu sınırların dışında ve dolayısıyla düşük kalitelidir. Oysa bu cevherlere uygulanan görece basit zenginleştirme işlemleri ile ürün kalitelerinin artırılması mümkün olmaktadır.

2.1. Na-Feldispat (Albit)

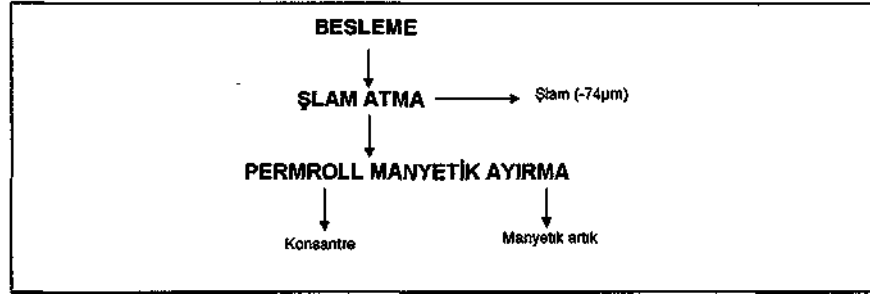
Menderes masifindeki albit cevherleri genelde %8-10 civarında Na_2O , % 0.15 - 0.80 Fe^+ ve % 0.30-0.55

TiO_2 içermektedir. Bu değerler bölgesel olarak değişimler göstermekle birlikte, bölgedeki yatakların Na_2O içeriği genel olarak %9-10 gibi yüksek değerlerde kalmaktadır. Bu yataklarda demir kaynağı genellikle mika ve bazen de hematit, limonit gibi minerallerdir. Birincil titan kaynağı ise rutil ve sfendir. Ancak, albit cevherlerindeki muskovit ve varsa biyotitler kristal kafeslerinde Ti^{+4} içermekte ve bu nedenle bazı cevherlerde TiO_2 'in oldukça önemli bir bölümü mikalar içindedir. Öyle ki mikaların titan içerikleri muskovit için %0.8 TiO_2 , biyotit için %4 TiO_2 gibi ciddi değerlere ulaşabilmektedir (Deer, 1974, Roger, 1994).

Cam kalitesi ürün üretmek amacıyla demirli minerallerin ve mikaların uzaklaştırılmasında, kuru manyetik ayırma yeterli olmaktadır. Titan minerallerini ayırarak seramik endüstrisinin talep ettiği ($\text{TiO}_2 < \%0.10$) yüksek kaliteli Na-feldispat konsantrisi üretilmesi, rutil ve sfenin manyetik alınganlıklarının çok düşük olması nedeniyle ancak flotasyonla sağlanabilmektedir. Cevherlerin Na_2O içeriği oldukça yüksek olup bu nedenle Na_2O içeriği açısından genel olarak bir sorun yoktur.

Menderes masifindeki açık ocaklardan üretilen cevherler genellikle 10 mm nin altına kırılıp elendikten sonra doğal kalitelerine göre "standard", "medium" ve "extra white" gibi ticari adlar altında doğrudan satılabilmektedir.

Albit cevherlerinin içerdikleri safsızlıklar azaldıkça değerleri de buna bağlı olarak artmaktadır. Örneğin "standart" albit FOB 12 \$/t, flote albit FOB 43 \$/t'dur. Cam kalitesi üründe Fe_2O_3 içeriği %0.1'den, seramik kalitesi ürün için demir ve titanlı bileşik içeriğinin ikisinin birden mümkün olduğu kadar düşük olması istenmektedir. Buna göre seramik endüstrisi için Fe_2O_3 içeriğinin % 0.05'den, TiO_2 içeriğinin ise % 0.10'dan daha düşük olması gerekmektedir. Cam kalitesi ürün üretmek için mika (biyotit, muskovit) ve bazı demirli oksitleri ayırarak mümkün olan en yüksek standarda ulaşmak amacıyla, kuru manyetik ayırma başarıyla uygulanabilmektedir. Bu amaç için sabit miktatsız rulo tipi, yüksek gradyanlı, kuru manyetik ayırıcı kullanılması ekonomik olmaktadır. Denenmiş ve başarılı sonuçlar elde edilmiş manyetik ayırma proses akım şeması Şekil 1'de, besleme ve konsantrenin kimyasal analizleri de Çizelge 2'de verilmektedir.



Şekil 1. Manyetik ayırma devresi akım şeması

Çizelge 2. Manyetik Ayırma ile Elde Edilen Ürünlerin Kimyasal Analizleri

Ağırlık (%)	Kimyasal Bileşim (%)										Fe ₂ O ₃ Verimi
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	k.k.		
Kons.	77.68	69.55	18.10	0.10	0.03	0.40	0.03	10.10	0.37	1.32	11.65
Artık	22.32 - 60.37	24.37	1.44	0.79	1.30	0.03	7.86	0.50	3.34	88.35	
Besleme	100.00	67.50	19.50	0.40	0.20	0.60	0.03	9.60	0.40	1.77	100.00

Farklı Na-feldispat (albit) örnekleri kullanılarak yapılan manyetik ayırma çalışmalarında hem laboratuvar ölçeğinde hem de tesis ölçeğinde %0.01-0.06 Fe ve % 0.06-0.13 TiO₂ içerikli cam kalitesi ürünün üretilebileceği görülmüştür. Manyetik ayırma işlemi cevherin özelliklerine bağlı olarak birden çok ayırma adımı içerebilmektedir. Rutil ve sfen gibi titan mineralleri, manyetik alınganlıklarının ayırmaya uygun olmaması nedeniyle, albitle birlikte manyetik olmayan fraksiyonda kalmaktadır. Ancak cevher içindeki muskovit ve biyotitin içerdiği titan nedeniyle manyetik fraksiyonun TiO₂ içeriği bazı cevherlerde oldukça yüksek olabilmektedir. Bu durumda titanın önemli bir kısmı manyetik ayırma sonunda mikaya bağlı olarak uzaklaştırılabilmektedir. Çizelge 2'den de görüldüğü gibi bu tür bir cevherden elde konsantrenin TiO₂ içeriği %0.10 değerlerine kadar düşürülebilmektedir. Rutil ve sfen içeriği açısından zengin ve mikaya bağlı titanın az olması durumunda manyetik ayırma ile titan içeriği azaltılmayan cevherlere flotasyon uygulaması kaçınılmazdır. Rutil ve sfenin zayıf asidik pH'daki flotasyon davranışları, sukkinamat, alkil sülfat ve sülfonat, çeşitli bitkisel yağlar ve bunların sabunları, oleyl sarcosine toplayıcı olarak kullanılarak yapılan detaylı laboratuvar çalışmalarıyla araştırılmıştır (Bayraktar, v.d., 1997, Seyrankaya, 1997, Çelik 1998, Eddy 1980, Immo 1981, Abdel-Khalek 1994).

Manyetik ayırma ile ayrılması mümkün olmayan sfen ve rutilin ayrılması için hem laboratuvar ölçekli, hem de tesis ölçeğinde yapılmış olan çalışmalardan (Bayraktar vd. 1998) başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Bu çalışmalara göre kurulan Çine Akmaden A.Ş. flotasyon tesisi dünyanın en kaliteli albit konsantresini üretmektedir. Bu tesisin ürettiği konsantrenin kimyasal analizi Çizelge 3'de verilmektedir. Diğer taraftan Kale Maden A.Ş.'nin bölgedeki albit cevherleri ile yapılan laboratuvar çalışmaları da benzer sonuçlar vermiş ve flotasyon tesisi kurulmasına başlanmıştır. Kale Maden A.Ş.'nin tesisi de 1999 yılı içinde faaliyete geçecektir.

Çizelge 3. Akmaden A.Ş. Flotasyon Tesisinde Üretilen Ürünün Kimyasal Analizi

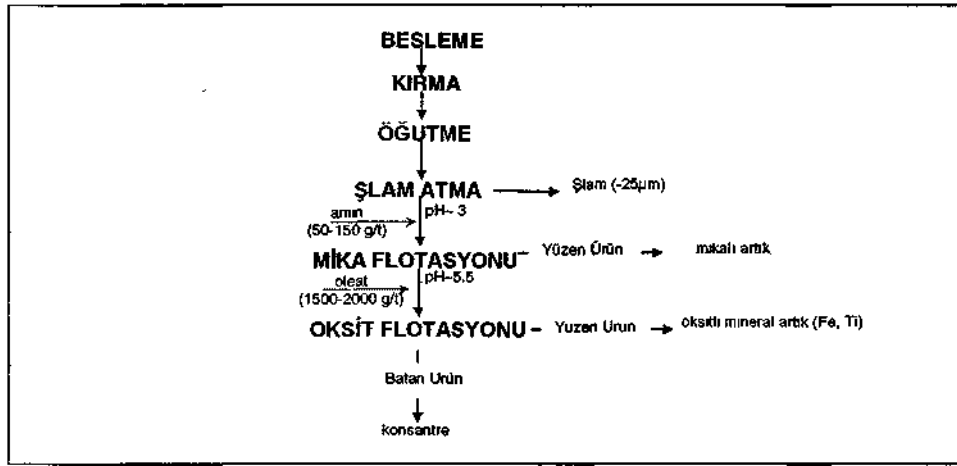
Kimyasal Bileşim	(%)
SiO ₂	68.0-69.0
Al ₂ O ₃	19,2-19.6
Fe ₂ O ₃	0.01-0.03
TiO ₂	0.03-0.05
MgO	0.05-0.07
CaO	0.45-0.55
K ₂ O	0.2-0.3
Na ₂ O	10.5-11.1
P ₂ O ₅	0.03-0.04
LOI	0.2-0.3

Flotasyon çalışmaları renk verici minerallerin flotasyon ile ayrılmasında temel olarak iki seçeneği ortaya çıkarmıştır. Buna göre, bölgedeki mikasız veya az mikalı bazı cevherlere doğrudan oksit flotasyonu uygulanarak kaliteli ürünler elde etmek mümkün olmaktadır. Yeterli serbestlenme için cevherin 300µm'nun altına öğütülmesi gerekmektedir. Oksit flotasyonunda, bazı bölgelerde -300µm tane boyu istenmeyen minerallerin serbestleşmesine yetmemekte ve daha ince boylara da öğütme gerekmektedir. Genel olarak cevher -200µm'a öğütüldüğünde ise serbestleşme açısından hiç bir problem kalmamaktadır. Bu tür cevherlerle çalışıldığında şlam (-25 µm) atıldıktan sonra, ortam pH'sı 5-5.5 (H₂SO₄) olacak şekilde ayarlanan flotasyon devresinde oleat kullanılarak oksit minerallerini çok seçimli ve hızlı bir şekilde yüzdürmek mümkün olmaktadır (Bayraktar vd., 1997) Fakat bölgedeki yatakların büyük bir kısmı hem mika hem de titan-demir oksit minerallerini

birlikte içermektedir. Bu durumda hem mikanın hem de oksitli minerallerin ayrılması zorunlu olmaktadır. Titan-demir oksit ve mikanın birlikte yüzdürülmesi amacıyla yapılan flotasyon çalışmalarında tam başarı sağlanamamıştır. Bu nedenle mika ve oksit minerallerini birlikte içeren cevherlerin flotasyonunda mikanın ve sonra da demir-titan oksitli minerallerin yüzdürülmesi ile daha başarılı sonuçlar alınmaktadır.

Mika flotasyonu için pH 2.8-3'e sülfirik asitle ayarlanmakta ve amin türü bir toplayıcı ile mika verimli olarak yüzdürülebilmektedir. Titan-demir oksit mineralleri pH 5.5-6 'da oleat ile yüzdürülmektedir.

Bu amaçla belirlenmiş olan genel zenginleştirme devresi Şekil 2'de verilmektedir.



Şekil 2. Na- feldispatlar için renk verici içerikleri ayırma flotasyon genel akım şeması

Flotasyonla yapılan zenginleştirme sonunda Na₂O içeriği %10'dan yüksek % 0.01- 0.05 Fe²⁺ ve % 0.01-0.08 TiO₂ içerikli ürün elde edilebileceği belirlenmiştir. Aydın-Çine bölgesi flote albit konsantreleri, Norveçte de flotasyonla üretilen konsantreyle (67.9% SiO₂, 19.4% Al₂O₃, 2.7% K₂O, 7.8% Na₂O ve 85% CaO ve %0.08 Fe²⁺ (Ölerud,1995)) karşılaştırıldığında, yerli flote albitinin ne kadar kaliteli olduğu açıkça görülmektedir

2.2. Ortoklaz

Türkiyedeki önemli üretim merkezlerinden biri olan Manisa-Demirci, Gördes bölgesindeki pegmatitler, genel olarak granitoidik bir mineralojiye ve pegmatitik bir dokuya sahiptir. Cevherlerin ana bileşenlerinin ortoklaz, piyajyoklaz, kuvars, muskovit ve turmalin, tali bileşenlerinin ise apatit, biotit ve

hematit mineralleri olduğu belirlenmiştir. Ortoklaz, 3 20 mm gibi oldukça ır tane boyunda olmakla birlikte özellikle renk venci mineraller, ince şeritler ve sokulumlar halinde bulunmaktadır. Demirci-Gordes bölgesinden laboratuvarlanımıza gönderilen feldispat cevheri örnekleri birbirine çok benzer şekilde pişme davranımını gostenmiş ve renk olarak veşilimsi, koyukahverengi benekli (kurbağa derisi görünümlü) puruzlu ve kraterli pişme vermişlerdir.

Cevher kalitesini yükseltmek amacıyla ocaklarda uygulanan yöntem genellikle triyaj olup, bu tur bir ayırma maalesef yeterli olmamaktadır. Ürünlerin kalitesini arttırmak amacıyla renk venci içeriklerin ayrılarak aşgari gerekli beyazlığa ulaşılması, daha sonra da kuvarşın ayrılıp K_2O tenorunun yükseltilmesi gerekmektedir.

Bazı bölgelerde K-feldispatlarla ilgili diğer bir sorun ise içerdikleri Na-feldispat oranının pertitik yapı nedeniyle yüksek olmasıdır. Bu nedenle yüksek kalitede K feldispat üretimi amacıyla, K ve Na feldispatların da birbirlerinden ayrılması ve $K_2O / Na_2O > 3$ oranının sağlanması gerekmektedir.

Demirci-Gordes bölgesi ortoklaz cevherleri %0 08 ile %0 20 arasında TiO_2 , % 0 50 ile % 1 arasında da Fe_2O_3 içermektedir. Genel olarak K_2O içerikleri %5 ile %8 5, Na_2O içeriği de %2 5-1 5 arasında değişmektedir.

Bu tur cevherlerde renk venci minerallerin (muskovit biyotit, turmalin ve Fe-okstler) hem manyetik ayırma hem de flotasyonla ayrılması mümkündür. Şekil 1'deki akım şemasına göre yapılmış olan laboratuvar ölçekli çalışmalarda Çizelge 4 de analizleri verilen TiO_2 içeriği %0 05-0 08 ve Fe_2O_3 içeriği ise % 0 10-0 15 olan beyaz pişme rengi veren konsantreler elde edilebilmiştir.

Çizelge 4 Manisa Demirci Gördes Bölgesi K-Feldispat Cevherinin Manyetik Ayırma Sonuçları

	Ağırlık (%)	Kimyasal Bileşim (%)				% F&A
		TiO_2	FeA	Na_2O	K_2O	
Konsantre	66 30	0 08	0 13	3 72	5 15	10 50
Artık+şlam	33 70	0 16	2 18	3 63	5 92	89 50
Besleme	100 00	0 11	0 82	3 69	5 41	100 00

Bu tur cevherlerde demir sorunu genellikle mikalar ve turmalinden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle sadece oksit flotasyonu yapılarak demir ve titanın birlikte yuzdurulmesi ayrı ayrı yuzdurulmeleri kadar

başarılı değildir. Flotasyonla renk venci minerallerin ayrılması amacıyla önce mikanın daha sonra da diğer minerallerin yuzdurulmesi gerekmektedir. Bu aşamada albit cevherlerme uygulanan prosese benzer bir proses uygulanmaktadır.

Renk venci içeriklerin manyetik ayırma ve/veya flotasyonla ayrılmasından sonra kuvarşın ayrılması için flotasyon zorunlu olmaktadır.

Manyetik ayırma veya flotasyonla elde edilen konsantrelerden, kuvarşın flotasyonla ayrılması başarıyla gerçekleştirilebilmektedir. Akar, A, (1994) Bu amaçla, ortam pH'sı 2 5-3'e ayarlandıktan sonra HF/NaF ile koşullandırma yapılmakta ve feldispat amin ile yuzdürülerek ayrılmaktadır. Flotasyonun bu adımı çok hızlı ve verimli olmaktadır. Bu ayırmanın en olumsuz yönü HF gibi çevresel açıdan sorunsal bir kimyasalın kullanımındadır (Eddy, 1972, Immo, 1981). Literatürde HF dışında seçenecek olabilecek kimyasallar mevcuttur (Malghan, 1981, ElSalmawy, 1993, 1995). Ancak, endüstriyel uygulamalarda HF/NaF kullanımı halen devam etmektedir. Kuvarşın ayrılması ile cevherlerin K_2O içerikleri %8-10 civarına yükseltilebilmektedir. Kuvarş, demir titan ve alkali içerikleri açısından kaliteli bir yan ürün olarak elde edilebilmektedir. Plajiyoklaz fazla olan cevherlerde ise K_2O tenorunu %10'un uzenne yükseltmek ve Na_2O içeriğini düşürmek amacıyla plajiyoklazların da ortoklazdan ayrılması gerekmektedir. Menderes ve Kırşehir masiflerinden temin edilmiş cevherlerle yapılan çalışmalarda ortoklazın seçimli olarak plajiyoklazdan ayrılması sağlanabilmiştir. Fakat, bu işlem literatürde (Yanış, 1967, Kovalenko, 1967) belirtildiği gibi önce kuvarşın ve daha sonra da ortoklazla plajiyoklazın birbirinden ayrılması sekimde mümkün olmamaktadır. Renk venci içeriklerinden anndırılmış cevherden önce ortoklaz daha sonrada plajiyoklaz yuzdürülerek ayrılmakta, batan kısım ise alkali içeriği %2'nin altında olan kuvarş konsantresi olarak alınmaktadır.

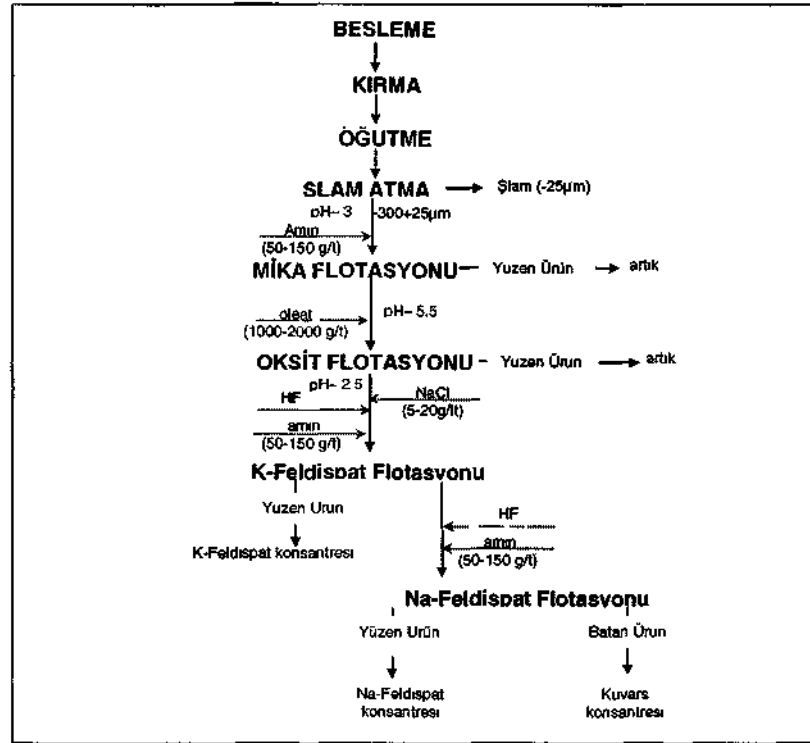
Ortoklazın plajiyoklazdan seçimli olarak yuzdurulmesi için NaCl kullanılmaktadır. Bu amaçla, ortamın tuz dengisi ayarlanıp, pH 2 5-2 8 arasında HF ile koşullandırma yapılarak önce ortoklaz, sonra batan kısım yıkanıp yeniden HF ile koşullandırılarak plajiyoklaz da amin ile yuzdurulmaktadır. Şekil 3'te verilen zenginleştirme akım şeması, ürünlerin kalitesine bağlı olarak temizleme adımları da içerebilmektedir.

Bu yöntemle, %4.8 K₂O içeren bir cevherden K₂O içeriği %13 civarında olan K-feldispat konsantresi beyaz ve parlak pişme rengi verecek şekilde elde edilebilmekte, ayrılan Na-konsantresi de nefelin siyenitik bir ara ürün gibi değerlendirilebilmekte ve alkali içeriği toplam %1'den az olan kaliteli bir kuvars konsantresi üretilmektedir. Çizelge 5'de Demirci, Gördes cevherlerine uygulanan sodyum-potasyum ayırımının sonuçları verilmektedir.

Norveçte seramik sanayii için granitlerden flotasyonla üretilen potasyum feldispatların, 65.9% SiO₂, 18.5% Al₂O₃, 11.9% K₂O, 2.8% Na₂O, 0.45% CaO, %0.07 Fe₂O₃ içerdiği (Olerud 1995) göz önüne alındığında Demirci ve Gördes bölgesindeki K-feldispat cevherlerinden elde edilen flotasyon konsantresinin kimyasal bileşiminin daha kaliteli olduğu Çizelge 5'ten görülmektedir.

Çizelge 5. Demirci-Gördes Cevheri Flotasyon Sonuçları

	Ağırlık	Kimyasal Bileşim (%)				K ₂ O Verimi (%)
		K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	
Besleme	100.0	4.80	2.40	0.11	0.65	100.00
K-Feldispat konsantresi	22.8	13.10	3.30	0.04	0.07	62.23
K-feldispat araürün	7.90	7.60	4.20	0.03	0.06	12.50
Na-feldispat konsantresi	9.20	4.70	6.40	0.03	0.06	9.01
Kuvars konsantresi	28.1	0.10	0.10	0.02	0.07	0.59
Toplam şlam	21.20	2.90-5.40	3.10	analiz yok	analiz yok	-
Toplam atık	10.80	Analiz yok	Analiz yok	analiz yok	analiz yok	-



Şekil 3. K-feldispat zenginleştirme flotasyon devresi genel akışması

Öte yandan Kırşehir masifinde oldukça yaygın olarak bulunan bazı altere granit ve alkali siyenitler üzerinde laboratuvarlarımızda yapılan benzeri çalışmalarda, sadece eleme-yıkama ve manyetik ayırma ile renk verici minerallerin (biyotit, amfiboller, demir oksitler v.b.) uzaklaştırılarak seramik sanayimizin ihtiyaç duyduğu beyaz pişme rengi veren ve kaliteli K-feldispat konsantresi üretiminin mümkün olacağı belirlenmiştir. Kırşehir, Kaman bölgesinden alınan altere granit örnekleri üzerinde -0.6 mm'de yapılan manyetik ayırma çalışmalarının tipik bir sonucu Çizelge 6'da verilmektedir.

Çizelge 6. Kırşehir, Kaman Bölgesinden Alman Altere Granit Örnekleri Üzerinde -0.6 mm'de Yapılan Manyetik Ayırma Ürünleri Kimyasal Analizi

	Ağırlık (%)	Kimyasal Bileşim (%)				% FeA Verimi
		TiO ₂	FeA	Na ₂ O	K ₂ O	
Konsantre	74.50	0.008	0.17	2.72	10.40	8.98
Artık	13.50	0.483	8.38	2.45	7.59	80.23
Slam	12.00	0.108	1.27	2.63	8.71	10.78
Besleme	100.00	0.084	1.41	2.67	9.82	100.00

3. KUVARS

Kuvars ülkemizde esas olarak cam ve seramik sektöründe kullanılmaktadır. Genel olarak demir içeriği bu sektörlerde sorun yaratmaktadır. Menderes masifindeki %98'den yüksek SiO₂ içeren kuvars yatakları %0.2-0.5 arasında Fe₂O₃ %0.02-0.04 oranında TiO₂ içermektedir.

Züccaciye kullanılan kuvarsın %99.5'den daha yüksek SiO₂ ve %0.01-0.02 arasında da Fe⁺ içermesi istenmektedir. Seramik sektöründe ise %97-98 SiO₂ içeriği yeterli olurken kabul edilebilir Fe₂O₃ içeriği ise %0.25 gibi cam kalitesine oranla yüksek değerlerdedir.

Züccaciye kalitesi kuvars üretmek amacıyla, laboratuvarında yapılmış olan çalışmalarda Çine-Saraçlar yatağından temin edilen numuneler üzerinde flotasyon çalışmaları yapılmıştır. Flotasyon koşulları Çizelge 7'de, flote kuvarsın kimyasal bileşimi de Çizelge 8'de verilmektedir. Flotasyon öncesinde beslemeye veya flotasyon sonrasında konsantreye taş manyetik ayırma uygulandığı durumlarda ise konsantrenin hem demir hem de titan içeriğinde yaklaşık %0.01'lik bir düşüş sağlanabilmektedir.

I. Bayraktar, S. Ersayın, Ö. Y. Gülboy, Z. Ekmekçi, M. Can

Flotasyon uygulamak amacıyla malzemenin zenginleştirme öncesinde 300um'nun altına öğütülmesi gerekmektedir.

Çizelge 7. Kuvars Temizleme Amacıyla Kullanılan Flotasyon Test Koşulları

	Koşullar
pH	5.5-6.0
Toplayıcı tipi	Na-oleat
Toplayıcı miktarı (g/t)	1500
Köpürtücü tipi	MIBC+Çam yağı
Köpürtücü miktarı (g/t)	30+30
Palpın % Katı içeriği	>50*

*Flotasyon sırasında %40'a kadar düşmektedir

Çizelge 8. Kuvars Flotasyon Konsantresi Kimyasal Analizi

Kimyasal Bileşim	(%)
SiO ₂	99.01-99.50
Al ₂ O ₃	0.13-0.17
Fe ₂ O ₃	0.012-0.018
TiO ₂	0.02-0.04
MgO	0.01-0.02
CaO	0.01-0.02
K ₂ O	0.02-0.03
Na ₂ O	0.15-0.25
kk	0.10-0.15

Çizelge 8'den görüleceği üzere bu yataktan flotasyon yapılarak züccaciye kalitesi ürün üretmek mümkündür.

4. KAOLİN

En önemli endüstriyel killerden biri olan kaolinin ticari değeri beyazlığına, kimyasal saflığına, tane boyu dağılımına, pişme davranımına vb., bağlı olarak belirlenmektedir. Kaolin yataklarında ana mineral kaolinit ile beraber yatağın kalitesini olumsuz yönde etkileyen kuvars, muskovit, limonit, anatas, illit, bazı organik maddeler gibi safsızlıklar bulunmaktadır. Safsızlıkların ekonomik bir şekilde kısmen veya tamamen uzaklaştırılmaları ile ilgili bu güne kadar birçok çalışma yapılmıştır. İri boylardaki safsızlıklar (genellikle kuvars) eleme ve hidrosiklonlarla kolaylıkla uzaklaştırılabilirken, birkaç mikron boyundaki safsızlıkların uzaklaştırılması özel yöntemlerin uygulanmasını gerektirmektedir (Murray, 1980).

Yukarıda belirtilen ve kaolin yataklarında safsızlık olarak nitelendirilen minerallerden farklı olarak, Türkiye'de 12'den fazla kaolin yatağı yüksek kükürt içerikleri nedeniyle doğrudan kullanılmamaktadır (Alpar, 1973). Zira, alunit içeren hammaddelerin yüksek sıcaklıklarda pişirilmeleri sırasında gaz çıkışı ve alkalisülfat buharlaşması gibi nedenlerle sinterleşme tam olarak oluşmamakta ve gaz çıkışı nedeniyle seramiklerde gözenekli yapılar, çatlamlar ve kırılmalar meydana gelmektedir (Lawrence, 1972). Bu yataklarda kaolinit ile beraber bulunan pirit ve/veya alunit mineralleri, kükürt kaynağını oluşturmaktadır.

Bu yataklardan biri olan Balıkesir bölgesi alunitli kaolin yatağında da kabul edilebilir sınırların üstünde olan kükürt (%1.10 S_3) ve demir (%2.89 Fe_2O_3) içerikleri, hammadde kalitesini bozan en önemli safsızlıklardır. Bununla birlikte bölgeden temin edilen numunelerde açılma sorunu yoktur. X-Işını Difraksiyon analizine göre ana mineraller kaolinit ve kuvars, cevherdeki demirin kaynağının götit ve kaolin tanelerinin yüzeyine sıvanmış halde bulunan demir hidroksit ve kükürdün kaynağının ise alunit olduğu belirlenmiştir.

Açılmış kaolin malzemenin tane boyu dağılımı ve fraksiyonel bazda demir ve kükürt içeriklerine bakıldığında demirin iri, kükürdün ise ince fraksiyonlarda biriktiği görülmektedir. Bu durum alunit tanelerinin kaolinit ile beraber ince tane boylarında bulunduğunu göstermektedir. Numunenin kimyasal analizi tane boyu fraksiyonları bazında Çizelge 9'da verilmektedir.

Çizelge 9. İvrindi Alunitli Kaolininin Farklı Tane Boyu Fraksiyonlarında Demir Ve Kükürt İçerikleri.

(Hm)	(%)	(%)	(% S_3)	(% Fe:A)	
+300	27.18	5.12	0.90	22.24	48.15
-300+150	4.29	3.10	0.83	3.24	4.60
-150+75	5.09	2.65	0.78	3.61	4.67
-75+45	4.26	2.18	0.78	3.02	3.21
-45+38	1.19	1.72	0.83	0.90	0.71
-38	57.99	1.92	1.28	66.99	38.66
Toplam	100.00	2.89	1.10	100.00	100.00

Kıl açma işlemini takiben hidrosiklon ile beslenen cevherin ağırlıkça yaklaşık % 43'ü üst akımdan alınabilmektedir. Hidrosiklon ile ayırma sonunda

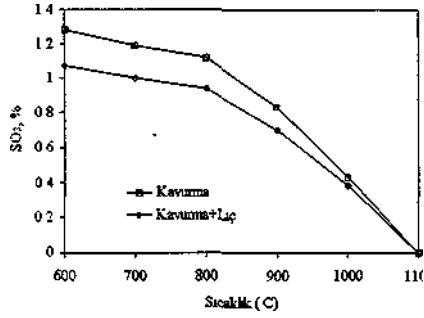
elde edilen ürünler incelendiğinde de elek analizinde elde edilen sonuçlara benzer olarak kükürdün üst akımda (ince fraksiyonda %1.82 Fe_2O_3 , 1.53 S_3) demirin ise alt akımda (iri fraksiyonda %2.68 Fe_2O_3 , 0.85 S_3) biriktiği görülmektedir.

Hidrosiklon üst ve alt akımlarından alınan ürünlere ayrı ayrı uygulanan manyetik ayırma işlemleri sonunda alt akım Fe_2O_3 içeriği %2.68'den %1.24'e %90'nın üzerinde bir verimle indirilebilmektedir. Ancak, üst akım Fe_2O_3 içeriği %1.82'den ancak %1.7 değerine indirilebilmiştir. Bu durum da alt akımdaki demir kaynağının büyük oranda götit, üst akımdaki demir kaynağının ise kaolin yüzeylerine sıvanmış hidroksitler olduğunun bir göstergesidir. Bu nedenle üst akıma geçen malzemenin demir içeriğinin manyetik ayırma ile daha fazla düşürülmesi mümkün olmamaktadır.

Üst akımdan alınan ve tane boyu dağılımı açısından seramik üretimine uygun olan malzemenin demir içeriği beslemeye göre azalmış, beyaz pişme (1260 °C) rengi vermiş ancak, kükürt içeriği artmıştır. Bu durum, daha önce belirtildiği gibi alunit tanelerinin kaolin tane boyunda olduğunu göstermektedir. Alunitin kaolinden bu kadar ince boylarda ayrılması ile ilgili literatürde de oldukça az sayıda çalışmaya rastlanmaktadır (Alpar, 1973, Gebhardt, 1998, Girgin, 1993). Bununla birlikte, çok ince bir malzeme olması nedeniyle alunitin fiziksel zenginleştirme yöntemleri kullanılarak ayrılması oldukça zordur. Bu nedenle, malzemenin kükürt içeriğinin düşürülmesine yönelik olarak liç, kavurma ve kavurma sonrası liç uygulanarak cevherin kalite sorunu giderilmeye çalışılmıştır.

Farklı koşullarda yapılmış olan liç çalışmalarında, 60-65 °C sıcaklıkta sodyum karbonat kullanılarak alkali ortamda yapılan liç işleminde malzemenin S_3 içeriği %0.75 e kadar düşürülebilmektedir. Bu değer kabul edilebilir kükürt içeriğinden (% 0.5 S_3) daha yüksek olması nedeniyle kavurma ve kavurma sonrası liç çalışmaları yapılarak daha düşük kükürt içeriği değerlerine ulaşılmıştır. Ancak, kavurma işlemlerinde de önemli soran sıcaklığın kaolinin bozunma sıcaklığından daha düşük tutularak kaolinin bozunmasını önlemektir. 800 °C den daha yüksek sıcaklıklarda kükürt içeriğinde hızlı bir azalma meydana gelmekte ve 1000 °C sıcaklıkta yapılan kavurma sonrasında % 0.48 S_3 içerikli bir ürün elde edilmektedir (Şekil 4). Daha yüksek sıcaklıklarda ise (1100 °C) malzemedeki kükürt tamamen S_3 gazı

halinde ortamdan uzaklaştırılabilmektedir. Kavrurma sonrasında suda liç edilen malzemelerin kükürt içerikleri ile yalnızca kavrulmuş malzemelerin kükürt içerikleri arasında önemli oranda bir değişim gözlenmemiştir. Bu durum kavrurma sonrasında malzemede suda çözünür kükürt bileşiklerinin oluşmadığını göstermiştir.



Şekil 4. Kavrurma Sıcaklığına Bağlı Olarak SO₃ Miktarının Değişimi

Kaolinin seramik sanayinde kullanılabilmesi için kimyasal içeriği yanında fiziksel özelliklerinin de (plastiklik, pişme davranımı, vb.) uygun olmasına bağlıdır. Bu nedenle kavrurma işlemi sonrasında kaolinin yapısının bozunmamış olması gerekmektedir. Ancak, kavrurma sıcaklığına bağlı olarak kaolinin yapısal değişiminin incelendiği XKD ve DTA analiz sonuçlarına göre, 600 °C den başlayarak kaolinin yapısının bozulduğu ve metakaolin haline dönüştüğü belirlenmiştir.

I. Bayraktar, S. Erştenn., O. Y. Gilirn, Z. Ekmekçi, M. Can

Bu nedenle, alunitli kaolin kükürt içeriğinin kaolinin yapısı bozulmadan hedeflenen değere azaltılması gerekmektedir. Bu amaçla, malzemeye katkı maddesi olarak Na₂CO₃ eklenerek alunitin bünyesinde bulunan sülfatın kavrurma ile suda çözünür Na₂SO₄ tuzu haline dönüştürülmesi (Lawrence, 1972, Girgin, 1993) ve suda liç edilerek uzaklaştırılması denenmiştir. 600 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle yapılan kavrurma sırasında kükürt içeriği % 1.04 SO₃ değerine, suda liç işleminden sonra % 0.7 SO₃ değerine azaltılabilmektedir.

Sonuç olarak, hidrometalurjik ve pirometalurjik yöntemlerle kükürt içeriğinin önemli oranda azaltılmasına karşın, kaolinin yapısını bozmadan hedeflenen % 0.5 SO₃ değerine ulaşmak günümüzdeki bilgilerle mümkün görünmemektedir.

Kaolin ve diğer killerin içerdiği demir oksit ve hidroksitlerin uzaklaştırılması günümüzde ciddi bir problem olmaktan çıkmıştır. Bu konuda geliştirilmiş yüksek alan şiddetli ve yüksek gradyanlı manyetik ayırıcılarla demir sorunu kolayca çözülmektedir (Murray, 1980)

5. ÇÖZÜMLERİN EKONOMİK YÖNÜ

Ülkemizin değişik yörelerindeki albit, ortoklaz, kuvars ve kaolin yataklarından alınan temsili örnekler üzerinde laboratuvarlarımızda yapılan çalışmalar ve bu çalışmaların bazı endüstriyel uygulamaları, kaliteli hammadde üretimi için gerekli sermaye yatırımının ve işletme maliyetlerinin çok yüksek olmadığını göstermiştir. Hammaddenin sorununa göre çözümlerin sermaye yatırımı ve işletme maliyeti düzeyleri, 30.000 ton/yıl konsantrite üretimi için ±%25 h/sınırlar içinde Çizelge 10'da verilmektedir.

Çizelge 10. Hammaddelerle İlgili Sorunlar ve Çözüm Önerileri

CEVHER	SORUN	ÇÖZÜM	MALİYET	
			Yatırım \$	İşletme ³ \$/t
Na-feldispat (albit)	demir ¹	Manyetik ayırım	1.200.000.-	17.-
	titan	Flotasyon	1.350.000.-	20.-
	demir+titan ²	Flotasyon	1.600.000.-	24.-
	demir+titan+kuvars	Flotasyon	2.000.000.-	30.-
K-feldispat (ortoklaz)	demir	Manyetik ayırım	1.200.000.-	17.-
	titan	Flotasyon	1.350.000.-	20.-
	demir+titan	Flotasyon	1.600.000.-	24.-
	demir+titan+kuvars	Flotasyon	2.000.000.-	30.-
	demir+titan+kuvars ve K-Na feldispat ayırımı	Flotasyon	2.350.000.-	40.-
Kuvars	Demir	Kuru manyetik ayırım	1.200.000.-	17.-
	Demir	Flotasyon	1.350.000.-	20.-
	Kil	Yıkama-smıflandırma	350.000.-	8.-
Kaolin	Demir	Yaş manyetik ayırım	1.500.000.-	30.-
	Demir+Titan	Flotasyon	2.000.000.-	30.-
	Kuvars/feldispat	Açma + Hidrosiklon	750.000.-	12.-
	Alunit	?	-	-

- 1) Demir kaynakları: mika, turmalin, amfibol grupları, limonit, hematit v.b.
- 2) Titan kaynakları: rutil, sfen
- 3) Madencilik, tesise taşıma, amortisman, enerji, işçilik, yedek parça, bakım-onarım v.b. dahil, eğer gerekliyse kurulum hariç.

Yatırım maliyetleri hesabı, ülkemizde üretilmeyen, konik kırıcılar, düşey milli darbeli kırıcı(Barmac), bazı manyetik separatörler (WHIMS v.b) hariç diğer tüm makina-ekipmanın yerli olmasına göre yapılmıştır Zira ülkemizde üretilen proses makinalarının fiyatı, Batı'da üretilen eşdeğerlerine göre asgari 1/2 oranında daha ucuz olup, performans ve ömür açısından karşılaştırıldığında da aradaki nitelik farkı kesinlikle fiyat farkını dengeleyecek düzeyde değildir. Ülkemizde üretilen proses makina-ekipmanlarının uluslararası standartlarda olduğuna en büyük kanıt son yıllarda giderek artan ihracat ve bazı Batı firmalarına yapılan fason işlerdir.

Yukarıdaki nedenlerle iyi tasarlanmış proses makinalarının ülkemizde imal edilmesi sayesinde ithal makina-ekipmanla fizibil olmayan pek çok proje fizibil hale dönüşmüştür.

6. SONUÇ

Seramik ve cam sanayilerinin hızla gelişmesine ve dünyada önemli yerlere gelmesine karşın bu sektörlerin kullandığı hammaddelerin işlenmesinde maalesef aynı gelişme elde edilememiştir. Ancak son bir kaç yıldır cam ve seramik sektörlerinin kaliteli hammadde talebi giderek artmakta ve bu da hammaddelerin prosesten geçirilmesini zorunlu kılmaktadır.

Zenginleştirme prosesleri konusunda şu anda bazı üniversitelerimizde ve şirketlerde yeterli düzeyde bilgi birikimi mevcuttur. Dolayısıyla proses tasarımı konusunda hiçbir ciddi sıkıntı söz konusu değildir. Diğer taraftan yerli proses makinaları imalatı ise gerekenden de ileri düzeydedir.

Cam ve seramik hammaddelerinin prosesten geçirilmesinde günümüzdeki en önemli sorun sermaye sorunudur. Maalesef bu konuda Madencilik

Fonu, Bankalar, v.b. yeterince yardımcı olmamaktadır. Dolayısıyla sadece özkaynaklara dayalı bu türden yatırımları da arkalarında bu hammaddeleri kullanan fabrikalar olan büyük gruplar yapabilmekte diğer madenciler de özkaynak yetersizliği nedeniyle kaliteli hammadde üretememektedir. Bu nedenledir İti 2 milyon tona doğru giden feldispat ihracatımızın çoğu "standart" olarak adlandırılan tonu 12 \$, -10mm'ye kırılmış feldispattır. Yine aynı nedenle, Hindistan'dan tonu 65 \$ parça feldispat ithal edilmektedir. Oysa kaolinlerimizdeki alunit sorunu dışında ülkemiz seramik ve cam hammaddelerinin problemlerinin çözümü ekonomik sınırlar içinde mevcuttur.

7. KAYNAKLAR

- Abdel-Khalek, N.A., Yehia, A. & Ibrahim, S.S., (1994) Technical Note: Beneficiation of Egyptian feldspar for application in the glass and ceramics industries. Minerals Engineering, 9, 1193-1201.
- Akar, A., (1994) Evaluation of Gördes Köprübaşı District Feldspar Deposits, Progress in Mineral Processing Technology, Editors Demirel, H., Ersayın, S., Proceedings of 5th Int. Min. Process. Symp., Turkey, 243-249 .
- Alpar, R ve dig., (1973), Sülfat ve Pirit İhtiva Eden Kaolin Minerallerinin Arıtılması, TÜBİTAK Proje No: MAG-246, 31s.
- Bayraktar, İ. & S. Ersayın & Ö.Y. Gülsoy (1995). Cevizdere ve Sarıkısık Feldspat Cevheri Flotasyon Çalışmaları. Report, Hacettepe University, Dept. of Mining Eng. Oct. 1995 p.32
- Bayraktar, İ. & S. Ersayın & Ö.Y. Gülsoy (1997). Upgrading Titanium bearing Na-Feldspar by Flotation Using Sulphonates, Succinamate and soaps of vegetable oils. Minerals Engineering. Vol. 1. No. 12. pp. 1363-1374.
- Bayraktar, İ. & S. Ersayın & Ö.Y. Gülsoy, (1998) Magnetic Separation and Rotation of Albite Ore, VI Uluslararası Cevher Hazırlama Sempozyumu, Innovations in Mineral and Coal Processing, Ed. Atak, Çelik, s, 315-318
- Çelik, M.S., Can, I. & Eren, R.H. (1998), Removal of titanium impurities from feldspar ores by new

I. Bayraktar, S. Ersayın, Ö. Y. CULoy, Z. Ekmekçi, M. Can
flotation collectors. Minerals Engineering, 12, 1201-1208.

- Deer, W.A., Howie, R.A., Zussman, J., (1974), An Introduction to the Rock Forming Minerals. Longman, p. 193-203, London
- Eddy, W.H., Collins, E.W., Browning, J.S. & Sullivan, G.V., (1972), Recovery of feldspar and glass sand from south Carolina waste granite fines. Bureau of Mines, RI7651.
- ElSalmawy, M.S., Nakahiro, Y. & Wakamatsu, T., (1992) Activation of quartz and feldspar with metal ions in flotation. P' International Mineral Processing Symposium, 179-188, Antalya, Turkey (October 20-22).
- ElSalmawy, M.S., Nakahiro, Y. & Wakamatsu, T. (1993), The role of surface silanol groups in flotation separation of quartz from feldspar using nonionic surfactants. In XVIII International Mineral Processing Congress, 845-849, Sydney, (May 23-28). "
- ElSalmawy, M.S., Nakahiro, Y. & Wakamatsu, T. (1995), New reagent systems in flotation separation of quartz from feldspar. Proceedings of the 19th MPC, 285-289.
- Gebhardt, J.E., Piga, L. and Schena, G., (1998), Flocculation and Flotation Behavior of a Low Grade Alunitic Ore, Minerals & Metallurgical Process., Vol. 15, No:4, 48-52.
- Girgin, I., Ekmekçi, Z. and Erkal, F., (1993), Sındırğı Alunitli Kaolini Zenginleştirme Çalışmaları, Türkiye XIII. Madencilik Kongresi, 549-560.
- Immo, H., (1981), Flotation Of Feldspar, Spodumene, Quartz And Mica From Pegmatites In North Carolina, USA. Proceedings of the 13th Annual Meeting of The Canadian Min. Process. Ottawa.
- Kingery, W.D., Bowen, H.K., Uhlmann, D.R. (1976) Introduction to Ceramics, Wiley Series on the Science and Technology of Materials. 2. ed.
- Kovalenko, V.I., (1967), Flotation Beneficiation of Feldspatic Raw Material by Using Potassium and Sodium Chlorides, Obogashch. Rud. 12(1) s, 8-11 (CA:68,41658t)

- Lawrence, W.G., (1972), Ceramic Science for the Potter, Chilton Book Company, Philadelphia, 239p.
- Malghan, S.G., (1981), Effect of Process Variables in Feldspar Flotation Using Non-Hydrofluoric acid System, Mining Engineering, November, 1981, 1616-1622.
- Murray, H.H., (1980), Major Kaolin Processing, Developments, Int. J. Miner. Process., 7,263-274.
- Olerud, S. (1995)., Norway's industrial minerals: Changing ownership & increased export. Industrial Minerals, 23-31, December
- Roger A.,K., Van Dyk D.(1994), Feldspars, Industrial Minerals and Rocks, 6th ed. Ed. Donald D. Carr, s,473-481
- Seyrankaya, A., A. Akar & Akar, G., E. Güler 1997. Aydın-Çine ve Muğla-Milas Feldspatlarının Flotasyonla Zenginleştirilmesi. 2 Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu. 16-17 Ekim İzmir.
- Yanis, N.A., Arkhangel'skaya, Gorelik, R.I., (1967) Distribution of Potassium and Sodium Feldspars by Flotation, Obogashch. Rud., 12(3) s, 8-13 (CA:68,70698m).