

BEYLİKAHIR KOMPLEKS CEVHERİNİN ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

BENEFICIATION OF BEYLİKAHIR COMPLEX ORE

G. ÖZBAYOĞLU

ODTÜ, Maden Mühendisliği Bölümü, Ankara

Ü. ATALAY

ODTÜ, Maden Mühendisliği Bölümü, Ankara

C. HİÇYILMAZ

ODTÜ, Maden Mühendisliği Bölümü, Ankara

ÖZET: Fluorit, bant ve bastnasit Beylikahır kompleks cevherinin başlıca değerli mineralleridir. Burada sunulan çalışmada ağırlık nadir toprak elementlerinin kazanılmasına verilirken, fluorit ve barit kazanımına yönelik paralel araştırma da yürütülmüştür. Çok ince boyutta yoğunlaşan bastnasit aşındırman yıkama ve siklon yardımı ile ön konsantride toplanmış, Multi-Gravite ayırıcısı ile ön konsantrinin nadir toprak içeriği yükseltilmiştir. Üç farklı liç yöntemi izleyerek, nadir toprak elementlerinin hidrometahrik kazanımına yönelik çalışmalar da yapılmıştır

ABSTRACT: Fluorspar, bante and bastnaesite are the main ore minerals of Beylikahır complex ore. Whilst the work presented here concentrated on the recovery of rare earth elements, parallel investigations were undertaken to optimise the bante and fluorspar recovery. Finely disseminated bastnasite was concentrated by attrition scrubbing and desliming by cyclones. The preconcentrate was upgraded by Mozley Multi-Gravity separator. Three different metallurgical routes were followed for the extraction of rare earth elements.

1. GİRİŞ

Atom numarası 57 (Lantanyum)'den 71 (Lutetyum)'e kadar olan elementlerle, atom numaraları 39 ve 21 olan Yttriyum ve Skandiyum nadir toprak elementleri (NTE) olarak adlandırılırlar (Kirk, 1978; Murty vd., 1980).

Prometyum dışında tüm nadir toprak elementleri doğada bileşikler halinde bulunurlar. Ayrıca, skandiyum dışında hiçbir bir mineralde tek basma bulunmaz. Bileşiminde % 0.01'den fazla nadir toprak elementi bulunduran yaklaşık 200 adet nadir toprak minerali bilinmekle birlikte bunlardan sadece üç tanesi önem taşımaktadır. Dünyadaki toplam nadir toprak oksitlerin (NTO) % 95'inden fazlasını içeren bu üç mineral bastnasit, monazit ve xenotime'dir. Hafif nadir toprak elementleri ile birlikte toryum içeren monazit bir fosfat minerali olup sahil kumlarında yoğunlaşmıştır. Bastnasit ise seryum ve seryum alt grubu elementleri içeren florokarbonat mineralidir. Çin'deki Baotou, Vietnam'daki Dong Pao ve ABD'deki Mountain Pass bilinen en büyük bastnasit yataklardır. Xenotime'de monazit gibi bir nadir toprak ve toryum ortofosfat minerali olup Malezya,

Endonazyo, Tayland, Avustralya, Çin ve Brezilya'da plaser yataklarda ve sahil kumlarında bulunmaktadır.

Günümüzde nadir toprak elementlerinin % 36'sı katalizör olarak petrol rafinerilerinde, % 31'i metalürji sanayinde, % 30'u cam ve seramik sanayinde, % 3'ü ise diğer alanlarda tüketilmektedir (Vijayan vd., 1989).

Kompleks, volkanik ve hidrotermal yataklardan nadir toprak minerallerinin kazanımı için uygulanan yöntem flotasyondur (Fuerstenau vd., 1989; Morrice vd., 1982; Gerdel vd., 1989) Gravimetrik, manyetik ve elektrostatik zenginleştirme yöntemleri ise sahil kumlarından ve plaser yataklardan nadir toprak minerallerinin kazanılmasında kullanılmaktadır (Hill 1951; Aplan, 1989; Dayton 1958).

2. MALZEME VE YÖNTEM

2.1. Numunenin Mineralojik ve Kimyasal Analizi

Eskişehir-Sivrihisar-Beylikahır kompleksi cevher yatağında 20 milyon tonu görünür olmak üzere toplam 31 milyon tonluk rezerv tesbit edilmiştir

(Çiftçi vd., 1985). Rezervin en büyük bölümünü oluşturan Devebağutan ve Küçükhöyüktepe sektörlerinden alınan temsili numuneler üzerinde kimyasal ve minerolojik analizler yapılmış ve numuneler arasında mangan içerikleri dışında büyük bir farklılık olmadığı görülmüştür. Bu nedenle çalışmalar Küçükhöyüktepe ve Devebağutan sektörlerinden alınan ve ikiye bir oranında karıştırılarak elde edilen kompozit numune üzerinde yürütülmüştür. Temsili numunenin XRD (X-ışın kırınım), optik mikroskop ve Tarama Elektron Mikroskobu (SEM) ile yapılan incelemeleri sonucunda numunenin fluorit, barit, bastnasit, mangan mineralleri, mika, kalsit, hematit, pirit ve limonit içerdiği tesbit edilmiştir. Zaman zaman 5 mikronu bulan tanecikler halinde fakat çoğunlukla bir bulut gibi dağılmış durumda bulunan bastnasit, barit ve fluorit mineralleri arasında dolgu malzemesi olarak bulunmaktadır. Tablo 1'de numunenin kimyasal analizi, Tablo 2'de ise barit, fluorit ve başlıca nadir toprak elementleri olan Seryum ve lantanın elek fraksiyonlarındaki dağılımları verilmiştir.

2.2. Fluorit-Barit Zenginleştirilmesi

Cevher içindeki fluorit ve barit minerallerinin iyileştirilmesi için dört farklı yöntem izlenmiştir (Ozbayoglu vd., 1993).

1. Serbestleşme boyutuna indirilmiş numunede doğrudan barit ve fluorit kazanımı.
2. Serbestleşme boyutuna indirilmiş ve şlamı atılmış numuneden barit ve fluorit kazanımı.
3. Aşındırma-yıkamayı izleyen şlam atma işlemi sonrasında barit ve fluorit kazanımı.
4. Nadir toprak elementleri liç yoluyla kazanılmış numuneden barit ve fluorit eldesi.

Araştırmada en yüksek nadir toprak element tenörü ve verimi eldesi amaçlandığından yöntemler bu açıdan değerlendirilmiş ve Aşındırma-yıkamayı izleyen şlam atma işlemi sonrasında barit ve fluorit minerallerim kazanmaya yönelik, çalışmaya ağırlık verilmiştir ve bu çalışmalarda sallantılı masa yardımı ile % 72 CaF₂ tenörü fluorit % 80.95 BaSO₄ tenörü barit konsantreleri sırası ile % 84.68 ve % 60.14'Uluk verimlerle kazanılmıştır. Elde edilen fluorit konsantrisi (aglomere edilmesi halinde) demir-çelik endüstrisinde, barit konsantrisi ise sondaj çamurunda kullanılabilir nitelikte olmuştur. Sallantılı masa konsantreleri flotasyon ve yüksek alan şiddetli manyetik ayırıcıdan geçirilerek fluorit konsantrisinin tenörü % 92.18 CaF₂, barit konsantrisinin tenörü

ise % 90 BaSO₄'a yükseltılarak daha yüksek tenörlü konsantrelerin elde edilebileceği gösterilmiştir.

Tablo 1. Numunenin Kimyasal Analizi

Element veya Bileşik	Ağırlık %
Ce	% 3.29
La	% 2.83
Nd	% 0.55
Pr	% 0.18
Sm	220 ppm
Gd	120 ppm
Eu	60 ppm
Tb	< 25 ppm
Dy	60 ppm
Ho	20 ppm
Er	40 ppm
Tm	< 10 ppm
Yb	25 ppm
Lu	< 10 ppm
Y	300 ppm
CaCO ₃	% 2.80
SiO ₂	% 1.30
CaF ₂	% 52.47
BaSO ₄	% 25.40
Al ₂ O ₃	% 4.00
Fe ₂ O ₃	% 3.00
ThO ₂	% 0.02
SrO	% 0.60
MnO	% 0.54
P ₂ O ₅	% 1.00
CO ₂	% 1.16
S	% 3.60
Pb	% 0.071
Sc	% 0.004
Ag	% 0.003
Ti	% 0.07
V	% 0.02
Mg	% 0.20

2.3. Nadir Toprak Elementlerinin Zenginleştirilmesi

Tablo 2'de görüldüğü gibi nadir toprak elementleri ince tane boyutunda yoğunlaşmaktadır. Numunenin minerolojik analizi ise nadir toprak oksitlerin çok ince bir tabaka halinde barit ve fluorit minerallerini sıvıdığı göstermiştir. Bu durumda yapılacak çok ince öğütme kırılma olan baritin kazanılmasını güçlendirecek, hem de ince fraksiyonda toplam nadir element tenorunu azaltacaktır. Bu nedenle nadir toprak elementlerinin aşındırma-yıkama ile yüzeyden kopararak serbest duruma getirilmesi uygun olacaktır. Değişik boyutlarda yapılan aşındırma-yıkama işlemleri sonucunda aşındırma-yıkama için en uygun tane boyunun -1.65 mm olduğu tesbit edilmiştir.

Tablo 2. Barit, Fluorit, Seryum ve Lantan Dağılımları

Boyut, (mikron)	Ağırlık %	BARIT		FLUORIT		SERYUM		LANTAN	
		BaSO ₄ %	Dağılım %	CaF ₂ %	Dağılım %	Ce %	Dağılım %	La %	Dağılım %
-1700+600	28.76	17.78	15.77	68.20	37.37	1.70	14.89	1.40	14.14
-600 +200	22.36	23.59	19.36	61.60	26.07	1.60	10.94	1.50	12.01
-200 +75	19.63	41.72	30.09	38.10	14.26	2.90	17.33	2.80	19.43
-75 +38	10.07	50.09	18.52	32.00	6.14	3.60	19.45	3.50	12.37
-38	19.18	18.83	13.26	44.20	16.16	6.40	37.39	6.20	42.05
Toplam	100.00	27.22	100.00	52.47	100.00	3.29	100.00	2.83	100.00

Tablo 3. Aşındırma-Yıkama ve Siklonla Şlam Atma Deney Sonuçları

Ürün	Ağırlık, %	TENOR, %		VERİM, %	
		Ce	La	Ce	La
Siklon Üst Akımı	26.82	9.25	9.20	73.40	87.18
Siklon Alt Akımı	73.18	1.22	0.50	26.60	12.82
Giriş	100.00	3.38	2.83	100.00	100.00

Optimum koşullarda yapılan aşındırma-yıkama işlemi sonucunda elde edilen pülp seri halde bağlanmış üç siklondan geçirilmiştir (siklon üst akım ürünü bir sonraki siklona beslenerek); son siklonun üst akım ürünü ön konsantre olarak adlandırılmıştır. Tablo 3 aşındırma-yıkama deney sonuçlarını göstermektedir.

Ön konsantrenin Multi-Gravite ayırıcısı ile tenorunun yükseltilmesine çalışılmıştır. Ön deneylerde tambur eğimi 8°, tambur dönüş hızı 240 devir/dakika ve besleme hızı 35 kg/saat olmak üzere optimum değerler olarak bulunmuş ve bundan sonraki deneylerde sabit tutulmuştur. Deney sayısını en aza indirmek amacıyla, frekans, genlik ve yıkama suyu miktarı gibi parametrelerin etkisinin araştırılmasında "Yates" tekniği olarak adlandırılan istatistiksel tasarım yönteminden yararlanılmıştır (Özbayoglu vd., 1985; Hoover vd., 1976). 3 parametrelilik deney için 8 adet deney planlanmış ve deney koşulları Tablo 4'de verilmiştir.

"Yates" tekniğinin ANOVA (analysis of variance) ile birleştirilmesi sonucu Tablo 5 ve 6 hazırlanmıştır. Tablo 5 ve Tablo 6 incelenen parametrelerin konsantre verim ve tenörü üzerinde etkili olmadığını göstermiştir (Tablo "F" değerinin hesaplanan "F" değerinden büyük olması nedeniyle). Frekans, yıkama suyu miktarı ve genlik gibi parametrelerin konsantre verim ve tenöründe etkili olmadığını belirlenmesinden sonra temizleme işleminin etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla belirlenen parametre değerlerinin orta noktasında yapılan deney sonucunda üretilen konsantre iki kere daha Multi-Gravite ayırıcısından geçirilmiştir. Bu işlem sırasında yıkama suyu miktarı 2 litre/dakika'ya düşürülmüştür. Üretilen ön konsantrenin kimyasal analizi Tablo 7'de verilmiştir.

Aşındırma-yıkama, siklonla şlam ayırma ve şlamın Multi-Gravite ayırıcısı ile zenginleştirilmesi sonucu toplam % 29.30 NTE içeren ön konsantre % 47.84'lik bir verimle üretilmiştir. Bu konsantrenin toplam NTO içeriği % 35.50 olup, % 45.81 bastnasite eşdeğerdir.

Tablo 4. Yates Tekniğine göre Belirlenen Deney Koşulları

Deney No	Yates Kodu	Frekans devir/dakika	Yıkama Suyu litre/dakika	Genlik (mm)
1	0)	4	4	10
2	a	5.6	4	10
3	b	4	8	10
4	ab	5.6	8	10
5	c	4	4	20
6	ac	5.6	4	20
7	bc	4	8	20
8	abc	5.6	8	20

Tablo 5. Tenor için istatistiksel Analiz

(1) YATES Sıran	(2) Venm, Ce%	(3) Kolon	Kolon	(5) Toplam Kolon Etkisi	(6) (5) ² /2 ³	(7) Serbestlik Derecesi	(8) Hesabi T" (6)/ (7) Se ²	(?) Tablo T" (1,2,0.05)	Karar
ı	12.11	24.99	49.67	100.38					Önemsiz
a	12.88	24.68	50.71	0.54	0.036		1.89	18.51	Önemsiz
b	12.18	25.65	1.09	-0.90	0.101		5.31	18.51	Önemsiz
ab	12.50	25.06	-0.55	0.14	0.002		0.10	18.51	Önemsiz
c	13.11	0.77	-0.31	1.04	0.135		7.10	18.51	Önemsiz
ac	12.54	0.32	-0.59	-1.64	0.336		17.68	18.51	Önemsiz
bc	12.52	-0.57	-0.45	-0.28	0.010		0.52	18.51	Önemsiz
abc	12.54	0.02	0.59	10.4	0.14		7.36	18.51	Önemsiz
Kolon Toplamı		100.92	100.16	100.32					
Alternatif	Kolon	Toplamı	50.08	50.16	0.08				

Tablo 6. Verim için istatistiksel Analiz

(1) YATES - Sıran	(2) Verim, Ce%	(3) Kolon	(4) Kolon	(5) Toplam Kolon Etkisi	(6) (5) ² /2 ³	(7) Serbestlik Derecesi	(*) Hesabi "F" (6)/(7)Se ²	(9) Tablo "F" « A 0.05)	Karar
ı	83.01	154.03	311.31	615.01					önemsiz
a	71.02	157.28	303.7	-9.51	11.31		3.47	18.51	önemsiz
b	79.69	149.96	-14.09	7.03	6.18		1.89	18.51	önemsiz
ab	77.59	153.74	4.58	5.31	8.52		1.08	18.51	Önemsiz
c	72.69	-11.99	3.25	-7.61	7.23		2.21	18.51	Önemsiz
ac	77.27	-2.10	3.78	18.67	43.57		13.36	18.51	önemsiz
bc	76.87	4.58	9.89	0.53	0.04		0.01	18.51	Önemsiz
abc	76.87	0.00	-4.58	-14.47	26.14		8.02	18.51	önemsiz
KolonToplamı		605.5	617.84	614.96					
Alternatif	Kolon	Toplamı	308.92	307.48	0				

Tablo 7. Konsantrenin Kimyasal Analizi

Element veya Bileşik	%
Ce	13.75
La	11.81
Nd	2.30
Pr	1.00
Sm	0.15
Y	0.064
CaF ₂	28.00
BaSO ₄	0.60

2.4. Metalurjik Çalışmalar

Hidrometalurjik çalışmalar cevher ve ön-konsantre üzerinde ayrı ayrı yürütülmüştür. Nadir toprak elementlerinin içinde üç farklı yöntem izlenmiştir.

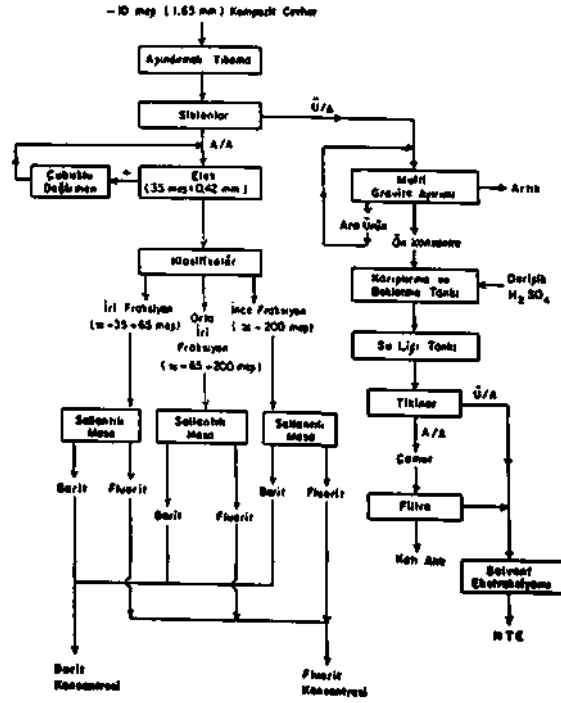
1. Numunenin H₂SO₄ ve HCl ve HNO₃ gibi asitlerle doğrudan liçi,
2. Numunenin H₂SO₄ ile karıştırılarak, oda sıcaklığında bekletilmesi ve su ile liç edilmesi,
3. H₂SO₄ ile karıştırılmış numunenin kavrulduktan sonra su ile liç edilmesi

izlenen bu üç yöntemin kendine göre avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Bunların ışığında yapılan değerlendirmeler sonunda Nadir toprak elementlerinin % 80-90 arasında çözeltiye geçmesini sağlayan önkonsantrenin derişik H₂SO₄ ile karıştırılarak, oda sıcaklığında bekletilmesi ve su ile liç edilmesi, en ucuz ve ümitvar yöntem olarak görülmüştür. Yine de nihai karar için pilot çapta deneylere ihtiyaç vardır. Beylikahır cevherine önerilen muhtemel akım şeması Şekil 1'de sunulmuştur.

3. SONUÇLAR

Barit, fluorit ve nadir toprak elementleri içeren Eskişehir-Beylikahır cevheri üzerinde nadir toprak elementlerinin kazanılmasına yönelik yapılan çalışmalar sırasında barit ve fluoritin de pazarlanabilecek ürünler halinde elde edilmesi amaçlanmıştır.

Gerek cevher zenginleştirme, gerekse metalurjik çalışmalar sırasında, Beylikahır cevherine uygulanabilecek birçok seçeneğin olduğu ortaya çıkmıştır. En uygun yöntemin seçimi, hangi ürünlerin, ne kalitede elde edilmesinin belirlenmesinden sonra, yöntemin pilot çapta denenmesi ve ekonomik analizin yapılması ile sağlıklı biçimde ortaya çıkarılacaktır



Şekil 1. Beylikahır Cevherinden NTE, Fluorit ve Barit Kazanımı için Önerilen Akım Şeması

KAYNAKLAR

- Aplan, F.E., 1989. *The processing of rare earth minerals, rare earths extraction, preparation and applications*. AIME/TMS 35-40.
- Çiftçi, S.M., Kumru, C. 1985. Eskişehir-Sivrihisar-Beylikahır Nadir toprak oksitli-baritli fluorit cevherinin zenginleştirilmesi. *MTA Proje No. 84*, Ankara.
- Dayton, S.H., 1958. Radioactive black sand is yielding columbite concentrate at Idaho mill. *World Mining*, May 24-29.
- Fuerstenau, D.W., Pradip K. 1989. *The processing of rare earth minerals, rare earths extraction, preparation and applications*. AIME/TMS. 57-70.
- Gerdel, MA, Smith, R.W. 1989. *77K processing of rare earth minerals, rare earths extraction, preparation and applications*. AIME/TMS. 35-40.
- Hill, W.H. 1951. Rare earth. Inc. redredges Idaho gold placer for monazite, *World Mining*, Feb. 12-44.

- Hoover, R.M. 1976. *Flotation A.M. Gaudin memorial*. Vol. 1. AIME, New York.
- Kirk, O. 1978. *Encyclopedia of chemical Technology*, John Wiley and Sons, New York.
- Morrice, E., Wong, M.M. 1989. Flotation of rare earths from bastnaesite ore. *U.S. Bureau of Mines*. R118689.
- Murthy, T.K., Gupta, CK 1980. *Science and Technology of Rare Earth Materials*. Academic Press.
- Ozbayođlu, G., vd. 1993. Beylikahir nadir toprak elementlerinin zenginleştirilmesi ve metalurjik ynden kazanılması. *METU*, Proje No: 91-03-05-01-06, Ankara.
- Ozbayođlu, G., ve Atalay, . 1985. Barite flotation- A statistical experimental design approach. *XVth IMPC Cannes, France*, 337-345.
- Vijayan, S, Melnuk, A.. 1989. Rare earths: Their mining, processing and growing industrial usage. *Mining Engineering*. Jan. 13-18.