

FLUORİT CEVHERLEKİNİN FLOTASYON YOLU İLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

Serhas BEKİŞOĞLU*

özet

Bu tebliğde esas itibariyle Fluoritin flotasyon yolu ile zenginleştirilmesi ele alınmıştır. Ayrıca da Türkiye'nin Fluorit potansiyeli Ue tüketimi, bunu karşılama olanakları ve fluoritin kullanış sahaları kısaca izah edilmiştir. Konu Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu (TB.TAK) ile ilgili "M.A.G 267" no lu projenin Orta Doğu Teknik Üniversitesinde yürütülen bölümlerinden biridir.

Yaptığımız araştırma sonucunda bilhassa kalsitle karışık fluorit cevherlerinde eskiden beri bilinen ve flotasyon palpının ısıtılmasına dayanan usulün terkedilebileceği anlaşılmıştır. Ayrıca klâsik reaktifler (Quebracho veya Valeks) yerine mısır nişastası kullanılmasının mümkün olduğu meydana çıkmıştır. Böylece çok basit ve ucuz bir sistemle fluorit flotasyonunun mümkün olduğu anlaşılmıştır.

Tebliğde sistemin ana hatları ile testlerin neticeleri izah edilmektedir. Halen Türkiye'de önemli fluorit yatakları var iken ve yurt ihtiyacı her yıl süratle artmakta İken fluoritin mühim kısmının ithal edilmekte olması kargısında bu araştırmanın sonuçları çok önem kazanmış bulunmaktadır Bu çalışmanın Türkiye fluorit madenciliğinde bir dönüm noktası olmasını ümit ve temenni ediyorum.

Abstract

This paper comprises mainly the concentration of fluorite by flotation methods, the subject matter is part of project no (MAG 267) being carried out by T.B.T.A.K. at the M.E.T.U.

Our research work showed that especially in calcite bearing fluorite ores, the old method of heating the flotation pulp can be abandoned We have further proved that ordinary

(*) Yüksek Kimyager, Cİnkur A Ş - Ankara

corn starch can be used instead of old reagents such as Quebracho or Valex. Thus it has been shown that a simple and more economical method of fluorite flotation has been developed.

In this paper the main points of the above subjects are explained and the results obtained from tests are given. In this connection some information concerning the fluorite deposits of Turkey as well as production and consumption trends in addition uses of fluorite is briefly explained.

In view of the fact there are important fluorite deposits in Turkey and that the consumption rate is increasing rapidly and that most of the needed material is being imported from foreign countries.

The results obtained from this research must be considered very important for the future of fluorite mining in Turkey.

1. Genel Bilgiler

1.1. Fluorit Minerah

Kimyevî terkibi: CaF_3

Sertliği, Mohs ölçülerine göre: 4

Özgül ağırlığı: 3.180

Kırılma indeksi: 1.434

Ergime noktası: 1360°C

Rengi: Beyaz, yeşil, sarı, pembe, mor ve mavinin muhtelif tonları veya bunların karışımından olabilir.

Kristal şekli: Kübik, hekzaedr ve oktaedr sisteminde ekseriya ikiz (1).

1.2. Bulunduğu Yerler

Dünya yüzünde fluorit en çok Almanya'da Harz dağlarında, Anhalt Baden, Baveria ve Thuringia bölgelerinde sülfürlü mineraller ile birlikte görülür. Rusya'da Baykal gölü civarında, İngiltere'de Derbyshire ve Durham bölgelerindeki fluorit yatakları da dünya ihtiyacını karşılayan önemli rezervlerdendir. Ayrıca Amerika, Meksika, Kanada, İspanya, İtalya ve Çekoslovakya da fluorit üreten önemli memleketlerdir (2).

Türkiye'de;

Kaman yakınlarında iki yatak,

Kırşehir yakınlarında iki yatak,

Çiçekdağ yalanlarında iki yatak,
 Yozgat yakınlarında iki yatak,
 Şefaati yakınlarında üç yatak,
 Yıldızeli yakınlarında bir yatak,
 Divriği yakınlarında bir yatak,
 Keban yakınlarında bir yatak,
 olmak üzere belli başlı ondört yatak vardır.

1.3. Kullanılma Sahaları

Fluorit kullanma bakımından üç önemli tipe ayrılır. Bu tiplerden isimleri ve içinde bulunması gereken empurite miktarları aşağıdaki tabloda belirtilmiştir:

Tipi	CaF ₂ %	SiO ₂ %	CaCO ₃ f/c	s %	*V>, #
Acid	98	1	1	—	—
Seramik	97	2	1	—	0.12
Metalurjik	95	5	—	0.3	—

Fluorit konsantrelerinin kullanılma sahaları oldukça geniştir. Bunlardan bazıları kimya sanayiinde hidrofliorik asit imalinde, cam sanayiinde mikroskop prizmaları, renkli camların imalinde, metalürji sanayünde cüruf yapıcı olarak, buzdolabı endüstrisinde buzdolapları için lüzumlu olan freon gazını imal etmede kullanılır. Aynı zamanda fluorit, kalsiyum karbür, organik ve inorganik fluoritlerin imalinde kullanılmaktadır (3).

Kullanılma yerlerine göre içindeki fluorit miktarı belirlenmiş olan fluorit konsantrelerini elde etmek için, dünya yüzünde yaygın bir metod haline gelen flotasyon pistemi uygulanmaktadır.

1.4. Türkiye'de Üretim ve Tüketim

Halen Türkiye'nin fluorit ihtiyacı şu şeküdedir:

Ereğli Demir ve Çelik	2.500 ton
Karabük Demir ve Çelik	2 000 ton
Kırıkkale	500 ton
Metag	500 ton
Seramik	500 ton
Diğerleri	1000 ton
Toplam	7.000 ton

Bu miktarın Üçüncü Beş Yıllık Plân döneminde yılda 15.000 ton'a çıkması muhtemeldir. Halbuki halen yıllık üretim 1500 ton kadar yüksek silisli cevherdir. Aradaki fark ithal edilmektedir.

2. Flotasyon veya Yüzdürme Metodunun Tanımı

Flotasyon veya yüzdürme adı ile bilinen metod, doğrudan doğruya fizikokimya esaslarına dayanan ve ince öğünmüş mineral karışımlarını ayırmaya yarayan bir metoddur. Bu metodun belli başlı beş basamağı vardır:

a) İşlenmemiş cevherin, içindeki değerli ve değersiz minerallerin birbirinden tamamen ayrıştığı noktaya kadar öğütülmesi ve liberasyon ölçüsünün hassas olarak saptanması.

b) Öğütülmüş olan bu cevherin su ile karıştırılarak bir flotasyon palçı haline getirilmesi ve gerekli kimyasal reaktiflerin ilâvesiyle ortamda, değerli mineral parçacıklarının hava habbeciğine yapışabilme olanağının sağlanması.

c) Hava habbeciklerinin yüzeye doğru hareketini sağlayan bir akımı temin etmek.

d) Yüzeyde değerli mineraller ile yüklü hava habbeciklerinden müteşekkil bir köpük tabakası meydana getirmek.

e) Yüzeyde meydana gelen ve değerli mineraller ile yüklü olan köpük tabakasını toplamak (4).

Bu sistemin randımanı şöyle hesaplanır (5) :

$$R = \frac{C.c}{F.f} \times 100$$

veya

$$R = \frac{c (f-t)}{f (c-t)} \times 100$$

Burada ;

R — Randıman

C — Konsantre ağırlığı

- c — Konstnare tenoru
- F — Giren malzeme ağırlığı
- f — Giren malzeme tenörü
- t — Pasa tenörü'dür.

3. Sistem Hakkında Teorik Bilgi

Kalsit ve Fluorit birer kalsiyum minerali olup her ikisinde de Ca^{+2} kasyonu mevcuttur. Her ikisinin kristal enerjileri birbirine çok yakındır. Her iki mineralin özelliklerinin birbirine benzemesi nedeniyle beraberce yüzme olanağını aynı tip kollektör ile gösterirler. Kalsit ve Fluorit için dünyada kullanılan en geçerli kollektör tipi karboksilik asitler veya bunların tuzlarıdır. Karboksilik asitler içinde ise en etkili olanı ve bugün yaygın olarak kullanılanı oleik asittir (6).

Karboksilik asitlerin bu sistem için geçerli bir kollektör olarak kabul edilmesine rağmen pratikte bazı zorlukları ortaya çıkmaktadır. Bu zorlukların en önemlisi kollektörün sudaki dağılımıdır. Bilindiği gibi kollektörün etkinliği sudaki dağılımına bağlıdır. Bu dağılımı temin için oleik asidin alkol veya kerozen içinde çözülmesi, flotasyon palpının ısıtılması, sütsüleştirme (eraulsifikasyon) gibi teknikler kullanılabilir. Ancak alkol ve kerozenin meydana gelen köpük üzerindeki tehlikeli etkisi nedeniyle bu yolla temin edilen dağılım makbul değildir (7). Oleik asidin $14^{\circ}C$ 'de donması nedeniyle palpın ısıtılması bugüne kadar kullanılagelen, tavsiye edilen en yaygın ve etkin metod idi. Flotasyon palpının ısıtılmasının müşküllüğü karşısında son yıllarda Pryor ve Fleming isimli araştırmacılar, oleik asiti sodyum silikat, su ve petrol sülfanik asitle sütsüleştirilmiş (emulsifiye etmiş) ve meydana gelen yeni tip kollektörün $+4^{\circ}C$ 'ye kadar yüksek randımanlarla kullanılabileceğini ortaya atmışlardır (8).

Buraya kadar verilen izahattan da anlaşılacağı gibi kalsit ve fluorit beraberce kolaylıkla yüzdürülebilmektedir; ancak bu minerallerin selektif olarak yüzdürülmelerinde bazı güçlükler ortaya çıkmaktadır. Bu güçlükleri bertaraf etmek için ise bazı özel ve ilâve reaktifler kullanılır. Bu ilâve reaktiflerin gayesi ise minerallerden birinin bastırılmasını veya başka bir deyimle

yüzmemesini temindir. Bugüne kadar bilinen en etkili bastırıcı ise sodyum silikattır. Sodyum silikat suda kolaylıkla polisilikat polimerlerini meydana getirmekte ve meydana gelen bu polimerler yüzey karakterlerinin birbirine benzemesi nedeniyle minerallerden birinin üzerine yapışıp kollektör ile olan bağıntısını keserek yüzmemesini temin etmektedir. Bu reaktifin etkinlik derecesi sodyum silikatın $\text{SiO}^2/\text{Na}^2\text{O}$ oranına bağlıdır. Bugün endüstride kalsiyumu etkili şekilde bastırmak için kullanılan sodyum silikatın $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ oram 3.22/1.'dir (9).

Sodyum silikatın bastırıcı etkisi kâfi gelmediği takdirde ilâve bazı reaktifler kullanılabilir. Bunlardan başcaları Quebracho veya Valeks adını verdiğimiz palamut hulâsaları, çok değerlikli katyonlar ve nişastadır (10, 11).

4. Yapılan Deneyler

Buraya kadar izahatı verilen bilginin ışığı altında 1969 senesi Ağustos ayından itibaren Orta Doğu Teknik Üniversitesinde mineral teknoloji lâboratuvarlarında bu konu çok etraflı şekilde deneysel olarak incelenmiştir.

Yapılan deneyleri üç grupta toplamak mümkündür. Bunlar;

4.1. Saf sentetik kalsit numuneleri ile yapılan çalışmalar,

4.2. Saf sentetik kalsitli fluorit numuneleri ile yapılan çalışmalar,

4.3. Düşük tenörlü fluorit numuneleri ile yapılan çalışmalar.

4.1. Saf Sentetik Kalsit Numuneleri ile Yapılan Çalışmalar

İçinde %99 CaCO_3 ihtiva eden kalsit numuneleri kırılarak Tyler elek serisinden geçirilmiş ve her elek aralığına isabet eden kısımlardan ayrı ayrı 200'er gramlık numuneler alınmıştır. Alınan bu numuneler üzerinde ayrı ayrı flotasyon tecrübeleri yapılmış ve kalsitin yüzmemesi için gerekli şartların saptanılmasına çalışılmıştır. Bu iş için muhtelif kollektör, sodyum silikat tipleri denenmiştir. Deneylerin neticesinde $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ oram 3.3/1 olan sodyum silikatın çok etkili olduğu anlaşılmıştır.

Muhtelif tip kollektörler içinde sodyum silikat üe birlikte kullanıldığında kalsitin hiç yüzmemesi şartını sağlayan en etkili tipin Pryor-Fleming tarafından bulunan ve PF sütsüsü olarak bilineni olduğu anlaşılmıştır.

Kalsitin yüzmeme şartlarını tesbit için yapılan deneylerde 200 meşin altında olan kalsit zerreciklerinin hava akımı ile palp yüzeyine ulaştığı görülmüş ve bundan böyle şlam olarak tanımlanan bu zerreciklerin bertaraf edilmesi için numunenin yaş siklondan geçirilmesine karar verilmiştir.

Kollektör ve sodyum silikat tiplerinin seçilmesinden sonra saf fluorit ve saf kalsitten oluşan sentetik numuneler ile ikinci tip deneylere geçilmiştir.

4.2. Saf Sentetik Kalsitli Fluorit Numuneleri ile Yapılan Deneyler

Bu ikinci kısımda saf fluorit ihtiva eden sentetik numuneler ile asit derecesindeki safiyette fluorit konsantreleri elde edebilmek için gerekli optimum şartların tesbitine çalışılmıştır. Bu çalışmalarda kullanılan sentetik numunelerde Fluorit/Kalsit oranı 1/10 olarak sabitleştirilmiş ve ortamdaki şlamı uzaklaştırmak gayesiyle yapılan siklondan geçirme işleminden sonraki numune tenorunun fluorit cinsinden %7.60 CaF_2 olduğu anlaşılmıştır.

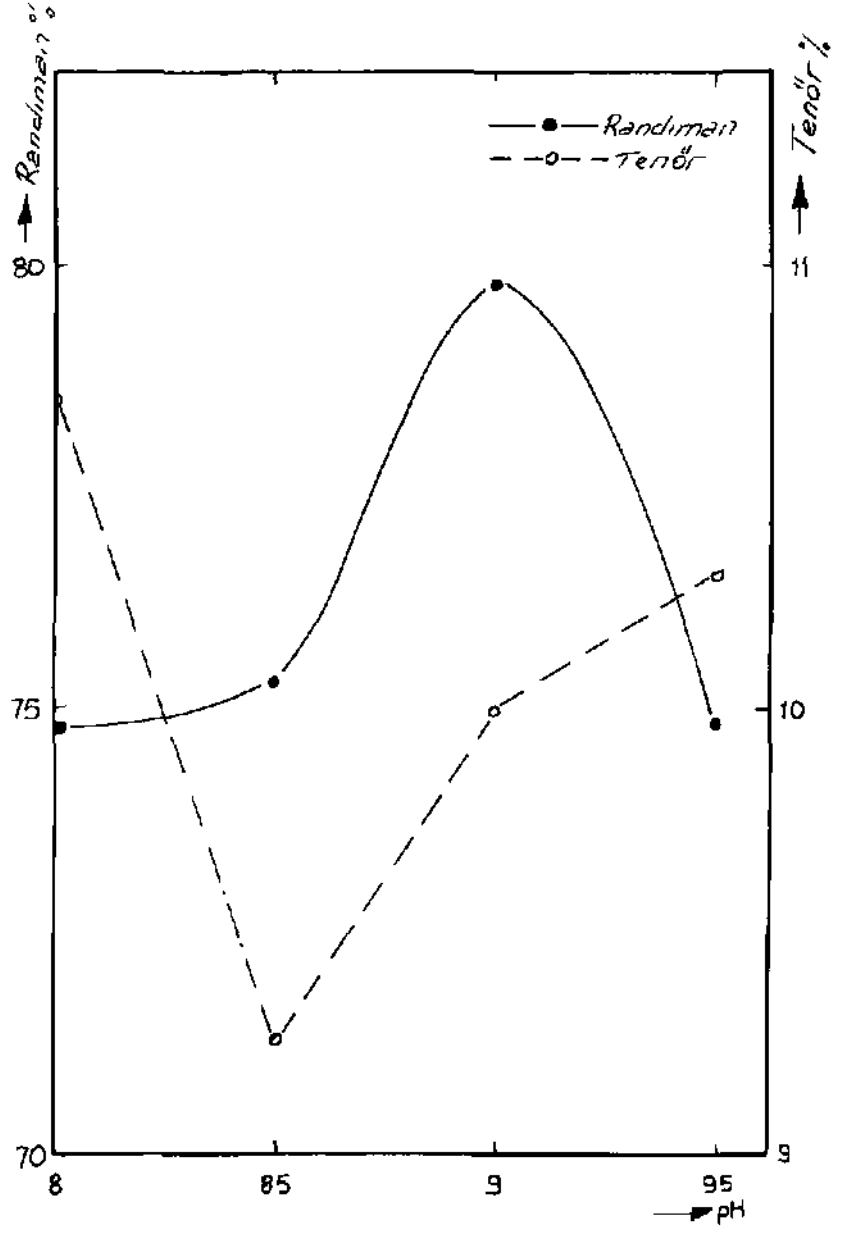
Bu tecrübeler için önceden pH değeri, sodyum silikat miktarı kollektör kondisyonlama zamanı değişik tipteki nişastaların etkileri gibi bazı değişkenler tesbit edilmiş ve bunların tayinine çalışılmıştır. Bu değişkenleri tayin etmek için yapılan çalışmalar ayrı ayrı şu şekilde özetlenebilir:

a) pH Değerinin Tesbiti

Fluorit flotasyonu için gerekli olan pH değerini bulmak için 8.0, 8.5, 9.0 ve 9.5 pH değerlerinde dört ayrı deney yapılmıştır. Bu denemelerde pH değerini 9.0'ın altına düşürmek için hidroklorik asit, 9.0'ın üstüne çıkartmak için ise sodyum hidroksit kullanılmıştır. pH değeri 9.0'da tutmak için ise, ortama kalsiti bastırmak için her durumda ilâve edilen sodyum silikatın kâfi geldiği anlaşılmıştır. Bu deneyin neticesinde en uygun pH değerinin 9.0 olduğu anlaşılmış ve bu durum Şekil 1'de gösterilmiştir.

b) Sodyum Silikat Miktarının Tesbiti

Bu denemede kalsiti bastırabilmek için gerekli olan miktarı tesbit için 160, 320, 480, 640 gm/ton sodyum silikat ile ayrı ay-



Şekil 1 — pH değerinin etkisi.

rı dört flotasyon tecrübesi yapılmış ve en uygun miktarın 320 gm/ton olduğu anlaşılmıştır. Uygunluğu tesbit edilen bu miktar aynı zamanda, daha önce de belirtildiği gibi, pH değerini 9.0'a çıkartmak için de yeterlidir.

c) Kollektor Kondisyonlama Zamanının Tesbiti

Bilindiği gibi reaksiyon hızımı iki misline çıkartmak için ısıda 10°C bir artış gereklidir. Aynı netice tepkime süresini arttırmakla da elde edilebilmektedir. Bu denemelerde, çok pahalı bir şekil olan bütün flotasyon sisteminin ısıtılması yerine sureyi arttırmak tercih edilmiş ve en uygun kondisyonlama zamanının tesbitine çalışılmıştır. Bu gaye için 3, 12, 18 ve 24 dakikalık kondisyonlama müddetleri için dört ayrı deneme yapılmış ve neticede en müsait durumun 18 dakikada elde edildiği görülmüştür. Bu durum Şekil 2'de gösterilmiştir.

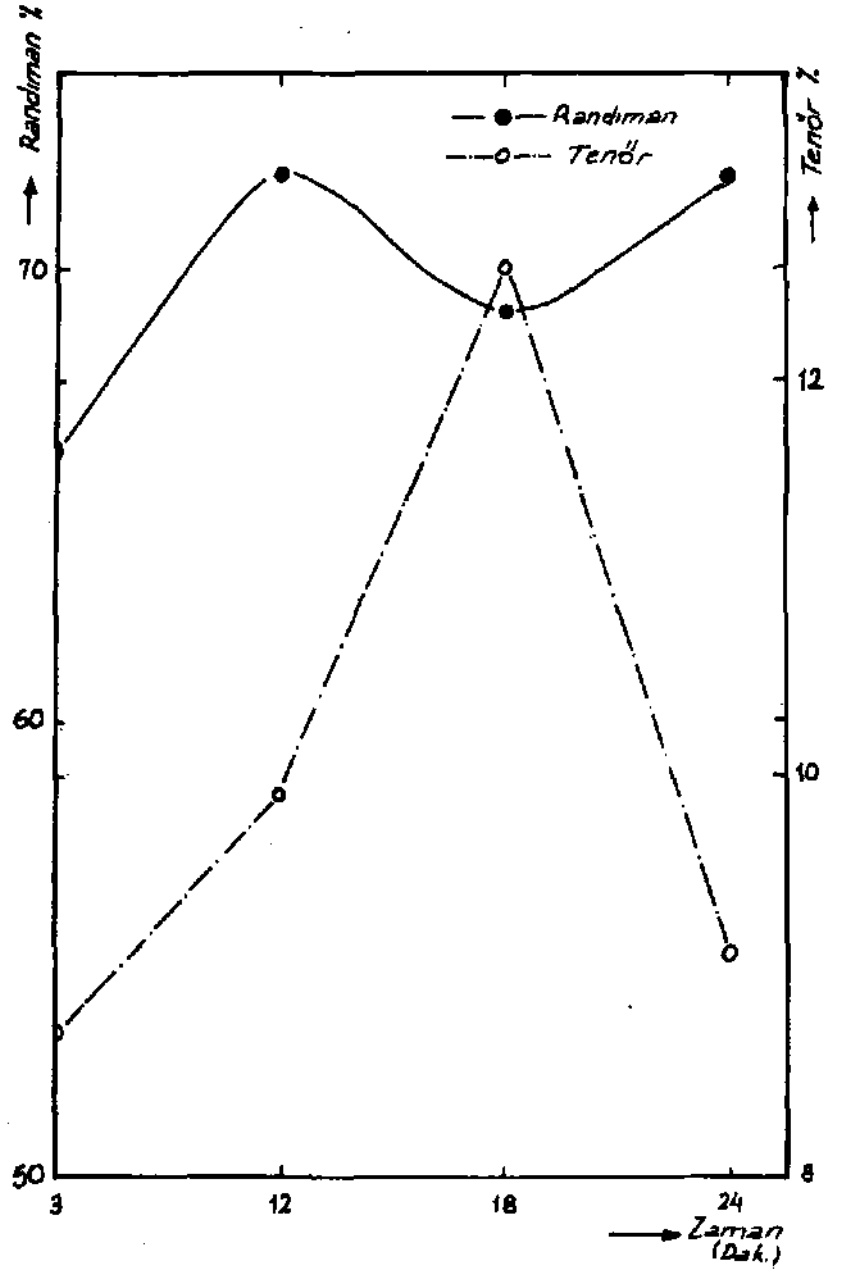
d) Değişik Tipteki Nişastaların Etkilerinin Tesbiti

Nişastanın florit flotasyonundaki etkisini ve muvaffakiyetini incelemek için saf buğday ve mısır nişastaları ile ayrı ayrı tecrübeler yapılmıştır. Saf nişasta ile yapılan denemede 250, 350 ve 500 gm/ton ayrı ayrı denenmiş ve sonunda 350 gm/ton nişastanın florit konsantre tenörü %72-50'ye, randımanı ise %73.1'e çıkarttığı görülmüştür. Bu durum Şekil 3'te gösterilmiştir.

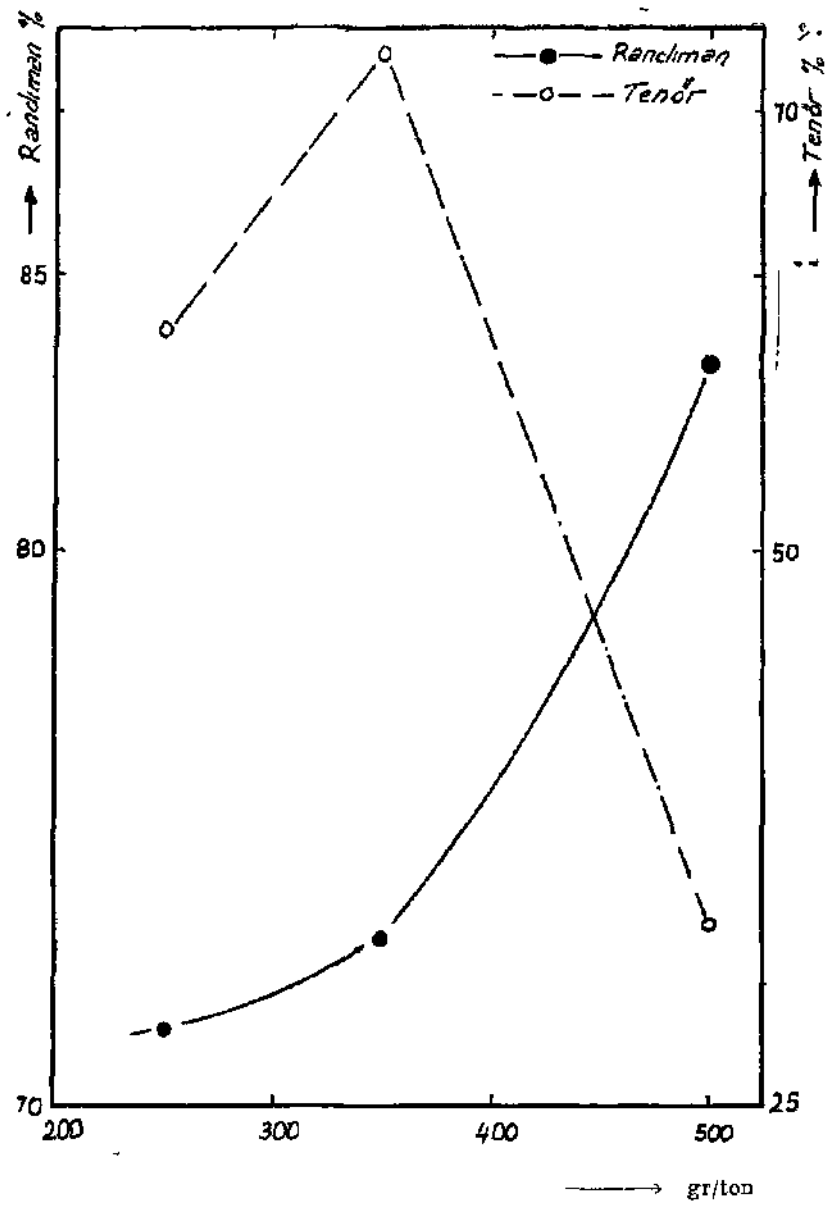
— Buğday nişastası ile yapılan denemede 250, 500 ve 750 gm/ton ayrı ayrı denenmiş ve sonunda 500 gm/ton nişastanın florit konsantresini %78-61'e, randımanı ise 81-5'e çıkarttığı görülmüştür. Bu durum Şekil 4'te gösterilmiştir.

— Mısır nişastası ile yapılan denemede ise şartlar buğday nişastası ile yapılan denemedekinin aynıdır. Bu deney sonunda 500 gm/ton mısır nişastasının florit konsantresi tenorunu %82-31'e, randımanı ise 83.0'a çıkarttığı görülmüştür. Bu durum Şekil 5'te gösterilmiştir.

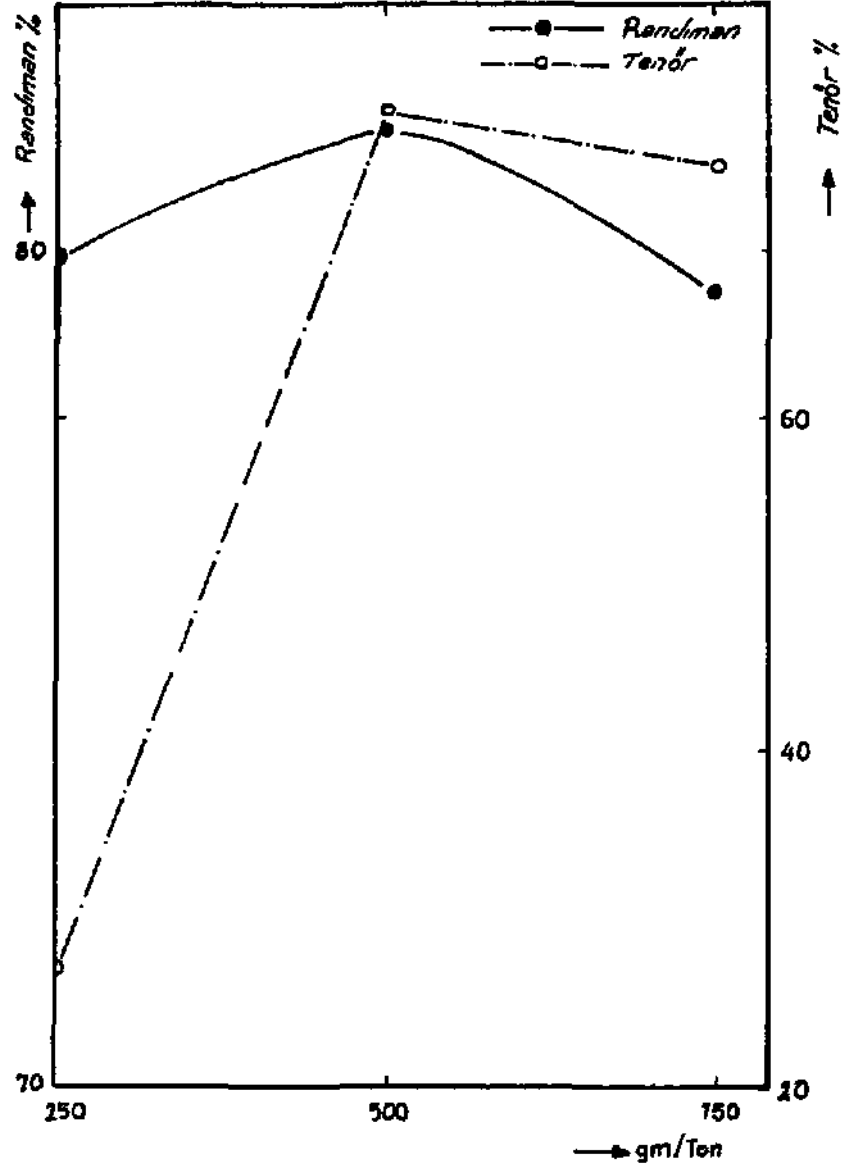
Sentetik numuneler üe yapılan deneylerin neticesi olarak florit konsantresi elde edebilmek için gerekli olan optimum şartlar şu şekilde özetlenebilir:



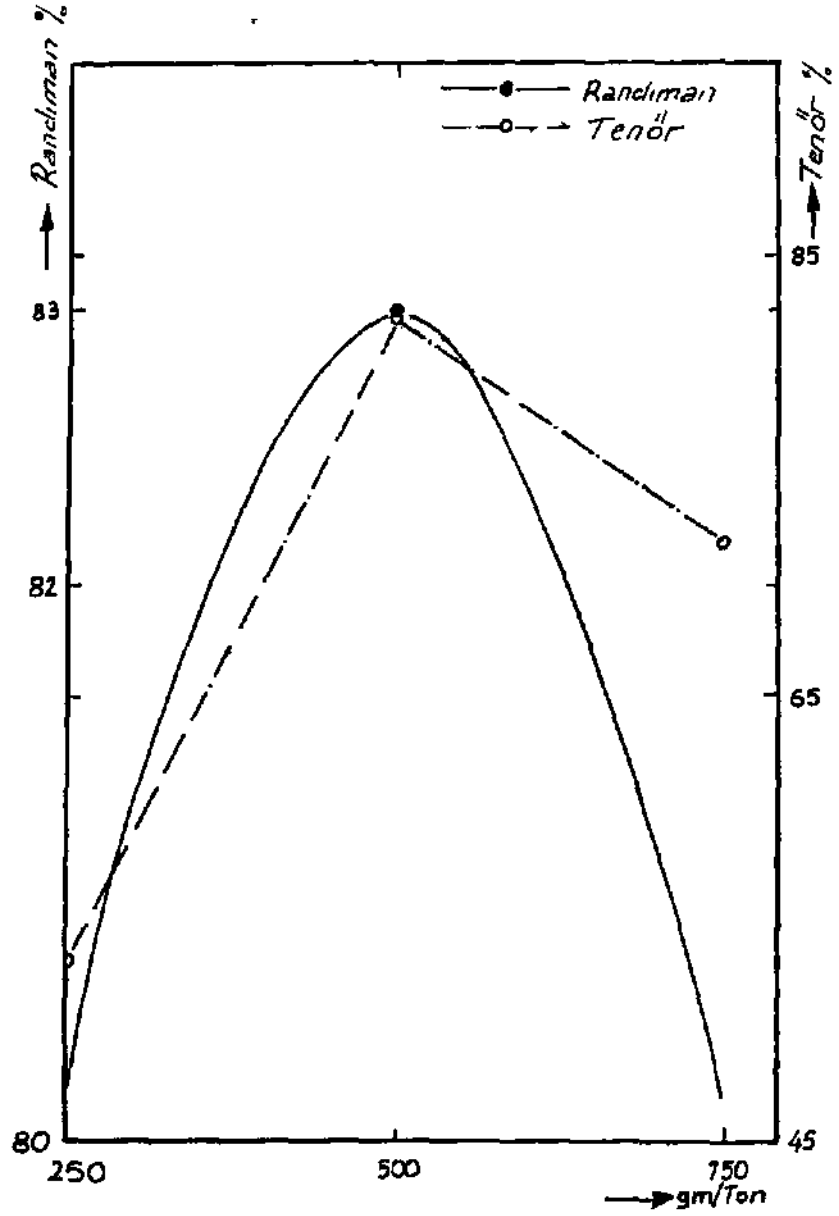
Şekil 2 — Kondiyonlama zamanının etkisi.



Şekil 8 — Saf nişastanın etkil.



Şekil 4 — Buğday nişastasının etkisi.



Şekil 5 — Mısır niğastasının etkisi.

pH değeri = 9.0

Gerekli olan kollektör miktarı oleik asit cinsinden = 600 gm/ton

Gerekli olan sodyum silikat miktarı = 320 gm/ton

Kondisyonlama zamanı = 18 dakika

Selektiviteyi arttırıcı reaktif — Mısır nişastası

Selektivite arttırıcı reaktifin miktarı = 500 gm/ton.

4.3. Düşük Tenörlü Fluorit Cevherleri üe Yapılan Çalışmalar

Fluorit flotasyonu için gerekli olan optimum şartların Keban Bölgesinden getirtüen düşük tenörlü fluorit cevherlerine tatbikatı üçüncü etap olarak düşünülmüştür.

Keban Bölgesinden getirtüen cevherin M.T.A. raporuna göre içinde Kalsit, Fluorit, Quartz, Galen, Pirit, Klakopirit, Alkali feldspat ve Anglesitin mevcudiyeti anlaşılmış ve yapılan analizde bu cevherin % 20.96 Fluorit ihtiva ettiği anlaşılmıştır.

Deneyin ilk kısmı olarak cevher 65 meşe öğütölmüş ve ortamdaki şlamı uzaklaştırmak için yaş siklondan geçirilmiştir. Bu işlemin sonunda cevher tenorunun %22.13 ve siklondan geçirme işlemi randımanın % 94.18 olduğu yapılan analiz ve hesap neticesinde anlaşılmıştır.

Siklondan geçirilmiş olan bu numuneden 600'er gramlık iki numune ayrı ayrı flotasyon testlerine tabi tutulmuştur. Bu flotasyon işlemlerinde önce sülfürlü cevherler 200 gm/ton amyl Xanthate ile pH 8,5'de ortamdaki uzaklaştırılmıştır. Numunelerden birincisi bütün diğer şartlar sabit tutularak valex adını verdiğimiz palamut hulâsası ile, ikincisi ise mısır nişastası ile yapılmış ve deney neticeleri karşılaştırılmıştır.

Optimum şartların tesbiti için yapılan deneylerde tek bir flotasyon yapılmış, yam temizleme işlemi (cleaner flotation) yapılmamış idi. Oysa bu kısımdaki deneylerde iki temizleme flotasyonu öngörülmüştür, fik flotasyonun (rougher flotation) sonunda pH değerinin 9.0'dan 8.6'ya düştüğü görölmüş ve ilk temizleme flotasyon devresine (first cleaner circuit) 160 gm/ton

sodyum silikat, 300 gm/ton kollektör ve selektiviteyi arttırmak için ise 200 gm/ton mısır nişastası ilâve edilmiştir.

İşlemin sonunda ilk temizleme devresinin pH değerinin 8.8 olduğu tesbit edilmiş ve bu değeri 9.0'a yükseltmek için 80 gm/ton sodyum silikat ile selektiviteyi arttırmak için 100 gm/ton mısır nişastası ikinci temizleme devresine (second cleaner circuit) ilâve edilmiştir.

Yukarıda belirtilen değerler bazı ön yüzdürme tecrübeleri ile tesbit edilmiştir.

Buraya kadar izahı verilen deneylerin sonuçları ise şöylece özetlenebilir:

Mısır Nişastası:

Konsantre tenörü: %98 CaF_2
Flotasyon randımanı: %85,39
Konsantredeki kalsit: %1,02 CaCO_3
Sistem randımanı: %80,42

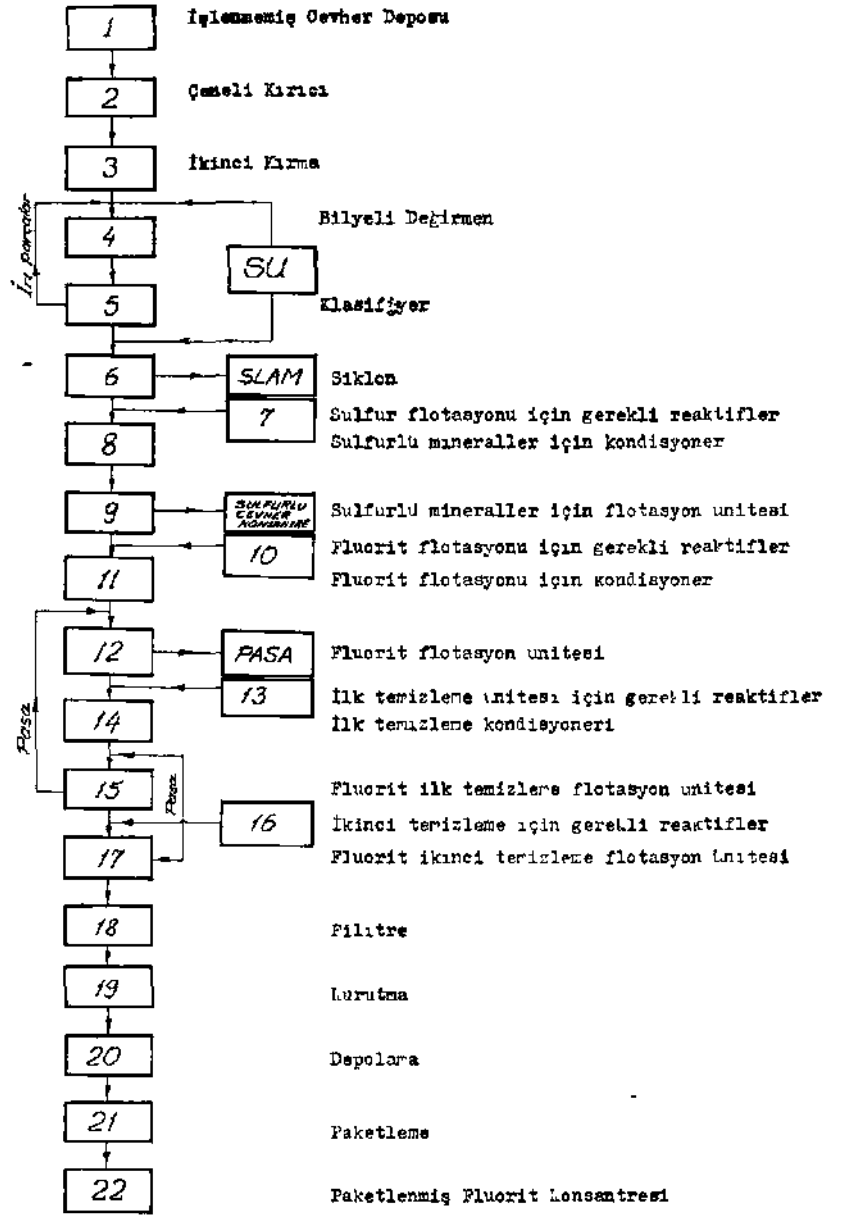
Valex:

Konsantre tenörü: %96 CaF_2
Randıman: %83,14
Konsantredeki kalsit: %1,64 CaCO_g
Sistem randımanı: %78,30.

5. Sonuç

Yukarıda verilen neticelerden de anlaşılacağı gibi, ortamı ısıtmaksız ve yaygın halde kullanılan valex veya Quebrocho diye bilinen palamut hulâsalarını kullanmaksız, asit safiyetinde fluorit konsantreleri elde edilebilmektedir. Bu işlem $+4^\circ\text{C}$ ye kadar kabili tatbik bir metoddur. Bu konsantrelerin PF süt-süsü (emülsiyonu) sodyum silikat ve mısır nişastası ile elde edüebildiği yapılan lâboratuvar çalışmalarının neticesidir. Bu neticeler bir kere de pilot tesiste de denenmelidir.

Bu sistemle çalışacak bir flotasyon tesisinin akım şeması Şekil 6'da gösterilmektedir.



Şekil 6 — Akın geması.

Türkiye'deki rezervlerin süratle etüd edilmesi ve belli bir noktada ekonomik kapasitede bir flotasyon tesisi kurulması ve yılda 15.000 ton konsantre elde edilmesi Türkiye ekonomisine önemli katkılar yapacak yeni bir iş sahası yaratmış olmaktadır.

Bu yönde yeni çalışmalara girişilmesini umarım.

Bibliyografik Tanıtım

1. Huribat, Coraetius S.: "Dana's Manual of Minerology". 15th Edn. (New York: John Wiley and Sons Inc. 1942) P. 216.
2. Bateman, Allan M.: "Economic Mineral Deposits". (John Wiley and Sons Inc., 1959) P. 734-738.
3. De Mille, John B.: "Strategic Minerals". 2nd Edn. (New York, Mc. Graw Hill, 1947) P. 191-200.
4. Dow Chemical Company: "Flatation Fundamentals and Mining Chemicals". 1960, P. 7.
5. Mamoon, Abu Khoder: "The Seperation of Cinnabar, stibnite and Scheelite by selective flotation and Leaching". M. Sc, Thesis, M.E.T.U. 1968.
6. Gaudin, A. M.: "Flotatoin". 2nd. Edn. (New York; McGraw Hill, 1957), 510 p.
7. Klassen, V. I. and Mokrousov, V. A.: "Introduction to the theory of flotation". (London, Butterworths), 1963.
8. Pryor, J. E.; Fleming, G. M.; Wrobel, A. §.: "Seperation of Minerals by froth flotation". U.S. Patent Office, No. 2.698.088, 1954.
9. D. W. Fuersteneau: "Froth flotation 50th Anniversary Volume". A.I.M.M.E. (New York, 1962), P. 200.
10. Blory, P.: "Activation and Deppresslon of Mineral Flotation with the Help of Metallic Cations". Copt, Rend. Vol. 254, 1963, 3193 P.
11. Ghiani, N.; Nossochi, P.: "Sodium silicate-metal salt mixtures in the flotation of fluorite minerals with calcite gangue". Ind. Mineria, Vol. 18, 1967, 431-438.

