

*H. Kırbaş & İ. Girgin*

## Yozgat-Akdağmadeni Grafitlerinin İki-Sıvı Ekstraksiyonu Yöntemi İle Zenginleştirilmesi Olanaklarının Araştırılması

H. Kırbaş

*Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü Fizibilite Etütleri Dairesi, 06520 Ankara.*

İ. Girgin

*Hacettepe Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü, 06532 Beytepe, Ankara*

**ÖZET:** Yozgat-Akdağmadeni grafitlerinin iki-sıvı ekstraksiyonu yöntemi kullanılarak zenginleştirilmesi olanakları araştırılmıştır. Deneysel çalışmalarda organik faz olarak kerozen kullanılarak % 20 C tenörlü numune zenginleştirilmiş ve zenginleştirmeye kerozen/su oranı, pH, pulp yoğunluğu, karıştırma hızı ve ekstraksiyon süresi parametrelerinin etkileri optimize edilmiştir. Ayrıca; birinci, ikinci ve üçüncü ekstraksiyon aşamalarının optimum koşulları ayırma etkinliği, tenor ve verim değerleri dikkate alınarak, Taguchi grafiksel yaklaşımı uyarınca değerlendirilmiştir.

Yapılan çok aşamalı deneyler sonucunda, birinci ekstraksiyon aşamasında % 55.24 verimle % 30.80 C tenörlü konsantre, ikinci aşamada % 11.62 verimle % 67.71 C tenörlü konsantre ve üçüncü aşamada % 42.67 verimle % 17.85 C tenörlü konsantre elde edilmiştir. Sonuçta, Yozgat-Akdağmadeni grafitlerine optimum koşullarda iki-sıvı ekstraksiyonu uygulanarak en fazla % 67.71 C tenörlü konsantre kazanılmıştır.

**ABSTRACT:** The concentration possibility of Yozgat-Akdağmadeni graphites was investigated using two-liquid extraction method. In the experimental work, composite sample containing 20 % C was concentrated using kerosene as the organic phase and the effects of kerosene/water ratio, pH, pulp density, agitation rate and time on concentration were optimized. Also, optimum conditions for first, second and third steps of two-liquid extraction were determined according to Taguchi's graphical approach considering separation efficiency, grade and recovery.

As a result of multi-stage tests, a concentrate of 30.80 % C with 55.24 % recovery at first extraction stage, a concentrate of 67.71 % C with 11.62 % recovery at second stage and a concentrate of 17.85 % C with 42.67 % recovery at third stage were obtained. Finally, a concentrate containing maximum 67.71 % C was obtained from Yozgat-Akdağmadeni graphites by two-liquid extraction method applied under optimum conditions.

### 1. GİRİŞ

Çok çeşitli kullanım alanı olan grafitin, teknolojik gelişmelerle birlikte tüketimi hızla artmış ve günümüzde vazgeçilemez bir endüstri hammadde haline gelmiştir. Grafitlerin zenginleştirilmesinde ham malzemenin ve elde edilecek ürünün özelliklerine bağlı olarak elle ayıklama, boyut küçültmeyi takiben sınıflandırma, kuru ve yaş gravite yöntemleri, safsızlıkları asit ve/veya alkali liçi ile uzaklaştırılmaları gibi çeşitli yöntemlerden yararlanılmaktadır (Noyan, 1983; Akar vd., 1986;

Andrews, 1992). Ancak, doğal yüzebilirliğinden dolayı, grafitin zenginleştirilmesinde kullanılan en yaygın yöntem flotasyondur (Aplan ve Fuerstenau, 1962; Arbiter vd., 1975; Yazar, 1988; Park ve Dodd, 1994). İn kristalli, pulsu ve damar tipi cevherlerin zenginleştirilmesi daha kolay olmakta ve söz konusu yöntemler tek başına veya gerektiğinde bir kısmı birlikte kullanılarak yeterince olumlu sonuçlar alınabilmektedir. Amorf tipte ve gang içerisinde dissimine halde dağılmış şekilde bulunan grafitlerin zenginleştirilmesinde ise, serbestleşme tane boyuna ulaşmak için ince

öğütme yapılması ve buna bağlı olarak grafitin gang minerallerinin yüzeyini boyaması ve kaplaması vb., sorunlarla karşılaşmakta ve tane boyunun belirli bir değerin (~10 $\mu$ m) altına düşmesi çoğu zenginleştirme proseslerinde çok ciddi olumsuzluklara neden olmaktadır (King, 1982).

Yedinci beş yıllık kalkınma planında (Toprak vd., 1996) grafitin ülkemiz için önemi vurgulanmakta ancak, yeni yatakların bulunması ve zenginleştirme konusunda ciddi yaklaşımlar bulunmamaktadır. Ülkemiz grafit ihtiyacının tamamına yakını ithalat yoluyla karşılanırken, herhangi bir grafit rezervi bulunmayan gelişmiş ülkelerin bir kısmı, hammaddeyi diğer ülkelerden almakta, hızla bu yönde yeni teknolojiler geliştirmekte ve dışarıya bu hammaddenin ürünlerini satarak büyük kazançlar sağlamaktadırlar. Hatta grafit teknolojisindeki bazı stratejik bilgiler, Amerika (NASA) başta olmak üzere, uzay teknolojisinde ileri gitmiş bazı ülkeler tarafından özenle korunmaktadır (Cameron ve Weis, 1960).

Cevher hazırlama yönünden işlenemez nitelikte bulunan ve çoğunlukla ince tane boyunda serbestleşen cevherlerin zenginleştirilmesindeki zorluklara dikkat çekilmekte (Fleming, 1973) ve işlenebilir tenöre sahip cevher yataklarının giderek azalması nedeniyle, söz konusu kaynaklardan yararlanılabilmeye konusunda yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bu konuda, bir yandan ince tanelerin karakterizasyonu ve zenginleştirilmesi konusunda yeni teknikler geliştirilmekte, öte yandan da ince tanelerin neden olduğu sorunların üstesinden gelebilmek için, işletme ve boyut küçültme tekniklerinde yemliklere giderek, istenmeyen ince tanelerin oluşumu önlenmeye çalışılmaktadır (Fuerstenau, 1980). Üst amaçla, zenginleştirme proseslerinde verimi artırabilmek için; ultraflotasyon, kolon flotasyonu, yağ flotasyonu, yağ aglomerasyonu, taşıyıcı flotasyonu, seçimli flokülasyon, iki-sıvı ekstraksiyonu (flotasyonu), elektroforez vb. tekniklerden yararlanılmaktadır (Collins ve Read, 1971; Somasundaran, 1975, 1979; Chander, 1978).

Akdağmadeni grafitlerinin klasik flotasyon yöntemiyle zenginleştirilmesine yönelik çalışmalar MTA tarafından gerçekleştirilmiş (Kumru ve Şahin, 1993) ve numunelerde mikron boyutunda olan grafitin (serbestleşme tane boyu -4  $\mu$ m) gang mineralleri içerisinde dissimine halde dağılmış olması nedeniyle endüstrinin talebine uygun en az %55-60 C tenörlü konsantr elde edilemeyeceği sonucuna varılmıştır. Bu çalışma kapsamında ise,

çok ince tane boylarına (O.ljam) kadar uygulama alanı bulabilen iki-sıvı ekstraksiyonu yöntemi ile Akdağmadeni grafitlerinin zenginleştirilmesi olanakları araştırılmıştır.

## 2. İKİ-SIVI EKSTRAKSİYONU YÖNTEMİ VE ETKEN OLAN PARAMETRELER

Minerallerin zenginleştirilmesinde, hidrokarbon yağlarının kullanıldığı prosesler 1860'lı yıllara kadar dayanmaktadır. Genelde nötr yağların kullanıldığı prosesler, yağ-su oranına ve sistemde hava kabarcığı bulunup bulunmamasına bağlı olarak, yağ aglomerasyonu, emülsiyon flotasyonu, iki-sıvı Ekstraksiyonu vb. değişik isimlerle anılmaktadırlar. Hava kabarcığının olmadığı uygulamalarda köpüğün yerini yağ tabakası, hava kabarcığının yerini ise yağ damlacıkları almaktadır. Bu tür yöntemlerin; mangan, kalay, altın, germanyum, alüminyum, hematit, kuvars ve kassiterit zenginleştirmesinde kullanıldıkları bilinmektedir (Shergold ve Mellgren, 1969; Raghavan ve Fuerstenau, 1975; Stratton-Crawley, 1979).

İki-sıvı ekstraksiyonu yönteminde, önce kazanılmak istenilen mineral tanelerinin yüzeyi uygun reaktiflerle hidrofob hale getirilerek organik faza alınmakta, sonra faz ayırımı yapılmakta ve, en son aşamada da katı-sıvı ayırımı yoluyla konsantr kazanılmaktadır. Ancak, kullanılan hidrokarbon yağları gang minerallerinin de yüzeyini etkileyip yüzmelerine sebep olduğunca, sisteme bastırıcı reaktifler üve edilmesi gerekmektedir. Mineralin doğal hidrofob olması durumunda ise, organik faz haricinde herhangi bir kimyasal reaktif kullanmaya gerek kalmamaktadır (Pires ve Solari, 1988).

İki-sıvı ekstraksiyonunda kullanılan yüzey aktif maddeler katı mineral tanelerinin yüzeyini hidrofob yaparak yağ damlacıklarının daha kolay yapışmasını sağlamakta ve yağ-su ara yüzeyine soğurularak arayüzey gerilimini düşürmektedirler. Yağ-su ara yüzey geriliminin düşmesi, hem küçük yağ damlacıklarının oluşumuna, hem de yağ-su emülsiyonunun kararlı olmasına yardımcı olmaktadır. Ancak, ara yüzey gerilimindeki aşırı azalmalar, özellikle faz ayırımında beklenmeyen sorunlarla karşılaşılmasına neden olabilmektedir. Bu sorun, özellikle proseste uzun zincirli toplayıcılar kullanıldığında daha da önemli hale gelmektedir (Raghavan ve Fuerstenau, 1975).

### *H. Kirbaş & I. Girgin*

İki-sıvı ekstraksiyonunda; hava/su arayüzey gerilimine göre, yağ/su arayüzey geriliminin daha düşük olması, tane-yağ damlacığının moleküller arası kuvvetlerinin tane-hava kabarcığınıninkine göre daha yüksek olması, yağ damlacıklarının hava kabarcıklarına göre daha yüksek momentuma sahip olmaları uygulamanın başlıca avantajları olarak sıralanabilir. Bunların bir sonucu olarak, daha geniş bir yüzey alanı oluşumu ile daha fazla sayıda tanecik-damlacık çarpışması gerçekleşebilmekte ve daha fazla tane tane yağ damlacığına yapışarak toplanması mümkün olabilmektedir. Buna karşılık; şiddetli ve hızlı karıştırma sonucu emülsiyonun kararlı hale gelmesi ve organik faz hanemde kullanılan toplayıcının yağ fazına geçmesi ise başlıca dezavantajları oluşturmaktadır (Sivanrohan, 1990). Emülsiyonun kararsız hale getirilmesi için; sântırfüljler, sedimantasyon, filtreleme veya elektrolit ilavesi yöntemleri kullanılmakta ve yağ fazı geri kazanılarak tekrar kullanılabilir. Öte yandan, su kullanımının fazla olması bir dezavantaj gibî görünmesine karşın, kullanılan suyun da tükürme ve filtreleme -sonrası yeniden kullanılması söz konusu olabilmektedir (Shergold ve Mellgren, 1969; Sivamohan, 1990).

Yağ/su ekstraksiyonu yöntemleri ile etkin bir zenginleştirme yapılabilmesi için kullanılması gerekli yağ miktarı konusunda iki farklı yaklaşım bulunmaktadır. McCarroll (1950) ton cevher başına 100 kg oranında reaktif ilavesi yapılmasının gerekliliğini savunurken, Lapidot ve Mellgren (1960)\*, Aplan ve Fuerstenau (1962) ve Karjalhati (1972) 1 kg reaktif ilavesini önermektedirler.

Özellikle iyonik olmayan toplayıcıların söz konusu olduğu proseslerde, toplayıcı adsorpsiyonu ve seçicilik açısından, pH etken parametre olmaktadır (Sutherland ve Wark, 1955). Hava-su-mineral sistemlerinde temas açısı, hidrofobluğun bir göstergesidir ve grafitin temas açısı da oldukça yüksek ve suyun pH'ına bağlı olarak değişmektedir. Örneğin, Seylan grafitinin temas açısının, pH 2-9 arasında, 77°-81° arasında değiştiği belirtilmektedir (Arbiter vd., 1975). Zaten, grafit flotasyonu da yaklaşık pH 8 dolaylarında yapılmaktadır (Wakamatsu ve Numata, 1991; Raghavan vd., 1992).

### **3. DENEYSSEL ÇALIŞMALAR**

#### *3.1. Numunelerinin Hazırlanması, Serbestleşirle Tane Boyu ve Derecesinin Belirlenmesi*

Cevher yatağından, damarın uzanımına dik kesitler oluşturacak şekilde yarmalar açılarak 160 m' hafriyat yapılmış ve değişik noktalardan yarma numuneleri alınmıştır. Numuneler harmanlandıktan sonra bıçaklı bölücü yardımıyla homojen bir şekilde azaltılmış ve boyut küçültme işlemi takiben; fiziksel, kimyasal ve mineralojik analizler ile deneysel çalışmalarda kullanmak üzere numuneler hazırlanmıştır.

MPV-SP Leitz Model reflektans (yansıma) ölçme mikroskopunda yapılan incelemelerde kompozit numunenin; kıl mineralleri, kalsit, az miktarda kuvars, kısmen dissémine halde mikro oluşumlu organik madde (~ %20), çok az miktarda İclont, serizit ve pirit içerdiği belirlenmiştir. Ayrıca öğütülmüş malzemeden hazırlanan farklı tane boyu aralığındaki numunelerde yapılan analizler sonucunda serbestleşme tane boyunun yaklaşık 2-3 µm ve serbestleşme derecesinin ise 4 µm'nin altında % 75 olduğu belirlenmiştir. Aynı mikroskobun bilgisayara bağlı MPV Geor software programı ile birlikte çalıştırılması ile ölçülen ortalama reflektans (Rmax) değeri ise 6.073 olarak bulunmuştur.

#### *3.2. Deneysel Numunelerinin Fiziksel, Kimyasal ve Mineralojik Özelliklerinin Belirlenmesi*

Numunenin yoğunluğu 2.50 g/cm<sup>3</sup> olarak belirlenmiş ve X-ışını floresans analiz yöntemi (Philips PW 1480) kullanılarak gerçekleştirilen kimyasal analiz sonucu ise Çizelge-1'de verilmiştir.

Numunedeki minerallerin belirlenmesi için, Philips PW 3710 tipi XRD cihazı kullanılmış ve elde edilen desendeki ana mineral piklerinin ASTM-Kart No:23-64 de verilen grafit pikleri ile uyumlu olduğu anlaşılmıştır. Gang mineralleri olarak ta kuvars, kalsit, mika, pirit ve kıl minerallerine ilişkin pikler gözlenmiştir.

Çizelge-1, Akdağmadeni Grafitinin X-ışını  
Fluoresans Analiz Sonuçları

| Bileşim                        | %     | Bileşim          | %     |
|--------------------------------|-------|------------------|-------|
| SiO <sub>2</sub>               | 40.79 | K <sub>2</sub> O | 4.28  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 19.86 | TiO <sub>2</sub> | 1.11  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5.86  | P A              | 0.04  |
| MnO                            | 0.02  | Cr               | 0.02  |
| MgO                            | 1.03  | Zr               | 0.01  |
| CaO                            | 5.17  | Yanma Kaybı      | 21.09 |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.04  | Toplam           | 99.32 |

Numunenin, hangi sıcaklıklarda faz değişimine ve ağırlık kaybına uğradığını belirlemek amacıyla, termogravimetrik (TGA) ve differansiyel termal (DTA) analizleri, Rigaku Model No: 2-22E2 termal analizör kullanılarak yapılmış ve 25 TC ile 1000 TC arasında desenler elde edilmiştir. Özellikle karbonat kökenli, grafitik olmayan karbon miktarını belirlemek amacıyla, hem orijinal grafit numunesinin, hem de kalsiti uzaklaştırılmış grafit numunesinin TGA ve DTA analizleri yapılmıştır. Desenlerin değerlendirilmesi sonucunda, her iki numunenin de 65-90 TC arasında nem içeriğini ve 630-780TC arasında da içerdiği karbonu tamamen kaybettiği belirlenmiştir. Orijinal numune 630-780TC arasında %20.1 ağırlık azalması olurken, kalsiti uzaklaştırılmış temiz numunede ise %16.6'lık bir ağırlık kaybı olduğu belirlenmiştir.

Yapılan değerlendirmeler sonucunda; toplam karbon içeriğinin yalnızca grafitik karbondan kaynaklanmadığı, karbonat ve amorf karbondan gelen karbon da bulunduğu ve bu anlamda bir düzeltme yapılmasının gerektiği sonucuna varılmıştır.

### 3.3. Grafitleşmemiş Karbon ve Grafitin Karbon İçeriklerinin Belirlenmesi

Numunedeki grafitleşmemiş amorf karbonun miktarı, amorf karbonun yoğunluğu (1.4-2.0 g/cm<sup>3</sup>) ile grafitik karbonun yoğunluğu (2.2-2.3 g/cm<sup>3</sup>) arasında oluşturulan bir ağır ortamda yüzdürülerek bulunmuştur. Buna göre, aseton ve iyodometandan 2.08 g/cm<sup>3</sup> yoğunlukta bir çözelti hazırlanmıştır. Daha sonra öğütülmüş numuneden 15'er gram olmak üzere, 3 ayrı deney numunesi

hazırlanarak, karıştırma hızı 2000 dev/dak'da ve karıştırma süresi de 30 dakikada sabit tutularak deneyler yapılmış ve sonuçların ortalaması alınarak grafitleşmemiş karbon içeriğinin, %0.2'lik kısmının amorf karbondan geldiği belirlenmiştir.

Numunedeki karbonatların miktarı ise, numuneyi hidroklorik asit veya nitrik asit ile yıkama-sonrası açığa çıkan ağırlık kaybından bulunmuş ve yapıdaki karbonatlardan gelen grafitik olmayan, karbon içeriği ortalama %3.5 olarak belirlenmiştir. Bu değeri, orijinal ve kalsiti uzaklaştırılmış grafit numuneleri için ayrı ayrı yaptırılan TGA ve DTA analiz sonuçları da doğrulamaktadır.

Tüm numunelerin karbon analizleri ASTM standartlarına uygun olarak (ASTM, 1976) yapılmıştır. Buna göre numunelerin toplam ve grafitik karbon içerikleri Eşitlik-1 ve Eşitlik-2 kullanılarak belirlenmiştir.

$$\text{Toplam C (\%)} = 100 - (\%nem + \%kül) \quad (1)$$

$$\text{Grafitik C (\%)} = \text{Toplam C (\%)} - 3.7 \quad (2)$$

Deneyisel çalışmalarda elde edilen konsantrelerin analiz sonuçlarından %3.7'lik grafitik olmayan değer çıkarılmasıyla, grafitik karbon içerikleri verilmiştir.

### 3.4. Optimum Koşulların Belirlenmesi Amacıyla Yapılan On Deneyler

Deney tasarımı 2" faktöriyel deney düzenlemesine göre yapılmış, her bir parametre için yapılan on deneyler sonucunda, maksimum (+) ve minimum (-) olmak üzere iki farklı seviye tespit edilmiş (Hicks, 1974) ve belirlenen parametrelerin farklı seviyelerinde deneyler yapılmıştır.

Parametre sayısı fazla olduğundan (n>4) deneyler tekrarsız yapılmıştır. Ancak, bu deneylerin tekrarlanabilirliğinin belirlenmesi amacıyla, ç etkileşimin ve dolayısıyla hatâ gelme olasılığının fazla olduğu, dördü ve beşli iç etkileşim olan deney koşullarında, tekrar deneyleri yapılmış ve sonuçta, C tenöründe  $\pm$  % 1.5-2 ve verimde de  $\pm$  % 5-6 hassasiyetle çalışabileceği anlaşılmıştır.

2" faktöriyel deney tasarımına uygun olarak yapılan deneylerin değerlendirilmesi ise Taguchi grafiksel yöntemine göre yapılmıştır. Bu yaklaşıma göre, deneysel çalışmaların sonunda

### H. Kırbas & I. Girgin

ulaşılacak istenen sonucun maksimum veya minimum olmasına göre, deneylerde etken olan parametrelerin eğiliminin hangi yönde olmas gerektiği bulunabilmektedir (Ranjit, 1990)/ Bu yöntemde göre deney sonuçlarının değerlendirilmesinde; optimum deney koşullarının belirlenmesi, parametrelerin seviyelerinebağlı olarak, sonuçları hangi yönde etkilediğinin belirlenmesi ve optimum koşullarda hangi sonuçların alınacağıının belirlenmesi başlıca amaçları oluşturmaktadır.

Öncelikle parametrelerin minimum ve maksimum seviyeleri x. eksenine, değerlendirilmenin yapılacağı deney sonucu (ayırma etkinliği, verim veya tenor) ise y eksenine yerleştirilerek, parametrelerin eğilimleri belirlenmiş ve daha sonra deneylerin koşulları buna göre oluşturulmuştur. Daha sonra yapılan deneylerde, iki-sıvı ekstraksiyon, uygulamasının grafitin zenginleştirilmesinde uygulanabilirliğinin belirlenmesi amacıyla reaktif dozajı (R/S), palp yoğunluğu (g), ekstraksiyon süresi (T), karıştırma hızı (V) ile pH'ın proses üzerindeki etkileri test edilmiş ve bu parametrelerin optimum seviyeleri belirlenmiştir.

Yapılan değerlendirmelerde; verim ve tenörle birlikte, her ikisinin beraber değerlendirildiği ayırma etkinliği (Es) değerleri de kullanılmış (Schulz, 1970) ve bu değerler Eşitlik 3. kullanılarak hesaplanmıştır.

$$-Es=R(c-f)/(c_m-f) \quad (3)$$

Burada; Es = Ayırma etkinliği  
c =Konsantretenörü  
c<sub>m</sub> = Ulaşılacak maksimum tenor  
f = Besleme tenörü  
R = Verim

dir.

Birinci, ikinci ve üçüncü ekstraksiyon aşamalarına her birisi için, ayrı ayrı deney sonuçlarının değerlendirilmesi yapılarak, bu aşamalarda deneylerin hangi parametre seviyelerinde yapılması gerektiği belirlenmiştir. Bu amaçla, 2" faktöriyel düzenlemesine göre yapılan deneylerin sonuçları, verim, tenor ve

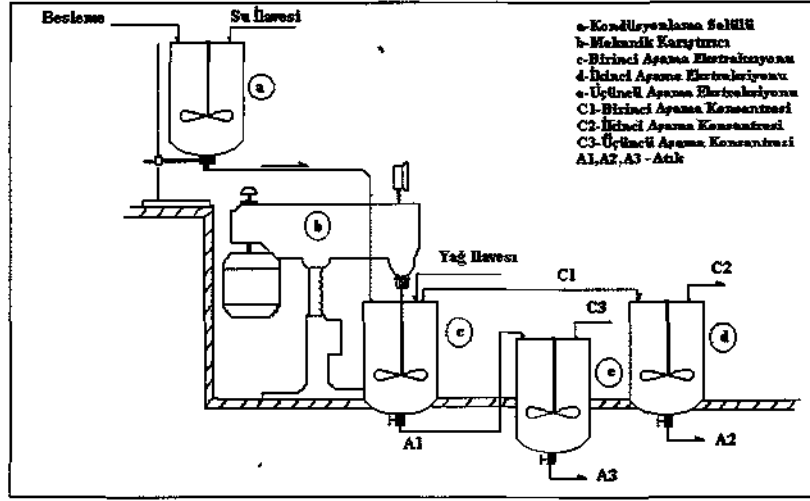
ayırma etkinliği değerleri açısından ayrı ayrı değerlendirmeye alınmıştır.

Grafit, doğal yüzebilir bir mineral olduğu için, iki-sıvı ekstraksiyonunda organik faza çekmede herhangi bir sorunla karşılaşmamaktadır. Yapılan ön denemelerde organik faz olarak benzin, mazot, kerozen, toluen ve izo-butanol kullanılmış ve en iyi sonuç kerozenden alınmıştır.

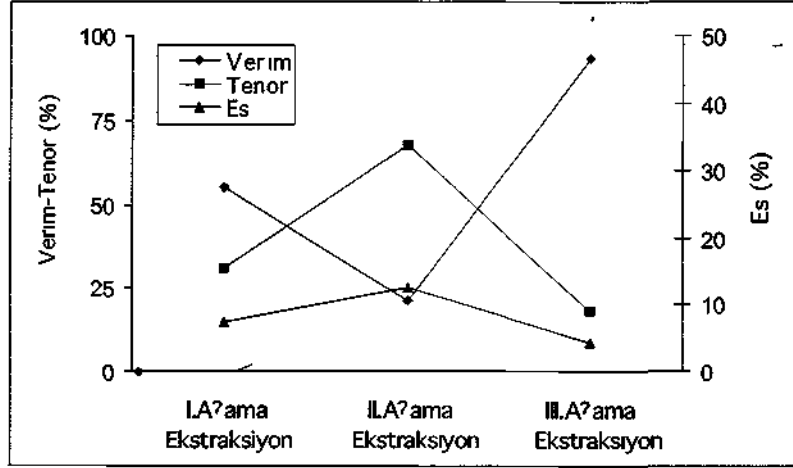
Kerozen kullanılarak yapılan tek aşamalı iki-sıvı ekstraksiyonu deneylerinde kerozen/su oranı, pH, palp yoğunluğu, karıştırma hızı ve süre birer değişken olarak ele alınmış ve optimum koşullar belirlenmiştir. Tek aşamalı deneylerden yeterince yüksek tenörlü konsantr elde edilemediği için, birinci, ikinci (temizleme) ve üçüncü (süpürme) ekstraksiyon aşamalarını içeren çok aşamalı ekstraksiyon deneylerinin yapılması yoluna gidilmiştir. Sonuçta, birinci ekstraksiyon aşaması için kerozen/su oranı 1/1, ortam pH'ı 6.0, palp yoğunluğu %2 katı, karıştırma hızı 2000 dev/dak. ve ekstraksiyon süresi 20 dakika; ikinci aşama için kerozen/su oranı 1/5, ortam pH'ı 6.0, palp yoğunluğu %0.5 katı, karıştırma hızı 750 dev/dak., ekstraksiyon süresi 2.5 dakika ve üçüncü aşama için kerozen/su oranı 1/1, ortam pH'ı 6-5, palp yoğunluğu %1.5 katı, karıştırma hızı 2000 dev/dak., ekstraksiyon süresi de 20 dakika olarak belirlenmiştir.

### *3. 5. Optimum Koşullarda Yapılan Deneyler*

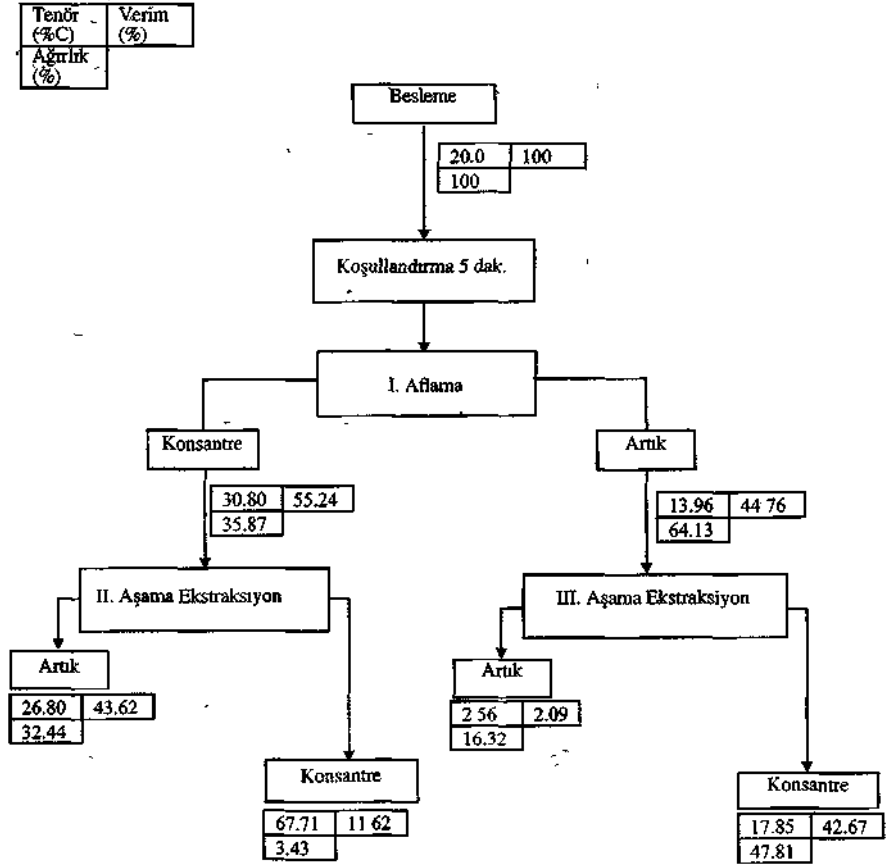
Çok aşamalı ekstraksiyon deneylerinde kullanılan düzenek Şekil 1'de verilmektedir. Belirlenen optimum koşullarda yapılan deneylerin sonucunda, birinci ekstraksiyon aşamasında %55.24 verimle %30.80 C tenörlü konsantr, ikinci aşamada %11.62 verimle %67.71C tenörlü konsantr ve üçüncü aşamada ise %42.67 verimle %17.85 C tenörlü konsantr elde edilmiştir. Ekstraksiyon aşamalarına göre tenor, verim ve ayırma etkinliğinin değişimi Şekil 2'de verilmektedir. Optimum koşullarda elde edilen sonuçlar ile madde denkleğinden hesaplanan diğer sonuçları içeren akım şeması ise Şekil 3'deki genel akım şemasında verilmektedir.



Şekil 1. İki -sıvı ekstraksiyonunda kullanılan deney düzeneği



Şekil 2. Ekstraksiyon aşamalarına göre C tenoru, venm ve ayırma etkiğinnm değışimi



Şekil 3. Optimum koşulların belirlenmesinden sonra oluşan genel akım şeması ve elde edilen sonuçlar

#### 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Akdağmadeni grafitlerinin amorf tipte olduğu ve ortalama % 20 C yarımda gang mineralleri olarak kuvars, kalsit, mika ve çeşitli kil minerallerini içerdiği belirlenmiştir. Numunelerin grafitik karbon yanında, karbonat ve grafitleşmemiş karbon da içerdiği yapılan analizler sonucunda ortaya çıkarılmıştır. Cevherdeki grafit  $-4 \mu m$  tane boyunda bile ancak % 75 dolaylarında serbestleştiği için, çok ince tane boyu fraksiyonlarında bile karbon açısından herhangi bir zenginleşme gözlenmemekte ve klasik flotasyon uygulamaları

ile zenginleştirilmesi mümkün olamamaktadır. Bu nedenle, söz konusu tane boylarında etkili bir ayırma yapılabileceği düşüncesiyle iki-sıvı ekstraksiyonu yöntemi kullanılması yoluna gidilmiştir.

Optimum koşullarda yapılan deneyler sonucunda, birinci ekstraksiyon aşamasında %55.24 verimle %30.80 C tenörlü konsantre, ikinci aşamada %11.62 verimle %67.71C tenörlü konsantre ve üçüncü aşamada da %42.67 verimle %17.85 C tenörlü konsantre elde edilmiştir. Sonuçta, sistemde herhangi bir geri besleme yapılmaksızın, girişteki

besleme üzerinden yapılan hesaplamalar doğrultusunda, %11.62 verimle, %67.71 C tenörlü konsantre elde edilebileceği sonucuna varılmıştır. Çok aşamalı deney sonuçları değerlendirildiğinde, birinci ve ikinci ekstraksiyon aşamalarında, kerozen/su oranının verimi çok etkilediği ve bu oranın 1/1'in üzerine çıkması durumunda verimin hızlı bir şekilde azaldığı gözlenmiştir. Kerozen/su oranının 1/1'i aşması durumunda fazların birbiri içerisinde dağılması yer değiştirmekte (inversiyon) ve sulu faz, organik faz içerisinde dağılmaya başlamaktadır. Bu durumda, miktarı fazla olan organik fazda katı tanecik yüklenmesi aşırı olmakta ve fazların ayrılması sırasında sulu faza olan kaçak miktarı artmaktadır. Bu olay ise verimin azalmasına neden olmaktadır.

İki-sıvı ekstraksiyonunda ortam- pH'ı da oldukça önemli olmakta ve en iyi sonuç her üç aşama için de pH 8.0 dolaylarında elde edilmektedir. Bu pH koşulunu sağlamak için sulu faz pH'ını yaklaşık 6.0 dolaylarında tutmak gerekmektedir. Zira, kerozenle karıştırıldığında ortam pH'ında yaklaşık 2 birimlik bir artış olmaktadır. En uygun pH değerinin 8.0 dolaylarında olması literatür bulguları ile uyum içerisinde bulunmaktadır. Zaten, pH 7.0-9.0 arasında grafitin temas açısı dolayısı ile de hidrofobik özelliği maksimum değerlerde olmaktadır.

Karıştırma hızı organik fazın sulu faz içerisinde etkili bir şekilde karışabilmesi açısından önemli olmakta ve karıştırma hızının artışı ile, her üç aşamada da, verim sürekli bir artış göstermektedir. Verimdeki bu artışı, karıştırma hızının >artığı ile iki fazın etkili bir şekilde karışması sonucu yüzeyi grafit tarafından boyanmış taneciklerin de organik faza geçmesi ile açıklamak mümkündür. Ancak, organik faza geçen gang mineralleri miktarının artışı tenörde bir azalmanın olmasına neden olmaktadır. Dolayısı ile 2000 dev/dak.'dan daha yüksek hızlarda çalışmak, özellikle tenor açısından olumlu olmamakta ve karıştırma hızının daha da artışı ile emülsiyon kararlılığının artmasına bağlı olarak iki fazın birbirinden ayrılmasında zorluklarla karşılaşmaktadır.

Yapılan değerlendirmeler sonucunda, sürenin artışı ile verimde pek fazla olmasa da düzenli bir artış, tenörde ise benzer şekilde bir azalma olduğu görülmektedir. Benzer bir eğilim, palp yoğunluğu artışına bağlı olarak birinci ekstraksiyon aşamasında'da gözlenmektedir. Ancak, ikinci ve özellikle üçüncü aşamalarda palp yoğunluğunun etkisi daha belirgin olmakta ve daha seyreltik palp

yoğunluklarında çalışma gereği ortaya çıkmaktadır. Özellikle ikinci aşamada daha seyreltik palp yoğunluklarında çalışılmasının nedeni konsantreyi içeren organik faza, gang minerali tanelerinin geçmesini ve damlacıklar arasına sıkışarak hapsolmesini önleyerek daha yüksek tenorlu malzeme kazanımını sağlamaktır.

Sonuç olarak; +32 - 4 j.m tane boyu aralığında karbon açısından herhangi bir fraksiyonel zenginleşme olmadığı, çok aşamalı uygulama sonucunda elde edilen konsantre tenorunun (%67.71 C) endüstriyel kullanımda yeterli olduğu ve bu nitelikteki malzemenin döküm sanayiinde ve iletken kaplamaların yapımında kullanılabileceği, laboratuvar ölçeğe kesikli olarak yapılan bu çalışma sonuçlarının uygulanabilirliğinin belirlenmesi amacıyla sürekli çalışma- koşullarında deneyler yapılması ve verimde yeterli artışın sağlanabilmesi durumunda da çalışmalara pilot ölçeğe devam edilmesinin uygun olacağı sonucuna varılmıştır.

#### KAYNAKLAR

- Akar, A., Çilingir, Y., Köktürk, U. ve Aytekm, Y., 1986, Grafit ve zenginleştirilmesinin dünyadaki ve Türkiye'deki önemi, 1. Uluslararası Cevher Hazırlama Sempozyumu, 2,685-711
- Andrews, P.R.A., 1992, The beneficiation of Canadian graphite ores; a review of processing studies at CANMET, Industrial Minerals, (CİM Bulletin), 76-83"
- Aplan, F.F. and Fuerstenau, D.W., 1962, Principles of nonmetallic mineral flotation, In Froth Flotation (Ed. D.W. Fuerstenau) 50\* Anniversary Volume, AIME, Metall. Petrol. Eng. 170-214
- Arbiter, N., Fujii, U., Hansen, B. and Stewart, B.V., 1975, Surface properties of hydrophobic solids, American Inst. Chem. Eng. Symp. Series, No:150, 71,176-182
- ASTM, 1976, Annual Book of ASTM Standarts, Part 17, American Society of Testing Material
- Cameron, E.N. and Weis P.L., 1960, Strategic Graphite, a survey, -Bulletin 1082-E,- US Geological survey, 250-252



*H. Kirbaş & İ. Girgin*

- Chander, S., 1978, Recent development!! in flotability of fine particles-a review, Trans. Indian Inst.of Metals, 31,12p.
- Collins, P.N. and Read, A.D., 1971, The treatment of slimes, Min. Sei. Eng., 3, 19-31
- Fleming, M.G., 1973, Man and minerals- a viable contract, 10th. Int. Min. Proc. Cong., London, 18 p.
- Fuerstenau, D.W., 1980, Fine particle flotation, in Fine Particle Processing (Ed. P. Somasundaran), AIME; Tech. Publ.,1,669-706
- Hicks, CR., 1974, Deneş Dözenlemede İstatistiksel Yöntemler, (Çev; Muluk Z., Toktamış, Ö., Kurt, S. ve Karaođlan, 104 p.
- Karjalhati» K., 1972, Factors affecting the conditioning of an apatite ore for agglomeration flotation, Trans. Inst. Mİn. Metall., 81, C219
- King, R.P., 1982, Flotation of fine particles, In Principles of Flotation (Ed. R.P. King), 215-225
- Kumru, C. ve şahin, N., 1993, Yozgat-Akdağmadeni grafit numu-nesinin zenginleştirme alışmaları, MTA Teknoloji şubesi raporu, no: 207, 22
- Lapidot, M. and Mellgren, O.,1960, Conditioning and flotation of ilmenite ore, Trans. Inst. of Mining and Metall.,77, C149
- Noyan, E., 1983, Doğal Grafit; zenginleştirilmesi, kullanımı ve grafit ürünlerinin yapısı, TMMOB, Metalürji Mühendisleri Odası Yayını, 29, 24-28
- Park, J.G. and Dodd, D.S.,1994, The Merelani graphite project-Tanzania, Minerals Engineering, 7, 371-387
- Pires, M. and Solari J.A, 1988, Ultrafine coal beneficiation by liquid-liquid extraction, Canadian Inst, of Mining and Metallurgy, 363-372
- Raghavan, P., Sivam, C, Lalithambika, M. and Damodaran, A.D., 1992, Removal of ultrafine graphite impurities from China clay, by floe flotation, Int. Journal of Mineral Processing, 36, 51-61
- Rađhavan, S. and Fuerstenau, D.W., 1975, On the wettability and flotation concentration of submicron hematite particles with octylhydroxamate as collector, AIChE Symp. Series No=150, 71,159-167
- Ranjit, K.R., 1990, Aprimer on the Taguchi Method,(Ed. K.R. Ranjit) Newyork, 40-99
- Shergold, H.L. and Mellgren, O., 1969, Concentration of minerals at oil-water interface, Trans. Inst. Min. Metall., 78, C121-C132
- Sivamohan, R., 1990, The Problem of Recovering Very Fine Particles In Mineral Processing, International Jgurnal of Mineral Processing, 28, 247-288
- Somasundaran, P., 1975, Fine Particles Treatment, In Mineral Processing (Ed. P. Somasundaran. and Fuerstenau, D.W.), 125-133
- Somasundaran, P., 1979, Processing mineral fines, Eng. Mining Journal, 180 (12), 64-68
- Stratton-Crawley, R., 1979, Oil flotation; two-liquid flotation technique In Beneficiation of Mineral Fines (Ed. P. Somasundaran and N. Arbiter), New York, 317-330
- Sutherland, K.L. and Wark, I.W., 1955 nPrinciples of flotation, 388p
- Toprak, S. Can, G. ve Kırşan, H.İ., 1996, Grafit, Diğer Endüstri Mineralleri, DPT Yedinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, 39-72
- Wakamatsu, T. and Numata, Y., 1991, Flotation of graphite, Minerals Engineering, 4, 975-982.
- Yarar, B., 1988, Flotation, Ullmans Encyclopedia of Industrial Chemistry, B.2, 23-1