

Türkiye 16. Madencilik Kongresi / 16th Mining Congress of Turkey, 1999, ISBN 975-395-310-0

KÜTAHYA-GEDİZ-PUSATLAR KÖYÜ FLUORİT CEVHERİNİN FLOTASYONLA ZENGİNLEŞTİRME ÇALIŞMALARI

KÜTAHYA - GEDİZ - PUSATLAR VILLAGE WHERE FLUORITE ORE FLOTATION STUDIES

A. Uçar

Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya Meslek Yüksek Okulu, Kütahya

H. Özdağ

Osmangazi Üniversitesi, Müh. Mim. Fak. Maden Mühendisliği Bölümü, Eskişehir

ÖZET: Fluoritten kalsitin seçimli olarak ayrılmasını sağlamak için anyonik ve katyonik flotasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla ilk önce temiz fluorit ve kalsitin elektrokinetik potansiyelleri ölçülmüş, sonra bu mineraller üzerinde mikro flotasyon deneyleri yapılmış ve bulunan en iyi sonuçlar doğal numuneler üzerinde denenmiştir. Son aşamada ise laboratuvar tipi hücrede temizleme flotasyon deneyleri yapılmıştır.

Elektrokinetik ölçümlerde fluoritin sıfır yük noktası pH 3.6'da belirlenmişken, kalsit ölçüm yapılan bütün pH değerlerinde negatif yüzey yükü göstermiştir.

%60 CaF₂ tenörlü yapay fluorit-kalsit karışım numuneleri üzerinde yapılan mikro-flotasyon çalışmalarında en iyfsonucu, anyonik flotasyon deneylerinden elde edilen ağırlıkça %58.2'lik %91.52 CaF₂ tenörlü ve %88.80 CaF₂ verimli konsantre vermiştir. Katyonik flotasyon deneylerinden elde edilen en iyi sonuç ise %94.81CaF₂ tenörüne ve %88.49 CaF₂ verimine sahip fluorit konsantresi olmuştur. Son aşamada; %41.06 CaF₂ tenörlü Kütahya Pusatlar bölgesinden alınan doğal numunelerle laboratuvar tip hücrede yapılan temizleme flotasyon çalışmalarında, %98.05 CaF₂ tenörlü fluorit konsantresi %34.62 CaF₂ verimiyle elde edilmiştir.

ABSTRACT: In this work, anionic and cationic flotation experiments were carried out to achieve selective separation of calcite from fluorite. Firstly, electrokinetic potentials of pure fluorite and calcite were measured and then microflotation experiments were carried out on these minerals and the best results found are applied on natural samples. At the last stage, on the laboratory cell, cleaning flotation experiments were done.

Zero point of charge of fluorite was determined as pH 3.6 while calcite had negative surface charge in the pH range studied.

Both anionic and cationic flotation of minerals were conducted. Anionic flotation of fluorite produced the best results. A final product of fluorite containing 91,52 % CaF₂ was obtained from an artificial mixtures of fluorite and calcite sample containing 60 % CaF₂ with a yield of 58.2 %. The best conditions obtained from the artificial mixtures of minerals were also applied to the natural sample containing 41.06 % CaF₂ from Kütahya Pusatlar region. A final product, obtained in cleaning flotation experiments, after testing a number of variables were 34.62 % recovery and 98.05 % CaF₂ content.

1. GİRİŞ

Stratejik ve ticari değeri büyük olan fluorit, cam ve seramik sanayimden optik sanayiine, kimya sanayimden metalürji sanayiine kadar çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır (Musson, 1977; Kınkoğlu, 1990).

Fluorit genellikle kalsit ve kuvarla birlikte bulunur. Fluorit cevherlerinin zenginleştirilmesi, içerdiği minerallerin Özelliklerinden çok, kullanım yerine

göre çeşitlilik gösterir. Örneğin; metalürji ve seramik sanayii için gravite yöntemleri yeterli olurken, hidroflorik asit üretimi için yüksek tenörlü fluorit konsantresi gerektiğinden flotasyon zenginleştirilmesi tek yoldur.

Fluoritin serbestleşmesi iri boyutlardan ince boyutlara kadar değiştiği için, seçilecek zenginleştirme yöntemi serbestleşme boyutuna göre de çeşitlilik gösterebilmektedir. Genellikle iri boyutlarda serbestleşen cevherlere gravite

yöntemleri, daha ince boyutlarda serbestleşenlere ise flotasyon uygulanmaktadır. Gravite yöntemlerinin uygulanmasında pek sorunla karşılaşmaz. Esas sorunu flotasyonda florit ile benzer yüzey özelliklerine sahip oldukları için aynı davranışı gösteren kalsit yaratmaktadır.

Flotasyon İle floritten kalsitin ayrılmasında en çok kullanılan kollektörler çeşitli yağ asitleri ve onların tuzlarıdır. Bunlar Özellikle oleik asit ve onun tuzu olan sodyum oleattır. Bunların yanında sülfatlar, sülfonatlar ve aminler de kollektör olarak kullanılmışlardır (Çelik, 1994; Hanna, 1976; M.T.A., 1979; Sutherland, 1995; Tolun, 1976).

2. MALZEME VE METOD

Flotasyon ve zeta potansiyel ölçümü çalışmalarında kullanılan kalsit ve fluorit örnekleri Kütahya-Gediz-Pusatlar köyü cevher yatağından alınmıştır.

Konili kırıcıda 1 mm'nin altına indirilen tüvenan cevherden binoküler mikroskopla beyaz renkli temiz kalsit ve mor renkli temiz fluorit taneleri seçilmiştir. Seçilen numuneler porselen değirmende 0.150 mm'nin altına öğütülmüştür. Bu numuneler de 0.038 mm'lik elekten elenerek elek üstü flotasyon çalışmalarında kullanılmıştır. Elek altı İse agat havanda kuru olarak öğütülmüş, 10 mikronun altı dekantasyon ile ayrılmış ve distile suda elektrokinetik çalışmalar için saklanmıştır.

Mikroflotasyon deneyleri yaklaşık 200 ml hacimli pleksiglasdan yapılmış kolon selülünde yapılmıştır. Hava, Peristaltik pompa ile hücrenin altındaki 0.016-0.046 mikron gözenekli G-3 cam krozesin İn filtre kısmına verilmiştir; bu sayede havanın filtreden geçerken kabarcık oluşturması sağlanmıştır. Besleme pülpü 5 gr. numune, 200 ml. saf su ile hazırlanmıştır. Pülp manyetik karıştırıcı yardımıyla uygun reaktifler eklenerek kıvamlandıktan sonra hücreye beslenmiştir. Yıkama suyu İse üstten fiskeye yardımıyla çok yavaş damlalar şeklinde uygulanmıştır. Köpük taşma ile alınmıştır. Temizleme flotasyon çalışmalarında ise, laboratuvar tip Denver marka 1 İt'lik flotasyon makinası kullanılmıştır. Deneylerde, yapay numunelerle aynı şekilde hazırlanıp her bir deney için 300'er gr. olarak ayrılmış doğal numuneler kullanılmıştır.

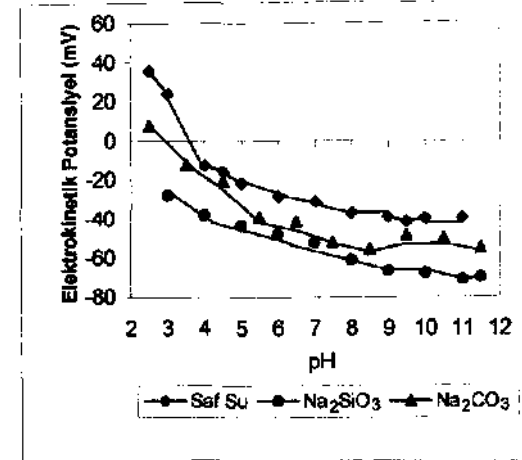
Anyonik flotasyon deneylerinde oleik asit, sodyum oleat ve Cyanamid Firması tarafından üretilen sülfonatlar kollektör olarak kullanılmıştır. Bastına olarak da Na_2SiO_3 , Na_2CO_3 ve Quebracho kullanılmıştır. Katyonik flotasyon deneylerinde ise

Hoechst ve Armac tarafından üretilen çeşitli aminler kullanılmıştır.

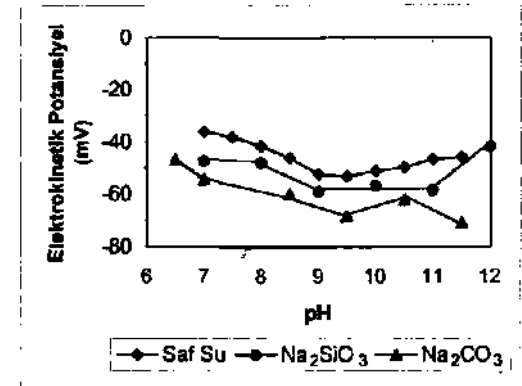
3. SONUÇLARIN TARTIŞILMASI

3.1. Elektrokinetik Potansiyel Ölçümleri

Temiz fluorit ve kalsit örneklerinin pH'a karşı zeta potansiyelleri ölçülerek sonuçlar Şekil 1. ve 2'de gösterilmiştir. Bu ölçümler gösteriyor ki fluorit pH 3.6'da sıfır yük noktasına sahipken kalsit çalışılan bütün pH değerlerinde negatif yüzey yükü göstermiştir.



Şekil 1. 10⁻² M Na₂SiO₃ ve Na₂CO₃ Konsantrasyonunun Fluoritin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi



Şekil 2. 10⁻² M Na₂SiO₃ ve Na₂CO₃ Konsantrasyonunun Kalsitin Elektrokinetik Potansiyeline Etkisi

Fluorit için belirlenen sıfır yük noktası literatürdeki bazı değerlerle uyuşmasına rağmen değerler arasında

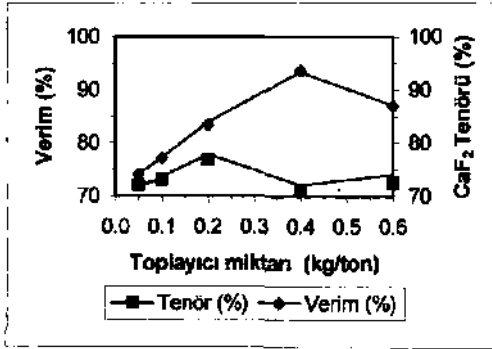
farklılıklar olduğu da görülmektedir. Bu nedenle her örneğin araştırılmasının gerekliliği ortaya çıkmaktadır.

Na_2SiO_3 ve Na_2CO_3 'm PH 3 ile pH 12 arasında fluorit ve kalsitin zeta potansiyeline etkisi belirlenmiştir (Şekil 1. ve Şekil 2.).

3.2. Anyonik Flotasyon Deneyleri

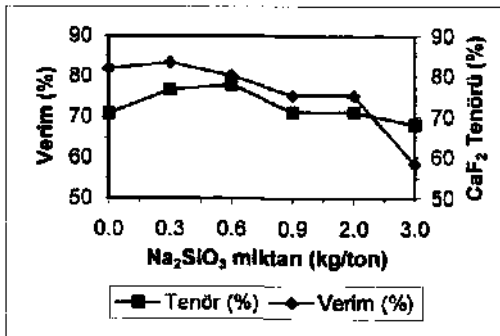
Anyonik flotasyonda, fluorit anyonik kolektörlerle yüzdürülürken kalsit Na_2SiO_3 , Na_2CO_3 ve quebracho ile bastırılmıştır.

Beş farklı anyonik flotasyon kolektörünün en iyisi, sabit kolektör miktarında sodyum oleat olarak belirlenmiştir.



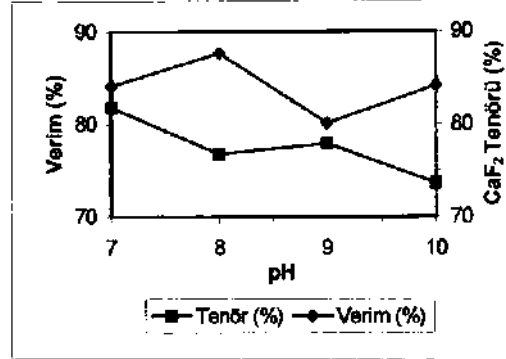
Şekil 3. Toplayıcı Miktarının Flotasyona Etkisi

CaF_2 içeriği ve veriminde kolektör miktarı etkisinin sonuçları Şekil 3'de görüldüğü gibi belirlenmiştir. Bu deneylerde pH 9 ve Na_2SiO_3 miktarı 0.5 kg/ton'da sabit tutulmuştur. En iyi sonuçlar kolektör miktarı 0.2 kg/ton'da elde edilmiştir. Fluoritin CaF_2 içeriği %76.81'e verimi de %83.40'a yükselmiştir.



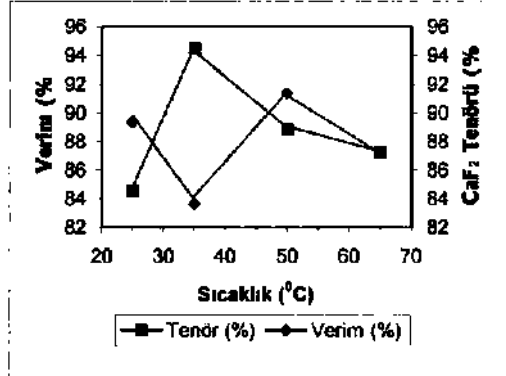
Şekil 4. Na_2SiO_3 Miktarının Flotasyona Etkisi
Sodyum oleat, fluorit ve kalsit yüzeyine kimyasal olarak adsorblandığı için (Cases, 1991; Fuerstenau,

1984; Hanna, 1976; Uçar, 1996) fluorit ile beraber kalsiti de yüzdürmektedir. Ayrıca şekil 4'den de görüldüğü gibi fluorit ve kalsit arasında seçicilik bastıncısız elde edilememiştir. Bastıncı olarak Na_2SiO_3 'ün kullanıldığı deneylerde göze çarpan bir etki elde edilememiştir. Çünkü şekil 1. ve 2'den de görüldüğü gibi Na_2SiO_3 her iki mineral üzerinde de yaklaşık olarak aynı etkiye sahiptir. Na_2SiO_3 miktarı arttıkça tenörde ve verimde bir azalma olmaktadır (şekil 4.). En uygun sonuç 0.6 kg/ton'da elde edilmiştir.



Şekil 5. pH Değişiminin Flotasyona Etkisi

pH değişimine bağlı olarak yapılan deneyler NaOH kullanılarak 7, 8, 9 ve 10 değerlerinde yapılmış, optimum pH değeri 7 olarak belirlenmiştir (şekil 5.).

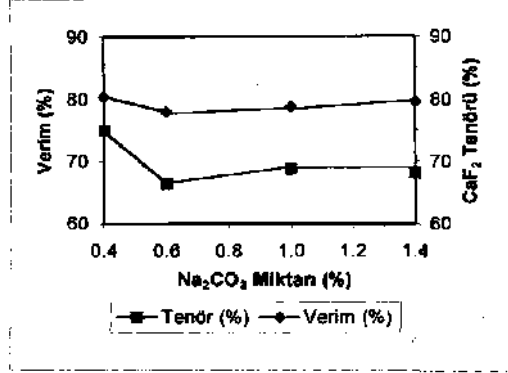


Şekil 6. Sıcaklık Değişiminin Flotasyona Etkisi

Tolun (1980), yaptığı çalışmalarda fluorit flotasyonunda sıcaklığın önemli bir etkiye sahip olduğunu belirtmektedir. Bu doğrultuda yapılan deneylerde, pulp sıcaklığının 35 °C'ye çıkmasıyla konsantre tenörü %94.45 CaF_2 verimi ise %83.68'e yükseltmiştir (şekil 6.). Fakat bu sıcaklıktan sonra tenör ve verimde önemli bir artış olmamıştır. Bu nedenle ayrıca -pulpün ısıtılması yoluna gidilmemiştir. Tenör ve verimdeki artış sodyum

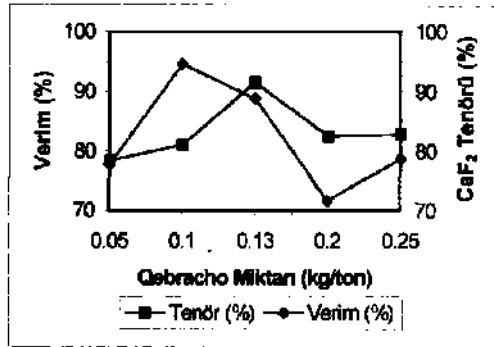
oleatm sıcakta daha iyi çözüldüğünü göstermektedir.

Bastına olarak Na₂CO₃ kullanıldığı deneylerde 0.4 kg/ton Na₂CO₃ miktarında %60 CaF₂ içerikli numuneden %74.95 CaF₂ içerikli fluorit %80.40 verimiyle kazanılmıştır (şekil 7.). Şekilden de görüldüğü gibi bu miktardan sonra tenörde önemli ölçüde bir düşüş olmuş ve sonra sabit kalmıştır.



Şekil 7. Na₂CO₃ Miktarının Flotasyona Etkisi

Na₂CO₃Ma şekil 1. ve 2'de görüldüğü gibi fluorit ve kalsit üzerinde benzer yüzey özellikleri gösterdiği için fazla bir seçimlilik göstermemiştir. Bu nedenle kalsitin bastırılmasında MaSiO⁺ ile birlikte organik bastırıcı olan quebracho denenmiş ve optimum miktar olan 0.13 kg/ton da %91.52 CaF₂ tenörlü fluorit %88.80 verimiyle elde edilmiştir (şekil 8.).



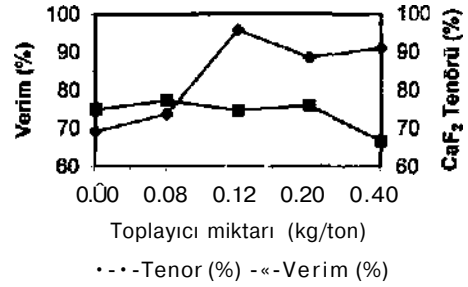
Şekil 8. Quebracho Miktarının Flotasyona Etkisi

3.3. Katyonik Flotasyon

Katyonik flotasyon çalışmalarında, fluorit yüzeyi geniş pH aralığında negatif yük taşıdığından katyonik reaktiflerle fluoritin yüzdürülüp, yine negatif yüzey yüküne sahip kalsitin ise bastırılması amaçlanmıştır. Katyonik toplayıcıların ise mineral yüzeylerine fiziksel olarak adsorblandığı bir çok araştırmacı tarafından savunulmuştur (Hanna, 1976:

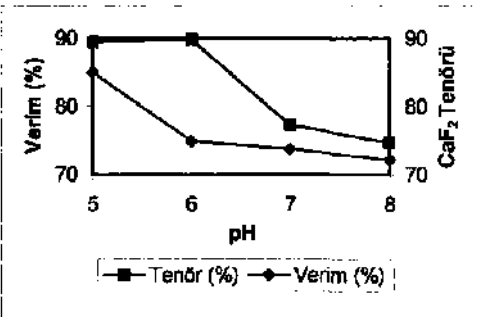
Uçar, 1996). İki mineral de eksi yüzeyle yüküne sahip olduklarından artı yüklü katyonik toplayıcılar her iki mineral yüzeyine de adsorblanacaktır. Fakat NajSiCh ve quebracho kullanılarak kalsit bastırılacağı için katyonik toplayıcılarla da deneyler yapılmıştır.

Çalışmalarda dört farklı amin denenmiş ve en iyi sonucu alkil amin asetat (Armoflote 12) vermiştir. Fluorit tenöründe ve veriminde amin miktarının etkisi pH 7'de belirlenmiş ve sonuçlar şekil 9'dan da görüldüğü gibi optimum sonuçlar 0.08 kg/ton amin miktarında elde edilmiştir. Bu miktarın üzerinde verim artarken tenörde düşme gözlenmektedir.



Şekil 9. Toplayıcı Miktarının Flotasyona Etkisi

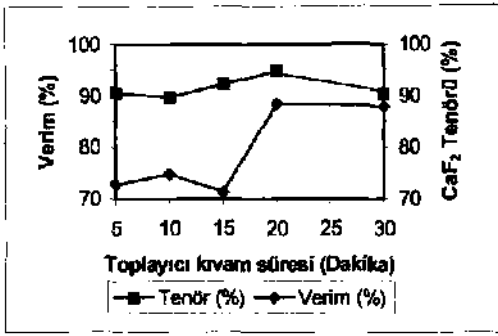
Fluoritin yüzebilirliğinde pH'nın etkisini incelemek için yapılan deneylerde şekil 10'dan da görüldüğü gibi # seçimlilik asidik ortamda artmaktadır. Bunun nedeni de bu ortamda kalsitin çözünürlüğünün artması ndandır. Buna göre optimum pH 6 alındığında %89.75 CaF₂ içerikli fluorit %74.80 verimle elde edilmektedir. Burada deneyin pH 8'e kadar yapılmasının nedeni, toplayıcının fluorit yüzeyine bu pH'ya kadar adsorblanabilmesidir (Uçar, 1996).



Şekil 10. pH Değişiminin Flotasyona Etkisi

Toplayıcı kıvam süresinin belirlenmesi için yapılan deneylerde en iyi sonuç kıvam süresi 20 dakika

olduğunda elde edilmiştir. Buna göre %94.81 CaF_2 tenörlü konsantr'e %88.49 verimiyle elde edilmiştir

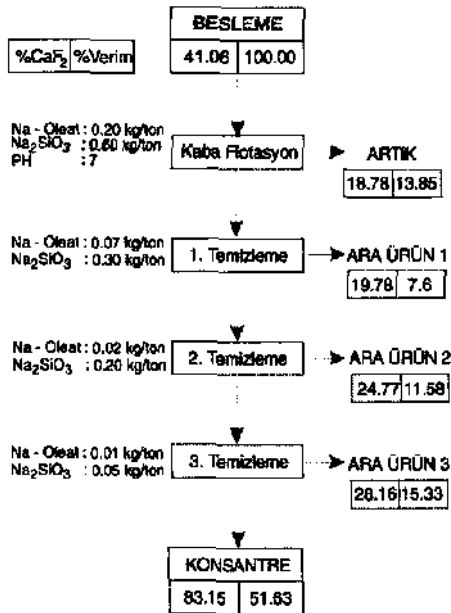


(Şekil 11.)-
Şekil 11. Toplayıcı Kıvam Süresinin Flotasyona Etkisi

3.4. Temizleme Flotasyonu

Bu çalışmalarda, Kütahya-Gediz-Pusatlar köyü cevher yatağından alınan fluorit cevheri numuneleri ile flotasyon deneyleri yapılmıştır. Çalışmalarda, temiz numuneler ile yapılan flotasyon deneylerindeki en uygun şartlar dikkate alınmıştır.

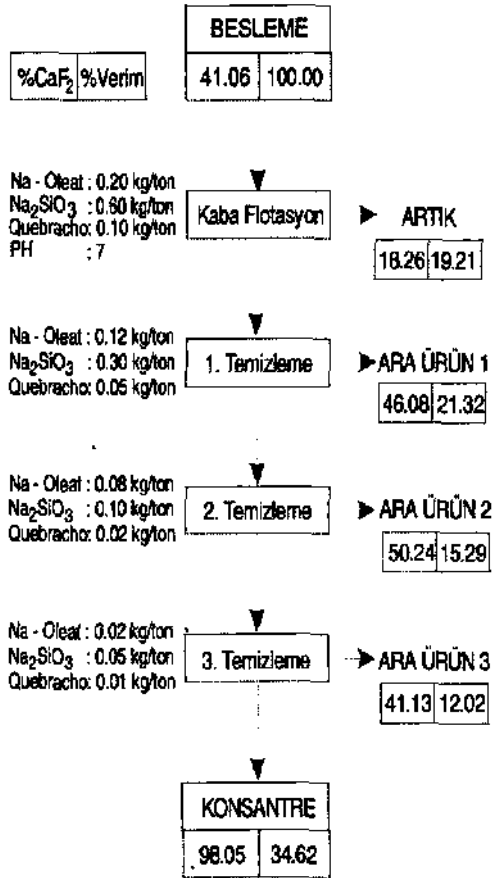
Flotasyon çalışmalarında kullanılan numunelerin kimyasal analiz sonucuna göre cevherin %41.06



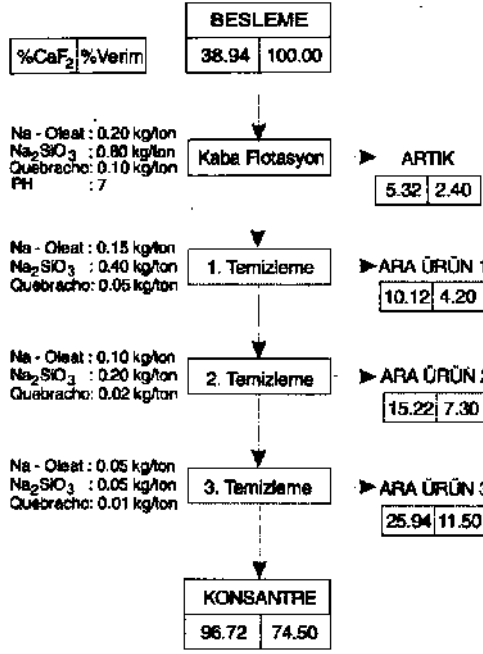
Şekil 12. Na_2SiO_3 İle Yapılan Temizleme Flotasyonu

CaF_2 , %30.68 CaCO_3 , %21.25 SiO_2 , %3.13 Fe_2O_3 ve %1.13 Al_2O_3 içerdiği, mineralojik analiz sonucuna göre ise cevherin esas mineral olarak fluorit, kalsit ve kuvars çok az olarak da dolomit, demir oksitler (manyetit) ve alüminyum oksitler içerdiği saptanmıştır.

Şekil 12 ve 13' de görüldüğü gibi Na_2SiO_3 ve quebracho ile yapılan temizleme flotasyon çalışmalarında da en İyi sonucu quebrachonun kullanıldığı deneyler vermiştir. Buna göre %98.05 CaF_2 tenörlü konsantr'e %34.62 verimle elde edilmiştir (şekil 13.). Burada tenor yeterli olmakla birlikte verim oldukça düşük kalmıştır. Bununeden olarak da quebrachonun bir miktar fluorit de bastırılmış olabileceği söylenebilir.



Şekil 13. Quebracho İle Yapılan Temizleme Flotasyonu



Şekil 14. Şlam Uzaklaştırılmaksızın Yapılan Temizleme Flotasyonu

Şlamı uzaklaştırmaksızın yapılan deneylerden de %96.72 CaF₂ tenörlü konsantre %74.5 verimle elde edilmiştir (şekil 14.). Bu tenor kimya sanayisi için yeterli olmamakla birlikte konsantre veriminde gözle görülebilir bir yükselme olmuştur.

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1. Elektrokinetik potansiyel ölçümlerine göre, fluoritin sıfır yük noktası pH 3.6'da belirlenmişken, kalsit çalışılan pH'larda negatif yüzey yükü göstermiştir.
2. Na₂SiO₃ ve Na₂CO₃ye yapılan elektrokinetik ölçümlerde ise bu iki reaktifinde fluorit ve kalsit üzerinde benzer etkiyi gösterdikleri bulunmuştur. Bu nedenle kalsitin bastırılmasında ayrıca organik kökenli bastırıcılar da kullanılmalıdır.
3. Anyonik reaktiflerle, temiz yapay numunelerden oluşan fluoriti kalsitten ayırmak için yapılan deneylerde en iyi sonuçlar aşağıdaki şartlarda elde edilmiştir.

pH: 7

Sodyum oleat miktarı : 0.2 kg/ton

Na₂SiO₃ miktarı : 0.6 kg/ton

Quebracho miktarı : 0.13 kg/ton

Bastıncı + Toplayıcı kıvam süresi : 5 dak. + 20 dak.

Pülp yoğunluğu : %2.5 K

Flotasyon süresi : 30 sn.

Köpürtücü cinsi ve miktarı : Dowfroth 400, 1 damla

Bu şartlarda yapılan çalışma sonucunda %91.52 CaF₂ tenörlü fluorit %88.80 verimiyle elde edilmiştir.

4. Katyonik flotasyon deneylerindeki en iyi sonuçlar aşağıdaki şartlarda elde edilmiştir.

pH: 6

Armo-flote-12 miktarı : 0.08 kg/ton

Na₂SiO₃ miktarı : 0.6 kg/ton

Quebracho miktarı : 0.13 kg/ton

Bastıncı + Toplayıcı kıvam süresi : 5 dak. + 20 dak.

Pülp yoğunluğu : %2.5 K

Flotasyon süresi : 30 sn.

Köpürtücü cinsi ve miktarı : Dowfroth 400, 1 damla

Bu şartlarda yapılan çalışma sonucunda da %94.81 CaF₂ tenörlü ve %88.49 CaF₂ verimli konsantre elde edilmiştir.

5. Laboratuvar tip bir litrelik hücrede, üç aşamalı olarak yapılan flotasyon deneylerinde ise %98.05 CaF₂ tenörlü konsantre %34.62 verimle elde edilmiştir.

6. Özellikle Flotasyonla asit dereceli fluorit konsantresinin Üretimiyle ülkemizin dışa bağımlılığı ortadan kalkacak, endüstrinin ihtiyacı olan fluorit tüketimi yerel kaynaklardan karşılanarak ülke ekonomisine katkıda bulunması sağlanacaktır.

5. KAYNAKLAR

Cases, J. M. and Villieras, F., 1991, Thermodynamic Model of ionic And Nonionic Surfactant Adsorption Abstraction on Heterogeneous Surfaces, Environnement of Mineralogie, France, 1259-1261 P-

Çelik, M. S., Balta, E. A., Özcan, O. ve Avcı, E., 1994, Flotation Mechanism of Oleyl Sarcosine and Oleic Acid With Salt Type Minerals, iv. th Mining Symp. in Iran, Sept, Yazd, 10 p.

Fuerstenau, M. C, Miller, J. D. and Kuhn, M. C, 1984, Chemistry of Flotation, Society of Mining Engineers, AIME, New York, 177 p.

Hanna, H. S. and Somasundaran, P., 1976, Flotation of Salt Type Minerals, Flotation, A. M. Gaudin Memorial Volume, AIME, New York, 197-255 p.

Kınkoğlu, M. S., 1990, Endüstriyel Hammaddeler, I.T.Ü. Yayını, No: 1418, İstanbul, 55-75 s.

M.T.A., 1979, Türkiye Fluorit Envanteri, M.T.A. Yayını, No:176, Ankara. 32 s.

Musson, G. H., 1977 Fluorspar, SME Mineral Processing Handbook, Weiss, N. L., Editoar, Volume 2, Section 23, 9 p.

Sutherland, K. L. and Wark, W. I., 1955, Principles of Flotation, Division of Industrial Chemistry, C. S. I. R. O., Australasian Institue of Mining and Metallurgy.

Tolun, R. ve Enuysal, M., vd, 1980, Fluorit-Kalsit Mineral Karışımının Selektif Flotasyonu ve Türkiyedeki Cevherlere Uygulanması, T.B.T.A.K., Proje No: 267, MAG. No:8, 41 s.

Uçar, A., 1995, Fluorit Flotasyonuna Yüzey Özelliklerinin Etkisi, Doktora Tezi, O.G.Ü., Eskişehir, 157 s

