



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ESAN – ECZACIBAŞI MİLAS FELDSPAT TESİSİ
ATIKLARINDAN TİTANYUM MİNERALLERİ
KAZANILMASI OLANAKLARININ ARAŞTIRILMASI**

**Maden Müh. Mert TERZİ
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı
Maden Mühendisliği Programı**

**Danışman
Doç. Dr. İlgin KURŞUN**

Mayıs, 2012

İSTANBUL



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ESAN – ECZACIBAŞI MİLAS FELDSPAT TESİSİ
ATIKLARINDAN TİTANYUM MİNERALLERİ
KAZANILMASI OLANAKLARININ ARAŞTIRILMASI**

**Maden Müh. Mert TERZİ
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı
Maden Mühendisliği Programı**

**Danışman
Doç. Dr. İlgin KURŞUN**

Mayıs, 2012

İSTANBUL


Bu çalışma 15/06/2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Maden Mühendisliğı Anabilim Dalı Maden Mühendisliğı programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

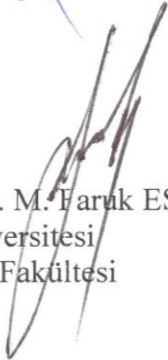
Tez Jürisi


Doç. Dr. İlgin KURŞUN (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi


Prof. Dr. Şafak G. ÖZKAN
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi


Prof. Dr. Ataç BAŞÇETİN
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi


Prof. Dr. Alaettin KILINÇ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi


Yrd. Doç. Dr. M. Faruk ESKİBALCI
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 4506 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim sırasında ve tez çalışmalarım boyunca gösterdikleri her türlü destek ve yardımlardan dolayı başta çok değerli danışman hocam Doç. Dr. İlgin KURŞUN ve bölüm başkanımız Prof. Dr. Şafak G. ÖZKAN olmak üzere, Yrd. Doç. Dr. Orhan ÖZDEMİR, Yrd. Doç. Dr. Hasan HACİFAZLIOĞLU, Araş. Gör. İsmail DEMİR, Araş. Gör. Can GÜNGÖREN, Araş. Gör. Dilek ŞENOL ve çalışma boyunca yardımlarını esirgemeyen tüm İstanbul Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerine ve görevlilerine en içten dileklerle teşekkür ederim.

Tez çalışmama esas olan numunelerin temini, ayrıca tesis ve laboratuvar çalışmalarım konusunda sağladıkları imkanlar ve gösterdikleri kolaylıklardan dolayı Esan-Eczacıbaşı kurumuna, Sayın Yük. Müh. Adnan ALTAŞ'a ve Sayın Dr. İhsan BOZDOĞAN'a teşekkür ederim.

Laboartuvar çalışmalarım konusundaki yardımlarından dolayı İstanbul Teknik Üniversitesi Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölümü'nden Araş. Gör. Hüseyin BAŞTÜRKCÜ ve Sayın Dr. Mustafa ÖZER'e teşekkür ederim.

Çalışmamın uygulama kısmını destekleyen Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi ve İstanbul Üniversitesi'ne teşekkürü borç bilirim.

Mayıs, 2012

Mert TERZİ

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	I
İÇİNDEKİLER	II
ŞEKİL LİSTESİ	VI
TABLO LİSTESİ	VIII
ÖZET	X
SUMMARY	XIII
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. FELDSPATLAR HAKKINDA GENEL BİLGİLER.....	3
2.1.1. Feldspatların Tanımı	3
2.1.2. Feldspatların Sınıflandırılması	3
2.1.3. Feldspatların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	4
2.1.4. Feldspat Yataklarının Oluşumu Ve Özellikleri.....	6
2.1.5. Feldspatların Kullanım Alanları Ve Spesifikasyonları	6
2.1.6. Feldspatların Dünyadaki Durumu.....	8
2.1.6.1. Dünya Feldspat Rezervleri.....	8
2.1.6.2. Üretim Tüketim ve Ticaret.....	9
2.1.7. Feldspatların Türkiye'deki Durumu	10
2.1.7.1. Türkiye Feldspat Rezervleri	10
2.1.7.2. Üretim Tüketim Ve Ticaret.....	11
2.2. TİTANYUM MİNERALLERİ HAKKINDA GENEL BİLGİLER	12
2.2.1. Titanyumun Tanımı	12
2.2.2. Titanyumun Fiziksel Ve Kimyasal Özellikleri.....	13
2.2.3. Titanyum Mineralleri	15

2.2.4. Titanyum Yataklarının Oluşumu Ve Özellikleri.....	16
2.2.4.1. <i>Titanyum Yataklarının Sınıflandırılması.....</i>	<i>17</i>
2.2.5. Titanyum Kullanım Alanları Ve Spesifikasyonları	21
2.2.6. Titanyumun Dünyadaki Durumu	23
2.2.6.1. <i>Dünya Titanyum Rezervleri.....</i>	<i>23</i>
2.2.6.2. <i>Üretim Tüketim Ve Ticaret.....</i>	<i>24</i>
2.2.7. Titanyumun Türkiye'deki Durumu	26
2.2.7.1. <i>Türkiye Titanyum Rezervleri</i>	<i>26</i>
2.2.7.2. <i>Üretim Tüketim Ve Ticaret.....</i>	<i>26</i>
2.3. TİTANYUM MİNERALLERİ ZENGİNLEŞTİRME VE ÜRETİM YÖNTEMLERİ.....	27
2.3.1. Titanyum Mineralleri Zenginleştirme İşlemleri.....	27
2.3.1.1. <i>Gravite Zenginleştirme.....</i>	<i>27</i>
2.3.1.2. <i>Elektrostatik Zenginleştirme.....</i>	<i>30</i>
2.3.1.3. <i>Manyetik Zenginleştirme.....</i>	<i>30</i>
2.3.1.4. <i>Flotasyon.....</i>	<i>31</i>
2.3.1.5. <i>Kimyasal Zenginleştirme.....</i>	<i>31</i>
2.3.2. Titanyumdioksit Pigmenti Üretim Yöntemleri.....	32
2.3.2.1. <i>Sülfat Prosesi.....</i>	<i>33</i>
2.3.2.2. <i>Klorinasyon Prosesi.....</i>	<i>35</i>
2.4. ESAN - ECZACIBAŞI FELDSPAT ZENGİNLEŞTİRME TESİSLERİ HAKKINDA BİLGİLER.....	36
2.4.1. Tesis Yeri ve Tanımı.....	36
2.4.2. Milas – Çine Yöresi Albit Yatakları	38
2.4.3. Üretim Yöntemi ve Zenginleştirme İşlemleri	39
2.4.3.1. <i>Ocak Üretim Yöntemi.....</i>	<i>39</i>
2.4.3.2. <i>Albit Zenginleştirme Tesisleri</i>	<i>41</i>
2.5. TİTANYUM MİNERALLERİNİN KAZANILMASI KONUSUNDA DAHA ÖNCE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR VE ELDE EDİLMİŞ BULGULAR.....	47
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	52
3.1. DENEYLERE ESAS OLAN NUMUNENİN ALINIŞI	52

3.2. DENEYLERE ESAS OLAN NUMUNE ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ.....	53
3.2.1. Numunenin Fiziksel Özellikleri.....	53
3.2.2. Numunenin Mineralojik Özellikleri.....	54
3.2.3. Numunenin Kimyasal Özellikleri.....	57
3.3. ZENGİNLEŞTİRME DENEYLERİ	61
3.3.1. Özgül Ağırlık Farkına Dayalı Zenginleştirme (Sarsıntılı Masa) Deneyleri.....	63
3.3.1.1. -500+212 μm Boyut Grubu Sarsıntılı Masa Deneyleri	64
3.3.1.2. -212+106 μm Boyut Grubu Sarsıntılı Masa Deneyleri	65
3.3.1.3. -106+38 μm Boyut Grubu Sarsıntılı Masa Deneyleri	67
3.3.2. Multi Gravite Ayırıcı (Multi Gravity Separator/MGS) Deneyleri.....	69
3.3.2.1. MGS Tambur Dönüş Hızı Değişiminin Zenginleştirmeye Etkisi	70
3.3.2.2. MGS Tambur Eğiminin Zenginleştirmeye Etkisi	71
3.3.2.3. MGS Tambur Genliğinin Zenginleştirmeye Etkisi.....	73
3.3.3. Manyetik Ayırma Deneyleri.....	74
3.3.3.1. Numune Hazırlama ve Numunenin Reaktiflerden Arındırılması.....	74
3.3.3.2. Jones Yüksek Alan Şiddetli Yaş Manyetik Ayırıcı Hakkında Bilgiler	75
3.3.3.3. Manyetik Zenginleştirme Deneylerinin Yapılışı	78
3.3.3.4. Manyetik Zenginleştirme Deneyinin Sonuçları	80
3.3.4. Numunenin Yüzey Kimyası Özellikleri	82
3.3.4.1. Flotasyonda Fazlar ve Yüzey Kimyası	82
3.3.4.2. Rutilin Elektrokinetik Özellikleri	84
3.3.4.3. Zeta Potansiyeli Ölçümü Deneyleri.....	85
3.3.5. Flotasyon Deneyleri	87
3.3.5.1. Flotasyon Deneylerinde Kullanılan Malzeme ve Yöntem	88
3.3.5.2. Malzemenin Hazırlanması ve Reaktiften Arındırma İşlemi	92
3.3.5.3. Reaktiften Arındırma İşleminin Etkisinin Araştırılması	93
3.3.5.4. Reaktiften Arındırma İşleminde Asit Dozajının Etkisinin Araştırılması.	96
3.3.5.5. Flotasyonda Tane Boyutunun ve Şlam Varlığının Etkisinin Araştırılması	98
3.3.5.6. Alkyl Succimanate (AERO 845) Kolektör İle Yapılan Flotasyon Deneyleri.....	101

3.3.5.7. <i>pH Etkisinin Araştırıldığı Deneysel Çalışmalar</i>	101
3.3.5.8. <i>Toplayıcı Miktarının Etkisinin Araştırıldığı Deneysel Çalışmalar</i>	103
4. TARTIŞMA VE SONUÇ	105
KAYNAKLAR.....	114
EKLER	119
ÖZGEÇMİŞ.....	121

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2. 1: Feldspatların üçgensel diyagram üzerinde sınıflandırılması	4
Şekil 2. 2: Wilfrey laboratuvar ölçekli sarsıntılı masa ünitesi	29
Şekil 2. 3: Titanyum mineralleri zenginleştirme devresi akım şeması	32
Şekil 2. 4: Sülfat prosesi akım şeması	33
Şekil 2. 5: Titanyum üretimindeki sonradan muamele proseslerinin akım şeması	34
Şekil 2. 6: Klorinasyon prosesi akım şeması.....	35
Şekil 2. 7: Esan Eczacıbaşı feldspat tesislerinin harita üzerindeki gösterimi	37
Şekil 2. 8: Esan Eczacıbaşı feldspat tesislerinin yerbulduru haritası.....	38
Şekil 2. 9: Esan Eczacıbaşı feldspat ocakları	40
Şekil 2. 10: Kırma harmanlama tesisi akım şeması	41
Şekil 2. 11: Milas tesisi kırma harmanlama üniteleri	42
Şekil 2. 12: Milas kuru öğütme tesisi akım şeması	43
Şekil 2. 13: Milas flotasyon tesisi akım şeması.....	44
Şekil 2. 14: Yeniköy flotasyon tesisi akım şeması	46
Şekil 3. 1: Tesis atık disk filtre çıkışı.....	52
Şekil 3. 2: Kümülatif elek altı ve elek üstü eğrileri	53
Şekil 3. 3: Normal dağılım eğrisi.....	54
Şekil 3. 4: XRD kırınım deseni	55
Şekil 3. 5: İnce kesit mikroskop görüntüleri	56
Şekil 3. 6: Atık numunesinin ince kesit fotoğrafları.....	57
Şekil 3. 7: Deneysel çalışmaların genel akım şeması	62
Şekil 3. 8: Sarsıntılı masa deneyleri akım şeması	63
Şekil 3. 9: -500+212 µm sarsıntılı masa deneylerinde masa eğiminin etkisi.....	64
Şekil 3. 10: -500+212 µm sarsıntılı masa deneylerinde masa hızının etkisi.....	65
Şekil 3. 11: -212+106 µm sarsıntılı masa deneylerinde masa eğiminin etkisi.....	66
Şekil 3. 12: -212+106 µm sarsıntılı masa deneylerinde masa hızının etkisi.....	66
Şekil 3. 13: -106+38 µm sarsıntılı masa deneylerinde masa eğiminin etkisi.....	67
Şekil 3. 14: -106+38 µm sarsıntılı masa deneylerinde masa hızının etkisi.....	68

Şekil 3. 15: Sarsıntılı masa deneylerinde rutil mineral bantlaşması	69
Şekil 3. 16: MGS ile zenginleştirme deneyleri akım şeması.....	69
Şekil 3. 17: -106+38 µm boyut grubu tambur dönüş hızı etki grafiği	71
Şekil 3. 18: -38 µm boyut grubu tambur dönüş hızı etki grafiği	71
Şekil 3. 19: -106+38 µm boyut grubu tambur eğimi etki grafiği	72
Şekil 3. 20: -38 µm boyut grubu tambur eğimi etki grafiği	72
Şekil 3. 21: -106+38 µm boyut grubu tambur genliği etki grafiği	73
Şekil 3. 22: 38 µm boyut grubu tambur genliği etki grafiği.....	74
Şekil 3. 23: Numunenin NaOH ile reaktiflerden arındırılması	75
Şekil 3. 24: Jones ayırıcının perspektif görünümü	76
Şekil 3. 25: Jones ayırıcının yivli plaka sistemi	76
Şekil 3. 26: Jones ayırıcının yıkama sistemi	77
Şekil 3. 27: Yüksek alan şiddetli yaş manyetik ayırma deneyleri akım şeması	79
Şekil 3. 28: Jones manyetik ayırıcıdan konsantre ve ara ürünün alınması	80
Şekil 3. 29: Rutilin zeta potansiyelinin pH'ya göre değişimi.....	84
Şekil 3. 30: Brookhaven Zetaplus Zetametre	85
Şekil 3. 31: TiO ₂ 'nin pH'a bağlı zeta potansiyeli profili	87
Şekil 3. 32: Deneylerde kullanılan flotasyon cihazı	88
Şekil 3. 33: Sülfosükkinamat toplayıcının kimyasal yapısı	89
Şekil 3. 34: Hydroxamate tipi toplayıcıların sentez türleri	90
Şekil 3. 35: Hydroxamate toplayıcıların tipik kimyasal yapısı	91
Şekil 3. 36: Numune hazırlama ve reaktiften arındırma akım şeması	93
Şekil 3. 37: Flotasyon deneylerinin genel akım şeması.....	94
Şekil 3. 38: Orijinal ve reaktiflerden arındırılmış numunelerin karşılaştırılması.....	95
Şekil 3. 39: H ₂ SO ₄ derişiminin etki grafiği	98
Şekil 3. 40: Tane serbestleşme boyutu ve şlam etki grafiği	100
Şekil 3. 41: pH değişim grafiği.....	102
Şekil 3. 42: R845 toplayıcı miktarının flotasyon üzerindeki etki grafiği.....	104
Şekil 4. 1: Adsorbsiyon mekanizmasının grafik üzerindeki gösterimi	113

TABLO LİSTESİ

Tablo 2. 1: Bazı feldspat minerallerinin fiziksel özellikleri.....	5
Tablo 2. 2: Bazı saf feldspat minerallerinin kimyasal bileşimleri.....	5
Tablo 2. 3: Dünya feldspat rezervlerinin kıtalara göre dağılımı	8
Tablo 2. 4: USGS verilerine göre 2006 – 2011 dünya feldspat üretimi	9
Tablo 2. 5: Türkiye potansiyel feldspat rezervleri.....	10
Tablo 2. 6: USGS verilerine göre 2006 – 2011 Türkiye feldspat üretimi.....	11
Tablo 2. 7: Türkiye'nin 2007 – 2009 yılları arasındaki feldspat ihracat verileri	12
Tablo 2. 8: Titanyumun fiziksel özellikleri.....	13
Tablo 2. 9: Bazı titanyum minerallerinin formülleri ve TiO ₂ içerikleri.....	15
Tablo 2. 10: Dünya rutil ve ilmenit rezervlerinin ülkelere göre dağılımı	24
Tablo 2. 11: Titanyum minerallerinin 2006–2011 üretim verileri.....	25
Tablo 2. 12: MTA raporlarına göre türkiye titanyum rezervleri	26
Tablo 2. 13: Tesislerin Güllük ve İzmir limanına olan uzaklıkları.....	38
Tablo 2. 14: Flotasyon ürünlerinin spesifikasyonları	47
Tablo 3. 1: Elek analizi sonuç tablosu	53
Tablo 3. 2: Orjinal numunenin ICP yöntemleri ile yapılan analiz sonuçları	58
Tablo 3. 3: Elek fraksiyonlarının temel oksit ve iz element içerikleri ile dağılımları	59
Tablo 3. 4: Manyetik ayırma deneyi şartları	79
Tablo 3. 5: Orijinal numune TiO ₂ ve Fe ₂ O ₃ metalurjik denge tablosu	80
Tablo 3. 6: Arındırılmış numune TiO ₂ ve Fe ₂ O ₃ metalurjik denge tablosu	80
Tablo 3. 7: Birleştirilmiş konsantreli metalurjik denge tablosu	81
Tablo 3. 8: Orijinal numune NTE metalurjik denge çizelgesi	81
Tablo 3. 9: Arındırılmış numune NTE metalurjik denge çizelgesi	82
Tablo 3. 10: Western Australian TiO ₂ pigmentinin özellikleri	86
Tablo 3. 11: TiO ₂ 'nin pH'a bağlı zeta potansiyeli ölçüm verileri	87
Tablo 3. 12: H ₂ SO ₄ ile yıkanmış numune metalurjik denge tablosu	94
Tablo 3. 13: Orijinal numune metalurjik denge tablosu	95
Tablo 3. 14: %10 H ₂ SO ₄ ile yıkanmış numune metalurjik denge tablosu	96

Tablo 3. 15: %5 H ₂ SO ₄ ile yıkanmış numune metalurjik denge tablosu	97
Tablo 3. 16: %1 H ₂ SO ₄ ile yıkanmış numune metalurjik denge tablosu	97
Tablo 3. 17: -0,5 mm boyut grubu metalurjik denge tablosu	98
Tablo 3. 18: -0,5 mm boyut grubu metalurjik denge tablosu	99
Tablo 3. 19: -0,106 + 0,038 mm boyut grubu metalurjik denge tablosu	99
Tablo 3. 20: pH değişimi metalurjik denge tablosu.....	102
Tablo 3. 21: R845 miktarına bağlı metalurjik denge tablosu.....	104

ÖZET

ESAN – ECZACIBAŞI MİLAS FELDSPAT TESİSİ ATIKLARINDAN TİTANYUM MİNERALLERİ KAZANILMASI OLANAKLARININ ARAŞTIRILMASI

Günümüzde madencilik çalışmaları sonucu üretilen cevherlerin çok az bir kısmı hiçbir cevher hazırlama işleminden geçmeden kullanılabilir nitelik taşımaktadırlar. Cevher hazırlama işlemlerinin uygulanması sonucu; zenginleştirilmesi istenen cevherin yanında, elde edilen ürüne oranla azımsanmayacak miktarlarda atık veya artık olarak nitelendirilen ve mevcut teknolojik imkanlarla ekonomik olarak kazanılması zor yan ürünler de ortaya çıkmaktadır. Yıllık üretimde milyonlarca tona kadar ortaya çıkabilen bu atıklarla ilgili çevresel ve kanuni zorunlulukların yerine getirilmesi noktasında, bu atıkların depolanmaları ve bertarafı oldukça problemlidir. Atıklar ayrıca içerdikleri atıl durumdaki mineraller açısından da büyük öneme sahiptirler.

Ülkemizdeki bazı feldspat cevherlerinde başlıca safsızlıkları titanyum ve demir mineralleri oluşturmaktadır. Bu safsızlıklar renk verir nitelikte olduklarından buna karşılık feldspat cevheri kalitesinde düşüşe yol açmaktadırlar. Türkiye feldspat cevherleri genelinde yapılan mineralojik araştırmalar rutilin ve nadiren titanatın asıl titanyum mineralleri olduğunu, demir içeriğinin ise esasen mika minerallerinden kaynaklandığını işaret etmektedir. Ayrıca titanyum ve demir haricinde safsızlık olarak, ince boyutlarda gözlenen monazit ve ksenotim mineralleri kaynaklı Nadir Toprak Elementleri de bulunabilmektedir.

Titanyum çok sert, gümüşü beyaz, parlak bir elementtir. Titanyum nadir bir element olarak bilinse de yer kabuğunda en çok bulunan altıncı element konumundadır. Cevher yoğunlaşmasının seyrek olması ve cevherden titanyum eldesinin nispeten zor olması onu değerli bir metal yapmaktadır. En önemli titanyum mineralleri; rutil, ilmenit ve anatastır. Titanyum mineralleri pigment endüstrisinin, titanyum metal endüstrisinin ve kaynak elektrotları kaplama endüstrisinin vazgeçilmez hammaddesidir. Titanyum mineralleri boya, kâğıt üretimi, seramik ve cam endüstrisi, uzay ve havacılık endüstrisi, askeri amaçlı sanayi ile tıp alanında da geniş kullanım alanlarına sahiptir ve bu ürünlere olan talep gün geçtikçe artmaktadır. Bununla beraber Türkiye'nin mevcut titanyum ithalatı oldukça fazladır ve titanyum ihtiyacı yıldan yıla giderek artmaktadır. Titanyum kazanımının büyük bir bölümünü plaser yataklar oluştursa da, atıklardan ağır metal ve titanyum kazanımı da azımsanmayacak kadar çoktur.

Bu yüksek lisans tezi kapsamında Esan-Eczacıbaşı Milas Feldspat Tesisi atıklarından titanyum minerallerinin kazanılması olanakları araştırılmıştır. Tesisin üretime başladığı 1988 yılından bu yana çıkan atıklar birikmektedir ve ortaya çıkmış atık miktarı yaklaşık 3 milyon ton'dur. Bu amaçla yılda 600.000 ton kapasiteli feldspat tesisi atıklarından

temsili numuneler alınmıştır. Alınan bu numuneler boyut küçültme ve sınıflandırma işlemlerinin ardından mineralojik ve kimyasal analizlere tabii tutulmuşlardır. Elek analizleri sonucunda d50 ve d80 boyutları sırasıyla 0,035 mm ve 0,105 mm olarak tespit edilmiştir. Titanyum içeren minerallerin tane serbestleşme boyutunun ise -0,1 mm civarında olduğu belirlenmiştir.

İnce kesit çalışmalarında deneylere esas numunenin albit, mikroklin, kuvars, muskovit, rutil, apatit, zirkon, manyetit, limonit ve turmalin minerallerinden oluştuğu belirlenmiştir. Temsili numunenin % 59,20 SiO₂, % 19,92 Al₂O₃, % 1,56 Fe₂O₃, % 2,56 MgO, % 2,22 CaO, % 7,52 Na₂O, % 2,02 K₂O, % 1,90 TiO₂, % 0,76 P₂O₅, % 0,02 MnO ve % 0,014 Cr₂O₃ içeriğine sahip olduğu saptanmıştır. Numunede ayrıca nadir toprak elementlerinin varlığı da belirlenmiştir. Özellikle 220,4 ppm Y, 127,5 ppm La, 298,5 ppm Ce ve 132 ppm Nd içeriklerinin; bu elementlerin yer kabuğundaki ortalama konsantrasyonlarından 10 kata kadar daha yüksek olduğu görülmüştür.

Analiz sonuçlarına dayanılarak ve dünyada uygulanan yöntemlerin bir sentezi de yapılarak uygun bir akım şeması oluşturulmuştur. Bu kapsamda sarsıntılı masa ve MGS kullanılarak özgül ağırlık farkına göre zenginleştirme, yüksek alan şiddetli manyetik ayırma ve flotasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

-500+212 µm, -212+106 µm ve -106+38 µm olmak üzere üç farklı boyut grubundaki numune ile gerçekleştirilen sarsıntılı masa deneylerinde masa eğimi ve masa hızının zenginleştirme üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Sarsıntılı masa ile zenginleştirme deneylerinde en iyi sonuç -106+38 µm boyut grubunda, 3 derece masa eğimi ve 250 dev/dak masa hızı kullanılan deney sonucunda elde edilmiştir. Deney sonucunda miktarca %13,97 oranında %11,26 TiO₂ içerikli konsantre %50,43 verimle kazanılmıştır.

-106+38 µm ve -38 µm olmak üzere iki farklı boyut grubundaki numune ile gerçekleştirilen multi gravite ayırıcı (MGS) deneylerinde tambur dönüş hızı, tambur eğimi ve tambur genişliğinin zenginleştirme üzerindeki etkileri araştırılmıştır. MGS ile zenginleştirme deneylerinde en iyi sonuç -106+38 µm boyut grubunda, 225 dev/dak tambur dönüş hızı, 3 derece tambur eğimi ve 15 mm tambur genişliği kullanılan deney sonucunda elde edilmiştir. Deney sonucunda miktarca %16,29 oranında %17,11 TiO₂ içerikli konsantre %89,33 verimle kazanılmıştır.

Manyetik zenginleştirme deneyleri öncesinde malzemeye reaktiften arındırma işlemi uygulanmıştır. Yüksek alan şiddetli Jones manyetik ayırıcısı ile yapılan manyetik ayırma deneyleri sonucunda miktarca %7,28 oranında %4,88 TiO₂ içerikli konsantre elde edilmiştir.

Flotasyonla zenginleştirme işlemleri açısından TiO₂'nin elektrokinetik özelliklerini belirlemek ve TiO₂'nin pH'a bağlı zeta potansiyel profilini elde etmek amacıyla zeta potansiyeli ölçüm deneyleri yapılmıştır. Farklı pH'larda ölçümler yapılarak TiO₂ pigmentinin pH'a bağlı zeta potansiyel profili elde edilmiştir. Deney sonucu elde edilen ölçümler sonucunda TiO₂'nin sıfır yük noktası (zero point of charge) yaklaşık 5,9 olarak hesaplanmıştır.

Flotasyon deneyleri öncesinde malzemeye reaktiften arındırma işlemi uygulanmıştır. Flotasyon deneylerinde R801, R825, R845 ve hydroxamate toplayıcı türleri denenmiş ve en iyi sonuç bir alkyl succinate tipi bir toplayıcı olan R845 ile elde edilmiştir. En iyi sonuçlar alınan R845 toplayıcı ile toplayıcı miktarının ve uygulama pH değişiminin etkileri araştırılmış, en iyi sonuç 800 g/ton toplayıcı miktarı ve pH 3 ile elde edilmiştir. Flotasyon deneylerinde elde edilen optimum şartlarda yapılan deney sonucunda miktarca %6,01 oranında %39 TiO₂ içerikli konsantre %89,52 metal kazanma verimi ile kazanılmıştır.

Zeta potansiyeli deneyleri sonucu, flotasyon deneylerinde kullanılan toplayıcı ile rutil taneleri arasında elektrostatik bir adsorbsiyon mekanizması olduğuna işaret etmektedir.

Sonuç olarak atık numunelerden ağır metallerin kazanılma koşulları irdelenerek sonuçlar yorumlanmıştır.

SUMMARY

INVESTIGATION OF RECOVERY POSSIBILITIES OF TITANIUM MINERALS FROM ESAN – ECZACIBASI MILAS FELDSPAR PLANT WASTES

Nowadays very small portion of ores that is produced by mining operations had usable quality without treated by any mineral processing method whatsoever. As a result of mineral processing procedures; besides the valuable contents that is aimed for upgrade, side products that is defined as tailings and wastes are also occurs. Economical recovery of these products by available technological means is difficult. These wastes occur up to millions of tons annually and in point of fulfillment of environmental legal obligations their storage and disposal could be fairly problematical. The mineral industry wastes also have significant importance for their valuable mineral content.

The principal impurities in some feldspar ores are titanium and iron, which impart color and in turn degrade the quality of the ore. Mineralogical investigations on the majority of Turkish feldspar ores indicate that rutile and, scarcely, sphene are the major titanium minerals and iron mainly originates from mica minerals. Furthermore other than titanium and iron impurities, rare earth elements originated from fine sizes of monazite and xenotime minerals can be included as an impurity.

Titanium is a very hard, silvery white and shiny element. Even titanium is known as a rare element; actually it's the sixth most common element in the earth crust. Because of its ore concentration is dilute and recovery from this ores is very difficult, this characteristic makes titanium a precious metal. Rutile, ilmenite and anatase are the most important titanium minerals. Titanium minerals are essential raw material for pigment industry, titanium metal industry and welding electrodes industry. Titanium minerals have also a wide use in paint and paper production, ceramic and glass industry, aerospace and aviation industry, military purpose industry and medication field and demand for these products is increasing day by day. However Turkey's current importation of titanium is slightly excessive and need for titanium is increasing year by year. Even the large portion of world's titanium recovery consists of placer deposits; there is a considerable amount of heavy metal and titanium recovery from wastes.

Within the scope of this study, recovery possibilities of titanium minerals from wastes of esan – eczacibasi milas felspar plant has been investigated. Since the plant started production 1988, amount of about 3 million tons of wastes from the plant have emerged and accumulated. For the study, representative waste samples has been taken from a feldspar plant that has 600.000 t/year production capacity. After communitation and classification processes these samples has subjected to mineralogical and chemical analyses. As a results of sieve analysis, d50 and d80 sizes were determined as 0,035 mm

and 0,105 mm respectively. Grain liberation size of titanium containing minerals were determined as -0,1 mm.

At the results of prepared thin-section studies on the sample; albite, microcline, quartz, muscovite, rutile, apatite, zircon, magnetite, limonite and tourmaline minerals were determined. The representative sample contains 59,20% SiO₂, 19,92% Al₂O₃, 1,56% Fe₂O₃, 2,56% MgO 2,22% CaO, 7,52% Na₂O, K₂O 2,02%, 1,90% TiO₂, 0,76% P₂O₅, 0,02% Cr₂O₃ and 0,014% MnO. The presence of rare earth elements in the sample is also determined.

Based upon the results of analyses and with a synthesis of the currently applied methods a suitable flow chart has generated. In this context, gravity concentration using a shaking table and MGS, high-intensity magnetic separation and flotation tests were carried out.

Shaking table tests performed with three sample groups of different sizes, which were +212 -500 μm, -212+106 μm and -106 +38 μm respectively. In these experiments the effects of the table angle and table speed on enrichment were investigated. At the experiments, best results obtained with using -106 +38 size group, 3-degree table angle and 250 rev / min table speed conditions. At the results of shaking table tests, a concentrate containing 11,26% TiO₂ with the amount of 13,97% by weight was obtained at 50,43% recovery of metals.

Multi gravity separator (MGS) tests performed with two sample groups of different sizes, which were -106 +38 μm and -38 μm respectively. In these experiments the effects of the drum revolution speed, drum angle and drum amplitude on enrichment were investigated. At the experiments, best results obtained with using -106 +38 size group, 225 rpm drum speed, 3-degree drum angle and 15 mm drum amplitude conditions. At the results of shaking table tests, a concentrate containing 16,29% TiO₂ with the amount of 17,11% by weight was obtained at 89,33% recovery of metals.

Before the magnetic separation experiments, reagent removal process on the material was applied. At the results of high intensity magnetic separation tests with using a pilot scale Jones magnetic separator, a concentrate containing 4,88% TiO₂ with the amount of 7,28% by weight was obtained.

In order to obtain pH dependent zeta potential profile of TiO₂ and to determine the electrokinetic properties of TiO₂ in terms of flotation processes, zeta potential measurement experiments were performed. With the measurements of surface charges at various pH values, zeta potential profile of TiO₂ obtained . With the obtained measurement results, the zero point of charge of TiO₂ was calculated as approximately 5.9.

Before the froth flotation experiments, reagent removal process on the material was applied. At the results of froth flotation tests, a concentrate containing 39% TiO₂ with the amount of 6,01% by weight was obtained at 89,52% recovery of metals.

Findings of zeta potential experiments have shown that an electrostatic adsorption mechanism between the collector used in flotation experiments and the rutile grains.

As a result, conditions of recovery of heavy metals from waste samples examined thoroughly.

1. GİRİŞ

Feldspat rezervleri açısından dünyada ilk sıralarda yer alan Türkiye, son yıllarda dünya feldspat üretiminde de önde gelen ülkeler arasında yer almıştır. Cam ve seramik sanayi başta olmak üzere birçok endüstrinin önemli hammaddeleri olan feldspat mineralleri, Türkiye'nin maden ihracatında da büyük bir paya sahiptir.

Feldspat üretimindeki artışa bağlı olarak günümüzde artık düşük TiO_2 , Fe_2O_3 ve diğer safsızlıkları içeren feldspat rezervleri azalmaktadır ve feldspatların tüketildiği sanayilerde üretilen son ürünlerde renk verme gibi çeşitli olumsuz özellikleri nedeniyle istenmeyen bu gibi safsızlıkların yüksek oranda bulunduğu rezervlerin işletilmesi kaçınılmaz olmaktadır. Bu durum ise madencilik faaliyetleri ile üretilen feldspatların zenginleştirilmesi zorunluluğunu doğurmuştur.

Bu amaçla ülkemizde ve dünyada feldspat zenginleştirme tesisleri faaliyet göstermektedirler. Ülkemizde bu amaçla kurulan ilk tesis Esan – Eczacıbaşı'na ait olan Milas Flotasyon Tesisi'dir. Milas-Çine feldspat rezervlerinin önemli bir bölümü yüksek TiO_2 ve Fe_2O_3 içerikli cevherleşmeler oluşturmaktadır ve tesiste bu bölgedeki ocaklardan çıkarılan yüksek TiO_2 içerikli Na-feldspat/albit mineralleri zenginleştirilerek pazara sunulmaktadır. Tesisteki zenginleştirme işlemleri sonucunda ortaya çıkan atık ise titanyum minerallerine bağlı olarak yüksek TiO_2 içeriğine sahiptir.

Titanyum mineralleri; pigment endüstrisinin, titanyum metal endüstrisinin ve kaynak elektrotları kaplama endüstrisinin vazgeçilmez hammaddesidir. Titanyum mineralleri boya, kâğıt üretimi, seramik ve cam endüstrisi, uzay ve havacılık endüstrisi, askeri amaçlı sanayi ile tıp alanında da geniş kullanım alanlarına sahiptir ve bu ürünlere olan talep gün geçtikçe artmaktadır. Bununla beraber Türkiye'nin mevcut titanyum ithalatı oldukça fazladır ve titanyum ihtiyacı yıldan yıla giderek artmaktadır. Titanyum kazanımının büyük bir bölümünü plaser yataklar oluştursa da, atıklardan ağır metal ve titanyum kazanımı da azımsanmayacak kadar çoktur. Bu durum ise Türkiye'nin

titanyum ihtiyacının bir bölümünün atıklardan titanyum minerallerinin kazanılması yoluyla karşılanması noktasında önemli bir potansiyel oluşturmaktadır.

Titanyum mineralleri kaynağı olarak kaydadeğer bir potansiyel oluşturan Esan – Ezcacıbaşı Milas Flotasyon tesisi atıklarından titanyum minerallerinin kazanılması olanaklarının araştırılması bu çalışmanın konusunu oluşturmaktadır. Çalışma, hem atıkların potansiyel bir kaynak olarak değerlendirilerek yüksek TiO_2 içerikli bir konsantrenin, yüksek metal kazanma verimi ile üretilmesini hem de kullanılan zenginleştirme yöntemlerinin endüstriyel olarak uygulanabilirliğinin araştırılmasını kapsamaktadır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. FELDSPATLAR HAKKINDA GENEL BİLGİLER

2.1.1. Feldspatların Tanımı

Feldspatlar yerkabuğunun %60-65'ini oluşturan sodyum, potasyum, kalsiyum, lityum ve bazen de baryum ve sezyum ve bu elementin izomorf birleşimi ile oluşmuş susuz alümina silikatlarıdır. Bu mineraller her magma kütlelerinde değişik şekillerde bulduklarından bunların soğuyup kristalleşmesi ile yer yer feldspat zonları ve yatakları oluşmaktadır [1]. Feldspatik kayaların %60'ı magmatik kayalardan, %30'u şist ve gnaylardan oluşan metamorfik kayalardan ve %10'u da sedimanter kayalardan oluşur [2].

2.1.2. Feldspatların Sınıflandırılması

Feldspatlar ihtiva ettikleri minerallere göre değişik isimler alırlar. Feldspatlar kimyasal bileşim ve yapıları açısından iki ana gruba ayrılmaktadırlar;

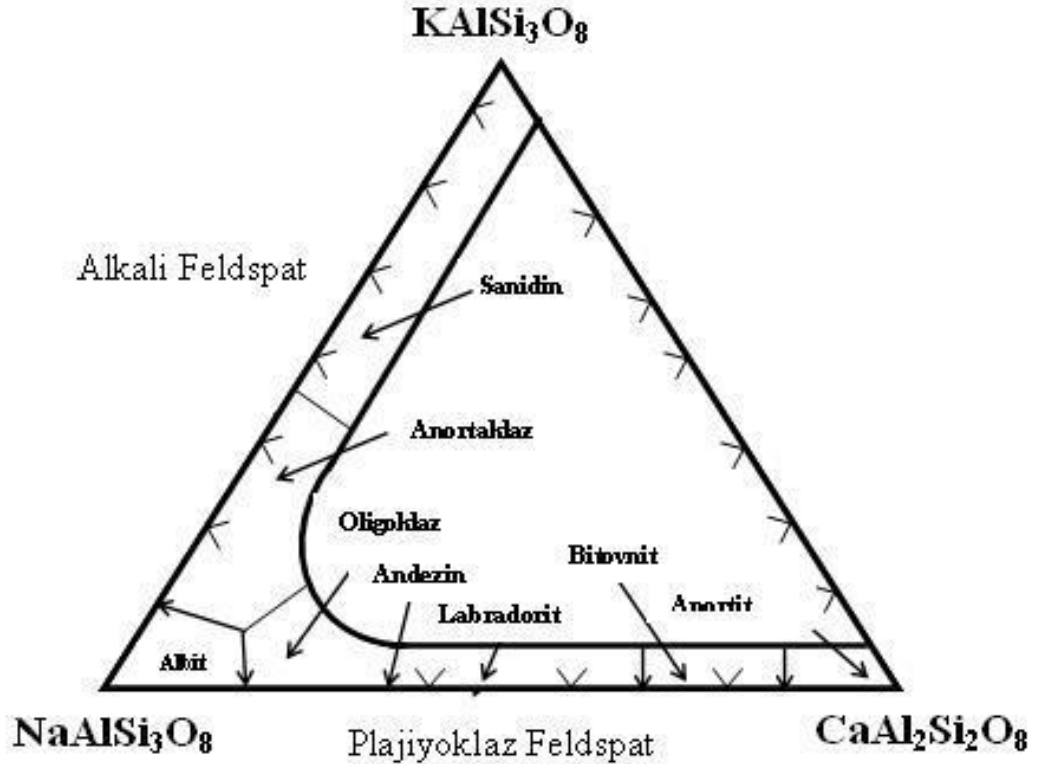
1. Plajiyoklas Feldspatlar
 - a. Albit $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
 - b. Oligoklaz (Na, Ca) AlSi_3O_8
 - c. Andezin (Na, Ca) AlSi_3O_8
 - d. Labrador (Na, Ca) AlSi_3O_8
 - e. Bitovnit (Na, Ca) AlSi_3O_8
 - f. Anortit $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
2. K-Feldspatlar veya Alkali Feldspatlar
 - a. Mikroklin KAlSi_3O_8
 - b. Sanidin KAlSi_3O_8
 - c. Ortoklaz KAlSi_3O_8

Bunlar arasında ticari öneme sahip feldspat mineralleri şunlardır;

- Ortoklaz : Potasyum alüminyum silikat, KAlSi_3O_8
- Albit : Sodyum alüminyum silikat, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
- Anortit : Kalsiyum alüminyum silikat, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ [1]

Feldspatlar kimyasal yapıları ile birbirlerinden ayrılırlar. K-Feldspatlar aynı formüle (KAlSi_3O_8) sahip olmalarına rağmen farklı yapılara sahip farklı minerallerdir. Plajiyoklas feldspatlar ise en fazla sodyuma sahip olan albitten en fazla kalsiyuma sahip anortite kadar sıralanan bir mineral grubudur. Serinin aradaki mineralleri sodyum veya kalsiyum yüzdelere bağlı olarak sıralanmışlardır [3].

Feldspatların yapısal ilişkilerine göre sınıflandırılması Şekil 2.1’de görülmektedir.



Şekil 2. 1: Feldspatların üçgensel diyagram üzerinde sınıflandırılması [1]

2.1.3. Feldspatların Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Bazı feldspat minerallerinin belli başlı fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 2.1 ve Tablo 2.2’de verilmiştir.

Tablo 2. 1: Bazı feldspat minerallerinin fiziksel özellikleri [4]

Adı	Formülü	Renk / Parlaklık	Yoğunluk (gr/cm ³)	Sertlik	Kristal Yapısı
ALBİT Latince "Albus (Beyaz)" sözcüğünden türemiştir.	NaAlSi ₃ O ₈	Renksiz, beyaz, akçıl; saydam, yarısaydam; camsı, inci	2.6 - 2.62	6 - 6.5	Triklinik; yassı, masif, taneli
ANORTİT Grekçe "Eğik" sözcüğünden türemiştir.	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	Renksiz, beyaz, akçıl, pembemsi; kırmızı; saydam; yarısaydam; camsı	2.74 - 2.76	6 - 6.5	Monoklinik, kısa prizmatik bloksu
MİKROKLİN Grekçe "Mikro (Küçük)" ve "Klein (Eğik)" sözcüklerinden türemiştir.	KaSi ₃ O ₈	Beyaz, akçıl, gri, pembemsi; saydam; yarısaydam; camsı	2.56	6 - 6.5	Triklinik, kısa prizmatik, masif taneli bloksu
ORTOZ Grekçe "Orta (Dik)" ve "Klasik (Kırıklı)" sözcüklerinden türemiştir.	KaSi ₃ O ₈	Renksiz beyaz, gri, sarı, kırmızımsı, yeşilimsi, saydam, yarısaydam, camsı, inci	2.55	6 - 6.5	Monoklinik, kısa prizmatik, bloksu, masif taneli

Tablo 2. 2: Bazı saf feldspat minerallerinin kimyasal bileşimleri [4]

	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
Albit	11,8			19,4	68,8
Ortoklas		16,9		18,4	69,7
Anortit			20,1	28,6	43,3

Seramik ve cam sektörü için feldspatların erime derecelerinin büyük önemi olup, büyüklükleri ve erime dereceleri büyük rol oynamaktadır. Yayınlarda kesin rakamlar bulunmakla birlikte çok az miktarlarda da olsa içlerinde diğer feldspat kristallerinin izomorf halde bulunmaları erime derecelerini değiştirmektedir. Ticari öneme sahip başlıca feldspat minerallerinin erime dereceleri aşağıda verilmiştir:

- Potasyum Feldspat : 1200 - 1250 °C
- Sodyum Feldspat : 1150 - 1225 °C
- Kalsiyum Feldspat : 1500 - 1550 °C [4]

2.1.4. Feldspat Yataklarının Oluşumu Ve Özellikleri

Feldspatların yerkabuğundaki birçok magmatik, metamorfik ve sedimanter kayacın bileşiminde büyük ölçüde bulunması dolayısıyla ticari olarak çeşitli kaynaklardan üretimi veya feldspat oranı yeterli olduğu takdirde bu kayaçların direkt olarak sanayide kullanımı mümkün olmaktadır. Ticari feldspat kaynağı olarak halen kullanılan kayaç türleri şunlardır:

1. Pegmatitler,
2. Aplitler,
3. Feldspat Filonları,
4. Nefelinli Siyenit,
5. Alaskit,
6. Grafik Granit (Yazı Graniti),
7. Pertit,
8. Feldspatik Kumlar,
9. Altere Granitler [4].

2.1.5. Feldspatların Kullanım Alanları Ve Spesifikasyonları

Feldspat, özellikle cam ve seramik endüstrilerinde kullanılmaktadır. Bunların dışında; boya ve plastik sektöründe, kaynak elektrodlarında kullanım alanına sahiptir [2].

Cam Sanayi: Cam sanayi, seramik sanayinden sonra en önemli feldspat ve nefelinli siyenit tüketicisi olma durumunu korumaktadır [4]. Cam sanayinde; feldspat taşıyan maddeler, camın hammadde harmanına alümina kaynağı olarak katılır. Alümina darbe, ergime ve termal şoklara karşı mukavemet kazandırır, saydamlığını uzun süre korumasını sağlar. Feldspatların taşıdığı alkaliler ise flaks (ertici) görevi yaparlar ve ergime sıcaklığını düşürürler.

Cam sanayinde yüksek tenörlü Na-Feldspat kullanılır. Genellikle 74 mikron altı malzeme, hava kabarcıkları oluşturduğundan istenmez. Bileşimi; silis + soda + kalker + %1-2 feldspat şeklindedir. Cam sanayinde kullanılan feldspat spesifikasyonları genelde şöyledir:

- SiO_2 : %66 - 68
- Al_2O_3 : % 18,5-20,85
- Na_2O_3 : %10
- Fe_2O_3 : %0,08 [2]

Seramik Sanayi: Feldspatik mineraller, yüzyıllardan beri seramik endüstrisinde önemli rol oynamışlardır [4]. Feldspat tüketiminin yaklaşık %40'ı seramik sanayinde olmaktadır [2]. Seramiklerin yakın gelecekte de, feldspat ve nefelinli siyenit için nihai kullanım alanı olarak en önemli pazarlardan biri olma özelliğini devam ettireceğine hiç şüphe yoktur.

Feldspatlar seramik reçetesine flakslar (eriticiler), bünye pişirildiğinde sıvı oluşumunu sağlayacak sıcaklığın düşürülmesi amacıyla katılır. Alkali içerikleri, feldspat ve nefelinli siyenite nispeten düşük erime sıcaklığı kazandırır. Böylece kil, feldspat ve kuvarstan oluşan tipik seramik reçetesinde feldspat yumuşar, camsı veya sıvı hale geçer, buna karşılık kil ve kuvars katı halde ıslatır ve gözenekler arasında dereceli olarak dağıtıldıkça, yüzey gerilimi taneleri birbirine çeker.

Seramik sanayinde potasyum feldspat daha yaygındır. Potasyum feldspatın avantajı, yüksek viskoziteye sahip bir eriyik oluşturmasıdır ve bu eriyiğin sonucu olarak, pişirme sırasında seramiğin şekil bozulmalarına karşı mukavemet temin eder [4].

Boya Sanayi: Boya sanayinde boya üretim maliyetini düşürmek veya daha pahalı pigmentleri kısmen ikame etmek üzere dolgu maddeleri veya ekstenderler kullanılmaktadır. Bu söz konusu katkıları, boyaya parlaklık ve akma özelliği gibi çeşitli fonksiyonel özellikler de kazandırılabilir. Ekstender olarak feldspat veya nefelinli siyenit kullanılmaktadır. Günümüzde boya üretiminde feldspat ve nefelinli siyenit kullanımı artmaktadır [10]. Boya ve plastik sektöründe feldspatlar; beyazlık, iyi dispersiyon, sabit pH sertliği, asitlere dayanıklılığı, düşük yağ absorpsiyonu, son derece avantajlı akış karakteristiği ve düşük maliyetleri nedeni ile tercih edilirler [2].

Plastik Sanayi: Plastik üretimi, endüstriyel mineraller için katkı maddesi olarak kullandıkları büyük bir pazar teşkil eder ki bunlar, dolgu ve ekstender, renk verici ve yanmayı geciktirici olarak uygulanırlar.

Dolgu maddeleri plastik reçetelerinde maliyet düşürücü veya mukavemet kazandırıcı olarak kullanılır [4]. Feldspatlar plastik sektöründe; dolgu, renk verici ve ateşe karşı mukavemet kazandırıcı olarak kullanılan CaCO_3 'a alternatif olarak düşünülmektedir [2].

Kaynak Elektrotları Üretimi: Kaynak elektrotları, feldspatlar için geleneksel son kullanım alanlarıdır. Feldspatların eritici özellikleri, elektrod kaplama malzemesi yapımında ideal bir bileşen olmalarını sağlamaktadır [4].

2.1.6. Feldspatların Dünyadaki Durumu

2.1.6.1. Dünya Feldspat Rezervleri

Dünya feldspat kaynağı olarak granitler, metagranitler, gnayslar, pegmatitler, nefelinli siyenitler ve feldspatik kumlar görülmektedir. Bu kaynakların bolluğu nedeniyle dünya feldspat rezervleri için kesin verilere ulaşmak mümkün olmamaktadır. Dünya literatüründe de bu kaynaklardan bahsedilmekte ve kesin rakamlar verilememektedir.

Dünya toplam feldspat rezervleri toplam 1.740 milyon ton olup bu rezervlerin büyük bir bölümü Asya kıtasında yer almaktadır. Türkiye 240 milyon tonluk rezerv ile dünya feldspat rezervlerinin %14'ünü oluşturmakta ve ülke bazında en büyük sodyum feldspat rezervine sahip durumdadır [4]. Dünya feldspat rezervlerinin kıtalara göre tahmini dağılımı Tablo 2.3'de görülmektedir.

Tablo 2. 3: Dünya feldspat rezervlerinin kıtalara göre dağılımı [4]

Kıta	Rezerv (* 10 ⁶ Ton)
Kuzey Amerika	350
Güney Amerika	200
Avrupa	250
Afrika	200
Türkiye	240
Asya	500
Toplam	1740

2.1.6.2. Üretim Tüketim ve Ticaret

USGS'nin yıllık raporları ve BGS'nin 2005-2009 yılı için yayınladığı World Mineral Production raporuna göre dünyada 2009 yılı itibarı ile 57 ülke feldspat üretimi yapmaktadır [5,6,7,8,9,10]. Bu ülkeler içerisinde üretim açısından ilk 3 sırayı Türkiye, İtalya ve Çin almaktadırlar. USGS'nin yıllık raporlarına göre 2006 – 2011 yılları arasındaki dünya feldspat üretim rakamları Tablo 2.4'de görülmektedir.

Tablo 2. 4: USGS verilerine göre 2006 – 2011 dünya feldspat üretimi [5,6,7,8,9]

	2006	2007	2008	2009	2010	2011(t)
A.B.D.	760	730	680	550	670	690
Arjantin	150	170	292	214	215	220
Brezilya	123	125	170	150	115	150
Bulgaristan	-	-	-	-	80	80
Çin	1900	2000	2000	2000	2100	2100
Kolombiya	100	100	-	-	85	85
Çek Cum.	475	490	510	431	388	440
Mısır	350	350	360	354	355	180
Fransa	650	650	650	650	650	650
Almanya	167	171	170	140	150	150
Hindistan	160	160	400	410	400	410
İran	250	260	300	500	500	500
İtalya	3000	4200	4700	4700	4700	4700
Japonya	1000	750	700	700	650	600
Kore Cum.	500	399	400	623	600	630
Malezya	-	150	300	357	360	450
Meksika	450	460	433	383	399	440
Polonya	300	350	440	550	450	550
Portekiz	134	130	372	320	315	320
S. Arabistan	-	-	-	500	500	500
G. Afrika	-	-	-	100	95	100
İspanya	580	600	675	550	550	580
Tayland	1000	1000	678	600	600	620
Türkiye	2300	3800	6500	4210	5000	5000
Venezüella	200	200	200	200	200	170
Diğer ülkeler	851	850	927	760	450	400
Toplam	15400	18100	21900	20000	20600	20700

t: Tahmini verilerdir./ Değerler x 1000 metrik ton cinsindedir.

2.1.7. Feldspatların Türkiye'deki Durumu

MTA Genel Müdürlüğü'nün verilerine göre Türkiye, dünyadaki kaliteli feldspat rezervlerinin yaklaşık olarak %14'üne sahiptir.

Bununla beraber Türkiye'de feldspat rezervleri konusunda kesin rakamlar vermek mümkün değildir. MTA Genel Müdürlüğü'nce yapılan değerlendirmelerde genellikle granit, nefelinli siyenit ve feldspatik kum rezervleri verilmektedir. Ancak cevher kalitesi, nihai kullanım amacına bağlı olduğundan, bu kaynaklar üzerinde daha detay çalışmalara ihtiyaç duyulabilmektedir. Ülkemizin en önemli ve kaliteli albit (Na-Feldspat) yatakları Batı Anadolu'da, Çine-Milas-Yatağan-Bozdoğan yöresinde bulunan ve üretim yapılan yataklardır. Bu yatakların önemi; rezerv açısından zenginliği, kalitesi, limana ve tüketim alanlarına olan yakınlığından kaynaklanmaktadır [1].

2.1.7.1. Türkiye Feldspat Rezervleri

Ülkemizde diğer yer altı kaynaklarında olduğu gibi, son yıllarda feldspat açısından da belirli kaynaklar ayrılıp yeterli, sistematik bir arama ve rezerv geliştirme programı uygulanmamıştır. MTA'nın resmi kayıtları, 2000 yılı öncesine ait olup, güncel durumu yansıtmamaktadır. Çine-Yatağan-Milas bölgesindeki büyük sodyum feldspat rezervleri ve potansiyeli dışında, Uşak'ta da albit rezervleri mevcuttur. Sodyum-Potasyumlu karışık feldspat rezervleri de Bilecik-Söğüt, Manisa-Demirci-Gördes ve Kırşehir Masifi'nde bulunmaktadır. Kırşehir Masifi, ayrıca çok önemli bir potasyum feldspat potansiyeline sahiptir [1]. Bu bilgilere göre Türkiye'nin potansiyel feldspat rezervleri Tablo 2.5'te verilmiştir.

Tablo 2. 5: Türkiye potansiyel feldspat rezervleri [4]

Yer	Kalite ve Cins	Rezerv (*1000 ton)
Aydın - Çine	K-Feldspat	5000
Kütahya - Simav	K-Feldspat	2250
Manisa - Gürdeş	K-Feldspat	4075
Ankara - Beypazarı	K-Feldspat	1150
Kırklareli - Üsküp	K-Feldspat	11
Bilecik - Söğüt	Aplit - Pegmatit	985
Balıkesir - Bandırma	Aplit - Pegmatit	21
Artvin - Şavşat	Aplit - Pegmatit	369000
Toplam		381286

2.1.7.2. Üretim Tüketim Ve Ticaret

Türkiye Feldspat Üretimi: Türkiye'nin mevcut feldspat üretimi, seramik ve cam sektörü açısından yeterli düzeydedir. Türkiye seramik ve cam sanayinin tüm feldspat ihtiyacını karşılamakta ve ihracat yapmaktadır. Seramik sektörü istenilen kaliteyi yakalamış, feldspat üretimi kalite bakımından Avrupa standartlarına ulaşmıştır [4].

Daha önce dünya feldspat üretimi bölümünde de verilmiş olan Türkiye'nin 2006 – 2011 yıllarındaki feldspat üretim miktarları Tablo 2.6'da verilmiştir.

Tablo 2. 6: USGS verilerine göre 2006 – 2011 Türkiye feldspat üretimi [5,6,7,8,9]

Üretim Miktarı (* 1000 ton / yıl)					
2006	2007	2008	2009	2010	2011 (t)
2300	3800	6500	4210	5000	5000

t:Tahmini verilerdir.

Türkiye Feldspat Tüketimi ve Ticareti: Türkiye'de üretilen feldspatların en büyük tüketim alanı seramik ve cam sanayileri ile boya sanayi ve kaynak elektrotlarıdır. Feldspatların Türkiye'de plastik sanayinde de tüketimi mevcuttur [4]. 2006 yılı itibariyle, seramik ve cam sektörlerinin feldspat kullanımı 1,5 milyon tonun üzerinde gerçekleşmiştir.

Bugün Türkiye, başta İtalya ve İspanya olmak üzere, Suriye, Lübnan, Mısır, Almanya, İsrail, Cezayir, Romanya ve Uzakdoğu ülkelerine feldspat ihracatı yapmaktadır. Türk feldspatı yurtdışına albit (sodyum feldspat) olarak ihraç edilmekte, ürün tüvanan, öğütülmüş veya flotasyonla zenginleştirilmiş kalitede olup olmasına bağlı olarak fiyatlandırılmaktadır. Şirketler 1996 yılından itibaren daha fazla katma değer yaratan flote feldspat üretebilmek için flotasyon tesisleri kurmuş, bu tesisler sayesinde demir ve titan içeriği düşük kaliteli feldspatlar üretmeye başlamışlardır. Bunun sonucunda flote feldspat son yıllarda üretimde önemli bir paya sahip olmuştur. Bunların yanında, bazı firmalar da flotasyon yapmadan ocaklarından ve rezervlerinden, seçimli madencilik yapmak suretiyle beyaz "superwhite / süperbeyaz" olarak adlandırılan demir ve titan içeriği düşük olan feldspat üretimi yapmaktadır [1].

Türkiye'nin 2007 – 2009 yılları arasındaki Feldspat ihracat miktarları ve buna karşılık elde edilen ihracat gelirleri Tablo 2.7'de verilmiştir.

Tablo 2. 7: Türkiye'nin 2007 – 2009 yılları arasındaki feldspat ihracat verileri [11]

Ürün	2007		2008		2009	
	Miktar	Değer	Miktar	Değer	Miktar	Değer
Feldspat	4639	121	4461	148	2888	87

Not: Miktarlar * 1000 ton, değerler ise milyon A.B.D doları cinsindedir.

2.2. TİTANYUM MİNERALLERİ HAKKINDA GENEL BİLGİLER

2.2.1. Titanyumun Tanımı

Titanyum Ti sembolü ile gösterilen ve periyodik cetvelde atom numarası 22 olan bir kimyasal elementtir. Titan minerali 1791 yılında W. Gregor tarafından İngiltere'de bulunmuş ve bu minerale menakanit adı verilmiştir. 1795 yılında ise Martin Heinrich Klaproth tarafından Antik Yunan mitolojisinden esinlenilerek nihai ismi olan Titan adı verilmiştir [3, 12]. Titanyumun metalik olarak elde edilmesi ise bulunuşundan ancak 30 yıl sonra gerçekleşmiştir [13].

Yerkabuğunda, bolluk yönüyle 9. sırada yer alan ve bir yüzyılı aşkın zamandan beri endüstrinin birçok kolunda kullanılan titanyum, metal halinde düşük yoğunluk, olağan üstü dayanım ve sertlik özelliği gösterir [14]. Düşük yoğunluğu alüminyum ve demirin yoğunlukları arasında bir değerdedir ve bu özelliği titanyuma endüstriyel kullanım açısından çok cazip bir dayanım/ağırlık oranı kazandırmaktadır. Buna ek olarak titanyum ve alaşımları halihazırda stabil koruyucu yüzey katmanları oluşturabilmektedir. Bu ise oksitleyici asit ve kloritler de dahil olmak üzere birçok dış etmene karşı mükemmel korozyon direnci vermektedir [15]. Ancak titanyumun eldesi ve kullanımı çok zor olduğundan metal olarak kullanımı çok özel alanlarla sınırlandırılmıştır.

Titanyum günümüzde bilinen beyazlık derecesi en yüksek olan boya maddesidir. Boya endüstrisinde pigment ve matlaştırıcı olarak kullanılmaktadır. Titanyum mineralleri kağıt endüstrisinde dolgu maddesi ve baskı yapımını kolaylaştırmak için de kullanım alanı bulmaktadır. Ultraviyole ışınlarla dayanımı arttırdığından en yaygın kullanım alanlarından birisi de plastik endüstrisidir. Ayrıca seramik ve cam endüstrisi, yer kaplama, baskı mürekkebi, duvar kaplamaları, çatı kaplamaları ve organik titanyum

bileşimleri polimerizasyon proseslerinde katalizör olarak kullanılması da diğer kullanım alanlarındandır [3].

Mineral biliminde bilinen 70'in üzerindeki mineraline karşın, ekonomik açıdan önemli olanları Ti-oksitlerce sınırlıdır [14]. Başlıca titanyum mineralleri arasında en yaygın olarak kullanım alanı bulan titanyum mineralleri ise rutil (titanyum dioksit) ve ilmenittir (demir titan oksit) [16]. Titanyum minerallerinin en önemli birincil yatakları bazik kayalar, ikincil yatakları ise kıyı kumları içinde yer almaktadır [14].

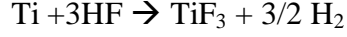
2.2.2. Titanyumun Fiziksel Ve Kimyasal Özellikleri

Titanyum çok sert, gümüşü beyaz ve parlak bir elementtir. Ergime noktası 1660 °C, kaynama noktası 3287 °C, özgül ağırlığı 4,51 g/cm³'tür. Metalik halde kuvarı çiçek kadar serttir [17]. Saf titanyumun hekzagonal ve kübik sistemde olmak üzere iki modifikasyonu vardır [13]. Titanyumun hekzagonal alfa formu 882 °C'de hacim merkezli kübik (kafes) formuna dönüşmektedir [12]. Titanyumun belli başlı fiziksel özellikleri Tablo 2.8'de verilmiştir.

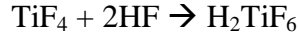
Tablo 2. 8: Titanyumun fiziksel özellikleri [15]

Atom Numarası	22	Füzyon Isısı	440 kJ/kg
Atom Ağırlığı	47,9	Buharlaşma ısısı	9,83 MJ/kg
Atom Hacmi	10.6 W/D	İşlenebilirlik	40
Kaynama Noktası	3260 °C	Manyetik Süseptibilite	1,25*10 ⁻⁶
Sürtünme Katsayısı	40 m/dak.'da 0,8	Ergime Noktası	1668 °C ± 10 °C
Isıl genleşme katsayısı	8,64*10 ⁻⁶ / °C	Elastisite Modülü	14,9*10 ⁶ psi
Renk	Koyu Gri	Poisson Oranı	0,41
Kovalent Çap	1.32 Angstrom	Ergime/Katılma	1725 °C
Yoğunluk	4.51 g/cm ³	Spesifik Gravite	4,5
Elektriksel Kondüktivite	%3 IACS	Spesifik Isı	(25 °C'de) 0,518 J/kg °K
Elektriksel Direnç	47.8 mikroohm-cm	Spesifik Direnç	554 mikroohm-cm
Elektronegativite	1.5 Paulings	Çekme Dayanımı	35 ksi dak.
İlk İyonlaşma Enerjisi	158 kcal/g-mol	Termal Kondüktivite	9 BTU/sa. Ft ² °F
Sertlik	HRB 70-74	Young Elastisite Modülü	16,8*10 ⁶ lb f/in ²

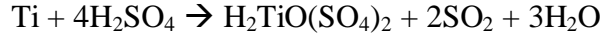
Titanyumun Kimyasal Özellikleri: Titanyum havada kolaylıkla bozunmaz ancak 600 °C'nin üstünde TiO₂ ve 800 °C'nin üstünde TiN bileşiklerini verir. Halojenlerle de reaksiyon vererek halojenürleri oluşturur. Ti⁴⁺ / Ti çiftinin potansiyeli 1,24 voltur. Titanyum en kolay florür asidinde çözünerek TiF₃ oluşturur. TiF₃ de havada kolayca yükseltgenerek Titan (IV) florür verir.



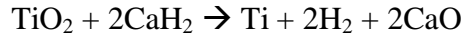
Yükseltgenme sonucu oluşan Titan (IV) florür HF'nin fazlası ile,



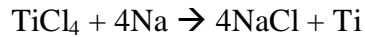
Reaksiyonunu vererek hegzaflorotitanat asidini oluşturur. Titanyum sıcak sülfat asidinde titanilsülfat asidi vermek üzere çözünür.



Altın suyunda koruyucu TiO₂ tabakasının oluşması ile pasifleşerek çözünmez hale geçer. Titanyum TiO₂'nin indirgenmesi ile;



meydana gelmektedir. Bu reaksiyondan anlaşılacağı üzere, Titan (IV) klorürün sodyum ile indirgenmesinden de;



oluşmaktadır. Bu işlem 700 °C'de kapalı çelik retortlarda yapılmaktadır. Titanyumun halojenürlerinin 750 °C'de inert gaz atmosferinde yapılan elektrolizinden de titan elde edilmektedir [13].

2.2.3. Titanyum Mineralleri

Daha önce de belirtildiği üzere mineral biliminde 70'in üzerindeki titanyum minerali bilinmekle beraber bunlardan sadece rutil, ilmenit ve anatas endüstriyel açıdan öneme sahiptirler [13, 14]. Tablo 2.9'da belli başlı titanyum mineralleri ve bunların kimyasal formülleri ile % TiO₂ içerikleri verilmiştir.

Tablo 2. 9: Bazı titanyum minerallerinin formülleri ve TiO₂ içerikleri [18]

Mineral	Formülü	% TiO ₂	Mineral	Formülü	% TiO ₂
Rutil	TiO ₂	59,94	Sfenol	SiO ₂ .TiO ₂ .CaO	18,16
Anatas	TiO ₂	59,94	Geikielit	MgTiO ₃	39,84
Brukit	TiO ₂	59,94	Narsarsvkit	Na(Ti.Fe)Si ₄ O ₁₁	9,27
Arizonit	Fe ₂ TiO ₅		Brannerit	(Si.Ti) ₅ O ₁₆ (U,Fe,Pb,Ca,Y,Sn ₃)	20,24
İlmenit	FeTiO ₃	31,56	Titromanyetit	(Fe ₃ O ₄)FeTiO ₃	
Washingtonit	TiO ₃ Fe _n Fe ₂ O ₃		Kromrutil	(Ti,Cr)O ₂	35,79
Krichtonite	6TiO ₃ Fe.Fe ₂ O ₃	38,09	Öksenit	(NbO ₃) ₂ (CaUO)(NbO ₃) ₃ (TiO ₃)	2,44
Psedobrokit	(TiO ₄) ₃ Fe ₄	15,06	Froşlar	3(NbO ₃)CaNaF.Ti ₄ O ₁₁ (CeY) ₂	
Iserin	(FeTi) ₃ O ₄		Disanalit	6TiO ₃ (Fe.Ca)(NbO ₃) ₂ Fe.Ca	
Pikroilmenit	TiO ₃ (Fe, Mg)		Ossenit	2(NbO ₃) ₂ (Ca.Fe).(TiTh) ₄ O ₁₁ Ce ₂	
Warvikit	TiO ₃ B ₂ O ₃ (Fe,Mg)	19,5	Perovskit	CaTiO ₃	35,22
Frophanit	MnTiO ₃		Eisennos	(Fe.Ti) ₂ O ₃	
Heptunit	BaTi(Si ₃ O ₉)		Narsovskit	Na ₂ (Ti.Fe)Si ₄ O ₁₁	

Rutilin Özellikleri: Rutil TiO₂'nin yüksek basınç ve yüksek ısı polimorfu olup tetragonal sistemde kristallenmektedir [16]. Volkanik kayalarda, anortozit ve granitik pegmatitlerde; hidrotermal alterasyona uğramış kayalarda; gnays, şist, kontakt metamorfizmalı kireç taşlarında; killerde ve şeylerde sıkça rastlanan detritik bir mineraldir [19].

Rutilin rengi; koyu kırmızı, kırmızımsı kahverengi, bazen sarı veya siyah nadiren mavi, yeşil, ince iğneleri kahverengimsi kırmızıdır. Karakteristik rengini ise "Bal rengi" oluşturmaktadır. Mohs sertliği; 6-6.5, özgül ağırlığı 4.2-4.3 gr/cm³tür. Kolay kırılır, metalimsi elmas parıltılıdır. Prizmatik kristalleri, dirsek ikizleri, rengi ve parlaklığı tanıtıcı özellikleridir. Rutil mineralleri saf halde %90-95 TiO₂ içermekte olup, yapısında

%60 Ti, %40 O bulundurmaktadır. Çoğunlukla Fe, bazen V içerir. Demir miktarı çok olan siyah renkli rutile “nigrin” adı verilmektedir [16]. Rutil minerali, anatas ve brukit mineralleri ile polimorftur [19].

İlmenitin Özellikleri: Kimyasal formülü $FeTiO_3$ olan ilmenit, oksit ve hidroksitler sınıfının hematit grubundan bir mineraldir. İlmenit granitler, gabrolar ve kimberlitler gibi volkanik kayalarda; granitik pegmatitlerde, karbonatitlerde ve yüksek grade metamorfik kayalarda dissemine olarak sıkça rastlanan bir kılavuz mineralidir. Katmanlı mafik intrüzyonlarda ve sahil kumları plaser rezervlerinde ekonomik konsantrasyon kazanabilmektedirler [20].

İlmenit trigonal sistemde kristallenmektedir. Siyah renklidir. Çizgi rengi ise kahverengimsi siyahtır. Mohs sertliği 5-6 özgül ağırlığı ise $4.5-5 \text{ gr/cm}^3$ 'tür. Konkoidal bir kırılma ve metalik parlaklığa sahiptir. Nadiren opak ve opak kristaller halinde bulunur. Dilinim özelliği olarak ince veya kalın romboedral kristaller formunda bulunmaktadır. Aynı zamanda granüler ve masif de olabilir. Plaser yataklarda ise yuvarlağımsı ve ince boyuttadır [13].

Manyetik duyarlılığı yüksektir. HCl ve HF asitlerinde erir. İlmenit; yüksek sertliği, iç yansımaları, anizotropi, reflektivitesi ($19-20^\circ$) ile kolay tanınmaktadır. İç yansımaları her zaman belirgindir. Renksiz, sarı, kahverengi, kırmızımsı kahverengi veya kahverengimsi eflatun, nadiren yeşil renk değişimleri gösterdiği için kuvvetli anizotropudur [16].

2.2.4. Titanyum Yataklarının Oluşumu Ve Özellikleri

Litofil bir element olan ve oksijen ile diğer bazı elementlere karşı son derecede kuvvetli bir afiniteye sahip olduğundan doğada metal halinde bulunmayan titanyumun ana cevher minerallerini ilmenit ve rutil oluşturur [14]. Titanyum minerallerinin en önemli birincil yatakları bazik kayalar, ikincil ve ekonomik değer taşıyan yatakları ise kıyı kumları içinde yer almaktadır. Özellikle rutil açısından kıyı kumları büyük önem taşımaktadır [13].

2.2.4.1. Titanyum Yataklarının Sınıflandırılması

Uzun zamandan bu yana titanyum üretiminin yapılageldiği plaserler bir yana bırakılacak olunursa, ticari değeri olan birincil Fe-Ti oksit yataklarının tamamı magmatik orijinlidir. Bununla birlikte, rutilin egemen titanyum minerali olduğu, ekonomik önemleri daha az olan metamorfik kayaçlarla ilişkili yataklara da rastlanılmaktadır. Titanyum yataklarını aşağıdaki şekilde sınıflandırmak mümkündür:

1. Magmatik Yataklar

- A- Gabro, anortozit ve siyenit plütonları içinde uyumsuz yataklar
 - a) Kalıntı sıvı toplanması yatakları
 - b) Sıvı karışmazlığı sonucu oluşan magma eriyiğinin enjeksiyonu
 - c) Pnömatolitik veya hidrotermal replasman yataklar
- B- Bazik plütonik kayaçlarda uyumlu yataklar
 - a) Kalıntı magma eriyiği toplanması
 - b) Sıvı karışmazlığı sonucu oluşan yataklar
 - c) Magmadan kristalleşme sonucu oluşan yataklar

2. Plaser Yataklar

- A- Alüviyal plaser yataklar
- B- Kıyı plaser yataklar

3. Metamorfik Yataklar

- A- Bölgesel metamorfizma sonucu oluşmuş, yüksek dereceli metamorfik kayaçlarla ilişkili yataklar
- B- Palinjenez magmalardan türeyen yataklar
- C- Eski bir yatağın metamorfizmasıyla oluşan yataklar

4. Alterasyon Tipi Titanyum Yatakları

- A- Gabro ve anortozitler üzerinde oluşan yataklar
- B- Metamorfik kayaçlarla ilişkili yataklar

5. Volkano-Sedimanter Yataklar

6. Titanyumun Yan Ürün Olarak Kazanıldığı Yataklar

- A- Porfiri bakır yatakları
- B- Boksitler ve denizel fosfatlar
- C- Çok amaçlı plaserler [14].

Magmatik Titanyum Yatakları: Magmatik titanyum yataklarının oluşum şekil ve zamanı jeosenkinal evrimiyle ilişkin ultrabazik magmanın differansiyasyon süreciyle ilintilidir. Gözlemler, en önemli yatakların yüzlerce km²'lik alanlara yayılım gösteren anortozitler ile gabrolar içinde bulunduğunu ortaya koymaktadır. Temel cevherleşme ya bütünüyle limonitten ya da çeşitli oranlarda karışmış ilmenit-magnetit topluluğu minerallerden oluşmaktadır. Fe-Ti yataklarının geç magmatik evrede oluşan yataklar oldukları ve oluşumlarında kristalleşme ile ayrılaşmanın, kalıntı ağır metal oksit eriyiklerinin magma tabanında toplanmasının ve kalıntı eriyiklerde ağır sülfürlü sıvıların, sıvı karışmazlığı nedeniyle damlacıklar halinde ayrılarak, toplanmasının çeşitli derecede etkilerinin bulunduğu kabul edilir.

Anortozik masifler, dünyanın, en önemli, birinci titanyum kaynaklarını oluştururlar. Pek çok anortozik türü içinde andezin-anortozit masifler, diğerlerine oranla hem daha yaygındırlar, hem de daha zengin titanyum cevherleşmeleri içermeleriyle belirgindirler. Kimyasal bileşimleri dikkate alındığında anortozit masiflere bağlı iki farklı titanyum yatak tipi ayırt edilir;

- a) Alkali özellik göstermeyen anortozit masiflere ilişkin gabrolar içinde yer alan ilmenit yatakları,
- b) Alkali andezin-anortozitler içinde bulunan dissemine ilmenit ve rutil yatakları.

Ultrabazik ve bazik komplekslerden, gravite etkisiyle ayrılmış, bütünüyle kalsik veya nötr plajiyoklaslardan meydana gelen anortozitler, masif ya da stratiform olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Ancak bugüne kadar yapılmış olan çalışmalar magmatik titanyum yataklarının büyük bir çoğunlukla, masif tip anortozitlere bağlı olduğunu ortaya koymuştur. Örneğin, Amerika Birleşik Devletleri'nde Adirondack (NewYork) anortozitine bağlı ilmenit yatakları Virginia'daki Roseland anortozitine bağlı rutil yatakları ve dünyanın en büyük ilmenit yatağı olarak kabul edilen Kanada'nın Quebec eyaletindeki Allard Lake anortozitine bağlı Lac Tio yatağı bu grubun en önemli yatakları arasındadır. Anortozitlerde ana titanyum oksit minerallerini başta ilmenit ve rutil olmak üzere bu mineraller kadar yaygın gözlenen ilmeno-magnetit (magnetit içinde ince taneli ilmenit), ilmeno-hematit (hematit içinde ilmenit), hemo-ilmenit (ilmenit içinde hematit iç büyümeleri), titano-magnetit (elementsel titanyum içeren magnetit) ve

ulvöspinel türü mineraller oluşturur. Cevher tamamıyla anortozit magması içinde kristalleşmiş ya da yan kayaç içinde uygun alanlara yerleşmiştir.

Alkali kayaçlara bağlı önemli titanyum cevherleşmelerine, Arkansas'da Magnet Cove, Rusya'da Kola yarımadası, Brezilya'da Tapira - Minas Gerais, Kolorado'da Iron Hill ve Idaho'da Lemhi County'de rastlanılır. Pek çok alkali özellikli kayaç yerkabuğunun ortalama içeriğinden daha fazla titanyum değeri içerir. Bu türün en büyük cevherleşmesi, Brezilya'nın Tapira bölgesinde yer alan karbonatit kompleksine bağlı ve titanyum içeriği birkaç on milyon tonu bulan yataklardır [14].

Plaser Tipi Titanyum Yatakları: Magmatik yataklar kadar önemli olan plaser zenginleşmeler, özellikle rutil açısından dünyanın en önemli yatak tiplerini oluştururlar. Ticari değeri olan tüm plaserler ya bütünüyle rutil ya da rutille birlikte ilmenit üretiminin yapıldığı kaynaklardır. Plaser titanyum yatakları çoğunlukla kıyı ve fluviyal oluşumlar halinde, daha seyrek olarak da alüvyal plaserler şeklinde gözlenir. Ancak kıyı plaserlerinin önemi diğer tür oluşumlara göre daha fazladır. Kıyı yataklar çoğunlukla onlarca metre kalınlık ve birkaç on kilometre uzunluğunda mercek, örtü veya tabaka şekilli yapılar gösterir. Cevherli seviyeler, birbiri ardınca yataklanmış 'kıyıya paralel şeritler' halinde veya korunmuş fosil oluşumlar ile taraçalar şeklindedir. Zaman zaman deniz seviyesinin altında olanlarına da rastlanmıştır.

Kıyı titanyum yatakları, Avustralya'nın doğu ve batı kıyılarında Birleşik Devletler'de Florida kıyılarında, Yeni Zelanda, Hindistan kıyıları ile Brezilya kıyılarında oldukça geniş bir alana yayılmış büyük rezervler halinde bulunurlar. Ayrıca Mısır'ın kuzey kıyılarında, Mozambik'te, Madagaskar'ın kuzey kıyılarında ve ülkemizde doğu Karadeniz sahil kumlarında magnetitle birlikte ilmenitin yer aldığı plaserler bulunmaktadır. İlmenitle birlikte magnetitin izlendiği kumlar koyu renkten dolayı "siyah kumlar" olarak adlandırılır ve çoğunlukla ince tanelenmiş ve 100 meşin altında tane boyutundaki titanyum minerallerince zenginleşmişlerdir [14].

Metamorfik Titanyum Yatakları: Mefamorfik kayaçlara bağlı titanyum yatakları içinde, Urallar'da eklojitler içinde bulunan %4,5 rutil içerikli Shubinsk yatağı, dünyada bu türde işletilmiş birkaç yataktan biridir, Ancak az da olsa, diğer metamorfik kayaçlara

bağlı ve zaman zaman madencilik faaliyetlerine sahne olunmuş bazı titanyum yataklarına rastlanılmıştır. Bunlara Orta Urallar'da ortalama %1,5 rutil içerikli Kuznechikha yatağı iyi bir örnek oluşturur. Metamorfik kayalardan, başta mavi şist ve ilişkili yüksek basınç fasiyesi kayaları olmak üzere üst amfibolit ve daha yüksek derecede metamorfizmaya uğramış kayalar rutil açısından en umutlu olanlarıdır.

Metamorfik kayalarda rutil detritik karakterli olabileceği gibi doğrudan metamorfik orjinli de olabilir. Detritik karakterli rutil, yeşil şist fasiyesi kayalarıyla sınırlıdır. Türkiye'de Menderes Masifi metamorfik kayalarında, biyotit-granat şişler içinde bu tür rutilere rastlanılmış ancak ilerleyen metamorfizmayla birlikte disten-granat şist ve gnayslar içinde metamorfik orjinli rutil belirlenmiştir.

Rutil içeren gnayslar büyük çoğunlukla Prekambriyen yaşlıdır ve rutil içerikleriyle mineralojik bileşimleri arasında belirgin bir ilişki yansıtırlar. Titanyumca zenginleşmiş olanları esas olarak disten ya da sillimat içeren türdedir. Rutil çoğunlukla 0,1-0,5 mm tane boyutlu ve öz şekilli, yarı öz şekilli disemine taneler halindedir. Ancak, zaman zaman mercek veya tabaka şekilli yataklanmalar da görülür. Örneğin; Kolorado Front Range gnayslarında kalınlığı 15 cm-30 m. arasında olan ve %20-30 arasında, sillimanit içeriğiyle birlikte topaz kuvars, biyotit, apatit, zirkon ve muskovit gibi mineraller de içeren mercek şekilli yataklanmalar saptanmıştır. Rutil içeriği %5'lere kadar yükselebilen Front Range gnaysları bu özelliklerinden dolayı ayrıntılı incelemelere konu olmuştur.

Titanyumca zengin birincil kayaların metamorfizmasıyla oluşmuş yataklara en iyi örnek Norveç'in batısında Fjord bölgesinde bulunan cevherleşmelerdir. Dört farklı sahada yer alan ve bazıları işletilmiş olan titanyum yataklarından güney-batıda, Egersund-Sogndal sahasında görülenler Avrupa'nın en büyük yataklarını oluştururlar. Prekambriyen yaşlı gnayslarla çevrelenmiş büyük bir anortozit kütlesi içinde ilmenitten oluşan mercek şekilli cevherleşmenin magmatik orjinli olduğu kabul edilir. Ancak Sunmore sahasında bulunan dört farklı cevherleşmenin kökeni tartışmalıdır. Biri dışında diğer üçünün etkili bir metamorfizmaya uğradıkları varsayılır.

Metamorfik sahalarda palinjenez magmalardan türeyen yataklar esas olarak, şist ve gnays karmaşığı ile migmatitleşmenin yaygın izlendiği büyük metamorfik masiflerde uyumlu ya da uyumsuz yerleşmiş kuvars damarlarına eşlik eder. Türkiye'de bu tür rutil oluşumları en belirgin şekilde Menderes Masifi metamorfik kayalarını kesen, en fazla 100 metrelik uzunluklar halinde izlenen kuvars damarları içinde görülür [14].

Alterasyon Tipi Titanyum Yatakları: Alterasyon tipi titanyum yatakları çoğunlukla gabro, anortozit türü magmatik kayaçlar, daha az olarak da metamorfik kayaçlar üzerinde, atmosferik ayrışma sonucu oluşmuş ticari yönden fazlaca bir önem göstermeyen yataklardır. Bu tür yataklarda ayrışma sonucu oluşmuş kabuk kalınlığı birkaç 10 m kadardır. İlmenit içeriği m³'te bir kaç yüz kilogram, rutil ise birkaç on kilogram civarındadır. Ana kayacın titanyum minerali aynı zamanda ayrılmış kabuğun titanyum cevherini oluşturur. Kazakistan'da metamorfik kayaçların alterasyonu ile oluşmuş olan ve m³'te 180 kg ilmenit, 74 kg rutil içeren Kundybay yatağı alterasyon sonucu oluşmuş titanyum yataklarına iyi bir örnektir [14].

Volkano-Sedimanter Titanyum Yatakları: Ticari değerleri az, nadiren rastlanılan titanyum yataklarıdır. Çoğunlukla, bazik bileşimli kayaçlardan türemiş olan, kırıntılı malzeme içeriği zengin tuf, tüfit ve tuf ara katkılı kumtaşlarıyla ilişkilidirler. Titanyum mineralleri esas olarak birbirleriyle çimentolanmış iri tufjenik kayaç parçacıkları içindedir. Bu türün en iyi bilinen cevherleşmelerine Rusya'nın Voronezh bölgesinde yer alan Nizhniy-Mamon yataklarında rastlanılır [14].

2.2.5. Titanyum Kullanım Alanları Ve Spesifikasyonları

Titanyum mineralleri pigment endüstrisinin, titanyum metal endüstrisinin, kaynak elektrotları kaplama endüstrisinin vazgeçilmez hammaddesidir. Bu ürünlere olan talep ise gün geçtikçe artmaktadır [16].

Saf halde gümüş parlaklığı paslanmaz çelik davranışı sergileyen titanyumun bazı metallerle yaptığı alaşımlar metal endüstrisinde arzulanan bazı özellikler vermektedir.

Korozyona karşı dirençli oluşu ve beyaz fayans pigmenti olarak ağartıcı özelliği bulunması nedeniyle boya yapımında, kağıt endüstrisinde, vernik ve plastik yapımında,

kaynak çubuklarının kaplanmasında; karbid, seramik, fiberglas ve kozmetik sanayinde yaygınca tüketilen titanyumun bir yapı malzemesi olarak başlıca kullanım alanını uçak ve gemi sanayi oluşturmaktadır.

Son yıllarda tıbbi araç ve gereç sanayisi de titanyum metalinin yaygın şekilde kullanıldığı bir alan haline gelmiştir. Askeri amaçlı uçaklarda yüksek sıcaklığa dayanıklı oluşu nedeniyle kullanılan titanyum metali, tuzlu suların sebep olduğu aşınmalara karşı dirençli olduğundan dolayı da denizaltı yapımında ve deniz suyundan içme suyu sağlayan tesislerin inşasında kullanılır. ABD tarafından Merkür'e gönderilen uzay araçlarında yüksek oranda titanyum metali kullanılmıştır [14].

TiO₂ Pigment Üretimi: Renkleri nedeniyle önem taşıyan ve bu yüzden çoğunlukla yüzey örtme işlemlerinde kullanılan, suda çözünmeyen anorganik veya organik maddelere pigment adı verilmektedir. Pigmentler boyalarda, kauçuk ve diğer bazı alanlardaki çeşitli malzemelerin üretiminde maksimum örtme, ekonomiklik, donukluk, renk, dayanıklılık ve istenen yansıma açıları sağlamaları nedeniyle kullanılırlar [16].

Boya ve kaplama endüstrilerinde TiO₂ pigmenti mimari, ekipman ve özel amaçlı uygulamalarda; yaygın olarak beyaz halde veya renk formülasyonlarında kullanılmaktadır. Boya ve kaplamalardaki TiO₂ içeriği önemli ölçüde farklılık göstermektedir.

Plastik sanayiinde TiO₂ pigmenti kullanımı opaklığı sağlamaktadır ve ultraviyole ışınların yarattığı olumsuz etkilere karşı bir bariyer etkisi göstermektedir. TiO₂ pigmenti genellikle taşıyıcı reçinelerinde ağırlıkça %50 civarı TiO₂ içeren peletler şeklinde kullanılmaktadır. Bununla birlikte sıvı veya katı konsantreler de endüstride ayrıca kullanılmaktadır. Plastiklerin TiO₂ içeriği normal olarak son ürünün ağırlıkça %3 ila %25'i kadar olmaktadır. TiO₂ pigmenti kullanılan plastik üretimi uygulamalarına örnek olarak polietilen poşetler ve vinil pencere çerçeveleri verilebilir.

TiO₂ pigmenti kağıt sanayiinde üretilen ürünlerde opaklığı ve parlaklığı sağlamaktadır. Kağıt endüstrisi TiO₂ pigmentini dolgu malzemesi olarak veya kaplamalarda tüketmektedir. Kağıt ürünleri dolgu malzemesi olarak yüksek oranda TiO₂ olmayan baz

mineraller içermektedirler. Bu ürünlerde tipik TiO₂ içeriği kağıdın kuru ağırlığının %5'inden daha az olmaktadır. Kağıt endüstrisinde kağıt üretici makinelerle karşı daha az aşındırıcı olmaları nedeniyle anatas kalitesindeki pigmentler tercih edilmektedir [21].

Titanyum Metal Endüstrisi: Titanyum metal alaşımları yüksek dayanım/ağırlık oranlarına sahip olmaları ve korozyona karşı dirençleri sebebiyle kullanılmaktadırlar. Uzay endüstrisindeki talebin yarattığı ivme ile ABD'de titanyum sünger (sponge) ve hurda (scrap) tüketimi 2005 yılında bir önceki yıla göre %31 artış göstermiştir. Titanyum metal ve alaşımlarının uzay sanayi dışındaki kullanımı; tüketim malzemelerinde, denizcilik, tıp, petrol ve gaz endüstrileri, pülp ve kağıt endüstrileri ve özel amaçlı kimyasal üretim endüstrilerinde olmaktadır.

Önemli ölçüde titanyum tüketimi de; ferrotitanyum, hurda ve sünger şeklinde olmak üzere çelik ve demir dışı alaşım endüstrilerinde olmaktadır. Titanyumun çelik endüstrisindeki tüketimi büyük ölçüde paslanmaz çelik üretimi ile bağlantılıdır. Titanyum paslanmaz çelik endüstrisinde deoksidasyon, tane boyut kontrolü, karbon ve nitrojen kontrolü ve stabilizasyon amacıyla, özellikle çatlaksız, paslanmaz ve yüksek dayanımlı düşük-alaşım çeliklerin üretiminde kullanılmaktadır [21].

2.2.6. Titanyumun Dünyadaki Durumu

2.2.6.1. Dünya Titanyum Rezervleri

USGS 2009 yılı verilerine göre dünya toplam rutil rezervi görünür ve muhtemel olarak 87 milyon ton, ilmenit toplam rezervi ise 1,4 milyar tondur. İlmenit, dünya titanyum mineralleri talebinin %92'sini karşılamaktadır. Dünya anatas, rutil ve ilmenit rezervlerinin toplamı ise 2 milyar tonu aşmaktadır [22]. Rezervlerin ve üretimin önemli bir kısmını Avustralya'nın doğu ve batı kıyılarındaki sahil plaserleri oluşturmaktadır. Avustralya'yı Brezilya, Hindistan, Güney Afrika, Sierra Leone ve ABD izlemektedir [13]. Tablo 2.10'da ülkelere göre ilmenit ve rutil rezervleri verilmiştir.

Tablo 2. 10: Dünya rutil ve ilmenit rezervlerinin ülkelere göre dağılımı [22]

Ülke	Rezervler (* 1000 ton)			
	İlmenit		Rutil	
	Rezerv	Baz Rezerv	Rezerv	Baz Rezerv
ABD	6000	59000	400	1800
Avustralya	130000	150000	22000	31000
Brezilya	43000	84000	1200	2500
Kanada	31000	36000	-	-
Çin	200000	350000	-	-
Hindistan	85000	210000	7400	20000
Mozambik	16000	21000	480	570
Norveç	37000	60000	-	-
Sierra Leone	-	-	2500	3600
Güney Afrika	63000	220000	8300	24000
Ukrayna	5900	13000	2500	2500
Vietnam	1600	14000	-	-
Diğer Ülkeler	66000	150000	400	1000
Toplam (İlmenit Ort.)	680000	1400000	-	-
Toplam (Rutil Ort.)	-	-	45000	87000
Toplam (İlmenit + Rutil Ort.)	730000 (Rezerv)		1500000 (Baz Rezerv)	

2.2.6.2. Üretim Tüketim Ve Ticaret

Dünya titanyum cevheri üretimi 3-3,5 milyon ton dolayında seyretmektedir. Bunun ana tüketim dallarına göre dağılımı ise şöyledir;

- Boya Üretimi : %40
- Uzay ve Havacılık : %20
- Kağıt Üretimi : %15
- Plastik Sanayi : %15
- Diğer : %10

Sektörde üretim yapan pek çok kuruluş vardır. Bunların başlıcalarının ülkelere göre dağılımı şöyledir;

- Petaling Tin Bhd (Malezya),
- Sakorn Minerals Co. Ltd. (Tayland),

- Ceylon Mineral Sands Corp. (Sri Lanka),
- Indian Rare Earths Ltd., Kerala Minerals Ltd. (Hindistan),
- P.W. Gillibrand Co., E.I. Du Pont de Nemours & Co. Inc., RGC Mineral Sand (ABD),
- Nuclemon Minerio Quimica Ltda., Rutilo e Ilmenita do Brasil SA (Brezilya),
- Sierra Rutile Ltd (Sierra Leone),
- Titania A/S (Norveç),
- Tioxide Group PLC (İngiltere),
- BAYER A.G. (Almanya),
- Titanium Industries Inc.(ABD) [17].

Dünyada titanyum mineralleri madenciliği yapan ülkelerin 2006-2011 arası üretim miktarları Tablo 2.11’de verilmektedir.

Tablo 2. 11: Titanyum minerallerinin 2006–2011 üretim verileri [22, 23, 24, 25, 26]

Ülkeler	İlmenit						Rutil					
	2006	2007	2008	2009	2010	2011*	2006	2007	2008	2009	2010	2011 ^t
ABD	300	300	200	200	200	300	*	*	*	*	*	*
Avustralya	1330	1400	1320	1020	991	900	207	297	309	266	361	400
Brezilya	130	127	54	43	45	45	3	3	2	3	3	3
Kanada	791	816	850	650	754	700	-	-	-	-	-	-
Çin	500	550	600	500	550	500	-	-	-	-	-	-
Hindistan	313	378	432	420	540	550	18	20	20	20	24	24
Madagaskar	-	-	-	47	172	280	-	-	-	2	5	8
Malezya	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7	8
Mozambik	-	14	197	283	407	510	-	-	6	2	4	6
Norveç	380	377	410	302	300	300	-	-	-	-	-	-
Sierra Leone	-	-	-	-	-	-	13	79	75	61	65	60
Güney Afrika	1050	1100	1050	1050	952	1030	117	108	121	127	145	131
Sri Lanka	-	-	-	30	32	60	-	-	-	11	2	2
Ukrayna	273	290	300	300	300	300	57	57	57	57	57	57
Vietnam	230	254	330	412	485	490	-	-	-	-	-	-
Diğer Ülkeler	108	115	55	34	37	37	-	-	-	-	-	-
Toplam	5400	5720	5800	5300	5800	6000	415	564	590	550	670	700

*: Üretim verileri ilmenit üretimi içerisinde yer almıştır.

t: Tahmini üretim verileridir.

Veriler *1000 metrik ton cinsindedir.

2.2.7. Titanyumun Türkiye'deki Durumu

2.2.7.1. Türkiye Titanyum Rezervleri

Türkiye'de İzmir, Manisa ve Uşak bölgelerindeki plaserlerde, Trakya'nın Karadeniz sahillerindeki plaj kumlarında ve Hakkari bölgesinde bulunan kuvarsitlerde titanyum minerallerine rastlanmıştır. Ancak bu titanyum oluşumlarının hemen hemen hiçbir yerinde tenör %1 seviyelerini aşmamaktadır.

Gerek Doğu Anadolu'da gerekse Batı Anadolu'da yapılan çalışmalarda ekonomik olabilecek değerde bir rezerve henüz rastlanmamıştır. Bulunan mevcut rezervlerin en önemlisi Manisa yöresinde bulunan %1,11 TiO₂ içeren 1.272.000 ton dolayındaki rezervedir. Batı Anadolu'da % 0,5 - 1 TiO₂ içerikli toplam 100 milyon ton kadar potansiyel rezerv olduğu tahmin edilmektedir. Tablo 2.12'de MTA Genel Müdürlüğü tarafından rapor edilen titanyum rezerv bölgeleri, miktarları ve içerikleri verilmektedir [3].

Tablo 2. 12: MTA raporlarına göre türkiye titanyum rezervleri [3]

Yer	Rezerv Türü	Rezerv Miktarı (ton)	%TiO ₂
İzmir - Ödemiş - Aktaş Deresi	Muhtemel	3.200.000	1,2
İzmir - Ödemiş - Rahmanlar	Muhtemel	7.200.000	1,1
İzmir - Ödemiş - Işıklar Deresi	Muhtemel	600	1,8
Manisa - Gördes - Demirci	Görünür	1.272.000	1,11
Köseler - Benlieli	Muhtemel	45.000.000	0,5
Manisa - Gördes - Demirci - Demirci Çayı	Muhtemel	1.700.000	0,5
Manisa - Gördes - Gördes Çayı	Muhtemel	6.800.000	0,5
Manisa - Salihli - Tugutlu	Rezerv + Potansiyel + Bilinmeyen Kaynaklar	30.000.000	1
Uşak - Eşme	Rezerv + Potansiyel + Bilinmeyen Kaynaklar	12.000.000	1 - 2

2.2.7.2. Üretim Tüketim Ve Ticaret

Türkiye tüm titanyum mineralleri gereksinimini ithalat yoluyla karşılamaktadır [13]. Ancak son yıllarda Türkiye'de titanyum madenciliği faaliyetlerinin hayata geçmesi konusunda çeşitli çalışmalar yürütülmektedir. Bu çalışmaların en önemli örneklerinden

biri titanyum minerallerinin de aralarında bulunduğu ağır metallere kazanılmasını da içeren Aksu Dıamas Nadir Toprak Elementleri Projesi'dir [27].

2.3. TİTANYUM MİNERALLERİ ZENGİNLEŞTİRME VE ÜRETİM YÖNTEMLERİ

2.3.1. Titanyum Mineralleri Zenginleştirme İşlemleri

Titanyum minerallerinin zenginleştirilmesi ve kazanılmasında uygulanan başlıca cevher hazırlama yöntemleri; gravite zenginleştirme, elektrostatik zenginleştirme, manyetik zenginleştirme, flotasyon ve kimyasal zenginleştirme.

2.3.1.1. Gravite Zenginleştirme

Mineral tanelerinin aralarındaki özgül ağırlık farkından yararlanılarak, akışkan ortamdaki hareket farklılığına dayanarak birbirlerinden ayrılması ile gerçekleştirilen zenginleştirmeye gravite zenginleştirme denir. Titanyum minerallerinin gravite yöntemleri ile zenginleştirilmesinde çoğunlukla spiraller, sarsıntılı masalar, daralan oluklar, jigler ve MGS (Multi Gravity Separator) kullanılmaktadır [13].

Sarsıntılı Masa

Tabaka halinde akan akışkan ortamda zenginleştirme yöntemleri arasında yaygın olarak kullanılan sarsıntılı masada etkin bir ayırma sağlanmaktadır. Genellikle dikdörtgen, paralel kenar, dikdörtgene yakın yamuk veya V şeklinde olan genellikle dar ve uzun eşiklerle kaplı, yatayla birkaç derecelik eğimi olan masa yüzeyi, masanın uzun eksenine doğrultusunda ileri geri hareket ettirilir. Sarsıntılı masa yüzeyine beslenen mineral taneleri, tabaka halinde akan akışkan ortamın hareketi ile buna dik olan ileri-geri hareketin bileşkesi doğrultusunda diyagonal olarak hareket ederek ağır mineraller hafif minerallerden ayrılırlar.

Sarsıntılı masada şlam, artık, ara ürün ve konsantre olmak üzere dört ayırma bölgesi bulunmaktadır. Artığı oluşturan hafif mineraller en kısa mesafeyi kat ederler. Konsantreyi meydana getiren ağır mineraller ise masa yüzeyinde en uzun mesafeye ötelenirler.

Sarsıntılı masa yüzeyinde bulunan eşikler ya sonradan ilave edilen çıtalar ya da masa yüzeyine oyularak açılan oyuklardır. Eşiklerin yükseklikleri konsantre bölgesine doğru azalarak sıfırlanmaktadır. Eşiklerin mevcudiyeti akış koşullarını değiştirdiğinden jiglerde olduğu gibi eşikler arasında engelli çöküş sınıflandırılması oluşmakta ve böylece hem etkili bir ayırma yapılabilmekte hem de sarsıntılı masa kapasitesi arttırılmaktadır.

Masanın üst kısmında besleme kutusu ve yıkama suyu dağıtıcısı vardır. Su dağıtıcısı kenarları delikli bir oluktan ibarettir. Akan su miktarı mandalla ayarlanarak masa yüzeyindeki suyun bir tabaka halinde akması sağlanır. Masanın sarsıntı hareketi eksantrik mekanizma ile sağlanmaktadır.

Cevher boyutu, hız ve genlik, yıkama suyu miktarı ve eğim gibi parametreler sarsıntılı masa performansını etkilemektedir.

Beslenen Cevher Boyutu: Beslene cevherin boyutu 1-0,025 mm arasındadır. Ancak kömür zenginleştirmede üst boyut 8 cm'ye kadar çıkmaktadır. İri-hafif ve ince ağır mineral taneleri masa yüzeyinde birlikte hareket ettiklerinden bu kusuru gidermek için masa beslemeden önce boyuta göre sınıflandırma yapılmalıdır.

Hız ve Genlik: İri cevher için sarsıntılı masa 240-270 devir/dak hız ve 18-25 mm. genlikle çalıştırılır. İnce cevherde ise, kısa genlik ve yüksek hız kullanılır.

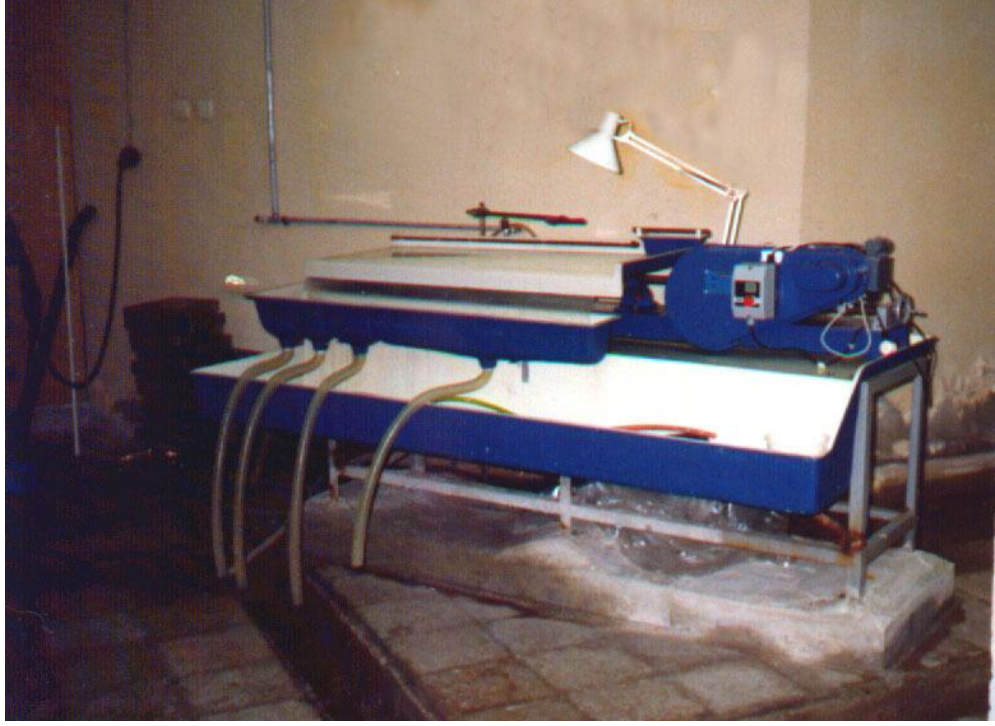
Su Sarfiyatı: Masaya verilen su, yıkama ve besleme sularının toplamından ibarettir. Su sarfiyatı ton cevher başına 1,2-1,4 ton civarındadır.

Eğim: İnce cevherler için 1/48-1/24, iri cevherler için 3/48-1/12 arasındaki eğimler kullanılır.

Masada kontrol edilebilen parametreler şunlardır;

- Masa tabasının eğimi
- Masanın genliği
- Masanın frekansı
- Yıkama suyu miktarı
- Besleme miktarı [28]

Laboratuvar ölçekli bir sarsıntılı masa Şekil 2.2’de görülmektedir.



Şekil 2. 2: Wilfrey laboratuvar ölçekli sarsıntılı masa ünitesi [28]

Multi Gravite Ayırıcısı (MGS)

Kapalı ve dönen silindirik bir yüzey üzerinde yoğunluk farkına dayalı olarak ince tanelerin ayrılmasını geliştirmek için merkezkaç kuvvetleri kullanan ve su ile çalışan cihazdır.

MGS dört yıllık bir süreç içinde geliştirilmiş, bu süreçte değişik parametrelerin incelendiği beş prototip makine yapılmıştır. Bu prototiplerde;

- Dikey, yatay, silindirik ve gittikçe daralan konik gövdeler,
- Kesikli ve sürekli işlem,
- Dairesel ve aksel titreşim, asimetric hareket,
- Küreyici dizaynı, yıkama suyu gibi parametreler denenmiştir. Bu çalışmaların büyük bir bölümünde kalay cevheri kullanılmıştır. Ancak buna ilave olarak altın, platin gibi nadir metaller, barit ve anatas gibi endüstriyel mineraller, sülfürlü ve oksitli cevherler ile kil, feldspat ve kömür gibi düşük özgül ağırlıklı mineraller ile de denemeler yapılmıştır [13].

MGS İşletim Prensipleri

Uygun katı oranında hazırlanan pülp, belirli bir basınçla hareketli tamburun orta noktasından içi yüzeye beslenir. Bir anlamda besleme sırasında oluşacak türbülans etkisi azaltılmaktadır. Yıkama suyu ise tamburun üst çıkış ucuna yakın bir noktadan verilir. Gözlemlerde; pülpün tambur yüzeyine spiral şeklinde aktığı görülmüştür. Ağır veya yüksek özgül ağırlıklı mineraller, akışkan tabaka içinde dibe çökmekte, tambur yüzeyine tutunmakta ve merkezkaç kuvvetinin etkisiyle adeta yarı katı formda bir tabaka oluşturmaktadır. Bu tabakanın hemen üzerinde küçük özgül ağırlıklı ve çok ince tanelerin oluşturduğu bir ara tabaka oluşmaktadır. Akışkan tabakanın üst yüzeyleri ise büyük oranda katı taneler içermeyen su tabakası formundadır.

Tamburun iç yüzeylerine tutunarak hareket eden yüksek yoğunluklu taneler küreyiciler tarafından yukarı doğru taşınarak üst çıkıştan, hafif yoğunluklu taneler ise yıkama suyu etkisi ile alt çıkıştan alınır. Taneler üzerinde etkili olan merkezkaç kuvveti, klasik sarsıntılı masa üzerindeki yerçekimi kuvvetinden defalarca büyüktür, bu nedenle özgül ağırlığı farklı tanelerin ayrılması da hızlandırılmış olmakta, dolayısıyla işlem gören miktar için gerekli ayırma yüzeyi alanı azalmaktadır [13].

2.3.1.2. Elektrostatik Zenginleştirme

Minerallerin iletkenlik farkına dayanan ve mineral tanelerinin kuru olarak zenginleştirilmesi için uygulanan yöntemlere elektrostatik zenginleştirme adı verilir. Bu yöntem mineral tanelerinin yüksek gerilim altında statik bir elektrik yükü kazanıp bu yükü bir süre kaybetmeme yeteneğine dayanır. Gravite zenginleştirmesine tabi tutularak elde edilen ağır mineral konsantresi kurutulduktan sonra elektrostatik ayırmaya tabi tutulur. Bu ayırma yöntemiyle, iletken özelliğe sahip rutil, manyetit ve ilmenit, iletken özellik göstermeyen zirkon, monazit, silikat ve garnetten ayrılır [13].

2.3.1.3. Manyetik Zenginleştirme

Farklı manyetik duyarlılıktaki mineral tanelerinin uygun bir manyetik alan içinde başlıca manyetik kuvvet olmak üzere çeşitli kuvvetlerin (yerçekimi, sürtünme, merkezkaç gibi) bileşik etkilerine dayanılarak birbirinden ayrılması yolu ile gerçekleştirilir. Elektrostatik ayırma ile elde edilen rutil-ilmenit-manyetit içeren konsantreye uygulanan manyetik ayırma sonucunda ferromanyetik özellik gösteren manyetit, orta derecede manyetik özelliğe sahip olan ilmenit ve çok zayıf manyetik

özellik gösteren rutilden ayrılır. Rutil-ilmenit konsantresine uygulanacak ikinci ve daha güçlü bir manyetik ayırmayla rutil ve ilmenit birbirinden ayrılır. Böylece saf olarak manyetit, ilmenit ve rutil konsantreleri ayrı ayrı elde edilmiş olur [13].

2.3.1.4. Flotasyon

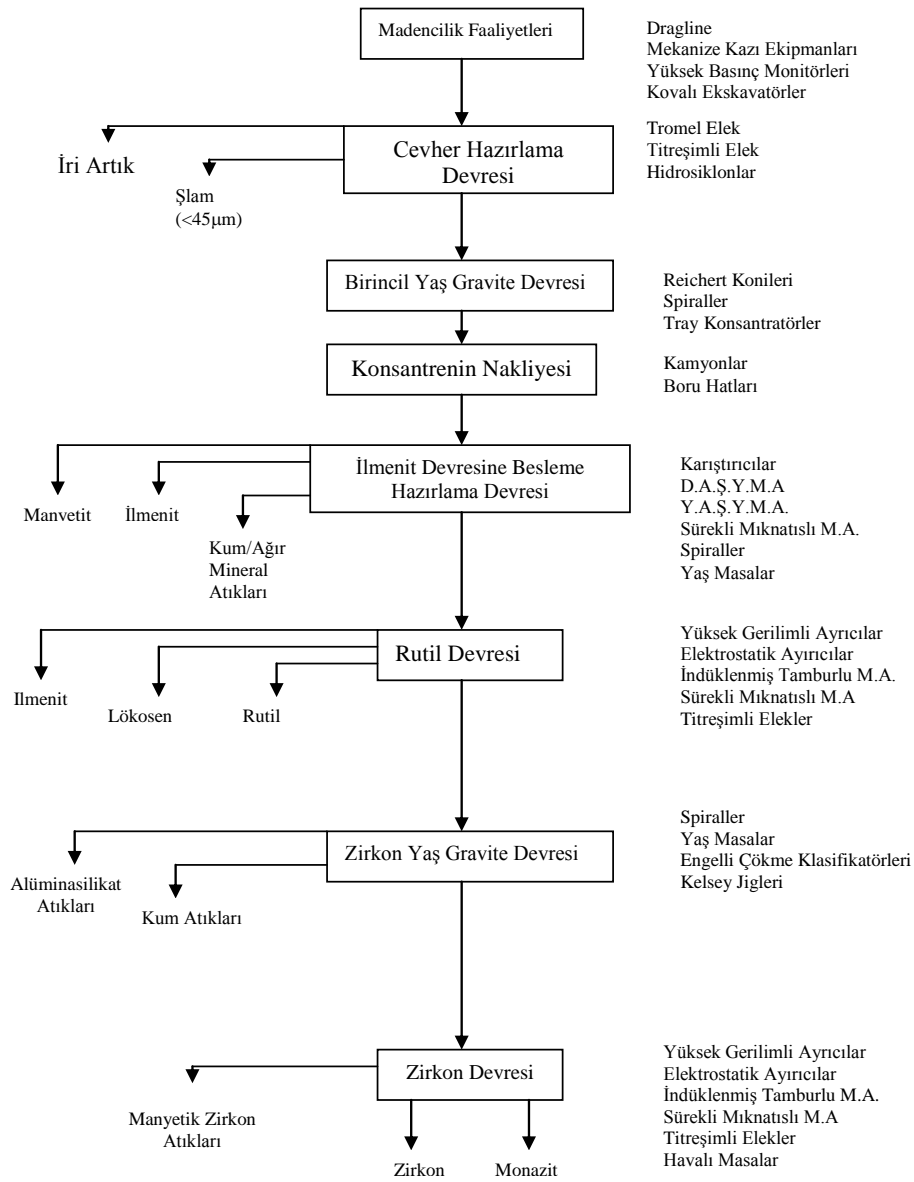
Rutil flotasyonu genel olarak “fiziksel adsorbsiyon” esasına dayanmaktadır. Oksit ve silikatlarda mineral yüzeyinin yükünü tayin eden ve değiştiren (potansiyeli tayin eden iyonlar) en önemli etken ortamın pH’ıdır. pH’ın belirli bir değerinde yüzey elektrik yükü veya bunu tayin eden elektrokinetik potansiyel (Zeta potansiyeli) 0’a eşittir. Mineral yüzeyinin elektrik yükü taşımadığı duruma “0 yük noktası” (Point of zero charge, zpc) adı verilir. Bu pH değerinin altında iyon adsorbsiyonu nedeniyle yüzey, pozitif elektrik yük taşır. Yüksek pH’larda ise yüzey elektrik yükü negatiftir [13].

Organik sülfonatlar ile sülfatların ve bazen yağ asitleri ile sabunların mineral yüzeyindeki adsorbsiyonu, yüzeyin pozitif elektrik yükü taşıdığı koşullarda elektrostatik etkileşim ile gerçekleşmektedir. Aminler ise yine elektrostatik etkilerle, mineral yüzeyinin negatif olduğu koşullarda adsorplanırlar. Rutilin sıfır yük noktası (zpc) 6,7’dir. Dolayısıyla pH=6,7’nin altındaki pH değerlerinde rutil yüzeyi pozitif yük taşır ve genel olarak rutil flotasyonu bu durumda anyonik kolektörlerle yapılabilir. pH=6,7’nin üzerindeki pH değerlerinde ise rutil yüzeyi negatif yük taşımakta, bu durumda ise rutil flotasyonu katyonik kolektörler ile yapılabilmektedir [13].

2.3.1.5. Kimyasal Zenginleştirme

Titanyum minerallerinin kimyasal zenginleştirilmesinde HCl, H₂SO₄ ve NaOH liçi yöntemleri uygulanmaktadır. Bu liç yöntemlerinin seçiminde titanyum cevherinin ve yantaşlarının cinsi önemli olmaktadır.

Örnek bir titanyum mineralleri zenginleştirme tesisinin zenginleştirme akım şeması Şekil 2.3’de verilmiştir.



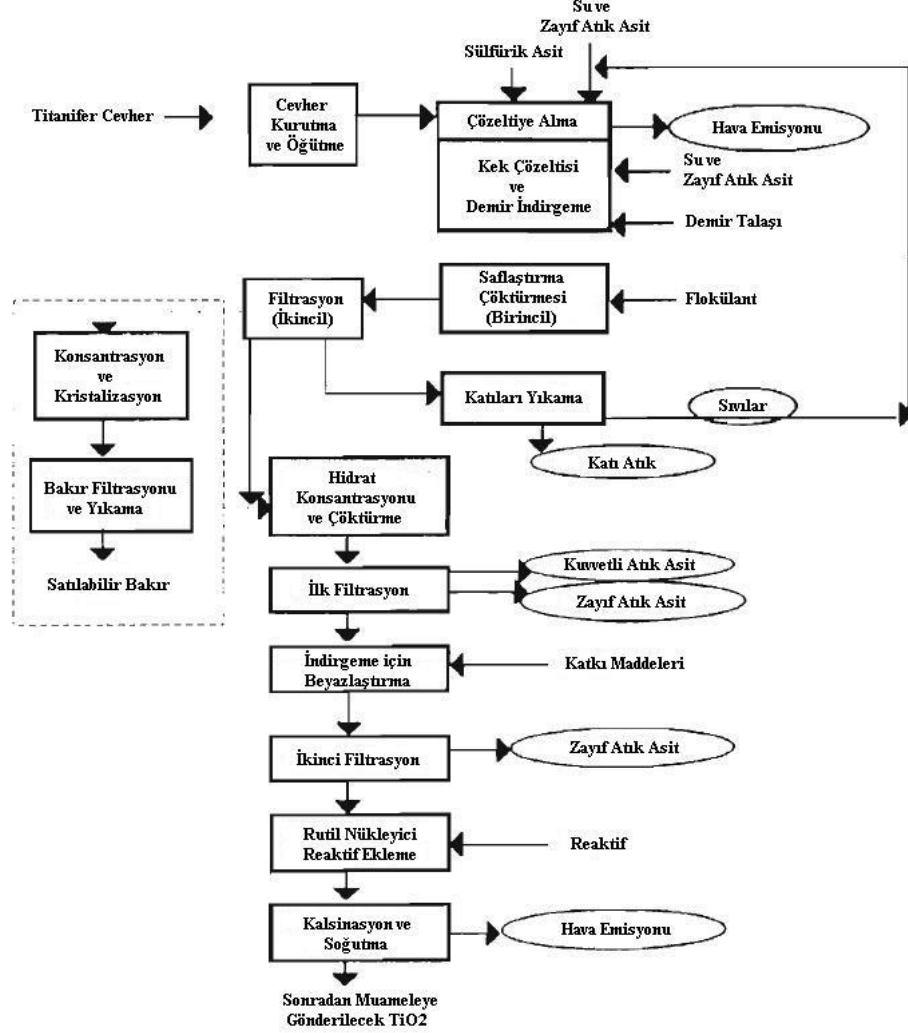
Şekil 2. 3: Titanyum mineralleri zenginleştirme devresi akım şeması [13]

2.3.2. Titanyumdioksit Pigmenti Üretim Yöntemleri

Titanyum dioksit pigment üretimi için; sülfat ve klorit prosesi olmak üzere iki farklı proses uygulanmaktadır. Dünya çapında ergitme prosesleri yoluyla üretilen tüm yüksek titan cürüfları bu iki prostesten birine besleme stoğu olarak kullanılmaktadırlar [29].

2.3.2.1. Sülfat Prosesi

Titanyumdioksit pigmentlerinin üretimi için sülfat prosesi ilk kez 1915 yılında Norveç'te kullanılmaya başlanmıştır. Bu proses bir dizi şeklinde olup, çeşitli ünite işlemlerini içermektedir. Tipik bir sülfat prosesinin akım şeması Şekil 2.4'de verilmiştir.



Şekil 2. 4: Sülfat prosesi akım şeması [29]

Ana prosesin uygulama adımları şu şekildedir:

a) Prosese beslenen titanifer malzeme sülfürik asit ile tepkimeye sokularak titanil sülfat üretilmektedir. Beslenen ürünün ilmenit olması durumunda gerçekleşen reaksiyon şu şekilde olmaktadır.

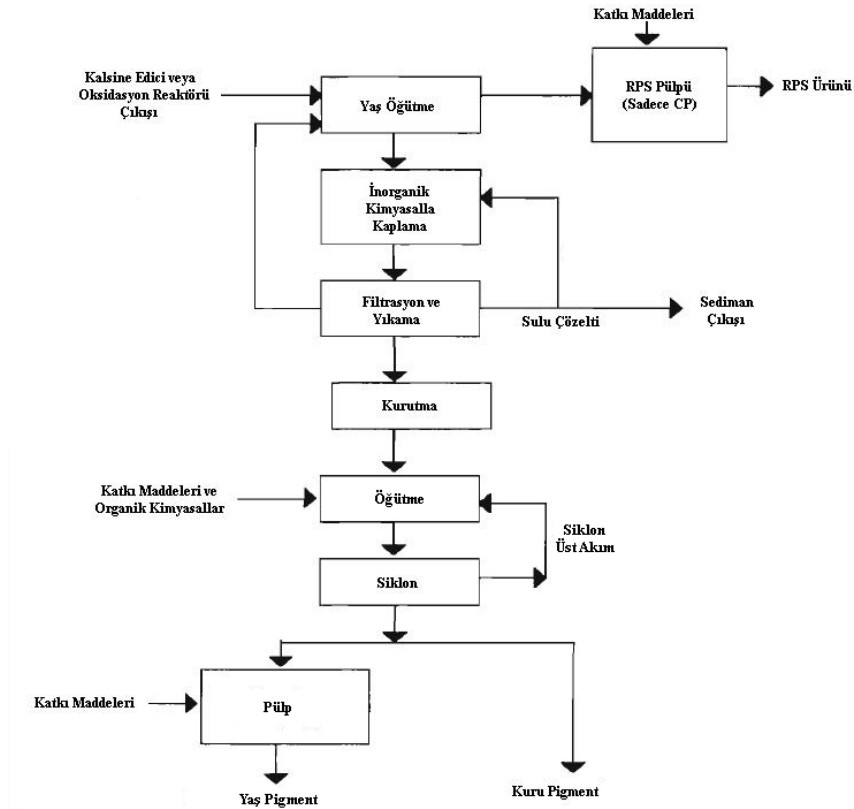


Bu yüksek derecede ekzotermik reaksiyon, aynı zamanda çeşitli yan reaksiyonlar sonucunda hidrojen sülfid ve kükürt dioksit gibi kirleticilerin salınımına da yol açmaktadır. Demir sülfat çözeltiden katı halde ayrılmaktadır ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

b) Demir uzaklaştırıldıktan sonra titanil sülfat hidrolize edilerek titanyum dioksit hidrat üretilmektedir.

c) Daha sonra ise çöken kısım kimyasal olarak saflaştırılmakta, filtre edilmekte ve 800 – 1100 °C’de kalsine edilerek titanyum dioksit üretilmektedir.

Bu işlemlerden sonra TiO_2 ürünün bir pigment niteliği kazanması için bir dizi ek prosese ihtiyaç duyulmaktadır. Bu proses adımları Şekil 2.5’de görülmektedir. Bunlar; tanelerin istenen boyutlara öğütülmesi ve pigment tanelerine gerekli optik ve fiziksel özellikleri kazanması amacıyla çeşitli kimyasallar eklenmesi aşamalarını içermektedir. Bu işlemler hem sülfat hem de klorit prosesleri ile üretilen pigmentler için benzer olmaktadır.

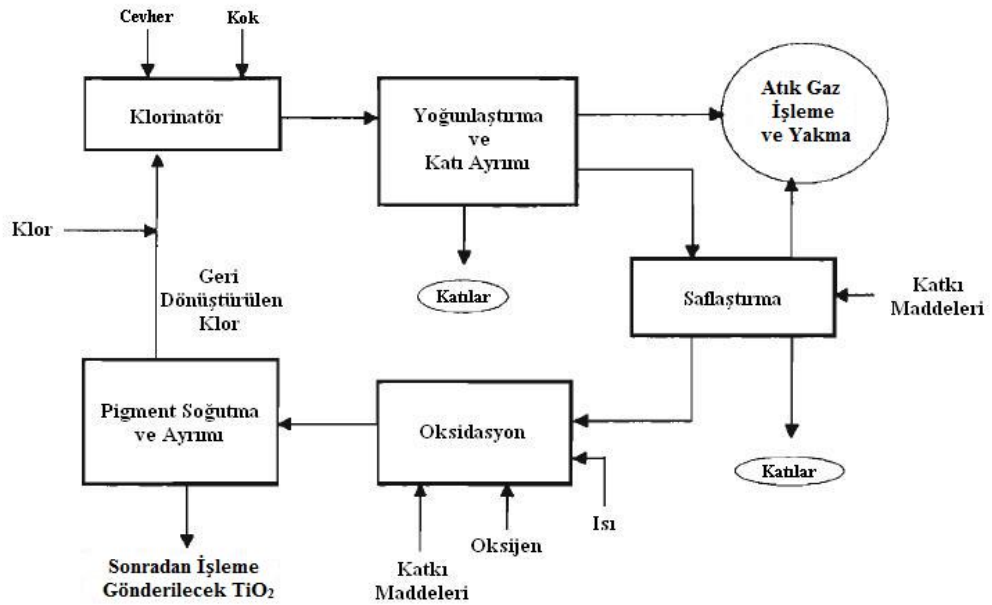


Şekil 2. 5: Titanyum üretimindeki sonradan muamele proseslerinin akım şeması [29]

Sülfat prosesinin avantajları düşük sermaye yatırımı ve düşük enerji tüketimidir. Prosesin en büyük dezavantajı ise yüksek miktarlarda kirletici yan ürün oluşumuna neden olmasıdır [29].

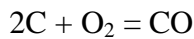
2.3.2.2. Klorinasyon Prosesi

Klorinasyon prosesi ilk kez 1958 yılında A.B.D.'de ticari olarak uygulanmaya başlanmıştır. Bu proses sürekli bir proses olup bir akışkan yatak reaktöründe gerçekleştirilmektedir. Tipik bir klorinasyon prosesi akım şeması Şekil 2.6'da görülmektedir [29].



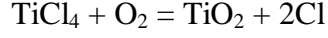
Şekil 2. 6: Klorinasyon prosesi akım şeması [29]

a) Titanyum besleme stoğuna klor gazı ve kok kullanılarak klorinasyon uygulanır ve çeşitli klorit türlerinin oluşumu sağlanır. Klorinasyon tepkimesi ekzotermiktir ve indirgeyici bir atmosfer altında yaklaşık 900 °C'de gerçekleştirilir. Bu aşamadaki temel tepkimeler şu şekildedir:



b) Uçucu klorit türleri fraksiyonel distilasyon yolu ile düşük, orta ve yüksek kaynar kloritlere ayrıştırılmaktadırlar.

c) Daha sonra titanyum tetraklorit aşağıdaki tepkimeye göre oksijen ile reaksiyona girmektedir.



Klorin klorinatör ile geri dönüştürülürken, titanyum dioksit gerekli olması durumunda sülfat prosesinde de bahsedilen sonradan iyileştirme işlemlerine tabi tutulabilmektedir. (Şekil.2.5)

Ticari ve çevresel sebepler dolayısıyla klorinasyon prosesi sülfat prosesine nazaran daha çok tercih edilmektedir. Dünya çapında üretilen titanyum dioksit pigmentlerinin yaklaşık olarak %57'si klorinasyon prosesi ile üretilmektedir. Klorinasyon prosesinin sermaye yatırımı sülfat prosesine nazaran 1,7 kat daha fazla olmakla birlikte prosesin yüksek kaliteli ürün elde edilmesi, daha çevre dostu bir proses olması ve daha düşük miktarlarda atık ürün oluşumuna neden olması gibi avantajları mevcuttur [29].

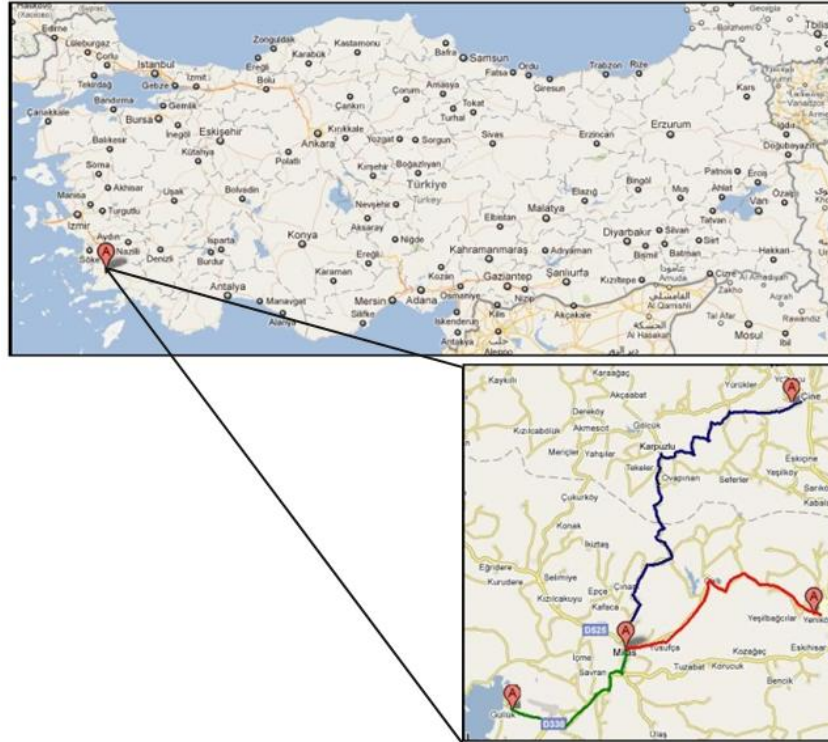
2.4. ESAN - ECZACIBAŞI FELDSPAT ZENGİNLEŞTİRME TESİSLERİ HAKKINDA BİLGİLER

2.4.1. Tesis Yeri ve Tanımı

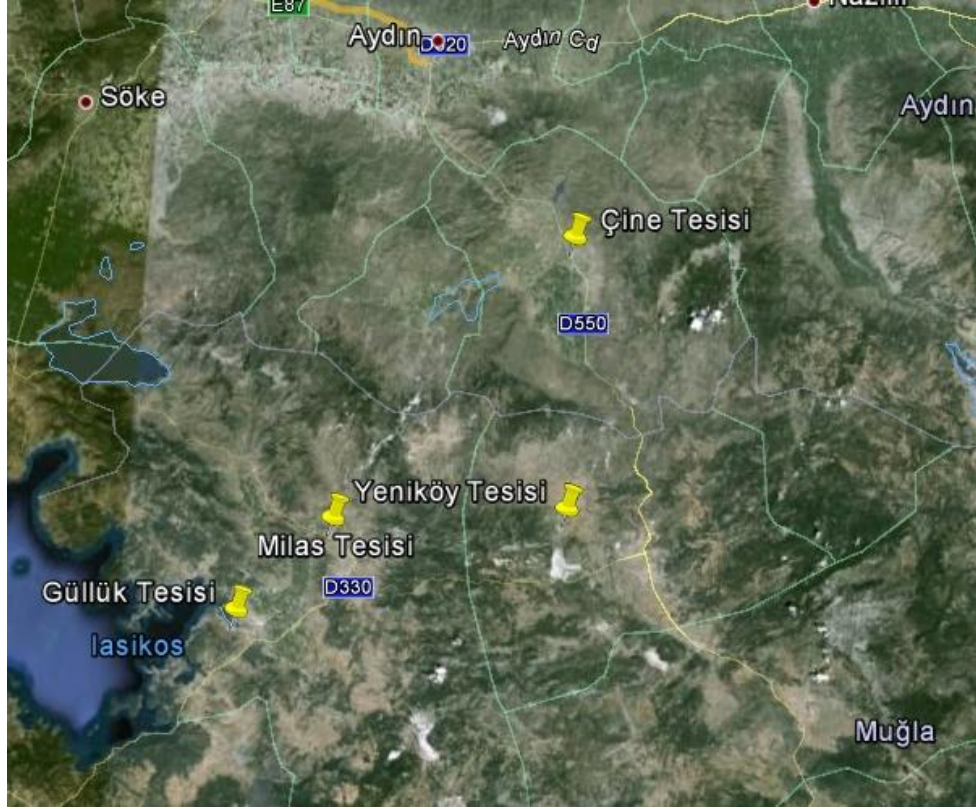
ESAN Milas Feldspat Zenginleştirme Tesisi, 1984 yılında bölgedeki feldspat yataklarının bulunması sonrasında 1985'de kurulmaya başlanmış ve 1986'dan bu yana üretime devam etmektedir. Tesis, Muğla il sınırları içerisinde, Milas – Söke karayolu üzerinde Milas'dan 4 km uzaklıkta bulunmaktadır [30]. Milas Tesisi'nin de içinde yer aldığı Milas Bölge Müdürlüğü yaklaşık 67.000 m² toplam arazi içerisinde faaliyet göstermektedir [31]. Tesisin kurulduğı 1986 yılından itibaren firma sektördeki yatırımlarına devam ederek gelişimini sürdürmüştür. 2012 yılı itibarı ile Esan Eczacıbaşı bünyesindeki Milas Bölge Müdürlüğü'ne bağı ocak ve tesisler şu şekildedir:

- 1- Milas Bölge Müdürlüğü
- 2- Milas Feldispat Zenginleştirme Tesisi
 - Milas Kırma Harmanlama Tesisi
 - Öğütme Tesisi
 - Milas Flotasyon 1-2 Tesisleri
 - Kurutma ve Manyetik Ayırma Tesisi

- Kimya Laboratuvarı
- Fizik Laboratuvarı
- 3- Çine Kuvars Tesisi
 - Kırma Harmanlama Tesisi
 - Eleme Tesisi
 - Mikronize Tesisi
 - Albit Kırma Harmanlama Tesisi
- 4- Yeniköy Tesisi
 - Kırma Harmanlama Tesisi
 - Flotasyon Tesisi
- 5- Güllük Tesisi
 - Kırma Harmanlama Tesisi
- 6- Ocaklar
 - Kuvars Ocakları
 - Çakmaktepe Kuvars Ocağı
 - Yazsuyu Kuvars Ocağı
 - Feldispat Ocakları
 - Karadere Ocağı
 - Alakaya Ocağı
 - Yassitaş Ocağı
 - Yanıktepe Ocağı
 - Eğlence Deresi Ocağı [31]



Şekil 2. 7: Esan Eczacıbaşı feldspat tesislerinin harita üzerindeki gösterimi [31]



Şekil 2. 8: Esan Eczacıbaşı feldspat tesislerinin yerbulduru haritası [31]

ESAN Milas Bölge Müdürlüğü'ne bağlı 4 ayrı tesis bulunmaktadır. Bunlar Milas, Çine, Yeniköy ve Güllük tesisleridir. Bunlardan Milas, Yeniköy ve Güllük olmak üzere 3'ü feldspat zenginleştirme alanında faaliyet göstermektedir. Tesislerin Güllük ve İzmir limanlarına olan uzaklıkları Tablo 2.13'de verilmiştir.

Tablo 2. 13: Tesislerin Güllük ve İzmir limanına olan uzaklıkları [31]

Tesis	Liman	
	Güllük	İzmir
Milas	20	192
Çine	135	150
Yeniköy	60	230

Not: Uzaklıklar km olarak verilmiştir.

2.4.2. Milas – Çine Yöresi Albit Yatakları

Türkiye'nin en zengin albit yatakları Milas ve Çine Yöresi sınırları içerisinde bulunmaktadır. Bölge Menderes Masifi içinde yer almaktadır. Metamorfizmaya uğramış

kayaç toplulukları içeren bu masifte, gnayslar ve magmatiklerden oluşan bir çekirdek kısım ile çeşitli şist, kuvarsit ve mermerlerden oluşan, çekirdeği çevreleyen iki kılıf ayırt edilmektedir. Albit cevherleşmeleri çekirdek kısmında gözlü gnays, granitik gnays ve migmatitler içinde yer almaktadır. Çoğunlukla hakim durumdaki yapısal gidiş olan N45E doğrultusundaki süreksizlik düzlemlerine merceksel filonlar halinde yerleşmişlerdir.

Üzerinde çalışılan albit cevherlerinin, granoblastik ve blastokatalastik yapı gösteren kenetli rutil ve apatitler ile kenetlenme boyunca serizit, klorit ve kaolenleşmiş killerden oluştuğu gözlenmiştir. Albit cevherlerinin ayrıca eser miktarda muskovit, biyotit, hidrobiyotit ve zirkon mineralleri içerdiği mineralojik incelemeler sonucunda saptanmıştır [30].

2.4.3. Üretim Yöntemi ve Zenginleştirme İşlemleri

2.4.3.1. Ocak Üretim Yöntemi

Milas – Çine yöresi albit yatakları merceksel filonlar halinde oluşmuşlardır. Albit üretimi, rezerv üzerindeki toprak örtüsü dekapaj işlemi ile temizlendikten sonra açık işletme yöntemi ile yapılmaktadır. Ocak aynalarında cevherin özellikleri saptandıktan sonra, kalitesine göre ayrı ayrı patlatılarak gevşetilen cevher paletli ekskavatörlerle çıkarılmakta ve kamyonlara yüklenerek tesislerin stok sahalarına sevk edilmektedir [30]. Albit üretimi yapılan ocaklar ve bu ocaklar hakkındaki bilgiler aşağıda listelenmiştir.

Karadere Albit Ocağı: Selektif üretim yapılan bu ocakta albit üretimi için önce belirlenen noktalara delikler açılmakta ve içlerine patlayıcılar yerleştirilmektedir. Tek yüzey açık iken yaklaşık olarak 3 metre çapında bir alanı açabilme kapasitesine sahiptir. Patlatma sonrası ekskavatörler ile üretime devam edilmektedir. Dekapaj yaparken araya giren albiti değerlendirmek için üzeri kürekle açılmaktadır. Üretilen albitin Fe_2O_3 ve TiO_2 içeriği düşük olduğu gibi Na_2O içeriği de %7-10 arasında değişmektedir. Bu ocaktan üretilen malzeme genelde beyaz ürün olarak nitelenen E30, E45 ve E82 gibi ürünlerde kullanılmaktadır [31].

Yassıtaş Albit Ocağı: Bu ocaktan yüksek kalitede feldspat üretilmektedir. Üretim prosesi yüksek maliyetli olmasına karşın üretilen ürünün kalitesi bu maliyeti karşılayacak düzeydedir. Toplamda 100-120 bin ton üretim yapılmıştır [31].

Yanıktepe Albit Ocağı: Bu ocaktan E10 (standart kalite) ve tesis kalitesinde albit cevherleri üretilmektedir. Üretilen albitin Fe_2O_3 içeriği %0,08 ile %0,40 arasında değişkenlik göstermektedir [31].

Eğlence Deresi Albit Ocağı: Bu ocaktan tamamen flotasyon tesisine beslenecek nitelikte ürünler çıkarılmaktadır. Yeniköy ve Milas feldspat tesislerine gönderilen Fe_2O_3 ve mika içeriği yüksek albit cevherleri bu ocaktan üretilmektedir [31].

Zenginleştirme tesislerine beslenen feldspat cevherlerinin üretimlerinin yapıldığı ocaklar Şekil 2.9'da görülmektedir.



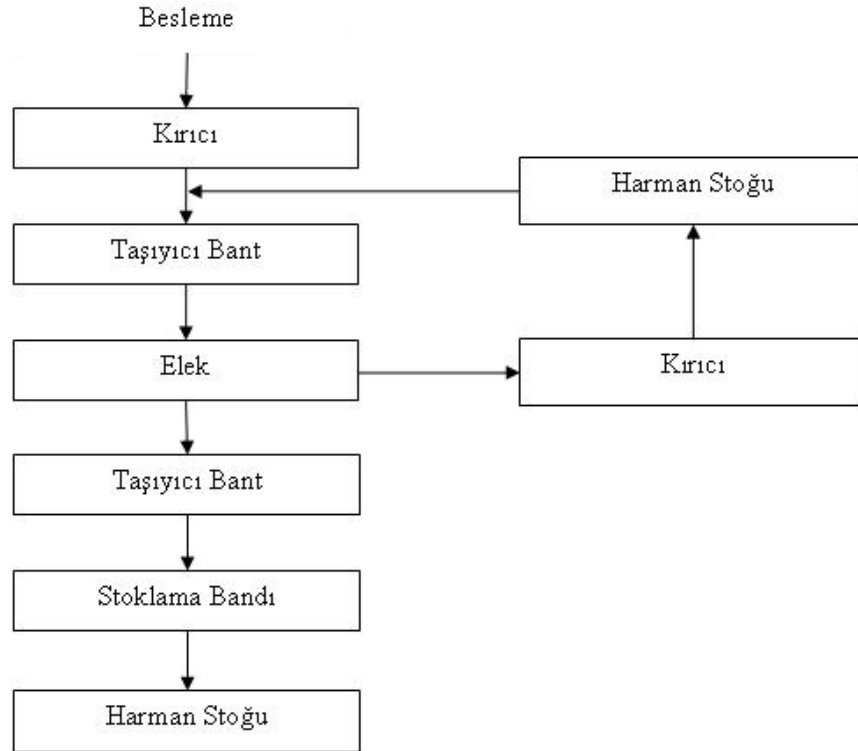
Şekil 2. 9: Esan Eczacıbaşı feldspat ocakları

2.4.3.2. Albit Zenginleştirme Tesisleri

Milas Flotasyon Tesisi

a. Kırma Harmanlama Tesisi

Milas tesis açık alan toplam 67.000 m², kapalı alan ise 6.990 m² dir. Milas tesisine gelen feldspatlar aylık 52.000 ton üretim kapasitesi olan kırma tesisine beslenir. Besleme bunkeri ile gelen malzeme çeneli kırıcıdan sonra 2 adet 30 mm ve 8 mm'lik iki katlı eleklerle ulaşır. +30 mm şoklu kırıcıya gönderilir ve eleklerle geri döner; -30+8 mm darbeli kırıcıya gönderilir ve eleklerle geri döner; -8 mm stoklanır. Numunelerin özellikleri bölge laboratuvarında ve İstanbul merkez laboratuvarında analizleri yaptırılarak incelenir. Tek bir hammaddede bulunmayan özellikler, farklı özellikte bulunan birkaç değişik hammadde ile harmanlanarak model harman stokları oluşturulur. Bu harman stoklardan temsili numune alınarak laboratuvarında analizleri yaptırılır. Analiz sonuçlarının uygunluk durumuna göre reçete çalışmaları yapılarak oluşturulan harman bunkere (besleyici), kamyonların tumba yaparak boşaltımı sayesinde ulaştırılır ve harmanlama işlemi başlamış olur [31]. Kırma harmanlama tesisinin akım şeması Şekil 2.10'da ve tesisin genel görünümü Şekil 2.11'de verilmiştir.



Şekil 2. 10: Kırma harmanlama tesisi akım şeması [31]

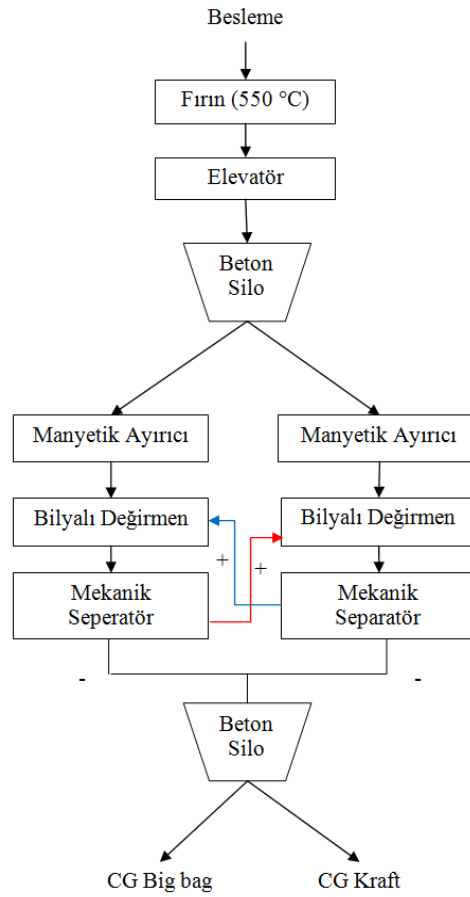


Şekil 2. 11: Milas tesisi kırma harmanlama üniteleri

b. Kuru Öğütme Tesisi

Kuru öğütme tesisi 63 μm öğütme boyutu ile çalışmaktadır ve üretim kapasitesi 1800 ton/ay'dır. Nem oranının sıfıra yakın olabilmesi için malzeme 550 °C sıcaklık ile çalışan 12 ton/saat kapasiteli, doğalgaz (6,8 kg/ton doğalgaz sarfı) ile çalışan döner fırına beslenir. Fırın FGK kodlu ürün üretiminde kullanılacağından fırına %10-12 nem oranında -200 mikron FG beslenir. Fırından çıkan feldspat elevatör yardımıyla beton ve çelik olmak üzere iki ayrı siloya gönderilir. Beton siloda, öğütülecek mal ve çelik siloda, FGK depolanır. Çelik silodan çıkan ürünler 2 adet ürün silosunda depolanır.

Beton silodaki kuru feldspat serbest demiri almak için 2 adet manyetik ayırıcıdan geçirilir. Her bir manyetik ayırıcıdan çıkan malzeme Anamak ve Hunbold markalı olmak üzere iki farklı bilyalı değirmene beslenir. Değirmenlerden sonra yine 2 ayrı mekanik seperatörden geçen malzemenin seperatör üzeri, çaprazlama yapılarak geçmediği değirmene beslenir. Seperatörlerin altı ise ürün silolarına gönderilir. Öğütme tesisinin kapasitesi, üretilen ürünün istenilen boyutuna göre değişmektedir [31]. Kuru öğütme tesisinin akım şeması Şekil 2.12'de verilmiştir.



Şekil 2. 12: Milas kuru öğütme tesisi akım şeması [31]

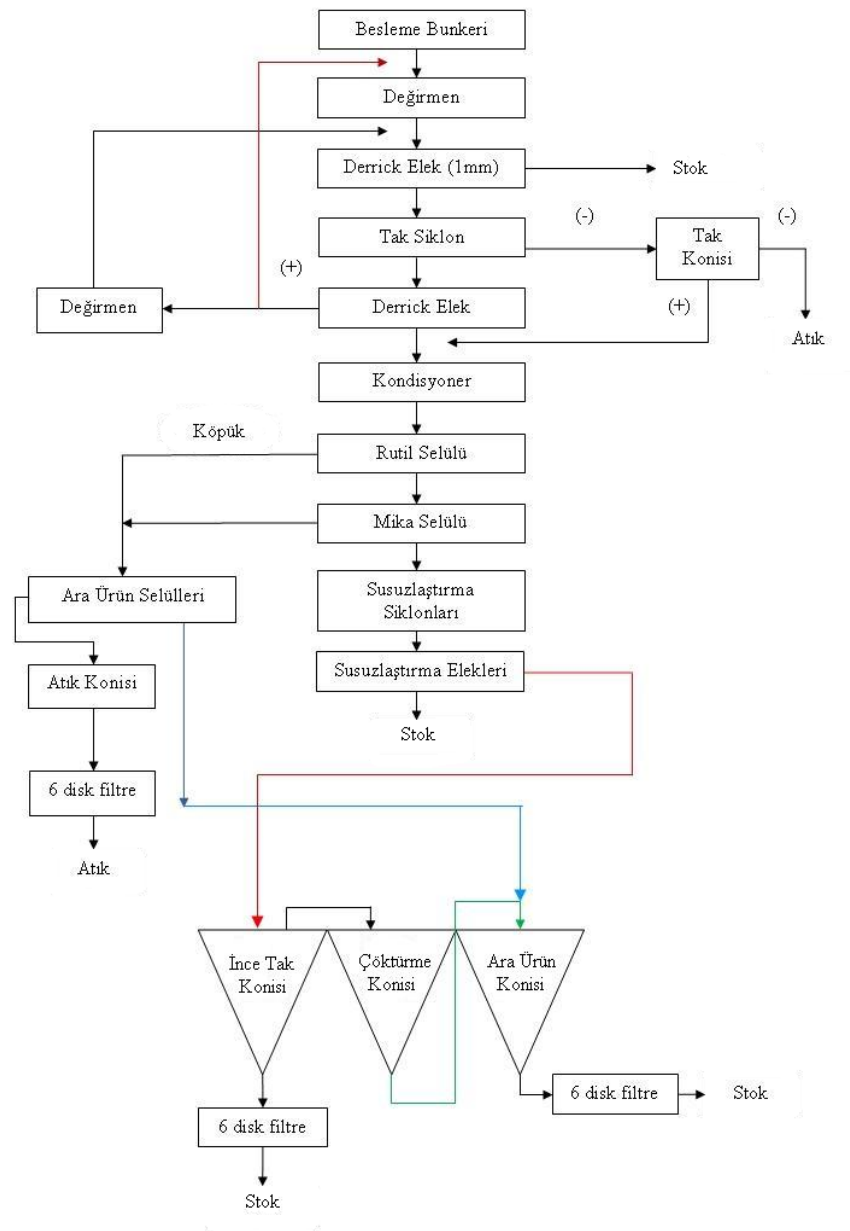
c. Flotasyon Tesisi

Flotasyon-2 tesisindeki zenginleştirme prosesi malzemenin besleme bunkeri ile değirmene beslenmesiyle başlar. Bunkerden gelen malzeme eleğe iletilir. Flotasyon 1 tesisinin kapasitesi 12 ton/saat, flotasyon 2 tesisinin kapasitesi ise 60 ton/saattir. Derrick elek üzeri (+1mm) stoklanır. Elek altı tak siklona gelir. Tak siklon üzeri tak konisine ve altı da 16 adet bulunan Derrick eleğe gönderilir. Tak konisinin altı atık malzeme olur. Tak konisinin üzeri elek altı ile birleşerek kondüsyonerlere gelir. Elek üzeri ise Humbold değirmenden geçirilerek ilk değirmenin çıkışı ile birleşir ve tekrar 1 mm'lik Derrick eleğe ulaşır.

Kondüsyonerlerde malzemeye flotasyon için Derna-7 kimyasalı karıştırılır ve rutil selülüne (6 adet) gönderilir. Mika ayırımı için gerekli olan asetat, rutil selülünden sonra eklenir. Mikalar 6 adet mika selüllerinde ayrılır. Selüllerden çıkan köpükler birleştirilerek ara ürün selüllerine (2 adet) gelir. Susuzlaştırma siklonuna beslenen

malzemenin siklon üzeri susuzlaştırma eleğinden geçirilerek stoklanır. Siklon üzeri ince tak konisine gelir. İnce tak konisinin altı 6 disk filtreden geçtikten sonra stoklanır, üstü ise çöktürme konisine iletilir.

Çöktürme konisinden alınan malzeme ara ürün selüllerinden gelen malzeme ile birleştirilerek ara ürün konisine alınır. Oradan çıkan malzeme 6 disk filtre ile süzülükten sonra stoklanır. Ara ürün selüllerinden gelen malzeme atık konisinden sonra yine 6 disk filtre ile susuzlaştırıldıktan sonra atık olarak biriktirilir [31]. Flotasyon tesisi akım şeması Şekil 2.13’de verilmiştir.



Şekil 2. 13: Milas flotasyon tesisi akım şeması [31]

d. Kurutma ve Manyetik Ayırma Tesisi

Kurutma ve manyetik ayırma tesisine % 6 nemle gelen ürünler 550 °C'de çalışan döner fırına gelir. Fırın çıkışından silolara gönderilir veya ürün fırın çıkış vidalısına beslenir. Oradan elekten geçen ürünlerden manyetik ayırıcıya girmeyecek olanlar ayrı bir siloya gönderilir. Silolara giden malzeme 3'er katlı 2 adet manyetik ayırıcıdan geçirilir. Manyetik olmayan ürünler birleşerek bir siloda depolanmaktadır [31].

Yeniköy Flotasyon Tesisi

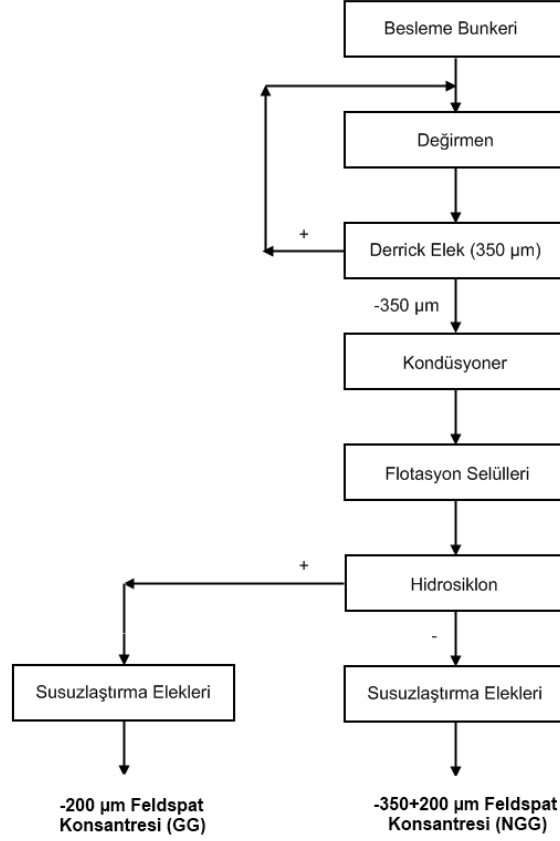
Yeniköy flotasyon tesisindeki zenginleştirme prosesi kırma harmanlama tesisinden gelen malzemenin değirmene beslenmesi ile başlamaktadır. Değirmende -6 mm boyuta kadar öğütülen malzeme iki adet Derrick katlı elek sistemine ulaştırılmaktadır. Bu eleklerin elek açıklıkları 350 µm'dir. Eleklerden gelen elek üstü malzeme değirmene geri beslenirken, elek altı malzeme ise flotasyon işlemi için kondüsyonerlere gönderilir ve reaktif eklenerek şartlandırılır. Flotasyon 3 sıra halinde konumlandırılmış ve her sırada 3 selül olmak üzere toplam 9 selüllü bir sistemde yapılmaktadır. Bu aşamada ilk 3 selülde rutil flotasyonu, bunları takip eden 6 selülde ise mika flotasyonu yapılmaktadır. Flotasyondan alınan batan ürün yani konsantre, hidrosiklon sistemlerine gönderilmektedir. Siklon altından alınan ürün susuzlaştırma eleğinde susuzlaştırıldıktan sonra -350+200 µm boyut aralığındaki NGG kodlu ürün olarak elde edilmektedir. Siklon üstü ise yine susuzlaştırma eleğinde susuzlandırıldıktan sonra -200 µm boyut sınıfındaki GG kodlu ürün olarak elde edilmektedir.

Flotasyon devresinden alınan artık ise ayrı bir flotasyon hücresinde hiçbir reaktif eklentisi yapılmadan bir kademe daha flotasyon işlemine tabi tutulmaktadır. Buradan elde edilen batan ürün ara ürün olarak sınıflandırılmakta, yüzen ürün ise nihai atık olmaktadır. Flotasyon işleminin ardından ara ürün ve atık, ayrı çöktürme konilerine gönderilip flokülant ve koagülant eklenmek suretiyle çöktürülerek susuzlandırılmakta ve ayrı olarak yığın halinde depolanmaktadırlar.

Komple flotasyon üretimi için farklı olarak elek altı direk olarak kondüsyonerlere iletilir. Daha sonra flotasyon işlemi gerçekleştirilir ve 350 µm'lik siklondan geçirilir. Kurutma işleminden önce malzemelerin drenaj sistemi ile suları süzülmemektedir. Eğimli

olarak hazırlanan depolarda malzemelerin suları süzülerek haznelerde depolanmakta, bu sayede proses suyunun tekrar kullanımına imkan sağlanmaktadır.

Yeniköy flotasyon tesisinin akım şeması Şekil. 2.14’de görülmektedir.



Şekil 2. 14: Yeniköy flotasyon tesisi akım şeması

Kurutma Ünitesi

Değişik kalitelerde ürün elde edebilmek için kurutma öncesinde öncelikle bunkerlerde harmanlama yapılmaktadır. Daha sonra harmandan döner fırına taşınan malzeme %6 nem oranına kadar kurutularak soğutma bandına iletilmektedir. Fırın çıkışında nemli sıcak hava ve toz emilimi için toz tutma filtreleri kullanılmaktadır. Saatte 30 ton kurutma kapasitesi olan döner fırının baca sıcaklığı 100 °C'dir. Soğutma bandında malzemenin sıcaklığı 60 – 70 °C'ye kadar düşürüldükten sonra malzeme elevatör ile koruma eleğine iletilmektedir. Koruma eleğinden geçen malzeme 4 adet soğutma silosuna alınarak bu silolarda malzemenin sıcaklığı 50-55 °C'ye kadar düşürülmektedir.

Daha sonra bu malzeme manyetik ayırım için 8 adet permroll bantlı manyetik ayırıcıdan geçirilmekte ve vidalı nakil ve elevatör sistemi ile silolarda depolanmaktadır [31].

Tesis flotasyon ürünlerinin spesifikasyonları Tablo 2.14'te verilmiştir.

Tablo 2. 14: Flotasyon ürünlerinin spesifikasyonları [32]

	ESF 501 GG	ESF 501 NGG	ESF 501 FGK
NaO₂ (%)	10,5 ± 0,5	10,5 ± 0,5	10,5 ± 0,5
K₂O (%)	0,3 ± 0,1	0,3 ± 0,1	0,3 ± 0,1
Fe₂O₃ (%)	0,02 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,02 ± 0,01
TiO₂ (%)	0,04 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,02 ± 0,01
SiO₂ (%)	70 ± 1	70 ± 1	70 ± 1
Al₂O₃ (%)	18,5 ± 1	18,5 ± 0,5	18,5 ± 0,5
CaO (%)	0,7 ± 0,3	0,7 ± 0,3	0,7 ± 0,3
MgO (%)	0,2 ± 0,1	0,2 ± 0,1	0,2 ± 0,1
Kızdırma Kaybı (%)	0,3 ± 0,2	0,3 ± 0,2	0,3 ± 0,2
Nem (%)	8	10	0,2
+300µm Tane Boyutu İçeriği (%)	Maks. 5	-	-
+200µm Tane Boyutu İçeriği (%)	-	Maks. 5	Maks. 5

2.5. TİTANYUM MİNERALLERİNİN KAZANILMASI KONUSUNDA DAHA ÖNCE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR VE ELDE EDİLMİŞ BULGULAR

Akser ve İpekoğlu 1999 tarihli çalışmalarında; ekonomik rezervlerinin günden güne azalmasının, araştırmacıları rutilin ikincil kaynaklardan kazanılması konusunda araştırmaya sevk ettiğini bildirmişlerdir. Böyle bir kaynak Türkiye'nin güneybatısında bulunan ve çoğunluğu rutil olmak üzere %5-6 TiO₂ içeren feldspat madenciliği atıklarıdır. Bu konudaki önceki çalışmalarda TiO₂ ancak %36 TiO₂ sınıfına yükseltilebilmiştir. Bunun nedeninin rutil ve gang minerallerin yüzeyindeki flotasyon reaktif artıklarının rutilin zenginleştirilebilirliğini olumsuz yönde etkilemesi olduğu belirtilmiştir. Bu duruma potansiyel bir çözüm olarak Milas'ta işleyen bir feldspat madeninden gelen bir laboratuvar numunesi öncelikle kostik olarak yıkanmış daha sonra ise yağlı reaktiflerin uçurulması için 400 °C'de hava ile kalsine edilmiştir. Akabindeki rutil fiziksel ayırım proseslerinde yaş eleme, yoğunluk, manyetik ve elektrostatik ayırma

teknolojileri uygulanmıştır. Bu gibi prosesler rutil konsantresinin tenörünü %83 TiO_2 'ye kadar geliştirmişlerdir. %20'den az olan TiO_2 kazanma verimi ise 125-44 mikron aralığında bile rutilin tam olarak serbestleşmemesi, rutilin titanat ve zirkon gibi safsızlık mineralleri ile karışması ve temel olarak ağır mineraller için konvansiyonel ayırma teknolojileri yoluyla ince tanelerin zenginleştirilmesindeki verimsizliğe bağlanmıştır [33].

Olgaç 1998 tarihli yüksek lisans tez çalışmasının konusu yüksek titanyum içerikli albit cevherlerinin değerlendirilmesidir. Milas-Çine feldspat rezervlerinin %20'sini oluşturan 80 milyon ton civarında yüksek TiO_2 ve Fe_2O_3 içerikli cevherler bulunmaktadır. Bu feldspatların hem cam-seramik hammaddesi olarak hem de titanyum cevheri olarak değerlendirilmesi çalışmanın konusunu oluşturmaktadır. Çalışmada yüksek alan şiddetli jones manyetik ayırma, multi-gravite ayırması, klasik kolon ve jet flotasyonu yöntemleri kullanılmıştır. Yüksek alan şiddetli jones manyetik ayırıcısı ile yapılan deneyler sonucunda %22,2 oranında %0,08 TiO_2 ve %0,04 Fe_2O_3 içerikli albit konsantresi üretilmiştir. MGS ile yapılan deneyler sonucunda %49,5 oranında %0,05 TiO_2 ve %0,04 Fe_2O_3 içerikli albit konsantresi üretilmiştir. Klasik flotasyon deneyinde %64,98 oranında %0,07 TiO_2 ve %0,08 Fe_2O_3 içerikli albit konsantresi üretilmiştir. Jet flotasyonu deneyinde %76,8 oranında %0,14 TiO_2 ve %0,07 Fe_2O_3 içerikli albit konsantresi üretilmiştir. Kolon flotasyonu deneyinde %85,90 oranında %0,04 TiO_2 ve %0,05 Fe_2O_3 içerikli albit konsantresi üretilmiştir [3].

Bayraktar ve diğerleri 1997 yılında yaptıkları çalışmada, Ege bölgesindeki iki farklı feldspat cevherinden titanyum içeren minerallerin verimli olarak ayrımı için flotasyon koşullarının belirlenmesi amacıyla yürütülen deneylerin sonuçlarını sunmuştur. Deneylerde partikül boyutu, pH, toplayıcı tipleri ve miktarları denemiştir. Sonuçlar titanyum içeren minerallerin verimli ayrımının cevherin %100'ünün -180 mikrona öğütüldükten sonra pH 5 civarında yapılacak oleat flotasyonu ile başarılacağını göstermiştir [34].

Çelik ve arkadaşlarının 1998 yılında yaptıkları çalışmada, yeni toplayıcılardan oleoyl sarcosine ve hydroxamate literatürdeki kullanımları ilk kez bildirilerek titanyum

safsızlıklarını flote etmek için kullanılmışlardır. Bu reaktifler ile yağ asitlerine kıyasla üstün sonuçlar elde edilmiştir [35].

Kurşun'un 2003 yılında yaptığı doktora çalışması kapsamında Sakarya-Karasu sahil kumlarından sentetik rutil ve titanyum dioksit (TiO_2) pigmenti eldesi olanakları araştırılmıştır. M.G.S. deneyleri sonucunda, koşulların optimize edilmesi ile %25,60 TiO_2 içerikli konsantre elde edilmiştir. Manyetik ayırma ile zenginleştirme deneyleri sonrasında (-0,106+0,074 mm) tane boyutunda, %36,33 TiO_2 içerikli ilmenit konsantresi, %99,25 verim ile kazanılırken, -0,074 mm tane boyutunda ise %41 TiO_2 içerikli ilmenit konsantresi %99,87 verim ile kazanılmıştır. Elektrostatik ayırma ile zenginleştirme deneyleri sonucu iletken olarak %46,6 TiO_2 içerikli ilmenit konsantresi %96,21 verim ile elde edilmiştir. Konsantrenin sentetik rutil ve pigment üretimi için TiO_2 içeriğinin artırılması amacıyla HCl liçi, H_2SO_4 liçi ve NaOH liçi deneyleri yapılmıştır. HCl liçi sonrası elde edilmiş sentetik rutil konsantresine NaOH liçi uygulaması sonucunda sentetik rutil konsantresinin TiO_2 içeriği %97'ye yükselmiştir. Konsantre yüksek TiO_2 ve düşük demir içeriği ile endüstriyel kullanıma hazır duruma getirilmiştir [13].

Liu, Qi, Chu, Tong ve Zhang 2006 yılında yaptıkları çalışmada, atmosferik basınç altında konsantre KOH çözeltisi kullanılarak ilmenitin çözündürülmesi için yeni bir proses sunulmuştur. Reaksiyon sıcaklığı, KOH konsantrasyonu, karıştırma hızı, partikül boyutu ve alkaliden ilmenite kütle oranlarının titanyum kazanımı üzerindeki önemli etkileri araştırılmıştır. Sıcaklık ve giriş partikül boyutunun titanyum kazanımı üzerinde önemli etkileri olduğu görülmüştür. İlgili işletme değişkenleri altındaki kazanım oranlarının deneysel verileri, kimyasal olarak kontrol edilen proses altındaki küçülen çekirdek modeli ile etkin biçimde yorumlanmıştır. Reaksiyonun görünür aktivasyon enerjisi Arrhenius ifadesi kullanılarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak optimal koşullar altında titanyumun yaklaşık % 80-85'inin ilmenit cevherinden liç yöntemi ile kazanılabileceği görülmüştür [36].

Belardi, Piga, Quaresima ve Shehu 1997 tarihli çalışmalarında bir titanyum pigmenti tesisinin sülfürik asit prosesi tarafından oluşan ince atığında bulunan TiO_2 'nin zenginleştirilmesi için fiziksel ayırma yöntemleri uygulanmışlardır. Bu atığın temel

bileşenleri %30-42 sülfürik asitle çözünebilir TiO_2 , %12 çözünemez TiO_2 , %25 SiO_2 ve %6 Al_2O_3 'tür. Malzemenin %90'ı 45 mikrondan daha incedir. Zenginleştirilmiş çözülebilir TiO_2 fraksiyonunu geri kazanma hedefi ile atık çamur üzerinde yoğunluğa dayalı ve manyetik ayırma deneyleri yürütülmüştür. Çalışmada ayrıca $TiCl_4$ üretimi için bir klorinasyon tesisine besleme olması düşünülerek, TiO_2 zenginleştirilmiş fraksiyonu elde etmek için atık çamur üzerinde flotasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir [37].

Fan ve Rowson 1999 tarihli çalışmalarında ilmenit için yeni bir aktivasyonlu flotasyon yöntemi geliştirilmiştir. Çalışmada $Pb(NO_3)_2$ ilmenit yüzebilirliğini etkili ve seçimli olarak geliştirmek için canlandırıcı olarak kullanılmıştır. Bir masif ilmenit cevheri örneği için yapılan flotasyon deneylerinin sonuçları, $Pb(NO_3)_2$ dozajı 60 g/ton olmak üzere yapılan $Pb(NO_3)_2$ aktivasyonlu flotasyonda ilmenit kazanımının klasik flotasyondaki %65 oranından %83'e yükseldiğini göstermiştir. Sonuçta elde edilen ilmenit konsantresi ise %36,6 TiO_2 içeriğindedir [38].

Watson ve Beharell 2006 tarihli çalışmalarında maden artık döküm sahalarından değerlerin kazanımı konusu ele almışlar ve yakın tarihte geliştirilen Kuru Süperkondüktör Manyetik Ayırıcıların dünya çapında var olan maden artık sahalarından düşük tenördeki minerallerin konsantrasyonunda kullanılabilirliği açısından örnekler sunmuşlardır. Çalışmada Çin'deki maden artık sahalarından titanyum kazanımı gerçek bir olasılık olduğu ortaya konmuştur [39].

Welham ve Llewellyn 1998 tarihli çalışmalarının konusu ilmenit çözündürülmesinin mekanik olarak geliştirilmesidir. Bu amaçla bir ilmenit konsantresi, bir faz değişim bulgusuna rastlanmaksızın laboratuvar ortamında 100 saate kadar bilyalı değirmen ile öğütülmüştür. Elde edilen toz, 120 °C sıcaklıkta 8 saate kadar liç edilmiştir. Sonuçta çözünmenin 2 aşamada gerçekleştiği bulunmuştur. İlk aşamadaki çözünme fraksiyonunun, ilmenitin %80'inin 100 saat öğütülen toz için 1 saat ve 120 °C'de çözünebildiği seviyeye kadar artış gösterdiği bulunmuştur [40].

Bulatovic ve Wyslouzil 1999 tarihli çalışmalarında bir ticari zenginleştirme prosesi geliştirme doğrultusunda volkanik ve sedimanter cevherlerdeki pervoskit, ilmenit ve rutilin flotasyon proses karakteristiklerini incelemiştir. Bu minerallerin flotasyon

kabiliyetlerinin güçlü olarak flotasyon pH'sı, flotasyon öncesi pülp muamelesi ve toplayıcı tipinden etkilendikleri bulunmuştur. Fosforik asit ester gibi modifiye ester bazlı toplayıcılar incelenmiştir. Bu toplayıcılar yağ alkol ester sülfat, petrolyum sülfonat ve sükkinamat ile modifiye edildikleri zaman flotasyon performansının önemli ölçüde gelişmiştir. Çalışma kompleks titanyum cevherlerinden titanyum minerallerinin flotasyonu için yeni toplayıcı geliştirme alanındaki ilerlemeleri özetlemektedir [41].

Sarker ve diğerleri 2006 tarihli çalışmalarında oksitlenmiş ve indirgenmiş ilmenitin seyreltik hidroklorik asit çözeltilerindeki liç kinetiklerini araştırmışlardır. Bangladeş sahil kumlarından ayrılan ilmenit 950 °C'de 1 saat indirgendikten sonra 1050 °C'de 10 saat odun kömürü ile indirgenmiştir. İndirgeme öncesi oksidasyonun, liç işleminin hem miktarını hem de oranını artırdığı bulunmuştur. Ayrıca bu örneklerin liç sonrası rezidüel demir içeriklerinin de oksitlenmemiş örneklerden elde edilenlerden daha düşük olduğu gözlenmiştir [42].

Sasikumar ve diğerleri 2007 tarihli çalışmalarında Hindistan'ın Manavalakurichi bölgesindeki ilmenitlerin mekanik aktivasyonunun yarattığı faz değişimleri, tane boyut dağılımı, yüzey alanı, kristalit boyutu, biçim ve kafes yapıları parametrelerinin, HCl ve H₂SO₄ ile çözünme kinetikleri üzerindeki değişim etkilerini araştırmışlardır. Sülfürik asit liçinde Fe ve Ti'nin çözünmesi zamana bağlı olarak monoton ve liç süresine bağlı olarak devamlı artış göstermiştir. Bununla beraber, özellikle düşük asit konsantrasyonundaki aktive edilmiş örneklerde titanyumun hidrolizi HCl ortamında gerçekleşmiştir. Düşük katı sıvı oranı ve yüksek sıcaklık daha düşük çözelti geri kazanımına yol açmıştır. Fe ve Ti çözünmesi için gerekli olan aktivasyon enerjisi öğütme süresine bağlı olarak azalmış ve bu değer HCl'de H₂SO₄'ten açık ara daha düşük olmuştur. Ayrıca yüksek enerjili öğütme yoluyla aktivasyon enerjisindeki düşüşü malzemeye enerji girişindeki artış ile korele etmek için bir çaba sarf edilmiştir [43].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Esan-Eczacıbaşı'na ait Milas ve Yeniköy Feldspat Tesislerinin atık döküm sahalarından alınan numunelerden titanyum minerallerinin kazanılabilmesi için en uygun cevher zenginleştirme prosesinin belirlenmesi bu yüksek lisans tezinin amacını oluşturmaktadır.

3.1. DENEYLERE ESAS OLAN NUMUNENİN ALINIŞI

Tesisin flotasyon devresinden çöktürme konisine gelen ve disk filtre ile nem oranı %24 seviyesine düşürülen atık, bu aşamadan sonra atık döküm sahasına alınmaktadır. Bu döküm sahasından, 3 gün süre ile dekante olduktan sonra %17 nem seviyesi alınan atık numunesi taşınma kolaylığı açısından kurutulmuş ve temsili niteliğini kaybetmeden deneysel çalışmaların yapılacağı laboratuarlara nakledilmiştir. Deneylere esas olan numunelerin alındığı tesis atık disk filtre çıkışı Şekil 3.1'de görülmektedir.



Şekil 3. 1: Tesis atık disk filtre çıkışı

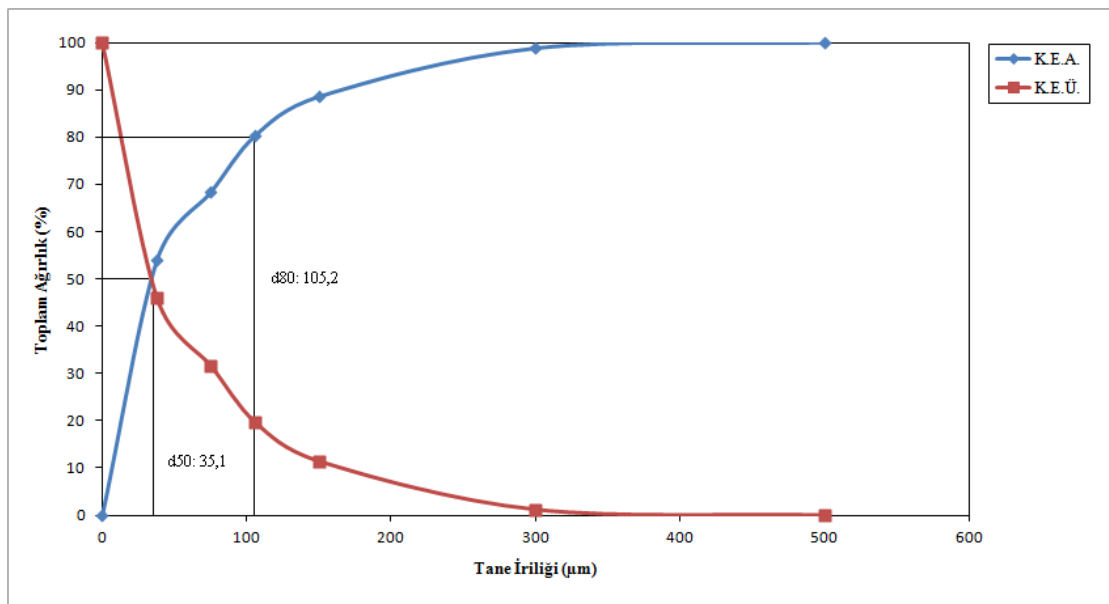
3.2. DENEYLERE ESAS OLAN NUMUNE ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

3.2.1. Numunenin Fiziksel Özellikleri

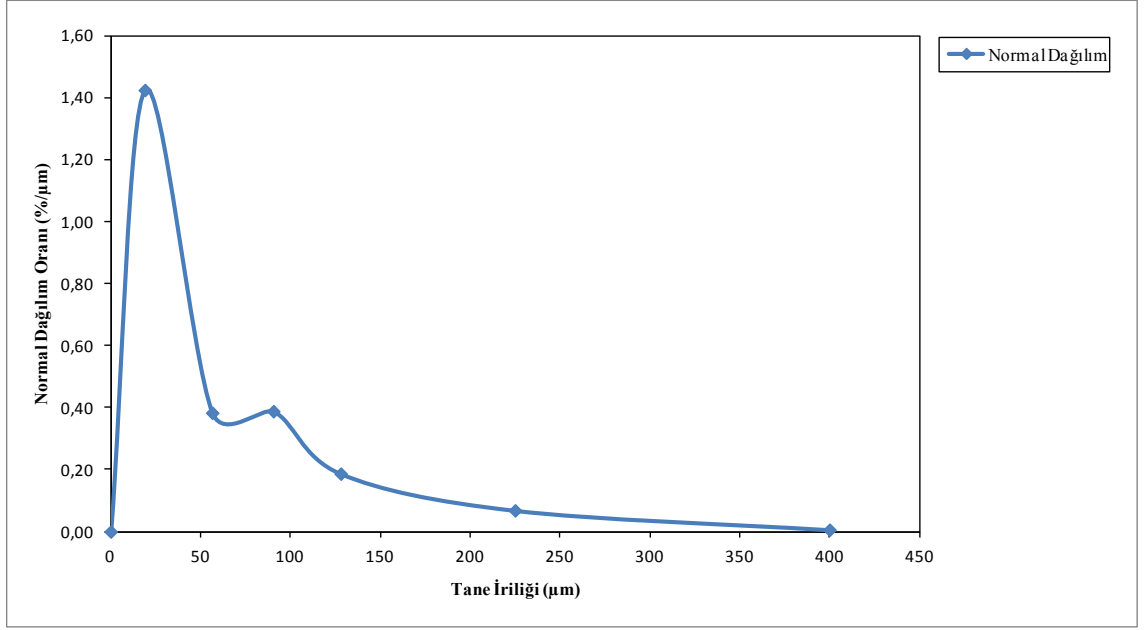
Tesisten alınan numunenin konileme-dörtleme ile azaltılması sonucu hazırlanan temsili numune üzerinde yaş eleme yöntemi ile yapılan boyut dağılım analizi sonuçları Tablo 3.1'de, kümülatif elek altı ve elek üstü eğrileri Şekil 3.2.'de, normal dağılım eğrisi ise Şekil 3.3'de verilmektedir.

Tablo 3. 1: Elek analizi sonuç tablosu

BOYUT ARALIĞI (mm)	MİKTAR (%)	$\Sigma M \uparrow$ (%)	$\Sigma M \downarrow$ (%)	TiO ₂ (%)	DAĞILIM (%)
-0.5 + 0.3	1,19	1,19	100,00	3,13	2,03
-0,3 + 0,15	10,25	11,44	98,81	3,61	20,20
-0.15 + 0.106	8,22	19,66	88,55	3,21	14,40
-0.106 + 0.075	12,04	31,70	80,33	3,24	21,29
-0.075 + 0.038	14,18	45,88	68,30	2,88	22,29
-0.038	54,12	100,00	54,12	0,67	19,79
TOPLAM	100,00			1,83	100,00
$d_{50} - d_{80}$ (mm)	0,0351 - 0,1052				



Şekil 3. 2: Kümülatif elek altı ve elek üstü eğrileri



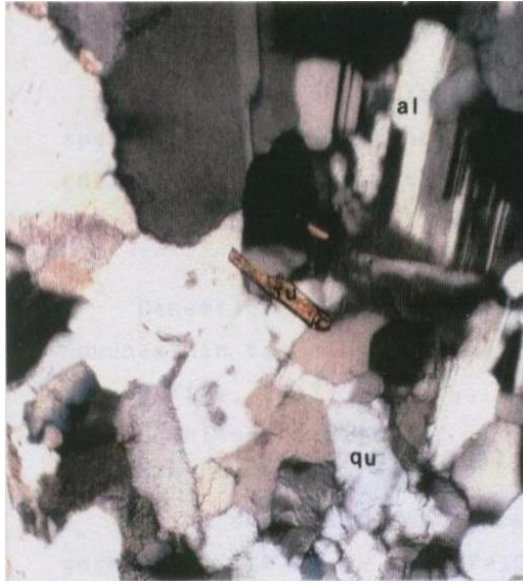
Şekil 3. 3: Normal dağılım eğrisi

Elek analizi sonucunda numunede 0,5 mm boyutundan büyük tanelerin bulunmadığı ve numunenin %100'ünün 0,5 mm'nin altında, %54,12'sinin ise 0,038 mm'nin altında olduğu görülmüştür. Numunenin d50 ve d80 boyutları ise sırasıyla 0,0351 mm ve 0,1052 mm olarak belirlenmiştir. Normal dağılım eğrisinde görülen pikler ise numunede iki ayrı öğünebilirlik özelliğine sahip mineralin baskın olarak bulunduğu işaret etmektedir.

3.2.2. Numunenin Mineralojik Özellikleri

Gerek zenginleştirme tesisi devresine beslenen ham cevher üzerinde, gerekse orjinal atık numuneleri üzerinde yapılan ince kesit çalışmalarında deneylere esas numunenin albit, mikroklin, kuvars, muskovit, rutil, apatit, zirkon, manyetit, limonit ve turmalin minerallerinden oluştuğu belirlenmiştir.

Deneysel çalışmalara esas olan numune ayrıca XRD kırınım deseni yöntemiyle mineral tanımlanması ve yorumlanması amacıyla temsili olarak hazırlanarak Kanada'daki ACME Laboratuvarları'na gönderilmiştir. XRD kırınım deseni analizlerinin sonucu, numunede ana pikler olarak albit, kuvars, muskovit, kaolen, montmorillonit minerallerinin varlığını ortaya koymuştur. Numunenin XRD kırınım deseni Şekil 3.4'de verilmiştir.



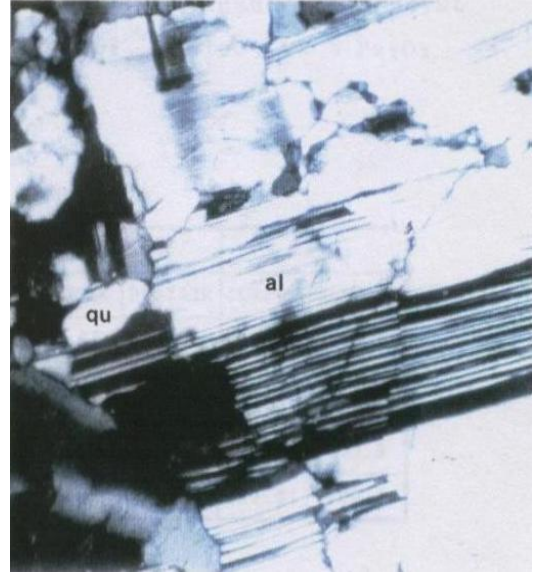
Albit (al), Kuvars (qu) ve Rutil (ru)



Albit (al) ve Rutil (ru)



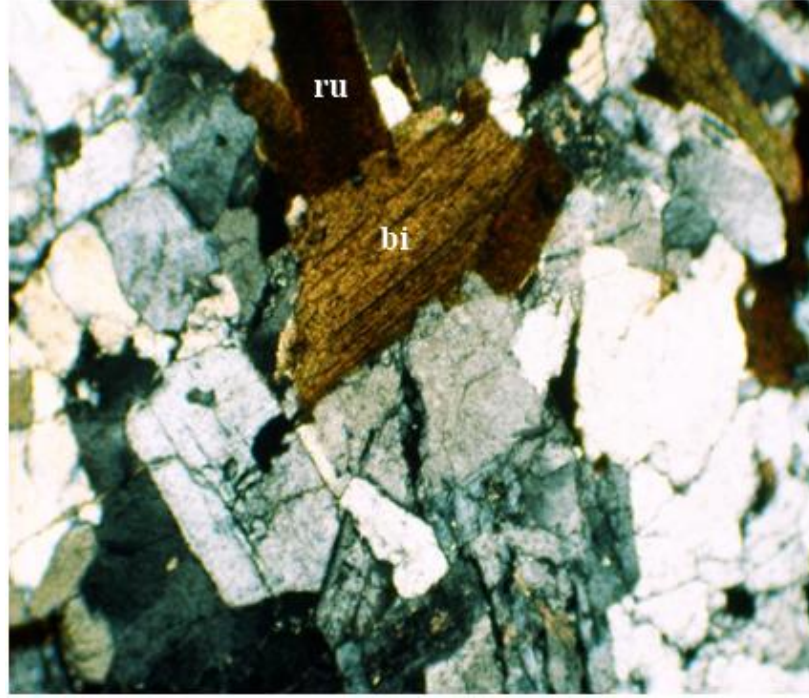
Albit (al), Kuvars (qu) ve Rutil (ru)



Albit (al) ve Kuvars (qu)

Şekil 3. 5: İnce kesit mikroskop görüntüleri [30]

Atık numuneleri üzerinde yapılan ince kesit çalışmaları ise Şekil 3.6'da verilmiştir. İnce kesitlerde rutil, özbiçimli ve yarı özbiçimli kristaller halinde izlenmektedir. Özellikler iğne ve ışınal şekilli kristal yığılımlarına yaygın olarak rastlanılmaktadır. Örneklerde rutil çoğunlukla kahverengimsi, sarımsı, nadiren de kırmızı ve siyah renklerde izlenmektedir. Yapılan ölçümler tane boyutlarının 0,05 ile 0,3 mm arasında değiştiğini, ortalama tane boyutunun ise 0,07 mm civarında olduğunu göstermiştir.



Rutil (ru), Biotit (bi)

Şekil 3. 6: Atık numunesinin ince kesit fotoğrafları

3.2.3. Numunenin Kimyasal Özellikleri

Deneysel çalışmalara esas olan numune, gerek %TiO₂ gerekse diğer element içeriklerinin belirlenmesi amacıyla temsili olarak hazırlanarak Kanada'daki ACME Laboratuvarları'na gönderilmiştir. Numunenin komple kimyasal analizi kapsamında; majör oksitlerin ve çeşitli minör elementlerin toplam içerikleri, 0,2 gr örnek üzerinde gerçekleştirilen ICP-ES (emiyon spektrometrisi) analizi, akabindeki lityum metaborat/tetraborat füzyonu ve seyreltik nitrik çözündürme işlemleri sonucu belirlenmiş ve raporlanmıştır. Kızdırma kaybı ise numunenin 1000 °C'ye ısıtılması sonrasında hesaplanan ağırlık değişimi ile bulunmaktadır.

Nadir toprak elementleri ve refrakter element içerikleri ise yine 0,2 gr örnek üzerinde gerçekleştirilen ICP-MS (kütle spektrometrisi) analizi, akabindeki lityum metaborat/tetraborat füzyonu ile nitrik asitte çözündürme işlemleri sonucu belirlenmiş ve raporlanmıştır. Buna ek olarak 0,5 gr'lık ayrı bir örnek aqua regia ile çözündürülerek ve ICP-MS analizi ile değerli ve baz metal içerikleri belirlenmiş ve raporlanmıştır. Analiz hata payı %0,01'dir. Atık numunesinin bu yöntemlerle gerçekleştirilmiş komple kimyasal analizinin sonuçları Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3. 2: Orjinal numunenin ICP yöntemleri ile yapılan analiz sonuçları

Element	(%)	Element	ppm
SiO ₂	59,20	Y	220,4
Al ₂ O ₃	19,92	La	127,5
Fe ₂ O ₃	1,56	Ce	298,5
MgO	2,56	Pr	33,15
CaO	2,22	Nd	132,0
Na ₂ O	7,52	Sm	29,05
K ₂ O	2,02	Eu	3,92
TiO ₂	1,90	Gd	31,12
P ₂ O ₅	0,76	Tb	5,64
MnO	0,02	Dy	34,42
Cr ₂ O ₃	0,014	Ho	7,13
Ni	<20	Er	20,55
Sc	23	Tm	2,89
K.Kayıbı	2,00	Yb	17,64
Toplam	99,68	Lu	2,43
Ba	257	Toplam/C	0,12
Be	4	Toplam/S	<0,02
Co	3,3	Mo	0,3
Cs	4,4	Cu	2,2
Ga	21,6	Pb	89,5
Hf	18,8	Zn	23
Nb	48,5	Ni	17,0
Rb	118,1	As	5,3
Sn	19	Cd	<0,1
Sr	287,5	Sb	0,4
Ta	3,1	Bi	0,4
Th	60,5	Ag	0,2
U	7,4	Au	2,5
V	104	Hg	<0,01
W	4,1	Tl	0,4
Zr	632,8	Se	<0,5

Numunenin komple kimyasal analizi sonucunda %1,9 oranında TiO₂ içerdiği belirlenmiştir. Yapılan mineralojik incelemelerde ise bu TiO₂ içeriğinin büyük ölçüde

rutil minerallerine bağlı olduğu gözlenmiştir. Numunede TiO_2 dışında, ekonomik değer ifade edebilecek oranda nadir toprak elementlerinin varlığı da belirlenmiştir. Özellikle itriyum, lantan, seryum ve neodimyum elementlerinin içeriklerinin; bu elementlerin yer kabuğundaki ortalama konsantrasyonlarından 10 kata kadar daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu nedenle bu elementlerin bulunduğu ve kazanılabildiği kaynakların nadirliği de göz önünde bulundurulduğunda, bu içeriklerin de kayda değer bir seviyede olduğu söylenebilmektedir. Nadir toprak elementleri içeriğinin ise yapılan mineralojik incelemelerde ince boyutlarda gözlenen monazit ve ksetonim minerallerinin varlığına bağlı olduğu kanısına varılmıştır. Ce, Y ve Nb içeriklerinin yüksek olması anataz ve rutilin büyük bir olasılıkla sfenin alterasyonu sonucunda oluşmuş olabilmelerine bağlıdır. Anataz ve rutil minerallerinde izlenen farklı renklerin içerdikleri nadir toprak mineralleri ile yakından ilgili olabileceği kanaatine varılmıştır.

Elek analizi sonucunda elde edilen fraksiyonların temel oksit ve iz element içerikleri ve dağılımları Tablo 3.3'de verilmiştir.

Tablo 3. 3: Elek fraksiyonlarının temel oksit ve iz element içerikleri ile dağılımları

Boyut Aralığı (μm)	% Ağ.	TiO_2		Fe_2O_3		SiO_2	
		(%)	% Dağ.	(%)	% Dağ.	(%)	% Dağ.
-500 + 300	1,19	3,13	2,03	4,15	3,31	43,75	0,87
-300 + 150	10,25	3,61	20,20	3,38	23,23	49,91	8,56
-150 + 106	8,22	3,21	14,40	2,29	12,62	54,3	7,47
-106 + 75	12,04	3,24	21,29	1,66	13,40	57,28	11,54
-74 + 38	14,18	2,88	22,29	1,06	10,08	60,66	14,39
-38	54,12	0,67	19,79	1,03	37,37	63,17	57,18
Toplam	100	1,83	100,00	1,49	100,00	59,79	100,00
Boyut Aralığı (μm)	% Ağ.	Al_2O_3		MgO		CaO	
		(%)	% Dağ.	(%)	% Dağ.	(%)	% Dağ.
-500 + 300	1,19	17,14	1,05	8,44	4,12	6,85	3,67
-300 + 150	10,25	18,35	9,64	6,54	27,51	4,19	19,33
-150 + 106	8,22	19,01	8,01	4,29	14,47	3,36	12,43
-106 + 75	12,04	19,15	11,82	2,99	14,77	2,93	15,88
-74 + 38	14,18	19,1	13,88	1,8	10,47	2,4	15,32
-38	54,12	20,05	55,61	1,29	28,65	1,37	33,37
Toplam	100	19,51	100,00	2,44	100,00	2,22	100,00

Tablo 3.3'ün devamı

Boyut Aralığı (µm)	% Ağ.	Na ₂ O		K ₂ O		P ₂ O ₅	
		(%)	% Dağ.	(%)	% Dağ.	(%)	% Dağ.
-500 + 300	1,19	2,92	0,46	5,7	3,53	4,38	7,05
-300 + 150	10,25	4,43	6,05	4,6	24,53	2,22	30,78
-150 + 106	8,22	5,89	6,45	3,21	13,72	1,48	16,46
-106 + 75	12,04	6,99	11,20	2,38	14,91	1,04	16,94
-74 + 38	14,18	7,96	15,03	1,56	11,51	0,66	12,66
-38	54,12	8,44	60,81	1,13	31,81	0,22	16,11
Toplam	100	7,51	100,00	1,92	100,00	0,74	100,00
Boyut Aralığı (µm)	% Ağ.	MnO		Cr ₂ O ₃			
		(%)	% Dağ.	(%)	% Dağ.		
-500 + 300	1,19	0,04	3,08	0,023	2,08		
-300 + 150	10,25	0,04	26,52	0,025	19,49		
-150 + 106	8,22	0,02	10,64	0,022	13,75		
-106 + 75	12,04	0,02	15,58	0,017	15,57		
-74 + 38	14,18	0,01	9,17	0,015	16,18		
-38	54,12	0,01	35,01	0,008	32,93		
Toplam	100	0,02	100,00	0,01	100,00		
Boyut Aralığı (µm)	% Ağ.	Sc		Y		La	
		ppm	% Dağ.	ppm	% Dağ.	ppm	% Dağ.
-500 + 300	1,19	44	2,45	306,3	1,72	109,6	1,03
-300 + 150	10,25	43	20,61	338,4	16,41	118,3	9,54
-150 + 106	8,22	34	13,07	278,3	10,82	103,1	6,66
-106 + 75	12,04	27	15,20	295,5	16,83	112,2	10,62
-74 + 38	14,18	20	13,26	278,9	18,71	115,4	12,87
-38	54,12	14	35,42	138,7	35,51	139,3	59,28
Toplam	100	21,39	100,00	211,40	100,00	127,17	100,00
Boyut Aralığı (µm)	% Ağ.	Ce		Pr		Nd	
		ppm	% Dağ.	ppm	% Dağ.	ppm	% Dağ.
-500 + 300	1,19	261,3	1,05	30,53	1,10	127,6	1,18
-300 + 150	10,25	294,6	10,18	32,41	10,10	135,4	10,79
-150 + 106	8,22	255	7,07	28,18	7,04	115	7,35
-106 + 75	12,04	270,1	10,97	30,36	11,12	119,5	11,18
-74 + 38	14,18	278,8	13,33	30,88	13,32	124,1	13,68
-38	54,12	314,5	57,40	34,83	57,32	132,7	55,82
Toplam	100	296,53	100,00	32,89	100,00	128,65	100,00

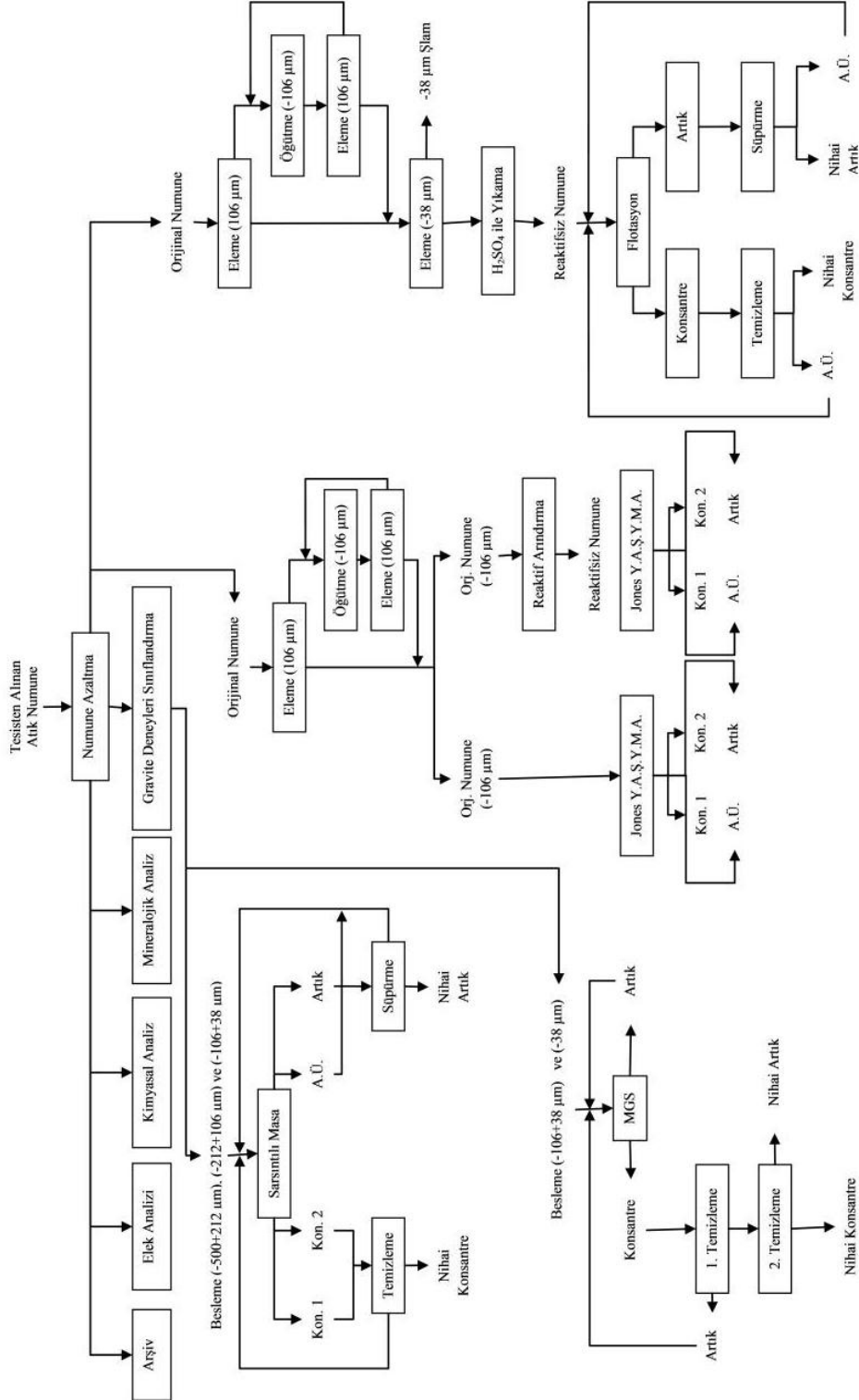
Tablo 3.3'ün devamı

Boyut Aralığı (µm)	% Ağ.	Sm		Eu		Gd	
		ppm	% Dağ.	ppm	% Dağ.	ppm	% Dağ.
-500 + 300	1,19	31,64	1,28	4,46	1,33	38,25	1,49
-300 + 150	10,25	34,22	11,94	5,02	12,85	41,28	13,83
-150 + 106	8,22	29,39	8,23	4,33	8,89	34,68	9,32
-106 + 75	12,04	31,06	12,73	4,51	13,56	36,61	14,41
-74 + 38	14,18	30,23	14,59	4,46	15,79	34,93	16,19
-38	54,12	27,8	51,22	3,52	47,58	25,29	44,75
Toplam	100	29,37	100,00	4,00	100,00	30,58	100
Boyut Aralığı (µm)	% Ağ.	Tb		Dy		Ho	
		ppm	% Dağ.	ppm	% Dağ.	ppm	% Dağ.
-500 + 300	1,19	7,15	1,51	44,32	1,56	9,63	1,67
-300 + 150	10,25	7,87	14,33	50,64	15,31	10,77	16,08
-150 + 106	8,22	6,68	9,75	42,82	10,38	9,08	10,87
-106 + 75	12,04	7,02	15,01	44,47	15,79	9,44	16,56
-74 + 38	14,18	6,83	17,20	42,87	17,93	9,06	18,71
-38	54,12	4,39	42,20	24,45	39,03	4,58	36,11
Toplam	100	5,63	100,00	33,90	100,00	6,86	100,00
Boyut Aralığı (µm)	% Ağ.	Er		Tm		Yb	
		ppm	% Dağ.	ppm	% Dağ.	ppm	% Dağ.
-500 + 300	1,19	28,53	1,72	3,86	1,65	24,31	1,70
-300 + 150	10,25	31,49	16,32	4,41	16,26	27,16	16,35
-150 + 106	8,22	26,58	11,05	3,76	11,12	23,23	11,22
-106 + 75	12,04	27,56	16,78	3,99	17,28	24,63	17,42
-74 + 38	14,18	26,77	19,20	3,85	19,63	24,08	20,06
-38	54,12	12,76	34,93	1,75	34,06	10,46	33,25
Toplam	100	19,77	100,00	2,78	100,00	17,02	100,00
Boyut Aralığı (µm)	% Ağ.	Lu					
		ppm	% Dağ.				
-500 + 300	1,19	3,42	1,72				
-300 + 150	10,25	3,78	16,36				
-150 + 106	8,22	3,26	11,32				
-106 + 75	12,04	3,48	17,69				
-74 + 38	14,18	3,34	20,00				
-38	54,12	1,44	32,91				
Toplam	100	2,37	100,00				

3.3. ZENGİNLEŞTİRME DENEYLERİ

Çalışma kapsamında gerçekleştirilen zenginleştirme deneylerinde, feldspat atık numunesindeki titanyum minerallerinin yüksek TiO₂ konsantrine tenörü ve yüksek TiO₂

konsantre verimi ile kazanılması amaçlanmıştır. Bu amaçla sarsıntılı masa kullanılarak özgül ağırlık farkına göre zenginleştirme, yüksek alan şiddetli manyetik ayırma ve flotasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmaların genel akım şeması Şekil 3.7'de verilmiştir.



Şekil 3. 7: Deneysel çalışmaların genel akım şeması

3.3.1. Özgül Ağırlık Farkına Dayalı Zenginleştirme (Sarsıntılı Masa) Deneyleri

Gerek elek fraksiyonlarının mikrosobik incelemesi, gerekse mineralojik çalışmalar sonucu numunedeki rutil mineralinin serbestleşme boyutunun $106 \mu\text{m}$ 'nin altında olduğu saptanmıştır. Rutil mineralinin yan taşlarından oldukça farklı olan özgül ağırlığı (rutil: $4,3 \text{ gr/cm}^3$, albit: $2,6 \text{ g/cm}^3$, kuvars: $2,65 \text{ g/cm}^3$, mikroklin: $2,56 \text{ g/cm}^3$, muskovit: $2,82 \text{ g/cm}^3$, apatit: $3,19 \text{ g/cm}^3$) göz önüne alınarak belirli tane boyutlarında sarsıntılı masa deneyleri yapılmıştır.

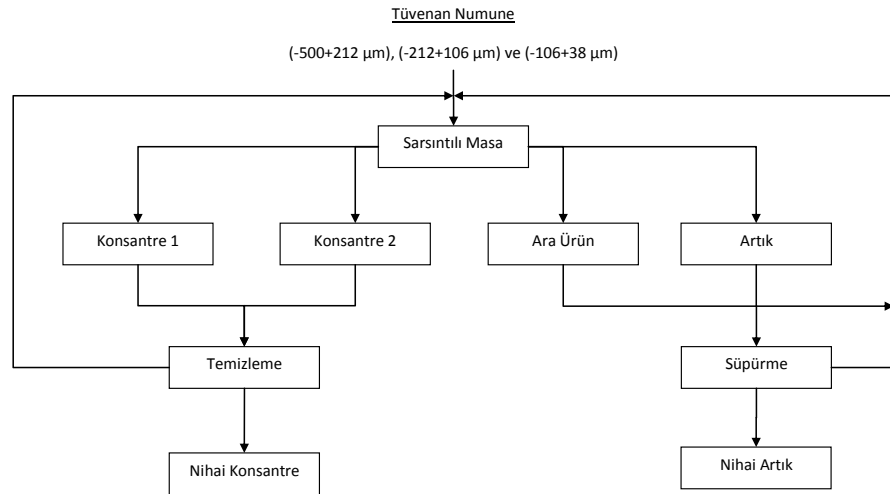
Sarsıntılı masa deneylerinde;

- $-500+212 \mu\text{m}$ % 3,04 TiO_2
- $-212+106 \mu\text{m}$ % 3,22 TiO_2
- $-106+38 \mu\text{m}$ % 3,12 TiO_2

boyut grupları kullanılmıştır.

$\%0,67 \text{ TiO}_2$ içerikli $-38 \mu\text{m}$ boyut grubu sarsıntılı masanın akış rejimini bozacak olmasından dolayı şlam olarak atılmıştır.

Sarsıntılı masa deneylerinde üç boyut grubunda da eğim ve masa hızının etkisi incelenmiştir. Sarsıntılı masa deneylerinde ilk kademede Konsantre 1, Konsantre 2, Ara Ürün ve Artık elde edilmiştir. Daha sonra elde edilen bu ürünler birer kademe temizleme ve süpürme işlemine tabi tutulmuştur. Sarsıntılı masa deneylerinin akım şeması Şekil 3.8'de verilmiştir.



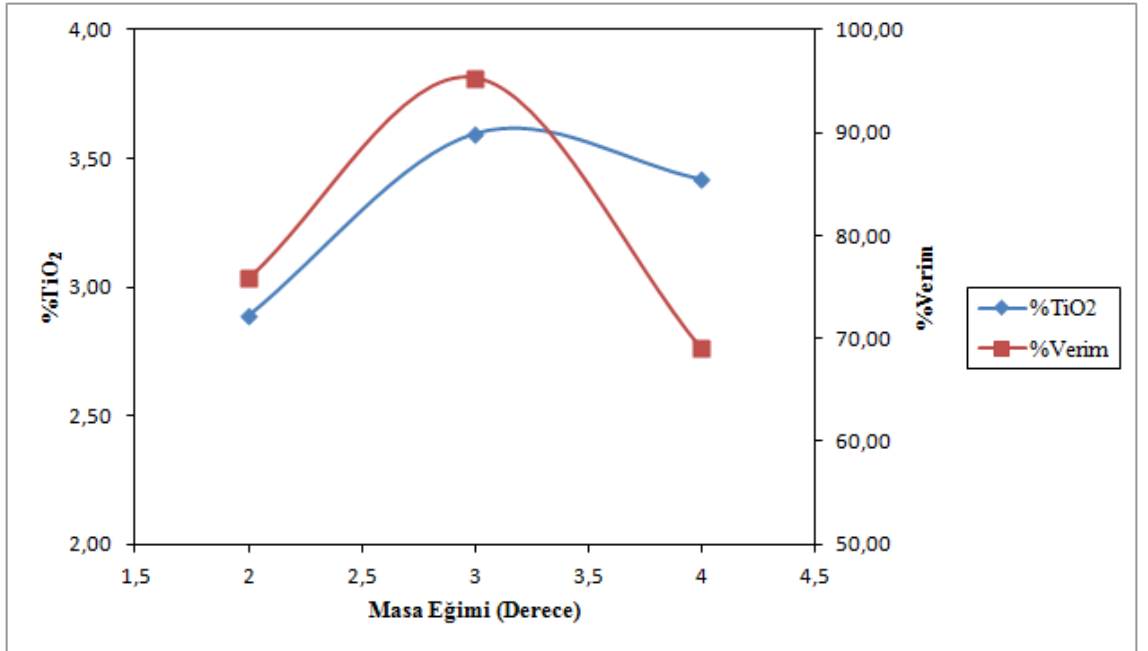
Şekil 3. 8: Sarsıntılı masa deneyleri akım şeması

3.3.1.1. -500+212 μm Boyut Grubu Sarsıntılı Masa Deneyleri

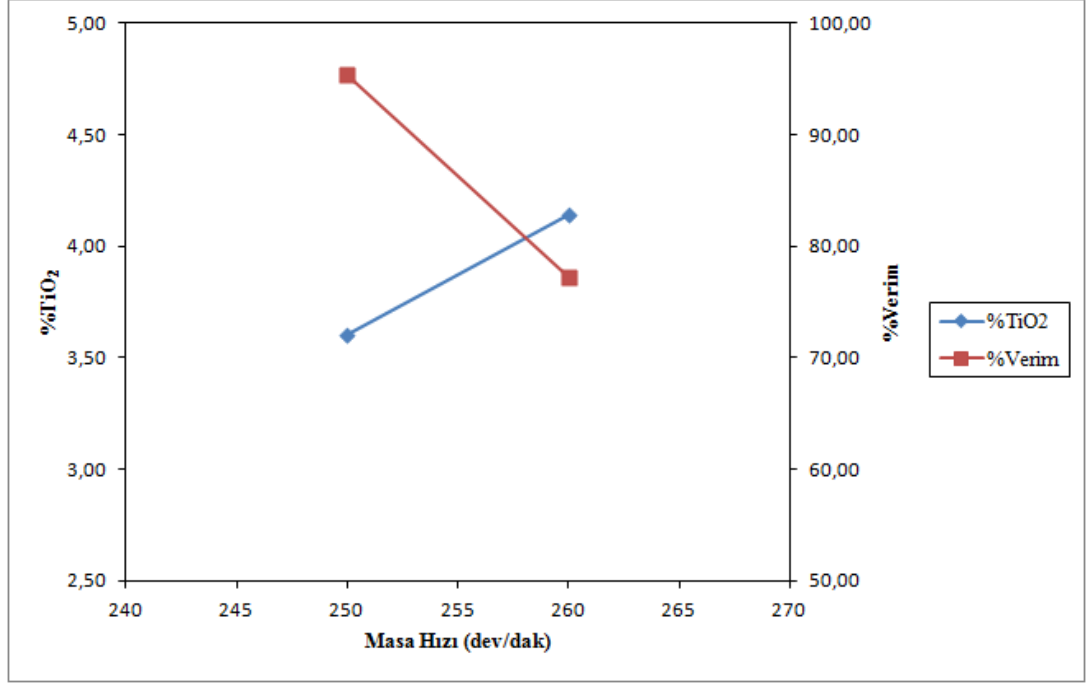
-500+212 μm boyut grubu sarsıntılı masa ile zenginleştirme deney şartları şu şekildedir:

Pülpte Katı Oranı:	%25
Masa Hızı:	250 dev/dak, 260 dev/dak
Eğim:	2 ⁰ , 3 ⁰ , 4 ⁰
Su Debisi:	3,7 lt/dak
Yıkama Suyu Miktarı:	6,2 lt/dak

2 derece eğim ve 250 dev/dak masa hızı şartlarında yapılan deneyde masa eğiminin yetersiz olması nedeniyle istenilen mineral bantlaşması elde edilememiştir. Sonraki deneylerde masa eğimi artırılarak 3 ve 4 derece eğimler denenmiş ve en iyi mineral bantlaşmasının 3 derecede olduğu gözlenmiştir. Son olarak 3 derecelik masa eğiminde masa hızı artırılarak 260 dev/dak masa hızı denenmiştir. -500+212 μm boyut grubu sarsıntılı masa ile zenginleştirme deneylerinde masa eğiminin ve masa hızının zenginleştirmeye olan etkisinin grafiksel olarak gösterimleri Şekil 3.9 ve Şekil 3.10'da verilmiştir.



Şekil 3. 9: -500+212 μm sarsıntılı masa deneylerinde masa eğiminin etkisi



Şekil 3. 10: -500+212 µm sarsıntılı masa deneylerinde masa hızının etkisi

Şekil 3.9 ve Şekil 3.10'da verilen grafiklerde görülebileceği gibi masa eğimi arttıkça belirli bir eğime kadar konsantrenin TiO₂ içeriği ve TiO₂ kazanma verimi artmakta, bu eğimden sonra ise azalmaktadır. Bu ise yetersiz masa eğiminde mineral bantlaşmasının yeterince oluşmaması, çok yüksek eğimlerde ise masa rejiminin bozulması ile açıklanabilir. Masa hızının arttırılması ile de konsantrenin TiO₂ içeriği artmakta, TiO₂ kazanma verimi ise düşmektedir.

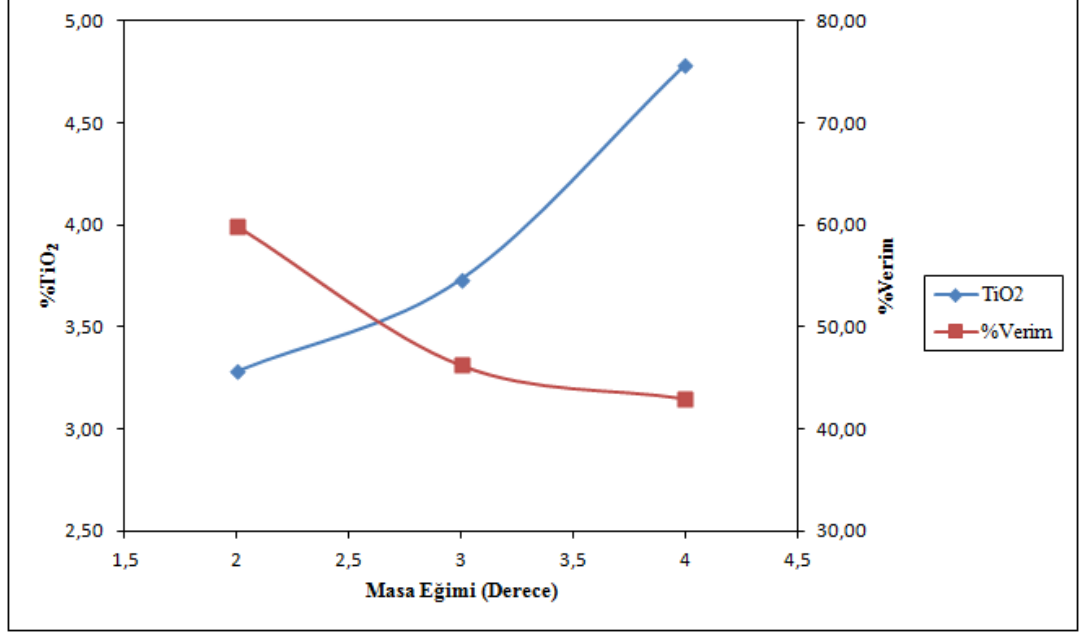
3.3.1.2. -212+106 µm Boyut Grubu Sarsıntılı Masa Deneyleri

-212+106 µm boyut grubu sarsıntılı masa ile zenginleştirme deney şartları şu şekildedir:

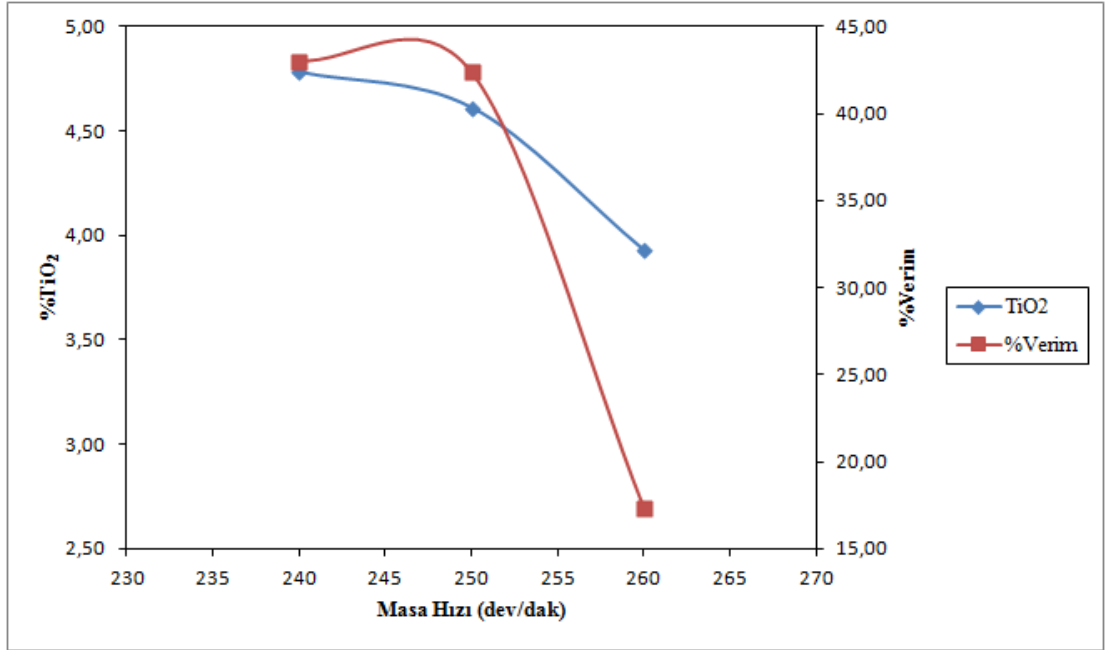
Pülpte Katı Oranı:	%25
Masa Hızı:	240 dev/dak, 250 dev/dak, 260 dev/dak
Eğim:	2 ⁰ , 3 ⁰ , 4 ⁰
Su Debisi:	3,7 lt/dak
Yıkama Suyu Miktarı:	6,2 lt/dak

2 derece eğim ve 240 dev/dak masa hızı şartlarında yapılan deneyde masa eğiminin yetersiz olması nedeniyle istenilen mineral bantlaşması elde edilememiştir. Sonraki deneylerde masa eğimi arttırılarak 3 ve 4 derece eğimler denenmiş ve en iyi mineral

bantlaşmasının 4 derecede olduğu gözlenmiştir. Son olarak 4 derecelik masa eğiminde masa hızı artırılarak 250 ve 260 dev/dak masa hızı denenmiştir. -212+106 μm boyut grubu sarsıntılı masa ile zenginleştirme deneylerinde masa eğiminin ve masa hızının zenginleştirmeye olan etkisinin grafiksel olarak gösterimleri Şekil 3.9 ve Şekil 3.10'da verilmiştir.



Şekil 3. 11: -212+106 μm sarsıntılı masa deneylerinde masa eğiminin etkisi



Şekil 3. 12: -212+106 μm sarsıntılı masa deneylerinde masa hızının etkisi

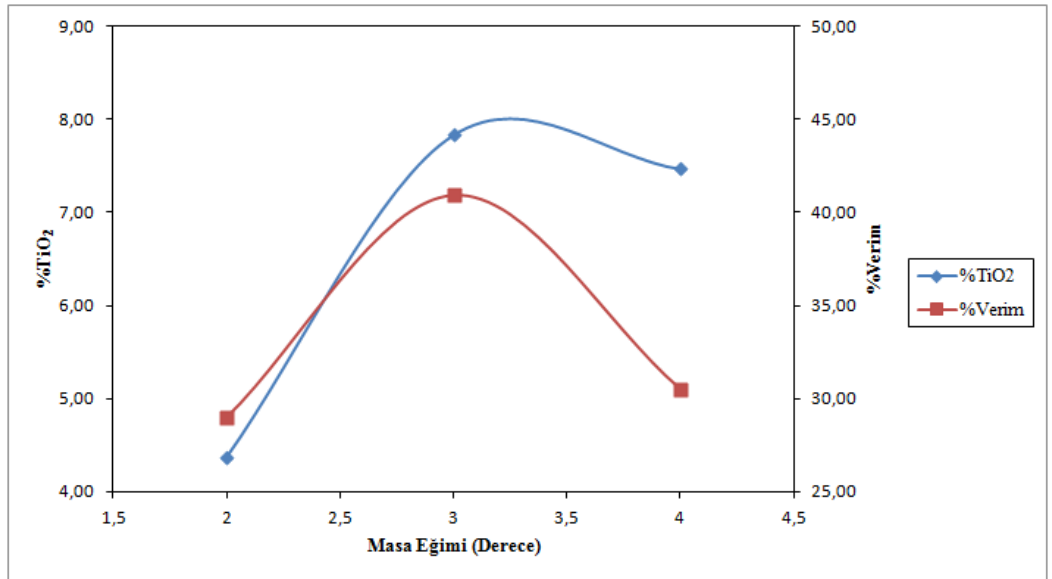
Şekil 3.11 ve Şekil 3.12’de verilen grafiklerde görülebileceği gibi masa eğimi arttıkça konsantrenin TiO_2 içeriği artmakta, TiO_2 kazanma verimi ise azalmaktadır. Masa hızının artırılması ile de konsantrenin TiO_2 içeriği ve TiO_2 kazanma verimi düşmektedir.

3.3.1.3. -106+38 μm Boyut Grubu Sarsıntılı Masa Deneyleri

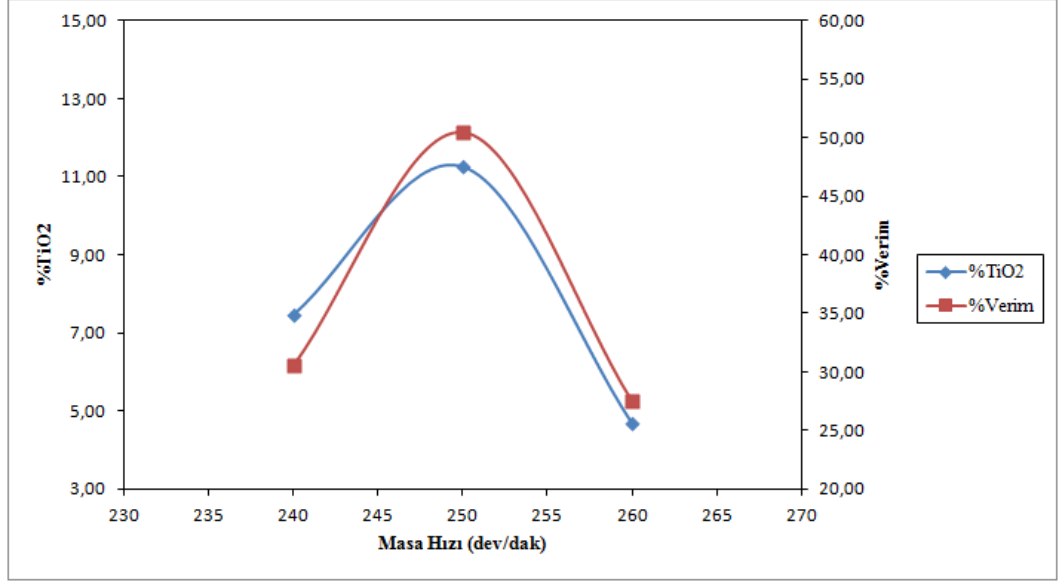
-106+38 μm boyut grubu sarsıntılı masa ile zenginleştirme deney şartları şu şekildedir:

Pülpte Katı Oranı:	%25
Masa Hızı:	240 dev/dak, 250 dev/dak, 260 dev/dak
Eğim:	2 ⁰ , 3 ⁰ , 4 ⁰
Su Debisi:	3,7 lt/dak
Yıkama Suyu Miktarı:	6,2 lt/dak

2 derece eğim ve 240 dev/dak masa hızı şartlarında yapılan deneyde masa eğiminin yetersiz olması nedeniyle istenilen mineral bantlaşması elde edilememiştir. Sonraki deneylerde masa eğimi artırılarak 3 ve 4 derece eğimler denenmiş ve en iyi mineral bantlaşmasının 3 derecede olduğu gözlenmiştir. Son olarak 3 derecelik masa eğiminde masa hızı artırılarak 250 ve 260 dev/dak masa hızları denenmiştir. -106+38 μm boyut grubu sarsıntılı masa ile zenginleştirme deneylerinde masa eğiminin ve masa hızının zenginleştirmeye olan etkisinin grafiksel olarak gösterimleri Şekil 3.13 ve Şekil 3.14’de verilmiştir.



Şekil 3. 13: -106+38 μm sarsıntılı masa deneylerinde masa eğiminin etkisi



Şekil 3. 14: -106+38 µm sarsıntılı masa deneylerinde masa hızının etkisi

Şekil 3.13 ve Şekil 3.14’de verilen grafiklerde görülebileceği gibi masa eğimi arttıkça belirli bir eğime kadar konsantrenin TiO₂ içeriği ve TiO₂ kazanma verimi artmakta, bu eğimden sonra ise azalmaktadır. Bu ise yetersiz masa eğiminde mineral bantlaşmasının yeterince oluşmaması, çok yüksek eğimlerde ise masa rejiminin bozulması ile açıklanabilir. Masa hızının artırılması ile yine belirli bir masa hızına kadar konsantrenin TiO₂ içeriği ve TiO₂ kazanma verimi artmakta, bu hızdan sonra ise azalmaktadır. Bu sonuç, masa hızının belirli bir noktaya kadar tabakalaşma üzerinde pozitif etkisi olduğunu ancak bu optimum hızın aşılmasının masa rejimini negatif etkilediğini göstermektedir.

Sarsıntılı masa ile zenginleştirme deneylerinde en iyi sonuç -106+38 µm boyut grubunda, 3 derece masa eğimi ve 250 dev/dak masa hızı kullanılan deney sonucunda elde edilmiştir. Deney sonucunda %11,26 TiO₂ içerikli konsantre %50,43 verimle kazanılmıştır. Sarsıntılı masa ile zenginleştirme deneylerinde istenilen tenör ve verimde rutil konsantresi elde edilememesinin ana nedeni tane boyutuna bağlı olarak rutil açısından yeterli serbestleşmenin sağlanamamasıdır. Ayrıca numune yüzeyinde var olan reaktif kalıntıları, sarsıntılı masa ile zenginleştirmede rutil tanelerinin kendi özgül ağırlığına uygun olarak hareket etmesini engellemiştir. Örneğin yüzeyi reaktif kaplı taneler hava kabarcıklarına yapışarak daha hafif hale gelmiş ve artık bandından alınmaya eğilim göstermiştir. Sarsıntılı masa deneylerinde rutil mineral bantlaşması Şekil 3.15’de görülmektedir.



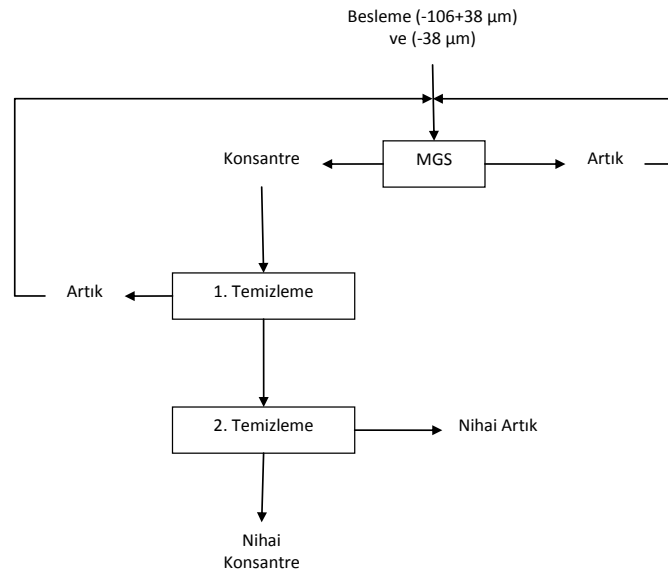
Şekil 3. 15: Sarsıntılı masa deneylerinde rutil mineral bantlaşması

3.3.2. Multi Gravite Ayırıcı (Multi Gravity Separator/MGS) Deneyleri

Çalışma kapsamındaki sarsıntılı masa deneyleri için önceden sınıflandırılmış malzemenin ince boyut grupları üzerinde, ince ve süper ince minerallerin ayrılması için geliştirilen MGS cihazı kullanılarak özgül ağırlık farkına dayalı zenginleştirme deneyleri yapılmıştır. Deneylerde kullanılan malzemelerin boyut aralıkları ve TiO_2 içerikleri aşağıda verilmiştir:

- -106+38 μm % 3,12 TiO_2
- -38 μm % 0,67 TiO_2

MGS ile zenginleştirme deneylerinin akım şeması Şekil 3.16’da verilmiştir.



Şekil 3. 16: MGS ile zenginleştirme deneyleri akım şeması

MGS deneylerinde iki boyut grubunda da tambur dönüş hızının, tambur eğiminin ve tambur genliğinin zenginleştirmeye olan etkileri araştırılmıştır.

3.3.2.1. MGS Tambur Dönüş Hızı Değişiminin Zenginleştirmeye Etkisi

Tambur dönüş hızı, ayırma işlemini iki yönden etkiler. İlk olarak pülp akışını eksenal doğrultuda tamburun alt çıkış ucuna doğru hızlandırır, ikinci olarak da tanelerin atalet kütlelerini arttırarak tambur yüzeyine yapışmasını ve adeta katı yüzey oluşmasını sağlar. Silindirik gövde içinde hareket eden bir taneye etkiyen merkezkaç kuvveti aşağıdaki eşitliklerde verilmektedir.

$$F = m.r.w^2$$

$$W = n/30$$

F: Taneye etkiyen merkezkaç kuvveti

m: Tane kütlesi

r: Tanenin tambur merkezine uzaklığı (tambur yarıçapı)

n: Tambur dönüş hızı

Tane üzerine etkiyen merkezkaç kuvveti (F), normal yerçekimi kuvvetinin (g) katı olarak tanımlanan (g') kuvveti cinsinden de ifade edilebilir. g' eşitliği ise aşağıdaki denklemde verilmektedir.

$$g' = 5.6 \times 10^{-4} .D.N^2$$

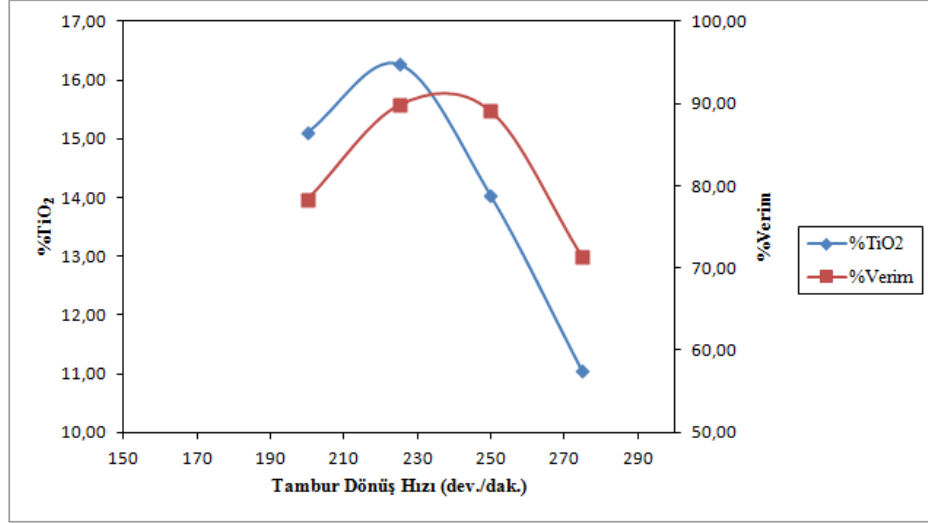
D: Tambur çapı

N:Tambur dönüş hızı

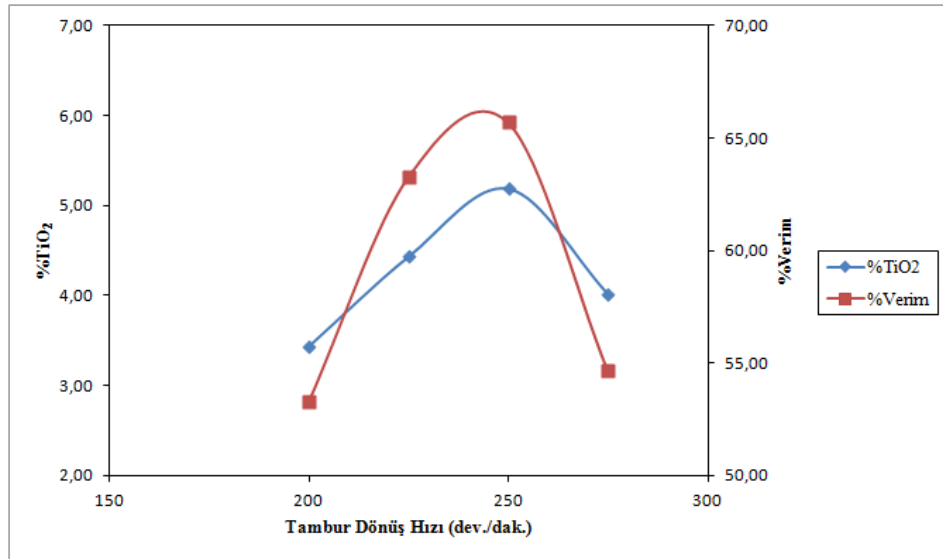
Deney Koşulları

- Tane boyutu : -106+38 µm ve -38 µm
- Frekans : 5,7 sn⁻¹
- Genlik : 10 mm
- Tambur Eğimi : 3°
- Su : 3 L/dak.
- P.K.O : %25
- Tambur Dönüş Hızı : 200, 225, 250, 275 dev./dak.

MGS deneylerinde tambur dönüş hızı değişiminin konsantrenin TiO_2 içeriği ve TiO_2 kazanma verimi üzerindeki etki grafikleri her iki boyut grubu için de sırasıyla Şekil 3.17 ve Şekil 3.18'de verilmiştir.



Şekil 3. 17: -106+38 µm boyut grubu tambur dönüş hızı etki grafiği



Şekil 3. 18: -38 µm boyut grubu tambur dönüş hızı etki grafiği

3.3.2.2. MGS Tambur Eğiminin Zenginleştirmeye Etkisi

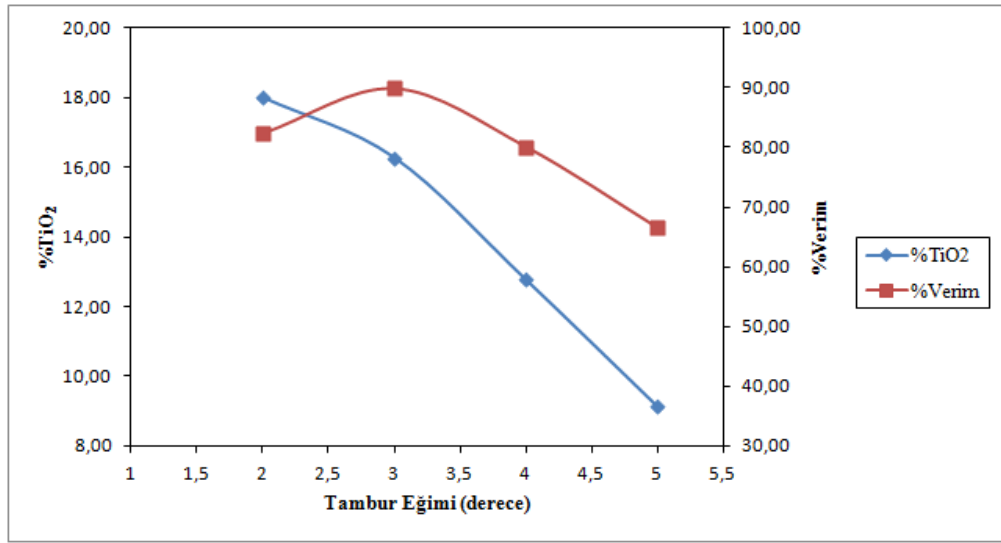
Tambur eksenine ile yatay arasındaki eğim açısı malzemenin özelliğine bağlı olarak 0-5° arasında değişmektedir. İnce boyutlu ve yüksek yoğunluklu mineraller için ise büyük eğim açıları çalışılmalıdır.

Deney koşulları:

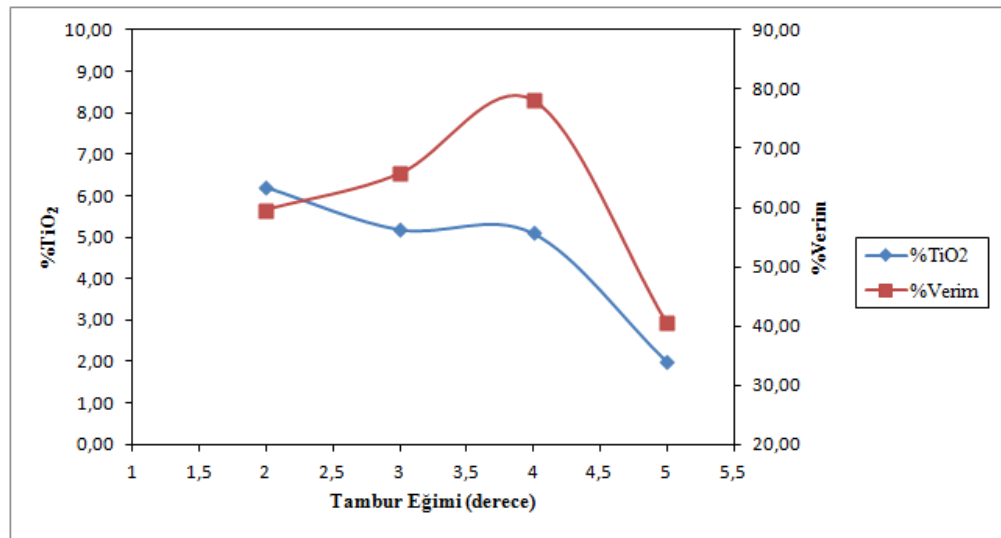
- Tane boyutu : -106+38 µm ve -38 µm
- Frekans : 5,7 sn⁻¹

- Genlik : 10 mm
- Tambur Eğimi : 2°, 3°, 4°, 5°
- Su : 3 L/dak.
- P.K.O : %25
- Tambur Dönüş Hızı : 225 dev./dak. (-106+38 μm), 220 dev./dak. (-38 μm)

MGS deneylerinde tambur dönüş hızı değişiminin konsantrenin TiO_2 içeriği ve TiO_2 kazanma verimi üzerindeki etki grafikleri her iki boyut grubu için de sırasıyla Şekil 3.19 ve Şekil 3.20'de verilmiştir.



Şekil 3. 19: -106+38 μm boyut grubu tambur eğimi etki grafiği



Şekil 3. 20: -38 μm boyut grubu tambur eğimi etki grafiği

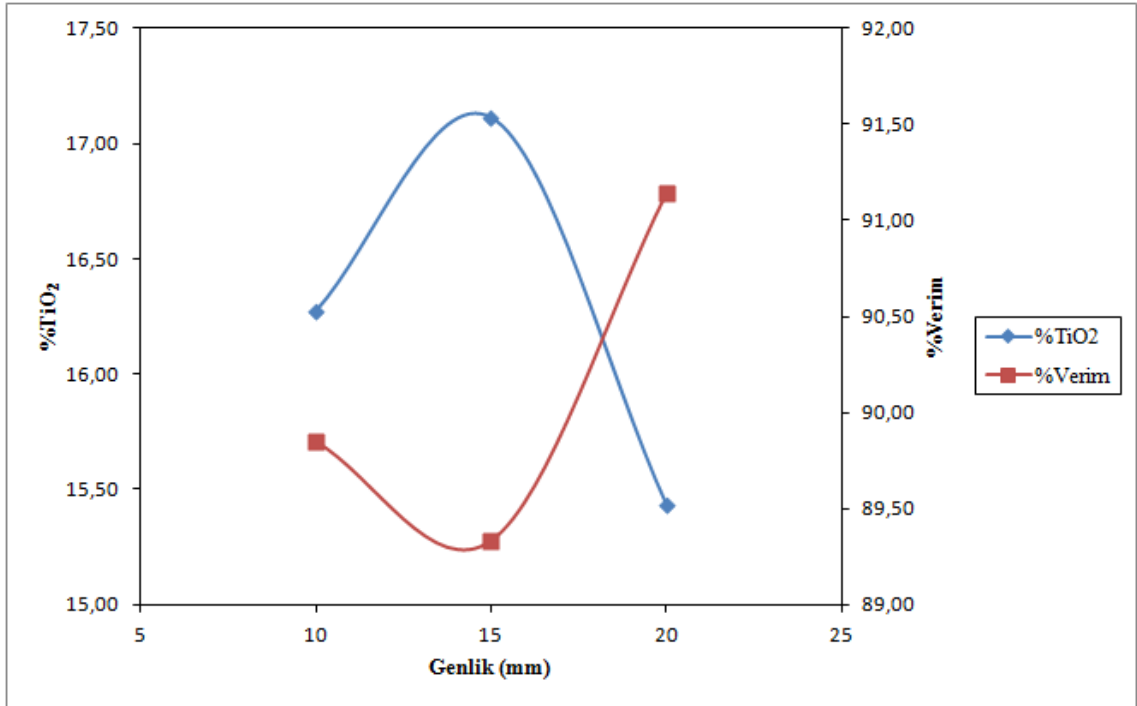
3.3.2.3. MGS Tambur Genliğinin Zenginleştirmeye Etkisi

MGS cihazında genlik 10-20 mm arasında değişmektedir. Genlik ve frekans birbiriyle ilintili olarak çalışan iki önemli parametredir.

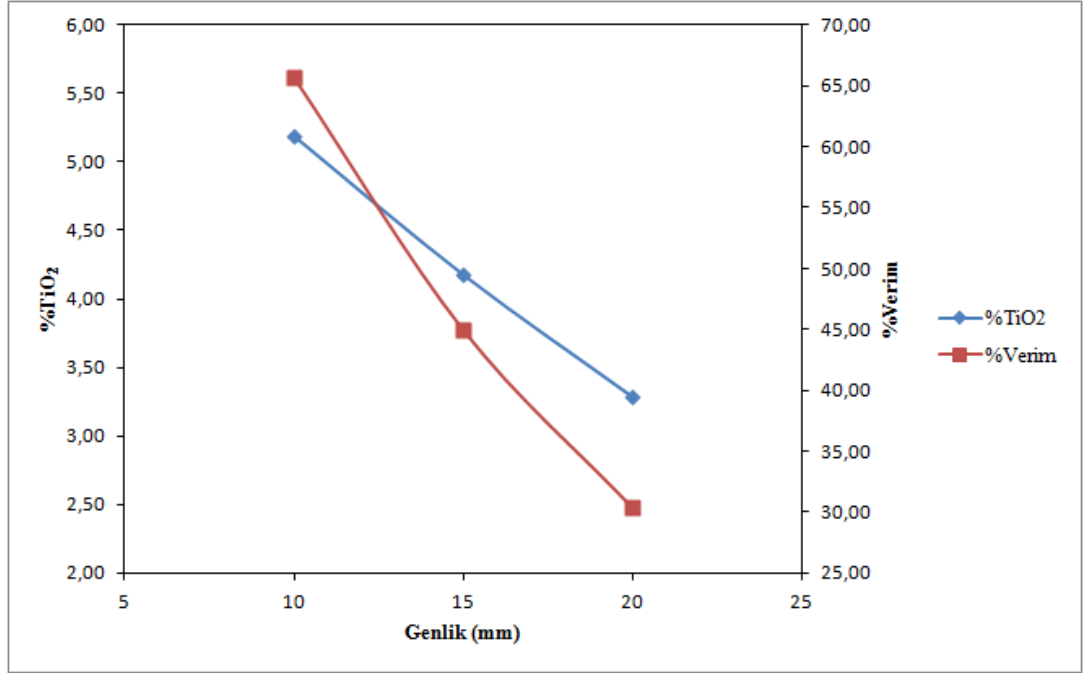
Deney koşulları:

- Tane boyutu : -106+38 μm ve -38 μm
- Frekans : 5,7 sn^{-1}
- Genlik : 10, 15, 20 mm
- Tambur Eğimi : 2° (-106+38 μm için), 3° (-38 μm için)
- Su : 3 L/dak.
- P.K.O : %25
- Tambur Dönüş Hızı : 225 dev./dak. (-106+38 μm için), 220 dev./dak. (-38 μm için)

MGS deneylerinde tambur genliğinin konsantrenin TiO_2 içeriği ve TiO_2 kazanma verimi üzerindeki etki grafikleri her iki boyut grubu için de sırasıyla Şekil 3.21 ve Şekil 3.22'de verilmiştir.



Şekil 3. 21: -106+38 μm boyut grubu tambur genliği etki grafiği



Şekil 3. 22: 38 µm boyut grubu tambur genliği etki grafiği

3.3.3. Manyetik Ayırma Deneyleleri

Cevher numunesinin daha önce işlem görmesi ve tane yüzeylerinin reaktifle kaplı olmasından ötürü gravite ile zenginleştirme deneylerinde istenilen rejim yakalanamamış olup, numuneye yaklaşık serbestleşme boyutu olan -106 µm'de bir dizi manyetik ayırma deneyi yapılmıştır.

3.3.3.1. Numune Hazırlama ve Numunenin Reaktiflerden Arındırılması

Denyde kullanılacak numuneler yaklaşık serbestleşme boyutu olan -106 mikron tane boyutuna indirilmiştir. Daha sonra ise numunelere reaktiflerden arındırma işlemi uygulanmıştır.

Numunelerin Reaktiflerden Arındırılması: Zenginleştirilecek numuneler feldspat flotasyonu prosesinin nihai atığı karakteristiğindedir. Bu nedenle atık bünyesinde, uygulanacak cevher hazırlama işlemlerine olumsuz etki edecek miktarlarda flotasyon reaktifi kalıntıları bulunmaktadır. Bu olumsuz etkilerin en önemlisi ise atığın geldiği feldspat flotasyonunda toplayıcı olarak kullanılan oleat tipi bitkisel yağlardan kaynaklanmaktadır. Bu reaktif kalıntıları, öncelikli olarak bu çalışma kapsamında yapılan flotasyon deney şartlarına etki etmesinin dışında, yaş zenginleştirme işlemlerinde tanelerin flokülasyon etkisine maruz kalarak hazırlanan pülp içerisinde

homojen olarak dağılmasını zorlaştırmaktadır. Bu durum ise manyetik zenginleştirmede manyetik ve manyetik olmayan tanelerin manyetik davranışlarını etkilemektedir.

Bu nedenle yapılacak deneyler öncesi kullanılacak numunenin yağdan arındırılmasına karar verilmiştir. Yağdan arındırma işleminde, konu ile ilgili yapılmış önceki çalışmalarda denenmiş olan kimyasallardan en etkili olduğu ortaya konan NaOH kullanılmıştır [30, 33]. Numunelere %10'luk NaOH çözeltisiyle ve %30 pülpte katı oranında, mekanik pervaneli karıştırıcı kullanılarak 30 dakika süre ile muamele edilmiştir. Numune yüzeyinden ayrılan yağ tabakası çöktürme ve sifonlama işlemlerinden sonra numuneden uzaklaştırılmış ve aynı işlem 2 kademe daha tekrar edilerek toplam 3 kademe yağdan arındırma işlemi uygulanmıştır. Reaktiften arındırma işlemi Şekil 3.23'de görülmektedir.



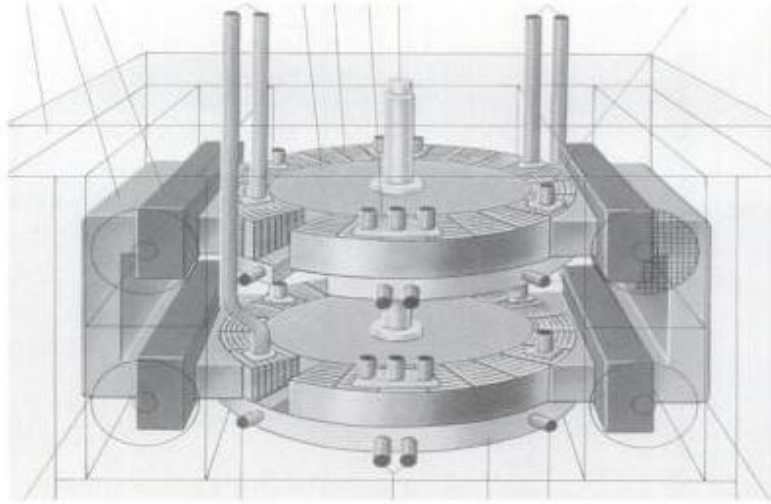
Şekil 3. 23: Numunenin NaOH ile reaktiflerden arındırılması

Yağdan arındırma işleminin etkisinin artırılması için numuneler 400 °C'de 3 saat süre bekletilerek bünyelerinde kalan yağın yakılmak suretiyle tamamen uzaklaştırılması amaçlanmıştır.

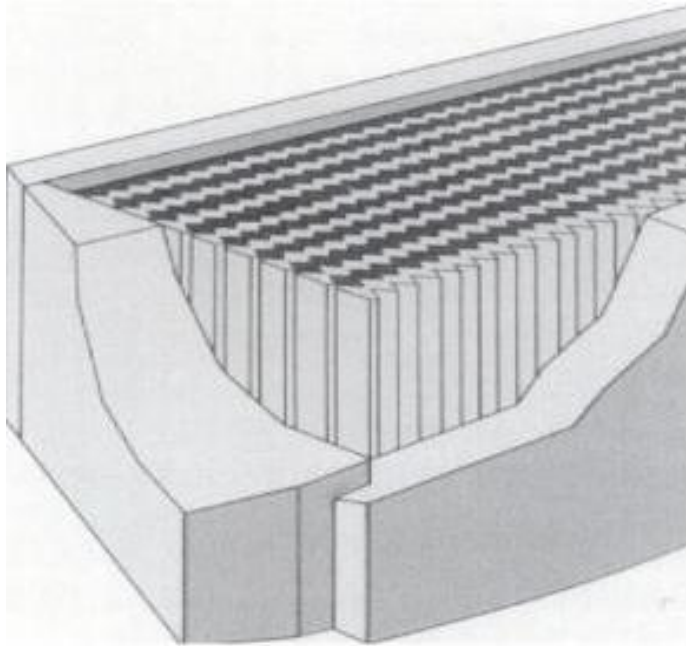
3.3.3.2. Jones Yüksek Alan Şiddetli Yaş Manyetik Ayırıcı Hakkında Bilgiler

Genel Çalışma Prensibi: Manyetik ayırım prosesini ince boyutlu ve düşük manyetik duyarlılığa sahip minerallerin ayırımında etkin olarak kullanabilmek için, çalışılan alanda yeterli yüksek manyetik güç oluşturabilen yaş manyetik ayırıcılar kullanılması gerekmektedir. Jones yüksek alan şiddetli yaş manyetik ayırıcı bu alandaki dikkate değer ilerlemelerin başlangıç noktası olmuştur ve geniş bir yelpazede yüksek alan

şiddetli ve yüksek eğimli manyetik ayırıcıların geliştirilmesine öncülük etmiştir. Bu tip ayırıcılar manyetik ayırım uygulamalarının kapsamını, daha önceden manyetik yollarla muamele edilemez nitelikteki malzeme sınıflarının ayırımına genişletmiştir [44].



Şekil 3. 24: Jones ayırıcının perspektif görünümü [44]

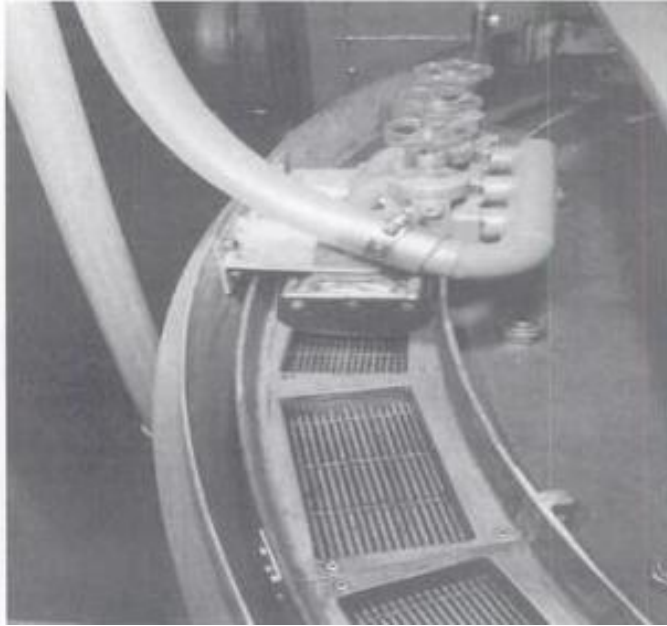


Şekil 3. 25: Jones ayırıcının yivli plaka sistemi [44]

Tesis ölçekli Jones yüksek alan şiddetli yaş manyetik ayırıcısı Şekil 3.24'de görülmektedir. Çalışma aralığındaki manyetik alan, hava boşluğuna yerleştirilmiş sivri veya üçgensel yivli plakalardan oluşan bir matris tarafından yaratılmaktadır. Şekil 3.25'de görülen plakalar rotor çevresi etrafında konumlandırılmış plaka kutuları içerisinde dikey olarak dizilmiştir. Pülp matrise gravite esasıyla beslenmektedir.

Matriste manyetik taneler plakalar tarafından yakalanırken, manyetik olmayan kısım matris içinden geçip giderek mıknatıs altındaki bir bölmede toplanmaktadır. Besleme noktaları manyetik alanın ön kısımdaki kenarlarındadır. Besleme, rotorlardaki plaka kutularının dönüşü dolayısıyla kesintisiz olarak yapılmaktadır. Her rotor iki adet simetrik besleme noktasına sahiptir. Yakalanan taneciklerin olduğu bir plaka kutusu manyetik alanı terk etmeden, manyetik alan tarafından etkilenmiş tüm manyetik olmayan parçacıklar düşük basınçlı su ile yıkanmaktadır ve bu kısım ara ürün niteliğinde olmaktadır. Bu ara ürünler ise rotor altındaki ayrı bir bölmede toplanmaktadır.

Plaka kutuları; iki manyetik kutup arasındaki yarı yolda, manyetik indüksiyonun kutup değiştirdiği demanyetize bölgeye ulaştıklarında manyetik alan şiddeti esasen sıfır olmaktadır. Bu noktada, plakalara yapışmış manyetik parçacıklar yüksek basınçlı su spreyleri ile yıkanarak cihazdan alınmaktadır. Bu yıkama sistemi Şekil 3.26'da görülmektedir [44].



Şekil 3. 26: Jones ayırıcının yıkama sistemi [44]

P40 Pilot Ölçekli Jones Manyetik Ayırıcı: Deneylede kullanılan P40 tipi pilot ölçekli Jones manyetik ayırıcı, teorik olarak 16.000 gauss alan şiddetine kadar çıkabilmekte ve kapasitesi ise yaklaşık 250 kg/saat kadardır. P40 tipi Jones manyetik ayırıcısı genel anlamda 4 ayrı üniteden oluşmaktadır:

- Manyetik Ayırma Gövdesi,
- Besleme Tankı ve Pompası,
- Yüksek Basınçlı Su Spreyi Ünitesi,
- Kontrol Paneli.

Rotor çapı 400 mm olup 1 adet rotordan oluşmaktadır ve rotor başına 12 bölmeye sahiptir. Bu bölmelerdeki plaka sayısı 5 adet olup plaka açıklıklarının (Gab distance) mesafesi sırasıyla 1,25, 1,0, 0,8, 0,6, 0,45 ve 0,3 mm'dir. Bu açıklıkları oluşturan plaka arası tellerin çapları ise sırasıyla 2,1, 2,0, 1,8, 1,7, 1,6 ve 1,5 mm'dir.

Jones manyetik ayırıcısında etkili olan parametreler;

- Ara Ürün Yıkama Suyu,
- Plaka Açıklığı,
- Pülpte Katı Oranı,
- Besleme Hızı,
- Akım Şiddeti'dir [3].

Jones manyetik ayırıcılar madencilik endüstrisinde, geniş bir yelpazedeki minerallerin kazanılması amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Bu ayırıcılar cam kumu, feldspat ve boksit gibi endüstriyel minerallerin zenginleştirilmesinde kullanılmakla beraber esas uygulama alanları düşük manyetik özellikteki demir cevherlerinin zenginleştirilmesi olmuştur [44]. Jones manyetik ayırıcı; hematit, pirotit, siderit, ilmenit, krom cevherleri, mangan gibi manyetik mineraller konsantre olarak alınmak istenildiğinde ve cam kumu, apatit, kil, talk, kaolen, feldspat, kömür, barit, grafit, boksit ve kasiderit gibi minerallerden manyetik minerallerin uzaklaştırılması istenildiğinde etkili bir ayırım gerçekleştirmektedir [3].

3.3.3.3. Manyetik Zenginleştirme Deneylerinin Yapılışı

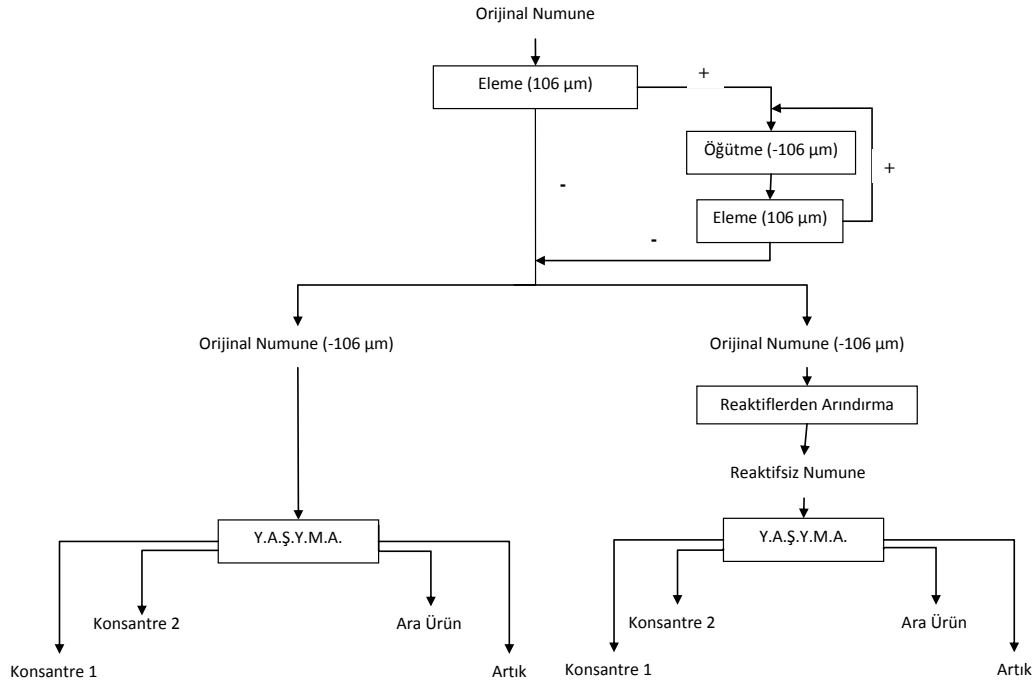
Deney şartlarının belirlenmesinde, Olgaç 1998'in konu ile ilgili yaptığı çalışma kapsamında gerçekleştirdiği bir dizi deney sonrası elde edilen optimum şartlardan faydalanılmıştır. Deney şartları Tablo 3.4'de verilmiştir.

Deney; ön hazırlama işlemi olarak yapılmış yağdan arındırma işleminin etkisini görebilmek amacıyla hem tesisten alınan orijinal atık numunesi ile hem de yağdan arındırılmış atık numunesi ile gerçekleştirilmiştir.

Tablo 3. 4: Manyetik ayırma deneyi şartları

Malzeme Boyutu	-106 μm
Besleme Miktarı	50 lt/saat
Plaka Sayısı	6
Gab	4
Gab Aralığı	0,45 mm
Akım Değişimi	6,8 A
P.K.O.	% 10
Ara Ürün Yıkama Suyu	80 lt/saat

Deney sırasında konsantre ve ara ürünün alınışı Şekil 3.28’de görülmektedir. Konsantre solda görülen hazneden, ara ürün ise sağda görülen hazneden alınmaktadır. Atık ise cihazın arka kısmında bulunan bir diğer çıkıştan alınmaktadır. Deneyin sürekliliğin gereği olarak, konsantre alımı esnasında konsantre kabı kısa zaman aralıkları ile süzülmüş, bu sürede çökmeyen tanelerin kaybının önlenmesi amacıyla süzülen kısım ayrı bir yere alınarak çökmeye bırakılmıştır. Bu kısım ise Konsantre 2 olarak adlandırılmıştır. Deneyin akım şeması Şekil 3.27’de verilmiştir.



Şekil 3. 27: Yüksek alan şiddetli yağ manyetik ayırma deneyleri akım şeması



Şekil 3. 28: Jones manyetik ayırıcıdan konsantre ve ara ürünün alınması

3.3.2.4. Manyetik Zenginleştirme Deneyinin Sonuçları

Her iki deneyin sonucunda elde edilmiş metalürjik denge çizelgeleri Tablo 3.5 ve Tablo 3.6'da verilmiştir. Her iki numune için konsantrelerin hesaben birleştirilmesi ile elde edilen birleştirilmiş metalürjik denge tablosu ise Tablo 3.7'de verilmiştir.

Tablo 3. 5: Orijinal numune TiO_2 ve Fe_2O_3 metalürjik denge tablosu

Ürün	Ağırlık (%)	TiO_2		Fe_2O_3	
		% TiO_2	% Verim	% Fe_2O_3	% Verim
Konsantre 1	7,28	4,88	19,91	4,39	19,19
Konsantre 2	7,38	1,25	5,15	3,11	13,82
Ara Ürün	17,67	1,81	17,94	1,57	16,68
Atık	67,67	1,50	57,00	1,24	50,31
Toplam	100,00	1,78	100,00	1,67	100,00

Tablo 3. 6: Arındırılmış numune TiO_2 ve Fe_2O_3 metalürjik denge tablosu

Ürün	Ağırlık (%)	TiO_2		Fe_2O_3	
		% TiO_2	% Verim	% Fe_2O_3	% Verim
Konsantre 1	6,43	4,32	14,57	4,33	16,75
Konsantre 2	5,95	1,25	3,92	3,19	11,41
Ara Ürün	38,03	1,90	37,86	1,56	35,72
Atık	49,59	1,68	43,65	1,21	36,12
Toplam	100,00	1,91	100,00	1,66	100,00

Tablo 3. 7: Birleştirilmiş konsantreli metalurjik denge tablosu

Orjinal Numune		Ağırlık	TiO ₂		Fe ₂ O ₃	
	Ürün	(%)	% TiO ₂	% Verim	% Fe ₂ O ₃	% Verim
Orjinal Numune	Konsantre	14,66	3,04	25,04	3,75	32,95
	Ara Ürün	17,67	1,81	17,94	1,57	16,63
	Atık	67,67	1,50	57,02	1,24	50,42
	Toplam	100,00	1,78	100,00	1,67	100,00
Arındırılmış Numune		Ağırlık	TiO ₂		Fe ₂ O ₃	
	Ürün	(%)	% TiO ₂	% Verim	% Fe ₂ O ₃	% Verim
	Konsantre	12,38	2,84	18,44	3,78	28,17
	Ara Ürün	38,03	1,90	37,89	1,56	35,72
	Atık	49,59	1,68	43,67	1,21	36,11
	Toplam	100,00	1,91	100,00	1,66	100,00

Tablo 3. 8: Orjinal numune NTE metalurjik denge çizelgesi

Ürün	% Ağ.	Sc	% Ve.	Y	% Ve.	La	% Ve.	Ce	% Ve.
Konsantre 1	7,28	57	19,03	687	23,37	460,4	26,02	1087	26,51
Konsantre 2	7,38	33	11,17	295,1	10,18	303,3	17,37	697,7	17,25
Ara Ürün	17,67	21	17,02	188,7	15,58	100,6	13,80	238	14,09
Atık	67,67	17	52,77	160,9	50,87	81,5	42,81	185,9	42,15
Toplam	100	21,80	100	214,02	100	128,83	100	298,48	100
Ürün	% Ağ.	Pr	% Ve.	Nd	% Ve.	Sm	% Ve.	Eu	% Ve.
Konsantre 1	7,28	115,6	24,96	428,6	24,45	89,41	22,77	12,5	23,25
Konsantre 2	7,38	76,24	16,68	277,7	16,06	54,57	14,08	7,05	13,29
Ara Ürün	17,67	27,19	14,24	102,5	14,19	24,43	15,09	3,4	15,36
Atık	67,67	21,99	44,12	85,4	45,29	20,31	48,06	2,78	48,10
Toplam	100	33,73	100	127,60	100	28,60	100	3,91	100
Ürün	% Ağ.	Gd	% Ve.	Tb	% Ve.	Dy	% Ve.	Ho	% Ve.
Konsantre 1	7,28	95,24	23,47	17,66	23,19	108	24,07	22,54	24,10
Konsantre 2	7,38	50,91	12,71	8,8	11,70	48,64	10,99	9,57	10,38
Ara Ürün	17,67	25,64	15,33	4,91	15,65	28,52	15,43	5,99	15,54
Atık	67,67	21,17	48,48	4,05	49,46	23,91	49,53	5,03	49,98
Toplam	100	29,55	100	5,54	100	32,67	100	6,81	100
Ürün	% Ağ.	Er	% Ve.	Tm	% Ve.	Yb	% Ve.	Lu	% Ve.
Konsantre 1	7,28	65,01	23,77	8,93	23,42	54,54	23,79	7,55	23,69
Konsantre 2	7,38	26,43	9,79	3,55	9,45	21,15	9,36	2,87	9,14
Ara Ürün	17,67	17,65	15,66	2,47	15,73	15,04	15,93	2,04	15,54
Atık	67,67	14,95	50,79	2,11	51,40	12,55	50,91	1,77	51,63
Toplam	100	19,92	100	2,78	100	16,68	100	2,32	100

Tablo 3. 9: Arındırılmış numune NTE metalurjik denge çizelgesi

Ürün	% Ağ.	Sc	% Ve.	Y	% Ve.	La	% Ve.	Ce	% Ve.
Konsantre 1	6,43	55	15,39	691,2	20,41	470,2	25,17	1110	25,45
Konsantre 2	5,95	36	9,33	326,4	8,92	339,8	16,83	776,2	16,47
Ara Ürün	38,03	22	36,42	190	33,18	95,2	30,14	225,4	30,57
Atık	49,59	18	38,86	164,7	37,50	67,5	27,86	155,6	27,51
Toplam	100	22,97	100	217,80	100	120,13	100	280,44	100
Ürün	% Ağ.	Pr	% Ve.	Nd	% Ve.	Sm	% Ve.	Eu	% Ve.
Konsantre 1	6,43	118	24,12	433,5	23,59	90,59	20,45	12,34	20,27
Konsantre 2	5,95	83,66	15,83	304,5	15,33	59,5	12,43	7,65	11,62
Ara Ürün	38,03	25,63	30,99	97,5	31,38	24,99	33,37	3,42	33,24
Atık	49,59	18,43	29,06	70,8	29,71	19,38	33,74	2,75	34,87
Toplam	100	31,45	100	118,18	100	28,48	100	3,91	100
Ürün	% Ağ.	Gd	% Ve.	Tb	% Ve.	Dy	% Ve.	Ho	% Ve.
Konsantre 1	6,43	95,54	20,50	17,6	19,87	105,6	20,39	22,2	20,08
Konsantre 2	5,95	55,78	11,08	9,53	9,95	52,39	9,36	10,37	8,68
Ara Ürün	38,03	26,2	33,26	5,04	33,67	29,31	33,45	6,33	33,86
Atık	49,59	21,24	35,16	4,19	36,51	24,73	36,81	5,36	37,38
Toplam	100	29,96	100	5,69	100	33,32	100	7,11	100
Ürün	% Ağ.	Er	% Ve.	Tm	% Ve.	Yb	% Ve.	Lu	% Ve.
Konsantre 1	6,43	64,88	19,87	8,8	19,55	52,95	19,38	7,42	19,56
Konsantre 2	5,95	29,09	8,24	3,87	7,94	22,78	7,70	3,12	7,62
Ara Ürün	38,03	19	34,42	2,62	34,45	15,93	34,48	2,18	33,99
Atık	49,59	15,86	37,47	2,22	38,06	13,62	38,44	1,91	38,83
Toplam	100	20,99	100	2,89	100	17,57	100	2,44	100

3.3.4. Numunenin Yüzey Kimyası Özellikleri

Bu grup deneysel çalışmalar kapsamında flotasyon deneyleri ile yüzdürülmesi amaçlanan titanyum minerallerinin yüzey özellikleri incelenmiştir. Bu amaçla zeta potansiyeli ölçümü ve temas açısı ölçümleri yapılmıştır.

3.3.4.1. Flotasyonda Fazlar ve Yüzey Kimyası

Flotasyon işleminde daima üç faz bir arada bulunur; bunlar gaz fazı, sıvı fazı ve katı fazıdır. Flotasyon işlemlerinin uygulanması açısından bu fazların fiziksel ve kimyasal özelliklerinin bilinmesinde yararlar vardır. Flotasyonda mineral tanelerinin yüzdürülmesi aşamasında gerekli olan hava kabarcıklarının oluşması için pülpe verilen hava gaz fazını oluşturmaktadır. Sıvı fazı ise olayların içinde cereyan ettiği pülpü oluşturan fazdır. Büyük kısmı sudan oluşan sıvı fazında suda çözülmüş veya emülsiyon halindeki flotasyon reaktifleri de bulunmaktadır. Katı fazı ise ayrılması istenen mineral

tanelerinden oluşmaktadır. Ayrıca bu fazlar arasındaki ara yüzeyler ve bunların özellikleri de önem taşımaktadır.

Flotasyonda önemli bir özellik yüzeylerin elektriksel potansiyelidir. Bu potansiyel mineral-su ara yüzeyinde fiziko-kimyasal özelliklere bağlı olarak oluşmaktadır. Bu oluşumda iki önemli faktör rol oynamaktadır. Birinci faktör mineral yüzeyi ve su molekülleri arasındaki ilişki ikincisi ise mineral-su ara yüzeyinin elektriksel çift tabakasıdır. Elektriksel çift tabaka;

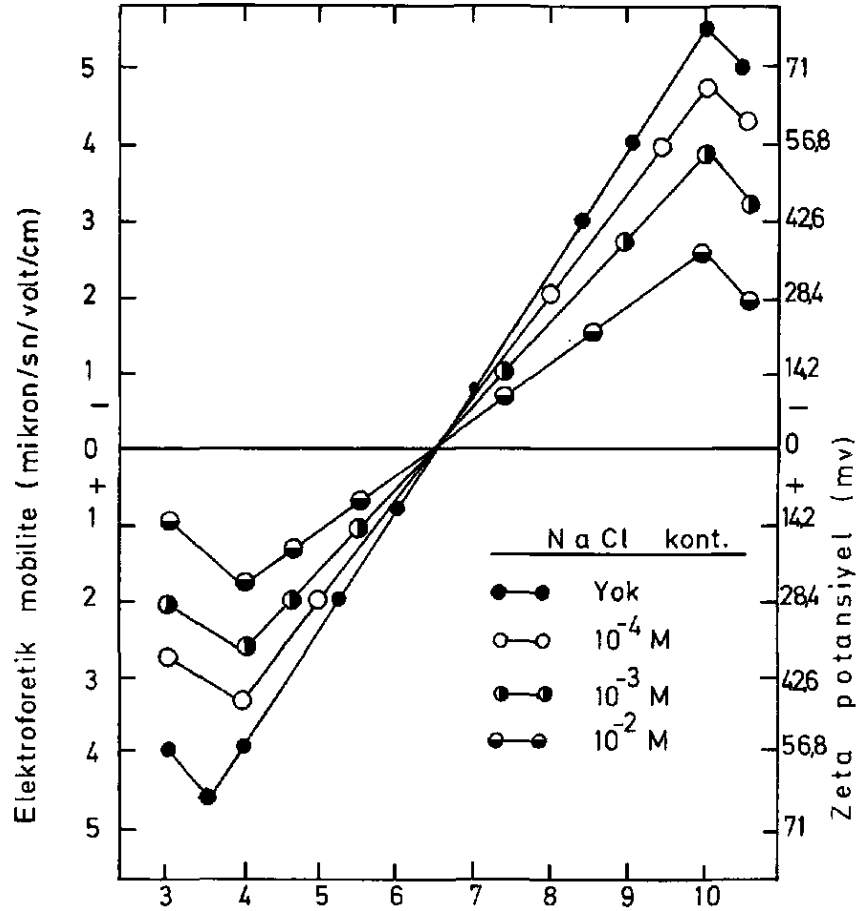
- Flotasyonda toplayıcı reaktiflerin mineral yüzeylerine adsorbsiyonunda mineral yüzeylerindeki elektriksel yüklerin işareti ve büyüklüğünü kontrol ederek,
- Mineral yüzeylerinde hasıl olan yüksek elektrik yüklerde toplayıcı reaktiflerin kimyasal olarak adsorbsiyonunu engelleyerek,
- Mineral tanelerinin pülpteki flokülasyon ve dağılmalarını kontrol ederek,
- Mineral yüzeylerindeki şlam örtünmelerini kontrol ederek flotasyon işlemini etkilemektedir.

Mineral yüzeyi su içerisindeyken, mineral yüzeyinden suya geçen iyonlar ve H⁺ OH⁻ iyonları dolayısıyla mineral yüzeyinde elektriksel potansiyel oluşur. Bu elektriksel potansiyel zeta potansiyeli olarak da adlandırılmaktadır. Katı yüzeyin en önemli özelliklerinden biri yüzeydeki potansiyelin sıfır olduğu durumdur. Bu durumdaki sıfır yüzey potansiyeline zpc (zero point of charge) denir. Elektriksel çift tabaka oksitli minerallerin flotasyonunda ayrıca bir önem taşımaktadır. Bu önem toplayıcıların mineral yüzeylerine fiziksel olarak adsorbsiyonunda elektriksel çift tabakanın yükünün pozitif veya negatif olmasının etkisinden kaynaklanmaktadır.

Milivolt mertebesinde olan yüzey potansiyeli ψ_s ölçülebilir bir büyüklüktür. Zeta potansiyelinin ölçülmesi için esas olarak iki yöntem kullanılmaktadır. Bunlar elektroforetik yöntem ve akım potansiyeli yöntemleridir [45].

3.3.4.2. Rutilin Elektrokinetik Özellikleri

Oksit mineralleri üzerinde yapılan birçok araştırma bu minerallerin yüzeyindeki yükün H^+ ve OH^- iyonlarının oluşturduğunu göstermiştir. Diğer bir deyişle, H^+ ve OH^- iyonları oksit minerallerinin yüzey özelliklerini kontrol eder. Herhangi bir mineralin yüzey özellikleri ise o mineralin yüzeyibilirliğinin belirlenmesinde önemli rol oynar. Titanyum oksit minerallerinin yüzey ve flotasyon özelliklerinin belirlenmesi için yapılan farklı çalışmalarda rutil yüzeyindeki elektrik yükünün pH 6,7 ve pH 4,8 değerinde sıfır olduğunu bulunmuştur. Tefek'in konu ile ilgili yapmış olduğu çalışmada zeta potansiyel kontak açısı, adsorbsiyon ve yüzeyibilirlik ölçümleri yardımıyla rutil mineralinin yüzey ve flotasyon özellikleri incelenmiştir. Bu çalışma kapsamındaki rutil yüzeyindeki zeta potansiyel ölçümleri pH'nın fonksiyonu olarak Şekil 3.37'de gösterilmiştir. Görüldüğü gibi rutil yüzeyi üzerindeki elektrik yükü pH 6,7 değerinde sıfır olmaklardır (Zero point of charge). Rutil yüzeyindeki yük pH 6,7 değeri altında pozitif ve bu değer üzerinde ise negatif yük taşımaktadır. Zeta potansiyelinin pH'ye göre olan değişiminin doğrusal olduğu yine Şekil 3.29'da görülmektedir [46].



Şekil 3. 29: Rutilin zeta potansiyelinin pH'ya göre değişimi [46]

3.3.4.3. Zeta Potansiyeli Ölçümü Deneyleri

Bu tez kapsamındaki zeta potansiyeli ölçümü elektroforetik yöntemle yapılmıştır. Bu yöntemde elektrik akımı tabii tutulan taneler elektrik yüklerine göre hareket ederler. Kullanılan cihaz tanelerin hareket hızını ölçmektedir. Zeta potansiyeli de aşağıda verilmiş olan formül ile hesaplanmaktadır.

$$\psi_s = \frac{4\pi\eta v}{DV}$$

ψ_s = Zeta potansiyeli, milivolt

η = Suyun vizkozitesi, centipoise

D = Suyun dielektrik sabiti

v = Süspansiyonun hareket hızı, cm/sn

V = Potansiyel, volt

Zeta potansiyeli ölçümleri ile tespit edilen minerallerin elektrokinetik özellikleri flotasyonla zenginleştirme işlemleri açısından öneme sahiptir [47]. Bu bağlamda mikronize TiO₂ taneleri su içerisinde karıştırılıp zeta potansiyel ölçümleri yapılmıştır.

Deneylerde TiO₂'nin pH'a bağlı zeta potansiyel profilini elde etmek hedeflenmiştir. Bu kapsamda zeta potansiyel ölçümleri için Brookhaven Zetaplus zetametre kullanılmıştır. Cihaz ve deney düzeneği Şekil 3.30'da görülmektedir.



Şekil 3. 30: Brookhaven Zetaplus Zetametre

TiO₂ zeta potansiyel ölçümleri için Western Australian TiO₂ pigmenti kullanılmıştır. Deneylere esas olan numunenin özellikleri Tablo 3.10'da verilmiştir.

Tablo 3. 10: Western Australian TiO₂ pigmentinin özellikleri

TiO ₂	90,90%
Fe ₂ O ₃	0,12%
SiO ₂	0,31%
Al ₂ O ₃	0,11%
K.Kayı	0,40%
110 °C'deki Nem	< 0,5%
Ortalama Tane Boyutu	0,1 µm

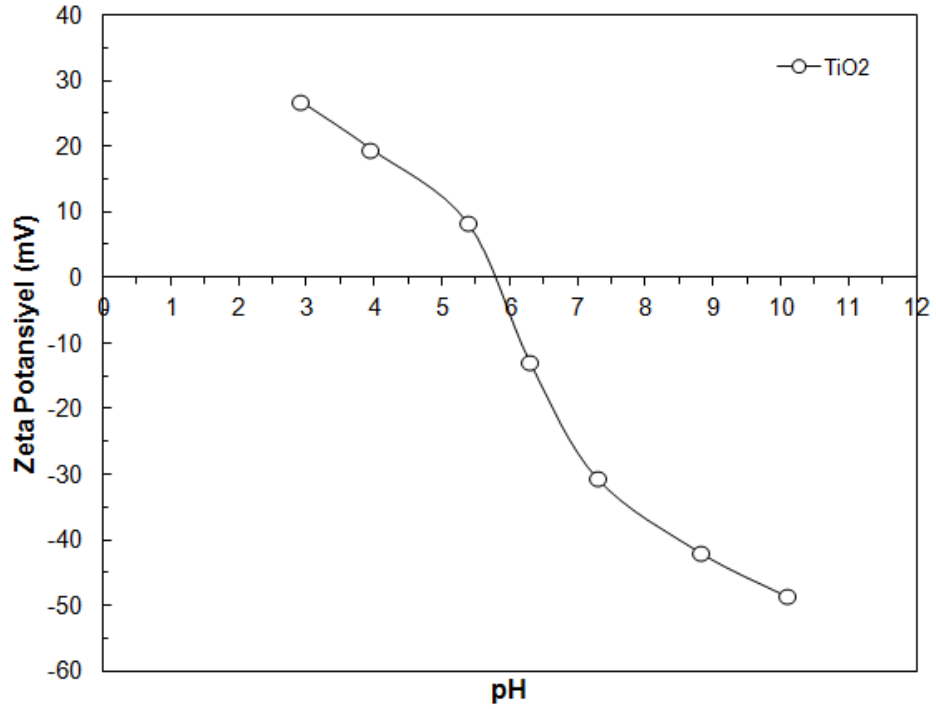
Zeta potansiyel ölçümleri %0,003 katı oranında yapılmıştır. Bu amaçla 0,5 gr TiO₂ pigment numunesi 800 ml iyonlarından arındırılmış ultra saf su (DI water) ile manyetik karıştırıcı kullanılarak 500 devir/dak. hızda 30 dakika süre ile karıştırılmıştır. Hazırlanan %0,0625 katı oranındaki bu süspansiyondan 25 ml alınıp ultra saf su ile 500 ml'ye tamamlanmış ve yine manyetik karıştırıcı ile 500 devir/dak. hızda 30 dakika süre boyunca karıştırılarak deneylerde kullanılacak %0,003 katı oranına ulaşılmıştır. Karıştırma işlemi sonrasında iri tanelerin çökmesi ve stabil bir süspansiyon elde edilebilmesi için 20 dakika beklenmiştir. Farklı pH'larda ölçüm yapabilmek için hazırlanan 500 ml süspansiyondan 40 ml'lik temsili numuneler alınmıştır. Asidik ortam için 0,1 M HCl, bazik ortam için de 0,1 M NaOH kullanılarak istenilen pH değerlerine ulaşılmıştır. Daha sonra da bu süspansiyonlar 5 dak. süre ile karıştırılarak sistemin pH açısından dengeye gelmesi sağlanmıştır.

TiO₂ pigment süspansiyonunun doğal pH'sı 5,68 olarak ölçülmüştür. 5 dakika kondisyon süresinden sonra yaklaşık 2 ml süspansiyon alınarak zetametre cihazının hücreğine konulmuş ve ölçümlere başlanmıştır. Farklı pH'larda ölçümler yapılarak TiO₂ pigmentinin pH'a bağlı zeta potansiyel profili elde edilmiştir. Her bir zeta potansiyeli değeri 20 ölçümün ortalaması ile elde edilmiştir. Standart hata ise yaklaşık 3 mV olarak hesaplanmıştır. Deney sonucunda elde edilen pH'a bağlı zeta potansiyeli ölçüm verileri Tablo 3.11'de verilmiştir.

Tablo 3. 11: TiO₂'nin pH'a bağı zeta potansiyeli ölçüm verileri

pH	Zeta Potansiyeli (mV)
2,92	26,74
3,95	19,54
5,38	8,30
6,3	-12,86
7,29	-30,55
8,83	-41,96
10,1	-48,59

Bu veriler ışığında elde edilen TiO₂'nin pH'a bağı zeta potansiyeli profili Şekil 3.31'de verilmiştir.

Şekil 3. 31: TiO₂'nin pH'a bağı zeta potansiyeli profili

Şekil 3.30'da görülebileceği gibi TiO₂'nin sıfır yük noktası (zero point of charge) yaklaşık 5,9'dur. TiO₂; 5,9 dan düşük pH değerlerinde pozitif, 5,9'dan yüksek pH değerlerinde ise negatif yüzey yüküne sahip olmaktadır.

3.3.5. Flotasyon Deneyleri

Çalışma kapsamında yapılan flotasyon deneylerinde feldspat atık numunesindeki titanyum minerallerinin yüksek TiO₂ konsantre tenörü ve yüksek TiO₂ konsantre verimi

ile kazanıldığı optimum flotasyon şartlarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla öncelikle flotasyon deneylerinde kullanılacak malzemeyi reaktiflerden arındırma işlemi uygulanmıştır. Bu deneylerde reaktiflerden arındırma işleminin ve kullanılan arındırıcı reaktifin dozajının flotasyon üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Bir sonraki aşamada flotasyona beslenen malzemenin tane boyutunun ve malzeme içerisindeki şlam olarak nitelendirilebilecek ince boyutlu tanelerin varlığının flotasyon üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Rutil flotasyonunda etkili oldukları konuda yapılmış önceki çalışmalarda ortaya konmuş olan R801, R825, alkyl succinate ve alkyl hydroxamate reaktifleri toplayıcı reaktifler olarak kullanılmış, bu reaktiflerin dozajlarının ve uygulandıkları pH şartlarının flotasyon işlemleri üzerindeki etkileri incelenmiş ve yorumlanmıştır.

3.3.5.1. Flotasyon Deneylerinde Kullanılan Malzeme ve Yöntem

a.Ekipmanlar

Flotasyon deneylerinde Baysan marka konvansiyonel flotasyon cihazı kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan flotasyon hücresinin hacmi ise 1 lt'dir. Flotasyon cihazı Şekil 3.32'de görülmektedir.



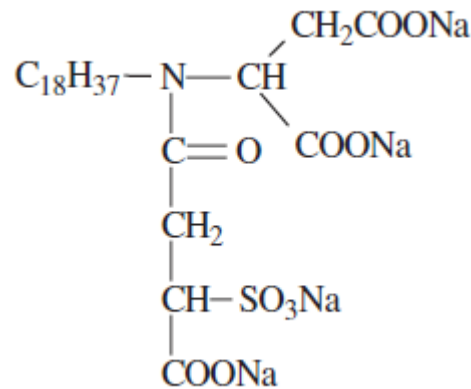
Şekil 3. 32: Deneylerde kullanılan flotasyon cihazı

b.Reaktifler

Toplayıcı Reaktifler

R845 (Alkyl Succinamate): R845, yağ asitleri ve petrolyum sülfonatlarla elde edilen sonuçlara kıyasla daha yüksek seçimlilik sağlaması amacıyla geliştirilmiş bir anyonik alkyl-succinamate toplayıcıdır. Birincil toplayıcı olarak kullanıldığında barit, sölestin ve şeelit'in alkali devrelerdeki flotasyonunda ve kassiteritin asidik devrelerdeki flotasyonunda çok iyi sonuçlar vermektedir. Bu toplayıcı ayrıca daha iyi metalurjik sonuçlar ve devre kontrolü sağlanması için yağ asitleri ve petrolyum sülfonatlarla birlikte, toplam toplayıcı miktarının %5-20'si oranında ikincil toplayıcı olarak kullanılabilirler. Bu şekliyle fosfat, fluorit, feldspat, şelit ve cam kumu cevherlerinin iyileştirilmesinde kullanım alanı bulmuştur [48].

Alkyl succinamate, sulfo-succinate'lar ve sulfosuccinamate'ler tipi toplayıcı grubunda yer almaktadır. Sulfo-succinate'lar karboksilatlar ve sükkinik asitlerden türemişlerdir ve genelde sodyum tuzları şeklinde bulunmaktadır. Flotasyonda kullanılan en tipik sükkinatlar tetra-sodyum N-(1,2-dikarboksietil)-N-oktodesil-sülfosükkinat'tır. Sükkinatların yüzey özelliği değiştirici olarak ve sükkinat ve sülfosükkinamatların toplayıcılardaki kullanımları arasındaki en belirgin fark, molekülün sükkinamat kısmının sülfonasyonudur. Sülfosükkinamat toplayıcının tipik kimyasal yapısı şekil 3.33'de verilmiştir.



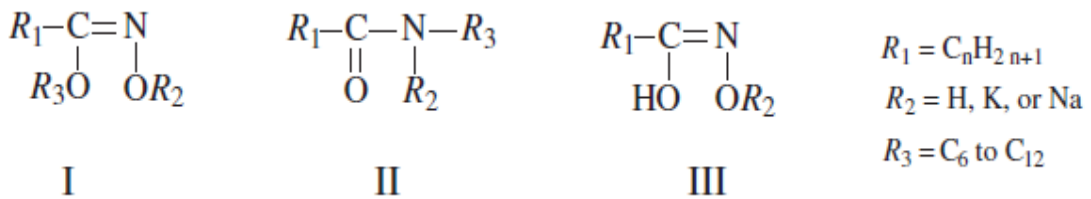
Şekil 3. 33: Sülfosükkinamat toplayıcının kimyasal yapısı [49]

Bu toplayıcılar kassiterit flotasyonunda geniş çapta endüstriyel kullanım alanı bulmuşlardır. Bununla beraber bu toplayıcıların, ağır mineral kumları ve monazit flotasyonunda yağ asitleriyle karışım şeklinde uygulamaları da mevcuttur [49]. Sülfo-

succinamate toplayıcılar rutil flotasyonunda son derece etkili olmaktadır. Ayrıca sahil kumlarından ilmenit ve zirkon minerallerinin flotasyon ile kazanılmasında da başarı ile kullanılabilmektedirler [50].

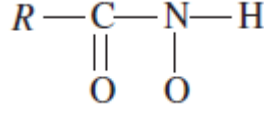
Alkyl Hydroxamate: Alkyl hydroxamate anyonik bir toplayıcıdır. Ana kullanım alanı, kaolin killerindeki Fe ve Ti mineralleri gibi renk veren safsızlıkların flotasyonudur. Bu uygulamalarda yüksek seçimlilik ve kullanım kolaylığı sağlamak ve elde edilen ürünün parlaklığını arttırmaktadırlar. Ayrıca şimdiye dek ekonomik olarak iyileştirilmeleri mümkün olmayan bazı kaolen killerinin iyileştirilmesini de mümkün hale getirmiştir. Bunun dışında, iyileştirilmesi zor killer için son zamanlarda geliştirilen bazı yeni selektif flokülasyon işlemlerinde de kullanılmaktadır. Laboratuvar ve pilot tesis denemeleri bu toplayıcıların ayrıca çeşitli oksitli bakır minerallerini de (malakit, küprit, azurit, yüksek bakırlı krizokol ve atasamit) ön sülfürleştirmeye gerek kalmaksızın yüzdürebildiğini ortaya koymuştur. Alkyl hydroxamate toplayıcılar doğal pH'dan pH 9'a kadar geniş bir aralıkta iyi sonuçlar verebilmektedir [48].

Alkyl hydroxamate şelatlaştırıcı toplayıcılar sınıfına ait olmakla beraber oksihidril toplayıcılar olarak sınıflandırılmaktadır. Bunun nedeni, bir hydroxamate enine kesidinin bir yağ asidi iyonuna eşit olması gerçeğine bağlanabilir. Ayrıca çözelti halindeyken bir yağ asidi gibi davranmaktadır. Hydroxamate tipi toplayıcılar alkylhydroxamic asidin sentezi ile elde edilmektedir. Bunlar Şekil 3.34'de verilmiştir;



Şekil 3. 34: Hydroxamate tipi toplayıcıların sentez türleri [49]

R1 genellikle organik bir ligand (alkil, asetil ve benzoil) olmakla birlikte, R2 veya R3 organik veya inorganik olabilmektedir. 3. yapıda görülen alkyl hydroxamic asit, hydroxamate sentezinde en yaygın olarak kullanılan tiptir. Bu asitler karbonik asitlerin yüksek homologlarının sentezi sırasında veya parafinlerin oksijen ile oksidasyonları sırasında yan ürünler olarak elde edilebilmektedirler. Tipik bir hydroxamate yapısı Şekil 3.35'de verilmiştir;



Şekil 3. 35: Hydroxamate toplayıcıların tipik kimyasal yapısı [49]

Hyroxamate'ların malakit, bastnazit, titanatlar ve piroklor flotasyonlarında toplayıcı olarak kullanılması konusunda geniş çapta araştırmalar yürütülmüştür [49].

pH Ayarlayıcılar ve Temizleme Reaktifleri

Sodyum Hidroksit: Sodyum hidroksit veya kostik soda, en güçlü alkali pH ayarlayıcı olarak nitelendirilmektedir. Kostik soda yüksek derecede aktif bir bileşiktir ve yüksek derece koroziftir. Kostik soda büyük ölçüde doymuş tuzlu suların (NaCl) elektrolizi ile üretilmektedir. Kostik sodanın diğer alkali bileşiklere nispeten düşük dozajlarda çok güçlü bir pH ayarlama kabiliyeti vardır (pH 7'den pH 14'e kadar). Ticari olarak anhidrik şekliyle bulunmaktadır ancak çoğu madencilik uygulamasında %50 konsantrasyondaki çözelti şeklinde tedarik edilmektedir. Ticari kostik sodanın özellikleri şu şekildedir;

- Sodyum hidroksit: %98
- Sodyum oksit eşdeğeri: %76
- Özgül ağırlık: 2.13 gr/cm³
- Ergime noktası: 318 °C
- 20 °C'deki çözünübilirliği: 109 gr/100 gr su

Cevher hazırlama endüstrisinde, sodyum hidroksit genelde metalik olmayan minerallerin alkalilik kontrollerinde kullanılmaktadır. Baz metallerin flotasyonunda sodyum hidroksit kullanımı yaygın değildir [49].

H₂SO₄ (Sülfürik Asit): Sülfürik asit, flotasyonda pH kontrolü için en yaygın olarak kullanılan asittir. Sülfürik asit, saf kükürtün yakılması, piritin kavrulması ve ergitme işlemlerinden çıkan SO₂ gazının geri kazanımı gibi çeşitli işlemlerle üretilebilmektedir. Sülfürik asit, renksiz, kehribar rengi, bulanık veya yağimsı görünümünde olabilen bir sıvıdır ve %95 konsantrasyonunda 1,84 gr/cm³ özgül ağırlığa sahiptir.

Flotasyonda, asidik pH kontrolü içeren hemen her uygulamada sülfürik asit kullanım alanı bulunmaktadır. Ayrıca oksitli cevherlerin ve endüstriyel hammaddelerin flotasyonundaki pülp ön iyileştirme işlemlerinde de kullanılabilir. Pülpün sülfürik asit ile ön iyileştirme işlemi, ilmenit perovskit, penasit, beril ve bazı diğer minerallerin flotasyon performansını arttırmaktadır [49].

Köpürtücü

Çam Yağı: Ana bileşenleri çeşitli monohidrik alkoller ve α - terpineol başta olmak üzere diğer terpene türevleri olan bir köpürtücüdür. Çam yağı çeşitli metalik ve metalik olmayan minerallerin flotasyonunda yaygın olarak kullanılmaktadır. Flotasyondaki ana kullanım alanı; kurşun, bakır, çinko, demir sülfür gibi çeşitli sülfürlü cevherlerin ve bazı sülfürlü olmayan cevherlerin flotasyonunda olmaktadır. Talk, grafit, molibdenit ve kömür gibi doğal olarak yüzebilen minerallerin flotasyonunda toplayıcı özellik gösterebilmektedir. Çam yağı tarafından oluşturulan köpük, bazı diğer köpürtücüler tarafından oluşturulan köpüklere göre daha kararlı olmaktadır. Çam yağının bazı özellikleri;

- Monohidrik alkol içeriği: %49
- 20 °C'deki yoğunluğu: 0,9 g/cm³
- Kaynama noktası: 200-220 °C
- Suda çözünme: Çözünmez
- Görünüm: Sarımsı transparan renkte yağimsı sıvı [51, 52]

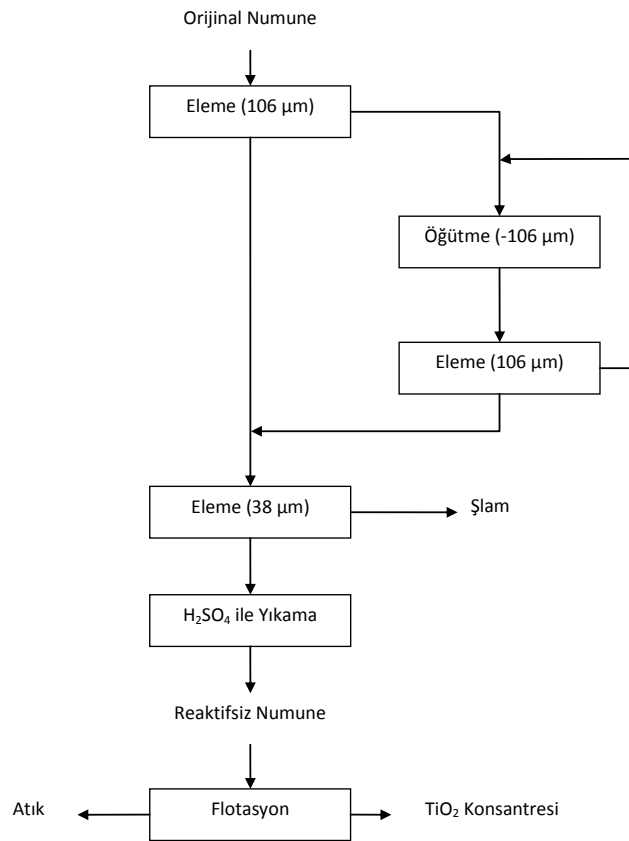
3.3.5.2. Malzemenin Hazırlanması ve Reaktiften Arındırma İşlemi

Malzeme öncelikle tane serbestleşme boyutu olan 106 μ m boyutundan elenmiştir. Elek üstü malzeme çelik bilyeli değirmende 180 dakika süre ile kontrollü olarak öğütülmüştür. Değirmen çıkışı tekrar 106 μ m boyutundan elenerek, elek altı -106 μ m boyut aralığındaki malzeme ile harmanlanmıştır. Bu işlemle flotasyon deneylerinde kullanılacak -106 μ m boyut grubu hazırlanmıştır.

Ayrı bir boyut grubu olarak, elde edilen -106 μ m boyut grubundan -38 μ m boyutunda eleme yapılarak şlam atma işlemi uygulanmıştır. Bu işlemle de deneylerde kullanılacak bir diğer boyut grubu olan -106+38 μ m grubu hazırlanmıştır.

3.3.5.3. Reaktiften Arındırma İşleminin Etkisinin Araştırılması

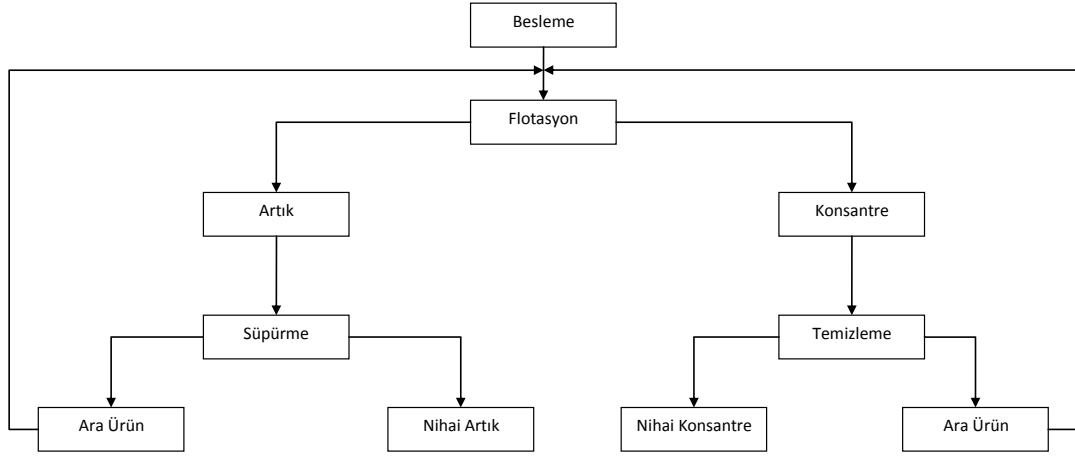
Önceden de bahsedildiği gibi zenginleştirilecek numuneler feldspat flotasyonu prosesinin nihai atığı karakteristiğinde olmaları nedeniyle flotasyon reaktifi kalıntıları içermektedir. Bu durumun flotasyon üzerindeki etkisini araştırmak amacıyla öncelikle reaktiften arındırma işlemi yapılmasına karar verilmiştir. Reaktiften arındırılma işleminde reaktiften arındırıcı kimyasal olarak H_2SO_4 kullanılmıştır. Bu işlemde malzeme, %10, %5 ve %1 olmak üzere farklı derişimlerde hazırlanan H_2SO_4 çözeltileri ile %33 pülpte katı oranında 5 dakika süre ile devamlı olarak karıştırılarak muamele edilmiştir. Bu işlemin ardından katı sıvı ayırımı yapılmış ve malzeme bünyesinde kalan H_2SO_4 ve çözülmüş reaktif kalıntılarını temizlemek amacıyla, her kademedede üç dakika süre boyunca temiz su ile karıştırmak suretiyle, üç kademe daha yıkama yapılmıştır. Numune hazırlama ve reaktiften arındırma işlemlerinin akım şeması Şekil 3.36'da verilmiştir.



Şekil 3. 36: Numune hazırlama ve reaktiften arındırma akım şeması

Flotasyon deneylerinde konsantre bir kademedede temizlenmiş, ayrıca artığa da bir kademeli süpürme uygulanmıştır. Flotasyona giren ve flotasyondan elde edilen ürünler

her defasında kimyasal analize tabi tutulmuştur. Flotasyon deneylerinin genel akım şeması Şekil 3.37’de verilmiştir.



Şekil 3. 37: Flotasyon deneylerinin genel akım şeması

H₂SO₄ İle Reaktiften Arındırma Sonrası Yapılan Flotasyon Deneyi

Tane Boyut Aralığı: -0,106 + 0,038 mm (500 ml % 10 H₂SO₄ ile yıkanmış)

P.K.O: %25

pH: 3 (NaOH)

Toplayıcı: R845 (800 g/ton – 400 g/ton (I) + 400 g/ton (II))

Köpürtücü: Çam Yağı (350 g/ton)

Şartlandırma Süresi: 4 dak (I) + 3 dak (II)

Köpük Alma Süresi: 2 dak (I) + 2 dak (II)

Devir: 1000 dev/dak

Deney sonuçları Tablo 3.12’de verilmiştir.

Tablo 3. 12: H₂SO₄ ile yıkanmış numune metalurjik denge tablosu

	% Ağırlık	%TiO ₂	İçerik	%Verim
Konsantre	6,01	39,00	234,39	89,52
Atık	93,99	0,29	27,44	10,48
Toplam	100,00	2,62	261,83	100,00

Reaktiften Arındırma İşlemi Uygulamadan Yapılan Flotasyon Deneyi

Tane Boyut Aralığı: -0,106 + 0,038 mm

P.K.O: %25

pH: 3,3 (H₂SO₄)

Toplayıcı: R845 (800 g/ton – 400 g/ton (I) + 400 g/ton (II))

Köpürtücü: Çam Yağı (350 g/ton)

Şartlandırma Süresi: 4 dak (I) + 3 dak (II)

Köpük Alma Süresi: 2 dak (I) + 2 dak (II)

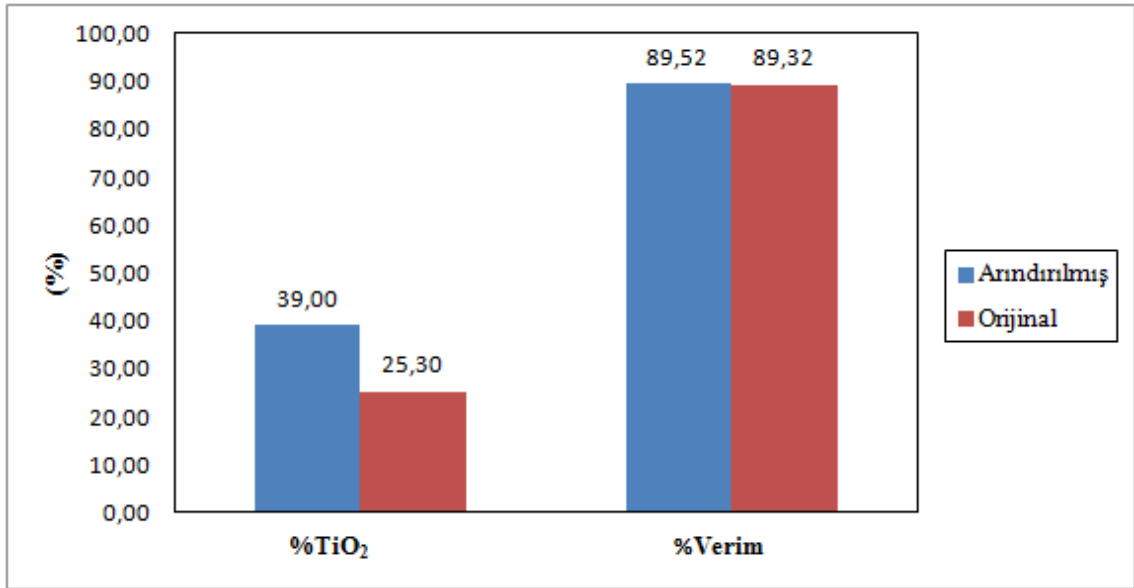
Devir: 1000 dev/dak

Deney sonuçları Tablo 3.13’de verilmiştir

Tablo 3. 13: Orijinal numune metalurjik denge tablosu

	% Ağırlık	%TiO ₂	İçerik	%Verim
Konsantre	8,39	25,3	212,27	89,32
Atık	91,61	0,28	25,38	10,68
Toplam	100,00	2,38	237,65	100,00

Numuneyi H₂SO₄ ile yıkama sonucunda reaktiften arındırma işleminin etkisinin grafiksel olarak gösterimi Şekil 3.38’de görülmektedir.



Şekil 3. 38: Orijinal ve reaktiflerden arındırılmış numunelerin karşılaştırılması

Grafikte görüldüğü gibi flotasyon deneyleri öncesi numunenin H_2SO_4 ile yıkanması suretiyle reaktiften arındırılması işleminin gerek konsantrenin TiO_2 tenörü, gerekse TiO_2 kazanma verimi üzerinde pozitif etkisi olmuştur. Bu nedenle ileride yapılacak flotasyon deneylerinde reaktiflerden arındırılmış numunenin kullanılmasına karar verilmiştir.

3.3.5.4. Reaktiften Arındırma İşleminde Asit Dozajının Etkisinin Araştırılması

%10 H_2SO_4

Tane Boyut Aralığı: -0,106 + 0,038 mm

P.K.O: %25

pH: 3 (NaOH)

Toplayıcı: R845 (800 g/ton – 400 g/ton (I) + 400 g/ton (II))

Köpürtücü: Çam Yağı (350 g/ton)

Şartlandırma Süresi: 4 dak (I) + 3 dak (II)

Köpük Alma Süresi: 2 dak (I) + 2 dak (II)

Devir: 1000 dev/dak

Deney sonuçları Tablo 3.14'de verilmiştir.

Tablo 3. 14: %10 H_2SO_4 ile yıkanmış numune metalurjik denge tablosu

	% Ağırlık	% TiO_2	İçerik	%Verim
Konsantre	6,01	39,00	234,39	89,52
Atık	93,99	0,29	27,44	10,48
Toplam	100	2,62	261,83	100,00

%5 H_2SO_4

Tane Boyut Aralığı: -0,106 + 0,038 mm

P.K.O: %25

pH: 3,04 (NaOH)

Toplayıcı: R845 (800 g/ton – 400 g/ton (I) + 400 g/ton (II))

Köpürtücü: Çam Yağı (350 g/ton)

Şartlandırma Süresi: 4 dak (I) + 3 dak (II)

Köpük Alma Süresi: 3 dak (I) + 2 dak (II)

Devir: 1000 dev/dak

Deney sonuçları Tablo 3.15’de verilmiştir.

Tablo 3. 15: %5 H₂SO₄ ile yıkanmış numune metalurjik denge tablosu

	% Ağırlık	%TiO ₂	İçerik	%Verim
Konsantre	11,27	23,40	263,72	92,18
Atık	88,73	0,25	22,36	7,82
Toplam	100,00	2,86	286,08	100,00

%1 H₂SO₄

Tane Boyut Aralığı: -0,106 + 0,038 mm

P.K.O: %25

pH: 3,05 (NaOH)

Toplayıcı: R845 (800 g/ton – 400 g/ton (I) + 400 g/ton (II))

Köpürtücü: Çam Yağı (350 g/ton)

Şartlandırma Süresi: 4 dak (I) + 3 dak (II)

Köpük Alma Süresi: 3 dak (I) + 2 dak (II)

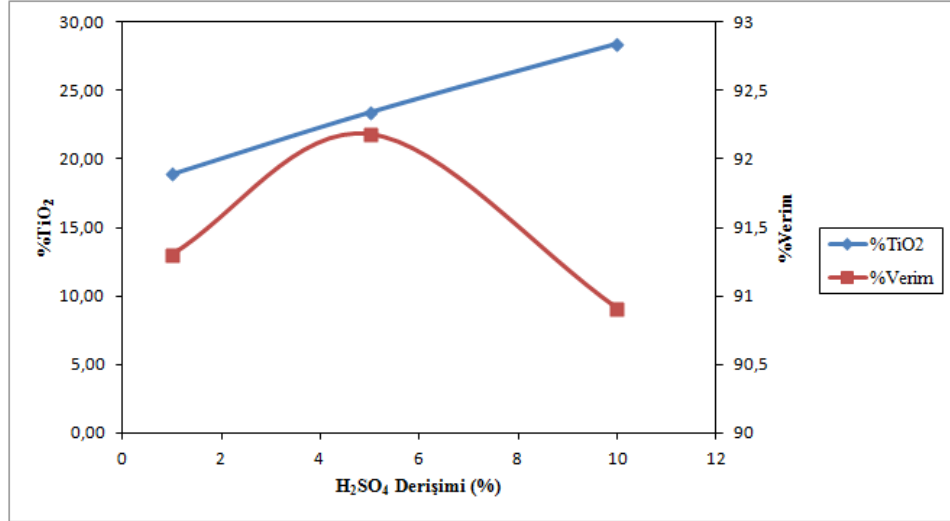
Devir: 1000 dev/dak

Deney sonuçları Tablo 3.16’da verilmiştir.

Tablo 3. 16: %1 H₂SO₄ ile yıkanmış numune metalurjik denge tablosu

	% Ağırlık	%TiO ₂	İçerik	%Verim
Konsantre	12,13	18,90	229,26	91,03
Atık	87,87	0,26	22,58	8,97
Toplam	100,00	2,52	251,84	100,00

Numuneyi reaktiften arındırma işleminde kullanılan H₂SO₄ derişiminin konsantre tenörü ve TiO₂ kazanma verimi üzerindeki etkisinin grafiksel olarak gösterimi Şekil 3.39’da görülmektedir.



Şekil 3. 39: H₂SO₄ derişiminin etki grafiği

Grafikte numune yıkamada kullanılan H₂SO₄ derişimi ile konsantrenin TiO₂ tenörü arasında doğrusal bir ilişki olduğu görülmektedir. H₂SO₄ derişimi ile TiO₂ verimi arasında ise herhangi bir korelasyon olmadığı kanaatine varılmıştır. H₂SO₄ derişim deneyleri sonucunda; gerek asit maaliyeti, gerekse yüksek konsantrasyondaki asit kullanımındaki sakıncalar göz önünde bulundurularak %10 derişim değeri optimum değer olarak belirlenmiştir.

3.3.5.5. Flotasyonda Tane Boyutunun ve Şlam Varlığının Etkisinin Araştırılması

-0,5 mm Orijinal Numune

Tane Boyut Aralığı: -0,5 mm (384 kg/ton % 10 H₂SO₄ ile yıkanmış)

P.K.O: %25

pH: 3,1 (NaOH)

Toplayıcı: R845 (800 g/ton – 400 g/ton (I) + 400 g/ton (II))

Şartlandırma Süresi: 4 dak (I) + 3 dak (II)

Köpük Alma Süresi: 2 dak (I) + 2 dak (II)

Devir: 1000 dev/dak

Deney sonuçları Tablo 3.17'de verilmiştir.

Tablo 3. 17: -0,5 mm boyut grubu metalurjik denge tablosu

	% Ağırlık	%TiO ₂	İçerik	%Verim
Konsantre	32,48	4,34	140,96	81,78
Atık	67,52	0,46	31,40	18,22
Toplam	100,00	1,72	172,36	100,00

-0,106 mm Hazırlanmış Numune

Tane Boyut Aralığı: -0,106 mm (368 kg/ton % 10 H₂SO₄ ile yıkanmış)

P.K.O: %25

pH: 3,1 (NaOH)

Toplayıcı: R845 (800 g/ton – 400 g/ton (I) + 400 g/ton (II))

Şartlandırma Süresi: 4 dak (I) + 3 dak (II)

Köpük Alma Süresi: 2 dak (I) + 2 dak (II)

Devir: 1000 dev/dak

Deney sonuçları Tablo 3.18’de verilmiştir.

Tablo 3. 18: -0,5 mm boyut grubu metalurjik denge tablosu

	% Ağırlık	%TiO ₂	İçerik	%Verim
Konsantre	21,59	7,72	166,67	86,81
Atık	78,41	0,32	25,33	13,19
Toplam	100,00	1,92	192	100,00

-0,106 + 0,038 mm Hazırlanmış Numune

Tane Boyut Aralığı: -0.106 + 0.038 mm (384 kg/ton % 10 H₂SO₄ ile yıkanmış)

P.K.O: %25

pH: 3 (NaOH)

Toplayıcı: R845 (800 g/ton – 400 g/ton (I) + 400 g/ton (II))

Köpürtücü: Çam Yağı (350 g/ton)

Şartlandırma Süresi: 4 dak (I) + 3 dak (II)

Köpük Alma Süresi: 2 dak (I) + 2 dak (II)

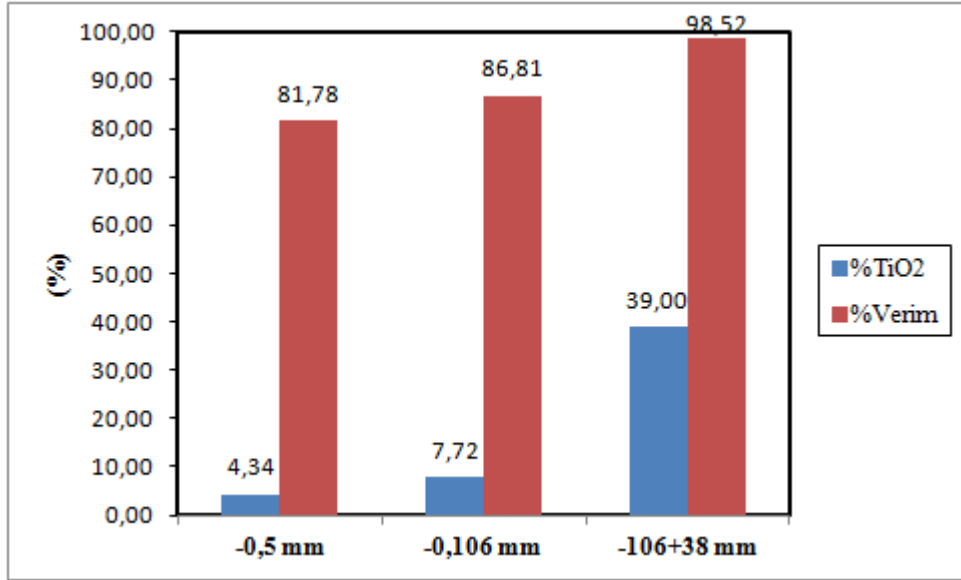
Devir: 1000 dev/dak

Deney sonuçları Tablo 3.19’da verilmiştir.

Tablo 3. 19: -0,106 + 0,038 mm boyut grubu metalurjik denge tablosu

	% Ağırlık	%TiO ₂	İçerik	%Verim
Konsantre	6,01	39,00	234,39	89,52
Atık	93,99	0,29	27,44	10,48
Toplam	100,00	2,62	261,83	100,00

Serbestleşme tane boyutunun ve şlam varlığının konsantrenin TiO_2 tenörü ve TiO_2 kazanma verimi üzerindeki etkilerinin grafiksel olarak gösterimi Şekil 3.40'da görülmektedir.



Şekil 3. 40: Tane serbestleşme boyutu ve şlam etki grafiği

Grafikte görüldüğü gibi hiçbir boyutlandırma işlemine tabi tutulmamış orijinal -0,5 mm boyut grubundaki numune ile gerçekleştirilen flotasyon deneyi sonucunda tane serbestleşmesinin yeterli düzeyde olmaması ve şlam varlığının flotasyon üzerindeki olumsuz etkisi sonucunda kaydadeğer bir konsantre tenörü ve kazanma verimi elde edilememiştir.

Bir diğer boyut grubu olan -0,106 mm ile yapılan deneyde tane serbestleşmesinin sağlanmış olması sonucunda, -0,5 mm boyut grubuna göre daha yüksek bir konsantre tenörü ve TiO_2 kazanma verimi elde edilmiştir. Ancak bu boyut grubunda da şlam varlığının flotasyon üzerindeki olumsuz etkileri geçerli olmuştur.

Son boyut grubu olan -0,106 + 0.038 mm boyut grubunda ise tane serbestleşmesinin sağlanması ve şlam atma sonucunda şlam varlığının flotasyon üzerindeki olumsuz etkisinin minimize edilmeye çalışılması sonucunda boyut grupları arasında en iyi konsantre tenörü ve TiO_2 kazanma verimi elde edilmiştir.

3.3.5.6. Alkyl Succimanate (AERO 845) Kolektör İle Yapılan Flotasyon Deneyleri

Alkyl succimanate toplayıcı kullanılarak yapılan flotasyon deneylerinde, toplayıcının uygulandığı pH değerinin değişiminin ve toplayıcı miktarı değişiminin flotasyon üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

3.3.5.7. pH Etkisinin Araştırıldığı Deneysel Çalışmalar

pH 2

Tane Boyut Aralığı: $-0,106 + 0,038$ mm (384 kg/ton % 10 H₂SO₄ ile yıkanmış)

P.K.O: %25

pH: 1,9 (H₂SO₄ ile yıkama sonrası)

Toplayıcı: R845 (800 g/ton – 400 g/ton (I) + 400 g/ton (II))

Köpürtücü: Çam Yağı (350 g/ton)

Şartlandırma Süresi: 4 dak (I) + 4 dak (II)

Köpük Alma Süresi: 3 dak (I) + 2 dak (II)

Devir: 1000 dev/dak

pH 3

Tane Boyut Aralığı: $-0,106 + 0,038$ mm (384 kg/ton % 10 H₂SO₄ ile yıkanmış)

P.K.O: %25

pH: 3 (NaOH)

Toplayıcı: R845 (800 g/ton – 400 g/ton (I) + 400 g/ton (II))

Köpürtücü: Çam Yağı (350 g/ton)

Şartlandırma Süresi: 4 dak (I) + 3 dak (II)

Köpük Alma Süresi: 2 dak (I) + 2 dak (II)

Devir: 1000 dev/dak

pH 4

Tane Boyut Aralığı: $-0.106 + 0.038$ mm (384 kg/ton % 10 H₂SO₄ ile yıkanmış)

P.K.O: %25

pH: 4,02 (NaOH)

Toplayıcı: R845 (800 g/ton – 400 g/ton (I) + 400 g/ton (II))

Köpürtücü: Çam Yağı (350 g/ton)

Şartlandırma Süresi: 4 dak (I) + 3 dak (II)

Köpük Alma Süresi: 3 dak (I) + 2 dak (II)

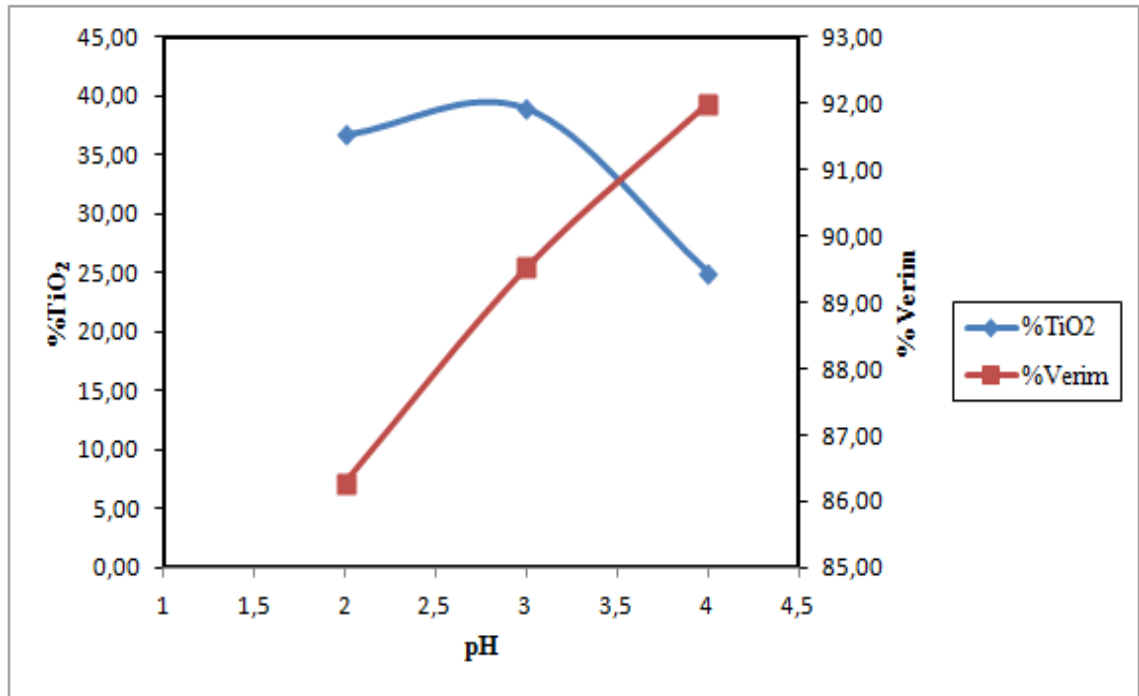
Devir: 1000 dev/dak

pH etkisinin araştırıldığı deneysel çalışmaların sonuçları Tablo 3.20’de verilmiştir.

Tablo 3. 20: pH değişimi metalurjik denge tablosu

pH	Ürünler	% Ağırlık	%TiO ₂	İçerik	% Verim
2	Konsantre	6,11	36,71	224,32	86,28
	Atık	93,89	0,38	35,68	13,72
	Toplam	100,00	2,60	260,00	100,00
3	Konsantre	6,01	39,00	234,39	89,52
	Atık	93,99	0,29	27,44	10,48
	Toplam	100,00	2,62	261,83	100,00
4	Konsantre	9,57	24,99	239,20	92,00
	Atık	90,43	0,23	20,80	8,00
	Toplam	100,00	2,60	260,00	100,00

Flotasyon pH değerinin konsantrenin TiO₂ tenörü ve TiO₂ kazanma verimi üzerindeki etkilerinin grafiksel olarak gösterimi Şekil 3.41’de görülmektedir.



Şekil 3. 41: pH değişim grafiği

3.3.5.8. *Toplayıcı Miktarının Etkisinin Araştırıldığı Deneysel Çalışmalar*

600 g/t

Tane Boyut Aralığı: -0,106 + 0,038 mm (384 kg/ton % 10 H₂SO₄ ile yıkanmış)

P.K.O: %25

pH: 3,05 (NaOH)

Toplayıcı: R845 (300 g/ton – 150 g/ton (I) + 150 g/ton ml (II))

Köpürtücü: Çam Yağı (350 g/ton)

Şartlandırma Süresi: 4 dak (I) + 3 dak (II)

Köpük Alma Süresi: 3 dak (I) + 2 dak (II)

Devir: 1000 dev/dak

800 g/t

Tane Boyut Aralığı: -0,106 + 0,038 mm (384 kg/ton % 10 H₂SO₄ ile yıkanmış)

P.K.O: %25

pH: 3 (NaOH)

Toplayıcı: R845 (800 g/ton – 400 g/ton (I) + 400 g/ton (II))

Köpürtücü: Çam Yağı (350 g/ton)

Şartlandırma Süresi: 4 dak (I) + 3 dak (II)

Köpük Alma Süresi: 2 dak (I) + 2 dak (II)

Devir: 1000 dev/dak

1200 g/t

Tane Boyut Aralığı: -0,106 + 0,038 mm (384 kg/ton % 10 H₂SO₄ ile yıkanmış)

P.K.O: %25

pH: 3,05 (NaOH)

Toplayıcı: R845 (1200 g/ton – 600 g/ton (I) + 600 g/ton (II))

Köpürtücü: Çam Yağı (350 g/ton)

Şartlandırma Süresi: 4 dak (I) + 3 dak (II)

Köpük Alma Süresi: 3 dak (I) + 2 dak (II)

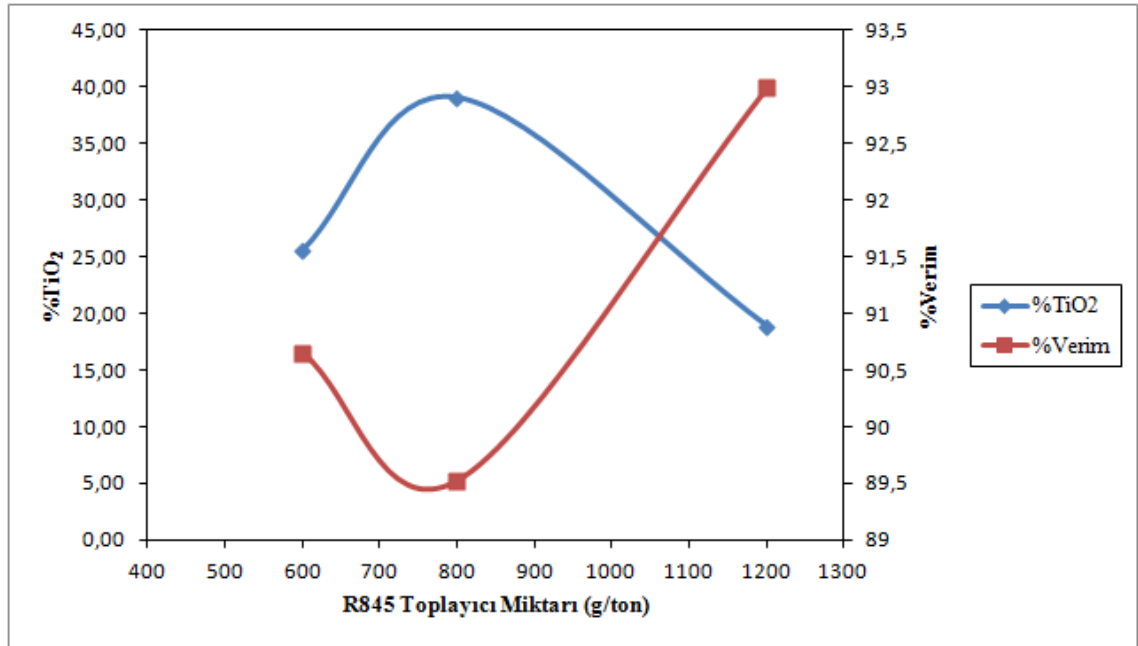
Devir: 1000 dev/dak

Toplayıcı miktarlarının araştırıldığı deneysel çalışmaların sonuçları Tablo 3.21’de verilmiştir.

Tablo 3. 21: R845 miktarına bağlı metalurjik denge tablosu

R845 (g/ton)	Ürünler	% Ağırlık	%TiO ₂	İçerik	% Verim
600	Konsantre	8,97	25,60	229,63	90,65
	Atık	91,03	0,26	23,67	9,35
	Toplam	100,00	2,53	253,30	100,00
800	Konsantre	6,01	39,00	234,39	89,52
	Atık	93,99	0,29	27,44	10,48
	Toplam	100,00	2,62	261,83	100,00
1200	Konsantre	12,03	18,90	227,37	92,99
	Atık	87,97	0,19	17,15	7,01
	Toplam	100,00	2,44	244,52	100,00

R845 toplayıcı miktarının konsantrenin TiO₂ tenörü ve TiO₂ kazanma verimi üzerindeki etkilerinin grafiksel olarak gösterimi Şekil 3.42’de görülmektedir.



Şekil 3. 42: R845 toplayıcı miktarının flotasyon üzerindeki etki grafiği

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Gerek üretim gerekse ithalat açısından Türkiye’de önemli bir konumda olan feldspat madenciliğinde, düşük TiO_2 ve Fe_2O_3 içerikli rezervler yıldan yıla artan üretim sonucunda giderek azalmaktadır. Buna bağlı olarak da yüksek TiO_2 ve Fe_2O_3 içerikli feldspat rezervlerinin üretilmesi ve zenginleştirilerek piyasalara sunulmaları bir zorunluluk halini almıştır. Bu amaçla kurulan feldspat zenginleştirme tesislerinin Türkiye’deki ilk örneği Esan – Ezcacıbaşı Milas Flotasyon Tesisi’dir. Tesisteki zenginleştirme işlemleri sonucu, yüksek TiO_2 içerikli flotasyon zenginleştirme atıkları ortaya çıkmaktadır. Bu atıkların içerisindeki atıl durumda bulunan TiO_2 ve diğer kıymetli metallere potansiyel bir kaynak olarak değerlendirilmeleri; gerek TiO_2 ihtiyacı konusunda dışa bağımlı durumda olan ekonomiye, gerekse atık üretim miktarının azaltılarak çevre dostu madencilik yapacağı katkılarla önemli bir çalışma konusu olmaktadır. Çalışma kapsamında Esan – Ezcacıbaşı Milas Flotasyon Tesisi atıklarından TiO_2 ve diğer kıymetli metal içeriklerinin kazanılması amacıyla; laboratuvar ölçekli gravite, manyetik ayırma ve flotasyon ile zenginleştirme deneyleri yürütülmüştür. Zenginleştirme deneylerinin amacı; hem yüksek TiO_2 içerikli bir konsantrenin, yüksek metal kazanma verimi ile üretilmesi hem de kullanılan zenginleştirme yöntemlerinin endüstriyel olarak uygulanabilirliğinin araştırılmasıdır.

Çalışmada öncelikle deneylere esas olan numunenin içerisindeki safsızlıkların belirlenmesi amacıyla mineralojik ve kimyasal analizler yapılmıştır. Gerek zenginleştirme tesisi devresine beslenen ham cevher üzerinde, gerekse orijinal atık numuneleri üzerinde yapılan ince kesit çalışmalarında deneylere esas numunenin albit, mikroklin, kuvars, muskovit, rutil, apatit, zirkon, manyetit, limonit ve turmalin minerallerinden oluştuğu belirlenmiştir. Atık numunesi üzerinde ICP-MS ve ICP-ES yöntemleriyle yapılan analizler sonucunda, numunenin % 59,20 SiO_2 , % 19,92 Al_2O_3 , % 1,56 Fe_2O_3 , % 2,56 MgO , % 2,22 CaO , % 7,52 Na_2O , % 2,02 K_2O , % 1,90 TiO_2 , % 0,76 P_2O_5 , % 0,02 MnO ve % 0,014 Cr_2O_3 içeriğine sahip olduğu saptanmıştır. Numunede ayrıca nadir toprak elementlerinin varlığı da belirlenmiştir. Özellikle itriyum, lantan,

seryum ve neodimyum elementlerinin içeriklerinin; bu elementlerin yer kabuğundaki ortalama konsantrasyonlarından 10 kata kadar daha yüksek olduğu görülmüştür. Nadir toprak elementleri içeriğinin, ince boyutlarda gözlenen monazit ve ksetonim minerallerinin varlığına bağlı olduğu kanısına varılmıştır. Ce, Y ve Nb içeriklerinin yüksek olması rutilin büyük bir olasılıkla sfenin alterasyonu sonucunda oluşmuş olabilemesine bağlanmıştır. Rutil minerallerinde izlenen farklı renklerin içerdikleri nadir toprak mineralleri ile yakından ilgili olabileceği kanaatine varılmıştır.

DeneySEL çalışmalara esas olan -0,5 mm boyutundaki numunenin yaş elek analizleri yapılmış, d50 ve d80 boyutları sırasıyla 0,035 mm ve 0,105 mm olarak tespit edilmiştir. -0,5+0,3 mm, -0,3+0,15 mm, -0,15+0,075 mm, -0,075+0,038 mm ve -0,038 mm boyut gruplarında yapılan incelemeler sonucunda titanyum içeren safsızlıkların -0,106 boyut grubunda en fazla serbestleşmeye uğradığı kanaatine varılmıştır. Buna bağlı olarak titanyum içeren minerallerin tane serbestleşme boyutunun ise -0,1 mm olduğu belirlenmiştir.

Sarsıntılı masa kullanılarak gravite yöntemiyle zenginleştirme deneylerinde atık numunesindeki rutil gibi ağır minerallerin, silikatlı mineraller ve mika gibi hafif mineraller ile aralarındaki yoğunluk farkından yararlanılarak konsantre olarak kazanılması hedeflenmiştir. Bu amaçla numune, öncelikle -500+212 μm , -212+106 μm ve -106+38 μm olmak üzere üç farklı boyut grubuna ayrılmıştır. -38 μm boyut grubu masa rejimini bozacağı için şlam olarak atılmıştır. Hazırlanan bu 3 farklı boyut grubundaki numune ile gerçekleştirilen sarsıntılı masa deneylerinde masa eğimi ve masa hızının zenginleştirme üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

-500+212 μm boyut grubu deneyleri sonucunda; masa eğimi arttıkça belirli bir eğime kadar konsantrenin TiO_2 içeriği ve TiO_2 kazanma verimi arttığı ve bu noktadan daha yüksek eğimlerde ise azaldığı belirlenmiştir. Masa hızının artırılması ile de konsantrenin TiO_2 içeriği arttığı, TiO_2 kazanma veriminin ise düştüğü belirlenmiştir. -212+106 μm boyut grubu deneyleri sonucunda; masa eğimi arttıkça konsantrenin TiO_2 içeriğinin arttığı, TiO_2 kazanma veriminin ise azaldığı belirlenmiştir. Masa hızının artırılması ile de konsantrenin TiO_2 içeriği ve TiO_2 kazanma verimi düştüğü görülmüştür. -106+38 μm boyut grubu deneyleri sonucunda; masa eğimi arttıkça belirli

bir eğime kadar konsantrenin TiO_2 içeriği ve TiO_2 kazanma verimi arttığı, bu eğimden sonra ise azaldığı belirlenmiştir. Masa hızının artırılması ile yine belirli bir masa hızına kadar konsantrenin TiO_2 içeriği ve TiO_2 kazanma verimi arttığı, bu hızdan sonra ise azaldığı belirlenmiştir.

Sarsıntılı masa ile zenginleştirme deneylerinde en iyi sonuç $-106+38 \mu m$ boyut grubunda, 3 derece masa eğimi ve 250 dev/dak masa hızı kullanılan deney sonucunda elde edilmiştir. Deney sonucunda miktarca %13,97 oranında %11,26 TiO_2 içerikli konsantre %50,43 verimle kazanılmıştır. Sarsıntılı masa ile zenginleştirme deneylerinde istenilen tenör ve verimde rutil konsantresi elde edilememesinin ana nedeni tane boyutuna bağlı olarak rutil açısından yeterli serbestleşmenin sağlanamaması olarak açıklanmıştır.

Multi gravite ayırıcı (Multi gravity separator / MGS) kullanılarak yapılan gravite yöntemiyle zenginleştirme deneylerinde atık numunesindeki rutil gibi ağır minerallerin, silikatlı mineraller ve mika gibi hafif mineraller ile aralarındaki yoğunluk farkından yararlanılarak konsantre olarak kazanılması hedeflenmiştir. MGS özellikle ince ve süper ince boyutta minerallerin ayrılması için geliştirilmiş bir cihazdır. Buna bağlı olarak sarsıntılı masa deneyleri için önceden sınıflandırılmış olan numunenin $-106+38 \mu m$ ve $-38 \mu m$ boyut grupları kullanılmıştır. Bu iki farklı boyut grubundaki numune ile gerçekleştirilen MGS deneylerinde tambur dönüş hızı, tambur eğimi ve tambur genişliğinin zenginleştirme üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

$-106+38 \mu m$ boyut grubu deneyleri sonucunda; tambur dönüş hızı arttıkça belirli bir hıza kadar konsantrenin TiO_2 içeriği ve TiO_2 kazanma verimi arttığı ve bu noktadan daha yüksek hızlarda ise azaldığı belirlenmiştir. Tambur eğiminin artırılması ile de konsantrenin TiO_2 içeriğinin düştüğü, TiO_2 kazanma veriminin ise belirli bir eğime kadar arttığı, bu eğimden daha yüksek eğim değerlerinde ise azaldığı belirlenmiştir. Tambur genişliğinin etkisi ise TiO_2 içeriğinin belirli bir genişliğe kadar artması ve bu noktadan sonra azalması, TiO_2 kazanma veriminin ise içeriğe ters orantılı şekilde belirli bir noktaya kadar azalarak bu noktadan sonraki genlikte artması şeklinde gözlenmiştir. $-38 \mu m$ boyut grubu deneyleri sonucunda; tambur dönüş hızı arttıkça konsantrenin TiO_2 içeriğinin arttığı, TiO_2 kazanma veriminin ise azaldığı belirlenmiştir. Tambur eğiminin

arttırılması ile konsantrenin TiO_2 içeriğinin 3° ile 4° arasında nispeten değişmediği, 4° 'den sonra ise düştüğü, TiO_2 kazanma veriminin ise 4° 'ye kadar artış eğilimi göstererek bu eğim değerinden sonra düştüğü görülmüştür. Tambur genliğinin arttırılması ile de TiO_2 içeriğinin ve TiO_2 kazanma veriminin azaldığı belirlenmiştir.

MGS ile zenginleştirme deneylerinde en iyi sonuç $-106+38 \mu m$ boyut grubunda, 250 dev./dak. tambur dönüş hızı, 3 derece tambur eğimi ve 15 mm tambur genliği kullanılan deney sonucunda elde edilmiştir. Deney sonucunda miktarca %16,29 oranında %17,11 TiO_2 içerikli konsantre %89,33 verimle kazanılmıştır. MGS ile zenginleştirme deneylerinde istenilen tenör ve verimde rutil konsantresi elde edilememesinin ana nedeni tane boyutuna bağlı olarak rutil açısından yeterli serbestleşmenin sağlanamaması olarak açıklanmıştır.

Manyetik ayırma ile zenginleştirme deneylerinde atık numunesindeki rutil gibi paramanyetik minerallerin kazanılması hedeflenmiştir. Bu kapsamda öncelikle bantlı tipte yüksek alan şiddetli kuru manyetik ayırıcı kullanılarak deneyler yapılmış ancak olumlu sonuçlar elde edilememiştir. Daha sonra gerçekleştirilen konvansiyonel tipte bir yüksek alan şiddetli yaş manyetik ayırıcı ile yapılan deneylerde de kaydadeğer bir zenginleşme olmadığı kanaatine varılmıştır. Bu ise zenginleştirilmesi hedeflenen atık numunesinin boyut grubunun, bu cihazların verimli olarak çalıştıkları tane boyutlarına göre çok ince olmasına ve atık numunesindeki reaktif kalıntılarının zenginleştirme işlemlerinde esnasında flokülasyon etkisine yol açarak tanelerin manyetik davranışlarını etkilemesine bağlanmıştır.

Bu nedenle daha sonraki manyetik zenginleştirme deneylerinde reaktiflerden arındırma işleminin uygulanmasına ve pilot ölçekli Yüksek Alan Şiddetli Jones Manyetik ayırıcısı kullanılmasına karar verilmiştir. Reaktiflerden arındırma işlemi, numunenin NaOH ile muamele edilmesi sonucunda taneleri kaplayan reaktiflerin çözünürülmesi ve akabinde yapılan numunelerin $400^\circ C$ sıcaklıkta bekletilmesi işlemi ile taneler üzerinde kalmış olabilecek reaktif kalıntıların yakılması hedeflenmiştir. Jones Manyetik ayırıcı ile malzeme içerisinde bulunan az miktardaki paramanyetik mineraller ince boyutlarda ayrılabilir. Jones Manyetik Ayırıcısı ile optimum koşullarda gerçekleştirilen deney sonucunda miktarca %7,28 oranında %4,88 TiO_2 içerikli konsantre elde

edilmiştir. TiO_2 içeriği açısından iki kattan fazla bir zenginleşme gözlenmesine rağmen, sonuçlardaki düşük içerik ve verimin numunenin arındırma işlemi sonrasında bile reaktiften tam olarak arındırılmaması nedeniyle elde edildiği kanaatine varılmıştır.

Flotasyonla zenginleştirme işlemleri açısından TiO_2 'nin elektrokinetik özelliklerini belirlemek ve TiO_2 'nin pH'a bağlı zeta potansiyel profilini elde etmek amacıyla zeta potansiyeli ölçüm deneyleri yapılmıştır. TiO_2 zeta potansiyel ölçümleri için %90,90 TiO_2 içerikli ve ortalama 0,1 μm (100 nanometre) tane boyutunda Western Australian TiO_2 pigmenti kullanılmıştır. Zeta potansiyel ölçümleri, mikronize TiO_2 'nin ultra saf su içerisindeki %0,003 katı oranında süspansiyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Farklı pH'larda ölçüm yapabilmek için süspansiyondan temsili numuneler alınmış ve asidik ortam için 0.1 M HCl, bazik ortam için de 0.1 M NaOH kullanılarak istenilen pH değerlerine ulaşılmıştır. Farklı pH'larda ölçümleri yapılarak TiO_2 pigmentinin pH'a bağlı zeta potansiyel profili elde edilmiştir. Her bir zeta potansiyeli değeri 20 ölçümün ortalaması ile elde edilmiştir. Standart hata ise yaklaşık 3 mV olarak hesaplanmıştır. Deneysel sonuç elde edilen ölçümler sonucunda TiO_2 'nin sıfır yük noktası (zero point of charge) yaklaşık 5,9 olarak hesaplanmıştır. TiO_2 ; 5,9 dan düşük pH değerlerinde pozitif, 5,9'dan yüksek pH değerlerinde ise negatif yüzey yüküne sahip olmaktadır.

Titanyum minerallerinin yüzdürülmesinin amaçlandığı flotasyon deneyleri öncesinde, NaOH ile yapılan önceki arındırma işleminin yeterli olmayışı göz önünde alınıp farklı bir arındırıcı reaktif olarak H_2SO_4 kullanılarak reaktiften arındırma işlemi uygulanmış ve işlemin flotasyon üzerinde etkileri araştırılmıştır. Reaktiften arındırma işleminde kullanılan H_2SO_4 asit derişiminin de araştırıldığı bu deneyler sonucunda TiO_2 tenörü ve metal kazanma verimi açısından en iyi sonucun %10 derişimli H_2SO_4 ile elde edildiği saptanmış ve sonraki flotasyon deneylerinde asitle yıkama ön işleminin uygulanmasına karar verilmiştir.

Sonraki grup flotasyon deneylerinde ise toplayıcı olarak kullanılacak reaktiflerin belirlenmesi amacıyla deneyler yapılmıştır. Deneylerde R801, R825, R845 ve hydroxamate toplayıcı türleri denenmiştir. Reaktif cinsinin belirlenmesi için seçilen bu reaktiflerin hepsi feldspatik minerallerdeki rutil gibi ağır mineralleri yüzdürebilecek nitelikteki reaktiflerdir. Deneyler sonucunda en iyi sonuç alkyl succinate tipi bir

toplayıcı olan R845 ile elde edilmiştir. R845 reaktifi oksihidril grubunda yer alan sulfo-succinamate tipinde bir toplayıcıdır ve bu toplayıcılar rutil flotasyonunda son derece etkili olmaktadır. Ayrıca sahil kumlarından ilmenit ve zirkon minerallerinin flotasyon ile kazanılmasında da başarı ile kullanılabilirler. Kullanılan R845 toplayıcının köpürtücü etkisi de olmakla beraber, oluşturduğu köpüğün karakteristiği uygun bulunmamış ve köpürtücü reaktif kullanılmasına karar verilmiştir. Bu amaçla köpürtücü reaktif olarak çam yağı kullanılmıştır.

Toplayıcı cinsleri arasından en iyi sonucun alındığı R845 ile devam edilen flotasyon deneylerinde tane boyutunun, şlam varlığının, toplayıcı miktarının ve pH'nın flotasyon üzerindeki etkileri incelenmiştir. En iyi sonuçlar $-0,106+0,038$ mm boyut grubunda 800 g/ton toplayıcı miktarı ve pH 3 ile elde edilmiştir.

Optimum koşullarda yapılan flotasyon deneyinde mikatrcı %6,01 oranında ve %39 TiO₂ içerikli konsantre %89,52 metal kazanma verimi ile kazanılmıştır.

Zeta poyansiyeli deneyleri sonucu elde edilen bulgular çalışma kapsamındaki flotasyon deneylerinde kullanılan toplayıcı ile rutil taneleri arasında elektrostatik bir adsorbsiyon mekanizması olduğuna işaret etmektedir.

Çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde özetlenmiştir.

1. Esan – Eczacıbaşı'na ait Milas flotasyon tesisinden alınan atık numuneleri üzerinde yapılan analizler sonucunda numunenin % 59,20 SiO₂, % 19,92 Al₂O₃, % 1,56 Fe₂O₃, % 2,56 MgO, % 2,22 CaO, % 7,52 Na₂O, % 2,02 K₂O, % 1,90 TiO₂, % 0,76 P₂O₅, % 0,02 MnO ve % 0,014 Cr₂O₃ içeriğine sahip olduğu saptanmıştır. Numunede ayrıca nadir toprak elementlerinin varlığı da belirlenmiştir. Özellikle itriyum, lantan, seryum ve neodimyum elementlerinin içeriklerinin; bu elementlerin yer kabuğundaki ortalama konsantrasyonlarından 10 kata kadar daha yüksek olduğu görülmüştür.

2. Gerek zenginleştirme tesisi devresine beslenen ham cevher üzerinde, gerekse orjinal atık numuneleri üzerinde yapılan ince kesit çalışmalarında deneylere esas numunenin

albit, mikroklin, kuvars, muskovit, rutil, apatit, zirkon, manyetit, limonit ve turmalin minerallerinden oluştuğu belirlenmiştir.

3. Titayum minerallerinin zenginleştirilmesi amacıyla yapılan deneysel çalışmalara esas olan numunenin elek analizleri yapılmış, d50 ve d80 boyutları sırasıyla 0,035 mm ve 0,105 mm olarak tespit edilmiştir. Titanyum içeren minerallerin tane serbestleşme boyutunun ise -0,1 mm olduğu belirlenmiştir.

4. Sarsıntılı masa kullanılarak gravite yöntemiyle zenginleştirme deneylerinde atık numunesindeki rutil gibi ağır minerallerin konsantre olarak kazanılması hedeflenmiştir. -500+212 μm , -212+106 μm ve -106+38 μm olmak üzere üç farklı boyut grubundaki numune ile gerçekleştirilen sarsıntılı masa deneylerinde masa eğimi ve masa hızının zenginleştirme üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Sarsıntılı masa ile zenginleştirme deneylerinde en iyi sonuç -106+38 μm boyut grubunda, 3 derece masa eğimi ve 250 dev/dak masa hızı kullanılan deney sonucunda elde edilmiştir. Deney sonucunda miktarca %13,97 oranında %11,26 TiO_2 içerikli konsantre %50,43 verimle kazanılmıştır.

5. MGS kullanılarak gravite yöntemiyle zenginleştirme deneylerinde atık numunesindeki rutil gibi ağır minerallerin konsantre olarak kazanılması hedeflenmiştir. -106+38 μm ve -38 μm olmak üzere iki farklı boyut grubundaki numune ile gerçekleştirilen MGS deneylerinde tambur dönüş hızı, tambur eğimi ve tambur genişliğinin zenginleştirme üzerindeki etkileri araştırılmıştır. MGS ile zenginleştirme deneylerinde en iyi sonuç -106+38 μm boyut grubunda, 250 dev./dak. tambur dönüş hızı, 3 derece tambur eğimi ve 15 mm tambur genişliği kullanılan deney sonucunda elde edilmiştir. Deney sonucunda miktarca %16,29 oranında %17,11 TiO_2 içerikli konsantre %89,33 verimle kazanılmıştır.

5. Manyetik zenginleştirme deneyleri öncesinde, -0,106 mm boyutlarına indirilmiş malzemeye reaktiften arındırma işlemi uygulanmıştır. Reaktiflerden arındırma işleminin manyetik ayırma ile zenginleştirme deneyleri üzerindeki etkisini araştırmak amacıyla deneyler orjinal ve reaktiften arındırılmış numune olmak üzere iki ayrı malzeme grubu ile gerçekleştirilmiştir. Yüksek alan şiddetli Jones manyetik ayırıcısı ile yapılan

deneylerde akım şiddeti ve ara ürün yıkama suyunun etkisi incelenmiş, optimum sonuçların alındığı deneyler sonucunda miktarca %7,28 oranında %4,88 TiO₂ içerikli konsantre elde edilmiştir. Reaktiften arındırma işleminin manyetik zenginleştirme deneyleri üzerinde kaydadeğer bir etkisi olduğu gözlenmemiştir.

6. TiO₂'nin pH'a bağlı zeta potansiyel profilini elde etmek amacıyla zeta potansiyeli ölçüm deneyleri yapılmıştır. Farklı pH'larda ölçümler yapılarak TiO₂ pigmentinin pH'a bağlı zeta potansiyel profili elde edilmiştir. Deney sonucu elde edilen ölçümler sonucunda TiO₂'nin sıfır yük noktası (zero point of charge) yaklaşık 5,9 olarak hesaplanmıştır.

7. Flotasyon deneyleri öncesinde, -0,106+0,038 mm olarak hazırlanmış numuneye H₂SO₄ ile reaktiften arındırma işlemi uygulanarak bu işlemin flotasyon üzerinde etkileri araştırılmıştır. Reaktiften arındırma işleminde kullanılan H₂SO₄ asit derişiminin de araştırıldığı bu deneyler sonucunda TiO₂ tenörü ve metal kazanma verimi açısından en iyi sonucun %10 derişimli H₂SO₄ ile elde edildiği saptanmış ve sonraki flotasyon deneylerinde asitle yıkama ön işleminin uygulanmasına karar verilmiştir.

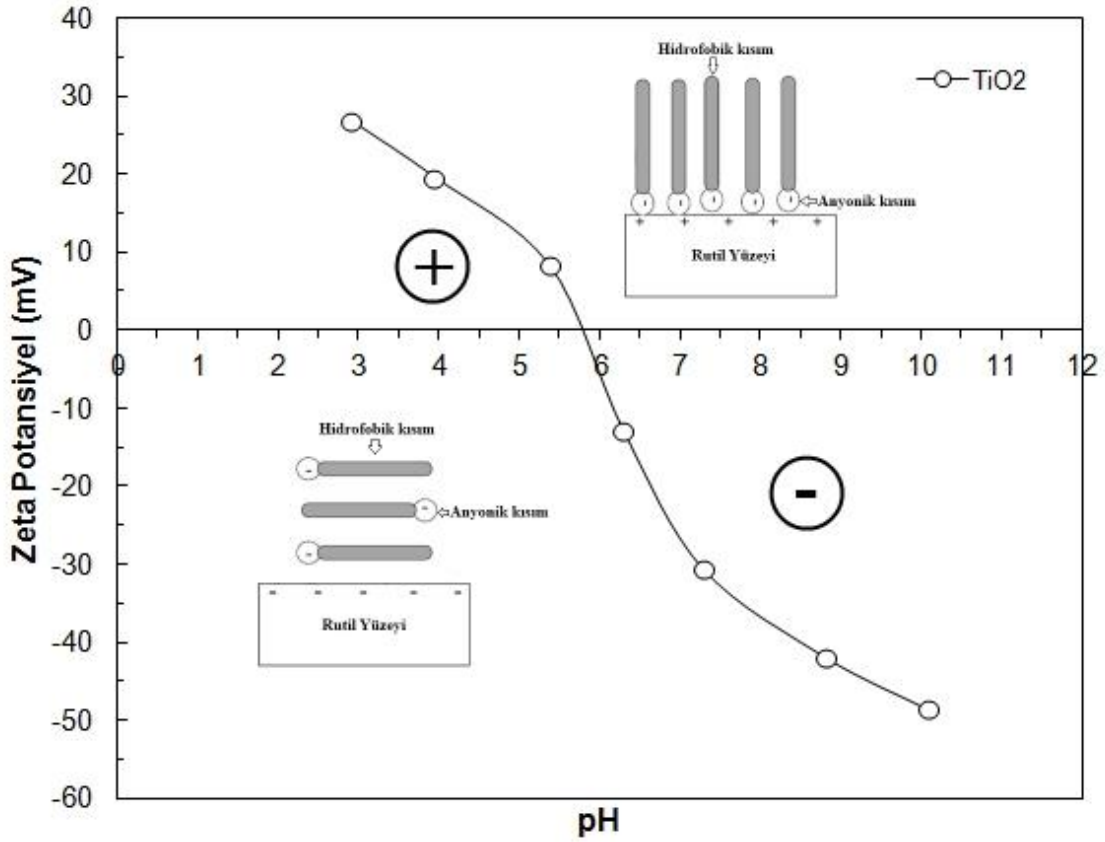
8. Flotasyon deneylerinde kullanılan numunenin tane boyutunun ve şlam varlığının etkileri araştırılmıştır. Deneyler sonucunda TiO₂ tenörü ve metal kazanma verimi açısından en iyi sonuç, -0,106+0,038 mm boyut grubunda elde edilmiştir.

9. -0,106+0,038 mm boyut grubunda yapılan flotasyon deneylerinde, atık numunesinde bulunan titanyum minerallerinin kazanılması amacıyla konuda önceki yapılmış çalışmalarda en iyi sonuçlar elde edilen toplayıcı türleri denenmiştir. R801, R825, R845 ve hydroxamate toplayıcı türlerinin denendiği deneyler sonucunda en iyi sonuç bir alkyl succimanate tipi bir toplayıcı olan R845 ile elde edilmiştir.

10. En iyi sonuçlar alınan R845 toplayıcı ile devam edilen flotasyon deneylerinde, toplayıcı miktarının ve uygulama pH değişiminin flotasyon üzerindeki etkileri araştırılmıştır. En iyi sonuç 800 g/ton tolayıcı miktarı ve pH 3 ile elde edilmiştir.

11. Optimum koşullarda yapılan flotasyon deneyinde mikatrcı %6,01 oranında ve %39 TiO₂ içerkli konsantre %89,52 metal kazanma verimi ile kazanılmıştır.

12. Zeta potansiyeli deneyleri sonucu, flotasyon deneylerinde kullanılan toplayıcı ile rutil taneleri arasında elektrostatik bir adsorbsiyon mekanizması olduğuna işaret etmektedir. Adsorbsiyon mekanizmasının zeta potansiyeli grafiği üzerindeki şematik gösterimi Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4. 1: Adsorbsiyon mekanizmasının grafik üzerindeki gösterimi

13. Zenginleştirme deneylerinde TiO₂ tenörü ve metal kazanma verimi açısından en iyi sonucun flotasyon deneyleri ile elde edildiği sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Anon., 2007, *T.M.M.O.B. Stratejik Araştırmalar Merkezi alışmaları Feldspat Raporu* [online], http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/80ebff16ccaa9b4_ek.pdf, [Ziyaret Tarihi: 2 Haziran 2010]
- [2] ERDOĞAN, E., 1999, Feldspat ve Madencilik Altyapı Problemleri, *3.Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 14-15 Ekim 1999, İzmir*, 6-9
- [3] KANGAL, M.O., 1998, *Yüksek Titanyum İçerikli Albit Cevherlerinin Değerlendirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi , İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü
- [4] Anon., 2001, *D.P.T. Madencilik ÖİK Raporu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Toprak Sanayii Hammaddeleri (Seramik Killeri-Kaolen-Feldspat-Pirofillit-Wollastonit-Talk) alışma Grubu Raporu*, Ankara, ISBN: 75-19-2837-0
- [5] Anon., 2008, *Mineral Commodity Summaries: Feldspar* [online], U.S. Geological Survey, <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/feldspar>, [Ziyaret Tarihi: 17 Nisan 2010]
- [6] Anon., 2009, *Mineral Commodity Summaries: Feldspar* [online], U.S. Geological Survey, <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/feldspar>, [Ziyaret Tarihi: 17 Nisan 2010]
- [7] Anon., 2010, *Mineral Commodity Summaries: Feldspar* [online], U.S. Geological Survey, <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/feldspar>, [Ziyaret Tarihi: 17 Nisan 2010]
- [8] Anon., 2011, *Mineral Commodity Summaries: Feldspar* [online], U.S. Geological Survey, <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/feldspar>, [Ziyaret Tarihi: 14 Ağustos 2011]
- [9] Anon., 2012, *Mineral Commodity Summaries: Feldspar* [online], U.S. Geological Survey, <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/feldspar>, [Ziyaret Tarihi: 19 Nisan 2012]
- [10] BRITISH GEOLOGICAL SURVEY, 2009, *World Mineral Production 2003-07*, ISBN: 978-0-85272-639-6

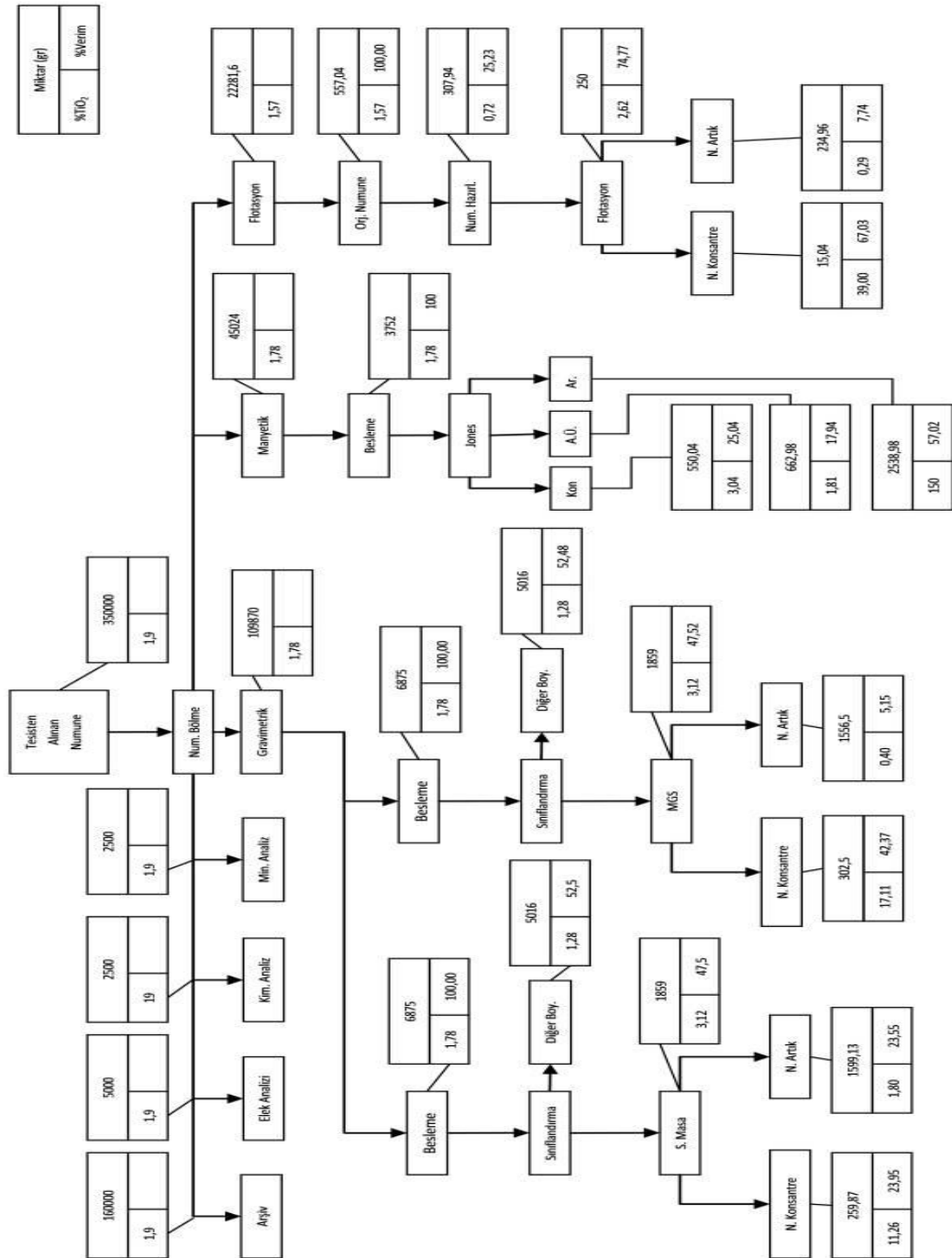
- [11] UYANIK, T., 2010, *Mining* [online], İGEME – Export Promotion Center of Turkey, <http://www.igeme.gov.tr/Assets/sip/san/Mining.pdf>, [Ziyaret Tarihi: 20 Nisan 2010]
- [12] Anon., Titanium - Wikipedia, the free encyclopedia [online], <http://en.wikipedia.org/wiki/Titanium>, [Ziyaret Tarihi: 2 Haziran 2010]
- [13] KURŞUN, İ., 2003, *Karadeniz Bölgesi Sahilkumlarının Titanyum Açısından Değerlendirilmesi*, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- [14] GÜLTEKİN, A.H., 1993, Titanyum Mineral Yatakları, Kayaçlarda Titanyum İçeriği Ve Bölümlenmesi, *Jeoloji Mühendisliği*, 42, 21-37
- [15] Anon., 2008, *Buyers Guide 2008-2009*, International Titanium Association, USA, ISBN: 0-935297-48-0
- [16] Yurt Madenciliğini Geliştirme Vakfı, 1999, *Endüstriyel Mineraller Envanteri*, İMMİB
- [17] Anon., 2001, *D.P.T. Madencilik ÖİK Raporu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Genel Endüstri Mineralleri I (Asbest-Grafit-Kalsit-Fluorit-Titanyum) Çalışma Grubu Raporu*, Ankara, ISBN: 975-19-2853-2
- [18] Anon., *Mineral Species sorted by the element Ti Titanium* [online], <http://www.webmineral.com/chem/Chem-Ti.shtml>, [Ziyaret Tarihi: 2 Haziran 2010]
- [19] Anon., 2005, *Rutile* [online], Mineral Data Publishing, <http://rruff.geo.arizona.edu/doclib/hom/rutile.pdf>, [Ziyaret Tarihi: 2 Haziran 2010]
- [20] Anon., 2005, *Ilmenite* [online], Mineral Data Publishing, <http://rruff.geo.arizona.edu/doclib/hom/ilmenite.pdf>, [Ziyaret Tarihi: 2 Haziran 2010]
- [21] Anon., 2007, *2005 Minerals Yearbook: Titanium* [online], <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/titanium/titanmyb05.pdf> [Ziyaret Tarihi: 15 Ekim 2009]
- [22] Anon., 2009, *Mineral Commodity Summaries: Titanium* [online], United States Geological Survey, <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/titanium/mcs-2009-timin.pdf>, [Ziyaret Tarihi: 15 Ekim 2009]
- [23] Anon., 2008, *Mineral Commodity Summaries: Titanium* [online], United States Geological Survey, <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/titanium/mcs-2008-timin.pdf>, [Ziyaret Tarihi: 15 Ekim 2009]

- [24] Anon., 2010, *Mineral Commodity Summaries: Titanium* [online], United States Geological Survey , <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/titanium/mcs-2010-timin.pdf>, [Ziyaret Tarihi: 14 Ağustos 2011]
- [25] Anon., 2011, *Mineral Commodity Summaries: Titanium* [online], United States Geological Survey, <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/titanium/mcs-2011-timin.pdf>, [Ziyaret Tarihi: 14 Ağustos 2011]
- [26] Anon., 2012, *Mineral Commodity Summaries: Titanium* [online], United States Geological Survey, <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/titanium/mcs-2012-timin.pdf>, [Ziyaret Tarihi: 19 Nisan 2011]
- [27] SIDES, E., 2011, *Technical Report on the Aksu Diamas Rare Earth Element Project, Isparta district, Turkey* [online], AMR Mineral Metal Inc., http://amrmineralmetal.com/download/corporate/AMR_43101_Technical_Report_A_MEC_20111024_OPT.pdf [Ziyaret Tarihi: 25 Nisan 2012]
- [28] ŞERAN, M. B., 2000, *Bilecik Bölgesi Siyentitlerinden Ağır Minerallerin Zenginleştirilme Olanaklarının Araştırılması*, Bitirme Ödevi, İstanbul Üniversitesi
- [29] BESSINGER, D., 2000, *Cooling characteristics of high titania slags*, MSc Thesis, University of Pretoria.
- [30] ŞİRVANCI, N., 1993, *Milas Feldspat Zenginleştirme Tesis Flotasyon Artığındaki Titanın Zenginleştirilme Olanaklarının Araştırılması* , İstanbul Teknik Üniversitesi , Bitirme Ödevi,
- [31] Anon., 2010, *Ezcacıbaşı Esan Milas Bölgesi Oryantasyon Raporu*, Ezcacıbaşı Esan
- [32] Anon., 2011, *Ezcacıbaşı Esan Ürün Kataloğu*, Ezcacıbaşı Esan
- [33] AKSER,M., IPEKOGLU,B., 1999, Concentration and Characterization of Rutile From a Feldspar (Albite) Flotation Reject Stream a Laboratory Study, *SME Annual Meeting, March 1-3, 1999 Denver Colarado*
- [34] BAYRAKTAR, I, ERSAYIN, S., GULSOY, O. Y., 1997, Upgrading titanium bearing Na-feldspar by flotation using sulphonates, succinamate and soaps of vegetable oils, *Minerals Engineering* , 1 (12), 1363-1374
- [35] CELIK, M. S., CAN, I., EREN, R. H., 1998, Removal of titanium impurities from feldspar ores by new flotation collectors, *Minerals Engineering*, 17 (12), 1201-1208

- [36] LIU, Y., QI, T., CHU, J., TONG, Q., ZHANG, Y., 2006, Decomposition of ilmenite by concentrated KOH solution under atmospheric pressure, *Int. J. Miner. Process.*, 81, 79–84
- [37] BELARDI, G., PIGA, L., QUARESIMA, S., SHEHU, N., 1998, Application of physical separation methods for the upgrading of titanium dioxide contained in a fine waste, *Int. J. Miner. Process.*, 53, 145-156
- [38] FAN, X., ROWSON, N. A., 2000, The effect of $Pb(NO_3)_2$ on ilmenite flotation, *Minerals Engineering*, 13 (2), 205-215
- [39] WATSON, J.H.P., BEHARRELL, P.A., 2006, Extracting values from mine dumps and tailings, *Minerals Engineering*, 19, 1580–1587
- [40] WELHAM, N.J., LLEWELLYN, D.J., 1998, Mechanical enhancement of the dissolution of ilmenite, *Minerals Engineering*, 11(9), 827-841
- [41] BULATOVIC, S., WYSLOUZIL, D.M., 1999, Process development for treatment of complex perovskite, ilmenite and rutile ores, *Minerals Engineering*, 12 (12), 1407-1417
- [42] SARKER, M.K., RASHID, A.K.M.B., KURNY, A.S.W., 2006, Kinetics of leaching of oxidized and reduced ilmenite in dilute hydrochloric acid solutions, *Int. J. Miner. Process.*, 80, 223–228
- [43] SASIKUMAR, C., RAO, D.S., SRIKANTH, S., MUKHOPADHYAY, N.K., MEHROTRA, S.P., 2007, Dissolution studies of mechanically activated Manavalakurichi ilmenite with HCl and H_2SO_4 , *Hydrometallurgy*, 88, 154–169
- [44] SVOBODA, J., 2004, *Magnetic Techniques for the Treatment of Materials*, Kluwer Academic Publishers, ISBN: 978-1-4020-2038-4
- [45] YİĞİT, E., ÖZKAN, S. G., 2007, *Flotasyon Yöntemi ve Uygulamaları*, İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Yayınları, İstanbul, ISBN: 978-975-404-784-4
- [46] TEFEK, M., 1979, Rutilin Flotasyon Özellikleri, *Madencilik TMMOB Maden Mühendisleri Odası Dergisi*, 18 (3), 12-17
- [47] EKER, H., 2011, *Krom Cevherlerinin Mgs, Sarsıntılı Masa Ve Flotasyon Yöntemleri İle Zenginleştirilme Olanaklarının Araştırılması*, Bitirme Ödevi, İstanbul Üniversitesi
- [48] CYTEC, 2002, *Mining Chemicals Handbook Revised Edition*, Cytec Industries Inc., U.S.A.

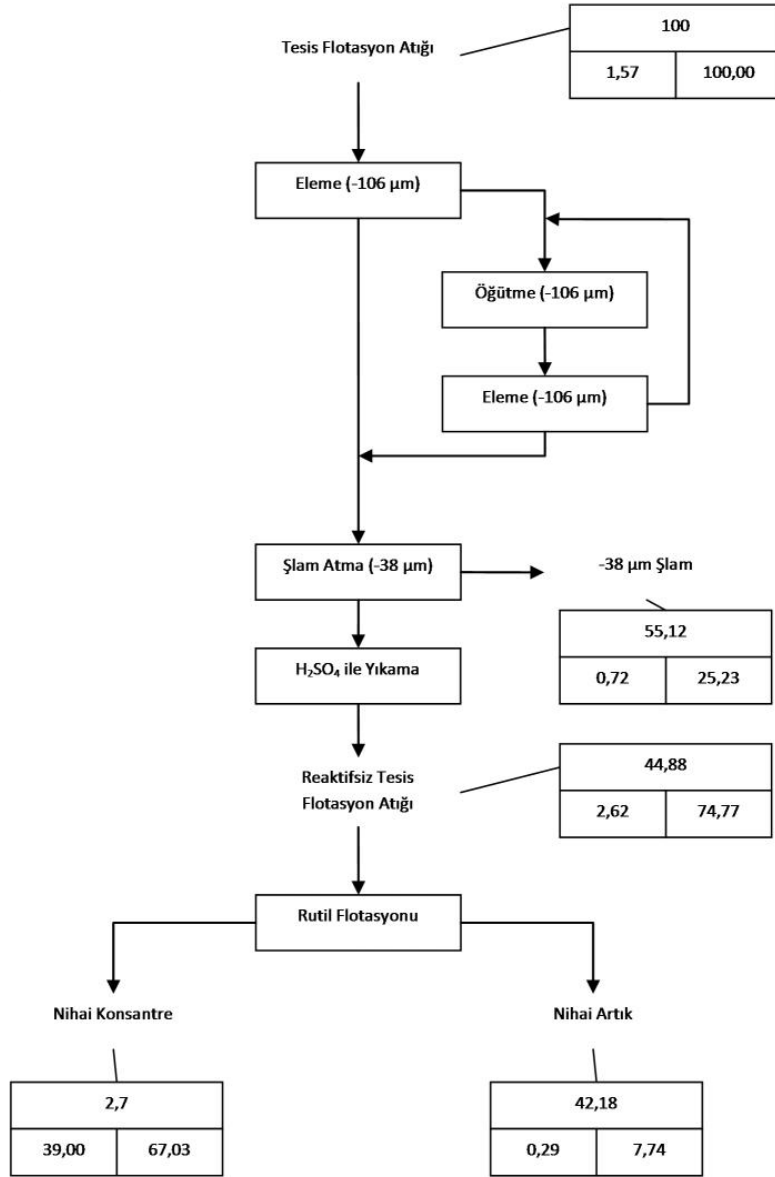
- [49] BULATOVIC, M.S., 2007, *Handbook of Flotation Reagents Chemistry, Theory and Practice: Flotation of Sulfide Ores*, Elsevier Science & Technology Books, ISBN: 0444530290
- [50] BULATOVIC, M.S., 2010, *Handbook of Flotation Reagents Chemistry Vol. 2, Theory and Practice: Flotation of Gold, PGM and Oxide Minerals*, Elsevier Science & Technology Books
- [51] Anon., *Flotation Reagents* [online], <http://www.minefriend.com/template/product20-en.html> [Ziyaret Tarihi: 19 Nisan 2012]
- [52] Anon., 2012, *Pine Oil - Wikipedia, the free encyclopedia* [online], http://en.wikipedia.org/wiki/Pine_oil [Ziyaret Tarihi: 19 Nisan 2012]

EKLER

EK I – DENEYSEL ÇALIŞMALARLA AİT MİKTAR, TENÖR (%TiO₂) VE VERİM ŞEMASI

EK II – PROSES İÇİN ÖNERİLEN AKIM ŞEMASI

Birim Miktar	
%TiO ₂	%Verim



ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında İstanbul'da doğan Mert TERZİ, ilk, orta ve lise öğrenimini İstanbul'da tamamlamış; 2004 yılında Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Maden Mühendisliği bölümünde lisans öğrenimine başlamıştır. 2008 yılında Maden Mühendisi olan Mert Terzi, aynı yıl İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Programı'nda yüksek lisans öğrenimine başlamış, 2012 yılında da İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü Cevher Hazırlama Anabilim Dalı'na Araştırma Görevlisi olarak atanmıştır.