**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

# ESKİŞEHİR BEYLİKOVA BÖLGESİ BARİT VE FLORİT İÇEREN NTE CEVHERİNİN FLOTASYON YÖNTEMİYLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Ceyda ŞAVRAN**

**Cevher Hazırlama Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Cevher Hazırlama Mühendisliği Programı**

**MAYIS 2023**

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

# ESKİŞEHİR BEYLİKOVA BÖLGESİ BARİT VE FLORİT İÇEREN NTE CEVHERİNİN FLOTASYON YÖNTEMİYLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Ceyda ŞAVRAN**
**(505201102)**

**Cevher Hazırlama Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Cevher Hazırlama Mühendisliği Programı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. A. Ekrem YÜCE**

**MAYIS 2023**

İTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 505201102 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Ceyda ŞAVRAN, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "Eskişehir Beylikova Bölgesi Barit ve Florit İçeren NTE Cevherinin Flotasyon Yöntemiyle Zenginleştirilmesi" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

**Tez Danışmanı :** **Prof. Dr. A. Ekrem YÜCE**
İstanbul Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri :** **Prof. Dr. Gülay BULUT**
İstanbul Teknik Üniversitesi

**Doç. Dr. Kenan ÇİNKU**
İstanbul Üniversitesi Cerrahpaşa

**Teslim Tarihi** **: 17.04.2023**
**Savunma Tarihi** **: 10.05.2023**

***Kıymetli teyzem İncilay UZ'a ve Sevgili Aileme,***

## ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca akademik olarak her daim yol gösteren, bilgisini ve desteğini esirgemeyen Tez Danışmanım Prof. Dr. A. Ekrem YÜCE'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmamda bölümümüzün sağladığı tüm imkanları kullanmama izin veren Bölüm Başkanımız Prof. Dr. Feridun BOYLU'ya ve sorularımı yanıtsız bırakmayan, aldığım eğitimdeki katkılarından dolayı tüm bölüm hocalarıma teşekkür ederim.

Tez sürecimde hiçbir sorumu yanıtsız bırakmayan, bana her daim yardımcı olan, fikirlerini esirgemeyen ve desteğini her zaman hissettiğim sevgili Arş. Gör. Esra BAŞTÜRKCÜ'ye sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Mesleğe başladığım günden itibaren yanımda olup bana her türlü desteği esirgemeyen, yükümü hafifleten sevgili iş arkadaşlarım Arş. Gör. Tülay TÜRK'e, Arş. Gör. Zeynep ÜÇERLER'e, Arş. Gör. N.İlkyaz DİNÇ'e ve Arş. Gör. Yusuf E. PURAL'a teşekkürü bir borç bilirim.

İTÜ'ye adım atmamdaki en büyük nedenlerden biri olan, beni her zaman yükseğe taşımak için çabalayan, destek olan ve idealistliğine hayran olduğum, manevi amcam Prof. Dr. İ. Servet TİMUR'a sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvarlarını kullanmama izin veren ve yardımlarıyla tezime katkıda bulunmuş olan Prof. Dr. Orhan ÖZDEMİR'e ve Doç. Dr. Mert TERZİ'ye, analizler için verdikleri desteklerden dolayı İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'ne, ESAN AR-GE'ye, İTÜ Jeokimya Laboratuvarına ve Beril Tanç KAYA'ya teşekkürlerimi sunarım.

Başım her sıkıştığında kapısını çaldığım, düşüncelerini esirgemeden benimle paylaşan, vizyonumu genişleten sevgili hocam Doç. Dr. Hüseyin BAŞTÜRKCÜ'ye sonsuz teşekkürlerimi iletirim.

Hayatımda desteğini her zaman arkamda hissettiğim, düşmeme izin vermeyen, moralimi hep yüksekte tutmak için çabalayan, tezimde de elinden gelen tüm yardımı yapmış olan çok sevgili dostum Arş. Gör. Oğuzhan Mert GÜRKAN'a sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Zamanımın büyük çoğunluğunu birlikte geçirdiğim, beni eğlendiren, destek olan sevgili arkadaşlarım Gülşah GÜVEN'e, Tülin ULUCAN'a, Ceyhun ERMAN'a, Berkan ÖZKAN'a, N. Merve SÜTÇÜ'ye, beni her zaman mutlu eden, derdimi dinleyen, manevi olarak destek olan canım arkadaşlarım Zeynep SEZER'e ve Ezgi AKÇA'ya teşekkür ederim.

En büyük teşekkürü beni bugünlere getiren, bana her türlü desteği sağlayan, tüm imkanlarını bana sunan çok sevgili ailem annem Leyla ŞAVRAN'a, babam Yılmaz ŞAVRAN'a ve ablam Zeynep ŞAVRAN'a sonsuz sevgi ve minnetlerimi sunarım.

Bu tez çalışması, İTÜ Bilimsel Araştırma Projeleri MYL-2021-43026 kodlu proje kapsamında desteklenmiştir. Bu nedenle İTÜ Rektörlüğü'ne teşekkürü bir borç bilirim.

Mayıs 2023

Ceyda ŞAVRAN
Cevher Hazırlama Mühendisi

**İÇİNDEKİLER**

**Sayfa**

**ÖNSÖZ** ..... **vii**
**İÇİNDEKİLER** ..... **ix**
**KISALTMALAR** ..... **xi**
**SEMBOLLER** ..... **xiii**
**TABLO LİSTESİ** ..... **xv**
**ŞEKİL LİSTESİ** ..... **xvii**
**ÖZET** ..... **xix**
**SUMMARY** ..... **xxi**
**1. GİRİŞ** ..... **1**
**2. GENEL BİLGİLER** ..... **5**
2.1. Nadir Toprak Elementleri ..... 5
2.1.1. NTE'lerin kullanım alanları ..... 7
2.1.2. Dünya'da ve Türkiye'de rezerv, üretim, tüketim ve ticareti ..... 10
2.2. Nadir Toprak Minerallerinin Zenginleştirilmesi ..... 16
2.2.1. Gravite ile ayırma ..... 16
2.2.2. Manyetik ve Elektrostatik ayırma ..... 18
2.2.3. Flotasyon ..... 19
2.2.3.1. Flotasyon reaktifleri ..... 21
2.2.3.2. Ultra ince flotasyon yöntemleri ..... 26
2.3. Literatür Çalışmaları ve Dünya'da Uygulanan Proses Örnekleri ..... 30
2.3.1. Literatür çalışmaları ..... 30
2.3.2. Dünya'da uygulanan flotasyon prosesleri ..... 36
2.4. Barit – Florit Mineralleri ve Flotasyonu ..... 43
**3. MALZEME VE YÖNTEM** ..... **53**
3.1. Malzeme ..... 53
3.2. Yöntem ..... 56
3.2.1. Zenginleştirme Yöntemleri ..... 56
3.2.2. Analiz Yöntemleri ..... 60
3.2.2.1. Zeta potansiyel ölçümleri ..... 60
3.2.2.2. XRF (X-ışını floresans) spektrometresi ..... 60
3.2.2.3. ICP – MS (İndüktif eşleşmiş plazma ve kütle spektrometresi) ..... 61
**4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR** ..... **63**
4.1. Ön Zenginleştirme Deneyleri ..... 63
4.2. Flotasyon Deneyleri ..... 69
4.2.1. -10 mikronda yapılan flotasyon deneyleri ..... 69
4.2.1.1. PKO Deneyleri ..... 70
4.2.1.2. Sıralama deneyleri ..... 71
4.2.2. -38 mikronda yapılan flotasyon deneyleri ..... 75
4.2.2.1. Barit flotasyonu ..... 75
4.2.2.2. Barit + florit flotasyonu ..... 79

4.2.2.3. Barit + NTO flotasyonu ..... 86
4.2.3. Kolon flotasyonu deneyleri ..... 94
**6. TARTIŞMA ..... 103**
**KAYNAKLAR ..... 105**
**ÖZGEÇMİŞ ..... 109**

## KISALTMALAR

| | |
|---|---|
| **NTE** | : Nadir Toprak Elementleri |
| **ANTE** | : Ağır Nadir Toprak Elementleri |
| **HNTE** | : Hafif Nadir Toprak Elementleri |
| **NTO** | : Nadir Toprak Oksit |
| **ABD** | : Amerika Birleşik Devletleri |
| **USGS** | : United States Geological Survey |
| **v.d.** | : Ve diğerleri |
| **MIBC** | : Metil İzobütil Karbinol |
| **SEM** | : Taramalı Elektron Mikroskobu |
| **t.y.** | : Tarih yok |
| **XRF** | : X-ışını floresans spektrometresi |
| **ICP-MS** | : İndüktif eşleşmiş plazma ve kütle spektrometresi |
| **PKO** | : Pülpte katı oranı |
| **MTA** | : Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü |
| **IUPAC** | : International Union of Pure and Applied Chemistry |
| **IEP** | : Isoelectric Point |
| **SYN** | : Sıfır Yük Noktası |

**SEMBOLLER**

| | |
|---|---|
| $ | : Dolar |
| µm | : |
| m | : Metre |
| mm | : Milimetre |
| C° | : Santigrat Derece |
| g | : Gram |
| kg | : Kilogram |
| L | : Litre |
| ppm | : Milyonda bir |
| $cm^3$ | : Santimetre küp |
| M | : Molar |
| % | : Yüzde |
| dk | : Dakika |
| Σ | : Toplam |

## TABLO LİSTESİ

**Sayfa**

**Tablo 2.1:** Önemli NTE mineralleri ve kimyasal formülleri. ..... **6**
**Tablo 2.2:** NTE elementleri, rezervleri ve kullanım alanları (Haque v.d., 2014). ..... **8**
**Tablo 2.3:** Ülkelere göre NTE maden üretimleri (USGS, 2023). ..... **12**
**Tablo 2.4:** Dünya'da NTE üretimi yapan başlıca firmalar (Dushyanthaa v.d., 2020). ..... **12**
**Tablo 2.5:** Türkiye'deki potansiyel NTE yataklarının tenörleri (Öztürk v.d., 2019). **13**
**Tablo 2.6:** NTE ihracatı yapan ülkeler (MTA, 2017). ..... **14**
**Tablo 2.7:** NTE ithalatı yapan ülkeler (MTA, 2017). ..... **15**
**Tablo 2.8:** Literatürdeki bastnazitin IEP'deki pH değerleri (Anderson, 2015). ..... **20**
**Tablo 2.9:** NTE flotasyonunda kullanılan kollektörler ve örnekleri. ..... **23**
**Tablo 2.10:** NTE flotasyonunda en sık kullanılan düzenleyiciler ve kullanım nedenleri. ..... **25**
**Tablo 2.11:** Dong Pao prosesi reaktif listesi (Bulatovic, 2010). ..... **41**
**Tablo 2.12:** Dong Pao Kapalı Test (Locked Cycle) sonuçları (Bulatovic, 2010). ..... **42**
**Tablo 2.13:** Tipik olarak barit-florit flotasyonunda kullanılan reaktifler (Bulatovic, 2010). ..... **47**
**Tablo 3.1:** Tüvenan numunedeki NTE içerik ve dağılımları. ..... **54**
**Tablo 3.2:** Tüvenan numune XRF analiz sonucu. ..... **55**
**Tablo 3.3:** 10 mm altına kırılmış Tüvenan numune elek analizi sonuçları ..... **55**
**Tablo 3.4:** Mozley masası deneylerinde uygulanan koşullar. ..... **57**
**Tablo 3.5:** Tez kapsamında kullanılan reaktifler. ..... **59**
**Tablo 4.1:** Farklı koşullardaki dağıtma sonucu elek analizleri. ..... **63**
**Tablo 4.2:** Dağıtılmış cevherde fraksiyonel NTO analiz sonuçları ..... **65**
**Tablo 4.3:** -212+38 µm boyutunda Mozley Masası deneyi sonuçları ..... **67**
**Tablo 4.4:** -150+38 µm boyutunda Mozley Masası deneyi sonuçları ..... **67**
**Tablo 4.5:** -106+38 µm boyutunda Mozley Masası deneyi sonuçları ..... **67**
**Tablo 4.6:** 150 mikron altı boyut gruplarında yapılan kimyasal analiz sonuçları ..... **69**
**Tablo 4.7:** 150 mikron altı boyut gruplarının hesaben birleştirilmiş sonuçları ..... **69**
**Tablo 4.8:** PKO %15 ve %30'da yapılan deney koşulları. ..... **70**
**Tablo 4.9:** %30 PKO ile yapılan barit flotasyonu deneyi sonuçları. ..... **70**
**Tablo 4.10:** %15 PKO ile yapılan barit flotasyonu deneyi sonuçları. ..... **71**
**Tablo 4.11:** Florit flotasyonu deney koşulları ..... **72**
**Tablo 4.12:** Florit flotasyonu deney sonuçları ..... **72**
**Tablo 4.13:** NTO flotasyonu deney koşulları ..... **73**
**Tablo 4.14:** NTO flotasyonu deney koşulları / Sıralama deneyleri. ..... **73**
**Tablo 4.15:** Barit-Florit Toplu flotasyon deneyi koşulları ..... **74**
**Tablo 4.16:** Toplu flotasyon deney sonuçları / Sıralama deneyleri. ..... **74**
**Tablo 4.17:** Barit flotasyonunda kollektör etkisinin incelendiği deney koşulları. ..... **75**
**Tablo 4.18:** B108 kollektörü ile elde edilen deney sonuçları ..... **75**

**Tablo 4.19:** A845 kollektörü ile elde edilen deney sonuçları..... **76**
**Tablo 4.20:** B108 kollektör miktarının incelendiği deney koşulları. ..... **78**
**Tablo 4.21:** 2400 g/t kollektör miktarıyla yapılan barit flotasyonu deney sonuçları. **78**
**Tablo 4.22:** 3000 g/t kollektör miktarıyla yapılan barit flotasyonu deney sonuçları. **78**
**Tablo 4.23:** Ardışık Barit + florit flotasyonları deney koşulları..... **80**
**Tablo 4.24:** 500 g/t NaF kullanılan deney sonuçları. ..... **80**
**Tablo 4.25:** 1000 g/t NaF kullanılan deney sonuçları. ..... **80**
**Tablo 4.26:** Oleat miktarının azaltıldığı florit flotasyonu deney koşulları. ..... **82**
**Tablo 4.27:** Oleat miktarının azaltıldığı deney sonuçları. ..... **82**
**Tablo 4.28:** Florit kollektörü olarak A845 kullanıldığı deney koşulları. ..... **83**
**Tablo 4.29:** Florit kollektörü olarak A845 kullanıldığı deney sonuçları. ..... **83**
**Tablo 4.30:** Temizleme devrelerinin uygulandığı florit deneyi koşulları. ..... **85**
**Tablo 4.31:** Florit temizlemede reaktifin kullanılmadığı deney sonuçları (I.D) ..... **86**
**Tablo 4.32:** Florit temizlemede reaktifin kullanıldığı deney sonuçları (II.D)..... **86**
**Tablo 4.33:** Barit flotasyonu kademesinde uygulanan deney koşulları..... **87**
**Tablo 4.34:** NTO flotasyonu kademesinde uygulanan deney koşulları. ..... **87**
**Tablo 4.35:** F1 kollektörü ile NTO flotasyonu deney sonuçları..... **88**
**Tablo 4.36:**F1 kollektörü ile NTO flotasyonu birleştirilmiş deney sonuçları. ..... **88**
**Tablo 4.37:**F2 kollektörü ile NTO flotasyonu deney sonuçları..... **89**
**Tablo 4.38:**F2 kollektörü ile NTO flotasyonu birleştirilmiş deney sonuçları. ..... **89**
**Tablo 4.39:**Aero 6493 kollektörü ile NTO flotasyonu deney sonuçları. ..... **89**
**Tablo 4.40:**Aero 6493 kollektörü ile NTO flotasyonu birleştirilmiş deney sonuçları. ..... **90**
**Tablo 4.41:**F3 kollektörü ile NTO flotasyonu deney sonuçları..... **90**
**Tablo 4.42:**F3 kollektörü ile NTO flotasyonu birleştirilmiş deney sonuçları. ..... **90**
**Tablo 4.43:** NTO bastırıcı reaktiflerin kullanıldığı deney koşulları. ..... **92**
**Tablo 4.44:**Bastırıcı olarak Okzalat kullanılan deney sonuçları. ..... **92**
**Tablo 4.45:** Bastırıcı olarak Okzalat kullanılan deneyin birleştirilmiş sonuçları. ..... **92**
**Tablo 4.46:**Bastırıcı olarak EDTA kullanılan deneyin sonuçları. ..... **92**
**Tablo 4.47:**Bastırıcı olarak EDTA kullanılan deneyin birleştirilmiş sonuçları..... **93**
**Tablo 4.48:**Köpürtücü kullanılmadan yapılan deneyin sonuçları. ..... **93**
**Tablo 4.49:**Köpürtücü kullanılmadan yapılan deneyin birleştirilmiş sonuçları. ..... **93**
**Tablo 4.50:** Kolonda barit flotasyonu deney sonuçları. ..... **95**

## ŞEKİL LİSTESİ

**Sayfa**

**Şekil 2.1:** Nadir Toprak Elementlerinin periyodik tabloda görünümü. ..... **5**
**Şekil 2.2:** Önemli NTE mineralleri; a)Bastnazit b)Parisit c)Monazit d)Ksenotim. ..... **7**
**Şekil 2.3:** Dünya'daki NTE rezervlerinin oransal dağılımı. ..... **11**
**Şekil 2.4:** Dünya nadir toprak element rezervlerinin ülkeler bazında dağılımı. ..... **11**
**Şekil 2.5:** Sahil kumu zenginleştirilmesi genel akım şeması. ..... **18**
**Şekil 2.6:** pH'ın fonksiyonu olarak bastnazitin zeta potansiyeli (Anderson, 2015). .. **20**
**Şekil 2.7:** Literatürdeki bastnazit zeta potansiyel eğrileri ve parisitin karşılaştırılması. ..... **21**
**Şekil 2.8:** pH'ın fonksiyonu olarak baritin zeta potansiyeli (Anderson, 2015). ..... **21**
**Şekil 2.9:** NTE flotasyonunda kullanılan farklı tip kollektörülerin yapısı: a)karboksilat, b)hidroksamat, c)fosforik asit esteri (Espiritu, 2018). ..... **22**
**Şekil 2.10:** Sıcaklığın bastnazit flotasyonundaki içerik ve verimlere etkisi (Bulatovic, 2010). ..... **22**
**Şekil 2.11:** Kolon flotasyon hücresi (Hacıfazlıoğlu, 2007). ..... **28**
**Şekil 2.12:** Jet flotasyon hücresi (Espiritu, 2018). ..... **29**
**Şekil 2.13:** Imhoflot flotasyon hücresi (Maelgywn, 2022). ..... **30**
**Şekil 2.14:** F8920 ile gerçekleştirilen çalışmada uygulanan akım şeması. ..... **31**
**Şekil 2.15:** Flotasyona beslenen ve flotasyon sonucu elde edilen konsantrelerin elementel dağılımı (Jordens v.d., 2016). ..... **31**
**Şekil 2.16:** SHA yokluğunda ve varlığında barit, kalsit ve bastnazitin zeta potansiyelleri (Xiong v.d., 2020). ..... **32**
**Şekil 2.17:** a) pH'a bağlı OHA varlığında flotasyon verimleri, b) pH 9'da EDTA konsantrasyonuna göre flotasyon verimleri (Cao v.d., 2019). ..... **33**
**Şekil 2.18:** Molycorp Mountain Pass Tesis Akım Şeması 2014 (Anderson v.d., 2016). ..... **37**
**Şekil 2.19:** Bayan Obo basitleştirilmiş proses akım şeması (Li ve Yang, 2014). ..... **39**
**Şekil 2.20:** Dong Pao için geliştirilmiş akım şeması (Bulatovic, 2010). ..... **41**
**Şekil 2.21:** Schuan Mianning Flotasyon Prosesi (Li ve Yang, 2014). ..... **43**
**Şekil 2.22:** Barit minerali. ..... **44**
**Şekil 2.23:** Florit minerali ..... **45**
**Şekil 2.24:** Barit ve floritin birlikte yüzdürüldüğü akım şeması (Yu v.d., 2014). ..... **49**
**Şekil 2.25:** pH 8.5'da barit ve floritin sitrik asit konsantrasyonuna bağlı flotasyon verimleri (NaOl: 1.5x10-4 mol/L) (Liu v.d., 2020). ..... **50**
**Şekil 2.26:**Sitrik asit (8x10-5 mol/L) ve NaOl (1.5x10-4 mol/L) varlığında barit ve floritin pH'ya bağlı flotasyon davranışları (Liu v.d., 2020). ..... **50**
**Şekil 3.1:** Eskişehir - Beylikova Bölgesi numune alımı. ..... **53**
**Şekil 3.2:** NTE oransal dağılımı. ..... **54**
**Şekil 3.3:** Tüvenan cevhere ait modal mineraloji analizi. ..... **55**
**Şekil 3.4:** Tüvenan cevhere ait optik mikroskop görüntüsü. ..... **55**
**Şekil 3.5:** Numune hazırlık işlemleri akım şeması. ..... **56**
**Şekil 3.6:** Wemco Mekanik Dağıtıcı. ..... **57**

**Şekil 3.7:** Tez kapmasında uygulanan genel akım şeması. ..... **58**
**Şekil 3.8:** Denver flotasyon makinesi ve Flotasyon kolonu. ..... **59**
**Şekil 3.9:** Zeta potansiyel ölçümlerinde kullanılan cihaz. ..... **60**
**Şekil 3.10:** XRF cihazı. ..... **61**
**Şekil 4.1:** Farklı koşullarda yapılan dağıtmalar sonucu elde edilen elek altı eğrileri. **64**
**Şekil 4.2:** Tüvenan cevher ve dağıtma uygulanmış cevherin elek altı eğrileri. ..... **65**
**Şekil 4.3:** Mozley Masası öncesi uygulanan akım şeması. ..... **66**
**Şekil 4.4:** A: -106+38 mikron boyut grubundaki -38 mikronun NTO dağılımı, B: -150+38 mikron boyut grubundaki -38 mikronun NTO dağılımı, C: -212+38 mikron boyut grubundaki -38 mikronun NTO dağılımı ..... **68**
**Şekil 4.5:** Flotasyon için numune hazırlığında uygulanan akım şeması ..... **68**
**Şekil 4.6:** İlk olarak NTO'nun yüzdürüldüğü deney. ..... **73**
**Şekil 4.7:** Barit mineralinin pH-Zeta potansiyel profili. ..... **77**
**Şekil 4.8:** Kollektör konsantrasyonu- Zeta potansiyel profili. ..... **77**
**Şekil 4.9:** NaF miktarına göre batan ürünlerde kalan $CaF_2$ içerik ve verimleri. ..... **81**
**Şekil 4.10:** Ardışık Barit + florit flotasyonları deney akım şeması. ..... **81**
**Şekil 4.11:** Florit kademesi flotasyon kinetiği grafiği ..... **85**
**Şekil 4.12:** Barit+ NTO flotasyon deneyi akım şeması. ..... **88**
**Şekil 4.13:** a: NTO yüzen ürününde NTO ve CaF2 verimleri, b: NTO yüzen ürününde toplam NTO içeriği ..... **91**
**Şekil 4.14:** Barit'in yüzdürüldüğü kolon flotasyonu deney akım şeması. ..... **95**
**Şekil 4.15:** Kolonda barit flotasyonu. ..... **95**

# ESKİŞEHİR BEYLİKOVA BÖLGESİ BARİT VE FLORİT İÇEREN NTE CEVHERİNİN FLOTASYON YÖNTEMİYLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

## ÖZET


Nadir toprak elementleri (NTE), sahip olduğu özellikler sayesinde yüksek teknoloji gerektiren ürünlerde kullanılmakta olup, stratejik öneme sahip olmaları ile son zamanlarda gündemdedir.

Doğada yaklaşık 250 NTE minerali mevcuttur ancak bu minerallerin büyük çoğunluğunda NTE eser miktarda bulunmaktadır. Dünyada içeriği yüksek olarak bulunan ve ekonomik değer taşıyan 3 mineral vardır: basnazit, monazit ve ksenotim. NTE'lerin fiziksel ve kimyasal olarak benzerlikleri sebebiyle mineral zenginleştirmesi ve uç ürün olarak üretilmesi ayrışma zor gerçekleştiği için oldukça yoğun ve kompleks bir proses dizgesi gerektirmektedir.

Dünya rezervinin yaklaşık %40'ına sahip olan ve üretici olarak tekel konumunda bulunan Çin, ihracata sınırlamalar getirmiştir. Bu sınırlamalar ile birlikte yüksek teknoloji üreten ülkeler NTE metal ve alaşımları için hem kaynak arayışı hem de üretim yöntemleri üzerine birçok AR-GE faaliyetleri yürütmektedir. Bu kapsamda ülkemizde de son yıllarda AR-GE faaliyetleri hız kazanarak, Eskişehir-Beylikova Bölgesinde rezervi tespit edilmiş olan NTE mineralinin üretimine yönelik çalışmalar yapılmaktadır. Bu amaçla, ETİ Maden İşletmeleri tarafından pilot çaplı konsantre tesisi kurulum aşamasına getirilmiştir. Bu yatakta belirlenen cevher bastnazit olarak bilinmekte iken son çalışmalarda Parisit olduğu ortaya koyulmuştur. Parisit, florakarbonatlı bir cevher olup basnazit ile benzer yüzey özelliklerine sahiptir. Dünyadaki örneklere bakıldığında basnazit içeren yatakların birçoğunda parisit de mevcuttur. Bu cevherlerin zenginleştirme yöntemi seçimine bakıldığında Basnazit/Parisit içeren yatakların hemen hepsinde farklı proses akım şemaları ile karşılaşılmaktadır. Bunun sebebi, NTE içeren yatakların yan kayaçlarının gösterdiği çeşitlik ve tane serbestleşme boyutudur. Ülkemizde, literatür verilerine bakıldığında, Eskişehir-Beylikahır NTE mineralinden konsantre eldesine yönelik yayınlanmış sistematik ve ekonomik değer taşıyan bir çalışma olmaması ve NTE flotasyonunun süregelen bir problem olması bu çalışmanın itici gücünü oluşturmaktadır.

Bu tez kapsamında, ince boyutta (-10 mikron) serbestleştiği bilinen NTE minerallerinin cevherin -38 mikron boyut grubunda flotasyon yöntemi alternatifleri (klasik ve kolon flotasyonu) ile zenginleştirme olanaklarının incelenmesi, ve zenginleştirme koşullarının optimizasyonu amaçlanmıştır.

Flotasyon öncesi ön konsantre hazırlamak amacıyla ilk olarak tüvenan cevhere uygulanacak olan dağıtma işleminin optimizasyonu yapılmış ve %75 PKO'da 15 dk koşullarında dağıtılmış cevherde $d_{80}$: 0,6 mm, $d_{50}$: 0,09 mm olarak elde edilmiştir.

Tüvenanda %5 olan NTO içeriği dağıtma yapılmış cevherin -38 mikron boyut grubunda %11'lere yükselmiştir. Dağıtma sonucunda alınan numuneler belirli boyutların altına indirilerek -212+38, -150+38, -106+38 μm boyut gruplarında gravite

ile zenginleştirme deneyleri yapılmıştır. Mozley masasının kullanıldığı deneyler sonucunda %85,6 $BaSO_4$ ve %8,7 $CaF_2$ içerikli ağır bir ürün elde edilmiştir. Gravite ayrımı sonucunda ileri çalışmalar için -150+38 µm boyut fraksiyonunun gravite ayrımı için optimum aralık olarak belirlendiği sonucuna varılmıştır. Bu boyut grubunda NTO'ların ortalama %87'sinin -38 mikrona geçtiği ve içeriklerinin %8,5 olduğu görülmektedir. Sonuçta, -150+38 µm üst boyut grubunun iri boyutta zenginleştirme, -38 µm boyutunda ise NTO zenginleştirme çalışmalarının yapılmasına karar verilmiştir.

-38 µm boyut grubu içinde -10 µm'da yoğunlaştığı belirtilen NTO'ların dağılımlarını görebilmek için hidrosiklon kullanılarak bu boyut grubu ayrılmıştır. Yapılan analiz sonucuna göre -10 µm'da NTO içeriğinin %13'lerde olmakla beraber dağılımları %70'lerde olduğu belirlenmiştir. -38 µm boyut grubunda ise NTO içeriği %9,5 civarında ve dağılımı %85'lere yükselmektedir.

Bu verilerden hareketle, flotasyon deneyleri hem -10 mikron hem de -38 mikronda boyut gruplarında yapılmıştır. -38 mikronda yapılan deney sonuçlarında, bu boyutta elde edilen barit konsantresinin $BaSO_4$ içeriği, yaklaşık %90'a yüksetilerek %37 verimle kazanılmıştır. Baritten sonra NTO flotasyonu yapılmış, farklı toplayıcıların etkisi incelenmiştir. Bu durumda, Çin'li bir firma tarafından temin edilen F2 kollektörünün NTO'lar için en seçimli reaktif olduğu belirlenmiştir. Tüm NTO deneyleri göz önüne alındığında girene göre (-38 mikron boyut grubu) toplam %9,5 NTO içeriğinin ancak %12'ler mertebesine çıkarılabildiği belirlenmiştir. Bu durum NTO minerallerinin çok ince boyutlarda serbestleşmesi ve bu boyutlarda klasik flotasyonun zorlukları nedeniyle istenilen içerik ve verimlere ulaşılamadığı biçiminde değerlendirilmiştir.

## ENRICHMENT OF ESKİŞEHİR BEYLİKOVA REGION REE ORE CONTAINING BARITE AND FLUORITE BY FLOTATION METHOD

## SUMMARY

Rare earth elements (REE) are used in products that require high technology, thanks to their properties, and have been on the agenda recently due to their strategic importance.

There are approximately 250 REE minerals in nature, but most of these minerals have trace amounts of REE. There are 3 minerals with high content and economic value in the world: basnasite, monazite and xenotime. Due to the physical and chemical similarity of REEs, mineral enrichment and production as end-products require a very intense and complex process sequence, since decomposition is difficult.

China, which has about 40% of the world's reserves and has a monopoly position as a producer, has imposed restrictions on exports. With these limitations, countries producing high technology carry out many R&D activities on both the search for resources and production methods for REE metals and alloys. In this context, R&D activities have gained momentum in our country in recent years, and studies are carried out for the production of REE mineral, whose reserve has been determined in Eskişehir-Beylikova Region. For this purpose, a pilot-scale concentrate plant was brought to the stage of installation by ETİ Maden. While the ore determined in this deposit is known as bastnasite, in recent studies it has been revealed to be Parisite. Parisite is a fluorocarbonate ore and has surface properties similar to basnasite. When we look at the examples in the world, parisite is also present in most of the deposit containing basnasite. Considering the separation method of these ores, different process flow charts are encountered in almost all of the deposits containing basnasite/parisite. The reason for this is the diversity and grain liberation size of the host rocks of the REE-bearing deposits. Considering the literature data in our country, the fact that there is no systematic and economic study published on the production of concentrate from Eskişehir-Beylikova REE mineral and that REE flotation is an ongoing problem constitutes the driving force of this study.

Within the scope of this thesis, it is aimed to investigate the enrichment possibilities of REE minerals known to be released in ultrafine size (-10 microns) with flotation method alternatives (classical and column flotation) in the -38 micron size group of the ore, and to optimize the enrichment conditions.

In order to prepare pre-concentrate before flotation, the scrubbing process to be applied to the ore was optimized first and $d_{80}$: 0.6 mm, $d_{50}$: 0.09 mm were obtained in the scrubbed ore at 75% solid ratio under 15 min conditions. The REO content, which was 5% in the ore increased to 11% in the -38 micron size group of the scrubbed ore. The samples taken as a result of scrubbing were reduced below certain dimensions and enrichment experiments with gravity were carried out in size groups of -212+38, -150+38, -106+38 μm.

As a result of the experiments using the Mozley table, a heavy product with 85.6% $BaSO_4$ and 8.7% $CaF_2$ content was obtained. As a result of gravity separation, it was concluded that -150+38 μm size fraction was determined as the optimum range for gravity separation for further studies.

In this size group, it is seen that 87% of REOs on average pass to -38 microns and their content is 8.5%. As a result, it was decided to carry out coarse enrichment studies for the -150+38 μm upper size group and REO enrichment studies for -38 μm size.

In order to see the distributions of REOs, which are stated to be liberated at -10 μm within the -38 μm size group, this size group was separated by using a hydrocyclone. According to the results of the analysis, it was determined that the REO content at -10 μm was around 13%, but their distribution was around 70%. In the -38 μm size group, the REO content is around 9.5% and the distribution rises to 85%.

Based on these data, flotation experiments were performed in both -10 micron and -38 micron size groups. In the results of the experiment performed at -38 microns, the $BaSO_4$ content of the barite concentrate obtained at this size was increased to approximately 90% and recovery was 37%. REO flotation was performed after barite flotation and the effect of different collectors was examined. In this case, the F2 collector was determined to be the most selective reagent for REOs. Considering all NTO experiments, it has been determined that the total REO content of 9.5% can only be increased to the order of 12%, according to the feed material (-38 micron size group). This situation has been evaluated as the liberation of REO minerals in very fine sizes and the desired content and yields cannot be achieved due to the difficulties of classical flotation at these sizes.

# 1. GİRİŞ

Nadir toprak elementleri (NTE), yüksek teknoloji ve savunma sanayi gibi stratejik alanlarda kullanımı sebebi ile ön plana çıkan metallerdir. Nadir toprak elementleri (NTE), periyodik tablodaki 17 elementi tanımlamaktadır. Atom numaraları 57'den 71'e uzanan toplam 15 element (lantanit grubu) ve yanında 3B grubunda yer alan skandiyum ve itriyum bu gruba dahildir. Bu elementlerin "nadir" olarak nitelendirilmesi, zenginleştirme yöntemleriyle seçimli olarak birbirlerinden ayrılmalarının ve saf halde elde edilmelerinin zorluğundan kaynaklanmaktadır (Suli v.d., 2017; Goodenough v.d., 2018).

Nadir toprak metallerinin artan önemiyle beraber Çin hükümeti 2007'de nadir toprak metallerini "stratejik emtialar" olarak tanımlamıştır. NTE'lerin stratejik elementler olarak anılmasının sebeplerinden biri de savunma sanayisinde kritik rol almalarıdır. Bununla birlikte yenilenebilir enerji, hibrid araçlar, kalıcı mıknatıslar ve katalizörler gibi yüksek teknoloji gerektiren alanlarda kullanılmaktadır. Çin, tedarik zinciri boyunca nadir toprak metallerinin üretimine hakimdir ve sahip olduğu NTE rezervleriyle beraber üretimindeki artış sayesinde tekel konumundadır (Schüler v.d., 2011; Mancheri, 2015). Çin'in ihracat kısıtlamasına gitmesi ile dünya çapında bu metallerin üretimine yönelik çalışmalara ağırlık verilmiştir.

2022 USGS verilerine göre dünya nadir toprak rezervleri yaklaşık 130 milyon tondur. NTE rezervleri ülkelere göre en yüksek rezervler Çin, Vietnam ve Brezilya'da bulunmaktadır.

Nadir toprak elementlerinin kullanımına bakılacak olursa; 1890'lı yıllarda başlayan ve teknolojinin de ilerlemesi ile artarak devam eden trend göze çarpmaktadır. NTE'ler oksit, metal ve değişik kimyasal bileşikler olarak pazarlanıp kullanıldığı gibi yüksek sıcaklıkta dayanıklı olmaları nedeniyle kaliteli metal alaşım üretiminde de kullanılmaktadır. Katkı maddesi olarak NTE'leri içeren malzemeler kararlı, yüksek sıcaklık ve korozyona dayanıklı hafif malzemelerdir. NTE'lerin yüksek elektrik iletkenliği, güçlü manyetizma ve yüksek parlaklık gibi benzersiz fiziksel ve kimyasal

özellikleri bu elementleri vazgeçilmez bir konuma taşımıştır (Dushyanthaa vd., 2020). Nadir toprakların bilinen en önemli kullanım alanları katalizörler, nadir toprak mıknatısları, alaşımlar, toz üretimi ve fosforlardır. NTE'lerin en önemli kullanım alanlarından biri olan temiz teknoloji kapsamında yer alan ve yenilenebilir enerjinin en önemli kaynakları olan güneş panelleri ve rüzgar türbinleri için NTE'ler anahtar rol oynamaktadır (Suli v.d., 2017; Dushyanthaa v.d., 2020).

Nadir toprak elementlerinin birincil kaynaklardan konsantre üretim proseslerinde birçok parametre göz önünde bulundurulmalıdır. Zenginleştirme işlemlerinde seçilecek olan yöntemlere karar verilirken en temel unsurlar NTE mineral tipi, tane serbestleşme boyutu ve gang mineralleridir. NTE'ler oksit, fosfat, silikat, karbonat gibi farklı formlarda cevherleşmekte ve her bir tür farklı tip yataklarda oluşmaktadır. Bu yataklarda oluşan NTE minerali aynı olsa bile cevherleşme çok farklı olmakta, yan kayaçlar ve tane serbestleşmesi çeşitlilik göstermektedir. Dolayısı ile keşfedilen ve işletilen her bir saha için uygulanacak yöntem ve proses akım şeması farklılık göstermektedir (Goodenough v.d., 2017).

NTE içeren ticari mineraller; bastnasit (%75 NTE), ksenotim (%61 NTE) ve monazit'tir (%71 NTE). Dünya nadir toprak mineralleri üretiminin (oksit olarak) yaklaşık %80'i bastnazit, %4'ü monazit ve ksenotim, geriye kalanı da diğer kaynaklardan üretilmektedir.

Ülkemizde yapılan rezerv çalışmalarında, MTA Genel Müdürlüğü 1959 yılında, Eskişehir ili Sivrihisar ilçesinin 40 km kuzeybatısındaki Kızılcaören, Karkın ve Okçu köyleri arasındaki 15 $km^2$'lik bir alanda yaptığı çalışmalar sonrası ortalama %0,212 $ThO_2$ , %37,44 $CaF_2$, %31,04 $BaSO_4$ ve %3,14 nadir toprak oksit içeren Beylikova NTE mineraller rezervini belirlemiştir (MTA, 2017). Eskişehir-Kızılcaören'deki NTE ve Th kaynağı olan bu yatak karmaşık mineralleşmeye sahip olup, değerli mineraller olarak florit, barit ve bastnazit içermektedir. Nadir toprak elementlerin çoğu bastnazit içeriğinde yer almaktadır (MTA, 2017). 1980-84 yılları arasında yapılan rezerv çalışmaları sonucunda Eskişehir Beylikahır bölgesinde 11.368.075 ton Florit, 9.424.424 ton Barit ve 953.587 ton NTO ($CeO_2$, $La_2O_3$, $Nd_2O_3$) olduğu tespit edilmiştir. 2017 yılında MTA'nın yayınlamış olduğu raporda, ortalama %3 NTO

tenörlü 4.000.000 ton rezerv olduğu bildirilmektedir. Günümüzde hala sondaj çalışmaları devam etmekte olup rezerv artışının söz konusu olduğu bilinmektedir.

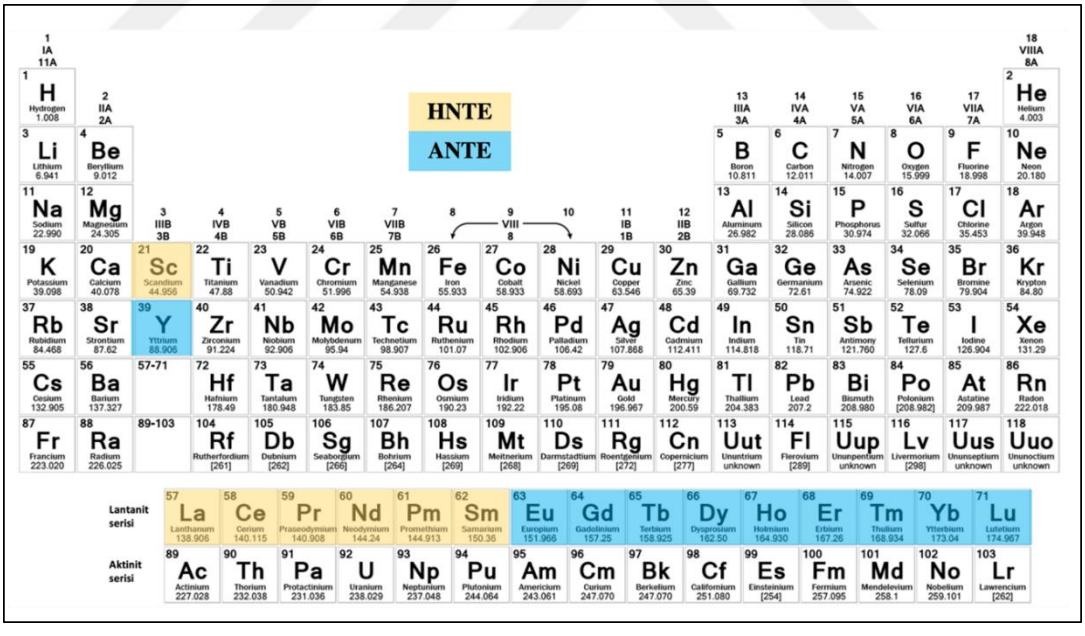
Ülkemiz nadir toprak elementlerinin elde edilmesi konusunda dışa bağımlıdır. Bu yüzden konsantre üretimi ile ilgili pilot ölçekte tesis kurulması kararı alınmıştır. Bu pilot tesisin konsantre üretiminde, özellikle ince boyutta (-10 mikron) serbestleştiği bilinen NTE mineralinin gerek boyut gerekse gang mineralleri ile benzer özelliklere sahip olması flotasyon ile zenginleştirilmesinde problem oluşturmaktadır. Bu tez çalışması kapsamında, Eskişehir-Beylikova Bölgesi'nde bulunan Florit-Barit-NTE içerikli cevherden NTO minerallerinin flotasyon ile zenginleştirilme olanakları araştırılmıştır. Bu kapsamda başlangıçta ön zenginleştirme yöntemi olarak dağıtma, öğütme ve sınıflandırma işlemleri uygulanmış ve elde edilen -38 mikron boyutunda cevher üzerinde nihai zenginleştirme üzerine deneyler yapılmıştır. NTO'ların zenginleştirme boyutunu belirlenmiş, ardından literatür verileri baz alınarak seçilen reaktiflerin optimizasyonu yapılarak, en uygun proses akım şemasının kurgulanması çalışılmıştır.

Bu tez, nadir toprak elementleri hakkındaki genel bilgileri, fiziksel ve fizikokimyasal zenginleştirme yöntemlerini, deneyde kullanılan malzemeleri, yöntemleri, deney sonuçlarını içermektedir.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Nadir Toprak Elementleri

Nadir toprak elementleri (tez içeriğinde NTE olarak kısaltılmıştır), Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) tarafından tanımlandığı gibi, periyodik tablodaki 15 lantanit ile birlikte itriyum ve skandiyumu içeren 17 elementi kapsar (Şekil 2.1). NTE'ler genellikle hafif nadir toprak elementleri (HNTE'ler) ve ağır nadir toprak elementleri (ANTE'ler) olarak iki alt gruba ayrılır. $^{57}$La'dan $^{63}$Eu'ya kadar olan elementler HNTE olarak kabul edilirken, Y dahil $^{64}$Gd'den $^{71}$Lu'ya kadar olan elementler ANTE olarak sınıflandırılır (Mclemore, 2015). Skandiyum ve itriyum, lantanitlerle aynı cevher yataklarında bulunma eğiliminde oldukları ve benzer kimyasal özellikler sergiledikleri için NTE olarak kabul edilir (Balaram, 2019).




**Şekil 2.1:** Nadir Toprak Elementlerinin periyodik tabloda görünümü.

Doğada NTE'ler, reaktiviteleri nedeniyle altın, bakır ve gümüş gibi bireysel doğal metaller olarak bulunmaz, bunun yerine çok sayıda cevherle birlikte, minör veya majör bileşenler olarak bulunur (Balaram, 2019). Yer kabuğunda 137.8 ppm HNTE ve 31.3 ppm ANTE olmak üzere toplamda 169.1 ppm NTE bulunmaktadır. HNTE'lerin çoğu, krom, nikel, bakır, çinko, kalay, tungsten veya kurşun gibi endüstriyel metaller kadar

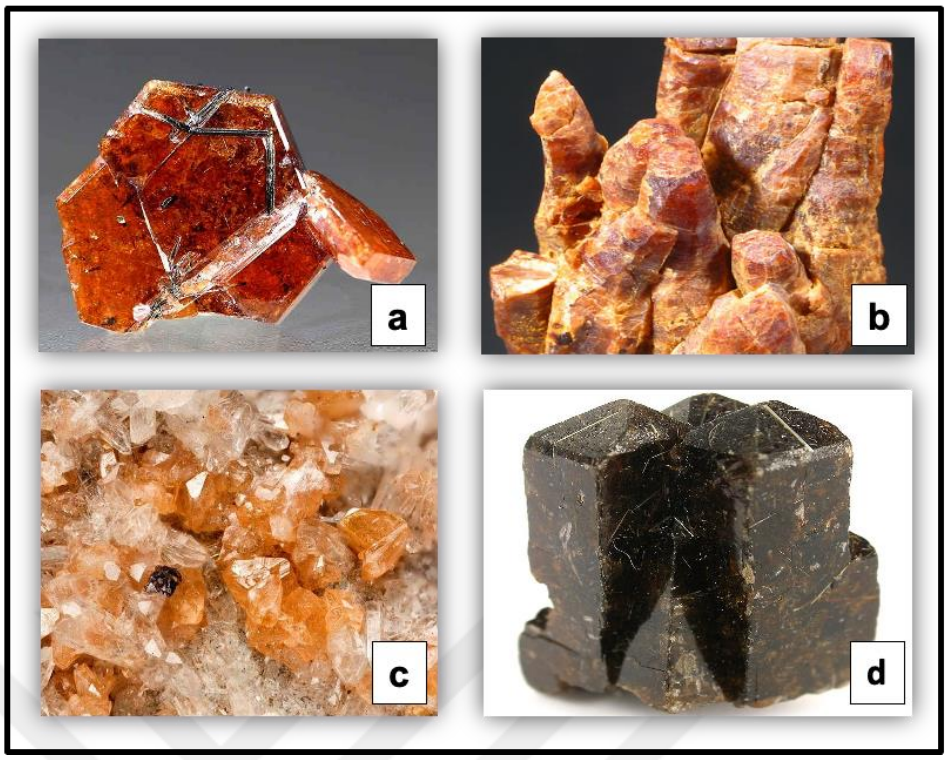
yer kabuğunda benzer miktarlarda bulunurlar. Bu nedenle aslında NTE'ler nadir değildir. NTE'lerin nadir olarak anılmasının asıl nedeni, dağıldıkları yataklarda düşük konsantrasyonlarda ve genellikle ekonomik cevher yatakları olarak yoğunlaşmamalarıdır. Bu nedenle, onları ekonomik cevher yatakları oluşturacak kadar önemli miktarlarda bulmak alışılmadık bir durumdur (Balaram, 2019; Dushyantha v.d., 2020). Bu nedenle başka bir malzemenin yan ürünü olarak çıkarılması oldukça yaygındır. Örneğin, Çin'deki Bayan Obo Madeni'nin birincil ürünü demir cevheridir, ancak Bayan Obo, yan ürün olarak dünyadaki NTE'nin çoğunu da üretmektedir (Keller ve Anderson, 2018).

Doğada, önemli NTE'leri içeren 250'yi aşkın mineral bulunmaktadır. Bu minerallerden en önemlilerinin isimleri ve kimyasal formülleri Tablo 2.1'de görülmektedir. NTE'ler temel olarak 4 farklı şekilde yataklanmışlardır. Bunlar; karbonatit, alkali-volkanik, plaser yataklar ve iyon adsorpsiyon killerdir. Şekil 2.2'de önemli NTE mineralleri görülmektedir.

**Tablo 2.1:** Önemli NTE mineralleri ve kimyasal formülleri.

| Mineral | Formül | Cevher Tipi |
|---|---|---|
| Allanit | $(Y,Ln,Ca)_2\ (Al,Fe^{3+})_3\ (SiO_4)_3\ (OH)$ | Silikat |
| Apatit | $(Ca,Ln)_5\ (PO_4)_3\ (F,Cl,OH)$ | Fosfat |
| Bastnazit | $(Ln,Y)(CO_3)F$ | Florokarbonat |
| Ödiyalit | $Na_4\ (Ca,Ln)_2\ (Fe^{2+},Mn^{2+},Y)ZrSi_8\ O_{22}\ (OH,Cl)_2$ | Silikat |
| Fergüsonit | $(Ln,Y)NbO_4$ | Oksit |
| Loparit | $(Ln,Na,Ca)(Ti,Nb)O_3$ | Oksit |
| Monazit | $(Ln,Th)PO_4$ | Fosfat |
| Parisit | $Ca(Ln)_2\ (CO_3)_3\ F_2$ | Florokarbonat |
| Piroklor | $(Ca,Na,Ln)_2\ Nb_2\ O_6\ (OH,F)$ | Oksit |
| Sinçisit | $Ca(Ln)(CO_3)_2\ F$ | Karbonat |
| Ksenotim | $YPO_4$ | Fosfat |
| Zirkon | $(Zr,Ln)SiO_4$ | Silikat |

NTE'ler karbonat, silikat, oksit ve fosfat formlarında bulunabilirler (Dostal, 2017). Genel olarak, HNTE'ler karbonatlar ve fosfatlarda yoğunlaşırken, ANTE'ler oksitlerde ve fosfatların bir kısmında yoğunlaşmıştır (Kanazawa ve Kamitani, 2006). Bastnazit ve monazit, NTE yataklarında bulunan en yaygın NTE mineralleridir. Bu nedenle, küresel NTE üretiminin çoğu, ksenotim ile birlikte bastnazit ve monazitten sağlanmaktadır (Haque v.d., 2014; Zhou v.d., 2017).




**Şekil 2.2:** Önemli NTE mineralleri; a)Bastnazit b)Parisit c)Monazit d)Ksenotim.

### 2.1.1. NTE'lerin kullanım alanları

NTE, benzersiz manyetik, fosforlu ve katalitik özellikleri sayesinde teknoloji dünyamız için son derece önemli hale gelen elementlerdir. Bu elementler, cep telefonları ve televizyonlardan LED ampullere ve rüzgar türbinlerine kadar uzanan teknolojiler için kritik öneme sahiptir. Tarım, tıp ve çevresel etkileri ile birlikte uygulamaları ve farklı alternatif uygulamalarda da NTE kullanımı için arayışlar günden güne artmaktadır. Özellikle son yıllarda yaygınlaşan yeşil teknoloji uygulamalarındaki kullanımı NTE'yi vazgeçilmez hale getirmiştir. Son otuz yılda, bilgisayar belleği, DVD'ler, şarj edilebilir piller, otokatalitik dönüştürücüler, süper mıknatıslar, cep telefonları, LED aydınlatma, cam katkı maddeleri, fosfat bağlayıcı maddeler, güneş panelleri, manyetik rezonans görüntüleme (MRI) ve süper iletkenler gibi çeşitli teknoloji cihazlarında NTE ve alaşımlarının uygulamalarında bir patlama olmuştur. Çeşitli NTE bileşikleri, her elektrikli araca ve hibrit elektrikli araçlara güç sağlayan akıllı pillerde bulunur. Eşsiz fiziksel, kimyasal, manyetik, lüminesans özellikleri nedeniyle bu elementler, düşük enerji tüketimi, daha yüksek verimlilik, minyatürleştirme, hız, dayanıklılık ve termal kararlılık gibi birçok teknolojik avantajın elde edilmesine yardımcı olur. Son yıllarda, talep özellikle daha hızlı, daha hafif, daha küçük ve daha verimli olan enerji tasarruflu cihazlara (yeşil teknoloji) artmaktadır (Balaram, 2019; Dushyantha v.d., 2020).

NTE'lerin modern teknolojide kullanılması, diğer malzemelere olan gereksinimi azaltmış ve kullanıldığı ürünlerin verimliliğini yüksek oranda artırmıştır. Bu elementler; metaller, alaşımlar, oksitler ve klorürler gibi farklı kimyasal formlarda kullanılmaktadır. Kalıcı mıknatıslarda Pr, Nd, Gd, Dy ve Tb kullanımı baskın NTE uygulaması olarak kabul edilir. La ve Ce, NTE'lerin ikinci en yüksek kullanımı olan katalitik bileşiklerde dengeleyici olarak kullanılır (Dushyantha v.d., 2020). NTE elementleri, yerkabuğunda bulunma oranları, rezervleri ve kullanım alanları Tablo 2.2'de verilmiştir

**Tablo 2.2:** NTE elementleri, rezervleri ve kullanım alanları (Haque v.d., 2014).

| Element | Yerkabuğunda Bulunuş (ppm) | Rezerv (ton) | Kullanım Alanı |
|---|---|---|---|
| Lantan (La) | 32 | 22.600.000 | Hibrit motorlar, metal alaşımlar, katalizörler, fosforlar, karbon ark lambaları, çakmak taşı |
| Seryum (Ce) | 68 | 31.700.000 | Katalizörler (petrol arıtma), metal alaşımları, fosforlar, korozyon koruması, karbon ark lambaları, çakmak taşı |
| Praseodimiyum (Pr) | 9.5 | 4.800.000 | Mıknatıslar, karbon ark lambaları, optik fiberler |
| Neodimyum (Nd) | 38 | 16.700.000 | Katalizörler (özellikle petrol arıtma), laptoplardaki sabit sürücüler, kulaklıklar, hibrit motorlar, Nd-Fe-B mıknatıslar |
| Prometiyum | Bilinmiyor | Bilinmiyor | Nükleer pil |
| Samaryum (Sm) | 7.9 | 2.900.000 | Sm-Co mıknatıslar, camda IR absorpsiyonu |
| Öropyum (Eu) | 2.1 | 244.333 | TV ve bilgisayarlar için kırmızı ekran (%5 Eu, %95 Y), yeşil fosfor (%2 Eu) |
| Gadolinyum (Gd) | 7.7 | 3.622.143 | Mıknatıslar, nükleer manyetik rezonans görüntüleme, fosforlar |
| Terbiyum (Tb) | 1.1 | 566.104 | Fosforlar (özellikle floresan lambalar), mıknatıslar |
| Disprosyum (Dy) | 6 | 2.980.000 | Mıknatıslar, hibrit motorlar, Nd-Fe-B mıknatısların gücünü artırma |
| Holmiyum (Hm) | 1.4 | Bilinmiyor | Cam renklendirici, lazerler |
| Erbiyum (Er) | 3.8 | 1.850.000 | Kırmızı, yeşil fosforlar, fiber optik iletimi için yükselteçler, cam eriyiklerinde pembe, güneş gözlükleri |
| Tulyum (Tm) | 0.48 | 334.255 | Medikal X-ışını üniteleri—X-ışınına duyarlı fosforlar |
| İterbiyum (Yt) | 3.3 | 1.900.000 | Lazerler, çelik alaşımları- tane inceltici, stres sensörleri |
| Lütesyum (Lu) | Bilinmiyor | 395.000 | Petrol rafinerisinde katalizörler, Pozitron emisyon tomografisi için dedektörlerde kullanılan Ce katkılı Lu-cam — PET |
| İtriyum (Y) | 30 | 9.000.000 | Kırmızı fosforlar, floresan lambalar, metaller, Y-Fe-garnet rezonatörleri, seramikler |
| Skandiyum (Sc) | 22 | Bilinmiyor | Havacılık endüstrisi için alüminyum-skandiyum alaşımları, savunma endüstrisi, yüksek yoğunluklu deşarj ışığı |

Nadir toprak elementleri, neodimyum-demir-bor mıknatısların (neodimyum mıknatıslar, Nd-mıknatıslar) ve samaryum kobalt mıknatıslarının bir parçasıdır. Her

ikisi de kalıcı mıknatıs grubuna aittir. Neodimyum mıknatıslar mevcut en güçlü mıknatıslardır ve samaryum kobalt mıknatısları gibi diğer kalıcı mıknatısları 2,5 kat ve diğer alüminyum ve demir bazlı mıknatısları 7 – 12 kat aşar. Toplam nadir toprak uygulamasında mıknatısların payı, küresel hacim açısından yaklaşık %20'dir. Güçlü neodimyum mıknatıslar, küçük hoparlörler ve sabit diskler gibi elektrikli cihazların minyatür uygulamalarının tasarlanmasını sağlamaktadır. Diğer iki geniş uygulama alanı, hibrit elektrikli araçlarda, plug-in hibrit elektrikli araçlarda, elektrikli araçlarda ve rüzgar türbini jeneratörlerinde kullanılan elektrik motorlarıdır. Ek olarak, kaldırıcılar veya manyetik ayırıcılar gibi endüstriyel ekipmanlar için neodimyum mıknatıslar kullanılır (Schüler v.d., 2015; Suli v.d., 2017).

Kompakt flüoresan lambalar (KFL), flüoresan tüpler, LED'ler, OLED'ler, EL folyolar, plazma ekranlar ve LCD'ler gibi geleceğin neredeyse tüm enerji tasarruflu aydınlatma ve görüntüleme teknolojileri, yüksek enerji verimliliği ve yüksek renk kalitesi sağlayan nadir toprakların fosfor olarak kullanılmasını gerektirir. Mevcut perspektiften bakıldığında, bu performansın nadir toprak elementleri kullanılmadan elde edilmesi pek olası görünmemektedir. NTE'lerden Öropiyum, samaryum, terbiyum, seryum, erbiyum, disprosyum, tulyum, gadolinyum ve lutesyum aktivatör olarak rol oynar. Fosfor ve lüminesansın toplam nadir toprak uygulamasındaki payı hacim olarak dünya çapında yaklaşık %7'dir.

En eski NTE uygulamalarından biri, çakmak ve meşaleler için çakmaktaşı ateşleme cihazlarında kullanılan piroforik alaşımlarda seryum ve lantan kullanımıdır. Ni-MH piller, hibrit elektrikli araçlarda ve taşınabilir cihazlarda kullanılmaktadır. Nikel ve kobaltın yanı sıra lantan, seryum, neodimyum ve praseodim karışımı içerirler. Bu karışıma "mishmetal" de denir. Mishmetal ve seryum, çelik ve demir dökümü için küçük alaşımlar olarak kullanılır. Dökülmüş ürünün stabilitesini arttırırlar. Isıya dayanıklı süper alaşımlara eklenen NTE (Y, La, Ce), performanslarını önemli ölçüde artırabilir. NTE, farklı metallerden oluşan metalik bir matrisin oda sıcaklığında büyük miktarda hidrojeni emdiği katı hal hidrojen depolaması için kullanılır. Bu prosedür, güvenlik, hacim ve enerji tasarrufu açısından kriyojenik sıvı veya sıkıştırılmış gaz olarak depolamaktan daha iyidir. NTE, sırasıyla hibrit elektrikli araçlarda (örneğin Toyota Prius) ve taşınabilir cihazlarda kullanılan Ni-MH pillerde kullanılır. Skandiyum-alüminyum alaşımları, hafif yapı için uygun bir malzemedir. Sınırlı mevcudiyet nedeniyle, ağırlıklı olarak askeri havacılıkta kullanılır ve sivil havacılıkta

yaygınlaştırılmaz. Metal alaşımlarının ve pillerin küresel uygulamalarının toplam nadir toprak talebindeki payı hacim olarak yaklaşık %18'dir (Goodenough v.d., 2018; Schüler v.d., t.y.).

Nadir toprak elementleri seryum ve lantan, katalizörler için yaygın olarak kullanılmaktadır. Seryum bileşikleri, temiz bir yanmayı iyileştirmek için otomotiv katalizörlerinde ve dizel katkı maddeleri olarak kullanılır. Lantan ve seryum, sıvı parçalama katalizörleri (FCC) olarak petrol rafinasyonunda önemlidir. Kimyasal işlemede başka uygulamalar da kullanılır. Katalizörler, hacim olarak %20 NTE talebine katkıda bulunur. Bununla birlikte, bu uygulamalar emisyon azaltımı, enerji verimliliği ve artan katalizör performansı nedeniyle katalizörlerdeki gömülü değerli metallerin (platin, paladyum ve rodyum) azaltılması açısından oldukça önemlidir.

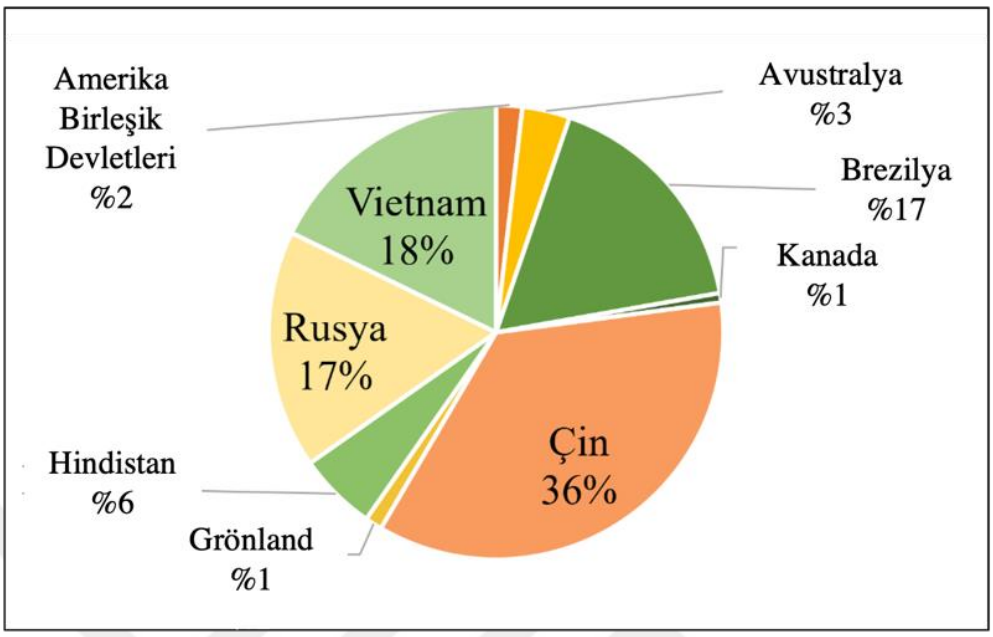
NTE'lerin cam ve seramik alanında kullanımı, farklı kullanım şekillerini kapsamaktadır. Yüksek kalitedeki cam yüzeylerin (aynalar, TV ve monitörler, katot ışını tüpleri) parlatılması, camın renklendirilmesi ve renksizlendirilmesi, optik lensler, kaplama, UV ışınlarına dayanımı gibi uygulamalarda cam katkı maddesi olarak, LCD ve elektronik için seramik kapasitörler, yüksek sıcaklık süper iletkenleri, pigmentler, refrakter malzeme, lazer ve diş seramikleri gibi seramik alanında kullanılmaktadır. Bu uygulamalar, NTE'lerin dünyadaki uygulamalarının %30'unu kapsamaktadır (Goodenough v.d., 2018; Schüler v.d., t.y.).

Özetle, 2008 yılında, küresel nadir toprak tüketiminin yaklaşık %30'u cam, cilalama ve seramik sektörlerinde kullanılmıştır. Yaklaşık %20'si kalıcı mıknatıslar, %20'si otomotiv ve endüstriyel katalizörler, %20'si metal alaşımları ve piller ve yaklaşık %7'si aydınlatma için kullanılmıştır. Tüm uygulamalara olan talebin kısa ve orta vadede önemli ölçüde artması beklenmektedir. Bu uygulamalardan en yüksek büyüme oranları kalıcı mıknatıslar için öngörülmektedir (özellikle rüzgar türbinleri, hibrit elektrikli araçlar ve sabit diskler için) (Schüler v.d., t.y.).

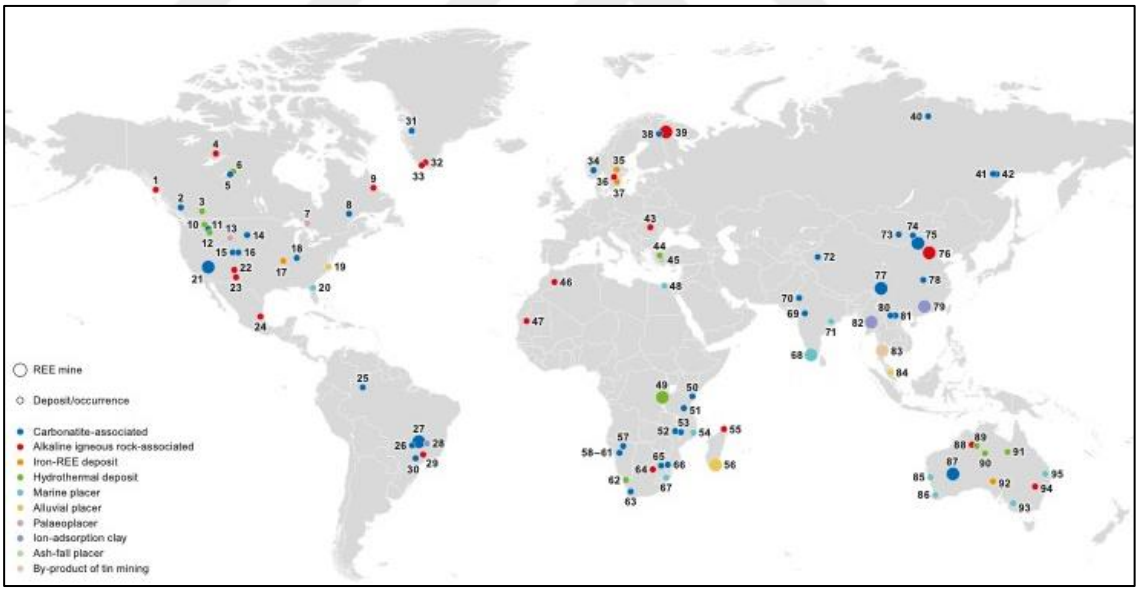
### 2.1.2. Dünya'da ve Türkiye'de rezerv, üretim, tüketim ve ticareti

USGS 2022 verilerine göre, Dünya nadir toprak elementleri rezerv dağılımı Şekil 2.3'de verilmektedir. Dünya'da yaklaşık olarak toplam 130 milyon ton rezerv bulunmaktadır. En yüksek rezervin bulunduğu ülke olan Çin %35'lik dilime sahipken, onu takip eden Vietnam, Brezilya ve Rusya sırasıyla %18, %17 ve %17 dilimlere

sahiptir. Rezervlerin bulunduğu ülkelerin harita üzerinde görünümü Şekil 2.4'de verilmektedir.




**Şekil 2.3:** Dünya'daki NTE rezervlerinin oransal dağılımı.




**Şekil 2.4:** Dünya nadir toprak element rezervlerinin ülkeler bazında dağılımı.

Tablo 2.3'de verilen üretim miktarlarına bakıldığında, Çin yine birinci sırada olmasına rağmen onu ABD ve Burma takip etmektedir. Dünya'da yıllık toplam maden üretim miktarı 2021 yılında 290.000 ton iken, 2022 yılında 10.000 ton yükselerek 300.000 tona ulaşmıştır (USGS, 2023).

**Tablo 2.3:** Ülkelere göre NTE maden üretimleri (USGS, 2023).

| | Maden Üretimi (ton) | |
|---|---|---|
| Ülke | 2021 | 2022 |
| ABD | 42.000 | 43.000 |
| Avustralya | 24.000 | 18.000 |
| Brezilya | 500 | 80 |
| Burma | 35.000 | 12.000 |
| Burundi | 200 | - |
| Kanada | - | - |
| Çin | 168.000 | 210.000 |
| Grönland | - | - |
| Hindistan | 2.900 | 2.900 |
| Madagaskar | 6.800 | 960 |
| Rusya | 2.600 | 2.600 |
| Güney Afrika | - | - |
| Tanzanya | - | - |
| Tayland | 8.200 | 7.100 |
| Vietnam | 400 | 4.300 |
| Diğer ülkeler | 60 | 80 |
| **Toplam** | **290.000** | **300.000** |

Dünya'da üretim yapan önemli firmalara bakıldığında (Tablo 2.4), ABD, Kanada ve Avustralya başta gelmektedir. Çin'de üretim yapan firmalar fazla olsa da Çin ile ilgili bilgiler pek paylaşılmamaktadır. Bayan Obo, Çin'in en bilinen yatağı olmasından dolayı tabloda yerini almaktadır.

**Tablo 2.4:** Dünya'da NTE üretimi yapan başlıca firmalar (Dushyanthaa v.d., 2020).

| Firma | Ülke | Maden Yatağı |
|---|---|---|
| Molycorp, Inc. | ABD | Mountain Pass |
| Lynas Ltd. | Avustralya | Mount Weld |
| Avalon Rare Metals, Inc. | Kanada | Nechalacho (Thor Lake) |
| Alkaline Resources | Avustralya | Dubbo |
| Arafura Resources, Ltd. | Avustralya | Nolans Bore |
| Rare Element Resources, Ltd. | ABD | Bear Lodge (Bull Hill zone) |
| Great Western Minerals Group, Ltd. | Kanada | Steenkampskraal |
| Greenland Minerals and Energy, Ltd. | Avustralya | Kvanefjeld |
| Quest Rare Minerals, Ltd. | Kanada | Strange Lake (B zone) |
| Tasman Metals, Ltd. | Kanada | Norra Karr |
| Stans Energy Corp. | Kanada | Kutessay 11 |
| Ucore Rare Metals, Inc. | Kanada | Bokan (Dotson) |
| Baogang Group | Çin | Bayan Obo |

**Tablo 2.5:** Türkiye'deki potansiyel NTE yataklarının tenörleri (Öztürk v.d., 2019).

| NTE Kaynakları | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu | ΣNTE | Y | U | Th |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Kızılcaören Karbonatit | 9380 | 15070 | 1234 | 3584 | 289 | 57 | 224 | 15 | 66 | 9,4 | 25 | 3,9 | 23 | 2,9 | 29982 | 331,7 | 123 | 1072 |
| Kuluncak Karbonatit | 2919 | 3317,1 | 248,8 | 598,4 | 48,8 | 8,7 | 43,1 | 5,4 | 29 | 5,8 | 16 | 2,2 | 11 | 1 | 7254,7 | 214,6 | 14,4 | 297,5 |
| Divriği Alkali Magmatit | 299,7 | 507,6 | 62,4 | 237,8 | 58,8 | 7,3 | 61,2 | 9,4 | 53 | 9,9 | 27 | 3,8 | 22 | 2,6 | 1362,9 | 698,5 | 116 | 2,8 |
| Keban Alkali Magmatit | 219,2 | 247,2 | 19,3 | 42,4 | 3,5 | 0,8 | 3,2 | 0,4 | 2,2 | 0,4 | 1 | 0,1 | 0,8 | 0,1 | 540,5 | 13,2 | 46 | 8,8 |
| Çanaklı Plaser | 191 | 325 | 34 | 120 | 16 | 4,1 | 11,1 | 1,4 | 6,7 | 1,1 | 3,3 | 0,5 | 3,2 | 0,5 | 717,2 | 37 | 10,4 | 49 |
| Kemiklitepe Boksit | 337,1 | 635,7 | 91,8 | 376,1 | 71,9 | 15 | 65,2 | 8 | 42 | 7,2 | 19 | 2,9 | 18 | 2,7 | 1693,1 | 126,2 | 15,6 | 47,7 |
| Kızıldağ Şeyl | 389,9 | 467,7 | 96,5 | 361,1 | 65,8 | 13 | 58,7 | 8 | 39 | 6,7 | 16 | 2,3 | 14 | 2,1 | 1548,5 | 125,2 | 10,2 | 26,4 |
| Mortaş Boksit | 39,5 | 191,6 | 10,5 | 38 | 8,6 | 1,8 | 7,8 | 1,5 | 11 | 2,1 | 6,9 | 1,1 | 8 | 1,2 | 329,2 | 49,7 | 6 | 47,8 |
| Kırmızı Çamur Seydişehir | 356,2 | 728,5 | 102,7 | 346,7 | 67,9 | 14 | 8,2 | 52 | 43 | 8,2 | 22 | 3,3 | 22 | 3,3 | 1774,4 | 180,2 | vy | vy |
| Seydişehir Fillit | 58,1 | 124,6 | 13,7 | 54 | 10,1 | 2 | 8,5 | 1,4 | 7,8 | 1,5 | 4,5 | 0,7 | 4,3 | 0,7 | 292 | vy | vy | vy |
| Şarkikaraağaç Boksit | 44,6 | 110 | 13,6 | 63,4 | 16,3 | 5,5 | 14,5 | 2 | 17 | 2 | 4,9 | 0,8 | 4,4 | 0,6 | 293 | 42,4 | 1,3 | 4,5 |
| Şarkikaraağaç Boksit-Protolit Bazalt | 17,2 | 33,4 | 4,21 | 18 | 4,11 | 1,32 | 4,45 | 0,71 | 4,18 | 0,72 | 1,9 | 0,3 | 1,67 | 0,24 | 92,41 | 18,6 | 0,5 | 2,3 |
| Mazıdağı Fosforit | 15,1 | 5 | 1,51 | 6,2 | 1,12 | 0,3 | 1,67 | 0,2 | 2,3 | 0,7 | 2,2 | 0,2 | 2 | 0,4 | 39 | 45,3 | 71,8 | <0,2 |

vy: veri yok

MTA tarafından yapılan araştırmalar sonucunda, Türkiye'de Eskişehir- Kızılcaören bölgesi başta olmak üzere, Malatya- Kuluncak, Sivas ve Burdur'da NTE yatakları tespit edilmiştir. Eskişehir NTE yatağında ortalama %3.14 tenörlü 4.000.000 ton rezerv bulunmaktadır (MTA, 2017). Türkiye'de bulunan tüm NTE yataklarının yanında, kırmızı çamurda bulunan NTE'lerin içerikleri detaylı olarak Tablo 2.5'de verilmektedir.

2015 yılı itibariyle Dünyada Nadir Toprak Elementi ihracatı 7.660 ton olup bunun %35 ABD, %23,4 Brezilya, %9,5 Çin, %8,5 Avrupa Birliği, %8,3 Belçika ve diğer ülkelere aittir (Tablo 2.6). Bu ülkeler Dünya Nadir Toprak Elementi ihracatının %85'ini yapmaktadır (MTA, 2017).

Dünya'da tüketim yapan ülkelerin başında da Çin gelmekte olup bunu Japonya, ABD, Almanya, Fransa takip etmektedir. Dünya 2015 yılı NTE ithalatı ise toplam 5.149 ton olup, %18 Singapur, %17,7 Malezya, %12 Çin, %6,4 Avrupa Birliği %4 ABD, %4 ile Almanya önde gelen ülkelerdir (Tablo 2.7).

**Tablo 2.6:** NTE ihracatı yapan ülkeler (MTA, 2017).

| Ülkeler | Miktar ton | DEĞER $ |
|---|---|---|
| ABD | 2.675 | 124.543.710 |
| Brezilya | 1.791 | 87.431.973 |
| Çin | 734 | 73.746.367 |
| Şili | 2 | 43.731.180 |
| AB -28 Ülkeleri | 652 | 28.423.290 |
| Diğer Asya Ülkeleri | 469 | 23.366.952 |
| Japonya | 35 | 16.887.021 |
| Almanya | 31 | 16.131.493 |
| Rusya | 174 | 14.241.195 |
| Estonya | 115 | 9.225.476 |
| Hollanda | 45 | 7.889.949 |
| Belçika | 638 | 5.814.408 |
| Kanada | 29 | 5.782.432 |
| İngiltere | 12 | 5.279.363 |
| Slovakya | 9 | 2.602.229 |
| Ukrayna | 1 | 2.231.736 |
| Fransa | 6 | 2.121.827 |
| Diğer Ülkeler | 242 | 4.586.821 |
| **Toplam** | **7.660** | **474.037.422** |

**Tablo 2.7:** NTE ithalatı yapan ülkeler (MTA, 2017).

| Ülkeler | Miktar (kg) | DEĞER $ | Ülkeler | Miktar (kg) | DEĞER $ |
|---|---|---|---|---|---|
| AB -28 Ülkeleri | 332 | 53.886.715 | Avusturya | 86 | 4.112.208 |
| Almanya | 191 | 47.159.887 | Avusturalya | 45 | 3.456.064 |
| Çin | 616 | 39.893.218 | İngiltere | 31 | 3.447.282 |
| Malezya | 912 | 27.504.173 | Rusya | 10 | 2.901.625 |
| Diğer Asya Ülkeleri | 79 | 22.229.553 | Kanada | 23 | 2.885.279 |
| ABD | 210 | 21.410.918 | Yeni Zelanda | 141 | 2.802.178 |
| Japonya | 62 | 18.888.190 | Belçika | 86 | 2.727.082 |
| Kore Cumhuriyeti | 39 | 11.410.337 | İsveç | 14 | 1.988.808 |
| Singapur | 935 | 9.655.820 | Macaristan | 6 | 1.927.528 |
| Hindistan | 175 | 8.988.472 | Sudi Arabistan | 1 | 1.460.268 |
| Finlandiya | 46 | 7.361.468 | Meksika | 26 | 1.429.232 |
| İtalya | 72 | 6.010.545 | Türkiye | 38 | 1.180.845 |
| İsviçre | 2 | 5.516.294 | Brezilya | 3 | 1.153.129 |
| İsrail | 11 | 4.620.000 | Tayland | 81 | 1.079.853 |
| Fransa | 52 | 4.236.427 | Diğer Ülkeler | 823 | 6.097.584 |
| | | | **Toplam** | **5.149** | **327.420.982** |

Türkiye'de NTE üretimi yapılmadığından, ihracat yapan ülkeler arasında bulunmamaktadır. Bunun yanında 2017 yılı MTA verilerine göre yıllık ithalat tutarı 1.180.845$'dır (Tablo 2.7).

Çin'in sahip olduğu NTE rezervleri ve üretimindeki artışla büyüyen ekonomisi, dünya çapında NTE tedariği için bir risk oluşturmaktadır. Bunun sebebi Çin'de artan tüketimin, ihracatlarını sınırlamasıdır. Bunun yanında Çin, NTE madenciliği ve zenginleştirilmesinin kendi kontrolü altında olması için birtakım kısıtlamalar koymuştur. NTE için yıllık ihracat kotalarını düşürmüş, bazılarının ihracatını tamamen yasaklamıştır. Bu durum da NTE'leri daha kritik hale getirmektedir. Hiçbir ülke Çin ile kıyaslanabilecek bir üretime veya ihracata sahip değildir.

Çin, 1990'lardan önce NTE üretiminde küçük bir oyuncuyken ve nadir toprak konsantrelerinin ithalatçısıyken, 2000'de dünyanın önde gelen NTE üreticisi ve ihracatçısı olmuştur. Hükümet, nadir element şirketlerinin yalnızca ham madde ihraç etmek yerine teknolojik olarak daha gelişmiş ürünler üreterek değer katmalarını istemektedir. Maden ihracatında birçok kısıtlama olmasına rağmen, nihai ürün ihracatında herhangi bir kısıtlama bulunmamaktadır (Mancheri, 2015).

## 2.2. Nadir Toprak Minerallerinin Zenginleştirilmesi

Dünya'da ticari üretimin %95'i bastnazit (%75 NTE), monazit (%71 NTE) ve ksenotim (%61 NTE) minerallerinden gerçekleştirilmektedir. Dünyadaki tüm yataklar göz önüne alındığında, 1927'de demir rezervi olarak keşfedilen ve Moğolistan-Çin'de bulunan Bayan Obo yatağı, şu anda bilinen en büyük nadir toprak yataklanmasıdır. İkinci en büyük yatak ise Kaliforniya'da bulunan ve 1952'de işletmeye alınan Mountain Pass yatağıdır (Dushyantha v.d., 2020).

Nadir toprak elementlerinin birincil kaynaklardan konsantre üretim proseslerinde birçok parametre göz önünde bulundurulmalıdır. Zenginleştirme işlemlerinde seçilecek olan yöntemlere karar verilirken en temel unsurlar NTE mineral tipi, tane serbestleşme boyutu ve gang mineralleridir. NTE'ler oksit, fosfat, silikat, karbonat gibi farklı formlarda cevherleşmekte ve farklı tip yataklarda oluşmaktadır. Bu yataklarda oluşan NTE mineralleri aynı olsa bile cevherleşme çok farklı olmakta, yan kayaçlar ve tane serbestleşmesi çeşitlilik göstermektedir. Dolayısı ile keşfedilen ve işletilen her bir saha için uygulanacak yöntem ve proses akım şeması farklılık göstermektedir (Goodenough v.d., 2017).

Yapılan araştırmalarda ve endüstriyel uygulamalarda NTE minerallerinin konsantre olarak elde edilmesine yönelik bir veya birden fazla cevher hazırlama yöntemi bir arada uygulanabilmektedir. Gravite ile zenginleştirme, manyetik ayırma, elektrostatik ayırma ve flotasyon yöntemleri çeşitli kombinasyonlar şeklinde, NTE zenginleştirilmesinde uygulanan yöntemlerdir.

Bu tez kapsamında kullanılan cevherde, barit ve florit'in yanı sıra, yoğun olarak bulunan nadir toprak mineralleri bastnazit ve parisittir. Parisit mineralinin zenginleştirilmesine yönelik literatürde pek fazla çalışma bulunmamaktadır. Bundan dolayı, yüzey özellikleri olarak da birbirlerine oldukça benzeyen bastnazit mineralinin zenginleştirilmesi üzerine literatür taraması yapılmıştır.

### 2.2.1. Gravite ile ayırma

Nadir toprak mineralleri, nispeten büyük yoğunluklara (4-7 $g/cm^3$) sahip olduklarından ve tipik olarak önemli ölçüde daha düşük yoğunlukta olan gang malzemeleriyle (genellikle silikatlar) ilişkili olduklarından zenginleştirme için gravite yöntemi tercih edilebilmektedir (Ferron v.d., 1991). Gravite yönteminin en çok kullanıldığı alan sahil kumlarında bulunan monazitin zenginleştirilmesidir. Sahil

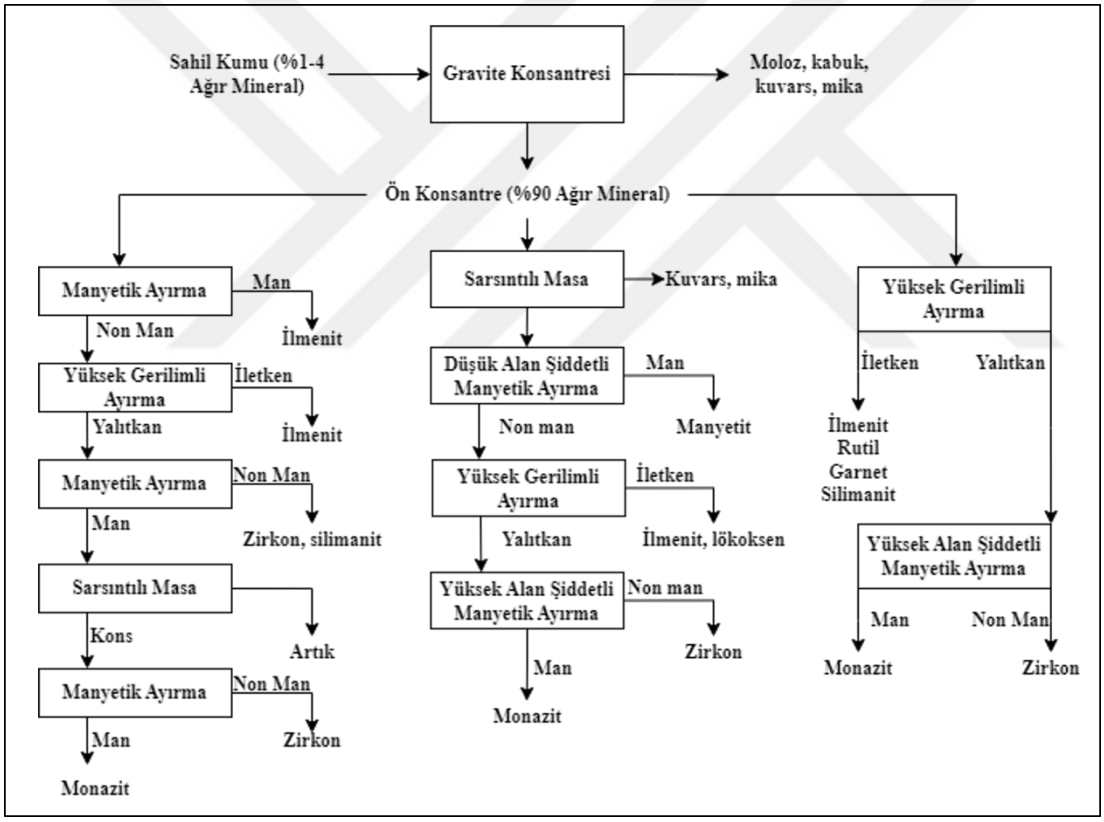
kumunu zenginleştirirken tipik olarak öncelikle konik konsantratör kullanılır ve %20-30 ağır mineraller içeren bir ön konsantre elde edilir. Daha sonrasında selektif ve %80-90 ağır mineral içeren konsantre üretimi için genellikle spiral ayırıcılar tercih edilir (Gupta & Krishnamurthy, 1992). Bu noktada, her bir yatağın mineralojisine göre bir dizi manyetik, elektrostatik ve daha ileri gravite ayırma işlemleri uygulanabilmektedir. Sahil kumlarının zenginleştirilmesi dışında, gravite ayırıcıları (sarsıntılı masalar, spiral ayırıcılar, konik ayırıcılar) Çin'deki nadir toprak zenginleştirme tesislerinde flotasyonla kombinasyon halinde kullanılır (Ferron v.d., 1991). Bunun örneklerinden olan Bayan Obo tesisinde gravite ayırması, flotasyonda kaba devre ve temizleme devreleri arasında, bastnazit ve monaziti demir içeren minerallerden ve silikatlardan ayırmak için kullanılır. Ancak Bayan Obo'da yaşanan zorluklardan biri, gang minerali olan baritin nadir toprak mineralleri ile benzer yoğunluğa sahip olmasıdır. Aynı zamanda çok ince tanelerde uygulanan gravite yöntemi nadir topraklarda yüksek kayıplara sebep olmaktadır (Jordens v.d., 2013).

Çin dışında, Türkiye ve Avusturalya yataklarında denenen laboratuvar çaplı çalışmalarda, çok ince boyutlarda gravite uygulaması başarılı olmuştur. İki çalışmada da, nadir toprak minerallerinin 5 mikrondan küçük boyutlarda olduğu anlaşılmıştır. Bu soruna karşı ise, aşırı ince oluşumu önlemek için öğütme adımlarının değiştirildiği bir çalışmanın yanı sıra multi gravite ayırıcısının (MGS) kullanıldığı bir çalışma da yapılmıştır (Guy v.d., 2000; Özbayoğlu ve Atalay, 2000). Beylikahır cevheri üzerine çalışma yapan Özbayoğlu ve Atalay, öncelikle -1.65 mm boyuta kırılan cevhere %50 katı oranında 1 saat mekanik dağıtma uygulamışlardır. Arkasından şlam uzaklaştırma amacıyla uyguladıkları siklon sonucunda, siklon üst akımından %28 NTO içeriği ve %72.6 verimle bir ön konsantre elde etmişlerdir. Ön konsantre, Mozley Multi gravite ayırıcısına beslenerek nihai olarak %35.5 NTO içerikli bir konsantrenin %48 verimle (girene göre) elde edilebileceği raporlanmıştır (Özbayoğlu ve Atalay, 2000).

Gravite ayırma teknikleri genellikle en düşük maliyetli zenginleştirme teknolojileridir. Gravite teknikleri tam zenginleştirmenin sağlanamadığı durumlarda, genellikle bir ön konsantre üretilmesi amacıyla kullanılabilmektedir. Gravite yöntemiyle, kimyasal proseslere girecek olan konsantre içerisindeki gang minerallerinin miktarı azaltılarak, bu proseslerin maliyetlerini düşürmek ve çalışma şartlarını kolaylaştırmak mümkün olmaktadır (Falconer, 2003; Khanchi v.d., 2014).

### 2.2.2. Manyetik ve Elektrostatik ayırma

Manyetik ayırma da, nadir toprak mineralleri ve ilişkili gang malzemeleri arasındaki manyetik duyarlılık farkına dayalı zenginleştirme gerçekleştirilir. Malzemeler, harici olarak uygulanan bir manyetik alanın manyetizma biçimine göre paramanyetik ve diamanyetik olarak sınıflandırılabilir (Zhang v.d., 2016). Monazit ve ksenotim içerisindeki yüksek manyetik duyarlılığa sahip gang minerallerini (ilmenit, manyetit, lökoksen v.b.) ayırmak için manyetik ayırma endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır (Suli v.d., 2017). Nadir toprak mineralleri için manyetik ayırma yöntemi genellikle diğer zenginleştirme yöntemleriyle kombinasyon halinde kullanılır. Sahil kumlarında bulunan monazitin fiziksel yöntemlerle zenginleştirilmesine örnek genel proses akım şeması Şekil 2.5'de verilmektedir.




**Şekil 2.5:** Sahil kumu zenginleştirilmesi genel akım şeması.

Çin'de bulunan Sichuan Mianning NTE yatağında nadir toprak minerallerinin yanında gang minerali olarak barit, florit, demir ve mangan bulunmaktadır. Tesiste; gravite, manyetik + gravite ve gravite + flotasyon olmak üzere üç farklı akım şeması uygulanmaktadır: Öğütme işleminden sonra cevher düşük alan şiddetli ve yüksek alan şiddetli ayırıcılar ile konsantre edilerek %5.64 tenörlü manyetik konsantre elde edilmektedir. Manyetik ürün daha sonra sarsıntılı masalara gönderilmekte ve nihai

olarak %52.3 içerikli NTO konsantresi %55 verimle elde edilmektedir (Li ve Yang, 2014).

Elektrostatik ayırma, farklı mineraller arasındaki iletkenlik farklılıklarından yararlanan bir zenginleştirme tekniğidir. Nadir toprak minerallerinde elektrostatik ayırmanın tipik kullanımı, monazit ve ksenotimin benzer özgül ağırlık ve manyetik özelliklere sahip gang minerallerinden ayrılmasıdır. Bunun özel bir örneği, ağır mineral kumlarına uygulanan manyetik ayırma işleminde, monazitten daha kuvvetli paramanyetik olan ksenotimin, ilmenit ile birlikte manyetik üründe bulunmasıdır. Bu durumda da ksenotimin ilmenitten uzaklaştırılabilmesinin tek yolu elektrostatik ayırmadır çünkü ilmenit iletkenken ksenotim yalıtkandır.

Ağır mineral içeren kumların yanı sıra, keşfedilen hemen hemen tüm diğer nadir toprak yatakları (Güney Çin'deki iyon soğurmuş killer dışında) ayrılmadan önce öğütme gerektirir ve bu öğütme işlemleri büyük ölçüde yaş yapılmaktadır. Elektrostatik ayırma işleminden önce öğütülmüş cevherin elektrostatik ayırmaya tabi tutulması için kurutulması gerekmektedir. Cevherin tamamen kurutulması için gerekli olan enerji maliyetleri, böyle bir işlemin endüstriyel ölçekte pek fazla tercih edilmemesine sebep olmaktadır (Jordens v.d., 2013).

### 2.2.3. Flotasyon

Birincil nadir toprak mineralleri bastnazit ($Ce,La(FCO_3)$), monazit ($Ce,La(PO_4)$) ve ksenotim ($YPO_4$), birincil gang mineralleri ise barit ($BaSO_4$) ve kalsittir ($CaCO_3$). Flotasyon yöntemi, bu minerallerin yüzey özelliklerindeki farklarına göre ayrılması esasına dayanır. Hem nadir toprak minerallerinin hem de gang minerallerinin oksit olmaları, flotasyon yöntemiyle ayrılmalarını oldukça zorlaştırmaktadır. Gang mineralleriyle yüzey özelliklerinin benzerliği, flotasyon yöntemini karmaşık hale getirmektedir (Anderson, 2015). Ancak, son yıllarda nadir toprak minerallerinin flotasyon yöntemiyle seçimli olarak ayrılabilmesi için çeşitli prosesler geliştirilmiştir. Diğer zenginleştirme tekniklerine kıyasla daha fazla araştırması yapılan flotasyon yöntemi, ince boyutlarda etkili olması nedeniyle nadir toprak minerallerinin zenginleştirilmesinde kullanılan en yaygın yöntemlerden biri haline gelmiştir.

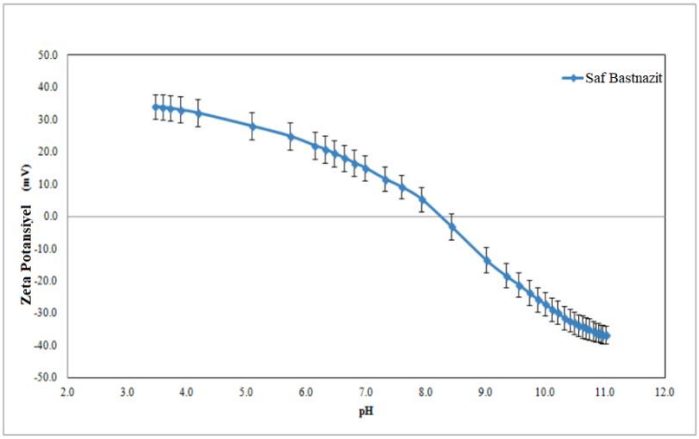
Flotasyon uygulamasında, zeta potansiyeli, sistemdeki yüklü parçacıkların etkileşimlerini tanımlamak için kullanılan kayma düzlemindeki potansiyeldir.

Literatürde, bastnazit flotasyonu için kaydedilen İzoelektrik Potansiyel Noktaları (IEP) Tablo 2.8'de listelenmiştir.

Şekil 2.6'da Anderson tarafından yapılan çalışmadaki saf bastnazitin zeta potansiyeli pH'ın fonksiyonu olarak verilmektedir. Grafiğe göre, bastnazitin IEP değeri 8.2 ± 0.3'dür. Bu değer, Tablo 2.8'de görülen literatürdeki (pH 4.6-9.5) değerlerdedir (Anderson, 2015).

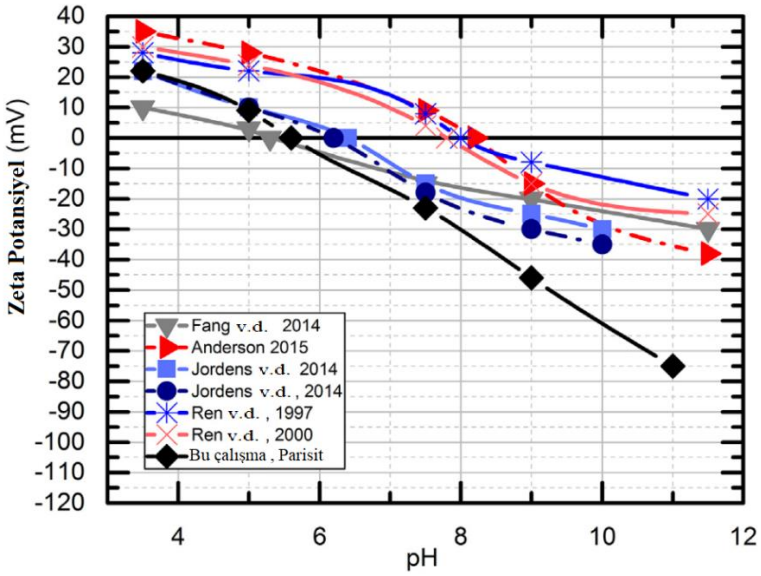
**Tablo 2.8:** Literatürdeki bastnazitin IEP'deki pH değerleri (Anderson, 2015).

| IEP (pH) | Referans |
|---|---|
| 4.6 | Smith ve Shonnard, 1986 |
| 4.9 | Pavez v.d., 1996 |
| 5.3 | Houot, 1991 |
| 6.8 | - |
| 7.2 | - |
| 7.0 | Luo ve Chen |
| 7.8 | Ren v.d., 2000 |
| 8.0 | Ren v.d., 1997 |
| 9.5 | Pradip, 1981 |



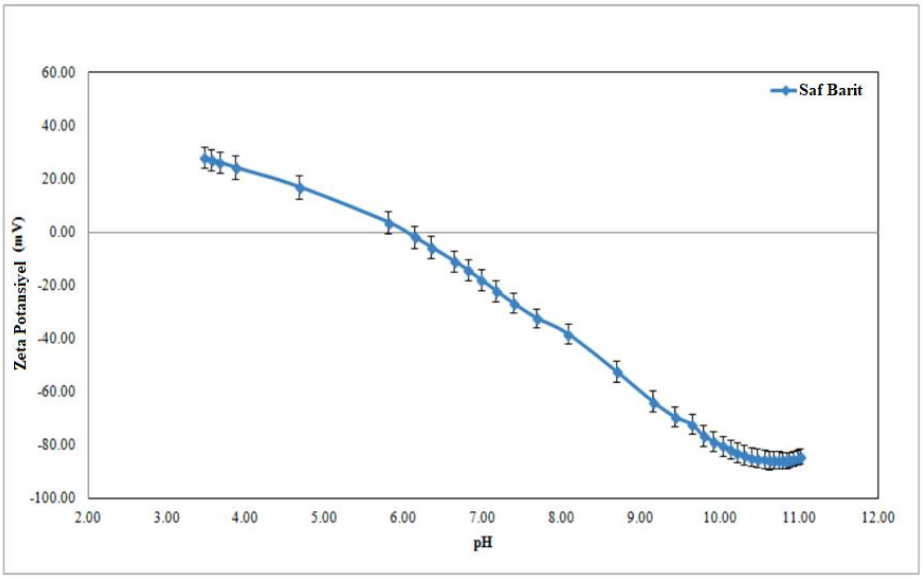

**Şekil 2.6:** pH'ın fonksiyonu olarak bastnazitin zeta potansiyeli (Anderson, 2015).

Owens ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, parisitin zeta potansiyeli ölçümleri sonucu izoelektrik potansiyeli (IEP) pH 5.6 olarak hesaplamışlardır. Bu değer literatürde pH 4,6 ile pH 9,3 arasında değişen bastnazit IEP değerlerinin alt ucunda yer almaktadır. Şekil 2.7'de, bastnazitin literatürdeki IEP değerleri ve çalışmada ölçülen parisitin IEP değerleri birlikte verilmiştir. Toplayıcı koşulları altında parisit'in, bastnazite benzer şekilde davrandığı, artan pH ile zeta potansiyeli değerinin düştüğü ve IEP, toplayıcının olmadığı koşullarda (su fazında) bulunan değerlere kıyasla daha düşük değerlere kaydığı belirtilmektedir.




**Şekil 2.7:** Literatürdeki bastnazit zeta potansiyel eğrileri ve parisitin karşılaştırılması.

Barit, nadir toprak cevherlerinde yoğun olarak bulunan gang minerallerindendir ve NTO konsantresinden mümkün olduğunca etkili bir şekilde ayrılmalıdır. Barit için baskın olan iki element baryum ve kükürttür (sülfat olarak). Şekil 2.8, pH'ın bir fonksiyonu olarak saf baritin ortalama zeta potansiyelini göstermektedir. Saf baritte ölçülen IEP, 6.0 ± 0.2'dir ve bu, daha önce literatürde bildirilen aralığa (pH 3.4-10) girer (Anderson, 2015).

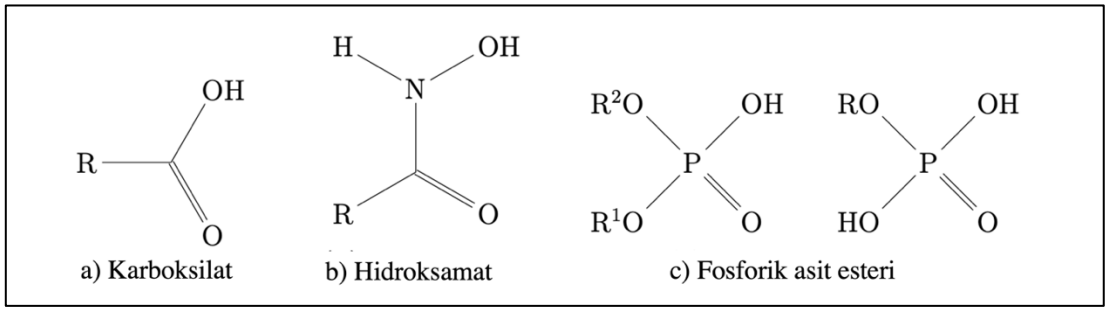



**Şekil 2.8**: pH'ın fonksiyonu olarak baritin zeta potansiyeli (Anderson, 2015).

### 2.2.3.1.Flotasyon reaktifleri

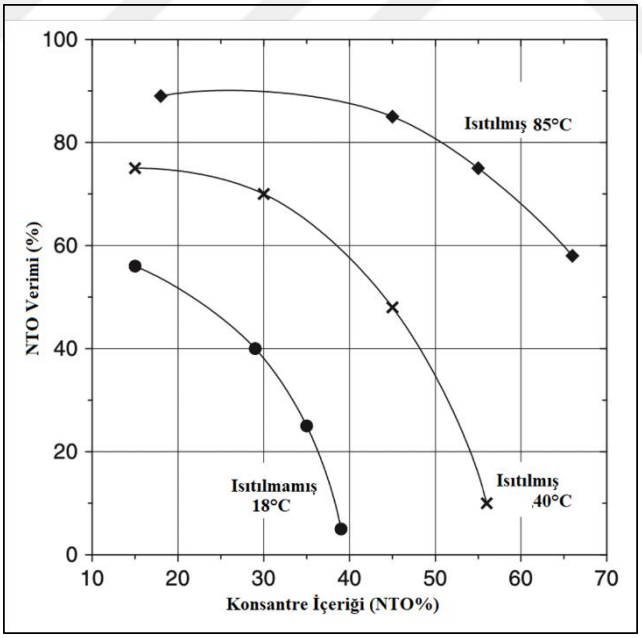
**Kollektörler:** Geçmişten bugüne, hidroksamik asitler, yağ asitleri ve fosforik asitler gibi bastnazitin zenginleştirilmesini incelemek için birçok toplayıcı kullanılmıştır

(Tablo 2.9). Bu toplayıcılar arasındaki temel fark, oksijen atomlarının bağlı olduğu atomdur (sırasıyla nitrojen, karbon ve fosfor). Farklı grupların yapısal şekilleri Şekil 2.9'da verilmektedir.




**Şekil 2.9:** NTE flotasyonunda kullanılan farklı tip kollektörülerin yapısı: a)karboksilat, b)hidroksamat, c)fosforik asit esteri (Espiritu, 2018).

Bastnazitin yüzdürme özellikleri, büyük ölçüde cevherin gang bileşimine ve mineralin kendisinde bulunan safsızlıklara bağlıdır. Bir karbonatit cevherinde bulunan bastnazit, flotasyon beslemesinin ısıl ön işleminden sonra yağ asidi toplayıcı kullanılarak zenginleştirilir. Sıcaklığın bastnazit içerik ve verimleri üzerindeki etkisi Şekil 2.10'da gösterilmektedir (Bulatovic, 2010).




**Şekil 2.10:** Sıcaklığın bastnazit flotasyonundaki içerik ve verimlere etkisi (Bulatovic, 2010).

Kollektörlerin ve ısı ilavesinin kombinasyonları yıllardır araştırılmış ve endüstride kullanılmıştır, ancak sisteme ısı eklemek zorunda kalmadan yüksek seçiciliğe sahip bir kollektör bulmak için hala araştırmalar devam etmektedir (Everly, t.y.).

Bastnazit flotasyonunda kullanılan reaktiflere (Tablo 2.9) tarihsel olarak bakıldığında, hidroksamatların bulunmasından önce karboksilatlar kullanılmaktadır. Karboksilat grubundan Na-oleat, linoik asit gibi reaktifler Çin'deki eski kurulan işletmelerde endüstriyel olarak kullanılmıştır. Yağ asitlerinin tercih edilmelerindeki en büyük nedenler fiyatlarının nispeten ucuz olması ve kolay bulunabilirliğidir. Karboksilatlar dışında fosfor grubu da NTE flotasyonunda toplayıcı olarak önerilen alternatiflerden biridir ve bu reaktif türü ile ilgili de flotasyon çalışmaları mevcuttur. Ancak yağ asitlerinin seçiciliği oldukça düşüktür ve yüksek verim ve içerik elde etmek için fazla miktarlarda bastırıcılara ihtiyaç duyulmaktadır (Anderson, 2015).

**Tablo 2.9:** NTE flotasyonunda kullanılan kollektörler ve örnekleri.

| NTE flotasyonunda kullanılan kollektörler | Örnek (Marion, 2020) |
|---|---|
| Hidroksamik asitler | Benzohidroksamik asit (BHA), Oktilhidroksamik asit (OHA), Aero 6493, Potasyum oktilhidroksamik asit (POH) |
| Karboksilatlar | Oleik asit, Sodyum oleat, Uzun yağlar (oleik, linoleik, konjuge linoleik, palmitik ve stearik asit karışımları), bazı oksitlenmiş petrol türevleri) |
| Fosforik esterler | Flotinor 1682, SM15 |
| Diğer | Alkil sülfatlar, sülfonatlar, aminler, iyonik sıvılar, özel kollektör karışımları |

Oksihidril toplayıcıların seçiciliği, toplayıcı mineral etkileşimlerinde yer alan oksijen atomlarının polaritesi ile açıklanmıştır. Azot (hidroksamatlarda) yüksek oranda elektronegatiftir, bunu karbon (karboksilatlarda) ve ardından fosfor (fosforik asitler) takip eder. Bu nedenle, hidroksamatlarda bulunan tek bağlı oksijen, en zayıf elektron donörü olacak ve metal katyonlarla etkileşime daha az müsait olacaktır; oysa fosforik asitlerdeki oksijen, metal katyonlarla kompleks oluşumu için daha uygundur ve bu nedenle tipik olarak en az seçicidirler (Marion v.d., 2020). Bundan dolayı bastnazit flotasyonunda günümüzde en çok tercih edilen toplayıcı türü hidroksamatlar olmuştur. Hidroksamatlar, şelasyon (chelation) nedeniyle gang mineralleri üzerinde yüksek bir seçiciliğe ve düşük sıcaklıklarda daha yüksek içerikler sağlayan adsorpsiyon için artan bir termodinamik itici güce sahiptir. Şelasyon mekanizması, metal katyonun çözünmesi ile başlar, ardından katyonun hidrolizi, sonrasında hidroksil kompleksi oluşumu ve son olarak hidroksil kompleksinin mineral yüzeyinde yeniden adsorpsiyonu gerçekleşir (Pradip ve Fuerstenau, 1983,1985).

Hidroksamik asit ve tuzları basnazit ve monazit flotasyonunda, endüstriyel olarak Bayan Obo madeninde basnazit flotasyonunda kullanılmaktadır. Literatür çalışmalarında flotasyon için en uygun pH'nın 9 olduğu belirtilmektedir. Bu pH değeri, hidroksamatların çözünürlüğünün en yüksek olduğu optimum değer olarak belirtilmektedir. Basnazit ve monazitin hidroksamik asit ile olan adsorpsiyonunu anlamak için mineral içerisinde konsantrasyonu en yüksek olan Ce iyonları baz alınmıştır. Mineral yüzeyindeki $Ce(OH)^{+2}$ ve $Ce(OH)_2^{+}$ hidroksamat için adsorpsiyon bölgesi oluşturdukları düşünülmektedir. Yoğunluk fonksiyon teorisine göre, $Ce(OH)^{+2}$ ve $Ce(OH)_2^{+}$ ile 3 heptilhidroksamik asitin (HHA) termodinamik açıdan $[Ce(OH)(HHA)_3(H_2O)]^{-}$ ve $[Ce(OH)_2\ (HHA)_3]^{-2}$ mineral yüzeyinde oluştuğu belirtilmiştir (Riley, 2009; Sarvaramini, 2016; Pradip ve Fuerstenau, 1985).

Parisit ve sinçesit, florokarbonatlı mineral grubunda yer alıp bu minerallerin de basnazit ile yüzey yapılarının benzerlik göstermesi, hidroksamatlarla yüzebileceğini düşündürtmektedir. Barit-florit cevherlerinde bulunan bastnazitin yüzebilirliği, yağ asidi veya sodyum oleat kullanıldığında son derece zayıftır. Orta Asya'dan gelen bir cevher üzerinde yürütülen araştırma çalışması, bastnazitin yüzebilirliğinin barit ön yüzdürme işleminden sonra önemli ölçüde arttığını göstermiştir (Bulatovic, 1995). bastnazitin bir karbonat cevherinden yüzdürülmesi, fosfat ester ile modifiye edilmiş oleik asit kullanımıyla geliştirilmiştir. Bastnazitin pegmatitik kökenli yataklardan flotasyonu, ikincil amin ile modifiye edilmiş uzun yağ ve petrol sülfonat kapsayan grup ile modifiye edilmiş uzun yağ dahil olmak üzere çeşitli toplayıcı tipleri ile başarılı bir şekilde gerçekleştirilebilir (Bulatovic, 2010).

Jorden ve diğ., (2016) yapmış oldukları çalışmada Nechalacho cevherindeki sinçesit ve bastnazit gravite konsantresine uygulamış oldukları flotasyonda BHA (benzohydroxamik asit) varlığında benzer yüzebilirlik özelliği tespit etmişlerdir. Ancak bastnazitin sinçesite göre yüzebilirliğinin daha iyi olduğu belirtilmiş, bunun nedeninin sinçesit'deki NTE içeriğine bağlı olduğu vurgulanmıştır. NTE içeriğinin düşük olması adsorplanma alanlarının azalmasına böylelikle verimin düşmesine sebep olmaktadır. Diğer bir sebep ise düşük tane boyutunda serbetleşen sinçesitin flotasyon uygulamasını zorlaştırmasıdır. Ayrıca ince serbestleşme boyutu temel çalışmalar için yeterince saf numune bulunmasını ve adsorplanma mekanizmasının anlaşılmasını zorlaştırmaktadır.

Deng ve Hill (2014), ticari toplayıcı SHA (salisilhidroksamik asit) (TR047) ile Kanada sinçesit cevherine uyguladıkları flotasyon çalışmasında, yüksek seçimlilik elde etmişlerdir ancak flotasyon verimleri oldukça düşüktür. Bunun nedeni olarak serbestleşme boyutunun çok düşük olması gösterilmektedir.

Montviel cevheri ile yapılmış olan çalışmada minerolojik analiz ile NTE tespitinin çok zor olduğu belirtilmiştir (Negeri ve Boisclair, 2016; Nadeau v.d., 2015). Montviel cevheri ile Aero 6493 (alkali hidroksamat) kullanılarak yapılan flotasyon çalışmasında yüksek NTE verimi elde edilmiştir. Ancak hangi NTE mineralinin yüzdüğü ve adsorplanma mekanizması ile ilgili kesin veriler mevcut değildir.

**Düzenleyiciler:** Düzenleyicilerin temel işlevi, toplayıcıların mineral yüzeyindeki eylemini değiştirmektir. Düzenleyiciler, toplayıcıların hedef mineral üzerinde seçici adsorpsiyonunu mümkün kıldığından flotasyonda önemli bir rol oynar. Düzenleyiciler, pH düzenleyiciler, aktivatörler ve bastırıcılar olarak sınıflandırılabilirler. Aynı düzenleyici, farklı flotasyon koşulları altında pH değiştirici, aktivatör veya bastırıcı olarak işlev görebilir (Wills, 2016; Gupta ve Yan, 2006; Bulatovic, 2010). NTE flotasyonunda sıklıkla kullanılan düzenleyiciler ve kullanım nedenleri Tablo 2.10'da verilmektedir.

**Tablo 2.10:** NTE flotasyonunda en sık kullanılan düzenleyiciler ve kullanım nedenleri.

| Düzenleyici | Kullanılma nedeni |
|---|---|
| Sodyum karbonat | pH düzenleyici, bastırıcı (barit, florit, kalsit) |
| Sitrik asit | Bastırıcı (florit) |
| EDTA | Bastırıcı (florit) |
| Sodyum silikat | Bastırıcı (silikatlar, demir mineralleri), dağıtıcı |
| Lignin sülfonat | Bastırıcı (barit, kalsit) |
| Sodyum florosilikat | Bastırıcı (florit, kalsit, barit), canlandırıcı (NTE) |
| Sodyum florür | Bastırıcı (barit, kalsit), canlandırıcı (florit) |
| Sodyum sülfit | Canlandırıcı (NTE) |
| Quebracho | Bastırıcı (kalsit) |
| Sodyum okzalat | Aktivatör (NTE) |

Sodyum karbonat, solüsyonda karbonat iyonlarını sağlamak için bastnazit flotasyonunda yaygın olarak kullanılır. Karbonat iyonları hem çözelti pH'ını hem de bastnazit, kalsit ve barit gibi gang minerallerinin yüzey özelliklerini etkiler (karbonat anyonları bu mineraller için potansiyel belirleyici iyonlardır). Pradip ve Fuerstenau (1985), sodyum karbonat ilavesiyle kalsit ve baritin yüzey yükünün pH 9'da pozitif,

bastnazitin ise negatif olduğunu öne sürmüşlerdir. Bu, lignin sülfonat gibi negatif yüklü bir bastırıcının kalsit ve barit yüzeyine adsorbe olmasına yardımcı olur ve yağ asidi veya hidroksamik asit moleküllerinin bastnazit yüzeyine daha büyük miktarlarda adsorbe olmasına izin verir. Fazla sodyum karbonat ilavesi ise, bastnazitin yüzdürülmesini engelleyecektir (Houot v.d., 1991; Pradip ve Fuerstenau, 1991).

Mountain Pass'de, kalsit ve barit minerallerini bastırmak amacıyla lignin sülfonat kullanılmaktadır. Ancak, lignin sülfonatın, belirli miktarda bastnaziti de bastırma etkisi vardır (Jordens v.d., 2013). Sodyum florür ve sodyum florosilikat da barit ve kalsiti bastırmak amacıyla, farklı araştırmacılar tarafından Mountain Pass cevheri üzerinde çeşitli incelemeler yapılmıştır (Houot v.d., 1991; Pradip ve Fuerstenau, 1981).

Bayan Obo'da demir içeren mineralleri ve silikat minerallerini bastırmak amacıyla sodyum silikat kullanılır. Taikang ve Yingnan (1980), Bayan Obo'daki başarılı flotasyondaki en önemli iki reaktif olarak hidroksamik asit ve sodyum silikat olduğunu belirtmektedir. Kullanılan sodyum silikat miktarı tüm mineralleri bastıracak kadar fazladır (25 kg/ton), ve daha sonrasında eklenen az miktarda hidroksamik asit sayesinde nadir toprak mineralleri selektif olarak yüzmektedir. Sodyum oksalat, sülfonat tipi toplayıcılar kullanılırken monazit flotasyonu için bir aktivatör olarak kullanılmıştır. Spesifik sülfonat toplayıcı ve kondüsyon süresinin flotasyon üzerinde önemli bir etkisi vardır. Oksalik asit, hidroksamat toplayıcı Florrea 7510, fosforik asit Flotinor 1682 ve toplayıcı karışımı KBX3 kullanılarak Strange Lake cevherinin yüzdürülmesinde bir aktivatör olarak incelenmiştir. Tüm durumlarda oksalik asitin, NTE flotasyonunda olumlu etkileri olmuştur (Bulatovic, 2010; Houot v.d., 1991; Yu v.d., 2016).

#### 2.2.3.2.Ultra ince flotasyon yöntemleri

Flotasyon makineleri, pülpün iyi bir şekilde akışını, parçacıkların kabarcıklarla aktif temasını ve mineral yüklü hava kabarcıklarının hücrenin yüzeyine yükselmesini sağlayarak, sürüklenerek yükselen tanelerin yıkama suyu yardımıyla konsantreye alınmasını önleyecek şekilde tasarlanmıştır. Ek olarak, bazı laboratuvar makineleri yüzdürme alt süreçlerinde yer alan fiziko-kimyasal ilkelerin incelenmesine izin verecek şekilde tasarlanmıştır. Bu gereksinimleri karşılamaya yönelik farklı girişimler, birçok tasarımın ortaya çıkmasına neden olmuştur.

Flotasyon uygulamalarında, İki ana tip pnömatik ve mekanik makinelerdir. Pnömatik makinelerde, türbülanslı pülpe giren hava, bölmeler veya delikli tabanlar tarafından kabarcıklar halinde dağıtılır ve mineral taneleriyle maksimum temas olanağı sağlanır. Bu hücreler, pek çok hareketli parçaya sahip olmadıklarından diğer tasarımlara göre mekanik olarak daha basit olmalarıyle beraber, aynı zamanda daha az etkili performans verirler. Mekanik makineler ise, mekanik olarak tahrik edilen bir pervane ile karıştırma yoluyla pülpün dağılmasını sağlar.

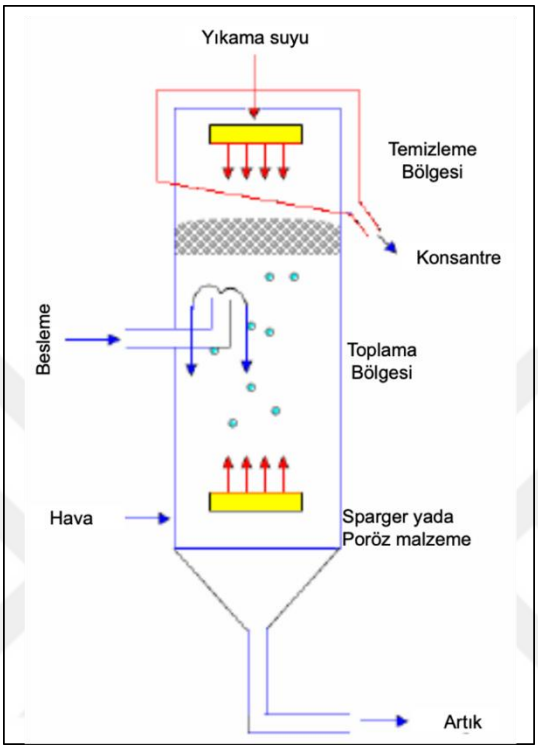
Kolon flotasyonu uygulaması uzun yıllardır endüstriyel ölçekte kullanılmaktadır. İlk uygulamaları 1980'li yılların başında bakır zenginleştirme ile yaygınlaşmaya başlamıştır. Bu yöntemde, klasik flotasyon hücrelerinin aksine mekanik bir karıştırma olmayıp, ayrıca tanecik sürüklenmelerinin yarattığı olumsuz etkileri kolon üzerinden verilen yıkama suyu yardımıyla ortadan kaldırmaktadır. Eklenen yıkama suyu miktarı, kolon çalışma stabilitesinin yanı sıra flotasyonda seçiciliği belirleyen önemli bir faktördür. Kolonların ana avantajları, özellikle ince boyutlu malzemelerde yüksek ayırma performansı, düşük sermaye ve işletme maliyeti, daha az tesis alanı gereksinimi ve otomatik kontrole uyarlanabilirliğidir.

Kolon flotasyonunda cevher, kolon yüksekliğinin yaklaşık üçte ikisine yerleştirilmiş bir dağıtıcı yoluyla kolona beslenir; atıklar alttan uzaklaştırılır; konsantre üstten taşma ile alınır ve hava kabarcıkları kolonun alt kısmında gözenekli bir köpük üreteci (sparger) tarafından üretilir. Kabarcıklara gevşek bir şekilde bağlı olan veya kabarcık akıntılarında sürüklenen gang parçacıkları, geri kazanım bölümüne yıkanarak konsantrenin kontaminasyonu azaltılır. Kolondaki üç karakteristik özellik; tabanın yakınında kabarcıklar oluşturmak için bir köpük üretecinin kullanılması, toplama bölgesinde ters akımlı bir pülp/kabarcık akışı ve bir temizleme başlatmak için yıkama suyunun kullanımı ile beraber derin bir köpük bölgesi (0,5–2,0 m) oluşturulmasıdır.

Endüstriyel kolon ekipmanı, 9 - 14 m yüksekliğe ve bölme olmaksızın 2 m'den fazla olmayan bir çapa sahiptir (Şekil 2.11). Genel olarak ünite, "pozitif eğilim" olarak bilinen bir durum olan net bir aşağı su akışı sağlamak için yeterli üst yıkama suyuyla çalıştırılır. Pozitif öngerilim, kolon çalışmasında normdur, çünkü kolondaki köpük tabakası daha sonra yıkama suyu tarafından stabilize edilir. Kolondan aşağı su akışı ne kadar büyük olursa, seçicilik o kadar fazla olur ve köpük tabakası o kadar kalın olur. Stabil çalışmadaki köpük derinliği bir metreden biraz daha derindir. Negatif bir

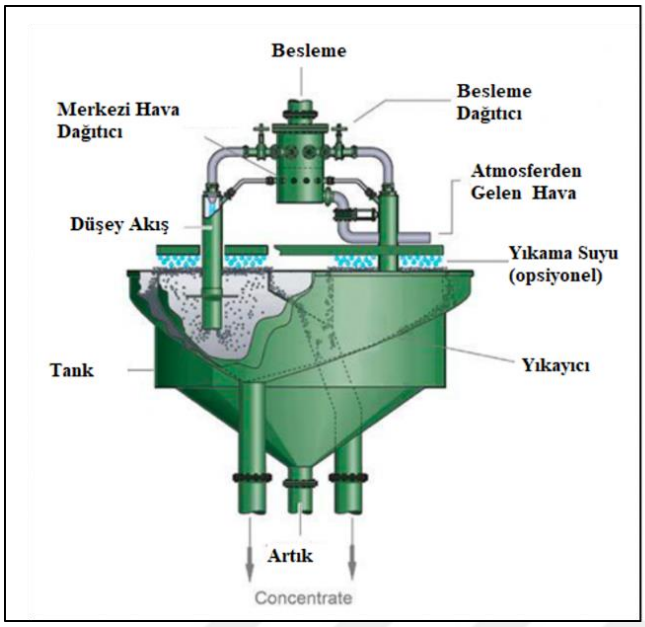
öngerilim köpüğü tamamen ortadan kaldırır, bu da konsantrenin arzu edilen ürün olduğu bir proses için çok zararlıdır.

İnce öğütme ardından şlam uzaklaştırma ve birden fazla temizleme kademesi içeren cevherlerde köpük yıkama kapasiteleri nedeniyle, artan bir kullanım alanı bulmuştur.



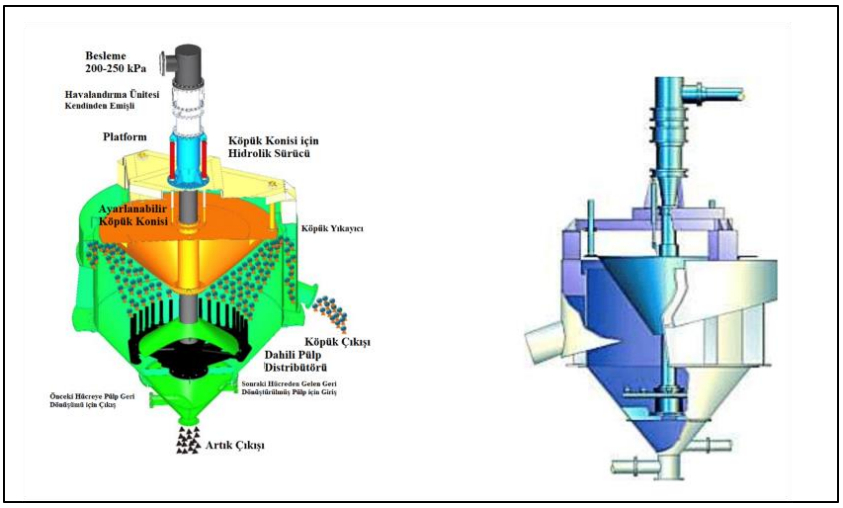

**Şekil 2.11:** Kolon flotasyon hücresi (Hacıfazlıoğlu, 2007).

Çok daha küçük yükseklik/çap oranlarına sahip kolon tipi cihazların geliştirilmesinde birkaç girişimde bulunulmuştur. Jameson hücresi buna başarılı bir örnektir (Fuerstenau ve Somasundaran, 2003; Wills v.d., 2006). Jameson hücresi, reaktör/ayırıcı tip flotasyon makinelerine örnektir ve bu makineler kabarcık-parçacık karıştırma bölgesini (reaktör) ve kabarcık-parçacık ayırma (pülp) bölgesini birbirinden ayırır. Mount Isa Mines Ltd ve Avustralya'daki Newcastle Üniversitesi tarafından geliştirilmiş olan Jameson hücresi Şekil 2.12'de gösterilmektedir. Kolon makinesi olarak anılır; ancak kabarcık-parçacık karıştırma ve pülpten ayırma mekanizması nedeniyle, aynı zamanda bir reaktör/ayırıcı tipi makine olarak kabul edilmektedir. Yüksek basınçlı jet, atmosferdeki havayı sürükler ve sıvı ile çarpışma, havayı ince kabarcıklara ayırır (Espiritu, 2018). Bir pompa ile basılan pülpün düşey bir borunun (downcomer) üst kısmındaki bir nozuldan fışkırarak beslenmesi ve bu esnada atmosferden vakumlanan havanın pülp ile karışarak flotasyon hücresine kadar bu boru içerisinde inmesi esasına dayanmaktadır (Hacıfazlıoğlu, 2007).




**Şekil 2.12:** Jet flotasyon hücresi (Espiritu, 2018).

Maelgwyn tarafından geliştirilen ve son yıllarda oldukça kullanımı yaygınlaşan bir makine olan Imhoflot, farklı uygulamalar için değişik şekillerde tasarlanmıştır. V-Cell, G-Cell, H-Cell ve VC-Cell olmak üzere farklı cevher tipleri ve tane boyutları için kullanılmaktadır. Ultra ince taneler için oldukça etkili olduğu belirtilmektedir. Ayırt edici çalışma prensipleri; toplama ve parçacık-kabarcık etkileşimi, havalandırma sisteminin kendinden emişli olması, prosesin eş zamanlı akıştan oluşması (kolon yüzdürmesinden farklı olarak), pülpü karıştırmak ve havayı dağıtmak için mekanik karıştırıcıların gerekli olmaması, ve pülpün içerde kalma süresinin kısa olmasıdır. Bu özellikler sayesinde flotasyon süreci daha verimli gerçekleşmektedir. Şekil 2.13'de verildiği gibi, pülp dağıtıcı ayırma zonunda bulunur. Silindirik ayırıcıda köpükler çevreden alınır. Yüzdürme hücreleri, 6 -10 $m^3$/saat besleme kapasiteli, 0,8 m çaplı küçük pilot boyutlu hücrelerden; 1500 $m^3$/saatlik beslemeli 6,5 m çapındaki hücrelere kadar büyümektedir (Maelgywn, 2022).

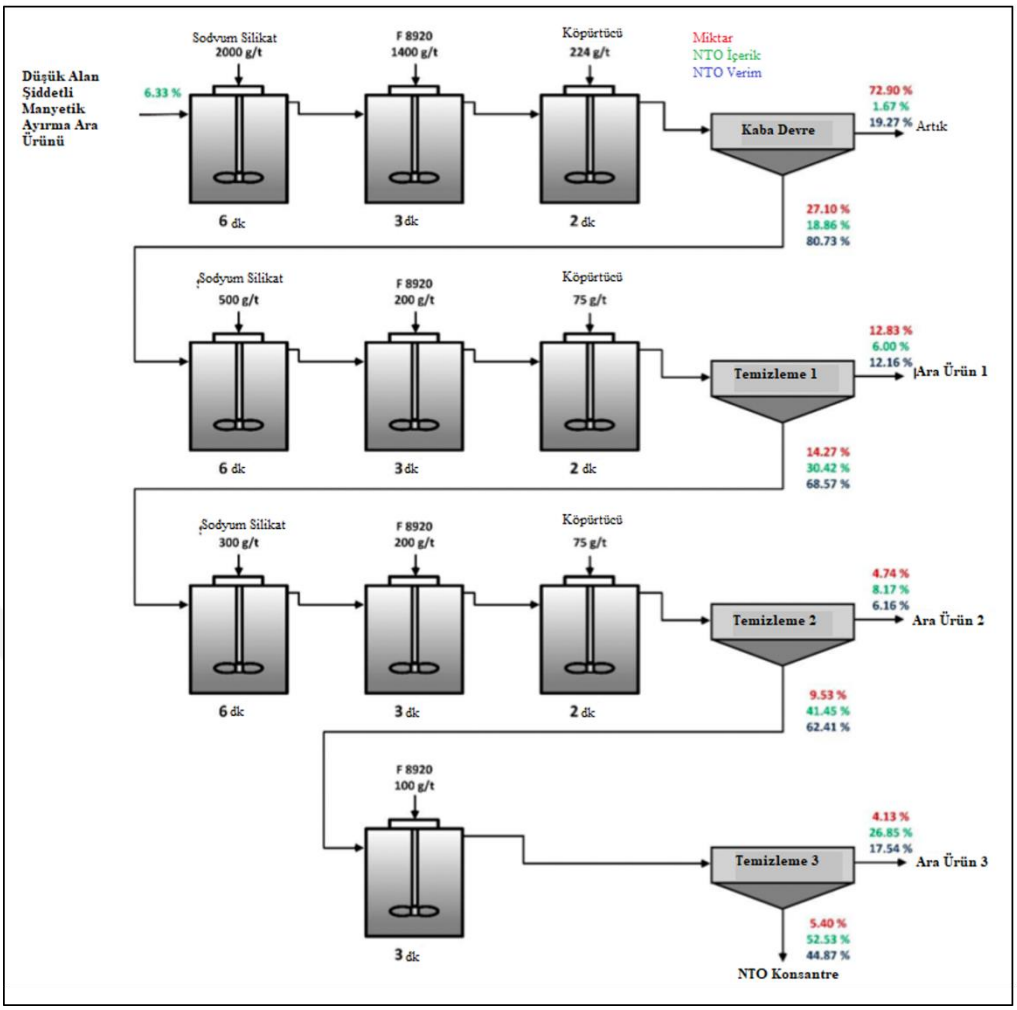



**Şekil 2.13:** Imhoflot flotasyon hücresi (Maelgywn, 2022).

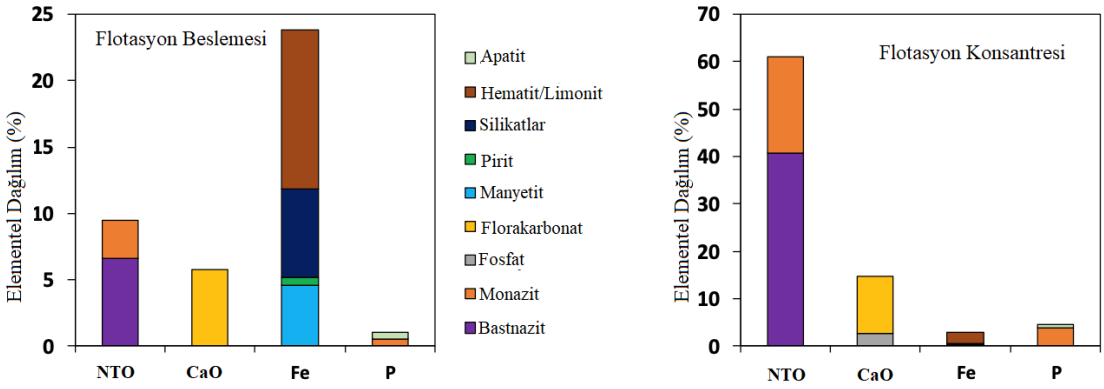
## 2.3. Literatür Çalışmaları ve Dünya'da Uygulanan Proses Örnekleri

### 2.3.1. Literatür çalışmaları

Jordens ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, Florrea firmasından temin edilen hidroksamatlarla ilgili ayrıntılı bilgi vermek amacıyla Çin'in Zhijin kentinde yer alan bir Nadir Toprak Madeni'ndeki cevherde F8920 adlı kollektörün uygulaması araştırılmıştır. Cevherdeki ana nadir toprak mineralleri bastnazit ve monazittir. Flotasyona beslenen malzeme düşük alan şiddetli manyetik ayırıcıdan elde edilen nonmanyetik üründür. Flotasyon deneylerinde bastırıcı reaktif olarak sodyum silikat, toplayıcı olarak F8920 (modifiye edilmiş aromatik hidroksamik asit) ve köpürtücü olarak Flottec F100 (çam yağı) kullanılmıştır. Deneyler; 50–75°C'de ve %40–70 pülpte katı oranında gerçekleştirilmiştir. Tane boyutu 25-35 µm aralığındadır. Flotasyona giren malzemenin bu denli ince olması, yüksek miktarlarda reaktif kullanımına yol açmıştır. Yapılan deneyler sonucunda optimum reaktif dozajları 4 kg/ton sodyum silikat, 2 kg/ton F8920 ve 0.075 kg/ton F100 olarak belirlenmiştir. Uygulanan proses akım şeması Şekil 2.14'de verilmektedir. Kabul edilebilir konsantre derecelerini elde etmek, birden fazla temizleme devresi ve kollektör ilaveleri gerektirmiştir. Deneyler sonucunda elde edilen konsantrenin NTO içeriği Şekil 2.15'de görüldüğü üzere % 61olarak bulunmuştur (2016).



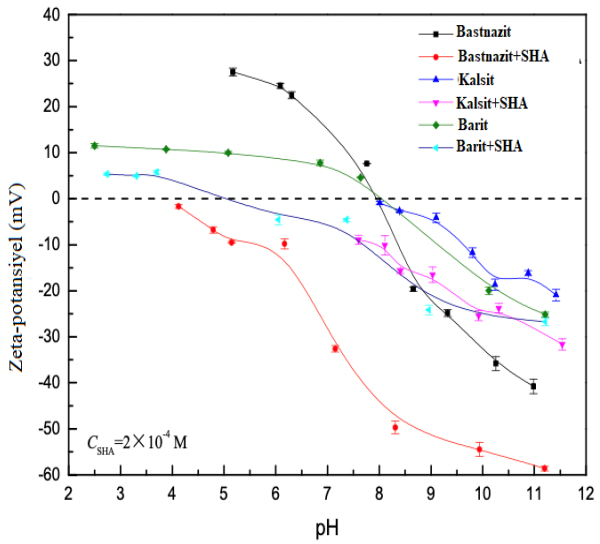

**Şekil 2.14:** F8920 ile gerçekleştirilen çalışmada uygulanan akım şeması.




**Şekil 2.15:** Flotasyona beslenen ve flotasyon sonucu elde edilen konsantrelerin elementel dağılımı (Jordens v.d., 2016).

Saf bastnazit, barit ve kalsit birleşimiyle yapılan bir çalışmada, %72.52 NTO içerikli ve ana elementleri Ce, La ve Nd olan numune kullanılmıştır. Flotasyonda kollektör salisilhidroksamit asitin (SHA) davranışı, mikro-flotasyon ve zeta potansiyeli testleri ile incelenmiştir. pH ayarlayıcı $H_2SO_4$ ve NaOH, köpürtücü olarak çam yağı ile testler

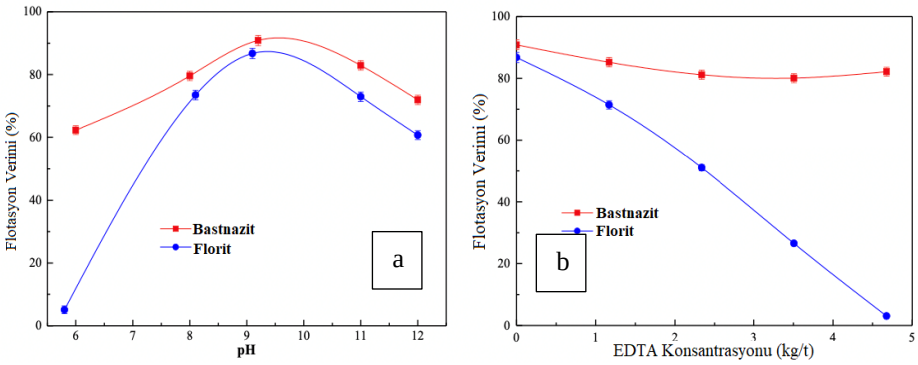
yapılmıştır. Mikro-flotasyon deneyleri sonucunda, SHA kullanımında, bastnazit pH 6.5 – 8.5 arasında iyi bir yüzebilirlik göstermiştir. Kalsit pH 8.0-9.5 arasında düşük yüzebilirlik gösterirken, barit tüm deneylerde çok düşük yüzme özelliği göstermiştir. Şekil 2.16'da verildiği üzere bastnazit, barit ve kalsitin zeta potansiyelindeki düşüş, SHA anyonlarının adsorpsiyonuyla ilişkilendirilmektedir. SHA, bastnazit yüzeyi ile barit ve kalsit yüzeyinden daha seçici bir şekilde etkileşime girebilir. FT-IR, XPS ve çözelti kimyası sonuçları SHA anyonlarının bastnazit yüzeyinde $NT^{+3}$, $NTOH^{+2}$ ve $NT(OH)_2^{+}$ ile reaksiyona girebileceğini ve SHA molekülünün yüzeyde kimyasal olarak adsorbe edilebileceğini göstermektedir. SHA ve barit veya kalsit arasındaki adsorpsiyonun ise fiziksel olabileceği düşünülmektedir. Bastnazitin barit ve kalsite göre önemli ölçüde daha iyi yüzebilmesinin nedeni bu şekilde açıklanmıştır (Xiong v.d., 2020).




**Şekil 2.16:** SHA yokluğunda ve varlığında barit, kalsit ve bastnazitin zeta potansiyelleri (Xiong v.d., 2020).

NTE flotasyonunda florit gibi alkali toprak minerallerini bastırmak için EDTA kullanılan bir çalışmada, EDTA'nın florit üzerindeki bastırma mekanizması, termodinamik hesaplamalar, zeta potansiyeli ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ölçümleri yoluyla sistematik olarak araştırılmıştır. Bastnazit örneği, Çin'in Shandong Eyaletindeki Weishanhu Nadir Toprak Madeninden alınmıştır. Porselen bilyalı değirmen ile -74 μm'ye öğütülen bastnazit numunesi, kalsit ve silikat gibi hafif mineral safsızlıklarının giderilmesi için sarsıntılı masadan geçirilmiştir. Bastnazit ve barit içeren ağır fraksiyona, kalan bariti uzaklaştırmak amacıyla 2.0T manyetik alan gücünde Frantz İzodinamik Ayırıcı tipinde manyetik ayırma uygulanmıştır. Elde

edilen saflaştırılmış bastnazit örneği %71,2 NTO, %2,21 CaO, %0,82 $SiO_2$ ve %0,65 BaO içermektedir ve bu da yaklaşık %94'lük saflık demektir. Bu malzeme, saf florit örneği ile karıştırılmış ve flotasyon testleri için -74+38 µm fraksiyonları kullanılmıştır. Toplayıcı olarak Cytec firmasından temin edilen OHA (oktik hidroksamik asit) kullanılmıştır. Mineral süspansiyonların pH'ı NaOH ve HCl ile ayarlanmış ve ardından OHA ve EDTA ilave edilmiş ve her reaktif için 2 dakika kondüsyon süresi verilmiş, ardından pH yeniden ayarlanmış ve 4 dak süreli flotasyon yapılmıştır. Sonuçlar, floritin yüzmesinin önemli ölçüde azaldığını, bastnazitin ise EDTA varlığında neredeyse hiç etkilenmediğini göstermiştir. Şekil 2.17'de EDTA varlığı ve yokluğunda flotasyon verimlerini göstermektedir. Bastnazit ve florit arasındaki ayırma etkinliği, EDTA konsantrasyonunun 0'dan 7,79 kg/t'a yükselmesiyle 1,18'den 12,66'ya yükselmiştir. Teorik termodinamik hesaplamanın yanı sıra zeta potansiyeli ve XPS testlerinin sonuçları, EDTA'nın florit üzerinde kimyasal olarak adsorbe edilmiş oktil hidroksamik asidi (OHA) çözünür Ca-EDTA komplekslerinin oluşumu yoluyla çözebildiğini, oysa kimyasal olarak bastnazit üzerinde adsorbe edilmiş OHA'nın daha kararlı olduğunu ve kendiliğinden Ce-EDTA'ya dönüşemediğini göstermiştir. Sonuç olarak, florit, EDTA tarafından seçici olarak bastırılmıştır. Bu çalışmanın bulguları, EDTA'nın bastnazit flotasyonunda florit gang minerali için umut verici bir bastırıcı olduğunu göstermiştir (Cao v.d., 2019).




**Şekil 2.17:** a) pH'a bağlı OHA varlığında flotasyon verimleri, b) pH 9'da EDTA konsantrasyonuna göre flotasyon verimleri (Cao v.d., 2019).

Dolak (2010), tarafından yapılan doktora tezinde Eskişehir-Beylikahır bölgesinde NTE içeren barit ve floritin değerlendirilmesi üzerine çalışılmıştır. Bu çalışmada ince boyuta öğütülerek serbestleşmesi gereken NTE mineralinin sülfürleme işlemi ile kristal yapısı değiştirilmiş daha sonra flotasyon verimine pH, toplayıcı miktarı, pülpte katı oranı ve canlandırı, bastırıcı etkisi incelenmiştir. NTE ayırımından sonra artıkta

kalan florit ve baritin ayırımı için öncelikle florit ardından barit flotasyonu yapılarak florit ve baritin kazanılması sağlanmıştır. NTE minerali sülfürleme işleminde $Fe_2S$ ve $H_2SO_4$ kullanılmış ve bu işlem otoklavda 725 $^oC$'de gerçekleştirilmiştir. Kollektör KAX, köpürtücü Dowfroth250, canlandırıcı $FeCl_3$ ve bastırıcı olarak da $Na_2SiO_3$ kullanılmıştır. Atıkta kalan florit ve bariti ayırmak için, florit kademesinde oleik asit (kollektör), Dowfroth250 ve bastırıcı olarak tanik asit kullanılmıştır. Barit flotasyonunda ise oleik asit, Dowfroth250 ve demiri bastırmak için NaCN kullanılmıştır. NTE flotasyonunda en iyi koşullarda (pH: 8,5, %25 PKO, 0,25 g/L KAX, 80 mg/L Fe konsantrasyonu) Th(IV), Ce(IV) ve La(III)'ın flotasyon verimlerinin sırasıyla %95.14, %96.19 ve %95.46 olduğu, elde edilen konsantredeki tenörlerinin de sırasıyla %0.370, %10.35 ve %11.00 olduğu tespit edilmiştir. Florit flotasyonu için optimum pH 9.5 olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda yapılan deneylerde %98.85 saflıkta florit konsantresi, %40.61 saflıkta da barit ön konsantresi elde edilmiştir. Nihai barit flotasyonu için optimum pH'ın 8 olduğu belirlenmiş ve deneylerde %91.14 saflıkta barit konsantresi elde edilmiştir.

Lin ve diğ. (2020), yaptıkları bir çalışmada, bastnazit flotasyonunda Pb iyonlarının ($Pb^{+2}$) faydalı etkileri ve mekanizmasını sistematik olarak araştırmışlardır. Mikroflotasyon testleri sonuçlarıyla, $Pb^{+2}$'nin bastnazitin oktil hidroksamik asit (OHA) toplayıcı ile yüzebilirliğini etkili bir şekilde arttırdığını göstermişlerdir. %67'lik maksimum verimi, pH 8-9'da elde etmişlerdir. Pb'nin hidrolize edici türlerinin adsorpsiyonu, OHA absorpsiyonu için bastnazit yüzeyinde daha aktif alanlar sağlayan bu pH'ta meydana gelmiştir. Ayrıca kurşun türleri, bastnazit yüzeyinde kurşun içeren kompleksler (Ce-O-Pb) oluşturmak için aktif Ce siteleri ile etkileşime girmiş ve hidrofobik Pb-OHA şelatları, $Pb^{2+}$ ile aktifleştirilmiş bastnazit ve OHA arasında kimyasal adsorpsiyon yoluyla oluşturulmuştur. Bu bulgular adsorpsiyon ölçümleri, zeta potansiyeli ölçümleri, Fourier dönüşümü kızılötesi analizi (FT-IR) ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile doğrulanmıştır.

Bastnazit ve monazitin, karbonatlı gang minerallerinden ayrılmasında sıcaklık ve bastırıcıların incelendiği bir çalışmada, sıcaklık, sodyum silikat ve guar sakızı miktarları incelenmiştir. Cevherde ana NTE mineralleri bastnazit ve monazit, gang mineralleri ise dolomit, ankerit ve kalsittir. Toplayıcı olarak, tipik olarak tungsten içeren minerallerin flotasyonunda kullanılan bir benzohidroksamik asit olan ve Flottec firmasından temin edilen Florrea 7510'dur. Kullanılan toplam kollektör miktarı 1800

g/ton'dur. Köpürtücü olarak ise F-150 kullanılmıştır. Sıcaklık ve test edilen bastırıcılar, çoğu karbonat olan çeşitli gang mineralleri üzerinde benzer etkiler göstermiştir. 2400 g/t $Na_2SiO_3$ ile 75 ˚C sıcaklıkta, guar sakızı eklenmeden optimum ayırma verimliliği elde edilmiştir. Bastnazit verimi sıcaklıkla artarken, sodyum silikat da nihai verimi iyileştirmiştir. Nadir toprak mineralleri değerli olmasına rağmen, ağırlıkça %68'den fazla karbonatlı gang içeren bir konsantre elde edilmesi, yapılan fizibilite çalışmaları sonucunda ekonomik bulunmamıştır (Boulanger v.d., 2019).

Yu ve diğ. (2014), yaptıkları çalışmada PDHA flokülantının çok ince boyutlu nadir toprak minerallerinin flotasyonundaki etkisini araştırmışlardır. Tek ve çoklu mineral flotasyon testleri sonucu kondüsyon süresi, karıştırma hızı ve miktar olmak üzere optimum flokülasyon koşulları sırasıyla 8 dk, 900 dev/dk ve 150 mg $L^{-1}$ olarak bulunmuştur. Tekli mineral flokülasyon testleri, belirli bir miktarda PDHA eklendikten sonra bastnazit flok parçacık boyutunu arttırdığını göstermiştir. Çalışma, ultra ince boyuttaki nadir toprak cevherlerinin kazanılmasında PDHA'nın umut verici bir flokülant olduğunu göstermiştir.

Bastnazitin flotasyonu sırasında, bastnaziti floritten etkili bir şekilde ayırmak zordur. Yapılan bir çalışmada, sodyum silikatın (SS), salisilhidroksamik asit (SHA) varlığında bastnazit ve floritin flotasyonla ayrılmaları incelenmiştir. Zeta potansiyel ölçümleri, adsorpsiyon kapasitesi testleri, Fourier dönüşümü kızılötesi (FTIR) spektroskopik analizleri ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) testleri gibi ilgili analizler sayesinde florit üzerinde SS'nin seçici bastırıcı olduğu kanıtlanmıştır. pH 10'da, tek mineral flotasyon sonuçları, SS dozajının artmasıyla (40 mg/L), SHA dozajı $4x10^{-4}$ mol/L iken floritin flotasyon geri kazanımının hızla %61,5'ten %35,31'e düştüğünü, bastnazitin flotasyon oranının ise hala yüksek olduğunu (geri kazanım %80,02'dir) göstermektedir. Daha sonra yapay olarak karıştırılmış cevher deneyi, florit ve bastnazitin yüzdürmeyle ayrılmasının uygun reaktif dozajı altında etkili olduğunu kanıtlamıştır. Potansiyodinamik ölçümün ve bir adsorpsiyon kapasitesi testinin sonuçları, SS'nin $SiO(OH)^{-3}$ yapısının florit ile daha kolay reaksiyona girdiğini ve bunun da florit yüzeyinde SHA'nın adsorpsiyonunu önlediğini göstermiştir. FTIR test sonuçları ve XPS analizi ayrıca, SS'nin florit yüzeyi üzerindeki Ca bölgesi ile güçlü bir bağlanma etkisine sahip olduğunu, ancak bastnazit yüzeyi üzerindeki Ce bölgesi ile zayıf bir bağlanma etkisine sahip olduğunu göstermiştir. Sonuç olarak bu çalışma,

sodyum silikatın florit ve bastnazitin flotasyon ayrımında floriti seçici olarak bastırabildiğini teorik olarak doğrulamıştır (Wang v.d., 2023)

Yapılan bir çalışmada, yeni bir reaktif şemasının, yani karışık toplayıcılar olarak OHA/NaOL ile birlikte bir bastırıcı olarak H3Cit (sitrik asit)'in, bastnazitin florit ve kalsitten pH 8-9'da seçici yüzdürmesini sağlayabildiği belirtilmiştir. H3Cit ve OHA/NaOL (OHA:NaOL = 2:1) konsantrasyonu $3\times10^{-4}$ mol/L ve $1\times10^{-4}$ mol/L olduğunda, bastnazitin florit ve kalsitten pH 8–9 olması uygun ayırma koşulu olarak belirlenmiştir. Bu durumda bastnazit, florit ve kalsitin flotasyon verimleri sırasıyla %89.27, %0.27 ve %36.04'tür. Negatif yüklü bastnazit yüzeyi, elektrostatik itme nedeniyle pH 8-9'da H3Cit depresantının ana aktif maddesi olan $L^{3-}$ ile tercihen etkileşime girmez. Ancak florit ve kalsit yüzeyleri bu sırada pozitif yüklenir ve H3Cit eklendiğinde zeta potansiyelinde 44 mV ve 26 mV azalmaya yol açar. Zeta potansiyel değerlerinin değişimine göre, OHA/NaOL'un üç mineral üzerindeki etkileri bastnazit>kalsit>florit olarak sıralanabilir. H3Cit etkisi ise florit>kalsit>bastnazit biçiminde bir sıralamayı takip eder (Xu v.d., 2020).

Karbonat tip nadir toprak yatağında bulunan düşük tenörlü floritin (%20 $CaF_2$), önceki çalışmalarda %75'e çıkarılmasının ardından, kolon flotasyonu yapılarak %85 üstüne çıkarmak için yapılan bir çalışmada optimum koşullar 3,6 g/kg sodyum oleat, pH düzenleyici ve bastırıcı olarak 2 g/kg sodyum silikat, 35 dakikalık bir kondüsyon süresi, 7 dakikalık bir flotasyon süresi ve pülpün katı-sıvı oranı (S/L) %5 olarak belirlenmiştir. Tane boyutunun 15-30 μm arasında olmasından dolayı, deneylerin tamamı kolon flotasyonunda yapılmıştır. Kolonun yüksekliği (H) ve yüksekliğin çapa (H/D) oranı, pülpün dağılımını ve kolonda kalma süresini etkileyerek yüzdürme performansını önemli ölçüde etkilemektedir. H/D oranı en az 5/1'de tutulmalıdır. Bu çalışmada, yüzdürme kolonunun yüksekliği ve iç çapı sırasıyla 45 ve 5 cm'dir. Bu koşullar altında %88,6 tenör ve %86,8 verim ile florit konsantresi elde edilmiştir (Nguyen v.d., 2022).

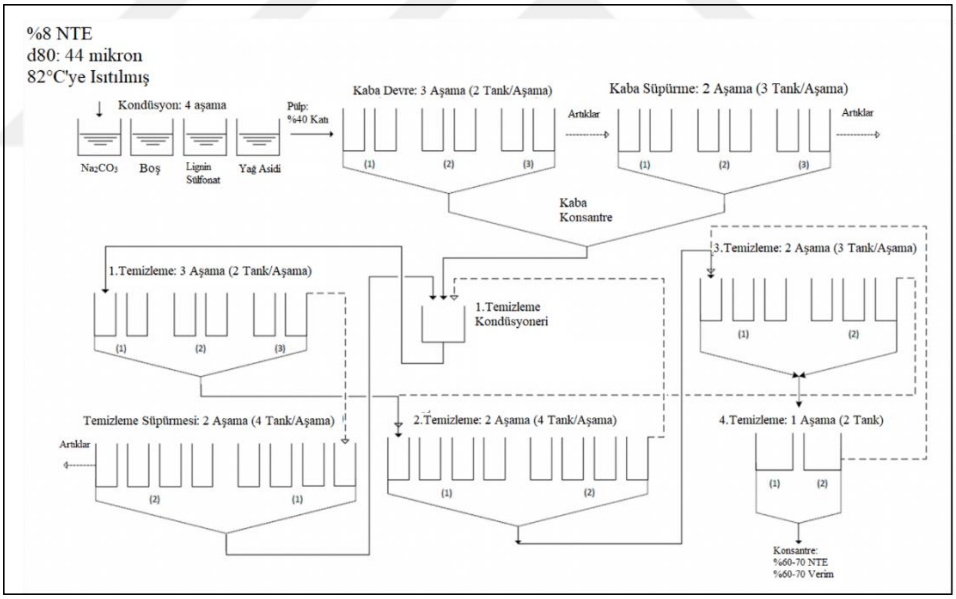
### 2.3.2. Dünya'da uygulanan flotasyon prosesleri

**Molycorp Mountain Pass Flotasyon Prosesi:** Tesiste bulunan ana NTE minerali bastnazit olmakla birlikte, az miktarlarda sinçisit, parisit ve monazit bulunmaktadır. Ana gang mineralleri olarak ise kalsit, barit, silikatlar ve dolomit vardır (Bulatovic, 2010) Bastnazitin yüksek sıcaklıkta yağ asitiyle flotasyonu, şu anda Molycorp'un Mountain Pass Madeninde kullanılan işlemdir. Tesiste uygulanan akım şeması Şekil

2.18'de verilmektedir. Bastnazit cevheri flotasyona girmeden önce kırılır, öğütülür ve $d_{80}$ boyutu 45µm olacak şekilde sınıflandırılır. Pülp, flotasyon devresine girdikten sonra yüksek sıcaklıkta (82°C) dört kademe kondüsyon uygulanır. Bunlar aşağıdaki gibidir:

- pH'ı ayarlamak için soda külü (2268 g/ton) kullanılır (Pradip, 1981). Aynı zamanda bir gang (barit, kalsit) bastırıcı görevi görür.
- Daha fazla pH ayarlaması ve depresant için boş aşama.
- Mevcut gang minerallerini bastırmak için Lignin Sülfonat (2268 g/ton) eklenir.
- Toplayıcı olarak yağ asidi ilavesi (63.5 g/ton) yapılır.

Kondüsyonlanma sonunda pülp, 3 kademeli kaba flotasyon devresine %40 pülpte katı oranı ile gönderilir. Temizleme kademesine gönderilen kaba flotasyon konsantresi, 4 kademeli temizlemeye tabi tutulur. Bunun sonucunda %60-70 NTO içeriğinde, %60-70 verimle konsantre elde edilir (Anderson v.d., 2016).




**Şekil 2.18:** Molycorp Mountain Pass Tesis Akım Şeması 2014 (Anderson v.d., 2016).

Son 20 yılda bu tesiste farklı reaktif şemalarının değerlendirildiği kapsamlı çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalardan elde edilen bulgular şu şekildedir: Toplayıcı olarak hidroksamik asidin yağ asidinden daha iyi seçicilik verdiği görülmüştür, ancak henüz çalışan bir tesiste test edilmemiştir. Farklı yağ asitlerini değerlendirmek için kapsamlı çalışmalar yapılmıştır. Ancak araştırmacılar arasında çelişkili sonuçlar vardır. ABD Maden Bürosu (Reno, NV, ABD) tarafından gerçekleştirilen araştırmalar, damıtılmış

asidin, reçine asidi içeren linoleik asit veya yağ asidinden daha üstün sonuçlar verdiğini doğrulamıştır. New Mexico Üniversitesi'nde ve Molycorp laboratuvarında yürütülen araştırmalar, reçine asidi içeren damıtılmış uzun yağın, saf oleik asitten daha iyi sonuçlar verdiğini göstermiştir. Bu farklılıklar muhtemelen mineralojideki bir değişmeden dolayı farklı flotasyon tepkilerinden kaynaklanmaktadır. Farklı bastırıcı çalışmaları ile ilgili olarak ise quebracho, tanik asit ve farklı lignin sülfonatlarla sınırlı sayıda çalışma yapılmıştır. Orta molekül ağırlığına sahip lignin sülfonat daha başarılı sonuçlar vermiştir. Flotasyon sıcaklığı da çok sayıda çalışmaya konu olmuştur. Bastnaziti seçici olarak yüzdürmenin tek yolunun toplayıcı ile pülpü ısıtmak olduğu sonucuna varılmıştır. Pülpün toplayıcı ile ısıtılmasının, bastnazitin seçici agregasyonuna yol açtığına inanılır, bu da seçiciliğin artmasına ve şlam oluşumunun azalmasını sağlayabilir (Bulatovic, 2010).

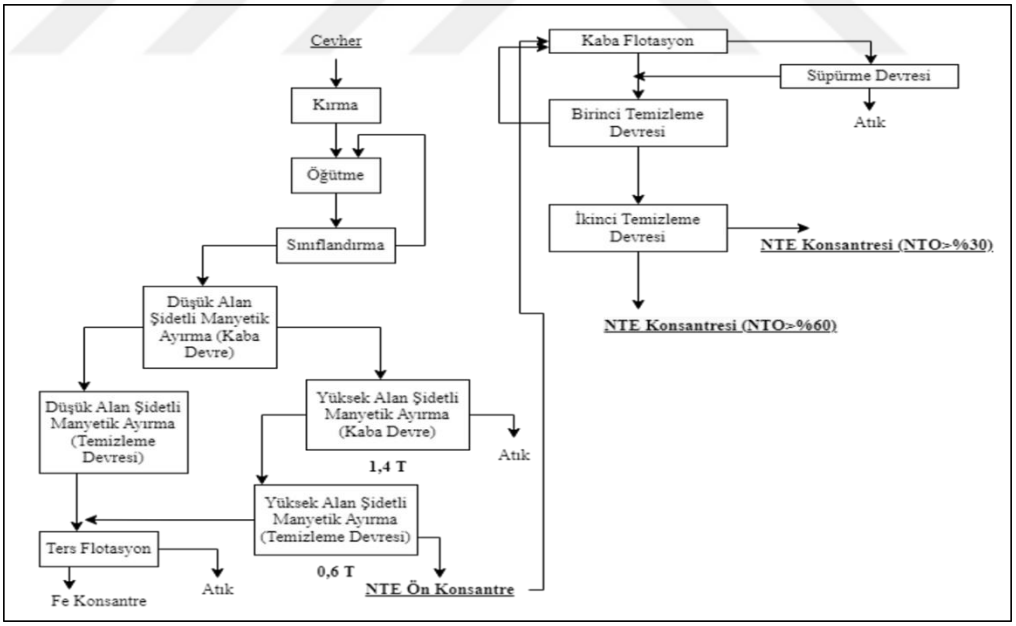
**Bayan Obo Flotasyon Prosesi:** Hidrotermal kaynaklı polimetalik bir saha olan Bayan Obo'da, NTE, Nb ve Fe üretilmektedir. 48 milyon ton NTE rezervi ile dünyada bilinen en büyük yataktır. İlk olarak 1927'de Fe sahası olarak keşfedilmiştir. 1980'lerden bu yana NTE üretimi de yapılmaktadır. Ortalama %35 tenörlü 1,5 milyar ton Fe, %0,13 Nb tenörlü 1 milyon ton ve ortalama %6 tenörlü 48 milyon ton NTE rezervi tespit edilmiştir. Bayan Obo, 71 element ve 170 mineralden oluşan kompleks bir yataktır. Bir element 10'dan fazla mineralde bulunabilmektedir. NTE'lerin %90'ı serbest olarak florit ve Fe mineralleri içerisinde yer almaktadır. 15 farklı NTE minerali bulunmasına karşın baskın olanlar basnazit ve monazittir. Bununla birlikte birçok oksitli Nb minerali bulunmaktadır. Temel gang mineralleri ise kuvars, apatit, dolomit ve florittir. Bu yatakta bulunan NTE minerellerinin çoğu ince tanelidir ve serbestleşme boyutu 74 ile 10 mikron arasında değişmektedir.

Bu kadar çeşitlilik ve NTE minerallerinin gang mineralleri ile fiziksel ve kimyasal özellikler bakımından çok benzer olması zenginleştirme işlemlerini zorlaştırmaktadır. 1950'lerden 1990'a kadar 20'ye yakın proses denenmiştir 1990'da Changsha Metalurjik araştırma enstitüsü tarafından bugün kullanılan proses akım şeması geliştirilmiştir (Şekil 2.19).

74 mikron altına öğütülen numunede, öncelikle düşük alan şiddetli manyetik ayırıcı ile manyetit zenginleştirilir. Atık numune yüksek alan şiddetli manyetik ayırıcı (manyetik alan şiddeti:1,4 T) ile zenginleştirilerek hematit ve NTE minerallerinin büyük çoğunluğu konsantrede kazanılır. Bir kademe daha yüksek alan şiddetli

manyetik ayırma ile (manyetik alan şiddeti:0,6 T) temizleme kademesi uygulanır. Temizleme kademesinde hematit konsantrede alınırken NTE mineralleri atıkta kalmaktadır. Atıkta konsantre olan NTE mineralleri zenginleştirilmek üzere flotasyon işlemine tabii tutulur. Düşük ve yüksek alan şiddetli manyetik ayırıcıda zenginleştirme ile elde edilen konsantreler birleştirilerek safsızlıkların giderilmesine yönelik ters flotasyon uygulanır ve sonucunda nihai Fe konsantresi elde edilir.

NTE flotasyonunda 1970'den 1990'a kadar birçok reaktif denenmiştir. İlk olarak yağ asidi türevi olan oleik asit kullanılırken, daha sonra $C_{5-9}$ hidroksamik asit kullanılmıştır. 1980'lerde naptenik asitten üretilen siklik (cyclic) alkil hidroksamat kullanılmaya başlanmış ve %50-60 NTO konsantresi elde edilmiştir. İlerleyen yıllarda cyclic alkil ve alkil hidroksamatların seçiciliğinin düşük olması sebebi ile aromatik hidroksamik asit olan $H_{205}$ olarak adlandırılan reaktif geliştirilmiştir. Bulunan bu yeni reaktifle birlikte aktivatör olarak kullanılan NaF'e bile gerek duyulmamıştır. 1990'lardan sonra $H_{205}$ ticari kodlu reaktiften üretilen "No.8 flotasyon yağı" adı ile çift yönlü hidroksamik asit grubuna sahip reaktif geliştirilmiş olup flotasyon devresinde kullanılmaktadır (Li ve Yang, 2014).




**Şekil 2.19:** Bayan Obo basitleştirilmiş proses akım şeması (Li ve Yang, 2014).

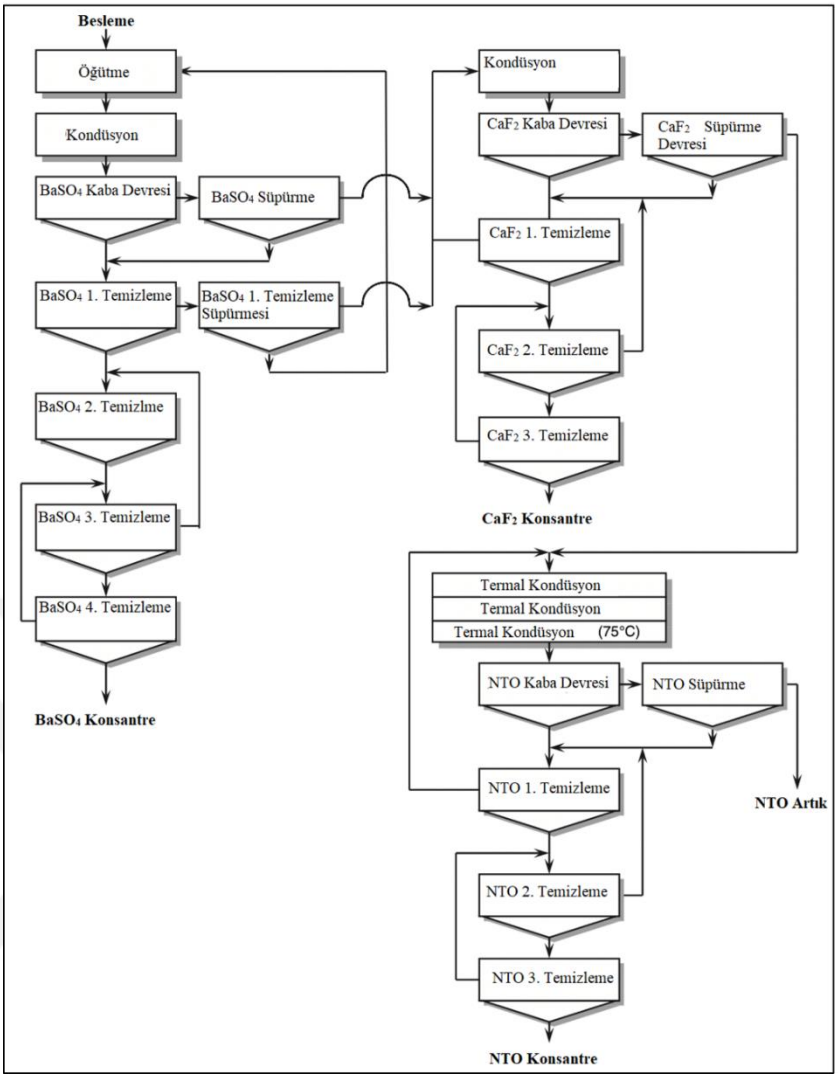
**Dong Pao Flotasyon Prosesi:** Dong Pao cevher yatağı, Vietnam'ın Lai Chan Eyaletinde bulunmaktadır ve Sumitomo Metal Mining Company (Japonya) tarafından işletilmektedir. Bu cevherde, bastnazitlerin %30'undan fazlası –7µm fraksiyonunda bulunmaktadır. Ana gang mineralleri barit ve florittir. Bu cevher barit ve florit

bakımından yüksek olduğundan, bastnazitin cevherden doğrudan flotasyonu mümkün olmamaktadır. Floritin bastnazit ile benzer yüzdürme özelliklerine sahip olduğu ve bastnazit yüzdürme sırasında floritin bastırılmasının zor olduğu belirtilmelidir.

Bu cevher üzerinde yapılan kapsamlı araştırmalar sonucunda, sıralı olarak barit- florit-bastnazit flotasyonunun yapıldığı akım şeması geliştirilmiştir (Şekil 2.20). Flotasyonda kullanılan tüm reaktifler, miktarlarıyla birlikte Tablo 2.11'de verilmektedir. Öğütülmüş cevher önce barit ardından florit flotasyonuna tabi tutulmuştur. Başlangıçta barit ve floritin yüzdürülmesiyle, bastnazit flotasyonuna giren malzeme ağırlıkça %70 oranında azalmıştır. Böylece bastnazit flotasyonuna beslenen pülpün NTO içeriği %8.5'dan %30'a çıkarılmıştır.

Baritin flotasyonunda bastırıcı olarak sodyum silikat ve barit canlandırıcı olarak baryum klorür kullanılmıştır. Barit toplayıcı SR82, petrol sülfonat, sodyum alkil sülfat ve süksinamat karışımından oluşmaktadır. Toplayıcı, hem florite hem de bastnazite karşı seçicidir ayrıca oldukça yüksek içerikli bir barit konsantre kazanımı mümkün olmaktadır.

Florit flotasyonu sırasında oleik asit ve fosforik ester karışımından oluşan toplayıcı ile quebracho ve lignin sülfonat karışımı (MESB) kullanılmıştır. Bastnazit flotasyonu için kullanılan toplayıcılar, tri etilen tetra amin ile modifiye edilmiş uzun yağ asidi içermektedir. Bastırıcı MM4, moleküler ağırlığı 9000 ila 20.000 arasında değişen bir lignin sülfonat karışımıdır (Bulatovic, 2010).




**Şekil 2.20:** Dong Pao için geliştirilmiş akım şeması (Bulatovic, 2010).

**Tablo 2.11:** Dong Pao prosesi reaktif listesi (Bulatovic, 2010).

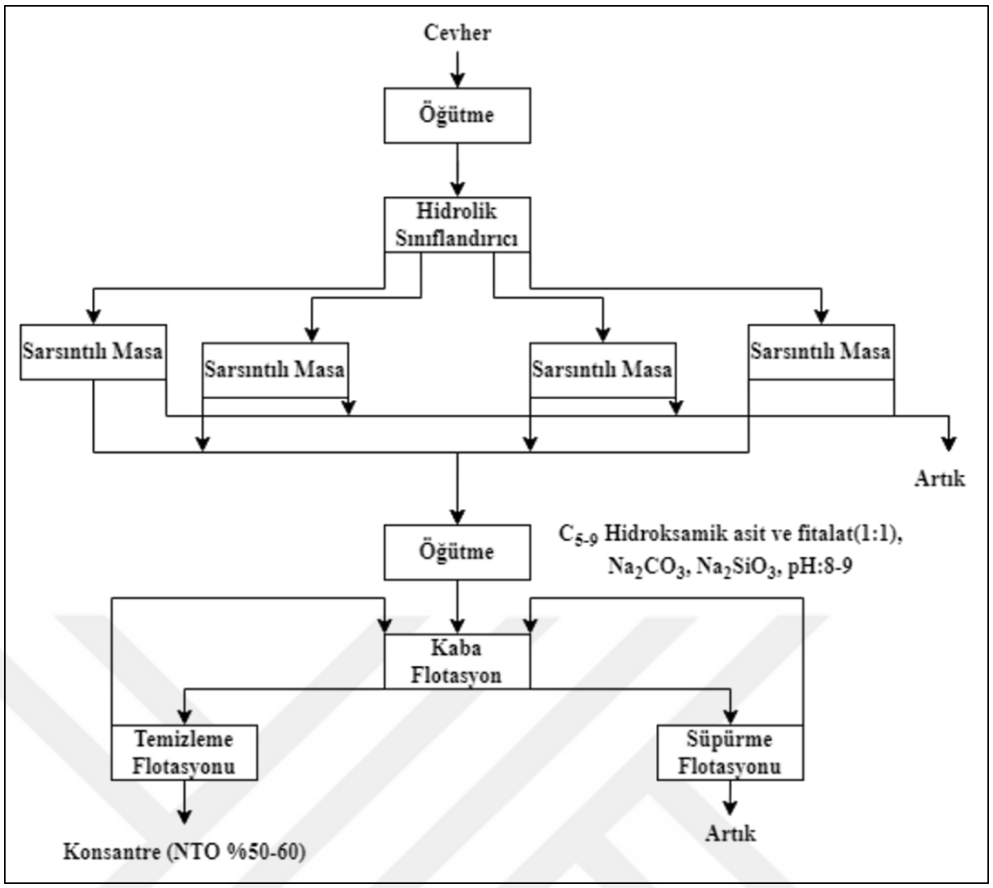
| Reaktif | Kullanım Miktarı (g/t) | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $BaSO_4$ Devresi | | $CaF_2$ Devresi | | NTO Devresi | |
| | Kaba | Temizleme | Kaba | Temizleme | Kaba | Temizleme |
| Bastırıcılar ve Ayarlayıcılar | | | | | | |
| $Na_2SiO_3$ | 2500 | 1200 | 1500 | 1100 | - | - |
| $BaCl_2$ | 500 | 400 | - | - | - | - |
| NaF | - | - | 300 | 400 | - | - |
| $Al_2(SO_4)_3$ | - | - | 600 | 400 | - | - |
| MESB | - | - | 20 | 200 | - | - |
| $Na_2CO_3$ | - | - | - | - | 4000 | 1400 |
| Sitrik Asit | - | - | - | - | 1000 | 3500 |
| MM4 | - | - | - | - | 1000 | 1300 |
| Kollektörler | | | | | | |
| SR82 | 850 | - | - | - | - | - |
| AKF2 | - | - | 300 | - | - | - |
| KV3 | - | - | - | - | 900 | 200 |
| Gaz Yağı | - | - | - | - | 200 | - |

Kapalı test (Lock cycle) test sonucunda (Tablo 2.12) bastnazit konsantresinde florit olduğu görülmektedir. Florit konsantresinde de fazla miktarda bastnazit kayıpları olmadan, temiz bir florit konsantresi elde edilemediği gözlemlenmiştir.

**Tablo 2.12:**Dong Pao Kapalı Test (Locked Cycle) sonuçları (Bulatovic, 2010).

| Ürünler | Miktar (%) | İçerik (%) | | | Verim (%) | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $BaSO_4$ | $CaF_2$ | NTO | $BaSO_4$ | $CaF_2$ | NTO |
| $BaSO_4$ Temizleme Konsantresi | 62,83 | 95,8 | 0,67 | 0,61 | 96,8 | 7,3 | 4,6 |
| $CaF_2$ Temizleme Konsantresi | 7,36 | 3,11 | 44,4 | 7,57 | 0,4 | 56,3 | 6,7 |
| NTO Temizleme Konsantresi | 13,72 | 8,55 | 14,8 | 45,9 | 1,9 | 35,00 | 75,6 |
| NTO Birleştirilmiş atık | 16,09 | 3,47 | 0,5 | 6,79 | 0,9 | 1,4 | 13,1 |
| **Toplam (Hesaben)** | **100,0** | **62,2** | **5,8** | **8,33** | **100,0** | **100,0** | **100,0** |
| $BaSO_4$ Temizleme Konsantresi | 62,83 | 95,8 | 0,67 | 0,61 | 97,2 | 7,1 | 4,7 |
| $CaF_2$ Temizleme Konsantresi | 7,36 | 3,11 | 44,4 | 7,57 | 1,4 | 54,9 | 6,7 |
| NTO Temizleme Konsantresi | 12,97 | 6,55 | 16,6 | 48,4 | 1,4 | 36,2 | 76,1 |
| NTO Birleştirilmiş atık | 16,84 | 4,0 | 0,61 | 6,13 | 1,1 | 1,7 | 12,5 |
| **Toplam (Hesaben)** | **100,0** | **62,0** | **5,94** | **8,25** | **100,0** | **100,0** | **100,0** |

**Sichuan Mianning Flotasyon Prosesi:** Sichuan Mianning NTE yatağı, 1985–86 yılları arasında keşfedilmiştir. Alkali bir pegmatit karbonat tipi nadir toprak yatağıdır. Yatağın ortalama NTO tenörü %3,7'dir. Hafif NTE ve ağır NTE ile öropiyum, itriyum vb. bakımından zengindir. Bastnazit ana nadir toprak mineralidir ve cevherde çevkinit ve parisit bulunur. Diğer ilişkili mineraller barit ($BaSO_4$), florit ($CaF_2$), demir ve manganez mineralleri ve az miktarda galendir. Tesiste 3 farklı proses vardır. Flotasyon uygulanan proseste (Şekil 2.21) öncelikle gravite ayırması uygulanmaktadır. %50'si 74 mikron altında olacak şekilde öğütülen cevher, dört farklı boyut grubuna ayrılarak sarsıntılı masalara beslenir. Masalardan elde edilen gravite konsantresinin NTO içeriği %30 ve verimi %74.5'dir. Gravite konsantresi, %70'i 74 mikron olacak şekilde yeniden öğütülür ve flotasyona beslenir. Flotasyon reaktifi olarak pH 8-9'da $C_{5–9}$ hidroksamik asit ($H_20_5$) ve 1:1 oranında ftalat, sodyum karbonat, sodyum silikat kullanılmaktadır. Bir kaba, bir temizleme ve bir süpürme devreleri sonunda %50-60 verimle %50-60 NTO içeren konsantre elde edilmektedir (Li ve Yang, 2014).




**Şekil 2.21:** Schuan Mianning Flotasyon Prosesi (Li ve Yang, 2014).

## 2.4. Barit – Florit Mineralleri ve Flotasyonu

Barit (Şekil 2.22), Baryum elementinin en yaygın minerali olan baryum sülfattır ($BaSO_4$). Barit metalik olmayan minerallerin en ağırıdır. Baritin yüksek yoğunluğu (4.45 gr/cm$^3$), az aşındırıcı olması (Mohs 3-3,5), yüksek ısı ve basınç altında kimyasal sabitliğini koruması, su ve asitlerde düşük çözünürlüğü, manyetik özelliğinin olmaması ve uygun maliyetlerde temini onun çeşitli endüstrilerde de giderek yaygın şekilde kullanımını sağlamıştır. Dünya çapında üretilen baritin %80'den fazlası sondaj sıvılarında ağırlık maddesi olarak kullanılmaktadır (Afolayan v.d., 2021). Ayrıca barit, boya, cam, inşaat, otomotiv, kâğıt, plastik, tarım ilaçları, kimya ve seramik sanayinde de kullanım alanı bulur. Cam endüstrisinde cam parlaklığını arttırmak amacıyla; Boya sanayiinde beyazlatıcı pigment ve inceltici olarak yağlı boya üretiminde kullanılır (Ak v.d., 2021). Sondaj Bariti; API standartlarına göre üretimi yapılmakta, mininimum %92 $BaSO_4$ ve 4,2 g/cm³ yoğunluktadır. Dolgu Bariti, 1,2 ve 5 mikronlara öğütülmekte, mininimum %92 $BaSO_4$ ve 4,2 g/cm³ yoğunluktadır. Boya Bariti, 1 mikrona kadar öğütülmekte, mininimum %92 $BaSO_4$, %92 beyazlıkta, ve 4,2 g/cm³

yoğunluktadır. Barit Agregası, ağır beton yapımı için gerekli boyutlarda üretimi yapılmakta olup mininimum %90 $BaSO_4$ içerir.



**Şekil 2.22:** Barit minerali.

Ülkemizde çok sayıda barit cevheri yatağı bulunmakla birlikte önemli rezervlere sahip yataklar 4 bölgede toplanmıştır. Alanya-Gazipaşa bölgesindeki yataklar mercek ve filonlar şeklinde dolomitik kireçtaşları içinde konsantre olmuşlardır. Konya-Isparta bölgesindeki barit yatakları düşük derecede metamorfizmaya maruz kalmış, Devoniyen kristalin kireçtaşları arasında oluşmuştur. Muş bölgesindeki barit yatakları şist, kuvarsit ve Bitlis Metamorfik Masifinin mermerleri arasında oluşmuştur. Barit, siderit, hematit, kuvars ve nadiren kalkopirit içerir. Kahramanmaraş'taki zuhurlarda barit filonlar ve mercekler halinde kalker, dolomit ve killi şist kontaktlarında oluşmuştur. Gang mineralleri olarak hematit, malakit ve galenit içerirler. Yataklardaki $BaSO_4$ miktarı %72-99 arasında değişir. Bu yataklardan başka Giresun, Kocaeli ve Kütahya İllerinde de önemli sayılabilecek barit oluşumları mevcuttur.

Mineralleri ayırmanın en eski yöntemi olan gravite ve flotasyon barit zenginleştirmek için kullanılan en yaygın yöntemlerden ikisidir. Genellikle iri tane boyutlarında serbestleşme gösterdiği için jig ile zenginleştirme en çok tercih edilen gravite ayırıcılarından biridir. Bununla birlikte daha ince boyutta serbestleşen cevherlerde ya da artıklarda sarsıntılı masa, santrifüjlü ayırıcılar alternatif olarak kullanılabilmektedir. Literatürde Baritin fiziksel zenginleştirme yöntemleri ile zenginleştirilmesinde; jig, sarsıntılı masa ile MGS gibi santrifüjlü ayırıcıların kullanıldığı görülmektedir.

Florit ($CaF_2$) (Şekil 2.23), Kalsiyum florür bileşiminde olup, saf olduğunda %51,3 Kalsiyum, %48,7 flor içerir. Metalurjide curuf yapıcı olarak kullanıldığı ve düşük ergime noktasına sahip olmasından, Latince fluere (akmak) kelimesinden gelmektedir. Kübik sistemde kristalleşir, mohs sertliği 4, özgül ağırlığı 3,18 gr/$cm^3$, erime sıcaklığı 1330ºC, rengi mor, yeşil, mavi, sarı, beyaz, pembe, kahverengi ve mavimsi siyah,

şeffaf yarı şeffaf olan bir mineraldir. Renkler, kristal kafesindeki safsızlık elementine göre değişiklik gösterir. Florit floresans özellikli nadir toprak elementlerini de içerir. Katot ve morötesi ışın altında mavi veya mor floresan özellik gösterir. Isıtıldığı zaman fosforesan özellik gösterir (MTA). Florit dünyadaki stratejik mineraller arasında yerini almış olup, birçok ülke tarafından rezerv ve üretimine yönelik araştırmalar sürmektedir.



**Şekil 2.23:** Florit minerali

Florit, çeşitli endüstriyel üretimler için yaygın olarak kullanılmaktadır. Çimento, cam, seramik, metalürji, soğutma, havacılık, tıp ve kimya endüstrilerinde önemli bir rol oynamaktadır. İlgili alanlarda artan gelişme ihtiyacı ile birçok ülke floriti stratejik bir kaynak olarak görmektedir (Gao, 2021). Özellikle HF üretimi, cam üretimi, demir-çelik ve alüminyum sektörleri başlıca kullanım alanlarıdır. Bu üretimlerde kullanılabilmesi için Floritin sahip olması beklenen içerik %85-95 $CaF_2$ arasındadır. Teknik kalite HF üretimi için ise $CaF_2$ içeriğinin minimum %98 olması istenmektedir.

Florit cevherinin zenginleştirilmesinde kullanılan yöntemlere bakıldığında; fiziksel zenginleştirme yöntemlerinde jig, sarsıntılı masa, ağır ortam ayırıcıları tercih edilmektedir. Jig ve sarsıntılı masa kullanarak uygulanan bu metodun seçilmesinde rol oynayan en büyük faktör, florit ile gang minerallerinin arasında büyük yoğunluk farklarının olmasıdır. Ayrıca kalsinasyon veya flotasyon yoluyla cevherin kalsitten kurtarılıp, florit konsantresinin elde edilmesi gibi yollar da gang mineraline bağlı olarak tercih edilebilmektedir.

Eskişehir – Beylikova Bölgesi Cevheri'nde nadir toprak mineralleriyle birlikte yüksek oranda barit ve florit mineralleri bulunduğundan, barit ve floritin de kazanımı önem taşımaktadır. Literatürde de NTE cevherleride sık karşılaşılan minerallerdir. Üçünün

birlikte bulunduğu örnekler de literatürde mevcuttur. Barit ve florit varlığında NTO'nun seçici flotasyonu zayıf olmaktadır. Bu yüzden, NTE öncesi barit ve floritin sırasıyla ayrılması gerekmektedir.

Barit - florit flotasyonunda; baritin bastırılıp floritin yüzdürülmesi ya da önce floritin bastırılıp sonra baritin yüzdürülmesi olmak üzere iki yöntem uygulanabilir. Öncelikle floritin yüzdürüldüğü sistemlerde, floritin yüksek verim ve tenörle alındığı görülürken, barit konsantresinde florit kaçaklarına rastlanmaktadır. Bu sebeple öncelikle baritin yüzdürülüp floritin bastırılması ve ikinci kademede floritin yüzdürülmesinin iki konsantre için de daha iyi sonuç verdiği tespit edilmiştir. Baritin ilk kademede alındığı devrede, barit için kullanılan toplayıcı ile floritin yüzmemesi bu başarılı ayırmayı açıklamaktadır (Bulatovic, 2010).

Barit flotasyonunda floriti bastırmak için sitrik asit kullanılmaktadır. Sitrik asit ile birlikte okzalik asit kullanımı hem florit hem de silikatlar için bastırıcı özelliği taşımaktadır. Bununla birlikte barit flotasyonunda kullanılan sodyum silikatın hem dağıtıcı hem de silikat bastırıcı özelliği bulunmakta ve 500-2000 g/t civarında kullanılabilmektedir. Yapıda varsa kalsit ve dolomit için quebracho ilave edilebilir. Bariti bastırmak için genellikle dekstrin ya da nişasta kullanılmaktadır. Bu bastırıcılar aynı zamanda demir oksitlerin de bastırılmasına yardımcı olur. Ancak kullanılan dekstrin ve nişasta türü de florit konsantrasyon verimini etkilemektedir. Alternatif olarak sodyum florasilikat ($Na_2SiF_6$) ve ligninsülfonat barit-florit kombinasyonunda bariti bastırmada kullanılan reaktiflerdir. $Na_2SiF_6$ aynı zamanda silika bastırıcısı olarak da etkin olur. Floritler amin türevi katyonik reaktiflerle yüzdürüldüğünde, NaF ve $NH_4F$ barit bastırıcı olarak kullanılmaktadır (Bulatovic, 2010).

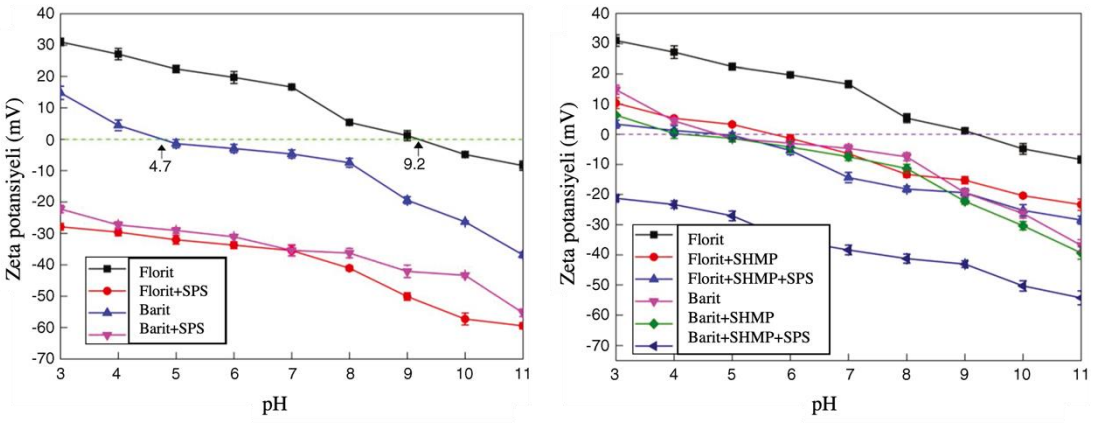
Endüstriyel olarak florit-barit ayrımında toplayıcı olarak yağ asidi ve türevi kullanıldığında ayırımın seçici olmadığından söz edilmektedir. Bu yüzden genellikle barit flotasyonunda sülfonat tipi toplayıcı kullanılmaktadır. Alkil sülfat S-72, succinamit (R-845) ve petrolyum sülfonat (R825-R827) en çok kullanılan sülfonat tipi reaktiflerdir. Bunlardan en seçici olanı S-72'dir. Sülfonatlarla birlikte barit aktivatörü olarak $BaCl_2$'ün etkili olduğu bilinmektedir. Alternatif barit canlandırıcılarında bir diğeri ise $Pb(NO_3)_2$'dir. İkinci kademede floriti yüzdürmek için ise yağ asitleri kullanılmaktadır. En çok tercih edilen yağ asidi Na-oleattır. Ancak bu kullanımda toplayıcı kondüsyonlanırken sıcaklığın 60-70$^oC$'ye ısıtılması gerektiği belirtilmektedir. Tipik barit- florit flotasyonunda kullanılan reaktifler Tablo 2.13'de

verilmektedir. Normalde yağ asitleri NaOH ile muamele edilerek kullanılır. Son zamanlarda fuel oil kullanılarak emülsifiye edilmektedir. Fuel oil ile emülsifiye olanların NaOH ile hazırlanan yağ asidine göre daha olumlu sonuç verdiği tespit edilmiştir. Oleik/linolenik asit ile yüksek tenörlerde ürün alınabilirken, uzun zincirli yağ asitlerinde yüksek verim elde edilmektedir. Yapılan bir başka çalışmada karbon zinciri artışına bağlı olarak florit konsantrasyonu veriminin arttığı gözlemlenmiştir. Etkin ayırma pH 8,5-9'da gerçekleşmekte ve pH ayarı için sodyum karbonat kullanılmaktadır. Eğer yapıda kalsit yoksa NaOH de pH ayarlanmasında kullanılabilmektedir (Bulatovic, 2010).

**Tablo 2.13:** Tipik olarak barit-florit flotasyonunda kullanılan reaktifler (Bulatovic, 2010).

| Reaktif | Reaktif Dozajı, g/t | | pH | |
|---|---|---|---|---|
| | Barit Devresi | Florit Devresi | $BaSO_4$ | $CaF_2$ |
| Düzenleyiciler ve Bastırıcılar | | | | |
| Sodyum Silikat | 300-800 | 200-300 | 8,0-8,5 | 9,0-9,5 |
| Sitrik Asit | 200-400 | - | | |
| Sodyum Karbonat | pH için | pH için | | |
| Quebracho | - | 150-300 | | |
| Kollektörler | | | | |
| Flotinor S-72 | 600-900 | - | | |
| Oleik Asit (Emülsifiye) | - | 120-200 | | |

Chen ve diğ., (2019), florit ve barit ayırımı için yapmış oldukları flotasyon çalışmasında, toplayıcı olarak sodyum petrolyum sülfonat (SPS) ve bastırıcı olarak sodyum hegzametafosfat (SHMP) kullanarak farklı pH'larda ayırma etkinliğini incelemişlerdir. Zeta potansiyel ölçümü ve FITR analizi ile mekanizma açıklanmaya çalışılmıştır. Zeta potansiyel ölçümlerine göre (Şekil 2.24) floritin iep noktası 9,2 ve baritin 4,7 olarak ölçülmüştür. Buna göre, SPS hem barit hem de florit yüzeylerine adsorplanırken, SHMP florit yüzeylerine daha çok adsorplanmakta ve basılmasını sağlamaktadır. Mikroflotasyon sonuçlarına göre pH 7-11 arasında barit ve florit, SPS varlığında birlikte yüzmektedir. pH 11'de bastırıcı etkisi ile floritin SPS'e adsorpsiyonu engellenirken, baritin bundan çok az etkilendiği böylelikle seçimli bir ayırım yapıldığı ortaya koyulmuştur. 0.3 g/L SPS ile $1.28x10^{-6}$ mol SHMP varlığında yapılan optimum deney sonucunda barit %93.7 içerik ve %88.7 verim ile kazanılmıştır.

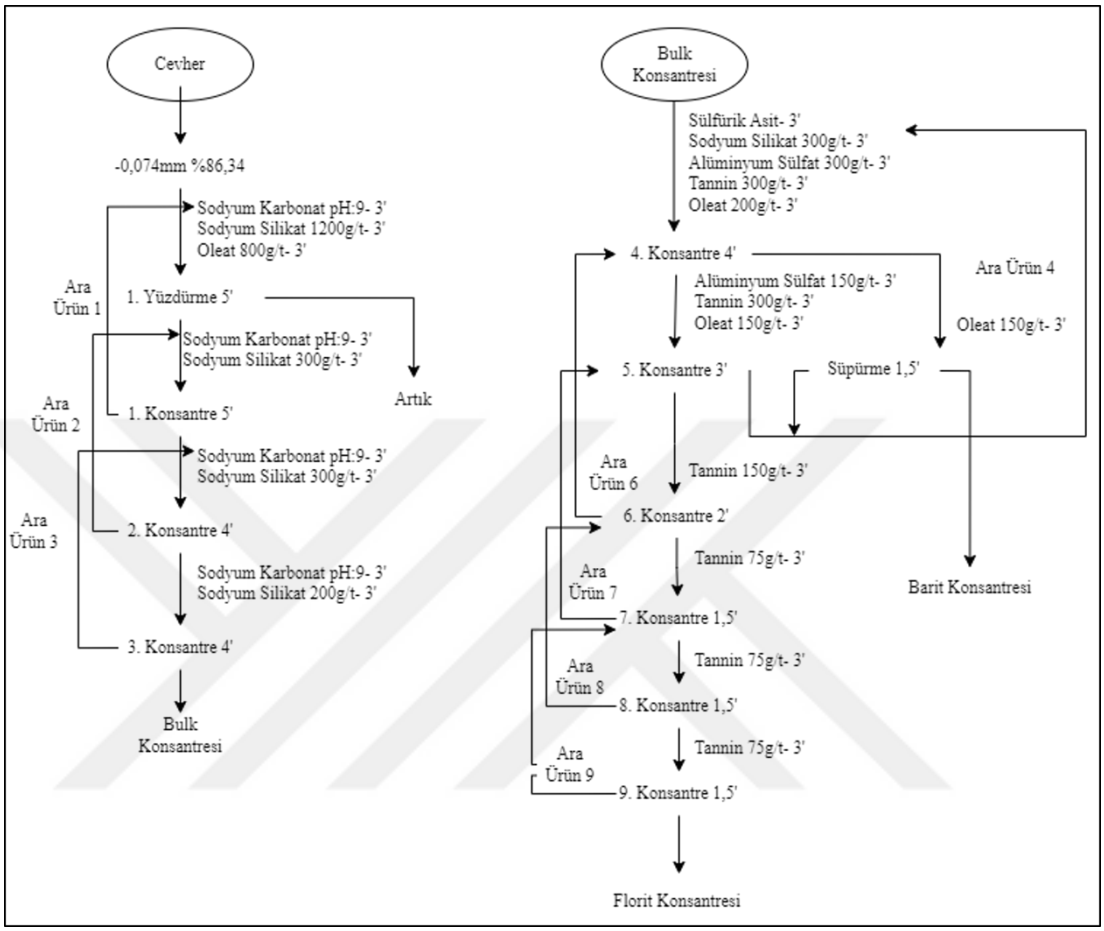



**Şekil 2.24:** SPS ve SHMP varlığında barit ve floritin zeta potansiyel değerleri (Chen v.d., 2019).

Liu v.d., (2019), yapmış oldukları çalışmada barit ve florit ayırımı için trisodyum fosfatı (TSP) bariti bastırmak için kullanmışlardır. pH 8,5'da hem baritin hemde floritin Na-oleat varlığında yüzdüğü ancak TSP ilave edildiğinde barit flotasyon veriminin düştüğü, floritin ise bundan etkilenmediği mikro flotasyon sonuçlarında göstermişlerdir. Zeta potansiyel ölçümleri ve çözünme grafiklerine göre bu pH'da TSP'nin çözünmesi ile hakim olan iyon olan $HPO_4^{2-}$ florit ve barit yüzeyine adsorplanmaktadır. Daha sonra ilave edilen Na-oleat florit yüzeyine adsorplanabilirken, barit yüzeyine önceden adsorplanan TSP, Na-oleatın barit yüzeyine adsorplanmasına engel oluşturmuştur. Sonuca göre, Na-oleat, florit ve barit flotasyonunda bastırıcı olarak TSP kullanılması ile ayrışabilmektedir. 125 mg/L TSP ve 1.5x10-4 mol/L Na-oleat pH 8,5'da yapılan mikroflotasyon deney sonucuna göre florit %93,93 içerik ve %88,56 verimle kazanılmıştır.

Barit ve floritin ilk olarak bulk flotasyonu yapılan bir çalışmada, Hunan Eyaleti, Çin'den temin edilen ve florit (%15.65), barit (%48.42), kuvars (%30.56), sfalerit (%0.57), galen (%0.54) ve diğer mineralleri içeren cevher kullanılmıştır. Şekil 2.25'de görüldüğü üzere, bulk flotasyonu için -74 mikronda flotasyon yapılmıştır. pH 9 sodyum karbonat ile ayarlanmış, bastırıcı olarak sodyum silikat ve toplayıcı olarak oleat kullanılmıştır. Elde edilen bulk konsantresi %21,84 $CaF_2$ içeriği ve %93,44 verimle elde edilmiştir. Barit ise %69,21 içerik ve %90 verimle elde edilmiştir. Bulk konsantresinin içerdiği safsızlıklar ise oldukça düşüktür; SiO2 (1.90%), galen (0.72%), sfalerit (0.49%), kalsit (3.32%). Ardından uygulanan selektif flotasyon ise, pH 7'de yapılmıştır. Burada kullanılan reaktifler; sodyum silikat, alüminyum sülfat, tanik asit, ve oleattır. Burada tanik asit kullanılarak barit bastırılmış, florit yüzdürülmüştür. Florit

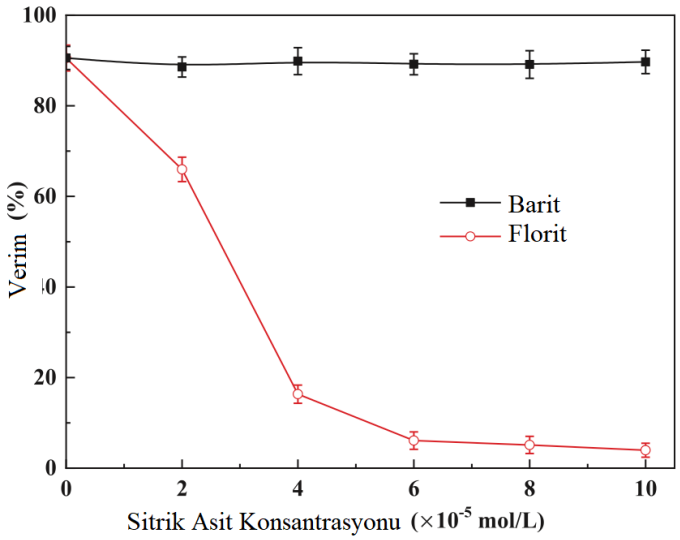
– barit bulk flotasyonu ardından selektif flotasyonları yapıldığında, %97,35 $CaF_2$ içerikli florit konsantresi ve %95,49 $BaSO_4$ içerikli barit konsantresi elde edilmiştir. Florit ve baritin kazanma verimleri sırasıyla %81,85 ve %95'tir (Yu v.d., 2014).



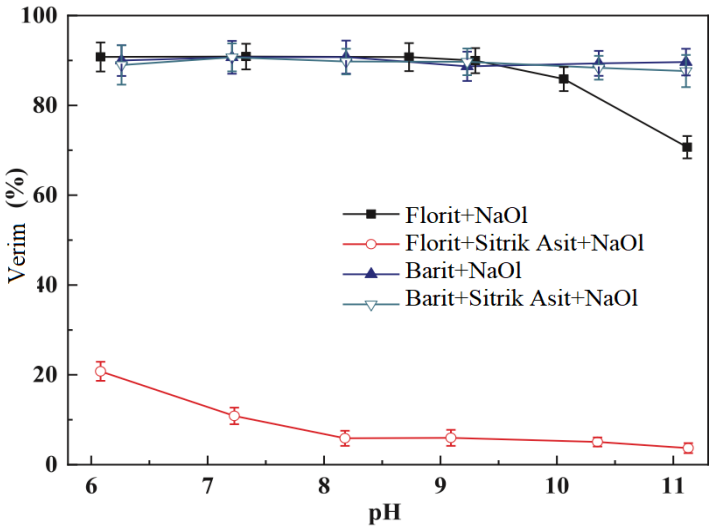

**Şekil 2.25:** Barit ve floritin birlikte yüzdürüldüğü akım şeması (Yu v.d., 2014).

Barit ve floritin ayrılmasında kullanılan sitrik asitin florit bastırıcı etkisinin incelendiği bir çalışmada, mikroflotasyon testleri yapılmış ve toplayıcı olarak sodyum oleat kullanılmıştır. Sodyum oleatın her iki minerali de yüzdürme etkisi varken, florit bastırıcı sitrik asit kullanıldığında floritin yüzmediği ve flotasyon verimlerinin düştüğü görülmüştür (Şekil 2.27). Gerçek cevher flotasyonu da, sitrik asit kullanımının barit ve floriti başarıyla ayırdığını doğrulamıştır. Sitrik asit konsantrasyonunun flotasyon verimlerine etkisi Şekil 2.26'da görülmektedir. Adsorpsiyon deneyleri ve ICP-AES testleri, sitrik asit ilavesinin florit yüzeyinden $Ca^{2+}$'nin çözünmesine neden olduğunu, ancak barit yüzeyindeki $Ba^{2+}$ üzerinde önemli bir etkisinin olmadığını ortaya koymuştur. Ayrıca SEM-EDS analiz, sitrik asit ilavesiyle florit yüzeyinde Ca/F oranında bir azalma olduğunu ortaya çıkarmıştır. Zeta potansiyeli ölçümleri, NaOl'ın

sitrik asit varlığında florit yüzeyinden daha çok barit yüzeyinde adsorbe edilebileceğini göstermiştir (Liu v.d., 2020).




**Şekil 2.26:** pH 8.5'da barit ve floritin sitrik asit konsantrasyonuna bağlı flotasyon verimleri (NaOl: 1.5x10-4 mol/L) (Liu v.d., 2020).




**Şekil 2.27:**Sitrik asit (8x10-5 mol/L) ve NaOl (1.5x10-4 mol/L) varlığında barit ve floritin pH'ya bağlı flotasyon davranışları (Liu v.d., 2020).

Özkan v.d. (2004), Beyşehir baritlerinin flotasyonla zenginleştirilmesini inceledikleri çalışmada %77,86 $BaSO_4$ ve %14,20 CaO içerikli cevheri kullanmışlardır. Zenginleştirme işlemleri için cevher 106 mikron altına indirilmiş, 38 mikron altı boyut grubunu, flotasyonu olumsuz etkilemesinden dolayı şlam olarak ayırmışlardır. Flotasyon deneylerinde kalker, mika, kuvars ve demir oksitler ters flotasyonla uzaklaştırılmıştır. -106+38 mikronda gerçekleştirilen barit flotasyonu için toplayıcı AP845 (alkil süksinamat) 2000 g/t, bastırıcı reaktif sodyum silikat 1000 g/t ve

köpürtücü AF70 50 g/t kullanıldığında optimum barit konsantresi elde edilmiştir. Elde edilen konsantrenin $BaSO_4$ içeriği %95,8, verimi %86,40 olarak bulunmuştur.

Yüce (1988), yaptığı çalışmada, Eskişehir Beylikova Bölgesi nadir toprak yatağındaki barit ve floritin zenginleştirilmesine çalışmıştır. Sarsıntılı masa, flotasyon ve manyetik ayırma testleri yapılmıştır. -1+0,5 mm ve -0,5+0,038 mm olmak üzere iki farklı boyut grubu, sarsıntılı masa ve manyetik ayırma sonucunda %91,3 $BaSO_4$ içerikli barit konsantresi %55,5 verimle elde edilmiştir. Sarsıntılı masa ara ürün ve artıkları birleştirilerek -0,150 mm altına indirilmiş ve florit flotasyonu yapılmıştır. pH 9,5'da kollektör olarak sodyum oleat, kontrol reaktifleri olarak ise sodyum silikat ve quebracho kullanılmıştır. Üç kademeli temizleme sonrası %94,2 $CaF_2$ içerikli bir konsantre %21,9 verimle, %81,1 içerikli ikinci kalite konsantre ise %47 verimle elde edilmiştir. Sarsıntılı masa öncesi nadir toprak elementlerince zengin %24,6 oranında, %29,1 $BaSO_4$ içerikli ve %20,3 $CaF_2$ içerikli bir şlam ayrılmaktadır.

# 3. MALZEME VE YÖNTEM

## 3.1. Malzeme

Bu tez kapsamında kullanılan numune, Eskişehir-Beylikova Bölgesinde yer alan NTE, Toryum, Barit ve Florit minerallerinden oluşan Devebağırtan sektöründen ETİ MADEN A.Ş. tarafından sağlanmış ve İstanbul Teknik Üniversitesi Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölümü'ne getirilmiştir. Numune temini ile ilgili görsel Şekil 3.1'de verilmektedir.



**Şekil 3.1:** Eskişehir - Beylikova Bölgesi numune alımı.

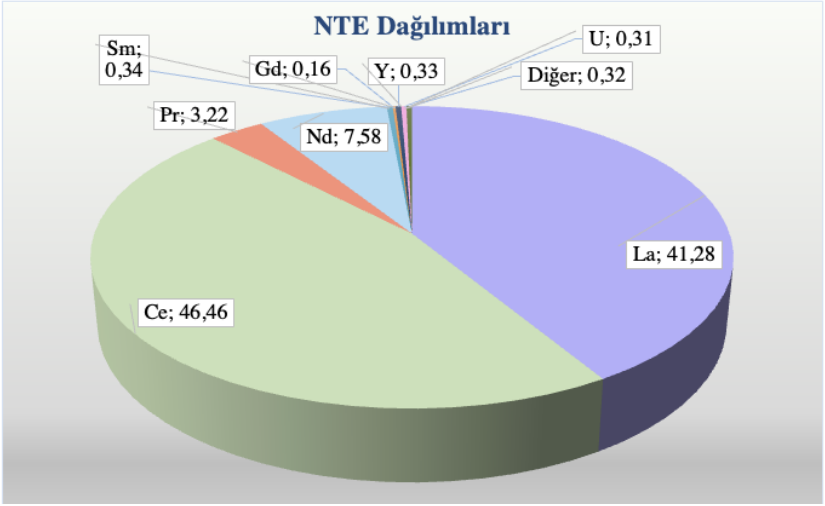
Deneysel çalışmalar öncesinde numune içerisindeki NTE ve Th miktarlarını belirlemek amacıyla alınan temsili numune üzerinde kimyasal analizler yaptırılmıştır. ICP-MS analiz sonucu Tablo 3.1'de, NTE'lerin oransal dağılımları ise Şekil 3.2'deki grafikte gösterilmektedir.

Tüvenan numuneye ait oksit analizleri ise Tablo 3.2'de verilmektedir. Görüldüğü gibi numune içerisinde nadir toprak oksitler (NTO) ile birlikte bulunan temel mineraller barit ve florittir. $CaF_2$ içeriği %36,1 ve $BaSO_4$ içeriği 32,4'tür. Bunların yanında düşük miktarda demir oksitlerin olduğu görülmektedir. MTA tarafından yapılan mineralojik

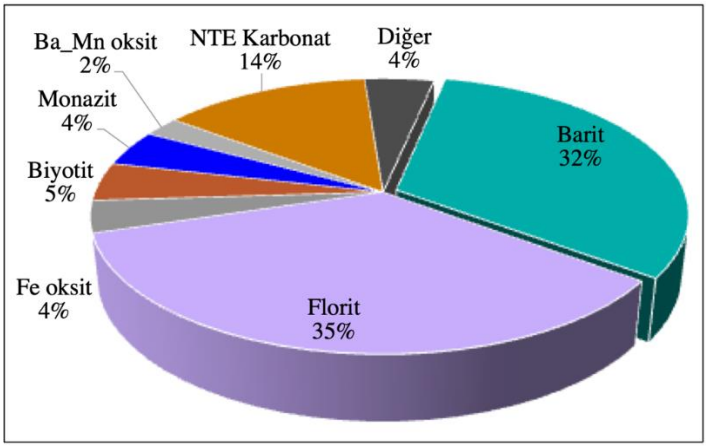
analiz sonuçlarına göre (Şekil 3.3), cevherde bulunan ana NTE mineralleri NTE-Karbonat (Bastnazit, Th-parisit, Sinçisit) ve Monazittir. Temel gang mineralleri ise barit, florit, demir oksitler ve Ba-Mn oksittir (Baştürkcü v.d., 2022). Cevherin optik mikroskop altındaki görüntüsü ise Şekil 3.4'de sunulmaktadır.

**Tablo 3.1:** Tüvenan numunedeki NTE içerik ve dağılımları.

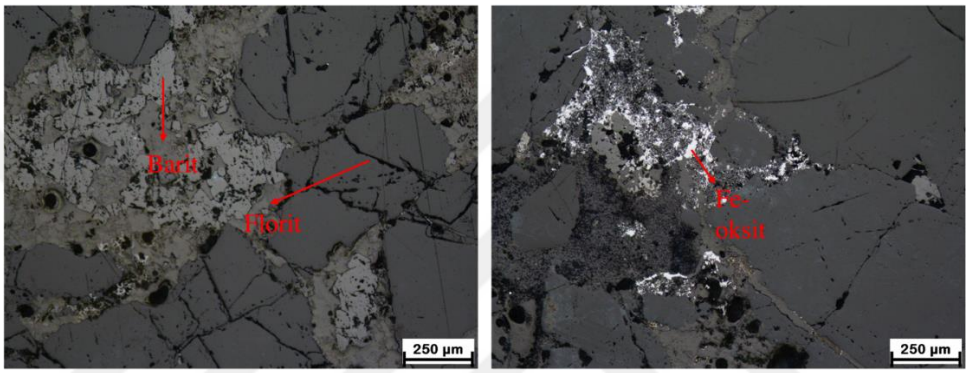
| Element Adı | İçerik, ppm | Dağılım, % |
|---|---|---|
| **La** | 20295 | 40,8 |
| **Ce** | 23131 | 46,6 |
| **Pr** | 1455 | 2,9 |
| **Nd** | 3184 | 6,4 |
| Sm | 175 | 0,4 |
| Eu | 43 | 0,1 |
| Gd | 189 | 0,4 |
| Tb | 10 | 0,0 |
| Dy | 35 | 0,1 |
| Ho | 6 | 0,0 |
| Er | 20 | 0,0 |
| Tm | 2 | 0,0 |
| Yb | 15 | 0,0 |
| Lu | 2 | 0,0 |
| Sc | 5 | 0,0 |
| Y | 226 | 0,5 |
| Th | 719 | 1,4 |
| U | 174 | 0,3 |
| Toplam | 49687 | 100,0 |




**Şekil 3.2:** NTE oransal dağılımı.




**Şekil 3.3:** Tüvenan cevhere ait modal mineraloji analizi.




**Şekil 3.4:** Tüvenan cevhere ait optik mikroskop görüntüsü.

**Tablo 3.2:** Tüvenan numune XRF analiz sonucu.

| $CaF_2$ | $BaSO_4$ | NTO | $Fe_2O_3$ | $K_2O$ | MgO | MnO | $SO_3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 36,1 | 32,4 | 6,2 | 3,1 | 0,4 | 0,7 | 0,8 | 6,3 |
| $Na_2O$ | $P_2O_5$ | $SiO_2$ | SrO | $TiO_2$ | $Al_2O_3$ | CaO | LOI |
| 0,3 | 0,9 | 3,9 | 0,4 | 0,2 | 1,1 | 1,2 | 5,9 |

Tamamı 10 mm altına kırılarak hazırlanan temsili numuneden, bir dizi elek serisi kullanılarak elek analizi yapılmıştır. Elek analizi sonucu boyut dağılımı Tablo 3.3'de verilmektedir.

**Tablo 3.3:** 10 mm altına kırılmış Tüvenan numune elek analizi sonuçları

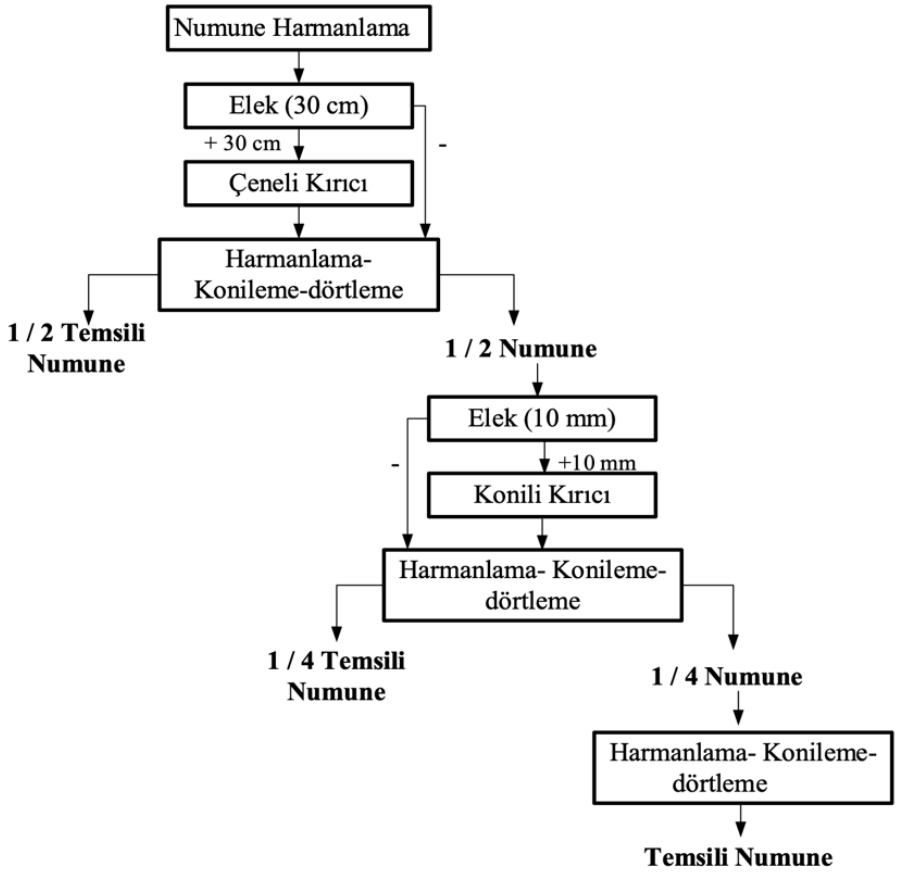
| Boyut (mm) | Miktar, % | ∑ Elekaltı, % |
|---|---|---|
| 1 | 33,5 | 100,0 |
| -1+0,5 | 13,6 | 66,5 |
| -0,5+0,212 | 15,0 | 52,9 |
| -0,212+0,106 | 9,6 | 37,9 |
| -0,106+ 0,074 | 4,0 | 28,3 |
| -0.074+0.053 | 4,2 | 24,4 |
| -0.053+0.038 | 3,4 | 20,2 |
| -0.038 | 16,8 | 16,8 |
| Toplam | 100,0 | |

## 3.2. Yöntem

### 3.2.1. Zenginleştirme Yöntemleri

Sahadan alınan ve maksimum tane boyutu 300 mm dolayında olan orijinal numuneden çeneli ve konik kırıcılar ile boyut küçültme ve eleme işlemleri uygulanarak deneylere esas teşkil edecek şekilde tamamı 10 mm altına indirilmiş temsili numune hazırlığı gerçekleştirilmiştir. Numune hazırlama sistematiği Şekil 3.5'deki akım şemasında verilmektedir.

Literatürden elde edilen veriler ışığında numunedeki kilin dağıtılması ve 10 mm altı numunenin mekanik dağıtma ile kolaylıkla boyut küçültmenin sağlanabildiği bilindiğinden, -10 mm boyutundaki tüvenan numuneden temsili numuneler alınarak dağıtma işlemi uygulanmıştır. Dağıtma işlemi için Wemco dağıtıcısı (Şekil 3.6) kullanılmıştır. Dağıtma deneylerinde süre ve pülpte katı oranı (PKO) denemeleri ile optimizasyon yapılmıştır. Farklı koşullarda yapılan mekanik dağıtma işlemleri sonucunda her bir ürüne elek analizi yapılmıştır.




**Şekil 3.5:** Numune hazırlık işlemleri akım şeması.

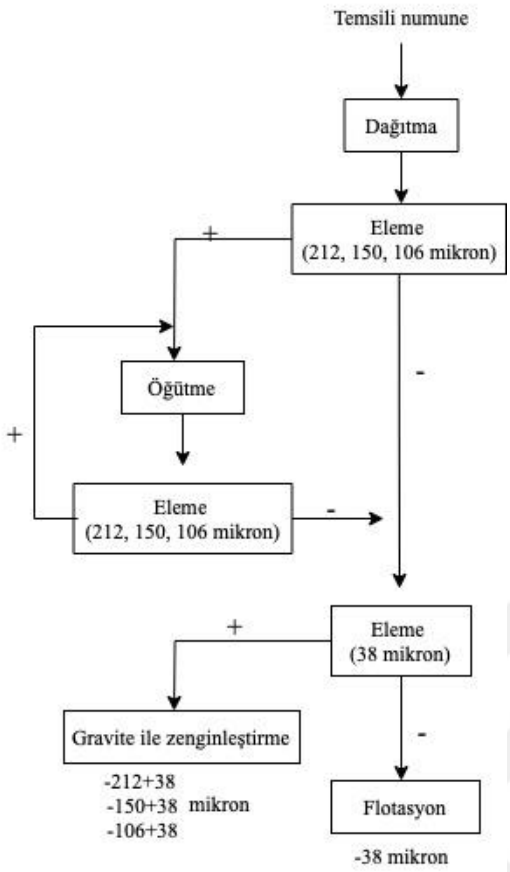



**Şekil 3.6:** Wemco Mekanik Dağıtıcı.

Dağıtma işleminden sonra barit-florit ayrımının gözlemlenmesi amacıyla birkaç boyut grubunda graviteden yararlanılarak ön zenginleştirme deneyleri yapılmıştır. Laboratuvar tipi bilyalı değirmende, %40 bilya şarjı ve %60 PKO'da öğütmeler yapılmıştır. Ön zenginleştirme amaçlı tamamı 212, 150, 106 mikron altına indirilen ve şlamı ayrılan (-0,038 mm) numuneler üzerinde Mozley masası ile zenginleştirme yapılmıştır. Mozley masası parametreleri Tablo 3.4'de verilmektedir. En uygun ayırma boyutunun değerlendirilmesinde, öğütme sonrası -38 µm miktarı ile ayırma sonunda elde edilen ağır ürünlerin barit- florit ve NTO içerikleri dikkate alınmıştır. Tez çalışmasında uygulanan akım şeması Şekil 3.7'de verilmektedir.

**Tablo 3.4:** Mozley masası deneylerinde uygulanan koşullar.

| Parametre | |
|---|---|
| Yıkama suyu | 2 L/min |
| Genlik | 8 mm |
| Eğim | 3$^{o}$ |
| Tane boyutları | -212+38, -150+38, -106+38 µm |




**Şekil 3.7:** Tez kapsamında uygulanan genel akım şeması.

Tezin konusunu oluşturan -38 μm boyut grubundaki flotasyon deneyleri için Denver flotasyon makinası ve Ünal Makine tarafından imal edilmiş flotasyon kolonu (Şekil 3.8) kullanılmıştır. Barit, florit ve nadir toprak oksit mineralleri flotasyonları hem ayrı ayrı hem de kombinasyonlar halinde Denver flotasyon hücresinde literatürden seçilmiş koşullar baz alınarak gerçekleştirilmiştir. Mozley masası öncesi ayrılan 38 mikron altı malzeme, siklon kullanılarak 10 mikrondan kesilmiş ve flotasyon deneyleri -10 μm ve -38 μm olmak üzere iki farklı boyutta yapılmıştır. (-10 μm'da) yapılan deneylerde PKO etkisi incelenmiş, ardından, minerallerin hangi sıralamada yüzdürülebileceği araştırılmıştır. Daha sonra -38 μm boyut grubunda barit flotasyonu, barit+florit ve barit+NTO flotasyonları uygulanmıştır. Önce barit'in yüzdürüldüğü deneylerde uygun koşullar incelenmiş ve barit için zeta potansiyel ölçümleri yapılmıştır. Denver deneylerinden elde edilen en iyi sonuçlar doğrultusunda, karşılaştırma yapmak üzere kolon flotasyonu gerçekleştirilmiştir. Numune miktarının sınırlı olması, kolon besleme kapasitesinin yüksek olması nedeniyle ancak sınırlı sayıda kolon flotasyonu yapılabilmiştir.



**Şekil 3.8**: Denver flotasyon makinesi ve Flotasyon kolonu.

Her mineral flotasyonu için farklı kollektör, bastırıcı ve canlandırıcılar kullanılmıştır. Kullanılan tüm reaktifler Tablo 3.5'de verilmektedir.

**Tablo 3.5:** Tez kapsamında kullanılan reaktifler.

| **Barit Flotasyonu** | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Kollektörler | Bastırıcılar | Köpürütücü | pH düzenleyici | |
| B108 | $Na_2SiO_3$ | MIBC | $Na_2CO_3$ | |
| A845 | Sitrik asit | | | |
| **Florit Flotasyonu** | | | | |
| Kollektörler | Bastırıcılar | Canlandırıcı | Köpürütücü | pH düzenleyici |
| Oleat | $Na_2SiO_3$ | NaF | MIBC | $Na_2CO_3$ |
| A845 | Nişasta | | | |
| **NTO Flotasyonu** | | | | |
| Kollektörler | Bastırıcılar | Canlandırıcı | Köpürütücü | pH düzenleyici |
| Aero OX | Lignin sülfonat | Okzalik asit | Dowfroth | $Na_2CO_3$ |
| Aero 6493 | Sitrik asit | | | |
| F1 | EDTA | | | |
| F2 | | | | |
| F3 | | | | |

Barit flotasyonunda kullanılan Custofloat B108, Arkema firması tarafından üretilmiş, yağ asitleri karışımından oluşan bir toplayıcıdır. A845, Solvay firması tarafından üretilen bir alkil süksinamattır. Literatürden elde edilen veriler ışığında hem barit hem de florit flotasyonu için denenmiştir. NTO flotasyonu için denenen tüm reaktifler hidroksamik asit grubunda yer almaktadır. Aero OX ve Aero 6493 Cytec firmasına,

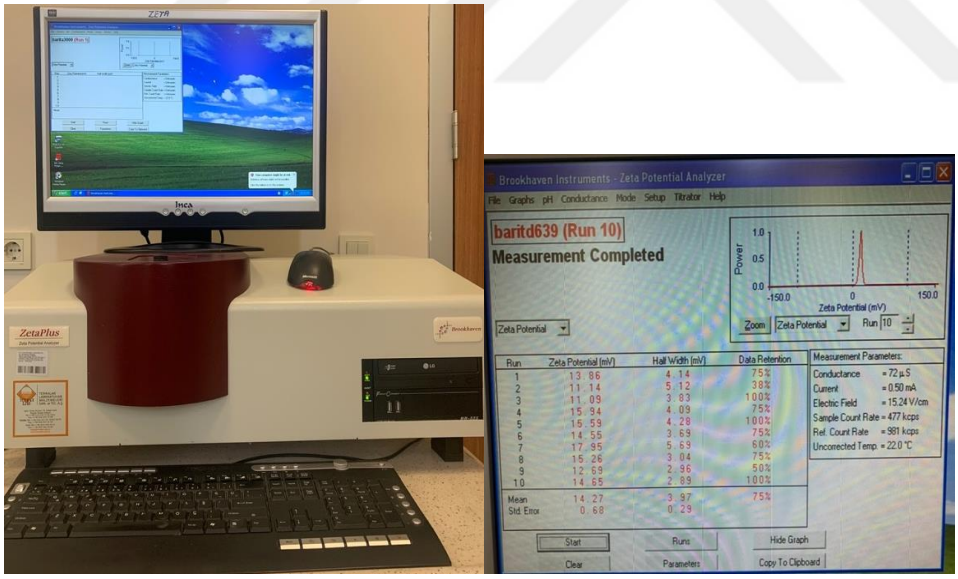
diğer kollektörler ise Çin'li bir firmaya ait olan ve nadir toprak minerallerinin yüzdürülmesi için üretilmiş kollektörlerdir.

Deneylerde incelenen tüm koşullar, deneysel çalışmalar bölümünde alt başlıklar halinde verilmiştir.

### 3.2.2. Analiz Yöntemleri

#### 3.2.2.1.Zeta potansiyel ölçümleri

Zeta potansiyel ölçümleri İstanbul Üniversitesi Cerrahpaşa, Maden Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Yüzey Kimyası Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Barit için zeta potansiyel ölçümleri yalnızca cevherden gravite ayırması ile elde edilebilen %99 saflıkta barit numunesi üzerinde gerçekleştirilmiştir. Ölçümler, elektroforez yöntemi kullanılarak ZetaPlus cihazı (Brookhaven Instruments, Holtsville, NY) ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.9). Ölçüm için kullanılan süspansiyon, $d_{80}$'i 10 mikron parça boyutuna sahip barit numunesi %1 katı oranında, sıvı olarak $10^{-4}$M KCl kullanılarak hazırlanmıştır. pH ayarı için 0,1 M HCI ve 0,1 M NaOH kullanılmış, ölçümler 20 kez tekrarlanmış, ölçümlerin hatası yaklaşık %3 olarak hesaplanmıştır.




**Şekil 3.9:** Zeta potansiyel ölçümlerinde kullanılan cihaz.

#### 3.2.2.2.XRF (X-ışını floresans) spektrometresi

Flotasyon deneylerinden elde edilen ürünlerin analizleri ilk başta Esan A.Ş. Ar-Ge laboratuvarlarında yaptırılmış, ancak şirketin laboratuvar yoğunluğu, ve numune analizlerinin uzun süreçlerde tarafımıza ulaşması nedeniyle, İTÜ Kimya- Metalurji Fakültesi'nde bulunan XRF cihazı kullanılmaya başlanmıştır. Ancak bu laboratuvarda

bulunan cihazın arıza yapması nedeniyle de son bölümde elde edilen ürün analizleri İTÜ Jeoloji Mühendisliği Bölümü Jeokimya Laboratuvarında bulunan Bruker marka ve S8 Tiger model X-ışını floresans (XRF) spektrometresi kullanılarak yapılmıştır. (Şekil 3.10). Cihaz dalga boyu dağılımlı X-ışını floresans (WDXRF) spektrometresi atomların X-ışınları ile etkileşime girerek karakteristik floresan yayması prensibi üzerine çalışmaktadır. WDXRF analizi sırasında, numune X-ışınları ile bombardımana uğrar ve atomlar enerji seviyeleri arasındaki elektron geçişleri nedeniyle belirli enerjili floresan X-ışınları yaymaya başlar. Bu floresan X-ışınlarının enerjileri, ilgili elementlerin elektron orbitallerine özgüdür ve bu sayede numunede mevcut olan elementlerin tespiti ve kantitatif analizi mümkün hale gelir. XRF analizi için dedeksiyon limiti %0,01'dir. Öğütülmüş numune ve kimyasal bağlayıcı karışımı 1:5 (w/w) oranında hazırlanmış ve HERZOG model peletleyici kullanılarak preslenerek peletlenmiştir. Öğütülmüş ve kurutulmuş numunenin yaklaşık 2-3 g'ı kül fırınında 1050°C'de 1,5 saat süreyle yakılarak numunenin ateş kaybı belirlenmiştir.




**Şekil 3.10:** XRF cihazı.

### 3.2.2.3. ICP – MS (İndüktif eşleşmiş plazma ve kütle spektrometresi)

Numunelerin nadir toprak içerikleri, ESAN Firması'nda, Agilent-7800 model analiz cihazı olan indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS) ile ölçülmüştür. İndüktif olarak eşleşmiş plazma, elementlerin iyonlaşmasını sağlar. Üretilen iyonlar kütle analiz ünitesine yönlendirilir. Kütle spektrofotometresi, iyon detektörü

tarafından tanımlanan iyonları sıralar. ESAN'da NTE minerallerini çözmek için ise lityum borat füzyonu yöntemi uygulanmıştır.

Tez kapsamında yürütülen çalışmalar süresince; 3 farklı laboratuvar koşulları / cihazlarından elde edilen analiz sonuçlarında önemli farklılaşmalar oluşmuş, bazı deneylerden elde edilen ürünlerin analiz tekrarlarına gereksinim duyulmuş, bu durumda sonuçların değerlendirilip yorumlanmasında bazı güçlükler oluşturmuştur.

# 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmalar Eskişehir-Beylikova Barit-Florit ve NTO içerikli cevher üzerinde gerçekleştirilmiştir. Temsili numunelerin ön karakterizasyon çalışmaları sonuçlarına göre cevherin iri boyut gruplarında barit ve florit kazanımının, ince boyut gruplarında ise NTO minerallerinin kazanımının uygun olacağı belirlenmiştir. Deneysel çalışmaların başlangıcında en uygun boyut gruplarını belirlemeye yönelik gravite zenginleştirmesi çalışmaları yapılmıştır.

## 4.1. Ön Zenginleştirme Deneyleri

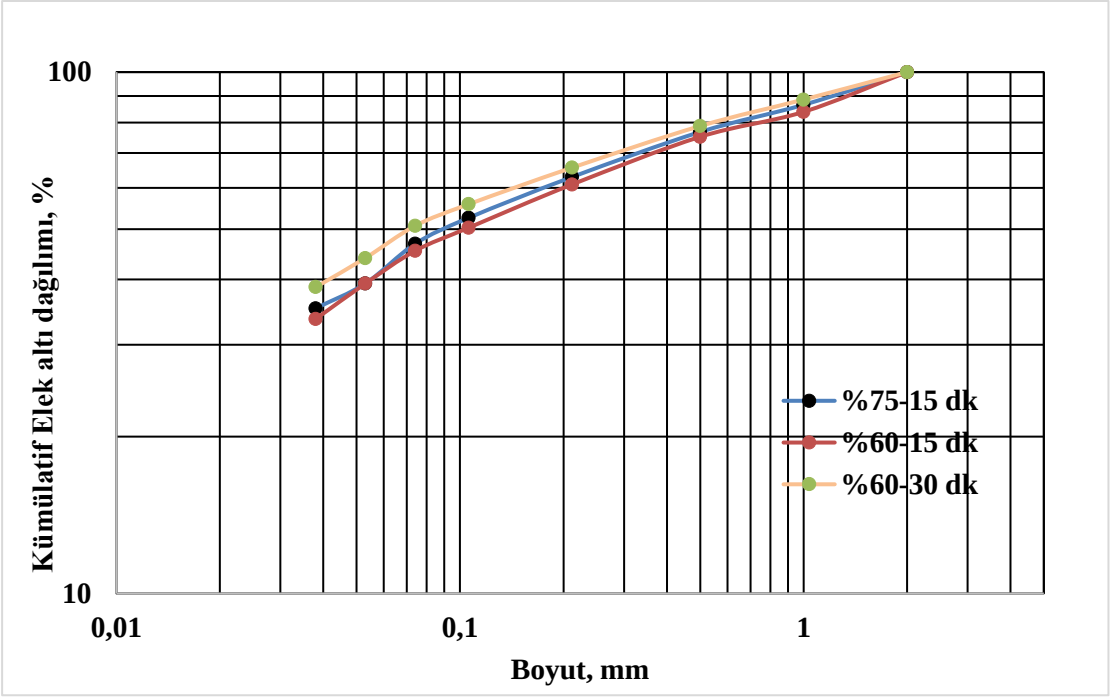
Mekanik dağıtma sonrası ön konsantre elde etme aşamasında yapılan çalışmada, dağıtma işlemi için PKO ve süre parametreleri denenmiştir. %75 PKO – 15 dk, %60 PKO – 15 dk ve %60 PKO – 30 dk olmak üzere üç koşulda dağıtma deneyleri yapılmıştır. Dağıtma uygulanan cevherlerin elek analiz sonuçları Tablo 4.1'de, farklı koşullardaki mekanik dağıtma ürünlerinin boyut dağılım grafikleri ise Şekil 4.1'de verilmiştir. Farklı dağıtma koşullarında $d_{80}$ boyutunda dikkate değer bir farklılaşma görülmediği için %75 PKO ve 15 dakikanın optimum dağıtma koşulu olarak seçilebileceği belirlenmiştir (Baştürkcü v.d., 2022).

**Tablo 4.1:** Farklı koşullardaki dağıtma sonucu elek analizleri.

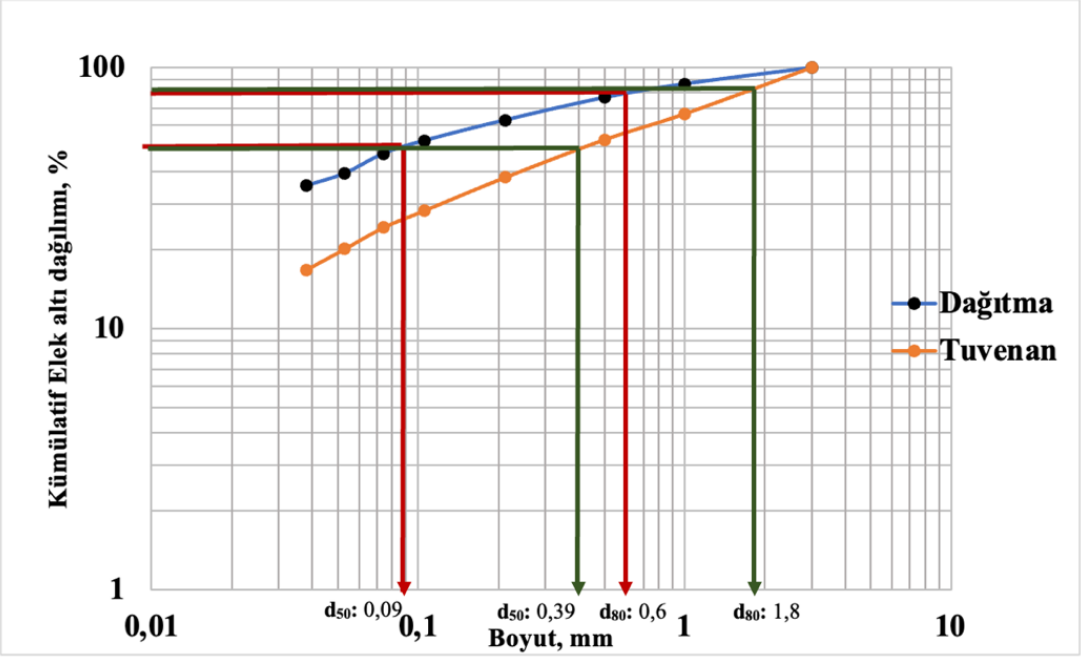
| DAĞITMA | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | %75 PKO - 15 dk | | %60 PKO - 15 dk | | %60 PKO - 30 dk | |
| Boyut (mm) | Miktar, % | Elekaltı, % | Miktar, % | Elekaltı, % | Miktar, % | Elekaltı, % |
| +1 | 13,4 | 100 | 16,1 | 100 | 11,2 | 100 |
| -1+0,5 | 9,8 | 86,6 | 8,8 | 83,9 | 9,6 | 88,8 |
| -0,5+0,212 | 13,8 | 76,8 | 14,3 | 75,2 | 13,0 | 79,2 |
| -0,212+0,106 | 10,4 | 62,9 | 10,6 | 60,9 | 9,6 | 66,3 |
| -0,106+ 0,074 | 5,7 | 52,5 | 4,9 | 50,3 | 5,0 | 56,7 |
| -0.074+0.053 | 7,5 | 46,8 | 6,1 | 45,4 | 6,6 | 51,7 |
| -0.053+0.038 | 4,2 | 39,3 | 5,7 | 39,3 | 5,2 | 45,1 |
| -0.038 | 35,2 | 35,2 | 33,6 | 33,6 | 39,9 | 39,9 |
| **Toplam** | **100,0** | | **100,0** | | **100,0** | |

Ayrıca bu kararın verilmesinde endüstriyel işletme koşulları da göz önünde bulundurulmuştur. Görece yüksek katı oranlarında çalışılması durumu, daha fazla tesis kapasitesi anlamına gelmektedir. Bu da işletme ölçeğinde oldukça önemli bir avantajdır.

Farklı dağıtma koşullarında elde edilen ürünlerin ve tüvenan cevherin boyut dağılımları Şekil 4.1 ve 4.2'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre işlem görmemiş tüvenan cevherin $d_{80}$ boyutu 1,8 mm, $d_{50}$ boyutu 0,39 mm iken, %75 PKO ve 15 dakika dağıtma uygulanmış cevherde $d_{80}$: 0,6 mm, $d_{50}$: 0,09 mm olarak elde edilmiştir. Aynı zamanda tüvenan malzemede -38 mikron malzeme miktarı %16,8 iken, optimum koşulda dağıtılmış cevherin -38 mikron malzeme miktarı %35,2'ye yükselmiştir Kimyasal analizlere bakıldığında ise (Tablo 4.2), tüvenan cevherdeki -38 µm'da toplamda yaklaşık %5 (%5,5) olan NTO içeriği dağıtma yapılmış cevherde %11'lere (%10,86) yükselmektedir. (Baştürkcü v.d., 2022).




**Şekil 4.1:** Farklı koşullarda yapılan dağıtmalar sonucu elde edilen elek altı eğrileri.




**Şekil 4.2:** Tüvenan cevher ve dağıtma uygulanmış cevherin elek altı eğrileri.

Dağıtma işlemi sonrasında elde edilen boyut grupları üzerinde NTE analizleri yapılmış, kimyasal analiz sonuçları Tablo 4.2'de verilmektedir. Analizlerde cevherde en çok bulunan ve zenginleştirilmesi hedeflenen Ce, La, Nd ve Pr değerleri baz alınmıştır.

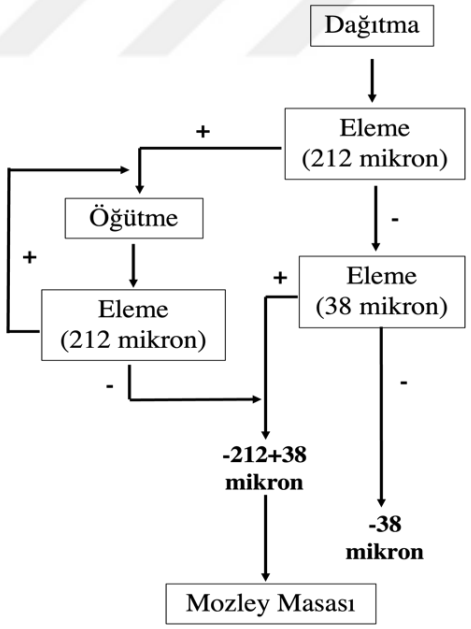
**Tablo 4.2:** Dağıtılmış cevherde fraksiyonel NTO analiz sonuçları

| Ürün Boyutları, mm | Miktar, % | $Ce_2O_3$ | | $La_2O_3$ | | $Nd_2O_3$ | | $Pr_2O_3$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | İ, ppm | D,% | İ, ppm | D,% | İ, ppm | D, % | İ, ppm | D,% |
| +1 | 13,4 | 18731 | 9,3 | 13296 | 7,8 | 2055 | 7,8 | 954 | 7,9 |
| -1+0,5 | 9,8 | 15690 | 5,7 | 7146 | 3,1 | 1132 | 3,1 | 515 | 3,1 |
| -0,5+0,212 | 13,8 | 15041 | 7,7 | 7170 | 4,3 | 1138 | 4,4 | 519 | 4,4 |
| -0,212+0,150 | 5,7 | 13323 | 2,8 | 8128 | 2,0 | 1297 | 2,1 | 594 | 2,1 |
| -0,150+ 0,106 | 4,9 | 12579 | 2,3 | 8996 | 1,9 | 1443 | 2,0 | 661 | 2,0 |
| -0,106 +0,075 | 5,7 | 11687 | 2,5 | 9115 | 2,3 | 1464 | 2,4 | 667 | 2,4 |
| -0,075+0,053 | 7,5 | 11039 | 3,0 | 9918 | 3,2 | 1592 | 3,4 | 724 | 3,3 |
| -0,053+0,038 | 4,2 | 11801 | 1,8 | 11636 | 2,1 | 1894 | 2,3 | 857 | 2,2 |
| -0,038 | 35,0 | 50230 | 64,9 | 47750 | 73,2 | 7319 | 72,5 | 3347 | 72,5 |
| **Toplam** | **100,0** | **27071** | **100,0** | **22841** | **100,0** | **3532** | **100,0** | **1616** | **100,0** |

İ: içerik, D: Dağılım

Bu analiz verilere göre dağıtma işleminin ardından 4 NTE oksit (NTO)'in -38 mikron boyutunda toplam %11 (%10,86) içerik ve ortalama %70 dağılımla yoğunlaştığı görülmektedir.

Optimum dağıtma koşullarında -38 mikronda NTO'ların yoğunlaşması yanında aynı zamanda yüksek içerikli barit ve florit varlığı da gözlemlenmiştir. Bu noktadan hareketle, belirli boyutlar altına indirilmiş numunelerde uygun gravite yöntemleri ile barit ve floritin ayrılması/kazanılması geriye kalan ürünler içinden de NTO kazanımı olanaklarının incelenmesi hedeflenmiştir. Bu kapsamda dağıtma sonrası alınan ürünlerin belirli boyutlar altına öğütülmesi sonrasında gravite ayırmasına tabi tutularak, barit, florit ve NTO'ların dağılım/zenginleşme karakteristikleri incelenmiştir. Gravite ile zenginleştirme deneylerinde öğütme boyutları -212, -150 ve -106 μm olarak seçilmiştir. Bu boyut fraksiyonlarında; sarsıntılı masa ve santrifüjlü ayırıcılar dahil birçok cihaz kullanılabilir. Ancak testlerde gravite ayırımının etkinliğini görebilmek için Mozley masası kullanılmıştır. Ön zenginleştirme deneylerinde farklı boyut gruplarına öğütülen numunelerden -38 μm'luk ince boyut fraksiyonu ayrılarak; -212 + 38 μm, -150 + 38 μm ve -106 + 38 μm boyut gruplarında Mozley masası testleri gerçekleştirilmiştir. Masa deneyleri için uygulanan akım şeması Şekil 4.3'de verilmektedir. -212+38 mikron için verilen bu akım şeması aynı koşullarda, farklı öğütme süreleriyle -150 ve -106 μm için de uygulanmıştır.




**Şekil 4.3:** Mozley Masası öncesi uygulanan akım şeması.

Mozley Masası uygulanan üç boyut grubu için sonuçlar Tablo 4.3, 4.4 ve 4.5'de verilmektedir. Sonuçlara göre NTO'ların %80-90'ının ince fraksiyonda (-38 μm) yoğunlaştığı görülmektedir.

**Tablo 4.3:** -212+38 µm boyutunda Mozley Masası deneyi sonuçları

| Ürünler | Miktar, % | $Ce_2O_3$ | | $La_2O_3$ | | $Nd_2O_3$ | | $Pr_2O_3$ | | $BaSO_4$ | | $CaF_2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | İ, ppm | V, % | İ, ppm | V, % | İ, ppm | V, % | İ, ppm | V, % | İ, % | V, % | İ, % | V, % |
| Ağır ürün | 20.8 | 12438 | 10.0 | 8594 | 7.6 | 1361 | 8.5 | 738 | 9.5 | 80.29 | 47.0 | 13.90 | 8.0 |
| Hafif ürün | 26.9 | 7110 | 7.4 | 4797 | 5.5 | 852 | 6.9 | 430 | 7.1 | 8.18 | 6.2 | 56.10 | 41.8 |
| -38 µm | 52.2 | 40865 | 82.6 | 39175 | 86.9 | 5384 | 84.6 | 2585 | 83.4 | 31.90 | 46.8 | 34.60 | 50.2 |
| **Toplam** | **100.0** | **25853** | **100.0** | **23546** | **100.0** | **3326** | **100.0** | **1620** | **100.0** | **35.60** | **100.0** | **36.10** | **100.0** |

**Tablo 4.4:** -150+38 µm boyutunda Mozley Masası deneyi sonuçları

| Ürünler | Miktar, % | $Ce_2O_3$ | | $La_2O_3$ | | $Nd_2O_3$ | | $Pr_2O_3$ | | $BaSO_4$ | | $CaF_2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | İ, ppm | V, % | İ, ppm | V, % | İ, ppm | V, % | İ, ppm | V, % | İ, % | V, % | İ, % | V, % |
| Ağır ürün | 15.9 | 11364 | 6.8 | 8037 | 5.1 | 1271 | 5.9 | 695 | 6.7 | 85.61 | 40.3 | 8.70 | 3.8 |
| Hafif ürün | 24.3 | 7665 | 7.0 | 5576 | 5.4 | 945 | 6.6 | 476 | 6.9 | 7.45 | 5.3 | 56.60 | 37.5 |
| -38 µm | 59.8 | 38441 | 86.2 | 37298 | 89.4 | 5066 | 87.5 | 2409 | 86.4 | 30.83 | 54.4 | 36.00 | 58.7 |
| **Toplam** | **100.0** | **26651** | **100.0** | **24930** | **100.0** | **3460** | **100.0** | **1667** | **100.0** | **33.89** | **100.0** | **36.70** | **100.0** |

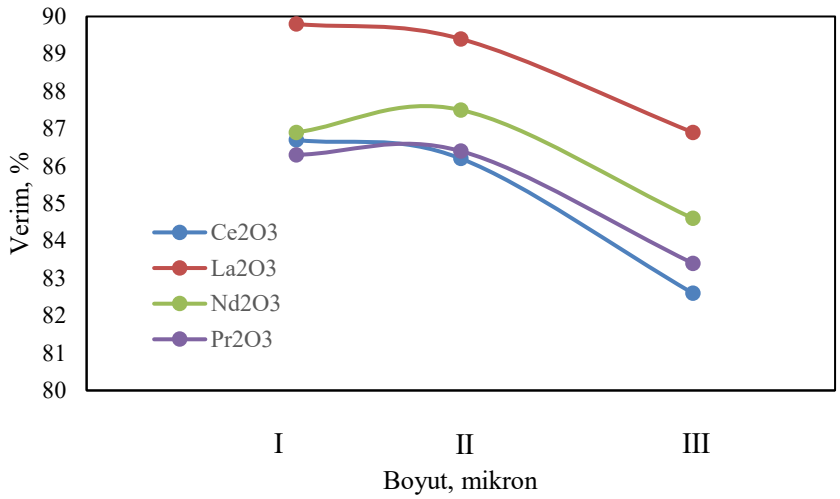
**Tablo 4.5:** -106+38 µm boyutunda Mozley Masası deneyi sonuçları

| Ürünler | Miktar, % | $Ce_2O_3$ | | $La_2O_3$ | | $Nd_2O_3$ | | $Pr_2O_3$ | | $BaSO_4$ | | $CaF_2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | İ, ppm | V, % | İ, ppm | V, % | İ, ppm | V, % | İ, ppm | V, % | İ, % | V, % | İ, % | V, % |
| Ağır ürün | 15.5 | 10981 | 6.7 | 7820 | 5.1 | 1247 | 5.9 | 677 | 6.6 | 86.80 | 38.8 | 7.60 | 3.2 |
| Hafif ürün | 22.3 | 7536 | 6.6 | 5471 | 5.1 | 1063 | 7.2 | 504 | 7.1 | 7.39 | 4.8 | 57.80 | 35.5 |
| -38 µm | 62.2 | 35376 | 86.7 | 34317 | 89.8 | 4602 | 86.9 | 2200 | 86.3 | 31.42 | 56.4 | 35.80 | 61.3 |
| **Toplam** | **100.0** | **25392** | **100.0** | **23783** | **100.0** | **3294** | **100.0** | **1586** | **100.0** | **34.65** | **100.0** | **36.30** | **100.0** |

-212+38 µm boyut fraksiyonu için; NTO'ların %80-85'inin ince fraksiyonda biriktiği belirlenmiştir. Ağır ürün %80,3 $BaSO_4$ ve %13,9 $CaF_2$ içerirken, hafif ürün $CaF_2$ ve $BaSO_4$ içerikleri sırasıyla %56,1 ve % 8,18 olarak bulunmuştur.

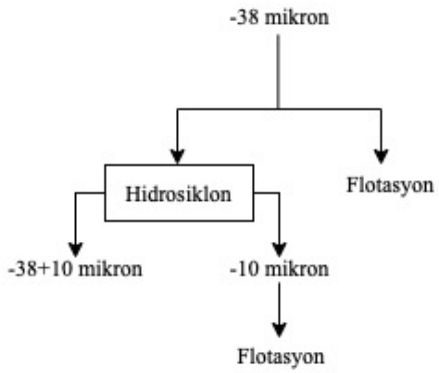
-150+38 µm boyut fraksiyonu için; NTO'ların %86-90'ı -38 µm fraksiyonunda yoğunlaşmaktadır. Bu boyut grubunda ağır ürün $BaSO_4$ ve $CaF_2$ içerikleri sırasıyla %85,6 ve %8,7 olarak belirlenmiş, hafif ürün $CaF_2$ ve $BaSO_4$ içerikleri ise sırasıyla %56,6 ve % 7,45 olarak bulunmuştur.

Üç boyut grubundaki -38 mikron boyutu dağılımlarına göre oluşturulan grafik Şekil 4.4'de verilmektedir. Bu grafiğe göre, -106+38 µm boyut fraksiyonu verileri -150+38 µm grubu ile karşılaştırıldığında oldukça benzer sonuçlar elde edilmiştir.




**Şekil 4.4:** I: (-106+38) mikron, II: (-150+38) mikron, III: (-212+38) mikron boyut gruplarındaki -38 mikron boyutunda NTO dağılımları.

Ön zenginleştirme deneyi sonuçlarından hareketle; -150+38 µm boyut grubu üzerinde, bir TÜBİTAK 2209-A projesi kapsamında çalışma yürütülmesi, bu tez kapsamında ise -38 mikron buyutunda barit ve floritin ayrılması sonrasında NTO'ların flotasyon ile zenginleştirilmesi olanaklarının incelenmesi kararlaştırılmıştır. Flotasyon deneyleri için, 150 µm altına öğütülmüş numunede 38 µm boyutu altı ayrılmıştır. Numune hazırlığı aşamasında uygulanan akım şeması Şekil 4.5'de verilmiştir. Bu bölge cevheri üzerinde daha önce yapılmış ve halen bazı araştırma gruplarınca yürütülmekte olan çalışmalar incelendiğinde, NTO'ların büyük oranda –10 µm boyutunda yoğunlaştığı belirtilmektedir. Bu durumu değerlendirmek üzere, numune hazırlığı aşamasında ayrıca –10 µm boyut grubu hidrosiklon kullanılarak ayrılmış ve bu boyut gruplarında mineral dağılımları incelenmiştir. 150 mikron altına indirilmiş numunedeki boyut gruplarında yapılan analiz sonuçları Tablo 4.6'da verilmiştir.




**Şekil 4.5:** Flotasyon için numune hazırlığında uygulanan akım şeması

**Tablo 4.6:** 150 mikron altı boyut gruplarında yapılan kimyasal analiz sonuçları

| Ürünler, mikron | Miktar, % | $Ce_2O_3$ | | $La_2O_3$ | | $Nd_2O_3$ | | $Pr_2O_3$ | | $BaSO_4$ | | $CaF_2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | İ, ppm | D,% | İ, ppm | D,% | İ, ppm | D, % | İ, ppm | D,% | İ, % | D,% | İ, % | D,% |
| -150+38 | 46,3 | 10155 | 17,0 | 8486 | 14,5 | 1476 | 16,2 | 663 | 16,1 | 42,33 | 63,7 | 34,70 | 44,6 |
| -38+10 | 20,7 | 19351 | 14,5 | 20559 | 15,7 | 3320 | 16,3 | 1517 | 16,5 | 25,89 | 17,4 | 40,95 | 23,6 |
| -10 | 33,0 | 57358 | 68,5 | 57285 | 69,8 | 8654 | 67,6 | 3903 | 67,5 | 17,62 | 18,9 | 34,70 | 31,8 |
| **Toplam** | **100,0** | **27636** | **100,0** | **27089** | **100,0** | **4227** | **100,0** | **1909** | **100,0** | **30,77** | **100,0** | **35,99** | **100,0** |

Tablo 4.6'da görüldüğü gibi, NTO'ların verim olarak yaklaşık %68'i -10 mikronda olup bu boyutta toplam içerikleri yaklaşık %13'e (%12,72) yükselmektedir. Hesaben birleştirilmiş olarak -38 mikron boyut grubuna bakıldığında ise (Tablo 4.7), NTO içeriklerinin %9,5'a düştüğü ancak dağılımlarının yaklaşık %85'e çıktığı görülmektedir. Bu sonuçlar göz önüne alındığında, flotasyon deneylerinde hem -38 mikronda hem de -10 mikron boyutlarında sistematik deneylerin yapılmasına karar verilmiştir.

**Tablo 4.7:** 150 mikron altı boyut gruplarının hesaben birleştirilmiş sonuçları

| Ürünler, mikron | Miktar, % | $Ce_2O_3$ | | $La_2O_3$ | | $Nd_2O_3$ | | $Pr_2O_3$ | | $BaSO_4$ | | $CaF_2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | İ, ppm | D,% | İ, ppm | D,% | İ, ppm | D,% | İ, ppm | D,% | İ, % | D,% | İ, % | D,% |
| -150+38 | 46,3 | 10155 | 17,0 | 8486 | 14,5 | 1476 | 16,2 | 663 | 16,1 | 42,33 | 63,7 | 34,70 | 44,6 |
| -38 | 53,7 | 42697 | 83,0 | 43118 | 85,5 | 6597 | 83,8 | 2983 | 83,9 | 20,81 | 36,3 | 37,11 | 55,4 |
| **Toplam** | **100,0** | **27636** | **100,0** | **27089** | **100,0** | **4227** | **100,0** | **1909** | **100,0** | **30,77** | **100,0** | **35,99** | **100,0** |

### 4.2. Flotasyon Deneyleri

Ön zenginleştirme deneylerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesi sonucunda, tezin ana amacını oluşturan "flotasyon ile zenginleştirme parametrelerin incelenmesi" kapsamında sistematik flotasyon deneyleri tamamı 38 μm altı ve tamamı 10 μm altı boyut gruplarında gerçekleştirilmiştir. Deneylerde NTO'ların yanı sıra barit ve florit içerikleri de izlenmiş, ancak tezin konusu gereği, ürünlerde NTO sonuçları üzerinde yoğunlaşılmıştır. Deneysel çalışmalar ve sonuçları alt başlıklarda detaylarıyla verilmiştir.

#### 4.2.1. -10 mikronda yapılan flotasyon deneyleri

Bu boyut grubunda yapılan deneylerde sabit flotasyon koşullarında, pülpte katı oranı seçimi incelenmiştir. PKO seçimi ardından, hangi mineralin önce yüzdürüleceğine karar vermek için sıralama deneyleri yapılmıştır.

#### 4.2.1.1. PKO Deneyleri

PKO deneylerinde %15 ve %30 olmak üzere iki deney yapılmıştır. Literatürde benzer cevherlerde ilk olarak baritin yüzdürülmesinden dolayı, farklı PKO deneylerinde sadece barit'in yüzdürülmesine yönelik çok kademeli barit flotasyonu yapılmıştır. Toplayıcı olarak yağ asitlerinin karışımından oluşan B108 kullanılmıştır. Tablo 4.8'de flotasyon koşulları, Tablo 4.9 ve 4.10'da ise sırasıyla %30 ve %15 PKO deneylerinin sonuçları verilmektedir.

**Tablo 4.8:** PKO %15 ve %30'da yapılan deney koşulları.

| PKO | %15 / %30 | Kond. süresi |
|---|---|---|
| Karıştırma hızı | 1200 rpm | |
| pH | 9-9,5 | |
| $Na_2SiO_3$-g/t | 1000 | 10' |
| Sitrik asit-g/t | 500 | 10' |
| B108-g/t | 9 x 100 | 3' |
| MIBC-g/t | 50 | 1' |
| Flot. Süresi-dak. | 9 x 2 | |

Sonuçlar incelendiğinde, malzemenin killi olmasından kaynaklı, yüksek PKO değerinde yüzdürmenin başarısız olduğu ve tüm minerallerin yaklaşık %85'nin (%77,2-87,4) batan üründe kaldığı görülmektedir. Ayrıca pülpün yeterince homojen şekilde karışamamış olduğu flotasyon sırasında gözlemlenmiştir. Bu grupta %15 PKO'da hiç temizleme kademesi kullanılmadığı durumda baritin %80'inin yüzdürülebildiği, dolayısıyla bu boyutta öncelikle barit flotasyonunun gerçekleştirilebileceği değerlendirmesi yapılmıştır. PKO deneyleri sonucu, %15 PKO'nun daha iyi sonuç verdiği görülerek, -10 mikronda yapılacak deneylere %15 PKO ile devam edilmiştir.

**Tablo 4.9:** %30 PKO ile yapılan barit flotasyonu deneyi sonuçları.

| Ürün | Miktar % | $Ce_2O_3$ | | $La_2O_3$ | | $Nd_2O_3$ | | $Pr_2O_3$ | | $BaSO_4$ | | $CaF_2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, % | V,% | İ, % | V,% |
| Yüzen -1 | 2,43 | 51300 | 2,2 | 52600 | 2,2 | 8350 | 2,5 | 3810 | 2,5 | 15,94 | 2,1 | 24,47 | 1,7 |
| Yüzen -2 | 2,68 | 60300 | 2,9 | 54500 | 2,5 | 8800 | 2,9 | 4030 | 2,9 | 16,87 | 2,4 | 26,36 | 2,0 |
| Yüzen -3 | 1,46 | 53900 | 1,4 | 53300 | 1,3 | 7520 | 1,4 | 3810 | 1,5 | 17,47 | 1,4 | 26,65 | 1,1 |
| Yüzen -4 | 1,70 | 52200 | 1,6 | 54100 | 1,6 | 7850 | 1,7 | 4110 | 1,9 | 19,34 | 1,8 | 25,21 | 1,2 |
| Yüzen -5 | 1,70 | 55800 | 1,7 | 51300 | 1,5 | 9410 | 2,0 | 3940 | 1,8 | 20,25 | 1,9 | 25,85 | 1,3 |
| Yüzen -6 | 1,70 | 54900 | 1,7 | 51800 | 1,5 | 9490 | 2,0 | 3730 | 1,7 | 24,41 | 2,3 | 24,00 | 1,2 |

**Tablo 4.9 (devamı):** %30 PKO ile yapılan barit flotasyonu deneyi sonuçları.

| Ürün | Miktar % | $Ce_2O_3$ | | $La_2O_3$ | | $Nd_2O_3$ | | $Pr_2O_3$ | | $BaSO_4$ | | $CaF_2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, % | V,% | İ, % | V,% |
| Yüzen -7 | 2,19 | 57400 | 2,2 | 70100 | 2,7 | 10780 | 2,9 | 4010 | 2,3 | 29,43 | 3,5 | 21,28 | 1,4 |
| Yüzen -8 | 2,19 | 55500 | 2,2 | 58300 | 2,2 | 9150 | 2,5 | 3650 | 2,1 | 30,25 | 3,6 | 21,75 | 1,4 |
| Yüzen -9 | 2,20 | 56000 | 2,2 | 57050 | 2,2 | 7930 | 2,2 | 3070 | 1,8 | 32,34 | 3,8 | 20,34 | 1,3 |
| Batan | 81,75 | 56500 | 82,0 | 58100 | 82,2 | 7920 | 80,0 | 3730 | 81,5 | 17,44 | 77,2 | 36,84 | 87,4 |
| **Toplam** | **100,00** | **56317** | **100,0** | **57759** | **100,0** | **8090** | **100,0** | **3741** | **100,0** | **18,46** | **100,0** | **34,47** | **100,0** |

**Tablo 4.10:** %15 PKO ile yapılan barit flotasyonu deneyi sonuçları.

| Ürün | Miktar % | $Ce_2O_3$ | | $La_2O_3$ | | $Nd_2O_3$ | | $Pr_2O_3$ | | $BaSO_4$ | | $CaF_2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, % | V,% | İ, % | V,% |
| Yüzen -1 | 5,63 | 51600 | 5,1 | 55000 | 5,5 | 8410 | 6,1 | 2740 | 4,6 | 20,31 | 5,8 | 25,69 | 4,4 |
| Yüzen -2 | 12,68 | 59200 | 13,2 | 53300 | 12,0 | 7770 | 12,7 | 2250 | 8,5 | 22,99 | 14,8 | 27,13 | 10,4 |
| Yüzen -3 | 7,52 | 54300 | 7,2 | 52200 | 6,9 | 7650 | 7,4 | 1960 | 4,4 | 24,35 | 9,3 | 27,73 | 6,3 |
| Yüzen -4 | 7,51 | 54100 | 7,2 | 51900 | 6,9 | 8050 | 7,8 | 1900 | 4,3 | 25,68 | 9,8 | 28,10 | 6,4 |
| Yüzen -5 | 8,46 | 58100 | 8,6 | 56400 | 8,4 | 7520 | 8,2 | 3930 | 9,9 | 26,71 | 11,4 | 29,85 | 7,6 |
| Yüzen -6 | 8,45 | 58400 | 8,7 | 53400 | 8,0 | 7770 | 8,5 | 3910 | 9,9 | 27,44 | 11,8 | 30,12 | 7,7 |
| Yüzen -7 | 7,51 | 51700 | 6,8 | 58600 | 7,8 | 8350 | 8,1 | 3990 | 9,0 | 20,73 | 7,9 | 31,45 | 7,2 |
| Yüzen -8 | 5,16 | 59200 | 5,4 | 58900 | 5,4 | 7390 | 4,9 | 3850 | 5,9 | 20,18 | 5,3 | 33,87 | 5,3 |
| Yüzen -9 | 4,69 | 59000 | 4,9 | 58200 | 4,8 | 6850 | 4,2 | 3360 | 4,7 | 17,11 | 4,1 | 34,17 | 4,9 |
| Batan | 32,39 | 57600 | 32,9 | 59800 | 34,3 | 7650 | 32,0 | 4010 | 38,8 | 12,16 | 20,0 | 40,55 | 39,8 |
| **Toplam** | **100,00** | **56769** | **100,0** | **56501** | **100,0** | **7739** | **100,0** | **3347** | **100,0** | **19,73** | **100,0** | **33,00** | **100,0** |

#### 4.2.1.2. Sıralama deneyleri

Cevherde minerallerin yüzme sıralamasını belirlemek amacıyla sıralama deneyleri yapılmıştır. Bu kapsamda önce barit, önce florit, önce NTO ve son olarak barit ve floritin birlikte yüzdürüldüğü bulk flotasyonu deneyleri yapılmıştır.

Sıralama deneylerinde bir önceki bölümde verildiği şekliyle (Tablo 4.10) toplamda 1400 g/t toplayıcı ilavesi ile baritin %80'inin yüzdürülebildiği görülmektedir. Bunun yanında, NTO'ların %30'u, floritin ise %40'ının batan üründe kaldığı belirlenmiştir.

Sıralama deneylerinde bu kez floritin birinci aşamada yüzdürüldüğü bir deney yapılmıştır. Bu deneyin koşulları ve sonuçları sırasıyla Tablo 4.11 ve Tablo 4.12'de verilmektedir.

**Tablo 4.11:** Florit flotasyonu deney koşulları

| Deney Koşulları | | Süre |
|---|---|---|
| Karıştırma hızı | 1200 rpm | |
| PKO-% | 15 | |
| pH | 6,5 | |
| $Na_2SiO_3$-g/t | 1000 | 10' |
| Nişasta-g/t | 500 | 5' |
| NaF-g/t | 1000 | 5' |
| Oleat-g/t | 7 x 100 | 3' |
| MIBC-g/t | 20 | 1' |
| Flot süresi-dak. | 7 x 2 | |

**Tablo 4.12:** Florit flotasyonu deney sonuçları

| Ürün | Miktar, % | $Ce_2O_3$ | | $La_2O_3$ | | $Nd_2O_3$ | | $Pr_2O_3$ | | $BaSO_4$ | | $CaF_2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, % | V,% | İ, % | V,% |
| Yüzen -1 | 5,31 | 70600 | 6,6 | 70900 | 6,7 | 9330 | 6,1 | 3620 | 5,4 | 15,12 | 4,1 | 30,79 | 4,9 |
| Yüzen -2 | 4,83 | 69200 | 5,9 | 70000 | 6,0 | 9070 | 5,4 | 3170 | 4,3 | 17,22 | 4,3 | 31,05 | 4,5 |
| Yüzen -3 | 4,35 | 70200 | 5,4 | 70500 | 5,4 | 9010 | 4,8 | 5050 | 6,1 | 18,08 | 4,0 | 32,27 | 4,2 |
| Yüzen -4 | 4,35 | 64800 | 4,9 | 60300 | 4,6 | 8880 | 4,8 | 4950 | 6,0 | 19,78 | 4,4 | 33,92 | 4,4 |
| Yüzen -5 | 4,83 | 67500 | 5,7 | 70700 | 6,0 | 10050 | 6,0 | 5190 | 7,0 | 20,24 | 5,0 | 37,69 | 5,5 |
| Yüzen -6 | 4,35 | 67300 | 5,1 | 74800 | 5,7 | 9615 | 5,2 | 5010 | 6,1 | 21,13 | 4,7 | 38,28 | 5,0 |
| Yüzen -7 | 4,83 | 66200 | 5,6 | 65800 | 5,6 | 9350 | 5,6 | 4450 | 6,0 | 21,88 | 5,4 | 36,15 | 5,2 |
| Batan | 67,15 | 51500 | 60,7 | 50500 | 59,9 | 7500 | 62,2 | 3160 | 59,2 | 19,65 | 67,9 | 32,85 | 66,2 |
| **Toplam** | **100,00** | **56931** | **100,0** | **56593** | **100,0** | **8103** | **100,0** | **3586** | **100,0** | **19,43** | **100,0** | **33,30** | **100,0** |

Tablo 4.12'de görüldüğü gibi, floritin yüzdürülmesi için toplamda 700 g/t oleat yeterli olmamış, bunun yanı sıra oleatın aynı oranlarda bariti de yüzdürdüğü görülmektedir. 7 kademede Florit'in yüzdürüldüğü deneyde, yüzen ürünlerde NTO içeriklerinin, batan ürüne göre kısmen yükseldiği, NTO'ların florit ile beraber hareket etme eğiliminde oldukları değerlendirmesi yapılmıştır.

İlk olarak NTO'ların yüzdürüldüğü deneyde ise kollektör olarak hidroksamat tipi olan Aero OX kullanılmıştır. Tablo 4.13 ve 4.14'de koşullar ve sonuçları verilmektedir. Şekil 4.6'da ise flotasyon anından görüntü paylaşılmıştır.

**Tablo 4.13:** NTO flotasyonu deney koşulları

| Deney Koşulları | | Süre |
|---|---|---|
| Karıştırma hızı | 1200 rpm | |
| PKO-% | 15 | |
| pH | 9 | |
| $Na_2SiO_3$-g/t | 1000 | 10' |
| Lignin sülfonat-g/t | 500 | 5' |
| Nişasta-g/t | 500 | |
| Sitrik asit-g/t | 1000 | 5' |
| Aero OX-g/t | 11 x 200 | 3' |
| MIBC-g/t | 20 | 1' |
| Flotasyon-dak. | 11 x 2 | |

**Tablo 4.14:** NTO flotasyonu deney koşulları / Sıralama deneyleri.

| Ürün | Miktar % | $Ce_2O_3$ | | $La_2O_3$ | | $Nd_2O_3$ | | $Pr_2O_3$ | | $BaSO_4$ | | $CaF_2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, % | V,% | İ, % | V,% |
| Yüzen -1 | 11,87 | 60200 | 12,5 | 61200 | 12,6 | 8230 | 12,7 | 4910 | 15,4 | 19,06 | 12,5 | 33,47 | 11,9 |
| Yüzen -2 | 14,16 | 60400 | 15,0 | 57600 | 14,2 | 7870 | 14,4 | 4370 | 16,4 | 19,62 | 15,4 | 37,31 | 15,8 |
| Yüzen -3 | 13,70 | 51000 | 12,2 | 54400 | 13,0 | 7460 | 13,3 | 3920 | 14,2 | 19,38 | 14,7 | 39,64 | 16,2 |
| Yüzen -4 | 13,24 | 57900 | 13,4 | 56500 | 13,0 | 7850 | 13,5 | 3905 | 13,7 | 18,23 | 13,1 | 33,35 | 13,2 |
| Yüzen -5 | 10,05 | 56400 | 9,9 | 57600 | 10,1 | 8240 | 10,7 | 4010 | 10,7 | 18,41 | 10,1 | 32,12 | 9,6 |
| Yüzen -6 | 8,68 | 59200 | 9,0 | 59000 | 8,9 | 7480 | 8,4 | 3790 | 8,7 | 18,26 | 8,6 | 30,55 | 7,9 |
| Yüzen -7 | 5,94 | 57500 | 6,0 | 55600 | 5,7 | 7670 | 5,9 | 3810 | 6,0 | 17,19 | 5,5 | 31,98 | 5,7 |
| Yüzen -8 | 5,02 | 56300 | 5,0 | 57300 | 5,0 | 7030 | 4,6 | 2940 | 3,9 | 17,09 | 4,6 | 31,14 | 4,7 |
| Yüzen -9 | 3,65 | 55500 | 3,5 | 59000 | 3,7 | 7140 | 3,4 | 2160 | 2,1 | 17,02 | 3,3 | 30,36 | 3,3 |
| Yüzen -10 | 3,21 | 55000 | 3,1 | 58800 | 3,3 | 7650 | 3,2 | 2310 | 2,0 | 16,73 | 2,8 | 30,88 | 2,9 |
| Yüzen -11 | 2,74 | 56100 | 2,7 | 57200 | 2,7 | 6940 | 2,5 | 2050 | 1,5 | 16,36 | 2,4 | 30,41 | 2,5 |
| Batan | 7,76 | 56600 | 7,7 | 57300 | 7,7 | 7450 | 7,5 | 2660 | 5,5 | 16,92 | 7,0 | 26,92 | 6,2 |
| **Toplam** | **100,00** | **57117** | **100,0** | **57494** | **100,0** | **7712** | **100,0** | **3777** | **100,0** | **18,34** | **100,0** | **33,46** | **100,0** |



**Şekil 4.6:** İlk olarak NTO'nun yüzdürüldüğü deney.

Deney sonuçlarına bakıldığında, NTO flotasyonu için kullanılan toplayıcının, barit ve florite aynı oranda etki ettiği ve yüzdürdüğü görülmektedir. Bir önceki deneyde (florit flotasyonu) gözlemlendiği gibi, bu deneyde de NTO'ların büyük oranda florit ile hareket ettikleri değerlendirilmiştir.

Temel amaç nadir toprak minerallerinin kazanılması olduğundan, son olarak barit ve floritin toplu olarak yüzdürülerek ayrılmasının incelendiği bir deney yapılmıştır. Tezin ikinci bölümü literatür araştırmaları içinde (Şekil 2.7) barit ve floritin birlikte yüzdürüldüğü bir çalışmanın koşulları ve deney akım şeması verilmiştir. Barit-florit toplu flotasyon deneyinde; bu çalışmanın koşulları seçilerek cevhere uyarlanmıştır. 4 kademe kaba devre ve temizleme devresinin de uygulandığı toplu flotasyonda koşullar Tablo 4.15'de. deney sonuçları ise Tablo 4.16'da verilmektedir.

**Tablo 4.15:** Barit-Florit Toplu flotasyon deneyi koşulları

| **Kaba Devre** | | **Süre** | **Temizleme Devresi** | | **Süre** |
|---|---|---|---|---|---|
| Karıştırma hızı | 1100 rpm | | pH | 9 | |
| PKO-% | 15 | | Oleat-g/t | 0 + 100 | 3' |
| pH | 9 | | MIBC-g/t | 0 + 20 | 1' |
| $Na_2SiO_3$-g/t | 1500 | 10' | Flotasyon-dak. | 2 +2 | |
| Oleat-g/t | 4 x 250 | 3' | | | |
| MIBC-g/t | 20+20+30+0 | 1' | | | |
| Flotasyon-dak. | 4 x 2 | | | | |

**Tablo 4.16:** Toplu flotasyon deney sonuçları / Sıralama deneyleri.

| Ürün | Miktar, % | $Ce_2O_3$ | | $La_2O_3$ | | $Nd_2O_3$ | | $Pr_2O_3$ | | $BaSO_4$ | | $CaF_2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, % | V,% | İ, % | V,% |
| Bulk konsantre | 2,88 | 44300 | 2,2 | 47100 | 2,4 | 6100 | 2,2 | 2390 | 1,8 | 20,53 | 3,2 | 34,18 | 2,9 |
| Ara ürün | 64,43 | 60300 | 68,9 | 60100 | 68,0 | 8700 | 69,0 | 4170 | 71,4 | 19,41 | 67,5 | 33,41 | 63,1 |
| Batan | 32,69 | 49826 | 28,9 | 51522 | 29,6 | 7164 | 28,8 | 3090 | 26,8 | 16,59 | 29,3 | 35,47 | 34,0 |
| **Toplam** | **100,00** | **56415** | **100,0** | **56921** | **100,0** | **8123** | **100,0** | **3765** | **100,0** | **18,52** | **100,0** | **34,10** | **100,0** |

Tablo 4.16'da verilen sonuçlara göre, kaba devrede baritin yaklaşık %70, floritin %65 ve NTO'ların %70-72'sinin yüzdürüldüğü görülmektedir. Temizleme devresinin ise yüzdürmede etkisi olmamış, ürünlerin büyük bölümü ara üründe kalmıştır.

Tüm sonuçlar göz önüne alındığında, seçimli ayrımın en mümkün olduğu sıralama ilk olarak baritin yüzdürülmesi olarak anlaşılmıştır. B108 kollektörü, bariti seçimli olarak yüzdürmektedir. Bundan dolayı baritin ilk başta mümkün olduğu kadar yüzdürülüp devreden çıkarılması için optimum sıralamanın önce barit flotasyonu olmasına karar

verilmiştir. -10 mikronda alınan sonuçların -38 mikron için de uygulanabilirliğini incelemek üzere flotasyon deneylerine barit öncelikli yüzdürülecek şekilde devam edilmiştir. Böylelikle -38+10 mikrondaki NTO kayıplarının önüne geçilmesi hedeflenmiştir.

### 4.2.2. 38 mikronda yapılan flotasyon deneyleri

Bu boyut grubunda; baritin öncelikle yüzdürülebileceği dikkate alınarak, önce Barit flotasyonunun yapılması, ardından florit veya NTO'ların yüzdürülme sırası incelenmiştir.

#### 4.2.2.1. Barit flotasyonu

Bu boyutta ilk olarak -10 µm'da en iyi sonuçları gösteren barit flotasyonu koşulları denenmiştir. Bu grup deneylerde barit için daha seçici olan kollektörü bulmak için iki ayrı kollektör denenmiştir. Deneylerde tüm parametreler sabit tutulmuş, yalnızca kollektör değişikliğinin (A845 ve B108) flotasyondaki etkileri incelenmiştir. Kaba devrede elde edilen barit konsantresi bir kez temizlemeye tabi tutulmuştur. Tablo 4.17'de deney koşulları görülmektedir. Farklı kollektörlerin incelendiği (B108 ve A845) deneylerin sonuçları ise Tablo 4.18 ve 4.19'da verilmiştir.

**Tablo 4.17:** Barit flotasyonunda kollektör etkisinin incelendiği deney koşulları.

| Barit Kaba Devre | | Süre | Temizleme Devresi | |
|---|---|---|---|---|
| Karıştırma hızı-rpm | 1100 | | pH | 9 |
| PKO-% | 20 | | Flotasyon-dak. | 3 |
| pH | 9 | | | |
| $Na_2SiO_3$-g/t | 1500 | 3' | | |
| **B108/A845-g/t** | 4 x 450 | 2' | | |
| MIBC-g/t | 20 +0 +10 +0 g/t | | | |
| Flotasyon-dak. | 4 x 3 | | | |

**Tablo 4.18:** B108 kollektörü ile elde edilen deney sonuçları

| Ürün | Miktar % | $Ce_2O_3$ | | $La_2O_3$ | | $Nd_2O_3$ | | $Pr_2O_3$ | | $BaSO_4$ | | $CaF_2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, % | V,% | İ, % | V,% |
| Konsantre | 13,62 | 24800 | 8,0 | 28300 | 9,1 | 5170 | 11,6 | 7850 | 31,9 | 64,92 | 41,6 | 14,32 | 5,4 |
| Ara ürün | 29,90 | 47400 | 33,5 | 48300 | 34,2 | 6310 | 31,1 | 3950 | 35,2 | 24,76 | 34,8 | 34,52 | 28,3 |
| Batan | 56,48 | 43800 | 58,5 | 42400 | 56,7 | 6160 | 57,3 | 1950 | 32,9 | 8,85 | 23,5 | 42,79 | 66,3 |
| **Toplam** | **100,00** | **42288** | **100,0** | **42243** | **100,0** | **6070** | **100,0** | **3351** | **100,0** | **21,24** | **100,0** | **36,44** | **100,0** |

**Tablo 4.19:** A845 kollektörü ile elde edilen deney sonuçları

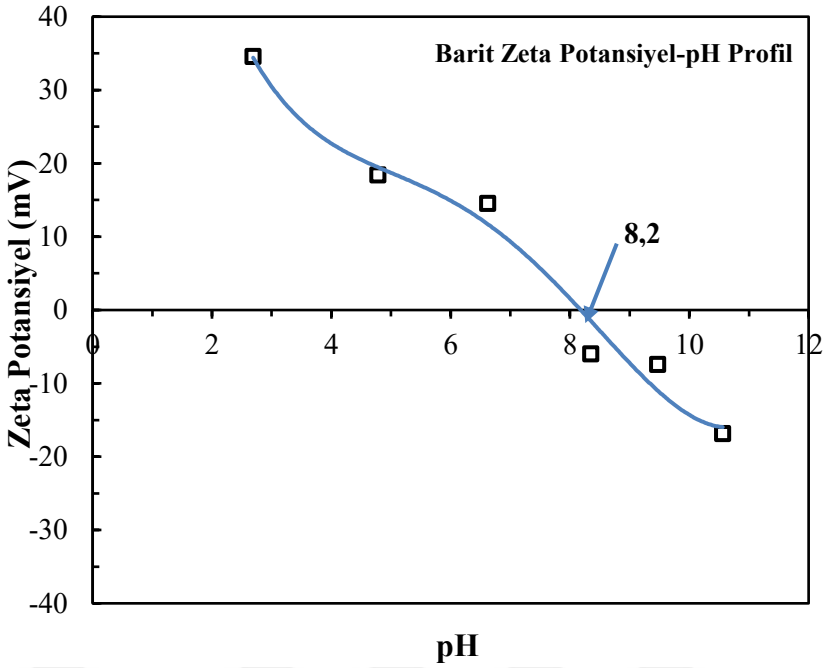
| Ürün | Miktar % | $Ce_2O_3$ | | $La_2O_3$ | | $Nd_2O_3$ | | $Pr_2O_3$ | | $BaSO_4$ | | $CaF_2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, % | V,% | İ, % | V,% |
| Konsantre | 27,57 | 31500 | 18,6 | 32200 | 19,6 | 4820 | 19,4 | 5410 | 42,1 | 45,81 | 64,0 | 20,73 | 15,8 |
| Ara ürün | 66,45 | 48150 | 74,0 | 46300 | 73,2 | 7050 | 73,6 | 2640 | 53,5 | 10,17 | 34,2 | 42,91 | 79,0 |
| Batan | 5,98 | 53300 | 7,4 | 50200 | 7,2 | 7430 | 7,0 | 2440 | 4,4 | 5,97 | 1,8 | 30,89 | 5,1 |
| **Toplam** | **100,00** | **43237** | **100,0** | **42001** | **100,0** | **6260** | **100,0** | **3283** | **100,0** | **19,75** | **100,0** | **36,08** | **100,0** |

İki toplayıcı karşılaştırıldığında, B108 kullanılan deneyde $BaSO_4$ içeriğinin daha yüksek olduğu görülmektedir. A845'in baritle birlikte diğer mineralleri de yüksek oranda yüzdürdüğü değerlendirilmiştir. B108 ile yapılan deneyde NTO'ların ($Pr_2O_3$ hariç) yaklaşık %57'sinin (%56,7-58,5), A845 kullanılan deneyde ise yaklaşık %7,0'sinin (%7,0-7,4) artıkta kaldığı, aynı zamanda floriti de fazla miktarlarda yüzdürdüğü görülmektedir. Sonuçlar florit açısından değerlendirildiğinde, B108 kollektörünün kullanıldığı koşullarda barit ürünündeki florit içeriğinin daha düşük olduğu görülmektedir. Bu sonuçlara göre, B108'in barit için daha seçici bir toplayıcı olduğu değerlendirmesi yapılmış, bundan sonraki tüm deneylerde B108 ile devam edilmiştir.

Baritin saf haldeki sıfır yük noktasını (syn) görmek ve deneylerin yapıldığı pH'da kollektörlerin barit yüzeylerine ne şekilde adsorplandığını analiz etmek amacıyla zeta potansiyel ölçümleri yapılmıştır.

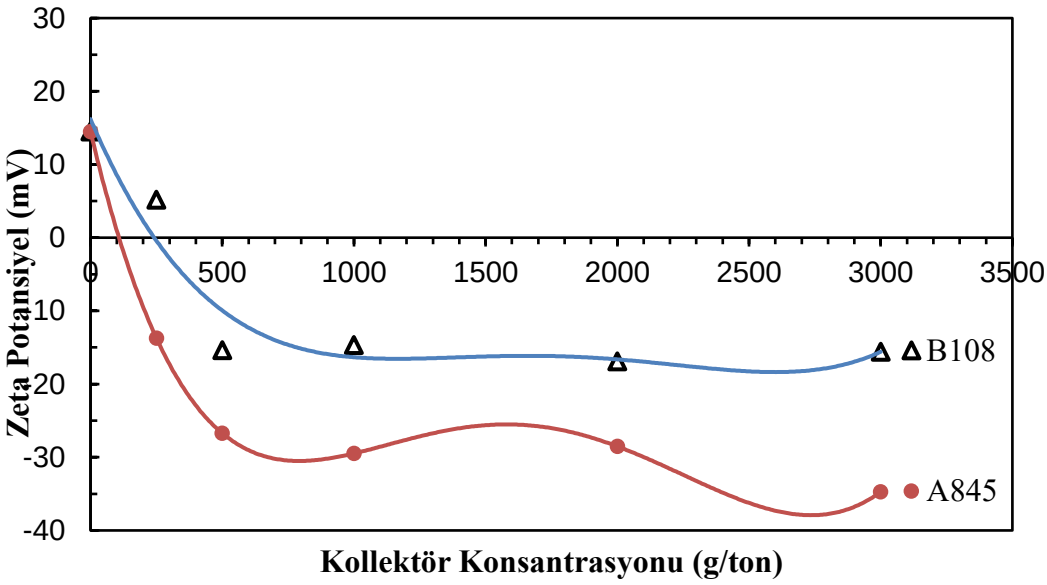
Cevherden elde edilen ve >%95 saflıkta olan baritin, pH'ya bağlı yapılan zeta ölçümleri sonucu oluşturulan grafik Şekil 4.7'de verilmektedir. Verilere göre, baritin sıfır yük noktası pH 8,2 civarında bulunmuştur. Bu değer, Anderson (2015) tarafından literatürde belirtilen aralık olan 3.4-10 arasındadır.

Bu pH'nın üzerinde barit yüzeylerinin negatif olmasından dolayı, pH 9'da gerçekleştirilen barit flotasyonunda, anyonik kollektörler kullanıldığında kimyasal adsorpsiyon gerçekleştiği değerlendirmesi yapılmıştır.




**Şekil 4.7:** Barit mineralinin pH-Zeta potansiyel profili.

Deneylerde incelenmiş olan iki kollektörün, barit yüzeylerinde ne kadar adsorplandığını görmek için ise kollektör varlığında ve doğal pH'da zeta potansiyel ölçümleri yapılmıştır. Kollektör konsantrasyonu - Zeta potansiyel profili Şekil 4.8'de görülmektedir. A845 kollektörü, B108'e göre flotasyon sonuçlarında da görüldüğü gibi, yüzeylere daha fazla adsorbe olmakta ve düşük konsantrasyonlarda daha etkili olmaktadır. Ancak, A845'in daha güçlü olduğu ve florit mineralini yüzdürdüğü yukarıdaki flotasyon deneylerinde görülmüş, bu nedenle barit için seçiciliğinin daha düşük olması gerekçesiyle barit kollektörü olarak tercih edilmemiştir.




**Şekil 4.8:** Kollektör konsantrasyonu- Zeta potansiyel profili.

Barit flotasyonunun B108 toplayıcısıyla yapılmasına karar verilmesinin ardından toplayıcı miktarını arttırarak iki deney daha yapılmıştır. 2400 ve 3000 g/t olarak belirlenen miktarlar, kaba devrede 4 kademede eklenmiştir. Temizleme flotasyonunda ise reaktif ilavesiz yalnızca üç dakika yüzdürme gerçekleştirilmiştir. Deney koşulları Tablo 4.20'de verilmiştir.

**Tablo 4.20:** B108 kollektör miktarının incelendiği deney koşulları.

| Kaba Devre | 2400 g/t | 3000 g/t | Süre | Temizleme Devresi | |
|---|---|---|---|---|---|
| Karıştırma hızı | 1100 rpm | 1100 rpm | | pH | 9 |
| PKO-% | 20 | 20 | | Flotasyon-dak | 3 |
| pH | 9 | 9 | | | |
| Sıcaklık - $^oC$ | Doğal | Doğal | | | |
| $Na_2SiO_3$-g/t | 1500 | 1500 | 3' | | |
| B108 –g/t | 4 x 600 | 4 x 750 | 2' | | |
| MIBC-g/t | 20 +0 +10 +0 | 20 +0 +10 +0 | | | |
| Flotasyon-dak. | 4 x 3 | 4 x 3 | | | |

**Tablo 4.21:** 2400 g/t kollektör miktarıyla yapılan barit flotasyonu deney sonuçları.

| Ürün | Miktar % | $Ce_2O_3$ | | $La_2O_3$ | | $Nd_2O_3$ | | $Pr_2O_3$ | | $BaSO_4$ | | $CaF_2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, % | V,% | İ, % | V,% |
| Konsantre | 7,95 | 23200 | 4,1 | 23700 | 4,5 | 1520 | 2,0 | 7070 | 15,9 | 63,29 | 26,2 | 8,22 | 1,8 |
| Ara ürün | 27,15 | 46800 | 28,4 | 44800 | 29,2 | 6620 | 29,4 | 4490 | 34,5 | 28,26 | 39,9 | 27,2 | 19,9 |
| Batan | 64,90 | 46600 | 67,5 | 22600 | 66,3 | 6450 | 68,6 | 2700 | 49,6 | 10,03 | 33,9 | 44,87 | 78,4 |
| **Toplam** | **100,00** | **44794** | **100,0** | **41695** | **100,0** | **6104** | **100,0** | **3533** | **100,0** | **19,21** | **100,0** | **37,16** | **100,0** |

**Tablo 4.22:** 3000 g/t kollektör miktarıyla yapılan barit flotasyonu deney sonuçları.

| Ürün | Miktar % | $Ce_2O_3$ | | $La_2O_3$ | | $Nd_2O_3$ | | $Pr_2O_3$ | | $BaSO_4$ | | $CaF_2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, % | V,% | İ, % | V,% |
| Konsantre | 13,77 | 25300 | 7,9 | 26300 | 8,3 | 1420 | 3,4 | 7080 | 26,7 | 63,09 | 44,7 | 8,45 | 3,2 |
| Ara ürün | 25,90 | 48400 | 28,2 | 47400 | 28,3 | 6580 | 29,7 | 4190 | 29,7 | 22,88 | 30,5 | 30,02 | 21,2 |
| Batan | 60,33 | 47000 | 63,9 | 45600 | 63,4 | 6370 | 66,9 | 2640 | 43,6 | 8,0 | 24,8 | 46,05 | 75,7 |
| **Toplam** | **100,00** | **44374** | **100,0** | **43408** | **100,0** | **5743** | **100,0** | **3653** | **100,0** | **19,44** | **100,0** | **36,72** | **100,0** |

Barit flotasyonunda farklı kollektör miktarlarında elde edilen sonuçlara göre (Tablo 4.18, 4.22, 4.23), barit konsantresi içerik ve verimleri, bu ürün içindeki florit kaybı ile NTO kayıplarının en uygun olduğu sonuçların 1800 g/t kullanımında gerçekleştiği belirlenmiştir. Yine bu grupta, daha yüksek florit içeriği ile bir artık ayrılabildiği,

ancak NTO'ların önceki deneylerle benzerlik göstererek florit ürünü ile hareket ettiği görülmektedir.

Bariti takiben florit kademelerinin yapıldığı deney serisinde B108 miktarı 1800 g/t olarak kullanılmıştır. Ancak birkaç deney sonrasında, Kimya Metalurji Fakültesinde kullanılan XRF cihazının bozulmasından dolayı analizlerin Maden Fakültesi, Jeokimya laboratuvarında yapılmasına karar verilmiştir. Kollektör miktarının (B108) incelendiği deneylerden elde edilen konsantre ürünlerinin analizleri tekrarlanmıştır. Ancak bu süreç içinde eski analiz verileri değerlerinden hareketle analiz sonuçları beklenirken alt bölümde (4.2.2.2) flotasyon deneyleri tamamlanmıştır. Bu nedenle de sonuçları Tablo 4.24, 4.25 ve 4.27 verilen deneylerde barit devresinde kollektör miktarı (B108) 1800 g/t olarak kullanılmış, Jeokimya laboratuvarı analiz sonuçları dikkate alınarak bu gruptan sonra gerçekleştirilen deneylerde kollektör miktarının 2400 g/t olarak yapılmasına karar verilmiştir.

#### 4.2.2.2. Barit + florit flotasyonu

Literatür bilgilerinin de ışığında, barit flotasyonunun ardından, floritin yüzdürülmesine yönelik deneyler yapılmıştır. Bu kapsamda florit için uygun kollektör cinsi, canlandırıcı ve kollektör miktarı incelenmiştir.

Şekil 4.9'da verildiği gibi, baritin birinci temizleme kademesindeki batan üründe yüksek oranlarda NTO ve florit bulunduğundan, bu ürün kaba devre batanıyla birleştirilerek florit devresine devam edilmiştir.

İlk olarak floritin canlandırılması için en çok kullanılan ve aynı zamanda bariti bastırdığı bilinen sodyum florür (NaF) seçilmiş ve miktarını belirlemek için deneyler yapılmıştır. 500 ve 1000 g/t'un kullanıldığı deney koşulları Tablo 4.23'de verilmiştir. Barit için 500 g/t NaF'in kullanıldığı deneyde (Şekil 4.10) iki kademe, 1000 g/t NaF'in kullanıldığı deneyde ise üç kademe temizleme uygulanmış ve daha yüksek içerikte bir konsantre alınması hedeflenmiştir. Florit kademesinde toplayıcı olarak literatürde en çok kullanılan oleat tercih edilmiştir. Deney sonuçları Tablo 4.24 ve Tablo 4.25'de görülmektedir.

**Tablo 4.23:** Ardışık Barit + florit flotasyonları deney koşulları

| Barit Kaba Devre | | Süre | Barit Temizleme 1- 2 -3 | |
|---|---|---|---|---|
| Karıştırma hızı-rpm | 1100 | | pH | 9 |
| PKO-% | 20 | | Flotasyon-dak. | 3 |
| pH | 9 | | | |
| $Na_2SiO_3$-g/t | 1500 | 3' | | |
| B108-g/t | 4 x 450 g/t | 2' | | |
| MIBC-g/t | 20 +0 +10 +0 | 1' | | |
| Flotasyon-dak. | 3+3+3+3 | | | |
| Florit Flotasyonu | | | | |
| Karıştırma hızı-rpm | 1100 | | | |
| PKO-% | 20 | | | |
| pH | 9 | | | |
| $Na_2SiO_3$-g/t | 1000 | 3' | | |
| **NaF-g/t** | **500 / 1000** | 3' | | |
| Oleat-g/t | 400 + 200 +200 +200 +200 +200 | 3' | | |
| Flotasyon-dak. | 6 x 3 | | | |

**Tablo 4.24:** 500 g/t NaF kullanılan deney sonuçları.

| Ürün | Miktar % | $Ce_2O_3$ | | $La_2O_3$ | | $Nd_2O_3$ | | $Pr_2O_3$ | | $BaSO_4$ | | $CaF_2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, % | V,% | İ, % | V,% |
| Barit Konsantre | 6,84 | 5500 | 0,9 | 5400 | 0,9 | 1500 | 1,9 | 0 | 0,0 | 74,01 | 26,6 | 2,72 | 0,5 |
| Barit Ara ürün | 9,12 | 31000 | 6,7 | 30800 | 6,7 | 4970 | 8,2 | 4410 | 15,1 | 52,79 | 25,3 | 13,64 | 3,5 |
| Florit Yüzen 1 | 2,28 | 41900 | 2,2 | 44700 | 2,4 | 5920 | 2,5 | 3300 | 2,8 | 21,02 | 2,5 | 38,38 | 2,5 |
| Florit Yüzen 2 | 2,93 | 39200 | 2,7 | 42700 | 3,0 | 5640 | 3,0 | 3390 | 3,7 | 21,41 | 3,3 | 41,67 | 3,5 |
| Florit Yüzen 3 | 4,89 | 39600 | 4,6 | 42500 | 4,9 | 5730 | 5,1 | 3150 | 5,8 | 19,41 | 5,0 | 42,44 | 5,9 |
| Florit Yüzen 4 | 4,56 | 38100 | 4,1 | 43500 | 4,7 | 5160 | 4,3 | 2910 | 5,0 | 16,15 | 3,9 | 46,24 | 6,0 |
| Florit Yüzen 5 | 4,56 | 37000 | 4,0 | 43300 | 4,7 | 5240 | 4,3 | 2660 | 4,6 | 15,77 | 3,8 | 48,47 | 6,2 |
| Florit Yüzen 6 | 4,23 | 37900 | 3,8 | 42300 | 4,3 | 5610 | 4,3 | 2650 | 4,2 | 13,34 | 3,0 | 47,94 | 5,7 |
| Batan | 60,59 | 49900 | 71,1 | 47500 | 68,4 | 6030 | 66,4 | 2580 | 58,8 | 8,41 | 26,7 | 38,71 | 66,2 |
| **Toplam** | **100,00** | **42505** | **100,0** | **42054** | **100,0** | **5501** | **100,0** | **2660** | **100,0** | **19,05** | **100,0** | **35,40** | **100,0** |

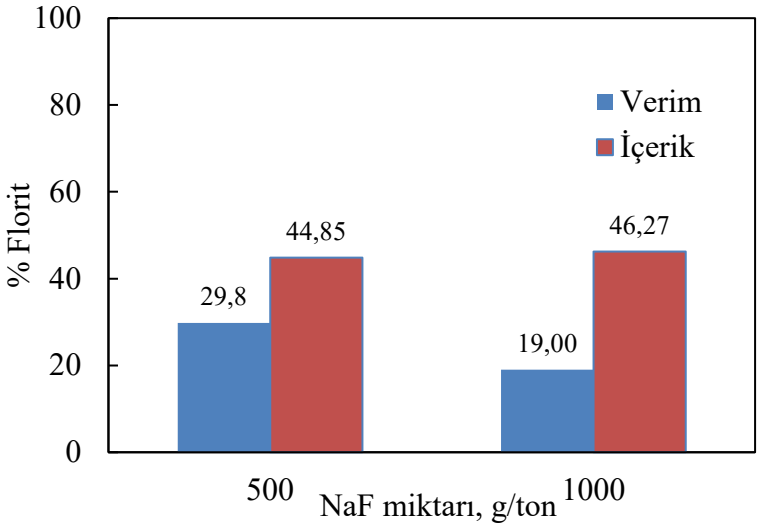
**Tablo 4.25:** 1000 g/t NaF kullanılan deney sonuçları.

| Ürün | Miktar % | $Ce_2O_3$ | | $La_2O_3$ | | $Nd_2O_3$ | | $Pr_2O_3$ | | $BaSO_4$ | | $CaF_2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, % | V,% | İ, % | V,% |
| Barit Konsantre | 2,65 | 3110 | 0,2 | 3300 | 0,2 | 650 | 0,3 | 0 | 0,0 | 78,01 | 10,6 | 1,23 | 0,1 |
| Barit Ara ürün 1 | 3,97 | 8170 | 0,8 | 8210 | 0,7 | 720 | 0,5 | 6640 | 23,2 | 68,51 | 14,0 | 4,61 | 1,3 |
| Barit Ara ürün 2 | 10,60 | 30700 | 7,7 | 30400 | 7,4 | 4250 | 8,0 | 5800 | 20,3 | 51,01 | 27,7 | 12,3 | 3,6 |
| Florit Yüzen 1 | 0,99 | 42400 | 1,0 | 44500 | 1,0 | 5940 | 1,1 | 3290 | 1,1 | 17,92 | 0,9 | 40,74 | 1,1 |
| Florit Yüzen 2 | 1,66 | 41400 | 1,6 | 44200 | 1,7 | 5980 | 1,8 | 3600 | 2,0 | 19,73 | 1,7 | 42,61 | 1,9 |

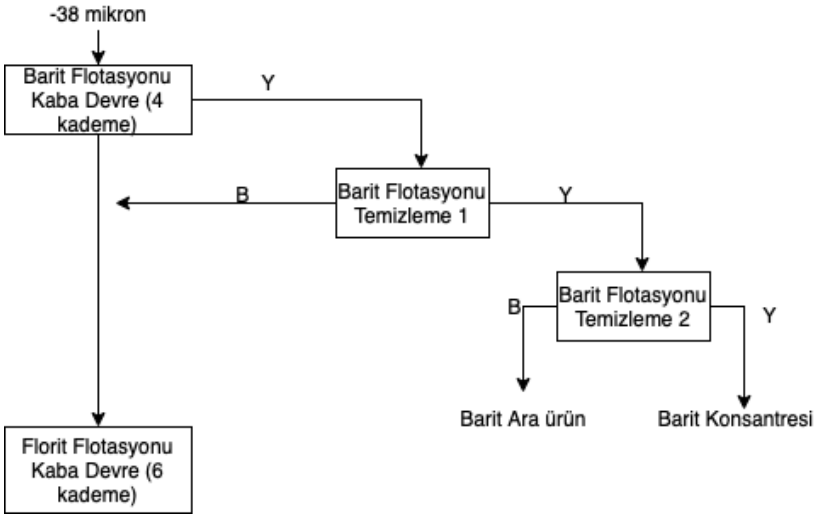
**Tablo 4.25 (devamı):** 1000 g/t NaF kullanılan deney sonuçları.

| Ürün | Miktar % | $Ce_2O_3$ | | $La_2O_3$ | | $Nd_2O_3$ | | $Pr_2O_3$ | | $BaSO_4$ | | $CaF_2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, % | V,% | İ, % | V,% |
| Florit Yüzen 3 | 2,32 | 36600 | 2,0 | 40000 | 2,1 | 5620 | 2,3 | 2940 | 2,3 | 18,76 | 2,2 | 47,13 | 3,0 |
| Florit Yüzen 4 | 2,98 | 39000 | 2,7 | 41700 | 2,8 | 5880 | 3,1 | 3250 | 3,2 | 18,22 | 2,8 | 47,02 | 3,9 |
| Florit Yüzen 5 | 3,31 | 37300 | 2,9 | 43300 | 3,3 | 5910 | 3,5 | 2780 | 3,0 | 17,72 | 3,0 | 47,96 | 4,4 |
| Florit Yüzen 6 | 3,64 | 39700 | 3,4 | 47500 | 3,9 | 6030 | 3,9 | 2860 | 3,4 | 17,72 | 3,3 | 46,76 | 4,7 |
| Batan | 67,88 | 48400 | 77,6 | 49600 | 76,8 | 6240 | 75,5 | 2650 | 59,4 | 9,68 | 33,7 | 40,92 | 76,8 |
| **Toplam** | **100,00** | **42313** | **100,0** | **43811** | **100,0** | **5611** | **100,0** | **3027** | **100,0** | **19,48** | **100,0** | **36,19** | **100,0** |

NaF'nin florit üzerinde canlandırıcı etkisi olması beklenirken, (Şekil 4.9) her iki deneyde alınan batan ürünlere bakıldığında, $CaF_2$ içerikleri hemen hemen aynıyken 500 g/t NaF'in kullanıldığı deneyde floritin daha fazla yüzdürüldüğü görülmüştür.




**Şekil 4.9:** NaF miktarına göre batan ürünlerde kalan $CaF_2$ içerik ve verimleri.




**Şekil 4.10:** Ardışık Barit + florit flotasyonları deney akım şeması.

Oleatın köpürtme özelliği olmasına rağmen her iki deneyde de pülpte dengesiz bir köpük oluşumu, bazı kademelerde stabil köpük zonu oluşmamasıyla (pülpte gerçekleşen sıçramalar) karşı karşıya kalınmıştır. Bu durumun kullanılan oleatın (1400 g/t) fazla gelmesinden kaynaklı olduğu değerlendirmesi yapılmış, bu sonuçlardan hareketle oleatın azaltıldığı bir deney daha yapılmıştır. Deney koşulları Tablo 4.26'da verilmektedir. Bu deneyin ilk aşamasında gerçekleştirilen iki kademeli temizleme devreli barit flotasyonunda Tablo 4.23'de verilen koşullar uygulanmıştır.

**Tablo 4.26:** Oleat miktarının azaltıldığı florit flotasyonu deney koşulları.

| Deney Koşulları | | Süre |
|---|---|---|
| Karıştırma hızı-rpm | 1100 | |
| PKO-% | 20 | |
| pH | 9 | |
| $Na_2SiO_3$-g/t | 1000 | 3' |
| NaF-g/t | 500 | 3' |
| **Oleat-g/t** | **100 + 50 +50 +50 +50 +50 +50 +200** | 3' |
| Flotasyon-dak. | 8 x 3 | |

**Tablo 4.27:** Oleat miktarının azaltıldığı deney sonuçları.

| Ürün | Miktar % | $Ce_2O_3$ | | $La_2O_3$ | | $Nd_2O_3$ | | $Pr_2O_3$ | | $BaSO_4$ | | $CaF_2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, % | V,% | İ, % | V,% |
| Barit konsantre | 9,12 | 9058 | 1,9 | 9265 | 2,0 | 588 | 1,0 | 7065 | 21,1 | 69,19 | 34,2 | 5,89 | 1,5 |
| Barit Ara ürün | 8,79 | 38000 | 7,9 | 39100 | 8,2 | 4760 | 7,8 | 4180 | 12,1 | 39,75 | 18,5 | 19,29 | 4,9 |
| Florit Yüzen 1 | 6,51 | 48800 | 7,5 | 49100 | 7,6 | 6340 | 8,2 | 3290 | 7,0 | 16,91 | 5,6 | 37,48 | 7,0 |
| Florit Yüzen 2 | 5,21 | 47500 | 5,8 | 48700 | 6,0 | 6700 | 7,0 | 3270 | 5,6 | 16,52 | 4,4 | 37,16 | 5,5 |
| Florit Yüzen 3 | 5,86 | 48400 | 6,7 | 49600 | 6,9 | 6660 | 7,8 | 4050 | 7,8 | 16,58 | 5,0 | 39,10 | 6,5 |
| Florit Yüzen 4 | 5,54 | 46600 | 6,1 | 49300 | 6,5 | 6880 | 6,3 | 3200 | 5,8 | 14,66 | 3,8 | 36,23 | 5,8 |
| Florit Yüzen 5 | 4,56 | 47700 | 5,1 | 49400 | 5,3 | 6610 | 5,6 | 3240 | 4,8 | 15,95 | 3,5 | 35,44 | 4,6 |
| Florit Yüzen 6 | 4,89 | 48500 | 5,6 | 49500 | 5,7 | 6600 | 6,0 | 3120 | 5,0 | 14,85 | 3,7 | 38,36 | 5,3 |
| Florit Yüzen 7 | 4,56 | 49200 | 5,3 | 50300 | 5,4 | 6590 | 6,0 | 3060 | 4,6 | 14,56 | 3,4 | 37,94 | 4,9 |
| Florit Yüzen 8 | 10,42 | 39500 | 9,7 | 41800 | 10,3 | 5670 | 10,2 | 2040 | 7,0 | 10,04 | 5,1 | 50,93 | 15,1 |
| Batan | 34,53 | 47100 | 38,3 | 44000 | 36,0 | 5920 | 34,2 | 2140 | 24,2 | 8,88 | 12,8 | 39,51 | 38,9 |
| **Toplam** | **100,00** | **42410** | **100,0** | **42173** | **100,0** | **5565** | **100,0** | **3050** | **100,0** | **19,78** | **100,0** | **35,08** | **100,0** |

Bu grupta yapılan deney sonuçları (Tablo 4.27) Tablo 4.24'de verilen sonuçlar ile karşılaştırıldığında, oleatın azaltıldığı deneyde yüzen ürün miktarlarının arttığı, deney sırasında oluşan köpüğün daha stabil olduğu da gözlemlenmiştir. Bu deneyin son kademesinde kalan ürünün halen önemli miktarda florit içerdiği gözlemlendiğinden

oleat miktarının arttırıldığı (200 g/t) bir kademe daha flotasyon yapılmıştır. En baştan yüksek miktarlarda oleat eklendiğinde olumsuz etkisi olurken, azar azar eklendiğinde daha olumlu sonuçlar elde edilmiştir. 8 kademede toplam 600 g/t oleat kullanıldığı florit flotasyonu kademesinde floritin yaklaşık %60 oranında yüzdürülebildiği (8 yüzen ürün toplamı) görülmektedir. Ancak yüzen ürünlerde florit içeriği %35-51 arasında değişmektedir. Daha önce yapılan deneylerde olduğu gibi NTO'ların benzer şekilde florit ürünleriyle birlikte hareket ettiği görülmektedir.

Canlandırıcı miktarının optimize edilmesinin ardından, floriti yüzdürdüğü bilinen A845 kollektörü denenmiştir. Tablo 4.28'de verilen koşullarda yapılan deneyde, barit için kullanılan B108 miktarı daha önce bahsedildiği gibi 2400 g/t'a çıkarılmıştır.

**Tablo 4.28:** Florit kollektörü olarak A845 kullanıldığı deney koşulları.

| Barit Kaba Devre | | Süre | | Temizleme 1 | Temizleme 2 | Temizleme 3 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Karıştırma hızı-rpm | 1100 | | pH | 9 | 9 | 9 |
| PKO-% | 20 | | Flotasyon-dak. | 3 | 3 | 2 |
| pH | 9 | | | | | |
| $Na_2SiO_3$-g/t | 1500 | 3' | | | | |
| B108-g/t | 4 x 600 | 2' | | | | |
| MIBC-g/t | 20 +0 +0 +0 | 1' | | | | |
| Flotasyon-dak. | 4 x 3 | | | | | |
| Florit Koşulları | | | | | | |
| Karıştırma hızı-rpm | 1100 | | | | | |
| PKO-% | 20 | | | | | |
| pH | 9 | | | | | |
| $Na_2SiO_3$-g/t | 1000 | 3' | | | | |
| NaF-g/t | 500 | 3' | | | | |
| A845-g/t | 9 x 200 | 3' | | | | |
| Flotasyon-dak. | 9 x 3 | | | | | |

**Tablo 4.29:** Florit kollektörü olarak A845 kullanıldığı deney sonuçları.

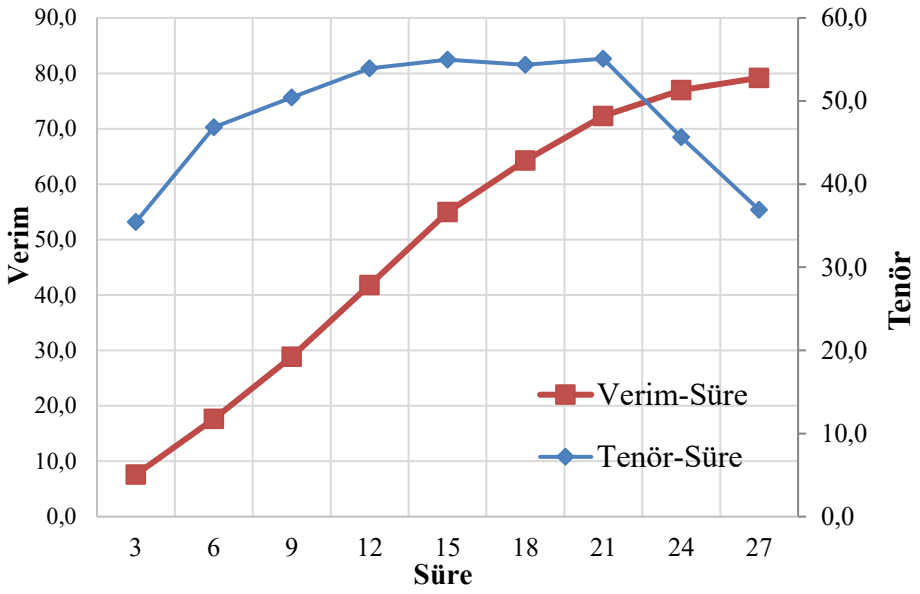
| Ürün | Miktar % | $Ce_2O_3$ | | $La_2O_3$ | | $Nd_2O_3$ | | $Pr_2O_3$ | | $BaSO_4$ | | $CaF_2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, % | V,% | İ, % | V,% |
| Barit Konsantre | 6,11 | 5320 | 0,8 | 5510 | 0,8 | 1000 | 1,1 | 6410 | 11,5 | 71,92 | 22,9 | 4,22 | 0,7 |
| Barit Ara ürün -1 | 8,36 | 29400 | 5,8 | 39400 | 7,7 | 3210 | 5,0 | 5140 | 12,6 | 50,73 | 22,1 | 13,87 | 3,1 |
| Barit Ara ürün -2 | 18,33 | 46400 | 19,9 | 44800 | 19,3 | 5530 | 18,9 | 4170 | 22,5 | 24,54 | 23,5 | 29,11 | 14,2 |
| Florit Yüzen 1 | 8,04 | 49400 | 9,3 | 53100 | 10,0 | 6590 | 9,9 | 4280 | 10,1 | 17,96 | 7,5 | 35,44 | 7,6 |
| Florit Yüzen 2 | 8,04 | 50200 | 9,4 | 52800 | 10,0 | 7490 | 11,2 | 3700 | 8,7 | 11,49 | 4,8 | 46,86 | 10,0 |
| Florit Yüzen 3 | 8,36 | 48800 | 9,5 | 48700 | 9,6 | 6960 | 10,9 | 3340 | 8,2 | 8,96 | 3,9 | 50,41 | 11,2 |
| Florit Yüzen 4 | 9,00 | 44000 | 9,3 | 41700 | 8,8 | 5850 | 9,8 | 2500 | 6,6 | 7,05 | 3,3 | 53,95 | 12,9 |

**Tablo 4.29 (devam):** Florit kollektörü olarak A845 kullanıldığı deney sonuçları.

| Ürün | Miktar % | $Ce_2O_3$ | | $La_2O_3$ | | $Nd_2O_3$ | | $Pr_2O_3$ | | $BaSO_4$ | | $CaF_2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, % | V,% | İ, % | V,% |
| Florit Yüzen 5 | 9,00 | 39600 | 8,3 | 39000 | 8,2 | 5010 | 8,4 | 1930 | 5,1 | 6,61 | 3,1 | 54,97 | 13,3 |
| Florit Yüzen 6 | 6,43 | 41100 | 6,2 | 38700 | 5,8 | 4840 | 5,8 | 1850 | 3,5 | 6,59 | 2,2 | 54,36 | 9,3 |
| Florit Yüzen 7 | 5,47 | 39800 | 5,1 | 39400 | 5,1 | 4950 | 5,1 | 1560 | 2,5 | 6,18 | 1,8 | 55,10 | 8,0 |
| Florit Yüzen 8 | 3,86 | 44300 | 4,0 | 40100 | 3,6 | 4900 | 3,5 | 1790 | 2,0 | 6,71 | 1,4 | 45,65 | 4,7 |
| Florit Yüzen 9 | 2,25 | 52600 | 2,8 | 46000 | 2,4 | 5950 | 2,5 | 2160 | 1,4 | 7,56 | 0,9 | 36,92 | 2,2 |
| Batan | 6,75 | 60900 | 9,6 | 54100 | 8,6 | 6180 | 7,8 | 2550 | 5,1 | 7,46 | 2,6 | 15,73 | 2,8 |
| **Toplam** | **100,00** | **42724** | **100,0** | **42569** | **100,0** | **5357** | **100,0** | **3399** | **100,0** | **19,17** | **100,0** | **37,55** | **100,0** |

A845 kullanılan deney sonuçlarına göre (Tablo 4.29), floritin batanda kalan miktarı %3'e kadar düşmüştür. Köpüklerin çok daha stabil olduğu ve flotasyonun daha düzgün gerçekleştiği de gözlemlenen bu deneyde, her ne kadar NTO'lar yüzmüş olsa da, floritin yüzdürüldüğü miktarlar arasında ciddi bir fark oluşmuştur. Oleatla yapılan deneyde (Tablo 4.27) batanda kalan florit miktarı %40 iken bu değer %3'e kadar düşmüştür. Aynı zamanda yüzen ürünlerdeki $CaF_2$ içeriklerinin de daha yüksek değerlere ulaştığı görülmektedir.

Bu durumda, yüzenlere uygulanacak olan temizleme devreleriyle konsantreye gelen NTO miktarının azaltılabileceği düşüncesi ve flotasyonda daha uygulanabilir olması nedeniyle florit kademesinde toplayıcı olarak A845 kullanılmasına karar verilmiştir. Bu deneyde yüzen ürünlerin ayrı ayrı analizi yaptırılarak, flotasyon kinetiğine ilişkin bir değerlendirme yapılmıştır. Şekil 4.11'de verilen verim-süre ve tenör-süre grafiklerine göre, 21.dk'da tenörün maksimuma ulaştığı, devamında ise hızlı şekilde düştüğü görülmektedir. Bu noktada verim de %72'lere çıkmaktadır. 21.dk'ya kadar kullanılan reaktif miktarı olan 1400 g/t optimum miktar olarak belirlenmiş ve sonraki deneyde bu miktar 4 kademede eklenerek gerçekleştirilmiştir.




**Şekil 4.11:** Florit kademesi flotasyon kinetiği grafiği

Kollektör miktarının belirlenmesinin ardından, florit için temizleme devrelerinin uygulandığı deneylere geçilmiştir. Bu grupta ilk deneyde temizlemede hiç reaktif kullanılmamış, ikinci deneyde canlandırıcı ilave edilmiştir. İki deneyin koşulları Tablo 4.30'da verilmektedir. Barit kaba devresinin koşulları daha önce Tablo 4.28'de verilen değerlerde seçilmiş, ancak barit için ayrıca temizleme kademeleri uygulanmamıştır. Deney sonuçları Tablo 4.31 ve 4.32'de verilmektedir.

**Tablo 4.30:** Temizleme devrelerinin uygulandığı florit deneyi koşulları.

| Florit Kaba Devre | | Süre |
|---|---|---|
| Karıştırma hızı-rpm | 1100 | |
| PKO-% | 20% | |
| pH | 8,9 | |
| $Na_2SiO_3$-g/t | 1000 | 3' |
| NaF-g/t | 500 | 3' |
| A845-g/t | 4 x 350 | 3' |
| Flotasyon-dak. | 4 x 3 | |

| | I.Deney | | II.Deney | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Florit Temizleme 1 | Florit Temizleme 2 | Florit Temizleme 1 | Florit Temizleme 2 | Süre |
| pH | Doğal(8,60) | Doğal(8,30) | Doğal(8,60) | Doğal(8,30) | |
| Karıştırma hızı-rpm | 1500 | 1100 | 1500 | 1100 | |
| NaF-g/t | 0 | 0 | 250 +250 | 0 | 2' |
| Flotasyon-dak | 3 | 3 | 3 | 3 | |

**Tablo 4.31:** Florit temizlemede reaktifin kullanılmadığı deney sonuçları (I.Deney)

| Ürün | Miktar % | $Ce_2O_3$ | | $La_2O_3$ | | $Nd_2O_3$ | | $BaSO_4$ | | $CaF_2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, % | V,% | İ, % | V,% |
| Barit Konsantre | 9,69 | 6283 | 1,5 | 1867 | 0,4 | 1994 | 3,5 | 70,84 | 35,7 | 12,40 | 3,3 |
| Florit Konsantre | 9,40 | 29600 | 6,7 | 39300 | 9,0 | 5880 | 9,1 | 53,89 | 26,3 | 30,32 | 7,8 |
| Florit Ara ürün -1 | 9,97 | 45600 | 11,0 | 49100 | 11,9 | 6730 | 12,0 | 20,04 | 10,4 | 33,39 | 9,1 |
| Florit Ara ürün -2 | 51,85 | 46600 | 58,3 | 47200 | 59,6 | 6440 | 57,7 | 8,29 | 22,3 | 41,92 | 59,4 |
| Batan | 19,09 | 48800 | 22,5 | 40800 | 19,0 | 5730 | 17,8 | 5,34 | 5,3 | 39,16 | 20,4 |
| **Toplam** | **100,0** | **41417** | **100,0** | **41034** | **100,0** | **5850** | **100,0** | **19,24** | **100,0** | **36,59** | **100,0** |

**Tablo 4.32:** Florit temizlemede reaktifin kullanıldığı deney sonuçları (II.Deney)

| Ürün | Miktar % | $Ce_2O_3$ | | $La_2O_3$ | | $Nd_2O_3$ | | $BaSO_4$ | | $CaF_2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, % | V,% | İ, % | V,% |
| Barit | 6,84 | 10995 | 1,8 | 12818 | 2,1 | 3745 | 4,0 | 86,12 | 30,6 | 12,02 | 2,2 |
| Florit Konsantre | 18,30 | 29100 | 12,8 | 32900 | 14,6 | 5890 | 17,0 | 34,43 | 32,7 | 36,70 | 18,1 |
| Florit Ara ürün -1 | 10,13 | 40800 | 10,0 | 46200 | 11,4 | 6710 | 10,7 | 17,01 | 9,0 | 37,22 | 10,2 |
| Florit Ara ürün -2 | 29,74 | 45000 | 32,2 | 44500 | 32,2 | 6740 | 31,6 | 8,82 | 13,6 | 40,36 | 32,4 |
| Batan | 33,99 | 52700 | 43,2 | 48000 | 39,7 | 6860 | 36,7 | 7,97 | 14,1 | 40,46 | 37,1 |
| **Toplam** | **100,00** | **41504** | **100,0** | **41125** | **100,0** | **6350** | **100,0** | **19,24** | **100,0** | **37,06** | **100,0** |

İki deneyde elde edilen konsantrelerin $CaF_2$ içerikleri sırasıyla %30,32 ve %36,70 verimleri ise birinci deneyde %7,8, ikinci deneyde %18,1 olarak bulunmuştur, Önceki deneylere benzer olarak (Tablo 4.24 ve 4.25) NaF kullanımının floriti canlandırdığı bu deney sonuçlarıyla doğrulanmış, ancak yine de, bu deneylerde floritin seçimli şekilde alınamadığı, içeriğinin istenen değerlere çıkarılamadığı görülmektedir. Ayrıca NTO'lar da hemen hemen florit ürünleri ile birlikte hareket etmekte, ve bu ürünler içindeki toplam NTO kaybı %40 mertebelerinde olmaktadır.

Tüm bu sonuçlara göre, barit kademesinden sonra floritin yüzdürüldüğü koşullarda olumlu sonuçlara ulaşılamamıştır. Bu nedenle, barit devresinden sonra NTO flotasyonu koşullarının incelendiği deneyler yapılmıştır.

#### 4.2.2.3. Barit + NTO flotasyonu

Bu grup deneylerde barit flotasyonunu takiben NTO yüzdürmeye yönelik deneyler yapılmış, üç tanesi Çin'den temin edilen ve NTO'lar için kollektör olarak kullanıldığı belirtilen dört farklı reaktif kullanılmıştır. Deney koşulları Tablo 4.33 ve 4.34'de, deneylerde uygulanan akım şeması ise Şekil 4.12'de verilmiştir.

Barit devresi, kaba flotasyon kademesinde bir temizleme yapılarak bu devrenin artığı NTO devresine dahil edilmiş, kaba konsantreye üç kademeli temizleme uygulanmıştır.

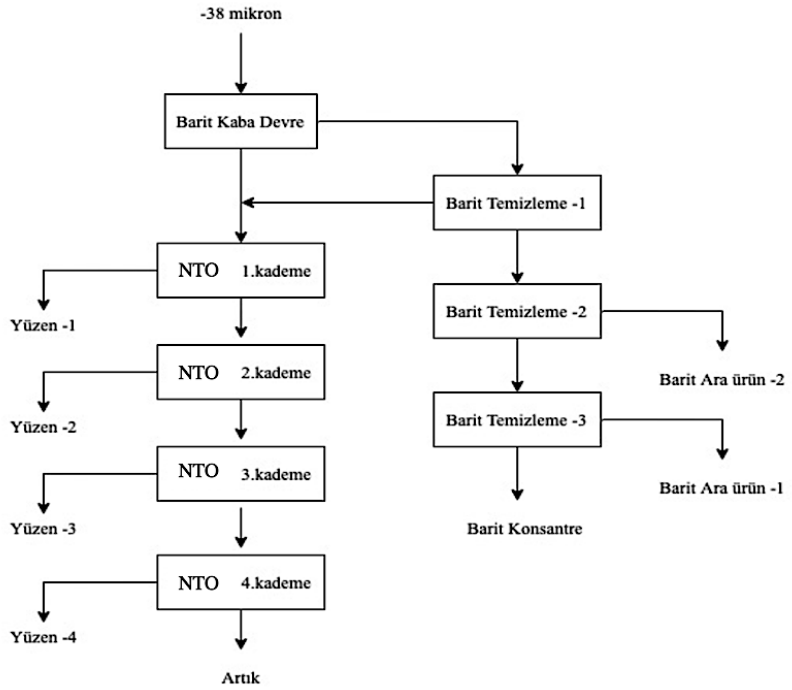
NTO devresinde toplayıcı reaktifler olarak F1, F2, Aero 6493 ve F3 kullanılmıştır. Deneylerin yapıldığı pH'lar, reaktiflerin temin edildiği firma tarafından önerilen değerlerde seçilmiş, ilk üç reaktif için pH: 8-8,5, dördüncü reaktifte (F4) ise pH 9,5 olarak uygulanmıştır. Diğer yandan, Bulatovic (2010) tarafından yapılan bir çalışmada sıcak suyun, hidroksamat kullanıldığında NTO'ları canlandırdığı bilindiğinden, pülp sıcaklığı 45-50 $^{o}$C dolayında deneyler gerçekleştirilmiştir. Ayrıca NTO flotasyonunda genellikle güçlü köpürtücü kullanımı tavsiye edildiğinden bu deney grubunda MIBC yerine Dowfroth 250 kullanılmıştır. NTO flotasyonu kademesinde dört farklı reaktifin kullanıldığı deney sonuçları ve birleştirilmiş sonuçları Tablo 4.35, 4.36, 4.37 ve 4.38, 4.39, 4.40, 4.41 ve 4.42'de verilmektedir.

**Tablo 4.33:** Barit flotasyonu kademesinde uygulanan deney koşulları.

| Kaba Devre | Süre | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Karıştırma hızı-rpm | 1100 | | | | | | |
| PKO-% | 20 | | | | | | |
| pH | 9 | | | | | | |
| $Na_2SiO_3$-g/t | 1500 | | 3' | | | | |
| B108-g/t | 4 x 600 | | 2' | | | | |
| MIBC-g/t | 20 +0 +10 +0 | | 1' | | | | |
| Flotasyon-dak. | 4 x 3 | | | | | | |
| | Birinci Deney | | | İkinci Deney | | | |
| | Tem-1 | Tem-2 | Tem 3 | Tem-1 | Tem-2 | Tem-3 | |
| pH | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 | 9 | Süre |
| B108-g/t | 0 | 0 | 0 | 0 | 200 | 0 | |
| MIBC-g/t | 0 | 0 | 0 | 0 | 10 | 0 | 2' |
| Flotasyon-dak. | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 2 | |

**Tablo 4.34:** NTO flotasyonu kademesinde uygulanan deney koşulları.

| Kaba Devre | | | Süre |
|---|---|---|---|
| Karıştırma hızı-rpm | 1100 | | |
| PKO-% | 20 | | |
| Sıcaklık- $^{o}$C | 45-50 | | |
| Lignin sülfonat-g/t | 1000 | | 10' |
| Sitrik asit-g/t | 1500 | | 10' |
| | F1/ F2/ Aero 6493 | F3 | |
| pH | 8-8,5 | 9,5 | |
| Kollektör-g/t | 4 x 250 | | 3' |
| Dowfroth-g/t | 20+0+0+0 | | |
| Flotasyon-dak | 4 x 2 | | |




**Şekil 4.12:** Barit+ NTO flotasyon deneyi akım şeması.

**Tablo 4.35:** F1 kollektörü ile NTO flotasyonu deney sonuçları.

| Ürün | Miktar % | $Ce_2O_3$ | | $La_2O_3$ | | $Nd_2O_3$ | | $BaSO_4$ | | $CaF_2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, % | V,% | İ, % | V,% |
| Barit Kons | 1,64 | 800 | 0,1 | 7600 | 0,3 | 0 | 0,0 | 88,27 | 6,7 | 2,37 | 0,1 |
| Barit Ara ürün -1 | 2,30 | 1314 | 0,1 | 11064 | 0,6 | 1800 | 0,6 | 92,33 | 9,8 | 7,24 | 0,4 |
| Barit Ara ürün -2 | 7,21 | 23961 | 4,1 | 34311 | 5,9 | 4800 | 5,2 | 66,87 | 22,3 | 15,84 | 2,8 |
| NTO Y1 | 12,79 | 26048 | 7,8 | 37450 | 11,5 | 5100 | 9,8 | 63,80 | 37,7 | 20,95 | 6,6 |
| NTO Y2 | 2,62 | 49573 | 3,1 | 55905 | 3,5 | 8800 | 3,5 | 36,27 | 4,4 | 29,03 | 1,9 |
| NTO Y3 | 4,26 | 56125 | 5,6 | 57285 | 5,8 | 9100 | 5,8 | 19,35 | 3,8 | 39,14 | 4,1 |
| NTO Y4 | 3,61 | 68778 | 5,8 | 60260 | 5,2 | 10200 | 5,5 | 13,98 | 2,3 | 39,68 | 3,5 |
| Batan | 65,57 | 47512 | 73,4 | 42815 | 67,2 | 7100 | 69,6 | 4,27 | 13,0 | 49,62 | 80,5 |
| **Toplam** | **100,00** | **42431** | **100,0** | **41799** | **100,0** | **6682** | **100,0** | **21,63** | **100,0** | **40,43** | **100,0** |

**Tablo 4.36:**F1 kollektörü ile NTO flotasyonu birleştirilmiş deney sonuçları.

| Ürün | Miktar % | $Ce_2O_3$ | | $La_2O_3$ | | $Nd_2O_3$ | | $BaSO_4$ | | $CaF_2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, % | V,% | İ, % | V,% |
| Barit Kons | 3,94 | 1100 | 0,2 | 9621 | 0,9 | 1050 | 0,6 | 90,64 | 16,5 | 5,21 | 0,5 |
| Barit Ara ürün | 7,21 | 23961 | 4,1 | 34311 | 5,9 | 4800 | 5,2 | 66,87 | 22,3 | 15,84 | 2,8 |
| NTO Yüzen | 23,28 | 40826 | 22,3 | 46695 | 26,0 | 7039 | 24,5 | 44,84 | 48,2 | 28,09 | 16,2 |
| Batan | 65,57 | 47512 | 73,4 | 42815 | 67,2 | 7100 | 69,7 | 4,27 | 13,0 | 49,62 | 80,5 |
| **Toplam** | **100,00** | **42431** | **100,0** | **41799** | **100,0** | **6682** | **100,0** | **21,63** | **100,0** | **40,43** | **100,0** |

**Tablo 4.37.**F2 kollektörü ile NTO flotasyonu deney sonuçları.

| Ürün | Miktar % | $Ce_2O_3$ | | $La_2O_3$ | | $Nd_2O_3$ | | $BaSO_4$ | | $CaF_2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, % | V,% | İ, % | V,% |
| Barit Kons | 4,26 | 2000 | 0,2 | 6841 | 0,7 | 0 | 0,0 | 99,36 | 20,2 | 4,66 | 0,5 |
| Barit Ara ürün -1 | 4,26 | 10673 | 1,1 | 24133 | 2,5 | 2893 | 2,1 | 82,02 | 16,7 | 11,93 | 1,3 |
| Barit Ara ürün -2 | 5,57 | 42470 | 5,7 | 42792 | 5,8 | 5950 | 5,7 | 55,74 | 14,8 | 19,54 | 2,7 |
| NTO Y1 | 23,61 | 51388 | 29,1 | 52196 | 29,9 | 7430 | 29,9 | 31,90 | 35,9 | 33,40 | 19,6 |
| NTO Y2 | 5,90 | 48751 | 6,9 | 51159 | 7,3 | 7157 | 7,2 | 12,97 | 3,7 | 41,65 | 6,1 |
| NTO Y3 | 3,28 | 59882 | 4,7 | 55892 | 4,4 | 8610 | 4,8 | 10,63 | 1,7 | 40,91 | 3,3 |
| NTO Y4 | 2,30 | 73406 | 4,0 | 61351 | 3,4 | 9405 | 3,7 | 10,08 | 1,1 | 39,08 | 2,2 |
| Batan | 50,82 | 39609 | 48,3 | 37203 | 45,9 | 5378 | 46,6 | 2,43 | 5,9 | 51,02 | 64,3 |
| **Toplam** | **100,00** | **41276** | **100,0** | **41193** | **100,0** | **5863** | **100,0** | **20,95** | **100,0** | **40,31** | **100,0** |

**Tablo 4.38:**F2 kollektörü ile NTO flotasyonu birleştirilmiş deney sonuçları.

| Ürün | Miktar % | $Ce_2O_3$ | | $La_2O_3$ | | $Nd_2O_3$ | | $BaSO_4$ | | $CaF_2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, % | V,% | İ, % | V,% |
| Barit Kons | 8,52 | 6337 | 1,3 | 15487 | 3,2 | 1447 | 2,1 | 90,69 | 36,9 | 8,30 | 1,8 |
| Barit Ara ürün | 5,57 | 42470 | 5,7 | 42792 | 5,8 | 5950 | 5,7 | 55,74 | 14,8 | 19,54 | 2,7 |
| NTO Yüzen | 35,09 | 53166 | 44,7 | 52954 | 45,1 | 7622 | 45,6 | 25,29 | 42,4 | 35,85 | 31,2 |
| Batan | 50,82 | 39609 | 48,3 | 37203 | 45,9 | 5378 | 46,6 | 2,43 | 5,9 | 51,02 | 64,3 |
| **Toplam** | **100,00** | **41276** | **100,0** | **41193** | **100,0** | **5822** | **100,0** | **20,95** | **100,0** | **40,31** | **100,0** |

**Tablo 4.39:**Aero 6493 kollektörü ile NTO flotasyonu deney sonuçları.

| Ürün | Miktar % | $Ce_2O_3$ | | $La_2O_3$ | | $Nd_2O_3$ | | $BaSO_4$ | | $CaF_2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, % | V,% | İ, % | V,% |
| Barit Kons | 3,91 | 0 | 0 | 6201 | 0,6 | 0 | 0,0 | 96,85 | 17,4 | 5,76 | 0,6 |
| Barit Ara ürün -1 | 4,23 | 10677 | 1,1 | 25008 | 2,5 | 2500 | 1,7 | 80,31 | 15,7 | 10,75 | 1,1 |
| Barit Ara ürün -2 | 5,86 | 32990 | 4,6 | 42612 | 6,0 | 6400 | 6,1 | 57,70 | 15,6 | 20,30 | 3,0 |
| NTO Y1 | 16,61 | 44259 | 17,6 | 49837 | 19,7 | 7700 | 20,9 | 44,32 | 33,9 | 27,86 | 11,6 |
| NTO Y2 | 14,98 | 39904 | 14,3 | 46430 | 16,6 | 7000 | 17,2 | 8,24 | 5,7 | 51,93 | 19,5 |
| NTO Y3 | 15,64 | 41020 | 15,3 | 39542 | 14,7 | 5800 | 14,8 | 4,79 | 3,4 | 55,83 | 21,8 |
| NTO Y4 | 11,40 | 42526 | 11,6 | 38688 | 10,5 | 5500 | 10,2 | 4,25 | 2,2 | 53,93 | 15,4 |
| Batan | 27,37 | 54339 | 35,5 | 45018 | 29,4 | 6500 | 29,1 | 4,83 | 6,1 | 39,48 | 27,0 |
| **Toplam** | **100,00** | **41848** | **100,0** | **41947** | **100,0** | **6121** | **100,0** | **21,72** | **100,0** | **39,96** | **100,0** |

**Tablo 4.40:**Aero 6493 kollektörü ile NTO flotasyonu birleştirilmiş deney sonuçları.

| Ürün | Miktar % | $Ce_2O_3$ | | $La_2O_3$ | | $Nd_2O_3$ | | $BaSO_4$ | | $CaF_2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, % | V,% | İ, % | V,% |
| Barit Kons | 8,14 | 5552 | 1,1 | 15981 | 3,1 | 1300 | 1,7 | 88,25 | 33,1 | 8,36 | 1,7 |
| Barit Ara ürün | 5,86 | 32990 | 4,6 | 42612 | 6,0 | 6400 | 6,1 | 57,70 | 15,6 | 20,30 | 3,0 |
| NTO Yüzen | 58,63 | 41947 | 58,8 | 35471 | 61,5 | 6587 | 63,1 | 16,77 | 45,2 | 46,54 | 68,3 |
| Batan | 27,37 | 54339 | 35,5 | 35018 | 29,4 | 6500 | 29,1 | 4,83 | 6,1 | 39,48 | 27,0 |
| **Toplam** | **100,00** | **41848** | **100,0** | **41947** | **100,0** | **6121** | **100,0** | **21,72** | **100,0** | **39,96** | **100,0** |

**Tablo 4.41:**F3 kollektörü ile NTO flotasyonu deney sonuçları.

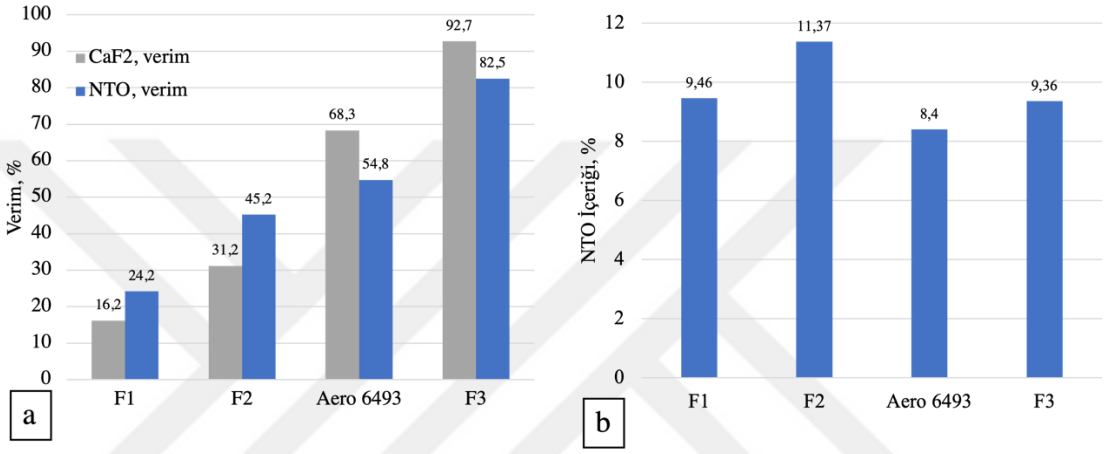
| Ürün | Miktar % | $Ce_2O_3$ | | $La_2O_3$ | | $Nd_2O_3$ | | $BaSO_4$ | | $CaF_2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, % | V,% | İ, % | V,% |
| Barit Kons | 4,26 | 0 | 0 | 8459 | 0,8 | 0 | 0,0 | 94,89 | 19,6 | 5,41 | 0,6 |
| Barit Ara ürün -1 | 3,61 | 20262 | 1,7 | 28371 | 2,4 | 3800 | 2,3 | 73,76 | 12,9 | 11,77 | 1,1 |
| Barit Ara ürün -2 | 4,92 | 47945 | 5,6 | 46146 | 5,3 | 6000 | 4,9 | 50,87 | 12,2 | 20,13 | 2,5 |
| NTO Y1 | 51,80 | 38685 | 47,6 | 43657 | 52,7 | 5800 | 50,4 | 15,92 | 40,1 | 48,39 | 62,2 |
| NTO Y2 | 17,04 | 44908 | 18,2 | 44969 | 17,9 | 6600 | 18,9 | 7,42 | 6,1 | 49,67 | 21,0 |
| NTO Y3 | 6,89 | 54999 | 9,0 | 49785 | 8,0 | 7600 | 8,8 | 7,09 | 2,4 | 39,94 | 6,8 |
| NTO Y4 | 3,61 | 68440 | 5,9 | 45154 | 3,8 | 8700 | 5,3 | 9,26 | 1,6 | 30,95 | 2,8 |
| Batan | 7,87 | 64610 | 12,1 | 49331 | 9,1 | 7200 | 9,5 | 13,35 | 5,1 | 16,03 | 3,1 |
| **Toplam** | **100,01** | **42124** | 100,0 | **42874** | 100,0 | **5966** | 100,0 | **20,59** | **100,0** | **40,31** | **100,0** |

**Tablo 4.42:**F3 kollektörü ile NTO flotasyonu birleştirilmiş deney sonuçları.

| Ürün | Miktar % | $Ce_2O_3$ | | $La_2O_3$ | | $Nd_2O_3$ | | $BaSO_4$ | | $CaF_2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, % | V,% | İ, % | V,% |
| Barit Kons | 47,87 | 9287 | 1,7 | 17585 | 3,2 | 1742 | 2,3 | 85,20 | 32,5 | 8,32 | 1,7 |
| Barit Ara ürün | 4,92 | 47945 | 5,6 | 46146 | 5,3 | 6000 | 4,9 | 50,87 | 12,2 | 20,13 | 2,5 |
| NTO Yüzen | 79,34 | 42793 | 80,6 | 44541 | 82,4 | 6260 | 83,3 | 13,03 | 50,2 | 47,14 | 92,7 |
| Batan | 7,87 | 64610 | 12,1 | 39331 | 9,1 | 7200 | 9,5 | 13,35 | 5,1 | 16,03 | 3,1 |
| **Toplam** | **100,00** | **42124** | **100,0** | **42874** | **100,0** | **5008** | **100,0** | **20,59** | **100,0** | **40,31** | **100,0** |

NTO için dört farklı kollektörün kullanıldığı deney grubunda, Şekil 4.13a'da görüldüğü gibi, floriti en az yüzdürüp batanda kalmasını sağlayan kollektörlerin F1 ve F2 olduğu görülmektedir. Diğer iki kollektörün NTO'ların seçimli ayrılmasına etkisi olmamıştır. F3 kollektöründe NTO verimleri yüksek görünmekte ancak bu durum yüzdürülen miktarların fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Aero 6493 toplayıcısı her ne kadar NTO'ları sistematik şekilde yüzdürmüş gibi görünse de (Tablo 4.39) floriti de aynı miktarlarda yüzdürmüş ve seçimlilik sağlanamamıştır. NTO'lar

açısından F1 ve F2 kollektörleri kıyaslandığında ise F1 kollektörü ile NTO'ların yüzdürülemediği görülmektedir. F2 kollektöründe özellikle ilk kademede yüzdürülmüş olan NTO miktarı diğer kollektörlerden yüksektir. Şekil 4.13b'deki NTO içeriklerine bakıldığında en yüksek içeriğin de yine F2 kollektörü ile sağlandığı görülmektedir. F2 toplayıcısının NTO-florit arasında daha seçimli bir ayrım gerçekleştirebildiği belirlenmiştir. Batan üründe kalan florit %51 içerik ve %64 verimle ayrılırken, NTO verimleri ortalama %47 olarak bulunmuştur. Bu durumda, kollektörün NTO-florit ayrımında daha etkin olduğu değerlendirmesi yapılmıştır.




**Şekil 4.13: a:** NTO yüzen ürününde NTO ve $CaF_2$ verimleri, **b:** NTO yüzen ürününde toplam NTO içeriği

F1 ve F2 reaktiflerinin kullanıldığı deney sonuçları (Tablo 4.36 ve 4.38) barit konsantreleri açısından kıyaslandığında, F2 reaktifinin kullanıldığı deney koşullarında $BaSO_4$ kazanma veriminin (Konsantre + Ara ürün 1) %37'ye yükseldiği görülmektedir. Buna göre, barit temizleme devrelerinde toplayıcı kullanımının gerektiği değerlendirmesi yapılmıştır.

NTO flotasyonu sırasında Floritin daha etkin bastırılması amacıyla Okzalat ve EDTA'nın kullanıldığı deneyler yapılmıştır. Okzalatın florit bastırıcı etkisinin yanında NTO'ları da canlandırıcı etkisi bulunduğu da bilinmektedir. Kollektör olarak F2'nin kullanıldığı deneyde, aşırı köpük oluşumu gözlemlenmiş, bu deneylerde ayrıca köpürtücü kullanılmamıştır. NTO flotasyonu öncesi yapılan barit devresinde Tablo 4.33'de verilen parametreler aynen kullanılmış, ancak sadece tek kademe temizleme uygulanmıştır. NTO devresinde uygulanan deney koşulları Tablo 4.43'de, deney sonuçları ve birleştirilmiş sonuçlar ise Tablo 4.44, 4.45, 4.46 ve 4.47'de verilmektedir.

**Tablo 4.43:** Florit bastırıcı reaktiflerin kullanıldığı deney koşulları.

| Koşullar | | | Süre |
|---|---|---|---|
| Karıştırma hızı-rpm | 1100 rpm | | |
| PKO-% | 20 | | |
| pH | 8,5 | | |
| Sıcaklık- $^{o}$C | 45-50 | | |
| Lignin sülfonat -g/t | 1000 | | 10' |
| Sitrik asit-g/t | 1500 | | 10' |
| | Okzalat | EDTA | |
| Bastırıcı miktarı-g/t | 1000 | 4000 | 10' |
| Kollektör F2-g/t | 4 x 250 | | 3' |
| Flotasyon-dak. | 4 x 2 | | |

**Tablo 4.44:** Florit Bastırıcı olarak Okzalat kullanılan deney sonuçları.

| Ürün | Miktar % | $Ce_2O_3$ | | $La_2O_3$ | | $Nd_2O_3$ | | $BaSO_4$ | | $CaF_2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, % | V,% | İ, % | V,% |
| Barit Kons | 17,94 | 32200 | 13,4 | 39991 | 16,4 | 5168 | 14,92 | 63,44 | 56,9 | 11,31 | 5,2 |
| NTO Y1 | 25,58 | 50700 | 30,1 | 51524 | 30,1 | 7342 | 30,22 | 23,24 | 29,7 | 35,30 | 22,9 |
| NTO Y2 | 7,64 | 55600 | 9,9 | 54034 | 9,4 | 8136 | 10,00 | 13,32 | 5,1 | 40,09 | 7,8 |
| NTO Y3 | 2,00 | 60200 | 2,8 | 55834 | 2,5 | 8297 | 2,66 | 10,81 | 1,1 | 39,73 | 2,0 |
| NTO Y4 | 1,99 | 68900 | 3,2 | 57492 | 2,6 | 8747 | 2,81 | 7,86 | 0,8 | 34,16 | 1,7 |
| Batan | 44,85 | 38976 | 40,6 | 38020 | 38,9 | 5458 | 39,39 | 2,85 | 6,4 | 53,08 | 60,4 |
| **Toplam** | **100,00** | **43050** | **100,0** | **43795** | **100,0** | **6215** | **100,00** | **19,99** | **100,0** | **39,40** | **100,0** |

**Tablo 4.45:** Florit Bastırıcı olarak Okzalat kullanılan deneyin birleştirilmiş sonuçları.

| Ürün | Miktar % | $Ce_2O_3$ | | $La_2O_3$ | | $Nd_2O_3$ | | $BaSO_4$ | | $CaF_2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, % | V,% | İ, % | V,% |
| Barit Kons | 17,94 | 32200 | 13,4 | 39991 | 16,4 | 5168 | 14,9 | 63,44 | 56,9 | 11,31 | 5,2 |
| NTO Yüzen | 37,21 | 53189 | 46,0 | 52590 | 44,7 | 7631 | 45,7 | 19,71 | 36,7 | 36,46 | 34,4 |
| Batan | 44,85 | 38976 | 40,6 | 38020 | 38,9 | 5458 | 39,4 | 2,85 | 6,4 | 53,08 | 60,4 |
| **Toplam** | **100,00** | **43050** | **100,0** | **43795** | **100,0** | **6215** | **100,0** | **19,99** | **100,0** | **39,40** | **100,0** |

**Tablo 4.46:** Florit Bastırıcı olarak EDTA kullanılan deneyin sonuçları.

| Ürün | Miktar % | $Ce_2O_3$ | | $La_2O_3$ | | $Nd_2O_3$ | | $BaSO_4$ | | $CaF_2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, % | V,% | İ, % | V,% |
| Barit | 12,54 | 20103 | 5,8 | 24803 | 7,5 | 4472 | 9,2 | 73,62 | 46,1 | 11,84 | 3,8 |
| NTO Y1 | 30,03 | 49750 | 34,6 | 41098 | 29,7 | 6689 | 32,9 | 28,03 | 42,0 | 33,82 | 25,7 |
| NTO Y2 | 6,93 | 59219 | 9,5 | 49294 | 8,2 | 7843 | 8,9 | 12,42 | 4,3 | 39,47 | 6,9 |
| NTO Y3 | 2,64 | 66597 | 4,1 | 50674 | 3,2 | 8711 | 3,8 | 8,86 | 1,2 | 38,86 | 2,6 |
| NTO Y4 | 1,65 | 71582 | 2,7 | 50933 | 2,0 | 9274 | 2,5 | 6,50 | 0,5 | 36,14 | 1,5 |
| Batan | 46,20 | 40405 | 43,2 | 44416 | 49,4 | 5633 | 42,7 | 2,53 | 5,8 | 50,83 | 59,5 |
| **Toplam** | **100,00** | **43175** | **100,0** | **41571** | **100,0** | **6099** | **100,0** | **20,02** | **100,0** | **39,49** | **100,0** |

**Tablo 4.47: Florit** Bastırıcı olarak EDTA kullanılan deneyin birleştirilmiş sonuçları.

| Ürün | Miktar % | $Ce_2O_3$ | | $La_2O_3$ | | $Nd_2O_3$ | | $BaSO_4$ | | $CaF_2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, % | V,% | İ, % | V,% |
| Barit Kons | 12,54 | 20103 | 5,8 | 24803 | 7,5 | 4472 | 9,2 | 73,62 | 46,1 | 11,84 | 3,8 |
| NTO Yüzen | 41,26 | 53292 | 51,0 | 43481 | 43,1 | 7116 | 48,1 | 23,31 | 47,4 | 35,18 | 36,7 |
| Batan | 46,20 | 40405 | 43,2 | 44416 | 49,4 | 5633 | 42,7 | 2,53 | 5,8 | 50,83 | 59,5 |
| **Toplam** | **100,00** | **43175** | **100,0** | **41571** | **100,0** | **6099** | **100,0** | **20,02** | **100,0** | **39,49** | **100,0** |

İki deneyin sonucu karşılaştırıldığında, her iki bastırıcının da floritin bastırılmasında çok etkili olmadığı belirlenmiştir. Batanda kalan floritin içerik ve verimleri hemen hemen benzerken, aynı durum NTO'lar için de geçerlidir. Bu durumun, yüzeylerin şlamla kaplı olmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir.

NTO için dört farklı kollektörün incelendiği deney grubunda F2'nin kullanıldığı koşullarda kollektörün aynı zamanda köpük yapıcı özelliği olabileceği değerlendirmesi yapılarak F2 ile daha önceki deney koşullarında köpürtücü kullanılmadan bir deney daha gerçekleştirilmiştir. Bu deneyin sonuçları Tablo 4.48'de verildiği gibidir.

**Tablo 4.48:**Köpürtücü kullanılmadan yapılan deneyin sonuçları.

| Ürün | Miktar % | $Ce_2O_3$ | | $La_2O_3$ | | $Nd_2O_3$ | | $BaSO_4$ | | $CaF_2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, % | V,% | İ, % | V,% |
| Barit Kons | 15,69 | 26792 | 9,8 | 27280 | 10,0 | 3576 | 9,1 | 67,25 | 52,2 | 12,33 | 5,0 |
| NTO Y1 | 25,49 | 50025 | 29,9 | 49955 | 29,8 | 7092 | 29,3 | 25,63 | 32,3 | 35,29 | 23,2 |
| NTO Y2 | 6,86 | 51326 | 8,2 | 54253 | 8,7 | 7817 | 8,7 | 14,23 | 4,8 | 41,66 | 7,4 |
| NTO Y3 | 3,59 | 60027 | 5,1 | 52912 | 4,5 | 8018 | 4,7 | 10,59 | 1,9 | 36,98 | 3,4 |
| NTO Y4 | 2,94 | 61027 | 4,2 | 50912 | 3,5 | 8088 | 3,9 | 10,59 | 1,5 | 35,98 | 2,7 |
| Batan | 45,43 | 40260 | 42,8 | 40852 | 43,5 | 6033 | 44,4 | 3,23 | 7,3 | 49,71 | 58,3 |
| **Toplam** | **100,00** | **42717** | **100,0** | **42693** | **100,0** | **6172** | **100,0** | **20,22** | **100,0** | **38,76** | **100,0** |

**Tablo 4.49:**Köpürtücü kullanılmadan yapılan deneyin birleştirilmiş sonuçları.

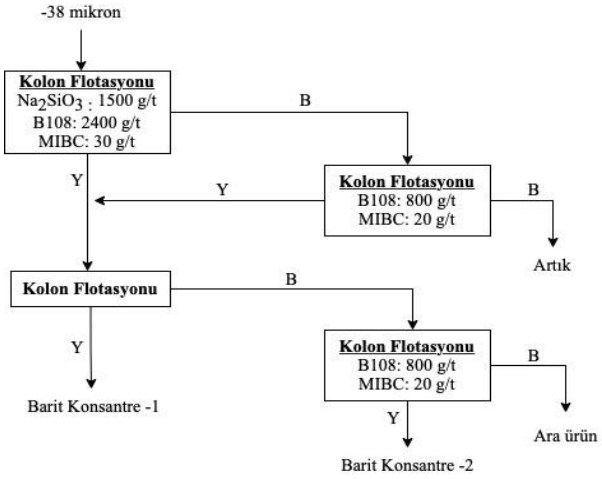
| Ürün | Miktar % | $Ce_2O_3$ | | $La_2O_3$ | | $Nd_2O_3$ | | $BaSO_4$ | | $CaF_2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, % | V,% | İ, % | V,% |
| Barit Kons | 15,69 | 26792 | 9,8 | 22280 | 10,0 | 3576 | 9,1 | 67,25 | 52,2 | 12,33 | 5,0 |
| NTO Yüzen | 38,88 | 52011 | 47,4 | 51059 | 46,5 | 7381 | 46,5 | 21,10 | 40,5 | 36,63 | 36,7 |
| Batan | 45,43 | 40260 | 42,8 | 40852 | 43,5 | 6033 | 44,4 | 3,23 | 7,3 | 49,71 | 58,3 |
| **Toplam** | **100,00** | **42717** | **100,0** | **42693** | **100,0** | **6172** | **100,0** | **20,22** | **100,0** | **38,76** | **100,0** |

Bu deneyden elde edilen veriler (Tablo 4.49) Tablo 4.37 ile kıyaslandığında, köpürtücü kullanılmayan deneyde artıkta kalan florit miktarının köpürtücü olan deneyden daha az olduğu görülmektedir. Köpürtücü kullanılan deneyde $CaF_2$ içeriği %51 ve verimi %64 olan bir batan ürün elde edilebilirken, köpürtücü kullanılmadığında içeriğin %50'ye, verimin ise %58'e düştüğü görülmüştür. NTO açısından değerlendirildiğinde verimlerin hemen hemen her iki deneyde de benzer sonuçlar verdiği görülmektedir.

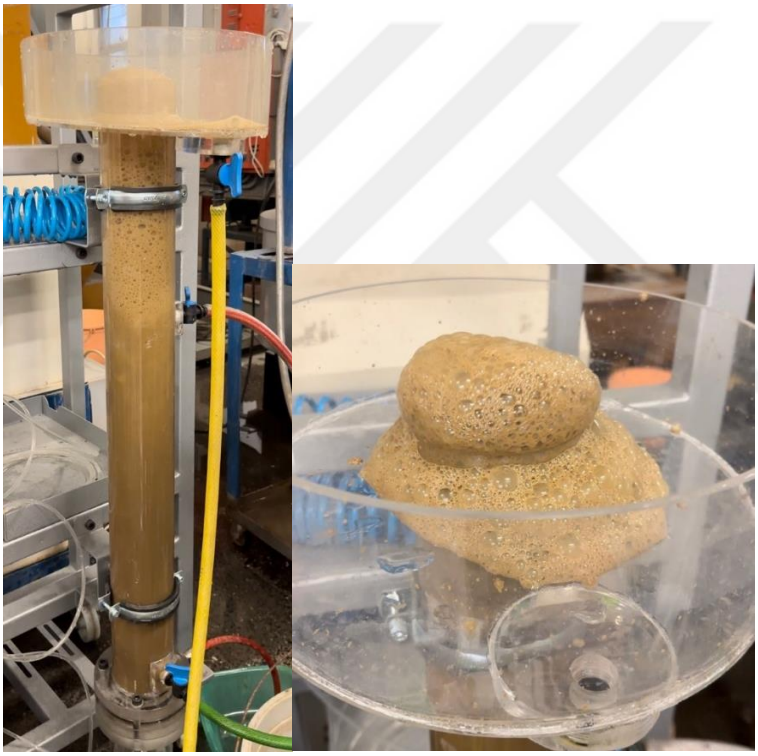
NTO'ların zenginleştirilmesindeki en yaygın yöntemin flotasyon olduğu çeşitli araştırmacılar tarafından belirtilmektedir. Ancak, NTO'lar genellikle florit gibi kalsiyum içeren minerallerle birlikte bulunur ve flotasyon ile zenginleştirme, benzer yüzey özellikleri ve yüzebilirlikleri nedeniyle oldukça zorlaşmaktadır. NTO ve floritin her ikisi de yarı çözünür tuz minerali olup, her ikisi de kristal kafeslerinde florit iyonları içerir. NTO veya floritin yüzeyinden çözünen metal iyonları, diğer mineralin yüzeyine adsorbe olabilir ve bu da benzer yüzey özelliklerine yol açar. NTO'yu seçici olması için geliştirilmiş olan hidroksamatlarların NTO ve florit yüzeylerindeki rekabetçi adsorpsiyonu, NTO'nin flotasyonunun halen çözülememiş olduğunu göstermektedir (Cao v.d., 2019). Literatürde belirtilen bu durum dikkate alındığında, tez kapsamında gerçekleştirilen florit ve NTO flotasyonlarında seçimli olarak uygun içerik ve verimlerle ayrılamamasının bir açıklaması olduğu yargısına varılmıştır.

### 4.2.3. Kolon flotasyonu deneyleri

Klasik Denver hücresinde gerçekleştirilen deneyler içinde -38 μm tane boyutunda barit için elde edilen en iyi koşullar seçilerek bir kolon flotasyonu deneyi gerçekleştirilmiştir. Deneyde kolon öncesi tüm reaktiflerin tümünün birlikte kullanıldığı bir karıştırma ünitesi kullanılmış, belirli bir kondüsyon süresinden sonra kolona sürekli besleme gerçekleştirilmiştir. Deney de kullanılan flotasyon kolonu 90 cm yükseklik ve 10 cm çapa sahip olup, 7 litre hacimlidir. % 20 pülpte katı oranında yaklaşık 8 l/dk'lık hava verilerek gerçekleştirilen kolon deneyi sırasında ayrıca kolon üzerinden 400 ml/dk'lık yıkama suyu verilerek alınan köpüğün yıkanması sağlanmıştır. Bir süpürme ve bir temizleme kademesinin uygulandığı deney akım şeması, Şekil 4.14'de, deney sırasında köpük fazını gösteren bir fotoğraf Şekil 4.15'de, deneye ait sonuçlar ise Tablo 4.50'de verilmektedir.




**Şekil 4.14:** Barit'in yüzdürüldüğü kolon flotasyonu deney akım şeması.



**Şekil 4.15:** Kolonda barit flotasyonu.

**Tablo 4.50:** Barit için kolonda flotasyonu deney sonuçları.

| Ürün | Miktar % | $Ce_2O_3$ | | $La_2O_3$ | | $Nd_2O_3$ | | $BaSO_4$ | | $CaF_2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, ppm | V,% | İ, % | V,% | İ, % | V,% |
| Konsantre -1 | 4,72 | 23734 | 2,6 | 29500 | 3,4 | 4059 | 3,1 | 76,47 | 18,8 | 18,54 | 2,2 |
| Konsantre -2 | 8,35 | 32057 | 6,1 | 34965 | 7,1 | 4427 | 5,9 | 70,50 | 30,6 | 22,53 | 4,8 |
| Ara ürün | 39,98 | 47422 | 43,3 | 43413 | 42,4 | 6928 | 44,6 | 13,99 | 29,0 | 29,1 | 30,2 |
| Batan | 46,95 | 44746 | 48,0 | 41089 | 47,1 | 6149 | 46,4 | 8,84 | 21,6 | 44,12 | 52,8 |
| **Toplam** | **100,00** | **43764** | **100,0** | **40959** | **100,0** | **6218** | **100,0** | **19,24** | **100,0** | **39,23** | **100,0** |

Kolon flotasyonu deneyi sonuçlarına göre; %72,66 $BaSO_4$ içerikli bir konsantrenin (K1 + K2) %49,4 verimi ile alınabildiği görülmüştür. Barit konsantrelerinde toplam NTO kaybının da %9-10,5 dolaylarında olduğu hesaplanmıştır. Denver flotasyonunda yüzdürülen barit kademelerinde elde edilen konsantre miktarlarıyla kolondan elde edilen miktarlar benzer değerlerde olmakla birlikte denver hücresi kullanılarak yapılan barit flotasyonu deneylerinde konsantre tenörleri %90'lar mertebesine kadar yükseltilebilmişken, ince tanelerde daha temiz ürünler alınması beklenen kolon flotasyonunda bu değerlere ulaşılamamıştır. Kolon flotasyonu deneyinde gerek, çok kademeli temizleme gerekse de uygun kollektör miktarının incelenmesine yönelik deneyler için malzeme yetersizliği nedenleriyle daha fazla deney yapma olanağı bulunamamıştır.

# 5. SONUÇLAR

Bu tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmalar Eskişehir-Beylikova Barit-Florit ve NTO içerikli cevher üzerinde gerçekleştirilmiştir. Temsili numunelerin ön karakterizasyon çalışmaları sonuçlarına göre cevherin iri boyut gruplarında barit ve florit, ince boyut gruplarında ise NTO minerallerinin kazanımının uygun olacağı belirlenmiştir. Bu verilerden hareketle, tezin ana amacını oluşturan NTO minerallerinin kazanımına yönelik flotasyonla zenginleştirme çalışmaları yapılmıştır. Tez kapsamında elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmektedir.

- Çalışmada, Eskişehir Beylikova Bölgesi'nden temin edilen NTE cevheri kullanılmıştır. Mineralojik analizlerde, cevherde bulunan ana NTE minerallerin NTE-Karbonat (Bastnazit, Th-Parisit ve Sinçisit) ve Monazit olduğu belirlenmiştir. Birlikte bulunduğu mineraller ise barit, florit, demir oksitler ve Ba-Mn oksittir.
- Tüvenan cevhere yapılan XRF analizi sonucunda, cevherin %6,2 NTO, %36,1 $CaF_2$ ve %32,4 $BaSO_4$ içerdiği belirlenmiştir.

**<u>Ön zenginleştirme deneyleri:</u>**

- Dağıtma işlemi için -10 mm altına indirilmiş numunede PKO ve süre parametreleri %75 PKO – 15 dk, %60 PKO – 15 dk ve %60 PKO – 30 dk olarak denenmiş ve %75 PKO – 15 dk süre optimum dağıtma koşulları olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda tüvenan cevherde 1,8 mm olan $d_{80}$ boyutu, dağıtılmış üründe 0,6 mm'ye düşmektedir. Kimyasal analizlere bakıldığında ise, tüvenan cevherdeki -38 μm'da toplamda yaklaşık %5 olan NTO içeriği dağıtma yapılmış cevherde %11'lere yükselmektedir.
- Dağıtma yapılmış cevhere yapılan fraksiyonel kimyasal analiz sonucunda NTO'ların %11 içerik ve %70 dağılımla -38 mikron boyutunda yoğunlaştığı belirlenmiştir.
- Cevherde NTO dışında bulunan barit ve floritin de yan ürün olarak iri boyutlarda elde edilebilme olanağını değerlendirmek üzere -212+38, -150+38 ve -106+38 olmak üzere üç farklı boyut grubunda Mozley masasının

kullanıldığı gravite zenginleştirme deneyleri yapılmıştır. Bu deneyler sonucunda barit kazanımı açısından -150+38 µm boyut grubunun en uygun olduğu değerlendirmesi yapılmıştır. Bu boyut grubunda ağır üründe barit içeriği %85,61 ve bu ürünün florit içeriği %8,7 olarak bulunmuştur. Aynı zamanda NTO'ların ise ortalama %87'sinin toplam %8,5 içerikle -38 mikronda yoğunlaştığı belirlenmiştir.

- 150 mikron altına indirilen numune, flotasyon deneylerinde kullanılmak üzere hidrosiklon kullanılarak 38 ve 10 mikron boyut gruplarına ayrılmıştır. Analiz sonuçlarına göre toplam NTO'ların %9,5 içerik ve %85 dağılım ile -38 mikronda, %13 içerik ve %70 dağılım ile -10 mikronda yoğunlaştığı belirlenmiştir.

**Flotasyon deneyleri:**

- -10 mikronda PKO koşullarının incelendiği barit flotasyonu deneyleri yapılmıştır. Bu sonuçlara göre, %15 PKO'da baritin %80 verimle yüzdürülebildiği görülmüş, bu boyutta yapılan daha sonraki deneylerde PKO %15 olarak seçilmiştir
- -10 mikronda minerallerin yüzdürülme sıralamasının belirlenmesi amacıyla deneyler yapılmıştır. Bu grupta, birinci kademede barit, florit, NTO'lar ve toplu (barit+florit) flotasyon koşulları incelenmiştir. Sodyum oleat kullanılarak gerçekleştirilen florit flotasyonunda (Tablo 4.12) florit içeriği açısından seçimli bir zenginleştirme elde edilememiş, aynı zamanda NTO'ların da bütün ürünlerde benzer dağılım gösterdiği görülmüştür. Aero OX kollektörü kullanılarak gerçekleştirilen NTO flotasyonunda ise (Tablo 4.14) gerek NTO gerekse florit dağılımlarının florit flotasyonunda elde edilen sonuçlarla benzer olduğu belirlenmiştir. Barit ve floritin birlikte yüzdürüldüğü toplu flotasyonda ise uygun sonuçlara ulaşılamamıştır. -10 mikron boyutunda yapılan flotasyon deneylerinde barit flotasyonu ile başlanmasının uygun olacağı değerlendirilmiştir. Ancak, -38+10 mikron boyut grubunda %15'ler dolayında NTO bulunması da dikkate alınarak sonraki deneylerin -38 mikronda yapılmasına karar verilmiştir.
- -38 mikronda iki farklı toplayıcının kullanıldığı ve ilk olarak baritin yüzdürüldüğü deneyler yapılmıştır. B108 ve A845 kullanılarak yapılan iki deney karşılaştırıldığında B108'in bariti %41 verimle yüzdürdüğü, A845

kullanıldığında ise bu değerin %64'e çıktığı görülmektedir. İçeriklerine bakıldığında da B108 ile %65'e ulaşılan $BaSO_4$ içeriği A845 ile %45'de kalmıştır. A845 baritle birlikte diğer mineralleri de yüksek oranda yüzdürmüş, bundan dolayı içerikleri düşük kalmıştır. B108 ile yapılan deneyde NTO'ların yaklaşık %58'i, A845 kullanılan deneyde ise yaklaşık %7'sinin batan üründe kaldığı görülmüştür. Bu sonuçlara göre, B108'in barit için daha seçici bir toplayıcı olduğu değerlendirilmiştir.

- Baritin toplayıcılarla oluşturduğu mekanizmanın anlaşılması amacıyla zeta potansiyel deneyleri yapılmış ve grafiği oluşturulmuştur. Sıfır yük noktası 8,2 civarında hesaplanmıştır. Bu durumda pH 9'da yapılan toplayıcı deneylerinde, baritin yüzeyinin negatif olmasından dolayı, anyonik toplayıcılar kullanıldığında kimyasal adsorpsiyon gerçekleştiği anlaşılmıştır. Toplayıcılar varlığında yapılan zeta potansiyel deneylerinde A845 kollektörü, flotasyon sonuçlarında da görüldüğü gibi, yüzeylere daha fazla adsorbe olmaktadır. Ancak, A845'in barit seçiciliğinin düşük olması sebebiyle bu cevherde tercih edilmemiştir.
- Barit flotasyonunda toplayıcı olarak B108'in kullanıldığı ve üç farklı toplayıcı miktarının (1800, 2400, 3000 g/t) incelendiği deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu grupta barit açısından en iyi sonucun 1800 g/t toplayıcı kullanılması halinde elde edildiği değerlendirilmiş ancak birkaç deney sonrası zorunlu olarak değiştirilen analiz laboratuvarı ve bazı ürünlerin analizlerinin tekrarlanması sonucu 2400 g/t kullanımında $BaSO_4$ içerik ve veriminin %72 ve %30 olduğu belirlenmiştir. Aynı zamanda barit konsantrelerindeki NTO kayıpları dikkate alındığında 1800 ve 3000 g/t'da daha fazla olduğu ancak 2400 g/t'da %4 dolayında ($Pr_2O_3$ hariç) kaldığı görülmüş, bu nedenle optimum toplayıcı miktarı 2400 g/t olarak seçilmiştir.
- Barit temizleme kademelerinde toplayıcı kullanımının incelendiği deney grubunda F2 reaktifinin kullanıldığı deney koşullarında $BaSO_4$ içeriğinin %90,69 olduğu ve kazanma veriminin (Konsantre + Ara ürün 1) %37'ye yükseldiği görülmektedir. Bu durumda, barit temizlemesi yapılırken, toplayıcı kullanılması gerektiği sonucuna varılmıştır.

- Baritin yüzdürülmesinin ardından florit flotasyonu yapılmıştır. Bu grupta ilk olarak florit canlandırıcısı olan NaF'in miktarını belirlemeye yönelik olarak 500 ve 1000 g/t'da deneyler yapılmıştır. Sonuçlara göre, 500 g/t kullanıldığında floritin %29,8'i yüzdürülebilirken, 1000 g/t kullanıldığında bu değerin %19'lara düştüğü belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre, NaF miktarının arttırıldığı durumda ters etki yaratarak floritin basılmasına neden olduğu yorumu yapılmıştır.
- Floritin yüzdürülmesi için kullanılan oleatın miktarı fazla olduğunda köpükte bozulmalar olduğu görülmüştür. Bundan dolayı 1400 g/t kullanılmış olan oleatın azaltılarak her kademede daha az eklendiği, toplamda ise 600 g/t'a çıktığı bir deney yapılmıştır. İlk kademeden itibaren yüksek miktarlarda eklendiğinde olumsuz etkisi olan oleatın, azar azar eklendiğinde daha olumlu etkileri gözlemlenmiştir. Bu durumda 600 g/t oleat kullanılan koşullarda floritin %60 oranında (Florit Yüzen 1-8 toplamı) yüzdürülebildiği, ancak uygun florit içeriklerine ulaşılamadığı ve aynı zamanda aynı miktarlarda NTO'ların da yüzen ürünlerde dağıldığı belirlenmiştir.
- Florit için toplayıcının incelendiği deneyde oleattan sonra A845 denenmiştir. A845 kullanılan deney sonuçlarına göre floritin hemen hemen tümünün yüzdürüldüğü, oleatla kıyaslandığında daha yüksek $CaF_2$ içeriklerine ulaşılabildiği belirlenmiş, daha sonraki florit flotasyonlarında A845 toplayıcısı kullanılmasına karar verilmiştir. Bu grupta elde edilen sonuçlar NTO açısından değerlendirildiğinde ise tüm yüzen ürünlerde benzer dağılımda olduğu görülmüştür.
- A845 kullanılan deneyde oluşturulan kinetik grafiği ile, optimum verim ve içeriğin oluştuğu nokta belirlenmiş ve gerekli olan toplayıcı miktarının 1400 g/t olduğu ortaya çıkmıştır.
- Florit temizleme devresinde canlandırıcı gerekip gerekmediğini belirlemek amacıyla yapılan deneylerde, canlandırıcı olmadığı durumda florit konsantre verimi %7,8 iken, 500 g/t NaF eklendiğinde verim %18,1'e çıkmıştır. Konsantrenin $CaF_2$ içeriği ise %30,32'den %36,7'ye yükselmiştir. Bu durumda, temizleme devresinde canlandırıcı kullanılması gerektiği belirlenmiştir.

- Baritin flotasyonu kademesini takiben yapılan florit flotasyonu sonucu elde edilen florit konsantrelerinde istenen $CaF_2$ içerik ve verimlerine ulaşılamamış, aynı zamanda NTO'lar da yüzmüştür. Bundan dolayı barit devresinden sonra NTO'ların yüzdürülmesine yönelik deneyler yapılmıştır.
- NTO'ların yüzdürülmesi için F1, F2, F3 ve Aero 6493 olmak üzere dört farklı kollektör denenmiştir. Tüm bu reaktifler NTO'ları yüzdürdüğü bilinen hidroksamatlar grubunda yer almaktadır. F1 kollektörünün kullanıldığı deneyde NTO minerallerinin istenilen düzeyle yüzdürülemediği ve yaklaşık %70'inin (%67,2-%69,6-%73,4) batan üründe kaldığı görülmüştür. Aero 6493'ün yüzen ürünlerinde NTO ve floritin verimlerinin hemen hemen aynı olduğu ve yeterli seçimliliğe ulaşılamadığı belirlenmiştir. F3 toplayıcısı floritin NTO'lardan daha fazla yüzmesine sebep olmuş, ve batan üründe yalnızca miktarca %7,87 ürün kalmıştır. En iyi toplayıcı olarak seçilen F2 toplayıcısı sonuçlarında NTO'lar ilk kademede ağırlıklı olmak üzere sistematik şekilde yüzdürülmüştür. Bu deneyde NTO'ların yaklaşık %47'si ve floritin %64,3'ü batan üründe kalmıştır. Dört farklı kollektörün kullanıldığı deney sonuçları birlikte değerlendirildiğinde en uygun toplayıcının F2 olduğuna karar verilmiştir.
- NTO flotasyonunda kritik olan nokta floritin bastırılması olduğundan, okzalat ve EDTA olmak üzere iki adet bastırıcının etkisi incelenmiştir. İki bastırıcıda da neredeyse birebir aynı sonuçlar elde edilmiş, bastırıcı kullanılmadan toplayıcının seçildiği deneyle aynı sonuçlara varılmıştır. Bu durumda bastırıcıların herhangi bir şekilde olumlu etkisi olmadığı değerlendirmesi yapılmıştır.
- NTO toplayıcısı seçilirken yapılan deneyde köpürtücü kullanılmış ve yüksek miktarlarda köpük oluşmuştur. Köpürtücünün flotasyon performansını araştırmak üzere köpürtücü olmadan deney yapılmıştır ancak, köpürtücü olduğu durumda batan üründeki florit verimi %64 iken, köpürtücü kullanılmadığında bu verim %58'e düşmüştür. Sonuçta köpürtücü kullanılması gerektiği sonucuna varılmıştır.
- Denver flotasyon selülü kullanılarak yapılan deneylerde belirlenen en uygun koşullar ile birinci kademede baritin yüzdürüldüğü bir kolon flotasyonu yapılmıştır. Sonucunda ise, Denver'da elde edilenden daha düşük olmak üzere,

%76 ve %70 $BaSO_4$ içerikli iki barit konsantresi toplamda %49 verim ile elde edilebilmiştir. Ağırlıkça toplam %13 oranında yüzdürülebilen barit konsantrelerindeki toplam florit ve NTO kayıpları yaklaşık %7 ve %9,4 olarak bulunmuştur.

- Tez kapsamında NTO flotasyonu öncesinde barit ve floritin ayrılması ve en uygun NTO içerik ve verimlerinin elde edilmesi amaçlanmıştır. Yapılan tüm deney sonuçları birlikte değerlendirildiğinde NTO flotasyon kademesi öncesi barit konsantre içeriklerinde uygun değerlere ulaşılabildiği ancak uygun verimler elde edilemediği, florit konsantre ürünlerinde ise istenilen içerik ve verimlere ulaşılamadığı sonucuna varılmıştır. Tüm NTO deneyleri göz önüne alındığında girene göre (-38 mikron boyut grubu) toplam %9,5 NTO içeriğinin ancak %12'ler mertebesine çıkarılabildiği belirlenmiştir. Bu durum NTO minerallerinin çok ince boyutlarda serbestleşmesi ve bu boyutlarda klasik flotasyonun zorlukları nedeniyle istenilen içerik ve verimlere ulaşılamadığı biçiminde değerlendirilmiştir.

# 6. TARTIŞMA

NTE, Dünya çapında stratejik metaller arasında yer almaktadır. Sahip olduğu rezervler ile tekel olan Çin'in ihracata koyduğu kotalar sebebiyle NTE kaynak arayışı ve üretimi, yüksek teknoloji ürünü üreten ülkelerin ana gündemi olmaktadır. Savunma sanayindeki kullanımı ile de ön planda olan NTE, ülkemizde de birçok kamu ve özel sektör tarafından araştırma konusudur. Savunma sanayi ve daha birçok yüksek teknoloji gerektiren alanlarda kullanılan NTE'lerin hidrometalurjik proses süreçleri ile uç ürün olarak eldesini sağlamak için öncelikle, cevher üzerinde uygun yöntemlerin kullanılması ile uygun nitelikte bir NTO konsantre üretimi gereklidir.

Bölge cevherleşmesinde tespit edilen ana NTE minerallerinden (Bastnazit, Th-parisit, Sinçisit), Parisit'in, ticari olarak bilinen NTE minerallerinden (bastnazit, monazit, ksenotim) farklı özelliklerde olduğu kaynaklarda belirtilmektedir. Th-parisit mineralinin yüzey özellikleri hakkında yeterli bilginin bulunmaması ve aynı zamanda bu minerallerin çok ince boyutlarda serbestleşiyor olması NTO flotasyonunda uygun değerlere ulaşılamamasının bir açıklaması olabileceği düşünülmektedir.

Tez çalışmaları sürecinde yeterli numune hazırlama zorlukları (-38 µm boyut grubu), kimyasal analizler için yeterli bütçe yaratılamaması ve aynı zamanda analiz sonuçları için bekleme süreçlerinin uzaması, özellikle de NTO analizlerinde farklı kurumlardan farklı sonuçların alınması, deney sonuçlarının değerlendirmesinde zorlukların yaşanmasına neden olmuştur.

Türkiye'de bu bölge cevherleri üzerinde, özellikle NTO minerallerinin flotasyonunda henüz tam anlamıyla başarılı sonuçların alınabildiği bir araştırma literatürde bulunmamaktadır. Tez kapsamında yapılan çalışmalarda özellikle NTO flotasyonunda istenilen düzeyde başarılı sonuçlara ulaşılamamış olmakla birlikte, tez içeriğinde elde edilen sonuçlara dayalı olarak, bu cevher üzerinde daha sonra yapılacak çalışmaların detaylı gerçekleştirilmesi halinde uygun sonuçlara ulaşılabileceği öngörülmektedir. Ayrıca çok ince boyutlu cevherlerin zenginleştirilmesinde son yıllarda geliştirilmiş ve bazıları endüstriyel olarak da kullanılmaya başlanmış olan yeni kuşak flotasyon

ünitelerinin (Imhoflot, Concorde Cell, Allfloat vb.) kullanılması halinde başarılı sonuçların alınabileceği düşünülmektedir.

## KAYNAKLAR


**Afolayan, D., Adetunji, A. , Onwualu, A., Ogolo, Oghenerume & Amankwah, R.** (2021). Characterization of barite reserves in Nigeria for use as weighting agent in drilling fluid. Journal of Petroleum Exploration and Production. 11. 1-22. DOI: 10.1007/s13202-021-01164-8.

**Ak, H., Aksoy, M. & Konuk, A.** (2021). Dünya Barit Madenciliğinin Durumu Ve Piyasalarda Rekabet Düzeyinin Gelişimi. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi, 29 (2), 210-223. DOI: 10.31796/ogummf.934462

**Anderson, C. D.** Improved Understanding Of Rare Earth Surface Chemistry And Its Application to Froth Flotation. Doktora Tezi, Colorado School of Mines, 2016.

**Anderson, C.D., Taylor, P.R. & Anderson, C.G.,** 2016. Rare Earth Flotation Fundamentals: A Review. IMPC 2016: XXVIII International Mineral Processing Congress Proceedings - ISBN: 978-1-926872-29-2

**Balaram, V.** (2019). Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. *Geoscience Frontiers*, *10*(4), 1285–1303. https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.12.005

**Baştürkcü, E., Şavran, C., Yüce, A.E. & Timur, S.,** 2022. Revealing the effects of mechnical attirition applied on Eskişehir-Beylikova REE ore utilizing MLA. Minerals Engineering, 186, 2022, 107733. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107733

**Baştürkcü, E., Şavran, C., Yüce, A.E. & Topal, H.,** 2022. Investigation Of Enrichment Opportunuties Of Eskişehir Beylikahır Region Barite And Fluorite With Physical Methods. IMCET 2022 Türkiye 27. Uluslararası Madencilik Kongresi ve Sergisi, s. 442-449, Mart 2022, Antalya.

**Boulanger, J. F., Bazin, C., & Turgeon, K.** (2019). Effect of depressants and temperature on bastnaesite and monazite flotation separation from a canadian rare earth element (REE) ore. *Minerals*, *9*(4). https://doi.org/10.3390/min9040225

**Bulatovic, S.M.** Process Development for Beneficiation of Barite, Fluorite, Bastnaesite Ore from the Dong Pao Deposit, Vietnam, Report of Investigation, 1995.

**Bulatovic, S. M.** (2010). Flotation of REO Minerals. In *Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice*. Elsevier. https://doi.org/10.1016/b978-0-444-53082-0.00024-x

**Cao, Z., Cao, Y., Qu, Q., Zhang, J., & Mu, Y.** (2019). Separation of bastnäsite from fluorite using ethylenediamine tetraacetic acid as depressant. *Minerals Engineering*, *134*, 134–141. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.01.030

**Deng, T., Hill, G.,** "Flotation of REE Bearing Minerals from Silicate and Carbonate Host Deposits." Conference of Metallurgists, Vancouver, Canada.

**Dostal, J.** (2017). Rare earth element deposits of alkaline igneous rocks. *Resources*, *6*(3). https://doi.org/10.3390/resources6030034

**Dushyantha, N., Batapola, N., Ilankoon, I. M. S. K., Rohitha, S., Premasiri, R., Abeysinghe, B., Ratnayake, N., & Dissanayake, K.** (2020). The story of rare earth elements (REEs): Occurrences, global distribution, genesis, geology, mineralogy and global production. In *Ore Geology Reviews* (Vol. 122). Elsevier B.V. https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103521

**Espiritu, E.R.L.,** Beneficiation of Rare Earth Minerals from Niobec Ore: Froth Flotation, Doktora Tezi, McGill University, 2018.

**Everly, D.** (t.y.). Surface Chemistry of Novel Collectors And Their Application to Froth Flotation of Rare Earth Minerals. Doktora Tezi, Colorado School of Mines.

**Falconer, A.** (2003). Gravity separation: Old technique/new methods. *Physical Separation in Science and Engineering*, *12*(1), 31–48. https://doi.org/10.1080/1478647031000104293

**Ferron, C. J., Bulatovic, S. M., & Salter, R. S.** (1991). Beneficiation of Rare Earth Oxide Minerals. *Materials Science Forum*, *70–72*, 251–270. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.70-72.251

**Fuerstenau, M.C. & Somasundaran, P.,** 2003. Flotation, *Principles of Mineral Processing*, ed. Fuerstenau, M.C & Han, K.N., Illustrated Edition.

**Gao, Z., Wang, C., Sun, W., Gao, Y., Kowalczuk, P.** (2021). Froth flotation of fluorite: A review. Advances in Colloid and Interface Science. 290. 102382. DOI: 10.1016/j.cis.2021.102382.

**Goodenough, K. M., Wall, F., & Merriman, D.** (2018). The Rare Earth Elements: Demand, Global Resources, and Challenges for Resourcing Future Generations. *Natural Resources Research*, *27*(2), 201–216. https://doi.org/10.1007/s11053-017-9336-5

**Gupta, A. & Yan, D. S.** Gravity separation. Mineral Processing Design and Operation, pages 494–554. Elsevier Science, Amsterdam, 2006.

**Gupta, C. K., & Krishnamurthy, N.** (1992). *Extractive metallurgy of rare earths*.

**Haque, N., Hughes, A., Lim, S., & Vernon, C.** (2014). Rare earth elements: Overview of mining, mineralogy, uses, sustainability and environmental impact. In *Resources* (Vol. 3, Issue 4, pp. 614–635). MDPI AG. https://doi.org/10.3390/resources3040614

**Hacıfazlıoğlu, H.** (2007). Alternatif Flotasyon Yöntemlerinin Tanıtılması. *Madencilik*, 46(3), 23-41.

**Houot R, Cuif JP, Mottot Y, Samama JC.** Recovery of rare earth minerals with emphasis on flotation process. In: Siribumrungsukha B, Arrykul S, Sanguansai P, Pungrassami T, Sikong L, Kooptarnond K, editors. International conference on rare earth minerals and minerals for electronic uses; 1991. p. 301–24 Hat Yai, Thailand.

**Jordens, A., Cheng, Y. P., & Waters, K. E.** (2013). A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals. In *Minerals Engineering* (Vol. 41, pp. 97–114). Elsevier Ltd. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.10.017

**Jordens, A., Marion, C.,** Grammatikopoulos, T., Hart, B., Waters, K.E. (2016). Beneficiation of the Nechalacho rare earth deposit: Flotation response using benzohydroxamic acid. *Minerals Engineering*, 99, 158-169.

**Jordens, A., Zhiyong, Y., Cappuccitti, F.** (2016). The Application of Florrea 8920, A New Hydroxamate- Based Flotation Collector for the Flotation of Rare Earth Minerals. XXVIII International Mineral Processing Congress Proceedings.

**Kanazawa, Y., & Kamitani, M.** (2006). Rare earth minerals and resources in the world. *Journal of Alloys and Compounds*, *408–412*, 1339–1343. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.04.033

**Keller, P.C. & Anderson, C. G.** (2018). The Production of Critical Materials as By Products. *Aspects in Mining & Mineral Science*, *2*(2). https://doi.org/10.31031/amms.2018.02.000532

**Khanchi, A. R., Sedighi, H., Ansar, S., & Fasihi, J.** (2014). Preconcentration of rare earth elements from Iranian monazite ore by spiral separator using multi-response optimization method. *International Journal of Mining Science and Technology*, *24*(1), 117–121. https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2013.12.020

**Li, L. Z., & Yang, X.** (2014). China's Rare Earth Ore Deposits And Beneficiation Techniques. ERES2014: 1st European Rare Earth Resources Conference, Milos.

**Liu, C., Zhou, M., Xia, L., Fu, W., Zhou, W., & Yang, S.** (2020). The utilization of citric acid as a depressant for the flotation separation of barite from fluorite. *Minerals Engineering*, *156*. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106491

**Maelgywn Mineral Services Africa.** Imhoflot Advanced Reactor Flotation. https://maelgwynafrica.com/imhoflot-pneumatic-flotation-technology/ sitesinden alındı. Erişim tarihi: Mart 2022.

**Mancheri, N. A.** (2015). World trade in rare earths, Chinese export restrictions, and implications. *Resources Policy*, *46*, 262–271. https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2015.10.009

**Mclemore, V. T.** (2015). *Rare Earth Elements (REE) Deposits in New Mexico: Update Abstract*.

**MTA** (2017). Dünya ve Türkiye'de Nadir Toprak Elementleri (NTE), Ankara.

**MTA.** (2021). Barit. Erişim adresi: https://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/barit

**MTA.** (2021). Florit. Erişim adresi: https://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/fluorit

**Nadeau, O., Cayer, A., Pelletier, M., Stevenson, R., Jébrak, M.** 2015. "The Paleoproterozoic Montviel carbonatite-hosted REE–Nb deposit, Abitibi, Canada: Geology, mineralogy, geochemistry and genesis." Ore Geology Reviews, 67.

**Negeri, T., Boisclair, M.** 2016. "Flotation-Magnetic Separation Hybrid Process for Concentration of Rare Earth Minerals Contained in a Carbonatite Ore." XXVIII International Mineral Processing Congress Proceedings. Quebec, Canada.

**Nguyen, T. Y. C., Coudert, L., Tran, L. H., Mueller, K. K., Mercier, G., & Blais, J. F.** (2022). Optimization of High-grade Fluorspar Recovery from Rare Earth Element Carbonatite Deposit Using Column Flotation. *Mining, Metallurgy and Exploration*, *39*(5), 2133–2147. https://doi.org/10.1007/s42461-022-00666-1

**Özbayoğlu, G., & Atalay, M. U.** (2000). Beneficiation of bastnaesite by a multi-gravity separator. In *Journal of Alloys and Compounds*. www.elsevier.com/locate/jallcom

**Özkan, Ş.G., Kurşun, İ., Çinku, K., Eskibalcı, M.F. & Duban, A.** (2004). Beyşehir Baritlerinin Flotasyonla Zenginleştirme Olanaklarının Araştırılması. 5.Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, s. 161-164, Mayıs 2004, İzmir.

**Öztürk, H., Hanilçi, N., Altuncu, S., & Kasapçi, C.** (2019). Rare earth element (REE) resources of Turkey: An overview of their characteristics and origin. *Bulletin of the Mineral Research and Exploration*, *159*, 129–143. https://doi.org/10.19111/bulletinofmre.471205

**Pradip & D. W. Fuerstenau,** The adsorption of hydroxamate on semi-soluble minerals. Part I: Adsorption on barite, Calcite and Bastnaesite, Colloids and Surfaces, vol. 8, no. 2, pp. 103–119, Dec. 1983.

**Pradip & D. W. Fuerstenau,** Adsorption of hydroxamate collectors on semisoluble minerals Part II: Effect of temperature on adsorption, Colloids and Surfaces, vol. 15, pp. 137–146, 1985.

**Pradip & Fuerstenau D.W.,** The role of inorganic and organic reagents in the flotation separation of rare-earth ores. Int J Miner Process 1991;32:1–22.

**Riley J.** 2009. "Charge in colloidal systems." Colloid Science: Principles, Methods and Applications. Oxford: Blackwell Publishing, 14-35.

**Schüler, D., Buchert, M., Liu, Dipl.-I. R., & Dittrich, Dipl.-G. S.** (t.y.). *Final Report for The Greens/EFA Group in the European Parliament*. www.resourcefever.org

**Suli, L. M., Hanisah, W., Ibrahim, W., Aziz, B. A., Deraman, M. R., & Ismail, N. A.** (2017). A Review of Rare Earth Mineral Processing Technology. In *Chemical Engineering Research Bulletin* (Vol. 19).

**Taikang, D., Yingnan, H.,** 1980. Studies on high grade rare earth flotation technology. Multipurpose Utilization of Mineral Resources 1, 27–33 (in Chinese).

**Wang, M., Xiong, W., Xiao, J., Guo, Y., Deng, J., Chen, D., Ouyang, A., Lei, M., & Zhang, L.** (2023). Selective Adsorption of Sodium Silicate on the Surface of Bastnaesite and Fluorite in Salicylhydroxamic Acid System under Alkaline Conditions. *Minerals*, *13*(1). https://doi.org/10.3390/min13010069

**Wills, B. A. and Finch, J. A.** Froth Flotation. In Finch, J. A. and Wills, B. A., Editors, Wills' Mineral Processing Technology, pages 265–380. Butterworth-Heinemann, Boston, 8th edition, 2016.

**Xiong, W., Deng, J., Zhao, K., Wang, W., Wang, Y., & Wei, D.** (2020). Bastnaesite, barite, and calcite flotation behaviors with salicylhydroxamic acid as the collector. *Minerals*, *10*(3), 1–11. https://doi.org/10.3390/min10030282

**Xu, Y., Xu, L., Wu, H., Tian, J., Wang, Z., & Gu, X. C.** (2020). The effect of citric acid in the flotation separation of bastnaesite from fluorite and calcite using mixed collectors. *Applied Surface Science*, *529*. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147166

**Yu B, Oyediran YO, Robart M.** Flotation development testwork on REE samples from the strange Lake Alkalic Complex. XXVIII International mineral processing congress proceedings; 2016 Quebec, Canada.

**Yu, F. T., Gao, H. M., Tao, S. J., Shi, W. T., Ren, Z. J., Yuan, D. C., & Fu, C. X.** (2014). Study on a lead-zinc-fluorite-barite symbiotic ore. *Applied Mechanics and Materials*, *539*, 794–798. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.539.794

**Yüce, A.E.,** Eskişehir Beylikahır NTE'li Baritli- Florit Cevher Yatağının Barit ve Florit Yönünden Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 1988.

**Zhang, J., & Zhao, B.** (t.y.). *Separation Hydrometallurgy of Rare Earth Elements*.

**Zhou, B., Li, Z., & Chen, C.** (2017). Global potential of rare earth resources and rare earth demand from clean technologies. In *Minerals* (Vol. 7, Issue 11). MDPI AG. https://doi.org/10.3390/min7110203

## ÖZGEÇMİŞ

**Ad-Soyad : Ceyda ŞAVRAN**

**ÖĞRENİM DURUMU:**

- **Lisans :** 2020, İstanbul Teknik Üniversitesi, Maden Fakültesi, Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölümü
- **Yüksek Lisans :** 2023, İstanbul Teknik Üniversitesi, Maden Fakültesi, Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölümü

**MESLEKİ DENEYİM:**

- İstanbul Teknik Üniversitesi Cevher Hazırlama Mühendisliği / Araştırma Görevlisi (Mart 2021 – Halen)
- KOZA Altın Madenciliği Bergama / Stajyer (Ocak 2020 – Şubat 2020)
- Kings Island / Work & Travel (Haziran 2019 – Eylül 2019)
- ETİ Bakır Küre Tesisi / Stajyer (Haziran 2018 – Temmuz 2018)

**YAYINLAR:**

- **Savran, C.,** Türk, T., Kangal, M. O., Irgasheva, G. (2022). Enrichment of wollastonite with high calcite content. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 58(5), 153058. https://doi.org/10.37190/ppmp/153058
- Ucerler, Z., **Şavran, C.,** Tunç, B., Gürkan, O.M., Bulut, G., Sirkeci, A.A., Gül, A. (2022). Reducing the silica content in phosphate samples by reverse flotation method. Proceedings of the 17th International Mineral Processing Symposium, 369-376.
- Baştürkcü, E., **Şavran, C.,** Yüce, A. E., & Timur, S. (2022). Revealing the effects of mechanical attrition applied on Eskisehir-Beylikova REE ore utilizing MLA. Minerals Engineering, 186. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107733
- Baştürkcü, E., **Şavran, C.,** Yüce, A. E., Topal, H. (2022). Investigation of enrichment opportunuties of eskişehir beylikahır region barite and fluorite with physical methods. Proceedings of the 27th International Mining Congress and Exhibition of Turkey, s. 442-449. Antalya.
- Baştürkcü, E., **Şavran, C.,** Yüce, A.E., Timur, S.İ. (2022). Stratejik metaller grubu: Nadir toprak elementleri. Madencilik ve Yer Bilimleri Dergisi, 107.