

622.368.5:622.765

D 654 f

1306-1454

MAG

TÜRKİYE BİLİMSEL VE TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU
MÜHENDİSLİK ARAŞTIRMA GRUBU
PROJE NO : 680

T Ü R K İ Y E
B İ L İ M S E L v e T E K N İ K
A R A Ş T I R M A K U R U M U
K Ü T Ü P H A N E S İ

FLOTASYONLA ŞELİTİN KALSİTTEN AYRILMASI

Proje Yürütücüsü : Prof. Dr. Zeki DOĞAN
Ortak Yürütücü : Doç. Dr. Gülhan ÖZBAYOĞLU
Yardımcı Araştırmacı : Öğ. Gör. Cahit HIÇYILMAZ

Kasım 1987, ANKARA

622.368.5 : 622.765
D654 f

TÜRKİYE BİLİMSEL VE TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU

Mühendislik Araştırma Grubu

Proje No: 680

TÜRKİYE
BİLİMSEL VE TEKNİK
ARAŞTIRMA KURUMU
KÜTÜPHANESİ

FLOTASYONLA ŞELİTİN KALSİTEN AYRILMASI

Proje Yürütücüsü : Prof.Dr.Zeki DOĞAN
İ.T.Ü. Maden Fakültesi

Ortak Yürütücü : Doç.Dr.Gülhan ÖZBAYOĞLU
O.D.T.Ü. Maden Mühendisliği
Bölümü

Yardımcı Araştırmacı : Öğ.Gör. Cahit HIÇYILMAZ
O.D.T.Ü. Maden Mühendisliği
Bölümü

Bu Proje Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumunun
Destegi ile O.D.T.Ü. Mühendislik Fakültesi, Maden Mühen-
disliği Bölümünde Yapılmıştır.

Kasım 1987, ANKARA

Boğaz, Mart 1989

17060

Ö N S Ö Z

Bu rapor Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu tarafından desteklenmekte olan MAG-680 sayılı projenin yürütülmesi sırasında elde edilen bilgi ve sonuçları içermektedir.

Raporla ilgili bütün deneyler Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü Cevher Hazırlama Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

Gösterdikleri yardımdan dolayı Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu'na şükranlarımızı sunarız.

Proje Yürütücüleri
M. Zeki Doğan Gülhan Özbayoglu

Ankara, Kasım 1987

A B S T R A C T

FLOTASYONLA ŞELİTİN KALSİTTEN AYRILMASI

Bu araştırmada Şelit/kalsit ayrışmasının sağlanması için öncelikle Pseudomonas türü bakterilerle üretilen top-layıcılar (kollektörler) kullanılmış; ve Hallimond Tüpü düzeneginde yürütölen deneylerden olumlu sonuçlar alınamamıştır. Sonradan çalışmaları,aminlerin Şelit/kalsit flotasyonu-nunda kullanılması üzerine yoğunlaştırılmıştır.

Çalışmaları, Şelit/kalsit ayrışmasında aminlerin yağ asitlerinden daha etkili olduklarını ortaya koymuştur. Özellikle Amine D Acetate'ın Şelit/kalsit ayrışmasında en etkili amin olduğu gözlenmiştir. Ayrışmada pH'nın kritik olduğu ve 9-9,5'un optimal pH aralığı olduğu bulunmuştur. Ayrıca pölp suyunun değiştirilmesi ve kaba konsantrenin yıkanması Şelit tenörünü bariz şekilde arttırmaktadır.

Araştırma sonucuna göre 800 g/ton Amine D Acetate ile pH=9'da şartlandırılmış pölpün suyunun bir kez değiştirilmesiyle % 59,47 WO₃ tenörlü bir Şelit konsantresini % 97,40 randımanla elde etmek mümkün olmaktadır.

A B S T R A C T

SCHEELITE - CALCITE SEPARATION BY FLOTATION

In this research, a microbial based collector produced by growing cultures of genus *Pseudomonas* was used formerly for scheelite-calcite separation. The results obtained by using Hallimond Tube were not found to give satisfactory results. Therefore, the research was oriented towards the use of amines as collectors for the flotation separation of scheelite from calcite.

The tests carried out by the use of amines proved the effectiveness of amines over oleic acid . Especially, Amine D Acetate was found to be one of the most effective collectors for scheelite/calcite separation. It was observed that pH was important and critical parameter in scheelite flotation. The optimum pH interval was determined between 9 and 9,5. The flotation results were improved by renewing the pulp water after conditioning and cleaning of rougher concentrate regarding the scheelite grade and flotation recovery.

The investigation showed that it was possible to produce a scheelite concentrate with 59,47 % WO₃ grade and 97,40 % recovery by renewing the pulp water which was conditioned at pH=9 with 800 g/ton Amine D Acetate.

İ Ç İ N D E K İ L E R

	<u>Sayfa</u>
Ö N S Ö Z	ii
ABSTRACT (Türkçe).....	iii
ABSTRACT (İngilizce)	iv
TABLolarIN LİSTESİ	vii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	viii
1. G İ R İ Ş	1
1.1. ŞELİT VE KALSİTİN FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİ	2
1.1.1. Yüzey Elektrik Yükü ve Sıfır-Yük Noktası.....	3
1.2. ŞELİT-KALSİT FLOTASYONUNDA KULLANILAN REAKTİFLER	4
1.2.1. Kollektörler (Toplayıcılar).....	4
1.2.2. Bastırıcılar	4
1.3. ŞELİT-KALSİT FLOTASYON SİSTEMLERİ	5
1.3.1. Kollektif Flotasyon	5
1.3.2. Kollektif Şelit Konsantrasyonunun Temizlenmesi	5
1.3.3. Seçmeli Flotasyon	6
2. MATERYAL VE METOD	13
2.1. NUMUNENİN HAZIRLANMASI.....	13
2.2. FLOTASYON ÇALIŞMALARINDAKİ DÜZENEKLER.....	15
2.2.1. Bakterilerle Olan Çalışmalar	15
2.2.2. Konvansiyonel Reaktiflerle Yapılan Flotasyon Çalışmaları	18

3. B U L G U L A R	18
3.1. BAKTERİLERLE YAPILAN FLOTASYON ÇALIŞMALARI...	18
3.1.1. Hallimond Tüpü İle Deneyler	18
3.1.2. Konvansiyonel Flotasyon Makinası İle Deneyler.....	21
3.2. KONVANSİYONEL REAKTİFLERLE YAPILAN FLOTASYON ÇALIŞMALARI	22
3.2.1. Toplayıcı Cinsinin Tesbiti	22
3.2.2. Bastırıcı Cinsinin Tesbiti	23
3.2.3. pH'nın Flotasyona Etkisi	27
3.2.4. Flotasyon Süresinin Etkisi	33
3.2.5. Toplayıcı Miktarının Etkisi	35
3.2.6. Pülp Suyunun Değiştirilmesi	37
3.2.7. Kaba Konsantrenin Temizlenmesi	45
4. BULGULARIN TARTIŞILMASI	48
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	50
6. Ö Z E T	52
7. S U M M A R Y	54
8. KAYNAKLAR	56

TABLULARIN LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 1 : Flotasyonda Reaktif İlâvesinin Etkisi.....	11
Tablo 2 : Şelit Numunesinin Kimyasal Analizi.....	14
Tablo 3 : Mikroflotasyon Deneyleri	20
Tablo 4 : Toplayıcı Cinsinin Tesbiti	24
Tablo 5 : Bastırıcı Cinsinin Tesbiti	25
Tablo 6 : Bastırıcı Karışımlarının Flotasyona Etkisi.....	26
Tablo 7 : pH'nın Flotasyona Etkisi (Bastırıcı Kullanmadan).....	28
Tablo 8 : pH'nın Flotasyona Etkisi (Bastırıcı Kullanarak).....	31
Tablo 9 : Flotasyon Süresinin Etkisi.....	33
Tablo 10 : Toplayıcı Miktarının Etkisi	35
Tablo 11 : Pülp Suyunun Değiştirilmesinin Flotasyona Etkisi	37
Tablo 12 : Farklı Amin Konsantrasyonlarında Pülp Suyunun Değiştirilmesinin Flotasyona Etkisi (pH 7,6, Bastırıcı Kullanmadan)....	39
Tablo 13 : Farklı Amin Konsantrasyonlarında Pülp Suyunun Değiştirilmesinin Flotasyona Etkisi (pH 9,0 , Bastırıcı Kullanmadan).....	41
Tablo 14 : Pülp Suyunun İki Kez Değiştirilmesinin Flotasyona Etkisi	43
Tablo 15 : Kaba Konsantrenin Yıkamasının Flotasyon Neticelerine Etkisi	46

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1 : Hallimond Tüp Düzenegi	16
Şekil 2 : Şelit Flotasyonunda pH'nın Etkisi.....	29
Şekil 3 : Ortamda Bastırıcının Bulunması Halinde pH'nın Şelit Flotasyonuna Etkisi.....	32
Şekil 4 : Flotasyon Süresinin Etkisi	34
Şekil 5 : Toplayıcı Miktarının Etkisi	36
Şekil 6 : Farklı Amin Konsantrasyonlarında Pülp Suyunun Değiştirilmesinin Flotasyona Etkisi (pH= 7,6)	40
Şekil 7 : Farklı Amin Konsantrasyonlarında Pülp Suyunun Değiştirilmesinin Flotasyona Etkisi (pH = 9,0).....	42
Şekil 8 : Pülp Suyunun İki Kez Değiştirilmesinin Flotasyona Etkisi	44
Şekil 9 : Kaba Konsantrenin Yıkanması	47

1. G İ R İ Ő

Şelit, kullanım sahası gün geçtikçe artan volfram metalinin en önemli minerali, diğer bir deđiŐle hammadde kaynağıdır. Ülkemizde de Bursa-Uludağ, Kırklareli-Demirköy, Ankara-BalıŐeyh, Bilecik-Söğüt, Elazığ-Keban ve Ankara-elebidağ yörelerinde Şelit yatakları vardır. Ülkemizdeki Şelit yataklarından yüksek verimle satılabilir derecede konsantrelerin üretilmesi ekonomimize yapacağı katkılar açısından büyük önem taŐmaktadır.

Şelit cevherinin zenginleştirilmesi için çeşitli yöntemler geliŐtirilmiŐtir. Gravite, manyetik ayırma, flotasyon, özütleme gibi yöntemler Şelit mineralinin cevher içindeki yapısına ve dağılımina bağlı olarak uygulanmaktadır. Çoğu kez, cevher içinde Şelitle birlikte pekçok mineralin bulunması, bu yöntemlerin bir veya birkaçının birarada uygulanmasını zorunlu kılmaktadır.

Şelit'in çok kırılğan bir yapıya sahip olması ve cevher içinde çok ince dağılım göstermesi gravite yönteminin verimini büyük ölçüde düşürmektedir. Ağır bir mineral olan Şelit kırılğanlığı nedeniyle çok ince boyuta (15-20 mikron) ufalandığından zenginleştirme sırasında Şlama karıŐarak yoğunluğu az olan minerallerle birlikte gelmektedir. Böylece kayıp artmakta ve tenör düşmektedir.

Flotasyon yöntemi ise, kalsit ($CaCO_3$) ve Şelit ($CaWO_4$) minerallerinin benzer yüzey özellikleri göstermesi nedeniyle dünyada hal araştırma konusu halindedir. Bu iki mineral aynı katyona (Ca^{++}) sahip olduklarından benzer fiziko-kimyasal özellik göstermektedirler. Bundan dolayı Şelit için kullanılan toplayıcılar kalsiti de yzdrmekte, kalsit için kullanılan

bastırıcılar ise şeliti de bastırmaktadırlar. Tabiatta çoğu kez birlikte bulunan şelit ve kalsitin flotasyonla ayrıştırılmaları bu nedenle sorun olarak karşımıza çıkmaktadır. Bugüne kadar yapılan tüm araştırmalara rağmen yüksek tenör ve randıman sağlayacak bir flotasyon yöntemi geliştirilememiştir.

Yukarıdaki bilgilerin ışığı altında yapılan bu çalışmanın amacı, dünyada bile çok yeni olan bazı yöntemleri şelit-kalsit flotasyonunda uygulamaya çalışmaya çalışmak ve yüksek tenör ve randımanlı şelit konsantrasyonlarının eldesini sağlamaktır.

1.1. ŞELİT VE KALSİTİN FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

Şelit ve kalsit, tuz tipi mineraller olup normal tuzlardan daha az, silikatlara nazaran daha fazla suda çözünürler. Her iki mineralin anyonları (WO_4^{--} ve CO_3^{--}) oksijenli ve çok atomlu kompleks bir yapı gösterirler.

Şelit % 80,6 WO_3 ve % 19,4 CaO'den meydana gelmiş ve tetragonal sistemde kristalleşen bir mineraldir. Özgül ağırlığı 6,05-6,1, sertliği ise 4.5-5'tir. Açık sarı renkli, sedef parlaklığında, çok kırılmalı bir mineraldir. Mor ötesi ışıpta şelit, parlak mavi bir ışımaya verir.

Kalsit, % 44 CO_2 ve % 56 CaO'dan ibaret romboedrik sistemde kristalleşen bir mineraldir. Birim hücreye paralel dilim gösteren kalsitin özgül ağırlığı 2,72, sertliği ise 3'tür. Saf olması halinde beyaz ve renksizdir.(1)

Şelit ve kalsit mineralleri iki değerli kalsiyum (Ca^{++}) kationunun sırasıyla volframat (WO_4^{--}) anyonu ve karbonat (CO_3^{--}) anyonu ile birleşmesi sonucunda oluşmuşlardır.

1.1.1.1. Yüzey Elektrik Yükü ve Sıfır-Yük Noktası

Su içine konan bir mineralden, çözünürlüğe bağlı olarak bazı iyonlar çözeltiye geçer. Çözeltideki bazı iyonlar da mineral yüzeyinde adsorplanır. İyonların mineralden çözeltiye geçmesi ve çözeltiden ayrılıp mineral yüzeyinde adsorplanması, mineral yüzeyinin bir elektrik şarjı kazanmasına neden olur.

Minerali meydana getiren iyonların çözeltiye ilâvesi halinde, bunların yüzeyde adsorplanması ve çözünmeyi önlemesi, mineralin yüzey elektrik yükünü mutlak değer ve işaretçe önemli ölçüde etkilemektedir. Mineralin kristal yapısını oluşturan bu iyonlarla onların hidrosikomplekslerine "Potansiyeli Ta-yin eden İyonlar-" (PDI) denir. PDI herbir katı için özeldir. Hidrojen ve hidroksil iyonları oksit mineraller için potansiyeli tayin eden iyonlardır. Potansiyeli tayin eden iyonların solusyondaki belirli konsantrasyonlarında mineral yüzeyini elektriksel bakımdan nötr (yüksüz) yapmak mümkündür ki bu nokta sıfır yük noktası (ZPC) olarak adlandırılır. Sıfır yük noktası ile iso elektrik noktası (IEP) sık sık aynı anlamda kullanılıyorsa da IEP, oksit mineralinin yüzeyinin sıfır net yük taşıdığı pH'yı ve eşit konsantrasyondaki + ve - komplekslerin neticesinde ulaşılan pH değerini göstermektedir. Sıfır yük noktasına ise potansiyeli tayin eden iyonlarla ulaşmak mümkündür.

Kalsit için sıfır-yük noktası pH=8,2 olarak hesaplanmıştır. Akma potansiyeli ve elektroforezle yapılan ölçmeler sonunda isoelektrik noktanın pH=10,8 ile 9,5 arasında değiştiği saptanmıştır. (3)

Şelit'in yüzey özellikleri çeşitli araştırmacılar tarafından incelenmiş, 3 ile 12 aralığında yüzeyin negatif şarj taşıdığı görülmüştür. (4,5) Çok düşük ve çok yüksek pH değerlerinde, yüzeydeki negatif şarj mutlak değerce artmaktadır.

1.2. ŞELİT-KALSİT FLOTASYONUNDA KULLANILAN REAKTİFLER

1.2.1. Kollektörler (Toplayıcılar)

Şelit'in flotasyonunda kollektör olarak oleik asit veya sodyum oleat kullanılmaktadır. (2,6,7,8) Vazquez ve arkadaşları (9) oleik asit ve naftanik asitin 1:1 oranında karışımından meydana gelen kollektörü şelitin seçmeli flotasyonunda uygulamışlardır. Fukazama Koji (10) yüksek kalsitli şelit cevherinden şeliti alkil sülfonat-sodyumoleat karışımı bir kollektör kullanarak yüksek dereceli bir şelit konsantrasi elde etmiştir. Son yıllarda aminler şelitin seçmeli flotasyonunda bazı araştırmacılar tarafından kullanılmıştır. (11,12,13)

Zajış ve Kosaric (14) şelitin kalsitten ayrışmasında bakterileri bazında hazırlanmış kollektör uygulamıştır.

1.2.2. Bastırıcılar

Şelit-kalsit flotasyonunda en çok uygulanan bastırıcı sodyum silikattır. (2,15,16) Sodyum silikatla yüksek değerli kationların karışımından elde olunan hidrosooller (Al^{3+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} ve Ca^{2+}) kalsitten ibaret olan gang minerallerini bastırmada birçok araştırmacı tarafından kullanılmıştır. (17,18,19) Babak ve Vidvetski (20) sodyum silikat-kata poliakrilamit ilâvesiyle şelit-kalsit sisteminde bastırıcı etkinin arttığını gözlemiştir. Diğer taraftan sodyum silikat ve CaO , şelitin kalsitten seçmeli flotasyonunda bastırıcı olarak daha iyi sonuçlar vermiştir. (9,21,22)

Wada Narundo (23,24) ve diğer araştırmacılar (25,26,27) kollektif bir konsantride şelit-kalsit ayrışmasında fosfatları bastırıcı olarak denemişlerdir.

Şelit flotasyonunda bastırıcı olarak organik bileşikler de kullanılmış olup bunlar nişasta⁽²⁾, quebracho^(28,29), tanik asit⁽²⁾, r-okso valerik asit⁽³⁰⁾, r-hydrazonovalerik asit⁽³²⁾, heksametil diamin "xylyl" dibromid⁽³¹⁾le tepkimesinden elde olunan ürün⁽³²⁾ ve lanolin⁽³³⁾dir.

Organik kolloidlerden nişastaların karbonatlı ve kalsiyumlu minerallerin flotasyonuna etkisi çeşitli araştırmacılar tarafından incelenmiş ve çeşitli nişastalardan yararlanılmıştır.^(34,35) Kalsit iyonu ile nişastaların kompleks bileşik yaptığı Bemiller⁽³⁶⁾ tarafından açıklanmıştır. Nişasta adsorplanmasının kollektör adsorplanmasını önlediği, ancak yüzeyi ıslanabilir halde tuttuğu için flotasyona engel olduğu Yazan⁽³⁴⁾ tarafından ortaya konmuştur.

1.3. ŞELİT-KALSİT FLOTASYON SİSTEMLERİ

1.3.1. Kollektif Flotasyon

Şelitin silisli cevherlerden flotasyonla zenginleştirilmesi herhangi bir sorun yaratmamaktadır. Sodyum silikat-sodyum karbonat-sodyum oleat ve Na-silikat-Na karbonat-CaO-Na oleat sistemleri olumlu sonuçlar vermektedir.⁽²²⁾

Diğer taraftan kalsiyumlu cevherlerden şelitin flotasyonu zor bir problem olarak ortaya çıkmaktadır. Genel olarak kalsiyum mineralleri içeren şelit cevheri Na silikat ve yağ asitleriyle yüzdürülerek kollektif şelit konsantresi elde edilmektedir.

1.3.2. Kollektif Şelit Konsantresinin Temizlenmesi

Şelit cevherlerinden elde olunan tenörü yüksek olmayan kollektif şelit konsantresinin (%10-30 WO₃)temizlenmesi ve

tenörünün yükseltilmesi için halen uygulanan iki yöntem mevcuttur.

Rusya'da Petrov metodu ile %2-4 Na-silikat çözeltisi 80-90°C'da kollektif şelit konsantrasyonu ile 60 dakika şartlandırılarak adsorplanmış anyonik kollektör kalsiyumlu gang minerallerin yüzeylerinden uzaklaştırılmakta ve sonradan uygulanan flotasyon işlemi ile yüksek dereceli bir şelit konsantrasyonu elde edilmektedir. (37,38,8) Batı ülkelerinde ise kollektif şelit konsantrasyonundan kalsit ve apatiti uzaklaştırmak için asit liç işlemi uygulanmaktadır. (22,39)

Her iki temizleme sisteminde akım şemaları kompleks, çalışma şartları kötü ve işletme masrafları yüksektir. Bu durumda şelitin kalsiyumlu cevherlerden özellikle kalsitten seçmeli olarak flotasyonu halen bir sorun olarak mevcuttur.

1.3.3. Seçmeli Flotasyon

Burada şelit konsantrasyonunun asit liçi ile temizlenmesinden ziyade şelitin kalsitten seçmeli flotasyonu ile yüksek dereceli konsantrasyon elde etmek üzere son yıllarda yapılan araştırmalar üzerinde durulacaktır.

Vazquez, Ramachandran ve Cıravcrholz (9) %0,5 WO₃ içeren kalker ve silis ganglı yüksek kalsit ve fluoritli cevherden en aşağı %85 verimle %15'den yüksek WO₃ tenörlü şelit konsantrasyonu elde etmişlerdir. Bu çalışmada önce pulp CaO'le şartlandırılmakta, sonra da Na₂CO₃ ve Na₂SiO₃ ilâve edilmekte ve 1:1 oranında oleik asit-naftanik asit karışımı kollektör uygulayarak flotasyon işlemi tamamlanmaktadır. En iyi sonuç, 2,0 lb/ton CaO, 8,8 lb/ton Na₂SiO₃, 4,4 lb/ton Na₂CO₃ ve 0,6 lb/ton kollektör dozajlarında alınmış ve %26,10 WO₃ lük şelit konsantrasyonu %90 randımanla elde edilmiştir. Özellikle fluorit flotasyonunda şelitle beraber yüzümüş ve %7,34 CaF₂

içeren cevherde fluoritin %75'i şelit konsantrisinde kendini göstermiş ve fluorit içeriği %7,34'dan %33,5'a yükselmiştir. Diğer taraftan cevherdeki %10,49'luk CaCO_3 ise şelit konsantrisinde %4,47 seviyesine inmiştir. Gona, fluorit, diyopsit ve kalsit gibi gang mineralleri içeren %1,2 WO_3 'lü Brezilya şelit cevherinden aynı şartlarda flotasyon yapılarak % 50-56 WO_3 'lü şelit konsantrisi % 95 verimle elde edilmiştir. Aynı cevherle CaO yerine NaOH kullanılarak pH 10.7 seviyesinde tutulmuş, Na_2SiO_3 8,8 lb/ton, Na_2CO_3 4,4 lb/ton ve 0.6 lb/ton kollektör (1:1 oranında oleik asit-naftenik asit karışımı) ilâvesiyle flotasyon deneyi yapıldığında konsantrite tenörü % 36 WO_3 seviyesinde kalmış ve verim % 82.5'un üstüne çıkmamıştır. Bu prosesin başarısı önce CaO ilâvesinde görülmektedir. Pülpe CaO karıştırılınca çözeltide meydana gelen fazla Ca^{++} iyonları fluorit⁽⁴⁰⁾, kalsit⁽⁴¹⁾ ve şelite⁽⁴²⁾ adsorplanmaktadır. Aynı şekilde sistemde kuvars olması halinde Ca^{++} kuvars yüzeyine de adsorplanmaktadırlar. Ca^{++} iyonları bu minerallerin yüzeylerine adsorplandıktan sonra kuvars, fluorit ve kalsit mineralleri pozitif şarja sahip olmakta diğer taraftan şelit negatif şarjını muhafaza etmektedir. (4) Bu sırada Na_2CO_3 ilâvesi, fluorit, kalsit ve kuvars mineral yüzeylerinde CaCO_3 'ün çökmesine neden olmaktadır. Diğer taraftan halâ negatif şarja sahip olan şelit yüzeyinde CaCO_3 'ün çökmesi söz konusu değildir. CaCO_3 'ün tabaka halinde yüzeylerde çökmesi bazı sistemlerde gözlenmiştir. (44) Bu şartlarda ancak şelit kollektör (oleik asit-naftenik asit) adsorplanmasına ve flotasyona elverişli durumunu aynen muhafaza etmektedir. Diğer taraftan kalsit ve fluorit bastırılmaktadır.

Tolun (43,49) kalsit içeren şelit cevherinin -150 meş ve % 0,5 WO_3 tenörlü sarsıntılı masa artığına flotasyon uygulayarak % 53,12 WO_3 içeren şelit konsantrisini yüksek verimle elde etmiştir. Masa artığı önce Na_2CO_3 , Na_2SiO_3 ,

oleik asit ve R 708 (tall-oil) ile pH 9,8'de 15 dakika şartlandırılmış ve arkadan Na-dodesilsülfat, oleik asit ve R 708 reaktiflerini kollektör olarak kullanarak şelit'i yüzdürmüştür.

Atak(45) şelit ve kalsitin seçmeli olarak ayrılması-nı sağlamak üzere bu minerallerin flotasyon özelliklerini incelemek üzere yaptığı çalışmayı üç kademede yürütmüştür. Birinci kademede, saf şelit ve kalsitle mikroflotasyon deneyleri yapılmıştır. İkinci kademede, minerallerin yüzey elektrik yükü, değişimi ve bu değişime çeşitli iyonların etkisi, elektroforez (zetametre) cihazı ile yapılan ölçümlerle saptanmıştır. Son kademede ise minerallerin yüzeyinde kollektör adsorpsiyonu ve buna sodyum silikat ve sodyum karbonat gibi tuzların etkileri infrared spektrofotometre ile tayin edilmiştir. Şelit ve kalsit mineralleri karışımı ile yapılan seçmeli flotasyon deneylerinde sodyum karbonat ve sodyum silikatla birlikte alüminyum sülfat, demir sülfat ve magnezyum sülfat kullanılmıştır. Seçmeli flotasyon deneyleri sonunda % 4 WO₃'lu kalsit-şelit karışımından %70-90 şelit verimi ile %45-59 WO₃ içeren şelit konsantreleri elde edilmiştir. Şelit konsantresinde en yüksek tenör alüminyum sülfatla elde edilmiş, en yüksek verime ise magnezyum tuzu ile erişilmiştir. Pülpün ısıtılmasının seçmeli ayırmaya etkisi incelenmiş, sıcaklık arttıkça gerekli sodyum oleat miktarında azalma görülmüş, ancak pülpün ısıtılması kalsitin de yüzmesine neden olduğundan selektif ayırım güçleşmiştir.

Mercade(46), %0,9 WO₃ içeren %98'i -200 meş'e indirilmiş kalsit, apatit ve fluorit'li şelit cevherini demir silikat hidrosolu bastırıcı ve oleik asidi kollektör olarak kullanarak pH= 10'da yüzdürerek % 64,03 WO₃'lü şelit konsantrisini % 92,5 verimle elde etmiştir. Demir silikat hidrosolu FeSO₄.7H₂O'nun % 1'lik çözeltisini % 5'lik Na-silikat çözeltisine devamlı karıştırarak ilâve etmek suretiyle hazırlanmıştır. En iyi sonuç, sodyum silikat 5,0 lb/ton, FeSO₄.7H₂O

0,62 lb/ton, oleik asit 0,18 lb/ton ve köpürtücü monoamid ISO ADD 0,68 lb/ton kullanıldığında alınmıştır. Yüksek valanslı metal-silikat hidrosolu şelit-kalsit ve apatitin ayrışmasında etkili olmuştur.

Koh ve Warren (46) 1 mikronun altına ufaltılmış kalsitli şelit cevherinin flotasyonunu incelemiştir. Bu şartlarda çok büyük hacimde köpük meydana gelmektedir. Köpük ancak Na-metasilikat ilâvesiyle kalsitin bastırılmasıyla kabil olmuştur. Şelit verimini arttırmak üzere flotasyon süresi 30 dakikaya çıkarıldığında konsantre tenörü azalmaktadır. Çok yavaş yüzebilen cevher önce "shear" flokülasyon işlemine tâbi tutularak ince şelit taneleri aglomere edilmekte ve sonradan yapılan flotasyon işlemi ile şelit randımanı % 30'dan % 50'ye çıkartılmakta ve şelit konsantre tenöründe düşme olmamaktadır.

İsveçli araştırmacılar (47,48) orta İsveçte Yxsjöberg konsantratöründe % 0,5 WO₃ şelit, % 7 CaF₂ ve % 5 kalsit içeren bir cevherden % 80 verimle % 68-75 WO₃'li bir şelit konsantrresi elde etmeyi başarmışlardır. Bu prostepte önce %0,7 CuFeS₂ ksantatla yüzdürülmekte ve % 5 pirotin ve şelit basatırılmaktadır. Şelit yüzdürülmesinde ise yağ asidi kollektör olarak kullanılmakta elde olunan kaba konsantre (% 35-50 WO₃) üç defa temizlenmektedir. Burada flokülasyon ve flotasyon mekanizmaları beraberce çalışmaktadır. Şelit flotasyonu şiddetli flokülasyonla birlikte olmakta, temizleme devrelerinde gang tanelerinin şelit agregalarından atılması için özel bir tertibat kullanılmaktadır.

Noblitt (13) butane diamin'i $[H_2N(C_2H_4)_2N(H)R]$ (R=hidrokarbon kökü olup 14 veya tercihen 18 karbon atomu içermektedir) kollektör olarak kullanarak şelit'i yüzdürmüş ve kalitesi artıktı bırakmıştır. Elde ettiği konsantreyi 1 saat süre

ile 50°C'da ısıtmış daha önce uygulanan reaktiflerin etkilerini ortadan kaldırmıştır. Daha sonra konsantreye yenden flotasyon uygulanmıştır. Beslenen cevher %21-24 CaWO₃ içermiş olup kollektör olarak C3 talow aminin asetat tuzu kullanıldığında konsantrde selektivite % 8,42 seviyesinde kalmıştır. Diğer taraftan kollektör olarak oktadesil veya tetradesil butanediamin kullanılması halinde selektivite % 85-92,6 seviyesine yükselmiştir. Kullanılan butanediamin 0,5-1,5 lb/ton dozajında yeterli olmuştur.

Yongxen ve Changgen (26,27), Na₂SiO₃, Na₃PO₄(sodyum ortofosfat), Na₄P₂O₇(Sodyum piro fosfat), NaPO₃)₆(sodyum heksameta-fosfat), quebracho, tanik asit ve S 808 (phenantrene'nin sülfonatlaştırılmış ürünü) gibi kimyasal bileşiklerin şelit, kalsit, fluorit, grona ve kuvars minerallerinin flotasyonuna etkisi ve pH'in rolü incelenmiştir. Deneylerde 2,5 gram saf mineral veya karışımlar ve 25 ml'lik MC modeli flotasyon selülü kullanılmıştır. Mineral karışımları (% 31 WO₃) ile yapılan deneylerde Na₂SiO₃ yerine (NaPO₃)₆ veya Na₄P₂O₇ bastırıcı olarak kullanılmasıyla ortaya çıkan şelit konsantr tenörü % 5 ve verim % 20 oranında artış gözlemlenmiştir. Oda ısısında şelit-kalsiyum mineral karışımlarından sodyum silikatla ayırma sağlanamamaktadır. Bastırıcı olarak (NaPO₃)₆ veya Na₄P₂O₇ kullanılması halinde bu karışımlardan elde edilen şelitin tenörü % 47-60'a yükselmiş ve verim % 70-90 arasında seyretmiştir. Yazarlar bu prosesin Petrov metodu yerine uygulanabileceğini öne sürmektedirler. (NaPO₃)₆ ve Na₄P₂O₇'nin bastırıcı etkisini incelemek üzere yapılan çalışmada, bu mineraller oleat ve fosfatla işlem gördükten sonra Auger" ve infrared spektrofotometre yöntemleriyle incelenmiş ve nefelometrik titrasyon yöntemiyle fosfatın metal iyonlarıyla yaptığı kompleksin tesbitine çalışılmıştır. Yapılan araştırma sonunda (NaPO₃)₆ veya Na₄P₂O₇, kalsit, fluorit, grona ve kuvars minerallerinin yüzeylerinden

kalsiyum (Ca^{++}) iyonunun seçmeli olarak kompleks yapmak suretiyle çözeltilmeye almaktadır. Ancak fosfat pülpe ilâve edilince kalsit ve florit yüzeyinde bulunan (Ca^{++}) kalsiyum iyonunu kompleks yapmak suretiyle çözeltilmeye geçmektedir. Bu şekilde negatif zeta potansiyel çoğalmakta ve sonuç olarak sodyum oleatın bu yüzeylere adsorplanması iyice azalmaktadır. Diğer taraftan şelitin negatif zeta potansiyeli fosfat ilâvesiyle çok az değişmiş olduğundan şelit flotasyon özelliğini aynen muhafaza etmektedir. (Ca^{++}) kalsiyum iyonu ile kollektör anyonunun tepkimesi sonucu kalsiyum oleat oluşmaktadır. Kimyasal bağla mineral yüzeyine adsorplanan kalsiyum oleatı mineral yüzeyinden uzaklaştırmak fosfatla oldukça zordur. Fosfat, mineral yüzeyindeki kalsiyum iyonu ile kompleks halinde birleşerek çözeltilmeye alınmaktadır. Diğer taraftan ($NaPO_3$)₆ veya $Na_4P_2O_7$ kompleks yapmadığından kalsiyum oleatın çözünmesi söz konusu değildir. Şelitin seçmeli flotasyonu için fosfat, kollektörden önce pülpe ilâve edilmelidir. Aşağıdaki tablo bunu açıklığa kavuşturmaktadır.

Tablo : 1- Flotasyonda Reaktif İlâvesinin Etkisi

Bastırıcı Reaktif İlâve Süresi	Flotasyon Verimi %			
	Şelit	Kalsit	Fluorit Gröna	
(NaPO ₃) ₆	Önce (NaPO ₃) ₆	95,21	3,2	34,95
	Sonra Na oleat	81,68	69,84	59,94
Na ₄ P ₂ O ₇	Önce Na ₄ P ₂ O ₇	93,40	42,71	14,45
	Sonra Na oleat	90,47	92,98	56,86
				42,98

Reaktiflerin Konsantrasyonları :

$$(\text{NaPO}_3)_6 = 1,96 \times 10^{-3} \text{ mol/lit}$$

$$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 = 1,79 \times 10^{-3} \text{ mol/lit}$$

$$\text{Na Oleat} = 1,31 \times 10^{-3} \text{ mol/lit}$$

Şelit-kalsit-fluorit-gröna karışımı Na oleatla yüzde-rüldüğünde $(\text{NaPO}_3)_6$ bastırıcı olarak kollektörlerden önce kullanılırsa, şelitin % 95,21'i, kalsitin ancak % 3,2'si, fluoritin % 34-95'i ve gröna'nın % 16,88'i şelit konsantresinde kazanılmaktadır.

Zajic ve Kosavic (14), patenti alınan bir proseste şelitin kalsitten ayrışmasında hidrokarbon besiyeri kullanarak Pseudomonas ve Alcaligenes tipi bakterilerle hazırlanmış bir kollektör kullanmışlardır. $80^\circ-100^\circ\text{C}$ 'a ısıtılarak ve sonra da oda sıcaklığına soğutulularak aktive edilen bakteriyel olarak hazırlanmış kollektörle 50 gram saf şelit ve 50 gram saf kalsit (CaCO_3) karışımı 1 litrelik flotasyon selülünde pH 10'da yüzdürülmüştür. Şelit-kalsit karışımın WO_3 tenörü % 43,75'dir. Yüzdürülen fraksiyonda şelit konsantresi % 95,3 verimle elde edilmiş ve konsantrenin tenörü karışımında % 43,75 WO_3 'den % 66,6 WO_3 'e yükselmiştir. Şelit konsantresinde CaCO_3 miktarı (karışımında % 50) % 24 CaCO_3 'a düşmüştür. Bakteriyel olarak hazırlanmış kollektör etil,alkol işleme soku-larak yeniden hazırlanmıştır. Bu preparatla yapılan flotasyon deneyi sonunda elde olunan konsantre % 71,22 WO_3 'e çıkmış ve kalsit miktarı % 18,6 CaCO_3 seviyesine düşmüştür. Araştırmacılar bakteriyel olarak hazırlanmış bu kollektörün şelit flotasyonundaki etkinliğini, kollektörün yüksek hidrokarbonlu yüksek molekül ağırlıklı yağ asidi bileşimine benzer ol-duğuna atfetmektedirler.

2. MATERYAL VE METOD

2.1. NUMUNENİN HAZIRLANMASI

Kalsit-Şelit flotasyon çalışmaları için Etibank'a ait Uludağ Volfram Madenine gidilerek yaklaşık 500 kg yüksek tenörlü şelit cevheri alınmıştır. O.D.T.Ü. Maden Mühendisliği Cevher Hazırlama Lâboratuvarlarına getirilen bu numuneler önce çeneli kırıcıyla kırılmıştır. Saf şelit elde edebilmek için çeşitli yöntemler denenmiştir. Bu amaçla uzun bir süre ultra-viole lambaları altında saf şelit parçacıkları tavuklama yoluyla toplanmaya çalışılmıştır. Tavuklama yönteminin uzun bir süre alması nedeniyle bu yöntemden vaz geçilmiştir.

Bu aşamadan sonra çeneli kırıcı ürünü şelit cevheri, merdaneli kırıcı ve pulverizatörle kontrollü olarak kırılmıştır. Şelit çok kırılğan bir mineral olduğundan kolaylıkla -270 meş (53 mikron) boyutlarına ufalmakta, bu da uygulanacak sallantılı masa deneylerinde saf şelit numunesinin şlama kaçmasına ve kayıpların artmasına neden olmaktadır. Kontrollü olarak kırılan şelit cevheri -48 meş elekten eleterek tane boyu kontrolü yapılmıştır. Elde edilen -48 meşlik şelit, sallantılı masaya beslenerek zenginleştirilmeye çalışılmıştır. Ancak bilindiği gibi Uludağ Şelit cevheri bol miktarda pirit, garnet ve manyetit de içermektedir. Pirit, garnet ve manyetit'in yoğunluklarının şelit'in yoğunluğuna çok yakın olması sebebiyle yoğunluk farkı prensibine dayanılarak elde edilen sallantılı masa konsantrisinde pirit, garnet, manyetit mineralleri şelitle birlikte gelmektedir. Bu yüzden de şelitten ayrılmalari gerekmektedir. Bu amaçla masa konsantrresi kuru manyetik ayırıcıdan geçirilerek önce düşük alan şiddetinde manyetit'in, daha sonra da

kademeli olarak arttırılan yüksek alan şiddetinde sırasıyla garnet ve bir kısım pirit'in şelitten ayrılması sağlanmıştır.

Numune, manyetik minerallerin tamamının şelitten ayrılması sağlanıncaya kadar yüksek alan şiddetli manyetik ayırıcıdan geçirilmiştir. Konsantrade kalan son pirit parçacıkları da ksantat flotasyonu ile yüzdürülerek atılmış ve oldukça temiz bir şelit numunesi elde edilmiştir. Şelit numunesi daha sonra 1:3 oranında su ile seyreltilen HCl ile yıkanarak yüzeydeki ksantatın giderilmesine çalışılmış, ve suyla defalarca yıkanarak asitten temizlenmiştir. Yaş şelit numunesi fırına konarak 105°C da kurutulmuştur.

Kalsit-şelit flotasyonunda kullanılacak numune -65+270 meş tane boyutunda olacağından elde edilen şelit numunesi 65 ve 270 meş eleklerden elenerek deneylere hazır hale getirilmiştir.

Elde edilen -65+270 meş boyutundaki şelit numunesinin kimyasal analizi Etibank Aramalar Dairesinde yaptırılmıştır. Şelit numunesinin kimyasal analizi Tablo-2'de verilmiştir.

Tablo : 2- Şelit Numunesinin Kimyasal Analizi

Element veya Bileşik	%
WO ₃	74,10
Fe ₂ O ₃	1,12
Al ₂ O ₃	0,08
SiO ₂	0,60
CaO	19,40
MgO	0,74
S	Yok
Cu	Yok

Flotasyon deneylerinde kullanılacak saf kalsit numunesi Demir-Export A.Ş.'nin Lâboratuvarlarından alınmıştır.

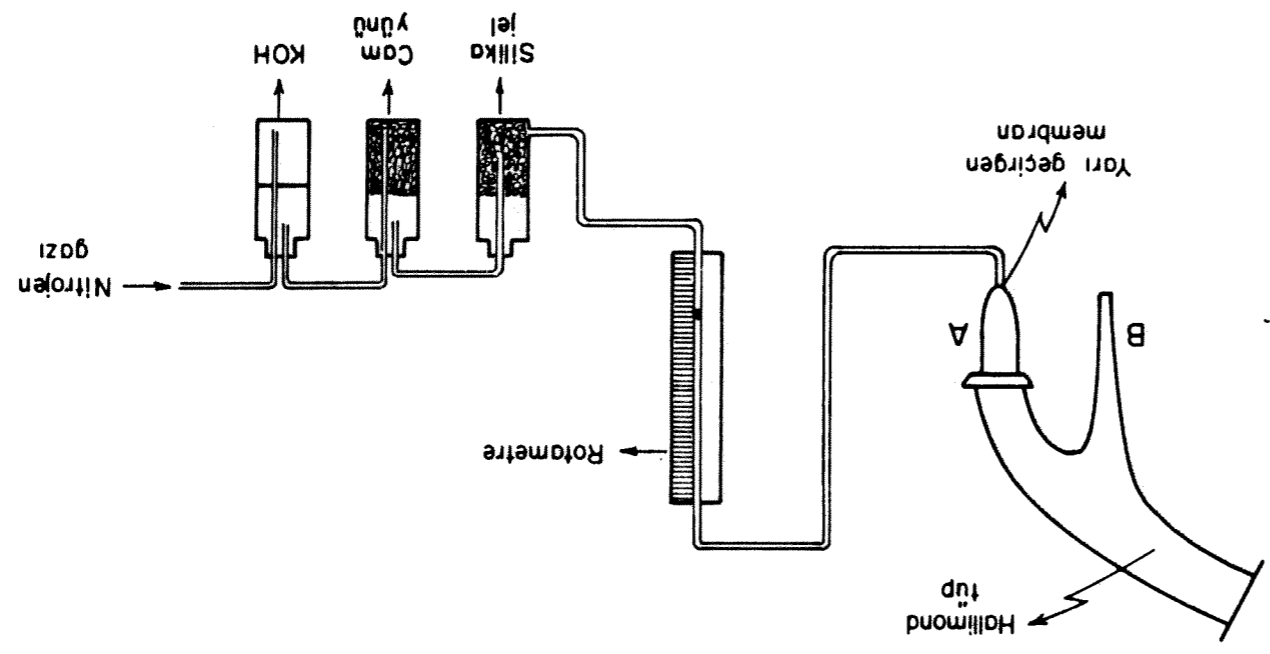
Kristal yapılı kalsit numunesi aynı şekilde önce çeneli kırıcıda ufaltılmış, sonra da merdaneli kırıcıdan ve pulverizatörden kontrollü olarak geçirilerek -65+270 meş tane boyutuna indirilmiştir.

2.2. FLOTASYON ÇALIŞMALARINDAKİ DÜZENEKLER

2.2.1. Bakterilerle Olan Çalışmalar

Mikroflotasyon deneyleri için kurulan Hallimond Tüpü düzenegi Şekil :1 de gösterilmiştir. Bu düzenekte sisteme hava yerine azot gazı tüpü bağlanmıştır. Belli bir zaman süresi içinde geçen gaz miktarını kontrol etmek amacıyla O.D.T.Ü Maden Mühendisliği Atölyelerinde bir rotametre dizayn edilmiştir. Deneylerde kullanılan bakterilerin üretilmesi amacıyla O.D.T.Ü. kanalizasyonundan çeşitli zamanlarda suşlar alınmış ve Pseudomonas türü bakteriler üretilmeye çalışılmıştır. 20 ml.'lik suşlar 1500 ml'lik erlenlerdeki 100 ml'lik besi yerine ekilerek üretilmeye çalışılmıştır. Besi yerinin kompozisyonu şöyledir :

NaNO ₃	4,0 g/lit
K ₂ HPO ₄	5,0 g/lit
KH ₂ PO ₄	2,0 g/lit
MgSO ₄	0,2 g/lit
NaCl	0,1 g/lit
Maya özü	3,0 g/lit
Gaz yağı	20,0 ml/lit



Sekil - 1 : Hallimond Tüp Düzenegi

15 gün boyunca 250 devir/dakika hızla salınım yapan inkübatörde 35°C'da üretilmeye çalışılan pseudomonas türü bakteriler 15 gün sonunda yeni besi yerine ekilerek aynı şekilde üretilmeye devam edilmiştir. Ortama ilâve edilen gazyağı pseudomonas türü bakterilerin karbon ihtiyacını sağladığı gibi diğer bakterilerin de üremesini engellemektedir.

Bakterilerle yapılan çalışmalarda, ileride açıklanan nedenlerle, saf Pseudomonas kültürleriyle de çalışılmış ve bu amaçla O.D.T.Ü. Fen ve Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü'nden 5 ayrı Pseudomonas kültürü temin edilmiştir.

Bu çalışma için katı besi yerindeki mikroorganizmalar bir gece "nutrient broth" da tutulduktan sonra sıvı besi yerine transfer edilmiş ve 15 gün boyunca 250 devir/dakika hızla salınım yapan inkübatörde 35°C'da üretilmeye çalışılmıştır.

Bütün çalışmalar sistem sterilize edilerek yürütülmüş ve havadan bile başka bir bakterinin karışmasına engel olunmuştur. Bakteri üretimi sırasında sürekli olarak bakteri kültürünün pH'sı kontrol edilerek pH'nın 7-7,5 arasında kalması sağlanmıştır. Aynı şekilde haftada bir kültürlerden yeni suşlara transfer yapılmış ve kültürler 15 günlük olarak ca flotasyonda kullanılmak üzere 80°C'da 20 dakika fırında tutularak öldürülmüştür.

Bu çalışmalar için O.D.T.Ü. Biyoloji Bölümü ile fikir alışverişi yapılmış ve o bölümün çeşitli araş, gereçlerinden yararlanılmıştır.

2.2.2 Konvansiyonel Reaktiflerle Yapılan Flotasyon Çalışmaları

Konvansiyonel reaktiflerle yapılan flotasyon çalışmalarını Wedag marka flotasyon makinasında, pervane dönüş hızı 1500 rpm (devir/dakika) olarak 1/2 litrelik şekilde gerçekleştirilmiştir.

Flotasyon çalışmalarında 4 g şelit ve 46 g kalsit numunesi karışımı kullanılmıştır. Böylece flotasyona giren numunenin tenörü % 5,928 WO₃ olmuştur.

Flotasyon deneylerinden elde edilen konsantr artıklar 105°C'de kurutulup, tartıldıktan sonra kimyasal analizleri için 1:3 oranında suyla seyreltilmiş HCl asit ile muamele edilmişlerdir. Böylece CaCO₃'ün eriyerek ortamdan ayrılması sağlanmış ve geri kalan numuneler kurutularak WO₃ konsantr ve artıkların WO₃ tenörleri bulunmuştur.

3. B U L G U L A R

3.1. BAKTERİLERLE YAPILAN FLOTASYON ÇALIŞMALARI

3.1.1. Hallimond Tüpü ile Deneyler

Bakterilerle üretilen toplayıcı sıvının uygulanmasından önce Hallimond Türü deneylerini işler hale getirmek ve tekrarlanabilir neticeler almak amacıyla ön flotasyon deneyleri yapılmış ve bu amaçla yapılan literatür taramasından şelit için uygun toplayıcı olarak bulunan 5x10⁵ M konsantrasyonundaki sodyum oleat, pH 7-8 civarında kullanılmıştır.

Deneylerde sodyum oleat'a ilâveten pülpe % 1'lik Amil Alkol'dan 1 ml köpürtücü olarak ilâve edilmiştir.

-65+270 meş tane boyutundaki 2 gram şelit numunesi önce 5×10^5 M sodyum oleatla 90 saniye, daha sonra 1 ml % 1 Amil Alkole 45 saniye şartlandırılarak Hallimord tüpüne aktarılmış ve 3 dakika süresince yüzdürülmeye çalışılmıştır. Hava kabarcıklarına yapışan şelit parçacıkları pülp yüzeyine ulaştıktan sonra hava kabarcıklarının patlaması sonucu düşerek B haznesinde (Bak Şekil: 1) biriktikten şelit parçacıkları ayrı bir ürün olarak toplanabilmiştir. Hava kabarcığına yapışmayan taneler ise ana hazneden artık olarak alınmıştır.

Değişik pH'larda yapılan deneylerin şartları ve sonuçları Tablo : 3'te görülmektedir.

Tablo : 3'ten de görüleceği üzere şelit flotasyonunun optimum pH'ı 7-9 arasındadır. Bu değerler literatürdeki bulgulara uymaktadır.

Hallimond Tüpü deneylerinin düzgün hale getirilmesinden sonra Hallimond tüpü ile yapılan deneylerde Pseudomonas tipi bakterilerle üretilen sıvı toplayıcı olarak kullanılmıştır. Ancak üretilen Pseudomonasların metabolizması sonucu oluşan sıvı ortam yeterince toplayıcı (Kollektör) özelliği göstermediğinden yapılan ön deneylerin randımanları % 10 civarında kalmıştır. Bunun nedenini saptamak için Hifzıssıhha Enstitüsüne götürülen bakteri ortamları tahlil ettirilmiştir. E. Coli ve Klebsiella gibi bakterilerin yanında Citrobacter sp., anlaşılmıştır. Bu sebeple kanalizasyon suyundan yeniden numune alınmış ve Pseudomonas türü bakterilerin üretilmesine çalışılmıştır. Bu aşamadan sonra yapılan şelit flotasyonu deneylerinde randıman % 60'lara kadar çıkmış, fakat aynı

Deneý No	Numune	pH	Toplayıcı		Köprütücu		Şartlan- dırma zamani (Saniye)	Flotasyon zamani (Dakika)	Randıman %
			Cinsi	Miktari	Cinsi	Miktari			
8	Şeilit 4		Na-Oleat	5x10 ⁻⁵ M/lit	1 % AA	1 ml	90 + 45	3	10,21
10	Şeilit 6		Na-Oleat	5x10 ⁻⁵ M/lit	1 % AA	1 ml	90 + 45	3	64,55
11	Şeilit 7		Na-Oleat	5x10 ⁻⁵ M/lit	1 % AA	1 ml	90 + 45	3	94,71
12	Şeilit 9		Na-Oleat	5x10 ⁻⁵ M/lit	1 % AA	1 ml	90 + 45	3	87,24
13	Şeilit 12		Na-Oleat	5x10 ⁻⁵ M/lit	1 % AA	1 ml	90 + 45	3	11,50

Tablo : 3- Mikroflotasyon Deneýleri

şartlarda kalsit için yapılan deneylerde de randıman % 70 civarında olmuştur. Bu da flotasyonda seçimliliğin olma-
dığını göstermektedir. Bu yüzden Pseudomonas'ın O.D.T.Ü.ka-
nalizasyonundan alınıp üretilmesi yerine O.D.T.Ü. Fen ve
Edebiyat Fakültesi Biyoloji Bölümünden temin edilen 5 ayrı
saf Pseudomonas kültürüyle çalışılmıştır. Hazırlanan yeni
bakteri kültürüyle yapılan Hallimond Tüpü flotasyon deneyle-
rinde de bir seçimlilik sağlanamamıştır. Bu aşamadan sonra
deneylere konvansiyonel flotasyon makinasında devam edilmiş-
tir.

3.1.2. Konvansiyonel Flotasyon Makinasında Deneyler

Bakterilerle yapılan yeni deneyler konvansiyonel flo-
tasyon makinasında gerçekleştirilmiştir. Bunun için önceden
de belirtildiği gibi 4 gram saf şelit ve 46 gram saf kalsit
mineralli karışımlarıyla hazırlanan % 5,928 WO₃ tenörlü numu-
neler kullanılmıştır. Flotasyon makinasındaki bu deneylerde
köpük oluşturulamamıştır. Bu yüzden seçimliliği de arttırmak
amacıyla şelit'in yüzdürülmesi, kalsit'in bastırılmasını te-
min etmek için bakteri kültürünün yanında toplayıcı özel-
likteki bazı başka reaktiflerinde kullanılması denenmiştir.
Nötr pH'da (7,6) 1000 g/ton Amine D Acetate ile birlikte
10 ml bakteri kültürü konulduğunda WO₃ tenörü %5,98,randı-
man ise % 96,38 olmuştur. Başka bir deyişle flotasyona giren
numunelerin tamamı yüzdüğünden hiçbir selektivite sağlanama-
mıştır.

Diğer bir deneyde ise bakteri kültürü kurutulularak bir
artık elde edilmiştir. Aynı şekilde nötr pH'da (7,6) 1000
g/ton Amine D Acetate ile birlikte bu bakteri artıklarından
1 g. kondugunda WO₃ tenörü % 6,85'le çıkmış, fakat randıman
ise % 43,60'a düşmüştür.

Nötr pH'da yalnızca 1000 g/ton Amine D Acetate kullanılarak yapılan deneyde WO₃ tenörü % 9,14'e çıkmış ve randıman ise % 99,47'e yükselmiştir. Aminlerle yapılan ön çalışmaların olumlu netice vermesi üzerine bakterilerle yapılan çalışmalara ara verilmiş ve dünya literatürlerinde bile çok yeni olan amin flotasyonuna geçilmiştir.

3.2. KONVANSİYONEL REAKTİFLERLE YAPILAN FLOTASYON ÇALIŞMALARI

Deneylerde, flotasyonda etkili olan parametreler (toplayıcı cinsi, toplayıcı miktarı, pH, bastırıcı cinsleri ve miktarları, flotasyon süresi ve gaz yağının etkisi gibi) ayrıntılı olarak incelenmiştir. Deneyler sırasında pülpün yeterince köpürdüğü ve böylece ayrıca bir köpürtücüye gereksinim olmadığı gözlemlendiğinden köpürtücü kullanılmamıştır.

3.2.1. Toplayıcı Cinsinin Tesbiti

Bilindiği gibi oleik asit ve tuzları (Na-oleat gibi) şelit flotasyonunda yaygın olarak kullanılan toplayıcıdır. Aminler ise şelit flotasyonunda oldukça ender kullanılmaktadır. Arnold⁽¹¹⁾ şelit flotasyonunu, Hallimond tüpü düzenegi bazında dodesilamonyum klorür kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Noblitt⁽¹³⁾ de bütan - diamini toplayıcı olarak kullanarak şelit'i zenginleştirmeye çalışmıştır.

Toplayıcı seçimi için yapılan deneylerde Na-oleat'ın yanında ayrıca çeşitli aminler kullanılmış ve aminlerin Na-oleat'a kıyasla şelit'in zenginleştirilmesinde çok daha

fazla bir seçicilik sağladıkları, randımanlarının da oldukça yüksek olduğu gözlenmiştir.

Katyonik ve anyonik tipte toplam 14 ayrı toplayıcının kullanıldığı deneyler nötr pülp pH'sında (7,6) gerçekleştirilmiş ve flotasyon zamanı 3 dakika olarak sabit tutulmuştur. Aminler için reaktif miktarı 1000 g/ton, Na-oleat için ise 5×10^{-5} M alınmıştır. Numune önce 5 dakika reaktiflerle birlikte, hava musluğu kapalı flotasyon hücresinin içinde şartlandırılmıştır (Pervane hızı 1500 devir/dakika). Deney şartları ve sonuçları Tablo : 4'te verilmiştir.

Tablo 4'ten de görüldüğü gibi aminler Na-oleat'a nazaran daha iyi bir randıman ve daha iyi bir seçicilik göstermişlerdir. Amine D Acetate'in ve Rosin Amine D Acetate'in birbirlerine yakın sonuç vermesine ve bu farkın analiz hata limitleri içerisinde olmasına rağmen randımanın da gözönüne alınmasıyla Amine D Acetate'in en uygun toplayıcı olduğuna karar verilmiştir. Bundan sonraki deneylerde Amine D Acetate kullanılmıştır.

3.2.2. Bastırıcı Cinsinin Tesbiti

Kalsitin çöktürülmesinde kullanılacak çöktürücünün cinsinin tesbiti için yapılan bir seri deneyde organik ve inorganik orijinli çeşitli reaktifler denenmiş ve bunlar pülpe % 1'lik solusyonlar halinde ilâve edilmişlerdir.

Nötr pH'da yapılan deneylerde bastırıcılar 500 g/ton miktarlarında kullanılmış, 5 dakika şartlandırma süresi verilmiştir. 1000 g/ton mi tarında Amine D Acetate'in ilâvesinden sonra pülp 5 dakika daha şartlandırılmış ve hava verilerek köpüğün 3 dakika boyunca toplanması sağlanmıştır.

Tablo : 4- Toplayıcı Cinsinin Tesbiti

Toplayıcı Cinsi	Toplayıcı Miktarı (g/ton)	Ürünler	WO ₃ Tenörü %	Randıman %
Amine D	1000	Konsantre	9,14	99,47
Acetate		Artık	0,08	0,53
Armac C	1000	Konsantre	5,67	99,73
		Artık	1,48	0,27
Armac T	1000	Konsantre	6,56	99,90
		Artık	0,42	2,10
Rasin Amine	1000	Konsantre	8,28	98,90
Dacatate		Artık	0,17	1,10
Amine D	1000	Konsantre	7,14	99,73
		Artık	0,07	0,27
Duamac T	1000	Konsantre	6,48	99,46
		Artık	0,21	0,54
Lilafлот	1000	Konsantre	5,05	98,18
BGM		Artık	1,83	1,82
Lilafлот	1000	Konsantre	5,19	99,71
KKAC		Artık	3,71	0,29
Flotigam	1000	Konsantre	7,12	99,71
TA		Artık	0,05	0,29
Flotigam	1000	Konsantre	5,07	98,26
PA		Artık	7,41	1,74
Amine	1000	Konsantre	5,51	98,40
Acetate I2		Artık	15,88	1,60
Armaen I2 D	1000	Konsantre	5,41	99,73
		Artık	5,29	0,27
Na-Oleate	5x10 ⁻⁵ M	Konsantre	5,01	72,46
		Artık	5,45	27,54

Sabit Flotasyon Şartları :

pH = 7,6

Şartlandırma süresi = 5 dakika

Flotasyon süresi = 3 dakika

Tablo 5 deney şartlarını ve sonuçlarını göstermektedir.

Tablo : 5- Bastırıcı Cinsinin Tesbiti

Cinsi	Ürünler	WO ₃ Teñörü %	Randıman %
Dextrin	Konsantre	10,37	97,33
	Artık	0,31	2,67
CaSO ₄ .7H ₂ O	Konsantre	6,82	97,83
	Artık	0,55	2,17
Nişasta	Konsantre	7,92	99,74
	Artık	0,05	0,26
Na ₂ SiO ₃ Sofusyonu	Konsantre	9,75	98,94
	Artık	0,14	1,06
Quebracho	Konsantre	8,42	41,93
	Artık	4,12	58,07
Al ₂ (SO ₄) ₃	Konsantre	10,99	97,11
	Artık	0,33	2,89
FeSO ₄ .7H ₂ O	Konsantre	6,85	99,20
	Artık	0,24	0,80
Dequest	Konsantre	4,30	15,87
	Artık	5,97	84,13
CMC	Konsantre	5,72	99,22
	Artık	4,54	0,78
MgSO ₄	Konsantre	8,14	98,67
	Artık	0,23	1,33
Tannic asit	Konsantre	5,81	54,33
	Artık	4,27	45,67

Sabit Flotasyon Şartları :

pH = 7,6

Toplayıcı cinsi = Amine D Acetate

Toplayıcı miktarı = 1000 g/ton

Bastırıcı miktarı = 500 g/ton

Şartlandırma süresi = (5 + 5) dakika

Flotasyon süresi = 3 dakika

Toplayıcı seçiminde olduğu gibi, bastırıcı seçiminde de bazı sonuçlar birbirlerine çok yakın çıkmışlardır. Bunlar da Dextrin, Na_2SiO_3 ve $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ile alınan sonuçlardır.

Literatür araştırmalarında, Na_2SiO_3 solusyonu ile $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ' in aynı anda pülpe ilâvesi sonucunda şelit-kalit ayırımının çok başarılı olduğu belirtilmiştir (38).

Bu bulguların ışığı altında nötr pH'da Na_2SiO_3 solusyonunu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve Dextrin ile ayrı ayrı karıştırılarak denenmiştir. Amine D Acetate miktarı ise yine 1000 g/ton olarak sabit tutulmuştur. 250'şer g/ton miktarlarındaki iki ayrı bastırıcının toplam 500 g/ton miktarında kullanıldığına elde edilen sonuçlar Tablo : 6'da gösterilmiştir. Sonuçlar Tablo : 5'de verilen tek bastırıcının sonuçlarıyla karşılaştırıldığında aralarında çok bariz bir farkın olmadığı görülmektedir.

Tablo : 6- Bastırıcı Karışımlarının Flotasyona Etkisi

Bastırıcı Cinsi	Bastırıcı Miktarı g/ton	Ürünler	WO_3 Tenörü %	Randıman %
Dextrin	250	Konsantre	10,69	97,06
+ Na_2SiO_3	+			
	250	Artık	0,34	2,94
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	250	Konsantre	9,40	97,35
+ Na_2SiO_3	+			
	250	Artık	0,36	2,65
Dextrin	250	Konsantre	10,32	96,53
+ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	+			
	250	Artık	0,40	3,47
Na_2SiO_3	250	Konsantre	7,33	98,38
+ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	+			
	250	Artık	0,34	1,62

Sabit Flotasyon Şartları :

pH = 7,6
Toplayıcı cinsi = Amine D Acetate
Toplayıcı miktarı= 1000 g/ton
Şartlandırma süresi = (5+5) dakika
Flotasyon süresi = 3 dakika

Tablo : 5 ve Tablo :6'daki neticeler göstermiştir ki tek tek veya karışımlar şeklinde pülpe ilâve edilen bastırıcıların flotasyon tenör ve randımanına etkileri çok açık değildir. Kesin karar, optimum pH'nın tesbitinden sonra yapılacak flotasyon testleriyle alınacaktır.

3.2.3. pH'nın Flotasyona Etkisi

Flotasyon bilindiği gibi minerallerin yüzey özelliklerinden faydalanılarak yapılan bir zenginleştirme işlemi olup pülpün pH'sı birçok mineralde katı yüzeyindeki zeta potansiyeli kontrol etmektedir. Bu yüzden pH, flotasyonda en etkin parametrelerden birisidir. Çalışmalarda pH'nın etkisi hem çöktürücü kullanılmadan, hem de çöktürücü kullanılarak incelenmiştir. Çöktürücü kullanılmadan, sadece 1000 g/ton Amine D Acetate kullanılarak yapılan bir seri deneyin operasyon şartı ve sonuçları Tablo : 7 ve Şekil-2 de verilmiştir.

Tablo : 7- pH'nin Flotasyona Etkisi (Bastırıcı kullanmadan)

pH	Ürünler	WO ₃ Teñörü %	Randıman %
6,5	Konsantre	6,00	98,45
	Artık	1,70	1,55
7,0	Konsantre	6,83	99,48
	Artık	0,18	0,52
7,6	Konsantre	9,14	99,47
	Artık	0,08	0,53
8,0	Konsantre	9,50	99,47
	Artık	0,07	0,53
8,5	Konsantre	10,89	97,94
	Artık	0,26	2,06
9,0	Konsantre	17,56	69,86
	Artık	0,26	3,13
9,5	Konsantre	26,25	93,28
	Artık	0,48	6,72
10,0	Konsantre	30,24	61,48
	Artık	2,46	38,52
10,5	Konsantre	25,70	33,33
	Artık	4,10	66,67
11,0	Konsantre	23,35	40,41
	Artık	3,84	59,59

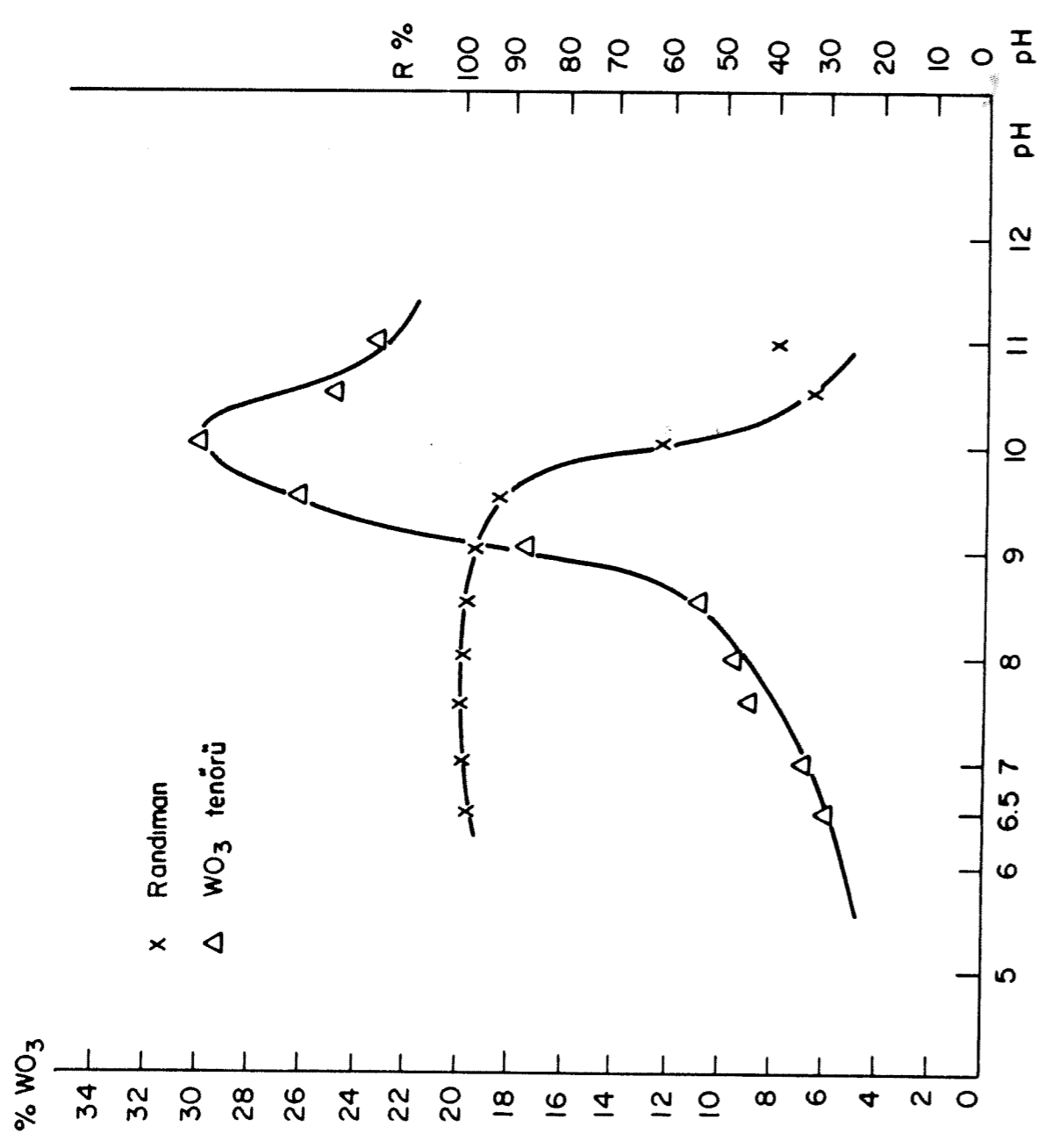
Sabit Flotasyon Şartları :

Toplayıcı cinsi = Amine D Acetate

Toplayıcı miktarı = 1000 g/ton

Şartlandırma süresi= 5 dakika

Flotasyon süresi = 3 dakika



Şekil - 2 : Şelit Flotasyonunda pH' nin Etkisi

Tablo : 7 ve Şekil-2 den de görüleceği üzere en yüksek WO_3 tenörü pH 9,5-10 arasında olmaktadır. Ancak pH 10'da alınan sonuçta randıman oldukça düşüktür.

250 g/ton Dextrin, 340 g/ton Na_2SiO_3 solusyonu ve 1000 g/ton Amine D Acetate kullanılarak yapılan deneylerde ortamda bastırıcı olması halinde pH'in etkisi incelenmeye çalışılmıştır. Operasyon şartları ve sonuçları Tablo : 8 ve Şekil-3 de verilmiştir.

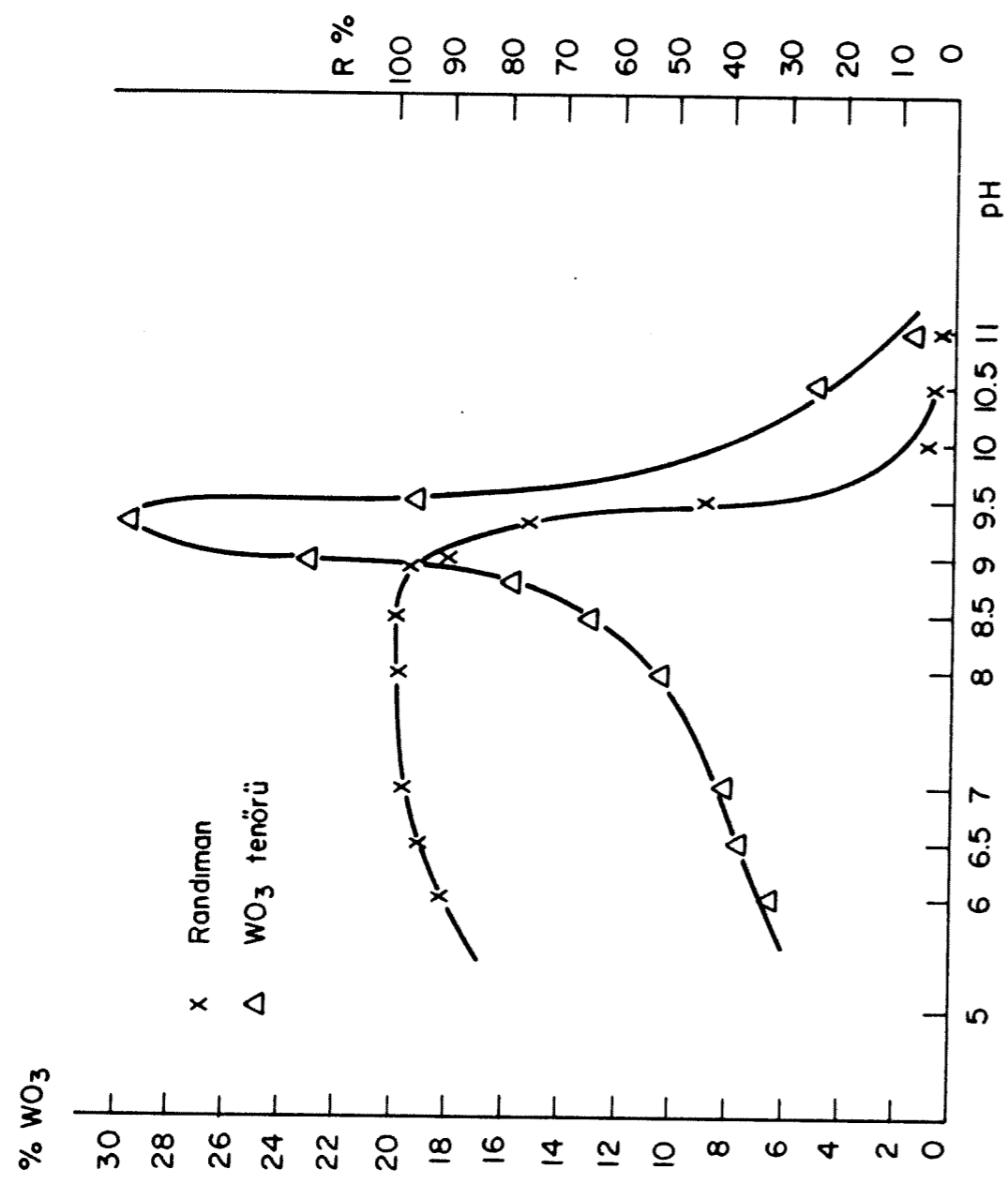
Tablo : 7 ile Tablo : 8 karşılaştırıldığı zaman kolayca görülmektedir ki pülpe bastırıcının ilâvesi tenör ve randımanı arttırmak yerine düşürmektedir. Örneğin pH 9,5'ta şöktürücü yokken % 26,25 WO_3 tenörüne karşı randıman % 93,28 iken aynı pH'da bastırıcı ilâve edildiğinde tenör % 19,22 WO_3 'e,randıman ise % 44,65'e düşmektedir. pH 9'da ise neticeler benzerdir. O halde pülpe bastırıcı ilâvesinin sonuca pek önemli bir katkısı olmamaktadır.

Tablo : 8- pH'nin Flotasyona Etkisi (Bastırıcı kullanılarak)

pH	Ürünler	WO ₃	
		Tenörü %	Randıman
6	Konsantre	6,67	90,49
	Artık	2,20	9,51
6,5	Konsantre	7,81	94,72
	Artık	0,97	5,28
7,0	Konsantre	8,22	97,88
	Artık	0,36	2,12
8,0	Konsantre	10,50	98,64
	Artık	0,15	1,36
8,5	Konsantre	13,10	99,74
	Artık	0,03	0,26
8,8	Konsantre	15,77	97,87
	Artık	0,18	2,13
9,0	Konsantre	23,11	89,78
	Artık	0,72	10,22
9,3	Konsantre	29,56	76,39
	Artık	1,56	23,61
9,5	Konsantre	19,22	44,65
	Artık	3,48	55,35
10,0	Konsantre	4,06	4,62
	Artık	5,62	95,38
10,5	Konsantre	4,94	3,08
	Artık	5,85	96,92
11,0	Konsantre	1,53	0,81
	Artık	5,65	99,19

Sabit Flotasyon Şartları :

Toplayıcı cinsi = Amine D Acetate
 Toplayıcı miktarı = 1000 g/ton
 Bastırıcı cinsi = Dextrin + Na₂SiO₃
 Bastırıcı miktarı = (250 + 340) g/ton
 Şartlandırma süresi = (5+5) dakika
 Flotasyon süresi = 3 dakika



Şekil - 3 : Ortamda Bastırıcının Bulunması Halinde pH'nin Şelit Flotasyonuna Etkisi

3.2.4. Flotasyon Süresinin Etkisi

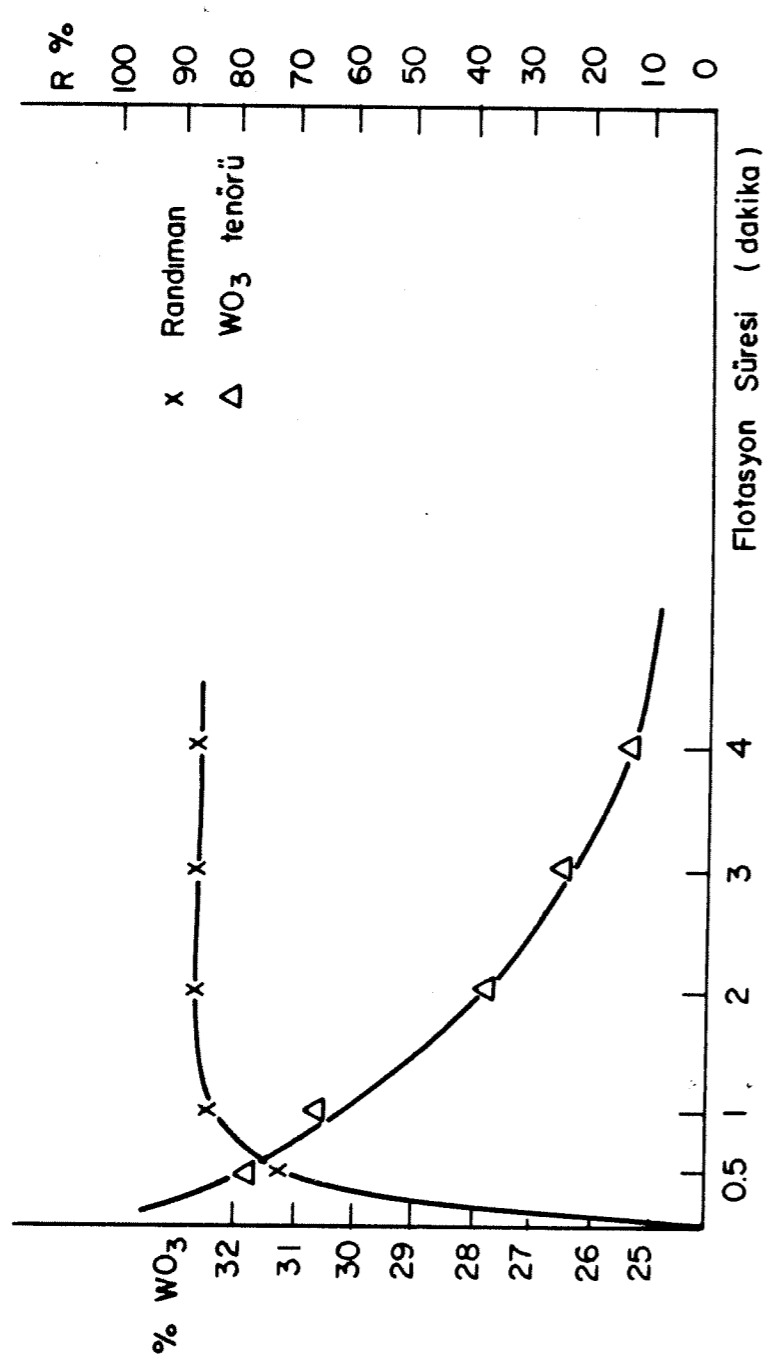
Buraya kadar yapılan deneylerde flotasyon sırasında şelit'in, pülpe hava verilmesinden kısa bir süre sonra yüz- düğü bundan sonraki dakikalarda yüzen mineralin genellikle kalsit olduğu gözlenmiştir. Bu sebeple flotasyon süresinin etkisinin incelenmesine karar verilmiştir. Flotasyon süresi 0,5 , 1, 2, 3 ve 4 dakika olarak yapılan deneylerin sonuçları Tablo : 9 ve Şekil- 4 te verilmiştir.

Tablo : 9- Flotasyon Süresinin Etkisi

Flotasyon süresi (dakika)	Ürünler	WO ₃ Tenörü %	Randıman %
0,5	Konsantre	31,81	72,44
	Artık	1,80	27,56
1	Konsantre	30,67	84,51
	Artık	1,04	15,49
2	Konsantre	27,83	86,35
	Artık	0,94	13,65
3	Konsantre	26,50	86,35
	Artık	0,95	13,65
4	Konsantre	25,39	86,35
	Artık	0,96	13,65

Sabit Flotasyon Şartları :

pH = 9
Toplayıcı cinsi = Amine D Acetate
Toplayıcı miktarı = 900 g/ton
Bastırıcı cinsi = Dextrin + Na₂SiO₃
Bastırıcı miktarı = (200 + 410) g/ton
Şartlandırma süresi = (5+5) dakika



Şekil - 4 : Flotasyon Süresinin Etkisi

Tablo : 9, Şekil 4'te şelit mineralinin büyük bir kısmının 1 dakika içinde yüzdüğü, bundan sonraki 1 dakika içinde (2. dakika) çok az bir randıman artışı olduğu ve 2 dakikadan itibaren de şelit'in yüzmeyip randımanın sabit kaldığı, buna karşılık kalsit'in yüzmeye devam edip WO₃ tenörünü düşürdüğü gözlenmektedir.

3.2.5. Toplayıcı Miktarının Etkisi

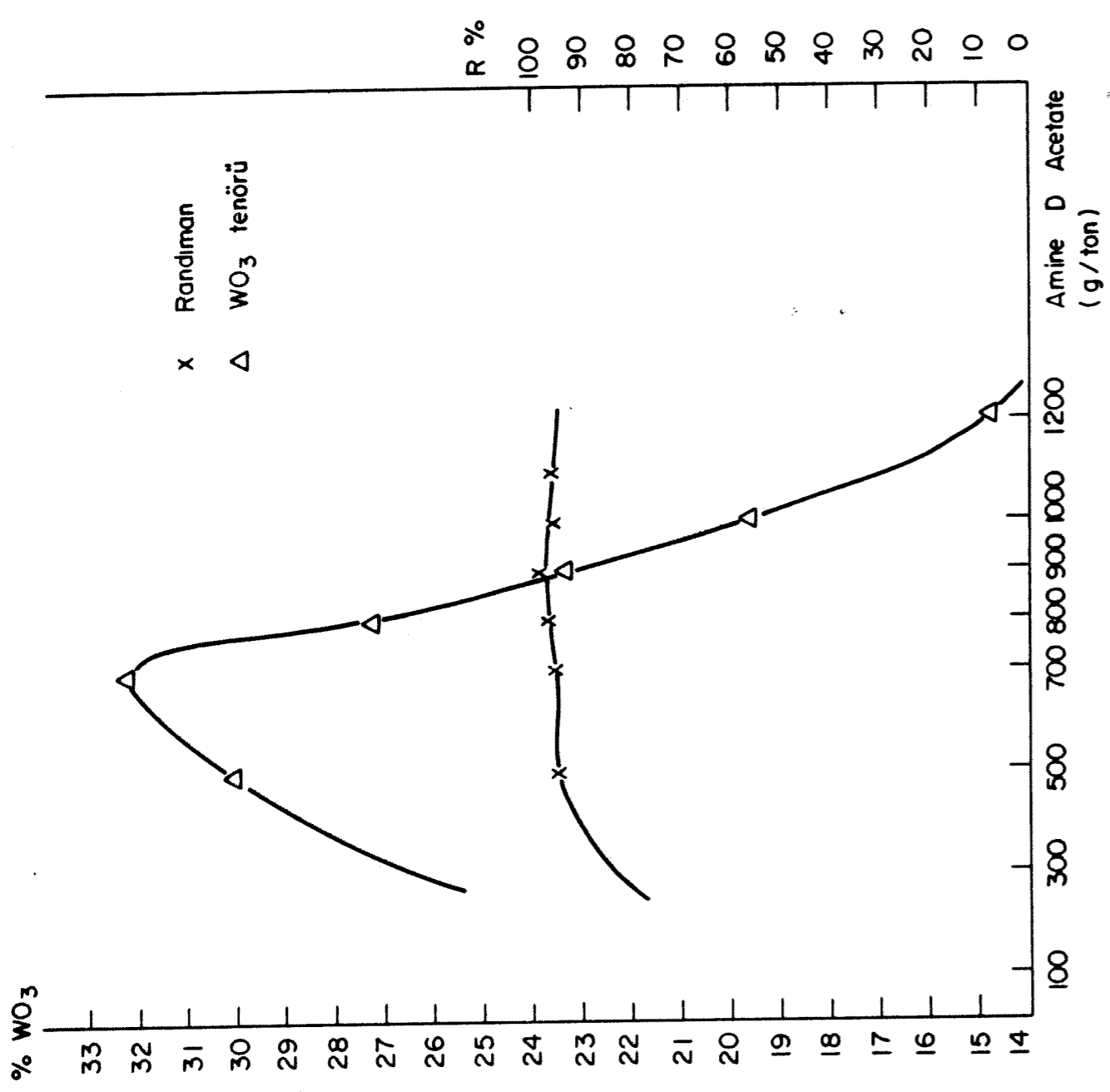
Buraya kadar yapılan deneylerde bastırıcıların yeterli bir seçilimlilikle çalışmadıkları, buna karşın amin miktarının ve flotasyon süresinin çok önemli olduğu gözlenmiştir. Bu aşamadan sonra bastırıcı kullanmadan pH'9 da 1 dakikalık flotasyon süresinde optimal amin miktarını bulmak için bir seri deney daha yapılmıştır. Bu deneylerin sonuçları Tablo:10 ve Şekil :5'te verilmiştir.

Tablo :10- Toplayıcı Miktarının Etkisi

Toplayıcı cinsi	Toplayıcı Miktarı (g/ton)	Ürünler	WO ₃ Tenörü %	Randıman %
Amine D acetate	500	Konsantre	30,03	95,67
		Artık	0,27	4,33
Amine D acetate	700	Konsantre	32,24	95,77
		Artık	0,29	4,23
Amine D acetate	800	Konsantre	27,25	96,62
		Artık	0,25	3,38
Amine D acetate	900	Konsantre	23,37	98,41
		Artık	0,12	1,59
Amine D acetate	1000	Konsantre	19,65	95,73
		Artık	0,33	4,27
Amine D acetate	1200	Konsantre	14,84	96,23
		Artık	0,33	3,77

Sabit Flotasyon Şartları :

pH = 9,0
Şartlandırma süresi = 5 dakika
Flotasyon süresi = 1 dakika



Şekil - 5 : Toplayıcı Miktarının Etkisi

Tablo : 10 ve Şekil : 5'ten görüldüğü gibi 700 g/ton Amine D Acetate ile pH = 9'da yapılan flotasyondan % 32 WO₃ tenörlü ve % 95 randımanlı bir ürün elde edilebilmektedir.

3.2.6. Pülp Suyunun Değiştirilmesi

Literatürde rastlanan bulgularda, kalsit/fluorit flotasyonunda, reaktiflerin şartlandırılmasından sonra pülp suyunun değiştirilmesinin fluorit seçimliliğini arttırdığı gözlemlenmiştir (51), bu yöntemin kalsit/şelit flotasyonuna da uygulanabileceği düşünülmüştür. Nötr pH'da yapılan deneylerde reaktiflerin ilâvesinden sonra pülpe 5 dakika şartlandırma süresi verilmiş, bu süreden sonra pülp suyu değiştirilerek tekrar 1 dakika şartlandırılıp yüzdürülmüştür. Yapılan 1 no.lu deneyde bastırıcı kullanılmamıştır. 3 no.lu deneyde reaktiflerin (bastırıcı ve toplayıcıların) şartlandırılmasından sonra pülp suyu değiştirilmiştir ; 2 no.lu deneyde ise aminle şartlandırmadan sonra pülp suyu değiştirilmiş, yeni pülpe bastırıcı ilâve edildikten sonra flotasyon yapılmıştır. Sonuçlar Tablo :11'de verilmiştir.

Tablo :11 - Pülp Suyunun Değiştirilmesinin Flotasyona Etkisi (Bastırıcı kullanarak)

Bastırıcı cinsi	Bastırıcı miktarı (g/ton)	Ürünler	WO ₃ Tenörü %	Randıman %
-	-	Konsantre	20,41	98,90
		Artık	0,08	1,10
Dextrin +	250	Konsantre	24,04	79,45
Na ₂ SiO ₃	340	Artık	1,40	20,55
Dextrin +	250	Konsantre	23,22	88,28
Na ₂ SiO ₃	340	Artık	0,83	11,72

Sabit Flotasyon Şartları :

pH = 7,6

Toplayıcı cinsi = Amine D Acetate

Toplayıcı miktarı = 1000 g/ton

Şartlandırma süresi =(5 + 5 + 1) dakika

Flotasyon süresi = 3 dakika

Tablo : 11'den görüldüğü gibi önceden pülp suyu değiştirilmeden % 9 WO₃ tenörlü konsantre elde edilirken, pülp suyu değiştirildikten sonra tenör % 20'ye çıkmıştır. Bastırıcıların ilâvesi, önceden de gözleendiği gibi konsantre tenör ve randımanını olumlu yönde etkilememiştir.

Bastırıcı kullanmadan değişik miktarlardaki aminle yapılan şartlandırmayı takiben pülp suyu değiştirilerek yapılan flotasyon deneylerinin sonuçları Tablo : 12'de ve Şekil : 6'da gösterilmiştir.

Tablo : 12 - Farklı Amin Konsantrasyonlarında Pülp
Suyunun Değiştirilmesinin Flotasyona
Etkisi (pH = 7,6, Bastırıcı kullanmadan)

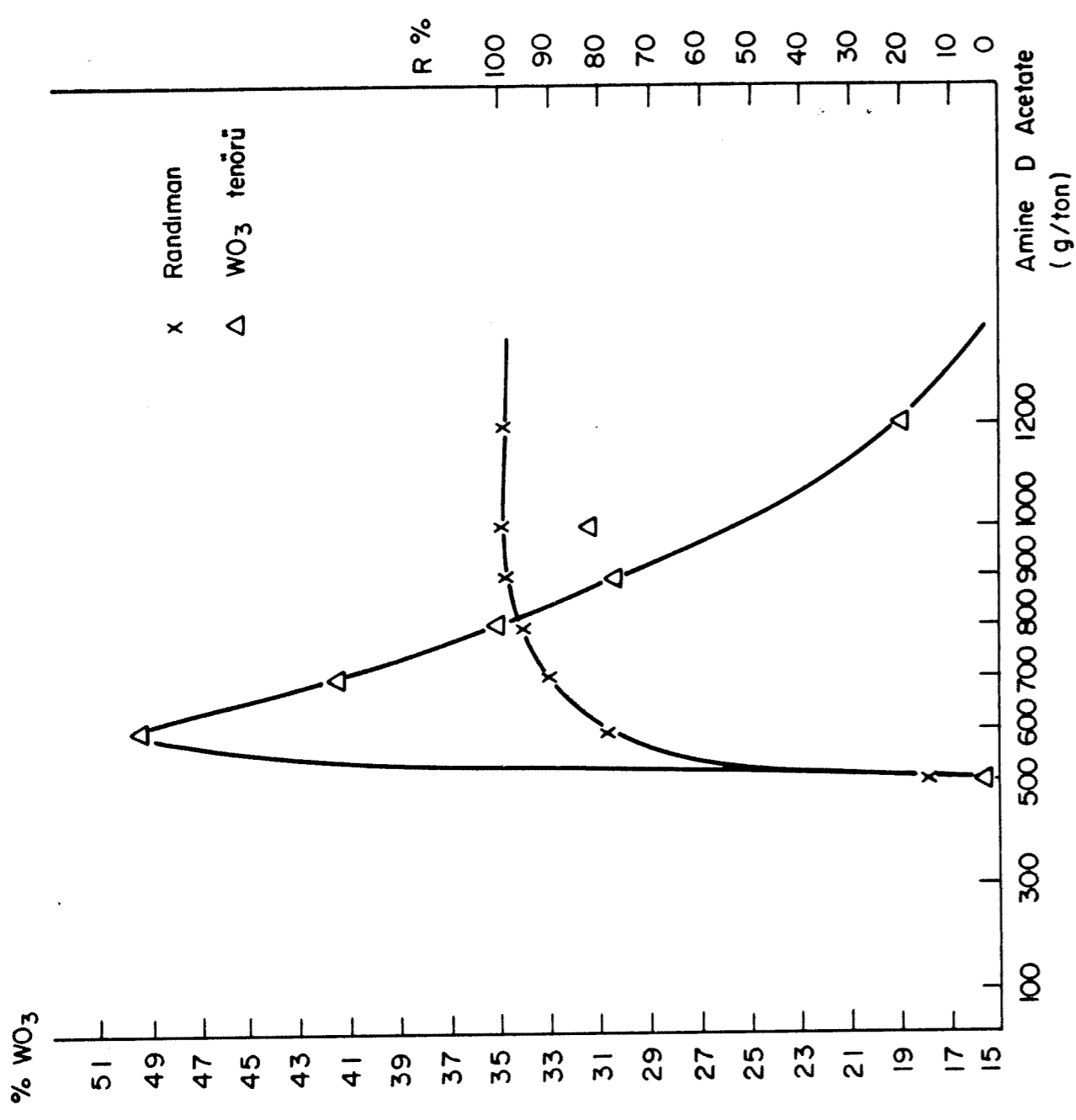
Toplayıcı çeşidi	Toplayıcı miktarı (g/ton)	Ürünler	WO ₃ Teñörü %	Randıman %
Amine D acetate	500	Konsantre Artık	15,60 5,15	14,66 85,34
Amine D acetate	600	Konsantre Artık	49,40 1,34	78,84 21,16
Amine D acetate	700	Konsantre Artık	41,51 0,60	90,67 9,33
Amine D acetate	800	Konsantre Artık	35,00 0,33	94,74 5,26
Amine D acetate	900	Konsantre Artık	30,51 0,09	98,69 1,31
Amine D acetate	1000	Konsantre Artık	31,46 0,07	98,92 1,08
Amine D acetate	1200	Konsantre ARTık	18,93 0,13	98,43 1,57

Sabit Flotasyon Şartları :

PH = 7,6

Şartlandırma süresi = (5+1) dakika

Flotasyon süresi = 1 dakika



Şekil - 6 : Farklı Amin Konsantrasyonlarında Pülp Suyunun Değiştirilmesinin Flotasyona Etkisi (pH = 7.6)

Aynı deneyler nötr pH yerine pH : 9'da tekrarlanmış ve pülp suyu değiştirildikten sonra da pH' 9 da ayarlanarak flotasyon gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Tablo :13. ve Şekil: 7'de gösterilmiştir.

Tablo : 13- Farklı Amin Konsantrasyonlarında Pülp
Suyunun Değiştirilmesinin Flotasyona
Etkisi (pH = 9, Bastırıcı kullanmadan)

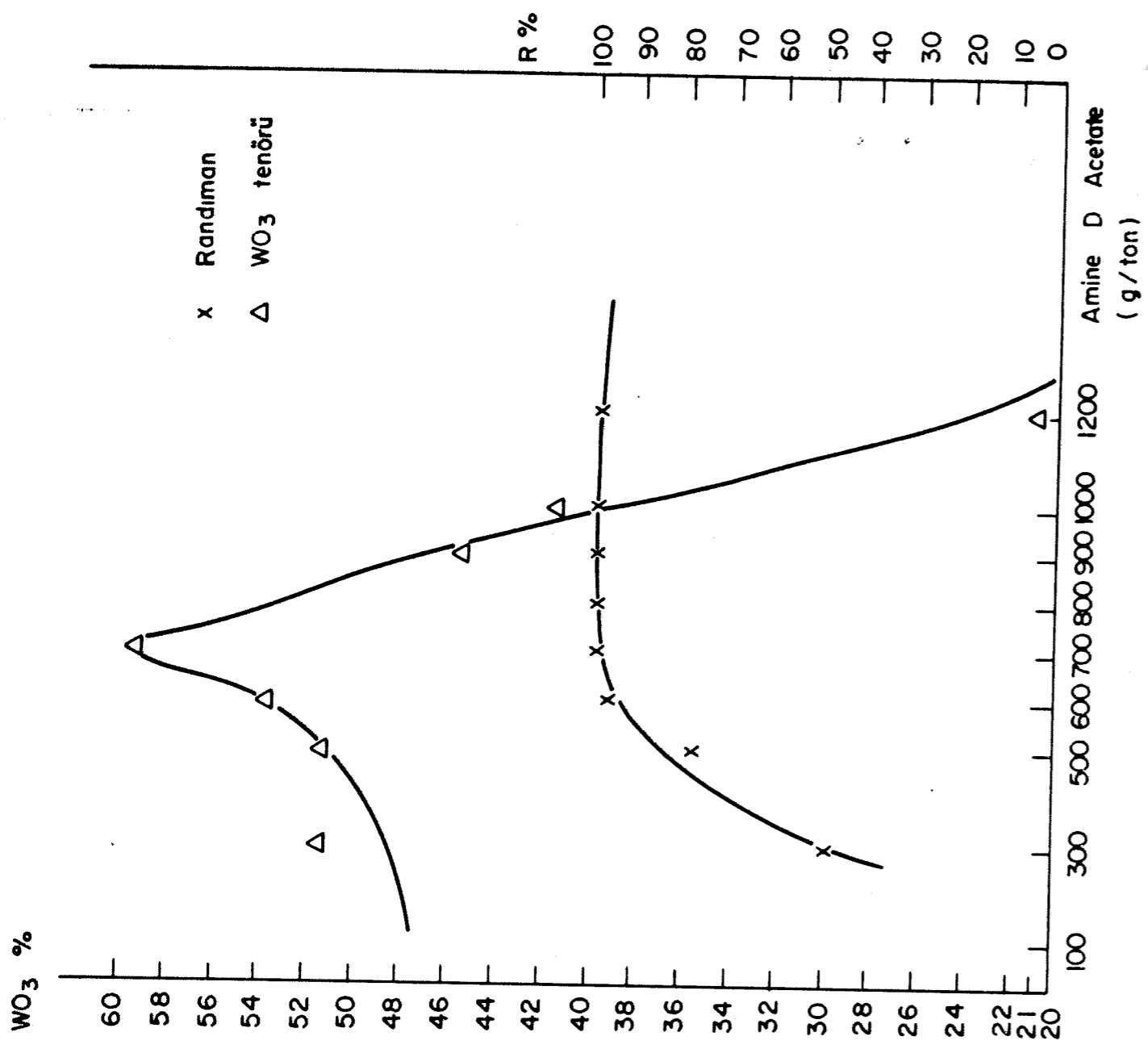
Toplayıcı çeşidi	Toplayıcı miktarı (g/ton)	Ürünler	WO ₃ Tenörü %	Randıman %
Amine D acetate	300	Konsantre Artık	51,73 3,07	49,33 50,67
Amine D acetate	500	Konsantre Artık	51,35 1,39	77,48 22,52
Amine D acetate	600	Konsantre Artık	53,69 0,27	95,53 4,47
Amine D acetate	700	Konsantre Artık	59,47 0,17	97,40 2,60
Amine D acetate	800	Konsantre Artık	55,12 0,13	97,84 2,16
Amine D acetate	900	Konsantre Artık	45,50 0,14	97,86 2,14
Amine D acetate	1000	Konsantre Artık	41,51 0,14	97,87 2,13
Amine D acetate	1200	Konsantre Artık	21,01 0,22	97,10 2,90

Sabit Flotasyon Şartları :

pH = 9,0

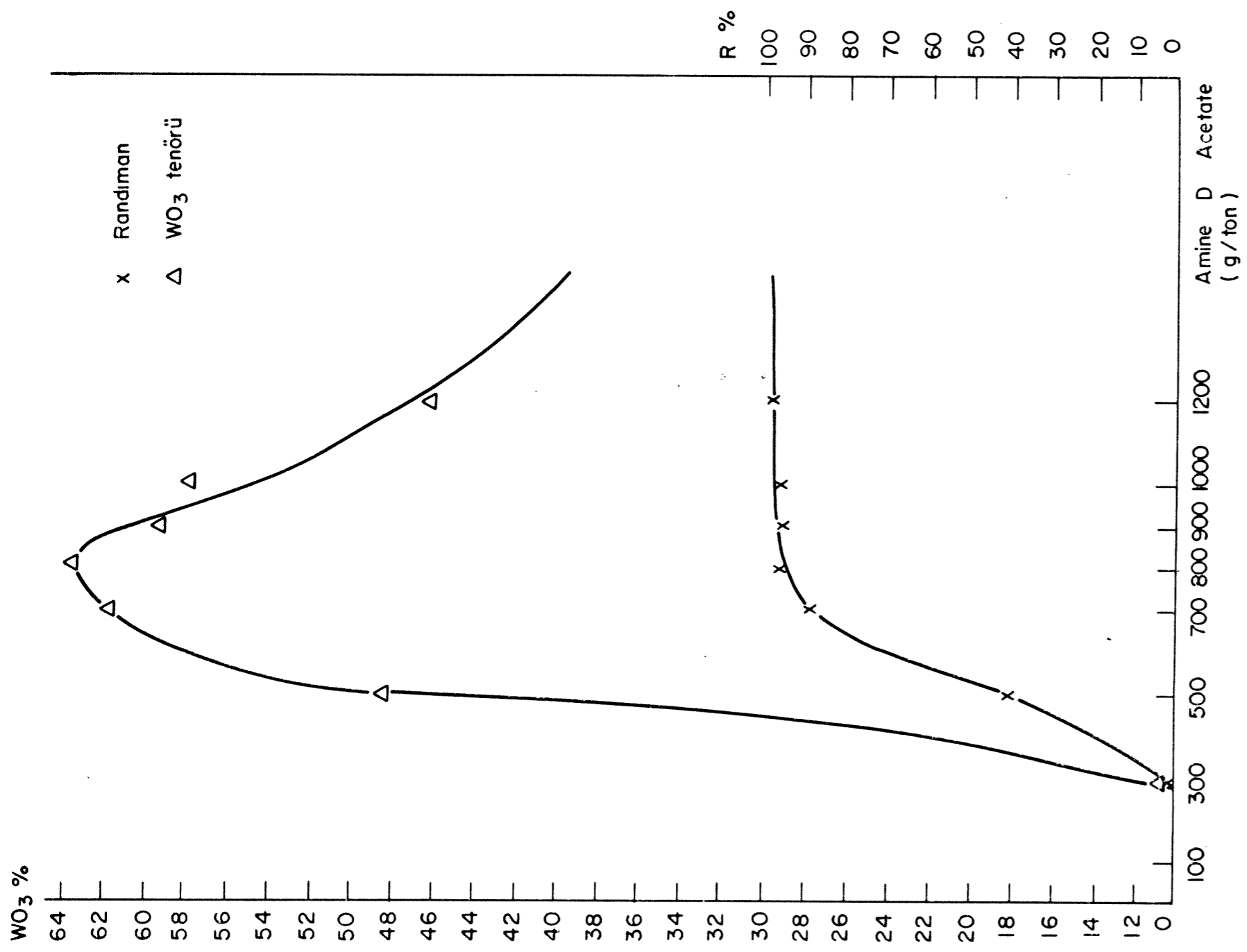
Şartlandırma süresi = (5+1) dakika

Flotasyon süresi = 1 dakika



Şekil - 7 : Farklı Amin Konsantrasyonlarında Pülp Suyunun Değiştirilmesinin Flotasyona Etkisi (pH = 9.0)

Tablo : 13- teki şartlarda, fakat iki kez pülp suyunun değiştirilmesi sonunda elde edilen sonuçlar Tablo :14 ve Şekil : 8'de verilmiştir.



Şekil - 8 : Pülp Suyunun İki Kez Değiştirilmesinin Flotasyona Etkisi

Tablo : 14- Pülp Suyunun İki Kez Değiştirilmesinin
Flotasyona Etkisi

Toplayıcı çeşidi	Toplayıcı miktarı (g/ton)	Ürünler	WO ₃ Tenörü %	Randıman %
Amine D	300	Konsantre	10,59	1,31
acetate		Artık	5,84	98,69
Amine D	500	Konsantre	48,56	40,21
acetate		Artık	3,56	59,79
Amine D	700	Konsantre	62,00	89,04
acetate		Artık	0,68	10,96
Amine D	800	Konsantre	63,59	96,54
acetate		Artık	0,22	3,46
Amine D	900	Konsantre	59,42	95,14
acetate		Artık	0,30	4,86
Amine D	1000	Konsantre	58,01	96,65
acetate		Artık	0,22	3,35
Amine D	1200	Konsantre	46,42	98,68
acetate		Artık	0,09	1,32
Amine D ^x	800	Konsantre	58,86	74,60
acetate		Artık	1,55	25,40

Sabit Flotasyon Şartları :

pH = 9 (Yalnızca x için 9,5)
Şartlandırma süresi = (5+1+1) dakika
Flotasyon süresi = 1 dakika

Tablo : 12-14'te gösterilen deneylerden gözlenen duru-
ma göre 600-800 g/ton Amine D Acetate miktarında oldukça
yüksek WO₃ tenörleri ve yüksek randımanlar (% 90 dan fazla)
elde edilebilmektedir.

800 g/ton Amine D Acetate ile pH = 9 yerine pH = 9,5'ta aynı şartlarda yapılan deneyde ise tenörün % 58,86 WO₃'e ve randımanın da % 74,6'ya düştüğü görülmüştür.

3.2.7. Kaba Konsantrenin Temizlenmesi

Flotasyon şartlarında en son temizleme işleminin konsantreye olan etkisi incelenmiştir. Bu maksatla elde edilen kaba (ön) konsantre bir kez yıkanarak temizlenmiştir. Değişik miktarlarda pülpe ilâve edilen aminlerle pH 9'da yapılan deneylerden elde edilen konsantrelerin yıkanması sırasında toplayıcı kullanılmamış, yalnızca NaOH ile pH ayarlaması yapılmıştır. Bu aşamada 1 dakikalık şartlandırmayı takiben köpük 1 dakika süreyle toplanmıştır. Deney sonuçları Tablo 15 ve Şekil 9'da verilmiştir.

Tablo : 15 - Kaba Konsantrenin Yıkamasının
Flotasyon Neticelerine Etkisi

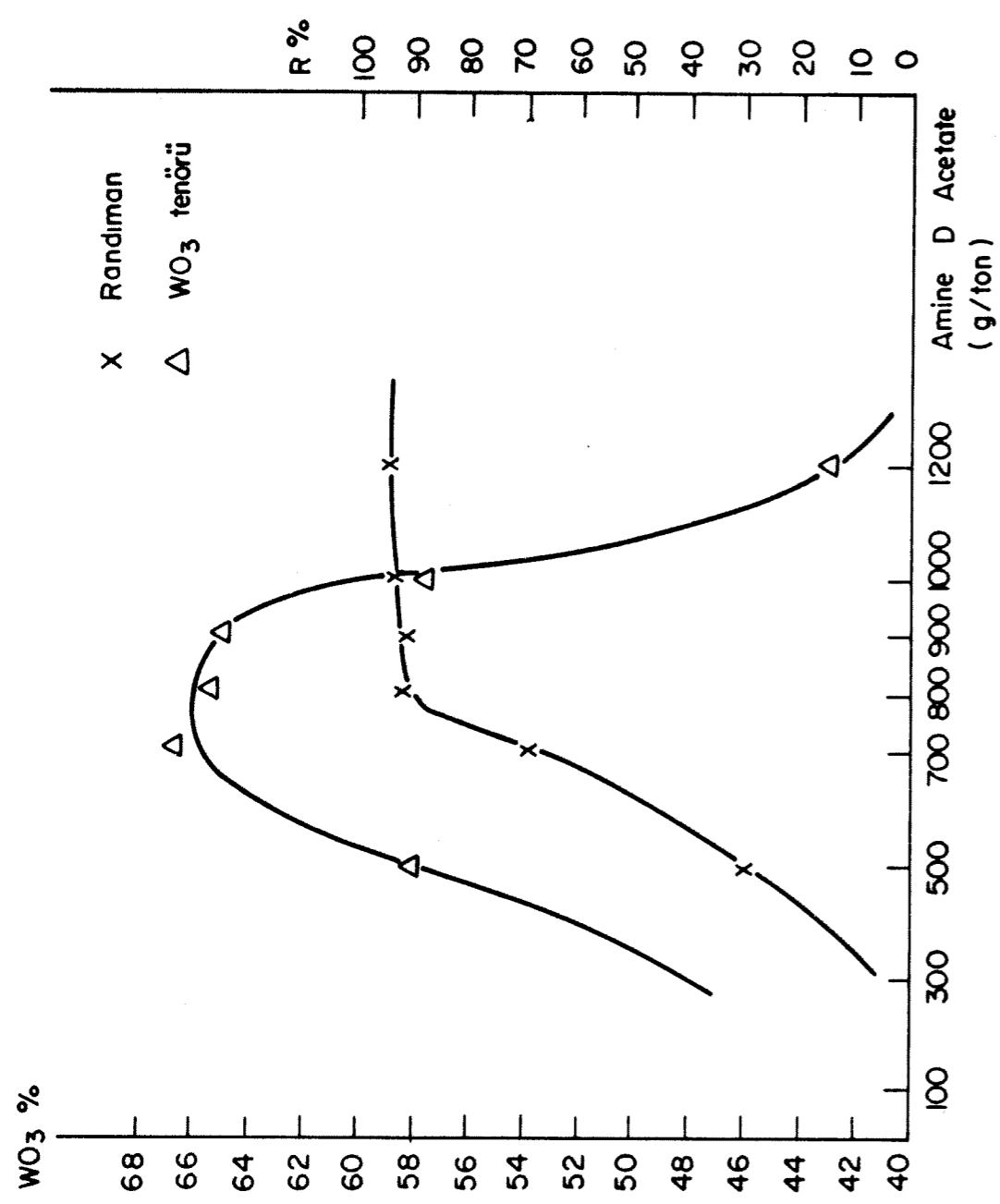
Toplayıcı cinsi	Toplayıcı miktarı (g/ton)	Ürünler	WO ₃ Tenörü %	Randıman %
Amine D acetate	500	Konsantre	58,14	29,39
		Ara ürün	24,74	66,28
		Artık	0,27	4,33
Amine D acetate	700	Konsantre	66,72	69,31
		Ara ürün	13,70	26,46
		Artık	0,29	4,23
Amine D acetate	800	Konsantre	65,51	91,41
		Ara ürün	2,42	5,21
		Artık	0,25	3,38
Amine D acetate	900	Konsantre	64,98	90,96
		Ara ürün	2,65	7,45
		Artık	0,12	1,59
Amine D acetate	1000	Konsantre	57,60	93,32
		Ara ürün	0,74	2,41
		Artık	0,33	4,27
Amine D acetate	1200	Konsantre	42,96	94,35
		Ara ürün	0,44	1,88
		Artık	0,33	3,77

Sabit Flotasyon Şartları :

pH = 9

Şartlandırma süresi = (5+1) dakika

Flotasyon süresi = 1 dakika



Şekil - 9 : Kaba Konsantrenin Yıkınması

Tablo 15 ve Şekil 9'dan görüldüğü gibi en iyi sonuçlar 800-900 g/ton Amine D Acetate miktarında alınmış, böylece % 65 WO₃ tenörlü konsantre % 91 randımanla elde edilmiştir. 800 g/ton Amine D Acetatla pH 9 yerine pH 9,5'ta ayrı şartlarda yapılan deneylerde tenörün % 63,74 WO₃'e ve randımanın da % 41,88'e düştüğü görülmüştür.

4. BULGULARIN TARTIŞILMASI

Yapılan araştırmada, bakterilerin katkısıyla gerçekleştirilmek istenen şelit/kalsit ayrışmasını sağlamak mümkün olamamıştır. Bu amaçla kurulan Hallimond Tüpü düzeneginde alınan sonuçlar, konvansiyonel flotasyon selüllerinde elde edilememiştir. Bakterilerin, şelit/kalsit ayrırımında seçimliliği -yapılan deneylerle- ispatlanan aminlerle birlikte kullanılması durumunda bile ayrırım sağlanamamış ve bakteriler aminin toplayıcı özelliğini azaltmışlardır. Bütün bu şabalar sonunda Pseudomonas türü bakterilerin flotasyonda kullanılmıyacağı sonucuna varılmıştır.

Konvansiyonel flotasyon düzeneklerinde (Laboratuvar tipi flotasyon makinalarında) aminlerle yapılan şelit-kalsit flotasyonu oleik asitlere kıyasla randıman ve WO_3 tenörü açısından oldukça iyi sonuçlar vermiştir. Amine D Acetate ve Rosin Amine D Acetate diğer aminlere kıyasla şelit flotasyonunda daha fazla seçimlilik veren ve yüksek tenör ve randıman elde edilmesini sağlayan aminler olarak gözükmüşlerdir.

Şelit/kalsit sistemindeki seçimliliği arttırmak amacıyla kullanılan bastırıcıların seçiminde de organik ve inorganik reaktifler kullanılmıştır. Dekstrin, $Al_2(SO_4)_3$ ve Na_2SiO_3 şelitte en yüksek seçimliliği sağlayan bastırıcılar olarak bulunmuşlardır. Literatürdeki bulguların ışığı altında pülpe tek tek veya ikili karışımlar şeklinde ilâve edilen bu reaktiflerden Dextrin ve Na_2SiO_3 kombinasyonunun en iyi karışım olduğu gözlenmiştir.

pH'nın şelit flotasyonunda çok önemli olduğu açıkça gözlenmiştir. pH ayarlamaları H_2SO_4 ve NaOH ile yapılmıştır. pH'nın optimal olduğu nokta ortamdaki reaktiflere bağlı olmakla birlikte, 9-9,5 arasında değişmektedir.

pH 9'da farklı Amine D Acetate, Dekstrin ve Na_2SiO_3 miktarlarında yapılan deneylerde amin miktarının artmasıyla şelit randımanının da arttığı, ancak belli bir miktardan sonra kalsitide yavaşladığı ve böylece konsantradaki şelit tenörünü düşürdüğü gözlenmiştir. Optimum Amine D Acetate miktarı 700-900 g/ton arasındadır. Düşük pH'da şelitle birlikte kalsitinde yavaşladığı, pH yükseldikçe kalsitin bastırıldığı, şelitin ise pH 9-9,5'a kadar hala yavaşladığı gözlenmiştir. pH 9,5'dan itibaren şelitin de bastırıldığı gözlenmiştir. Buradan pH'nın şelit flotasyonunda çok kritik olduğu anlaşılmaktadır. Bu yüzden deneylerde pH, emniyetli bölgede bulunabilmek için 9'a ayarlanmıştır.

Flotasyon süresinin artmasıyla kalsitin de yüzmesine fırsat tanıdığı açıkça ortaya çıkmıştır. Şelitin çok büyük bir bölümünün çok kısa bir süre içerisinde (1 dakikadan az) yavaşladığı gözlenmiştir.

Bastırıcı kullanılmadan, düşük miktarda Amine D Acetate'in daha iyi sonuç verdiği görülmüştür.

Şelite absorplanan Amine D Acetate'in kolay kolay yavaşladığı (Desorption) görülmektedir. Falsp suyunun değiştirilmesi, hatta iki kez değiştirilmesi ve yeniden şartlandırılması bile şelitin üzerindeki Amine D Acetate'i yıkamamış, buna karşılık kalsitin üzerindeki amini kolayca gidermesi sonucu, büyük randımanlarla, oldukça yüksek WO_3 tenörleri elde edilmiştir. Aynı şekilde şelit konsantrasyonunun bir kez temizlenmesinde oldukça iyi sonuçlar vermiştir. Bu işlemler sırasında bastırıcı kullanılması randımanı düşürerek sonuçları olumsuz etkilemiştir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

- i) Pseudomonas türü bakterilerle şelit-kalsit ayrırımı yapılamamıştır.
- ii) Amin kullanılarak yapılan şelit-kalsit flotasyonunda en yüksek seçicilik Amine D Acetate ile elde edilmiştir.
- iii) pH'nın şelit seçiciliğini önemli ölçüde etkilediği ve optimal pH değerinin 9 olduğu görülmüştür.
- iv) Kalsitin bastırılması için pülpe ilâve edilen bastırıcılarından Dextrin- Na₂SiO₃ karışımı hernekadar diğer bastırıcılardan daha etkili görünmüştür de flotasyon tenör ve randımanını olumlu yönde etkilememiştir.
- v) Aminle şartlandırıldıktan sonra pülpün suyunun değiştirilmesi şelit seçiciliğini büyük ölçüde arttırmıştır. Pülp suyunun bir kez değiştirilmesiyle % 59,47 WO₃ tenörlü konsantre, %97,40'lık bir randımanla elde edilmiştir. Pülp suyunun iki kez değiştirilmesiyle de bu değerler % 63,59 WO₃ tenörüne ve % 54 randımanına ulaşmaktadır.
- vi) pH 9'da 800 g/ton Amine D Acetate ile yüzdürülen şelit reaktif ilâve edilmeden bir kez yıkandığında % 65,51 WO₃ tenörlü konsantre % 91,41 randımanla elde edilmiştir.
- vii) Alınan sonuçların endüstriye uygulanabilmesi için deneylerin, yalnızca şelit-kalsit içeren cevherlerde, optimum koşulların uygulanmasıyla tekrarlanması zorunludur. Bu deneyler olumlu sonuç verdikleri takdirde

hakiki cevherler üzerinde koşulların yeniden saptanması
ve diğer minerallerin varlığından ortaya çıkan olumsuz
şartların giderilmesine çalışılması gereklidir.

6. Ö Z E T

Şelit ve kalsit minerallerinin flotasyonla ayrışması, her iki mineralin aynı katyona (Ca^{++}) sahip olmaları ve benzer fiziko-kimyasal özelliklerinden dolayı büyük bir sorun ortaya çıkarmaktadır. Şelit/kalsit ayrışmasında kullanılan $CaO-Na_2SiO_3-Na_2CO_3-Na$ Oleat ve Na_2SiO_3 - metal silikat-Na Oleat sistemleri cevherde laboratuvar çapında başarılı olmuştur. Ancak bu sistemlerin pilot ve endüstriyel çapta uygulanmasına rastlanmamıştır. Son zamanlarda patenti alınan bir araştırmaya göre şelitin kalsitten ayrışmasında hidrokarbon besiyeri kullanarak Pseudomonas ve Alcaligenes tipi bakterilerle hazırlanmış bir toplayıcı kullanılmıştır. Araştırmada, bakteriyel olarak hazırlanan bu toplayıcının uzun hidrokarbonlu, yüksek molekül ağırlıklı yağ asiti bileşimine benzer olduğu ileri sürülmüştür.

Bu araştırmada öncelikle, şelit/kalsit ayrışmasında Pseudomonas türü bakterilerle üretilen toplayıcı kullanılarak seçimliliği sağlamak amaçlanmıştır. Yapılan çalışmalar, bakterilerle hazırlanan toplayıcının şelit/kalsit ayrışmasını sağlayamadığını, ve bakteriyel toplayıcının aminlerle birlikte ilâvesinin de yararı olmadığını göstermiştir. Bunun üzerine çalışmalar aminlerin şelit/kalsit ayrışmasında kullanılmasına üzerine yoğunlaştırılmıştır.

Araştırmada, aminlerin, şelit/kalsit flotasyonunda oleik asitlere nazaran daha fazla seçimliliğe sahip oldukları bulunmuştur. Uygulanan aminler arasında en fazla seçimlilik Amine D Acetate ile sağlanmıştır.

Kalsitin yüzmesini önlemek amacıyla pülpe çeşitli bastırıcılar ilâve edilmiştir. Bunlar arasında Na_2SiO_3 ve Dekstrin karışımı en etkili bastırıcı olarak göze çarpmışlardır da genelde bastırıcı ilâvesinin şelit tenör ve randımanını olumlu yönde etkilediği söylenemez.

pH'nın şelit/kalsit ayrışmasında çok önemli bir parametre olduğu gözlenmiştir. pH=9'un bu ayrışmada optimal olduğu bulunmuştur.

Aminlerle şartlandırılmış pülpün suyu değiştirildikten sonra flotasyon yapıldığında daha yüksek şelit tenör ve randımanı elde edildiği gözlenmiştir. Kimyasal şekilde şelit yüzeyine adsorplanan aminler pülpün suyunun değiştirilmesinden etkilenmemekte ve yüzeyde kalmakta, buna karşın, kalsit yüzeyindeki amin tabakası pülp suyunun değiştirilmesi sırasında yüzeyden uzaklaşmaktadır. Bu da şelit/kalsit seçimliliğini sağlamaktadır. Yüzeysel suyla ıslanmaz şekle dönüşen şelit taneciklerinin çoğunluğunun flotasyonun 1 dakikası içinde yüzdüğü gözlenmiştir. Kaba konsantrenin yıkanması, şelit tenörünü bariz şekilde arttırmaktadır.

Bu çalışma, pH=9'da, 800 g/ton Amine D Acetate ile şartlandırılmış olan pülpün suyunun bir kere değiştirilmesi sonunda % 59,47 NO_3 tenörlü ve % 97,40 randımanlı bir konsantrenin, pülp suyunun iki kez değiştirilmesi sonunda ise % 63,59 WO_3 tenörlü ve % 96,54 randımanlı şelit konsantresinin elde edilebildiğini göstermiştir. Konsantrenin bir defa yıkanmasıyla, tenörü % 65,51 WO_3 'e yükseltmek mümkün olmaktadır. Bu konsantrenin randımanı ise % 91,41'dir.

7. S U M M A R Y

Scheelite-calcite separation by flotation is rather difficult due to the similarity of physicochemical surface properties of these two minerals having the same cation (Ca^{++}). The application of $\text{CaO-Na}_2\text{CO}_3\text{-Na Olate}$ and Na_2SiO_3 metal silicate. Na Oleate systems in scheelite-calcite separation were successful on the laboratory scale. However, these systems were not tried on the pilot and industrial scale.

In recent years, according to a patent, separation of scheelite from calcite has been established by the aid of a microbial based collector which was produced by growing a culture or mixture of cultures selected from the genus *Pseudomonas* and/or the genus *Alcaligenes* on a hydrocarbon substrate. It was stated that this collector might be a long chain high molecular weight fatty acid.

In this research, it was originally planned the application of microbial based collector obtained from genus *Pseudomonas*. The experiments showed that microbial based collector did not give satisfactory results even using together with amines. The research work was oriented towards the usage of amines for scheelite-calcite separation.

The research study proved the effectiveness of the amine compared to oleic acids where the most effective collector was Amine D Acetate.

Several depressants were added to the pulp to prevent the flotation of calcite. Na_2SiO_3 and Dextrin mixture was the most effective system for the depression of calcite resulting in a decrease in scheelite recovery.

The pH was the most important parameter in scheelite-calcite flotation and pH= 9 was found to be optimum.

Renewal of pulp water after conditioning resulted in higher scheelite grade and recoveries. The adsorbed amine collector could not be removed from scheelite surface when the pulp water was renewed, whereas calcite surface behaved in the opposite way to give rise to the scheelite-calcite selectivity. It was also observed that the majority of the scheelite particles floated within a minute. The cleaning of rougher concentrate improved the grade with a high recovery.

It was shown that it was possible to obtain a concentrate having 59,47 % WO_3 with a recovery of 97,40 % by renewing the pulp water once after conditioning the pulp with 800 g/ton Amine D acetate at pH 9 . When renewing the pulp water twice, however, increased the concentrate grade to 63,59 % WO_3 with a recovery of 96,54 %. On the other hand, the flotation cleaning of rougher concentrate resulted in the increase in grade to 65,51 % WO_3 with 91,41 % recovery.

8. K A Y N A K L A R

- 1- Ford, E.E., "Dana's Manual of Mineralogy", John Wiley and Sons, Inc., New York, 1929.
- 2- Hanna, H.S. ve P. Somasundaran, "Flotation of Salt-Type Minerals". Flotation, A.M. Gaudin Memorial Volume, AIME, 1976, Vol. 1, Sayfa 199-203.
- 3- Somasundaran, P. ve G.E. Agar, "The Zero Point of Charge of Calcite", J. Colloid Interface Science, Vol. 24, 1967, Sayfa 433-440.
- 4- Arnold, R. ve L.J. Warren, "Electrokinetic Properties of Scheelite", J. Colloid Interface Science, Vol. 47, No.1, 1974, Sayfa 134-144.
- 5- Fuestanau, M.C., G. Gutierrez ve D.A. Elgillani, "The Influence of Sodium Silicate in Nonmetallic Flotation Systems", AIME Transaction, Vol. 241, 1968, Sayfa 319-323.
- 6- Bovskii, L.A., O.V. Kormonov ve L.L. Ratmirova, "Selective Flotation of Calcium Minerals", Nedra, Moskva, 1979 (Rusça) Sayfa 37-40.
- 7- Kordonov, Kh.D., B.M. Bolganski, V.M. Galich ve Yu.V. Gerasinov, "Flotation of Scheelite Ore by Different Branch of Oleic Acid", Tsvetn. Met., 1979, 7, (Rusça) Sayfa 96-97.
- 8- Polkin, P.Z., "Flotation of the Ores of Rare Metals and Tin", Metallurgizdat, Moskva, 1960 (Rusça) Sayfa 555-571.

- 9- Vazquez, L.A., S.Ramachardran ve N.L.Grayerholz,
"Selective Flotation of Scheelite",
Flotation.A.M.Gaudin Memorial Volume, AIME,
1976, Vol. 1, Sayfa 580-596.
- 10- Fukazawa Koji, "Scheelite Separation by Flotation,
Japan Patent 127801, 1975 (Japonca).
- 11- Arnold, R., E.E.Browbill ve S.W.Ihle, "Hallimond Tube
Flotation of Scheelite and Calcite with
Amines", International Journal of Mineral
Processing, 1978,5, Sayfa 143-152.
- 12- Charn Hoon Park, T.Wakamatsu ve Makai Shigdru, "Mutual
Action of Amine Collector and Alcohol as a
Frother in Amine Flotation", Flotation, 1978
25,1, (japonca) Sayfa 35-39.
- 13- Noblitt, H.L., "Scheelite Flotation From Calcite", US
Patent 3985645, 12 Oct., 1976, C.A. 86 20009 p.
- 14- Zajic, J.E., ve N.Kosaric, "Flotation of Scheelite from
Calcite with a Microbial Based Collector",
1977, US Patent 4046678.
- 15- Berlinskii, A.I. ve N.M.Shinkarenko, "Increase of the
Effectiveness of Water Glass During Flotation
Concentration of Scheelite Powellite Ores",
Tr. Tsent. Nauch. Issled. Gornorazved. Inst.,
1967,70 (Rusça) Sayfa 158-160.
- 16- Berlinskii, A.I. ve Ts.B.Frankina, "Statistical Analysis
of the Effectiveness of Using Acid Water Glass
and Spraying the Froth with Water Under
Industrial Flotation Conditions", Tr.Tsent.
Nauch. Issled. Gornorazved. Inst., 1969,82,
(Rusça) Sayfa 228-236.
- 17- Lee Kang Moon, "Flotation Characteristics of Calcium
Minerals", Kwangsan Hauhee Chi, 1972 (Korece),
64, Sayfa 143-154.

- 18- Kozhemyakin, N.A., ve N.S. Diknova " Increase in the Selective and Depressing Action of Sodium Silicate During the Flotation of Scheelite", Tsvetn. Metal, 1970 (Rusça) 43,(8) Sayfa 93-95.
- 19- Mercade, V.V., "Recovery of Scheelite From Ores by Flotation", 1975, US Patent 3915391.
- 20- Babak, V.K. ve M.G.Viduetzki, "Selective Flotation of a Bulk Scheelite-Calcite Concentrate", USSR Patent 202020 (Rusça) 1967.
- 21- Ronald, V. ve N.L. Graverholz, "Recovering Scheelite from Tungsten Ores by Flotation", 1977, US Patent 4054442.
- 22- Detienne, J.L., R.Houot,E. Larribau ve D.Vestier, "Beneficiation of a Lav-grade Scheelite Ore" XIII. IMPC, 1979, Vol. 1, Sayfa 199-203.
- 23-Wada Narundo, Hetla Shukekini, "Flotation of Scheelite Ore", 1974 Japan Patent 120807.
- 24- Wada Narundo, Hatta Shukekini,"Flotation of Scheelite Ore", 1974, Japan Patent 120808.
- 25- Eigeles, M.I., "Modifiers in Flotation Process", Nedra 1977, Mosov (Rusça).
- 26- Lii. Yongxn and Changgen L., "Selective Flotation of Scheelite from Calcium Minerals with Sodium Oleate as a Collector and Phosphates as Modifiers and selective Flotation of Silicate" Int. J. of Mineral Processing, 10, 1983, Sayfa 208-218.
- 27-Yong Xin L. ve L.Changgen, "Selective Flotation of Scheelite from Calcium Minerals with Sodium Oleate as a Collector and Phosphates as Modifiers and Minerals", International Journal of Mineral Processing, 10, 1983, Sayfa 219-235.

- 28- Dean, K.C., ve C.H. Schack, "Flotation of Calcareous Scheelite Ores", U.S. Bureau of Mines, 1964, RI-6385.
- 29- White, T., "Quebracho in Mineral Processing", 1977, IDEQ, Sayfa 25-32.
- 30- Galich, V.M., Yu. V. Gerasinov ve I.D. Ustinov, "Modifier Reagent", 1978, USSR Patent 621381.
- 31- Galich, V.M., Yu.V. Garasimov ve T.A. Afanaseva, "Modifier Reagent", 1978, USSR Patent 621382.
- 32- Popov, P.L., A.T. Dzhalilov, N.A. Kothemyakin, M.A. Askarov, N. Edgarov, N.K. Ivanova ve G. Kh. Dinov, "Depressing Agent for the Flotation of Tungsten Containing Products", 1977 (Rusça) USSR Patent 671854.
- 33- Gemes, J.M., R.M. Mc Alexander ve D.O'keefe, "Froth Flotation Using Lanolin Modifier", 1979, US Patent Appl. 6137.
- 34- Yazan, A., "Studies on the Influence of Starches on the Flotation of The Minerals Fluorite, Barite and Calcite", 1966, Dissertation Technihe Hochschule, Aachen, Germany.
- 35- Hanna, M.S., "Adsorption of Some Starches On Particles of Spar Minerals", 1974, 2 nd. Caria Solid State Conference, Recent Advances in Science and Technology, A. Bishey, Ed. Plenum Vol.1.
- 36- Bemiller, J.N., "Starch Chemistry and Technology, Academic Press Inc., New York, 1965.
- 37- Klassen, V.I. ve V.A. Makrousov, "An Introduction to the Theory of Flotation", London, Butterworths, 1963, Sayfa 333-334.

- 38- Glembofsky, V.A., V.I.Klassen ve I.N. Plakson, "Flotation" Primary Sources, New York, 1963, Sayfa 575-578.
- 39- Akazawa, M.Y., Hotta, N. Yamazaki, K. Matakawa ve T. Mizuniwa, "Plant Practice in Scheelite Flotation at Kamaishi Mine", J.Inst. Min. Metall. Japan 1972, Vol. 88 (Japonca) Sayfa 209-218.
- 40- Choi, H.S., ve K.N. Man, "Electrokinetic Properties and Flotation Characteristics of Scheelite", Journal of the Korean Chemical Society, Vol.7, 1963, Sayfa 17-24.
- 41- Somasundaran, P., ve G.E.Agar, "The Zero Point of Charge of Calcite" Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 24, No.4, August 1967, Sayfa 433-440.
- 42- O'Connor, D.J., "Electrokinetic Properties and Surface Reactions of Scheelite", Proceedings, International Congress of Surface Activity, Vol. 3, 1957, Sayfa 319-331.
- 43- Tolun, R., "Uludağ Volfram Cevherine ait Konsantrasyon Tecrübeleri ve Kıymetlendirme Etüdü", Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü Dergisi, No. 48, Ayrı Baskı, 1956, Sayfa 111-132.
- 44- Nordell, E., "Water Treatment for Industrial and Other Uses", Reinhold, 1 st Ed., New York, Sayfa 422.
- 45- Atak, S., "Kalsit ve Şelitin Flotasyon Özellikleri", 1979, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Maden Fakültesi.
- 46- Koh, P.T.L., ve L.T. Warren, "Flotation of an Ultrafine Scheelite Ore and the Effect of Shear Flocculation", XIII. IMPC, Worsaw, 1979, Vol.1, Sayfa 229-256.

- 47- Johan, S., K.Mattson, B. Fagerberg ve B.Back, "How Swedish Metallurgists Developed Selective Scheelite Flotation Process" World Mining Vol. 31, No.6, Sayfa 40-43.
- 48- Grösberg ve K.Mattson, "Novel Process at Yxsjöberg,a Pointer towards Future More Sophisticated Flotation Methods", XIII. IMPC, Worsaw, 1979, Vol. 1, Sayfa 133-151.
- 49- Tolun R., "A Study on the Concentration Tests and Beneficiation of the Uludağ Tungsten Ore", Bulletin of the Mineral Research Intitute, 46/47, 1955, Sayfa 106-127.
- 50- Agar, G.E., R. Stratton-Cramley, T.J.Bruce, "Optimizing the Design of Flotation Circuit" CIM Bulletin Vol. 73, No. 824 December, 1980, sayfa 173-181.
- 51- Baldauf,H., H.Schubert, W. Kramer, "N-Acylominocarboxylic acids-collectors for the flotation separation of fluorite and calcite" Aufbereitungs-Technik, 5, 1986, Sayfa 235-241.