

DÜŞÜK TENÖRLÜ FLUORİT CEVHERİNİN ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

Gülhan GENÇTAN*)

ÖZET :

Bu yazıda, Kaman - Şefaati bölgesinden gönderilen % 22,89 CaF_2 , % 18,94 SiO_2 ve % 56,66 CaCO_3 dan müteşekkil, düşük tenörlü fluorit cevherinin zenginleştirilmesi problemi incelenmiştir. Araştırma teorik olmaktan ziyade, pratik yönden ele alınmış ve laboratuvar çalışmaları ve neticeleri verilerek izah edilmiştir.

Gravite konsantrasyonu, kalsinasyon ve flotasyon usullerinden bir veya birkaçının konsantrasyon metodu olarak incelendiği bu etüdde, metalurjik evsafı konsantre elde edilmesi için gravite, asit tenörlü konsantre için de flotasyon usullerinin uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

ABSTRACT :

In this article, the concentration problems of low - grade fluorspar ore of Kaman - Şefaati district, assaying 22,89 % CaF_2 , 18,94 % SiO_2 and 56,66 % CaCO_3 , are discussed and the laboratory work and results concerned with the practical aspects of these problems, rather than the theoretical ones, are outlined.

Out of there different methods which have been considered in this study, such as gravity concentration, calcination, flotation and their combinations, it is concluded that the gravity concentration methods would be suitable to produce concentrates of metallurgical - grade and that to obtain acid - grade concentrates the flotation methods should be adopted.

Girls

Memleketimizin Kırşehir, Yozgat ve Sivas dolaylarında birçok fluorit damarları bulunmasına rağmen bunlardan ancak birkaçı ticarî değere sahiptir. Bütün yatakların genel özelliği hepsinin gang minerallerinin çoğunlukla kalker ve silisli maddelerden ve az miktarda pirit, molibden vs. den müteşekkil oluşudur. Yapılan çeşitli incelemeler göstermiştir ki, numuneler tenor bakımından farklı olmalarına rağmen terkip bakımından pek az değişmektedirler. Damarların çoğunluğunun düşük tenörlü oluşu veya satış için gerekli evsafa sahip olmamaları, bunların direkt olarak kullanılması imkânını vermemektedir.

Bugün yurdumuzda yılda 5000 tondan fazla metalurjik evsafı fluorit cevherine ihtiyaç vardır ve bu miktar hergün gelişen endüstrimizle orantılı olarak artmaktadır. Kırşehir ve dolaylarından istihsâl edilen 1500 ton cevher, Ereğli Demir ve Çelik, Karabük Demir ve Çelik, M.K.E. Kırıkkale fabrikaları gibi ağır sanayiinin ve Elektrometalurji Sanayii, Antalya ferrokurom fabrikası, İzmir (Metaş) elektrometalurji sanayii, Seramik Sanayii (Porselen ve Be-Te-Be) gibi diğer bazı fabri-

ka ve firmaların bugünkü ihtiyacını bile karşılamaktan uzaktır. Bu hususta yapılan etüd ve araştırmaların çok az oluşu, düşük tenörlü fluorit cevherlerinin zenginleştirilmesi probleminin incelenmesinin zorunluluğunu daha da arttırmaktadır.

Stratejik ve ticarî değeri büyük olan fluoritin başlıca kullanılma yeri metalurjik alanlardadır. Bilindiği gibi dünya fluorit istihsalinin % 70 - 80 kadarı Siemens - Martin fırınlarında çelik yapımında kullanılmaktadır.

Fırın yüküne (flux) eritici olarak ilâve edilen fluorit, cürufa akışkanlık sağlamakta ve fırında varlığı istenmeyen kükürt ve fosfor gibi bazı yabancı maddelerin cürufa geçişini kolaylaştırmaktadır. Fluorit yardımcı bilhassa ergime derecesi yüksek olan maddelerin eritilmesinde, kalkere nazaran daha yüksek verim sağlandığı görülmüştür. Kimya sanayiinde hidrofluorik asitin elde edilmesinde ham madde olarak kullanılan fluorit, roket yakıtında ve soğutma (Freon gazı) tekniginde, plâstik sanayiinde, haşerat öldürücü ve gıda maddelerini muhafaza edici ilaçlar ve boya imâlinde, optik, çimento gibi birçok endüstri dallarında da tatbik sahası bulmuştur. Kullanılış yerlerine göre vasıfları değişen fluoritin kimyasal ve fiziksel evsafı aşağıda gösterilmiştir:

*) Maden Yük. Müh.
M.T.A. Enstitüsü

Tablo — 1: Çeşitli sahalardaki fluorit şartnamesi

Kullanılma yeri	Terkip yüzdeleri							İrilik, meş
	CaF ₂ min	CaCO ₃ max	SiO ₂ max		Pb max	Zn max	S max	
Siemens Martin fırınları	85	-	5,0	-	0,2	0,2	0,3	2,5 cm den 48 meşe
Elektrik fırını çeliği	85	-	5,0	-	0,2	0,2	0,3	2,5 cm - 1,2 cm (ince tanelen arınmış)
Cam - seramik	95	1,25	3,0	0,25	0,2	0,2	Hiç	Çok ince (toz)
Asit	98	1,25	1,10	0,25	0,2	0,2	0,3	100 meş altı

. Yukarıda görüldüğü gibi metalurjik evsafı fluoritin mümkün mertebeye iri taneli olması veya ince kısmın yüzdesinin çok az bulunması lâzımdır.

Son dünya piyasasına göre bu evsafdaki etkili (effective)* CaF₂ yüzdesi 72,5 olmasına rağmen memleketimizde bu rakam oldukça düşük olup, % 10 silis ihtiva eden % 70 lik CaF₂ cevheri bile müşteri bulabilmektedir.

Labonatuvar Çalışmaları :

Deneylerin izahına geçilmeden evvel fluorit cevherinin konsantrasyonu metodlarının ve tatbik yerlerinin incelenmesi faydalıdır.

Genel olarak fluorit cevherinin zenginleştirilmesinde tatbik edilen metodlar şu yolu takip ederler:

1) Kırma, öğütme ve klasifikasyon yoluyla kil, toz ve organik maddelerin cevherden atılması.

2) Jig ve/veya tabla kullanılarak yapılan gravite konsantrasyonu veya ağır sivil ayırma usulü ile cevherin silikat ve sülfitlerden arınması ve metalurjik evsafı fluorit konsantresi elde edilişi.

3) Kalsinasyon ve/veya flotasyon yoluyla cevherin kalsitten kurtarılıp, asit evsaf lı fluorit konsantresinin elde edilişi.

Yukarıdaki metodlardan bir veya birkaçının konsantrasyon metodu olarak seçilmesinde rol oynayan en büyük faktörler -d'ğsr zenginleştirme metodlarında olduğu gibi- cevherin yapısı, gang mineralleri, tane serbestleşmesi, konsantrenin satış evsafı, randıma-

* Etkili (effective) CaF₂ yüzdesi % CaF, — 2,5 x % SiO₂

nı ve işin ekonomik yönüdür. Bugün cevherinde kurşun, fluorit, kalsit ve bazı sülfitler bulunan Durham "The Weardale Lead Company" nin tatbik ettiği metodlar ağır sivil ayırma yoluyla gravite konsantrasyonu ve flotasyondur. Yine Durham'da "West Blackdene Mine" nin metalurjik vasıflı fluorit konsantresi elde etmek gayesiyle seçtiği metod jig ve tabla yoluyla gravite konsantrasyonudur.

Amerika'da Illinois'in güneyinde Rosiclare fluorit madeninde asit evsafı fluorit konsantrasyonu elde edip. alüminyum fluorit ve sentetik kriyolit yapmak için ağır sivil ayırma usulü ile flotasyon metodu kullanılmaktadır ve ameliye sonucunda kurşun ve çinko da tali ürün olarak elde edilmektedir.

Numunenin özellikleri :

Keman - Şefaati bölgesinden gönderilen düşük tenörlü cevher, çalışmalara esas olarak alınmıştır. Kimyevî tahlil için cevher aşağıda izah edildiği şekilde kırılıp, öğütülmüş, koni ve dörtte bir usulü ile içlerinden vasati numune ayrılmıştır. Bu numunenin kimyevî tahlil neticeleri aşağıda verilmiştir.

CaF₂ = % 22,89
CaCO₃ = % 56,66
SiO₂ = % 18,94
Fe₂O₃ = % 0,14
S = Eser

Cevherin mineralojik yapısı üzerinde yapılan çalışmalar göstermiştir ki cevher, mineral topluluğu bakımından fluorit, kalsit, kuvars ve az miktarda limonit ile pritten ibaret olup kompleks bir yapı arzmemektedir. Fluorit ve kuvars taneleri 0,3 mm altında değişen tane büyüklükleri gösterirken kalsit, yaklaşık olarak 1,2 mm çapında tane iriliği

göstermekte ve piritin ise 0,01 mm nin altında olduğu görülmektedir.

Zenginleştirme metodunun seçilmesinde ve tatbikinde büyük tesiri olan faktörlerden serbestleşmenin tayini ve öğütme esnasında fluoritin dağılışının tesbiti için vasati bir numuneden elek analizi yapılmış ve mikroskopta incelenmiştir. Neticeler aşağıda gösterilmiştir:

Tablo — 2: Numunenin elek analizi ve mikroskopik tahlili

İrilik, meş	Ağırlık %	% CaF ₂	%CaCO ₃	i % SiO ₂
— 20 + 35	24,22	25	50	30
— 35 + 65	25,59	30	50	25
— 65 + 100	8,85	30	55	20
—100 + 150	10,57	25	60	15
—150 + 250	6,21	25	60	15
— 200 + 250	5,38	20	69,4	10
— 250	19,18	6,4	65	7
Toplam	100,00	22,8	56,6	18,9

CaF₂ tenörlerinin tetkiki, öğütme esnasında, fluoritin diğer minerallere nazaran (—250 meş hariç) muntazam bir şekilde dağıldığı göstermektedir. Binoküler mikroskopta yapılan incelemeler, fluorit tanelerinin serbestleşebilmeleri için, numunenin 100 meşin altına geçecek şekilde öğütülmesinin gerekliliğini ortaya çıkarmıştır.

Kırma ve öğütme

Madenden gönderilen cevher, çeneli kırıcılar yardımıyla primer kırmaya tabî tutulmuş ve yaklaşık olarak 10 cm çapında bulunan cevher sırayla 2,5 cm'ye ve daha sonra da 5 mm'ye kırılmıştır. Bunu takiben merdane (roller) yardımıyla sekonder kırma yapılmış ve 18 meşlik eleklerle yaratılan kapalı devre, bütün numunenin 0,8 mm nin altına kadar indirilmesini sağlamıştır.

-Öğütme safhası laboratuarda 2 kısımda incelenmiştir:

- 1) Çakıl, taşlı porselen değirmende yapılan öğütme (Pebble - mill)

2) Demir bilyalı porselen değirmende yapılan öğütme (Ball - mill)

Her iki öğütme şeklinde de 2 kg kapasiteli olan porselen değirmene 500 gr. numune ve 250 cm³ su konulmuş, 1. durumda 15-30 mm çapında 50 tane çakıl taşı ilâvesiyle, 103

dakika, 2. halde ise toplam hacmi değirmenin 2/5 i kadar, çapları 1,5-3 cm arasında olan demir bilyalar ilâvesiyle, değişen zamanlarda öğütme yapılmıştır. Her iki durum için, yapılan elek analizleri aşağıda gösterilmiştir:

Tablo — 3: Çakıl taşı değirmende öğütülmüş numunenin elek analizi

İrilik, meş	Ağırlık yüzdesi	Toplam ağırlık yüzdesi
— 48 + 60	2,02	2,02
— 60 + 72	0,87	2,89
— 72 + 85	1,57	4,46
— 85 + 100	1,96	6,42
—100 + 120	6,80	13,22
—120 + 150	13,80	27,02
—150 + 170	5,36	32,38
—170 + 200	18,40	50,78
—200 + 240	10,40	70,60
—240 + 300	19,82	81,60
— 300	19,00	100,0

Öğütülmüş numune binoküler mikroskopunda incelendiği zaman görülmüştür ki, 48-100 meş arasındaki bölümde hâla serbestleşmemiş taneler bulunmaktadır, ve bu da cevherin % 6,42 sine tekabül etmektedir. Halbuki 300 meşin altındaki ince kısım ise yaklaşık % 19 unu kapsamaktadır. Tanelerin serbest hâle geçmesi için öğütme zamanını arttırılması, ince kısmın daha fazla öğünmesine sebep olmaktadır. Bunu önlemek için öğünmeye giren numune 150 meş elekten ele-nip, 150 meşin üstü değirmene yüklenmiştir.

Bu şekilde elde edilen neticeler daha iyidir.

Tablo — 4: Demir bilyalı değirmenden çıkan mahsulün tane büyüklüğünün zamanla değişimi:

meş	% ağırlık	Toplam % ağırlık	% ağırlık	Toplam % ağırlık	% ağırlık	Toplam % ağırlık
+ 48	0,8		0,5		1,6	
+ 65	0,4		1,1	1,6	3,8	5,4
+100	4,0	5,2	5,3	6,9	9,7	15,1
+180	17,2	22,4	20,7	23,6	23,8	38,9
+200	23,6	46,0	22,9	50,5	21,0	59,9
+270	11,7	68,7	20,3	70,8	14,6	74,5
+300	22,7	80,4	9,7	80,5	7,0	81,5
—300	19,6	100,0	19,5	100,0	18,5	100,0
Zaman	30 dakika		25 dakika		20 dakika	

Yukarıdaki tabloda görüldüğü gibi, 100 meşin üstündeki iri tanelerin incelemesi zamanla orantılı olarak artmaktadır, fakat aynı anda diğer kısımlardaki tanelerin fazla incelenerek şlama geçmesi istenmediğinden 30 dakikalık öğütme kâfi görülmüştür.

Demir bilyalı değirmenin kullanılışı, öğütme zamanını kısaltması bakımından büyük fayda sağlamaktadır, fakat flotasyon esnasında değirmenden gelen demir tuzları, fluorit flotasyonundaki ayıncılığı imha etmektedir. Değirmene bir alkali ilâvesi demirin tesirini gideriyorsa da, laboratuardaki bazı yetersizliklerden dolayı, çakıl taşlı öğütme, demir bilyalı öğütmeye tercih edilmiştir.

Normal olarak öğütme ve eleme suretiyle fluoritin tenorunun yükseltilebileceği düşünülemez.

Buna rağmen minerallerin değişik sertliklere sahip olmaları, onların değişik zamanlarda öğümmelerine sebep olmakta ve elek analizinde elde edilen mahsullerin kompozisyonuna tesir etmektedir. Meselâ: fluorit mineralinin kuvarsa nazaran gevrek oluşu, onun daha kolayca kırılmasını sağlamakta ve iri kısımlarda görülen yüksek silis yüzdesini de izah etmektedir.

Kalsit ise her iki minerale nazaran en az sertlik derecesine sahip olup, öğütme esnasında bol miktarda şlam vermeğe müsaittir. Tablo 2. de görüldüğü gibi, kalsit yüzdesinin ince kısımlarda doğru bir artış göstermesi de bunun doğruluğunu ispatlamaktadır.

Gravite konsantrasyonu :

Jig ve tabla kullanarak uygulanan bu metodun seçilmesinde rol oynayan en büyük faktör, fluorit ile gang minerallerinin farklı yoğunluklarda oluşlarıdır. Fluoritin yoğunluğu 3,18, kalsitin 2,7, kuvarsin ise 2,65 olduğundan, su akımı yardımıyla fluoritin, diğerlerinden ayrılarak bir konsantre vereceği aşikârdır. Fakat tanelerin serbestleşmesi 100 meş eleğin altında olduğundan ve bu tane büyüklüğü jig için çok ince olduğundan, jigle iyi netice alınamamıştır.

Tabla ile yapılan deneylerde ulaşılmak istenen gayeler:

- 1) Mümkün mertebe yüksek tenörlü konsantre elde etmek
- 2) İri ve temiz bir artık atarak geride kalan kısmı flotasyona tabi tutarak.

İlk tecrübeler için numune 20, 35 ve 65 meşlik eleklerden geçirilmiş ve elde edilen her kısım ayrı ayrı tablada yıkanmıştır. Deneyler arasında 2,35 X 1,000 m² ebadında Wilfley sarsıntılı tablası kullanılmıştır.

Alman neticeler aşağıda gösterilmiştir:

Tablo — 5: Sarsıntılı masa konsantrasyonu

Tane iriliği,	Konsantre, gr.	Miks, gr	Artık, gr
^ 20 + 35	371	1341	2107
— 35 + 65	211	1746	1753
— 65	243	281	1683
Toplam	825	3368	5543

Elde edilen her konsantre ve miks binküler ile incelendiği zaman, konsantrenin, 65 meşin altındaki kısımda daha iyi olduğu ve miksinin içinde de serbest gang tanelerinin çok az olduğu görülmüştür. Buna dayanarak, diğer deneylerde daha ince fraksiyonlar da yıkamaya tabi tutulmuşlardır.

Yukarıdaki deneyde, analiz sayısını azaltmak gayesiyle bütün konsantreler birleştirilerek analize gönderilmiş, yalnız her artık için fluorit kaybı kontrol edilmiştir.

Konsantrenin kimyevî tahlili :

$$\text{CaF}_2 = \% 69,81$$

$$\text{SiO}_2 = \% 6,91$$

$$\text{Fe} = \% 0,82$$

Artıklardaki fluorit yüzdesi :

$$-20 + 35 \text{ kısmı } \% 3,69 \text{ CaF}_2$$

$$-35 + 65 \text{ kısmı } \% 1,45 \text{ CaF}_2$$

$$- 65 \text{ kısmı } \% 13,04 \text{ CaF}_2$$

Analiz neticelerine göre toplam miks fluorit yüzdesi hesapla 39,48 olarak bulunmuştur, böylece miksler hariç konsantre randımanı % 25,8, miksler dahil alınır % 85,4 olmaktadır. (Miksin, ham cevhere karıştırılarak devreye yeniden girdiği kabul edilmiştir.)

•—35 + 65 meş kısmına ait miksler ayrıca Çlotasyon usulüne tabi tutulmuşlardır. Neticeler flotasyon kısmında verilecektir.

20 meş eleğin altına geçecek şekilde kırılan numune 35, 48, 65, 100, 150 meş eleklerden elenmiş ve her kısım ayrı ayrı tablaya gönderilmiştir. Elde edilen konsantre, miks ve artıklar 100 meş elek altı ve üstü olmak üzere 2 kısımda toplanmış ve analize gön-

derilmiştir. Bunlara ait analiz neticeleri aşağıdadır:

Tablo — 6: + ISO meş numunesinin sarsıntılı masa konsantrasyonu neticeleri

Mahsul	Ağırlık yüzdesi	% CaF ₂	CaF ₂ dağılımı
Konsantre	9,42	70,28	28,92
Miks	22,63	56,70	56,06
Artık	67,95	5,06	15,02
Toplam	100,0	22,89	100,00

Konsantredeki yabancı maddelerin yüzdeleri :

CaCO₃ — % 21,75
SiO₂ — % 6,17

Tablo — 7: — 100 meş numunesinin sarsıntılı masa neticeleri

Mahsul	Ağırlık yüzdesi	% CaF ₂	CaF ₂ dağılımı
Konsantre	18,63	71,98	58,58
Miks	10,48	22,68	10,39
Artık	70,89	10,02	31,03
Toplam	100,00	22,89	100,00

Konsantredeki yabancı maddelerin yüzdeleri :

CaCO₃ — % 19,4
SiO₂ — % 5,02

Yukarıdaki tablolarda görüldüğü gibi, mikser hariç tutulduğu zaman, deneylerin konsantrasyon randımanları düşük gözükmemektedir. Fakat sanayiide mikserler, tekrar öğütülerek cevhere katıldıklarından bunların idindeki fluoriti kazanmak mümkün olmaktadır. Bundan dolayı konsantrasyon randımanlarımız miksi dahil ederek nazarı itibare almak lazımdır.

Kalsinasyon Deneyleri :

Kalsinasyondaki gaye, cevheri, kafi sıcaklığa kadar ısıtmak suretiyle, içindeki karbonatların CO₂ neşrederek oksit haline geçmelerini yani bozunmalarını sağlamaktır.

Cevherin % 56,66 sı CaCO₃ olduğu için bunların kalsinasyon usulüyle oksit haline çevrilip, su ile söndürülmesi ve meydana gelen Ca(OH)₂ in atılarak bir zenginleştirme yapılması düşünülmüştür. Deneyler iki ayrı numune üzerine tatbik edilmiştir.

1) Bol kalkerli numune [17],

2) Tabla konsantresi.

1 — 2 cm büyüklüğünde, bol kalkerli parçalardan seçilen ve % 32,8 CaF₂ ihtiva eden 1578 gr numune, CaCO₃ m ayrışma sıcaklığı (dissociation température) olan 900°C nin üstünde 1 saat kadar kalsinasyona tâbi tutulmuştur. Bu müddet zarfında ağırlığının %23,5 ini kaybeden numune soğutularak su ile söndürülmüştür. Elde olunan maddeden yapılan elek analizi mikroskopta incelendiği zaman + 35 meşlik kısımda fluorit ve kuvars taneleri serbest oldukları halde, —35 meşlik ince kısımda saf olmayan taneler fazla görülmüştür. Onun için bu kısım ayrıca tablada yikanmıştır. Elek analizindeki her fraksiyonun ihtiva ettiği CaF₂ ve SiO₂ yüzdeleri şöyledir:

+ 8 meş % 63,9 CaF₂ % 26,2 SiO₂
— 8 + 35meş.... % 60,1 ,,% 29,8 ,,
—35 +150meş.... % 61,3 ,, % 25,1 ,,

Toplam % 62,6 CaF₂ ... % 27,2 SiO₂
Tabla artığı % 30,0 CaF₂

Yukarıdaki neticelerden gidilerek konsantrenin toplam randımanı % 88 hulanmıştır. Buna rağmen konsantrenin direkt satışı mümkün değildir. Elekt analizinden de görüldüğü gibi, kalsinasyon sonunda silisin yüzdesi de arttığından, böyle bir konsantrenin müteakip işlemlere sokularak silisinden temizlendikten sonra satılamıyacağı görülür.

Sarsıntılı tabladan elde edilen + 100 meş konsantresinin kalsinasyonu için, numune 900 °C de, 1,5 saat kalsinasyona tabi tutularak konsantre tenorunun yükseltilebilmesi imkânları araştırılmıştır. + 100 meş tabla konsantresinin seçilmesine sebep, bunun diğer konsantreye nazaran daha fazla CaCO₃ ihtiva etmesindedir.

Yapılan deneyde sıcaklığın ve zamanın kâfi gelmemesinden dolayı kalsinasyon tam olmamış, konsantrenin tenörü ancak % 70,28 CaF₂ den % 81,40 CaF₂ e, kadar yükseltilebilmiştir. (OH)₂ in atılmamda siklonun kul-Jamlması silisin bir kısmının bu maddeyle birlikte giderek, konsantredeki silis yüzdesinin 5,53 derecesini sağlamıştır.

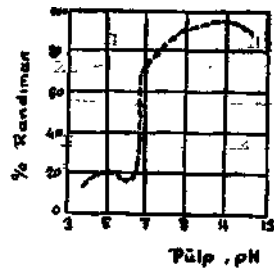
Yukarıdaki deneyde kalsinasyon tam olarak tatbik edilebilseydi, elde edilecek mahalde tenör artışının % 15,8 yerine; % 21,7 Olacağı, yani konsantrenin % 89 CaF₂ ve % 7 SiO₂ den miteşekkil olacağı ümit edilmekteydi. Bu da tabla ve kalsinasyon motodlarımızın beraber iyi bir kombinasyon yaratacaklarını göstermektedir.

Flotasyon yoluyla zenginleştirme

Önceden de belirtildiği gibi, numune tane serbestleşmesinin 100 meşin altında olması ve diğer metodlarla asit vasıfla konsantre elde edilmemesi, cevherin flotasyon usulüyle zenginleştirilmesi zorunluluğunu ortaya koymuştur. Halen dünyanın birçok yerindeki fluorit cevherlerinin konsantrasyonunda tatbik edilen bu metotta, mineral yüzeylerinin değişik fiziko - kimyasal özellikler göstermesinden gidilerek, yüzdürülmesi istenmeyen gang mineralleri ıslanır (hydrophilic) hale getirilmekte ve yüzeyi ıslanmaz (hydrophobic) şekle sokulan fluorit tanelerinin hava kabarcıklarına yapışarak diğerlerinden ayrılması sağlanmaktadır.

Eskidenberi fluorit flotasyonunda "carboxylic" kolektörler ve bilhassa bunlardan oleik asit kullanılmaktadır. Yalnız bu kolektörler metalik olmayan diğer bütün mineraller tarafından da aynı şekilde adsorbe edildikleri için flotasyon esnasında ortaya güçlükler çıkarmaktadırlar.

Bu kondisyonlarda selektivitenin yaratılması, ancak bastırıcı reaktiflerin kullanılmasıyla mümkün olmaktadır. Diğer taraftan, oleik asitin kullanıldığı flotasyonlarda, kolektörün dağılımının tam olması için oda sıcaklığında yüksek sıcaklıklarda ve pülp suyunun sertliğinin zeolit veya kireç - soda ile düşürüldüğü ortamlarda çalışılması gerekmektedir. Çünkü .suyun sertliğini meydana getiren C^{++} , Mg^{++} iyonları oleik asitle suda erimeyen bir kompleks meydana getirmekte ve onu çöktürerek kolektör kaybına sebep olmaktadır. [13]



Değişen pH'lı pülplerde, oleik asitle yapılan fluorit flotasyonu [9]

Tablo — 8: Çeşitli sıcaklıklarda fluorit üzerine oleat iyonlarının adsorpsiyonu [9]

Sıcaklık °C	Adsorbe edilmiş oleat iyonları miktarı, gr/ton
16	193
25	206
50	240

Carboxylic kolektörlerin yanısıra, fluorit flotasyonunda, katyonik gruba giren kolektörlerle çeşitli alkil sülfat ve sülfonatlar da kullanılmaktadır. Ayrıca tavsiye edilen kombinasyonlardan (eriyebilir bir florid' ile sıvı bir sülfonat karışımı veya eriyebilir bir florid ile dekstrine dönmüş nişasta karışımı) kullanılırsa diğer kolektörlere nazaran avantajlar sağlanacağı bildirilmektedir [6].

Literatür survey sonunda oleik asit kullanılarak ve quebracho. Depressant 65, dekstrin NaF, goulac bastırıcılarından faydalanarak deneylerin yapılmasına karar verilmiştir.

Numunenin flotasyona hazırlanması :

Bütün deneylerde (—18 meş) irilikteki 500 gram numune çakıl taşı değirmende, taneler 100 meşin altına geçecek şekilde öğütülmüş (pülp yoğunluğu % 66 katı) ve şlammdan ayrıldıktan sonra reaktiflerin ilâvesiyle Denver Sub-A D — 1 model flotasyon makinasından flotasyona tabi tutulmuştur (pülp yoğunluğu % 24 katı). Öğütme sırasında mümkün olduğu kadar az şlam veren, ince fakat taneli bir mahsul elde edilmesine çalışılmış ve ince tanelerin lüzumundan fazla öğütülmesi fluorit randımanını düşürdüğü için önlenmiştir.

Flotasyonda kullanılan reaktiflerin özellikleri aşağıda kısaca izah edilmiştir:

Soda — Suyun sertliğinin düşürülmesinde ve pH'ın ayarlanmasında kullanılmaktadır.

— Quebracho — % 70 tannin aski ihtiva eden bir tannin mahsulüdür ve kalsitin bastırılmasında kullanılmaktadır.

Depressant 65 — Float Ore şirketine ait ibirij-eaktif olup, kuvars ve demir oksitlerinin bastırılmasına yaramaktadır.

R — 411 — Kısmen damıtılmış tall oil olup, oleik asit ve linoleik asit ihtiva etmektedir. Fluorit için selektif kolektör vasfına haizdir.

Flotasyon selülüne ilâve edilen bu reaktiflerin mineral yüzeyleri tarafından adsorpsiyonunu temin etmek maksadıyla pülp, makina da 20 dakika karıştırıldıktan sonra flotasyon yapılmıştır.

Flotasyon deneylerinden elde edilen neticeler ve kullanılan reaktif miktarları aşağıdaki tablolarda gösterilmiştir:

Tablo — 9: Flotasyon neticesi

Mahsul	Ağırlık yüzdesi	% CaF ₂	Randıman, %
Konsantre	17,0	89,3	66,2
Artık	51,8	8,1	18,4
Şlam	31,2	11,2	15,4
Toplam	100,0	22,89	

1 ton ham cevher için kullanılan reaktifler (gr)

İlâve yeri	Na ₂ CO ₃	Quebracho	Depressant 65	R-411	Pülp pH'ı	Pülp sıcaklığı
Kondisyoner	1000	220	140	272		25

Tablo — 10: Flotasyon neticesi

Mahsul	Ağırlık yüzdesi	%CaF ₂	Randıman, %
Konsantre	13,64	91,3	54,40
	9,18	54,3	21,77
Artık	49,58	6,6	14,30
Şlam	27,60	7,9	9,53
Toplam	100,0	22,89	100,0

1 ton ham cevher için kullanılan reaktifler (Gram olarak)

İlâve yeri	Na ₂ CO ₃	Quebracho	Depressant 65	R-411	Pülp pH'ı	Pülp sıcaklığı
Kondisyoner	1000	220	160	208	8,8	33
I. Yıkama	800	60	—	—	9,0	35

Tablo — 11: Flotasyon neticesi

Mahsul	Ağırlık yüzdesi	% CaF ₂	Randıman, %
Konsantre	16,21	92,3	65,4
Artık	55,59	8,3	20,2
Şlam	28,20	11,7	1,4
Toplam	100,0	22,89	100,0

Konsantredeki yabancı maddelerin yüzdeleri :

$$\text{CaCO}_3 = \% 4,87$$

$$\text{SiO}_2 = \% 2,47$$

Tablo — 12: Flotasyon neticesi

Mahsul	Ağırlık yüzdesi	% CaF ₂	Randıman, %
Konsantre	13,65	94,52	56,35
Miks II	1,64	51,05	3,66
Miks I	3,27	41,11	5,87
Artık	61,04	9,15	24,40
Şlam	20,40	10,91	9,72
Toplam	100,0	22,89	100,0

Konsantredeki yabancı maddeleri yüzdeleri :

$$\text{CaCO}_3 = \% 3,57$$

$$\text{SiO}_2 = \% 1,58$$

Tablo — 13: Flotasyon neticesi

Mahsul	Ağırlık yüzdesi	% CaF ₂	Randıman, %
Konsantre	14,57	93,17	59,3
	2,23	41,18	4,0
Artık	52,41	9,50	21,8
Şlam	30,79	11,10	14,9
Toplam	100,0	22,89	100,0

Konsantredeki yabancı maddeleri yüzdeleri :

$$\text{CaCO}_3 = \% 5,58$$

$$\text{SiO}_2 = \% 1,10$$

Yukardaki flotasyonlarda kullanılan ortalama reaktif miktarları şöyledir :

Reaktif miktarları, gr/ton

Reaktifler	Kondisyoner	I. Temizleme	II. Temizleme
Soda	1000	75	600
Quebracho	225	750	50
Depr. 65	160	75	25
R-411	272	—	—
İlâve edildikleri yerler			

Gravite konsantrasyonu bölümünde bildirildiği gibi Tablo — 5 deki sarsıntılı masadan elde edilen, ve —35 +65 meş büyüklüğünde olan miks öğütülerek metalurjik vasıflı kcjusantre elde edilmesine gidilmiştir. Alınan neticeler aşağıda verilmiştir:

Tablo — 14: <—35-f-65) meşük tabla «üksinin flotasyon neticesi

Mahsul	Ağırlık yüzdesi	% CaF ₂	%CaCO ₃	%SiO ₂	R %
Konsantre	31,1	86,0	—	—	75,3
Kaba artık	19,9	10,0	—	—	13,7
Temiz artık	11,2	2,0	—	—	1,0
Şlam	37,8	6,0	—	—	10,0
Toplam	100,0	22,7	—	—	—

Kalsine edilmiş bir numune flotasyon yoluyla silisinden temizlenmek istenmiş, fakat kirecin söndürülmesinden sonra meydana gelen Ca(OH)₂ in atılmasında, yani pülpün pH'nın düşürülmesinde siklonun olmamasından dolayı ortaya güçlükler çıkmış, bu yüzden ibir netice elde edilememiştir.

Neticelerin İncelenmesi :

Yukarıdaki tablolarda gösterilen neticelerin incelenmelerinde başlıca şu hususlar gözönünde tutulmuştur.

- 1 — Kullanılan değişik miktardaki reaktiflerin konsantre tenor ve randımanına tesiri,
- 2 — Pülp sıcaklığının prodükte tesiri,
- 3 — Flotasyon müddetinin tenor ve randımana tesiri,
- 4 — Nüro.uned'M şlamın atılış tarzının konsantre terkbine tesiri.

Optimum neticeyi verecek reaktiflerin tesbiti için yapılan ön deneyler hariç tutulursa, diğer testlerin hepsinde aynı reaktifler değişik miktarlarda kullanılmıştır. İncelenmesi öncelikle ele alınacak reaktif soda, sonra da quebracho. Depressant 65 ve R—411 dir.

Genel olarak bütün deneylerde, sodalı suyla yapılan öğütmeden sonra çıkan numunenin pH'ı 8,7 olup, tekrar soda ilâvesinden sonra 9'a yükseltilmektedir. Bu esnada suyun sertlik derecesi de düştüğünden oleik asitin Ca - oleat meydana getirmesi önlenmek-

tedir. En iyi iyonlaşma derecesi pH 9 civarında olduğu için, deneylerde fazla soda ilâvesinden kaçınılmıştır.

Yukarıda terkipleri verilen konsantrelerin kalsit yüzdelere dikkat edilirse, bu mineralin %56,6 dan % 3,5 e kadar düşürüldüğü, yani quebrachonun iyi bir kalsit bastırıcısı olarak çalıştığı görülmektedir. Fakat bu neticelere, modifikatörün pülpdeki konsantrasyonunun sıkı bir şekilde kontrol edilmesiyle varılmıştır. Konsantrasyondaki en küçük bir fazlalık, CaF₂ deki kalsiyum ile reaksiyona girmekte ve fluoritin çökmesine yol açmaktadır. Buna rağmen quebrachonun fluörite olan ilgisinin tannin asitinkine nazaran daha zayıf olması, bu reaktifin seçilmesindeki an önemli âmindir.

Aşağıda, farklı miktarlardaki quebrachoya karşı elde edilen konsantrelerdeki tenor ve randıman mukayesesi gösterilmiştir:

tablo — 15: Quebracho'nun tesiri

Quebracho	Reaktifler, gr/ton		Fluorit konsantreleri	
	Depr. 65	R—411	% CaF ₂	% R
220	160	340	89,0	66,1
280	160	340	94,52	56,34

Konsantrelerdeki silis yüzdelere düşüşü, bu mineralin bastırılmasının pek güçlük yaratmadığını göstermektedir. Öyle ki, % 18,94 silis ihtiva eden numuneden % 1,1 silisli konsantre elde etmek mümkün olmuştur. Buna rağmen Depressant 65 bastırıcısının gang mineralleri üzerindeki tesiri henüz kimyasal yolla izah edilememiştir. Fakat onun, inorganik bastırıcılardaki iyon değişmesi yerine gang minerallerinin yüzeyini fiziksel şekilde kapladığı ve bunları suya arzulu (hydrophilic) hale koyarak hava kabarcıklarına yapışmalarını önlediği zannedilmektedir. Ayrıca Depressant 60 in R—411 kolektörü ile birlikte kullanıldığı zamm fluoriti aktive ettiği görülmüştür.

Reaktifler arasında konsantre tenor ve randımana direkt olarak tesir eden R—411 kolektörünün pülp sıcaklığı ve pülp yoğunluğu ile yakından ilgili olduğu ortaya çıkmıştır.

Normal temperatürdeki pülplerle yapılan testlerde, oleik asitin pülp içerisindeki dağılımının tam olmaması yüzünden çok düşük tenörlü kqnsantreler elde edilmiştir. Bu durum

en uygun pülp sıcaklığının $(>30^{\circ}\text{C})$ — tesbit edilmesine kadar devam etmiştir. Aşağıda, çeşitli sıcaklıklara karşı konsantre tenor ve randımanını gösterir tablo verilmiştir.

Tablo — 16: Sıcaklığın tesiri

Sıcaklık, °C	% CaF ₂	Randıman, %
20	87,0	69,1
23	87,5	68,3
28	91,2	66,5
33	92,5	63,8

Sıcak pülplerden elde edilen konsantrelerin tenörleri yüksek olduğu halde randımanın gittikçe düştüğü görülmüştür. Bilindiği gibi sıcak pülp önce CaF₂'i, bir müddet sonra da kalsiti aktive etmektedir. Kalsitin aktivasyonunu önlemek için ilâve edilen quebracho, gittikçe yoğunluğu azalan pülpde, CaF₂ in çökmesine sebep olmaktadır. Bu da sarf edilen kolektör miktarının artmasına yol açmaktadır. Sonuç olarak konsantrede aranan özelliklere göre flotasyon müddetinin seçilmesi şarttır. Örneğin 5 dakikalık flotasyon sonunda % 92,9 CaF₂'e haiz ve % 31,70 randımanlı yüksek tenörlü bir prodükt elde edilmektedir. Flotasyon süresi 10 dakika olarak uzatıldığı zaman, prodüktün tenörü % 91,0 CaF₂'e düşmekte, randımanı ise % 49,19'a yükselmektedir. 15 dakikalık flotasyon sonunda ise % 86,0 CaF₂ tenörüne ve % 59,03 randımanına sahip bir konsantre elde edilmektedir ki bu prodükt, metalürjik vasıflı cevher spesifikasyonuna uymaktadır.

Aşağıdaki tablo, 5 er dakika arayla alınan konsantrelerin değişimini göstermektedir.

Tablo — 17: Flotasyon müddetinin tesiri

Prodükt	Ağırlık yüzdesi	1% CaF ₂	1% CaCO ₃	% SiO ₂	% R
Konsantre I	7,82	92,9	5,3	1,8	31,70
Konsantre II	4,57	87*	9,4	4,0	17,49
Konsantre III	3,36	67,0	28,0	5,0	9,84
Artık+Şlam	84,25	11,1	—	—	40,97
Toplam	100,00	22,89	—	—	100,00

Deneyler sırasında şlamm, minerallerin yüzeylerini mekanik şekilde kaplıyarak flotasyondaki selektiviteyi azalttığından ve reaktif kaybına sebep olduğundan atılması bir zaruret halini almıştır. Ayrıca pülpde flokulasyona da zemin hazırlayan şlamm, atılış şeklinin prodüktün terkiibini değiştirdiği görülmüştür. Şlammın, numuneden sifon yapmak

suretiyle atıldığı deneylerde, bir miktar iri numune kaybedilmiştir. 200 meş ile 300 meş arasındaki bu miktarın, toplam yüzdenin 62,07 sini kapsadığı görülmüştür. Bu dezavantaj siklon kullanmak suretiyle giderilmeğe çalışılmıştır. Ağız kısmında kullanılan çeşitli açıklıklar vasıtasıyla 400 meş ve hattâ daha ince taneli fraksiyonların atılması mümkün olmuştur.

Sifon ve siklon yoluyla atılan şlamların mukayesesinde dikkate değer diğer bir unsur silis olmuştur. Aşağıda gösterildiği gibi, siklon yardımıyla şlamdan ayrılmış numuneden yapılan flotasyonun kaba konsantresindeki kuvars yüzdesi (Tablo — 13), 12 No. lu tablodaki deneyin iki kere yıkanmış konsantresinin ihtiva ettiği kuvars yüzdesi kadardır. Bu durumda siklonun, kuvarsın büyük bir kısmını şlam ile birlikte attığı görülmektedir.

Siklon, ancak kısa bir müddet için temin edilebildiğinden, yukarıda müşahade edilen bütün avantajlarına rağmen, daha fazla incelenememiştir. Diğer deneylerde şlam sifon yapmak suretiyle atılmıştır.

Tablo — 18: Sifon ve siklon yardımıyla şlamdan ayrılan maddelerden yapılan flotasyonların mukayesesini

	% CaF ₂	% SiO ₂	% CaF ₂	% SiO ₂
Tablo — 13. Kaba Konsantre	86,10	1,6		
Tablo — 13. Kaba Konsantre	93,17	1,1		
Tablo — 12. Temiz Konsantre			94,52	1,58
		Siklon yardımıyla	Sifon yaparak	

Flotasyonda 2 nci metod: Lignin sulfonat (Goulac) ve NaF metodu:

Bureau of Mines Mühendislerinden J. 15. Clemmer ve B. H. Clemmons tarafından inkişaf ettirilen ve patenti alınan bu metöde kalsit ve silikatın bastırılmasında lignin sulfonat ve NaF kullanılmıştır.

Diğer deneylerde olduğu gibi hazırlanan ve şlamı atılan numune flote edilmeden önce herbiri 1800 gr/t NaF ve Ca-lignin sulfonat ile 20 dakika flotasyon selülünde karıştırılmış ve sonra 270 gr/t R-411 kolektörü ile flote edilmiştir. Flotasyon esmasında Goulac'ın

quebracho'ya nazaran daha iyi netice verdiği görülmüştür.

NaF yerine Depressant 65 ve R-411 yerine yine ibir oleik ve linoleik asit karışımı olan Aliphate 44-E kullanıldığı zaman % 86 CaF_2 ihtiva eden ve % 71 randımanı olan bir konsantre elde edilmiştir. Bu prodükt, asit ve seramik vasıflı fluorit şartnamesine uymakta ise de metalurjik tenörlü konsantre vasfını taşımaktadır. Tenorun yükseltilebilmesi için Ca-lignin sulfonat miktarının artırılması ve kaba konsantrenin müteakip temizleme safhalarına tâbi tutulması gerekmektedir.

Yukarıdaki metodun düşük tenörlü cevherlere tatbikinün mümkün olup olmadığını kontrolü için yapılan deneylerden çıkarılan netice şudur ki : NaF ve Goulac reaktiflerinin kullanılmasında hiçbir zorlukla karşılaşılmaktadır ve bu yoldan yapılan flotasyonlardan da yüksek tenörlü konsantre elde etmek mümkün olmaktadır.

Flotasyonda 3 ncü metod :

Bu methoda sodyum silikat, dekstrin ve R-411 kullanılmıştır. V. A. Mokrousov ve M. A. E.jeles tarafından ileri sürülüp, P. Blazy tarafından geliştirilen bu methodda, dekstrinin fluorit üzerindeki tesirinin, fluorit yüzeyi ile glukosit halkalarının OH- veya H+ iyonları arasında bağlantı kurması şeklinde olduğu ve yüzeyde meydana gelen filmin, sıcaklığın artmasıyla daha sabit hale gelerek fatty asitlerin bağlanmasını kolaylaştırdığı iddia edilmektedir.

Şlamı atılmış numuneden, 38°C de ve % 30 pülp yoğunluğunda yapılan flotasyonda 1000 gr/t Na_2SiO_3 , 1500 gr/t dekstrin ve 250 gr/t R-411 kullanılmıştır. pH ayarı, diğer deneylerde olduğu gibi Na_2CO_3 ile yapılmıştır.

Elde edilen konsantre ağırlık randımanı bakımından çok iyi bir durum gösterdiği halde, tenörü bakımından aynı neticeyi verememiştir. Yalnız artıktaki fluorit kaybı I. methoda nisbetle çok düşüktür.

Reaktiflerin optimum miktarlarının bulunması, daha detaylı çalışmaların yapılmasını gerektirmektedir. Buna rağmen bilhassa dekstrinin fluorit flotasyonunda kolaylıklar sağladığı söylenebilir.

Sonuç :

Yapılan araştırmaların sonunda Kaman civarından gelen düşük tenörlü fluorit cevherinin zenginleştirilmesinde aşağıdaki metodları tatbik edileceği bulunmuştur:

- 1) Sarsıntılı masalar yardımıyla yapılmış gravite konsantrasyonu,
- 2) Silis ve kalsitin bastırılmasıyla yapılan direkt flotasyonu
- 3) Kalsinasyon,

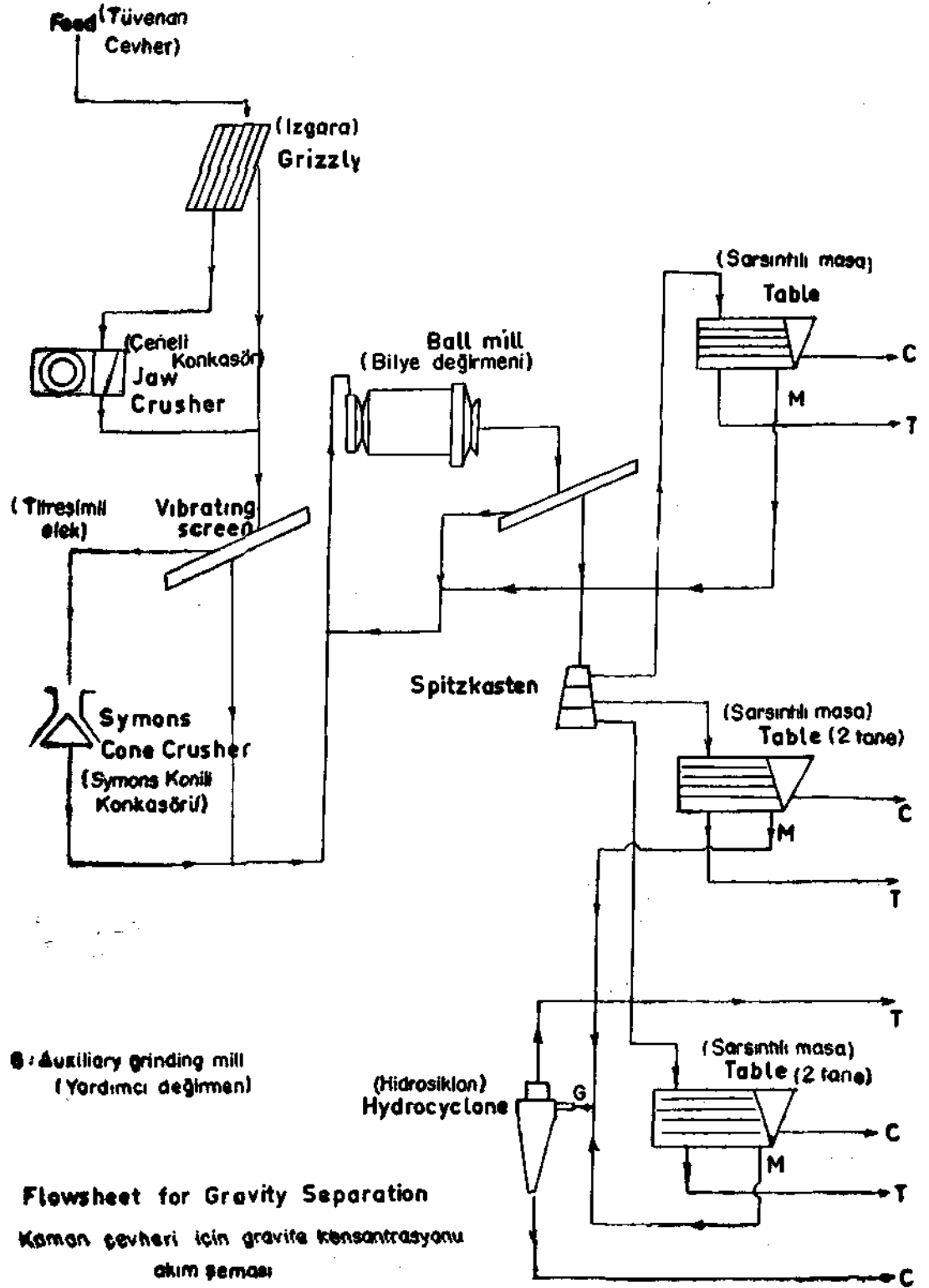
Yukarıdaki metodların birinin veya birkaçının konsantrasyon metodu olarak seçilmesi, tamamen konsantrenin kullanılma yerine bağlı olarak yapılmıştır. Örneğin metalurjik vasıflı konsantre elde edilmesi için sarsıntılı masalar yardımıyla gravite konsantrasyonu yapılmış ve % 70 tenöre ve randımana sahip konsantre elde edilmiştir. Bu prodüktün (effective) CaF_2 miktarı % 57,5 civarındadır.

Tabladan temiz bir artığın atılmasıyla elde edilen kaba konsantre tenorunun flotasyon yoluyla yükseltilmesi düşünülmüşse de bu yol flotasyona nazaran daha pahalı olacağı için tatbik edilmemiştir.

Kalsinasyon metoduyla yapılan zenginleştirme, % 88 randımanla diğer metodlara nazaran daha iyi netice verdiyse de, elde edilen konsantre kompozisyon bakımından satışa elverişli olamamıştır. % 64 CaF_2 e karşı % 26 SiO_2 ihtiva eden konsantre, ancak silis flotasyonu veya tabla usulleriyle atılması halinde satılabilir hale gelecektir. Bu da ekonomik yönden pahalı bir işlem olmaktadır.

Flotasyon metodu ile. Quebracho, Depressant 65 ve R-411 reaktiflerinin kullanılmasında, % 95 CaF_2 ve % 1 SiO_2 e haiz, asit vasıflı konsantre elde etmek mümkün olmuştur. Fakat konsantrenin randımanı düşük olup, % 60 civarındadır. Flotasyonlarda iyi netice elde etmenin selek tif şekilde gang minerallerinin, bühassa kalsitin bastırılmasıyla mümkün olduğu görülmüştür. Selektivitenin yaratılmasında şlamın atılması ve pülpde Ca^{++} iyonlarından arınmış su kullanılmasının da zaruri olduğu ayrıca belirtilmelidir. Şlamın atılmasında siklon en iyi araç olarak gözükmüştür.

Sonuç olarak, her şekilde, ümit edilen randıman % 75'in altında olup, gravite konsantrasyonundan ve flotasyondan elde edi-



len konsantreler satış spesifikasyonuna uygundur.

Metodların ekonomik yönden mukayesesi, sarsıntılı masalarla yapılacak konsantrasyonun en ucuz metod olduğunu ortaya koymuştur. Hattâ, Humphrey spiralleri yardımıyla yapılacak gravite konsantrasyonunun masalara nazaran daha da ucuz konsantre vereceği ümit edilmektedir.

Hernekadar Kaman cevherinin zenginleştirilmesinin mümkün olduğu laboratuvar çalışmaları sonunda müşahade edilmişse de, bunun ekonomik yönünü cevaplandırmak zordur. Genellikle görünür rezerv olarak verilen rakamlar çok küçük olup, bir yatırımı karşılayacak durumda değildirler. Bundan dolayı ekonomik incelemelere gidilebilmesi için kafi bir rezerv hesabının yapılması zaruridir.

Diğer taraftan, memleketimizde fluoritin satış yerleri sınırlı olup, sınırlı toplam satış miktarı 5000 ton civarındadır. Demek ki kurulacak tesisin yaşayabilmesi için elde edilecek konsantrelerin dışarıda satış sahası bulunması gerekmektedir. Halbuki bugün, memleketimizde istihsal edilen metalurjik vasıflı fluorit cevherinin tonunun satış fiyatı, ecnebi

memleketlerde istihsal edilen asit vasıflı fluorit cevherlerinin fiyatının üstündedir. O halde konsantrelerimizin dışarıda pazar bulabilmeleri ancak enternasyonal rekabete dayanmalarıyla mümkündür.

Deneylerin neticeleri, cevherin düşük CaF_2 yüzdesi nazarı itibare alınmak şartıyla, ecnebi memleketlerdeki tesislerin neticeleriyle mukayese edilirse gayet iyi oldukları görülür. Zira tesislerin hemen hepsi % 35 den fazla CaF_2 ve % 10 un altında CaCO_3 a haiz cevherleri işlemektedirler. Cevherdeki kalker yüzdesi arttıkça asit vasıflı konsantre istihsal zorlaşmakta, randıman düşmekte ve flotasyon akım şeması daha komplike hale gelmektedir. Probleme bu açıdan bakılırsa, flotasyon konsantrresi ancak tesis yüksek kapasiteli olduğu zaman ekonomik olacaktır. Çünkü, bu şekilde cevherin tonuna düşen yatırım ve işletme masrafları azalmış olacaktır. Bu sebepten henüz yüksek kapasiteli bir tesise cevher sağlayabilecek rezervler bulunmadığı için Kaman cevherinin konsantrasyonunda ancak metalurjik vasıflı konsantre veren gravite konsantrasyonu tavsiye edilebilir. Saatte 8-10 ton cevher işleyen basit bir tesis, memleketimizin yıllık ihtiyacını karşılayabilecek kapasitededir. Böyle bir tesisin akım şeması ilishikte verilmiştir.

REFERANSLAR :

- | | |
|---|--|
| [1] Browning S. J., W. H. Eddyand ve T. L. McVay Selective flotation of barite - fluorspar ores from; Kentucky, U.S. Bureau of mines, RI 6187 (1963) | [9] Klassen. - Mokrousov; An Introduction to the theory of flotation (1963) S. 258, 300. |
| [2] Clemmer, J.B., W. E. Duncan, F. D. De Vaney ve M. Guggenheim; Flotation of Southern Illinois Lead - Zinc Fluorspar ore. U. S. Bureau of Mines, RI 3437 (1939) | [10] McKinly W. A. ve Evans L. G.; Flotation concentration of a complex Barite - Fluorspar, U. S. Bureau of Mines RI 6213 (1963) |
| [3] Dunham, K. C; Fluorspar | [11] Minerals facts and problems; 1956 S. 283 |
| [4] Eddy W. H. and J. S. Browning; Selective flotation of a Barite fluorspar ore from Tennessee. U. S. Bureau of mines RI 6491 (1964) | [12] Mineral Processing flowsheets; 1962 S. 59 |
| [5] Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 6, 1951 S 689. | [13] Progress in mineral Dressing; Transactions of the International Mineral Dressing Congress Stockholm 1957. |
| [6] Gaudin; Flotation (1957) S: 509 - 511 | [14] Pryor, E. J.; Mineral processing, 1965, S. 733 |
| [7] Gançtan G.; Master Thesis, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, 1965. | [15] Sutherland and Work; Principle of flotation, 1965, S. 287, 297 |
| [8] Johstone,; Minerals for the Chemical and Allied Industries S. 173 - 180. | [16] Taggart; Elements of Ore Dressing, 1958, p. 491, 492 |
| | [17] Tolun, R.; Kırşehir - Kaman fluorit cevheri konsantrasyonu raporu (1955) S. 5 |