

Makale Gönderim Tarihi: 20.05.2023

Yayına Kabul Tarihi:10.09.2023

## Grafit Zenginleştirme Yöntemlerinin İncelenmesi

*Investigation of Graphite Enrichment Methods*

Özcan Öney<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Uşak Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Uşak

\*Sorumlu yazar, e-mail: ozcan.oney@usak.edu.tr

### Özet

Grafit, çeşitli fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı birçok farklı endüstride kullanılmaktadır. Doğal grafit, farklı fiziksel özelliklere, görünümüne ve kimyasal bileşime sahip olan amorf grafit, pulsu grafit ve kristal damar grafit olmak üzere üç ana tipte sınıflandırılır. Uygulama çeşitliliğine göre grafit talebi son yıllarda önemli ölçüde artmıştır. İyi kalitede grafit konsantresi elde etmek için zenginleştirme yöntemleri yaygın olarak uygulanmaktadır. Grafitin zenginleştirme yöntemini belirleyen başlıca parametreler cevherin iri veya ince kristalli oluşu, karbon içeriği, cevherdeki gang minerallerinin türü ve serbestleşme tane iriliğidir. Doğal hidrofob olması nedeniyle flotasyon, grafit cevherleri için başlıca zenginleştirme yöntemidir. Bununla birlikte gravite ile zenginleştirme, manyetik ayırma, elektrostatik ayırma metotları ve liç yöntemleri de uygulanmaktadır.

**Anahtar Kelimeler:** Grafit, endüstriyel hammadde, zenginleştirme yöntemleri.

### Abstract

Graphite has used for many different industries due to its various physical and chemical characteristics. Natural graphite is classified into three principal types, amorphous graphite, flake graphite and crystalline vein lump graphite which have different physical properties, appearance, and chemical composition. According to the variety of applications, graphite demand has increased steadily in the last years. Enrichment methods are widely applied in order to obtain good quality of graphite concentrate. Because of its natural hydrophobicity, flotation is a main beneficiation method for graphite ores. Additionally, graphite production from ores is achieved by magnetic separation, electrostatic separation and leaching.

**Keywords:** Graphite, industrial raw material, enrichment methods

## Giriş

Endüstriyel hammadde olan grafit, doğal ve sentetik grafit olmak üzere iki ana sınıfa ayrılabilir. Günümüzde sentetik grafit üretiminin doğal grafitte göre çok daha pahalı olması, ayrıca zenginleştirme ve saflaştırma işlemlerindeki son gelişmeler, doğal grafitin çoğu tüketim alanları için önemli bir kaynak olmasını sağlamıştır. Isıl ve elektriksel iletkenlik gibi metalik özellikleri, yüksek ısıya dayanıklılık ve kayganlık gibi metalik olmayan özellikleriyle bilinen grafit binlerce yıldır insanlar tarafından kullanılmaktadır. Birçok farklı sektörde kullanılan grafit günümüzde yeni teknolojik gelişmelere bağlı olarak önemini gün geçtikçe arttırmaktadır. Grafit aynı zamanda AB'nin 21 kritik hammaddelerinden birisidir (Chelgani ve ark., 2016).

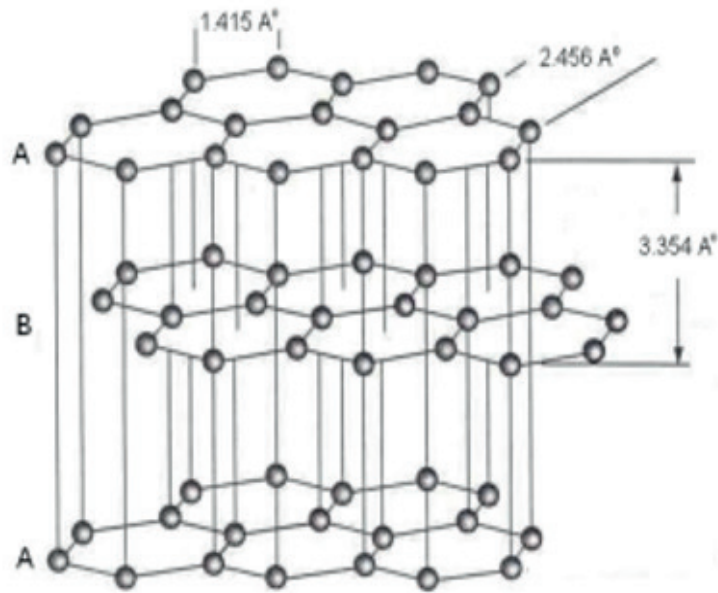
Bu çalışmada doğal grafitin özellikleri, rezerv ve üretim miktarları, kullanım alanları özetlenmiş, grafit zenginleştirme metotları hakkında bilgiler verilmiştir.

## 2. Genel Bilgiler

### 2.1 Grafit özellikleri

Grafit, kristalize elementer karbonun polimorfik formudur (Kwiecinska ve Petersen, 2004). Grafit, karbonun üç ana şeklinden (kömür, grafit, elmas) biridir. Kömürün spesifik yoğunluğu 1,3 ile 1,9, grafitin yoğunluğu 2.1 ile 2.3 ve elmasın yoğunluğu 3.5 g/cm<sup>3</sup>'tür. Sertliği, Mohs ölçeğine göre 1-2 arasındadır. İlk çağlardan beri bilinen bu minerale, Alman mineralog A. G. Werner 1789 yılında, eski Yunancada yazmak kelimesi Graphein'den türettiği "Grafit" ismini vermiştir (Mantell, 1968; Graffin, 1983; Kaya, 2006).

Grafitin bileşimi saf karbon olup, hegzagonal sistemde kristallenmektedir. Grafit, aralarında kovalent bağ ile bağlanmış karbon atomları düzlemlerinin, zayıf Van der Waals bağları ile bağlanmasından oluşmaktadır (Şekil 1). Koyu çelik grisi-siyah renkli grafit, dokunulduğunda ele yağsı bir kayganlık hissi vermektedir. Çizgi rengi parlak siyahtır. Isıya karşı dayanıklı olan grafit, bol oksijenli ortamda 620-670 °C'de yanmakta, normal hava ortamlarında 3500 °C'de ergimekte, 4500 °C'de ise buharlaşmaktadır (Graffin, 1983). Asit, baz ve tuzlara karşı dirençlidir (Kaya, 2006).



Şekil 1. Grafitin kristal yapısı (Chang, 2002).

## 2.2 Grafit ve geçiş fazları

Grafitin tanımlanan yapısı ideal modeller olarak tanımlanan kristalin formları ile ilgilidir. Bununla birlikte, doğal grafit genellikle daha az mükemmel formlarda (gerçek kristaller) ve çeşitli tipte düzensiz formlarda görünür. Geçiş fazları olarak bu formlar, sedimanter veya metaformik kayalar içerisinde dağılmış haldeki karbonik madde veya organik madde içinde değişen derecelerdeki grafitik karbon içeriğini göstermektedir. Bunlar; karbon ve hidrojen içeriklerine ve kafes yapısına göre semi-grafit, meta-antrasit veya antrasit olarak adlandırılır. Kristalin yapılarının derecesine göre geçiş fazlarını ve saf grafiti belirlemek için maksimum yansıtma ölçümleri (%R maksimum.), XRD araştırmaları ve geçirimli elektron mikroskobu ile inceleme yapmak gereklidir (Tablo 1) (Kwiecinska ve Petersen, 2004).

Tablo1. Grafit ve geçiş fazları (Kwiecinska ve Petersen, 2004).

| Fazlar        | Sembol | $d_{002}$ (Å) | % R maksimum | H/C         |
|---------------|--------|---------------|--------------|-------------|
| Grafit        | G      | 3,354-3,37    | >9,0         | 0,005-0,10  |
| Semi-grafit   | SG     | 3,37-3,38     | 6,5-9,0      | 0,10-0,15   |
| Meta-antrasit | MA     | 3,38-3,40     | <6,5         | 0,15-0,20   |
| Antrasit      | A      | >3,40         | <5,0         | $\geq 0,20$ |

Semi-grafit terimi, yüksek grafitik karbon içeren sedimentler içerisinde oluşan karbonlu maddenin kömürleşme-grafitizasyon aşamasındaki geçiş fazını tanımlamak için kullanılmaktadır. Semi-grafitin doğal öncüleri, yüksek jeotermal gradyan ve/veya yüksek basınç ve /veya tektonik strese maruz kaldıklarında oluşan antrasit ve meta-antrasittir (Kwiecinska ve Petersen, 2004).

## 2.3 Grafit oluşum şekilleri

Grafit, doğada oluşumlarına göre başlıca üç şekilde bulunmaktadır (Graffin, 1983; Fogg ve Boyle, 1987; Kaya, 2006; Vasumathi ve ark., 2014):

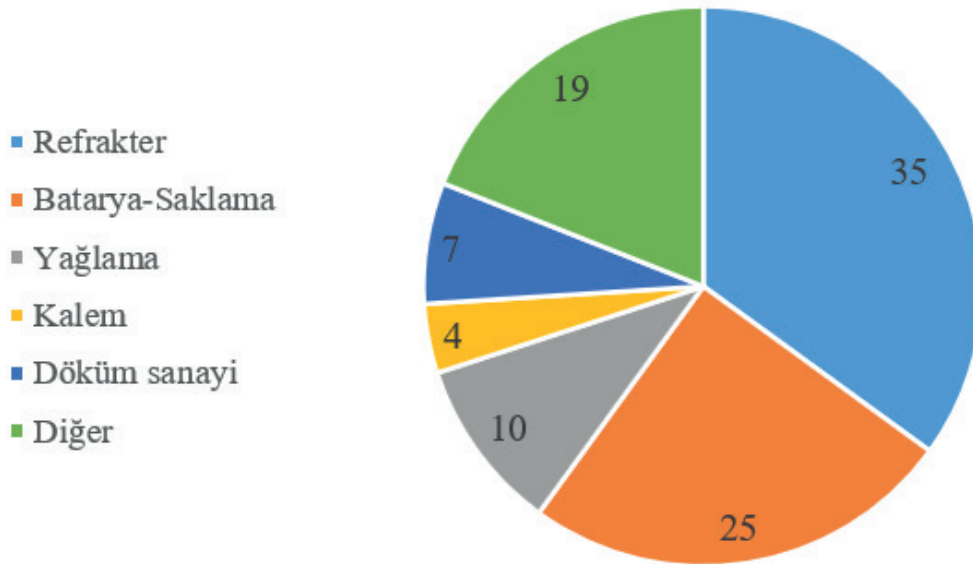
1. Amorf grafit
2. Pulsu grafit
3. Kristalize-damar tipi grafit

Doğada en çok bulunan ve en düşük kaliteli olan amorf grafit olup genellikle mikrokristalin grafit olarak adlandırılır (Jara ve ark., 2019). Amorf grafit, kömür yataklarının yüksek basınç ve sıcaklık altındaki metamorfizması sonucu oluşmaktadır. Bu işlem kömürden oksijen, hidrojen, nitrojen ve sülfürü uçurarak safsızlıkları uzaklaştırır (Solomon ve ark., 1998; Kimber ve Grey, 1967; Stiller ve ark., 1998; Jara ve ark., 2019). Amorf grafitle birlikte; mika, kuvars, demir sülfürler, kalsit, rutil vb. diğer mineraller bulunabilmektedir. Amorf grafit metamorfik kayalar içerisinde mikrokristalin yapıda bulunmaktadır (Kaya, 2006). Amorf grafitin tane boyutu tipik olarak 40-70  $\mu\text{m}$  çapındadır (Mitchell, 1993; Bulatovic, 2014; Chelgani ve ark., 2016). Pulsu grafit ise, metamorfik kayalar içerisinde tabakalar halinde yığılmış ve daha sonra yüksek sıcaklık ve basınç altında değişikliğe uğramış bulunan organik maddelerin metamorfizması ile oluşmaktadır. Pulsu grafitle birlikte; sist, gnays vb. gang mineralleri bulunabilmektedir. Pulsu grafit ticari olarak iri (+150-850  $\mu\text{m}$  çapında) ve ince (+45-150  $\mu\text{m}$  çapında) olarak iki sınıfa ayrılabilir. İnce pulsu grafit ayrıca +100-150  $\mu\text{m}$ , +75-100  $\mu\text{m}$  ve -75  $\mu\text{m}$  olmak üzere alt sınıflara ayrılabilir (Mitchell, 1993; Chelgani ve ark., 2016; Jara ve ark., 2019). Damarlar halindeki grafit, genellikle

kambrien öncesi metamorfik kayaçların boşluk ve çatlaklarında organik maddelerin birikmesi sonucu meydana gelmektedir. Damar tipi grafitle birlikte; feldspat, kuvars, mika, piroksen, zirkon, apatit vb. diğer mineraller bulunabilmektedir (Kaya, 2006).

## 2.4 Grafit kullanım alanları ve fiyatları

Grafit, çeşitli kimyasal ve fiziksel özellikleri nedeniyle farklı endüstri alanları için önemli bir rol oynamaktadır (Ravichandran ve ark., 2012). Doğal grafit yağlayıcılar, contalar, izolasyon, dolgu maddesi, refrakter, elektrot vb. gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Spesifik özellikleri nedeniyle grafitin refrakter endüstrisinde önemi giderek artmaktadır (Kwiecinska ve Petersen, 2004; Galos ve Wyszomirski, 2001). Doğal grafit, modern refrakter üretiminde magnezyum-grafit veya alümina-grafit gibi geniş bir alanda kullanılmaktadır. Sentetik ürünlerle karşılaştırıldığında, doğal grafit tabakalarındaki daha büyük grafit kristalleri oksidasyona karşı daha dirençli olmaktadır. Bu özelliği daha çok pulsu grafitlerde gözlenmiştir (Kwiecinska ve Petersen, 2004). Kullanım alanları itibariyle grafit kullanım yüzdeleri Şekil 2’de sunulmaktadır.



Şekil 2. Grafit kullanım alanları (Moores2012; DNI Metals Inc.2014; Chelgani ve ark., 2016)

Grafit türü ve toplam grafit içeriği kullanım alanı ve fiyat açısından belirleyici olmaktadır (Tablo 2). En pahalı grafit olan 500 mikrondan büyük süper jumbo grafit fiyatı 4000-6000 \$/t arasında değişirken, en ucuz grafit türü olan amorf grafit fiyatı 300-500 \$/t aralığındadır.

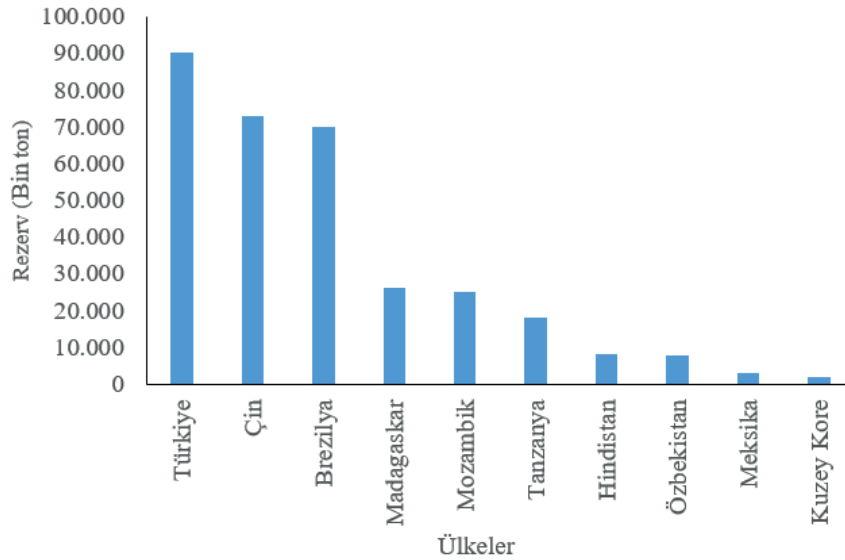
Tablo 2. Grafitin sınıflarına göre kullanım alanları ve fiyatları (Jara ve ark., 2019).

| Sınıflandırma | Boyut (Mikron) | Top. grafit içeriği (%) | Kullanım alanları                                 | Fiyat aralığı (\$/ton) |
|---------------|----------------|-------------------------|---|------------------------|
| Çok iri       | >500           | 97-99                   | Nükleer reaktörler, uzay sanayi, niş uygulamaları | 4000-6000              |
| İri           | 300-500        | 97-99                   | Kompozit ve elektronik sanayi                     | 2500-3000              |
| İri pulsu     | 150-300        | >99                     | Küresel grafit, batarya                           | 2500-3000              |
| Pulsu         | 106-150        | >99                     | Küresel grafit, batarya                           | 2500-3000              |
| İri pulsu     | 150-300        | 94-97                   | Endüstriyel kullanım                              | 800-1100               |
| Pulsu         | 106-150        | 94-97                   | Endüstriyel kullanım                              | 500-800                |
| Amorf         | <106           | 94-97                   | Endüstriyel kullanım                              | 300-500                |

Grafit, grafenin ana kaynaklarından birisidir. Yüksek dereceli grafitten elde edilen grafen genellikle iyi kaliteye sahiptir ve oldukça iletkenidir (Jagiello ve ark., 2014; Chelgani ve ark., 2016). Mevcut durumda pulsu grafit ticari alanda en çok tüketilen grafit türüdür. Ayrıca, lityum iyon piller, yakıt hücreleri, elektronik endüstrisi, grafen ve diğer yapısal malzemeler gibi teknolojilerde de önemli potansiyeli vardır. Grafite ayrıca petro kok veya kömür katranı ziftinin ısı işlemleri ile sentetik süreçlerle de oluşturulabilir (Zhao ve ark., 2007; Jara ve ark., 2019). Sentetik grafit 2500-3000 °C aralığında ısı işlemleriyle işlenmiş pirolitik grafit olarak adlandırılır (Kwiecinska ve Petersen, 2004; Wissler, 2006; Jara ve ark., 2019). Sentetik grafit, bataryalardaki anot malzemesi yapımında kullanılmaktadır.

## 2.5 Dünya’da ve Türkiye’de grafit rezervleri

ABD Jeolojik Araştırma Merkezi verilerine göre, 2021 yılı itibarıyla dünya toplam grafit rezervi 320 milyon ton olup, Türkiye 90 milyon ton rezerv ile dünyanın en büyük doğal grafit rezervlerine sahiptir. Çin ve Brezilya diğer önemli grafit rezervlerine sahip ülkelerdir (İMİB, 2020). Bu üç ülke dünya grafit rezervinin %72,20’sine sahiptir. Şekil 3’de ülkeler itibarıyla grafit rezervleri sunulmaktadır.

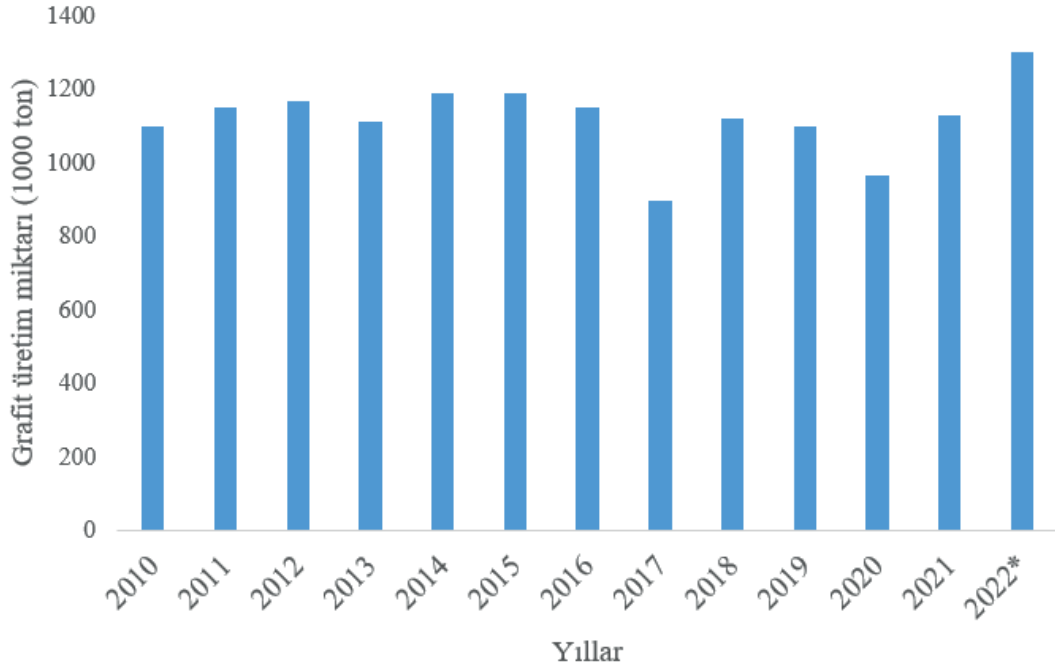


Şekil 3. Başlıca grafit rezervlerine sahip ülkeler ve rezerv miktarları (GSMCS, 2022)

Ülkemizdeki başlıca grafit yatakları; Balıkesir-Susurluk, Kastamonu, Bingöl-Genç, Adıyaman-Sincik, Muğla-Milas, Kütahya-Oysu, Kahramanmaraş-Göksun, Konya, Yozgat-Akdağmadeni ve Kırklareli’nde bulunmaktadır. Bu yatakların yanı sıra, Orta Anadolu’da yer alan genç volkanik faaliyetlerin etkisi altında olan bazı meta-antrasit yataklarının yanı sıra halen tamamlanmamış grafitleşme süreçleri devam etmektedir (İlhan ve ark., 2020).

## 2.6 Dünya’da ve Türkiye’de grafit üretimi

2010-2022 yılları arası dünya grafit üretimi Şekil 4’de sunulmaktadır. 2010 yılında 1,1 milyon ton olan üretim 2018 yılında 1,12 milyon ton olarak gerçekleşmiş olup 2022 yılında ise 1,3 milyon ton olacağı beklenmektedir. Çin, küresel grafit üretiminin ana üreticisi konumunda olup 2021 yılında 0,82 milyon ton üretim tahmin edilmektedir. Brezilya, Hindistan, Kanada, Madagaskar, Mozambik, Rusya ve Ukrayna diğer önemli grafit üreticisi konumundadır.



Şekil 4. Yıllar itibariyle dünya grafit üretimi (statistica.com, 2022)

Türkiye'nin 2011 yılında 10.000 ton olan grafit üretimi 2016 yılında 32.000 tona yükselmiş, ancak bu tarihten itibaren keskin bir düşüşle 3.000 ton seviyelerine gerilemiştir. Türkiye'de Kütahya-Altıntaş ilçesinde bulunan tek bir aktif grafit madeni bulunmaktadır. Kütahya-Altıntaş'taki tesis, tam kapasite çalışması halinde yılda 22.000 ton ham grafit ve 8.000 ton zenginleştirilmiş grafit üretecek şekilde tasarlanmıştır (Ergin, 2014; İlhan ve ark., 2020)

### 3. Grafit Zenginleştirme Yöntemleri

Dünyada işletilen grafit yataklarının tenörleri tipik olarak %2 ila %8 C arasında değişmekte olup, %15 ila %20 C tenörlü olanlar yüksek dereceli olarak kabul edilmektedir. Elle ayıklama ile üretilebilen damar tipi yataklar hariç, diğer tüm tüvenan grafitik cevherlerin zenginleştirilmesi gerekir (Yener, 2018). Tüketim alanlarına uygun nitelikte karbon içerikli ve safsızlıklarından arındırılmış grafit konsantresi üretiminde, seçilecek zenginleştirme yöntemini belirleyen parametreler; cevherin iri veya ince kristalli oluşu, karbon içeriği, cevherdeki gang minerallerinin türü ve serbestleşme tane boyutudur. Grafit ve birlikte bulunduğu gang minerallerinin fiziksel, kimyasal ve fiziko-kimyasal özelliklerindeki farklılıklarından yararlanılarak cevher zenginleştirme yöntemlerinden birisi veya bunların kombinasyonları kullanılmaktadır. Bu kapsamda grafit cevherlerinin serbestleşme tane boyutuna bağlı olarak ufalama, flotasyon, gravite (ağır ortam) ve liç işlemleri ile zenginleştirilme işlemleri yapılmaktadır (Chelgani ve ark., 2016).

#### 3.1 Boyut küçültme ile zenginleştirme

Grafit ürünlerin boyutu ve derecesi ticari değerlendirmelerde önemlidir. 250 mikron ile 1 mm boyut aralığındaki pulsu grafit en yüksek fiyattan satıldığından, iri tane boyutundaki grafit miktarını en üst düzeye çıkarmak için kırma ve öğütme işlemlerinin en aza indirilmesi gereklidir (Mitchell, 1993; Asbury Carbons, 2013; Bulatovic, 2014; Chelgani ve ark., 2016). Diğer taraftan, serbestleşmiş grafit doğal olarak hidrofobik ve yüzebilir olduğundan, tenörü ve verimi arttırmak için tane serbestleşmesi gereklidir (Subramanian ve Laskowski 1993; Bulatovic, 2014; Chelgani ve ark., 2016). Grafit yapısı içerisinde, gang mineralleri katmanlar, yığınlar veya kümeler arasında bulunmaktadır. Bu tür safsızlıklar pulsu grafit ile mekanik olarak pulların yüzeyine yapışmış olarak veya bitişik pullar arasında sıkışmış olarak iki şekilde ilişkilendirilebilir (Kim

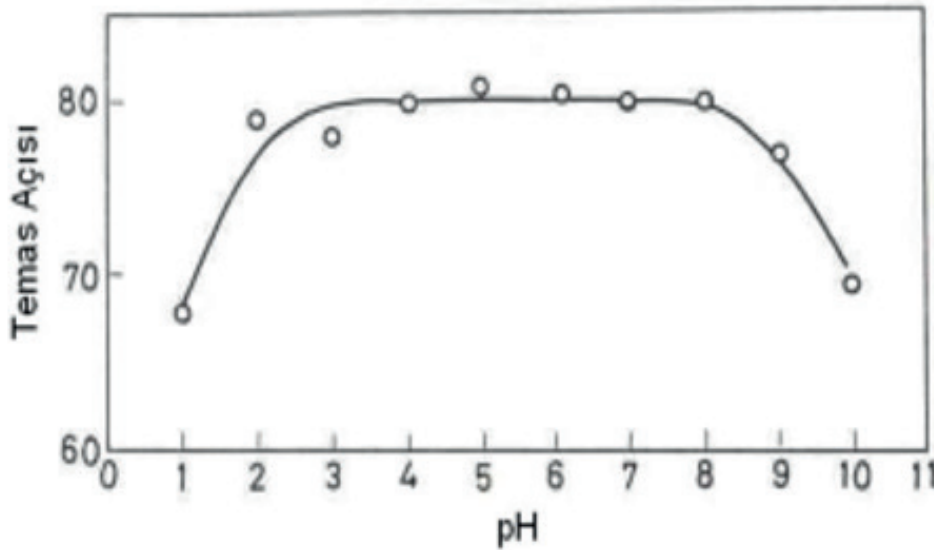
ve ark., 2003; Asbury Carbons, 2013; Chelgani ve ark., 2016). Aşındırma ile yüzey temizliğinin de ince grafitin seçici olarak ayrılmasını sağlamak için etkili bir yol olabileceği belirtilmiştir (Grondin ve St-Hilaire 1996; Lu ve Forssberg, 2001, 2002; Kaya ve Canbazoglu 2009; Chelgani ve ark., 2016). Aşındırma işlemi flotasyondan önce (Kaya ve Canbazoglu 2007) veya yaş ortamda kaba flotasyondan sonra uygulanabilir (Grondin ve St-Hilaire, 1996; Lu ve Forssberg, 2001, 2002; Kim ve ark., 2003; Aslan ve ark., 2008; Chelgani ve ark., 2016).

### 3.2 Flotasyon

Grafit, flotasyon işleminin ilk uygulandığı minerallerin başında gelmektedir. Grafit cevherleri ilk olarak 1923'de Rusya'da flotasyona tabi tutulmuştur. Grafit; yüksek doğal hidrofob özelliği, düşük yoğunluğu ve tabakalı yapısı nedenleriyle flotasyon yöntemiyle en kolay zenginleştirilebilen minerallerdendir. Bununla birlikte, grafitin flotasyonunda, flotasyon hızının artırılması amacıyla değişik kollektörler kullanılmaktadır (Glembotskii ve ark., 1972; Kaya, 2006). Grafitin zenginleştirilmesinde, serbestleşme derecesi ve içerdiği safsızlıkların özelliklerine göre flotasyon yöntemi tek başına veya birkaç yöntem ile kombinasyon şeklinde uygulanabilmektedir. Grafit ile birlikte genelde; mika, kalsit, kuvars, feldispat, pirit veya pirotit ve kalsiyum, magnezyum ve alüminyum silikat emprüteleri bulunmaktadır (Mantell, 1968; Kaya, 2006).

#### 3.2.1 Doğal yüzeylilik

Sıvı-mineral-hava gibi üç arayüzeyin dengede olduğu termodinamik durum "Young Eşitliği" ile açıklanır. Mineral yüzeyi ile hava-su arayüzeyi arasındaki açıya temas açısı denir. Temas açısı, mineral-su arayüzeyi ile hava-su arayüzeyi arasında ölçülebilen bir değerdir. Temas açısı sıfırdan büyük olması ( $\theta > 0$ ), mineralin hidrofobik bir mineral olduğunu göstermektedir. Temas açısı ne kadar büyükse, mineral o kadar hidrofobiktir. Temas açısı büyüdükçe, daha dengeli bir parçacık-hava kabarcığı teması oluşmakta ve flotasyon özelliği artmaktadır. Grafitin suda temas açısının  $96^\circ$  olduğu (Yarar, 1988), bir başka kaynakta ise grafitin temas açısı  $86^\circ$  olduğu (Arbiter, 1985) belirtilmektedir. Grafitte temas açısı, pH ile oldukça geniş bir aralıkta değişmektedir. Şekil 5'de Ceylon grafiti üzerinde yapılan çalışmada, temas açısının, pH 2 ile 9 arasında  $77^\circ$  ve  $81^\circ$  arasında değiştiği görülmektedir (Wakamatsu ve Numata, 1991).



Şekil 5. pH'ya bağlı olarak grafit temas açısı (Wakamatsu ve Numata, 1991; Kaya, 2006)

### 3.2.2 Grafit flotasyonunda kullanılan reaktifler

Değişik grafit cevherleri üzerinde yapılmış olan araştırmalar incelendiğinde genellikle grafit flotasyonunda bastırıcı olarak sodyum silikat ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), quebracho ve nişasta, toplayıcı olarak gazyağı, fuel-oil, parafin, katranyağı ve mazot gibi hidrokarbonlar veya potasyum amil ksantat (KAX), dithiofosfat gibi iyonik toplayıcılar, köpürtücü olarak çamyacı veya metil isobütül karbinol (MIBC) kullanıldığı görülmektedir. pH ayarlayıcı olarak sodyum karbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ve kirecin kullanıldığı grafit flotasyonunda optimum pH genelde 8-9'dur (Akar ve ark., 1986). Salgado (2001) tarafından yapılan bir çalışmada toplayıcı olarak gazyağı ve köpürtücü olarak fenol kullanılan bir tesiste, konsantrenin kurutulması sonrası konsantrede az miktarda gazyağı kaldığı ve tüketicilerin ürünleri tamamen yağsız olarak istemesi nedeniyle yukarıda belirtilen reaktiflerin yerine çamyacı kullanıldığı belirtilmektedir.

Mazot, kömür ve grafit flotasyonunda sıkça kullanılmaktadır. Bununla birlikte suda çözünürlüğü ve dağılılabirliğinin az olması mazot kullanımını sınırlamaktadır. Bu nedenle mazotun emülsifiye edilmesi başlıca çözümdür (Shi ve ark., 2015). Enerji endüstrisinde emülsifiye mazot ile ilgili birçok araştırma vardır (Lif ve Holmberg, 2006). Shi ve ark., 2015) tarafından yapılan bir çalışmada emülsifiyer ve yardımcı emülsifiyer (hekzil alkol) emülsifiye edilmiş mazotun stabilitesini ve grafit kazanımını arttırdığı belirtilmektedir. Emülsifiye edilmiş mazotun stabilitesi arttığında mazot su içerisinde daha iyi dağılmakta ve daha küçük damlacıklar oluşarak grafit flotasyonunda verimi arttırmaktadır.

Grafit flotasyonunda gazyağı ile MIBC ve etil alkolün 90:10 oranında karışımından oluşan çeşitli kombinasyonlar da kullanılmaktadır (Ravichandran ve ark., 2012; Vasumathi ve ark., 2013). Sodyum asetat kullanarak sulu tuzlu ortamda grafit flotasyon çalışmaları yapılmıştır (Grabowski ve Drzymala, 2008). Pugh (2000) tarafından yapılan bir çalışmada çeşitli tipte iyonik olmayan polietilen oksit köpürtücüler kullanılmış ve polioksipropilen glikol bütül eterin grafit partikülleri için en etkili köpürtücü olduğu belirtilmiştir.

### 3.2.3 Çeşitli flotasyon uygulamaları

Bazı grafit konsantrelerinin yeterli saflıkta üretilmediği, grafit tane boyutunun çok küçük olduğu koşullarda; örneğin Woxna (İsveç) grafit flotasyonunda elde edilen konsantreler, aşındırma işlemleriyle saflaştırılmak istenmiştir. Elde edilen sonuçlar başarılı bulunmuştur. Başlangıçta %87,8 olan karbon tenörünün, aşındırma makinesinde  $-2.90+0.425$  mm aşındırıcı ortam (nehir kumu) ile karıştırılması ve iki aşama temizleme flotasyonu ile %94'ün üzerine çıktığı görülmüştür (Lu ve Forssberg, 2001). Grafit cevherlerinin flotasyonunda, klasik flotasyon uygulamaların alternatifi olarak kolon flotasyonu uygulamaları da dikkat çekmektedir. Çin grafit cevherinin 3 ve 9 inç çapında kolonlarda flotasyonu incelenmiştir. 9 inç çapındaki kolonda yapılan zenginleştirilmenin daha yüksek verimlerde konsantre elde etmeye uygun olduğu ortaya konulmuştur (Narasimhan ve ark., 1972).

### 3.3 Özgül ağırlık farkı ile zenginleştirme

Farklı özgül ağırlıktaki minerallerin akışkan ortamdaki hareket farklılıklarından yararlanılarak yapılan ayırma işlemi yaygın olarak kullanılan en eski tekniklerden biridir. Bu tür zenginleştirmeye örnek olarak 50-74 mikron boyutundaki kaba flotasyon ürünü Mozley seperatöründe zenginleştirilerek %97 verimle elde edilmiştir (Burt ve Ottley, 1974; Jara ve ark., 2019). 0,5-25 mm tane boyutundaki amorf grafitin çinko klorür çözeltisi kullanılarak ağır ortam ayırıcı ile % 92 kazanımla zenginleştirilmesi mümkün olmuştur (Wang ve ark., 2018, Li ve ark., 2013; Chelgani ve ark., 2016). Avusturalya Uley Madeni grafit tesisinde grafit zenginleştirme işlemi, 0,1-2



mm grafit pullarının, bir çubuklu değirmende öğütme, flotasyon ve Wilfley masası kullanılarak gravite metoduyla şist ve gnaystan ayrılmasını içeriyordu. Madenden elde edilen ürün% 90-94 grafit kalitelerde iri (+300 µm) ve orta pulu grafit (+150 µm) olarak satıldı.

### 3.4 Manyetik ayırma

Grafitin demir içeren gang minerallerinden fiziksel olarak ayrılması için en uygun metot manyetik ayırmadır (Nicks ve Nehl, 1995; Laverty ve ark., 1994; Jara ve ark., 2019). Bu amaçla Carpco laboratuvarında havalı ayırıcı atıklarından grafit elde edilmesi amacıyla düşük ve yüksek gradyenli manyetik ayırma testleri yapılmıştır. Demir, manyetik olmayan maddelerden kolayca ayrılabilirken, grafit parçacıkları manyetik ve manyetik olmayan malzemeler arasında dağılmaktadır (Jara ve ark., 2019).

### 3.5 Hidrometalurjik yöntemler

Flotasyon sonrası liç yoluyla zenginleştirme yüksek saflıkta grafit üretmek için en yaygın tekniktir. İçerdiği safsızlıklara bağlı olarak HCl, HF, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and HNO<sub>3</sub> gibi farklı asitler veya bunların kombinasyonu kullanılabilir (Canbazoğlu 1981; Rivera-Utrilla ve ark., 1996; Bolat ve ark., 1998; Sarıcı ve ark., 2006). Tablo 3'te asit liçi ile ilgili yapılan çalışmalar özetlenmektedir (Chelgani ve ark., 2016)

Tablo 3. Değişik şartlarda yapılan grafit liç testleri (Chelgani ve ark., 2016).

| Numune                  | Boyut (µm) | Asit çeşidi   | Zaman     | Sıcaklık (°C) | Besleme Mali Sabit Karbon İçeriği (%) | Ürün Sabit Karbon İçeriği (%) | Ganglar                       | Kaynak                   |
|-------------------------|------------|---|-----------|---------------|---------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------|
| İnebolu (Türkiye)       | 150        | HCl + HF  | 4 saat    | 85            | 23,5                                  | 40,1                          | Pirit, kil, kuvars            | Kaya ve Canbazoğlu, 2009 |
| Akdağmadeni (Türkiye)   | 150        | HCl + HF  | 4 saat    | 85            | 37,9                                  | 60,5                          | Kalsit, feldspat, kil, kuvars | Kaya ve Canbazoğlu, 2009 |
| Çoraklıdere (Türkiye)   | 150        | HCl + HF  | 4 saat    | 85            | 42,3                                  | 59,5                          | Jips, pirit, kil, kuvars      | Kaya ve Canbazoğlu, 2009 |
| Birmin Gwari (Nijerya)  | 75         | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                  | 1 saat    | 120           | 90,0                                  | 98,0                          | Apatit, pirit, kil            | Nwoke ve ark., 1997      |
| Tamil Tadu (Hindistan)  | 100        | HCl   | 20 dk.    | 40            | 11,0                                  | 13,2                          | Kalsit, kuvars                | Patnaik ve ark., 1997    |
| Liaoning (Çin)          | 200        | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + HNO <sub>3</sub>               | 50 dk.    | 100           | 94,2                                  | 99,5                          | Kuvars, kil                   | Kim ve ark., 2003        |
| Kangwon (Güney Kore)    | 200        | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + HNO <sub>3</sub>               | 50 dk.    | 100           | 92,9                                  | 98,8                          | Kuvars, kil                   | Kim ve ark., 2003        |
| Niemeng (Çin)           | 100        | HCl + HF  | 4,5 saat  | 100           | 88,9                                  | 99,9                          | Kuvars, kil, pirit            | Ma ve ark., 1996         |
| Doğal grafit (Brezilya) | 20         | NH <sub>3</sub> F <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 4 saat    | 90            | 98,5                                  | 99,9                          | Fe, Al                        | Zaghib ve ark., 2003     |
| Bogala (Sri Lanka)      | 53         | HCl   | 1,15 saat | 65            | 98,5                                  | 99,4                          | Fe, Al, Mg, Ca                | Amaraweera ve ark., 2013 |

Çeşitli çalışmalarda, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve HCl'nin kil minerallerinde HF kadar etkili olmadığını göstermiştir. Ancak, HF piriti uzaklaştırır, çözünmez florür bileşikler oluşturur (CaF<sub>2</sub>), ve çevre sorunları vardır (Bhima Rao ve Patnaik, 2004; Kaya ve Canbazoğlu, 2009; Jara ve ark., 2019). Ön arıtma işlemi olarak grafit liçinin flotasyondan önce de uygulamaları vardır ve kaba flotasyon devresi ile birlikte uygulanabilir (Jara ve ark., 2019). Diğer bir metot asit-baz yöntemi bir alkali füzyon veya sodyum hidroksit (NaOH) yöntemidir. Bu yöntemde gang mineralleri, yüksek sıcaklıkta NaOH ile reaksiyona girerek suda çözünmeyen hidroksitler üretir. Daha sonra uygun bir hidroklorik asit çözeltisi konsantrasyonu ile yıkama yoluyla, çözünür klorürler oluşur. Şu anda, bu yöntem en çok küçük ölçekli altyapı yatırımı, kolay uygulama nedeniyle kullanılmaktadır. Ancak, zaman alıcıdır ve ayrıca ciddi kirliliğe neden olur (Jara ve ark., 2019).

### 3.6 Pirometalurjik yöntemler

Pirometalurji saflaştırması, klorlama kavurması ve yüksek sıcaklık yöntemlerini içerir (Matsmoto ve Hoshikawa, 1995; Lu ve ark., 2002; Li ve ark., 2013; Jara ve ark., 2019). Klorlama kavurması işlemi saflaştırma etkinliğinin yüksek olduğu ve % 98'in üzerine çıktığı bilinmektedir. Ancak, çıkan gazla uğraşmak pahalıdır ve çok zordur. Yüksek sıcaklık yönteminde grafit 4892 °C'nin üzerine ısıtılır ve burada düşük kaynama noktasına sahip safsızlıklar buharlaşır ve uzak-

laştırılır. Böylece % 99.99 saflıkta grafit elde edilir. Bu yöntemin dezavantajı, yüksek elektrik tüketimi ile birlikte büyük ölçekli bir altyapı yatırımına ihtiyaç duyulmasıdır.

#### 4. Sonuç

Dünya grafit ticareti son yıllarda hızla artmaktadır. Bu artışların gelecek yıllarda yeni teknolojik gelişmelere bağlı olarak daha da hızlanacağı muhtemeldir. Bilinen dünya grafit rezervlerinin azlığı, grafit yataklarının daha etkin şekilde kullanılmasını ve zenginleştirme tesislerinin verimli bir şekilde uygulanmasını zorunlu kılmaktadır. Bu kapsamda yüksek saflıkta grafit elde etmek için çevreye daha az olumsuz etkisi olan, daha ekonomik zenginleştirme tekniklerinin uygulanması gereklidir.

#### Kaynaklar

Akar, A., Çilingir, Y., Köktürk, U., Aytekin, Y., 1986. Grafit zenginleştirmesinin Dünyadaki ve Türkiye'deki önemi. I. Uluslararası Cevher Hazırlama Sempozyumu. 685-711.

Amaraweera, T.H.N.G., Balasooriya, N.W.B., Wijayasinghe, H.W.M.A. C., Attanayake, A.N.B., Dissanayake, M.A.K.L., 2013. Purity Enhancement of Sri Lankan Vein Graphite for Lithium - ion Rechargeable Battery Anode. In: Proceedings to 29th Technical Sessions of Geological Society of Sri Lanka, 101-104.

Arbiter, N., 1985. Flotation. SME Mineral Processing Handbook, Weiss, A., Soc. of Mining Engineers, New York. 5.1-5.105.

Asbury Carbons, 2013. Natural Flake Graphite. <http://asbury.com/technical-presentations-papers/materials-in-depth/natural-flake-graphite/> Erişim Tarihi: 14.05.2023).

Aslan, N., Cıfci, F., Yan, D., 2008. Optimization of process parameters for producing graphite concentrate using response surface methodology. Separation and Purification Technology. 59, 9-16.

Bhima Rao, R., Patnaik N., 2004. Preparation of high pure graphite by alkali digestion method. Scand J Metall. 33(5), 257- 60.

Bolat, E., Sağlam, S., and Pişkin, S., 1998. Chemical demineralization of a Turkish high ash bituminous coal. Fuel Process Technology. 57,93- 99

Bulatovic, S. M., 2014. Beneficiation of graphite ore. In Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice. Flotation of Industrial Minerals (S. M. Bulatovic, Ed.). Oxford, (3) 163-171.

Burt, R., Ottley, D., 1974. Fine gravity concentration using the Bartles-Mozley concentrator. Int J Miner Process, 1(4), 347-366.

Canbazoğlu, M., 1981. Çayeli complex from sulfide beds (Oxidation-Reduction) processing Copper, Zinc and Lead generation, Mining Research and Exploration Institute of Technology, Department of Metallurgical Service, Proje No. VI/21.0.00.00-7. Maden Tetkik Arama Enstitüsü Teknoloji Dairesi, Metalurji Servisi.

Chelgani, C.S., Rudolph, M., Kratzsch, R., Sandmann, D., Gutzmer, J., 2016, A review of graphite beneficiation techniques. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 37 ( 1), 58–68.

DNI Metals Inc., 2014. Traditional and Emerging Market Applications–Graphite Industry. <http://www.dnimetals.com/properties/graphite.htm>

Ergin, Y., 2014. Kayaclar Endüstriyel Hammaddeler (Industrial Raw Materials). <https://www.betonvecimento.com/category/teknik-yayinlar/kayaclar> (Son erişim tarihi 01.09.2020).

Fogg, C. T., Boyle E. H., 1987. Flake and High-Crystalline Graphite Availability Market Economy Countries, A Minerals Availability Appraisal. Bureau of Mines Horton, R. C., 1-39.

Galos, K., Wyszomirski, P., 2001. Some refracting raw materials mineralogical and technological characteristics. *Ceram.-Pol. Ceram. Bull.* 64, 59–68.

Glembotskii, V. A.; Klassen, V. I.; Plaksin, I. N., 1972. Flotation. *Tsvetnye Metally*, New York. 424-427.

Grabowski, B., Drzymala, J., 2008. Graphite flotation in the presence of sodyum acetate. *Annals Universitatis Mariae Curies, Sklodowska Lublin, Polonia, Section AA*, 63, 68-72.

Graffin, G. D., 1983. Graphite, Industrial Minerals and Rocks (Nonmetallics other than Fuels); Lefond, S. J., Volume 2, Fifth Edition, Society of Mining Engineers of The American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, Inc., New York, 757-773.

Grondin, T. ve St-Hilaire, J.-G., 1996. Beneficiation of flake graphite. Office, US Patent (Ed.). U.S. Patent No. US5518189 A.

İlhan, A., Sarı, R., Çörtenlioğlu, Y.Y., 2020. Avrupa İçin Yeni Bir Kaynak: Türkiye Grafit Oluşumları. *Madencilik Türkiye*.

İMİB, 2020. Grafit Yataklarının Durumu, İşletmeciliği ve Geleceği, İstanbul Maden İhracatçıları Birliği, <https://www.imib.org.tr/links/29maden/GRAFIT.pdf> /Erişim Tarihi: 14.05.2023

Jagiello, J., Judek, J., Zdrojek, M., Aksienionek, M., and Lipinska, L., 2014. Production of graphene composite by direct graphite exfoliation with chitosan. *Materials Chemistry and Physics*. 148, 507-511.

Jara, A.D., Betemariam A., Woldetinsae G., Kim J.Y., 2019. Purification, application and current market trend of natural graphite: A Review. *International Journal of Mining Science and Technology* 29, 671- 689.

Kaya, O., Canbazoglu, M., 2009. Chemical demineralization of three different graphite ores from Turkey. *Minerals & Metallurgical Processing*, 26(3), 158-162.

Kaya, Ö., Canbazoglu, M., 2007. A Study on the floatability of graphite or from Yozgat Akdağmadeni (Turkey).” *Journal of Ore Dressing*, 9, 40-44.

Kaya,Ö., 2006. Grafit Zenginleştirme Yöntemleri ve Zenginleştirmeye Etki Eden Parametrelerin Araştırılması, Cumhuriyet Üniversitesi Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi. 250s.

Kim, B. G., Choi, S. K., Park, C. L., Chung, H. S., and Jeon, H. S., 2003. Inclusion of gangue mineral and its mechanical separation from expanded graphite. *Particulate Science and Technology*. 21, 341– 351.

Kim, B. G., Choi, S. K., Park, C. L., Chung, H. S., and Jeon, H. S., 2003. Inclusion of gangue mineral and its mechanical separation from expanded graphite. *Particulate Science and Technology*. 21, 341- 351.

Kimber, G., Gray, M., 1967. Rapid devolatilization of small coal particles. *Combust Flame*. 11(4), 360-362.

Kwieceńska, B., Petersen, H.I., 2004. Graphite, semi-graphite, natural coke, and natural char classification— ICCP system. *International Journal of Coal Geology*.57, 99-116.

Laverty, P., Nicks, L., Walters, L., 1994. Recovery of flake graphite from steelmaking kish. Report of investigations. Reno, NV: Reno Rese

Li, H., Feng, Q., Ou, L., Long, S., Cui, M., Weng, X., 2013. Study on washability of microcrystal graphite using float-sink tests. *Int J Mining Sci Tech*. 23 (6),855-861.

Lif, A., Holmberg, K., 2006. Water-in-diesel emulsions and related systems. *Adv.Colloid Interface Sci*123-126,.231–239.

Lu, X., Forssberg, E., 2001. Flotation selectivity and upgrading of woxna fine graphite concentrate. *Minerals Engineering*. 14(11), 1541-1543.

Lu, X., Forssberg, E.2002. Preparation of high-purity and low-sulphur graphite from Woxna fine graphite concentrate by alkali roasting. *Mineral Engineering*. 15 (10),755-757.

Ma, Y., Han, Y., Xi, Y., Zhao, X., Li, Q., Yin, X., Li, J., 1996. Study on graphite demineralization by dilute acid/flouride treatment. *J. Fuel Chem. Technol*. 24, 468-469.

Mantell, C. L., 1968. Natural Graphite. *Carbon and Graphite Handbook*. John Wiley&Sons. Inc., 61-71.

Matsumoto, T., Hoshikawa, T., 1995. Method for manufacturing high purity graphite material, USA: US005419889A, May 30.

Mitchell, C. J., 1993. *Industrial Minerals Laboratory Manual: Flake Graphite*, Technical Report WG/92/30, British Geological Survey. 35 s.

Moore, S., 2012. The natural graphite industry in 2012—reshaping for a hi-tech revolution.” Graphite Express Conference, May 2, 2012,Toronto, Canada,1-29.

- Narasimhan, K. S.; Rao, S. B. and Chowdhury, G. S., 1972. Column Flotation Improves Graphite Recovery. *Engineering&Mining Journal*. 84-85.
- Nicks, L.J., Nehl, F.H.,1995. Chambers MF. Recovering flake graphite from steelmaking kish. *JOM*, 47(6),48–51.
- Nwoke, M.A.U., Uwadiae, G.G.O.O., Kollere, M.A., 1997. Flotation of low-grade Birnin Gwari and Alawa graphite, Nigeria. *Miner. Metall. Process*. 14,54-58.
- Patnaik, N., Patil, M. R., and Bhima Rao, R., 1997, Effect of acid leaching on recovery of graphite from calcareous deposits. *National Seminar Volume on Processing of Fines (PROF-97)*, 9-10 Ocak, Jamshedpur, India, 189-193.
- Ravichandran, V., Esweiraiah, C.,ve Manisankar,P., 2012. Beneficiation of low grade graphite ore deposits of Tamilnadu (India). *Ultra Chemistry*, 8 (2),159-162.
- Rivera-Utrilla, J., López-Ramón, M. V., Carrasco-Marín, F., Maldonado-Hódar, F. J., and Moreno-Castilla, C., 1996, “Demineralization of a bituminous coal by froth flotation before obtaining activated carbons.” *Carbon*. 34, 917-921.
- Salgado, M.R., 2001. Upgrading graphite by flotation at Bogala Mines in Sri Lanka,*J. Cent. South Univ. Techn.*,8 (3), 194-196.
- Sarıcı-Özdemir, Ç, Önal, Y., Akmil-Bas,ar, C., 2006. The effects of demineralization and swelling in producing active carbon from Turkish lignites. *Fuel Processing Technology*. 87 (11), 979-986.
- Shi, Q., Liang,X., Feng, Q., Chen,Y., Wu,B., 2015. The relationship between the stability of emulsified diesel and flotation of graphite. *Minerals Engineering*. 78, 89-92.
- Solomon, P.R., Hamblen, D.G., Carangelo, R., Serio, M., Deshpande, G., 1998. General model of coal devolatilization. *Energy Fuels*. 2(4),405-422.
- Statista,2022. <https://www.statista.com/statistics/1005851/global-graphite-production/> (Erişim Tarihi:14.05.2023).
- Stiller, A.H., Zondlo, J.W., Stansberry, P.G., 1998. Method of producing high quality, high purity, isotropic graphite from coal. USA: US5705139A, January 6.
- Subramanian, S. and Laskowski, J. S., 1993. Adsorption of dextrin onto graphite. *Langmuir*. 9, 1330-1333.
- U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries,2022. <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2022/mcs2022-graphite.pdf> /Erişim Tarihi:14.05.2023)
- Vasumathi,N., Vijaya Kumar, T.V., Nayak., Subba Rao, S., Prabhakar, S., Bhaskar Raju,G., 2014. Beneficiation of low grade graphite ore of eastern India by two-stage grinding and flotation. *Journal of Mining and Metallurgy*.1, 9-17.

Vasumathi,N., Vijaya Kumar, T.V., Ratchambigal,S., Subba Rao, S., Prabhakar, S., Bhaskar Raju,G., Nayak, B.R, Shiva Kumar,S., Raman,U., 2013. Single reagent for graphite flotation. Proceedings of the XIII International Seminar on Mineral Processing Technology, 145-153.

Wakamatsu, T. and Numata, Y., 1991. Flotation of Graphite. Minerals Engineering. 4 (7), 975-982

Wang, H., Feng, Q., Liu, K., Zuo, K., Tang, X., 2018. A novel technique for microcrystalline graphite beneficiation based on alkali-acid leaching process. Sep Sci Technol, 53(6), 982-989.

Wissler, M., 2006. Graphite and carbon powders for electrochemical applications. J Power Sources. 156 (2), 142–150.

Yarar, B., 1988. Flotation. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VHC Verlagsgesellschaft, 23 (1), 23-29.

Yener, T., 2018. Yerküremizdeki mineral-metal kaynaklarının kıt ve tükenir niteliği ile ülkelere eşitsiz dağılımı gerçeği sonucunda, küresel tedarik zincirinde karşılaşılan engeller hangi kaygıları doğurmaktadır. Türkiye Madenciler Derneği Sektörden Haberler Bülteni,74,66-78.

Zaghib, K., Song, X., Guerfi, A., Rioux, R., and Kinoshita, K., 2003. Purification process of natural graphite as anode for Li-ion batteries: chemical versus thermal. Journal of Power Sources. 119 (121), 8- 15.

Zhao, H., Ren, J., He, X., Li, J., Jiang, C., Wan, C., 2007. Purification and carbon-film-coating of natural graphite as anode materials for Li-ion batteries. Electrochim Acta, 52(19), 6006-6011.