

Grafit: Bir Genel Değerlendirme

A. Dilek ÇUHADAROĞLU¹, Erdal KARA²

¹Bülent Ecevit. Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Zonguldak

²Bülent Ecevit Üniversitesi, Gökçebeş MMÇ MYO, El Sanatları Bölümü, Zonguldak

Özet: Özellikleri nedeni ile stratejik hammaddeler arasında yer alan grafitin kullanım alanları çok geniştir. Mükemmel ısı ve elektrik iletkenliği ve ısıya dayanıklılık gibi çok önemli özellikleri nedenleriyle günümüz teknolojisinin vazgeçilemeyen endüstriyel hammaddesi olan grafit; ateşe ve asitlere karşı dayanıklılığı nedeniyle döküm ve refrakter sanayiinde, pota ve laboratuvar malzemeleri yapımında, yüksek elektrik iletkenliği ile elektrod, motor fırçaları, pil çubukları ve elektronik aletlerin imalinde, yumuşaklığı nedeniyle, kurşun kalem yapımı ve hareketli metal aksamalarının yağlanmasında, bunlara ilaveten lastik, araba balataları imalinde, siyah renkli ateşe dayanıklı boyalarda, motor yağlarında katkı malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bu makalede, bir karbon minerali olan grafitin özellikleri-sınıflandırılması, üretimi-tüketimi, kullanım alanları, ve zenginleştirme teknolojileri ile ilgili bilgiler verilmiş, Dünya’da ve Ülkemizde günümüze değin yapılan zenginleştirme çalışmalarından elde edilen sonuçlar derlenerek özetlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Grafit, Flotasyon, Liçing, Kavrurma

Graphite: A Review

Abstract: Regarding its properties graphite which is a strategic raw material has wide range of usege areas. Graphite has excellent heat and electrical conductivity and it is also resistant to heat. Due to abovementioned reasons, graphite is irreplaceable material for industry. In order to give examples, casting and refractory industry utilize graphite due to its resistant to heat and acids, it is also used in laboratory materials and crucible production, due to its high electric conductivity electrode, battery bars, engine brushes and electronical devices production. And due to its softness pencil production and oiling of moving metallic parts, and also black colored durable to high heat dye production, engine oil production, tyre and balata production graphite is used as additive material. In this research, properties, classification, production and consumption, usage areas and beneficitation processes of graphite which is actually carbon mineral is explained. Beneficitation studies in our country and in the World and results of these studies were summarized in this study.

Keywords: Graphite, Flotation, Leaching, Roasting,

1. GİRİŞ

Yunanca yazmak anlamına gelen “Grafit”, SCHEEL (1742-1786) tarafından “Karbon Modifikasyonu” açıklamasıyla tanınmış olup,

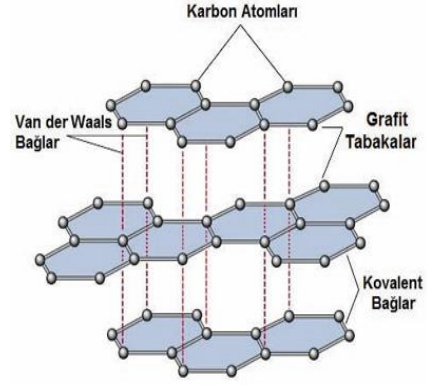
bu isim, Mineralog WERNER tarafından 1789 yılında verilmiştir. Yağsı dokunumlu, oldukça yumuşak ve ince levhalar halinde bükülme özelliğine sahip olup sertliği 1, yoğunluğu 2 g/cm³ civarındadır. Griden siyaha doğru değişen tonlarda rengi olan

grafitin çizgi rengi; kül rengindedir. Oksijenli ortamda 600-670 °C’de yanan, normal hava ortamlarında 3500 °C’ye kadar yanmayan grafitin, erime derecesi 3927 °C olup, erime ısısına eriştiğinde sıvı haline değil doğrudan gaz haline dönüşür, normal sıcaklıklarda kararlı ve kimyasal bozunmaya dayanıklılık gösterir, asit, baz ve tuzlara karşı dayanıklı, normal kimyasal reaksiyonlara karşı duyarsızdır.



Şekil 1. Grafit

Kömür ve organik bileşiklerin ana elementi olan ve yer kabuğunun yaklaşık % 0,2’sini oluşturan Karbon (C), periyodik tablonun 4A grubunda yer alan ametal bir elementtir. Elmas ve grafit, karbonun allotroplarıdır (aynı maddenin değişik kristal biçimlerine “allotrop” denir). Bir karbon minerali olan grafit (karbon mineralleri; kömür, grafit ve elmas), kömür ve elmadan çok farklı özelliklere sahiptir. Kömürün yoğunluğu 1,3-1,9 g/cm³, grafitin 2,1-2,3 g/cm³ ve elmasın 3,5 g/cm³ dür. Hekzagonal kristal yapısına sahip grafit’te, Şekil 2’de görüldüğü üzere karbon atomları üst üste yığılmış geniş, yassı levhalar oluşturacak biçimde iki boyutlu düzlemde birbirlerine bağlanmıştır. Bu karbon levhalar birbirlerinin üzerinden kolayca kayar, grafitin iyi bir yağlayıcı olma özelliği bundan kaynaklanır. Grafitte karbon atomlarının meydana getirdikleri düzlem içerisinde bağlar kuvvetlidir. Düzlemler arasında ise bağlar zayıftır. Bunun sonucu olarak kaygan ve pul, pul bir davranış görülür (Karbon esaslı malzemeler).



Şekil 2. Grafitin Kimyasal Yapısı

Doğal kaynakların tarihin akışı içinde giderek artan önemi karşısında birçok ülke, topluluk ve Avrupa Birliği’nde (AB), kritik hammaddeler ile ilgili çok sayıda çalışma yürütülmüş ve yürütülmektedir. Bu çalışmalardan en önemlileri özellikle Avrupa Birliği’nin hazırlamış olduğu “AB için Kritik Hammaddeler” ve Britanya Jeolojik Araştırmalar Konseyi’nin (British Geological Survey-BGS) hazırladığı “Risk Listeleri”dir. AB için Kritik Hammaddeler raporunda 41 hammadde incelenerek, 14 kritik hammadde belirlenmiş olup, grafit bu 14 kritik hammaddeden birisi olarak yer almaktadır. Britanya Jeolojik Araştırmalar Konseyi de 2011 yılında 52 element/element grubunu inceleyerek bir risk kriteri oluşturmuş ve “Risk Listesi 2011” listesini yayınlamıştır. Bu çalışmaya ek olarak 2012 yılı içerisinde de endüstriyel mineraller için ayrı bir çalışma yaparak “BGS Endüstriyel Mineraller Risk Listesi 2012” listesini hazırlamıştır. Grafit, bu çalışmalarda önemli hammaddelerden birisi olarak yer almaktadır. Grafitin bu denli stratejik bir hammadde olarak değerlendirilmesinin nedenleri;

- Mükemmel ısı iletkenliği
- Mükemmel elektrik iletkenliği (Bakırdan 20 kata kadar daha iletken olabilmekte)
- Isıya dayanıklılık

gibi çok önemli özellikleridir (Uysal, 2012a; Uysal, 2012b; Uysal, 2012c; EU Report, 2014).

1.1 Sınıflandırma

Grafit; Doğal Grafite ve Sentetik Grafite olarak iki sınıfa ayrılmaktadır.

1.1.1 Doğal Grafite

- Amorf (amorphous) grafite (Mikro kristalin ya da kripto kristalin grafite olarak da bilinir),
- Pulsu (flake) grafite,
- Kristal (crystalline) grafite-damar tipi (lump veya vein) grafite formlarında bulunur.

Amorf Grafite; kömür yataklarının yüksek basınç ve sıcaklık altındaki metamorfizması sonucu oluşmaktadır ve metamorfik kayalar içerisinde mikrokristalin taneler içerir, toprağımsı görünüldür, başlıca Meksika, Çin ve Güney Kore’de üretilir.

Pulsu ve Kristal Grafite; bulunuş yerlerine ve tenörlerine göre adlanan kristal grafite çeşitleridir. Pulsu grafite; metamorfik kayalar içerisinde tabakalar halinde yığılmış ve sonra yüksek sıcaklık ve basınç altında değişikliğe uğramış bulunan organik maddelerin metamorfizması ile oluşmakta, bu grafite birlikte; şist, gnays vb. gang mineralleri bulunabilmektedir. En iyi formu kristal grafitedir ve tenörü en yüksek olanıdır. Damar tipi grafite, genellikle metamorfik kayaların boşluk ve çatlaklarında organik maddelerin birikmesi sonucu meydana gelmekte, bu tip grafite birlikte; feldspat, kuvars, mika, piroksen, zirkon, apatit vb. diğer mineraller bulunabilmektedir (Uysal, 2012; Kwiecińska ve Petersen, 2004).

1.1.2 Sentetik Grafite

Bir sanayi ürünü olup, petrol, kok ve antrasitin elektrik ocaklarında 4000 °C’ye ısıtılmasıyla elde edilir ve genelde doğal grafitten farklı fonksiyonludur. Kalsine petrol kokunun karbon içeriğinin çok yüksek olması nedeniyle döküm fabrikalarında çok kullanılmakta ve ucuz olduğu için yerli grafite üretimini etkilemektedir. Sentetik grafitle Na_2SO_4 ile reaksiyona girer, doğal grafite farklarından biriside budur.

Günümüz teknolojisinin vazgeçilemeyen endüstri hammaddesi olan grafite, organik maddelerin metamorfizması sonucu oluşmaktadır. Organik maddelerin farklı basınç ve farklı sıcaklık rejimlerinde metamorfizması sonucunda da farklı özelliklere sahip grafitleşmeler meydana gelmiştir. Doğada çoğunlukla metamorfik zonlarda kristalin kireçtaşı, şistler ve gnays gibi metamorfik kayalarda, magmatik kayalarda/yakınlarında ve pegmatitlerde, hidrotermal damarlarda, kuvars, biyotit, ortoklaz, turmalin, apatit, pirit ve titanit ile beraber bulunabilen grafite doğadaki yatak şekilleri; damar (filon), mercek (adese), bazen de kayalar içerisinde saçınımlı (dissemine) tanecikler şeklindedir (Chelgani, 2016).

Üretim yapılan cevherlerin grafitleşme durumları, mikroskopik çalışmalarla; Reflektans ölçümü ve H/C oranları ile saptanabilmektedir. Bu gün işletilmekte olan gerçek grafite reflektans değerleri; % 6,5’den büyük, H/C oranı; 0,15’ten küçüktür. Çizelge 1’de reflektans değeri ve H/C oranına göre sınıflama yer almaktadır (Kwiecińska ve Petersen, 2004).

Çizelge 1. Grafitleşme Durumu; Reflektans değeri ve H/C oranı (Kwiecińska ve Petersen, 2004)

Fazlar (Sembol)	d 002 (A°)	% R_{max}	H/C
Grafite (G)	3,354-3,37	>9,0	0,005-
SemiGrafite (SG)	3,37-3,38	9,0-6,5	0,1
MetaAntrasit (MA)	3,38-3,40	<6,5	0,1-0,15
Antrasit (A)	>3,40	<5,0	0,15-0,2
			≥0,2

2. GRAFİT ÜRETİMİ: DÜNYA’DA VE TÜRKİYE’DE

Kaynaklarda 2000 yılında 600,000 ton/yıl olan global doğal grafite tüketiminin, 2015 yılında 1,6 milyon ton/yıl civarına yükseldiği belirtilmektedir (Chelgani, 2016). Bu grafite ihtiyacının yaklaşık olarak % 75’ini tek başına Çin karşılamaktadır. Çin’in üretimde bu denli söz sahibi olması, aynı zamanda

pazarı da kontrol etmesi anlamına gelmektedir. Hindistan, Brezilya, Kuzey Kore, Meksika, Kanada, Norveç, Madagaskar ve Sri Lanka belli başlı diğer üretici ülkelerdir (Cowie, 2012). Toplam grafit üretiminin % 1'den daha azını oluşturan kristal/damar tipi grafit üretiminde Sri-Lanka lider durumdadır (Simand vd., 2015; Asbury Carbons,2013). Pul grafit üretimi, toplam grafit üretiminin % 49'unu oluşturmaktadır olup, başlıca Çin, Brezilya, Hindistan, Kuzey Kore ve Kanada da üretilmektedir. Dünya grafit üretiminin % 50'sini oluşturan amorf grafit üretiminde Çin en büyük üretici konumundadır (DNI Metals Inc, 2014; Graphite One REsearch, 2015).

TC Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı Maden İşleri Genel Müdürlüğü (MİGEM) ve Maden Teknik Arama (MTA) Genel Müdürlüğü kayıtlarına göre; Ülkemizde grafit çalışmalarına 1941 yılında başlanmış ve birçok ruhsatlı veya ruhsatsız alan için grafit tanımlaması yapılmış, 20'yi aşkın bölgede ekonomik değere sahip, grafit yatağı varlığı saptanmıştır. Mevcut yataklar, çoğunlukla meta antrasit-semi grafit kömürleşme derecesi gösteren organik maddelerin çok ince taneler halinde saçınımlı (dissemine) olarak kayalık içerisinde değişik oranlarda bulunduğu oluşumlardır ve tamamına yakını amorf tip grafitlerdir. Şekil 3'te Türkiye grafit oluşumlarının harita üzerinde yerleri gösterilmiştir (Uysal, 2012). Türkiye grafit yatakları çoğunlukla ince taneli killer, şistler ve karbonatlı kayalar içerisinde, granitik kütlelere yakın alanlarda bulunmaktadır. Ülkemizde en önemli grafit oluşumları; Muğla-Milas-Yayladere, Balıkesir-Susurluk, İnebolu-Anday, Bingöl-Genç, Adıyaman-Sincik, Yozgat-Akdağmadeni, Kırklareli, İzmir-Tire-Karamersin, Tire-Çeşme, Tire-Başköy, İstanbul, Mersin, Kütahya-Altıntaş-Oysu oluşumlarıdır. MTA araştırmaları sonucunda; Balıkesir-Susurluk, İnebolu, Yozgat ve Adıyaman grafit oluşumlarının Türkiye'nin en iyi grafitleşmiş karbon içeren bölgeler olduğu, Kütahya, Bandırma, Konya, Kastamonu ve Muğla'daki oluşumların da yer

yer grafitte varan özellikler gösterdiği fakat "semigrafit-metaantrasit" özellikleri arasında geçişler gösteren oluşumlar olduğu belirlenmiştir (Urcun, 2008; ÖİK Raporu, Toprak, 2006, Ergin, 2014). Türkiye'nin hemen hemen her bölgesinde görülen grafitte benzer diğer oluşumlar, "metaantrasit" kömürleşme derecesindeki organik maddenin nispeten daha az metamorfizması sonucu oluşan oluşumlardır.



Şekil 3. Türkiye'deki Grafit oluşumları

Türkiye'de değişik zamanlarda grafit tanımının yapıldığı oluşumlardan üretimler yapılmış olup, cevherlerin saçınımlı yapı göstermesi, ve grafitleşme değerinin istenen seviyede bulunmaması nedenleriyle bu üretim bölgelerinde üretim sürdürülememiştir (Uysal, 2012a; Urcun, 2008, ÖİK Raporu).

Bandırma-Çıgırmış köyü civarındaki nispeten iyi grafitleşme özellikli cevherde MTA'da yapılan zenginleştirme çalışmaları sonucunda % 70 C içeren ürün elde edilmiştir. Cevherin fazla miktarda kuvarslı ve killi olması, doğru planlı uygulamaya zamanında geçilememesi vb pek çok diğer neden cevherin atıl durumda kalmasına neden olmuştur (Uysal, 2012a).

Yozgat-Akdağmadeni yöresinde bulunan oluşumlar grafitleşme açısından; Ülkemizdeki en iyi oluşumların başında gelmektedir. Cevherin MTA'da yapılan pilot çapta zenginleştirme çalışmaları sonuçları olumlu olmamasına karşın, bu yatağın grafitleşme değeri ve tenörünün dikkate değer olduğu belirlenmiştir.

İzmir-Tire (Başköy ve Habipler)'den alınan numuneler üzerinde laboratuvar çapta zenginleştirme çalışmaları yapılmış, ortalama % 8 C'lu cevherden ancak % 30 C içeren ürün alınabildiği belirlenmiştir.

İstanbul-Çatalca Domuzderesi mevkiindeki oluşumlar 1960 ve 1964 yıllarında üretilmeye çalışılmış, fakat sınırlı bir üretimden sonra üretime son verilerek işletme terk edilmiştir.

İnebolu-Abana civarı oluşumları ve Adıyaman civarı oluşumlarının da Türkiye'de bu zamana kadar bulunmuş en iyi oluşumlar olduğu laboratuvarlarda saptanmıştır.

Adıyaman yöresindeki oluşum ile ilgili çalışma, analizden öteye gidememiş, ama İnebolu yöresi zuhurları için MTA tarafından pilot çapta zenginleştirme çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Balıkesir-Susurluk yöresinde ülkemizin en iyi kaliteli ve iri kristalli grafit oluşumu bulunmaktadır (ÖİK Raporu).

1980'li yıllarda Kütahya-Altıntaş-Oysu ve Muğla-Milas-Yayladere yörelerinde Grafit madenciliği yoğun şekilde yapılmıştır. O yıllarda iki yörede de yeraltı işletmesi olarak üretilen Grafit, tavuklama işleminden sonra elde edilen % 60-70 C içerikli üretimin büyük bölümü demir-çelik sektörü ve döküm sektörüne sunulmuştur (Tufan ve Batar, 2015; Karabacak Maden).

1980'li yılların sonlarına doğru Avrupa piyasasından % 80-85 C oranlı grafit konsantresi taleplerinin başlaması ile birlikte grafit cevherinin zenginleştirme yatırımları kaçınılmaz olmuştur. Kütahya bölgesindeki üretici firma 100 ton/gün kapasiteli bir Flotasyon tesisi yatırımına 1990 yılında başlamış, 1991 yılı sonlarında deneme üretimine geçilmiştir. Aynı şekilde Yayladere'de de küçük bir pilot tesis kurulmuştur. Ancak 1992 yılında SSCB'nin dağılmasından sonra grafit alternatif olarak demir çelik sanayinde petrol koku'nun kullanılması ve Çin'in çok düşük fiyatlarla

piyasaya girmesi nedenleri ile grafit piyasası adeta bir çöküşe girmiştir. Hem ülkemizde hem de Dünya'da birçok ocak ve tesis üretimlerini durdurmak zorunda kalmıştır. Süreç içinde Avrupa ülkelerine büyük bir karbon girişi olmuş ve dünya grafit fiyatları aşırı derecede düşmüştür (Dumont, 2005). Dünya piyasalarındaki bu gelişmelere paralel olarak Kütahya'daki flotasyon tesisi de üretime ara vermek zorunda kalmıştır (Uysal, 2012a). Gelişen teknoloji ile özellikle elektrikli araçların üretilmesi, bu araçlarda kullanılan lityum-iyon bataryaların yapımında gerekli lityum gibi hammaddeleri bir anda dünya gündemine getirmiş, lityum-iyon bataryalarda anot olarak grafit kullanımı sonucunda fiyatlarda önemli artışlar yaşanmış ve bir anda dikkatlerin grafitte çevrilmesine neden olmuştur. Hazırlanan çeşitli raporlarda lityum-iyon bataryalarda lityumdan kat be kat daha fazla grafit ihtiyacı duyulduğu ve 2020 yılında 1 milyon tonluk ek ürüne ihtiyaç duyulacağına dair tahminler grafit piyasasını oldukça hızlandırmıştır. 2004 yılından sonra dünyada tekrar hareketlenen grafit piyasası ile birlikte Kütahya'daki Flotasyon Tesisi tekrar üretimine başlamıştır. Kütahya-Altıntaş-Oysu köyündeki grafit madeni ortalama % 45-50 C içerikli olup, ocaktan çıkartılan cevher direkt flotasyon tesisine beslenmektedir. 100 ton/gün kapasiteli flotasyon tesisinde % 80-85 C oranlı konsantre elde edilmekte, döner fırında kurutularak % 1 nem ve -200 mesh tane iriliğindeki konsantre 25 kilogram'lık torbalarda veya 1 tonluk Big-Bag'ler ile piyasaya sunulmaktadır. Kütahya-Altıntaş ve Muğla-Milas'ta grafit olarak üretilip pazarlanan sabit karbonu yüksek meta antrasit-semigrafit oluşumları ise şu anda düşük kapasitede de olsa ülkemizde üretim yapılarak piyasanın tüketimine sunulduğu için önemlidir (Uysal, 2012a).

Süreç içinde, ürün türüne ve grafitleşmiş karbon içeriğine bağlı olarak, Dünya piyasasında grafit fiyatları özellikle 2009 ve sonrasında oldukça hızlı bir artış göstermiştir ki, bu artış ile ilgili fikir vermesi açısından aşağıdaki Çizelge 2'de karşılaştırmalı olarak

2006 ve 2014 yıllarındaki grafit fiyatlarındaki değişimler yer almaktadır (Graphite One Resource, 2015)

Çizelge 2. Grafit türüne bağlı olarak grafit fiyatlarındaki değişim (Graphite One Resource, 2015)

Grafit Türü	Fiyatı (USD)		
	2006	2012	2014
Büyük Pul Grafit (+80 Mesh) %94-97 C	800-950	2500-3000	2000-2500
Orta Pul Grafit (-80 Mesh) %90 C	440-495	4500-2000	1400-1500
Amorf Toz Grafit %80-85 C	240-260	600-800	250-300

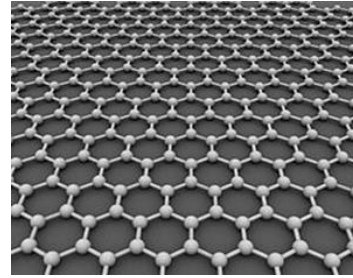
Enerji Bakanlığı Maden İşleri Genel Müdürlüğü'nce 2015 yılı için grafitin ocak başı satış fiyatı 1150 TL/ton, 2016 yılı için 1250 TL/ton olarak belirlenmiştir (Migem).

3. GRAFİT KULLANIM ALANLARI

Özellikleri nedeni ile grafitin kullanım alanları çok geniştir. En saf grafit daha ziyade elektrik bataryalarında, kuru pillerde, çelik sanayii ve elektro metalurji sanayiinde, elektrik cihazlarındaki elektrotlarda, kalem yapımında ve atomik grafit olarak reaktörlerde kullanılmaktadır. Daha düşük karbon içerikli-daha az saflıkta olan grafitler refrakter kaplamalarda ve fırınlarda refrakter macunları yapımında, dökümcülükte (demir-çelik), boyacılıkta, grafitli gres yağlarında ve daha bir çok alanda kullanılabilir (Graphite One Resource, 2015; Urcun, 2008, ÖİK Raporu). Grafit, ateşe ve asitlere karşı dayanıklılığı nedeniyle de döküm ve refrakter sanayiinde, pota ve laboratuvar malzemeleri imalinde, yumuşaklığı nedeniyle, kurşun kalem yapımı ve hareketli metal aksamlarının yağlanması işlemlerinde kullanılır (Toprak, 2006; Ergin, 2014; Karabacak Maden). Siyah renkli ateşe dayanıklı boyalar da genellikle grafitten yapılır. İyi elektrik iletkenliği dolayısı ile elektrod, motor fırçaları, pil çubukları ve elektronik aletlerin imalinde

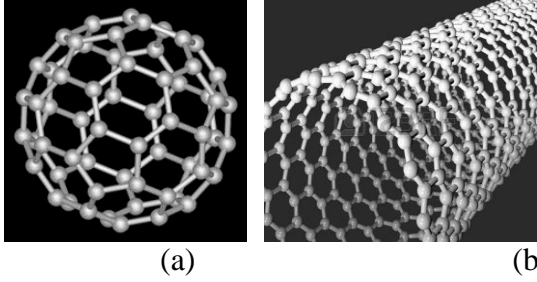
kullanılmaktadır. Grafit ayrıca lastik, araba balataları, motor yağlarında katkı malzemesi olarak ta kullanılmaktadır.

Grafit, grafenin ana kaynaklarından birisidir (Tufan ve Batar, 2015). Grafitin düzlemsel yapısına grafen denir. Şekil 4'te yer alan grafenin düzlemsel yapısına ait görüntüde de görüldüğü üzere grafen, grafit yapısının tek katmanıdır (Şekil 4).



Şekil 4. Grafitin düzlemsel yapısı; Grafen

Atomları çok sıkı bir şekilde dizilmiş olan, içerisinden en küçük atomun (helyum atomunun) dahi geçemediği grafen, çelikten 300 kat daha sağlam, bilinen en güçlü ısı iletkeni ve bilinen en hafif en ince maddedir. Bütün bu özelliklerinin yanında grafen kolayca esneyebilir ve değişik formlardaki birçok malzemenin yüzeyine kolayca kaplanabilmektedir. Kusursuz grafenler tamamıyla altıgen hücrelerden oluşur, beşgen ve yedigen hücreler yüzey üzerindeki hata olarak kabul edilir. Grafen; geleceğin süper molekülü olarak tanımlanmakta olup, yüksek kaliteli seri grafen üretiminin sağlanması ile; elektrikli araç teknolojileri, kurşun geçirmez çelik yelek üretimi, uçak ve otomobil sanayiine kadar her alanda grafen kullanımı planlanmaktadır (Karbon esaslı malzemeler). Bir grafen tabakası küresel halde yuvarlandığında "fulleren" (Şekil 5a), silindirik şekli aldığı anda ise "karbon nanotüp" (Şekil 5b) oluşturmaktadır. Fullerenler ilk olarak, grafitin 1200 °C fırında lazerle buharlaştırılması sonucu oluşan karbon buharının yoğunlaşması ile elde edilmiştir.



Şekil.5 Fulleren ve Karbon Nanotüp (Karbon esaslı malzemeler).

Genellikle grafitin kullanım alanına göre şekli belirtilmez (Uysal, 2012a; ÖİK Raporu). Ancak pota gibi şekillendirilmiş refrakterlerin yapımında, daha üstün özellikleri nedeni ile pul şeklindeki grafit türü tercih edilmektedir. Grafitte kullanım alanlarına göre çeşitli özellikler aranır olup, kullanım alanları ana başlıklar halinde aşağıda özetlenmektedir (Ergin, 2014).

3.1 Metalurji ve Refrakter Sanayi

Grafit, yüksek erime derecesi (3527 °C), düşük genleşme sabiti, mekanik yüklenme ve kimyasal etkilenmeye direnci, sıcaklık değişimlerine dayanıklılığı gibi özellikleri nedeniyle ateşe dayanıklı refrakter malzemelerin örneğin çok yüksek sıcaklıklarda kullanılan döküm potalarının yapılmasında kullanılır. Bağlayıcı ve maliyeti düşürücü refrakter maddelerle kullanım yerinin gerektirdiği oranlarda karıştırılarak kullanılmaktadır. Bu amaçla kullanılan grafit % 85'den fazla karbon içermeli, kükürt bulunmamalıdır. Dökümhanelerde % 40-60 karbon içeren toz haldeki grafitin kırılgenliğini azaltmak için içerisine kil ve diğer silikatlar bağlayıcı olarak karıştırılarak döküm kalıbı yapımında kullanılmaktadır. Metalürjide, çeliğe karbon sağlamada kullanılır. Çeliğe karbon verme uygulamasında Avrupa Birliği Devletleri ve Japonya'da amorf grafit kullanılırken, Avrupa'da çelik sanayinde öğütülmüş sentetik grafit kullanılmaktadır.

3.2. Makine Parçalarında Yağlayıcı Olarak

Kayganlığı, yumuşaklığı ve metal yüzeylerinde uzun müddet yapışarak kalabilme özellikleri nedeniyle grafit, makine yataklarında çalışan parçaların birbirine sürtünürken aşınmasını azaltmak ya da engellemek amacıyla yağlayıcı olarak kullanılır. Bu amaçla kullanılacak grafit, 1-0,1 mikron olacak şekilde öğütülüp-boyutlandırılarak uygun taşıyıcı sıvı içinde (yağ, su, alkol vb) kolloid hale getirilerek kullanılır. Grafitin yağlayıcı olarak kullanımında % 95 karbon içermesi ve kuvars benzeri mineralleri içermemesi istenir. Kullanılan taşıyıcı sıvının türüne bağlı olarak grafit, kullanım yerinde kuru veya yağ bir tabaka oluşturur. Motor silindirlerinde, deniz araçlarında, kimyasal tesislerde, kuru tabakalı yağlayıcı, yüksek basınç altında, bilyeli yataklarda ise yağ tabaka oluşturan yağlayıcı olarak kullanılmaktadır.

3.3. Karbon Fırçaları-Elektrod Yapımında

Grafit, çok yüksek sıcaklıklara dayanma ve çok iyi bir elektrik iletkeni olması özellikleriyle çamaşır makinesi ve elektrik süpürgesi gibi aygıtlarda elektrik motorlarının fırçalarının yapımında kullanılmaktadır, bu kullanımda grafitin % 85'den fazla karbon içermesi gerekir. Elektriği iletmesinden ve yüksek sıcaklığa dayanıklılığından istifade edilerek elektrik fırınlarında kullanılan elektrotların yapımında kullanılır.

3.4. Kuru pil yapımında

% 85'den fazla karbon içeren pul grafit kullanılır grafitin bu sektörde kullanımı son yıllarda artmıştır.

3.5. Otomotiv Sanayi

Grafit, fren balatalarının yapımında kullanılmaktadır.

3.6. Kurşun Kalem Ucu Yapımında ve Diğer Kullanım Alanları

Grafit katmanları sürüldükleri yüzeyden silinebilirler. Bu özelliğiyle grafit, değişik oranlarda kaolin ve bentonit ile karıştırılarak çeşitli sertlikte “kurşun” kalem üretiminde kullanılır. Kurşun kalem sanayinde kullanılacak grafitte sabit karbon oranının % 95’in üzerinde olması istenir.

3.7. Diğer

Spor malzemeleri, olta kamışı özellikle son senelerde uçak sanayinde hafif metal kompozitleri yapımında, uzay kapsüllerinin ısı kalkanlarının yapımında da kullanılmaya başlamıştır.

Kullanım Oranları

Grafit üretiminin genel olarak;

- % 40-45’i Metalürji ve Refrakter Sanayinde (Karbon verici ve refrakter tuğla yapımı),
- % 15’i Otomotiv Sanayiinde (Fren balata yapımı),
- % 15’i Makine Parçalarında Yağlayıcı Olarak,
- % 10’u Karbon Fırçaları Yapımında,
- % 10’u Pil/Batarya Yapımı ve
- % 10-5’i Kurşun Kalem Ucu Yapımında ve diğer alanlarda kullanılmaktadır.

4. Grafite Zenginleştirme Çalışmaları: Dünya’da Ve Türkiye’de

Literatürde grafit zenginleştirme ile ilgili çok sayıda araştırma bulunmaktadır. Tüketim alanlarına uygun nitelikte karbon içerikli grafit konsantresi üretimi için cevherin içerdiği mineraller arasındaki fiziksel, kimyasal ve fiziko kimyasal özellik farklılıklarına bağlı olarak zenginleştirme yöntemi/yöntemlerinin seçimine karar verilmekte olup, bu seçimde cevherin karbon içeriği, cevherdeki gang minerallerinin türü, cevherin iri veya ince kristalli oluşu ve serbestleşme tane boyutu etken olan parametrelerdir.

Grafitin zenginleştirilmesinde, ağır ortam, masa, flotasyon, manyetik ayırma, elektrostatik ayırma ve liç yöntemlerinin birisi veya bunların kombinasyonları uygulanmaktadır (Chelgani vd., 2016).

Grafit, doğal hidrofob özelliği nedeniyle genellikle flotasyonla zenginleştirilmekte (Arbiter, 1985; Gredelj vd., 2009) ve flotasyon işleminin ilk uygulandığı minerallerin başında gelmektedir (Kalyoncu ve Taylor, 2000; Kaya ve Canbazoglu, 2009; Mitchell, 1993). Ancak mikrokristalin yapıya sahip grafit cevherlerinin flotasyonla zenginleştirilmesinde cevherin çok küçük tane boyutlarında serbestleşmesi nedeniyle yüksek C içerikli grafit konsantreleri elde edilememektedir (Wakamatsu ve Numata, 1991; Jagiello vd., 29). Serbestleştirilemeyen gang minerallerinin flotasyon sürecinde bastırılmaması bu sonucun temel nedenidir. Bu nedenle, flotasyon ile elde edilen grafit konsantrelerine liç işlemi ve alkali kavurma prosesleri uygulanarak konsantrenin C içeriği artırılmaktadır. Asit liç işleminde HCl, H₂SO₄, HF ve bu asitlerin karışımları kullanılmakta ve grafit ile birlikte yataklanmış silikatlar, karbonatlar uzaklaştırılmaktadır (Kaya, 2006). Ülkemizde yer alan grafit cevherlerinde flotasyon ve flotasyon+liç yöntemleri ile yapılmış zenginleştirme çalışmaları mevcuttur. Bessel Kardeşlere (Berlin/Almanya, 1877) ait patent, grafitin flotasyon ile zenginleştirilmesi çalışmaları ile ilgili olup, Bessel kardeşler % 90’ın üzerinde grafit içeren konsantride elde etmişler, 1886’da da karbonatların asit liçi prosesi ile ilgili diğer patenti almışlardır (Chelgani, 2016). Grafite cevherlerinin flotasyonunda klasik flotasyon uygulamalarının yanında kolon flotasyonu uygulamaları da dikkat çekmektedir (Kaya, 2006; Glembotskii vd., 1972). Doğal yüzebilirliğine rağmen grafitin, kuvars, feldspat, mika, karbonatlı gang minerallerinden flotasyon ile ayrılmasında, surfactant ve bastırıcı reaktiflerin kullanımının flotasyon verimini arttırdığı (Liv d., 2014; Solaris vd., 1986), grafit flotasyonunda gazyağı, fueloil, parafin, dizel

oil gibi non-iyonik hidrokarbonların genellikle toplayıcı olarak kullanıldığı (Kaya ve Canbazoğlu, 2007), gazyağının en etkin toplayıcı olarak belirlendiği çalışmalar bulunmaktadır.

Vasumathi ve ekibi tarafından yapılan çalışmada (2015); % 87,8 kül ve % 8,5 sabit karbon içeren Hindistan grafitine ilk aşamada yaş öğütme uygulanmıştır. (d₈₀: 186 mikron), bu öğütme aşamasında sodyum silikat ilave edilmiştir (Kaba flotasyon aşamasında kuvars ve mikayı bastırmak amacıyla). Sonrasında kolektör olarak mazot ve köpürtücü olarak çamyacı kullanılarak flotasyon uygulanmış, elde olunan kaba konsantre ikinci aşama öğütmeye alınmış (d₈₀ 144 mikron), öğütme ürünü kolon flotasyonunda temizlenmiştir. Kolonda % 12 Katı yoğunluğunda ve doğal pH'da çalışılmıştır. % 7,44 verimle elde edilen nihai konsantrenin kül içeriğinin % 6, sabit karbon içeriğinin % 89,65 olduğu belirtilmektedir (Vasumathi vd., 2015).

Vasumathi ve ekibince 2013 yılında gerçekleştirilen diğer bir çalışmada Sokem 705 C (ether-alcohol) reaktifinin, grafit flotasyonunda çevre dostu ve ekonomik bir reaktif olduğu belirtilmektedir (Vasumathi vd., 2013).

Grafit flotasyonunda gank minerallerine bağlı olarak sodyum silikat, quebracho, jelatin, tannik asit, ve nişastanın bastırıcı olarak kullanılabilmesi, özellikle silikatların bastırılmasında, sodyum silikatın en etkin bastırıcı olduğu (Kaya ve Canbazoğlu, 2007; Vasumathi vd., 2013), pH'a bağlı olarak seçimliliğin ve verimin arttığı, en uygun pH aralığının 7-10 arasında olduğu ve pH ayarlamak için sodyum karbonat ve kirecin yaygın olarak kullanıldığı (Artiber, 1985; Wakamatsu ve Numata, 1993; Ravichandran, 2012), kullanılan köpürtücü cinsinin rolünün önemli olduğu literatürde yer almaktadır (Gredelj vd., 2009; Mangaiyah vd., 2005; Salgado, 2001). Bazı çalışmalarda MIBC'nin grafit flotasyonunda en etkili köpürtücü olduğu belirtilmekte, diğer bazı çalışmalarda da Poliglikoether, MIBC ve çamyagının

düşük yüzey gerilimi sağladığı ve küçük boyutlu köpük oluşturduğu, bir diğer çalışmada da laboratuvar ve pilot ölçekte Polyoksiyopilen glikol butil ether'in MIBC'den daha etkin bir köpürtücü olabileceği vurgulanmaktadır (Pugh, 2000). Grafite flotasyonunun genellikle tek aşamalı kaba flotasyon ve çok aşamalı temizleme flotasyonu şeklinde uygulandığı, sodyum siyanürün grafitte eşlik eden piriti bastırmak için kullanılabilmesi belirtilmektedir. (Acharya, vd., 1996).

Li Hongqiang ve ekibinin yer aldığı çalışmada (2013); Çin-Mongolia mikro kristalli grafitin yüzdürme-batırma testleri ile yıkanabilirliği araştırılmıştır. ZnCl₂ ile hazırlanan 1,30, 1,40, 1,50, 1,60, 1,70, 1,80, 2,00 g/cm³ yoğunluklu ağır ortamlarda çalışılmıştır. % 42,54 kül içeren grafit numunesi boyut küçültme işleminden sonra 25-13 mm, 13-6, 6-3 mm, 3-0,5 mm boyut gruplarında hazırlanarak yüzdürme-batırma testleri uygulanmıştır. Yıkama sonuçlarından hazırlanan 25-0,5 mm boyut grubu yıkama sonuçlarına göre; 2 gr/cm³ yoğunlukta % 92,17 karbon verimi ile % 68,67 sabit karbon içerikli, %4 uçucu (kuru-külsüz baz) içeren yüzen ürün alındığı, -0,5 mm boyut grubunda da 2 gr/cm³ yoğunlukta, % 89,23 karbon verimi ile % 72,29 sabit karbon % 3,95 uçucu (kuru-külsüz baz) içerikli yüzen ürün alındığı, bu çalışmanın sonuçlarına göre, çalışmanın yapıldığı bu mikrokristalin grafit cevherinin ağır ortam ayırması (DMS) ile zenginleştirilebileceği belirtilmektedir (Hongqiang vd., 2013).

Kim ve grupta yer alan araştırmacıların (2002) çalışmalarında düşük basınçlı aşındırma sistemlerinde, kristalin grafitin öğütülebilirlik özellikleri araştırılmış, düşük-basınç ve yüksek-sıcaklıkta öğütme işleminin grafitin boyutunun küçültülmesinde-öğütülebilirliğinde etkili olduğu belirtilmiştir (Kim vd., 2002)

Civelekoğlu ve çalışma grubu tarafından 2001 yılında Konya-Derbent-Çoraklıdere ve Mülâyimköy grafit cevherlerinde yapılan

flotasyon çalışmalarında da; pH: 9 da, Na₂SiO₃; silikat bastırıcı olarak, FeS₂ bastırıcı olarak; Quebrecho, toplayıcı olarak; gazyağı ve köpürtücü olarak; MIBC kullanılmıştır (Civelekoğlu vd., 2001).

İsveç Hälsingland Gringel Mine (Woxna Graphite AB) grafit cevheri; flotasyon, gravite ve manyetik ayırmanın birlikte yer aldığı bir tesiste zenginleştirilmektedir. Pugh vd. (2000) tarafından, bu grafit cevherinin flotasyonunda non-iyonik polietilen oksit köpürtücülerin etkisi incelenmiştir. Dünyanın en büyük pul tipi grafit yataklarından birisi olan Woxna (İsveç) grafiti ile çalışılmıştır. 19,5 x 5,5 cm boyutlu kolonda yapılan flotasyon çalışmalarında % 2 katı yoğunluklu pulp ile, 5,5-6,5 pH değerinde, 48 cm³/dak hava akış hızı ile çalışılmıştır. Dowfroth 200, Dowfroth 400, Nasfroth 301, Nasfroth AHE ve MIBC'nin köpürtücü olarak kullanıldığı grafit flotasyonu deneylerinde yüzey gerilimleri ölçülmüş, bunlardan Nasfroth 301'in Woxna grafit flotasyonunda en iyi yüzey aktifliği sergileyen köpürtücü olduğu, yüzey aktifliği açısından Nasfroth 301 > Dowfroth 400 > Dowfroth 200 > Nasfroth AHE / MIBC şeklinde sıralandığı belirtilmiştir. Pugh makalesinde, grafit flotasyonunda organik bastırıcıların daha iyi sonuçlar sağlayabileceğini, nişasta, carboxylethylcellulose'un pirotin, biotit, kuvars, feldspat gibi mineralleri daha iyi bastırabileceğini belirtmiştir (Pugh, 2000).

Patil ve çalışma grubu tarafından Hindistan grafitleri üzerine yapılan çalışmada (1997), sodyum silikat ve guar-gumun bastırıcı, MIBC ve gazyağının köpürtücü olarak kullanımlarında etkileri incelenmiştir (Patil, 1997).

Acharya ve çalışma grubu tarafından gerçekleştirilen Orissa grafitinin zenginleştirilmesi araştırmalarında (1996); % 12,2-13,1 sabit karbon, % 4,2-5,6 uçucu madde ve % 81,2-83,5 kül içeren grafit cevherine flotasyon uygulanmıştır. Flotasyonda 5 aşama temizleme sonucu, % 94,8 verimle % 75 sabit karbon içerikli

konsantre alınmış, ve daha sonra tekrar öğütülen bu konsantre temizlenmiş ve % 80,1 verimle % 79 sabit karbon içeren grafit konsantresi elde edilmiştir. Cevhere kolon flotasyonu da uygulanmıştır. Kolon flotasyonu ile yapılan çalışmada ise; % 93 verimle % 69,8 sabit karbon değerlerine tek aşamada ulaşılmıştır. Kolonda daha sonra temizleme işlemleri de uygulanarak bu değerler ve % 80,1 verimle, % 80,1 sabit karbon içeriğine yükseltilmiştir (Archarya, 1996).

Parks ve Dodd tarafından gerçekleştirilen çalışmada (1994); Kuzey Tanzanya grafitinin flotasyonunda köpürtücü olarak; MIBC, ve silikatlı gank minerallerini bastırmak için; sodyum silikat kullanarak yaptıkları flotasyonda, yüksek C içerikli konsantre elde ettiklerini belirtmektedirler (Park ve Dodd, 1994).

Wakamatsu ve Numata çalışmalarında (1991); grafit flotasyonunu yüzey kimyası açısından inceleyerek, Sri Lanka, Kore ve Japonya grafitleri ile yapılan flotasyon çalışmalarını özetlemektedirler. Grafitin kontakt açısının pH'a bağlı olarak Ph:2-9 arasında 77-88 derece arasında değiştiği, isoelektrik noktasının, impürite, gank mineralleri ve diğer elementlerin varlığına bağlı olarak pH 2,2-4,5 arasında değişim gösterdiği belirtilmektedir.

Pakistan'da Mohri Wali grafit cevherinin zenginleştirilmesi Hussain tarafından araştırılmıştır (1988). Grafit tenörü % 13.5 olan cevherin piroksen, ortoz, muskovit, manyetit, kil ve kuvars içerdiği, serbestleşme tane boyutunun 75 mikronun altında olduğu, cevherin flotasyonla zenginleştirme çalışmaları sonucunda da optimum koşullarda % 70'lerin üzerinde verimle elde edilen kaba flotasyon konsantrelerinde % 50-75 arasında değişen grafit tenörüne ulaşıldığı belirtilmektedir. Kaba konsantrelere yapılan birkaç defa süpürme işlemleri sonucu elde edilen süpürme konsantresinde, % 95.21 grafit tenörlü konsantre ve ortalama % 83.2 verim elde edildiği belirtilmektedir. Orissa

grafit cevheri üzerinde uygulanan klasik flotasyon ve kolon flotasyonu sonuçları karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Bir diğer çalışmada ise (Narasimhan vd. 1972), Çin grafit cevherinin 3 ve 9 inç çapında kolonlarda flotasyonu incelenmiştir. Makalede 9 inç çapındaki kolonda yapılan zenginleştirmenin daha yüksek verimlerde konsantre elde etmeye uygun olduğu belirtilmektedir.

Flotasyon sonrasında kullanım alanına bağlı olarak yüksek saflıkta grafit konsantresi elde etmek üzere konsantrede saflaştırma işlemine ihtiyaç duyulmakta olup, bu amaçla en yaygın kullanılan teknik, kimyasal temizlemedir. Grafit konsantresine uygulanan değişik yöntemlerle konsantrenin karbon içeriği % 99'lara kadar yükseltilebilmektedir. Grafit konsantrelerine yapılan temizleme işlemlerinde uygulanan yöntemlerden en önemlileri aşağıdaki gibi sıralanabilir:

1. Grafit konsantrelerinin kuvvetli asitlerle liç işlemi: Kullanılan kuvvetli asitler gang minerallerini çözerek cevher bünyesinden uzaklaştırmaktadır. Genellikle H_2SO_4 , HCl , HF ve bu asitlerin karışımlarının kullanıldığı belirtilmektedir.
2. Grafit konsantrelerinden kavurma prosesleri ile silikat ve sülfürlerin uzaklaştırılması: Bu yöntemde değişik oranlarda alkali çözeltilerle karıştırılan grafit konsantrelerinin farklı sıcaklıklarda kavurulması sonucu elde edilen ürünün, daha sonra asit kullanılarak liç işlemi uygulanması suretiyle grafitin gang minerallerinden temizlenmesi amaçlanmaktadır (Rao ve Patnaik, 2004; Patnaik vd., 1997; Subramanian ve Laskowski, 1993).
3. Grafitte Liç uygulamasının flotasyon öncesinde ön işlem olarak uygulanabileceği de rapor edilmektedir (Rao ve Patnaik, 2004; Lu ve Forsberg, 2001a). Liç, grafitin hidrofobitesini (suda ıslanmama özelliğini) arttırmaktadır. Liç uygulaması sonrası flotasyon uygulanmış ve liç uygulamadan flotasyon yapılmış deneylerin sonuçlarına göre liç uygulanmış örneklerin flotasyonunda

tenör ve verimin daha yüksek olduğu belirtilmektedir (Patnaik vd., 1997; Subramanian ve Laskowski, 1993).

Lu ve Forsberg, (2001a, b ve 2002) tarafından gerçekleştirilen çalışmalarda Woxna (İsveç) grafitinin flotasyonunda elde edilen konsantrelerin aşındırma işlemleriyle saflaştırılmasına çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar başarılı bulunmuştur. % 87,8 olan C tenörünün, aşındırma makinesinde - 2.90+0.425 mm aşındırıcı ortam (nehir kumu) ile karıştırılması ve iki aşama temizleme flotasyonu ile C tenörünün % 94'ün üzerine çıktığı belirtilmektedir.

Grafitin organik bileşenleri mikrodalga enerjisi adsorbe etmede çok zayıf iken, pirit gibi bazı minerallerin etkilendiği (Rao ve Patnaik, 2004; Patnaik vd., 1997) kuvars gibi bazı minerallerinde geçirgen olduğu belirtilmekte [Subramanian ve Laskowski, 1993; Lu ve Forsberg, (2001a, b ve 2002); Menéndez vd., 2011), yapılan araştırmalarda mikrodalga uygulaması ile piritin dekompoze olarak pirotine veya demir sülfata dönüştüğü (Menéndez vd., 2010; Chandrasekaran vd., 2013; Liv vd., 2008), organik sülfür bileşiklerinde sülfür-karbon bağlarının kırılarak sülfürün gaz formda serbestleştiği rapor edilmektedir (McGill vd., 1988; Walkiewicz vd., 1988). Mikrodalga uygulamasında grafitin yapısında çatlakların geliştiği ve sonrasında liç uygulamasında, bu çatlaklar nedeniyle kimyasal çözücünün etkisinin arttığı (grafitin dayanımı zayıfladığı için kimyasal çözücünün daha etkin olduğu) (Mesroghli vd., 2015; Zaghbi vd., 2003), bunun grafit zenginleştirmede çok önemli olduğu belirtilmektedir (Chen vd., 1984).

Grafitte bulunan safsızlıkların gravite ayırması ile giderildiği uygulamalar da mevcuttur (Li vd., 2013).

2013 yılında Li ve ekibi tarafından gerçekleştirilen araştırma sonucunda - 25+0,5 mm boyut grubunda hazırlanmış mikrokristalin grafit numunesine $ZnCl_2$ ile hazırlanan ağır sıvıda yapılan Yüzdürme-Batırma uygulaması ile C tenörünün

arttırıldığı ve sonrasında flotasyon uygulamasında üründe % 92 kazanım elde edildiği belirtilmektedir.

Literatürde grafit ile ilgili çalışmalarda metalik cevherler ve endüstriyel hammaddelerde bulunan grafitin uzaklaştırılmasına yönelik çalışmalar da yer almaktadır. Kalsit cevherindeki grafitin giderilmesi için flotasyon çalışmaları (Chernet vd., 2006), kurşun cevherinde ve kurşun-çinko konsantrelerinde bulunan grafitin uzaklaştırılmasında Multi Gravite Separatör (MGS) uygulaması (Bhaskar vd., 2002) ve flotasyon ve gravite zenginleştirme uygulamaları (Tarnekar ve Ravindranath, 1997), kaba kurşun konsantresindeki grafitin uzaklaştırılması için siklon uygulaması (Patil vd., 1997), kil minerallerinde bulunan grafitin giderilmesi için yapılan flokülasyon-flotasyon çalışmaları (Raghavan vd., 1992) örnek verilebilir.

Chernet ve çalışma grubunca yapılan araştırmada (2006); Kurikka kalsit cevherinin, tremölit, feldspat, diopsite, mika ve serpantin gibi silikatlar ve 0,2-1,5 mm tane boyutlu grafit içerdiği, öncelikle 200 mikronun altına indirilen karbonatlı cevherde ters flotasyonla katyonik kollektörlerle silikatların sülfütlü ve oksitli minerallerin çoğunun uzaklaştırıldığı, elde edilen kalsit konsantresinin kalitesinin artırılması amacıyla tekrar öğütülerek (konsantre içinde bulunan serbestleşmemiş mikro grafitlerin serbest hale getirilmesi için) ikinci aşama da ters flotasyona alındığı, bu aşamada serbestleştirilen grafitin flote edildiği ve CaO tenörünün arttırıldığı rapor edilmektedir.

Bilindiği gibi çok ince boyutta serbestleşen minerallerin zenginleştirilmesinde MGS (Multi Gravite Separatör) son yıllarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bhaskar ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği çalışmada (2002), Kurşun konsantresinde bulunan grafitin MGS ile ayrılması araştırılmış ve tambur dönüş hızı, yıkama suyu, besleme katı oranı, besleme akış oranı gibi

parametrelerin MGS ile zenginleştirmede performans üzerindeki etkileri incelenmiştir.

Bir diğer çalışmada Hindistan'da bulunan bir Pb-Zn tesisi kaba kurşun-çinko konsantrelerinden grafitin uzaklaştırılmasında flotasyon ve gravite yöntemleri uygulanmıştır. Araştırmada flotasyon çalışmalarında iki farklı uygulama yapılmıştır. Birinci uygulamada sodyum isopropil ksantat ve Aerofloat Prometer 242 ile sülfürlü mineraller yüzdürülmüş, grafit bastırıcısı Hubasine ile grafit bastırılmıştır. Diğer uygulamada potasyum dikromat ve çinko sülfat ile sülfürlü mineraller bastırılarak, MIBC ile grafit yüzdürülmüştür. Yapılan bu flotasyon çalışmalarında grafitin giderilemediği tespit edilince, numuneler üzerinde gravite ayırması uygulaması yapılmıştır. Numunelere, Wilfley Sarsıntılı Masa ve Bartley-Mozley Vanner cihazlarında gravite zenginleştirme uygulanmıştır (Tarnekar ve Ravindranath, 1997).

Diğer bir çalışmada da Hindistan Kurşun Tesisi Şirketi kaba kurşun konsantrelerinden grafitin uzaklaştırılmasında, su siklonları kullanılmıştır. Grafit ayırımında siklon parametrelerinden vortex çapı, apex çapı ve katı oranının etkisi incelenmiş ve ayırımda etkili parametrenin vortex çapı olduğu belirtilmektedir (Patil vd., 1997).

Raghavan ve ekibi tarafından gerçekleştirilen bir diğer çalışma (1992); kaolen içinde bulunan ve konvansiyonel zenginleştirme yöntemleri ile yeterince uzaklaştırılmadığı belirtilen ince taneli grafitin uzaklaştırılması için uygulanan flokülasyon-flotasyon bileşke yöntemidir. Çin Kerela kilinde bulunan ultra ince grafit partiküllerinin flokülasyon-flotasyon ile uzaklaştırılmasında; pH, toplayıcı cinsi ve miktarı, çeşitli alkollü köpürtücüler, pulp yoğunluğu ve flotasyon süresinin etkisi incelenmiştir. Optimum koşulların belirlendiği deneylerin sonunda; Sodyum silikat+gazyağı+köpürtücü kullanımı ile, % 10 katı pulp yoğunluğu ve doğal pH 'ta yapılan flokülasyon-flotasyon çalışmaları sonucunda bu yöntem ile grafitin

etkili ve ekonomik olarak uzaklaştırılabileceği belirtilmiştir.

Yapılan araştırmalarda mineral karışımlarındaki çok ince grafit tanelerinin (-10 mikron), film flotasyonu ile ayrılabilmesinin mümkün olduğu belirtilmektedir. Tran ve ekibi tarafından gerçekleştirilen araştırma çalışmasında çok ince grafit tanelerinin % 60 ı film flotasyonunda kazanılmış olup, bu çalışmanın sonuçları karışımlar içinde bulunan ultra ince grafit tanelerinin film flotasyon tekniği kullanılarak seçimli olarak ayrılabilmesini göstermekte olup, bunun hem laboratuvar ölçeğinde hem de büyük ölçekli sistemlerde uygulanabileceği rapor edilmektedir (Tran vd., 2010).

2014 yılında yapılan araştırmada, % 8,46 sabit karbon ve % 85,75 kül içerikli saçınımlı cevherleşme gösteren Hindistan Jharkhand/Palamu Bölgesi grafit cevheri, fiziksel+kimyasal+fizikokimyasal yöntemleri birlikte uygulanarak zenginleştirme yapılmıştır. Flotasyon sonucunda % 96 sabit karbon içeren flotasyon konsantresine alkali kavurma ve asit liçi (HCl ile) uygulaması ile, % 98 sabit karbonlu grafit konsantresi elde edildiği belirtilmektedir (Sinha ve Singh, 2014).

Ülkemiz grafit oluşumları amorf tiptedir, grafit çoğunlukla kendisi gibi çok küçük taneli killer gibi mineral maddelerin içerisinde saçınımlı (dissemine) dağılmış halde mikrokristalin yapı göstermektedir, serbestleşme ince boyutlarda sağlanmaktadır. Ülkemiz grafit varlığının zenginleştirilmesi üzerine yapılmış bilimsel çalışmalar aşağıda özetlenmektedir.

Oysu grafit cevherinin flotasyon parametrelerinin iyileştirilmesi amaçlı araştırmada (2015), flotasyonda cevher tane boyutunun, ortam pH değerinin, toplayıcı, bastırıcı ve köpürtücü miktarlarının etkileri incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda grafit cevherinin verimli flotasyonu için cevher tane boyutunun -300 mikron olduğu, bu boyutun altında grafitin gang

minerallerinin yüzeyine sıvanarak onları yüzer hale getirdiği ve konsantre tenöründe düşmeye neden olduğu tespit edilmiştir. Laboratuvar koşullarında yapılan flotasyon deneylerinde temizleme ve süpürme aşamalarından sonra % 71,59 flotasyon verimi ile % 76,89 organik karbon içerikli nihai konsantre elde edildiği belirtilmektedir (Tufan ve Batar, 2015).

Anamur-Bozyazı bölgesi grafit cevheri üzerinde yapılan çalışmalarda, bir seri liç işlemi uygulanmıştır. Deneylerde, grafit içerisindeki çoğunluğu CaCO_3 olan gang minerallerinin çözündürülmesi yoluyla grafitin zenginleştirilmesi esas alınmıştır. HCl konsantrasyonu, katı oranı, tane iriliği ve liç süresi etkin parametreler olup, bu parametrelerin etkileri araştırılmıştır (Tufan ve Batar, 2015).

Kaya (2006), Kastamonu-İnebolu, Yozgat-Akdağmadeni, Balıkesir-Demirkapı, Konya-Çoraklıdere, Kütahya-Altıntaş ve Konya-Mülâyimköy grafit cevherleri üzerinde çalışmıştır. Numunelere önce flotasyon uygulanarak optimum koşullarda elde edilen flotasyon ön konsantrelerine iki aşamada zenginleştirme işlemleri uygulanmıştır. Birinci aşamada ağır ortam ile zenginleştirme çalışmaları, ikinci aşamada ise doğrudan asit liç işlemi ve NaOH ile kavurma işlemini takiben su ve asit liç işlemi uygulanmıştır. Flotasyon deneylerinde toplayıcı olarak gazyağı, bastırıcı olarak sodyum silikat (Na_2SiO_3), köpürtücü olarak çamyağı kullanılmış, pH, katı oranı ve tane boyutunun etkileri kapsamlı olarak incelenmiştir.

Balıkesir-Demirkapı grafit cevherinin aşındırıcı karıştırma ve flotasyonla zenginleştirilebilirliğinin araştırıldığı çalışmada (2006); toplayıcı olarak; gazyağı, gang minerallerini bastırmak için; sodyum silikat ve köpürtücü olarak da çamyağı kullanılmıştır (Çiftçi, 2006).

Yozgat-Akdağmadeni grafitlerinin iki-sıvı flotasyonu yöntemi kullanılarak zenginleştirilmesi olanaklarının araştırıldığı

çalışmada (2001), gazyağı kullanılmış ve deneylerde reaktif dozajı, pH, pulp yoğunluğu, flotasyon süresi, karıştırma hızı parametrelerinin etkileri incelenmiştir (Kırbaş ve Girgin, 2001).

Konya Derbent Çoraklıdere ve Mülâyimköy yörelerine ait cevherlerin Maden Tetkik Arama Cevher Zenginleştirme Biriminde yapılan deneysel çalışmalarda (2001), pH; 9'a, CaCO₃ ile ayarlanmış, silikat bastırıcı olarak Na₂SiO₃; FeS₂ bastırıcı quebrecho, toplayıcı olarak gazyağı ve köpürtücü olarak MIBC kullanılmıştır. Mülâyimköy numunesinde zenginleştirme çalışmaları sonucunda yeterli verim ve karbon tenörüne ulaşılammıştır Çoraklıdere numunesinde ise % 34,77 verimle, % 13,40 sabit karbon tenörlü konsantre elde edilmiştir. Flotasyonda verimi arttırmak için 20 dakika süre ile % 65, 70, 75 pulp yoğunluklarında yüzey aşındırması yapılarak serbestleşmenin artırılması amaçlanmış, aşındırma işlemi sonrası yapılan flotasyon ile sabit karbon içeriği % 18,96'ya ulaşmıştır (Civelekoğlu vd., 2001).

Malayoğlu ve arkadaşları (1999) Muğla-Milas-Yaylıdere grafit cevherinin flotasyonunda, toplayıcı olarak; fuel-oil+gazyağı karışımı, bastırıcı reaktif olarak; Na₂SiO₃, köpürtücü olarak da çamyacı kullanılmıştır. Deneyler bir temel flotasyon, üç aşamalı temizleme ve tek asama süpürme devresi ile gerçekleştirilmiştir. Yapılan flotasyon testleri Milas-Yaylıdere cevherinin flotasyonla zenginleştirilebilirliğini ve % 90-92 karbon tenörlü konsantreler üretildiğini ortaya koymuştur.

Yozgat Akdağmadeni grafitlerinin klasik flotasyon yöntemiyle zenginleştirilmesine yönelik çalışmalar (1993) MTA tarafından gerçekleştirilmiş ve numunelerde mikron boyutunda olan grafitin (serbestleşme tane boyu -4 mikron) gang mineralleri içerisinde saçınımlı (dissemine) halde dağılmış olması nedeniyle endüstrinin talebine uygun en az % 55-60 C tenörlü konsantre elde edilemeyeceği sonucuna varılmıştır (Kumru ve Şahin, 1993).

% 24'ler civarında karbon içeren Anamur-Bozyazı Bölgesi grafitlerinin zenginleştirilmesinde (1988), liç uygulanmıştır. Çoğunluğu karbonatlardan oluşan gank minerallerini çözmek için HCL kullanılmış, tane boyutu, çözücü miktarı, pulpün katı oranı ve liç süresinin etkilerinin incelendiği çalışmalar sonucunda % 48,70 karbon içerikli grafit konsantresi % 76,19 verimle elde edilmiştir (Yamık, 1988).

Ülkemizin grafit üretimi yönünden dünya grafit piyasasındaki yeri yarışabilir bir konum arz etmemekte, ülke ihtiyacı genellikle dışarıdan ithal edilerek karşılanmaktadır. Ülkemizin resmi rakamlarında geçen, yılda 6.000 ton civarında grafit ithalatı vardır. Bu ithalatın tamamı Avrupa ülkeleri ve Çin'den temin edilmektedir. İthal edilen bu grafitler Ülkemizde döküm, boya, balata, kurşun kalem sektörlerinde, refrakter sanayi ve madeni yağlarda kullanılmaktadır. Demir-çelik sektörü ise petrokok ve antrasiti daha ucuz olmalarından dolayı tercih etmektedir. Dünyada grafit madenciliğinde özellikle de gelişmiş ülkelerde, çok daha düşük tenörlerle çalışabilmekte ve Türkiye'deki yatakların benzeri yatakları da işletip, zenginleştirebilmekte veya bu oluşumları, suni grafit gibi ürünlere dönüştürebilmektedirler. İri kristalli, pulsü ve damar tipi cevherlerin şüphesiz işletilmesi, zenginleştirilmesi ve pazarlanması daha kolaydır. Ancak, gelişmiş ülkelerin bir kısmının hiç bir rezervi yokken bile, hammaddeyi diğer ülkelere alarak dışarıya bu hammaddenin ürünleri olarak satıp grafitin ekonomik katma değeri gerek endüstriyel kazanım, gerekse istihdam oranının artırılması açısından önem kazanmaktadır. Avrupa ülkelerinden ithal edilen grafitin bir bölümünün Türk Grafiti olduğu, yani ülkemizden Avrupa'ya ihraç edilen grafitin oradan çok yüksek fiyatlarla Ülkemize geri döndüğü de madencilik camiasında bilinen bir gerçektir.

Ülkemizde grafit üretimi ile ilgili bir kapasiteden söz etmek zordur. Yalnız bazı sektörlerde kullanılan Muğla-Milas amorf grafitinin yıllık üretim kapasitesi 5-6 bin ton olarak kabul edilmekte, yatırımlara göre bu üretimin tam kapasite ile çalışması durumunda 30000 tonluk yıllık üretime ulaşacağı tahmin edilmektedir. Kütahya-Altıntaş'taki tesisin tam kapasite ile çalışması durumunda, yılda 22000 ton tüvenan, 8000 ton zenginleştirilmiş grafit üretiminin yapılması planlanmaktadır (Ergin, 2014). İşte bu nedenlerle Kütahya-Altıntaş ve Muğla-Milas'ta grafit olarak üretilip pazarlanan sabit karbonu yüksek meta antrasit-semi grafitler şu anda küçük ölçekte de olsa piyasanın tüketimine sunulduğu için önemlidir.

5. SONUÇ

Yukarıda özetlendiği üzere Ülkemizde grafit cevherlerinin zenginleştirilmesine yönelik çalışmalar mevcut olup, bu çalışmaların çoğunda flotasyon yöntemi uygulanmıştır. Grafitin, önemi giderek artan stratejik-kritik bir hammadde olduğu ve grafitte artan talep ve olağanüstü kullanım durumları göz önüne alınarak ülkemizdeki bu oluşumların zenginleştirilmesi ve C oranları yüksek grafit konsantreleri elde edilmesi için grafit zenginleştirmede literatürde yer alan diğer yöntemlerin de uygulanacağı yeni araştırmaların yapılması ile ülkemize büyük katma değerlerin yaratılmasının mümkün olacağı sonucuna varılmaktadır.

Kaynaklar

abs.mehmetakif.edu.tr/upload/D007_332_dosya.pptx

Acharya, B. C., Rao, D. S., Prakash, S., Reddy, P. S. R. And Biswal, A. 1996. Processing of Low Grade Graphite Ores of Orissa, India. Minerals Engineering, 9(11),1165-1169.

Arbiter, N. 1985. Flotation. In SME Mineral Processing Handbook, 1, 82-89.

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

Bhaskar, K. U.; Govindarajan, B.; Barnwal, J. P.; Venugopal, R., Jakhu, M. R.; Rao, T. C. 2002. Performance and Modeling Studies of an MGS for Graphite Rejection in Lead Concentrate. International Journal of Mineral Processing, 67(1-4), 59-70.

Chandrasekaran, S., Basak, T. and Srinivasan, R. 2013. Microwave Heating Characteristics of Graphite Based Powder Mixtures. International Communications in Heat Mass Transfer, 48, 22–27.

Chelgani, S. C., M. Rudolph, R. Kratzsch, D. Sandmann & Gutzmer J. 2016. A Review of Graphite Beneficiation Techniques. Mineral Processing and Extractive Metallurgy, Review 37(1), 58-68.

Chen, T. T., Dutrizac, J. E., Haque, K. E., Wyslouzil, W., and Kashyap, S. 1984. The Relative Transparency of Minerals to Microwave Radiation. Canadian Metallurgical Quarterly, 23, 349–351.

Chernet T., Mervi W., Harri L., Jukka R., Janne V. 2006. The Effect of Micro-Grinding and Micro-Graphite Flotation To Upgrade The Quality Of Calcite Concentrate. Finland Minerals Engineering 19 372–375.

Civelekoglu, S., Erdem, A., Gülmez, A., Sahin, N. 2001. Konya-Derbent-Çoraklıdere ve Mülâyimköy Grafitlerinin Zenginleştirme Çalışmaları. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, MAT Dairesi, Ankara.

Civelekoglu, S., Erdem, A., Gülmez, A., Sahin, N. 2001. Konya-Derbent-Çoraklıdere ve Mülâyimköy Grafitlerinin Zenginleştirme Çalışmaları. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, MAT Dairesi, Ankara.

Cowie, A. 2012. The Biggest Graphite Find in Decades Comes With a Catch. <http://moneymorning.com/>

Çifçi, F. 2006. Balıkesir-Demirkapı Grafit Cevherinin Aşındırılmalı Karıştırma ve Flotasyonla Zenginleştirilebilirliğinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas, 75s.

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

Dumont M. 2005. Graphite. Canadian Minerals Yearbook, Chapter 25, 1-11.

Ergin, Y. 2014. Kayaçlar Endüstriyel Hammaddeler. www.betonvecimento.com.

European Union Report On Critical Raw Materials For The EU. 2014, Report of The Ad Hoc Working Group on Defining Critical Raw Material. 1–41.

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

Graphite One Resources, 2015. Graphite 101. <http://graphiteonerresources.com>.

Gredelj, S., Zanin, M., and Grano, S. R. 2009. Selective Flotation of Carbon in the Pb-Zn Carbonaceous Sulphide Ores of Century Mine. Zinifex. Minerals Engineering, 22, 279–288.

Hongqiang, L., Feng Q., Ou L., Long S., Cui M., Weng X. 2013. Study on Washability of Microcrystal Graphite Using Float–Sink Tests. International Journal of Mining Science and Technology, 23, 855-861.

<http://www.karabacakmaden.com.tr>

<http://www.mta.gov.tr/v3/bilgi-merkezi/grafit>

<https://kimyaozelkonular.wordpress.com/konular/karbon-esasli-malzemeler/>

<http://www.migem.gov.tr> TC Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı Maden İşleri Genel Müdürlüğü

Hussain, S. Y. 1988. Concentration of Graphite Ore from Pakistan. Proceedings of The II. International Mineral Processing Symposium, İzmir/Turkey, 313-330.

Jagiello, J., Judek, J., Zdrojek, M., Aksienionek, M., Lipinska, L. 2014. Production of graphene composite by direct graphite exfoliation with chitosan. Mater Chem Phys, 148, 507-511.

Kalyoncu, R. S., Taylor, H. A., 2000. Natural Graphite, in: Seidel, A., Bickford, M. (Eds.), Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology Online. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 1-21.

Kaya Ö. 2006. Grafit Zenginleştirme Yöntemleri ve Zenginleştirmeye Etki Eden Parametrelerin Araştırılması. Doktora Tezi Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas, 103s.

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

- Kaya, O.; Canbazoglu, M. 2007. A study on the floatability of graphite ore from Yozgat Akdagmadeni. *Journal of Ore Dressing*, 9(17) 40-44.
- Kırbaş H. ve Girgin İ. 2001. Yozgat-Akdağmadeni Grafitlerinin İki-Sıvı Ekstraksiyonu Yöntemi İle Zenginleştirilmesi Olanaklarının Araştırılması. 4. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, Türkiye, 45-52.
- Kim, B.G., Choi, S. K., Chung, H. S., Lee, J. J., Saito, F. 2002. Grinding Characteristics of Cristalline Graphite in a Low-Pressure Attrition System. *Powder Technology*, 126(1), 22-27.
- Kumru, C. ve Şahin, N. 1993. Yozgat-Akdağmadeni Grafit Numunesinin Zenginleştirme Çalışmaları. MTA Teknoloji Şubesi Raporu, No: 207, 22.
- Kwiecińska, B., Petersen, H. I. 2004. Graphite, Semi-Graphite, Natural Coke, and Natural Charclassification-ICCP System. *International Journal Coal Geology*, 57, 99-116.
- Li H., Feng Q., Ou L., Long S., Cui M. and Weng X. 2013. Study On Washability of Microcrystal Graphite Using Float-Sink Tests. *International Journal of Mining Science and Technology*, 23, 855–861.
- Li, H., Feng, Q., Yang, S., Ou, L., and Lu, Y. 2014. The Entrainment Behaviour Of Sericite In Microcrystalline Graphite Flotation. *International Journal of Mineral Processing*, 127, 1–9.
- Li, J., Lin, H., Zhao, W., and Chen, G. 2008. Instant Modification of Graphite Nanosheets By The Grafting Of A Styrene Oligomer Under Microwave Radiation. *Journal of Applied Polymer Science*, 109, 1377–1380.
- Lu, X. J. and Forssberg, E. 2001a. Flotation Selectivity and Upgrading of Woxna Fine Graphite Concentrate. *Minerals Engineering*, 14, 1541–1543.
- Lu, X. J. and Forssberg, E. 2001b. Study On The Upgrading Of Woxna Fine Graphite Concentrate. In *Proceeding of the 9th Balkan Mineral Processing Congress: New Developments in Mineral Processing*, Istanbul, Turkey, 339–352.
- Lu, X. J. and Forssberg, E. 2002. Preparation of High-Purity and Low Sulphur Graphite From Woxna Fine Graphite Concentrate by Alkali Roasting. *Minerals Engineering*, 15, 755–757.
- Malayoğlu, U., Çiçek, T., Akar, A. 1999. Muğla-Milas Grafit Cevherlerinin Flotasyon Yöntemi ile Zenginleştirilmesinin Araştırılması. 3. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir/Türkiye, 109-113.
- Mangaiah, G., Raju, C. A .I., Rao., S. S., Prasad, P. R. 2005. Studies on Flotation of Graphite., in: Misra, V. N., Das, S.C., Subbaiah, T. (Eds.), *Emerging Trends in Mineral Processing and Extractive Metallurgy*. Allied Publishers Pvt. Ltd., New Delhi, India, 72-77.
- McGill, S. L., Walkiewicz, J. W., and Smyres, G. A. 1988. The Effects of Power Level on The Microwave Heating of Selected Chemicals and Minerals. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 124, 247–254.
- Menéndez, J. A., Arenillas, A., Fidalgo, B., Fernández, Y., Zubizarreta, L., Calvo, E. G., and Bermúdez, J. M. 2010. Microwave

- Heating Processes Involving Carbon Materials. *Fuel Processing Technology*, 91, 1–8.
- Menéndez, J. A., Juárez-Pérez, E. J., Ruisánchez, E., Bermúdez, J. M., and Arenillas, A. 2011. Ball Lightning Plasma and Plasma Arc Formation During the Microwave Heating of Carbons. *Carbon*, 49, 346–349.
- Mesroghli S., Yperman J., Jorjani, E., Carleer, R., and Noaparast, M. 2015. Evaluation of Microwave Treatment on Coal Structure and Sulfur Species by Reductive Pyrolysis-Mass Spectrometry Method. *Fuel Process Technology*, 131, 193–202.
- Mitchell, C. J. 1993. *Industrial Minerals Laboratory Manual: Flake Graphite*, British Geological Survey Technical Report WG/92/30.
- Narasimhan, K. S., Rao, S. B. and Chowdhury, G. S. 1972. “Column Flotation Improves Graphite Recovery.”, *Engineering&Mining Journal*, 84-85.
- Park, J. G. and Dodd, D. S. 1994. The Merelani Graphite Project-Tanzania. *Minerals Engineering*, 7(2-3), 371-387.
- Patil, D. P., Bhaskar, K. U., Jakhu, M. R., Rao, T. C. 1997. Removal of Graphite from Lead Rougher Concentrate Using Water-Only Cyclones., *International Journal of Mineral Processing*, 49(1-2), 87-96.
- Patil, M. R., Shivakumar, K. S., Prakash, S., and Bhima Rao, R. 1997. Estimation of The Liberation Size of Graphite in a Schistose Rock and its Response to Beneficiation. *Minerals and Metallurgical Processing*, 14, 41–44.
- Patnaik, N., Patil, M. R., and Rao, R. B. 1997. Effect of Acid Leaching on Recovery of Graphite From Calcareous Deposits. *National Seminar Volume on Processing of Fines (PROF-97)*, Jamshedpur, India, 189–193,
- Pugh, R. J. 2000. Non-Ionic Polyethylene Oxide Frothers in Graphite Flotation. *Minerals Engineering*, 13, 151–162.
- Raghavan, P., Chandrasekhar, S., Sivam, C., Lalithambika, M., and Damodaran, A. D. 1992. Removal of Ultrafine Graphite Impurities From China Clay by Flocc-Flotation. *International Journal of Mineral Processing*, 36, 51–61.
- Rao R. B. and Patnaik, N. 2004. Preparation of High Pure Graphite by Alkali Digestion Method. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 33, 257-260.
- Ravichandran, V., Eswaraiah, C., and Manisankar, P. 2012. Beneficiation of Low-Grade Graphite Ore Deposits of Tamil Nadu (India). *Journal of Ultra Chemistry*, 8, 159–168.
- Salgado, M.R. 2001. Upgrading Graphite by Flotation at Bogala Mines in Sri Lanka. *Journal of Central South University of Technology*,. 8(3), 193-196.
- Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik ÖİK Raporu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Genel Endüstri Mineralleri I (Asbest-Grafit-Kalsit-Fluorit-Titanyum) Çalışma Grubu Raporu <http://ekutup.dpt.gov.tr/madencil/sanayiha/oik629.pdf> 47).
- Simandl G. J., Paradis S. and Akam C. 2015. Graphite Deposit Types, Their Origin, and Economic Significance,

Symposium on Critical and Strategic Materials. British Columbia Geological Survey Paper.

Sinha N. and Singh R. 2014. Beneficiation and Purification of A Low Grade and Finely Disseminated Graphite Ore. Journal of Metallurgy and Materials Science, 56, 15-22.

Solaris, J. A., De Araujo, A. C., and Laskowski, J. S. 1986. The Effect of Carboxymethyl Cellulose on the Flotation and Surface Properties of Graphite. Coal Preparation, 3, 15–31.

Subramanian, S. and Laskowski, J. S. 1993. Adsorption of Dextrin Onto Graphite. Langmuir, 9, 1330–1333.

Tarnekar G. G. and Ravindranath K. 1997. Recovery of Economic Minerals From Graphite Float of Rajpura Dariba Mines. National Seminar Volume on Processing of Fines (PROF-97), Jamshedpur, India. 57-63.

Toprak, S. 2006. Grafit, Ülkemizdeki Grafit Oluşumları Ve Sorunları, MTA Genel Müdürlüğü, MAT Dairesi, Mineraloji Petrografi Koordinatörlüğü.

Tran, D. N. H., Whitby, C. P., Fornasiero, D., and Ralston, J. 2010 Selective Separation Of Very Fine Particles at A Planar Air-Water Interface. International Journal of Mineral Processing, 94, 35–42.

Tufan B., Batar T. 2015. Oysu Grafit Cevheri Flotasyon Parametrelerinin İyileştirilmesi. SDÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 19(3), 17-25.

Tufan B., Batar T. 2015. Oysu Grafit Cevheri Flotasyon Parametrelerinin İyileştirilmesi. Süleyman Demirel

Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 19(3), 17-25.

Urcun, U. 2008. Türkiye’de Grafit Madenciliği. Madencilik Bülteni.

Uysal S. 2012b. Graphite In Turkey And Its Position In Europe. Industrial Minerals International Congress&Exhibition.

Uysal, S. 2012a. Kritik Hammaddeler: Grafit. Madencilik.

Uysal, S. 2012c. 2nd Graphite Conference/London Global Marketing Manager Syrah Resources Limited.

Vasumathi, N., Kumar, T. V. V., Ratchambigai, S., Rao, S. S., Prabhakar, S., Raju, G. B., Nayak, B. R., Kumar, S., S., and Raman, U. 2013. Single Reagent For Graphite Flotation. In XIII International Seminar Mineral Processing And Extractive Metallurgy, Review on Mineral Processing Technology, India, 45-153,

Vasumathi, N., Vijaya Kumar, T. V., Ratchambigai, S., Subba Rao, S., and Bhaskar Raju, G. 2015. Flotation Studies on Low-Grade Graphite Ore From Eastern India. International Journal of Mining Science and Technology, 25, 415–420.

Wakamatsu, T. and Numata, Y. 1991. Flotation of Graphite. Minerals Engineering, 4(7-11), 975-982.

Wakamatsu, T. and Numata, Y. 1991. Flotation of Graphite. Minerals Engineering, 4(7-11), 975-982.

Walkiewicz, J. W., Kazonich, G., and McGill, S. L. 1988. Microwave Heating Characteristics of Selected Minerals And Compounds. Minerals and Metallurgical Processing, 5, 39–42.

Yamık A. 1988. Grafit ve Zenginleştirilmesi. Akdeniz Üniversitesi Isparta Mühendislik Fakóltesi Dergisi, 1: 202-212.

Zaghib K., Song, X., Guerfi, A., Rioux, R., and Kinoshita, K. 2003. Purification Process of Natural Graphite as Anode for Li-İon Batteries: Chemical Versus Thermal. Journal of Power Sources, 119(121), 8–15