



Derleme / Review

ÖN DESİLİKASYON AMAÇLI BOKSİT ZENGİNLEŞTİRME İŞLEMLERİ ÜZERİNE GÜNCEL BİR DEĞERLENDİRME

A CURRENT REVIEW ON BENEFICIATION PROCESS OF BAUXITE ORES FOR PRE-DESILICATION

Mustafa Birinci^{a,*}, Ramazan Gök^{a,**}

^a İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Malatya, TÜRKİYE

Geliş Tarihi / Received : 26 Ocak / January 2018

Kabul Tarihi / Accepted : 5 Mart / March 2018

Anahtar Sözcükler:

Bayer prosesi,
Boksit cevheri,
Reaktif silis,
Silis uzaklaştırma,
Flotasyon.

Keywords:

Bayer process,
Bauxite ore,
Reactive silica,
Silica removal,
Flotation.

ÖZ

Günümüzde ticari alümina üretiminin neredeyse tamamı hammadde kaynağı olarak boksit cevherlerinin kullanıldığı Bayer prosesiyle karşılanmaya devam etmektedir. Bayer prosesine doğrudan beslenebilir metalurjik kalitedeki boksitler için en önemli kriterlerden birisi cevherin toplam silis miktarının bilinmesidir. Çünkü, boksit liçi sırasında çözünme eğilimi gösteren reaktif silis aşırı miktarda kostik soda tüketimine yol açmakta ve ciddi oranda alumina kayıplarına neden olmaktadır. Bundan dolayı boksitin reaktif silis içeriği, Bayer prosesinin etkin ve ekonomik uygulanabilirliği üzerinde belirleyici bir rol oynamaktadır. Silis türlerinin boksitten uzaklaştırılması işlemi (ön desilikasyon) birçok alümina üretim tesisinin üzerinde çalıştığı ana konulardan birisidir. Son yıllarda köpük flotasyonu gibi bazı zenginleştirme yöntemlerinin ön desilikasyon amacıyla denendiği bilinmektedir. Bu çalışmada, boksit cevherindeki reaktif silisin sebep olduğu başlıca sorunlar ve ön desilikasyon amacıyla uygulanan birtakım zenginleştirme yöntemleri güncel kaynaklardan derlenerek özetlenmiştir. Bu yöntemler arasında gerek silis uzaklaştırma verimi gerekse tesis ölçeğinde uygulanabilme bakımından özellikle flotasyonun daha fazla önem kazandığı belirlenmiş ve bu konuda geniş kapsamda bir değerlendirme yapılmıştır.

ABSTRACT

Today, nearly all commercial production of alumina is obtained from standard Bayer process using bauxite ores as a raw material. One of the most important criteria for metallurgical-grade bauxites that can be directly fed to the Bayer process is the total silica content of bauxite. Because, reactive silica which tends to dissolve during bauxite leaching causes excessive caustic soda consumption and alumina losses in the Bayer process. For this reason, the reactive silica content in bauxite plays a critical role in the viability and economics of the Bayer process. Removing reactive silica from bauxite prior to leaching (also known as pre-desilication) is a major focus of effort for most alumina production plants. In recent years, it has been known that beneficiation methods such as froth flotation have been tried to pre-desilication. In this study, the major problems caused by reactive silica in bauxite ore and several beneficiation methods used for pre-desilication have been reviewed from the current literature. Among these methods, it has been determined that froth flotation is more important in terms of silica removal performance and industrial practice, and so investigations on bauxite flotation have been discussed extensively.

* Sorumlu yazar: mustafa.birinci@inonu.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0002-1954-7837>

** ramazangok3434@gmail.com • <https://orcid.org/0000-0001-5654-104X>

GİRİŞ

Günümüzde bazı üstünlüklerinden dolayı en çok ihtiyaç duyulan malzemelerden birisi alüminyum (Al) metali, diğeri ise alümina (Al_2O_3) bileşimidir. Alüminyumun kullanım alanlarıyla ilgili olarak; 2011 yılında üretilen alüminyumun %25'i taşıma, %25'i yapı, %17'si paketleme, %12'si elektrik, %10'u makine ve imalat, %6'sı dayanıklı eşya üretim sektöründe kullanıldığı bilgisi bulunmaktadır (Anon (a), 2014). Üstün teknolojik özelliklerinden dolayı en az alüminyum kadar değerli olan alümina ise; başlıca Al metali üretimi üzere; aşındırıcılar, biyo-medikal malzemeler, boya, dolgu maddesi, katalizör, refrakter malzeme, saflaştırma sistemi, yalıtım malzemesi gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Cote vd., 2012; Donaldson ve Raahauge, 2013).

Günümüzde ticari alüminanın neredeyse tamamı tüm dünyada halen boksit cevherlerinin Bayer prosesinde işlenmesiyle üretilmektedir (Gontijo vd., 2009; Smith, 2017; Anon (b), 2017). Boksit, genel formülü $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ olan sulu alüminyum oksit minerallerinin karışımından oluşan bir mineral grubu olarak tanımlanmaktadır. Boksitler mineralojik bileşimine ve içerdikleri Al_2O_3 'ün kaynağına göre gibsitik/hidrarjilit ($Al(OH)_3$), böhmitik ($AlO(OH)$) ve diasporitik ($Al_2O_3 \cdot H_2O$) olarak üç gruba ayrılmaktadır. Ancak boksit homojen bir kimyasal bileşime ve kristal yapıya sahip bir mineral olmayıp, çeşitli minerallerin heterojen bir karışımı şeklinde doğada bulunmaktadır. Ayrıca boksit yataklarında sıklıkla karşılaşılan ve boksit mineralleriyle birlikte bulunan birtakım önemli em-püriteleri de (silis, titan gibi) içermektedir (Lozej vd., 1993; Hill ve Sehnke, 2006). Dünya genelindeki boksitlerin ortalama mineral bileşimi Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. Boksit cevherlerinin ortalama mineral bileşimi (Hill ve Sehnke, 2006; Smith, 2009)

Bileşik	Miktar	Yaygın Mineral Kaynakları
Al_2O_3	%35-65	Gibsit, Böhmite, Diaspor
SiO_2	%1-15	Kuars, Tridimit, Kaolinit, İllit, Halloysit, Pirofillit
Fe_2O_3	%2-30	Götite, Hematit, Pirit, Siderit
CaO	%0-55	Kalsit, Dolomit, Manyezit
TiO_2	%0.5-8	Rutil, Anataz

Boksitlerin metalurji, refrakter, aşındırıcı, çimento ve kimya endüstrisi olmak üzere beş önemli kullanım alanı bulunmaktadır (Çizelge 2). Boksit cevheri birçok alanda kullanılıyor olmasına rağmen boksitlerin birincil tüketim alanı metalurji sanayi olup, günümüzde üretilen boksitlerin büyük bir bölümü metalurjik alümina ve alüminyum metali eldesinde kullanılmaktadır.

Çizelge 2. Kullanım alanlarına göre boksit spesifikasyonları (Anon (c), 2001; Anon (d), 2017; Hill ve Sehnke, 2006'dan özetlenerek)

Kullanım Alanı	% İçerik			
	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2
	50-55	0-15	5-30	0-6
Metalurji Refrakter*	>85	ma. 7.5	ma. 2.5	ma. 4
Aşındırıcı*	80-88	4-8	2-5	2-5
Çimento Kimyasal	45-55	ma. 6	20-30	ma. 3
	mi. 55	5-18	ma. 2	0-6

* Kalsine edilmiş cevher için ma: Maksimum, mi: Minimum

Alüminyum üretimi amacıyla Bayer prosesinde kullanılan cevherlere "metalurjik kalite boksit" adı verilmektedir. Boksit kalitesini belirleyen en önemli kriterlerden birisi cevherdeki kazanılabilir alümina (Al_2O_3) miktarı ile reaktif silis (SiO_2) içeriği arasındaki kütleli orandır. Literatürde ve alümina endüstrisinde "silis modülü" veya yalnızca "modül" olarak isimlendirilen bu oran (Eşitlik 1), metalurjik kalite boksit cevherleri için kritik öneme sahiptir.

$$Modül = \frac{\% Al_2O_3}{\% SiO_2} \quad (1)$$

Bayer prosesinin ekonomik olarak işleyebilmesi için prosese giren cevherin silis modülünün optimum bir değerde tutulması gerekmektedir. Optimum modülün boksit tipine ve teknik-ekonomik koşullara bağlı olarak ülkeden ülkeye, tesisten tesise değişiklik göstermesine rağmen alt sınır ortalamasının 7-8 civarında olduğu kabul edilmektedir. İyi kalite boksitlerin modül değeri 10'un üzerindedir (Jiang vd., 2011; Ahmad vd.,

2014; Gibson vd., 2017) Ancak bu koşulu sağlayabilecek yüksek tenörlü/iyi kalite boksit yatakları sınırlı sayıda ve rezervleri giderek azalmaktadır. Bunun yanında düşük modüllü boksit cevherleri daha geniş yayılım göstermekte ve daha büyük rezervler oluşturmaktadır. Bu tür cevherlerin yüksek silis içeriğinden dolayı Bayer prosesinde doğrudan kullanımları mümkün olamamaktadır. Bununla birlikte bu tip cevherlerdeki silis miktarının azaltılması durumunda kostik tüketiminde önemli oranda azalmalar, alümina üretim maliyetlerinde ciddi iyileşmeler sağlanabilmektedir. Boksitlerin yüksek silis içeriğinden kaynaklı sorunların çözümüne yönelik bazı araştırmacılar tarafından birtakım yöntem ve teknikler geliştirilmiştir. Ancak bu yöntemlerin uygulamadaki bazı teknolojik ve ekonomik zorluklarından dolayı silis sorunu tam olarak çözülmüş değildir ve bu konudaki çalışmalar artarak devam etmektedir.

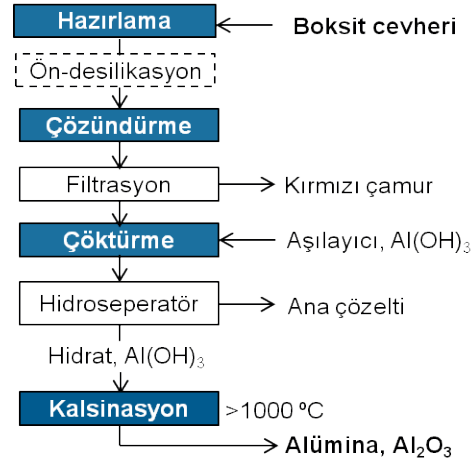
Bu çalışmada, boksit cevherlerindeki reaktif silis türlerinin Bayer sürecine olan olumsuz etkilerine değinilmiş ve boksitlerdeki reaktif silisin kaynağı olan silikat minerallerini uzaklaştırmak amacıyla uygulanan bazı zenginleştirme yöntemleri çeşitli yönleriyle ele alınıp irdelenmeye çalışılmıştır. Bu yöntemlerin her biri genel prensipleri bakımından tanıtılmış, uygulama zorluğu-kolaylığı gibi konular üzerinde durulmuştur. Daha fazla ön plana çıktığı görülen flotasyon çalışmaları üzerine geniş kapsamda bir değerlendirmede bulunulmuştur. Ayrıca tesis bazında mevcut uygulamalardan da örnekler verilerek konuya ilgi gösteren araştırmacılara yardımcı olması ve literatüre katkı sağlaması amaçlanmıştır.

1. BAYER PROSESİYLE ALÜMİNA ÜRETİMİ VE SİLİSTEN (SiO₂) KAYNAKLI SORUNLAR

1.1. Bayer Prosesi

Bayer prosesi, boksit cevheri içinde bulunan alüminyum oksidin kostik soda (NaOH) çözeltisi ile liç edilmesi ve liç çözeltisinden birtakım işlem kademelerinden sonra alümina (Al₂O₃) kazanımı temeline dayanmaktadır (Habashi, 1999; Mucsi vd., 2011). Klasik Bayer süreci; boksit cevheri hazırlama, çözündürme, çöktürme ve kalsinasyon olmak

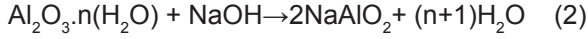
üzere standartlaşmış dört ana işlem kademesini içermektedir (Şekil 1).



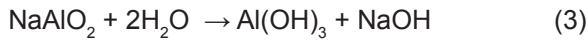
Şekil 1. Bayer prosesi genel akım şeması

(1) *Ham boksit cevherinin hazırlanması*: Boksit cevherinin hazırlanmasında amaç, çözündürme işlemi öncesi boksitin proseste işlenebilir duruma getirilmesini sağlamaktır. Yaygın olarak uygulanan başlıca hazırlama işlemleri kırma, öğütme, harmanlama, stoklama, eleme, yıkama gibi klasik işlemlerdir. Ancak bazı tesislerde, ön-desilikasyon amaçlı işlemler de (zenginleştirme, kalsinasyon gibi) uygulanmaktadır.

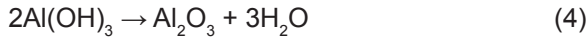
(2) *Alüminyum Çözündürme (Ekstraksiyon)*: Bayer sürecinin en önemli evresi boksit cevherinin çözündürme (liç) ve kırmızı çamurun ayrılması aşamasıdır. Bu aşamada, boksit cevheri belirli bir sıcaklık ve basınç altında kostik çözeltisiyle otoklavlarda liç edilmektedir. Boksitler için genel çözünme reaksiyonunun verildiği Eşitlik 2'de görüldüğü üzere liç işlemiyle boksit cevherindeki alümina, sodyum alüminat (NaAlO₂) olarak sıvı faza geçerken, çözeltinin belli bir sıcaklıkta tutulması ile desilikasyon sağlanmakta ve çözeltideki silika içeriği çözünmeyen sodyum-alüminyum-silikat formunda çöktürülmektedir. Literatürde "desilikasyon ürünleri" olarak da tanımlanan bu bileşiklerle birlikte çözünmeyen diğer safsızlıklar (özellikle demir ve titan oksitler) katı atık (kırmızı çamur) olarak ayrılırlar (Smith, 2009). Elde edilen alüminat çözeltisi filtre edilip berraklaştırıldıktan sonra hidrat çöktürme tanklarına gönderilir.



(3) *Hidrat Çöktürmesi (Dekompozisyon)*: Çöktürme basamağında ise berrak sodyum alüminat çözeltisinden alüminyum hidrat ($\text{Al}(\text{OH})_3$) çöktürmesi gerçekleştirilir. Çöktürme işlemini hızlandırmak için liç çözeltisine aşılama hidrati ($\text{Al}(\text{OH})_3$) ilave edilmekte, hidroliz reaksiyonları sonucu alüminat bileşiklerinin parçalanmasıyla alüminyum hidroksit kristalleri elde edilmektedir (Eşitlik 3). Daha sonra hidrat kristalleri zayıf çözeltiden ayrılır ve kalsinasyon fırınlarına verilmek üzere sınıflandırılır.



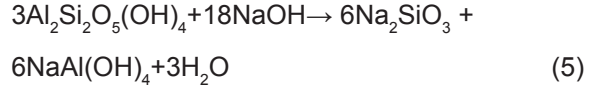
(4) *Kalsinasyon*: Bayer prosesinin ve alümina üretiminin son aşaması alüminyum hidrat kalsinasyonudur. Akışkan yatak veya döner fırınlarda yaklaşık 1100 °C'de gerçekleştirilen kalsinasyon işlemiyle alüminyum hidroksitin ($\text{Al}(\text{OH})_3$), alüminaya (Al_2O_3) dönüşümü gerçekleşmektedir (Eşitlik 4).



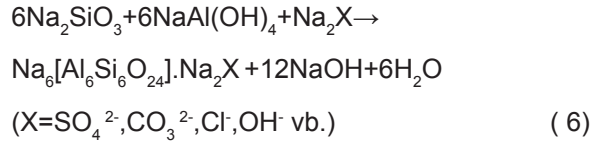
1.2. Silis Çözünmesi ve Silis Kaynaklı Sorunlar

Yukarıda özetlenmiş olan boksit çözündürme işlemi sırasında yalnızca alümina türleri çözünmemekte başlıca silis olmak üzere fosfor, klor, kükürt, flor türlerinde de çözünme meydana gelmektedir. Bunlar arasında en dikkat çekici ve alümina üretim süreçlerine daha fazla olumsuz etkileri olanı özellikle silisli safsızlıklardır. Alkali ortamda çözünme eğiliminde olan silis türüne "reaktif silis", çözünmeye karşı daha pasif davranış gösteren silis türlerine ise "reaktif olmayan silis" denilmektedir (Smith, 2009). Dünya genelinde boksitlerdeki en yaygın reaktif silis kaynağı kaolinit ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), reaktif olmayanı ise kuvars (SiO_2) mineralidir. Alümina türleri gibi reaktif silis türleri de liç işlemi sırasında NaOH çözeltisi ile reaksiyona girer ve sodyum silikat (Na_2SiO_3) oluşumu meydana getirir (Eşitlik 5). Silis çözünürlüğüne etki eden faktörlerin incelendiği çalışmalarda (Jamialahmadi ve Müller-Steinhagen, 1998; Tizon vd., 2004; Zheng vd., 1997) silis çözünürlüğünün temelde kostik soda (NaOH) derişimi, alü-

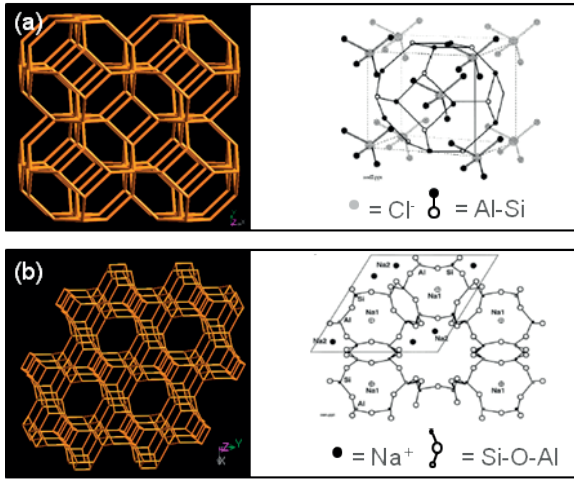
mina içeriği, sıcaklık gibi etkenlere bağlı olduğu belirtilmektedir.



Oluşan sodyum silikatlar çözeltide çözünmüş halde bulunan sodyum alüminatlar ile reaksiyona girerek az çözünen bir alüminosilikat türü oluşturur. Bu türün kritik bir konsantrasyon değerinden sonra, desilikasyon ürünleri olarak isimlendirilen sodyum alüminyum silikat kompleks bileşiği ($\text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\cdot\text{Na}_2\text{X}$) kendiliğinden oluşmakta (Eşitlik 6) ve alüminat çözeltisi içerisinde çökeltmektedir.



Desilikasyon ürünleri terimi genelleşmiş bir kavram olup, kısaltılmış gösterimi DSP (De-Silication Products) literatürde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. DSP'nin birkaç türü vardır, ancak en bilinen türleri Bayer sodalit ve kankrinit bileşiğidir. Her iki türün genel formülü (NaAlSiO_4)₆·mNa₂X·nH₂O şeklinde ifade edilmektedir (Barnes vd., 1999; Indrajith de Silva, 2013; Smith, 2009). Esasen DSP ile kastedilen, nispeten daha düşük sıcaklıklardaki çözeltiden (~120-150 °C) silis çökelten birkaç mineral fazından birisi ve en yaygını olan hidroksisodalit ($\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2$) bileşiğidir. Şekli 2(a)'da görüldüğü gibi Bayer sodalit şematik kübik yapı gösterir. Kübik kafes örgüsünde tam doluluk, Na⁺, Cl⁻ gibi tek değerlikli veya SO₄²⁻ gibi iki değerli bir iyon ile sağlanmaktadır. DSP'nin diğer türleri, boksit cevherinin kendi yapısında bulunan (veya sonradan eklenen kireç ilavesiyle) Ca bileşiklerinin çözünmesinin sonucu oluşan hidro-garnet serisi bileşikler (trikalsiyum alüminatlar) ve kankrinittir. Sodalitten farklı olarak kankrinit daha yüksek çözünme sıcaklıklarında (~220-255 °C) oluşur ve hekzagonal kafes yapısına sahiptir (Şekil 2(b) (Gerson ve Zheng, 1997).



Şekil 2. (a) Bayer sodalit kübik kafes örgüsü ve (b) kankrinitin hegzagonal yapısı (Smith, 2009; Indrajith de Silva, 2013'dan uyarlanarak)

DSP türlerinin neden olduğu başlıca sorunlar ile bunların proses üzerine olan etkileri aşağıda özetlenmiştir.

1.2.1. Aşırı soda tüketimi ve alümina kayıpları

Reaktif silis türlerinin çözünmesi ve DSP oluşması kostik tüketiminde aşırı artışlara (reaktif silika molü başına en az 1 mol NaOH) neden olmaktadır. Kostik kayıpları ile boksitin reaktif silika içeriği arasında doğrusal bir ilişki vardır. Bu nedenle boksitin reaktif silis içeriği genellikle bir alümina tesisinin işletme maliyetini etkileyen başlıca faktörlerden birisidir. Bunun yanında alümino silikat yapısına giren alüminyum (her ne kadar reaktif silikadan geçmiş olsa da) ciddi miktarda alümina kayıplarına yol açmaktadır. Bayer prosesi ile alümina üretiminde teorik çözünürleşme verimi formüle edilirken genellikle 1 g SiO_2 'nin 0,5 g Na_2O kaybına yol açtığı ve 0,85 g Al_2O_3 'ü bağladığı kabul edilmektedir.

1.2.2. Silikat çökmesi (kabuk oluşumu)

Çözünürlük problemleri nedeniyle sistemden tam olarak uzaklaştırılmayan desilikasyon bileşiklerinin, özellikle buharlaştırma üniteleri iç yüzeyinde çökeliş birikmesiyle kabuk oluşumu

(scale formation) adı verilen ciddi bir sorunla karşılaşmaktadır. Oluşan silikat kabuk, buharlaştırma bataryalarında, çözelti iletim borularında, vanalarda kesit daralmasına ve zaman zaman da bu ünitelerde tıkanmalara yol açmaktadır. Ayrıca bu ünitelerin akış rejiminin değişmesi ve ısı transferinin azalması gibi durumlarla karşılaşmakta, proses işleyişinde teknik problemlerin oluşmasına sebep olmaktadır. Ayrıca, oluşan kabukların temizlenmesinde çeşitli kimyasal maddelere (sülfirik asit gibi) ihtiyaç duyulması hem ilave bir maliyet oluşturmada hem de iş gücü ve zaman kaybına neden olmaktadır. Bunun yanı sıra prosesin her aşamasında oluşan kabukların tür ve kompozisyonları farklı olabilmektedir. Bundan dolayı da oluşan kabuk türlerinin oluşum mekanizmasının belirlenmesi ve karakterize edilmesi zorunluluğu doğmaktadır. Bu çalışmaların sonucuna göre kabuk oluşumunun önlenmesi ve/veya oluşan kabukların nasıl giderilebileceği konusunda stratejiler geliştirilmesi ayrı bir çalışmayı gerektirmektedir.

1.2.3. Silisli türlerin alüminayı kirlenmesi

Desilikasyon işlemiyle sistemden tam olarak uzaklaştırılmayan silis türlerinin Bayer sürecinin son aşaması olan kalsinasyon basamağına kadar taşınması durumunda, kalsinasyon işlemi sonucu elde edilen alüminanın bileşimine silisli safsızlıkların da geçmesi söz konusu olmaktadır. Bu durumda, üretilen alüminanın kalitesi bozulmakta ve saflık derecesi de düşmektedir.

1.3. Silis Sorununa Yönelik Çözüm Yaklaşımları

Yukarıda bahsedilen silisin neden olduğu teknik ve ekonomik sorunlar nedeniyle Bayer prosesinin güncel handikaplarından birisi olan silis sorununun çözümüne yönelik olarak gerek alümina endüstrisi ve gerekse akademik çevrelerce bazı stratejiler geliştirme üzerine yoğun bir çalışma yürütülmektedir. Bugüne kadar geliştirilmiş olan ve her biri ayrı bir değerlendirme konusu olabilecek kapsamda olan bu stratejileri üç genel başlık altında özetlemek mümkündür.

1.3.1. Reaktif silis girdisini azaltma

Bu uygulama Bayer prosesi öncesinde ham boksit cevheri üzerinde uygulanan ön desilikasyon (pre-desilication) işlemlerini içerir. Reaktif silikaya yönelik bu işlemler doğrudan doğruya Bayer prosesine entegre olmayıp, genellikle uygun bir zenginleştirme yöntemiyle reaktif silikanın makul seviyeye düşürülmesi veya kostik çözeltisinde silikanın çözünme davranışına yönelik ön işlemler (kalsinasyon gibi) şeklinde uygulanmaktadır.

1.3.2. Bayer prosesi üzerinde bazı modifikasyonları denemek

Bu seçenekte iki durum gözetilerek modifikasyon yapılması önerilmektedir: (a) Kostik çözeltisinde çözünen reaktif silisi kimyasal yolla farklı yapıdaki çeşitli silikat türü bileşiklere dönüştürerek desilikasyon ürünleri olarak sistemden uzaklaştırmak ve/veya (b) Daha düşük soda içeriğine sahip alternatif desilikasyon ürünleri elde etmek.

1.3.3. DSP'den sodanın geri kazanımı

Kostik içeren atıkların ve desilikasyon ürünlerin yeniden işlenerek kostik sodanın bir miktarının kazanılması ve prosese tekrar beslenmesi işlemlerini kapsamaktadır.

Bu başlıkların her biri ayrıca tartışılacak çok geniş içeriğe sahiptir. Bu çalışmada, özellikle, Bayer prosesine beslenen boksit cevherindeki reaktif silis girdisini azaltmak amacıyla uygulanan cevher hazırlama ve zenginleştirme yöntemleri üzerinde durulmuştur.

2. REAKTİF SİLİS GİRDİSİNİ AZALTMAYA YÖNELİK BOKSİT ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ

Bayer prosesinin güncel handikaplarından birisi olarak görülen silis sorununun çözümüne yönelik yaklaşımlardan birisi yukarıda kısaca özetlenmiş olan "reaktif silis girdisini azaltma" önerisidir. Bu öneri esasen, boksit cevherindeki silisli mineralleri Bayer süreci öncesinde uzaklaştırmak amacıyla

uygulanan birtakım cevher hazırlama ve zenginleştirme yöntemlerini kapsamaktadır. Bu yöntemlerin önemli bir kısmı boksitlerden doğrudan silis uzaklaştırılmasına yönelik olarak düşünülen geleneksel zenginleştirme işlemlerini kapsamaktadır. Bir kısmı da de-silikasyon sürecinde boksit ve silis minerallerinin çözünme davranışını iyileştirmek, daha az soda içerikli DSP elde etmek amacıyla uygulanan bazı ön işlemleri (kalsinasyon, mekanik aktivasyon gibi) içermektedir.

2.1. Eleme-Yıkama

Yöntemin esası tane boyuna göre sınıflandırma ile zenginleştirme işlemine dayanmaktadır. Bu yöntemde cevher mineralleri arasındaki sertlik-kırılganlık, kırılış şekli/dilimim gibi fiziksel özellik farklılıklarından yararlanılmakta; boyut küçültme işlemleri sırasında iri veya ince tane boylarında mineraller belirli ölçüde birbirlerinden seçimli olarak ayrılabilir. Eleme ve yıkamayla silis uzaklaştırma yönteminin uygulanabilirliği büyük ölçüde boksitin türüne ve mineralojik yapısına bağlı kalmaktadır. Boksit cevherindeki silisli türlerin (kaolinit gibi kil minerallerinin) tercihen daha küçük tane boylarına geçmesi durumunda bu yöntem oldukça etkili olmaktadır. Özellikle pizolitik boksit cevherlerinde (bir tür oolitik yapı gösteren cevherler) silisi oluşturan mineral çoğunlukla kaolinitir ve boyut küçültme-eleme-yıkama işlemleriyle belirli ölçüde boksit minerallerinden ayrılabilir. Bu işlemin etkin ve verimli bir şekilde uygulamasının görüldüğü en tipik örnek Weipa ve Andoom (Queensland, Avustralya) boksit cevherleridir. Belirli tane boyundaki boksit cevheri genellikle titreşimli veya kavisli eleklerde yaşı olarak elenmekte, eleme işlemi sırasında suda kolay dağılabilen yüksek silis içerikli kil mineralleri ince fraksiyonda toplanarak (-1,7 mm ve -0,4 mm) cevherden uzaklaştırılabildiği aktarılmaktadır (Smith, 2009). Los Pijiguaos (Venezuela) boksit cevherleri üzerine Rousseaux vd., (2006) yaptıkları bir çalışmada, silis kaynağı olan kuvarsi cevherden uzaklaştırmak için tamburlu yıkayıcı-siklon kombinasyonunu denemişlerdir. Mısır boksitleri üzerine yapılan diğer bir çalışmada

ise, yalnızca pulverize öğütme ve sınıflandırma işlemleriyle cevherdeki kuvarsın yaklaşık %80'i uzaklaştırılabilmektedir (Amer ve Abdel-Aal, 1996). Başka bir çalışmada (Ahmad vd., 2014), boksitlerden killerin uzaklaştırılması amacıyla ultrasonik yıkama, tamburlu yıkama, su jeti ile yıkama yöntemleri kullanılmış, ayırmaya etki eden çalışma parametreleri incelenmiştir. Ultrasonik etkinin yıkamada fayda sağladığı görülmüştür.

2.2. Gravite Ayırması

Gravite yöntemi, taneler arasındaki yoğunluk farklılığından yararlanmak suretiyle silikat minerallerinin (kaolinit, kuvars vd.) boksit cevherinden belirli ölçüde uzaklaştırılması esasına dayanmaktadır. Ancak boksit mineralleri ile silikat mineralleri arasındaki yoğunluk farkı nispeten az olduğundan nadiren uygulama olanağı olan bir yöntemdir. Ayrıca gravite ayırma yönteminin etkinliği ve ayırma kalitesinin büyük oranda tane iriliğine bağlı olduğu bilinen bir gerçektir. Bu nedenle gravite ayırma, mineraller arasında en az $0,1 \text{ g/cm}^3$ kadar bir yoğunluk farkının olması koşuluyla, nispeten iri tane boylarında serbestleşmenin olduğu cevherler için önerilmektedir. Diğer taraftan, özellikle masif yapıdaki boksit cevherlerinde bileşimi oluşturan minerallerin çok az bir kısmı nadiren iri boyutlarda serbestleşebilmektedir. Bu tip cevherlerde alümina mineralleri ile silikat mineralleri arasında çok ince tane boylarında kısmi bir serbestleşme meydana gelmektedir. Gravite ayırmanın etkinliğinin azaldığı çok ince tane boylarında jig, ağır-ortam gibi klasik gravite ayırıcılar kullanılamamaktadır. Her ne kadar Knelson konsantratörü, Kelsey jigi, Multi-gravite ayırıcısı, Falcon konsantratörü gibi yeni nesil gelişmiş gravite ayırıcılarının kullanılmasıyla gravite ayırmada çok ince tane boylarına inilmiş olsa da bu tip ayırıcıların daha çok altın gibi ağır metal içerikli cevherlerin zenginleştirilmesinde daha verimli ve başarılı oldukları bilinmektedir. Bu tip ayırıcıların boksit cevherlerinin zenginleştirilmesi amacıyla kullanıldığına dair bilimsel bir çalışmaya da henüz rastlanılmamıştır.

Gravite zenginleştirme üzerine çok az sayıda literatür çalışmasına rastlanılmıştır ve bu çalışmalarda daha çok boksit cevherinin demir içeriğini düşürmek veya kalkerli safsızlıkları uzaklaştırmak amacıyla gravite ayırmanın uygulandığı belirlenmiştir. Gao vd., (2008) lateritik oluşum göstermeyen düşük kalite diasporitik boksit cevherlerinin hidrosiklonla zenginleştirilmesi üzerine yaptıkları çalışmada, siklon alt ve üst akımından aldıkları ürünlerin Al ve Si tenörlerinde bir miktar farklılıkların olduğunu, alt akımdan alınan ürünün Al tenörünün daha yüksek, silis tenörünün daha düşük olduğu sonucunu elde etmişlerdir. Bayer prosesi atıklarından titanyum minerallerinin kazanımına yönelik yapılan bir diğer çalışmada (Rao vd., 1996), gravite ayırıcı olarak sallantılı masa kullanılmış, yoğunluğu daha yüksek olan titan mineralleri (rutil ve ilmenit) daha düşük yoğunluklu minerallerden (kuvars, götit, sodalit) başarılı bir şekilde kazanılabilmektedir. Literatürde rastlanan birkaç çalışmaya rağmen, boksit cevherlerinden gravite yöntemleriyle özellikle silis gideriminin endüstriyel ölçekte (tesis bazında) büyük çapta uygulandığına dair birkaç güncel bilgiye rastlanılmıştır. Özellikle Brezilya boksitleri için geleneksel yöntemler olarak bilinen aşındırma yıkama, ağır ortam ayırması, spiral zenginleştirme, manyetik ayırma ve bunların kombinasyonlarının başarılı sonuçlar verdiğinden bahsedilmektedir (Massola vd., 2009). Bu yöntemlerin başarılı olmasında silisli safsızlıkların nispeten iri tane boylarında serbestleşmiş olması ihtimalinin önemli bir payı olduğu düşünülmektedir. Nitekim Brezilya'da iri boyutlarda serbestleşmenin olduğu gnays kökenli boksit cevherlerinden kuvarsın; amfibolit kökenlilerden ise demir ve titanlı safsızlıkların gravite yöntemlerle etkin bir şekilde uzaklaştırılabildiği ve tesis ölçeğinde (Companhia Brasileira de Alumínio) uygulandığı bilgisi bulunmaktadır (Chaves vd., 1999). Benzer konuda Yunanistan'da boksit madenciliği yapan bir firmasının (S&B Industrial Minerals, SA) boksit cevherlerindeki kalkerli safsızlıkları ağır ortam ayırması yöntemiyle başarılı bir şekilde uzaklaştırdığı bilinmektedir (Papoutes, 1999).

2.3. Manyetik Ayırma

Bu konu üzerine yapılan çalışmalar incelendiğinde, manyetik ayırmanın çoğunlukla demir, nadir olarak silis uzaklaştırma amacıyla uygulandığı görülmüştür. Manyetik ayırmayla demir uzaklaştırma işlemi daha çok refrakter kalitede boksit cevherleri söz konusu olduğunda uygulanmaktadır. Bilindiği gibi refrakter malzeme yapımında kullanılan boksitlerin demir içeriği oldukça önemlidir ve Fe_2O_3 oranının maksimum %2-3 olması koşulu vardır. Metalurjik boksit cevherleri söz konusu olduğunda ise manyetik ayırma silis uzaklaştırma amacıyla uygulanmaktadır. Bu durumda kuvars, kaolinit gibi silisli mineraller manyetik ayırmayla boksit minerallerinden ayrılmaktadır. Ancak bu ayırma işleminde boksit cevherinin mineralojik yapısı, silis minerallerinin diğer mineral(ler)le olan ilişkisi (özellikle demir-silis, demir-alümina, alümina-silis mineralleri arasındaki bağlanma durumu), serbestleşme durumu, serbest ve bağlı tane kompozisyonu, bağlı tane yoğunluğu gibi cevher yapısına bağlı özellikler son derece önemli olmaktadır. Örneğin, bazı boksit türlerinde silisli mineraller, hematit gibi manyetik özelliği olan demirli minerallere daha fazla bağlanabilmekte ve manyetik ayırmayla belirli ölçüde boksitten uzaklaştırılabilmektedir.

Bu konularda yapılan birkaç seçilmiş bilimsel çalışma (Sadler ve Venkataraman, 1991; Yılmaz, vd., 2015) incelendiğinde, manyetik ayırmanın daha çok refrakter malzeme endüstrisinin istediği spesifikasyonuna uygun özellikte düşük demir içerikli boksit üretimi amacıyla uygulandığı görülmektedir. Stamboliadis ve Kailis (2004) yaptıkları bir çalışmada, yüksek CaO içerikli boksit cevherinden kalsitin uzaklaştırılmasında yüksek alan şiddetli manyetik ayırıcı kullanmışlar ve başarılı sonuçlar elde etmişlerdir. Ancak bu çalışmaların hiç birisi henüz endüstriyel olarak uygulanamamaktadır.

2.4. Biyoliç

Son yıllarda biyoteknolojik gelişmelere bağlı olarak büyük gelişme gösteren biyolojik kazanım teknikleri

büyük oranda önem kazanmış ve madencilik endüstrisinde giderek artan bir uygulama alanı bulmuştur. Biyoliç; özetle, geleneksel liç yöntemleri ile çözünmeyen bileşiklerin, bazı bakteriler yardımıyla çözüme alınma işlemidir. Biyoliç düşük maliyetli, düşük enerji gideri, basit operasyon şartları, düşük iş gücü ve en önemlisi çevre dostu bir yöntem olmasından dolayı önemli avantajlar sağlamaktadır. Ancak liç etkisi büyük oranda bakterilerin verimli çalışmasına bağlı olup, metallerin en yüksek oranda ekstrakte edilmesi bakterilerin optimum büyümesi sonucunda gerçekleşmektedir.

Anand vd. (1996), boksitlerden demir ve kalsiyum türlerinin liç yöntemiyle uzaklaştırılmasına yönelik yaptıkları bir çalışmada, çeşitli bakteri türü ortamında organik asitlerin çözümdürme etkinliğini incelemişlerdir. Boksit cevherindeki kalsiyum ve demir türlerinin çözüme alınmasında organik asitlerin olumlu etkisi olduğu sonucuna varmışlardır. Boksitten silikatların uzaklaştırılmasına yönelik yapılan diğer bir çalışmada (Groudeva ve Groudev, 1983), silikatları uzaklaştırmak için spesifik "silikat bakteriler" kullanılmıştır. Doğada çok yaygın olarak bulunan "Bacillus subtilis" türü bakterinin silikat uzaklaştırmada oldukça başarılı olduğu görülmüştür. Ancak silikat türlerinin çözünmesi sırasında karşılaşılan önemli sorunlardan birisi alümina türlerinin de çözünmesi olmuştur. Bununla birlikte 5 günlük kesiksiz biyoliç süresi sonunda silikanın %55'i uzaklaştırılabildiği görülmüştür. Biyoliç yönteminin en önemli zorluğu ön işleme gerek duyulması ve bu işlemin uzun zaman almasıdır. Bir diğer husus ise bakteri liçi sırasında hem silikat hem de alumina türlerinin beraber çözünmesinden ileri gelen seçiciliğin zayıf olması sorunudur.

2.5. Seçimli Flokülasyon

Seçimli flokülasyonda amaç, istenen bir mineralin seçimli olarak flokülasyonunu (topaklanmasını) sağlamaktır. Flokülasyon işleminde yüksek molekül ağırlıklı organik polimerlerin pülp ortamına ilavesiyle taneler arasında fiziksel bir köprü mey-

dana getirilerek tanelerin birbirine bağlanması yani flok oluşumu sağlanmaktadır. Elde edildikleri kaynağa göre flokülantlar doğal (nişasta gibi) ve sentetik (poliakrilamid gibi) olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Selektif flokülasyon temelde üç aşamalı bir işlem olup; (i) ince cevher karışımı disperse edilerek (dağıtılarak) mineral taneciklerinin daha dengeli duruma getirilmesi, (ii) denge durumundaki sisteme flokülant eklenerek ayrılması istenen mineralin flokülasyonu (topaklanması) sağlanması, (iii) floküle olmuş minerallerin diğer minerallerden çeşitli tekniklerle ayrılması işlemlerini kapsamaktadır.

Cevherlerin zenginleştirilmesine yönelik olarak uygulanan flokülasyon çalışmalarının özellikle ince öğütülmüş kömürler, sülfürlü cevherler (pirit, kalkopirit gibi), oksitli cevherler (hematit, volframit gibi), kil mineralleri (kaolinit, montmorillonit gibi) üzerine yoğunlaştığı görülmektedir. Boksit cevherlerinin flokülasyonu üzerine yapılan önceki çalışmaların bilhassa kırmızı çamurdaki götit, hematit gibi demir minerallerinin çöktürülmesine yönelik olduğu görülmektedir (Kirwan, 2009; Ballentine vd., 2011). Silis türlerinin uzaklaştırılmasına dönük flokülasyon çalışmalarına ise son birkaç yıldır başlanmış durumdadır ve bu konu güncel araştırmalar arasında yer almaktadır. Bu konuda yapılan çok az sayıdaki çalışmadan elde edilen bulgular, silis giderimine yönelik olarak uygulanan flokülasyon işleminin değerlendirilmesi gereken potansiyel bir yöntem olabileceğine işaret etmektedir. Wang vd., (2008) diasporik boksit cevherinin flokülasyonla zenginleştirilmesi üzerine yaptıkları çalışmada flokülant olarak sodyum poliakrilat, $(C_3H_3NaO_2)_n$ kullanılmışlar ve diaspor, kaolinit, illit ve profillit minerallerinin flokülasyon davranışını sedimentasyon testleriyle araştırmışlardır. Elde edilen sonuçlar, sodyum poliakrilatın diaspor üzerine daha fazla adsorbe olduğu ve diasporun silikat minerallerinden ayrılmasında iyi bir seçicilik gösterdiğini göstermiştir. Liu vd., (2012) sudaki Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonlarının kaolinitin flokülasyon davranışına olan etkisini inceledikleri bir çalışmada, elektrolit iyonların konsantrasyonunun yanı sıra iyonik değerliliklerinin de kaolinitin çökme davranışını etkilediği sonucuna varmışlardır.

2.6. Boksitin Mekanik Aktivasyonu

Mekanik aktivasyon mekano-kimyasal bir işlem olup, katı yapısında stabil değişimler nedeniyle reaksiyon kabiliyetinde bir artış olarak tarif edilmektedir (Balaz, 2003). Mekanik aktivasyonla katı yapısında gözlenen başlıca değişimlerle ilgili olarak Tromans ve Meech (2001) bu değişimlerin yapısal düzensizlik, amorflaşma, seçimli çözünmeye uygun yeni kristal yüzeylerin ortaya çıkması, aşırı öğütme sırasında minerallerin yüzey oksidasyonu olduğunu ileri sürmüşlerdir. Mekanik aktivasyon işlemi ekstraktif metalurjide proses süreçlerini etkileyen önemli bir ön işlemdir. Spesifik yüzey alanındaki artış ve yapısal bozulmaların oluşması kimyasal reaksiyonları hızlandırmaktadır (Balaz, 2003). Düşük reaksiyon sıcaklıkları, çözünme hızındaki artışlar, suda çözünebilen bileşiklerin oluşması, daha basit ve ucuz reaktör gereksinimi ve reaksiyon sürelerinin kısalması mekanik aktivasyonun en önemli avantajlarıdır.

Mekanik aktivasyon işleminin boksit cevherlerine uygulanması ilk defa Pawlek vd., (1992) tarafından önerilmiştir. Aşırı öğütmeyle elde edilen mekanik aktivasyonun boksit cevherinin düşük liç sıcaklığında alumina kazanımına olumlu etkisinin olduğunu ve ayrıca kireç ilavesinin liç sırasında oluşan çözünmüş silika konsantrasyonunu azalttığını savunmuşlardır. Bu konu üzerine daha sonra McCormick vd., (2002) tarafından sürdürülen çalışmalarda, sisteme kireç ilave edildiğinde liç sırasında oluşabilecek fazları incelemişlerdir. Sonuç itibarıyla kireç ilavesinin, çözeltideki $Ca(OH)_2$ ile SiO_2 ve Al_2O_3 türlerinin reaksiyonu sonucunda bir tür kalsiyum-alumino-silikat-hidrat fazı olan hidrogarnet ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot mSiO_2 \cdot (6-2m)H_2O$) oluşumuna sebep olduğunu ifade etmişlerdir. Ancak, hidrogarnet oluşumunu öne çıkaran bu görüşün bazı belirsizliklerini araştırmak üzere Fortin ve Forté (2007) mekanik yolla aktive edilmiş boksit cevherinin liç davranışını tekrar test edip incelemişlerdir. Kostik kayıplarındaki azalmanın mekanik aktivasyondan mı yoksa malzemeden mi kaynaklandığı konusunda net bir sonuca varamamışlardır. Ayrıca hangi silika türlerinin ve bu türlerin ne

kadarlık miktarının (tamamının mı yoksa bir kısmının mı) hidrogarnet fazına geçtiği gibi temel konular hala tartışılmaktadır (Mehrotra vd., 2016).

2.7. Boksitin Ön Kalsinasyonu

Kalsinasyon, liç çözeltisindeki mineral türlerinin çözünme davranışını iyileştirmek amacıyla cevherlerin belirli sıcaklıkta ısıtılması (kavurma) şeklinde özetlenebilecek bir işlemdir. Silis giderim işlemine olan olumlu katkısı ve Bayer prosesine entegre olma açısından uygulanabilirliği yüksek olan potansiyel yöntemlerden birisidir. Bayer prosesinde ön kavurma işleminden geçirilmiş boksitlerin kullanılması durumunda kostik soda tüketiminde önemli azalmaların olduğu belirtilmektedir (Smith, 2009). Bu yöntemin bilinen dezavantajı kavurma maliyetinin nispeten yüksek olmasıdır.

Boksit cevheri inert atmosfer koşullarında kavrulduğunda, ısıtma sıcaklığına bağlı olarak birtakım dehidrasyon ve dehidroksilasyon reaksiyonları oluşmaktadır. Bu reaksiyonlar minerallerin kristal yapısında önemli değişimlere neden olabilmektedir. Örneğin kaolinit ısıtıldığında ilginç mikro yapısal değişimler ve karmaşık faz dönüşümleri göstermektedir. Boksit cevheri kesin bir sınır olmamakla birlikte 530-570°C sıcaklık aralığında ısıtıldığında kaolinit daha yüksek reaktivliğe sahip meta-kaolinite ($Al_2Si_2O_7$) dönüşmektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda (~980°C) kristal yapı parçalanarak amorf silika ve çeşitli alümina geçiş fazlarının ($\alpha-Al_2O_3$, $\gamma-Al_2O_3$ gibi) oluştuğu bilinmektedir. Ancak bazı yazarlar (Rayzman, vd., 2003; Qiu, vd., 2004), amorf silika ile birlikte gama-alümina ($\gamma-Al_2O_3$) oluşumunu önermekle birlikte, bu evrenin oluşumu ile ilgili tartışmalar hala sürmektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda ise yeniden kristallenme ile birlikte inert ürünler (mullit gibi) oluşmaktadır. Sonuçta boksitlerin termal aktivasyonu ile oluşan söz konusu bu yeni türlerin kostik çözeltisindeki liç davranışı olumlu sonuçlar vermektedir. Ön işlem olarak kavurma uygulanmış boksit cevheri Bayer prosesine beslendiğinde müllit gibi bazı silika türleri kostik çözeltisinde çok daha az çözüldüğünden kostik tüketimi de azalmaktadır.

Özetle, liç öncesi uygulanan kavurma işleminin ana rolü, zayıf kostik çözeltisi içinde amorf silis ve alüminyum türleri (hem kaolinden hem de gibsit ve böhmitin dehidrasyonundan gelen) arasında çözünürlük açısından belirgin bir farklılık oluşturmaktır. Silika ve alümina arasındaki çözünürlük farkını (ve böylece zayıf kostik çözeltisinin verimini) en üst düzeye çıkarmak için, yüksek kavurma sıcaklıkları (980-1100°C) önerilmektedir. Bununla birlikte kavurma sıcaklığı ne kadar yüksek olursa cevherdeki alümina o kadar çözünmez olmaktadır. Dolayısıyla kavurma sıcaklığı ile kostik liç koşulları arasında hassas bir denge oluşmaktadır ve prosesin başarısı büyük ölçüde bu dengeye bağımlı kalmaktadır. Bu dengenin kurulamaması halinde, kostik liç sırasında kavurma koşullarından kaynaklı bazı sorunlar ortaya çıkabilmektedir.

Boksit kalsinasyonu ve sonrası işlemleri içeren genel bir akım şeması Şekil 3'de verilmiştir. Silisi bağlamaya yönelik uygulanan zayıf kostik liç sonrası çözelti ağırlıklı olarak sodyum silikat (Na_2SiO_3) içerir. Çözeltideki kararsız silis türlerini kalsiyum silikat (Ca_2SiO_4) olarak çöktürmek üzere kostik çözeltisine kireç (CaO) ilave edilir. Böylece bir yandan kalsiyum silikat çökeleği satılabilir yan ürün olarak elde edilirken, diğer taraftan zayıf kostik çözeltisi yeniden kazanılmış olmaktadır.



Şekil 3. Boksit cevherinin ön kalsinasyonu sonrası liç sürecini gösteren genelleştirilmiş akım şeması (Rayzman, 2003'den kısaltılarak)

2.8. Boksit Flotasyonu

Yüksek silis içerikli boksit cevherlerinin zenginleştirilmesine yönelik son yıllarda yapılan araştırmalar içerisinde -ki özellikle diasporitik cevherler için-köpük flotasyonunun ön plana çıktığı, bu alandaki araştırmaların her geçen gün önem kazanarak artmakta olduğu görülmektedir. Uzunca bir süre devam etmekte olan flotasyon çalışmaları neticesinde başarılı ve ümit verici laboratuvar sonuçları elde edilmiştir ve bu çalışmalar yöntemin tesis ölçeğinde ekonomik uygulanabilirliğini gündeme getirmiş durumdadır. Bundan dolayı, boksit flotasyonu konusunda yapılan çalışmaların ayrıca ele alınıp tartışılmasının gerekli olduğu düşünülerek makalenin bu bölümünde boksit flotasyonu üzerine olabildiğince ayrıntılı bir değerlendirme yapılmıştır.

Boksit flotasyonu konusundaki literatür çalışmaları incelendiğinde, hem direkt flotasyonun (direct flotation) hem de ters flotasyonun (reverse flotation) eş zamanlı ve karşılaştırmalı olarak çalışıldığı fark edilmiştir. Ayrıca her iki flotasyon denemelerinde diğer flotasyon değişkenlerine kıyasla bilhassa toplayıcı ve bastırıcı reaktiflerin etkisinin daha fazla olduğu; bu reaktif türlerinin ve kullanım miktarının flotasyonun başarısında kilit rol oynadığı ortaya konulmuştur. İster direkt isterse ters flotasyon olsun, her iki yöntem için amaç Bayer prosesine beslenebilecek kalitede düşük silis içerikli (ya da yüksek modüllü) boksit konsantresi elde etmek olmuştur. Bununla birlikte silis uzaklaştırmaya yönelik yapılmış olan flotasyon çalışmalarında çoğunlukla ters flotasyonun tercih edildiği ve ters flotasyon üzerine daha fazla sayıda çalışmanın bulunduğu belirlenmiştir.

2.8.1. Direkt (Düz) Flotasyon

Ön-desilikasyon amaçlı ilk flotasyon denemeleri Rus araştırmacılarca 1970'li yıllarda başlatıldıktan sonra (Smith, 2009), bu alandaki çalışmaların çoğunluğu Çinli araştırmacılar tarafından sistematik bir şekilde sürdürüle gelmiştir. Li ve Chen'in (1979) ilk çalışmasından sonra özellikle 2000 yılından bu yana çok önemli laboratuvar

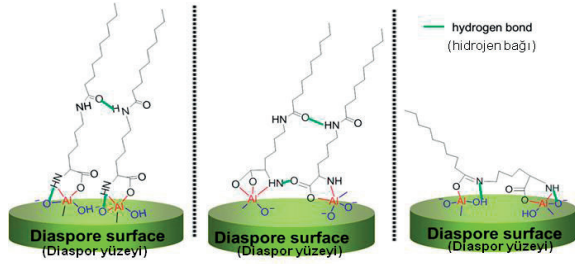
çalışmaları yapılmış ve düşük modüllü diasporik boksit cevherlerinden silis gideriminde flotasyonun etkili bir yöntem olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Boksit flotasyonu üzerine son yıllarda yapılmış çalışmaların genel bir özeti Çizelge 3'te verilmiştir. Çizelge 3'te, toplayıcı ve düzenleyici reaktif türlerinin silis modülünde meydana getirdiği değişim önemli görüldüğünden bu bilgilere özellikle yer verilmiştir. Boksit modülünde ciddi artışların elde edildiği bu çalışmalarda bilhassa toplayıcı türü ve seçiminin önemi net bir şekilde görülmektedir.

Toplayıcılar

Diasporitik boksit cevherlerin direkt flotasyonu, genellikle diasporun pzc değerinin (~5-7,5) üstündeki pH'larda yapılmakta ve toplayıcı olarak oleat, oleik asit, tall yağı, sodyum dodesil benzen sülfonat, alifatik hidroksamik asit, aromatik hidroksamik asit vb. konvansiyonel anyonik reaktifler kullanılmaktadır. Birçok çalışmada anyonik toplayıcıların diaspor üzerine kimyasal olarak adsorbe olduğu bildirilmektedir (Jiang vd., 2011; Deng vd., 2015; Yu-ren vd., 2010; Longhua vd., 2016). Kimyasal absorpsiyonun toplayıcılar tarafından yaratılan şelat halkalarının ve bunların polar uçların mineral yüzeyinde kırılan Al-O (bazen de Al-N) bağlarına bağlanmasıyla meydana geldiği düşünülmektedir (Xu vd., 2014; Jiang vd., 2011; Deng vd., 2016; Jiang vd., 2012(a)). Anyonik toplayıcıların adsorpsiyonu üzerine yapılan bir diğer çalışmada (Sanjun vd., 2013) mineral yüzeyindeki çok katmanlı adsorpsiyonun minerallerin hidrofobikliğini güçlendirdiğine dikkat çekilmektedir. Ancak bu konuyla ilgili olarak Jiang vd. (2011), karboksil ve karbamoil gibi uzun zincirli fonksiyonel gruplara sahip anyonik toplayıcıların flotasyonun seçimliliğini azaltma ihtimalinin yüksek olduğu hususuna dikkat çekmektedirler.

Oleik asit, oleat gibi yağ asitleri diasporun direkt flotasyonda kullanılan en tipik toplayıcılarıdır. Bununla birlikte yağ asitlerinin düşük çözünürlükleri, yüksek dozajlarda kullanılmaları gerekliliği, düşük seçicilikleri gibi dezavantajları bulunmaktadır. Son yıllarda hidroksamik asitler

gibi yeni tür toplayıcılar sentezlenmiş ve diasporun flotasyon verimi üzerine etkisi incelenmiştir. Her ne kadar pülp sıcaklığının, yağ asitlerinin mineral yüzeyi üzerine kimyasal adsorpsiyonunu artırdığı ve flotasyon verimini olumlu yönde etkilediği biliniyor olsa da, hidroksamin asitlerin silikat minerallerine kıyasla diaspor yüzeyine daha güçlü bir şekilde adsorbe oldukları ve yüksek flotasyon seçimliliği sağladıkları kanıtlanmıştır (Jiang vd., 2010; Jiang vd., 2012(b); Sanjun vd., 2013). Diaspor için güçlü toplayıcılık ve iyi seçicilik özelliği gösterdiği ispatlanan önemli toplayıcılardan bazıları şunlardır: Hidroksikarbamoil dodekanoik asit (HCDA), hidroksikarbamoil tetradekanoik asit (HCTA), hidroksikarbamoil heksadodekanoik asit (HCHA). Hidroksamin asitlerin yanı sıra, modifiye edilmiş karboksilat grubu bir yüzey aktif madde olan 2-amino-6-deca-namidoheksanoik asitin (AHA-10) diaspor flotasyonunda ilk defa denendiği güncel bir literatür çalışması da bulunmaktadır (Deng vd., 2016). Bu çalışmada, AHA-10'nin diaspor yüzeyine diğer anyonik toplayıcılar gibi kimyasal olarak adsorbe olduğu (Şekil 4) ve diasporun hidrofobitesini artırdığı; pH 10 civarında diaspor için yüksek seçimlilik gösterdiği sonucu çıkarılmıştır.



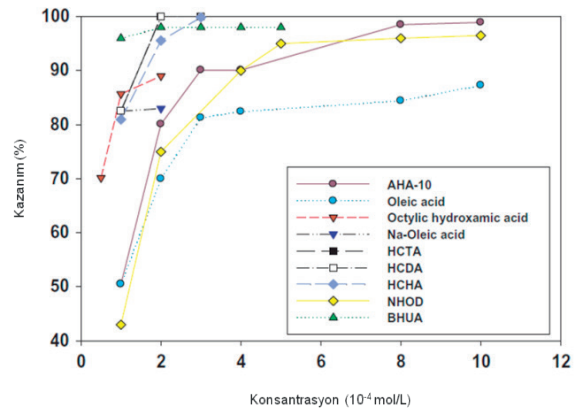
Şekil 4. AHA-10'in diaspor yüzeyine adsorpsiyon mekanizmasını açıklayan model (Deng vd., 2016)

Toplayıcı miktarındaki değişimin hem diaspor hem de alüminosilikatların yüzebilirliği üzerine çok önemli etkisi vardır. Gerek yağ asitleri gerekse hidroksamin asitler ve diğer modifiye toplayıcıların konsantrasyonundaki artışın diaspor kazanımını çok belirgin şekilde artırdığını gösteren birçok çalışma bulunmaktadır (Jiang vd., 2012(a) ve 2012(b); Deng vd., 2016). Bu durumu

özetleyen Şekil 5 incelendiğinde, toplayıcı türü ve miktarının diasporun flotasyon verimi üzerinde ne kadar etkili olduğu açık bir şekilde görülmektedir. Ancak yukarıda bahsedilmiş olan ve Şekil 5'de değinilmiş olan toplayıcıların kritik bir konsantrasyon değerinden sonra alümina silikat mineralleri için de etkili olduklarına aynı araştırmacılar tarafından dikkat çekilmektedir. Bu durumda flotasyon başarısı büyük oranda toplayıcıların türüne ve flotasyonda kullanım miktarına bağlı kalmaktadır. Ancak yalnızca toplayıcı varlığında boksit mineralleriyle silikatlar arasında yeterli bir ayırımın gerçekleştirildiği flotasyon koşulunu sağlamak her zaman için mümkün olamamaktadır. Bu nedenle seçimliliği yüksek bir flotasyon için bastırıcı ve dağıtıcı reaktif kullanımı önemli olmaktadır.

Bastırıcı ve dağıtıcılar

Boksit cevherindeki silikatlar ile demirli safsızlıkları bastırmak amacıyla sodyum silikat, nişasta gibi tipik bastırıcılarla birlikte sodyum karbonat, kalgon/sodyum hegzametafosfat türü dağıtıcılar da kullanılmaktadır. Bunların diaspor flotasyonu üzerine etkileri literatürde ayrıntılı olarak çalışılmıştır (Liu vd., 2016; Xu vd., 2004; Yu-hua vd., 2008; Marino, 2012).



Şekil 5. Farklı tip anyonik toplayıcı varlığında diaspor kazanımı (Gibson vd., 2017)

Bastırıcı miktarındaki artışa bağlı olarak Al/Si modülü ile Al kazanımındaki değişimin incelendiği

Çizelge 3. Değişik tip toplayıcı ve düzenleyici reaktif varlığında boksit minerallerinin direkt flotasyonu sonucu elde edilen modül değerlerindeki değişim

Flotasyon Değişkenleri			Modül (Al_2O_3/SiO_2)		Kaynak
Toplayıcı reaktifler	Düzenleyici reaktifler	pH	Flotasyon	Flotasyon	
			Öncesi	Sonrası	
Oleik asit	SHMP, Na_2CO_3	10,5	3,39	5,33	Wang vd., 2017
Oleik asit	Na_2CO_3	10,1	5,48	11,94	Deng vd., 2016
Oleik asit	SHMP, Na_2CO_3	7	4,18	6,71	Jiang vd., 2011
AHA-10	Na_2CO_3	10,1	5,56	12,51	Deng vd., 2016
Oleat	SHMP, Na_2CO_3	7	4,19	6,71	Jiang vd., 2011
Yağ asidi	-	9-10	4,71	6,97	Gen vd., 2012
Alkil hidroksamat	Nişasta, SHMP	10,5	4,5-9,5	10,58	Marino, 2012
HCDA	SHMP, Na_2CO_3	7	4,15	8,01	Jiang vd., 2011
Sodyum oleat	Kalgon, Na_2CO_3	-	4,99	8,00	Liu vd., 2016
ZMC toplayıcı	Kalgon, Na_2CO_3	-	4,5	7,04	Liu vd., 2016

bu çalışmalarda, bastırıcı türü kısmen önemli olmakla birlikte bastırıcı miktarının çok daha etkili olduğu vurgusu yapılmıştır. Genel olarak bastırıcı/dağıtıcı konsantrasyonundaki artışın Al kazanımı üzerinde olumsuz bir etki yarattığı, bununla birlikte Al/Si oranını önemli ölçüde iyileştirdiği görülmüştür. Bu sonuçlar, boksit flotasyonunda bastırıcı/dağıtıcı seçiminde dikkatli olunması ve bunların konsantrasyonlarının mutlaka optimize edilmesi gerekliliğini göstermektedir.

2.8.2. Ters flotasyon

Bir önceki bölümde diasporik cevherlerin desilikasyonunda direkt flotasyonun etkili bir yöntem olduğu gösterilmiştir. Bununla birlikte diasporik cevherlerin ters flotasyonunun daha etkin ve ekonomik bir yöntem olabileceğini gösteren çalışmalar da bulunmaktadır (Xue-feng vd., 2008; Hu vd., 2003 ve 2012; Xia vd., 2009; Zhong vd., 2008; Xiang-qing vd., 2005). Ters flotasyon işlemi sırasında alüminosilikatların ani flotasyonu, aşırı ve kontrolsüz köpük oluşumu gibi olumsuz durumlarla karşılaşmaktadır (Yu vd., 2016). Buna rağmen, çoğunlukla katyonik toplayıcıların kullanıldığı ters flotasyonun daha düşük işletme maliyeti, daha az miktarda toplayıcı tüketimi, susuzlaştırma kolaylığı ve daha etkin

safsızlık giderimi gibi birçok avantaja sahip olduğu bildirilmektedir (Wang vd., 2004; Liu-yin vd., 2010; Sheng-gui vd., 2007; Zhang vd., 2012; Hao vd., 2011; Yue-hua vd., 2008; Xue-feng vd., 2008; Hu vd., 2003; Yu-hua vd., 2003; Xu vd., 2004; Liu vd., 2007).

Toplayıcılar

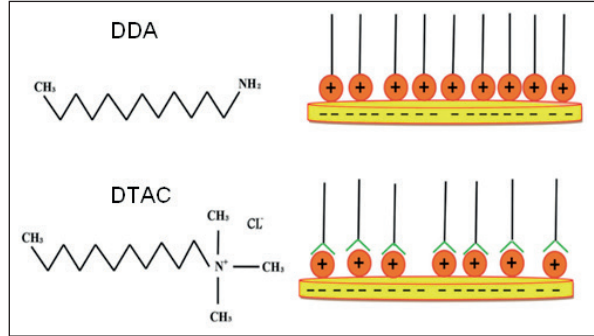
Boksit cevherlerinin ters flotasyonunda alüminosilikatlar için en güçlü ve seçiciliği yüksek toplayıcılar katyonik toplayıcılardır. Katyonik toplayıcıların aynı zamanda köpürütücü özelliği de bulunduğu ters flotasyonda çoğunlukla köpürtücüye ihtiyaç duyulmamaktadır (Xu vd., 2004 ve 2014; Hu vd., 2012; Zhong vd., 2008). Katyonik toplayıcılar her ne kadar alüminosilikat mineraller için ideal bir toplayıcı olsa da yüksek dozajlarda kullanıldıklarında boksit minerallerini de yüzdürmektedirler (Hao vd., 2011). Boksit cevherlerindeki başlıca alüminosilikat mineralleri olan kaolinit, illit, pirofillit kristallerinin katyonik toplayıcı varlığında flotasyon verimleri küçükten büyüğe doğru pirofillit > kaolinit > illit > diaspor şeklinde sıralanmaktadır (Liu vd., 2015; Yue-hua vd., 2008; Feng vd., 2009; Wang vd., 2004; Yu-hua vd., 2003).

Boksitlerin ters flotasyonunda katyonik toplayıcı olarak dodesilamin (DDA) gibi primer aminler dikkat çekmektedir. DDA'nin kullanıldığı birçok çalışma yapılmış ve diasporun alüminosilikat minerallerinden ayrılmasında başarılı olduğu görülmüştür (Çizelge 4). Son zamanlarda seçimliliği daha yüksek DDA esaslı katyonik toplayıcı sentezleme çalışmalarına yönelildiği, bunların alüminosilikat minerallerin flotasyon performansları ve seçimliliği üzerine olumlu etkiye sahip oldukları görülmüştür (Wang vd., 2004; Yue-hua vd., 2008; Xue-feng vd., 2008; Xu vd., 2014; Xia vd., 2009; Hu vd., 2012).

Sentezlenmiş katyonik toplayıcıların radikal grup sayısı, molekül şekli (halkalı molekül, zincirli molekül) ve toplam enerji seçiciliğini etkileyen önemli parametrelerdir. Başka bir ifade ile sentezlenmiş aminlerin optimal moleküler zincir uzunluğunu, uygun yapı, elektropozitiflik derecesi bu toplayıcıların seçiciliğini ve flotasyonda ayırma verimliliğini etkileyen önemli faktörlerdir. Fonksiyonel grupların zincir uzunluğunun flotasyonun seçimliliğiyle yakından ilişkili olduğu bilinen bir gerçektir. Çok uzun veya çok kısa zincirli aminler flotasyon seçiciliğini zayıflatmaktadır. Aminlerin karbon zincirinin artması kaolinitin flotasyon verimini artırdığı gibi diasporunkini de belirgin bir şekilde artırmaktadır (Feng vd., 2009; Hao vd., 2011).

Geçmişte monoamin ve primer aminler yaygın olarak incelenmiş ve ters flotasyonda kullanımları üzerine yeterli çalışma yapılmıştır. Çizelge 4'te de görüldüğü üzere kuaterner aminlerin etkisinin araştırıldığı çalışmalara daha yakın zamanda başlanmış olmasına rağmen önemli bulgulara ulaşılmıştır. Bu çalışmalardan elde edilen bulgular topluca değerlendirildiğinde, kuaterner amin tuzlarının seçimliklerinin daha yüksek olduğu, ancak primer aminlere göre flotasyon veriminin daha düşük olduğu sonucu çıkarılmıştır (Liu-yin vd., 2010; Thella vd., 2012; Huang vd., 2013; Liu-yin vd., 2009; Jiang vd., 2014). Kuaterner aminler pozitif yüklü bir baş grup ve hidrofobik hidrokarbon zincirlerinden oluşmaktadır (Şekil 6). Özellikle alüminosilikat mineralleri için geliştirilmiş ve bu minerallerin flotasyonunda toplayıcı olarak

denenmiş farklı zincir uzunluğuna sahip bazı kuaterner amin tuzları şunlardır: Dodesil trimetil amonyum klorür (DTAC), tetradesil trimetil amonyum klorür (TTAC), setil trimetil amonyum klorür (CTAC), setil trimetil amonyum bromür (CTAB), oktadesil dimetil benzil amonyum klorür (ODBA) vd. Farklı tipteki katyonik toplayıcı varlığında kaolinitin flotasyon verimini özetleyen bir grafik Şekil 7'de verilmiştir.

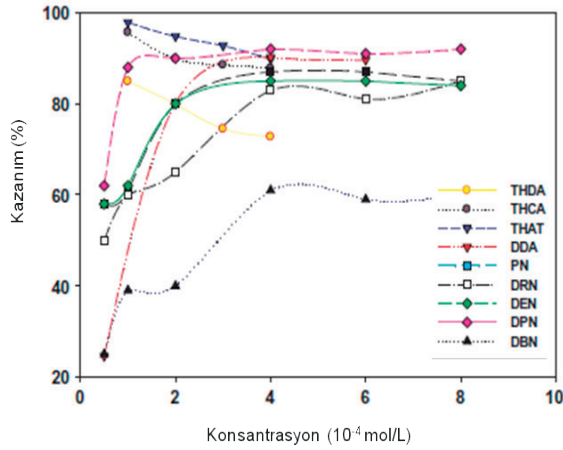


Şekil 6. Primer ve kuaterner aminlerin negatif yüklü kil yüzeyine adsorpsiyon mekanizması

Katyonik toplayıcıların gerek diaspor gerekse silikat mineralleri yüzeyine adsorpsiyonunun elektrostatik çekim kuvvetlerinden kaynaklandığı, ancak bu çekim kuvvetinin alüminosilikat mineralleri üzerinde çok daha güçlü olduğu bildirilmektedir (Hao vd., 2011; Jiang vd., 2014; Liu vd., 2011). Elektrostatik çekim kuvvetleriyle adsorpsiyon mekanizmasının oluşması, toplayıcının karbon zincirinin uzunluğunun yanında, pülpün pH derecesine bağlı kalmaktadır. Dolayısıyla diasporun katyonik flotasyonunda pülpün pH'sı kritik öneme sahip olmaktadır. Çizelge 4 incelendiğinde pülpün pH değerinin 6 ile 10 aralığında olduğu görülmektedir. Konuyla ilgili atıf yapılan diğer kaynaklarda da diasporik boksitlerin ters flotasyonunda pH'ın yaklaşık bu aralıkta seçilmesi gerektiği önerilmektedir. Ancak aynı kaynaklarda diasporun yüzey yükünün negatif olduğu pH değerlerine dikkat çekilmekte, boksit minerallerinin alüminosilikatlar ile birlikte köpükte toplanabileceği uyarısında bulunmaktadır. Bu tür olumsuz etkileri azaltmak ve daha seçimli bir flotasyon için bastırıcı reaktif kullanımının yararlı olduğu belirtilmektedir.

Çizelge 4. Değişik reaktif varlığında boksit minerallerinin ters flotasyonu ile elde edilen modül değerlerindeki değişim

Flotasyon Değişkenleri			Modül (Al_2O_3/SiO_2)		Kaynak
Toplayıcı reaktifler	Düzenleyici reaktifler	pH	Flotasyon Öncesi	Flotasyon Sonrası	
Dodesil amin (DDA)	$AlCl_3/Na_2SiO_3$ (3:1)	7,5	2,50	11,00	Jian, 2010
DDA	İnorganik reaktif	6-7	5,68	7,50	Yu-hua, 2003
DDA	(SFL)	7-10	5,68	10,60	Xu vd., 2004
DTAL	SHMP	6-7	5,69	10,83	Wang vd., 2004
CTAB	SFL	6	5,68	9,30	Yu-hua, 2003
CTAB	SFL	7	11,06	26,56	Rodrigues vd., 2016
AQ142	-	10	11,06	24,20	Rodrigues vd., 2016
TAS101	Nişasta	11	6,11	9,58	Yu vd., 2016
BDDA	Nişasta	9-10	6,02	9,72	Xia vd., 2009
BDDA	Nişasta	10	5,85	9,80	Liu-yin vd., 2009
CTAC	Nişasta	7	11,06	26,56	Hao vd., 2011



Şekil 7. Farklı tip katyonik toplayıcı varlığında kaolinit kazanımı (Gibson vd., 2017)

Bastırıcı ve dağıtıcılar

Boksit cevherlerin ters flotasyonunda en sık kullanılan bastırıcılardan biri sodyum heksametafosfat (SHMP) = $(NaPO_3)_6$, diğeri ise nişastadır. SHMP yüksek konsantrasyonlarda kullanıldığında diaspor için etkin bir bastırıcıdır. SHMP'nin diaspor yüzeyine adsorpsiyonunun kaolinit yüzeyine kıyasla oldukça yüksek olduğunu kanıtlayan çalışmalar bulunmaktadır. Ayrıca SHMP'nin adsorpsiyon yoğunluğunun pülp pH'sına bağlı olmadığı, hemen hemen tüm pH değerlerinde adsorpsiyon yeteneğinin bulunduğu bildirilmektedir (Xu vd., 2004; Marino, 2012; Xiang-qing vd., 2005). Bir organik bastırıcı olarak

nişasta, molekül ağırlıkları çok yüksek olan ve çok sayıda -OH polar grubu içeren, biyolojik olarak parçalanabilir, toksik olmayan doğal bir polisakarit türüdür. Polisakkaritlerin temel yapı birimi şeker monomerleridir. Nişasta türleri bu monomerlerin farklı şekillerde bir araya gelmesiyle oluşmaktadır. Diasporik boksitlerin ters flotasyonunda ve özellikle toplayıcı olarak gemini kuaterner aminler kullanıldığında diaspor üzerinde güçlü bir bastırıcı etki oluşturmaktadır. Ayrıca nişasta türlerinin diaspor üzerine adsorbe olduğu en etkin pH aralığının 9-10 olduğu bilinmektedir (Kurusu vd., 2009; Thella vd., 2012; Yu vd., 2016; Liu-yin vd., 2010). Gibsitik boksitlerin ters flotasyonu üzerine Massola vd. (2009) yaptıkları bir çalışmada, pH 10'da nişasta kullanımının gibsiti bastırmada çok etkili olduğunu, elde edilen boksit konsantrasyonunun Al/Si modülünün 11'e yaklaştığını göstermişlerdir.

Genel olarak polisakkaritlerin mineral yüzeyine adsorpsiyon mekanizması tam olarak açıklanamamış olsa da, adsorpsiyonun kimyasal yolla gerçekleştiği konusunda güncel çalışmalar bulunmaktadır. Adsorpsiyonun mineral yüzeyindeki metal katyonları (M^+) ile organik bastırıcıların polar hidroksil grupları (OH) arasındaki kimyasal bağlanma ile gerçekleştiği yorumları yapılmıştır. Polisakkaritler, yüksek bazikliğe sahip olan (sıfır yük noktası (pzc) yüksek) metal hidroksit grupları ile daha kuvvetli etkileşime girmekte ve adsorpsiyon yoğunluğu

daha yüksek olmaktadır. Boksit minerallerinin ters flotasyonunda kullanılan organik bastırıcıların adsorpsiyonu, boksit mineral yüzeyindeki mevcut Al-O bağları üzerinde gerçekleşir ve nişasta kimyasal olarak yüzeye adsorbe olmaktadır (Liu-yin vd., 2010; Li vd., 2010; Xia vd., 2009; Hai-pu vd., 2011). Kimyasal adsorpsiyonun yanında nişasta moleküllerinin boksit yüzeyine hidrojen bağlanması yoluyla da adsorbe olduğu bilinmektedir. İki polar grup arasındaki elektrostatik çekim kuvvetleri etkisiyle meydana gelen hidrojen bağlanmasında, nişastanın polar bileşiğindeki kısmi pozitif yüklü ($H^{+δ}$) atomu ile boksit mineral yüzeyindeki kısmi negatif yüklü ($O^{-δ}$) atomları arasındaki etkileşim kuvvetleri etkili olmaktadır.

Diasporik cevherlerin ters flotasyonunda etkili olabilecek başka bastırıcılar da denenmektedir. Örneğin katyonik poliakrilamidin (CPAM), pH 5,5-8,5 aralığında oldukça etkili olduğu vurgulanmaktadır (Liu vd., 2007). Birkaç istisnai çalışma haricinde, boksit minerallerinin ters flotasyonunda geleneksel bastırıcılar olarak kullanılan SHMP ve nişasta dışındaki yeni bastırıcılarla ilgili geniş çaplı çalışma henüz yapılmamıştır.

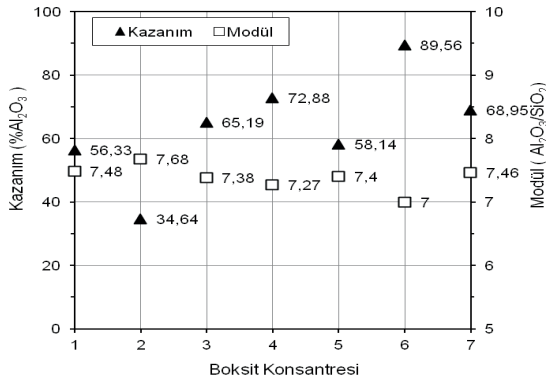
Genel olarak flotasyonda pülp içindeki çok ince tanelerin topaklanması ve iri tanelerin yüzeyini kaplamaları (şlam etkisi/slime effect) istenmeyen bir durumdur. Boksit cevherlerinin flotasyonunda da önemli olan bu duruma engel olmak ve flotasyon kimyasallarıyla (toplayıcı ve bastırıcı iyonlar) mineral taneleri arasındaki etkileşimi kolaylaştırmak amacıyla dağıtıcı özelliği olan bazı kimyasallar kullanılmaktadır. Sodyum karbonat (Na_2CO_3), boksit mineralleriyle hemen hemen her zaman birlikte bulunan kaolinitin dağıtılmasında kullanılan en yaygın dağıtıcıdır (Marino, 2012; Liu-yin vd., 2010). Ancak, Yu-hua vd. (2011) kaolinitin dağıtılmasında sodyum karbonata göre sodyum tripolifosfatın (STPP) daha iyi bir dağıtıcı olduğu yorumunda bulunmuşlardır.

Flotasyon öncesinde çok ince tanelerin uzaklaştırılması işleminin (şlam atma/de-sliming) flotasyon verimi üzerine olumlu etkisinin

olduğu yaygın olarak bilinen bir gerçektir. Bu bakımdan boksit flotasyonu öncesi şlam atmanın alternatif bir seçenek olabileceği ve bu işlemde sodyum karbonatın etkin bir dağıtıcı olarak kullanılabileceği bazı araştırmacılar tarafından önerilmektedir. Bununla birlikte şlam atma sırasında kıymetli mineral (boksit mineralleri) kayıplarının da olabileceği, bu kayıpların konsantre verimini ve Al/Si oranını düşürdüğünden de söz edilmektedir. Bu bakımdan şlam atma işleminde yukarıda bahsedilen bu durumların mutlaka göz önüne alınması gerektiği vurgulanmıştır (Wang vd., 2004; Zhang vd., 2012; Liu vd., 2015).

Türkiye’de boksit cevherlerinin zenginleştirilmesi konusundaki çalışmaların yetersiz olmasıyla birlikte, bu alanda çalışan araştırmacı sayısının da çok az olduğu sanılmaktadır. Oysa Türkiye’de birincil alüminyum üretiminin yapıldığı tek tesis olan Seydişehir (Konya) Alüminyum Fabrikası’nda zaman zaman yüksek silis içerikli düşük kalitedeki cevherlerden kaynaklı ciddi sorunların yaşandığı ve bu sorunların çözümüne yönelik arayışlar içerisine girildiği bilinmektedir (Anon (e), 2010; Anon (f) 2011). Bu konuda, ETİ Alüminyum A.Ş. bünyesinde bulunan Doğanlı-Mortaş yöresi böhmitik boksit cevherlerinden silis uzaklaştırma olanakları üzerine yürütülmekte olan güncel bir çalışma bulunmaktadır (Birinci ve Gök, 2018). Araştırma projesi kapsamındaki bu çalışmada modül değeri açısından Bayer prosesine doğrudan beslenemeyecek kalitedeki (modül ~6-6,5) cevher numunesi üzerinde bir dizi ters flotasyon denemeleri gerçekleştirilmektedir. Bu denemelerde özellikle tane boyutu, toplayıcı türü ve miktarı, pH gibi boksit flotasyonunda önemli görülen kritik değişkenlerin etkisi sistematik olarak araştırılmaktadır. Bir fikir vermesi bakımından, değişik flotasyon koşullarında elde edilmiş yedi adet boksit konsantresine ait modül ve kazanım değerleri Şekil 8’de verilmiştir. Bu grup flotasyon deneylerinde toplayıcı reaktif olarak DDA birincil (primer), CTAB dördüncül (kuaterner) amin türleri kullanılmıştır. Flotasyon düzenleyicileri olarak ise nişasta ve Na_2CO_3 seçilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre bütün konsantrelerde modül değeri 7’nin üzerinde olup ortalama modül 7,5

civarındadır. Diğer önemli bir bulgu ise modül değeri artarken Al_2O_3 kazanımının azalmasıdır. Genel bir fikir vermesi bakımından önemli görülen bu ara sonuçlar **ümit verici** olmakla birlikte modül değerinin daha da iyileştirilmesi hedeflenmiştir. Bu çalışmadan elde edilecek tüm bulgu ve veriler olgunlaştırılıp değerlendirildikten sonra, sonuçların ayrı bir çalışma olarak ileriki zamanlarda yayınlanması planlanmaktadır.



Şekil 8. Seydişehir boksit cevherinin ters flotasyonu ile elde edilen konsantrelerin Al_2O_3 kazanımı ve modül değişimleri

SONUÇLAR

Bu çalışmada, Bayer prosesiyle metalurjik alümina üretiminin güncel konulardan birisi olan reaktif silisten kaynaklı başlıca sorunlar özetlendikten sonra, ön-desilikasyon amaçlı boksit zenginleştirme yöntemleri üzerinde durulmuştur. Bu konuda çok sayıda ve olabildiğince güncel olan kaynaklar incelenerek, elde edilen bilgi ve bulgular ayrıntılı olarak değerlendirilmiştir. Ayrıca Seydişehir/Konya yöresine ait yüksek silis içerikli boksit cevherlerinin zenginleştirilmesi üzerine devam etmekte olan bir çalışmadan elde edilen ara sonuçlar konuyla ilişkilendirilerek özetlenmiştir. Bu çalışmadan çıkarılabilecek belli başlı genel sonuçlar aşağıda verilen altı maddede özetlenmiştir:

1) Boksit cevherlerindeki reaktif silis, alumina üretim süreçlerinde ciddi boyutlarda teknolojik sorunlar oluşturmakta ve aşırı kostik tüketimine yol açmaktadır. Bu durum Bayer prosesine dayalı tesislerin verimli ve ekonomik çalışabilmesi üzerine

önemli etkiye sahiptir. Bayer sürecine doğrudan beslenebilir özellikteki boksitlerin alt modül değeri ülkeden ülkeye, tesisten tesise farklılık göstermesine rağmen ortalama 7-8 aralığında değişmektedir.

2) Boksit cevherindeki yüksek silisin neden olduğu sorunların çözümüne yönelik: (i) Proses öncesinde tüvenan cevherinin reaktif silis içeriğini azaltma, (ii) Daha düşük soda içerikli desilikasyon ürünleri oluşumu için Bayer prosesi üzerinde bazı modifikasyonları denemek, (iii) Desilikasyon ürünlerinden sodanın geri kazanımı olmak üzere üç farklı yaklaşım bulunmaktadır.

3) Silis sorununa yönelik çeşitli yöntem ve teknikler geliştirilmiş olmasına rağmen, bu yöntemlerin uygulamadaki bazı teknolojik ve ekonomik zorluklarından dolayı, silis sorunu tam olarak çözüme kavuşturulamamıştır ve bu konudaki çalışmalar güncelliğini koruyarak devam etmektedir.

4) Geleneksel zenginleştirme yöntemleriyle silis uzaklaştırmanın başarısı önemli ölçüde boksit türü ve kökenine bağlı kalmaktadır. Örneğin, sedimanter kökenli ve pizolitik yapı gösteren boksitlerden silis uzaklaştırmada aşındırılmalı yıkama, gravimetrik ayırma gibi yöntemler başarılı sonuçlar verebilmektedir. Oysa masif yapıdaki boksitler söz konusu olduğunda fiziksel zenginleştirme yöntemleri etkisiz kalmaktadır.

5) Son yıllarda silis uzaklaştırmaya yönelik olarak yapılan boksit zenginleştirme çalışmaları içerisinde özellikle flotasyon yönteminin daha fazla önem kazandığı, bu yöntemle daha başarılı ve ümit verici bulgulara ulaşıldığı görülmüştür. Bu çalışmalarda ağırlıklı olarak diasporitik boksit cevherleri üzerine yoğunlaşmıştır. Bu tip cevherlerde boksit ile silis mineralleri arasında yaklaşık 20-200 μm tane boylarında yeterli serbestleşme meydana gelmektedir ve bu boyutlarda flotasyonla zenginleştirme mümkün olabilmektedir.

Boksit cevherinden silis uzaklaştırmada flotasyon işlemi iki şekilde uygulanabilmektedir. Direkt (düz) flotasyon işleminde boksit mineralleri yüzdürülerek köpükte toplanmakta, silis mineralleri ise pülp içerisinde bırakılarak bastırılmaktadır. Bu uygulamada boksit mineralleri için genellikle an-

yonik toplayıcılar kullanılmaktadır. Ters flotasyon işleminde ise bu defa silis mineralleri yüzdürülmemekte, boksit mineralleri ise bastırılmaktadır. Silis mineralleri için tercih edilen en yaygın toplayıcılar amin türü kimyasallardır. Bu konuda yapılan flotasyon çalışmalarında çoğunlukla ters flotasyonun tercih edildiği saptanmıştır. Silis giderimine yönelik bu çalışmalarda flotasyon mekanizmasına ve ürün kalitesine etki eden çeşitli parametrelerin etkisi ayrıntılı olarak incelenmiştir. Sonuçta, boksit flotasyonu başarısında en önemli faktörün uygun reaktif seçimi olduğu anlaşılmaktadır. Seçimliliği yüksek ve nispeten daha ucuz toplayıcı reaktif geliştirme çalışmaları devam etmektedir.

Endüstriyel ölçekte boksit flotasyonuna ilk olarak 2002 yılında Çin'de (Chalco Bauxite Mining Company, Zhongzhou-Henan) başlanmıştır. Düşük kalite (düşük modüllü) diasporik boksitlerin kullanıldığı bu tesiste flotasyonla yüksek modüllü boksit konsantresi elde edilebilmiştir. Tesis bazında başarılı sonuçların elde edildiği flotasyon yönteminin benzer oluşum gösteren diğer boksit cevherleri için de denenerek yaygınlaşması beklenmektedir.

6) Türkiye'deki mevcut boksit cevherlerinin zenginleştirilmesi konusunda literatüre yansıyan çalışma sayısı neredeyse yok denecek kadar azdır. Diğer taraftan Bayer prosesine beslenecek uygun kalitedeki boksit rezervlerinin hızla azalması, alüminyum ve alüminaya olan talebin yıldan yıla artması, üretim maliyetlerindeki beklenmedik artışlar dikkate alındığında özellikle yüksek silis içeriğinden dolayı kullanım imkanı olmayan düşük kalitedeki boksit rezervlerinin değerlendirilme olanaklarının yakın gelecekte gündeme gelmesi kaçınılmaz görünmektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'nce desteklenen 2016/97 nolu projenin bir parçası olarak hazırlanmıştır. Yazarlar, özellikle, silis sorunuyla ilgili kurumsal bilgi ve tecrübelerini bizlerle paylaşan ETİ Alüminyum A.Ş. Yetkililerine, Kalite-Kontrol Çalışanlarına, Ar-Ge Müdürlüğü Personeline ayrıca teşekkür ederler.

KAYNAKLAR

Ahmad I., Hartge, E. U., Werther, J., Wischnews-ki, R., 2014. Bauxite Washing For the Removal of Clay. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 21 (11), 1045-1051.

Amer, A. M., Abdel-Aal, E. A., 1996. Mineralogical Studies And Hydrometallurgical Processing of Egyptian Bauxite. Transactions of the Indian Institute of Metals, 49 (1-2), 25-28.

Anand, P., Modak, J.M., Natarajan, K.A., 1996. Bio-Beneficiation of Bauxite Using Bacillus Polymyxa-Calcium and Iron Removal. Int. Journal of Mineral Processing, 48 (1-2), 51-60.

Anon (a), 2014. Aluminium, Production and Consumption. <http://www.lme.com/en-gb/metals/non-ferrous/aluminium/production-and-consumption>. Son erişim tarihi: 16 Şubat 2014.

Anon (b), 2017. Alumina Production. <http://www.world-aluminium.org/statistics/alumina-production/>, Son erişim tarihi: 25 Aralık 2017.

Anon (c), 2001. DPT, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Metal Madenler Alt Komisyonu, Boksit Çalışma Grubu, 41.

Anon (d), 2017. Specification For Bauxite For Use in the Production of Alumina: Bıs Is 5953-1985 (R2008). <http://www.worldstdindex.com/soft4/3944269.htm>, Son erişim tarihi: 25 Aralık 2017.

Anon (e), 2010. Alümina Üretim Tesisinde Meydana Gelen Kabukların Oluşum Mekanizmasını Anlamak, Buharlaştırma Bataryalarında Ve Otoklav Ön Isıtıcılarında Kabuk Oluşumunu Önlemek. 1501 TÜBİTAK TEYDEB Projesi (Proje No: 3100088), ETİ Alüminyum A.Ş., Alümina Fabrikası Müdürlüğü.

Anon (f), 2011. Boksitten Gelen Silisyumun Fiziksel ve Kimyasal Reaksiyonlarla Uzaklaştırılması ve bu Yolla Alümina Üretiminde Kullanılan Kostik Miktarının Azaltılması. 1501 TÜBİTAK TEYDEB Projesi (Proje No: 3100309), Kostik Projesi Raporu, ETİ Alüminyum A.Ş., Alümina Fabrikası Müdürlüğü.

Balaz, P., 2003. Mechanical Activation in Hydro-metallurgy. International Journal of Mineral Processing, 72, 341-354.

- Ballentine, F., Lewellyn, M. E., Moffatt, S. A., 2011. Red Mud Flocculants Used in the Bayer Process. *Light Metals 2011* (Edited by: Stephen J. Lindsay, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), pp107-112.
- Barnes, M. C., Addai-Mensah, J., Gerson, A. R., 1999. The Solubility of Sodalite and Cancrinite in Synthetic Spent Bayer Liquor. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Eng. Aspects*, 157(1-3), 101-116.
- Birinci, M., Gök, R., 2018. Düşük Modüllü Metalurjik Boksit Cevherlerinin Zenginleştirme Olanaklarının Araştırılması. 2016/97 Nolu Proje Sonuç Raporu (Yayınlanmamış), İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi, Malatya.
- Chaves, P., Bergerman, M., Abreu, C. A. V., Bigogno, N., 1999. Concentration of Bauxite Fines Via Gravity Concentration. *R. Escola de Minas*, 62 (3), 277-281.
- Cote, M., Caudron, G., Tanguay J. 2012. High Purity Alumina (HPA) Market Potential and Orbite's Competitive Advantages. Orbite Alumina Inc. Special Report.
- Deng, L., Wang, S., Zhong, H., Liu, G., 2015. N-(6-(Hydroxyamino)-6-Oxo-hexyl) Decanamide Collector: Flotation Performance and Adsorption Mechanism to Diaspore. *Applied Surface Science*, 347, 79-87.
- Deng, L., Wang, S., Zhong, H., Liu, G., 2016. A Novel Surfactant 2-Amino-6-Decanamido-hexanoic Acid: Flotation Performance and Adsorption Mechanism to Diaspore. *Minerals Engineering*, 93, 16-23.
- Donaldson, D., Raahauge, B., 2013. *Essential Readings in Light Metals, Volume 1, Alumina and Bauxite* (Edited by Don Donaldson and Benny E. Raahauge). John Wiley & Sons Inc. Pub., p1188.
- Feng, G., Hong, Z., Guang-yi, L., Sheng-gui, Z., Liu-yin, X., 2009. Flotation of Aluminosilicate Minerals Using Alkylguanidine Collectors. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 19, 228-234.
- Fortin, S., Forté, G., 2007. Mechano-Activated Bauxite Behaviour. *Light Metals, Orlando/Florida*, pp.87-92.
- Gao, S. L., Li, X. A., Wei, D. Z., Fang, P., Jia, C. Y., Liu, W. G., Han, C., 2008. Beneficiation of Low-Grade Diasporic Bauxite With Hydrocyclone. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 18 (2), 444-448.
- Gen, H., Changchun, Z., Jiongtian, L., 2012. Effects of Different Factors During the Desilication of Diaspore By Direct Flotation. *International Journal of Mining Science and Technology*, 22, 341-344.
- Gerson, A. R., Zheng, K., 1997. Bayer Process Plant Scale: Transformation of Sodalite to Cancrinite. *Journal of Crystal Growth*, 171 (1-2), 209-218.
- Gibson, B., Wonyen, D. G., Chelgani, S. C., 2017. A Review of Pretreatment of Diasporic Bauxite Ores By Flotation Separation. *Minerals Engineering*, 114, 64-73.
- Gontijo, G. S., De Araújo, A. C. B., Prasad, S., Vasconcelos, L. G. S., Alves, J. J. N., Brito, R. P., 2009. Improving the Bayer Process Productivity-An Industrial Case Study. *Minerals Engineering*, 22 (13), 1130-1136.
- Groudeva, V.I., Groudev, S.N., 1983. Bauxite Dressing by Means of Bacillus Circulans. *Travaux (ICSOBA)*, 13 (18), 257-263.
- Habashi, F., 1999. *A Textbook of Hydrometallurgy. Métallurgie Extractive Québec Pub., Canada*, 739.
- Hai-pu, L., Sha-sha, Z., Hao, J., Bin, L., Xing, L., 2011. Effect of Degree of Substitution of Carboxymethyl Starch on Diaspore Depression in Reverse Flotation. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 21, 1868-1873.
- Hao, J., Long-hua, X., Yue-hua, H., Dian-zuo, W., Chang-kai, L., Wei, M., Xing-jie, W., 2011. Flotation and Adsorption of Quaternary Ammonium Cationic Collectors on Diaspore And Kaolinite. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 21, 2528-2534.
- Hill, V. G., Sehnke, E. D., 2006. *Bauxite, Industrial Minerals & Rocks: Commodities, Markets, and Uses* (Edited by Kogel, J. E.). Published by SME, Colorado, USA, pp227-261.
- Hu, Y., Liu, X., Xu, Z., 2003. Role of Crystal Structure in Flotation Separation of Diaspore From Kaolinite, Pyrophyllite and Illite. *Minerals Eng.* 16, 219-227.

- Hu, Y., Chen, P., Sun, W., 2012. Study on Quantitative Structure-Activity Relationship of Quaternary Ammonium Salt Collectors For Bauxite Reverse Flotation. *Minerals Engineering*, 26, 24-33.
- Huang, Z., Zhong, H., Wang, S., Xia, L., Liu, G., 2013. Comparative Studies on Flotation of Aluminosilicate Minerals With Gemini Cationic Surfactants BDDA and EDDA. *The Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 23, 3055-3062.
- Indrajith de Silva, H., 2013. Recovery of Desilication Product in Alumina Industry. PhD Thesis, The University of Queensland, Australia.
- Jamialahmadi, M., Müller-Steinhagen, H., 1998. Determining Silica Solubility in Bayer Process Liquor. *The Journal of The Minerals (JOM), Metals & Materials Society (TMS)*, 50 (11), 44-49.
- Jian, G., 2010. A Novel Depressor Useful For Flotation Separation of Diaspore and Kaolinite. *Mining Science and Technology*, 20, 292-295.
- Jiang, Y., Zhao, B., Zhou, X., Zhou, L., 2010. Flotation of Diaspore and Aluminosilicate Minerals Applying Novel Carboxyl Hydroxamic Acids As Collector, *Hydrometallurgy*, 104, 112-118.
- Jiang, Y., Li, W., Feng, R., 2011. Preparation and Performance of 4-Alkyl-4,4-Bis (Hydroxycarbonyl) Carboxylic Acid For Flotation Separation of Diaspore Against Aluminosilicates. *Miner. Eng.* 24, 1571-1579.
- Jiang, Y., Pan, Y., Chen, D., Wang, F., Yan, L., Li, G., Xue, Y., 2012(a). A Theoretical Study of The Effect of Carboxyl Hydroxamic Acid on the Flotation Behavior of Diaspore and Aluminosilicate Mineral. *Clays and Clay Minerals*, 60 (1), 52-62
- Jiang, Y., Li, X., Feng, R., Chen, D., Li, J., 2012(b). Novel alkyl bis(hydroxycarbonyl) propionic acids for flotation separation of diaspore against aluminosilicate minerals. *Separation and Purif. Tech.*, 87, 135-141.
- Jiang, H., Sun, Z., Xu, L., Hu, Y., Huang, K., Zhu, S., 2014. A Comparison Study of the Flotation and Adsorption Behaviors of Diaspore and Kaolinite With Quaternary Ammonium Collectors. *Minerals Engineering*, 65, 124-129.
- Kirwan, L. J., 2009. Investigating Bauxite Residue Flocculation by Hydroxamate and Polyacrylate Flocculants Utilising the Focussed Beam Reflectance Measurement Probe. *International Journal of Mineral Processing*, 90 (1-4), 74-80.
- Kurusu, R.S., Chaves, A.P., Andrade, C.F., Abreu, C.A.V., 2009. Concentration of Bauxite Fines Via Froth Flotation. *REM: R. Esc. Minas*, 62 (3), 271-276.
- Li, Y., Chen, D., 1979. Beneficiation of Diaspore-Kaolinite Bearing Bauxite by Flotation. *Acta Metallurgica Sinica*, 15 (3), 319-322.
- Li, H., Zhang, S., Jiang, H., Hu, Y., Wang, D., 2010. Selective Depression of Diaspore With Waxy Maize Starch. *Minerals Engineering*, 23, 1192-1197.
- Liu, J., Wang, X., Lin, C., Miller, J. D., 2015. Significance of Particle Aggregation en the Reverse Flotation of Kaolinite From Bauxite Ore. *Minerals Engineering*, 78, 58-65.
- Liu, W., Sun, W., Hu, Y., 2012. Effects of Water Hardness on Selective Flocculation of Diasporic Bauxite. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 22 (9), 2248-2254.
- Liu, C., Feng, A., Guo, Z., 2016. Investigation and Optimization of Use of Anionic Collectors in Direct Flotation of Bauxite Ores. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 52 (2), 932-942.
- Liu, C., Ansheng, F., Zhenxu, G., Xuefeng, C., Yuehua, H., 2011. Flotation Behavior of Four Dodecyl Tertiary Amines as Collectors of Diaspore And Kaolinite. *Min. Sci. Technol. (China)* 21, 249-253.
- Liu, G., Zhong, H., Hu, Y., Zhao, S., Xia, L., 2007. The Role of Cationic Polyacrylamide in the Reverse Flotation of Diasporic Bauxite. *Minerals Eng.*, 20, 1191-1199.
- Liu-yin, X., Hong, Z., Guang-yi, L., Shuai, W., 2009. Utilization of Soluble Starch as A Depressant For The Reverse Flotation of Diaspore From Kaolinite. *Minerals Engineering*, 22, 560-565.
- Liu-yin, X., Hong, Z., Guang-yi, L., 2010. Flotation Techniques For Separation of Diaspore From Bauxite Using Gemini Collector and Starch Depressant. *The Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20, 495-501.
- Longhua, X., Faqin, D., Houqin, W., Jing, L., Zhen, W., Jinming, W., 2016. Surface Crystal Chemistry In Selective Flotation of Diaspore From Kaolinite Using Anionic Collector. *Acta Mineral. Sin.* 36 (2), 265-270.

- Lozej, K. P., Gow, N. N., 1993. Bauxite, *Geoscience Canada*, 20 (1), 9-16.
- Marino, S.L., 2012. The Flotation of Marginal Gibbsite Bauxite Ores from Paragominas-Brazil, (Master's thesis), The University of Utah, Department of Metallurgical Engineering, 1-108.
- Massola, C.P., Chaves, A.P., Lima, J.R.B., Andrade, C.F., 2009. Separation of Silica From Bauxite Via Froth Flotation. *Minerals Engineering*, 22 (4), 315-318.
- McCormick, P.G., Picaro, T., Smith, P.A.I., 2002. Mechanochemical Treatment of High Silica Bauxite With Lime. *Minerals Engineering*, 15 (4), 211-214.
- Mehrotra, S. P., Alex, T. C., Greifzu, G., Kumar, R., 2016. Mechanical Activation of Gibbsite and Boehmite: New Findings and their Implications, *Trans. of the Indian Institute of Metals*, 69 (1), 51-59.
- Mucsi, G., Csöke, B., Solymár, K., 2011. Grindability Characteristics of Lateritic and Karst Bauxites. *Int. Journal of Mineral Processing*, 100(3-4), 96-103.
- Papoutes, A., 1999. Beneficiation Plant For the Bauxite of Silver & Baryte Ores Mining Co. S. A. , *Travaux de l'ICSIBA*, No.30, pp. 85-88.
- Pawlek, F., Kheiri, M.J., Kammel, R., 1992. The Leaching Behaviour of Bauxite During Mechano-Chemical Treatment. *Proce. of TMS Light Metals*, 91-95.
- Qiu, G., Jiang, T., Li, G., Fan, X., Huang, Z., 2004. Activation and Removal of Silicon In Kaolinite by Thermochemical Process. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 33 (2), 121-128.
- Rao, M. B. S., Das, B., Mohapatra, B. K., Paul, A. K., 1996. Beneficiation of Titanium Minerals From Sand Rejects of an Alumina Refinery Plant by Gravity Separation. *Powder Handling and Pro.*, 8 (4), 351-353.
- Rayzman, V.L., Aturin, A. V., Pevzner, I. Z., Sizyakov, V. M., Ni, L. P., Filipovich, I. K., 2003. Extracting Silica and Alumina From Low Grade Bauxite. *Journal of the Minerals Metals & Materials Society*, 55 (8), 47-50.
- Rodrigues, O.M.S., Peres, A.E.C., Henriques, A.B., Amorim, B.G., 2016. Kaolinite Removal From Bauxite By Flotation. *International Engineering Journal (Former Title: REM-Revista Escola de Minas)*, 69 (3), 349-353.
- Rousseaux, J. M., Verschuur, H., Flores, P., Buntensch, S., Donhauser, F., 2006. Beneficiation of High Quartz Content Bauxite From Los Pijiguaos. *Proceedings of TMS Light Metals*, pp.47-52.
- Sadler, L.Y., Venkataraman, C., 1991. A Process For Enhanced Removal of Iron From Bauxite Ores. *Int. Journal of Mineral Processing*, 31 (3-4), 233-246.
- Sanjun, L., Wenqing, Q., Tiefeng, P., Yuehua, H., 2013. Flotation Mechanism of Octylic Hydroxamic Acid on Diaspore. *Chinese J. of Geochemistry*, 32, 191-194.
- Sheng-gui, Z., Hong, Z., Guang-yi, L., 2007. Effect of Quaternary Ammonium Salts on Flotation Behavior of Aluminosilicate Minerals. *J. Central South University of Tech.*, 14 (4), 500-503.
- Smith, P., 2017. Reactions of Lime Under High Temperature Bayer Digestion Conditions. *Hydrometallurgy*, 170, 16-23.
- Smith, P., 2009. The Processing of High Silica Bauxites-Review of Existing and Potential Processes. *Hydrometallurgy*, 98, 162-176.
- Stamboliadis, E.Th., Kailis, G. 2004. Removal of Limestone From Bauxite by Magnetic Separation. *The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection*, 4 (2), 84-90.
- Thella, J.S., Mukherjee, A.K., Srikakulapu, N.G., 2012. Processing of High Alumina Iron Ore Slimes Using Classification And Flotation. *Powder Tec.*, 217, 418-426.
- Tizon, E.; Clerin, P.; Cristol, B. 2004. Effect of Predesilication and Digestion Conditions on The Silica Level in Bayer Liquor. *Light Metals*, 9-14.
- Tromans, D. ve Meech, J.A., 2001. Enhanced Dissolution of Minerals: Stored Energy, Amorphism and Mechanical Activation. *Minerals Engineering*, 14 (11), 1359-1377.
- Wang, Y., Hu, Y., He, P., Gu, G., 2004. Reverse Flotation For Removal of Silicates From diasporic-Bauxite. *Minerals Engineering*, 17, 63-68.
- Wang, Y., Huang, C., Hu, Y., Lan, Y., 2008. Beneficiation of Diasporic-Bauxite Ore By Selective Flocculation With A Polyacrylate Flocculant. *Minerals Engineering*, 21 (9), 664-672.

- Wang, Y., Feng, Y., Zhang, Q., Lu, D., Hu., Y., 2017. Flotation Separation of Diaspore From Aluminosilicates Using Commercial Oleic Acids of Different Iodine Values. *Int. Journal of Mineral Processing*, 168, 95-101.
- Xia, L., Zhong, H., Liu, G., Huang, Z., Chang, O., 2009. Flotation Separation of the Aluminosilicates From Diaspore By A Gemini Cationic Collector. *Int. Journal of Mineral Processing*, 92, 74-83.
- Xiang-qing, C., Yue-hua, H., Yu-hua, W., Dao-lin, X., 2005. Effects of Sodium Hexmetaphosphate on Flotation Separation of Diaspore and Kaolinite. *Journal of Central South University of Technology*, 12 (4), 420-424.
- Xu, Z., Plitt, V., Liu, Q., 2004. Recent Advances in Reverse Flotation of Diasporic Ores-A Chinese Experience. *Minerals Engineering*, 17, 1007-1015.
- Xu, L., Hu, Y., Dong, H., Gao, Z., Wu, H., Wang, Z., 2014. Anisotropic Adsorption of Oleate On Diaspore and Kaolinite Crystals: Implications For Their Flotation Separation. *Applied Surface Science*, 321, 331-338.
- Xue-feng, C., Li-min, Z., Yue-hua, H., Chang-miao, L., Kui, O., 2008. Synthesis of N, Ndiethyl Dodecyl Amine and Its Flotation Properties on Bauxite. *J. Central South University of Tech.*, 15, 188-192.
- Yilmaz, K., Birol, B., Saridede, M.N., Yiğit, E., 2015. Pre-Beneficiation of Low Grade Diasporic Bauxite Ore By Reduction Roasting. *World Academy of Science, Engineering and Technology, Int. Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*, 9 (9), 1075-1078.
- Yu, X., Wang, H., Wang, Q., Feng, B., Zhong, H., 2016. Flotation of Low-Grade Bauxite Using Organosilicon Cationic Collector and Starch Depressant. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 26, 1112-1117.
- Yue-hua, H., Kui, O., Xue-feng, C., Li-min, Z., 2008. Flotation of Kaolinite and Diaspore With Hexadecyl Dimethyl Benzyl Ammonium Chloride. *J. Central South University of Tech.*, 15, 378-381.
- Yu-hua, W., Yue-hua, X., Xiao-wen, L., 2003. Flotation De-Silicating From Diasporic-Bauxite With Cetyl Trimethylammonium Bromide. *J. Central South University of Tech.*, 10 (4), 324-328.
- Yu-hua, W., Chuan-bing, H., Yue-hua, H., Ye-min, H., Ye, L., 2008. Beneficiation of Diasporic-Bauxite Ore By Selective Flocculation With A Polyacrylate Flocculant. *Minerals Engineering*, 21, 664-672.
- Yu-hua, W., Daxiang, S., Liguang, W., Yulin, Z., 2011. Effects of Sodium Tripolyphosphate And Sodium Carbonate on the Selective Flocculation of Diasporic-Bauxite in the Presence of Calcium And Magnesium Ions. *Minerals Engineering*, 24, 1031-1037.
- Yu-ren, J., Zhi-gang, Y., Yun-lai, Y., Xiao-hong, Z., 2010. Synthesis and Collecting Properties of Novel Carboxyl Hydroxamic Acids For Diaspore and Aluminosilicate Minerals. *Miner. Eng.*, 23, 830-832.
- Zhang, X., Fang, J., Liu, D., 2012. Application Of Intensifying Secondary Concentration Technology en Reverse Flotation of Bauxite. *Applied Mechanics and Materials*, 161, 6-10.
- Zheng, K., Gerson, A. R., Addai-Mensah, J., Smart, R. St.C., 1997. The Influence of Sodium Carbonate on Sodium Aluminosilicate Crystallisation and Solubility in Sodium Aluminate Solutions. *Journal of Crystal Growth*, 171 (1-2), 197-208.
- Zhong, H., Liu, G., Xia, L., Lu, Y., Hu, Y., Zhao, S., Yu, X., 2008. Flotation Separation of Diaspore From Kaolinite, Pyrophyllite and Illite Using Three Cationic Collectors. *Minerals Engineering*, 21, 1055-1061.