

Sülfürlü Bakır Cevherleri ve Cevher Zenginleştirme Yönünden Problemleri

Özer AYIŞKAN*

ÖZET :

Sülfürlü bakır cevherleri çeşitli yapıda yataklarda, değişik miktarda diğer mineralleri (bilhassa pirit, çinkoblend ve galenit) ihtiva etmektedirler.

Bu yazıda Türkiye'de bulunan yataklar gözönünde tutularak, bakır cevherleri, mineral muhtevalarına ve yapısal karakterlerine göre, gruplandırılmaya çalışılmıştır.

Her grup için teknolojik açıdan problemler belirtilmeye çalışılarak, gerekli zenginleştirme yöntemleri tartışılacaktır.

SÜLFÜRLÜ BAKIR CEVHERLERİNDE TENOR

Bakırın fiyatının diğer metallere kıyasla hayli yüksek (kurşun ve çinkonun birkaç katı) ve izabesinin nispeten ucuz oluşu, çok düşük tenördeki yatakların dahi işletilebilmesini imkân dahiline koymuştur.

Bütün bakır yataklarında bakır sülfür mineralleri, diğer mineraller, (bilhassa pirit) yanında ancak zayıf bir dağılım şeklinde kalmaktadır. Dünyada işletilen cevher tenörleri, semantasyonla zenginleşmiş kısımlar hariç, % 0.8 - 4 arasında değişmekte ve ortalama % 0.9-1 Cu civarında kabul edilebilmektedir.

Kanada, Amerika Birleşik Devletleri gibi madencilik sektöründe ileri bazı ül-

kelerde, çok daha düşük tenörlü yataklar, dev işletmeler sayesinde kârlı olarak çalıştırılmaktadır.

Misal olarak Brenda Mine (British Columbia) verilebilir. Burada cevher % 0.183 Cu, % 0.049 Mo tenörlerindedir. Yatak, 177 milyon ton gibi çok büyük rezervi sayesinde günde 24.000 tonluk bir işletmeye tâbi tutulmakta ve senede yatırım tutarının 1/4 ü kadar (15 milyon dolar) kâr sağlamaktadır.

Bakır Hatlarındaki artışlara paralel olarak dünyanın diğer ülkelerinde de işlenilebilir cevher tenorunun daha da düşürülebileceği tabiidir.

KONSANTRE SATIŞ ŞARTLARI

Bakır cevherlerinin dünya piyasasında satılabilmesi için asgarî % 20 Cu seviyesine konsantre edilmeleri gerekmektedir.

Konsantre içerisindeki **empürterler'**den bazıları satış sırasında cevhere diğer ilâve ettirmekte, diğer bazıları ise ceza tatbiki dolayısıyla fiyatı düşürmektedir. Bu empürterler özetle aşağıda belirtilmiştir :

1 — Altın - gümüş : Fiatları ufak bir indirimle konsantre fiyatına eklenir. (Altın için tonda 1 veya 0.5 gramın, dışındaki kısım, gümüşün % 98'i ödenir.)

2 — Fazla Silis : Cevherin erimesini güçleştirme nedeniyle istenmez, an-

(*) Dr. Maden Yük. Mühendisi, M.T.A. Enstitüsü, Teknoloji Şubesi - ANKARA.

cak % 40 Cu dan daha zengin konsantrelerde, veya direkt olarak konvertelere verilebilecek cevherlerde, faydalıdır, hat-tâ prim alabilir.

3 — Demir, genellikle istenilen bir **empürtedir.**

4 — Antimuan, Arsenik, Bizmut ve kalay toplamının Avrupaya satılacak cevherlerde % l'i, Amerika'ya satılacaklarda % 3'ü geçmemesi gerekir. % 1-2 ye kadar arsenikli cevher ceza kesilerek alınır. Daha zengin arsenik ihtivaları ise cevherin reddine sebep olabilir.

5 — Nikel ve kobalt muhtevaları da cezayı gerektirir.

6 — % 8 in üzerindeki çinko, cezayı gerektirir, (izabe işlemini güçleştirmektedir.)

7 — Klor % 0.5 e kadar kabul edilebilir, (yarım ünite klora karşılık 1 ünite bakır düşürülerek). Bundan fazla klor ihtiva eden cevherler kabul edilmeyebilir.

KONSANTRASYONUN AMACI VE BU YÖNDEN BAKIR CEVHERLERİNİN GRUPLANDIRILMASI

Düşük tenörlü cevherlerin satılabilir konsantreler haline dönüştürülmesi şüphesiz teknolojik başarıya, ve bunun yanında ton konsantrenin maliyetine bağlıdır.

Hedef, tabiatıyla, konsantrasyon sonucu en yüksek kân sağlamaktır. Bu ise başlıca 3 faktörün mukayesesi ile elde edilebilir :

- 1 — Konsantrenin zenginliği ve saflığı;
- 2 — Metal kurtarma randımanı;
- 3 — Zenginleştirme maliyeti.

Bütün bu değerler ham cevherin mineral muhtevası ve yapısıyla son derece yalandan ilgilidir. Cevher içerisindeki yabancı mineraller arttıkça, zenginleş-

tirme prosesinin gittikçe komplike olacağı, konsantre randıman ve tenörlerinin etkileneceği ortadadır.

Buna paralel olarak maliyet artacak yabancı minerallerin de ayn konsantreler halinde değerlendirilmeleri gerekecektir.

Diğer yönden bazı zayıf cevherler, konsantreleri içerisindeki prim getiren empürteler sayesinde rantabl oldukları gibi, diğer çok daha zengin bazı cevherler, konsantreleri içerisinde kalan ve cezayı gerektiren empürteler dolayısıyla rantabl olmayabilir.

Şu halde sülfürlü bakır yataklannın değerlendirilmesinde çok önemli bir husus, bu yataklann mineral muhtevalarıdır.

Türkiye'de bulunan yataklar göz önünde tutularak sülfürlü bakır cevherleri, mineral muhtevalarına ve yapısal karakterlerine göre aşağıdaki şekilde gruplanmaya ve örneklenmeye çalışılmıştır.

1 — Bakır - Pirit (+ Pirotit) cevherleri

2 — Bakır - çinko - pirit (+ pirotit) cevherleri

3 — Kompleks cevherler (Bakır, kurşun, çinko, arsenopirit cevherleri.)

4 — Bakır - Molibden cevherleri

5 — Bakınn mevcut olduğu sülfürlü cevherler.

Bunlardan son ikisi üzerinde, Türkiye'de henüz bu tipte önemli yataklann tespit edilmediği nedeniyle durulmamacaktır.

1 — BAKIR VE PİRİTLİ CEVHERLER :

Bakır ve pirit mineralleri dışında pratik olarak başka mineraller ihtiva etmeyen cevherlerdir. Kompakt ve Emprenye tip cevherler olmak üzere 2 grupta incelenebilir.

1/1 Kompakt piritli cevherler.

Esas gangı piritin teşkil ettiği genellikle başka maddeler ihtiva etmeyen cevherlerdir. (Misal küre piritli bakır cevherleri, ve Lohanos yatağının bir kısmı).

Cevher zenginleştirme yönünden problemleri, bakırın piritten ayrılması, artığın pirit konsantresi olarak değerlendirilmesidir. Eğer belirli bir yüzde yabancı madde (ana taş, silikatlar v.s.) mevcutsa, piritin ayrıca artıktan yüzdürülmesi gerekecektir.

1/2 Emprenye piritli cevherler.

Pirit ihtivaları kompakt cevhere oranla düşüktür. (Misâl Murgul-anayatak, Murgul-Çakmakkaya, Ergani Maden ve Kızılkayalar cevherleri)

Bu tip cevherlerde başlangıçta kollektif sülfürlü cevher flotasyonuna gidilerek faydalı mineraller gangtân ayrılır, ikinci bir flotasyonla bakır - pirit ayrılması sağlanır.

Adı geçen flotasyon işlemlerinde şüphesiz çok çeşitli yöntemler bahis konusudur. Ancak genellikle uygulama kollektif sülfür mineralleri flotasyonunda pH = 7-7.5 un altında çeşitli kollektörlerle yüzdürmek ve selektif ayırmada piriti kireçle (veya kireç ile birlikte pek az siyanürle) yüksek pH ta (11 veya daha fazla) bastırmak tarzında yapılır.

Bastırılmış piritin yüzdürülmesinde ise eğer düşük pH'ta bastırma sağlanabilmiş ise (1/1) ilâve edilecek biraz fazlaca kollektör ile yüzdürme sağlanabilir, veya yüzdürme sodyum sülfürle aktifleştirmeyi takiben yapılır.

Fazla miktarda kireç ile bastırılmış cevherlerde ise piritli artığın «thickener»den geçerek serbest alkali iyonlar ihtiva eden sudan ayrılması gereklidir.

Bundan sonraki işlem asid ortamda pirit flotasyonu olabileceği gibi, piritin sodalı (Na₂ CO₃) ortamda, bakır sülfat ile aktifleştirildikten sonra yüzdürülmesi şeklinde de olabilir.

Piritli bakır cevherlerinde göz önünde tutulacak en önemli ekonomik faktörler, şüphesiz öğütme inceliği, ve tekniği (direkt veya kademeli öğütme), bunun yanında artıktaki ve pirit konsantresindeki bakır kaçaklarıdır.

Piritli kısımların ihtiva ettiği değerli mineraller (meselâ altın), bunların bakırdan ayrılmamasını gerektirebilir, ya da pirit konsantresindeki altın siyanürizasyon metodlarıyla elde edilmelidir.

2 — Bakır - Çinko - Pirit Cevherleri.

Çinkolu bakır cevherlerinin esas mineralleri kalkopirit, kalkozin, sfalerit, pirit veya pirotit'tir. (Tablo 1) ikinci derecede önemli mineraller olarak bornit, gibi kompleks sülfürler görülür. (Misâl Çayeli ve Lahanos yatakları cevherleri).

Bu tip cevherlerin optimum değerlendirilmeleri ancak 3 ayrı konsantre (bakır - çinko - pirit) üretimi şeklinde mümkündür. Çünkü bakır konsantresine karışan çinko yukarıda, konsantre satış şartlarında görüldüğü gibi istenmeyen, zararlı bir maddedir.

Konsantreye karışan çinkonun bir kısmı bakır izabesi sırasında reverber fırınlarında uçmakta, kayıp olması yanında, problemler yaratmaktadır.

Reverberden mat içerisinde kalarak ayrılan diğer kısım çinko konverter cürufunun refrakter özelliklerini arttırarak metallurji işlemini güçleştirmektedir.

Çinkonun bakır konsantresi içerisinde kalmasının yarattığı bu problemler yanında bakırın çinko konsantresi içerisinde kalmasında aynı derecede arzu edilmeyen bir husustur. Çinko konsantresine karışan bakır da değerini kaybeder. Ayrıca çinkonun hidrometallurjik yolla değerlendirilmesinde problemler çıkarır.

Bu nedenle çinkolu bakır cevherlerinin selektif flotasyonla 3 ayrı konsantre (bakır - çinko ve pirit) halinde ayrılmasına çalışılmaktadır.

Tablo : 1**SÜLFÜRLÜ BAKIR MİNERALLERİ**

Adı	Formülü	Teorik Bakır muhtevası
Kalkopirit	$CuFeS_2$	% 34.5
Kalkosit	Cu_2S	% 79.8
Bornit	Cu_5FeS_4 , Cu_3S	% 55.5
Kovelit	CuS	% 64.4
Tenantit	$3Cu_2S \cdot AS_2S_3$	% 57.5 (değişir)
Tetraedrit	$3CuS \cdot Sb_2S_3(Fe, Zn)$	% 52.1 (değişir)
Enarjit	Cu_3AsS_4	% 48.3

Dünyanın çeşitli yerlerindeki uygulamalarda bu ayırmada muaffak olabilmek için değişik flotasyon yöntemleri ve çok geniş reaktif kombinasyonları tatbik edilmektedir.

Ancak halen bu tip cevherlerin pek çoğu için tatminkâr zenginleştirme sonuçları elde edilememiştir. Bunun nedenleri aşağıda gösterilen şekilde açıklanabilir :

a) Üretilen bakır konsantreleri içinde kalan çinkonun problem teşkil etmeyecek sınırın altına düşürülmesi teknolojik olarak güçtür.

b) Üretilen çinko konsantreleri içerisinde az bakır kalması nispeten kolaydır, ancak bu durumda zengin bir çinko konsantrisiyle (% 50 Zn ve yukarısı) elde edilen çinko randımanları ekseriya düşük kalmaktadır. Meselâ Amerika Birleşik Devletlerindeki Çinko - Bakır tesislerinin, % 30'unda bu randıman % 50'nin altındadır, ve sadece % 10'unda randıman % 80 veya daha fazlasına ulaşabilmektedir.

Bakır - Çinko ayrılmasında karşılaşılan güçlükler önemli ölçüde minerallerin birbirleri içerisinde çok ince girişimler halinde olmasına ve çinkonun başlıca minerali olan, çinkoblend'in bakır iyonları tarafından aktifleştirilmesine bağlanabilir.

Aktifleşen çinkoblend yüzmekte ve bakır konsantrisine karışmaktadır.

Diğer bir zorlukta, çinkoblendi bastırmakta kullanılacak, selektif reaktiflerin hemen hepsinin, aynı zamanda bakır sülfür mineralleri üzerinde de bastırma etkisinin bulunmasıdır.

Sülfürdü bakır minerallerinden bazıları, bilhassa sekonder oluşumları, flotasyon sırasında okside olarak, bakır iyonu teşekkülüne sebep olurlar. Bakır iyonları ortamdaki çinkoblendi aktifleştirdikleri gibi, bir diğer etkisinde ortamdaki reaktiflerle kompleksler yaparak bunların bastırma etkilerini yok etmektedir.

Dolayısıyla Çinko bakır köpüğüne karışmakta, konsantrasyonda tatminkâr sonuçlara ulaşmak diğer tiplere kıyasla hayli güç olmaktadır. Bu tip cevherlerde uygulanabilecek flotasyon yöntemleri aşağıda özetlenmektedir :

a) Sülfürlü mineralleri kolektif flotasyonla gangtan ayırdıktan sonra, yeniden öğütmek ve selektif flotasyon uygulamaları ile ayırmak;

b) Önce bakır, sonra (çinko+pirit) konsantrisi olarak artığı atmak, en sonunda da çinko ile piriti ayırmak.

c) önce bakır ve çinkoyu birlikte yüzdürmek, sonradan yeniden öğütmelemlerle köpükten Bakırla çinkoyu, ve artıktan piritle gangı ayırmak;

d) Direkt selektif flotasyon yoluyla, önce bakır, sonra çinko ve nihayet pirit konsantrelerini yüzdürmek şeklinde özetlenebilir. Genellikle bütün bu yöntemler, çinkonun siyanürler, sodyum sülfid, çinko sülfat veya bunların kombinasyonları gibi reaktiflerle bastırılması esasına dayanmaktadır. Bastırma reaktifleri fazla miktarda ve devamlı verilerek bakır iyonlarının menfi etkisi önlemeye çalışılmaktadır.

Kireç ve soda gibi diğer bazı reaktifler flotasyon ortamının çinko-bakır ayırmasına müsait olmasını temin ve aynı zamanda piriti pasif halde tutabilmek için kullanılmaktadır.

3 — KOMPLEKS CEVHERLER :

Bakır, kurşun, çinko, pirit veya arsenopiritli cevherlerdir. (Misal Harşit Köprübaşı, Koyulhisar Sisorta ve Artvin-Şavşat Maden cevherleri)

Bu tip cevherlerde problem ilk bakışta daha da zorlaşmıştır. Kurşun'un (genellikle galenit şeklinde) bünyeye gir-

mesi ile, dörtlü bir ayırmaya gidilmesi, bakır, kurşun, çinko ve pirit konsantreleri üretilmesi gerekmektedir.

Bakır-Çinko cevherlerinde belirtilenler yanında, kurşunun da diğer konsantrelere karışması önlenmeli, gereken temizlikte bir de kurşun konsantresi üretimine çalışılmalıdır.

Kurşun konsantresi mümkün olduğu ölçüde çinkosuz, karşıt olarak çinko konsantresinde mümkün olduğu kadar kurşunsuz olmalıdır.

Ekseri cevherlerde çinko tenorunun kurşun'a oranla çok daha yüksek oluşu, ve galenitin flotasyon karakterleri dolayısıyla hemen bütün proseslerde kurşun çinkodan önce yüzdürülmektedir. Dolayısıyla alınacak bütün tedbirlere rağmen (minerallerin tam serbestleşmesini sağlayacak öğütme iriliği ve selektif çinko bastırıcılarının optimum miktarlarda kullanılması gibi) kurşun konsantrelerinde bir miktar çinko kalmaktadır. Bu nedenle kurşun konsantreleri kalite olarak aşağıdaki 5 grupta toplanır :

	% Pb (minimum)	% Zn (maximum)	% Cu (maximum)
KSO	70	2,5	» 1,5
KSİ	60	8,0	2
KS2	50	10,8	4
KS3	40	12	4
KS4	30	12	4

Kurşun konsantresindeki bakır genellikle çok zararlı bir madde olarak görülmez.

Ancak kurşun izabesi sırasında fazladan işlemleri gerektirmesi, dolayısıyla izabeyi zorlaştırması nedeniyle, kurşun konsantrelerinin bakır muhtevaları hakkında da kısıtlamalar konulmuştur.

Bu nedenle flotasyonda Bakır - kurşun ayırması önem kazanır. Ayırma işlemi genellikle bakırın bastırılması, kurşun'un yüzdürülmesi tarzında yapılır. Ancak cevherde yukarıda bahsi geçen

ve flotasyon ortamında bakır iyonları meydana getiren (bakır minerallerini aktifleştirecektir.) Sekonder bakır minerallerin bulunması halinde, kurşun bastırılarak bakırın yüzdürülmesine gidilir. Genellikle bakırın bastırılmasında siyanürler, kurşunun bastırılmasında da bikromat kullanılır.

Görüldüğü gibi kompleks cevher flotasyonunda en fazla etkileyen ve zorlaştıran hususlardan biri cevher içerisindeki sekonder bakır sülfür minerallerinin varlığıdır (Ref 7).

Hidrotermal - flonien tip yataklardaki, genellikle kalkopirit - galenit - çinko blend - pirit yapısındaki, primer cevherlerde, bu nedenle selektif flotasyonda nispeten daha az problemlerle karşılaşmaktadır (Ref 5-6).

Kompleks cevherlerin flotasyonunda esas olarak 2 metod geliştirilmiştir :

1 — Bakır ve kurşunun birlikte yüzdürülmesini takiben artıktan çinko ve piritin ayrı ayrı alınması, daha sonra bakırla kurşunun ayrılması;

2 — Diğerleri bastırılarak önce ba-

kırın, sonra kurşunun ve nihayet çinkonun aktifleştirilerek yüzdürülmesi tekniği. Bu proseste kullanılan reaktifler Çinko-Bakır ayırımında kullanılanlar yanında, galeni bastırmak için faydalanılan SO₂ gazı, (ortamda sülfüroz asit teşekkülü ile galeni bastırır) ve nişastadır.

Kompleks cevherlerden üretilen bakır, çinko ve pirit konsantreleri tenor ve yabancı madde muhtevalarına göre, satış cevheri olarak aşağıdaki guruplamaya tabidir :

Bakır konsantrelerinde satış cevheri gurupları:

	% Cu Minimum	% Pb maximum	% Zn maximum
KM1	20	7	6
KM2	16	10	14
KM3	14	9	10
KM4	11	15	19

Çinko konsantrelerinde satış cevheri gurupları:

	% Zn minimum	% Fe maximum
KTS1	53	7
KTS2	50	9
KTS3	45	12
KTS4	40	16

Çinko konsantrelerinde satış cevheri gurupları :

	% S Minimum
KSF 1	47
KSF 2	45 (% 1 den az Zn+Pb)
• • • " KSF 3	42 % 3.8 den az nem
KSF 4	38

SONUÇ:

Türkiye'de şimdiki halde tespit edilmiş sülfürlü bakır yatakları üç ana gurupta toplanmış ve zenginleşme yöntemleri tartışılmıştır :

1 — Bakır - Pirit cevherlerinde konsantrasyon sorunu, bakırla piritin ayrılmasını sağlamak olup nisbeten kolaydır.

Artıktaki ve pirit konsantresindeki bakır kaçaklarını önlemek, en önemli problemlerdir.

2 — Bakır - Çinko - Pirit cevherlerindeki zenginleştirme problemleri diğerlerine nispetle büyük ölçüde zordur. Çinkonun bakır konsantresine karışması, çinko değerinin kaybolması yanında.

Türkiye'nin halihazır bakır izabe tesislerinde önemli problemler yaratacak görünüştedir.

3 — Kompleks cevherlerin (Bakır-Kurşun - Çinko - Pirit) selektif ayırmasında şüphesiz büyük problemler mevcut olmakla birlikte, bu tipteki (sekonder bakır mineralleri ihtiva etmeyen) filonien cevherlerde selektif ayırma, bakır-çinko cevherlerine, oranla, nispeten daha kolay görülmektedir.

BİBLİYOGRAFİK TANITIM :

- 1 — **E. RAGUİN** Geologie des Gites Minéraux 1961
- 2 — **FROTH FLOTATION** 50 th. Anniversary Volume 1962
- 3 — **GLEMBOTSKI** Flotatsiya Moscow - 1961
- 4 — **BRENDE MINE** (British Columbia Mining Magazine V-126 No. 6)
- 5 — **O. AYIŞKAN** Koyulhisar - Sisorta Kompleks Cu-Pb-Zn cevherinin kolektif ve selektif flotasyon yöntemleriyle flotasyonu. M.T.A. Rap. 1970
- 6 — **Ö. AYIŞKAN** Artvin - Şavşat Maden kompleks Cu-Pb-Zn cevherinin selektif flotasyonla zenginleştirilmesi. M.T.A. Rap. 1972
- 7 — **Ö. AYIŞKAN — H. UZUN** Harşit Köprübaşı kompleks Cu-Pb-Zn cevherinin flotasyonla zenginleştirme etüdüleri (Halen çalışılmakta)
- 8 — **Ö. AYIŞKAN** Kızılkayalar piritli bakır cevherinin flotasyonla zenginleştirilmesi (Halen çalışılmakta)
- 9 — **Ö. AYIŞKAN** Lananos Bakır-Çinko-Pirit cevherinin flotasyonla zenginleştirilmesi etüdü. (Halen çalışılmakta).