

BÖLÜM IV

Maden Teknolojisi

FLUORİT CEVHERLEKİNİN FLOTASYON YOLU İLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

Serhas BEKİŞOĞLU*

özet

Bu tebliğde esas itibariyle Fluoritin flotasyon yolu ile zenginleştirilmesi ele alınmıştır. Ayrıca da Türkiye'nin Fluorit potansiyeli Ue tüketimi, bunu karşılama olanakları ve fluoritin kullanış sahaları kısaca izah edilmiştir. Konu Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu (TB.TAK) ile ilgili "M.A.G 267" no lu projenin Orta Doğu Teknik Üniversitesinde yürütülen bölümlerinden biridir.

Yaptığımız araştırma sonucunda bilhassa kalsitle karışık fluorit cevherlerinde eskiden beri bilinen ve flotasyon palpının ısıtılmasına dayanan usulün terkedilebileceği anlaşılmıştır. Ayrıca klâsik reaktifler (Quebracho veya Valeks) yerine mısır nişastası kullanılmasının mümkün olduğu meydana çıkmıştır. Böylece çok basit ve ucuz bir sistemle fluorit flotasyonunun mümkün olduğu anlaşılmıştır.

Tebliğde sistemin ana hatları ile testlerin neticeleri izah edilmektedir. Halen Türkiye'de önemli fluorit yatakları var iken ve yurt ihtiyacı her yıl süratle artmakta İken fluoritin mühim kısmının ithal edilmekte olması kargısında bu araştırmanın sonuçları çok önem kazanmış bulunmaktadır Bu çalışmanın Türkiye fluorit madenciliğinde bir dönüm noktası olmasını ümit ve temenni ediyorum.

Abstract

This paper comprises mainly the concentration of fluorite by flotation methods, the subject matter is part of project no (MAG 267) being carried out by T.BTA.K. at the ME.T.U.

Our research work showed that especially in calcite bearing fluorite ores, the old method of heating the flotation pulp can be abandoned We have further proved that ordinary

(*) Yüksek Kimyager, Cİnkur A Ş - Ankara

corn starch can be used instead of old reagents such as Quebracho or Valex. Thus it has been shown that a simple and more economical method of fluorite flotation has been developed.

In this paper the main points of the above subjects are explained and the results obtained from tests are given. In this connection some information concerning the fluorite deposits of Turkey as well as production and consumption trends in addition uses of fluorite is briefly explained.

In view of the fact there are important fluorite deposits in Turkey and that the consumption rate is increasing rapidly and that most of the needed material is being imported from foreign countries.

The results obtained from this research must be considered very important for the future of fluorite mining in Turkey.

1. Genel Bilgiler

1.1. Fluorit Minerah

Kimyevî terkibi: CaF_3

Sertliği, Mohs ölçülerine göre: 4

Özgül ağırlığı: 3.180

Kırılma indeksi: 1.434

Ergime noktası: 1360°C

Rengi: Beyaz, yeşil, sarı, pembe, mor ve mavinin muhtelif tonları veya bunların karışımından olabilir.

Kristal şekli: Kübik, hekzaedr ve oktaedr sisteminde ekseriya ikiz (1).

1.2. Bulunduğu Yerler

Dünya yüzünde fluorit en çok Almanya'da Harz dağlarında, Anhalt Baden, Baveria ve Thuringia bölgelerinde sülfürlü mineraller ile birlikte görülür. Rusya'da Baykal gölü civarında, İngiltere'de Derbyshire ve Durham bölgelerindeki fluorit yatakları da dünya ihtiyacını karşılayan önemli rezervlerdendir. Ayrıca Amerika, Meksika, Kanada, İspanya, İtalya ve Çekoslovakya da fluorit üreten önemli memleketlerdir (2).

Türkiye'de;

Kaman yakınlarında iki yatak,

Kırşehir yakınlarında iki yatak,

Çiçekdağ yalanlarında iki yatak,
 Yozgat yakınlarında iki yatak,
 Şefaati yakınlarında üç yatak,
 Yıldızeli yakınlarında bir yatak,
 Divriği yakınlarında bir yatak,
 Keban yakınlarında bir yatak,
 olmak üzere belli başlı ondört yatak vardır.

1.3. Kullanılma Sahaları

Fluorit kullanma bakımından üç önemli tipe ayrılır. Bu tiplerden isimleri ve içinde bulunması gereken empurite miktarları aşağıdaki tabloda belirtilmiştir:

Tipi	CaF ₂ %	SiO ₂ %	CaCO ₃ f/c	s %	*V>, #
Acid	98	1	1	—	—
Seramik	97	2	1	—	0.12
Metalurjik	95	5	—	03	—

Fluorit konsantrelerinin kullanılma sahaları oldukça geniştir. Bunlardan bazıları kimya sanayiinde hidrofliorik asit imalinde, cam sanayiinde mikroskop prizmaları, renkli camların imalinde, metalürji sanayünde cüruf yapıcı olarak, buzdolabı endüstrisinde buzdolapları için lüzumlu olan freon gazını imal etmede kullanılır. Aynı zamanda fluorit, kalsiyum karbür, organik ve inorganik fluoritlerin imalinde kullanılmaktadır (3).

Kullanılma yerlerine göre içindeki fluorit miktarı belirlenmiş olan fluorit konsantrelerini elde etmek için, dünya yüzünde yaygın bir metod haline gelen flotasyon pistemi uygulanmaktadır.

1.4. Türkiye'de Üretim ve Tüketim

Halen Türkiye'nin fluorit ihtiyacı şu şeküdedir:

Ereğli Demir ve Çelik	2.500 ton
Karabük Demir ve Çelik	2 000 ton
Kırıkkale	500 ton
Metag	500 ton
Seramik	500 ton
Diğerleri	1000 ton
Toplam	7.000 ton

Bu miktarın Üçüncü Beş Yıllık Plân döneminde yılda 15.000 ton'a çıkması muhtemeldir. Halbuki halen yıllık üretim 1500 ton kadar yüksek silisli cevherdir. Aradaki fark ithal edilmektedir.

2. Flotasyon veya Yüzdürme Metodunun Tanımı

Flotasyon veya yüzdürme adı ile bilinen metod, doğrudan doğruya fizikokimya esaslarına dayanan ve ince öğünmüş mineral karışımlarını ayırmaya yarayan bir metoddur. Bu metodun belli başlı beş basamağı vardır:

a) İşlenmemiş cevherin, içindeki değerli ve değersiz minerallerin birbirinden tamamen ayrıştığı noktaya kadar öğütülmesi ve liberasyon ölçüsünün hassas olarak saptanması.

b) Öğütülmüş olan bu cevherin su ile karıştırılarak bir flotasyon palçı haline getirilmesi ve gerekli kimyasal reaktiflerin ilâvesiyle ortamda, değerli mineral parçacıklarının hava habbeciğine yapışabilme olanağının sağlanması.

c) Hava habbeciklerinin yüzeye doğru hareketini sağlayan bir akımı temin etmek.

d) Yüzeyde değerli mineraller ile yüklü hava habbeciklerinden müteşekkil bir köpük tabakası meydana getirmek.

e) Yüzeyde meydana gelen ve değerli mineraller ile yüklü olan köpük tabakasını toplamak (4).

Bu sistemin randımanı şöyle hesaplanır (5) :

$$R = \frac{C.c}{F.f} \times 100$$

veya

$$R = \frac{c (f-t)}{f (c-t)} \times 100$$

Burada ;

R — Randıman

C — Konsantre ağırlığı

- c — Konstnare tenoru
- F — Giren malzeme ağırlığı
- f — Giren malzeme tenörü
- t — Pasa tenörü'dür.

3. Sistem Hakkında Teorik Bilgi

Kalsit ve Fluorit birer kalsiyum minerali olup her ikisinde de Ca^{+2} kasyonu mevcuttur. Her ikisinin kristal enerjileri birbirine çok yakındır. Her iki mineralin özelliklerinin birbirine benzemesi nedeniyle beraberce yüzme olanağını aynı tip kollektör ile gösterirler. Kalsit ve Fluorit için dünyada kullanılan en geçerli kollektör tipi karboksilik asitler veya bunların tuzlarıdır. Karboksilik asitler içinde ise en etkili olanı ve bugün yaygın olarak kullanılanı oleik asittir (6).

Karboksilik asitlerin bu sistem için geçerli bir kollektör olarak kabul edilmesine rağmen pratikte bazı zorlukları ortaya çıkmaktadır. Bu zorlukların en önemlisi kollektörün sudaki dağılımıdır. Bilindiği gibi kollektörün etkinliği sudaki dağılımına bağlıdır. Bu dağılımı temin için oleik asidin alkol veya kerozen içinde çözülmesi, flotasyon palpının ısıtılması, sütsüleştirme (eraulsifikasyon) gibi teknikler kullanılabilir. Ancak alkol ve kerozenin meydana gelen köpük üzerindeki tehlikeli etkisi nedeniyle bu yolla temin edilen dağılım makbul değildir (7). Oleik asidin $14^{\circ}C$ 'de donması nedeniyle palpın ısıtılması bugüne kadar kullanılagelen, tavsiye edilen en yaygın ve etkin metod idi. Flotasyon palpının ısıtılmasının müşküllüğü karşısında son yıllarda Pryor ve Fleming isimli araştırmacılar, oleik asiti sodyum silikat, su ve petrol sülfanik asitle sütsüleştirilmiş (emulsifiye etmiş) ve meydana gelen yeni tip kollektörün $+4^{\circ}C$ 'ye kadar yüksek randımanlarla kullanılabileceğini ortaya atmışlardır (8).

Buraya kadar verilen izahattan da anlaşılacağı gibi kalsit ve fluorit beraberce kolaylıkla yüzdürülebilmektedir; ancak bu minerallerin selektif olarak yüzdürülmelerinde bazı güçlükler ortaya çıkmaktadır. Bu güçlükleri bertaraf etmek için ise bazı özel ve ilâve reaktifler kullanılır. Bu ilâve reaktiflerin gayesi ise minerallerden birinin bastırılmasını veya başka bir deyimle

yüzmemesini temindir. Bugüne kadar bilinen en etkili bastırıcı ise sodyum silikattır. Sodyum silikat suda kolaylıkla polisilikat polimerlerini meydana getirmekte ve meydana gelen bu polimerler yüzey karakterlerinin birbirine benzemesi nedeniyle minerallerden birinin üzerine yapışıp kollektör ile olan bağıntısını keserek yüzmemesini temin etmektedir. Bu reaktifin etkinlik derecesi sodyum silikatın $\text{SiO}^2/\text{Na}^2\text{O}$ oranına bağlıdır. Bugün endüstride kalsiyumu etkili şekilde bastırmak için kullanılan sodyum silikatın $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ oram 3.22/1.'dir (9).

Sodyum silikatın bastırıcı etkisi kâfi gelmediği takdirde ilâve bazı reaktifler kullanılabilir. Bunlardan başcaları Quebracho veya Valeks adını verdiğimiz palamut hulâsaları, çok değerlikli katyonlar ve nişastadır (10, 11).

4. Yapılan Deneyler

Buraya kadar izahatı verilen bilginin ışığı altında 1969 senesi Ağustos ayından itibaren Orta Doğu Teknik Üniversitesinde mineral teknoloji lâboratuvarlarında bu konu çok etraflı şekilde deneysel olarak incelenmiştir.

Yapılan deneyleri üç grupta toplamak mümkündür. Bunlar;

4.1. Saf sentetik kalsit numuneleri ile yapılan çalışmalar,

4.2. Saf sentetik kalsitli fluorit numuneleri ile yapılan çalışmalar,

4.3. Düşük tenörlü fluorit numuneleri ile yapılan çalışmalar.

4.1. Saf Sentetik Kalsit Numuneleri ile Yapılan Çalışmalar

İçinde %99 CaCO_3 ihtiva eden kalsit numuneleri kırılarak Tyler elek serisinden geçirilmiş ve her elek aralığına isabet eden kısımlardan ayrı ayrı 200'er gramlık numuneler alınmıştır. Alınan bu numuneler üzerinde ayrı ayrı flotasyon tecrübeleri yapılmış ve kalsitin yüzmemesi için gerekli şartların saptanılmasına çalışılmıştır. Bu iş için muhtelif kollektör, sodyum silikat tipleri denenmiştir. Deneylerin neticesinde $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ oram 3.3/1 olan sodyum silikatın çok etkili olduğu anlaşılmıştır.

Muhtelif tip kollektörler içinde sodyum silikat üe birlikte kullanıldığında kalsitin hiç yüzmemesi şartını sağlayan en etkili tipin Pryor-Fleming tarafından bulunan ve PF sütsüsü olarak bilineni olduğu anlaşılmıştır.

Kalsitin yüzmeme şartlarını tesbit için yapılan deneylerde 200 meşin altında olan kalsit zerreciklerinin hava akımı ile palp yüzeyine ulaştığı görülmüş ve bundan böyle şlam olarak tanımlanan bu zerreciklerin bertaraf edilmesi için numunenin yaş siklondan geçirilmesine karar verilmiştir.

Kollektör ve sodyum silikat tiplerinin seçilmesinden sonra saf fluorit ve saf kalsitten oluşan sentetik numuneler ile ikinci tip deneylere geçilmiştir.

4.2. Saf Sentetik Kalsitli Fluorit Numuneleri ile Yapılan Deneyler

Bu ikinci kısımda saf fluorit ihtiva eden sentetik numuneler ile asit derecesindeki safiyette fluorit konsantreleri elde edebilmek için gerekli optimum şartların tesbitine çalışılmıştır. Bu çalışmalarda kullanılan sentetik numunelerde Fluorit/Kalsit oranı 1/10 olarak sabitleştirilmiş ve ortamdaki şlamı uzaklaştırmak gayesiyle yapılan siklondan geçirme işleminden sonraki numune tenorunun fluorit cinsinden %7.60 CaF_2 olduğu anlaşılmıştır.

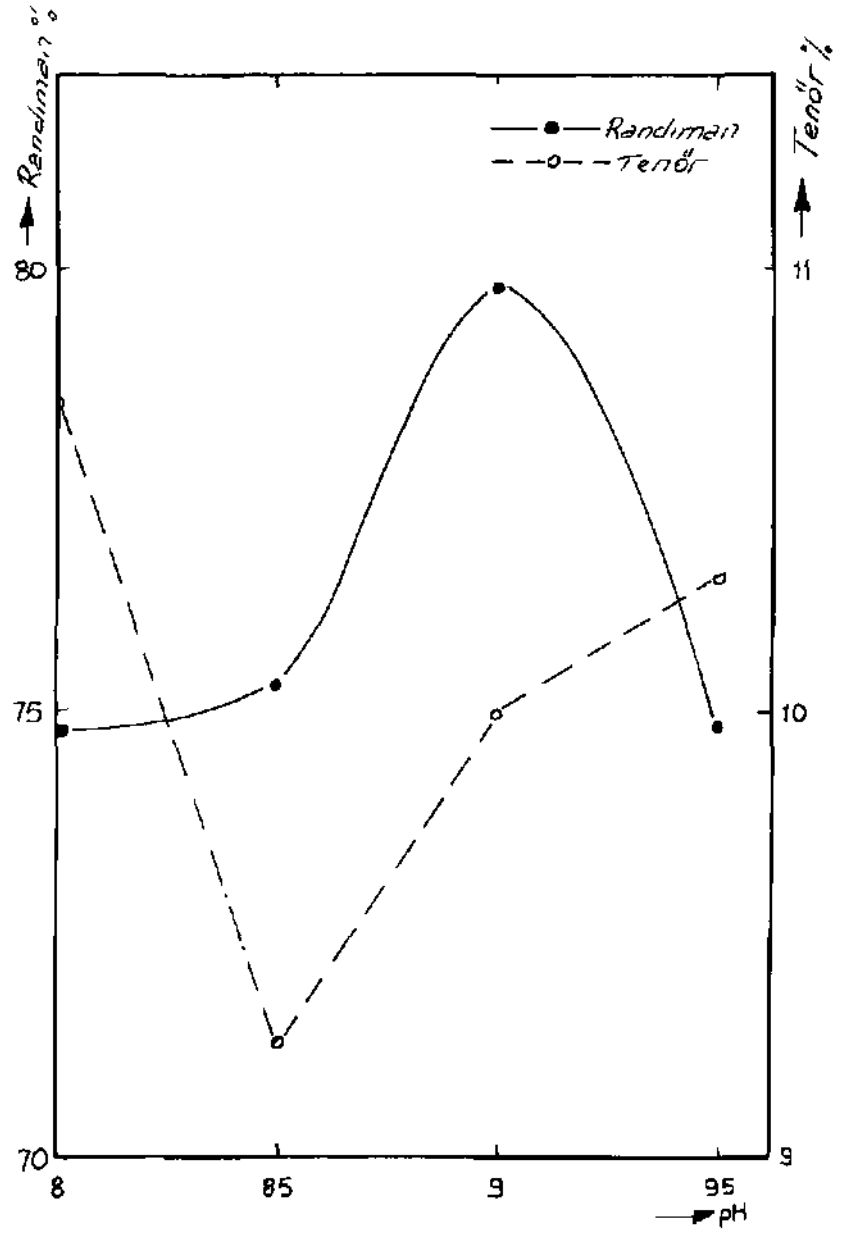
Bu tecrübeler için önceden pH değeri, sodyum silikat miktarı kollektör kondisyonlama zamanı değişik tipteki nişastaların etkileri gibi bazı değişkenler tesbit edilmiş ve bunların tayinine çalışılmıştır. Bu değişkenleri tayin etmek için yapılan çalışmalar ayrı ayrı şu şekilde özetlenebilir:

a) pH Değerinin Tesbiti

Fluorit flotasyonu için gerekli olan pH değerini bulmak için 8.0, 8.5, 9.0 ve 9.5 pH değerlerinde dört ayrı deney yapılmıştır. Bu denemelerde pH değerini 9.0'ın altına düşürmek için hidroklorik asit, 9.0'ın üstüne çıkartmak için ise sodyum hidroksit kullanılmıştır. pH değeri 9.0'da tutmak için ise, ortama kalsiti bastırmak için her durumda ilâve edilen sodyum silikatın kâfi geldiği anlaşılmıştır. Bu deneyin neticesinde en uygun pH değerinin 9.0 olduğu anlaşılmış ve bu durum Şekil 1'de gösterilmiştir.

b) Sodyum Silikat Miktarının Tesbiti

Bu denemede kalsiti bastırabilmek için gerekli olan miktarı tesbit için 160, 320, 480, 640 gm/ton sodyum silikat ile ayrı ayrı



Şekil 1 — pH değerinin etkisi.

rı dört flotasyon tecrübesi yapılmış ve en uygun miktarın 320 gm/ton olduğu anlaşılmıştır. Uygunluğu tesbit edilen bu miktar aynı zamanda, daha önce de belirtildiği gibi, pH değerini 9.0'a çıkartmak için de yeterlidir.

c) Kollektor Kondisyonlama Zamanının Tesbiti

Bilindiği gibi reaksiyon hızımı iki misline çıkartmak için ısıda 10°C bir artış gereklidir. Aynı netice tepkime süresini arttırmakla da elde edilebilmektedir. Bu denemelerde, çok pahalı bir şekil olan bütün flotasyon sisteminin ısıtılması yerine sureyi arttırmak tercih edilmiş ve en uygun kondisyonlama zamanının tesbitine çalışılmıştır. Bu gaye için 3, 12, 18 ve 24 dakikalık kondisyonlama müddetleri için dört ayrı deneme yapılmış ve neticede en müsait durumun 18 dakikada elde edildiği görülmüştür. Bu durum Şekil 2'de gösterilmiştir.

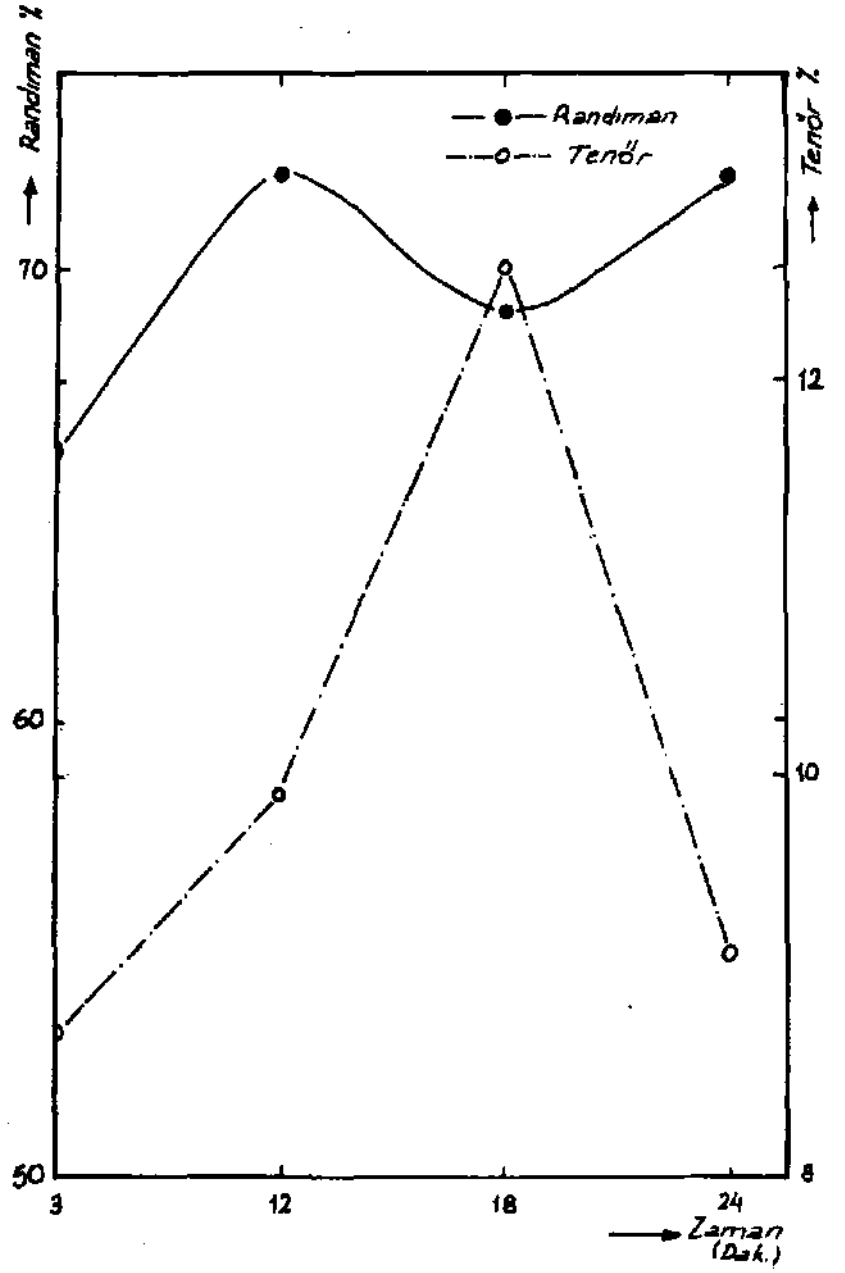
d) Değişik Tipteki Nişastaların Etkilerinin Tesbiti

Nişastanın florit flotasyonundaki etkisini ve muvaffakiyetini incelemek için saf buğday ve mısır nişastaları ile ayrı ayrı tecrübeler yapılmıştır. Saf nişasta ile yapılan denemede 250, 350 ve 500 gm/ton ayrı ayrı denenmiş ve sonunda 350 gm/ton nişastanın florit konsantre tenörü %72-50'ye, randımanı ise %73.1'e çıkarttığı görülmüştür. Bu durum Şekil 3'te gösterilmiştir.

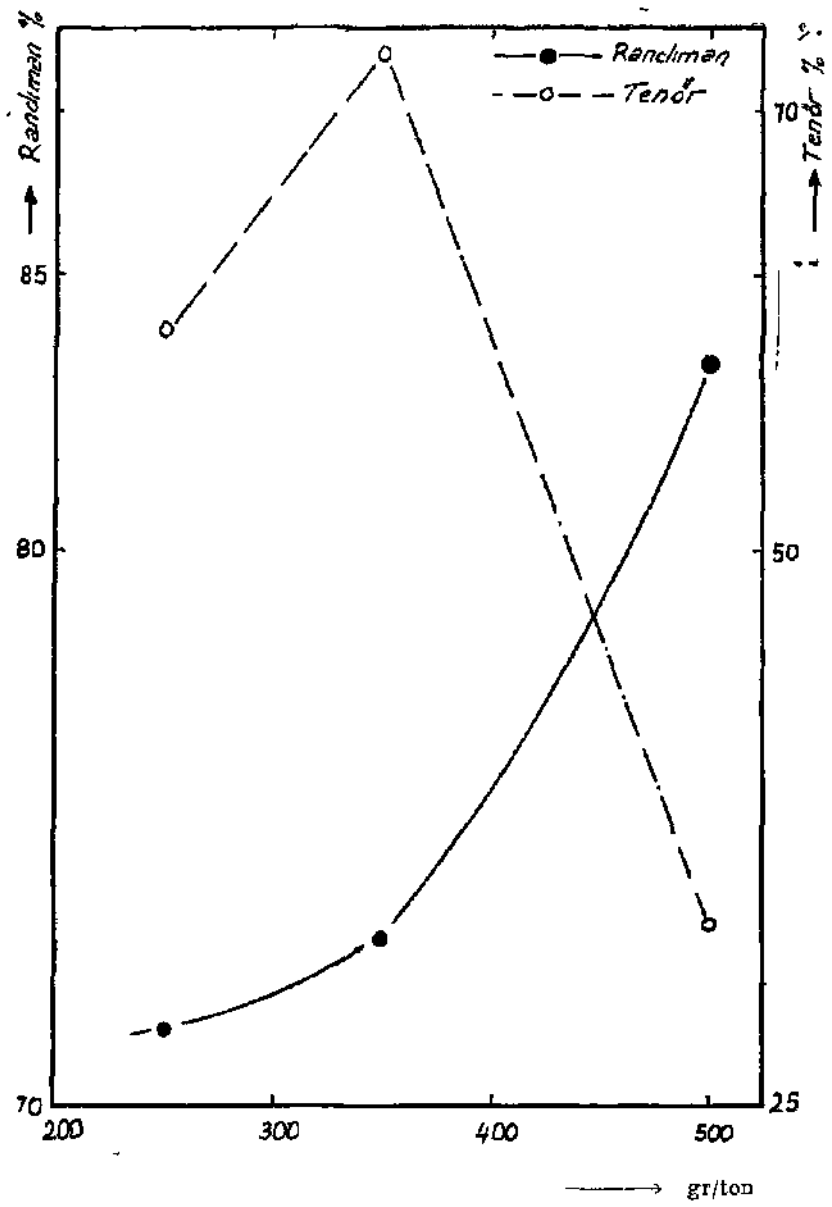
— Buğday nişastası ile yapılan denemede 250, 500 ve 750 gm/ton ayrı ayrı denenmiş ve sonunda 500 gm/ton nişastanın florit konsantresini %78-61'e, randımanı ise 81-5'e çıkarttığı görülmüştür. Bu durum Şekil 4'te gösterilmiştir.

— Mısır nişastası ile yapılan denemede ise şartlar buğday nişastası ile yapılan denemedekinin aynıdır. Bu deney sonunda 500 gm/ton mısır nişastasının florit konsantresi tenorunu %82-31'e, randımanı ise 83.0'a çıkarttığı görülmüştür. Bu durum Şekil 5'te gösterilmiştir.

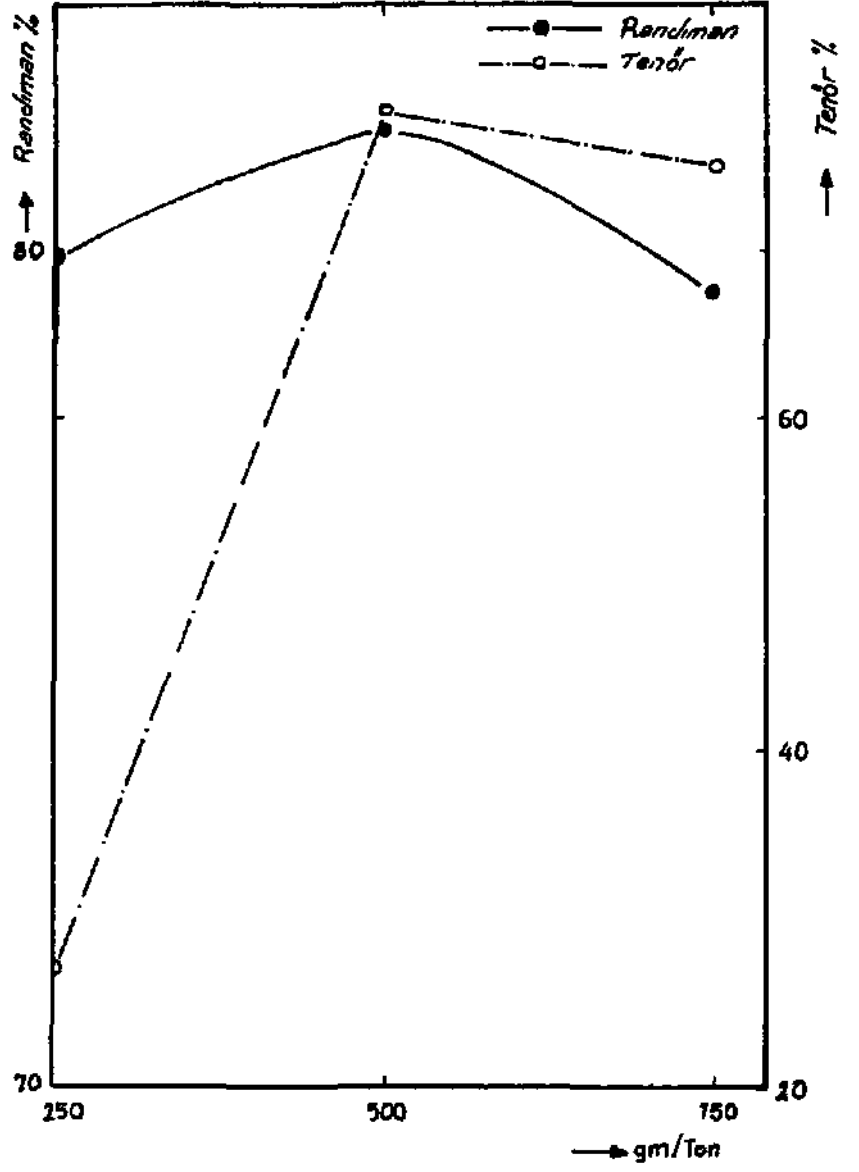
Sentetik numuneler üe yapılan deneylerin neticesi olarak florit konsantresi elde edebilmek için gerekli olan optimum şartlar şu şekilde özetlenebilir:



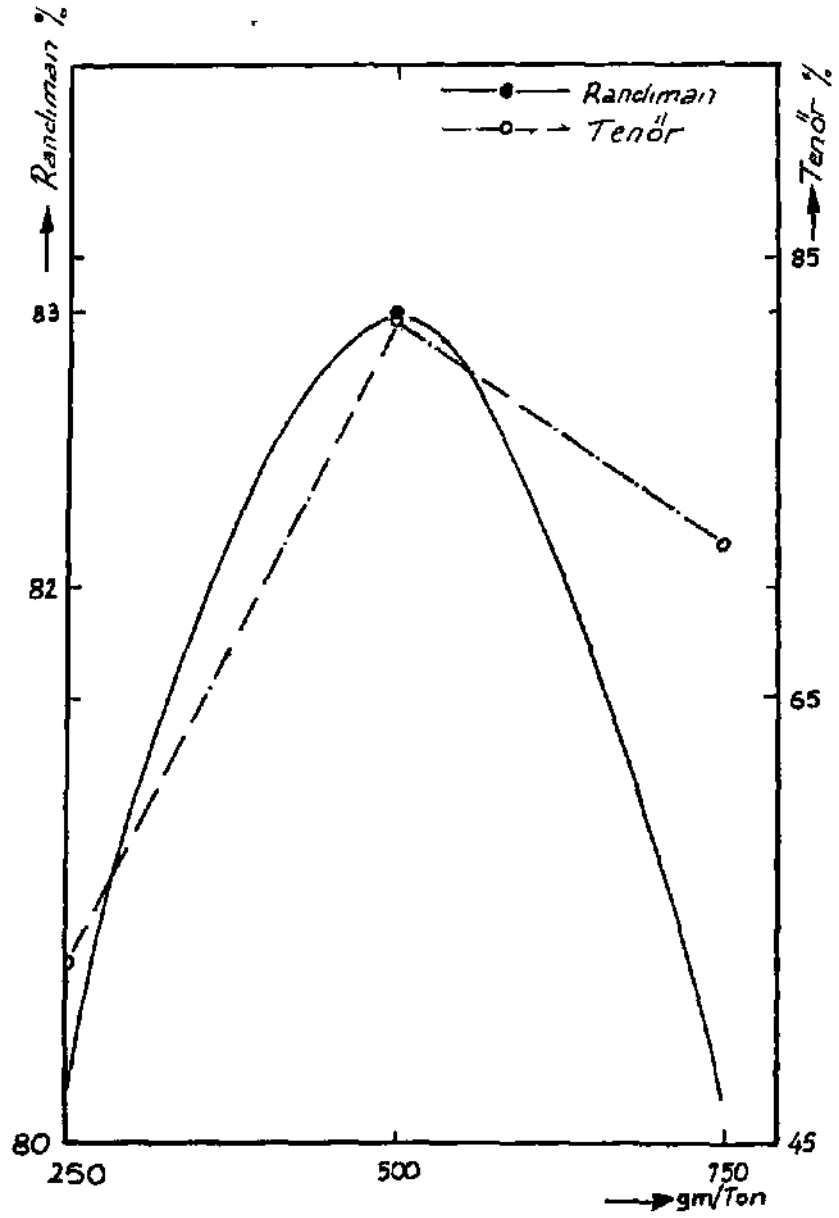
Şekil 2 — Kondiyonlama zamanının etkisi.



Şekil 8 — Saf nişastanın etkil.



Şekil 4 — Buğday nişastasının etkisi.



Şekil 5 — Mısır niğastasının etkisi.

pH değeri = 9.0

Gerekli olan kollektör miktarı oleik asit cinsinden = 600 gm/ton

Gerekli olan sodyum silikat miktarı = 320 gm/ton

Kondisyonlama zamanı = 18 dakika

Selektiviteyi arttırıcı reaktif — Mısır nişastası

Selektivite arttırıcı reaktifin miktarı = 500 gm/ton.

4.3. Düşük Tenörlü Fluorit Cevherleri üe Yapılan Çalışmalar

Fluorit flotasyonu için gerekli olan optimum şartların Keban Bölgesinden getirtüen düşük tenörlü fluorit cevherlerine tatbikatı üçüncü etap olarak düşünülmüştür.

Keban Bölgesinden getirtüen cevherin M.T.A. raporuna göre içinde Kalsit, Fluorit, Quartz, Galen, Pirit, Klakopirit, Alkali feldspat ve Anglesitin mevcudiyeti anlaşılmış ve yapılan analizde bu cevherin % 20.96 Fluorit ihtiva ettiği anlaşılmıştır.

Deneyin ilk kısmı olarak cevher 65 meşe öğütölmüş ve ortamdaki şlamı uzaklaştırmak için yaş siklondan geçirilmiştir. Bu işlemin sonunda cevher tenorunun %22.13 ve siklondan geçirme işlemi randımanın % 94.18 olduğu yapılan analiz ve hesap neticesinde anlaşılmıştır.

Siklondan geçirilmiş olan bu numuneden 600'er gramlık iki numune ayrı ayrı flotasyon testlerine tabi tutulmuştur. Bu flotasyon işlemlerinde önce sülfürlü cevherler 200 gm/ton amyl Xanthate ile pH 8,5'de ortamdaki uzaklaştırılmıştır. Numunelerden birincisi bütün diğer şartlar sabit tutularak valex adını verdiğimiz palamut hulâsası ile, ikincisi ise mısır nişastası ile yapılmış ve deney neticeleri karşılaştırılmıştır.

Optimum şartların tesbiti için yapılan deneylerde tek bir flotasyon yapılmış, yam temizleme işlemi (cleaner flotation) yapılmamış idi. Oysa bu kısımdaki deneylerde iki temizleme flotasyonu öngörülmüştür, fik flotasyonun (rougher flotation) sonunda pH değerinin 9.0'dan 8.6'ya düştüğü görölmüş ve ilk temizleme flotasyon devresine (first cleaner circuit) 160 gm/ton

sodyum silikat, 300 gm/ton kollektör ve selektiviteyi arttırmak için ise 200 gm/ton mısır nişastası ilâve edilmiştir.

İşlemin sonunda ilk temizleme devresinin pH değerinin 8.8 olduğu tesbit edilmiş ve bu değeri 9.0'a yükseltmek için 80 gm/ton sodyum silikat ile selektiviteyi arttırmak için 100 gm/ton mısır nişastası ikinci temizleme devresine (second cleaner circuit) ilâve edilmiştir.

Yukarıda belirtilen değerler bazı ön yüzdürme tecrübeleri ile tesbit edilmiştir.

Buraya kadar izahı verilen deneylerin sonuçları ise şöylece özetlenebilir:

Mısır Nişastası:

Konsantre tenörü: %98 CaF_2
Flotasyon randımanı: %85,39
Konsantredeki kalsit: %1,02 CaCO_3
Sistem randımanı: %80,42

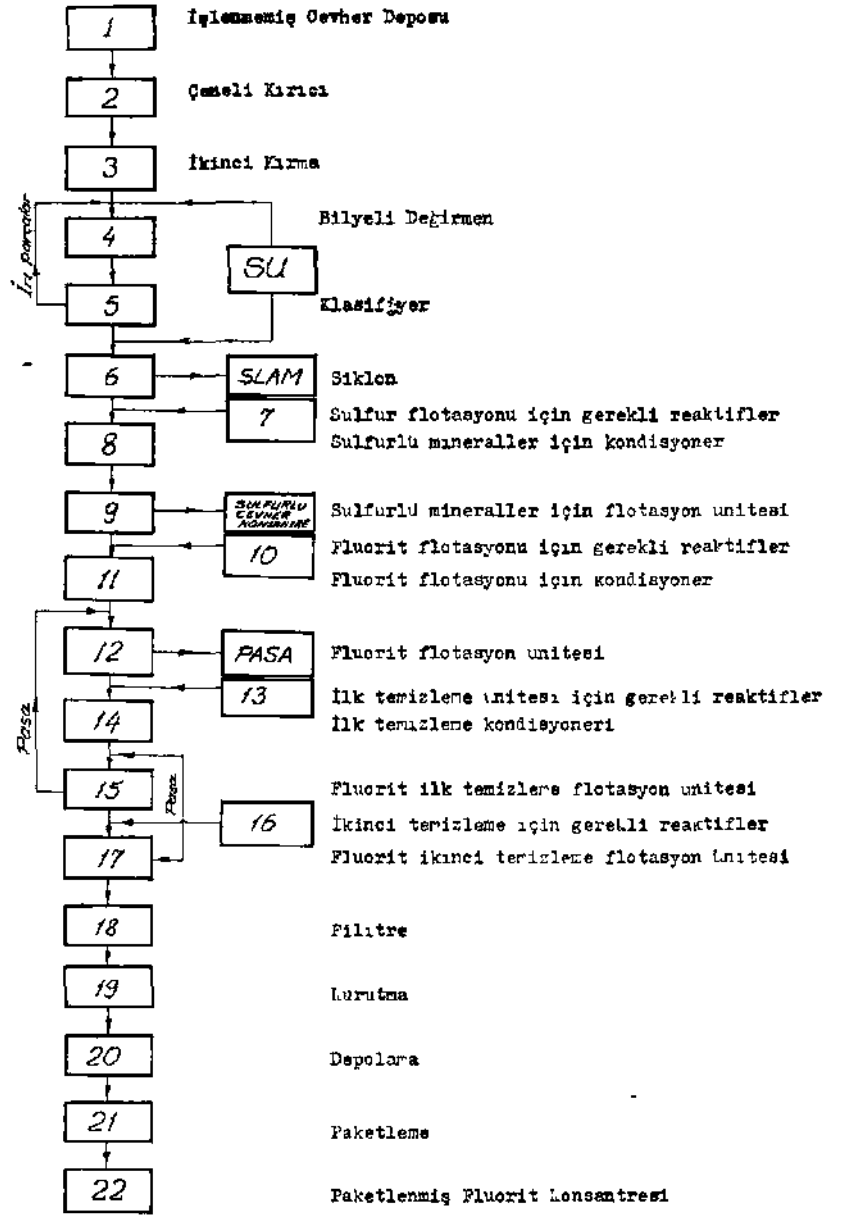
Valex:

Konsantre tenörü: %96 CaF_2
Randıman: %83,14
Konsantredeki kalsit: %1,64 CaCO_g
Sistem randımanı: %78,30.

5. Sonuç

Yukarıda verilen neticelerden de anlaşılacağı gibi, ortamı ısıtmaksız ve yaygın halde kullanılan valex veya Quebrocho diye bilinen palamut hulâsalarını kullanmaksız, asit safiyetinde fluorit konsantreleri elde edilebilmektedir. Bu işlem $+4^\circ\text{C}$ ye kadar kabili tatbik bir metoddur. Bu konsantrelerin PF süt-süsü (emülsiyonu) sodyum silikat ve mısır nişastası ile elde edüebildiği yapılan lâboratuvar çalışmalarının neticesidir. Bu neticeler bir kere de pilot tesiste de denenmelidir.

Bu sistemle çalışacak bir flotasyon tesisinin akım şeması Şekil 6'da gösterilmektedir.



Şekil 6 — Akım şeması.

Türkiye'deki rezervlerin süratle etüd edilmesi ve belli bir noktada ekonomik kapasitede bir flotasyon tesisi kurulması ve yılda 15.000 ton konsantre elde edilmesi Türkiye ekonomisine önemli katkılar yapacak yeni bir iş sahası yaratmış olmaktadır.

Bu yönde yeni çalışmalara girişilmesini umarım.

Bibliyografik Tanıtım

1. Huribat, Coraetius S.: "Dana's Manual of Minerology". 15th Edn. (New York: John Wiley and Sons Inc. 1942) P. 216.
2. Bateman, Allan M.: "Economic Mineral Deposits". (John Wiley and Sons Inc., 1959) P. 734-738.
3. De Mille, John B.: "Strategic Minerals". 2nd Edn. (New York, Mc. Graw Hill, 1947) P. 191-200.
4. Dow Chemical Company: "Flatation Fundamentals and Mining Chemicals". 1960, P. 7.
5. Mamoon, Abu Khoder: "The Seperation of Cinnabar, stibnite and Scheelite by selective flotation and Leaching". M. Sc, Thesis, M.E.T.U. 1968.
6. Gaudin, A. M.: "Flotatoin". 2nd. Edn. (New York; McGraw Hill, 1957), 510 p.
7. Klassen, V. I. and Mokrousov, V. A.: "Introduction to the theory of flotation". (London, Butterworths), 1963.
8. Pryor, J. E.; Fleming, G. M.; Wrobel, A. §.: "Seperation of Minerals by froth flotation". U.S. Patent Office, No. 2.698.088, 1954.
9. D. W. Fuersteneau: "Froth flotation 50th Anniversary Volume". A.I.M.M.E. (New York, 1962), P. 200.
10. Blory, P.: "Activation and Deppresslon of Mineral Flotation with the Help of Metallic Cations". Copt, Rend. Vol. 254, 1963, 3193 P.
11. Ghiani, N.; Nossochi, P.: "Sodium silicate-metal salt mixtures in the flotation of fluorite minerals with calcite gangue". Ind. Mineria, Vol. 18, 1967, 431-438.

DÜŞÜK TENÖRLÜ KOLEMANİT CEVHERİNİN FLOTASYON YOLU İLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ*

Baki YARAR**

özet

Bigadiç Bölgesi kaynaklı düşük tenörlü bir kolemanit cevheri numunesinin flotasyon yolu ile zenginleştirilmesini incelemiştir.

Deneysel incelemelerde bu minerali ihtiva eden palpların pH = 9.4'te bir tampon özelliği gösterdiği, 10-2M asit ve 10⁻²M bazın tamponu etkilemediği gözlenmiştir.

Yapılan flotasyon denemelerinde cevherin öğütülme derecesinin "şlam kaplaması" olayından dolayı önemli bir rol oynadığı ve şlamların önceden atılması gereği ortaya konulmuştur.

Denenen flotasyon reaktifleri arasında naftenik asit + gazyağı, naftenik asit + sülfonat -f gazyağı ve R-825 4-naftenik asit bileşimlerinin en uygun reaktif kombinasyonları olduğu tesbit edilmiş ve şlamı siklonla atılmış cevher numunelerindeki kolemanit %45-47 B₂O₃ tenor ve %72-93 randımanla elde edilmiştir

Abstract

The upgrading of low grade colemanite ore from Bigadiç District by flotation has been investigated

It has been established that flotation pulps containing this mineral are buffered at pH = 9.4 and pH of the pulp is not greatly effected by additions of up to 10-2M acid and 10⁻²M base.

It has been observed that the degree of grinding of low grade ore plays an important role in the process of flotation due to "slime coating" and the necessity for desliming established.

(*) Bu araştırma Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu tarafından desteklenmiştir.

(**) Ph. D, O.DTÜ Kimya Bölümü öğretim Üyesi - Ankara.

A series of test with various reagents have been performed and "naphthenic acid + kerosene", "naphthenic acid + sulphonate + kerosene" and "R-825 + naphthenic acid" were found to be the more suitable reagents combinations. Cyclone concentrates were upgraded to 45-47% B₂O₃ with recoveries of 72-93%.

Giriş

Bundan Önceki yazımızda bor büşüklerinin dünyadaki üretimi ve tüketiminde Türkiye'nin yeri özetlenmiş; kolemanit (Ca₂B₆O_n.5H₂O) mineralinin yurdumuzda elle ayıklama ve trommel üe yıkama gibi basit konsantrasyon işlemlerine tabi tutulduğu belirtilmişti (1).

"Şimdilik kullanılmaz" kaydı ile bir kenara bırakılan düşük tenörlü cevher yığınları giderek büyümekte ve önemli bir döviz kaynağı değerenmeyi beklemektedir, örnek olmak üzere Etibank tarafından Emet Kolemanit İşletmesinde istihsal edilen satılır konsantrelerin (B₂O₃ %41) toplam istihsale oranı Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1 — Etibank Emet Kolemanit İşletmesi Müessesesinin 1968 ve 1969 Yıllarındaki Üretimi (2)

İstihsal	İstihsale oran (%)			
	1968	1968	1968	1969
Tuvönan (ton)	148.837	159.195	100	100
Triyaj Zayıyatı (ton)	48.000	52.534	32.4	33
Satılık Cevher (ton)	100.000	106.661	67.6	67
Dekapaj (ma)	527.000	700.000	354	439

Görülüyor ki elde edilen cevherin %32'den fazlası triyaj (ayıklama) zayıyatına gitmektedir. Ayrıca dekapaj malzemesi demlen topraklar istihsal edilen cevherin %400'ünü aşmaktadır. Bütün dekapaj malzemesinin değerenebilir bor minerali ihtiva etmesi beklenmemekle beraber yazar tarafından incelenen Emet kaynaklı numunede %40 kolemanit olduğu gözlenmiştir (3). Dikkat çekicidir ki %8 B₂O₃ ihtiva eden cevherler bile Sovyetler Birliği'nde bor bileşiği kaynağı olarak kullanılmaktadır (4).

Türkiye'de mevcut düşük tenörlü kolemanit cevherinin yapısındaki gang minerallerinden arıtılmasını etkileyen faktörler fiziksel, fizikokimyasal, mineralojik yapı ve cevher zenginleştirme prensipleri açısından incelenirse kil ve kalsit'in atılmasında en uygun metodların "flotasyon" ve önceki yazımızda özetlenen "dekrepitasyon" olduğu görülür.

Aşağıda kolemanit cevherinin flotasyon yolu ile zenginleştirilmesi çalışmaları verilmiştir.

Kolemanit Flotasyonu

Bilindiği gibi flotasyon (yüzdürme) ; yüzdürülecek mineral yüzeyine bu mineralin suyla ıslanma özelliğini azaltan (minerali hidrofob yapan) büşüklerin absorblanmasını sağladıktan sonra, ortama üflenene hava yardımıyla hava - su arayüzeyinde meydana gelen köpük fazında bu mineralin toplanması işleme verilen addır ve bu teknik cevher zenginleştirme teknolojisinde müstesna bir yer tutmaktadır.

Literatürde, suda nisbeten daha çok çözünen bor minerallerinin (tinkal gibi) (5, 6), flotasyonu ile ilgili çalışmalar mevcutsa da, kolemanit mineralinin flotasyonunu konu edinen bir etüde rastlanmamıştır.

Sovyetler Birliği'nde yapılan çalışmalarda, kolemanit'e kimyasal yapı bakımından en çok yaklaşan mineral olarak hidroborasit'in ($\text{CaO.Mg0.2B2O}_3.6\text{H}_2\text{O}$) flotasyonu incelenmiştir. Kompleks cevherlerdeki hidroborasit "Nekal" adı üe bilinen ve "izopropü naftalin sülfonat" olan flotasyon reaktifi, terebentin ve gazyağı karışımları ve nişasta ile muamele edilerek yüzdürülmüştür. Değişik çalışmalarda % 18.2-34 B2O3 tenörlü konsantrelerin % 81-92.2 randımanla elde edilebildikleri belirtilmiştir (7). Aym şekilde Rotablyskaya (8) bir kalsiyum - bor silikati olan datolit'i ($2\text{CaO.B2O}_3.2\text{SiO}_2.\text{H}_2\text{O}$) katyonik kolektörlerle birkaç basamakta yüzdürerek %15 B2O3 tenÖrüne % 80-87 randımanla erişebilmiştir.

Yazarın daha önce Prof. Tolun'la yaptığı çalışmada kil ve realgar (AsS) ihtiva eden Emet Bölgesi kolemanitlerinden %77.7 randımanla %43.5 B2O3 tenörlü konsantreler elde edil-

mistir (3). Söz konusu çalışmada öğütülmüş cevher 0.5 kg/ton Na_2SiO_3 ile 10 dakika karıştırıldıktan sonra şamlar aktararak atılmıştır. Müteakiben realgar 0.1 kg/ton oleik asit, 0.4 kg/ton gazyağı ve 0.05 kg/ton çamyacı üe yüzdürülmüştür.

Deneyler

Kolemanit mineralinin flotasyonunda rol oynayan yüzey - kimyasal özelliklerin daha önceden incelenmemiş olmasından dolayı çalışmalar iki aşamada yapılarak Önce saf kolemanit minerali kullanılmış, müteakiben karışık cevher flotasyonuna geçilmiştir.

1. Saf Kolemanit Minerali ile Denemeler

Elle ayıklanıp kimyasal ve mineralojik analizle kolemanit olduğu teyid edilen mineral ile yapılan denemeler aşağıda özetlenmiştir :

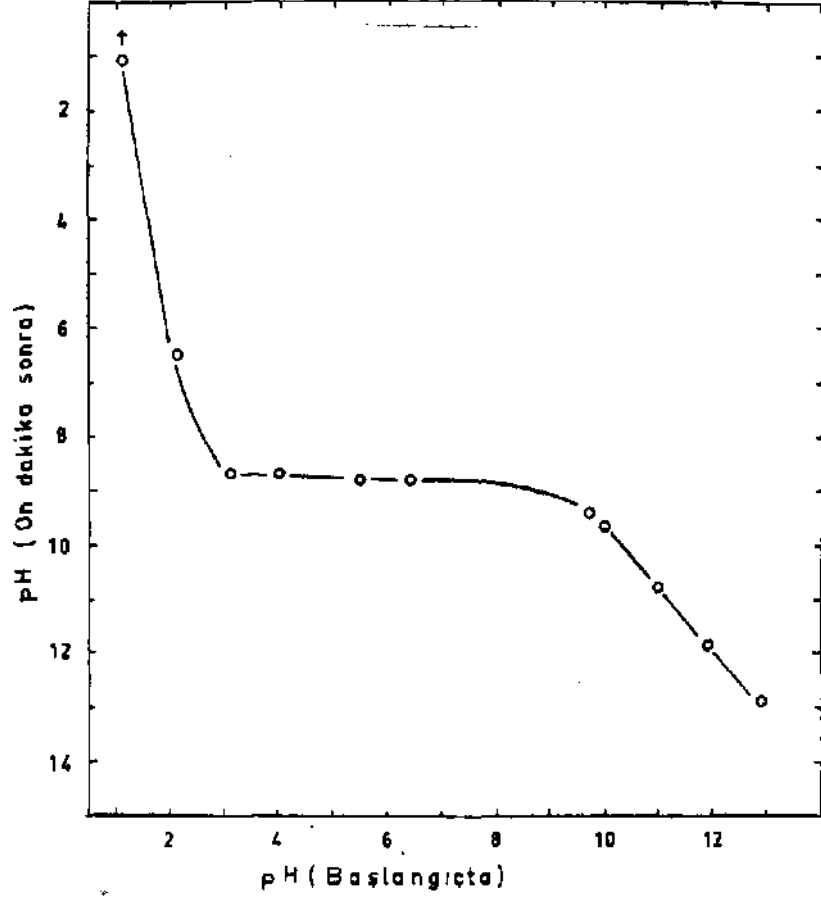
a) Öğütülmüş kolemanit minerali pH'sı önceden NaOH veya HCl üe ayarlanmış su içine kapalı balon-jojelerde %1 katı ihtiva eden süspansiyonlar halinde hazırlanarak çözeltilerin pH değerleri değişik zaman aralıklarında ölçülmüştür. Onuncu dakika sonunda elde edilen değerler Şekil 1'de verilmiştir.

Şeküden de görüldüğü gibi, kolemanit süspansiyonları $\text{pH} = 9+0.4$ 'te bir tampon çözelti meydana getirmekte ve 10^{-2}M asit veya 10^{-4}M baz bu tamponu etkilememektedir.

b) Mikroelektroforez metoduyla yapılan elektrokinetik ölçmelerde saf kolemanitin distüe suyla denge halinde iken ($\text{pH}=9.2$) pozitif (+) işaretli bir net elektrik yüküne sahip olduğu, ancak bu yükün tekabül ettiği potansiyelin (zeta - potansiyeli) $\text{pH}=10.7$ 'de sıfır (0) olduğu ve zeta-potansiyelinin $\text{pH}>10.7$ 'de negatif (-) değerler aldığı tesbit edilmiştir*.

c) Öğütülmüş mineral elenerek, flotasyon için uygun olan -65-1-100 meş aralığındaki fraksiyon alınmış ve "Hallimond

(*) Kolemanit mineralinin elektrokinetik özellikleri ayn bir yazıda ayrıntılı olarak verilecektir.



Sakil = 1

SAF KOLEMANİT MİNERALİ SÜSPANSİYONLARININ
pH DEĞERLERİ.

1. MİNERAL TAMAMEN ÇÖZÜNMEKTEDİR.

Tüpü" adıyla bilinen (9) mikro-flotasyon cihazında denemelere tabi tutulmuştur. Bu denemelerde pH=8.5-9'da sodyum oleat ve alkil sülfonat bileşiklerinin flotasyona yol açtıkları, fakat koko amin asetat katyonik kollektörünün bu özelliği göstermediği tesbit edilmiştir.

Yukarıda a, b ve c'de sözü edilen denemelerin ışığı altında (i) kolemanit minerali flotasyonunda asit - baz kullanılarak palp pH'sının değiştirilmesi çabalarının yersiz olacağı ve (ii) bu mineralin anyonik kollektörlerle yüzebileceği sonucuna varılmıştır.

2. Düşük Tenörlü Cevher Flotasyonu

Daha önce de belirtildiği gibi düşük tenörlü kolemanit cevherlerimizde atılması gereken gang mineralleri kalsit (CaCO_3) ve montmorilonit'tir.

XÄO.ofOHh.nHsO*

Bu çalışmada kullanılan numune dekrepitasyon çalışmasında olduğu gibi Bigadiç Bölgesinden temin edilmiştir. Numune trommel üe yıkama artıkları olup kimyasal analizi aşağıda verilmiştir :

B_2O_3	: %36.1	(\leq 71 kolemanit)
CaO	. %30.7	(%18.4 kalsit)
Geri kalan:		(%10.6 kıl)

Numune —35 meş (0.4 mm)'e öğütülerek elek altı flotasyona tabi tutulduğunda saf minerale olumlu sonuç alman şartlarda flotasyon gözlenememiştir. Köpük rejimi ve palptaki agregasyon bu olayda mineral çapının önemli bir etken olduğu kanisim uyandırmış ve gerçekten numune 25 cm çapındaki sulu siklondan geçirilip şamları atıldığında mütalâanın doğruluğu kanıtlanmıştır. Numune çapının önemi aşağıda ayrıca verilmiştir.

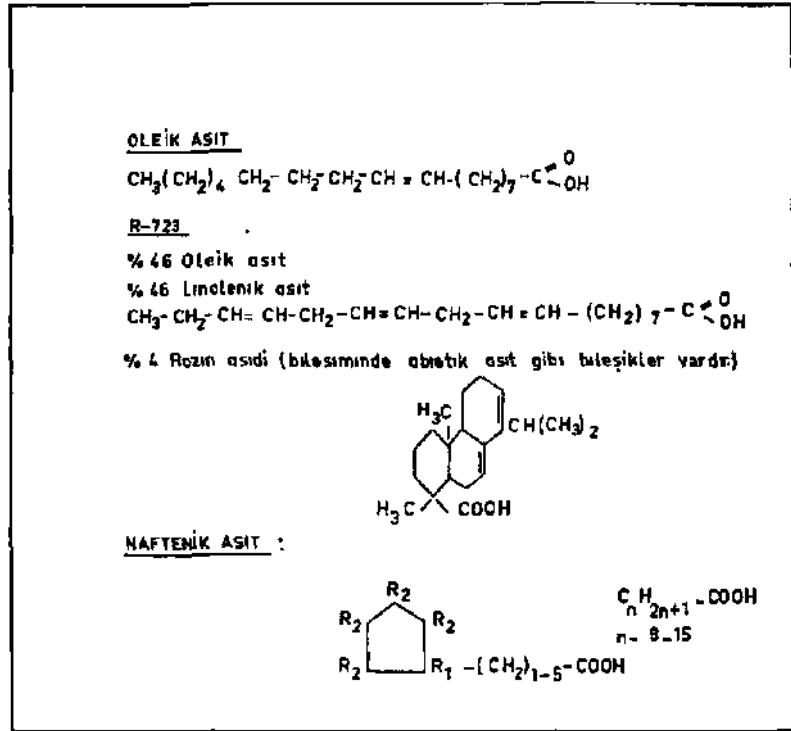
Aşağıdaki bölümlerde sözü edilen flotasyon denemeleri "Denver Sub-A" flotasyon cihazında 1.8 litrelik selülde 300'er

(*) X=A1, Mg. Bileşimde Mg bulunduğu zaman elektro nötral denge Na^+ veya Ca^{++} iyonları ile sağlanır.

gramlık şlamı atılmış numunelerle yapılmış (palp yoğunluğu %16.6) ve köpükte toplanan mineral kurutulup tartılarak yüzde köpük randımanı (%KR) olarak ifade edilmiştir. %&zO_a analizleri hidroklorik asitle çözünürleştirme metodu (10) ile yapılmıştır. Bu denemelerde kullanılan şlamı atılmış numunenin elek analizi Tablo 2'de verilmiştir.

a) Oleik Asit ve R-723: Bu iki reaktif de mineral yüzeyinde —COO⁻ grupları yoluyla tutulan ve polar olmayan hidrokarbon zincirleri düz olan bueşiklerdir. R-723'ün bueşimindeki rozin'in de halkalı (cyclic) bueşkenlerindeki polar grupta yine —COO⁻ dir (Şekil 2).

Şekil 3'te görüldüğü gibi bu iki bueşik benzer sonuçlara yol açmakta ve konsantrelerin BA tenörü, kalsit ve kolemanitin beraber yüzmesinden dolayı düşük kalmaktadır.



Şekil : 2

OLEİK ASIT R-723 ve NAFTENİK ASİDİN KİMYASAL YAPILARI (40) (41)

Tablo 2 — Stok Numunesinin Elek Analizi

Meg

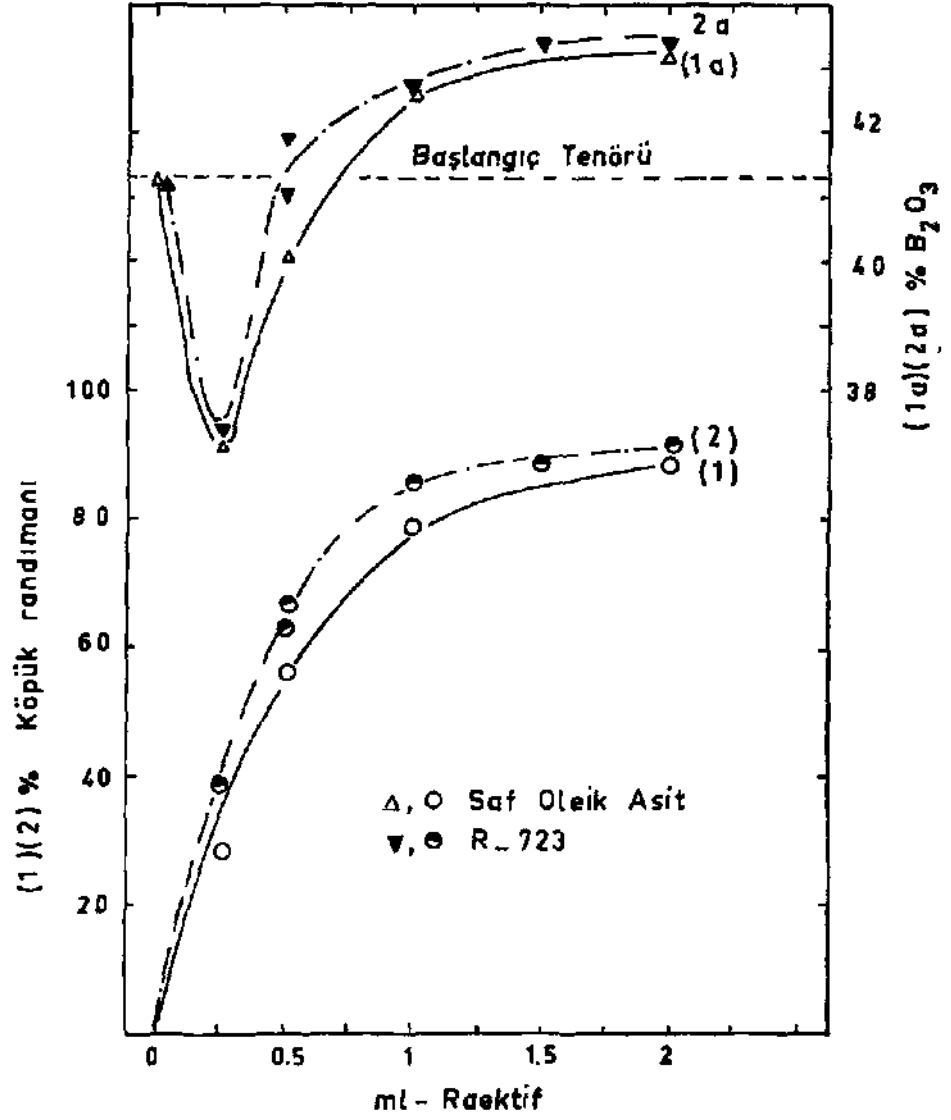
(Tyler)	+35	+48.0	+65.0	+100.0	+150.0	+200.0	—200.0
% Ağırlık	0.8	3.9	17.1	21.3	17.2	14.6	25.1

Numunede % B₂O₃ : 41.3

b) Naftenik Asit ve Alkil Sülfonat: Şekil 2'de de görüldüğü gibi naftenik asitin polar grubu —COO⁻ dur. Fakat bu bileşik tek başına flotasyona yol açmadan sadece aşırı bir köpürme yapmaktadır. Bu olayın naftenik asidin mineral yüzeyine absorblanmamasından dolayı olmadığı ayrı bir deneyle kanıtlanmıştır. Söz konusu deneme reaktifle muamele görmüş ve yıkanmış saf kolemanit pudrasının bir tüpte hafifçe ısıtılması-sonucu ortaya çıkan karbon islerinin pudraya gri bir renk vermesi prensibine dayanır. Öte yandan alkil sülfonat flotasyona yol açmakta fakat bu tip flotasyon reaktiflerinde tipik olan gevrek ve mineral kaldırma özelliği zayıf olan bir köpük yaratmaktadır.

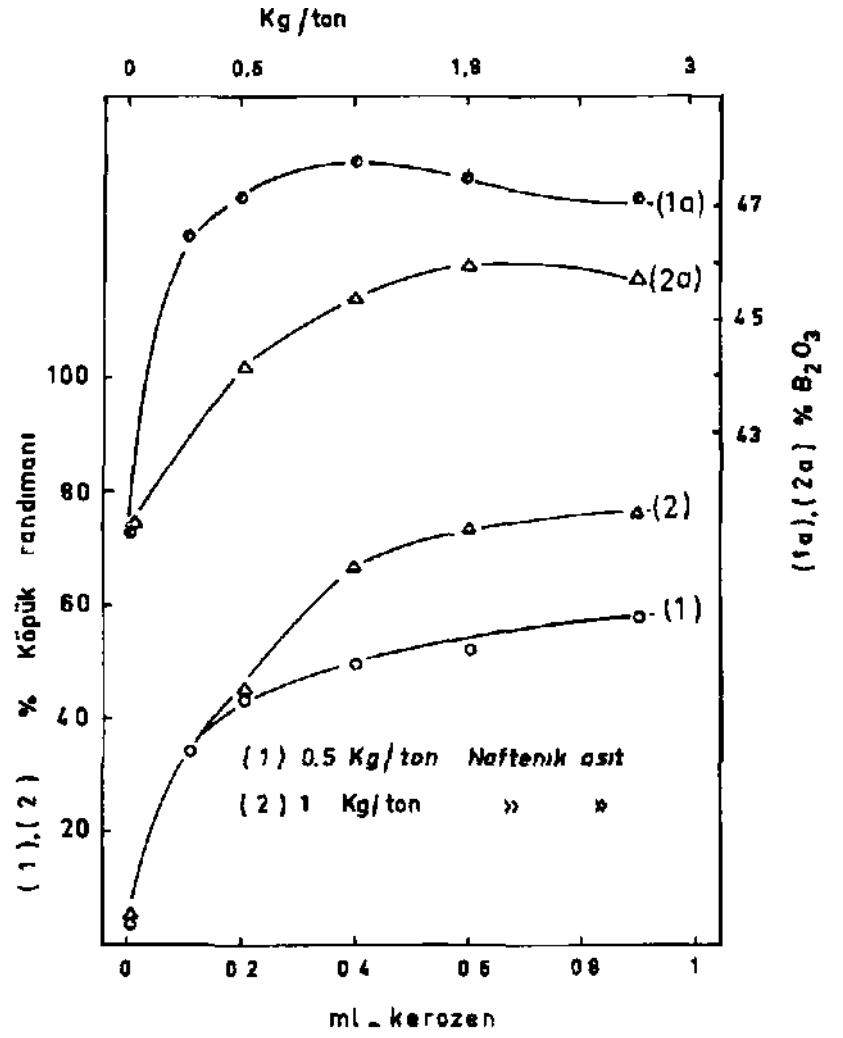
Gazyağı kullanarak naftenik asitin flotasyona yol açması sağlanmakta ve sülfonatın da köpük rejimi düzenlenebilmektedir. Bilindiği gibi gazyağı ham petrolün fraksiyonel damıtılması esnasında 200-275 °C elde edilen ve yapısında 12-15 karbonlu düz zincirler bulunan doymuş bir hidrokarbon bileşimidir. Naftenik asit ve gazyağının beraber kullanılması ile elde edilen sonuçlar Şekil 4'de verülmüştür.

c) R-825: "Cyanamid" firması tarafından pazarlanmakta olan "Aero Prometer 825" in kimyasal yapısı belirtilmemiş olmakla beraber flotasyon Özellikleri bu reaktifin polar olmayan bileşikler ihtiva eden bir sülfonat olduğu kanisim uyandırmaktadır. Tek başına büesikle yüksek tenörlü kolemanit konsantreleri elde edilmekte ise de diğer sülfonatlarda olduğu gibi köpük rejimi düzensiz olmakta veya uzun süreli köpük toplamaları gerektirmekte, gazyağı ile bir dereceye kadar köpük kontrolü mümkün olmaktadır. Oysa bileşiğin naftemk asit ile beraber kullanılmasıyla olumlu sonuçların alındığı Şekü 5 ve 6 da görülmektedir.



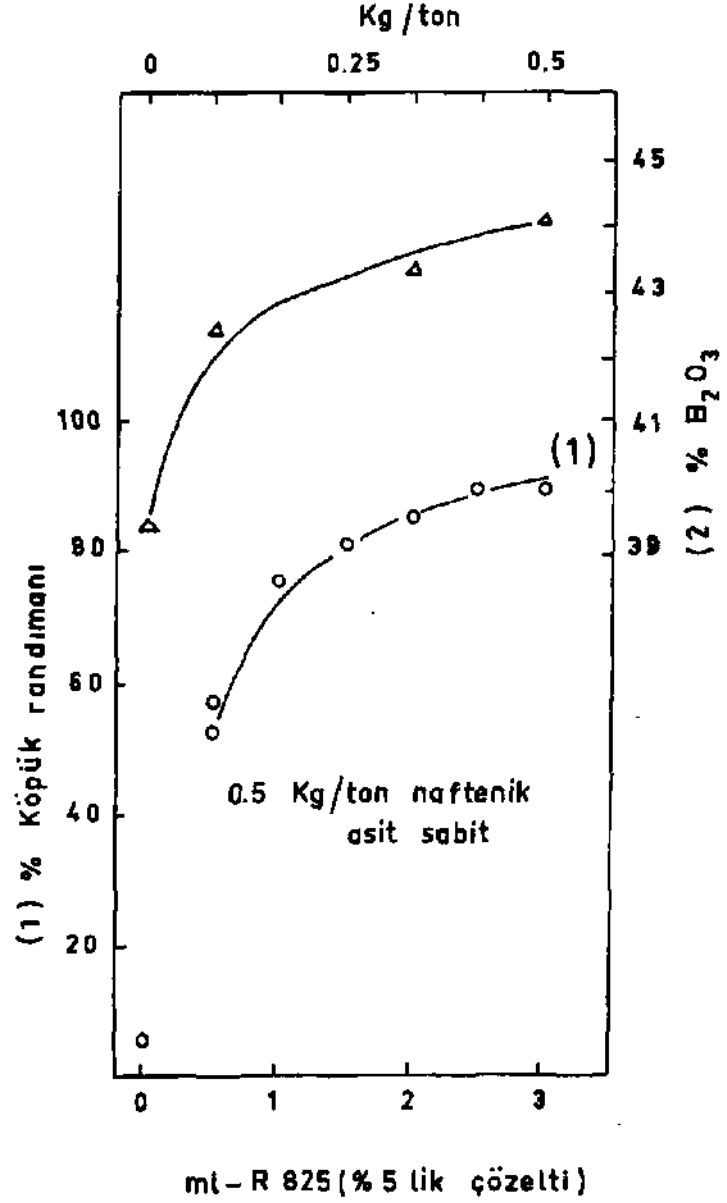
Şakıl - 3

OLEİK ASİT ve R_723'ün KOLLEKTOR ETKİSİ ve KONSANTRE TENÖRLERİ



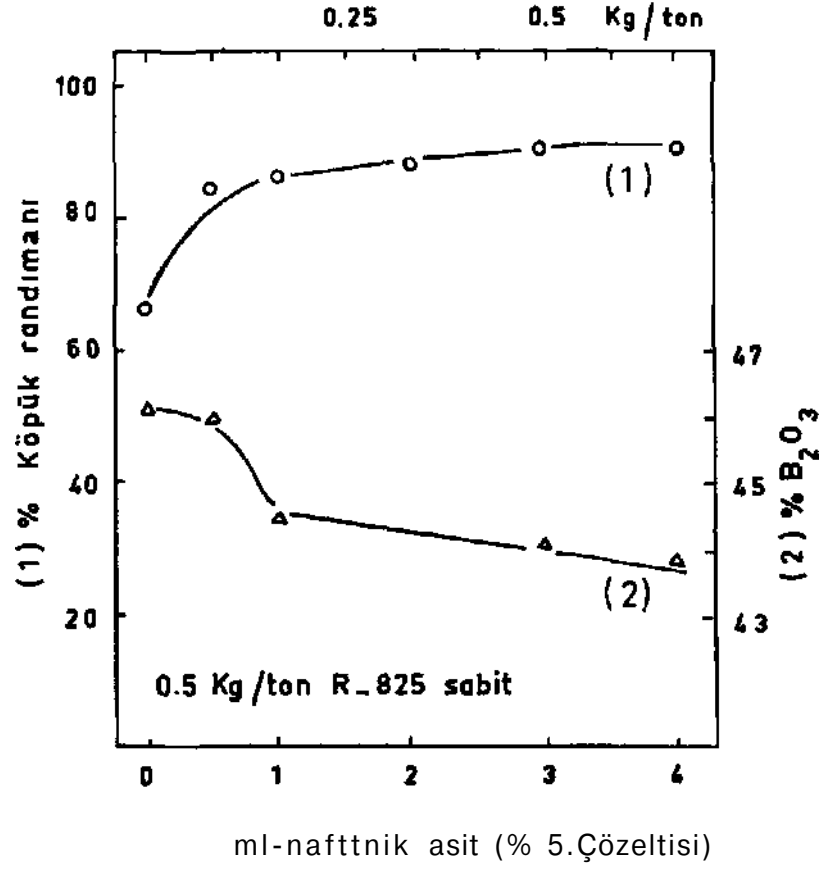
Şekil - 4

NAFTENİK ASİT + GAZYAĞI SİSTEMİNİN KOLLEKTOR ÖZELLİKLERİ



Şekil: 5

SABİT NAFTENİK ASİT DOZAJINDA
R-825in KOLLEKTOR ETKİSİ



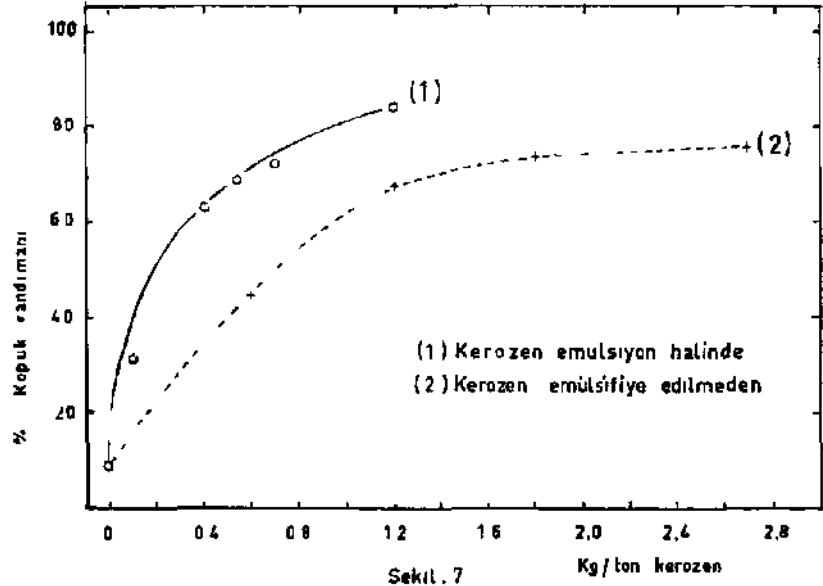
Sekil : 6

SABİT R-825 DOZAJINDA NAFTENİK ASİDİN
KOLLEKTOR ETKİSİ

d) Emülsiyonlar: Gazyağı suyla karışmayan bir sıvıdır ve flotasyonda köpük söndürücü olarak rol oynaması flotasyon selülünün üst kısmında (su-hava arayüzeyinde) toplanmasından ileri gelmektedir. Suda dağılmayan bileşiklerin emülsiyon haline getirilmesi Hidrophil-Iipopht Balance adı ile bilinen ve yüzey aktif bileşiklere birer H₂B değeri tayin eden ampirik bir

kuralın kullanılmasıyla sağlanabilir. Sülfonat bileşikleri bu münasebetle sık sık kullanılır (11).

(i) Bu çalışmada yapılan bir seri deneme üe 5 mi %20 "Hoechst Alkansülfonat Produkt-1175" çözeltisine 15 mililitreye kadar gazyağı üave edilmesiyle her oranda kararlı (stable) emülsiyonlar elde edilebileceği gözlenmiştir. Bu halde gazyağı, palp içerisinde kolaylıkla dağılmakta ve ŞekÜ-7 de görüldüğü gibi ton cevher basma reaktif sarfiyatı azalmaktadır.



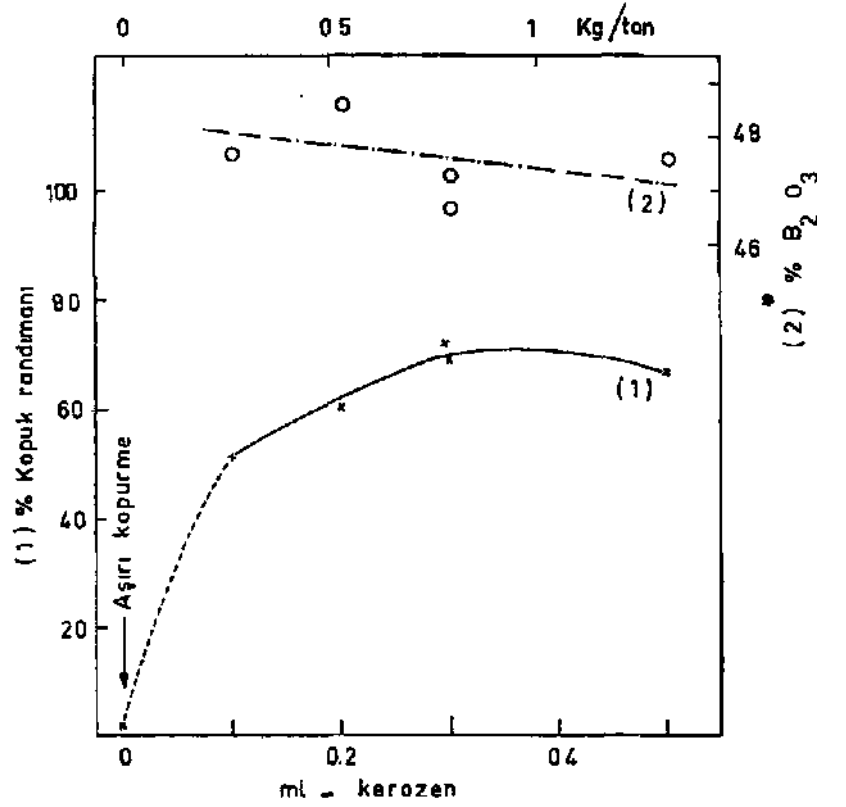
Sekil . 7
KEROZENİ EMÜLSİYON HALİNDE KULLANMANIN REAKTİF SARFIYATINA ETKİSİ. KOLLEKTOR. 0.5 Kg/ton NAFTENİK ASİT

(ü) Viskoz bir sıvı olan naftenik asit doğrudan doğruya flotasyon selülüne ilave edilirse palpta dağılması uzun süreli kıvamlandırmayı gerektirmekte, homojen dağılması sağlanamamaktadır. Bu yüzden yukarıda sözü geçen denemelerde naftenik asit, sodyum hidroksit ile nötrleştirilip suda dağılması sağlandıktan sonra kullanılmıştır. Öte yandan yukarıda sözü edilen sülfonat-1175 ve naftenik asit 1:2 oranında karıştırıldığında suda tamamen dağılan bir emülsiyon elde edilmektedir.

Bu emülsiyonun da aşırı köpürmesi gazyağı ile kontrol edilmiş ve Şekil-8 de verilen flotasyon sonuçları alınmıştır.

3. Mineral Çapının önemi

Flotasyon yolu ile zenginleştirilecek cevherlerin belirli bir çap dağılımında olması bilinen bir zorunluktur. Çok iri öğütme,



Şekil - 8

NAFTENİK ASİT SÜLFONAT EMÜLSİYONUNUN
KOLLEKTOR ETKİSİ

» KONSANTRELER BİR TEMİZLEME FLOTASYONUNA
TABİ TUTULMUŞTUR.

yetersiz liberasyona yol açabüceği gibi, mineral tanecikleri gaz kabarcıklarının kaldıramayacağı kadar ağır da olabilirler. Çok ince öğütmelerde de taneler,

- i) birim ağırlık başına düşen yüzey alanları yüksek olduğundan fazla reaktif harcanmasına yol açarlar,
- ii) suda çok çözünürler,
- iii) selektifliği azaltır ve
- iv) şlam kaplaması olayına yol açarlar.

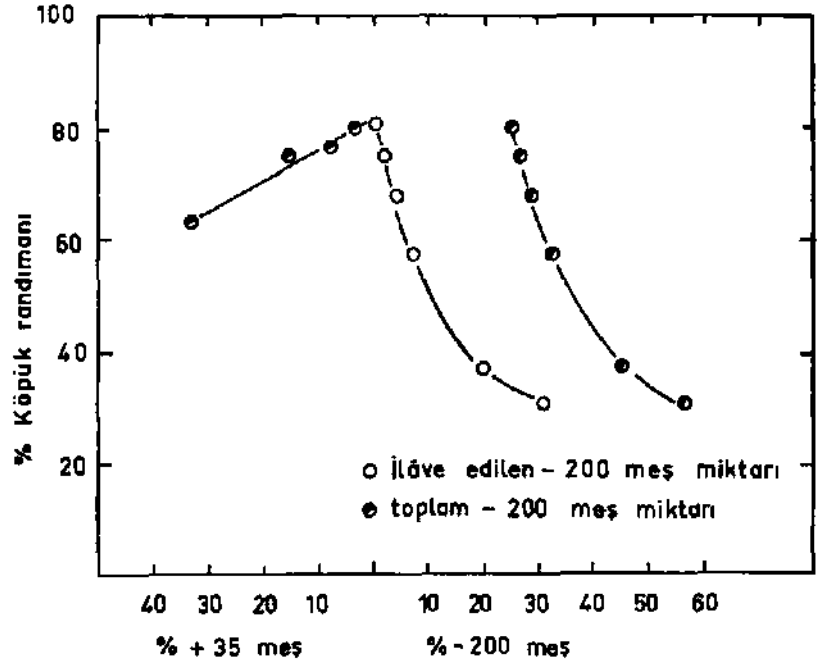
Jones (12), genel bir inceleme sonucunda flotasyon için en uygun mineral çapının 10-860 mikron olduğunu belirtmiştir.

Kolemanit flotasyonunda da mineralin Öğütülme derecesi, flotasyonun yer alması ya da yer almaması gibi aşırı uçta sonuçlara yol açabilmektedir. Bu durumu belirten ve Şekü-9 da verilen sonuçlar şöyle elde edilmiştir:

—35 meş'e öğütölüp siklondan geçirilmiş numuneden bir miktar diskli pülvarizatörden geçirilerek toplamı —200 meş (0,74 mm) olacak şekilde öğütölmüş ve bunun değişik miktarları siklon konsantreleri ile karıştırılarak elde edilen numune yüzdürmeye tabi tutulmuştur. Tablo-2'de görüldüğü gibi, siklon konsantresinde %25, —200 meş çapmda mineral mevcuttur ve bu fraksiyon eleme üe ayrıarak flotasyona tabi tutulduğunda randımanda hiçbir düşme gözlenememiştir.

Flotasyon denemelerine paralel olarak mikroskopla yapılan incelemelerde çapı flotasyon için uygun olmakla beraber yüzmeyen kolemanit minerali tanelerinin 10 mikrondan küçük şlam tanecikleri ile kaplı oldukları görülmüştür.

İlgi çekici durum, flotasyon şartlarında (pH = 8.5-9) kalsit ve kolemanitin pozitif işaretli zeta-potansiyellerine sahip olmalarıdır. Bu şartlarda kü negatif işaretli bir net elektrik yüküne sahiptir. tik bakışta yalnız kil'in kalsit ve kolemaniti kaplaması beklenir. Gerçekten, zıt elektrik yüklü taneciklerin bu mütalaaya uygun olarak birbirilerine yapışmaları karşılıklı kümelenme (mutual coagulation) adı ile bilinen bir kolloid-kimyasal olaydır (13). Öte yandan kolloidal süspansiyonların kararlılığını (colloid stability) konu edinen DLVO teorisinin bir modifikasyonu olan Hogg-Healy-Fuerstenau teorisi, çapları



Şekil_ 9

MİNERAL ÇAPININ KOLEMANİT FLOTASYONUNA ETKİSİ

farklı (biri büyük, biri küçük) iki mineral tanesi arasında zeta-potansiyelleri 50 milivolttan küçükse, işaret aynı olsa bile bir çekim olabileceğini göstermektedir (14).

4. Temizleme Flotasyonu ve Köpürtücü Kullanmanın Etkisi

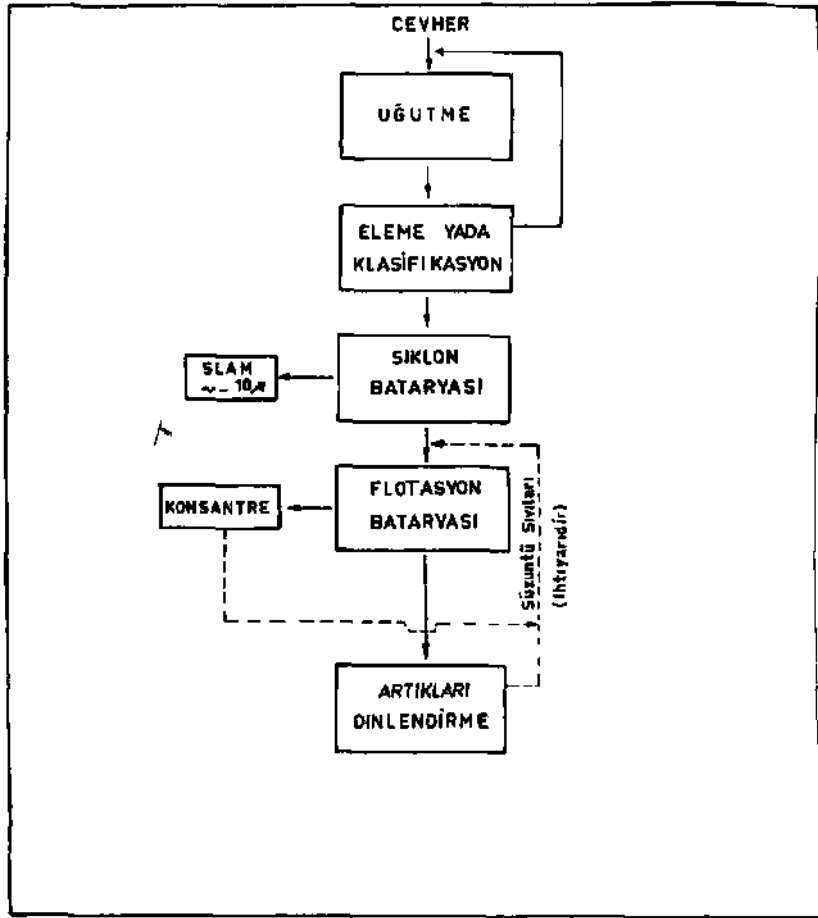
Elde edilen flotasyon konsantrelerinin yeniden yüzdürmeye tabi tutulması, uygulamada yüksek tenörlü konsantreler elde etmek için takip edilen bir yoldur. Bu işlem birçok hallerde yeni reaktif ilavesini gerektirmez.

Bu çalışmada naftenik asit, sülfonat tipi bileşikler ve gaz-yağınm kullanıldığı sistemlerde köpürtücü kullanma ve yeni-

den yüzdürme hususunda yapılan gözlemler aşağıda Özetlenmiştir.

(i) Tekrar yüzdürme ile konsantrenin B_2O_3 tenörü %1-3.5 yükseltilebilmektedir.

(ii) Reaktiflerin basamaklar halinde ilave edilmesi ile yapılan yüzdürmelerde gazyağının özellikle ikinci basamakta görülen köpük söndürücü etkisi köpürtücü kullanmak sureti ile ortadan kaldırılabilmektedir.



Sokit 10

KOLEMANIT FLOTASYONUNDA KULLANILABİLECEK AKIM ŞEMASI

(iii) Alışılmış, bir köpürtücü olan çamyacı yerine metil-izobutil karbinol veya bir alkoller karışımı olan "Hoechst Flo-tanol G" de olumlu sonuçlar vermektedir.

(iv) Yeniden yüzdürme uygulanan hallerde köpürtücü dışında ilave reaktif kullanmak gerekmemektedir.

Yukarıda özetlenen denemelerle, düşük tenörlü cevherlerden başlanarak elde edilen siklon konsantrelerindeki kolemanit %93'e kadar randımanlarla % 45-47 B₂O₄ tenöründe elde edilebileceği gösterilmiştir. Böylece yurdumuz için Önemli bir döviz kaynağı olan kolemanit cevherinin değerlendirilmesi için bir metod daha ortaya konulmuş olmaktadır.

Muhtemel bir flotasyon prosesinin akım şeması Şekil-10 da verülmüştür. Şüphesiz akım şeması son şeklini ancak pilot tesis çalışmaları sonucunda alabilir. Günde 60 ton cevher işleyebilecek bir tesisin tamamının yurdumuzda yapılabileceği ve maliyetinin 500.000 TL.'nin altında olacağı bilinmektedir.

Bibliyografik Tanıtım

1. Gündiler, I.; Yarar B. ve Tolun, R.: Kimya Müh. 5(51), 5 (1972).
2. Etibank Faaliyet Raporu, Ankara (1969).
3. Tolun, R. ve Yarar, B.: "Etibank Genel Müdürlüğüne Ait Emet Kolemanit Cevheri Toz Artıklarının Değerlendirme Etüdü". ODTÜ (1966).
4. Çeçen, D.: Madencilik, 8(1), 10 (1969).
5. Am. Chem. Som. (seri)* "Modern Chemical Processes". Rheinhold (1958).
6. Harri, B. P.: U.S. Pat., 2.120.217 (1939).
7. Klassen, V. I. ve Rotablyskaya, L. D., C. A., 49, 576(C), (1955).
8. Rotablyskaya, L. D., C. A., 54, 11898 (1960).
9. Nagy, E. ve Van Cleave, A. B.: Can, J. Chem. Eng., 40(27, 76) (1962)
10. Scott, W. W.* "Standard Methods of Chemical Analysis". Volume 1, Nostrand (1962).
11. Becher, P.: "Principles of Emulsion Technology". Rheinhold (1955).
12. Jones, M. P.: Rec. Geol. Survey (Nigeria), (1967).
13. Kruyt, H. R. (ed.): "Colloid Science". V. 1, Elsevier (1952).
14. Hogg, R. et al : Trans. Faraday Soc, 62, 1638 (1966).

ROLEMANIT ve FLUORIT gibi METALİK OLMİYAN MİNERALLERİN AGLOMERASYONU

H. Hayri ERTEN* – Gülhan ÖZBAYOĞLU**

Özet

Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu tarafından desteklenmekte olan MAG-288 sayılı araştırma projesinin bir parçasıdır.

Bu araştırmadan amaç, gerek madencilik faaliyetleri esnasında ve gerekse zenginleştirme tesislerinden elde edilecek toz halindeki kolemanit ve fluorit cevherlerinin peletleme veya briketleme yoluyla aglomerasyona tâM tutularak endüstride kolayca kullanılabilen bir duruma getirilmelerini sağlamaktır.

Yapılan araştırmalar sonunda, kolemanit tozlarının briketleme yoluyla, fluorit tozlarının da peletleme suretiyle aglomerasyonlarının mümkün olduğu, ve özellikle fluoritin peletlenmesinde bağlayıcı olarak kolemanit tozlarının diğer bağlayıcılara göre üstünlük gösterdiği tesbit edilmiştir. Bu suretle, kolemanit tozları için yepyeni bir kullanma alanı bulunmuş olmaktadır.

Abstract

This paper includes some of the findings during the research on "Agglomeration of nonmetallic minerals, such as colemanite and fluorspar". The project was supported by T.B.T.A.K. under the number of MAG-288.

The aim of the research was to investigate the possibility of agglomeration by pelletizing and briquetting of the fines and concentrates obtained during the mining and beneficiation of these minerals.

(*) Prof. Dr. M. Hayri Erten, O.D.T.Ü. Ankara.

(**) Öğretim Görevlisi Gülhan Özbayoğlu, O.D.T.U. Ankara.

As a result of studies on different types of colemanite and fluorspar ores, it was found that calcined colemanite can be agglomerated by briquetting, and fluorspar by pelletizing. It was also discovered that up to 30 percent calcined colemanite can be used as binder in pelletizing fluorspar fines and concentrates. Thus, a new field of usage may be developed for colemanite.

1. Genel Bilgiler ve Amaç

Metalik olmıyan minerallerin aglomerasyonu üzerinde şimdiye kadar yapılmış olan araştırmalar metalik minerallere nazaran çok daha azdır. Özellikle, ekonomimizde büyük bir değeri olan kolemanit mineralinin aglomerasyonu hakkında literatürde herhangi bir referansa rastlamak mümkün olamamıştır.

Halen uygulanmakta olan madencilik usullerine göre, yataklardan ancak iri taneli kolemanit minerali istihsal edilmekte ve gerek kille karışık olan ve gerekse tane büyüklüğü itibarıyla gang minerallerinden elle ayrılmalıyan ince kısımlardan ise faydalanmak mümkün olamamaktadır.

Yakın bir gelecekte, flotasyon usulünün veya diğer zenginleştirme metodlarının uygulanması suretiyle şimdi atılmakta olan ince cevherlerin kurtarılması mümkün olsa bile, gerek nakliye ve gerekse kullanma bakımından ortaya yeni bir problem çıkmaktadır. Bu da, zenginleştirme tesislerinde cevherin hiç olmazsa —35 meşin (0.417 mm.) altına öğütülmüş olması ve bu incelikteki konsantrenin nakliye ve kullanma yönünden arzettiği güçlüktür.

Ayrıca, kolemanitte bulunan arseniği ve bünye suyunu gidermek için yapılan Kalsinasyon ameliyesi sonunda elde edilen —100 veya —200 meş iriliğindeki kolemanit için de yukarıda sayılan problemlerin varlığını kabul etmek gerektir.

Diğer taraftan, kolemanitin demir ve çelik endüstrisinde fluorit yerine kullanılması hususunda bazı çalışmaların yapıldığı ve patentlerin alındığı da malûmdur. Bu hal yaygınlaştığı takdirde, kullanılacak kolemanitin belirli bir tane büyüklüğünden küçük olmaması, ve toz halinde olanların da aglomerasyo-

na tâbi tutulduktan sonra kullanılması gerekecektir. Özellikle yüksek fırınlara verilecek şarjlarda toz halindeki maddelerin bulunmamasının gerekli olduğu herkesçe bilinen bir gerçektir.

Yukarda sayılan nedenler dolayısıyla, madenciliğimizin en önemli ürünlerinden birisi olan kolemanitin aglomerasyon yoluyla fiziksel özelliğinin İslahına çalışılmıştır.

Fluorite gelince; bilindiği üzere bu mineral demir ve çelik endüstrisinde eritici (flux) olarak kullanılmakta ve halen memleketimizde kullanılan miktarın büyük bir çoğunluğu dış memleketlerden ithal edilmektedir. Yurdumuzdaki fluorit yataklarının hemen hepsi bir zenginleştirme işlemini gerektirdiğinden ve madenciliğimizin bu günkü teknik bilgi ve sermaye yetersizliği karşısında bir çok fluorit madenlerimiz önemli bir faaliyet göstermemektedir.

Fluoritin zenginleştirilmesinde kullanılan en önemli metod flotasyon olup, bu usulle elde edilen konsantreler toz halinde olduğundan bunun da özellikle demir ve çelik sanayiinde kullanılabilmesi için bir aglomerasyon işlemine tâbi tutulması gerektir.

Fluorit tozlarının briket haline getirilmesinde sodyum silikat, kireç, katran, asfalt, ağır yağlar, çimento, nişasta, molas, magnezyum hidroksit ve alçı gibi bağlayıcılar kullanıldığı Stillman (1) tarafından bildirilmiştir. Pearson (2) da (%5 katran kullanmak suretiyle flotasyon konsantrelerinden gayet dayanıklı briketler yaptığını belirtmiştir. Bağlayıcı olarak asfalt kullanan Cameronun da (3) bazı şartlar altında iyi briketler yaptığı üeri sürülmüştür. Ancak, gerek katranın ve gerekse asfaltın ihtiva ettikleri yüksek kükürt nedeniyle demir ve çelik endüstrisinde pek rağbet görmeyecekleri aşikârdır.

U.S. Bureau of Mines araştırmacılarının yaptıkları peletleme deneylerinde (4) bağlayıcı olarak petrolden elde edilen organik maddelerle, selüloz endüstrisinden sağlanan selülozik maddeler kullanılmışsa da alınan neticeler pek olumlu olmamıştır. Aynı Bureau'nun yaptığı başka araştırmalarda, bağlayıcı olarak % 1.5-2 bentonit kullanmak ve peletleri 815°C de yakmak suretiyle oldukça dayanıklı peletler elde edildiği belirtilmiştir.

2. Etüd Sonuçları

2.1. Kolemanitle yapılan deneyler

Etibank Emet Kolemanit işletmesi'nde, hâlen çalışılmakta olan açık işletmedeki çeşitli cevherlerle, yeraltı ocaklarından çıkarılan ve şevke hazır durumda olan cevherden numuneler alınmıştır. Açık işletmenin her basamağından alınan numunelere ilâveten, basamaklardan atılan paşadan ve dış memleketler demir ve çelik endüstrisi için özel surette hazırlanıp ihraç edilen cevherden arta kalan tozlardan da bir miktar numune temin edilmiştir.

Alınan numuneleri tanımlamak için bunlara şu isim ve numaralar verilmiştir:

No:	Alındığı Yer
1	D Ç. ye satılan cevher tozları (—10 mm.)
2	Hisarcık açık işletmesinden atılan pasa (cevher ve toprak karışımı)
3	Hisarcık açık işletmesi 2. Basamak cevheri
4	Espey yeraltı ocağı cevheri
5	Hisarcık açık işletmesi 1 Basamak cevheri.

Laboratuvarımıza getirilen cevherler, önce 30 dakika müddetle içinde yalnız su bulunan bir bilyah değirmen kabında "attrition scrubbing*" işlemine tâbi tutularak -J-22meş, —22/+150 meş ve —150 meş (şlam) fraksiyonlarına ayrılmış ve her fraksiyondan usulüne uygun numuneler alınarak MTA Enstitüsüne tahlile gönderilmiştir.

MTA'dan alınan tahlü sonuçlarına göre, her fraksiyonun B_2O_3 muhtevası ve ağırlık bakımından verimli Tablo l'de verilmiştir.

Bu tablodan görüleceği üzere, çok basit bir yıkama işlemiyle, açık işletmeden pasa diye atılan toprakları ve parça cevherlerden arta kalan tozları zenginleştirip değerlendirmek mümkündür.

Kaba olarak yıkamağa tâbi tutulmuş bulunan çeşitli numuneler üzerinde şu deneyler yapılmıştır:

- a) Kalsinasyon deneyleri
- b) Briketleme deneyleri
- ç) Peletleme deneyleri

Tablo 1 — Kolemanit Zenginleştirilmesi
(Metod: Attrition Scrubbing)

No.	Fraksiyon	Ağırlık	Ağırlık	%	% B_xO_3 Verimi
1	-j-22 Meş	1852	56.38	44.35	95.9
	-22 -t 150 Meş	655	19.94	33.16	2.5
	Slam (-150) Meşi	778	23.68	16.75	1.6
	TOPLAM	3285	100.00	26.06	100.0
2	+ 22 Meş	1806	32.72	41.48	71.6
	-22 +150 Meş	790	14.31	18.23	13.8
	Slam	2924	52.97	5.21	14.6
	TOPLAM	5520	100.00	18.94	100.0
3	+ 22 Meş	7100	79.53	48.78	81.6
	-22 +150 Meş	1066	11.94	47.77	12.0
	Slam	762	8.53	35.59	6.4
	TOPLAM	8928	100.00	47.53	100.0
4	+ 22 Meş	6482	74.95	48.96	79.3
	-22 +150 Meş	1130	13.06	44.96	12.7
	Slam	1037	11.99	30.73	8.0
	TOPLAM	8649	100.00	46.25	100.0
5	+ 22 Meş	3499	78.29	49.30	81.8
	-22 +150 Meş	495	11.08	47.05	11.1
	Slam	475	10.63	31.42	7.1
	TOPLAM	4469	100.00	47.14	100.0

2.1.1. Kalsinasyon Deneyleri

Bağlayıcı ilâve edilerek veya yalnız suyla hamur haline getirildikten sonra, pelet veya briket haline getirilen kolemanit tozlarının 105°C de kurutulduktan sonra yeterli basınç mukavemetleri olmadığı görülmüş ve bunların 650°C civarında bir yakma işlemine tâbi tutulmaları gerektiği yapılan ilk deneylerden anlaşılmıştır. Ancak, bu deneylerde, daha önceden belirli bir sıcaklıkta kalsine edilmemiş kolemanit kullanıldığı

takdirde, hem peletlerin ve hem de briketlerin firma konur konmaz patlayıp toz oldukları görülmüştür. Bunun nedeni, pelet veya biriketler için uygulanan yakma sıcaklığında kolemanitin kristal suyunun uçmasıdır. Bilindiği üzere, saf kolemanitin kimyasal terkibi $Ca\dot{A}Ou \cdot 5H^{\wedge}O$ olup, içinde %21.9 oranında kristal suyu bulunmaktadır.

—100 veya —200 meşe öğütölmüş çeşitli tip cevherler üzerinde yapılan kalsinasyon deneylerinde, numunelerin sabit ağırlığa gelebilmeleri için 500°C de bir saat, kalsinasyona tâbi tutulmaları gerekmiştir. Bütün bu deneylerdeki su kaybı %20'nin üstünde bulunmuştur.

2.12. Briketleme Deneyleri

Briketleme deneyleri için önce Emet Hisarcık ve Espey ocakları kolemanitlerinin kaba yıkanmasından elde edilen +22 meşlik fraksiyonları, ayrı ayrı 35 meşin altına öğütölerek kalsinasyona tâbi tutulmuşlardır. Buradaki gaye, kalsinasyondan çıkan numunedeki tane dağılımını incelemek ve briket için optimum tane irüiğini tesbit etmektir. Briketleme veya peletleme işlemlerine tâbi tutulacak numunelerin çoğunluğunun ince konsantreler olacağı düşünölürse, +22 meşlik fraksiyonun en az 35 meşin altına öğütölmesinin gerekliliği ortaya çıkar. Deney için No: 5 numunesinin +22 meşlik fraksiyonu seçilmiştir.

Aşağıdaki tablo, kalsinasyondan çıkan numunedeki tane dağılımını vermektedir.

Tablo 2 — 35 Meş Kolemanitin Kalsinasyonunun Elek Analizi Sonucu

meş (Tyler)	Ağırlık, %	Toplam Ağırlık, %
— 35 + 48	0,6	0,6
— 48 + 65	3,7	4,3
— 65 +100	11,2	15,5
—100 +150	15,3	30,8
—150 +200	16,5	47,3
—200	52,7	100,0
Toplam	100,0	—

Görüldüğü gibi kalsinasyondan sonra numunenin sadece %4,3'ü 65 meşin üzerinde kalmaktadır. Briket için optimum tane büyüklüğünün tesbiti için kalsine edilmiş —35 meşlik fraksiyon doğrudan doğruya ve sonra da bütün numuneyi 65, 100, 150, 200 meşlerin altına öğütmek suretiyle aynı şartlarda briketler yapıp, 650° de 1 saat yakıldıktan sonra basınç mukavemetleri ölçülmüştür.

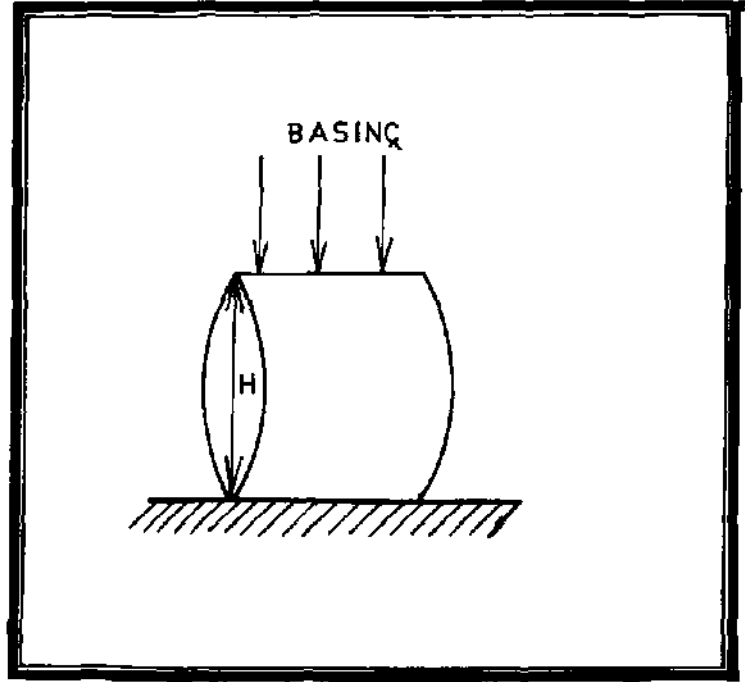
Tablo 3 — Briket Yapılacak Numunenin Optimum Tane İriliğinin Tesbiti

Tane büyüklüğü	Briketleme Basıncı, kg.mms	Bağlayıcı	Basınç mukavemeti, kg.
— 35 meş	11,4	yok	83
— 65 "	"	"	108
—100 "	"	"	168
—150 "	"	"	+220
—200 "	"	"	+220

100 kilogramın üstünde mukavemet veren briketler olumlu kabul edildiğinden, —100 meşlik numunenin briketleri optimum olarak seçilmişlerdir. Bundan som'a briketlere tatbik edilen basınçları, yakma derecelerini ve bağlayıcıları değiştirmek suretiyle diğer değişkenlerin tesirleri incelenmiştir. Briketleme işlemi sırasında, ilâve bağlayıcı kullanılsın veya kullanılsın, numune nemlendirilmekte ve çeşitli basınçlarda briketlenerek - ayrıca bir kurutma ameliyesine tâbi tutulmadan - değişik sıcaklıklarda yakılmaktadır. Fırından çıkarılan briketlerin sonra basınç mukavemetleri ölçülmektedir.

Briketlerin basınç mukavemetlerinin ölçülmesinde 2 yol takip edilmiştir. Bazı deneyler, silindir şeklindeki briketlerin paralel yüzeylerini basınç altında tutmak suretiyle yapılmış, fakat bu briketler çatladıktan sonra da ezilmeğe devam ettiklerinden, alınan sonuçlar teorik varsayımlara uymamıştır. Bunun üzerine briketler, Brazilian deneyinde olduğu gibi silindirik yüzeylerinden yüklenmiş ve ilk çatlağın meydana geldiği an deneye son verilmiştir.

ön deneylerde briketler 4 cm çapında ve 2 cm kalınlığında olmuştur da, bunların bazen kalıptan çıktıktan sonra, bazen de yüksek ısıda pişince ikiye ayrıldıkları veya yanlarından çatladıkları görüldüğünden 3 cm, 2 cm ve 1.5 cm çapında briketler denenmiş ve sonunda en iyi sonuçların 1,5 cm çapında ve aynı cm yükseklikteki briketlerle elde edildiği görülmüştür. Briketlerin basınç altında yükleme durumu Şekil 1'de gösterilmiştir.



Şekil 1 — Basınç deneylerinde briketlerin yüklenme durumu

1,5 cm çapında ve bağlayıcı kullanmadan, çeşitli basınçlarda yapılan briketlerin, 650°C de 1 saat yakılmasından sonraki basınç mukavemetleri Tablo 4'de verilmiştir.

100 meşin (0.147 mm) altına öğütülen numuneden 5,68 Kg/mm² basınç ile yapılan briketlerin yeterli mukavemet verdiği yukarıdaki Tablo 4'te görülmektedir. Ancak, yakma sıcak-

Tablo 4 — Bağlayıcı Kullanmadan Yapılan Briketlerin Basınç Mukavemetleri

Tane büyüklüğü (mey)	Briketlemede tatbik edilen basınç, kg/mm*					
	2.84	4.26	5.68	8.52	11.36	32.72
—100	52	61	108	111	168	195
—200	58	125	105	140	170	180

lığını değiştirmek suretiyle, briketlerin fırında kalma müddetini azaltmak için aynı deneyler değişik sıcaklıklarda tekrar edilmiş ve alman sonuçlar Tablo 5 de belirtilmiştir.

Tablo 5 — Yalana Sıcaklığının ve Süresinin Briketlerin Mukavemetine Etkisi

Yakma sıcaklığı v« suresi	Briketleme basıncı Kg/mm ²		
	2.84	4.26	5.68
675°C, 20 dak.	102	105	156
700°C, 10 dak.	40	118	143

Bu tablodan görüleceği üzere, —100 meşlik tozdan yapılan yaş briketlerin 5,68 Kg/mm² lik (1000 Kg. yük) bir basınç altında yapılması ve 675°C de 20 dakika yakılması suretiyle, 100 küogramın çok üstünde bir yan basınca karşı koyabilecek briketler yapmak mümkündür.

Kalsine kolemanite fuel öü, sodyum silikat, kireç, gum arabic ve bentonit katmak suretiyle yaş olarak yapılan ve 650-700°C de yakıldıktan sonra basınç deneyine tâbi tutulan briketlerin de 100 Kg.'m çok üstünde bir mukavemet gösterdikleri tesbit edilmişse de, bağlayıcı kullanmadan alman sonuçlar esasen yeterli görüldüğünden, bağlayıcılar üzerinde daha fazla durulmamıştır. Ancak, şu hususu ilâve edelim ki, bağlayıcılarla yapılan briketlerin yakmak yerine sırf havada veya 105°C de kurutulmaları yoluyla yapılan basınç deneylerinde alman sonuçlar çok düşük olmuştur.

Kolemanitin kalsine edilmeden ve yakılmadan briketlenmesini sağlamak için çeşitli bağlayıcılar üzerinde durulmuştur. Bu

arada kireç sütü, tinkal çözeltisi, borik asit ($H_4B_3O_3$) ve molas denenmiş ve borik asitle yapılan deneyler en olumlu sonucu vermiştir. —100 meşe öğütülen kolemanite %5 nisbetinde su da eritilmiş $H_3B_3O_3$ katıldığında ve sıcak bir preste $160^\circ C$ de ve 500 Kg. basınç altında 2,5 cm çapında ve aynı kalınlıkta briketler yapıldığında, bunların 100 Kg.'ın üstünde bir basınca, dayanabüdıkları görülmüştür. Ancak, bu briketlerin yüksek ısıya dayanmadıkları ve $400^\circ C$ de kısa bir sürede patlayarak tekrar toz haline geldikleri yapılan deneylerde görülmüştür. Peletleme ve briketlemeden esas gayenin demir ve çelik endüstrisine toz olmayan kolemanit temin etmek olduğuna göre, borik asitle yapılan briketlerin bu endüstri de kullanılmaları mümkün olmayacaktır.

2.1.3 Peletleme Deneyleri

Gerek bağlayıcı kullanmadan ve gerekse bağlayıcı olarak fuel oU, bentonit, Portland çimentosu, sodyum silikat, motor yağı, gum arabik, fluorit, ve kireç kullanmak suretiyle —100 veya —200 meşe öğütülmüş çeşitli kalsine Emet kolemanitinden yapılan ve $105^\circ C$ de 2 saat kurutulduktan sonra $650-700^\circ C$ de 10, 20, 30 ve 60 dakika müddetle yakılmak suretiyle peletler, genellikle yeterli bir basınç mukavemeti göstermemişlerdir. Isı, $700^\circ C$ nin üstüne çıktığında gayet gözenekli fakat basınç mukavemeti çok düşük peletler elde edilmiştir. Peletlere bağlayıcı olarak %5 fuel oU ilâve edildiği ve kurutulduktan sonra $680^\circ C$ de 60 dakika yakıldığında, ortalama 55 Kg. hk azamî bir basınç mukavemeti bulunmuştur. Diğer taraftan, kalsine edümeden —100 meşe Öğütülen kolemanite, yukarda sayılan bağlayıcılara üâveten borik asit ve molas katılmak suretiyle yapılan peletlerin sırf $200^\circ C$ de 2 saat ısıtılmasından sonra da basınç mukavemeti çok düşük olan peletler elde edilmiştir.

2.2 Muoritle Yapılan Deneyler

Deneylere ilk olarak aşağıda analizi gösterilen yüksek tenörlü fluorit tozlarıyla başlanmış ve —100 veya —200 meşe öğütülen tozların, peletleme ve briketleme yoluyla aglomerasyonuna çalışılmıştır.

Kullanılan numunenin MTA Enstitüsü'nde yaptırılan analizi şöyledir:

CaF ₂	=	% 88.92
SiO ₂	=	% 2.50
CaCO ₃	=	% 7.49

2.2.1 Peletleme Deneyleri

Bu deneyler, bağlayıcı kullanmadan ve bağlayıcı olarak çimento, fuel oil, kireç, sodyum silikat, bentonit ve kalsme köle* manit kullanmak suretiyel tekrar edilmiştir.

Bağlayıcı kullanmadan ve % 15-20 su ilâvesiyle yapılan peletler yeteri kadar basınç mukavemeti göstermediğinden bağlayıcı kullanmanın zarureti ortaya çıkmıştır.

Diğer taraftan, çimento, fuel-oil, kireç ve sodyum silikat gibi bağlayıcılar da genellikle olumlu sonuç vermemiştir.

Bağlayıcı olarak bentonit veya kolemanit kullanmak suretiyle yapılan peletlerin 105°C'de kurutularak 1150°C'de yakılmasıyla oldukça mukavemetli peletler elde edilmiştir.

Tablo 6'da çeşitli bentonit yüzdeleriyle —200 meşlik fluorit tozlarından yapılan peletlerden elde edilen deney sonuçları gösterilmiştir. 850°C ile 1250°C arasında yapılmış olan deneylerde en iyi sonuçların 1250°C'de alındığı görüldüğünden yalnız bu sıcaklığa ait mukavemetler tabloda verilmiştir.

Tablo 6 — Bentonitli Fluorit Peletlerinin Basınç Mukavemetleri

Bağlayıcı % Bentonit	Yalana ısısı °C	Yakma süresi dak.	Ortalama basınç mukavemeti kg
1.0	1150	10	69
1.5			89
2.0			100
3.0			136
5.0			140
7.5			128
10.0			108

Tablodan görüldüğü üzere her ne kadar %5 bentonitle âzami basınç mukavemeti elde edilmişse de, 100 kg'lık bir mukavemet için %2 bentonit yeterli görülmektedir.

—200 meş fluorit yerine —100 meş fluorit kullanıldığında genellikle peletlerin basınç mukavemeti düşmüştür. Örneğin %5 bentonitle elde edilen âzami mukavemet 95 kg olmuştur.

—200 meş fluorite, bağlayıcı olarak çeşitli oranlarda yine —200 meş kalsine Emet Hisarcık ocağı kolemaniti katılarak yapılan ve 105°C'de kurutulduktan sonra çeşitli sıcaklıklarda 10 dakika yakılarak meydana getirilen peletlerin basınç mukavemetleri ise Tablo 7'de belirtilmiştir.

Tablo 7 — EolemanitU Fluorit Peletlerinin Basınç Mukavemetleri

Sıcaklık (CO)	SÜie (dak.)	% K o l e m a n i t									
		1	2	3	5	7,5	10	15	20	25	30
1050	10	72	66	108	135	119	112	52	E r i d i		
»50	10	37	63	87	123	106	122	110	137	116	125

Bu tablodan anlaşılacağı üzere, fluorite %5'ten %30'a kadar kolemanit katmak ve 950°C'de 10 dakika yakmak suretiyle, basmç mukavemeti 100 kg'ın üstünde olan peletler yapmak mümkündür.

Lâboratuvarımızda yapılmış olan peletlerin büyüklükleri 6 mm ile 25 mm arasında değişmiştir. Yapılan basmç deneylerinde, genellikle 6-12 mm büyüklüğündeki peletlerin çok büyük peletlere göre daha yüksek basmç mukavemeti gösterdiği tesbit edilmiştir. Her basmç deneyi sonucu, asgari üç peletin basınç mukavemetinin ortalaması olarak alınmış olup, iri peletlerin çoğunlukta olduğu deneylerdeki bazı sonuçlarda anormallikler görülmüştür. Ancak, 100 kg'ın üstünde bir basınç mukavemeti veren bütün deney sonuçları "geçerli" görüldüğünden, pelet büyüklüğünün meydana getirdiği anormallikler üzerinde durulmamıştır.

—200 meş fluorit yerine —100 meş fluorit kullanmak ve bağlayıcı olarak %5 ve %20 oranlarında yine —100 meş kalsine kolemanit ilâve etmek suretiyle yapılan peletlerin 950°C'de 10 dakika yakılmasıyla, Tablo 8'de gösterilen rakamlardan biraz düşük olmakla beraber yine de 100 kg'ın üstünde bir pelet mukavemeti elde edilmiştir. Şu halde, pelet için kullanıla-

cak tozların —100 meş veya —200 meş inceliğinde olmasının yapılan peletlerin mukavemeti bakımından pek Önemli olmadığını söylemek mümkündür.

2.2.2. Briketleme Deneyleri

—100 ve —200 meş'e öğütülen fluorit tozlarına yalnız %10 kadar su ilâve etmek suretiyle, 5,68, 11,4 üâ 22,8 kg/mm² arasında değişen basınç altında yapılan briketlerin 750-1150°C arasında 10 - 60 dakika yakılmalarıyla elde edilen briketler genellikle 100 kg'ın altında bir yan basınç mukavemeti göstermişlerdir.

Fluorite katılan bağlayıcılardan sodyum silikat, fuel-oil ve çimento gibi maddeler olumlu bir sonuç vermemiş, buna karşılık bentonit ve kolemanitle yapılan briketler çok yüksek basınç mukavemeti göstermişlerdir. Örneğin %2,5, %5, %7,5 ve %10 bentonitle yapılan deneylerden, %2,5 bentonit ve 5.7 kg/mm² basınç (1000 kg yük) kullanmak ve 1150°C'de 10 dakika yakmakla 200 kg'a yakın bir yan basınca karşı koyan briketler yapmanın mümkün olduğu görülmüştür. —100 meş fluorit tozlarıyla çalışıldığı takdirde hem bentonit yüzdesini ve hem de briketleme basıncını artırmak gerekmiştir.

—200 meş fluoritin briketlenmesinde de %2.5 ile %25 arasında kalsine kolemanit kullanılabileceği yapılan deneylerden anlaşılmıştır. Bu yüzdelerdeki kolemanitle yapılan bütün briketler 950°C'de 10 dakika yakıldıklarında asgari 100 kg'ük bir basınca karşı koymuşlardır, örneğin %25 kolemanitle ve 5.7 kg/mm² basınç kullanarak, ortalama 178 kg'lık yüke dayanan briketler yapılmıştır.

—200 meş yerine —100 meş fluorit kullanıldığında da 100 kg'ın çok üstünde dayanıklığı bulunan briketler yapılmıştır.

Fluorite bağlayıcı olarak ilâve edilen kolemanitin 950°C'de yakılan peletler içindeki durumunu incelemek üzere, çeşitli X-ray deneyleri yaptırılmış ve bu deneylerden, kolemanitin fluoritin kristal yapışma bir etkisi olmadığı görülmüştür. Diğer bir deyişle, %30'a kadar kolemanit ihtiva eden fluorit peletlerinde büe, fluorit ve kolemanit orijinal özelliklerini muha-

faza etmişlerdir. Bunun sonucunda, kolemanitle fluoritin fiziksel olarak birleştikleri kanaatine varılmıştır.

ince kesitlerin mikroskop altında incelenmesi de X-ray yoluyla bulunan neticeleri doğrulamıştır.

2.3. Flotasyon Deneyleri

Şu ana kadar olan deneylerde, toz haldeki, zengin orijinal fluorit ve kolemanit cevherleri kullanılarak onların peletleme ve briketleme imkânları ve şartları incelenmiştir. Her bir cevher için uygun şartlar tesbit edildikten sonra, numunelerin flotasyon konsantresi olmaları halinde, kullanılan reaktiflerin aglomerasyon metodlarına olan etkilerini incelemek için bilhassa düşük tenörlü fluorit ve kolemanit cevherleri flotasyona tabi tutulmuş ve orijinal cevherlere tatbik edilen şartlarda pelet ve briketler yapılmıştır.

2.3.1. Kolemanit Cevherinin Flotasyonu

Bilindiği gibi kolemanit cevherlerinin flotasyonunda yağ asitleri (oleik asit, R-710, R-723 vb.), sülfonatlar (R-825, R-801, Turkey Red Oil vb.), kerozen, naftenik asit ve fuel-oil gibi reaktifler tek tek veya karışımlar halinde ilâve edilerek kolemanit minerali gang minerallerinden ayrılmaktadır (5).

Flotasyon için, No. 2 (+22 meş) adlı numune önce 35 meş'in altına öğütülüp, sifon etmek suretiyle ince fraksiyonundan ayrılmıştır. Sonra pH'ında, 500 gr/t R-825 ve 85 gr/t Naftenik asit üâvesiyle kolemanit yüzdürülmüştür. Bu şekilde cevherin tenörü %41.4 B₂O₃'den %48.8 B₂O₃'e çıkarılmıştır.

Aynı şekilde 2400 gr/t R-710 ve kerosene ile yapılan flotasyondan %53.8 BaOs'lük konsantreler elde edilmiş, kurutulmuş konsantreler kalsinasyona tabi tutularak bunlara da briketleme ve peletleme uygulanmıştır.

R-710 flotasyon konsantresi —200 meş'e öğütülüp, kalsine edilmiş ve hiçbir bağlayıcı üâve etmeden briketlenerek, 650°C'de 60 dakika yakılarak, basınç mukavemetleri ölçülmüştür.

Tablo 8 — Kalsine Kolemanit Konsantresinden Yapılan Briketlerin Orijinal Cevherinkiyle Mukayesesi

Numune	Briket basıncı, kg/mm ²	
	11,86	22,72
Orijinal kolemanit (–200 meş)	99	131
Kolemanit flotasyon konsantresi (–200 meş)	124	112

Cevher değiştirildiği zaman flotasyon reaktiflerinin brikette olan tesirini görmek için No. 5 numunesinin -J-22 raç'lik fraksiyonu R-825 + Kerosene ile yüzdürülmüş, elde edilen konsantrenin kalsinasyonundan sonra yapılan briketler yine 650°C'de 1 saat yakılmış ve basınç mukavemetleri ölçülmüştür.

Tablo 9 — Kalsine Kolemanit Konsantresi ile Yapılan Briketin Orijinal Cevherinkiyle Mukayesesi

Numune	Briket basıncı, kg/mm ²		
	5,68	11,36	23,72
Orijinal kolemanit (–100 meş)	108	168	195
Kolemanit flotasyon konsantresi (–100 meş)	122	158	185

Yukarıdaki neticelerden anlaşılacağı üzere, flotasyon reaktiflerinin briket mukavemetine menfi yönde bir etkisi olmamaktadır. Buna karşı, aynı kalsine kolemanit konsantrelerine fuel-öü, bentonit, çimento gibi bağlayıcıları da üâve etmek suretiyle yapılan peletler, orijinal cevherde de olduğu gibi olumlu neticeler vermemişlerdir.

2.3.2. Fluorit Cevherinin Flotasyonu

Fluorit cevherleri de, kolemanit cevherlerinde olduğu gibi yağ asitleri ve sülfonat gibi reaktiflerin üâvesiyle yüzdürülmektedir. Yalnız burada, gang minerallerinin bastırılması için bastıncılara (depressant) ihtiyaç vardır.

Aliphate 44-E, Quebracho ve NaSiOg ilâvesiyle sıcak pulpte yapılan ön deneylerden yüksek tenörlü konsantreler el-

de edilmiştir. Sonraki deneylerde, —65 meş'e öğütülmüş ve şlamından armmış numune, 8,5 pH'da PF_2 emülsiyonu şeklindeki 600 gr/t oleik asit, toplam 320 gr/t Na_4SiO_3 ve 500 gr/t mısır nişastası kullanmak suretiyle, oda sıcaklığındaki pülpten yüksek tenörlü konsantreler elde edilmiştir (5). Bu şeküde %20,96 CaF_B ihtiva eden cevherden, % 93,44 CaF_2 ve %0,75 $CaCO^$ ihtiva eden konsantre elde edilmiştir.

Bu konsantre ile yapılan briketlerin basınç mukavemetlerinin de orijinal fluorit tozu ile yapılanınkine benzer olduğu görülmüştür. Bağlayıcı olarak %7.5 kolemanit ilâvesiyle ve 22,8 kg/mm^2 basmç altında yapılan briket neticeleri şöyledir:

Tablo 10 — Fluorit Flotasyon Konsantresinin Briketlerinin Orijinal Cevherinkiyle Mukayesesi

Numune	Yakına sıcaklığı ve zamanı	
	10Ö0°C, 10 dak.	950°C, 10dak.
—200 meg orijinal fluorit	+220	168
—200 meş fluorit flotasyon konsantresi	189	200

Fluorit konsantresinin peletlenmesinde de briketlemede olduğu gibi reaktiflerin genellikle menfi bir etkisi görülmemiştir. Bilhassa kolemanit ilâvesiyle yapılan flotasyon konsantresi peletlerinin 100 kilogramın üstünde basınç mukavemeti gösterdikleri tesbit edilmiştir.

Sonuç

Bu çalışma ile fluorit ve kolemanit gibi metalik olmayan minerallerin aglomerasyonları imkânları araştırılmıştır. Bunlardan fluorit için peletleme usulü, kolemanit için ise briketleme usulü daha olumlu neticeler vermiştir.

Fluorit peletlenmesinde, toz cevhere, bentonit veya kalsine edilmiş kolemanit gibi bağlayıcıların Üâvesi, peletlerin basmç mukavemetlerini hissedilir şeküde artırmaktadır. Optimum yakma sıcaklığı 1050° ile 1150°C arasında bulunmuştur.

Kolemanit briketlenmesinde ise, önceden cevherin kalsinasyona tabi tutulması gerekmektedir. 100 mes/in altına öğütülmüş kalsine cevher, sadece nemlendirilerek, 5,68 kg/mm² basmç altında kolayca briketlenmekte ve bu briketlerin 650°C ile 700°C arasında yakılmasıyla 100 kilogramın üstünde basmç mukavemeti gösteren briketler elde edilebilmektedir.

Bu şekilde yurdumuzda henüz değerlendirilemeyen toz cevherlerin ve zenginleştirme tesislerinden gelecek ince taneli konsantrelerin aglomerasyonu ve demir-çelik endüstrilerinde kullanılması mümkün olacaktır.

Bibliyografik Tanıtım

1. Stillman, L. A.: "Briquetting". The Chem. Publish. Co., 1923.
2. Pearson, A.: "A projected Central Mill for the Durham Fluorspar Industry". Trans. of Inst. of Mining and Metallurgy; 1945-46, vol. 55, s. 303.
3. Cameron, E. L : "The concentration of Barite Fluorite Ores from the Lake Ainslle District, Nova Scotia" Trans. Canad. Inst. Min Metall. Vol. 48, 1945, s. 567-587,
4. Kenworthy, H.: "Nodulization and Pelletization of Fluorite Flotation Concentrates". US Bureau of Mines, Kept. Inv. No. 4829 (1951).
5. Yerar, B.- "Kolemanit Mineralinin Flotasyon Yolu ile Değerlendirilmesi" TBT.A.K., MAG-228.

ÇAYELİ BAKIR-ÇİNKO CEVHERLERİNİN FLOTASYON YOLU İLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

Serap SAPMAZ* – İbrahim YAVUZEL** – Nedim CİNGÖZ***

Özet

Bu çalışma, Kuzeydoğu Anadolu'da yer alan Çayeli kompleks sülfürlü bakır - çinko cevherlerinin flotasyon araştırmalarını kapsamaktadır.

Araştırılan cevher yatağı "sarı cevher", "siyah cevher" ve "dissémine cevher" diye üç değişik mineralizasyon göstermektedir. Her üç tip cevherde selektif flotasyon metodu ile bakır ve çinkoyu birbirinden ayırmak mümkün olamamıştır.

Bundan dolayı bulk flotasyon tekniğinin uygulanmasına karar verilmiş ve muvaffak olunmuştur.

Abstract

This research is devoted to the investigation of flotation testwork of a copper-zinc complex sulfide ore which is located at Çayeli in North-eastern Anatolia.

Detected ore reserve shows different mineralization characteristics which can be classified under three types as "yellow ore", "black ore" and "disseminated ore", was found that the selective flotation of copper and zinc is not possible for each case.

Therefore, the application of bulk flotation technique was decided and succeeded.

Giriş

Bu çalışma, Kuzeydoğu Anadolu'da yer alan Çayeli - Madenköy kompleks sülfürlü bakır - çinko - kursun cevherinin flotation

(*) Maden T. Mühendisi, M.T.A. Enstitüsü - Ankara.

(**) Kimya Y. Mühendisi, M.T.A. Enstitüsü - Ankara.

(***) Maden Y. Mühendisi, M.T.A. Enstitüsü - Ankara.

tasyon metodu ile zenginleştirme çalışmalarının esaslarını ihtiva eder.

Araştırılan cevher yatağı "siyah cevher", "sarı cevher" ve "dissémine cevher" diye ayırabileceğimiz üç değişik mineralizasyon karakteri göstermektedir. Bu çalışma M.T.A. Enstitüsünce yapılmakta olan geniş bir araştırma programına dahil olup, sadece zenginleştirme etüdlerinin deneylerini ihtiva etmektedir.

Sondaj çalışmaları halen devam etmekte olup, yaklaşık olarak 32 tane sondajın yapılarak toplam 6800 metreye ulaşılması kararlaştırılmıştır. 9.800.000 ton görünen ve muhtemel rezervle beraber 20.800.000 ton toplam rezervin olduğu tahmin edilen bu sahada, görünür rezervin ortalama bakır tenoru %2,032'oir.

Çalışmalar sondaj karotlarından alınan numuneler üzerinde yapılmıştır.

Çayeli Bakır - Çinko Cevherinin Özellikleri

Karakteristik numuneler üzerinde M.T.A. Enstitüsünce yapılan kimyasal analiz neticelerine göre cevherlerin büşününin,

Sarı Cevher,

Cu	% 4,68	SiO ₂	% 1,48
Zn	% 2,030	CaO	% 0,003
Pb	Eser	Ni	Hiç
Fe	%38,81	Al	% 0,7
S	%45,5	Ag	% 0,003

Siyah Cevher,

Pb	% 0,6	Ag	% 0,007
Zn	%12,74	S	%40,43
Cu	% 3,76	CaO	% 0,10
Fe	%29,03	Co	—
SiO	% 0,68	Ni	—
		Al ₂ O ₃	—

Dissémine Cevher,

Cu	% 2,06	Pb	
Zn	% 1,12	Ni	
Fe	%30,72	CaO	% 0,80
SiO ₂	%13,69	Co	% 0,007
S	%33,67	Al	% 3
		Ag	% 0,0007

olduğu anlaşılmıştır.

Yine M.T.A. Enstitüsü lâboratuvarlarında yapılan mineralojik etüdlere göre, cevherlerin mineralizasyonun, aşağıdaki durumlarda olduğu görülmüştür.

Sarı Cevher; pirit, kalkopirit, az miktarda çinkoblend ve galenit cevherleşmesi göstermektedir.

Numune büyüklüğü 0,005 mm ile 2,0 mm arasında değişen (büyük taneler hâkim durumda) ve kısmen kçenemorf, kısmen de idiomorf oluşumlar halinde pirit, büyüklüğü 0,001 mm ile 0,15 mm arasında değişen ksenomorf oluşumlar halinde çinkoblend (genellikle çok az miktarda 0,001 mm büyüklüğünde kalkopirit ayrıntıları ihtiva etmekte) çok az miktarda galenit ve gang minerali olarak da büyüklüğü 0,005 mm ile 0,15 mm arasında değişen baritten ibarettir.

Siyah Cevher; pirit, çinkoblend, kalkopirit ve az miktarda galenit cevherleşmesi göstermektedir. Numunede, büyüklüğü 0,005 mm ile 1,00 mm arasında değişen ve kısmen jel (koloidal) tekstür, kısmen de idiomorf oluşumlar halinde pirit (içerisinde büyüklüğü 0,008 mm üe 0,02 mm arasında değişen çinkoblend ve kalkopirit sokulmaları görülmüştür), büyüklüğü 0,008 mm ile 1,5 mm arasında değişen kalkopirit ayrıntıları, büyüklüğü 0,005 mm arasında çok az miktarda galenit sokulmaları tesbit edilmiştir; çok az miktarda büyüklüğü 0,0005 mm ile 0,1 mm arasında değişen galenit ve gang minerali olarak da büyüklüğü 0,01 mm ile 0,15 mm arasında değişen barit bulunmuştur.

Dissémine Cevher; pirit, kalkopirit, çinkoblend ve galenit cevherleşmesi göstermektedir. Numune büyüklüğü 0,01 mm ile

1,0 mm arasında değişen kısmen ksenomorf, kısmen de idiomorf oluşumlar halinde pirit, büyüklüğü 0,01 mm ile 1,0 mm arasında değişen ksenomorf oluşumlar halinde çinkoblend (içerisinde büyüklüğü 0,002 mm ile 0,01 mm arasında değişen az miktarda kalkopirit tesbit edilmiştir), büyüklüğü 0,02 mm ile 1,00 mm civarında değişen ksenomorf oluşumlar halinde kalkopirit (çinkoblende içinde az miktarda 0,002 mm ile 0,01 mm'lik ayrıntılar halinde, pirit içerisinde de 0,01 mm ile 0,03 mm arasında değişen sonradan pirit boşluklarına doldurulmuş durumda bulunmakta), az miktarda büyüklüğü 0,01 mm üe 0,1 mm arasında değişen ksenomorf oluşumlar halinde kalkopirit ve gang mineralleri olarak da kil mineralleri, mikro oluşumlar halinde karbonattan müteşekkil olduğu görülmüştür.

Yapılan kimyasal analiz ve mineralojik tâyinlerin neticelerine göre her üç cevher de bakır cevheri olarak adlandırılabilir.

Zenginleştirme Deneyleri

Bu araştırmadan maksat, çinkonun, kurşunun, piritin ve bakırın, hangi şartlar dahilinde flotasyon usulü ile konsantre edilebileceğini ve bu şartların pratik bakımdan elverişli olup olmayacağını tâyin etmektedir.

Flotasyon tekniğinde iki çeşit yol takip edilmiştir. Birincisi, piritin, çinkonun ve gang minerallerinin bastırılarak bakırın yüzdürülmeye çalışıldığı selektif flotasyon tekniği, diğeri ise gang ve piritin bastırılarak, çinko ve bakırın beraber yüzdürüldüğü bulk flotasyon tekniğidir.

Numuneler çubuklu değirmene 1:1 katı sıvı oranında verilmiştir. Bu denemeler için Denver Batch ismi verilen çubuklu değirmen kullanılmıştır. Bu değirmende çapları 1,5-2,5 cm arasında olan ve toplam ağırlıkları 27,6 kg olan demir çubuklar kullanılmıştır. 15 - 18°C civarında yapılan bütün deneylerde pH'sı 7,0 - 7,4 olan ve (100 - 300) ppm kalsiyum iyonları ihtiva eden âdi musluk suyu kullanılmış ve bunun kompozisyonunun deneylere önemli derecede etki etmediği görülmüştür. Reaktiflerin %1'lik solüsyonları hazırlanmış ve el ile ilâve edilmiştir.

Elek Analizleri

Öğütme işlemleri çubuklu değirmende, katı-sıvı oranı 1:1 alınarak yapılmıştır. Denemelerden elde edilen elek analizi sonuçları aşağıdaki tablolarda gösterilmiştir.

Tablo 1 — Sarı Cevhere Ait Elek Analizleri

Tane iriliği (meş)	Öğütme zamanı (dakika)				
	8	12	16	20	24
+ 65	99,65	100,0	100,0	100,0	100,0
+100	94,30	99,59	99,89	99,94	100,0
+ 150	75,04	93,06	98,63	99,68	99,89
+ 200	55,65	71,08	84,53	93,96	97,33
+270	45,62	56,37	67,13	77,78	84,73
+325	39,02	47,07	55,57	64,99	70,44

Elek analizleri sonucunda cevherin %80'i **270** meş altma geçecek şekilde, 21 dakika öğütülmesi uygun görülmüştür.

Tablo 2 — Siyah Cevhere Ait Elek Testleri

Tane iriliği (meş)	Öğütme zamanı (dakika)						
	8	10	12	14	16	20	22
+ 65	99,5	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
+100	95,2	99,12	99,16	99,89	100,0	100,0	100,0
+150	79,4	90,07	95,01	98,35	99,09	99,86	99,94
+200	58,5	69,08	76,78	84,44	91,51	97,39	99,05
+270	49,4	56,82	62,89	68,64	76,96	87,19	93,03
+325	43,2	48,38	54,30	58,34	65,93	75,13	82,38

Siyah cevhere ait elek analizleri sonucunda, cevherin %80'i 270 meş altma geçecek şekilde, 18 dakika öğütülmesi uygun görülmüştür.

Dissémine cevhere ait elek analizleri sonucunda ise, cevherin %80'i 270 meş altma geçecek şekilde 28 dakika öğütülmesi uygun görülmüştür.

Selektif flotasyonda çinkonun her üç cevherde de bastırılması mümkün olmamıştır. Sarı ve dissémine cevherde **bu** çok

daha imkânsız olduğu için bulk flotasyon tatbik edilmiştir. Sarı ve dissémine cevher için uygulanan flotasyon tekniğine ne tam manasıyla selektif flotasyon ne de bulk flotasyon diyebiliriz. Netice olarak bu iki tip cevherde tatbik edilen flotasyon tekniğine yarı selektif veya yarı bulk flotasyon tekniği denebilir. Siyah cevherde aynı durum meydana gelmiştir. İlk önce selektif flotasyon tekniği tatbik edilmiş, daha sonra da bulk flotasyon metodunun tatbikine karar verilmiştir.

Tablo 3 — Dissémine Cevhere Ait Elek Testleri

Tane iriliği <meş)	öğütme zamanı (dakika)					
	8	12	16	20	25	40
+ 65	95,85	99,53	99,70	100,0	—	—
+100	78,16	94,64	98,63	99,8	100,0	—
+ 150	58,70	74,57	88,27	96,76	99,27	100,0
+200	43,30	53,51	64,31	77,06	87,68	99,44
+ 270	35,63	42,93	50,85	60,16	69,25	95,26
+325	30,49	36,11	42,65	50,25	57,38	82,45

flotasyon Testleri Sonucunda Elde Edilen En İyi Neticeler

1. Sarı Cevher

Deney: 1

1,0 kg/t NasCOs

1,0 " Na[^]SOa

Değirmen: 21 dakika öğütme

1,0 kg/t ZnSO₄ 3 dakika

0,5 " NaCN 2 "

0,3 " Z-3 3 " (Potasyum etil ksantat)

6 damla Dow. Froth 250 (%10 kg) 1 dakika

Yüzdürme müddeti 16 dakika

1. yıkama flotasyon müddeti 9 "

0 » » » 7 "

Bundan sonra tekrar selüle 0,5 kg/t CuSO₄ ve 0,02 kg/t (2-3 ve 5 damla %10'luk) Dow. Forth atılarak tekrar 10 dakika

yüadürülmüştür. Bu çinkonun yüzdürülmesi için yapılmıştır. Elde edilen netice ise aşağıdaki tabloda gösterilmiştir:

Ü r ü n	% Cu	% Zn	Dağılımlar	
			% Cu	% Zn
Cu Konsantre	23,33	6,38	70,3	48,3
Cu Ara mahsul	7,46	5,52	17,1	31,9
Zn Konsantre	4,30	6,58	1,2	4,3
Zn Ara mahsul	2,06	1,05	1,6	2,1
A r t ı k	0,66	0,36	9,8	13,4
T o p l a m	4,72	1,88	100,00	100,00

Yukarıdaki tablodan görüldüğü gibi, neticelerde herhangi bir selektivite elde edilememiştir. Bundan dolayı diğer deneylerde bakır ve çinko bulk flotasyon yoluyla alınmıştır.

Deney: 2

10.00 kg/t kireç

Değirmen : 27 dakika öğütme

pH: 11,5

80 gr/t Z-3

5 dakika

10 damla %10 Dow Froth 250 : 1 "

Yüzdürme müddeti : 16 "

1. yıkama flotasyon müddeti : 9 "

2. " " : 5 "

Bu testin sonucunda elde edilen netice ise aşağıdaki tabloda gösterilmiştir.

Ü r ü n	% Co	% Zn	Dağılımlar	
			% Cu	% Zn
Konsantre	19,85	8,60	75,2	76,8
Ara mahsul	3,74	1,29	10,7	13,5
A r t ı k	0,59	0,30	8,1	9,7
T o p l a m	4,50	1,93	100,00	100,00

2. Dissémine Cevher

Ü r ü n	Dağılımlar			
	% Ca	% Zn	% Cu	% Zn
Konsantre	18,22	9,08	70,7	80,0
Ara mahsul	3,51	1,12	19,9	14,4
A r t t i k	0,26	0,069	9,4	5,6
T o p l a m	(2,19)	(0,97)	100,0	100,0

Öğütme zamanı: 28 dakika (%80, –270 meş)

pH - 11,5

Kullanılan reaktifler:

KEX: 30 g/t (Potasyum etil ksantat)

Kireç: 6,5 g/kg

D.F. 250: 6 damla/kg (Dow-Froth 250)

Flotasyon zamanı | 10 dakika

1. yıkama zamanı | 5 "

2. " " | 5 "

3. " " | 5 "

Deney: 2

Ü r ü n	Dağılımlar			
	% Ou	% Zn	% Cu	% Zn
Konsantre	19,08	9,24	69,8	77,8
Ara mahsul	2,92	1,02	14,2	11,5
A r t t i k	0,41	0,12	16,0	10,7
T o p l a m	(2,10)	0,9	100,0	100,0

öğütme zamanı: 28 dakika (%80, –270 meş)

pH = 11,5

Kullanılan reaktifler:

NaAF: 30 g/t (Sodyum Aerofloat)

Kireç: 10 g/kg

D.F. 250: 6 damla/kg (Dow. Froth 250)

Flotasyon zamanı | 8 dakika

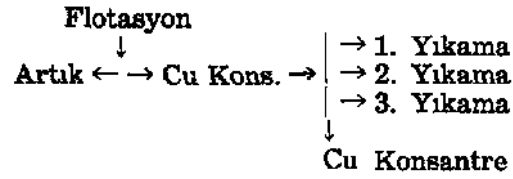
1. yıkama zamanı | 8 "

2. " " | 8 "

3. " " | 4 "

3. Siyah Cevher

1 kg/t ZnSO₄ - 2 kg/t Na₂CO₃ - 0.5 kg/t Na⁺SO₄
18 dakika değirmende öğütülmüştür,
pH = 7,00 - 7,40
0,3 kg/t NaCO₃ : 3 dakika
5 damla D.F. 250 (%10/kg) : 1 "
80 g/t Aerofloat 238 : 4 "

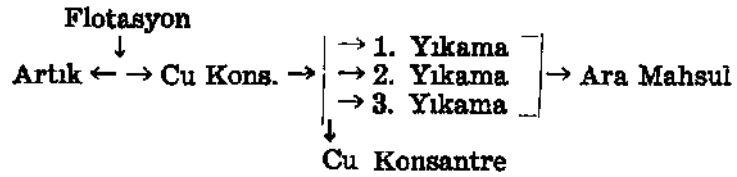


Bu testin sonucunda ise elde edilen netice aşağıdaki tabloda gösterilmiştir.

Ü r ü n	% Cu	% Zn	Dağılım Cu
Konsantre	17,08	—	45,20
Ara mahsul*	5,25	—	10,10
A r t ı k	1,91	—	44,70
T o p l a m	3,76	12,74	100,00

Test: 2

1 kg/t ZnSO₄ - 2 kg/t N⁺CO₃ - 0,5 kg/t N⁺SO₄
18 dakika değirmende öğütülmüştür.
pH = 7,00 - 7,40
0,3 kgt NaCN : 3 dakika
100 g/t K.E.X : 4 "
5 damla D.F. 250 (%10/kg) : 1 "



(*) Ara mahsul yıkama artıklarının toplamıdır.

Bu deneyin sonucunda ise elde edilen netice aşağıdaki tabloda gösterilmiştir.

Ü r ü n	% Ca	% Zu	Dağılım Cu
Konsantre	14,83	7,79	43,22
Ara mahsul	3,99	13,50	14,30
A r t ı k	2,17	13,60	42,48
T o p l a m	3,76	12,74	100,00

Bu iki deneyin neticelerinden de görüldüğü gibi selektif flotasyon tekniği ile çinko ve pirit bastırılarak bakırın kurtarılmasının çok zor olduğu anlaşılmıştır. Bu denemelerden sonra bulk flotasyon tekniği ile Cu ve Zn'nun beraber yüzdürülmesine çalışılmıştır.

Bulk flotasyon sırasında izlenen yol ve neticeleri ise aşağıdaki tablolarda gösterilmiştir.

öğütme: 18 dakika

pH = 11,50

100 gr/t K.E.X

150 " A.F. 238 : 4 dakika

3 damla Dow Froth 250/kg : 1 dakika

Flotasyon

—————Cu-Zn konsantre

1. Yıkama

2. Yıkama

-> Ara Mahsul

/

Cu-Zn Konsantre

Sonradan 1. ve 2. Yıkama birleştirilerek ara mahsul elde edilmiştir.

Ü r ü n	% Cu	% Zu	Dağılımlar	
			% Cu	% Zn
Konsantre	7,24	29,2	74,62	90,96
Ara mahsul	2,74	3,44	19,18	7,28
A r t ı k	0,69	0,65	6,20	1,76
T o p l a m	3,76	12,74	100,00	100,00

Tablodan da anlaşılacağı üzere bulk flotasyon selektif flotasyondan daha başarılı olmuştur. Siyah cevher üzerindeki çalışmalar hâlâ devam etmektedir.

Netice ve Tavsiyeler

Çayeli MadenkÖy kompleks sülfür cevherinin flotasyon neticeleri göstermiştir ki her üç cevher tipinde de (sarı, dissemine ve siyah) selektif flotasyon üe çinkonun bakırdan ayrılması mümkün olamamıştır. Bundan dolayı bulk flotasyon metodunun tatbikine karar verilmiş ve bunda da muvaffak olunmuştur.

Böylece üç tip Çayeli - Madenköy bakır - çinko cevheri bulk flotasyon yoluyla zenginleştirilmiş ve takriben %75 randımanla, %20 Cu ve %7 Zn ihtiva eden konsantreler almak mümkün olmuştur. Bu randımana ana mahsul dahil değıdir.

Bundan sonraki deneylerde bu üç tip cevher birbirine belirli oranlarda karıştırılarak kombine cevher flotasyonuna gidecek ve optimum bulk flotasyon şartlarının tesbitine çalışılacaktır.

Not: Bu üç cevher tipi, yazarlar tarafmdan O.D.T. Üniversitesinde master tezi çalışması olarak hazırlanmaktadır. Çalışmalarda tezi yöneten Sayın Prof. Raşit TOLUN ve Sayın Öğr. Görevlisi Gülhan Özbayoğlu'na yazarlar teşekkürlerini sunarlar.

ZAMANTI BÖLGESİ ÇİNKO KARBONAT CEVHERLERİNDEN DİREKT - LIÇING YÖNTEMİYLE METALİK ÇİNKO ÜRETME İMKÂNININ ARAŞTIRILMASI

Nazmi ŞENAKAY*

Özet

Zamantı bölgesi çinko karbonat cevherleri kimyasal yapıları nedeniyle Direkt-Liçing yöntemine uygun görülmesine rağmen, bu yöntemin uygulanmasında ne gibi sonuçların ortaya çıkabileceğini saptamak gayesiyle bir seri liçing" deneyleri yapılmış, elde edilen çözeltilerden elektrolize uygun çözeltiler hazırlanarak çözeltideki çinko elektroliz yolu ile çöktürülmek suretiyle Elektrolitik-Çinko üretilmesine gidilmiştir.

Abstract

Due to their chemical composition, the zinc carbonate ores from the Zamantı Region are not quite suitable for direct leaching. However, a series of direct leaching tests had been carried out in the laboratory for further investigation. The leaching solutions were prepared for electrolysis, and the zinc deposited.

1. Giriş

Çinko cevherlerinden metalik çinko üretimi için bugün uygulanan yöntemler oldukça çeşitli ve çok sayıdadır. Değerlendirilecek cevherin mineralojik ve kimyasal yapısına göre uygulanan metodlar genellikle;

- 1) Prometalurjik
- 2) Hidrometalurjik

(*) Metalürji Y. Müh, M.TA Enstitüsü - Ankara.

3) Elektrotermik yöntem şeklinde 3 grupta toplamak mümkündür.

Prometalurjik yöntem genellikle yüksek tenörlü oksitli cevherlerde uygulanan bir yöntem olup, sülfürlü cevherlerin kalsine edilmesi zorunluluğu vardır. Prometalurjik yöntemde dahil olan Imperial-Smelting düşük tenörlü çinko-kurşun cevherlerine uygulanmasına rağmen, bugün için tam olarak geliştirilmiş ve yerleşmiş değildir. Bu yöntemde ısı enerjisi ve indirgeyici olarak kullanılan kok en önemli rolü oynamaktadır.

Hidrometalurjik yöntem, düşük tenörlü ve yan elemanları çözücü olarak kullanılan reaktifin az sarfiyatına sebep olan cevherlere uygulanmaktadır. Çözücü olarak kullanılan reaktif cevherin mineralojik yapışma göre bir asit, bir baz veya bir tuz çözeltisi olabilir. Bugün için pratikteki tatbikatında en çok kullanılan çözücü H_2SO_4 tir.

Hidrometalurjik yöntem genellikle düşük tenörlü cevherlere uygulanmasına rağmen, dünyadaki tatbik sahası oldukça genişlemiş, yüksek tenörlü cevherlerin de bu yöntemle değerlendirilmesine doğru gidilmiştir. Bu yöntemde çözeltiye alınan çinko genellikle elektroliz yolu ile çöktürüldüğünden; elektrik enerjisi fiyatlarının düşmesi ve direkt olarak yüksek safiyette (% 99,99-99,999) metalik çinko üretilmesi bu yöntemin diğer yöntemlere karşı en çok ağır basan yönü olmuştur .

Asit sarfedici yan elemanları yüksek olan düşük tenörlü cevherlere uygulanan, pro- ve hidrometalurjik yöntemlerin birbirini tamamlayıcısı olan diğer bir yöntemden söz etmek mümkündür. Bugün oldukça geniş uygulama sahası bulan bu yöntemde, oksitli cevherlerden Waelz yöntemi ile liçing için uygun, zenginleştirilmiş ara ürün elde etmek bu yöntemin ilk kademesidir. Oksitli cevher bir döner fırında kok veya antrasit ile metalik çinkoya indirgendikten sonra fırın üfleneni ikinci hava ile tekrar oksitlenerek toz tutucularda ZnO olarak tutulur. Bu sayede liçing için gayet uygun % 65-72 Zn ihtiva eden Waelz oksit elde etmek mümkündür. Cevher içinde bulunabilecek Pb, Cd gibi diğer uçucu metaller de ayrı şekilde Waelz oksit içinde konsantre olmaktadır.

2. Çinkonun Hidrometalürjisinde Uygulanan Liçing Yöntemleri

Çinko cevherlerine uygulanan liçing yöntemi Tek ve Çift liçing olmak üzere ikiye ayrılır.

Tek liçing yönteminde, cevher-asit karışımı liç işlemi sonuna doğru kavrulmuş veya kalsine cevher, veya kireçtaşı üe nörtürleştirilerek demir çökmesi ve dolayısıyla kısmî bir çözeltili arıtılması temin edilmiş olur. Yatırım masraflarının düşük olması nedeniyle daha çok küçük kapasiteli tesislerde uygulanmaktadır.

Çift liçing yönteminde cevherdeki çinko iki kademedede çözeltiliye alınmaktadır: a) Nörtür Liçing ve b) Asit liçing. Nörtür liçing safhasında devreye girecek olan yeni cevher veya kalsine, asit liçing safhasında asit konsantrasyonu kısmen yitirilmiş (pH = 2-2,3) çözeltili üe liç edilir. Liç edilecek cevherdeki çinko miktarı çözeltilideki eşdeğer asit miktarının çok üstünde olup, Üç işlemine karışımın PH sı 4,5-5 e yükselmeye kadar devam edilir. pH yükseldikçe cevherde bulunan ve çözeltiliye benzeyen 3-değerlikli demir çökmeğe başlar ve mevcut oldukları zaman çözeltiliye geçebilen As, Sb, Cu, Ni, Co, Ge gibi elektrolize zararlı elementlerin de çökmesini temin ederek, elektroliz için uygun bir çözeltili elde edilmesini sağlar. İşlem sonunda elde edilen çözeltilinin pH sı 7 ye yakın olduğu için bu işleme Nörtür liç safhası denir. Buradan elde edilen çözeltili gerekli diğer arıtma işlemlerinden sonra elektrolizden gelen çözeltili üe beürli oranda karıştırlarak elektrolize verilir. Bu safhada çinko çözünürlüğü %30-40 mertebesindedir.

Asit üç safhasında bir Önceki nörtür liçte çinkosu kısmen alınmış bakiye elektrolizden gelen ve asit kayıpları karşılanmış olan elektrolit üe liç edilir. Kullanılan elektrolitin asit konsantrasyonu nörtür liçtekinden çok daha yüksektir ve çözünmesi gereken çinkonun eşdeğer miktarının üstündedir. Kuvvetti bir asitle çinkosu kısmen alınmış bir bakiye işleme tabi tutulduğundan çinko çözünürlüğü bu safhada daha yüksektir. Elde edilen ve pH sı 2-2,3 civarında olan çözeltili nörtür liç safhasına giderken, bakiye atılır. Çift liçing sayesinde cevher iki kade-

mede lig edilmek suretiyle çinko çözünürlüğü Tek üç işlemine göre arttırılmış olur.

Gerek Tek Liç ve gerekse Çift Liç işlemlerinde görüleceği gibi, demir çökmesi ve bu sayede çözeltinin arıtılmasını temin etmek için liç işlemi sonunda nötr çözelti elde etmek zorunluluğu vardır. Demir çökmesi yüksek pH da (3-4,5) yapıldığından nötrleştirmede kullanılan cevher veya ZnO çözünürlükleride düşüktür. Bu nedenle adı geçen reaktiflerin sarfiyatı da yüksektir. Ayrıca yüksek pH ta çöken $Fe(OH)_3$ çözülmüş olan çinkonun bir kısmını da beraberinde sürüklüyerek çözünürlük randımanını düşürür.

Bu sakıncayı önlemek gayesiyle Jarosite yöntemi geliştirilmiştir. Karışımın pH sı 1,5 civarında iken, çözeltide bulunan demir çözeltiye NH^+ , K, Na gibi iyonların üavesiyle (Amonyak, $(NH_4)SO_4$, $NaSO_4$, NaOH olarak) Jarosite halinde çöktürülür. Bir bazik demir sülfat olan Jarosite'nin çökmesi esnasında asit açığa çıktığından, pH yi 1,5 ta sabit tutmak için nötrleştirici olarak kalsine veya ZnO üave edilir. Düşük pH da yaptfan çöktürmede üave edüen ZnO in çözünürlüğü çok daha yüksek olduğundan çinkonun çözünürlüğü de arttırılmış olur. Ayrıca çöken Jarosite'in filtre edilmesi $Fe(OH)_3$ göre daha kolaydır.

3. Direkt Liçing Deneylerinde Kullanılan Zamantı Çinko Cevheri

Birbirleriyle karşılaştırmak gayesiyle, yapılan deneylerde Zamantı bölgesindeki çeşitli yatakların rezerv oranlarında karıştırılması sonucu elde edilen iki ayrı karışım cevher teste tabi tutulmuştur. Her iki cevherin kimyasal analizleri Tablo 1 de verilmiştir. Bunlardan I nolu cevher Zamantı bölgesinin yüksek Zn tenörlü 4 yatağının, H nolu cevher ise Almanya'da Waelz testleri uygulanan ve bütün Zamantı bölgesini temsil eden yatakların karışımı olan cevherdir.

Yapılan mineralojik etüdlerde, çinko genellikle Smithsonite minerali halinde ve 10-25 μ m tane iriliğinde xenomorf formasyonu içinde bulunmaktadır. Mikroformasyon halindeki Li-

Tablo 1 — Tek Liçing Deneylerinde Kullanılan Cevherlerin Kimyasal Analizleri

Element (%)	I noln cevher	H noln cevher
Zn	29,7	23,5
Pb	2,08	2,1
Cd	0,12	0,06
Fe	14,77	20,1
SiO ₂	7,25	10,2
Al ₂ O ₃	4,3	5,9
CaO	1,8	3,1
MgO	0,35	0,62
As	0,4	0,024
Cu	0,004	0,008
Cl	eser	yok
P	eser	0,01
CO ₂	20,15	11,6

monite ve Goethite Smithsonite matriksini sarmıştır. Kimyasal analizlere göre cevherdeki çinkonun tamamının karbonat halinde bulunması pek mümkün değildir, aksi takdirde cevherdeki CO₂-miktarının, çok daha yüksek değerlerde olması icap etmektedir.

Cevherin yapısı ilk bakışta Direkt liçing yönteminin uygulanmasının müsait olmadığını göstermektedir. Cevher bünyesindeki asit sarf edici yan minerallerin yüksek oluşu asit sarfiyatını arttıracak ve liçing sonucu çöktürülecek demirin çok fazla oluşu süzme ve yıkama zorluklarını ortaya çıkaracaktır.

4. Zamantı Cevherine Uygulanan Liçing Yöntemi

Laboratuvar düzeyinde yürütülen bu çalışmalarda ana gaye, Zamantı cevherine, herhangi bir ön işleme tabi tutmadan Direkt liçing uygulandığında sonuçların ne olabileceğini saptamak idi. Bu nedenle bu çalışma ilmî olmaktan çok teknolojik bir çalışma hüviyetinde görünmektedir.

Seçilen yöntem Tek Liç yöntemidir. Cevherin çinko tenorunun düşük ve demir miktarının çok yüksek oluşu bu yöntemi seçme zorunluluğunu doğurmuştur. Çift liçing uygulandığı tak-

dırde, nötür liçingte çöktürülen demir asit hçingte tekrar çözülecektir. Demirli olan bu asit liçing çözeltisi tekrar nötür liçingte kullanılacağından içindeki demir tekrar çöktürülecek ve nötür liçing bakiyesi olarak tekrar asit liçingde girecektir. Böylece iki liçing arasında bertaraf edilmeden sirküle edecektir. Sirküle eden bu demir miktarı nötür liçingte devreye giren yeni cevher ile çok kısa zamanda artacak, dolayısıyla liçing ve filtrasyon zorluklarını ortaya çıkarmış olacaktır.

Uygulanan tek Liçing deneylerinde; önceden hazırlanmış ve sabit sıcaklık su banyosunda istenüen sıcaklığa getirilmiş belli asit konsantrasyonundaki çözeltiye, gerekli miktarda yükseltgeyici üâve edildikten sonra belli miktarda cevher ük 1/2 saat içinde yavaş yavaş verilmiştir. Nötürleştirme genellikle son 45 dakika içinde devamlı pH kontrolü altında yapılmıştır.

5. Çinko Çözünürlüğünü Etkileyen Faktörler

Çinko cevherlerinde çinko çözünürlüğüne etki eden faktörler genellikle şunlardır:

- 1) Cevherin kimyasal ve fiziksel Özelliği (cevherin tane iriliği, porozitesi, bünyesinde bulunan empüritelerin miktarı),
- 2) Çözücü olarak kullanılan çözeltinin konsantrasyonu,
- 3) Çözücünün miktarı,
- 4) Karıştırma müddeti (Liçing müddeti),
- 5) Karıştırmanın şiddeti.

Yukarıda verilen faktörlerden, yapılan deneylerde detaylı bir şekilde araştırılanlar ise; çözeltinin konsantrasyonu, çözücünün miktarı ve karıştırma müddetidir. Bu faktörlerden başka nötürleştirmede kullanılan reaktiflerden CaO, CaCO₃ üe karışımın son pH sınırın çinko çözünürlüğüne etkisi araştırma konusu olmuştur.

Genel bir ayırım yapabilmek gayesiyle pratikteki uygulamalara dayanarak I nolu cevher 2 mm nin, n nolu cevher ise 1 mm nin altına kırılarak teste tabi tutulmuştur. Sıcaklığın çözünürlüğü arttırması ve demir çökmesini kolaylaştırması nedeniyle 70-80°C çalışma sıcaklığı olarak seçilmiştir.

5.1. I Nolu Cevher ile Elde Edilen Liçing Sonuçları

Detaylı olarak üzerinde çalışılan cevher I nolu cevher olup, buradan elde edilen bilgilere dayanarak II nolu cevher üzerinde çalışılmıştır.

İlk araştırılan faktör karışımın son pH sı olmuş, liçing sonunda karışımın pH sini, 3,5-3,6 ya kadar çıkarmakla yeterli bir demir çökmesi elde edilmiştir. Son pH sı 3,6 olan deneylerden elde edilen nötr çözeltilerde Fe miktarı 1-3 mg/lit olarak saptanmıştır. Bu değer müsaade edilebilen limit değerinin (20 mg/lit) çok altındadır. pH 4-4,5 a çıkarıldığında çinko çözünürlüğünde göze batır bir düşme görülmüştür.

İkinci faktör olarak karıştırma müddetinin etkisi araştırılmış, 2-7 saat arasında yapılan deneylerde çinko çözünürlüğünün 3,5 saate kadar büyük bir hızla arttığı, müddet 3,5 saatten iki katma çıkarıldığında çözünürlükte ancak %4,5 bir artma olduğu görülmüştür.

Çözücü olarak kullanılan çözeltilerin asit konsantrasyonunun çözünürlüğe etkisi araştırılırken, ton cevher için kullanılan asit miktarı sabit tutularak Cevher/Çözelti oranı değiştirilmiştir. Elde edilen sonuçlardan denenen asit konsantrasyonlarının çinko çözünürlüğüne büyük bir etkisi görülmemiştir. Düşük konsantrasyonlarda Cevher/Çözelti oranı büyüyeceğinden elde edecek çözeltilerin çinko konsantrasyonu da o nisbette azalacaktır. Bu nedenle konsantre çözeltilerle çalışmak sirküle ettirilecek çözeltiler miktarını azaltacağından daha uygun görülmektedir.

Asit miktarı değişmedikçe çinko çözünürlüğünde bir değişim olmadığı görüldükten sonra çinkonun çözeltilere geçmesi için lâzım olan teorik asit miktarından çeşitli oranlarda fazla asit ihtiva eden çözeltilerle deneyler yapılmıştır. Asit miktarı arttıkça çözünürlük artmış, fakat buna karşılık asit sarfiyatı teorik asit miktarının %11 fazlasıyla çalışıldığında minimuma düşmüştür.

Liçing işleminin sonuna doğru karışımda bulunan fazla asidin demir çökmesini temin etmek gayesiyle nötrleştirilmesi

lâzımdır. Bu işlem için kullanılan reaktifler zengin cevher, $ZnCO_3$, ZnO , CaO veya $CaCO_3$ olabilir. İlâve edilecek olan bu reaktiflerin miktarları çok önemlidir. Lüzumlu olan miktarın üzerindeki ilâve, ya çinkonun çözünmeden bakiyede kalmasına veya teşekkül eden $CaCO_3$ çinko çökmesine sebep olmaktadır. Nitekim son pH yükseltildiğinde çinko çözünürlüğünün düşmesi bunu izah etmektedir.

Çözelti içinde bulunan 3-değerlikli $Fe_2(SO_4)_3$ karışımın pH sı yükseldikçe $Fe(OH)_3$ olarak çökmeğe başlar ve bunun sonucu olarak da serbest açığa çıkar. Bu asit dışarıdan ilâve edilen reaktifle nötürleştirilir. Çalışılan pH değerlerinde (2,7-3,5) gerek $ZnCO_3$ veya CaO in çözünürlükleri düşük pH lara göre daha az olduğundan ilâve edilecek miktarlar teorik miktarların üstündedir. Bu nedenle bir miktar çinko çözünmeden bakiyede kalarak çinko çözünürlüğü randımanını düşürür. Aynı şekilde çözeltiliye geçen $CaSO_4$ ta zamanla çökerek bir miktar çinkoyuda beraberinde çöktürür. Diğer taraftan CaO in cevher içinde de olması çözeltiliyi zamanla $CaSO_4$ bakımından doymuş hale getirerek $CaSO_4$ çökmesine sebep olmaktadır. Nitekim CaO veya $ZnCO_3$ üe yapılan nötürleştirme deneylerinde filtrasyondan sonra zamanla $CaSO_4$ çöktüğü görülmüştür. Yapılan deneylerde en uygun nötürleştirici olarak $ZnCO_3$ tesbit edilmiştir. $CaCO_3$ ile yapılan nötürleştirmelerde elde edilen çinko çözünürlüğü $ZnCO_3$ üe elde edilene eşittir. Yalnız, üretilebilecek ton çinko için asit sarfiyatı, nötürleştirme $CaCO_3$ ile yapıldığında iki katma çıkmıştır. Her iki halde de çinko çözünürlüğünün eşit oluşu, sonradan üave edilen çinkonun bir kısmının çözünmeden bakiyede kaldığını göstermektedir.

Yukarıda izah edilen çeşitli faktörlerin detaylı araştırılmasından sonra % 29-30 Zn tenörlü I nolu cevher için şu optimum liçing şartları ortaya çıkarılmıştır:

- 1) İyi bir demir çökmesi için karışımın son pH'sını 3,6'ya kadar yükseltmek yeterlidir.
- 2) Yeterli bir çinko çözünürlüğü 3,5-4 saatlik liç müddeti ile temin edilmektedir. Müddeti iki katma çıkarmakla çinko çözünürlüğünde ancak %4,5 bir artış sağlanabilmiştir.

- 3) Elektrolizden gelen ve liçing safhasında kullanılacak olan elektrolit miktarını minimum değerde tutabilmek için en uygun katı/sıvı oranı 1 ton-cevher/2,5 m³-elektrolit'tir.
- 4) 205 gr-H₂SO⁴/lt asit konsantrasyonu üe yapılan liçingte elde edilen çinko çözünürlüğü %88'dir.
- 5) Liçing için 70°C'lik bir sıcaklık kâfi gelmektedir.
- 6) Verilen şartlarda yapılan liçingte üretilen 1 ton çinko için asit sarfiyatı 230-235 kg'dır.

Yukarıda verilen şartlarda en büyük güçlük karışımın filtrasyonunda karşılaşılmıştır. Nötürleştirmede çöken demir miktarı çok olduğu için liçing sonucunda karışım oldukça yoğunlaşmaktadır. Bunu önlemek için katı/sıvı oranını büyütmek icabetmektedir ki, bu da sirküle ettirilecek elektrolit miktarının artması demektir.

5.2. II nolu Cevher ile Elde Edilen Liçing Sonuçları

I nolu cevherle elde edilen sonuçlara dayanarak, aynı karakterde cevher olması nedeniyle bazı faktörler değiştirilerek II nolu cevherle liçing deneyleri yapılmıştır. Deneylerde liçing müddeti 3,5 saat ve son pH 3,6 olarak sabit tutulmuş, asit konsantrasyonu ile asit miktarının çinko çözünürlüğüne etkisi araştırılmıştır.

Bu cevherde kullanılan lüzumlu teorik miktarın üzerindeki asit I nolu cevhere göre çok daha fazladır. Nötürleştirmede, cevherdeki demirin daha fazla olması nedeniyle, çöken demir miktarı çok daha fazla olduğu için, I nolu cevherdeki gibi 1/2,5 katı/sıvı oranı ile çahşılammış, ancak 1/3'e çıkarıldığında daha iyi sonuç alınmıştır. Buna göre II nolu cevherle alınan optimum liçing şartları şöyledir:

- 1) İyi bir çinko çözünürlüğü ve demir çökmesi için 3,5 saatlik liçing müddeti ile, karışımın son pH'sını 3,6'ya çıkarmak yeterlidir.
- 2) 150 gr-H₂SO₄/lt asit konsantrasyonu ve 1/3 katı/sıvı oranı ile % 90-91 çinko çözünürlüğü elde etmek mümkün olmuştur.
- 3) Yukarıda verilen şartlarda ve 70°C'de yapılan liçingte üretilen 1 ton çinko için asit sarfiyatı I nolu cevhere göre çok daha yüksek olup 640-650 kg'dır.

4) Nötürleştirici olarak uygun reaktifin $ZnCO_3$ olduğu bu cevherde de görülmüştür. $CaCO_3$ veya CaO ile yapılan demir çöktürmelerinde, fütrasyondan sonra zamanla çok miktarda $CaSO_4$ çöktüğü görülmüştür.

6. İaçing Sonucu Elde Edilen Nötür Çözeltilerin Arıtılması ve Kadmiyumun Çöktürülmek

Her iki cevherin yapısı incelendiği takdirde, çinkodan başka çözünebilecek ve elektrolizde zararlı yan tesirleri olabilecek Cu, As, Mg ve F gibi elementlerin de olduğu görülür.

Nötürleştirme esnasında çöken demir Cu, As, Sb gibi elementleri de beraberinde çöktürmektedir. Nitekim elde edilen nötür çözeltilerde yapılan analizlerde Cu ve Sb tesbit edilememiş, As litrede 0,25 mg olarak bulunmuştur. Yine nötür çözeltilerde yapılan analizlere göre Kadmiyumun; I nolu cevherde %92,5'inin, II nolu cevherde %89,6'sının çözeltiye geçtiği görülmüştür. Buna göre I nolu cevherden elde edilen nötür çözeltideki kadmiyum miktarı 446 mg/lt, II nolu cevherden elde edilen nötür çözeltide ise 199 mg/lt'dir. Elektrolize zararlı olan diğer elementlerden F litrede 6 mg, Mg I nolu cevherde 500 mg (MgO olarak), n nolu cevherde 950 mg (MgO olarak), Cl ise eser olarak bulunmuştur.

Verülen bu değerlere göre elektroliz için zararlı miktarlarda olan elementler Cd, Mg ve F'dur. Mg için müsaade edilen miktar 10-12 gr-MgO/lt, F için 2-3 mg/lt'dir. Her ne kadar elde edilen nötür çözeltüler elektrolize gitmeden önce 10-13 katı kadar elektrolizden gelen asitli elektrolit ile seyreltüceklerse de bir müddet sonra elektrolit içinde limit değerlerine ulaşacaklardır. Bu nedenle bu elementlerin liçingten önce bertaraf edilmesi lâzımdır. Bu durumda çözeltilerden bertaraf edilmesi zorunlu olan element kadmiyumdur.

Kadmiyumu kendisinden daha elektro-negatif bir metalle çöktürmek mümkündür. Bunun için de en uygun metal çinkodur. Kadmiyumun metalik çinko tozu ile çöktürülmesinde (sementasyon) ortamın hafif asidik ($pH = 3,2-3,3$) olması ve oksitleyici olmaması lâzımdır. Herhangi bir oksidasyon çöken kadmiyumun tekrar çözünmesine sebep olur.

Yapılan sementasyon deneylerinde, nötür çözeltilerin pH'sı asit ilâvesiyle 3,2'ye getirilmiş ve karıştırma, herhangi

bir oksidasyona sebep vermemek için oldukça yavaş yapılmıştır. 70°C'de yapılan deneylerde çözeltinin litresine 3 gr çinko tozu ilâvesiyle iki saatte kadmiyumun %99,7'sini çöktürmek mümkün olmuştur. Kadmiyumdan arınmış çözeltideki kadmiyum miktarı 0,37 mg/lt olarak saptanmıştır. Bu değer karıştırma müddetini 2,5 saate çıkarmakla eser miktarlara kadar düşmüştür. Çöktürmeden sonra elde edilen pastada kadmiyum miktarı ise %4,5 olarak bulunmuştur.

7. Çinkonun Elektroliz Yola Ue Çöktürülmesi

Arıtılmış nötür elektrolite gerekli miktarda H-SO₄ ve su ilâve edilerek elektroliz için giriş elektroliti hazırlanmış ve çinkonun elektroliz yolu ile çöktürülmesi deneyleri yapılarak optimum elektroliz şartları araştırılmıştır.

Çinko çözeltülerinden çinkonun elektroliz yolu ile katodik olarak ayrılmasında en büyük zorluğu hidrojenin aşırı gerilimi çıkarmaktadır. Katodta çinko ile beraber hidrojen de ayrılırsa hidrojen gazı çıkmağa başlar. Hidrojen gazının çıkması, çinkonun istenilenden daha az ayrılması, dolayısıyla akım randımanının düşmesi demektir. Hidrojenin aşırı gerilimine tesir eden faktörler çeşitlidir. Bunların başlıcaları;

- 1) Katod olarak kullanılan malzemenin cinsi,
- 2) Katod yüzeyinin strüktürü,
- 3) Elektrolitin sıcaklığı,
- 4) Akım yoğunluğu,
- 5) Elektrolitteki çinko ve hidrojen iyonlarının konsantrasyonu,
- 6) Banyonun gerilimi,
- 7) Elektrolite ilâve edilen kolloidler (jelatin, su camı, tutkal gibi) dir.

Hidrojenin aşırı gerilimini etkileyen bu faktörler, kendi aralarında birbirlerini de etkileyebilirler. Burada istenilen hidrojenin aşırı geriliminin mümkün olduğu kadar yüksek olmasıdır.

Litresinde 135 gr-H₂SO₄ ve 65 gr-Zn bulunduran giriş elektroliti, boyutları 20x15x12 cm ve içinde efektif yüzeyi 147 cm² olan 3 mm kalınlığında alüminyum katod üe 1 cm kalınlığında saf kurşundan dökülerek yapılan iki anod bulunduran PVC'den yapılmış banyoya tabana 2 cm yükseklikten bir

asit pompası üe verilmiş ve karşıt üst taraftan alınmıştır. Yapılan bütün deneylerde katod - anod aralığı 4 cm olarak sabit kalmıştır.

ilk deneyde, akım yoğunluğu 612 A/m^2 olarak sabit tutulmuş ve elektrolitin akış hızı litrede 10 gr çinko ayrılacak şekilde ayarlanmıştır. Deneyin ilk saati hariç banyo gerilimi 3,5 V olarak sabit kalmış, elde edilen %86,4 doğru akım randımanına göre üretilecek 1 ton çinko için sarfedilen doğru akım enerjisi 3329 KWh olarak hesaplanmıştır. Bu deneyde akım yoğunluğu 680 A/m^2 'ye çıkarıldığında akım randımanını %87,2'ye yükselmişse de banyo geriliminin 3,55 Va çıkışı enerji sarfiyatını 3342 KWh'a yükseltmiştir.

Yapılan ikinci deneyde akım yoğunluğu 680 A/m^2 olarak sabit tutulmuş, fakat elektrolitin akış hızı litrede 5 gr çinko ayrılacak şekilde arttırılmıştır. 3,55 V olarak sabit kalan banyo geriliminde akım randımanını %88,5'e yükselerek enerji sarfiyatı 3289 KWh/ton-Zn'ya düşmüştür.

Deneylerde hidrojen aşırı gerilimini etkileyen jelatin, su camı gibi kolloidler kullanılmadığından, elde edilen akım randımanlarını daha da yükseltmek mümkündür.

8. Sonuç

Yurdumuzun çinko tenörü % 22-29 arasında değişen Zamanlı bölgesinin çinko karbonat cevherlerine direkt Tek Liçing uygulandığında, üretilecek ton çinko için 230-650 kg-H⁺SO₄ sarfiyatı ile % 88-91 arasında çinko çözünürlük randımanını elde etmek mümkün olmuştur.

Elde edilen nötr çözeltiler kullanılan cevherin yapısı nedeniyle kadmiyum ve F hariç elektrolize uygun aralıktadır. Kadmiyum metalik çinko tozu ile semente edilerek elektrolitte eser miktarlara kadar düşürülebilmektedir. Yalnız bakiyeden filtre edilmiş çözeltilerde zamanda CaSO₄ çöktüğü görülmüştür.

Kadmiyumdan arıtılmış çözeltilerden çinko elektrolizle çöktürüldüğünde %88,5 akım randımanını ile 1 ton elektrolitik çinko için 3289 KWh enerji sarfiyatı hesaplanmıştır.

Elde edilen randımanlar yeterli olmasına rağmen, asit sarfiyatının yüksek oluşu ve diğer taraftan katı/sıvı ayırma güçlükleri ile çözeltilerde bertaraf edilemeyen F ve Mg miktarlarının kısa zamanda artması, uygulanan yöntemin en büyük problemleridir.

OKSİDE BAKIR CEVHERLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

UTKU SADIK*

Özet

Asit yiyici karbonatlar ihtiva eden Denizli bölgesi bakır cevherine amonyak liçing metodu uygulanmış ve lâboratuvar çapta bazı optimum şartlara varılmıştır.

Abstract

Ammonia leaching process was applied to Denizli district copper ore which consists of acid consuming carbonates. Some optimum leaching results were determined in laboratory scale.

Giriş

Bilindiği gibi yurdumuzun bazı bölgelerinde, örneğin Çankırı, Doğu Karadeniz, Denizli, okside bakır cevherleri bulunmaktadır. Bunların rezervleri kesin olmadığından, ancak basit metodlarla ve ufak tesislerle bakırın kazanılması düşünülmelidir. Burada, Denizli Bölgesine ait cevherler üzerinde yapılan denemelerde amonyak ile ekstraksiyonun mükemmalüğü anlatılacaktır. Amonyak prosesinde, tatraamin bakır kompleksi, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$, halinde çözeltiliye geçen bakır sonradan çözeltilinin kaynatılması ile bakır oksit halinde çöktürülmektedir. Bu arada gaz halinde çıkan amonyak ve CO_2 rejenere edilerek tekrar kullanılmaktadır (1).

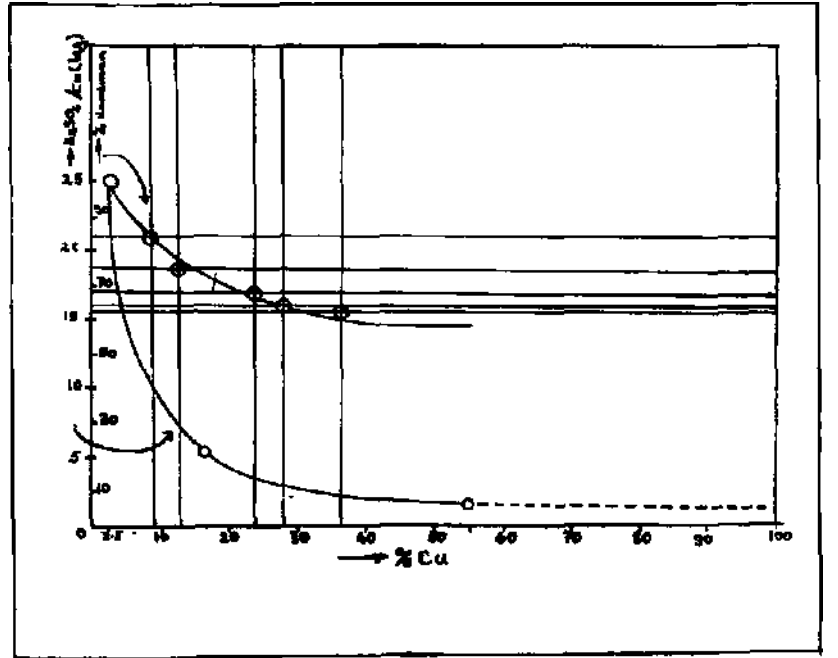
Denizli cevherleri için, bu metodun diğer metodlara karşı üstünlüğü şu noktalarda olmaktadır:

(*) Y. Mlih. Hidrometalurjist, MTA Enstitüsü, Teknoloji şb.

1 — Okside cevherlerle, konsantre edilmiş olsalar bile, Pirometalurjik metodlarla bakır eldesinde, cürufta bakır kaybı yüksektir.

2 — Denizli orjinal cevherinin ihtiva ettiği asit yiyici bazik minerallerden dolayı, 1 Kg. bakır eldesi için harcanan sülfat asidi miktarının 25 Kg. olduğu görülmüştür. Bu da asit prosesini ekonomik kılmamaktadır.

3___ Flotasyon metodu ile konsantre edilmiş cevherin asit liçinginde ise şöyle bir durum ortaya çıkmaktadır. Şekil 1'de görüldüğü gibi; konsantrasyondaki bakır yüzdesi arttıkça flotasyon randımanı düşmektedir. Aynı zamanda, konsantre ile yapılan asit liçing denemelerinde, konsantrasyondaki bakır yüzdesi arttıkça kg-bakır için harcanan asit miktarının azaldığı görülmektedir. %80 flotasyon randımanı ile elde edilen konsantreler için harcanan asit miktarı kg-bakır basma 10 Kg dır ki, bu dahi ekonomik olmayabür.



Şekil 1. Konsantrasyondaki Bakır % sine göre Flotasyon randımanının ve Asit Miktarının değişimi.

- 4 — Çözücü olarak amonyağın avantajları vardır:
- i. Amonyak, sadece bakır için seçimlidir ve rejenere edilebildiğinden sarfiyatı azdır,
 - ii. Cevheri ince öğütmek gerekli değildir.
 - iii. Proseste az miktarda su kullanılmaktadır.
 - iv. Amonyagın taşınması kolaydır ve asitler gibi korozif bir madde değildir,
 - v. Ürün, CuO, yüksek derecede saftır.

Denemeler

Cevherin yapısı: Yapılan mineralojik tetkiklerde cevherde Malahit ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$), Azurit ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$), az miktarda Kovellin (CuS), gang minerallerden de Dolomit, daha az Kalsit, Limonit ve Kuvars bulunduğu tesbit edilmiştir. Kimyasal analiz neticesinde de cevherde %2.6 Cu olduğu anlaşılmıştır.

Liçing: Oda sıcaklığında, 100'er gr (—14 ve —28 meş) numunelerle yapılan amonyak liçing denemelerinde, amonyak miktarının, katı-sıvı oranının ve liçing müddetinin bakır çözünürlüğüne etkisi incelenmiştir.

$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 + (\text{NH}_3)_2\text{CO} + 6\text{NH}_3 + \text{OH}^- \rightarrow 2\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$
reaksiyonuna göre kullanılması lâzım gelen $(\text{NH}_3)_2\text{CO}$, miktarı teoriye yakın bir miktarda, 30 Kg/ton-cevher olarak sabit tutulmuştur.

Karıştırmalı liçing denemeleri, şu sonuçları ortaya çıkarmıştır:

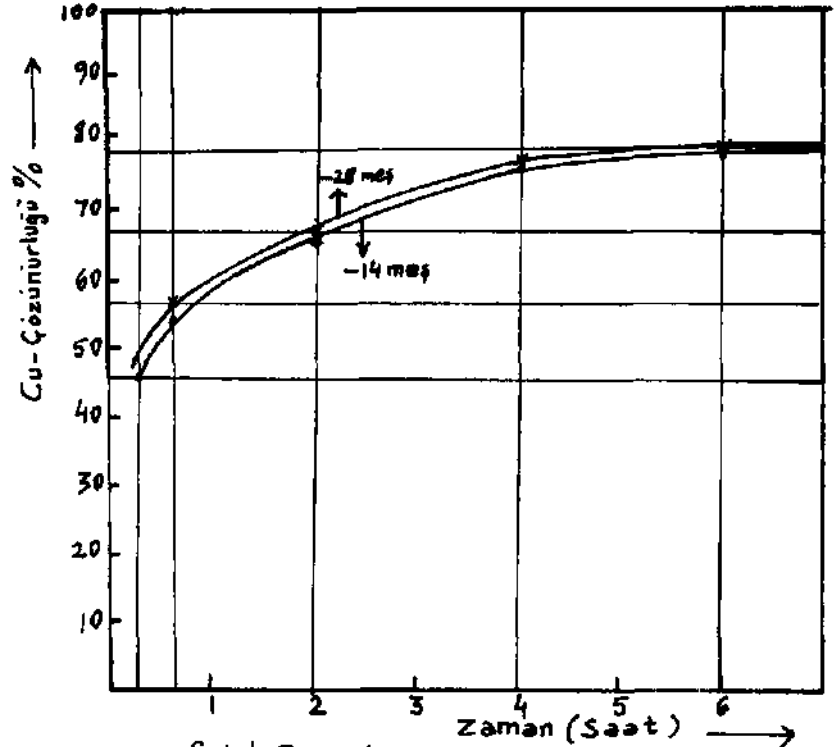
1. Kullanılan tane iriliğinin çözünürlüğe büyük bir etkisi yoktur. —14 meş üe çalışmak ekonomik yönden daha uygundur.
2. En uygun katı-sıvı oranı 7/3 olarak gözükmektedir.
3. Ton cevher basma 50 Kg NH_3 ve 30 Kg $(\text{NH}_3)_2\text{CO}$ kullanıldığında %80 lik bir bakır çözünürlüğü elde edildiğine göre; 1 Kg Bakır için 2.5 Kg NH_3 ve 1.5 Kg $(\text{NH}_3)_2\text{CO}$ kullanılmaktadır.

$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO} + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{NH}_3$
reaksiyonuna göre de bunların %75-80'i rejenere edilmektedir (2).

Netice olarak kimyasal bakımdan proses ekonomik olmaktadır.

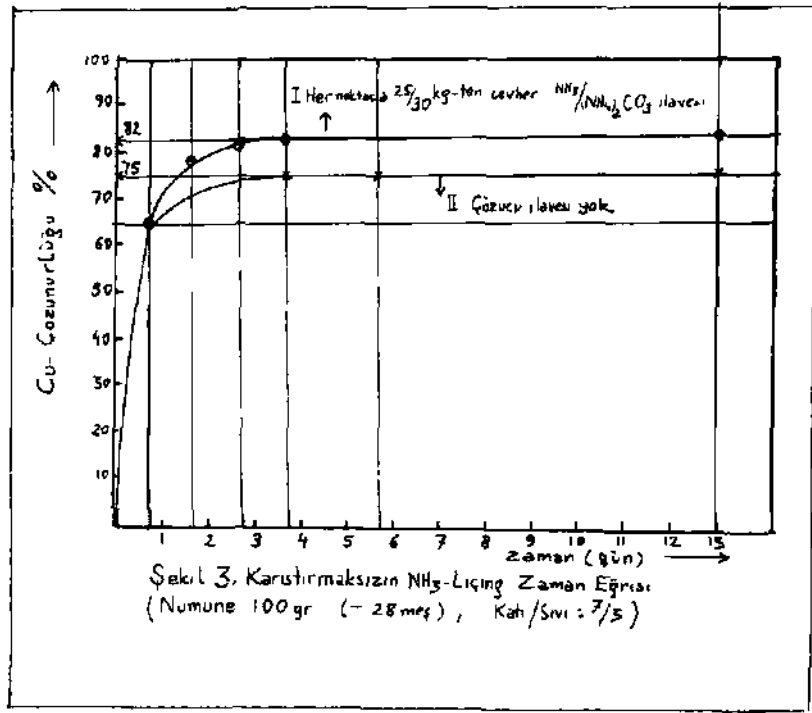
4. Liçing müddetinin tayini testlerinin şartları ve neticeleri Şekül 2'de gösterilmiştir. Görüldüğü gibi, 4 saatlik liçingten sonra bakır çözünürlüğü sabit kalmaktadır ve tane iriliğinin çözünürlük zamanına bir ekisi yoktur.

Karıştırma olmadan yapılan liçing testleri: Bakır çözücüsü olarak amonyağın seçimli ve çabuk tesir edici olusu karış-



Şekül 2. Optimum Leaching Müddeti Tayini
(Numune: 100 gr. Katı/Sıvı: 7/3
 $\text{NH}_3/\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$: $\frac{25}{30}$ kg/ton-cevher)

tırma yapmadan (statik) da liçing testlerinin yapılmasını gerektirmiştir. Denemeler iki seri üzerinden yapılmıştır. Birincide, cevher $\text{NH}_3 + (\text{NH}^*)_a\text{CO}_3 = 25 + 30$ Kg/ton-cevher ile muayyen gün bekletilmiş ve su ile yıkandıktan sonra, yine aynı miktar çözücü konarak denemeye bırakılmıştır. İkinci seride ise, yukardaki miktar çözücü bir defa üâve edilmiş, muayyen zaman bekletilmiş ve bazı zaman aralıklarında çözeltiye geçen bakır analiz edilmiştir. Neticeler, Şekil 3'de gösterilmiştir. Görüldüğü gibi, belli bir limitten sonra, zamanı uzatmanın ve yeni çözücü üâve etmenin bir gereği yoktur.



Sonuç.

Pirometalurjiye uygun olmıyan ve asit yiyici gang mineraller ihtiva eden bakır cevherleri, yurdumuzda oldukça yaygındır. Ufak tesisler halinde ve lokal olarak işletmenin müm-

kün olabilirliğini göstermek için bu Ön çalışma yapılmıştır. Neticede amonyak prosesi uygun görülmüş ise de, bir tesis kurulduğunda şu noktaların ekonomik analizi önemli olacaktır:

1. Statik liçing karıştırma ve süzme masraflarım gidermektedir.
- n. Liçingi takip eden buharlaştırma sistemi pahalıdır.
- ii. Elde edilen bakır oksidin pazarlama imkânları araştırılmalıdır (3). Fazlalığı olduğu takdirde, yeni bir kademenin, elektrolizle bakır eldesinin, genel prosese ilâvesi gerekir.

Bibliyografik Tanıtım

- 1 E J. DUYGAN, Ammonia Leaching at Kennecott, Trans Of the AIME 1933, vol 106, s 547.
- 2 W KUNDA, H VELTMAN, D J I EVANS, Production of copper from the Amine Carbonate system, Copper Metallurgy, AIME, 1970
- 3 KIRK OTHMER, Encyclopedia of Chemical Technology, II Ed vol 6

OKSİDE KURŞUN – ÇİNKO CEVHERLERİNİN FLOTASYONUNUN MEMBRANII ELEKTRODLA KONTROLÜ

Metin GÖKSU* – Raşit TOL.UN**

özet

tyon seçici elektrodlerden Ag₂S membranlı elektrodu Sülfür iyonuna karşı hassas olması sebebiyle düşük tenörlü Kurşun - Çinko minerallerinin selektif flotasyonunda, proses kontrolünde kullanılmıştır. Flotasyonlarda, Na₂S aktifleştirici, Ksantat ve Amin asetat sıra ile kolektör olarak Kurgun ve Çmko'nun yüzdürülmesinde ayrı ayrı tatbik edilmiş optimum pH lan tespit etmek için Beckman H-3 tipi pH metreden faydalanılmıştır. Çalışmalar sonucunda optimum verileri ihtiva eden bir akım şeması gerçekleştirilmiştir

Abstract

Among the ion sensitive electrodes, Ag₂S membrane electrode is sensitive to sulfur ions. It is used as a device controlling the flotation proses of low grade oxidized Pb-Zn ores. In the flotation experiments, Na₂S is used as an activator, xanthates and an amine acetate are used as collector. Optimum pH is set up by using a Beckman H-3 pH meter.

At the end of study a flowsheet for the treatment of a run of mine is proposed according to the result obtained at the optimum conditions.

Giriş

Kayseri bölgesinden temin edilen ham ve jig artığı cevherler gerekli minerolojik incelemelerden sonra başlıca aşağıda belirtilen mineralleri ihtiva ettiği ve cevherin serbestleş-

(*) Asistan Y. Kimyager. O.D.T.Ü. - Ankara.

(**) Prof. Dr. O.D.T.Ü. - Ankara

meşinin de —48 meş tane iriliğinde mümkün olduğu görülmüş-
tür.

Mineralin ismi	Kimyasal yapısı
Smitsonit	$ZnCO_3$
Hidrozinkit	$2ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$
Kalsit	$CaCO_3$
Seruzit	$PbCO_3$
Serizit	$KAl_3(Al_2O_3)_3(OH)_4$
Limonit	$2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$

Cevher önce çeneli kırıcıda —6 meş'e daha sonra da laboratuvar tipi diskli pulvarizatörde +20 meşe öğütülmüştür. Sarsıntılı eleklerden geçirilen —20 meş'e elenmiş cevher siklona verilerek, çift devirli siklon işlemiyle şlammdan ayrılıp, —48 meşe ufalanmış ve yıkanmış cevher palp'ta selektif flotasyon işlemine sevkedilmiştir. Bütün proses başlıca 3 kısımdan meydana gelmektedir.

Şlamın ayrılması -> Kurşun flotasyonu -> Çinko flotasyonu.

Seruzit Flotasyonu

Kurşun mineralinin flotasyonunda Potasyum amilksantat (KAX) kolektör olarak kullanılmış, optimum yüzdürme şartları,

Palp densiti (k/s)	1/5
pH	9
Na ₂ S kondlasyonlanma süresi	5 dak.
KAX kondlasyonlanma süresi	4 dak.
Flotasyon süresi	10 dak.

ve kullanılan reaktiflerin miktarı,

Na ₂ S	200 mg/l	(8.3x10 ⁻⁸ M)
KAX	150 mg/l	(7.4x10 ⁻⁶ M)

olacak şekilde tespit edilmiştir.

Smitsonit Flotasyonu

Çinko flotasyonunda kolektör olarak kullanılan amin asetat (Armak T) aşağıda belirtilen oranlar dahilinde emülsiyon haline getirilerek kullanılmıştır.

Emülsiyon :

Armac T	12	
Çam yağı	4	
Kerosen	2	ağırlık oranında
Su	75	

Optimum yüzdürme şartları,

pH	12
Na S kondisyonlanma süresi	—

Armac T kondisyonlanma

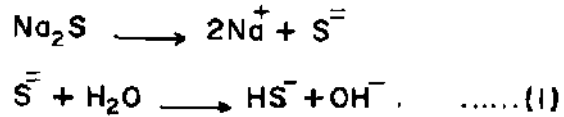
Armac T kondisyonlanma süresi	i dak
Flotasyon süresi	10 dak

ve kullanılan reaktiflerin miktarı ise

Na ⁺ S	2 gr/l	(8.3x10 ⁻² M)
Armac T	100 mg/l	

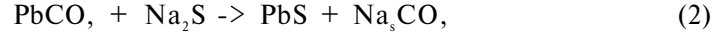
olmaktadır. Prosesin detaylı akım şeması ilişikte sunulmuştur.

Araştırmada görüldüğü gibi her iki selektif flotasyonda da Na₂S aktifleştirici olarak kullanılmaktadır. Na₂S bilindiği gibi kuvvetli bir bazla zayıf bir asitin tuzudur. Sulu ortamda hidrolize olarak HS⁻ ve OH⁻ iyonlarını alttaki denklemler gereğince meydana getirir (1).

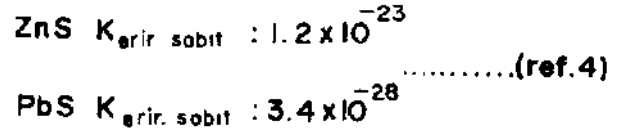


Flotasyon esnasında palp'ta meydana gelen bu iyonların, Kurşun ve Çinko mineral taneciklerinin yüzeylerinde meydana getirecekleri değişikliklerin, tamamen bir birinden ayrı olacağı daha evvel bir çok araştırmacı tarafından ifade edilmiştir (1). Şöyleki, Seruzit flotasyonunda Na₂S rün altta gösterilen reak-

siyon denklemi gereğince, $PbCO_3$ mineral taneciklerinin yüzey-
sel Özelliklerini değiştirebileceği ifade edilir. (2)



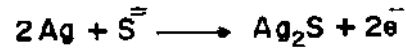
Çinko minerallerinin flotasyonunda ise Na_2S rün aktifleştirici etkisi münakaşa konusu olmaktadır. M. Rey'e göre Na_2S çinko flotasyonu esnasında çinko mineralleri tarafından absorbe edilemezler çünkü ZnS e nazaran erirliği daha fazladır. (3)



Çalışmalarımız esnasında bu gibi müphem noktalara aydınlatıcı bûgi getirmek amacı göz önüne alarak, Ag_2S membranh elektrodla ortamdaki S^{2-} iyonlarının kurgun ve çinko mineral taneciklerinin yüzeylerinde meydana getireceği değişiklikler, Ag_2S elektrodun, kalomel elektrodla karşı potansiyel değişimi tayin edüerek incelendi.



Ag_2S membranh elektrod S^{2-} iyonlarına karşı aşağıda belirtilen reaksiyon denklemi gereğince hassasiyet göstermektedir.



Elektrod potansiyeli ise teorik olarak,

$$E = Sabite + \frac{RT}{2F} \log \left(\frac{1}{S^{2-}} \right) \dots\dots\dots(3)$$

Nerst denklemi gereğince tayin edilmektedir. R gaz sabitesi T sıcaklık, F faraday, (S^{2-}) sülfür iyonu konsantrasyonudur.

Tablo I ve II de gösterilen potansiyel değerleri kurşun ve çinko flotasyonları esnasında, optimum verilerde H—3 tipi +mv hassas bir Beckman pH metresini potansiyel ölçüsü olarak kullanarak elde edilmiştir.

Tablo I — Kalomele Karşılık Potansiyel

Kurşun flotasyonu

	ölçülen potansiyel (mV)
Başlangıçta	268 pH: 7.8
200 mg/1. Na ₂ S ilavesinden sonra	-520 pH: 9.5
pH in dokuza ayarlanması	-470
5 dak. kondisyonlarım	
süresinden sonra	-140
3 dak. kondisyonlanma süresinden sonra	-140
Flotasyondan sonra	20

Tablo II — Kalomele Karşılık Potansiyel

Çinko flotasyonu

	ölçülen potansiyel (mV)
Başlangıçta	130
2 gr/1. Na ₂ S ilavesinden sonra	-680
pH nın 12 ye ayarlanması	-682
100 mg/1. Armak T ilavesinden sonra	-680
3 dak. kondisyonlanma süresinden sonra	-680
Flotasyondan sonra	-650

Yukarıdaki tablolardan faydalanılarak ortamdaki efektif (etkili) S= iyonlarının konsantrasyonlarını flotasyon süresince hesaplayabilmek (3) denklemi gereğince mümkün olabilmektedir. Bu denklemde değerler yerine konacak olursa denklem,

$$E = E_0 - 0.0296 \log(S^=) \quad E^{\wedge} - 0.927v. \text{ kalomele karşı}$$

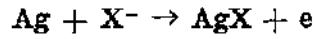
$$E = - 0.927 - 0.0296 \log(S^{\wedge}) \dots \dots \dots (4)$$

şeklini alır. Şimdi sıra ile Tablo I ve II de belirtilen potansiyel değerleri (4) denklemde yerine konacak olursa tablo III ve IV de verilen (S=_{efek.}) değerleri elde edilir.

Tablo m**Kurşun flotasyonu**

	<i>E</i> (rav)	(S efek İ
200 mg/l Na ₂ S ilâvesi	-520	2 0X10-14 M
pH nin 9 ayarlanması	-470	4 0X10 1« M
5 dak kondisyonlarım		
süresinden sonra	-140	3 2X10-27 M
150 mg/l KAX ilâvesi	-250	
Flotasyondan sonra	20	2 0X10-*o M

Yukarıdaki tabloda görüldüğü gibi KAXin palp'a ilâvesi potansiyelde bir değişim meydana getirmiştir. Bu Ag⁺S mebranlı elektrodun ksantat iyonlarına karşı (X⁻) hassasiyet göstermesinin bir neticesidir. Hassasiyet aşağıda belirtilen reaksiyon denkleminin bir neticesidir.



Buna tekabül eden elektrod potansiyeli ise

$E = E_0 - 0.059 \log (X^-)$ $E_0 = -0.534 \text{ V}$. Kalomelle karşı Nerst denklemini gereğince tayin edilir. Yapılan araştırmalar Ag₂S mebranlı elektrodun X⁻ iyonlarına karşı potansiyel değiştirmesinin düşük konsantrasyonlarda Nerst denklemini takip etmediğini göstermiştir. (5).

Tablo IV**Çinko flotasyonu:**

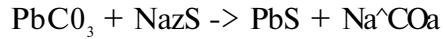
	<i>E</i> (mv)	(S efek)
2 gr/l Na ₂ S ilâvesi	-680	5.1X10-» M
Flotasyondan sonra	-650	5.1X10- ⁶ M

Yukarıdaki tabloda belirtildiği gibi önemli miktarda S⁻ iyonu palp'ta flotasyondan sonra kalmaktadır.

Diğer taraftan teorik olarak flotasyon esnasında palp'ta meydana gelen efektif S⁻² iyonu konsantrasyonunu hesaplayabilmek mümkündür.

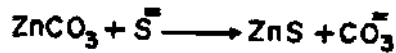
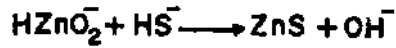
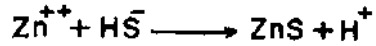
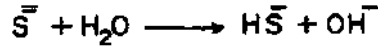
Münakaşa

Kurgun flotasyonu yapılırken palp'taki sülfür iyonlarının konsantrasyonu devamlı şekilde azaldığı tablo III de görülmektedir. Bu, S⁻² iyonlarının büyük bir kısmının PbCO₃ mineral tanecekleri tarafından aşağıda belirtilen reaksiyon denklemi gereğince,



ve muhtemelen bir kısmında flotasyon esnasında meydana gelen şlam ve Zn⁺² katyonu tarafından absorbe edilmesi neticesine dayanmaktadır. Flotasyondan sonra S⁻² iyonu konsantrasyonu 10⁻⁸ M olarak hesaplanmıştır. Yapılan araştırmalar Ag₂S membranlı elektrodun en az 10⁻¹¹ M sülfür iyonuna hassasiyet gösterdiğini ortaya çıkarmıştır (6). Bu da realite olarak palp'ta S⁻² iyonu cinsinden hiç bir şey kalmadığını gösterir.

Çinko flotasyonu esnasında da S⁻² iyonu konsantrasyonunda bir azalma görülmektedir. Bu da aşağıda belirtilen reaksiyon denklemleri gereğince sülfür iyonunun absorbe edilmesi neticesine dayanmaktadır.

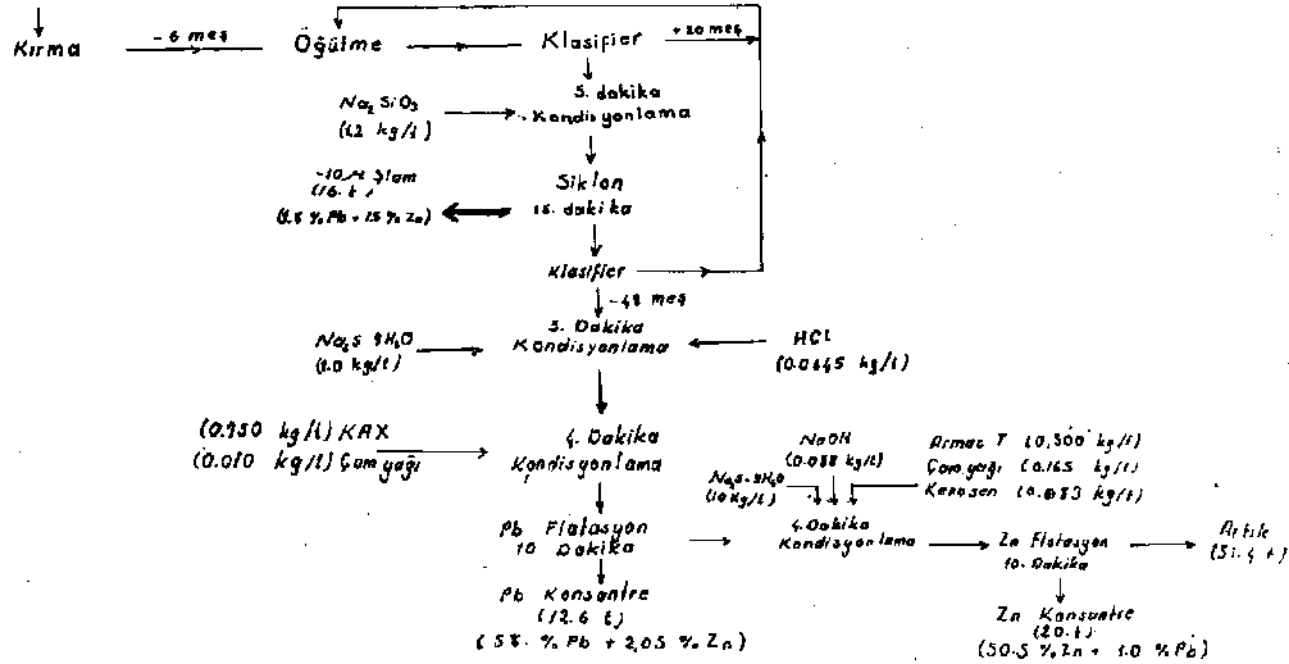


Flotasyondan sonra 10⁻¹⁰ M civarında S⁻² iyonunun palp'ta bulunması, cevherin flotasyonunun bol miktarda Na₂S e ihtiyaç gösterdiğini gerçekleştirmektedir.

Sonuç

Çalışma, Ag₂S membranlı elektrodun kurşun ve çinko flotasyonunda, proses kontrolünü kolayca yapabilmesi bakımından kullanışlı bir cihaz olacağını göstermektedir.

Cevher: 3.7 % Pb, 12.0 % Zn
 Tanör: 8.7 % Pb, 12.0 % Zn
 Ağırkk: 100 ton



Genel olarak membranlı elektrod flotasyon esnasında, çeşitli iyonların etkisini, kondisyonlanma sürelerinin limitasyonunu, optimum şartların ayarlanmasını kolayca tespit edebilmektedir. Bu bakımdan yapılacak buna benzer araştırmalara bir çok kolaylık getirecektir.

Bu çalışmanın değişik safhalarında yardımcı dokunan Y. Kimyager Baran İlter'e teşekkür ederim.

Bibliyografik Tamam:

1. Rey M., and Formanek, V., "Flotation of oxidized zinc ores" Mining Engineering, No. 4, (1954) P. 416-418.
2. Klassen, V. I., and Makrousov, U.A., "An Introduction to the theory of Flotation" Butterworths, London, (1963).
3. Rey. M. et al "Quelques Prosresa Recent dans la Flottation des Minerais Oxydes de Cuivre, de Plomp et de Zinc" Renue de L'industrie Minerai, Mai (1969).
4. The Chemical Rubber Company "Handbook of Chemistry and Physics" 50th edition, (1969-1970).
5. liter. B., "An Electrochemical study on Sulfide sensing electrodes" M. Sc. Thesis, 1972, O.D.T.Ü.

GÜMÜŞ SÜLFÜR - OKSİJEN - KSANTAT FLOTASYON SİSTEMİ

Baran İLTER* – Raşit TOLUN**

Özet

Gümüş sülfür membran elektrodü ile, havalı ve azotlu boraks (pH 9.2) çözeltilerinde potansiyel ölçmeler yapılmış ve sonuçlar gümüş, sülfür - oksijen - su sistemine ait termodinamik denge hesaplarıyla açıklanmıştır.

Aynı elektrot ile potasyum etil ksantat çözeltilerde potansiyel ölçmeleri yapılmış ve sonuçlar gümüş sülfür - oksijen - ksantat sistemine ait termodinamik denge hesaplarıyla açıklanmaya çalışılmıştır.

Gümüş sülfür mineralinin hidrofilik • hidrofobür yüzey karakterleri polarizasyon eğrileri ile incelenmiştir. Elde olunan sonuçlardan, gümüş sülfür mineralinin olumlu olduğu potansiyel bölgesi ortaya çıkmıştır.

Abstract

The potential measurements in sodium borate solutions (pH 9.2) have been made with silver sulphide membrane electrode, and the results have been explained by means of thermodynamic equilibrium calculations of silver sulphide - oxygen - water system.

The potential measurements in potassium ethyl xanthate solutions have also been carried out with the same electrode, and the results have been explained by means of thermodynamic equilibrium calculations of silver sulphide - oxygen - xanthate system.

The hydrophilic and hydrophobic characters of silver sulphide mineral have been examined by means of the current - potential curves. From the results, the potential area has been observed for the flotation of silver sulphide mineral.

(*) Asistan Y. Kimyager, O.D.T.Ü. - Ankara.

(**) prof. Dr., O.D.T.Ü". - Ankara.

Giriş

Flotasyon, mineral parçacıklarının birbirinden ayırımında kullanılan ekonomik bir metoddur. Bu metod geçmiş yıllarda genellikle deneysel bulgularla gelişmiş ve dünya ekonomisini etkilemiştir. Bu deneysel bulguların bilimsel yönü teorik bilgilerin yardımıyla daha iyi anlaşılma olanağına kavuşmuştur.

Elektrokimyasal metodun, flotasyon teorisine katkıları daha evvelki çalışıcılar tarafından saptanmıştır (1). Bu çalışmada, elektrokimyasal ölçmeler için gümüş sülfür membran elektrodu kullanılmıştır.

Membran elektrodu, gümüş sülfür kristalinden yapılmış bir membran, elektrik akımının iletilebilmesi için bir iyonu membran üe ortak olan sabit konsantrere bir iç çözelti ve çözelti ile ortak iyonu bulunan iç referans elektrodundan meydana gelmiştir, iç çözelti membran ile dengededir. Elektrot potansiyellerindeki değişmeler, ölçülecek çözeltide bulunan ve elektrodun hassas olduğu iyonların aktivitelerinin değişmesi ile belirlenmektedir. Membran elektrotlarının ortamdaki oksidasyon - redüksiyon olaylarından etkülenmemeleri, bu elektrotları yüzey potansiyel ölçmelerinde kullanışlı kılar.

Sülfür minerallerinin ksantatla flotasyonunda oksijenin olumlu etkisi birçok çalışıcılar tarafından belirtilmiştir (2, 3, 4).

Bir kısım çalışıcılar (2) oksijenin mineral yüzeyinde okside ürünleri meydana getirdiğini ve bu oksit ürünlerinin anyonları ksantat iyonu ile bir kimyasal yer değiştirme reaksiyonuna uğradığını söylemektedirler. Bu kimyasal reaksiyon neticesinde yüzeyde metal ksantat filmi teşekkül etmektedir.

Galen ve benzeri sülfürlerin ksantatlarla flotasyonunda oksijenin olumlu etkisi Plaksin (3) ve yardımcıları tarafından deneysel olarak gösterilmiş ve bu etkinin teorik yönden galen'in yarı-iletken özelliği ile bağıntısı olduğu öne sürülmüştür. Burada oksijen elektron kabul edici olarak rol oynar ve mineralin kristal yapışım n-tipinden p-tipine çevirerek ksantat iyonunun adsorplanma vasfını arttırır.

Oksijenin galen minerali üzerindeki etkisini bu mineralin elektrot potansiyeli ve polarogramlarla deneysel olarak incele-

yen Tolun ve Kitchener (4), kurşun ksantat ve diksantojenin teşekkülünün galen yüzeyini hidrofob hale getirdiğini gözlemişlerdir.

Tolun ve Toperı (5) galen'in hidrofil iken ksantat ve havanın etkisiyle hidrofob olmasını elektrot potansiyelleri üe birlikte ve zamanla nasıl değiştirdiğini incelemişler. Sonuçlar, değişik pH'larda, hava kabarcığına yapışma özelliğinin belirli bir potansiyelde kazandığı ve olumlu potansiyeller dışında —tıpkı kritik pH'lar dışında olduğu gibi— galenin yeniden hidrofil olduğunu göstermiştir.

Bu çalışmada gümüş sülfür mineralinin ksantat ile olan flotasyon mekanizması elektrokimyasal metodla incelenmiştir.

Deneylerin Yapılışı

Deneyler Tolun (4) ve Kitchener tarafından kullanılan cam aparat ile yapılmıştır (Şekil 1). Hazırlama balonunda (D) azot veya hava ile karıştırılan çözelti, içerisinde potansiyeli ölçülecek membran elektrot (A), referans elektroduna bağlı tuz köprücü (C) ve hava kabarcığına yapışma testi için ucu polietilen tüpü (B) olan deney kabına konur. Deney kabında ayrıca gazın devamlı yenilenmesi için giriş - çıkış ve karıştırma boruları (E) ve gerektiği zaman polarize edilmesi için içerisinde bir platin elektrodun bulunduğu ikinci bir küçük kab (C) üe T musluklu bir bağlantı vardır.

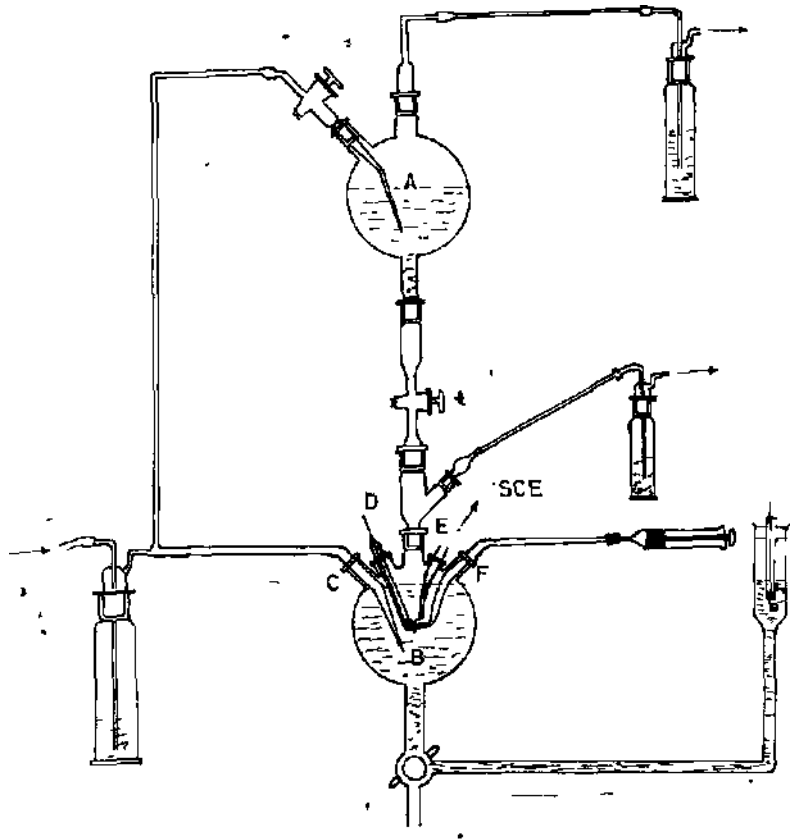
Gümüş sülfür membran elektrodu üe yapılan ölçmelere ışık tutması bakımından gümüş metal elektrodu üe havalı ve azotlu ortamlarda polarizasyon eğrileri hazırlanmıştır.

Gümüş sülfür membran elektrodu aşığı yukarı 1 cm'lik çapta ve 2 mm kalınlıkta bir temiz sentetik gümüş sülfür kristali cam boruya epoksi reçine ile yapıştırılmış, borunun içine konsantrasyonu sabit olan AgNO çözeltisi ve elektrik akımını sağlayan iç referans elektrodu (Ag/AgCl) daldırularak elde edilmiştir (Şekil 2).

Sıfır akım potansiyelinin elde olunması için ise 2.5 saatlik bir gazlı karışımdan sonra 1 saatlik bir bekleme sağlanmıştır.

Polarizasyon eğrilerin elde edilmesi sırasında, potansiyel değerleri tatbik edilen akımdan sonra 3 dakika beklenilmek suretiyle alınmıştır.

Ölçmeler arasında fark 1 mv veya daha az ise, bu potansiyel sıfır akım potansiyeli (rest potential) olarak kabul edilmiştir. Bütün potansiyeller kalomel (S.C.E.)* elektroda karşı ölçülmüştür.



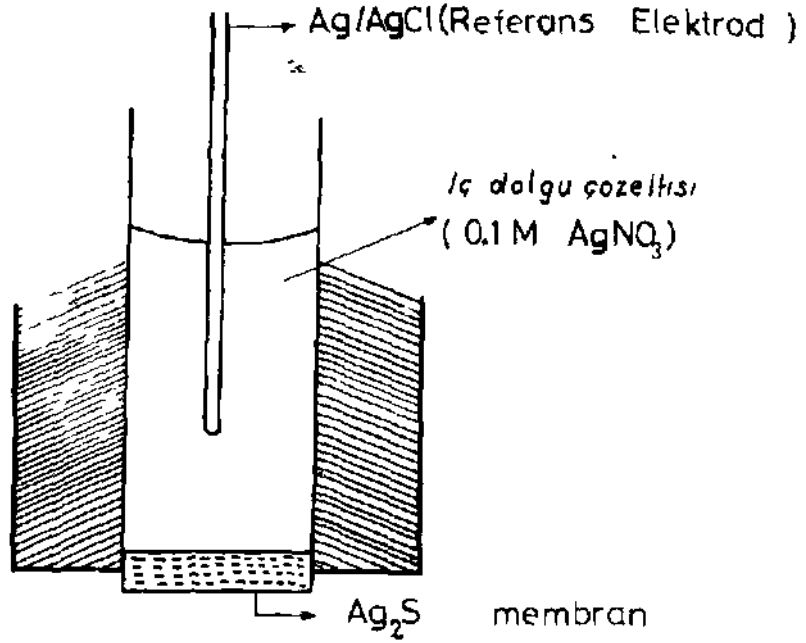
Sekil : 1 Apcrat'ın diagramı

(*) (S.C.E.) = Doymuş kalomel elektrod.

Elektrot yüzeyinin hidrofob karakteri, gaz kabarcığının yapışıp yapışmaması ile incelenmiştir. Bütün deneyler aynı pH (9.2) değerinde yapılmış ve bunun için boraks ($2 \times 10^{-2} M$) çözeltisi kullanılmıştır.

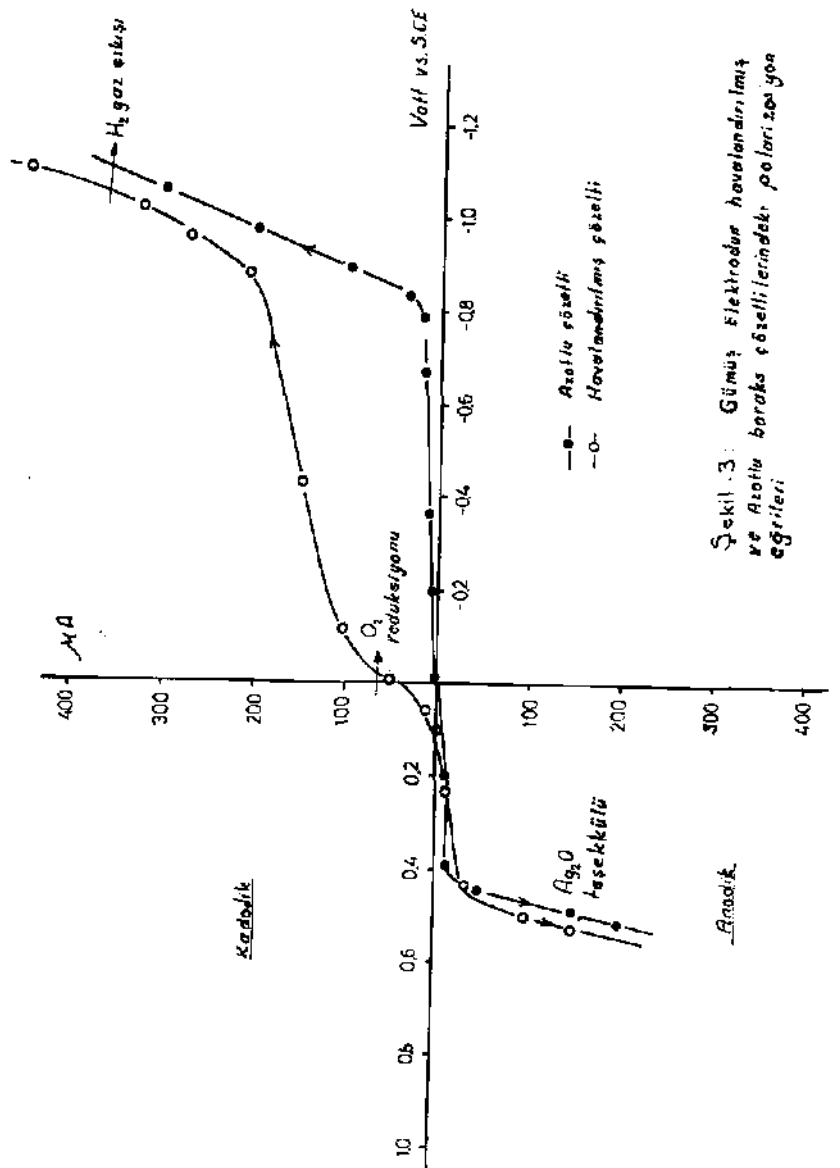
Gümüş Metal Elektrodun Boraks Çözeltisindeki Potansiyeli

Şekil 3, havalandırılmış ve azotlandırılmış boraks çözeltilerindeki gümüş elektrodun polarizasyon eğrilerini göstermektedir. Bunların sıfır akım potansiyellerinin kıyaslanmasından aşağıdaki sonuç çıkmaktadır:

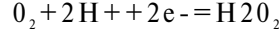


Şekil 2. Gümüş Sulfür Membran Elektrod

Azotlu çözeltideki potansiyel havalandırılmış olandan 100 mv kadar daha düşük bulunmuştur. Havalandırılmış çözeltideki potansiyeli en fazla etkileyen redoks reaksiyonu



Şekil 3: Gümüş Elektrodun havalandırılmış ve azotlu boraks çözeltisindeki polarizasyon eğrileri



olarak kabul edilecek olursa çözeltilimizde aşağı yukarı $10^{-3}M$ hidrojen peroksitin teşekkül etmiş olduğu anlaşılmaktadır.

Katodik polarizasyonu yüzeydeki H_2O_2 teşekkülünü hızlandırmaktadır. Hicvin bir katalizör karşısında O_2 ve H_2 'ya dönüştüğü gözönünde tutulacak olursa, katodik akım genellikle oksijenin suya redüklenmesi için kullanıldığı kabul edilebilir. Polarizasyon eğrileri oksijenin belirli potansiyellerde redüklenme hızını göstermesi bakımından önemlidir.

Anodik polarizasyon sırasında 0.4 V civarında bir bükülme gözükmemekte ve bu potansiyel aşağıdaki reaksiyondan termodinamik değerlerde hesaplanan potansiyele uymaktadır:

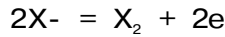


$$E_h = 1.175 - 0.059 \text{ pH}$$

Gümüş Elektrodun Ksantat İlâvesindeki Potansiyeli

Şekil 4, gümüş elektrodu, havalandırılmış ve azotlandırılmış ksantat çözeltilisindeki polarizasyon eğrilerini göstermektedir. Elektrodun boraks çözeltilisindeki sıfır akım potansiyeli ksantat ilâvesinde büyük bir düşme gösterir.

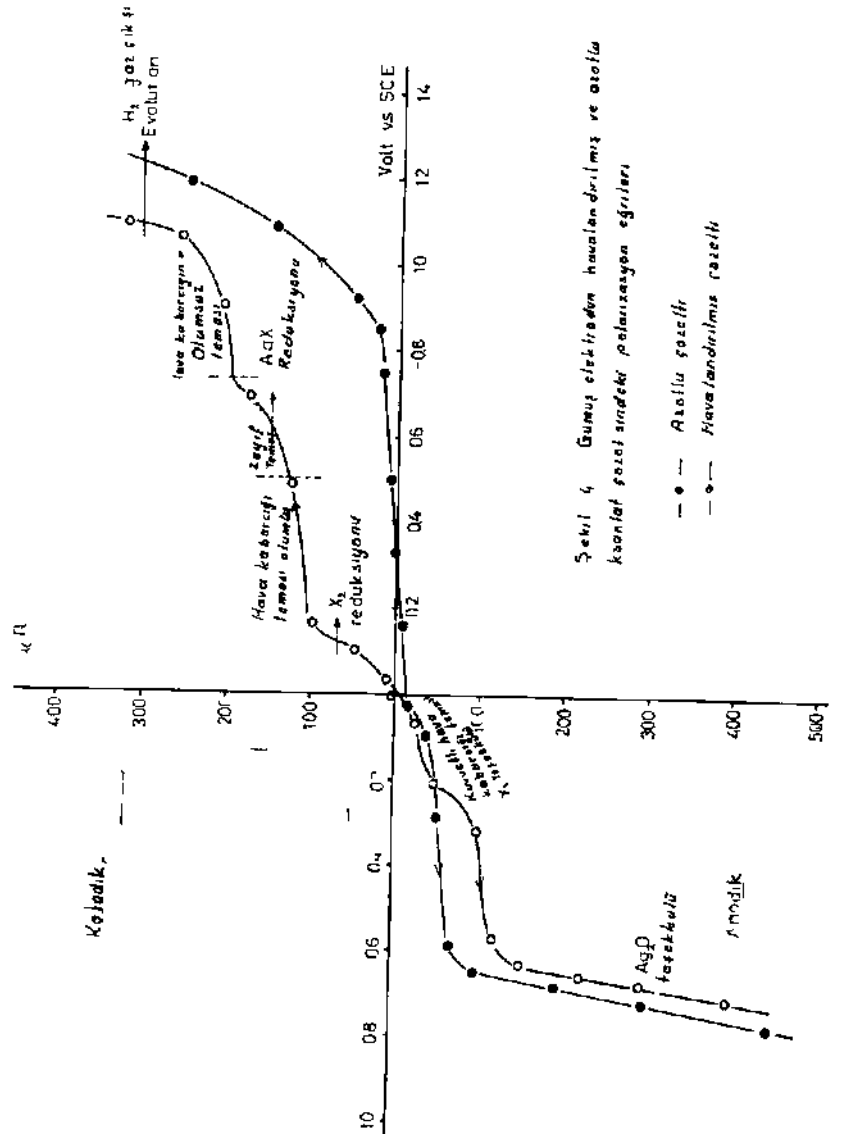
Azotlu ortamdaki sıfır akım potansiyeli havalı olandan 300 mv kadar düşüktür. Havalı ortamdaki potansiyeli etkileyen redoks reaksiyonu



$$E_h = -0.081 + 0.0296 \log \frac{(X_2)}{(X^-)^2}$$

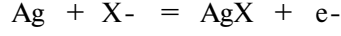
olarak kabul edilecek olursa çözeltilimizde $10^{-3}M$ civarında diksantojenin teşekkül etmiş olduğu anlaşılmaktadır.

Katodik akımın artmasıyla diksantojenin ksantat iyonuna redüklenmesi artmaktadır ve düşük potansiyelde gümüş ksantat teşekkül etmektedir.



Şekil 4. Gümüş elektrotun havalandırılmış ve oksitlenmiş potansiyelindeki polarizasyon eğrileri.

--- Anodik potansiyel
 --- Katodik potansiyel

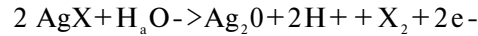


Ksantat iyon konsantresi (10^{-15}M) olduğuna göre denge potansiyeli 0.356 V olmaktadır. Katodik polarizasyon arttırılırsa, gümüş ksantat'ın redüklenmesi polarizasyon eğrisinde belirlenmektedir.

Gümüş oksit teşekkülünün yüksek potansiyelerde oluşu, oksijenin gümüş ksantat filminin meydana gelmesinde bir rolü olmadığını gösterir. Gümüş elektrot bir çözeltiliye batırıldığında gümüş iyonları çözeltiliye geçme yönelimindedir. Boraks çözeltilisinde ölçülen sıfır akım potansiyelinde iyon konsantrasyonu 10^{-15}M 'dir. Bu miktar ksantat ilâvesinde gümüş ksantat filminin meydana gelmesinde yeterlidir ($K_{sp}\text{AgX} = 4.2 \times 10^{-15}$). Metal elektrodun yüzeyindeki pozitif elektriksel yük çözeltideki eksi yüklü iyonlarla nötürleşir (OH^- , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$,...). Ksantat iyonu bu eksi yüklü iyonlarla kolayca yer değiştirebilir.

Azotlu ortamda da gaz kabarcığı temasının olumlu olması, gümüş ksantat filminin tek başına hidrofob bir yüzey meydana getirebileceği anlaşılmıştır.

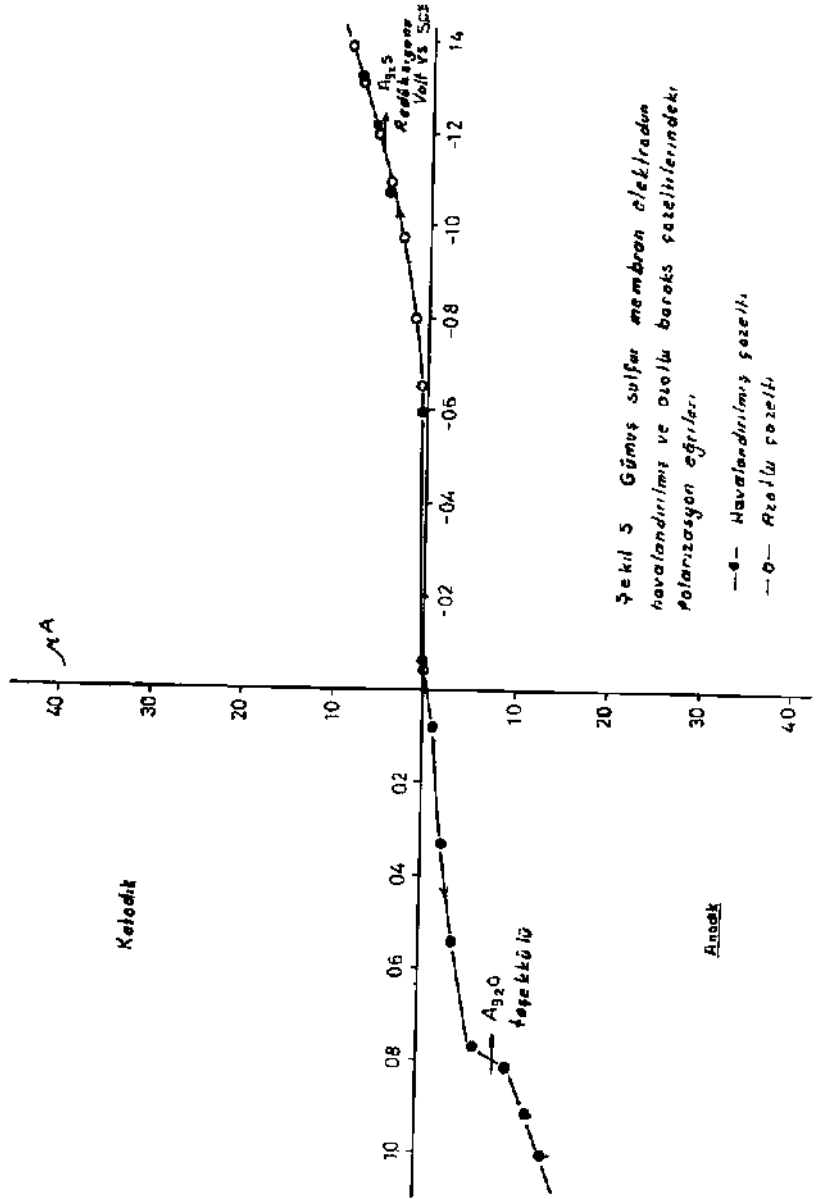
Anodik polarizasyonda, çok az bir akım diksantojeni meydana getirmeye yeterlidir. Diksantojen kahverengimsi yağmıslı damlalar halinde elektrot yüzeyinde gözükümüştür. Anodik akım arttırılmıca, 0.600 V civarında görülen bükülme aşağıdaki reaksiyona tekabül etmektedir:



Gümüş Sülfür Membran Elektrodun Boraks Çözeltilisindeki Potansiyeli

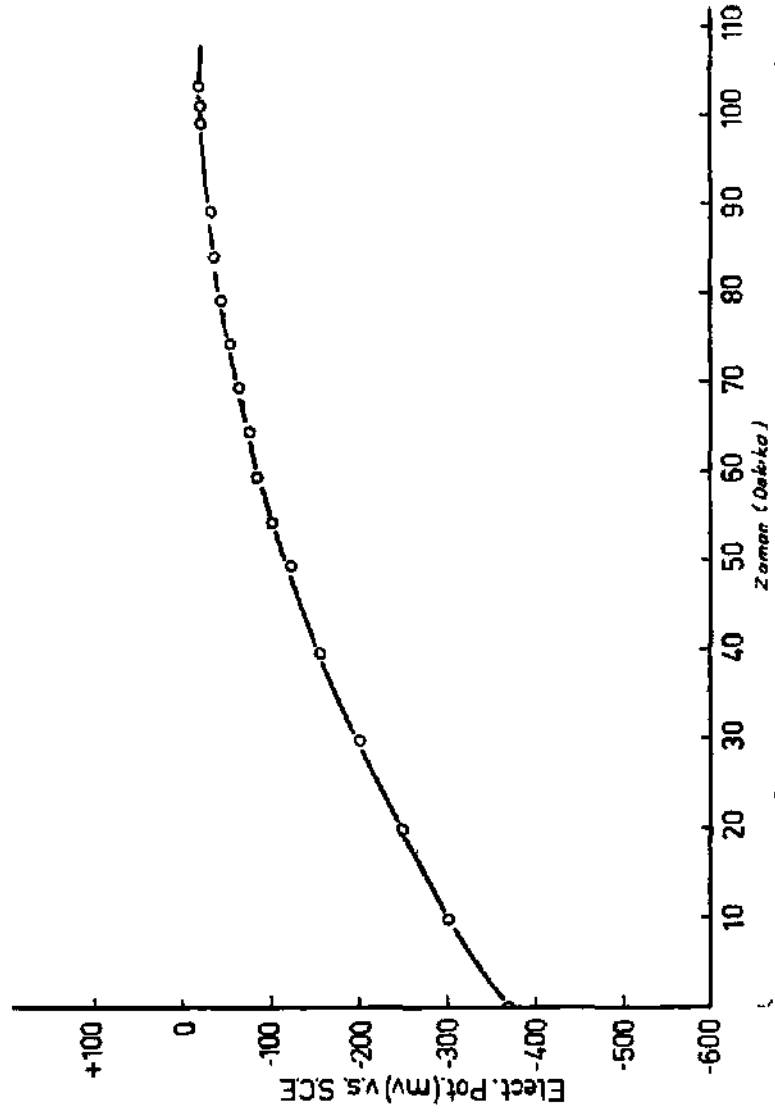
Şekil 5, gümüş sülfür membran elektrodun havalandırılmış ve azotlandırılmış boraks çözeltililerindeki polarizasyon eğrilerini göstermektedir. Sıfır akım potansiyelleri her iki ortamda da aynıdır (-0.040 V). Bu potansiyeller 1-2 saat beklemeden sonra alınmıştır.

Şekil 6, sıfır akım potansiyelinin azotlu ortamda zamana göre değişimini gösterir. Havalı ortamda ise stabil potansiyel 1 saat bekleme sonunda elde olunmaktadır. Sıfır akım potansi-



Şekil 5 Gümüş sülfür membran elektrotun havalandırılmış ve azotlu baroks fazelilerindeki Polarizasyon eğrileri

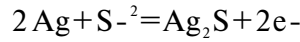
- Havalandırılmış çözelti
- Azotlu çözelti



Şekil: 6 Gümüş-sulfür membran elektrotun aktif baraks fazetinde sıfır okim potansiyelinin zamanla gerc değışim.

yellerinin zamana göre değişimi aşağıdaki sebeplerle açıklanabilir.

Gümüş sülfür membran elektrot potansiyeli aşağıda gösterilen reaksiyonun denge potansiyelidir:

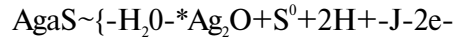


Deneysel stabil potansiyel, reaksiyonun denge potansiyeli ile uyuşmamaktadır. Her ne kadar oksijenin elektrot potansiyeline tesiri olmadığı söylenmekteyse de çok az miktardaki oksijen gümüş sülfürün ayrışmasından ($K_{\text{spAg}_2\text{S}} = 10^{-51}$) meydana gelen sülfür iyonlarını oksitleyerek elektrot potansiyeline tesiri olmayan oksit ürünlerine dönüştürebilir ($\text{S}^0, \text{S}_2\text{O}_3^{-2}, \dots, \text{SO}_4^{-3}$). Stabil potansiyelin havalı ve azotlu ortamlarda elde olunmasında zaman farkı göstermesi, oksit ürünlerinin oluşumlarındaki zaman farkına bağhyabiliriz.

şekü 6'da görüldüğü gibi, gümüş sülfür membran elektrodun havalı ve azotlu ortamlardaki polarizasyon eğrileri aynıdır. Bu netice gümüş sülfür membran elektrodun ohmik resistansından dolaydır.

Sıfır akım potansiyellerinin elde olunmasında uzun zaman beklenilmesi, oksijenin katodik redüklenmesinin çok yavaş olduğunu gösterir. Galen mineralinde ise havalı ortamda 10 dakikada, azotlu ortama kıyasla potansiyeli daha az negatif potansiyele ulaşabilmektedir.

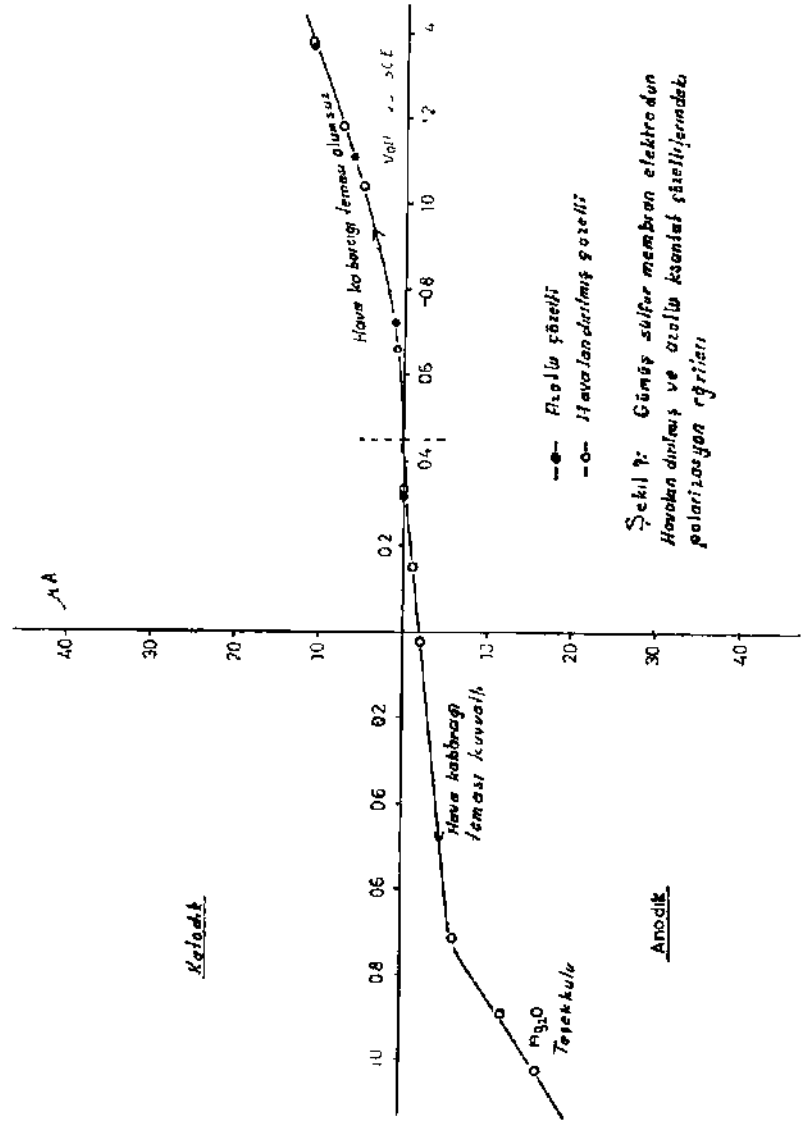
Gümüş sülfürün oksitlenmesi ise çok yüksek potansiyellerde mümkün olabilmektedir (0.589 V).



Bu da gümüş sülfürün daha inert olduğunu ve azot içindeki çok az miktarlardaki oksijenden de etküenebileceğini göstermektedir.

Gümüş Sülfür Membran Elektrodun Ksantat İlâvesindeki Potansiyeli

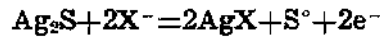
şekil 7, gümüş sülfür membran elektrodun, havah ve azotlu ksantat çözeltüerindeki polarizasyon eğrilerini göster-



mektedir. Sıfır akım potansiyelleri her iki halde de aynıdır (— 0.250 V).

Şekil 8, sıfır akım potansiyelinin azotlu ortamda zamanla değişimini göstermektedir. Havalı ortamda bu değişim hemen hemen benzerdir.

Şekil 9, ksantat iyonlarının 10^{-3} M kadar elektrot potansiyeline etkili olduğunu göstermektedir. Mineral yüzeyinde gümüş oksit teşekkülünün yüksek potansiyelerde olması, ksantat'ın gümüş sülfür üe reaksiyon mekanizmasında oksijenin bir tesiri olmadığını göstermektedir ve termodinamik hesapla doğrulanmaktadır.



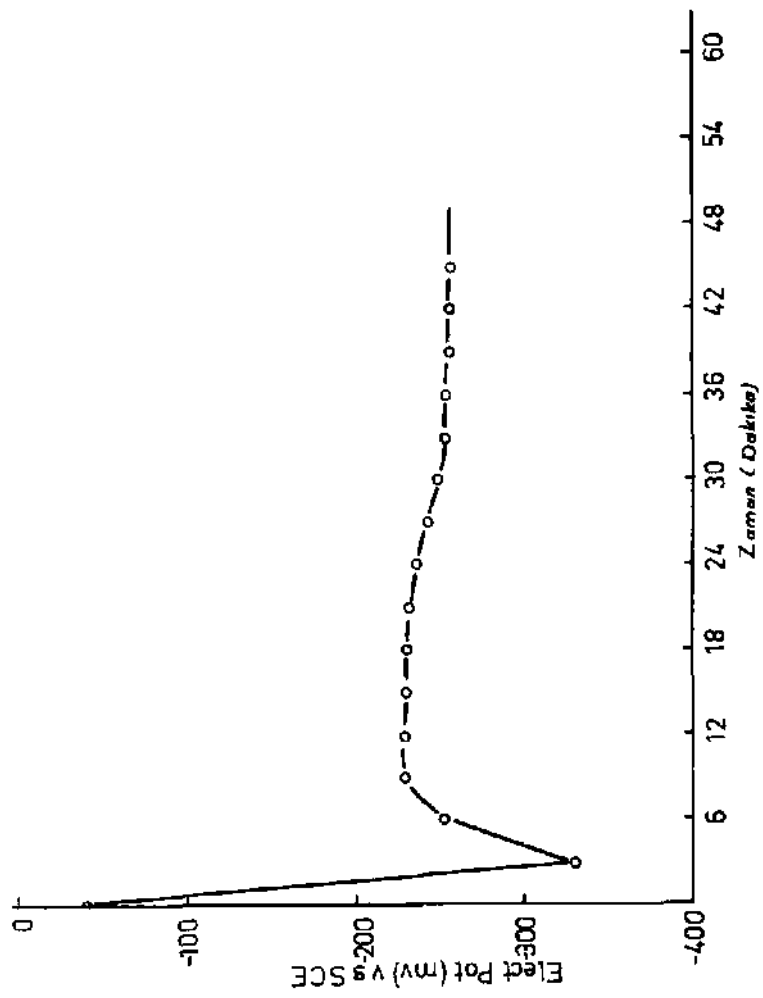
$$E_h = -0.086 - 0.059 \log (\text{X}^-)$$

Ksantat iyon konsantrasyonu 10^{-3} M olduğu zaman potansiyel — 0.152 V'dur. Bu potansiyel, 10^{-3} M ksantat çözeltisindeki elektrot potansiyelinden (— 0.250 V) büyüktür. Bu durumda mümkün olan mekanizmayı aşağıdaki gibi açıklayabiliriz:

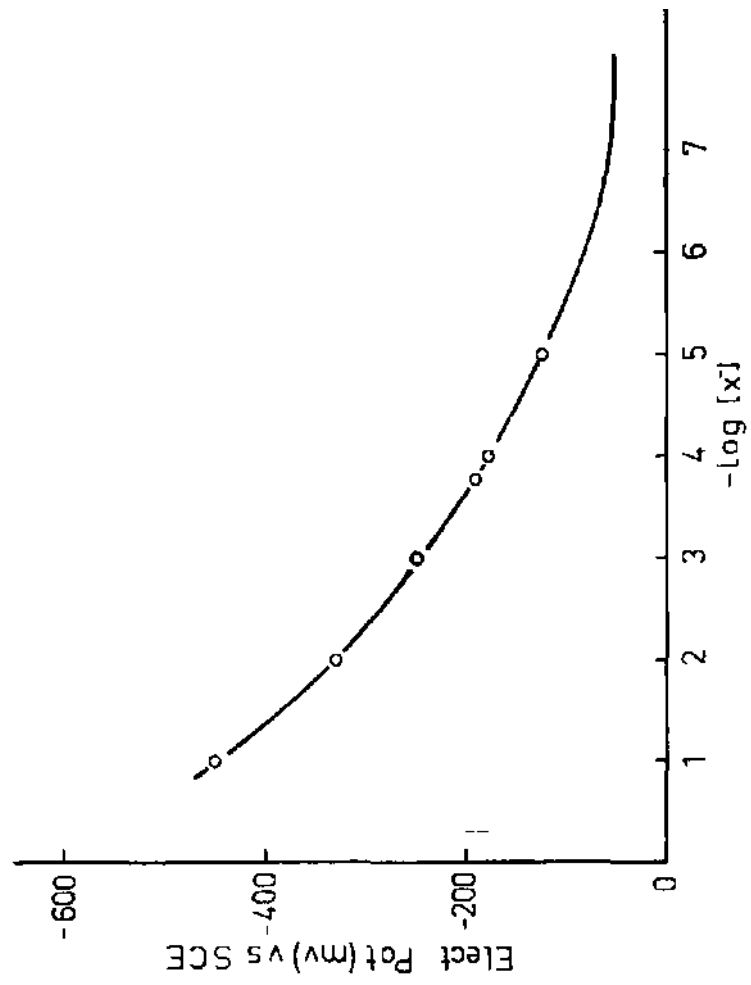
Gümüş sülfür mineralinin çözelti içerisinde ayrışmasından meydana gelen gümüş ve sülfür iyonları mineralin yüzeyine yakın bir yerde bulunurlar. Sülfür iyonlarının kolay hidrolize olması ve oksidasyona uğramaları, mineralin yüzeyinde pozitif yüklü iyonların çoğalmasına sebep olurlar. Bu yüzeydeki elektriksiz durum çözeltideki zıt yüklü iyonlar tarafından nötrleştirilmektedir. Ksantat iyonlarının ilâvesinde, ksantat iyonları yüzeydeki diğer iyonlarla kolayca yer değiştirerek yüzeyde gümüş ksantat tabakası meydana getirmektedir.

Şekil 8'de görülen sıfır akım potansiyelindeki değişim, gümüş ksantat tabakasının mineral yüzeyine adsorplanması ve bu tabakanın elektrot - çözelti arasındaki elektrik yüklerinin transferine mâni olarak potansiyelin pozitif yönde sapma göstermesidir.

Çözeltideki sülfür iyon konsantrasyonunun çok düşük olması nedeniyle ksantat ilâvesinde ksantat iyonunun mineral yüzeyi-



Sekel 8 Azotlu kuantal fazelisindeki gumes sulfur membran elektrodun zamanla gawe degisimi.



Şekil 3 Aızın ksantol çözeltisinde gümüş sülfür membran elektrodun kalibrasyon eğrisi.

ne gelmesi kolaylaşır. Ksantat ve sülfür iyonları arasındaki limit: bu iyonların gümüş üe meydana getirdikleri tuzların ayrışma sabitelerinin (K_{sp}) oram ile bulunur.

$$\frac{(X^-)^2}{(S^{2-})} = \frac{(K_{spAgX})}{(K_{spAg_2S})} = 10^{-13}$$

Gümüş elektrotta olduğu gibi havalı ve azotlu ortamda gaz kabarcığının gümüş sülfür mineralinin yüzeyine teması olumludur. Ksantat iyonu azotlu ortamda da kimyasal adsorplanabümekte ve gümüş ksantat tek basma hidrofob bir yüzey meydana getirebilmektedir.

Sonuçlar

1) Gümüş sülfür minerali galen mineralinde olduğu gibi n-tipindedir. Ksantat iyonunun mineral yüzeyine adsorplanması Plaksin'in söylediği gibi mineralin oksijen etkisiyle n-tipinden p-tipine dönüşmesi burada geçerli değildir.

2) Gümüş sülfür mineralinin yüzeyinin hidrofob olabümesi için diksantojen mevcudiyeti şart değildir. Gümüş ksantat tek basma hidrofobluğu sağlayabümektedir.

3) Oksijenin, gümüş sülfür mineralinin flotasyon mekanizmasında önemli bir rolü yoktur. Galen'de olduğu gibi sülfür'ün oksijeni redükleme kabüyeti yoktur.

4) Oksijenin galen flotasyonu için Önemli ve gümüş sülfür için önemli olmaması, bu minerallerin oksijene karşı katalitik aktivitelerinin ve stabüitelerinin farklı olduğunu gösterir.

5) Gümüş sülfür mineralinin çözelti içinde ayrışmasından meydana gelen sülfür iyon miktarı ksantat iyonunun mineral yüzeyine gelmesini Önlemesi bakımından yeterli değildir.

6) Ksantat üavesinde azotlu ortamda potansiyel düşüşü, ksantat iyonunun $10^{-6}M$ kadar gümüş sülfür mineralinin yüzeyine adsorplandığını gösterir. Gümüşün ksantata olan kimya-

sal affinitesinin kuvveti, hidrofobik yüzey teşekkülünde en önemli faktör olarak ortaya çıkmaktadır.

7) Bu çalışma, sülfür minerallerinin flotasyon mekanizmaları üzerinde bir genellemenin yapılamıyacağını göstermektedir.

Bibliyografik Tanıtım

1. Salamy, S. G. and Nixon, J. C: "The Application of Electrochemical Methods to Flotation Research". London, Inst. Min. Metall., 503-16 (1953).
2. Sutherland, K. U and Wark, I. W.: "Principles of Flotation". Melbourne, 95-105, 114, 117, 118 and 398, Australasian Inst, of Mining and Metallurgy (1955).
3. Plaksin, L M and Shafeev, R. Sh.: "Influence of Surface Properties of Sulphide Minerals and Adsorption of Flotation Reagents". Trans. Inst. Min. Metall, 72, 715-22 (1963).
4. Tolun, R. and Kitchener, J. A.: "Electrochemical Study of the Galena - Xanthate - Oxygen in Flotation System". Trans. Instn. Min. Metall, 73, 313-22 (1964).
5. Toperi, D. and Tolun, R.: "Electrochemical Study and Thermodynamic Equilibrium of the Galena - Oxygen - Xanthate Flotation System". Trans. Instn. Min. Metall., 78, C, 191-97 (1969).

FLORİT KONSANTRE VE ARTIKLARINDA FLORU SEÇİCİ ELEKTRODLA FLOR TÂYİNİ

Mete ENUYSAL*

Özet

İyon seçici elektrotlardan LaF_4 membi"anlı elektrod Flor iyonuna karşı hassas olması sebebiyle flor tâyininde kullanılmaktadır. Çalışmada bu elektrodun yapısı ve işleyişiyle birlikte florit cevherleri konsantre ve artıklarının analizine tatbiki ile İlgili neticeler verilmektedir. Böylece en uygun tâyin yolu elektrodu $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ titrasyonunun dönüm noktasını ortaya koyacak şekilde kullanılarak bulunmuştur.

Abstract

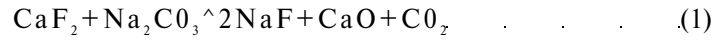
LaF_4 membrano electrode can be used in the measurements of fluoride ion activities in solutions because of its sensitivity to F. The presented work summarizes the behavior and structure of LaF_4 membrano electrode together with a now procedure on its use for fluorite concentrates and tailings. The best results are obtained by using electrode as an indicator of the end point of $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ titrations.

Giriş

Fluoritle flor tâyini başlıca iki basamakta gerçekleştirilmektedir: Eritiş ve çözünme, tâyin. Cevherde eritiş analitik usullere göre, cevherin tamamını temsil edecek şekilde alınmış ve Öğütülmüş (— 65 mesh) numunenin, agat havanda pulverize edilip, kurutulup, 1 gram civarında tartılan kısmında yapılır. Bu numuneye tartımın 10 misli olacak şekilde, 1/1 oranında hazırlanmış Na_2CO_3 ve K_2CO_3 karışımı katılır. Ayrıca cevherin 2.5 misli olacak şekilde pulvarize silis ilâve edilir.

(*) Dr. Yük. Kimyager, O.D.T.Ü. öğretim Görevlisi.

Karışım, platin veya porselen kroze içinde CO , gazının çıkışı bitip, numune sıvı bir hal alana kadar ergitilir ve içinde 250 cc saf su bulunan bir behere, tamamen soğumasından önce batırılır. Beher ve içindekiler 1 saat müddetle kaynatılmadan sıcak tutulur. Bu arada krozeden kopan parçalar bagetle ezilir. 1 saat sonunda karışım 10 dakika kaynatılır (1). Böylece bütün numunelerdeki flor alttaki denklem gereğince çözülmüş halde bulunur:



Çökelek ise SiO_2 ve bir kısım $CaCO_3$ ihtiva eder. Platin kroze yerine porselen kroze kullanıldığında, kroze sıcakken suya batarak parçalanacağından, bagetle ezme işlemi, bütün karışma sıcak sudayken yapılır. Karışım süzülür, süzgeç kâğıdı su ile birden fazla defa yıkanır, süzüntü bütün flor iyonlarını içinde bulundurmaktadır.

Klâsik yoldan yapılacak tâyinler etraflı bir şekilde Scott W. W. (2) tarafından derlenmiştir. Biz burada elektrodla yapılacak tâyinlerin üstünlüğünün daha iyi görülebilmesi için gravimetrik yollardan birini kısaltılmış örnek olarak vereceğiz.

Tâyinden Önce amonyum karbonat kullanarak silis çöktürülür, süzülür, yıkanır. Çözelti fenol fitaleyn indikator kullanılarak, Na_2CO_3 ve HCl yardımıyla nötrleştirilir. Nötr çözeltiliye 1 cc $2N Na_2CO_3$ katılır ve $CaCl_2$ çözeltisi daha fazla çökelek hâsıl olmayıncaya kadar edilir. Çökelek süzülür, süzüntü $CaCl_2$ ile tekrardan kontrol edilir. Çökelleme mevcut ise çökelekler birleştirilir, sıcak su ile yıkanır. Süzgeç kâğıdı ile birlikte çökelek platin kroze kurutulur ve yakılıp tartılır. Tartımdan sonra kroze içindekiler asetik asitle muamele edilir ve böylece karışımda kalabilen kalsiyum karbonat, kalsiyum asetat döndürülür. Sıcak suyla yıkanan karışım süzöldükten sonra çözümlü hale geçirilen kalsiyum karbonat atılmış olur. Kurutulan süzgeç kâğıdı yakılır ve CaF_2 olarak tartılır.

Floru seçici elektrod kullanılacak tâyinlerde, çözümlü hale getirilmiş sıvı numuneyi belli bir hacme tamamlayıp doğrudan kullanarak çöktürmeler, süzmeler ve tartmalar dizisinden uzak, çabuk ve güvenilir neticeler alınmaktadır. Elektrodla yapılan

analizden önce bu basamakta elektrodun yapısı ve işleyişi ile ilgili bilgi faydalı olur kanaatindeyim.

Flor elektrodu, içinde iletkenliği arttırmak üzere az miktarda EuF_2 bulunan, LaF_3 tek kristalinden *alınmış*, ince kesitlen meydana gelen bir membran elektrodudur (3, 4, 5, 6, 7). Membran tarifi, tek kristalden hazırlanmış kesitleri, silikon kauçuğu içine dağılmış çökelekleri ve sıvı iyon değiştiricileri içine almaktadır. Membran elektrod deyimi elektrokimyasal olarak, aktivitesi ölçülecek iyonu bünyesinde bulunduran membranın iç kısmında sabit konsantrasyonda aynı iyonu bulunduran bir çözelti, diğer tarafta deney çözeltisi olduğu düzenler için tarif edilir.

Böylece membranı meydana getirecek madde, ekseriyetle ölçülecek iyonu, çapı en küçük iyon olarak yapısında taşıyan, çözünürlüğü az, mekanik olarak dayanıklı, inorganik tek kristallerden alınmış ince kesitlerdir. Ölçülecek iyon aktivitesi hakkında bilgi veren özellik, membran içinde bulunan "kristal yapıdaki iyon boşluklarıdır" (Vacancy). Eğer membranın iç ve dış yüzeylerindeki çözeltilerde ölçülecek iyon konsantrasyonları aynı değilse, konsantrasyonu yüksek olan kısımdan alçak olan kısma doğru, "kristal yapı iyon boşluklarına", komşu hareketli iyonların atlamasıyla bir iyon akımı doğar. Bu akım iyonların elektrikle yüklü olmaları sebebiyle bir elektriksel potansiyel doğurur. Potansiyel iyonların daha fazla hareketlerine mâni bir değere varıncaya kadar artar ve bu basamakta denge kurulur, işte denge halinde ölçülebilen bu potansiyel, bizim bilinmeyen çözeltimizdeki iyon aktivitesinin bir fonksiyonudur.

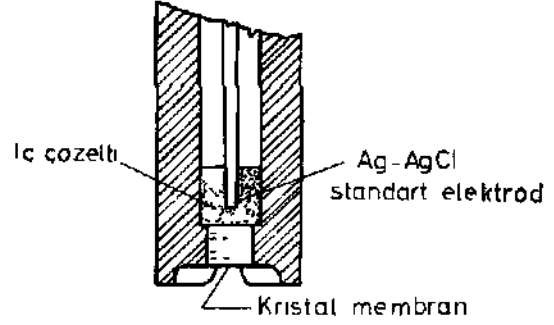
İndikator elektrod potansiyeli, E.M.K. bilinen bir standart elektroda karşı ölçüldüğünde ölçülen toplam hücre potansiyeli E_r ise,

$$E_T = E_{I+} + E_U + E_{J+} + E_R \dots \dots \dots (2)$$

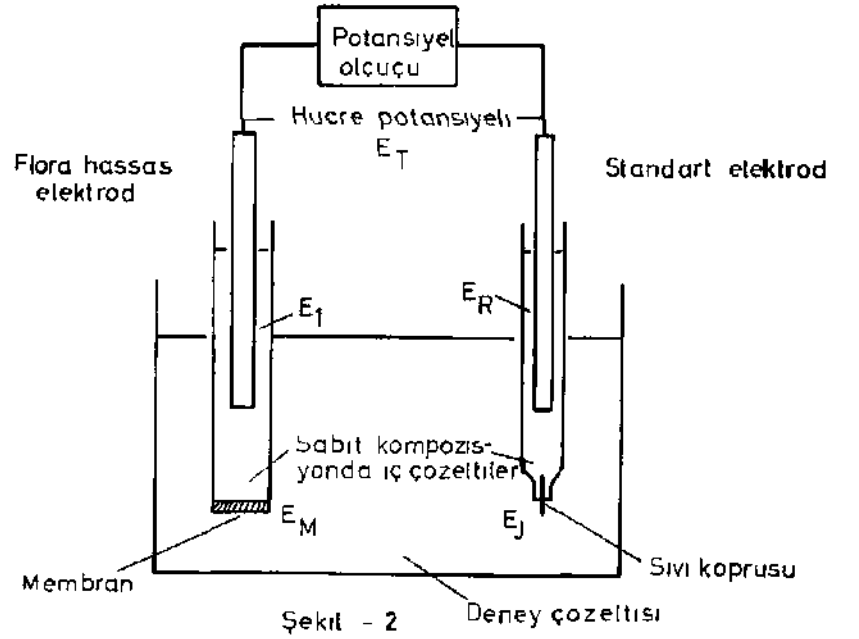
olarak ifade edilir ki, burada;

- E_I = Indikator elektrodu iç potansiyeli
- E_R = Referans elektrodu iç potansiyeli
- E_J = Referans elektrodu iç sıvısı ve ölçülen sıvı arası köprü potansiyeli
- E_{\ll} — Membran potansiyelidir.

Durumun daha iyi anlaşılabilmesi için, Şekil 1'de iç yapısı gösterilen ve Şekil 2'de gösterildiği üzere ölçme için hazırlanmış bir flora hassas elektrodun toplam hücre potansiyeli (E_T)'yi inceliydim.



Şekil -1



Şekil - 2

Burada;

E_I = Ag-AgCl referans elektrodu potansiyeli (doldurma çözeltisi Cl^- aktivitesine göre sabit)

E_R = Hg-CL kalomel elektrodu potansiyeli (doldurma çözeltisi $C\sim$ aktivitesine göre sabit)

E_j = Referans elektrodu iç çözeltisi ile, deney çözeltisi arası köprü (junction) potansiyelidir ki doyum KCl kullanıldığında sabit ve küçük bir değere eşittir

E_u = Membran elektrod potansiyelidir.

Böylece Şekil 2'ye göre hazırlanmış sistemlerde değişik deney çözeltilerinden ölçülecek değişik (E_r) toplam potansiyeli, sadece (E_u) membran potansiyelinin değişmesinden farklıdır

Dolayısıyla toplam potansiyel (E_r), iyon seçici membranında ihtiva ettiği flor iyonlarının çözeltideki aktivitesinin bir fonksiyonudur. Yani matematiksel olarak;

$$E_T = f \cdot a_F \quad (3)$$

Teorik olarak bu durum Nerst denklemince,

$$E_T = \text{Sabit} - \frac{2.3RT}{F} \log a_F \quad (4)$$

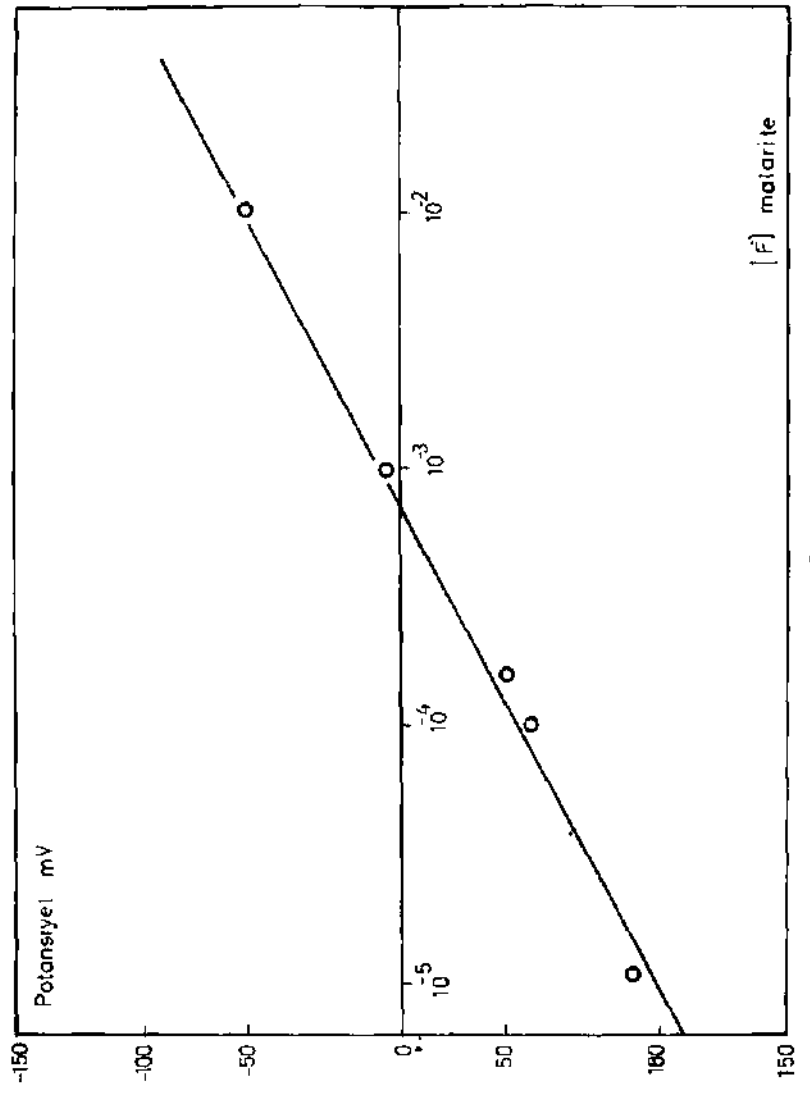
şeklinde gösterilir (8). R gaz sabitesi, T sıcaklık, F faraday, a_F ısı flor iyonu aktivitesidir.

Tâyin Usulleri

Lâboratuvarımızda Şekil 2'ye göre kurulmuş bir düzende 10^{-2} , 10^{-3} ve 1.3×10^{-5} molar olarak hazırlanan NaF çözeltilerinin potansiyeli H-3 tipi = mV'a hassas bir Beckman pH metresini potansiyel ölçüsü olarak kullanarak Tablo 1 ve Şekil 3'te gösterülen neticeyi vermiştir.

Tablo 1 — %15 Sodyum Asetatla Hazırlanan NaF Çözeltisinin Potansiyeli

Konsantrasyon	Potansiyel
10^{-1} m	-60 mV
10^{-3} m	- 5 mV
10 i m	+50 mV
13×10^{-5} m	+90 mV



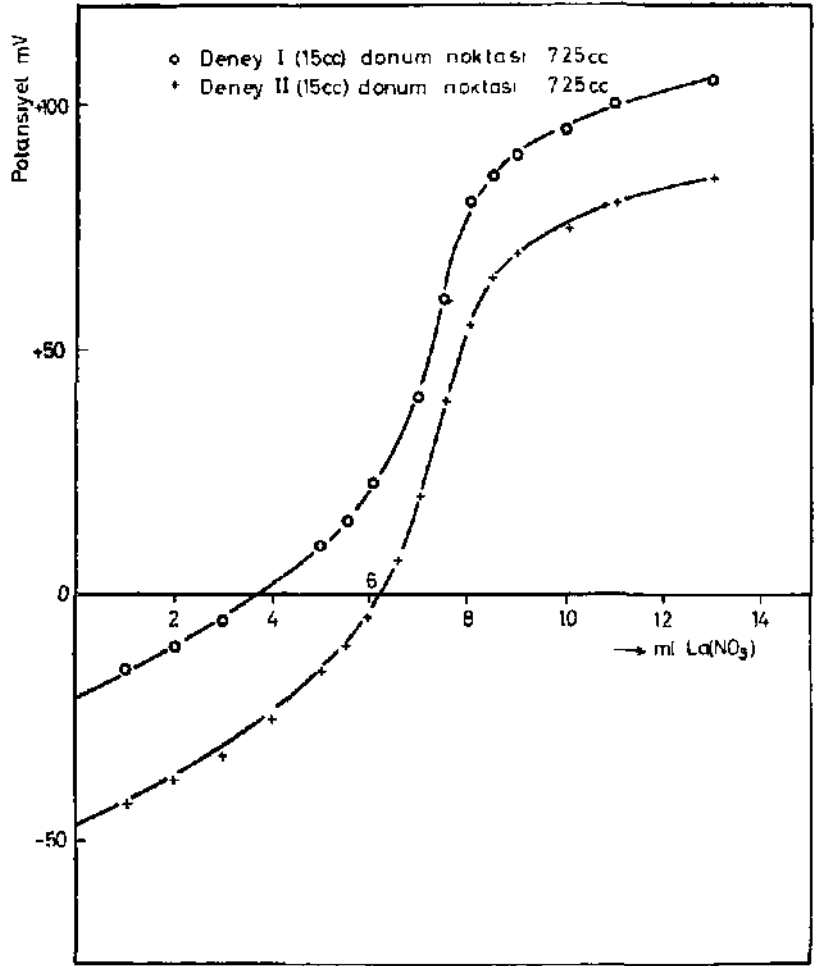
Şekil -3

Böylece çalışılan konsantrasyon aralığında 3'ü sağlayan bir doğru elde edilmesi dikkate değer.

Deney çözeltisinin toplam iyonik gücünü sabit tutarak hazırlanacak bilinmeyen çözeltilerde yapılacak potansiyel ölçmeleri Şekil 3'te verilen kalibrasyon eğrisinden faydalanılarak flor iyonu konsantrasyonu cinsinden değerlendirilebilir. Bu ölçmelerde kalibrasyon eğrisinin çiziminde sağlanan deney bozucu iyonların mevcudiyeti, iyonik güç ve sıcaklık gibi ölçümü etkileyici faktörler bilinmeyen çözeltiler içinde aynı tutulmalıdır.

ikinci bir ölçüm yolu olarak da elektrod bir analitik titrasyonun dönüm noktasının tayini için kullanılabilir. Deneyin hassasiyeti sadece titrasyon için kullanılan çözeltinin Özelliklerine bağlıdır. Florit numunelerinde çok değişik birleşimde konsantrasyon ve artık elde edilmesi, kullanılan pH metrenin hassasiyetinin ≈ 5 mV olarak sınırlı bulunması deneylerin $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ titrasyonu ile yapılmasını şart kıldı. Bu tayinler için klâsik metodda belirtildiği şekilde eritilip yapılan numune, suda çözülüp, süzülüp pH 4.'a kadar asitlenerek (bu basamakta indikatör ile pH ayarlamasının yapılması pH metrenin cam elektrodunun flor tarafından harap edilmemesi için şarttır) olduğu gibi titrasyon numunesi için kullanıldı. Çözeltide kalmış olan silisin flor elektroduna ölçümü etkileyici bir tesiri görülmedi. Ölçmeler sırasında elektrodun da battığı tayin yapılacak çözelti bir karıştırıcı ile devamlı karışırken üstten bir büret yardımıyla $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ çözeltisi ilâve edildi. Böylece çözeltiye katılan La iyonları çözeltideki florla birleşerek LaF_3 haline geldiklerinden potansiyel (—) değerden (-) değere doğru artmaktadır. Bu artış hızı titrasyonun dönüm noktası civarında fazla olduğundan, kullanılan $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 'e karşı ölçülen potansiyel bir grafik halinde çizilirse Şekil 4'te gösterilen tipte bir eğri elde edilir. Gerçekte Şekil 4, Tablo 2'de değerleri verilen aynı cevherden aynı şartlar altında hazırlanmış iki ayrı titrasyon için elde edilmiştir.

Başlangıç potansiyellerinin farklılığı ise çözeltiler arasında iyonik güç ve benzeri farklılıklar olduğunu gösterir. Dönüm noktasının her iki eğride 7.25 cc olarak aynı bulunması titrasyon metodunun avantajlarından.



Sekil-4

Tablo 2 — La(NO₃)₃*e Karşılık Potansiyel

La (NO ₃) ₃ ,	Potansiyel (mV)	
	1. Numune	II. Numune
0	- 45	- 20
1	- 42.5	- 15
2	- 37.5	- 10
3	- 32.5	- 5
4	- 25	0
5	- 15	+ 10
5.5	- 10	+ 15
6	- 5	-f 22.5
6.3	+ 7.5	-
7	+ 20	+ 40
7.5	+ 40	+ 60
8	+ 55	+ 80
8.5	+ 65	-f 85
9	+ 70	+ 90
10	+ 75	+ 95
11	+ 80	+ 100
13	+ 85	+ 105

Münakaşa

Flor tâyini sırasında her numune için standart çözeltiler hazırlanırken kullanılan şartları aynen sağlama zorluğundan kaçınma, direkt olarak Ölçülen potansiyelden, flor iyonu konsantrasyonunun bulunması ihtimalini ortadan kaldırmıştır. Böylece tâyinler için La(NO₃)₃ ile yapılan titrasyonlar kullanıldı. Flor elektrodun özellikle H⁺ iyonlarına karşı; çözeltideki flor iyonlarının HF, HF₂⁻, HF₃²⁻, HF_xⁿ⁻ şeklinde bağlanması sebebiyle duyarlık göstermesi neticesi doğabilecek güçlükler ise titrasyoonla ortadan kaldırılmıştır. Zira LaF₃ birleşigi hidrojenli birleşiklere kıyasla daha s tabiidir ve titrasyon boyunca HF_xⁿ⁻ kompleksleri bozularak LaF₃ haline dönüşmektedir.

Sonuç

Flor elektrodu ile yapılan değerlendirmelerde, floritten klâsik yolda özetlenen şekilde ergitiş ve sıcak su eritişii ile elde edilen numunelerde, silis çöktürülmeksizin kantitatif flor tâyini yapmak mümkün olmuştur. Bu şekilde yapılacak tâyinlere kıyasla deney süresinde kısıklık avantajını sağlamıştır. Tâyinin

hassasiyeti ise doğrudan doğruya titrasyon için kullanılan titrasyon cihazının hassasiyetiyle sınırlanmıştır. Geliştirilen ve anlatılan tâyin florit konsantre ve artıklarında herhangi bir değişime ihtiyaç duymadan tatbik edilebilmekte ve güvenilir neticeler vermektedir.

Teşekkür

Bu çalışma MAG. 267 projesinin bir kısmı olarak Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumunun desteğiyle hazırlanmıştır. Kuruma ve çalışmanın bu şekli almasında sonsuz yardımlarını gördüğüm, değerli hocam Prof. Dr. Raşit Tolun'a, çalışmanın değişik safhalarında yardımları dokunan Y. Kimyager Baran liter ile birlikte Levent Tezel ve Metin Özcan'a teşekkür ederim.

Bibliyografik Tanıtım

1. Kneckland E. Eng and Mining J, 80, 1212 (1906).
2. Standard Methods of Chemical Analysis Scott W. W D. Van Nostrand Co. Inc. (1956).
3. Frant U. S. ve Ross J. W., Science 154, 1553 (1966).
4. Van Loon J. C., Anal. Letters, 1, 393 (1968).
5. Lingane J. J., Anal. Chem., 39, 1881 (1967).
6. Lingane J. J., Anal. Chem., 40, 935 (1968).
7. Raby B. A. ve Sunderland W. E., Anal. Chem 39, 1304 (1967).
8. "Ion Selective Electrodes", Durst Richard A. Editor. National Bureau of Standards Special Pub No. 314 (1969).

AKTİVASYON ANALİZİ VE BU METODUN KAYA NUMUNELERİNE UYGULANMASI

Salih DİNÇER* – Erol BARUÇUGİL**

özet

Bu çalışmada, eser elementlerin nitel ve nicel analizinde kullanılan aktivasyon analizinin genel özellikleri, matematik tasviri, diğer analitik metodlarla karşılaştırma, hata kaynakları, çeşitli uygulanma yerleri v.s. gibi hususlar kısaca gözden geçirilmekte ve nötron jeneratöründen elde edilen 14-MeV enerjili nötronlar yardımıyla yapılan bir uygulama verilmektedir.

Çalışmada kaya numuneleri içerisinde, "non-destructive" aktivasyon analizi tekniğiyle Si, Al, Fe gibi elementlerin varlığı tesbit edilmiş ve Si ile Al için bulunma miktarları mutlak ve bulunma yüzdesi olarak hesaplanmıştır. Işınlama sonucu elde edilen karışık gamma ışınları spektrumunun soyulmasında iki usul uygulanmıştır, önce, kısa yarı ömürlü elementlerin etkisinin kaybolması için numune bekletilmiş ve sonra grafik metod yardımıyla soyma işlemi yapılmıştır. Mutlak değerlerin bulunmasında standart kullanılmıştır. Işınlamalarda monitör olarak bakır aktivasyon dedektörleri kullanılmıştır.

Abstract

In this work, the general properties of activation analysis used for the qualitative and quantitative analysis of trace elements, its mathematical description, sources of errors, several application fields, comparison with other analytical methods etc., have briefly been reviewed and an application using the 14-MeV energy neutrons from a neutron generator has been given.

(*) Fizik Y. Müh. Nükleer Araştırma Merkezi, Ankara.

(**) Fizik Y. Müh. Nükleer Araştırma Merkezi, Ankara.

The presence of several elements like Si, Al, Fe in the lock samples has been observed by non-destructive technique and the absolute amount of Si and Al has been determined in percentage. The stripping of the gamma-ray spectrum resulted from the irradiated sample was performed in two steps. First, the effect of other elements with short half life was eliminated and then a graphical stripping method was used. A standard was used for the determination of absolute amounts and copper activation detectors were used as monitor during the irradiation.

1. Giriş

Aktivasyon analizi, elementlerin nicel ve niteli analizinde kullanılan; sıhhatli ve incelikli sonuçlar veren; ekonomik, sür'atli ve gerektiği takdirde numunenin yapışım bozmadan (non-destructive) uygulanabilen bir analiz metodudur. Bu metodun temel prensibi, kararlı bir izotopun nötronlar veya yüklü parçacıklarla bombardıman edilerek uyartılması sonucu yayınlanan ısınmaların dedeksiyonu ve bombardıman sonucu oluşan radyoaktif çekirdeğin parçalanma yarı-ömrünün tayinine dayanır.

Aktivasyon analizi için en uygun şartlar şu hususlara göre sağlanmaktadır.

a) Nitel analizde, özellikle, ışınlanarak aktif hale getirilmiş çekirdeklerden çıkan karakteristik gamma ışınlarının enerjüeri ve aktif çekirdeğin parçalanma yan-ömrü gözönüne alınır. İncelenen numunede başka maddeler yoksa bu kolay ve basit bir şeküde sonuç verir. Aksi durumda ya kimyasal ayırım ya da karışık bir gamma-ışınları spektrumunun çözünümü ve bileşenlerine ayrılması için kompüter uygulaması gereklidir.

b) incelenen elementle ve denel şartlarla ilgili nükleer özellikler nicel analizde önemli rol oynarlar.

c) Işınlama sonucu oluşan aktiflik üzerinde, analizi yapılan elementin bulunma miktarı fazlasıyla etkili olmaktadır. Bunun için en uygun çekirdek reaksiyonunun, tesir kesiti gözönünde tutularak seçilmesi ve ışınlama süresinin de kısa veya uzun alınması gerekmektedir.

d) Aktivite üzerinde, ışınlamada kullanılan nötron veya yüklü parçacık akı değeri ve oluşan radyoaktif elementin yarı ömrü de etki yapmaktadır. İlgili elementin izotoplarına ait bolluk yüzdeleri de Önemle gözönüne alınmalıdır.

Özet olarak ifade edildiğinde, nitel ve nicel analiz için en uygun şartlar sağlanarak, ışınlama sonucu çıkan ışınımların dedeksiyonundan ;

1. Numuneden yayınlanan ışınımların cinsi,
2. Bu ışınımların enerjüeri,
3. Işınlama sonucu oluşan çeşitli radyoaktif çekirdeklerin parçalanma yarı-ömürleri,
4. Her aktif bileşene ait ışınım miktarı (ki bu, gamma ışınlarına ait spektrum alındığında, fotopik alanları hesaplanarak bulunmaktadır),
5. Numune ve standarda ait fotopik alanları yardımıyla, analizi yapılan elementin bilinmeyen miktarının tayini mümkün olmaktadır.

Aktivasyon analizi ile diğer analitik metodlar arasında, duyarlılık, elementlerin aynı anda tâyin edilebilirliği, sonuçların sıhhati v.s. gibi hususlar gözönüne alınarak karşılaştırma yapmak mümkündür. Bu konuda yapılan iki karşılaştırma, Tablo-1 ve Tablo-2 de verilmektedir.

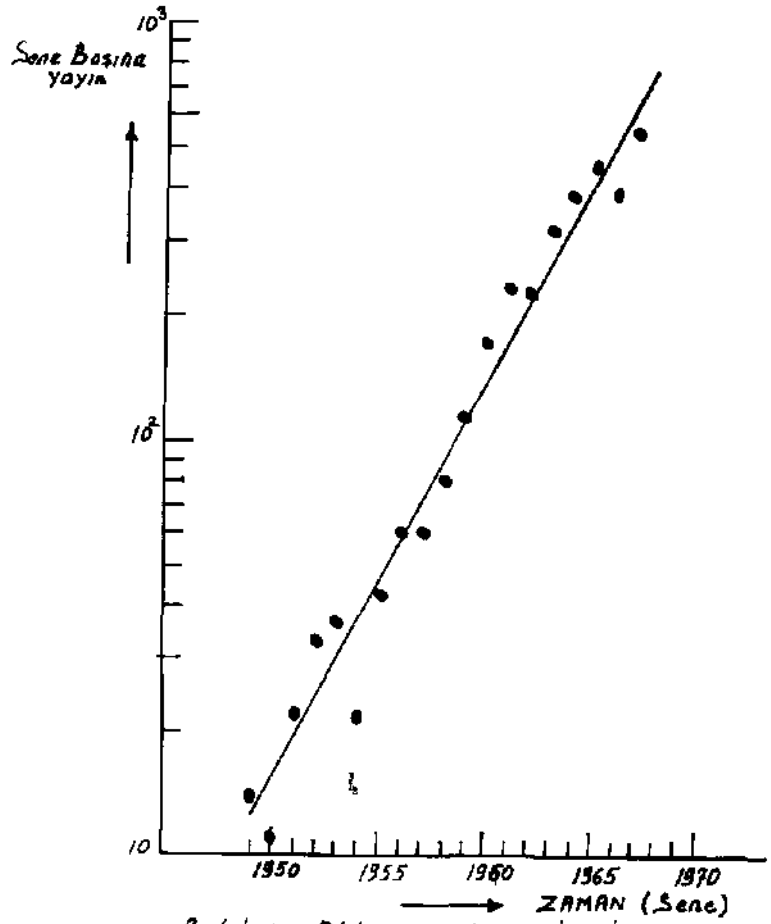
Özellikle, uranyumun zenginleştirilmesi ; hidrojen, lityum ve boron gibi elementlerin izotopik zenginleştirilmesi veya bileşimlerinin bulunması, fisyon yapabilen elementlerin izotopik bileşimlerinin bulunması v.s. gibi konularda aktivasyon analizi, kütle spektrometresiyle yapılan uygulama sonuçlarıyla büyük bir uyum sağlamaktadır (Tablo-3).

Tablo-4 den görüldüğü gibi, çok çeşitli uygulanma sahası bulunan ve gün geçtikçe gerek uygulanma tekniklerinde gerekse uygulandığı konularda devamlı bir gelişme görülen aktivasyon analiziyle ilgili yayınların sayısındaki artış hızı, bu analitik metodun taşıdığı önemi daha iyi belirtmektedir (Şekü 1).

Aktivasyon analizinin Özellikle duyarlılık bakımından sağladığı üstünlükler yanında, ışınlamalar için gerekli nükleer sistemlerin sağlanması, radyolojik sağlık kurallarına ve korunma

yollarına gerek duyulması, gerektiğinde kompüter uygulaması zorunluğu v.s. gibi bazı sınırlayıcı hususlar da bulunmaktadır.

Bu metodun uygulanması sırasında kimyasal, nükleer ve denel olmak üzere çeşitli hata kaynakları gözönünde bulundurulmalıdır. Eğer yapı-bozulması olmaksızın bir analiz yapılıyorsa, kimyasal sınırlamalar bertaraf edilebilir. Genel olarak, hata kaynakları ve tahminî hata yüzdeleri Tablo 5 de görölmektedir.



Şekil-1 Aktivasyon Analizi ile İlgili Yayınların Gelişim Hızı

Laboratuvarımızda, aktivasyon analizinin yapı-bozulması olmaksızın (non-destructive) uygulanması ve çeşitli numuneler içindeki bilinmeyen elementlerin nitel ve nicel analizlerinin yapılması için gerekli çalışmalar yapılmaktadır. Elde edilecek gamma ışınları spektrumlarının çözümü amacıyla hazırlanmakta olan bilgisayar programları yardımıyla bu analizler rutin bir hale getirilecektir.

2. Teori ve Deney

Aktivasyon analizinde kullanılan çeşitli tekniklerden birisi de, nötron jeneratörlerinde, ${}^1\text{H}^3(d, n){}_2\text{He}^4$ reaksiyonuyla elde edilen 14-MeV enerjili nötronlarla, analizi yapılacak numunenin bombardımanı ve oluşan radyoaktif çekirdeğin yayınladığı gamma ışınları spektrumundan bulunan fotopik alanları; bu çekirdeğe ait parçalanma yarı-ömrü ve numuneyle aynı şartlar altında ışınlanmış, analizi yapılacak elementin bilinen miktarını havi bir standartla karşılaştırma yapmak suretiyle numune içindeki elementlerin nitel ve nicel analizlerinin yapılmasıdır.

Genel olarak, ışınlanma sonucu oluşan bir radyoaktif çekirdeğin kazandığı aktiflik, radyoaktiflik olayının matematik ifadesi yardımıyla belirlenebilir. Bir radyoaktif çekirdeğin parçalanarak bir başka ürün radyoaktif çekirdek oluşturması incelendiğinde :

Ana ve ürün elementlerde t zamanında bulunan çekirdek sayısı, sırasıyla, N_a ve N; bu elementlere ait parçalanma sabitleri de λ_a ve λ olmak üzere,

$$dN_a / dt = - \lambda_a N_a \quad (1)$$

ve

$$dN / dt = - \lambda N + \lambda_a N_a \quad (2)$$

şeklindeki parçalanma denklemleri yazılabilir. Bu denklemlerin integrasyonu, sırasıyla,

$$N_a = N_a^0 \exp(-\lambda_a t) \quad (3)$$

ve

$$N = \left[\lambda_0 / (\lambda - \lambda_0) \right] N_0^0 \left[\exp(-\lambda_0 t) - \exp(-\lambda t) \right] + N^0 \exp(-\lambda t) \quad (4)$$

olmaktadır.

Bir reaktör içinde ışınlama sonucu, kararlı bir elementin $t = 0$ zamanında sahip olduğu N_a^0 çekirdekten $t = t$ zamanında oluşan radyoaktif ürünlerdeki N aktif çekirdek sayısı, bu genel bağıntıdan giderek hesaplanabilir. Bu özel durumda A_a ana elemente ait parçalanma sabiti değü, reaktördeki 0 nötron akışı ve aktivasyon tesir kesitiyle orantılı ve ana çekirdeğin değişim hızını belirten bir sabit olmaktadır:

$$\lambda_a = \sigma \phi \quad (5)$$

Öte yandan, yine özel durum olarak,

$$1^\circ \quad t = 0 \text{ anında çekirdek i;in } N^0 = 0,$$

2° ana çekirdeğin yarı-ömrü ürününkinden çok büyük, yani parçalanma sabiti çok küçük ise, $\exp(-\lambda_a t) \approx 1$ olduğu gözönüne alınıp (5) üe verilen ifade de yerine konularak (4) denklemi yeniden düzenlenirse,

$$N = (\sigma \phi / \lambda) N_a^0 \left[1 - \exp(-\lambda t) \right] \quad (6)$$

elde edilir. Radyoaktif ürün çekirdeğin sahip olduğu aktivite,

$$A = \lambda N = \sigma \phi N_a^0 \left[1 - \exp(-\lambda t) \right] \quad (7)$$

şeklinde bulunur. N_a^0 çekirdek sayısıyla belirtilen elementin ağırlığı m , reaksiyona uğrayan kararlı çekirdeğe ait izotopik bolluk yüzdesi f , ana elementin atomik ağırlığı W ve $N_{a,0} = 6.02 \times 10^{23}$ çekirdek/atom-gr, Avogadro sayısı olmak üzere, $N_a^0 = (f N_{a,0} m / W)$ yerine konulursa, (7) denklemi,

$$A = f \phi \sigma m N_0 [1 - \exp(-\lambda t)] / W \quad (8)$$

şeklini alır ve buradan, aktivasyon analizinde kullanılan temel ifade,

$$m = A W / f \phi \sigma N_0 [1 - \exp(-\lambda t)] \quad (9)$$

olarak bulunur.

Tesir kesiti, akı ve parçalanma sabiti gibi değerler kesin olarak bilindiği takdirde bu denklem yardımıyla ve deney şartlarıyla ilgili gama ışınlarının Öz-soğurulması, dedektör verimi, sayma geometrisi ve katı açı v.s. gibi hususlarla ilgili düzeltmeler de yapılmak suretiyle analizi yapılan elementin miktarı mutlak olarak tayin edilebilir. Fakat bu yol çeşitli güçlükler çıkardığından, pratikte, karşılaştırma metodu uygulanmaktadır. Bu metotta, tayin edilmesi istenilen elementin bilinen miktarını havi bir standart kullanılır ve gerek numune gerekse bu standart aynı şartlarda ışınlamaya tâbi tutulur. Farklı ışınlama durumları için bir normalizasyon yapmak gereklidir. Işınlama sonunda, numune ve standarda ait spesifik aktiflikler, yani elementin ağırlığı basma aktiflik veya parçalanma hızı, birbirine eşit olacaktır:

$$A_{tn} / m_n = A_{ts} / m_s \quad (10)$$

buradan, incelenen numunedeki bilinmeyen madde miktarı,

$$m_n = m_s (A_{tn} / A_{ts}) \quad (11)$$

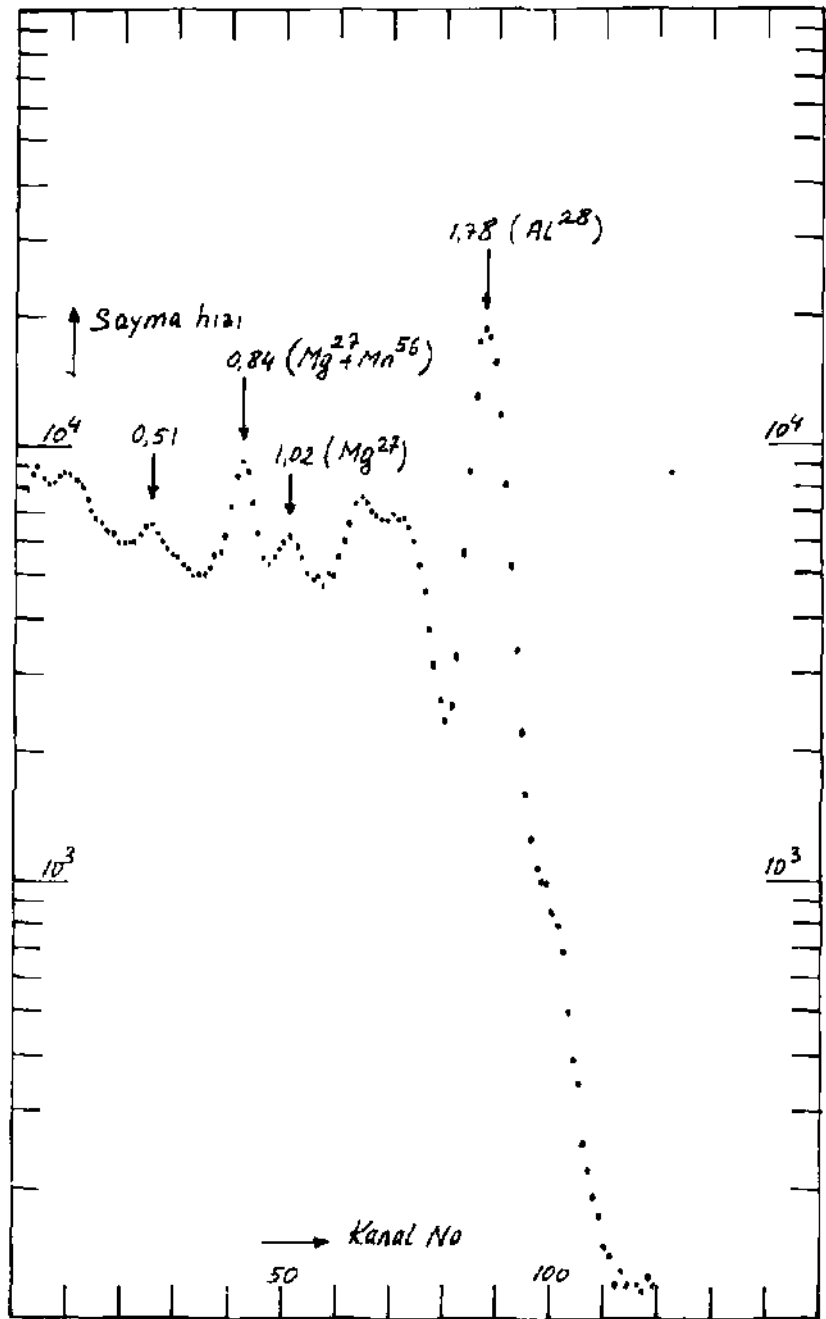
olarak bulunur.

Deneyde, M.T.A. tarafından sağlanan kaya numuneleri 14MeV enerjili nötronlarla bombardıman edilmiş ve bu suretle radyoaktif hale getirilen numunelerin gamma-ışınları spektrumları, aşağıda belirtildiği gibi incelenerek gerekli analizler yapılmıştır.

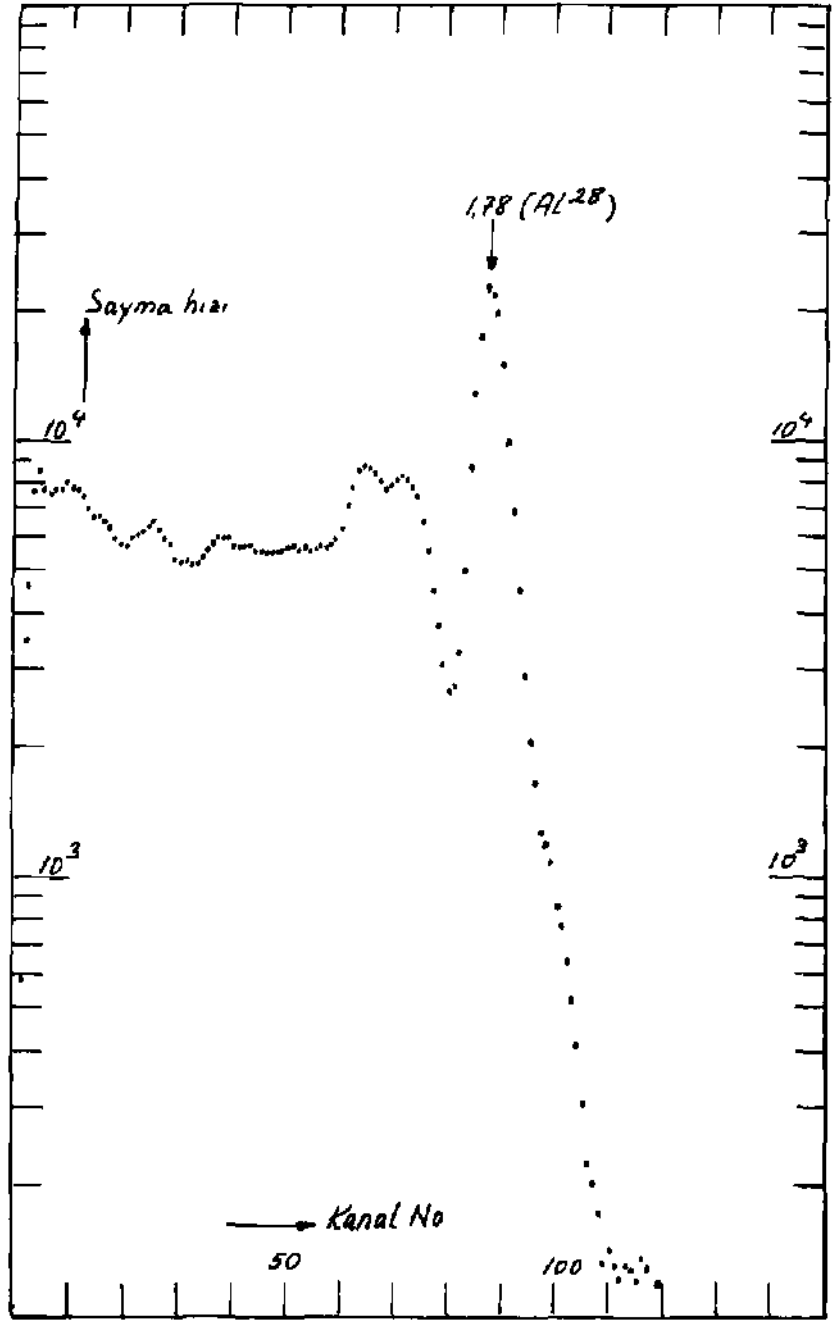
Numunelerin aktivasyonundan hemen sonra alınan spekt- rumlardan, numune içinde Si, Al ve Fe'nin kesin olarak bulun- duğu ; Mg ve Cu'nun da bulunma ihtimali olduğu görülmüştür. 6330 numaralı numunenin aktivasyon sonrası spektrumu Şekü 2 de verilmektedir. Şekilden de görüleceği gibi, $Si^{23}(n, p)Al^{28}$, $Fe^{56}(n, p)Mn^{56}$ ve $Al^{27}(n, p)Mg$ reaksiyonları sonucu mey- dana gelmiş olan Al^{15} in 1.78 MeV, Mn^{56} mn 0.845 MeV, Mg^{27} nin 0.84 ve 1.02 MeV enerjili fotopiklerinin gözükmesi, numu- nede Si, Al ve Fe'in varlığını ortaya koymaktadır. Bu spektum- da görülen 0.51 MeV enerjüi pikin ise $Cu^{63}(n, 2n)Cu^M$ reaksi- yonundan oluşan Cu^M ye ait yok olma piki olması muhtemeldir.

Nicel tayinde önce Si ele alınmıştır. Şekil 3 de Si standar- dı olarak kullanılan SiO_2 in gamma ışınları spektrumu görül- mektedir. $Si^{28}(n, p)Al^{28}$ reaksiyonu sonucu oluşan Al^{38} in 1.78 MeV enerjili fotopik alanlarının karşılaştırılması ve (11) denk- lemi yardımıyla numunedeki Si miktarı tayin edilmiştir. Bu de- neyde, ışınlama süresi 5 dakika, bekleme süresi 2 dakika, say- ma süresi ise 1 dakika olarak alınmıştır. Numunede mevcut demirden $Fe^{56}(n, p)Mn^M$ reaksiyonu sonucu oluşan Mn^{59} mn 1.81 MeV enerjili pikinin Al^{28} 'e ait 1.78 MeV enerjüi pik üzerindeki etkisi, Mn^{56} mn yarı-Ömrünün 2.58 saat olması ve 5 dakikalık ışınlama sonucu çok az miktarda Mn^{50} oluşacağı düşüncesiyle, ih- mal edilmiştir. Hesaplamalar sonucu, numunede, ağırlıkça mut- lak olarak %18.7 Si bulunmuştur.

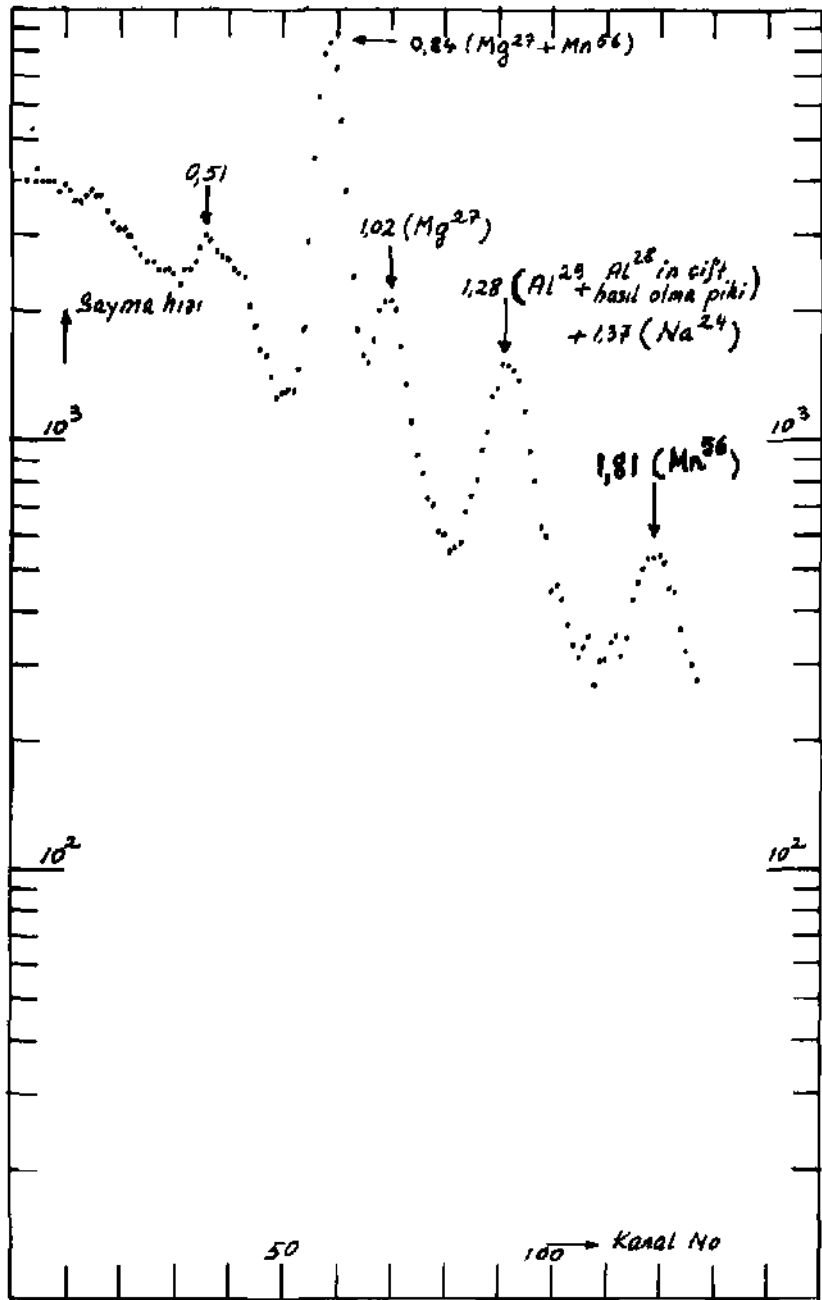
Alüminyum tayininde ise önce $Al^{27}(n, p)Mg^{27}$ reaksiyonun- dan oluşan Mg^{27} nin 0.84 MeV enerjüi fotopikinden faydala- nılmak düşünülmüşse de $Fe^{56}(n, p)Mn^{56}$ reaksiyonundan olu- şan Mn^{50} ya ait 0.845 MeV enerjüi gamma-ışını fotopikinin gi- rişim yapacağı gözönüne alınmış ve bunun yerine Mg^{27} nin 1.02 MeV lik fotopikli miktar tayininde esas alınmıştır. Bu pik üze- rinde, Si^{28} den oluşan Al^{28} e ait 1.78 MeV enerjili ve $Al^{27}(n, a)Na^{24}$ ile $Mg^{27}(n, p)Na^{24}$ reaksiyonlarından çıkan, Na^{24} ün 1.37 MeV enerjili gamma ışınlarına ait Compton saçılması etkisi düşünülmüştür. Bu etki, bekleme süresi uzun alınarak ve daha sonra grafik metoduyla soyma yapılarak giderilmiştir. Şekil 4 de numunenin ışınlama bitiminden 32 dakika sonraki gamma- ışınları spektrumu verilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi, yarı-



Şekil-2 Numunemü Aktiflemeden alındıktan 4. dk. Sonraki Spektrümü



Şekil-3 Si O₂ Standardının Aktiflemede alındıktan 2 dk Sonraki Spektrumu



Şekil - 4 Numunenin Aktiflemeden alındıktan 32 dk Sonraki Spektrumu

ömrü 2.27 dakika olan Al^{27} e ait 1.78 MeV enerjili fotopi kaybolmaktadır. Şekil 5 ve Şekil 7 de, sırasıyla, Al standardının ışınlamadan 38 ve 160 dakika sonraki spektrumları görülmektedir. Alüminyum standardında ışınlamadan 160 dakika sonrası için Na^{24} e ait saf spektrum elde edilmektedir. Bu spektrumun sadece Na^{14} e ait olduğu, literatürden alınan spektrumla karşılaştırma sonucu teyid edilmiştir.

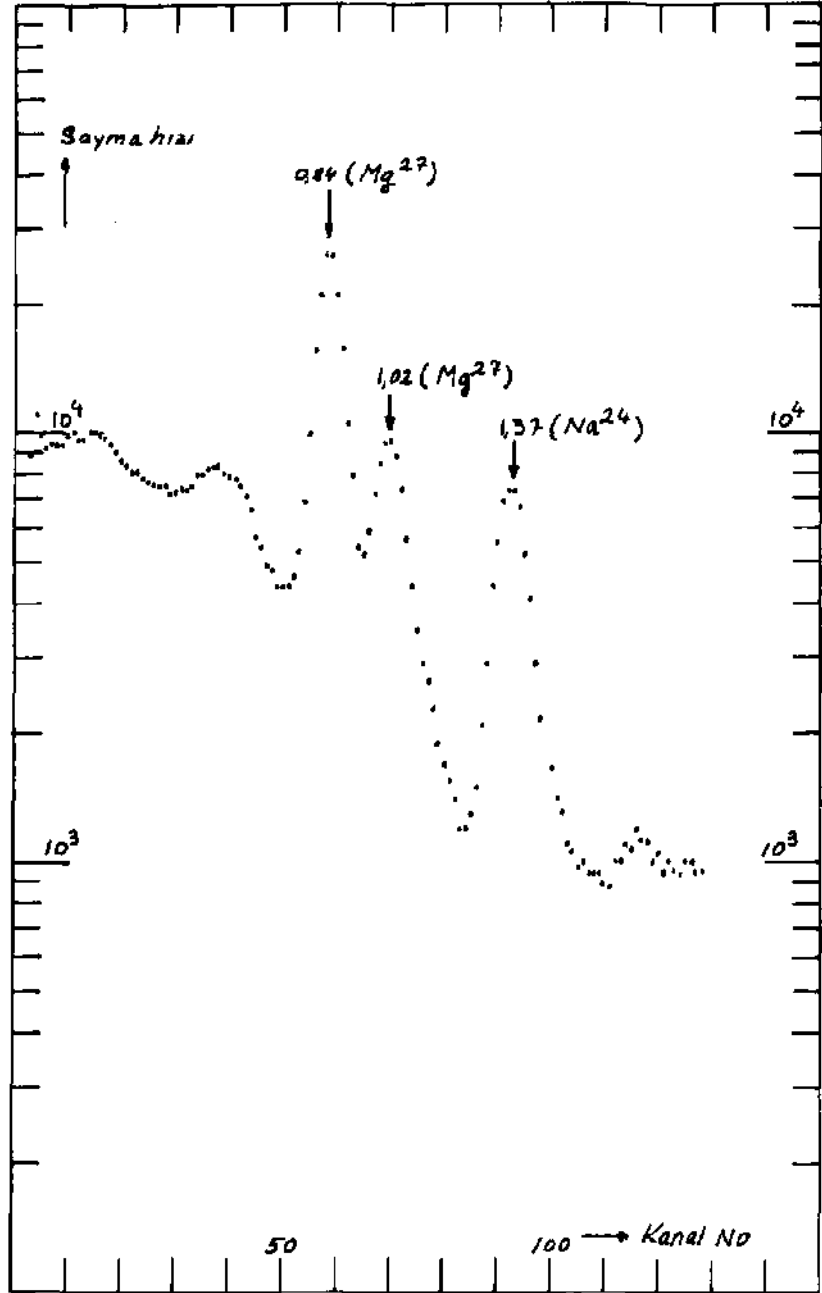
Standarda ait bu spektrumda, Na^{24} ün fotopikinin sayım değeri ile numunede gözükten Mg^{27} fotopikinin (1.02 MeV kanal sayılarına tekabül eden kanallardaki sayım değerleri oranlanmıştır.

Şekil 6 da numunenin ışınlamadan alındıktan 172 dakika sonraki spektrumu görülmektedir. Spektrumda görülen 1.37 MeV'lik Na^{14} fotopiki üzerindeki 6.56 dakika yarı-ömürlü Al^{27} un 1.28 MeV enerjili gammasının etkisi tamamen kaybolmuştur. 1.37 MeV'lik fotopikin sayım sayıları zamana göre tashih edilerek, 32 dakika sonra almış olan numune spektrumundaki Na^{21} pikinin sayım sayısı elde edilmiştir. Bu fotopikten, yukarıda belirtildiği gibi elde edilen, oran değerleri kullanılmak suretiyle, Mg^{27} nin 1.02 MeV'lik fotopiki üzerindeki Na^{14} ün tesiri tashih edilmiştir. Aynı şekilde, standardın 1.02 MeV'lik pikisi diğer tesirlerden kurtarılmış ve karşılaştırma yoluyla Al miktarı tayin edilmiştir. 6330 numaralı numune içinde ağırlıkça % 6.3 Al bulunmuştur.

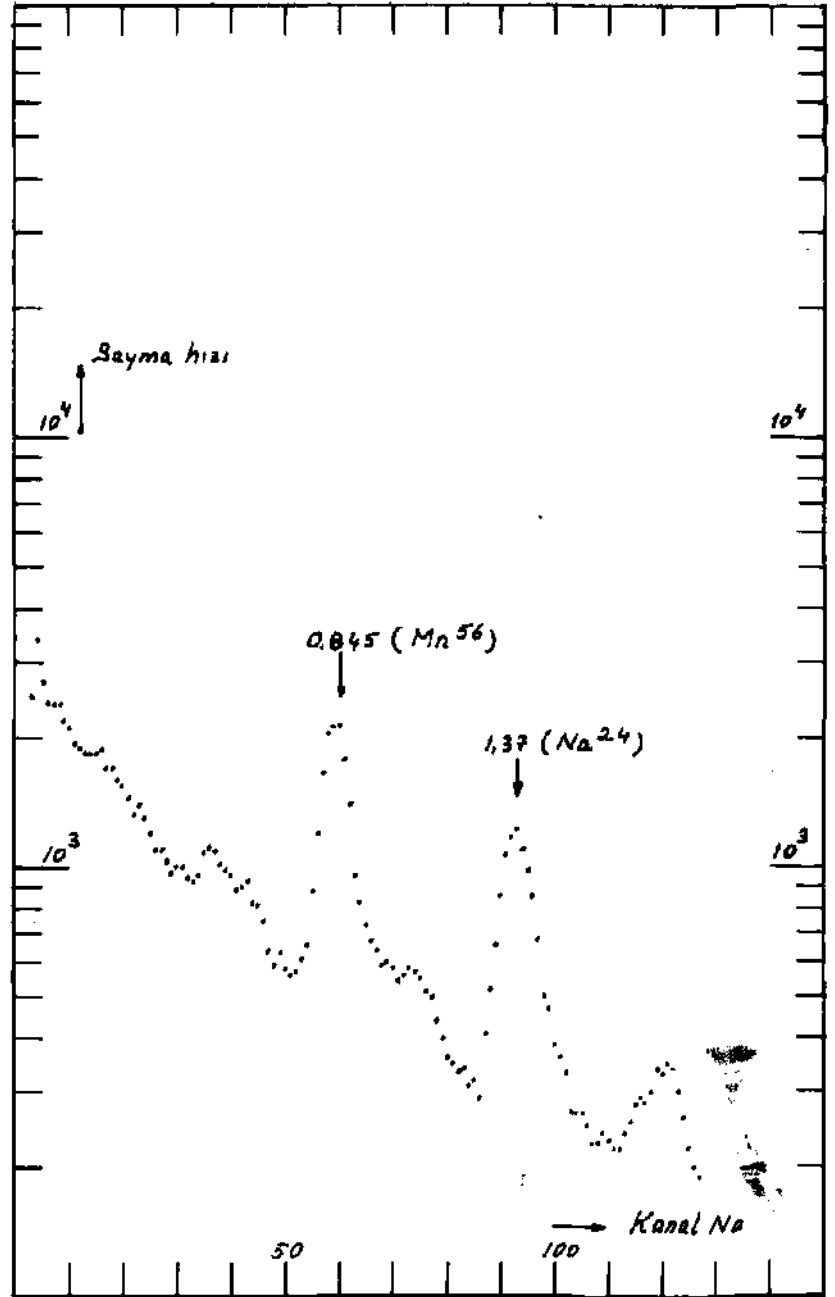
İkinci bir yol olarak da 160 dakika bekletilmiş jümine ve standart spektrumlarındaki 1.37 MeV'lik Na^{24} fotopikleri karşılaştırılmış ve Al miktarı %7.98 olarak bulunmuştur.

Bu iki değer arasındaki farkın, numune içinde bulunması muhtemel magnezyumdan $Mg^{24}(n, p)Na^{21}$ reaksiyonuyla oluşan Na^{21} ün etkisiyle ortaya çıktığı düşünülmüştür. Farkın, hata oranına yakın oluşu, bu yolla, numunede Mg miktarının tayininde engel teşkil etmiştir.

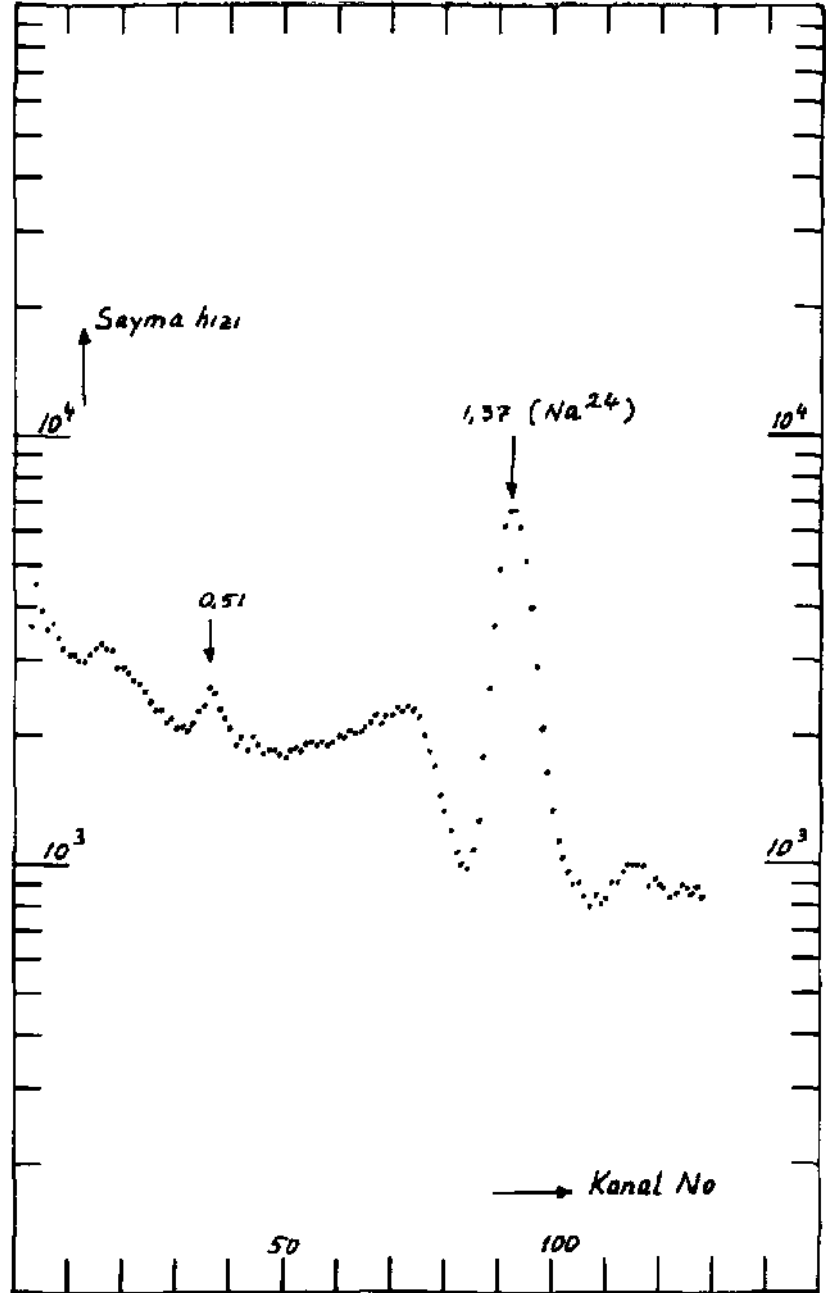
Deneyde, numunenin ışınlanması için, trityum hedefi bulunan, Kaman-001-A Model nötron jeneratörü kullanılmıştır. Maksimum nötron akışı 10^6 nötron/cm² sn dir. Numunelerin



Şekil-5 Al_2O_3 Standardının Aktiflemeden alındıktan 98 dk. Sonraki Spektrumu



Şekil-6 Numunenin Aktiflemeden alındıktan 172 dk. Sonraki Spektrumu



Şekil-7 Al_2O_3 Standartının Aktiflemeden alındıktan 160dk. Sonraki Spektrumu

ışınlanma sonucu, yayınlanan gamma ışınlarının dedeksiyonunda, 3X3 inçlik **Nal** (Tl) kristali, gerekli NIM Modül elektronik ile birlikte Laben-1024 çok-kanallı Analizörü kullanılmıştır.

3. Tartışma

Nötron jeneratörü, nötron kaynağı olarak, nokta kaynak olduğundan, numune ve standardın aynı anda ışınlaması sırasında aynı nötron akısına mâruz kaldıkları iddia edilemez. Bu yönden bir hataya engel olmak için numune ve standart içine boydan boya bakır tel halinde aktivasyon monitörü konularak akı normalizasyonu yapılmıştır. Numune ve standardın ışınlamaları sonunda gerekli zaman düzeltmeleri yapılmıştır. Numune ve standardın aktivitelerinin elde edilmesinde fotopik alanları esas alınmıştır; alanlar Covell metoduna göre hesaplanmıştır.

Si tayininde demirden gelen etkinin ihmal edilebilmiş olması, bunun yanında, Al tayininde demirin etkili olabileceği şu şekilde açıklanabilir :

Si tayininde ışınlama süresi, demirden meydana gelen Mn^{56} nın yarı-Ömrüne göre çok kısa alınmıştır. Ayrıca, Mn^{55} dan çıkan 1.81 MeV'lik gamma ışınının yayınlanma ihtimali küçük olduğundan bu etki ihmal edüebür.

Al tayininde ise, numunenin ışınlama süresinin uzun oluşu yanında Mn^{56} nın 0.845 MeV'lik gammasının yayınlanma ihtimalinin büyük olması bu etkinin ihmal edilemeyeşi sonucunu **vermektedir.**

Tablo 1 — Nötron Aktivasyon Analizi ve Spektrokimyasal Metodlar Arasında Duyarlılık ($\mu\text{g/ml}$ olarak) Bakımından Karşılaştırma (W. W. Meinke, Science 121, 177 (1955))

Element	Z	Nötron Aktivasyon Analizi	Spektrokimyasal Metodlar			
			Bakır Spark	Do Arkı	Flame Fotometri Kolorimetri	
Li	3		0.002		0.002	
Be	4		0.002		250	0.04
B	5		0.1		10	
Na	11	0,00035	0.1	20	0.0002	
Mg	12	0.03	0.01	0.1	1	0.06
Al	13	0.00005	0.1	0.2	20	0.002
Si	14	0.05	0.1	2		0.1
P	15	0-001	20	50		0.001
S	16	0.2				
Cl	17	0.0015				0.04
K	19	0.004	0.1		0.01	
Ca	20	0.19	0.1		0.03	
Sc	21	0.0001	0.005			
Ti	22		0.1		2	0.03
V	23	0.00005	0.05		2	0.2
Cr	24	0.01	0.05	2	1	0.02
Mn	25	0.00003	0.02	0.2	0.1	0.001
Fe	26	0.45	0.5	0.2	2	0.05
Co	27	0,001	0.5		10	0.025
Ni	28	0-0015	0.1	4	10	0.04
Cu	29	0.00035		0.2	0.1	0.03
Zn	30	0.000	2	20	2000	0.016
Ga	31	0.00235	1		1	
Ge	32	0,002				0.008
As	33	0.0001	5	10		0.1
Se	34	0.0025				
Br	36	0.00015				
Rb	37	0.0015	0.2		0.1	
Sr	38	0.03	0.5		0.1	
Y	39	0.0005	0.01		60	
Zr	40	0.015	0.1			0.13
Nb	41	0.5	0.2		20	50
Mo	42	0.005	0.05		30	0.1
Ru	44	0.005			10	0.2

Tablo 1 _ (Devamı)

Element	z	Nötron		Spektroikmyasal Metodlar		
		Aktivasyon Analizi	Bahir Spark	De Arkı	Flame Fotometri	Kolorimetri
Rh	45				1	02
Pd	46	0.00025	05		1	01
Ag	47	0.005		01	05	01
Cd	48	0.0025	2	4	20	0 01
In	49	0.000005	1		1	02
Sn	50	0.01		02	10	
Sb	51	0 0002	5	4		0 03
Te	52	0 005	0 5		100	05
I	53	0 001				
Cs	55	0.0015	0.5		1	
Ba	56	0 0025	01		3	
La	57	0 0001	0 05		5	
Ce	58	0 005	05		20	0 25
Pr	59	0.0001	02		100	
Nd	60	0.005	02		50	
Sm	62	0 00003	02		100	
Eu	63	0.0000015	0 02			
Gd	64	0.001	01		10	
Tb	65	0.0002				
Dy	66	0.0000015	05		10	
Ho	67	0.00002	02			
Er	68	0 001	05			
Tm	69	0.0001	0 05			
Yb	70	0.0001	01			
LU	71	0.000015	2			
Hf	72	0.001	05			
Ta	73	0.00035	1			
W	74	0 00015	05			04
Re	75	0.00003	2			0 05
Os	76	0 001				1
ir	77	0 000015	5			2
Pt	78	0 005	0 02			02
Au	79	0.00015	0.2		200	01
Hg	80	0.0065	5	2	100	0 08
Tl	81	0 03		02	1	
Pb	82	01	0 05	02	20	0.03
Bi	83	0 02	0.2	02	300	1
U	92	0 0005	1		10	07

Tablo % — Yüksek Saflıktaki Maddelerin Analizi İçin Seçilmiş Metodların Karşılaştırılması
(A. A. Smales, Modern Trends in Activation Analysis, 186,1965)

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
Soğurma							
Spektroskopisi	Hayır	Oİ-1	Mâkul	iyi	Kötü	Kötü	
Fluoresans							
Spektroskopisi	Hayır	XI	Mâkul	İyice	Kötü	Kötü	
Emisyon	a) Direkt	Evet	I	iyi	St. lâzım	iyi	iyi
Spektroskopisi	b) Kimyasal ayırımdan sonra	Evet	0.3	iyi	Mâkul	Kötü	Kötü
Fluoresans							
X-ışınları							
Spektroskopisi		Evet	10-100	İyl	St. lâzım	iyi	Mümkün
Kütle	a) izotop Seyreltme	Sınırlı	Çok yüksek	iyi	Mâkul	Kötü	Kötü
Spektroskopisi	b) Vakum Spark	Evet	0.01	tyi	St. lâzım	yi	iyi
	c) Gaz Analizi	Evet	Gelişmekte	Orta			
Rezonans							
Spektroskopisi	a) Nükleer Mağnetik	Hayır	Zayıf				Kimyasal Form için
	b) Elektron Spin	Mümkün	Orta				
Ekstraksiyon		Oksijen, Hidrojen, Azot	1	Mâkul	Mâkul	iyi	Kötü
Gaz							
Kromatografisi		Evet	1	tyi	tyi		
Elektrokimyasal							
Metodlar	Oldukça	0.1	Mâkul	iyi	Kötü	Kötü	
Radiotracer	Hayır	Yüksek	IVİ	?	iyi	Kötü	Direkt tayin için değil
Aktivasyon	Bazı durumlarda		Çok yüksek	İyl	iyi	iyi	iyi
Analizi							

Tablo 2 — (Devamı)

- (1) Çeşitli elementlerin aynı anda tayin edilebilme imkânı.
- (2) ppm olarak metodun duyarlılığı
- (3) Metodun spesifikliğı
- (4) Metodun sıhhati
- (5) Kontaminasyon v.s. den serbest kalabilme
- (6) Yüzey kontaminasyonunun etkin olma durumu
- (7) Düşünceler

Tablo 3 — V^{57} İzotopunun Tayini İçin Kullanılan tki Metodun Karşılaştırılması (A. P. Seyfans, Analyst 80, 74,1955)

Aktivasyon Analizi (% \pm 3 o-)	Kütle Spektrometresi
0.391 \pm 0.006	0.388 \pm 0.007
0.388 \pm 0.006	0.392 \pm 0.007
0.385 \pm 0.006	0.390 \pm 0.007
0.391 \pm 0.006	0.390 \pm 0.007
0.391 \pm 0.006	0.391 \pm 0.007
0.374 \pm 0.006	0.373 \pm 0.007
0.389 \pm 0.008	0.395 \pm 0.007
0.387 \pm 0.008	0.388 \pm 0.007
0.398 \pm 0.008	0.396 \pm 0.007

Tablo 4 — Aktivasyon Analizinin Çeşitli Uygulama Yerleri. (P. Kruger, Principles of Activation Analysis, Wiley-Interscience^ 1971)

I — Fizikî Dünya:	
a.	Kozmosfer
b.	Atmosfer
c.	Hidrosfer
d.	Litosfer
e.	Biosfer
	1) Biokimya
	2) Biyoloji
	3) Tıp
	4) Çevresel Bilimler
II — Endüstriyel Uygulamalar:	
a.	Her türlü endüstriyel malzeme İçerisindeki eser elementlerin rutin analizi
b.	Sondajlarda
III — özel Uygulamalar:	
a.	Karşılaştırmalı Analizler
	1) Kriminoloji
	2) Arkeoloji
	3) Resim San'atı
b.	İzotopik Analiz

Tablo 5 — Aktivasyon Analizinde Hata Kaynakları (J. F. Call, J. R. Weiner, G. G. Rocco, Modern Trends in Activation Analysis, 253, 1965)

Hata Kaynağı	Tahminî Hata (%)
1 — Kimyasal	
a Numune Ağırlığı	i-1
b Standart Ağırlığı	±2
c Verim Tayini	±2
2 — Işınlama	
a ön Zırhlama (self-shielding)	±4
b Akı Depresyonu	-2
c Termik Genişleme	±2
d Termik Akının Mutlak Değeri	±5
e Kadmiyum Oranı Değeri	±2
f Işınlama Zamanı (<1 dak için)	±3
g Nötron Akısının Homojen Olmayışı	±1
3 — Nükleer Sabitler	
a Yarı-Ömur	±2-10
b Parçalanma Şeması	±2-50
c Tesir Kesiti	±5-30
4 — Nükleer Reaksiyonlar	
a Rekabet Edici	Değişken
b Girigici	Değişken
5 — Sayma	±3
b. Sayma Hızı (<1000 sayma/sn için)	±4
c. Geometrik Faktörler	±1

Bibliyografik Tanıtım:

- 1 P. Kruger, Principles of Activation Analysis, Wiley-Interscience, (1971).
2. C. E. Miller, ORNL-2715 (1959).
3. C. M. Lederer, J. M. Hollander, I. Perlman, Tables of Isotopes, John Wiley and Sons Inc., 6th ed., (1968).
4. W. W. Meinke, Science 121, 177 (1955).
5. A. A. Smales, in "Modern Trends of Activation Analysis", Texas A and M University, College Station, 186 (1965).
6. Activation Analysis: A Bibliography, ed. by G. J. Boreni, R. S-Maddock, W. W. Meinke, NBS Technical Note 467, Part 1, (1968).
7. J. P. Call, J. R. Welner, G. G. Rocco, in "Modern Trends of Activation Analysis", Texas A and M University, College Station, 253 (1965).
8. D. F. Covell, Anal. Chemist., Vol. 131, No. 11, 1785 (1959)
9. R. L. Health Scintillation Spectrometry, Gamma-Ray Spectrum Catalog, AEC Report No: IDO-16880, 2nd ed., (1964)
10. A. P. Seyfang, Analyst 80, 74 (1955).

X-ISINI FLÜOBESANS METODU İLE FİLİZ NUMUNE İÇİNDE URANYUM TAYİNİ

J JUNA* — Cihan ÖZMUTLU** — Haldun ÖZYOL***

özet

Uranyum filiz numuneleri, 1 Curie'lik Cs-137 kaynağının 0.662 MeV'lik gammalarıyla ışınlanmalardır. Foto-elektrik olayı neticesi numunedeki uyartılmış atomların verdiği X-ışınlan bir NaI(Tl) sınıtılasyon kristali yardımı ile sayılmışlardır. Bu X-ışınlanın enerji değerleri, kendilerini meydana getiren atomu karakterize etmekte ve şiddetleri İae bu atomun numune içindeki bolluğu İle orantılı olmaktadır

Numunelerden birisi belli miktarda uranyum İle zenginleştirilmiş ve bu numunenin her İki hali için elde edilen X-ışını şiddetlerinin farkından, bu numunenin İhtiva ettig'i uranyum miktarı mutlak olarak bulunmuştur. Diğer numunelerin ihtiva ettikleri mutlak uranyum miktarları İse, bu numunelerin ölçülen İzafi aktivitelerinin uranyum miktarı elde edilmiş numunenin aktivitesi İle mukayesesi suretiyle tâyin edilmiştir.

Abstract

The samples of uranium ore have been irradiated using the 0.662 MeV gamma rays from the 1 Curie of a Cs-137 source. The atoms in the samples are excited due to photo-electric effect X-rays, originating- during the excitation of these atoms were detected using a NaI(Tl) scintillation crystal. The energy of these X-rays are characteristic for the atoms and their intensity is proportional to the amount of the element in the sample

Using artificial enrichment of one of these samples by a known amount of uranium and from the difference of the

(*) Dr. Fizikçi, Ankara Nükleer Araştırma Merkezi.

(**) Dr. Fizik Y. Müh., Ankara Nükleer Araştırma Merkezi

(•••) Fizik Y. Müh., Ankara Nükleer Araştırma Merkezi.

intensities of their X-rays, the absolute amount of uranium in a particular sample was determined. Absolute uranium content in the other samples was determined from their relative activity with respect to the activity of this particular sample.

1. Giriş

Uranyum bakımından analizleri istenen filiz numunelerin her şeyden önce gamma spektrumları elde edilmiş ve numunelerde uranyum ve seri elementlerinin denge halinde mevcut olduğuna ve başkaca radyoaktif element bulunmadığına, elde edilen gamma spektrumlarının literatür ile mukayesesi neticesi karar verilmiştir.

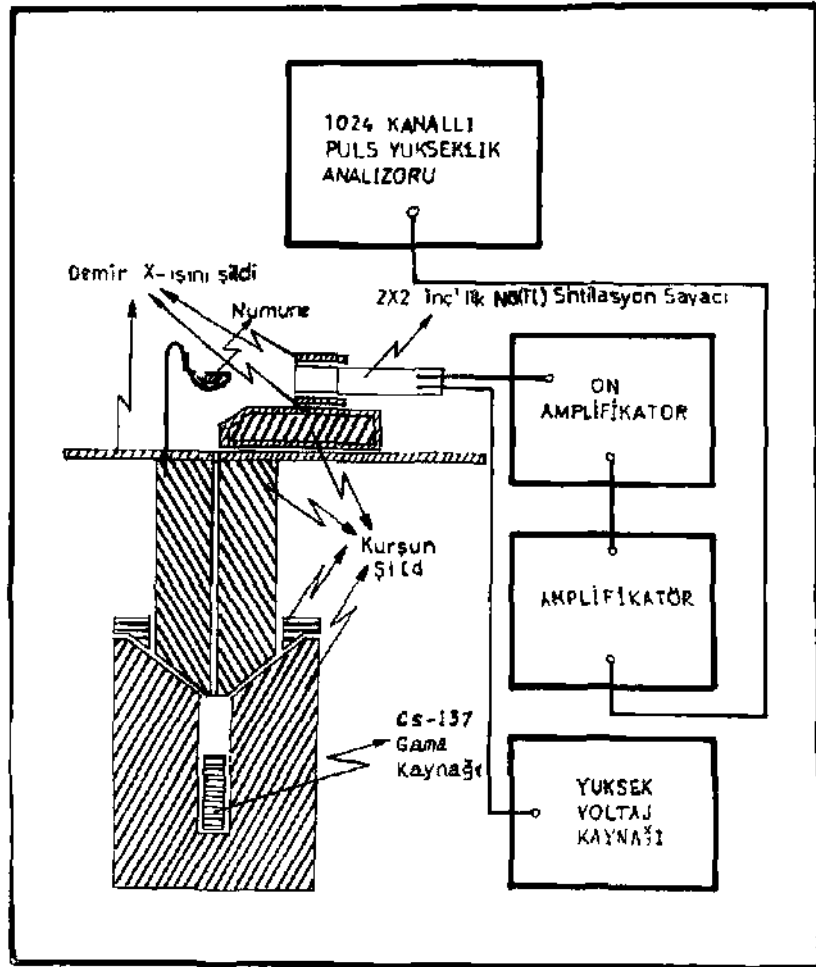
Aktif element veya aktif seri elementleri ihtiva eden bir numunenin aktifliğinden faydalanarak numunedeki aktif element veya elementlerin mutlak tâyini mümkündür. Böyle bir tâyinde elde edilecek izafi aktiviteden mutlak aktiviteye, dolayısıyla mutlak madde miktarına geçebilmek için, numunenin aynı aktif element veya elementlerle zenginleştirilmesi icabeder. Tâyin edilecek radyoaktif elementler denge haline gelmiş bir radyoaktif seri ise, zenginleştirmede kullanılacak standart numunenin de denge haline gelmiş olması istenir. Bu tür bir çalışma lâboratuvarımızda tamamlanmış olup filiz numune içinde toryum tâyin edilmiştir. Zenginleştirmede kullanılan toryum nitrat numunesi, 1906 yılında hazırlanmış ve radyoaktif denge hâsıl olmuş bir numune idi.

Uranyumun seri elementleriyle denge halinde bulunduğu veya bir diğer deyişle, tabiattaki uranyum dengesine ulaşmış bir standart numune elde edilemediğinden, bu metod uranyum tâyininde kullanılamamıştır. Bu bakımdan, numune içinde tâyin edilecek elementin aktifliğinden istifade etmeksizin tatbik edilebilecek bir metod aranmıştır. Foto-flüoresans X-ışını metodu bu amaca uygun bulunmuştur.

2. Deney ve Teori

Deneyde, numunelerdeki uranyum bolluğu çok düşük olduğundan (maksimum %0.6) yüksek şiddetli gamma kaynağı kul-

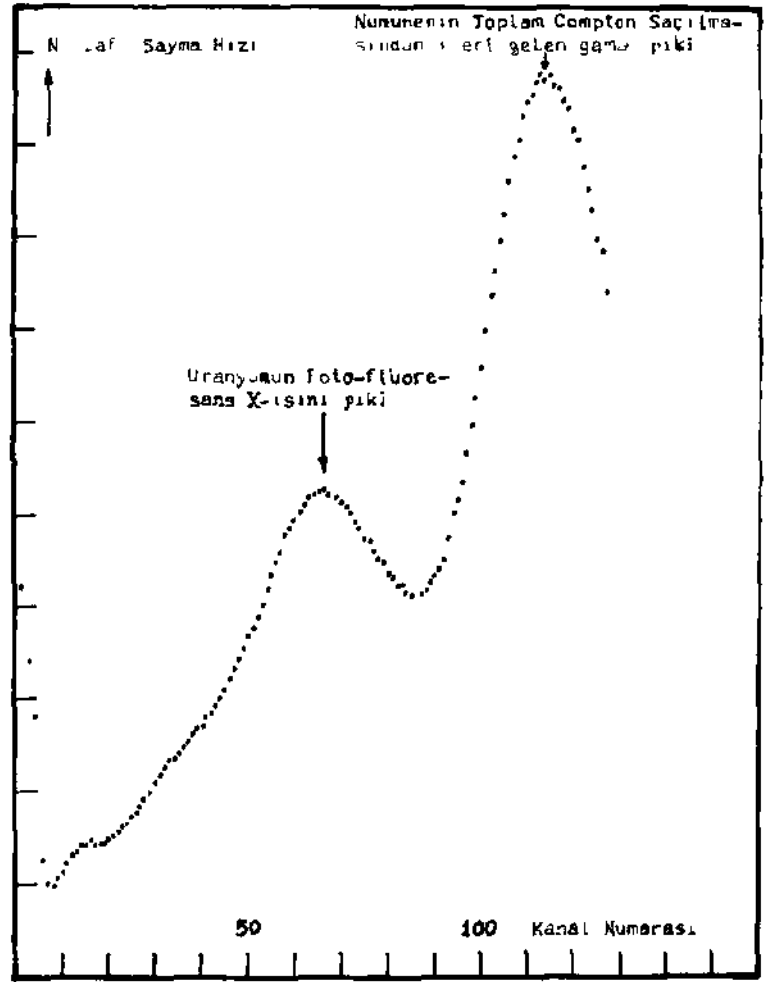
lanılmıştır (1 Curie'lik Cs-137 kaynağı). Tabii fonu mümkün olduğu kadar düşürebilmek için gerek kaynak gerekse dedektor sistemi kuvvetli bir şekilde kurşun ile zırhlanmıştır. Uranyumun X-ışınlarının sayım verimini arttırmak için dedektor, numune ve kaynak mesafeleri mümkün olduğu kadar kısa alınmıştır. Dedektor olarak da 2x2 inçlik NaI (TI) kristalli sintilâs-



Şekil - 1. Filiz numune içinde uranyum tayininde kullanılan düzeneğin şematik görünüşü.

yon sayacı, lüzumlu elektronik (ön-amplifikatör, amplifikatör, 1024-kanallı analizör) ile birlikte kullanılmıştır. Şekil 1'de deneyde kullanılan düzenek verilmektedir.

Kurşunda meydana gelebilecek flüoresans X-ışınlarından kurtulmak için kurşun zırh bir de demir X-ışını zırhı ile kaplanmış ve sayaç, kurşun zırhın gammalarla tesirleşen kısımla-

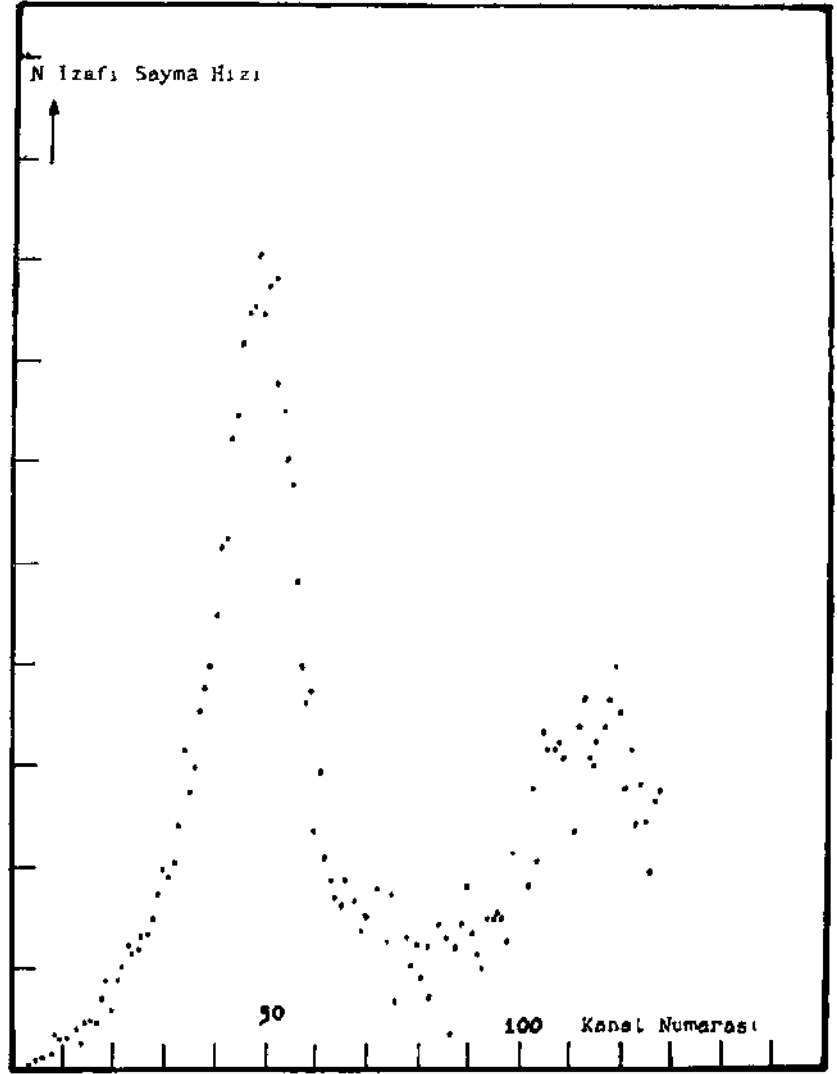


Şekil - 1. Filiz numunelerden gama bombardmanı esnasında alınan foto-flüoresans X-ışını spektrumu.

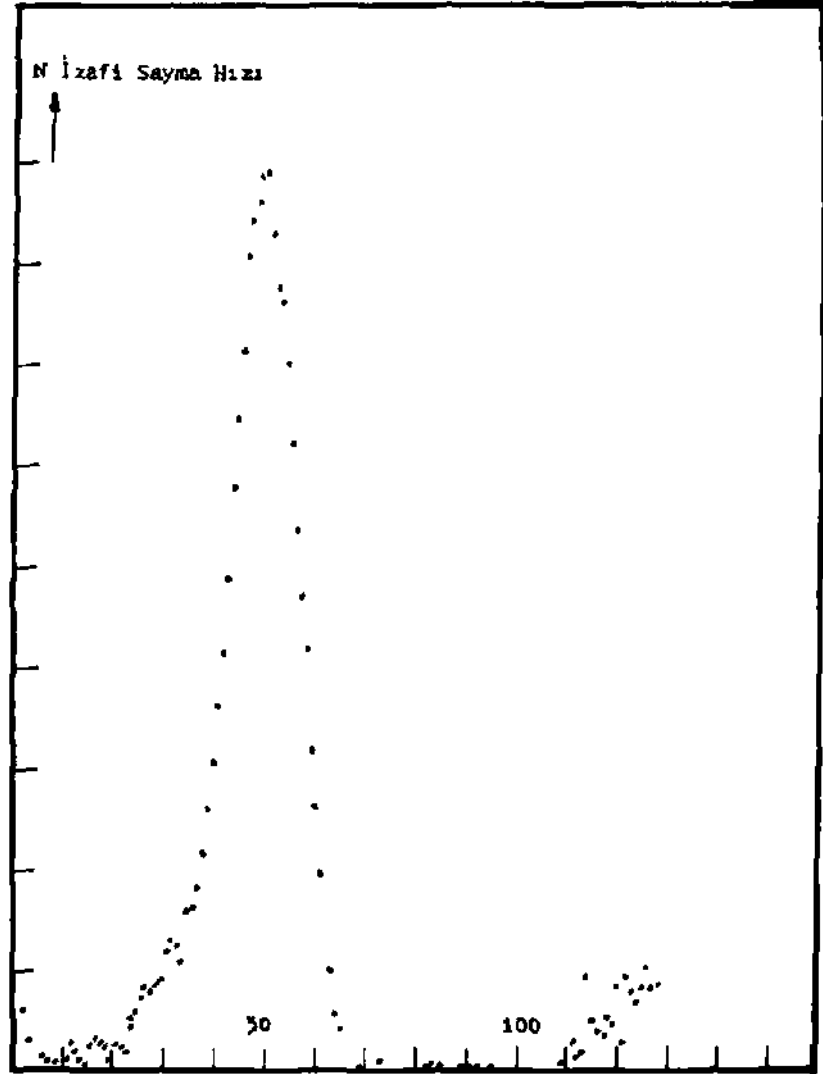
rını göremeyecek şekilde yerleştirilmiştir. Sayaç kristalinin numuneye bakan yüzü haricindeki kısmı yine demir ile kaplanmış ve bu suretle X-ışını tabii fonu düşürülmüştür.

Şekü 2'den de görüleceği gibi, numunelerden alınan X-ışını spektrumunda, numunede meydana gelen Compton olayı neticesi saçılan gamma-ışınların spektrum üzerindeki tesiri oldukça büyüktür. Bu bakımdan, uranyumun foto-flüoresans X-ışınlarının meydana getirdiği pik alanının bu durumda hesaplanması oldukça hatalıdır. Bu tesirden kurtulmak gayesiyle, en bol uranyum ihtiva eden numune üe en az uranyum ihtiva eden numunenin spektrum farkı teşkil edilmiştir. Bu farkın alınmasında gamma-ışınları bombardımanına tabi tutulan her iki numune de eşit miktarda alınmış ve sayma geometrisinin tamamen aynı kalmasına dikkat edilmiştir. Pek tabiidir ki, miktar bakımından aynı olan bu iki numunede meydana gelecek Compton saçılması şiddeti aynı olacaktır. Fakat, numuneler uranyum bolluğu bakımından farklı olduklarından —fark, miktarla orantılı olmak üzere— spektrum farkında uranyumun foto-flüoresans X-ışınlarına ait pik görülecektir. Bu durum Şekil 3'te açıkça görülmektedir. Ayrıca, Uranyum Nitrat numunesinin aynı şartlarda foto-flüoresans X-ışını spektrumu elde edilmiştir (Şekil 4). Şekil 3 üe Şekil 4'te verilen spektrumların mukayesesinden numunelerden alınan spektrum farkında ortaya çıkan pik, numunede bulunan uranyumun foto-flüoresans X-ışınından meydana geldiği anlaşılmıştır. Ayrıca, numunelerde başka bir ağır elementin bulunmadığı, her iki spektrumdaki X-ışını piklerinin rezolüsyon değerlerinin karşılaştırılmasıyla anlaşılmıştır. Numunelerde uranyum bulunduğu bir başka metodla da tahkik edilmiş; numunelerden alınan gamma-ışını spektrumları, literatürde verilen uranyum filiz spektrumları ile aynı bulunmuştur.

Numunelerden elde edilen sayımlarda, orantı katsayısını tâyin etmek için, en fakir numune belli miktarda uranyum ile zenginleştirilmiştir. Zenginleştirilmiş fakir numunenin spektrumu ile fakir numunenin spektrumunun farkı elde edilmiştir. Elde edilen bu fark spektrumunda, X-ışını pikinin alanının zenginleştirilme miktarı ile orantılı olacağı nazarı dikkate alınarak orantı katsayısı tâyin edilmiştir.



Sekil 3 Uranyum bakımından en zengin numunenin foto-flüoresans X ışını spektrumu ile fakir numune spektrumunun farkı.



Şekil - 4. Uranyum Nitrat (Uranesinden gama bombardmanı esnasında alınan foto-fluoresans X-ışını spektrumu.

Denel neticenin deęerlendirilmesindeki dūřuncenin matematik izahı ařaęıdaki gibi yapılabilir:

Uranyum bakımından en zengin ve en fakir numunelerden elde edilen fark spektrumunda foto-flūoresans X-ışını pikinin meydana getirdiği alan,

$$N_{(M)-m} = K \cdot dt \cdot (M - m)$$

ile ifade edilebilir. Zenginleştirilmiş fakir numune ile fakir numunenin fark spektrumundaki X-ışını pik alanı ise,

$$N_{(m+A)-m} = K \cdot dt' \cdot (A + m - m) \quad (2)$$

řeklinde ifade edilebilir. Kolayca gōrūleceęi ūzere,

$$K = N_{(m+A)-m} / dt' \cdot A \quad (3)$$

olacaktır. Burada m ve M, sırasıyla, en fakir ve en zengin fizik numunelerin yūzde olarak uranyum bollukları; A, yine yūzde olarak, en fakir numunenin zenginleştirme miktarı; K, sayma sisteminin geometrisine, hassasiyetine, gammaların fotoelektrik tesir kesitine ve X-ışınların numune içinde soğurulma tesir kesitine bağlı orantı katsayısı; dt ve dt' ise deney sūreleridir. Yukarıdaki denklemler yardımı ile,

$$N_{M-m} = N_{(m+A)-m} \cdot dt \cdot (M - m) / dt' \cdot A \quad (4)$$

yazılabilir.

Ayrı bir deney olarak, elde mevcut būtūn numuneler bir GM sayaç sistemi yardımıyla sayılmıř ve ihtiva ettikleri uranyumdan dolayı izafi aktiflikleri tesbit edilmiřtir, (k) yine sisteme ve numuneye baęlı orantı katsayısı olmak ūzere, i'ninci numunenin izafi aktivitesi ařaęıdaki gibi yazılabilir:

$$N_i = k \cdot M_i \quad (5)$$

Bu denklem yardımıyla řu ifadeleri yazmak mūmkūndūr:

şayet en zengin M uranyum bolluğuna ve en fakir m uranyum bolluğuna sahip numuneler, sırasıyla, h ve j'ninci numuneler ise,

$$(M-m)k = N_h - N_l, \quad k = N_h / M$$

yeya,

$$(M-m) = M \cdot (1 - N_l / N_h) \quad (6)$$

(4) ve (6) denklemlerinin yardımı ile de,

$$N_{M-m} = N_{(A+m)-m} (dt / A dt') M (1 - N_l / N_h) \quad . . (7)$$

elde edilebilir ki buradan da, en zengin numunenin yüzde uranyum bolluğu. M, aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$M = (N_{M-m} / N_{(m+A)-m}) \cdot (A \cdot dt' / dt) \left[1 / (1 - N_l / N_h) \right] \quad (8)$$

Diğer herhangi bir i'ninci numunedeki uranyum bolluğu ise (6) ve (8) denklemlerinden faydalanılarak aşağıdaki gibi verilir:

$$M_i = M \cdot N_i / N_h \quad \dots \dots (9)$$

Herbir numune 5000 sn sayılmış ($dt = dt' = 5000$ sn) ve fark spektrumlar, çok-kanal analizörün "Subtraction" pozisyonunda otomatik olarak alınmıştır. Numunelerin izafi aktivite-ler birim zaman basma indirgenmek suretiyle (5) denkleminde kullanılmıştır.

Metodun kontrolü bakımından, bir de en zengin numuneyi daha da zenginleştirmek suretiyle sayma orantı katsayısı K'nın tayıni yapılarak deney tekrarlanmış ve hata sınırlarının çok altında aynı neticeler elde edilmiştir. Zenginleştirilmiş en zengin numune ile zengin numunenin fark spektrumundakî X-ışını pikinin alanı, yani $N_{(M+A')-M}$, aşağıdaki şekilde ifade edilebilir:

$$N_{(M+A')-M} = K \cdot dt'' \cdot (A' + M - M)$$

veya,

$$K = N_{(M+A')-M} / dt'' \cdot A' \quad <^{10}>$$

(1) ve (6) denklemlerinin kullanılması ile M için aşağıdaki ifadeyi yazmak mümkündür:

$$M = (N_{M-m} / N_{(M+A')-M}) (A' \cdot dt'' / dt) \cdot \left[1 / (1 - N_1 / N_h) \right] \quad (11)$$

Diğer nünunelerdeki M, uranyum bolluğu yine (9) denkleminin kullanılması ile elde edilebilir.

3. Netice ve Münakaşa

Yukarıda anlatıldığı şekilde tâyin edilen uranyum bollukları % olarak hata değerleri ile birlikte Tablo 1'de verilmişlerdir. Değerler üzerindeki hataların elde edilmesinde, sayma statistiği, numune tartı hataları nazarı itibara alınmıştır.

Şekil 3'ten de görüleceği gibi, farklı uranyum ihtiva eden iki numunenin Spektrum farkında Compton saçılmasından ileri gelen gamma piki az da olsa mevcuttur. İki numunenin miktar bakımından aym oluşu, aym geometride sayılması ve aynı zaman aralığında sayılmış olmasına rağmen bu kalıntı Compton gamma pikinin mevcudiyetine sebep, sayma geometrisinde numune değiştirilmesinden ileri gelen ço kaz miktarda geometri değişikliği ve numunelerin yoğunluk bakımından çok az farklı oluşundan ileri gelen, az da olsa, numune hacim farklılığından ileri gelmiştir. Compton piki kalıntısına sebep olan bu etkeler hiçbir şekilde X-ışını piki üzerinde bir değişikliği gerektirmez.

Numunelerin neşrettikleri gammaların enerjiye bağlı spektrumları incelenmiş ve elde edilen değişim, uranyum filizi için literatürde verilen spektrumla aym bulunmuştur (3). Numunelerden elde edilen foto-flüoresans X-ışını pikinin enerji değeri uranyumun K-elektron enerji seviyesine uygun bulunmuştur. Ayrıca bu X-ışını pikinin rezolüsyon değeri uranyum nitrat ile aym şartlarla elde edilen foto-flüoresans X-ışını pikinin rezolüsyon değeri ile uyuşma göstermiştir. Bu üç sebepten dolayı numunelerde aktif element olarak uranyum ve serisinin bulunduğuna, aktif veya aktif olmayan ağır kütle numaralı başka bir elementin mevcut olmadığına karar verilmiştir.

Tablo 1 — M.T.A. Enstitüsü Tarafından Numaralanmış Filiz Numunelerin Uranyum Bakunından Zenginlikleri

Numune No.	Uranyum aktifliği (Sayma/dak. gr)	Mutlak uranyum bolluğu (<#)	Mutlak hata
19384	173	0.090	0 005
19381	1100	0.590	0.030
19361	54	0.028	0.002
19386	591	0.306	0.016
19371	72	0.037	0.003
19398	357	0.185	0.011
19379	167	0.086	0.005
19375	96	0 050	0.003
19369	82	0.042	0.003
19368	69	0.036	0.002

Bibliyografik Tanıtım

1. K. Sieghban, Beta- and Gamma-Ray Spectroscopy, North Holland Publishing Company, Amsterdam (1955).
2. R. p. Gardner, R. L. Ely, Jr., Radioisotope Measurement Applications in Engineering, Reinhold Publishing Corporation (1967).
3. R. L. Heath, Scintillation Spectrometry, Gamma-Ray Spectrum Catalogue, IDO-16880, vol. 2 (1964).

TORYUM MİNERALİNDE TORYUM MİKTARININ MUTLAK OLARAK ÖLÇÜLMESİ

J. JUNA* — H. ÖZYOL** — M. KIRBIYIK***

Özet

M.T.A. Enstitüsü tarafından sağlanan ve eser halde toryum ihtiva eden numuneler lâboratuvarımızda incelenmiştir.

Uygulanan metod iki kısımda mütalâa edilebilir:

a) Numuneler içinde toryumun ve diğer bir radyoaktif elementin mevcudiyeti, gamma-ışınları spektrumu analizi yardımıyla yapılmış, ve toryumun literatürden alınan gamma-ışınları spektrumu gözönünde tutularak, sadece toryumun ve bunun ürün elementlerinin bulunduğu gözlenmiştir.

b) Numuneler içindeki toryum miktarının mutlak tâyininde, bir G.M. sayma sistemi —yani, toplam sayma tekniği— kullanılmıştır.

Standart olarak kullanılan toryumun çeşitli miktarları numunelerden birisine ilâve edilerek aktiviteler ölçülmüş ve bu aktivitelerle standart toryum miktarları arasındaki kalibrasyon eğrisi çizilmiştir. Bu eğriden faydalanmak suretiyle diğer numunelerdeki toryum miktarları tâyin edilmiştir.

Nümunelerdeki toryum miktarı %0.015 ve %0.33 arasında bulunmuştur.

Abstract

The samples, provided by the M.T.A. Institute, containing trace amount of thorium were analyzed in our laboratory.

The applied method can be considered in two parts*

a) Investigation about the presence of thorium and another radioactive element in the samples was done by the gamma-rays spectrum analysis and taking the gamma-rays spectrum of thorium from the literature into account, the

(*) Dr. Fizikçi, Ankara Nükleer Araştırma Merkezi.

(**) Fizik Y. Müh., Ankara Nükleer Araştırma Merkezi.

(***) Fizik Y. Müh., Ankara Nükleer Araştırma Merkezi.

presence of only thorium and its daughter elements was observed.

b) In order to determine the absolute amount of thorium in the samples a G.M. counting system — i e a total counting technique— was used

The known amounts of a thorium used as a standard were added to one of the samples and the activities were measured. A calibration curve was plotted between these activities and the known amounts of the standard thorium. Using this curve the unknown amount of thorium in other samples was determined.

The thorium amount in the samples was found between the values of 0.015% and 0.33%.

Giriş

Bu çalışmaya, M.T.A. Enstitüsü tarafından sağlanan numuneler içinde toryum aramak maksadiyle girilmiştir. Çalışma Ankara Nükleer Araştırma Merkezi Reaktör ve Nötron Fiziği Lâboratuvarında bulunan imkânlarla geliştirilmiş ve basit bir metod kullanılmış olmasına rağmen sonuçlar iyi bir duyarlılıkla elde edilmiştir.

Çalışma, lâboratuvar imkânlarının, bir madde analizine büyük bir kolaylıkla yöneltileceğini belirtmek bakımından da önemlidir.

Çalışmada, tabii radyoaktif bir elementin analizi yapılmakla beraber, nötron aktivasyon analizi metodunu kullanmak suretiyle, aktif olmayan elementlerle ilgili analizlerin yapılması da mümkündür.

1. Teori

Biündüğü gibi, bir radyoaktif madde, radyoaktif bozunmayı veren

$$N = N_0 \exp(-\lambda t) \quad (1.1)$$

bağıntısına göre parçalanır. Burada;

N = t anındaki aktif çekirdek sayısı,

N_0 = Başlangıçtaki aktif çekirdek sayısı,

λ = Parçalanma sabiti,
t — Zamandır.

Birim zamandaki parçalanma hızı ise,

$$dN/dt = -\lambda N \quad (1.2)$$

şeklindedir.

Bir radyoaktif madde, herhangi bir sayma sisteminde sayıldığında, C sayma hızı aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$C = N \lambda \cdot \epsilon \cdot \eta \cdot S \quad (1.3)$$

Burada;

C = Sayma hızı,

E = Sayaç geometri faktörü,

S = Sayaç verimi,

η = Öz-soğurma (self-absorption) katsayısıdır.

Avogadro sayısı A_0 bahis konusu radyoaktif çekirdeğin kütle numarası A_0 ve radyoaktif maddenin gram cinsinden ağırlığı m ise, numunede mevcut çekirdek sayısı:

$$N = m \cdot a_0 / A_0 \quad (1.4)$$

ile verilir. Bu durumda (1.3) denklemi,

$$C = m (a_0 / A_0) \cdot \lambda \cdot \epsilon \cdot \eta \cdot S \quad (1.5)$$

şeklinde yazılır. Ayrıca,

$$K = (a_0 / A_0) \cdot \lambda \cdot \epsilon \cdot \eta \cdot S \quad (1.6)$$

olmak üzere,

$$C = K \cdot m \quad (1.7)$$

bulunur.

Şimdi, m kadar toryum ihtiva eden numunenin sayma hızı

$$d = K \cdot m \quad (1.8)$$

olduğuna göre, standart toryumdan, yaklaşıklikle C_1 saymasını

verecek kadar M miktar toryum alınır ve ilk numune içine ilâve edilirse bu durum için sayma hızı:

$$C_2 = K(m + M) \quad (1.9)$$

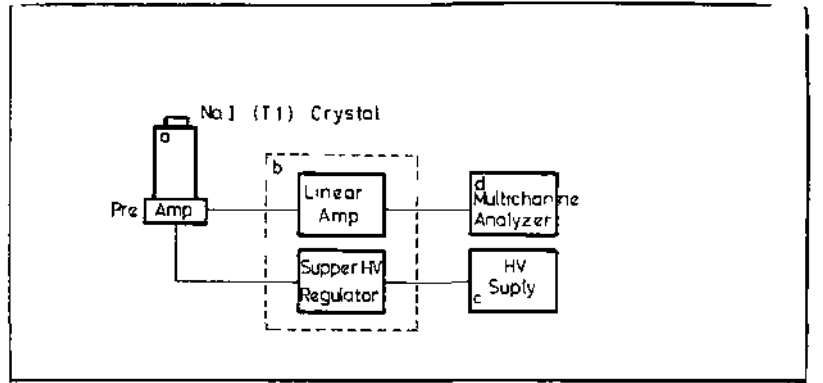
olur. İlâve edilen standart toryum miktarı numunenin miktarına göre çok az olduğundan, standarttan ileri gelen öz-soğurma nümuneninki yanında ihmal edilebilir. (1.8) ve (1.9) bağıntılarından,

$$m = (C_1 \cdot M) / (C_2 - C_1) \quad (1.10)$$

bulunur. Bu m değeri aranan toryum miktarını vermektedir. Diğer taraftan, sisteme ve aktif numuneye bağlı K sabiti tâyin edilebilirse, bilinmeyen bir numunenin kaç gram radyoaktif madde ihtiva ettiği de ayrıca bulunabilir.

2. Deney

Deneyde, toryumun mevcudiyetinin anlaşılması ve numunelerde toryumdan başka bir radyoaktif elementin bulunup bulunmadığının incelenmesi maksadıyla Şekil 1'de blok diyagramı verilmiş olan sistem geliştirilmiştir. Miktar tâyininde ise Şekil 2'de gösterilen G.M. sayma sistemi kullanılmıştır.

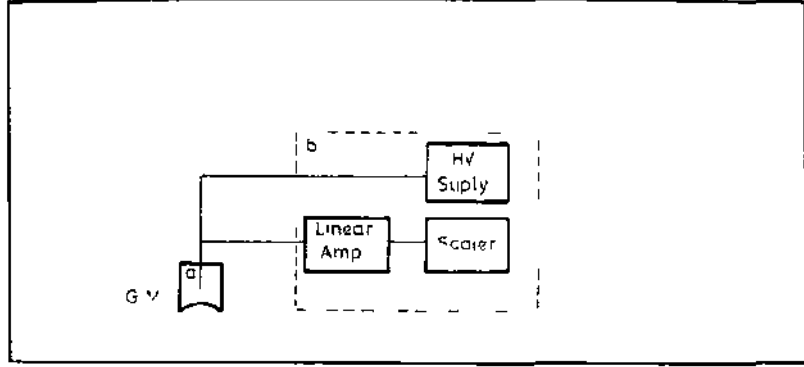


Şekil 1_1 y_Sayma sistemi

Bu denel düzenekte kullanılan cihazlar şunlardır:

- (a), "Scintillation detector, Nuclear Chicago Model DS5"
- (b), "Radiation analyzer, Nuclear Chicago Model 1810"

- (c), "Scaling unit, Nuclear Chicago Model 183B (HV Unit)"
 (d), "Multichannel analyzer, Laben Model 1024".



Şekil 2 β Sayma sistem

Bu denel düzenekte ise,

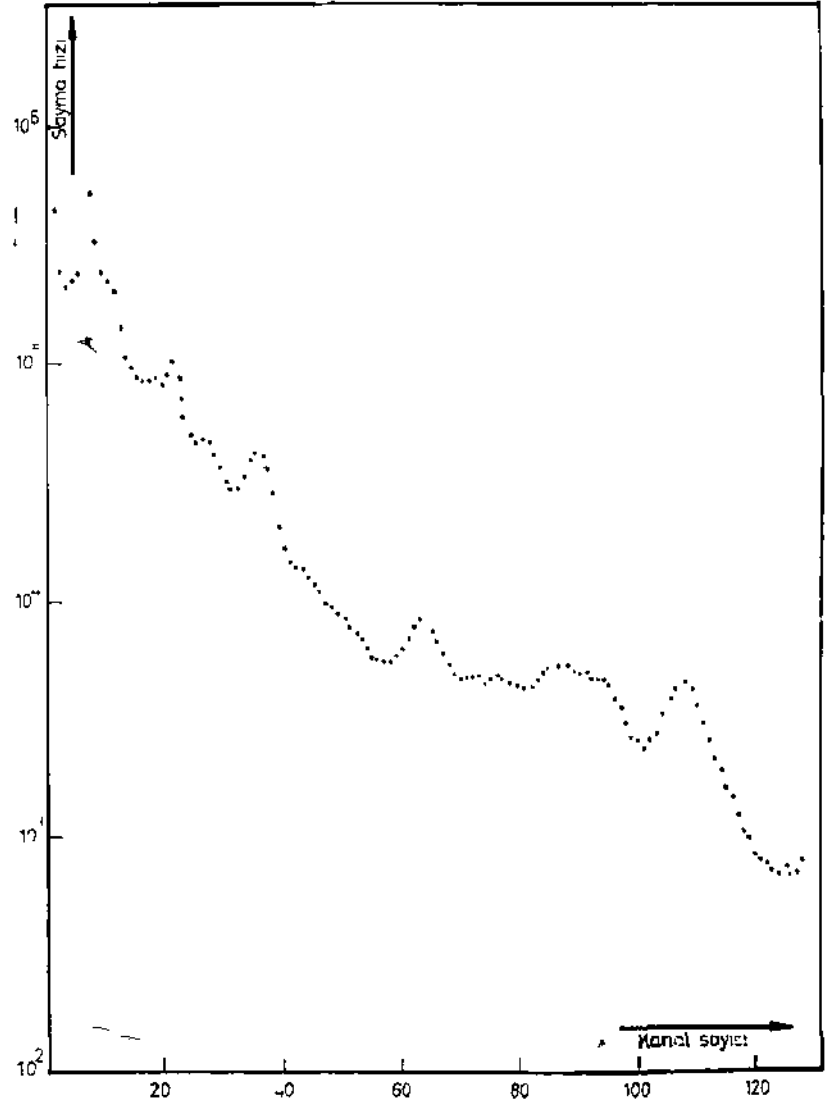
(a), "G.M. Counter, RCL Model 10105" ve

(b), "Decade Scaler, Nuclear Chicago Model 186" kullanılmıştır.

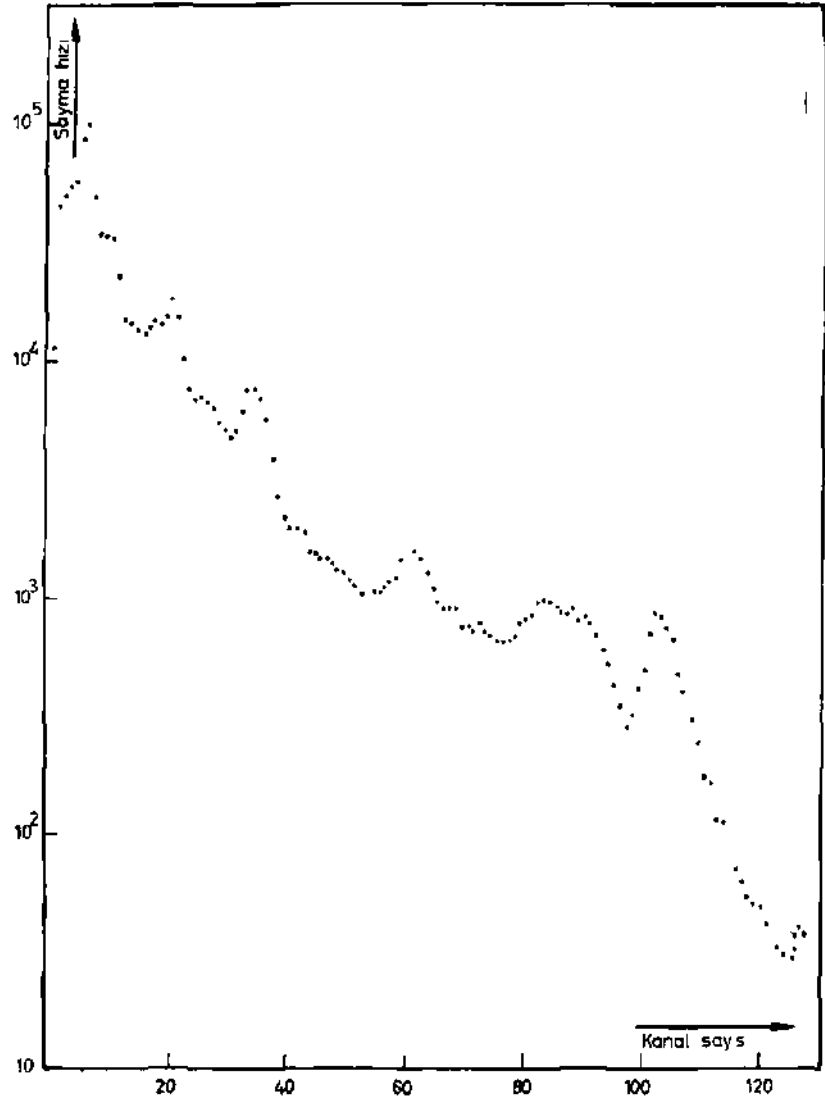
Blok diyagramı Şekil 1'de verilen denel düzenek kullanılarak, numune ve standardın gamma-ışınları spektrumları alınmıştır (Şekil 3 ve Şekü 4). Spektrumların karşılaştırılması, numunelerde toryum bulunduğunu ve bir başka radyoaktif madde bulunmadığını belirli bir şekilde göstermektedir. Numunelerin başka bir radyoaktif madde, özellikle uranyum ihtiva etmediğini ikinci bir defa araştırmak maksadıyla, iki bias seviyesi kullanılarak, numune ve standart ile zenginleştirilmiş numunenin verdiği toplam saymaların yine kendi aralarında oranlan teşkil edilmiş ve sonuçlar Tablo 1'de verilmiştir. Oranların aynı olmasından da anlaşılacağı gibi numunelerde uranyum bulunmamaktadır.

Tablo 1 — Bias Seviyesi

	SWde sayma hızı	1Wde sayma hızı	N_{1101}/N_{1101}
Numune	5663	35717	6 31
Standart ve Numune	7733	47821	618



Şekil - 3 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ nin γ Spektrumu



Şekil-4 Numunenin γ - Spektrumu

Toplam saymayı elde etmek için blok diyagramı Şekil 2'de verilen denel düzenek kullanıldı. Gerek numunelerde beta-aktivitesi gösteren başka aktif madde bulunmadığını belirtmek gerekse standart ile numunelerin aynı spektruma sahip olduklarını göstermek için 0.75 mm kalınlığında alüminyum kullanılarak, dört ayrı numune ve standart ile zenginleştirilmiş numune için, alüminyumlu ve alüminyumsuz ölçmeler yapılmıştır (Tablo 2). Tabloda verilen hatalar sadece Statistlik sapmadan ileri gelmektedir.

Öz-soğurma etkisinin ihmal edüebümesi için numuneler belirli kalmılıkta ve düzgün olarak hazırlanmış ve her numunenin miktarının aynı olmasına dikkat edilmiştir. Şekü 5'te görüldüğü gibi, öz-soğurma, madde miktarı ve dolayısıyla kalınlıkla artmaktadır. Bu bakımdan, öz-soğurma katsayısının sabit kalabilmesi için bütün ölçülerde numune miktarlarının hemen hemen aynı olması sağlanmıştır ki bu değerler, 1.0062 gr ile 1.0066 gr arasında değişmektedir.

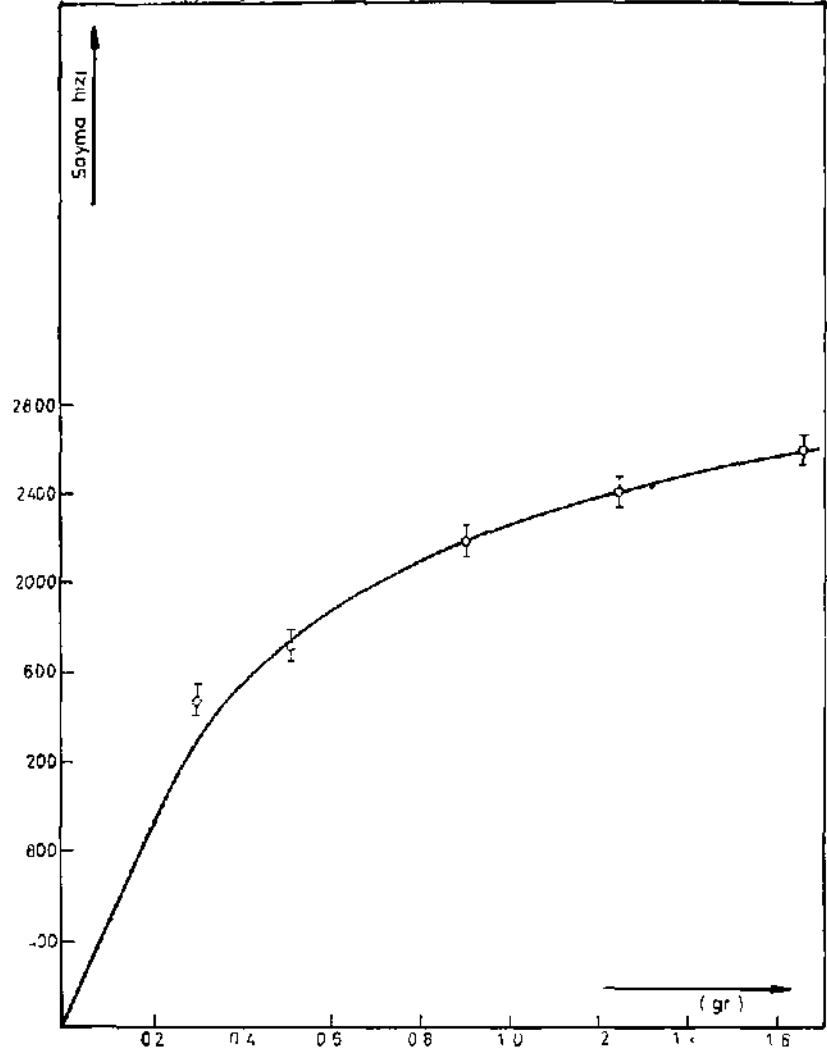
Bir numuneden alınan toplam sayma, yani numunenin aktifliğinin, içindeki toryum miktarı ile direkt orantılı olduğunu göstermek ve (1-6) denkleminde verilen K sabitini tâyin edebilmek için, herhangi bir numuneye dört ayrı seferde standart toryum üâve edilmiştir. Numunenin aktivasyonunun içindeki toryum miktarına (gram cinsinden) göre değişimi Şekil 6'da görülmektedir. Şekildeki doğrunun eğimi K orantı katsayısını vermektedir. Dolayısıyla, bu K değerinden faydalanarak her bir numune için toplam mutlak aktivitenin tâyini mümkün olmaktadır. Denel sonuçlardan, en küçük kareler metodu uygulanmak suretiyle doğrunun eğimi yam" K değeri hesaplanmış ve

$$K = (49.3 \pm 0.6) \times 10^f \text{ say.'dak. gr.}$$
 bulunmuştur.

Bu K sabiti yardımıyla hesaplanan, nümunelerdeki toryum yüzdeleri Tablo 3'te verilmiştir

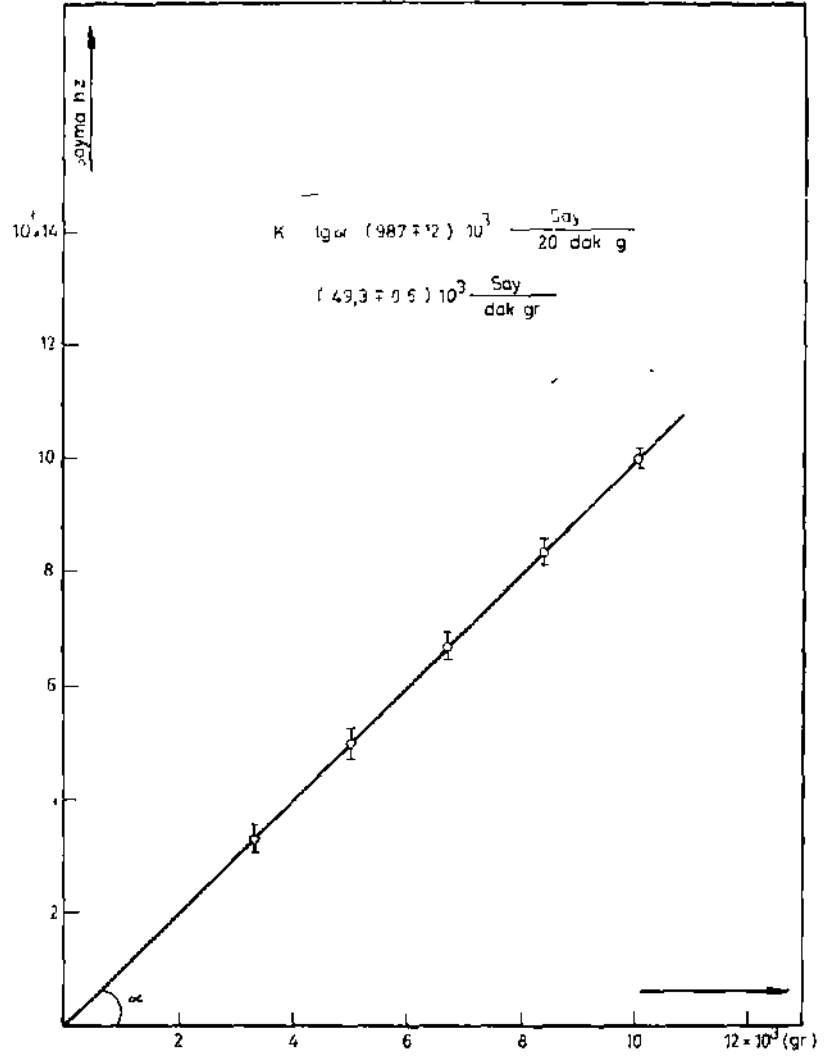
3. Münakaşa

Nümunelerdeki toryum miktarları, Şekü 6'dan tâyin edilen K sabiti yardımıyla bulunmuştur. Ölçmelerin sıhhatini an-



Şekil-5 Oz Soğurma eğrisi

lamak bakımından, **beş** ayrı numune için, standart toryum ilâve etmek ve (1.10) denklemini kullanmak suretiyle miktar tâ-yini yapılmış ve bu değerler, K sabitini kullanarak bulunan değerlerle karşılaştırılmıştır (Tablo 4). Ayrıca, bu değerlere korelasyon teorisi uygulanmış ve korelasyon katsayısı, $r_{x,y} = 0.994$



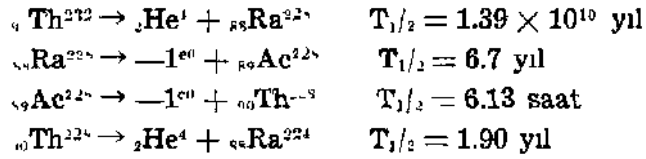
Şekil-6 Taryum miktar ile sayma hızının değişimi

bulunmuştur. Bu da sonuçların çok sıhhatli olduğunu göstermektedir.

Çalışmada, hataların numunenin tartımından da ileri gelebileceği düşünülmüştür. Numunelerin gramajları arasında maksimum 0.0004 gr'lık bir sapma görülmüş olup, numunelerin

ağırlığı 1 gr civarında olduğundan %0.04'lük bir izafi hata bulunmaktadır. Bu değer in Statistik hata limitleri içinde olduğu gözönüne alınarak, kütle farkından ileri gelen hata ihmal edilmiştir.

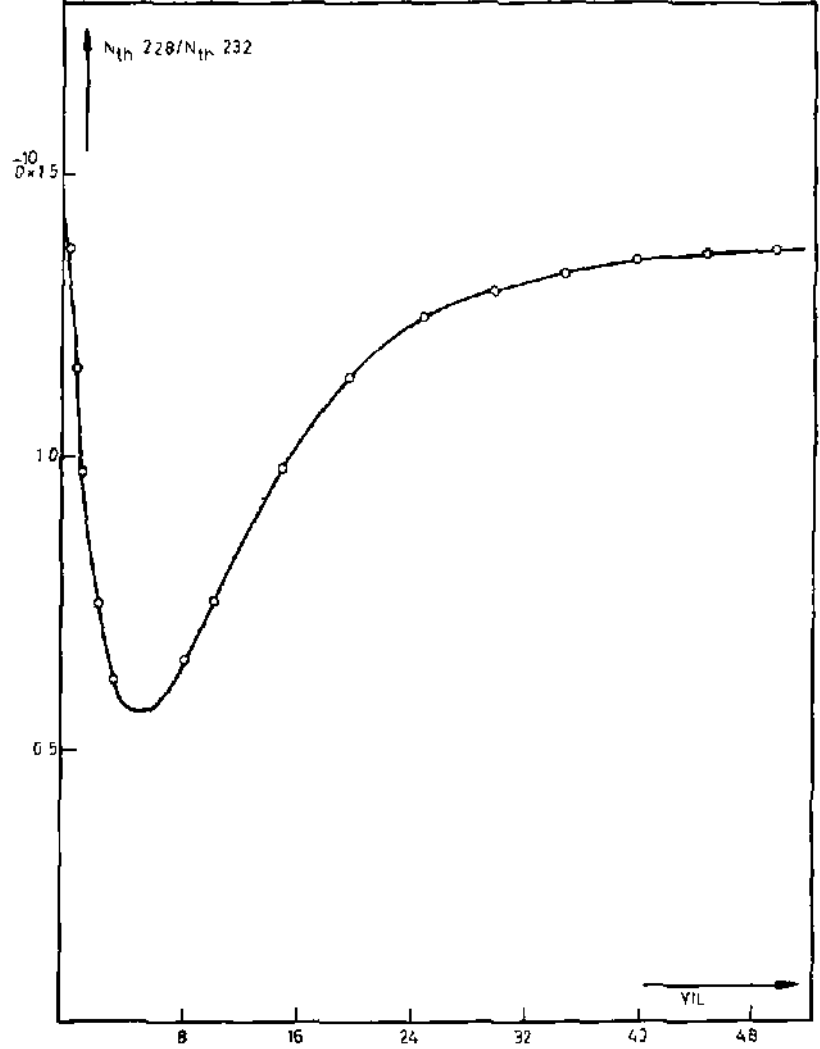
Tabii halde bulunan toryum, radyoaktif denge halindedir. Mukayese için hazırlanan standart toryum ise 1906 yılında $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ şeklinde hazırlanmıştır. O gün için numunelerin verdiği spektrum tabiatıyla farklı olacaktır. Bu ise sonuçlar üzerinde büyük hatalar getirecektir. Bu bakımdan, toryum serisinin ne kadar zaman sonra dengeye ulaşacağını incelemek gerekmektedir :



Yukarıda görüldüğü gibi, uzun yarı-Ömürlü olarak, sadece Th^{232} , Ra^{228} ve Th^{232} gibi üç element vardır. Ra^{228} 'den sonra gelen diğer ürünlerin yarı-ömürleri çok kısa olduğundan bunlar denge halindedirler. Th^{232} ile Th^{232} arasındaki $\text{Th}^{232}/\text{Th}^{232}$ oranının zamana bağlı değişimi, radyoaktif elementlerin denge durumunu veren;

$$N_1 = N_1 \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \cdot \lambda_{1-1} \left[\frac{\exp(-\lambda_1 t)}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1)} + \frac{\exp(-\lambda_2 t)}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2)} + \frac{\exp(-\lambda_3 t)}{(\lambda_1 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_3)} \right]$$

bağıntısından faydalanılarak elde edilmiş ve Şekil 7'de gösterilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi, standart olarak kullanılan $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ancak 40-50 yıl sonra denge durumuna ulaşmaktadır. Bu sebepten, 1906 yılında hazırlanmış standardın bugün için denge durumuna ulaştığı ve numuneler içindeki toryum ile aynı şartlara sahip bulunduğu kabul edilebilir.



Şekil 7 Denge eğrisi

Yapılan deneylerdeki hata, sadece sayma sistemlerinin getirdiği Statistik hatadır. Bu da ≈ 5 civarındadır ve sonuçlarla birlikte verilmiştir.

Bu tarz deneylerde, numune içinde yalnız bir çeşit radyoaktif madde varsa G.M. sayma sistemiyle uygulanan mutlak

sayma metodu kullanılabilir. Birden fazla radyoaktif element bulunduğunda, bu elementlerin yüzde oranlarının tayıni gamma-spektrumlarının analiziyle mümkündür ki bu, biraz daha karışık bir durum gösterir.

Tablo 2

Numune No.	18380	18379	18405	18377
Numune Miktarı No.	1.0063	1.0063	10064	1.0065
Sayma Hızı, N [^] (Al yok)	2441	2376	1801	1966
Sayma Hızı, N ['] ₃ (Al var)	411	398	263	295
Eklene Standart Toryum Miktarı	0.0018 gr	0.0018 gr	0.0017 gr	0.0018 gr
Sayma Hızı, N, (Al yok)	4181	4190	3465	3790
Sayma Hızı, N ['] _„ (Al var)	749	735	532	645
N _j /N ['] _„	5.94-0.53	5.97-0.55	6.85-0.84	6.66-0.84
N/N ['] _„	5.58-0.32	5.70-0.33	6.51-0.46	5.88-0.37

Tablo 3

Numune No.	Toryum miktarı (#)	Numune No.	Toryum miktarı (%)
18435	0.33±0.02	18448	0.037±0.002
18389	0.31±0.02	18464	0.024±0.001
18377	0.20±0.01	18466	0.015±0.001
18378	0.22±0.01	18416	0.040±0.002
18379	0.23±0.01	18383	0.078±0.004
18405	0.18±0.01	18418	0.045±0.002
18404	0.18±0.01	18492	0.027±0.001
18432	0.15±0.01	18381	0.042±0.002
18439	0.19±0.01	18410	0.046±0.002
18454	0.18±0.01	18446	0.034±0.002
18402	0.24±0.01	18486	0.043±0.002
18387	0.24±0.01	18388	0.053±0.003
18380	0.24±0.01	18429	0.042±0.002
18384	0.11±0.01	18396	0.071±0.004
18406	0.12±0.01	18489	0.018±0.001

Tablo 4

Numune No.	x_i (mgr)	y_i (mgr)
18377	1.99	1.94
18405	1.82	1.84
18410	0.49	0.51
18379	2.41	2.32
18380	2.47	2.53

Bibliyografik Tanıtım

1. Nesmeyanov, A. N.; Baranov, V. I.; Zaberenco, K. B.; Rudenko, N. P.; Priselkov, Yu. A.: Handbook of Radiochemical Exercises (1965).
2. Koch, R. C.: Activation Analysis Handbook (1960).
3. Sciuti, S.; Prospero, D.: Proc. 2nd UN. Int Conf PUAE, 3, 568-74 (1958).
4. Rona, G.: Trans. Am. Geophys. Union, 38(5), 754 (1957).
5. Heath, R. L.: Scintillation Spectrometry Gamma-Ray Spectrum Catalogue, IDO-16880, 2nd edition (1964).
6. Price, W. J.: Nuclear Radiation Detection (1958).
7. Spiegel, M. R.: Theory and Problem of Statistics

KEÇİBORLU KÜKÜRT FABRİKASINA AİT ARTIKLARIN ZENGİNLEŞTİRME ETÜDÜ

Ibrahim YAVUZEL*

Özet

Bu araştırma, Etibank Keçiborlu kükürt fabrikasına ait direkt izabe filtre keki, flotasyon rafine artığı ve flotasyon artıklarının değerlendirilmesi için yapılan zenginleştirme çalışmalarının esaslarını ihtiva eder.

Bu üç tip numune üzerinde flotasyon yoluyla, istenilen tenor ve randımanla, ekonomik olarak konsantre elde edilmesi araştırılmıştır. Yapılan çalışmaların sonunda, serbest kükürdün flotasyon metodu ile kurtarılmasının direkt İzabe filtre kekinde ve flotasyon rafine artığında ekonomik olmadığı görülmüştür. Fakat flotasyon artıklarının toplam kükürt yönünden zenginleştirilmesinin ekonomik olduğu anlaşılmış ve bu cevherden sülfirik asit elde edilmesi için araştırma yapılmasında fayda olduğu kanısı hasıl olmuştur.

Abstract

This research is devoted to the investigation of flotation testwork of "Direct filter cake", "flotation filter cake" and "flotation tailing" samples which belong to Etibank samples factory.

The flotation technique was investigated on this three type of ores to get concentrates as an economic way with suitable percentages and distributions.

At the end of this research, it is found that, the flotation technique is not suitable and an economic way for "Flotation filter cake" and "Direct filter cake".

Also it is understood that, it is possible to apply the flotation technique for "flotation tailing" to get concentrate (pyrite and Elementer sulphur together) and also we can say that a research can be investigate to get a H_2SO_4 from this sample.

(* Kimya Y. Müh. MTA Enstitüsü,

Numunelerin Özellikleri

Etibank tarafından "Keçiborlu kükürt cevheri flotasyon direkt izabe filtre keki" işaretiyle gönderilen numunenin M.T.A. Enstitüsü laboratuvarlarında yapılan mineralojik tetkik neticesi ise şöyledir.

Numune opak mineral olarak büyük kısmıyla pirit, kısmen de markasit ihtiva etmekte olup, piritlerin tane büyüklükleri fcirkaç mikronla 800 mikron arasında değişmektedir ve bu iri kristaller ise çok ufak kristalciklerden ibarettir. Gang minerali olarak, az miktarda epidot tanecikleri tayin edilmiştir.

Karakteristik bir numune üzerinde, M.T.A. Enstitüsü Laboratuvarlarında yapılan kimyasal analize göre cevherin bileşiminin :

S (Toplam)	% 65.95
S (Elemanter)	% 45,68

"Keçiborlu kükürt cevheri flotasyon rafine artığı" işaret ile gelen numunenin mineralojik tetkik neticesi ve kimyasal bileşimi ise şöyledir:

Numune opak mineral olarak pirit ve daha az miktarda markasit ihtiva etmektedir. Piritler birkaç mikronla 250 mikron arasında değişen tanecikler halindedir, iri piritler gang mineralleriyle idiablastik büyüme göstermektedir.

Karakteristik bir numune üzerinde, M.T.A. Enstitüsü Laboratuvarlarında yapılan kimyasal analize göre cevherin bileşiminin :

S (Toplam)	% 66.00
S (Elemanter)	% 49.79

olduğu tesbit edilmiştir.

Etibank tarafmdan gönderilen "Keçiborlu kükürt cevheri flotasyon artığı" işaretli numunenin M.T.A. Enstitüsü laboratuvarlarında yapılan mineralojik tetkik neticesi şöyledir.

Numune opak mineral olarak pirit (FeS_2) ve markasit (FeS_2) ihtiva etmekte olup, her iki mineral de takriben eşit miktarda bulunmaktadır. Bu minerallerin tane büyüklükleri bir

kaç mikronla azami 250 mikron arasında değişmektedir. Gang minerali olarak eser miktarda kuvars tesbit edilmiştir.

Kimyasal analize göre numunenin bileşiminde,

S (Toplam) </> 27.25

S (Elementer) % 4.55

ihiva ettiği tesbit edilmiştir.

Elek Testleri

Bu testler çubuklu değirmende yapılmıştır. Çubuklu değirmene katı-sıvı oranı 1:1 olacak şekilde numuneler konmuştur.

I — Direkt İzabe Filtre Keki

Tane İriliği (Mesh)	Ağırlık (küm %)		
	4 dakika	8 dakika	12 dakika
— 28	98,2	99,9	99,9
— 35	88,9	99,8	99,9
— 48	69,0	99,4	99,7
— 65	55,6	96,0	99,3
— 100	41,8	73,3	93,7
— 150	32,4	54,5	73,0
— 200	25,4	43,2	56,9
— 270	19,6	31,4	40,7
— 325	16,6	26,3	32,6
— 325	—	—	—

II — Flotasyon Kafine Artığı

Tane İriliği (Mesh)	Ağırlık (küm %)		
	4 dakika	8 dakika	12 dakika
— 28	99,8	100,0	99,7
— 35	99,5	99,9	99,6
— 48	99,6	99,8	99,6
— 65	79,7	98,7	99,5
— 100	56,9	81,2	96,5
— 150	43,2	60,9	80,4
— 200	32,8	46,4	61,9
— 270	25,1	35,0	46,0
— 325	23,4	27,8	38,2
— 325	—	—	—

III — Flotasyon Artığı

Tane İriliği (Mesh)	Ağırlık (kam 7,)		
	8 dakika	12 dakika	16 dakika
— 65	98,9	99,8	99,8
— 100	96,5	99,0	99,5
— 150	84,3	92,7	96,8
— 200	60,3	67,9	83,3
— 270	44,6	50,7	64,3
— 325	39,2	43,5	51,2
— 325	—	—	51,2

Zenginleştirme Deneyleri Flotasyon Metodu

Flotasyon metodunda takip ettiğimiz yol, gang minerallerinin ve piritin bastırılmasıyla kükürdün yüzdürüldüğü "direkt flotasyon" metodudur.

Numuneler çubuklu değirmene 1:1 katı sıvı oranında verilmiştir. Bu denemeler için Denver batch ismi verilen çubuklu değirmen kullanılmıştır. Bu değirmenin içine çapları 1, 5- 2,5 cm arasında olan ve toplam ağırlıkları 27,6 kg olan demir çubuklar kullanılmıştır. 15 - 18 °C civarında yapılan bütün testlerde kullanılan ve pH'sı 7,0 - 7,4 olan (100-300) ppm kalsiyum iyonları ihtiva eden adi musluk suyunun kompozisyonunun deneylere önemli derecede etki etmediği görülmüştür.

Bir bilogramlık numuneler, çubuklu değirmene konmuş, yeteri derecede öğütüldükten sonra selüle alınmıştır. İlk önce istenilen pH'a çıkması için kireç ilâve edilmiştir.

Flotasyon Testleri Sonucunda elde Edilen En İyi Neticeler

I — Direkt İzabe Filtre Keki

*% S (Elemanter) orijinal numune	= 45,68
öğütme müddeti	= 8 dakika
pH	= 11,00
Kullanılan reaktifler	
Dow. froth 250	= 80 gr/ton
(Dört parti halinde kullanılmış ve her partide 20 gr/ton atılmıştır.)	

Ürün	Dağılım	
	(elemanter)	
0. Kons	58,43	25,28
1. Kons	51,24	6,45
2. Kons	48,13	14,76
3. Kons	45,54	17,57
4. Kons	44,86	13,52
Artık	36,68	22,42
Toplam	45,68	100,00

Tablodan da anlaşılacağı üzere bu numunenin flotasyonunda ilk önce hiç bir kimyasal reaktif kullanılmadan konsantre elde edilmiş ve daha sonra kademeli olarak D. Froth 250 kullanılarak çeşitli konsantreler elde edilmiştir.

II — Flotasyon Rafine Artığı

%r S (Elemanter) orijinal numune	= %49,79
öğütme müddeti	= 12 dakika
pH	= 11,00
Kullanılan reaktif	= 120 gr/ton
Dow. Froth 250	

(Dow. Froth 250,6 parti halinde kullanılmış, ve her parti 20 gr/ton olarak atılmıştır.)

Ürün	Dağılım	
	Elemanter	
0. Kons	63,15	23,68
1. Kons	59,81	5,01
2. Kons	58,74	6,51
3. Kons	55,34	7,21
4. Kons	52,49	8,58
5. Kons	49,42	19,75
6. Kons	45,33	23,94
Artık	27,11	5,32

Bu numunede de direkt izabe filtre kekinde olduğu gibi ilk önce hiçbir reaktif atılmadan O. Konsantre elde edilmiş, daha sonra D.F. 250 kademeli olarak atılarak çeşitli konsantreler elde edilmiştir.

iii— Flotasyon Artığı

Test: 1

%S (Toplam) orijinal cevher	=	% 27,25
öğütme müddeti	=	9 dakika
pH (Orijinal)	=	5,8

Kullanılan Reaktifler

Dow. Froth 250	=	100 gr/ton
KA.X	=	250 gr/ton

Ürün	Toplam	Dağılım
Kons	50,48	69,80
A Mahsul	30,96	24,00
Artık	4,45	6,20

Test: 2

%S (Toplam) Orijinal cevher	=	»#,27,25
öğütme müddeti	=	6 dakika
pH (Orijinal)	=	5,8

Kullanılan Reaktifler

Dow Froth 250	=	100 gr/ton
KAX	=	250 gr/ton

Ürün	% S Toplam	Dağılım
Kons	52,34	60,61
A Mahsul	37,42	30,72
Artık	5,83	8,67

Netice ve Tavsiyeler

Yapılan deneylerde "Direkt izabe filtre keki" ve 'flotasyon rafine artığı" numunelerinde istenilen tenor ve randımanda konsantreler elde edilemediğinden dolayı numunelerin flotasyon tekniği ile zenginleştirilmesinin ekonomik olmayacağı tesbit edilmiştir.

Genel olarak bu numunelerde, iyi bir tenor ve randımanla konsantreler elde edilebilmesi için, numunenin 130 - 140° C de bir otoklav içeriisinde eritilerek (devamlı karıştırılarak), gang maddeleri floküle edildikten sonra, ya elde edilen serbest kükürdün bir elekten geçirilerek geriye kalan gang maddelerinin floküle edilmesinin veya soğutulup yeniden kristallendirilerek, bundan sonra flotasyon tekniğinin tatbikatının araştırılmasının uygun olacağı kanısı hasû olmuştur.

Flotasyon artıklarının ise tekrar yeniden flote edilmesi su retıyla, ekonomik olarak elementer kükürt ve pirit konsantresinin elde edilmesinin mümkün olduğu tesbit edilmiştir

Tatbik edilecek akım şeması aşağıda belirtilmiştir

Ham numune
Çubuklu değirmen
Celi

1) Kollektor - Dow. Froth 250

I. Konsantre Flotasyon

2) Kollektor - Dow. Froth 250

Flotasyon

—————Artık

Flotasyon—————1. Ara Mahsul Ara
Flotasyon—————2. Ara mahsul Mahsul
2 Konsantre

1) 50 gr/ton K.A.X
50 gr/ton Dow. Froth 250

2) 200 gr/ton K.A.X.
50 gr/ton Dow. Froth 250
Öğütme müddeti — 9 dakika
pM = 5,8

Yukarıda belirtilen şartlar uygulanarak V< 69,80 dağılım ve %/t 50,48 toplam kükürt ihtiva eden bir konsantre elde edilmiştir. (Test No. 1).

Bu numune ile pilot çapta çalışma yapıldığında % 91,79 randıman ve % 50,48 toplam kükürt ihtiva eden bir konsantrenin elde edileceğidir.

Eğer aynı akım şemasında bütün şartları aynı tutup yalnızca öğütme müddetini değiştirip cevherin %50'sinin 200 mesh altına geçecek şekilde ayarlandıktan sonra flotasyon deneyi yaparsak sonuç olarak %60,61 dağılım ve #-52,34 toplam kükürt ihtiva eden bir konsantre elde edilebilir.

Bu durumda da pilot çapta çalışma yapıldığında % 88,42 randıman ve % 52,34 toplam kükürt ihtiva eden bir konsantre elde edilebilir. (Test no. 2)

Sonuç olarak, flotasyon artıklarının değerlendirilebileceği fikri hasıl olmuş ve bunun bilahare sülfirik asit yapımında kullanılabileceği anlaşılmıştır.

Direkt izabe fütre keki ve flotasyon rafine artığı için tavsiye edilen otoklav metodu ile eğer kükürdün (elemanter) yüzdürülmesi mümkün olmadığı takdirde, her üç numunenin beraber karıştırılarak (flotasyon artıkları flote edildikten sonra), elde edilecek karışımın sülfirik asit elde etmede kullanılması en uygun çözüm yolu olur kanısındayız.

OTOJEN ÖĞÜTMEDE İRİ PARÇA CEVHER ORANININ ÖNEMİ

Zeki DOĞAN*

Özet

Randımanlı otojen öğütmede, cevher uygun bir öğütme ortamı teşkil etmelidir. Yani +10. veya +15 cm. lik iri parçalardan müteşekkil kısım yeterli oranda olmalıdır, iri parçaları kapsıyan kısmın bir cevherde yeterli olmaması halinde değirmene çelik bilya ilâvesi gerekir. Bu da gömlek aşınmasını arttırır. Çelik bilya sarfiyatı ve fazla gömlek aşınması öğütme maliyetini yükseltir.

Abstract

For efficient autogenous grinding the crude ore must be competent to provide the media for grinding. There must be enough large material like +4 inch (10 cm) or +6 inch (15 cm) in the feed for the proper grinding. It becomes a necessity to add steel balls to the mill if there is not enough large material in the feed. Consequently grinding becomes more expensive because of increased liner wear and the cost of the steel balls.

Giriş

Otojen öğütme ile "tout-venant" veya kırıcıdan geçirilmiş "tout-venant" cevher, tek bir işleme istenilen ebada ufaltılmaktadır. Otojen değirmende çelik bilya veya çubuk yerine 10 ile 15 cm. den daha iri olan parça cevher öğütme ortamını teşkü etmektedir. Otojen değirmenin özelliği çapının uzunluğuna olan oranının en çok 3:1 gibi yüksek olmasıdır. Beslenen cevherde bulunan iri parçaların yüksekte düşmesi ve dönen

(*) Dr. Y. Müh. O.D.T.Ü. öğretim Üyesi, Ankara.

tanelerin sürtünerek aşınması öğütmeyi ve tanelerin serbestleşmesini meydana getirmektedir.

İlk önce uygulanan otojen değirmenlerin çapları 5 feet (1.5 m) idi. Halbuki 32 feet (9.76 m) çapında olan değirmenler bazı konsantrasyon tesislerinde halen kullanılmaktadır. Doğu Kanada'da bulunan bir demir zenginleştirme tesisine 34 feet (10.4 m.) çapında otojen değirmenlerin monte edilmesi programa alınmıştır (1).

Otojen Öğütme sisteminin konvensiyonel usullere olan üstünlüğü aşağıdadır:

1 — Bu sistemde kırma işleminde tasarruf edildiğinden yatırım masrafları azalmakta ve ayrıca işletme maliyetleri daha düşük olmaktadır.

2 — Otojen değirmende çelik bilya kullanılmadığından gömlek masrafı daha azdır.

Otojen sistemde öğütme tane sınırları boyunca meydana geldiğinden bir cevherde bulunan gang ve ekonomik mineraller tabii kristal ebatlarında serbestleşmektedir. Bu özellikle demir cevherlerinin otojen yolla öğütülerek konsantrasyonunda fayda sağlar. Böylece elde olunan demir konsantresi çok ince şlam İhtiva etmediğinden kurutma ve peletlemede kolaylık vermektedir (2).

Laboratuvarda 30 cm. çapında bir değirmende çelik bilya yerine 2-2.5 cm. ebadında parça krom cevheri kullanmak suretiyle yapılan yaş öğütme ile kromitin selektif olarak kalın fraksiyonlarda konsantre olduğu görülmüştür (3).

Otojen öğütme Uygulaması

Otojen öğütme demir cevherine uzun süredir uygulanmaktadır. Bu sistem öğütmenin uygulandığı diğer mineraller asbestos, uranyum, nefelin, mika, barit, fluorit, kuvarsit, kalker, dolomit, fosfat ve potasdır (4).

Türkiye'de Ytong şirketi 3. 2m. çapında ve 3 m. uzunlukta olan otojen değirmeninde kuvarsiti $\% 70$ 'i -0.09 mm. incelikte öğütmektedir (5).

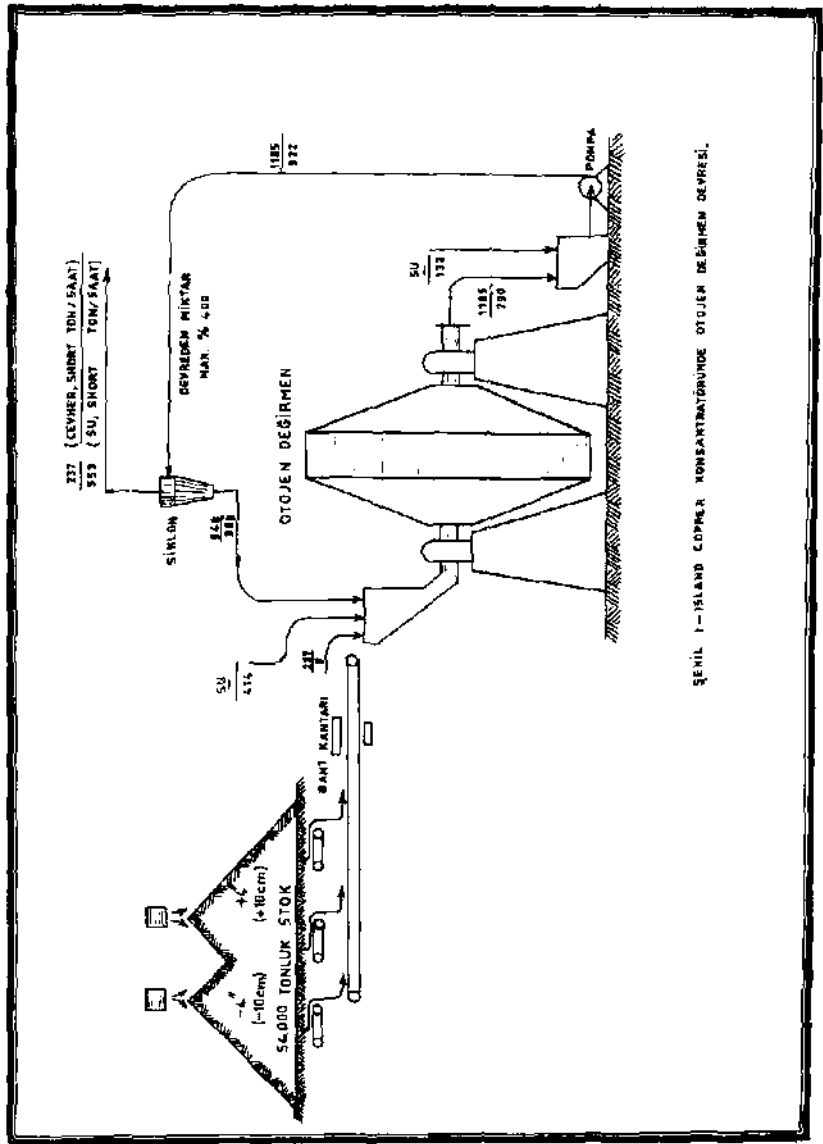
Karadeniz Baku* Projesiyle ilgili Murgul Flotasyon Tesisinde Damar ve Çakmakkaya cevherlerinin, günde 9000 ton kapasiteli otojen değirmenlerde —65 meşe öğütülmesi öngörülmüştür. Otojen değirmenler, 10 cm. den büyük ebadh cevher stokundan saatte 210 ton ve 10 cm. den küçük ebadh cevher stokundan saatte 165 ton cevher Üe beslenecektir. Ayrıca Samsun Tesislerinden olan cüruf flotasyon ünitesinde %2 ve /c5 bakır ihtiva eden fırın ve konvertör cürufları kırıcıda kırılıp ayrı ayrı stok edüdikten sonra belirli oranlarda karıştırılarak otojen değirmende —270 meş inceliğinde öğütülecektir (6).

Son yıllarda Kanada'da British Columbia Eyaleti'nde bazı bakır konsantrasyon tesislerinde otojen sistemlerin uygulanmasına başlanmıştır. Bunlardan en önemlisi düşük tenörlü bakır-molibden ihtiva eden Vancouver adasının kuzeyinde bulunan Island Copper Madeni Konsantratörü'nün öğütme devresinde bulunan 6 adet 32 feet (9.76 m.) çapındaki otojen değirmenlerdir.

Cevher Ebadının Otojen Öğütmeye Etkisi

Otojen öğütmeden iyi bir randıman alınabilmesi için öğütülecek cevher uygun bir öğütme ortamı meydana getirmelidir. Diğer bir deyimle cevherin iri parçalar ihtiva etmesi randımanlı bir öğütme için gereklidir. Picklands Mather and Co. Şirketi'nin pilot tesisinde bulunan 5 feet çapındaki otojen değirmende yapılan testlerde cevherde 15 cm. den daha büyük parçalar %40 oranında bulunursa saatte 0.40 long ton cevher öğütülmektedir. Diğer taraftan bu oran $\frac{1}{t}$ 20 ye azaltılırsa öğütülen cevher tonajı saatte 0.35 long tona düşmektedir (2).

Avustralya'da bulunan Savage River demir madeninde üretimin ilk yıllarında kolayca 28 meşin altına ufalanabilen altere olmuş cevher işlenmiştir. Bu cevherin otojen değirmende istenilen incelikte öğütülmesi mümkün olmadığından 1 1/2 inç (3.75 cm) ebadında çelik bilya ilâvesi gerekmiştir. Bu şekilde istenilen incelikte öğütme sağlanmışsa da gömleklerin fazla aşınması ve çelik bilya sarfiyatından dolayı öğütme maliyeti artmıştır. Açık işletme ocağı derinleştirilince cevher sertleşmiş ve



ŞEKİL 1- İSLAND KÜPÜR KONSANTRATÖRÜNDE OTOJEN DEĞİRMEN DEVRESİ.

otojen öğütme için gerekli iri parçalar kolayca husule geldiğinden çelik bilya eklenmesinin gereği kalmamıştır (7).

Island Copper Flotasyon Tesisinin günlük kapasitesi 33,000 ton olup öğütme yaşı olarak 6 adet 32 feet (9.76 m.) çapındaki otojen değirmenlerde yapılmaktadır. Otojen değirmenlerin birine ait devre 1 nolu şekilde görülmektedir. Açık işletme ocağın- dan gelen cevher kırıcıdan geçirilip elendikten sonra 10 cm. den küçük ve 10 cm. den büyük olmak üzere ayrı ayrı stoklan- maktadır. Her bir stoktan belirli miktarda alınmak suretiyle üç besleyici ile her bir otojen değirmene saatte 237 ton cevher beslenmektedir, %55'i 44 mikronun altına ufaltılacak şekilde cevherin öğütülmesi Öngörölmüş olup siklon otojen değirmenle kapalı devre halinde çalışmaktadır.

İstihsal edilen cevherde 10 cm. den büyük parça oranı ye- terli olmadığından günde 33,000 tonluk cevher öğütülerek flo- tasyona verilememektedir. Şimdilik öğütmede randımanı art- tırmak için her bir değirmene (5 cm.) 2 inçlik çelik bilya ilâve edildiğinden otojen değirmenler yarı-otojen olarak faaliyet gös- termektedir. Bu durumda çelik bilya sarfiyatından dolayı öğüt- me maliyeti artmakta ve çelik bilyaların aşındırmasından dola- yı paletlerin cnbeş günde bir değiştirilmesi gerekmektedir. Bu da öğütme devresinin tam kapasite ile çalışmasını engelleme- ktedir. Maden İdaresi cevherin granülasyonunda yakında bir dü- zelme olmadığı takdirde öğütme devresinde bazı değişiklikler yapmayı düşünmektedir.

Sonuçlar

- 1 — Otojen öğütmede tek bir kırma işlemi yapıldığından yatırım masrafları ve işletme maliyetleri azalmakta- dır.
- 2 — Bu sistemde öğütme tane sınırları boyunca husule geldiğinden bir cevherdeki ekonomik ve gang mine- ralleri kolaylıkla serbestlegmektedir.
- 3 — Cevherde yüksek iri parça oranı randımanlı otojen öğütme sağlar. Ancak iri parça cevherinin yeterli olmaması halinde değirmene çelik bilya ilâvesi gere- kir ve Öğütme maliyeti yükselir.

Bibliyografik Tanıtım

- 1 Elliot RA and H D Good Fellow "Systems Analysis of Grinding Circuits" CİM Bulletin Vol 64, No 716, Dec 1971, pp 29-37
- 2 Mc Dermott WF, G J Lipovetz and HR Peterson "The Dollars and sense of Autogenous Grinding", AIME Annual Meeting San Francisco, California, Feb 1972, Reprint No 72B 110
- 3 Dogan M Z "Guleman Kefdagı Krom Cevherinin Konsantrasyonu TBTAk proje no MAG-132, Nisan 1969
- 4 Bhappu RB • 'Differential Disintegration", UN Interregional Seminar on Ore Concentration m Water Short Areas New-York, Febr 1966
- 5 Turhan D "Türkiye'de Hafif Beton Malzeme imalı ile Madencilik Faaliyetleri içme Giren Yeni Bir Kol Üzerinde Düşünceler", I Türkiye Madencilik Bilimsel ve Teknik Kongresi Neşriyatı, sahife 205-208, Şubat 1969
- 6 Aksoy S "Karadeniz Bakır Projesi", I Türkiye Madencilik Bilimsel ve Teknik Kongresi Neşriyatı, Sahife 59-69, Şubat 1969
- 7 Conway WE "Savage River Mines", Mining Congress Journal January 1969

OTOMATİK KANTİTATİF MİNERALOGİNİN CEVHER HAZIRLAMADA KULLANILIŞI

Güven ÖNAL*

özet

Kantitatif mineralojik bilgilerin elde edilmesi için yapılan stereolojik ölçmeler ile, bu İş için kullanılan otomatik aparatlardan, Quantimet ve Geoscan'ın özelliklerinin belirtildiği tebliğde, ayrıca, otomatik mineralojik analizlerin, cevher hazırlamadaki önemine ve tatbikatına değinilmektedir.

Abstract

In this paper, stereological measurements and automatic measuring devices such as quantimet and geoscan, that can collect numbers of mineralogical data, are briefly described and examples are given of its use in mineral technology.

Giriş

Cevher hazırlamada, herhangi bir işleme başlamadan Önce, eldeki cevherin mineralojik yapısı ve kimyasal bileşimini bilmenin çok büyük önemi vardır. Proses plânlaması, tesis plânlaması ve tesis kontrolünde, mineralojik analizler, kimya analizlerine oranla çok faydalıdır. Ancak, daha hızlı ve daha az maliyetli kimya analizleri, bilhassa endüstride, daima tercih edilmektedir. Şimdiki modern mineralojik analiz metotlarının hepsi, kimyasal analizden daha hızlıdır ve kimyasal analizle kıyaslanamayacak kadar çok ve değerli bilgiler, kısa zamanda elde edilebilmektedir.

Halen, cevher hazırlamadaki kullanım alanları geniş ölçüde araştırılan otomatik mineralojik analiz metotları, elde olu-

(*) Dr Mad Y. Müh. İ.T.Ü. Maden Fak, İstanbul.

nan bilgiler ve bunların cevher hazırlamada kullanılışı, tebliğin konusunu teşkil etmektedir.

Kantitatif Mineraloji

Bu güne kadar mineralojik etütlerle kahtatıf olarak bir çok veriler elde edilmiştir. Kantitatif değerlendirme söz konusu olduğunda, 2 — buutlu numunelerden yararlanarak 3 — buutlu strukturier hakkında bilgi edinmek zorunluğu ortaya çıkmakta, bu da istatistik matematiğe dayanan stereolojik kabul ve hesaplamaları gerektirmektedir (S).

Kantitatif mineralojide, stereolojik hesaplamalara el veren üç esas ölçü prensibi kullanılmaktadır (5, 9).

A — Doğrusal Analiz Prensibi

B — Nokta-Sayma

C — Alansal Analiz "

Yukarıdaki prensiplerden yararlanan çeşitli ölçü sistemleri geliştirilmiştir. Bunların başhcaları (6) :

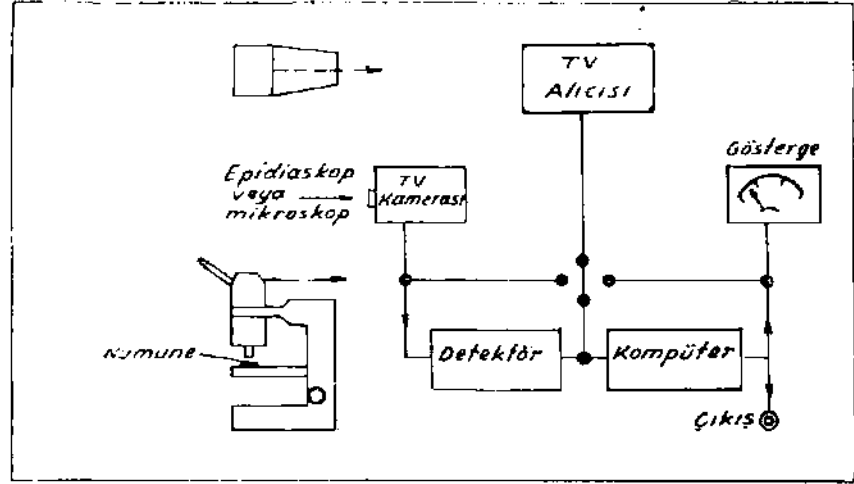
1) Otomatik Olmayan Optik Metotlar

Petrografik veya binoküler mikroskoplara mikrometrik ağ takılmak suretiyle, nokta-sayımı, doğrusal analiz ve alansal analiz prensiplerinden yararlanılarak, bu güne kadar kullanılmış ve halen geniş ölçüde tatbik edilen metotlardır. Stereolojik hesaplamalar için çok sayıda ölçü gerektiğinden, otomatik olmayan metotlar büyük zaman kayıplarına yol açmakta, Ölçü sonuçları ise, şahıstan şahısa değişik olabilmektedir.

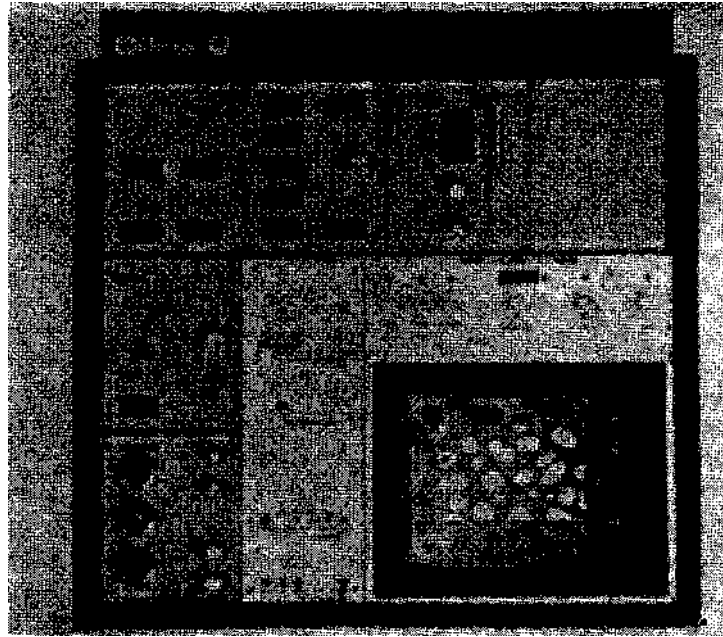
2) Otomatik Optik Metotlar

Otomatik ölçüler yapabilen optik esaslı ük başarılı aparat, "Quantimet" adı verilen, görüntü analiz komputer'idir. Nokta-sayma ve alansal analiz prensibi ile ölçme yapan Quantimet hakkında ayrıntılı bilgi, aşağıda verilmektedir:

QUANTIMET (Image Analysing Computer) (Görüntü Analiz Komputeri) : Görüntü analizi yapan ilk otomatik aparat olan Quantimet, **Metal Research Ltd.** tarafından imal edilmiştir (Şekil 1), (Şekil 2).

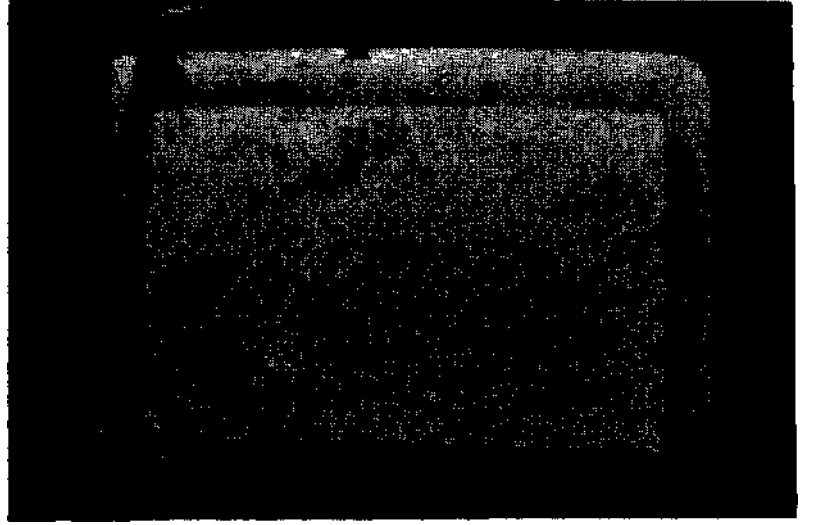


Şekil 1 — Quantimet'in yapısal seması



Şekil 2 — Metal Research Şirketi'nin yapıları olan Quantimet 720

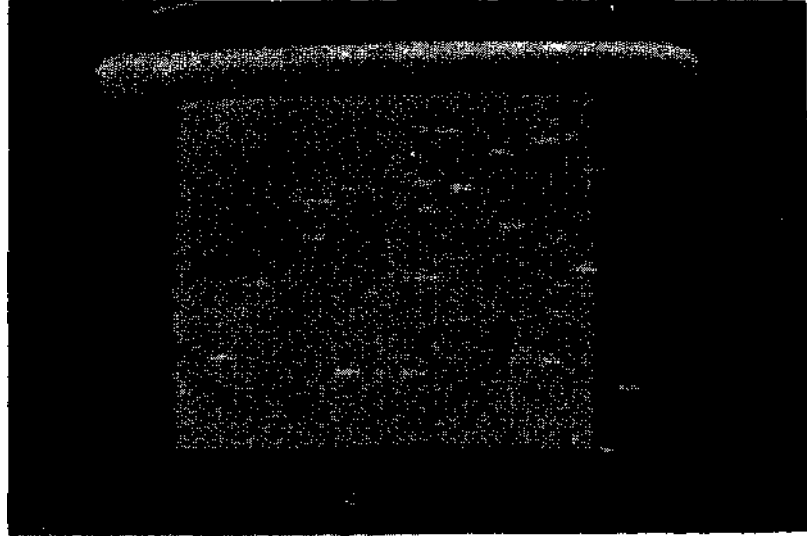
Quantimet, optik görüntüleri ya doğrudan doğruya bir mikroskoptan veya numunenin fotoğrafından, bir epidiyoskop ile alarak analizleri yapar. Görüntü ilkden bir televizyon kamerasına, oradan da kapalı devre bir televizyon alıcısına iletilir. Aynı anda, bir dedektöre gönderilen sinyaller, mineral fazlarının ölçü için ayrılmasını sağlar. Dedekte edilen sinyaller komputere gönderilir ve oradan televizyon alıcısına döner. Böylece operatör, hangi mineralin dedekte edildiğini televizyon alıcısında görebilir (Şekil 3), (Şekil 4).



Şekil S — Quantimet televizyon ekranında detekte edilen mineral (Bantlı kısım)

Komputer ölçmeleri, televizyondaki farklı ışık şiddetindeki noktalara dayanılarak yapılmaktadır. Bu ölçülerden, görüş alanı oranı, alandaki toplam tane sayısı ve tanelerin boyut dağılımı, otomatik olarak elde edilmektedir.

Quantimet'de minerallerin ayrılması, tamamen mineralin refleksiyon yeteneğine bağlıdır. Aynı anda, 4 farklı mineral ölçülebilmekte olup, özel numune hazırlama tekniklerinden yararlanılarak, bu sayı daha da artırılabilir (9). Quantimet'de ölçülebilen en büyük tane 0.5 mm, en küçük ise 5 mikron olabilmektedir. Görüş alanı, elle veya otomatik olarak de-



Şekil 4 — Quantimet televizyon «uranında sayılmakta ve boyutları ölçülmekte olan taneler (işaretli)

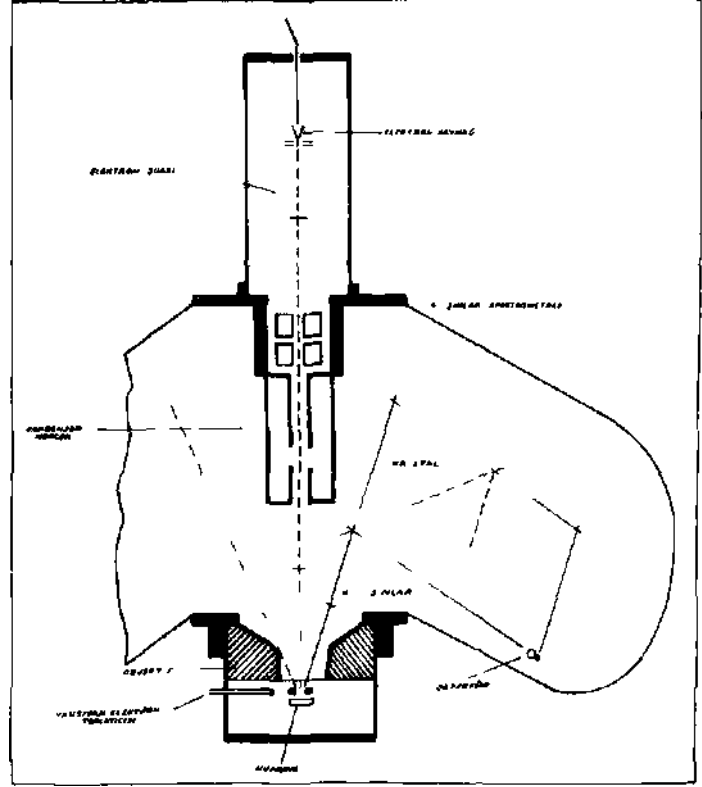
ğiştirilip, istatistik sonuçları sağlayan, yeter sayıda ölçme yapılabilmektedir (3).

Quantimet mikroskobu çeşitli aydınlatma olanakları ile donatılmıştır. Örneğin, polarize, infra-red veya ultra-viyole ışık kullanılabilir, ince kesit ve parlatmalardan başka, elektron mik-rograflan, elektron-yansıma fotoğrafları ve X-ışınları fotoğ-rafları üzerinden de istenilen ölçmeler kolaylıkla yapılabilmektedir. Hatasının ortalama olarak $\sim 5\%$ olup, en fazla $+ 20\%$ ye ulaşmaktadır (9).

3) Tadil Edilmiş Electron Probe Microanalyser Kullanılarak Gerçekleştirilen Otomatik Metot:

Bu metotda doğrusal analiz tekniği kullanılmakta olup, ayrıntılar aşağıdadır:

Tadil Edilmiş Electron Probe Microanalyser: Electron probe microanalyser, elektron mikroskopi ve x-ışınları spektroskopinin bazı kolaylıklarını bünyesinde birleştirmektedir (Şekil 5), (Şekil 6).



Şekil 5 — Geogean Electron Probe Microanalyser'in yapısal şeması

Bu aparata, bir elektron kaynağından sağlanan elektron şüası, uygun şekilde hazırlanmış bir numunenin yüzeyinde, takriben 1 mikron karelik bir alana fokus ettirilmekte ve elektron bombardımanı sonucu meydana gelen değişiklikler tespit edilerek, numune hakkında bilgi edinilmektedir (4). Bu değişiklikler :

1 — Yansıyan Elektronlar (reflected electrons) : Bir kısım elektron numune yüzeyinde yansıyarak, yansıyan elektronları meydana getirir ki, bunların miktarı, bombardıman edilen cismin ortalama atom numarasının fonksiyonudur.

$$\text{Yansıyan Elektron Akımı} = \frac{1}{Z}$$

(Reflected Electron Current)



Şekil 6 — Geoscan Electron Probe Microanalyser (Cambridge Ins. Ltd.)

- I — Numune kumanda ünitesi
- II — Emniyet ünitesi
- III — Faz ayırıcı ve klasifiye edici unite
- IV — X-ujinlari Bpektrometrelerinin bulunduğu ve sinyallerin toplandığı unite
- V — Çok-kalemlı kayıt ünitesi.

2 — Karakteristik x-ışınları (characteristic x-rays): Bir kısım elektronlar, 1 mikron derinliğe kadar numune içine girek atomları tahrik edip, x-ışım vermelerini sağlar. Bu x-ışınları her element için karakteristiktir.

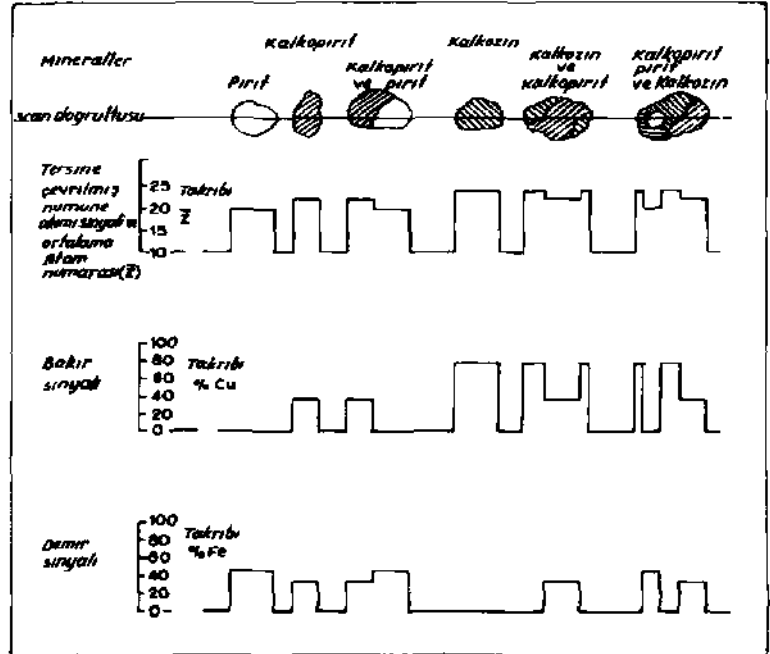
3 — Numune Akımı (Specimen Current): Bazı serbest elektronlar numuneyi geçerek toprağa iletilirler. Buradan numune akımı Ölçülebilir.

$$\begin{aligned} \text{Numune Akımı} &= \text{Elektron Şuası Akımı} - \text{Yansıyan Elektron Akımı} \\ (\text{Specimen current}) & \quad (\text{Beam current}) \quad (\text{Reflected current}) \end{aligned}$$

Electron probe microanalyserler genellikle, elektronik scanning olanağı ile teşhiz edilmişlerdir. Scanning alanı, 2 mm X 2 mm boyutundadır. Imperial College, Minéral Technology bölümündeki Geoscan Electron Probe Microanalyseri, mekanik bir ünitenin ilâvesi ile 8 cm X 4-5 cm boyutundaki bir numune-

den, mineralojik verileri otomatik olarak toplayabilecek şekilde tadil edilmiştir. Elle veya komputer ile kontrol edilen numune kumanda ünitesi, numuneyi düzgün bir hızla, sabit elektron şuası altında, Önceden tespit edilip plânlanan şekilde hareket ettirmektedir. Bu şekilde istatistik olarak uygun miktarda numune alam taranmakta ve gerekli ölçüler yapılmaktadır (doğrusal-analiz prensibi). Geoscan'da Mineral teşhisi ise, diğer metotlarla karşılaştırılmayacak kadar doğru ve kesindir (2). Ayrıca, Geoscan'a ilâve edilen "faz ayırma ve boyutlandırma" ünitesine herhangi bir sinyal verildiğinde, bu ünite, elektron şuasının keserek geçtiği mineral tanelerini tespit edip, bunların ışının geçtiği kısma rastlayan boyutlarını (Random Intercept) ölçerek klasifiye etmektedir (5), (6).

Geoscan'da en kesin sonuçlar, çeşitli sinyallerin aynı anda ölçülmesi üe elde edilmektedir. Sonuçlar ya çok-kalemli bir kayıt ünitesinde (multi-pen recorder) değerlendirilmekte veya bil-

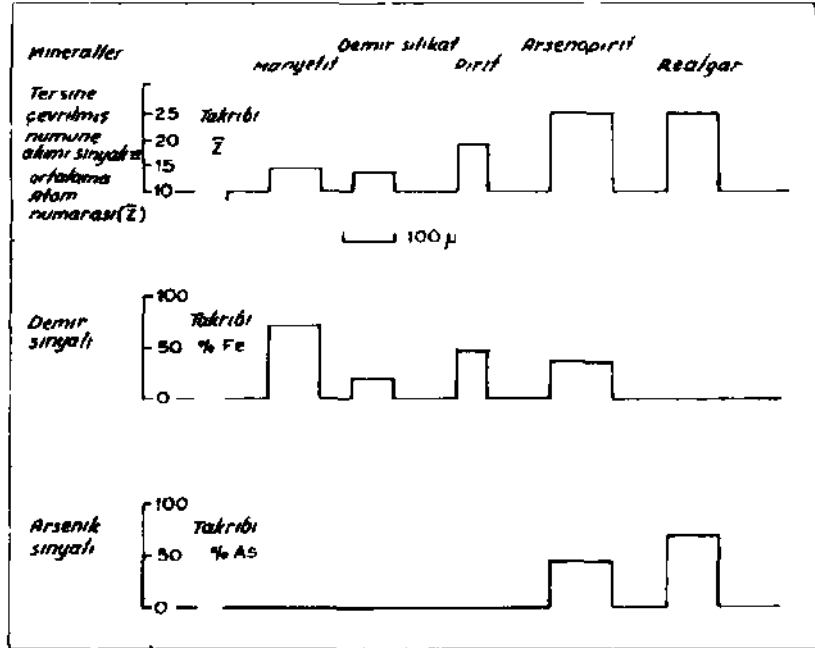


Şekil 7 — Kalkoprit, Pirit ve Kalkozin için Geoscan'ın çok-kalemli kayıt ünitesinden elde olunan diyagram

hasa boyut analizi işlemlerinde komputer aracılığı ile elde edil mektedir.

Örneğin, iki x-ışınları spektrometresi ve numune akımı (specimen current) kullanılarak, kalkopirit, pirit ve kalkozinden meydana gelen bir numune etüd edildiğinde, (Şekil 7) demir ve bakır sinyalleri, kalkopirit mevcudiyetini, sadece bakır sinyali kalkozini, sadece demir sinyali de piriti gösterecektir. Numune akımı sinyalleri ise, birleşik tanelerin belirlenmesi ve boyutlarının ölçülmesi yönünden yararlıdır.

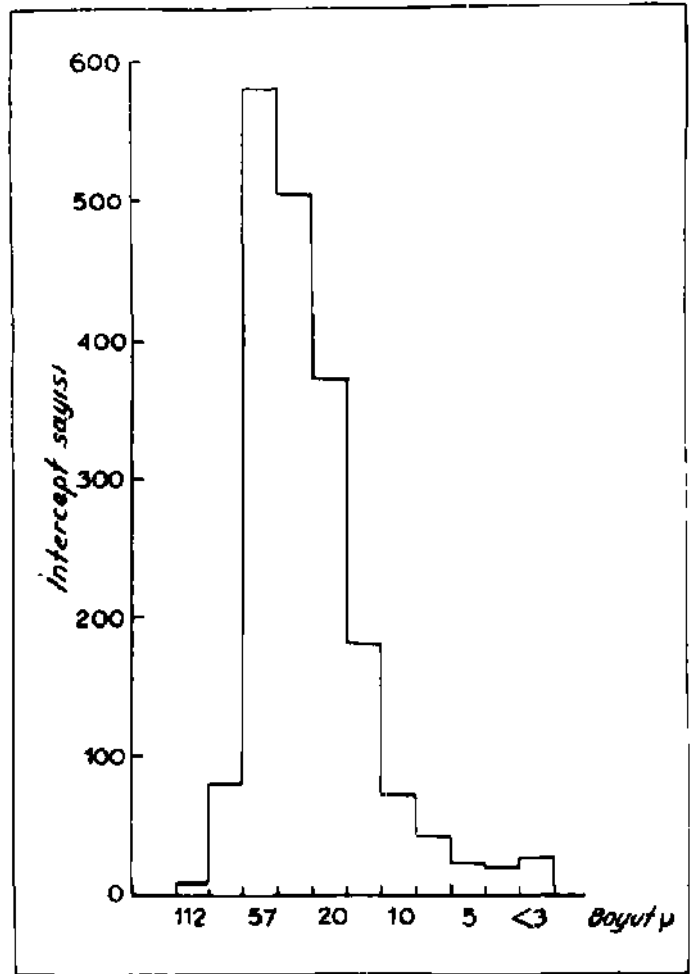
Aynı şekilde, manyetit, pirit, demir silikat, arsenopirit ve realgar ihtiva eden bir malzemede ise, (Şekil 8) arsenik sinyali bulunmayan kuvvetli bir demir sinyali manyetiti, daha zayıf bir demir sinyali piriti, çok zayıf bir demir sinyali demir silikatı, sadece arsenik sinyali realgarı ve demir ile arsenik sinyali birlikte ise, bu da arsenopiriti gösterecektir.



Şekil 8 — Manyetit, Pirit, Arsenopirit, Realgar ve Demir Silikat taşıyan numunenin Geoscan kayıt ünitesinden elde olunan diyagramı

Herhangi bir sinyal "faz ayırma ve boyutlandırma" ünitesine verildiğinde, ölçülen intercept'ler boyutlarına göre klasifiye edilerek (Şekil 9) da gösterildiği gibi, her mineral için boyut dağılım histogramları çizilebilmektedir.

Geoscan'da ölçülebilen en küçük tane 1 mikron boyutundadır.



Şekil 9 — "faz ayırıcı ve hıslıyıcı ünite ölçülen Intercept uzunluklarının dağılım histogramı"

Otomatik Aparatlarda Kullanılan Numune ve Hazırlanışı

Otomatik aparatlarda analiz için kullanılacak numuneler, büyük bir dikkatle ve tam temsili olarak alınmalıdır. Gerek Quantimet ve gerekse Geoscan'da, parlatılmış veya ince kesit haline getirilmiş numuneler kullanılmaktadır. Tane halindeki malzemeden hazırlanan numuneler ise, pelet haline getirilmektedir. Bu iş için, **araldit** sıvısı kullanılmakta ve taneler araldit içinde rastgele dağıtılmaktadır. Pelet içindeki tane dansitesi '410-20 arasında olmalıdır. Geoscan için hazırlanan numunelerde araldit içine bir miktar grafit katılmakta, parlatılmış numunelerle ince kesitlerin yüzeyi ince bir karbon tabakasıyla kaplanmaktadır (1), (9).

Her iki aparat için de, çok iyi parlatılmış ve üzerinde parlatma çukurları ve çizgileri bulunmayan numuneler gerekmektedir. Quantimet için hazırlanan numunelerde, boyama ve dağıtma teknikleri kullanılarak, mineral ayırımının daha kolay olması sağlanmaktadır.

Otomatik Ölçme Sonuçlarının Değerlendirilmesi ile Elde Edilen Bilgiler

Yapılan Ölçüler sonucu, (bilhassa Geoscan'da) bir numune içindeki çeşitli mineraller büyük bir doğrulukla teşhis edilmektedir. Ayrıca ölçülerden yararlanılarak ve stereolojik formülleri kullanarak, aşağıdaki bilgiler elde edilmektedir (5), (6), (7), (9), (10):

- 1 — Numune içindeki çeşitli minerallerin miktarları (V ve hacim olarak).
- 2 — Numune içindeki minerallerin taşıdığı elementlerin miktarları.
- 3 — Numune içindeki her mineralin tane boyutu dağılımı.
- 4 — Trace elemanların cinsi, bulunuş yeri, miktarı ve tane boyut dağılımları.
- 5 — Numune içindeki her mineralin ortalama tane boyutu.
- 6 — Numune içindeki minerallerin birim hacimdeki yüzey alanları.

Tane halindeki malzemede ise; (bilhassa, cevher hazırlama deney ve tesis mahsulleri)

- 1 — Bütün numunenin tane boyutu dağılımı.
- 2 — Numune içindeki her mineralin tane boyutu dağılımı.
- 3 — Numune içindeki her mineralin ortalama tane boyutu
- 4 — Birleşik tanelerin yapısı ve miktarları.
- 5 — Serbest tanelerin yapısı ve miktarları.
- 6 — Numune içindeki bütün minerallerin miktarları.

Elde Olunan Bilgilerin Cevher Hazırlamada Kullanılışı

Otomatik aparatlardan elde edilen bğiler, cevher hazırlama araştırmalarında, proses planlamasında, tesis planlamasında ve tesis kontrollerinde, büyük hız sağlamakta, boyut dağılımları, tane serbestleşme boyutları, cevher içindeki minerallerin dağılım ve yerleri, ayrıca, tesis ve deney mahsulleri hakkında, güvenilir bilgiler elde edilebilmektedir.

Otomatik olmayan mineralojik etütler, çok uzun zamana ihtiyaç gösterdiğinden, cevher hazırlama tesislerinde sonuçların kontrolü, hızlı sonuç veren kimyasal analiz ile yapılmaktadır. Örneğın, bakır flotasyon devrelerinin kontrolünde daima kimyasal analiz kullanılmaktadır. Ancak bu analiz, sadece, numune içindeki çözünebilir bakır miktarı hakkında bilgi verecektir. Kısa sürede yapılacak kalitatif mikroskop etütleri ise, ancak, görülebilir ve tanımlanabilir mineraller hakkında bilgi edinilmesini sağlayacaktır.

Aynı numunenin Geoscan'da yapılacak analizi sonucunda ise, bakır mineralleri hakkında tam kantitatif bilgiler, her mineraldeki toplam bakır miktarları, bakır taşıyan minerallerin serbest ve birleşik tanelerinin miktarı, numunenin toplam bakır miktarı, serbest ve birleşik her bakır mineralinin boyut dağılımı, bulunacaktır. Ayrıca, numunedeki herhangi başka bir mineralin de, bütün ayrıntıları, elde edilebilecektir.

Şekil 7'de verilen sonuçlar, bir bakır artığına ait olup, belirtilen sülfür mineralleri haricinde yan taş olarak, demirsilikat tespit edilmiştir. Bu numunede, bakırın %80'ninin pirit içinde

birleşik kalkozin ve kalkopirit halinde, $\frac{1}{t}$ 15'inin demir silikat iğinde dağılmış olduğu, %5'inin ise, serbest kalkopirit ve kalkozin tanelerinden meydana geldiği tespit edilmiştir. Birleşik tane halindeki kalkopiritin, %80'i 5-10 mikron arasındaki tanelerden, geri kalan %20'si de 5 mikrondan küçük tanelerden meydana gelmiştir. Serbest kalkopirit tanelerinin boyutları ise 1 ilâ 5 mikron arasında değişmektedir.

Yukarıdaki analizi gerçekleştirmek için gerekli süre 2 saat olup, maliyeti de 1.500 TL. civarındadır.

Otomatik mineralojik analizlerde, cevher içinde ppm mertebesindeki, uranyum, altın, gümüş v.s. gibi minerallerin mineralojik yapılan, boyutları ve miktarları kolaylıkla tespit edilebilmektedir (bir altın artışımda, 2 ppm altın geoscan ile bulunmuştur).

Proses deneyleri safhasında otomatik mineralojik analizin kullanılışı, elek analizi, ağır sıvı ayırması ve tane serbestleşme etütlerini ortadan kaldırmakta, zaman yönünden büyük kazanç sağlamaktadır.

Sonuç

İki boyutlu numuneler üzerinde yapılan ölçmelerin üç boyutlu değerlendirmelerde kullanılışı ve ölçmelerde yararlanılan otomatik aparatlar üzerinde geniş çapta araştırmalar devam etmektedir. Bazı bilim dallarında bu aparatlar tatbikat alanına girmiştir, örneğin; Quantimet, metalürji endüstrisinde ve tıpta geniş ölçüde kullanılmaktadır. Araştırma merkezlerinde, cevher hazırlama problemlerinin çözümünde, gerek Quantimet ve gerekse Geoscan'dan geniş ölçüde yararlanılmakta olup, önümüzdeki yıllarda bu aparatların cevher hazırlama tesislerine de girmesi beklenmektedir.

Bibliyografik Tanıtım

1. De Hoff, R.T . "Sampling of Material and Statistical Analysts in Quantitative Stereology". Proc. 2nd. Int. Cong. (Lit. No. 8), s 119-130

1. Dörfler, G.: "Quantitative Evaluation Methods For Alloy Micro-structure by Microprobe Analysis". Quantitative Electron Probe Microanalysis National Bur. Stand., USA. 1968 Ed K.F.S. Heinrich, s. 214-267.
3. Fischer, C. and Cole, M.. "The Metals Research Image Analysing Computer". The microscope 16, 2, 81, 1968.
4. Jones, M.P.: "Quantitative Determination of Phase and Stereological Parameters by Electron Microscope". Mikron 1970, s. 125-138.
5. Jones, M.P., Gavrilovic, J.: "Automatic Quantitative Mineralogy In Mineral Technology". 9th Int. Min. Proc. Cong. (Prag) 1970
6. önal, G. "Stereological Sizing of Minerals with a Modified Electron Probe X-ray Microanalyser". Research Prog. Report No. 48 Imperial College 1972, s. 64-68.
7. Saltikov. S.A.: "A Stereological Method for Measuring the Specific Surface Area of Metallic Powders". Proc. 2nd. Int. Cong. (Lit No. 8), s. 63-64.
8. Stereology Proc. 2nd. Int. Cong, for Stereology, Chicago Ed H. Elias Springer Verlag, Newyork, 1967.
9. Timcak, G.M.: "Quantitative Stereology in Applied Mineralogy" 1970. Basılmamış tez.
10. Underwood, E.E.- "Quantitative Evaluation of Sectional Material" Proc. 2nd Int. Cong for Stereology. (Lit no. 8).

GAZ - SIVI METAL REAKSİYONLARI VE OKSİJENİN ENDÜKSİYONLA KARIŞTIRILAN SIVI GÜMÜŞTE ABSORPSİYON VE EFFÜZYONU KİNETİĞİ

M. *Tevfik* UTİNE*

Özet

Gaz - sıvı metal reaksiyonları üretim ve yöntem metalim-jisinde önemli rol oynarlar, istenilen özellikte, saf metal ve alaşımların üretilmesi bu reaksiyonların kontrolüne bağlıdır.

Sıvı metaller içinde gazların çözünürlüğü, termodinamik açıdan, Sieverts Yasası ile belirlenir. Bundan böyle çözünürlük, sıcaklık ve reaksiyona giren gazın ortamdaki kısmi basıncının kare kökü ile orantılıdır.

Gaz - sıvı metal reaksiyonlarının hızlarının ise sıcaklık ve gaz atomlarının sıvı metaller içindeki yayınma hızlarına bağlı olduğu bulunmuştur. Sıvı metali karıştırmanın reaksiyon hızını arttırdığı saptanmıştır.

Oksijen - sıvı gümüş reaksiyonuna, yan etmenlerin azlığı dolayısıyla özel bir ilgi gösterilmiştir. Sıvı gümüş içinde oksijen çözünürlüğünün Sieverts Yasasına uyduğu, absorpsiyon ve durgun effüzyonu reaksiyonlarının hızlarının da muhtemelen gazın metal içinde yayınma hızı ile kontrol edildiği deneysel olarak saptanmıştır. Endüksiyonla karıştırılan metalde bu reaksiyonların eylemleştirme serbest enerjisinin 8400 ± 1900 kal/mol olduğu ve bunun da yayınma eylemleştirme serbest enerjisi ile uyduğu bulunmuştur.

Abstract

Gas - liquid metal reactions represent an important field of study in extractive and process metallurgy. Production of specialty metals and metal alloys of desired purity and quality depends on the control of these reactions.

Solubility of gases in liquid metals obeys Sieverts' Law from thermodynamical point of view. Therefore solubilities

[*] Hacettepe Üniversitesi Yerbilimleri Enstitüsü öğretim Görevlisi.

are described as functions of temperature and square root of the partial pressure of the gas in question.

Speed of the gas - liquid metal reactions, on the other hand, is a function of temperature and diffusion rate of gas atoms in liquid metals. Stirring the liquid metal increases the rate of reaction.

Oxygen - liquid silver reaction has been studied with special interest because of the absence of side reactions. Solubility of oxygen in liquid silver obeys Sieverts* Law and the rates of absorption and quiet effusion reactions are probably controlled by the rate of diffusion. Activation free energy of these reactions in Induction stirred liquid silver is found to be 8400 ± 1900 cal/mol and agrees well with the activation free energy of diffusion.

1. Giriş

Ulusumuzun sanayileşme yönünden daha saf metalleri gerektirecek düzeye eriştiği ve böyle malzeme üretilmesi için metal-lerin yurt içinde üretilmesinin artık kaçınılmaz olduğu çeşitli çevrelerce belirtilmiştir. Ancak bu konuda yurdumuzda, yabancı dillerde pek çok olmasına rağmen, gerek teknik, gerek bilimsel yayınların bulunmaması dikkati çekmektedir. Bu yazıda gazların karıştırılan sıvı metaller içinde çözünürlükleri, (Solubility) ve bu reaksiyonların hızları üzerinde durulacak, bu araştırmaların yapıldığı araçların en önemlisi anlatılacaktır. Sonucunda bueşik meydana getiren reaksiyonlar üzerinde durulmayacaktır.

Gaz - sıvı metal reaksiyonları üzerinde özellikle İkinci Dünya Savaşı sırasında yoğun bir çalışma başlamış ve günümüze değin devam etmiştir. Bu çalışmalar kabaca şöyle sınıflandırılabilir:

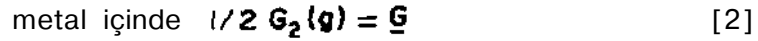
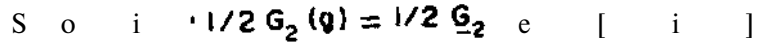
- 1) Gazların sıvı metaller içinde çözünürlükleri,
 - a) Doğrudan çözünürlükler,
 - b) Bir elemanı gaz olan bileşiklerin teşekkül etmesi,
 - c) Alaşım ya da saflık bozan elemanların çözünürlüğe etkisi, vs.
- b) Gazların sıvı metaller içinde yayılması (diffusion),
- 3) Çözünme (dissolution) ve arınma (effusion) reaksiyonlarının hızlarının incelenmesi, vs.

Bunlardan birinci bölüm daha çok metalürji termodinamiğinin, ikinci ve üçüncü bölümler de metalürji kinetiğinin çalışma alanları içine girmektedirler.

400°C üzerinde oksit teşekkülünün mümkün olmaması dolayısıyla gümüş - oksijen sistemi özel bir ügi görmüştür (1.8). Böylelikle gaz - sıvı metal reaksiyonları yan etküerden etkilenmeden daha basitçe incelenebilmiş ve reaksiyon mekanizmaları açısından bilgi edinebilmek kolaylaşmıştır. Bu yazıda da oksijen - sıvı gümüş sistemi anlatılmak istenenlere bir taşıt olarak kullanılacaktır (1, 2).

2. Gazların Sıvı Metaller İçinde Çözünmesi

Basit bir çift-atomlu gaz, bir sıvı metal yüzeyi ile karşılaştığında bu metal içinde çözünecektir. Bu konuda ilk çalışmaları yapan Sieverts, birim metal içinde çözünen gaz miktarının, gazın kısmî basıncının kare köküne orantılı olduğunu saptamıştır. Dolayısıyla aynı gazın moleküler sıvılar içinde çözünmesinden farklıdır. Genel olarak söz konusu gazı G_2 simgesi ile gösterirsek, gazların bir moleküler sıvı (örneğin su) ve bir metal içinde çözünme reaksiyonları şöyle yazılabilir:



(Altı çizilmiş simgeler çözünmüş, çizilmemişler ise gaz halindeki eleman göstermektedir.) Bu iki reaksiyon için termodinamik denge sabitleri ise

$$K_1 = \frac{a_{\underline{G}_2}}{P_{G_2}} \quad [3]$$

$$K_2 = \frac{a_{\underline{G}}}{\sqrt{P_{G_2}}} = \frac{\% \underline{G} \cdot f}{\sqrt{P_{G_2}}} \quad [4]$$

ile gösterilir. Henry ve Raoult yasalarının geçerli olduğu du-

rumlarda [3] ve [4]'ten, gazların moleküler sıvılar içinde gazın kısmî basıncına, metaller içinde de bunun kare köküne oranlı olarak çözündükleri ortaya çıkmaktadır. [4] genellikle Sieverts yasası (9) olarak bilinir ve oksit, nitrit vs. gibi bileşiklerin teşekkül etmemesi halinde geçerlidir [3] ve [4]'teki simgeler,

a_{G_2} , a_G : Çözünmüş gazın sırasıyla moleküler sıvı ve metal içindeki eylemlilikleri (activity)

$f_G = \frac{a_G}{\%G}$: Aktivite katsayısı

p_2 ; Moleküler sıvı ya da metalle dengede olan gazın kısmî basıncını gösterirler.

Metal saf ve sistem de Henry yasasına uyuyorsa,

$$\lim_{\%G \rightarrow 0} f_G = 1 \quad [5]$$

ve denge sabiti [4]

$$K = \frac{\%G}{\sqrt{p_{G_2}}} \quad [6]$$

şeklini alır.

Çeşitli gaz - sıvı metal sistemleri çeşitli teknikler kullanılarak incelenmiştir. Bu tekniklerden en kullanışlısı Sieverts aracının geliştirilmesiyle ortaya çıkan olup ilerde anlatılacaktır. Sonuçların büyük bir kısmı çeşitli eserlerde (10, 12) toplanmış olup yenileri de dergilerde yayınlanmaktadır. Amacımız bunların derlenip dökümü olmadığından bazı örnekler vermekle yetineceğiz.

Karnaukhov ve Morozov (13) sabit hacimde bir araç ile yaptıkları deneylerle, endüksiyon akımı ile karıştırılan sıvı demir içinde çözünen azot miktarının, azot kısmî basıncının n'inci kuvveti ile direkt olarak değiştiği ve bu n'in 0.48 ile 0.51 arasında değiştiğini saptamışlardır. Keza Pehlke ve Elliot (14) ile

Humbert ve Elliot (15), geliştirilmiş bir Sieverts aracı kullanarak, endüksiyon ile karıştırılan sıvı demir - azot sisteminin Sieverts yasasına uyduğunu bulmuşlardır. El-Tayeb (16), Depuydt (17), Lee (18) ve Benner (19) de alaşım elemanlarının hidrojen ve azot gazlarının sıvı demir içinde çözünürlüklerine etkisini saptamışlardır.

Gümüş - oksijen sisteminin de Sieverts yasasına uyduğu çok önceden saptanmış, Sieverts ve Hagenacker (7) ile Donnan ve Shaw (8) in bulgularından yararlanarak Mizikar (20) oksijenin gümüş içindeki çözünürlüğünün denge sabitini

$$\log K = \log \left(\frac{\% O}{\sqrt{P_{O_2}}} \right) = \frac{723,7}{T(^{\circ}K)} - 1,0949 \quad [7]$$

olarak hesaplamıştır. Daha geliştirilmiş bir teknik kullanarak Shah ve Parlée (4), bu çözünürlüğü yeniden ölçmüşler ve sonuçlardan $P_{O_a} = 1$ atm için

$$\log K = \log (\% O) = \frac{695,4}{T(^{\circ}K)} - 1,086 \quad [8]$$

denklemini hesaplamışlardır.

3. Gaz-Sıvı Metal Reaksiyonlarının Hızları

Gaz - sıvı metal reaksiyonlarının hızları hem reaksiyon mekanizmalarının ortaya çıkmasında yararlı olduklarından ve hem de eylemleştirmeye serbest enerjisi (activation free energy) gibi verilerin elde edilmesi açısından bilimsel olarak önemlidirler. Teknik olarak daha saf metal ya da alaşımli metallerin üretilmesi ile meşgul olan yöntem (process) metalurjisti yöntem düzenlemesi (process design) hesaplarını bu veriler üzerine dayandıracaktır.

Gaz - sıvı metal reaksiyonlarında aşağıdaki üç adımdan herhangi birisi reaksiyon hızını kontrol edecektir:

- 1) Yayınım ve/veya konveksiyon ile gaz moleküllerinin gaz/metal arasınırına taşınması,

- ii) Sıvı metal ile gaz molekülleri arasında, yüzeyde, kimyasal reaksiyon,
- iii) Gaz atomlarının ya da bu atomların teşekkül ettirdiği bileşiklerin gaz - metal arasınılarından metalin içine doğru yayınma ya da konveksiyon ile taşınması.

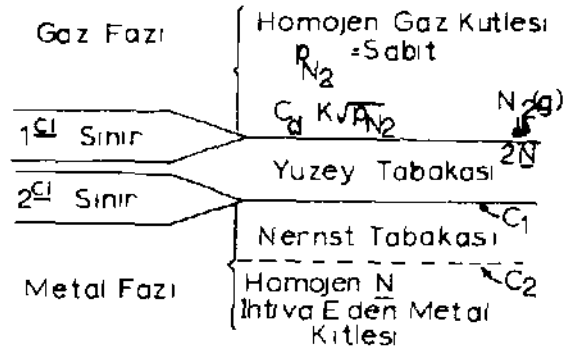
Gazlar içinde moleküllerin yayınma hızlarının sıvılar içindeki yayınma hızlarından daha fazla olacağı bilinmektedir. Oysa saf gaz atmosferinde bunun düşünülmesinin gereksizliği ortadadır. Reaksiyonun hızı, (ii) ya da (iü)'deki adımlardan en az biri ile kontrol edilecektir. Burada ise bir fiziksel model ile bunun matematiksel ifadesi gerekmektedir. Karıştırılan sıvı metaller için, teorik olarak eksiklikleri olmasına rağmen, Nemst modelinin yararlı olduğu bulunmuştur. Bu modeli bir örnek olarak anlatalım.

Kosakevitch ve Urbain (21) ile von Bogdandy (22) endüksiyonla karıştırılan sıvı demir-azot sistemini Nemst modeli ile açıklamışlardır. Model Şekil 1'de gösterilmiştir. Sıvı metalin kütlesi hızlıca karıştırıldığından ve gaz fazı da homojen olduğundan bu kısımlarda gaz molekül ve atomların taşınmaları muhtemelen reaksiyon hızını kontrol etmeyecek kadar hızlı olacaktır. Endüksiyon akımının metal içinde yarattığı Foucault akımının etkisiyle karıştırılan örnek yüzeyinde, kimya ve aéronotik mühendislerinin çok kullandığı sınır tabakası (boundary layer) teorisinden yararlanılarak, kalınlığı δ olan durgun bir düşünsel (imaginary) tabakanın (Nernst tabakası) bulunduğu kabul edilmiştir. Bu kalınlığın fiziksel anlamı ise Şekil 2'de açıklanmıştır. Bu tabakanın da yüzeyinde, yani gaz - sıvı metal arasınında,

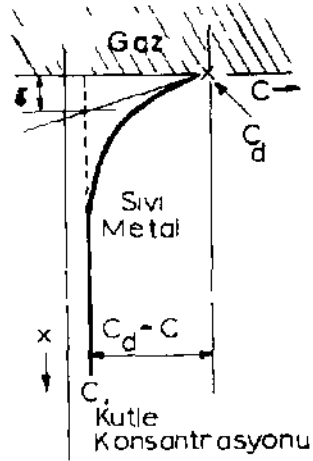
$$N_{2(g)} = 2N \quad [9]$$

reaksiyonu cereyan etmekte ve kalınlığı muhtemelen tek atom olan bir yüzey tabakası meydana getirmektedir. Reaksiyon [9] dan dolayı reaksiyon sırasında herhangi bir t anında ara sınırdaki teşekkül eden gaz atomları konsantrasyonunu C_2 ve doyunluğa (saturation) erişildiğindeki konsantrasyonu C_d ile gösterelim. [6]'ya göre,

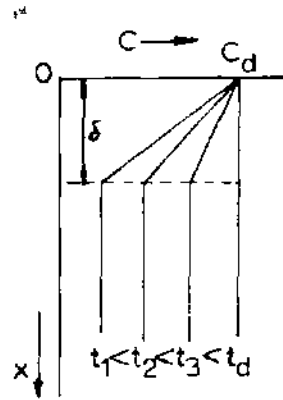
$$C_d = K \sqrt{P N_2} \quad [10]$$



Sekil 1 Nernst Modeli
(Kosakovitch ve Urbain'e göre)

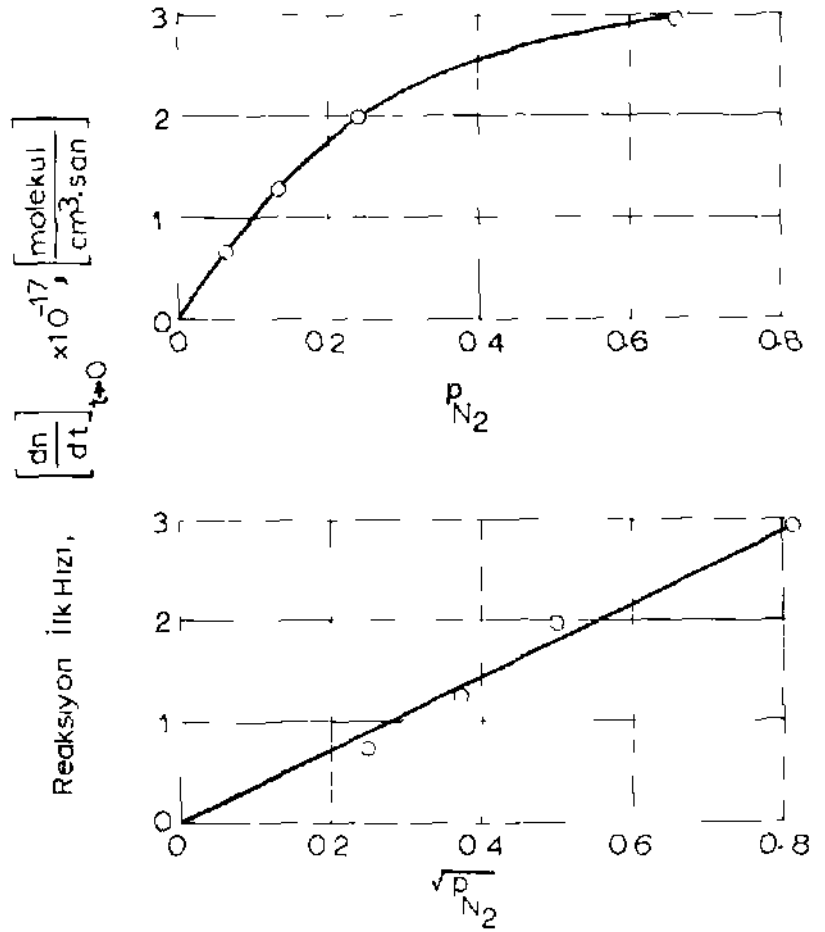


Sekil 2
Nernst Tabakası Kalınlığı
 δ 'nin Tanımı



Sekil 3
(21) ile Verilen Sınır Şartlarına
Göre Model

olur. Yüzeyde cereyan eden reaksiyon [9]'un, ilk reaksiyon hızlarının gaz kısmı basıncının kare köküne orantılı olduğu bulunduğundan dolayı (Şekil 4), birinci dereceden (first order) bir reaksiyon olduğunu kabul edelim. Bu durumda birim yüzey alan üzerindeki azot atomları sayısının (n) zamanla değişme hızı,



Şekil 4 p_{N_2} ve $\sqrt{p_{N_2}}$ ile Azot Gazının Sıvı Demir İçinde Çözünme İlk Hızının Değişimi
(von Bogdandy⁽²²⁾ e göre)

$$\frac{dn}{dt} = k_y(C_d - C_1) \quad [11]$$

olur. Burada k yüzey reaksiyonu hız katsayısıdır. Yine aynı (t) anında metalin karıştırılan kısmındaki gaz atomları konsantrasyonu C_2 ise, Nernst tabakası içindeki yayınım

$$\frac{C - C_2}{\delta}$$

konsantrasyon değişiminin (gradient) etkisi altında cereyan edecek ve yayınım gaz atomlarının akısı (flux) birinci Fick yasasına göre, yayınım katsayısı D ise,

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{D}{\delta} (C_1 - C_2) \quad [12]$$

olacaktır. Süreklilik (continuity) bağıntısından [11] ve [12]'nin eşitlikleri ortaya çıkar ve

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{D}{\delta} (C_1 - C_2) = k_y (C_d - C_1) \quad [13]$$

bulunur. Bilinmeyen C_1 konsantrasyonu [13]'ün sağ tarafındaki eşitlikten çözülür ve yerine konursa, [11] ya da [12]'nin

$$\frac{dn}{dt} = \frac{D}{(D/k_y) + \delta} (C_d - C_2) \quad [14]$$

şeklini alacağı ortaya çıkar. Bu, yüzey reaksiyonu hızı ile yayınım hızlarının birbirine eşit olduğu durumda tüm reaksiyonun hızını verecektir. Böylelikle tüm reaksiyonun hız sabiti, k ,

$$k = \frac{D}{(D/k_y) + \delta} \quad [15]$$

olacaktır. Eğer yüzey reaksiyonunun hızı yayınım hızından çok fazla ise, $k \gg D$, [15] denkleminde D/k terimi 5 terimi yanında önemsiz kalacak ve [14]

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{D}{\delta} (C_d - C_2) \quad [16]$$

şeklini alacaktır. Bu birinci Fick yasası olup reaksiyonun ya-

yınma hızı ile kontrol edildiğini göstermektedir. Diğer taraf-
 $D \gg k$, [15]'teki 5 terimi D/k teriminden daha önemsiz olacak
ve [14]

$$\frac{dn}{dt} = k_y(C_d - C_2) \quad [17]$$

şeklini alacaktır. Bu da birinci dereceden bir kimyasal reaksi-
yonun tüm reaksiyon hızını kontrol ettiğini gösterecektir.

[14], [16] ve [17] denklemleri entegre edilip sol taraftaki
logaritmik konsantrasyon terimi zamana karşı grafikte göste-
rilirse hepsi de birer doğru verecektir. Bu doğruların eğimle-
rinden hız sabitleri elde edilir. Hız sabitleri ile sıcaklık birbiri-
line Arrhenius bağıntısı ile bağlıdır ve bu bağıntı,

$$k = k_0 \exp \left(\frac{-\Delta G}{RT} \right) \quad [18]$$

olarak verilir. Burada, ΔG reaksiyonun eylemleştirme serbest
enerjisi, T sıcaklık ($^{\circ}K$), R gaz sabiti ve k_0 , exponensiyel öncesi
faktördür. Arrhenius grafiği olarak bilinen ve $\log k = f \left(\frac{1}{T} \right)$

grafiği [14], [16] ve [17]'den hangisinin geçerli olduğunu gös-
terecektir. Bu grafik, [14]'ün geçerli olması halinde, deneysel
sıcaklıkların yeterince birbirinden uzak seçülmüş ise muhtemelen
eğimi farklı iki doğru ile bu doğruları birleştiren bir eğriden
teşekkül edecektir. Doğrusal kısımlar ayrı ayrı adı geçen iki
kontrol mekanizmasına tekabül edecek ve eğri kısımda da iki
mekanizmanın hızları birbirleri seviyesinde olacaktır. Bu doğru-
ların eğimlerinden eylemleştirme serbest enerjileri hesaplanır.
Eylemleştirme serbest enerjileri birinci dereceden kimyasal
reaksiyonlar için 20-40 Kcal/mol ve yayınma için en fazla 10
Kcal/mol düzeyinde olacaktır. Tek mekanizmanın bu sıcaklık-
lar arasında geçerli olması halinde ise Arrhenius grafiğinde bir
doğru elde edilip bunun eğiminden elde edilecek eylemleştirme
serbest enerjisinden mekanizmanın niteliği ve moden doğrulu-
ğu hakkında bilgi edinilir.

Yukarıda anlatılan Nernst modelinin teorik olarak sakın-
caları vardır. Bunlardan biri, düşünsel de olsa durgun bir yü-

zey tabakasının kabulüdür. Aslında karıştırılan bir sıvı için, bahsedilen hız akı (flux) olarak yazılırsa, yayınma hızına ek olarak, sıvıda oluşan karışık akışdan (turbulent flow) dolayı düzeltilmelidir. Bu düzeltme ise düzgün akışdan (viscous flow) doğan taşıma ile karışmanın etkisi olarak karışık yayınma (turbulent ya da eddy diffusion) olarak iki kısımda yapılabilir. Dolayısıyla çözünen gaz atomlarının akışım, yüzey reaksiyonunu ihmal ederek, tek boyutta,

$$\frac{dn}{dt} = -D \frac{\delta C}{\delta X} + U_x C - E \frac{\delta C}{\delta X} \quad [19]$$

olarak yazabiliriz. Burada u_x , x yönünde sıvının düzgün akış hızı, E ise D yayınma katsayısına özdeş olarak tanımlanan karışık yayınma (eddy diffusion) katsayısıdır. Bu anlatım tarzı teorik olarak daha doğru ise de ne düzgün akış hızının ne de E katsayısının yüksek sıcaklıklarda metallürjik işlemler için deneysel olarak saptanması kolay olmaması nedeniyle rağbet görmemiştir.

4. Deneysel Metodlar

Gazların sıvı metaller içinde çözünürlükleri üe çözünme, arınma (effusion) ve yayınma hızları çeşitli metodlarla ölçülürler- Burada âni soğutma (quenching), sabit hacimde araç içi basınç değişiminin izlenmesi ve sabit basınçta gaz hacminin izlenmesi (Sieverts) metodları sayılabilir. Bunlardan âni soğutma metodu kinetik incelemeler için hiç elverişli olmayıp, Sieverts metodu en çok uygulananıdır.

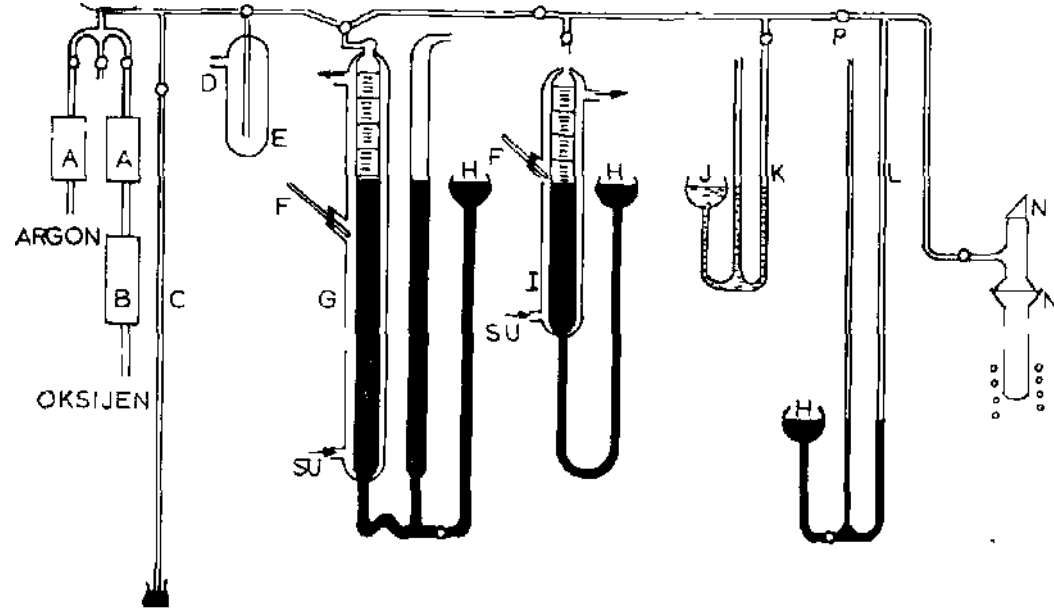
Âni soğutma tekniğinde sıvı metal incelenen gazla dengeye getirilir ve çabukça daha düşük bir sıcaklığa soğutulur. Böylelikle çözünen gaz metalden ayrılmadan metal içinde hapsedilmiş olur ve çeşitli yollarla miktarı tesbit edilir. Deney güçlükleri ve sıhhatli sonuçlar elde etme zorlukları üzerinde durulmayacak kadar ortadadır.

Sabit hacim metodunda [13] ise sıvı metal, toplam hacmi bilinen bir araç içinde ilk basıncı bilinen bir gazla dengeye getirilir. Araç, içindeki gazın basıncı bir manometre ile izlenir.

Gaz, sıvı metal içinde çözüldükçe basınç düşer ve doygunluğa erişildiğinde sabit kalır. Aracın toplam iç hacmi bilindiğinden, ilk ve son basınçlardan giderek metal içinde çözünen gaz miktarı hesaplanır. Böyle bir araç ile çözünürlük ilk metoda kıyasla daha sıhhatle bulunur. Oysa bu metodda da (i) hacim ölçmelerinde yapılan hatalar, (ii) metal içinde çözünen gaz miktarının aracın toplam hacmine kıyasla çok küçük olmasından dolayı basınç üzerinde istenilen incelikte (precision) ölçme yapılamaması ve en Önemlisi, (iii) hem çözünürlüğün ve hem de çözünürlük ilk hızının basıncın kare köküne orantılı olduğu bilindiği halde deney sırasında basıncın hiç kontrol edilememesi hataları vardır. Metod kinetik açıdan, deney sırasında basıncın değişmesi nedeniyle yeterli değildir.

Sieverts metodu ise sabit basınçta ölçme yapma olanağını sağlar. Bu metodda kullanılan araçta, Şekil 5'te gösterildiği gibi gaz basıncını ölçmeye yarayan manometreler ve gazın toplam hacmindeki değişikliği ölçmeye yarayan cıvalı büretler vardır. Gerek manometrelerin, gerek büretlerin sayısı ve boyutları, ölçümlerdeki inceliği ve gerekirse az ya da çok gaz miktarlarını ölçmek için değiştirilebilir. Çeşitli ısıtma ve karıştırma şekillerine göre reaksiyon hücresi değiştirilebilir. Çeşitli gazların, türlü nedenlerle, sayısı ve araca giriş yerleri değiştirilebilir, arttırılabilir. Sıvı metaller içinde gazların yayınma hızlarının ölçülmesi ve bundan dolayı araç üzerinde yapılacak değişiklikler bir başka yazıda anlatılmaktadır. Burada bir deneyin nasıl yapıldığını, endüksiyon ile ısıtılıp, karıştırılan gümüş - oksijen sisteminin kinetiği üzerine yapılan bir çalışmadan yararlanılarak anlatılacaktır.

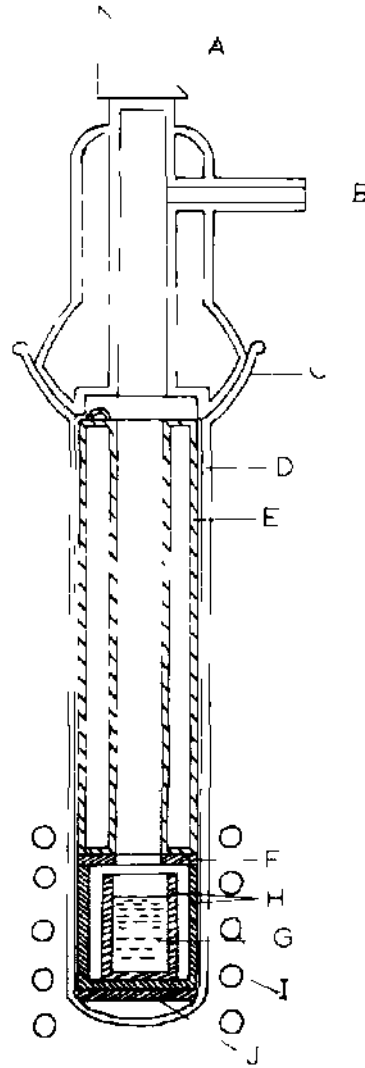
Şekil 5'te gösterilen M reaksiyon hücresi Şekil 6'da büyütülerek gösterilmiştir. Bu hücre de, sıcaklığın daha ince ölçülebilmesi için Şekil 7'deki düzenleme ile değiştirilmiştir. Hücrenin yapıldığı malzemenin ateşe dayanıklı olması istenir ve bu düzenlemeler de kuars olarak seçilmiştir. Ahimin kröze içinde hazırlanmış gümüş numunesi, krözenin ısıtma soğutma sırasında çatlama ve kırılma tehlikesi karşısında reaksiyon hücresine zarar vermemesi için ikinci bir kröze içine yerleştirilmiştir. Reaksiyon hücresi içindeki ölü hacmi azaltmak düşüncesi-



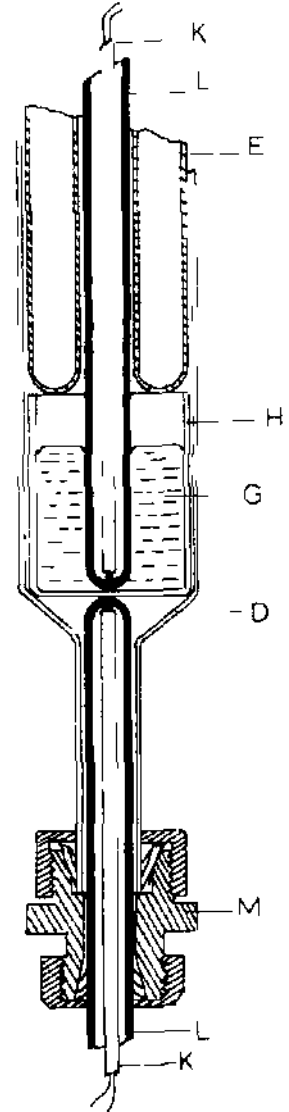
01.5630

Şekil 5 Geliştirilmiş Sieverts-tipi Araç

A Gaz Kurutma Kulesi "Driente", B Gaz Temizleme Kulesi Ascarite,
 C Gaz Çıkış Borusu, D Vakum Hattı, E Gaz Kapanı F: Termometre,
 G 100 cc Cıvalı Buret, H Cıva Haznesi I 10 cc Cıvalı Buret
 J Yağ Haznesi, K Yağlı Manometre, L Cıvalı Manometre,
 M Reaksiyon Hücresi N Prizma P Anahtar



Şekil 6



Şekil 7

Reaksiyon Hücresi Düzenlemelerinden İkisi

A Prizma, B Gaz Girişi, C Bağlantı, D Reaksiyon Hücresi (Kuars), E Doldurucu Tup (Kuars, İçi Boş), F Alümin Kapak, G Örnek, H Alümin Kroze, I Endüksiyon Sargısı, J Alümin Disk, K Isıçift, L Isıçift Koruyucu Tubu, M Tup Bağlayıcı (Swagelok)

siyle, iinin gazı boşaltılarak kapanmış bir kuars doldurucu tp bu krzelerin üzerine yerleştirilir. Reaksiyon hresi, cam bağlantı bir vakum yağı ile yağlanarak araca bağlanır. Şekil 7'deki düzenleme için sıcaklık ölçümünde kullanılan ısılışiftlerin (thermocouple) alumin koruyucu tüpleri yerine yerleştirilir. Bütün aracın gazı bir vakum pompasıyla boşaltılır. Araç, vakum pompasından ayrılarak, vakum altında bir gün kadar bekletilir ve aracın içine dışarıdan hava sızacak kaçakların olup olmadığı manometreler aracğıyla saptılır. Kaçak olmaması halinde, vakum pompası araca tekrar bağlanarak, metal vakum altında endüksiyon fırını ile eritilir ve bir süre beklenerek metal içinde çözünen gazların sistemden giderilmesi sağlanır. Metal içinde çözünmüş gazların bulunması ve bunların ani erime halinde hava kabarcıkları yaparak ayrılırken metali sıratmaları mümkün olacağından, metal eritilmeden yüksek sıcaklıkta bir süre gazını çıkartma işlemi yapılır ve yavaşca eritilir. Ayrıca sıvı gümüşün buhar basıncı nisbeten yüksek olduğundan erişim metali vakum altında uzun süre tutmak metalin buharlaşıp başka yerlerde kondanse olmasma sebep olur.

Gazı giderilmiş metal, Şekil 6'daki pirizmadan yararlanılarak bir pirometre ile ya da Őek 7'deki ısılışiftler ile sıcaklığı kontrol edilerek, fırın üzerinde gerekli ayarlamalarla istenilen sıcaklığa getirilir. Bu arada cıvalı bretlere, metal içinde çözünmeyen argon gibi bir asal gaz doldurulur. Reaksiyon hresi hariç aracın diğer kısımları oda sıcaklığındadır ve gaz hacminin istenilen incelikte ölçülmesi için gaz bretleri, büretler etraflarındaki ceketlerde devreden su ile soğutulup sıcaklığı F termometresi ile ölçülür. Metal, deney sıcaklığına eriştiğinde bretlerden bir kısım gaz, manometrelerin de ilişik olduğu reaksiyon hresine verilir. K yağlı manometresi atmosferik basınç dolaylarında ince ölçüler elde edilmesi için kullanılır. Büret içinde bu işlem sonucu meydana gelen değişim, bürete bağlı cıva haznesinin seviyesini değiştirerek büret içindeki basıncı dış basınca eşitleyip büret içindeki cıva seviyesinin değişimi ölçülerek bulunur. Büretten P anahtarı ile aşırılmış reaksiyon hresindeki basınç da L cıvalı manometresinden bulunur. Bu işlem reaksiyon hresi içindeki basınç dış basınca eşit oluncaya kadar yürütülür. Reaksiyon hresini ölçülen basınçta doldur-

mak için gerekli gaz hacmi, bütretlerde yapılan okumaların standard sıcaklık - basınç (STP) (2(TC ve 760 mm/Hg) olarak düzeltilmesinden sonra elde edilir. Bu ölçüler bir grafik üzerinde gösterilir. Aracın ölü hacmi böylelikle saptanmış olur.

Bu çalışmadan sonra araç içindeki gaz tekrar vakum pompasıyla boşaltılır. Gaz bütretleri oksijen (ya da başka bir deney gazı) ile doldurulur. Manometrelerdeki değişme gözlenerek istenilen basınçtaki gaz reaksiyon hücresine verilir. Bu sırada hem aracı istenilen basınçta doldurmak için hem de geçen zaman süresi içinde sıvı metalde çözünen gaz bütretten ayrılacaktır. Bu toplam gaz miktarı, bütret reaksiyon hücresinden P anahtarı ile ayrılarak ve ölü hacim Ölçümü sırasında yapılan işlem tekrarlanarak saptanır. Manometre basıncının sabit kalmasına dikkat edilerek bu işleme devam edilir. Sistemin bu basınçta dengeye geldiği, manometrede uzun bir süre değişiklik olmaması görülmesiyle anlaşılır. Her 20 saniyede bir ölçü yapılması mümkündür ve bu zaman süreci içinde, kullanılan numune miktarı çok olmadıkça, gaz basıncı üzerinde büyük değişiklik olmamaktadır. Böylelikle ölçülen gaz miktarları, ölü hacim için düzeltildikten sonra STP olarak hesaplanır. Bulunan değerler modele uygun matematik formül ile değerlendirilir.

Metal, deney basıncında doygunluğa eriştikten sonra ya daha yüksek bir basınçta bir başka absorpsiyon deneyine ya da daha düşük bir basınçta effüzyon deneyine başlanabilir. Effüzyon (desorpsiyon) deneyleri, absorpsiyon deneylerinin tersi olarak yapılır. Basınç bütretlere bağlı cıva haznesinin seviyesinin indirilmesiyle düşünülür ve bütretler içine dolan gazın hacmi ölçülür. Ancak bu basınç düşürme işlemi çok çabuk yapılmalı fakat basınçtaki azalma, metal içinde hava kabarcıkları yaratmayacak şekilde seçilmelidir. Aksi halde tamamen değişik bir sistem incelenmiş olur.

5. Deneysel Sonuçlar

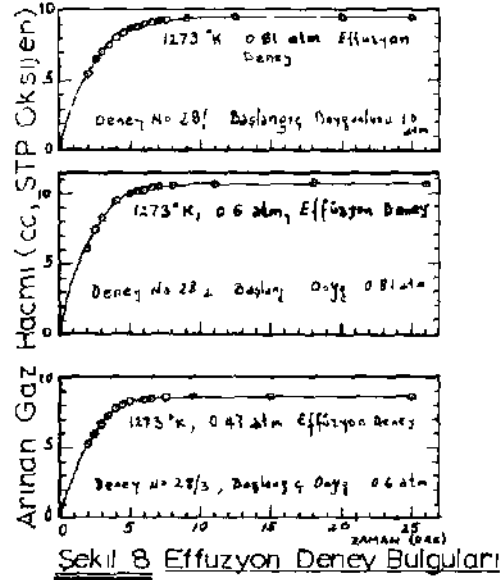
Şekil 5'te gösterilen araç kullanılarak sıvı gümüş - oksijen sisteminde asborpsiyon ve desorpsiyonun hızları incelenmiştir (1, 2). Isıtıcı olarak giriş gücü takriben 450 KVA, çıkış gücü

25 KW, devamlı işleme frekansı takriben 450 KHz olan bir General Electric elektrom kendüksiyon firmı kullanılmıştır.

Deneyler 1000 ile 1150 C arasında yapılmıştır.

Absorpsiyon deneyleri, oksijen gaz basıncını önce sıfırdan 0.2 atm, sonra 0.2 atm'den 0.6 atm ve daha sonra 0.6'dan 1.0 atmosfere artırarak üç kademede yapılmıştır. Sıvı gümüş oksijenle 1.0 atmosferde doyunlaştırıldıktan sonra effüzyon deneyleri başlatılmıştır. Basıncın bu deneyler arasında 0.3 atmosferden fazla düşürülmesi metalde çözünmüş gazın kabarcıklar yaparak çıktığını ve dolayısıyla durgun effüzyonun (quiet effusion) böylelikle incelenemeyeceğini göstermiştir. Kısmen bu nedenle ve kısmen de araçtaki büret kapasitelerinin kısıtlaması nedeniyle effüzyon denemeleri gaz basıncının 1.0 atm'den 0.81 atm'den 0.6 atm ve 0.6 atm'den 0.47 atmosfer basınca indirilmek suretiyle üç kademede yapılmıştır.

Ölçülen değerler ölü hacim için düzeltildikten sonra STP şartlarına dönüştürülmüşlerdir. Bir grup effüzyon deneyi için bu bulgular Şekil 8'deki örnekte gösterilmiştir.



Şekil 8 Effüzyon Deney Bulguları

a) Absorpsiyon ve Effüzyon için Matematik Model
Bütün sıvı metal-gaz ara yüzeyi (cm²) için [14] denklemi,

$$\frac{dn}{dt} = \pm Ak' C_d - C \quad [20]$$

şeklini alacaktır. [20]'nin sağ tarafındaki işaret absorpsiyon için (+), effüzyon için (-)'dir ve k tüm reaksiyon hızı katsayısıdır. Bu diferensiyel denklemin çözümü için sınır şartları, yüzeyden içeriye doğru x yönü üzerinde,

$$\left. \begin{array}{l} C = C_i, \text{ Bütün } x \text{ 'lerde} \\ C = C_d, x = 0 \text{ 'da} \\ C = C_m, x = \delta \text{ da} \end{array} \right\} \begin{array}{l} t = 0 \\ t > 0 \end{array} \quad [21]$$

olacaktır. Burada C_i, deney başındaki ilk konsantrasyon; C_d, doyumluk konsantrasyonu ve C_m, metalin herhangi bir zamandaki gaz konsantrasyonudur. [20]'deki molekül sayısı (n) kullanılmaya elverişli bir sayı olmadığından onun yerine gaz kütlesi, m kullanılıp bu da STP olarak hacme dönüştürülürse,

$$dm = \frac{dV \times 32}{22.400}$$

$$C_d = \frac{V_d \times 32}{22.400 \times A \times d} \quad [22]$$

$$C = \frac{V \times 32}{22.400 \times A \times d}$$

bağıntıları bulunur. Burada d, kröze içinde metalin derinliği; 32, oksijenin molekül ağırlığı; 22.400 bir molekül gazın hacmi; V ve V_d ise C ve C_d konsantrasyonlarına tekabül eden gaz hacimleridir. Modele göre metal içindeki konsantrasyon profilleri zamanın fonksiyonu olarak Şekil 3'te gösterilmiştir.

[22]'deki değerler [20]'de yerine konursa, effüzyon için,

$$\frac{dV}{dt} = \frac{k}{d} (V - V_d) \quad [23]$$

bulunur. Bu denklem entegre edilip, [21]'deki sınır şartları [22]'deki değerlerle değiştirildikten sonra uygulanırsa,

$$\log \left(\frac{V_1 - V_d}{V_m - V_d} \right) = \frac{k}{2,303 \times d} t \quad [24]$$

bulunur. Absorpsiyon için yine aynı yoldan

$$\log \left(\frac{V_d - V_1}{V_d - V_m} \right) = \frac{k}{2,303 \times d} t \quad [25]$$

denklemini bulunur.

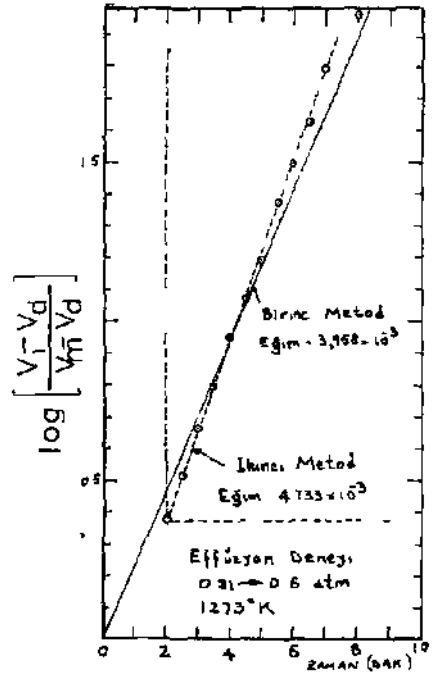
[24] ve [25]'in sol tarafı t zamanına göre bir grafikte gösterilirse, orijinden geçen ve eğimi

$$\frac{k}{2,303 \times d} \quad [26]$$

olan bir doğru elde edilmelidir. Sıvı metalin deney sıcaklığındaki yoğunluğu, ağırlığı ve silindirik krözenin çapından yararlanılarak sıvı metalin kröze içindeki (d) derinliği hesaplanır. Grafikten elde edilen eğimlerden [26] denklemindeki değerler de yerine konulup, k değeri hesaplanır. Böylelikle elde edilen k değerlerinden de, [18] denklemiyle eylemleştirme serbest enerjisi hesaplanır.

b) Matematik Modelden Gerekli Parametrelerin Elde Edilmesi

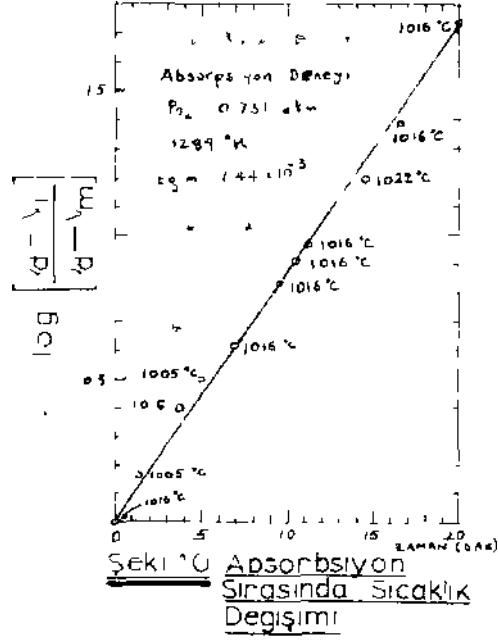
Endüksiyonla karıştırılan sıvı gümüş içinde oksijenin absorpsiyon ve effüzyonunun hızları sıcaklık ve basıncı fonksiyonu olarak incelenmiştir. Effüzyon için [24], absorpsiyon için [25] denklemleri kullanılmıştır. Elde edilen grafiklere örnek olarak effüzyon deneylerinden biri Şekil 9'da gösterilmiştir. Deney bulgularının istenilen doğru üzerine tamamen düşmemesi üzerine deney başlangıcında basınç düşürülürken hava kabarcıklarının teşekkül etmiş olmasından çekinmiş, deneydeki başlangıçtan sonraki ilk okuma orijin olarak kabul edilerek yeniden değerlendirme yapılmıştır. Deneysel bulgular bu değerlendirilmiştir.



Şekil 9 Deney Bulgularının Değerlendirilmesi

dırme sonucu, doğrusallığı daha belirgin bir grafik göstermişlerdir. Birinci ve ikinci değerlendirme sonucu elde edilen doğruların eğimleri arasında fark olmamasına rağmen, iki metodun da sonuçları Arrhenius denkleminde kullanıldıklarında ortaya büyük bir farkın çıkmadığı anlaşılmıştır. Absorpsiyon deneyleri için bu gerekmemistir. Bundan sonra reaksiyonun enerjitiğinden dolayı sıvı metalin sıcaklığının reaksiyonun ilk anlarında değişmiş olacağından şüphelenilmiş ve Şekil 7'de gösterilen düzenlemeye gidilerek reaksiyonlar sırasında sıcaklık değişimi daha ince olarak ölçülmüştür. Gerçekten de reaksiyonun ilk anında bir soğuma gözlenmiştir. Deney sırasında sıcaklığın kasten değiştirilmesiyle de sıcaklık düştükçe hızın da azaldığı görülmüştür. Sıcaklığı nisbeten iyi kontrol edilerek yapılan bir absorpsiyon deneyinin sonuçları Şekil 10'da gösterilmiştir.

Absorpsiyon ve effüzyon deneyleri bulguları için Şekil 9'dan elde edilen eğim, her deney için yukarıda anlatıldığı gibi



değerlendirilip reaksiyon hız katsayısı, k hesap edilmiştir. Bulunan değerler her doymuluk basıncı için ayrı ayrı Arrhenius grafiği olarak incelenmiş ve en küçük kareler metodu ile [18] denkleminde eylemleştirme serbest enerjisi AG ile eksponensiyel öncesi faktör k_0 hesaplanmıştır. Gerek effüzyon ve gerekse absorpsiyon için bunlar arasında yapılan istatistik karşılaştırmada, $1/190$ güvence düzeyinde (confidence level) bir fark görülmediği anlaşılmıştır. Bundan dolayı effüzyon deneyleri ve absorpsiyon deneyleri bir araya toplanmış ve Şekil 11'de gösterilen sonuç elde edilmiştir. Zoellner (23) in absorpsiyon hızı için bulguları da karşılaştırma için şekil üzerinde gösterilmiştir. Bütün effüzyon deneyleri için Arrhenius denklemi

$$k = 0.44 \exp \left(\frac{-8400 \pm 1900}{RT} \right) \text{ (cm/saniye)} \quad [27]$$

olarak hesab edilmiştir.

Ayrıca gümüş içinde çözünen oksijenin doymuluk değerleri, Mizikar'ın denklemi (Denklem 7) ile karşılaştırılmış ve

bulguların bu denklemlerle hesap edilen değerlerle deneysel hata sınırları içinde uyduğu görülmüştür.

c) Deneysel Bulguların Tartışması

Arrhenius grafiğinin incelenen sıcaklık sınırları içinde bir doğru vermesi, bu sıcaklıklar arasında tek reaksiyon mekanizmasının geçerli olduğunu göstermektedir. Üstelik hız katsayısının basınca bağlı olmaması da bu mekanizmanın yüzey reaksiyonu olmadığını belirtmektedir.

Mizikar ve diğerleri (6) ile Shah ve Parlée (5) oksijenin sıvı gümüş içinde yayılımını incelemişler ve sırasıyla, yayılım için,

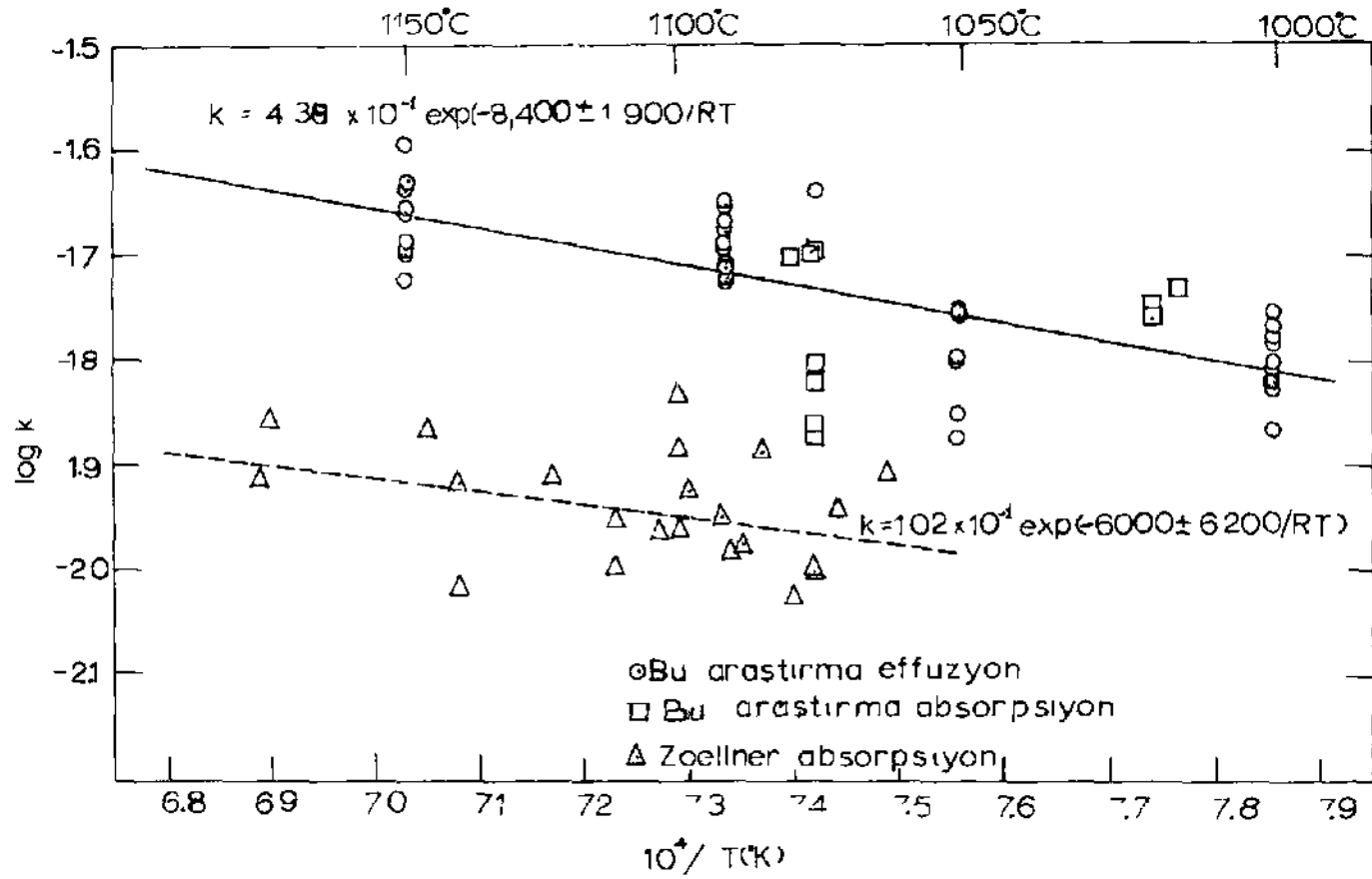
$$D = 22 \times 15 \exp\left(\frac{-7900-1400}{RT}\right) \text{ cm}^2/\text{sn}. \quad [28]$$

$$D = (14.7^1) 10^{-*} \exp\left(\frac{-7100 \pm 3200}{RT}\right) \text{ cm}^2/\text{sn} \quad [29]$$

Arrhenius denklemlerini bulmuşlardır. Bu araştırma sonucu bulunan eylemleştirme serbest enerjisinin (8400—1900 kal/mol), oksijenin sıvı gümüş içindeki yayılımı için bulunan ve daha sıhhatli olduğunu zannettiğimiz [28]'deki eylemleştirme serbest enerjisine (7900-1400 kal/mol) çok yakın olması da reaksiyon hızının yayılma ile kontrol edildiğini göstermektedir. Zoellner (23) in değerlerinden hesapladığımız Arrhenius denklemindeki

$$k = 0.1 \exp\left(\frac{-6000 \pm 6200}{RT}\right) \quad [30]$$

eylemleştirme serbest enerjisi (6000-6200 kal/mol) bizim değerlerimize yakın olmakla beraber, belirsizlik (uncertainty) faktörünün asıl sayıdan fazla olması nedeniyle muhtemelen hatalıdır. Şekülde de görüldüğü gibi, bu sonucuda daha dar bir sıcaklık bölgesi incelenmiştir. Ayrıca bu incelemedeki bulguların bizimkilerden genel olarak farklı olması ise muhtemelen aynı endüksiyon fırını ile yapılmasına rağmen daha farklı bir ısıtma sistemi ve dolayısıyla daha farklı bir karıştırma sistemi kullanılmasına bağlıdır.



Şekil 11. k Kinetik katsayısının Arrhenius Grafiği

Deney sonuçlarının hem effüzyon ve hem de absorpsiyon reaksiyonları için ayrı olması bu iki reaksiyonun da aynı mekanizma ile cereyan ettiğini göstermektedir.

Effüzyon ve absorpsiyon reaksiyonlarının hızlarının yüzey kimyasal reaksiyonu ile değil de yayınma hızı ile kontrol edildiğinin ortaya çıkması gerçekte matematik modelin Denklem [16] olduğunu ortaya çıkarmıştır. Bu denklemden

$$k = \frac{D}{\delta} \quad [31]$$

olduğu bulunur, k ve D için Arrhemius bağıntıları kullanılırsa,

$$\delta = \frac{D}{k} = \frac{D_0 \exp(\Delta G_D / RT)}{k_0 \exp(\Delta G_K / RT)} \quad [32]$$

bulunur. Burada ΔG_D ve ΔG_K , sırasıyla, yayınma ve absorpsiyon - effüzyon için eylemleştirmeye serbest enerjileridir. Absorpsiyon-effüzyon reaksiyonlarının yayınma ile kontrol edildikleri gerçekten doğru ise $\Delta G_D = \Delta G_K$ olmalıdır. Dolayısıyla [32]

$$\delta = \frac{D_0}{k_0} \quad [33]$$

şekline dönüşür. Bunun sonucu ise, sabit bir karıştırma düzeni ve sıvı metal geometrisi için Nerast tabakası kalınlığının sabit kaldığı yanı sıcaklıkla değişmediğidir. Gerçekten de bütün effüzyon deneyleri için, yine %90 güvence düzeyinde $\delta = (6.12 \cdot 1.23) \times 10^{-8}$ cm bulunmuştur. Bu sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelendiğinden

$$\delta \text{ (cm)} = 0.00724 - 0.83 \times 10^{-6} T \text{ (°K)} \quad [34]$$

denklemden de görüleceği gibi sıcaklığın katsayısının pek önemsiz olduğu bulunmuştur.

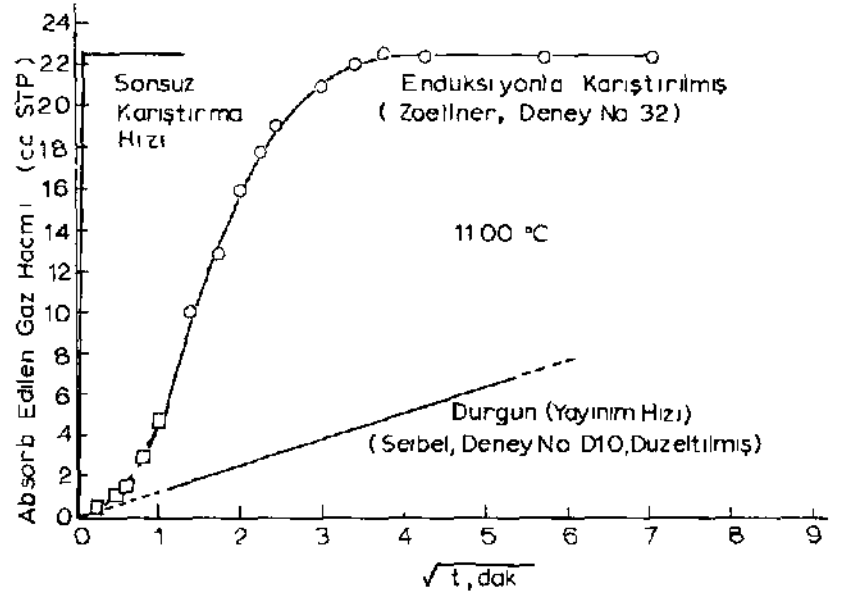
6. Sonuç

Gaz - sıvı metal reaksiyonlarının incelenmesi Üe bilimsel olduğu kadar teknik gelişmelere de yol açılacağı, yeni yöntemler

geliştirilebileceği ortadadır. Olayların nedenini ve oluş tarzını inceleyip anlamak, bunlardan genellemelere gidip gerekli yasaları bulup çıkarmak bilimin amacı ve görevidir. Ancak böylelikle yeni gelişmelere yol açılabilir. Ortaya çıkan yasalarla yepyeni bir sistem üzerinde tahminler yapılabilir. Bunun da teknolojiye katkısı zannedildiği kadar uzakta olan bir şey değildir. Örneğin yurdumuz açısından özellikle üzerinde durulması gereken iki örnek verelim. Yurdumuzda halen Özel amaçlara uygun çelikler pek az üretilmektedir. Oysa çeliklerin içinde çözünen özellikle oksijen, azot ve hidrojen gazlarının alaşım elementlerini fazlaca etkilediği, dayanıklılığı düşürdüğü vs. bilinmektedir. Dolayısıyla Özel çelikler üretiminde çeşitli safhalar sırasında ortamın atmosferinin dikkatle kontrol edilmesi ortaya çıkmaktadır.

İkinci örneğimizi yine çelik sanayiinden verelim. Çelik kütüklerin soğuması sırasında, sıvı metal içindeki gaz çözünürlüğünün katı metal içindekinden fazla olması nedeniyle, sıvı metal içinde çözünmüş gaz dışarıya çıkmak istemekte fakat dış yüzeyler daha çabuk donmuş olduğundan kabarcıklar yaparak kütük içinde kalmaktadırlar. Bu ise haddeleme sırasında metal ve enerji kaybına sebebiyet vermektedir.

Verilen örneklerden de anlaşılacağı gibi amaç, metallürjik işlemler sırasında gazların sıvı metaller içinde çözünen miktarı azaltmaktır. Yapılan araştırmalardan bu amaca ulaşmak için önemli faktörlerin sıcaklık ve gaz kısmî basıncı olduğu ortaya çıkmaktadır. Bu faktörlere ek olarak, gazların sıvı metaller içinde yayınma hızlarının, bir kerre çözünmüş gazların giderilmesinde bir dar boğaz teşkil ettiği ortaya çıkmaktadır. Bu dar boğazı genişletmenin tedbiri ise "sıvı metan" türlü biçimlerde daha geniş bir yüzey ve daha ince yayınma kalınlığı yaratacak şekilde hareket ettirmek, karıştırmaktır. Şekil 12'de gösterilen grafik karıştırılan ve karıştırılmayan sıvı metal - gaz reaksiyon hızlarını karşılaştırmaktadır. Üretim sırasında metali karıştırmanın etkin yollarından birinin de endüksiyon akımı ile ısıtma olduğu hatırlanırsa endüksiyon fırınlarının daha temiz metal ve alaşımların üretilmesindeki önemi daha çok ortaya çıkmaktadır.



Sekil 12 Oksijenin Sıvı Gümüşte Absorbsiyonu Hızına Karıştırmanın Etkisi (-15 cm Çap Kroze, 0.2 atm Absorbsiyon Basıncı) (Zoellner ve Parlee'ye Göre)

7. Teşekkür

Bu yayın, yazarının Stanford Üniversitesi, Stanford, Kaliforniya A.B.D.'nde yaptığı M.S. çalışmasından yararlanılarak hazırlanmıştır. Çalışma, National Science Foundation, A.B.D.'nden alınan maddî destekle yapılmış idi. Çalışmayı yöneten Profesör Dr. Norman A. D. Parlee'ye gösterdiği yakın ilgiden dolayı teşekkür ederim.

Ayrıca yazıyı okuyup eleştiren Doç. Dr. Gürol Ataman ve gerekli resimlerin çizilmesinde yardımlarını esirgemeyen öğrencilerim Ş. Eroğlu ve M. Öner'e teşekkürlerimi sunarım. Bu yazının yetişmesi için dışardan gelen malzememi benimle birlikte bekleyen 3. Madencilik Bilimsel ve Teknik Kongresi yöneticilerine de bu sabırlarından dolayı teşekkür etmek benim için bir borçtur.

Bibliyografik Tanıtım

1. Utine, M. T. ve Parlée, N. A. D.: Trans. TMS-AIME, vol. 242, s. 1458 (1968).
2. Utine, M. T.: M.S. tezi, Stanford University (1967).
3. Parlée, N. A. D.; Sacris, E. M. ve Zoellner, C.: J. Metals, Ocak 1966, s. 120.
4. Shah, I. D. ve Parlée, N. A. D.: Trans. TMS-AIME, vol. 239, s. 763 (1967).
5. Parlée, N. A. D. ve Sacris, E. M.: Trans. TMS-AIME, vol. 233, s. 1918 (1965).
6. Mizikar, E. A.; Grace, R. E. ve Parlée, N. A. D.: Trans. Am. Inst. Metals, vol. 56, s. 101 (1963).
7. Sieverts, A. ve Hagenacker, J.: Z. physik. Chem., vol. 68, s. 115 (1909).
8. Donnan, F. G. ve Shaw, T. W. A.: J. Soc. Chem. Ind., vol. 129, s. 987 (1910).
9. Darken, L. S. ve Gurry, R. W.: Physical Chemistry of Metals, McGraw-Hill Book Co., New York (1953).
10. AIME kitabı, Electric Furnace Steelmaking, vol. II., Interscience Publishers, New York (1963).
11. AIME kitabı, Physical Chemistry of Process Metallurgy, vol. 1 ve 2, Interscience Publishers, New York (1961).
12. Elliot, A. ve Gleiser, F.: Thermochemistry of Steelmaking, Addison-Wesley Book Co., New York (1960).
13. Karnaukhov, M. M. ve Morozov, A. N.: Bull. de l'Académie des Sciences de L'URSS, No. 6, s. 735 (1947).
14. Pehlke, R. D. ve Elliot, J. F.: a) Trans. TMS-AIME, vol. 218, s. 1088 (1960); b) Trans. TMS-AIME, vol. 277, s. 844 (1963).
15. Humbert, J. C. ve Elliot, J. F.: Trans. TMS-AIME, vol. 218, s. 1076 (1960).
16. El-Tayeb, N. M. M.: Ph. D. tezi, Stanford University (1966).
17. Depuydt, P. A.: Ph. D. tezi, Stanford University (1970).
18. Lee, X.: Ph. D. tezi, Stanford University (1971).
19. Benner, B.: MS. tezi, Stanford University (1971).
20. Mizikar, E. A.: M.S. tezi, Purdue University (1962).
21. Kosakevitch, P. ve Urbain, G.: Memoirs Sei. de la Revue de Metallurgie, vol. 60, s. 143 (1963).
22. von Bogdandy, L.: Gas - Metal Kinetics in Steelmaking, The Chipmann Conference on Steelmaking, The MIT Press (1965).
23. Zoellner, C.: M.S. tezi, Stanford University (1965).

TEBLİĞ YAZARLARININ LİSTESİ

Soyadı, Adı	Tebliğın Başlığı	Görev ve Kuruluğu
ACAR, Ahmet	Hekimhan - Hasaıeılebi Sahasının Manyetik Etüdü	Jeofizikçi, M.T.A.E. - Ankara
AKAK, Ali	Hasaıeılebi Demir Ham Cevherinin Teknolojik Etüdü	Maden Y. Müh., M.T.A.E. - Ankara
AKKOCA, Abdül hâk i AKSOY, Ali	Hasaıeılebi Manyetit Zuhurunun Jeolojisi Kükürt Yataklarının Prospeksiyonunda Jeofizik Induced Polarizasyon Metodunun Uygulanışı	Jeolog, M.T.A.E. - Ankara
ARMUTÇU, Turhan	Açık işletmeye Elverişli Hasaıeılebi Demir Yatağının Ekonomik Değerlendirilmesi	Jeofizikçi, M.T.A.E. - Ankara
ARMUTÇU, Turhan	Bir Maden Yatağında, Tenor Dağılımının Matematiksel Modeller Kullanarak Saptan- ması ve Rezerv Hesaplan	Maden Y. Müh., M.T.A.E. - Ankara
ASLANER, Mustafa ATAMAN, Tacettin	Hasaıeılebi Demir Projesi Madencinin Meslekî Hastalığı: Pnömonkon- yoz	Maden Y. Müh., M.T.A.E. - Ankara Doçent Dr. Jeolog, M.T.A.E. - Ankara
BARUTÇUGİL, Erol	Aktivasyon Analizi ve Bu Metodun Kaya Numunelerine Uygulanması	Assoc. Profesör Dr, O.D.T.U. - Ankara
BAYSAL, Fütihat	Kömür Madenlerinde Toz Problemi ve Çe- şitli Toz Tâyin Metodlan	Fizik Y. Müh., Nükleer Araştırma Merkezi - Ankara
BAYSAL, Orhan	Sarıkaya (Kırka) Borat Yataklarının Olu- şumu	Kimya Y. Müh., ISGÜM, Çalışma Bakanlığı - Ankara Doçent Dr., Hacettepe Ü. - Ankara

Soyadı, Adı	Tebliğin Başlığı	Görev ve Kuruluşu
BEKİŞOĞLU, Kıraç Ali	Balıkesir Bigadiç Bölgesindeki Ankara No. 5 Kolemanit Madeninde İşletme Metodu ve ilgili Diğer Konular	Maden Y. Müh., Rasih ve İhsan Mad Ltd. Şti. - Ankara
BEKİSOĞLIT, Serhas	Fluorit Cevherlerinin Flotasyon Yolu ile Zenginleştirilmesi	Kimya Y. Müh., Ankara
BİRÖN, Cemal	Adese Tipi Cevher Yatakları İçin Ahşap Sun'î Tavanlı Ramburolu Desandan Yeni Bir İşletme Sistemi	Profesör Dr., İ.T.Ü. - İstanbul
BOZAN, İbrahim	Yürürlükteki Teşvik Tedbirleri ve Madencilik Sektörü	Maden Y. Müh., Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı - Ankara
ÇİNGÖZ, Nedim	Çayeli Bakır - Çinko Cevherlerinin Flotasyon Yolu ile Zenginleştirilmesi	Maden Y. Müh., Ankara
COŞKUN, Ahmet	Hasançelebi Demir Ham Cevherinin Teknolojik Etüdü	Metalürji Y. Müh., M.T.A.E. - Ankara
DEMİRİSOY, Selçuk	Deniz Hukukundaki Yeni Gelişmeler ve Madencilikle İlgisi	Dr. Maden Y. Müh., M.T.A.E. - Ank.
DİN ÇER, Salih	Aktivasyon Analizi ve Bu Metodun Kaya Numunelerine Uygulanması	Fizik Y. Müh., Nükleer Araştırma Merkezi - Ankara
DOĞAN, Zeki	Otojen öğütmede tiI Parça Cevher Oranının önemi	Asst. Profesör, O.D.T.Ü. - Ankara
ENUYSAL, Mete	Fluorit Konsantre ve Artıklarında Floru Seçici Elektrodla Flor Tâyini	Dr. Kimyager, O.D.T.Ü. - Ankara
ERDEN, Ferit	Zonguldak - Bolu Bölgesinin Magneto ve Gravi-Tektoniği, Bunun Muhtemel Kömür ve Metalojenik Zonlarla İlişkisi	Jeofizikçi, M.T.A.E. - Ankara

Soyadı, Adı	Tvbuğın Ballığı	Görev ve Kuruluğu
ERGÜN, trfan	Kömür Ocaklarında Havalandırma Şebeke-leri Hesaplarının Kompüterle Yapılması	Dr. Maden Y. Müh., Ereğli Kömür-leri İşletmesi - Zonguldak
EBTEN, Hayri	Kolemanıt ve Fluorit Gizi Metalik Olma-yan Minerallerin Aglomerasyonu	Profesör Dr., O.D.T.U. - Ankara
ESKİKAYA, Şinasi	Sapanlı Kazıda En Uygun Kesme Profille-rinin Araştırılması	Dr. Asistan, İ.T.Ü. - istanbul
GAZANFEB, Sabahattin	Kaya Mekanığı ve Açık işletmelerde Şev Stabilités!	Maden Y. Müh., Garp Linyitleri iş-letmesi - Soma
GÖKSU, Metin	Okside Kurşun - Çinko Cevherlerinin Flo-tasyonunun Membrana Elektrodla Kontrolü	Asistan Kimyager, O.D.T.U. - Ankara
GÖKTEKİN, Aytin	Denizdibi Maden Yatakları, önemleri, Olu-şumları ve işletilmeleri	Doç. Dr., I.T.Ü. - istanbul
GÜNEY, Mehmet	EKİ Üzülmez Bölgesi Asma-Dİlâver Bö-lümleri Havalandırma Sisteminin Kompü-terle EtÜdÜ	Assoc. Profesör Dr., O.D.T.U. - Ank.
GÜNVARAN, Gönül	Bir Maden Yatağında, Tenor Dağılımının Matematiksel Modeller Kullanarak Saptan-ması ve Rezerv Hesapları	Y. Matematikçi, M.T.A.E. - Ankara
GÜYAGÜLEB, Tevfik	Komputer Programlamanın Rezerv Hesap-larına Uygulanması	Asst Maden Y. Müh., O.D.T.Ü. - Ank.
İL.TEB, Baran	Gümüş - Sülfür - Oksijen Ksantat Flotas-yon Sistemi	Asistan Kimyager, O.D.T.Ü. - Ankara
JIJNA, J.	X-Iğini Flüoresans Metodu ile Filiz Numu-ne içinde Uranyum Tâyini	Dr. Fizikçi, Nükleer Araştırma Mer-kezi - Ankara

Soyadı, Adı	Tebliğın Başbđı	Görev ve Kuruluğu
JUNA, J.	Toryum Mineralinde Toryum Miktarının Mutlak Olarak ölçülmesi	Dr. Fizikçi, Nükleer Araştırma Merkezi - Ankara
KARA YAZICI, Fuat	Madencilüğimizin Kalkınmasında Maden Kanununun önemi ve Uygulamasının Eleştirisi	Maden Y. Müh., Müşavir - Ankara
KAVLAKOGLU, Sim	Zonguldak - Bolu Bölgesinin Magneto ve Gravi-Tektoniği, Bunun Muhtemel Kömür ve Metalojenik Zonlarla İlişkisi	Dr Jeofizikçi, M.T.A.E. - Ankara
KIKBIYIK, M.	Toryum Mineralinde Toryum Miktarının Mutlak Olarak ölçülmesi	Fizik Y. Müh., Nükleer Aragtırma Merkezi - Ankara
KUNT, Ali	Hasançelebi Demir Ham Cevherinin Teknolojik Etüdü	Dr. Mineral Y. Müh., M.T.A.E - Ank.
KURT, Mahmut	Hasançelebi Manyetit Zuhurunun Jeolojisi	Jeolog, M.T.A.E. - Ankara
NORTHOOTT, J. A.	Ocaklarda Emniyet ve Sağlık Sorunları	ILO Uzmanı, Maden Y. Müh., ISGÜM, Çalışma Bakanlığı - Ankara
ONAU, Güven	Otomatik Kantitatif Mlnerolojinin Cevher Hazırlamada Kullanılığu	Asst Maden Y. Müh., I.T.Ü. - istanbul
ÖZAKÇAY, Katip	Zonguldak - Bolu Bölgesinin Magneto ve Gravi-Tektoniği, Bunun Muhtemel Kömür ve Metalojenik Zonlarla ilişkisi	Jeofizikçi, M.T.A E. - Ankara
ÖZBAYOGLU, Gttlhan.	Kolemanit ve Fluorit Gibt Metalik Olmayan Minerallerin Aglomerasyonu	Öğretim Görevlisi, O.D.T.Ü. - Ankara
ÖZDİL, tiüngör	Hasançelebi Demir Ham Cevherinin Teknolojik Etüdü	Kimya Müh , M.T.A E. - Ankara

Soyadı, Adı	Tebliğın Başlığı	Görev ve Kuruluşu
ÖZEN, Galip	Maden Sanayiinde Vergilendirme Problemleri	Maden Y. Müh., öğretim Görevlisi, İ.T.U. - İstanbul
ÖZMUTLU, Cıban	X-Iğını Flüoresans Metodu ile Filiz Numune İçinde Uranyum Tâyini	Dr. Fizik Y. Müh., Nükleer Araştırma Merkezi - Ankara
ÖZPEKEK, Işık	Bor'un Kullanımı, Tüketimi ve Ulusal Katkı Olanadı	Doçent Dr., İ.T.Ü. - İstanbul
ÖZTÜBK, AU fiuaa ÖZYOL, Haldim	Plân ve Madencilik Toryum Mineralinde Toryum Miktarının Mutlak Olarak ölçülmesi	Maden Y. Müh., D.P.T. - Ankara Fizik Y. Müh., Nükleer Araştırma Merkezi - Ankara
ÖZYOL, Haldun	X-Iğını Flüoresans Metodu İle Filiz Numune içinde Uranyum Tâyini	Fizik Y. Müh., Nükleer Araştırma Merkezi - Ankara
SADIK, Utku	Okside Bakır Cevherlerinin Değerlendirilmesi	Metalürji Y. Müh., M.T.A.E. - Ankara
SALTOGLTJ, Senai	Ani Degajman Olaylarının Açıklanması ve Zonguldak Havzasında Görülen Son Olayların Değerlendirilmesi	Doçent Dr., İT.Ü. - İstanbul
SAPMAZ, Serap	Çayeli Bakır - Çinko Cevherlerinin FVotasyon Yolu ile Zenginleştirilmesi	Maden Müh., M.T.A.E. - Ankara
SEYHUN, Suat	Ana Hatlarıyla Afşin - Elbistan Projesi	Maden Y. Müh., Türkiye Kömürleri İşletmesi - Ankara

Soyadı, Adı	Tebliğ'in Başlığı	tiörev ve Kuruluşu
SEYHAN, İsmail	Doğal Kaynakların Havza Madenciliği ve Entegre Tesisler ile Değerlendirilmesinin Madencilik Rejimine Etkisi	Dr. Jeolog, M.T.A.E. - Ankara
SÖNMEZ, Ahmet	Hasançelebi Demir Ham Cevherinin Teknolojik Etüdü	Maden Y. Müh., M.T.A.E. - Ankara
ŞENAKAY, Nflzml	Zamantı - Kayseri Bölgesi Çinko Karbonat Cevherlerinin Direkt-Liçing Yöntemiyle Metalik Çinko Üretme imkânının Araştırılması	Metalürji Y. Müh., M.T.A.E. - Ankara Maden Y. Müh., Türkiye Kömürleri İşletmesi - Ankara
TEZCANLI, Turgut	Mühendislikte Komputer ve Uygulamaları	Profesör Dr., O.D.T.U. - Ankara
TOLUN, Raşlı	Gümüş - Sulfür - Oksijen Ksantat Flotasyon Sistemi	Profesör Dr., O.D.T.U. - Ankara
TOLUN, Ragit	Okside Kurşun - Çinko Cevherlerinin Flotasyonunun Membranlı Elektrodla Kontrolü	Profesör Dr., O.D.T.U. - Ankara
UTİNE, M. Tevfik	Gaz - Sızı Metal Reaksiyonları ve Oksijenin Endüksiyonla Karıştırılan Sıvı Gümüşte Absorpsiyon ve Effüzyonu Kinetiği	Dr. öğretim Görevlisi, Hacettepe Üniversitesi - Ankara
IZKUT, İsmet	Dünya ve Türkiye'de Bakır Madenciliği ve Ekonomik Sorunlar	Dr. Mİnerolog, M.T.A.E. - Ankara
YAĞIZ, Necat	Divriği Demir Madenleri İşletme Tevsiatı	Maden Y. Müh., Türkiye Demir ve Çelik İşletmeleri - Karabük
YALÇIN, İlhan	Hekimhan - Hasançelebi Sahasının Manyetik Etüdü	Jeofizikçi, M.T.A.E. - Ankara
VARAK, Baki	Düşük Tenörlü Kolemanit Cevherinin Flotasyon Yolu İle Zenginleştirilmesi	Asst. Profesör, O.D.T.Ü. - Ankar»

Soyadı, Adı	Tebliğin Başlığı	Görev ve Kuruluşu
YAVUZEL, İbrahim	Keçiborlu Kükürt Fabrikasına Ait Artıkların Zenginleştirilmesi	Kimyager, M.T.A.E. - Ankara
YAVUZEL, İbrahim	Çayeli Bakır - Çinko Cevherlerinin Flotasyon Yolu İle Zenginleştirilmesi	Kimyager, M.T.A.E. - Ankara
YEŞİLYURT, Fevzi	Hasançelebi Demir Ham Cevherinin Teknolojik Etüdü	Kimya Y. Müh., M.T.A.E. - Ankara

TEBLİĞLERİN KURULUŞLARA GÖRS DAĞILIMI

Kuruluşun İsmi	Katılma Tebliğ Sayısı
Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü - Ankara	15
Orta Doğu Teknik Üniversitesi - Ankara	9
istanbul Teknik Üniversitesi - istanbul	7
Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu - Ankara	4
Nükleer Araştırma Merkezi - Ankara	3
Hacettepe Üniversitesi - Ankara	2
İSGÜM, Çalışma Bakanlığı - Ankara	2
Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı - Ankara	1
Devlet Plânlama Teşkilâtı - Ankara	1
Türkiye Demir ve Çelik İşletmeleri - Karabük	1
Diğerleri (Serbest)	5