

RİZE - ÇAYELİ - MADENKÖY
BAKIR-ÇİNKO-KURŞUN
KOMPLEKS SÜLFÜRLÜ
CEVHERİNİN FLOTASYONLA
ZENGİNLEŞTİRİLMESİNDE YENİ BİR
YÖNTEM : SO₂-SICAK
FLOTASYON

Hüseyin UZUN(*)
Barbaros ÇEVİRMEN (**)

ÖZET

Bu çalışmada, Çayeli - Madenköy kompleks Cu - Zn - Pb sülfürlü cevheri üzerinde yapılan seçimli flotasyon çalışmaları anlatılmaktadır.

Uygulanan yeni yöntem iki ana basamaktan oluşmaktadır. İlk basamakta bakır iyonları tarafından aktive edilmiş olan çinko mineralleri flotasyon pülpünün SO₂ çözeltisi ile kondüsyonlanması sonucu batırılmakta, daha sonra bastırılan çinko mineralleri bakır flotasyon artığının 60 °C de kondüsyonlanmasından sonra kazanılmaktadır.

Bakır flotasyonunda yüksek seçimlilik özelliği dolayısıyla ditiyofosfat tipi kollektör kullanılırken çinko flotasyonunda uzun zincirli ditiyokarbonat tipi kollektörlerin kullanılması yüksek verim eldesi yönünden gerekli olmuştur.

<*) Kimya Yük. Müh., Teknoloji Dairesi, MTA; ANKARA.

(**) Maden Yük. Müh., Teknoloji Dairesi, MTA; ANKARA.

1. GİRİŞ

Türkiye'nin kuzeydoğu kıyısı boyunca uzanan ve «Karadeniz Bakır Kuşağı» olarak bilinen bakır yataklarının pek çoğu kompleks yapılıdır. Bu yataklarda bakır dışında var olan esas elementler çinko ve kurşun olup kadmiyum, kobalt ve gümüş de taşlanmaktadır.

Oluşum bakımından Japonya'daki «Kuroko» tipi yataklara benzerlik gösteren Çayeli yatağında iki ana tip masif sülfürlü cevher bulunduğu bilinmektedir. Bunlardan ilki «sarı cevher», ikincisi ise «siyah cevher» olarak adlandırılmaktadır. Sarı cevher genel olarak pirit (FeS_2), kalkopirit (CuFeS_2) ve az miktarda sfalerü ($\text{Zn}(\text{Fe})\text{S}$) içermektedir. Kompleks sülfürlü cevherler için genel olarak siyah cevher terimi kullanılmakta olup siyah cevher esas olarak sfalerit, kalkopirit ve piritle birlikte tetrahedrit (Cu,Fe,Zn,-Ag), Sb_4S_{13} , tennantit (Cu,Fe,Zn,Ag), bornit ($\text{Cu}_5\text{FeS}_{11}$), kcvellin (CuS) ve galen (PbS) içermektedir. Her iki cevher tipinde var olan gang mineralleri ise kuvars (SiO_2), barit (BaSO_4), kalsit (CaCO_3) ile bazı karbonatlar ve kil mineralleridir.

M.T.A. Enstitüsü tarafından yayınlanmış olan en son verilere göre Çayeli - Madenköy cevher yatağında 30.000.000 ton'luk bir cevher rezervinin bulunduğu bilinmektedir. Yatağın ortalama tenörleri % 2.88 Cu, % 4.34 Zn, % 0.11 Pb ve % 0.0179 Cd olup buna göre hesaplanan metal eşdeğerleri yaklaşık olarak aşağıda verilmektedir (1).

Metalik Bakır	:	866 000 ton
Metalik Çinko	:	1305 000 ton
Metalik Kurşun	, :	32 000 ton
Metalik Kadmiyum	:	5 380 ton

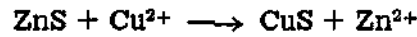
Şimdiye kadar Çayeli cevheri üzerinde yapılan konvansiyonel flotasyon çalışmaları, bakır ve çinko minerallerinin çok ince, disémine ve grift bir yapıya sahip olması nedeniyle kollektif flotasyon aşamasından ileriye gidememiştir. Çalışmalar sırasında karşılaşılan en büyük güçlük çok ince bir öğütmenin gerekli oluşu ve bakır devresinde çinko minerallerinin yeterince bastırılmamasıdır. Daha sonra yapılan çalışmalar Cu-Zn kollektif konsantreleri üretimine yöneltilmiş, fakat bu da yalnız bakırın endüstriyel kullanımını sağlayabilirken çinko ve diğer kıymetli elementlerin pi-

rometalurjik işlemler sırasında kaybedilmesine yolaçmış ve ekonomik olmamıştır.

Yapılan çalışmanın amacı, bakır flotasyonu devresinde çinko minerallerinin etkin bir biçimde bastırılması ve bakır devresi artığından çinko minerallerinin kazanılmasıdır.

Bilindiği gibi, sfaleritin doğal olarak aktifleşmeye yatkın olması özelliği, kompleks sülfürlü cevherlerin flotasyonla zenginleştirilmesinde büyük sorunlara yolaçmaktadır. Herhangi bir yolla aktifleştirilmemiş olan sfaleritin tiol tipi kollektörlere cevap vermeyeceği bilinmektedir. Ancak, cevher içinde meydana gelen oksidasyon prosesleri ve cevherin patlatmadan itibaren konsantratöre varıncaya kadar geçen zaman içindeki oksidasyonu sonucunda sfalerit minerallerinin bir kısmı yeterince aktifleşmekte ve bakır mineralleri ile birlikte aynı devrede yüzmektedir (2).

Sfalerit genel olarak Cu(II) iyonlarıyla ve diğer ağır metal katyonlarıyla aktifleştirilmektedir (3). Cu(II) iyonları tarafından meydana getirilen aktivasyon aşağıdaki tepkimeye göre ortaya çıkmaktadır.



Bakır devresinde yüzen çinko minerallerine engel olmak amacıyla çeşitli pasifleştiriciler kullanılmaktadır.

Gaudin ve Rehberder'e göre, bakır tarafından aktifleştirilmiş olan sfaleritin siyanürle pasifleştirilmesi siyanürün bakır iyonlarıyla oluşturduğu komplekslere bağlanmaktadır (3). Wark ve Cox ise, siyanürün sfalerit yüzeyinde direk olarak etkin olduğunu belirtmektedirler. Diğer taraftan Kuznetsova ve Mitrofanov, düşük CN konsantrasyonlarında siyanür iyonlarının sfalerit yüzeyinde adsorbe olduğundan söz etmektedirler.

Sfaleritin çinko tuzları tarafından pasifleştirilmesi üzerinde Idelson da çalışmış ve sfaleritin bastırıldığı pH değerinin çözeltide çinko hidroksitin oluşmaya başladığı pH değeri olduğunu saptamıştır. Solozhenkin ve Vasyukkevitch siyanür - çinko tuzları kombinasyonunun sfaleritin pasifleştirilmesi üzerindeki etkilerini araştırmışlardır.

Elde ettikleri bulgulara göre, sfaleritin bastırılışı ortaya çıkan $Zn(CN)_2$ bileşiği nedeniyle olmakta, yüksek pH değerlerinde ise bastırıcı rolünü $Zn(OH)_2$ oynamaktadır.

Sfalerit mineralleri ayrıca bisülfid, sülfid ve kükürt dioksit tarafından da pasifleştirilmektedir. Winkler'e göre, çinko minerallerinin bastırılmasının nedeni ortaya çıkan hidrofilik karakterli çinko sülfittir.

Beyzavi, kükürt dioksitin sfalerit ve pirit mineralleri üzerinde, ki etkilerini bu mineraller üzerinde oluşan ve çözünürlüğü çok düşük olan metal sülfidlerine bağlamaktadır (4).

* Sıcak flotasyonun Çayeli cevheri için başarılı olduğu görülmektedir. Bu konuda Beyzavi, kükürt dioksitin sıcak pülpde farklı mineraller üzerinde farklı adsorpsiyon karakteristikleri gösterdiğini ve sfalerit ve pirit üzerindeki kollektör filmlerinin farklı stabiliteye sahip olduklarını belirtmektedir. •

2. LABORATUVAR ÇALIŞMALARI

Tablo 1

Cu	14.47	Al_2O_3	2.25
Zn	11.69	CaO	0.25
Pb	0.80	S	33.65
Cd	0.063	Sb	0.42
As	0.25	Ba	4.00
Fe	24.15	Ag	160 g/t
SiO_2	4.35		

Yapılan mineralojik analiz sonunda cevherde esas olarak sfalerit, kalkopirit ve pirit bulunduğu, diğer metalik minerallerin ise bornit, tetrahedrit ve markazit olduğu anlaşılmıştır. Gang mineralleri olarak kalsit, barit, kuvars ve kil minerallerinin varlığı da ayrıca saptanmıştır. Sülfürlü minerallerin içice büyüme gösterdiği, iri tanelerden (1 mm) çok ince (5 mikron) tanelere kadar değişen kristallerin var olduğu, piritin kısmen jel yapılı ve sfalerit - kalkopirit sokulmaları gösterdiği, kalkopiritin ayrıntılar halinde bulunduğu saptanmıştır.

Mineralojik ve kimyasal analizler, testlerde kullanılan numunenin cevher yatağın mineralojik olarak temsil ettiğini ancak element tenörleri açısından yatağın ortalama tenörlerinden farklılık gösterdiğini ortaya koymuştur.

Galeriden getirilen siyah cevher, flotasyon deneylerinde kullanılmak amacıyla bir seri kırma - eleme işleminden geçirilerek -2 mm. ye indirilmiş ve 1 kg.lık deney numuneleri haline getirilmiştir.

3. AYIRAÇLAR VE DENEY DÜZENİ

Bastıncı ayıraç (reaktif) olarak kullanılan sodyum siyanür (NaCN), çinko sülfat (ZnSO_4), sodyum bisülfid (NaHSO_3) ile kolektör olarak kullanılan sodyum dietil ditiyofosfat (AF-208), potasyum amil ksantat (K.A.X.) ve sodyum isopropil ksantat (S.I.P.X.) konsantrasyonları % 1 -10 arasında değişen sulu çözeltiler durumunda kullanılmışlardır.

Besleme ve kontrol zorlukları nedeniyle, kükürt dioksit gazı (SO_2) flotasyon hücresine gaz olarak beslenmemiş, bunun yerine SO_2 - çözeltisi halinde kullanılmıştır. SO_2 - çözeltisini hazırlamak amacıyla seramik Rashig halkalarıyla doldurulmuş bir dolgulu gaz absorpsiyonu kolonu kullanılmıştır (Şekil. 1). Kullanılan SO_2 - çözeltisinin pH değeri 1.2 olarak sağlanmış, kullanılan gaz miktarı Şekil 2'de verilen bağıntıdan hesaplanmıştır.

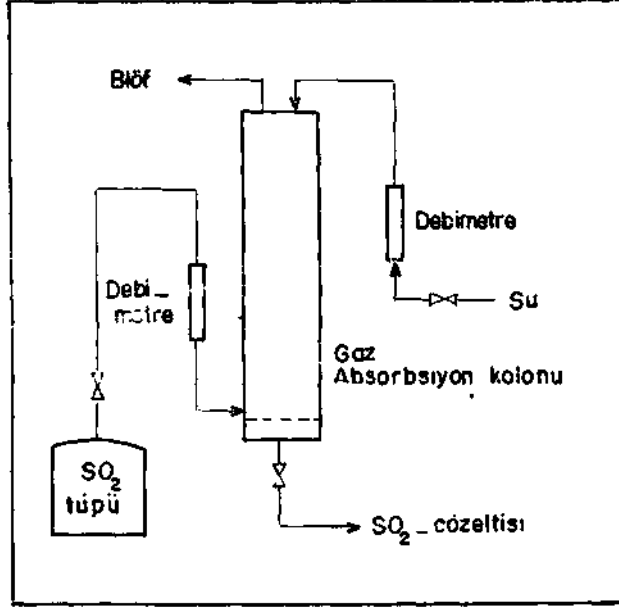
Çeşitli kademelerde pülpün pH değerini ayarlamak için ucuz ve etkin oluşu nedeniyle kireç (CaO) ve sülfürik asit (H_2SO_4) kullanılmıştır.

Sıcak flotasyon deneylerinde flotasyon hücresi bir su banyosu içine oturtulmuştur.

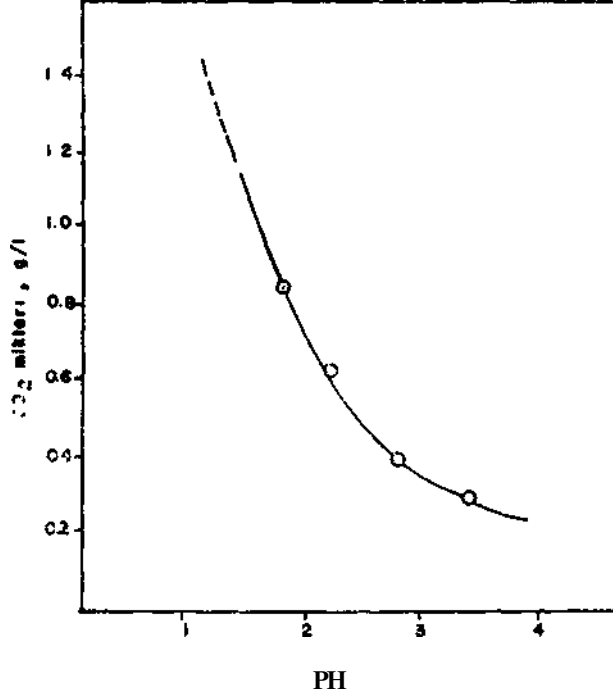
Bakır, çinko ve demir analizleri atomik absorpsiyon spektrofotometresiyle yapılmıştır.

4. TEST YÖNTEMİ

Flotasyon deneylerinin amacı, bakır verimini maksimum düzeyde tutarken bakır devresinde yüzmeye çalışan sfalerit için et-



Şekil. 1 — SO₂ - Absorbsiyon Kolonu



Şekil. 2 — SO₂ - Çözeltisinin pH Değeri ile SO₂ Miktarı Arasındaki Bağntı.

kin bir pasifleştirici bulmak, bakır devresinde bastırılmış olan sfa-
leriti bakır devresi artığından en yüksek verim ve tenörle kazan-
maktır.

Flotasyon deneyleri öncesinde, daha önce hazırlanan 1 kg.lık
(-2 mm) deney numuneleri laboratuvar tipi çubuklu değirmende
ağırlıkça 1/1 katı/çeşme suyu oranında öğütülmüştür. Çubuklu de-
ğirmende, çapları 1.5-2.5 cm arasında değişen ve toplam ağırlığı
yaklaşık 17 kg olan demir çubuklar kullanılmıştır. Çubuklu değir-
mende yapılan öğütme testleri sonunda elde edilen elek analizi so-
nuçları Tablo. 2'de verilmektedir.

Tablo 2 : öğütülmüş Şarj Numunelerinin Tane iriliği Dağılımı

Tane iriliği (Meş)	% Kümülatif Elek Altı				
	5	10	15	20	25
100	100				
150	99.2	100			
200	72.7	96.3	100	100	100
270	53.0	77.4	94.5	98.9	99.8
.325	42.8	61.5	82.0	93.3	98.4
400	36.2	49.5	65.9	81.8	91.6
-400	29.8	40.3	49.6	69.1	80.8

Deneyle sırasında gerektiğinde tekrar öğütme de uygulanmış-
tır, öğütülen şarj numuneleri flotasyon hücresine alındıktan son-
ra, eklenecek reaktifler aynı hücrede ilave edilmişlerdir. Kullanı-
lan ayıraçların pülpe ilave ediliş sırası pH - modif ikatörleri, çinko
bastırıcıları (Cu - devresine), aktif leştiriciler (Zn - devresine), kol-
lektörler ve köpürtücüler biçimindedir. Kondüsyonlama süreleri
1-60 dakika arasında değişmektedir.

Çeşme suyu kullanılarak yapılan flotasyon deneylerinde Den-
ver firmasının D -1 tipi flotasyon makinası kullanılmış olup baş-
langıçtaki pülp yoğunluğu % 35 katı (ağırlıkça) olacak biçimde

ayarlanmıştır. Flotasyon sırasında oluşan köpük her 3 saniyede bir defa sıyrılarak deneyler arasında uyum sağlanmaya çalışılmıştır.

Flotasyon sonucu elde edilen ürünler Cu ve Zn yönünden analiz edilmiş, verim ve tenörler çeşitli parametrelerin fonksiyonu olarak grafiğe geçirilmiştir. Çayeli cevherine uygulanan seçimli flotasyonda en iyi çalışma koşullarını ve sonuçları elde etmek amacıyla denenen parametreler aşağıda verilmektedir :

- 1) Sfalerit için bastına ayıraçlar
 - a) NaHSO_3 : 200, 500, 1000, 2000 g/t (pH 6.5 ve 9.5 değerlerinde)
 - b) NaCN : 20,50,100,200 g/t
 ZnSO_4 : 20,50,150,200 g/t
 - c) SO_2 - çözeltisi, (pH 1.2) : 25, 50, 100, 150, 300, 600 l/t (pH 6.5 ve 9.5 değerlerinde)
- 2) Kondüsyon Süresi
 - a) Ca(OH)_2 : 3,10,20 dakika
 - b) SO_2 - çözeltisi : 3,6,10,20 dakika
 - c) Kollektor : 3,6 dakika
- 3) Kollektor Miktan
 - a) AF-208: 10,20,50,80,100,150 g/t
 - b) K.A.X. : 100,200 g/t
 - c) S.I.P.J.X. : 50,100,150 g/t
- 4) Aktifleyici Miktarı
 - a) CuSO_4 : 100,150,200 g/t
- 5) Pülp Sıcaklığı
T: 20,60,70 °C
- 6) Tane İriligi
 - a) % 80 -100 mikron
 - b) % 80 - 90 mikron
 - c) % 80 - 63 mikron

5. SONUÇLAR

5.1. SFALERİT BASTIRICISI OLARAK NaHSO₃

Sfalerit bastırıcısı olarak NaHSO₃'ün kullanılmasıyla ulaşılan en ideal çalışma koşulları ve metalurjik sonuçlar Tablo. 3 ve Şekil. 3'te verilmektedir. Burada tamamı gösterilmeyen sonuçlara göre :

1) NaHSO₃ miktarının artmasıyla hem bakır hem de çinko mineralleri bastırılmakta olup, NaHSO₃ miktarı 500 g/t'u geçtiğinde yaptığı etki de oldukça artmaktadır.

2) En iyi sonuçların elde edilebilmesi için ortamın pH değerinin hafif asidik veya nötr olması gerekmektedir.

3) Çinko minerallerinin bastırılmasında uzun kondüsyonlama süreleri daha etkin olup optimum süre 10 dakika olarak saptanmıştır.

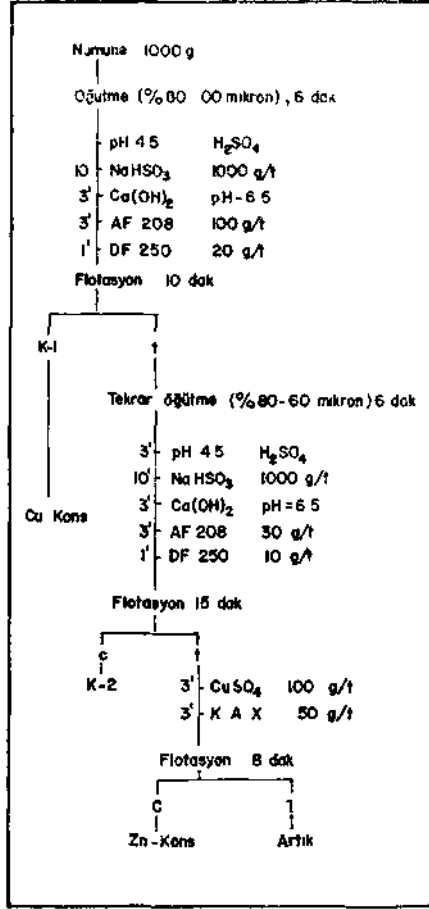
4) NaHSO₃ bakır - çinko ayırımında etkin olmakla birlikte yeterli selektivite elde edilemediği için doyurucu bir çinko konsantresi elde edilememiştir.

Tablo. 3 — NaHSO₃/in Sfalerit Bastırıcısı Olarak Kullanılmasıyla Ulaşılan Sonuçlar

Ürünler	%Ağ.	Tenor, %		Verim, %	
		Cu	Zn	Cu	Zn
Şarj	100.00	14.81	12.07	100.00	100.00
Toplam Cu-Kons.	56.60	23.16	5.64	88.50	26.40
Cu-Kons. 1	24.90	22.26	3.03	37.40	6.20
Cu-Kons. 2	31.70	23.87	7.07	51.10	20.20
Zn - Kons.	35.90	4.61	24.55	11.20	73.00
Artık	7.50	0.62	0.88	0.30	0.60

5.2. SFALERİT BASTIRICISI OLARAK NaCN

Sfaleritin bastırılmasında NaCN'ün esas bastırıcıya **ayırıcı** (reaktif) olarak kullanıldığı **bir seri flotasyon deneyi yapılmıştır. Bu**



Şekil. 3 — NaHSO₃ Sfalerit Bastırıcısı Olarak Kullanıldığında Uygulanan Akım Şeması.

Test No 105		
1. Cu Flot	2. Cu Flot	Zn Flot
pH 9.5 Ca(OH) ₂	pH 9.5 Ca(OH) ₂	pH 11.0 Ca(OH) ₂
NaCN 50 g/t	NaCN 50 g/t	CuSO ₄ 100 g/t
ZnSO ₄ 150 g/t	ZnSO ₄ 105 g/t	K A X 110 g/t
AF 208 100 g/t	AF 208 50 g/t	DF 250 30 g/t
DF 250 20 g/t	DF 250 10 g/t	
Flot süresi: 10 dak	Flot süresi: 15 dak	Flot süresi: 24 dak
Test No 108		
pH 9.5 Ca(OH) ₂	pH 4.5 H ₂ SO ₄	pH 11.0 Ca(OH) ₂
NaCN 50 g/t	NaHSO ₃ 1 kg/t	CuSO ₄ 100 g/t
ZnSO ₄ 150 g/t	pH 6.5 Ca(OH) ₂	K A X 50 g/t
AF 208 100 g/t	AF 208 50 g/t	
DF 250 20 g/t	DF 250 10 g/t	
Flot süresi: 10 dak	Flot süresi: 15 dak	Flot süresi: 8 dak
Test No 109		
pH 4.5 H ₂ SO ₄	pH 9.5 Ca(OH) ₂	pH 11.0 Ca(OH) ₂
NaHSO ₃ 1 kg/t	NaCN 50 g/t	CuSO ₄ 100 g/t
pH 6.5 Ca(OH) ₂	ZnSO ₄ 150 g/t	K A X 50 g/t
AF 208 100 g/t	AF 208 50 g/t	
DF 250 20 g/t	DF 250 10 g/t	
Flot süresi: 10 dak	Flot süresi: 15 dak	Flot süresi: 8 dak
Test No 110		
pH 9.5 Ca(OH) ₂	pH 9.5 Ca(OH) ₂	pH 11.0 Ca(OH) ₂
NaCN 50 g/t	NaHSO ₃ 1 kg/t	CuSO ₄ 100 g/t
ZnSO ₄ 150 g/t	AF 208 50 g/t	K A X 50 g/t
AF 208 100 g/t	DF 250 10 g/t	DF 250 10 g/t
DF 250 20 g/t		
Flot süresi: 10 dak	Flot süresi: 15 dak	Flot süresi: 8 dak

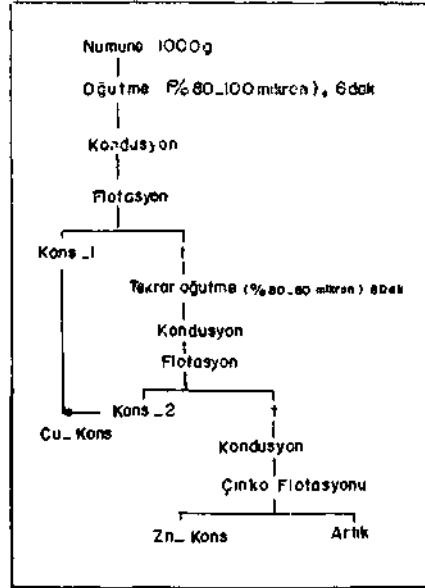
Tablo. 4 — NaCN Esas Sfaient Bastırıcısı Olarak Kullanıldığında Uygulanan Deneysel Koşullar.

deneylerde NaCN ya tekbaşına veya ZnSO₄* ya da NaHSO₃ ile birlikte kullanılmıştır. Elde edilen en ideal çalışma koşulları ile metalurjik sonuçlar Tablo. 4,5 ve Şekil. 4'te verilmektedir.

Özet olarak, NaCN'un çinko mineralleri yanında bakır minerallerini de bir dereceye kadar bastırdığı, miktarının 100 g/t'u geçmesi durumunda bakır üzerindeki bastırıcı etkisinin oldukça art-

Test No.105					
Ürünler	%Ağ	Tenör, %		Verim %	
		Cu	Zn	Cu	Zn
Şarj	100	15.03	11.24	100	100
T.Cu.K	58.1	23.32	8.54	90.1	44.1
K.1	36.3	24.55	8.45	59.6	27.4
K.2	21.6	21.24	8.70	30.5	10.7
Zn.K	25.6	4.93	23.20	8.5	52.8
Artık	16.3	1.24	2.07	1.4	3.1
Test No. 107					
Şarj	100	13.07	11.59	100	100
T.Cu.K	50.3	23.93	8.69	85.7	37.4
K.1	33.3	23.02	8.98	56.5	25.3
K.2	17.0	24.13	8.31	29.2	12.1
Zn.K	25.0	7.11	27.73	12.7	59.4
Artık	24.7	0.07	1.50	1.6	3.2
Test No. 109					
Şarj	100	11.57	11.43	100	100
T.Cu.K	33.7	27.21	5.83	62.5	17.2
K.1	13.4	20.50	3.90	27.3	4.6
K.2	20.3	23.44	7.11	35.2	12.6
Zn.K	38.0	13.25	24.01	34.3	79.8
Artık	26.3	1.63	1.19	3.2	3.0
Test No. 110					
Şarj	100	14.36	11.98	100	100
T.Cu.K	49.9	22.90	9.79	80.3	40.6
K.1	29.0	21.89	12.86	44.2	31.1
K.2	20.9	24.79	5.42	36.1	9.5
Zn.K	25.6	9.82	26.47	17.5	53.5
Artık	24.5	1.28	1.41	2.2	2.9

Tablo. 5 — NaCN Esas Sflerit Bastırıcısı Olarak Kullanıldığında Elde Edilen Metalurjik Sonuçlar.



Şekil. 4 — NaCN Esas Sflerit Bastırıcısı Olarak Kullanıldığında Uygulanan Akım Şeması.

tığı gözlenmektedir. Bu nedenle, artıktaki kalan bakırın miktarını düşürmek oldukça zorlaşmaktadır. Diğer taraftan, NaCN bakır ve çinko minerallerinin selektif olarak ayrılmasında kesin bir sonuç vermemekte, ayrıca sekonder bakır minerallerini çözündürme eğilimi de göstermektedir. Bu da ortamda oluşan bakır iyonları tarafından çinko minerallerinin aktive edilmesine neden olmaktadır ve seJektiviteyi düşürmektedir.

NaCN-ZnSO₄ kombinezonunun da çinko mineralleri yanında bakır minerallerini de bastırıldığı görülmektedir. NaHSO₃, NaCN ve ZnSO₄ kombinezonlarının da yalnız NaHSCVin tek başına kullanılmasından daha iyi sonuçlar vermediği ve seçilemeyeceği anlaşılmaktadır.

5.3. SFALERİT BASTIRICISI OLARAK SO₂ - ÇÖZELTİSİ

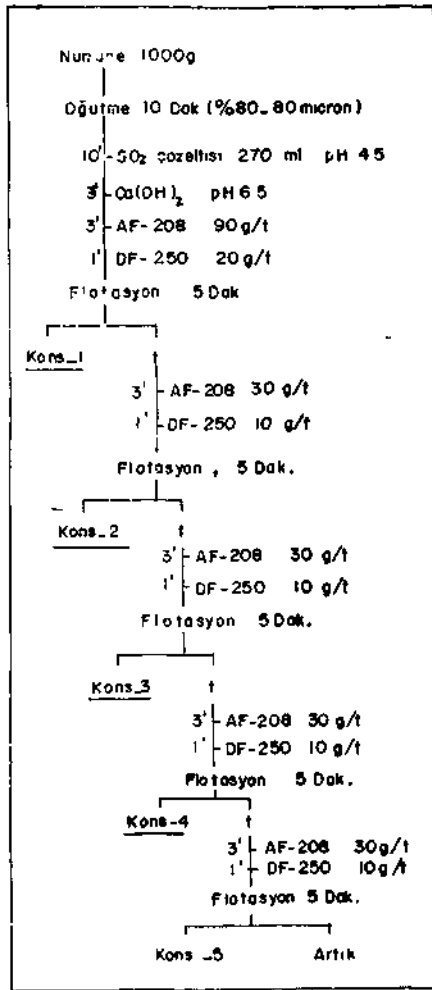
5.3.1. SO₂ - Çözeltisinin Etkisinin Araştırılması

Cu-Zn selektivitesi üzerinde SO₂ - çözeltisinin etkilerini araştırmak amacıyla ön testler yapılmıştır. Deney koşulları ve elde edilen sonuçlar Tablo. 6 ve Şekil. 5'te verilmektedir.

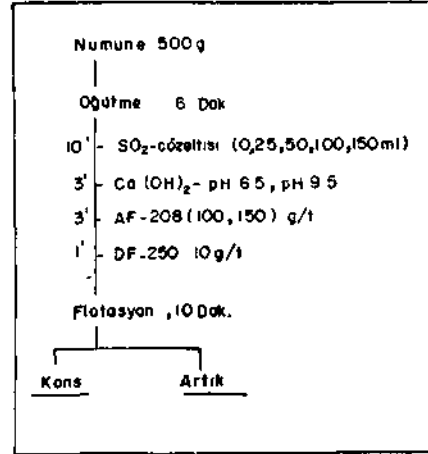
Yapılan deneyler sonucunda, SO₂ - çözeltisinin bakır-çinko ayırımı üzerinde pozitif etki yaptığı anlaşılmaktadır. Konsantrelerin tenor ve verimleri gözönünde bulundurulduğunda, SO₂-çözeltisinin basamaklı öğütmeyi takiben kademeli olarak verilmesi uygun bulunmuştur. Bu uygulamayla bakır verimi % 77.2'den % 90.7 aşamasına ulaşmaktadır.

Tablo. 6 — SO₂ - Çözeltisinin Kademeli Olarak Verilmesiyle Ulaşılan Metalurjik Sonuçlar

ürünler	%Ağ.	Tenor, %		Verim, %	
		Cu	Zn	Cu	Zn
Şarj	100.00	15.19	11.65	100	100
Kons. 1	6.2	29.98	3.26	12.2	1.7
Kons. 2	11.0	30.97	3.62	22.4	3.4
Kons. 3	23.1	28.00	4.71	42.6	9.3
Kons. 4	13.8	15.41	12.18	14.0	14.4
Kons. 5	3.6	8.22	19.63	1.9	6.1
Artık	42.3	2.44	17.90	6.9	65.1
Kons. 1 / Kons. 3	40.3	29.11	4.19	77.2	14.4



Şekil. 5 —SO₂ Çözeltisinin Kademeli Olarak Verilişine İlişkin Deney Koşulları.



Şekil. 6 —SO₂-Çözeltisi, Ca(OH)₂ ve AF-208 Miktarlarının Saptandığı Deneylere İlişkin Akım Seması.

5.3.2. SO₂, Ca(OH)₂ ve AF - 200 Miktarlarının Etkisi

Yapılan seri deneyler sonunda, SO₂ - çözeltisi (pH 1.2), Ca(OH)₂ ve AF-208 miktarlarının optimum değerleri saptanmıştır. Buna göre, Ca(OH)₂ kullanılmadığı zaman, çinko mineralleri SO₂ tara-

findan bakır minerallerinden daha fazla bastırılmakta ve sonuçta bakır konsantresinin bakır tenörü artarken çinko tenörü düşmektedir. Bir miktar Ca(OH)_2 kullanılarak pH 6.5 olduğunda konsantrelerin tenörleri SO_2 ilâvesinden etkilenmemekte ancak, 25 mi SO_2 - çözeltisi ilâvesinden itibaren bakır veriminin hızla arttığı görülmektedir. Ca(OH)_2 miktarı artırılarak pH 9.5'a getirildiğinde bakır ve çinko SO_2 - çözeltisi ilâvesiyle kuvvetle bastırılmaktadır. Bu çalışmalar sonucunda optimum pH değerinin 6.5, SO_2 - çözeltisi miktarının da 200 - 300 l/t ve AF - 208 miktarının da 150 g/t olduğu saptanmıştır. Deney koşulları ve metalurjik sonuçlar grafik olarak Şekil. 6 ve 7'de verilmektedir.

5.3.3. SO_2 , Ca(OH)_2 ve AF -208'in Kondüsyon Sürelerinin Etkisi

Yapılan testler sonucunda AF-208'in kondüsyon süresini değiştirmenin flotasyonun sonuçları üzerinde önemli bir etki yapmadığı, SO_2 - çözeltisini 10 dakika, Ca(OH)_2 'in ise 20 dakika üzerinde kondüsyonlanması gerektiği anlaşılmıştır. Deney koşulları ve metalurjik sonuçlar Tablo. 7'de verilmektedir.

Tablo. 7 — Ayıraç ^Reaktif) Kondüsyon Süreleri ve Metalurjik Sonuçları

Ayıraç	Kondüsyon Süresi	Tenor, %		Verim, %	
		Cu	Zn	Cu	Zn
S,C,A	3,3,3	27.6	4.7	82.2	19.1
S,C,A	6,3,3	28.4	4.6	80.6	15.8
S,C,A,	10,3,3	26,6	5.3	87.8	20.5
S,C,A	20,3,3	27.0	5.3	83.7	20.7
S,C,A	10,10,3	27.6	5.5	85.2	21.7
SAA	10,20,3	25.4	4.8	86.6	22.6
SAA	10,20,6	21.8	6.0	94.2	34.2
S,C,A	10,10,6	24.4	5.7	87.3	27.1

6. ORTA ÜRÜNLERDE KALAN BAKIR VE ÇİNKO MİNERALLERİNİN TOPLANMASI AMACIYLA YAPILAN YÜKSEK SICAKLIK FLOTASYONU

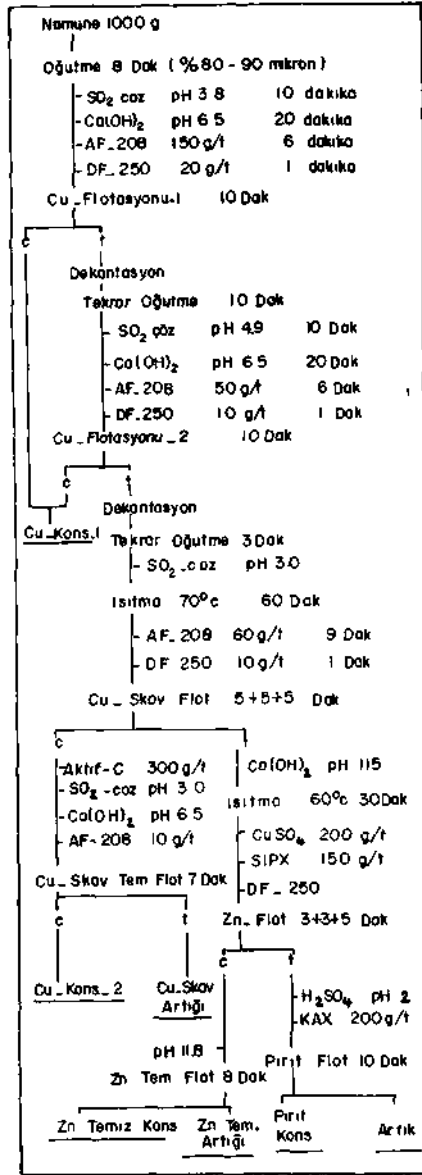
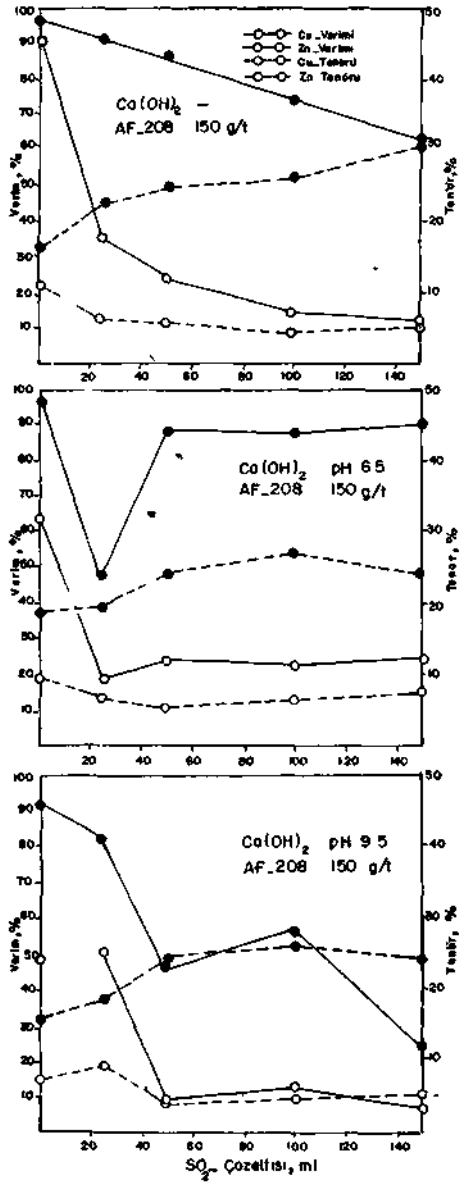
Orta ürünlerde kalan bakır ve çinko minerallerinin toplanması amacıyla iki ayrı alternatif çalışma yapılmıştır. Çinkonun toplanmasını hedefleyen ilk çalışmada flotasyon pülpü 60 °S'de 30 dakika, bakırın toplanmasını amaçlayan ikinci çalışmada ise flotasyon pülpü 70 °C'de 30 dakika süreyle kondüsyonlanmıştır. Çinko flotasyonunda CuSO_4 aktivasyonunu takiben K.A.X, bakır flotasyonunda ise AF - 208 kollektör olarak kullanılmışlardır. İki alternatifli olarak yapılan deneyler sonunda orta ürünlerde kalan bakırın çinkodan daha başarılı olarak toplanabileceği anlaşılmıştır (Tablo. 8). Ancak, bakırın toplanması alternatifinde bile hâlâ bazı sorunların kaldığı anlaşılmaktadır.

Tablo. 8 — Orta Üründen Kazanılan Bakır ve Çinkonun Verimlerinin Karşılaştırılması.

ürünler	Tenor ‰		Verim ‰	
	Cu	Zn	Cu	Zn
Çinkodan Arıtılmış Konsantre	9.46	24.13	3.3	10.2
Bakırdan Arıtılmış Konsantre	18.28	16.0	3.0	3.3

7. BAKIR SKAVENJ KONSANTRESİNİN YÜKSEK SICAKLIKTA SO_2 - ÇÖZELTİSİ İLE TEMİZLENMESİ

Bakır konsantresinin verimini artırmak amacıyla, bakır skavenj konsantresi SO_2 yardımıyla temizlenmeye çalışılmıştır. Deney koşulları ve metalurjik sonuçları Şekil. 8 ve Tablo. 9'da verilen çalışma sonunda, bakır konsantresi toplam veriminin bu yöntemle % 10 oranında arttırılabileceği görülmüştür. 70 °C'de 60 dakika süreyle yapılan SO_2 - kondüsyonunun bakır skavenj flotasyonunda optimum olduğu ve sfalerit yüzeyinde bulunan kollektörün bu koşullar altında başarıyla desorbe edildiği anlaşılmıştır. Aktif karbonun ise sfalerit yüzeyinde arta kalan kollektörü bir dereceye kadar uzaklaştırabileceği görülmektedir.



Şekil 8 — SO_2 - Çözeltisi ve Sıcak Flotasyon Uygulamasına Ait Deney Akım Şeması.

Diğer yandan, çinko flotasyonunda pülpün 60 °C'de ve pH 11.5'da 30 dakika süreyle kondüsyonlanmasıyla selektif bir çinko konsantrasyonunun elde edilebileceği ve piritin atıkta bırakılabileceği anlaşılmıştır. Bu yöntem yardımıyla, tenor ve verimleri açısından doyurucu konsantrasyonların elde edilebileceği görülmektedir.

Tablo. 9 — SOÜ - Çözeltisi ve Yüksek Sıcaklık Flotasyonuna İlişkin Metalurjik Sonuçlar.

Ürünler	%Ağ.	Tenor, %		Verim, %	
		Cu	Zn	Cu	Zn
Şarj	100	13.70	11.01	100	100
Cu-Kons. 1	45.6	23.84	2.95	79.4	12.2
Cu-Kons. 2	6.2	23.22	8.10	10.6	4.6
Toplam Cu-Kons.	51.8	23.77	3.57	90.0	16.8
Zn-Temiz Kons.	17.1	3.38	45.30	4.2	70.4
Pirit Kons.	7.0	1.20	3.07	0.6	2.0
Artık	9.5	0.13	0.28	0.1	0.2
Cu-Skav. Artığı	3.6	16.10	12.18	4.2	3.9
Zn-Tem. Artığı	11.0	1.12	6.68	0.9	6.7

8. TARTIŞMA

Çayeli kompleks sülfürlü cevheri üzerinde bakır - çinko ayırımını amaçlayan konvansiyonel bastırıcıların etkili olmadığı anlaşılmıştır. NaCN'ün tek başına veya NaCN-ZnSO₄ kombinasyonu halinde kullanılmasıyla çinko mineralleri yanında bakırın da bastırıldığı görülmüştür. NaCN sekonder bakır minerallerini çözmekte ve ortaya çıkan bakır iyonları çinko minerallerini aktifleştirerek Cu-Zn arasındaki selektiviteyi düşürmektedir. Diğer yandan, su kirlenmesine yol açması ve bunu takiben çevre sağlığı ile ilgili sorunlar yaratması nedeniyle NaCN'ün kullanılması yeğlenmemektedir.

NaHSO₃, siyanüre göre daha etkin görünmekle birlikte, çinko mineralleri yanında belli ölçüde bakır minerallerini de bastırması nedeniyle yeterince uygun görülmemektedir.

Çayeli kompleks sülfürlü cevherinden selektif olarak bakır, çinko ve pirit konsantrasyonlarının üretiminde SO_2 - çözeltisi ve yüksek sıcaklık uygulamasının etkin bir proses olduğu anlaşılmaktadır. Basamaklı öğütme ve kademeli olarak SO_2 - çözeltisinin beslenmesi selektivitenin artırılmasını olumlu yönde etkilemektedir.

SO_2 - çözeltisinin sfalerit ve pirit üzerinde gösterdiği bastırıcı etki bu mineraller üzerinde oluşan ve çözünürlüğü son derece düşük olan metal sülfütlere bağlanmaktadır (4). Gerçekte, bütün sülfürlü mineraller SO_2 'den az veya çok etkilenmektedir. Metal sülfütlere mineral yüzeylerinde hidrofilik tabakalar oluşturularak kollektör adsorpsiyonunu, dolayısıyla da flotasyonunu önlemektedirler. Daha önce sfalerit ve pirit yüzeyinde adsorbe olmuş bulunan kollektörlerin selektif olarak desorbe edilmesi ise pülp sıcaklığının kontrol edilmesi, pH ve kondüsyon sürelerinin ayarlanması ile sağlanabilmektedir.

Bazı araştırmacılar, SO_2 'nin pirit yüzeyini sfalerit yüzeyinden daha fazla etkilediğini belirtmektedirler (4). Bu durum, sulu çözeltideki SO_2 molekülünün pirit kristal kafesine kükürt (S) ve oksijen (O) atomları aracılığıyla bağlanarak çift bağ oluşturmasına, sfalerit kristal kafesine bağlanmanın ise sadece oksijen (O) atomu aracılığıyla ve tek bağ oluşturmasına, dolayısıyla pirit yüzeyinde meydana gelen sülfid tabakasının daha sağlam ve kararlı olması şeklinde açıklanmaktadır. Çinko flotasyonunda elde edilen başarı, SO_2 moleküllerinin daha önce $CUSO_4$ tarafından aktive edilmiş sfalerit yüzeyine adsorblanamaması ancak, yalnız pirit mineralleri üzerinde adsorblanmasında bağlanmaktadır.

9. SONUÇ

Çayeli kompleks sülfürlü cevherinin SO_2 - çözeltisi - sıcak flotasyon kombinasyonu ile laboratuvar ölçeğinde yapılan seçimli flotasyonu başarılı olmuştur. Uygulanan bu yöntemde, basamaklı öğütme (başlangıçta % 80 - 90 mikron) ve kademeli SO_2 - çözeltisi ilâvesi uygulanmıştır. Bakır flotasyonu, SO_2 - çözeltisi ile 10 dakika kondüsyonlamayı takiben pH 6.5'ta birbirini izleyen basamaklar halinde sürdürülmüştür. Bakır devresinde ditiyofosfat tipi kollektör (AF-208), çinko ve pirit devrelerinde ise ditiyokarbonat tipi kollektörler (S.I.P.X. ve K.A.X.) kullanılmıştır.

Flotasyon pülpünün 70 °C'de 60 dakika süreyle SO₂ - çözeltisi ile kondüsyonlanmasını takiben toplam bakır verimi % 10 oranında artmaktadır. Diğer yandan, çinko flotasyonu sıcak ortamda yapılmış olup bu aşamada flotasyon pülpü pH 11.5'ta ve 60 °C'de 30 dakika süreyle kondüsyonlanmaktadır.

Bu yöntemin uygulanması sonucunda % 23.77 Cu, % 3.57 Zn içeren bir bakır konsantresi % 90 bakır, % 16.8 çinko verimleriyle, % 45.3 Zn ve % 3.38 Cu içeren bir çinko konsantresi ise % 70.4 çinko, % 4.2 bakır verimleriyle elde edilmiştir. Artık % 0.13 Cu, % 0.28 Zn içermekte olup kayıplar sırasıyla % 0.1 bakır ve % 0.2 çinko mertebesinde kalmaktadır.

Seçimli flotasyonu sonucunda elde edilen bakır ve çinko konsantrelerinin daha sonraki metalurjik işlemler için uygun olduğu görülmektedir. Elde edilen bu sonuçlar, Çayeli kompleks sülfürlü cevherine uygulanan bu yöntemin özellikle «Karadeniz Bakır Kuşağında» bulunan diğer sorunlu cevherlere de başarıyla uygulanabileceğini ve bu yatakların değerlendirilebilmesinin olanaklı olabileceğini göstermesi yönünden oldukça önemlidir.

TEŞEKKÜR

Yazarlar, bu çalışmanın yapılmasında ve kritize edilmesinde yardımları olan J.I.C.A. uzmanı Sayın N. Hayashi'ye teşekkürü borç bilirler.

KAYNAKLAR

- 1 — TURHAN, K., TEMELLİ, G., «Rize - Çayeli - Madenköy I Sahası Bakır - Çinko - Kurşun - Pirit Cevher Yatağı Rezerv Yatağı Raporu», M.T.A. Enstitüsü Rapor No 5781, Ankara, 1976.
- 2 — KROGH, S. R., «Natural Activation of Sphalerite and Possible Deactivation with Thiosulphate and Sulphite», Trans. Instn Min. Metall. (Sect C: Mineral Process. Extr. Metall.), 88, 1979, C 44 - 50.
- 3 — FINKELSTEİN, N. P. and ALLISON, S. A., «The Chemistry of Activation, Deactivation and Depression in the Flotation of Zinc Sulphide : A Review. In Flotation: A.M. Gaudin Mem. Vol., Fuerstenau, M.C., AIME, 1976, 414 - 57.
- 4 — BEYZAVI, A.N., «Untersuchungen über den Einfluss von Schwefeldioxid auf die Flotationseigenschaft Sulfidischer Mineralien Dargestellt am Beispiel das Meggener Sulfiderzes», Erzmetall, 32, 1979, 217-23.

