

SIİRT-MADENKÖY BAKIR CEVHERİNİN FLOTASYON YÖNTEMİYLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

BENEFICATION OF SIİRT-MADENKÖY COPPER ORE BY FLOTATION METHOD

Adnan CEYLAN*

Gülay BULUT**

ÖZET

Bu araştırmada Siirt-Madenköy'den alınan temsili bakır numunesi üzerinde flotasyon deneyleri yapılmıştır. Deneysel çalışmalara esas olan cevher numunesinin kesitleri üzerinde yapılan mikroskopik incelemeler sonucu, cevher bileşiminde; pirit, kalkopirit, sfalerit, galen, hematit, limonit, kalsit ve kuvars minerallerinin bulunduğu tespit edilmiştir. Flotasyon deneylerinde, % 20 bakır içerikli konsantrelerin elde edilmesinin yanı sıra, elde edilen bu konsantrelerin çinko içeriğinin % 4'ün altına düşürülmesi hedeflenmiştir. Bu amaca yönelik olarak, toplayıcı cinsi, miktarı, pH, öğütme boyutu ve çeşitli bastırıcıların flotasyon üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Flotasyon deneylerinde kollektör olarak Aerophine 3418 A (Sodyum izobutil dithiofosfin), KEX (Potasyum Etil Ksantat), Aerofloat 211 (Sodyum izopropildithiofosfat), köpürtücü olarak ise MIBC (Metil izobütil karbinol) kullanılmıştır. Bastırıcı olarak kostik nişasta, sodyum meta bisülfid, sodyum silikat ve çinko sülfatın etkisi araştırılmıştır. Sonuç olarak, toplayıcı cinsi, miktarı ve öğütme boyutunun zenginleştirmeye olan etkisinde, çalışmanın amacına en uygun toplayıcının 50 g/ton miktarında dithiofosfin kökenli Aerophine 3418 A olduğu belirlenmiştir. Malzemenin % 87'sinin 53 µm tane boyutunun altında olduğu öğütme koşullarında yapılan flotasyon deneyleri ile en iyi sonuçlar alınmıştır. Sodyum meta bisülfidin bakır konsantresi içindeki çinkonun bastırılması için en etkin reaktif olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Bakır cevheri, Siirt-Madenköy, kalkopirit flotasyonu, bastırıcılar, kollektörler.

EXTENDED ABSTRACT

Copper ore sample collected from Siirt-Madenköy, was used in experimental studies. The results of microscopic analysis on the samples used in tests showed that the ore contains pyrite, chalcopyrite, sphalerite, galena, hematite, limonite, calcite and quartz.

In the Siirt-Madenköy copper plant Aerophine 3418 A (50 g/ton) is used as collector, as well as zinc sulphate (120 g/ton) and sodium silicate (1000 g/ton) as depressants. In this study, collector type and dosages were investigated. A series of flotation tests were accomplished for obtaining concentrates assaying 20 % copper as well as decreasing the zinc content of concentrate below 4 %. Therefore, the effects of collector type, collector dosages, pH and particle size were investigated. In flotation tests, Aerophine 3418A (Sodium Isobutyl Dithiophosphine), KEX (Potassium Ethyl Xanthate) and Aerofloat 211 (Sodium Isopropyl

Dithiophosphate) were used as collector and MIBC (Methyl Iso Butyl Carbinol) were used as frother. The effects of depressants caustified starch, sodium meta bisulphite, sodium silicate, zinc sulphate were investigated.

As a result of flotation experiments, the best collector type is Aero 3418 A , optimum collector dosage is 50 g/t, and the optimum particle size is below 53 µm. Aerophine 3418 A provides acceptable recoveries and metal contents at pH 12 for copper. Sodium meta bisulphite is more effective depressant compared to zinc sulphate to depress zinc in copper concentrate. When 4000 g/ton meta bi sulphite is used as a depressant, a copper concentrated is produced with 71% recovery and 17.93 % Cu content where zinc content decreases to 3.39 %.

These results could be adapted to plant where zinc sulphate is used to depress zinc, sodium silicate to depress gangue minerals. Alternatively, meta bisulphite could be used in the plant for the depression of zinc.

Keywords: Copper ore, Siirt-Madenköy, chalcopyrite flotation, depressants, collectors.

* Maden Yük. Müh., Park Elektrik Üretim Madencilik A.Ş., SIİRT, adnanceylan1@hotmail.com

** Prof.Dr., İTÜ, Maden Fak., Cevher Hazırlama Müh. Böl., İSTANBUL

Giriş

Flotasyon, cevher hazırlama süreçleri içinde minerallerin yüzey/ara yüzey özelliklerinden yararlanarak, değerli mineralleri değersiz (gang) minerallerden ayırmak amacıyla yaygın olarak kullanılan zenginleştirme yöntemlerinden biridir (Atak, 1990, Gaudin, 1957).

Mineraller flotasyon işlemlerindeki davranışlarına göre, polar olmayan mineraller (grafit, elmas, kü-kürt vb) ağır metallerin sülfürleri (galen, sfalerit, pirit vb), oksitler, silikatlar ve tuzlar olarak sınıflandırılmaktadırlar. Sülfürlü minerallerin flotasyonla zenginleştirilmesinde, anyonik toplayıcılar (ksantatlar, dithiyo-fosfatlar ve merkaptanlar) ve köpürtücü olarak ise çamyacı, kresilik asit, poliglikoller ve alkoller kullanılmaktadır. Bakır cevherlerinde sülfürlü bakır mineralleri olarak kalkopirit, kalkosin, bornit, kovelin, tetraedrit, enargit, oksitli mineralleri olarak malakit, azurit, sülfürlü diğer metal mineralleri olarak pirit, pirotin, markasit ile Pb, Zn, Co, Ni, Mo, Hg, Sb, Bi' un sülfürlü mineralleri, gang mineralleri olarak kuvars, serizit, barit, kalsit bulunur. Sülfürlü minerallerin gerek yantaştan gerek birbirlerinden ayrılmasında en etkin yöntem flotasyondur.

Sülfürlü minerallerin kendi aralarında çok küçük, gang mineralleri ile daha iri boyutlarda serbestleşmeleri durumunda önce kollektif flotasyonla gang mineralleri uzaklaştırılır ve elde edilen kaba konsantre daha küçük boyutlara öğütülerek sülfür mineralleri seçimli flotasyonla birbirinden ayrılırlar. Sülfürlü mineralleri ile yan kayaç arasında iri boyutta serbestleşme olması durumunda, toplu flotasyon seçimli flotasyona göre daha avantajlı olmaktadır. Kaba konsantrenin öğütülmesi sırasında mineral yüzeylerindeki artık reaktifler uzaklaştırılmakta, gerekirse Na₂S ve aktif karbon ilavesi ile de aynı etki oluşturulabilmektedir.

Kalkopirit doğal yüzeylilik özelliği olmasına rağmen endüstride daima sülfhidril kollektörler kullanılarak diğer sülfür minerallerinden ayrılır. Kompleks sülfür minerallerinin flotasyonunda tek bir sülfür minerali yüzey modifiye edici reaktifler ve kollektörün seçimi ile zenginleştirilir (Chander and Khan, 2000).

Çinko sülfat kurşun-çinko, bakır-çinko, kurşun-bakır-çinko cevherlerinin ayrılması sırasında sfaleritin bastırılması için kullanılan başlıca reaktiftir. Pratikte çinko sülfat siyanür ile birlikte kullanılır (Cao ve Liu, 2006, Bulatoviç, 2007).

Sodyum bisülfid, kükürt dioksit gibi sülfö-oksi reaktifler endüstriyel proseslerde, bakır ile aktive

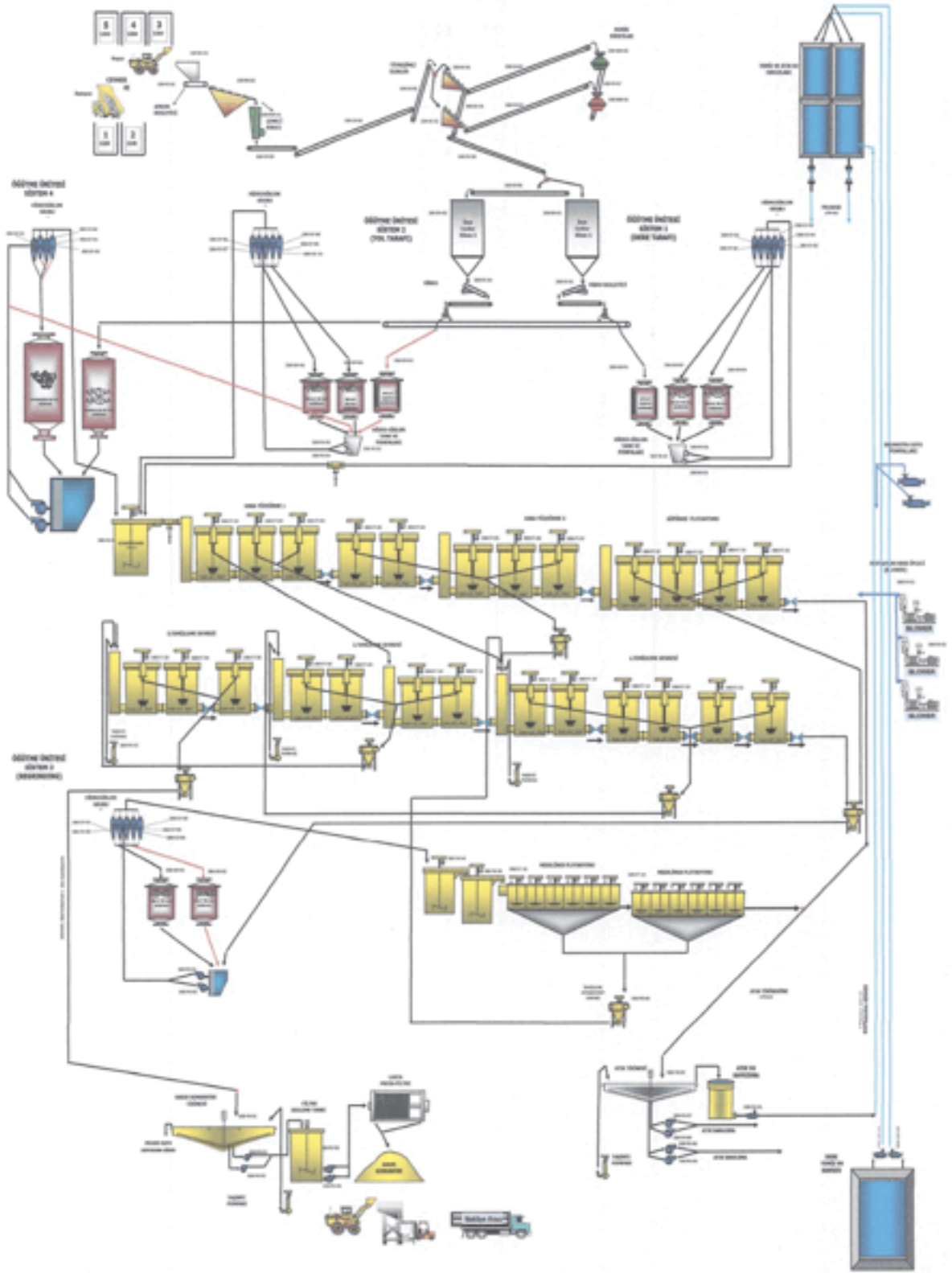
olmuş sfaleritin ve piritin kıymetli sülfür minerallerinden (örneğin; kalkopirit ve galen) selektif olarak basılması için kullanılmaktadır Bu reaktiflerin bastırma mekanizmaları ve mineraller üzerindeki etkileri çeşitli araştırmacılar tarafından açıklanmıştır (Yamamoto, 1980, Khmeleva ve diğ., 2006; Shen ve diğ., 2001; Gül, 2007, Gül ve diğ., 2008).

Polisakkaritler mineral endüstrisinde özellikle demir oksitlerin bastırılmasında, yaklaşık 70 yıldır kullanılmaktadırlar. Son yıllarda farklı sülfür minerallerinin selektif flotasyonunda kullanımı ile ilgili çalışmalar sunulmaktadır (Laskowski, ve diğ., 2007; Laskowki ve Liu, 1999, Bıçak ve diğ., 2007, Bulatoviç, 1999). Ucuz ve çevre açısından toksik etkisi olmayan nişasta ve dekstrin gibi organik maddelerin özellikle pirit üzerinde bastırıcı etki gösterdikleri bilinmektedir (Rath ve diğ., 2000, Bogusz ve diğ., 1997, Boulton ve diğ., 2001).

Siirt-Madenköy'deki bakır zenginleştirme tesisinde bakırın kazanılmasına yönelik olarak kollektör olarak 50 g/ton Aerophine 3418A'nın yanı sıra sfaleriti bastırmak için 120 g/ton çinko sülfat, silikatları bastırmak için 1000 g/ton sodyum silikat kullanılmaktadır. Siirt-Madenköy cevher sahasından alınan yaklaşık % 1,60 Cu içerikli numune ile yapılan seçimli flotasyon deneylerinde, hem yüksek içerikli bir bakır konsantresi üretmek (yaklaşık % 20 Cu), hem de bakır konsantresi içindeki Zn içeriğini düşürmek (% 4'ün altı) amaçlanmıştır. Bu amaca yönelik olarak kollektör cinsi ve miktarı, pH, öğütme boyutu gibi parametrelerin yanı sıra, özellikle konsantrelerdeki Zn içeriğini düşürmek amacıyla birtakım bastırıcıların etkisi incelenmiştir. Böylece temiz bir konsantrenin üretiminin yanı sıra, tesiste halen kullanılan reaktiflerin uygun olup olmadığı da test edilmiştir.

Materyal ve yöntem

Siirt-Madenköy stok sahasından alınan yaklaşık 70 kg cevher numunesinden, mineralojik analiz için numune alındıktan sonra, geri kalanı deneylerde kullanılmak üzere 2 mm altına kırılmıştır. Uygun tane boyutunun tespit edilmesi için numune farklı boyut gruplarına öğütülmüş ve flotasyon deneyleri yapılmıştır. Malzemenin % 87'sinin 53 mikron altında olduğu ($d_{80}=41 \mu m$) öğütme sonunda verim ve içerik açısından en iyi sonuç alınmıştır (Ceylan, 2009). Bundan sonraki deneyler Tablo 1'de boyut dağılımı verilen öğütülmüş numuneler üzerinde yürütülmüştür.



Şekil 1. Siirt-Madenköy bakır işletmesi tesis akım şeması

Tablo 1. Flotasyon Deneylerinde Kullanılan Numunenin Tane Boyut Dağılımı

Boyut (Mikron)	Miktar(%)	Σ Elek Altı (%)
+100	0,4	100,0
-100+74	4,4	99,6
-74+53	8,1	95,2
-53+38	11,0	87,1
-38	76,1	76,1
Toplam	100,0	

Siirt-Madenköy stok sahasından alınan cevher numunesinin, fiziksel özellikleri saptanmış, mineralojik incelemeleri ve kimyasal analizleri gerçekleştirilmiştir. Numunenin kimyasal analizi Tablo 2'de verilmektedir.

Tablo 2. Siirt-Madenköy Numunesinin Kimyasal Analizi

Element	%
Cu	1.60
Pb	0.13
Zn	0.43
Fe	27.65
S	27.22
SiO ₂	20.35

Tablo 2'den görüldüğü üzere cevher % 1.60 Cu, % 0.43 Zn içermektedir.

DeneySEL çalışmalara esas olan cevher numunesinden seçilen örneklerden yapılan kesitlerin mikroskopik incelemeleri sonucu, cevher bileşiminde; pirit, kalkopirit, sfalerit, markasit, pirotin, galen, rutil, hematit, götit, limonit, kalsit, siderit ve kuvars minerallerinin bulunduğu tespit edilmiştir. Pirit, cevher bileşiminde yaygın olarak bulunan ve deformasyon sonucu kataklastik yapı kazanmış yarı şekilli ve şekilsiz taneler halinde 5 mikron ile 2 mm arasında değişen boyutlarda izlenmekte, ortalama boyutları 75 mikron dolayındadır. Bazı örneklerde kalkopirit içerisinde pirit küresel ve kabuksu şekilli, 1 ile 20 mikron arasında değişen taneler halinde koloidal dokular oluşturdukları gözlenmiştir.

Kalkopirit, cevher bileşiminde genellikle kataklastik yapı gösteren pirit tanelerinin boşluklarını dolduran matris yapıcı mineral olarak ayrıca, pirit ile birlikte koloidal yapıda konsantrik ve kabuksu şekillerde eş oluşumlu büyüme gösteren

taneler halinde buldukları gözlenmiştir. Gang mineralleri içinde saçılım halinde izlenen kalkopirit tanelerinin boyutları 5 ile 70 mikron arasında değişmekte ortalama boyutları 20 mikron dolayındadır. Örneklerde sfalerit ile kenetli bir şekilde bulunan kalkopiritin yer yer sfalerit tarafından ornatıldığı ve kalkopirit içerisinde ayrılım ve kapanım halinde izlenen çoğu zaman sfalerit ile birlikte lamelli büyüme gösteren yapılar oluşturdıkları gözlenmiştir. Kalkopirit içerisindeki sfalerit faz boyutlarının 1 ile 50 mikron arasında değiştiği, ortalama boyutlarının ise, 30 mikron dolayında olduğu belirlenmiştir. Numunelerin mineralojik yapılarını gösteren bazı örnekler Şekil 2 ve 3'de verilmektedir.

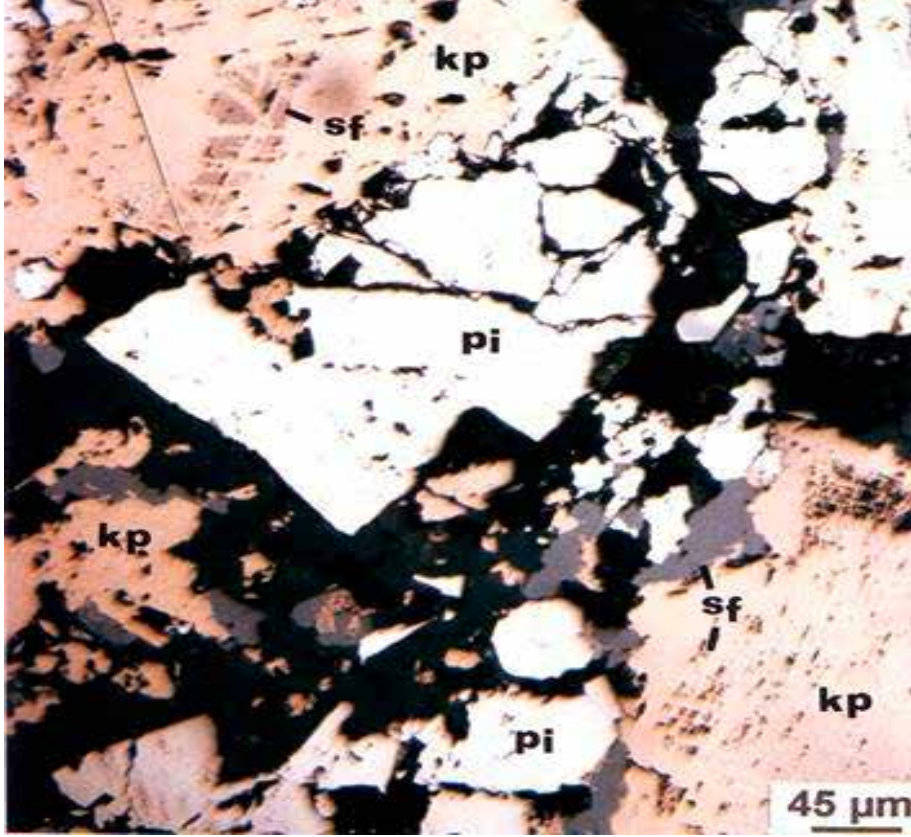
Yüksek bakır, düşük çinko içerikli konsantre üretmek amacıyla yapılan seçimli flotasyon deneylerinde kollektör cinsi, miktarı, flotasyon tane boyutu, bastırıcıların ve pH'nın etkisi incelenmiştir (Ceylan, 2009). Bütün deneylerde pirit artıkta bırakılmış, ayrıca bir pirit konsantresi üretilmemiştir. Elde edilen kaba konsantreler 2 veya 3 kez temizleme işlemlerine tabi tutulmuştur. Deneyler sonunda kurutulan numuneler analiz edilmek üzere Siirt-Madenköy Park Elektrik Üretim Madencilik ve Ticaret A.Ş'nin analiz laboratuvarına gönderilmiş, ürünlerin Cu ve Zn içerikleri belirlenmiştir. Deneylerde izlenen flotasyon deneylerinin genel akım şeması Şekil 4'de verilmektedir.

Deneylerde pilot ölçekli çeneli ve merdaneli kırıcı çapı 19.4 ve boyu 17.3 cm olan laboratuvar tipi bilyalı değirmen, elekler, laboratuvar ölçekli Denver marka flotasyon makinası, 2.5, ve 1.5 litrelik flotasyon hücreleri, İno-Lab 720 marka pH ölçer gibi araç gereçler kullanılmıştır. Toplayıcı reaktif olarak; KEX (potasyum etil ksantat), Cytec firmasının ürettiği Aerophine 3418A (Sodyum izobutil dithiyofosfin) ve Aerofloat 211 (Sodyum izopropil dithiyofosfat) kullanılmıştır. Köpürtücü olarak MIBC (Metil izobutil karbinol), bastırıcı olarak Merck marka kostik nişasta, Na₂SiO₃, ZnSO₄, Na₂S₂O₅, pH ayarlayıcı olarak ise kireç, NaOH ve H₂SO₄ kullanılmıştır.

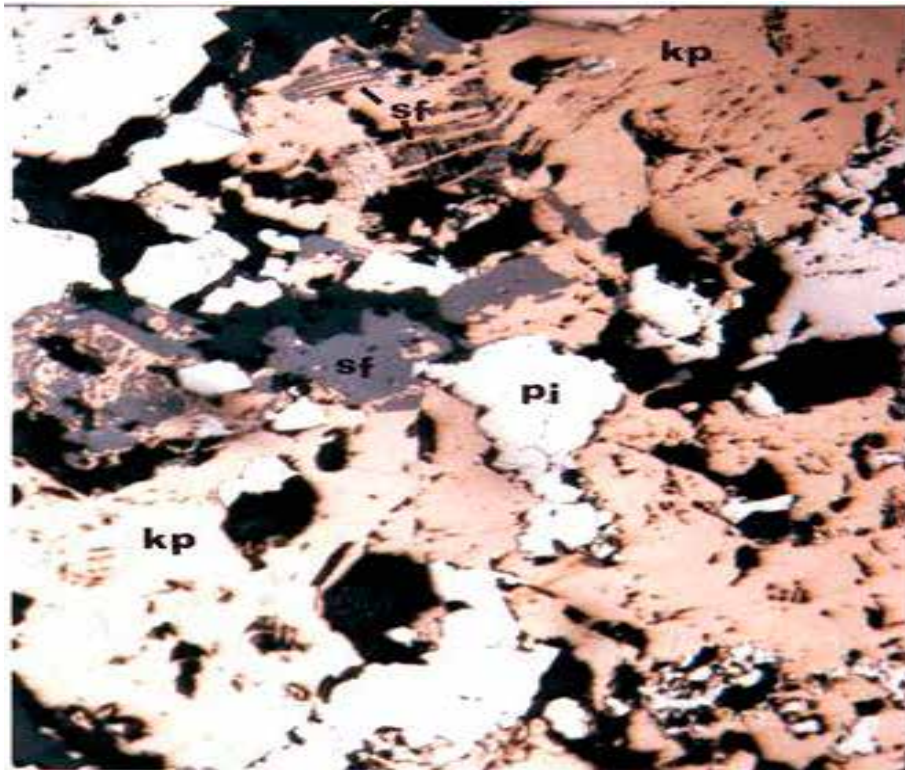
DeneySEL çalışma sonuçları

Kollektör Etkisi

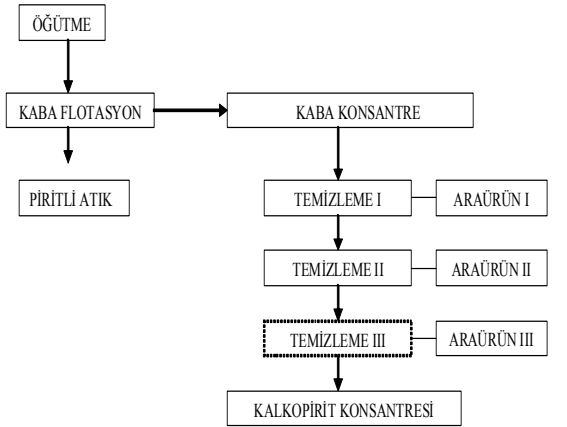
Flotasyon çalışmalarında önce kollektörün cinsinin etkisini incelemek üzere bir grup deney yapılmıştır. Deneylerde 50 g/ton kollektör miktarı sabit tutulmuş, tesiste kullanılan miktarlarda 120 g/ton ZnSO₄ ve 1000 g/ton Na₂SiO₃ kullanılmıştır.



Şekil 2. Kataklastik doku gösteren pirit (pi) taneleri ile kenetli halde izlenen kalkopirit (kp) ve sfalerit (sf) – (200 büyütmede)



Şekil 3. Kalkopirit (kp) içerisinde sfalerit (sf, kalkopirit ile birlikte lamelli büyüme göstermekte (200 büyütmede)



Şekil 4. Flotasyon deneylerinde izlenen genel akım şeması

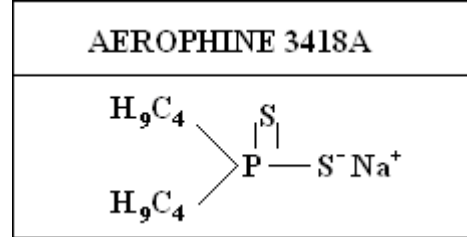
Deneylerde pH değeri 12 olarak ayarlanmıştır. Deney sonuçları Tablo 3'de verilmektedir.

Tablodan da görüleceği üzere en iyi sonuç Aerophine 3418A ile elde edilmekte % 18.69 Cu içeren bir konsantre % 64.2 verimle üretilirken, bu konsantrenin Zn içeriği % 4.16 olmaktadır. Kimyasal yapısı Şekil 5'te verilen Cytec firmasının bir ürünü olan Aerophine 3418A (Sodyum izobutil dithiofosfin) özellikle demir arsenik minerallerine (pirit, arsenopirit gibi) ve aktive edilmiş sfalerit minerallerine karşı büyük bir seçicilik sağlamaktadır (Cytec Katalog, 2002). Aerophine 3418A bu yüksek seçicilik özelliğinden dolayı günümüzde birçok tesiste ksantatların yerini

Tablo 3. Kolektör Cinsinin Flotasyona Etkisi

Kolektör Cinsi	Ürünler	Miktar (%)	Cu (%)		Zn (%)	
			İçerik	Verim	İçerik	Verim
3418 A	Konsantre	5.6	18.69	64.2	4.16	47.1
	AÜ 1	2.1	5.65	7.2	2.26	9.4
	AÜ 2	3.3	2.63	5.3	0.84	5.6
	AÜ 3	12.6	1.32	10.2	0.52	13.2
	Artık	76.4	0.28	13.1	0.16	24.7
	Toplam	100.0	1.63	100.0	0.495	100.0
AEORO 211	Konsantre	4.8	18.59	57.1	4.36	40.0
	AÜ 1	1.1	5.44	3.7	1.26	2.6
	AÜ 2	1.7	3.53	3.8	1.11	3.6
	AÜ 3	8.8	1.15	6.5	0.54	9.0
	Artık	83.6	0.54	28.9	0.28	44.8
	Toplam	100.0	1.56	100.0	0.523	100.0
KEX	Konsantre	2.6	23.07	37.4	5.75	28.4
	AÜ 1	1.1	11.82	7.6	2.41	4.7
	AÜ 2	1.4	7.33	6.5	1.55	4.2
	AÜ 3	7.7	3.43	16.3	0.83	12.1
	Artık	87.2	0.60	32.2	0.31	50.6
	Toplam	100.0	1.62	100.0	0.534	100.0

almış bulunmaktadır. Daha önceki bir çalışmada da bu kolektörün Siirt-Madenköy cevheri için en uygun kolektör olduğu tespit edilmiştir (Eşgün, 2006).



Şekil 5. Aerophine 3418 A kolektörünün kimyasal yapısı

Kolektör miktarının belirlenmesi amacıyla farklı miktarlarda Aerophine 3418A kullanılarak deneyler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 4'te verilmektedir.

Tablo 4'ten de görüldüğü gibi kolektör miktarının artması flotasyon sonuçlarını olumlu bir şekilde değiştirmemektedir. Kolektörün artması ile üzen malzeme miktarı artmış böylelikle seçicilik de azalmıştır. Ayrıca aynı deney koşullarında

Kolektör miktarı (g/t)	Ürünler	Miktar (%)	Cu (%)		Zn (%)	
			İçerik	Verim	İçerik	Verim
50	Konsantre	5.6	18.69	64.2	4.16	47.1
	AÜ 1	2.1	5.65	7.2	2.26	9.4
	AÜ 2	3.3	2.63	5.3	0.84	5.6
	AÜ 3	12.6	1.32	10.2	0.52	13.2
	Artık	76.4	0.28	13.1	0.16	24.7
	Toplam	100.0	1.63	100.0	0.495	100.0
75	Konsantre	8,6	13,75	74,2	3,40	62,4
	AÜ 1	2,0	3,27	4,1	0,87	3,7
	AÜ 2	3,3	1,98	4,1	0,43	3,1
	AÜ 3	10,4	1,08	7,1	0,51	11,4
	Artık	75,7	0,22	10,5	0,12	19,4
	Toplam	100,0	1,59	100,0	0,468	100,0
90	Konsantre	8,4	12,89	66,1	2,51	44,1
	AÜ 1	2,5	3,38	5,1	0,89	4,6
	AÜ 2	5,5	2,49	8,4	0,58	6,7
	AÜ 3	15,6	0,95	9,1	0,49	16,0
	Artık	68,0	0,27	11,3	0,20	28,6
	Toplam	100,0	1,63	100,0	0,476	100,0

Tablo 4. Kolektör miktarının flotasyona etkisi

Aerophine 3418A'nın yarısı olan 25 g/ton kaba devreye, diğer yarısı da temizleme devresine ilave edilmiştir. Bu deney sonuçları Tablo 5'te verilmektedir.

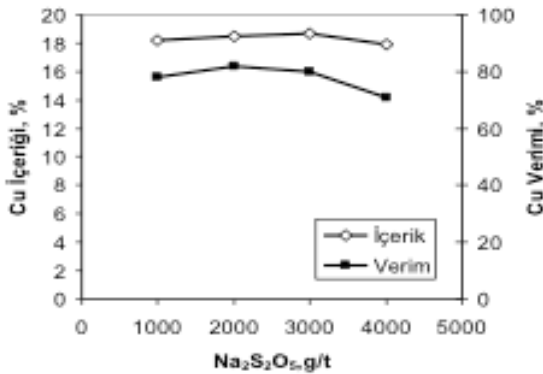
Tablo 5. Kollektörün Temizleme Devrelerinde İlave Edilmesi

Aerophine İlavesi	Ürünler	Miktar (%)	Cu (%)		Zn (%)	
			İçerik	Verim	İçerik	Verim
Kaba Devre:	Konsantre	5,8	14,85	54,8	3,14	36,0
	AÜ 1	6,7	3,44	14,7	0,77	10,2
25g/ton	AÜ 2	5,9	0,25	0,9	0,34	3,9
	Artık	81,6	0,57	29,6	0,31	49,9
25 g/ton	Toplam	100,0	1,57	100,0	0,506	100,0

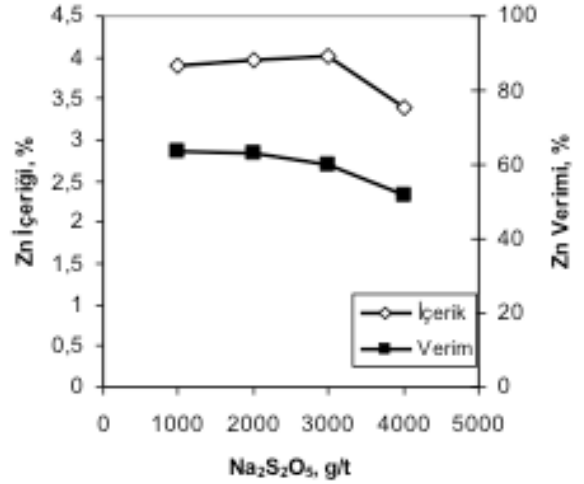
Kaba devrede 25 g/ton kolektör kullanıldığında artıka kalan kalkopirit miktarı artmaktadır. Kollektörün temizleme devresinde ilave edilmesinin de herhangi bir olumlu etkisi olmamaktadır. 50 g/ton kollektörün kaba devrede ilave edilmesinin daha uygun olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca buradaki sonuçlara göre kaba devrede 25 g/ton kullanılması durumunda Tablo 4'teki sonuçlar ile kıyaslandığında, kollektör miktarının 50 g/ton'dan az kullanılması durumunda artıka kalan bakır içeriğinin arttığı anlaşılmakta yani 25 g/ton Aerophine miktarı az gelmektedir. Elde edilen bu sonuçlara göre Siirt-Madenköy bakır zenginleştirme tesisinde kollektör cinsinin, miktarının ve eklenme şeklinin uygun olduğu anlaşılmaktadır.

Bastırıcıların Etkisi

Bakır konsantresinin satılabilir içerik ve uygun verimlerde üretilebilmesi hem piritin hem de sfaleritin iyi bir şekilde bastırılması gerekmektedir.



Şekil 6. Sodyum meta bisülfid miktarına bağlı olarak bakır konsantresinin bakır içeriği ve kazanma verimlerinin değişimi.



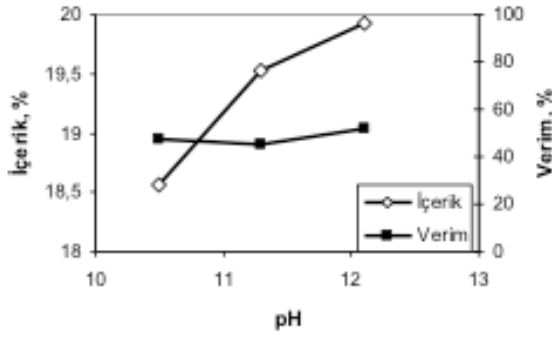
Şekil 7. Sodyum meta bisülfid miktarına bağlı olarak bakır konsantresinin çinko içeriği ve kazanma verimlerinin değişimi.

Bu çalışmada % 20 Cu içeren bir konsantrenin Zn içeriğinin de % 4'ün altına düşürülmesi amaçlanmıştır. Bu yüzden de hem piritin hem de sfaleritin bastırılması için uygun koşulların ve bastırıcıların bulunmasına yönelik olarak birtakım deneyler yapılmıştır.

Öncelikle tesiste silikatların bastırılması için kullanılan sodyum silikatın (Na₂SiO₃) etkisi farklı miktarlarda (0-1000 g/ton arası) kullanılarak denemiştir. Yapılan deneyler sonucu sodyum silikat kullanımının flotasyon üzerinde olumlu bir etkisi olmadığı anlaşılmıştır. Silvestre ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada (2009) sodyum silikatın disperse etme özelliğinden dolayı sülfürlerin flotasyonunda etkili olduğu ortaya konulmuştur. Bunun yanı sıra sodyum silikatın pH 7-10 arasında etkili olduğu bilinmektedir (Fuerstenau ve diğ., 1985). Bu çalışmada piritin bastırılabilmesi için çok yüksek pH değerlerine çıkıldığından sodyum silikatın etkisiz olduğu bu bölgede kullanımına da gerek olmadığı anlaşılmaktadır.

Bakır konsantrelerindeki sfaleritin bastırılması amacıyla çinko sülfatın (ZnSO₄) etkisinin incelendiği deneylerde, çinko sülfat 0-1000 g/ton arasında değişen miktarlarda ilave edilerek deneyler yapılmıştır. Bu deneylerde konsantrelerdeki çinko içeriği % 4'lerin altına düşürülemediği (Ceylan, 2009).

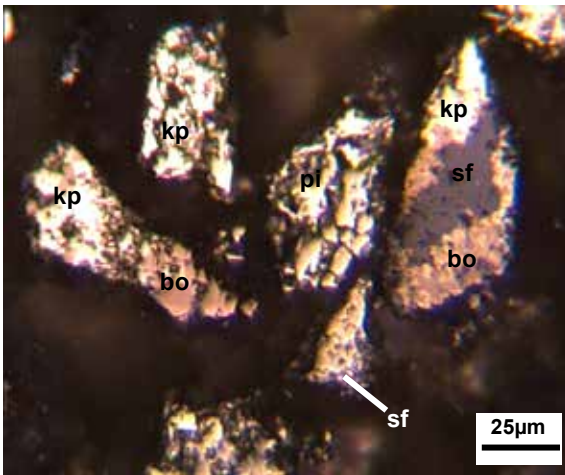
Sodyum meta bisülfidin sfaleritin üzerindeki bastırıcı etkisini incelemek amacıyla yapılan deneylerin sonuçları Şekil 6 ve 7'da verilmektedir. Bu şekillerde meta bisülfid miktarının bakır konsantrelerinin içerik ve verimleri üzerindeki etkisi



Şekil 9. Farklı pH'larda nişasta kullanımı ile bakır konsantrelerindeki bakır içeriklerinin ve kazanma verimlerinin değişimi

Şekil 6'te, bakır konsantresi içindeki çinko içeriği ve verimleri üzerindeki etkisi ise Şekil 7'da verilmektedir. Sodyum meta bisülfidin 4000 g/ton miktarında kullanıldığında yaklaşık % 18 Cu içeren bir konsantre % 71 gibi verimle üretilmekte, bu durumda konsantredeki Zn içeriği % 3.39 olmaktadır.

Flotasyon deneylerinde bakır içeriğinin arttığı durumda, Zn içerikleri de artmaktadır. Mineralojik etütlerden de anlaşılacağı üzere çinkonun kalkopirit içerisinde 1 ila 50 mikron boyutlarında kapanımlar halinde bulunması bu sonuca neden olmaktadır. Bakır konsantrelerinde yapılan mineralojik incelemelerde de sfaleritin bornit ve kalkopirit ile kapanım ve kenetli halde olduğu izlenmektedir (Şekil 8).



Şekil 8. (Büy.320) Bakır konsantresi, pirit (pi), kalkopirit (kp), bornit (bo) ve kalkopirit (kp) ile kenetli halde izlenen sfalerit (sf).

Kalkopirit-piritin selektif olarak ayrılmasında yüksek pH değerlerinde siyanür kullanımı etkin bir yöntem olmasına rağmen, günümüzde siyanürün çevresel etkilerinden dolayı terk edilmiştir. Hali hazırda işleyen tesislerde genellikle yüksek pH değerlerinde siyanür kullanılmadan piritin bastırılmasına yönelik yöntemler uygulanmaktadır. Son yıllarda yapılan araştırmalarda piritin bastırılması için nişasta, dekstrin gibi bastırıcıların da etkin olduğu bilinmektedir (Bogusz ve diğ., 1997, Boulton ve diğ., 2001, Laskovski ve diğ., 2007). Bu çalışmada da nişastanın flotasyon üzerindeki etkisini görmek amacıyla 3 farklı pH değerinde flotasyon deneyleri yapılmıştır.

pH 10.5, 11.3 ve 12.10'da bastırıcı olarak 50 g/ton nişastanın kaba devreye, 50 g/ton'un temizlemelere eklenmesiyle deneyler yapılmıştır. Bu deneylerin sonuçları grafiksel olarak Şekil 8'de verilmektedir.

Şekil 9'den de görülebileceği gibi nişasta kullanımı ile pH 12'de konsantredeki bakır içeriği % 20 olmaktadır. Buna karşılık konsantre verimi % 52.2 civarındadır. Artıktaki metal kaybı % 18 civarındadır. Buradan da nişastanın temizlemelerde kullanılması ile içerikte bir düzelme olduğu buna karşılık ara ürünlerde fazla bakır kaldığı anlaşılmaktadır. Bakır konsantresindeki Zn içerikleri % 5 ila % 6 arasında değişmektedir. Yine bakır içeriğinin arttığı durumda çinko içeriğinin de arttığı gözlenmektedir. Nişasta kullanımının piritin bastırılması için çok büyük bir avantaj sağlamadığı, konsantrelerdeki çinkonun düşürülmesi için de uygun bir reaktif olmadığı anlaşılmıştır.

SONUÇLAR

Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Bu çalışmada kullanılan Siirt-Madenköy bakır cevheri % 1.60 Cu, % 0.43 Zn içermektedir.
- Siirt-Madenköy cevherinin mineralojik etütleri sonucu numunenin, pirit, sfalerit, kalkopirit, markasit, pirotin, galen, rutil, hematit, götit, limonit, kalsit, siderit ve kuvars minerallerini içerdiği tespit edilmiştir. Piritin ortalama boyutu 75 mikron, kalkopiritin ise 70 mikron civarındadır. Sfalerit kalkopirit içerisinde kapanımlar halinde ortalama 30 mikron boyutlarında dağılmaktadır.
- Cevherin flotasyon ile zenginleştirmesinde şu anda Siirt-Madenköy tesisinde de kullanılan

50 g/ton Aerophine 3418 A ile en iyi sonuçlara ulaşılmıştır.

- Silikatların bastırılması için sodyum silikat, sfaleritin bastırılması için çinko sülfat kullanımının flotasyon sonuçları üzerinde herhangi bir değişiklik yaratmadığı gözlemlenmiştir. Bu sonuçlara göre şu anda tesiste halihazırda kullanılan bu reaktiflerin gerekliliğinin tesis bazında kontrol edilmesi faydalı olacaktır.
- Bakır konsantreleri içindeki çinkonun bastırılması için kullanılan 4000 g/ton sodyum meta bisülfitin çinko içeriğini %3.4'lere düşürdüğü gözlenmiştir. Ancak meta bisülfid kullanımı bakır tenörlerini de bir miktar düşürmüştür.
- Nişasta kullanımı ile bakır içerikleri bir miktar artmasına rağmen bakır kazanma verimleri azalmıştır. Konsantredeki bakır içeriğinin artmasına bağlı olarak çinko içerikleri de artmıştır.
- Çinkonun kalkopirit ile kapanım halinde bulunması konsantrelerdeki çinko içeriğinin düşürülmesi açısından zorluk yaratmaktadır.
- Siirt-Madenköy cevheri üzerinde yapılan bu çalışma sonunda, tesiste kullanılan çinko sülfat, sodyum silikat gibi bastırıcıların gereksiz olduğu anlaşılmaktadır. Çinko'nun bakır konsantrelerinde bastırılması karmaşık mineralojik yapısından dolayı zor olmakla birlikte, çok fazla meta bisülfid kullanımı ile mümkün gözükmektedir. Ancak bu miktar Cu verimi düşüşüne de neden olmaktadır.
- Siirt-Madenköy bakır işletmesinde 2013 yılında faaliyete giren 2 adet Remas bilyalı değirmen ve eklenen 5 er adet 20 m³ ve 10 m³ celüller sayesinde 1650 000 ton/yıl tuvenan cevher işleme kapasitesi ve 100 000 ton/yıl konsantre elde etme kapasitesine ulaşmıştır.
- Siirt-Madenköy bakır işletmesine yeni alınan Remas bilyalı değirmenler ve yeni eklenen celüller sayesinde hem kapasite hemde randıman artmıştır, bunun nedeni daha iyi öğütme sağlanması ve cevherin flotasyonda kalma süresinin artmasındandır.
- Siirt-Madenköy bakır işletmesinde daha önce çinko sülfat kullanılmaktaydı, şu anda kullanılmamaktadır. Bakır konsantre tenöründeki çinko miktarı % 2 lere kadar düşmüştür.

KAYNAKLAR

- Atak, S., (1990). Flotasyon İnkeleri ve Uygulaması, İ.T.Ü. Vakfı, 34, İstanbul.
- Bıçak, O., Ekmekçi, Z., Bradshaw, D.J., Harris, P.J., (2007). Adsorption of guar gum and CMC on pyrite, Mineral Engineering, 20, 996-1002.
- Bogusz, E., Brienne, S.R., Butler, I., Rao, S.R., Finch J.A., (1997). Metal ions and dekstrin adsorption on pyrite, Mineral Engineering, 10, 4, 441-445 (Technical Note).
- Boulton, A., Fornasiero, D., Ralston, J., (2001). Selective depression of pyrite with polysaccharide polymers, International Journal of Mineral Processing, 61, 13-22.
- Bulatoviç, S.M., (1999). Use of organic polymers in the flotation of polymetallic ores, A review, Mineral Engineering, 12, 4, 341-354.
- Bulatoviç, S.M., (2007). Handbook of Flotation Reagents, Chemistry, Theory and Practice. Flotation of Sulfide Ores, Elsevier.
- Cao M. and Liu, Q., (2006). Re-examining the functions of zinc sulphate as a selective depressant in differential sulphide flotation—the role of coagulation, Journal of Colloid and Interface Science 301, 523–531.
- Ceylan, A., (2009). Siirt-Madenköy cevherinin flotasyon yöntemiyle zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Chander, S., Khan, A., (2000). Effect of sulfur dioxide on flotation of chalcopyrite, International Journal of Mineral Processing, 58, 1-4, 45-55.
- Cytec Mining Chemical Handbook, (2002).
- Eşgün, S., (2006). Siirt-Madenköy cevherinin flotasyon yöntemi ile zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- Fuerstenau, M.C., Miller, J.D., Kuhn, M.C., (1985). Chemistry of Flotation. Kingsport Press, Tennessee.
- Gaudin, A.M., (1957). Flotation, Mcgraw- Hill Book Company, Inc., New York, Toronto, London
- Gül, A., (2007). The role of Na₂S₂O₅ and activated carbon on the selective flotation of chalcopyrite from a copper ore using a dithiophosphine –type collector. Mineral Processing and Extractive Metal.Rev., 28, 235-245.
- Gül, A., Yüce, A.E., Sirkeci, A.A., Özer, M., (2008). Use of non-toxic depressants in the selective flotation of copper-lead-zinc ores, Canadian Metallurgical Quarterly, 47, 2, 111-118.
- Khmeleva, T.N., Chapelet, J.K., Skinner, W.M., Beattie, D.A., (2006). Depression mechanisms of sodium bisulphite in the xanthate-induced flotation of copper activated sphalerite, International Journal of

Mineral Processing, 79, 61-75.

Laskowski, J.S., Liu, Q., (1999). Adsorption of polysaccharides onto sulfides and their use in sulphide flotation, In: Laskowski, J.S. (Ed.) Polymers Mineral Processing. MetSoc of CIM, 71-89.

Laskowski, J.S., Liu, Q., ve O' Connor, C.T., (2007). Current understanding of the mechanism of polysaccharide adsorption at the mineral /aqueous solution interface, International Journal of Mineral Processing, 84, 59-68.

Rath, R.K., Subramanian, S., Pradeep, T., (2000). Surface chemical studies on pyrite in the presence of polysaccharide-based flotation depressant, Journal of Colloid and Interface Science, 229, 82-91

Shen, W.Z., Fornasiero, D., Ralston, J., (2001). Flotation of sphalerite and pyrite in the presence of sodium sulfite, International Journal of Mineral Processing, 63, 1, 17-28.

Silvestre M. O., Pereira, C.A., R. Galery, R., and A.E.C. Peres, A.E.C, (2009). Dispersion effect on a lead-zinc sulphide ore flotation, Mineral Processing, 22, 9-10, 752-758.

Yamamoto, T., (1980). Mechanism of depression of pyrite and sphalerite by sulphite, complex sulphide ores, ed. M.J. Jones, London, Institute of Mining and Metallurgy Conference, Rome, Italy, pp.71-78.