

Cevher Hazırlama ve Proses Metalürjisi ile ilgili Anılar

Memoirs of Milling and Process Metallurgy(*)

2. BÖLÜM

Sülfürlü Cevherlerin Flotasyonu Flotation of Sulphide Ores

Maurice REY(**)

Çeviren: Sabri KARAHAN(***)

ÖZET

Problemleri olarak nitelenen bakır ve kurşun sülfürlerin değerlendirilmesi ile ilgili açıklamalar yanında, galenin bastırılmasına çare olarak ferrous (Fe²⁺) tuzlarının kullanılması, eski stoklardaki bozuşmuş galenin işlenmesi, normal bakır flotasyonundan sonra kaba ara ürünlerin flotasyonu, kullanılan reaktifler ile işletilen tesisler, Moritanya-Akçucut madeni ince dağılmış bakır-demir cevherinin işlenmesi ve yan ürün olarak yüksek tenörlü manyetit konsantresinin üretilmesi, Belçika Kongo'su Kipushi bakır-çinko cevherinin zenginleştirilmesi ve sodyum ferrosiyaniid'in kullanılması ile ilgili konular işlenmiştir.

Kurşun-çinko ayırımında eski ve yeni yöntemler karşılaştırılmıştır. Mineralojik içerik, kullanılacak reaktif formülü ve ulaşılabilinecek seçicilik derecesi arasında bir ilişki vardır. Konu ile ilgili önemli bir yayın 1957'de yayınlanmıştır, örnek olarak, asit gangli saf bir galen-spalerit cevheri ile bazik gangli kısmen okside olmuş cevherler konu edilmiştir. Penaroya ve Minemet demir tozu dahil çeşitli etkenler üzerinde çalışılmıştır. Problemler karmaşık olup üzerinde daha fazla çalışmaya değer niteliktedirler.

Galen-pirit ayırımı ve iki tip pirit yüzeyi tartışılmıştır. Realgarın şaşırtıcı özellikleri işlenmiş ve realgar-sinabar ayırımı açıklanmıştır. Canlandırıcı reaktif olarak civa klorür kullanılmıştır.

Saf mineraller üzerinde çalışmalar, tesis çalışmasının laboratuvarında kontrolü, pilot çaptaki flotasyon tesisleri, uluslararası konferanslar ve yapılan yayınlar diğer konuları oluşturmaktadır.

(*) *Institution of Mining and Metallurgy Transactions, March 1980.*

(**) *Professeur Honoraire, Ecole Nationale Supérieure de Mines de Paris, Paris, FRANSA*

(***) *Maden Y.Müh., COMINCO Madencilik San. A.Ş., ANKARA*

ABSTRACT

The processing of difficult lead and copper sulphide ores is described, including a remedy for the depression of galena by ferrous salts, the processing of weathered galena from old dumps, the flotation of coarse middlings after normal copper flotation and the reagents and plant that were used, the processing of finely disseminated copper-iron ore from Akjoujt, Mauritania, and the production of high-grade magnetite concentrate as a by-product from it, the separation of copper and zinc in the ores of Kipushi, Belgian Congo, and the use of sodium ferricyanide.

Old and new methods for lead-zinc separation are compared: there is a correlation between mineralogical composition, reagent formula and the degree of selectivity that can be achieved. An important paper appeared in 1957. As examples, a pure galena-sphalerite ore with an acid gangue and partially oxidized ores with a basic gangue are considered. Various factors were investigated at the Penarroya and Minemet laboratories, including the effect of abraded iron. The problems are complex and warrant further investigation.

Galena-pyrite separation and the two types of pyrite surfaces are discussed. The peculiar characteristics of realgar are indicated and the realgar-cinnabar separation process is described. Mercuric chloride was used as an activating agent.

Other topics include pure mineral studies, laboratory control of plant operations, pilot-scale flotation plants and the functions of international conferences and publications.

1. PROBLEMLİ KURŞUN ve BAKIR SÜLFÜR CEVHERLERİ

Galen, flotasyonla zenginleştirilmesi kolay bir mineral olarak bilinmekte ve temel araştırmalarda geniş şekilde kullanılmaktadır. Bazı hallerde ise durum değişiktir. Örnek olarak galen, cevher yatağının üst zonlarındaki pirit ve markasitin oksidasyonundan oluşan ferrous (Fe^{++}) tuzları ile bastırılır. Kristalin demir sülfat içeren Tunus'taki kurşun-çinko cevheri harika bir örnek oluşturur. Galen, yapılan çalışmalarda demir sülfatlar uygun şekilde koşullandırılmadan sonra uzaklaştırılmadıkça yüzmemiştir. Az miktardaki sodyum hidroksit ile kuvvetli bir havalandırma demir sülfatı zararsız olan ferrik hidroksit haline dönüştürmüştür. Sodyum karbonatın aynı oranda iyi bir reaktif olmadığı görülmüştür. Çünkü demir karbonat, hidroksit kadar hızlı okside olmaz. Diğer bir oluşum da, özellikle stoklarda kalmış ve yüzey oksidasyonuna uğramış galendir. Kristaller yüzey oksidasyonuna uğrarlar ve bazen de metallurjik kok gibi gözenek kazanırlar. Bu tür galen yavaş yüzer ve eğer sfaleritle beraberse çinko konsantrisine kaçar.

2. BAKIR SÜLFÜRLER

2.1. Saldado

1950 ile 1975 yılları arasında, Soci t  de Penarroya Şili'de iki büyük bakır madeni işletmekteydi. Soldado madeninde, sert silisli gang içinde ince dağılmış olarak bornit-kalkopirit mineralleri bulunuyordu. Flotasyon besleme tenörü % 2,1 Cu olmasına karşılık % 0,5 Cu'luk çok yüksek bir artık atılıyordu. Cevher sertliği ve artık barajında belli bir granülo metri tutturma gereği, öğütmenin iri boyutlarda yapılmasına neden oluyordu.

Yapılacak şey normal flotasyondan sonra kaba bir ara ürün yüzdürüp, daha sonra öğüterek satılabilir konsantride elde etmektir. Laboratuvar testlerinde, normal artığın şlamını attıktan sonra bir miktar fuel-oil ya da mazotun kollektörlere katılmasıyla iri ara ürünün yüzdürüldüğü görülmüştür. Laboratuvar testlerini tesiste çalışmalar izlemiştir. Önce ara ürün devresi flotasyon hücrelerinin minimum türbülans yapacak ve iri tanelerin çökmesini önleyecek şekilde düzenlenmesi, özellikle hücre üst zonunda yeterli bir havalandırmanın sağlanması gerekmiştir. Yüzdürülen ara ürünler hücre yüzeyinde topaklaşmış tanecek grupları oluşturduğundan ve normal flotasyon köpüğüne benzemediğinden, mekanik yoldan hücre yüzeyinden temizlenmiştir.

Bu yoldan % 1,7-2,0 Cu'luk ara ürünler elde edilip 50 mikrona öğütüldükten sonra, % 20

Cu'luk normal konsantride elde etmek mümkün olmuştur. Bakır izabe tesislerinin yakında olması nedeniyle bu tenor yeterli olmaktadır. Kaba konsantride devresinde verim % 13-14 yükselirken, toplam verimdeki yükselme, ara ürünlerin de temizlenmesi ile % 8 olmuştur. (Formanek ve ark., 1975). Yeni eklemeler bir yılda kendini amorti etmiş ve tesisten elde edilen gelir, yapılan ek yatırımlara karşın, % 7 artmıştır. Daha önceki yazıda bahsedilen Mibladen'de olduğu gibi, laboratuvar yol göstererek nelerin yapılabilineceğini ortaya koymuştur. Laboratuvar çalışmasından sonra tesiste zekâ ve sabır isteyen bir dizi işin yapılması gerekmiştir.

2.2. Akjoujt

Bir diğer ilginç örnek de Akjoujt bakır cevherinde ortaya çıkmıştır (Rey, 1959). Moritanya, sahra çölünün batısında olup Atlas okyanusuna kadar uzanır. Ülke düz olup, toprak kırık siyah taşlardan dolayı parlar; kum tepcikleri ile kaplı alanları olup, buralardan araçla geçmek tehlikelidir. Prehistorik zamanda, Kuzey Afrika arid bölge olmadan önce, ülke büyük hayvan sürülerinin bulunduğu Savanalarla kaplıydı. Bu gün bazı yerlerde kesilmiş ve parlatılmış neolitik taşlar bulmak mümkündür. Şimdi yağmur sadece 100 mm/yıl seviyesinde olup, oldukça düzensiz aralıklarla yağar. Ülkenin ortalarında iki küçük tepe yükselir, bunlardan biri Akjoujt bakır madenidir ki, senelerce ilgimi çeken bir yer olmuştur.

Yüzeide cevher tamamıyla okside haldedir. Bir kısım yüksek tenörlü bakır Prehistorik insanlar tarafından taş aletlerle üst zondan çıkarılmış olup, bu insanlardan kalan bazı kalıntılara rastlanmaktadır. Altta, açık işletme ile alınabilecek % 1,5 Cu içeren 25-30 milyon ton bakır cevheri bulunmaktadır. Cevher, kalkopirit ($Cu Fe S_2$) ve kübanit ($Cu_2 Fe_2 S_3$) olup, ayrıca oldukça yüksek oranda pirotin ($Fe_7 S_8$) ile az miktarda arsenopirit ($Fe As S$), altın ve asbest içermektedir. Gang yan yarıya dolomit ve sideritten müteşekkil olup % 30-35 manyetit içermektedir. Problem, önce yüksek tenörlü bir konsantride elde etmektir. Ara ürünlerin tekrar öğütülmesi yeterli olmadığından, biri kaba konsantride ve biri de ara ürünler için iki ayrı öğütme devresine ihtiyaç vardı. Laboratuvar çalışmalarını bir yıla yakın bir süreyle pilot tesis çalışmaları takip etmiş ve 22.000 ton cevher işlenmiştir.

Bakırın yanında, 350.000 ton/yıl manyetit üretiminin de yan ürün olarak üretilmesi ile, Fort Gouraud'dan (şimdi Zouerate) Port Etienne'ye (şimdi Nauadhibou) giden demir yoluna bir bağlantı yapılması plânlandı. Flotasyon artıklarından

manyetik ayırma ile elde edilen manyetit, tekrar öğütülmesi ve temizlenmesi sonucu; % 70 demir ve % 0,08 bakır içeren bir konsantre elde edilebiliyordu. Manyetit konsantresi çelik üretiminde kullanılacağından, konsantredeki bakır miktarı oldukça düşük değerde tutulmalıydı. Pilot tesisten 500 ton konsantre elde edilerek denemek üzere Fransa'daki Institute de Recherches de la Sidérurgie'ye gönderildi. Konsantreyi dipten üflemeli konverterlere püskürterek, son metalin içine hem oksijen ve hem de demir verme gayesi güdülmüştü. Ancak, şanssızlık eseri konsantre bu uygulama için çok aşındırıcı olduğundan projeden vazgeçilmek zorunda kalınmıştır.

2.3. Kipushi

Katanga'da Kipushi madeninden bakır-çinko cevherleri üretilir. Maden, yüksek tenörlü büyük bir sülfürlü yatak olup, Katanga ve Zambiya sınırındadır. İki ülke arasındaki sınır uzun süre saptanamadığından, madenin hangi ülkede olduğu belli değildi. 1930 sıralarında Union Miniere laboratuvarında bakır-çinko ayırımını sağlamak için yoğun bir çalışma başlatılmıştır. Bakır mineralleri, sekonder zenginleşme zonunda kalkozin (CU₂S) ve kovelin (Cu S) ile primer zonda kalkopirit (Cu Fe S₂). Kalkopirit ve sfalerit ayırımı, klasik bir operasyon olup hiç bir zorluk göstermez. Siyanür ve daha sonra da çinko sülfat sfaleriti bastırır, fakat ortamda kovelin olduğunda durum tamamen değişir. Mineral hayli çözünür olup, özellikle siyanür hücumuna uğrar. Sadece reaktif tüketimi artırmakla kalmaz, aynı zamanda siyanür seviyesinin belli oranın altına düşmesi halinde sfalerit kuvvetle canlanır. Bir sondajın geçtiği geçiş zonundan, metre-metre alınmış bir seri numuneyi denediğimi hatırlıyorum. Primer ve sekonder minerallerin cevherdeki oranlarının değişimine bağlı olarak flotasyondaki değişimleri incelemek oldukça ilginçti. Bu değişik tipteki kovelin-sfalerit cevherini değerlendirmek için yöneticimiz Robert Handley ters flotasyonla önce sfaleriti yüzdürmüş ve bakır minerallerini sodyum ferrosiyanyür ile bastırmıştır. Çok zekice bir buluştu ve hepimiz gurur duymuştuk. Ayırımın hemen hemen klasik yöntem kadar seçimliydi ve sfalerit köpüğü gümüş rengi parlaklıktaydı. Yöntem, yatağın 200 m seviyesinden alınan cevhere uygulanmıştır. On bakır flotasyonundan sonra (çinko sodyum siyanür ve çinko sülfatla bastırılarak), bakır-çinko toplu flotasyonu yapılmış, daha sonra bakır ferrosiyanyürle bastırılarak çinko yüzdürülmüştür. Kipashi'de uygulanan diğer bir yöntem ise, her kademede sodyum siyanür konsantrasyonunu kritik seviyenin altına düşürmemek için kademeli siyanür ilavesidir (Piedboeuf ve Fortempts, 1949).

3. KURŞUN-ÇİNKO AYIRIMINDA ESKİ YÖNTEM:

Galen-sfalerit ayırımı, flotasyonun ilk büyük boyutta uygulaması olmuştur. İlk uygulama, 1905 yılında Avustralya'da Broken Hill'deki çok büyük kurşun-çinko cevheri ile aynı cevherin gravite ile ayırımından artakalan artıkları üzerinde yapılmıştır. Kullanılan ilk yöntemde, çok az miktarda kömür katranı ya da odun kreozotu kullanılarak galen yüzdürülmüş ve sfalerit artıktan bırakılmıştır.

Belçika'dan mezun olduktan sonra, 1924-1925 yılında Kaliforniya'da Stanford Üniversitesi'nde, öğrenciyken, flotasyon laboratuvarında uzun süre çalıştım. Bölüm başkanı, gelecekteki Birleşik Devletler Başkanı'nın kardeşi, Avustralya'da bir süre çalışmış, Theodore Hoover'di. Flotasyon üzerine yazılmış ilk kitabın yazarıydı. Bu eserde Avustralya'da kullanılan teknikler ve elde edilen sonuçlar işlenmiştir. Laboratuvarında Broken Hill'den numuneler bulunmaktaydı ve öğrencileri, yukarıda açıklanan yöntemle sfalerit-galen ayırımı yapmaya çalışıyorlardı. Ancak sonuçlar çok kötüydü.

1925 yazında, Birleşik Devletler'in batı kısmındaki flotasyon tesislerini gezerken, Timber Butte, Montana'da sfaleritin bastırılması için sodyum siyanür ve çinko sülfatın kullanıldığını gördüm. Yöntem, önemli bir buluştu ve Sheridan-Griswold patenti altındaydı Sheridan ve Griswold (1922). Ancak Stanford laboratuvarında henüz bilinmiyordu. Konuya heveslendim ve bir kaç yıl içinde flotasyonla ilgili herşeyi öğreneceğime dair kendi kendime söz verdim. Bu, safça bir karardı. Çünkü, 40 yıl boyunca bir çok araştırmadan sonra, halâ bir çok şeyin bilinmediğinin ve pek çok problemin çözüm beklediğinin farkındayım (Rey, 1968).

Hemen hemen aynı tarihte xantatlar flotasyonda kullanılmaya başlandılar. Bu tarihten sonra flotasyon, basit ampirik tekniklere bağlı bir yöntem olmaktan çıkıp, kimyasal bir yöntem olmaya başlamıştır. "Kimyasal" sözcüğünden amaç ise yüzey kimyası olup, normal kimyadan daha az incelenmiş ve halâ bilinmeyen yönleri olan bir konudur. Bununla beraber, gelişmenin boyutu çok büyüktür ve diğerlerine kapı aralanmıştır. Ben, eski ve yeni flotasyon yöntemlerini görebildiğim için kendimi şanslı sayarım.

3.1. Paris'te Kurşun-Çinko Ayırımı Çalışmaları

İkinci dünya savaşından sonra Société Penarroya, kendisi ya da yan kuruluştan aracılığıyla

Fransa, İspanya, İtalya, Kuzey Afrika ve Brezilya'da 30 kadar küçük kurşun-çinko madeni işletiyordu. Tesisten elde edilen sonuçları iyileştirmek amacı ile bu madenlerden sürekli numuneler alınarak, Penarroja'nın Paris'teki Minerals et Métaux laboratuvarına getiriliyor ve denemeler yapıyordu. Bu yoldan kurşun-çinko ayırımında geniş deneyimler edindik.

1957 yılında, yarısı kendi laboratuvarlarımızda denenilen ve diğer yarısı da başka araştırmacılarla incelenip literatüre geçen 90 numune ile ilgili bilgilerin korelasyonunu yapmaya çalıştım. Kurşun-çinko cevherlerinin sınıflandırılması ve flotasyon teknikleri ile ilgili denemeleri içeren bir yayın hazırladım (Rey, 1958). Cevher mineralleri ve gangın mineralojik badesimi ve flotasyona karşı davranışları ile ilgili bir karşılaştırma yapılmıştır. En önemli etkenler; demir sülfürlerin bolluğu ve karakteri, oksidasyon oranı, gangın bazik ya da asidik olması (kalker ya da silikat) ve bakır minerallerinin bulunup bulunmamasıdır.

Çözünen tuzların tek başına bir etken olmadıkları, ancak bahsedilen dört etkene bağlı oldukları ortaya konmuştur. Kireç taşı, asidi nötralize eder ve oksidasyon ürünü her çeşit ferrosülfatın hidroksit şeklinde çökmesine neden olur; suyun havalandırılması ile oldukça duraylı olan fenik hidroksit ile önemli etkileri olan kalsiyum sülfat son ürün olarak ortaya çıkarlar. Gang, çözünen tuzların konsantrasyonunu kontrol ettiği gibi, daha sonra gösterileceği üzere, sülfürlerin yüzey kirlenmesini de etkiler. Bazik bir gang ortamında bakır, kurşun ve çinko, hidroksit ya da bazik bir tuz şeklinde çökülürler. Bunlardan ilk ikisinin sfalerit üzerinde canlandırıcı ve üçüncüsünün ise bastırıcı etkisi vardır.

Cevherler galen ve sfaleritin seçimliliği ve reaktif tüketimi açısından geniş farklılıklar gösterirler. Burada iki örnek verilmiştir; asit ganglı saf galen ve sfalerit cevherleri ile bazik ganglı ve az çok okside cevherler. Birinci tip cevherler; nadir rastlanan cevherlerdir. Ancak flotasyona duyarlılıkları yüksektir. Seçimlilik yüksek olup % 80 Pb ve % 0,5-3 Zn içeren kurşun konsantreleri ile % 60 Zn ve % 0,5-1 Pb-içeren çinko konsantreleri elde etmek mümkündür. Hemen hiç bastırıcıya ya da bir kaç gram sodyum siyanüre gerek duyulur ve alkali kullanmaya gerek duyulmaz. Bu da gösteriyor ki seçimli flotasyonda alkali ve bastırıcıların görevi, bozucu etkenleri ortadan kaldırmak ve ortamdaki demir sülfürlere etki etmektir. İkinci kategorideki cevher, bazik ganglı ve kısmen okside olmuş tipteki cevherdir. Seçimliliği düşüktür. Özellikle inceler başta olmak üzere, kurşunun flotasyonu esnasında zamanla artan oranda çinko

yüzer ve klasik bastırmacılar olan siyanür ve çinko sülfat etkisiz kalır. Burada öyle anlaşılıyor ki sfalerit, kurşun tuzları ve muhtemelen ortamdaki $CaSO_4$ sayesinde daha az aktif olan Pb karbonat olarak çökmeyen Pb sülfat tarafından canlandırılmaktadır; bununla beraber, kalsiyum sülfatın etkisi doğrudan canlandırma olmayıp daha karmaşıktır. Laboratuvarımızda saf mineraller üzerinde yapılan denemelerde sfalerit üzerinde kurşun bileşimlerinin canlandırma etkisi galen için çok düşük, seruzit (kurşun karbonat) için orta ve daha çözünür olan anglezit için (kurşun sülfat) çok kuvvetli olmaktadır. Yayın, aynı zamanda aynı tip cevherlerde seruzitin olması halinde iki flotasyon tekniğinin de kıyaslamaktadır, ya sfaleritten önce galenle beraber ya da her iki sülfür elde edildikten sonra seruziti yüzdürmek mümkündür. Her iki yöntemin avantaj ve dezavantajları ortaya konmuş ve hangi yöntemin tercih edilmesi gerektiği belirtilmiştir.

1925'ten bu yana dünyanın her tarafında, yüzlerce tesiste kurşun-çinko kaşımının ayırımı yapılagelmektedir. Buna karşılık yayınımdan önce kimse, cevherin mineralojik kompozisyonu, flotasyon reaktifleri tüketimi ve konsantrasyon sonuçlarının bağıntıları ile ilgili yayında bulunmamıştır. Doğal olarak, Amerikan Cyanamid, Denver Equipment Company ve Galigher gibi Amerikan ticari laboratuvarlarının konu ile ilgili geniş deneyimleri vardı, fakat yaptıkları yayınlar hemen hemen yok denecek kadar az ve önemsizdi. Kurşun-çinko ile ilgili geniş deneyimim ve Penarroja ile Minemet'in yayında takdir edilir liberal davranışları şanslı olmam neden olmuştur.

3.2. Kurşun-Çinko Ayırımı: Diğer Araştırmalar

Sentetik ve tabii cevherler üzerinde Viktor Formanek ile yaptığımız bir diğer araştırmada (Rey ve Fornamek, 1960) seçimliliğin çakıl ya da çelik değirmenlerde öğütmenin yapılması, ortama metalik tuzların eklenmesi, gangın niteliği ve kalsiyum sülfat gibi çözünür olan tuzların bulunmasından nasıl etkilendiği incelenmiştir. Bu çalışmamızı, 1960 yılında Londra'da düzenlenen 5. Uluslararası Cevher Hazırlama Kongresi'nde sunduk. Ancak sonuçlar farklı ve garip olduğundan bir hayli çekingenlik duymuştuk. İsveç-Boliden Madenlerinin değerli araştırma müdürü Fahlström bizi tamamiyle doğrulayınca rahatladık. Burada bizim ve Fahlström tarafından incelenen çok sayıda etkenlerin tümünden bahsetmek mümkün olmamakla beraber bazı açıklamalarda bulunmakta yarar vardır. Yapılan gözlemlerden en önemlilerinden biri çelik değirmenlerde aşınan demirin etkisidir; bu demir, galeni az da olsa bastırmakta ve toplayıcı miktarının artmasına

neden olmaktadır, yine, silikatlı gang ortamında sfaleriti kuvvetli bir şekilde bastırmaktadır. Bu da silikatlı cevherlerin yüksek oranda seçimlilik göstermelerine neden olmaktadır.

İlk gözlem olarak canlandırıcı etkisi olan az miktardaki bakır ve kurşun iyonlarının demirle çökelediği akla gelebilir. Ancak alüminyum ve magnezyum tozlarının hiç bir etki göstermemesi bu savın kuşkuolu olduğunu ortaya koymaktadır. Yazarın cevaplar bölümünde belirttiği deneylerden anlaşıldığına göre, demir ve çinko, aktif kolloidlerin kaynağı olup, bastıncı bir etki oluşturmaktadırlar. Bu gözlem, Boliden tesislerinde çakıl değirmenlerinde öğütmeden sonra çinko sülfat ve sodyum karbonat kombinasyonunu, yani aktif bir çinko kolloidi, kullanarak seçimlilik sağlamayla aynı paraleldedir.

Sfalerit canlandırmasında bakır ve kurşun tuzlarının kullanılması gibi kimyasal etkenler yanında, hakkında eskiden çokça konuşulan ve anlaşılmasını zor olduğundan gözardı edilen kolloidler etkeni de daha sonraki araştırmalar sayesinde yeniden gündeme gelmiştir.

Fahlström tarafından geliştirilen hipoteze göre, özellikle öğütme esnasında, mineral yüzeyleri sadece asıltıdaki iyonlarla tepkimeye girmenin yanı sıra, katı halde bulunan diğer minerallerle yeterince yakın temas sağladıklarında, tepkimeye girmektedirler. Boliden laboratuvarında bu konuda araştırmaların devam ettiğini duymuştum, ancak ortaya çıkan sonuçları öğrenmiş değilim. Her koşulda, flotasyon üzerine yapılacak daha çok iş bulunmaktadır.

4. GALEN-PIRİT AYIRIMI

Galen-pirit ayırımı üzerine laboratuvar ve tesis çapta yapılan araştırmalarda, piritin davranışının tamamen kimyasal koşullara bağlı olduğu görülmüştür. Piritin bazik gangli ortamda yüzebilirliği düşük olup, kurşun-çinko devresinde kolayca bastırılır. Gangın asit tipte olması halinde pirit parlaklığını korur, galen gibi yüzer, kireç ve siyanürle bastırılması oldukça zordur. Bu tip pirit yüzeyi, bazik gangli ortamda da asit ya da ferro sülfat ekleyerek elde edilebilir. Ferro halinden fenik sülfata okside olmayı, fenik tuzun hidrolizi takip eder ve asit serbestleşmesi oluşur. Akjoujt sülfürlü cevherlerinde görüldüğü gibi, arsenopirit ve pirotin de asitle canlanmaktadır. Ortamda pirit varsa ve gang bazik değilse, asidik ortamın oluşmasını önlemek üzere öğütme devresine kireç eklemek gerekir. Ancak fazlası galen üzerinde bastırıcı etki yaptığından miktan kesin bir kontrol altında tutulmalıdır. Penarroja tesis-

lerinde bu durum oluştuğunda galen yüzeyini koruyabilmek için hatın sayılır miktarda amilksantat kullanılırdı. Bu durum flotasyonun eski bir kuralı olan koşullandırmadan sonra toplayıcı eklemesine ters düşmektedir, ancak laboratuvarında, toplayıcı ksantatla kaplanmış galenin kirecin bastıncı etkisine karşı koyduğu, piritin ise bastırıldığı görülmüştür. Değirmene ksantat eklemesi aynı zamanda sfaleriti canlandıran ağır metal iyonlarını da çöktürmektedir. Bu çalışma ve piritin arsenopiritten ayrıştırılması gibi çok ilginç çalışmalar Fransa'nın güneyindeki L'Orb madeninde yapılmıştır. Bu küçük madenler araştırmacı ve uygulamacılara harika problemler yaratmış olmalarına karşın, firmalara çok az para bırakmışlardır. Her zaman firmaların bir iki kolay işlenebilen madeni rahat para kazanmaları için ve bir çok küçük madeni de araştırma ve eleman yetiştirme amacıyla çalıştırmalarını dilemişimdir.

5. REALGAR-SİNABAR AYIRIMI

Realgar-Sinabann ayırımı probleminden bahsetmek için öneminden çok, yöntemin ilginç özelliklerinden dolaydır. 1938-1939'da Liege'de Henri Brevers'le beraber İspanya'daki bir küçük madenden alınan realgar (As_2S_3) ve arsenopirit ($FeAsS$) içeren sinabar (HgS) numunesini inceledik. Civalı cevherlerden klasik yol olan kavurma sonucu buharlaştırma ve daha sonra da yoğunlaştırma ile metal elde edilir, ancak ortamda arsenik olması halinde işlem arsenik oksit (As_2O_3) tozları nedeniyle engellenir, metalik civa damlacıkları çarpışma sonucu birleşerek büyüyemezler (coalescens) ve sonunda bacaya büyük kaçaklar olur. Mineralleri flotasyonla ayırmaya kalkmanın nedeni budur. Realgar ilginç bir mineraldir. Su ile tepkimeye girer ve yavaş yavaş hidrolize olurken hidrojen sülfür serbestleşir. Maden suyundan alınan numunelerin H_2S ile doymun olduğunu gözlemledik. Bu hidrojen sülfür flotasyonu kuvvetle etkileyerek sinabann bastırılmasına neden olur. Bununla beraber grafit ve talk gibi realgar da non-polar olduğundan, köpürtücüyle yüzer. Bu nedenle önce realgan yüzdürüp atmaya ve daha sonra sinabarı zenginleştirmeye karar verdik.

Bu tip ayırım, sinabar şlamlanmn realgarla kaçmasının önlenememesi nedeniyle iyi sonuç vermedi, bu nedenle non-polar minerallerin klasik bastıncısı olan nişasta solüsyonuyla realgan bastırmaya yöneldik. Dekstrinin nişastadan daha etkin olduğunu, daha az salkımlaşmaya neden olduğunu gözlemledik. Sinabar daha sonra ağır bir metal tuzuyla canlandırılarak yüzdürülebilir. Genel olarak kullanılan reaktif bakır sülfat olmakla beraber civa klorürün ($HgCl_2$) daha iyi bir canlandırıcı olduğu ve daha seçimli sonuçlar

verdiği görüldü. 50 gr/ton civa klorür 200-300 gr/ton bakır sülfattan daha iyi sonuç vermekteydi. Civa sülfürün son derece düşük çözünürlüğünün olması dikkate alındığında da sebep anlaşılır. Civa klorür kullanmanın diğer bir avantajı da, sinabarla yüzme özelliği gösteren arsenopiritin bastırılması için çok az miktarda siyanür kullanmasını mümkün kılmasıydı. Bakır sülfatın kullanılması halinde siyanürün bakır ksantatı eritmesi sonucu sinabann bastırılması söz konusu olacaktı. Ancak civa klorür durumunda sinabar üzerinde oluşan ksantat filmi siyanürden etkilenmeyecek kadar kuvvetliydi. Böylece sinaban canlanmış durumda tutmak ve arsenopiriti bastırmak aynı anda mümkün olmaktaydı. Ayırım harikaydı ve kırmızı sinabar köpüklerinin hücreden taşması insana zevk veriyordu. % 1-3'lük cevherden % 40-50'lik bir civa konsantresini % 2-3 arsenikle tek temizlemede elde etmek mümkündü.

İkinci dünya savaşı araştırmalarımızı durdurdu. Prosesimizin endüstriyel çapta herhangi bir yerde uygulanıp uygulanmadığını bilmiyorum. 1942'de İngiltere'deyken aklımda kaldığı kadarıyla araştırmamın hikayesini yazıp AIME'ye gönderdim. Yazı yayınlandı. Ancak tartışmanın yapıldığı toplantıda bulunamadım. Birisi, bu araştırmamız hakkında olumsuz eleştirilerde bulunmuş ve bu nedenle yazı yeterli ilgi uyandırmadı. Bakır ve civanın canlandırıcı olarak özelliklerinin çok farklı olması ile ilgili hiç bir tereddüt olamaz. Fiyat nedeniyle konu yalnızca teorik yönden ilginç olsa bile, incelemeye değer bir konudur.

Yukarıdakilere ek olarak, realgarla ilgili bazı ilginç gözlemlerimiz de oldu. Yukarıda realgann non-polar olduğu ve köpürtücülerle yüzdüğü belirtildi. Aynı zamanda realgar, bakır sülfatla canlanıyordu. Realgann hidrojen sülfürle doygun olduğunu düşünürsek, bu özelliğini anlamak mümkündür. Yine ilginç bir şey, bu koşullar altında realgar non-polar özelliğini büyük oranda kaybeder; ancak Na siyanür kullanmak ve bakırı çözmek suretiyle durumu yeniden eski durumuna dönüştürmek mümkündür. Bu konu, doğal flotasyonu incelemek için çok ilginç bir konu olma özelliğindedir.

6. DİĞERLERİ

6.1. Pratik ve Teorik Araştırmalar: Saf Mineraller

Bir laboratuvarın en önde gelen görevi; firmanın tesislerinde kullanılan teknikleri geliştirmek ve kontrol etmektir. Bu nedenle, daha genel ve teorik çalışmalara çok az zaman kalır. Bununla beraber meslek yaşamımda, özellikle Minerais et Métaux

laboratuvarlarında, arkadaşlarımla beraber bir çok yan teorik çalışma yapma olanağı buldum. Bu çalışmaları üniversitelerde yapılan bilimsel çalışmalarla karşılaştırmak mümkün değildir. Uygulamaya daha yakın olup, genellikle kısa kesilen araştırmalardı, ancak bu sayede flotasyonu daha yakından anlamayı ve daha zekice çalışmayı öğrendim.

Bu çalışmaların bir kısmı saf minerallerle yapılıyordu. Bir örnek olarak, Katanga'da bakır silikat olan krizokola nın flotasyonunu incelemek istiyorduk. Ancak madenden gelen numuneler çoğunlukla saf değildi. Bir gün öğleden sonra, herkesin siesta yaptığı bir sırada bir arkadaşımın beraber firmanın mineraloji müzesine girerek yaklaşık 500 gr ağırlığındaki çok nefis bir numuneyi çaldık. Numuneyi öğüterek 6 ay boyunca azar azar deneylerimizde kullanmaya başladık. Ancak hiç bir zaman krizokolayı yüzdürmeyi başaramadık. Daha sonra, Paris'te çinko oksitlerin flotasyonu üzerinde çalışırken, School of Mines'in mineraloji koleksiyonundan numuneler elde edebildim. Bir flotasyon laboratuvarında granülimetrisine göre sınıflandırılmış saf minerallerin günün şartlarına uygun kolleksiyon bulunmalıdır. Bu numuneler, kimyasal reaksiyonlar üzerinde çalışma, minerallerin tanınması için mikro-kimyasal araştırmalar, Hallimond tüpü ve diğer cihazlarla flotasyon deneyleri v.s. dahil çeşitli amaçlarla kullanılabilirler.

6.2. Tesis Çalışmalarının Laboratuvarında Kontrolü

Katanga'da uzun süre her sabah tesisten 3 vardiya boyunca alınan temsili pülp numunesi üzerinde flotasyon testleri yapıldı. Saate karşı çalışırdık, elde ettiğimiz sonuçlara göre, Amerikalı Müdürümüz öğle yemeğinden sonra vardiya amirlerine iyi ya da kötü puan verirdi. Vardiya amirleri bunu sevmiyorlardı, ancak bu suretle üstün bir performans göstermeye zorlanıyorlardı. 20 yıl sonra, Minemet laboratuvarlarında, tesisin günlük numunelerinin değerlendirilmesi yerine, tesisten düzenli aralıklarla alınan numuneler üzerinde çalışmalar başladı. Numunelere önce tesisteki yöntem uygulanıyor ve daha sonra tekniğin geliştirilip geliştirilemeyeceği araştırılmıyordu. Her tesis de, ayrıca günlük çalışmaları kontrol edebilmek için ufak bir laboratuvara sahipti.

Bazen meslekdaşlarımızdan güçlükler görürdük. Bir gelişme olanağı bulduğumuzda, buluşumuzun tümü ile yanlış olduğunu ve ilginç olmadığını bize bildirir ve uygulamaktan kaçınırlardı, önerimizden 2-3 yıl sonra, öneri unutulduğunda, aynı şeyi yeniden kendilerinin keşfettiğini ve bunu

büyük bir buluş olarak nitelediklerini görürdük. Bir diğer problem de, uzaktaki maden ya da tesis ile merkez kadrosu ve laboratuvarları arasında iyi diyalog kurulmasının kolay olmayışdır, örneğin genç bir mühendis olarak Afrika'da çalışırken, Brüksel'deki yöneticileri durumumuzu anlamayan bir grup teorisyen ve cahil olarak görürdüm. Brüksel'deki büroda bir süre çalıştıktan sonra gördüm ki; aynı düşünceleri merkezdekiler Afrika'da çalışanlar için benimsemişler. Uzun süre, bu karşılıklı anlaşmazlığın aradaki mesafeden kaynaklandığını düşünmüştüm. 1930'dan önce, Merkezi Afrika ile Avrupa arasında ne telefon ne de hava yolları mevcuttu, dolayısıyla bir mektuba cevap almak en az iki ay sürüyordu. Daha sonra anladım ki, kısa mesafe ve teleks haberleşmelerine karşın aynı ruh hali genellikle devam etmektedir. Buna en iyi çare; işbirliği yapmak zorunda olan kişilerin, mesafe ne olursa olsun kişisel temaslarıdır. Bu kişisel temas her durumda daima desteklenmelidir. Uzun yıllar boyunca Penarroja tesislerinin teknisyenleri yılda bir ay merkez laboratuvarlarımızda kaldılar. Eminim ki bu insanların laboratuvarımızdaki personelle görüşmeleri ve arkadaşlık kurmaları, onlara tekniklerimizi öğretmek kadar yararlı olmaktadır.

6.3. Flotasyon Pilot Tesisleri

Flotasyon pilot tesislerini her zaman kurmak gerekemeyebilir ve küçük çaptaki operasyonlarda çoğunlukla kurulmaz. Ancak laboratuvarlardan tesise geçmeyi oldukça kolaylaştırır. Laboratuvarda yapılan flotasyon deneyleriyle, tesisteki süreklilik gösteren işlem arasında önemli farklılıklar vardır. Laboratuvar deneylerinde en sıkıntılı problem, elde edilen ara ürünlerin yeniden değerlendirilmesi durumunda ne gibi sonuçlar elde edileceğinin belirlenmesidir. Bir pilot tesiste, ara ürünler sürekli devreye döndüklerinden elde edilen sonuçlar kesindir. Bir son konsantre ve artık elde edilir ki, işlem sonuçlarının ekonomikliğini hesaplamada hiç bir tereddüt kalmaz. Önemli olan bir diğer nokta da, ara ürünler devreye döndüklerinde değişik yeni etkenleri de beraberinde taşırlar, flotasyon reaktifleri, karmaşık parçacıklarından oluşan gerçek ara ürünler ve orta ya da düşük flotasyon özelliğine sahip mineraller. Bunun sonucu olarak, devamlı bir flotasyondan elde edilen sonuçlar laboratuvarlardan elde edilen sonuçlarla aynı olmaz.

Minemet laboratuvarına, 1960 yılında bir pilot tesis yerleştirmek istedik, ancak çok az yer vardı. Laboratuvar Paris'te olduğundan yüksek tonajda numune getirmek mümkün olmuyordu. Bu nedenle, denemeler bir kaç ton üzerinden yapılabiliniyordu ve küçük bir pilot tesisin faydasına inan-

mamakla beraber asistanımın güven vermesi ile işe girişildi. Pilot tesis 10-50 kg/saat kapasitesinde olup, kaba konsantre hücreleri de 5 litrelik seçildi. Ara ürünlerin değerlendirilmesi, malzemenin şlamdan arındırılması için iki ya da üç temizleme devresi eklenerek pilot tesis tamamlandı. Pilot tesis iki teknisyen tarafından çalıştırılıyordu ve bu teknisyenler daha sonra işin uzmanı oldular.

Pilot tesisin küçük boyutta olması, bazı problemlerine karşılık, büyük bir avantaj oldu. Bir flotasyon deneyini, 2 tonluk bir numune ile bitirmek mümkün oluyordu. Örneğin 1962'de İrlanda'da Tynagh kurşun-çinko madeni geliştirildiğinde, çok karmaşık olan cevheri o zaman tek pilot tesis olan laboratuvarımızda çok az numune ile geniş bir şekilde inceledik. Bir diğer önemli nokta da, gerek elemeler ve gerekse kimyasal açıdan numunenin tümünün 2 mm'ye kırılması gereğidir. Bu nedenle, genellikle büyük tesislerde elde edilemeyen düzgün bir numune ile çalışma olanağı doğar ve yapılan deneyler karşılaştırılabilir.

Pilot tesis, laboratuvarımızın en önemli araçlarından biri olmuş ve her sene günlerce çalıştırılmıştır. Daha sonra da devamlı geliştirildi (Formanek, 1968a; Formanek, 1968b). Pilot tesis 1960 yılından bu yana, basit ve karmaşık olan bir çok bakır, kurşun ve çinko cevheri ile çeşitli metalik olmayan mineralin incelenmesi için kullanılmaktadır.

7. ULUSLARARASI KONGRELER VE YAYINLAR

Maden ve metalürji ile ilgili uluslararası kongreler yıllardır organize edilmesine karşın, hemen çok yakın zamana kadar cevher hazırlama ile ilgili olarak herhangi bir organizasyon yapılmamaktaydı. Gerçekten cevher hazırlama Avrupa'da önemli sayılmıyordu, ilk toplantı 1950 yılında Londra'da organize edildi. Daha sonra iki ya da üç yıllık aralarla Paris, Goslar-Almanya, Stockholm, Londra, Cannes (Fransız Riviera), New-York, Leningrad kongreleri birbirini izledi. Bir işbirliği ve bağlılık ruhu ortaya çıktı. Bu kongreleri organize eden bütün değerli insanlar burada saymak mümkün değildir, ancak Seyar (Fransa), Prof. Fleming (İngiltere), Prof. Kihlsted (İsveç), Jacques Astier (Fransa) ve Prof. Carta (İtalya)'ya teşekkür borçlu olduğumuzu belirtmek isterim. Amerika ve Rusya'daki meslektaşlarımız da yardımlarını esirgememişlerdir.

Konferanslarda ilk hafta teknik tartışmalara, ikinci hafta da tesislerin gezilmesine aynlırdı. 1957'de Stockholm'deki toplantıdan sonra bir

grup davetli ile Finlandiya'yı ziyaretimizi hatırlıyorum. Trenle bir yerden diğerine gidiyor, ilginç ve zevkli tartışmalardan sonra akşamları orman içine yerleştirilmiş konaklama arabalarına dönüyorduk. Cannes toplantısından sonra Avrupa, Afrika ve Akdeniz ülkelerindeki madenlere 20 farklı tur organize edildi.

Bu uluslararası kongreler çok iyi sonuçlar doğurdu. Firmalar, prestij ve menfaatleri için tesis ve laboratuvarları ile ilgili detay bilgiler yayınlamaya başladı. Statüsü düşük kabul edilen cevher hazırlama elemanlarının önemi anlaşıldı ve bu dala gelen genç elemanlar okuyacak bol ve kıymetli literatür bulabildiler. Bir diğer sonuç da, aynı meslekte çalışanların birbirlerini tanımaları oldu. Her ne kadar farklı firmalarda çalışanların özel işleri ile ilgili bilgi vermeleri konusunda dikkatli olmaları gerekse de, tartışmalar sonucu yeni gelişmeleri izlemek ve başka insanların araştırma hedeflerini daha yayınlanmadan öğrenmek çok faydalı olmaktadır.

Leningrad Kongresinden önce Rusça'yı öğrenmek üzere çalışmalara başladığımı belirtmeliyim. Altı ay boyunca evden işe ve işten eve giderken çalıştım ve beklediğimden daha kolay buldum. Teknik literatürde aynı kelimeler tekrar tekrar dönüş yaparlar ve tablolar, diagramlar da tercüme kolaylaştırılır. Tabii ki gayretim cevher hazırlama ile sınırlı kalmıştı. İngilizce'yi bilen mühendislerin, Almanca'yı iyice öğrendikten sonra -Metallurjistler için öğrenilmesi zorunlu bir dil-Rusça'yı öğrenmeleri gerektiğine inanırım. Şanssızlık eseri bu çalışmayı kariyerimin son yıllarında yaptık ve kongreden sonra da vazgeçtim.

Burada Rusya'daki yayınlardan kısaca bahsetmenin yararlı olacağını sanıyorum. Okside kurşun-çinko cevherlerinin flotasyonu üzerine yayınlanmış Rusça bir eserde çalışmalarımız ve tesislerimiz hakkında geniş bilgiyi görünce çok şaşırdım. Bir çok özel konuda kitaplar basılmakta olup, bunların İngilizce benzerlerini bulmak mümkün değildir. Aynı zamanda Mekhanobr gibi enstitülerin aylık dergi ve bültenleri de yayınlanmaktadır.

8. SONUÇLAR

Bu anılardan, flotasyonun eski günlerde olduğu gibi tümüyle görgül olmaması gerektiğinin yeterince vurgulandığını ümit ederim. Flotasyon makinasında nelerin olup bittiğinin temel izahının yapılması gerekir ve bunun yapılması için de gerekli her şey yapılmalıdır. Cevherler üzerinde çalışma yapılırken numunenin temsili olması temel unsurdur. Ancak ne yazık ki problem çoğu zaman gereği gibi anlaşılmış değildir. Kipushi cevheri

ile ilgili sonuç iyi bir örnek oluşturur. (Okside cevherlerin flotasyonu, 1.Kısım). Araştırma programı tam olmalıdır. Flotasyon şartlarını tam olarak belirleyebilmek için çeşitli etkenlerin değişimlerini yeterince incelemek gerekir. Katanga'daki uranyum cevheri ile ilgili hikaye önemli bir etkenin ihmal edilmesi halinde ne olabileceğini ortaya koymaktadır.

Laboratuvarda yapılan çalışmayı her zaman olduğu gibi uygulamaya sokmak her zaman mümkün değildir. Verim, seçicilik ve reaktif tasarrufu konusunda nelerin yapılabilineceğini ve yapılması gerektiğini gösterir. Her zaman yönetimi bu konularda ikna etmek mümkün değildir, ancak araştırmacı asla davasından vazgeçmemelidir. Mibladen kurşun cevheri ile Soldado bakır cevherinde laboratuvar sonuçlarına ulaşabilmek için testteki flotasyon makinalarında değişiklik yapmamız gerektiğini gördük.

Her zaman hatırdaki tutulması gereken önemli bir nokta da, flotasyonun kimyasal ve mekanik olayın kombinasyonu olduğudur. Her iki etken de aynı oranda önemlidir. Laboratuvar hücreindeki mekanik unsurlar, testteki genellikle farklıdır. Bu, kolay yüzen mineraller için önemli değildir. Ancak kaba ya da ince şlamlar, düşük flotasyon özelliğine sahip taneler (ara ürün ve ikincil mineraller) için önemlidir. Tüm işlem ve akım şeması düşünüldüğünde, numunenin temsili ve yöntemin doğru olması durumunda pilot tesis büyük yarar sağlar. Küçük çapta bir tesis bu konuda hayati öneme sahiptir.

KAYNAKLAR

- FORMANEK, V. .1968 a; Emploi Intensif d'un Atelier-pilote de Flottation dans la Recherche, Reference 5, cilt. 2. s. 151-163 (Russian text): Paper F2, 8 S (French text).
- FORMANEK V. 1968 b; MINEMET's Miniature Continuous Pilot Plant Gives Many Flotation Answers for Complex Ores, World Min. 21, no. 13, Dec. s. 50-51.
- FORMANEK, V. ve ark. .1975; Coarse Middlings Flotation: Application to the Benefication of Soldado Copper Ore (Chile). In Proceedings of 11 th International Mineral Processing Congress, Cagliari, (Cagliari: Istituto di Arte Mineraria), s.1123-1146;
- PIEDBOEUF, C. ve FORTEMPS, H. 1949; La flotation Différentielle des Minerais Sulfures Cuivre-zinc de la Mine Prince Leopold, In Congres du Centenaire de L'Association des Ingenieurs Sortis de L'Ecole de Liege (A.I.Lg.), Section Metallurgie: Métaux non Ferreux (Liege: A.I.Lg. s.159-164.

- REY, M.** , 1958; Differential Flotation of Lead-zinc Ores: A Tentative Classification of the Ores and of Flotation Techniques. In Progress in Mineral Dressing (Stockholm: Almqvist and Wiksell), s. 525-540.
- REY M., 1959; L'enrichissement des Minerais de la Mine d'Akjoujt en Mauritanie, Revue Ind. Miner. 41, s. 667-669.
- REY, M., 1968; Quelques Problèmes Pratiques et Théoriques de la Flottation des Minerais, In Eighth International Mineral Processing Congress, Leningrad, (Leningrad: Institut Mekhanobr, 1969), cilt 1, s. **373-385**. (Russian text): Paper D1. 8 S. (French text), text).
- REY, M. ve BREVERS, H. J943; Differential Flotation of an Arsenical Quicksilver Ore, Trans. Am. Inst. Min. Engrs, 153, s. 536-539.
- REY, M. ve FORMANEK, V. .1960; Some Factors Affecting Selectivity in the Differential Flotation of Lead-zinc Ores, Particularly in the Presence of Oxidized Lead Minerals, In International Mineral Processing Congress, London, s. 343-353.
- SHERIDAN, G.E. ve GRISWOLD, G.G., 1922; U.S. **Patent** 1 427 235.