

Cevher Hazırlama ve Proses Metalürjisi ile ilgili Anılar

Memoirs of Milling and Process Metallurgy^{^*})

1. BÖLÜM

Oksit Cevherlerin Flotasyonu

Flotation of Oxidized Ores

Maurice REY(**)

Çeviren: Sabri KARAHAN(***)

ÖZET

1930 yılından önce, Katanga'da (Belçika Kongo'sunda) oksitli bakır cevherlerinin yağ asitleri ile flotasyonu yapıldı. Çeşitli yağ karışımlarının rolü, suyun sertliği ve magnezyum iyonunun seçimliliği gibi problemler üzerinde çalışıldı.

Katanga'da 1930'da torbernit'in (bakır uranyum fosfat) yağ asitleri ile Rotasyonunda, yağmurlu mevsimdeki düşük seçimliliğin nedeninin su sertliğindeki değişme olduğu anlaşılmıştır. Laboratuvar örneğinde olmadığı halde, ana cevherde olduğu anlaşılan dolomit nedeniyle, kurşun ve çinko karbonat ayırımı başarısızlıkla sonuçlanmıştır.

1950-1960 yıllarında Sardunya ve Fas'ta okside kurşun cevherinin sülfürleştirme ile flotasyonu uygulamaya konmuş ve sülfürleştirme tepkimesinden elde edilen kötü sonuçlar nedeniyle bu tepkimenin dinamik karakteri araştırılmış, teorisi ortaya konmuştur. Reaktif miktarında azalma sağlamak için kuvvetli havalandırma ve hızlı flotasyonun gerekliliği ortaya konmuş, laboratuvar ve tesiste elde edilen sonuçların karşılaştırılması yapılmış, yeni ve etkili bir flotasyon makinası geliştirilmiştir. 1939'da Liege ve Paris'te oksitli çinko cevherlerinin aminlerle flotasyonu çalışmaları sürmekte idi. Sardunya ve Fas'ta geliştirilen endüstriyel yöntem 1950'den itibaren bir çok ülkede geniş çapta uygulanmaya başlanmıştır.

Metalik olmayan minerallerden temiz konsantre elde etmenin zorlukları belirtilmiştir. Bu yazı 1930'larda şimdi Zaire olan Belçika Kongo'sunda, daha sonra Belçika'da Liege Üniversitesi'nde ve nihayet 25 yıl boyunca Paris'te Minerais et Métaux ve Société de Penarroya'nın ortak laboratuvarında yapılan cevher hazırlama araştırmaları ile ilgili

(*) *Institution of Mining and Metallurgy Transactions, Aralık 1979.*

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

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

olacaktır. Kariyeri boyunca bir çok değişik cevher üzerinde çalışması nedeniyle, yazar, gravite, manyetik ayırma ve diğer yöntemlerle ilgili problemlerle de ilgilenmiştir. Ancak burada kendisi için daima özel ilgi alanı olan flotasyonu işlemekle yetinecektir. Yazara gri renkte kirli bir pülpden, hassas reaktif ayarları sonucu enfes renkte bir köpüğün oluşması mucize gibi görülmektedir.

Okside cevherler yazarın ana araştırma konuları olmuştur. Onun için bu yazıda okside cevherler konusu işlenmiştir.

ABSTRACT

The fatty acid flotation of oxidized copper ores was carried out in Katanga, Belgian Congo, before 1930. Problems studied included the role of the various constituents of the oil mixture, hardness of the water and the importance of the magnesium ion for selectivity.

In the fatty-acid flotation of torbernite —the copper— uranium phosphate — it was found in Katanga in 1930 that the poor selectivity was due to enhanced softness of the water during the rainy season. Failure of the lead and copper carbonate separation process in a fatty-acid float was due to the presence of dolomite, which was absent from laboratory samples.

Sulphidization flotation of oxidized lead ores was performed in Sardinia and Morocco around 1950-60, and the poor results of the sulphidization reaction and its dynamic character were studied; the theory is outlined. It was found that strong aeration and rapid flotation were necessary for economy in the use of the reagents; performance in the mill and the laboratory were compared. An effective new flotation machine was developed.

In 1939 research was in progress in Liege and Paris on amine flotation of oxidized zinc ores. The process was developed industrially in Sardinia and Morocco from 1950, and has been used on a large scale in various countries.

The difficulty of obtaining clean concentrates of non-metallic minerals is described.

The paper is concerned with milling research carried out in the Belgian Congo, now Zaire, around 1930, later in Belgium at the University of Liege and finally during 25 years in the joint laboratory of Minerais et Métaux and Société de Penarroya in Paris. Having worked on many different ores during his career, the author has studied problems associated with gravity, magnetic separation and other processes; but he restricts himself here to the topic of flotation, because this has always had a special appeal for him. It seems a miracle that, after the delicate adjustment of reagents, a beautiful coloured froth can be made to emerge from a grey and dirty pulp.

Oxidized ores have been the author's main research interest and are dealt with in this paper.

1. YAĞ ASİTLERİ İLE FLOTASYON

1.1. Okside Bakır Cevherleri - Zaire (Katanga)

Katanga, eski Belçika Kongo'sunun güney bölgesinde önemli bir maden bölgesi olup, Zambiya'nın Copperbelt'ine komşudur. 20. yy'm başında bölgede önceleri altın daha sonra da bakır aranmış ve 1906'da Union Miniere du Haut, Katanga, kurulmuştur. Güney demiryolunun bölgeye ulaşması ile 1911 yılında maden çalıştırılmaya başlanmıştır. Bu tarihte, bir kısmı yerli halkça işletilmiş madenlerin yüzeydeki oksit rezervleri işlenmeye başlanmıştır.

Ülke hakkında fikir vermek için, mineralojik numular ararken Likasi madeninde bir tepeye yaptığım seyahati hatırlıyorum. 90 m'lik yükseklikten bakıldığında, her yönde dalgalanarak ufka uzanan ormanı görmek mümkündü; şehir, tesisler, yollar vahşi tabiat içinde bir hayaldi.

1926'da ilk gittiğimde gravite tesis artığı okside bakırın 2-3 yıldır işleyen 350 T/gün'lük bir tesis vardı. Bu tesis 2000 ton/günlük ana tesisin kurulmasından önce büyük boyutlu deneme ünitesi idi. Cevher esas olarak malakit (bakır karbonat), gang ise tamamiyle altere olmuş silikat ve şistlerden oluşmaktaydı. Yağ asitleri flotasyonunun devreye konmasının nedeni, ülkede çok ucuz bir şekilde üretilen hurma yağı ile konsantreye geçerek kirlenmesine neden olacak kalker ve dolomitin cevherde bulunmamasıydı.

Tesiste bir kaç ay kaldıktan sonra, tanınmış bir Amerikalı olan Robert Handley'in yönetimindeki araştırma bölümüne geçtim, üç ya da dört genç mühendistik ve bir kaç Afrikalı işçinin yardımı ile oldukça çok çalışıyorduk. Başlangıçta laboratuvarımız ondüleli saçla kaplanmış bir binadan ibaret olup ya çok soğuk ya da sıcak olurdu (Madenler 1200 m yükseklikte, Ekvator'un 10° güneyinde idiler, Temmuzda geceler çok soğuk olur). Tropikal rüzgârlı ve yağmurlu havalarda, hava elektriklenir ve elektrik lambaları arasında başımızın üzerinden geçen, parlak elektrik arkları oluşurdu. Bazen amirimize şikâyetle bulunurduk, fakat bize verdiği tek cevabı "Genç mühendisler için çok iyi" olurdu.

Tesise beslenen cevher tenörü % 5-6, artık tenörü ise % 1,3-1,8 bakır içermekteydi. Nefis yeşil renkteki konsantre % 30 bakırlıydı. Oransal olarak yüksek sayılabilecek artıktaki bakır tenörü, az miktardaki krizokola, yüzmeyen silikatlar, şist ve kuvarsitik gangdaki disemine bakırdan ileri gelmekteydi. Benim araştırma alanım, yağ asidi toplayıcı ve su içindeki bölgesel etkenlerin etkisi ile henüz

işletmeye açılmamış olan madenlerdeki cevherlerdi.

Pülpe, su sertliğinin giderilmesi için sodyum karbonatla, şlam dağıtma için sodyum silikatla kıvamlandırıldıktan sonra, ekşimiş yerli hurma yağı ve oleik asit karışımı eklenirdi.

Hurma yağı, kalın ve katı doymuş yağ asitleri yönünden zengin bir yağ olduğundan, karışım sıcak olarak kullanılır ve 30 C'deki pülpe, katılaşmaya zaman kalmaması için, karıştırılarak dağıtıldı. Böylece sabun solüsyonu içinde hem köpürtücü ve hem de toplayıcı özelliğe sahip yağ kabarcıkları emülsiyonu oluşturulurdu.

İlk sorun, bu yağın en iyi çözüm olup olmadığı ve yağ içindeki çeşitli kısımların ne gibi roller üstlendiklerinin saptanmasıydı. Çeşitli Afrika yağları ve yağ asitleri üzerindeki ayrıntılı çalışmalar yağın ekşiliğinin (oksiditenin) önemli bir etken olduğunu gösterdi. Bu ekşilik sayesinde, serbestleşen asitin bir kısmı toplayıcı olarak, bozunmayan trigliseridler ise yalnızca çözücü olarak görev görmektedirler. Sıvı (doymamış) ve katı (doymuş) yağ asitlerinin etkilerinin de oldukça farklı olduğu anlaşıldı. Katı yağ asitleri köpürmeyi sınırlı tuttuklarından, daha seçimlidir. Çeşitli yağ karışımlarının iyi bir şekilde dengelenmesi önem kazanıyordu. Bu denge, şans eseri hurma yağı ile iyi bir şekilde sağlanabildi. Daha sonra, çeşitli yağ ve yağ asitlerinin kompleks karışımları kullanılmaya başlandı. 1939'dan itibaren de kolloid tesislerinde daha hassas emülsiyonlar yapılarak reaktif tüketimi büyük oranda düşürüldü.

Yöntemin teorisi ile ilgili bir kaç söz daha, belki ilginç olabilir. Laboratuvar çalışmalarımızda, bir sabun toplayıcının yağ asitlerine benzer, ancak çok az düşük flotasyon sonuçları verdiği gözlenmiştir. Bir yağ asidi kullanıldığında bir kısmı alkali pülple tepkimeye girerek sabun oluşturur. Bir sabun kullanıldığında hidrolize olur. serbestleşen yağ asidi absorbe olur ve alkali solüsyonda kalır. Bu nedenle, bu iki halde de durum aynıdır. PH değerlerinin ve yüzey geriliminin ölçülmesi aynı sonucu ortaya koymaktadır.

Bununla beraber, bir sıvı ve/veya katı yağ asidi için yüzey ve solüsyon arasındaki denge (equilibrium) farklıdır. Sıvı reaktiflerde az miktardaki yağ asidi konsantrasyonu, ya da tercihen sabun, solüsyonda kalır ve köpürme oluşur. Katı reaktiflerde, yağ asidi hemen tümü ile absorbe edilir ve solüsyonda kalan kısım köpük oluşturmada yeterli olmaz.

Bu durumun ortadan kalkması için- pülpe sıcaklığının katı yağ asidinin ergime noktası üzerine çı-

karılması gerekir. Uygun bir dengenin oluşması için katı ve sıvı yağ asitleri belli oranlarda karıştırılırlar.

Bir diğer araştırmanın konusu da tüketilen su miktarı ile ilgilidir. Kullanılan su nehirden pompalanarak sağlanıyordu. Kalsiyum ve magnezyumdan dolayı belli bir sertliği vardı. Su sodyum karbonatla kıvamlandırıldığında kalsiyum karbonat çöktüğü halde magnezyum iyonları solüsyonda kalıyordu. Kıvamlandırma tankı etrafında meydana gelen keskenleme tamamen kalsiyum karbonattan oluşmaktaydı. Suda kalan magnezyum seçiciliği düşürmekte, damıtık su ve yağmur suyu ile yapılan laboratuvar deneyleri de oldukça, düşük sonuçlar vermektedir. Yine, ülkenin iklimi kesin bir şekilde yağmurlu ve kuru olmak üzere ikiye bölünmüştü. Bunun sonucu olarak kuru mevsimde su sertliği 2-3 kat artmaktaydı. 3 yıllık ortalamalardan kuru mevsimlerde bakır konsantrasyonunun bir kaç tenor yüksek çıktığı anlaşılmıştır.

Bu sonucun arkasındaki neden hiç bir zaman tamamiyle açıklanamadı. Magnezyum, bakır iyonlarının silisi canlandırmasını önliyordu ya da silikatların etkisini artırıyor ve yağ asitlerinin topalayıcı özelliğini azaltıyordu. Büyük olasılıkla her üç etki birden oluşmaktaydı. Probleme tekrar dönmek için asla vakit bulamadım ve kimsenin de konu ile ilgili çözümünü duymadım.

1.2. Uranyum Cevherleri - Katanga

Afrika'daki kalışım sırasında geçen bu hikaye, bana mutsuzluk veren kişisel bir başarısızlığımı hatırlatmakla beraber, su sertliğinden doğabilecek problemlere güzel bir örnektir. Shinkolobwe madeni 193040 yıllarında uranyum-radyum elde edilen dünyadaki iki madenden biri idi. Radyum değerli element ve uranyum da yan ürün olarak üretilmekteydi. Elle toplanarak Belçika'daki radyum rafinerisine gönderilen pitchblend yanında, % 3 U_3O_8 içeren, zamanında düşük tenörlü sayılan uranyum oksit de stoklanmaktaydı. Bu cevher, san oksit ve silikatlar ile yeşil torbernitten (bakır-uranyum fosfat) oluşmuştu. Torbernit cevheri, nefis yeşil mineral plakaları ile kaplı iri kristalli kafalardan oluşmakta idi ve her bir parça müzeliğe olacak güzellikteydi.

Bu cevherin konsantrasyonu 1925-30 yılları arasında laboratuvarında denendi. Görüldü ki torbemit yağ asitleri ile yüzdürülerek % 40'lık bir konsantrasyon elde edilmektedir. Flotasyon, malakit flotasyonundan daha zordur ve sonuç alabilmek için 4 kg/t oleik asit kullanmak gerekiyordu. 1930 yılında bir gün mevcut küçük tesisi uranyum cevheri ile besle-

meye başladık. Parçaların kırıcıda kırılması hüznü bir manzara yaratıyordu ve cevher getiren arabaların görülmesi ile beraber herkes bürolarından çıkıp bu güzel örneklerden topluyordu. Laboratuvar denemelerini ben yapmıştım ve şimdi de tesisin çalışmasından sorumluydum. Hemen farkına varıldı ki iri silikat, torbemitle beraber yüzerek konsantrasyonu kirletiyordu. Her saat başı Müdüriyetten telefon ediliyor ve sonuç hakkında bilgi isteniyordu. Delice davranışlarla sonucu düzeltmeye çalıştım. 24 saatten sonra ortama kireç ilave ederek kesin gelişme kaydetmeyi başardım. Fakat çalışma, idarecilerce durduruldu ve asla tekrar başlatılmadı. Ne olmuştu? Bütün laboratuvar deneyleri kuru mevsimde sert suyla yapılmıştı ve tesis suyun çok daha yumuşak olduğu yağmurlu mevsimde devreye alınmıştı; farkı oluşturan sudaki çok daha düşük magnezyum miktarıydı.

2. TEMSİLİ CEVHER ÖRNEKLERİ - BAKIR ve ÇİNKO KONSANTRESİ AYIRIMI

Temsili cevher örneklerinin cevher hazırlama laboratuvarlarına gönderilmesinin önemi ile ilgili olarak, bir acı anımı hatırladım. 1928 yılında, firma, büyük bir bakır liç tesisi kurmak için bir kaç bin ton kurşuna ihtiyaç duymuştu. Tam bu sırada Kipushi madeninin yüzeye yakın bölümünde önemli miktarda okside kurşun-bakır cevherinin olduğu ortaya çıktı. Eğer kurşun karbonat temizlenirse, küçük bir reverber fırından kolaylıkla kurşun elde etmek mümkün olabilirdi. Okside bakır cevherleri daha önce yağ asidi flotasyonu ile yüzdürülmüş olduğundan aynı tekniğin denenmesine karar verildi. Laboratuvara gönderilen ilk örnek üzerinde yapılan denemeden mükemmel sonuç alındı. Bulku halinde bir bakır-kurşun konsantrasyonu yüzdürülerek elde edildikten sonra, serusit ($PbCO_3$) ve malakit, temizleme devresine sodyum silikat eklenerek birbirinden temizleniyordu. Kurşun tuzlarındaki bakır tuzlarından daha az çözünür olduklarından, serusit malakite oranla silikatın bastırma etkisinden daha az etkileniyordu. Cevherde, yağ asitlerince toplanabilecek ne dolomit ne de kalker bulunmaktaydı.

Sonuçları kontrol etmek için ikinci bir örnek daha istendi ve aynı sonuçlar elde edildi. Bölümün şefi sonuçlar konusunda kısmen şüphede olduğundan üçüncü bir örnek daha istendi. Elde edilen sonuçlar yine aynı olunca, 350 ton/gün'lik bir tesis inşa edildi. Tesisi devreye aldıktan bir kaç saat sonra anlaşıldı ki, sonuç tümü ile bir başarısızlıktı. Kamyonlarla gelen cevher, laboratuvara gönderilen cevherden farklı idi. Cevherde, konsantrasyonu kirleten işe yaramaz hale getirecek yeterlikte dolomit

bulunmaktaydı. Denenen örnekler damarın orta bölümünden dikkatle seçilerek alınmışlardı. Oysa, normal işletmecilikte yan taştan da cevhere bir miktar karışma olmaktadır. Sülfürleştirme yöntemi kullanarak bir çözüm bulmak mümkündür. Dolomit artıktaki kalabilirdi, ancak bunu yapmak için hazırlık değildi. Maden, denizden 2000 km uzaklıktaydı ve gerekli kimyasal maddeleri sağlamak üç ay sürdü. Bu öykü maden mühendisi ile cevher hazırlama mühendisi arasında, özellikle projenin başında, yapılması gereken işbirliğine iyi bir örnekti. Laboratuvar adamı, örnekler alındığında sahada olmalı ve numunenin ilerde tesise beslenecek cevherle benzer örneğin türden olması için her çeşit önlem alınmalıdır.

3. SÜLFİDİZASYON YOLUYLA OKSİDE KURŞUN CEVHERLERİNİN FLOTASYONU

3.1. Yöntem İlkeleri

Silisi gang içeren okside bakır cevherleri yağ asitleri ile zenginleştirilebilirler. Rakip yöntem, 1915-20'lerde Arizona'da geliştirilen bir yöntem olup, bakır minerallerinin yüzey sülfürleşmesine ve ksantat flotasyonuna dayanmaktadır. Bu yöntem daha sonra Katanga'da sülfürlü-oksitli cevher karışımı üzerinde denendi. Liege'de çalışırken firma için her iki yöntemin karşılaştırmasını yaptım. Çeşitli cevherler üzerinde yapılan denemelerde; her iki yöntemle elde edilen artıkların tenörlerinin aynı olduğu, ancak konsantre tenörünün sülfürleştirme tekniği ile her zaman bir kaç tenör yüksek olduğu görüldü.

Okside kurşun cevherleri değişiktir. Gang genellikle oldukça baziktir ve yukarıda görüldüğü gibi yağ asitlerinin kullanılmasına olanak vermez. Bu nedenle, uygulanacak tek yöntem sülfürleştirme-dir. Sodyum sülfid (Na_2S) ya da hidrosülfid ($NaHS$) yüzeyle tepkimeye girerek bir kurşun sülfür filmi oluşturur ve bu filmle ksantat tepkimeye girer; ancak tepkime karmaşıktır, önce sülfid iyonu tam bir bastırma etkisi gösterir ve köpük yüksüzleşir. Daha sonra sülfid konsantrasyonu tepkimedan dolayı hızla düşer ve pH'a bağlı olmak kaydı ile flotasyon başlar. Genellikle sülfürleştirme tepkimesi, flotasyondan önceki aşamada, kıvamlandırma tankında tamamlanır. Flotasyonun başlamasından kısa bir süre sonra muhtemelen oluşan film alterasyonu nedeniyle flotasyon yavaşlar ve genellikle tekrar başlatmak için az miktarda sülfid devreye eklenir. Genellikle, ardarda dört reaktif eklemesi yapılır.

Problem dinamik tiptendir ve hassastır. Tepkime hızı, ısıya, pH değerine ve ortamda mevcut çö-

zünmüş tuzlara bağlı olarak değişir. Konu, beni yıllarca meşgul ettiği için endüstriyel tipte cevher ile saf mineraller üzerindeki gözlemlerimden bahsedeceğim. Şimdiki konumuzla doğrudan ilgisi olduğundan, çinko mineralleri üzerindeki araştırmalardan başlayacağım. Bütün mineralleri nefis yeşil ya da mavi renkte olan oksitli bakır mineralleri üzerinde çalıştıktan sonra, okside çinko cevherleri ile çalışmak, çinko mineralleri ile gangin genellikle aynı beyazımsı renkleri nedeniyle bana zor geldi. Karbonat ve silikat haldeki çinko minerallerini organik bir reaktif olan dithizone ile boyamayı başardık. Renk açık kırmızı olup, gangla yaptığı kontrast çarpıcı idi. Daha sonra, diethylanilin ve ferrosiyanidin kullanıldığı bir yöntemi literatürde bulduk. Burada da aynı renk meydana gelmekteydi. Bu yöntemi, flotasyon artıklarını kontrol etmekte bile kullandık. Dithizone'a az miktarda radyum sülfid eklenmesi ile en iyi ve kalıcı renk elde edilmekteydi; bu durum, beni mekanizmayı mikroskop altında incelemeye yöneltti. Sonuç, çarpıcı bir sonuçtur; hafif amonyaklı solüsyonda minerali yavaş yavaş çözünüz ve eğer ortamda dithizone varsa, çinko iyonları uzun çizgiler oluşturarak yüzeyden uzaklaşmakta ve belli bir mesafede kırmızı bir çökelek oluşturmaktadır. Bu çökelek yüzeye asla yapışmaz. Az miktarda sodyum sülfid eklemesi ile yüzey poroz bir çinko sülfür filmiyle kaplanır. Çinko iyon kaçacağı çok azalarak devam eder ve kırmızı çinko dithizonate çökeleği yüzeye yapışır. Bu deney, oksitli bakır ve kurşun cevheri flotasyonunda nelerin oluştuğunun bir görüntüsüdür, örnek olarak, malakit flotasyonunda ksantat eklemesi yapışmayan san bakır ksantat filmi oluşmasına neden olur. Bu film hidrofobik olmayan bir yapıda olduğundan yüzdürme meydana gelmez. Sodyum sülfid eklendiğinde, ksantat filmi ince bir filmidir. Neredeyse görülmez. Yönlendirilmiş ve hidrofobiktir; dolayısıyla yüzme iyidir. Renklendirici ve toplayıcı reaktiflerin davranışlarında çok büyük benzerlik olduğundan ilginç çalışmaların yapılmasında kullanılabilirler.

3.2. Sardunya ve Fas'ta Reaktif Tüketimi

Sardunya'daki Arenas madeninde çalışırken okside kurşun cevherinin laboratuvarında 450 gr/ton sodyum sülfidle yüzdüğünü gördüm. Oysa konsantratördeki tüketim 4500 gr/ton seviyesindeydi. Durumu incelemek için madeni ziyarete gittim. Tesis laboratuvarında hemen derhal hatanın nereden kaynaklandığını anladım. Tesis ve laboratuvarın sorumlu teknisyen bir gravite seperasyon uzmanıydı. Kimya üe ilişkisi olmadığından flotasyonun ne olduğunu bilmiyordu. Eski flotasyon tesislerinde kullanılan, hemen hemen hiç havalandırma sağlamayan İtalyan tipi çok eski bir flotasyon hücresi kullanıyordu. Serusit, yüksek sodyum sülfid tüketimi

minden dolayı simsiyah kesiliyor ve olukta yavaş bir hızla birikiyor, buradan kaşıkla toplanabiliyordu. Havalandırmayı sağlamak için, hücre çıkışını pülp kaçacak kadar açtım. Hava içeri kaçınca, gerçek bir köpük oluşmaya başladı ve serusit çok daha düşük sülfid konsantrasyonunda hızla yüzmeğe başladı.

Serusit kristali oldukça poroz olduğundan, sülfürleştirme yüzeyden içeri doğru gelişme gösterir ve gereksiz yere fazla reaktif tüketimine neden olur. Bu yüzden, flotasyonun kuvvetli bir havalandırma ile beraber, daha renk uçuk kahve iken, çabucak gerçekleştirilmesi gerekir. Daha sonra da, önceden belirtildiği gibi yeni reaktif eklemeleri yapılmalıdır. Arenas tesisindeki teknisyen, laboratuvar hücresinden son derece memnun olduğunu, buradan elde edilen sonuçların testteki bataryalardan da aynen elde edildiğini belirtiyordu, ama her ikisinin de bu iş için işe yaradığının farkında bile değildi. Daha sonra testteki bataryalarda değişiklikler yapıldı ve kullanılan reaktif miktan azaltıldı.

önemli sonuç veren bir diğer araştırma, Fas'taki Mibladen kurşun madeni ile ilgilidir. Maden, Atlas ve Anti-Atlas dağları arasındaki yüksek platoda bulunuyordu ve Penarroyo şirketinin bir yan kuruluşuna işletiliyordu. Cevher hemen hemen tamamıyla okside türdü. 1957 de yapılan araştırma gösterdi ki; tesiste kullanılan ksantat ve sodyum sülfid miktan, laboratuvar gereğinden 5-6 misli fazlaydı. Fabrika Müdürüne firmanın yılda 25.000.000 Frankı havaya savurduğunu söylediğimde bana inanmamıştı. Şans eseri, fabrika başmühendisi, Sylvio Rodoz, laboratuvarından elde edilen sonuçlara güveniyordu ve tesisten de eşdeğer sonuçlar alma gayretindeydi. Tesisteki hücrelerle aynı boyutta bir hücreyi, laboratuvar flotasyon hücresi olarak kullanıyor ve sistematik bir şekilde iyi bir verim için, neden yüksek miktarda reaktif kullanmak zorunda olduğunu bulmaya çalışıyordu. Bu çalışma enfes bir araştırma tipiydi.

İlk olarak, pülp sıcaklığı çok yüksekti. Tesis suyu bir kaç mil uzaklıktaki bir nehirde pompalanıyordu ve su borularının güneşten korunması için her hangi bir önlem alınmamıştı. Tesise gelen suyun sıcaklığı 25-30°C olduğundan, sülfürleştirme tepkimesi çok hızlıydı. Kıvamlama tankı da büyük olunca flotasyon önceki tepkime süresi gereğinden uzun olmaktadır, önce su hattı güneşten korundu ve daha sonra da büyük kıvam tankı yerine 2 tane seri halde çalışan küçük kıvamlama tankları yapıldı, iki tane kıvamlama tankı kullanmanın birinci yaran, kıvamlama süresini azaltmak, ve diğer yaran da pülpün kısa devre yapmasını önlemektir. İkinci olarak, Arenas'da olduğu gibi flotasyon makinasın-

daki havalandırma yetersizdi; Rodoz, gelişme sağlamak için pervaneyi, çapraz çubuklardan sepet şeklinde yapılmış kendi icadı bir kanştıncıyla değiştirdi. Bu kanştıncı, pülpü hücre içinde döndürme yerine kesiyor ve bilinen tiplerin aksine bir statora da ihtiyaç göstermiyordu. Enerji tüketimi-daima en önemli maliyet unsurudur ve özellikle gelişmekte olan ülkelerde daha da önem kazanır-önemli oranda düşürüldü. Hava sepetin içine veriliyor ve pülp gayet iyi temas sağlanabiliyordu. Bu yeni tip kanştıncı, o günden bu yana firmanın bir çok tesisinde kullanılmaktadır.

Üçüncü olarak, sodyum sülfidin pülp ile hızlı ve düzgün bir tepkimeye girmesi için, kıvamlama tankında klasik tip helis kanştıncısı yerine, pülp ve reaktif verimli şekilde karıştıran bir kanştıncının gerekliliği Rodoz'un dikkatini çekti. Burada da çözüm yine çapraz çubuklar oldu. önlemler alındıkça sodyum sülfid miktan düştü ve 3 yıl içinde laboratuvar değeri seviyesine indi. Bu mükemmel ve memnuniyetle karşılanan sonuçlar laboratuvarın prestijini artırdı ve flotasyonun şaşmaz ilkesinin bir uygulaması oldu. Laboratuvarında küçük boyutta elde edilen sonuç tesiste de elde edildi.

Sülfürleştirme tepkimesi Minimet laboratuvarlarında çeşitli araştırmalara hedef oldu, bir çok cevher için önemli olduğundan, uzun süre temel bir araştırma konusu olarak kaldı.

Kurşun karbonat sülfidize edildiğinde, sodyum karbonat oluşmaya başlar, çeşitli cevherlerde bulunan kalsiyum sülfat kalsiyum karbonatın sülfid filmi içine çökmesine neden olur. Bu durum da çok zararlıdır ve önlenmesi için ortama sodyum hidrosülfid (Na HS) ya da amonyum tuzları eklenir. Birincisi pH'ı düşürür ve kurşun karbonatla tepkimeye girerek, tuzu suda çözünen, sodyum meydana getirir. İkincisi kalsiyum karbonatın çözünürlüğünü arttırır.

Sülfürleştirme tepkimesini sülfid iyonuna hassas elektrotlarla da izlemeye çalıştık. Diğer sahalarda, çok ince (ultrafine) taneciklerin flotasyonu üzerinde çalıştık. Galen ve serusit oldukça kırılabilir olduklarından, problem kurşun cevherleri için önem kazanmaktadır. Yine şlamda kurşun kaçağını azaltmak amacıyla, pülp kurşun minerallerinin seçimli flokülasyonunu da denedik.

Elde ettiğimiz sonuçlar doyurucu olmaktan uzaktı. Ancak konu iyi anlaşıldığında bu yöntem önem kazanacaktır.

4. OKSİDE ÇİNKO CEVHERLERİNİN FLOTASYONU

4.1. Tarih ve Teori

1939 yılında Liege Üniversitesi ndeyken, üniver-

site laboratuvarında üzerinde çalışılması gerekli ve Belçika demir-dışı endüstrisini de ilgilendirecek bir konu önermem istendi, ben de oksitli çinko cevherlerinin flotasyon yoluyla zenginleştirilmesini önerdim. Büyük bir firma olan Société de la Vieille Montagne bir çok ülkede çalışmakta ve madenlerinde bu türden cevherler bulunmaktaydı. Bakır ve kurşun oksit cevherleri flotasyon yoluyla zenginleştirildiğine göre aynı yöntemin çinkoya da uygulanmaması için bir neden görmedim. Çinko karbonatı topladıkları bilinen yağ asitleri, çoğunlukla gangın bazik özellik taşıması nedeniyle, kullanılmıyorlardı. Flotasyon işleminde büyük otorite olan Prof. Gaudin'in saf simitsonit'i ($ZnCO_3$) laboratuvarında 7 ya da 8 karbon atomu taşıyan merkaptanlar (thioalkoller) yardımı ile yüzdürdüğü biliniyordu, ancak reaktif piyasaya sürülmüş değildi ve çok kötü kokuyordu. Ayrıca, ton başına tüketimi de yüksekti.

Asistanım Fernand Gaty ile problemin üstüne gittik. Ancak bir süre sonra savaş çıktı. 1940'ta Belçika istila edildi ve laboratuvar bırakıp orduya yazıldım, tşime 5 sene ara vermek zorunda kaldım. Bu sürede, Gaty bir çok örnek üzerinde çalışarak bazı önemli noktalar geliştirmiş. Cevherler simitsonitle beraber hemimorfit ($Zn_2SiO_3(OH)_2$) de içermekteydiler. Her ikisi de öğütme ile yeterince serbestleşebiliyordu. Merkaptanlar her iki mineralin de yüzmesinde etkiliydiler. En önemlisi; sülfürleştirme, flotasyona yardımcı oluyordu; etki, bakır ve kurşun cevherlerindeki benzer türdendi. Olay daha iyi bir reaktif bulma olayıydı ve ben, organik kimyanın geniş olanakları içinde, bu reaktifin bulunabileceğinden emindim. 1945'te Penarroya ile çalıştığımda problemin üzerinde yeniden çalışılmasını önerdim. Firmanın İtalya'da önemli bir yan kuruluşu ve Sardunya'da oksitli çinko cevheri içeren madenleri vardı. Aslında, çinko blend'in kullanılmadığı dönemlerde, 19. yy. ortalarında adadan Avrupa'daki çinko tesislerine çinko karbonat verilmekteymiş. Akdeniz çevresinde çoğunlukla olduğu gibi, Sardunya'daki madende de alterasyon yatağın derinliklerine kadar işlemiş bulunmaktaydı. Sekonder zenginleştirme zonuna ait olduklarından cevherlerin çoğu yüksek tenörlüdür.

Merkaptanlarla işe başladık ve çabucak iyi bir dağıtıcıya (dispersan) ihtiyaç olduğu anlaşıldı. Bir çok kimyasal madde denendikten sonra bir gün, asistanım Paul Rafin not, bir alifatik primer amin denedi ve kesin bir iyileşmenin meydana geldiğini gördük. Bu sayede aminlerin kendi başlarına merkaptanlardan daha iyi reaktif oldukları anlaşıldı. Bu bir başlangıçta. Aminler, çeşitli endüstrilerde ve büyük miktarlarda kullanıldıklarından üretimleri oldukça fazlaydı. Bundan sonra, yıllar bo-

yunca, bir çok cevheri deneyerek ayrıntılı bir şekilde işlemin teori ve pratiği üzerinde durduk ve bir çok tipte amin denedik. 30 dan fazla konuyla ilgili laboratuvar raporu hazırlandı.

Teorik olarak, uzun hidrokarbon zincirleri yönünden, yağ asitleri ve yağ aminleri benzerdirler. Yağ asitleri, COOH radikali içermeleri nedeniyle CO_2 ile karşılaştırılabilirler. CO_2 yalnız metallerle değil, aynı zamanda Ca ve Mg ile de çözünmeyen karbonatlar oluşturur. Aynı şekilde yağ asitleri de karbonatları toplarlar. Yağ aminleri de, nitrojen radikali içermeleri nedeniyle amonyakla karşılaştırılabilirler. Amonyak, bakır ve çinko ile reaksiyona girerken kalsiyum ve magnezyumla tepkimeye girmez. Merkaptanlar ve diğer sülfürlü bileşikler de aynı şekilde davranmaktadırlar. Bu da amin ve merkaptanların bazik cevherlerde seçimli olmasının nedenini açıklar.

Birincil sülfürleştirilmenin önemli olduğu söylenirdi. Çinko sülfid, bakır ve kurşun sülfidten daha yüksek çözünürlüğe sahiptir, bu nedenle mineral yüzeyi ile solüsyon arasındaki denge her iki durum için farklıdır. Çinko karbonat, bakır ve kurşun karbonatta olduğu gibi sülfid iyonu tüketmez, ancak flotasyonu için belli oranda sülfid iyonu konsantrasyonuna gerek vardır. Sonuç olarak, çinko mineralleri yüzdürülmeden önce pülp, sülfid tüketen seruzit ve pirit gibi bütün minerallerden temizlenmelidir. Reaktif tüketimini en aza indirmek için, pülp yoğunluğu ve pH değeri (tercihen 10 dan fazla) yüksek tutulmalıdır. En son olarak da, şamlar, özellikle kil ve demir oksit yönünden zengin olduklarında, silikat ve uygun organik kolloidlerle yeterince dağıtılmalı ya da siklon yoluyla dışarı atılarak amin toplayıcıların bunlar tarafından absorpsiyonu önlenmelidir. Bahsedilen şartlar gerçekleştirildiğinde iri boyutta bile simitsonit hızla yüzer. 1950'de Sardunya'da ticari flotasyonu başlattığımızda, pülp içine ellerimizi daldırır ve malzemeye dokunarak kabalığını ölçmeye çalışırdık. Eğer kabalık yeterince hissediliyorsa, flotasyon koşulları uygun kabul edilirdi. Yukarıda da bahsedildiği gibi cevherde bol miktarda bulunan hemimorfit aynı teknikle yüzdürülür ve aynı konsantreye geçerdi.

Anhidros bir silikat olan Willemi t (Zn_2SiO_4) ve hidrozinkit [$(Zn_2)(OH)_6(CO_3)_2$] de aynı yöntemle yüzdürülebilmektedir. Dolayısıyla yöntem geniş bir uygulama alanına sahiptir.

Bahsedilmeye değer diğer bir araştırmaya değineceğim. Okside çinko cevherlerinde, sodyum sülfid genellikle flotasyon harcamalarının en çoğunu oluşturur. Kullanılan miktan düşürmek önemlidir. Ancak, bunu normal yağ aminleri ile yapmak

mümkün değildir. Bu nedenle, asistanım Victor Formanek, yapısında farklı sayıda nitrojen atomları ile bazı durumlarda molekülünde oksijen ya da sülfür taşıyan aynı türden geniş bir karışım serisi denedi. Elde edilen reaktifler oldukça saf olup, özel laboratuvarlarda hazırlanmışlardı. Pratik yönden düşünüldüğünde, elde edilen önemli sonuçlar şunlardı; thioaminler (sülfürlü) pH 8-8,5'da kullandıklarında sodyum sülfid kullanımında da büyük azalma sağlamak mümkündür. Yine amino-aminler (oksijenli) de normal yağ aminlerine oranla şlamlara daha az hassastırlar. Ancak bir kaç yıl öncesine kadar bile bu reaktiflerin fiyatları ticari işlerde kullanılmak için çok yüksekti.

1954'te bakır, kurşun ve çinko oksit cevherlerinin flotasyonu ile ilgili olarak bir yazı yayınladım ve "Institution of Mining and Metallurgy" tarafından L 50 ile ödüllendirildim. Bu parayı laboratuvarında beraber çalıştığım arkadaşlarıma dağıttım. Çok şaşırdılar ancak memnun da oldular.

4.2. Okside Çinko Cevherleri Yönteminin Geliştirilmesi

Sardunya'nın güneyinde, Iglesias kasabası yakınında Iglesiasiente adında eski ve meşhur bir maden sahası bulunmaktadır. Buraya defalarca gittim ve meslektaşlarımın, maden müdürlerinin, fabrika başmühendisleri ile işçilerin, bir kalamın (Zn karbonat) flotasyon tesisini devreye koyma çalışması sırasındaki samimi ve gayretli arzularını zevkle hatırlarım. İlk testler San Giovanni madeninde yapıldı. Madenin müdürü iyi insan Giovanni Sitia ile çok çalıştık ve beraber çokça seyahat ettik. Tesisin gece 11'de dönerdik. Yemeklerimizi sıcak tutmaya çalışan yaşlı bayan sitemlerde bulunurdu. En önemli zorluklardan biri tesis operatörlerine, hakkında hiç bir şey bilmedikleri aminleri nasıl kullanacaklarını öğretmekti. Reaktifler saf sıcak suda çözüldükten sonra sulandırılmış solüsyonun flotasyon bataryasına akıtılmaya kadar ılık tutulması gerekiyordu. Bir diğer zorluk da, işyerinde yapılan siklonlardan uygun boyutta şlam alıp fazla kaçağa neden olmamaktı. 1950'de tesis endüstriyel bir tesis haline getirildi. Gelişme harp nedeniyle yavaş gittiğinden 10 yıl sürdü, fakat amaca ulaştı. Şaka olarak, işlemin başarısı durumunda heykelimin tepelerden birine dikileceğine söz verildi, ancak tesisin kapısına sadece bir anı plakası kondu.

İki tür cevher değerlendiriliyordu. Bunlar; çinkonun tamamen okside olduğu sekonder orijinli yüksek tenörlü cevher ve kısmi oksidasyona uğramış kurşun-çinko sülfürleriydi. Birincisi genellikle demir orijinli şlam yapımcılarla kirletilmişti, ancak yüksek tenörlüydü. Örneğin, hemen yüzeyde,

200.000 tonluk % 19'luk okside çinko cevheri, Kore Savaşı nedeniyle çinko fiyatlarının iki katı olmasından da yararlanılarak iyi bir kârla işletildi. Cevher I. Dünya Savaşından bir süre sonra çalıştırılmakta olunan Waelz gazlaştırma fırınına (Waelz Voltilization Kiln) beslenmek üzere toplanıyordu. Bu işlem, yüksek oranda ucuz kok kullanmaya dayanmaktadır. Maliyetler belli bir seviyenin üzerine çıktıktan sonra tesis kapatılmıştı ve cevher yeni bir yöntem geliştirilinceye kadar olduğu yerde terk edilmişti.

Araştırmamız laboratuvar aşamasında devam ederken, firma diğer stokları ve hatta madenleri satın alabilirdi. Ancak yöntemle olan inanç yetersizliğinden dolayı bu yapılmadı. Bu işin başarıyla sonuçlanacağını tahmin etmeme karşın, idareciler seviyesinde bu cevherin flotasyonu uzak bir ihtimal olarak değerlendirilmekte idi. Bununla beraber, fazla şikayette bulunmamalıydım. Çünkü firma çalışmalarım boyunca araştırmamıza şikayet etmeden destek oldu. Değerlendirilen ikinci cevher, altere olmuş bir kompleks sülfürlü cevher olup, kurşun ve çinko karışımından oluşmaktaydı ve seri halde bir kaç kademe flotasyon devresini gerektiriyordu. San Giovanni madeninde galen, sfalerit, pirit ve seruzit seri halinde simitsonitten önce yüzdürüldüler. Pirit devresinden önce, az bir miktar pirit ve serusitin atılması için şlamdan arındırma yapılıp ve simitsonit devresi için temizlenmiş bir pülp hazırlanırdı. Buggerru madeninde, işlem daha basitti. Galen ve serusit beraber, daha sonra sfalerit ve en son da simitsonit yüzdürüldü. Cevherde hiç pirit yoktu.

Bununla beraber, özellikle okside çinko minerallerinin olması halinde serusit yüzdürmesinde kullanılan sodyum sülfid sfalerit için kuvvetli bir bastırma etkisi meydana getirdiğinden, yöntem çok hassastır. Pülpde hiç serbest sülfid iyonu ölçülmese bile etkisi devam eder. Buna kolloidal çinko sülfidlerin ortama verilen bakır iyonlarının sfalerit tarafından emilmesini önlemeleri neden olabilir. Buna bir çözüm ise —bastırma etkisi çok kuvvetli olduğunda— pülp siklonla şlamından ayırıp, kaba malzemeyi koyu pülp şeklinde aktive ettikten sonra her iki parçayı birleştirip flotasyona gitmektir. İri kısmın aktive edilmesi gerekir. Ş lamin aktivasyonuna çoğunlukla gerek yoktur. Şlamın kıvamlandırılması ve bazen ayn ayn flotasyonu yararlıdır.

Sardunya'da elde edilen konsantreler genellikle % 40-45 çinko içerirdi. Döner fırında kalsinasyon yoluyla % 55-56 Zn'e yükseltildikten sonra, İtalya'da liç veya pirometalurjik yoldan değerlendirilirdi.

Aynı yöntem, 1954 yılında Fas'ta başarı ile uy-

güldü. Zelligjü mädeninde, kısmen okside olmuş kurşun-çinko cevherini işleyen 4000 t/gün kapasiteli bir tesis vardı. Flotasyon artığı, simitsonit nedeniyle % 4 Zn içermekteydi. Bizim yöntemin uygulanması ile artık içindeki kaçak % 1 değerine indirildi. Yüksek tenörlü konsantre elde edildi ve daha sonra bir Waelz kilni yapılarak, % 25'lik flotasyon konsantresi ile beslenmeye başlandı. 1954-1963 yılları arasında 4 milyon tondan daha çok cevher işlenerek 500 000 ton konsantre üretildi ve maden 1973 te kapatıldı. Aynı yöntem ufak çapta da olsa, yakındaki Royale Asturienne des Mines'ye ait Touissit madeninde de uygulandı. Aynı yöntem, kuzey italya'da, Fransa'da ve sanırım Sovyetler Birliği ile Avrupa'nın Doğu Bloku ülkelerinde de uygulandı. 1962'de, Penarroja laboratuvarında 29 ülkeden gelmiş 52 örneğin denemelerinin yapıldığı rapor edildi, özellikle çinko fiyatlarının yüksek olduğu dönemlerde her taraftan örnekler geliyordu.

5. METAL DIŞI MİNERALLER

Minemet laboratuvarında fluorit, barit gibi bir çok metal dışı mineralin zenginleştirilmesi üzerinde çalıştık. Bu tür işlemler konsantre tenörlerinin

çok yüksek istenmesinden dolayı, güçlük gösterirler. Bazen bir cevher, gangta feldispatlar ya da diğer bazı silikatları içerebilir ve bunların yan ürün olarak flotasyon artığından kurtarılması ekonomik olabilir. Benim deneyimime göre, bu durum nadiren mümkündür, çünkü metalik olmayan mineral, orijinal taştan cevherleşmenin oluşması sırasında az miktarda metallerle kirletilmekte ve elde edilecek yan ürün, iyi ve temiz yataklardan doğrudan doğruya elde edilen metalik olmayan minerallerle rekabet edememektedir.

Bir keresinde, silisli gang için bol miktarda feldispat içeren bir galen cevherinden arka arkaya flotasyon ve magnetik temizlemeye karşın temiz bir feldispat konsantresi elde edilemedi. Çünkü hematit benekçikleri feldispatı kirletmekte ve gri bir renk vermekteydiler. Bir diğer olay da, floritle kirletilmiş bir çinko silikat yatağından ne temiz bir fluorit, ne de yeterince zengin bir çinko konsantresi elde edebildik. Çinko konsantresinin kalsinasyonu esnasında floru uçurmaya çalıştık, ancak işlem hem pahalı idi ve hem de tam oluşmuyordu. Çinko konsantresinde —özellikle elektrolitik çinko üreten tesislerde— tolere edilebilecek flor miktarı çok düşüktür.