

Bakır Zenginleştirme Teknolojisinin Tarihsel Gelişimi

H. Avni YAZAN (*)

AU AKAR (**)

Levent ÖZMERİH (***)

Tarih devirlerinden birine adını veren bakır, insanoğlu tarafından bulunup işlenen en eski metallere biri olup, çok eski yıllardan beri insanlığın hizmetindedir. Bakır ilk kullanan insanlar Orta Anadolu'dadır. Medeniyetin beşiği olan Anadolu'da milattan önce 7000 yıllarında bakırın eritilip, işlendiği yapılan araştırmalar sonunda ortaya çıkmıştır(1) Buradan diğer ülkelere sıçrayan medeniyet, bakırın milattan önce 4000 yıllarında İran, Türkistan, Mezopotamya, Mısır, Filistin, M.Ö. 3000 yıllarında Ege civarı, 2500 yıllarında orta Avrupa ve 2000 yıllarında batı Avrupa'da kullanılmasını sağlamıştır. Önceleri süs ve harp eşyaları yapımında kullanılan bakır, ilerleyen zamanla birlikte yavaş yavaş insanlığın birçok ihtiyacını karşılamak için kullanılmıştır. Bugünkü ileri medeniyete rağmen bakırın yerini alabilen, kullanılmasına lüzum bırakmayacak bir diğer metal veya diğer bir madde bulunamamıştır. Evdeki kaplardan, uzaydaki sun'î peyklere kadar hemen her yerde bakır veya alaşımları kullanılmaktadır.

Rengi, parlaklığı ile insanoğlunun dikkatini çeken bakır önceleri tavuklama (triyaj) adını verdiğimiz ve optik görünümünden istifade edilen yöntemlerle zenginleştirilmiştir. Zengin bakır parçacıkları toplanmış ve eritilerek kullanılmıştır. Daha sonraları, özgül ağırlıkla

zenginleştirme yolları kullanılmaya başlandı. Oluklar içine su ile birlikte gönderilen bakır cevherleri, bakırın yüksek özgül ağırlığı sayesinde, daha hafif olan yantaşlardan ayrılıp zenginleşmesini sağlamıştır. Bu işlemler için sonraları sabit, oluklu ve eğimli masalar kullanıldı. Medeniyet ilerledikçe yöntemler geliştirildi ve bu sabit masaların yerini hareketli sarsıntılı masalar aldı. Yıllar boyunca devam eden, özgül ağırlık farklarından istifade edilen bu zenginleştirme yöntemi yerini 1900 yıllarının başlarında keşfedilen flotasyona (köpükle yüzdürme) bırakmıştır.

Köpük flotasyonunun bakır üzerinde yapılan ilk denemeleri ancak kısmen başarılı olabilmştir. Sıcak ve asidik ortamda yapılan bu ilk köpüklü flotasyonlarda reaktif olarak oleik asit kullanılmıştır, ilk denemelerin sonuçlarını Arthur F. Taggart şu şekilde özetlemiştir :

«Asidik pulplara, yağ asidi asıllı toplayıcılarla yapılan ilk flotasyonlar gang, kuars veya bir silikat minerali ise başarılı oluyordu. Kuars ya yağ asidi tarafından etkilenmiyordu ya da etkilense bile, etkileyici tabaka kolayca asidik ortamda tesirini kaybediyordu... fakat gang kalsit, magnesit, rodokrosit, siderit, barit, florit gibi tuz tipi minerallerden oluşmuş ise kullanılan asit ya ekonomik yönden yöntemi olumsuz hale getiriyor ya da ilâve edildiği halde tesirsiz oluyordu.

(*) Dr. Maden Yüksek Mühendisi. M.T.A. Enstitüsü — ANKARA

(**) Maden Yüksek Mühendisi. M.T.A. Enstitüsü — ANKARA

(***) Maden Yüksek Mühendisi. M.T.A. Enstitüsü — ANKARA

Köpük flotasyonunun bakır cevherleri üzerinde ilk başarılı sonuçları kalkopirit veya büyük ölçüde kalkopiritten oluşmuş cevherlerde elde edilmiştir, bu tip cevherler o zaman New South Wales'deki Kyloe (1910), Şili'deki Braden (1912) İngiliz Kolombiya'sındaki Britannia Beach (1912) işletmelerinde işlenmiştir.

Köpüklü flotasyonda diğer birkaç çözünücü yağın kullanılması keşfi bütün bakır sülfür cevherlerinin flotasyonunu sağlamıştır.

Turpentin ile takviye edilmiş % 98 lik kreslik asit ile nötr ortamda yapılan kalkosit cevheri flotasyonu, bunun diğer tiplere de uygulanabileceği fikrine ve araştırmalarına yol açmıştır. Özellikle Amerika'da mevcut düşük tenörlü porfirik cevherler için uygulanma yolları araştırılmıştır.

Minerals Separation Ltd. Şirketi 1912 yılında Arizona'daki Inspiration Consolidated Copper şirketinin başlıca kalkosit ve az miktarda, krisokol, malahit ve azurit gibi bakır oksitlerden meydana gelen cevherleri üzerinde testler yapmıştır, ve % 87 lik bir randımanla % 2 Cu lik ham cevherden % 15 Cu içeren bakır konsantrasi elde etmiştir.

Bu testlerin sonucu olarak 1913 başlarında 50 tonluk bir pilot tesis ve 1914 yılında 660 tonluk daha büyük bir pilot tesis kurulmuştur. Bu tesislerde gravite ve flotasyon yöntemlerinin birçok kombinasyon ve denemeleri yapıp ve neticede 29 Haziran 1915 de işletmeye geçen 15.000 tonluk tesiste flotasyon yönteminin kullanılmasına karar verilmiştir. Inspiration Şti. tesisinin basitliği, yüksek verimi ve kapasitesi flotasyonun dünyaca tanınmasına yol açmıştır. Bu tesis köpüklü flotasyonun geliştirildiği ve bu alanda birçok yeni buluşun yapıldığı bir tesis olmuştur. İlk testlerin yapıldığı pilot tesiste şu noktalar saptanmıştır:

a — Flotasyon pulpunun ısıtılması faydalı olmamaktadır,

b — En iyi reaktif karışımı % 87 lik greslik asit ve biraz terpentindir,

c — Cevher, flotasyon için gerekli tane boyuna öğütülmeden, hiçbir konsantrasyon gerekli değildir,

d — Flotasyon reaktiflerinin bilyalı değirmene beslenmesi olumlu sonuçlar vermektedir. (Minerals Separation şirketinden G.A. Chapman kreslik asitin bilyalı değirmene beslenmesinin patentini almıştır. Bu test pilot tesisinde yapılan en önemli buluş olarak nitelendirilmiştir. Bu keşif sonraları daha ağır yağların ve kömür ziftinin kullanılmasını sağlamıştır, ancak xanthatların keşfi ve bunların direkt olarak flotasyon selüllerine verilince daha iyi neticeler alınmış böylece bir önceki keşif önemini kaybetmiştir.)

Bu pilot tesiste iki ayrı akım şeması deneyleri yapılmış ve karşılaştırılmıştır; Birinde flotasyondan önce ve sonra gravite konsantrasyonları yapılmış diğerinde ise flotasyon ve arkasından gravite konsantrasyonu yapılmıştır. İkinci metotta daha iyi bakır kazanıldığı anlaşılmış ve aynı zamanda flotasyondan önce tikiner kullanılmasına ihtiyaç olmadığı için akım şeması basitleştirilmiştir. Toplam bakır verimi % 83.7 (sülfür bakırda % 90.39) olup, bunun % 74.3 ü flotasyon, % 9.4 ü de masalardan kazanılmıştır.

Pilot tesisteki testlerde aynı zamanda birçok değişik firmanın değişik flotasyon selülü de denenmiş neticede Inspiration tipi yüksek kapasiteli pnömatik selülün en iyi sonuç verdiği anlaşılabilir, 15.000 tonluk konsantratörde kullanılmıştır.

Sonraları kömür ziftinden yapılmış reaktiflerin değişik sıcaklıklarda testleri yapılmış ve çok iyi neticeler alınmıştır. Kömür ziftinin kendisinin de direkt olarak kullanıldığı bu reaktiflerin daha iyi bir verim sağladığı anlaşılmıştır. Inspiration şirketi kömür zifti için kaynak ararken, J.M. Callow «kömür zifti-kreosot»un

kömür ziftinin yerine kullanılabileceğini keşfetmiştir. Netice de % 95 kömür zifti ve kuru destile edilmiş ağaç yağından yapılan karışım reaktif olarak seçilmiş, tüketim ise ton başına 1.5 pound olmuştur.

Marcy tipi bilyalı değirmenlerde daha ince öğütülebilen cevherlerden daha iyi bir verim elde edilmesi diğer bir olumlu buluş olmuş, Inspiration şirketi 1 ton cevheri önceleri 52 sonraları 40 sente işlemiştir.

Asitlerin Inspiration tesislerinde kullanılması olumsuz sonuçlar vermiş, Sodyum hidoksit ve siyanid, şlâmlann kontrolünde faydalı olup, ancak bunların devamlı kullanılıp kullanılmadığı bilinmemiştir.

Kafkas Bakır şirketi cevherleri üzerinde Londra'da yapılan denemeler olumlu sonuçlar verdiği halde, yerinde yapılan denemelerin başarısız olduğu, köpüklerin hemen bozulduğu görülmüştür. Bunun Londra suyunun alkalik, tesis suyunun ise asitik olması yüzünden meydana geldiği tahmin edilip, tesiste de alkalik ortamda çalışılması düşünülmüştür. Elde bulunan tek alkali Sodyum silikat kullanılmış ve başarılı sonuçlar sağlanmıştır. Artıkta ise sadece piritin bulunduğu ve kalkopiritin kaçmadığı tesbit edilmiştir.

Flotasyonda önemli diğer bir yenilik, reaktiflerde olmuştur, 1924 ten sonra ksanthatlar geliştirilmiş ve asitik ortamda kömür zifti, kreosotla yapılan flotasyon yerini alkalik ortamda yapılan xanthat - çam yağı flotasyonuna bırakmıştır.

Bakırın sadece flotasyon yöntemleri ile elde edildiği ilk tesis Kaliforniya'daki Engels Mine'dir. Cevherlerinde fazla miktarda manyetit bulunması gravite yönteminin kullanılmasını önlemiştir. Tesisin millî bir orman içinde bulunması da ayrıca bir izabe tesisinin çalışmasına mani olmuştur. Bu nedenle çözüm

yolu olarak flotasyon öngörülmüş, ve 1914 de 150 tonluk bir tesis kurulmuştur. Cevher bornit, kalkopirit ve manyetitten oluşup ayrıca kalkosit ve kovellit de içermiştir. % 3.8 bakır ihtiva eden ham cevher 100 mesh'in altına öğütülerek flote edilmiş ve % 84 verimle % 40 lık bakır konsantresi elde edilmiştir. Bu tesis daha sonra 400 tonluk kapasiteye çıkartılmış ve çalışmasına devam etmiştir.

Reaktifler ve yöntemler göz önüne alınırsa, özetle şu gelişmeler olmuştur; 1916 - 1925 arasında kullanılan yağlar ve ayarlayıcı olan sülfürik asit, 1925 yılında yerini ksanthatlar, çam yağı ve kirece bırakmıştır, ve yine bu yılda, gravite - flotasyon kombine tesisleri, sadece flotasyon yöntemleri ile çalıştırılmaya başlanmıştır.

1927 de ditiofosfat keşfedilerek, ksanthat ve çam yağının yerine kullanılmıştır. Neticede, kimyasal reaktifler kullanılarak bakırın zenginleştirilmesine flotasyon yöntemleri ile devam edilmektedir.

Utah Bakır Şirketi'nin 1911 - 1930 yılları arasında işlediği cevherlerin, artık ve konsantre arasındaki bağıntı incelendiğinde aşağıdaki sonuç çıkarılabilir.

Önceleri % 1.5 Cu ihtiva eden cevherleri işleyebilen tesis daha sonraları % 1 Cu içeren cevherleri işleyebilmiştir.

Bakır verimi zamanla beraber artış göstermiştir, % 70 verimle çalışan tesis 1918 başlarında şlâm flotasyonuna başlamış ve verim % 80 e kadar yükseltilmiştir. 1920 yıllarında, artıkların tekrar öğütülüp flote edilmesiyle, % 85 - 86 ya yükselen verim, 1926 dan sonra ksanthat, kireç ve aeroflot kullanılması ile % 90 a kadar çıkarılabilmıştır.

Konsantredeki bakır yüzdesi de bir artış göstermiş ve % 25 ten % 32 değerine yükselmiştir.

Artık içinde kaçan bakır yüzdesi her yıl azalma göstermiş ve 1911 yılında artıkta % 0.5 bakır bulunurken, 1930 da % 0.1 e düşmüştür.

Flotasyon ile kazanılan bakır cevherleri sülfürler ve oksitler olarak ikiye ayrılırlar.

Kalkopirit, kalkosin, kovelin ve bor nit gibi bakır sülfürler genel olarak aşağıda belirtilen optimal koşullarda flote edilebilirler :

Kaba ve orta kırmadan sonra öğütme devresine giren ham cevher sulu ortamda flotasyon tane inceliğine Öğütülür. Bu devrede önce kireç kullanılarak Pül-pün PH'ı 9 veya daha yüksek değere getirilir. Köpürtücü olarak çam yağı veya yüksek bir alkol, toplayıcı olarak da bir ksanthat kullanılır. Flotasyon süresi yaklaşık olarak 10-15 dakikadır. Kazanılan kaba bakır konsantresi tekrar flote edilerek tenor yükseltilmiş olur. Maksimum verim için orta ürünün tekrar öğütüldükten sonra flote edilmesi gereklidir.

Kullanılan reaktif miktarları ise aşağıdaki değerlerde bulunmaktadır :

Kireç 1-5 Kg/ton ham cevher

Toplayıcı (ksanthat) 0,025 - 0,25 Kg/ton ham cevher.

Köpürtücü (çam yağı) 0,025 - 0,125 Kg/ton ham cevher.

Bazı işletmelerde kireç, öğütme değirmenine toplayıcı ve köpürtücüler ise flotasyon selüllerine ilâve edilir.

Malahit, azurit, küprit ve krysokol gibi oksitli bakır cevherlerinin zenginleştirilmesi başlıca üç yöntemle gerçekleştirilmektedir :

- 1 — Flotasyon,
- 2 — Çözündürme (Liçing) — Çöktürme - Flotasyon,
- 3 — Çözündürme (Liçing).

Oksitli cevherlerin flotasyonunda cevher önce sülfürlemeye tâbi tutulur. Bu işlem flotasyon bulamacını (pulp) Sodyum sülfür (Na_2S) ile 5-20 dakika karıştırılarak sağlanır. Bazı durumlarda sülfürleme flotasyon esnasında da yapılabilir. Toplayıcı olarak kuvvetli ve uzun zincir yapılı ksanthatlar kullanılır. Reaktif 404, 425 gibi toplayıcılar bazı hallerde sülfür-

lemeye gerek göstermeden tesir sağlarlar.

Eğer cevher içinde hem bakır sülfür hem de bakır oksit mevcut ise, önce sülfürlerin, sonra da oksitli cevherlerin flote edilmesi öngörülür. Burada ton cevher başına 14 kg. Sodyum sülfür (Na_2S), 0,025 - 0,125 kg. ise toplayıcı (ksanthat) sarf edilir ve flotasyon süresi 10-20 dakika arasında değişir.

Ayrıca son zamanlarda geliştirilen Çözündürme (Leaching) — Çöktürme (Precipitation) — Flotasyon yöntemi ile oksitli - sülfürlü bakır cevherlerinin zenginleştirilmesi mümkün olmuştur (3). LPF olarak tanımlanan Liçing - Çöktürme - Flotasyon yönteminde ham cevher içindeki oksitli bakır komponentleri H_2SO_4 ile sıvı faza geçirilir, ortama atılan demir talaşları ise bakırın sementasyon bakır olarak çöktürür, ve sülfürlü cevher komponentleri ile birlikte flote edilerek yüksek verimde bakır kazanılmış olur. Bu esnada sülfürlü cevher yüzeylerinin de ayrıca temizlenmiş olması yönteme yüksek bakır verimi kazandırmış olur.

Kalkopirit - galenit - sfalerit - pirit ve gang'tan oluşan kompleks cevherlerde bulunan bakır sülfürlerin selektif flotasyon yolu ile kazanılmasında başlıca iki yöntem tekniği uygulanmaktadır:

Birinci sistemde PbS ve ZnS ayırımı yapılır ve bakır sülfürün PbS ile yüzmesi sağlanır. Daha sonraki kademedeki bastırıcı reaktifler kullanılarak tekrar flotasyonla bakır sülfürler PbS ten ayrılır. Diğer yöntemde ise bakır sülfürler yüzdürülüp alınırken PbS ve ZnS de bastırılır. Bu artıklardan ise önce PbS flote edilerek kazanılır, daha sonrada ZnS, CuSO_4 ile aktifleştirilerek yüzdürülür, tıkk yöntemde safedilen reaktifler cevherlere göre değişim gösterir. İlk ayırimda 0,5 - 2,5 kg. Soda, 0,025 - 0,075 kg. Sodyum siyanür (NaCN), 0,25 - 1 kg. Sodyum sülfür (Na_2S), 0,25 - 1 kg. Çinko sülfat (ZnSO_4) ve bakır sülfat (CuSO_4) kullanılır.

PbS kaşımının ikincil flotasyonunda ise 0,25 - 0,5 kg. sodyum siyanür (NaCN) kullanılır. Eğer sülfüroz asidin PbS'yi bastırması için SO₂ kullanılırsa, ton cevher başına 0,5 - 2,5 kg. miktarında kullanılacak PH = 5 değeri temin edilir. Ayrıca ton cevher başına 0,05 - 0,1 kg. nişasta da kullanılır.

İkinci zenginleştirme metodunda bir kaç kademe mevcuttur; PbS ve ZnS'in bastırılması için, öğütölmüş pulp 5-10 dakika kadar sülfüroz asit ile dinlendirilir ve pH 7 nin altına indirilir. Daha sonra ton başına, 0,025 - 0,075 kg. ethyl ksanthat ve aynı miktarda sodyum aro-Hoat kombinasyonu ilâve edilerek selektif flotasyon yapılır. Ayrıca ton başına 0,025 - 0,5 kg. alkol köpürtücü olarak kullanılır. Bakır minerallerinin flotasyonundan sonra pulp 0,5 - 2,5 kg. soda külü 0,05 - 0,1 kg. sodyum siyanür ve 0,5 - 2,5 kg. çinko sülfür ile pH = 8 iken karıştırılır ve ZnS bastırılarak PbS yüzdürölür. Bundan sonra ZnS'in canlanması için, pulpa 0,5 -1 kg. kireç ve 0,5 kg. bakır sülfat ilâve edilir. Bu işlem 8 -10 dakika sürer. Bundan sonra yeni bir flotasyon ile ZnS de yüzdürölür. ZnS flotasyonu için ton başına 0,025 - 0,075 kg. toplayıcı (ksanthat veya ditiofosfat), ve 0,025-0,075 kg. kresilik asit toplayıcı olarak kullanılır.

Çözündürme (liçing) yöntemi diğer bir yazıda anlatıldığından burada sadece zikredilmiştir. (BOR - ÇAKIR)

Bilimsel teknolojik gelişmelere bağlı olarak bakır cevherinin zenginleştirilmesinde etkin ve yaygın bir yöntem olan flotasyonda devamlı olarak yenilikler geliştirilecek, bu yolla uygulamada yöntem ekonomiklik ve elastikiyet kazandıracaktır. Böylece daha düşük Cu tenörlerinde en yüksek kalite ve verimle çalışabilme olanağı sağlanacağı beklenmektedir.

BİBLİYOGRAFİK TANITIM:

1. **Norddeutsche Affinerle** : Kupfer in Natur, Technik, Kunst und Wirtschaft Hamburg, April. 1966.
2. Fuerstenau, D. W. (Editor) : Froth Flotation 50th Anniversary Volume AIME, New York, 1962.
3. **Schubert, H.** : Aufbereitung fester mineralischer Rohstoffe Band I, II. VEB Deutscher Verlag für Grundstoff industrie Leipzig, 1967 - 1968.
4. **Gaudin, A.M.** : Flotation McGraw-Hill Book Company Inc. S. 1-9. New York, 1957.
5. **Kirchberg, H.** : Aufbereitung Bergbaulicher Rohstoffe Bad I, S 5 -13. Wilhelm Gronau Verlag Tena 1953.
6. **Gründer, W.:** Allgemeine Aufbereitung Band I, S. 4-7. Hermann Hübener Verlag K.G, Goslar, 1965.