

# *XIII. Uluslararası Cevher Zenginleştirme Kurşun-Çinko Kongresi Semineri*

Zekî M. DOĞAN (\*)

## 1. GİRİŞ

XIII. Uluslararası Cevher Zenginleştirme Kongresi 4-9 Haziran 1979 tarihlerinde Polonya-Varşova'da yapılmıştır. Türkiye'den 7 elemanın katıldığı bu kongre 9 oturumda tamamlanmış kurşun-çinko oksit-sülfid cevherleri, titanlı demir cevherleri ve kil mineralleri zenginleştirilmesi konularında olmak üzere 3 seminer yapılmıştır. Kongrenin sonunda kömür hazırlama, kurşun-çinko ve bakır konularında üç ayrı gezi düzenlenmiştir.

Bu yazımızda yazarın panel üyesi olarak katıldığı ve Çinkur Waelz tesisine ait kısa bir tebliğ sunduğu siüfid ve oksitli kompleks kurşun-çinko cevherlerinin konsantrasyonunu kapsayan kurşun-çinko seminerinde verilen tebliğler eleştirilerek özetlemeğe çalışılacaktır. Prof. Dr. M. Carta'nın başkanlığını yaptığı seminerin panel üyeleri aşağıdadır.

Prof. Dr. M. Fuerstertau- ABD  
Prof Dr. A.A. Abramov - SSCB  
Prof Dr. J .M. Cases - Fransa  
Prof Dr. Zeki Doğan - Türkiye  
Prof. Dr. G. Rinelli - İtalya  
Mr. F. Letowski - Polonya

Seminerde biri Pb-Zn cevherleri mineralojik özellikleri ve konsantrasyonu, 4'ü flotasyon, biri ısı iş-

(eminden sonra flotasyon, 2'si hidrometalürji ve 2'si waelz prosesi kapsamında olmak üzere 10 tebliğ sunularak tartışılmıştır.

## 2. Pb-Zn CEVHERLERİ MİNERALojİK ÖZELLİKLERİ VE KONSANTRASYON

Polonyalı 4 yazar tarafından verilen tebliğ (1) smitsonit, "monhemite", hemimorfit ve çinko dolomit minerallerini içeren ve % 3-6 Zn'lu Polonya-Galmei çinko cevherlerinin mineralojik etüdünü kapsamaktadır. Bu araştırmada kimyasal analiz, X-ışınları ve mikroskop yöntemleri izlenmiş ve çinko minerallerinin çok ince tanelere sahip olduğu anlaşılmıştır. Bu cevherde değişik miktarda çamurlu kısım ve kalsit ve götüt içeren gözenekli dolomit gangı meydana getirmektedir. % 70 randımanı amaçlayan gravite ve flotasyon yöntemleri artıktaki çinko miktarının azaltılmasında başarılı olmuştur.

## 3. FLOTASYON

Caproni ve arkadaşları (2) tarafından hazırlanan bu çalışmada Sardinya'daki Campo Pisano ve San Giovanni konsantrasyon tesislerindeki uygulanan yöntemler ve yapılan değişiklikler açıklanmaktadır.

Campo Pisano tesisinde prosesi geliştirmek için ka-

\* Prof. Dr. Madan Bölüm0-ODTü, Ankara

lamin cevherlerinin zenginleştirilmesi konusunda laboratuvar araştırmaları yapılmıştır. Kalamimli cevher % 4-6 Zn içermekte ve % 0.8 Pb'li serüzütten olmaktadır. Konsantrasyonda % 20 Zn'li konsantre elde edilmesi amaçlanmıştır. Cevherin -35+6 mm. lik fraksiyonuna tamburlu ağır ortam ayırma, -6+0.5 mm.lik fraksiyona ağır ortam siklon ayırıcı ve -0.5 mm.lik fraksiyona ise flotasyon uygulanmıştır.

Laboratuvar çalışmalarında Na<sub>2</sub>S'ie oksitli çinko cevherleri aktiflendirilmiş ve sonrada C18 aminli bir kollektörle kalomin yüzdürülmüştür. Kurşun devresinde ise kurşun minerali anglozit olduğundan Na<sub>2</sub>S'le işlem kademeli olarak yapılmış ve kondisyonlama süresi daha uzun tutulmuştur.

Günde 350 ton cevher kapasiteli San Giovanni Tesisinde ise cevher kalamın, galen-serüsitten ibaret olup gang ise kalker, sarı dolomit, kil ve limonitten olmaktadır. 1950-1960 yılları arasında Pb tenörü % 2-2.5 ve Zn tenoru % 6-8 arasında seyretmiş, halen tenörler % 1 Pb ve % 4 Zn'e düşmüştür. 1970 ve 1975 yıllarına ait tesiste alınan yıllık ortalama aşağıda verilmiştir.

Yıl	Beslenen Cevherler		Konsantreler		Randımanlar %	
	%Pb	%Zn	%Pb	%Zn	Pb	Zn
1970	1.39	3.33	63.87	39.80	69.3	57.4
1971	1.90	5.05	66.21	40.82	69.7	60.7
1972	1.67	4.18	65.37	40.17	73.3	63.7
1973	1.12	4.48	62.00	39.90	68.2	58.2
1974	1.10	3.86	63.00	37.90	74.5	57.0
1975	0.75	3.51	65.88	36.81	57.9	53.8

Tesiste son yılda kullanılan kollektör asetat halinde primer amin olup bileşiminde C12 % 1; C14 % 4, C15 % 0.5, C16 % 30, C17 % 1.5, C18 % 60 ve % 3 doymamış amin vardır. Kollektör olarak koko amin denenmiş ancak olumsuz sonuç vermiştir. 1974 yılında kullanılan reaktifler aşağıda verilmiştir.

Çam yağı	Na silikat	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> S	Amin
152 (g/t)	351S (gA)	2020 (g/t)	4166 (g/t)	167 (g/t)

Sülfürleyici olarak 1959'a kadar BaS kullanılmış. 1060'da Na<sub>2</sub>S'e dönülmüştür.

San Giovanni madeni yeraltı suyu Cl<sup>-</sup>, Mg<sup>\*</sup>, Ca<sup>4+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>=</sup> ve Na<sup>\*</sup> iyonları içermekte bu da kalamın flotasyon bölümünde randımana olumsuz etki yapmaktadır. Bunun önüne geçmek için tesise verilen su amberi it tipi rezinden geçirilerek su rafine edilmektedir.

Ciccu ve arkadaşları (3) tarafından verilen tebliğde Sardinya'nın güney-batı bölgesinde bulunan yarısı oksitli ve yarısı da sülfidli kurşun-çinko cevherlerinin zenginleştirme etüdü anlatılmaktadır. Burada sülfid cevherleri için CuSO<sub>4</sub>, amil Ksantat ve Dow 250, oksitler için de Na silikat, Na<sub>2</sub>S ve Amin reaktifleri uygulanmaktadır. Etüd sonunda bu cevherlerin ayrı ayrı konsantrasyonu veya yan yarıya karıştırılmak üzere flotasyonu olmak üzere İşlenmesi önerilmekte ve her iki halin ekonomik durumları analiz edilmektedir.

Cases ve arkadaşlarının (4) hazırladığı tebliğde gang olarak silis içeren oksitli kurşun ve çinko cevherlerinin flotasyonla konsantrasyonu incelenmektedir. Burada oleik asit veya sodyum oleat en uygun bir çözüm yolu olarak ortaya çıkmaktadır. Diğer taraftan kollektör olarak alkil amin klorürün kullanılması halinde yapılan temel araştırmalar faydalı bilgiler sağlamıştır. Bu temel araştırmalarda oksit mineralleri Na<sub>2</sub>S'le aktifleştirildikten sonra "ESCA", elektrokinetik potansiyel ve adsorpsiyon isotherm ölçümleri uygulanmıştır. Öğütme ve stlfürleştirmenin flotasyona etkileri ayrıca incelenmiştir. Abramov ve arkadaşları (5) tarafından hazırlanan tebliğ oksitli kurşun ve çinko cevherleri konusunda Sovyetler Birliği'nde yapılan araştırmaları kapsamaktadır. Kurs un-bak ir ve kurşun konsantrelerinde çinko miktarının azaltılması, yağ asidi ve sulfohidrit tipi kollektörlerle yüksek tenörlü oksitli ve sülfidli konsantreler kazanılması, oksitli kurşun konsantrelerinin niteliğinin ge-leştirilmesi; kolayca yüzen klor it şist ve seri sit ler le kirlenmiş oksitli çinko konsantrelerinin kalitesinin düzeltilmesi ve oksitli ve sülfidli çinko konsantrelerini flotasyon randımanlarını artırmak üzere uygulanan katyonik kollektör sistemleri bu araştırmanın içerikleri arasındadır. Yukarıda açıklanan araştırmada uygulanan yeni yöntemlerin bazıları aşağıdadır:

- Zenginleştirmede kademeli öğütme
- Buianjerit flotasyonu

- Na<sub>2</sub>S yerine (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılması
- Ş lamların eliminasyonu

Stachurski ve arkadaşlarının (6) sunduğu Polonya tebliğinde oksitli kurşun ve çinko cevherleri önce az miktarda pirit veya kükürt ilavesiyle ısı işlemine (25<M50°C) tabi tutularak yüzeylerinde siSfid tabakası oluşturulmaktadır. Sonra da bu minerallerin flotasyonu sülfidli cevherlerin fi ota sy onu gibi olmaktadır.

#### 4. HİDROMETALÜRJİ

Azefor, Keşler ve Shergold (7) tarafından hazırlanan tebliğ oksitli çinko minerallerinin sodyum siyanür, amonyak ve değişik aminler uygulanarak çinkonun (İfçingî) çözeltiye alınması konusundaki araştırmayı anlatmaktadır. Siyanür ve amonyak çözeltilerinden çinko ve çözün durucunun kazanılması için elektroliz ve amonyak dişti l asy onundan sonra bazik çinko amonyum sülfat veyahut çinko siyanür olarak çöktürülmesi ayrıca izah edilmekte ve önerilen akım şemaları açıklanmaktadır.

Rinelli ve arkadaşlarının (8) sunduğu İtalyan tebliği oksitli kurşun-çinko cevherlerine amonyak liç işleminin uygulanmasını açıklamaktadır. Amonyak çözeltisine alınan kurşun ve çinko metalleri solvent ekstraksiyon veya termal çöktürme ile yeniden kazanılmaktadır. Termal yöntem liç çözeltinin yeniden kazanılması, amonyak ve karbon dioksidin elde edilmesinde üstünlükler sağlamaktadır. Tebliğde ayrıca önerilen hidrometalürjik yöntemle konsanvansiyonel yöntemler karşılaştırılmaktadır.

#### S. WAEZL PROSESİ

Seminerde Gentili ve Binetti (9) tarafından sunulan kısa tebliğde İtalya-Sardinya adasında Samim Şirketinin 1971'den beri faaliyette olan 2 adet Waelz fırınına ait veriler açıklanmıştır. Centrozap-Polonya tarafından projesi yapılan 2 Waelz fırınının herbirinin günlük kapasitesi 500 tondur. Waelz tesisine beslenen oksitli çinko cevherleri tesisinin yakınında bulunan madenlerde üretilmekte ortalama analizi: % 6-7 Zn, % 8.1 Pb, % 32-35 CaO, % 5-8 MgO, % 2.5-3 Fe, % 2.5-3.5 SiO<sub>2</sub> ve % 0.02 Cd'dur.

İşletmenin ilk yıllarında oksitli cevher tuvenan olarak kırıldıktan sonra Waelz fırınlarına sari edilecek %50 Zn ve %10 Pb içeren Waelz oksit, kükürtlü Pb ve Zn cevherleriyle karıştırılarak aglomerasyonu yapılmıştır. Sonradan kok, antrasit ve fuel-oil fiyatlarının artması nedeniyle Waelz fırınlarına tuvenan cevher şarjı ekonomik olma durumunu kaybetmiştir. İlk önlem olarak cevher ağır ortamda konsantre edilerek Pb-Zn tenörü düşük olmasından % 7-8'den % 1^'ye çıkartıldı. 1978'de çinko fiyatları bu önlemden de yeterli olmadığından oksit cevherlerinin işlenmesi durduruldu. Diğer taraftan oksitli çinko konsantreleriyle diğer metalürjik işlem artıkları beraberce Waelz'de işlenerek olumlu sonuçlar alındı. Son yıllarda ise Waelz fırınlarına beslenen cevherin % 20'den fazla Zn içermesi zorunlu olmuştur.

Waelz tesisinde çinko tenörü % 6-20 arasında değiştiğinde randıman % 90.41-97.88 arasında kalmaktadır.

Cevher Zn tenörü ile Waelz Oksit tenörü ve teorik randıman değerlerinin bazıları aşağıdadır.

Numune No.	Cevher %Zn	Waelz Oksit	Teorik Randıman %
1	9.50	57.0	94.35
5	8.25	51.7	92.35
10	8.20	51.0	93.25
15	10.30	53.6	94.90
20	10.90	57.7	95.20
25	9.50	54.2	94.60
30	10.40	54.8	94.80
35	9.60	52.0	94.40

Projede öngörülen cevher granülometresi aşağıdadır:

	%
- 25 mm	100
- 10 mm	80
- 0.1 mm	50

1971-1977 yıllarına ah kok, fuel-oil ve cevherdeki % Zn'ya ait veriler aşağıda gösterilmiştir.

Yıl	Fuel-oil kg/ton kuru cevher	Kok kg/ton kuru cevher	Beslenen cevher %Zn
1971	82	219	7.20
1972	63	247	6.65
1973	65	237	7.03
1974	58	219	7.80
1975	49	201	9.32
1976	44	213	10.06
1977 (ortalama)	49	187	10.59
1977 (Haziran)	43	190	11.51
1977 (Temmuz)	51	173	10.45
1977 (Ağustos)	56	187	11.18
1977 (Eylül)	41	171	9.64
1977 (Ekim)	47	173	9.83

Yukarıdaki verilerden fuel-oil ve kok sarfiyatında 1977 yıllarına doğru azalma olduğu izlenmektedir.

Sonuç olarak Waelz prosesinin düşük tenörlü oksitli cevherlere ekonomik olarak uygulanamayacağı açıkça görülmektedir.

Doğan ve Karayazıcı (10) tarafından hazırlanan ve seminerde sunulan tebliğ özetinde Çinkur-Waelz tesisi tanıtılmış ve işletmede karşılaşılan sorunlar açıklanmıştır. Çinkur tesisinin tasarım kapasitesi 40 000 ton elektrolitik çinko, 125 ton kadmiyum ve 6000 ton rafine kurşundur. Waelz ve teksif fırınlarındaki tasarım metal randımanları sırasıyla % 89 ve % 98'dir. \*

Waelz fırınlarında karşılaşılan güçlükler aşağıdadır.

- Şarjın yumuşamasında fırın cidarlarında fazla kabuk bağlamasını önlemek için beslenen şarjda CaO/SiO<sub>2</sub> oranı en aşağı 1.35:1 oranında tutulmalıdır.
- Cürufa, kaçacağı önlemek ve Zn, Cd ve Pb buharlaştırmasını şarjı fazla ısıtmadan en yüksek seviyede tutmak ve reaksiyon bölgesindeki refrakter tuğla ömrünü uzatmak üzere metalürjik olarak aktif kok tuzu miktarı kontrol edilmelidir.
- Uzun kampanya süreleri sağlamak.

1977 ve 1978 yılları Waelz işletmelerinden alınan veriler aşağıda gösterilmiştir.

	1977 (ton)	1976 (ton)
Beslenen cevher (%Zn)	119 780(19.81)	98 284(21.2)
Kok kozu	50 308	37 566
Kalker	24 393	11 754
Waelz cürufu (%Zn)	91 703 (3.36)	71 606 (3.33)
Wafllz Oksid (%Zn)	34.604 (57.85)	28.852 (62.50)
şarjda cevher, %	61.59	66.59
şarjda kok, %	25.87	25.45
şarjda kalker, %	12.54	7.96
CaO/SiO <sub>2</sub>	1.784/1	1.658/1

İndirgeyici kok sarfiyatı her bir ton çinko ingot üretimi için 2.5-3 ton arasında seyretmektedir. Waelz fırınlarındaki 1978 yılının son üç ayındaki 'fuel-oil sarfiyatı 14.5 kg/ton kuru cevherdir.

Waelz fırınında 225 mm kalınlığında refrakter tuğla döşenmiş olup fırın girişinin ilk kısımları şamot tuğlalı olup fırının son 25 metresindeki reaksiyon zonunda yüksek alüminalı refrakter tuğla mevcuttur.

1978 yılının sonbaharına kadar yüksek alüminalı tuğlalar kuru olarak döşenmiş bu tarihten itibaren fırın çıkış kısmından geriye doğru 20 metrelik kısımda tuğla ömrünü uzatmak üzere bu sistem harçfa yaş usule dönüştürülmüştür.

Çinkur cevherinde Fe İçeriği yüksek olduğundan tuğla ömrünü uzatmak ve daha uzun kampanya süreleri sağlamak üzere Çinkur reaktif zonda ve krom-manyezit refrakter tuğla denemeyi tasarlanmaktadır.

Klor ve flor eliminasyonu ve Waelz oksidinin özgül ağırlığını artırmak üzere Waelz oksit teksif fırınlarında yeniden ısı işlemine tabi tutulmaktadır. Teksisif fırınına projede önerildiği gibi H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve ZnS ilavesi ve Cl ve F eliminasyonunda olumlu sonuç vermemiştir. Ancak teksif fırınında ısının artırılması halinde Cl ve F eliminasyonunda başarılı sonuçlar alınmıştır.

Mayıs 1978 de 1 nolu teksif fırınından alınan işletme sonuçları aşağıdadır.

Yüksek kok sarfiyatı ve fuel-oil ve kok fiyatlarındaki artışlardan dolayı Waelz prosesi düşük tenörlü cevherler için ekonomik bir yöntem olarak gözükmemektedir.

Seminerde takdim edilen tebliğler ve tartışmalar-

Toz Odası Isısı °C	Teksif Fırınına Beslenen Şarj		Klinker	
	%C\	%F	%Cl	%F
<b>464</b>	<b>0.0903</b>	<b>0.0653</b>	<b>0.0087</b>	<b>0.0217</b>
<b>539</b>	<b>0.1106</b>	<b>0.0782</b>	<b>0.0081</b>	<b>0.0204</b>
<b>630</b>	<b>0.1034</b>	<b>0.0681</b>	<b>0.0067</b>	<b>0.0049</b>

dan aşağıdaki sonuçlara varmak mümkündür.

- i. Oksitli çinko cevherleri için uygulanan yöntemde büyük bir değişiklik yoktur. Cevherler önce Na<sub>2</sub>S'le sülfürleştirilmekte sonra da aminle flote edilmektedir.
- ii. Gangin silisli olması halinde kollektör olarak yağ asidinin kullanılması olumlu sonuç vermektedir.
- İii. Oksitli kurşun çinko cevherleri az miktarda pirit veya kükürt ilavesiyle 250°-450°C'lık ısı işlemine tabi tutularak yüzeyleri sülfid tabakasıyla kaplandıktan sonra ksantatlarla flote edilmesi mümkün görülmektedir.
- iv. Oksitli kurşun-çinko cevherlerine amonyak Hç işleminin uygulanması olumlu bir proses olarak gözükmektedir.
- v. Fazla fuel-oil ve kok sarfiyatı ve bu girdilerin fiyatlarındaki artışlar Waelz Prosesinin düşük tenörlü karbonatlı çinko-kurşun cevherlerine uygulanmasını imkansız hale getirmektedir.

## KAYNAKLAR

1. SLUSAREK M., MOLİCKA-HANİAWETZ, A, ZAVVİSLAK, L. and OKTAWİEC, M., "A Mineralogical Characterization and the Attempts of Upgrading the Concentrates from Polish Zinc-Lead Oxidized Ores", XIII. IMPC, Warszawa 1979, Round Table Seminar, on Pb and Zn, s. 173-195.
2. CAPRONI, G., CİCCU, R., GHIANI, M, TRUDU, L, "The Processing of Oxidized Lead and Zinc Ores in the Campo Pisano and San Giovanni Plants (Sardinia)", XIII. IMPC, Warszawa

## 1979, Round Table Seminar on Pb and Zn, s. 69-87.

3. CİCCU, R., CURRELI, L, GHIANI, M, "The Beneficiation of Lean Semioxidized Lead-Zinc Ores. Technical and Economical Evaluation of Different Flotation Flow-Sheets Applied to Sardinian-Ores", XIII IMPC, Warszawa 1979, Round Table Seminar on Pb and Zn, s. 123-145.
4. CASES, J.M., TRABELSI, K, PREDALI, J.J., BRION, D., "Flotation Enrichment of Oxidized Lead and Zinc Ores", XIII IMPC, Warszawa 1979, Round Table Seminar on Pb-Zn, s. 93-121.
5. ABRAMOV, A.A., LEONOV, S.B., KULIKOV, IJvl., ZAPOR, V.Z., KISELEVA, M.A., "Technological Peculiarities of Flotation Dressing of Oxidized and Mixed Lead-Zinc Ores", XIII. IMPC, Warszawa 1979, Round Table Seminar on Pb-Zn, s. 3-41.
6. STACHURSKI, J., SANAK, S., ZYDBIEWSKA, K., WICHER, S., "Combined (Thermo Chemical Treatment-Flotation) Enrichment Process of Low-Grade Oxidized Zinc and Lead Ores", XIII IMPC, Warszawa 1979, Round Table Seminar on Pb-Zn, s. 197-217.
7. AZEFOR, A., KEŞLER, S., SHERGOLD, H.L., "The Hydrometallurgical Treatment of Zinc Oxide Minerals by Solvents which Form Soluble Zinc Complexes", XIII IMPC, Warszawa 1979, Round Table Seminar on Pb-Zn, s. 43-67.
8. RINELLI, G., ABBRUZESSE, C, "Ammoniacal Leaching of Oxidized Lead. Zinc Ores", XIII IMPC, Warszawa 1979, Round Table Seminar on Pb-Zn, s. 147-172.
9. BINETTI, G., GENTILI, E., "Notes Déduites de L'Expérience de L'Exploitation des Fours Waelz Chez Le Complexe Imperial Smelting de Sard igné", XIII IMPC, Warszawa 1979 a short paper presented at Round Table Seminar on Pb-Zn, 10 sayfa.
10. DOĞAN, M.Z. and KARAYAZICI, F., "Problems of Operation in ÇİNKUR's Waelz Plant-Turkey", XIII IMPC, Warszawa 1979, A Short Paper Presented at Round Table Seminar on Pb-Zn, 3 sayfa.