

T.C.  
DİCLE ÜNİVERSİTESİ  
EN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FLOURİT CEVHERİNDEN DEĞERLİ ELEMENTLERİN  
KAZANILMASI**

123524

**Abuzer AKGÜN**


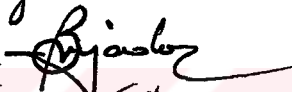



**DOKTORA TEZİ**

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU  
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

**DİYARBAKIR  
EKİM-2002**

T.C  
DİCLE ÜNİVERSİTESİ  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne  
DİYARBAKIR

Bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

	<u>Jüri üyesinin ünvanı, Adı Soyadı</u>	
Başkan	: Prof. Dr. Erol PEHLİVAN	
Üye	: Prof. Dr. Recep ZİYADANOĞULLARI	
Üye	: Prof. Dr. Tahsin KILIÇOĞLU	
Üye	: Doç. Dr. Fuat GÜZEL	
Üye	: Doç. Dr. Berrin ZİYADANOĞULLARI	

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

20...10.../2002

Ünvanı, Adı Soyadı

Enstitü Müdürü

Prof. Dr. Cetin AYTEKİN



## TEŞEKKÜR

Doktora çalıőmamda her tŒrlŒ bilgi ve desteğini esirgemeyen Sayın Hocam Prof. Dr. Recep ZİYADANOĞULLARI'na teőekkŒrŒ bir borç bilirim.

Ayrıca flotasyon çalışmalarında bana yardımcı olan Uzm. M.Emin AYDIN ve İbrahim TEĒİN'e teőekkŒrlerimi sunarım. Çalıőmalarım boyunca analizlerde desteğini esirgemeyen Arő. Gör. Fırat AYDIN ve Arő. Gör. Dr. Zahir DŒZ'e teőekkŒrlerimi sunarım.



## AMAÇ

Bu çalışma, Elazığ-Keban-Karamağaradere Bölgesinden temin edilen flourit cevherinden değerli elementlerin endüstriyel ölçekte kazanılması amacıyla yapılmıştır.

Bilindiği gibi ekonomik kalkınmanın esasını sanayileşme, bunun da en önemli maddi kaynağını yeraltı zenginlikleri oluşturmaktadır. Yer altı zenginliklerinin en iyi bir şekilde değerlendirilmesi de teknolojik gelişmeye bağlıdır.

Stratejik ve ticari değeri büyük olan flourit, molibden , bakır , kurşun ve çinko kimya sanayisinden metalürji sanayisine kadar çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Özellikle molibdenin dünya piyasası içindeki önemi göz önüne alındığında bu yatağın değeri daha iyi anlaşılmaktadır.

Türkiye, flourit ihtiyacını kendi üretimi ile karşılayamayan ülkelerden biridir. Bu nedenle flourit ithal etmek durumundadır. Bilinen yataklar, rezerv bakımından Türkiye'nin ihtiyacını karşılayacak durumda olmakla beraber, gerek tenör düşüklükleri ve gerekse zenginleştirme tesislerinin bulunmayışı ihtiyacın yerli kaynaklardan sağlanmasını güçleştirmektedir.

Bu nedenlerden dolayı tüm yeraltı zenginliklerinde olduğu gibi flourit yataklarının da ayrı olarak araştırılması, bulunmuş olanların en iyi bir şekilde çıkarılıp zenginleştirilmesi ve tüketim yerlerine sunulması gerekir.

Bu elementlerin ekonomik ölçülerde kazanılabilmesi için ilk aşamada zenginleştirme işleminin yapılması düşüncesinden çıkarak flotasyonla zenginleştirilmesi düşünülmüştür. Bu düşüncedeki amaç, flotasyonla yapılan zenginleştirmenin diğer zenginleştirme yöntemlerine nazaran daha ekonomik olmasından kaynaklanmaktadır.

## ÖZET

Elazığ-Keban-Karamağaradere Bölgesinden temin edilen flourit cevherinde bulunan değerli elementlerin endüstriyel ölçekte kazanımlarını mümkün kılacak bir hidrometalurjik yöntem geliştirmek amacı ile yapılmıştır. Temin edilen cevher önce -100 mesh'e kadar öğütüldü. Örneğin analizi sonucu Mo, Cu, Pb, Zn ve F sırası ile ortalama %1.08, %0.05, %1.20, %1.12 ve %12 oluşu saptanmıştır.

Orijinal ve işlem görmüş örnekler ortamın pH'sına, pülp yoğunluğuna, canlandırıcı ve bastırıcı etkisine bağlı olarak flotasyonla yüzdürülmüştür. Flotasyon yöntemi sülfürlenmemiş numuneye uygulanmış, elde edilen sonuçlar istenilen düzeyde olmadığı için sülfürleme işleminden yaralanılmıştır.

Flotasyon yöntemi ile öncelikle optimum sülfürleme ve pH koşullarının belirlenmesi için bir dizi deney yapılmıştır. Bu deneyler sonucunda verimin ve konsantre yüzdesinin en yüksek olduğu nokta tespit edilmiştir. Bu optimum noktada Mo, Pb, Cu ve Zn'un flotasyon verimlerinin sırası ile %100, %95.5, %95 ve %95.8 olduğu tespit edilmiştir. Bu optimum noktada flouritin %12'si konsantreye geçmiştir. Yapılan flotasyonda konsantre fazda toplanan bakır, çinko verimini artırmak ve bastırılması gereken flourit yüzdesini yükseltmek için canlandırıcı ( $\text{CuSO}_4$ ), bastırıcı ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) etkisi incelenmiştir. Saptanılmış optimum canlandırıcı ve bastırıcı eşliğinde diğer koşullar değiştirilmeden yapılan flotasyon sonucunda Mo, Pb, Cu ve Zn'un sırası ile %97.3, %93, %98 ve %95.2'sinin konsantre fazda toplandığı, flouritin de %94 kadarının bastırıldığı tespit edilmiştir.

Belirlenen optimum noktada numunenin tümü flotasyona tabi tutulmuş, elde edilen konsantrenin selektif flotasyonu yapılmıştır. Selektif flotasyonun amacı kurşun ve çinkoyu bastırmak, molibden ve bakırı yüzdürmektir. Bunun için yapılan deneyler sonucunda Mo, Cu, Pb ve Zn'un sırası ile %98, %94, %12.6 ve %22.5 kadarının yüzdüğü analizler sonucunda tespit edilmiştir.

Selektif flotasyon sonucu elde edilen konsantreden molibden, bakır ve çinkonun çözelti ortamına alınabilmesi, kurşunun artıkta kalması için çeşitli parametreler araştırılmıştır. Örnek önce çeşitli sıcaklık ve sürelerde kavurma işlemine tabi tutuldu. Daha sonra kavrulmuş örnekler otoklav ortamında 225 °C'de çeşitli oranlarda 15 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ile reaksiyona sokuldu.

Yapılan deneyler sonucunda konsantrenin 650 °C'de 5 saat süreyle kavrulmasının uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Kavrulan örnek 15 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  50 g/ 17.5 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  karışımının 225 °C'de otoklav ortamında işleme sokulmasıyla istenilen sonuçlar elde

edilmiştir. Daha sonra elde edilen örneğin su ile muamelesiyle örnekte bulunan molibden, bakır ve çinkonun sırası ile %97.7, %99 ve %100'ünün çözelti ortamına geçtiği, kurşunun da kurşun sülfat şeklinde katı fazda kaldığı tespit edilmiştir. Bu koşulların optimum koşullar olduğu sonucuna varılmıştır.

Daha sonra çözelti ortamında bulunan molibdenin ayrılması için ekstraksiyon işleminden yararlanıldı. Molibdenin iki katlı ekstraksiyonla tamamına yakını organik faza geçtiği analizler sonucunda tespit edilmiştir. Organik fazdan molibdenin ayrılması  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  çözeltisi (pH=9.2) ile yapılmıştır. Çözeltide kalan molibden  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  Çözeltisi ile  $\text{MoS}_3$  şeklinde çöktürülmüştür. Organik fazdan molibden ayrıldıktan sonra organik faz 0,1 M  $\text{CuSO}_4$  çözeltisi ile, arkasından da 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisi ile yıkanarak tekrar ekstraksiyonda kullanılmıştır. Organik fazın tekrar kullanılması ile ekstraksiyon veriminde önemsenecek bir değişikliğin olmadığı sonucuna varılmıştır.

Kolektif flotasyonla bastırılarak artıkta bırakılan flouritin yapılan analizinde %14.4 F ve % 29.6  $\text{CaF}_2$  içerdiği tespit edilmiştir. Bu örneğin ikinci defa flotasyonu yapılarak konsantre hale getirilmesi gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada bir optimum nokta elde etmek için kollektör, pH, canlandırıcı ve bastırıcı parametreleri üzerinde çalışılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda pH=7.5 olduğu noktada yüksek tenörlü konsantrelerin elde edildiği görülmüştür.  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ve Na Oleat kullanılarak pH=7.5'te elde edilen konsantreler tekrar bastırıcı ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) kullanılarak flotasyonu yapılmış ve istenilen değerlere ulaşılmıştır.

## SUMMARY

This study was performed in order to develop a hydrometallurgical method to industrially recover valuable elements available in fluorite ores provided from Elazığ-Keban-Karamağaradere area.

The ores provided were ground until -100 mesh. Through the analysis of the results Mo, Cu, Pb, Zn and F were found 1.08%, 0.05%, 1.20%, 1.12% and 12%, respectively. The crude samples were floated on the basis of depressant, activator, pulp density and pH condition. Flotation process was applied to the desulphurization sample, but since the results obtained were not at the desired level sulphurization process was used. A series of experiments were conducted by flotation process to identify pH condition and optimum sulphurization. At the end of these experiments yield and concentration rates were found to be at the highest level. At the optimum point, flotation yields of Mo, Pb, Cu, and Zn were determined as 100%, 95.5%, 95 % and 95.8%, respectively.

At the optimum point, 12% of fluoride passed in to the concentrate. In the flotation process, to enhance yield of collected Cu and Zn in concentrate phase, and to increase the activator ( $\text{CuSO}_4$ ) depressant ( $\text{NaSiO}_3$ ) effects were studied. In the result of flotation process with determined optimum activator and depressant condition without altering other conditions Mo, Pb, Cu and Zn were determined to be collected 97.3%, 93%, 98% and 95.2%, respectively, in the concentrate phase; on the other hand, 94% of fluoride was found to be depressed. At the defined optimum point, all of the samples were exposed to flotation and then selective flotation of concentrate obtained was performed. The aim of selective flotation is to depress Pb and Zn and to float Mo and Cu. The results of analyses showed that Mo, Cu, Pb and Zn was floated at a rate of 98%, 94%, 12.6% and 22.5%, respectively. Various parameters were studied in order to take Mo, Cu and Zn into the solution from concentrate obtained as a result of selective flotation, and to keep Pb in residue. First, the sample was exposed to roasting process at various temperatures and durations. Then, the sample roasted was reacted with 15 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  at 225 °C in autoclave. At the end of the experiments carried out, it was concluded that the roasting of concentrate at 650°C for five hours was appropriate. Upon the process of the roasted sample with 15 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  50 g/17.5 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mixture at 225 °C in autoclave, desired results were achieved. Later, through the treatment of the sample obtained with water, it was determined that, of Mo, Cu and Zn in the sample, 97.7%, 99% and 100%

passed into the solution, respectively, and that Pb remained in solid phase as  $\text{PbSO}_4$ . It was concluded that these results were optimum conditions.

Furthermore, for removal of Mo from solution, the extraction procedure was utilized. It was determined that almost the entire of Mo passed into organic phase by double extraction. The removal of Mo from organic phase was conducted by the solution  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  (pH=9.2). Mo remaining in solution was precipitated as  $\text{MoS}_3$  by treating it with  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ . After the removal of Mo from organic phase, organic phase was washed with 0,1 M  $\text{CuSO}_4$  and 0.1 m  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , and was used again in extraction. By use of organic phase in extraction, it was concluded that any significant change did not occur.

In the analysis of flourit remaining in residue by collective flotation, it was found to involve F and  $\text{CaF}_2$  at the rates of 14.4% and 29.6 %, respectively. A second flotation of this sample was performed and the sample was taken into concentrate phase. In order to obtain an optimum in this stage, we studied on parameters such as collector, pH, activator and depressant. At the end of the experiments carried out, it was seen that high concentrates were obtained when pH=7,5. The concentrates obtained when pH=7,5 by use of  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  and Na Oleat were floated by using depressant ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) again and the desired values were achieved.



Teşekkür

Amaç

Özet

Summary

i

ii

iv

## İÇİNDEKİLER

### 1 GİRİŞ

1

#### 1.1. FLUORİT CEVHERİNE GENEL BAKIŞ

1

#### 1.2. FLUORİT REZERVLERİ

2

##### 1.2.1. Fluoritin Tarihçesi

2

##### 1.2.2. FLUORİT CEVHERİ TÜRLERİ

3

###### 1.2.2.1. Fluor Elementi

3

###### 1.2.2.2. Fluorapatit (fosfat taşı) $[Ca_5(PO_4)_3F]$

3

###### 1.2.2.3. Kriyolit ( $Na_3AlF_6$ )

3

##### 1.2.3. FLUORİT JEOLJİSİ

4

###### 1.2.3.1. Damar Oluşumları

4

###### 1.2.3.2. Yer Değişimi Oluşumları

4

###### 1.2.3.3. Gang Mineral Oluşumları

5

##### 1.2.4. TÜRKİYE’NİN FLUORİT REZERVLERİ

5

###### 1.2.4.1. Türkiye Fluorit Yataklarında Cevher Kalitesi

7

##### 1.3. Türkiye’deki Bakır Yatakları:

7

###### 1.3.1. Tortullar içinde bakır yatakları

7

###### 1.3.2. Ergani Bakır Yatağı

8

###### 1.3.3. Doğu Karadeniz Pirit Ve Bakırlı Pirit Yatakları

8

###### 1.3.3.1. Lahanos Maden

8

###### 1.3.3.2. Murgul Maden

9

###### 1.3.4. Küre (Kastamonu) Maden

9

###### 1.3.5. Siirt-Şirvan-Madenköy bakır Cevherleri

9

###### 1.3.6. K.B.İ. Kutlular (Trabzon)

9

##### 1.4. BAKIR

10

###### 1.4.1. Türkiye’de Bakır Rezervi ve Üretimi

11

###### 1.4.2. Dünyada ve Türkiye’de Bakır Tüketim Alanları

13

1.5. MOLIBDEN	13
1.5.1. Spektrofotometrik Tayin Metotları:	14
1.5.1.1. Tiyosiyanat-Kalay Klorür Metodu:	14
1.5.1.2. Dithiol Metodu:	14
1.5.2. Molibdenin Özellikleri Ve Kullanılması:	15
1.6. FLOTASYON	15
1.6.1. Flotasyon Reaktifleri:	16
1.6.1.1. Ayarlayıcı Reaktifler:	17
1.6.1.1.a. pH Ayarlayıcıları	17
1.6.1.1.b. Bastırıcılar (Depressant)	17
1.6.1.1.c. Canlandırıcılar (Activator)	18
1.6.1.2. Toplayıcı reaktifler (Kollektörler)	18
1.6.1.2.a. Anyonik Kolektörler	19
Sülfohidril kolektörler	19
Ksantatlar	19
Tiofosfatlar	20
Oksihidril Kolektörleri	20
Sülfat ve Sülfonatlar	20
1.6.1.2.b. Katyonik Kolektörler	20
Aminler	21
1.6.1.3. Köpük ve Köpürtücü Reaktifler	21
1.6.1.4. Flotasyonu Etkileyen Parametreler	22
1.6.1.4.1. Kimyasal Etkenler	22
1.6.1.4.2. Fiziksel Etkenler	22
1.6.1.5. Flotasyonda Uygulanan Aşamalar	22
1.6.1.6. Flotasyon Türleri	23
Direkt Flotasyon İşlemi	23
Ters Flotasyon İşlemi	23
Kollektif Flotasyon İşlemi	24
Selektif Flotasyon İşlemi	24
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	26
Fluorit Flotasyonu	27
La Caridad Meksika Bakır Molibden Zenginleştirme Tesisi	s27

<b>3. DENEL BÖLÜM</b>	<b>32</b>
3.1. Materyal ve Metod	32
3.1.1. Numune Alma Ve Hazırlama	32
Deneylerde Kullanılan Kimyasallar	33
Kullanılan Cihazlar	33
3.1.4. Flotasyon Yöntemiyle Kıymetli Elementlerin Konsantre	
Faza Alınarak Zenginleştirilmesi	34
3.1.5. Sulu Ortama Alınan Mo, Cu, Zn İyonlarını İçeren Çözeltiden	
Molibdenin Alamin 336 İle Ayrılması	36
3.1.6. Flourit Flotasyonu	38
<b>4. BULGULAR</b>	<b>39</b>
4.1.1. Sülfürleme	40
4.1.2. Sülfürleme	41
4.1.3. Sülfürleme	42
4.1.4. Sülfürleme	44
4.1.5. Sülfürleme	44
4.1.6. Sülfürleme	46
Flotasyon Üzerine Canlandırıcı ve Bastırıcı Etkisi	48
4.1.7. Sülfürleme	52
4.1.8. Sülfürleme	53
4.2.1. Konsantrede Bulunan Elementlerin Hidrometalurjik	
İşlemlerle Ayrılmaları	56
4.2.2. Konsantrede Pb'nun Ayrılması	56
4.2.3. Konsantrenin Kavrulması ve H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ile Reaksiyonu Sonucu	
Mo, Cu ve Zn'nun Çözeltiye Alınma Koşullarının İncelenmesi	58
4.3.1. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu İle Çözeltiden Molibdenin Ayrılması	61
Ekstraksiyonda kullanılan Organik reaktifler	64
Ekstraksiyon Koşulları	64
4.2.2. Fluorit Flotasyonu	68

5. SONUÇ ve TARTIŞMA	72
KAYNAKLAR	75
TABLO LİSTESİ	77
ŞEKİL LİSTESİ	79
ÖZGEÇMİŞ	80



# 1 GİRİŞ

## 1.1. FLUORİT CEVHERİNE GENEL BAKIŞ

Fluorit  $\text{CaF}_2$  formülü ile gösterilen, sertliği 4, özgül ağırlığı 3.180, kırılma indisi 1.434 olan, ergime derecesi  $1360\text{ }^\circ\text{C}$  'de bulunan rensi tamamen şeffaftan, mavi, mor ve hatta kahve rengine kadar değişen bir mineraldir (1). Ekseriyetle kuvars ve kalsitle beraber bulunur. Bazı bakır, kurşun ve çinko cevherlerinde de bulunmaktadır (2).

Fluor elementi veya onun başlıca cevheri olan fluorit dünyada ve Türkiye'de sanayinin önemli ham maddelerinden biridir. Bununla beraber sanayi yönünden gelişmekte olan ülkemizde az tüketilen ve geniş rezervleri de bugüne kadar bulunmadığı için üretimi sınırlı olan bir madendir. Özellikle kimya sanayimizin gelişmesine paralel olarak, ülkemizin ihtiyacı olan fluoritin yerli olarak sağlanabilmesi olanakları vardır. Ancak bunun için gerekli maden aramaları ve sınai yatırım harcamalarının yapılması zorunludur.

Maden cevheri olarak üretilen fluoritin, değişik tüketim alanlarına göre zenginleştirilmesi gerekir. Metalürjide Siemens-Martin ve elektrik fırınlarında çelik elde ederken, cürufu akışkanlaştırıcı bir katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Çelik endüstrisi bu pazardaki en büyük tüketici olma konumunu korumaktadır (3).

Alüminyum endüstrisinde, diğer bir fluorit ürünü olan kriyolit, aluminadan Hall Heroult metodu ile alüminyum üretiminde elektrolit olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda üretim maliyetinin yüksek olması nedeniyle bu dalda fluorit kullanımı azalmıştır (3).

Kimya sanayiinde , fluorit, hidrofluorik asitin en önemli ham maddesidir. Hidrofluorik asit fluorokarbon plastikleri, yüksek oktanlı benzinler, paslanmaz çeliklerin yıkanması, metallerin temizlenmesi, camların cilalanması, soğutucu maddelerin üretimi gibi çeşitli sanayilerde kullanılmaktadır. Son yıllarda kimya sanayiinde kullanılan fluorun, fluorit cevheri yerine, fosfatlı gübre fabrikalarının bir yan ürünü olarak elde edilmeye başlanması ve fluorokarbonların, stratosferdeki ozonu azaltıp, ultraviyole ışınlarının yer yüzüne sızmasına neden olmaları dolayısıyla, aerosol tip iticilerde kullanımın yasaklanması, flüorun bu iki dalda kullanılmasını azaltmıştır. Buna karşın, diğer sanayi dallarında fluorit önemini korumaktadır.

Fluorit, seramik ve cam endüstrisinde de kullanılır. Optik endüstrisinde, mikroskop mercekleri yapımında kullanılmaktadır. Fluorokarbonlar tüm dünyada soğutma

sistemlerinde kullanılan en önemli soğutuculardır. Nükleer yakıtların üretiminde de hidrofluorik asit kullanılmaktadır (3).

En önemli fluorit üreticisi ülkeler, başta Meksika olmak üzere Tayland, Fransa, G.Afrika Cumhuriyeti, Rusya, İspanya, İtalya ve İngiltere'dir. Dünyanın en çok fluorit tüketen ülkeleri çelik alüminyum üretimlerine bağlı olarak ABD, Rusya, Japonya; Almanya ve Fransa'dır (3).

Türkiye Fluorit rezervi iç talebi karşılayacak durumdadır ve floru ham madde olarak kullanan kimya sanayiinin ihtiyacını karşılayacak fluorit cevherinin üretilmesi mümkün görülmektedir. Ancak ciddi madencilik aramaları yapılmaması, ayrıca bilinen rezervlerin sınırlı olması ve gereği gibi işletilememesinden dolayı, fluorit ve fluor ürünleri, önemli ithal malı olma durumunu korumaktadır. Kimya sanayiinin gelişmesine paralel olarak Türkiye'de fluorit kullanımı artacaktır (4).

## 1.2. FLUORİT REZERVLERİ

### 1.2.1. Fluoritin Tarihçesi

Fluorit, fluspat, fluorspar, fluorine veya  $CaF_2$  adıyla anılan bu mineral çok eski zamanlardan beri bilinmektedir. Eski Romalıların muhtemelen Ortadoğu'dan getirdikleri ve yarı kıymetli bir süs eşyası saydıkları fluoritten yaptıkları zarif bardak ve vazolar müzeleri süslemektedir. Fluorit hakkındaki ilk yazılı belge G.Agricolan'ın 1546 yılında yayınladığı "Bermannus Sivendere Metallica" adlı kitapta bulunmaktadır. Bu kitapta fluoritin, ağır, kaygan, yumuşak ve cilalı, az sert bir süs eşyası olduğundan, ateşe atıldığında güzel renk verdiğiinden akıcı olduğundan madenleri eritirken katılırsa, onları da akıcı yaptığından, ayrıca ressamların boya maddesi olarak kullanıldığından bahsedilmektedir. 17. Yüzyılda az miktarda fluorit, İngiltere Conwal'de demir dışı madenlerin eritilmesinde kullanılmıştır. Fluorit süs taşı olarak W.Adam'ın 1945 yılındaki kaydına göre 1775 yılında İngiltere-Derbyshire'deki Blue John madeninden elde edilmiştir (3).

## 1.2.2. FLUORİT CEVHERİ TÜRLERİ

### 1.2.2.1. Fluor Elementi

Fluorit madeninin esas maddesi fluor elementi açık sarı renkte, gaz halindedir. Fluor elementin atom ağırlığı 18.9984'tür. Fluor gazının serbest halde keskin bir yakıcılığı vardır. Fluor gazı 20 ppm miktarında bulunduğu zaman hissedilebilir. Bu miktar zararlı düzeyin altındadır. Fluor elementi bütün organik ve inorganik maddelerle reaksiyona girer. Ancak metal fluoritlere fluorlanmış organik maddelere ve kompakt metallere etki etmez. Fluor gazı yalnız elektroliz ile üretilir. Çeşitli konsantrasyondaki hidrofluorik asit içeren potasyum bi fluorür eriyinden elektroliz usulü ile fluor elde edilir. Fluor iyonu anotta okside olarak, elementel fluor serbest kalırken katotta da hidrojen serbest kalır. Fluor atomu çok küçük olduğundan çok sayıda fluor atomu başka bir atomun etrafında geometrik şekil oluşturarak toplanabilir. Fluorün yüksek elektron dağılımı olduğundan ve çok sayıda atomu da başka bir atom etrafında toplanabildiğinden çeşitli basit ve kompleks fluor bileşikleri meydana getirilebilir ve burada fluora karşı diğer elementler en yüksek valans değerlerini gösterirler. ( $\text{AgF}_2$ ,  $\text{BiF}_5$ ,  $\text{OsF}_8$ ,  $\text{K}_2\text{NiF}_6$ ,  $\text{UF}_6$ ) Kükürt hegzaf fluorür, azot trifluorür ve fluorokarbonlar gibi birçok fluor bileşikleri oldukça kararlıdır (3).

Doğada pek çok sayıda fluor bileşikleri bulunmaktadır. Son zamanlardaki tahminlere göre dünya kabuğunun ağırlık hesabı ile yaklaşık % 0.065'i fluorürdür.

### 1.2.2.2. Fluorapatit (fosfat taşı) [ $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ]

Formülü verilen fluorapatit içinde % 3-4 fluor bulunmaktadır. Fosfat taşıda dünyanın pek çok yerinde vardır. Fosfat taşı içinde % 3 dolaylarında fluor bulunduğu bilinmekteydi. Fakat ekonomik olmadığı için üzerinde durulmamaktaydı. Fluorit cevherinin azalması ve fiyatının da bilhassa 1969-1974 arasında yükselmesi karşısında fosfat taşıdaki fluorun üretilmesine önem verilmiştir (3).

### 1.2.2.3. Kriyolit ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ )

Kriyolit, saf halde % 12.9 Al, % 32.8 Na ve % 54.3 F içerir. Kriyolit fluor minerali olarak Grönland'da Arsurk Fiyordunun sahilinde Ivigtut yöresinde, Pikes Peak,

Colorada'da ve Urallarda Mias'da bulunmaktadır. Bunlardan yalnız Ivigtut yöresindeki kriyolit ticari öneme sahip miktarda üretim yapılmıştır. Diğerlerinde üretim yapılmamakta idi. Son zamanlarda, Ivigtut'taki rezerv de tükendiğinden artık doğal kriyolit üretilmemektedir. Onun için, kriyolit'e ihtiyaç gösteren alüminyum sanayisi yapay kriyolit üretimine dönmektedir (3).

Fluorit ile beraber bulunan mineraller kuvars, barit, kalsit, galen, siderit, sfalerit ve kalkopiritir.

Fluorit cevheri dünyada granit veya siyenit kitlesi çatlaklarında damarlar halinde, volkanik kitleye temas eden karbonat kayalarda, karbonat kaya tabakalarının yerine geçmek suretiyle, büyük kitleler halinde veya kurşun-çinko-barit gibi kompleks cevherleşmelerde gang minerali olarak bulunur (3).

### 1.2.3. FLUORİT JEOLJİSİ

#### 1.2.3.1. Damar Oluşumları

Fluorit damarlarının oluşumunun yüksek ısı ve hidrotermal kökenli olduğu bilinmektedir. Granit veya siyenit kümesel kitlelerinin yüzeye yakın yerlerdeki çatlaklarında, çatlak dolgusu olarak fluorit damarlar oluşmaktadır. Yüksek ısı sebebiyle de genellikle, fluorit damarlarının anakaya ile temas eden bölgelerinde anakaya değişmekte ve ıslanınca akıcı bir çamur halini almaktadır. Türkiye'deki işlenebilir fluorit yataklarının hepsi bu tiptendir. Bu tip yataklar, rezerv bakımından pek verimli değildir (5).

#### 1.2.3.2. Yer Değişimi Oluşumları

Bu tip oluşumlar, granit veya siyenit kitlesiyle temas halinde bulunan karbonat kayalar içinde, granit veya siyenit kümesinden geldiği sanılan hidrotermal fluor elementi, karbonat kayalar çatlaklarından girerek uygun düşen yerlerde karbonat kayaların karbonatını yüksek ısı nedeniyle uçurarak orada oluşan boşluklarda  $CaF_2$  olarak yataklanmaktadır. Dünyanın büyük yatakları bu tip oluşumları göstermektedir. Bu tip oluşumlar ABD, İtalya, İspanya, Tunus, G. Afrika ve Meksika'da bulunmaktadır (3).



### 1.2.3.3. Gang Mineral Oluşumları

Kurşun-çinko-barit gibi kompleks cevher oluşumları içinde fluoritin de bulunduğu görülmektedir. Cevher zenginleştirme yöntemleriyle diğer mineraller ayrılırken, fluoritin de ayrışması söz konusudur (3).

### 1.2.4. TÜRKİYE’NİN FLUORİT REZERVLERİ

Çeşitli kaynaklar çeşitli rezerv rakamları vermektedir. MTA ve Türkiye Demir Çelik İşletmesi raporlarındaki rezervler Tablo 1’de verilmiştir (4-6).

Tablo 1 Türkiye’nin Fluorit Rezervleri

Yeri	Rezerv.ton.	tenör % CaF <sub>2</sub>
Kırşehir, Kaman Bayındır Köyü	125.000	35-40
Elazığ-Keban	2.000	50
Yozgat-Şefaati, Yerköy	150.000	65
Kütühya-Tavşanlı, Ovacık	3.000	75
Toplam	280.000	

Türkiye’de bilinen fluorit cevheri yatakları Tablo 2’de verilmiştir.

Tablo 2. Türkiye’de Bilinen Fluorit Cevheri Yatakları

Mevkii	Görünür Rezerv (ton)	Muhtemel Rezerv (ton)	CaF <sub>2</sub> %	SiO <sub>2</sub> %	Fiziksel
Kırşehir,Kaman Mustafa Kaplan Sahası	2600	2000	70	20	Parça ve toz
Kırşehir-Kaman Muazzez Akdeniz Sahası	2000	2800	75	15	Parça ve toz
Sivas-Yıldızeli Hakkı Yaraş Sahası	Az	500	14-54	15-40	Parça
Kırşehir-Kaman Ali Tapınç Sahası	-	750	75	19	
Elazığ-Keban Bamaş A.Ş. Sahası	1200	600	80-90	10	Toz
Sivas-Divriği Fevzi Soğun Sahası	-	-	12-90	5-20	
Yozgat-Yerköy Oğuz Akal Sahası	-	Az	Fakir		Fakir
Yozgat-Yerköy Ali Tapınç Sahası	-	-	15-75	5-20	
Kırşehir-Kaman Kemal Kansız Sahası	-	-	Kurşun içinde gang		
Edirne-Lala Paşa	-	-	Kurşun içinde gang		
Diyarbakır-Pirinçlik	-	-	Kurşun içinde gang		

Yukarıdaki MTA Rezerv Tablosu ile Demir Çelik Raporu Rezerv Tablosu karşılaştırıldıklarında, Kırşehir-Kaman Bayındır Köy sahalarında MTA raporunda 125.000 tonluk rezerve karşın, Demir Çelik Raporunda 9.400 ton rezerv görülmektedir. Elazığ-Keban Rezervi MTA Raporunda 2.000 ton olarak görülmekte, Demir Çelik Raporunda 1800 ton rezerv görülmektedir (4-6).

Rezerv bakımından en verimli fluorit yatakları karbonat kayalar içinde yer değişim oluşumu olarak bulunduğuna göre, Türkiye’de de büyük fluorit yataklarını, bu tip jeolojik ortamlarda aramak gerekir. Buna uygun bölge ise, ilk bakışta Keban-Denizli (Nimri) madeni civarı ile Keban kurşun madeni arasındaki bölge olarak görölmektedir.

#### 1.2.4.1. Türkiye Fluorit Yataklarında Cevher Kalitesi

Türkiye’de üretilen fluorit cevheri kalite yönünden yeterli değildir. Cevher üretimi granit veya siyenit püskürük kayaların içindeki küçük sayılabacak fluorit damarlarından yapıldığı için, miktar bakımından sınırlı olmaktadır. Üretim az miktarda olduğu için, zenginleştirme tesisi kurmak suretiyle  $\text{CaF}_2$  yüzdesini yükseltmek ekonomik olmamaktadır. Ancak elle ayıklamak suretiyle kullanılabilir kalitenin alt sınırına ulaşılabilmektedir. Örneğin, Kaman bölgesinde üretilen fluorit cevheri % 72 ile % 85  $\text{CaF}_2$  ve % 12 ile % 20  $\text{SiO}_2$  içermektedir. Bu da % 22 ile % 55 aktif  $\text{CaF}_2$  demektir ki ancak başka kaynak olmaması halinde kullanılmaktadır. Bu durumdaki cevherleri zaman zaman Türkiye Demir ve Çelik İşletmeleri ile zaman zaman da Kırıkkale’de Makine ve Kimya Endüstrisi kullanmış, bu kurumlar fırsat buldukça da ithalata gitmişlerdir. Fluorit kalitesi, üretimin dengesiz ve az olması ve zenginleştirme yapılmamasından dolayı büyük bir sorun teşkil etmiştir (4).

### 1.3. Türkiye’deki Bakır Yatakları:

#### 1.3.1. Tortullar içinde bakır yatakları

Çankırı-Sungurlu-Çorum-Mecitözü bölgesinde çakıl taşları ve kum taşları içinde bakır cevherlerine rastlanır. İskilip’in Derkutuşun mevkinde tuz-jips oluşumunun tabanında malahit ve nabit şeklinde bakırın cevherleşmesi bilinmektedir. Çankırı’nın Yapraklı İlçesi Urvay mevkinde çakıltası ve çakıltası içinde marnlı seviyede % 5 Cu tenörüne sahip yataklar mevcuttur.

### 1.3.2. Ergani Bakır Yatağı

İlk kez M.Ö. 2000 yılında Asuriler tarafından işletildiği sanılmaktadır. 1937'ye kadar ilkel yöntemlerle işlenmiş olup bundan sonra modern döneme girmiştir.

Cevherleşme genel yataklanma şekli yönünden iki gruba ayrılmıştır.

a. Bindirme düzlemi boyunca derişmiş som cevher % 15'e kadar yükselir.

b. Som cevheri çevirir biçimde diyabaz içinde saçılmış cevher tenör ortalama % 1 Cu civarında bazen % 0,5 Cu'a düştüğü kesimler mevcuttur.

En büyük yatak ana yataktır. 1000m uzunluk, 400m genişlik ve 150m derinliğe yaklaşan düzensiz bir elipsoide benzer. Yapısında onlarca mineral mevcuttur.

Açık ve kademeler biçiminde işlenen yatak 300'den çok sondaj yapılmıştır. Bunun sonucunda hesaplanan 5 milyon tonluk som cevher işletilmiş ve içirimli cevhere inilmiştir. Som cevherin ortalama tenörü % 8,79 Cu idi. İçirimli cevherin ortalama tenörü ise % 1,89 Cu ve % 0,231 Co'tır

Mihrap Dağında da % 1,34 Cu tenörlü 351000 t görünür, ana yatak batısında da % 2 Cu tenörlü 5.000.000 t olası bir rezerv son yıllarda saptanmıştır (7).

### 1.3.3. Doğu Karadeniz Pirit Ve Bakırlı Pirit Yatakları

Bütün Doğu Karadeniz sahil boyunca Ordu'dan Artvin'e kadar jeolojik yapı aynı niteliği korumaktadır.

Doğu Karadeniz Bölgesinin biri batı ucunda diğeri doğu ucunda bulunan iki yatağı üzerinde ayrıntılı araştırma ve etütler yapılmıştır.

#### 1.3.3.1. Lahanos Maden

Giresun'un Espiye İlçesinin 20 km kadar güneyinde bulunur. Yapılan çalışmalar sonucunda % 37,41 S olan 11.582.000 tonluk pirit ( $FeS_2$ ) rezervi saptanmıştır. Bunun 4 milyon tonu % 46,69 S'lü ve 7,5 milyon tonu da % 29,96 S'lüdür. Ayrıca toplam rezervin 2,3 milyon tonunda % 3,5 Cu ve % 2,4 Zn, 300.000 tonunda da % 0,5 Cu bulunmaktadır. Brüt cevherde 3-4 g/t Au, 25-96 g/t Ag vardır (7).

### 1.3.3.2. Murgul Maden

Murgul (Artvin)'un 2 km kadar güney doğusunda, Tiryal Dağının kuzey batısı yamacı ile bunun 1 km kadar güney batısında Çakmakaya kesiminde bulunur. Bu yatak çok eskilerden beri işletilmektedir. 1900 ile 1917 yılları arasında Ruslar tarafından işletilen yataklardan anayatak Etibank tarafından , Çakmakaya yatağı da Karadeniz Bakır İşletmeleri tarafından işletilmektedir. % 1,27 Cu tenörlü 31.965.000 tonluk, anayatakta,% 0,5 Cu tenörlü 98.360.000 tonluk rezerv de Çakmakaya'da saptanmıştır. Bilister bakır içinde 125 g/t Ag ve 12 g/t Au bulunmaktadır. Bu tenörler Kuvarshan kesiminde 800 g/t Ag ve 30 g/t Au'a erişir (7).

### 1.3.4. Küre (Kastamonu) Maden

Kastamonu'ya 60 km uzaklıktaki Küre İlçesinde Karadeniz Bakır İşletmeleri A.Ş. tarafından işletilen Bakibaba ve Etibank tarafından işletilen Aşıköy bakır yatakları bulunmaktadır. Bakibaba yatağı ortalama % 3,59 Cu, % 43,51 S tenörlüdür. 11.800.000 ton rezervli Aşıköy bakır yatağının tenörü daha düşüktür. Ortalama % 1.73 Cu ve % 39,41 S'tür.

### 1.3.5. Siirt-Şirvan-Madenköy bakır Cevherleri

Bu yatak Eosen-Miyosen yaşlı olup volkanik sedimanter ve hidrotermal oynatışmlarla oluşmuştur. 1972-1981 yılları arasında 61 adet sondaj yapılmış, toplam 16.895 m ilerleme sağlanmıştır. Yatak boyutu 600 x 300 x 50 m'dir. Cevher ortalama % 2,03 Cu, % 0,66 Zn ve % 27,3 S olup piritte bağlı olarak rezervi 24 milyon tondur. İşletilebilir rezervi 14 milyon ton olup tenörü % 3 Cu'dır (8).

### 1.3.6. K.B.İ. Kutlular (Trabzon)

Cevher 1.200.000 ton rezervli olup, ortalama % 2,49 Cu tenörlüdür. Burada kurulan flotasyon tesisine beslenmektedir. % 17-20 Cu konsantresi kazanılmaktadır. Selektif bakır flotasyonu basanının yüzdürülmesiyle % 45-50 S tenörlü pirit konsantresi elde edilir (9).

## 1.4. BAKIR

Bakır, insanın karşılaştığı ilk metallere biridir. İnsanlar doğada saf (nabit bakır) olarak buldukları bakırı döverek şekil verip silah ve kap yapımında kullanmışlardır.

Bakır ve madenler Kıbrıs ve Anadolu'da çıkarılmıştır. Bakır yabancı dillerdeki "Kıbrıs"tan gelmiştir. (Yunanca Kyprious, Fransızca Cuiure, Latince Cuprum, İngilizcede Copper, Almandada Kupfer) (10).

Bakır cevherinin tabiatta bulunduğu yapılar Tablo 3'de verilmiştir.

Tablo 3. Bazı Bakır Mineralleri Ve Yapıları

Adı	Formülü	% Cu	Kristal şekli	Yoğunluğu	Sertliği
Antlerite	$Cu_3SO_4(OH)_4$	53,74	Orth	3,9	3,5-4
Atacimite	$Cu_2Cl(OH)_3$	59,78	Orth	3,75-3,77	1,86
Azurite	$Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$	52,2	Mon	3,77	3,5-4
Bornite	$Cu_5FeS_4$	55-69,3	Tet&Iso	5,06-5,08	3
Chalcocite	$Cu_2S$	79,8	Ort&Hex	5,5-5,8	3
Chrysocolla	$Cu_4H_4Si_4O_{10}(OH)_8$	45,2	?	2-2,4	2-4
Covellite	$CuS$	66,49	Hex	4,6-4,76	1,5-2,0
Kuprite	$Cu_2O$	88,8	Iso	6,1	3,5-4
Digenite	$Cu_9S_5$	78,13	Iso	5,6	2,5-3
Enargite	$Cu_3AsS_4$	48	Orth	4,45	3
Malachite	$Cu_2CO_3(OH)_2$	57,4	Mon	3,9-4,03	3,5-4
Tennantite	$Cu_{12}As_4S_{13}$	30-55	Iso	4,6-5,1	3,5-4
Tenorite	$CuO$	79,8	Tric	6,5	3-4
Tetrahetrite	$Cu_{12}Sb_4S_{13}$	45,76	Iso	4,6-5,1	3-4,5
Chalcopyrite	$CuFeS_2$	34,5	Tet	4,1-4,3	3,5-4

#### 1.4.1. Türkiye’de Bakır Rezervi ve Üretimi:

Türkiye’de 19.113 ton/y bakır üretimi yapılmaktadır. (18) Dünyada 1994 üretimi itibariyle 9,3 milyon ton idi. Türkiye bu üretimin sadece % 0,36’sını üretebilmiştir.

Türkiye’de çok bilinen bakır yatakları Murgul-Anayatak, Çakmakkaya, Ergani-Maden, Sürmene-Kutlular, Küre-Aşıköy ve Küre-Bakibaba’dır. Türkiye bakır ve piritik bakır rezervleri Tablo 4’te gösterilmiştir.

Tablo 4. Türkiye Bakır ve Piritik Bakır Rezervleri

Cevher Yatakları	Rezervler ×1000	Konsantre					Metalik Bakır İçeriği
		Cu %	S %	Co %	Au g/t	Ag g/t	
Artvin-Borçka-Akarsen	4000(3)	2,87	39,6		2,3	35	-
Artvin-Borçka-Anayatak	20806(1)	1,32	9,5				274 000
Artvin-Borçka-Çakmakkaya	32220(1)	1,08	10,0				348 000
	40000(4)	0,50					-
Artvin-Borçka-Kuvarshan	512(1,2)	2,16	47,4		0,2		11 060
Artvin-Borçka-Sinkort	5100(4)	0,39	46,4		0,2		-
Elazığ-Ergani-Maden	12.500(1,2)	1,77	12,6	0,11			240 400
Giresun-Espiye-Kızılkaya	5.098(1)	0,77					39 250
Giresun-Tirebolu-İsrail	44(1)	2,80	34,15		0,2		1 230
Gümüşhane-Torul-Istala	148(2,3)	2,27					-
Kastamonu-Küre-Aşıköy	12857(1)	1,88	38,97	0,14	0,2	10	241 710
Kastamonu-Bakibaba	1157(1)	3,42	43,4	0,18		8	52 800
Kırklareli-Demirköy- İkiztepe	2000(4)	0,60					-
Trabzon-Of-Katarakdere	900(1,2)	1,28					11 520
Trabzon-Sürmene-Kutlular	220(1,2)	2,49	32,52		0,2	10	30 380

**Not:** (1):Görünür rezerv, (2):Mümkün rezerv, (3):Muhtemel rezerv, (4):Potansiyel rezerv

Tablo 5. Türkiye’de Kompleks, Bakır, Çinko, Kurşun Rezervleri ( Cöcen 1985 )

<u>Cevher Yatakları</u>	<u>Rezervler</u>	<u>Konsantre</u>				<u>Metalik</u> <u>Bakır</u> <u>içeriği</u> <u>ton</u>
		<u>Cu</u>	<u>S</u>	<u>Zn</u>	<u>Pb</u>	
	×1000 t					
<u>Bakır +Çinko Rezervleri</u>						
Artvin-Şavsat-Meydanok	344(4)	1.16		1.75	0.22	-
Çanakkale-Biga-Arapuçuran	1264(1,2)	1.35		2.67	8.16	12.000
Çanakkale-Yenice-						
Değirmentepe	100(1,2)	1.0		9.00	10.00	1.000
Giresun-Espiye-Lahanos	2.408(1)	3.50		2.38		84.280
Siirt-Şirvan-Madenköy	24.000(1,2)	2.03	27.38	0.66		480.000
Giresun-Merkez-Akköy	1.882(4)	0.47		2.86		-
<b>Toplam</b>	<b>26.408</b>	<b>3.50</b>			<b>564.280</b>	
<u>Bakır + Kurşun + çinko Rezerleri</u>						
Çanakkale-Biga-Madender	445	0.70		0.70	2.60	-
Giresun-Tirebolu-Harköy	5.000(1,2)	1.00		Zn + Pb=2.00		50.000
Giresun-Şebinkarahisar-						
Asarcık	3.500(2,3)	1.28		3.00	4.40	44.800
Gümüşhane-Torul-Öksürük	300(2,3)	3.23		4.98	3.84	-
Manisa-Selendi-Rahmanlar	500(2)	1.00		2.00	2.00	5.000
Ordu-Gölköy-Şihman	250(2,3)	2.00		5.00	5.00	-
Rize-Çayeli-Madenköy	30.060(1,2)	2.58		4.34	0.11	85.730
Sivas-Koyuluhisar-Aksu	1.111(1,2)	0.88		4.20	1.80	9.770
Trabzon-Alacadağ	120(2)	2.59				3.100
<b>Toplam</b>	<b>43.005(1,2)</b>	<b>2.27</b>				<b>974.990</b>
<u>Bakır-Molibden-Rezervleri</u>						
Erzurum-İspir-Ulutaş	200.000	0.20				
<b>Genel Toplam</b>	<b>181 158(1,2)</b>	<b>1.34</b>				<b>2 792 040</b>



Türkiye’de 516.000 ton/yıl sülfürlü bakır, 153.000 ton/yıl karbonatlı bakır cevher tüvanan olarak üretilmektedir. Kırk kuruluşun çalıştığı sektörde 17’si sülfürlü, 5 adedi karbonatlı ve 22 adet zenginleştirme tesisi mevcuttur. Türkiye’de metal olarak 19.113 ton/yıl bakır üretimi yapılmaktadır (11).

#### 1.4.2. Dünyada ve Türkiye’de Bakır Tüketim Alanları

Dünyada 7.886.000 ton, Türkiye’de 31.000 ton tüketilmektedir. Kullanım alanları şöyle sıralanabilir.

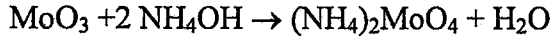
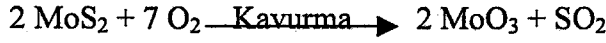
- Elektrik endüstrisi
- Yapı endüstrisi
- Endüstriyel makineler
- Silah ve harp sanayi
- Pirinç alaşımları
- Motor sanayi
- Bakır tuzları(tarımsal ilaçlar)
- Bronz alaşımlar

#### 1.5. MOLIBDEN

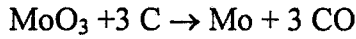
Doğada az bulunan bir elementtir. Yer kabuğunun yaklaşık % 0.01’ini teşkil eder. En önemli mineralleri; molibdenit( $\text{MoS}_2$ ), wulferit ( $\text{PbMoO}_4$ ) ve molibalit ( $\text{MoO}_3$ )’ tir. Bunların tamamı, ana kayalarda ve yaygın hidrotermal alterasyon ile karakterize olurlar. Bu yataklardaki cevher mineralleri, ya ana kayaç içinde saçılmış ve dissemine olarak adlandırılan cevher türünü oluştururlar yada bir kompleks içinde kuvars damlacıkları ile sınırlı ve stokvork olarak adlandırılan cevherleşmeyi oluştururlar. Bir çok yatakta veya yatakların bazı kısımlarında her iki tür cevherleşmeyi oluştururlar. Bir çok yatakta veya yatakların bazı kısımlarında her iki tür cevherleşme de gözlenebilir. Molibden yatakları dissemine molibdenler olarak tanımlanmış olmakla birlikte bunlar aynı zamanda stokvorkleri veya porfiri molibden olarakta bilinmektedirler (12).

Molibdenin elde edilmesi için önce metalin oksidi elde edilir. Sonra karbon veya alüminyumla indirgenerek molibden metaline dönüştürülür. Örneğin, en önemli minerali olan molibdenitten molibden elde etmek için cevher önce kavrularak oksidine

dönüştürülür. Bu oksidi diğer safsızlıklardan arındırmak için amonyak çözeltisi ile karıştırılır ve buharlaştırılır.



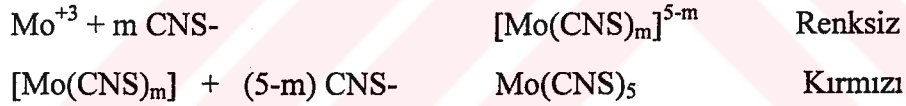
Amonyum molibdat kristallerinin ısıtılmasıyla elde edilen molibden oksit karbon, alüminyum veya hidrojenle indirgenirse molibden metali elde edilir.



### 1.5.1. Molibdenin Spektrofotometrik Tayin Metotları:

#### 1.5.1.1. Tiyosiyanat-Kalay Klorür Metodu:

Asidik çözeltide, ortamda  $\text{SnCl}_2$  gibi uygun bir indirgeyicinin varlığında molibden, tiyosiyanatla koyu kırmızı bir renk verir. Bu renkli bileşik; eterlerle, alkollerle ve esterlerle ekstrakte edilebilen (+5) değerlikli molibden-tiyosiyanat kompleksidir. Ancak bu kompleks oksijen içermeyen organik çözücülerle ekstrakte edilemez.



#### 1.5.1.2. Dithiol Metodu:

4-Methyl-1,2-dimer captobenzen (toluene-3,4-dithiol), molibden (VI) ile asidik ortamda, çok az çözünen bir koyu yeşil çökelek verir ve bu, polar ve apolar çözücülerle ekstrakte edilebilir. Ayrıca diğer başka metodlar; sıcak mineral asit çözeltisinde fenil hidazin'in molibdat ile kırmızı renkli bir ürün meydana getirmesi, potasyum etil ksantatın molibden ile asidik çözeltide kırmızı bir kompleks oluşturması gibi sayılabilir.

### 1.5.2. Molibdenin Özellikleri Ve Kullanılması:

Molibden, gümüş beyazlığında bir metaldir. Saf halde iken şekil verilebilir ve tel haline getirilebilir. İçinde az miktarda karbon gibi safsızlık bulunduğunda ise sert ve kırılğan olur. Oda sıcaklığında bir çok tepkimelere karşı ilgisiz olduğu halde, ısıtıldığında oksijen ve diğer bir çok ametallerle bileşik verir.

Molibden, en çok demir alaşımlarında kullanılır. Çeliğin yüksek sıcaklıklarda sertlik ve dayanaklığını artırır. Elektron tüplerinde, X-ışını tüplerinde ve elektrik fırınlarında da molibden kullanılmaktadır.

Molibden bileşiklerinde +2, +3, +4, +5 ve +6 değerlikte olabilir. Bütün bu değerliklerde bileşikleri vardır.,ancak +6 değerlikte yalnızca MoF<sub>6</sub> bilinmektedir. Molibdenin en çok bilinen bileşiği, amonyum molibdat ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>)'tır.Bu bileşik fosfatın nitel ve nicel analizinde kullanılır.Nitrik asitli ortamda ortofosfat PO<sub>4</sub><sup>-3</sup> ve amonyum molibdat, kanarya sarısı renkte bir çökelek verir. Bileşiğin formülü (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. 12 MoO<sub>3</sub>.nH<sub>2</sub>O'dır (13,14,15).

### 1.6. FLOTASYON

Flotasyon, mineralleri uygun reaktiflerle muamele ettikten sonra bazı mineral yüzeylerinin havaya karşı, bazılarının suya karşı selektif yaklaşmalarından istifade edilerek, mineralleri birbirinden ayıran bir zenginleştirme usulüdür. Mineral yüzeylerin yapısı kadar kullanılan kimyasal maddelerle yüzeyler arasında meydana gelen reaksiyonlar da minerallerin havaya veya suya karşı ilgi duymasında önemli roller oynar. Flotasyon yöntemi sırası ile şu işlemleri içerir:

1. Cevherin maksimum 0,5-0,2 mm gibi bir boyutun altına öğütülmesi (Metalik cevherlerde -200µm, kömürde -500 µm )
2. % 15-35 arasında katı içerecek şekilde sulandırılması (Kömürde %10-15, metalik cevherde %20-30 )
3. Pülpe, bir veya birkaç çeşit inorganik kontrol reaktifinin çok az miktarda ilavesi (canlandırıcı, bastırıcı vs)
4. Mineral yüzeyini kaplayarak köpüğe yapışmasını sağlayacak toplayıcı (kollektör) reaktifin ilavesi
5. pH ayarlayıcı ilavesi

6. Karıştırma yolu ile veya basınçlı hava sevki ile köpüğün oluşturulması

7. Mineral taşıyan köpük zonu ile köpüğe yapışmayan mineralleri bulunduran pülpün birbirinden ayrılması

Bu işlemler bazen birbirini takip etmek yerine bir arada da uygulanabilirler. Örneğin birinci işlemi oluşturan öğütme sırasında üçüncü ve dördüncü işlemler yapılabilir veya pülpde katı oranının ayarlanması (ikinci işlem) öğütme sonrası siklon veya klasifikatör devrelerinde sağlanabilir.

Flotasyon, genelde farklı yüzey özelliğine sahip minerallerin zenginleştirilmesine uygulanan bir yöntemdir. Örneğin doğal yüzebilme yeteneği olan kömür, talk, grafit ve kükürt gibi mineraller yantaşa kolayca flotasyonla ayrılır. Sülfürlü mineraller bazen doğrudan doğruya, bazende toplayıcı (kollektör) reaktiflerin yardımı ile yantaştan ayrılabilir. Çeşitli kontrol reaktiflerin yardımı ile değişik sülfürlü minerallerde birbirinden kolaylıkla ayrılabilir. Kimyasal ve fiziksel özellikleri bakımından benzer yapıda olan diğer oksit, silikat ve tuz tipi mineraller de uygun kontrol reaktifleri ve toplayıcılarla zenginleştirilebilmektedir.

Flotasyon 0,5 mm'den kolloid büyüklüğe (1-2 mikrometre) kadar değişen boyutlardaki cevhere uygulanabilir. 0.2 mm'den daha iri parçalarda, özgül ağırlık fazla ise köpükle taşınma zorlaşabilir. Kolloid boyutu malzemenin yüksek oranda bulunması ise flotasyonu güçleştirebilir ve bazen imkansız hale getirebilir. Flotasyon ilk uygulandığı yıllarda bu yöntem bakır, kurşun ve çinko minerallerinin kazanılmasında kullanılmıştır. Bugün aynı cevher yatağında bu minerallerle beraber diğer birçok kıymetli mineraller de flotasyonla kazanılmaktadır. Örneğin molibdene gittikçe artan istek karşısında, bu metalin büyük çoğunluğu molibden yataklarında değil, bakır yataklarında yan ürün olarak kazanılmaktadır. Ni, Co, Re gibi birçok metaller Cu, Pb, Zn cevher yataklarında yan ürün olarak elde edilmektedir. Yani kısaca flotasyonu biz çok ince tane büyüklüğünde öğütülmüş gravimetrik yollarla zenginleştirilmesi mümkün olmayan cevherlerin fizikokimyasal, ve kolloidler kimyası kurallarına dayanarak köpükle cevher yüzdürme işleminin yapıldığı bir zenginleştirme yöntemi olarak tanımlayabiliriz (16,17).

### 1.6.1. Flotasyon Reaktifleri:

Flotasyon yönteminde, işlemin etkinliğinin artırılması için birçok katkı maddelerin kullanılması gerekmektedir. Bu maddelerin önemli bir grubu, flotasyonda kararlı bir köpük elde etmek amacıyla kullanılan köpük yapıcıları oluşturmaktadır. Köpük yapıcı maddeler genel olarak, suyun yüzey gerilimini düşüren iyonik olmayan kısa bir alkil zinciri veya aromatik bir halkaya bağlı polar veya iyonlaşan kısımlar ihtiva eden yüzey aktif maddelerdir (18,19,20).

Kullanılan reaktifleri aşağıdaki şekilde sınıflandırmak mümkündür (21).

1. Ayarlayıcı reaktifler
  - a. pH ayarlayıcıları
  - b. Bastırıcılar
  - c. Canlandırıcılar
2. Toplayıcı reaktifler
3. Köpürtücüler
4. Flotasyon zehirleri ve karşıt zehirler

#### 1.6.1.1. Ayarlayıcı Reaktifler:

Mineral yüzeyinin su itici etkisini artırarak yada azaltarak, kollektör etkisini düzenlerler. Böylece belirli minerallere kollektör etkisini daha selektif olarak yaparlar (16).

##### 1.6.1.1.a. pH Ayarlayıcıları

-Bazik ortam için, cevher yapısına bağlı olarak,  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  kullanılır.

-Asidik ortam için ise;  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , nadir  $\text{HCl}$  ve nadiren de  $\text{HF}$  ve genellikle silikat bastırıcı olarak kullanılır. Bu asitler ortamın hidrojen iyon konsantrasyonunu kontrol ederler. Oksit ve silikat flotasyonunda kolay oksitlenen minerallerinin yüzey oksidasyonunu gidermek amacı ile kullanılır. Miktar, istenen pH'ya göre ayarlanır.

### 1.6.1.1.b. Bastırıcılar (Depressant)

Mineral yüzeyinde kollektörün adsorpsiyon etkisini azaltmaktır. Yani bazı minerallerin hidrofilik (su seven) özelliklerini artırarak, bunların flotasyonunu önleyip, flotasyon selektivitesini artıran reaktiflerdir. Bastırıcının etkileri kompleks ve değişken olup, bastırma işleminin kontrolü diğer reaktiflerin kontrolünden daha zordur.

Her mineral için farklı tipte bastırıcılar kullanılmaktadır. Şlamla, kaplama, bastırma için en iyi örnektir. Cevher içindeki şlam, mineral tanelerini sararak kollektörün adsorpsiyonunu geciktirdiğinden flotasyon zorlaşmaktadır. Bazı durumlarda ise, şlam karıştırma ile yüzeyden uzaklaştırmaktadır. Bunun yanında sodyum silikat ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) gibi bastırıcılar, şlamın dağılmasını sağlayarak flotasyonu kolaylaştırır. Kurşun, bakır, çinko, pirit ve bakır-çinko cevherlerinin flotasyonunda sfaleriti bastırmak için çinko sülfat ( $\text{ZnSO}_4$ ), piriti bastırmak için yüksek pH ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) veya sodyum siyanür kullanılır.

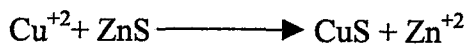
Talk gibi tabaka yapılı silikatları, grafit, bitümlü kömür ve demir oksitlerini bastırmada nişasta ve dekstrin kullanılabilir.

Kalsit, dolomit, flourit, barit, şelit flotasyonunda kalsit ve diğer karbonatlı gang minerallerini bastırmak için tannik asit kullanılmaktadır (19).

### 1.6.1.1.c. Canlandırıcılar (Activator)

Mineral yüzeyinde kollektör adsorpsiyonunu artırıcı özellik gösterirler. Bu reaktifler sayesinde mineral yüzeyinin kimyasal durumu değişir ve kollektör etkisi sebebiyle mineral hidrofobik özellik kazanır. Canlandırıcılar genellikle çözelti içinde iyonize olan, çözülebilen tuzlar olup, daha sonra mineral yüzeyi ile reaksiyona girebilmektedirler.

Kurşun ve çinko sülfürden oluşan bir cevherin kademeli flotasyonunda, sfaleriti canlandırmak için bakır sülfat ( $\text{CuSO}_4$ ) kullanılır. Ayrıca bakır sülfat, piritin, antimonitin canlandırılmasında da etkili olmaktadır. Oksitli kurşun, çinko ve bakırdan oluşan cevherlerin flotasyonunda sodyum sülfür ve sodyum hidrosülfür canlandırıcı rolü oynamaktadır. (Belli bir miktara kadar)  $\text{CuSO}_4$ 'ın sfaleriti canlandırma mekanizması aşağıdaki gibidir.

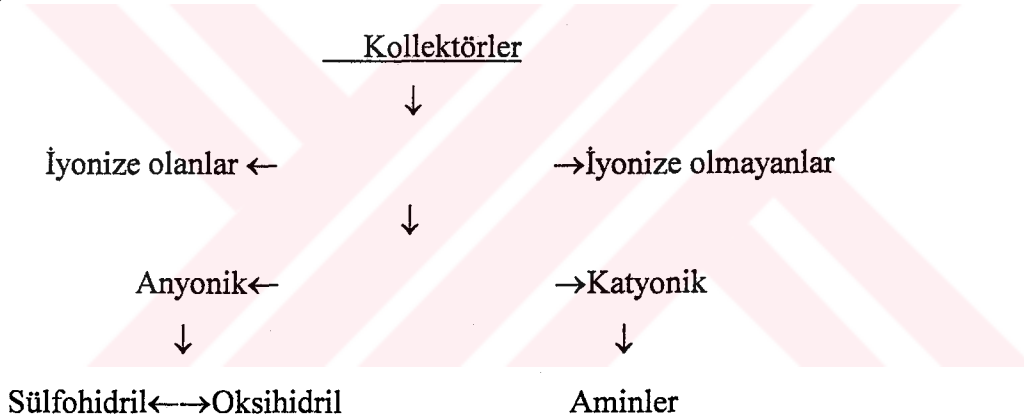


Kuvars flotasyonunda kuvars, çinko, bakır ve demir tuzları ile canlandırılmaktadır. Canlandırıcılar 200-1000 g/t miktarında kullanılırlar (16).

### 1.6.1.2. Toplayıcı reaktifler (Kollektörler)

Flotasyonda minerallerin yüzebilmesi için hidrofob özellik kazanması gerekir. Bu özellik pülpe kollektör ilavesi ile mümkün olmaktadır. Kollektörler, mineral yüzeyine bağlanarak yüzeyi hidrokarbon tabakası ile kaplayıp, mineralin hava kabarcığına yapışmasını sağlayan kimyasal maddelerdir.

Kollektörler mineral yüzeyine, molekül ve adsorpsiyonu ile minerallere suyu iten özellik kazandıran organik bileşiklerdir. Kollektör sınıflandırılması aşağıda gösterilmiş olup, suda iyonlaşma-iyonlaşmama temeline göre ayrılmışlardır (21).



#### 1.6.1.2.a. Anyonik Kollektörler

Anyonik kollektörler flotasyonda büyük ölçüde kullanılırlar. Çeşitli ticari isimlerde pazarlanan pek çok anyonik kollektör vardır. Aslında bunlar sülfohidril ve oksihidril bileşikler olmak üzere iki ana grupta toplanabilirler (16).

#### Sülfohidril kollektörler

Bunlar alkol, karbonik asit, fosforik asit ve üre gibi ana bileşiklerin bazı hidrojen iyonlarının hidrokarbon zinciri ile, oksijen iyonlarının ise sülfür iyonu ile yer değiştirmesi

sonucunda oluşmuşlardır. Bu reaktifler genelde sülfürlerin veya oksitlenmiş sülfür minerallerinin flotasyonunda kullanılırlar.

### **Ksantatlar**

Karbon sülfürle bir alkali alkolatın reaksiyonu sonucu oluşurlar. Ksantik asitler orta derecede zayıf asitler olup, nötr ve bazik ortamda ksantat iyonu verirler. Alkali ve toprak alkali tuzlar suda çözünen ksantatlar ağır metallerle suda çözünmeyen bileşikler oluştururlar. Bu nedenle ksantatlar sülfür mineralleri ve ağır metalleri içeren minerallerin flotasyonunda kullanılırlar.

### **-Tiofosfatlar**

Fosfor penta sülfürün alkol, fenol gibi organik bileşikler ile reaksiyonundan oluşan Aerofloat (America Cyanamid) adı ile piyasaya sürülen reaktiflerdir.

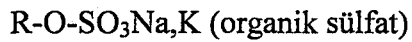
Tiofosfatlar ağır metallerle suda çözünmeyen bileşikler yaparlar. Ksantatlara göre daha kuvvetli asittirler ve asit ortamında da belli oranda iyonlaşırlar.

### **-Oksihidril Kollektörleri**

Genelde tuz tipi minerallerin metal oksitlerinin flotasyonunda kullanılan kollektörlerdir. Suda az çözünürler ve düşük konsantrasyonda kolloid özellikler gösterirler. Ayrıca su-hava ara yüzeyinde toplanarak köpük oluştururlar.

### **-Sülfat ve Sülfonatlar**

Alkil veya aril uzun zincirli alkollerin ve petrol yağlarının sülfonasyonu ile oluşan anyonik kollektörlerdir. Genel formülleri



R zincirinde karbon sayısı genelde 10'dan fazladır. Sülfat ve sülfonatlar kuvvetli asitin tuzları olduğundan asit ortamında da iyonlaşırlar ve suyun sertliğinden etkilenmezler. Bu bakımdan genellikle, asit ortamında yapılması gereken metal oksitlerin flotasyonlarına uygulanırlar.



### 1.6.1.2.b. Katyonik Kollektörler

Katyonik kollektörler, suda iyonlaşan, hidrokarbon zinciri taşıyan ve aktif grubu karbon olan kimyasal maddelerdir. Bu tip reaktifler kimyasal bakımdan organik bazlar ve bunların tuzlarıdır.

#### -Aminler

Genel formülleri R-NH<sub>2</sub>-OH olan amonyağın alkil türevleridir. Hidrojenin yerini alan alkil grubu sayısına göre; primer, sekonder, tersiyer ve kuarterner aminler flotasyonda kollektör olarak kullanılırlar. Kuarterner aminler dışındaki aminler zayıf bazlardır. Aminler genellikle oksitlerin ve silikatların selektif flotasyonunda, potasyum minerallerinin flotasyonunda ya bazik bileşik veya asetatlı ve halojenli tuzlar halinde kullanılırlar. Aminlerin diğer bir uygulama alanı, sodyum sülfürlü yüksek alkali ortamda oksitli çinko minerallerinin yüzdürülmesidir.

Bazı aminler sulu çözeltiler halinde bazıları da gaz yağı, krezot gibi yağlarda çözünerek kullanılırlar. Kullanılış miktarları 300-1000 g/t civarındadır.

Aminler diğer aril türevleri olan guanidin ve anilin bileşiklerde, flotasyonda katyonik kollektör olarak kullanılabilirler.

### 1.6.1.3. Köpük ve Köpürtücü Reaktifler

Köpük, sıvı içinde gaz veya buharla doldurulmuş boşluklardır. Mineral parçacıklarının köpüğe ilişmesi yüzey gerilimlerine bağlıdır. Hava-sıvı ara yüzey gerilimini düşüren reaktiflere "Köpürtücü reaktif" adı verilir. Köpüğe ilişme, mineral yüzeyinin hidrofobik karakterde olma durumuna bağlıdır. Bu durum uygun kollektörlerin kullanımı ile sağlanır. Köpük flotasyon pülpünün üst seviyesinde belirli hacim ve sağlamlıkta bir hava kabarcığı tabakasının oluşmasıdır.

Köpürtücüler, polar ve polar olmayan kısımları içeren (heteropolar) moleküllerdir.

Flotasyonda Kullanılan Köpürtücü Reaktifler

-Kollektörlük özelliğine sahip olmamalıdır.

-Az konsantrasyonda köpük oluşturacak şekilde yüzey aktif olmalıdır.

-Çözeltide bulunan diğer çözünenlerden etkilenmemelidir.

-Bol, uzun ömürlü, kolay patlamayan fakat çok dayanıklı olmayan köpük oluşturmamalıdır.

-Sabun ve diğer organik kolloidler tarafından adsorplanmamalıdır.

-Stoklanmaya karşı dayanıklı olmalı, sıcaklık değişimlerinde sıvı durumu muhafaza etmelidir.

-Ucuz olmalıdır.

En önemli köpürtücüler çam yağı, okaliptüs yağı, kresilik asit, MIBC (metil izobütil karbinol, metil-amil karbinol yapısı) bazı alkol türü köpürtücüler ise poliglikol türü köpürtücülerdir.

#### **1.6.1.4. Flotasyonu Etkileyen Parametreler**

Flotasyon işleminin uygulanmasında fiziksel ve kimyasal etkenler önemlidir.

##### **1.6.1.4.1. Kimyasal Etkenler**

-Fazlar (Katı, sıvı, gaz ve kombinasyonları)

-Kimyasal reaktifler (Toplayıcılar, köpürtücüler,ayarlayıcılar)

-Kimyasal adsorpsiyon

-pH değeri

-Yüzey hazırlama işlemleri

##### **1.6.1.4.2. Fiziksel Etkenler**

-Sıcaklık

-Pülp yoğunluğu

-Katı

-Köpük büyüklüğü

-Flotasyon süresi

-Fiziksel adsorpsiyon

### 1.6.1.5. Flotasyonda Uygulanan Aşamalar

Yüzdürme işleminin gerçekleşebilmesi için aşağıdaki koşullarının yerine getirilmesi gerekmektedir.

- Cevherin flotasyonu işlemi için uygun tane iriliğine getirilmesi
- Uygun yüzey oluşumu yada oluşturulması
- Flotasyon ortamının hazırlanması
- Kimyasal reaktif ilavesi
- Köpük oluşturma
- Konsantrenin köpükle beraber alınması

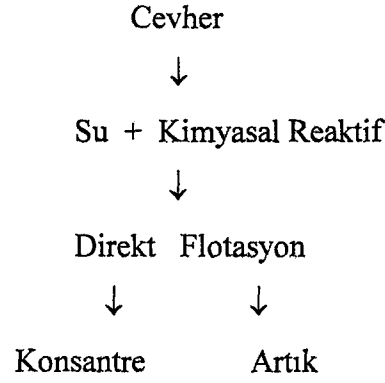
### 1.6.1.6. Flotasyon Türleri

Flotasyon işleminin uygulanması cevher özelliklerinin değişikliğine bağlı olarak dört şekilde yapılabilmektedir (21).

- Direkt
- Ters
- Kollektif
- Selektif olarak sıralayabiliriz.

#### **-Direkt Flotasyon İşlemi**

Cevher ve su'dan oluşan pülp için yukarıda belirtilen flotasyon aşamaları uygulandıktan sonra kıymetli mineraller köpükle beraber "konsantre" halinde alınırken, gang minerallerinden oluşan artık dipte kalmaktadır. Bu tip flotasyon işlemi aşağıdaki şekilde gösterilmektedir.



### -Ters Flotasyon İşlemi

Kazanılması istenen kıymetli mineral fazla ise ortamda bastırılır, artık kısmı yüzdürülür. Örnek olarak, fosfat cevherinin flotasyon işlemi verilebilir.

### -Kollektif Flotasyon İşlemi

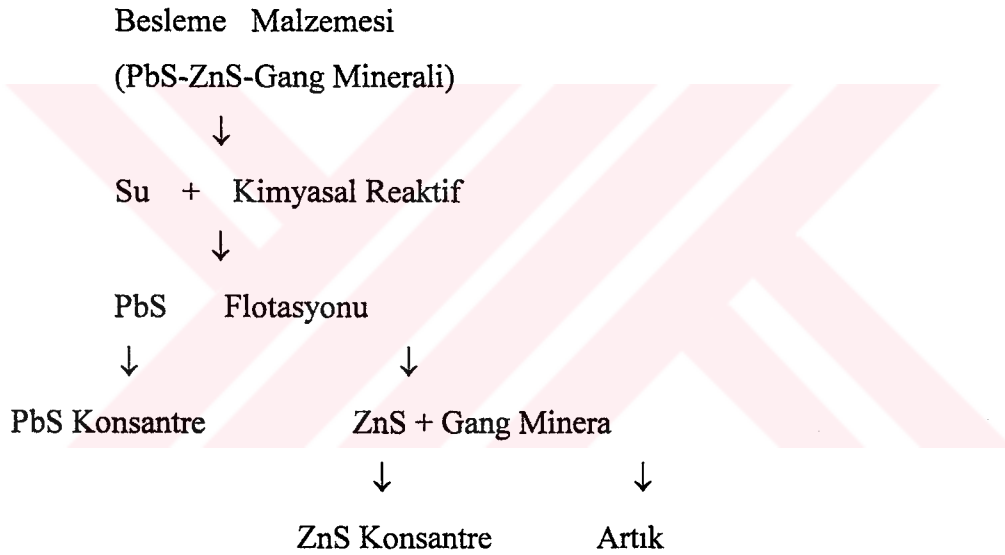
Cevheri oluşturan kıymetli mineral ile gang mineraller topluluğundan, kıymetli minerallerin tümünün köpükle yüzdürülmesi işlemidir. Bu sırada kazanılan konsantreye toplu “veya” kollektif konsantre denir. Kollektif flotasyonun tercihi belirtilen koşullarda olmaktadır.

- Metalurjik istekler kollektif flotasyonu gerektiriyorsa,
- Selektif flotasyon ayırımının mümkün olmadığı konsantre eldesinde,
- Liç yöntemine temiz ürün hazırlamak için,
- Au-Ag gibi kıymetli mineraller değişik mineraller içinde dağılıyorsa,
- Kıymetli minerallerinin toplam ağırlığının cevhere oranı % 50'nin altında olması halinde,
- Toplu konsantrenin maliyet avantajı nedeniyle tüm artığın ikinci bir flotasyon aşamasına verilmemesi gerektiğinde,
- Çok kıymetli elementlerin, minerallerin ayırımı nedeniyle çok ince taneler halinde, diğer mineraller içinde bulunması durumunda,
- Kıymetli minerallerin gang mineralleri ile olan serbestleşme tane iriliğinin, kıymetli minerallerin kendi aralarında olan serbestleşme tane iriliğinden farklı olduğu zaman tercih edilir.

Kollektif flotasyon işleminde ön konsantre için temizleme flotasyonu, artık için ise süpürme flotasyonu işlemleri uygulanmaktadır.

### -Selektif Flotasyon İşlemi

Cevher içindeki kıymetli minerallerin tek tek aşamalı olarak konsantre halinde alınması işlemidir. Selektif flotasyonun uygulanabilme durumu için cevheri oluşturan değerli minerallerin ve gang minerallerinin kendi aralarındaki tane yapısı, mineralojik yapısı ve kimyasal yapısının uygun olması gerekir. Bir selektif flotasyon akım şeması aşağıdaki gibidir (21).



Yukarda elde edilmiş olan PbS ve ZnS konsantreleri ayrı ayrı temizleme flotasyonuna, artık ise süpürme flotasyonuna tabi tutulmaktadır.

## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Elazığ-Keban-Karamağara deresinde alınan numune üzerinde MTA tarafından yapılan flotasyon çalışmalarının ilk aşamasında fluorit bastırılırken cevherde bulunan diğer mineraller bir kollektif konsantrede toplanmış daha sonra artıktan fluorit yüzdürülmüştür. Kollektif flotasyon aşamasında, mevcut gang mineralleri olan kalsit, fluorit ve silikatların bastırılması amacıyla  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ve  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  kullanılırken diğer mineraller KEK (potasyum etil ksantat) ile konsantre edilmiştir. Bastırıcı miktarlarının optimum değerleri sistematik deneyler sonucunda saptanmış olup, deneylerde kullanılan KEK miktarı 25 g/t olarak sabit tutulmuştur. Deneyler sonucunda, molibden verimi en yüksek değerlerine  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  500 g/t kullanıldığında ulaşmakta ve verim sürekli olarak %80'nin üzerinde kalmaktadır. Diğer taraftan, molibden verimi en yüksek değerine her iki bastırıcı miktarının 500 g/t olduğu noktada ulaşıldığı sonucuna varılmıştır. Bu sebeple,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ve  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 'ın 500 g/t kullanıldığı deney optimum koşulların sağlandığı deney olmuş ve daha sonraki deneylerde bu miktarlar esas alınmıştır.

Molibdenin selektif flotasyonu için ilk aşamada elde edilen kollektif konsantreden molibdenin selektif olarak elde edilmesine geçilmiş ve molibdenitle birlikte yüzen pirit, galen, kalkoprit gibi sülfürlü minerallerin bastırılması için sistematik testler yapılmıştır. Bu amaçla KEK miktarı 5 g/t'da sabit tutulurken pH değeri ile NaCN ve  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  miktarları değiştirilmiştir.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 'ın kullanılmadığı deneylerde, molibdenit konsantrelerinde yüksek miktarlarda kurşun ve çinkonun gözlendiği görülmüştür. Bunun sonucunda optimum koşulların seçiminde  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 'ın kullanıldığı ve pH'ın 11.50 olduğu deneyler göz önüne alınmıştır.

Deneyler sonucunda;

1. pH artışının molibdenit verimini fazla etkilemediği, ancak kurşun ve çinkonun en fazla pH= 11.50'de bastırıldığı
2. Kurşun ve çinkonun en yüksek oranda bastırılması için 200 g/t  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  gerektiği
3. NaCN tek başına kullanıldığında kurşun ve çinko mineralleri üzerinde etkili olmadığı, ancak yaklaşık 1/3 oranında  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ile birlikte kullanıldığında ( $\text{NaCN} / \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 75/200$ ) bu kombinezonun oldukça büyük etkinlik gösterdiği anlaşılmıştır.

## Fluorit Flotasyonu

Kollektif flotasyonda bastırılarak artıktaki bırakılan fluoritin flotasyonla konsantre edilmesi bu aşamada gerçekleştirilmiştir.

Mevcut kalsiti bastırmak amacıyla denenen bastırıcılardan  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ve  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 'ün en etkili bastırıcılar olduğu saptanmakla birlikte değişik yerlerde değişik miktarlarda kullanılan bu reaktiflerin optimum miktarlarının saptanması olanağı bulunamamıştır.

Bu çalışma sonucunda %72.9  $\text{CaF}_2$  tenörlü konsantre %74.5 verimle elde edilmiştir (22).

Eigeles (23) yaptığı çalışmada 60 mg/l konsantrasyonunda suda dağılan sodyum silikattan fluoritin 30 g/t, kalsitin ise 150 g/t mertebesinde adsorblandığını göstermiştir. Fluoritin 500 g/t sodyum silikat ilavesiyle bastırılmadığı ve kalsit veriminin %30'dan %70'e kadar da arttığı gösterilmiştir.

Ali Uçar doktora çalışmasında yapay fluorit + kalsit numuneleri üzerine mikro-flotasyon çalışmalarında anyonik ve katyonik reaktiflerle deneyler yapmıştır. Çalışmalarda en iyi sonuçlar, anyonik flotasyon deneylerinde elde edilmiştir. Sodyum oleat kullanılarak %60  $\text{CaF}_2$  tenörlü yapay fluorit numunelerinden, flotasyonla %58.2 ağırlığında %91.5  $\text{CaF}_2$  tenörlü, %88.8 verimli fluorit konsantresi elde etmiştir (24).

Yapay fluorit+kalsit numuneleri ile bulunan en iyi koşullar daha sonra Kütahya-Pusatlar bölgesinden alınan doğal fluorit numunesine uygulanarak %41.1  $\text{CaF}_2$  tenörlü numunelerden %54.6 ağırlığında %60.9  $\text{CaF}_2$  tenörlü %81  $\text{CaF}_2$  verimli konsantre elde etmiştir.

Vanadyum ve nikel açısından zengin petrol kokları üzerinde yapılan bir çalışmada 300 °C civarında ve 170 atm. Basınç altında sulu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  çözeltisi ile vanadyum %85-99 civarında kazanılmış, nikel ise %22 civarında karbonat halinde elde edilmiştir. Ortamda daha düşük miktarda bulunan molibden ise organik ekstaktant ile ayrılmıştır (25).

## La Caridad Meksika Bakır Molibden Zenginleştirme Tesisi

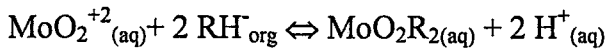
Sonora Eyaletinin Nacozari yöresinde 1688'den altın ve 1895'ten beri de Cu işletilmeye başlanmıştır. 1960'larda Nacozari yakınında Cu yatakları bulunmuştur. % 0,3 Cu kabul edildiğinde ortalama % 0,6 Cu, % 0,12 Mo tenörlü 594 milyon ton rezervlidir. Üretim için planlanan kısmı % 0.6-0.8 Cu, % 0.2-0.4 Mo içerir.

Kollektif Cu-Mo flotasyonu köpürtücü olarak Aeroflat 238 (1,2 g/t) ile KAX 6.9 g/t, köpürtücü 22,8 g/t metil iso-butil karbinol ile 19,1 g/t frother CC 1065 ve 1670 g/t kireç kaymağı 1 g/t flokulant kullanılır. Kaba süpürme ve iki kademeli temizleme yapılır. Selektif flotasyonda ise 742 g/t Na ferrosiyonür, 149 g/t NaCN, 86 g/t ZnSO<sub>4</sub>, toplayıcı olarak 62 g/t fuel oil, 525 g/t H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılır. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kaba devrede pH ayarlamada kullanılır. Fuel oil kaba ve süpürme devresinde molibdeniti hidrofob hale getirmek için beslenir. Kaba devre için 372 g/t sodyum ferro siyanür 1. ve 2.temizleme devresine 185'er g/t sodyum ferro siyanür, 3.devresine 38.74; 28.4 g/t ZnSO<sub>4</sub>, 6.temizleme devresine 57 g/t ZnSO<sub>4</sub>, 57 g/t sodyum ferro siyanür ilave edilir. Kondüsyon süresi 16-20 dk'lık ve % 24-28 katı oranıyla çalışılır (7).

S.Marın ve arkadaşları; siklohexan,hexan, karbon tetra klorür ve toluen çözücülerinde T2EHP [tri-(2-ethy-hexyl)-phosphate] ve D2EHP [di-(2-ethy-hexyl)-phosphate]'in üç farklı karışımını hazırlayarak ICP-AES analiz metodu ile tayin yapmışlar ve uranyum ekstraksiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Üstelik bu uranyum bileşiği; Alüminyum, berilyum, bor, kadmiyum, kalsiyum, kobalt, bakır, magnezyum, mangan, molibden, kurşun, kalay, vanadyum, krom, nikel ve demiri düşük miktarlarda içeren bir bileşiktir.(26)

Ekstraksiyon deneylerinde organik ekstraktan olarak çok çeşitli ekstraktanlar araştırmacılar tarafından kullanılmaktadır. Böylece uranyum,molibden, vanadyum gibi elementler yüksek verimle ekstrakte edilmektedirler.

Mo (VI)'in ekstraksiyonu için HClO<sub>4</sub> çözeltisi içinde alamina 310 ve Cyanex 301 ekstraktantları kullanılarak Mo(VI)'yı ekstrakte etmişlerdir. Mo(VI)'nın sulu fazdaki konsantrasyonu, tiocyanate metodu ile spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir. Ve reaksiyon mekanizmasının aşağıdaki gibi gerçekleştiği tespit edilmiştir.



Bu çalışmada, cyanex 301'in %5 (hacimce) ve alamina 310'nun %5 (hacim)'lik karışımı ile SCN<sup>-</sup> iyonunun olmadığı ortamda molibdenin daha iyi ekstrakte olduğu tespit edilmiştir (27-28).

Ayrıca cevherlerde bulunan değerli elementlerle ilgili yapılan çalışmalarda diğer önemli noktayı da flotasyon ile zenginleştirme yöntemi oluşturmaktadır.



Çünkü mekanizasyonlar geliştikçe bilim adamları ve araştırmacılar bu konuya daha çok eğilmişlerdir.

Bu amaçla zenginleştirme yolları araştırılmış ve en iyi yöntem olarakta flotasyon ve aglomerasyon yöntemleri tespit edilmiştir.

Bizim de, çalışmamızda uygun bir zenginleştirme yöntemi olarak seçtiğimiz flotasyon yöntemidir. Bu yöntemle mineral yüzeylerindeki fizikokimyasal farklılıktan yararlanarak ayırma sağlanmaktadır.

### **Minerallerin Flotasyon Yöntemiyle Zenginleştirme Çalışmaları ve Dünyadaki Uygulamaları :**

Magna, Utah (ABD) tesisinde bakır konsantresindeki molibden dekstrinle bastırılır, bakır mineralleri yüzdürülür. Artıkta molibden yüzdesi arttığı halde, bir miktar bakır mineralleri de bulunur. Artığın yeniden flotasyonu yapılarak bu defa yüksek pH'ta bakır mineralleri bastırılır, nötr bir yağ ve köpürtücü ile molibden yüzdürülür (20).

T.I. Yushina ile A:A Abramov beraber bakır kurşun sülfürlerin ayrılması için azin bileşiklerini kullanmışlardır. Bu çalışmada flotasyon, elektrokimyasal ve spektroskopik yöntemlerin uygulanması ve sülfür mineralleri yüzey ıslanma çalışmaları sonucu bulk Pb-Cu konsantresi alımında birincil ve ikincil bakır sülfürlerin bastırılmasında, siyanürün yanı sıra azin boya grubu reaktiflerinin kullanımının gerekliliğini göstermişlerdir. Mineral yüzdürülmesi, kollektör (butil-potasyum ksantat), nigrosin, sodyum siyanür ve pH'a bağlı olduğundan yaptıkları çalışmada bu parametreleri incelemişlerdir. Sülfür mineralleri üzerinde nigrosin bağlanması ve takip eden aşamada kollektör adsorpsiyonuna olan etkisi farklı reaktif besleme oranlarına göre araştırılmıştır. Kalkopiritin en fazla bastırıldığı pH=7-9 aralığında gerçekleştirilen testlerde azin boya grubu reaktif artışı, kalkopirit ve kalkozinin hücrede kalmasına yol açmıştır. 20 mg/l nigrosin konsantrasyonunda minerallerin bastırılma miktarları kalkopirit %80-85, kalkozin %70-75, galen %7-9'dur. "Mineral-ksantat-nigrosin-siyanür" sistemli flotasyon araştırmaları, nigrosinle bakır mineralleri bastırılmasının siyanürle bastırmaya denk olduğu, bakır sülfat söz konusu olduğunda nigrosin miktarının sodyum siyanüre göre iki kat fazla kullanımı ile aynı sonucu verdiği belirlenmiştir. Kurşun ve bakır mineralleri üzerinde nigrosin bağlanması ve mineral üzerinde nigrosin boya iyonları ve kollektör iyon değişimi araştırmasını spektrofotometrik yöntem kullanarak yapmışlardır. Bu araştırmada nigrosin adsorpsiyonunun PbS <Cu<sub>2</sub>S <CuFeS<sub>2</sub> sırasında olduğunu belirtmişlerdir. Kurşun- bakır sülfür mineralleri üzerinde nigrosin ve diğer reaktiflerin uyumlu kullanımına ilişkin sonuçlar endüstriyel özellikte

kurşun-bakır sülfür minerallerinin flotasyonla kazanım sonuçlarına uygun olduğunu, ekstra bir bastırıcı olarak nigrosin kullanımı çok metalli cevherlerde seçimliliği artırdığını belirlemişlerdir. Kurşun-bakır sülfürlerin azin grubu işlevi sonucu, yüzebilen özellikteki kalkopiritin efektif bastırılması sağlanmaktadır. Organik kompleks yapıcı azin grubu reaktiflerle muamele edilmiş kurşun-bakır konsantrelerindeki sonuçlar mineral yüzeylerindeki hidrofilleştirme sonucu bakır kristal sistemlerinde oluşan zor çözünen bileşikler ve demir iyonlarının etkisi ile kalkopiritin fotoaktif bastırılmasının etkinliğini artırdığını tespit etmişlerdir. Flotasyon çalışmaları sonucu tesis koşullarına göre kurşunda kazanım %0.4, bakırda %1.5-2.3 ve kurşun konsantresi tenörünün %0.2 artışı sonucuna varmışlardır. Kurşun-bakır konsantre ayırımı için geliştirdikleri rejim uygulaması tesiste pilot ölçekte denemişlerdir. Aynı kurşun-bakır konsantresinde bakır kazanımı %0.5-1.5 oranında, bakır tenörü %0.3-0.5 oranında arttığı ve siyanür tüketiminin %40-70 oranında azaldığının sonucuna varmışlardır (31).

Radulovic D., Jovanovic V., Mikovic B., Krstovic P., bilim adamlarının flourit flotasyonu hakkında çalışmalar yapmışlardır. Bu çalışmada flourit flotasyonunu, köpüksüz flotasyon işlemi ile 100 ml'lik bir hacimde modifiye edilmiş bir Hallimond hücre içinde tayin etmişlerdir. Minerallerin uygun şartlara sokulmasını, işlemin belirli bir reaktif içinde ve 100 ml'lik kapalı bir normal haznede pH ayarlaması yaparak başarmışlardır.

Flouritin pH değerlerine bağlı olarak doğal flotasyonu : Doğal flotasyon, mineral tanecik kapasitesindeki mineralin, çevresel pH'yı düzenleyici reaktifler hariç flote edici reaktifler olmaksızın flotasyonudur. Bu pH değerinin fonksiyonu 4-13 arasındadır. PH ayarlanması için NaOH, HCl ve Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> kullanmışlardır. Yaptıkları deneyler sonucunda pH=5-6 arasında %70 oranında flouritin kazanıldığını ortaya koymuşlardır.

Oleik asit varlığında flourit flotasyonu: Bu deneyleri, yüksek derecede flourit flotasyonuna erişmek, gerekli optimal kollektör konsantrasyonunu tayin etmek için yapmışlardır. Deneyleri pH=9 ve pH=5-6 seviyelerinde tutarak farklı iki pH'da yapmışlardır. Deneylerin pH=9'da yapılmasının nedeni, sülfür minerallerinin flotasyonu sonrası ulaşılan pH değerinin öz pH olmasıdır. Her iki pH değerinde yapılan deneylerden hem asidik hem de bazik ortamda flourit kazanımları 10 mg/L'lik kollektör konsantrasyonunda bile en yüksek verime ulaşıldığını tespit etmişlerdir. Doğal flotasyon pH=9 değerinin yukarısında en düşük değere ulaşıldığını, ancak 5 mg/L oleik asit ilavesiyle bazik ortamda çok yüksek kazanım seviyelerine ulaşıldığını tespit etmişlerdir.

Sülfür mineral reaktiflerin varlığında flourit flotasyonu: Bu çalışmanın amacı sülfüdril kollektörler ve oleik asitin etkileşmelerinin flourit flotasyonuna etkisini ortaya koymaktır. Bunun için dört ayrı test yapmışlardır. Başlangıç miktarının sülfür mineralleri flotasyonundan sonra geride kalan reaktiflerinin tümünün %10'u, %20'si, %30'u ve %100'üne uygulamışlardır. Kollektör olarak KAX ve KEX, aktivatör olarak bakır sülfat ve bastırıcı olarak ta sodyum silikat kullanmışlardır. Testler iki seri şeklinde yapılmıştır. 10 mg/l oleik asitli ve oleik asit kullanmaksızın, pH düzenleyicisi olarak (pH=8.5-8.6) bölgesinde sodyum karbonatı kullanmışlardır. Bu bölgeyi sülfürlerin yüzdürüldüğü bölge olarak kabul etmişlerdir. Bu testler sonucunda ksantatların varlığında flourit flotasyonunun kazanımının başarılı olmadığı, oleik asitle ksantatlar birlikte kullanıldığında kazanımın oldukça yüksek olduğunu tespit etmişlerdir. Bu çalışmada polimineral cevherlerde flourit flotasyonunda, başlangıçtaki sülfürlü mineral flotasyonunun ilk basamağında kendi doğal flotasyonundan kaynaklanan bir madde kaybı olabileceği ihtimali göz önüne alınması gereken bir faktör olduğunu sülfür minerallerinde kolektif flotasyon basmağında flourit, selektif bastırıcının girişi flourit kaybını önlemek için gerekliliğini, az miktarda ksantat olsa bile bastırıcı olmasa belirli bir kayın yaşanacağı, flouritin oleik asitle flotasyonunda ksantatların etkisinin olmadığını göstermişlerdir.

### 3. DENEL BÖLÜM

#### 3.1. Materyal ve Metod

Bu çalışmada, Elazığ-Keban-Karamağaradere bölgesinde temin edilen molibdenit-fluorit cevherinden değerli elementlerin kazanılmasına çalışılmıştır. Bunun için örnekler ilk önce -100 mesh'in altına kadar öğütülmüştür. Öğütülen örnekler otoklav ortamında H<sub>2</sub>S gazı ile sülfürlenmiş, sülfürlenen numuneler flotasyona tabi tutulmuştur. Flotasyondan sonra elde edilen örnekler liç ve katı-sıvı ekstraksiyonu yöntemleri göz önüne alınarak molibdenli-fluorit cevherinden değerli elementlerin kazanılmasına çalışılmıştır.

Bununla ilgili olarak yapılan çalışmalarda molibdenin çözelti ortamına alınması için en uygun kazanım koşulları belirlenmiştir. Bu da otoklav ortamında cevher örnekleri ile H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'ün reaksiyonundan yararlanarak elde edilmiştir. Katı/sıvı oranı, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonu, sıcaklık gibi parametreler incelenmiş ve molibden yanında bakır ve çinko gibi elementlerin de çözeltiye alınmasıyla ilgili koşullar belirlenmiştir.

##### 3.1.1. Numune Alma ve Hazırlama

DeneySEL çalışmalarda Elazığ-Keban-Karamağaradere bölgesinde temin edilen fluorit cevheri kullanılmıştır. Örnek -100 mesh'e kadar öğütülmüştür. Örneğin analizi sonucu ortalama % 0,05 Cu, % 1,20 Pb, % 1,12 Zn, % 1,08 Mo ve % 12,00 F olduğu saptanmıştır. Molibden, bakır, kurşun, çinko elementlerine ait çalışma koşulları Tablo 6'da verilmiştir. Florür analizi titrimetrik yöntemle yapılmıştır (33).

Tablo 6 Molibden, Bakır, Kurşun, Çinko Elementlerine Ait Çalışma Koşulları

Element	Silit (nm)	Akım (mA)	Alev
Mo	0,5	7.0	N <sub>2</sub> O / C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
Cu	0,5	3.0	Hava/ C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
Pb	0,5	4.0	Hava/ C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
Zn	0,5	5.0	Hava/ C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>

Kükürt tayini, örneklerde çeşitli şekillerde bulunan kükürtler sülfat kükürdüne yükseltgenmiş ve BaSO<sub>4</sub> şeklinde çöktürülüp sabit tartıma getirilerek yapılmıştır (29).

#### **Deneylerde Kullanılan Kimyasallar**

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	: (%98) Merck + Teknik
HNO <sub>3</sub>	: (%69) Merck
HCl	: (%37) Merck
Alamina 336	: MTA'dan temin edildi.
1-Nonanol	: Fluka
Kerosen	: Fluka
NH <sub>4</sub> Cl	: Merck
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	: Merck
Aeroflot 65	: Ergani Bakır İşletmesinden temin edildi.
K-Amil Ksantat	: Ergani Bakır İşletmesinden temin edildi.

#### **Kullanılan Cihazlar**

Kavurma işleminde Heraus marka fırın kullanıldı. Tartımlar Gec Awerey marka terazi ile alınmıştır. Element analizleri Unicom 929 Model AAS ile yapılmıştır. pH ölçümleri Nel 890 Model pH metre ile yapılmıştır. Kullanılan diğer malzemelerin özellikleri aşağıda verilmiştir.

Termostatlı ısıtıcı; Grand W14 Marka, Termo-boy Model, 0-100 °C Sıcaklık aralığı; mekanik karıştırıcı: Jankel Kunkel K6 Marka, RW12 Model, 0-1600 rpm Çalışma aralığı olan cihazlar kullanılmıştır.

Flotasyon deneylerinde; flotasyon makinası Denver marka ve onun 1 L'lik hücreleri kullanıldı.

Unicom 929 Atomik Absorpsiyon Spektrometre analizlerinde elementlerin dalga boyları (nm olarak) aşağıda verilmiştir.

Mo : 313,3-315.8

Cu : 324,8-217.9

Pb : 261,4-217.0

Zn : 213,9

Orijinal örnekler ilk önce değişik oranlarda H<sub>2</sub>S ve H<sub>2</sub>O atmosferinde otoklav ortamında sülfürleme işlemine tabi tutularak farklı şekillerde sülfürlenmiş örnekler elde edilmiştir. Bu örnekler daha sonra flotasyon işlemine tabi tutulmuşlardır.

Otoklavda yapılan sülfürleme işleminde, H<sub>2</sub>S eldesi işlenmiş prit üzerine stokiyometrik oranda H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilavesi ile yapılmıştır. FeS'deki kükürdün tümünün H<sub>2</sub>S'e dönüşünü sağlamak için de 100 °C sıcaklıkta bir saat süreyle sülfürleme işlemine devam edilmiştir. Bundan sonra elde edilen örnekler kurutulup tekrar elenerek -100 mesh'lik elekten geçirilmiş ve bu şekilde elde edilen örneklerin flotasyonu yapılmıştır.

#### **Flotasyon Veriminin Hesaplanması (F.V.= Flotasyon Verimi)**

$$\% F.V = \frac{\text{Yüzdürülmesi istenen maddenin konsantredeki miktarı}}{\text{Yüzdürülmesi istenen maddenin flotasyonda kullanılan örnekteki toplam miktarı}} \times 100$$

Formülüne göre istenen madde için hesaplama yapılmıştır.

#### **3.1.4. Flotasyon Yöntemiyle Kıymetli Elementlerin Konsantre Faza Alınarak Zenginleştirilmesi**

Orijinal ve işlem görmüş örnekler ortamın pH'sına, pülp yoğunluğuna, canlandırıcı ve bastırıcı etkisine bağlı olarak kolektif ve selektif flotasyonla yüzdürülmüştür. Flotasyon yöntemi öncelikle sülfürlenmemiş numuneye uygulanmış, gerek verim gerekse konsantre bakımından elde edilen sonuçların istenilen düzeyde olmadığı görülmüştür. Bunun için yeni bir yöntem olan sülfürleme işleminden yararlanılmıştır.

Flotasyon yöntemi ile öncelikle optimum sülfürleme ve pH koşullarının belirlenmesi için bir dizi deney yapılmıştır. Bu deneyler sonucunda verimin ve konsantre yüzdelерinin en yüksek olduğu nokta tespit edilmiştir. Bu optimum noktada Mo, Pb, Cu ve Zn'nun flotasyon verimlerinin sırasıyla % 100, % 95.9, % 95.0 ve % 85.8 olarak elde edilmiştir. Bu sülfürleme koşullarında yapılan flotasyonda konsantre fazda toplanan bakır ve çinko verimini artırmak ve bastırılması gereken fluorit yüzdesini yükseltmek için canlandırıcı ( $\text{CuSO}_4$ ) ve bastırıcı ( $\text{NaSiO}_3$ ) etkisi incelenmiştir. Bulunan optimum canlandırıcı ve bastırıcı eşliğinde diğer koşullar değiştirilmeden (pH ve pülp yoğunluğu) yapılan flotasyon sonucunda molibden, kurşun, bakır ve çinkonun sırasıyla % 97.3, % 93, % 98 ve % 95.2'sinin konsantre fazda toplandığı ve fluoritin de %94 kadarının bastırılarak artıktaki kaldığı tespit edilmiştir.

Belirlenen optimum noktada numunenin tümü flotasyona tabi tutulmuş, konsantrenin tümü toplanarak selektif flotasyona hazırlanmıştır. Burada selektif flotasyonun amacı kurşun ve çinkoyu bastırmak, molibden ve bakırı yüzdürmektir. Bunu gerçekleştirmek için bir dizi deney yapılarak selektif flotasyon için de bir optimum nokta belirlenmeye çalışılmıştır. Bu deneylerde önce sadece pH parametresi değiştirilerek yapılmıştır. Ancak bu deneylerde istenen sonuçlar elde edilmediği için konsantrenin yeniden sülfürleme işlemine tabi tutulması düşünülmüştür. Sülfürlenen numuneler flotasyona tabi tutularak en uygun optimum nokta elde edilmiştir. Bu noktada Mo, Cu, Pb ve Zn'nun sırasıyla % 98, %94, % 12.6 ve % 22.5 kadarının yüzdüğü analizler sonucunda tespit edilmiştir. Bu koşullarda kolektif konsantrede geriye kalan flourün % 89'unun bastırıldığı analiz sonucunda tespit edilmiştir.

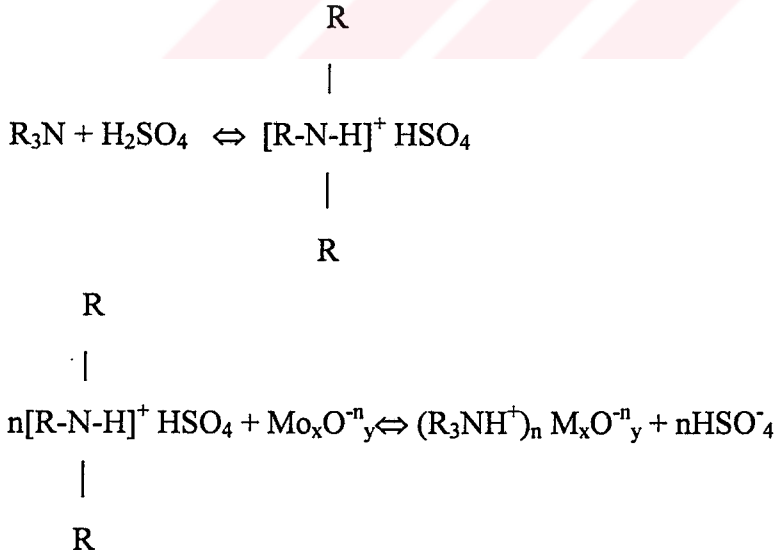
Sülfürleme koşullarının belirlenmesi, kolektif ve selektif flotasyon için yapılan deneyler sonucunda elde edilen optimum noktalarda pülp yoğunluğu için de deneyler yapılmıştır. Pülp yoğunluğu olarak 350g/1000 L katı/sıvı oranına kadar verimin aynı şekilde kaldığı analizler sonucunda tespit edilmiştir.

Selektif flotasyon sonucu elde edilen örnekten molibden, çinko ve bakırın çözelti ortamına alınabilmesi için çeşitli parametreler araştırıldı. Örnek önce doğrudan otoklav ortamında 225 °C'de çeşitli oranlarda 15 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ile reaksiyona sokuldu.(1 Saatlik sürelerle). Elde edilen numune su ile işleme sokularak çözelti ortamına alınan molibden, bakır ve çinko değerleri belirlendi. Ancak istenen verim sağlanamadığından, bu defa da örnek otoklav işlemine sokulmadan önce çeşitli sıcaklık ve sürelerde kavurma işlemine tabi tutuldu. Daha sonra kavrulmuş örnekler yine otoklav ortamında yukarıdaki koşullarda

işleme sokuldu. İşlem sonucu elde edilen örneğin su ile muamelesiyle örnekte bulunan molibden, bakır ve çinkonun sırasıyla % 97.7, % 99 ve % 100'nün çözelti ortamına geçtiği kurşunun da  $PbSO_4$  şeklinde katı fazda kaldığı saptandı. Bunun için selektif konsantrenin  $650^\circ C$ 'de 6 saat kavrulması sonucu elde edilen örneğin 15 M  $H_2SO_4$  ile 50 g katı/17.5 ml 15 M  $H_2SO_4$  karışımının  $225^\circ C$ 'de otoklav ortamında işleme sokulması ile çözelti ortamına alınan molibden, bakır ve çinko değerlerinin maksimum oranda oldukları ve bu koşulların optimum koşul olduğu sonucuna varıldı.

### 3.1.5. Sulu Ortama Alınan Mo, Cu, Zn İyonlarını İçeren Çözeltiden Molibdenin Alamin 336 İle Ayrılması

Yukarıda belirtilen koşullar altında elde edilen çözeltide 4.409 g/250 ml Mo, 0.406 g/250 ml Cu, 1.282 g/250 ml Zn bulunduğu ve çözeltinin pH'nın 1.17 olduğu saptanmıştır. Bu çözeltide molibdenin kaç yükseltgenme basamağında olduğunu belirlemek amacıyla çözeltiye bir damla  $MnO_4^-$  ilave edildiğinde çözeltinin pembe olduğu ve rengin kaybolmadığı görülmüştür. Bundan molibdenin molibdat halinde olduğu belirlenmiş ve molibden ayrılması için de alamin 336'nın kerosendeki çözeltisinden yararlanılmıştır. Ayrıca üçüncü faz oluşumunu engellemek için de nonanol kullanılmıştır. Aşağıdaki reaksiyon denklemine göre molibden sulu fazdan organik faza geçmektedir.



$Mo_xO_y^{n-}$  anyonu alamine 336 ile kompleks oluşturarak sulu fazdan organik faza geçer.

R : Oktil grubudur. ( $C_8H_{17}$ )

Alamine 336 : Trioctylamine



Molibdenin iki katlı ekstraksiyonla neredeyse tamamının organik faza geçmesi örneğin otoklav ortamında  $H_2SO_4$  ile çözünürleştirilmesi sonucunda molibdat şeklinde çözeltiliye geçtiğini göstermektedir. Molibden organik fazdan  $(NH_4)_2S$  çözeltisi ( $pH=9.2$ ) ile alınmıştır. Bu şekilde yapılan işlem sonucunda molibdenin büyük bir kısmı  $MoS_3$  şeklinde organik fazdan ayrılırken, geriye kalan kısmı  $MoS_4^{2-}$  kompleksi şeklinde  $(NH_4)_2S$  çözeltisine geçmiştir. Çözeltide kalan molibden içinde çözeltiliye  $H_2SO_4$  ilavesiyle  $MoS_3$  şeklinde çöktürülmüştür. Bu şekilde organik fazdan molibden ayrıldıktan sonra organik faz 0.1 M  $CuSO_4$  çözeltisiyle arkasından da 0.1 M  $H_2SO_4$  çözeltisi ile yıkanarak organik fazda kalabilecek sülfür iyonlarından temizlenmiştir. Daha sonra bu organik faz tekrar ekstraksiyonda kullanıldığında yeni hazırlanmış organik fazın veriminde sonuçlar alınmıştır. Böylece yukarıda yapılan işlemler tekrarlanarak organik faz sürekli ekstraksiyon işlemiyle kullanılarak çözeltideki molibden, çinko, bakır ve çeşitli katyonlar içeren sulu çözeltiden uzaklaştırılmış olmaktadır.

Yapılan deneylerden bir örnek verilecek olursa; bir katlı ekstraksiyonda molibdenin % 95'inin alındığını, iki katlı ekstraksiyonda çözeltide kalanın % 74'ünün alındığı anlaşılmıştır. Bir katlı ve iki katlı ekstraksiyonda toplam molibdenin % 98.7'sinin alındığı saptanmıştır.

Organik faza alınan molibdeni sülfürleri halinde çöktürmek için belli miktarda  $(NH_4)_2S$  kullanıldı. Daha sonra organik faz  $CuSO_4$  çözeltisi ile muamele edildikten sonra 0.1 M  $H_2SO_4$  çözeltisi ile yıkandı. Çöktürülen  $MoS_3$ 'ün çözünürleştirilmesi yapıldı. Ayrıca yıkama için kullanılan  $H_2SO_4$  çözeltisi ile birlikte analiz edildi. Analiz sonucunda bir katlı ekstraksiyonda 30 ml numune içinde bulunan molibdenin 0.5407 g'dan 0.5032 g'ın alındığı tespit edildi. Bu da bir katlı ekstraksiyonda % 95'inin alındığını göstermektedir. Numunenin analizi sonucu numunede 0.0275 g kaldığı tespit edildi. Bu numune taze organik çözeltisi ile tekrar ekstraksiyona tabi tutuldu. Ekstraksiyonda, bir katlı ekstraksiyonda uygulanan işlemlerin aynısı yapıldı. Bunun analizi sonucu numunede bulunan molibdenin % 74'ünün alındığı anlaşılmıştır. Bir katlı ve iki katlı ekstraksiyonda toplam molibdenin % 98.7'sinin alındığı analizler sonucu tespit edilmiştir.

Ayrıca ekstraksiyon işlemi organik fazın tekrar kullanılması ile sonucu ne kadar değiştireceğini görmek için de bir dizi deney yapılmıştır. Bu deneyler sonucunda aynı organik fazı kullanarak birinci örnekte Mo verimi (bir katlı ve iki katlı ekstraksiyonda) % 98.1, ikinci örnekte verimin % 97, üçüncü örnekte verimin % 96.8, dördüncü örnekte

verimin % 96.7 olduğu analizler sonucunda tespit edilmiştir. Bu da gösteriyor ki organik fazın iyi bir şekilde temizlenerek kullanılması halinde verimi fazla etkilemeyecektir.

### 3.1.6. Flourit Flotasyonu

Kolektif flotasyonda bastırılarak artıktaki bırakılan flouritin flotasyonla konsantre edilmesi bu aşamada gerçekleştirilmiştir.

Flotasyondan önce ana numunenin analizi sonucu % 12.7957 F olduğu tespit edildi.

Optimum sülfürleme noktasında yapılan flotasyonda konsantre ve artıktaki flour analizleri ayrı ayrı yapıldı. Bu noktada flourün % 88'inin artıktaki, % 12'isinin ise konsantrede kaldığı tespit edilmiştir. Kolektif flotasyon belirlenen optimum noktadaki flour analizlerinde ise flourün % 93'ünün artıktaki, % 7'isinin ise yüzdüğü anlaşılmıştır. Selektif flotasyonun optimum noktasında kolektifte yüzen flourün % 94'ünün bastırıldığı, % 6'nın ise yüzdüğü anlaşılmıştır.

Flourit flotasyonunda, kullanılan bastırıcı, canlandırıcı ve pH gibi parametreler kullanılarak bir optimum nokta tespit etmek için bir dizi deney yapılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda pH'ın 7.5 olduğu noktada hem verimin hem de konsantre %'sinin en iyi olduğu optimum nokta olarak kabul edilmiştir. Bu noktada bastırıcı ve canlandırıcı olarak kullanılan  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $Na_2SiO_3$  ve sodyum oleat miktarları ve hangilerinin beraber kullanıldığında daha iyi sonuç vereceği için bir dizi deney yapıldı. Deneyler sonucunda  $Na_2SiO_3$  ve sodyum oleatın beraber kullanıldığı zaman en iyi sonucun elde edildiği tespit edildi. Bu optimum noktada flour konsantresinin % 38.4 olduğu, % 79  $CaF_2$  tenörlü konsantrelerin elde edildiği nokta optimum nokta olarak kabul edilmiştir.

## 4. BULGULAR

Elazığ-Keban-Karamağaradere Bölgesinden temin edilen flourit cevheri üzerinde yürütülen çalışmalarda farklı sülfürleme işlemi sonucu elde edilen örnekler flotasyona tabi tutulmuştur. Önce orijinal numune flotasyona tabi tutulmuş daha sonra da sülfürlenmiş örneklerin flotasyonu yapılarak sonuçlar incelenmiştir. Orijinal örneğin (-100 mesh) flotasyonu aşağıdaki koşullarda yapılmış olup elde edilen değerler Tablo 7’de ve flotasyon veriminin pH’a karşı değerleri de Şekil 1’de verilmiştir.

### Flotasyon Koşulları

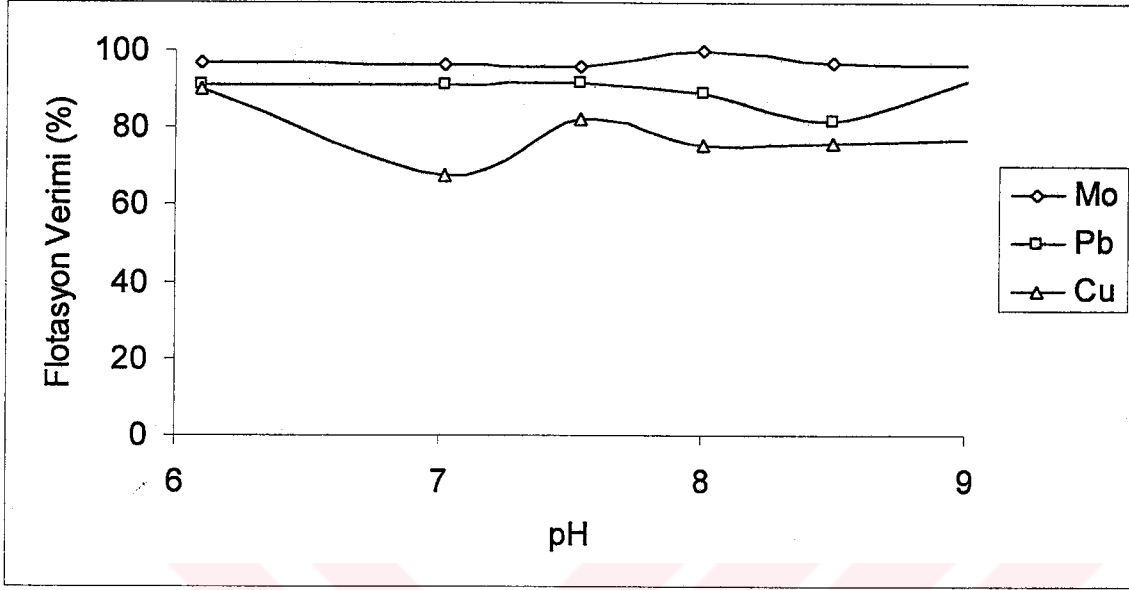
Tane iriliği	: -100 mesh
Katı oranı	: 100 g / 1 L
Kollektör	: 0.2 g KAX (Potasyum Amil Ksantat) 3 dk K
Köpürtücü	: 0.5 ml Aeroflat 65 (% 1’lik ) 2 dk K (Kondüsyon)
Karıştırma hızı	: 900 dev / dk

Tablo 7. Orijinal Numunenin Flotasyonu Sonucu Elde Edilen Değerler

Flot. Süre (dk)	Flotasyonun Yapıldığı Çözeltinin pH’ı	Kons. (g)	Artık (g)	Flotasyon Verimi %			Konsantrede Bulunan %			Artıkta Kalan %		
				Mo	Pb	Cu	Mo	Pb	Cu	Mo	Pb	Cu
2.30	6.51	23.9749	74.8554	97	91.2	89.9	5.0	2.3	0.23	0.05	0.07	0.008
2.30	7.02	31.8386	77.8936	96.3	91.0	67.3	4.5	2.7	0.045	0.07	0.11	0.009
2.20	7.54	28.4013	70.8629	96.0	91.4	82.4	4.3	2.3	0.11	0.07	0.09	0.009
2.40	8.01	25.3399	74.2562	99.95	88.9	75.5	4.6	2.4	0.08	0.001	0.10	0.009
2.30	8.50	26.4378	73.3348	96.8	81.5	76.0	3.8	2.2	0.095	0.04	0.18	0.011
2.30	9.01	27.3348	72.2211	96.3	92.2	77.0	4.4	3.0	0.081	0.06	0.09	0.009

Tablo 7’de görüldüğü gibi molibden verimi iyi görülüyorsa da kurşun ve bakır için verimin yeterli olmadığı görülmektedir. Flotasyon verimini artırmak için numune sülfürlemeye tabi tutulmuştur. Ayrıca bu aşamada bastırılması gereken flouritin de %12 kadarı konsantreye geçmiştir. Bunun üzerine ilk flotasyon işlemine başlamadan önce

örneğin sülfürlenmesi ile flotasyon üzerine ne gibi etkisi olacağına dair çalışmalar sürdürüldü.



Şekil 1. Orijinal Numunenin Flotasyonu Sonucu Elde Edilen Değerler

## Sülfürleme İle Elde Edilen Örneklerin Flotasyonu

### 4.1.1. Sülfürleme İşlemi ve Sonuçları

1000 g örnek 7.66 g H<sub>2</sub>S ve 40 g H<sub>2</sub>O buharı bulunan ortamda sülfürleme işlemine tabi tutuldu. İşlem sonucu elde edilen örnek aşağıdaki flotasyon koşullarında yüzdürüldü. Elde edilen sonuçlar Tablo 8'de verilmiştir.

#### Flotasyon Koşulları:

Tane iriliği	: -100 mesh
Katı oranı	: 100 g / 1 L
Kollektör	: 0.2 g KAX (%1) 3 dk K
Köpürtücü	: 0.5 ml Aeroflat 65 (% 1'lik) 2 dk K
Karıştırma hızı	: 900 dev / dk

Tablo 8. 4.1.1. Koşullarında Yapılan Sülfürleme Sonucu Elde Edilen  
Örneğin Flotasyonu ile Bulunan Değerler

Flot. Süre (dk)	Flotasyonun Yapıldığı Çözeltinin pH'ı	Kons. (g)	Artık (g)	Flotasyon Verimi %			Konsantrede Bulunan %			Artıkta Kalan %		
				Mo	Pb	Cu	Mo	Pb	Cu	Mo	Pb	Cu
3.0	6.50	33.6060	65.5027	96.0	93.6	53.0	4.4	3.2	0.018	0.08	0.11	0.008
2.0	7.05	22.1879	77.4011	91.7	79.6	63.2	5.35	3.1	0.086	0.14	0.22	0.014
2.3	7.51	27.9471	71.5567	95.0	83.2	69.2	5.09	2.5	0.057	0.10	0.19	0.001
2.1	8.01	23.4787	75.4818	92.5	74.2	85.0	6.5	1.9	0.082	0.16	0.27	0.015
1.5	8.53	22.3266	77.1619	95.2	81.0	77.0	6.9	1.6	0.10	0.10	0.11	0.009
1.3	8.97	20.1474	79.9649	94.3	69.0	75.0	6.2	1.5	0.12	0.10	0.17	0.01

4.1.1. Koşullarında sülfürlenen örneğin flotasyonunda istenilen sonuçlar elde edilmemiştir. Bu nedenle sülfürleme koşullarını değiştirerek verimin artırılacağı düşünülmüştür.

#### 4.1.2. Sülfürleme İşlemi ve Sonuçları

1000 g örnek 11.49 g H<sub>2</sub>S ve 60 g H<sub>2</sub>O buharı bulunan ortamda sülfürleme işlemine tabi tutuldu. İşlem sonucu elde edilen örnek, 4.1.1. koşullarında sülfürlenmiş örneklere uygulanan flotasyon koşullarında yüzdürüldü. Elde edilen sonuçlar Tablo 9'da verilmiştir.

Tablo 9. 4.1.2 .Koşullarında Yapılan Sülfürleme Sonucu Elde Edilen  
Örneğin Flotasyonu ile Bulunan Değerler

Flot. Süre (dk)	Flotasyonun Yapıldığı Çözeltinin pH'ı	Kons. (g)	Artık (g)	Flotasyon Verimi %			Konsantride Bulunan %			Artıkta Kalan %		
				Mo	Pb	Cu	Mo	Pb	Cu	Mo	Pb	Cu
1.5	6.54	29.7632	69.5626	94.9	88.6	67.4	4.7	2.2	0.04	0.11	0.12	0.008
1.5	6.97	19.8307	79.8821	91.2	68.0	74.0	7.3	1.9	0.014	0.17	0.23	0.011
1.15	7.54	26.5968	72.9267	92.3	78.0	68.5	6.0	2.3	0.082	0.18	0.24	0.014
1.04	8.00	20.2519	79.3049	95.4	78.0	75.0	6.8	1.8	0.12	0.08	0.13	0.011
1.10	8.52	20.8305	78.3766	91.7	69.4	65.6	6.0	1.7	0.10	0.14	0.20	0.014
1.10	9.02	18.4899	81.3389	92.2	52.0	66.0	6.5	1.2	0.12	0.13	0.23	0.014

4.1.2. Koşullarında sülfürlenen örneğin flotasyonu ile elde edilen değerlerin özellikle kurşun ve bakır için yeterli olmadığı Tablo 9'da görülmektedir.

#### 4.1.3. Sülfürleme İşlemi ve Sonuçları

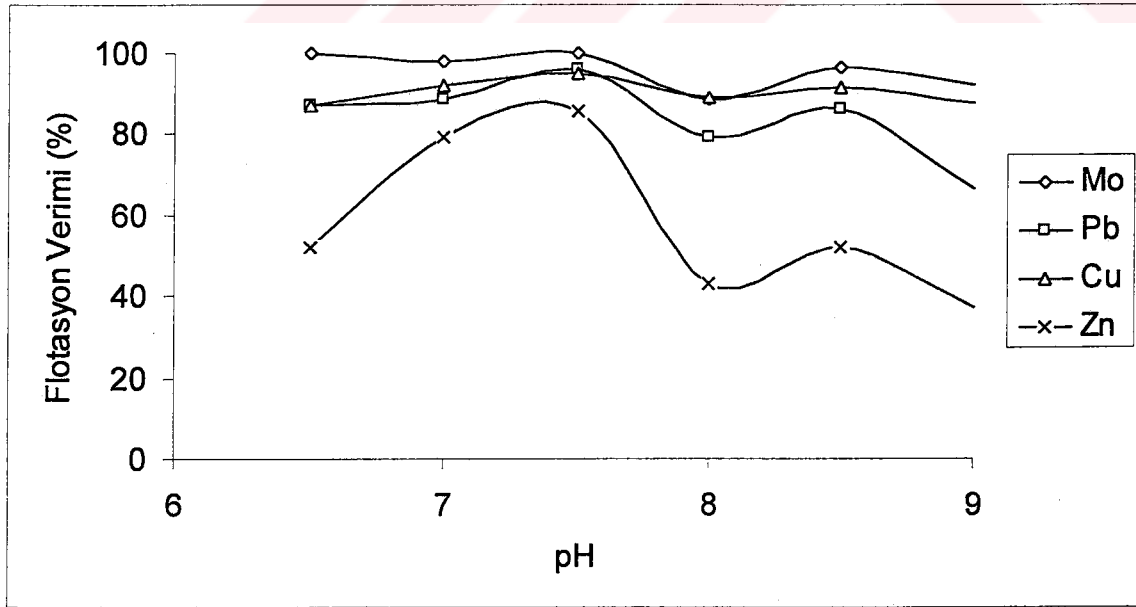
1000 g örnek 12.44 g H<sub>2</sub>S ve 65 g H<sub>2</sub>O buharı bulunan ortamda sülfürleme işlemine tabi tutuldu. İşlem sonucu elde edilen örnek 4.1.1. Koşullarında Sülfürlenmiş örneğe uygulanan flotasyon koşullarında yüzdürüldü. Elde edilen sonuçlar Tablo 10'da verilmiştir.

Tablo 10. 4.1.3. Koşullarında Yapılan Sülfürleme Sonucu Elde Edilen Örneğin Flotasyonu ile Bulunan Değerler

Flot. Süre (dk)	Flot. Yap. Çöz. pH'ı	Kons. (g)	Artık (g)	Flotasyon Verimi %				Konsantride Bulunan %				Artıkta Kalan %			
				Mo	Pb	Cu	Zn	Mo	Pb	Cu	Zn	Mo	Pb	Cu	Zn
1.20	6.51	26.2692	73.1614	100	87.0	87.0	52.0	4.2	3.7	0.15	2.6	-	0.2	0.008	0.86
1.30	7.00	27.1949	71.2925	98.2	88.4	92.3	79.0	2.8	3.7	0.17	2.5	0.016	0.18	0.006	0.68
1.30	7.50	26.7396	72.5294	100	95.9	95.0	85.8	5.4	3.6	0.19	2.8	-	0.06	0.004	0.18
1.30	8.00	24.8024	74.4991	88.7	79.0	88.9	43.0	5.7	4.1	0.19	2.5	0.24	0.37	0.011	1.1
1.45	8.50	24.6273	75.5358	96.3	86.0	91.5	52.0	4.6	3.5	0.19	2.4	0.06	0.18	0.006	0.74
1.30	9.01	20.4908	79.2338	92.0	66.2	87.6	37.0	5.8	4.7	0.26	2.5	0.13	0.21	0.001	0.72

4.1.3. Koşullarında yapılan sülfürleme sonucu elde edilen değerler incelendiğinde Mo, Cu, Pb ve Zn'nun hem flotasyon verimi hem de konsantrde yüzdelere pH=7.5'te uygun olduğu görülmektedir.

Ancak daha iyi sonuçların elde edilebileceği düşüncesiyle sülfürleme koşulları değiştirilerek flotasyon işlemine devam edilmiştir.



Şekil 2. 4.1.3. Koşullarında Yapılan Sülfürleme Sonucu Elde Edilen Örneğin Flotasyonu ile Bulunan Değerler

#### 4.1.4. Sülfürleme İşlemi ve Sonuçları

1000 g örnek 13.40 g H<sub>2</sub>S ve 70 g H<sub>2</sub>O buharı bulunan ortamda sülfürleme işlemine tabi tutuldu. İşlem sonucu elde edilen örnek 4.1.1. Koşullarında Sülfürlenmiş örneğe uygulanan flotasyon koşullarında yüzdürüldü. Elde edilen sonuçlar Tablo 11'de verilmiştir.

Tablo 11. 4.1.4. Koşullarında Yapılan Sülfürleme Sonucu Elde Edilen Örneğin Flotasyonu ile Bulunan Değerler

Flot. Süre (dk)	Flot. Yap. Çöz. pH'ı	Kons. (g)	Artık (g)	Flotasyon Verimi %				Konsantrede Bulunan %				Artıkta Kalan %			
				Mo	Pb	Cu	Zn	Mo	Pb	Cu	Zn	Mo	Pb	Cu	Zn
1.15	6..53	28.3116	71.1149	95.0	78.0	86.5	52.5	5.2	3.4	0.13	2.4	0.11	0.4	0.008	0.9
1.20	6..97	24.8427	75.2426	95.3	79.0	88.0	76.5	5.1	3.4	0.2	2.5	0.08	0.3	0.009	0.26
1.15	7..55	29.7892	70.6289	96.0	80.0	90.	59.0	4.7	3.2	0.17	2.4	0.07	0.34	0.009	0.71
1..20	8.00	27.7865	71.7247	99.0	90.0	88.5	65.0	4.0	3.2	0.08	2.5	0.02	0.14	0.003	0.52
2.00	8.55	31.7408	67.7028	96.4	79.0	41.0	48.0	3.2	1.1	0.01	1.8	0.06	0.13	0.007	0.90
2.05	9.02	30.7732	69.5029	100	95.0	95.0	52.3	5.2	3.8	0.13	2.4	-	0.08	0.003	0.98

4.1.4. Koşullarında yapılan sülfürleme sonucu elde edilen örneğin flotasyonu ile bulunan değerler incelendiğinde molibden verimi iyi olmasına rağmen diğer elementlerin veriminde azalma oluşu görülmektedir.

#### 4.1.5. Sülfürleme İşlemi ve Sonuçları

1000 g örnek 15.32 g H<sub>2</sub>S ve 80 g H<sub>2</sub>O buharı bulunan ortamda sülfürleme işlemine tabi tutuldu. İşlem sonucu elde edilen örnek 4.1.1. Koşullarında Sülfürlenmiş örneğe uygulanan flotasyon koşullarında yüzdürüldü. Elde edilen sonuçlar Tablo 12'de verilmiştir.



Tablo 12. 4.1.5. Koşullarında Yapılan Sülfürleme Sonucu Elde Edilen Örneğin Flotasyonu ile Bulunan Değerler

Flot. Süre (dk)	Flotasyonun Yapıldığı Çözeltinin pH'ı	Kons. (g)	Artık (g)	Flotasyon Verimi %			Konsantrede Bulunan %			Artıkta Kalan %		
				Mo	Pb	Cu	Mo	Pb	Cu	Mo	Pb	Cu
3.0	6.51	12.0365	86.4498	88.5	22.0	71.0	11.0	0.63	0.30	0.20	0.33	0.018
2.0	7.01	12.2310	87.4375	91.0	29.0	83.0	11.3	0.8	0.31	0.16	0.26	0.009
2.10	7.51	12.4516	87.1053	90.7	47.4	81.6	10.2	1.6	0.29	0.15	0.25	0.009
1.5	8.00	13.3255	86.7863	94.4	42.0	79.6	10.0	1.15	0.27	0.09	0.26	0.010
2.1	8.49	12.2059	87.3064	84.0	37.0	72.0	9.0	1.25	0.27	0.24	0.30	0.015
2.36	9.0	13.6878	86.2849	89.8	51.0	74.8	9.1	1.8	0.24	0.16	0.28	0.012

4.1.5. Koşullarında yapılan sülfürleme sonucu elde edilen örneğin flotasyonu ile bulunan değerlerin yetersiz olduğu görülmektedir.

Bu sülfürleme koşullarında pülp yoğunluğu incelendi. Elde edilen değerler Tablo 13'te verilmiştir.

Tablo 13. 4.1.5. Koşullarında Yapılan Sülfürleme Sonucu Elde Edilen Örneğin Pülp Yoğunluğuna Bağlı Olarak Yapılan Flotasyon Sonucu Bulunan Değerler

Flot. Süre (dk)	Flotasyonun Yapıldığı Çözeltinin pH'ı	Kons. (g)	Artık (g)	Flotasyon Verimi %			Konsantrede Bulunan %			Artıkta Kalan %		
				Mo	Pb	Cu	Mo	Pb	Cu	Mo	Pb	Cu
2.0	7.00	29.2063	69.6851	89.3	93.4	30.0	3.8	5.4	0.025	0.18	0.15	0.025
4.0	7.02	33.3272	215.3444	91.4	82.1	88.4	8.4	3.2	0.27	0.12	0.11	0.006
5.0	7.00	70.4023	228.4339	89.8	91.7	83.5	3.8	4.2	0.01	0.14	0.12	0.006
7.2	7.01	90.6552	257.2209	90.6	95.0	85.7	4.5	7.0	0.12	0.17	0.13	0.007

4.1.5. Koşullarında yapılan sülfürleme sonucu elde edilen örneğin pülp yoğunluğuna bağlı olarak yapılan flotasyon sonucu bulunan değerlerin uygun olmadığı görülmektedir.

#### 4.1.6. Sülfürleme İşlemi ve Sonuçları

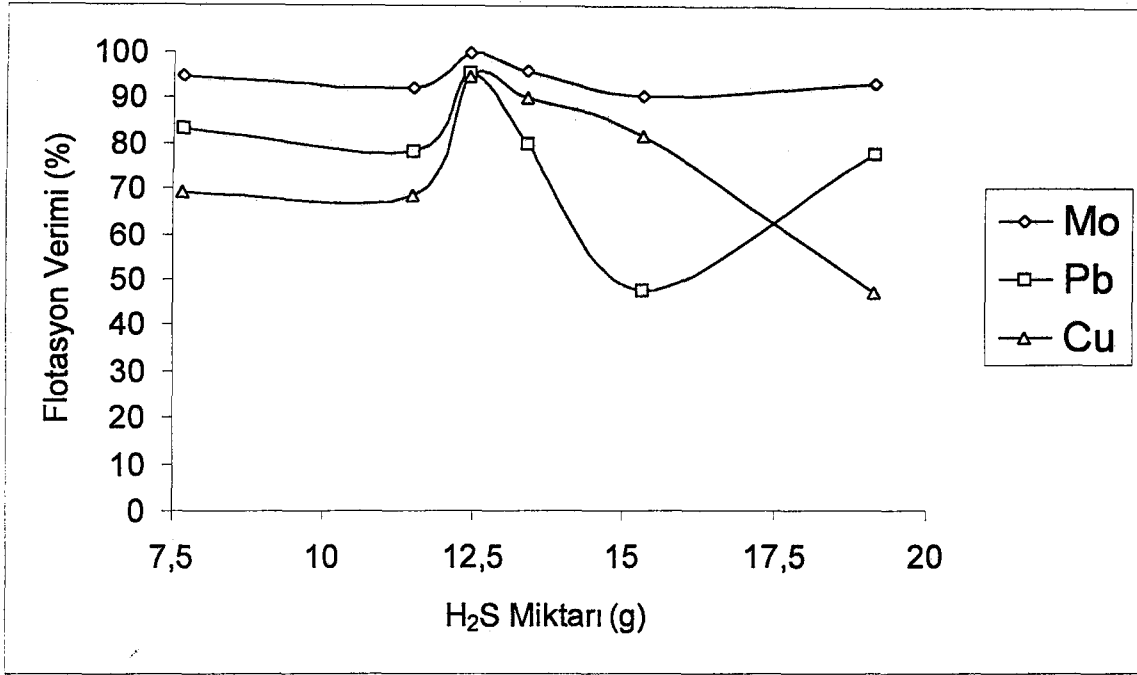
1000 g örnek 19.14 g H<sub>2</sub>S ve 100 g H<sub>2</sub>O buharı bulunan ortamda sülfürleme işlemine tabi tutuldu. İşlem sonucu elde edilen örnek 4.1.1. Koşullarında Sülfürlenmiş örneğe uygulanan flotasyon koşullarında yüzdürüldü. Elde edilen sonuçlar Tablo 14'te verilmiştir.

Tablo 14. 4.1.6. Koşullarında Yapılan Sülfürleme Sonucu Elde Edilen Örneğin Flotasyonuyla Bulunan Değerler

Flot. Süre (dk)	Flotasyonun Yapıldığı Çözeltinin pH'ı	Kons. (g)	Artık (g)	Flotasyon Verimi %			Konsantrede Bulunan %			Artıkta Kalan %		
				Mo	Pb	Cu	Mo	Pb	Cu	Mo	Pb	Cu
1.4	6.52	23.6661	74.3465	88.3	71.0	72.1	4.4	1.5	0.074	0.19	0.19	0.001
2.1	7.02	24.1869	75.4312	93.5	75.0	12.0	4.4	2.1	0.036	0.10	0.22	0.009
2.0	7.49	26.5351	73.1836	93.5	77.8	47.2	6.0	2.7	0.032	0.15	0.28	0.013
2.0	7.98	28.7658	70.9079	95.5	84.5	17.0	4.4	1.6	0.003	0.09	0.12	0.006
1.5	8.48	26.9050	73.3195	94.0	85.5	47.5	5.2	2.5	0.018	0.11	0.16	0.007
1.5	9.04	28.4826	71.0052	92.2	83.3	60.2	4.4	2.7	0.035	0.15	0.21	0.009

4.1.6. Koşullarında yapılan sülfürleme sonucu elde edilen örneğin flotasyonuyla bulunan değerler yetersiz olduğu görülmektedir.

Ayrıca buraya kadar yapılan sülfürleme işlemlerinde 1000 g örnek için kullanılan H<sub>2</sub>S miktarına bağlı olarak elde edilen flotasyon verimi Şekil 3'te verilmiştir.



Şekil 3 H<sub>2</sub>S Miktarına Karşı Flotasyon Verimi

Yapılan sülfürlemeler için de en uygun sülfürleme koşullarının 4.1.3'te kullanılan koşullar olduğu sonucuna varılmıştır. Bu koşullarda yapılan flotasyon çalışmalarında en iyi pH'ın 7.5 olduğu ve bu sülfürleme koşulunun da optimum değer olduğu kabul edilmiştir.

Elde edilen optimum sülfürleme noktasında pülp yoğunluğu incelendi. Elde edilen değerler Tablo 15'te verilmiştir.

Tablo 15. 4.1.3. Koşullarında Yapılan Sülfürleme Sonucu Elde Edilen Örneğin

Pülp Yoğunluğuna Bağlı Olarak Yapılan Flotasyon Sonucu Bulunan Değerler

Flot. Süre (dk)	Flot. Yapı. Çöz. pH'ı	Kons. (g)	Artık (g)	Flotasyon Verimi %				Konsantrede Bulunan %				Artıkta Kalan %			
				Mo	Pb	Cu	Zn	Mo	Pb	Cu	Zn	Mo	Pb	Cu	Zn
2.40	7.50	25.7294	73.5210	97.4	94.6	94.0	86.0	5.1	3.5	0.20	2.5	0.04	0.07	0.004	0.14
3.50	7.51	61.8356	188.7321	96.4	93.0	94.0	85.5	5.3	3.6	0.21	2.6	0.06	0.08	0.004	0.13
3.60	7.52	67.0413	232.2272	97.6	94.0	95.4	89.0	5.4	3.8	0.20	2.4	0.04	0.07	0.004	0.14
3.75	7.50	83.3255	266.1954	94.6	92.0	85.6	82.0	5.0	4.1	0.23	2.7	0.09	0.12	0.011	0.18

4.1.3. Koşullarında yapılan sülfürleme sonucu elde edilen örneğin pülp yoğunluğuna bağlı olarak yapılan flotasyon sonucu bulunan değerler incelendiğinde flotasyon veriminde büyük bir fark olmadığı görülmektedir. Özellikle % 30 Katı/Sıvı ile çalışıldığında bütün elementlerin hem flotasyon verimi hem konsantre %'si bakımından uygun olduğu görülmektedir.

### Flotasyon Üzerine Canlandırıcı ve Bastırıcı Etkisi

Optimum sülfürleme noktasında flotasyon verimine ve konsantredeki yüzdelerini artırmak için canlandırıcının flotasyon üzerine etkisi incelenmiştir. Elde edilen değerler Tablo 16'da verilmiştir.

Tablo 16. 4.1.3. Koşullarında Sülfürleme Sonucu Elde Edilen Örneğin

Canlandırıcı Kullanılarak (CuSO<sub>4</sub>) Yapılan Flotasyonda Bulunan Değerler

CuSO <sub>4</sub> Miktarı (mg)	Flot. Süre (dk)	Flot. Yap. Çözl. pH'ı	Kons. (g)	Artık (g)	Flotasyon Verimi %				Konsantrede Bulunan %				Artıkta Kalan %			
					Mo	Pb	Cu	Zn	Mo	Pb	Cu	Zn	Mo	Pb	Cu	Zn
5	1..50	7..50	33.0017	66.3224	100	87.0	80.0	60.0	3.9	2.8	0.03	2.3	-	0.21	0.005	0.76
10	1.20	7.52	38.8286	59.9162	100	84.0	99.0	92.0	2.8	1.9	0.14	2.4	-	0.12	-	0.14
10	1.20	8.50	31.8272	67.9836	100	90.	95.0	72.0	1.7	0.15	0.15	2.5	-	0.21	0.004	0.46

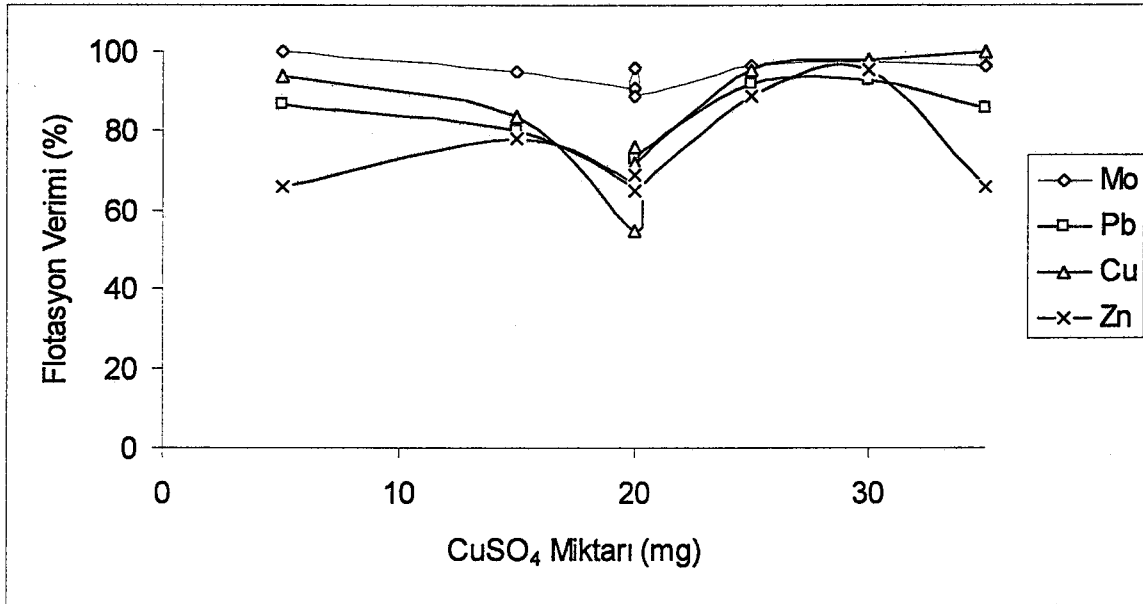
Elde edilen değerler incelendiğinde yüzen madde miktarının fazla olması ve istenilen düzeyde olmaması nedeniyle canlandırıcı yanında bastırıcı kullanılması düşünülmüştür. Canlandırıcı ve bastırıcının (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) bir arada kullanılarak bir optimum nokta elde etmek için bir dizi deney yapılmıştır. Deney sonuçları Tablo 17'de verilmiştir.

Tablo 17. 4.1.3. Koşullarında Sülfürleme Sonucu Elde Edilen Örneğin Canlandırıcı ve Bastırıcı Kullanılarak Yapılan Flotasyonda Bulunan Değerler(pH=7.5)

(mg) Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> Miktarı (mg)	Flot. Süre (dk)	Kons. (g)	Artık (g)	Flotasyon Verimi %				Konsantrede Bulunan %				Artıkta Kalan %			
				Mo	Pb	Cu	Zn	Mo	Pb	Cu	Zn	Mo	Pb	Cu	Zn
0.5	1.30	29.8527	70.2917	100	87.0	94.0	66.0	3.1	4.0	0.11	2.6	-	0.26	0.003	0.56
1.0	2.10	19.7527	79.6628	95.0	80.0	84.0	78.0	5.3	3.8	0.16	2.6	0.07	0.22	0.008	0.19
1.50	2.20	19.5628	79.9133	91.0	66.0	55.0	67.0	2.1	2.7	0.04	2.6	0.05	0.35	0.008	0.31
1.0	2.30	19.9404	79.4350	96.0	67.0	76.0	69.0	3.70	2.7	0.24	2.6	0.04	0.33	0.017	0.30
0.5	2.20	22.7388	78.2760	89.0	73.0	72.0	65.0	4.8	0.54	0.25	2.6	0.18	0.54	0.03	0.42
1.0	1.50	24.9059	74.6382	96.3	92.0	95.6	89.0	3.0	4.40	0.3	2.6	0.04	0.13	0.005	0.11
1.0	1.40	23.4666	75.9212	97.3	93.0	98.0	95.2	4.2	3.8	0.31	2.6	0.04	0.08	0.002	0.04
1.0	1.30	23.8530	75.4914	96.3	86.0	100	66.2	2.4	1.9	0.25	2.6	0.03	0.09	-	0.4

Not: 1 ml Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 5.10<sup>-3</sup> g'a karşılıktır.

Tablo 17 incelendiğinde bastırıcı ve canlandırıcı kullanılarak molibden veriminde düşük oranda bir azalma görülüyorsa da diğer elementlerin veriminde önemli oranda bir artışın olduğu görülmektedir. Özellikle canlandırıcı olarak 30 mg CuSO<sub>4</sub> 'ın ve bastırıcı olarak 1 ml Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>'ın kullanıldığı koşullarda yapılan flotasyon sonucu elde edilen değerler maksimum düzeye çıkmıştır.



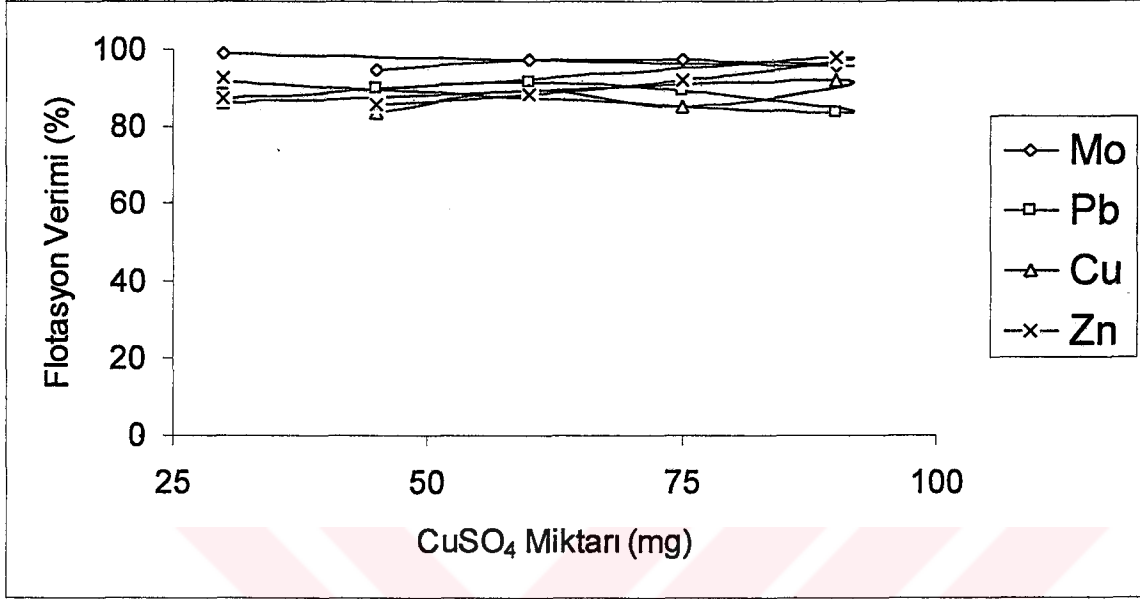
Şekil 4 4.1.3. Koşullarında Sülfürleme Sonucu Elde Edilen Örneğin Canlandırıcı ve Bastırıcı Kullanılarak Yapılan Flotasyonda Bulunan Değerler

Canlandırıcı ve bastırıcı kullanılarak örneğin pülp yoğunluğu incelendi. Elde edilen değerler Tablo 18'de verilmiştir.

Tablo 18 Canlandırıcı ve Bastırıcı Kullanılarak Örneğin Pülp Yoğunluğuna Göre Yapılan Flotasyon Sonucu Elde Edilen Değerler (pH=7.5)

CuSO <sub>4</sub> Miktarı (mg)	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> Miktarı (mg)	Flot. Süre (dk)	Kons. (g)	Artık (g)	Flotasyon Verimi (%)				Konsantrrede Bulunan (%)				Artıkta Kalan (%)			
					Mo	Pb	Cu	Zn	Mo	Pb	Cu	Zn	Mo	Pb	Cu	Zn
45	1.5	1.40	42.6532	107.0312	94.6	90.0	84.0	85.7	2.2	3.9	0.26	2.7	0.05	0.17	0.015	0.18
60	2.0	1.50	53.5368	146.1519	97.5	91.4	89.7	88.5	2.8	4.0	0.28	2.7	0.03	0.13	0.011	0.13
75	2.5	2.20	64.1621	185.5159	97.4	89.7	85.2	92.0	2.6	4.3	0.30	2.8	0.04	0.16	0.017	0.07
90	3.0	2.30	84.9991	215.0349	96.0	83.8	92.3	97.8	2.4	2.6	0.25	2.7	0.04	0.20	0.017	0.05
30	1.0	2.40	85.1222	165.0965	98.8	91.8	86.5	87.5	2.1	3.3	0.17	2.5	0.02	0.15	0.013	0.19
30	1.0	2.50	113.2807	185.2807	99.0	88.4	89.2	92.7	1.5	3.2	0.19	2.6	0.01	0.26	0.014	0.13

Canlandırıcı ve bastırıcı kullanılarak örneğin pülp yoğunluğuna bağlı olarak yapılan flotasyon sonucu elde edilen değerler incelendiğinde %30'luk Katı/Sıvı oranına kadar olan karışımlarda istenilen sonuçlar elde edilmiştir.



**Şekil 5** Canlandırıcı Kullanılarak Örneğin Pülp Yoğunluğuna Göre Yapılan Flotasyon Sonucu Elde Edilen Değerler

Canlandırıcı ve bastırıcı kullanılarak elde edilen konsantre homojen bir şekilde karıştırılarak selektif flotasyonu yapıldı. Selektif flotasyonda pH parametresi incelenerek molibden ve bakırın yüzdürülmesi, çinko ve kurşunun bastırılması için bir dizi deney yapılmıştır. Elde edilen değerler Tablo 19'da verilmiştir.

Tablo 19 Selektif Flotasyonda pH Parametresi İncelenerek Elde Edilen Değerler

Flot. Süre (dk)	Flot. Yap. Çöz. pH'ı	Kons. (g)	Artık (g)	Flotasyon Verimi %				Konsantrede Bulunan %				Artıkta Kalan %			
				Mo	Pb	Cu	Zn	Mo	Pb	Cu	Zn	Mo	Pb	Cu	Zn
2.50	11.0	78.2027	21.5506	98.0	97.6	98.0	87.7	3.4	2.5	0.22	2.6	0.29	0.23	0.014	1.3
2.30	11.50	62.3380	37.7053	95.5	94.0	96.7	75.8	4.3	3.4	0.29	2.6	0.33	0.35	0.015	1.4
2.50	12.00	50.7932	48.9735	90.0	77.6	93.9	60.5	6.1	2.1	0.36	2.7	0.79	0.62	0.024	1.8
2.50	12.50	45.2606	53.4286	98.0	57.0	65.8	55.0	9.1	2.1	0.41	2.8	0.08	1.4	0.18	1.9
2.50	12.75	24.5955	73.9146	93.0	47.5	26.0	25.4	7.8	4.3	0.25	2.7	0.19	1.5	2.4	2.6
3.00	13.00	31.3134	69.8650	97.3	31.6	84.0	30.0	10.3	2.3	0.46	2.6	0.13	2.6	0.04	2.6

s

Yapılan bu deneylerde istenen değerler elde edilmediğinden tanecik boyutu -160 mesh'e indirilerek istenen değerlerin kazanılması düşünülmüştür. Bu deney pH = 13.00'te yapılmış, elde edilen değerler. Tablo 20'de verilmiştir.

Tablo 20 Selektif Flotasyon Flotasyon Sonucu Bulunan Değerler (-160 Mesh'te ve pH=13.00'te)

Flot. Süre (dk)	Flot. Yap. Çöz. pH'ı	Kons. (g)	Artık (g)	Flotasyon Verimi %				Konsantrede Bulunan %				Artıkta Kalan %			
				Mo	Pb	Cu	Zn	Mo	Pb	Cu	Zn	Mo	Pb	Cu	Zn
3.00	13.0	33.4610	66.9787	84.6	31.3	68.4	34.4	2.1	2.4	0.24	2.4	0.16	2.7	0.23	2.6

Bu koşullarda yapılan deneylerde istenilen değerler elde edilemediğinden kolektif flotasyonda elde edilen konsantrenin tekrar sülfürlenmesi düşünülmüştür.

#### 4.1.7. Sülfürleme İşlemi ve Sonuçları

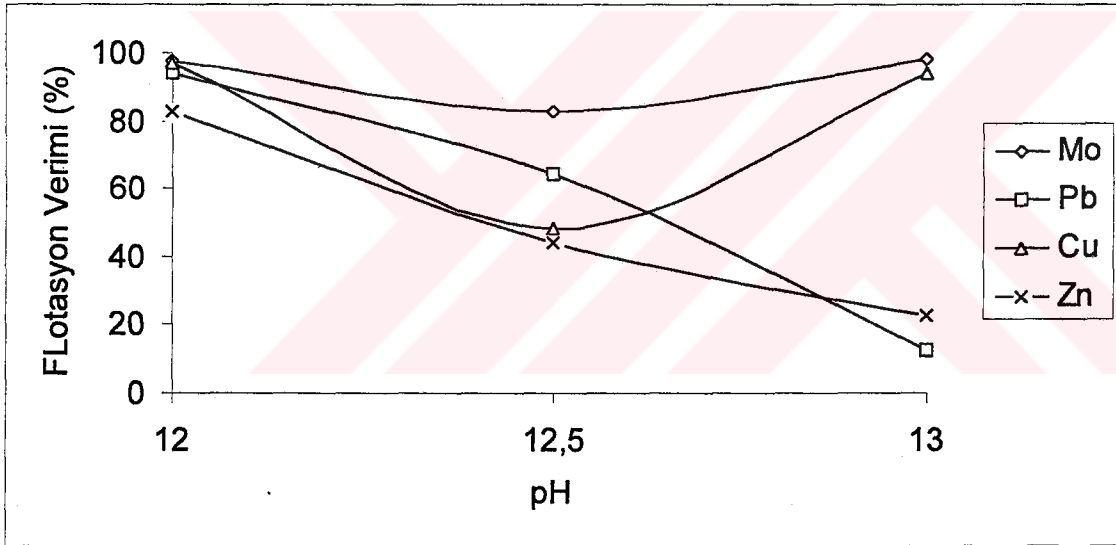
500 g örnek 0.96 g H<sub>2</sub>S ve 5 g H<sub>2</sub>O buharı bulunan ortamda sülfürleme işlemine tabi tutuldu. İşlem sonucu elde edilen örnek 4.1.1. koşullarında sülfürlenmiş örneğe uygulanan flotasyon koşullarında yüzdürüldü. Elde edilen sonuçlar. Tablo 21'de verilmiştir.



Tablo 21 Kolektif Flotasyonun Optimum Noktasında Elde Edilen Konsantrenin Tekrar Sülfürlenmesi Sonucu Selektif Flotasyonla Bulunan Değerler

Flot. Süre (dk)	Flot. Yap. Çöz. pH'ı	Kons. (g)	Artık (g)	Flotasyon Verimi %				Konsantrede Bulunan %				Artıkta Kalan %			
				Mo	Pb	Cu	Zn	Mo	Pb	Cu	Zn	Mo	Pb	Cu	Zn
3.0	12.00	74.0612	25.8840	97.6	94.0	97.0	83.0	4.2	4.5	0.3	2.7	0.28	0.8	0.02	1.6
2.5	12.50	36.0544	64.6767	83.0	64.0	48.0	44.0	5.6	5.9	0.29	2.8	0.74	1.8	0.17	1.9
2.30	13.00	22.4523	77.6896	98.0	12.6	94.0	22.5	9.8	1.8	0.57	2.7	0.6	3.4	0.06	2.6

Tablo 21'de görüldüğü gibi pH=13'te molibden ve bakırın büyük bir verimle yüzdürüldüğü kurşun ve çinkonun ise büyük bir kısmının bastırıldığı görülmektedir.



Şekil 6. Kolektif Flotasyonda Elde Edilen Konsantrenin Tekrar Sülfürlenmesi Sonucu Selektif Flotasyonla Bulunan Değerler

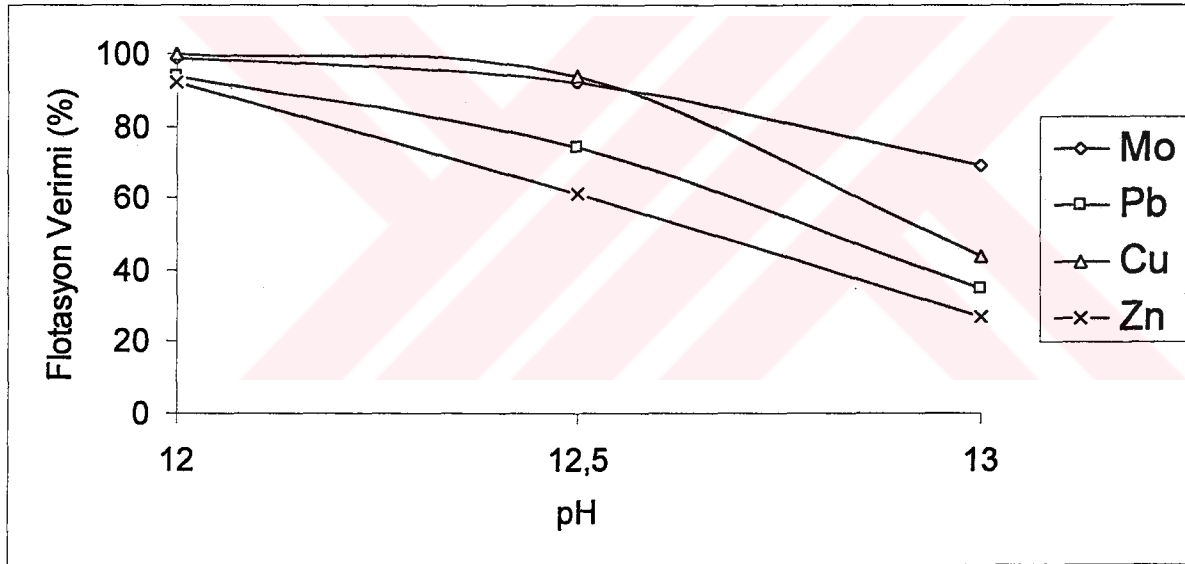
#### 4.1.8. Sülfürleme İşlemi ve Sonuçları

500 g örnek 1.92 g H<sub>2</sub>S ve 10 g H<sub>2</sub>O buharı bulunan ortamda sülfürleme işlemine tabi tutuldu. İşlem sonucu elde edilen örnek 4.1.1. Koşullarında Sülfürlenmiş örneğe uygulanan flotasyon koşullarında yüzdürüldü. Elde edilen sonuçlar. Tablo 22'de verilmiştir.

Tablo 22 Kolektif Flotasyonda Elde Edilen Konsantrenin Tekrar Sülfürlenmesi Sonucu  
Selektif Flotasyonla Bulunan Değerler

Flot. Süre (dk)	Flot. Yap. Çöz. pH'ı	Kons. (g)	Artık (g)	Flotasyon Verimi %				Konsantrede Bulunan %				Artıkta Kalan %			
				Mo	Pb	Cu	Zn	Mo	Pb	Cu	Zn	Mo	Pb	Cu	Zn
2.5	12.00	80.9304	19.2688	98.8	94.0	100.0	92.0	3.5	3.3	0.29	2.6	0.17	0.84	-	0.9
3.0	12.50	52.1269	48.3728	92.0	74.0	94.0	61.0	5.0	3.7	0.42	2.8	0.46	1.3	0.03	1.9
3.0	13.00	25.3860	74.7311	69.0	35.0	44.0	26.7	4.0	3.2	0.38	2.6	0.62	2.1	0.16	2.5

4.1.8. Sülfürleme koşullarında elde edilen değerlerin uygun olmadığı görülmektedir.



Şekil 7 Kolektif Flotasyonda Elde Edilen Konsantrenin Tekrar Sülfürlenmesi  
Sonucu Selektif Flotasyonla Bulunan Değerler

Yapılan bu deneylerin sonuçları, selektif flotasyonda bir optimum nokta elde etmek için kolektif flotasyonda elde edilen konsantrenin tekrar sülfürlenerek yüzdürülmesinin uygun olduğunu göstermiştir. Tablolar incelendiğinde 4.1.7'deki sülfürleme koşullarının ve pH=13'te elde edilen değerlerin uygun olduğu analizler sonucu tespit edilmiştir.

Tanecik boyutunun düşürülmesi ile elde edilen değerlerin uygun olmadığı Tablo 23-24'te görülmektedir.

Her iki sülfürlemede de tanecik boyutu -200 mesh'e indirilerek pH=13'te flotasyonu yapılmıştır. Elde edilen değerler Tablo 23 ve 24'te verilmiştir.

Tablo 23 4.1.7. Koşularında -200 Mesh Boyutundaki  
Örneğin Flotasyonu İle Elde Edilen Değerler

Flot. Süre (dk)	Flot. Yap. Çöz. pH'ı	Kons. (g)	Artık (g)	Flotasyon Verimi %				Konsantrede Bulunan %				Artıkta Kalan %			
				Mo	Pb	Cu	Zn	Mo	Pb	Cu	Zn	Mo	Pb	Cu	Zn
6.50	13.00	56.4123	43.2868	75.0	70.0	83.0	63.0	4.6	4.4	0.3	2.5	2.0	2.4	0.07	1.9

Tablo 24 4.1.8. Koşularında -200 Mesh Boyutundaki  
Örneğin Flotasyonu İle Elde Edilen Değerler

Flot. Süre (dk)	Flot. Yap. Çöz. pH'ı	Kons. (g)	Artık (g)	Flotasyon Verimi %				Konsantrede Bulunan %				Artıkta Kalan %			
				Mo	Pb	Cu	Zn	Mo	Pb	Cu	Zn	Mo	Pb	Cu	Zn
6.0	13.00	57.0229	42.9608	63.0	64.0	73.0	59.0	3.3	3.0	0.26	2.6	2.5	2.4	0.13	2.3

Elde edilen optimum noktada örneğin pülp yoğunluğuna bağlı olarak flotasyonu yapılmış ve elde edilen değerler Tablo 25'te verilmiştir.

Tablo 25 Optimum Nuktada Örneğin Pülp Yoğunluğuna Bağlı Olarak Yapılan Flotasyonu Sonucu Elde Edilen Değerler

Flot. Süre (dk)	Flot. Yap. Çöz. pH'ı	Kons. (g)	Artık (g)	Flotasyon Verimi %				Konsantrede Bulunan %				Artıkta Kalan %			
				Mo	Pb	Cu	Zn	Mo	Pb	Cu	Zn	Mo	Pb	Cu	Zn
3.50	13.00	100.087	101.6620	93.0	20.0	92.0	52.0	6.4	0.9	0.31	2.6	0.47	3.1	0.03	2.4
4.0	13.00	135.2250	114.8746	91.0	37.0	80.0	56.0	4.1	1.6	0.32	2.6	0.55	3.1	0.09	2.4
4.0	13.00	140.9188	158.1106	90.0	47.0	86.0	49.0	5.9	2.7	0.33	2.6	0.59	3.0	0.07	2.4

Tablo 21 ve Tablo 25 karşılaştırıldığında pülp yoğunluğunun %10 ve pH'ın da 13 olması halinde yapılan flotasyonlarda daha iyi ayırma işlemin yapıldığı görülmektedir.

#### 4.2.1. Konsantrede Bulunan Elementlerin Hidrometalurjik İşlemlerle Ayrılmaları

Selektif flotasyonda konsantre faza geçen Mo, Cu, Zn Pb ayrılması için bir takım hidrometalurjik işlemler uygulanmıştır. Bu amaçla, örnekte bulunan büyük bir kısmının sülfür ve oksit yapısında oldukları göz önüne alınarak, belli bir sırayı izleyen yöntemlerin uygulanması yoluna gidilmiştir. Bunun için, birinci aşamada Pb'nun örnekten ayrılması düşünülmüştür.

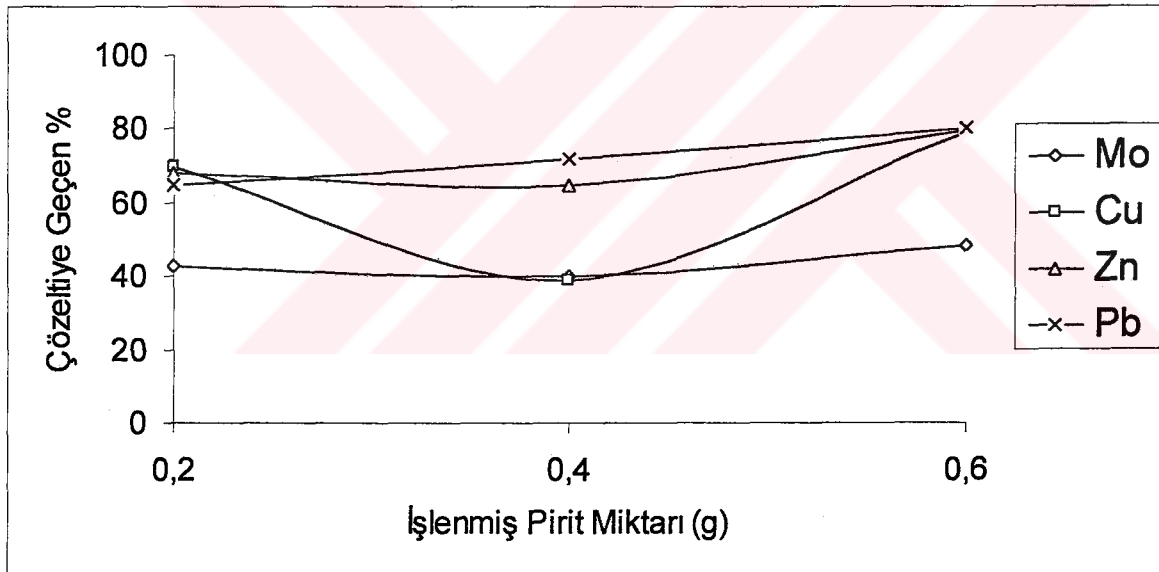
#### 4.2.2. Konsantrede Pb'nun Ayrılması

Kurşunun örnekten ayrılmasında sülfürleme sonunda örnekte bulunan kurşunun, kurşun sülfüre (PbS) dönüştüğü düşüncesi ile örnek, 600 °C'de kavurma işlemine tabi tutulmuştur. Kavurma işlemi, konsantre ile işlenmiş pirit karışımı şeklinde yapılmıştır. Yapılan bu deneyler sonucunda elde edilen örnekler su ile işleme sokularak çözeltilmeye geçen iyonların analizleri yapılmış ve elde edilen değerler Tablo 26'da verilmiştir.

Tablo 26 Konsantre ve İşlenmiş Pirit Karışımlarının 600 °C'de Kavurulmaları Sonucu Çözelti Ortamına Geçen Madde Miktarları

Kavurma Süresi Saat	İşlenmiş Pirit Miktarı (g)	Konsantre Miktarı (g)	Çözeltiye Geçen %			
			Mo	Cu	Zn	Pb
5	0.2	10.1626	42.60	69.90	68.00	35.10
5	0.4	10.0670	40.20	39.28	65.00	28.20
5	0.6	10.0524	48.12	79.00	79.40	20.02

Tablo 26 incelendiğinde işlenmiş piritle kavurmanın istenilen sonucu vermediği anlaşıldığından, bundan sonraki işlemlerde konsantrenin kavrulması ve daha sonra  $H_2SO_4$  ile reaksiyona sokularak çalışmalar sürdürülmüştür.



Şekil 8 Konsantre ve İşlenmiş Pirit Karışımlarının 600 °C'de Kavurulmaları Sonucu Çözelti Ortamına Geçen Madde Miktarları

#### 4.2.3. Konsantrenin Kavrulması ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile Reaksiyonu Sonucu Mo, Cu ve Zn'nun Çözeltiye Alınma Koşullarının İncelenmesi

DeneySEL çalışmaların bu aşamasında selektif flotasyonda elde edilen konsantrenin kavrulması ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile liç edilerek molibden yanında bakır ve çinkonun çözeltiye alınması, kurşunun ise artıkta kalmasını sağlamak amacıyla bir dizi deney yapılmıştır. Deneylerde sıcaklık, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> miktarı ve kavurma süresi gibi parametreler araştırılmıştır. Bu deneylerde 100 g'lık örneklerle çalışılmış ve elde edilen değerler Tablo 27'de verilmiştir.

Optimum kavurma süresi ve sıcaklığının tespiti için yapılan çalışmalar aşağıdaki Tabloda verilmiştir.

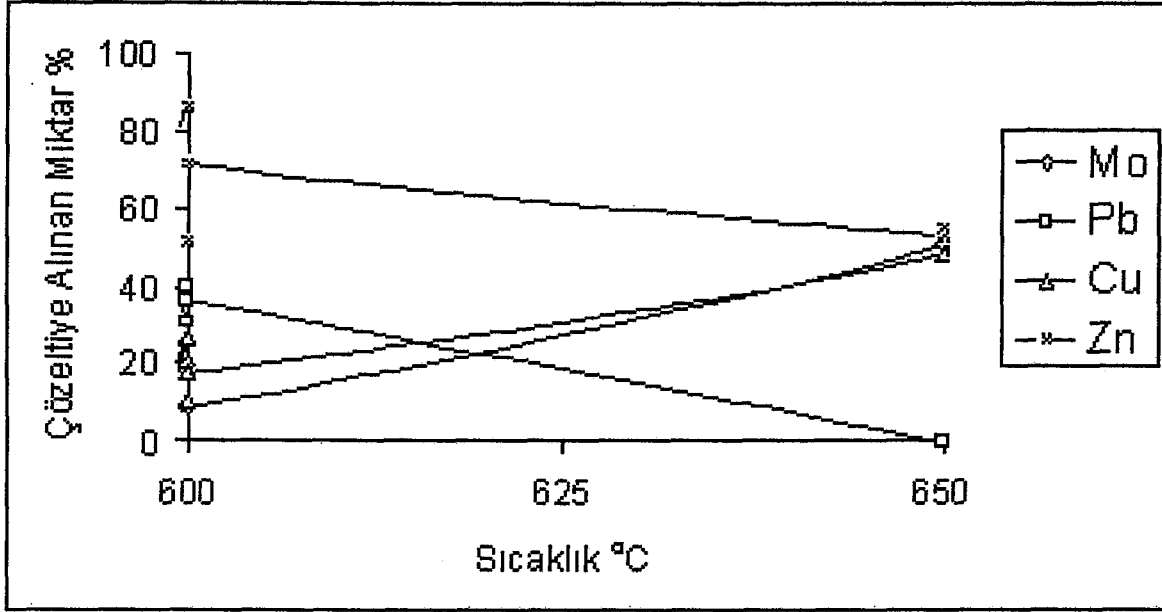
Sıcaklık °C	600	600	600	650	650
Kavurma Süresi (Saat)	3	3	3	5	5

Tablo 27 Kavrulma Sonucu Elde Edilen Örneğin

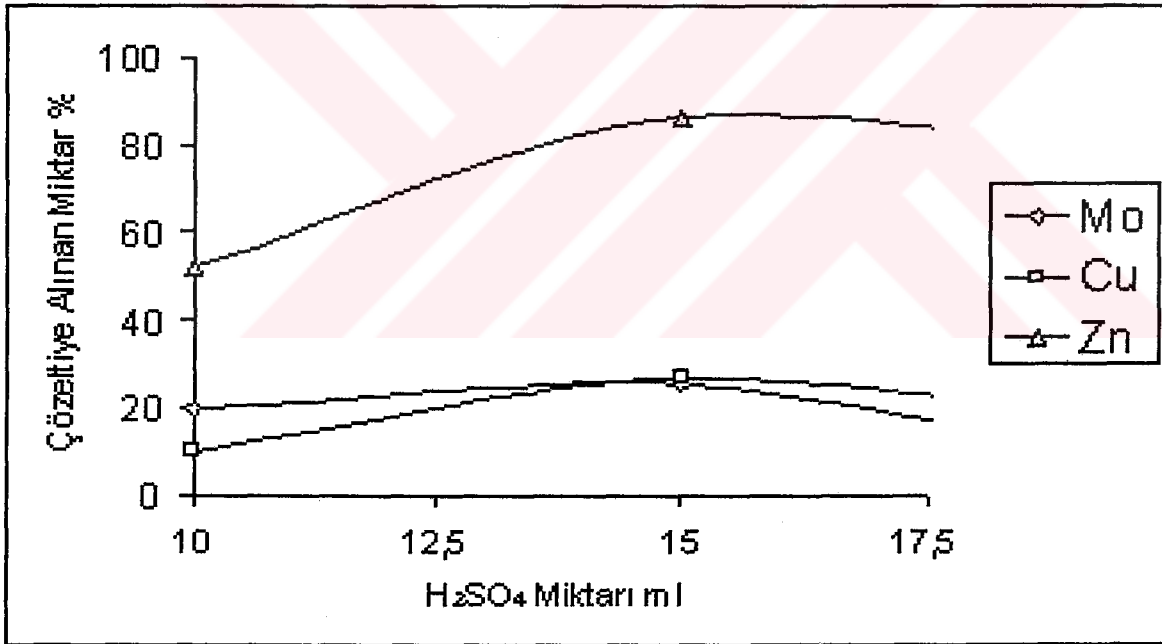
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Reaksiyonu İle Çözeltiye Geçen İyonların Miktarları

Sıcaklık °C	Kavurma Süresi (Saat)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Miktarı ml	Çözeltiye Geçen %				Artıkta Kalan %			
			Mo	Pb	Cu	Zn	Mo	Pb	Cu	Zn
600	3	10	19.7	40.0	10.0	52.0	80.3	60.0	90.0	48.0
600	3	15	25.5	30.5	26.7	86.5	74.5	69.5	73.3	13.5
600	3	20	8.6	36.2	17.5	72.0	91.4	63.8	82.5	28.0
650	5	15	51.0	-	49.0	53.6	49.0	100.0	51.0	46.4
650	5	17.5	72.0	-	77.7	55.4	28.0	100	22.3	44.6

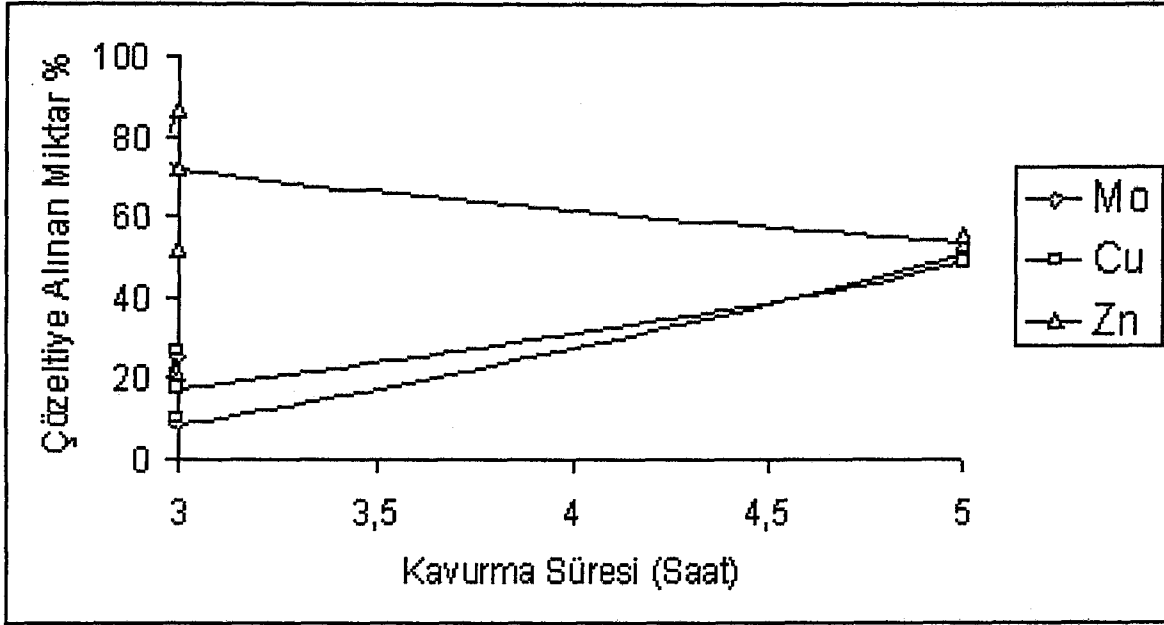
Bu deneylerde, kavrulmuş örnekler 15 M'lık H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile bir saatlik sürelerle 225 °C'de bir otoklavda işleme sokulmuştur. İşlem sonucu elde edilen örnekler su ile işleme sokularak çözeltiye geçen iyonların miktarları belirlenmiştir.



Şekil 9 Sıcaklık Parametresinin İncelenmesi İle Elde Edilen Değerler



Şekil 10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Miktarına Bağlı Olarak Elde Edilen Değerler



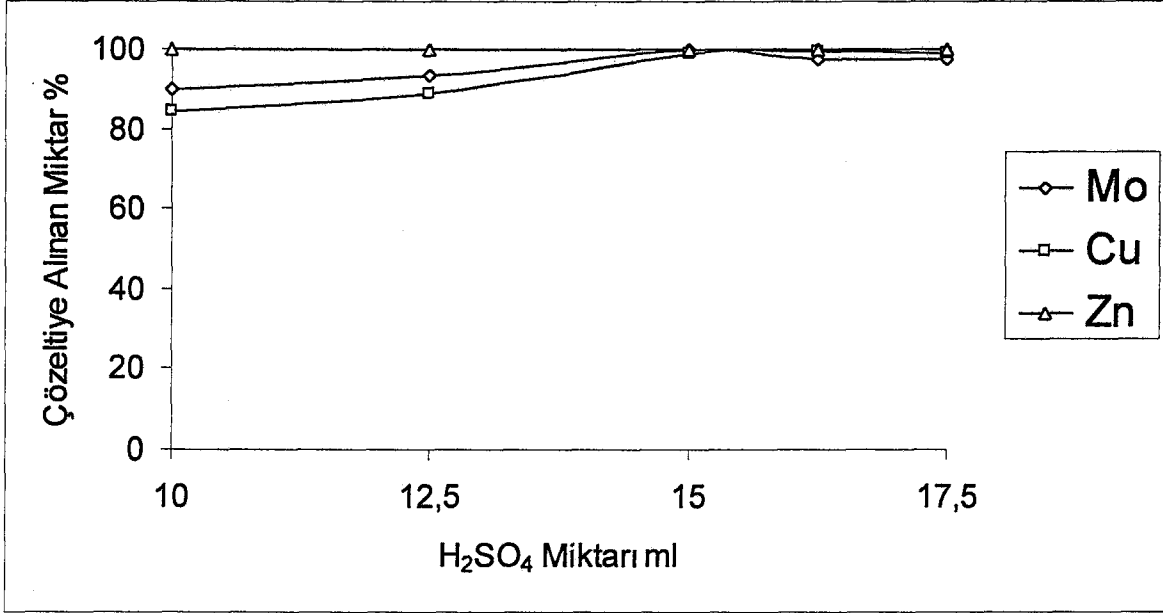
Şekil 11 Kavurma Süresine Bağlı Olarak Elde Edilen Değerler

Elde edilen bu değerler sonucunda sürenin 5 saat ve sıcaklığın 650 °C olduğu nokta optimum nokta olarak kabul edilmiştir. Elde edilen bu optimum noktada liç için kullanılacak H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> miktarının belirlenmesi için bir dizi deney yapılmıştır. Bu deneylerde 50 g'lık örnekler ile çalışılmıştır. Liç işleminden sonra elde edilen çözeltilerin pH'ı ölçülmüş ve elde edilen değerler Tablo 28'de verilmiştir.

Tablo 28 15 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> İle Yapılan İşlem Sonucu çözeltilere Alınan İyonların Miktarı

Sıcaklık °C	Kavurma Süresi (Saat)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Miktarı ml	pH	Çözeltiye Geçen %				Artıkta Kalan %			
				Mo	Pb	Cu	Zn	Mo	Pb	Cu	Zn
650	5	10	2.02	90.0	-	84.5	100	10	100	15.5	-
650	5	12.5	1.14	93.3	-	89.0	100	6.7	100	11.0	-
650	5	15	1.18	99.8	-	98.8	100	0.2	100	1.2	-
650	5	16.25	1.15	100	-	99.4	100	-	100	0.6	-
650	5	17.5	1.17	97.7	-	99.1	100	2.3	100	0.9	-





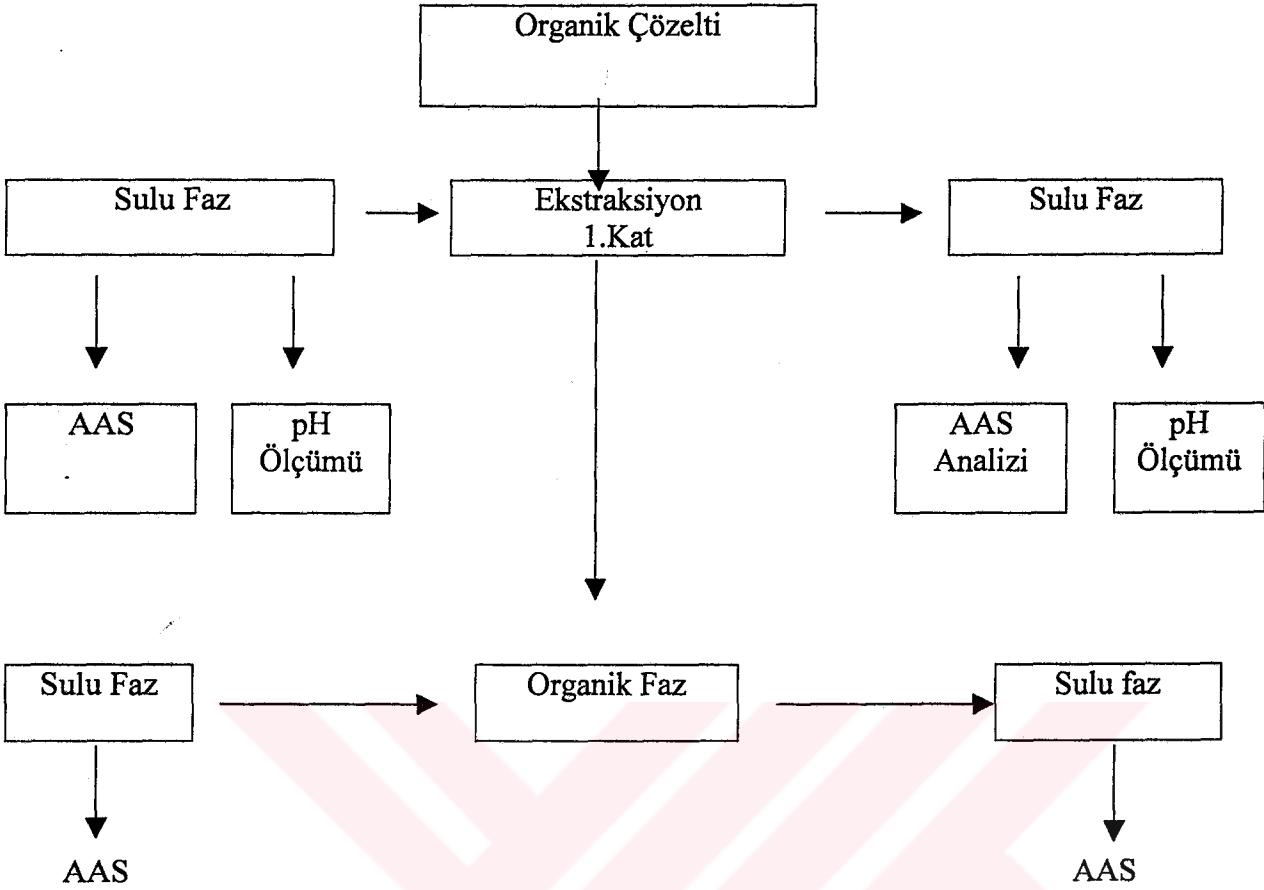
**Şekil 12** Liç İşleminde Kullanılacak H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (15 M) Miktarına Bağlı Olarak Çözeltiye Alınan İyonların Miktarı

Tablo 28 incelendiğinde 650 °C’de 5 saatlik sürelerle kavrulmuş örneklerin 16.25 ml 15 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / 50 g örnek miktarlarıyla yapılan çalışma sonucu iyonların çözeltiye alınmaları bakımından en uygun koşul olduğu görülmektedir.

#### 4.3.1. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu İle Çözeltiden Molibdenin Ayrılması

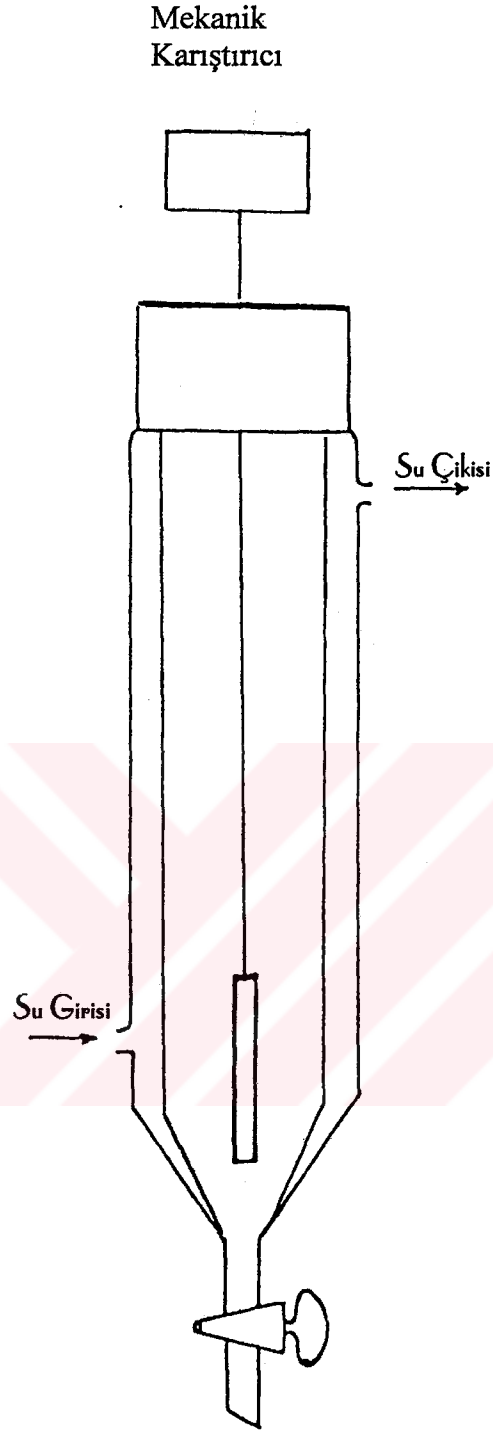
Çalışmanın bu aşamasında çözelti ortamına alınan molibden, bakır ve çinkonun sıvı-sıvı ekstraksiyonu yöntemi ile birbirinden ayrılmasını kapsayan çalışmalar oluşturmaktadır. Bunun için ekstraktan olarak seçilen alamine 336 ile bir seri ekstraksiyon deneyleri yapılmıştır. Ekstraksiyon deneylerinin tümü iki katlı ekstraksiyon şeklinde yapılmıştır. Yapılan bu deneysel çalışmalar bu konu ile ilgili daha önce tespit edilmiş koşullar göz önüne alınarak sürdürülmüştür (30).

Ekstraksiyon deneylerinde 30 ml çözeltilerle çalışılmıştır. Ekstraksiyon işleminin genel akım şeması şekil 13’te verilmiştir.



**Şekil 13** Ekstraksiyon işleminin genel akım şeması

Ekstraksiyon çalışmaları 100 ml hacminde ceketli bir cam ekstraktör sisteminde gerçekleştirilmiştir. Deneylerin yapıldığı sistem şekil 14'te verilmiştir.



**Şekil 14** Ekstraksiyon işlemlerin yapıldığı ekstraktör

Bütün deneylerde sıcaklık, süre ve karıştırma hızı sabit tutularak ekstraksiyon işlemi yapılmıştır. Ekstraksiyon işleminde kullanılan organik reaktifler aşağıda verildiği gibi hazırlanmış ve kullanılmıştır.

## Ekstraksiyonda kullanılan Organik reaktifler

Ekstraktan olarak alamine 336 (Tri-n-octylamine), çözücü olarak kerosene ve üçüncü faz oluşumunu engellemek için de n-nonanol kullanılmıştır. Bu karışımda hacimce; %10 Alamine 336, %80 Kerosene, %10 n-Nonanol'dan oluşan karışım kullanılmıştır.

### Ekstraksiyon Koşulları :

Organik Çözelti	: 20 ml
Sulu Çözelti	: 30 ml
Ekstraksiyon Sıcaklığı	: 25 °C
Ekstraksiyon Süresi	: 5 dak.
Karıştırma Hızı	: 1500 rpm

Ekstraksiyon işleminde, sabit sıcaklık termostatlı ısıtıcı ile, karıştırma işlemleri de mekanik karıştırıcı kullanılarak yapılmıştır.

Deneyler sonucunda çözeltinin analizi yapıldığında bakır ve çinkonun alamine 336 ile organik faza geçmezken molibdenin yüksek ekstraksiyon verimleri ile organik faza taşındığı görülmüştür. Ekstraksiyon işlemi sonucunda tek katlı ekstraksiyonla molibdenin % 95 kadarı iki katlı ekstraksiyonla % 98.7'sinin organik faza geçtiği görülmüştür. Molibdenin organik fazdan ayrılması için ilk önce 1 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 'tan yararlanılmıştır. Organik çözücüye 1 M 20 ml  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  eklenmiş, bir gece bekletilmiştir. Sulu faza geçen molibden analiz edilmiştir. Analiz sonucunda Molibdenin bir katlı ekstraksiyonla % 91.17'sinin, iki katlı ekstraksiyonda ise geriye kalanın % 38.92'sinin alındığı, bir ve iki katlı ekstraksiyon sonucu toplam % 94.86'sının alındığı anlaşılmıştır. Geriye kalan çözeltinin analizi yapıldığında molibdenin %1 kadarının kaldığı görülmüştür. Bu da, organik faza geçen molibdenin tamamının  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ile alınmadığını göstermektedir. Bundan sonraki çalışmalarda molibdenin organik fazdan ayrılması için  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 'den yararlanılarak işlemler yapılmıştır. Bundan başka molibdenin ana çözeltiden ekstraksiyonu için çalışmalar birkaç kez tekrarlanarak sürdürüldü.

Bununla ilgili olarak ekstraksiyona başlamadan önce çözeltide bulunan molibden, bakır ve çinko konsantrasyonları ve her aşamadaki ekstraksiyon sonucu sulu çözeltide

kalan elementlerin analizleri yapılmıştır. Yapılan ekstraksiyonlar sonucunda AAS ile yapılan analiz sonuçları Tablo 29'da verilmiştir

Tablo 29 Alamine 336 İle Yapılan Ekstraksiyon Değerleri

Element	Bir Katlı Ekstraksiyon		İki Katlı Ekstraksiyon		Bir ve İki Katlı Ekstraksiyonda Toplam Organik Faza Geçen (%)
	Sulu Fazda Kalan (%)	Organik Faza Geçen (%)	Sulu Fazda Kalan (%)	Organik Faza Geçen (%)	
Mo	5,0	95,0	26,0	74,0	98,6
Cu	100,0	-	100,0	-	-
Zn	100,0	-	100,0	-	-

Tablo 29 incelendiğinde bakır ve çinko alamine 336 ile organik faza geçmezken, molibdenin yüksek ekstraksiyon verimleri ile organik faza taşındığı görülmektedir. Kavrulmuş örneğin  $H_2SO_4$  ile otoklav ortamında çözeltiye alınan molibdenin bu şekilde organik faza taşınması, molibdenin molibdat şeklinde çözeltiye geçtiğini kanıtlamaktadır.

Bu şekilde ekstraksiyon işlemi sonucunda tek katlı ekstraksiyonla %95 kadarı, iki katlı ekstraksiyonla çözültide geriye kalan %74 kadarının, bir ve iki katlı ekstraksiyonun toplamında %98.6'sının organik faza taşındığı görülmektedir.

Böylece iki katlı ekstraksiyonla çözültideki molibdenin yaklaşık tamamının organik faza alındığı varsayılarak, elde edilen organik fazdaki molibdenin organik fazdan ayrılması için pH'ı 9.2 olan  $(NH_4)_2S$ 'den yararlanılmıştır. Bunun için molibden içeren organik faz 65 mL  $(NH_4)_2S$  çözeltisi ile işleme sokulmuş bir süre bekletildikten sonra organik fazdaki molibden koyu kahve renkli  $MoS_3$  bileşiğine dönüşerek organik fazdan ayrılmıştır. Çöken  $MoS_3$  çözümlenilerek analiz edilmiştir.

Bu yöntem ilk kez bu çalışmada uygulandığından  $(NH_4)_2S$  ile işlem sonucunda geriye kalan organik fazın tekrar ekstraksiyon işleminde kullanılmasıyla ekstraksiyon veriminin ne şekilde değişeceğine dair çalışmalar yapılmıştır.

Bu çalışmalar taze çözültüler alınarak organik faz 0,1 M  $H_2SO_4$  çözeltisi ile temizlendikten sonra tekrar tekrar kullanılmıştır. Bununla ilgili analiz sonuçları şu şekilde belirlenmiştir. 1.  $(NH_4)_2S$  işlemi ile  $MoS_3$  ayrıldıktan sonra analizi yapılmış, molibdenin %98.1'inin organik faza geçtiği görülmüştür. Aynı yolu izleyerek 2. kez organik faz

ekstraksiyon için kullanıldığında molibdenin %97.5'inin, 3. kez %97.2'sinin, 4. kez ise %97.1'i kadarının organik faza taşındığı saptanmıştır. Her  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  işleminin sonunda elde edilen organik fazın tekrar ekstraksiyonda kullanılması ile elde edilen sonuçların verimi nasıl etkilediği Tablo 30, 31, 32, 33'te verilmiştir.

Tablo 30 Yeni Hazırlanmış Organik Çözelti İle Yapılan Ekstraksiyon Sonucu Elde Edilen Değerler

Element	Bir Katlı Ekstraksiyon		İki Katlı Ekstraksiyon		Bir ve İki Katlı Ekstraksiyonda Toplam Organik Faza Geçen (%)
	Sulu Fazda Kalan (%)	Organik Faza Geçen (%)	Sulu Fazda Kalan (%)	Organik Faza Geçen (%)	
Mo	11.8	88.2	16.0	84.0	98.1
Cu	100.0	-	100.0	-	-
Zn	100.0	-	100.0	-	-

Tablo 31 II. Defa Organik Fazın Kullanılması İle Yapılan Ekstraksiyon Sonucu Elde Edilen Değerler

Element	Bir Katlı Ekstraksiyon		İki Katlı Ekstraksiyon		Bir ve İki Katlı Ekstraksiyonda Toplam Organik Faza Geçen (%)
	Sulu Fazda Kalan (%)	Organik Faza Geçen (%)	Sulu Fazda Kalan (%)	Organik Faza Geçen (%)	
Mo	9.3	90.7	26.8	73.2	97.5
Cu	100.0	-	100.0	-	-
Zn	100.0	-	100.0	-	-

Tablo 32 III. Defa Organik Fazın Kullanılması İle Yapılan Ekstraksiyon Sonucu Elde Edilen Değerler

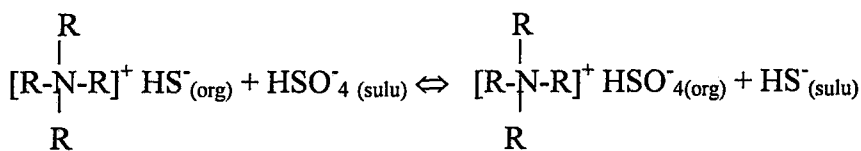
Element	Bir Katlı Ekstraksiyon		İki Katlı Ekstraksiyon		Bir ve İki Katlı Ekstraksiyonda Toplam Organik Faza Geçen (%)
	Sulu Fazda Kalan (%)	Organik Faza Geçen (%)	Sulu Fazda Kalan (%)	Organik Faza Geçen (%)	
Mo	10.6	89.4	26.8	73.2	97.2
Cu	100.0	-	100.0	-	-
Zn	100.0	-	100.0	-	-

Tablo 33 IV. Defa Organik Fazın Kullanılması İle Yapılan Ekstraksiyon Sonucu Elde Edilen Değerler

Element	Bir Katlı Ekstraksiyon		İki Katlı Ekstraksiyon		Bir ve İki Katlı Ekstraksiyonda Toplam Organik Faza Geçen (%)
	Sulu Fazda Kalan (%)	Organik Faza Geçen (%)	Sulu Fazda Kalan (%)	Organik Faza Geçen (%)	
Mo	11.3	88.7	25.3	74.7	97.1
Cu	100.0	-	100.0	-	-
Zn	100.0	-	100.0	-	-

Tablolardan da görüldüğü gibi ekstraksiyon işleminden sonra molibdenin organik fazdan MoS<sub>3</sub> şeklinde ayrılması sonucu geriye kalan organik fazın 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi ile yıkanarak tekrar ekstraksiyonda kullanılmasıyla verimin pek etkilenmediği anlaşılmaktadır. Bu da organik fazın eluasyon sonucu 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi ile yıkanarak tekrar ekstraksiyon işleminde kullanılabilceğini göstermektedir.

Burada oluşan reaksiyon aşağıda belirtildiği şekilde meydana gelmektedir.



Bu denge reaksiyonundan da anlaşıldığı gibi  $\text{HSO}_4^-$  iyonunun konsantrasyonuna bağlı olarak denge etkili bir şekilde sağa kaydırılabilir.

#### 4.2.2. Fluorit Flotasyonu

Kollektif flotasyonla bastırılarak artıktaki bırakılan fluoritin yapılan analizinde %14.4.F ve %29.6  $\text{CaF}_2$  içerdiği tespit edilmiştir. Bu örneğin ikinci defa flotasyonu yapılarak konsantre hale getirilmesi bu aşamada gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada bir optimum nokta elde etmek için, kollektör, pH, canlandırıcı ve bastırıcı parametreleri üzerinde çalışılmıştır. Elde edilen konsantrasyonlar analiz edilerek Tablo 34'te verilmiştir.

Tablo 34 II. Defa Yapılan Flotasyon Sonucu Elde Edilen Değerler

Flot. Süre (dk)	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ Canlandırıcı (mL)	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$ Bastırıcı (mL)	Na oleat Topla. (mL)	Flot. Yap. Çözl. pH'ı	Kons. (g)	Artık (g)	Flotasyon Verimi % F	Artıktaki Kalan % F	Konsantrasyonda Bulunan %	
									F	$\text{CaF}_2$
1.0	1.0	1.0	1.0	7.5	24.7703	74.4915	78.0	22.0	37.0	77.3
1.0	1.0	1.0	1.0	8.0	16.8146	82.4825	44.4	55.6	31.3	64.6
1.10	1.0	1.0	1.0	8.5	19.2019	80.5285	53.2	42.8	32.96	67.7
1.20	1.0	1.0	1.0	9.0	24.3934	75.0275	71.3	28.7	35.8	71.4

Elde edilen bu değerler istenilen düzeyde olmadığı, ancak pH=7.5'ta iyi bir değer elde edilmesi pH parametresi için bir ön bilgi oluşturmuştur. Aynı pH'ta  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  kullanılmadan bir deneyin yapılması düşünülmüş ve elde edilen değerler Tablo 35'te verilmiştir.



Tablo 35 Bastırıcı Ortamında Yapılan Flotasyon İle Elde Edilen Değerler

Flot. Süre (dk)	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (mL)	Na oleat (mL)	Flot. Yap. Çözl. pH'ı	Kons. (g)	Artık (g)	Flotasyon Verimi % F	Artıkta Kalan % F	Konsantrede Bulunan %	
								F	CaF <sub>2</sub>
1.50	1.0	1.0	7.50	29.0371	70.4047	94.0	6.0	39.0	79.1

Tablo.35'te görüldüğü gibi verim konsantre bakımından iyi sonuçlar olmasına rağmen daha iyi değerlerin elde edilmesi düşünülmüş ve bunun için bir dizi deney yapılmıştır. Bu deneylerde Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> miktarı sabit tutulmuş Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> ve Na oleat miktarları değiştirilmiştir. Bu deneyler sonucunda elde edilen değerler Tablo 36'da verilmiştir.

Tablo 36 Canlandırıcı Sabit Tutularak Bastırıcı ve Kollektör Miktarına

Bağlı Olarak Yapılan Flotasyon Sonucu Elde Edilen Değerler

Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> Na oleat (mL)	Flot. Süre (dk)	Flotasyonun Yapıldığı Çözeltinin pH'ı	Konsantre (g)	Artık (g)	Flotasyon Verimi % F	Artıkta Kalan % F	Konsantrede Bulunan %	
							F	CaF <sub>2</sub>
1 1 2	2.0	7.50	32.3964	66.4819	95.0	5.0	35.0	72.0
1 1 1.5	1.5	8.0	15.7694	83.5668	48.0	52.0	36.0	74.0
1 1 2	2.0	8.0	35.6156	63.7641	94.5	5.5	32.0	65.0
1 0.5 1	1.45	7.5	23.5178	76.9050	73.4	26.6	37.0	76.3
1 0.5 1	2.0	8.0	30.2320	68.9610	94.0	6.0	37.0	76.0

Yapılan bu deneyler sonucunda pH'ın 7.5 ile 8.0 arasında istenilen değerlerin elde edilebileceği sonucuna varılmıştır. Bu pH'larda  $Al_2(SO_4)_3$  kullanılmadan  $Na_2SiO_3$  ve Na oleat miktarları değiştirilerek bir dizi deney yapılmış ve elde edilen derler Tablo 37'de verilmiştir.

Tablo 37 Bastırıcı ve Kollektör Miktarına Bağlı Olarak Yapılan Flotasyon Sonucu Elde Edilen Değerler

$Na_2SiO_3$ Na oleat (mL)	Flot. Süre (dk)	Flotasyonun Yapıldığı Çözeltinin pH'ı	Konsantre (g)	Artık (g)	Flotasyon Verimi % F	Artıkta Kalan % F	Konsantrede Bulunan %	
							F	$CaF_2$
1.0 2.0	1.40	7.5	63.2841	36.5159	99.7	0.3	18.8	38.5
1.25 1.50	1.40	8.0	58.7546	41.1199	93.3	6.7	19.0	39.0
1.50 1.50	1.40	8.0	64.8900	34.0053	95.0	5.0	17.5	36.0
1.0 2.0	1.40	8.0	54.2632	44.7257	97.0	3.0	21.3	44.0

Tablo 37'den de görüldüğü gibi elde edilen değerler istenilen düzeyde olmadığı için 1 ml  $Na_2SiO_3$  ve 2 ml Na oleat kullanılarak pH=7.5'ta elde edilen konsantrenin aynı koşullarda  $Na_2SiO_3$  miktarı değiştirilerek tekrar flotasyonu düşünülmüştür. Flotasyonu sonucu elde edilen değerler Tablo 38'de verilmiştir.

Tablo 38 Bastırıcı Miktarına Bağlı olarak yapılan flotasyon sonucu Elde Edilen Değerler

Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Flot. Süre (dk)	Flotasyonun Yapıldığı Çözeltinin pH'ı	Konsantre (g)	Artık (g)	Flotasyon Verimi % F	Artıkta Kalan % F	Konsantride Bulunan %	
							F	CaF <sub>2</sub>
2.0	1.10	7.5	42.0927	57.02	98.0	2.0	28.0	57.0
3.0	1.05	7.5	18.9808	80.0920	58.0	42.0	36.5	75.0
2.25	1.10	7.5	48.1320	51.0568	83.0	17.0	21.0	42.0
2..5	1.10	7.5	23.0630	76.4370	75.0	25.0	38.4	79.0
2.75	1.10	7.5	22.0628	77.6372	66.0	34.0	35.6	73.2

Tablo 38'de de görüldüğü gibi tekrar 2.5 mL Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> kullanılması ile % 79 CaF<sub>2</sub>'lü konsantreler elde edilmiştir. Flouirit flotasyonu için bu noktanın optimum nokta olarak kabul edilebileceği sonucuna varılmıştır.

## 5. SONUÇ ve TARTIŞMA

Bu araştırmada Elazığ-Keban-Karamağaradere Bölgesinden temin edilen flourit cevherinde değerli elementlerin kazanılması için yapılan çalışmaların sonuçları aşağıda verilen hususların değerlendirilmesi şeklinde sıralanabilir.

Orijinal örnek (-100 mesh) kadar öğütüldü ve analizi yapıldı. Örneğin analizi sonucu Cu, Pb, Zn, Mo ve F sırasıyla ortalama % 0,05, % 1,20, % 1,12, % 1,08 ve % 12.00 olarak saptanmıştır. Örnek hiçbir işleme tabi tutulmadan flotasyonu yapıldı. Sülfürlemeden yapılan flotasyonda ise pH=7.5'te Mo, Pb ve Cu sırasıyla %96, %91.4, %82.4 verimle elde edilirken, tenörleri %4.3, %2.3 ve %0.11 olmuştur. Ayrıca flouritin %17 kadar yüzmüştür. Flotasyon sonucunda yapılan analizler göz önüne alındığında zenginleşmenin ve flouritin bastırılmasının istenilen düzeyde olmadığı görülmüştür. Bu nedenle istenilen zenginleşmenin olması için örneğin sülfürleme ile olabileceği düşünülmüştür. Farklı miktarda H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub>O buharı kullanılarak bir dizi deney yapılmıştır.. Sülfürleme sonucunda en iyi sülfürlemenin 12.44 g H<sub>2</sub>S ve 65 g H<sub>2</sub>O buharı (4.1.3. sülfürleme) kullanılması ve pH'ın 7.5 olduğu koşulların uygun olduğu tespit edilmiştir. Bu koşullarda Mo, Pb, Co ve Zn sırasıyla %100, %95.9, %95.0 ve %85.8 verimle ve tenör bakımından %5.4, %3.6, %0.19 ve %2.8 olarak tespit edilmiştir. Bu deneyler sonucunda uygun sülfürleme ve pH koşulları belirlenmiştir. Bu koşullarda elde edilen değerler sülfürlemeden flotasyonu yapılan örneğin sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Bunun sonucunda sülfürlemenin zenginleştirmede etkili olduğu sonucuna varılmıştır.

Aynı koşullarda örneğin pülp yoğunluğunun flotasyonu sonucu bulunan değerler incelendiğinde flotasyon veriminde büyük bir fark olmadığı görülmüştür. Özellikle %30 katı/sıvı ile çalışıldığında bütün elementlerin hem flotasyon verimi hem de konsantre yüzdesi bakımından uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Uygun sülfürleme koşullarında elde edilen değerlerin istenilen düzeyde olmasına rağmen özellikle bakır ve çinkonun verimini artırmak için canlandırıcı ve bastırıcı etkisi araştırılmıştır. Yapılan deneyler sonucundan molibden veriminde düşük oranda bir azalma görülmüşse de diğer elementlerin veriminde önemli oranda bir artışın olduğu görülmüştür. Canlandırıcı 30 mg CuSO<sub>4</sub> ve bastırıcı olarak 1 ml Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> kullanılmasıyla elde edilen değerlerin uygun olduğu analizler sonucunda tespit edilmiştir. Bu koşullarda Mo, Pb, Cu ve Zn sırasıyla %97.3, %93, %98 ve %95.2 verimle, tenör bakımından %4.2, %3.8, %0.31 ve %2.6 olduğu saptanmıştır. Bu noktada flouritin %94'ü bastırılmıştır.

Bu sonuçlar, hem sülfürlemenin hem de bastırıcı ve canlandırıcının zenginleştirme üzerinde etkisi olduğunu göstermiştir.

Kollektif flotasyonda elde edilen konsantreleri molibden, bakır bakımından yüksek tenörlü hale getirmek, kurşun çinkoyu bastırmak için konsantreler selektif flotasyona tabi tutulmuştur. Selektif flotasyonda pH parametresi incelenmiş ve en uygun pH'nın 13 olduğu tespit edilmiştir. Ancak verimin yeterli olmaması nedeniyle numunenin tekrar sülfürlenmesi düşünülmüştür. Yapılan sülfürlemelerde 500 g örnek 0.96 g H<sub>2</sub>S ve 5 g H<sub>2</sub>O buharının uygun sülfürleme koşulu olduğu tespit edilmiştir. Bu koşullarda yapılan flotasyonda Mo, Pb, Cu ve Zn sırasıyla %98, %12.6, %94 ve %22.5 verimle, tenörü %9.8, %1.8, %0.57 ve %2.7 olduğu saptanmıştır.

Selektif flotasyon sonucunda elde edilen konsantreler kavurmaya tabi tutulmuştur. Kavurma işleminde sıcaklık ve süre parametreleri incelenmiş ve en uygun koşulların sıcaklığın 650 °C ve sürenin 5 saat olduğu sonucuna varılmıştır. Kavrulan konsantreler 15 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile otoklav ortamında 225 °C ve 1 saat süre ile liç edilmiş, liç edilen numunede bulunan Mo, Cu, Zn'nun çözeltilmeye geçtiği, kurşunun ise PbSO<sub>4</sub> halinde artıktaki kaldığı analizler sonucunda tespit edilmiştir. Sıcaklığın 650 °C, sürenin 5 saat olduğu koşullarda; 50 g örnek/16.25 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile liç işlemi sonucunda Mo, Cu ve Zn'un sırasıyla %100, %99.4 ve %100 çözeltilmeye geçtiği kurşunun ise artıktaki kaldığı görülmüştür.

Çözeltilmeye alınan molibden, bakır ve çinkodan molibdenin ayrılması için sıvı-sıvı ekstraksiyonundan yararlanılmıştır. Sıvı-sıvı ekstraksiyonunda ekstraktant olarak alamin 336 (Tri-n-octylamine), çözücü olarak kerosen ve üçüncü faz oluşumunu engellemek için de n-nonanol kullanılmıştır. Yapılan ekstraksiyon sonucunda bir katlı ekstraksiyonda organik faza molibdenin %95'i geçerken bakır ve çinkonun tamamının su fazında kaldığı tespit edilmiştir. İki katlı ekstraksiyonda ise çözeltide geriye kalan molibdenin %74'ünün organik faza geçtiğinin, bir ve iki katlı ekstraksiyonun toplamında ise molibdenin %98.6'ısının organik faza geçtiği tespit edilmiştir. İki katlı ekstraksiyonla çözeltideki molibdenin tamamına yakınının organik faza alındığı görülmüştür. Organik fazdaki molibdenin organik fazdan ayrılması için pH'ı 9.2 olan (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S'den yararlanılmıştır. Molibden içeren organik faz (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S çözeltisi ile işleme sokulmuş, bir süre bekletildikten sonra organik fazdaki molibden koyu kahve renkli MoS<sub>3</sub> bileşiğine dönüşerek organik fazdan ayrılmıştır. Ekstraksiyonda kullanılan organik faz 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile yıkandıktan sonra tekrar kullanıldığında verimin pek fazla etkilemediği sonucuna varılmıştır.

Kollektif flotasyonda artıka bırakılan flouritin yapılan analizinde %14.4 F ve %29.6  $\text{CaF}_2$  içerdiği tespit edilmiştir. Bu örneğin ikinci defa flotasyonu yapılarak konsantre hale getirilmesi bu aşamada gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada bir optimum nokta elde etmek için pH, canlandırıcı, bastırıcı ve kollektör parametreleri üzerinde çalışılmıştır. Yapılan deneylerde pH=7.5'in uygun olduğu tespit edilmiştir. Belirlenen bu pH'da yapılan deneylerde canlandırıcı, bastırıcı ve kollektörün kullanılmasıyla istenilen değerler elde edilememiştir. Daha sonra bastırıcı ve kollektör miktarları değiştirilerek bir dizi deney yapılmıştır. Bu deneylerde de istenilen sonuca ulaşılmamış ancak 1 ml  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ve 2 ml Na -Oleat kullanılarak pH=7.5'te elde edilen konsantrenin aynı koşullarda  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  miktarı değiştirilerek tekrar flotasyonu yapılmıştır. Flotasyon sonucunda 2.5 ml  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  kullanılmasıyla istenilen değere ulaşıldığı analizler sonucunda anlaşılmıştır. Bu noktada flourun flotasyon verimi %75 iken, konsantrede ise %38.4 F ve %79  $\text{CaF}_2$  olduğu saptanmıştır. Bu noktada elde edilen flour veriminde bir azalma görülse de F ve  $\text{CaF}_2$  konsantreleri bakımından yeterli sonucuna varılmıştır.

## KAYNAKLAR

1. Handbook of Chemistry and physics, The Chemical Rubber Company  
50 th. Edn,(ohio 1970)
2. Hurbat, Cornelius S., "Dana's Manual of Minerology", 15 th.edn. ( New York: John Wiley and Sons Inc. 1942), 216 p.
3. Flourine, USBM\_MCP\_20 Aug. 1978
4. Karabük Demir Çelik tarafından Maden Müh. Y.Müh. M. Remzi Solakoğlun'a hazırlattığı flourit raporu (30. 12. 1963)
5. Etibank Pazarlama Şb "Dünya Flourit Piyasa Analizi", raporu, Aralık 1973
6. DPT Metal Dışı Madenler Özel İhtisas Komisyonu Raporu (1977)
7. Çilingir Y., (1990), Metalik Cevherler ve Zenginleştirme Yöntemleri Maden Mühendisliği Bölümü D. E. Ü, İzmir,
8. Turan K., (1996), Siirt-Şirvan-Madenköy Piridik Bakır Cevherlerinin Flotasyonla Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, DEÜ
9. Cöcen İ., (1986), Ergani-Maden Bakırlı Pirit Cevheri ile Konverter Curufunun Optimal Flotasyon Şartlarının ve Kobalt Dağılımının Araştırılması, Doktora Tezi, DEÜ Fen Bilimleri Enstitüsü İzmir
10. Ekmekçi Z., (1995), Toplayıcısız Kalkopirit-Pirit Flotasyonunda Galvanik Etkileşmenin Rolü, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi
11. Çakın V., Murgul-Çakmakkaya Bakır Cevherinin Flotasyonu ve Tesis Tasarımı Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi
12. Kırkoğlu M.Sezai., (1992), Maden Yatakları İTÜ Meden Fakültesi
13. Sandell E. B., Chemical Analysis, Vol.3, 1958
14. Gündüz T., (1997), Yarı-Mikro Kalitatif Analiz Laboratuvar Kitabı, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi
15. Demir M., Demirci Ş:, Usanmaz A., (1997), Anorganik Kimya ve Uygulaması, İstanbul
16. Önal G:, Ateşok G., (1994), Cevher Hazırlama El Kitabı, İstanbul
17. Atak S., (1982) "Flotasyon İlkeleri Ve Uygulaması" ,İTÜ, Maden Fakültesi
18. Fuerstenau D. W. and Pradip., (1982), Adsorption of Frothers at Coal/Water Interfaces Colloids and Surfaces, 4, 229-243

19. Zimmerman R. E., (1979), Froth Flotation In Coal preparation, Part 10, 4 th. Ed; J.W.Leonard, Ed; The American Institute of Mining, Metalurgicall and Petroleum engineers, Inc; Newyork 75-105
20. Fuerstenau D. W., Rosenbaum J. M, Lavskowski J., (1983), Effect of Surface Functional Groups on the Flotation of Coal, Colloid and Surfaces, 8, 153-174
21. Engin Z., Cöcen İ., Semerkant O., (1989), Cevher Zenginleştirme, DEÜ
22. MTA 1980
23. Eigeles M. A., Marchenko V. B., Keznetsov L.M., (1966), “ Flotation Conditions as they influence the adherence of Absorbed oleic acid to Flourite ” 12 V. vyssh. uceb. zaved, met; Vol.9, 11-17
24. Uçar A., (1995), Doktora Tezi, Osman Gazi Üniversitesi
25. Queneau P. B., Hogsett R. F., (1989) Processing of Petroleum Coke for Recovery of Vanadium and Nickel, Hydrometallurgy, Vol. 22 , pp-3-24
26. Marin S., Cornejo S., Jara C., Duran N., (1996), Determination of trace Level Impurities in Uranium Compounds by ICP-AES after organic extraction. Fresenius J. Anal Chem. 355; 680-683
27. Behera P., Chakravortly V., (1993), Extraction of Mo(VI) by Aamina 310, Cyanex 310 and their Mixtures from HClO<sub>4</sub> acid solution. Indian Journal of Chemistry, Vol 32A, PP 823-826
28. Vogel A. I., (1971), A text book of quantitative inorganic analysis, 3 rd Edn (EIBS Longman, London), 903
29. Gündüz T., (1996), Kantitatif Analiz Laboratuvar Kitabı, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, Ankara
30. Coşar T., Ziyadanoğulları R., Separation of Mo, V and Ni by liquid-liquid Extraction , Turkish J. Chem. 22,379-386, 1998
- 31 Yushina T. I., Abramov A. A , .(1999), VII. Uluslararası Cevher Hazırlama Sempozyomu p. 65-69, İstanbul/Turkey
32. Radulovic D., Jovanovic V., Mikovic B., Krstovic P, (2001), IX. Balkan Mineral processing Congress p.271-273, İstanbul
33. Vogel A.I., (1971), A text book of quantitative inorganic analysis, 3 rd Edn (EIBS Longman, London), 356



## TABLO LİSTESİ

- Tablo 1 Türkiye'nin fluorit rezervleri
- Tablo 2. Türkiye'de bilinen fluorit cevheri yatakları
- Tablo 3. Bazı bakır mineralleri ve yapıları
- Tablo 4. Türkiye bakır ve piridik bakır rezervleri
- Tablo 5. Türkiye'de kompleks, bakır, çinko, kurşun rezervleri ( Cöcen 1985 )
- Tablo 6 Molibden, bakır, kurşun, çinko elementlerine ait çalışma koşulları
- Tablo 7. Orijinal numunenin flotasyonu sonucu elde edilen değerler
- Tablo 8. 4.1.1. Koşullarında yapılan sülfürleme sonucu elde edilen örneğin flotasyonu ile bulunan değerler
- Tablo 9. 4.1.2 .Koşullarında yapılan sülfürleme sonucu elde edilen örneğin flotasyonu ile bulunan değerler
- Tablo 10. 4.1.3. Koşullarında yapılan sülfürleme sonucu elde edilen örneğin flotasyonu ile bulunan değerler
- Tablo 11. 4.1.4. Koşullarında yapılan sülfürleme sonucu elde edilen örneğin flotasyonu ile bulunan değerler
- Tablo 12. 4.1.5. Koşullarında yapılan sülfürleme sonucu elde edilen örneğin flotasyonu ile bulunan değerler
- Tablo 13. 4.1.5. Koşullarında yapılan sülfürleme sonucu elde edilen örneğin pülp yoğunluğuna bağlı olarak yapılan flotasyon sonucu bulunan değerler
- Tablo 14. 4.1.6. Koşullarında yapılan sülfürleme sonucu elde edilen örneğin flotasyonu ile bulunan değerler
- Tablo 15. 4.1.3. Koşullarında yapılan sülfürleme sonucu elde edilen örneğin pülp yoğunluğuna bağlı olarak yapılan flotasyon sonucu bulunan değerler
- Tablo 16. 4.1.3. koşullarında sülfürleme sonucu elde edilen örneğin canlandırıcı kullanılarak ( $\text{CuSO}_4$ ) yapılan flotasyonda bulunan değerler
- Tablo 17. 4.1.3. Koşullarında sülfürleme sonucu elde edilen örneğin canlandırıcı ve bastırıcı kullanılarak yapılan flotasyonda bulunan değerler(pH=7.5)
- Tablo 18 Canlandırıcı ve bastırıcı kullanılarak örneğin pülp yoğunluğuna göre yapılan flotasyon sonucu elde edilen değerler (pH=7.5)
- Tablo 19 Selektif flotasyonda ph parametresi incelenerek elde edilen değerler
- Tablo 20 Selektif flotasyon sonucu bulunan değerler (-160 Mesh'te ve pH=13.00'te )

- Tablo 21 kolektif flotasyonda elde edilen konsantrenin tekrar sülfürlenmesi sonucu selektif flotasyonla bulunan değerler
- Tablo 22 Kolektif flotasyonda elde edilen konsantrenin tekrar sülfürlenmesi sonucu selektif flotasyonla bulunan değerler
- Tablo 23 4.1.7. Koşullarında –200 mesh boyutundaki örneğin flotasyonu ile elde edilen değerler
- Tablo 24 4.1.8. Koşullarında –200 mesh boyutundaki örneğin flotasyonu ile elde edilen değerler
- Tablo 25 Optimum noktada örneğin pülp yoğunluğuna bağlı olarak yapılan flotasyonu sonucu elde edilen değerler
- Tablo 26 Konsantre ve işlenmiş pirit karışımlarının 600 °C'de kavurulmaları sonucu çözelti ortamına geçen madde miktarları
- Tablo 27 Kavrulma Sonucu Elde Edilen Örneğin H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Reaksiyonu İle Çözeltiye Geçen İyonların Miktarları
- Tablo 28 15 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile yapılan işlem sonucu çözeltiye alınan iyonların miktarı
- Tablo 29 Alamine 336 ile yapılan ekstraksiyon değerleri
- Tablo 30 Yeni hazırlanmış organik çözelti ile yapılan ekstraksiyon sonucu elde edilen değerler
- Tablo 31 II. Defa organik fazın kullanılması ile yapılan ekstraksiyon sonucu elde edilen değerler
- Tablo 32 III. Defa organik fazın kullanılması ile yapılan ekstraksiyon sonucu elde edilen değerler
- Tablo 33 IV. Defa organik fazın kullanılması ile yapılan ekstraksiyon sonucu elde edilen değerler
- Tablo 34 II. Defa yapılan flotasyon sonucu elde edilen değerler
- Tablo 35 Bastırıcı ortamında yapılan flotasyon ile elde edilen değerler
- Tablo 36 Canlandırıcı sabit tutularak bastırıcı ve kollektör miktarına bağlı olarak yapılan flotasyon sonucu elde edilen değerler
- Tablo 37 Bastırıcı ve kollektör miktarına bağlı olarak yapılan flotasyon sonucu elde edilen değerler
- Tablo 38 Bastırıcı Miktarına Bağlı olarak yapılan flotasyon sonucu Elde Edilen Değerler

## ŞEKİL LİSTESİ

**Şekil 1.** Orijinal numunenin flotasyonu sonucu elde edilen değerler

**Şekil 2.** 4.1.3. Koşullarında yapılan sülfürleme sonucu elde edilen örneğin flotasyonu ile bulunan değerler

**Şekil 3** H<sub>2</sub>S Miktarına karşı flotasyon verimi

**Şekil 4** 4.1.3. Koşullarında sülfürleme sonucu elde edilen örneğin canlandırıcı ve bastırıcı kullanılarak yapılan flotasyonda bulunan değerler

**Şekil 5** Canlandırıcı kullanılarak örneğin pülp yoğunluğuna göre yapılan flotasyon sonucu elde edilen değerler

**Şekil 6.** Kolektif flotasyonda elde edilen konsantrenin tekrar sülfürlenmesi sonucu selektif flotasyonla bulunan değerler

**Şekil 7** Kolektif flotasyonda elde edilen konsantrenin tekrar sülfürlenmesi sonucu selektif flotasyonla bulunan değerler

**Şekil 8** konsantre ve işlenmiş pirit karışımlarının 600 °c'de kavurulmaları sonucu çözelti ortamına geçen madde miktarları

**Şekil 9** Sıcaklık parametresinin incelenmesi ile elde edilen değerler

**Şekil 10** H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Miktarına bağlı olarak elde edilen değerler

**Şekil 11** Kavurma süresine bağlı olarak elde edilen değerler

**Şekil 12** Liç işleminde kullanılacak H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (15 M) miktarına bağlı olarak çözeltiliye alınan iyonların miktarı

**Şekil 13** Ekstraksiyon işleminin genel akım şeması

**Şekil 14** Ekstraksiyon işlemlerinin yapıldığı ekstraktör

## ÖZGEÇMİŞ

01.09.1963 tarihinde Adıyaman Karıcık Köyünde doğdum. İlkokulu Karıcık Köyünde okudum. Ortaokul ve liseyi Muğla Turgut Reis Lisesi'nde okudum. 1981-1982 öğretim yılında girdiğim ÖSYM sınavlarında D.Ü. Eğitim Fakültesi Kimya Anabilim Dalı'nı kazandım. 1986 yılında okulu bitirdikten sonra 27.01.1987'de Milli Eğitim Bakanlığı tarafından Elazığ Teknik Lise ve Endüstri Meslek Lisesine Kimya Öğretmeni olarak atandım. 1989 yılında D.Ü. Rektörlüğü'nün açmış olduğu araştırma görevlisi sınavına katılarak ve 04.06.1990 tarihinde D.Ü. Eğitim Fakültesi Kimya Anabilim Dalı'nda Araştırma Görevlisi olarak göreve başladım. 1992-1994 tarihleri arasında Yüksek Lisansımı tamamladım. 1997'de Doktora başladım. 1999 yılında Öğretim Görevlisi kadrosuna atandım. Halen bu görevimi sürdürmekteyim.

Abuzer AKGÜN