

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KIRKLARELİ DEMİRKÖY-SİVRİLER MOLİBDEN CEVHERİNİN
FLOTASYON İLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Şükriye Beste EVEN**

Anabilim Dalı : Maden Mühendisliği

Programı : Cevher ve Kömür Hazırlama

HAZİRAN 2009

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KIRKLARELİ DEMİRKÖY-SİVRİLER MOLİBDEN CEVHERİNİN
FLOTASYON İLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Şükriye Beste EVEN
(505051102)**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 04 Mayıs 2009

Tezin Savunulduğu Tarih : 05 Haziran 2009

**Tez Danışmanı : Doç. Dr. Alim GÜL (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Gülay BULUT(İTÜ)
Prof. Dr. Ercan AÇMA (İTÜ)**

HAZİRAN 2009

Aileme ve arkadaşlarıma,

ÖNSÖZ

Demirköy porfiri bakır molibden cevherinin zenginleştirilmesi konusundaki çalışmamı yapmama olanak sağlayan Cevher Hazırlama Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Fatma Arslan'a, çalışmam boyunca yanımda olan ve her türlü zorluğumda desteğini esirgemeyen Sayın Doç.Dr. Alim Gül'e, çalıştığım numunenin alınmasını ve ulaştırılmasını sağlayan Sayın Yük.Müh. Melih Turhan'a, çalışmam sırasında bana bilgi ve yardımlarıyla emeği geçen Sayın Prof.Dr. Ayhan Ali Sirkeci'ye ve Doç.Dr. Gülay Bulut'a, minerolojik çalışmalarımda bilgisini paylaşan Sayın Dr. Vecihi Gürkan'a, laboratuvar çalışmalarımda yardımlarını esirgemeyen Sayın Arş.Gör.Dr. Tahsin Perek'e, Kim. Müh. Sezin Bakan'a, teknisyen Adnan Uysal'a ve tüm Cevher Hazırlama Anabilim Dalı'nda görev yapan hocalarıma teşekkür ederim. Ayrıca yüksek lisans eğitim boyunca hep yanımda olan arkadaşlarım Sevil Akyazılı, Burçak Baydar ve Onur Güven'e ve bugünlere gelmemi sağlayan aileme çok teşekkür ederim.

Mayıs 2009

Şükriye Beste EVEN
(Maden Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	ix
ŞEKİL LİSTESİ	xi
ÖZET	xiii
SUMMARY	xv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1 Bakır	3
2.1.1 Porfiri bakır yatakları	3
2.1.1.1 Porfiri bakır yataklarının oluşumu	3
2.1.1.2 Dünya’da bulunan porfiri bakır yatakları.....	4
2.1.1.3 Türkiye’de bulunan porfiri bakır yatakları.....	5
2.1.2 Bakırın fiziksel ve kimyasal özellikleri	5
2.1.3 Bakır mineralleri	6
2.1.4 Bakırın kullanım alanları	7
2.1.5 Dünya’da durum	9
2.1.5.1 Dünya bakır rezervleri.....	9
2.1.5.2 Dünya’da bakır üretimi	10
2.1.5.3 Dünya’da bakır tüketimi	10
2.1.6 Türkiye’de durum	11
2.1.6.1 Türkiye’de bakır rezervi.....	12
2.1.6.2 Türkiye’de bakır üretimi	12
2.1.6.3 Türkiye’deki bakır tüketimi	12
2.2 Molibden	13
2.2.1 Molibden yatakları	13
2.2.2 Molibdenin özellikleri.....	15
2.2.3 Kullanım alanları.....	15
2.2.4 Dünya’da durum	16
2.2.4.1 Dünya molibden rezervleri.....	16
2.2.4.2 Dünya molibden üretimi	17
2.2.5 Türkiye’de durum	18
2.2.6 Demirköy-Sivriler porfirik bakır- molibden yatağının jeolojisi	19
3. ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ	21
3.1 Bakırın Zenginleştirilmesi.....	21
3.1.1 Yoğunluğa göre bakır cevherlerinin zenginleştirilmesi	21
3.1.2 Hidrometalurjik yöntemlerle bakır cevherleri zenginleştirilmesi	22
3.1.2.1 Sülfürik asit liçi.....	22
3.1.2.2 Amonyak liçi.....	23
3.1.2.3 Kostik soda liçi.....	23

3.1.2.4 Kavurma-sülfürik asit liçi.....	23
3.1.2.5 Bakteri liçi.....	23
3.1.2.6 Liç çözeltilerinden bakır kazanımı.....	24
3.1.3 Flotasyon yöntemi ile bakır cevherlerinin zenginleştirilmesi.....	25
3.1.4 Bakır cevherleri zenginleştirme uygulamaları.....	26
3.1.4.1 Bethlehem/Kolombiya bakır zenginleştirme tesisi.....	26
3.1.4.2 Bougainville-Papua/Yeni Gine bakır zenginleştirme tesisi.....	27
3.1.4.3 Etibank Ergani-Elazığ bakır zenginleştirme tesisi.....	28
3.1.4.4 K.B.İ. Çakmakaya Murgul-Artvin bakır zenginleştirme tesisi.....	29
3.2 Molibdenin Zenginleştirilmesi.....	30
3.2.1 Molibden flotasyonunda kullanılan reaktifler.....	32
3.2.2 Molibden cevherleri zenginleştirme uygulamaları.....	33
3.2.2.1 La Caridad-Sonora/Meksika bakır molibden zenginleştirme tesisi ...	33
3.2.2.2 İran-Sarcheshmeh bakır molibden zenginleştirme tesisi.....	35
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	37
4.1 Amaç.....	37
4.2 Yöntem.....	37
4.2.1 Gravimetrik Yöntem ile Molibden Analizi.....	37
4.2.1.1 Hazırlanacak Reaktifler.....	37
4.2.1.2 Uygulama.....	38
4.2.2 Spektrofotometri Yöntemi ile Molibden Analizi.....	39
4.2.2.1 Reaksiyon çözeltisi.....	39
4.3 Deneylerde Kullanılan Numunenin Özellikleri.....	39
4.3.1 Numunenin Fiziksel Özellikleri.....	39
4.3.2 Numunenin Kimyasal Analizi.....	41
4.3.3 Numunenin Minerolojik Özellikleri.....	41
4.4 Öğütme Deneyleri.....	43
4.4.1 20 dk'lık öğütme deneyi.....	44
4.4.2 30 dk'lık öğütme deneyi.....	44
4.4.3 20 + 20 dk öğütme deneyi.....	45
4.4.4 40 dk'lık öğütme deneyi.....	46
4.5 Flotasyon Deneyleri.....	47
4.5.1 Öğütme süresinin etkisi.....	48
4.5.2 Ortam pH'ının etkisi.....	49
4.5.3 Köpürtücülerin etkisi.....	51
4.5.4 Bastırıcı Reaktif Seçimi.....	52
4.5.4.1 Sodyum sülfürün molibden flotasyonuna etkisi.....	53
4.5.4.2 Nokes reaktifinin molibden flotasyonuna etkisi.....	54
4.5.4.3 Lignosülfonatın molibden flotasyonuna etkisi.....	55
4.5.4.4 Sodyum metabisülfitin molibden flotasyonuna etkisi.....	56
4.5.4.5 Sodyum siyanürün molibden flotasyonuna etkisi.....	57
4.5.5 Kollektörlerin etkisi.....	59
4.5.6 Zamana bağlı flotasyon veriminin incelenmesi.....	60
4.5.7 Toplu – selektif sülfür flotasyonu.....	62
4.5.8 Selektif sülfür flotasyonu.....	64
4.5.8.1 Molibden flotasyonu.....	64
4.5.8.2 Bakır flotasyonu.....	64
5. SONUÇLAR.....	67
KAYNAKLAR.....	71
ÖZGEÇMİŞ.....	73

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1: Fiziksel ve Kimyasal Özellikler	5
Çizelge 2.2: Başlıca bakır mineralleri ve bu minerallerin kimyasal yüzdeleri [5].....	7
Çizelge 2.3: Dünya bakır rezervleri (milyon ton) [7]	9
Çizelge 2.4: Dünya bakır üretimi, $\times 10^3$ [7].....	10
Çizelge 2.5: Dünya bakır tüketimi, $\times 10^3$ [7].....	11
Çizelge 2.6: Molibdenin Özellikleri	15
Çizelge 2.7: Dünya molibden rezervleri, $\times 10^3$ [7].....	17
Çizelge 2.8: Dünya molibden üretimi, ton [7].....	18
Çizelge 4.1 : Tamamı 2mm altına kırılmış cevherin elek analizi sonuçları.	40
Çizelge 4.2 : Numunenin kimyasal analiz sonuçları.	41
Çizelge 4.3 : Öğütme Deney Şartları.....	43
Çizelge 4.4 : Numunenin 20 dk öğütme sonrası elek analizi.	44
Çizelge 4.5 : Numunenin 30 dk öğütme sonrası elek analizi.	45
Çizelge 4.6 : Numunenin 20 + 20 dk öğütme sonrası elek analizi.	46
Çizelge 4.7 : Numunenin 40 dk öğütme sonrası elek analizi.	47
Çizelge 4.8 : Öğütme süresinin etkisinin incelendiği deney koşulları	48
Çizelge 4.9 : Öğütme süresinin etkisinin incelendiği deney sonuçları.....	48
Çizelge 4.10 : pH'ının etkisinin incelendiği deney koşulları	49
Çizelge 4.11 : pH'ın etkisinin incelendiği deneylerin sonuçları	49
Çizelge 4.12 : pH: 6'da bastırıcı ilavesinin (Na_2S) molibden flotasyonuna etkisi ...	50
Çizelge 4.13 : pH:12'de bastırıcı ilavesinin (Na_2S) molibden flotasyonuna etkisi ..	50
Çizelge 4.14 : Köpürtücülerin etkisinin incelendiği deney koşulları	51
Çizelge 4.15 : Köpürtücülerin etkisinin incelendiği deneylerin sonuçları	51
Çizelge 4.16 : Bastırıcı reaktif seçimi için yapılan deneylerin koşulları	52
Çizelge 4.17 : Na_2S kullanılarak yapılan deneylerin sonuçları.	54
Çizelge 4.18 : Nokes reaktifi kullanılarak yapılan deneylerin sonuçları.....	55
Çizelge 4.19 : Lignosülfonat kullanılarak yapılan deneylerin sonuçları.	56
Çizelge 4.20 : Sodyum metabisülfid kullanılarak yapılan deneylerin sonuçları.	57
Çizelge 4.21 : Sodyum siyanür kullanılarak yapılan deneylerin sonuçları.	58
Çizelge 4.22 : Potasyum etil ksantatın (KEX) sodyum siyanürün bastırıcı özelliğine etkisini incelemek için yapılan deneylerin sonuçları	59
Çizelge 4.23 : Kollektörlerin etkisinin incelendiği deneylerin koşulları	60
Çizelge 4.24 : Kollektörlerin etkisinin incelendiği deneylerin sonuçları	60
Çizelge 4.25 : Zamana bağlı flotasyon veriminin incelendiği deneyin koşulları	61
Çizelge 4.26 : Zamana bağlı flotasyon veriminin incelendiği deney sonuçları.....	61
Çizelge 4.27 : Molibden-bakır flotasyonu deney koşulları	62
Çizelge 4.28 : Toplu – selektif sülfür flotasyonu deney koşulları.....	63
Çizelge 4.29 : Molibden flotasyonu deney koşulları	63
Çizelge 4.30 : Bakır flotasyonu deney koşulları.....	64
Çizelge 4.31 : Selektif sülfür flotasyonu deney sonuçları	64

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Dünyada bakırın kullanım alanlarına göre tüketim payları [6]	8
Şekil 4.1 : Tamamı 2 mm altına kırılmış cevherin boyut dağılım eğrisi.	40
Şekil 4.2 : Kayaç içerisindeki boşluklarda yer yer iri taneli molibden (mo) ile birlikte saçınım halinde izlenen kalkopirit (kp) ve pirit (pi).	42
Şekil 4.3 : Deformasyon sonucu kırılanmış halde izlenen molibdenit (mo) pirit (pi) ve kalkopirit (kp). (Büy. 320)	42
Şekil 4.4 : Kısmen serizitleşmiş (se) feldspat (fe) ile kuvars (ku), plajiyoklas epidot (ep) (Büy. 40)	43
Şekil 4.5 : Metamorfizma sonrası şistoziteye uyumlu yapı gösteren kuvars (ku) pertitleşmiş feldspat (fe), plajiyoklas (pj), muskovit (mu) ve serizit (se)	43
Şekil 4.6 : Numunenin 20 dk öğütme sonrası elek altı eğrisi	44
Şekil 4.7 : Numunenin 30 dk sonra öğütme eğrisi	45
Şekil 4.8 : Numunenin 20 + 20 dk öğütme sonrası elek altı eğrisi	46
Şekil 4.9 : Numunenin 40 dk öğütme sonrası elek altı eğrisi	47
Şekil 4.10 : Bastırıcı reaktif seçiminde deneylerin genel akım şeması	53
Şekil 4.11 : Zamana bağlı flotasyon deneyi	62
Şekil 4.12 : Toplu selektif sülfür flotasyonu akım şeması.	63
Şekil 4.13 : Selektif Sülfür Flotasyonu Deney Akım Şeması	65

KIRKLARELİ DEMİRKÖY-SİVRİLER MOLİBDEN CEVHERİNİN FLOTASYON İLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

ÖZET

Molibden, özel çeliklerde nikel, krom ve vanadyum dışında mekanik özellikleri arttırmak ve yapılacak ısı işlemleri kolaylaştırmak için kullanılmaktadır. Bazı çeliklerde ise nikel, volfram gibi pahalı veya ender bulunan elementlerin yerini alır. Günümüzde nikel fiyatlarının artması, paslanmaz çelik üreticilerini alaşımlarına krom, manganez gibi metaller katmaya zorlamaktadır. Artan sayıda uygulamada gittikçe kullanılmaya başlanan tek metal, daha az değiştirme olanağı olan molibdendir.

Kırklareli'nin Demirköy ilçesinin Sivrililer köyündeki Yuda deresinden alınan molibden cevheri numunesi, gang mineralleri olarak kuvars, feldispat, klorit ve kalsit içerir. Cevher mineralleri molibdenit, kalkopirit, şelit, titan mineralleri (sfen, rutil) ve pirittir. Oksit mineralleri ise molibdenok, povelit, malakit, azurit ve limonittir. Cevher, %0,18 Mo ve %0,15 Cu içermektedir.

Molibdenit konsantrelerinin %85' in üstünde MoS_2 içermesi ve mümkün olan en yüksek metal kazanma verimi ile kazanılması gerekmektedir. Ayrıca konsantrenin satılabilir olması için %0,5'den az bakır içermelidir. Doğal yüzebilir bir mineral olan molibdenit için bu özelliğinden dolayı zenginleştirme yöntemi olarak flotasyon uygun görülmüştür.

Tez kapsamında, yapılacak deneylerde selektif flotasyon ile kalkopirit molibden ayrımı yapılmıştır. Çok kademeli temizleme uygulanmıştır. Molibden kazanımının artırılmasında tane serbestleşmesinin, kullanılan bastırıcı reaktiflerin, toplayıcı reaktiflerin ve köpürtücülerin etkisi incelenmiştir.

Tane boyutunun etkisinin incelendiği deneylerde 40 dk'lık öğütme sonucunda d80 boyutu 60 mikron en uygun flotasyon boyutu olarak saptanmıştır. pH:12'de köpürtücü olarak çamyacı, bastırıcı reaktif olarak Na_2S kullanılabileceği belirlenmiştir. Kollektör olarak hem gazyağının hemde Aero 3302'nin etkili olduğu görülmüştür.

Cevher numunesine toplu-selektif flotasyonu ve selektif flotasyonu uygulanmıştır. Selektif sülfür flotasyonunda elde edilen molibden konsantresinde hem molibden kazanma verimi hem de hem de molibden içeriği açısından daha iyi değerler elde edilmiştir.

THE ENRICHMENT OF MOLYBDENUM ORE WITH FLOTATION IN DEMIRKOY-SIVRILER KIRKLARELI

SUMMARY

Molybdenum is an element used at steel for facilitating thermal operations, making the mechanical properties higher except nickel, chrom and vanadium. And also at some steel it can supersede expensive elements such as nickel, wolfram or rare elements.

In the molybdenum sample taken from Yuda river in Sivriler village at Demirköy township at Kırklareli, there are quartz, feldspar, chlorite and calcite as gangue mineral and as ore minerals molybdenite, chalcopryrite, scheelite, titan minerals (sphenite, rutile) and pyrite. Oxide minerals are molibdenok, povelite, malachite, azurite and limonite. Ore contains %0.18 Mo and %0.15 Cu in its composition.

For market places, over %85 MoS₂ in molybdenite concentrations and at least %70 production efficiency of molybdenum is needed and also copper content should be less than %0,5. Because of that, flotation is the most suitable method for enrichment of natural floatable mineral molybdenite.

Within the context of this paper, selective flotation for chalcopryrite and molybdenite separation, was done during experiments. Gradually cleaning was applied. For increasing the molybden extraction, the effects of frothers, collectors, depressants and particle relieve were examined.

The grain size is determined as d80 60 µ for 40 minutes grinding. While pH:12, it was determined that the optimum frother and depressant were pine oil and Na₂S respectively. And it was observed that kerosene and Aero3302 were also available to be used as collector.

Collective selective and selective flotation were applied for ore samples. The molybdenum concentration and molybdenum efficiency are obtained better than selective sulphur flotation.

1. GİRİŞ

Molibdenin üçte ikisinden fazlası alaşımlarda kullanılır. Molibden alaşım elementi olarak pekiştirmede, sağlamlık ve sertlik özelliği vermede, korozyonu önlemede kullanılır. Molibden içeren alaşımları; paslanmaz çelik, aşınmaya dayanıklı çeliklerde, döküm demirlerinde, tüp ve boru şeklindeki aletlerin yapımında, süper ısıtıcılarda, çelik rezistanslarında, petrol ürünlerinin elde edilmesinde ve kimyasal işlemlerde çok kullanılır. 2001 yılında 8.000 \$/t olan molibden fiyatının şu an için 74.000 \$/t seviyesine çıkması bu ürünlerin satış fiyatlarının artmasına sebep olmaktadır.

Türkiye’de işletilen herhangi bir molibden yatağı yoktur. Buna karşın rezerv ve tenörleri saptanan çok sayıda molibden cevherleşmesi vardır. Bugünün koşullarında ise Türkiye’nin molibden ihtiyacı ithalatla karşılanmaktadır. Türkiye’nin yıllık molibden talebinin 1000 ton civarında olduğu tahmin edilmektedir. Bu talebin en azından görünür bir gelecek için ithal yoluyla karşılanacağı açıktır. Molibden hakkında daha önce öngörülen stratejilerde, bu kaynakların ekonomik işletmecilik yapmaya müsait olmadıkları görülmekteydi ve bu koşullar altında molibden ihtiyacının ithalat yoluyla karşılanması gerektiği düşünüldü. Ancak bugünkü molibden fiyatlarına ve tüketim değerlerine bakıldığında kendi öz kaynaklarımızın değerlendirilmesi önem taşımaktadır.

Bu amaçla Kırklareli - Demirköy molibden sahasından alınan numune üzerinde, molibden kazanımına yönelik çalışmalar yapılmıştır. Molibdenit ve kalkopiritin doğrudan selektif olarak birbirlerinden ayrılmasına çalışılmıştır. Temizleme kademeleri ile yüksek tenörlü konsantre elde edilecektir. Yapılan deneylerde tane serbestleşme boyutu ile, toplayıcı ve bastırıcı reaktifler ile köpürtücülerin cins ve miktarlarının etkisi belirlenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Bakır

Bakır M.Ö. 8000 yılından beri bilinen bir metaldir. Taş devrinden günümüze kadar insanlığın ilerlemesine büyük katkılarda bulunmuştur. Doğada saf olarak bulunabildiği gibi çoğunlukla bileşikler halindedir.

2.1.1 Porfiri bakır yatakları

Porfiri bakır terimi ilk kez asidik bileşimde ve porfirik dokulu kayalardaki geniş alan tutan saçılmış bakır mineralleşmesi için kullanılmıştır. Günümüzde ise düşük tenörlü (%0.4-1.0 Cu), büyük rezervli (50-500 milyon ton) epijenetik ve magmatik sokulumlarla ilişkili olarak oluşan, açık işletme veya yeraltı işletmeciliği ile işletilebilen yataklar olarak tanımlanır.

Porfiri bakır yatakları, granitoyitik kütle içinde stockwork tipi kılcal ağlar şeklinde zenginleşmiştir. Granitoyitik yan kayaçlar, genellikle granit, granodiyorit, tonalit, kuvars monzonit ve diyorit bileşimli olup, kuvars monzanit ve kuvars diyoritler çoğunluktadır. Granitoyitik kütlelerin dış kısımları, iri kristalli ve eşit taneli, iç kısımları ise porfirik dokuludur. Bakır cevherleşmeleri, bu iki farklı dokulu kısımların sınırında, ileri derecede breşleşmiş geçiş zonları içinde gelişmiştir. Cevherli granitoyit kütleleri içinde gelişmiş alterasyon gözlenebilmektedir. Bu alterasyon zonları, içten dışa doğru potastik, fillik, arjilik ve propillitik zonlar şeklinde sıralanmaktadır. Cevherleşmeler, potastik zon ile fillik zonun geçişinde zenginleşmektedir. Kılcal çatlakların kesiştikleri yerlerde zenginleşen mineral kümeleri, cevherleşmeye saçınımlı bir görünüm vermektedir. Cevher minerali olarak kalkopirit ve pirit hakim olup, ender olarak sfalerit ve galen gibi mineraller ile diğer Cu mineralleri de gözlenir [1].

2.1.1.1 Porfiri bakır yataklarının oluşumu

Plütonik kütlelerin eşit taneli dış kısımları derinlerde kristallendikten sonra sığ derinliklere yükselir (0.5-2 km). İç kısımları bu sığ derinliklerde porfirik dokulu olarak kristallenirken, iç kısımdan serbestleşen kolay uçucu bileşenlerin iç basıncı

çok yükseltmesi nedeniyle daha önce kristallenmiş dış kısımları ileri derecede breşleştirir. Dış basıncın ve sıcaklığın düşmesi sebebiyle kolay uçucu bileşenlerin geriye kaynaması sonucu sıcak sulu çözeltiler haline gelirler. Plütonik kütlelerin üst ve alt kesimlerindeki sıcaklık farkı sebebiyle kolay uçucu bileşenler sürekli dönüşe başlarlar. Bu sırada plütonik kütlelerin derin kesimlerinden çözdükleri elementleri, breşleşmiş kesimdeki kılcal kırık ve çatlaklar boyunca çökelterek cevherleşmeleri oluştururlar.

Porfiri bakır bölgeleri dünya çapında dağ kuşakları ile çakışır. Dağ kuşaklarında porfiri bakır yatakları iki tektonik zon boyunca bulunur; bunlar ada yayı ve kıta kenarlarıdır. Bu kuşaklarda, yitim zonu boyunca okyanus kabuğunun derinlere dalmasıyla kısmi ergimesi sonucu kalkalkalen volkanizma oluşur. Bu nedenle belirtilen kuşaklarda, çoğunlukla bazalt, andesit, dasit, riyolit ve felsik ignimbitlerle temsil edilen kalkalkalen volkanizma yaygındır. Bu volkanik kayalar içinde genellikle benzer bileşimli batolitler veya küçük çaplı sokulumlar görülür. Ada yaylarındaki porfiri yatakları subvolkanik sokulumlarla ilgilidir. Kıta kenarlarında oluşan porfiri bakır yatakları molibden, ada yaylarında oluşarlarsa altın bakımından zengindir [2].

2.1.1.2 Dünya’da bulunan porfiri bakır yatakları

Dünyanın en büyük porfiri bakır yatakları pasifik okyanusunun çevresindeki (Circum Pasifik) orojenik kuşakları ile Alpin orojenik kuşağının orta kısmında bulunmaktadır. Kuzey Amerika’da Alaska’dan başlayıp Güney Amerika’da Şili’ye kadar devam eden metolojenik kuşakta Cerro Colorado bakır yatağı yer almaktadır. Batı Arjantin’den orta ve kuzey Şili’ye ve oradan Peru, Ekvator, Panama, Meksika ve A.B.D.’nin batısına (Arizona, New Mexico, Nevada, Utah, Colorado, Idaho, Washington ve Montana’ daki porfirik bakır yatakları) ve kuzey doğuda Kanada’da Britanya Kolombiyası ile Yukon ve Alaska’ya kadar devam etmektedir. Bu kuşak üzerindeki en büyük rezervli porfirik bakır yatakları, Sonora, Arizona, New Mexico ve Britanya Kolombiyası’ndadır. Diğer porfirik bakır kuşaklarında bulunan porfirik bakır yatakları da şunlardır; Taiwan, Filipin, Borneo adaları ile Batı İran, Papua Yeni Gine ve Solomon adaları bölgesi (Güneybatı Pasifik kuşağı) ile Romanya’daki Güney Banat bölgesi, Yugoslavya, Bulgaristan, Kafkasya (Ermenistan), Batı Pakistan

bölgeleridir (Alpin Kuşağı). Özbekistan ve Kazakistan'daki porfirik bakır yatakları da bu tektonik sisteme dahil edilmektedir [2, 4].

2.1.1.3 Türkiye’de bulunan porfiri bakır yatakları

Türkiye’de bulunan porfiri bakır yatakları alp orojenik kuşağı içinde yer almaktadır. Bu kuşak Balkanlardan başlayıp Istanca, Karadeniz ve Sinop yakınlarından geçerek Doğu Karadeniz, Kafkaslar ve İran üzerinden Himalayalara doğru uzanmaktadır. Bu kuşak üzerinde Dereköy-Kırklareli, Bakırçay (Merzifon), Güzelyayla, Maçka, Ulutaş-İspir ve Balıca-Yusufeli- Artvin porfiri bakır yatakları bulunmaktadır [3].

2.1.2 Bakırın fiziksel ve kimyasal özellikleri

Bakır kahverengi, soluk kırmızı renkli, metalik parlaklığa sahiptir. Sertliği 2.5 – 3 arasında olup çizgi rengi metalik bakır kırmızısıdır. Rengi ve kırılma katsayısı ayırt edici özellikleridir. Isıyı ve elektriği en iyi iletir. Pek sert değildir, kolayca tel ve levha haline getirilebilir; dövülmekle, yeşil bir saydamlığı olan çok ince tabakalar verebilir. Bakırın fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1: Fiziksel ve Kimyasal Özellikler

Maddenin hali	:	katı
Yoğunluk	:	8.96 g/cm ³
Sıvı haldeki yoğunluğu	:	8.02 g/cm ³
Ergime noktası	:	1084.62°C
Kaynama noktası	:	2562°C
Ergime ısısı	:	13.26 kJ/mol
Buharlaştırma ısısı	:	300.4 kJ/mol
Isı kapasitesi	:	24.440 J/(mol·K) (25 °C)

Hava etkisiyle bakırın yüzeyi aşınmaya uğrar, bakır pası (jingar) adıyla bilinen koruyucu bir bazik karbonat tabakasıyla kaplanır. Soğukta oksitlenmesi yalnız asitlerin etkisiyle olur. Sirke ve yağlı maddeler bazı zehirli tuzlar verir. Bu yüzden bakır, mutfak eşyası olarak kullanılırken bazı tedbirler almak gereklidir. Amonyak bakırın havada oksitlenmesini sağlar ve selülozu çözündüren Schweitzer likörü adında amonyaklı bir karışım verir. Bakır, kırmızıya kadar ısıtıldığında siyahlaşarak oksit verir; kükürt buharının ve klorun içinde yanar, derişik ve kaynar sülfürik asit bakır üzerinde etki gösterir. Bakır, sulandırılmış nitrik asitte de erir.

2.1.3 Bakır mineralleri

Bakır endüstriyel açıdan önemli olan birçok mineralin bileşiminde yer alır. Dünya bakır üretiminin %50'sini kalkozin, %25'ini kalkopirit, %15'ini oksit mineralleri, %6'sını nabit bakır, %3'ünü enargit ve %1'ini diğer sülfür mineralleri oluşturur. Başlıca bakır minerallerinin kimyasal yüzdeleri Çizelge 2.2'de gösterilmiştir.

- Kalkopirit (CuFeS_2) : Pirinç sarısı renkli, metalik parlaklığa sahip ve çizgi rengi yeşilimsi siyah olan bir bakır mineralidir. Çelikten daha düşük sertliği ile piritten, gevrek oluşu ile de altından ayırt edilir.
- Kalkozin (Cu_2S) : Kurşuni gri renkli, siyah çizgi rengine sahip, metalik kurşuni gri parlaklığa sahiptir. Yoğunluğu 5.7 ve sertliği 2.5-3 olan bir mineraldir.
- Kovelin (CuS) : Açık-koyu çivit mavisi renkli, metalik parlaklığa sahiptir. Çizgi rengi koyu parlak gri-siyahdır. Kalkozinden rengi ile, bornitten ise dilinim göstermesi ile ayrılır.
- Bornit (Cu_5FeS_4) : Bakır kırmızısı-bronz rengine sahip olan bornit mineralinin çizgi rengi açık grimsi siyah olup metalik parlaklıktadır. Rengi ve nitrik asitte çözünmesi ayırt edici özellikleridir.
- Kuprit (Cu_2O) : Kuprit kahverengi kırmızı veya kırmızının değişik tonlarında bulunmaktadır. Çizgi rengi kahverengimsi kırmızıdır. Hematitden yumuşak, zinoberden de sert olması ve çizgi rengiyle ayrılır.
- Malahit ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$) : Rengi parlak yeşil, çizgi rengi soluk yeşildir. Köpürerek HCl'de çözünür ve yeşil bir çözelti verir. Yaygın olarak bir süs ve mücevher mineralidir.
- Azurit ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) : Rengi koyu gök mavisi, çizgi rengi mavi ve sertliği 3-4 olan bir bakır mineralidir. Rengi ve asitte köpürmesi ayırt edici özellikleridir.
- Enarjit (Cu_3AsS_4) : Grimsi siyah renke ve metalik parlaklığa sahiptir. Rengi ve dilinimi tipiktir.

- Krizokol ($\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$): Sertliği 2-4 arasında, rengi mavinin değişik tonlarında ve parlaklığı camı veya toprağımsıdır [5].

Çizelge 2.2: Başlıca bakır mineralleri ve bu minerallerin kimyasal yüzdeleri [5].

Mineral	Formül	%Cu	%Fe	%S	%As	%Sb
Nabit Bakır	Cu	99.9				
Sülfürler						
Kalkozin	Cu_2S	79.9		20.1		
Kovelin	CuS	66.5		33.5		
Kalkopirit	CuFeS_2	34.6	30.5	34.9		
Bornit	Cu_5FeS_4	63.3	11.1	25.6		
Oksitler						
Kuprit	Cu_2O	88.8				
Tenorit	CuO	79.9				
Malakit	$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$	57.5				
Azurit	$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	55.3				
Krizokol	$\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	36.2				
Kalkantit	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	25.5				
Brokantit	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	56.2				
Atakamit	$\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	59.5				
Kronkit	$\text{CuSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	42.8				
Diğerleri						
Enargit	Cu_3AsS_4	48.4		32.6	19.0	
Famatinit	Cu_3SbS_4	43.3		29.1		27.6
Tetrahedrit	Cu_3SbS_3	46.7		23.5		29.8
Tenantit	CuAsS_3	52.7		26.6	20.7	

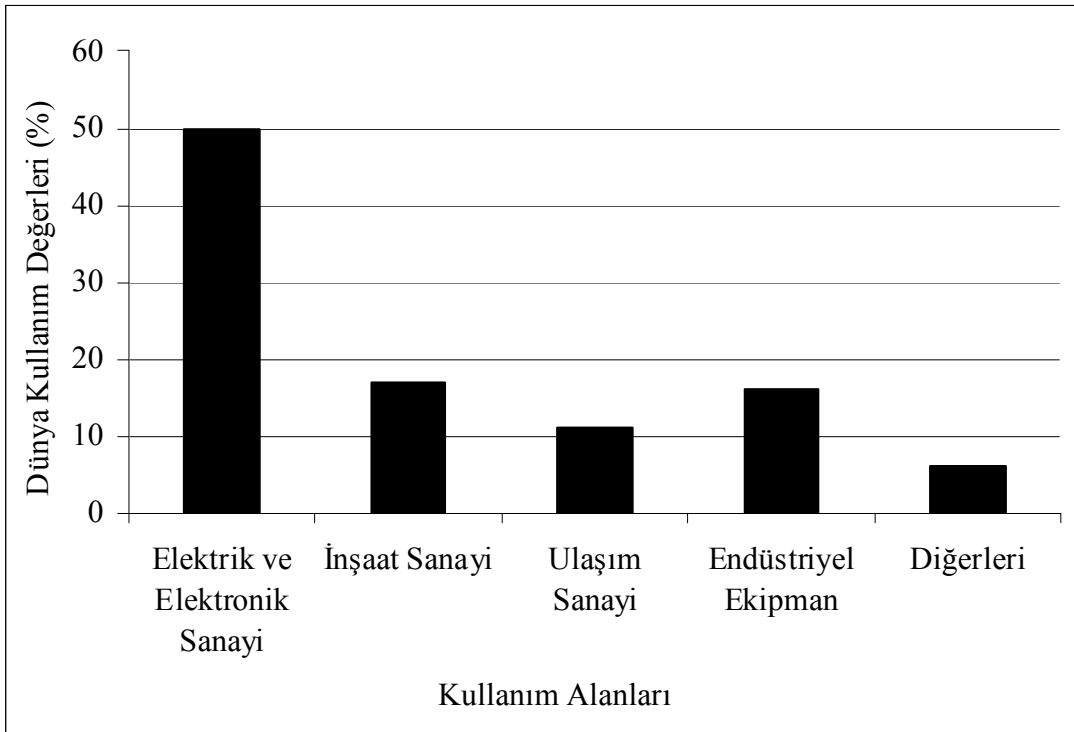
2.1.4 Bakırın kullanım alanları

Bakır elektroteknik, elektronik, uçak, motor, haberleşme, elektrik üretimi ve dağıtımı, ev cihazları, ölçü aletleri, savaş sanayii, kimya sanayii, inşaat, süs eşyası gibi değişik sektör ve sanayi dallarında kullanım alanına sahiptir.

Bakırın korozyona karşı dayanıklı oluşu inşaatlarda çatı kaplamasında ve dekorasyon işlerinde büyük çapta kullanılmasına yol açmaktadır. Sıhhi tesisat ve diğer hırdavat imalinde çok miktarda bakır ve bakır alaşımları kullanılmaktadır. Elektrik üretimi ve iletimi inşaat sektöründen sonra bakırın ikinci büyük kullanım alanını oluşturur. Her ne kadar yerüstü yüksek voltaj iletim hatlarında alüminyum bakırın yerini almakta ise de yer altı kablolarında bakır hala başta gelmektedir. Tüketicinin %10'dan fazlası genel mühendislik alanında olmaktadır. Bakır yüksek ısı iletkenliği dolayısı ile ısı iletim elementlerinde uygulama yeri bulmaktadır. Soğutma, havalandırma,

temizleme işlerinde kullanılan makinaların yapımında bakır veya alaşımları önemli bir yer tutmaktadır. Ulaşım sektöründe ise bakır tüketimi %10-15 pay almaktadır. Otomobil endüstrisinde bakırın kullanıldığı belli başlı yerler; radyatörler, ısıtıcılar, havalandırma donanımı, yataklar, karbüratör, yağ boruları ve elektrik donanımı gibi parçalardır. Demiryolu lokomotif ve vagonlarında boru ve levha olarak önemli miktarda bakır kullanıldığı gibi uçak ve gemi inşaatında da çok çeşitli uygulama alanı vardır. Özellikle hidrolik, yağlama ve havalandırma borularında, valf ve dişlilerin yapımında, pervane şaftlarında bakır ve bakır alaşımları kullanılmaktadır.

Bilinen pekçok bakır bileşikleri arasında sadece birkaç tanesinin ticari önemi vardır. Tonaj bakımından en önemlisi bakır sülfat (CuSO_4)'tır. Bu bileşik susuz olduğu zaman beyaz renktedir. Göztaşı adı ile tanınır. Zirai mücadelede, özellikle bağcılıkta mantar öldürücü olarak kullanılır. Bakır sülfat ayrıca flotasyon teknolojisinde sfalerit ve diğer bazı sülfürlü minerallerin canlandırılması amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Bakırın dünyada kullanım alanlarına göre tüketim payları Şekil 2.1'de gösterilmiştir [6].



Şekil 2.1: Dünyada bakırın kullanım alanlarına göre tüketim payları [6].

2.1.5 Dünya’da durum

Dünyadaki bakır rezervlerinin yoğun olduğu en büyük cevher kuşağı Amerika’nın batısı boyunca Şili’den geçerek Peru, Meksika’dan sonra, Arizona, New Mexico, Nevada, Utah (ABD) ve Kanada’yı içine alan jeolojik bir zondur. Bu kuşak üzerindeki rezervler batı dünyası bakır üretiminin %50’sini temsil etmektedir. Porfiri tipi bakır rezervleri aynı zamanda Pasifik halkasının güneybatısı boyunca uzanan kuşak içinde bulunur. Bu kuşak üzerindeki ülkeler Endonezya, Papua Yeni Gine ve Filipinler’dir. Aynı tip cevher içeren diğer bir kuşak Avrupa’nın güneydoğusundan İran ve Pakistan’a uzanır. Afrika’daki en önemli rezervler sedimenter bakır kuşağı olarak kıtanın ortasında yer alır.

2.1.5.1 Dünya bakır rezervleri

Dünya görünür bakır rezervlerinin, Cu içeriği olarak 940 milyon ton civarında olduğu tahmin edilmektedir. Bu rezervlerin 490 milyon tonunun işletilebilir rezerv olduğu kabul edilmektedir. Ayrıca okyanus diplerinde de yaklaşık 700 milyon ton bakır potansiyelinin bulunabileceği ileri sürülmektedir. Dünya bakır rezervinin ülkelere göre dağılımı Çizelge 2.3’de gösterilmiştir [4, 7].

Çizelge 2.3: Dünya bakır rezervleri (milyon ton) [7]

Ülkeler	Rezerv
ABD	35
Şili	150
Avustralya	24
Kanada	9
Kazakistan	14
Peru	30
Meksika	30
Endonezya	35
Rusya	20
Çin	26
Zambiya	19
Polanya	30
Diğer ülkeler	65
Dünya Toplamı	490

2.1.5.2 Dünya’da bakır üretimi

Dünyada bakır üretimi, bakır içeren cevherlerin madencilik yöntemleri ile çıkarılması, zenginleştirilmesi ve değerlendirilmesi ile yapılmaktadır. Bakır cevherleri açık ve kapalı işletme yöntemleri ile çıkarılmaktadır. Flotasyon yöntemi ile %0.2’ye kadar Cu içeren sülfürlü cevherler zenginleştirilmektedir. Bu işlemlerde, cevherdeki bakır genelde %80’in üzerinde metal randımanları ile zenginleştirilerek %15-25 Cu içeren bakır konsantreleri elde edilmektedir. Daha sonra bu konsantrelerden konvansiyonel izabe yöntemleri ile %99 Cu içeren blister bakır üretilmekte ve blister bakır, rafinasyon işlemlerine tabi tutularak elektrolitik bakır üretimi gerçekleştirilmektedir. U.S. Geological Survey tarafından yapılan değerlendirmelerde dünya bakır üretimi 15.700.000 ton olmuştur. Çizelge 2.4’de dünya bakır üretim miktarları verilmiştir [5, 7].

Çizelge 2.4: Dünya bakır üretimi, $\times 10^3$ [7].

Ülkeler	Üretim Miktarları
ABD	1.310
Şili	5.600
Avustralya	850
Kanada	590
Çin	1000
Kazakistan	460
Peru	1.220
Meksika	270
Endonezya	650
Rusya	750
Zambiya	560
Polanya	430
Diğer ülkeler	2.030
Dünya Toplamı	15.700

2.1.5.3 Dünya’da bakır tüketimi

Bakır sahip olduğu fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı endüstrinin bir çok dalında kullanılmaktadır. Günümüzde dünya tüketimi yıllık 17 milyon tona ulaşmıştır. Gelişmiş ülkelerde kişi başına yıllık bakır tüketimi 10 kg’dır. Bugün dünyada üretilen bakırın önemli bir bölümü elektrik sanayisinde daha düşük oran da

inşaat, ulaşım, makine ve teçhizatında kullanılmaktadır. Teknolojinin ilerlemesi ile birlikte bakırın yerine kullanılabilecek bir çok madde (alüminyum, plastik, fiber optik gibi malzemeler) ikame etse bile, bakıra duyulan ihtiyaç ve talepte azalma olmamıştır. Ülkelerin tüketim miktarları Çizelge 2.5’de gösterilmektedir [6, 7].

Çizelge 2.5: Dünya bakır tüketimi, $\times 10^3$ [7].

Ülkeler	Tüketim Miktarı
ABD	2.130
Şili	111
Avustralya	143
Kanada	301
Çin	3.674
Almanya	1.398
Peru	53
Meksika	302
Endonezya	220
Rusya	678
Japonya	1.282
İtalya	800
Polanya	262
Fransa	540
İngiltere	180
Brezilya	339
Belçika	301
Hindistan	440
Güney Kore	812
İspanya	319

2.1.6 Türkiye’de durum

Türkiye’de başta MTA olmak üzere yerli ve yabancı sermayeli şirketler tarafından etüt edilen 650’ye yakın bakır mostrası bulunmaktadır. Genellikle mağmatik kökenli olan cevherleşmeler jeolojik özelliklerle kayaç türlerine göre farklılıklar gösterirler. Bakır yataklarımız porfiri bakır yatakları, masif sülfid yatakları, hidrotermal damarlar ve kontakmetasomatik yataklar olarak sınıflandırılır.

Hidrotermal ve kontakmetasomatik yataklar sayıca en çok olup, rezerv yönünden büyük değildirler. Porfiri tip yataklarda, rezerv ve tenör yönünden işletilebilir

düzeyde değillerdir. Buna karşılık masif sülfid yatakları ülkemizin bakır madenciliği açısından önemlidir. Murgul, Çayeli-Madenköy, Lahanos, Ergani, Siirt-Madenköy, Cerattepe ve Küre ülkemizde bilinen en önemli masif sülfid bakır yataklarıdır [6].

2.1.6.1 Türkiye’de bakır rezervi

Türkiye’nin görünür bakır rezervi 3,7 milyon ton metal bakır, toplam rezerv miktarı ise 15,8 milyon tondur. Türkiye bakır rezervi bakımından Doğu Karadeniz, Güneydoğu Anadolu ve Trakya olarak üç önemli bölgeye sahiptir. Murgul, Çayeli-Madenköy, Lahanos, Ergani, Siirt-Madenköy, Cerattepe ve Küre bilinen önemli bakır yataklarıdır. Rezervler toplam 62.870.000 ton ve ortalama %2,69 Cu içermektedir ve bakır metal değeri olarak 1.697.204 tondur. Bunların haricinde ekonomik olamayacak kadar düşük tenörlü muhtelif maden sahalarının rezervi 696.582.800 ton ve metal içeriği 2.065.035 tondur [6].

2.1.6.2 Türkiye’de bakır üretimi

Endüstride yaygın olarak kullanılan bakırın başlıca kullanım alanları, elektrik-elektronik, inşaat, ulaşım, kimya, kuyumculuk ve boya sektörleridir. En önemli üretici aynı zamanda blister bakırın tek üreticisi olan Karadeniz Bakır İşletmeleri’dir. Çayeli Bakır İşletmesi, Etibank Bakır İşletmeleri, Ber-oner Madencilik de bakır üretimi yapan diğer önemli işletmelerdir. Bakır cevherleri ve konsantrelerine ait ihracatımız 2006 yılında 203.667.167,38 \$ ve 2007 yılında 325.856.537,99 \$ düzeyinde gerçekleşirken; Bulgaristan, Almanya, İspanya ve Finlandiya en önemli pazarlar olmuştur. Türkiye’de bakır üretimi 13.7 milyon ton ile Çayeli ve 10.7 milyon ton ile Küre olmak üzere iki önemli sahada sürdürülmektedir. KBİ’ye ait Murgul-Damar maden sahasından ise bugüne kadar 630 bin ton metal bakır üretilmiştir. Sahada kalan ve ekonomiye kazandırılmayan rezerv ise 4 milyon ton olarak hesap edilmektedir. Siirt Madenköy ile Cerratepe sahalarında üretimi yapılamazken, Lahanos, Yomra, Harköy, Koyulhisar, Zamantı ve Ergani sahalarında ise üretim özel ve yabancı şirketler tarafından sürdürülmektedir [5, 6].

2.1.6.3 Türkiye’deki bakır tüketimi

Türkiye’nin yıllık bakır tüketimi 320.000 ton civarındadır. Bakır üretimimiz ise 106.000 ton’dur. Yıllık blister bakır üretimimiz yaklaşık 35 bin ton civarındadır. Blister bakır üreten izabe tesislerimizin kurulu kapasitesi (38760 ton/yıl) ihtiyacın

çok altındadır. Gelişmiş ülkelerde kişi başına yıllık bakır tüketimi 10 kg iken Türkiye’de bu miktar 3 kg’dır [6].

2.2 Molibden

İsveçli kimyacı Carl Wilhelm Scheele 1778’de, o döneme değin bir kurşun cevheri ya da grafit olduğu sanılan mineralin (molibdenit) bilinmeyen bir metalin sülfür bileşiği olduğunu gösterdi. İsveçli kimyacı Peter Jacob Hjelm de 1782’de molibdeni metal halinde ayırdı ve Yunanca "kurşuna benzer" anlamına gelen *molybdos* sözcüğünden esinlenerek adlandırdı.

2.2.1 Molibden yatakları

Molibden, genellikle artık sıcak sulu çözeltiler içinde zenginleşmekte, pnömatolitik ve hidrotermal evre koşullarında minerallerin olduğu gözlenmektedir. Kısmen asidik sıcak sulu çözeltiler içinde $\text{SiO}_2 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot n\text{Na}_2\text{OH}_2\text{O}$ tipi heteropolisilik asit kompleksleri şeklinde taşındığı, sıcaklık azalmasına bağlı olarak bu kompleksin bozunması sonucu H_2S ile reaksiyona girerek molibdenit şeklinde çökelediği düşünülmektedir.

Yüzeysel koşullarda molibdenin hareketliliği, oldukça yüksektir. En yaygın minerali olan molibdenit kolayca oksitlenerek MoSiO_2 ve H_4MoO_4 gibi çözünürlüğü yüksek bileşiklere dönüşür. Bu bileşiklerin çözünmesi ile yüzey suları içinde kolayca ortamdan uzaklaşabilir veya yüzeysel koşullarda kararlı bileşiklere dönüşür.

Önemli molibden mineralleri; Molibdenit MoS_2 , Povelit CaMoO_4 , Vulfenit PbMoO_4 , Ferrimolibdit $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MoO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Molibdenokr $\text{FeO} \cdot \text{MoO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ‘dir. Bu minerallerden molibdenit pnömatolitik bir mineraldir. Pegmatitik evrenin en asitik ürünlerine ya da kontakt-pnömatolitik yer alma reaksiyonlarına bağlıdır. Bakır sülfürleri ile beraber hidrotermal molibdenit de mevcuttur, fakat seyrek. Molibdenit, diğer sülfür, oksit ve gangları taşıyan kuvars damarcıkları, çatlak damarları, molibdenit sıvımları içeren ince çatlaklar, breş matrisleri ve nadiren dissemine taneler şeklinde bulunur. Vulfenit, telemagmasal Pb-Zn yataklarında yaygındır ve oluşumu, ilke itibarıyla ikincil yüzeysel olaylara bağlıdır. Povelit ise kontakt metasomatik ve skarn tipi oluşumlarda ve karbonatlı kayalar içindeki molibdenitin yüzeysel koşullarda serbestleşmesi ile, ferrimolibdenit ve molibdenokr

piritli molibden yataklarının yüzeysel koşullarda bozunması sırasında oluşabilmektedir [8, 9].

Molibden genellikle beş tip yataklanma gösterir.

- Porfiri Molibden Yatakları: Ağ ve breş damarları içerirler. Geniş hacimde altere olmuş ve kırılmış kayaçların içinde metalik sülfidler dağılmış durumdadır. Porfiri molibden yataklarının tamamı, granitoyitik kayaçlarla ilişkilidir. Yan kayaçları genellikle silisçe ve alkalilerce zengindir. Yan kayacın bileşimine göre; Climax (granit) tipi ve kuvars monzonit tipi, alt tiplerine ayrılabilirler. Her iki tip molibden yatakları, yataklanma şekilleri, alterasyon ve oluşum mekanizmaları bakımından porfiri bakır yataklarına benzer özellikler göstermektedirler. Bu yatakları, yalnızca Mo içeren yataklar ve Cu-Mo içeren yataklar şeklinde gruplandırmak mümkündür. Jeotektonik konum bakımından yalnızca Mo içeren porfiri yataklar, yitimli yaklaşan plaka sınırlarının yaylarla ilişkili rift bölgelerinde, Cu-Mo içeren porfiri yataklar ise asıl yay bölgelerinde oluşmuş granitoyitlerle ilişkilidirler.
- Önemli porfiri molibden yatakları, özellikle Kuzey ve Güney Amerika kıtalarının batı kesimlerinde K-G doğrultuda uzanan volkanik yayların iç kesimlerinde yer almaktadır. Kanada, A.B.D., Meksika, Grönland, Peru, Rusya, Eski Yugoslavya ve Çin bu tip molibden yataklarının bulunduğu önemli ülkelerdir.
- Kontakt Metamorfik Yataklar: Molibdenit genellikle şelit, bizmutinit veya granitik intruzif kayaçların yakınlarındaki silisleşmiş kireçtaşı zonlarındaki bakır sülfitlerle beraber bulunur.
- Kuvars damarları: Kuvars damarlarının içerdiği molibdenit Dünya’da yaygındır.
- Pegmatit ve Aplit Daykları: Benzer özellikteki granitoyitlerle ilişkilidir. Cevherli çözeltilerin içeriklerini değişik yerlerde çöktirmeleri şeklinde oluşmuştur. Ayrıca, Sn ve W yatakları içinde de zaman zaman Mo zenginleşmeleri gözlenebilmektedir.

- Sedimanter Kayaçlardaki Tabakalı Yataklar: Molibden rezervleri, molibden minerallerinin küçük yuvalanmalar ve ağlanmalar gösterdiği yataklarda %0.5-0.6 Mo tenörle, stok biçimli yataklarda %0.1-0.2 Mo tenörle (4-5 milyon ton cevher rezervi veya en az 10 bin ton metal molibden rezervi, cevherin kalitesine ve yatağın işletme şartlarına bağlı olarak) ekonomik olabilmektedir. Cevher rezervlerinin en az 15 yıl bu tesisleri besleyebilecek miktarda olması gereklidir [10].

2.2.2 Molibdenin özellikleri

Molibden gümüş beyazı renginde, atom numarası 42, atom ağırlığı 95.95 ve yoğunluğu 10.28 g/cm^3 olan bir metalik elementtir. Molibden, kuvvetli karbür oluşturma özelliği nedeniyle çelikle meydana getirdiği alaşımlarda önemli bir rol oynar. Yüksek bir ergime noktasına (2610°C) sahip olan molibden, aynı zamanda yüksek ısı iletkenliğine ve saf metaller arasında en düşük ısı genleşmesine sahiptir. 4639°C de kaynayan molibden, soğukta havadan etkilenmez, akkor halindeyken oksitlenir, nitrik ve sülfürik asitlerden etkilenir, yüksek sıcaklıkta su buharını ayrıştırır [6]. Molibdenin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.6’da verilmiştir.

Çizelge 2.6: Molibdenin Özellikleri

Maddenin Hali	Katı
Yoğunluk	10.28 g/cm^3
Sıvı haldeki yoğunluğu	9.33 g/cm^3
Ergime noktası	2623°C
Kaynama noktası	4639°C
Ergime ısısı	$37,48 \text{ kJ/mol}$
Buharlaşma ısısı	617 kJ/mol
Isı kapasitesi	$24.06 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)} (25^\circ\text{C)}$

2.2.3 Kullanım alanları

Molibden özel çeliklerde, pik demirlerde, nikel, kobalt ve titanyum bazlı alaşımlarda kullanılan çok yönlü ve fiyatı etkileyen bir alaşım maddesidir. Molibden bileşiklerinin yaklaşık 2/3’ü molibden oksit, %20’si ferromolibden, kalan kısmı da amonyum molibdat, kalsiyum molibdat ve sodyum molibdat şeklinde kullanılmaktadır. Molibden alaşım elementi olarak metali pekiştirmede, sağlamlık ve

sertlik özelliği vermede, aşınmaya dayanıklı çeliklerde, döküm demirlerinde ve demirsi metallerde kullanılır. Molibden içeren alaşımlar, paslanmaz çelik, tüp ve boru şeklindeki aletlerin yapımında, süper ısıtıcılarda, çelik rezistanslarında, petrol ürünlerinin elde edilmesinde ve kimyasal işlemlerde yaygın olarak kullanılırlar. Kimyasal olarak çeşitli ve geniş kullanım alanları olan molibden, kumaş boyacılığında, alkol ve formaldehit elde edilmesinde kullanılır. Ayrıca, mıknatıs alaşımları, döküm karpitleri, su ve gaz geçirmeyi önleyici materyallerin imalinde kullanılmakta olup, sürtünmeyi azaltıcı özelliğinden dolayı son yıllarda da yağ ve greslere eklenmektedir.

Molibdenin alaşım elementi olarak yaygın kullanımında çok az etkili olabilen ikame söz konusudur. Çelik alaşımlarındaki potansiyel ikameler bor, krom, manganez, kolombiyum, vanadyum ve nikeldir. Molibden, tungsten takım çeliklerinde kullanılabildiği gibi tantal ile birlikte bazı refrakter metal yapımında kullanılabilir. Grafit, bazı elektrik fırınlarındaki refrakter eleman olan molibdenin yerine kullanılabilir. Krom turuncu, kadmiyum kırmızımsı ve organik turunc pigmentleri, molibden turuncunun ikamesi olarak kullanılabilir. Yukarıdaki alternatiflerin pek çoğunun verimlilikleri tartışmalıdır. Alaşım çeliklerinin ısıtılma tabi tutulması, molibdene kısmi olarak ikame olabilir [10].

2.2.4 Dünya’da durum

Dünya molibden üretiminin %95’ten fazlası porfiri molibden ve porfiri bakır-molibden yataklarından sağlanır. Ham cevher üretimi hem yeraltı ve hem de yerüstü işletme yöntemleri ile yapılmaktadır. Bugün için madenciliğin % 55’i yeraltı %45’i açık işletme olarak gerçekleştirilmektedir. Molibden cevherleşmeleri düşük tenörlü (%0.1-1.0) oldukları için, genellikle birkaç prodesten geçirilerek zenginleştirilmeleri gerekir [6].

2.2.4.1 Dünya molibden rezervleri

Dünya molibden rezervleri 8.6 milyon ton olup, başlıca Kuzey Amerika, Şili ve Çin’de bulunmaktadır. Baz rezervin ise yaklaşık 19 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir. Dünya molibden rezervleri Çizelge 2.7’de verilmiştir. [7]

Çizelge 2.7: Dünya molibden rezervleri, $\times 10^3$ [7].

Ülkeler	Rezerv
ABD	2.700
Şili	1.100
Kanada	450
Çin	3.300
Peru	140
Meksika	135
Ermenistan	200
İran	50
Rusya	240
Kazakistan	130
Kırgızistan	100
Özbekistan	60
Moğalistan	30
TOPLAM	8.600

2.2.4.2 Dünya molibden üretimi

Üretimin büyük bir bölümünü, bakır madenciliği sırasında yan ürün olarak elde edilen molibdenit konsantreleri oluşturmaktadır. Molibdenin ikincil kaynaklardan üretimi ise, petrol rafinasyonu sırasında ortaya çıkan katalizörlerden yapılmaktadır. Pazarlanabilir molibdenit konsantrelerinin en az %85 MoS_2 tenöründe olması gerektiğinden, flotasyon işlemleri çeşitli aşamalar şeklinde gerçekleştirilir. Modern flotasyon tesislerinde molibdenit kazanma verimi, cevherdeki molibdenitin %75'i ile %90'ı arasında değişmektedir. Bakır sülfür cevherlerinin zenginleştirilmesinde, molibdenit bu cevherlerin ancak %0.1'ini oluşturduğu için yan ürün olarak kazanılması biraz zor ve karmaşık bir prosesi gerektirir. Dünya molibden üretim miktarları 2007 verilerine göre Çizelge 2.8'de gösterilmiştir [7].

Çizelge 2.8: Dünya molibden üretimi, ton [7].

Ülkeler	Üretim Miktarları
ABD	59.800
Şili	43.278
Kanada	7.270
Çin	43.900
Peru	17.209
Meksika	2.500
Ermenistan	3000
İran	2.000
Rusya	3.100
Kırgızistan	250
Özbekistan	600
Moğolistan	1.200
Toplam	184.000

2.2.5 Türkiye’de durum

Türkiye’deki bilinen molibden içeren yatakların çoğunluğu porfiri bakır – molibden yataklarıdır. Hepsinde bakır birinci, molibden ikinci metal konumundadır. Kırklareli-İkiztepeler, Kırklareli-Şükrüpaşa, Kırklareli-Dereköy, Keban-Nazlıziyaret, Trabzon-Maçka-Güzelyayla ve Erzurum-İspir-Ulutaş bu tipe örnek yataklardır. Keban Karamağara’da hidrotermal damar tipi molibden-fluorit yatağı vardır. Ayrıca Kırklareli Şükrüpaşa’da olduğu gibi kontak metamorfik oluşumlar da görülmektedir. Aynı şekilde Elazığ-Baskil yöresinde ve Yozgat-Merkez-Başnayayla yöresinde molibden içeren cevherleşme sahaları saptanmıştır. Yozgat yöresinde ise damarlara bağlı küçük molibden cevherleşmeleri ve porfiri sisteme bağlı oluşuklar saptanmıştır. Ancak, sondaj çalışmaları yapılamamıştır.

Türkiye’de işletilen molibden yatağı bulunmadığından molibden cevheri üretimi yoktur. Türkiye’nin molibden talebi 1000 ton/yıl civarında tahmin edilmektedir. Talep ithalat yoluyla karşılanmaya devam edilmektedir. İthalat ürünlerinden %80’ini ferromolibden oluşturmaktadır [10].

2.2.6 Demirköy-Sivriler porfirik bakır- molibden yatağının jeolojisi

Demirköy sokulumu Istranca masifi (Yıldızdağları) doğu kesiminde yer alır. Masifin genel uzanımına uygun olarak kuzeybatı-güneydoğu yönlü uzanım sunar. Sokulum, siyenogranitten-kuvarsdiyorite değişen bileşimde bir magmatik diziyi kapsar. Almandin-amfibolit fasiyesi koşullarında metamorfizmaya uğramış ve yer yer anatektik ve migmatitik oluşumların gözlendiği Istranca masifi temel kayaları içerisine sokulmuştur. En genç olarak, Jura yaşlı Dolapdere kireçtaşını keser. Çakıltası, kumtaşı ile başlayan ve bazik volkanit arakatkılı kırıntılılarla süren, Mestrihtiyen yaşlı bir çökel paket ile örtülür.

Demirköy sokulumunun bir parçası olan, Dereköy sokulumundaki diyoritlerden alınan iki örnekte, K/Ar yöntemi ile yapılan radyometrik ölçümler sonucu, plutonun yaşının 83.1 ± 2.0 ve 83.5 ± 2.5 my olduğu ileri sürülmektedir. Bulunan bu 83 my lık (Koniasiyen) yaşın, geç volkanik olaylar nedeniyle gençleştiği ve "Demirköy granodiyoriti"nin yaşının Santoniyen-Kampaniyen olduğu belirtilmektedir. Demirköy sokulumu ile yöre kayalar arasındaki keskin dokanak, granitin kenar zone, granofirik ve afanitik dokular, sokulumun epizonal dönemde yerleştiğini göstermektedir. Sokulumun kenar zonunda gözlü yapı gelişimi, pluton ile yan kayalardaki lineasyon ve yapraklanmanın uyumluluğu, strain slip klivajla beraber graniti çepeçevre saran kıvrım zarfının gelişimi ve periferik dilimlenme dokanak zonunda gözlenebilir yapısal olaylardır.

Sokulumu çevreleyen kontakt şistlerde gözlenen simetrik ve asimetrik kıvrımların eksenleri ile her iki kaya biriminde gözlenen yapraklanma düzlemleri, sokulumu çepeçevre sarmaktadır. Gözlenebilir bu makro yapılar yanında izlenebilir mikro yapıların en belirgin olanları, granatlardaki rotasyonlar ve asimetrik basınç gölge alanları ile rotasyona uğramış andalusit ve kordiyerit kristalleridir. Makaslama zonlarının karakteristik yapıları olan bu yapılar hareket yönlerinin belirlenmesinde kullanılmaktadır [11, 12].

3. ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ

3.1 Bakırın Zenginleştirilmesi

Bakır mineralleri, birlikte bulundukları diğer minerallerden ancak yoğunluklarının farklılığı ve fiziko-kimyasal özelliklerinin farklılığı prensiplerinden yararlanılarak zenginleştirilebilirler. Bakır mineralleri ile beraber bulunan metal minerallerinin birçoğu bakır minerallerine yakın yoğunluğa sahiptirler. Bu nedenle önceleri bakır zenginleştirilmesinde önemli yer tutan gravite zenginleştirilmesi yerine flotasyon işlemleri tercih edilmeye başlanmıştır. Bakır cevherleri zenginleştirilmesinde önem sırasına göre flotasyon, liç ve gravite yöntemleri uygulanmaktadır.

3.1.1 Yoğunluğa göre bakır cevherlerinin zenginleştirilmesi

Bakır cevheri zenginleştirilmesinde yoğunluk farkına dayalı zenginleştirme yöntemleri, günümüzde cevher iri taneli ise, tuvenan cevherden gangin bir kısmını az bir kaçakla atarak, flotasyona beslenen cevherin tenörünü yükseltmek için uygulanır. Ön zenginleştirilmiş besleme malının flotasyonunda konsantrenin bakır kazanma verimleri artar, flotasyon maliyeti azalır. Bakır işletmeleri yüksek kapasiteli tesisler olduğundan cevher gravite ile zenginleştirilmek istendiğinde ağır ortam tamburları veya ağır ortam siklonları tercih edilir. Gravite zenginleştirme işlemlerinin ön şartı; steril gangin yoğunluğu ile cevherli tanelerin yoğunluğu arasında $1.0-0.7 \text{ g/cm}^3$ lük yoğunluk farkının bulunması ve her iki yoğunluk sınıfı sınırındaki orta yoğunluklu cevherin metal içeriğinin, toplam metal içeriğine oranının çok küçük olmasıdır. Ayrıca iri tanede serbestleşen, küçük rezervli ve dolayısıyla küçük kapasiteli, zor flote edilebilen veya hiç flote edilemeyen oksit cevherleri gravite yöntemleriyle zenginleştirilirler [13].

3.1.2 Hidrometalurjik yöntemlerle bakır cevherleri zenginleştirilmesi

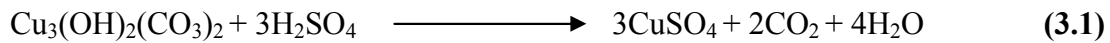
Hidrometalurjik yöntemlerle bakır cevheri zenginleştirilmesi, oksitli bakır cevherlerine, oksitli-sülfürlü bakır cevherlerine uygulanır. Bakır zenginleştirilmesinde uygulanan liç yöntemleri liçin yapılış şekline göre liç, yığma liçi, karıştırma liçi, perkolasyon liçi, yerinde liç ve basınç liçidir. Basınç liçi çoğunlukla bakır konsantrelerine uygulanır. Yerinde liç yöntemi oksitli bakır minerallerini içeren büyük rezervli fakir bakır yataklarında uygulanır. Önce cevher delme patlatma işlemleriyle yerinde parçalanır. Bu parçalanmış cevhere, oksijen ve sulu sülfirik asit enjekte edilir. Ocak derinliklerinde oluşan yüksek hidrostatik basınç ve yüksek ısı sülfürlü bakır minerallerini bakır sülfata dönüştürür. Sulu bakır sülfat çözeltisi tünellerde toplanarak yerüstüne pompalanır. Bu sulu sülfat çözeltisinden bakır ve bakırla beraber çözünmüş metaller kazanılır [13].

Bakır cevherlerine uygulanan liç işlemleri çözündürme işlemlerine göre; sülfirik asit liçi, kavurma – sülfirik asit liçi, kostik soda liçi, bakteri liçi olarak sınıflandırılır.

3.1.2.1 Sülfirik asit liçi

Sülfirik asit liçi; oksitli oksitli-sülfürlü bakır cevherlerinin zenginleştirilmesinde ve hatta işletmesinde uygulanan bir yöntemdir. Oksitli bakır mineralleri aşağıdaki formülasyonlara göre çözülürler ve CuSO_4 oluştururlar. Liç ortamındaki bu bakır sülfat ve diğer metal sülfatlar pülpten süzülerek kazanılır [13].

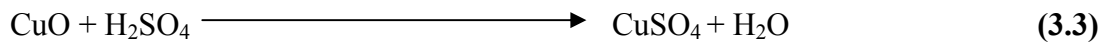
Azurit;



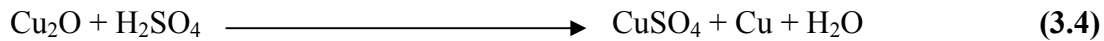
Malahit;



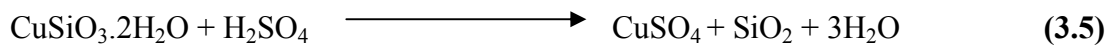
Tenorit;



Kuprit;

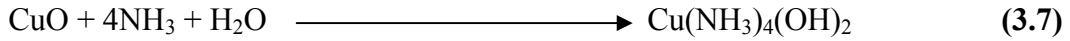
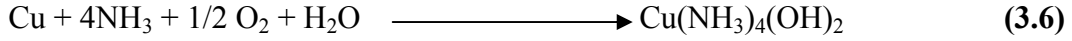


Krizokol;



3.1.2.2 Amonyak liçi

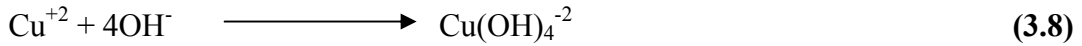
Oksitli bakır cevherlerinin yankayacı kireç taşları veya dolomitlerden (asitte çözünen kayaçlardan) oluşuyorsa; bu cevherler amonyak liçi ile değerlendirilirler. Metalik bakır ve bakır oksitler amonyak ve oksijen ilavesiyle bazik ortamda aşağıdaki formülasyona göre çözünerek;



kompleks bakır tuzları oluştururlar. Çözünmüş bakır tuzları süzülerek artılkardan ayrılır. Süzüntüdeki metaller elektroliz veya diğer yöntemlerle kazanılırlar [13].

3.1.2.3 Kostik soda liçi

Nötr NaOH çözeltisindeki oksitli bakır mineralleri çözündürülerek bakır çözeltiye alınabilir. Karbonat gangli oksitli bakır cevherleri için düşünülen bu yöntem Horton (1961) tarafından patentlenmiştir. Çözünme denklemi aşağıda gösterilmektedir [13].



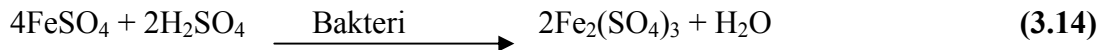
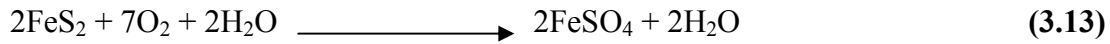
3.1.2.4 Kavurma-sülfürik asit liçi

Oksitli bakır cevherleri, oksitli-sülfürlü bakır cevherleri veya piritle karıştırılmış oksitli bakır mineralleri akışkan yataklı fırınlarda sülfatlama kavurması ile CuSO_4 ve diğer metal sülfatlara dönüştürülürler. Kavurma-Liç-elektroliz yöntemi olarak adlandırılan bu yöntemde ısı seçimi kritiktir. Isı, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 'ün parçalanması için yeterli yükseklikte ve çözünmeyen bakır oluşmaması için yeterli düşük seviyede olmamalıdır. Isı, oksijen ve kükürt etkisiyle sülfat ve oksite dönüştürülen metallerin tuzları, derişik sülfürik asit çözeltisiyle muamele edilir. Oluşan çözeltideki çözünmüş metal sülfatlar süzülerek, süzüntüye alınıp, çözünmeyenden uzaklaştırılır. Süzüntüdeki CuSO_4 ve diğer metal sülfatlardan çeşitli yöntemlerle bakır ve diğer metaller kazanılır [13].

3.1.2.5 Bakteri liçi

Bakteriler çok küçük, 0.5-2 mikron büyüklüğünde mikro organizmalardır. Bölünerek çoğalırlar; toprak, hava ve suda bol miktarda bulunurlar. Sülfürlü metal minerallerini yükseltgeyen birçok bakteri bulunmaktadır. Bunlar arasında en etkili olan “thiobacillus ferrooxidan” lardır. Maden ocaklarının sularında bol miktarda

bulunan bu bakteri kalkopiriti, kovelini, borniti, enargiti, tetraedriti ve stanini yükseltgeyerek CuSO_4 'a dönüştürür. Bakteri liçinde, havalandırma, ısı, mineral tane boyutu, ortam pH'ı, karıştırma hızı, organizmaları besleyici diğer elementlerin varlığı etkili olmaktadır. Bakteri liçinin aşağıdaki kimyasal denklemlere uygun olarak oluştuğu kabul edilmektedir.



Bu tepkimeler oda sıcaklığında, ortamda bakteri olması halinde çok yavaştır. Böylece sülfürik asitle ortamın pH sınırın düşürülmesi, bakterilerin etkisini artırır. Bakteri etkisiyle oluşan reaksiyonlar, ortamın pH'sını ve ısısını ayarlayarak reaksiyonları hızlandırır. Böylece çözeltiye alınan bakır sülfat ve diğer metal sülfatlar çeşitli yöntemlerle değerlendirilirler [13].

3.1.2.6 Liç çözeltilerinden bakır kazanımı

Oksitli, oksitli-sülfürlü bakır cevherlerinden, sülfürlü bakır konsantrelerinden üretilen, çözeltilerdeki bakır sülfat, bakır klorür, kompleks amonyum-bakır tuzları ve bunlarla beraber bulunan diğer metal tuzları çeşitli yöntemlerle değerlendirilirler. Bu yöntemler metallerle çöktürme, gazlarla çöktürme, iyonik çöktürme, solvent ekstraksiyonla selektif metal çözeltisi kazanımı-elektroliz ve selektif elektrolizdir.

Metalle çöktürme (sementasyon) işleminde metal tuzu içeren sulu çözeltiye yüksek elektro potansiyeli olan metal ilave edilirse düşük elektrik potansiyeli olan metalin yerine geçerek onu metalik olarak açığa çıkarır. Örneğin bakır-sülfatlı liç çözeltilerine demir taşı ilave edildiğinde demir (ferro) sülfat oluşur. Bakır metalik olarak (tersip bakır) açığa çıkar. Çözeltideki bu metalik bakır, bakır sülfatlar gibi flote edilerek bakır konsantresi olarak kazanılır.

Bakırın klorür olarak çözeltiye alındığı işlemlerin liç çözeltilerinde bakır genellikle iki değerlikli bakır tuzları (CuCl_2) şeklindedir. Çözeltiye indirgen klorür tuzları ilave edilerek suda çözünürlüğü çok az olan (%1.53) CuCl tuzu elde edilir. Çökelti süzülerek elde edilen CuCl den elektrolizle metalik bakır üretilir.

Çözünmüş metal sülfat tuzları bazılarla çöktürülerek, suda az çözünen yüksek tenörlü metal hidroksitler üretilerek metal kazanımında değerlendirilir. Bakır sülfat çözeltisinden oda sıcaklığında SO₂ gazı geçirilirse; bakır, bakır-sülfat olarak çöker. Eğer çöktürme işlemi 100 °C de 50 psi basınç altında yapılırsa metalik bakır çökeltisi elde edilir.

Solvent ekstraksiyonla metal ayırımında; sulu çözeltideki metal iyonlarından biri veya birkaçı ortama ilave edilen organik solvent reaktifi ile tepkimeye girerek kompleks oluşturup, solvent çözeltisiyle beraber çözelti yüzeyine taşınırlar. Bu şekilde toplanan solvent çözeltisi sıyrılarak liç çözeltisinden uzaklaştırılır. Böylece metal iyonlarınca oldukça fakir bir çözelti ve metalce zengin çözelti elde edilir. Organik sıvı iyon değiştirici solüsyonları, içerdikleri hidrojen iyonunu tercihli olarak sülfat asitli veya amonyaklı metal solüsyonlarında metal iyonu ile değiştirebilmektedir. Solüsyondaki metal iyonunun büyük bir kısmı organik sıvıya geçerek yüklenmektedir. Organik faz sulu fazdan ayrıldıktan sonra, yüksek konsantrasyonlu bir sülfirik asit çözeltisi ile karşılaştırıldığında, organik sıvı bakır iyonlarını sıvı faza vermekte ve hidrojen iyonlarını almakta ve rejenere olmaktadır. Birbirinden ayrılan organik faz tekrar kullanıma gönderilirken, yüksek oranda metal içeren sulu faz kolaylıkla elektroliz edilerek metal üretilmektedir [13].

3.1.3 Flotasyon yöntemi ile bakır cevherlerinin zenginleştirilmesi

Genellikle bütün bakır cevherlerinde bakır mineralinin serbestleşmesi için çok ince öğütme gerekmektedir. Küçük boyutlarda da teknolojik ve ekonomik olarak ancak flotasyon yöntemi kullanılmaktadır.

Sülfürlü bakır mineralleri amil, iso-propil, butil ksantat gibi anyonik kollektörler ile kolayca yüzdürülebilmektedirler. Kireç kullanılarak pH değerinin 8.5 ile 12 arasına getirilmesi ile cevherde bulunan pirit bastırılabilir. Çam yağı, kresilik asit gibi doğal köpürtücülerin yerine artık uzun zincirli alkoller ve poliglikol esterleri kullanılmaya başlanmıştır. Kaba konsantrelerin temizlenerek ekonomik izabe sınırlarına uygun olacak şekilde bakır içerikleri %25'in üzerine çıkarılır. Ayrıca verimlerin %80-90 gibi değerlerde olması için de kaba konsantreler ve ara ürünler genelde yeniden öğütme devresine gönderilir. Optimum serbestleşmeye ulaşmak için birincil öğütmede 75 µm altına geçen miktar %50-60 olurken, kaba konsantreler

öğütüldüğünde bu oran %90-100 gibi değerlere erişir. Reaktif tüketimleri genelde 1-5 kg/t kireç, 30-300 g/t ksantat ve 20-150 g/t köpürtücü olarak gerçekleşmektedir.

Bakır flotasyonunda problem yaratan konu cevherin kısmen oksitlenmiş olması veya oksitli bakır mineralleri ile sülfürlü minerallerin karışık olarak bulunmasıdır. Böyle karışık cevherlerde verim düşmesini önlemek için önlemler alınmaktadır. Sülfür minerallerinin yüzey oksitlenmesi durumunda pH düşürülmek yoluyla oksitlenen kısımlar çözeltiye geçerek yeni sülfür yüzeyleri oluşur, çözelti halindeki bakır ise öğütme sırasında bilyalar, çubuklar üzerinde çökerek element bakır haline geçer ve sülfürler ile beraber yüzer. Oksit ve sülfür mineralleri karışımında oksit miktarı az ise bunlarında yüzmesini sağlayacak reaktifler kullanılır. Böylece oksit bakırın %50-60'ı kurtarılırken sülfür bakırın %90'ından fazlası kazanılır. Cevherde oksit bakır mineralleri çoğunlukta ise, genellikle önceden sülfirik asit yardımı ile oksitli mineraller suda çözünür hale getirilir ve devreden çıkarılır. Geride kalan sülfürlü minerallerde yeniden öğütüldükten sonra normal flotasyon yolu ile kurtarılır. Sülfürlü bakır miktarı flotasyon işlemine değmeyecek kadar az ise ferrik sülfat ile liç yoluna gidilebilir. [13,14]

3.1.4 Bakır cevherleri zenginleştirme uygulamaları

Günümüzde işletilen bakır cevherleri düşük tenörlü, ince tanede serbestleşen (150-200 mikrondan ince) cevherler olduklarından, izabehaneler tarafından yüksek bakır tenörlü zararlı element tenörleri oldukça küçük konsantreler talep edildiğinden, bakır cevheri zenginleştirilmesinde yalnızca flotasyon işlemi uygulanmaktadır. Yüksek kapasiteli bakır işletme tesislerine flotasyon yöntemi büyük uyum sağlamakta, yüksek kaliteli konsantreler optimal maliyetlerle üretilebilmektedir.

3.1.4.1 Bethlehem/Kolombiya bakır zenginleştirme tesisi

17000 t/gün kapasiteli tesiste %0.53 Cu tenörlü cevher işlenip, %86-90 bakır kazanma verimiyle, %33 Cu tenörlü bakır konsantresi (240 t/gün) üretilir. Porfirik bakır yatağı tipinde olan cevherleşmenin yan kayacını kuvars dioritler, kuvars ve plajioloklaslar oluşturur. Cevherleşmedeki önemli bakır mineralleri disemine dağılmış kalkopirit ve bornittir. Kuvarsla kenetlenmiş olarak çok az ölçüde molibdenit bulunur. Mineralleşme zonunun dış kısımlarında az miktarda pirit oluşmuştur. İri taneli, zengin (%1 Cu) (Doğu Jersey zonundaki) cevher oldukça serttir ve bakır minerali olarak bornit içerir. Büyük rezervli Jersey zonundaki yan kayaçla ince

kenetlenmiş cevherde bornit, kalkopirit ile birlikte bulunur. Cu tenörü %0.55 olan bu zonun cevheri diğer zona göre daha yumuşaktır. Iona zonundaki cevherleşme tabaka bağımlı yapıda olup, kalkopirit, bornitin yanında bakır oksit ve bakır karbonatlar içerir. Yan kayaçla disemine olmuş, ince kenetlenmiş 26.10⁶ ton rezervli Iona zonu cevheri %0.56 Cu tenörlüdür. Her üç cevherden yapılan tuvenan üretim karıştırılarak flotasyon tesisinde zenginleştirilir.

Cevher, %5'i 235 mikrondan iri, %60-65'i 74 mikrondan ince olacak şekilde öğütülür. Kaba yüzdürme devresinde yüzdürülen Cu ön konsantresi 1. temizleme devresine beslenir. Bu devrede yüzen ön konsantre %50'si 44 mikrondan ince olacak şekilde öğütülüp 2. temizleme devresinde flote edilerek temiz nihai bakır konsantresi üretilir. Kaba flotasyon devresi batanının iri kısmı hidrosiklonla ayrılarak artık olarak atılır. İnce kısmı süpürme devresinde flote edilir. Süpürme devresi yüzeni öğütüldükten sonra temizleme kademesine beslenir. Temizlenmiş süpürme ön konsantresi ana temizleme devrelerine beslenerek zenginleştirilir [13].

3.1.4.2 Bougainville-Papua/Yeni Gine bakır zenginleştirme tesisi

Bougainville tesisinde günde 130000 ton %0.48 Cu, 0.55 g/Au-tenörlü porfirik bakır flote edilip, altınlı-gümüşlü bakır konsantresi üretilir. Altın, ocağın işletilebilirliğine destek olan önemli bir yan üründür. Zira diğer porfirik bakır cevherlerinden daha düşük tenörlü olan Bougainville cevherinden bakır kazanma verimi de %75-80 arasındadır. Yatakta birbirinden çok az farklı üç cevherleşme görülür. Oksitli zonda esas bakır minerali krizokoldur. Bu zonda az miktarda kuprit, bakır karbonat, nabit bakır ve bakır absorbe etmiş killer bulunur. İkincil oluşmuş bakır minerallerinin bulunduğu zonda ise kalkozin, kovelin, malakit ve kuprit esas bakır mineralleridir. Fakat bu iki cevherleşme zonunun fazla ekonomik önemi yoktur. Ekonomik değerdeki cevherleşme primer oluşmuş cevher zonunda bulunmaktadır. Yan kayaçlar içine ince taneli disemine olmuş kalkopirit en önemli bakır mineralidir. Bornit oluşumları fazla yaygın değildir. Bu zonda bulunan kalkopiritle kenetlenmiş ince taneli nabit altın, cevherin ekonomikliliğini artırır. Ayrıca çok az miktarda bulunan gümüş ve molibden sülfürlerin fazla ekonomik katkısı yoktur.

Kırma ünitesinde 14.3 mm'den ince ufalanan cevher, bilyalı değirmen-hidrosiklon devrelerinde öğütülür. %27-35'i 230 mikrondan iri ve %40-45'i 125 mikrondan ince öğütülen %50 katı oranlı cevher, flotasyon ünitesine beslenir. Doğal pH'sı 7.5 olan

pülpün pH'ı kireç ile 10'a çıkarılır. Flotasyon işleminde toplayıcı olarak 7g/t amil ksantat-Cyanamid Aero prometer 3501 ve köpürtücü olarak 70 g/t metilisobütil karbinol kullanılır.

3.1.4.3 Etibank Ergani-Elazığ bakır zenginleştirme tesisi

Ergani bakır yatağı Elazığ ilinin Maden ilçesine 70 km uzaklıkta Dicle nehri vadisindedir. Cevherden M.Ö 2000 yıllarında Asurlular ve daha sonraları Romalılar, Selçuklular, Osmanlılar döneminde üretim yapılmıştır. Cumhuriyet döneminde, 1950 yılında Etibank Genel Müdürlüğü tarafından kurulan 250 t/gün kapasiteli tesis zamanla 750 t/güne çıkarılmıştır. Tesis kapasitesi 1970 yılında ise 3360 t/güne (ortalama 1000000 t/yıl) yükseltilmiştir.

Bakır yatağı kloritleşmiş diyabaz içinde, Diyabaz-Pillov lavları kontağında oluşmuştur. Yan kayaç olarak serpantin, kloritleşmiş diabaz, ofidik diabaz, gabro gibi volkanitler, kalkerli çamur taşları bulunur. Rezervi 12.5 milyon ton, ortalama %1.65 Cu, %0.11 Co, %15-20 pirit tenörlü cevherdeki bakır mineralleri; kalkopirit, bornit, tenantit, tetraedrittir. Kobalt mineralleri; linneit, kobalt pentlandit, katyerit, glavcodat şeklindedir. Kobalt mineralleri daha ziyade piritle ince kenetlenmiş haldedir. Yatağın doğusunda piritli-kalkopiritli ve batısında manyetit-pirit-kalkopiritli cevher bulunur. Masif cevherleşmenin etrafındada disemine cevherleşme gelişmiştir. Pirit ve kalkopiritin gangtan serbestleşmesi 75-100 mikron civarındayken pirit kalkopirit serbestliği 30-40 mikron tane iriliğindedir. Kobalt mineralinin sülfür minerallerinden serbestleştirilmesi olanaksızdır.

Cevherin yukarıda belirtilen özelliklerinden dolayı pirit-kalkopirit önce kollektif olarak flote edilir. Cevher %80-85'i 74 mikrondan ince olacak şekilde öğütüldükten sonra %30 katı oranıyla, pH 8-8.5'ta Ca(OH)_2 kollektif yüzdürülür. Kalkopirit, pirit, süpürme devresinde kazanılarak kollektif flotasyon beslemesine verilir. Kollektif flotasyon işlemlerinde 65 g/t K-amilksantat, 160 g/t Na-İsopropilksantat, 105 g/t Flotigol CS (köpürtücü) kullanılır. Bu reaktifler bilyalı değirmenlere, kaba konsantre hücrelerine beslenir.

Kaba, bakır-pirit kollektif konsantre hidrosiklon-bilyalı değirmen devresinde ince öğütüldükten sonra (%70' i 37 mikrondan ince), %20 katı oranında pH 11-11.5'ta Ca(OH)_2 selektif flote edilir. Pirit minerali pH 11-11.5'ta kireç etkisinde bastırılırken, 20 g/t K-etilksantat 10 g/t Flotonal F harcanarak bakır mineralleri

yüzdürülür. Bu işlemler sonunda %77 Cu kazanma verimiyle %15-20 Cu tenörlü bakır konsantresi, %38 S, %0.3 Cu tenörlü pirit konsantresi üretilir. Kaba kollektif flotasyonda toplayıcı olarak amil ve isopril ksantat yerine aerophine 3418-A (120 g/t) köpürtücü olarak çamyacı, selektif flotasyonda da aerophine 3418 (10 g/t), flotigol CS (40 g/t) kullanılarak %22.1 Cu tenörlü bakır konsantresi %83.8 Cu kazanma verimi üretililebilecektir [13].

3.1.4.4 K.B.İ. Çakmakaya Murgul-Artvin bakır zenginleştirme tesisi

1898 yılından bu yana zengin kısımları işletildiği bilinen Murgul bakır yatağından 1972 yılına kadar %2.13 Cu tenörlü cevherler Etibank'ın Göktaş tesislerinde flotasyon ve izabe yöntemleriyle değerlendirilmiştir. Zamanla Murgul bakır yatağındaki Damar ve Çakmakaya bölgelerinin gerçek rezervi ortaya çıkarıldıktan sonra (ortalama %1.31 Cu tenörlü 32 700 000 ton cevher) Çakmakaya'ya 9000 t/gün kapasiteli flotasyon tesisi kurulmuştur. Bu tesiste üretilen %17 Cu tenörlü 630 t/gün bakır konsantresi, %49 S tenörlü 695 t/gün pirit konsantresi Çakmakaya'dan Hopa'ya boru hattı ile oradan da Samsun'da ki değerlendirilme tesislerine gemi ile nakledilmektedir.

Damar ve Çakmakaya yataklarında subvolkanik dasitler, dasidik tüfler içinde stokvörk tipi bakır yatağı oluşmuştur. Yataktaki değerlendirilen sülfür mineralleri kalkopirit ve pirittir. Kalkopirit ve pirit dasit serisi içine farklı tenörlü, inhomojen olmayan damarlar halinde yerleşmiştir. Cevherde ortalama %3.8 kalkopirit, %9.8 pirit bulunur. Cevher ortalama %1.3 Cu, %6-7 S, %80-85 SiO₂ içermektedir. Pirit ve kalkopiritin gang minerallerinden serbestleşme tane iriliği 0.200 mm, piritin kalkopiritten serbestleşme tane iriliği 0.043 mm civarındadır.

9000 t/günlük tuvenan üretim 250 ve 100 milimetrede sınıflandırılır. Cevher, %53'ü -100 mm, %47'si -250 mm olacak şekilde tuvenan cevher harmanından otojen değirmenlere beslenir. 3000 t/g kapasiteli otojen değirmenlerde kaba öğütülen cevher, otojen değirmen-elek-bilyalı değirmen-hidrosiklon devresinde %65'i 74 mikrondan ince olacak şekilde serbestleştirilerek kollektif flotasyon kondüsyonerlerine beslenir. Kaba ve süpürme devrelerinde kollektif flote edilen cevherin kaba artığı atılır. Kaba kollektif bakır-pirit konsantresi hidrosiklon-bilyalı değirmen ince öğütme devresinde öğütülür. %83'ü 43 mikrondan ince olacak şekilde öğütülen kollektif konsantre bir kaba süpürme, iki temizleme işlemi selektif

olarak flote edilir. Kireç ile pH 10.5 –11’de piritin bastırıldığı selektif flotasyonda az miktarda potasyum etil ksantat ve çam yağı ile kalkopirit yüzdürülüp, bakır konsantresi üretilir. Selektif flotasyonda pH 4.5-5’te (H_2SO_4) K-amilksantat ve köpürtücü ilavesi ile pirit yüzdürülür. Kollektif kalkopirit-pirit flotasyonunda 1210 g/lt pülp yoğunluğu ile pH 7-7.5’te potasyum etil ksantat ve köpürtücü kullanılarak kalkopirit yüzdürülür. Tesisin genel bakır kazanma verimi %91, pirit kazanma verimi %70’dir [13].

3.2 Molibdenin Zenginleştirilmesi

Molibdenin ekonomik minerali molibdenit (MoS_2)’dir. Zenginleştirmede cevher ilk olarak gerekli kırma, eleme ve öğütme işlemlerinden geçirildikten sonra gerek molibdenit ve gerekse molibdenit içeren bakır sülfür cevherleri flotasyonla zenginleştirilir. Yeryüzünde molibdeniti esas mineral olarak içeren cevher yatakları bulunmakla beraber, dünyadaki molibdenin büyük bir kısmı, bakır yataklarından yan ürün olarak kazanılmaktadır. Bu tür yataklarda molibdenit, bakır mineralleri ile birlikte alınır. Bakır konsantrelerinden molibden çeşitli tesislerde farklı yöntemlerle kazanılır [14].

Tüm sülfürlü mineraller arasında en kolay flote edilebilen molibdenit, grafit gibi tabakalar şeklinde kolayca ayrılarak, nötral hidrokarbon yağları ile kolayca kaplanıp yüzebilmektedir. Nişasta, dekstrin gibi organik kolloidlerle bastırılmış ortamda bu yağların etkisi ile kolayca köpük ürünü olarak toplanmaktadır. Kireç, siyanür ve sodyum sülfür, cevherde molibdenit ile beraber bulunan kalkopirit, galen, pirit v.b. diğer metal sülfürlerin bastırılması için kullanılırlar [15].

Molibdenitin çok yumuşak oluşu aşırı öğütülmesine ve hatta diğer gang minerallerinin molibdenit şlamı ile kaplanmasına neden olmaktadır. Böylece molibdenitin fazla öğütülmeden, kaba konsantresinin alınmasında ve sonra tekrar öğütülerek soda ve sodyum silikat ile şlamı iyice dağıtılarak yeniden temizleme flotasyonu yapılması temiz konsantrelerin eldesi için zorunlu olmaktadır [16].

Eğer molibdenit ayrı bir konsantre halinde üretilmek isteniyorsa, izabe tesisine ceza ödememek için içindeki bakır oranının mümkün olduğu kadar az olması gerekmektedir. Bakır minerallerinin bastırılması için pülp, ısıtılarak kalmış olan kollektörün bozundurulması yoluna gidilebilir veya sodyum siyanür kullanılabilir.

Eğer ortamda kalkozin veya bornit bulunuyorsa sodyum siyanür etkisiz kalmaktadır. Bu durumda ferro ve ferrik siyanürler veya Nokes reaktifi kullanılabilir. Bu bastırıcıların dışında arsenik Nokes (Na_2S içinde çözünmüş As_2O_3), sodyum sülfür, sodyum hidrosülfür ve thioglycolic asit kullanılabilir. Bakır minerallerinin bastırılmasından sonra kollektör olarak hafif bir fuel oil yardımıyla molibdenit yüzdürülür [16].

Lignosülfonatlarla yapılan molibden kalkopirit flotasyonunda, ortam pH'nın ayarlanması için kullanılan kireç (CaO), potasyum hidroksit (KOH) ve sodyum karbonat (Na_2CO_3) gibi maddeler absorpsiyona etki etmektedir. Lignosülfonatlardan önce ilave edilen kalkopirit kollektörü olan potasyum etil ksantatın varlığında gerçekleştirilen deneylerde, lignosülfonatlar molibdene göre kalkopirit üzerinde daha yüksek yoğunlukta absorpsiyon gerçekleştirmektedir. Her iki mineral üzerindeki absorpsiyon yoğunluğu yalnızca ortam pH'ına değil, ortam pH'ını değiştirmek için kullanılan maddelere de bağlıdır. Kireç ilavesi yüksek pH'da lignosülfonat absorpsiyonunu artırır. Ancak pH kontrolü için potasyum hidroksit (KOH) veya sodyum karbonat (Na_2CO_3) ilavesi lignosülfonatların absorpsiyonunu belirgin şekilde azaltır. Bu bilgiler, mineral yüzeyindeki metal hidroksi bölgeleri ve anyonik polielektrolitler arasındaki elektrostatik kuvvetler ve kimyasal etkileşimlerin geniş olarak absorpsiyon sürecini kontrol ettiğini göstermektedir [17].

Kalkopirit ve molibdenitin ayrılması, kalkopirit tanelerinin etrafını kaplayan bir ksantat kollektörünü parçalayacak çeşitli bastırıcıların kullanımını gerektirir. Yağ kollektörlerinin eklenmesiyle molibdenin su sevmez özelliğinin artırılması prosesin selektivitesini genişletmektedir. Lignosülfonatlar ile molibdenin bastırılması oldukça zordur. Ancak kalsiyum lignosülfonat ve yüksek molekül ağırlıklı sodyum tuzları molibdenin bastırılmasını önemli ölçüde gerçekleştirir.

Kalkopiritin lignosülfonatlar tarafından bastırılması, kireç eklendiği zaman yüksek pH koşulları altında olmaktadır. Alkali çözeltilerde oluşturulmuş kalsiyum hidroksi çeşitleri, mineral yüzeyini adsorbe eder, negatif yüzey şarjını ise azaltır veya değiştirir. Lignosülfonatların adsorpsiyonu, fiziksel adsorbe edilmiş ksantatın bir kısmının desorpsiyonu ile birlikte gerçekleşir ve bu işlemlerin birleşimi mineralin bastırılmasına sebep olur.

Doğal yüzebilirlik yeteneğine sahip olan molibdenitin pH'a bakılmaksızın herhangi bir lignosülfonatla bastırılması kolay olmamaktadır. Bütün lignosülfonatların molibdenit yüzeyine benzer eğilim gösterdikleri görülmektedir. Görünürde, kireç ile ayarlanmış yüksek pH'da molibdenit üzerindeki lignosülfonat adsorpsiyonu artmasına rağmen, yüzeye adsorbe edilmiş az miktardaki kuvvetli bir su seven lignosülfonatin bulunması, mineralin su sever özellik kazanması için yeterlidir. Adsorbe edilen lignosülfonat molekülleri, molibden yüzeyindeki yağlı kollektörlerin dağılmasını ve yüzey üzerine bağlanmasını önler. Böylece mineral flotasyonu gerçekleşmez [18].

3.2.1 Molibden flotasyonunda kullanılan reaktifler

Molibden flotasyonunda bakırı bastırabilecek reaktifler sodyum sülfür, nokes, lignosülfonat, sodyum siyanür ve sodyum metatisülfittir.

Sodyum sülfür (Na_2S), kükürtlü hidrojenin sodyum hidrokside etkimesi ile meydana gelir. Kısmen veya tamamen oksitlenmiş sülfür minerallerinin flotasyonunu kolaylaştırmak için kullandığı gibi sülfür mineralleri üzerinde bastırıcı etkileri de vardır. Sodyum sülfürün hidrolizi ile meydana gelen hidrojen sülfür çözeltiye hidrosülfür (HS^-) ve sülfür (S^{2-}) iyonlarını verir. pH yükseldikçe ortamda (HS^-) konsantrasyonu artacağından, sodyum sülfürün bastırıcı etkisi de artar. Molibdenit flotasyonunda yüksek pH'ta fazla miktarda sodyum sülfür ilavesi ile, bütün sülfür mineralleri bastırılarak, sodyum sülfürden etkilenmeyen molibdenit yüzdürülebilir [14, 19].

Nokes reaktifi, sodyum hidroksit ile fosfor pentasülfür'ün reaksiyonundan oluşan bir üründür. Nokes reaktifi sadece birkaç işletmede kullanılmaktadır ve şu an için diğer metotlar, nokes yerine kullanılmaya başlamıştır [20].

Lignosülfonatlar, odun işlemenin yan ürünü olarak elde edilen anyonik polielektrolitlerdir. Betondaki çimento için dağıtıcı olarak geniş bir kullanıma sahiptirler. Lignosülfonatlar, cevher hazırlamada kısıtlı uygulama bulmuşlardır. Kollektör olarak yağ asitleri ile birlikte selektif bastnazit flotasyonunda barit bastırıcısı olarak kullanılabilirler. Talk içeriğinden lignosülfonatlar ile molibdenitin bastırılması da mümkün olmaktadır. Talk ile karşılaştırıldığında, pH 7.2'de molibdenit üzerinde polielektrolitin absorpsiyon yoğunluğu daha yüksektir [17].

Sodyum siyanür, kuvvetli bir bazla zayıf bir asidin meydana getirdiği bir tuzdur. Suda hidroliz olarak, HCN'i meydana getirir. HCN'de iyonlaşarak ortama CN⁻ iyonu verir. Sodyum siyanür, pek çok sülfür mineralinin flotasyonunu önler. Sülfür flotasyonunda, kollektör iyonu ile siyanür iyonu arasında mineral yüzeyinde absorbe olmak bakımından bir yarışma vardır. Siyanür iyonu, mineral yüzeyinde absorbe olmuş metal iyonu ile kompleks bileşik yaparak, bunun çözeltiye geçmesine sebep olur [14, 16].

Sodyum metabisülfid ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), normal şartlar altında katı halde bulunur. Beyaz veya sarımtırak pudra görünümündedir. Erime sıcaklığı yaklaşık 150°C 'dir. Kuvvetli asitle ve suyla karıştırıldığı zaman kükürt dioksit (SO_2) açığa çıkar. Havayla teması halinde sodyum sülfata (Na_2SO_4) oksitlenir. Havanın nemıyla karışınca aynı zamanda SO_2 açığa çıkardığı için acı bir kokusu vardır. Sodyum metabisülfid ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) ve benzeri sülfid türleri; sodyum bisülfid veya sülfür dioksit gazları bakır devrelerinde pirit, galen ve sfaleritin bastırılmasında doğal pH'da kullanılmaktadır [21].

Molibden flotasyonunda kollektör olarak gazyağı yada Aero 3302 kullanılmaktadır. Aero 3302 suda çözünmeyen yağlı bir kollektördür [15].

Köpürtücü olarak çamyağı veya MIBC kullanılmaktadır. Çamyağı reçineden damıtma yolu ile elde edilir. Terpen alkoller, keton, eter ve diğer hidrokarbonların karışımından ibarettir. Terpen hidrokarbonları köpürtücü özellikleri olmadığı halde, meydana gelen köpüğün kalitesini düzeltir ve sülfür minerallerinin flotasyonunda kollektöre yardımcı rol oynarlar. Çamyağı sarı renklidir ve 0.92-0.95 gr/cm³ yoğunluğuna sahiptir. Shell firmasının ürünü olan MIBC ise, metil isobutil karbinol, metil-amil alkol yapısında bir köpürtücüdür [14, 22].

3.2.2 Molibden cevherleri zenginleştirme uygulamaları

3.2.2.1 La Caridad-Sonora/Meksika bakır molibden zenginleştirme tesisi

Meksika'nın Sonora Eyaleti'nin Nacozari yöresinde 1688 yılında altın-gümüş cevherleri 1895 yıllarından sonra bakır cevherleri işletilmeye başlanmıştır. 1960'lı yıllarda ise Nacozari yakınlarındaki La Caridad da büyük bakır yatakları bulunmuştur. Endüstride minimumun tenör %0.3 Cu kabul edildiğinde ortalama %0.6 Cu, %0.12 Mo tenörlü 594 milyon ton cevherin varlığı saptanmıştır. Cevherdeki

değerlendirilmeyecek artıkların miktarı ağırlık olarak %64 civarındadır. Porfirik yapıdaki cevherleşmede esas olarak pirit, kalkozin, kalkopirit ve daha az miktarda molibdenit (MoS_2), galen (PbS), sfalerit (ZnS) bulunur. Zengin zonlarında kalkopiritten ziyade kalkozine rastlanır. Pegmatitler, kuvars-monzonit porfirler, granodioritler, dioritler yan kayacı oluşturur. Alterasyonlar arasında az miktarda turmalinleşmeler görülür. Yatağın doğu, batı ve güney kısımlarında üç ayrı cevher yoğunlaşması vardır. Yatağın üretimi planlanan kısmının bakır tenörleri %0.6-0.8, molibden tenörleri %0.2-0.4 arasındadır. 90000 ton olan günlük üretim, %10'u 235 mikrondan iri, %60'ı 75 mikrondan ince olacak şekilde öğütüldükten sonra flotasyon tesisine beslenir. Flotasyon tesisinin bakır-molibden kollektif flotasyon ünitesinde üretilen kollektif konsantre, molibdenit yüzdürme ünitesinde bakır ve molibden konsantrelerine ayrılır. Bu işlemler sırasında %33 Cu, %0.53 CuO, %0.64 Mo, %23 Fe, 150g/t Ag tenörlü kollektif konsantreden, %58.4 Mo, %0.38 Cu, %0.35 Fe, 30 g/t Ag tenörlü 50 ton/gün molibden konsantresi ile %33-32 Cu tenörlü bakır konsantresi üretilir. Selektif flotasyonun molibden kazanma verimi %90'dır [13].

Kollektif bakır-molibden flotasyonunda toplayıcı olarak piritte karşı aktif olmayan, Aerofloat 238 (1.2 g/t) ile 6.9 g/t potasyum amil ksantat, köpürtücü olarak 22.8 g/t metil isobutil karbinol ile 19.1 g/t Frother CC 1065 ve ayrıca 1670 g/t kireç kaymağı, 1.0 g/t flokülant kullanılır. Kaba, süpürme ve temizleme flotasyonu devrelerinden oluşan kollektif flotasyon ünitesinde 2 kademeli temizleme yapılır. Süpürme devresinde yüzdürülen orta ürünler öğütülerek kaba devreye beslenir. Artıklarda %0.2 civarında bakır bulunur. Artıklar tikinerde %50-60 katı oranına getirildikten sonra, ileride liç ile değerlendirilmek üzere artık havuzlarında stoklanır. Üretilen bu bakır molibden konsantresinin molibdeniti yüzdürülüp bakır mineralleri bastırılır [13].

Sülfürlü bakır minerallerinin ve piritin bastırıldığı selektif flotasyon işleminde bastırıcı olarak 742 g/ton sodyum ferrosiyanür, 149 g/t sodyum siyanür, 86 g/t çinko sülfat, toplayıcı olarak 62 g/t fuel oil, pH ayarlayıcısı olarak 525 g/t sülfürik asit kullanılır. Bu reaktiflerden sülfürik asit kaba devrenin pH'sının ayarlanmasında, fuel oil ise kaba ve süpürme devresinde molibdeniti hidrofil hale getirmek için beslenir. Selektif flotasyon işleminde en güç olay kollektif flotasyonda hidrofob hale getirilmiş bakır sülfür ve oksitler ile bir kısım piriti hidrofil hale getirmektir. Bu işlem için kaba yüzdürme devresine 372 g/t sodyum ferro siyanür 1. ve 2. temizleme

devrelerine 185'er g/t sodyum ferro siyanür beslenir. Üçüncü temizleme devresine 38.74, 28.4 g/t çinko sülfat, altıncı temizleme devresine 57 g/t çinko sülfat, 57 g/t sodyum siyanür ilave edilir. Kaba flotasyon devresinde zenginleştirilecek olan kollektif konsantrede kalkosin yüksek oranda bulunuyorsa, pH 8-9'a ve katı/sıvı oranı %18-20'ye ayarlanarak kaba ve süpürme yüzdürmesi yapılır. Kalkopiriti bastırmak için 16-20 dakikalık kondüsyon süreleri yeterlidir. Bulk konsantredeki bakırın büyük bölümü kalkopiritten kaynaklanıyorsa pH 7.5-8.0 e ve katı/sıvı oranı %24-28 e ayarlanır. Bu durumda kondüsyon süreleri arttırılır. Bakır sülfür, demir sülfür ve gümüş sülfür minerallerinin bastırılmasında sodyum-çinko siyanürler etkili olmaktadır. Bu nedenle %60 NaCN - %40 ZnSO₄ karışımı 3. ve 6. temizleme devrelerine beslenir [13].

Flotasyon işlemlerinde üretilen molibdenit konsantresinin mümkün olduğu kadar az bakır içermesi istenir. Bu konsantre %0.30 – 0.60 arasında bakır içerir. Molibdenit flotasyon konsantresinin bakır tenörünü düşürmek için, tikinerde %50 oranına getirilen molibdenit konsantresi, 36 g/t NaCN ilavesiyle 24 saat liç edilir. Molibdenit flotasyon konsantresinin bakırının %35'i çözeltiye alınarak yüksek kaliteli molibdenit konsantresi üretilir [13].

3.2.2.2 İran-Sarcheshmeh bakır molibden zenginleştirme tesisi

Sarcheshmeh bakır yatağı %0.025 molibden ve %0,7 bakır bulunduran 1 milyar ton cevher içermektedir. Tesis İran'ın güneydoğusundaki Kerman şehrinde bulunmaktadır. Molibdenit (MoS₂) biçimindeki molibden, yan ürün olarak iki aşamada bakır konsantresinden yeniden kazanılır. İlk olarak bakır ve molibden konsantresi üretilir, ikinci aşamada ise bakır ve molibdenin birbirinden ayrılması sağlanır. İlk ve ikinci aşamada molibden kazanma verimleri sırasıyla %65 ve %85-90 'dır. Yıllık molibden üretimi 3500 ton ile 4000 ton arasında değişmektedir. Molibdenit minerallerini bakır konsantresinden ayırmak için bakır ve demir sülfür mineralleri, mineral endüstrisinde yaygın olarak kullanılan bir bastırıcı madde olan sodyum hidrosülfür veya sodyum sülfür aracılığıyla bastırılır. Sarcheshmesh bakır tesisinde molibden ayrımı, bilyalı değirmende iki devre öğütülmesi ile birlikte 8 flotasyon devresinde gerçekleştirilir. Cevher türüne ve molibden konsantresini kademeli kullanmaya bağlı olarak %53 ve %55 arasında molibden üretilir. Sodyum

sülfür (Na_2S) tüketimi 17.7 kg/t' dur. Ancak bu miktar kollektör, köpürtücü, flokülant gibi kullanılan bütün reaktiflerin içinde %58'ini oluşturmaktadır [21].

Kullanılan sodyum sülfür tüketimini azaltmak için ortamda hava yerine nitrojen kullanımı üzerine çalışmalar yapılmıştır. Sarcheshmeh bakır tesisinin molibdenit üretim yerine 40 cm çaplı ve 1400 m uzunluğunda boru hattı ile nitrojen aktarılmıştır. Molibden tesisinde 42 aylık period boyunca kullanılan nitrojen, sodyum sülfür kullanımını ortalama %19,7 oranında azaltmıştır, (17.7 kg/t 'dan 14.2 kg/t) [2].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Amaç

Değerli mineral olarak esas itibariyle molibdenit ve kalkopirit minerallerini içeren cevherden satılabilir nitelikte yüksek metal kazanma verimleri ile molibdenit kalkopirit ve pirit konsantrelerinin üretilmesi amaçlanmaktadır. Molibdenit konsantresi yaklaşık %50 Mo içermeli, bakır içeriği %1'in altında olmalıdır. Bakır konsantresinin ise %20 ve üzerinde bakır içermesi gerekmektedir.

4.2 Yöntem

Bu çalışmada, zenginleştirme deneyleri için iki yöntem düşünülmüştür. Selektif olarak bakır ve molibdenin ayrılmasını kapsayan ilk yöntem ile çok kademeli temizleme yapılarak molibdenit konsantresi elde edildikten sonra artıktaki kalan kalkopirit ve pirit ayrı ayrı yüzdürülmüştür. İkinci yöntemde ise, kalkopirit ve molibdenitin birlikte yüzdürülerek düşük tenörlü, ancak yüksek verimli sülfürlü bir bulk konsantresi alınmış ve kalkopirit-molibdenit ayrımı yapıldıktan sonra temizleme flotasyonları ile amaca uygun nitelikte yüksek tenörlü konsantreler elde edilmesine çalışılmıştır. Yapılan deneylerde tane serbestleşme boyutu ile, toplayıcı ve bastırıcı reaktifler ile köpürtücülerin cins ve miktarlarının etkisi belirlenmiştir. Bu çalışmalar neticesinde her iki yöntem sonucunda elde edilen konsantrelerden, tenör ve maliyet açısından en uygun olan seçilecektir.

Molibdenin kimyasal analizinde gravimetrik ve spektrofotometri yöntemi kullanılmıştır.

4.2.1 Gravimetrik Yöntem ile Molibden Analizi

4.2.1.1 Hazırlanacak Reaktifler

Alfa - Bezoinoksim alkol çözeltisi: 500ml etilalkol yada metilalkol içerisinde 10 g alfa benzoinksim çözülür.

Alfa – Benzoinoksim yıkama çözeltisi: İlk önce 495 ml su ile 5ml H₂SO₄ karışımı hazırlanır. Daha sonra hazırlanan bu karışımdan 485 ml alınır ve 15ml Alfa-Benzoinoksim çözeltisi ile karıştırılarak 500ml’lik bir yıkama çözeltisi hazırlanır.

Amonyak Çözeltisi: (1:99) 1ml amonyak ve 99ml saf su karışımı ile hazırlanır.

4.2.1.2 Uygulama

0.5 g’lık cevher numunesine 10ml saf su ilave edildikten sonra 40ml nitrik asit ve sülfirik asit ile çözülür. 250ml’lik çözelti haline getirilir. Hazırlanan bu çözeltiden 30ml alınarak saf su ile 100 ml’ye seyreltilir. Daha sonra bu çözeltinin içine 0.5 g FeSO₄ ilave edilir. Çözeltinin sıcaklığının 5°C inmesi sağlanır. Sıcaklık 5°C’ye indikten sonra 50 ml alfa-benzoinoksim çözeltisi kademeli olarak eklenerek hızlı karıştırılır. Oluşan bu çözelti saiyah bant ile filtre edilir. Eğer süzülen ilk 50ml yeterince temiz değilse filtreleme işlemi tekrar edilir. Filtre kağıdının üzerinde kalan kalıntı 150 ml’lik yıkama çözeltisi ile tekrar filtre edilir.

Filtre kağıdı platin krozeye yerleştirilir. Sıcaklık kademeli olarak 550-600-650 °C’ye getirilerek yakılır. Yanma sırasında kağıdın alevlenmemesi önemlidir. Yakma işlemi bittikten sonra platin kroze tartılır. Platin krozenin içine 5ml NH₄OH çözeltisi ilave edilir ve 1 saat beklenir. Daha sonra platin krozelere süzülür ve amonyak çözeltisi ile yıkanır. Filtre kağıdı tekrar platin krozelere yerleştirilir ve yakma işlemi yapılır. Daha sonra tartım alınarak, aşağıdaki formül ile yüzde olarak molibden değeri bulunur.

$$\text{Molibden, \%} = \frac{(A - B) \times 0.667}{C} \times 100 \quad (4.1)$$

A: İlk yakma sonunda alınan tartım (g)

B: İkinci yakma sonunda alınan tartım (g)

C: Çözülen numune miktarı (g)

4.2.2 Spektrofotometri Yöntemi ile Molibden Analizi

4.2.2.1 Reaksiyon çözeltisi

0.2 g 3,4 tolunedithiol ve 1 g tiyoglikolik asidi 100ml su içerisinde %32'lik sodyum hidroksit çözeltisi ilavesi ile çöz. Tiyoglikolik asidin eklenmesi çözeltinin kararlılığının artmasına yardımcı olur. Çözelti güneşten korunmalı ve uzdolabında saklanmalıdır. Çözelti yalnızca sınırlı bir zaman için stabildir (2 gün içerisinde kullanılmalıdır).

4.2.2.2 Uygulama

5 damla orto fosforik asit ve 8 ml %95-97'lik sülfürik asit ile 100ml'lik bir ayırma hunisinin içinde, önceden hazırlanan molibden çözeltisinin 20ml'si ile kimyasal işleme tabi tutulur. Karışım yaklaşık 40 ml saf su ile seyreltilir ve 3ml reaksiyon çözeltisi eklenir. 10 dk sonra 20ml kloroform ile 1dk çalkalanır. Organik faz ayrılır. Yeşil renkli faz içerisindeki molibdenin değeri 670nm dalga boyu ile spektrofotometri cihazında okunur.

4.3 Deneylerde Kullanılan Numunenin Özellikleri

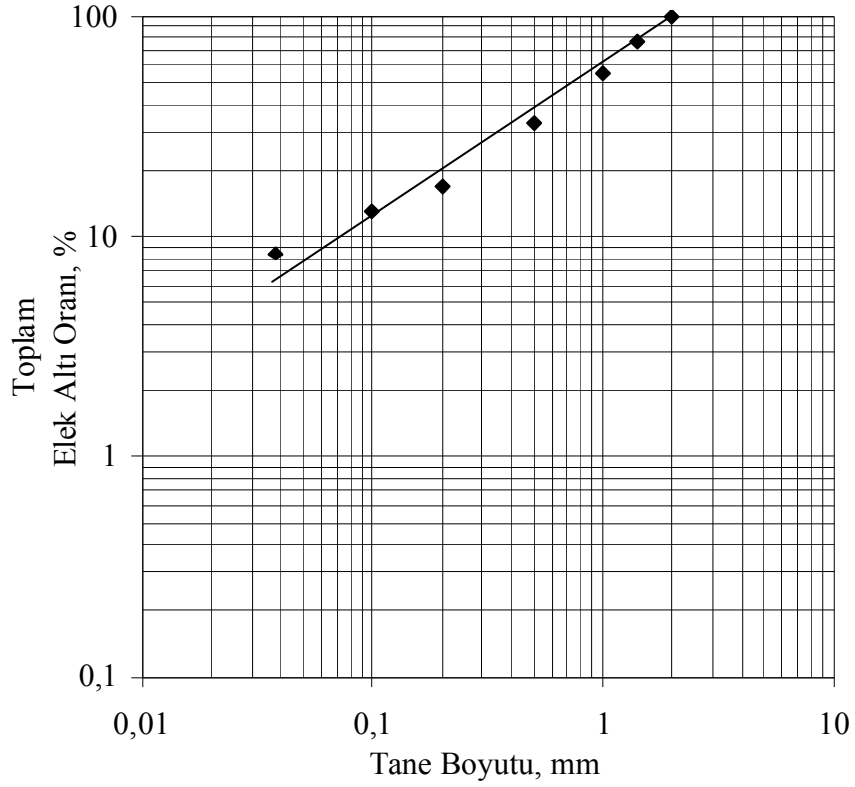
Deneylerde kullanılacak numune Kırklareli ilinin Demirköy ilçesinin Sivrililer Köyü Yuda Deresi mevkiinden alınmıştır.

4.3.1 Numunenin Fiziksel Özellikleri

120 kg'lık malzeme sırasıyla çeneli, konili ve iki kademeli olarak merdaneli kırıcıdan geçirildikten sonra 2 mm'lik mekanize eleğe beslenmiştir. +2mm'lik malzeme tekrar merdaneli kırıcıya gönderilmiştir. Daha sonra konileme dörtleme yöntemiyle numune alınmıştır. 2 mm altına indirilmiş olan numuneden homojen numune alınarak yaş elemeye tabi tutulmuştur. Yaş eleme sonucunda elde edilen elek analizi Çizelge 4.1'de, boyut dağılım eğrisi ise Şekil 4.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1 : Tamamı 2mm altına kırılmış cevherin elek analizi sonuçları.

Elek Açıklığı (mm)	Miktar, %	Σ E.A. Oranı, %
-2 + 1.41	22.6	100.0
-1.41+ 1	22.1	77.4
-1 + 0.5	22.7	55.3
-0.5+0.2	15.5	32.6
-0.2+0.1	4.1	17.1
-0.1 +0.038	4.6	13.0
-0.038	8.4	8.4
Toplam	100.0	



Şekil 4.1 : Tamamı 2 mm altına kırılmış cevherin boyut dağılım eğrisi.

4.3.2 Numunenin Kimyasal Analizi

Numunenin kimyasal analizi Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2 : Numunenin kimyasal analiz sonuçları.

Eleman	%
Mo	0.18
Cu	0.15
Fe	4.40
S	1.60
Ti	0.89
SiO ₂	51.40
Ca	3.76
Al	0.83
Mg	0.77
K	0.37

4.3.3 Numunenin Minerolojik Özellikleri

Deneysel çalışmalara esas olan cevher numunesinin yapısını ve mineralojik özelliklerini belirlemek amacı ile cevher numunesinden seçilen karakteristik örneklerden toplam beş adet ince ve parlak kesit yapılmıştır. Kesitlerin mikroskopik incelemelerinden granodiyorit porfir bileşimi, daha sonraki evrelerde sokulum yapan kayaçların etkisiyle kısmen sosüritleşen, serizitleşen ve kaolenleşen feldspatik kayaçların içerisinde saçılım, damar, ağsal ve çatlak dolgusu şeklinde molibdenit ile birlikte kalkopirit, pirit, kovelin, malakit, azurit, sfen, hematit, limonit, epidot, kalsit, feldspat, plajiyoklaz, kuvars, serizit ve muskovit minerallerinin de bulunduğu gözlenmiştir.

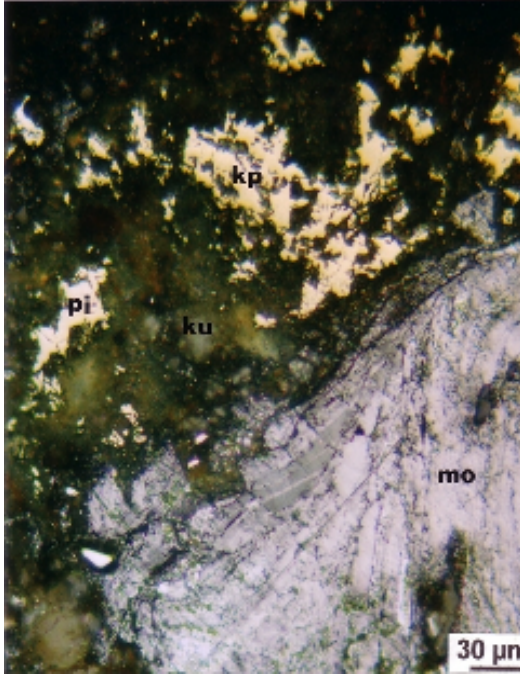
Molibdenit, kesitlerde çoğunlukla yan kayaç içerisinde saçılım ve çatlak dolgusu şeklinde izlenilen deformasyon sonucu kırılanmış, bükülmüş küçük pulcuklar halinde bulunmaktadır. Ayrıca yer yer şist bileşimli kayaçlar içerisinde şistoziteye uyumlu yapılarda bulundukları gözlenmiştir. Örneklerde öz biçimsiz taneler halinde ve 800 ile 10 mikron arasında değişen boyutlarda izlenmektedir.

Kalkopirit, öz biçimsiz taneler halinde ve boyutları 300 ile 5 mikron arasında değişmektedir. Ortalama boyutları ise, 45 mikron dolayındadır. Örneklerde genellikle kırık ve çatlak sistemlerine bağlı olarak kısmen molibdenit ile birlikte

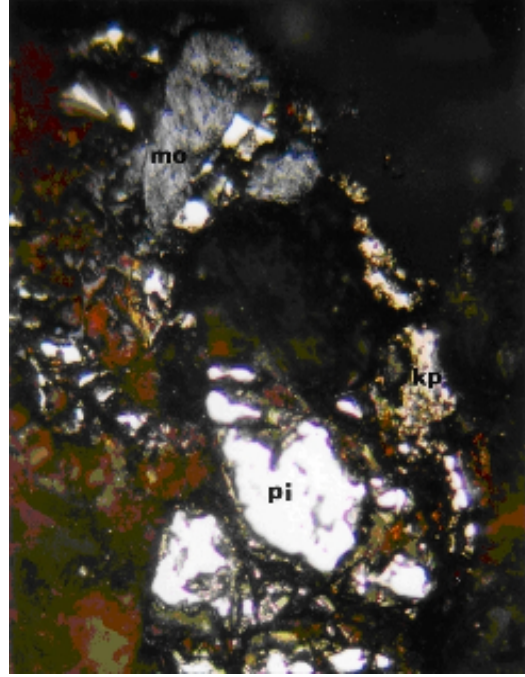
bulundukları ve deformasyon sonucu kırıklı bir yapı kazandıkları gözlenmiştir. Kalkopirit yer yer pirit tanelerini ornatmakta yani aleyhine gelişmektedir. Kalkopirit tanelerinin ortam koşullarına bağlı olarak kısmen veya tamamen özellikle tane kenarları ve dilinimleri boyunca ayrışarak kovelin, malakit ve azurit minerallerine dönüştükleri gözlenmiştir.

Pirit, yarı öz biçimli ve öz biçimsiz taneler halinde kırılanmış yapılarda ve kalkopirit ile birlikte izlenmekte boyutları 0.6 mm ile 20 mikron arasında değişmektedir. Kalkopirit tarafından ornatılan pirit tanelerinin kısmen ayrışarak hematit ve limonit gibi demir oksitli minerallere dönüştükleri gözlenmiştir.

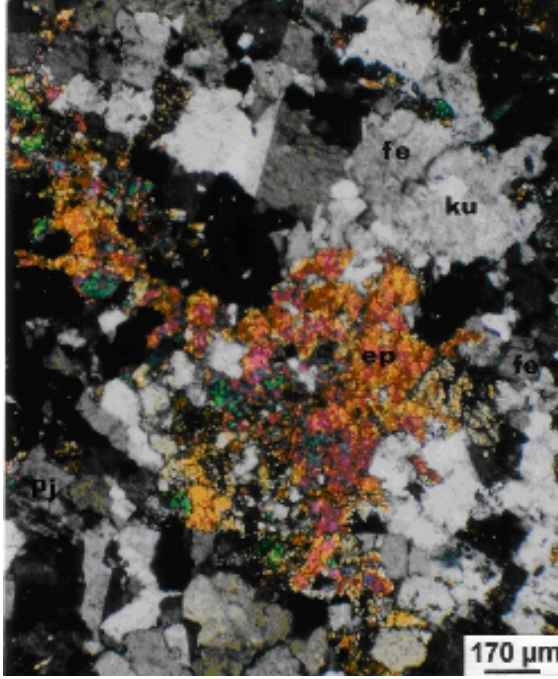
Feldspatlarda perlitik yapılar izlenmekte olup yer yer sertleştikleri ve kaolenleştikleri gözlenmiştir. Örneklerde sfen saçılım ve kristal yığışımından oluşan kümeler halinde bulunmaktadır. Örneklerin mikroskop görüntüleri, Şekil 4.2, 4.3, 4.4 ve 4.5 'de verilmiştir.



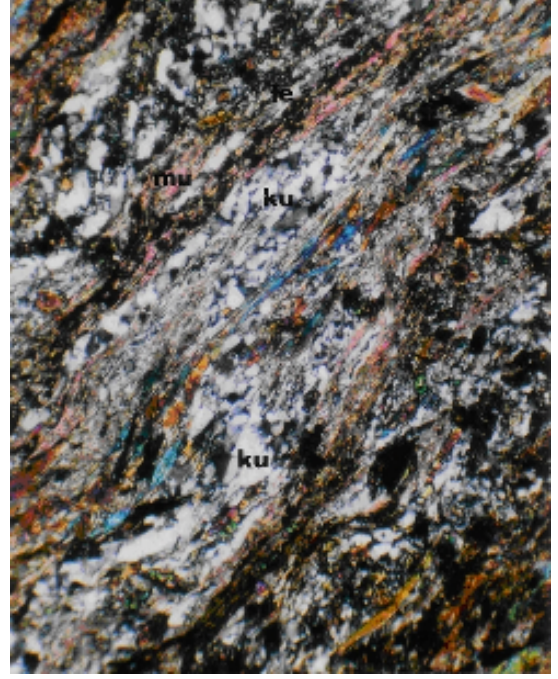
Şekil 4.2 : Kayaç içerisindeki boşluklarda yer yer iri taneli molibden (mo) ile birlikte saçılım halinde izlenilen kalkopirit (kp) ve pirit (pi). (Büy.320)



Şekil 4.3 : Deformasyon sonucu kırılanmış halde izlenilen molibdenit (mo), pirit (pi) ve kalkopirit (kp). (Büy. 320)



Şekil 4.4 : Kısmen serizitleşmiş (se) feldspat (fe) ile kuvars (ku), plajiyoklas (pj) ve epidot (ep) (Büy. 40)



Şekil 4.5 : Metamorfizma sonrası şistoziteye uyumlu yapı gösteren kuvars (ku), pertitleşmiş feldspat (fe), plajiyoklas (pj), muskovit (mu) ve serizit (se). (Büy. 40)

4.4 Öğütme Deneyleri

Tane boyutu 2 mm'nin altında olan numunenin zenginleştirme işlemlerine tabi tutulması için 100 mikron'un altına indirilmesi gerekmektedir. Tane boyutunu istenilen orana düşürmek, tane serbestleşmesini sağlamak ve optimum verim elde edilebilecek koşulları belirlemek için 20, 30, 20+20 ve 40 dk süreli öğütme deneyleri yapılmıştır. Öğütme deneyinde bilyalı değirmen kullanılmıştır. Öğütme deney şartları Çizelge 4.3'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.3 : Öğütme Deney Şartları

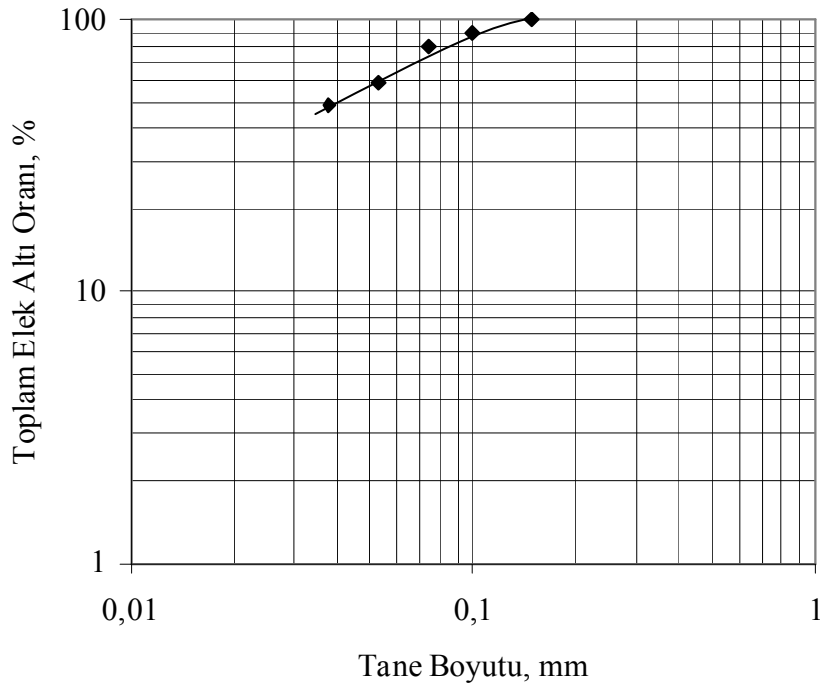
Öğütmeye giren malzeme miktarı	1000 gr
Öğütücü ortam bilya ağırlığı	8000 gr
Kullanılan su miktarı	660 ml
P.K.O	% 60

4.4.1 20 dk'lık öğütme deneyi

20 dk'lık öğütme sonucunda elde edilen malzemeye elek analizi yapılmıştır. Elek analizi sonuçları Çizelge 4.4'de elek altı eğrisi ise Şekil 4.6'da gösterilmiştir.

Çizelge 4.4 : Numunenin 20 dk öğütme sonrası elek analizi.

Elek Açıklığı (μm)	Miktar (%)	Σ E.A Oranı (%)
-149+100	9.6	100.0
-100+74	10.6	90.4
-74+53	21.3	79.8
-53+38	9.6	58.5
-38	48.9	48.9
Toplam	100.0	



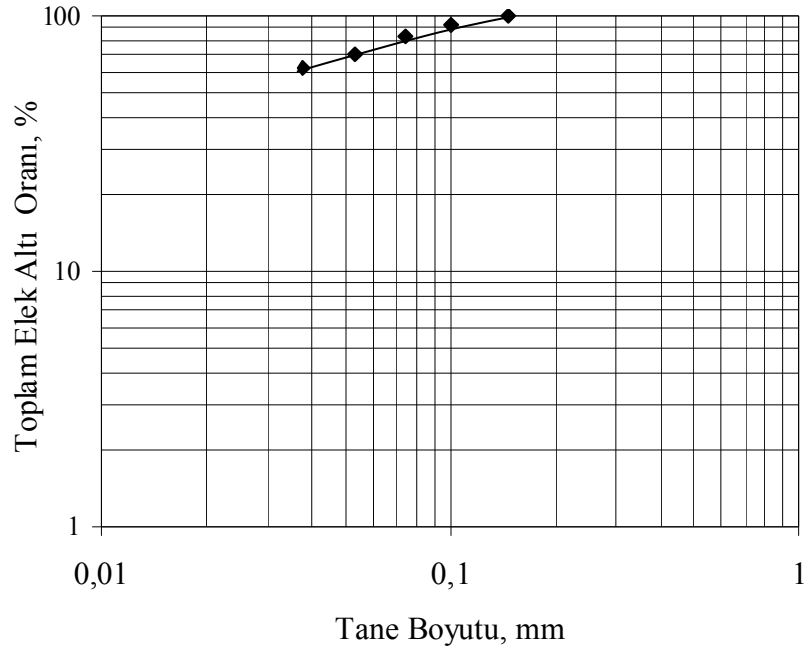
Şekil 4.6 : Numunenin 20 dk öğütme sonrası elek altı eğrisi

4.4.2 30 dk'lık öğütme deneyi

30 dk'lık öğütme sonucunda elde edilen malzemeye elek analizi yapılmıştır. Elek analizi verileri Çizelge 4.5'de, elek altı eğrisi ise Şekil 4.7'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.5 : Numunenin 30 dk öğütme sonrası elek analizi.

Elek Açıklığı (μm)	Miktar (%)	Σ E.A Oranı (%)
-149+100	8.6	100.0
-100+74	8.6	91.4
-74+53	12.9	82.8
-53+38	7.5	69.9
-38	62.4	62.4
Toplam	100.0	



Şekil 4.7 : Numunenin 30 dk sonra öğütme eğrisi.

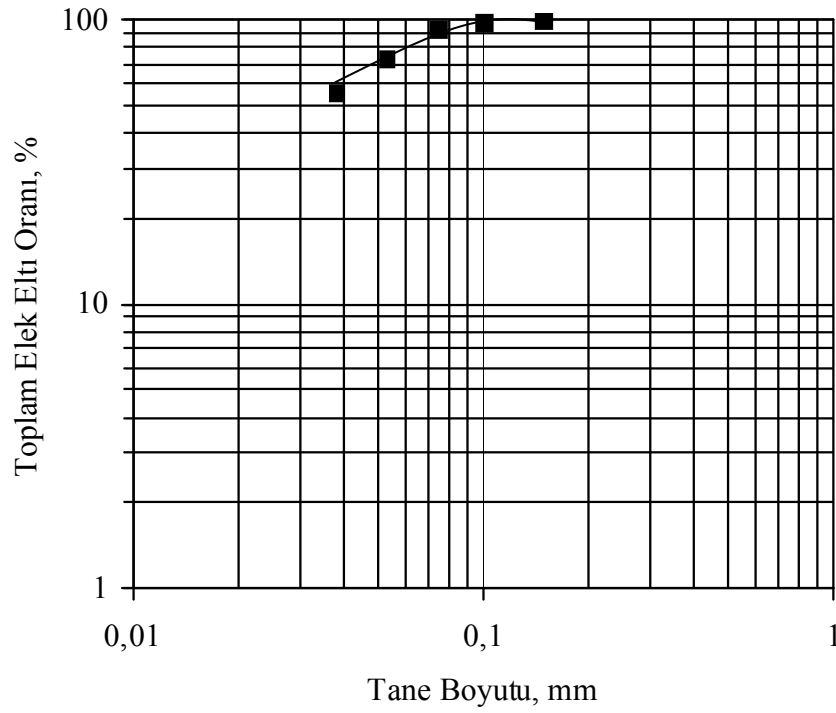
4.4.3 20 + 20 dk öğütme deneyi

Kademeli yapılan öğütme sonucunda elde edilen malzemeye elek analizi yapılmıştır.

Elek analizi verileri Çizelge 4.6’da, elek altı eğrisi ise Şekil 4.8’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.6 : Numunenin 20 + 20 dk öğütme sonrası elek analizi.

Elek Açıklığı (μm)	Miktar (%)	Σ E.A Oranı (%)
-149+100	0.8	100.0
-100+74	5.4	99.2
-74+53	20.5	93.8
-53+38	17.3	73.3
-38	56.0	56.0
Toplam	100.0	



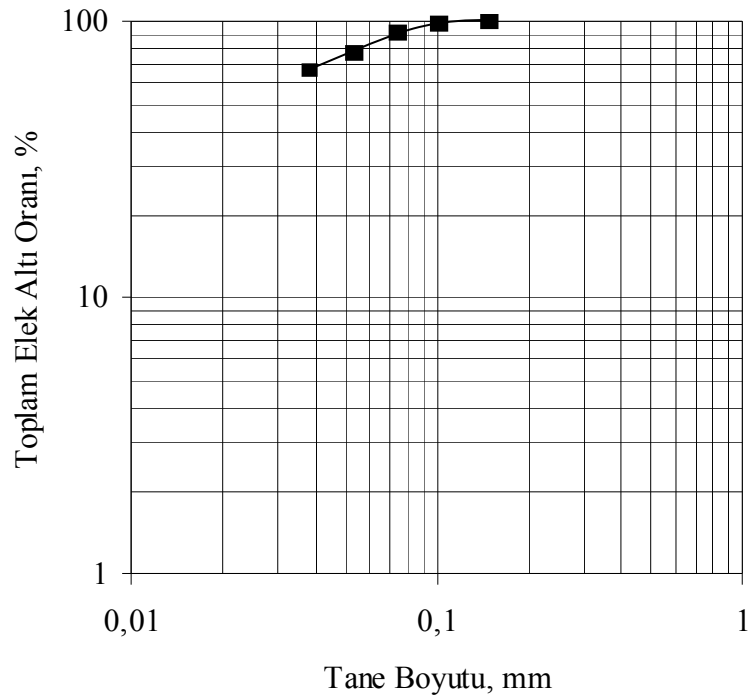
Şekil 4.8 : Numunenin 20 + 20 dk öğütme sonrası elek altı eğrisi.

4.4.4 40 dk'lık öğütme deneyi

40 dk'lık öğütme sonucunda elde edilen malzemeye elek analizi yapılmıştır. Elek analizi verileri Çizelge 4.7'de, elek altı eğrisi ise Şekil 4.9'da gösterilmiştir.

Çizelge 4.7 : Numunenin 40 dk öğütme sonrası elek analizi.

Elek Açıklığı (μm)	Miktar (%)	Σ E.A Oranı (%)
-149+100	2.1	100.0
-100+74	6.4	97.9
-74+53	14.9	91.5
-53+38	9.6	76.6
-38	67.0	67.0
Toplam	100.0	



Şekil 4.9 : Numunenin 40 dk öğütme sonrası elek altı eğrisi

4.5 Flotasyon Deneyleri

Molibden zenginleştirilmesi için yapılan flotasyon deneylerinde molibden içeriğinin %50'lere çıkması amaçlanmıştır. Molibdenin, selektif flotasyon ile kalkopirit ve piritten ayrılmasını mümkün hale getirecek reaktiflerin ve ortam koşullarının belirlenmesi için deneyler yapılmıştır. Molibdenin zenginleştirilmesi kademeli olarak gerçekleştirilmiştir. Deneyler, Denver marka D12 model laboratuvar tipi flotasyon makinasında yapılmıştır. Yapılan deneylerde öncelikle öğütme süresi, ortam pH'ı, ve köpürtücünün etkisini incelemek üzere deneyler yapılmıştır. Daha sonra elde edilecek konsantredeki istenilen bakır oranının % 0.5 olması sebebiyle,

bakırın artıkta kalmasını sağlayacak sodyum sülfür, nokes, lignosülfonat, sodyum siyanür, sodyum metabisülfid gibi bastırıcı reaktiflerin etkisi ve miktarı incelenmiştir. Konsantrede en düşük bakır yüzdesini sağlayan bastırıcı reaktif seçilmiştir. Son olarak, kollektörlerin etkisi üzerine deneyler yapılmıştır.

4.5.1 Öğütme süresinin etkisi

Öğütme süresinin etkisini inceleyebilmek için 20, 30, 20 +20 ve 40 dk süreleri ile deneyler yapılmıştır. Deneylerde silikat bastırıcısı olarak 1000 g/ton Na_2SiO_3 , bakır bastırıcısı olarak 10.000 g/ton Na_2S , kollektör olarak 440 g/ton gaz yağı ve köpürtücü olarak 56 g/ton çamyağı kullanılmıştır. pH: 12’de yapılan deneyler dört kademeli bir kaba devre ve bir temizleme devresinden oluşmaktadır. 1 kg ile yapılan deneylerde kaba devredeki devir sayısı 1500 dev/dk, temizleme devresindeki devir sayısı ise 1100 dev/dk’dır. Öğütme süresinin etkisinin incelendiği deneylerin koşulları Çizelge 4.8’de öğütme etkisinin incelendiği deney koşulları gösterilmiştir.

Çizelge 4.8 : Öğütme süresinin etkisinin incelendiği deney koşulları

Bastırıcılar için kondüsyon süresi (dk)	10+5+5+5
Kollektör için kıvam süresi (dk)	3+3+3+3
Flotasyon süresi (dk)	3+3+3+3

Deney sonuçları Çizelge 4.9’da verilmiştir.

Çizelge 4.9 : Öğütme süresinin etkisinin incelendiği deney sonuçları.

Öğütme Süresi	Ürünler	Miktar, %	Cu, %		Mo, %	
			İçerik	Verim	İçerik	Verim
20 dk	Konsantre	1.1	0.31	2.2	11.56	64.0
	Ara Ürün	7.2	0.22	10.1	0.23	8.3
	Artık	91.7	0.15	87.7	0.07	27.7
	Toplam	100.0	0.16	100.0	0.20	100.0
30 dk	Konsantre	1.5	0.44	4.3	9.01	68.9
	Ara Ürün	6.9	0.27	12.1	0.22	7.7
	Artık	91.6	0.14	83.6	0.05	23.4
	Toplam	100.0	0.15	100.0	0.20	100.0
20 +20 dk	Konsantre	2.0	0.29	4.2	6.65	72.4
	Ara Ürün	8.3	0.20	11.9	0.18	8.1
	Artık	89.7	0.13	83.9	0.04	19.5
	Toplam	100.0	0.14	100.0	0.18	100.0
40 dk	Konsantre	5.3	0.31	11.4	2.65	79.2
	Ara Ürün	14.3	0.16	16.0	0.09	7.2
	Artık	80.4	0.13	72.6	0.03	13.6
	Toplam	100	0.14	100.0	0.18	100.0

Öğütme sürelerinin etkisinin incelendiği deneylerde, konsantredeki molibden kazanma verimi %64 ile %79.2 arasındadır. Konsantredeki bakır içerikleri ise %0.29 ile %0.44 arasında değişmektedir. Öğütme süresi arttıkça molibden kazanma verimi de artmaktadır. Bu koşullar göz önüne alındığında 40 dk'lık öğütme gerek bakır içeriği gerek molibden kazanma verimi ile en uygun sonuçları vermektedir. Bundan sonraki deneylerde 40 dk'lık öğütme süresi sabit tutulmuştur.

4.5.2 Ortam pH'ının etkisi

Doğal yüzebilir bir mineral olan molibdenitin, herhangi bir bastırıcı kullanmadan değişik pH'lardaki yüzebilirliği incelenmiştir. Deneyler herhangi bir bakır bastırıcı reaktifi kullanılmadan pH: 6, 9 ve 12'de yapılmıştır. Silikat bastırıcı ve şlam dağıtıcı olarak 1000 g/t Na_2SiO_3 , kollektör olarak 440 g/t gaz yağı, köpürtücü olarak ise 56 g/t çam yağı kullanılmıştır. Dört kademeli kaba devreden sonra bir kez temizleme yapılmıştır. Kaba devredeki devir sayısı 1500 dev/dk, temizleme devresindeki devir sayısı ise 1100 dev/dk'dır. Ortam pH'ının etkisinin incelendiği deney koşulları Çizelge 4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4.10 : pH'ının etkisinin incelendiği deney koşulları

Kollektör için kıvam süresi (dk)	3+3+3+3
Flotasyon süresi (dk)	3+3+3+3

Deneylerin sonuçları Çizelge 4.11'de verilmiştir.

Çizelge 4.11 : pH'ın etkisinin incelendiği deneylerin sonuçları

pH	Ürünler	Miktar, %	Cu, %		Mo, %	
			İçerik	Verim	İçerik	Verim
6	Konsantre	1.8	2.34	28.8	8.88	78.2
	Ara Ürün	7.6	0.30	15.6	0.23	8.5
	Artık	90.6	0.09	55.6	0.03	13.3
	Toplam	100.0	0.15	100.0	0.20	100.0
9	Konsantre	1.3	5.43	48.1	10.36	71.6
	Ara Ürün	5.0	0.21	7.2	0.32	8.5
	Artık	93.7	0.07	44.7	0.04	19.9
	Toplam	100.0	0.15	100.0	0.19	100.0
12	Konsantre	1.3	5.08	43.6	8.30	62.0
	Ara Ürün	4.2	0.23	6.4	0.45	10.9
	Artık	94.5	0.08	50.0	0.05	27.1
	Toplam	100.0	0.15	100.0	0.17	100.0

pH: 6, 9 ve 12’de yapılan deneylerde, en düşük bakır içeriğine %2.34 ile pH 6’da ulaşılmıştır. Artıktaki en düşük molibden içeriği pH:6’da elde edilmektedir. pH:6’da bakır bastırılırken, molibdenin daha iyi yüzebildiği ortaya çıkmaktadır. Sonuçlara göre pH:6 uygun olarak görülmektedir. Ancak konsantredeki bakır içeriğinin %0.5 dolaylarında olabilmesi için pH:6’da bakır bastırıcısı kullanılması gerekmektedir. Bu sebeple pH:6’da 10 kg/ton sodyum sülfür kullanılarak deney yapılmıştır. Deney sonuçları Çizelge 4.12’de verilmiştir.

Çizelge 4.12 : pH: 6’da bastırıcı ilavesinin (Na₂S) molibden flotasyonuna etkisi

Bastırıcı Miktarı (kg/ton)	Ürünler	Miktar, %	Cu, %		Mo, %	
			İçerik	Verim	İçerik	Verim
10	Konsantre	1.0	7.27	51.8	7.35	38.0
	Ara Ürün	4.4	0.25	7.8	0.58	13.2
	Artık	94.6	0.06	40.4	0.10	48.8
	Toplam	100.0	0.14	100.0	0.19	100.0
---	Konsantre	1.8	2.34	28.8	8.88	78.2
	Ara Ürün	7.6	0.30	15.6	0.23	8.5
	Artık	90.6	0.09	55.6	0.03	13.3
	Toplam	100.0	0.15	100.0	0.20	100.0

pH:6’da Na₂S ile yapılan deneyde artıktaki molibden içeriği ve konsantredeki bakır içeriğinin arttığı görülmektedir. Ortama Na₂S ilavesi molibden flotasyonunu olumsuz etkilemektedir. pH:12’de Na₂S ilavesiyle yapılan deneyin sonuçlarına bakıldığında ise gerek artıktaki molibden içeriği gerekse konsantredeki bakır içeriği açısından istenilen değerlere ulaşıldığı görülmektedir. pH:12’de Na₂S ilavesiyle yapılan deneyin sonuçları Çizelge 4.13’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.13 : pH:12’de bastırıcı ilavesinin (Na₂S) molibden flotasyonuna etkisi

Bastırıcı Miktarı (kg/ton)	Ürünler	Miktar, %	Cu, %		Mo, %	
			İçerik	Verim	İçerik	Verim
10	Konsantre	5.3	0.31	11.4	2.65	79.2
	Ara Ürün	14.3	0.16	16.0	0.09	7.2
	Artık	80.4	0.13	72.6	0.03	13.6
	Toplam	100	0.14	100.0	0.18	100.0
---	Konsantre	1.3	5.08	43.6	8.30	62.0
	Ara Ürün	4.2	0.23	6.4	0.45	10.9
	Artık	94.5	0.08	50.0	0.05	27.1
	Toplam	100.0	0.15	100.0	0.17	100.0

Deney sonuçlarına göre 10kg/ton Na₂S kullanımı ile artıktaki molibden içeriği %0.03 ve konsantredeki bakır içeriği ise %0.31'dir. Bu sonuçlar doğrultusunda ortam pH'ı 12 olarak belirlenmiştir.

4.5.3 Köpürtücülerin etkisi

Köpürtücülerin etkisini inceleyebilmek için 56 g/ton çamyağı ve 40 gr/ton MIBC kullanılarak iki ayrı deney yapılmıştır. pH:12'de yapılan deneylerde, silikat bastırıcı ve şlam dağıtıcı olarak 1000 g/t Na₂SiO₃, bakır bastırıcısı olarak 10.000 g/ton Na₂S, kollektör olarak ise 440 g/t gaz yağı kullanılmıştır. Dört kademeli kaba devreden sonra bir kez temizleme yapılmıştır. Kaba devredeki devir sayısı 1500 dev/dk, temizleme devresindeki devir sayısı ise 1100 dev/dk'dır. Köpürtücülerin etkisinin incelendiği deney koşulları Çizelge 4.14'de verilmiştir.

Çizelge 4.14 : Köpürtücülerin etkisinin incelendiği deney koşulları

Bastırıcılar için kondüsyon süresi (dk):	10+5+5+5
Kollektör için kıvam süresi (dk):	3+3+3+3
Flotasyon süresi (dk):	3+3+3+3

Deneylerin sonuçları Çizelge 4.15'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.15 : Köpürtücülerin etkisinin incelendiği deneylerin sonuçları

Köpürtücü Cinsi	Ürünler	Miktar, %	Cu, %		Mo, %	
			İçerik	Verim	İçerik	Verim
Çamyağı	Konsantre	5.3	0.31	11.4	2.65	79.2
	Ara Ürün	14.3	0.16	16.0	0.09	7.2
	Artık	80.4	0.13	72.6	0.03	13.6
	Toplam	100	0.14	100.0	0.18	100.0
MIBC	Konsantre	1.9	0.68	8.5	6.03	56.3
	Ara Ürün	5.6	0.33	12.2	0.27	7.4
	Artık	92.5	0.13	79.3	0.08	36.3
	Toplam	100.0	0.15	100.0	0.20	100.0

Köpürtücü olarak çamyagının kullanıldığı deneyde molibden içeriği % 2.65, konsantredeki bakır içeriği % 0.31 olmaktadır. MIBC kullanılan deneyde ise molibden içeriği % 6.03 iken bakır içeriği ise % 0.68'dir. Çamyagının kullanıldığı deneyde artıktaki molibden verim kaybı % 13.6 iken, MIBC kullanılan deneyde molibden verim kaybı % 36.3'e çıkmıştır. Her iki köpürtücü için artıktaki bakır içeriği % 0.13 olmaktadır. Bu sonuçlara göre çamyacı molibden flotasyonunda hem köpürtücü hem de kollektör görevi görmektedir. Bu sonuçlar ile diğer deneyler için çamyacı köpürtücü olarak belirlenmiştir.

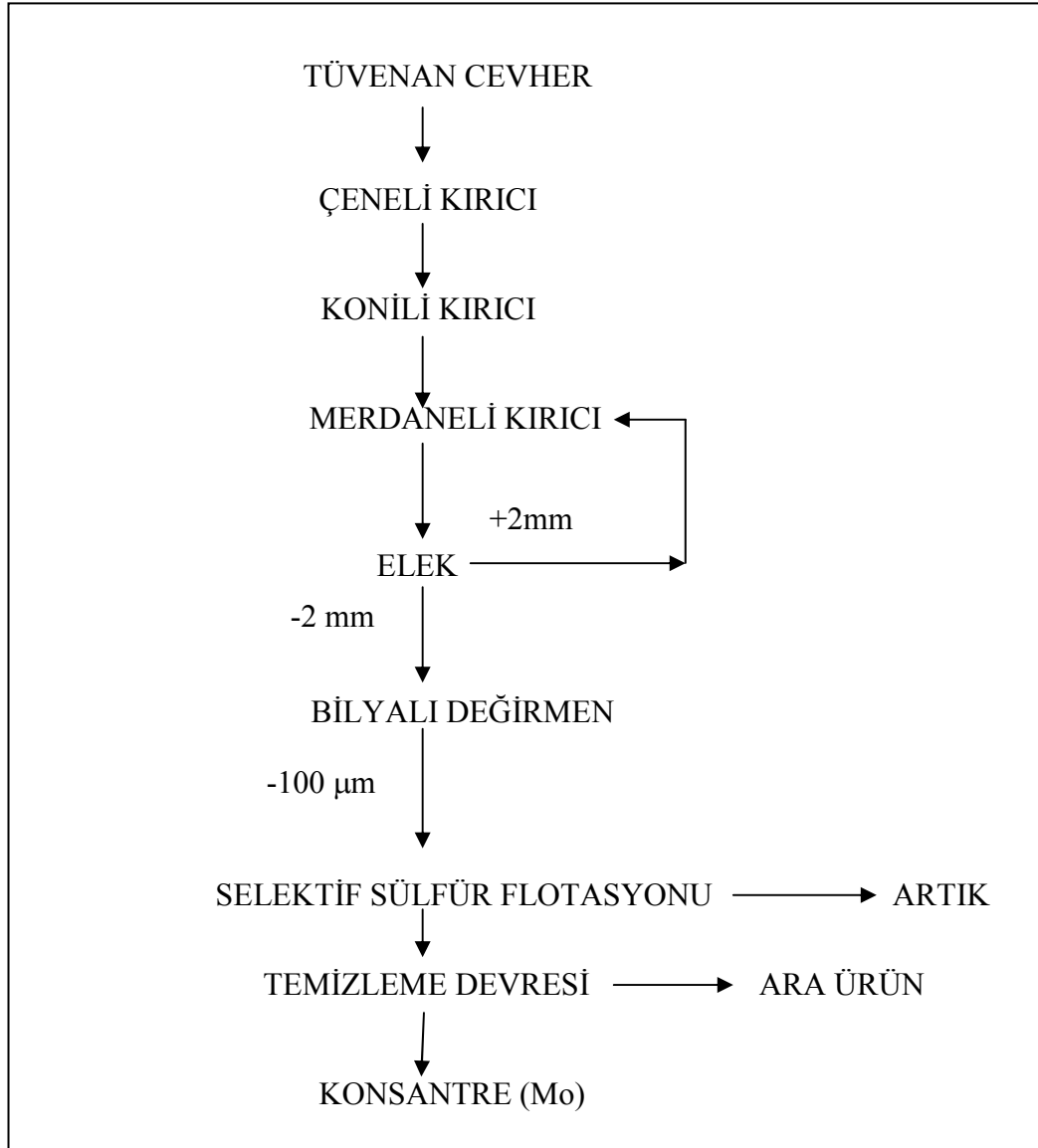
4.5.4 Bastırıcı Reaktif Seçimi

Elde edilecek molibden konsantresindeki istenilen bakır içeriğinin % 0.5 olması sebebiyle bakırı bastırabilecek reaktifler incelenmiştir. Bastırıcı reaktif seçimi için 1 kg numune kullanılarak yapılan deneylerde bastırıcı olarak sodyum sülfür (Na_2S), nokes (P_2S_5), lignosülfonat, sodyum metabisülfid ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) ve sodyum siyanür (NaCN) kullanılmıştır. pH: 12'de yapılan deneylerde, silikat bastırıcı ve şlam dağıtıcı olarak 1000 g/t Na_2SiO_3 , kollektör olarak 440 g/t gaz yağı, köpürtücü olarak ise 56 g/t çam yağı kullanılmıştır. Dört kademeli kaba devreden sonra bir kez temizleme yapılmıştır. Kaba devredeki devir sayısı 1500 dev/dk, temizleme devresindeki devir sayısı ise 1100 dev/dk'dır. Bastırıcı reaktif seçimi için yapılan deneylerin koşulları Çizelge 4.16'da gösterilmiştir.

Çizelge 4.16 : Bastırıcı reaktif seçimi için yapılan deneylerin koşulları

Bastırıcılar için kondüsyon süresi (dk):	10+5+5+5
Kollektör için kıvam süresi (dk):	3+3+3+3
Flotasyon süresi (dk):	3+3+3+3

Bastırıcı reaktif seçimi için yapılan deneylerin genel akım şeması Şekil 4.10'da gösterilmiştir.



Şekil 4.10 : Bastırıcı reaktif seçimi için yapılan deneylerin genel akım şeması.

4.5.4.1 Sodyum sülfürün molibden flotasyonuna etkisi

Farklı miktarlarda sodyum sülfür kullanılarak yapılan deneylerin sonuçları Çizelge 4.12’de gösterilmiştir. Konsantredeki molibden içeriği %2.65 ile %9.49, kazanma verimi ise %65 ile %80 arası değişim göstermektedir. 5000 g/ton Na_2S kullanıldığı zaman artıktaki molibden içeriği %0.05 iken, diğer bastırıcı miktarları için %0.03 olmaktadır. Na_2S kullanılmadan ve 5.000 g/ton Na_2S kullanılarak yapılan deneyler hariç, diğer deneylerde konsantredeki bakır içeriği %0.3 civarındadır. Elde edilen bu değer satılabilir molibden konsantresinde istenilen %0.5’lik bakır içeriğinden daha düşük bir değere ulaşıldığını göstermektedir. Artıktaki bakır kazanma verimi %59

ile %80 arasında değişmektedir. Bu sonuçlardan görülmektedir ki; 10.000 g/t Na₂S ile yapılan deney, konsantrede en uygun bakır içeriğini ve artıktaki en uygun molibden içeriğini sağlamaktadır.

Çizelge 4.17 : Na₂S kullanılarak yapılan deneylerin sonuçları.

Na ₂ S Miktarı (g/ton)	Ürünler	Miktar, %	Cu, %		Mo, %	
			İçerik	Verim	İçerik	Verim
-----	Konsantre	1.3	5.08	43.6	8.30	62.0
	Ara Ürün	4.2	0.23	6.4	0.45	10.9
	Artık	94.5	0.08	50.0	0.05	27.1
	Toplam	100.0	0.15	100.0	0.17	100.0
5.000	Konsantre	3.1	1.03	21.9	3.92	65.5
	Ara Ürün	10.4	0.26	18.6	0.20	11.2
	Artık	86.5	0.10	59.5	0.05	23.3
	Toplam	100.0	0.15	100.0	0.19	100.0
10.000	Konsantre	5.3	0.31	11.4	2.65	79.2
	Ara Ürün	14.3	0.16	16.0	0.09	7.2
	Artık	80.4	0.13	72.6	0.03	13.6
	Toplam	100	0.14	100.0	0.18	100.0
15.000	Konsantre	4.1	0.28	7.9	3.23	76.0
	Ara Ürün	8.2	0.24	13.6	0.19	8.9
	Artık	87.7	0.13	78.5	0.03	15.1
	Toplam	100.0	0.14	100.0	0.17	100.0
20.000	Konsantre	4.0	0.24	6.7	3.26	76.7
	Ara Ürün	8.3	0.23	13.4	0.16	7.8
	Artık	87.7	0.13	79.9	0.03	15.5
	Toplam	100.0	0.14	100.0	0.17	100.0
30.000	Konsantre	1.7	0.27	3.2	9.49	80.6
	Ara Ürün	11.7	0.20	16.6	0.11	6.4
	Artık	86.6	0.13	80.2	0.03	13.0
	Toplam	100.0	0.14	100.0	0.20	100.0

4.5.4.2 Nokes reaktifinin molibden flotasyonuna etkisi

Sodyum hidroksit ile fosfor pentasülfür'ün reaksiyonundan oluşan nokes reaktifinden değişik miktarlarda kullanılarak yapılan deneylerin sonuçları Çizelge 4.18'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.18 : Nokes reaktifi kullanılarak yapılan deneylerin sonuçları

Nokes Miktarı (g/ton)	Ürünler	Miktar, %	Cu, %		Mo, %	
			İçerik	Verim	İçerik	Verim
-----	Konsantre	1.3	5.08	43.6	8.30	62.0
	Ara Ürün	4.2	0.23	6.4	0.45	10.9
	Artık	94.5	0.08	50.0	0.05	27.1
	Toplam	100.0	0.15	100.0	0.17	100.0
1000	Konsantre	1.5	2.37	25.2	6.97	56.0
	Ara Ürün	6.0	0.37	15.7	0.29	9.3
	Artık	92.5	0.09	59.1	0.07	34.7
	Toplam	100.0	0.14	100.0	0.19	100.0
2000	Konsantre	1.1	1.10	8.3	8.55	57.5
	Ara Ürün	5.9	0.44	18.5	0.39	14.1
	Artık	93.0	0.11	73.2	0.05	28.4
	Toplam	100.0	0.14	100.0	0.16	100.0
4000	Konsantre	1.4	0.71	7.0	7.15	57.4
	Ara Ürün	6.9	0.30	14.6	0.28	11.1
	Artık	91.7	0.12	78.4	0.06	31.5
	Toplam	100.0	0.14	100.0	0.17	100.0
6000	Konsantre	0.8	0.82	4.4	10.63	44.1
	Ara Ürün	4.2	0.42	11.9	0.53	11.5
	Artık	95.0	0.13	83.7	0.09	44.4
	Toplam	100.0	0.14	100.0	0.19	100.0

Nokes reaktifinin kullanıldığı deneylerde konsantredeki molibden içeriği %6.97 ile %10.63 arasındadır. Konsantredeki bakır içeriği ise %2.37 ile %0.82 arasında değişmektedir. Nokes reaktifinin miktarının artırılması konsantredeki bakır içeriğinin %0.82'lere kadar düşmesini sağlamaktadır. Ancak bakırın bastırılması için artırılan miktar, molibdenin de bastırılmasına neden olmaktadır. Na_2S 'ün, konsantrede daha düşük bakır içeriğine ulaşılması ve molibdeni bastırmaması bakımından, nokes reaktifine göre daha etkin bir bastırıcı olduğu anlaşılmaktadır.

4.5.4.3 Lignosülfonatın molibden flotasyonuna etkisi

Değişik miktarlarda lignosülfonat kullanılarak, bakır üzerinde bastırıcı etkisini incelenmiştir. Deney sonuçları Çizelge 4.19'da gösterilmiştir. Konsantredeki molibden içerikleri %5.85 ile %0.65, kazanma verimleri ise %27.5 ile %3.1 arasındadır. Lignosülfonat kullanımı ile, konsantrede %8.47 ile %2.39 arasında bakır içeriği elde edilmiştir. Artıktaki en yüksek bakır kazanma verimi %74.6'dır. Artıktaki molibden içerikleri ise %0.11 ile %0.18 arasında değişmektedir. Lignosülfonat, Na_2S ve nokes reaktifi ile kıyaslandığında hem artıktaki molibden

içeriğinin hem de konsantredeki bakır içeriğinin yükselmesine sebep olmuştur. Lignosülfonat miktarının arttırılması bakırın bastırılmasında yeterli olmamaktadır. Ayrıca, nokes reaktifi gibi, lignosülfonat miktarının arttırılması da molibdenin bastırılmasına neden olmaktadır.

Çizelge 4.19 : Lignosülfonat kullanılarak yapılan deneylerin sonuçları.

Lignosülfonat Miktarı (g/ton)	Ürünler	Miktar, %	Cu, %		Mo, %	
			İçerik	Verim	İçerik	Verim
-----	Konsantre	1.3	5.08	43.6	8.30	62.0
	Ara Ürün	4.2	0.23	6.4	0.45	10.9
	Artık	94.5	0.08	50.0	0.05	27.1
	Toplam	100.0	0.15	100.0	0.17	100.0
250	Konsantre	0.7	8.47	39.7	5.85	23.5
	Ara Ürün	5.4	0.28	10.1	0.55	17.1
	Artık	93.9	0.08	50.2	0.11	59.4
	Toplam	100.0	0.15	100.0	0.17	100.0
500	Konsantre	1.4	3.53	32.1	3.19	22.1
	Ara Ürün	6.8	0.32	14.1	0.42	14.2
	Artık	91.8	0.09	53.8	0.14	63.7
	Toplam	100.0	0.15	100.0	0.20	100.0
1000	Konsantre	0.8	4.87	25.3	2.46	10.0
	Ara Ürün	6.7	0.34	14.8	0.44	14.9
	Artık	92.5	0.10	59.9	0.16	75.1
	Toplam	100.0	0.15	100.0	0.20	100.0
2000	Konsantre	0.9	2.39	12.5	0.65	3.1
	Ara Ürün	7.2	0.31	12.9	0.26	9.9
	Artık	91.9	0.14	74.6	0.18	87.0
	Toplam	100.0	0.17	100.0	0.19	100.0

4.5.4.4 Sodyum metabisülfitin molibden flotasyonuna etkisi

Değişik miktarlarda sodyum metabisülfit kullanılarak yapılan deneylerin sonuçları Çizelge 4.20’de gösterilmiştir. Sodyum metabisülfitin kullanıldığı deneylerde, artıktaki molibden içeriklerine bakıldığında, molibden içeriğinin %0.05 ile %0.08 arasında değişmekte olduğu görülür. Konsantredeki bakır içeriği ise %6.59 ile %3.57 arasında değişmektedir. Deney sonuçlarına göre, sodyum metabisülfit, nokes ve lignosülfonat gibi molibden üzerinde bastırıcı özelliğe sahip iken, bakır için ise etkin bir bastırıcı değildir.

Çizelge 4.20 : Sodyum metabisülfite kullanılarak yapılan deneylerin sonuçları.

Sodyum Metabisülfite Miktarı (g/ton)	Ürünler	Miktar, %	Cu, %		Mo, %	
			İçerik	Verim	İçerik	Verim
-----	Konsantre	1.3	5.08	43.6	8.30	62.0
	Ara Ürün	4.2	0.23	6.4	0.45	10.9
	Artık	94.5	0.08	50.0	0.05	27.1
	Toplam	100.0	0.15	100.0	0.17	100.0
1000	Konsantre	0.9	6.59	39.8	9.67	46.7
	Ara Ürün	4.4	0.32	9.4	0.54	12.7
	Artık	94.7	0.08	50.8	0.08	40.6
	Toplam	100.0	0.15	100.0	0.19	100.0
2000	Konsantre	1.6	3.75	40.5	6.87	59.2
	Ara Ürün	6.4	0.23	9.9	0.32	11.0
	Artık	92.0	0.08	49.6	0.06	29.8
	Toplam	100.0	0.15	100.0	0.19	100.0
4000	Konsantre	1.5	3.57	35.0	7.37	62.5
	Ara Ürün	7.4	0.23	11.2	0.28	11.7
	Artık	91.1	0.09	53.8	0.05	25.8
	Toplam	100.0	0.15	100.0	0.18	100.0
8000	Konsantre	1.4	4.49	41.4	8.15	56.8
	Ara Ürün	5.9	0.25	9.7	0.37	10.9
	Artık	92.7	0.08	48.9	0.07	32.3
	Toplam	100.0	0.15	100.0	0.20	100.0

4.5.4.5 Sodyum siyanürün molibden flotasyonuna etkisi

100, 150, 250 ve 500 g/t sodyum siyanür kullanılarak yapılan deneylerin sonuçları Çizelge 4.21’de verilmiştir. Sodyum siyanürün kullanıldığı deneylerde, konsantredeki molibden içeriği %8.30 ile %16.56, artıktaki molibden içeriği ise %0.04 ile %0.08 arasındadır. Konsantredeki bakır verimi %48’lere kadar çıkmaktadır. Çizelge 4.21’den görüleceği gibi, yapılan deneylerin konsantresindeki bakır içerikleri ve verimleri incelendiğinde Na₂S, sodyum siyanüre göre çok daha etkin bir bastırıcıdır.

Çizelge 4.21 : Sodyum siyanür kullanılarak yapılan deneylerin sonuçları.

Sodyum Siyanür Miktarı (g/ton)	Ürünler	Miktar, %	Cu, %		Mo, %	
			İçerik	Verim	İçerik	Verim
-----	Konsantre	1.3	5.08	43.6	8.30	62.0
	Ara Ürün	4.2	0.23	6.4	0.45	10.9
	Artık	94.5	0.08	50.0	0.05	27.1
	Toplam	100.0	0.15	100.0	0.17	100.0
100	Konsantre	0.7	8.64	40.5	12.43	46.9
	Ara Ürün	3.2	0.38	8.1	0.67	11.6
	Artık	96.1	0.08	51.4	0.08	41.5
	Toplam	100.0	0.15	100.0	0.19	100.0
150	Konsantre	0.6	9.93	42.4	16.56	57.6
	Ara Ürün	3.2	0.43	9.8	0.78	14.5
	Artık	96.2	0.07	47.8	0.05	27.9
	Toplam	100.0	0.14	100.0	0.17	100.0
250	Konsantre	1.1	5.69	43.9	10.81	66.8
	Ara Ürün	4.9	0.29	10.0	0.44	12.1
	Artık	94.0	0.07	46.1	0.04	21.1
	Toplam	100.0	0.14	100.0	0.18	100.0
500	Konsantre	1.5	4.37	48.8	8.30	64.8
	Ara Ürün	5.4	0.24	9.6	0.39	11.0
	Artık	93.1	0.06	41.6	0.05	24.2
	Toplam	100.0	0.13	100.0	0.19	100.0

Siyanürün bakır üzerindeki bastırıcı etkisinin kullanılan kollektör ile ilgisinin olup olmadığını açıklayabilmek için deneyler yapılmıştır. İlk olarak 500 g/ton siyanür ile birlikte daha önce kollektör olarak kullanılan gaz yağı yerine 100 g/ton potasyum etil ksantat (KEX) kullanımı tercih edilmiştir. Daha sonra ise siyanür kullanılmadan, aynı miktardaki potasyum etil ksantatın etkisi incelenmiştir. Deneyler, 4 kademeli kaba devreden ve 1 temizleme devresinden oluşmaktadır. Deneylerin sonuçları Çizelge 4.22’de gösterilmektedir.

Çizelge 4.22 : Potasyum etil ksantatın (KEX) sodyum siyanürün bastırıcı özelliğine etkisini incelemek için yapılan deneylerin sonuçları

Bastırıcı ve Kollektör Cinsi	Ürünler	Miktar,%	Cu, %		Mo, %	
			İçerik	Verim	İçerik	Verim
Sodyum Siyanür + Gazyağı	Konsantre	1.5	4.37	48.8	8.30	64.8
	Ara Ürün	5.4	0.24	9.6	0.39	11.0
	Artık	93.1	0.06	41.6	0.05	24.2
	Toplam	100.0	0.13	100.0	0.19	100.0
Sodyum Siyanür + KEX	Konsantre	1.0	7.27	51.8	7.35	38.0
	Ara Ürün	4.4	0.25	7.8	0.58	13.2
	Artık	94.6	0.06	40.4	0.10	48.8
	Toplam	100.0	0.14	100.0	0.19	100.0
KEX	Konsantre	3.8	1.95	49.5	3.41	67.4
	Ara Ürün	5.6	0.22	8.2	0.31	9.0
	Artık	90.6	0.07	42.3	0.05	23.6
	Toplam	100.0	0.15	100.0	0.19	100.0

Sodyum siyanür ve potasyum etil ksantatın birlikte kullanıldığı deneyde konsantrede %7.35 içerikli ve %38 verimli molibden ile %7.27 içerikli ve %51.8 verimli bakır elde edilmiştir. Sodyum siyanür kullanılmadan yapılan deneyde ise konsantrede molibden içeriği %3.41, bakır içeriği %1.95'dir. Yapılan deneylerde, kollektör cinsinin sodyum siyanürün bastırıcı özelliğine etkisi olmadığı anlaşılmaktadır. Bununla birlikte daha önce 500 g/ton sodyum siyanür ve kollektör olarak gaz yağı ilavesiyle yapılan deneyin sonuçlarının daha iyi olduğu görülmektedir.

4.5.5 Kollektörlerin etkisi

Kollektörlerin etkisini inceleyebilmek için pH:12'de 440 g/ton gaz yağı ve 150 g/ton suda çözünmeyen ve yağlı bir kollektör olan Aero 3302 kullanılmıştır. Deneyler, dört kademeli kaba devre ve bir temizleme devresinden oluşmaktadır. Kaba devrede, silikatları bastırmak için 1000g/ton Na_2SiO_3 , bakırları bastırmak için ise 10.000 g/ton Na_2S kullanılmıştır. Kaba devredeki devir sayısı 1500 dev/dk, temizleme devresindeki devir sayısı ise 1100 dev/dk'dır. Kollektörlerin etkisinin incelendiği deneylerin koşulları Çizelge 4.23'de, deneylerin sonuçları Çizelge 4.24'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.23 : Kollektörlerin etkisinin incelendiği deneylerin koşulları

Bastırıcılar için kondüsyon süresi (dk)	10+5+5+5
Kollektör için kıvam süresi (dk)	3+3+3+3
Flotasyon süresi (dk):	3+3+3+3

Çizelge 4.24 : Kollektörlerin etkisinin incelendiği deney sonuçları

Kollektör Cinsi	Ürünler	Miktar, %	Cu, %		Mo, %	
			İçerik	Verim	İçerik	Verim
Gazyağı	Konsantre	5.3	0.31	11.4	2.65	79.2
	Ara Ürün	14.3	0.16	16.0	0.09	7.2
	Artık	80.4	0.13	72.6	0.03	13.6
	Toplam	100	0.14	100.0	0.18	100.0
Aero 3302	Konsantre	1.3	0.42	3.7	8.47	64.8
	Ara Ürün	10.8	0.26	19.0	0.39	24.8
	Artık	87.9	0.13	77.3	0.02	10.4
	Toplam	100.0	0.15	100.0	0.17	100.0

Gazyağı kullanılan deneyde konsantredeki molibden içeriği %2.65 ve molibden kazanma verimi ise %79.2'dir. Artıktaki molibden içeriği ise %0.03 olmaktadır. Aero 3302 kullanılan deneyde ise konsantredeki molibden içeriği %8.47, molibden kazanma verimi %64.8'dir. Kollektör etkisinin incelendiği deneylerde gerek gazyağı ile gerekse Aero 3302 ile ara ürün ve konsantre dikkate alındığında %85 ve üzerinde molibden yüzdürülmektedir.

4.5.6 Zamana bağlı flotasyon veriminin incelenmesi

Flotasyon sürelerine bağlı olarak molibden ve bakır içeriklerinin ve verimlerinin incelenmesi için 1.dk, 2.dk, 3.dk, 4.dk, 6.dk, 7.dk, 9.dk, 10.dk, 12.dk ve 15.dk sonunda köpük alınmıştır. Deneyde silikatları bastırmak için 1000g/ton Na_2SiO_3 , bakırı bastırmak için 10.000 g/ton Na_2S , kollektör olarak 440 g/ton gazyağı ve köpürtücü olarak 56 g/ton çamyağı kullanılmıştır. Köpüğün 5 kademe ile alındığı deneyde son kademeye hiçbir bastırıcı reaktif yada kollektör ilave edilmemiştir. Her kademedeki devir sayısı 1500 dev/dk'dır. Zamana bağlı flotasyon veriminin incelendiği deneyin koşulları Çizelge 4.25'de, deneylerin sonuçları ise Çizelge 4.26'da gösterilmiştir.

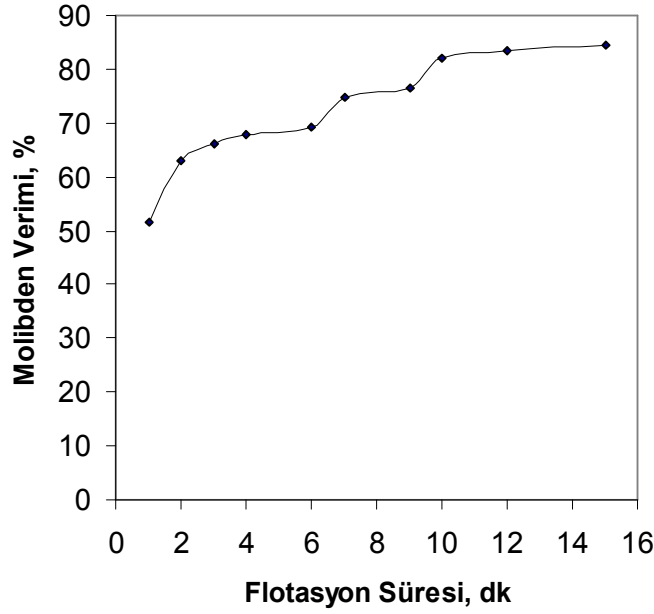
Çizelge 4.25 : Zamana bağlı flotasyon veriminin incelendiği deney koşulları

Bastırıcılar için kondüsyon süresi (dk):	10+5+5+5
Kollektör için kıvam süresi (dk):	3+3+3+3

Çizelge 4.26 : Zamana bağlı flotasyon veriminin incelendiği deney sonuçları.

Ürünler	Miktar, %	Cu, %		Mo, %	
		İçerik	Verim	İçerik	Verim
1.dk sonunda alınan	1.9	0.31	4.1	4.63	51.5
2.dk sonunda alınan	0.9	0.40	2.5	2.17	11.4
3.dk sonunda alınan	0.6	0.46	1.9	0.93	3.3
4.dk sonunda alınan	0.6	0.28	1.2	0.52	1.8
6.dk sonunda alınan	0.7	0.26	1.3	0.26	1.1
7.dk sonunda alınan	1.3	0.16	1.5	0.73	5.6
9.dk sonunda alınan	1.0	0.26	1.8	0.31	1.8
10.dk sonunda alınan	1.6	0.25	2.8	0.61	5.7
12.dk sonunda alınan	1.2	0.20	1.7	0.17	1.2
15.dk sonunda alınan	2.4	1.56	26.1	0.08	1.1
Artık	87.8	0.09	55.1	0.03	15.5
Toplam	100.0	0.14	100.0	0.17	100.0

Yapılan deneyde en yüksek verimin 1.dk sonunda elde edildiği ve sonraki dakikalarda giderek düştüğü görülmektedir. Zamana bağlı molibden flotasyon verimi incelendiğinde 15 dk'lık flotasyon süresinin yeterli olduğu tespit edilmiştir. Zamana bağlı flotasyon veriminin grafik ile gösterimi Şekil 4.11'de verilmiştir.



Şekil 4.11 : Zamana bağlı flotasyon deneyi

4.5.7 Toplu – selektif sülfür flotasyonu

Yapılan deneyde ilk önce molibden ve bakır birlikte yüzdürülmüştür. Daha sonra, molibden ve bakırın oluşturduğu bulk konsantresinden molibden ve bakır ayrımı yapılmıştır. Deney akım şeması Şekil 4.12’ de, deney sonuçları ise Çizelge 4.28’de gösterilmiştir.

4.5.7.1 Molibden – Bakır toplu flotasyonu

pH: 12’de yapılan deneyde silikatları bastırıcı ve şlam dağıtıcı olarak 1000 g/ton Na_2SiO_3 , kollektör olarak 150 g/ton Aero 3302 ve köpürtücü olarak 28 g/ton çamyağı kullanılmıştır. Dört kademeli flotasyon yapılmıştır. Molibden-bakır flotasyonu deney koşulları Çizelge 4.27’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.27 : Molibden-bakır flotasyonu deney koşulları

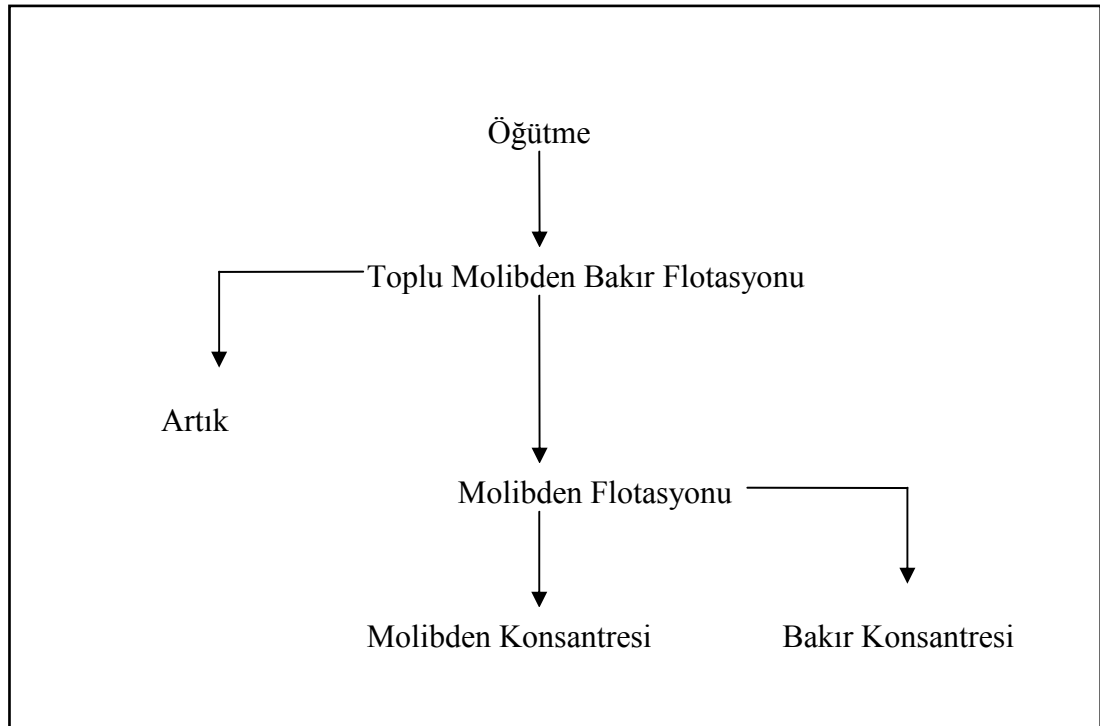
Bastırıcılar için kondüsyon süresi (dk)	10+5+5+5
Kollektör için kıvam süresi (dk):	3+3+3+3
Flotasyon süresi (dk):	3+3+3+3

4.5.7.2 Molibden flotasyonu

Molibden flotasyonunda bakırı bastırmak için 5000 g/ton Na₂S kullanılmıştır. Ayrıca kollektör olarak 352 gr/ton gaz yağı ve köpürtücü olarak 28 g/ton çamyağı ilave edilmiştir. İki kademeli flotasyon yapılmıştır.

Çizelge 4.28 : Toplu selektif sülfür flotasyonu deney sonuçları

Ürünler	Miktar, %	Cu, %		Mo, %	
		İçerik	Verim	İçerik	Verim
Molibden konsantresi	2.3	0.64	9.9	5.40	72.3
Bakır konsantresi	7.8	0.85	44.4	0.23	10.4
Artık	89.9	0.08	45.7	0.03	17.1
Toplam	100.0	0.15	100.0	0.17	100.0



Şekil 4.12 : Toplu selektif sülfür flotasyonu akım şeması.

Toplu selektif sülfür flotasyonu ile elde edilen konsantrede molibden kazanma verimi %72.3 ve bakır içeriği ise %0.64'tür. Bakır konsantresindeki bakır içeriği oldukça düşüktür. Hem molibden konsantresindeki molibden içeriğini hem de bakır

konsantresindeki bakır içeriğini arttırabilmek için fazla miktarda numune ile deney yapmak ve çok kademeli temizleme işlemlerini gerçekleştirmek gerekmektedir.

4.5.8 Selektif sülfür flotasyonu

Son olarak, elde edilen bütün deney koşulları göz önüne alınarak, selektif olarak molibden ve bakır flotasyonu yapılarak konsantreler elde edilmiştir. Deneyin akım şeması ise Şekil 4.13’de gösterilmiştir. Deney sonuçları ise Çizelge 4.31’de verilmiştir.

4.5.8.1 Molibden flotasyonu

Selektif molibden flotasyonu pH: 12’de, silikat bastırıcısı olarak Na_2SiO_3 , bakır bastırıcısı olarak 10.000 g/ton Na_2S , kollektör olarak 440 g/ton gazyağı ve köpürtücü olarak 56 g/ton çamyağı kullanılarak yapılmıştır. Dört kademeli kaba devreden sonra bir temizleme devresi uygulanmıştır. Kaba devredeki devir sayısı 1500 dev/dk, temizleme devresindeki devir sayısı ise 1100 dev/dk’dır. Selektif molibden flotasyonu için deney koşulları Çizelge 4.29’da verilmiştir.

Çizelge 4.29 : Molibden flotasyonu deney şartları

Bastırıcılar için kondüsyon süresi (dk)	10+5+5+5
Kollektör için kıvam süresi (dk)	3+3+3+3
Flotasyon süresi (dk)	3+3+3+3

4.5.8.2 Bakır flotasyonu

Selektif bakır flotasyonu pH: 12’de, kollektör olarak 100 g/ton Aero 3302 ve köpürtücü olarak 28 g/ton çamyağı kullanılarak yapılmıştır. Dört kademeli kaba devreden sonra bir temizleme devresi uygulanmıştır. Kaba devredeki devir sayısı 1500 dev/dk, temizleme devresindeki devir sayısı ise 1100 dev/dk’dır. Bakır flotasyonu için yapılan deneyin koşulları Çizelge 4.30’da gösterilmiştir.

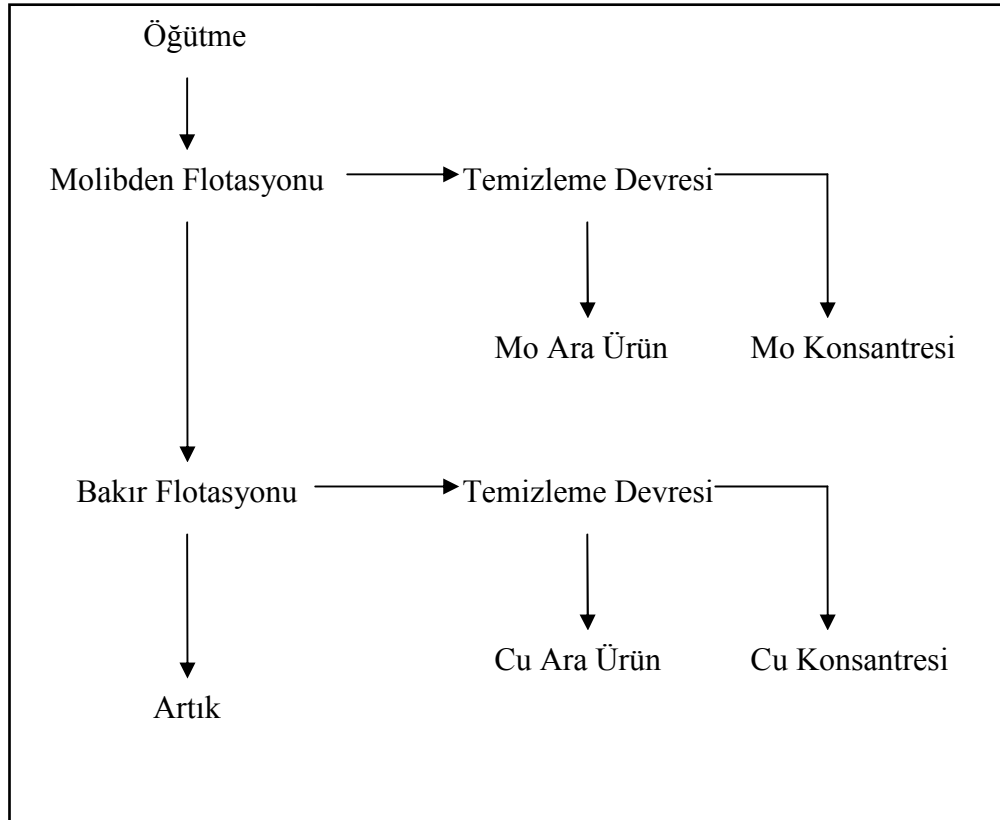
Çizelge 4.30 : Bakır flotasyonu deney koşulları

Kondüsyon süresi (dk)	5+5+5+5
Kollektör için kıvam süresi (dk)	3+3+3+3
Flotasyon süresi (dk)	3+3+3+3

Çizelge 4.31 : Selektif sülfür flotasyonu deney sonuçları

Ürünler	Miktar, %	Cu, %		Mo, %	
		İçerik	Verim	İçerik	Verim
Molibden konsantresi	1.4	0.38	3.9	8.40	67.7
Molibden ara ürün	7.9	0.28	16.0	0.32	14.5
Bakır konsantresi	2.5	3.06	55.5	0.21	3.0
Bakır ara ürün	3.7	0.35	9.4	0.06	1.3
Artık	84.5	0.02	15.2	0.03	13.5
Toplam	100.0	0.14	100.0	0.17	100.0

Çizelge Deney sonuçlarına göre molibden ve bakır içeriklerinin artırılması için fazla miktarda cevher numunesi ile çalışmak ve çok kademeli temizleme yapmak gerekmektedir.



Şekil 4.13 : Selektif Sülfür Flotasyonu Deney Akım Şeması

5. SONUÇLAR

Demirköy- Sivrililer sahasından alınan cevher üzerine yapılan minerolojik incelemeler sonucunda numunenin değerli molibden minerali olarak molibdenit; bakır minerali olarak kalkopirit, malakit, azurit; gang mineralleri olarak kuvars ve diğer mineraller olarak da pirit, feldspat ve limonitten oluşmaktadır. Cevher %0.18 molibden ve %0.15 bakır içermektedir.

Tane boyutunun etkisinin incelendiği deneylerde 40 dk'lık öğütme sonucunda d80 boyutu 60 mikron en uygun flotasyon boyutu olarak saptanmıştır. Bu koşullarda yapılan flotasyonda %2.65 molibden içerikli konsantre yaklaşık %80 molibden kazanma verimi ile elde edilmiştir.

pH'in etkisinin incelendiği deneylerde, pH:6, 9 ve 12'de deneyler yapılmıştır. En iyi sonucun pH: 6'da elde edildiği deneyde, bakır içeriği % 2.34'dür. Bakır içeriği %0.5 olması gerektiğinden bastırıcı olarak Na₂S kullanılması molibden flotasyonunu olumlu olarak etkilemediğinden ortam pH'ı 12 olarak belirlenmiştir.

Köpürtücü olarak çamyağının kullanıldığı deneyde molibden içeriği % 2.65, konsantredeki bakır içeriği % 0.31 olmaktadır. MIBC kullanılan deneyde ise molibden içeriği % 6.03 iken bakır içeriği ise % 0.68'dir. Bu sonuçlara göre çamyağı molibden flotasyonunda hem köpürtücü hemde kollektör görevi görmektedir.

Bastırıcı reaktiflerin etkisinin incelendiği deneylerde, reaktif olarak sodyum sülfür, nokes, lignosülfonat, sodyum siyanür ve sodyum metabisülfid kullanılmıştır. Kollektör olarak gaz yağı, köpürtücü olarak çamyağı tercih edilmiştir. Bakır, selektif olarak en iyi sodyum sülfür ile bastırılmıştır.

Na₂S kullanılarak yapılan deneylerin çoğunda konsantredeki bakır içeriği %0.3 civarındadır. Artıktaki bakır kazanma verimi %59 ile %80 arasında değişmektedir. Konsantredeki molibden içeriği %2.65 ile %9.49, kazanma verimi ise %65 ile %80 arası değişim göstermektedir. Bu sonuçlardan görülmektedir ki; 10.000 gr/t ile yapılan deney, konsantrede en uygun bakır içeriğini ve artıktaki en uygun molibden içeriğini sağlamaktadır.

Nokes reaktifinin miktarının artırılması konsantredeki bakır içeriğinin %0.82'lere kadar düşmesini sağlamaktadır. Ancak bakırın bastırılması için arttırılan miktar, molibdeninde bastırılmasına neden olmaktadır.

Lignosülfonat, Na_2S ve nokes reaktifi ile kıyaslandığında artıktaki molibden içeriği ve konsantredeki bakır içeriği yüksektir. Lignosülfonat miktarının arttırılması bakır bastırılmasında yeterli olmamaktadır. Ayrıca, nokes reaktifi gibi, lignosülfonat miktarının arttırılması molibdenin bastırılmasına sebep olmuştur.

Sodyum metabisülfitin kullanıldığı deneylerde, artıktaki bakır içeriği %0.08 iken konsantredeki bakır içeriği %6.59 ile %3.57 arasında değişmektedir. Deney sonuçlarına göre, sodyum metabisülfit bakır üzerinde etkin bir bastırıcı değildir. Artıktaki molibden içeriklerine bakıldığında ise, molibden içeriğinin %0.05 ile %0.08 arasında değişmekte olduğu görülür. Bu bakımdan sodyum metabisülfit, nokes ve lignosülfonat gibi molibden üzerinde bastırıcı özelliğe sahip değildir.

Sodyum siyanürün kullanıldığı deneylerde, konsantredeki bakır içeriği %9.93 ile %4.37 arasında değişmektedir. Konsantredeki bakır kazanma verimi %48.8'lere kadar çıkmaktadır. Artıktaki molibden içeriği ise %0.04 ile %0.08 , konsantredeki molibden içeriği ise %8.30 ile %16.56 arasındadır. Bakır içeriklerine ve verimlerine bakıldığında Na_2S sodyum siyanüre göre çok daha etkin bir bastırıcıdır.

En uygun bastırıcı sodyum sülfür' dür. 10 kg/ton sodyum sülfür bastırıcı olarak kullanıldığında molibden verimi %85 civarındadır ve sodyum sülfür molibden flotasyonunu olumlu şekilde etkilemektedir.

Gazyağı kullanılan deneyde konsantredeki molibden içeriği %2.65 ve artıktaki molibden içeriği ise %0.03 olmaktadır. Aero 3302 kullanılan deneyde konsantredeki molibden içeriği %8.47, artıktaki molibden içeriği ise %0.02'dir. Kollektör etkisinin incelendiği deneylerde hem gazyağı ile hem de Aero 3302 ile %85 ve üzerinde molibden yüzdürülmektedir.

Ayrıca bakırı kazanmak için yapılan flotasyonlarda da yüzen üründe %65 civarında bakır verimi elde edilmiştir. Ancak içeriği oldukça düşüktür. Bu nedenle çok kademeli temizleme işleminden sonra bakır değeri uygun değere getirilebilir.

Kırklareli Demirköy Sivrilere maden yatağından alınan cevher numunesinin çözünürlüğünü saptamak amacıyla çözündürme deneyleri yapılmıştır. Deneylerde 1 saat süre ile çözündürme sonucunda bakır çözünme oranı % 0.0125 olarak

saptanmıştır. Buna göre maden yatağındaki alterasyon sonucunda, minerolojik incelemelerde belirlendiği şekilde, bakır minerallerinin yoğun oksidasyon geçirerek azurit, malakit gibi oksitli bakır minerallerine dönüşmesi nedeniyle bakır çözünmekte ve çözeltiye geçerek özellikle piriti aktive etmektedir.

Toplu selektif sülfür flotasyonu ile elde edilen konsantrede molibden kazanma verimi %72.3 ve bakır içeriği ise %0.64'tür. Bakır konsantresindeki bakır içeriği oldukça düşüktür.

Selektif sülfür flotasyonunda ise konsantre ve ara ürün olarak molibden verimi %82 civarındadır. Konsantredeki bakır içeriği % 0.38' dir.

Toplu-selektif sülfür flotasyonu ve selektif sülfür flotasyonu karşılaştırıldığında, selektif sülfür flotasyonunda elde edilen molibden konsantresinde hem molibden kazanma verimi hem de hem de molibden içeriği açısından daha iyi değerler elde edilmiştir.

Bu sonuçlar doğrultusunda, satılabilir bir molibden konsantresi üretmek amacıyla çok fazla miktarda cevher numunesi ile deney yapılarak çok kademeli temizleme işlemleri ile satılabilir konsantre elde edilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] **McMillan W.J. ve Panteleyev A.,** 1980. Ore Deposits Models-1 Porphyry Copper Deposits, *Jeoloji Mühendisliği Dergisi*, **7**, pp 2-52,
- [2] **Yıldız M.C.,** 1979. Bakır Önemi ve Geleceği, *Jeoloji Mühendisliği Dergisi*, **5**, pp 20-21.
- [3] **Doyranlı B.,** 1985. Litosferik Pleyt Tektonik Teorisi ve Porfirik Bakır Yatakları, *Etibank Maden Arama Dairesi*.
- [4] **Göktepeli A.,** 1995 Dünya’da ve Türkiye’de Bakır Rezervleri, *M.T.A. Enstitüsü*, Ankara.
- [5] **Sirkeci, A.A.,** 1998. Türkiye Bakır Envanteri, İstanbul Maden ve Metal İhracatçılar Birliği.
- [6] ..., 2001. *Metal Madenler Alt Komisyonu Bakır-Pirit Çalışma Grubu Raporu Çalışma Grubu Raporu*, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Ankara.
- [7] **Url-1** <[html://www.usgs.com](http://www.usgs.com)>, alındığı tarih 11.07.2008
- [8] **Öztunalı Ö.,**1973. Maden Yatakları Oluşumları ve Değerlendirilmesi.
- [9] **Kırıkoğlu M.S.,** 1992. Maden Yatakları, İstanbul Teknik Üniversite Matbaası, İstanbul.
- [10] ..., 2001. *Metal Madenler Alt Komisyonu Diğer Metal Madenler Çalışma Grubu Raporu*, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel Komisyonu, Ankara.
- [11] **Aykol A.,** 1985. Mağmatik Bir Sokulumun Farklılaşma ve Kristalizasyon Evrelerinin Saptanması ile İlgili İstatistik Bir Yöntem ve Bu Yöntemin Bir Model Üzerinde Uygulanması, *Jeoloji Mühendisliği Dergisi*, **18**, pp 5-10.
- [12] **Çağlayan A., Şengün M. ve Yurtsever A.,** 1990. Demirköy Plutonunda Progresif, Kırılğan-Sünek Deformasyon, *MTA Dergisi*
- [13] **Çilingir Y.,** 1996. Metalik Cevherler ve Zenginleştirme Yöntemleri, **1**, D.E.Ü. Mühendisli Fakültesi Basım Ünitesi, İzmir.
- [14] **Atak, S.,**1990. Flotasyon İlkeleri ve Uygulaması, İ.T.Ü. Vakfı, 34, İstanbul.
- [15] **Önal, G. ve Ateşok, G.,** 1994. Cevher Hazırlama El Kitabı.

- [16] **Çilek E.C.**, 2006. Mineral Flotasyonu, Süleyman Demirel Üniversitesi, Yayın No:59, Isparta.
- [17] **Ansari A. and Pawlik M.**, 2007. Floatability of Chalcopyrite and Molybdenite in the Presence of Lignosulfonates. Part I. Adsorption Studies, *Minerals Engineering*, **20.**, pp. 600-608.
- [18] **Ansari A. and Pawlik M.**, 2007. Floatability of Chalcopyrite and Molybdenite in the Presence of Lignosulfonates. Part II. Hallimond Tube Flotation, *Minerals Engineering*, **20.**, 609-616.
- [19] **Bulatovic S.M., Wyslouzil D.M. and Kant C.**, 1998. Operating Practices in the Benefication of Major Porphyry Copper/Molybdenum Plants from Chile: Innovated Technology and Oppertunites, *Minerals Engineering*, No:4, **11**, pp. 313-331.
- [20] **Bulatovic S. M.**, 2007. Handbook of Flotation Regants: Chemistry, Theory and Practise, Netherlands.
- [21] **Şahin S.**, 2005. Bakır Cevherleri Flotasyonunda Değişik Bastırıcıların Etkisi, *Bitirme Tezi*, İTÜ, İstanbul.
- [22] **Xia Y.K. and Peng F.F.**, 2007. Selection of Frothers from Residual Organic Reagents for Copper – Molydenite Sulfide Flotation, *Mineral Processing*, **83.**, pp. 68-75.
- [23] **Poorkani M. and Banisi S.**, 2005. Industrial Use of Nitrogen in Flotation of Molybdenite at the Sarcheshmeh Copper Complex, *Minerals Engineering*, **18.**,pp. 735-738.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Şükriye Beste Even

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul- 01.06.1982

Lisans Üniversitesi: İstanbul Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü

Yayın Listesi:

EVEN Ş.B. , 2005. Bilecek Bayırköy-Sarmaşık Kumtaşılarının Zenginleştirilmesi, Bitime Tezi, Mühendislik Fakültesi, İstanbul

