

**T. C.
ANADOLU ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
CEVHER HAZIRLAMA ANABİLİM DALI**

**KOTAHYA GÜMÜŞKÖY — AKTEPE BARİTİNİN
FLOTASYONLA ZENGİNLEŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**HAZIRLAYAN
BAHRİ ÖTEYAKA**

**YÖNETEN
Yar. Doç. Dr. HÜSEYİN ÖZDAĞ**

ESKİŞEHİR - 1985

İ Ç İ N D E K İ L E R

Sayfa No.

TEŞEKKÜR

ÖZET

ABSTRACT

GİRİŞ ve AMAÇ	1
1.GENEL BİLGİLER	2
1.1.BARİTİN TANIMI	2
1.2.BARİT YATAKLARININ OLUŞUMU	3
1.3.DÜNYA VE TÜRKİYE BARİT REZERVLERİ VE ÜRETİMİ 6	
1.3.1.Dünya Barit Rezervi	6
1.3.2.Dünya Barit Üretimi	7
1.3.3 Türkiye Barit Rezervi	8
1.4.BARİTİN KULLANIM ALANLARI	9
1.4.1.Sondajlarda Barit	9
1.4.1.1.Sondajlarda Kullanılan Baritin Özellikleri	9
1.4.2.Sondaj Dışındaki Baritin Kullanım Alanları	9
1.4.2.1.Kimyasal Alanda Barit	10
1.4.2.1.1.Kimyasal Alanda Kullanılacak Baritin Özellikleri	10
1.4.2.1.2.Baryum Sülfür	12
1.4.2.1.3.Baryum Karbonat	12
1.4.2.1.4.Sabit Beyaz Pastası Ve Pudrası	13
1.4.2.1.5.Litopon	14
1.4.2.1.6.Baryum Klorür	14
1.4.2.1.7.Baryum Hidroksit	14
1.4.2.1.8.Baryumun Diğer Kimyasalları	15
1.4.2.2.Dolgu Ve Katkı Maddesi Barit	16

	<u>Sayfa No.</u>
1.4.2.3.Boya Sanayinde Barit.	17
1.4.2.4.Kağıt Sanayinde Barit.	18
1.4.2.5.Plastik ve Lastik İmalatında. . .	18
1.4.2.6.Sürtünme Maddesi İmalatında . .	19
1.4.2.7.Cam Endüstrisinde Barit	19
1.4.2.8.Seramik Endüstrisinde Barit . .	20
1.4.2.9.Radyasyona Karşı Barit.	20
1.4.2.10.Temizleme Arıtma Çalışmalarında	21
1.5.BARİT CEVHERİNİN ZENGİNLEŞTİRİLMESİ.	21
1.5.1.Elle Ayırma İle Zenginleştirme	21
1.5.2.Gravite Zenginleştirme	22
1.5.3.Flötasyonla Zenginleştirme	22
2.GÜMÜŞKÖY AKTEPE MADENİNİN ÖZELLİKLERİ	
2.1.JEOLOJİ.	30
2.1.1.Yeri	30
2.1.2.Stratigrafi.	30
2.1.3.Oluşumu.	31
2.2.ÖRNEKLERİN ALINIŞI	31
2.3.MİNEROLOJİK VE PETRORAFİK ÖZELLİKLER	32
2.3.1.Makroskopik Özellikler	32
2.3.2.Mikroskopik Özellikler	32
3.GÜMÜŞKÖY AKTEPE MADENİNİN CEVHER HAZIRLAMA ETÜDLERİ	
3.1.DENEMELERE ESAS OLAN ÖRNEK	39
3.2.KİMYASAL ANALİZLER	40
3.3.TANE SERBESTLEŞMESİ.	40
3.4.KIRMA DENEYLERİ.	42
3.5.ÖĞÜTME DENEYLERİ	44
3.6.DENEYSEL ÇALIŞMA	46
3.6.1.Flötasyonla Zenginleştirme	46
3.6.2.En Uygun Kollektör Tespiti	47
3.6.3.En Uygun Kollektör Miktarının Saptanması	47

	<u>Sayfa No.</u>
3.6.3.1.Flotinor S-72 Miktarının Saptanması.	47
3.6.3.2.Oleik Asit Miktarının Saptanması.	48
3.6.3.3.Sodyum Silikat Miktarının Saptanması.	50
3.6.3.2.1.Flotinor S-72 de. . .	50
3.6.3.2.2.Oleik Asitte	50
3.6.3.4.Tannik Asit Miktarının Saptanması.	54
3.6.3.4.1.Flotinor S-72 de. . .	54
3.6.3.4.2.Oleik Asitte.	54
3.6.4.pH Değerinin Flotasyona Etkisini İncelemek İçin Yapılan Deneyler. . . .	57
3.6.5.Flotasyonlarla Elde Edilen Konsantre- lerin Kimyasal Analizi	58
4.SONUÇLAR	59
5.ÖNERİLER	60
6.KAYNAKLAR	61

T E Ş E K K Ü R

Yüksek lisans çalışmalarımın yönetimini kabul eden ve bana bu tezi hazırlama olanağı sağlayan Sayın Hocam Yar.Doç.Dr.Hüseyin ÖZDAĞ'a, öneri ve fikirlerinden yararlandığım Sayın Hocam Yar.Doç.Dr.Erol OKUR'a ve mikroskopik çalışmalarımda yardımlarını esirgemeyen Sayın Hocalarım Doç.Dr.Rifat BOZKURT'a ve Dr.Yaşar KİBİCİ'ye sonsuz şükranlarımı sunarım.

Analizlerimin yapılmasında yardımını gördüğüm Kim. Mühendisi Vedat SEVERCANA'a, şekillerimin çiziminde yardımcı olan teknisyen Zeliha PEHLİVANA'a teşekkür ederim.

Tezimin yazılmasında emeği geçen kardeşim Emine ÖTEYAKA'ya teşekkürü borç bilirim.

Ö Z E T

Bu çalışmada sondaj çamuru ve kimya sanayinin önemli bir maddesi olan barit mineralinin; bulunduğu yataklar, ekonomik önemleri ve kullanım alanları belirtilerek, istenilen özelliklere sahip olmayan düşük tenörlü Kütahya-Gümüşköy Aktepe Polimetallik Gümüş Yataklarındaki baritin, flotasyonla zenginleştirilme olanakları araştırılmıştır.

Ülkemiz ekonomisi için önemli yeri olan Gümüşköy Aktepe Polimetallik Gümüş yatağından alınan örneklerin üzerinde yapılan Petrografik ve Minerolajik etüdüleri sonucunda, cevherin; barit, kalsit, dolomit, kuvars, limonit, hematit, galen, çinkoblend, kalkopirit, pirit, nabit gümüş ve gümüş minerallerinden oluştuğu saptanmıştır.

Cevherdeki barit mineralinin tane serbestleşme boyutu bulunarak, flotasyonla zenginleştirme deneyleri yapılmıştır. Sonuçları ayrı ayrı verilmiştir.

% 74 BaSO_4 , % 12 CaO , % 7 SiO_2 , % 3.5 Fe_2O_3 , ppm. derecesinde Cu ve diğer elementleri (Zn, Pb, Ag, v.s.) içeren tüvenan cevher ile yapılan flotasyon deneylerinde; barit minerali yüzdürülmeğe, gang mineralleri bastırılmaya çalışılmıştır.

Flotasyon deneylerinde kollektör olarak; oleik asit, sülfat (Sodyum alkil sülfat) ve sülfonatlar (Petrolyum sülfonat) kullanılmıştır. Sülfonatlarla iyi sonuç alınamamıştır.

En iyi sonuçlar sodyum alkil sülfat (Flotiner S-72) ve oleik asitle alınmıştır. Daha sonraki flotasyon deneyleri sülfat ve oleik asitle yapılmıştır.

Sodyum alkil sülfatla (Flotiner S-72) yapılan flotasyon deneylerinde; 1500 gr/ton flotiner S-72 ile % 92.6 verimli ve % 96.0 BaSO_4 içeren konsantre elde edilmiştir.

Oleik asitle, tek ve iki kademe olmak üzere yapılan flotasyon deneylerinde, tek kademe; 1780 gr/ton oleik asitle % 90.5 verimli ve % 92.5 BaSO₄ içeren konsantre, iki kademe; 1780+890 gr/ton oleik asitle % 88.4 verimli ve % 93.5 BaSO₄ içeren konsantre elde edilmiştir.

Sülfatla elde edilen konsantreler; kimyasal alanda, oleik asitle tek ve iki kademe elde edilen konsantreler; sondaj çamurunda kullanılabilir özellikler taşımaktadır.

ABSTRACT

Barite, the major mineral of barium, is extremely vital to the petroleum industry and an important substance in chemical industry. In this study an attempt has been made to upgrade barite by froth flotation which takes place in Kütahya -Gümüşköy Aktepe polymetallic silver ore deposit.

Minerological examination of ore samples showed that the ore contains barite, calcite, dolomite, quartz, limonite, hematite, galena, sphalerite, chalcopryrite, pyrite, native silver and silver sulphide minerals.

The ore containing 74 % BaSO_4 , 12 % CaO , 7 % SiO_2 , 3.5 % Fe_2O_3 and some other minor elements such as Cu, Zn, Pb, Ag etc. was subjected to flotation after liberation particle size had been determined.

In flotation experiments oleic acid, sulphates (Sodium Alkyl Sulphates) and sulphonates (Petroleum Sulphonate) have been used as collectors. Using sulphonates has not produced acceptable results.

The best results have been obtained by using sodium alkyl sulphates and oleic acid. Because the best results have been obtained with sodium alkyl sulphates and oleic acid, in all experiments these reagents have been used in order to determine the optimum flotation conditions.

By using 1500 g. sodium alkyl sulphate per ton ore a barite concentrate with a grade of 96 % BaSO_4 and recovery of 92.6 % BaSO_4 has been produced.

In the experiments with oleic acid, flotation has been performed in two different ways; at single stage 1780 g. oleic acid per ton ore were added and at the end a concentrate with a grade of 92.5 % BaSO_4 and recovery of

90.5 % BaSO_4 , at two stage 1780+890 g. oleic acid per ton ore were used and a concentrate containing 93.5 % BaSO_4 with 88 % BaSO_4 recovery have been obtained.

The concentrate obtained with sodium alkyl sulphate flotation can meet chemical industry's requirements. On the other hand the concentrate produced by oleic acid flotation has necessary properties which comply with drilling mud requirements.

GİRİŞ VE AMAÇ

Doğada, birçok yabancı mineralle birlikte bulunan barit cevheri, petrol sondajlarında ,cam,boya,lastik,seramik ve kimya endüstrisinde kullanılır.Kullanılacak cevherde belirli özellikler aranır.Bu özellikleri içeren barit elde etmek için,zenginleştirme işlemine gereksinim vardır.

Ülkemiz barit cevheri yönünden zengin potansiyele sahiptir.Barit yataklarının tenörleri değişik olup,düşük tenörlüleri ya hiç değerlendirilmemekte veya yüksek tenörlü barit cevherleri ile karıştırılıp,petrol sondajlarının istediği standartta barit hazırlanmasında kullanılmaktadır.

Bu çalışmada amaç,Etibank Kütahya-Gümüşköy 100.Yılı Konsantre ve İzabe Tesisleri tarafından işletilecek Aktepe Polimetallik Gümüş yatağında bulunan ve artık olarak atılacak düşük tenörlü baritlerin (25), ülke ekonomisi açısından flotasyonla zenginleştirme olanaklarını araştırmaktır.

1.GENEL BİLGİLER

1.1.BARİTİN TANIMI:

Barit (BaSO_4 -Baryum sülfat),dünyada en iyi bilinen ve yaygın olan baryum mineralidir.Adını Yunanca'da "ağır" anlamına gelen "barys" kelimesinden alır.Baryumun sülfatla yaptığı bileşik olup sülfatlar içinde anglezitten sonra yoğunluğu en yüksek olanıdır (1).

Saf barit,teorik olarak % 65.7 BaO ve % 34.3 SO_3 içerir.Baryum oranı % 58.8,özgül ağırlığı 4.5 dir.Sertliği 2.5 ile 3.5 arasında (Mohs sertliği) değişir.

Rombusal (ortorombik) kristal sistemin dipramidal sınıfında kristalleşen barit,genellikle tabuler görünümde ve karakteristik barit gülü denen şekilde bulunur.Üç yönde dilinim gösterir.En iyi dilinim $\{001\}$ yüzeyine paralel olanıdır.

Barit,nadir olarak renksiz ve su gibi saydam olabilir.Ekseri beyaz ve içerdği yabancı maddelerden dolayı çeşitli renklerde görünür.Demirden dolayı; kırmızı,kahverengi,sarı,karbonlu maddelerden dolayı; siyah,sarı,kırmızı ve mavi olabilir.Rengi,ısıtılınca veya güneşte solabilir (1,2).

Üfleçte çatırdar ve güçlükle ergir,alevi yeşilimsi renge boyar.Su ve asitte erimez.Ancak bir birim barit, 18°C lik 400 000 birim suda eriyebilir (3).

Barite,doğada genellikle kuvars,kalsit,dolomit,siderit,selesit,fluorit,pirit,kalkopirit,galen,sfalerit gibi sülfürlü,ayrıca oksitli mineraller eşlik eder (4).

1.2.BARİT YATAKLARININ OLUŞUMU

Barit yatakları çok yaygın olup oluşumları farklı özellikler gösterir.Doğada bulunuşlarına göre üç sınıfa ayrılırlar.

1-Damar ve dolgu şeklinde barit yatakları.

2-Tabakalanmış barit yatakları.

3-Kalıntı barit yatakları.

1.2.1.Damar ve Dolgu Şeklinde Barit Yatakları:

Bu yataklar hidrotermal olarak fay boyunca,çatlak boşluklarında ve breş zonlarında,filonlar,damarlar şeklinde oluşmuşlardır.

Baryum içeren sıcak eriyikler metazomatoz yoluyla kalker ve dolomitler arasında damarlar şeklinde bariti oluştururlar.Bu yatakların oluşumları tartışılmaktadır.Volkanik kökenli olabilecekleri gibi baryumun diğer sedimentlerden taşınması da mümkündür.

Damar ve boşluk dolgularındaki barit genellikle ağır ve serttir.Sedimanter,magmatik veya metamorfik kayalar arasında bulunmaktadır.

-Fluoritli barit filonları.

-Kurşunlu barit filonları:

Kuarsa baritle beraber bulunur.Biri diğerinin yerini alabilir.Genellikle derinlere doğru kuvars baritin yerini alır.Kurşun minerali genel olarak galendir.Gümüş çoğunlukla bulunmaz.

-Kobaltlı barit filonları:

Kobalt sık sık konsantre halinde bulunur.Gümüş genel olarak kobalt arasına yayılmış durumdadır.

-Bakırlı barit filonları:

Genel olarak bakır,kalkopirit şeklindedir.Semantasyon zonunda bakır miktarının artmasıyla barit azalma

gösterir.

-Antimonitli (stibnit) barit filonları:

Doğada nadir olarak bulunur. Stibnit genellikle kuvars ile beraber görülür. Bazen baritle bulunabilir.

-Manganlı barit filonları:

Mangan genellikle psilomelan şeklindedir. Barit ve mangan genellikle bulunur(4,5).

1.2.2. Tabakalanmış Barit Yatakları:

Bu tip yataklar sedimanter kayaçlar arasında zengin kütleler halinde, masif ve ince taneli (tane çapı 0.1 mm. az) halde bulunur. Genellikle koyu griden siyaha doğru bir renk gösterir. Zenginleştirilmesi daha kolay yataklardır. Bazı yataklar % 50 den % 95 e kadar barit içerirler. Baritin yanında kuvars, çört, pirit ve sekonder demir oksit, stronsiyanit, viderit gibi minerallere rastlanır.

Siyah barit yatakları değişik oranlarda organik maddeler içerir. Çekiçle kırıldıklarında hidrojen sülfid (H_2S) kokusu verirler (5).

1.2.3. Kalıntı Barit Yatakları:

Bu yataklar, evvelce var olan barit yataklarının aşınıp, taşınması sonucu sedimanter kayaçlar arasında yeniden oluşurlar. Genellikle yaşlı kireçtaşları ve dolomitler içinde yataklanmışlardır. Baritler beyaz, yarı saydam ve opak olup lifli, ince taneli yapı gösterir. Baritin yanında genellikle pirit, galen, sfalerit, bazen çört ve jasperoid bulunur. Bu yataklarda, barit tenörü % 10-20 ile % 50 arasında değişebilir. Yatağın derinliği de farklı olabilir.

Kalıntı barit yataklarında yer yer baritli, fluoritli, kalsitli ve kuvarslı dolgu damara, bazen pirite,

kalkopirite, galene ve sfalerite rastlanır (5).

Bu yatakların dışında, oluşumları bakımından bilimsel değeri olan, ancak ekonomik değeri olmayan küçük barit yatakları da vardır. Büyüklük ve nitelik bakımından bu barit yatakları işletilmeye elverişli değildir. Bunlar kısaca şöyle özetlenebilir.

-Deniz hayvanlarının, özellikle rizopoda ve protozoaların, kabuklarından oluşan küçük barit yatakları.

-Okyonus diplerinde oluşan barit yumruları.

-Kumtaşlarının bağlayıcı maddesi olarak bulunan barit yatakları.

-Şeyller arasına dağılmış kristal astarlı jeodlar biçimindeki baritin oluşturduğu yataklar.

-Şeyl ve kumtaşları arasında görülen oolitlik, pizoolitik ve rozet biçimli baritin oluşturduğu yataklar (3).

1.3.DÜNYA VE TÜRKİYE BARİT REZERVLERİ VE ÜRETİMİ

1.3.1 Dünya Barit Rezervi(3)

<u>Ülkeler</u>	<u>Rezerv(ton)</u>	<u>% Oranı</u>
Almanya (Batı)	6.350.000	3.5
A.B.D.	58.968.000	32.5
Fas	5.443.200	3.0
Fransa	3.628.800	2.0
İrlanda	5.443.200	3.0
İtalya	4.536.000	2.5
Kanada	3.628.800	2.0
Meksika	3.628.800	2.0
Peru	3.628.800	2.0
Yugoslavya	2.721.600	1.5
Yunanistan	3.628.800	2.0
Diğer ülkeler	49.896.000	27.5
Sosyalist ülkeler	29.937.000	16.5
DÜNYA TOPLAMI	181.440.000	100.0

1.3.2. Dünya Barit Üretimi(6)

<u>Ülkeler</u>	<u>1979</u>	<u>1980</u>	<u>1981</u>	<u>1982</u>
Almanya(Batı)	161.661	175.380	165.189	361.762
Brezilya	108.042	104.752	116.340	120.000 ^x
Çin	500.000	680.000 ^x	800.000 ^x	900.000 ^x
Fas	286.467	320.585	463.869	418.200
Fransa	220.000	225.000	172.000	143.000
Hindistan	490.699	442.326	399.000	325.679
İngiltere	45.000	54.000	63.308	81.000
İspanya	74.700	59.827	52.695	50.000 ^x
İtalya	214.630	203.038	174.057	180.022
Kanada	67.035	95.000 ^x	80.000 ^x	30.000 ^x
Meksika	151.162	269.322	317.738	323.753
Kenya	363	6.647	2.591	—
Pakistan	32.433	14.054	29.985	23.600
Tayland	378.654	305.057	307.046	330.948
Türkiye	100.005	128.352	185.555	107.383
U.S.A.	1.916.000	2.037.000	2.585.000	1.674.000
Yugoslavya	46.073	47.818	44.179	45.000 ^x
<u>Yunanistan</u>	<u>109.344</u>	<u>98.529</u>	<u>116.773</u>	<u>119.747</u>
TOPLAM	7.300.000	7.500.000	8.300.000	7.400.000

x: Tahmini üretim.

1.3.3. Türkiye Barit Rezervi(1,3,5,8)

Bulunduğu yer	Görünür+Muhtemel ve Mümkün rezerv.
Antalya (Alanya,Gazipaşa,Gündoğmuş)	5.000.000
Çanakkale	600
Diyarbakır(Lice)	1.000.000
Giresun(Hurşit)	2.500.000
Gümüşhane(Tortul,Zigana)	17.000
Hakkari-Bitlis	1.000.000
İçel	2.250
Kahramanmaraş (Elbistan,Türkoğlu)	500.000
Konya (Beyşehir,Çimendere, Engeli,Höyük,Karagüney)	20.000.000
Kütahya(Tavşanlı)	500.000
Muş (Bilir,Kasor,Kızılkilise)	3.383.000
Nevşehir(Arafa)	2.500
Trabzon	1.000.000
TOPLAM	34.905.350

1.4. BARİTİN KULLANIM ALANLARI

1.4.1. Sondajlarda Barit:

1926 yılından beri sondajlarda kullanılan barit, gaz ve petrol sondajlarında kullanılan sondaj çamurunun temel maddesidir. Sondaj çamuru su, kil ve baritin karışımından oluşur. Barit, çamura ağırlık maddesi olarak katılır. Çamurun özgül ağırlığı 2.5 olacak şekilde ayarlanır, matkap ucunu soğutur, sondaj kuyusunun duvarını sıvayarak çökmeyi önler (4,5).

Dünya sondajlarında barit tüketimi 1982 de 6.250.000 ton olup üretimin % 84 dür. Az aşındırıcı ve ucuz oluşundan dolayı tercih edilmektedir (5).

1.4.1.1. Sondajlarda Kullanılacak Baritin Özellikleri:

Özgül ağırlığı:	4.2
BaSO ₄	% 90-94
Suda çözünabilir katı maddeler	% 0.1 den az
Demir oksit	aza izin verilir.
Boyut	% 90-95 i 44 mikron-dan (325 mesh)az olmalı.

(1,5,7)

1.4.2. Sondaj Dışında Baritin Kullanım Alanları:

Sondaj dışında kullanılan baritin miktarını doğru olarak tespit etmek güçtür. Tahminen 1982 yılında, kimyasal alanda 0.6-0.65 milyon ton ve dolgu maddesi olarak 0.5 milyon ton barit tüketilmiştir.

Esas tüketim alanları; Kimya , dolgu ve katkı, cam, seramiktir.

İngiltere'de, dolgu alanı olarak barit ve tuzları otomobil endüstrisinde (frenlerde ve astar boyada) kullanılırken, A.B.D.'de boya endüstrisinde daha çok kullanılır. Ekonomik durgunluğa rağmen barit, dolgu ve katkı pazarında önemini artırmakla beraber, kimya sanayinde ise gerileme söz konusudur. Nedeni ise; stronsiyumun baritin yerini almasıdır(6).

1.4.2.1 Kimyasal Alanda Barit:

Baritin sonda, dan sonra en çok kullanıldığı alan olup, 1982 de yaklaşık olarak 0.6 - 0.65 milyon ton tüketilmiştir. Geçen yıllara göre düşüş söz konusu olup bunun da nedeni; alternatif olarak stronsiyum ve titan oksitin kullanımıdır. Üretici firmalarda azalma görülmüştür.

Yüksek özgül ağırlığı, parlaklığı özelliğini kaybetmemesi ve radyasyon emiciliğinden dolayı kullanım alanlarını sürdürmektedir(6).

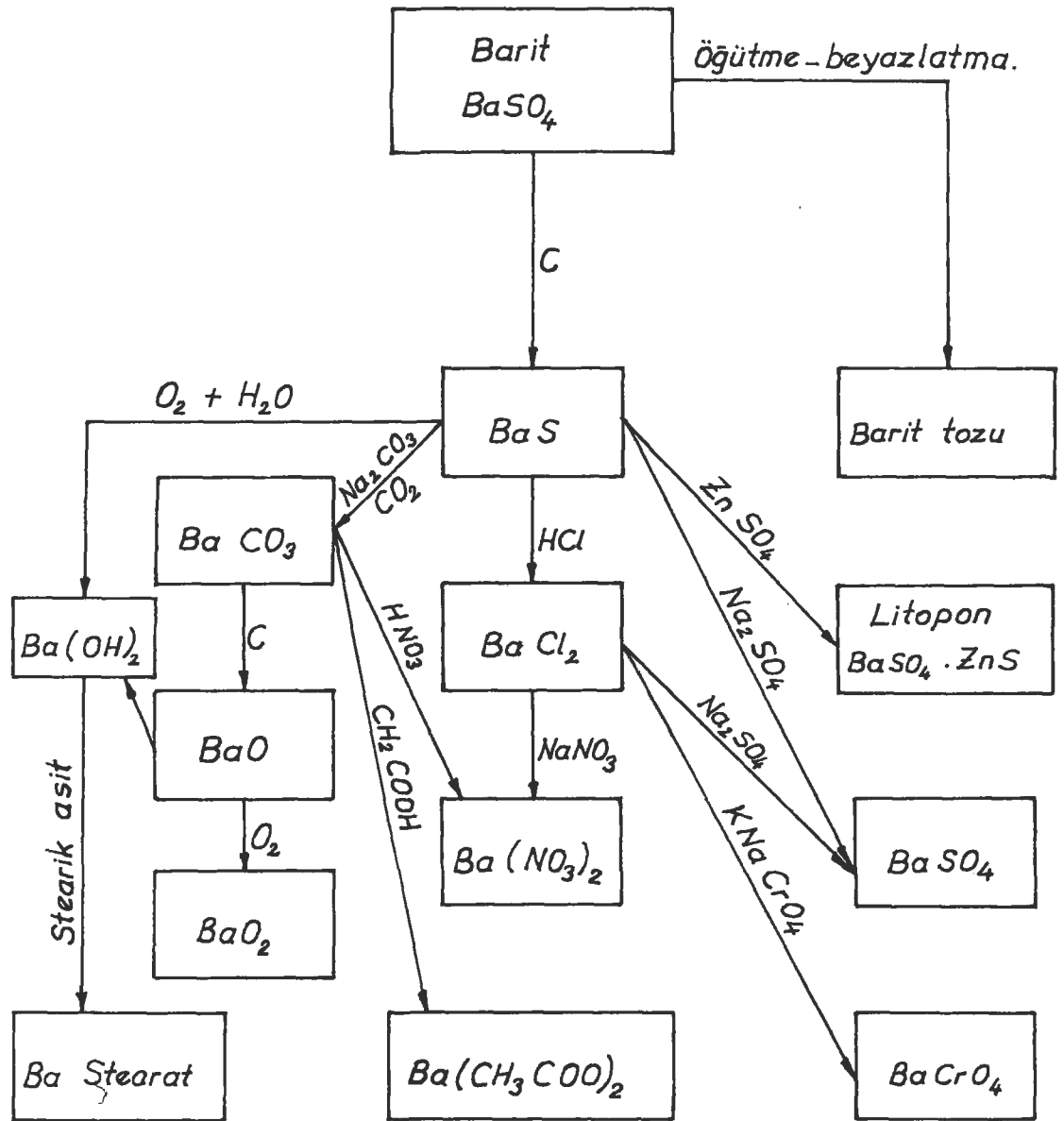
1.4.2.1.1. Kimyasal Alanda Kullanılacak Baritin özellikleri:

BaSO ₄	% 95 ve fazlası
Demir oksit	% 1 den az
Stronsiyum sülfat	% 1 den az
Flourin	% si çok az
Boyut	4.76 - 0.841 mm.(4-20 mesh)
Silis	% 1 den az

(4)

Kimyasal alanda kullanılan baritin kimyasalları, ŞEKİL.1.1. de skim şeması şeklinde verilmiştir.

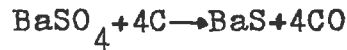
BARYUM KİMYASALLARI, AKIM ŞEMASI



ŞEKİL.1.1.1.Kimyasal Alanda Kullanılan Baritin Kimyasalları.

* 1.4.2.1.2. Baryum Sülfür (BaS):

"Black Ash" kara kül olarak tanınan baryum sülfür, birçok baryum tuzlarının ve sentetik baritin ana maddesidir. Baritin kömür ile indirgenmesiyle 1100 - 1250°C de oluşur.

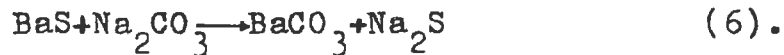
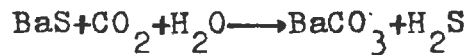


Teknik bakımdan bu işlem döner fırınlarda ince kömür tozlarının ve baritin karışımı sonucu baryum sülfatın indirgenmesiyle oluşur. % 80 - 85 BaS içerir. Kullanılacak baritin çok temiz olması gerekir. SiO₂ nin ve demir bileşiklerinin çok az olması istenir. Bunlar reaksiyonun tam olmasına engel olurlar. Verimi düşürürler.

Elde edilen BaS, litresinde 200 gr. olacak şekilde su ile karıştırılır. Bu çözelti filtre edilerek metal iyonlarından temizlenir. Böylece diğer baryum kimyasallarının ana maddesi üretilmiş olur (1,6).

* 1.4.2.1.3. Baryum Karbonat (BaCO₃):

Önemli bir kimyasal maddedir. Cam, seramik, kimya, demirçelik ve diğer alanlarda kullanılır. BaS den, iki yöntemle elde edilir.



Kimyasal olarak elde edilen baryum karbonat zehirleyicidir. "Elkadur" adlı pigment % 50 BaCO₃, % 30 ZnS ve % 20 BaSO₄ den oluşmakta ve dış hava etkilerine dayanıklı yağlı boya olarak kullanılmaktadır (1)

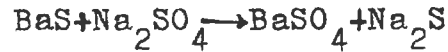
Baryum karbonatın, stronsiyum karbonat nedeniyle renkli televizyon tüpü imalatında kullanımı azalmış olup seramik endüstrisinde yerini korumakta ve artırmaktadır(6).

Baryum karbonatın kullanım alanlarına göre tüketim % si :

	Avrupa (1982)	Japonya (1982)	A.B.D. (1975-1983)
Cam(T.V.tüpü) %	35	60	45-% 30
Kimya %	27	20	— —
Seramik %	25	—	25-% 25
Demir/titan bileşiklerinde %	8	20	7 -% 15
Diğer alanlar %	5	—	23-% 30
			(6)

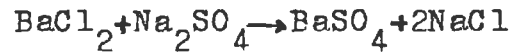
* 1.4.2.1.4. Sabit beyaz (Blanc fixe) Pudrası ve Pastası:

Sabit beyaz pudrası, baryum sülfürün, solüsyonu çok temiz Glauber tuzu solüsyonu ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) ile reaksiyonu sonucu elde edilir.



Elde edilen madde sentetik baryum sülfattır. Reaksiyonun konsantresine ve sıcaklığına göre taneciklerin boyutu değişir.

Sabit beyaz pastası; baryum klorür ve sülfatlara dayalı özel bir yöntemle, ayrıca litopon yapımında yan ürün olarakta elde edilir. Kalitesi çok yüksektir.

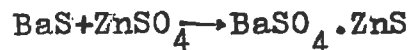


(1)

Blanc fixe'in, 1981 de Avrupa'da üretimi 76.500 ton olup, % 80 i Batı Almanya'da imal edilmiştir. En çok dolgu ve katkı alanında kullanılır.Yüzde olarak dağılımı şöyledir; % 70 i boya, % 10 u kağıt (parlak kağıtlar, fotoğraf kağıdı), % 10 u plastik ve elektrik üreteçlerinde (batarya), % 10 u da tıp alanında (6).

✕ 1.4.2.1.5. Litopon:

1871 yılından beri beyaz boya (Pigment) olarak bilinen litopon, baryum sülfür ile çinko sülfat karışımı bir maddedir. Çökelti halinde meydana getirilir. % 95-98 BaSO_4 , % 1 den az demir oksit içermesi gerekir (4).



Litoponun, % 75 i boya, % 8 i tekstil, % 5 i döşeme örtüleri, % 3 ü kauçuk, % 2 si kağıt, % 7 si diğer alanlarda kullanılır. 1981 de dünya imalatının 0.2 milyon tonu boya endüstrisinde tüketilmiştir (6).

Litoponun beyaz boya yapımında kullanımı, titanyum dioksitin rekabeti sonucu giderek azaldığı ve ikinci dereceye düştüğü gözlenmekte olup, diğer alanlarda yerini korumaktadır (1).

1.4.2.1.6. Baryum Klorür (BaCl_2):

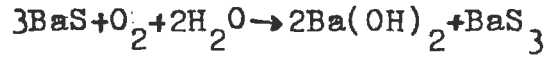
Baryum klorür, hidroklorik asitle veya klor gazı reaksiyonuyla veya hidroklorik asit ile baryum karbonatın reaksiyonuyla baryum sülfürden direkt elde edilir. Endüstride iki çeşiti kullanılır.



Susuz (BaCl_2), çeliklerin ısı banyosunda kullanılır. Kristal ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) baryum klorür, çeşitli sistemlerden sülfat artıklarının uzaklaştırılmasında ayrıca deri ve tekstil endüstrisinde renklerin kalıcı olmasını sağlamak amacıyla, tuzlu su arıtmasında, emaye işlemlerinde kullanılır.

1.4.2.1.7. Baryum Hidroksit:

Sıcak baryum sülfür çözeltisinin, havada oksidasyonu ile meydana gelir. Soğuma sonucu kristal yapı gösterir.



Makine yağı yapımında, PVC (Poliviniklorün) ürünlerinin ısı ve ışığa karşı dayanıklılığını artırmada katkı maddesi olarak, seramik endüstrisinde baryum karbonata karşı alternatif olarak kullanılır(6).

1.4.2.1.8. Baryumun Diğer Kimyasal Bileşikleri:

Baryumun daha pekçok kimyasalları vardır. Bunlardan özel birkaç tanesi şunlardır.

-Baryum Metali: Baryum oksit ve peroksitin 1200°C'e ısıtılması ile elde edilir. Ergime noktası 710°C, kaynama noktası 1500°C'dir. Yüksek saflıkta metallerin (bakır gibi) eldesinde indirgeyici olarak kullanılır.

-Baryumun Alaşımları: Baryumun, alüminyum ve magnezyumla olan alaşımları vardır. "Baral" ve "Barmag" adıyla bilinirler. %25-50 baryum içerirler. Baryum-nikel alaşımını bujilerde kullanılır.

-Baryum Azit (BaN_6): Endüstriyel olarak, doymuş eriyik halinde elektronik vanalarda kullanılır.

-Baryum Sülfosiyanit: Baryum rodamit olarak bilinir. Tekstil boyalarında ve fotoğrafçılıkta kullanılır.

-Baryum ^{Kromat} ~~Karbonat~~ (BaCrO_4): Baryum sarısı olarak adlandırılır. Suluboya resimlerinde kullanılır. Eski önemini yitirmiştir.

-Baryum Nitrat $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$: Yeşil ışık verdiği için ışıklı sinyallerde, fişek ve kapsül yapımında kullanılır.

-Baryum Manganat: Baryum karbonat veya nitratın, mangandioksit ile ısıtılması ile üretilir. "Manganez yeşili" adında bir boya olarak kullanılır.

-Baryum Oksit (BaO): Baryum nitrat veya karbonatın ısıtılması veya baryum metalinin havada yakılmasıyla

üretir. Kurutucu olarak kullanılır.

-Baryum Peroksit (BaO_2): Sınırlı kullanım alanı vardır.

-Baryum Silika - Florür: Tarım ilaçlarında kullanılır.

-Baryum Stearat: Su geçirmezlik işleminde kullanılır.

-Baryum - Florür (BaF_2): Laserlerde kristal olarak, seramikte emaye olarak kullanılır.

-Baryum Hidrit (BaH_2): Baryum metalinin $200^{\circ}C$ ısıda hidrojen içinde ısıtılmasıyla elde edilir(1).

1.4.2.2. Dolgu ve Katkı Maddesi Olarak Barit:

Sondaj dışında en çok dolgu ve katkı (Genleştirici-yaydırıcı) alanında kullanılır. Dünya pazarı, toplam 0.3 ile 0.5 milyon tondur. Bu alanda 59.000 ton A.B.D., 19.000 ton İngiltere kullanmıştır (1983).

A.B.D.'de; % 60 boya, % 25 plastik, lastik ve % 15 değer alanlarda (otomobil end.), İngiltere'de; % 33 otomobil end. % 27 boya, % 10 lastik, % 10 radyasyona karşı (Röntgen çekimi yapılan binaların sıvasında), % 6 plastik ve % 14 diğer alanlarda kullanılmıştır.

Barit, beyaz pasta (blanc fixe) ve litoponun yoğunluğu, parlaklığı, düşük aşındırıcılığı, dayanıklılığı, aşınmaya (havaya) karşı dayanıklılığı ve radyasyon emiciliğinden dolayı, dolgu ve katkı maddesi olarak kullanımı çok fazladır.

Yaklaşık olarak blanc fixe'in % 70 i boya, % 10 u kağıt, % 10 plastik ve pil yapımında dolgu olarak kullanılır (6).

Avrupa'da Kullanılan En Önemli Yüksek Kalitede
Dolgu Maddesi Olan Rutenia Baritin Özellikleri (7) :

		<u>Rutenia G</u>	<u>Rutenia F</u>	<u>Rutenia FF</u>	-	<u>FFF</u>
BaSO ₄ (%)	en az	97.0	98.0	98.0	-	98.0
SiO ₂ (%)	en çok	3.0	3.0	2.0	-	1.5
Eriyebilir tuzlar (%)	en çok	1.0	0.1	0.1	-	0.1
pH	6.2 ile 7.8 arasında değişebilir.					
Özgül ağırlık			4.4			
Parlaklık yansımaları	en az	95	95	95	-	95
Yağ emilimi		11.5	10.0	11.0	-	12.0
4.4 mikron partikül sayısı (%)	max.	0.2	0.1	0.01	-	eser
İncelik en az % 99 dan daha ince (mikron)		40µ.	30µ.	20µ.	-	15µ.
Ağır metaller			eser	miktarda		

1.4.2.3.Boya Sanayinde Barit:

Boya sanayinde dolgu özelliği taşıyan barit ve tuzları daha çok tüketilir.Ev işlerinde badana tipi boyalarda beyazlaştırıcı pigment olarak, yağlıboyalarda inceltici olarak kullanılır.Yağlıboyalara en uygun,% 15 veya daha azı katılır.Bu alanda kullanılacak barit; % 94 BaSO₄, % 0.05 den az Fe₂O₃ , % 0.02 suda eriyebilir madde, % 0.5 nem, % 2 yabancı madde içermelidir (4) .

Badana tipi boyalara, ucuz ve seffaf kalsiyum karbonat ve dolomit kullanılması nedeniyle barit kullanımı

azalmıştır.

Boyada kullanılacak yüksek tenörlü baritler asitle yıkanarak uygun hale getirilir. Baritli boyalar, demir içeriğine göre renk ve yapıda çeşitlilik gösterir.

Litoponun yerine titanyum dioksitin kullanımı artmaktadır. Ressamların, özel olarak kullandığı boyalara karıştırılacak kaliteli baritler Çin'den ve Hindistan'dan ithal edilir (6).

1.4.2.4. Kağıt Sanayinde Barit:

Barit, kağıt endüstrisinde dolgu maddesi olarak, beyaz pastanın imalatından önce seyrek olarak kullanılmaktaydı, ancak beyaz pasta imalatıyla dolgu maddesi olarak kullanımı artmıştır. Bu madde opak olup, mürekkep sarfiyatını azaltır, parlaklığını artırır, kağıt kaplamada yüzeylerin pürüzsüz olmasını sağlar.

Beyaz pastanın (blance fixe), kullanım alanlarından biri de, siyah-beyaz fotoğraf kağıdı imalatıdır. Bunun miktarına göre kağıtlar, mat, yarı mat, parlak durumlar alır. Yıllık tüketim 100 tondan azdır (6).

1.4.2.5. Plastik ve Lastik İmalatında Barit:

Otomobil endüstrisinde, baritin önemi gittikçe artmakta olup, dolgu maddesi olarak katılır. Lastik ve plastik endüstrisinde aşağıdaki alanlarda kullanılır.

- Vantilatör kayışı,
- Hortum,
- Paspas, altlık,
- Conta,
- Ses geçirmez madde.

Ses geçirmez madde olarak baritin % 80 kullanılır (plastik ve lastik alanında kullanılan baritin). Kullanılacak alana göre, uygun özellik taşımalı, yoğunluğun fazla olması durumunda daha az barit harcanır.

Bu alanda, ağırlık maddesi olarak ta kullanılır. Örneğin; haltercilikte (Ağır spor malzemesi yapımında), tenis topu imalatında dolgu maddesi olarak katılır. Barit çok kirli olmamalıdır. Ayrıca barit, plastik oyun kağıdı, halat, duvar çinisinde de kullanılır (6).

1.4.2.6. Sürtünme Maddesi İmalatında Barit:

Barit, fren ve kavrama (debriyaj) sisteminin, sürtünen kısımlarında sabit dolgu maddesi olarak kullanılır. Dolgu miktarı % 10 ile % 40 arasında değişebilir. Fiyatı ile dolgu miktarı arasında sıkı bir ilişki vardır. Baritin, özgül ağırlığı 4.34, yağ absorpsiyonu 10.5 - 12.0 , boyutun % 99 u 75 mikrondan küçük olmalıdır.

Bu alanda barit tüketimi, otomobil endüstrisinin canlılığına bağlıdır (6).

✕ 1.4.2.7. Cam Endüstrisinde Barit:

Baryum karbonatın[?], geniş tüketim alanı cam sanayidir. Avrupa'da tüketilen baryum karbonatın % 35 i, Japonya'da % 60 ı, A.B.D.'de % 30 u kullanılır.

Bu alanda kullanılacak barit şu özellikleri taşımalıdır: % 96-98 BaSO_4 , % 0.1-0.2 Fe_2O_3 az olmalı, % 0.1-0.2 TiO_2 az olmalı, % 1.5 SiO_2 , % 0.15 Al_2O_3 .

Camın kalitesini, kırma indisini, sertliğini, çizilmeye ve sürtünmeye karşı direncini, parlaklığını artırır. İmalat sırasında akışkanlığını sağlar. Otomobillerde ve televizyon tüpünde kullanılan cama dayanıklılık verir.

Televizyon tüpü imalatında önceleri durumu iyi iken, şimdi yerini stronsiyum karbonata bırakmıştır (Renkli T.V. tüpü). Siyah beyaz T.V. tüpü imalatında yerini korumaktadır.

Baryum oksit, züccaciye, kristal cam imalatında önemli olup, yüksek kırılma indisi, düşük ışın dağılması ve sertlik sağlar. Ayrıca yollarda kullanılan yansıtıcı boncuk şeklindeki camların imalatında da kullanılır (6).

1.4.2.8. Seramik Endüstrisinde Barit:

Baryum karbonat tüketiminin % 25 i bu alanda kullanılır. Seramikte, maddelerin bağlanması, pişmiş maddelerin hava ile temasında ufalanmamasını, tuğla ve çinici-likte renklerin değişmemesini sağlar. Baryum klorür ve hidroksit alternatif olarak kullanılabilir.

Sırlama işleminde baryum oksit, sırn parlaklığını ve dayanıklılığını artırır. Baryum karbonat, korroz-yona ve su aşındırmasına karşı seramiğin direncini yükseltir.

Baryum karbonat için gelişme alanı; elektro-seramik, baryum-titan ($BaTiO_3$), Baryum ferrit ($BaFe_2O_4$ - Manyetik) tir.

Yıllık baryum karbonat tüketimi 900-2700 tondur(6).

1.4.2.9. Radyasyona Karşı Barit:

Radyasyona karşı mükemmel koruyucu özelliği taşıyan bir maddedir. Radyoaktif ve $\times$ - ışınlarını absorbe ettiğinden, röntgen odalarının sıvalarında ve nükleer enerji santralleri yapımında betonun içinde kullanılmaktadır (6,8).

1.4.2.10. Temizleme, Arıtma Çalışmalarında Barit:

Baryum karbonatın önemli kullanım alanlarından biri de tuzlu suyun arıtılmasıdır (Deniz suyu). Genellikle tuzlu suyun içindeki sülfat, kalsiyum sülfatın eriyebilir ürünleriyle kontrol edilir. Lakin sülfat içeriğini azaltmak için, belli aralıklarla baryum karbonat ilave edilir. Baryum karbonat, baryum sülfat oluşturmak için sülfatla birleşir ve suda baryum sülfat erimez. Tuzlu su arıtmalarında, yeni hücre teknolojisi, baryum karbonata göre iki yönde daha fazla etki gösterir ve kullanılır.

Baryum karbonat, kromit birleşiklerin, erimemiş sülfatların, sülfürik asitin uzaklaştırılması için, fabrika artıklarının arıtılmasında kullanılır (6).

1.5. BARİT CEVHERİNİN ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

Barit, genellikle doğada kuvars, hematit, fluorit, kalsit, galen, sfalerit, antimonit, pirit, mangan, dolomit gibi minerallerle beraber bulunur. Tenörü yataklara göre değişir. Kullanılacak alana göre belirli özellikte olması istenir. Bu da ancak zenginleştirme yöntemiyle olur (9).

Baritin zenginleştirme yöntemleri şunlardır: Elle ayıklama, gravite (Özgül ağırlık farkı), flotasyonla zenginleştirme.

Beyazlaştırma işlemi de sülfürik asitle yapılır (4, 10).

1.5.1. Elle Ayırma ile Zenginleştirme:

Bu yöntem, barit ile gang mineralleri arasındaki renk, özgül ağırlık ve yapı farkından yararlanarak yapılır. Ayırma işlemi, ya cevher ocaktan çıkartılırken veya kırma işleminden sonra yapılır. Cevher yüzeyi kirli ise elle

ayıklama işleminden önce yıkama yapılır.

Elle ayırma yönteminde tane boyutu 6-30 cm. arasında olmalı, gün ışığında veya buna yakın ışıktta çalışılmalıdır.

Barit ile bulunan kil, barit yüzeyinden el balta-sı ile sıyrılır. Kırılmış sert ve kuru cevher, delik çapı 1.25 - 2 cm. olan sallantılı eleklerde elenir ve üstü elle, altı ise jiglerle zenginleştirilir.

Büyük ve geniş zenginleştirme tesislerinde cevher, kütüklü (log) yıkayıcılarda yıkanır, elek üstü elle, elek altı jigle zenginleştirilir (10).

1.5.2. Gravite (ölgül ağırlık farkı ile) Zenginleştirme:

Mineral taneleri arasındaki ölgül ağırlık farklılığının neden olduğu, akışkan ortamlardaki hareket farklılığına dayanılarak, birbirlerinden ayrılması ile gerçekleşen zenginleştirmeye denir (11).

Barit zenginleştirilmesinde akışkan ortam olarak su kullanılıp, sallantılı masalarla veya jigle zenginleştirme yapılır.

Cevher, sallantılı masa için; 2-0.05mm., jig için; 1-38mm. arasında serbestleşmeli ve mineraller arasında ölgül ağırlık farkı olmalıdır.

Yıkanmış ve elenmiş uygun boyutlu barit cevheri, jiglere, sınıflandırıcı kütüklü (log) yıkayıcılara, sallantılı masalara beslenerek zenginleştirilir (10).

1.5.3. Flotasyonla Zenginleştirme:

Barit, yağ asitleri ile kolaylıkla yüzdüğü gibi, sülfat ve sülfonatlarla da yüzdürülebilir. Genellikle

gang mineralleri de bu reaktiflerle yüzdüğünden, bastırıcıların dikkatli seçilmesi ve kullanılması gerekir.

Bariti demir oksit minerallerinden ayırmak için, yüksek pH'ta (pH:11) sodyum silikat kullanılarak (0.5-2 kg/ton) yağ asitleri ile flotasyonu yapıldıktan sonra, konsantre birkaç defa temizlenir. Eğer tamamen temiz bir konsantre elde edilmezse, seyreltik sülfürik asitle liç yapılarak, demir oksitler çözeltiye alınır. Bazen barit konsantresi asitli ortamda (pH:3) sülfonatlarla demir oksitler yüzdürülür (12).

Kuars, fluorit ve karbonatlardan, baritin selektif flotasyonu alkali ortamda (pH:9.5-11), alkali sülfat ve sülfonat gibi kollektörlerle başarıyla yapılabilir. Ortama baryum kloritin az ilavesi, baryumu aktive edebilir. Yağ asitleriyle flotasyonda pH:9 dan büyük olması gerekir.

Barit-kuvarsın flotasyonu için kullanılan tall oil, tannik asit, quebracho, valonia extract (doğal tanning) ve sodyum silikat çok iyi kontrol reaktifi olduğu belirtilmiştir. Milos (Yunanistan) silikatlı barit cevherinden, baritin yağ asiti ile flotasyonunda sodyum silikatın rolü üzerinde TSIALAS, CATRKIS ve FRANGISKOV (13) çalışmıştır. Bu çalışmada sodyum silikat, silikatları bastırarak, çeşitli gang minerallerini aktive eden çözünmüş Ca^{++} katyonlarının etkisini yok ettiği ve dispersiyon özelliği gösterdiği görülmüştür.

Barit cevheri, karbonat ve sülfidler içeriyorsa yağ asiti ile flotasyonda, pH : 9 dan az değerlerde davranış gösterir.

Barit, kalkerli bir cevherden sodyum silikatın yüksek konsantrisinde ve sülfosuccinamate gibi kollektör

kullanarak MARTINEZ (20) tarafından başarıyla yüzdürülmüştür. Barit flotasyonunda demir oksitlerin şlam etkisi göstermesinin pH'ya bağımlı olup, olmadığı ARAFA (14) tarafından incelenmiştir. Sülfonatla yapılan flotasyonda baritin şlamla kaplanması ve sistemin stabilize olması sıra ile pH'nın iki değerine bağlanmış, düşük pH da Fe^{3+} ve Ba^{++} iyonları baritin flotasyonunu engellediği, yüksek pH da oluşan $Fe(RSO_3)_2$ kompleksi, flotasyonu hızlandırdığı görülmüştür.

Bariti yüzdüren kollektörler, gereğinden fazla kullanıldığında barit yüzeyinde iki tabaka oluşturarak, onun bastırılmasına neden olduğu saptanmıştır. Bu alanda PLİTT ve KİM (15) yağ asiti flotasyonu ile detaylı çalışma yapmış ve fazla kullanılan reaktifin baritin yüzebilirliğine olumsuz yönde etkilediğini belirtmişlerdir (16).

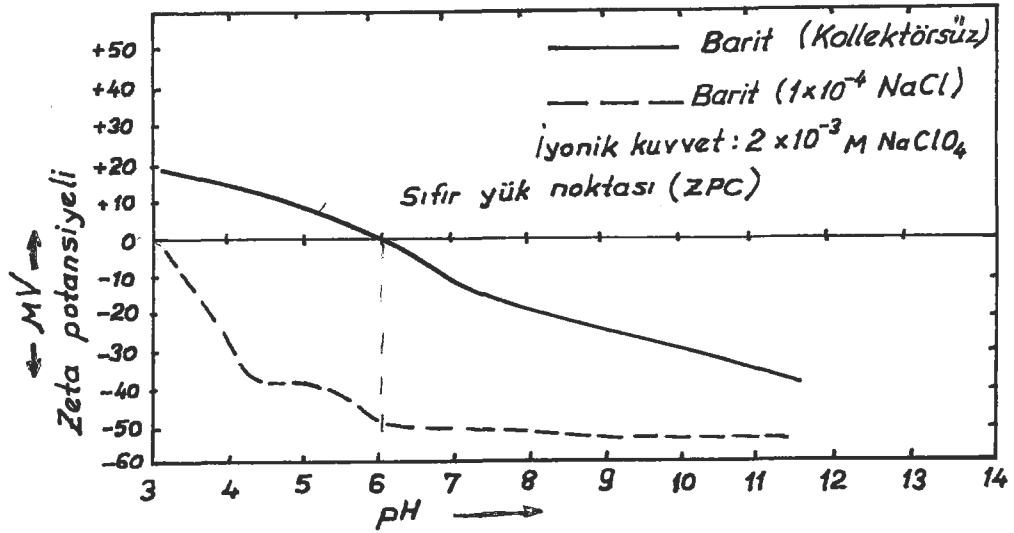
Barit flotasyonu için ucuz olan anyonik yağ asiti veya genellikle daha pahalı olan petrolyum sülfonat ve alkali sülfat tipi kollektörler, ayrıca katyonik olarak da amin kollektörü kullanılabilir. Fakat amin fazla etkili değildir.

Anyonik ve yağ asitleri ile onaltı deney yapılmış ve en iyi sonuçlar petrolyum sülfonatla; bazik ortamda, yağ asitli sülfonatla; asit, nötr ve bazik ortamda, alkali sülfatla; bazik ortamda; sodyum toratla; asit, nötr ve bazik ortamda alınmıştır.

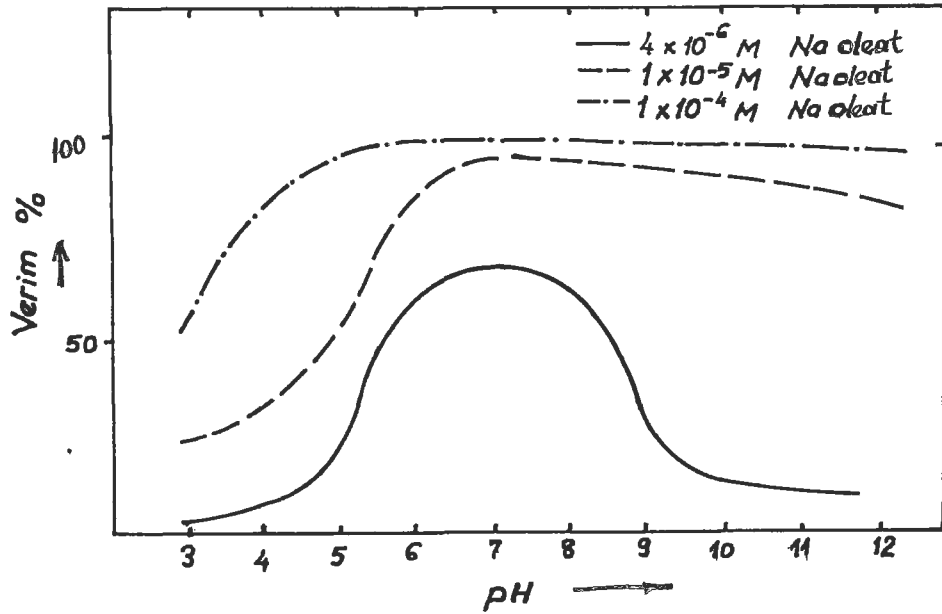
Katyonik kollektörlerle yapılan onüç deneyde en iyi sonuç diamin ile asitik ve nötr ortamda alınmış, fakat anyonik kollektörler kadar başarılı olmamıştır.

Yağ asitleri ile yapılan dört deneyde; nötr ve bazik ortamda başarılı ve en iyi sonuçlar alınmıştır (17).

Denemeler neticesinde yüzey yükünü sıfır yapan pH değeri (ZPC :Zerro point of charge); pH:6 olup, ortama kollektör ilavesinde pH nın 3 ün altına düşebildiği saptanmıştır (ŞEKİL.1.2.). Bunun nedeni ise; kimyasal adsorbsiyon özelliğindendir.



ŞEKİL.1.2. Baritin Zeta Potansiyeli.



ŞEKİL.1.3. Baritin, Çeşitli Kollektör Miktarlarında Hallimond Tüpü ile Flotasyonu.

ŞEKİL.1.3. ise, değişik pH larda ve kollektör miktarlarında barit flotasyonunun verimini göstermektedir(18).

Sondaj çamuru için kullanılacak baritin, siderit, hematit, limonit, kalsit, kuvars ve diğer silikatlardan flotasyonla zenginleştirilmesinde, Amerikan Cyanamid şirketinin imalatı AERO 825 ve 845 ayrı ayrı kullanılmış ve başarılı sonuçlar alınmıştır.

Test çalışmalarında iki ayrı cevher kullanılmış olup, A tipi cevherin flotasyon sonuçları ÇİZELGE.1.1.de dir.

ÇİZELGE:1.1.A Tipi Cevherin Deney Sonuçları.

A tipi cevherin minorolojik içeriği.	%55 Barit, %20 Fluospar, %10 Kalsit, %1 Selesit.
Boyut	%95 i - 74 mikron (-200 mesh)
Kondisyon zamanı ve katılan reaktifler ve mik.	3 dakika, Na_2SiO_3 (2.5 kg/ton)
Kaba flotasyon pH sı, zamanı, ilave edilen reak.	pH:9.8, zamanı:5 dk., AERO 845 (0.3 kg/ton), (Her yarım dakikada olmak üzere beş aşamada ilave edilmektedir.) AEROFROTH 71 A (10 g/t)
Temizleme devresinde zaman ve reaktifler.	Zaman:5 dk., AERO 845 (25 gr/t), AEROFROTH 71 A (15 g/t)
Son temizleme devresinde zaman ve reaktifler	Zaman: 5 dk., AERO 845 (25 g/t), dördüncü dakika sonrası AEROFROTH 71 A (15 g/t) ilave edilir.

A Tipi Cevherin Metalurjik Sonuçları

Ürünler	% Ağırlık	%BaSO ₄	BaSO ₄ % Verimi
Beslenen	100.0	55.5	—
Son Konsantre	53.2	96.6	92.5
Ara Ürün	16.2	21.0	6.2
Kaba Konsantre Artığı	30.6	2.4	1.3

B tipi cevherin flotasyon sonuçları ÇİZELGE:1.2. de verilmiştir (6,16).

ÇİZELGE:1.2. Deney Sonuçları.

B tipi cevherin minerolojik içeriği	% 75 BaSO ₄ , % 10 kalsit,% 15 ni kuvars,mika ve demir oksitler oluşturmakta.		
Boyut	% 95.5 i -74 mikron (-200 mesh)		
Kondisyon zamanı ve reaktifler	3 dakika, Na ₂ SiO ₃ (2 kg/ton)		
Kaba flotasyon zamanı ve reaktif.	5 dakika, AERO 845 (0.25 kg/ton, dört aşamada),AEROFROTH 71A (40gr/t)		
Temizleme ve son temizleme flotasyonu	5 dakika reaktif ilavesi yok.		
B tipi cevherin metalurjik sonuçları			
Ürünler	% Ağırlık	% BaSO ₄	BaSO ₄ % Verimi
Beslenen	100	74.7	---
Konsantre	71.6	93.0	89.2
Ara ürün	7.6	63.9	6.5
Kaba konsantre artığı	20.8	15.4	4.3

MARTÍNEZ,HAAGENSEN,KUDRYK (20),tarafından yapılan flotasyon çalışmalarında baritin yüzdürülmesinde yağ asiti,anyonik sülfonat ve sülfosuccinamate kollektörlerini kullanmışlar.Kullanılan cevher % 16 BaSO_4 içermektedir.

Yağ asiti ile yapılan çalışmalarda, kuvarsı bastırıcı sitrik asit, kalsiti bastırıcı quebracho kullanılmış verimi % 95 olan kaba konsantre elde edilmiştir.Kaba konsantrede BaSO_4 % 33-37 olup, dört temizleme devresi sonucu BaSO_4 tenörü % 68 e çıkmıştır.Verim % 32 olmuştur.

Anyonik sülfonat kollektörü ile yapılan flotasyonda, petrolyum sülfonat (R.801 ve R.825 karışımı) reaktif

kullanmışlar. % 40 pülp yoğunluğunda kaba flotasyonla % 31.2 BaSO_4 lı konsantre elde edilmiş, üç temizleme devresi ile bu oran % 96 BaSO_4 a çıkartılmıştır. Kalsiti bastırmada quebracho kullanılmış ve reaktif miktarları şöyledir: R.801 ve R.825; 454g/ton (ayrı ayrı), Na_2SiO_3 ; 227g/ton, Dowfroth 250 (köpürtücü); 40g/ton. Anyonik sülfosuccinate kollektörü ile yapılan flotasyonda, AERO.845 kollektörü ile beraber Na_2SiO_3 , BaCl_2 ve quebracho kullanılmış kaba konsantre elde edilmiştir. Kaba konsantre %51 BaSO_4 , % 11 kalsit, %35 kuvars içermekte olup üç temizleme devresi sonucunda konsantrenin BaSO_4 tenörü % 89 a çıkarılmıştır.

Şlam atıldıktan sonra ve reaktif miktarları artırılarak yapılan flotasyonda, konsantrenin tenörü % 93.8 BaSO_4 çıkartılmış olup reaktif miktarları şöyledir: A.845; 181.6 g/ton, Na_2SiO_3 ; 2270 g/ton (20).

BROWNING ve RAMPACEK (21), kompleks barit-florit cevherlerinin flotasyonu üzerine yaptıkları çalışmaların sonuçları ÇİZELGE.1.3 de sunulmuştur.

ÇİZELGE:1.3. Flotasyon Deneylerinin Sonuçları

Cevherin Adı	Kond. Zamanı	pH	Ürünler	%Ağırlık	% BaSO_4	Kullanılan Reak.
Kentucky	9dk.	8.7	Konsan.	64.7	94.5	BaCl_2
			Artık	35.3	27.9	
İllinois	9dk.	8.7	Konsan.	15.2	93.4	Na_2SiO_3
			Artık	84.8	5.54	
Tennessee	9dk.	8.7	Konsan.	36.5	91.2	Petrol- yum Sülfo- nat
			Artık	63.5	5.7	

Flotasyonda kullanılan Kentucky ve Tennessee cevheri %95 i -0.208 mm. (-65 mesh), Illinois cevheri %95 i -0.044 mm. (-325 mesh) olacak şekilde hazırlanmış ve kullanılmıştır(21).

Hoechst firması (Batı Almanya), kendi imalatı olan flotinor S-72 (sodyum alkil sülfat), flounspar ve kalsitli baritler için selektif kollektör olarak kullanmış ve çok iyi sonuçlar almıştır. Bu kollektör suda eriyebilir ve köpürtücü özelliği vardır.

Flotinor S-72 kullanırken, kalsitleri bastırmada, tannik asit, kuvars ve silikatları bastırmada Na_2SiO_3 kullanılmıştır. pH:9.5-10.5 dir. Flotinor S-72 miktarı: 150-1500 gr/ton arasında değişmektedir (22).

Denver firması, silikat, kalsit, demir oksit içeren barit cevherlerinden (% 80.8 BaSO_4), flotasyonla %97 BaSO_4 içeren konsantre elde etmiş ve kollektör olarak oleik asit kullanmıştır. Flotasyon verimi % 65 dir. Reaktif olarak; Na_2SiO_3 (1362 gr/ton), kalgon (113.5 gr/ton), quebracho (295.1 gr/ton), oleik asit (1135 gr/ton), soda (681 gr/ton), alkol (1135 gr/ton), fuel oil (113.5 gr/ton) kullanılmıştır. Alkol ve fuel oil'in kullanılma amacı bilinmemektedir. X

Flotasyon, pH:8.6 da, % 40 pülp yoğunluğu ile -44 mikron (-325 mesh) altında yapılmıştır (7).

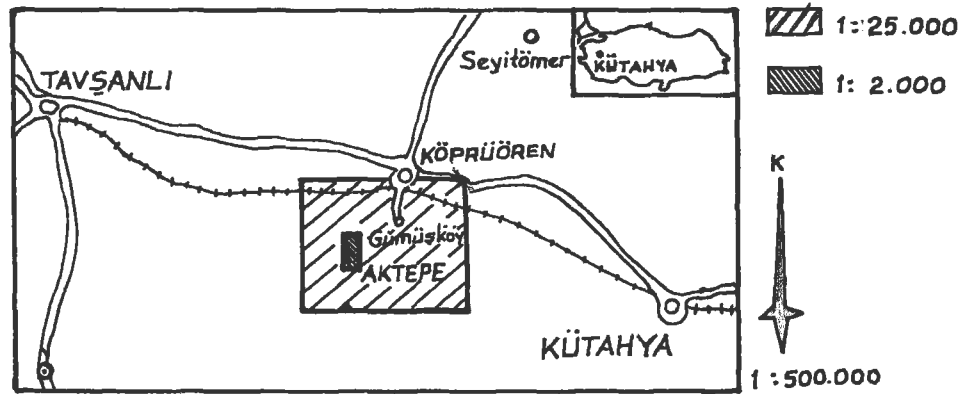
Barit cevheri içindeki demir III oksitin asitle giderilmesi alanında KAYINOVA (9), çalışmış ve başarılı sonuçlar almıştır. Tüvenan cevherlerde yaklaşık % 2.5-8,8 Fe_2O_3 oranı, % 15 lik HCl'li ortamda karıştırılarak demir giderme işlemi sonucunda % 0.12-0.14 Fe_2O_3 e düşürülmüştür (9).

2.GÜMÜŞKÖY AKTEPE MADENİNİN ÖZELLİKLERİ

2.1.JEOLOJİ(24)

2.1.1.Yeri:

Aktepe madeni,Kütahya ilinin kuzey batısındadır. Kütahya iline kuş uçuşu uzaklığı 21 km.olup, Köprüören Bucağı'nın güney batısına düşer.Köprüören Bucağı'na kuş uçuşu 6km. dir.Örnek alınan yerin konumu 1/25.000 ölçekli yer bulduru haritasında gösterilmiştir(ŞEKİL.2.1.).



ŞEKİL.2.1.Aktepe madeni yer bulduru haritası.

Denemeye esas olan örnek,Aktepe madeninin,Tavuk-kıran Tepesinden alınmıştır.

2.1.2.Stratigrafi:

Aktepe ve yöresi kayaçlarının yaşlıdan gençte doğru yerleşimi şu sırayı izlemektedir.

- Kristalen şistler(Palezoik)
- Mermerler (Palezoik)
- Karmaşık seri (Mezozoik)
- Bozuşmuş tüfit ve tuf (Senozoik-Tersiyer)

- Silisleşmiş tuf (Senozoik-Tersiyer)
- Dolomitli kireçtaşı ve kireçtaşları (Senozoik-Ter.)
- Bazalt(Andezit-bazalt) (Senozoik)
- Alüvyon (Senozoik-Kuvaterner)

2.1.3.Oluşumu:

Aktepe madeni, polimetallik gümüş yatağı olup, cevherleşme pliyosen (Tersiyer) yaşlıdır. Cevherleşme volkanik hidrotermal bir kökene sahiptir. Volkanizmaya bağlı polimetallik saçınımlı (içerimli) ve damar tipi cevherleşme göstermektedir. Damarlar sistematik olmayan, gelişigüzel kırık ve faylara yerleşmiştir.

Cevherin yığıldığı (deristiyi) kayalar silisleşmiş riyodasitik tüflerdir. Bu tuf oldukça boşluklu ve kırıklıdır. Cevherde kırık üzerinde mineral belirlenmiş olup en belirgin mineraller; pirit, galen, çinkoblend, realgar, antimonit, barit, spekülait, kovellin, serüzit, malakit, ve azurit-tir.

İki tip cevherleşme devresi bulunmaktadır. Birincil ve ikincil cevherleşme olup, birincil cevherleşme derin kökenli, ikincil cevherleşme yüzey kökenlidir.

Barit, birincil cevherleşme devresinde kırık ve boşluklara yerleşmiştir. Çoğu kristalleri iri olup, öz biçimli yassı ve uzuncadır.

2.2.ÖRNEKLERİN ALINIŞI

Gümüşköy-Aktepe madeninde, Etibank Kütahya-Gümüşköy 100. Yıllı Konsantre ve İzabe Tesisleri için Tavukkıran Tepede açmış olduğu yarma ve çukurlardan temsili örnek (numune) alınmıştır. Örneklerin en iri parça boyutu 25-30 cm. olup, yaklaşık 220 kg. dır.

İşletmenin elinde yeteri kadar harmanlanmış tüvenan cevher olmadığından, baritçe zengin cevherleşme gösteren Tavukkıran Tepe'si gösterilmiş ve tüvenan cevheri temsil etmesi için özenle temsili numune alınmıştır.

2.3. MİNEROLOJİK VE PETROGRAFİK ÖZELLİKLER

2.3.1. Makroskopik Özellikler:

Barit içerikli cevherler genellikle beyaz, grimsi-beyaz renkte ve özbiçimli kristaller şeklindedir. Barit, tipomorf minerallerden olduğundan koyu griden (siyaha yakın), kiremit kırmızısına kadar değişik renkler göstermektedir.

Yer yer iri kristalli olup, kristaller arası erime boşlukları mevcuttur. Cevher minerallerinin ince taneli olduğu yerlerde erime boşlukları yoktur.

Limonitli ve hematitli kısımlar toprakımsı sarı renktedir.

2.3.2. Mikroskopik Özellikler:

Cevherin mikroskopik özelliklerini incelemek için otuz adet parlatma, yirmi adet ince kesit yapılmıştır. İnce kesitler Olimpos marka, parlatmalar Nixon marka polarizan mikroskopta incelenmiştir. Nixon marka polarizan mikroskopta fotoğrafları çekilmiştir.

Yapılan incelemelerde aşağıdaki mineraller saptanmıştır.

BARİT	BaSO ₄
KALSİT	CaCO ₃
KUVARS	SiO ₂
GALEN	PbS
ÇİNKOBLEND(Sfalerit) ..	ZnS

LİMONİT-HEMATİT . . . $\text{FeO(OH)} \cdot n\text{H}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$

PİRİT FeS_2

Bakır Mineralleri:

KALKOPİRİT CuFeS_2

MALAKİT $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$

AZURİT $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$

Gümüş Mineralleri: (Arjantit,pirarjirit,nabit Ag.)

(23)

BARİT: Optik olarak ışığı geçirgen, doğa ışıktaki renksiz, polarize ışıktaki çift kırma değeri zayıf ve soluk gri, gri mavi, sarımsı gri renklerde anizotropi renkleri vardır. Biaks pozitifdir. İçersinde galen, çinkoblend, pirit, kalkopirit, gümüş mineralleri kapanım halde bulunmaktadır (RESİM:2.1-8.). Dilinimleri gayet iyidir.

KALSİT: İnce kesitlerde renksiz, beyaz renkte görünümü, boşluk ve çatlakları doldurmuştur. Çift kırma değeri çok yüksektir. Grimsi beyaz renklerde polarize olurlar. Üniaks negatifdir (RESİM.2.1.2.3.5.).

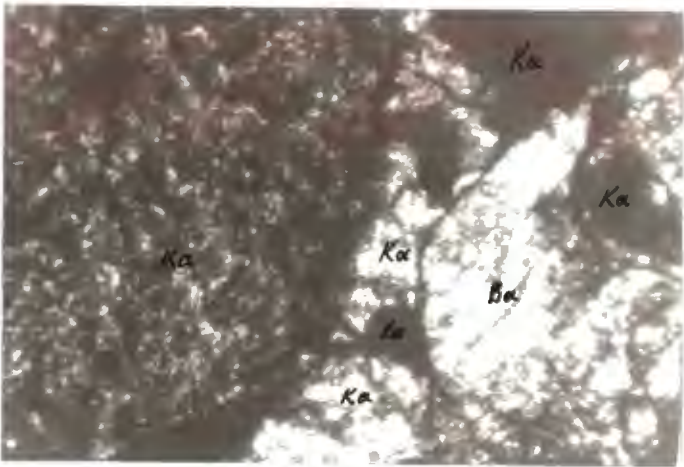
KUVARS: Cevher arası gang dolgusu ve silisleşme biçiminde görülmektedir. Genellikle açık gri renkte olup, özbiçimli olarak yer yer kristalleştiği izlenmiştir. Bazı yerlerde baritlerin etrafına sarmıştır (RESİM.2.3.). Boyutları mikrondan, santimetreye kadar değişmektedir. Üniaks pozitifdir.

GALEN: Özbiçimsiz ve yarı özbiçimli tanecikler şeklindedir. Dilinim üçgenleri çok azdır. Kılcal çatlakları doldurmuşlardır. Saçınım tipi cevher içerirler. Baritler içinde en yaygın mineraldir. Kapanım olarak; nabit Ag, gümüş mineralleri, çinkoblend, kalkopirit izlenmiştir (RESİM.2.4.).En küçük boyutu 40-106 mikrondur.



1cm—50 mikron

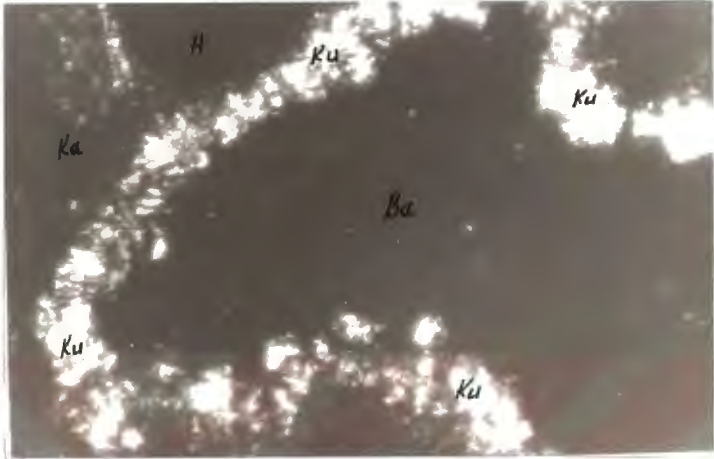
RESİM 2.1.Birbirine Kenetlenmiş Barit Kristalleri.



1cm—50 mikron

RESİM.2.2.Barit ve kalsitler.

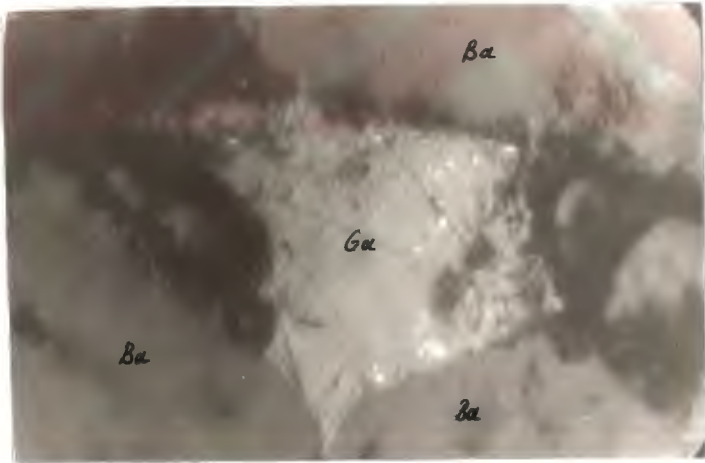
Ba-Barit,Ka-Kalsit



1cm—50 mikron.

RESİM.2.3.Kuvars kristalleri tarafından sarılmış barit kristali.

Ku-Kuvars, Ba-Barit, Ka-Kalsit, H-Hematit



1cm—12.5 mikron

RESİM.2.4.Barit içinde galen ve galen içinde saçınım halde kalkopirit ve nabit gümüş mineralleri.

Ba-Barit, Ga-Galen, Ag-Gümüş

ALINOBLEND: Saçınım tipi mineraldir.Galenlerin içinde kapanım şeklindedir.Kristalleri oldukça küçüktür.Kahverengimsi iç yansıma gösterirler.Özbiçimsizdir.Çift nikolde izotroptur.Kristal kenarları korrozyon ile girintili,çıkıntılı şekiller kazanmıştır.

LIMONİT-HEMATİT: Parlatmalarda,doğal ıslık altında grimsi beyaz,sarımsı gri renklerde ve kuvvetli iç yansıması vardır.İç yansıma rengi,sarı ve sarının tonlarındadır.İnce kesitlerde,doğal ıslık altında sarı ve sarının çeşitli tonlarında görülmektedir.Hematitler,kiremit kırmızısı renktedir (RESİM.2.5.).

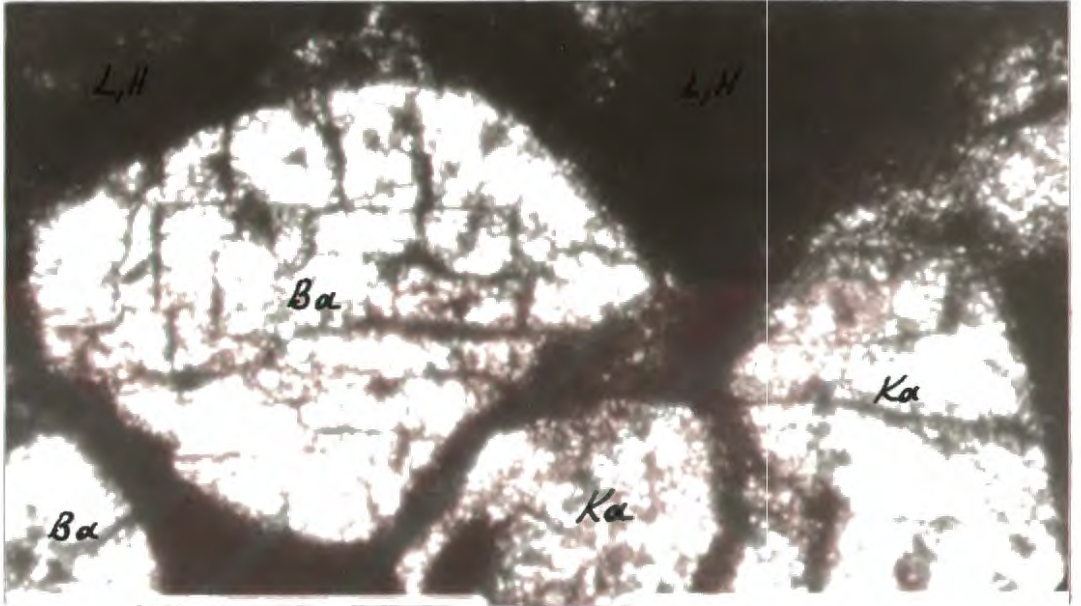
PIRİT:Parlatmalarda açık sarı renkte ve özbiçimsiz olarak,saçınım durumunda görülmüştür.Boyutları, 50-105 mikrondur (RESİM.2.6.).Galenleri yer yer ornatmıştır.

KALKOPİRİT:Galenler içinde kapanım halindedir.Özbiçimsiz halde ve piritten daha koyu sarı renktedir.Çift-nikolde zayıf anizotropisi vardır.Boyutları 5-50 mikrondur (RESİM.2.7.).

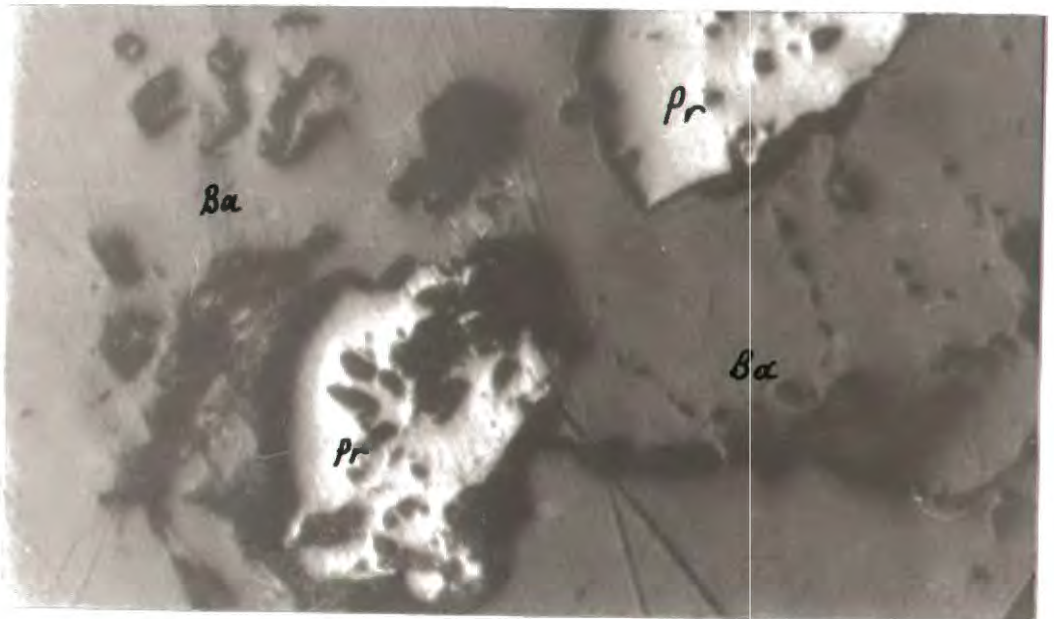
MALAKİT-AZURİT:Parlatmalarda, ıslık yansıma özelliği barit ve kuvarslardan daha yüksektir.Doğal ıslıkta gri beyaz, mavimsi gridir.Çift nikolde çok kuvvetli iç yansıma gösterir.İç yansıma renkleri yeşil ve mavinin çeşitli tonlarındadır.İnce kesitlerde anizotrop ve saydamdır(RESİM.2.7.).

GÜMÜŞ MİNERALLERİ:Nabit gümüş ve piranjirit görülmüştür.Nabit gümüşler,barit ve galenler içinde kırıklar veya kristaller arası boşluklarda bulunurlar.50 mikronun altındadır.Parlak beyaz renkte,Kremimsi beyazdır.İslık yansıma özelliği çok yüksektir.İzotrop olmasına karşın çift nikolde sönmezler (RESİM.2.8.).

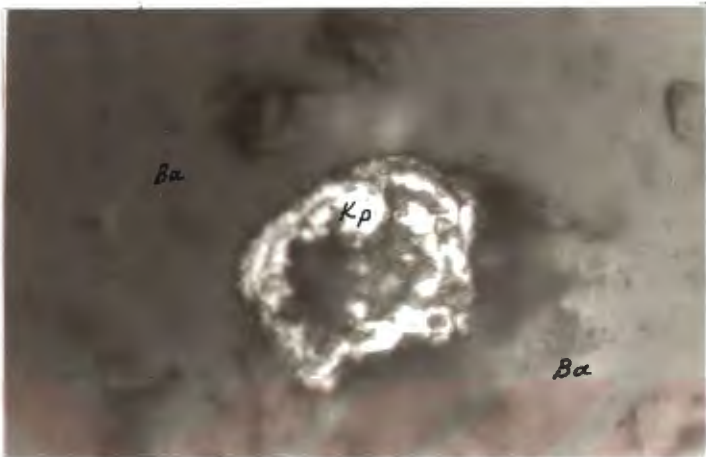
Pirarjirit,doğal ışıkta mavi renkte,çift nikolde karmen kırmızısı (yakut veya nar kırmızısı) iç yansıması vardır.Galenler içinde kapanım olarak bulunurlar. Yer yer baritler içinde saçınım halinde ve 30-40 mikron boyutundadır (RESİM.2.8.).



RESİM.2.5.Limonit-hematit,kalsit ve barit mineralleri. L,H-Limonit-Hematit,Ka-Kalsit Ba-Barit



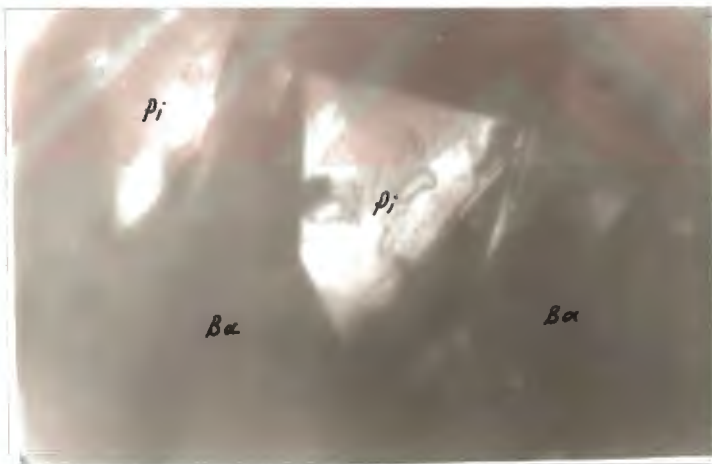
RESİM.2.6.Barit içinde pirit mineralleri.



1cm—6.25 mikron

RESİM.2.7.Barit içinde kalkopirit minerali.

Ba-Barit, Kp-Kalkopirit



1cm—12.5 mikron

RESİM.2.8.Barit içinde gümüş minerali (pirarjirit)

Ba-Barit, Pi-Pirarjirit

3.GÜMÜŞKÖY AKTEPE MADENİNİN CEVHER HAZIRLAMA ETÜDLERİ

3.1.DENEMELERE ESAS OLAN ÖRNEK.

Gümüşköy Aktepe madeninden, Anadolu Üniversitesi Müh. Mim. Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü Cevher Hazırlama Lab. getirilen örnekler, çekiçle kırılıp 80 mm. altına indirilmiştir. Çeneli kırıcıda kırılarak 10 mm. altına indirilen tüvenan cevher harmanlanmıştır. 10 mm. altına harmanlanan örnek cevherin elek analizi ÇİZELGE.3.1. dedir.

ÇİZELGE: 3.1.10 mm.Altı Elek Analizi.

Boyut (mm.)	% Miktar	Küm.Elek Üstü %	Küm. Elek Altı %
-10.0 +9.25	30.0	30.0	100.0
- 9.25 +4.76	24.7	54.7	70.0
- 4.76 +2.5	17.3	72.0	45.3
- 2.5 +1.68	6.0	78.0	28.0
- 1.68 +1.16	5.3	83.3	22.0
- 1.16 +0.595	4.7	88.0	16.7
- 0.595+0.295	1.3	89.3	12.0
- 0.295+0.250	2.0	91.3	10.7
- 0.250	8.7	100.0	8.7
Toplam	100.0		

10 mm. altı numunenin yarısı, numune ayırma kabı ile ayrılıp zenginleştirme işlemlerinde kullanılmıştır.

3.2. KİMYASAL ANALİZLER:

10 mm. altındaki cevherden yarısı, 1 mm. altına indirilip bu cevherden, ikiye bölme kabıyla kimyasal analiz için örnek alınmıştır.

Komple kimyasal analizler ve daha sonraki işlemlerdeki kimyasal analizler; gravimetrik, volumetrik ve aletli analiz (Atomik absorpsiyon, kolorimetre) yöntemleri uygulanmıştır.

Laboratuvara getirilen örneğin komple kimyasal analizi ÇİZELGE.3.2.de görülmektedir.

ÇİZELGE.3.2.Tüvenan Cevherin Komple Kimyasal Analizi.

Madde	% Miktarı
BaSO ₄	74.0
CaO	12.0
SiO ₂	7.0
Fe ₂ O ₃	3.5
Cu	1 ppm.den az
Diğer Elementler (Zn,Pb,Ag, v.s.)	3.5
Toplam	100.0

Numune, Na₂CO₃+K₂CO₃ ile eritiş yapılarak çözeltiye getirilip,çözeltiden gravimetrik yöntemle;BaSO₄, SiO₂, kolorimetrik yöntemle; Fe₂O₃, volumetrik yöntemle; CaO, aletli analiz yöntemiyle (Atomik absorpsiyon); Cu tayini yapılmıştır.

3.3. TANE SERBESTLEŞMESİ

Serbestleşme boyutu, "Tane Sayımı Yöntemi" ile saptanmıştır.

Elek fraksiyonlarına göre en büyük elek boyutundan, küçüğe doğru sırasıyla serpmeye ince kesitler (Kanada balzamu içine) hazırlanmıştır. Her elek boyutuna ait ince kesitler, sırasıyla polarize mikroskopta incelenmiştir. İncelenen ince kesitlerde serbest ve bağlı barit taneleri sayılarak serbestleşme derecesi hesaplanmıştır. Boyutlara göre baritin serbestleşme derecesi ÇİZELGE:3.3. dir.

ÇİZELGE:3.3.Tüvenan Cevherin Serbestleşme Derecesi.

Boyutlar mm.	Sayılan Tane Miktarı	Serbest Taneler	Bağlı Taneler (İkili-Üçlü)	Serbestleş- me Derecesi %
-0.295+0.250	628	87	126	33
-0.250+0.149	650	196	260	35
-0.149+0.125	718	335	220.9	52
-0.125+0.074	728	513	109.5	77
-0.074+0.053	767	610	86.95	83

Yapılan hesaplamalara göre en uygun serbestleşme boyutu: -0.074+0.053 mm. (200 mesh) dir. Çünkü ekonomik serbestleşme derecesi % 75-80 dir(11). 0.074 mm. altında cevherin serbestleşme derecesi % 83 dür. Bu duruma göre cevherimiz 0.074 mm.altına öğütülmesi gerekmektedir.

Parlatma ve ince kesitlerin mikroskopla incelenmesinde baritlerin içinde, serbestleşme boyutu altında mineraller görülmüştür. Baritler içinde; 40-106 mikron boyutunda galenler, galenler içinde de saçınım halinde 5-50 mikron boyutunda kalkopiritler ve 50 mikron altında gümüş mineralleri görülmüştür. Bu mineraller sondaj çamurunda kullanılacak barit için sorun olmamaktadır.

3.4. KIRMA DENEYLERİ

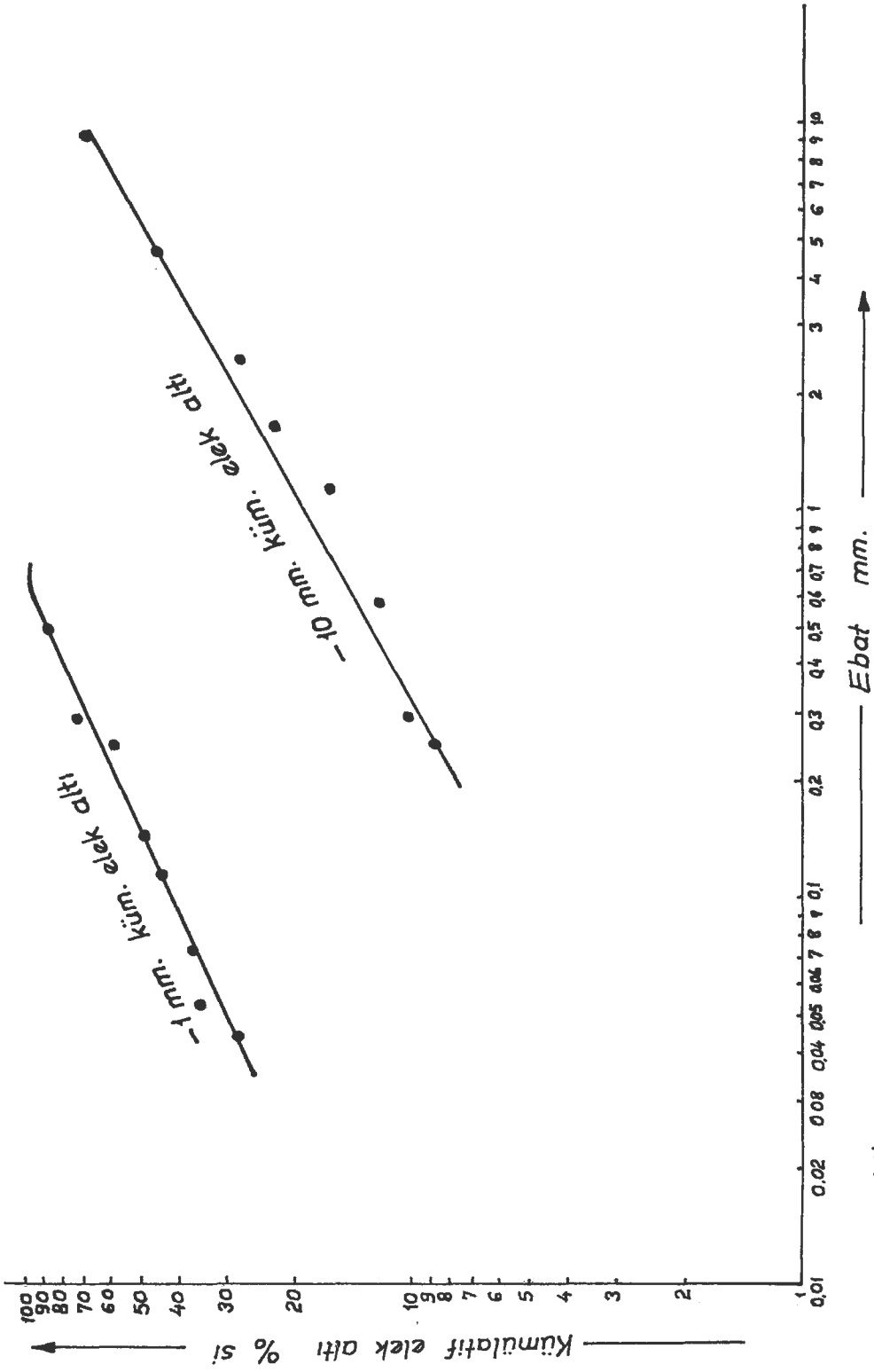
En iri parça boyutu 250-300 mm. olarak laboratuvara getirilen tüvenan cevher, önce el çekiciyle 80 mm. altına kırılıp sırasıyla laboratuvar tipi çeneli ve konili kırıcıdan geçirilmiştir. Çeneli kırıcıda kırılan cevher harmanlanıp, yarısı ayrılmış ve konilide kırılmıştır.

Çeneli kırıcıda; 80 mm. boyutundaki cevher, 10 mm. altına ve konili kırıcıda; iki kademe kırma ile 10 mm. altındaki cevher, 1 mm altına indirilmiştir.

Çeneli kırıcı ürünün elek analizi ve elek eğrisi ÇİZELGE:3.1. ve ŞEKİL: 3.1.dedir. Konili kırıcıda, 1 mm. altına kırılan cevherin elek analizi, BaSO_4 tenörü, ÇİZELGE: 3.4. de, elek eğrisi ŞEKİL: 3.1.dedir. BaSO_4 verimi ÇİZELGE: 3.5.dedir.

ÇİZELGE:3.4. 1 mm.Altına Kırılan Cevherin Elek Analizi ve BaSO_4 Tenörü.

Boyut (mm.)	Miktar %	Küm.Elek Üstü %	Küm.Elek Altı %	BaSO_4 Tenörü %
+0.595	8.8	8.8	100.0	70
-0.595+0.500	6.9	15.7	91.2	70
-0.500+0.295	13.2	28.9	84.3	73
-0.295+0.250	11.3	40.2	71.1	68
-0.250+0.149	10.6	50.8	59.8	69
-0.149+0.125	7.5	58.3	49.2	72
-0.125+0.074	5.0	63.3	41.7	74
-0.074+0.053	1.0	64.3	36.7	78
-0.053+0.044	7.5	71.8	35.7	79
-0.044	28.2	100.0	28.2	83
Toplam	100.0			



ŞEKİL.3.1. 10mm ve 1mm Elek Altı Elek Eğrisi.

Konili kırıcıda 1 mm. altına indirilen cevherde ince boyuta doğru BaSO_4 yüzdesi arttığı görülmekte olup, baritin daha kırılğan olduğunu göstermektedir.

ÇİZELGE:3.5. 1 mm. Altına Kırılan Cevherin Elek Boyutuna Göre BaSO_4 Tenörü, Verimi.

Boyut (mm.)	Miktar %	BaSO_4 Tenörü %	BaSO_4 Verimi %
+0.595	8.8	70.0	8.2
-0.595+0.500	6.9	70.0	6.5
-0.500+0.295	13.2	73.0	12.9
-0.295+0.250	11.3	68.0	10.3
-0.250+0.149	10.6	69.0	9.8
-0.149+0.125	7.5	72.0	7.2
-0.125+0.074	5.0	74.0	4.9
-0.074+0.053	1.0	78.0	1.0
-0.053+0.044	7.5	79.0	7.9
-0.044	28.2	83.0	31.3
Toplam	100.0		

3.5. ÖĞÜTME DENEYLERİ

Konili kırıcıyla 1 mm. altına indirilmiş cevheri, flotasyonla zenginleştirmek amacıyla tane serbestleşme boyutu olan; 0.074 mm. (200 mesh) altına indirmek gerekmektedir. Bunun içinde öğütme işlemine gereksinim vardır. Öğütme işleminin optimum zamanını tespit etmek amacıyla öğütme deneyleri yapılmıştır.

Deneylerde çelik gövdeli ve çelik bilya ortamlı değirmen kullanılmıştır. Değirmenin çapı 20 cm. ve hızı 60 devir/dk. dır. Deneyler, değirmen hacminin % 40 bilya ile doldurulup, % 70 katı oranıyla yapılmıştır. Her deneyde 500 gr. örnek kullanılmıştır.

Flotasyonda, ince tanelerin (0.044 mm. altı) verimi düşüreceği düşüncesiyle, 500 gr. numune önce 0.074 mm. (200 mesh) elekten elenmiştir. Elek üstü öğütülmüştür.

Öğütme deneylerinde zaman değişken olarak alınmıştır. Sonuçlar ÇİZELGE:3.6.da gösterilmiştir.

ÇİZELGE: 3.6. Öğütme Zamanı ve Sonuçları.

Öğütme Zamanı dk.	Alınan Miktar gr.	Öğütme Öncesi 0.074 mm.Üstü gr.	Öğütme Sonrası 0.074 mm.Üstü gr.	Öğütme Sonrası 0.074 mm.üstü %
5	500	320	80	25
10	500	315	15	4.8
15	500	315	5	1.6
20	500	316	1	0.3

Flotasyon için hazırlanacak cevherin öğütme zamanı olarak;10 dakika daha uygun bulunmuştur. Çünkü 15 ve 20 dakikalık öğütmelerde ince taneler (0.044 mm. altı) daha çoktur. Bu da flotasyon verimini düşürebilir. Öğütme zamanına göre 0.044 mm. elek altı miktarı ve yüzdesi ÇİZELGE: 3.7. de verilmiştir.

Flotasyon için hazırlanan örnekler 10 dakika öğütme ile hazırlanmıştır. Değirmende öğütme esnasında, değirmenden örneğe karışan demir parçacıkları el mıknatısıyla flotasyondan önce temizlenmiştir.

ÇİZELGE: 3.7. Öğütme Zamanına Göre 0.044 mm.(325mesh)
Altına Geçen Miktar ve Yüzdesi

Zaman dk.	0.074 mm.Elek Altı Miktarı gr.	0.044 mm.Elek Altı Miktarı gr.	0.044 mm.Elek Altı % si
5	240	190	79
10	300	255	85
15	310	288	93
20	315	309	98

3.6. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.6.1. Flotasyonla Zenginleştirme:

Cevherdeki barit, 0.074 mm. (200 mesh) altında serbestleştiği yapılan çalışmalarda saptanmış olup, flotasyon deneylerinde 0.074 mm. altı cevher kullanılmıştır.

Deney çalışmaları, % 40 pülp yoğunluğunda (500 gr.), 20-22[°]C derecede çeşme suyuyla ve Denver tipi flotasyon makinelerinde yapılmıştır.

Flotasyon çalışmalarında kollektör olarak; yağ asitleri, sülfat ve sülfonatlar kullanılmıştır. Yağ asitleriyle yapılan deneylerde pH ayarlayıcısı olarak NaOH, sülfat ve sülfonatlar için pH ayarlayıcısı Na_2CO_3 ilave edilmiştir. Ayrıca sülfat ve sülfonat kollektörleri ile yapılan deneylerde köpürtücü olarak F-65, Dewfroth-250 kullanılmıştır.

Flotasyon deneylerinin amacı; barit flotasyonu için kullanılacak uygun reaktiflerin cinsini, miktarını, ortamın pH sını saptamaktır.

Flotasyon deneylerinde, barit yüzdürülüp, diğer mineraller bastırılmaya çalışılmıştır.

Deneylerin sonuçları çizelgelerde ayrı ayrı verilmiş olup, şekillerle gösterilmiştir.

3.6.2. En Uygun Kollektörün (Toplayıcı) Tespiti:

Bu deney serisinde kollektör olarak aşağıdaki reaktifler kullanılmıştır.

-Oleik asit (1000 gr/ton)

-Petrolyum sülfonat (A.801, A.825, A.845, -1000 gr/t)

-Sodyum alkil sülfat (Flotınor S-72, -1000 gr/ton)

Deneylerde aşağıdaki koşullar sabit tutulmuştur.

Katı oranı: %40

Pülp sıcaklığı: 20°-22°C

Kıvam zamanı : 10 (5+5) dakika

Oleik asitle yapılan deneylerde pH: 8.5-9.0

Petrolyum sülfonatlarla yapılan deneylerde pH:9.5

Sodyum alkil sülfatla yapılan deneylerde pH:9.5-10.5

Na_2SiO_3 (% 10 luk): 10 ml. (2000gr/ton)

Tannik asit (% 10 luk): 2 ml. (400gr/ton)

Köpürtücüler: Dewfroth-250, F-65,

Flotasyon deneylerinin sonuçları ÇİZELGE: 3.8 de verilmiştir. Tenör ve verime göre en uygun kollektör; Flotınor S-72 ve oleik asittir.

3.6.3. En Uygun Kollektör Miktarının Saptanması:

Barit flotasyonunda kollektör olarak; Flotınor S-72 ve oleik asit kullanılmıştır.

3.6.3.1. Flotınor S-72 Miktarının Saptanması:

Kollektör olarak Hoechst Firmasının imal ettiği ve ticari adı "Flotınor S-72" olan sodyum alkil sülfat kullanılmıştır. % 10 luk şekilde su ile hazırlanmıştır. Suda geç dağılan bir reaktiftir. Aşağıdaki deney koşulları sabittir. pH ayarlayıcısı olarak Na_2CO_3 kullanılmıştır.

pH	:10 (pH:9.5-10 arası)
Pülp yoğunluğu	: % 40
Flotasyon zamanı	: 10 (5+5) dakika
Na_2SiO_3	: 1000gr/ton
Tannik asit	: 400 gr/ton
Tane boyutu	: -0.074 mm.

Deneylere ait sonuçlar ÇİZELGE:3.9 ve ŞEKİL.3.2. verilmiştir.En uygun kollektör miktarı 1500 gr/ton olarak belirlenmiştir.

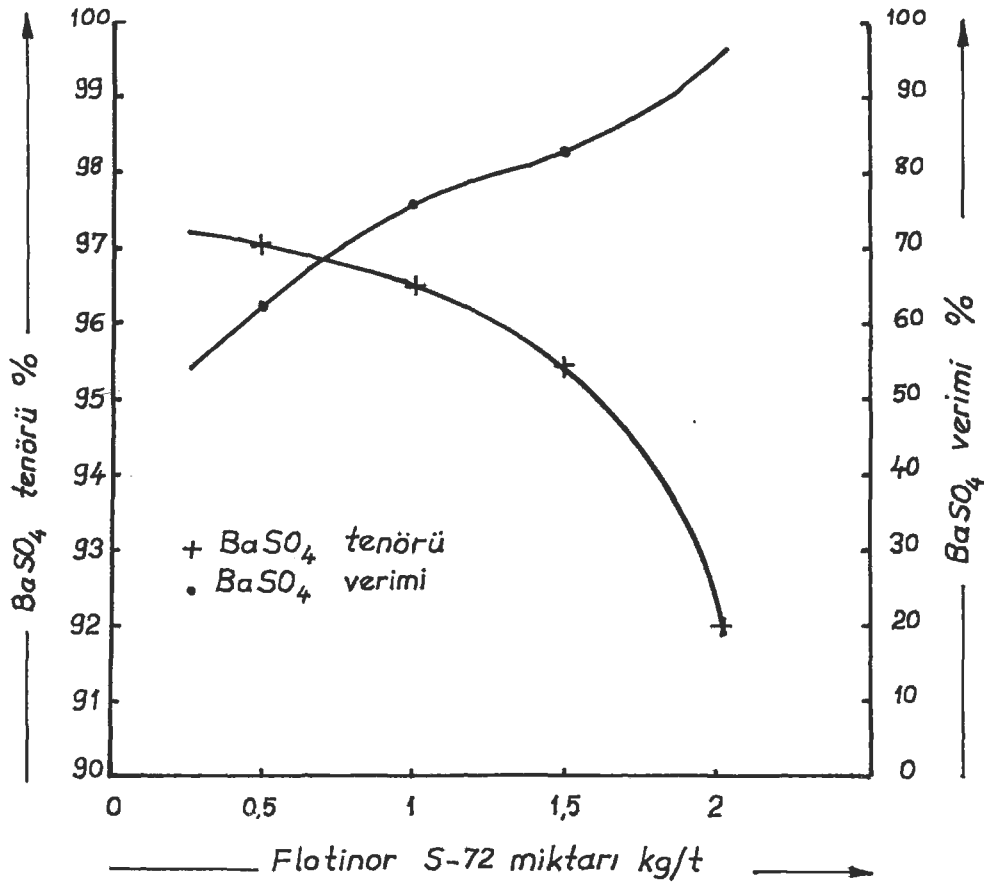
ÇİZELGE:3.8.En Uygun Kollektör Cinsi.

Reaktifler	Ürünler	Miktar %	Tenör%	Verim %
Oleik asit	Konsantre	60.0	92.0	74.6
	Artık	40.0	47.0	25.4
FlotisorS-72	Konsantre	58.0	96.5	75.6
	Artık	42.0	42.9	24.4
A801 ve 825 (Petrolyum Sülfonat)	Konsantre	62.0	80.0	67.0
	Artık	38.0	64.2	33.0
A 825	Konsantre	80.0	79.0	85.4
	Artık	20.0	54.0	14.4
A 845 (Petrolyum Sülfonat)	Konsantre	64.8	82.0	71.8
	Artık	35.2	59.2	28.2

3.6.3.2. Oleik Asit Miktarının Saptanması:

Kollektör olarak oleik asit (0.89 kg/litre) kullanılmıştır.Deneylerde aşağıdaki koşullar sabit tutulmuştur.

pH	:8.5-9.0
Na_2SiO_3	:2000 gr/ton
Tannik asit	:400 gr/ton
Flotasyon zamanı	:10 dk.(5+5)



ŞEKİL.3.2.Flotınor S-72 Miktarına Göre $BaSO_4$ Tenörü ve Verimi.

ÇİZELGE:3.9. Flotınor S-72 Miktarı

Kollektör Miktarı gr/ton	Ürünler	Miktar %	$BaSO_4$ Tenörü %	$BaSO_4$ Verimi %
500	Konsantre	48.0	97.0	62.9
	Artık	52.0	52.8	37.1
1000	Konsantre	58.0	96.5	75.6
	Artık	42.0	42.9	24.4
1500	Konsantre	64.0	95.5	82.6
	Artık	36.0	35.8	17.4
2000	Konsantre	76.0	92.0	94.5
	Artık	24.0	17.0	5.5

Pülp yoğunluğu : % 40

Tane boyutu : 0.074 mm.

Deneylere ait sonuçlar ÇİZELGE: 3.10. ve ŞEKİL.3. 3. görülmektedir. En uygun oleik asit miktarı: 1780 gr/ton olarak seçilmiştir.

3.6.3.3. Sodyum Silikat Miktarının Saptanması:

Silikatları bastırmak ve şlamı ortadan kaldırmak (dağıtıcı) amacıyla Na_2SiO_3 kullanılmıştır. Suda eriyen madde olup, % 10 luk hazırlanıp kullanılmıştır.

3.6.3.3.1. Flotiner S-72 Reaktifi ile Flotasyonda Na_2SiO_3 Miktarının Saptanması:

Aşağıdaki deney koşulları sabit tutularak deneyler yapılmıştır.

pH : 10

Pülp yoğunluğu : % 40

Flotasyon zamanı : 10 (5+5) dakika

Flotiner S-72 : 1500 gr/ton

Tannik asit : 400 gr/ton

Deneylere ait sonuçlar ÇİZELGE: 3.11. ve ŞEKİL.3. 4. de verilmiştir. En uygun Na_2SiO_3 miktarı 1500 gr/ton

3.6.3.3.2. Oleik Asit ile Flotasyon Deneylerinde Na_2SiO_3 Miktarının Saptanması:

Aşağıdaki deney koşulları sabit olup, Na_2SiO_3 miktarları değişkender.

pH : 8.5-9 (NaOH)

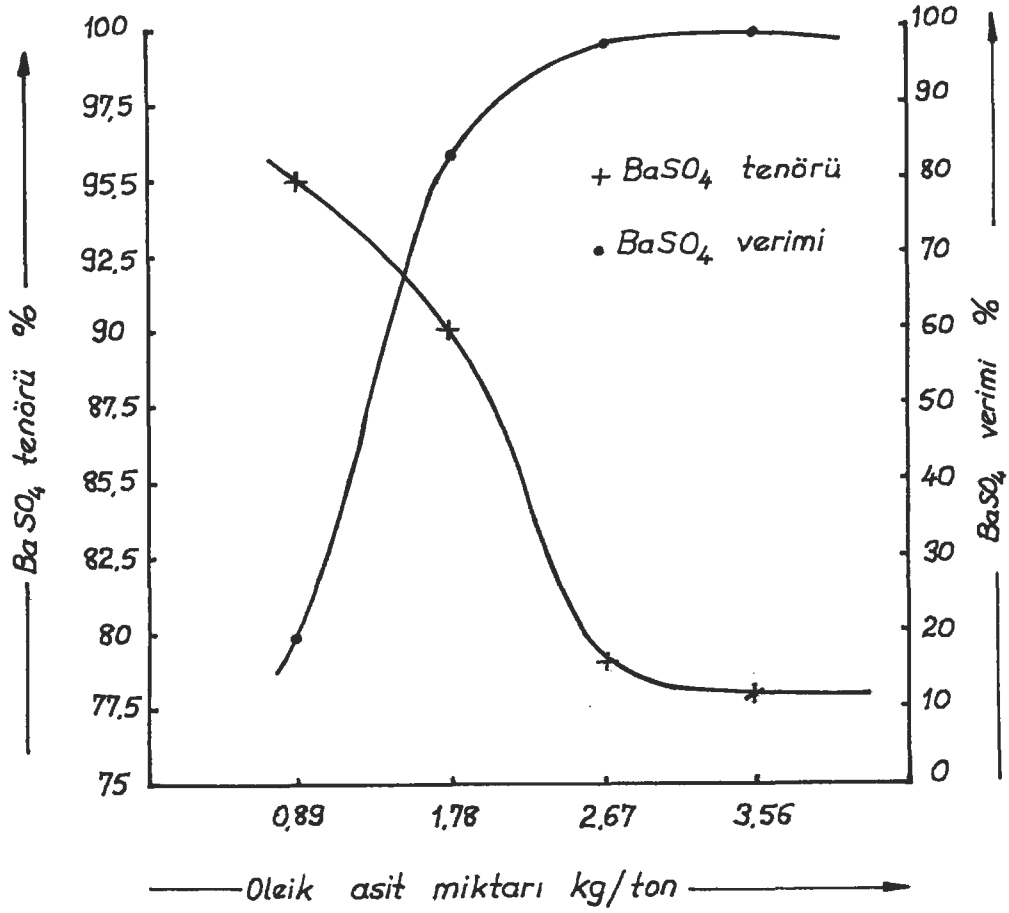
Pülp yoğunluğu : % 40

Flotasyon zamanı : 10 (5+5) dakika

Oleik asit : 1780 gr/ton

Tannik asit : 400 gr/ton

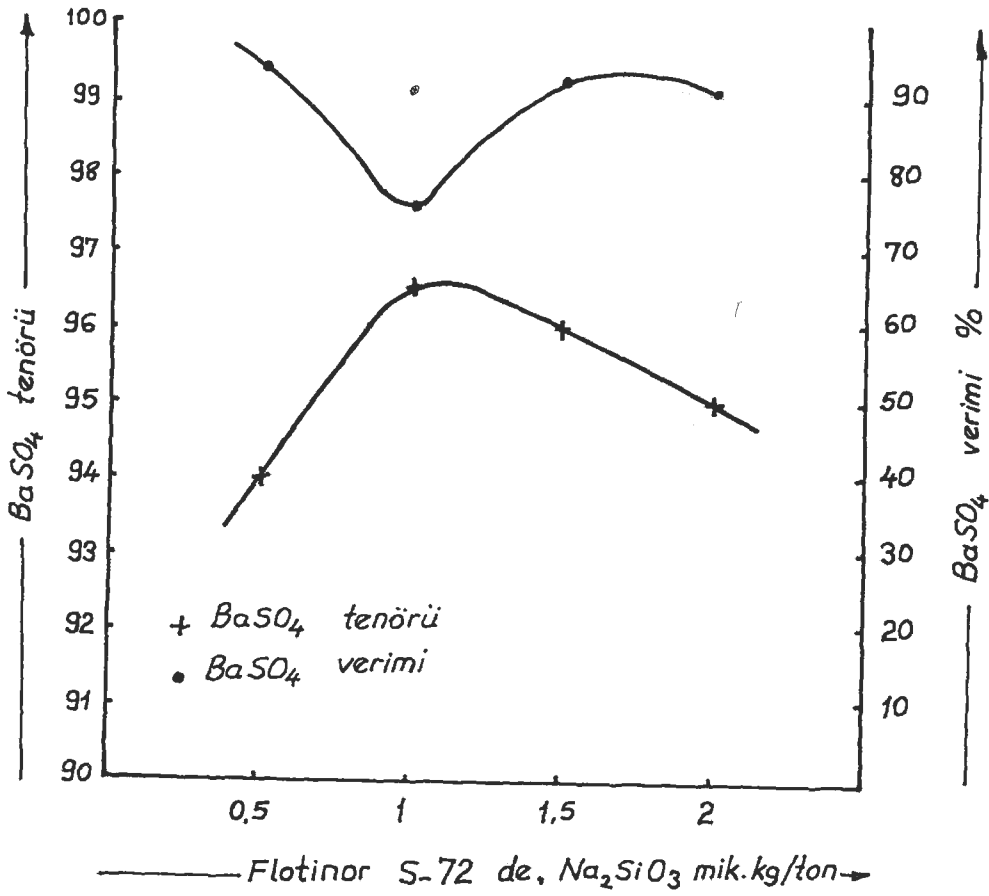
Deney sonuçları ÇİZELGE: 3.12. ve ŞEKİL.3.5.de verilmiştir. En uygun Na_2SiO_3 miktarı 1000 gr/ton dur.



ŞEKİL.3.3. Oleik Asit Miktarına Göre Konsantrede BaSO₄ Tenörü ve Verimi.

ÇİZELGE: 3.10. Oleik Asit Miktarının Saptanması için Yapılan Deney Sonuçları.

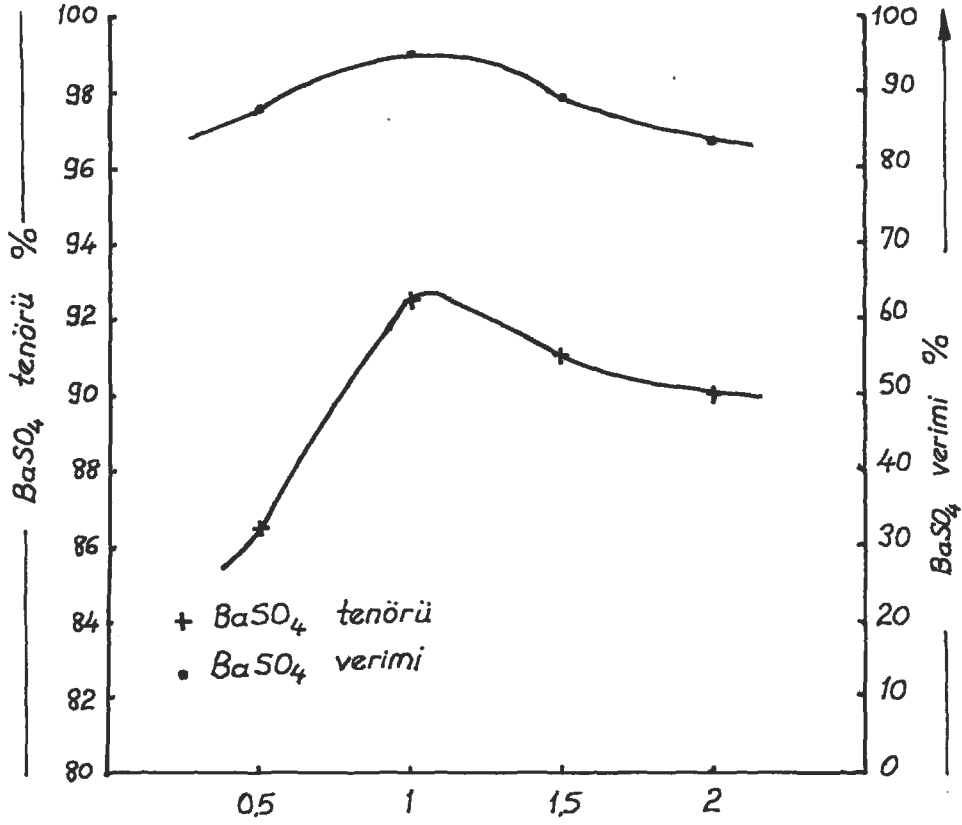
Kollektör Miktarı gr/ton	Ürünler	Miktar %	BaSO ₄ Tenörü %	BaSO ₄ Verimi %
890	Konsantre	14.9	95.5	19.2
	Artık	85.1	70.2	80.8
1780	Konsantre	68.8	90.0	83.7
	Artık	31.2	38.7	16.3
2670	Konsantre	92.0	79.0	98.2
	Artık	8.0	16.5	1.8
3560	Konsantre	93.0	78.2	98.3
	Artık	7.0	18.2	1.7



ŞEKİL.3.4. Flotiner S-72 Flotasyonunda Na_2SiO_3 Miktarına Göre $BaSO_4$ Tenörü ve Verimi

ÇİZELGE: 3.11. Flotiner S-72 Flotasyonunda Na_2SiO_3 Miktarının Saptanması İçin Deney Sonuçları.

Kollektör Miktarı gr/ton	Ürünler	Miktar %	$BaSO_4$ Tenörü %	$BaSO_4$ Verimi %
500	Konsantre	74.0	94.0	94.0
	Artık	26.0	17.1	6.0
1000	Konsantre	58.0	96.5	75.6
	Artık	42.0	42.9	24.4
1500	Konsantre	71.4	96.0	92.6
	Artık	28.6	19.1	7.4
2000	Konsantre	70.7	95.0	90.8
	Artık	29.3	23.3	9.2



—Oleik asit flot. Na_2SiO_3 miktarı kg/ton—→

ŞEKİL.3.5. Oleik Asit Flotasyonunda Na_2SiO_3 Miktarına Göre BaSO_4 Tenörü ve Verimi.

ÇİZELGE: 3.12. Oleik Asit Flotasyonunda Na_2SiO_3 Miktarının Saptanmasında Deney³ Sonuçları.

Kollektör Miktarı gr/ton	Ürünler	Miktar %	BaSO_4 Tenörü %	BaSO_4 Verimi %
500	Konsantre	75.3	86.5	88.0
	Artık	24.7	35.9	12.0
1000	Konsantre	72.4	92.5	90.5
	Artık	27.6	25.5	9.5
1500	Konsantre	72.7	91.0	89.4
	Artık	27.3	28.7	10.6
2000	Konsantre	68.8	90.0	83.7
	Artık	31.2	38.7	16.3

3.6.3.4. Tannik Asit Miktarının Saptanması:

Tannik asit, deneylerde karbonatları bastırmak amacıyla kullanılmıştır. Aşırı kullanımında bariti de bastırma özelliği gösterebilmektedir (12). Tannik asit laboratuvarında toz halinde bulunup su ile karıştırılmıştır. % 10 luk eriyik haline getirilmiştir. Bu halde kullanılmıştır.

3.6.3.4.1. Flotiner S-72 Flotasyon Deneylerinde Tannik Asit Miktarının Saptanması:

Deneylerde, aşağıdaki koşullar sabit tutulmuştur. Tannik asit miktarları değiştirilmiştir.

pH : 10 (Na_2CO_3)

Pülp yoğunluğu : % 40

Flotasyon zamanı: 10 (5+5) dakika.

Flotiner S-72 : 1500 gr/ton

Na_2SiO_3 : 1500 gr/ton

Deney sonuçları ÇİZELGE: 3.13. ve ŞEKİL.3.6. da verilmiştir. En uygun tannik asit miktarı 400 gr/ton dur.

3.6.3.4.2. Oleik Asit Flotasyon Deneylerinde Tannik Asit Miktarının Saptanması:

Aşağıdaki deney koşulları sabit olup, tannik asit miktarı değiştirilmiştir.

pH : 8.5-9 (NaOH)

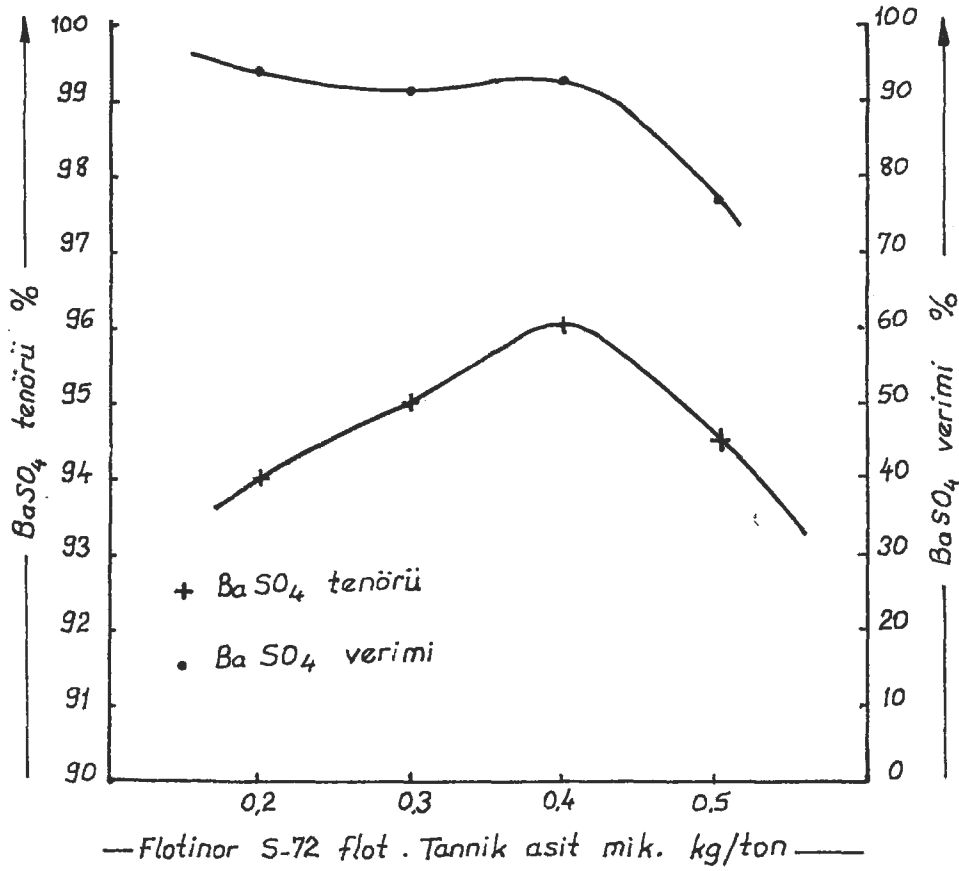
Pülp yoğunluğu : % 40

Flotasyon zamanı: 10 (5+5) dakika

Oleik asit : 1780 gr/ton

Na_2SiO_3 : 1000 gr/ton

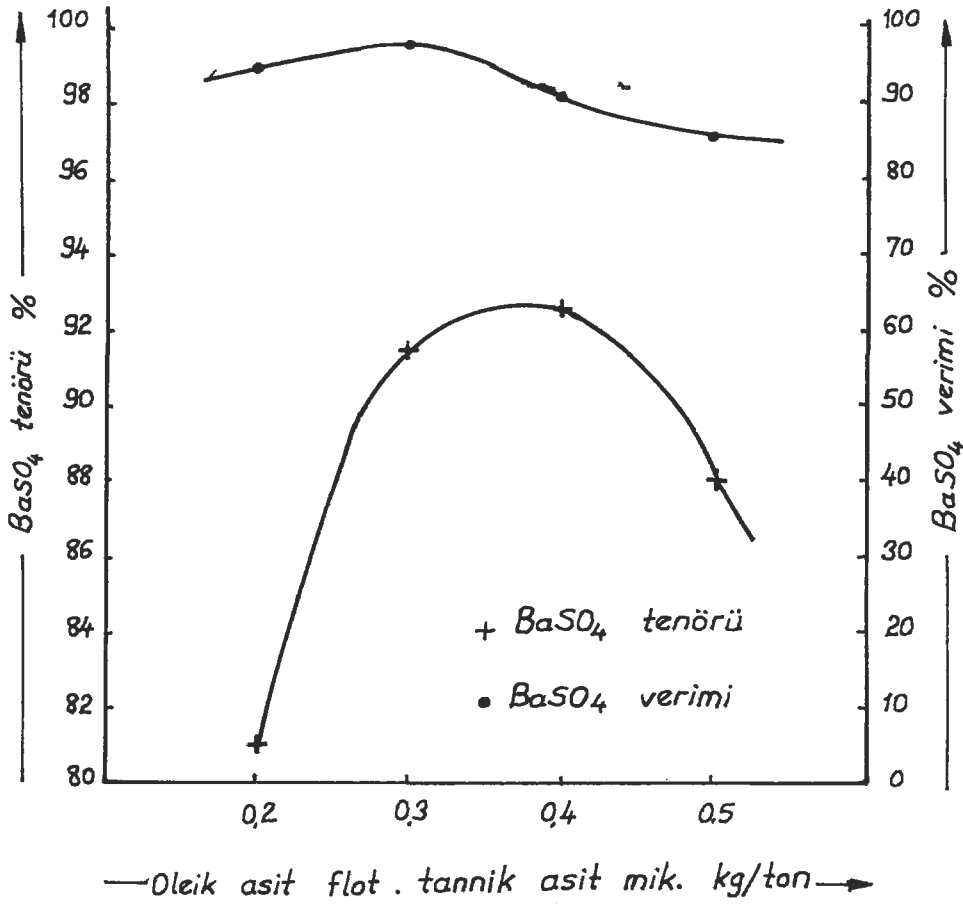
Deney sonuçları ÇİZELGE: 3.14. ve ŞEKİL. 3.7. de verilmiştir. En uygun tannik asit miktarı 400 gr/ton dur.



ŞEKİL.3.6. Flotator S-72 Flotasyonunda Tannik Asit Miktarına Göre $BaSO_4$ Tenörü ve Verimi.

ÇİZELGE:3.13.Flotator S-72 Flotasyonunda Tannik Asit Miktarının Saptanmasında Deney Sonuçları.

Kollektör Miktarı gr/ton	Ürünler	Miktar %	$BaSO_4$ Tenörü %	$BaSO_4$ Verimi %
200	Konsantre	74.0	94.0	94.0
	Artık	26.0	17.1	6.0
300	Konsantre	71.3	95.0	91.5
	Artık	28.7	21.8	8.5
400	Konsantre	71.4	96.0	92.6
	Artık	28.6	19.1	7.4
500	Konsantre	60.4	94.5	77.1
	Artık	39.6	42.7	22.9



ŞEKİL.3.7. Oleik Asit Flotasyonunda Tannik Asit Miktarına Göre $BaSO_4$ Tenörü ve Verimi.

ÇİZELGE: 3.14.Oleik Asit Flotasyonunda Tannik Asit Miktarının Saptanmasında Deney Sonuçları.

Kollektör Miktarı gr/ton	Ürünler	Miktar %	$BaSO_4$ Tenörü %	$BaSO_4$ Verimi %
200	Konsantre	86.5	81.0	94.7
	Artık	13.5	29.1	5.3
300	Konsantre	79.2	91.5	97.9
	Artık	20.8	7.4	2.1
400	Konsantre	72.4	92.5	90.5
	Artık	27.6	25.5	9.5
500	Konsantre	71.7	88.0	85.3
	Artık	28.3	38.5	14.7

3.6.4. pH Değerinin Flotasyona Etkisini İncelemek İçin Yapılan Deneyler.

Denemeye esas örnek içindeki demir oksitlerin, oleik asitle pH: 11 altında yüzme olasılıkları olduğundan; pH: 11-11.5 arasında flotasyon deneyleri yapılmıştır. pH ayarlayıcısı olarak NaOH kullanılmıştır (12).

Flotasyon deneylerinde, tek kademeli ve iki kademeli olmak üzere iki yol izlenmiştir. Tek kademeli flotasyon deneyleri pH: 11-11.5 de iki kademeli flotasyonlar ise; önce pH: 8.5-9, daha sonra konsantre pH: 11-11.5 de yeniden flote edilmiştir.

Her iki flotasyon deneylerinde deney koşulları aynı olup, sadece kademelerde pH lar değiştirilmiştir.

Deney koşulları:

Pülp oranı	: % 40
Flotasyon zamanı	: 10 (5+5) dk., iki kademelide; 10+5 dk.
Na_2SiO_3	: 1000 gr/ton, iki kademelide; 1000+500 gr/ton
Oleik Asit	: 1780 gr/ton, iki kademelide; 1780+890 gr/ton
Tannik Asit	: 400 gr/ton, iki kademelide; 400+200 gr/ton

Deney sonuçları ÇİZELGE: 3.15.de verilmiştir. Sonuçlara göre BaSO_4 tenörü, % 92 den 93.5 e çıkmıştır. Verimi ise, % 89.5 den 88.4 e düşmüştür.

ÇİZELGE:3.15.Bir ve İki Kademeli Flotasyon Sonuçları.

Kademe Sayısı	Ürünler	Miktar %	BaSO ₄ Tenörü %	BaSO ₄ Verimi %
I	Konsantre	72.0	92.0	89.5
	Artık	28.0	27.7	10.5
II	Konsantre	70.0	93.5	88.4
	Artık	30.0	28.5	11.6

3.6.5. Flotasyonlarla Elde Edilen Konsantrelerin Kimyasal Analizleri:

Flotinor S-72 ve oleik asitle yapılan flotasyonlarda, elde edilen en iyi konsantrelerin analizleri, laboratuvarımızda yapılmıştır. Analiz sonuçları ÇİZELGE:3.16. verilmiştir.

ÇİZELGE:3.16. Analiz Sonuçları.

Konsantrenin Adı	BaSO ₄ %	SiO ₂ %	CaO %	Fe ₂ O ₃ %	Cu %	Diğer Elementler % i
Oleik Asit Konsantresi Tek Kademe	92.0	4.0	0.9	0.6	ppm.	2.5
Oleik Asit Konsantresi İki Kademe	93.5	3.0	0.8	0.18	ppm.	2.52
Flotinor S-72 Konsant.	96.0	1.0	0.7	0.09	ppm.	2.21

4.SONUÇLAR

1-Gümüşköy (Kütahya) Aktepe polimetalik gümüş yatağında bulunan baritlerin, sülfonatlarla (Petrolyum sülfonatla) flotasyonu başarılı olmamıştır.

2-Oleik asit ve sodyum alkil sülfatla (Flotinor S-72) yapılan flotasyonu başarılı olmuştur.Oleik asit deneyleri sonucunda; %88.4 verim ile % 93.5 $BaSO_4$ tenörlü konsantre,flotinor S-72 ile %92.6 verim ile %96 $BaSO_4$ tenörlü konsantre elde edilmiştir.

3-Oleik asitle yapılan flotasyon deneylerinde elde edilen barit konsantrelerinin,sondaj çamurunda kullanılabılır özellikte olduğu saptanmıştır.

4-Sodyum alkil sülfat flotasyonuyl elde edilen barit konsantrelerinin kimya sanayinde kullanılabılır özellikte olduğu belirlenmiştir.

5.ÖNERİLER

1-Bu çalışmada kullanılan örnek % 74 BaSO_4 içermektedir.Oysa kurulacak tesise girecek cevherdeki BaSO_4 tenörü % 20.75 olacağı saptanmıştır (25).Bu nedenle,bu çalışmaya benzer bir çalışmanın tesise giriş cevheri üzerinde yapılması gerekecektir.

2-Bu çalışma ile ileride yapılacak çalışmada elde edilecek verilerin ışığında;Cevher NaCN liçine verilmeden kurulacak flotasyon devresinde işlenerek baritin kazanılma yoluna gidilebilir.Böyle yapmakla iki yönden yarar sağlanabilir;

a)Barit kazanılarak t e s i s ekonomisine katkı sağlanır.

b)Bir sonraki NaCN liç devresine daha az cevher verilerek kimyasal maddelerin sarfiyatı düşürülebilir.

K A Y N A K L A R

- 1- Baryum ve Barit,Türkiye Sınai Kalkınma Bankası A.Ş.,
Kimya Sektörü Araştırması,Yayın No.3,İstanbul-1979
- 2- DEER,W.A.,HOWIE,R.A.,ZUSSMAN,An Introduction To The
Rock Forming Minerals,Longmans Green and Co. LTD.,
Londra-1966.
- 3-Dünyada Ve Türkiye'de Metal Ve Mineral Kaynaklarının
Potansiyeli Ticareti Beklenen Gelişmeler 7.Barit,
M.T.A.Enstitüsü Yayınları,No.174,Ankara-1979.
- 4- LEFOND,J.S.,Ed.,Industrial Mineral And Rocks,4 th Edi-
tion, A.I.M.E., New York-1975.
- 5- Türkiye Barit Envanteri,M.T.A. Enstitüsü Yayınları,
No.163, Ankara-1976.
- 6- Industrial Minerals,No.201,June 1984,Sayfa:21-33,45-46.
- 7- DENVER Minerals Processing Flowsheets,The Denver Comp.,
Colorado-U.S.A., Sayfa:10-11,149-150,249.
- 8- Metal Dışı Madenler,T.C.,D.P.Teskilatı IV.Bes Yıllık
Kalkınma Planı Ö.İ.Komisyonu Raporu,Yayın No.D.P.T.
1605-Ö.İ.K.279,Ankara-1977.
- 9- KAYINOVA,A.N.,Ege ve İç Anadolu Bölgesi Barit Cevher-
lerinin Zenginleştirilmesi,4.Balkan Ülkeleri Cevher
Hazırlama Kongresi,İstanbul-1984,Sayfa:161-178.
- 10-TAGGART,A.F.,Handbook Of Mineral Dressing Ore And
Industrial Minerals,John Wiley and Sons Inc.
New York-1945.
- 11-ÖNAL,G.,Flotasyon Dışındaki Cevher Hazırlama Yöntemleri
İ.T.Ü.Maden Fakültesi,İstanbul-1980.
- 12-ATAK,S.,Flotasyon İlkeleri Ve Uygulaması,İ.T.Ü.Maden
Fakültesi,Sayı:101,İstanbul-1974.

- 13- TSAILAS,D.P.,CATRAKIS,S.D.,And FRANGISOSKIS,A.Z.,
The Role And The Mechanism Of The Action Of Sodium
Silicate In The Flotation Of Barit, 8 th Int'l
Mineral Processing Congress,Leningrade-1968,
paper D-17.
- 14- ARAFA,M.A.,BOULOS,T.R.,and YOUSSEF, A.A.,The Effect
Of Fe-Oxide Slime On Anionic Flotation Of Barite
Transactions Instn. Min.Metall.(Sec.C),Vol.84,N.1,
1975,pp. C 38-41.
- 15- PLITT,L.R.,and KIM,M.K.,Adsorption Mechanisms Of Fatty
Acid Collectors On Barite,Trans. SME/A.I.M.E.,
Vol.256,No.3,Sept.1974,pp.188-193.
- 16- GAUDIN,A.M.,Flotation,Vol.1,A.I.M.E.,New York-1976.
- 17- WYMAN,R.A.,Tecnical Bulletin Mines Branch Can TB 108, x
Ottowa-1969,pp.13,14.
- 18- PARSONAGE,P.,WATSON,D.,HICKEY,T.J.,Surface Texture Slime
Coating and Flotation of Some Industrial Minerals,
xIV. International Mineral Processing Congress ,
CIM,Toronto-Canada-1982.
- 19- American Cyanamid Company,Mining Chemicals Handbook
Mineral dressing Notes,No.26,New Jersey 07470.
- 20- MARTINEZ,E.,HAAGENSEN,R.B.,and KUDRYK,V.,Application
of New Techniques in Developing A Barit Flotation
Process,Reprindet From SME Transaction,Vol.258,
March 1975.
- 21- BROWNING,I.S.,RAMPACEK,C.,Flotation of Complex Barite-
Fluorspar Ores, 7.Int'l Mineral Processing Congress,
New York-1964,pp.221-226.
- 22- HOECHST flotation Reagents,Hoechst Aktiengesellschaft
Verkauf TH.D.6230, Frankfurt-1981.

- 23- BOZKURT,R.,Mineral Tayini Elkitabı,Karadeniz Teknik Üniversitesi,Genel Yayın No.58,Trabzon-1974.
- 24- VICIL,M.,Gümüşköy(Kütahya) Aktepe Pb-Zn-Sb-Ag Cevherleşmesi,Doktora Tezi,Ege Üniversitesi,İzmir-1982.
- 25- Etibank Gümüşköy Gümüş Projesi,Krupp Industrie und Stahlbau,Duisburg-Rheinhausen,(Yayınlanmamıştır.).