



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**RUDNA (LUBİN, POLONYA) BAKIR CEVHERİNİN FLOTASYON İLE
ZENGİNLEŞTİRME OLANAKLARININ ARAŞTIRILMASI**

MAMADY CONDE

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Temmuz-2024
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

MAMADY CONDE tarafından hazırlanan “RUDNA (LUBİN, POLONYA) BAKIR CEVHERİNİN FLOTASYON İLE ZENGİNLEŞTİRME OLANAKLARININ ARAŞTIRILMASI” adlı tez çalışması 30/07/2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Doç. Dr. Fatih DURMAZ
(Selçuk Üniversitesi)

.....

Danışman

Prof. Dr. Tevfik AĞAÇAYAK
(Konya Teknik Üniversitesi)

.....

Üye

Dr. Öğr. Üyesi Ali ARAS
(Konya Teknik Üniversitesi)

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Mevlüt UYAN
Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

İmza

MAMADY CONDE

Tarih: 30/07/2024

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

RUDNA (LUBİN, POLONYA) BAKIR CEVHERİNİN FLOTASYON İLE ZENGİNLEŞTİRME OLANAKLARININ ARAŞTIRILMASI

MAMADY CONDE

Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Tefik AĞAÇAYAK

2024, 39 Sayfa

Jüri
Prof. Dr. Tefik AĞAÇAYAK
Doç. Dr. Fatih DURMAZ
Dr. Öğr. Üyesi Ali ARAS

Bu tez çalışmasında, Polonya'nın Lubin kasabesindeki KGHM Polska Miedz S.A şirketinden temin edilen cevher numuneleri kullanılmıştır. Numuneler, kumtaşı, şeyl ve dolomit olmak üzere üç farklı litolojik süreçte oluşmuştur. Cevherler sülfürlü bakır mineralleri (kalkosit, bornit, kalkopirit ve kovellit) içermektedir. -200 µm tane boyutuna indirilen numuneler, atomik absorpsiyon spektrometresi ile analiz edilerek %1,2 Cu içerdikleri tespit edilmiştir.

Denver tipi flotasyon hücresinde yapılan dört deneyde, farklı tane boyutları (-200+125 ve -125+100 µm) kullanılmıştır. En iyi sonuçlar, 1a ve 1b flotasyon deneylerinde elde edilmiştir. Toplayıcı miktarının artması flotasyonu olumsuz etkilemiş ve en uygun toplayıcı miktarının 100 g/Mg olduğu belirlenmiştir. Henry eğrisi yöntemi ile yapılan analizlerde, farklı Alfa değerleriyle (1.39, 1.29, 1.24, 1.27) tatmin edici bakır geri kazanımları sağlanabileceği gösterilmiştir. Flotasyon işlemlerinde farklı şartlar ve reaktiflerin etkisinin incelenmesi önerilmektedir.

Anahtar Kelimeler: Bakır, flotasyon, Henry eğrisi, kalkopirit

ABSTRACT

MSc THESIS

INVESTIGATION OF ENRICHMENT POSSIBILITIES OF RUDNA (LUBIN, POLAND) COPPER ORE BY FLOTATION

MAMADY CONDE

**Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Mining Engineering**

Advisor: Prof. Dr. Tevfik AĞAÇAYAK

2024, 39 Pages

Jury

**Prof. Dr. Tevfik AĞAÇAYAK
Assoc. Prof. Dr. Fatih DURMAZ
Assist. Prof. Dr. Ali ARAS**

In this thesis, ore samples obtained from KGHM Polska Miedz S.A. in the town of Lubin, Poland, were used. The samples formed through three different lithological processes: sandstone, shale, and dolomite. The ores contain sulfide copper minerals, specifically chalcocite, bornite, chalcopyrite, and covellite. The samples, reduced to a particle size of $-200\ \mu\text{m}$, were analyzed using atomic absorption spectrometry, revealing a copper content of 1.2%.

Four experiments were conducted in a Denver-type flotation cell using different particle sizes ($-200+125$ and $-125+100\ \mu\text{m}$). The best results were obtained in the 1a and 1b flotation experiments. Increasing the amount of the collector negatively impacted flotation, and the optimal collector amount was determined to be 100 g/Mg. Analyses conducted using the Henry curve method showed that satisfactory copper recoveries could be achieved with different Alfa values (1.39, 1.29, 1.24, 1.27). It is recommended to investigate the effects of different conditions and reagents on flotation processes.

Keywords: Copper, flotation, Henry's curve, chalcopyrite.

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans boyunca yetişmem için yardımlarını, zamanını esirgemeyen ve her zaman bana destek olan danışman hocam Prof. Dr. Tefvik AĞAÇAYAK’a ve Doç. Dr. Tomasz NIEDOBA’ya sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Bu çalışmanın tamamlanmasında emeği geçen bölümümüz tüm akademik ve idari personellerine ayrıca teşekkür ederim. Eğitim-Öğretim hayatımda maddi ve manevi olarak destekleyen eşime, annem, babam ve kardeşlerime şükranlarımı sunmak isterim.

Ayrıca bana yüksek lisans öğrencisi olma fırsatını sağlayan Türkiye Cumhuriyeti’ne, Konya Teknik Üniversitesi’ne ve ERASMUS kapsamında gitmiş olduğum Polonya Krakow AGH Üniversitesi’ne de sonsuz teşekkürler.

MAMADY CONDE

KONYA-2024

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. Bakır, Mineralleri ve Özellikleri	3
2.1.1. Bakır alaşımları	3
2.1.2. Dünya’da bakır rezervleri	4
2.1.3. Türkiye’de bakır yatakları	4
2.1.4. Polonya’da bakır yatakları ve rezervleri	5
2.2. Flotasyon	6
2.2.1. Flotasyon hakkında genel bilgiler	6
2.2.2. Tane boyutu	7
2.2.3. Flotasyonda kullanılan reaktifler	8
3. MATERYAL VE METOT	16
3.1. Materyal	16
3.1.1. Cevher numunesi	16
3.1.2. Kullanılan ekipmanlar ve reaktifler	17
3.2. Metot	18
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	21
4.1. Bakır Flotasyonu Deney Sonuçları ve Henry Eğrileri	21
4.1.1. “Flotasyon 1a” deney çalışmaları ve Henry Eğrileri	21
4.1.2. “Flotasyon 2a” deney çalışmaları ve Henry Eğrileri	25
4.1.3. “Flotasyon 1b” deney çalışmaları ve Henry Eğrileri	28
4.1.4. “Flotasyon 2b” deney çalışmaları ve Henry Eğrileri	30
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	34
KAYNAKLAR	36

1. GİRİŞ

Global ölçekte, bakır gibi metallerin talebi artmakta ve madencilik şirketlerini, yataklardaki başlıca oranların azalmasıyla mücadele etmeye zorlamaktadır. Köpük flotasyonu, mineral işleme sektöründe en yaygın kullanılan bir ayırma tekniğidir; çünkü mineral tanecik boyutunun diğer ayırma yöntemlerine uygun olmadığı karmaşık ve düşük kaliteli cevherleri etkili bir şekilde işleyebilme kabiliyetine sahiptir. Bu süreç, farklı minerallerin taneciklerinin fizikokimyasal yüzey özelliklerinden yararlanarak değerli parçacıkları gang mineralinden etkili bir şekilde ayırır.

Flotasyon sürecinde, hidrofobik parçacıklar hava kabarcıklarına yapışarak köpük tabakasına doğru yükselir ve konsantre olarak toplanır. Hidrofilik gang parçacıkları ise pulpta bırakılır ve sonunda kuyruklar olarak uzaklaştırılır. Bu işlemle sülfür, oksit ve fosfat cevherlerinin büyük miktarları zenginleştirilir. Flotasyon sürecinin etkili bir şekilde işlemesi, çeşitli değişkenlere bağlıdır. Mineral tane boyutu, önemli bir parametre olup, flotasyon sürecindeki rolü erken dönemlerde tanınmıştır.

Flotasyon sürecinin optimize edilmesi, çeşitli faktörlerin etkisi altında olduğu için önemlidir. Parçacık boyutu, kabarcık boyutu ve su kimyası, flotasyon verimliliğini etkileyen önemli parametreler arasındadır.

Parçacık boyutu, bir parçacığın flotasyon sürecine yol açan olaylarda önemli bir rol oynamaktadır. Bu nedenle, bir mineralin diğer minerallerden ayrılabilmesi için öğütme gereklidir; bu da kaba taneli minerallerin ince öğütülmesini gerektirir ve bu da enerji tüketimi ve maliyet açısından mineral işleme tesisleri için önemli bir konudur.

Flotasyon sürecinde mevcut olan karmaşık mekanik ve fizikokimyasal koşullar nedeniyle, ince parçacıkların flotasyonda varlığına ilişkin sorunlar daha belirgindir. İnce ve kaba parçacıklar genellikle flotasyon süreçlerinde kurtarılamaz veya düşük verimle kurtarılır. Parçacık boyutu azaldıkça, ince ve kaba parçacıklar için flotasyon hızının azaldığı genel bir kabul görmektedir. Son yıllarda, ince parçacıkların flotasyonu özellikle önemli hale gelmiştir. İnce parçacıklar, madencilik süreçlerindeki mekanizasyon ve otomasyon sonucu oluşmaktadır. Ayrıca, değerli minerallerin ince dağılım gösterdiği durumlar, serbest bırakma ve ayırım için ince öğütme gerektirmektedir.

Bu tez çalışmasında, farklı parçacık boyutunda olan mineral tanelerinin bir flotasyon hücresindeki davranışını ve flotasyon değişkenlerine verdikleri tepkiyi incelemektedir. Parçacık boyutu aralığının flotasyon davranışı, yaygın bir araç olan flotasyon verimliliği karşısında parçacık boyutu eğrisi kullanılarak tahmin edilebilir. Çalışmada, sonuçları yorumlamak için Henry Eğrisi yöntemi kullanılmıştır.



2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Bakır, Mineralleri ve Özellikleri

Bakır, insanoğlu tarafından yaklaşık 7000 yıldır kullanılmaktadır. Bilinen en eski bakır yatakları Kıbrıs adasındadır. Romalılar, bakırı Kıbrıs'tan çıkarmışlar ve adına "aes cyprium" demişlerdir. Bu isim daha sonra kısaltılarak Latince "Cuprum" adını almıştır.

Simgesi Cu, atom sayısı 29, atom ağırlığı 63,54, yoğunluğu 8,91 g/cm³ olan, 1083 °C derecede eriyen, doğada serbest ya da bileşik durumda bulunan, iletkenliği çok iyi olan, kolay işlenebilen, eski çağlardan beri türlü işlerde kullanılan, kırmızı renkli bir elementtir.

Demir ve alüminyumun ardından en çok kullanılan metaller arasında yerini almıştır. Günümüzde bakır, elektrik, sanayi, inşaat, mühimmat, ulaşım ve genel mühendislik alanlarında kullanılmaktadır. Doğada çoğunlukla bileşik halinde bulunmakta olup, nabit (metalik) halde bulunma ihtimali çok düşüktür. Daha çok sülfürlü minerallerine rastlanmakta, maden yataklarının çoğunda kalkopirit minerali bulunmaktadır (Ethem, 1974).

En çok bilinen bakır minerallerinden bazıları ve içerdikleri Cu yüzdeleri aşağıdaki Çizelge 2.1.'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Bakır mineralleri ve Cu içerikleri (%) (Kızılcı, 2009).

Bakır Mineralleri	Kimyasal Formülü	Cu İçeriği (%)
Saf bakır		100,00
Kuprit	Cu ₂ O	88,82
Tenorit	CuO	79,89
Kalkosit	Cu ₂ S	79,85
Kovellit	CuS	64,46
Bornit	Cu ₅ FeS ₄	63,31
Malakit	Cu ₂ (CO ₃)(OH) ₂	57,48
Azurit	Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂	55,31
Enarjit	Cu ₃ AsS ₄	48,41
Tennantit	(Cu,Fe) ₁₂ As ₄ S ₁₃	47,51
Tetrahedrit	(Cu,Fe) ₁₂ Sb ₄ S ₁₃	34,80
Kalkopirit	CuFeS ₂	34,63

2.1.1. Bakır Alaşımları

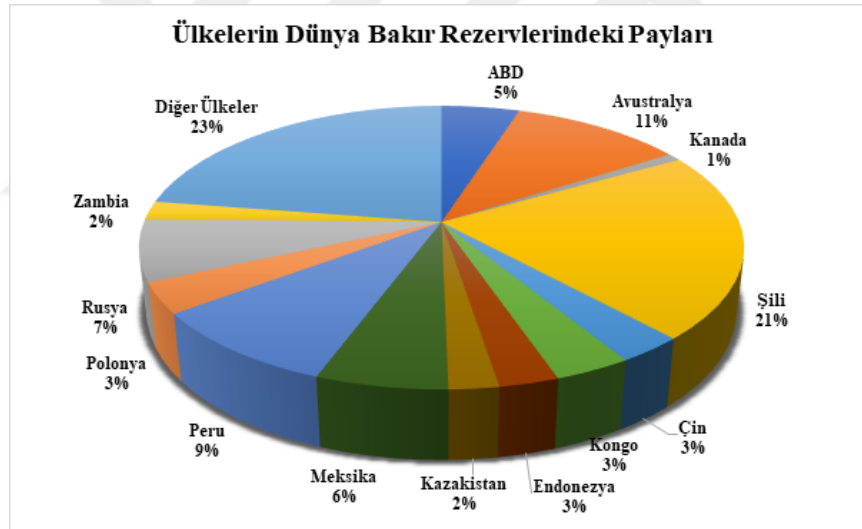
Bakırın mukavemetini artırmak istendiğinde krom, silisyum, alüminyum, kalay, fosfor, mangan, nikel, çinko, berilyum, demir, zirkonyum, kobalt gibi elementler eklenirken, korozyon

direncini artırmak istendiğinde nikel, alüminyum, kalay, mangan, arsenik, demir, silisyum gibi elementler tercih edilir. Aşınma davranışını iyileştirmek için alüminyum, kalay, berilyum, silisyum, gümüş, kobalt, kadmiyum gibi elementler kullanılabilirken, işlenebilirliği artırmak için tellür, kükürt, kurşun, çinko gibi çeşitli element eklemeleri yapılabilir (Koçak, 2006).

Bakır içerisine çinko ilavesi yapılarak oluşturulan alaşımlara “Pirinç Alaşımı” adı verilmektedir. Bakırın % 60 oranında olduğu ve diğer temel elementlerin ilavesiyle yapılan bakır alaşımlarına ise “Bronz Alaşımı” adı verilmektedir. Temel alaşım elementine göre “Berilyum Bronzu”, “Alüminyum Bronzu”, “Fosfor Bronzu” gibi isimler de alır (Ulu, 2019).

2.1.2. Dünya’da bakır rezervleri

2022 yılı itibarıyla küresel ölçekte toplam bakır rezervi 890 milyon ton olarak ön görülmekte olup Şili %21 pay ile bakır rezervleri dağılımında en büyük orana sahip ülke konumunda, Avustralya %11 ve Peru %9'luk payları ile Şili’yi takip etmektedir.



Şekil 2.1. Dünya’da Bakır Rezervleri, 2022 (Kaynak: T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı , <https://enerji.gov.tr/bilgimerkezi-tabii-kaynaklar-bakir>, 02/05/2024)

2.1.3. Türkiye’de bakır yatakları

Türkiye bakır yatakları çoğunlukla magmatik olup, sedimanter ve sekonder oluşumlar önemsenmeyecek kadar az ve küçük zuhurlardan ibarettirler. Bunlar, Murgul civarındaki Çakmakkaya ve Damar açık işletmeleri, Küre Kastamonu'daki Bakibaba yeraltı işletmesi, Küre

Kastamonu'daki daha çok bakırlı pirit ve kısmen de bakır cevheri ihtiva eden Aşıköy açık işletmesi, Giresun'un Espiye ilçesi sınırları içindeki Lahanos ve Kızılkaya yataklarıdır. Bunlardan, Lahanos yeraltı işletmesi olarak, Kızılkaya da açık ocak olarak işletilmek üzere Karadeniz Bakır İşletmeleri A.Ş. tarafından proje ve metallurjik testler ile ilgili çalışmalara girişilmiş bulunmaktadır. Rize'nin Çayeli ilçesindeki «Çayeli Zuhurları» olarak bilinen Madenköy I ve Madenköy II yatakları, Ergani'deki kısmen tükenmiş veya tükenmek üzere bulunan yataklar ve Anayatak isimli yatak. Türkiye'nin görünür bakır rezervi (Cu olarak) 1.697.204 tondur (M.T.A, 2023). Şekil 2.2'de Türkiye'deki bakır yataklarının yerlerini gösteren harita verilmiştir.



Şekil 2.2. Türkiye'deki bakır rezervi (M.T.A, 2023).

2.1.4. Polonya'da bakır yatakları ve rezervleri

Polonya'daki en önemli bakır yatağı tipi, tortul kökenli tabakalı bakır yataklarıdır ve bakır rezervlerinin çoğunu oluşturur. Özellikle Kupferschiefer yatağı önemlidir. Almanya ve Polonya'daki Kupferschiefer metalojenik kuşağı, dünyanın üç "süper dev" tortul kökenli bakır yatağından biridir ve içerdiği >60 milyon ton bakır ile en büyük %1'lik yataklardan biridir. Bu yatağın karakteristik özelliği, mineralizasyon tabakalarının tabakalı katmanlara çapraz bir şekilde kesilmesidir (Piestrzynski, 1996; KGHM, 2024). Polonya bakır cevherlerinin litolojik türlerinin mineralojik bileşimi Çizelge 2.2.'de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Polonya bakır cevherlerinin litolojik türlerinin mineralojik bileşimi (Piestrzynski, 1996).

Litolojik fraksiyon	Litoloji türlerinde seçilmiş metallerin içeriği		Bakır içeren baskın mineraller
Dolomit	Cu [%]	1,69	Kalkozin dijenit, bornit, kovelin ve kalkopirit ile kombinasyon halinde
	Ag [g/t]	54	
Şeyl	Cu [%]	6,02	Kalkozin-bornit ve bornit-kalkopirit mineralleri
	Ag [g/t]	188	
Kumtaşı	Cu [%]	1,29	Bornit-kalkopirit ve kalkozin-bornit mineralleri
	Ag [g/t]	30	

2.2. Flotasyon

2.2.1. Flotasyon hakkında genel bilgiler

Flotasyon, minerallerin fiziko kimyasal özelliklerinden faydalanarak bazı minerallerin su üstünde yüzdürülüp bazılarının ise bastırılması ile yapılan zenginleştirme işlemine flotasyon adı verilir. Bu yöntemde, tanelerin farklı yüzey özelliklerinden ve pülp içerisinde oluşturulan hava kabarcıklarından faydalanılır. Üç fazdan (katı, sıvı, gaz) oluşan bu sistem, farklı yüzey özelliklerini kullanarak değerli minerali, ekonomik değere sahip olmayan minerallerden ayırmayı hedefler. Sıklıkla, farklı hidrofobisiteye sahip tanelerin ayrılması için tercih edilir. Mineral, farklı derecelerde hidrofobik olabilir ve hidrofobisite temas açısı ile ölçülür. (Rahman, 2012; Maldonado, 2012; Masdarian, 2020; Azizi, 2015; Hassanzadeh, 2019). Hidrofobisiteyi çoklu-faz sistemlerinin özellikleri ile ilişkilendiren birçok teori bulunmaktadır. Bu teoriler arasında en önemlisi, 1805 yılında geliştirilen Young formülüdür (Adamson, 1967). Bu formül, katı (s), gaz (g) ve sıvı (c) arasındaki arayüzey enerjileri (γ) ile temas açısını ilişkilendirmektedir.

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sc} + \gamma_{cg} \cos \theta \quad (2.1)$$

Burada:

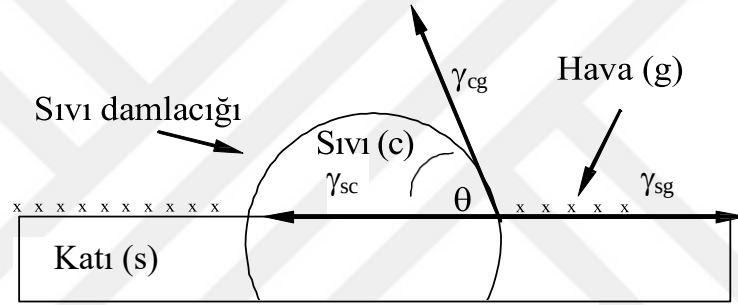
θ – denge temas açısı,

γ_{sg} , γ_{sc} , γ_{cg} – sırasıyla katı-gaz, katı sıvı ve sıvı-gaz faz sınırları için arayüzey gerilimi.

Young denkleminin grafiksel ifadesi Şekil 2.3'te sunulmaktadır.

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sc} + \gamma_{cg} \cos \theta \quad (2.2)$$

$$\gamma_s - \pi = \gamma_{sc} + \gamma_{cg} \cos \theta \quad (2.3)$$



Şekil 2.3. Young eşitliğinin grafiksel gösterimi.

Flotasyon sisteminde, kontrol edilmesi gereken birçok değişken vardır. Bu değişkenler; kimyasal, ekipman ve operasyon parametreleridir. Bu parametreler detaylandırılmıştır.

2.2.2. Tane boyutu

Sülfürlü minerallerin kendi içinde küçük boyutta, gang mineralleri ile beraber çok büyük boyutlarda serbestleşmeleri halinde, ilk olarak kaba flotasyonla, gang minerallerinin uzaklaştırma işlemi gerçekleştirilir ve kazanılan kaba konsantre öğütme işlemi ile daha küçük boyutlara getirilip sülfür mineralleri selektif flotasyon ile birbirinden ayrılmış olur. Sülfürlü mineraller ile yankayaç arasında iri boyutta serbestleşme halinde, toplu flotasyon, seçimli flotasyona nazaran avantaj sağlamaktadır (Atak, 2017; Koyutürk, 2019). Besleme tane boyutu dağılımı, flotasyon sürecindeki verimlilik üzerinde kritik bir etkiye sahiptir.

Geleneksel flotasyon yöntemlerinde, besleme tanelerinin belirli bir boyut aralığında olması gereklidir, bu da kurtarma oranı ve ürün kalitesi ile doğrudan ilişkilidir.

Flotasyonunda, farklı yüzey özelliklerine sahip tanelerin ayrılmasında sıkça kullanılan bir endüstriyel süreçtir, özellikle mineral endüstrisinde cevherden mineralleri konsantre etmek için yaygın olarak kullanılır.

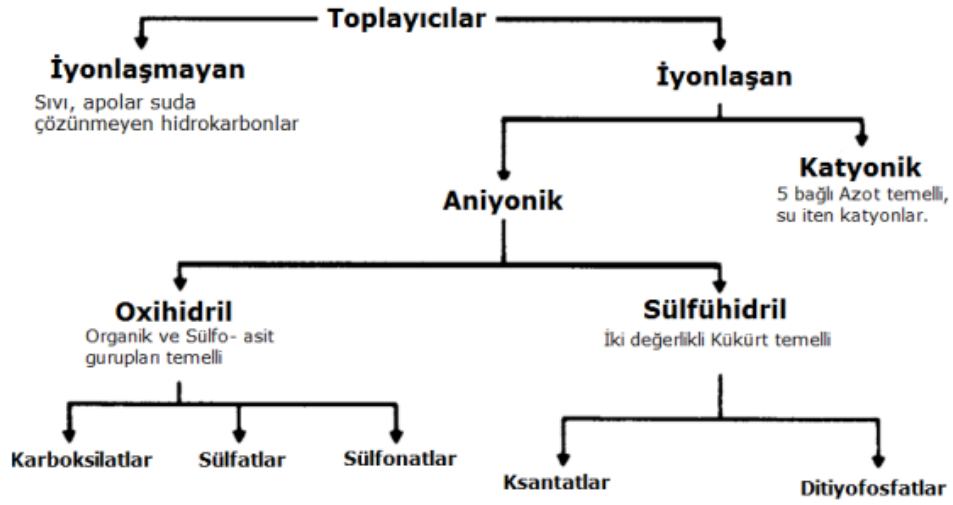
Tane boyut analizi, onaylanmış test standartlarına dayanan prosedürlerle gerçekleştirilmeli ve laboratuvar analitik elekler aracılığıyla taneli malzemelerin bir örneğinin eleme işleminden oluşmalıdır.

2.2.3. Flotasyonda kullanılan reaktifler

Flotasyon yönteminde kullanılan reaktiflerin sınıflandırılması aşağıdaki gibi olabilmekte: Toplayıcılar, köpürtücüler ve düzenleyiciler (pH düzenleyicileri, bastırıcılar, aktifleştiriciler, dağıtıcılar)

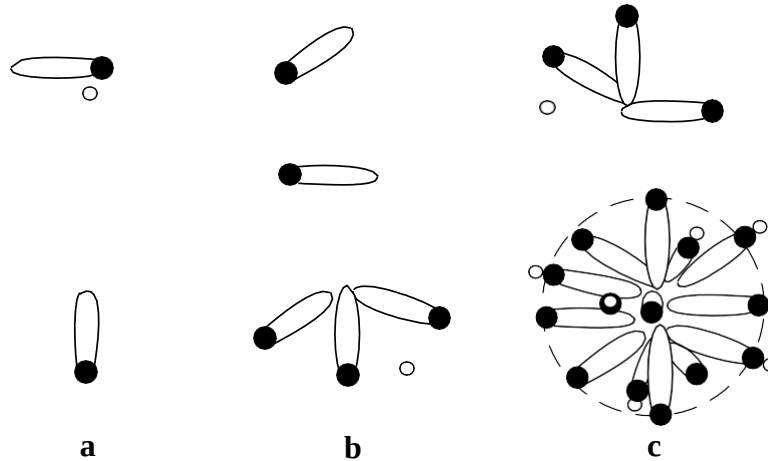
A) Toplayıcılar

Yüzey hidrofobisitesini artırmak ve temas açısını öncelikle işlenmiş malzemenin yüzey enerjisini azaltarak artırmaktadır. Bu gerçek, Smolders (1961) tarafından deneysel olarak ve de Bruyn, Overbeek ve Schumann tarafından 1954 yılında teorik olarak kanıtlanmıştır (De Bruyn ve Agar, 1962). Hidrofobisite, toplayıcı maddenin konsantrasyonu ile düzenlendiğinde, katı-gaz, katı-su ve su-gaz arayüzeylerinin enerjileri azalır. Bununla birlikte, en önemlisi katı-gaz arayüzeyinin enerji düşüşüdür (Şekil 2.3). Young denklemine göre, bu hidrofobisitenin artmasına ve flotasyonun iyileşmesine yol açar. Sülfürlü bakır minerallerin flotasyonla zenginleştirilmesinde genellikle, anyonik toplayıcılar (ksantatlar, dithiyo fosfatlar ve merkaptanlar) ve köpürtücü olarak ise çamyağı, kresilik asit, poliglikoller ve alkoller kullanılmaktadır. Daha sonra, tükürlerde, konsantre ve atık için katı sıvı ayırımı yapılmaktadır. (Wills, 2013; Bulatovic, 2007 ; Spelt ve ark, 1976) Şekil 2.4’de toplayıcıların genel sınıflandırılması verilmiştir.



Şekil 2.4. Toplayıcıların genel sınıflandırılması (Bulut ve ark, 2012) .

İyonik ve belirli noniyonik toplayıcı maddelerin belirgin bir yapısal özellikleri vardır. Bunlar, parçacık yüzeyinde adsorbe olan hidrofilik bir kısım ve suda kalan hidrofobik bir kısımdan oluşur. Suda çözünmüş büyük hidrofobik kısma sahip toplayıcı maddeler, konsantrasyona bağlı olarak ön-misel, misel, büyük miseller ve diğer yapılar oluşturabilirler (Şekil 2.5). Miseller, belirli bir yüzey aktif madde konsantrasyonunda oluşur ve kritik misel konsantrasyonu veya kısaltılmış haliyle CMC olarak adlandırılır (Dutkiewicz, 1998; Drzymala, 1990).



Şekil 2.5. Toplayıcı iyonlar sulu çözeltide serbest iyonlar (a), premisel türler (b) küresel miseller (c) halinde mevcut olabilir. Yapılar, sulu çözeltide toplayıcı konsantrasyonunun artmasıyla ortaya çıkar. “o” sembolü, toplayıcı iyon pozitif olarak yüklenen iyonu belirtir.

Oksidril toplayıcılar: Anyonik toplayıcıların en geniş grubunu oluşturmalarına rağmen, uygulamada sınırlı çeşitlilikte kullanılmaktadır. Bu durumun temel nedeni, bu alanda yeterince araştırma yapılmamış olmasına rağmen, son zamanlarda yapılan çalışmaların artması ve yeni türlerin geliştirilmesidir. Oleik asit ve sodyum oleatlar gibi oksidril toplayıcılar arasında en çok çalışılan türler bulunmaktadır. Oleik asit toplayıcıları en yaygın olarak kullanılanlardır, bu durum diğer türlerin daha verimli olmalarından ziyade, üzerlerinde yapılan araştırmaların daha yoğun olmasından kaynaklanmaktadır. Sülfidril toplayıcılarla karşılaştırıldığında, oksidril toplayıcıların seçiciliği daha düşüktür ve flotasyon performansları pülp hazırlama yöntemi, pH değeri ve kullanılan düzenleyicilere bağlı olarak değişmektedir. Ancak, son zamanlarda uygun pülp kimyası kullanılarak oksidril toplayıcıların da sülfidril toplayıcılara benzer seçicilik özelliklerine sahip olabileceği gözlemlenmiştir. Oksidril toplayıcılar genellikle oksidik mineraller (silikatlar), karbonat mineralleri ve sülfid içeren minerallerin flotasyonunda kullanılmaktadırlar. Oksidril toplayıcılar dokuz gruba ayrılmaktadır: karboksilatlar, alkil sülfatlar, sülfonatlar, hidroksamatlar, sülfosüksinatlar, sülfosüksimatlar, fosfonik asitler ve fosfonik asit esterleri (Bulatovic, 2007 ; Cornell ve ark, 1980).

Sülfidril Toplayıcılar: Organik radikallerin bileşiminden oluşan -SH gruplarını içeren bileşiklerdir. Bu bileşikler, bir hidrokarbon zinciri ile birleştiğinde tiyol olarak adlandırılır. Ayrıca, sülfidril grupları, hidrokarbon zincirinin bir parçası olmayan bir karbon atomuyla birleştiğinde ve bu "anahtar" karbon, hidrokarbon zincirine oksijen veya sülfür ile bağlanırsa, tiyokarbonik asit elde edilir. Eğer bu bağlantı anahtar karbon atomu ve bir nitrojen atom zinciri arasında gerçekleşirse, tiyokarbamik asit (bir nitrojen) veya tiyoüre (iki nitrojen) olarak adlandırılır (Bulatovic, 2007). Anahtar atom fosfor ise, bu durumda elde edilen bileşiğe tiyoposforik asit denir.

Ksantatlar: 1925 yılında keşfedilmiş ve o zamandan beri özellikle işletimi kolay ve seçiciliğin sorun olmadığı cevherlerde yaygın olarak kullanılmıştır. Genellikle pelet veya toz formunda bulunurlar ve suda kolayca çözünürler. Ayrıca, istenilen güce sahip şekilde üretilerek uygun dozaj sağlanabilir. Ksantat solüsyonları sıvı halde iken uzun süreli stabilizeye sahip değildir, bu nedenle üretim yerine yakın tesislerde kullanılmak üzere sıvı olarak tedarik edilirler. Ksantatlar genellikle C2 ve C5 karbon zincirlerinden oluşur. Zincir uzunluğu arttıkça toplayıcılık özelliği artar ancak seçicilik azalır. Ayrıca, ksantatlar genellikle düşük pH değerlerinde stabil değildirler, bu nedenle asidik flotasyon tesisleri için uygun değildirler. Ksantat tüketimi cevherin özelliğine bağlı olarak 20-200 g/t miktarlarında

değişir. Altere olmamış ve atıkla çevresi kaplanmamış cevherlerin flotasyonunda, düşük alkol içeren etil ksantat gibi çeşitleri kullanılabilir. Tersine koşullarda, yüksek fiyatlı yüksek alkol içeren çeşitler kullanılır. Na bazlı ksantatlar, K bazlı ksantatlara göre daha güçlü ve dolayısıyla daha yüksek fiyatlıdır. Cevher özelliği ve flotasyon işlemine bağlı olarak tek bir ksantat türü kullanılabileceği gibi, ksantat karışımları da kullanılabilir (Cyttec, 2002 ; Parfitt ve ark, 1977).

Ditiyofosfatlar: Alkil ve aril ditiyofosforik asitler ve alkali tuzları genellikle sülfür toplayıcıları olarak kullanılır. Organik fosfor bileşiklerinin çoğu flotasyon reaktifi olarak kullanılmaz. Organik fosfor bileşikleri, hidrokarbon zincirine doğrudan bağlı fosfor atomları ve başka bir atom (örneğin oksijen) ile hidrojen zincirine bağlı fosfor atomları olmak üzere iki sınıfa ayrılır. Alkil ve ditiyofosfatlar, yağ asitleri ve aminlerin aksine, alkil sülfürik asit ve ksantik asitlere paraleldir. Ditiyofosforik asitler, ağır metal iyonları ile reaksiyona girer ve hidrofobik çözünmeyen çökeltiler oluşturur. Ksantatlar gibi, ditiyofosfatlar da tek başlarına veya ksantatın yanı sıra ikinci bir toplayıcı olarak kullanılabilir (Bulatovic, 2007).

Monotiyofosfatlar: Ditiyofosfatlar ile monotiyofosfatlar arasındaki fark, ditiyofosfatlarda fosfor atomuna bağlı olan S atomunun yerine, monotiyofosfatlarda O atomunun bağlanmasıdır. Yapılan araştırmalar, monotiyofosfatların aynı koşullarda ve pH değerinde ditiyofosfatlara göre daha kararlı, daha güçlü asit ve daha güçlü toplayıcı olduğunu ortaya koymuştur. Monotiyofosfatlar, 1989 yılında tanınmış olup günümüzde bakır ve altın cevherlerinin flotasyonunda yaygın olarak kullanılmaktadır.

Hidroksamatlar: Bağlayıcı toplayıcılar grubuna ait olmalarına rağmen oksidril toplayıcıları olarak sınıflandırılır. Bu, hidroksamatların kesit alanlarının yağ asidi iyonlarına eşit olmasından kaynaklanır. Hidroksamatlar aynı zamanda yağ asidi gibi davranır. Hidroksamat türü toplayıcılar, alkil hidroksamik asitlerin senteziyle elde edilir. Hidroksamatların flotasyon toplayıcısı olarak kullanımıyla ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Örneğin, malasit, basnaezit, titanat ve piroklor flotasyon toplayıcıları olarak kullanılmıştır. Ticari uygulama olarak, yalnızca Rus hidroksamat IM50 ve benzer bileşiğe sahip bazı Çin ürünleri kullanılmaktadır. Çeşitli hidroksamat türleri incelendiğinde, C9 zincir uzunluğuna sahip olanların flotasyon performansını düşürdüğü, C7-C9 arası zincir uzunluğuna sahip olanların ise en iyi flotasyon performansına sahip olduğu görülmüştür (Bulatovic, 2007).

Merkaptanlar: Tiyol grubunun en basit toplayıcılarıdır ve alkollerden (ROH) sülfürün bağlanması ile RSH şeklinde oluşurlar. Genellikle farklı yöntemlerle üretilirler. Parafin hidrokarbonlarından oluşurlar ve suda az miktarda çözünürler. Merkaptanların önemli bir özelliği, suda çözünmeyen metalik bileşikler oluşturabilme yetenekleridir. Ayrıca, disülfürlere kolayca oksitlenebilirler. Bazı merkaptan türleri, molibden, altın içeren sülfürlü cevherler ve enarjit flotasyonunda kullanılır (Bulatovic, 2007).

Tiyonokarbamatlar: N-alkil-O-alkil tiyonokarbamatlar, çinko mineralleri ve bakır cevherlerinde uzun süredir kullanılmakta olup son zamanlarda bu toplayıcılarla ilgili birçok çalışma yapılmış ve geliştirilmiştir. Bu toplayıcılarla yapılan çalışmalar, bakır minerallerinin flotasyonunda istenmeyen gang minerallere karşı yüksek seçicilik gösterdiklerini ortaya koymuştur. Son zamanlarda yapılan bir başka çalışma, bu toplayıcıların köpük karakterizasyonuna katkı sağladığını ve toplayıcıların zincir uzunluğu konusunda önemli bir rol oynadığını göstermiştir (Bulut, 2012).

Ditiyofosfinatlar: Sülfürlü cevher flotasyonunda yeni kullanılmaya başlanan toplayıcılar arasındadır. Ditiyofosfatlar ile ditiyofosfinatlar arasındaki fark, fosfor atomunun hidrokarbon grubuna doğrudan bağlanmasıdır. Örnek olarak, Cytec firmasının ürettiği Aero 3418A gibi ditiyofosfinatlara verilebilir. Ditiyofosfinatlar, yüksek sıcaklıkta fosfinin hidrolizi ile elde edilirler (Bulatovic, 2007).

B) Köpürtücü

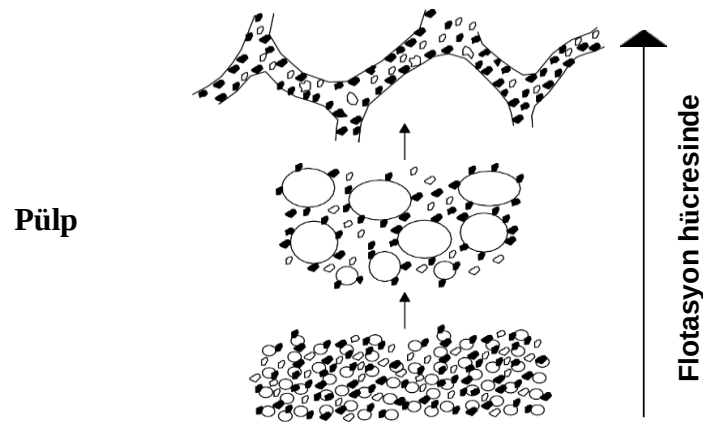
Flotasyonda stabil köpük elde etmek ve bunun devamlılığını sağlamak flotasyon performansını etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Yani, köpürtücülerin temel rolü gazı dağıtmak, stabil bir köpük oluşturmak ve flotasyon sürecini hızlandırmaktır. Bu görevler, köpürtülerin öncelikle su-gaz arayüzeyinde adsorbe olması sayesinde gerçekleştirilebilir. Adsorpsiyon genellikle yüzey geriliminde bir azalmayla birlikte gerçekleşir. Köpürtün çözeltiye eklenmesi, hava kabarcıklarının boyutunu azaltır. Kabarcık boyutundaki azalma, çözeltinin yüzey geriliminin azalmasıyla ilişkilidir (Klimpel, 1988).

Flotasyon hücrelerinde çok sayıda kabarcık oluşturulduğunda, kabarcık boyutu ile yüzey gerilimi arasındaki ilişki daha az açıktır, çünkü kabarcıkların boyutu, suya göre yüzey geriliminin azalmasının önemli olmadığı çok düşük konsantrasyonlarda sabit bir boyuta ulaşır. Metil izobutil karbinol'ün (4-metil-2-pentanol veya MIBC) su çözeltisinin yüzey gerilimini yaklaşık 200 mmol/dm³ (CMC) seviyesine kadar düşürdüğünü, bu sırada

kabarcıkların boyutunun 0.1 mmol/dm^3 veya 10 ppm (Laskowski, 2004) stabil hale geldiği kritik birleşme konsantrasyonu veya CMC seviyesine ulaştığını göstermektedir.

Laskowski'ye (1998) göre, dallı moleküle sahip reaktifler, gaz-su arayüzünde daha az sıkı film oluşturdıkları için daha iyi köpürtücüdür. Suda dağılmış hava kabarcıkları sıvı yüzeyine doğru yükselir veya patlar ya da köpük şeklinde yüzeyde kalır. Ve bu, flotasyondaki köpürtün başka bir rolüdür stabil köpük oluşturmak. Stabil bir köpüğün varlığı, yüzen malzemenin su yüzeyinde kalmasını sağlamak için gereklidir. Bu, yüzen parçacıkları çıkarmak için yeterli zaman sağlar. Ancak köpük çok stabil olmamalıdır. Stabil bir köpük, işlemleriyle ilgili sorunlar yaratır (Ross ve ark, 1991). İnce bir su filmi kabarcıkların etrafında oluşturulduğunda köpük var olur ve kabarcıklar arasındaki boşluktan suyun hızlı bir şekilde sızmasını önleyen bir yapıya sahiptir. Bu fenomen, kabarcıkların birleşmesini engelleyen yani koalesans olan bir yapıya neden olur. Köpürtücü, kabarcık yüzeyine kendilerini adsorbe ederek "kaba" katmanlar oluştururlar. Bu, saf sıvıların köpük oluşturmadığını doğrular, çünkü su ince katmanlardan kolayca sızar ve dolayısıyla kabarcık birleşmesi hızla ilerler.

Köpüğün yapısı, flotasyon hücresindeki yere ve karıştırma derecesine bağlıdır (Şekil 2.6). Kabarcıkların yavaş drenaj sonucu kırılması nedeniyle köpük tabakası yıkıma uğrar, yeni kabarcıklar sürekli olarak hücrenin altından taşınır. Köpüğün üst kısmı genellikle altıgen şekildedir. Köpüğün orta kısmında kabarcıklar yuvarlaktır ve köpüğün alt kısmında kabarcıklar suyun içinde asılı durur (Waksmundzki ve ark, 1972). Köpükte bulunan hidrofobik taneler kabarcıklara yapışır. Kabarcıklar arasındaki boşluklarda, suyun içinde hidrofilik taneler bulunur ve bunların miktarı genellikle köpükteki su miktarıyla doğru orantılıdır (Ross, 1991; Waksmundzki ve ark., 1972). Köpük boşluklarındaki gang tanelerinin içeriğindeki azalma, köpüğün hidrasyonu ile, yani frother miktarı ve türü, su püskürtme gibi uygun prosedürlerle düzenlenebilir. Köpük ve flotasyon arasındaki ilişki basit değildir, çünkü her iki süreç de flotasyon için kullanılan toplayıcının türü ve frother ile toplayıcı arasındaki etkileşim tarafından etkilenir. Köpükler, stabilitesi ve frother'lar ile toplayıcılar arasındaki etkileşimler de dahil olmak üzere birçok sorunu çözüme kavuşturulmamıştır. Flotasyondaki köpük hakkında daha fazla detay "Frothing in Flotation II" (Laskowski ve Woodburn, 1998; Barbican, 2006) içinde bulunabilir.



Şekil 2.6. Flotasyon hücresindeki konumuna göre köpürme ve yapısının değişmesi (Ölçeksiz).

Köpürtün bir diğer önemli rolü, flotasyon sürecini hızlandırmaktır. Bu hızlandırma, bir kabarcığın bir parçacığa yapışması ve kabarcık ile parçacık arasındaki su filmiyle çıkarması gereken zaman olan indüksiyon süresini azaltarak gerçekleşir. İyi köpürtücünün indüksiyon süresini azaltma etkisi, toplayıcı molekülünün adsorbe olduğu parçacık üzerinde kabarcık ve parçacık arasındaki çarpışma anında hızlı bir şekilde köpüğün arayüzde değişiklik göstermelerinden kaynaklanır. Bu değişikliği gerçekleştirebilmek için köpürtücü molekülü, arayüzde bir gaz filmi gibi davranmalıdır, yani dengede olmalı ve flotasyon sürecinin her aşamasında arayüzde eşit şekilde yayılmalıdır. Kısacası kabarcık ve parçacık arasındaki çarpışmadan başlayarak parçacık-kabarcık agregatının oluşumuna kadar bu süreç olumlu yönde devam etmelidir (Laskowski, 1998; McFadzean, 2012). Çizelge 2.3’de flotasyon köpürtücüleri detaylı olarak verilmiştir.

Cizgel 2.3. Flotasyon köpürtücüleri (Laskowski 1998’den sonra modifiye edilmiş hali)

Grup	Köpürtücüler
1. Alifatik Alkoller	
a) Doğrusal	amilden dekanole
b) Dallanmış	izo-amil
c) Gruba ek ilave	2-etil heksanol, metil izobütil karbinol (MIBC)
	diaseton
2. Halkalı Alkoller	
a) Doğrusal	sikloheksanol
b) Dallanmış	Çam yağı- Okalptus yağı
3. Aromatik	Krezoller, ksilenoller
4. Alkoksı-hidrokarbonlar	1,1,3-trietiloksibütan
	$R(X)_nOH$
5. Poliglikoller ve hidrokarbon eterler	poliglikol $R=H$ yada C_nH_{2n+1} yada hidrokarbon
	$X=EO$ (etilen oksit), PO (propilen oksit) BO (bütilen oksit)

C) Düzenleyiciler

Flotasyonda kullanılan reaktiflerden düzenleyiciler pH düzenleyiciler, aktifleştirciler ve bastırıcılar olmak üzere üç ana sınıfa ayrılırlar

pH Düzenleyiciler: Minerallerin yüzdürülmesinde pH değerinin önemi büyüktür. Bazı mineraller bazik, bazıları ise asidik ortamda yüzebilmektedirler. pH değerini düşürmek için sülfürik asit, yükseltmek için ise sodyum hidroksit veya kalsiyum hidroksit gibi kimyasallar flotasyon ortamına ilave edilir. Bu kimyasallara pH düzenleyiciler denir (Chander ve ark., 1975, 1988; Wark ve ark., 1934).

Aktifleştiriciler: Kolektörlerin varlığında flotasyonu başlatır veya geliştirir. Bir reaktifin bir aktifleyici etkisinin olup olmadığı sorusu, sadece reaktif özelliklerine değil, aynı zamanda kolektörle etkileşimine de bağlı olduğu bilinmektedir. Aktifleştiricinin başka bir kolektörün varlığında bir bastırıcı olarak işlev görmesi göz önünde bulundurulması gereken önemli bir olaydır. Ayrıca reaktif konsantrasyonuna da olumlu veya olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Çoğu zaman, hidrolize olan çoklu değerli metal iyonlarının katyonları aktifleyici olarak kullanılabilir. Bunlar arasında Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} ve diğer iyonlar bulunmaktadır. Bazı anyonlar da özellikle florür ve sülfür iyonlarının aktifleyici olarak kullanılması mümkündür. Seçilmiş flotasyon sistemlerinde uygulanan karmaşık yapıya sahip özellikle kömür flotasyonunda kullanılan promotor adı verilen diğer aktivatörler de bulunmaktadır (Sablik, 1998; Fuerstenau, 1988).

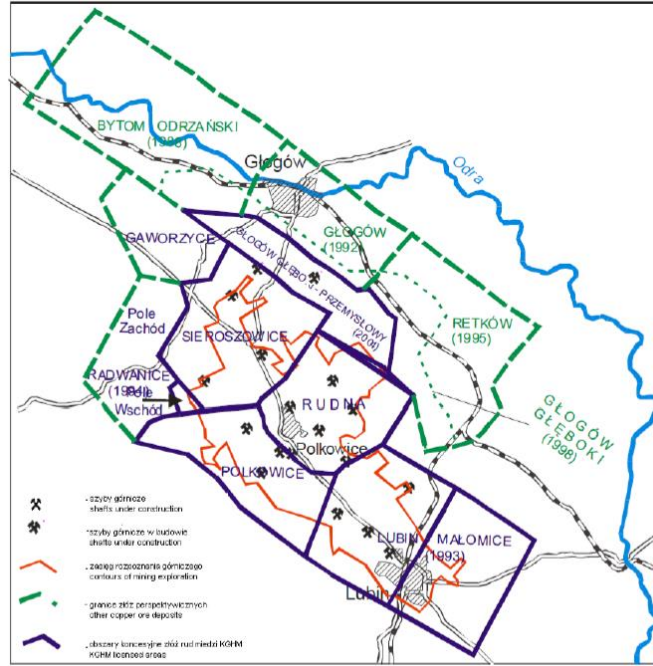
Bastırıcılar veya dağıtıcılar: Flotasyon seçiciliğini artırmak amacıyla kullanılır. Bu seçicilik, değerli mineralin değişmeden yüzmesine izin verilirken, flotasyon süspansiyonundaki bir veya daha fazla bileşenin bastırılmasıyla sağlanır. Zaman zaman seçicilik, yararlı bir bileşenin bastırılması yerine, kaynak kayaların flotasyonuna izin verilerek ters bir süreçle elde edilebilir. Bastırıcılar organik, inorganik, asit, tuz, baz, redoks ve kompleksleştirici reaktifler gibi çeşitli kimyasal yapıda olabilirler (Bulut ve ark., 2012).

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Cevher numunesi

Deneylerde kullanılan cevher numunesi Polonya’da bulunan Lubin kasabasının sınırları içerisinde Rudna bölgesindeki KGHM Polska Miedz S.A şirketinden temin edilmiştir. Kullandığımız bakır minerali numuneleri, 1500 metreye kadar monoklin şekilde daldığı kayadan gelmektedir. Bu bölgede, kumtaşı, şeyl ve dolomit olmak üzere üç farklı litolojik süreçte oluşmaktadır; en yaygın bakır sülfür mineralleri kalkosit, bornit, kalkopirit ve kovellit olduğu bilinmektedir. Polonya’nın Lubin kasabası merkezli bakır yataklarının haritası Şekil 3.1’de görülmektedir.



Şekil 3.1. Polonya’nın Lubin kasabası merkezli bakır yataklarının haritası (KGHM, 2012).

Tesisten alınan yaklaşık 150 kg cevher numunesi Krakow'daki AGH Üniversitesi laboratuvarına getirilmiştir. Yaklaşık 50 kg numune homojen bir şekilde konileme-dörtleme yöntemi ile azaltılarak, boyut küçültme işlemlerine tabi tutulmuştur. Sırasıyla, kırma ve öğütme işlemlerinden sonra 200 µm tane boyutunun altına indirilmiştir. İnce boyutta deneyler için hazırlanan numune farklı fraksiyonlarda elenerek Cu tenörleri belirlenmiştir (Çizelge 3.1). Numunenin Cu tenörünü belirlemek için yaklaşık 0,2 g numune kral suyunda (3 birim HCl+1 birim HNO₃) çözündürülmüştür. 100 ml hacmindeki balon jojeye alınan çözünmüş numune saf su ile seyreltildikten sonra atomik absorpsiyon spektrometresi

(Varian model SperctAA 220, Mulgrave, Victoria, Australia) kullanılarak analizler gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.1. Farklı tane fraksiyonlarındaki ortalama bakır içeriği.

Tane boyutu (μm)	Cu tenörü (%)
-200 +125	1,32
-125 +100	1,29
-100 +71	1,22
-71 +40	1,10
-40 +20	1,19
-20	0,85

3.1.2. Kullanılan ekipmanlar ve reaktifler

Denver flotasyon makinesinde (Şekil 3.2) iki farklı tane sınıfı (-200 +125, -125 +100 μm) için deneyler gerçekleştirilmiştir. Flotasyon testleri sırasında, toplayıcı olarak HOSTAFLOT köpürtücü olarak ise NASFROTH kullanılmıştır. Faktör çalışmalarının planını düzenlerken, incelenen sürecin değişen faktör değerlerine yanıtını dikkate alınmıştır (sürecin seyrini belirleyen kontrol değişkenleri). Her deney düzeyi için, deneyin doğruluğunu doğrulamak için sürecin tekrarlanması gerçekleştirilmiştir. Laboratuvar deneylerinin sonuçları, istatistiksel bir parametre olan standart sapma kullanılarak değerlendirilmiştir. Flotasyon testleri için 30 dakika süre belirlenmiştir. Konsantreler, 1, 2, 4, 6, 9, 12, 17, 22, 30 dakika sürelerinde seçici olarak alınmıştır. Bu, kinetik analiz ve zamanın zenginleştirmeye etkisini incelemeye olanak sağlamıştır. Denver flotasyon makinesinde flotasyon pülpünün konsantrasyonu sabit olarak 200 g/dm³ olarak tutulmuştur.



Şekil 3.2. Denver flotasyon makinesi.

Bu tez çalışmasında kullanılan reaktifler ve flotasyon şartları Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Bakır cevheri flotasyonunda çalışılan parametrelerin özellikleri.

Makine	Cevher Türü	Tane boyutu (μm)	Toplayıcı türü/miktarı	Köpürtücü türü/miktarı	Flotasyon süresi (dk)
Denver Tipi Flotasyon Makinesi	Dolomit	-200 +125 -125 +100	HOSTAFLOT/ 100, 150 g/Mg	NASFROTH/ 50 g/Mg	1, 2, 4, 6, 9, 12, 17, 22, 30

3.2. Metot

Krakow'daki AGH Üniversitesi'nde bulunan laboratuvarında hazırlanmış olan 200 +125, -125 +100 μm tane boyutundaki cevher numuneleri flotasyon testleri için kullanılmıştır. Numuneler vakumlu kaplarda saklanarak oksitlenmesi önlenmiştir.

Pülp konsantrasyonu 200 g/dm³ olarak belirlenmiş olup, testler sırasında flotasyon toplayıcı olarak Hostafлот (100 ve 150 g/Mg) köpürtücü olarak ise Nasfroth (50 g/Mg) kullanılmıştır. Flotasyon hücresinde numune 3 dakika karıştırılmış olup ardından sonraki 7 dakika boyunca yüzdürme reaktifleri ilave edilmiştir. Köpük alma süresi ise 1, 2, 4, 6, 9, 12, 17, 22, 30 dakika olarak gerçekleştirilmiştir. Flotasyon konsantreleri ve atıklar filtre kağıdından süzülerek etüvde kurutulmuş ve tartılarak hesaplamalar yapılmıştır. Deney

sonucunda elde edilen konsantrenin tenörlerini belirlemek atomik absorpsiyon spektrometresinde analizler yapılmıştır. Bu şekilde toplanan veri seti, sürecin matematiksel bir açıklamasının oluşturulmasına ve analizin gerçekleştirilmesine olanak sağlamıştır. Parçacık boyutu aralığının flotasyon davranışı, yaygın bir araç olan flotasyon verimliliği karşısında parçacık boyutu eğrisi kullanılarak tahmin edilebilir. Bu çalışmada, sonuçları yorumlamak için Henry Eğrisi yöntemi (Şekil 3.3) ile grafikler çizilerek deneysel sonuçlar yorumlanmıştır.

Her zenginleştirme sürecinin tanımı ve analizi, flotasyon zenginleştirilmesi de dahil olmak üzere, belirli temel ayrılma parametrelerini dikkate alan bir denge denklemine dayanmaktadır; bir zenginleştirme ürünündeki bakır içeriği (γ , λ , β veya θ) ve besleme (α) ile ilgili bileşenin verimi de dikkate alınır. Zenginleştirme eğrileri, ayrılma sürecini göstermek için yukarıda bahsedilen parametrelerin kullanımına veya bunların kombinasyonlarına büyük ölçüde dayanmaktadır (Drzymala 2009). Zenginleştirme hızlarını ve ayrılma özelliklerini hesaplamak için formüller (3.1-3.8) aşağıda özetlenmiştir:

$$\gamma_K + \gamma_O = \gamma_N = 100\%, \quad (3.1)$$

$$\gamma_i = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^n m_i}, \quad (3.2)$$

$$\sum_{j=i}^n \gamma_j = 100 - \sum_{j=1}^{i-1} \gamma_j, \quad (3.3)$$

$$\beta_i = \frac{\sum_{j=1}^i \gamma_j \lambda_j}{\sum_{j=1}^i \gamma_j}, \quad (3.4)$$

$$\vartheta_i = \frac{\sum_{j=i}^n \gamma_j \lambda_j}{\sum_{j=i}^n \gamma_j}, \quad (3.5)$$

$$\varepsilon_i = \frac{\beta_i}{\alpha} \sum_{j=1}^i \gamma_j, \quad (3.6)$$

$$\eta_i = \frac{\vartheta_i}{\alpha} \sum_{j=i}^n \gamma_j, \quad (3.7)$$

$$w = \frac{\gamma}{\alpha} \cdot 100, \quad (3.8)$$

Burada:

λ_i – ayırma ürünündeki faydalı bileşenin içeriği, %,

m_i – zenginleştirme ürününün ağırlığı, g, kg, Mg,

α – besleme içerisindeki ilgili bileşenin içeriği, %,

γ_i – ayırma ürününün yüzde çıktısı, %,

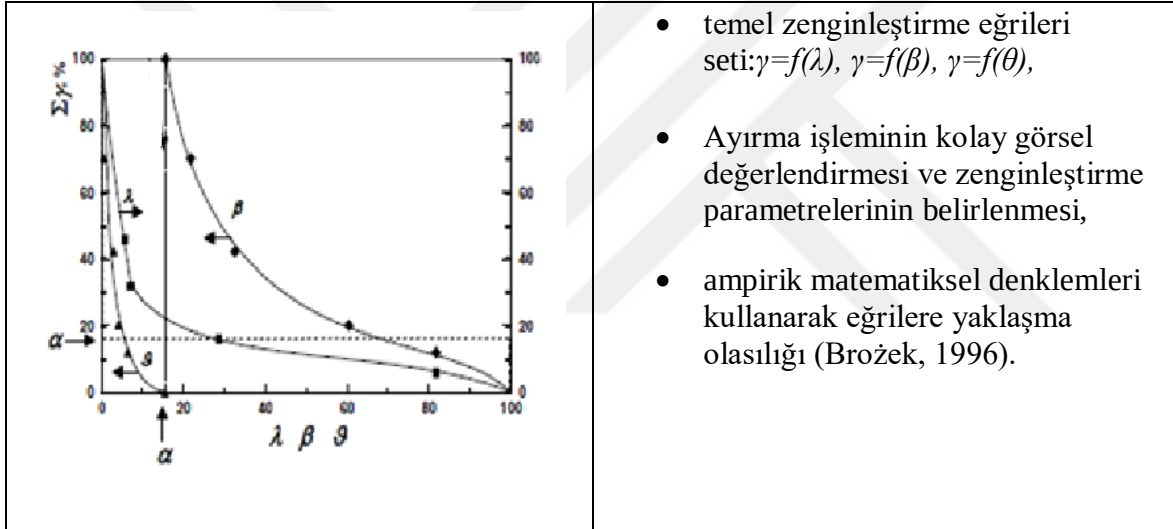
β_i – birleşik ürünlerde ilgili bileşenin içeriği, %,

ϑ_i – atıklardaki ilgili bileşenin içeriği, %,

ε_i – konsantredeki ilgili bileşenin verimi, %,

η_i – atıktaki ilgili bileşenin kaybı, %,

w – beslemedeki 100 birim faydalı içerik başına kümülatif konsantre çıktısı.



Şekil 3.3. Henry eğrisi

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, Cu içeriği ortalama 1,2-1,4 arasında değişiklik gösteren dolomit tipi bakır cevheri kullanılmıştır. 200 µm altına indirilmiş cevher numunesi kullanılarak dar tane boyutunda (-200+125 ile -125+100 µm) besleme yapılarak Denver tipi flotasyon hücresinde 4 farklı flotasyon deneyi gerçekleştirilmiştir. Flotasyon testleri sırasında, toplayıcı olarak HOSTAFLOT köpürtücü olarak NASFROTH ve pH ayarlayıcı olarak ise sodyum hidroksit kullanılmıştır. Tüm deneyler sabit karıştırma hızında, alkali pH ortamında (pH=11) ve pülp konsantrasyonu 200 g/dm³ olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Farklı tane boyutu aralığında yapılan deneylerdeki flotasyon sonuçları kullanılarak, parçacık boyutu eğrisi çizilmiş ve verimlerin tahmini sağlanmıştır. Henry Eğrisi yöntemi ile grafikler çizilerek deneysel sonuçlar yorumlanmıştır.

4.1 Bakır Flotasyonu Deney Sonuçları ve Henry Eğrileri

4.1.1. “Flotasyon 1a” Deney Çalışmaları ve Henry Eğrileri

Besleme tenörü %1,39 olan -200+125 µm tane boyutundaki cevher numunesi flotasyon işlemine tabi tutulmuştur. Toplayıcı HOSTAFLOT 100 g/Mg ve köpürtücü NASFROTH 50g/Mg kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu şartlar altında yapılan deneyler “Flotasyon 1a” olarak adlandırılmıştır. “1a” deney sonuçlarına ait elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1.’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. “Flotasyon 1a” deney sonuçları

Flotasyon 1a	Flotasyon süresi (s)	Miktar (g)	Miktar (%)	Cu tenörü (%)	Verim (%)	Birikimli verim (%)
Konsantre 1	60	21,12	10,44	8,35	62,92	62,92
Konsantre 2	60	6,234	3,08	2,001	4,45	67,37
Konsantre 3	120	6,543	3,23	1,165	2,72	70,09
Konsantre 4	120	6,106	3,02	0,847	1,85	71,93
Konsantre 5	180	4,106	2,03	0,668	0,98	72,91
Konsantre 6	180	2,105	1,04	0,531	0,40	73,31
Konsantre 7	300	4,102	2,03	0,551	0,81	74,12
Konsantre 8	300	1,103	0,55	0,481	0,19	74,30
Konsantre 9	480	1,453	0,72	0,614	0,32	74,62
Artık	-	149,434	73,87	0,476	25,38	100,00
Besleme		202,306	100,00	1,39	100,00	

Çizelge 4.1’de ilk yapılan flotasyon testinin sonuçlarını göstermektedir. Bu test, besleme içindeki bakır (Cu) oranının %1,39 olduğu dolomit üzerinde gerçekleştirilmiştir. Flotasyon işlemi, her biri farklı kütle verimi, verim yüzdesi, bakır oranı ve geri kazanım yüzdesine sahip çeşitli aşamalar içerir. Tablo ayrıca, yüzer hale gelmeyen malzemeleri temsil eden son artıklar (tailings) içerir.

Tablo Analizi

Köpük Ürün Verimleri ve Dereceleri:

Çizelge 4.1’de 60 saniyeden 480 saniyeye kadar farklı flotasyon sürelerinde toplanan 9 köpük ürününün sonuçlarını göstermektedir. Her köpük ürünü için belirli bir kütle verimi (gram cinsinden), verim yüzdesi, bakır derecesi yüzdesi ve geri kazanım yüzdesi verilmiştir. Flotasyon süresi arttıkça, kütle verimi ve verim yüzdesi genellikle azalmaktadır, bu da her bir sonraki aşamada daha az malzemenin geri kazanıldığını göstermektedir. Bakır derecesi de farklı köpük ürünlerinde değişiklik göstermektedir ve en yüksek derece ilk köpük ürününde (%8,35) gözlemlenmektedir.

Geri Kazanım ve Birikimli Geri Kazanım:

Geri kazanım yüzdesi, her bir köpük ürününde geri kazanılan bakır oranını göstermektedir. Birikimli geri kazanım, o aşamaya kadar olan kümülatif geri kazanımı ifade etmektedir. Örneğin, ilk köpük ürünü bakırın %62,92'sini geri kazandırırken, ikinci köpük ürünü ile kümülatif geri kazanım %67,37'ye ulaşmaktadır. Tüm köpük ürünleri ve artıklar dikkate alındığında, toplam birikimli geri kazanım %100'dür. Bu durum, flotasyon sürecinde beslemedeki tüm bakır içeriğinin tamamen geri kazanıldığını göstermektedir.

Flotasyon Sürecinin Verimliliği:

İlk köpük ürünlerindeki yüksek geri kazanım yüzdeleri, flotasyon sürecinin başlangıçta daha verimli olduğunu ve bakırın önemli bir kısmının erken aşamalarda yakalandığını göstermektedir. Sonraki köpük ürünlerinde azalan geri kazanım yüzdeleri, ek flotasyon süresinin giderek daha az bakır elde edildiğini ve azalan getiri oranlarını göstermektedir. Artıklar (tailings) önemli bir kütle verimine (149,434g) ve düşük bir bakır derecesine (%0,476) sahiptir, bu da flotasyon sürecinde verimli bir şekilde ayrılmayan malzemeleri temsil etmektedir.

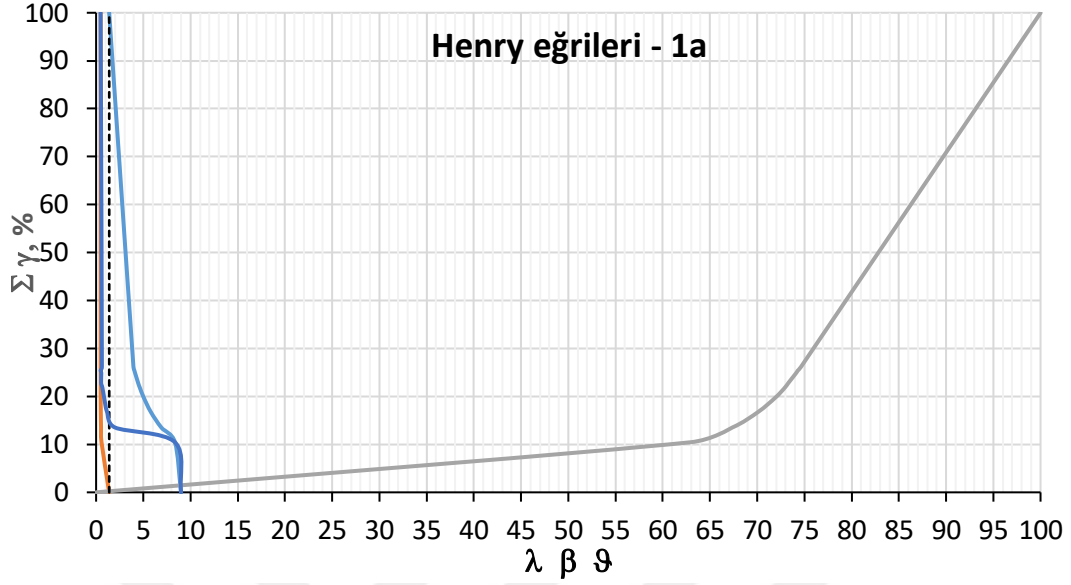
Çizelge, köpük ürün toplama aşamaları boyunca flotasyon sürecinin performansını etkili bir şekilde göstermektedir. Veriler, bakırın çoğunun erken aşamalarda geri kazanıldığını ve sonraki aşamalarda azalan getiriler olduğunu ortaya koymaktadır. Bu durum, Henry eğrisi prensipleriyle uyumludur; burada ilk aşamalar genellikle istenen mineralin geri kazanımında daha verimlidir.

Toplam birikimli geri kazanımın %100'e ulaşması, flotasyon süreci ve son artıklar dahil olmak üzere besleme içindeki tüm bakırın hesaba katıldığını doğrulamaktadır. Bu kapsamlı veri analizi, flotasyon koşullarını optimize etmek için kullanılabilir, böylece geri kazanımı ve bakır derecesini maksimize ederken artıklar içindeki kütle verimini minimize etmeyi amaçlamaktadır.

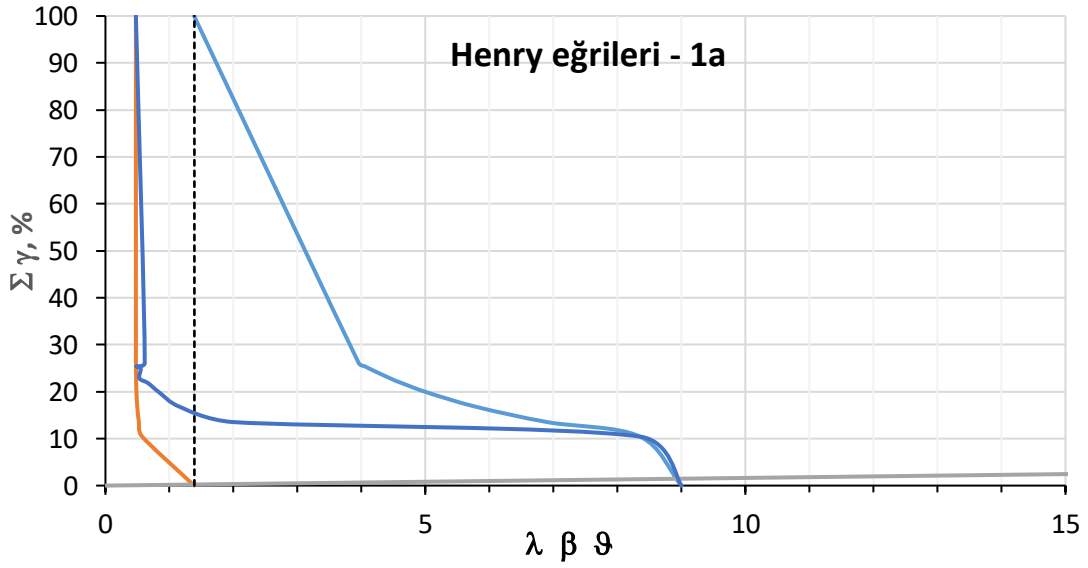
Çizelge 4.2. Alfa = 1,39 için boyut dağılımı analizi ve koordinatların hesaplanması.

Flotasyon 1a	γ	λ	$\gamma\lambda$	$\Sigma \gamma 1$	$\Sigma \gamma \lambda$	β	$\Sigma \gamma 2$	$\Sigma \gamma \lambda$	ϑ	ϵ	ξ kayıplar
1	10,44	8,35	87,174	10,44	87,17	8,35	100,01	138,55	1,39	62,92	1,88
2	3,08	2,001	6,16308	13,52	93,34	6,90	89,57	51,38	0,57	67,37	0,70
3	3,23	1,165	3,76295	16,75	97,10	5,80	86,49	45,22	0,52	70,09	0,61
4	3,02	0,847	2,55794	19,77	99,66	5,04	83,26	41,45	0,50	71,93	0,56
5	2,03	0,668	1,35604	21,80	101,01	4,63	80,24	38,90	0,48	72,91	0,53
6	1,04	0,531	0,55224	22,84	101,57	4,45	78,21	37,54	0,48	73,31	0,51
7	2,03	0,551	1,11853	24,87	102,68	4,13	77,17	36,99	0,48	74,12	0,50
8	0,55	0,481	0,26455	25,42	102,95	4,05	75,14	35,87	0,48	74,31	0,49
9	0,72	0,614	0,44208	26,14	103,39	3,96	74,59	35,60	0,48	74,63	0,48
10	73,87	0,476	35,16212	100,01	138,55	1,39	73,87	35,16	0,48	100,01	0,48

Henry eğrisi, aynı zamanda flotasyon performans eğrisi olarak da bilinir ve kümülatif geri kazanım ile kümülatif dereceyi grafiksel olarak temsil eder. Bu eğri, flotasyon sürecinin verimliliğini ve etkinliğini görselleştirmeye yardımcı olur. Genellikle, eğri optimum çalışma koşullarını belirlemeye ve flotasyon sürecinin genel performansını değerlendirmeye yardımcı olur.



Şekil 4.1. “Flotasyon 1a” deney sonuçlarından elde edilen Henry eğrisi.



Şekil 4.2. “Flotasyon 1a” deney sonuçlarından elde edilen Henry eğrisi (X eksenini daraltılmış).

Dhar ve ark. (2019), nötr ve hafif alkali koşullar altında ditiyo fosfatlarla bakır minerali flotasyon mekanizması, kupröz DTP'nin oluşumu yoluyla kimyasal adsorpsiyon ile ilişkilidir. Ek olarak, Roy ve ark. (2015), bu tür bir toplayıcının adsorpsiyonunun, toplayıcının eklenmesinden sonraki ilk birkaç saniye içinde sülfür minerallerinin yüzeyinde hızla gerçekleştiğini gözlemlemiştir. Benzer bir eğilim köpürtücü için de gözlemlenmiştir.

Bu çalışmada, Henry eğrisinin kullanımı, konsantre, atık, verim ve zenginleştirme dahil olmak üzere belirlenen noktalardaki değerlerin tahmin edilmesini sağladı. Dikey siyah çizgi Alfa hattını, turuncu çizgi atıklardaki bakır oranını, mavi çizgi Beta'yı (konsantredeki bakır oranı) ve lambda hattı (açık mavi) zenginleştirme hattını temsil etmektedir. Gri çizgi ise geri kazanımı göstermektedir.

100 g/Mg HOSTAFLOT (H) toplayıcı dozu ve 1.39 Alfa değeri (beslemede Cu) ile modelin yeteneği ortaya konmuştur. Bakır geri kazanımının tahmini modelinin yeterliliği, Şekil'deki kalıntı normal olasılık grafiği ile daha da doğrulanmıştır. Şekilde sunulan veriler, doğru bir çizgi ile yakından uyum göstermekte olup, %12 ile %22 verim aralığında tatmin edici bir bakır geri kazanımının sağlanabileceğine işaret etmektedir. Dolayısıyla, tahmin edilen ve deneysel değerler arasındaki sapmanın normal dağılım gösterdiği ve önerilen modelin verilerle iyi uyum sağladığı sonucuna varılabilir. Bu da, ikinci dereceden modelin bakır geri kazanımını tahmin etmedeki güvenilirliğini daha da pekiştirmektedir.

4.1.2. “Flotasyon 2a” Deney Çalışmaları ve Henry Eğrileri

İkinci aşamada, besleme tenörü %1,24 olan -200+125 µm tane boyutundaki cevher numunesi kullanılarak flotasyon deneyleri yapılmıştır. “Flotasyon 1a” deney şartlarından farklı olarak HOSTAFLOT dozajı 150 g/Mg olarak değiştirilmiştir. Bu şartlar altında yapılan deneyler “Flotasyon 2a” olarak adlandırılmıştır. “2a” deney sonuçlarına ait elde edilen sonuçlar Çizelge 4.3.'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. “Flotasyon 2a” deney sonuçları

Flotasyon 2a	Flotasyon süresi (s)	Miktar (g)	Miktar (%)	Cu tenörü (%)	Verim (%)	Birikimli verim (%)
Konsantre 1	60	18,043	8,95	7,489	54,14	54,14
Konsantre 2	60	10,055	4,99	2,261	9,11	63,25
Konsantre 3	120	10,121	5,02	1,255	5,09	68,34
Konsantre 4	120	5,554	2,76	0,998	2,22	70,56
Konsantre 5	180	4,894	2,43	0,892	1,75	72,31
Konsantre 6	180	3,774	1,87	0,669	1,01	73,33
Konsantre 7	300	2,984	1,48	0,721	0,86	74,19
Konsantre 8	300	2,034	1,01	0,779	0,63	74,82
Konsantre 9	480	2,048	1,02	0,643	0,53	75,35
Artık	-	142,073	70,48	0,433	24,65	100,00
Besleme		201,58	100,00	1,24	100,00	

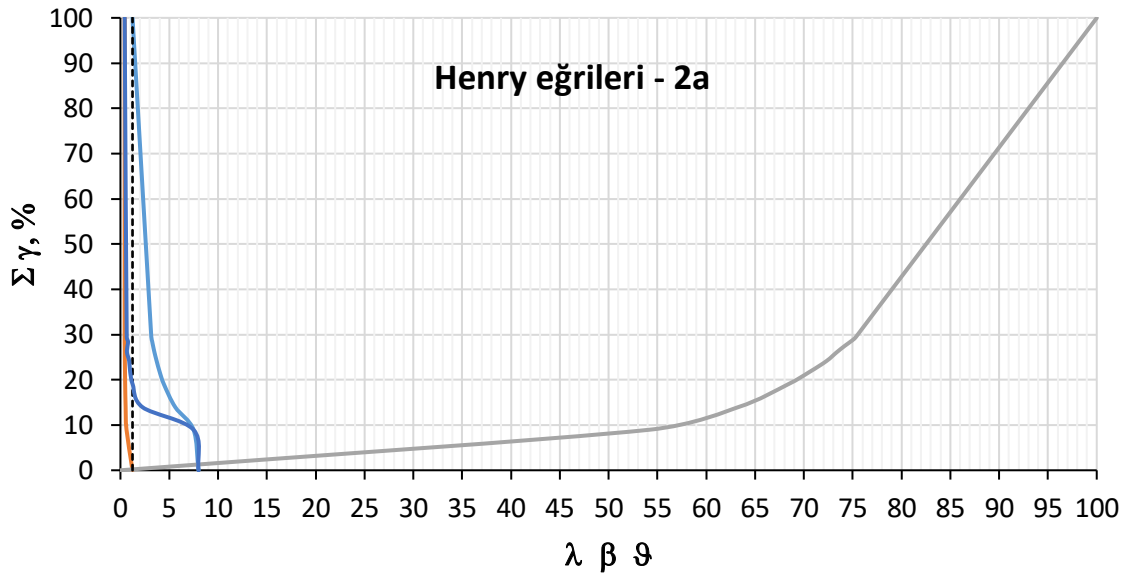
Çizelge 4.3 incelendiğinde; ilk köpük ürünü (60 saniye) %54,14 geri kazanım oranına ve %7,489 bakır tenörüne sahiptir. Bu, Henry eğrisinden beklendiği gibi bir durumdur. Sonraki köpük ürünleri daha düşük geri kazanım oranları gösterir (örneğin, Köpük ürünü 2 %9,11 geri kazanıma sahipken, Köpük ürünü 3 %5,09 geri kazanıma sahiptir), bu da flotasyon ilerledikçe bakırın geri kazanılmasının zorlaştığını gösterir.

Tenör ve Geri Kazanım Dengesi: Başlangıçtaki ürünler daha yüksek bakır tenörlerine sahiptir ve flotasyon devam ettikçe tenör genellikle azalır (örneğin, Köpük ürünü 1 %7,489 Cu'ya sahipken, Köpük ürünü 9 %0,643 Cu'ya sahiptir), bu flotasyon süreçlerinde tipik bir durumdur. Kümülatif Geri Kazanım: Kümülatif geri kazanım yüzdesi her bir ürünle artar ve atıklar sonrasında %100'e ulaşır. Bu, beslemedeki tüm bakırın flotasyon işleminin sonunda hesaplandığını gösterir.

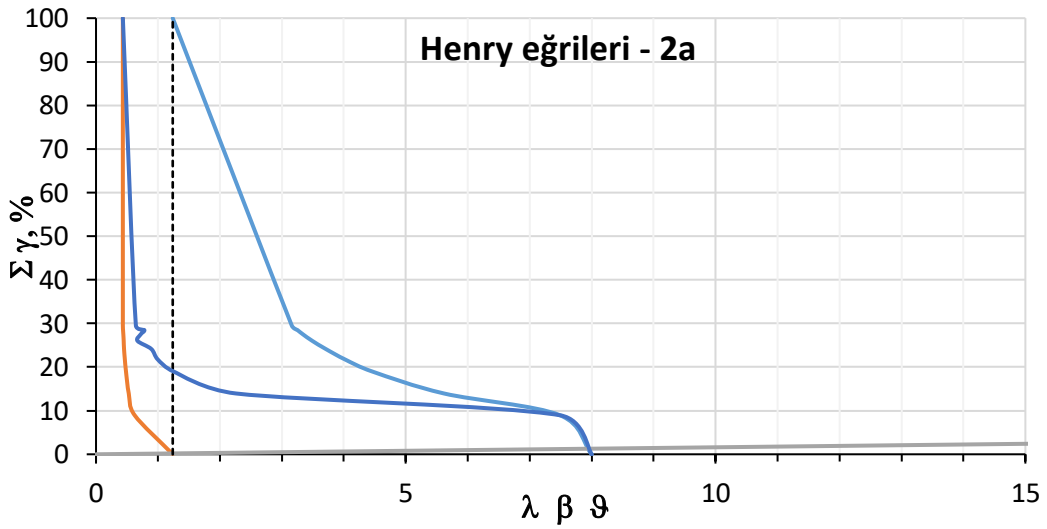
Çizelge, Henry eğrisi ile açıklanan prensipleri etkin bir şekilde göstermektedir. İlk köpük ürünleri daha yüksek geri kazanım oranları ve bakır tenörlerine sahipken, sonraki ürünler daha düşük geri kazanım ve tenörlere sahiptir. Kümülatif geri kazanım yüzdesi, beslemeden elde edilen toplam bakırın kapsamlı bir görünümünü sağlar. Bu veriler, bakır geri kazanımı ve tenörü arasındaki istenen dengeyi elde etmek için flotasyon işlemini optimize etmek açısından önemlidir.

Çizelge 4.4. Alfa = 1,24 için boyut dağılımı analizi ve koordinatların hesaplanması.

Flotasyon 2a	γ	λ	$\gamma\lambda$	$\Sigma \gamma 1$	$\Sigma \gamma\lambda$	β	$\Sigma \gamma 2$	$\Sigma \gamma\lambda$	ϑ	ε	ξ kayıplar
1	8,95	7,489	67,02655	8,95	67,03	7,49	100,01	123,81	1,24	54,14	1,76
2	4,99	2,261	11,28239	13,94	78,31	5,62	91,06	56,78	0,62	63,26	0,81
3	5,02	1,255	6,3001	18,96	84,61	4,46	86,07	45,50	0,53	68,34	0,65
4	2,76	0,998	2,75448	21,72	87,36	4,02	81,05	39,20	0,48	70,57	0,56
5	2,43	0,892	2,16756	24,15	89,53	3,71	78,29	36,45	0,47	72,32	0,52
6	1,87	0,669	1,25103	26,02	90,78	3,49	75,86	34,28	0,45	73,33	0,49
7	1,48	0,721	1,06708	27,50	91,85	3,34	73,99	33,03	0,45	74,19	0,47
8	1,01	0,779	0,78679	28,51	92,64	3,25	72,51	31,96	0,44	74,83	0,45
9	1,02	0,643	0,65586	29,53	93,29	3,16	71,50	31,17	0,44	75,36	0,44
10	70,48	0,433	30,51784	100,01	123,81	1,24	70,48	30,52	0,43	100,01	0,43



Şekil 4.3. “Flotasyon 2a” deney sonuçlarından elde edilen Henry eğrisi.



Şekil 4.4. “Flotasyon 2a” deney sonuçlarından elde edilen Henry eğrisi (X eksenini daraltılmış).

Bu durumda, 150 g/Mg HOSTAFLOT (H) toplayıcı dozu ve 1.29 Alfa değeri (beslemede Cu) ile Henry eğrisinin kullanımı, modelin %5 bakır elde etmek için %12,65 verim geri kazanımı gerektiğini gösterdi. Bu da, bakır geri kazanımını tahmin etmede ikinci dereceden modelin güvenilirliğini daha da pekiştirmektedir.

4.1.3. “Flotasyon 1b” Deney Çalışmaları ve Henry Eğrileri

Üçüncü deneylerde ise besleme tane boyutu -125+100 µm olan cevher numunesi kullanılmıştır. Cu tenörü %1,29 olarak belirlenmiştir. Toplayıcı HOSTAFLOT 100 g/Mg ve köpürtücü NASFROTH 50g/Mg kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu şartlar altında yapılan deneyler “Flotasyon 1b” olarak adlandırılmıştır. “1b” deney sonuçlarına ait elde edilen sonuçlar Çizelge 4.5.’de verilmiştir.

Çizelge 4.5. “Flotasyon 1b” deney sonuçları.

Flotasyon 1b	Flotasyon süresi (s)	Miktar (g)	Miktar (%)	Cu tenörü (%)	Verim (%)	Birikimli verim (%)
Konsantre 1	60	18,54	9,16	9,24	65,55	65,55
Konsantre 2	60	7,054	3,49	1,97	5,31	70,87
Konsantre 3	120	6,456	3,19	1,02	2,53	73,40
Konsantre 4	120	6,907	3,41	0,79	2,09	75,49
Konsantre 5	180	5,433	2,68	0,64	1,33	76,82
Konsantre 6	180	3,11	1,54	0,52	0,62	77,44
Konsantre 7	300	3,425	1,69	0,47	0,61	78,05
Konsantre 8	300	3,206	1,58	0,41	0,51	78,56
Konsantre 9	480	3,903	1,93	0,30	0,45	79,01
Artık	-	144,323	71,32	0,38	20,99	100,00
Besleme		202,357	100,00	1,29	100,00	

Çizelge 4.5’de görüldüğü gibi, İlk köpük ürünü (60 saniye) %65,55 geri kazanım oranına ve %9,24 bakır tenörüne sahiptir. Bu, Henry eğrisinden beklendiği gibi bir durumdur. Sonraki köpük ürünleri daha düşük geri kazanım oranları gösterir (örneğin, Köpük ürünü 2 %5,31 geri kazanıma sahipken, Köpük ürünü 3 %2,53 geri kazanıma sahiptir), bu da flotasyon ilerledikçe bakırın geri kazanılmasının zorlaştığını gösterir.

Tenör ve Geri Kazanım Dengesi: Başlangıçtaki ürünler daha yüksek bakır tenörlerine sahiptir ve flotasyon devam ettikçe tenör genellikle azalır (örneğin, Köpük ürünü 1 %9,24 Cu’ya sahipken, Köpük ürünü 9 %0,30 Cu’ya sahiptir), bu flotasyon süreçlerinde tipik bir durumdur.

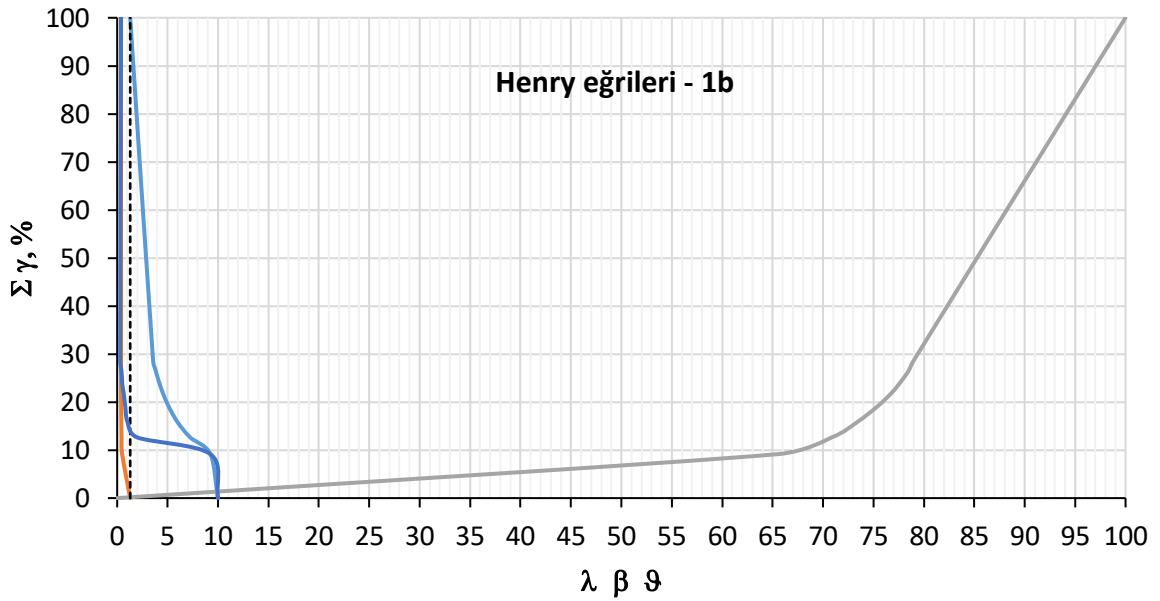
Kümülatif Geri Kazanım: Kümülatif geri kazanım yüzdesi her bir ürünle artar ve atıklar sonrasında %100’e ulaşır. Bu, beslemedeki tüm bakırın flotasyon işleminin sonunda hesaplandığını gösterir.

Çizelge, Henry eğrisi ile açıklanan prensipleri etkin bir şekilde göstermektedir. İlk köpük ürünleri daha yüksek geri kazanım oranları ve bakır tenörlerine sahipken, sonraki

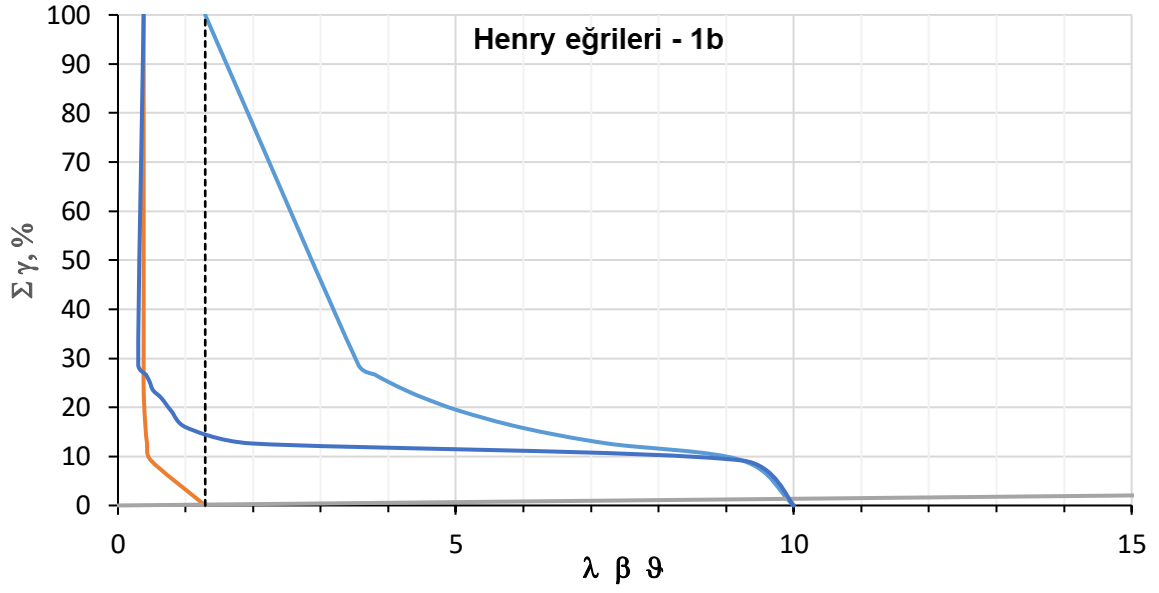
ürünler daha düşük geri kazanım ve tenörlere sahiptir. Kümülatif geri kazanım yüzdesi, beslemeden elde edilen toplam bakırın kapsamlı bir görünümünü sağlar. Bu veriler, bakır geri kazanımı ve tenörü arasındaki istenen dengeyi elde etmek için flotasyon işlemini optimize etmek açısından önemlidir.

Çizelge 4.6. Alfa = 1,29 için boyut dağılımı analizi ve koordinatların hesaplanması.

Flotasyon 1b	γ	λ	$\gamma\lambda$	$\Sigma \gamma 1$	$\Sigma \gamma\lambda$	β	$\Sigma \gamma 2$	$\Sigma \gamma\lambda$	ϑ	ε	ξ kayıplar
1	9,16	9,24	84,6384	9,16	84,64	9,24	99,99	129,10	1,29	65,55	1,81
2	3,49	1,97	6,8753	12,65	91,51	7,23	90,83	44,46	0,49	70,88	0,62
3	3,19	1,02	3,2538	15,84	94,77	5,98	87,34	37,59	0,43	73,40	0,53
4	3,41	0,79	2,6939	19,25	97,46	5,06	84,15	34,33	0,41	75,49	0,48
5	2,68	0,64	1,7152	21,93	99,18	4,52	80,74	31,64	0,39	76,81	0,44
6	1,54	0,52	0,8008	23,47	99,98	4,26	78,06	29,92	0,38	77,43	0,42
7	1,69	0,47	0,7943	25,16	100,77	4,01	76,52	29,12	0,38	78,05	0,41
8	1,58	0,41	0,6478	26,74	101,42	3,79	74,83	28,33	0,38	78,55	0,40
9	1,93	0,3	0,579	28,67	102,00	3,56	73,25	27,68	0,38	79,00	0,39
10	71,32	0,38	27,1016	99,99	129,10	1,29	71,32	27,10	0,38	99,99	0,38



Şekil 4.5. “Flotasyon 1b” deney sonuçlarından elde edilen Henry eğrisi.



Şekil 4.6. “Flotasyon 1b” deney sonuçlarından elde edilen Henry eğrisi (X eksenini daraltılmış).

Bu durumda, 100 g/Mg HOSTAFLOT (H) toplayıcı dozu ve 1.24 Alfa değeri (beslemede Cu) ile Henry eğrisinin kullanımı, modelin %28 verim elde etmek için iyi bir geri kazanım süreci başlatılabileceğini gösterdi. Bu da, bakır geri kazanımını tahmin etmede ikinci dereceden modelin güvenilirliğini vurgulamaktadır.

4.1.4. “Flotasyon 2b” Deney Çalışmaları ve Henry Eğrileri

Son olarak yapılan flotasyon deneylerinde “Flotasyon 1b”deki şartlardan farklı olarak köpürtücü HOSTAFLOT miktarı 150 g/Mg olarak kullanılmıştır. Bu şartlar altında yapılan deneyler “Flotasyon 2b” olarak adlandırılmıştır. “2b” deney sonuçlarına ait elde edilen sonuçlar Çizelge 4.7.’de verilmiştir.

Çizelge 4.7. “Flotasyon 2b” deney sonuçları

Flotasyon 2b	Flotasyon süresi (s)	Miktar (g)	Miktar (%)	Cu tenörü (%)	Verim (%)	Birikimli verim (%)
Konsantre 1	60	19,043	9,46	8,51	63,22	63,22
Konsantre 2	60	10,077	5,00	2,23	8,76	71,98
Konsantre 3	120	7,438	3,69	1,13	3,26	75,24
Konsantre 4	120	7,444	3,70	0,81	2,35	77,59
Konsantre 5	180	6,034	3,00	0,60	1,41	79,01
Konsantre 6	180	4,054	2,01	0,55	0,87	79,88
Konsantre 7	300	4,576	2,27	0,50	0,90	80,78
Konsantre 8	300	2,554	1,27	0,49	0,49	81,26
Konsantre 9	480	2,871	1,43	0,48	0,54	81,80
Artık	-	137,266	68,17	0,34	18,20	100,00
Besleme		201,357	100,00	1,27	100,00	

Çizelge 4.7’de görüldüğü gibi, tane boyutu aralığı 0,125-0,1 mm olan bir dolomit numunesi için yapılan flotasyon testi sonuçları gösterilmektedir. Tablo, farklı zamanlarda toplanan çeşitli flotasyon ürünlerini, kütle verimlerini, verimleri, bakır tenörlerini, geri kazanım yüzdelerini ve kümülatif geri kazanım yüzdelerini sunmaktadır.

Tablodaki belirli gözlemlere göre, ilk köpük ürünü (60 saniye) %63,22 geri kazanım oranına ve %8,51 bakır tenörüne sahiptir. Bu, Henry eğrisinden beklendiği gibi bir durumdur. Sonraki köpük ürünleri daha düşük geri kazanım oranları gösterir (örneğin, Köpük ürünü 2 %8,76 geri kazanıma sahipken, Köpük ürünü 3 %3,26 geri kazanıma sahiptir), bu da flotasyon ilerledikçe bakırın geri kazanılmasının zorlaştığını gösterir.

Tenör ve Geri Kazanım Dengesi: Başlangıçtaki ürünler daha yüksek bakır tenörlerine sahiptir ve flotasyon devam ettikçe tenör genellikle azalır (örneğin, Köpük ürünü 1 %8,51 Cu'ya sahipken, Köpük ürünü 9 %1,48 Cu'ya sahiptir), bu flotasyon süreçlerinde tipik bir durumdur.

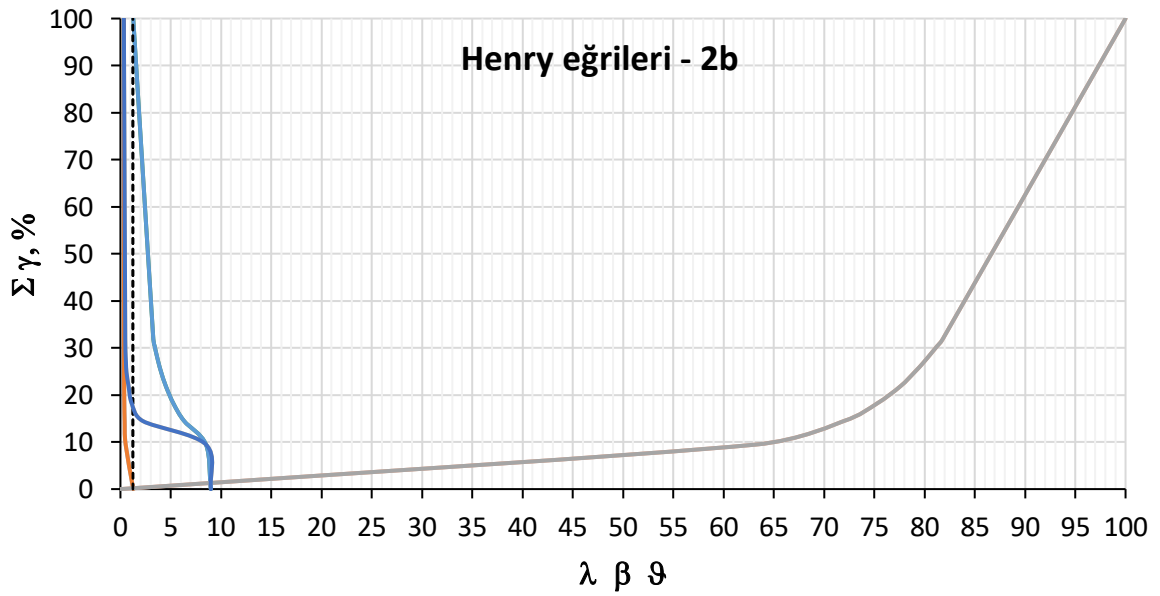
Kümülatif Geri Kazanım: Kümülatif geri kazanım yüzdesi her bir ürünle artar ve atıklar sonrasında %100'e ulaşır. Bu, beslemedeki tüm bakırın flotasyon işleminin sonunda hesaplandığını gösterir.

Tablo, Henry eğrisi ile açıklanan prensipleri etkin bir şekilde göstermektedir. İlk köpük ürünleri daha yüksek geri kazanım oranları ve bakır tenörlerine sahipken, sonraki ürünler daha düşük geri kazanım ve tenörlere sahiptir. Kümülatif geri kazanım yüzdesi, beslemeden elde edilen toplam bakırın kapsamlı bir görünümünü sağlar.

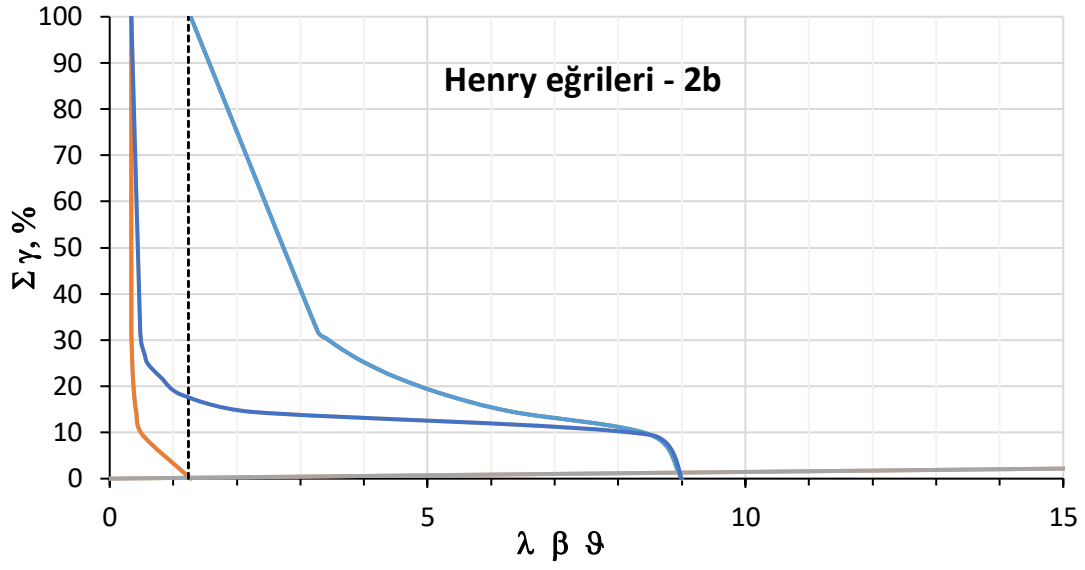
Bu veriler, bakır geri kazanımı ve tenörü arasındaki istenen dengeyi elde etmek için flotasyon işlemini optimize etmek açısından önemlidir.

Çizelge 4.8. Alfa = 1,27 için boyut dağılımı analizi ve koordinatların hesaplanması.

Flotasyon 2b	γ	λ	$\gamma\lambda$	$\Sigma \gamma 1$	$\Sigma \gamma\lambda$	β	$\Sigma \gamma 2$	$\Sigma \gamma\lambda$	ϑ	ε	ξ kayıplar
1	9,46	8,51	80,5046	9,46	80,50	8,51	100,00	127,35	1,27	63,22	1,87
2	5	2,23	11,15	14,46	91,65	6,34	90,54	46,84	0,52	71,97	0,69
3	3,69	1,13	4,1697	18,15	95,82	5,28	85,54	35,69	0,42	75,25	0,52
4	3,7	0,81	2,997	21,85	98,82	4,52	81,85	31,52	0,39	77,60	0,46
5	3	0,6	1,8	24,85	100,62	4,05	78,15	28,53	0,37	79,01	0,42
6	2,01	0,55	1,1055	26,86	101,73	3,79	75,15	26,73	0,36	79,88	0,39
7	2,27	0,5	1,135	29,13	102,86	3,53	73,14	25,62	0,35	80,77	0,38
8	1,27	0,49	0,6223	30,40	103,48	3,40	70,87	24,49	0,35	81,26	0,36
9	1,43	0,48	0,6864	31,83	104,17	3,27	69,60	23,86	0,34	81,80	0,35
10	68,17	0,34	23,1778	100,00	127,35	1,27	68,17	23,18	0,34	100,00	0,34



Şekil 4.7. “Flotasyon 2b” deney sonuçlarından elde edilen Henry eğrisi.



Şekil 4.8. “Flotasyon 2b” deney sonuçlarından elde edilen Henry eğrisi (X eksenini daraltılmış).

Bu aşamada, 150 g/Mg HOSTAFLOT (H) toplayıcı dozu ve 1.27 Alfa değeri (beslemede Cu) ile Henry eğrisinin kullanımı, şekildeki verilerin doğru çizgi ile yakından örtüştüğünü göstermektedir. Bu uyum, %14 ile %30 verim aralığında tatmin edici bir bakır geri kazanımının sağlanma potansiyelinin olduğunu önermektedir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, Polanya'nın Lubin kasabasının sınırları içerisinde bulunan Rudna bölgesindeki KGHM Polska Miedz S.A şirketinden temin edilen cevher numuneleri kullanılmıştır. Bölgeye ait bulunan cevher numuneleri kumtaşı, şeyl ve dolomit olmak üzere üç farklı litolojik süreçte oluşmaktadır. Cevherleşme sülfürlü bakır mineralleri içermekte olup yaygın olarak kalkosit, bornit, kalkopirit ve kovellit içermektedir.

Tesisten alınan cevher numunesi gerekli ufalama ve sınıflandırma işlemlerinden sonra -200 μm tane boyutunun altına indirilmiş ve farklı tane boyutunda sınıflandırılmıştır. Atomik absorpsiyon spektrometresi ile her bir fraksiyona ait numunenin analizi yapılmış ve ortalama %1,2 Cu içerdiği tespit edilmiştir.

200 μm altına indirilmiş cevher numunesi kullanılarak dar tane boyutunda (-200+125 ile -125+100 μm) besleme yapılarak Denver tipi flotasyon hücresinde 4 farklı flotasyon deneyi yapılmıştır. Pülp konsantrasyonu 200 g/dm³, sabit karıştırma hızında, alkali pH (pH=11) olacak şekilde deney şartları ayarlanmış olup deneylerde toplayıcı olarak Hostafлот (100 ve 150 g/Mg) köpürtücü olarak ise Nasfroth (50 g/Mg) kullanılmıştır. Flotasyon hücresinde yaklaşık 200 g cevher numunesi 3 dakika karıştırılmış olup ardından sonraki 7 dakika boyunca yüzdürme reaktifleri ilave edilmiştir. Köpük alma süresi ise 1, 2, 4, 6, 9, 12, 17, 22, 30 dakika olarak gerçekleştirilmiştir.

-200+125 μm tane boyut aralığındaki cevher ile “Flotasyon 1a” ve “Flotasyon 2a” deneyleri gerçekleştirilmiştir. “Flotasyon 1a” deney çalışmaları sonucunda ilk 1 dakikada %62,92 verim ile %8,35 Cu konsanresi elde edilmiştir. Deney esnasında belli periyotlarda köpük alımına devam edilmiş ve artıkdaki Cu içeriği ise % 0,476 olarak belirlenmiştir. “Flotasyon 2a” deney çalışmaları sonucunda ise 1. Dakikada %7,489 tenörlü konsanre %54,14 verim ile kazanılmış ve artıkdaki Cu içeriği % 0,433'dir.

-125+100 μm tane boyutlu cevher numunesi kullanılarak “Flotasyon 1b” ve “Flotasyon 2b” deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bir önceki tane boyutu ile yapılan deneylere benzer sonuçlar elde edilmiştir. Buna göre, “Flotasyon 1b” deney çalışmaları sonucunda ilk 1 dakikada %65,55 verim ile %9,24 Cu konsanresi elde edilmiştir. Deney esnasında belli periyotlarda köpük alımına devam edilmiş ve artıkdaki Cu içeriği ise % 0,380 olarak belirlenmiştir. “Flotasyon 2b” deney çalışmaları sonucunda ise 1. Dakikada % 8,51 tenörlü konsanre %63,22 verim ile kazanılmıştır. Artıkdaki Cu içeriği ise “Flotasyon 2b” için %0,34 olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlardan anlaşılabacağı gibi, en iyi sonuçların 1a ve 1b flotasyon sonuçlarından elde edildiği gözlemlenmiştir.

Kısacası, toplayıcı miktarının belli seviyeden sonra artması flotasyonu olumsuz etkileyebileceği söylenebilir. Bu çalışmada, HOSTAFLOT (toplayıcı) 150 g/Mg kullanıldığı zaman tenör ve verimlerin azda olsa düştüğü görülmektedir. Bu nedenle en uygun toplayıcı miktarının 100 g/Mg olduğu görülmüştür. Ayrıca flotasyon süresinin artması ile tenör ve verimin olumsuz etkilendiği de açıktır.

İkinci aşamada ise, farklı tane boyutu aralığında yapılan deneylerdeki flotasyon sonuçları kullanılarak, parçacık boyutu eğrisi çizilmiş ve verimlerin tahmini sağlanmıştır. Çalışmanın bu aşamasında “Henry Eğrisi” yöntemi ile grafikler çizilerek deneysel sonuçlar yorumlanmıştır.

Henry eğrisinin kullanımı ile konsantre, atık, verim ve zenginleştirme dahil olmak üzere belirlenen noktalardaki değerlerin tahmin edilmesini sağlanmıştır. Dikey siyah çizgi Alfa hattını, turuncu çizgi atıklardaki bakır oranını, mavi çizgi Beta'yı (konsantredeki bakır oranı) ve lambda hattı (açık mavi) zenginleştirme hattını temsil etmektedir. Gri çizgi ise geri kazanımı göstermektedir.

“Flotasyon1a” sonuçlarından elde edilen matematiksel olarak analiz edilmiş olup 1.39 Alfa değeri (beslemede Cu) doğru bir çizgi ile yakından uyum göstermiş, %12 ile %22 verim aralığında tatmin edici bir bakır geri kazanımının sağlanabileceği tahmin edilmiştir. “Flotasyon 2a” sonuçlarına göre ise 1.29 Alfa değeri (beslemede Cu) ile Henry eğrisinin kullanımı, modelin %12,65 verim ile %5 tenörlü bakır elde edilebileceğini ifade etmektedir. Bu da, bakır geri kazanımını tahmin etmede ikinci dereceden modelin uygunluğunu ortaya koymaktadır. “Flotasyon 1b” deney sonuçlarından elde edilen Henry eğrisi incelendiğinde 1.24 Alfa değeri ile Henry eğrisinin kullanımı, modelin %28 verim elde etmek için iyi bir geri kazanım süreci başlatılabileceği ve ikinci dereceden modele uygunluğu görülmektedir. “Flotasyon 2b” sonuçlarına göre ise 1.27 Alfa değerinde Henry eğrisindeki verilerin doğru çizgi ile yakından örtüştüğünü göstermektedir. Sonuç olarak %14 ile %30 verim aralığında tatmin edici bir bakır geri kazanımının sağlanma potansiyelinin olabileceğini doğrulamaktadır.

Bu çalışmanın yanısıra, flotasyon işlemleri sırasında farklı karıştırma hızlarında çalışılması, alkali ortam pH değerlerinin kullanılması, bastırıcı veya dağıtıcı reaktiflerin denenmesi, farklı köpürtücü ve toplayıcı reaktiflerin kullanılabilirliği ve reaktif miktarlarının düşük/yüksek dozajlarda ilavesi vb. şartlarda çalışmaların yapılabilmesi ve bakır flotasyonuna etkisinin incelenmesi elde edilen sonuçların Henry eğrisi yöntemi kullanılarak yorumlanması önerilmektedir.

KAYNAKLAR

1. Adamson A.W., 1967. *Physical chemistry of surfaces*, 3rd edition, Wiley, New York.
2. Atak, S. 2017. *Flotasyon Cevher Hazırlamada 100. Yıl*, İTÜ Vakfı Yayınları.
3. Azizi, A., 2015. Optimization of rougher flotation parameters of the Sarcheshmeh copper ore using a statistical technique. *J. Disper. Sci. Technol.* 36, 1066–1072.
4. Barbian, N., Hadler, K., Cilliers, J.J., 2006, The Froth Stability Column: Measuring Froth Stability at an Industrial Scale, *Miner. Eng.* 19, 713–718.
5. Bulatovic S.M, 2007. *Handbook Of Flotation Reagent*, S: 5-55.
6. Bulut G., Göktepe F., 2012. *Madencilik Ve Cevher Hazırlama İşlemlerinde Kullanılan Kimyasallar*, S: 43-45.
7. Chander S., 1988. Inorganic depressants for sulfide minerals, in: Reagents in Mineral Technology, P. Soma- sundaran i B.M. Moudgil (eds.), *Surfactants Science Series*, Vol. 27, Chap. 14, 429–469, Dekker, New York.
8. Chander S., Wie J.M., Fuerstenau D.W., 1975. On the native floatability and surface properties of naturally hydrophobic solids, in: Advances in interfacial phenomena of particulate/solution/gas systems: applications to flotation research, P. Somasundaran and R.B. Grieves (eds.), *AIChE Symp. Series*, No. 150, Vol. 71, AIChE, New York, 183–19.
9. Cornell R.M., Schindler P.W., 1980. Infrared study of the adsorption of hydroxy carboxylic acids on α - FeOOH and amorphous iron(III) hydroxide, *Colloid and Polymer Sci.*, 258, 1171–1175.
10. Cytec 2002. *Mining Chemical Handbook*, S:94-95,106.
11. De Bruyn, P. L., & Agar, G. E., 1962. *Surface chemistry of flotation. Froth flotation*, 50, 91-138.
12. Dhar, P., Thornhill, M., Rao Kota, H. 2019. Investigation of copper recovery from a new copper ore deposit (Nussir) in northern Norway: Dithiophosphates and xanthate-dithiophosphate blend as collectors. *Minerals*, 9, 146.
13. Drzymala J., 1990. Właściwości wodnych roztworów i emulsji oleinianowych, Prace Naukowe Instytutu Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej 61, Monografie 29, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
14. Drzymala J., 2009. Podstawy Metalurgii, Wydanie II Zmienione, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.

15. Dutkiewicz E.T., 1998. Fizykochemia powierzchni, WNT, Warszawa.
16. Ethem M.Y., 1974. Reaktifler Üzerine Temel Bilgiler, S:22
17. Ethem, M. Y., 1974. Bakırın Özellikleri, Alaşımaları ve Minarelleri. *Scientific Mining Journal*, 13(2), 3-7.
18. Falutsu, M., 1994. Column Flotation Froth Characteristics — Stability Of The Bubbleparticle System, *Int. J. Miner. Process* 40, 225–243.
19. Fuerstenau D.W., Urbina H., 1988. Flotation fundamentals, in: Reagents in mineral technology, Surfactant Science Series, Vol.. 27, P. Somasundaran and B.M. Moudgil (eds.), Dekker, New York, 1–38.
20. Gaudin A.M., 1963. Flotacja, Slask, Katowice.
21. Hassanzadeh, A. Azizi, A. Kouachi, S. Karimi, M. Celik, M.S., 2019. Estimation of flotation rate constant and particle-bubble interactions considering key hydrodynamic parameters and their interrelations. *Miner Eng.* 141, 105836.
22. KGHM, 2024. <https://kgbm.com/en/our-business/mining-and-enrichment/rudna>, erişim tarihi 27.05.2024.
23. Kızılcı, M., 2009. Kalkopiritin Kavrulması ve Kavrulmuş Kalkopiritin SO₂'de Çözündürülmesi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
24. Klimpel R.R., Hansen R.D., 1988. Frothers, in: Reagents in Mineral Technology, Somasundaran and B.M. Moudgil (eds.), *Surfactants Science Series*, Vol. 27, Dekker, New York, 385–409.
25. Koçak, H., 2006. *Bakır Alaşımaları El Kitabı*, Yayın No : 6 Sağlam Metal San Tic. A.Ş.
26. Koyutürk, Ç. D. 2019. Geri dönüşüm suyunun flotasyona etkisi (Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü).
27. Laskowski, J.S., Lopez-Valdivieso, A., Celedon-Cervantes, T., Song, S., Robledo-Cabrera, A., 2004. Dextrin as a Non-toxic Depressant for Pyrite in Flotation with Xanthates as Collector, *Minerals Engineering*, Vol. 17, 1001-1006.
28. Laskowski, J.S., 1999. Adsorption of Dextrin at Mineral/Water Interface, *J. Coll. Interf. Sci.*, Vol. 211, 178.

29. M.T.A, 2023, <https://www.mta.gov.tr/v3.0/metalik-madenler/bakir>, erişim tarihi 27.05.2024.
30. Maldonado, M.; Araya, R.; Finch, J., 2012. An overview of optimizing strategies for flotation banks. *Minerals*, 2, 258–271.
31. Masdarian, M., Azizi, A., Bahri, Z., 2020. Mechanochemical sulfidization of a mixed oxide-sulphide copper ore by co-grinding with sulfur and its effect on the flotation efficiency. *Chin. J. Chem. Eng.* 8, 743–748.
32. Mcfadzean, B., Castelyn, D.G., O'Connor, C.T., 2012, The Effect of Mixed Thiol Collectors on The Flotation Of Galena.
33. Parfitt R.L., Russell J.D., 1977. Adsorption on hydrous oxides. V – Mechanisms of adsorption of various ions on goethite, *J. Soil Sci.*, 28(2), 297–305.
34. Piestrzynski, A. Monograph KGHM Polska Miedź S.A., Part 2, Geology, 2.19. Litology, CBPM Cuprum: Lubin, Poland, 1996.
35. Rahman, R.M., Ata, S., Jameson, G.J., 2012. The effect of flotation variables on the recovery of different particle size fractions in the froth and the pulp. *Int. J. Miner. Process.* 106, 70–77.
36. Ross V.E., 1991. Comparison of methods for evaluation of the flotation and entrainment, *Trans. IMM, Section C.*, 100, 121–126.
37. Roy, S., Datta, A., Rehani, S., 2015. Flotation of copper sulphide from copper smelter slag using multiple collectors and their mixtures. *Int. J. Miner. Process.* 2015, 143, 43–49.
38. Sablik J., 1998. *Flotacja węgla kamiennych*, GIG, Katowice.
39. Smolders, C. A., Duyvis, E. M., 1961. Contact angles; wetting and de-wetting of mercury: Part I. A critical examination of surface tension measurement by the sessile drop method. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 80(6), 635-649.
40. Spelt J.K., Li D., 1996. The equation of state approach to interfacial tensions, in: Applied surface thermodynamics, A.W. Neumann i J.K. Spelt (eds.), *Surfactant Science Series*, 63, Dekker, New York, 239–292.
41. Tao, D., Luttrell, G.H., Yoon, R.-H., 2000. A Parametric Study of Froth Stability and Its Effect on Column Flotation of Fine Particles, *Int. J. Miner. Process* 59, 25–43.

42. Ulu, S., 2019, Küre Bölgesi Kompleks Sülfürlü Bakır Cevherlerinin Hidrometalurjik Proseslerle Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi.
43. Waksmundzki A., Neczaj-Hruziewicz J., Ptanik M., 1972. Mechanism of carryover of gangue slimes during flotation of sulfur ore, *Trans. IMM, Section C.*, 81, 249–251.
44. Wark I., Cox A.B., 1934. Principles of flotation, *Trans. AIMME*, 112, part I: 189–302, part III, 267–302.
45. Wills B.S., Munn T.N., 2006, *Mineral Processing Technology*, Seventh Edition, S: 270- 2.



