

Chapter - H

**FLOTATION & SURFACE CHEMISTRY
FLOTASYON & YÜZEY KİMYASI**

Metal İçeriği Yüksek Sülfat Çözeltilerinden Bakırın Çöktürülerek Kazanımı

Recovery of Copper from Metal-Rich Sulphate Solutions by Precipitation

E. Y. Yazıcı, A. Ehsani, H. Deveci

Dept. of Mining Eng., Karadeniz Technical University, Trabzon

ÖZET Bu çalışmada, atık baskılı devre kartlarının (ABDK) asidik peroksit liçi sonucu elde edilen bakır içeriği yüksek (27-30 g/L Cu^{2+}) gerçek/sentetik liç çözeltilerinden bakırın, elektro-kazanıma alternatif olarak, çöktürülerek kazanılması araştırılmıştır. Bakır, etanol ile bakır sülfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ve sodyum sülfid (Na_2SO_3) ile Chevreul tuzu ($\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) olarak çöktürülmüştür. Yüklü liç çözeltisinden (27 g/L Cu) bakır, etanol kullanılarak %99,9 verim ile çöktürülmüştür. Bakırın Chevreul tuzu olarak çöktürülmesinin gerçekleştirildiği testlerde sentetik liç çözeltileri (30 g/L Cu^{2+} , 2,5 g/L Fe^{3+} , 1 M H_2SO_4) kullanılarak pH ve SO_3/Cu (molar) oranının çöktürme üzerine etkileri araştırılmıştır. Testlerde pH 2,5'ten 4'e ve SO_3/Cu oranı 1'den 1,6'ya çıkarıldığında bakır çöktürme verimi de artmıştır. Sadece bakır içeren çözeltilerden yapılan test sonucunda %20 daha yüksek çöktürme verimi elde edilmiştir. Bu da demir gibi safsızlıkların sülfid tüketimini arttırmak suretiyle çöktürme işlemini olumsuz etkilediğini göstermiştir. Elde edilen verilere göre, yüksek çöktürme verimlerine ulaşmak için SO_3/Cu oranının yüksek (>1,6) olması gerekmektedir. Çökeleklerin kimyasal ve mineralojik bileşimi yaş kimyasal, SEM-EDS ve XRD analizleri ile belirlenmiştir.

ABSTRACT In this study, recovery of copper by precipitation from copper-rich real/synthetic leach solutions derived from the acidic peroxide leaching of waste printed circuit boards (WPCBs) was investigated as an alternative to electro-winning. Copper was precipitated using ethanol as copper sulphate ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) and using sodium sulphite (Na_2SO_3) as Chevreul's salt ($\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). About 99.9% of copper was precipitated using ethanol from the pregnant leach solution (27 g/L Cu). In the tests where the precipitation of copper as Chevreul's salt was investigated, synthetic leach solutions (30 g/L Cu^{2+} , 2,5 g/L Fe^{3+} , 1 M H_2SO_4) were used and the effects of pH and SO_3/Cu (molar) ratio on the precipitation process were studied. Precipitation recovery of copper was found to increase with increasing pH from 2.5 to 4 and SO_3/Cu (molar) ratio from 1 to 1.6. In the absence of impurities, 20% higher recovery of copper was achieved in the test (SO_3/Cu : 1.6) indicating adverse effect of impurities such as iron, on the precipitation process by leading to the excessive consumption of sulphite. These findings suggested that high SO_3/Cu (molar) ratios (>1.6) should be maintained to achieve high precipitation recoveries. The chemical and mineralogical characterization of the precipitates was performed by wet chemical, SEM-EDS and XRD analysis.

1 GİRİŞ

Kullanım ömrünün dolması veya farklı nedenler sonucunda hurdaya ayrılan elektrikli ve elektronik eşyaların (EEE) miktarı giderek artmaktadır. Atık elektrikli ve elektronik eşyaların (AEEE) atık sahalarına depolanması veya yakılması, yeraltı/yerüstü su ve hava kirliliği gibi çevresel sorunlara neden olmaktadır (Yazıcı ve Deveci, 2011).

AEEE'de bulunan temel (Cu gibi) ve değerli metallerin (Au, Ag ve Pd) önemli bölümü atık baskılı devre kartlarında (ABDK) bulunmaktadır. Atık baskılı devre kartları (ABDK), ait olduğu EEE türüne göre değişmekle birlikte, tipik olarak %10-20 oranında bakır içermektedir (Hagelüken, 2006). Cevherlerle (%0,5 Cu) kıyaslandığında ABDK'lar önemli bir ikincil bakır kaynağıdır. Bu nedenlerle, ABDK'lardan metallerin geri kazanımı hem çevresel hem de ekonomik nedenlerden dolayı önemlidir ve yasal düzenlemeler ile zorunlu hale getirilmiştir (Widmer, 2005; Yazıcı ve Deveci, 2009 ve 2011).

AEEE'den metallerin geri kazanımında fiziksel ayırma ve sonrasında pirometalürjik yöntemler endüstriyel ölçekte yaygın olarak kullanılmaktadır. Fiziksel ayırma yöntemleri, basit olmalarına karşın metal kayıpları yüksektir ve ayırma işleminden önce atıkların, metallerin serbestleşmesini sağlamak için, uygun boyuta küçültülmesi gerekir. Pirometalürjik yöntemler, fiziksel ayırma ile elde edilen metal içeriği yüksek konsantrelere veya kaba bir boyut küçültme işlemi sonrası atıklara uygulanır. Özellikle baca gazları/tozları ile ilintili potansiyel çevresel sorunlar ve değerli metal içeriği yüksek atıklar için uygun olmaları bu yöntemlerin en önemli dezavantajlarıdır. Hidrometalürjik yöntemler, yüksek metal kazanımına olanak sağlarlar ve pirometalürjik işlemlere göre daha esnek proseslerdir. Ayrıca, küçük ölçekli uygulamalardır ve nispeten düşük maliyetli yöntemler olmaları nedeniyle değerli metal içeriği düşük atıklar için uygundur (Cui ve Zhang, 2008; Akçil vd., 2009; Yazıcı ve Deveci, 2009; Tuncuk vd., 2012).

ABDK'lardan metallerin liç ile kazanımında, sülfat, klorür ve nitrat gibi liç sistemleri kullanılabilir. Oksitleyici olarak hidrojen peroksit (H_2O_2), Fe^{3+} ve O_2 tercih edilebilir (Quinet, 2005; Madenoğlu, 2005; Deveci vd., 2010). Asidik sülfat ortamında ve H_2O_2 varlığında, ABDK'lardan bakır başta olmak üzere diğer bazı metaller, (Fe, Ni, Zn gibi) yüksek verimlerle ve değerli metallerden (Au, Ag ve Pd) seçimli olarak çözeltiliye alınabilmektedir (Oh vd., 2003; Kamberovic vd., 2011; Yang vd., 2011).

Sülfürik asit liçi sonrası yüklü liç çözeltilerinden (YLÇ) bakır, geleneksel olarak solvent ekstraksiyon ile saflaştırma işlemini takiben elektro-kazanım veya sementasyon yöntemleriyle kazanılır. Sementasyon yöntemi seyreltik (<1 g/L Cu), solvent ekstraksiyon+elektrokazanım yöntemi ise nispeten zengin (1-5 g/L Cu) çözeltiler için uygundur. Bakır içeriği yüksek çözeltiler (>15 g/L) ise doğrudan elektro-kazanım işlemine tabi tutulabilir. Ancak, çözeltide bulunan demir gibi safsızlıklar elektro-kazanım işleminin etkinliğini büyük ölçüde olumsuz etkilemektedir (Davenport, 2002; Beukes ve Badenhorst, 2009).

Ehsani vd. (2012), asidik sülfat çözeltilisinden (1,2 M H_2SO_4) bakırın (30 g/L Cu^{2+}) elektro-kazanımında Fe^{3+} derişiminin 1 g/L'den 2,5 g/L'ye artması sonucunda akım veriminin %95'den %88'e gerilediğini bulmuştur. Ayrıca, Fe^{3+} varlığında katot morfolojisi olumsuz etkilenecek daha iri taneli ve pürüzlü bir katot oluşmuştur (Ehsani vd., 2012). Elektro-kazanım öncesinde demirin sülfat ortamından jarosit veya götit olarak çöktürülmesi durumunda ise bakır başta olmak üzere metal kayıpları oluşabilmektedir (Dutrizac, 1984; Pollard, 1992). Bu nedenlere bağlı olarak, bakır içeriği yüksek sülfat çözeltilerinden bakırın elektro-kazanımına alternatif yöntemler geliştirilmesi gerekir.

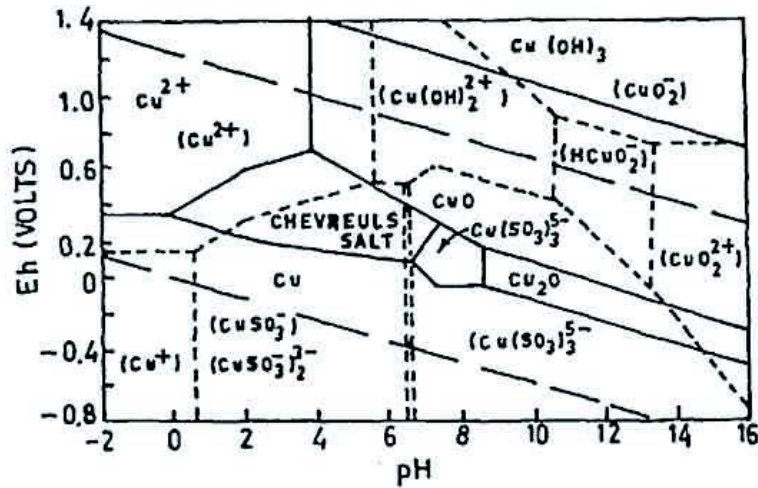
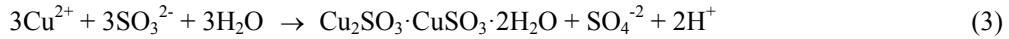
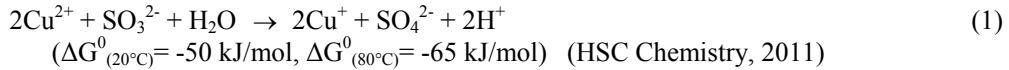
Tuz çözeltilerinden metallerin klasik buharlaştırma (kristalizasyon) yöntemi ile metal tuzu halinde kristallendirilerek çöktürülmesi, yüksek enerji gereksinimi nedeniyle maliyetli bir işlemdir. Bu yöntem alternatif olarak, suyla karışabilen organik

çözücüler varlığında metallerin oda sıcaklığında tuz halinde çöktürülmesi (salting out) sağlanabilir. Organik çözücüler, çözeltideki metal tuzlarının çevresindeki su ligandlarını uzaklaştırarak metallerin tuz şeklinde çökmesini sağlamaktadır (Weingaertner vd., 1991; Moldovenau ve Demopoulos, 2002). Metal içeriği yüksek sülfat çözeltilerinden nikelin (Moldovenau ve Demopoulos, 2002) ve bakırın (Aktaş, 2011) alkoller kullanılarak sülfat tuzları halinde yüksek verimlerle çöktürülebildiği ortaya konulmuştur. Çöktürme işleminde kullanılan organik çözücüler, buharlaştırma yöntemine göre daha düşük sıcaklıklarda veya vakum distilasyonu ile geri kazanılabilmektedir (Moldovenau ve Demopoulos, 2002).

Sülfat çözeltilerinden bakır (Cu^{2+}), uygun koşullarda ve sülfid iyonu (SO_3^{2-}) varlığında $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (bakır sülfid, Chevreul tuzu) olarak çöktürülebilir

(Fischmann ve Dixon, 2010). Asidik koşullarda ($\text{pH} < 6$) sülfat ortamına SO_2 ve/veya SO_3^{2-} verildiğinde kuprik bakır (Cu^{2+}) kuprus bakıra (Cu^+) indirgenmekte (1) ve Chevreul tuzu oluşmaktadır (2) (Silva vd. 2000). Net çökme, 3 no'lu tepkime ile ifade edilmiştir (Fischmann ve Dixon, 2010).

Chevreul tuzu, Cu^+ ve Cu^{2+} türlerini içeren ve yoğun kırmızı renge sahip kristalize bir çökelektir. Bakırın saf Chevreul tuzu formunda çöktürülebilmesi, kimyasal ve termal kararlılığının yüksek olması (200°C 'ye kadar) gibi özellikleri nedeniyle çeşitli avantajlara sahiptir (Habashi, 1999; Silva vd., 2000). Sülfid (SO_3^{2-}) kaynağı olarak sülfür dioksit ($\text{SO}_{2(g)}$), sülfid tuzları (NaHSO_3 , Na_2SO_3 , $\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$ veya $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$) gibi farklı kimyasallar kullanılabilmektedir (Habashi, 1999; Çalban vd., 2006). Chevreul tuzunun $\text{Cu-SO}_2\text{-H}_2\text{O}$ sisteminde kararlı olduğu bölgeyi gösteren Eh-pH diyagramı Şekil 1'de sunulmuştur.



Şekil 1. Cu-SO₂-H₂O sistemi için Eh-pH diyagramı (Das vd., 2000)

Bu çalışmada, bakır içeriği yüksek (27-30 g/L Cu^{2+}) çözeltilerden bakırın, elektro-kazanıma alternatif olarak, etanol ve sodyum sülfat (Na_2SO_3) ile çöktürülerek kazanımı araştırılmıştır. Etanol ile çöktürme deneyleri, atık baskılı devre kartlarının peroksit katkılı sülfat liçinden elde edilen yüklü liç çözeltisi ile gerçekleştirilmiştir. Sodyum sülfat ile çöktürme deneylerinde pH (2,5-4) ve SO_3/Cu (molar) oranının (1-1,6) bakır kazanımına etkileri sentetik çözeltiler kullanılarak araştırılmıştır. Deneylerde, diğer metallerin de (Fe, Pb, Sn, Co) davranışı izlenmiştir.

2 MALZEME VE YÖNTEM

2.1 Atık Baskılı Devre Kartları

Atık baskılı devre kartları (ABDK), atıl duruma gelmiş ve depolanmış olarak bulunan atık bilgisayar, monitör, modem vb. elektronik cihazlardan el ve gerekli yardımcı aletler (tornavida, keski vb.) yardımıyla sökülerek ayrıştırılmıştır. ABDK'ların ayrıştırma ve boyut ufalama süreçlerini de kapsayan genel akım şeması Şekil 2'de sunulmuştur.

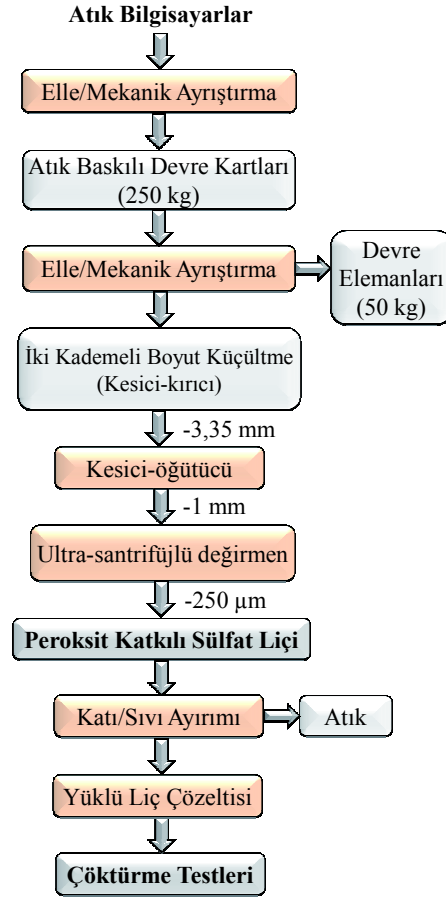
ABDK'ların metal içerikleri yaş kimyasal analiz (kral suyu) sonrası çözeltilerden atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS, Perkin Elmer AAnalyst 400) ile belirlenmiştir (Tablo 1).

Tablo 1. ABDK'ların metal içeriği

| Metal | İçerik (%) | Metal | İçerik (g/ton) |
|-------|------------|-------|----------------|
| Cu | 18,5 | Au | 86 |
| Fe | 2,05 | Ag | 694 |
| Ni | 0,43 | Pd | 97 |
| Al | 1,33 | | |
| Pb | 2,66 | | |
| Sn | 4,91 | | |

2.2 Etanol ile Çöktürme

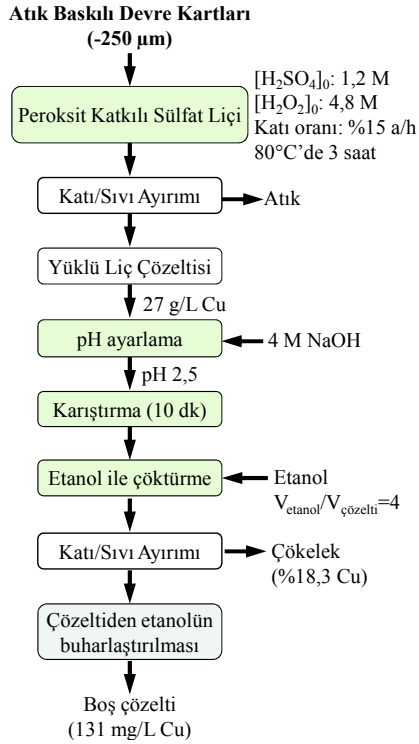
Etanol ile bakırın çöktürüldüğü süreçte izlenen akım şeması Şekil 3'de sunulmuştur.



Şekil 2. ABDK'ların ön hazırlık işlemlerini içeren genel akım şeması

Deneyde, atık bilgisayar baskılı devre kartlarının (-250 µm) asidik peroksit liçi (1,2 M H_2SO_4 , 4,8 M H_2O_2 , %15 w/v katı oranı, 3 saat, 80°C) ile elde edilen yüklü liç çözeltisi (27 g/L Cu, 2,2 g/L Fe) kullanılmıştır. Yüklü liç çözeltisinin oda sıcaklığına gelmesini takiben bu çözeltilere NaOH (4 M) ilave edilerek pH 2,5'a ayarlanmıştır. Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, >%99,8), hacmi çözelti hacminin 4 katı olacak şekilde ($V_{\text{etanol}}/V_{\text{çözelti}}=4$), 100 ml liç çözeltisine ilave edilmiş ve çözelti manyetik karıştırıcıda (150 devir/dk) 10 dk. karıştırılmıştır. Karıştırma süresi sonunda çökelekler filtre edildikten sonra etüvde (40°C) 2 saat ve ardından desikatörde 12

saat kurutulmuştur. Kurutulan çökelekler, porselen havanda öğütülüp toz haline getirildikten sonra kimyasal analiz, SEM-EDS ve XRD analizlerinde kullanılmıştır. Berrak çözeltiden etanolü uzaklaştırmak için çözelti $>100^{\circ}\text{C}$ 'de karıştırıldıktan sonra 100 ml hacime tamamlanmıştır. Çözeltiden AAS ile Cu, Fe, Sn, Pb ve Co analizleri yapılmıştır (Şekil 3).

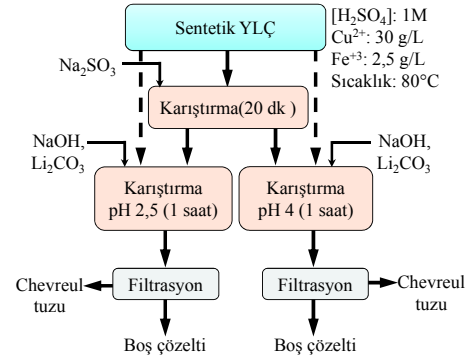


Şekil 3. Yüklü liç çözeltisinden bakırın etanol ile çöktürülmesine ait akım şeması

2.3 Chevrel Tuzu Olarak Çöktürme

Bu testlerde, liç testinden elde edilen YLÇ'nin metal içerikleri gözönüne alınarak sentetik yüklü liç çözeltileri (30 g/L Cu^{2+} , 2,5 g/L Fe^{3+} , 1 M H_2SO_4) hazırlanmıştır. Bu çözeltilerden sodyum sülfat (Na_2SO_3) ile bakırın Chevrel tuzu olarak çöktürülmesi araştırılmıştır. Uygulanan akım şeması Şekil 4'de sunulmuştur.

Deneyler 250 ml Erlenmeyer flasklar içinde ve 125 ml çözelti hacminde, sıcaklık kontrollü banyo tipi düz çalkalayıcı içinde (140 dev/dk) gerçekleştirilmiştir. Deneyler süresince flasklar plastik tıparlarla kapalı tutulmuştur. Deneyler, liç testlerinin gerçekleştirildiği sıcaklıkta (80°C) yapılmıştır. Çözelti sıcaklığı istenen dereceye ($80\pm 1^{\circ}\text{C}$) ulaştıktan sonra Na_2SO_3 katı olarak (SO_3/Cu (molar)=1-1,6) ilave edilerek 20 dk karıştırılmış ve ardından Li_2CO_3 (katı) veya NaOH ile pH 2,5 veya 4'e ayarlanmıştır. Na_2SO_3 ilavesi yapılmayan deneylerde doğrudan pH ayarlaması yapılmıştır. pH ayarlandıktan sonra çözelti 1 saat karıştırılmış ve elde edilen çökelek santrifüj ile (4100 rpm'de 4 dk) ayrılmıştır. Çökelek, iki kez aynı pH'da hazırlanmış çözelti ve ardından yine iki kez saf su ile santrifüj edildikten sonra kurularak (105°C) karakterize (SEM-EDS, XRD) edilmiştir. Belirli sürelerde alınan örnekler santrifüjden geçirildikten sonra (4100 rpm'de 4 dk) berrak kısımdan Cu ve Fe analizleri AAS ile yapılmıştır.



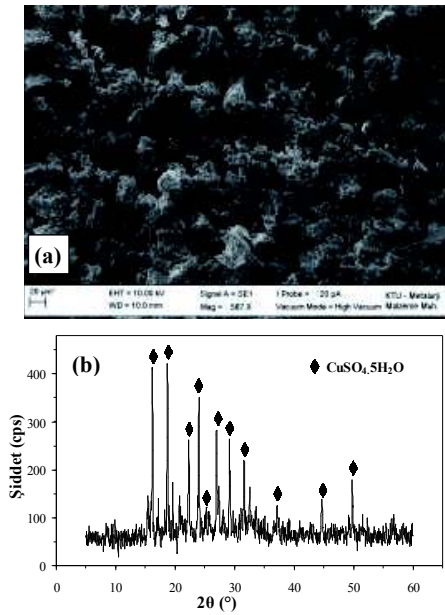
Şekil 4. Sentetik liç çözeltisinden bakırın Chevrel tuzu olarak çöktürülmesine ait akım şeması (80°C)

3 BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1 Etanol ile Çöktürme

Deneyde, asidik peroksit liçi ile elde edilen yüklü liç çözeltisinden (27 g/L Cu^{2+}) bakır, %99,9 verim ile çöktürülmüştür.

Çökelelerde Fe, Al ve Na gibi bazı safsızlıkların da varlığı SEM-EDS analizi (Şekil 5a) ile belirlenmiştir. XRD analizi (Şekil 5b) çökeleğin başlıca bakır sülfat pentahidrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) olduğunu göstermiştir. Çökelek, yapılan kimyasal analize göre %18,3 Cu ve safsızlık olarak %1,2 Fe, 545 ppm Sn, 119 ppm Pb ve 17 ppm Co içermektedir.



Şekil 5. Etanol ile çöktürme sonucu elde edilen çökeleğin (a) SEM-EDS görüntüsü ve (b) XRD deseni

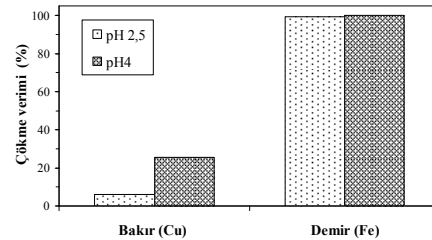
Aktaş (2011), yaptığı çalışmada, bakır sülfat çözeltilerinden bakırın etanol ile çöktürülmesinde başlangıç bakır derişimi, etanol/bakır çözeltisi oranı (hacimsel) ve pH'nın etkisini araştırmıştır. Düşük başlangıç bakır derişimlerinde (≤ 5 g/L Cu) çok düşük çöktürme verimlerine ($\leq \%20$) ulaşabilmiştir. Yüksek bakır içeriğine (> 20 g/L Cu) sahip çözeltilerden bakırın etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) ile uygun pH'larda ($> \text{pH } 2$) yüksek verimle ($> \%90$) bakır sülfat pentahidrat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) halinde çöktürülebildiğini ortaya koymuştur. İlk kademedede elde edilen çökelekte Zn, Fe, Ag ve Mg gibi bazı safsızlıkların da

bulunduğunu ifade etmiştir. Safsızlıkların uzaklaştırılması amacıyla her seferinde çökeleği çözüp yeniden etanol ilavesi ile 4 kademedede çöktürme yaparak safsızlık içeriğini azaltmayı başarmıştır. Bu çalışmada (Şekil 5) yapılan çöktürme deneyinde elde edilen çökelek için de aynı yöntem izlenerek, çökelekteki bakır dışındaki metaller uzaklaştırabilir. Yöntemin en önemli dezavantajı çökeleğin bakır içeriğinin düşük olmasıdır. Elektrokazanım öncesi, bu yöntemle üretilen $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kristalleri sülfürik asitte çözündürülerek, istenen bakır derişiminde hazırlanan elektrolit elektro-kazanıma tabi tutulabilir.

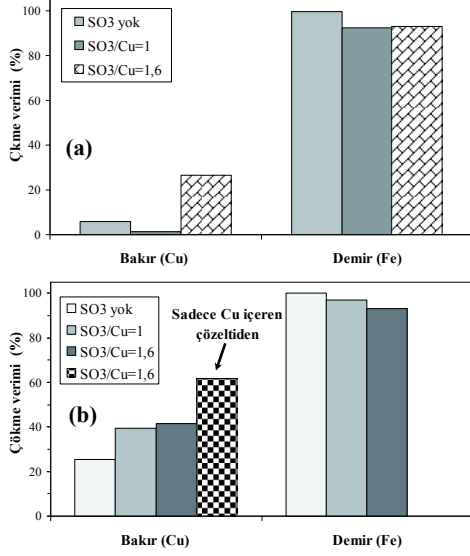
3.2 Chevrel Tuzu Olarak Çöktürme

Şekil 6'da, Na_2SO_3 ilavesi olmadığı durumda, sentetik liç çözeltilisinin doğrudan pH 2,5 ve 4'e ayarlanması ile elde edilen çöktürme sonuçları görülmektedir. Tüm pH'larda demirin yaklaşık tamamı ($> \%99$) uzaklaşırken, pH 2,5 ve 4'te sırasıyla bakırın %6 ve %26'sı çökmüştür.

Çökeleklerin XRD analizi ferrik demirin (Fe^{3+}) götit (FeOOH) ve $\text{Fe}(\text{OH})_3$ olarak çöktüğünü göstermiştir. SO_3 varlığında ($\text{SO}_3/\text{Cu}=1-1,6$) pH 2,5'ta yapılan testlerde de (Şekil 7a) benzer sonuçlar elde edilmiştir. pH 4'de gerçekleştirilen testlerde ise SO_3/Cu oranının 1'den 1,6'ya yükseltilmesi bakırın çökmesi üzerinde %3 gibi çok sınırlı bir artış sağlamıştır (Şekil 7b). pH'daki artış bakırın çökme verimini, özellikle $\text{SO}_3/\text{Cu}=1$ koşulunda, olumlu etkilemiştir (Şekil 7a-b).



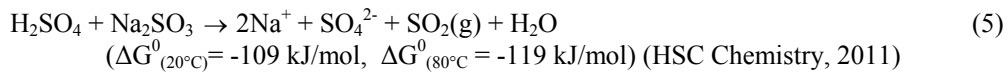
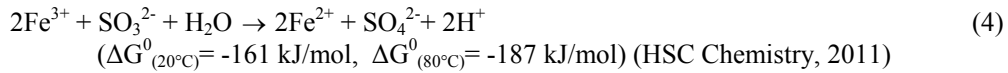
Şekil 6. Bakır ve demirin pH 2,5 ve 4'te çöktürülmesi (30 g/L Cu, 2,5 g/L Fe^{3+} , SO_3^{2-} yok, 1 saat, 80°C)



Şekil 7. Bakır ve demirin SO_3^{2-} varlığında Chevrel tuzu olarak çöktürülmesi (30 g/L Cu, 2,5 g/L Fe^{3+} , 80°C) (a) pH 2,5 (b) pH 4

SO_3/Cu oranı 1 iken pH 2,5'ten 4'e arttırıldığında bakırın çökme veriminde %38'lik bir artış gözlenmiştir. $\text{SO}_3/\text{Cu}=1,6$ iken bu artış %15 ile sınırlı kalmıştır. Demirin çökme verimi, test edilen her iki pH ve SO_3/Cu oranında ≥ 93 'tür (Şekil 7a-b). Chevrel tuzu oluşumunu net olarak belirleyebilmek için $\text{SO}_3/\text{Cu}=1,6$ oranında ve pH 4'de sadece bakır içeren çözeltiden bir test yapılmış ve %62 Cu çökme verimi elde edilmiştir (Şekil 7b). Çökeleklerin XRD analizlerinde Chevrel tuzunun yanı sıra brokantit de ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$) tespit edilmiştir (Şekil 7). Çalışılan koşullarda bakır, antlerit ($\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$) ve brokantit ($\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_6$) olarak da çökelebilmektedir (Pollard vd., 1992).

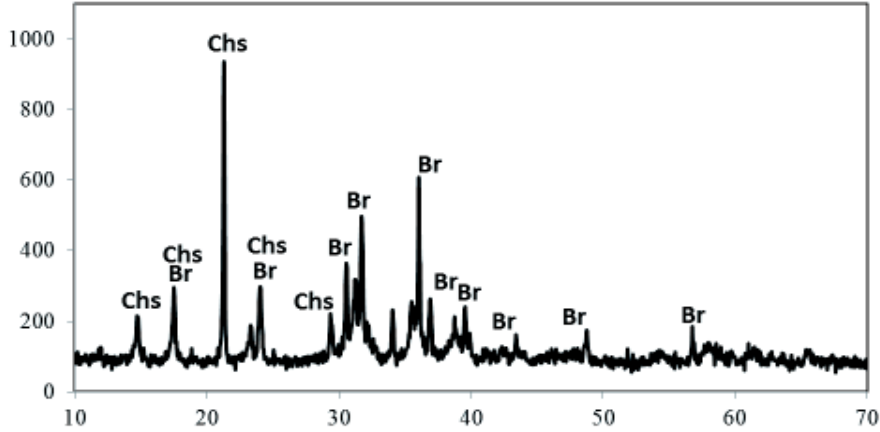
Bakırın SO_3 varlığında Chevrel tuzu olarak çökmesi için gerekli stokiyometrik oran (SO_3/Cu) "1"dir (3). Ancak, bu çalışmada elde edilen sonuçlar, test edilen



en yüksek SO_3/Cu oranının (1,6) bile yetersiz kaldığını göstermiştir. Bu durum, SO_3 'ün büyük ölçüde yan reaksiyonlar tarafından tüketilmesine bağlanabilir. SO_3 varlığında Fe^{3+} , Fe^{2+} 'ye indirgenir (4). SO_3 ilavesindeki artışa bağlı olarak demir çökme oranında gözlemlenen azalma da (Şekil 7), bunu desteklemektedir. Ayrıca, bakırın yanı sıra ortamda bulunan Fe^{2+} , Mn^{2+} ve Cd^{2+} gibi katyonlar Chevrel tuzunun yapısına girerek $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{MSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M: Fe, Mn, Cd) şeklinde çökelekler oluşabilir (Silva ve De Andrade, 2004). Bu durum da bakırın çökme verimini belli ölçüde olumsuz etkileyebilir. Buna göre, demirin pH 2,5'ta uzaklaştırılmasından sonra bakırın Chevrel tuzu ($\text{SO}_3/\text{Cu} > 1,6$) olarak çöktürülmesi daha uygun olacaktır.

Benzer şekilde, Na_2SO_3 'ün sülfürik asit ile tepkimeye girerek (5), bir kısmının SO_4^{2-} 'e dönüşmesi de SO_3 sarfiyatını artırabilir (Çalban vd., 2009). Dolayısıyla, daha yüksek bakır çöktürme verimlerine ulaşmak amacıyla, SO_3 kaynağı olarak SO_2 gazı kullanılması önerilebilir.

Bakırın Chevrel tuzu halinde çökme etkinliği pH, sıcaklık, $\text{SO}_2/\text{SO}_3^{2-}$, Cu^{2+} ve sülfat derişimi ile yakından ilişkilidir (Das vd., 2000). Bu çalışmada elde edilen bulgular (Şekil 7) pH ve SO_3/Cu oranının yanı sıra ortamdaki Fe^{3+} derişiminin de bakırın çökmesi üzerinde etkili olduğunu göstermiştir. Literatürde, $\text{NH}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ liç çözeltilerinden bakırın SO_2 gazı kullanılarak Chevrel tuzu olarak yüksek verimle (%99,92) çöktürüldüğü bildirilmiştir (Çalban vd., 2006 ve 2009). SO_3 kaynağı olarak Na_2SO_3 kullanılan bir çalışmada Yeşilyurt ve Çalban (2007), bakırın (CuSO_4) çöktürülmesinde en uygun koşulları, pH 3, $\text{SO}_3/\text{Cu}=1,6$, 60°C ve 20 dk. olarak belirlemiştir.



Şekil 8. Sentetik liç çözeltilisinden elde edilen bakır çökeleğin XRD profili (30 g/L Cu^{2+} , 2,5 g/L Fe^{3+} , pH 4, 80°C) (Chs: Chevrel tuzu; Br: Brokantit)

4 SONUÇLAR

Bu çalışmada, elektro-kazanıma alternatif olarak, bakır içeriği yüksek gerçek/sentetik yüklü liç çözeltilerinden (27-30 g/L Cu^{2+}) bakırın, etanol ile bakır sülfat tuzu ve sodyum sülfat (Na_2SO_3) ile Chevrel tuzu olarak çöktürülerek kazanımı gösterilmiştir.

Test koşullarında, etanol ile bakırın %99,9'u, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ halinde çöktürülmüştür. Ancak, çökeleğin bakır sülfatın (%18,3 Cu) yanı sıra safsızlıklar (%1,2 Fe, 545 ppm Sn, 119 ppm Pb ve 17 ppm Co) içerdiği belirlenmiştir.

Sentetik liç çözeltilerinden (30 g/L Cu^{2+} , 2,5 g/L Fe^{3+} , 1 M H_2SO_4) bakırın Chevrel tuzu olarak çöktürülmesinde, pH ve SO_3/Cu (molar) oranının çöktürme işlemini önemli ölçüde etkilediği belirlenmiştir. pH'nın 2,5'tan 4'e ve SO_3/Cu oranının 1'den 1,6'ya yükselmesi ile birlikte bakırın çökme verimi de artmıştır. Yüksek çöktürme verimlerine ulaşmak için yüksek SO_3/Cu oranında (> 1,6) çalışılması gerektiği bulunmuştur. Çözeltide bulunan demirin, sülfat tüketimini arttırmak suretiyle çöktürme verimini düşürdüğü belirlenmiştir. Bu nedenle, öncelikle demir pH 2,5'ta çöktürülerek uzaklaştırılabilir. Ancak, çöktürme işleminde bakır kayıpları da dikkate alınmalıdır.

TEŞEKKÜR

Bu araştırmaya verdiği desteklerden dolayı Karadeniz Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine (Proje no: 889), TÜBİTAK'a (Proje no: 109M111) ve SEM/EDS analizlerindeki yardımlarından dolayı Arş. Gör. Fatih ERDEMİR'e (K.T.Ü. Metalurji-Malzeme Müh.) teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- Akçil, A. U., Yazıcı, E. Y. ve Deveci, H. 2009. E-atıklar: geleceğin madenleri (E-wastes: mines of future), *Recycling Industry*, 10, s.66-75.
- Aktas, S., 2011. A novel purification method for copper sulfate using ethanol, *Hydrometallurgy*, 106, 3-4, s.175-178.
- Beukes, N.T. ve Badenhorst, J., 2009. Copper electrowinning: theoretical and practical design, *The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 109, s.343-356.
- Çalban, T., Çolak, S., Yeşilyurt, M., 2006. statistical modeling of Chevrel's salt recovery from leach solutions containing copper, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 45, 3, 168-174.
- Çalban, T., Kuşlu, S., Çolak, S., 2009. Precipitation conditions of Chevrel's salt from synthetic aqueous CuSO_4 solutions, *Chemical Engineering Communications*, 196, s.1018-1029.
- Cui, J., ve Zhang, L., 2008. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: a review,

- Journal of Hazardous Materials*, 158, 2-3, s.228–256.
- Das, G.K., Anand, S., Das, R.P., Muir, D., Singh, P., 2000. Sulfur dioxide – a leachant for oxidic materials in aqueous and non-aqueous media, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 20, 4-6, s.377–407.
- Davenport, W.G.I., King, M., Schlesinger, M. ve Biswas, A.K., 2002. *Extractive Metallurgy of Copper*, 4th ed., Pergamon, UK, 432 s.
- Deveci, H., Yazıcı, E.Y., Aydın, U., Yazıcı, R., Akcil, A., 2010. Extraction of copper from scrap TV boards by sulphuric acid leaching under oxidising conditions, *Going Green-CARE INNOVATION Conference*, 8-11 Kasım, Paper No: 45, Viyana, Avusturya.
- Dutrizac, J.E., 1984. The behavior of impurities during jarosite precipitation, *Hydrometallurgical Process Fundamentals* (Ed: R.G. Bautista), United Kingdom, Cambridge University, s.125–169.
- Ehsani, A., Yazıcı, E.Y., Deveci, H., 2012, The influence of impurity ions on the electrowinning of copper from waste PCBs leaching solutions, *International Mineral Processing Symposium (IMPS)*, 10-12 Ekim, s.443-449, Bodrum
- Fischmann, A.J., Dixon, D.G., 2010. Upgrading of a chalcopyrite concentrate by reaction with copper(II) and sulfite – unexpected formation of Chevrel's salt, $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *Minerals Engineering*, 23, 9, s.746–751.
- Habashi, F., 1999. *Textbook of Hydrometallurgy*, Metallurgie Extractive Quebec, 2nd ed., Kanada, 739 s.
- Hagelüken, C., 2006. Improving metal returns and eco-efficiency in electronics recycling - a holistic approach for interface optimisation between pre-processing and integrated metals smelting and refining, *International Symposium on Electronics and the Environment (ISEE)*, s.218–223, Scottsdale, AZ, USA,
- HSC Chemistry, 2011. Chemical Reaction and Equilibrium Software, Version 7.14, Outotec, Research Center, Pori, Finland.
- Kamberović, Ž., Korać, M. Vračar, S. ve Ranitović, M., 2011. Overview of hydrometallurgical process for the recovery of copper from waste printed circuit boards, *Green Electronics*, Bucharest, Romanya.
- Madenoğlu, H., 2005. Recovery of some metals from electronic scrap, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Moldoveanu, G.A. ve Demopoulos, G.P., 2002. Producing high-grade nickel sulfate with solvent displacement crystallization, *JOM*, 54, 1, s.49–53.
- Oh, C. J., Lee, D. O., Yang, H. S., Ha, T. J. ve Kim, M. J., 2003. Selective leaching of valuable metals from waste printed circuit boards, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 53, 7, s.897–902.
- Pollard A.M., Thomas R.G., Williams, P.A., 1992. The stabilities of antlefite and $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: their formation and relationships to other copper(II) sulfate minerals, *Mineralogical Magazine*, 56, s.359-365.
- Quinet, P., Proost, J. ve Van Lierde, A., 2005. Recovery of precious metals from electronic scrap by hydrometallurgical processing routes, *Minerals & Metallurgical Processing*, 22, 1, s.17–22.
- Silva, L.A., De Andrrade, J.B., 2004. Isomorphous series of double sulfites of the $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{MSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M = Cu, Fe, Mn, and Cd) type: a review, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 15, 2, s.170–177.
- Silva, L.A., Matos, J.R. & De Andrade, J.B., 2000. Synthesis, identification and thermal decomposition of double sulfites like $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{MSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M=Cu, Fe, Mn or Cd), *Thermochimica Acta*, 360, 1, s.17–27.
- Tuncuk, A., Stazi, V., Akcil, A., Yazici, E.Y. ve Deveci, H., 2012. Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: hydrometallurgy in recycling, *Minerals Engineering*, 25, 1, s.28–37.
- Weingaertner, D.A., Lynn, S. ve Hanson, D.N., 1991. Extractive crystallization of salts from concentrated aqueous solution. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 30, 3, s.490–501.
- Widmer, R., Oswald-Krapf, H., Sinha-Khetriwal, D., Schnellmann, M. ve Böni, H., 2005. Global perspectives on e-waste, *Environmental Impact Assessment Review*, 25, 5, s.436–458.
- Yang, H., Liu, J. ve Yang, J., 2011. Leaching copper from shredded particles of waste printed circuit boards, *Journal of Hazardous Materials*, 187, 1-3, s.393–400.
- Yazıcı, E. Y. ve Deveci, H., 2009. E-atıklardan Metallerin Geri Kazanımı, *Madencilik*, 48, 3, s.3-18.
- Yazıcı, E.Y. ve Deveci, H., 2011. E-atıkların çevresel etkileri ve ikincil kaynak olarak ekonomik potansiyeli (*Environmental impacts and economic potential of e-wastes as a secondary resource*), *Çevre Bilim ve Teknoloji (ÇBT)*, 3, 3, s.99-114.
- Yeşilyurt, M., Çalban, T., 2007. Precipitation of Chevrel's salt from CuSO_4 solutions with Na_2SO_3 , *Chemical and Process Engineering*, 28, s.85–91.

Constrained Multivariable Control of a Pilot Flotation Column at AEM Laronde Concentrator

R. del Villar

*Département de génie des mines, des matériaux et de la métallurgie
Université Laval, Québec City, QC, Canada G1V0A6*

D.E.Calisaya, A.Riquelme, A.Desbiens, É.Poulin

*Département de génie électrique et de génie informatique
Université Laval, Québec City, QC, Canada G1V0A6*

ABSTRACT A 15 cm diameter by 732 cm height, fully automated pilot column was installed in the Agnico-Eagle's Laronde concentrator (Québec), for evaluating the performance of newly developed sensors and advanced process control algorithms. For eventual comparison purposes, the pilot column is continuously fed with the same slurry feeding the copper-circuit third cleaner column. It is equipped with electrical conductivity-based sensors for estimating the three variables used in the multi-variable control algorithm under evaluation: froth depth, fraction of wash water underneath the interface and gas hold-up. Froth depth is regulated using a PI controller while a predictive controller is formulated as the minimization of the tracking errors of gas hold-up and bias rate, keeping several operating constraints between their practical upper and lower limits. In particular, an unreachable high set point of gas hold-up can be selected in order to maximize the bubble surface area available for particle collection, while maintaining bias rate above a minimum value required for froth cleaning. The proposed strategy may indirectly help optimizing flotation column operation by using these secondary variables, without the implementation of a real-time optimization layer.

1 INTRODUCTION

Flotation columns have already been used for more than 30 years, mainly in cleaning stages, as a result of their froth washing capabilities. Despite their widespread usage, the measurement of some pertaining variables and their use for automatic control is rather scarce. Among the most important variables directly related to the process metallurgy (concentrate grade and recovery), froth depth (h_f) is the only one normally monitored and controlled. Even though commercial sensors are available, the gas hold-up (α_g), a variable directly related to concentrate recovery, is seldom measured and never controlled. Another important variable, bias rate (J_b), responsible for

concentrate cleaning, is simply not measured at all, as there is no commercial sensor available. Therefore, besides froth depth, continuous monitoring of process variables is limited to flow rates (gas, feed, tailings, wash water), i.e., to manipulated variables.

Some new available sensors have been industrially tested, e.g., the Sonar-TracTM for gas hold-up (O'Keefe et al., 2007) and the McGill hold-up sensor (Tavera et al., 2002). Others sensors, for bias rate and frother concentration, have been successfully validated at laboratory scale by Laval's LOOP researchers (Maldonado et al., 2008b; Maldonado et al., 2010a). The McGill bubble viewer (Gomez et al., 2007) and others similar devices have been extensively used for off-line monitoring of bubble size

and bubble space distribution, but not yet for control purposes.

On the other hand, advanced control and supervision techniques are available and efficiently working in many industrial fields (Quin et al., 2003; Jelali, 2006). The bubble size distribution, measured with the McGill bubble viewer, has recently been measured and modeled (Maldonado et al., 2008c; Matiolo et al., 2011), opening a door for the control of bubble size (d_{32}) in a laboratory two-phase system (Maldonado et al., 2010b).

At the laboratory level, our research group has demonstrated the usefulness of some conductivity-based sensors (for froth depth, gas hold-up and bias rate), as well as the good performance of several advanced control techniques (del Villar et al., 2010). Usually developed in two-phase systems (water-air), most of these tools have also been validated in a three-phase system (pulp-air). A thorough NSERC-CRD industry-university research project (Agnico-Eagle Mines Laronde concentrator, Xstrata Nickel - Strathcona concentrator, COREM and Université Laval), concerning the application of all above mentioned aspects to the optimization of flotation column operation, has recently been completed. Besides the industrial evaluation of conductivity-based sensors for froth depth, gas hold-up and bias rate, it aimed at: (a) producing an on-line version of the McGill bubble viewer for process control purposes, (b) improving the modeling of the obtained bubble size distribution, (c) studying the relationship between the floatable particle size distribution and the bubble size distribution, with the objective of controlling this latter at its optimum value, and (d) using all these tools for control and real-time optimization purposes.

The present work is a critical step towards the final objectives of this CRD program, since the multivariable stabilizing control of secondary variables (such as h_f , J_b , ϵ_g , and S_b), is fundamental for the development and the implementation of an indirect (or hierarchical) real-time optimization strategy. This paper presents the results of the simultaneous constrained control of gas

hold-up in the collection zone and the fraction of wash water underneath the interface (related to bias rate) in an industrial environment, while froth depth is being controlled independently through a classical PID control loop.

2 INSTRUMENTATION & CONTROL

2.1 Variables and Sensors

For more than two decades, researchers from McGill University and Université Laval have been working on the development of devices or techniques for the measurement of flotation column operating variables such as froth depth h_f , bias rate J_b , gas hold-up ϵ_g , bubble diameter d_b , BSD, bubble size distribution, and bubble surface area flux, S_b .

These variables are hereafter named as “secondary controlled variables”, to make a distinction from the ultimate metallurgical controlled (primary) variables: concentrate grade and recovery. A third level of variables are the so-called tertiary variables, typically flow rates, being manipulated to maintain the secondary variables at their optimal set points. These latter values would ultimately lead, through empirical models, to the desired values of primary variables, ideally determined by an economical criterion (i.e. Net Smelter Return).

2.1.1 Froth depth

This variable is successfully measured in industrial columns using a float combined to an ultrasound emitter and receiver. In the case of the present work, this option was not possible as a result of the small section of the pilot column. Therefore, it is measured through a semi-analytical technique proposed by Pérez (Pérez et al., 1993) and improved by Grégoire (del Villar et al., 1999), based on the conductivity profile across the interface position. This approach has recently been improved (Maldonado et al., 2008a) by using a non-linear interpolation between the two probable values of froth-depth determined by the “maximum slope method” (Uribe et al., 1991). A final

improvement concerns the measurement of electrical conductivities through a Field-Programmable Gate Array (FPGA), which allows precise measurements over a very large range of conductivities (article recently submitted)

2.1.2 Gas hold-up

Collection zone gas hold-up can be measured in columns using the hydrostatic pressure reading at two relatively close heights of the column. To relate the pressure difference to the gas content, the value of the specific gravity of the non-aerated pulp is required, although seldom available. Another device recently introduced is the Sonar-Trac™ (O'Keefe et al. 2007). In the case of the present work this latter method was excluded as a result of the small cross sectional area of the pilot column, whereas the first one was not considered because of the problem of measuring the specific gravity of the non-aerated pulp.

The measure of gas hold-up (volumetric fraction of gas) in the collection zone is then made using the method proposed by Tavera (Tavera et al., 2002) based on Maxwell's equation for electrolyte mixtures (Maxwell, 1892). This equation relates the relative proportions of a dispersed non-conducting phase (i.e. gas bubbles) and the continuous liquid phase to their respective electrical conductivities. The final relation for measuring the gas hold-up is then:

$$\varepsilon_g = 100 \frac{k_{sl} - k_{slg}}{k_{sl} - 0.5k_{slg}} \quad (1)$$

where k_{sl} is the conductivity of pulp only (solid and liquid) measured by the siphon cell of the McGill gas hold-up sensor and k_{slg} is the conductivity of pulp-gas mixture, measured by its open cell. Once more, conductivities are measured using the FPGA technique

2.1.3 Bias rate

The original definition of bias (Finch and Dobby, 1990) as the difference between the water flow rate in the tailings stream and the

water flow rate in the feed stream, originates from a steady-state water balance in the lower part of the column, underneath the feed port. Consequently, the calculated value is very inaccurate (a small value, bias, being calculated by subtraction of two large values subjected to large measurement errors) and strongly relies on steady-state conditions, which excludes its use for control purposes.

A much better estimation approach was proposed by Maldonado et al. (2008b), who related the actual bias rate (J_b) to the volumetric fraction of wash water present underneath the pulp-froth interface (ε_w). This latter was estimated by the authors through a local 'conductivity balance', underneath the interface and close to the feed port. For a two-phase system, ε_w can then be estimated using the following expression, where k_f and k_w are the conductivity of the feed water and wash water streams.

$$\varepsilon_w (\%) = 100 \frac{k_f - k^*}{k_f - k_w} \quad (2)$$

The conductivity k^* of the liquid (without gas) contained in the i^{th} conductivity-cell of the froth depth sensor, immediately below the cell containing the interface, is given by equation 3, where k_i is the conductivity of the liquid-gas mixture contained in that cell:

$$k^* (\mu S/cm) = k_i \frac{k_l}{k_{lg}} \quad (3)$$

From experimental data, it was finally found that a linear relation exists between J_b and ε_w . However, obtaining this relation in a continuous industrial operation, such of the present work at the Laronde concentrator, is quite difficult, since the only independent method of measuring bias (for curve fitting) is a steady-state water balance, an almost impossible endeavor in plants. Therefore, it was decided to simply use ε_w as controlled variable.

Esteban-Rojas (2011) adapted this method to estimate ε_w in a three-phase system. Considering that the air hold-up is measured sufficiently close to the interface and assuming no solid conductivity, and using the "additivity rule" (Uribe-Salas et al., 1991)

for a three-phase system, he proposed the following expression for ε_w :

$$\varepsilon_w(\%) = \frac{100 \left(k_f - k'_{slg} \frac{0.5\varepsilon_g + 1}{1 - \varepsilon_g} \right)}{k_f - k_w(1 - \Phi_s)} \quad (4)$$

where k_f is the conductivity of feed pulp, k'_{slg} is that of the pulp-gas mixture underneath the interface, k_w is that of the wash water and Φ_s is the percentage of solids in the pulp.

2.2 Automatic Control

A hierarchic structure is usually employed to adequately control a process. This pyramidal structure is composed of up to four control layers (from bottom to top): instrumentation, regulatory control, advanced process control and real-time optimization.

Instrumentation has been discussed in the previous section. Regulatory control, the basic control layer, consists of local mono-variable control loops (usually PIDs) providing a constant operation for the flotation column inputs: feed flow rate (here feasible as upstream fluctuations are damped by the existing feed box), gas flow rate and wash water flow rate. It is also supposed that the feed has been correctly conditioned ensuring adequate pH and reagent concentration (collectors, frothers, etc.).

The advanced control layer aims at maintaining process (secondary) variables having a strong influence on metallurgical results (grade and recovery), such as froth depth, bias rate, froth parameters, gas hold-up or bubble surface area flux, etc., in a bounded region, i.e., an acceptable operating zone where it is possible to handle the process and reach production objectives. In our case, the selected controlled variables are froth depth, volumetric fraction of wash water present underneath the pulp-froth interface and gas hold-up. The manipulated variables are tails pump speed, gas flow rate set point and wash water flow rate set point. Results of this advanced control will be presented in the next section.

The ultimate goal of this university-industry- project is a real-time optimization (RTO) of the column, which as described next has not been implemented yet. This layer would calculate on-line the set points for froth depth, fraction of wash water underneath the interface and gas hold-up, leading to optimal grade and recovery values

A schematic diagram of the proposed advanced control is depicted in Figure 1 (a thicker line means a stronger effect from one variable to another). A PI controller regulates the froth depth by manipulating the tails speed pump. The volumetric fraction of wash water present underneath the pulp-froth interface and gas hold-up are regulated with a model predictive control (MPC) that manipulates the wash water flow rate set point and the gas flow rate set point. Model predictive control is, by far, the most widely accepted multivariable control algorithm used in the process industry. Several commercial MPC technologies allowing model identification and control with constraints can be purchased and successful applications are found in many process areas (Quin et al., 2003).

The main advantage of MPC is its ability to handle coupling in multivariable processes while taking into account various constraints. In the case of flotation columns, an important coupling that must be taken into account is the significant effect of the gas flow rate set point on both the gas hold-up and the fraction of wash water underneath the interface (Figure 1). The importance of controlled variables for the column operation and the operational constraints will be detailed in the next paragraphs.

The position of the pulp-froth interface sets the height of the collection zone and therefore is directly related to the time available for collection of hydrophobic particles on the gas bubble surface, the other factor being the tails flow rate. As a result, it is partly responsible for the recovery of the valuable mineral. However, large froth depth set point changes would be necessary to obtain a significant effect on recovery, seriously limiting its use for optimization purposes.

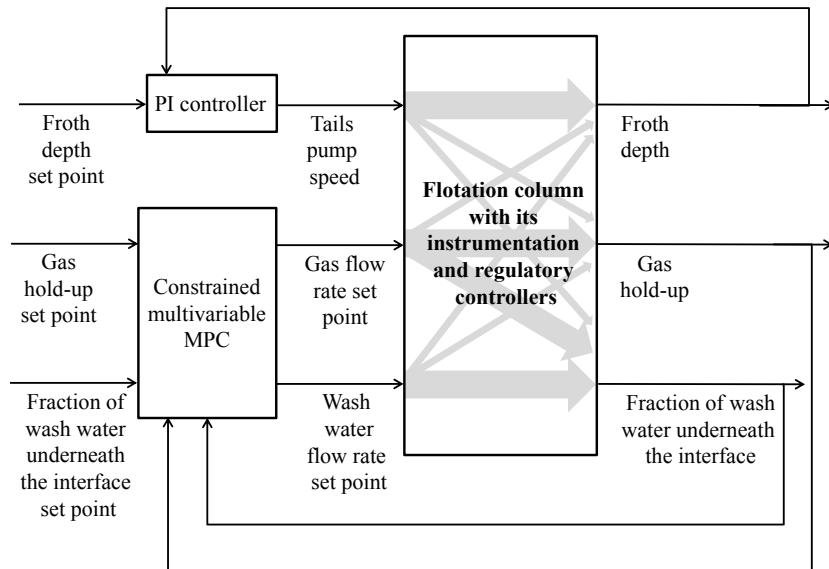


Figure 1. Schematic diagram of advanced control of a flotation column

Nonetheless, pulp-froth interface position is an important control variable since its constancy is a guarantee of stable column operation: a continuously moving interface is certainly undesirable since it implies the risk of feeding the column in the middle of the froth zone or deepening it so much that a risk of froth collapse exists.

While some authors claim that a slight, but positive, bias value (or fraction of wash water underneath the interface) ensures an adequate cleaning action, others have established that small values do not contribute to reduce the gangue entrainment (Finch et al., 1990; Clingan et al., 1987). On the other hand, high bias values (above 0.4 cm/s) are detrimental since they might generate increased froth mixing and thus, drop-back of collected particles (Yianatos et al., 1987).

Gas is at the heart of the flotation process. Therefore, controlling gas hold-up, bubble surface area flux or bubble size distribution appears to be the way to improve the column metallurgical performance. If, as in the present case, only gas hold-up is measured,

then selecting a gas hold-up set point as high as possible would maximize the bubble surface area available for particle collection.

Therefore, the constraints implemented in the MPC algorithm and their justifications (Maldonado et al., 2009), are the following:

- Gas flow rate set point $\leq J_{g \max}$
 - To prevent hydraulic entrainment
 - To prevent loss of the interface
 - To prevent froth “burping”
- Gas flow rate set point $> J_{g \min}$
 - To keep solid in suspension
- Wash water flow rate set point $\leq J_{w \max}$
 - To avoid froth mixing
 - To avoid wash water short-circuiting
- Wash water flow rate set point $\geq J_{w \min}$
 - To promote froth stability
 - To easy transfer of collected particles to the concentrate
- Fract. wash water below interface $\leq \epsilon_{w \max}$
 - To avoid reduction of valuable mineral residence time in the collection zone
- Fract. wash water below interface $\geq \epsilon_{w \min}$

- To perform cleaning action thus reducing entrainment

Since the MPC can handle operating constraints, an alternative to the RTO (Maldonado et al., 2009) can be obtained by an ingenious use of the advanced-control layer, without implemented the RTO level itself. The idea of this optimization approach consists in selecting an unreachable high set point for the gas hold-up (i.e. equivalent to maximizing the bubble surface area available for particle collection at a given collector dosage, thus maximizing recovery), while respecting operating constraints (e.g. ensure a positive bias rate to prevent gangue entrainment, i.e. lower concentrate grade, as well as some other constraints listed above). Results of this original approach on a two-phase system are presented in the next section.

3 EXPERIMENTAL SET-UP & TESTS

3.1 Experimental Set-up

The pilot flotation column used in this work is made of 14 cm internal diameter polycarbonate tubes for a total height of 720 cm, provided with the necessary feed and tailing ports, as well as a froth overflow launder. A cylindrical porous stainless-steel sparger (5 μm porosity, 340 cm^2 area) is located at the bottom of the column for bubble generation. A perforated copper ring is placed over the froth overflow to provide a gentle wash water spray for concentrate cleaning.

Wash water (fresh water) is added using a 3.78 l/min gear pump, the flow rate being measured using a 0.5 to 5 l/min McMillan micro turbine flow meter. Tailings are evacuated from the bottom of the column, using a 0 to 37 l/min peristaltic pump. The column is fed using a similar pump, from an intermediate reservoir continuously filled with the same feed as the 3rd cleaner column of the Laronde's copper circuit, i.e. a slurry containing between 15% and 25% solids, 99% of the particles being smaller than 100 μm . Column feed flow rate is

manipulated by varying its pump speed. To measure froth depth, the pilot flotation column is instrumented with eleven stainless-steel conductivity electrodes, located in the uppermost section of the column. These electrodes are 14 cm external diameter by 1.5 cm height rings, flush-mounted inside the column wall at 10 cm interval, for measuring the conductivity profile across the interface. Both the wash water and the column feed pipes, are provided with flow conductivity cells (a pair of 3 cm external diameter and 1.5 cm height, 5 cm apart), for measuring the conductivity of the corresponding stream.

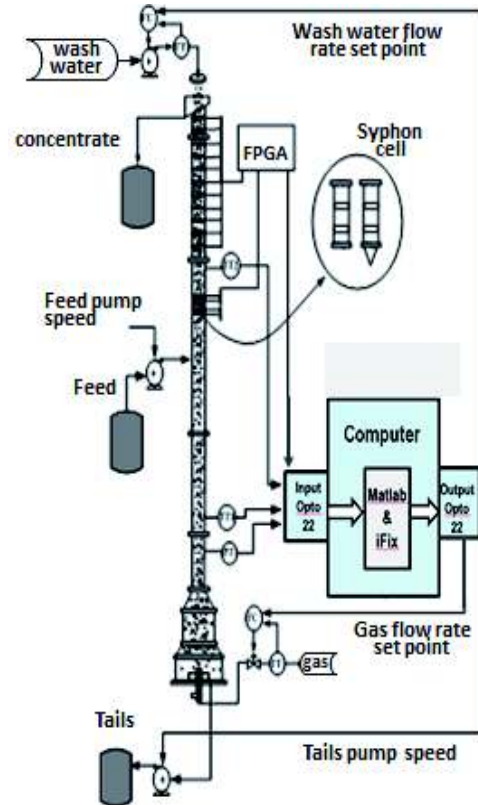


Figure 2. Experimental set-up

Gas hold-up is measured with a reduced version of the McGill air hold-up sensor. The tubes, for both open and syphon cells, measure 5.2 cm diameter by 30cm height

and contain two conductivity electrodes, 5.2 cm external diameter by 1.5 cm height rings separated by 10 cm. The insert in bottom part of the syphon cell, can be easily changed to avoid bubble entrance, according to the operating conditions

As already mentioned, the bias rate was replaced by its equivalent ε_w , whose measurement, detailed in previous section, relies on available conductivity readings from other variable sensors (also described there). The only remaining necessary value, solid concentration, is measured with a Marcy balance and manually introduced into the iFIX® ε_w function.

Wash water flow rate is controlled using a local PI control loop (Moore Mycro 353). Gas flow rate is regulated by a built-in PI controller within the Aalborg GFC-1737 mass flow controller. Graphical interfaces and data acquisition are performed by a HMI/SCADA software iFIX®, working under a Windows XP® operating system. An Opto 22 I/O system is used to centralize sensor and actuator signals as shown in Figure 2. Algorithms for the froth depth control and multivariable predictive control of ε_g and ε_w are implemented in Matlab®, which exchanges information with the iFIX® database. All signals are sampled at a two seconds interval.

3.2 Experimental Work

The experimental work implied the following steps: (a) hydraulic system evaluation and sensor calibration, (b) process dynamic identification and controller tuning, (c) control testing and (d) sampling to assess the achieved metallurgical performance. Due to the prevailing space limitations, only step (c) will be detailed here.

The process dynamic identification exercise, basically consisted in varying (in open loop) over a 2 hour period, a given manipulated variable (alternatively, tail, water and gas flow rates) and recording all targeted controllable variables (h_f , ε_w and ε_g). The identification of the process transfer functions was then made using an iterative

prediction error minimization method provided by the Matlab® System Identification toolbox. Second-order models were sufficient to adequately explain the dynamic behaviors.

The obtained dynamic models were used to design the considered controllers (PI and MPC), which were then tested for tracking and regulation performance through Matlab® simulations. The tuned controllers were then implemented in the column control system and their performances were again evaluated for both tracking and regulation.

Then, a series of control tests was completed, seeking the evaluation of the controlled column behavior under the following conditions:

- 1) no active constraints: to evaluate the performance of the closed-loop system and the ability of MPC to handle interactions in the column;
- 2) with an active constraint: to evaluate the capability of MPC to deal with operation restrictions; and
- 3) long-term functioning: to illustrate the robustness of the system facing varying operating conditions.

After reaching a steady-state condition following a given set point change, samples of the feed, concentrate and tailing streams were collected for subsequent chemical analysis, aiming at evaluating the concentrate recovery and grade achieved under those conditions. These results would eventually allow determining the operating conditions (controlled variables) leading to the optimal column performance.

4 RESULTS AND ANALYSIS

This section demonstrates the capacity of the multivariable constrained MPC to achieve an effective control of secondary variables of pilot flotation columns and illustrates its potential of being included into a RTO strategy. Results are first presented on a two-phase system to emphasize the possibility of optimizing flotation column operation without having to implement a complete

optimization layer. Then, results obtained in an industrial environment at Agnico-Eagle Laronde concentrator are shown.

4.1 Tests on a Two-Phase System

These results were previously obtained during preliminary testing of MPC on a two-phase column installed at COREM pilot plant in Quebec City (Maldonado et al., 2009). The experimental set-up is very similar to that described in a previous section. The control strategy is also similar, except by the fact that bias rate is directly controlled, instead of the fraction of wash water underneath the interface.

Figure 3 shows the performance of the control system for a series of set point changes applied to the gas hold-up. J_w , J_g and J_t are the superficial velocity of wash water, gas and tails, i.e. the flow rate (cm^3/s) divided by the column cross-sectional area

(cm^2). The underlying objective of this test was to progressively increase the gas hold-up while maintaining the bias rate above a minimum limit. From a metallurgical point of view, this means maximizing the bubble surface area for particle collection (i.e., increasing recovery) while ensuring froth cleaning (i.e., constant grade). For the first set point change, applied at 20 minutes, the target gas hold-up is reached but the specified bias rate could not be maintained as a result of the upper constraint imposed on the wash water rate. When the gas hold-up set point is changed for a second time (at 65 min), the minimum limit on the bias rate is hit and the desired value for the gas hold-up could not be attained. Under these conditions, the MPC strategy maximizes the bubble surface area and ensures that other operational requirements are met.

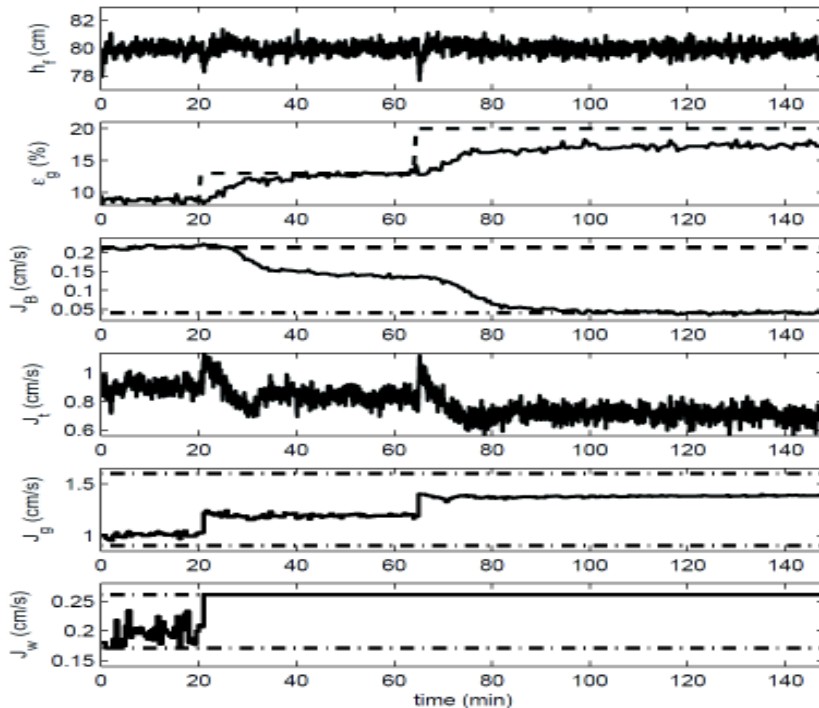


Figure 3 – Control of a two-phase flotation column: set point (- -), controlled and manipulated variables (-), constraint (- .)

4.2 On-site Tests at Laronde Concentrator

Test I, shown in Figure 4, presents the results of a MPC for tracking set point changes on gas hold-up while keeping the fraction of wash water underneath the interface as constant as possible. In this case, no constraints are active, so that it is possible to directly appreciate the performance of the closed-loop system. The time response of the gas hold-up is acceptable as well as the control action on the gas rate. Interactions in the column are adequately managed by the controller, as the gas hold-up set point changes do not excessively impact the fraction of wash-water underneath the interface.

Results for the second test (Test II) are presented in Figure 5. The fraction of wash water underneath the interface is progressively increased then decreased. One

can see that, for the first three set point changes, the wash water rate reaches the maximum constraint. These set point changes have minor impact on the gas hold-up, which is reasonable from a physical point of view. The addition of wash water has a little effect on the gas hold-up in the collection zone. The general performance of the controller is quite satisfactory for this test

The final test (Test III) confirms the capacity of the multivariable constrained control strategy to operate on a long-term basis under different conditions. Figure 6 shows the closed-loop system continuously working for a ten hour period with good performances in terms of both manipulated and controlled variables behavior as well as constraints handling

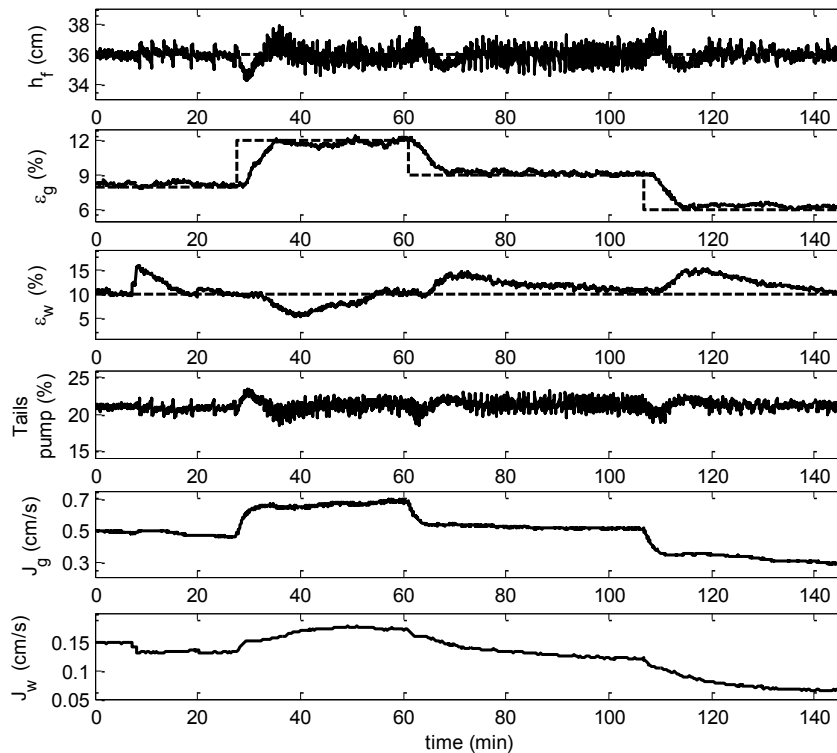


Figure 4 – Test I: set point (- -), controlled and manipulated variables (-)

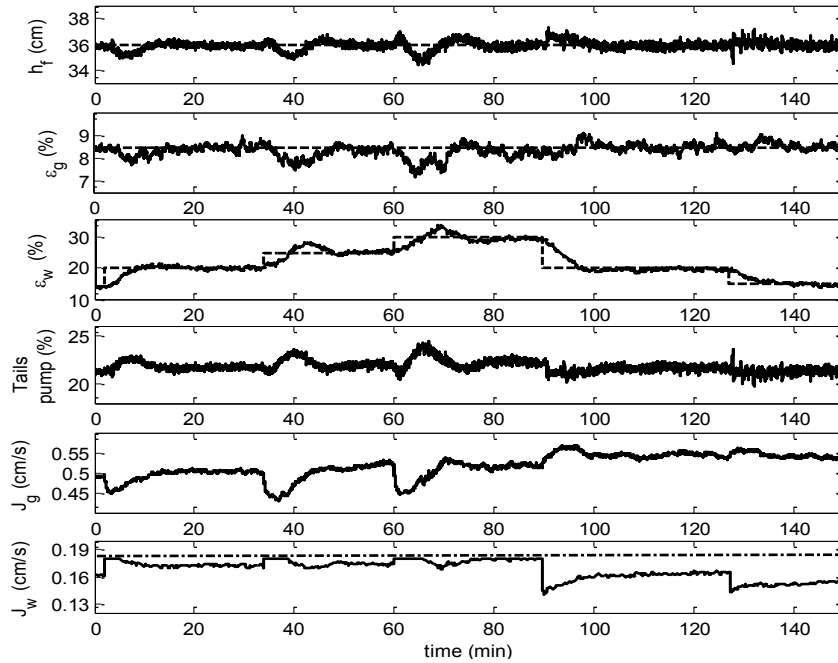


Figure 5 – Test II: set point (- -), controlled and manipulated variables (-), constraint (- .)

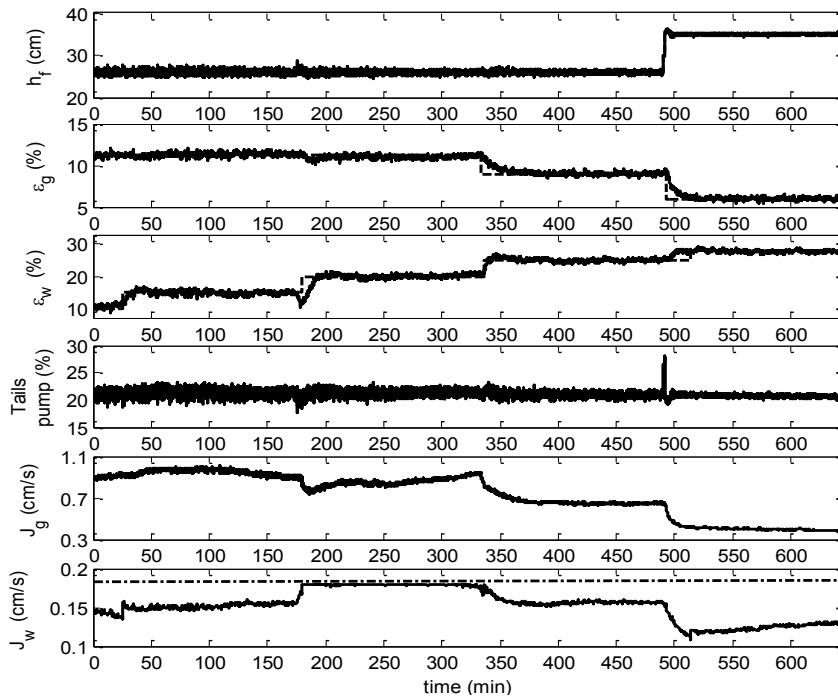


Figure 6 – Test III: set point (- -), controlled and manipulated variables (-), constraint (- .)

5 CONCLUSION

This paper presents the multivariable constrained control of a pilot column installed in the Agnico-Eagle's Laronde concentrator. The controlled variables are froth depth, fraction of wash water underneath the interface and gas hold-up, all estimated from electrical conductivity measurements. A PI controller regulates the froth depth, whereas a multivariable predictive controller maintains the fraction of wash water underneath the interface and the gas hold-up to their respective set points, as long as operational constraints are respected.

This control scheme allows an indirect optimization by setting an unreachable high set point of air hold-up, thus maximizing the bubble surface area available for particle collection, while maintaining bias rate above a minimum value required for froth cleaning.

Also, several steady-state tests were performed, during which the three controlled variables were kept constant and feed, tails and concentrate samples were drawn at steady-state conditions. Analysis of the samples allowed establishing relationships between primary and secondary variables, which will be later used in the design of a new real-time optimization.

6 ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank NSERC, AEM - Laronde concentrator, XStrata Nickel - Strathcona concentrator and COREM for their financial support, Marlène Lanouette, Claude Bolduc and Alexandre Morasse (Laronde metallurgists) for their precious technical help during the plant tests, and Ricardo Esteban-Rojas, Ghislain Sindjui-Towo and Tomas Glaria (then students at Université Laval) for their contributions to the equipment installation and start-up and/or during the control tests.

REFERENCES

- Clingan, B. V., & McGregor, D. R. (1987). Column flotation experience at Magma Copper co. *Minerals and Metallurgical Processing*, Vol. 3, No. 3, pp. 121-125.
- del Villar, R., Grégoire, M., and Pomerleau, A. (1999). Automatic control of a laboratory flotation column. *Minerals Engineering*, Vol. 12 No. 3, pp. 291-308.
- del Villar, R., Desbiens, A., Maldonado, M., and Bouchard, J. (2010). Automatic Control of Flotation Columns. In D. Sbárbaro and R. del Villar (Eds.), *Advanced Control and Supervision of Mineral Processing Plants* (pp. 249-286). London: Springer-Verlag.
- Esteban-Rojas, R.M. (2011). *Validation industrielle de la mesure du différentiel d'eau dans une colonne de flottation* (Mémoire de maîtrise). Département de Génie des mines, des matériaux et de la métallurgie, Université Laval, Quebec.
- Finch, J.A. and Dobby, G.S. (1990). *Column Flotation*, Pergamon Press, Oxford, UK.
- Gomez, C.O., and Finch, J.A., 2007. Gas dispersion in flotation cells. *International Journal of Mineral Processing*, Vol. 84, pp. 51-58.
- Jelali, M. (2006). An overview of control performance assessment technology and industrial applications. *Control Engineering Practice*, Vol. 14, pp. 441-466.
- Maldonado, M., Desbiens, A., and del Villar, R. (2008a). An update on the estimation of the froth depth using conductivity measurements. *Minerals Engineering*, Vol. 21, pp. 935-939.
- Maldonado, M., Desbiens, A., del Villar, R. and Chirinos, J. (2008b). On-line bias estimation using conductivity measurements. *Minerals Engineering*, Vol. 21, pp. 851-855.
- Maldonado, M., Desbiens, A., del Villar, R., Girgin, H. and Gomez, C.O. (2008c). On-line estimation of bubble size distributions using Gaussian mixture models, Kuyvenhoven, R., Gomez, C., Casali, A., (Eds.), *5th Int. Mineral Processing Seminar – Procemin*, pp. 389-398.
- Maldonado, M., Desbiens, A. & del Villar, R. (2009). Potential use of model predictive control for optimizing the column flotation process. *International J. of Mineral Processing*, Vol. 3, pp. 26-33.
- Maldonado, M., Desbiens, A., del Villar, R. and Aguilera, R. (2010a). On-line estimation of frother concentration for flotation processes. *Canadian Metallurgical Quarterly (CIM)*, Vol. 49, No. 4, pp. 435-446.

- Maldonado, M., Desbiens, A. Poulin, É., del Villar, R. and Riquelme, R. (2010b). Control of bubble size in a laboratory flotation column, *Proceeding of Copper 2010, Volume 7*. Edited by GDMB, Hamburg, Germany, pp. 2829-2844.
- Matiolo, E., Testa, F., Yianatos, J., and Rubio, J. (2011). On the gas dispersion measurements in the collection zone of flotation columns. *International Journal of Mineral Processing*, Vol. 99, pp. 78-83.
- Maxwell, J.C. (1892). *A Treatise of Electricity and Magnetism*. Oxford University Press, London, UK
- O'Keefe, C., Viega, J. and Fernald, M. (2007). Application of passive sonar technology to mineral processing and oil sand applications. In *Proceeding of 39th Annual Meeting of Canadian Mineral Processors*, Ottawa, ON, pp. 429-457.
- Perez, R., del Villar, R. and Flament, F. (1993). Level detection in a flotation column using an artificial neural network. *Proceedings of the XXIV APCOM Conference*, Montréal, QC, pp. 174-181.
- Quin, S.J., and Badgwell, T.A. (2003). A survey of industrial model predictive control technology. *Control Engineering Practice*, Vol. 11, pp. 733-764
- Tavera, F. and Escudero, R. (2002). Gas hold-up and solids hold-up in flotation columns: on-line measurement based on electrical conductivity. *Trans. of the IMM, Section C*, Vol. 111, C94-C99
- Uribe-Salas, A., Gomez, C.O. and Finch, J.A. (1991). Bias detection in flotation columns, *Column'91- Proceedings of an International Conference*. Agar, G., Huls, B. and Hyma, D. (Eds.), Vol. 2, CIM, Sudbury, ON, pp. 391-407.
- Yianatos, J.B., Finch, J.A., and Laplante, A.R. (1987). The cleaning action in column flotation froths. *Trans. of the IMM, Section C96*, C199-C205.

Assessment of New stator/rotor Design on Metallurgical Performance and Power Consumption at Çayeli Bakır İşletmeleri (CBI)

A.N. Şahin, A. Tırnakçioğlu
Çayeli Bakır İşletmeleri A.Ş., Rize, Türkiye

ABSTRACT In flotation, recovery is the most important parameter in conjunction with concentrate grades. These parameters could be optimized making several changes in flotation plants. Flow dynamics are one of effecting point on recovery for different grain sizes in flotation cells.

At CBI Copper - Zinc flotation plant, the older mechanism in existing Zn Rougher first two cells has been directly replaced with the new rotors and stators design. The criteria for this new design rotor were to improve pumping and air dispersion without affecting the several good features of the traditional rotor, and without the need for larger motors or additional modifications. The new rotor design achieves this by dispersing the air through separate air inlets.

In order to compare the flotation cells performance test work has been performed before and after the installation. Samples from Zn rougher circuit were collected and analysed in the laboratory. Metallurgical performance and power consumption has been evaluated using the new design mechanism. Performance monitoring results show that Zn recovery has increased after implementing the mechanism, especially in low Zn head grades. Changing pulley of Zn rougher cells from 200 mm to 150 mm, power saving is increased, leading to a significant decrease in the motor revolution. This effectively decreased the cost associated with power consumption such as current is decreased from 105 ampere to 50 ampere.

ÖZET Yüzdürme prosesinde randıman, konsantre tenörüyle bağı olan en önemli parametredir. Bu değişken flotasyon tesislerinde yapılacak birkaç değişiklik ile optimize edilebilir. Akışkanlar dinamiği de flotasyon hücrelerinde farklı tane boylarında randıman üzerinde etkili olan noktalardan biridir.

CBI Bakır ve Çinko flotasyon tesisinde, çinko kaba devresinin ilk iki hücresinin karıştırıcı sisteminde yeni bir tasarım monte edildi. Bu yeni tasarım karıştırıcıdaki ölçüt; geleneksel karıştırıcı dizaynındaki birçok iyi özellikleri etkilemeden ve daha büyük motorlar veya ek modifikasyon gerektirmeden pompalama ve hava dağılımını geliştirmektir. Yeni karıştırıcı tasarımı aynı performansı aynı hava girişlerinden havayı dağıtarak yapmaktadır.

Flotasyon hücrelerinin performansını karşılaştırmak için kurulum öncesi ve sonrasında test çalışmaları yapılmıştır. Zn kaba devresinden alınan numuneler laboratuvarında analiz edilmiştir. Metalurji performansı ve enerji tüketimi yeni mekanizma kullanılarak değerlendirilmiştir. Performans sonuçları, mekanizmanın uygulaması sonrasında Zn randımanının özellikle düşük Zn besleme tenörlerinde, arttığını göstermektedir. Zn kaba hücrelerinin 200 mm uzunluğundaki motor kasnaklarının 150 mm'le değiştirilmesi de motor devrinde önemli bir azalma ve güç tasarrufu sağlanmıştır. Bu durum, etkin bir şekilde çekilen akımı 105 amper'den 50 ampere düşürerek, güç tüketimi ile ilişkili maliyeti de düşürmüştür.

1 INTRODUCTION

Selection of a particular type of flotation machine for a given circuit is usually the subject of great debate and controversy (Lelinski et al., 2005).

The main criteria in assessing cell performance are:

- metallurgical performance, i.e. product recovery and grade
- capacity in tonnes treated per unit volume
- economics, e.g. initial costs, operating and maintenance costs (Wills, 2006).

In minerals processing, a concentrator goes through several changes during its lifetime. Typically the ore characteristics will change, either through normal development and excavation of one ore body, or because of supply changes between several ore bodies. And even if no such change is foreseeable, there is always the need to optimize existing operations. Every percent of increased recovery is valuable and can be immediately recorded as sheer profit.

One way of optimizing the flotation process is to alter the flow dynamics to improve the metallurgical performance of the cell, especially the flotation

recovery in the particle size ranges that are normally difficult to recover.

Outotec has developed a new flotation mechanism that not only has potential to improve the metallurgical performance of existing flotation circuits and enables the reduction of energy consumption of flotation operations. FloatForce is a new stator/rotor design that can be directly retrofitted to cells to improve their mixing profiles and solids suspension. In addition, the efficient bubble dispersion and mixing achieved by FloatForce creates the potential to improve metallurgical recoveries.

The criteria for the new FloatForce rotor were to improve pumping and air dispersion without affecting the several good features of the traditional rotor, and without the need for larger motors or additional modifications. The new rotor design achieves this by dispersing the air through separate air inlets. Power consumption no longer drops significantly when air feed is increased. Additionally, coarse particles are kept in suspension by the pumping effect resulting from the rotor shape.

1.1 CBI Plant

The CBI plant processes ore from the CBI underground mine located

close to the Black Sea in North East Turkey, near the border with Georgia. The mine has been operating since 1994 and produces respectively about 150,000t per year of copper concentrate and 100,000t per year of zinc concentrate (Sahin et. al, 2012). It has been the major copper and zinc concentrate producer in Turkey, with a design capacity of 600,000 tonnes/year and its upgraded capacity has been 1.250.000 tonnes/year since 2002 (Mian and Aksarı, 2006). The zinc flotation circuit is shown in Figure 1.

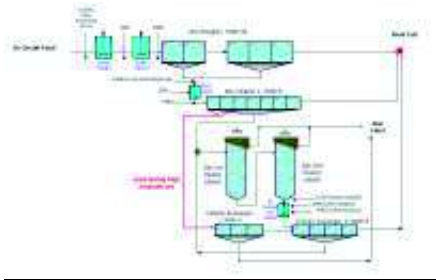


Figure 1. CBI zinc flotation circuit

The plant treats mainly two distinct ore types named as spec and off-spec. Besides variety in the mineralogy of these ore types such as simple to complex, the head grades also change between 2-5% copper and 2-15% zinc (Aslan et. al, 2011).

2 RESULTS AND DISCUSSION

2.1 Plant Results

Metallurgical performance and power consumption has been evaluated using the Float Force mechanism. In order to compare the flotation cells performance test work has been performed before and after the installation. Sampling for feed, concentrate and tail streams were

collected and analysed in the laboratory. Performance monitoring results are shown in Figure 2, which shows that Zn recovery has increased after floatforce mechanism, especially in low Zn head grades.

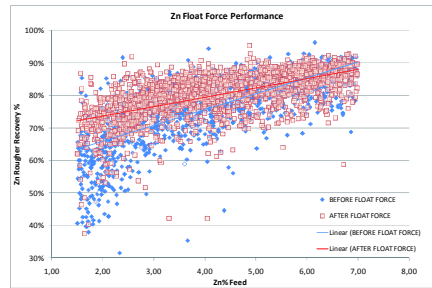


Figure 2. % Zinc recovery vs %zinc in zinc feed

Changing pulley from 200 mm to 150 mm, power consuming is decreased, leading to a significant decrease in the motor revolution. This effectively decreased the cost associated with power consumption such as current is decreased to 50 amper from 105 amper.

3 CONCLUSIONS

The running of this rotor/stator design on the CBI zinc rougher circuit has;

- Shown an improvement in the zinc grade recovery curve in the zinc circuit
- Reduced energy consumption

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to thank the management of ÇBI for their permission and support to present this work. CBI mill team including engineers, supervisors, operators and also Outotec team are acknowledged.

REFERENCES

- Lelinski, D., Redden, L.D., and Nelson, M.G., 2005, Important considerations in the design of mechanical flotation machines. Proc. Centenary of Flotation Symp., ed. G.Jameson, Aus. IMM Brisbane (Jun.), 217-224
- Mian, M.N, Aksani, B. 2006. Çayeli Story – Expansion from annual design capacity of 650,000 to 1,250,000, Proceedings of XXIII Int. Min. Process. Congress, Istanbul, Turkey, 2028-2031
- Aslan, A., Ekmekçi, Z., Can, M., Çelik, İ.B., Bıçak, Ö., and Altun, O., 2011, Copper Circuit Modification at Copper/Zinc Concentrator of Çayeli Bakır İşletmeleri A.Ş., XXII World Mining Congress, Istanbul, Turkey, 367-374
- Sahin, A.N., Lumsden, B., and Geredeli, H., 2012, Increasing Sphalerite Flotation Recovery at Çayeli Bakır İşletmeleri (CBI) AŞ, Proceedings of XII Int. Min. Process. Sym, Mugla, Turkey, 273-281

Recovery of Lithium Rich Mica from Mineral Waste

Z. Iqbal, N. A. Rowson, S. Blackburn

School of Chemical Engineering, University of Birmingham, Birmingham, UK

ABSTRACT Lithium is a strategically important metal for the UK and Europe due to the limited availability of primary deposits of sufficient grade for economical processing in close geographical proximity. Recent increases in lithium's application in electrical technology driven devices, such as: lithium ion batteries, has seen a great interest in developing secondary sources of lithium for secure reserves. As lithium is a finite resource, if methods are not investigated to recover the metal from secondary sources problems with its availability and price may soon limit the development of the next generation of battery technology.

This paper investigates mineral processing techniques for the extraction of lithium rich mineral concentrates, in order to recycle lithium hence making it a sustainable source for future generations. Various separation methods were investigated to develop a mineral processing flow sheet for lithium concentrates from existing waste streams. Using this technique sufficient lithium concentration levels were obtained with a recovery rate of up to 96%, thus making the process of potential interest.

1 INTRODUCTION

1.1 Background

Over recent years, the demand for lithium has increased, primary due to the increased use of lithium batteries in electrical devices; it is now classified as a strategically important metal (McKnee, 2011). Other applications for lithium include: glass, ceramics and primary aluminium production (USGS, 2010).

In one of Europe's largest industrial mineral processing producers operations, significant amounts of waste product from kaolin production contains a lithium bearing mineral, Lepidolite, has been detected as a by-product. By attempting to recycle the waste product to recover lithium, we are not only reducing the rate at which lithium ores are utilized but also maintaining the environment balance by reducing waste produced by industries.

Previous reports (J. R. Hawkes, 1987) show that, lithium mica has been identified as a waste product in the early stages of the process; it is produced as hydrocyclone underflow from the kaolin production process. At present, the waste material has no use thus it is discarded. In order to recover the metal lithium, initially we must separate the lithium bearing mineral, lepidolite, $K(Li,Al)_3(Si,Al)_4O_{10}(F,OH)_2$. This can be achieved using various physical separation techniques, in this study the most significant lithium recoveries were obtained using froth flotation. Lepidolite a lithium rich mica, $K(Li,Al)_3(Si,Al)_4O_{10}(F,OH)_2$, that has a high aspect ratio, flaky structure and a distinct lilac colour. Lepidolite is a member of the mica group; these are silicate minerals that have silicon and oxygen as their two major components. Other members of the mica group include: biotite, $K(Mg,Fe)_3AlSi_3O_{10}(F,OH)_2$, and muscovite, $KAl_2(AlSi_3O_{10})(F,OH)_2$, which act as impurities in this study.

The fundamental principle of froth flotation separation utilizes the differences in the surface chemistry of the minerals species present in the kaolin waste. Minerals can be classified into two groups: polar and non-polar. Polar minerals are minerals that have strong covalent or ionic surface bonding with high free energies. Non-polar mineral surfaces have weak molecular bonds and are difficult to hydrate; as a result they are hydrophobic. These minerals form a froth layer when air is passed through the flotation cell and thus are collected as the flotation concentrates (Rowson, 2010). In order to enhance the flotation concentrate we can add reagents such as depressors, collectors and frothing agents.

In order to determine the lithium concentration in the flotation concentrate, inductively coupled plasma (ICP) was utilised. ICP uses emission spectroscopy to quantify the elements. Atomic emission spectroscopy detects and measures elements, intensity of light emitted at specific wavelengths. The samples are initially heated at very high temperatures in order to excite electrons. Atoms absorb energy by collision thus are heated up which results in excitation. The electron which is furthest away from the nucleus moves into a higher energy orbit which is unstable, thus the electron drops back to its original position. The energy difference this creates is omitted in light energy which is detected and the wavelength measured. The intensity of the light omitted is due to the atoms excited as shown by Manning T.J., Grow W.R., (1997). ICP indicates the quantitative analysis of lithium present.

1.2 Experimental

1.2.1 Material

The feed material was obtained from an industrial mineral processing company in Europe. It was taken from the early stages of the process, hydrocyclone underflow; which currently has no use and is discarded. The hydrocyclone underflow is rich in various mica species; previous reports (J. R. Hawkes, 1987) have found it may contain lithium mica. This waste material has been used as the starting point for the development of a lithium concentrate recovery process flowsheet. Experimental

studies indicated that optimal recovery was achieved with a of particle sizes between 53-250 μ m. The hydrocyclone underflow was initially screened to remove particles less than 53 μ m, as these compromise froth flotation efficiency. The feed samples were analysed using a particle size distributor, QICPIC (HELOS/BF Sympatec), which performed a high speed analysis determining the particle size and density distribution of the samples to show the efficiency of the separation.

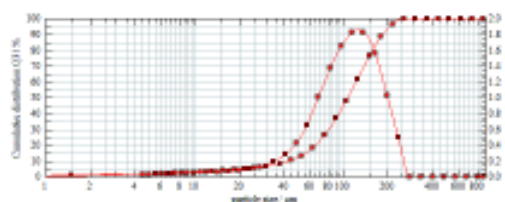


Figure 1: Particle Size distribution of 53-250 μ m

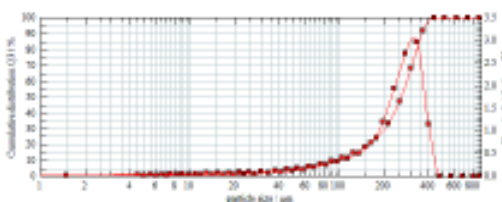


Figure 2: Particle Size distribution of 250-500 μ m

1.2.2 Analytical procedures

The samples were analysed using various techniques to find the mineral and chemical composition and lithium concentration of the feed and separation products formed. The quantitative chemical analysis was carried out using a combination of: X-ray fluorescence (XRF) and inductively coupled plasma (ICP) by the following manufactures: Bruker S8 Tiger X-Ray Fluorescence Spectrometer and Thermoscientific iCAP 6000 series ICP spectrometer, respectively.

1.2.2.1 Froth flotation separation

The lithium concentration and recovery experiments were carried in a Denver cell with a 3 litre cell. The impeller speed was set at 1500 reeves per minute. The feed

sample used for each experiment was 500g which was then mixed with tap water to fill the cell. The mixture was then conditioned at pH 1.5 for five minutes by the addition of sulphuric acid. The depressor was then added, it reduces the impurities collected in the final concentrate, Cyquest 40E Antiprecipitant (supplied by Cytec Industries, UK). The cationic collector used was AEROMINE 3030C Promoter (supplied by Cytec Industries, UK). The amount of depressor and collector added was varied in order to optimise the lithium concentrate recovered.

1.2.2.2 X-ray fluorescence

The samples were prepared into pressed pellets by mixing 0.5g of the sample with 0.1g of wax (supplied by Specac Ltd, UK). The samples were analysed by full analysis which ran for eight minutes, this then gave us the elements/oxides present in the pressed pellet. The results show that rubidium oxide (for the mineralogy of this specific deposit) is a good indicator for lithium recovery hence we can use it to estimate the initial recovery rate as it is much easier and accessible form of analysis.

1.2.2.3 Inductively coupled plasma

Prior to lithium analysis the powder samples were prepared into solutions. The samples were weighed and 0.1g was mixed with 0.95g of sodium tetraborate (BORAX), followed by heating at 1000°C for 10 minutes. The samples were allowed to cool down before adding 50 ml of a 3% solution of nitric acid and then placing them in a water bath for 30 minutes. The solutions were then filtered using 12.5cm Whatman No.40 filter paper into 100ml volumetric flasks, the flasks were then diluted with distilled water. The samples were then analysed for the amount of lithium metal they contained.

2 RESULTS AND DISCUSSION

Various particle size ranges of the feed sample were analysed for lithium content.

The highest, 0.071%, was found in the particle size range of 53-250µm. Similar results were obtained with the particle size range 250-500µm, here we obtained Li₂O (%) between 0.062-0.065% lithium feed concentrate. Hence further separation techniques were used in this particle size range. The lowest Li concentration levels were found below 53µm.

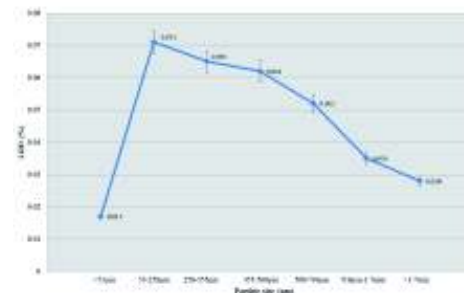


Figure 3: Relationship between lithium oxide content and particle size in ore deposit

2.1 Particle size range 53-250µm

Flotation experiments were conducted using samples from the particle size range 53-250µm. The optimal pH for the experiments was found to be 1.5, under these conditions both the greatest lithium concentration and recovery rate, 0.47% and 99% respectively were obtained. Other experimental parameters (such as collector and depressor dosage levels) were investigated at pH 1.5. Figure 5 and 6 compare the depressor and collector dosage, respectively.

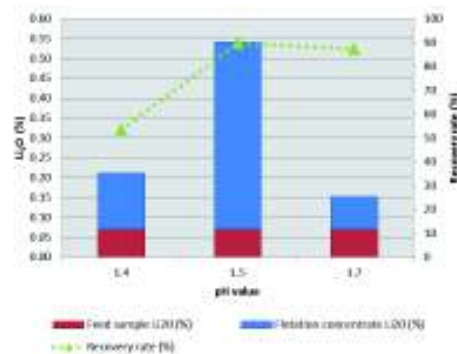


Figure 4: Flotation recovery of Li₂O, constant

variables were: depressor and collector dosage

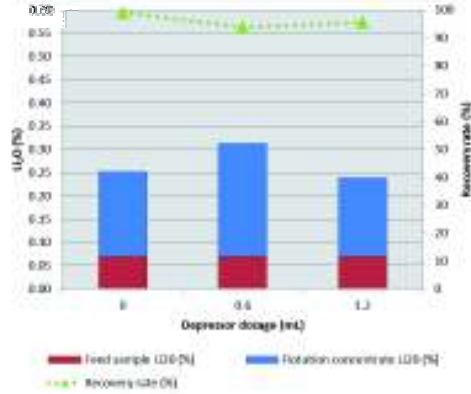


Figure 5: Flotation recovery of Li₂O, constant variables were: pH (1.5) and collector dosage (6ml/kg).

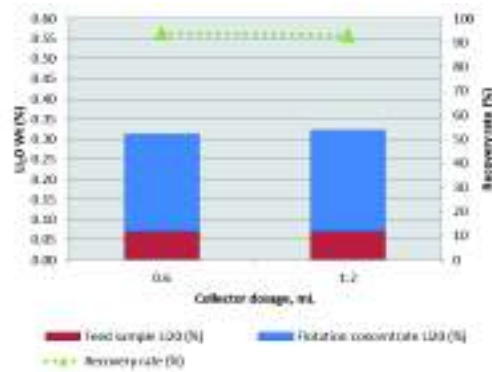


Figure 6: Flotation recovery of Li₂O, constant variables were: pH (1.5) and depressor dosage (6ml/kg).

2.2 Particle size range 250-500µm

Further investigations were carried out on the optimal conditions, which were: pH 1.5, collector dosage 6ml/kg and depressor 6ml/kg.

Figure 7, shows that the experiments processing the smaller particle size range 53-250µm, gave a greater lithium concentrate grade compared to the coarser size fraction of 250-500µm. This is thought to be due to inefficient liberation of the lithium from the granite/kaolin matrix. Although the final concentrate values are still too low in order

to economically recover lithium from this specific ore deposit – others are now being investigated for processing potential.

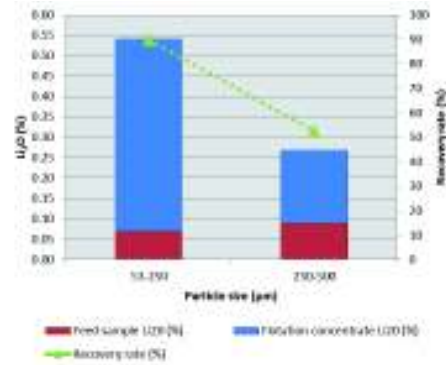


Figure 7: Flotation recovery of Li₂O, constant variables were: pH (1.5) and depressor and collector dosage (6ml/kg).

3. CONCLUSION

Using froth flotation a 0.47% lithium concentrate was produced from a 0.071% very low grade feed material, with a recovery rate of 99%.

Further work will involve optimising the process flowsheet for the lithium concentrate to make it more suitable for downstream processing.

ACKNOWLEDGEMENTS

This study was sponsored by Engineering and Physical Sciences Research Council.

REFERENCES

- McKnee, G, 5, 2011. House of Commons, Strategically important metals. Science and Technology Committee, 1, pp.1-146.
- Brian W. Jaskula, 2010. USGS, Mineral yearbook, Lithium, pp.1-12.
- J,R, Hawkes, 1987. British geological survey, The lithium potential of the St Austell granite, 19.
- Siame, E, Pascoe, RD, 24, 2011.. Minerals Engineering, Extraction of lithium from micaceous waste from china clay production, pp.1595–1602.
- Rowson, NA, 2010.. Mineral purification

- techniques, pp.1-36.
- Manning, TJ, 1997.. The chemical educator,
Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission
Spectrometry 2, pp.1430-4171.
- Amarante, MM, 1999.. Processing a spodumene ore
to obtain lithium concentrates for addition to
glass and ceramic bodies volume, page interval,
12, pp.433-436.

Filtre Yardımcı Kimyasalının ÇBİ Bakır Konsantre Nemine Etkisi

The Effect of Filter Aid Reagent on CBI Copper Concentrate Moisture

O. Altun, Z. Göller

Çayeli Bakır İşletmeleri, Madenli Beldesi, Çayeli/Rize, Turkey

ABSTRACT Current transportable moisture limits (TML) for shipping of mineral concentrates tend to decrease due to the safety measures, especially the ones taken in order to prevent liquefaction. This emphasizes the importance of the moisture content of filter cake obtained in dewatering/filtration stage. CBI produces copper concentrate of which primary copper mineral is chalcopyrite. Generally this type of concentrate has a moisture content ranged between 10% and 15% by weight. Current TML value for copper concentrate in Çayeli Copper-Zinc mine is 10.4 % which is close to physically achievable limit.

In some industrial areas, dewatering aid chemical –aka filter aid reagent- is being used to obtain filter cake including less amount of water. These chemicals tend to reduce the surface tension of water or to increase the capillary radius and thus water molecules can evaporate from the surface of the filter cake easier. For this reason, laboratory and plant scale studies on the final concentrate of copper circuit in CBI were done with different ore types and filtration conditions.

In this study, optimum reagent dosage and achievable moisture content were investigated to achieve an allowable final product below the TML value. Results showed that addition of 2000 g/ton of filter aid chemical addition decreases the moisture content by 10 to 15 % in laboratory studies with different ore blends but the cloth properties negatively affected in terms of surface porosity and permeability.

ÖZET Mineral konsantrelerinin gemi aracılığıyla taşınabilmesi amacıyla, özellikle sıvılaşmayı önlemek amacıyla alınan emniyet kıstasları nedeniyle Taşınabilir Nem Sınırlarında (TNS) düşüş söz konusudur. Bu durum, susuzlandırma/filtrasyon aşamasında edinilen, filtre kekindeki nem oranının önemini vurgulamaktadır. ÇBİ birincil bakır minerali kalkopirit olan bakır konsantreleri üretmektedir. Genel olarak bu tip konsantreler ağırlık bazında %10 - 15 oranında nem ihtiva etmektedir. Çayeli Bakır-Çinko madeninin mevcut TNS değeri %10.4 olup fiziksel olarak ulaşılabilir sınırdadır.

Endüstriyel alanların bazılarında daha az miktarda nem içeren filtre keki edinmek için susuzlandırma yardımcı kimyasalı – başka bir deyişle filtre yardımcı reaktifi - kullanılmaktadır. Bu kimyasallar suyun yüzey gerilimini azaltır ya da kapiler yarıçapını artırır ve böylece su molekülleri, filtre keki yüzeyinden kolayca buharlaşabilirler. Bu nedenle, ÇBİ bakır konsantre devresi üzerinde farklı cevher tipleri ve filtrasyon şartlarında laboratuvar ve tesis ölçekli çalışmalar yapılmıştır.

Bu çalışmada TNS altında nihai ürün elde etmek için en uygun kimyasal eklemesi ve başarılacak nem içeriği araştırıldı. Sonuçlar gösterdi ki, laboratuvar koşullarında gerçekleştirilen çalışmalarda 2000 gr/ton kimyasal eklemesiyle %10-15 arasında bir nem düşüşünün sağlandığı fakat filtre bezi yüzeyinde, geçirimsizlik özelliğini olumsuz etkileyecek belirtiler gözlemlendi.

1 INTRODUCTION

1.1 CBI Plant

The CBI plant, which is located in Northeast region of Turkey, close to Black Sea, produces 100.000 tons of zinc concentrate (Sphalerite mainly) and 150.000 tons of copper concentrate divided into two concentrate types which are named as Spec and Off-Spec (Chalcopyrite is the primary mineral) (Şahin A.N. et. al., 2012).

Besides variety in the mineralogy of these ore types such as simple to complex, the head grades also change between 2-5% copper and 2-15% zinc (Aslan A. et.al, 2011). The term Spec and Off-Spec concentrate depends on the Cu and Zn content in the concentrate. For Spec campaign, the concentrate must not have more than 5 % Zn and less than 23 % Cu and for Non-Spec production, the concentrate must not have more than 10-12 % Zn and less than 16-17 % Cu.

The innovations in the plant granted higher production by time and thus the amount of concentrate increased slightly which is shown in

Table 1.

Table 1. Mill production since 2009

| x1000 | 2009 | 2010 | 2011 | 2012 | 2013 (Budget) |
|-----------------------------|--------|--------|--------|--------|------------------|
| Milled Tonnage | 1151,0 | 1147,0 | 1195,4 | 1218,5 | 1250,0 |
| Off-Spec Concentrate | 99,6 | 94,0 | 94,0 | 97,2 | 112,3 |

This high production rate led the dewatering process in high intense circumstance in which the current rate increased design capacity which becomes a bottleneck in whole operation.

The mineral (or coal) concentrates obtained by flotation are dewatered before they can be further processed or shipped to customers. The dewatering process consists of several steps. In the first step, slurry is thickened from 35 to 75% solids in a large thickener, while free water is removed from the top and recycled back to the plant. In the second step, the thickened pulp is subjected to a mechanical dewatering process, such as filtration, to further removing the water. However this process is highly inefficient, particularly when the mineral (or coal) particles are fine (Adamson, AW, 1997).

In general, the moisture content in the dewatered product increases with decreasing the particle size, which indicates that the residual moisture is mostly due to the surface water. For sulfide mineral concentrates, the filtered products contain typically 10 to 18% moisture by weight (Yoon RH et al, 2004).

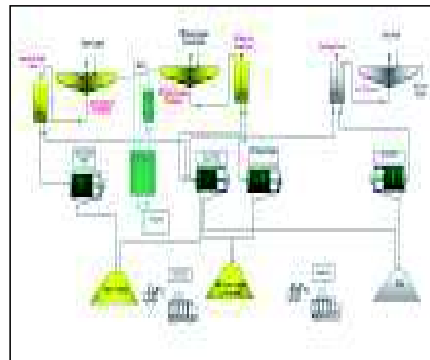


Figure 1. Flow sheet of dewatering unit in CBI

In current flow sheet (Figure 1), the underflow of the Cu Off-Spec thickener is being pumped to the Cu surge tank, which is stirring the pulp to

hold homogeneity. In some cases, when the Mill feed is at maximum capacity (180 wmtph) and the copper head grade is high (above 3.25 %), the amount of copper concentrate exceeds the settling rate of material in thickener and starts to overflow to recycle water line.

In this case, the density of the thickener underflow is being set for more diluted ratio to decrease the residence time of concentrate in the thickener, by increasing the pump speed to higher degrees. This helps reducing and/or eliminating the overflow of concentrate from thickener but causes another issue which will be mentioned below.

1.2 Filtration

CBI plant has press filter with 41 plates which supplies 5.5 tones (at optimum conditions) of copper concentrate filter cake for each cycle with an average moisture content ranges between 10 to 14 percent. This high range of moisture content becomes dramatic in most cases; hence the metallurgical accounting and transportation limitations became an important issue. Some physical arrangements were done, such as increasing the feeding and cake blow (air injection) durations, but still the moisture content did not provide appropriate values.

In literature, dewatering chemicals (or aids) agents are being used to reduce the capillary pressures of the water trapped in a filter cake (Myers, D 1988) by i) decreasing the surface tension of water, ii) increasing the contact angles of the particles to be dewatered, and iii) causing the particles to coagulate, all the same time. Some studies proved that dewatering aids

could reduce the moistures of the filter cake by 30 to 50 % (Yoon RH, et al 2004).

2 EXPERIMENTAL & RESULTS

2.1 Plant Scale Studies

After the installation of filter aid chemical to the Cu Off-Spec concentrate surge tank, the set up was tested by pumping the chemical to a measured container. The pump curve was plotted (Figure 2) to calibrate the instant pump speed seen on the control room panel and actual pumping dosage.

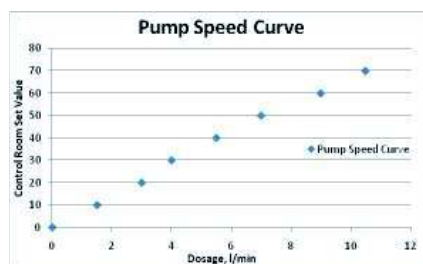


Figure 2. Pump dosage curve

On the second phase, the point of taking moisture sample was considered for representative sampling. For this reason, a sample from concentrate stockpile was taken and another sample was taken under the filter when the filter cake was being discharged by opening the plates.

Table 2. Comparison between sample points

| Date | Hour | Thickener Underflow Density Manual, kg/l | Surge tank Manual Density | Moisture, % | Sample Point |
|------------|-------|--|---------------------------|-------------|--------------|
| 27 Haziran | 14:55 | 2.020 | 1.920 | 10,7 | Plate |
| 27 Haziran | 14:55 | 2.020 | 1.920 | 11,1 | Stockpile |
| 12 Temmuz | 09:30 | 1.870 | 1890 | 10,8 | Plate |
| 12 Temmuz | 09:30 | 1.870 | 1890 | 12,3 | Stockpile |

The results (Table 2) showed that taking sample under the plates is much better to reduce the possibility of contamination in the concentrate pad or stockpile, especially from the previous cycles' products and water leakages from the filter lid.

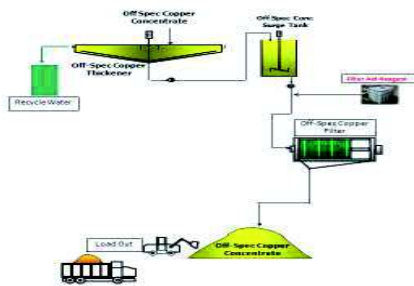


Figure 3. Plant set-up

After having the set-up shown in Figure 3, the samples were taken in different campaigns and in different dosages. When the stability of the process agreed by checking the density readings and surge tank level. The results are shown in graphs below ;

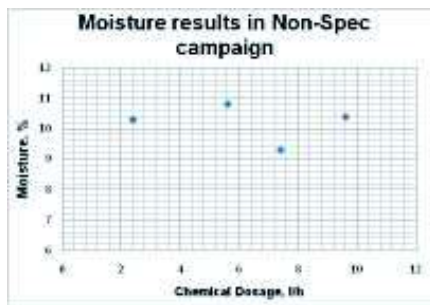


Figure 4. Plant scale study results in Non-Spec campaign

The results shown in Figure 4, that the dewatering aid chemical has reduced the moisture content by 10% from 10.3 to 9.3%. When the dosage increases 7.6 l/h, the moisture content increases.

The most of the tests were conducted in Spec campaign and the variance between tests are higher than Non-Spec campaign. The tests were done in different days with different blends, so that the filtration performance may change. The same trend can be seen in Spec campaign (Figure 5) in which the increase in chemical dosage after a certain point, negatively affects the filtration performance.

This shows that in Spec campaign, it takes much chemical consumption to decrease the moisture content to an acceptable limit. The difference between the minimum and maximum value is around 16.4%.

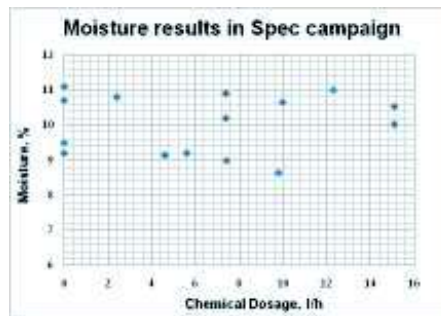


Figure 5. Plant scale study results in Spec campaign

In BCO campaign, the results (Figure 6) show that the chemical addition has a negative effect on the removal of water molecules from the filter cake which may be due to clay mineral content in BCO campaign.

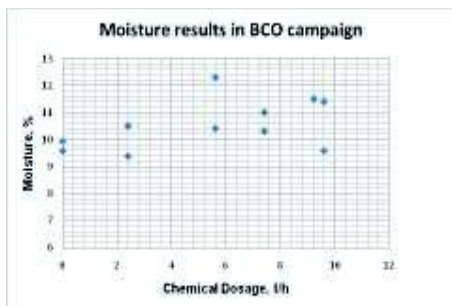


Figure 6. Plant scale study results in BCO campaign

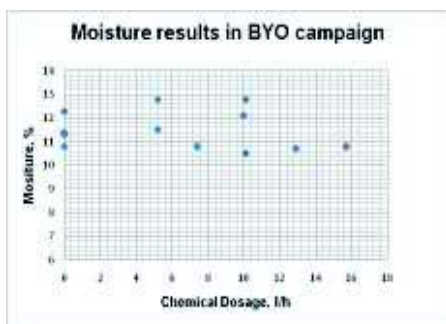


Figure 7. Plant scale study results in BYO campaign

The most resistant campaign type was BYO campaign (Figure 7) in which the filter aid reagent did not make any change in the moisture content of the filter cake, even the dosage was twice as Non-Spec campaign. After addition of 7.5 l/h chemical addition, the moisture results did not reflect any changes which shows the pulp has a saturated amount of chemical addition.

As conclusion, the plant scale studies gave a rough information for the behavior of filter aid chemical in the filtration process. But the plant process conditions, other factors affecting the filtration performance (lockings in the filter cloths, instant fluctuations in the pulp densities) could

influence the test conditions and might be kept in decision making.

In light of the trial tests done in plant, a laboratory scale filter press was brought for comparing the plant studies and decide on chemical advantages and disadvantages.

2.2 Laboratory Scale Tests

The results in plant studies showed that, it is important to have a conserved test condition in order to comment on data for filtration performance. A laboratory size filter equipment which has 2 liters of capacity at most, was placed in the process laboratory.

First of all, the reproducibility of test set-up was found by doing two tests in the same condition. The third test was done to have the minimum moisture content giving process conditions (cake blow time) and all three tests' results were given in Table 3.

Table 3. Reproducibility tests results

| | Test 1 | Test 2 | Test 3 | Test 4 | Test 5 | Test 6 | Test 7 |
|-------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Filter aid addition, ml | 0 | 1.5 | 3 | 4.5 | 6 | 4.5 | 0 |
| Pulp density, g/l | 1688 | 1640 | 1640 | 1666 | 1654 | 1660 | 1666 |
| Feeding time, min | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| V1 Filtrate Water, l | 460 | 500 | 510 | 450 | 510 | 500 | 570 |
| Cake Blow time, min | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 | 4.5 |
| V2 Filtrate Water, l | 100 | 100 | 70 | 150 | 90 | 80 | 60 |
| Wet weight, g | 805 | 844 | 895 | 838 | 889 | 867 | 850 |
| Dry weight, g | 693 | 727 | 774 | 726 | 768 | 748 | 733 |
| % Moisture | 13.91 | 13.86 | 13.52 | 13.37 | 13.61 | 13.73 | 13.76 |

It is clear that the tests supplied satisfactory results in the same condition and proved the reproducibility of test set-up. In order to find the appropriate chemical dosage for optimum moisture content, the filter aid chemical was decided to be added with the dosages between 2 and 8 kg/ton.

The amount of the pulp to be fed in the filter was decided to be 1 liter in all tests and in all conditions the pulp density was measured when the material was taken into the container by weighing on a scale. The chemical then injected into the pulp and was conditioned in the container for 1 minute. After the conditioning was done, the pulp was poured into the feeding vessel of filter set-up and then fed to the filter with 6 bar air pressure.

Table 4. Filter test results in different chemical dosages

| | Test 1 | Test 2 | Test 3 |
|----------------------|--------|--------|--------|
| Pulp density, g/l | 1717 | 1669 | 1649 |
| Feeding time, min | 3 | 3 | 3 |
| V1 Filtrate Water, l | 0.47 | 0.55 | 0.45 |
| Cake Blow time, min | 4.5 | 4.5 | 6 |
| V2 Filtrate Water, l | 0.085 | 0.055 | 0.07 |
| Wet weight, g | 927 | 941 | 821 |
| Dry weight, g | 811 | 820 | 726 |
| % Moisture | 12.51 | 12.86 | 11.57 |

The test results were represented in Table 4, and shows that filter aid does not make any difference even in four times higher than the literature usage. After the second test, the filter cloth seemed to have a hydrophobic surface which might be the fact of high amount of chemical addition.

3 DISCUSSION & CONCLUSION

Both plant and laboratory tests showed that the dewatering aid chemical did not make a significant effect on moisture content, even in high amount of addition. The operational observations also showed that reagent is coating the surface of filter cloth and might prevent the water molecules to penetrate through the pores in cloth, thus lead filter cake to have high moisture content.

Additional tests can be done with different process control parameters and with different campaign types. In order to reduce the moisture content in the concentrate, different types of filter cloths can be investigated with a similar series of tests which would provide much confident results compared to plant studies.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors would like to acknowledge the management for allowing to publish this paper and cooperation of Mill staff during the study, especially Geylani Çalışkan and Şuayıp Yılancı.

REFERENCES

- Adamson, A. W. And Gast, A.P. "Physical Chemistry of Surfaces – sixth addition" John Wiley & Sons, Inc, New York, 1997.
- Aslan, A., Ekmekçi, Z., Can, M., Çelik, İ.B., Bıçak, Ö., and Altun, O., 2011, Copper Circuit Modification at Copper/Zinc Concentrator of Çayeli Bakır İşletmeleri A.Ş., XXII World Mining Congress, Istanbul, Turkey, 367-374
- Myers, D., Surfactant Science and technology, VCH Publisher, 1988.
- Sahin, A.N., "Increasing Sphalerite Flotation Recovery at Çayeli Bakır İşletmeleri (CBI) AŞ", 2012.
- Yoon, R.H., et. al., "Development of Dewatering Aids for Minerals and Coal Fines", 2004.

Substitution of TiO₂ with PCC (Precipitated Calcium Carbonate) In Waterborne Paints

B. Vaziri Hassas

Istanbul Technical University, Faculty of Mines, Mineral Processing Engineering Department, Maslak, Istanbul, Turkey

F. Karakaş

Istanbul Technical University, Faculty of Mines, Mineral Processing Engineering Department, Maslak, Istanbul, Turkey

M. S. Çelik

Istanbul Technical University, Faculty of Mines, Mineral Processing Engineering Department, Maslak, Istanbul, Turkey

ABSTRACT Paints provide protection against any possible corrosion by forming a thin film layer on the material surface. Paint is a colloidal system consisting of four main parts: binders, pigments or minerals, solvents or water, and additives. Minerals or so-called pigments with a proportion of 20 to 50 % by weight play a fundamental role on paint properties. The variation of these constituents gives rise to a fluctuation in paint type and its quality. In a general architectural paint, titanium dioxide (TiO₂) is used as a main white pigment with high refractive index but is quite expensive compared to the rest. Other minerals such as calcite and calcined kaolin are also used as filler or substitute for TiO₂. Various researches on these minerals have been carried out in order to reduce TiO₂ consumption without affecting the paint quality.

In present paper, the behavior of precipitated calcium carbonate (PCC) which differs from ground calcium carbonate (GCC) in terms of morphology and purity has been examined as a substitution for TiO₂ in paint mixture. The rheological properties of PCC along with the quality of paints produced by PCC was evaluated by standards based on both wet and dry paints such as viscosity, density, opacity and brightness. It was observed that PCC partly substituted for TiO₂ can improve the stability, scrub resistance, brightness and coverage of produced paints.

1 INTRODUCTION

Paints are used to protect the material surfaces against various corruptions along with their decorative purpose. Consumption of waterborne paints increases since they are environmentally-friendly when compared to the solvent based paints. A typical waterborne paint consists of approximately 20% water, 30% binder, 10% agents and additives, and 40% pigments and minerals. In a dry film, however, there are just pigment particles and binder polymer fibers to keep the particles on the surface. As a consequent, the minerals used in the paint recipe directly affect the characteristics of the paint. TiO₂ is

the main pigment used in the waterborne paints due to its high refractive index and coverage capability; nevertheless, its high price encourages researchers in paint industry to look for abundant and inexpensive substitutions. A number of minerals are used with the aim of decreasing the cost and improving some physical and mechanical properties of paints (McGonigle, 1996; Karakaş et al, 2009). Beside calcined kaolin, talc and other mineral fillers such as ground calcium carbonate (GCC) or calcite are widely used to lower the cost. Pigments proportion in paints could vary between 25-35% (Wypych, 1999). GCC particles are

slightly positively charged while that of TiO₂ is negative and this phenomenon causes electrostatic interactions among them at the natural pH of paint. It is already known that calcite particles with optimum size distribution contribute to the better distribution of TiO₂ particles in paint medium via electrostatic interaction (Werner, 1998; Karakaş and Çelik 2012).

In this study, the rheology of PCC, its behavior in waterborne paints and the effects of this filler as a substitution for TiO₂ on the physical properties of both wet and dry paints were investigated.

2 MATERIALS AND METHODS

2.1 Materials

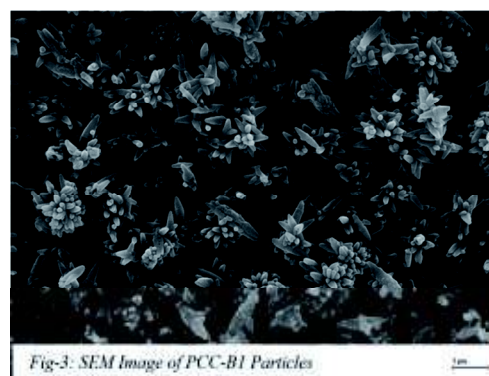
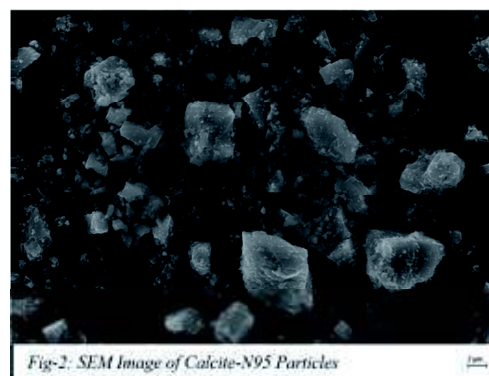
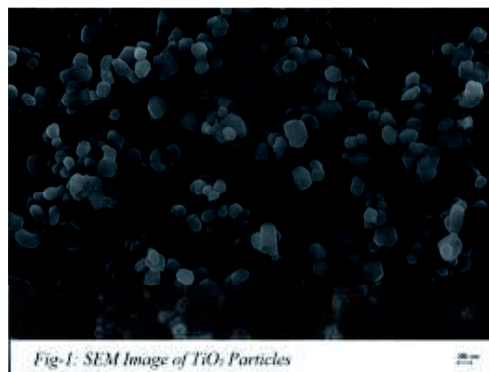
Calcined kaolin and calcite used in this study were received from "Microns" and "Som Group" companies respectively. Titanium dioxide (TiO₂ - RC828) was obtained from Nanokim. Styrene acrylic copolymer used as binder was obtained from "Organic Chemical" and the rest of the components such as dispersants, surfactants and some solvents were obtained from "Ishakol Paint Company". The PCC (B1) was received from "Adaçal A.Ş.". Some physical properties and d₁₀, d₅₀ and d₉₀ sizes of the minerals used as a pigment are given in Table-1 and the SEM images of minerals received from Adaçal A.Ş. are shown in Fig1-3.

Table 1. Properties of Used Minerals

| Mineral | Oil absorption ml/100g | Size (µm) | |
|---------------------------|------------------------|-----------------|-----------------|
| | | d ₅₀ | d ₉₀ |
| TiO ₂ (CR 828) | 19 | 0.3 | 0.8 |
| GCC (Calcite N95) | 17 | 1.1 | 1.6 |
| PCC (B1) | 40 | 1.8 | 3.1 |

As it is seen in SEM images, the particles of TiO₂ and PCC are more uniform than that of the Calcite in terms of size and particle shape. This uniformity generally results in a consistent paint film formation on the surface

which directly affects the coverage and scrubbing resistance.



2.2 PCC Characterization

Electrokinetics and rheological properties of PCC were examined. PCC suspensions of 10wt% were prepared in order to measure zeta potential and viscosity. Desired pH values were obtained using 0.1M HCl or 0.1M NaOH solutions. "Zeta meter 3.0+" and "Brookfield DVII+" were used for zeta

potential and viscosity measurements,, respectively.

2.3 Paint Characterization

A commercial paint recipe is shown in Table-2. This recipe contains 36.6% of pigment including different amounts of TiO₂, calcined kaolin, GCC and PCC. Paint production process and analysis were described in detail in previous paper published by Karakaş et al. 2010.

Table 2. Commercial Paint Recipe

| Material | Quantity (%) |
|----------------------------|--------------|
| Water | 20.1 |
| Antifreeze | 0.8 |
| Biocide | 0.3 |
| Thickener | 0.2 |
| Dispersant & Wetting Agent | 0.5 |
| Defoamer | 0.35 |
| pH adjuster | 0.15 |
| Thickener | 0.1 |
| Pigment | 36.6 |
| Styrene Acrylic Binder | 37 |
| Silicone | 0.1 |
| Dispersant | 0.8 |
| Synthetic thinner | 1.6 |
| Antibacterial | 0.3 |
| Butyl Glycol | 0.8 |
| Anti settling agent | 0.3 |
| TOTAL | 100 |

The properties of paint suspension were determined in terms of density and apparent viscosity using liquid pycnometer and “Stormer Krebs” viscosimeter, respectively.

In order to evaluate the coverage of dry paint films, the contrast ratio was measured by a reflectometer. Brightness values of the paint films were determined at three different incident angles; 20°, 60° and 85° using a glossmeter. Scrubbing resistance of the produced paints was also determined using a standard scrubber with 200 times rubbing on the paint film of 200µm in the presence of Sodium dodecyl benzene sulfonate (C₁₂H₂₅C₆H₄SO₃Na).

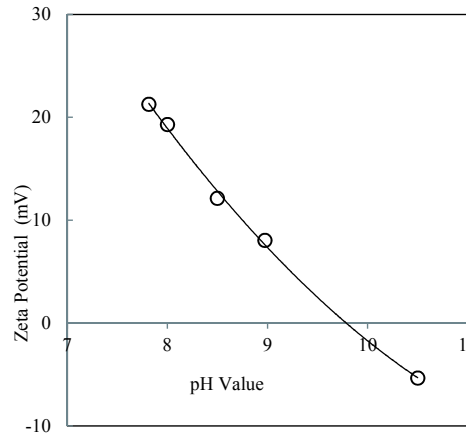


Fig-4: Zeta Potential of PCC as a function of pH

3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Suspension Characterization of PCC

Both zeta potential and apparent viscosity values of PCC suspensions as a function of pH were utilized to determine the rheological characteristics.

As described in Table-3 and Fig-4, the natural pH and IEP values of PCC were found as 9.2 and 9.8, respectively. It was

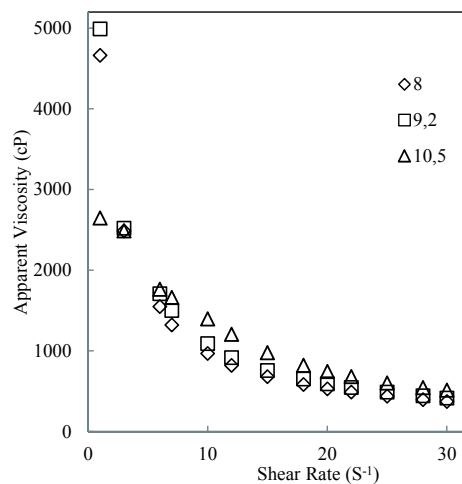


Fig-5: Apparent Viscosity of PCC suspension versus Shear Rate in different pH values of 8, 9.2, and 10.5

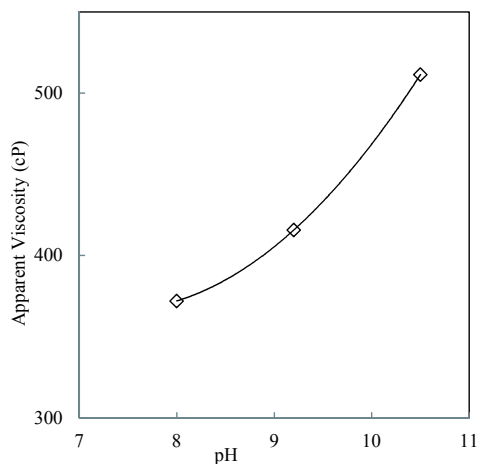


Fig-6: Apparent Viscosity as a function of pH in Shear Rate of $30 S^{-1}$

revealed that the apparent viscosity of the PCC suspensions increased with increasing pH from 7.8 to 10.8 due to a decrease in zeta potential; the flow regime of this suspension is Pseudoplastic (Fig-6). As shown in Fig-5, decrease in zeta potential with increasing pH values results in high apparent viscosity of PCC.

Table 3. Zeta potential of PCC as a function of pH

| pH (24h) | Zeta Potential, mV |
|---------------|--------------------|
| 7.8 | 21.27 |
| 8.1 | 19.37 |
| 8.6 | 12.13 |
| 9.2 (Natural) | 8.04 |
| 10.8 | -8.35 |

The IEP of 9.8 found for PCC is quite higher than that of TiO_2 which is around 7.8; The IEP of the alumina coated TiO_2 used in paint production as a pigment is between the IEP of pure rutile (pH 4.9) and that of the pure alumina (pH 9.2). Similarly, IEP of the pigment form of TiO_2 has been reported at pH 6.7 based on the previous studies (Nsib et al. 2007). Surface charge of PCC in the pH range of paint, which is around 8.0 – 8.5, is between 15 to 20 mV. This difference in IEP

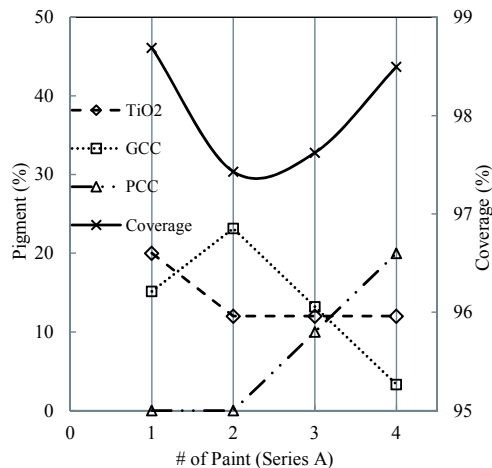


Fig-7: PCC Substitution Results

results in a slight adsorption of negatively charged TiO_2 particles on the well distributed positively charged PCC particles; hence the surface of PCC particles get coated with TiO_2 particles and leads to an overall increase in paint coverage since PCC particles start to behave like a spacer for TiO_2 .

3.2 Paint Characteristics

Although substitution of TiO_2 with GCC reduces the production costs, the opacity of the film is not desirable. Using PCC instead of GCC seems to overcome this negative result (Kogel et al. 2006). As shown in Table-4, a typical paint recipe containing 35% pigment consists of 20% TiO_2 and 15% GCC, whereas a standard coverage is 98.7. A 1.3% decrease in coverage occurs upon 8% substitution of TiO_2 by GCC. Savings 8% TiO_2 with just 0.2% decrease in opacity is obtained using 20% of PCC along with 3.32% GCC (Fig-7). The prices of TiO_2 , GCC and PCC are around 3100€/t, 150€/t, and 340€/t respectively. As the PCC costs almost one ninth of TiO_2 , this amount of TiO_2 substitution in industrial scale gives rise to a significant economical savings.

Eventual viscosity of the paint is affected by the oil absorption of the pigments. Oil absorption of TiO_2 , GCC and PCC were

found 19, 17 and 40 ml/100g, respectively. Since the oil absorption of PCC is higher than the other pigments, addition of PCC increases the apparent viscosity of the paints, as shown in Table-4. Brightness is another parameter that was investigated in dry films. Two types of recipe with different amounts of pigments were utilized in this experiment. It is found that PCC causes an increase in brightness of the paint films and in some cases upgrades the paints almost one class higher than that without PCC in terms of standard brightness classes (Fig-8).

Table 4. Properties of Paints (Series A)

| # of Paint | TiO ₂ % | GCC % | PCC % | Opacity % | Viscosity (KU) |
|------------|--------------------|-------|-------|-----------|----------------|
| 1 | 20 | 15.15 | 0 | 98.7 | 115.7 |
| 2 | 12 | 23.16 | 0 | 97.4 | 112.0 |
| 3 | 12 | 13.2 | 10 | 97.6 | 109.8 |
| 4 | 12 | 3.32 | 20 | 98.5 | 122.4 |

PCC also seems to increase the resistance of the film against scrubbing which is one of the desirable properties. Paints become more resistant against scrubbing if their binder proportion to pigments becomes high. This ratio is called Pigment Volume Concentration (PVC). Rise in the PVC value in the direct ratio of the pigment proportion to the binder is a positive result which means the lower the PVC value the higher is the

content of polymeric binder (Tiarks et al. 2002). Paints examined in terms of resistance against scrubbing are two extreme points of PVC with various minerals as pigment and fillers (Table-5). In both PVC points, those films containing PCC as filler performed good resistance against scrubbing since this strength strongly depends on the particle-particle and particle-binder interactions. Since PCC has narrowed particle size distribution as described in materials and methods section more homogenous dispersion is achieved thus optical and mechanical properties of the paint is improved.

Table 5. Properties of paints subjected to Brightness and Scrubbing experiments (Series B)

| Proportion of pigments | Pigments | | # of Paint | Brightness 85° | Scrubbing g/m ² |
|------------------------|------------------|------------|------------|----------------|----------------------------|
| | %16 | %28 | | | |
| (I) PVC 55 | TiO ₂ | GCC | 1 | 9.80 | 0.065 |
| | | Kaolin | 2 | 9.47 | 0.052 |
| | | PCC | 3 | 17.87 | 0.045 |
| (II) PVC 80 | TiO ₂ | %16 GCC | 1 | 17.97 | 0.734 |
| | | %36 Kaolin | 2 | 16.03 | 0.604 |
| | | %36 PCC | 3 | 28.80 | 0.416 |

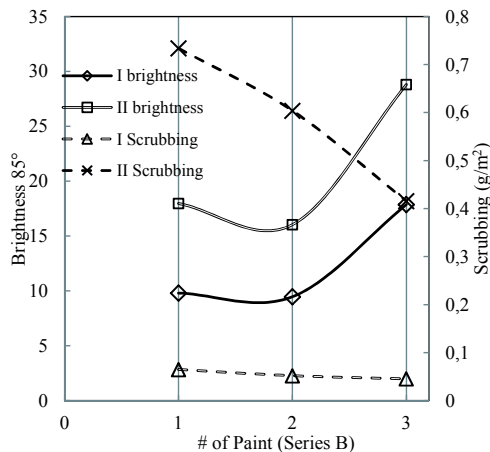


Fig-8: Effect of PCC on Scrubbing and Brightness of paint

4 CONCLUSION

It was revealed that the PCC suspensions exhibit a natural pH of with an IEP value of 9.8. PCC particles are positively charged in the pH range of paint. The flow behavior of the PCC suspension was defined as pseudoplastic and its viscosity increases with increase in pH. PCC was also found as an acceptable substitution for TiO₂ since its contribution to opacity is higher than the other filler substitutes. PCC production is a process of re-crystallization of calcite under well controlled conditions; hence, the products are more pure than the other minerals. Due to this purity, paints containing PCC yield higher brightness than the standard paints which contain GCC as a pigment. PCC was also found to increase the

resistance of paint films against scrubbing. As a result of the investigation, 8% of TiO₂ can be substituted with PCC without any adverse effect on main paint properties of which economical benefitions has been explained.

REFERENCES

- Karakaş, F., Hassas, B.V., Özhan, K., Boylu, F., Çelik, M.S., 2011, Calcined Kaolin and Calcite as a Pigment and Substitute for TiO₂ in Water Based Paints, *XIV Balkan Mineral Processing Congress*, P.461-464, Tuzla, Bosnia and Herzegovina.
- Karakaş, F., Güldan, G., Ersever, G., Erkan, I., Güven, O., Çelik, M.S., 2009, Endüstriyel hammaddelerin boya üretiminde kullanımı, *VII Uluslararası Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, P.416-424, Kuşadası, Turkey.
- Karakaş F. and Çelik M.S., 2012, Effect of quantity and size distribution of calcite filler on the quality of water borne paints, *Progress in Organic Coatings*, ISSN: 0300-9440, Volume 74, issue 3, July 2012, P.555-563.
- Karakaş, F., Boylu, F., Karağaçhoğlu, I.E., Çelik, M.S., 2010, Minerals In Paint Industry: Talc Utilization as an Extender Material and Its Effect on Paint Performance, *XII International Mineral Processing Symposium*, Nevşehir, Turkey.
- Werner, E., 1998, *Step particle size distribution curves as a determining factor in the use of fine extenders in various coating systems*, Omya Publication, FSCT Annual Meeting Technical Program (Revised Text), New Orleans, USA.
- McGonigle, F., Ciullo, P.A., (edited by Ciullo P.A.), 1996, *Paints & Coatings*, Chapter 4 in *Industrial Minerals and Their Uses, A Handbook & Formulary*, Noyes Publication, Westwood New Jersey, P.125-136.
- Wypych G., 1999, *Handbook of Fillers*, Materials Science, 2nd edition, ChemTech publishing, Chapter 2, P.48-57
- Kogel J. E., Trivedi N. C., Barker J. M., 2006, *Industrial Minerals & Rocks: Commodities, Markets, and Uses (7th edition)*, Society of Mining, Metallurgy, and Exploration Inc. (SME), Littleton Colorado USA, P. 1303
- Tiarks F., Frechen T., Kirsch S., Leuninger J., Melan M., Pfau A., Richter F., Schuler B., Zhao Z. L., 2002, Formulation effects on the distribution of pigment particles in paints, *Progress in Organic Coatings*, Volume 48, Issue 2-4, P.140-152
- Nsib F., Ayed N., Chevalier Y., 2007, Comparative study of the dispersion of three oxide pigments with sodium polymethacrylate dispersants in alkaline medium, *Progress in Organic Coatings*, Volume 60, Issue 4, P.267-280

Sepiyolitin $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ Kompleksi Adsorpsiyonunun Yapay Sinir Ağları İle Modellenmesi

The Modelling of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ Adsorption onto Sepiolite with Artificial Neural Network

V.Önen

Selçuk Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Konya

E. Yel

Selçuk Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Konya

G. Tezel

Selçuk Üniversitesi, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, Konya

ÖZET Yapay sinir ağları, son yıllarda adsorpsiyon prosesleri için başarılı bir şekilde kullanılan bir yöntemdir. Bu çalışmada, kuvvetli metal siyanür komplekslerinden $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 'ün sulu ortamdan adsorpsiyonla giderilmesinde sepiyolitin etkinliği için yapılan deneysel çalışmalarda elde edilen veriler, YSA ile geliştirilen tahmin modelinde kullanılmıştır. İki gizli katmanlı YSA modeli ile sepiyolitin Fe ve CN adsorplama kapasitesi tahmin edilmiştir. Konsantrasyon, tane boyutu, süre ve aktivasyon koşulları giriş bağımsız değişkenleri iken çıkış bağımlı değişkeni olarak kapasite tahmini yapılmıştır. 324 veriden oluşan veri setinin öncelikle 232'si eğitime, 92'si test için kullanılmıştır. Tansig-tansig-logsig fonksiyonları kullanılarak ilk gizli katmanda 8, ikinci gizli katmanda 7 düğüm sayısı ile elde edilen en iyi korelasyon ve en düşük hata oranları sırasıyla eğitimde 0.99401-0.015, testte 0.98983-0.020 bulunmuştur. Aynı veri setiyle yapılan 9 çapraz doğrulama sonucunda korelasyon ve hata performanslarının bu değerlere oldukça yakın olması (0.99442-0.015 ve 0.98088-0.026) modelin başarılı ve güvenilir olduğunu göstermiştir.

ABSTRACT Artificial neural network (ANN) is the modeling method which has been successfully used for adsorption processes in recent years. In this study, effectiveness of sepiolite in the adsorption of a strong metal-cyanide complex, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, from aqueous solution was investigated. The experimental results was used as the database in forecasting model developed in ANN. Fe and CN adsorption capacities of sepiolite were forecasted by two hidden layer ANN model. Concentration, particle size, time and activation conditions were input independent variables while the capacity was forecasted as output depended variable. Total 324 data was randomly separated to two subsets as 232 training and 92 test data. Tansig-tansig-logsig functions and 8 and 7 neurons in the first and second hidden layers, respectively, resulted in the best model configuration. The highest correlation and the lowest errors achieved with this configuration were 0.99401-0.015 at training and 0.98983-0.020 at test. Cross validation was applied to the best configuration. A nine fold cross validation resulted in 0.99442-0.015 correlation-error values for training and 0.98088-0.026 for testing. The achieved close correlation and error values after cross validation indicated the success and confidence of the established model.

1 GİRİŞ

Altın içeren cevherlerden altın ekstraksiyonunda siyanür liçi yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır. Siyanürün yüksek toksik özelliği ve çevresel etkilerinin kamuoyunda dikkatle izlenen ve tepki gösterilen bir konu olması bu tesislerde siyanürlü atıkların arıtımının önemini güncel hale getirmektedir. Siyanür liçi işlemi sırasında Au ve Ag yanında, cevher içerisindeki bazı metaller de metal siyanür kompleksleri şeklinde çözünmektedir. Ağır metal siyanür kompleksleri stabiliteyi, çözünürlükleri yada az çözünür olmaları ile karakterize edilirler. Bu anyon kompleksleri ultraviyole ışınlar maruz kaldıkları zaman normal sıcaklıkta yavaş ayrışmalar ve ayrışmadıkları sürece serbest siyanürlerden daha az toksik etkiye sahiptirler (Donata vd, 2007). Ancak potansiyel tehlike oldukları için önlem alınması gerekliliği de göz ardı edilmemelidir. İçinde siyanür komplekslerini en fazla taşıyan atık grubu olan madencilik ve endüstri atıklarının miktarlarının yüksek oluşu da düşünülürse, bu atıklarda bulunan metal siyanür komplekslerinin giderimi için ekonomik ve verimli yöntemlerin bulunması ve doğru uygulanması daha da önem kazanmaktadır.

Silikat yapıları minerallerden sepiyolitler hem yüksek yüzey alanları, hem de negatif yüzey yükleri sebebiyle, özellikle katyonların (metallerin) değiştirilmesi ve/veya adsorpsiyonu amacıyla yaygın kullanılmaktadır (Brigatti,2000). Bu metaller arasında siyanür komplekslerinde yer alan Cu, Zn, Fe gibi birçok metal de bulunmaktadır ve bunlar zayıf, orta ve kuvvetli siyanür komplekslerini oluşturan örneklerdendir (Brigatti vd,1999). Sepiyolit asit, baz ve tuz gibi kimyasallar ile işlenerek ya da ısı ile işleme tabi tutularak daha da gözenekli hale getirilmekte ve adsorpsiyon kapasitesi artırılmaktadır.

Mühendislik sistemlerinde optimum kontrol ve işletme stratejileri geliştirebilmek için kaliteli temsili modellerin geliştirilmesi

önem taşımaktadır. Böylece proses performansı açıklanabilmekte, süreklilik arzeden kontrol stratejileri geliştirilebilmektedir. Bu tür modelleme çalışmalarında çoğu zaman kompleks sistemlerdeki çoklu giriş/çıkış değişkenleri arası doğrusal olmayan (non-lineer) ilişkilerin açıklanması ve çözümlenmesinde modelleme tekniğinin hassasiyeti ve başarısını sağlamak zordur ve önemlidir. Modelleme yöntemlerinden biri olan YSA yaklaşımlarıyla, klasik tekniklerle çözümü zor olan problemlerde çok farklı yapıda ve formlarda bulunabilen değişkenleri ve verileri hızlı bir şekilde tanımlayarak etkin çözüme ulaşmak mümkündür. Son yıllarda adsorpsiyon proseslerinin YSA ile modellenmesine yönelik önemli araştırmalar yapılmaktadır. Singh vd (2006), YSA kullanarak hematit'in Cd adsorpsiyon kapasitesini tahmin ettikleri çalışmalarında deneysel ve tahmin edilen değerler arasındaki korelasyon değerini 0.9607 olarak bulmuşlardır. Yetilmezsoy ve Demirel (2008), Antep fıstığı kabuğu ile sıvı solüsyonlardan Pb(II) adsorpsiyon etkinliğinin tahmini için geliştirdikleri üç tabakalı YSA modelinde korelasyon değerini 0.936 olarak bulmuş ve Turan vd, pomzanın Cu(II) (2011a) ve Fındık kabuğunun Zn (II) (2011b) adsorpsiyon kapasitesini YSA ile modelledikleri çalışmalarında yüksek korelasyon katsayıları ($R^2= 0,99$) elde etmişlerdir.

Bu çalışmada, kuvvetli metal siyanür komplekslerinden $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 'ün sulu ortamdan adsorpsiyonla giderilmesinde ham ve asit aktif sepiyolitinin etkinliği için yapılan deneysel çalışmalarda elde edilen veriler, YSA'nın en temel algoritmalarından biri olan çok katmanlı yapay sinir ağları (ÇKYSA) ile geliştirilen tahmin modelinde kullanılmıştır. ÇKYSA modeli ile sepiyolitinin Fe ve CN adsorplama kapasitesi tahmin edilmiştir.

2 MATERYAL VE METOT

2.1 Adsorpsiyon Denemeleri

Çalışmada Doğuş madencilik Ltd.Şti'nden temin edilen Eskişehir-Sivrihisar sepiyoliti öğütülüp elendikten sonra <0.106, 0.106 - 0.300 ve 0.300-0.600 mm tane boyutundaki fraksiyonlar kullanılmıştır. Ham sepiyolit numunelerinin ortalama spesifik yüzey alanı 293 m²/g'dır. Ham mineralin yanı sıra, aynı tane boyutlarında sepiyolit farklı normalitelerdeki HNO₃ ile asit aktivasyona tabi tutulmuş ve adsorpsiyonda asit aktivasyonun etkisi de çalışılmıştır. Aktivasyon işleminde 0.5, 0.75, 1.0 ve 1.25 N HNO₃ (%65'lik) çözeltisi kullanılarak %10'luk sepiyolit süspansiyonları hazırlanmıştır. 70°C'de 6 saat karıştırıldıktan sonra saf su ile pH 5.5 oluncaya kadar yıkanmış, süzülmüş ve 60°C'de kurutulmuştur. Asit normalitesi 0.75 N değerine kadar spesifik yüzey alanı artarak 310 m²/g'a ulaşmış, daha yüksek normalitelerde ise 210 m²/g'a kadar düşmüştür.

Demir-siyanür kompleksi [Fe(CN₆)⁴⁻ 5 g/100 mL stok çözelti olarak hazırlanıp çalışma boyunca seyreltilerek kullanılmıştır. Deneyler kesikli reaktörlerde 50 mg sepiyolit/100mL kompleks çözeltisi olacak şekilde hazırlanan farklı başlangıç kompleks konsantrasyonundaki numunelerle yapılmıştır. Reaktörler oda sıcaklığında 220 rpm hızdaki çalkalayıcıda dengeye ulaşana kadar karıştırılmıştır. 10 saat boyunca yapılan ön denemelerde ilk 4 saatte sistemin dengeye ulaştığı gözlenmiştir. 4 saat boyunca alınan numunelerde hem Fe hem de CN analizleri yapılmıştır. CN analizleri titrimetrik olarak gümüş nitrat metoduyla (APHA, 1998), Fe analizleri ise GBC SensAA model Atomik Adsorpsiyon Spektrometresiyle yapılmıştır. Reaktörlerde başlangıç ve sonuç pH değerleri de Jenway3060 model pH metre ile takip edilmiştir. Aynı deneyler tane boyutu ve aktivasyon koşulu değişkenleri için de tekrarlanmıştır.

2.2 YSA Modelleme

Yapay Sinir Ağları (YSA), beyinde bulunan nöronların matematiksel modeline dayanarak oluşturulmuş günümüzde matematik, istatistik, bilgisayar bilimleri ve mühendislik alanlarında pek çok modelleme, sinyal işleme, desen tanıma ve sınıflandırma problemlerine çözüm üretebilecek yeteneğe sahip bir sistemdir (Haykin 1999). YSA, birbirine hiyerarşik olarak bağlı, paralel olarak çalışabilen, nöron yada düğüm olarak adlandırılan yapay hücrelerden oluşmuştur. Aynı zamanda, nöronlar arasında ağırlık denilen her bağlantının bir değeri vardır ve bilginin öğrenme yolu ile elde edilmektedir. Öğrenilen bilgiler ağırlıklarda saklandığı için dağıtık bir hafıza söz konusudur (Öztemel 2003).

ÇKYSA, giriş ve çıkış arasında doğrusal ilişki olmadığı zaman öğrenme işlemini gerçekleştirebilen ve YSA'nın yaygın kullanılan algoritmalarından biridir. Giriş katmanı ile çıkış katmanı arasında bir veya birden fazla gizli katman mevcuttur. ÇKYSA modeli danışmanlı öğrenme yöntemini kullanmaktadır. Ağa hem girişler hem de bu girişlere karşılık gelen hedef çıkışlar verilmektedir. Bu algoritmaya göre ağırlık eğitilebilmesi için eğitim seti ve bu sete karşılık hedef çıkış seti olmalıdır. (Öztemel 2003, Fausett 1994).

Bir ÇKYSA modelinin eğitilmesi üç adımda gerçekleştirilir: giriş eğitime verisinin ileriye doğru yayılması, verilen hedef değerlerine karşılık hatanın hesaplanması ve bu hatanın geriye doğru yayılarak ağırlıkların ayarlanması (Fausett 1994).

Eğitime başlamadan önce maksimum iterasyon sayısı, gizli düğüm sayısı, öğrenme oranının ve en küçük hata kriterinin değerleri tanımlanır. Daha sonra giriş, gizli ve çıkış katmanında bulunan nöronlar arasındaki bütün bağlantı ağırlıklarına ve eşiklere rastgele küçük değerler atanır son olarak eğitime işlemine başlanır.

1.Adım: İleriye doğru yayılma:
İleriye doğru yayılma adımı giriş katmanından çıkış katmanına doğru nöronların giriş ve çıkış değerlerinin, hatanın geriye yayılma algoritmasına göre hesaplandığı adımdır. Bu adımda, öncelikle eğitim setinin bir segmenti (x_1, x_2, \dots, x_m) ve bu segmente karşılık gelen hedef çıkış segmenti (d_1, d_2, \dots, d_p) ağa sunulur. Giriş katmanına uygulanan giriş değerleri hiçbir işlem uygulanmadan gizli katmana iletilir.

Gizli katmanda ve çıkış katmanında bulunan nöronlar, sırayla bir önceki katmandan gelen bilgileri bağlantı ağırlıklarının etkisi ile kabul eder (Fausett 1994, Haykin 1999, Öztemel 2003). Bir nöronun giriş ağırlıklı toplamı elde edildikten sonra nöron çıkışını bulmak için nöron transfer fonksiyonu uygulanır. Bu şekilde ağ üzerinde önce gizli katmanda ve sonra çıkış katmanında bulunan bütün nöronların ağırlıklı giriş değerleri ve nöron çıkış değerleri sırasıyla hesaplanır.

2.Adım: Hatanın hesaplanması ve geriye yayılması:

Bu adımda, çıkış katmanındaki bütün nöronlar için ağın ürettiği çıkış ile hedef çıkış arasındaki fark hesaplandıktan sonra toplam hata hesaplanır. Hesaplanan hata değeri, bütün ağırlıkların güncellenmesinde kullanılır. Eğitimin amacı da ağ parametrelerini ayarlayarak, toplam karesel hata değerini en aza indirmektir (Haykin 1999, Öztemel 2003).

3.Adım: Ağırlıkların Güncellenmesi:

Bu adımda ise hataya ve nöron transfer fonksiyonuna bağlı olarak önce giriş katmanı ile gizli katman arasındaki ağırlıklar, daha sonra gizli katman ile çıkış katmanı arasındaki ağırlıklar güncellenir.

Ağırlıklar güncellendikten sonra ağın girişine eğitim setinin ve hedef çıkış setinin bir sonraki segmenti sunularak, ileriye doğru yayılma adımından (1.Adım) başlanır. Bundan sonra eğitim setinin her segmenti için bu işlem tekrarlanır. Eğitimin amacı, giriş segmentine karşılık ağın ürettiği çıkış

değerlerinin, hedef çıkış değerleriyle aynı olmasını sağlamak yani hatayı kabul edilebilir düzeye indirmektir (Haykin 1999, Öztemel 2003).

ÇKYSA modellerinde, maksimum iterasyon sayısı ve kabul edilebilir hata değeri (minimum hata kriteri) durdurma kriteri olarak belirlenmiştir. Eğer ağ maksimum iterasyon sayısına ulaşmamışsa, her iterasyon sonunda hesaplanan karesel hata değeri minimum hata kriteri ile karşılaştırılarak öğrenmenin gerçekleşip gerçekleşmediğine bakılır. Ağın eğitiminin tamamlanması, ağ girişine uygulanan verilere karşılık gelecek uygun çıkışı üretmesini sağlayan ağırlık değerlerinin bulunduğu anlamına gelmektedir (Öztemel 2003).

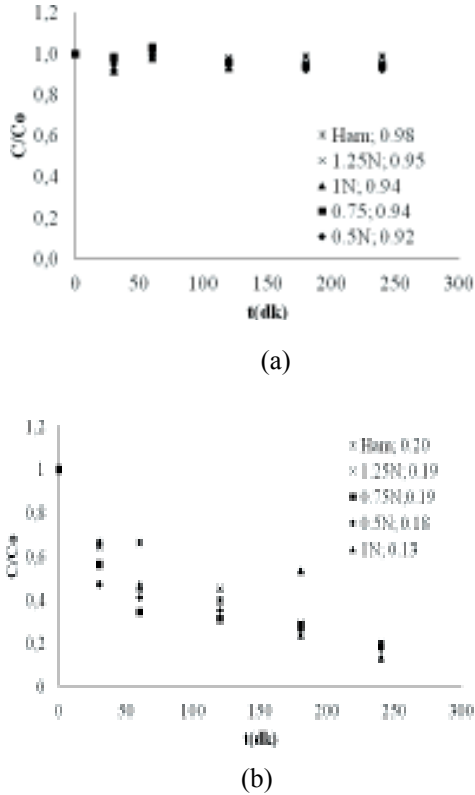
Bu çalışmada, kesikli deneylerden elde edilen bulgulara dayanılarak, bir ÇKYSA modeli geliştirilmiş ve sepiyolit ile Fe ve CN adsorpsiyonu kapasitesinin eldeki değişkenlerin koşullarına bağlı olarak tahmini yapılmıştır. ÇKYSA modeli ile elde edilen kapasite çıktıları ile deneysel verilerle ulaşılan kapasite değerleri kıyaslanarak modelin başarısı ortaya konulmuştur.

3 BULGULAR VE DEĞERLENDİRME

3.1 Sepiyolit ile Fe ve CN Adsorpsiyonu

Şekil 1 'de 106-300 mm tane boyutlu sepiyolit farklı asit aktivasyon koşullarında tutabildiği Fe ve CN miktarlarının zamanla değişimi görülmektedir. Şekil 1 a ve b birlikte değerlendirildiğinde CN gideriminin Fe giderim verimlerinden çok daha yüksek olduğu açıkça görülmektedir. Ham sepiyolit %2 verimle hemen hemen hiç Fe giderimi sağlayamazken %80 CN giderimi sağlamıştır. Her iki iyon için de asit aktivasyonun performans üzerinde belirgin bir etkisi olmamıştır. Şekil 1 a'da görüldüğü gibi en düşük performans ham sepiyolitte elde edilmiş, aktivasyon normalitesi düştükçe verim artmıştır. Ancak toplamda Fe

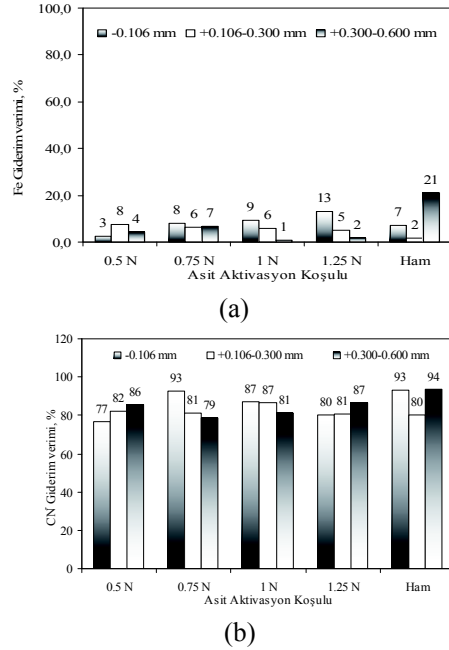
giderim verim aralığının %2-8 olduğu düşünülürse aktivasyonun sözü edilen bu etkisi ihmal edilebilir düzeydedir. CN giderimi başlangıçtan itibaren denge süresi olan 240 dakikaya kadar azalarak devam etmiştir (Şekil 1b). En yüksek CN giderim verimi 1 N asit aktif sepiyolit numunelerinde %87 verimle elde edilmiştir. Ancak toplam CN giderim verim aralığı %80-87 gibi dar bir aralık olduğundan aktivasyonun önemli bir etkisi düşünülmemektedir.



Şekil 1. 0.106 -0.300 mm tane boyutlu sepiyolit farklı asit aktivasyon koşullarında tutabildiği Fe ve CN miktarlarının zamanla değişimi (a) Fe (b) CN

Ham ve asit aktif sepiyolitlerin Fe ve CN giderimindeki performanslarının tane boyutu ile değişimi Şekil 2'de sunulmuştur. Çalışılan tane boyutları ve aktivasyon

koşullarında Fe giderimi için önerilebilecek düzeyde verim sağlayan bir numune olmamıştır (Şekil 2a). Ancak CN giderim verimleri oldukça yüksektir (Şekil 2b). Asit aktivasyon denemelerinde her üç tane boyutunda da CN giderimi ağırlıklı olarak %80-87 arasında gerçekleşmiş ancak ham sepiyolit numunelerinde %94 CN giderim verimine kadar ulaşılmıştır. Bu nedenle asit aktivasyonun adsorpsiyonu artırıcı önemli bir etkisinin olmadığı düşünülmektedir. Deneysel sonuçlarda, tane boyutu yer yer etkili gibi görülmekle birlikte ulaşılan toplam verim aralığı gözönüne alındığında bu etkilerin dikkate değer olmadığı görülmektedir.



Şekil 2. Farklı tane boyutu ve asit aktivasyon koşullarında sepiyolit: (a) Fe ve (b) CN giderim verimlerinin kıyaslanması.

3.1.1 YSA Modeli Performansı

Bu çalışmada ÇKYSA ile geliştirilen model ile sepiyolit Fe ve CN adsorplama kapasitesi tahmin edilmiştir. Konsantrasyon, tane boyutu, süre ve aktivasyon koşulları

giriş bağımsız değişkenleri iken çıkış bağımlı değişkeni olarak kapasitenin tahmini yapılmıştır. 324 veriden oluşan veri setinin öncelikle 232'si eğitime, geriye kalan 92'si test için kullanılmıştır.

Oluşturulan ÇKYSA modeli için katman sayısı, iterasyon sayısı, momentum sabiti (mc), öğrenme oranı (lr), tranfer fonksiyonunun tipi, gizli katman sayısı ve bu katmanlardaki düğüm sayısını optimize etmek amacıyla her aşamada diğerleri sabit tutulup bir tanesi değiştirilmek suretiyle farklı konfigürasyonlar denenmiştir. Her aşamada ulaşılan model tahmin sonuçları ile deneysel sonuçlar arasında ortalama mutlak hata (MAE), ortalama karesel hata (MSE), ortalama karesel hatanın karekökü (RMSE) ve belirlilik katsayısı (R^2) hesaplanarak kıyaslama yapılmış ve en düşük hatayı, en yüksek R^2 'yi veren koşul en iyi koşul olarak seçilmiştir. Bu hata hesaplamaları hem eğitime, hem de test verileri için yapılarak eğitime ve test performansları ayrı ayrı değerlendirilmiştir. Her bir aşamada çalışılan koşullar ve aralık değerler ile model sonucu hesaplanan hata değerleri Tablo 1'de sunulmaktadır. Bu tabloda çapraz doğrulama haricindeki diğer sonuçların tamamı aynı eğitime ve test veri setleri kullanılarak elde edilmiştir.

Bazı değişkenlerde eğitime ve test için en yüksek R^2 , en düşük hata sonucunu veren koşullar aynı değerde çıkarken bazılarında eğitime ile test performansları farklı değerlerde daha iyi çıkmıştır. Örneğin Tablo 1'deki üçüncü ve dördüncü konfigürasyonda eğitime ve test performansları farklı koşullarda daha yüksek olduğundan her iki koşula da tabloda yer verilmiştir. Bu durumda ise en başarılı konfigürasyon test performansına göre değerlendirilmiştir.

Tablo 1'de görüldüğü gibi ilk aşamada tek gizli katman kullanılmış, tansig-logsig transfer fonksiyonu ile 5000 iterasyonda mc 0.2, lr 0.3 iken düğüm sayıları 4 ile 26 arasında değiştirilmiştir. Burada en başarılı

sonuç 11 düğümde elde edilmiştir, eğitime ve test için R^2 sırasıyla 0.9861 ve 0.9760 olarak bulunmuştur. Nisbeten yüksek değerler olmasına karşın bu tür bir kapasite tahmini modelinde beklenen performansın 1'e çok daha yakın olması gerektiği yaklaşımıyla optimizasyona geçilmiştir. İkinci aşamada lr 0.2 ile 1.0 arasında değiştirilmiş ve lr 0.9 için bulunan en yüksek R^2 ve en düşük hata değerlerinin önceki aşamadan neredeyse hiç farklı olmadığı görülmüştür. Bir sonraki adımda iterasyon sayısı değiştirildiğinde hem eğitime, hem de test performansları beklediği şekilde artmıştır. En iyi sonuçlar 10000 iterasyonda gözlenmiştir, ancak eğitimde en iyi performans 11 düğüm, lr 0.9 ile testte ise 12 düğüm ve lr 0.3 ile elde edilmiştir. Bu durum bir değişkeni optimize ettikten sonra diğer koşulların iyileştirilmesi sırasında aynı değişkeni tekrar kontrol etmek gerektiğini göstermiştir. Bu sebeple sonraki aşamalarda da model tekrar tekrar çalıştırılarak değişkenlerin optimizasyonu kontrol edilmiştir.

Bu tür tahmin modellerinde en yaygın kullanılan transfer fonksiyonunun tansig ve logsig olduğu bilinmekle birlikte diğer transfer fonksiyonları da ÇKYSA modelinde denenmiştir. Ancak Tablo 1'de görüldüğü gibi diğer transfer fonksiyonlarının performansları daha düşüktür.

Tek gizli katman yerine iki gizli katman kullanıldığında yine öncelikle düğüm sayıları değiştirilerek denemeler yapılmıştır. İlk gizli katmanda 7, ikinci gizli katmanda 6 düğümle tek katmanlıda elde edilen bütün sonuçlardan daha başarılı bir performansa ulaşılmıştır. Bundan sonraki adımda lr ve mc değişimleri denenmiştir, ancak Tablo 1'de son kısımda görüldüğü gibi ve eğitime ile test başarısı farklı konfigürasyonda maksimum olsa da performanslarda çok küçük değişimler görülmüştür. MAE dışındaki hatalarda küçük azalmalar gözlenmiştir, ancak MAE değerinde iki gizli katmanlı model denemelerinde tek gizli katmanlıya

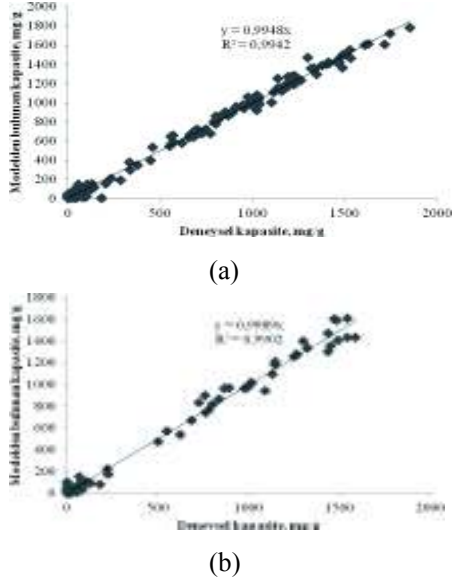
kıyasla önemli düşüşler göstermiştir. En iyi eğitime ve test performansı, iki gizli katmanlı, gizli katman ve çıkış katmanı nöron transfer fonksiyonları sırasıyla tansig, tansig ve logsig ve mc 0.9 değerinde olan ÇKYSA mimarisi ile elde edilmiştir. Gizli katman düğüm sayıları sırasıyla 8 ve 7 dir.

Bunun yanında lr değeri 0.8 iken en iyi eğitime performansı elde edilmesine rağmen test performansı oldukça azalmaktadır. Bu nedenle, modelin lr 0.1 iken en iyi performansı gösterdiği kabul edilmiştir. (Tablo 1).

Tablo 1. YSA modelinin farklı konfigürasyonlarda hata ve R² değerleri

| Koşul | | | MAE egt | MSE egt | RMSE egt | R ² egt | MAE tst | MSE tst | RMSE tst | R ² tst |
|---|----------|----------|---------------|---------------|---------------|-----------------------|---------------|---------------|---------------|-----------------------|
| Tek gizli katman, tansig-logsig, İterasyon sayısı:5000, mc:0.2, lr:0.3, Gizli Düğüm : 4-26 | | | | | | | | | | |
| 11 | mc 0.2 | lr 0.3 | 0.0253 | 0.0341 | 0.0012 | 0.9861 | 0.0312 | 0.0459 | 0.0021 | 0.9760 |
| Tek gizli katman, tansig-logsig, İterasyon sayısı:5000, mc:0.2, Gizli Düğüm : 11, lr:0.2-1.0 | | | | | | | | | | |
| 11 | mc 0.2 | lr 0.9 | 0.0254 | 0.0341 | 0.0012 | 0.9861 | 0.0311 | 0.0458 | 0.0022 | 0.9760 |
| Tek gizli katman, tansig-logsig, mc:0.2, Gizli düğüm : 11, lr:0.9, İterasyon sayısı:5000-10000 | | | | | | | | | | |
| 10000 | 11 | lr 0.9 | 0.0217 | 0.0283 | 0.0008 | 0.9904 | 0.0258 | 0.0387 | 0.0015 | 0.9829 |
| 10000 | 12 | lr 0.3 | 0.0194 | 0.0253 | 0.0006 | 0.9924 | 0.0272 | 0.0397 | 0.0016 | 0.9817 |
| Tek gizli katman, tansig-logsig, İterasyon sayısı:10000, Gizli Düğüm : 11, lr:0.9, mc:0.2-0.9 | | | | | | | | | | |
| mc 0.7 | 11 | lr 0.9 | 0.0165 | 0.0207 | 0.0004 | 0.9949 | 0.0240 | 0.0327 | 0.0011 | 0.9878 |
| mc 0.9 | 12 | lr 0.3 | 0.0153 | 0.0202 | 0.0004 | 0.9951 | 0.0247 | 0.0403 | 0.0016 | 0.9811 |
| Tek gizli katman, İterasyon sayısı:10000, Gizli Düğüm :11, lr:0.9, mc:0.7, Farklı transfer fonksiyonları | | | | | | | | | | |
| logsig-logsig | | | 0.0295 | 0.0395 | 0.0016 | 0.9813 | 0.0378 | 0.0549 | 0.0030 | 0.9651 |
| tansig-purelin | | | 0.0432 | 0.0644 | 0.0042 | 0.9498 | 0.0413 | 0.0607 | 0.0037 | 0.9567 |
| tansig-tansig | | | 0.0442 | 0.0622 | 0.0039 | 0.9532 | 0.0400 | 0.0515 | 0.0027 | 0.9691 |
| İki gizli katman, tansig-tansig-logsig, lr:0.3, Gizli düğüm: 2-15/2-10 | | | | | | | | | | |
| | 7 | 6 | 0.0133 | 0.0189 | 0.0004 | 0.9957 | 0.0230 | 0.0369 | 0.0014 | 0.9843 |
| İki gizli katman, tansig-tansig-logsig, 2 katman, Gizli düğüm: 8/7, lr:0.1-0.9 | | | | | | | | | | |
| lr 0.1 | 8 | 7 | 0.0156 | 0.0225 | 0.0005 | 0.9940 | 0.0209 | 0.0298 | 0.0009 | 0.9898 |
| lr 0.2 | 8 | 7 | 0.0150 | 0.0221 | 0.0005 | 0.9942 | 0.0224 | 0.0354 | 0.0013 | 0.9855 |
| lr 0.8 | 8 | 7 | 0.0124 | 0.0165 | 0.0003 | 0.9968 | 0.0479 | 0.1038 | 0.0108 | 0.8789 |
| Çapraz Doğrulama | | | | | | | | | | |
| lr 0.1 | 8 | 7 | 0.0153 | 0.0216 | 0.0005 | 0.9944 | 0.0266 | 0.0403 | 0.0017 | 0.9809 |

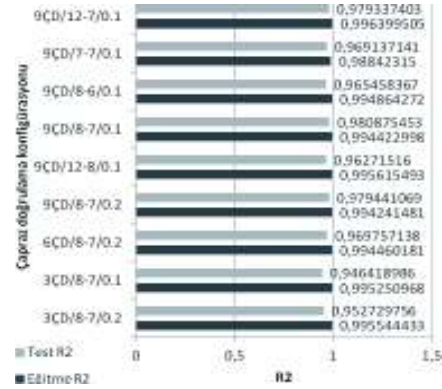
Ayrıca, en iyi ÇKYA mimarisi ile tahmin edilen değerlerle deneysel olarak ölçülen değerler Şekil 3(a) ve (b)'de kıyaslanmıştır. Hesaplanan değer ölçülen değere teorik olarak eşit ise bu durumda orijinden geçen eğilim çizgisinin eğimi 1 olacaktır. Her iki grafikte de eğimler 1'e oldukça yakındır. Bu da modelin başarısını doğrulamaktadır.



Şekil 3. Modelin eğitime performansı (a) ve test performansı (b)

Bu modelin başarısını ortaya koymak üzere sonuncu aşamada, başarılı olarak seçilen model konfigürasyonlarında n kat çapraz doğrulama (n fold cross-validation) uygulanmıştır. Bunun için veriler rastgele karıştırılarak veri kümesi n eşit parçaya bölünmüş ve eğitime-test işlemleri n defa tekrarlanmıştır. Bunun için her adımda n parçadan bir tanesi test için ayrılırken geriye kalan (n-1) parça eğitime işlemi için kullanılmıştır. Ayrıca her adımda eğitime ve test hataları ile R^2 değerleri hesaplanmış n adım bittikten sonra ortalaması alınmıştır. Bu şekilde veri kümesinde bulunan bütün veriler hem eğitime hemde test için kullanılmış olmaktadır. Bu şekilde gerçekleştirilen 3, 6 ve 9 kat çapraz doğrulamada R^2 bazında elde edilen başarılar Şekil 4’de kıyaslamalı olarak gösterilmiştir. İlk aşamada denemeler yoluyla bulunan en iyi ÇKYSA modeli 9 kat çapraz doğrulama ile de en iyi sonucu vermiştir. Çapraz doğrulama işlemi sonucunda da yüksek performanslar elde edilmiştir. Ayrıca, çapraz doğrulama ile

modelin eğitime başarısı daha da yükselmiştir. Bu da modelin güvenilirliğini ortaya koymaktadır.



Şekil 4. Başarılı model konfigürasyonlarında farklı çapraz doğrulama performansları

4 SONUÇLAR

Bu çalışmada ilk olarak kuvvetli metal siyanür komplekslerinden $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ’ün sulu ortamdan adsorpsiyonla giderilmesinde sepiyolit’in etkinliği araştırılmıştır. Konsantrasyon, tane boyutu, süre ve aktivasyon koşulları çalışılan deneysel parametrelerdir.

Çalışılan deneysel koşullar içerisinde Fe giderimi için önerilebilecek düzeyde verim sağlayan bir numune olmamıştır. Fe giderim verimi tüm numunelerde %2-8 arasındadır. Ancak CN giderim verimleri asit aktivasyona tabi tutulan numunelerde %80-87, ham sepiyolitte ise %94 tür.

Tane boyutu ve asit aktivasyonun adsorpsiyonu artırıcı önemli bir etkisi olmamıştır.

Çalışmanın ikinci aşamasında, elde edilen veriler, YSA ile geliştirilen tahmin modelinde kullanılarak iki gizli katmanlı YSA modeli ile sepiyolit’in Fe ve CN adsorplama kapasitesi tahmin edilmiştir. Konsantrasyon, tane boyutu, süre ve

aktivasyon koşulları giriş bağımsız değişkenleri iken çıkış bağımlı değişkeni olarak kapasite tahmini yapılmıştır.

324 veriden oluşan veri setinin öncelikle 232'si eğitime, 92'si test için kullanılmıştır.

Tansig-tansig-logsig fonksiyonları kullanılarak ilk gizli katmanda 8, ikinci gizli katmanda 7 düğüm sayısı ile elde edilen en iyi korelasyon ve hata oranları sırasıyla eğitimde 0.99401-0.015, testte 0.98983-0.020 bulunmuştur.

Aynı veri setiyle yapılan 9 çapraz doğrulama sonucunda korelasyon ve hata performanslarının bu değerlere oldukça yakın olması (0.99442-0.015 ve 0.98088-0.026) modelin başarılı ve güvenilir olduğunu göstermiştir.

KAYNAKLAR

- APHA, AWWA, WEF, 1998. Standard methods for the examination of water and wastewater, 20th Ed., NY, USA.
- Brigatti, M.F., Franchini, G., Frigieri, P., Gardinali, C., Medici, L., Poppi, L., 1999. Treatment of Industrial Wastewater Using Zeolite and Sepiolite, Natural Microporous Materials, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 77, 163-168.
- Brigatti, M.F., Lugli, C., Poppi, L., 2000. Kinetics of Heavy Metal Removal and Recovery in Sepiolite, *Applied Clay Science*, 16, 45-57.
- Donato, D.B., Nichols, O., Possingham, H., Moore, M., Ricci, P.F., Noller, B.N., 2007. A critical review of the effects of gold cyanide-bearing tailings solutions on wildlife, *Environment International*, 33, 974-984.
- Fauset, L., 1994. *Fundamentals of neural networks: Architectures, Algorithms and Applications*, Prentice Hall, Inc. A Simon&Schuster Company.
- Haykin, S., 1999. *Neural Networks: A Comprehensive Foundation*, New York: Macmillan.
- Öztemel, E., 2003. *Yapay Sinir Ağları*, Papatya Yayıncılık, İstanbul.
- Singh, T.N., Singh, V.K., Sinha, S., 2006. Prediction of cadmium removal using an artificial neural network and a neuro-fuzzy technique, *Mine Water Environ.* 25, 214-219.
- Turan, N. G., Mesci, B., Ozgonenel, O., 2011a. The use of artificial neural Networks (ANN) for

modeling of adsorption of Cu(II) from industrial leachate by pumice, *Chemical Engineering Journal*, 171, 1091-1097.

Turan, N. G., Mesci, B., Ozgonenel, O., 2011b. Artificial neural Network (ANN) approach for modelling Zn(II) adsorption from leachate using a new biosorbent, *Chemical Engineering Journal*, 173-1, 98-105.

Yetilmezsoy, K., Demirel, S., 2008. Artificial neural network (ANN) approach for modeling of Pb(II) adsorption from aqueous solution by Antep pistachio (*Pistacia Vera L.*) shells, *Journal of Hazardous Materials*, 153 (2008) 1288-1300.

Fractional Method of Sulfide Copper Ore Processing

A. Boteva, M. Parashkevova

Mining and Geology University St. "Ivan Rilski" Sofia-1700, Sofia-2095

ABSTRACT Global experience shows that the use of fractional technologies provides opportunities for economically viable complex ore processing. This study addresses the possible use of fractional technologies for processing of complex gold-containing raw materials. The ore has high pyrite content and part of this pyrite is gold-carrier, and another part is not. Copper mineralization is represented by a set of primary and secondary sulfides. If all the pyrite is removed, a large portion of the gold is lost, too. If the pyrite is left in the copper concentrate, the latter is of poor quality. One solution of this problem is the fractional technology. The study focused on the different influence of collectors on flotation kinetics of ore components. The purpose of the study was to monitor copper and gold recovery kinetics in the common concentrate and the copper/gold ratio in individual fractional concentrates employing xantogenate and mercaptobenzothiazole as collectors, jointly and separately. The collectors were selected on the basis of the difference in the nature of bonds ensuring adsorption of the respective sulfhydryle collector on sulfide mineral surfaces. Study results showed that separation was possible for copper concentrate fraction with gold-containing pyrite. The remaining pyrite had low gold content. In this low-gold-content fraction, the pyrite was depressed and disposed with the residue. High-quality copper concentrate was obtained and then blended with the remaining gold-containing pyrite to produce standard copper concentrate with high gold content.

Key Words: fractional, flow sheet, sulfide copper ore, gold, pyrite

1 INTRODUCTION

Sulfide copper ores with high pyrite and gold content are one of the best studied minerals in technical aspect [Boteva, 2002]. Nevertheless, the issue of separation of gold-containing from non-gold-containing pyrite remains unresolved. If all the pyrite is removed, a large portion of the gold is lost, too. If the pyrite is left in the copper concentrate, the latter is of poor quality. This problem is particularly significant where copper sulfides are not copper-rich minerals such as chalcocite, covellite, and bornite. In such cases, high quality of copper concentrates is quite difficult to be achieved.

We looked for solution of this problem in the differences of flotation rates with the use of different collectors, which, for copper sulfides are a large number [Boteva, 1992]. Correlation of such collectors to the other important sulfide mineral present in ore - pyrite – is especially important. Therefore, our research focused on isobutyl xanthogenate and mercaptobenzothiazole.

2 MINERALOGICAL DESCRIPTION OF THE ORE SAMPLE AND CHARACTERISTICS OF SELECTED REAGENTS

The ore sample subjected to mineralogical analysis belongs to compact sulfide copper-pyrite-polymetal ores with high gold content in copper minerals, quartz sulfide veins and pyrite. The enargite, with Cu content of 48,78 %, is the main mineral. Tetraedite, tennantite, chalcopyrite, bornite are also present. Iron sulfides are represented mainly by pyrite /sometimes up to 80 % of the ore minerals/ and by marcasite. Galenite and sphalerite are also found. Gold is found both as virgin and as ore inclusion. In view of the significant pyrite quantities, gold is distributed quantitatively equally in copper sulfides and pyrite. Ore sample composition is represented by copper of– 1,86 %; iron-14,30 % ; sulfur-18,81 % ; silver- 12,9 g/t and gold- of 3,93 g/t. After crushing to 0-3 mm, the sample was processed in ball mill to 0,08 mm 70 % by weight. Denver

machine with variable flotation cell volume was used for flotation. Collectors included isobutyl xanthogenate, double purified via crystallization from alcohol solution, and pure mercaptobenzothiazole dissolved in ethyl alcohol.

3 RESEARCH METHOD AND RESULTS

Research methods included open and closed cycle flotation trials with different collectors. The other reagents were kept the same and were noted on the relevant schemes. The results are presented in tables and on comparative graph. Figures 1, 2, 3 show the schemes employed for flotation froth removal in portions for the purpose of flotation kinetics analysis of copper minerals and gold under different regimes. Results are presented in tables 1, 2, 3, and the comparison – on figure 4. Closed cycle trial schemes are shown on figures 5 and 6, and the results thereof - in tables 4 and 5.

Table 1. Flotation results by flow sheet on Figure 1

| Products | Assay | | Recovery,E | | ECu/EAu |
|-----------------|-------|--------|------------|-------|---------|
| | Cu,% | Au,g/t | Cu,% | Au,% | |
| I concentrate | 4,41 | 9,32 | 77,20 | 83,66 | 0,92 |
| II concentrate | 3,17 | 4,81 | 12,45 | 9,69 | 1,28 |
| III concentrate | 1,17 | 1,94 | 3,13 | 2,66 | 1,17 |
| IV concentrate | 1,44 | 1,54 | 2,00 | 1,10 | 1,82 |
| V concentrate | 1,47 | 0,63 | 0,83 | 0,18 | 4,61 |

Table 2. Flotation results by flow sheet on Figure 2

| Products | Assay | | Recovery,E | | ECu/EAu |
|-----------------|-------|--------|------------|-------|---------|
| | Cu,% | Au,g/t | Cu,% | Au,% | |
| I concentrate | 10,20 | 12,50 | 40,85 | 22,93 | 1,78 |
| II concentrate | 4,95 | 6,15 | 9,34 | 5,31 | 1,76 |
| III concentrate | 3,79 | 5,55 | 9,37 | 6,29 | 1,49 |
| IV concentrate | 2,63 | 6,61 | 6,92 | 7,97 | 0,87 |
| V concentrate | 2,30 | 6,28 | 5,99 | 7,47 | 0,80 |

Table 3. Flotation results by flow sheet on Figure 3

| Products | Assay | | Recovery,E | | ECu/EAu |
|-----------------|-------|--------|------------|-------|---------|
| | Cu,% | Au,g/t | Cu,% | Au,% | |
| I concentrate | 8,04 | 9,29 | 37,54 | 19,59 | 1,92 |
| II concentrate | 3,73 | 6,31 | 38,01 | 29,04 | 1,31 |
| III concentrate | 1,96 | 12,37 | 14,56 | 41,60 | 0,35 |
| IV concentrate | 1,79 | 4,40 | 2,97 | 3,30 | 0,90 |
| V concentrate | 1,57 | 5,04 | 1,15 | 1,67 | 0,67 |

Table 4. Flotation results by flow sheet on Figure 6

| Product | Yield | Assay | | Recovery | |
|--------------------|--------|-------|--------|----------|--------|
| | | Cu,% | Au,g/t | Cu,% | Au,% |
| Copper concentrate | 10,03 | 17,17 | 36,45 | 93,67 | 89,17 |
| Tail | 89,97 | 0,13 | 0,49 | 6,33 | 10,83 |
| Ore feed | 100,00 | 1,86 | 4,10 | 100,00 | 100,00 |

Table 5. Flotation results by flow sheet on Figure 5

| Products | Yeild | Assay | | Recovery | |
|-----------------------|--------|-------|--------|----------|--------|
| | | Cu,% | Au,g/t | Cu,% | Au,% |
| I copper concentrate | 3,66 | 20,13 | 28,01 | 40,30 | 25,30 |
| II copper concentrate | 6,25 | 16,12 | 46,12 | 55,02 | 70,98 |
| copper concentrate | 9,91 | 17,60 | 39,07 | 95,32 | 96,60 |
| tail | 90,09 | 0,10 | 0,18 | 4,68 | 3,72 |
| Feed ore | 100,00 | 1,83 | 4,05 | 100,00 | 100,00 |

4 TRIAL RESULT ANALYSIS

Trials with fractional froth removal in fig. 1-3 and change of collectors showed the following:

The well-known fact was confirmed that mineral flotation rate expressed as $E=f(t)$ is strongly dependent on the collector used. Xanthogenate extracts sulfide minerals without differences between copper sulfides and pyrite in table 1. With mercaptobenzothiazole /MBT/, the results are different. Lack of collecting properties with regard to pyrite in table 2 is evident. We used as indicator for this purpose the gold contained in the pyrite. Gold bonded to copper minerals is extracted in the first four minutes and thereafter the remaining portion

of copper minerals is extracted, though very poorly, most probably in the form of accretions with pyrite and adjoining rock minerals. If MBT is fed in the beginning Fig. 1, copper minerals and the gold contained therein are extracted. Then xantogenate is introduced leading to sharp change of copper/gold ratio extraction in Table 3 thus ensuring good gold extraction, the gold being mainly the pyrite – bonded variety.

The results /graph on fig. 4/ allowed us to develop a closed cycle trial scheme as compared to the classical scheme used in practice in fig. 5 and fig. 6. Consecutive feeding of MBT and isobutyl xanthogenate in the process ensured, by employing

fractional scheme, substantial increase of copper and gold extraction. Obtaining two concentrates in fig. 3 and subsequent blending thereof /table 5/ allowed for increased extraction of both gold and copper. These are most probably copper-pyrite accretions.

5 CONCLUSIONS

Trial results led to the following conclusions:

1. Fractional schemes using more than one collector fed consecutively allowed obtaining of copper concentrates with the required copper content and good extraction of the gold contained in pyrite.
2. Given the current state of technology, gold losses in some of the pyrite are inevitable. Such losses are reduced where copper sulfides are rich in copper /chalcocite, covellite, bornite/ since more pyrite can be absorbed without affecting profitable metallurgical processing of copper concentrates.
3. Except for MBT in combination with xanthogenate, such experiments should be carried out with other known collectors which are selective in respect of copper sulfides else [Bhambhani, 2012].
4. Technological opportunities for separation of gold-containing from non-gold-containing pyrite, through different in terms of flotation susceptibility [Bogdanov, 1990], remain unutilized. Fractional schemes are one way for such utilization.

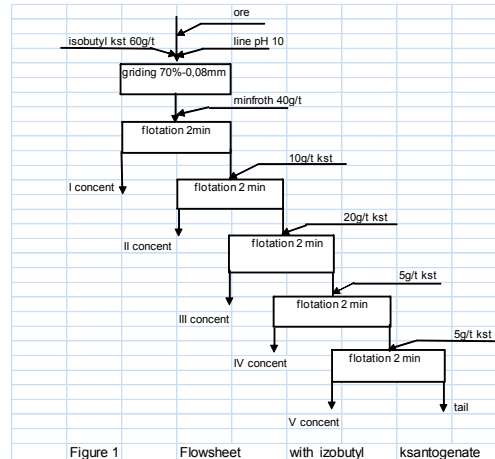


Figure 1 Flowsheet with izobutyl ksantogenate

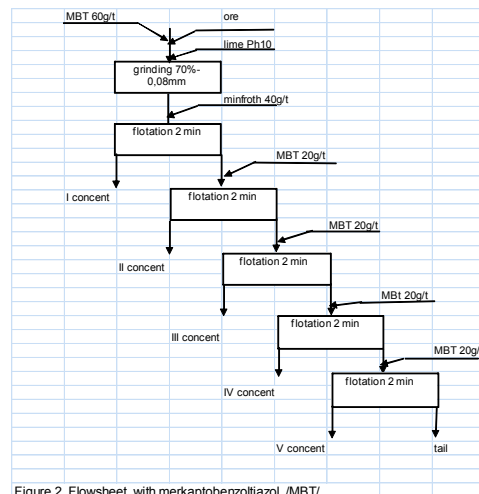


Figure 2 Flowsheet with merkaptobenzotiazol /MBT/

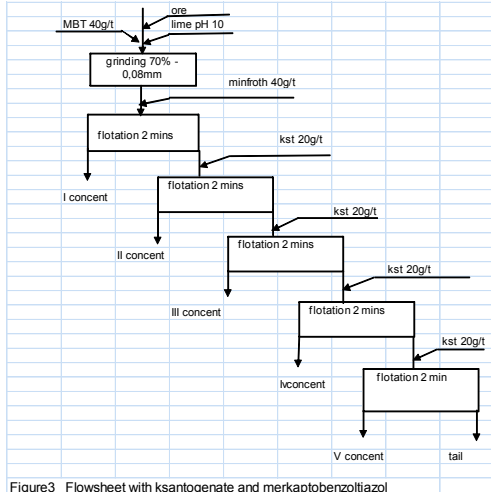


Figure3 Flowsheet with ksantogenate and merkaptobenzotiazol

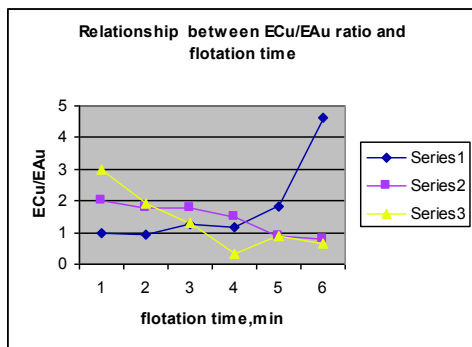


Figure 4. Relationship between ECu/EAu ratio and flotation time

- Series 1-by flow sheet in fig.1
- Series 2-by flow sheet in fig.2
- Series 3-by flow sheet in fig.3

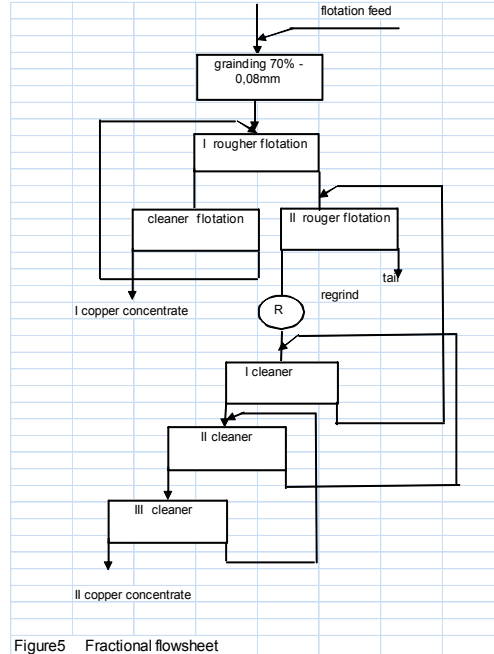


Figure5 Fractional flowsheet

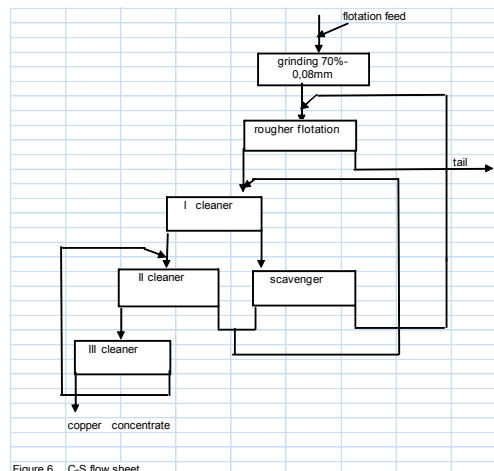


Figure 6 C-S flow sheet

REFERENCES

- Boteva A, Thenika, 2002, Flotation technologies, Sofia, 226p.
- Boteva A, Thenika, 1992, Flotation reagents, Sofia, 250 p.
- Bhambhani, T, 2012, Flotation Matrix 100 TM, XXVIMPC, NewDelhi, India, volume 2, p 381,
- Bogdanov, O, Nedra, 1990, Teoria and technologia flotation ore, Moskva 361 p.

Recovery of Copper from Sulfide-Oxide Ore by Flotation-Leaching Technique

D. Moradkhani

University of Zanjan, Zanjan, Iran

H. Hamidinezhad

Imam Khomeini International University, Qazvin, Iran

M. Rajaie Najafabadi

Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

B. Sedaghat

R&D Center, Research & Engineering Co. for Non-ferrous Metals (RECo), Zanjan, Iran

ABSTRACT The aim of this study is to obtain the maximum copper recovery from the copper sulfide-oxide ore by optimization of effective parameters of copper sulfides using orthogonal array $L_{18} (2^2 \times 3^6)$ of Taguchi method and acid leaching of the optimum flotation tailing (copper oxides) under optimum working conditions. The flotation test was optimized with Design Expert 7 software. The optimum conditions were found to be: pH: 11, collector dose rate: 300 gr/t, activator addition rate: 100 gr/t, time: 7 min, aeration rate on: 3 lit/min, solid percent: 10%, particle size: 100 μm and mixing speed: 1000 rpm. Under these conditions, copper sulfides were floated and recovery and grade of copper obtained 68.36% and 14.92% respectively at rougher stage. Tailing of the optimum flotation test was leached and 441.2 ppm of copper obtained from leaching test with 98.69% of copper oxides recovery. Finally, total copper recovery at 72.86% was obtained by using flotation-leaching process and a process flowchart was presented.

Key Words: Copper sulfide-oxide ore, Optimization, Taguchi, Flotation- Leaching process.

1 INTRODUCTION

Froth flotation is a separation method used for the beneficiation of a considerable portion of the world's mineral ores (Deglon, 2005). It is a complex combination of various physical principles, such as surface chemistry, colloid chemistry, crystallography, and physics. Various factors influence the performance of a flotation unit, among these are the bubble size (Gorain et al., 1995), the stator and rotor configuration (Forrester et al., 1998), the type and quantity of chemicals added (Evans et al., 1995; Ralston et al., 2001) and residence time (Rubio et al., 2002). Collector specificity and its role on the separation process at a

molecular level are still not well known (Montes and Montes Atenas, 2005). The improvements in flotation efficiency usually tend to the increase metal recovery and concentrate grade. However, at many concentrator plants the chances of improving flotation efficiency, using only physical methods, are currently limited (Luszczkiewicz and Chmielewski, 2008).

Copper ore is mainly copper sulfide or copper oxide ore. Many copper sulfide mines around the world have significant copper oxide ore reserves associated with the larger primary copper sulfide deposit (Lee et al., 2009). An important problem facing the copper industry in the world is the recovery of oxide copper minerals because

they float poorly. It is expected that the reverse flotation technique may be appropriate to recover such oxide copper minerals from the accompanying mineral oxides/sulfides (Saleh et al., 2008). Generally copper oxide minerals do not respond well to traditional sulfide copper collectors and require alternative flotation techniques to concentrate the copper oxides. For example, Lee et al. (2009) found out those N-octyl hydroxamate collectors such as AM28 can be used successfully to recover the oxide mineral component in mixed copper sulfide-oxide blends.

In order to change the ore structure and surface properties, process of sulfurization should be considered before the flotation (Aydin et al., 2005; Ziyadanogullari and Aydin, 2005; Akgün et al., 2006). Usually sodium sulfide is the sulfidizing agent which yields the best performance in most flotation systems (Rey and Raffinot, 1953; Rey et al., 1954; Rey, 1979).

A leaching process can often be selected for dissolving valuable metals from an ore or a secondary resource; while leaving most of the gangue largely unaffected. A large number of studies have been carried out to optimize these processes (Arslan and Arslan, 2002; Wang and Zhou, 2002). Copper oxide minerals such as azurite, malachite, tenorite and chrysocolla are completely soluble either in acidic or alkaline medium at room temperature (Barlett, 1992 ; Ata et al., 2001; Oudenne and Olson, 1983). It has been very well known that sulfuric acid is the most usual leaching agent for oxidized copper ore.

The aim of the present study is to obtain the maximum copper recovery from the copper sulfide-oxide ore by optimization of effective parameters of copper sulfides flotation (pH, collector dose rate, activator addition rate, time, aeration rate, solid percent, particle size and mixing speed) using Taguchi method and Design Expert7 software and then acid leaching of the flotation tailing (copper oxides) under optimum working conditions (pH, solid/liquid ratio, temperature and leaching time).

2 EXPERIMENTAL

2.1 Materials

The copper sulfide-oxide ore used in this research was obtained from the Chodarchaie mine, northeast of Zanjan, Iran. After drying, crushing and homogenizing, the sample was grounded to 80, 100 and 120 µm using a ball mill in order to obtain various particle sizes.

Figure 1 shows the XRD analysis of the sample. It indicated that the main copper minerals in the ore were chalcopyrite and malachite.

The chemical analysis of the sample was carried out by a Perkin-Elmer AA300 model atomic absorption spectrophotometer. Table 1 summarizes the chemical composition of the copper ore used in the experiments. The amount of copper in the sample was 1.28% which consisted of 1.09% copper sulfide (Chalcopyrite) and 0.19% of copper oxide (Malachite).

Table1. Chemical composition of sample used in the experiment (Wt.%)

| Component | Wt. (%) |
|-----------|---------|
| Cu | 1.28 |
| Fe | 2.28 |
| Zn | 1.28 |
| Pb | 0.23 |
| Ca | 0.19 |
| Ni | 0.007 |
| Mn | 0.31 |

2.2 Procedure and Equipment

According to the various values of the solid percent and particle size parameters, the sample was mixed with water to produce a flotation feed. The experiments were implemented in a laboratory Denver flotation cell and pH was controlled by Inolab pH meter during the tests. The pH of the pulp was adjusted with milk of lime.

The chemicals added in the process were as: activator (Na₂S), collector (Potassium Amyl Xanthate) and frother (Pine oil). Each stage of chemical addition having 2 minutes conditioning period during the experiments.

The aeration rate was controlled with a designed flow meter and the concentrate was then collected for different time of flotation by bubbling air through the pulp.

After optimization of flotation process, the tailing of optimum flotation test was dried and homogenized. Then copper oxides recovered from the tailing by leaching in suitable conditions.

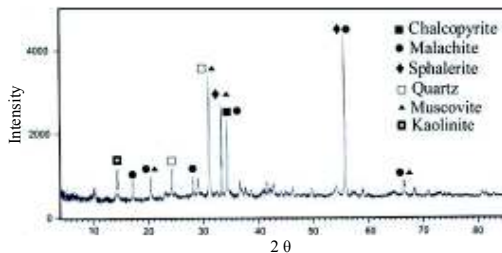


Figure 1. X-ray diffraction analysis of the ore

2.3 Taguchi Method

The Taguchi method, introduced by Dr. Genichi Taguchi, contains system design, parameter design and tolerance design procedure to gain a robust process and result for best product quality.

Taguchi designs experiments using specially constructed tables known as orthogonal array (OA). The use of these tables makes the design of experiments very easy and consistent, and it requires relatively lesser number of experimental trials to study the entire parameter space. As a result, time, cost, and labour saving can be achieved. The experimental results are then transformed into a signal-to-noise (S/N) ratio (Roy, 1990).

These S/N ratios are meant to be used as measures of the effect of noise factors on performance characteristics. S/N ratios take into account both amount of variability in the response data and closeness of the average response to target. There are several S/N ratios available depending on type of characteristics: smaller is better, nominal is best (NB) and larger is better (Lochner and

Matar, 1990; Syrcos, 2003; Kamaruddin et al., 2010).

S/N ratio is formulized with the following equation (Taguchi, 1987):

$$\frac{S}{N} = 10 \log \left(\frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{y_i^2} \right)}{n} \right) \quad (1)$$

Where n is the number of repetition for an experimental combination and y_i is a performance value of the i th experiment.

In this research to optimize copper flotation, Taguchi technique was used. Primitive rough tests indicate that eight parameters including: mixing speed, solid percent, pH of pulp, collector dose rate, aeration rate, time, particle size and activator addition rate are effective. Thus, to investigate the effects of above mentioned parameters in copper flotation, different levels of them were selected. Copper grade and recovery were selected as the responses. Orthogonal array $L_{18} (2^2 \times 3^6)$, which clarifies 6 parameters at 3 levels and 2 parameters at 2 levels, was chosen to carry out the tests. Table 2 shows the experimental procedure.

3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Flotation

As the sulfide part of the ore can be extracted using flotation technique, the feed firstly go to the flotation stage. After extracting copper sulfide as the flotation concentrate; the flotation tailing (copper oxide) can be extracted by acid leaching.

Table 2. Experimental procedure

| No. | Mixing speed (rpm) | Solid Percent (%) | pH | Collector dose rate (g/t) | Aeration rate (l/min) | Time (min) | Particle size: d_{80} (μm) | Activator addition rate (g/t) |
|-----|--------------------|-------------------|----|---------------------------|-----------------------|------------|---|-------------------------------|
| 1 | 1000 | 15 | 10 | 200 | 4 | 5 | 80 | 200 |
| 2 | 1000 | 10 | 10 | 100 | 3 | 6 | 120 | 200 |
| 3 | 1000 | 15 | 11 | 300 | 3 | 6 | 100 | 100 |
| 4 | 900 | 15 | 9 | 300 | 5 | 6 | 80 | 200 |
| 5 | 1000 | 10 | 9 | 300 | 4 | 5 | 100 | 150 |
| 6 | 900 | 15 | 11 | 100 | 5 | 5 | 100 | 200 |
| 7 | 900 | 10 | 11 | 300 | 4 | 7 | 120 | 200 |
| 8 | 1000 | 10 | 11 | 200 | 5 | 7 | 80 | 100 |
| 9 | 900 | 15 | 10 | 100 | 4 | 7 | 100 | 100 |
| 10 | 900 | 15 | 11 | 200 | 3 | 5 | 120 | 150 |
| 11 | 900 | 10 | 10 | 200 | 5 | 6 | 100 | 150 |
| 12 | 1000 | 15 | 9 | 200 | 3 | 7 | 100 | 200 |
| 13 | 1000 | 15 | 9 | 100 | 5 | 7 | 120 | 150 |
| 14 | 900 | 15 | 10 | 300 | 3 | 7 | 80 | 150 |
| 15 | 900 | 15 | 9 | 200 | 4 | 6 | 120 | 100 |
| 16 | 1000 | 15 | 10 | 300 | 5 | 5 | 120 | 100 |
| 17 | 1000 | 15 | 11 | 100 | 4 | 6 | 80 | 150 |
| 18 | 900 | 10 | 9 | 100 | 3 | 5 | 80 | 100 |

3.1.1 Effect of parameters on the copper sulfides recovery

Figure 2 illustrates the effect of mixing speed, solid percent, pH and collector dose rate on the copper recovery.

As seen in figure 2(A), increasing the mixing speed up to 1000 rpm increased the Cu recovery. Due to more contact between solid particles and collector molecules, the connection of these particles increases and so the recovery of copper also enhances.

According to experimental results presented in figure 2(B), the recovery of Cu decreased as the solid percent increased. Decreasing the solid percent causes to create more chances for solid particles to be connected with collector molecules and thus the copper recovery will be increased.

In this research 3 levels of pH of 9, 10, and 11 were investigated. As seen in figure 2(C) increasing of the pH, increased the copper recovery. It seems that pH of 11 is suitable for copper flotation.

As the collector dose rate increases, the probability of contact between solid particles and collector molecules also increases and thus the probability of copper particles to be floated rises. Figure 2(D)

indicates that higher collector dose rate has higher effect on the recovery of copper.

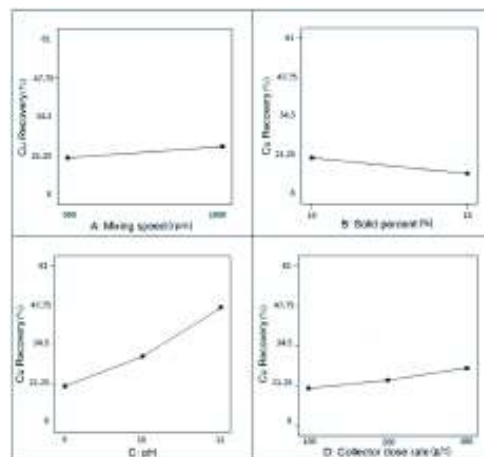


Figure 2. The effect of mixing speed, solid percent, pH, and collector dose rate on the copper recovery

Based on what figure 3(E) indicates, higher aeration rate between levels 1 and 2 has lower effect on the recovery of copper and the effect of this parameter on copper recovery was insensitive between levels 2

and 3. High aeration rate causes disturbance in the pulp and this turbulence makes the mineral particles to be separated from air bubbles, so less copper would enter the concentrate.

The time parameter was examined in 3 levels of 5, 6 and 7 minutes. Effect of time on the copper recovery is shown on the figure 3(F). The more time spends, the more copper minerals enter the concentrate; but in return, the grade of the concentrate would decrease with time spending.

Figure 3(H) shows that increasing the activator addition rate up to 200 g/t, decreased the copper recovery. It seems that by increasing the Na₂S concentration, this material acts as a depressant.

In this study, the effect of particle size on the copper recovery because of its insensitive effect was pooled.

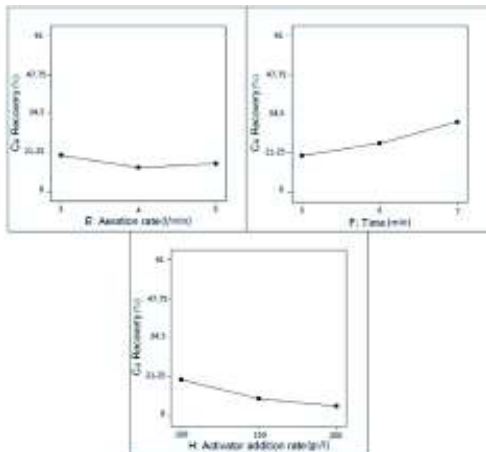


Figure 3. The effect of aeration rate, time and activator addition rate on the copper recovery

3.1.2 Effect of parameters on the copper sulfides grade

Figure 4 illustrates the effect of mixing speed, solid percent, pH, and collector dose rate on the copper grade.

Figure 4(A) shows that increasing the mixing speed has not sensitive effect on the copper grade. Also figure 4(B) shows that grade of the copper decreased as the solid

percent increased. As the solid percent increases, the probability of connection between solid particles and air bubbles decreases and thus both the grade and recovery reduce.

As can be seen from figure 4(C), higher pH has higher effect on the grade of copper. This is probably because that the pH of 11 is more effective for recovering the free particles of copper.

According to experimental results presented in figure 4(D), the grade of copper increased as the collector dose rate increased between levels 1 and 2, but it some decreased as the parameter increased between levels 2 and 3. More than a certain collector concentration causes CMC (critical micelle concentration) which results in reducing grade.

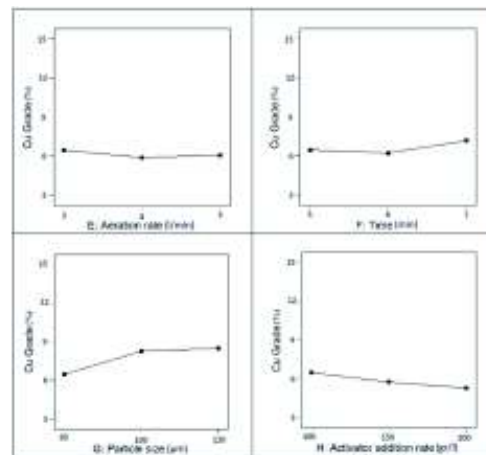


Figure 4. The effect of mixing speed, solid percent, pH, and collector dose rate on the copper grade

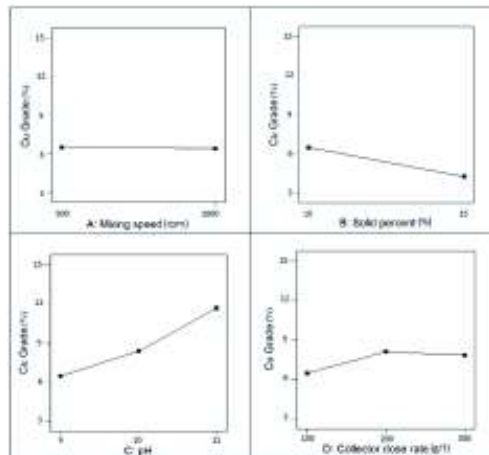
Figure 5 illustrates the effect of aeration rate, time, particle size, and activator addition rate parameters on the copper grade.

In this research 3 levels of aeration rate of 3, 4, and 5 l/min were investigated. As can be seen in figure 5(E), increasing the aeration rate from 3 to 4 l/min decreased the copper grade and increasing this parameter from level 2 to 3 was insensitive.

Based on what figure 5(F) indicates; time has negligible effect on the grade of copper. This is due to entrance of some locked particles (valuable and gangue minerals together) into the concentrate, thus the grade of copper decreases.

Figure 5(G) shows that the grade of copper increased while increasing the particle size. It is probably because of fine particles which reduce the grade.

Figure 5(H) indicates that increasing the activator addition rate up to 200 g/t



decreased the copper grade.

Figure 5. The effect of aeration rate, time, particle size, and activator addition rate on the copper grade

3.1.3 Analysis of variance

The purpose of the analysis of variance (ANOVA) is to investigate which parameters significantly affect the performance characteristic. This is accomplished by separating the total variability of the grey relational grades, which is measured by the sum of the squared deviations from the total mean of the grey relational grade, into contributions by each welding parameters and the error. Thus;

$$SS_T = SS_F + SS_e \quad (2)$$

Where:

$$SS_T = \sum_{j=1}^p (y_j - y_m)^2 \quad (3)$$

And

SS_T : Total sum of squared deviations about the mean

y_j : Mean response for jth experiment

y_m : Grand mean of the response

p: Number of experiments in the orthogonal array

SS_F : Sum of squared deviations due to each factor

SS_e : Sum of squares deviations due to error

In addition, the F test was used to determine which parameters have a significant effect on the performance characteristic. Usually, the change of the parameter has a significant effect on the performance characteristic when the F value is large (Esme et al., 2009).

3.1.3.1 ANOVA for copper sulfides recovery

According to table 3, F-value for pH factor is greater than extracted F-value from the table (5.79) at 95% confidence level and for $df=2$. Therefore variation of this parameter has significant role on the copper recovery. In other words, variations of pH could change the recovery of copper in a meaningful manner in this set of experiments. In this table the term of particle size is pooled.

Also other parameters such as time, activator addition rate, and solid percent have important role on the copper recovery.

3.1.3.2 ANOVA for copper sulfides grade

Table 4 shows the analysis of variance for copper grade. Normally, the larger F-value means that this factor has greater influence on the recovery. Besides, the P-value is another indicator. Values of less than 0.0500 shows the model terms are significant.

According to Table 4, F-value for solid percent factor is greater than extracted F-value from the table at 95% confidence

level for $df=1$ ($F=10.1$) and also F-value for pH factor is greater than extracted F-value from the table at 95% confidence level for $df=2$ ($F=9.55$). Therefore, variation of these

parameters have significant role on the performance of the process. Besides, P-Value confirms this finding.

Table 3. Analysis of variance for copper recovery

| Source | Sum of Squares | DF | Mean Square | F Value | p-value |
|---------------------|----------------|----|-------------|---------|---------|
| Mixing speed | 70.34 | 1 | 70.34 | 1.86 | 0.2311 |
| Solid percent | 116.05 | 1 | 116.05 | 3.06 | 0.1404 |
| pH | 2165.5 | 2 | 1082.76 | 28.59 | 0.0018 |
| Collector dose rate | 137.69 | 2 | 68.84 | 1.82 | 0.2551 |
| Aeration rate | 56.77 | 2 | 28.39 | 0.75 | 0.5191 |
| Time | 403.20 | 2 | 201.60 | 5.32 | 0.0577 |
| Particle size | - | - | pooled | - | - |
| Activator rate | 258.32 | 2 | 129.16 | 3.41 | 0.1164 |
| Residual | 189.35 | 5 | 37.87 | - | - |
| Total | 3397.2 | 17 | - | - | - |
| | 3 | | | | |

Table 4. Analysis of variance for copper grade

| Source | Sum of Squares | DF | Mean Square | F Value | p-value |
|---------------------|----------------|----|-------------|---------|---------|
| Mixing speed | 0.05 | 1 | 0.05 | 0.05 | 0.8368 |
| Solid percent | 19.80 | 1 | 19.80 | 22.18 | 0.0181 |
| pH | 83.08 | 2 | 41.54 | 46.53 | 0.0055 |
| Collector dose rate | 9.13 | 2 | 4.56 | 5.11 | 0.1081 |
| Aeration rate | 1.09 | 2 | 0.55 | 0.61 | 0.5987 |
| Time | 2.96 | 2 | 1.48 | 1.66 | 0.3272 |
| Particle size | 14.47 | 2 | 7.23 | 8.10 | 0.0617 |
| Activator rate | 4.40 | 2 | 2.20 | 2.46 | 0.2329 |
| Residual | 2.68 | 3 | 0.89 | - | - |
| Total | 137.65 | 17 | - | - | - |

3.1.4 Optimum conditions of copper sulfides flotation

Finally, using these findings about influential parameters on the process, optimum working conditions could be predicted. The proposed optimum conditions were as: pH of 11, collector dose rate: 300 gr/t, activator addition rate: 100 gr/t, time: 7 min, aeration rate: 3 l/min, solid percent: 10%, particle size: 100 μm , and mixing speed 1000 rpm. The predicted recovery and grade for copper were 69.11% and 15.42% respectively using DX7 software. Figures 6(a) and 6(b) show the predicted values

versus the experimental values for grade and recovery of copper respectively.

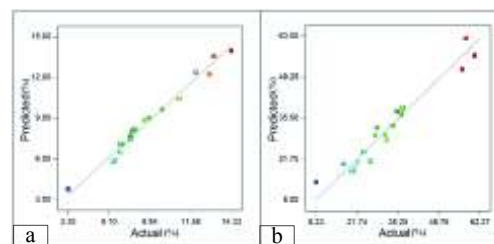


Figure 6. Linear correlation between actual and predicted values of copper grade (a) and recovery (b)

As can be seen, the correlation between actual values and predicted ones is satisfactory.

To investigate the accessibility of this result, a test with optimum conditions was done. The experimental recovery and grade were 68.36% and 14.92% respectively at rougher stage.

3.2 Copper Oxides Recovery Using Acid Leaching of the Flotation Tailing

A maximum recovery of copper during the leaching tests of chodarchaie copper oxide ore was obtained in following condition: pH of 1, solid/liquid ratio: 1/8, temperature: 25°C and leaching time: 30 min (Moradkhani et al., 2011). Tailing of the optimum flotation test was dried, homogenized, and leached under optimum leaching condition. 441.2 ppm of Cu obtained from leaching test and copper oxides recovery was 98.69% during the leaching test.

Thus total recovery of Cu could calculate as equation (4).

$$R_T = (aR_1 + bR_2) \quad (4)$$

Where:

R_T : Total recovery of copper after the flotation and leaching process

a : Percent of copper sulfides (85.16%)

b : Percent of copper oxides (14.84%)

R_1 : Recovery of the copper sulfides during the flotation test

R_2 : Recovery of the copper oxides during the leaching test

Finally, total copper recovery at 72.86% was obtained by using flotation-leaching process.

3.3 Working Diagram

The proposed process flowchart is shown in figure 7. According to the diagram, the crushed and homogenized sulfide oxide

copper ore enters the conditioning stage. After preparation, the feed go to the flotation stage; and at the end of cleaner and recleaner stages, copper sulfides would be extracted as concentrate of flotation process.

By acid leaching of the flotation tailing, copper oxides would be achieved including 441.2 ppm of Cu in filtrate and recovery of 98.69%. So total copper recovery will be 72.86%.

The iron scrap would be added to the filtrate of leaching stage and finally during the circle, the copper is being cemented. The copper content of the product will be more than 90%.

4 CONCLUSIONS

In this study, the effect of operating conditions of flotation process was studied with the Taguchi method using an $L_{18} (2^2 \times 3^6)$ orthogonal array. As a result, the ultimate optimum conditions were found to be: pH: 11, collector dose rate: 300 gr/t, activator addition rate: 100 gr/t, time: 7 min, aeration rate on: 3 l/min, solid percent: 10%, particle size: 100 μm and mixing speed: 1000 rpm. Under these conditions, copper sulfides were floated and recovery and grade of Cu were 68.36% and 14.92% respectively at rougher stage. The most effective parameter of flotation for maximum recovery of copper sulfides was found to be as: pH and the most effective parameters for maximum grade of copper sulfides were found to be as: pH and solid percent. Tailing of the optimum flotation test was leached under optimum leaching condition (pH: 1, solid/liquid ratio: 1/8, temperature: 25°C and leaching time: 30 min). 441.2 ppm of Cu obtained from leaching test and copper oxides recovery was 98.69% during the leaching test. The total copper recovery at 72.86% was obtained by using flotation-leaching process under optimum conditions.

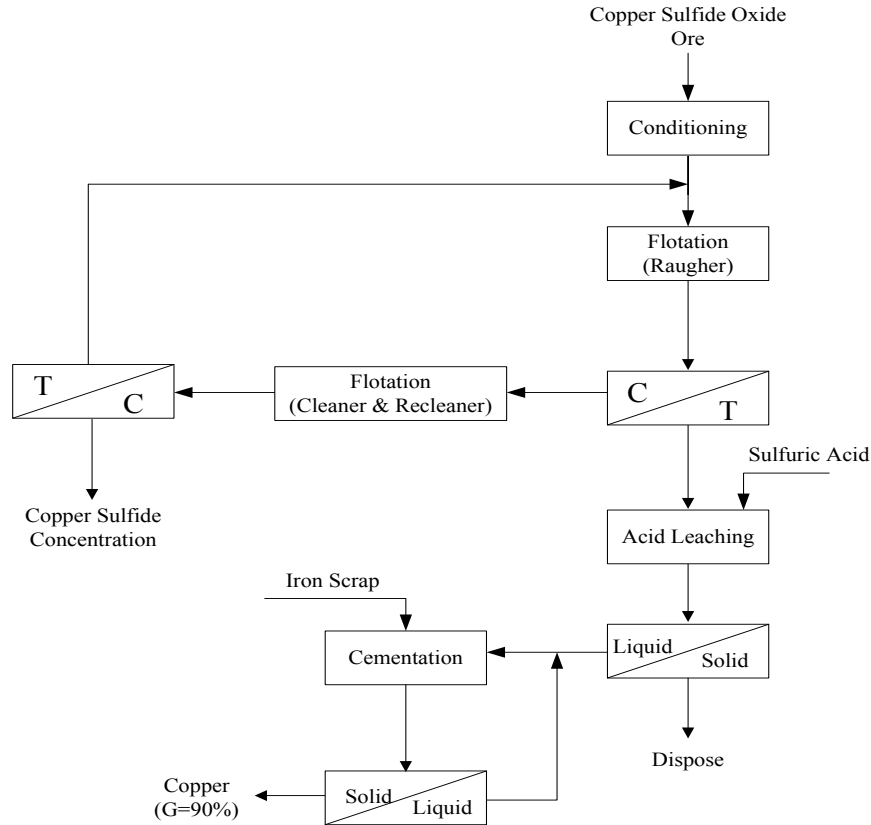


Figure 7. Flowchart of flotation-leaching cementation process

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are grateful to the Research and Engineering Co. for Non-Ferrous Metals for continuous financial and technical support.

REFERENCES

- Akgün, A., Tegin, I., Ziyadanogullari, R., 2006. Enrichment of Molybdenum and Fluorite by Flotation of Fluorite Ore Containing Molybdenum. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, Vol. 5, No.2, 103-117.
- Arslan, C. and Arslan, F., 2002. Recovery of copper, cobalt and zinc from copper smelter and converter slags. *Hydrometallurgy*, Vol. 67, No. 1-3, 1-7.
- Ata, O.N., Çolak, S., Ekinci, Z. and Çopur, M., 2001. Determination of the optimum conditions for leaching of malachite ore in H₂SO₄ solutions. *Chemical Engineering & Technology* 24 (4), 409-413.
- Aydin, I., Aydin, F., Ziyadanogullari, R., 2005. Enrichment of U, Mo, V, Ni and Ti from asphaltite ash. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, Vol. 4, No.1, 1-10.
- Barlett, R.W., 1992. *Solution mining, leaching and fluid recovery of materials*. vol. 5, Gordon and Breach Science Publishers, Philadelphia, 76-107.
- Deglon, D.A., 2005. The effect of agitation on the flotation of platinum ores. *Minerals Engineering* 18, 839-844.
- Esme, U., Bayramoglu, M., Kazancoglu, U., Ozgun, S., 2009. Optimization of weld bead geometry in tig welding process using grey relation analysis and taguchi method. *Materials and technology* 43 (3), 143-149.
- Evans, L., Thalody, B.T., Morgan, J.D., Nicol, S.K., Napper, D.H., Warr, G., 1995. Ion flotation using

- carboxylate soaps: role of surfactant structure and adsorption behavior, *Colloids Surf.* 102, 81- 89.
- Forrester, S.E., Rielly, C.D., Carpenter, K.J., 1998. Gas-inducing impeller design and performance characteristics. *Chem. Eng. Sci.* 53 (4), 603- 615.
- Gorain, B.K., Franzidis, J.P., Manlaig, E.V., 1995. Studies on impeller type, impeller speed and air flow rate in an industrial scale flotation cell. Part 1. Effect on bubble size distribution. *Miner. Eng.* 8 (6), 615-635.
- Kamaruddin, S., Khan, Z. A. and Foong, S. H., 2010. Application of taguchi method in the optimization of Injection moulding Parameters or manufacturing products from plastic blend. *IACSIT International Journal of Engineering and Technology*, Vol.2, No.6, ISSN: 1793-8236,pp. 574-580.
- Lee, K., Archibald, D., McLean, J. and Reuter, M.A., 2009. Flotation of mixed copper oxide and sulphide minerals with xanthate and hydroxamate collectors. *Minerals Engineering* , vol. 22, issue. 4, 395-401.
- Lochner, R.H., Matar, J.E., 1990. *Design for quality*—An introduction to the best of Taguchi and Western methods of statistical experimental design, New York.
- Luszczkiewicz, A., Chmielewski, T., 2008. Acid treatment of copper sulfide middlings and rougher concentrates in the flotation circuit of carbonate ores. *Int. J. Miner. Process.* 88, 45-52.
- Montes, S. and Montes Atenas, G., 2005. Hematite floatability mechanism utilizing tetradecylammonium chloride collector. *Miner. Eng.* 18, Issue 10, 1032-1036.
- Moradkhani, D., Sedaghat, B., Rashtchi, A., Ghaffari, A., 2011. Factors affecting leaching behavior of copper oxide ore of chodarchaei mine. *22nd International Mining Congress and Exhibition of Turkey-IMCET'11* Ankara, Turkey, 301-305.
- Oudenne, P.D. and Olson, F. A., 1983. Leaching kinetics of malachite in ammonium carbonate solutions. *Metallurgical Transactions* 14, 33-40.
- Ralston, J., Fornasiero, D., Mishchuk, N., 2001. The hydrophobic force in flotationa critique, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects* 192, 39- 52.
- Rey, M., 1979. Memoirs of milling and process metallurgy: 1-Flotation of oxidized ores. *Transactions of Institute of Mining and Metallurgy*, PP.88.
- Rey, M. and Raffinot, P., 1953. The floatation of oxidized zinc ores. *Inst. Metall*, London, 571-579.
- Rey, M., Sitia, G., Raffinot, P. and Formanek, V., 1954. The flotation of oxidized zinc ore. *Transactions AIME*, Vol.199, 416-420.
- Roy, R.K., 1990. *A Primer on the Taguchi method*. Competitive Manufacturing Series, Van Nostrand Reinhold, New York.
- Rubio, J., Souza, M.L., Smith, R.W., 2002. Overview of flotation as a wastewater treatment technique. *Miner. Eng.* 15, 139-155.
- Saleh, A. M., Ramadan, A.M., Moharam, M. R., 2008. Beneficiation of Egyptian Abu-Swayel copper ore by flotation. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 42, 119-130.
- Syracos, G.P., 2003. Die casting process optimization using Taguchi methods. *Journal of Materials Processing Technology* 135, 68-74.
- Taguchi, G., 1987. *System of Experimental Design*, vols 1 and 2 Quality Resources. American Supplier Institute, White Plains, NY.
- Wang, Y. and Zhou, C., 2002. Hydrometallurgical process for recovery of cobalt from zinc plant residue. *Hydrometallurgy*, Vol. 63 No. 3, 225-234.
- Ziyadanogullari, R., Aydin, F., 2005. A New Application For Flotation Of Oxidized Copper Ore. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, Vol. 4, No. 2, 67-73.

Quantum Chemical Representation of Antimonite Minerals and Innovate Technology of Processing Complex Antimony Ores

P. M. Solozhenkin

Federal State Budget Establishment Research Institute of Comprehensive Exploitation of Mineral Resources Russia Academy of Sciences (IPCON RASc.) Kryukovsky Tupik, 4, Moscow, 111020, Russia;

V. P. Nebera

Russian State Geological Prospecting University. Micluho-Maklaya. 23, Moscow 117997, Russia.

Abstract The electronic level for individual atoms of prototype minerals were studied as well as their reaction ability at interaction with reagent collectors in liquid phase. The ChemBio 3D program of specialized complex ChemOffice Cambridge Soft Corp, MOPAC 2012. The most wide spread prototypes of antimony sulfide minerals and its oxide minerals were studied. Using certain equations of their rigidities, electronegativenes and charge transitions the selectivity indices were calculated. The charges of separate atoms of minerals, as well as sulfhydrylic collectors were estimated. The molecular models were shown and general steric energy of mineral for attachment of butyl xanthate to individual atoms of antimonite, gudmuntite and activated antimonite by the cations of lead and copper. The mechanism of fastening of row sulfhydrylic collectors to minerals was analyzed. There were calculated molecular orbitals and their levels.

The indices for selection of collectors at flotation of antimonite and gold-antimonite ores are suggested.

Keywords: reagents for flotation, antimony minerals, molecular models, computer modelling

1 INTRODUCTION

The flotation research is demanding stereochemical representation of reagents molecules at mineral surfaces attachments as well as effect of chemical activity of the compounds. The importance of computer technologies and chemical programming are productive at the research.

The quantum-mechanical research is reliable at the geometrical presentation of molecules, as well as structural presentation of compounds. The importance of Quantitative Structure-Property Relationship (QSPR) in calculation of the reactivities indices of metals cations with

collectors reagents (before reagents were synthesing and their properties estimated).

That is important at flotation of antimonite ores because no computer modeling for them were provided.

2 MATERIALS AND METHODS

For computer modeling of minerals prototypes the program ChemBio 3D from ChemOffice of Cambridge Soft corp., as well as program MOPAC 2012 was applied. As a result, the basic computer parameters, and levels of molecular orbitals were estimated (higher occupied molecular orbital HOMO and lower unoccupied molecular orbital LUMO).

Also, the particular charges of sulfhydryl collectors and mineral prototypes were estimated. For minerals and collectors were also estimated the absolute rigidity and an absolute electronegativity of internal molecules and extend of charges transfer, using principle rigidity-softness acids-bases. Computers data were minimized by MM2 program.

2.1 Quantum-Chemical Representation of Antimonium Minerals.

The models of different minerals were constructed, called as prototype minerals, that reflect chemical formula, and the distances between separate atoms correlate with table data. The first data on prototype antimonite and gudmuntite minerals and their interaction with collectors and water were published (Solozhenkin, 2012).

The molecular models of prototype sulfide minerals kermesite Sb_2S_2O , bertyerite $FeSb_2S_4$, Jemsonite $Pb_4FeSb_6S_{14}$, semseite $PbSb_8S_{21}$, bulanjerite $Pb_5Sb_4S_{11}$, gudmuntite $FeSbS$, as well as oxide minerals valentinite Sb_2O_3 , and senarmontite Sb_2O_3 , were studied. Molecular models and molecular orbitals were constructed, the energy levels were calculated.

The structures of gudmuntite and arsenopyrite were similar. In gudmuntite the atoms of antimony could be substituted by arsenic atom with forming arsenopyrite. MO levels the same.

The different models of kermesite shown on Figure 1

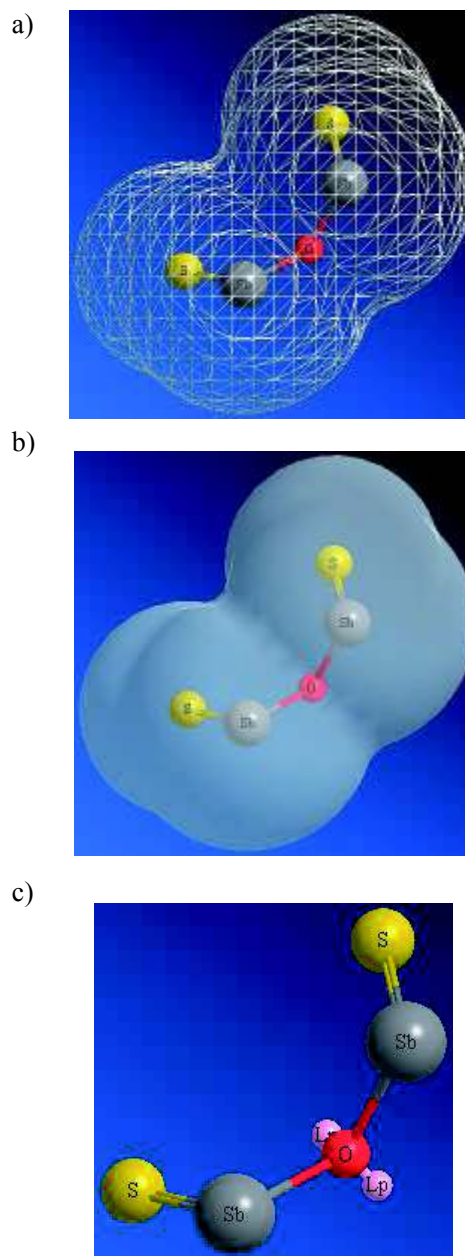
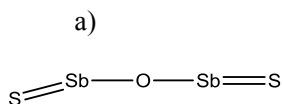
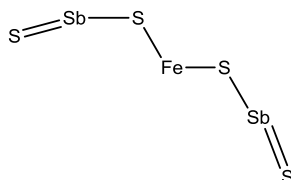


Figure 1. The models of kermesite:
 a- spheric roads model.
 b – transparent – balls - rods model in form of net with border of interaction with water;
 c- transparent model with border of Van-der-Waals radius

The different models of bertyerite are shown in Fig.2.

a)



b)

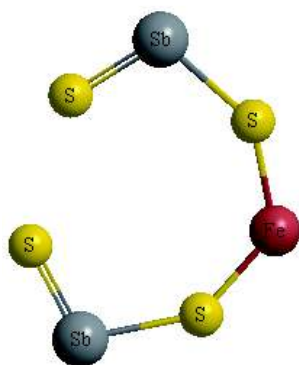


Figure 2. The bertyerite models: a) chemical formula; b) balls - rods bond model

Computer parameters of bertyerite:

Iteration 42; Stretch valency connections 0,7430; The bend of valency angle; 49,8625; Stretch-bend corrections -1,5639; intrinsic torsion 0.0000; non 1,4 VDW interaction 3,1751; 1,4 VDW -03557; total energy 51,8611 kcal/mol.

The iron atom addition in bertyerite structure resulted in increasing Total Energy to 51.8611 cal/mole as compare to kermesite 0.3670 kcal/mol.

Calculated computer parameters of minerals were estimated: absolute rigidity η , eV, chemical potential up to Pirson and Paru χ , and the degree of charge transfer ΔN .

Minerals have general characteristics of absolute rigidity $\eta = 0,489 \div 6,391$ eV. Quantum-chemical representation state that

electrophilic centers of sorption are cations of minerals.

Minerals have a negative magnitude of HOMO and LOMO.

2.2 Quantum-Chemical Representation of Antimony Minerals Activation by the Cations of Minerals.

The molecular models of prototypes of antimony minerals with substitution of atoms of antimony and sulfur by cations of lead (copper) from known minerals, containing antimony, were constructed.

The structure of antimonite Sb_2S_3 relate to chain constructions as quaternary Sb_4S_6 groups in form of radicals Sb_4S_6 oriented toward axis C. Therefore with the salts of Pb, Cu and Ag could be formed combines with Cu(I), Ag(I), Pb(II), Cu(II), Fe(II), Ni(II), Co(II) (Solozhenkin, 2007).

At Fig.3 are the molecular models with different degree substitution of the atoms of antimony and sulfur by the cations of Pb (Cu) in combines of $PbSb_2S_2$, $CuPbSbS_3$, $PbSb_2S_4$, $Pb_2Sb_2S_5$, and $Pb_3Sb_2S_6$.

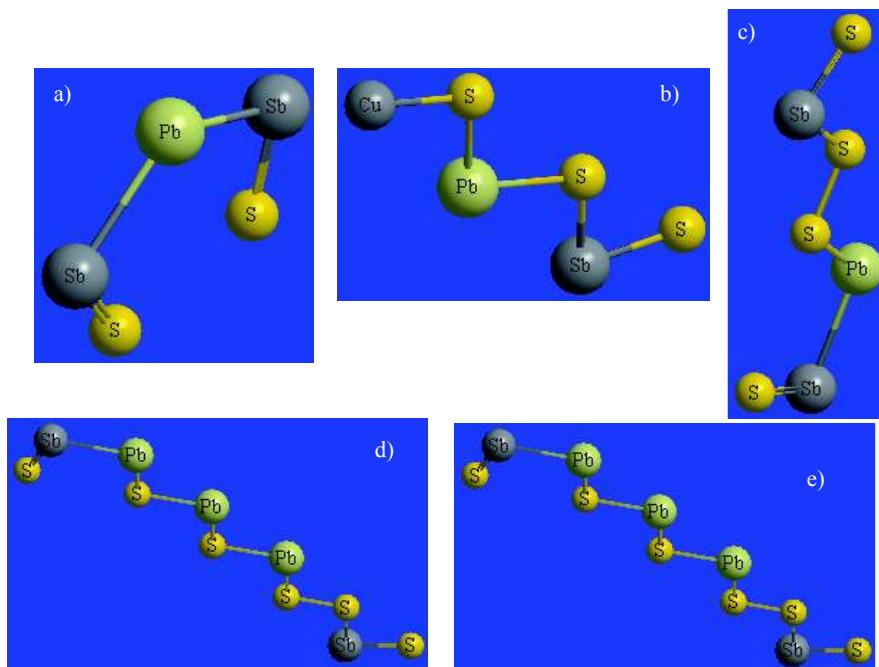


Figure 3. The molecular models with different degrees of replacement of the atoms of antimony and sulfur by the cations of Pb (Cu) in combines; a- of PbSb_2S_2 ; b- CuPbSbS_3 ; c- PbSb_2S_4 ; d- $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$; e- $\text{Pb}_3\text{Sb}_2\text{S}_6$.

The cations of lead and copper could substitute the sulfur atom from antimonite CuSb_2S_2 . The lead (copper) cations substituted two atoms of the antimony and sulfur with forming combines zincenite PbSb_2S_4 or CuSb_2S_4 .

At activation of radicals Sb_4S_6 of antimonite by cations of lead and copper it is possible substitutions and forming combines $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$ and $\text{Cu}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$, or $\text{Pb}_3\text{Sb}_2\text{S}_6$ и $\text{Cu}_3\text{Sb}_2\text{S}_6$. The cations of lead and copper could substituted the sulfur atom from antimonite with forming PbSb_2S_2 or CuSb_2S_2 which not found in the nature. Silver cations (different quantity) displace atoms of antimony and sulfur in antimonite forming combines AgSbS_2

with forming combines of PbSb_2S_2 or (table1).

miargilite, AgSbS_2 aramyonite, Ag_3SbS_3 pyrostilpnite and AgPbSbS_3 freieslebenite. At activation of antimonite by silver cations could be substitutions in antimony radical Sb_4S_6 and forming combines andorite type $\text{AgPbSb}_3\text{S}_6$.

The iron cations displace from radicals Sb_4S_6 two atoms of antimony and two atoms of sulfur forming FeSb_2S_4 bertyerite or $\text{Fe}_2\text{Sb}_2\text{S}_2$ chain-like gudmuntite. The iron cations displace antimony and sulfur atoms from Sb_2S_3 forming FeSbS plain gudmuntite. The charges of separate atoms in these compounds with MOPAC 2012 program (table1).

Table 1. The charges of separate atoms combines

| Pb₂Sb₂S₅ | Cu₂Sb₂S₅ | Pb₃Sb₂S₆ | Cu₃Sb₂S₆ | CuPbSbS₃ (burnotite) | PbSb₂S₄ (zinkenite) |
|--|--|--|--|---|---|
| S -0,7145 | S -0,1995 | S -0,2497 | S -0,4486 | Cu 0,5691 | Pb0,9614 |
| Sb 0,7145 | Sb 0,5496 | Sb 0,2132 | Sb 0,3035 | S -0,7089 | S -0,6579 |
| S -0,5595 | S -0,2292 | Pb 0,4231 | Cu 0,5495 | Sb 0,6117 | Sb 0,5883 |
| Sb 0,7142 | Sb 0,5069 | S -0,5958 | S -0,3146 | S -0,4849 | S -0,4111 |
| S -0,7148 | S -0,5848 | Pb 0,5156 | Cu 0,4315 | Pb 0,7016 | S - 0,6581 |
| S -0,7262 | S -0,6236 | S -0,5907 | S -0,4304 | S -0,6886 | S -0,4112 |
| Pb 1,0054 | Cu 0,5688 | Pb 0,7208 | Cu 0,4652 | | |
| Pb 1,0057 | Cu 0,5794 | S -0,2858 | S -0,3620 | | |
| | | S -0,3731 | S -0,2989 | | |
| | | Sb 0,6770 | Sb 0,7264 | | |
| | | S -0,4546 | S -0,6216 | | |
| Heat forming -66,29983 | Heat forming -0,48387 | Heat forming 666,48117 | Heat forming 481,58243 | Heat forming 212,64903 | Heat forming 120,56877 |
| Energy - 1316,91550 ₃ | Energy - 2485,22537 ₃ | Energy - 1578,55667 ₃ | Energy -3333,91485 ₃ | Energy - 1421,11451 ₃ | Energy - 1045,79531 |
| Dipole 3,53245 | Dipole 4,25038 | Dipole 12,04004 | Dipole 11,98605 | Dipole 15,69869 | Dipole 13,08659 |
| HOMO -8,480 | HOMO -8,178 | HOMO -6,692 | α SOMOLUMO -6,870;1,723 | HOMO -8,157 | HOMO -8,906 |
| LUMO -1,995 | LUMO -2,593 | LUMO -2,523 | β SOMOLUMO -7,618;1,331 | LUMO -1,497 | LUMO -2,500 |

Using these data possible to say, that from all constructed combines the most probable forming on the surface of the prototype antimonite **PbSb₂S₄** (zinkenite) and **CuPbSbS₃** (burnotite). These combines will be used at analyses of flotation process.

There was estimated, that for zinkenite general energy PbSb₂S₄ is -0.5996 kcal/mole and for burnotite. CuPbSbS₃ - 0.3856 kcal/mol. General energy for Pb₂Sb₂S₅ is 21.9174 kcal/mol and total energy for Cu₂Sb₂S₅ is 17.2149 kcal/mol.

The charges at lead atoms are higher, that on copper atoms. This explains using the salts of lead as activators of antimony minerals than copper salts.

The heat of forming for Pb₃Sb₂S₆ and Cu₃Sb₂S₆ are high and their forming on the surface have low probability.

The computer parameters for antimonite, activated by lead, Sb₂Pb₃S₆: iteration 161, Stretch 0.0006; Bend 0.0547; Stretch-Bend -0.0015; torsion 0.0000; Non-1,4 VDW interaction -0.3284; 1,4 VDW -0.9291; Total energy -1.2037 kcal/mol.

The computer parameters for lead activated antimonite $Sb_2Cu_3S_6$: iteration 161; Stretch 0.0006; Bend 0.0547; Stretch-Bend -0.0015 ; torsion 0.0000; Non-1,4 VDW interaction -0.3157 ; 1,4 VDW k-0.4984; Total energy -0.4979 kcal/mol.

The general energy for copper activated antimonite higher -0.4979 kcal/mol than for lead activated antimonite -1.2037 . Antimonite will react with lead cations.

2.3 The Creation Combines of Collectors with Sulfide Minerals of Antimony.

The authors consider that interaction of collectors with mineral surface could be presented as complex combine of the mineral prototype and mineral bonding to atom of metal (Solozhenkin, Solozhenkin, Krausz, 2012). Only for such created combine could be reserved the basic computer parameters and estimate properties of the structure. The general energy for combine of activated by lead antimonite and attached butyl xantogenate (1.3314 kcal/mol) lower than for combine could be received the computer parameters and estimate properties of combine structure.

The combines of butyl xantogen acid and antimonite (its ball-rod model) preactivated

by lead $Pb_3Sb_2S_6$ were created, and their parameters calculated.

The sketch of combines butyl xantogen acid with antimonite (spheric-rod model) preactivated by copper $Cu_3Sb_2S_6$ was created and their parameters calculated

The general energy for combine of activated by lead antimonite and attached butyl xantogenate acid lower (1.3314 kcal/mol) than for the combine with activated by copper antimonite and butyl xantogenate (2.2566 kcal/mol) e.i. the optimal structure of the combine was reached at lower energy.

There was suggested diethylaminxantogenate $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2OCSSNa$ —DEAminKx as a selective reagent for separation of antimonite from arsenopyrite at activation of antimony sulfide by high doses of the lead nitrate ($750-1000$ g/t) with following flotation in low acid medium (pH 5.5-6)

At antimonite flotation from arsenate ores elective is sodium dibuthylamin dithiophosphate $(C_4H_9NH)_2PS_2Na$. The collectors were attached to $PbSb_2S_4$ zinkenite and chalkostibnite $CuSbS_2$. At Fig. 4 is combine of ethylaminxantogen acid with $PbSb_2S_4$ zinkenite (its ball-rod model) and their parameters (table 2).

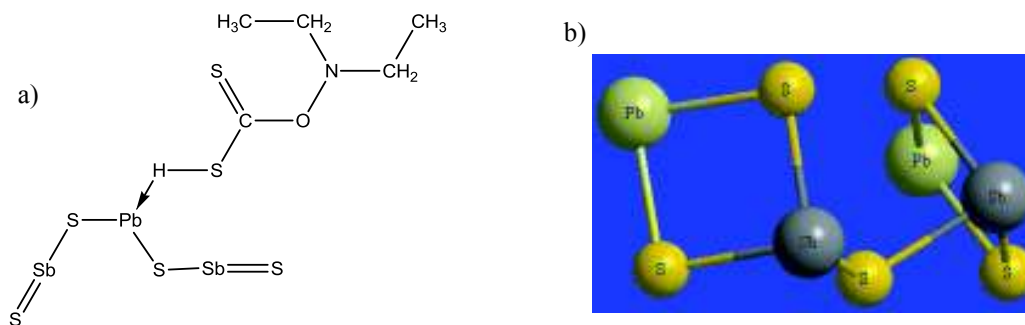


Figure 4. The scheme of combine ethylamine xantogene acid with $PbSb_2S_4$ zinkenite: a) initial chemical formulae; b) ball-rod model

At Fig 5 is the combine of dibuthylamindithiophosphate acid with **PbSb₂S₄** zinkenite (its ball-rod model) and their parameters (table 2).

The parameters of complex combines of antimony minerals and collectors at Table 2.

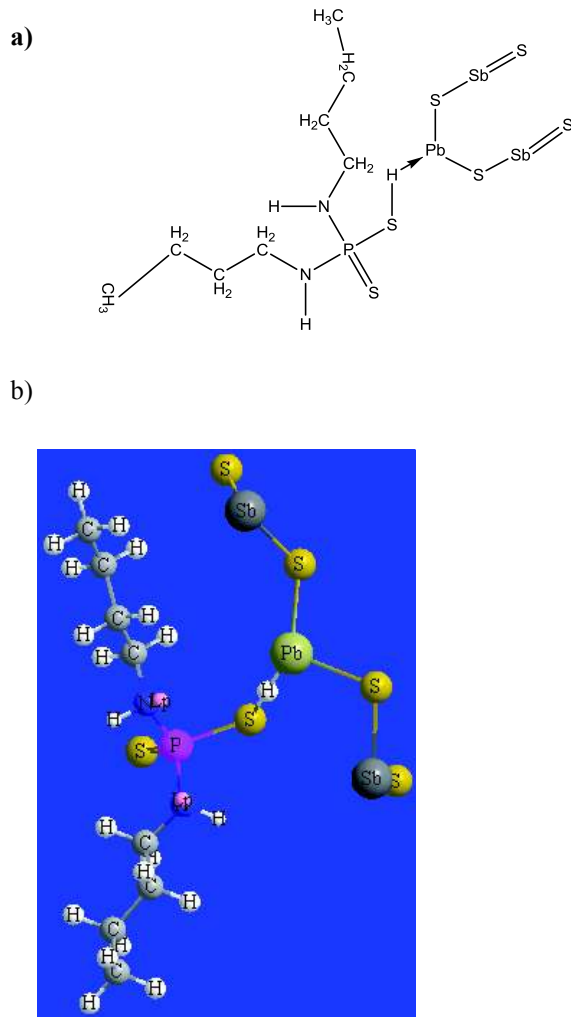


Figure 5. The scheme of the combine of dibuthylamindithiophosphate acid with **PbSb₂S₄** zinkenite (its ball-rod model): a) initial chemical formulae and their parameters b) ball-rod model).

Table 2. The parameters of complex combines of antimony minerals and collectors

| Complex combines of antimony minerals and collectors | | | | |
|--|---|--|--|--|
| Stretch | 0.8459 | 0.8378 | 0.4303 | 1.0792 |
| Bend | 2.6443 | 2.4189 | 2.2128 | 52.2695 |
| Stretch-Bend | 0.2345 | 0.2504 | 0.1394 | -0.6135 |
| Torsion | 0.1802 | 0.1750 | -0.0512 | -0.2544 |
| Non-1, 4 VDW Parameters | -8.4533 | -4.4945 | -8.1305 | -7.3389 |
| 1, 4 VDW | 5.6953 | 6.5153 | 4.2134 | 8.8309 |
| Dipole/dipole | 2.4621 | 2.5067 | -0.3242 | -0.8548 |
| Total Energy , kcal/mol | 3.6089 | 8.2097 | -1.5100 | 53.1181 |
| | Sb ₂ PbS ₄ + DEAmineKx Iteration 424 | SbCuS ₂ + D/DEAmineKx Iteration 301 | Sb ₂ PbS ₄ + DButylAmine Phosphate Iteration 286 | SbCuS ₂ + DButilAmine Phosphate Iteration 826 |

General steric energy for combines with activation by lead cation lower (3.6089; - 1.5100 kcal/ mol) than with combines with copper activated prototypes minerals of antimony.

Conclusion: Lead activators are preferable.

2.4 Innovate technologies for processing antimony minerals flotation gold-antimony ores

The basic resources for production of antimony in Russia is now in republic Saha (Amusinsky at.al. ,2001, Komin, Klyucharev, Volkova ,2006) that comparable with production of Bolivian, Un. S. Afr., Thailand, Mexico, Malaysia, Italy, USA. Could be mentioned, that medium contents of antimony in above countries is 2-5% in Saha ores it is 20-25%. Almost all prospected Saha ores (95%) are counted by two deposits – Sarylah and Sentachan. Antimonite is a main ore mineral of both deposites.

2.4.1 Processing of gold-antimony ores of Sarylah and Sentachan on the Sarylah plant.

The practice of the processing and innovation are presented in detail (Solozhenkin,2006; Baltuhaev and Solozhenkin 2009 a, 2009 b). High recovery of both metals reached (Salomatova 2007; Matveev, Salomatova, 2008; Solozhenkin at. al. 2008;Solozhenkin,2008).

Some of processing data are below:

| Sarylahskoye deposit | Sentachanskoye deposit |
|-------------------------------|----------------------------|
| Ore contents % 16,73; 13,2 | Sb, % 28,7 Au, g/t 42,2 |
| g/t 7,4; 4,7 | Sb, % 58,9 Au, g/t 68,6 |
| Concentrate 63,01; 60 | Sb, % 92,1 Au, 71,5% |
| cnjntent g/t 12, 8; 13,4 | Au, |
| Conc.Recovery. % 91, 6 ;90 | Sb, |
| 85,7-86% | Au, |

The results are highest in the world on Au-Sb ores.

There were recommended a number of selective reagents. As an activating reagent is investigated hydrazine N_2H_2 1/2 H_2SO_4 . The insignificant addition of hydrazine (8 g/t) positively affects flotation, reducing losses of antimony by 0.4%, of gold by 6.6 %; the charge of the collector reduced by 30 %. The sodium dimethyldithiocarbamate was studied as a collector for antimonite. The synergism of mixture of dimethyldithiocarbamate with xantogenate. (Solozhenkin at.al. 1993).

The most perspective area of mineral base of Russia is East Transbaikalia (Transbaikalian territory). In territory of East Transbaikalia is known more than 200 exposes of antimony and mercury-antimonies mineralization. Gold antimonial deposits, including Solonechenskoye and Zhipkoshinskoye, with the average contents of antimony from 4.5 up to 18%, and industrially important by the contents of gold.

2.4.2 Processing of antimony ores of Zhipkoshinskoye deposit (Transbaikalia territory).

For low grade ore there was applied roentgen radiometric separation

(Solozhenkin, Bondarenko, Chertogova, 2008). There was found:

The higher contents of antimony in ore the better concentrate received;

The higher the limit of the separation the better concentrate received;

From the ore with the content of Sb 1% there was received concentrate 4,1 % Sb. The recovery was high - 95-98%. Radiometric sorting is recommended

The authors have shown selectivity of new reagents "Oxafor-43" and "Pemisol. The simple technological circuit without special depressors of arsenic minerals (Abdusalyamova at. el., 2012).

2.5 The hydrometallurgy

2.5.1 Processing of lead- antimony concentrates by the pulp electrolyses.

This is a new process of hydrometallurgy developed in last 20 years. It unites three parts of known processes of leaching, solution cleaning and electrical settling (Solozhenkin, 2010; Solozhenkin, 2012).

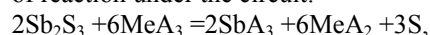
New industry use only sulfide-alkali leaching of antimony concentrates (Solozhenkin, 2006).

But acid processes have many advantages for complex gold-antimony ores.

Hydrometallurgical processing could produce the antimony three oxide and antimony directly from concentrates without pyrometallurgical treatment and emanation of the sulfur dioxide in atmosphere.

2.5.2 Innovate technologies for processing gold-antimony concentrates

The authors applied as an antimonite solvent solutions $FeCl_3$, $SbCl_5$, tetrafluorineboron acid HBF_4 to realization of reaction under the circuit:

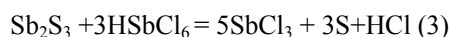
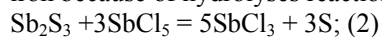


(1)

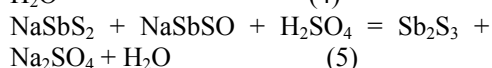
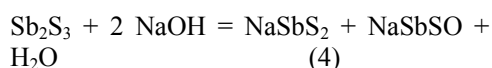
Where A- Cl, F, Br, I, HBF_4 ; Me-Fe.

The method of ferrochloride leaching of gold - antimony concentrates includes leaching by a acidic solution of iron chloride, separation from pulp sulfur and cake, containing noble metals, an electrolytic sedimentation of antimony from solution. An electrolyte is going back on repeated leaching.

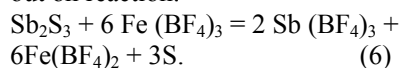
Use of antimony pentachloride solution more effective, than FeCl_3 , as it excluded pollution of antimony trioxide by ions of iron because of hydrolyses reaction.



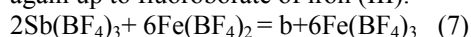
The inventors -Olper, Marco - offered derivative tetra fluorine boron acid HBF_4 for extraction of antimony from sulfide ores after alkaline leaching, extraction of elementary sulfur and electrowinning of antimony from fluorine borate solutions. Extraction of element sulfur and electro sedimentation of antimony from tetrafluorineboron solutions are offered derivative fluorineboron acid HBF_4 for extraction of antimony from sulfides ores after sulfide - alkaline leaching.



The leaching of antimony from Sb_2S_3 by iron (III) fluorineborate is carried out on reaction:



Electrolyses of the filtered solutions in diaphragms electrolizer allows to receive pure antimony cathodes, and on the anode dissolved fluorine borate of iron (II) oxidize again up to fluoroborate of iron (III):



The above listed process is innovating in comparison to classical antimonite leaching process by sulfide-alkaline solutions.

CONCLUSIONS

1. The modeling of the prototypes antimony minerals Studied. Computer parameters of minerals and charges of the separate minerals, the distances between atoms.
2. The method of attachment for the different sulfhydryl collectors to the separate atoms of prototype minerals was elaborated.
3. There was shown that lead salts are preferable as activators for antimony sulfides several new reagents were suggested as collectors for flotation of antimony ores.
- 4 The prospect was shown for the acid leaching concentrates with use as the solvents antimony sulfide SbCl_5 and $\text{Fe}(\text{BF}_4)_3$, receiving high-quality antimony trioxide and metallic antimony.

REFERENCES

- Amuzinsky V.A., Anisimova G.S., Zhdanov Yu. Ya. at al. 2001, Sarilakhskeye and Sentachnskoye gold-antimony deposits: Geology, mineralogy and geochemistry. Moscow, MAIK Science/interperiodical., 218 p.p.
- Abdusalyamova M.N, Dreisinger David, Zinchenko Z.A, Solozhenkin P.M., Gadoev S.A, Tyumin T.A and M.S. Ismailova. 2012. Processing of Mercury-Stibium Gold Bearing Ores of Djijikrut Deposit. Books of Abstracts. XXVI International Mineral Processing Congress-IMPC-2012. New Delhi, India, September 24-28, 2012, volume 2, p.528.
- Boltukhaev G.I., Solozhenkin P.M. 2009a .The processing of large size samples of antimony ores of Sentachansky deposit. *Zvetniye Metalli*, #2.
- Boltukhaev G.I., Solozhenkin P.M. 2009b .Processing gold-antimony ores of The Saha (Yakutiya) Republic. *Zvetnaya Metallutgiya*, #3, p. 12-17.
- Komin M. F., Rlyucharev D.S. Volkova N.M., 2006. Mineral-reserves of antimony in Russia:

- The Problems and solutions Geology and Prospecting of Earth Bovels, 3 9-10, p. 26.
- Solozhenkin P.M. Environmental problems emerging trends rational use gold - antimony ores and concentrates. 2006. Scientific and technical aspects of environmental protection. Overview VINITI . № 2. C.1-122.
- Solozhenkin Peter M., Bondarenko Evgeny V., Panchenko Galina M. 2008. The complex antimony ores dressing and following concentrates processing in Russia. Proceeding of XXIV International Mineral Processing Congress .
- Solozhenkin Peter M, Solozhenkin Oleg I. and Sanda Krausz. 2012. Prediction of Efficiency of Flotation Collectors Based on Quatum Chemical Computations. Books of Abstracts. XXVI International Mineral Processing Congress IMPC-2012. New Delhi, India, September 24-28,2012 , volume 2,p.638.
- Solozhenkin Peter M 2012.. Research of interaction of prototypes of mineral with solutions of reagents Quatum Chemical Method. Proceeding 16-th Conference on Environment and Mineral Processing, 7–9 June, 2012. VSB-TU OSTRAVA, Czech Republic. Part II. P. 207–212.
- Solozhenkin P. M. 2008 Technology of enrichment and processings gold - antimonie ores and concentrates. Progressive technologies of complex processing of mineral raw materials / Under. Edited . V.A.Chanturija. - M: the Publishing house «Ore and Metals», 2008,283P.
- Solozhenkin P. M, Bondarenko E.V., Chertogova E.V. 2008. Enrichment of antimonie ores of Transbaikalia. Enrichment of ores.
- Salomatova S.I. 2007. Extraction of small and thin gold on a surface of a rotating liquid: Tizzies Cand. Tech. Sci. M.:IPKON RASc .
- Solozhenkin P. M. 2007. Physical-chemical study on sorption metals cations by antimony minerals. Proceeding of XII Balkan Mineral Processing Congress, 10-14 June 2007, Delphi, Greece.
- Solozhenkin P. M. 2008. Flotation of antimonie ores dialkyldithiocarbamates sodium and their derivatives. Nonferrous metals.. №3
- Solozhenkin P. M, Ivanova N.K., Ibragimova O. I, Stojanov A.F., Ткачева К.И. 1993. Perfection reagents a mode of flotation of antimony ores. Nonferrous metals.. № 7. P.65-67.
- Solozhenkin P.M. Ferrochloridnoe leaching sulfides of antimony and electrolyze pulps. 2011. GIAB (scientific and technical magazine) Edited the gorney book, , №2. P.253-260
- Solozhenkin P. M. 2010. Pererabotka of galena-antimonie concentrates electrolyze pulps. Nonferrous metals.. № 12. P.34-38.

Piroluzit Cevheriyle Sulu Çözeltilerden Bakır (II) İyonlarının Adsorpsiyonu

Adsorption of Copper (II) Ions from Aqueous Solutions by Pyrolusite Ore

Nizamettin Demirkıran

İnönü Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü, Malatya-Türkiye

ÖZET Metal iyonlarının atık çözeltilerden giderilmesinde birçok yöntem uygulanmaktadır. Bu yöntemler arasında adsorpsiyon işlemi en çok uygulananlardan birisidir. Büyük ölçekli uygulamalar için düşük maliyetli adsorbanların kullanılması prosesin ekonomisi açısından önemlidir. Bu çalışmada, sulu çözeltilerden bakır (II) iyonlarının giderilmesi amacıyla düşük maliyetli adsorban olarak piroluzit cevheri kullanılmıştır. Deneylerde adsorban miktarı, bakır iyonlarının başlangıç konsantrasyonu, çözeltilerin başlangıç pH değerleri ve adsorbanın partikül boyutunun bakır adsorpsiyonu üzerine olan etkileri incelenmiştir. Çözeltideki bakır iyonlarının kısa sürelerde hemen hemen tamamının giderildiği belirlenmiştir. İzoterm ve kinetik değerlendirmeler yapılmış ve incelenen adsorpsiyon prosesinin Langmuir izotermine uyduğu ve yalancı-ikinci mertebe kinetiği izlediği belirlenmiştir.

ABSTRACT Several techniques are performed to remove the metal ions from waste solutions. Among these methods, adsorption process is one of the most widely used methods. The use of low-cost adsorbents for large scale applications is important in terms of process economy. In this study, pyrolusite ore has been used as low-cost adsorbent for removing of copper (II) ions from aqueous solutions. In the experiments, the effects of the adsorbent dosage, initial concentration of copper ions, initial pH values of solutions, and particle size of adsorbent on copper adsorption have been investigated. It was found that almost all of copper ions were removed from aqueous solution in short periods of time. The kinetic and isotherm studies were performed. It was determined that the adsorption process in this study fit the Langmuir isotherm and it followed the pseudo-second order kinetic.

1 GİRİŞ

Birçok endüstriyel işlem sonunda ortaya çıkan ve çeşitli ağır metal iyonlarını içeren atık çözeltilerin herhangi bir arıtma işlemine tabi tutulmadan doğrudan çevreye verilmesi durumunda çevre ve insan sağlığı bundan olumsuz etkilenebilir. Bundan dolayı endüstriyel atık çözeltilere uygun ayırma proseslerinin uygulanmasıyla metal içeriklerinin giderilmesi veya müsaade edilebilir sınırlara indirilmesi gerekir. Kimyasal çöktürme, elektro çöktürme, iyon

değişimi, filtrasyon, sementasyon ve adsorpsiyon gibi ayırma ve saflaştırma yöntemleri metal iyonlarının atık sulardan giderilmesinde uygulanabilmektedir (Wang et al., 2007; Pehlivan vd., 2009; Demirkıran ve Künkül, 2011). Bu yöntemler arasında adsorpsiyon metodu en fazla uygulananlardan birisidir. Adsorpsiyon prosesinde çözeltideki metal iyonları konsantrasyonlarına bağlı olarak kısmen veya tamamen giderilebilmektedir.

Adsorpsiyon işleminde metal iyonlarının giderilmesinde genellikle adsorban madde olarak çeşitli kaynaklardan elde edilen aktif karbon kullanılmaktadır. Aktif karbon adsorpsiyon için büyük bir yüzey alanı sağlamasına rağmen üretim maliyetlerinden dolayı büyük ölçekli uygulamalarda ekonomik olmayabilir. Bu sebepten daha düşük maliyetli adsorbanların kullanılması prosesin ekonomisini olumlu yönde etkileyebilir.

Çeşitli kil mineralleri bakır, çinko, nikel, kadmiyum, kurşun gibi metal iyonlarının sulu çözeltilerden giderilmesinde düşük maliyetli adsorban maddeler olarak kullanılmıştır (Arpa vd., 2000; Srivastava et al., 2004; Catalfamo et al., 2005; Fonseca et al., 2006). Bu tür maddelerin yanı sıra bazı hidrometalurjik işlem atıkları ve cevherlerde çeşitli metal iyonları ve organik türlerin sulu çözeltilerden giderilmesinde düşük maliyetli adsorban madde olarak kullanılmıştır (Park et al., 1995; Ajmal et al., 1995; Bernard et al., 1997; Sahoo et al., 2001; Agrawal et al., 2004; Pehlivan et al., 2009; Behera et al., 2010; Orlov et al., 2011).

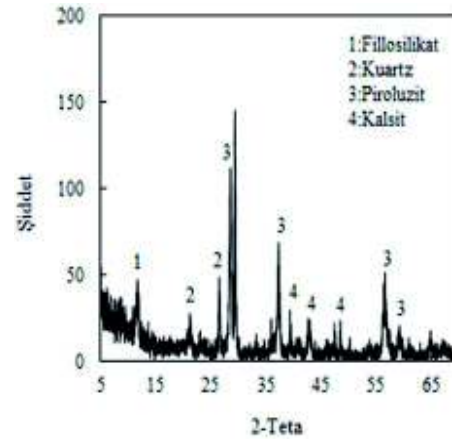
Bu çalışmada, bir mangan cevheri olan piroluzitin sulu çözeltilerden bakır iyonlarının adsorpsiyonunda adsorban madde olarak kullanılabilirliği incelenmiştir.

2 DENEYSEL ÇALIŞMA

Deneylerde kullanılan piroluzit cevheri Konya ilinden temin edilmiştir. Cevher öğütüldükten sonra çeşitli partikül boyutuna sahip örnekler elde etmek için elenmiştir. Cevherin kimyasal analizi yapılmış ve %57.66 MnO₂, %10.00 CaO, %8.04 Fe₂O₃, %7.08 SiO₂, %0.93 Al₂O₃, %0.44 MgO içerdiği tespit edilmiştir. Cevherin kızdırma kaybı ise 800 °C'de %15.85 olarak belirlenmiştir. Çalışmada kullanılan piroluzit cevherine ait X-ray grafiği Şekil 1'de verilmiştir.

Bakır iyonları içeren çözeltiler CuSO₄.5H₂O kullanılarak hazırlanmıştır. Adsorpsiyon deneyleri 100 mL'lik ağzı kapatılmış erlenlerde magnetik karıştırıcı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Her deneyde 50 mL çözelti erlenlere konulduktan sonra belirlenen miktarda

piroluzit çözelti üzerine eklenmiş ve belirli sürelerde deneyler gerçekleştirilmiştir. Çözeltilerin pH ayarlaması seyreltik sülfürik asit çözeltileri kullanılarak yapılmıştır. Bakır iyonları içeren çözeltilerin başlangıç konsantrasyonu, adsorban miktarı, çözeltilerin başlangıç pH değerleri, cevherin partikül boyutu ve temas süresinin bakır adsorpsiyonu üzerine olan etkileri incelenmiştir. Bütün deneyler laboratuvar ortam sıcaklığında ve 200 rpm karıştırma hızında yapılmıştır. Deneylerin sonunda çözeltide kalan Cu²⁺ miktarı kompleksometrik titrasyonla tespit edilmiştir. Başlangıçtaki ve işlem sonunda belirlenen bakır miktarları arasındaki farktan adsorplanmış olan bakır iyonları miktarı belirlenmiştir.



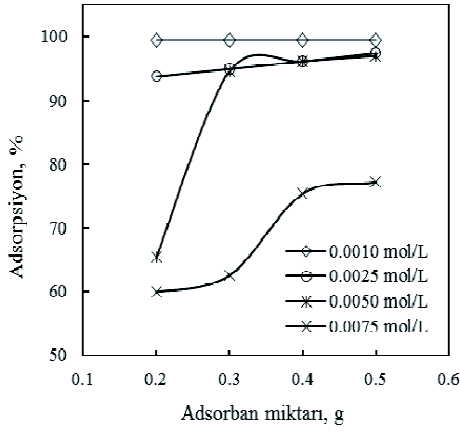
Şekil 1. Piroluzit cevherinin X-ray grafiği

3 SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1 Adsorban Miktarının Etkisi

Bakır iyonlarının farklı konsantrasyonları için optimum adsorban miktarı farklı olabileceğinden, deneysel çalışmada ilk olarak 0.001-0.0075 mol/L aralığında bakır iyonları içeren çözeltiler kullanılarak her bir konsantrasyon için en uygun adsorban miktarı belirlenmiştir. Bu deneylerde her bir konsantrasyon için 0.2-0.5 g aralığında değişen miktarda piroluzit kullanılmıştır. Deneyler sırasında çözeltilerin başlangıç pH değeri, çözelti hacmi, karıştırma hızı, ortalama partikül boyutu ve temas süresi sırasıyla orijinal pH, 50 mL, 200 rpm, 120

µm ve 24 saat olarak sabit tutulmuştur. Bu deneylere ait sonuçlar Şekil 2'de gösterilmiştir. Deneyler sonunda, aynı başlangıç konsantrasyonu için piroluzit miktarı arttıkça adsorplanan bakır miktarının arttığı belirlenmiştir. Başka bir ifadeyle, aynı miktarda adsorban için başlangıç konsantrasyonu arttıkça çözeltiden uzaklaştırılan bakır iyonları miktarı azalmıştır. 0.0075 mol/L dışındaki diğer bakır konsantrasyonları için 0.3 g piroluzit miktarının maksimum adsorpsiyon için yeterli olacağı belirlenmiştir. Böylece diğer deneylerde piroluzit miktarı 0.3 g olarak seçilmiştir.



Şekil 2. Farklı konsantrasyon ve farklı adsorban miktarları için bakır adsorpsiyonu

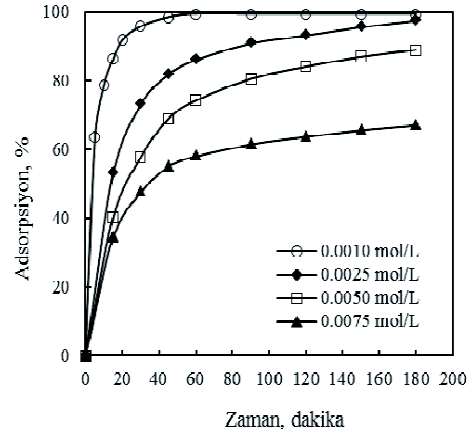
3.2 Başlangıç pH Değerinin Etkisi

0.001-0.0075 mol/L aralığında farklı konsantrasyonlarda bakır iyonları içeren çözeltilerin başlangıç pH değerlerinin bakır adsorpsiyonu üzerine olan etkisi her bir konsantrasyonu için 3, 4 ve orijinal pH değerlerinde incelenmiştir. 0.001-0.0075 mol/L arasında konsantrasyonlara sahip çözeltilerin orijinal pH değerleri 5.52-5.10 arasında olduğu pH-metre ile ölçülerek belirlenmiştir. Bu deneylerde adsorban miktarı 0.3 g, süre 24 saat, ortalama partikül boyutu 120 µm, çözelti hacmi 50 mL ve karıştırma hızı 200 rpm olarak seçilmiştir. pH etkisinin incelendiği deneylerde, pH değerinin artmasıyla adsorplanan bakır miktarının arttığı belirlenmiştir. Her bir konsantrasyon için maksimum

adsorpsiyonun orijinal pH'larda meydana geldiği gözlenmiştir. Bu pH değerlerinde bakırın oksit halinde çökmesi gözlenmemiştir ve sonraki deneyler çözeltilerin orijinal pH'larında yapılmıştır.

3.3 Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

Bakır adsorpsiyonu üzerine başlangıç konsantrasyonunun etkisi 0.001, 0.0025, 0.005 ve 0.0075 mol/L bakır içeren çözeltiler kullanılarak farklı adsorpsiyon süreleri için incelenmiştir. Bu deneylerde başlangıç pH değeri, adsorban miktarı, çözelti hacmi, karıştırma hızı ve partikül boyutu sırasıyla orijinal pH, 0.3 g, 50 mL, 200 rpm ve 120 µm olarak alınmıştır. Şekil 3'de bu deneylere ait sonuçlar gösterilmiştir.



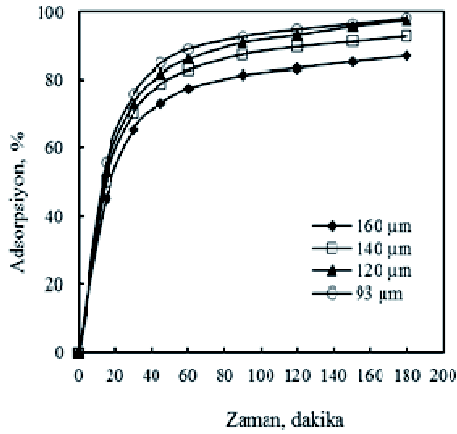
Şekil 3. Farklı süreler için bakır adsorpsiyonu üzerine başlangıç konsantrasyonunun etkisi

Şekilden görüleceği gibi belirli bir adsorban miktarı için başlangıç konsantrasyonu arttıkça adsorplanan bakır miktarı azalmaktadır. 0.001 mol/L konsantrasyona sahip çözelti için adsorpsiyon işlemi daha kısa bir sürede dengeye ulaşmışken diğer bütün başlangıç konsantrasyonları için adsorpsiyon işleminin 180 dakikada dengeye ulaştığı söylenebilir.

3.4 Ortalama Partikül Boyutunun Etkisi

Adsorbanın yüzey alanını etkileyeceği için partikül boyutu adsorpsiyon prosesinde önemli bir faktördür. Bakır adsorpsiyonu

üzerine piroluzitin partikül boyutunun etkisi 160, 140, 120 ve 93 µm ortalama boyuta sahip örnekler kullanılarak farklı süreler için incelenmiştir. Bu deneylerde başlangıç konsantrasyonu, karıştırma hızı, başlangıç pH'sı, adsorban miktarı ve çözelti hacmi sırasıyla 0.0025 mol/L, 200 rpm, orijinal pH, 0.3 g ve 50 mL değerlerinde sabit tutulmuştur. Şekil 4'de partikül boyutu ile ilgili deney sonuçları verilmiştir. Şekil 4'den görüleceği gibi partikül boyutu küçüldükçe adsorplanan bakır miktarı artmaktadır.



Şekil 4. Bakır adsorpsiyonu üzerine piroluzit partikül boyutunun etkisi

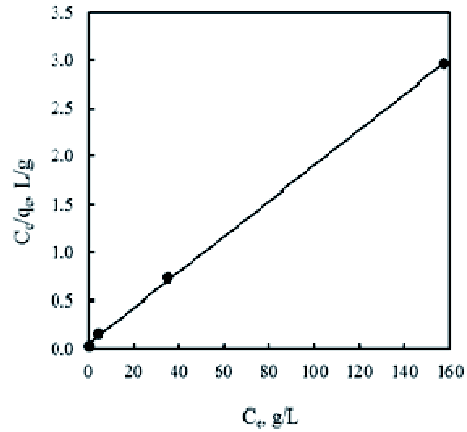
3.5 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon prosesinde, adsorplanan iyonla katı adsorban arasındaki denge adsorpsiyon izotermiyle ifade edilir. Bunun için çeşitli adsorpsiyon izotermi geliştirilmiştir. Bu izotermi içerisinde en çok Langmuir ve Freundlich izotermi çeşitli adsorpsiyon proseslerine uygulanmaktadır.

Piroluzit cevheri kullanılarak bakır adsorpsiyonunun incelendiği bu çalışmada da sözü edilen bu iki model deneysel verilere uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre bu adsorpsiyon prosesinin Langmuir modeline uyduğu belirlenmiştir. Bu model için aşağıda verilen Eşitlik (1)'in sol tarafının C_e ye karşı grafiği oluşturulur. Elde edilen düz doğrunun eğimi $1/q_{max}$ değerini verirken, doğrunun kayması $1/q_{max} \cdot K_L$ değerini verir.

$$C_e/q_e = (1/q_{max} \cdot K_L) + (C_e/q_{max}) \quad (1)$$

Bu eşitlikte C_e adsorplanan iyonun denge konsantrasyonunu (mg/L), q_e adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan iyon miktarını (mg/g), q_{max} adsorban için tek tabaka adsorpsiyon kapasitesini (mg/g) ve K_L ise Langmuir sabitini (L/g) göstermektedir. Şekil 5'de bu adsorpsiyon süreci için Langmuir grafiği gösterilmiştir.



Şekil 5. Bakır adsorpsiyonuna ait Langmuir grafiği

3.6 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon prosesinin kinetik analizinde genellikle yalancı birinci ve ikinci mertebe kinetik modeller kullanılır. Bu çalışmada elde edilen deneysel verilere yalancı birinci ve ikinci mertebe kinetik modeller uygulanmış ve prosesin yalancı ikinci mertebe kinetik modele uyduğu belirlenmiştir. İkinci mertebe kinetik model Eşitlik (2)'deki gibi tanımlanır.

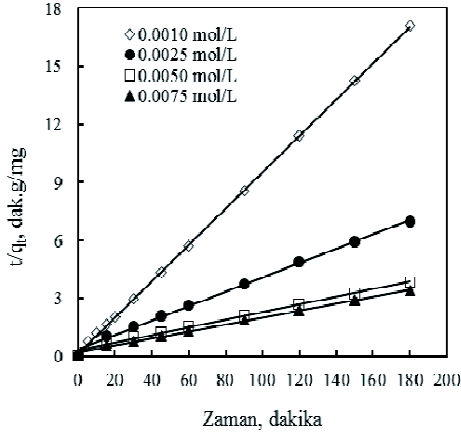
$$t/q_t = (1/k_2 \cdot q_e^2) + (t/q_e) \quad (2)$$

Bu eşitlikte, t adsorpsiyon süresini (dak), q_t t zamanında adsorplanan metal iyonu miktarını (mg/g), k_2 ise ikinci mertebe hız sabitini göstermektedir.

Elde edilen deneysel veriler kullanılarak oluşturulan t/q_t 'ye karşı t grafiği Şekil 6'da gösterilmiştir. Şekil 6'daki düz doğruların kaymasından adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan iyon miktarı olan q_e değerleri hesaplanmış ve deneysel olarak bulunan q_e değerleri ile oldukça iyi uyduğu belirlenmiştir.

Bu deneysel çalışmadan elde edilen bulgulara göre piroluzit cevherinin bakır iyonlarının adsorpsiyonunda oldukça etkili

bir adsorban olarak kullanılabilceği söylenebilir. Deneyler sırasında cevherin çözünmediği belirlenmiştir. Dolayısıyla adsorpsiyondan sonra uygun bir desorpsiyon işlemi uygulanarak cevher tekrar adsorpsiyon prosesinde kullanılabilir veya mangan bileşikleri üretiminde değerlendirilebilir.



Şekil 6. Bakır adsorpsiyonu için yalnız ikinci mertebe kinetik model grafiği

Piroluzit cevherinin sülfürik asit çözeltileri ile liç işleminden sonra ortaya çıkan liç atıkları kullanılarak bakır adsorpsiyonu için bazı denemeler yapılmış ve liç işlemine tabi tutulmayan orijinal cevher kadar yüksek kapasitede olmasa da olumlu sonuçlar alınmıştır. Böylece bu çalışmanın devamında piroluzitin çeşitli çözücülerde liç edilmesinden sonra ortaya çıkan katı atığın çeşitli iyonların sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemi ile giderilmesinde adsorban madde olarak kullanılabilirliği incelenecektir. Ayrıca desorpsiyon çalışmaları yapılarak gerek orijinal gerekse liç atığının adsorpsiyon işleminde tekrar kullanılabilirliği araştırılacaktır.

KAYNAKLAR

- Agrawal, A., Sahu, K.K., Pandey, B.D., (2004). A comparative adsorption study of copper on various industrial solid wastes, *AIChE Journal*, 50, p.2430-2438.
- Ajmal, M., Rao, R.A.K., Siddiqui, B.A., (1995). Adsorption studies and removal of dissolved metals using pyrolusite as adsorbent, *Environmental Monitoring and Assessment*, 38, p.25-35.
- Arpa, Ç., Say, R., Şatıroğlu, N., Bektaş, S., Yürüm, Y., Genç, Ö., (2000). Heavy metal removal from aquatic systems by Northern Anatolian smectite, *Turkish Journal of Chemistry*, 24, p.209-215.
- Behera, R.K., Rout, K., Nayak, B., Das N.N., (2010). Mineralogical characterization and sorption properties of goethite rich iron ore from Daitari, Orissa, India, *Proceeding of the XI International Seminar on Mineral Processing Technology (MPT-2010)*, p.16-23, Jamshedpur, India.
- Bernard, S., Chazal, Ph., Mazet, M., (1997). Removal of organic compounds by adsorption on pyrolusite (β -MnO₂), *Water Research*, 31, p.1216-1222.
- Catalfamo, P., Arrigo, I., Primerano, P., Corigliano, F., (2005). Efficiency of zeolitized pumice waste as a low-cost heavy metals adsorbent, *Journal of Hazardous Materials*, 134, 140-143.
- Demirkıran, N., Künkül, A., (2011). Recovering of copper with metallic aluminum, *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*, 21, p.2778-2782.
- Fonseca, M.G., Oliveria, M.M., Arakaki, L.N.H., (2006). Removal of cadmium, zinc, manganese and chromium cations from aqueous solution by a clay mineral, *Journal of Hazardous Materials*, 137, 288-292.
- Orlov, S.N., Burkov, K.A., Skripkin, M.Y., (2011). Adsorption of copper (II) ions from aqueous solutions on alumina industrial wastes, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 84, p.2029-2032.
- Park, K.H., Roh, B.S., Kim, D.J., (1995). The adsorption behavior of copper ion on manganese nodules, *Proceeding of the ISOPE-Ocean Mining Symposium*, p.223, Tsukuba, Japan.
- Pehlivan, E., Özkan, A.M., Dinç, S., Parlayıcı, Ş., (2009). Adsorption of Cu²⁺ and Pb²⁺ ion on dolomite powder, *Journal of Hazardous Materials*, 167, p.1044-1049.
- Sahoo, R.N., Das, S.C., Reddy, B.R., Rath, P.C., Das, R.P., (2001). Adsorption of copper on manganese nodules residue obtained from NH₃-SO₂ leaching, *Hydrometallurgy*, 62, p.185-192.
- Srivastava, P., Singh, B., Angove, M.J., (2004). Competitive adsorption of cadmium (II) onto kaolinite as affected by pH, *3rd Australian New Zealand Soils Conference*, 1-6, University of Sdney, Australia.
- Wang, X.S., Huang, J., Hu, H.Q., Wang, J., Qin, Y., (2007). Determination of kinetics and equilibrium parameters of the batch adsorption of Ni(II) from aqueous solutions by Na-mordenite, *Journal of Hazardous Materials*, 142, p.468-476.

Investigation of the Beneficiation of Low Grade Manganese Ores *Düşük Tenörlü Manganez Cevherlerinin Zenginleştirilmesinin Araştırılması*

O. Bayat, M. Altın

Çukurova University, Department of Mining Engineering, Adana, Turkey

S. Top

Abdullah Gül University, Department of Mining Engineering, Kayseri, Turkey

ABSTRACT In this study, beneficiation of low grade manganese ores was investigated by applying high intensity dry magnetic separation, MGS (Multi Gravity Separator) and flotation methods. Manganese grades of the ores were 25.65% Mn and 13.96% Mn taken from Antalya and Kayseri regions, respectively. Flotation and magnetic separation recoveries of both tested samples were low and the grades of the concentrates were less than 45% Mn. Similar results were also observed using a lab-type MGS but a concentrate could be obtained with 41.24% Mn and 78.71% recovery for manganese ores taken from Antalya region.

Keywords: Manganese, Flotation, Magnetic Separation, MGS

ÖZET Bu çalışmada, düşük tenörlü manganez cevherlerinin yüksek alan şiddetli kuru manyetik ayırma, MGS ve flotasyon yöntemleri uygulanarak zenginleştirilmesi araştırılmıştır. Antalya bölgesinden alınan numune %25,65 Mn, Kayseri bölgesinden alınan numune ise %13,96 Mn içermektedir. Flotasyon ve manyetik ayırma testlerinde her iki bölgeden alınan numunenin verimleri oldukça düşük olmuş ve elde edilen konsantrelerin tenörleri %45 Mn değerinden daha azdır. Aynı şekilde laboratuvar tipi MGS kullanıldığında da benzer sonuçlar elde edilmiş ancak Antalya bölgesinden alınan manganez cevherlerinden %78,71 verim ve %41,24 Mn içeren bir konsantre elde edilebilmiştir.

Anahtar kelimeler: Manganez, Flotasyon, Manyetik Ayırma, MGS

1 INTRODUCTION

The world rapidly growing demand for manganese has made it increasingly important to develop processes for economic recovery of manganese from low grade manganese ores and other secondary sources (Zhang and Cheng, 2007). In the metallurgical industry, manganese is used as a deoxidizing and desulfurizing agent, and as an alloying element in certain steel, copper and aluminum alloys. Non-metallurgical

applications of manganese include battery cathodes (manganese dioxide), soft ferrites (manganese-zinc ferrites) used in electronics, micronutrients found in fertilizers and animal feed (manganese sulphate and manganous oxide), a water treatment chemical (potassium permanganate), a colorant for bricks and ceramics, and others (Corathers and Machamer, 2006).

Manganese mineralization in Turkey is divided into four main groups according to their age spans, hostrocks, processes of formation and mineralogical-chemical-textural features. The first is hydrothermal and rare hydrogenetic type manganese mineralization which is associated with chiefly radiolarian chert series. The second is black shale hosted manganese mineralization that takes place in the black shale horizon within the carbonates of Lower Cretaceous age in Western Taurides. These deposits are represented by relatively large reserves and are composed of rhodochrosite and its oxidizing products. The third is volcanic arc hosted ores along the Black Sea coast occur in different types of metasomatic, hydrothermal and stratabound settings. The fourth is the post-tectonic sedimentary hosted ores in the Thrace Basin (Öztürk, 1997).

Generally, manganese deposits positioned in Turkey have low grades and small reserves. These reserves are approximately 4.5 million tons. The largest manganese reserves of Turkey are located in Denizli-Tavas-Ulukent ore beds with 4 million tons. In Turkey, demands for manganese ores result from iron and steel plants such as Kardemir, Isdemir and Erdemir corporations.

MGS (Multi Gravity Separator) consists of a slightly tapered open ended drum that rotates in a clockwise direction and shakes sinusoidal in an axial direction. Inside the drum is a scraper assembly which rotates in the same direction as the drum but at a slightly faster speed (Figure 1).

Feed slurry is introduced continuously midway onto the internal surface of the drum via an accelerator ring cleaner. Wash water is added via a similar launder positioned near the open end of the drum. As a result of the high centrifugal forces and the added shearing effect of the sinusoidal shaking, the dense particles migrate through the slurry film to form a semisolid layer against the wall of the drum. This dense layer is conveyed by the scrapers towards the open end of the drum where it discharges into the concentrate cleaner. The less dense minerals are carried by the flow of wash water downstream to the rear of the drum to discharge via slots into the tailings cleaner.

Wash water flow rate, vibrational amplitude, vibrational frequency, tilt angle and drum rotational speed are critical variables which affect concentrate grade and recovery (Özbayoğlu and Atalay, 2000).

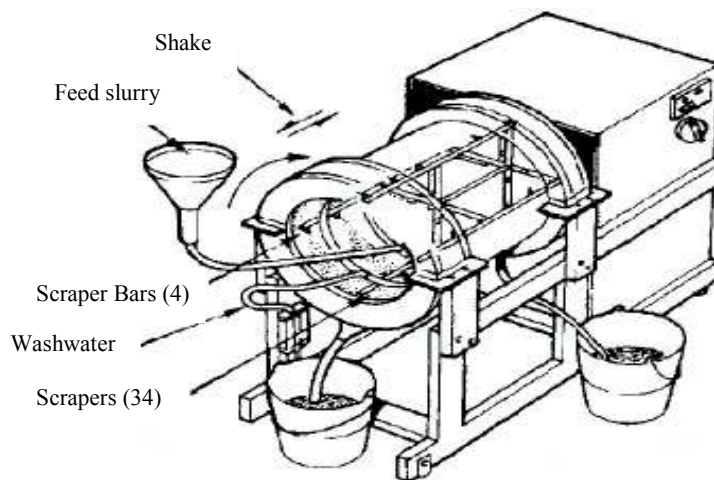


Figure 1. Pilot Scale MGS (Wills and Napier-Munn, 2006)

When manganese ores have been floated, fatty acids have been used as collector (McCarroll, 1954; Kurova, 1970; Goldberg et al., 1986a; Kharlamov et al., 1966; Fahrenwald, 1957).

Manganese flotation with anionic collectors decreases in the order: manganite, pyrolusite, and psilomelane.

This order was observed for both oleic acid and tridecyl acid and was explained by Goldberg et al. (1968) to be established by the corresponding order of increase in surface hydration energies (Goldberg et al., 1968a, 1968b, 1969; Kharlamov et al., 1966; Kharlamov and Kirnosov, 1966; Fuerstenau et al., 1986).

Some manganese flotation studies were performed by using sodium oleate as collector (Yamaguchi, 1932; Acevedo, 1977; Song, 1994; Andrade, 2010; Andrade et al., 2012).

In this study, dry magnetic separation, MGS and flotation methods were applied in order to recovery manganese from low-grade ores.

2 MATERIAL AND METHOD

2.1 Materials

The feed samples for this study were taken from Antalya and Kayseri regions. A *Philips* model *PW2404 WDXRF* spectrometer was used for the determination of the chemical composition of both samples as seen in Tables 1-2.

Mineralogy of the samples was determined using a Shimadzu XRD-6000 analyzer applying Cu x-ray tube (λ : 1.5405 Angstrom).

As seen from Figures 2-3, the manganese ore taken from Kayseri region consists of quartz, hematite, goethite, todorokite, manganese (II) oxide (MnO) and tricalcium aluminate while the sample taken from Antalya region mainly consists of quartz, manganite and pyrolusite.

Table 1. Chemical Composition of Kayseri Manganese Ores

| Element | % | Element | % |
|---------|--------|---------|--------|
| Al | 0.660 | O | 43.936 |
| As | 0.006 | P | 0.323 |
| Ba | 0.295 | S | 0.068 |
| Ca | 1.306 | Si | 24.193 |
| Cr | 0.009 | Sr | 0.053 |
| Fe | 14.460 | Ti | 0.029 |
| K | 0.274 | Y | 0.003 |
| Mg | 0.409 | Zn | 0.004 |
| Mn | 13.960 | Zr | 0.013 |

Table 2. Chemical Composition of Antalya Manganese Ores

| Element | % | Element | % |
|---------|--------|---------|--------|
| Al | 0.495 | Mo | 0.016 |
| Ba | 0.329 | Ni | 0.014 |
| Ca | 0.064 | O | 45.925 |
| Cl | 0.027 | P | 0.092 |
| Co | 0.006 | Pb | 0.008 |
| Cr | 0.065 | S | 0.067 |
| Cu | 0.027 | Si | 26.141 |
| Fe | 0.667 | Sr | 0.017 |
| K | 0.253 | Ti | 0.010 |
| Mg | 0.083 | V | 0.023 |
| Mn | 25.651 | Zn | 0.010 |

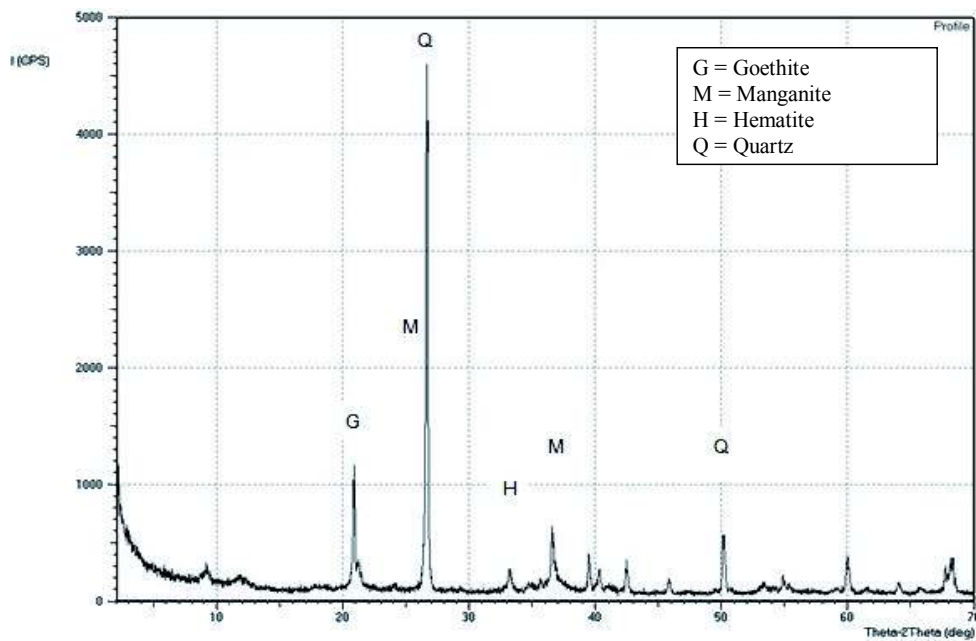


Figure 2. XRD Pattern of Kayseri Manganese Ores

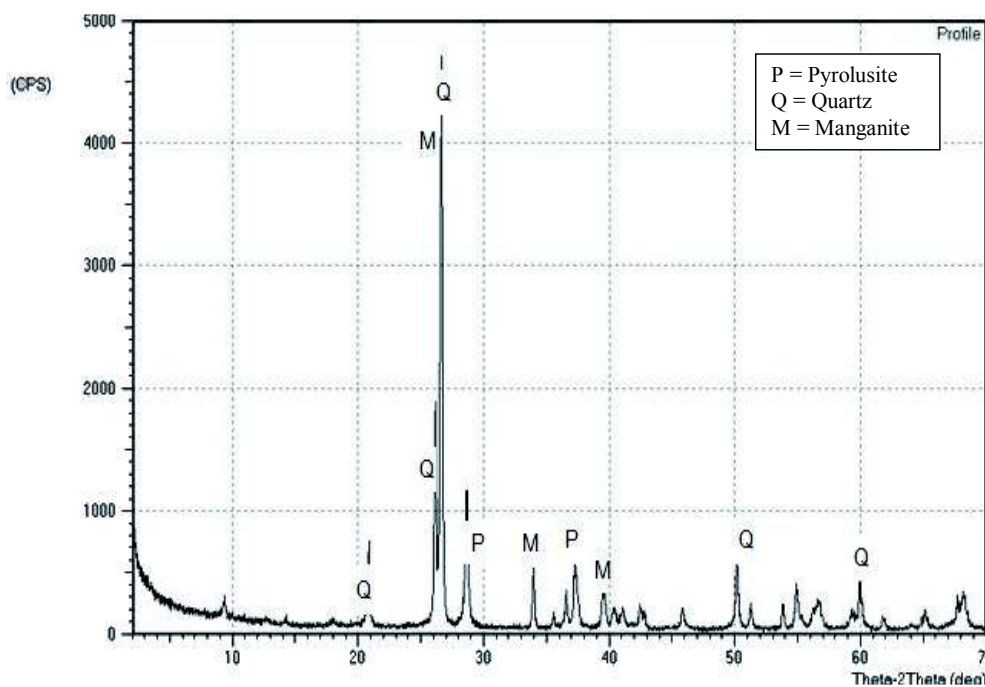


Figure 3. XRD Pattern of Antalya Manganese Ores

2.2 Methods

Magnetic separation experiments were conducted using a high intensity dry magnetic separator (PERMROLL) at the Department of Mining Engineering of Istanbul Technical University.

In the tests, three different sized samples (-2.8+1 mm), (-1+0.5 mm) and (-0.5+0.150 mm) were prepared and used from Kayseri samples. Also, magnetic field strength was chosen as 1.7 Tesla.

Each test was carried out by using approximately 1.5 kg sample. Other working conditions are given in Figure 4.

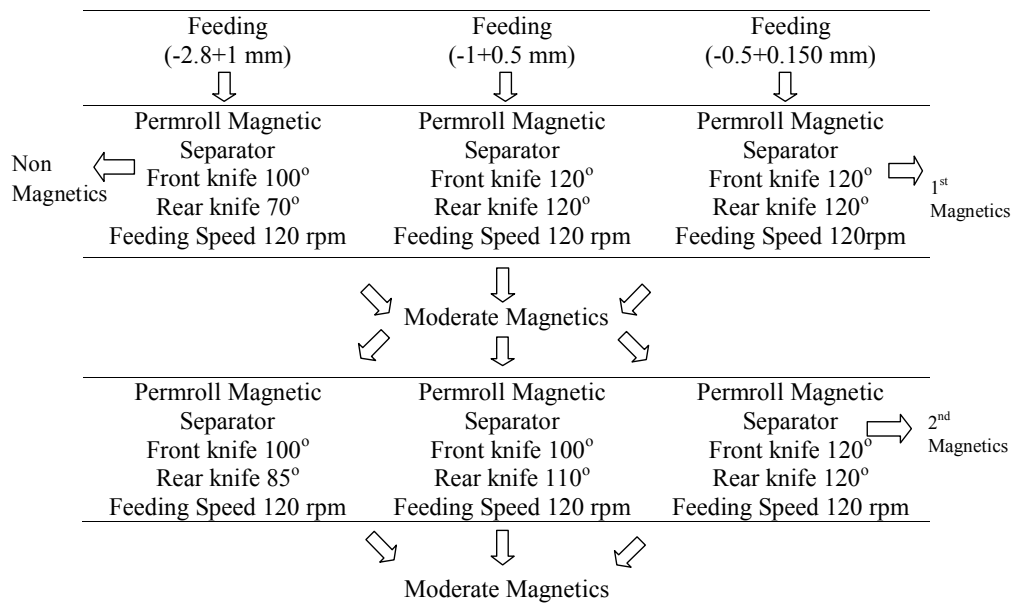


Figure 4. Flow Sheet of the Dry Magnetic Separation Tests

After the magnetic separation tests, samples were sized below 0.106 mm by using a raw crusher and ceramic ball mill for both MGS and flotation tests. In spite of being detected degree of liberalization as 0.106 mm, removal of slimes was not applied to both of the methods in advance. If removing slimes had been applied, the large part of manganese would have stayed in slime phase. Therefore, removal of slimes was skipped in MGS and flotation tests.

For MGS tests, carried out at the Department of Mining Engineering of Dokuz Eylül University, optimum working conditions achieved from the preliminary tests were 180 rpm drum speed, 4° incline rate and 2.2 L/min washing water. In these

tests, pulp density was set at %15 solids and the pulp was fed into the MGS device through feeding pump as 2.6 L/min. After pulp was fed; in order to form separation layers in the walls of the drum, one minute was waited during all tests before sampling was carried out. Afterwards, concentrated and residual portions were taken from concentrate and tailings section of MGS at intervals of 10 seconds. Finally, the samples were dried, weighed and analyzed for Mn grade.

Approximately 300 grams samples were used in the flotation tests. Flotation experiments were carried out in a 2 L flotation cell. Optimum flotation test conditions are seen in Figure 5. Both potassium oleate and sodium oleate were

used as collector in order to improve the performance of the flotation process.

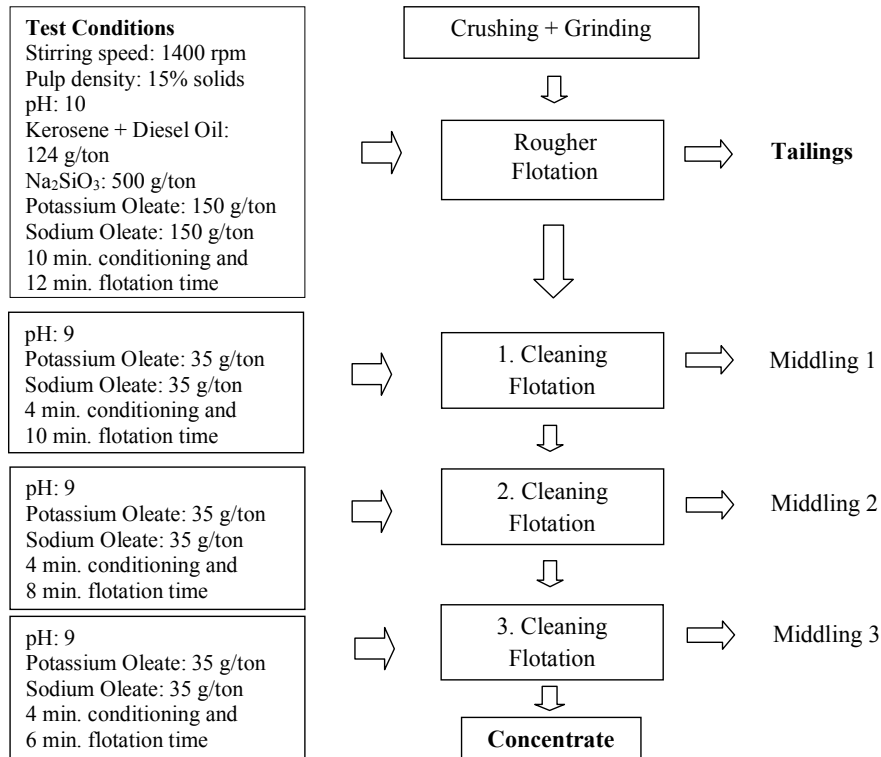


Figure 5. Flowsheet of the Flotation Tests

3 RESULTS

Results of the high intensity dry magnetic separation tests are given in Table 3. Although a concentrate with 35% Mn grade was recovered, desired yield could not be obtained by high intensity dry magnetic separation tests.

As a result of the MGS tests, manganese grade of the concentrate was 41.24% Mn and recovery was 78.72% for Antalya sample working at the optimum conditions.

However, both grades and recoveries of the concentrate, 22.48% Mn and 28.02% yield, from Kayseri region manganese ores were lower than Antalya samples. MGS test results are presented in Table 4.

When the samples from Antalya region were used for preliminary flotation tests, no success was achieved at all. Therefore, results of the flotation tests of the samples taken from Kayseri region are only presented in this study (Table 5).

A concentrate with 27.14% Mn and 44.64% recovery could be obtained after three cleaning.

Nevertheless, increasing the further cleaning stages of the flotation was unsuccessful since the grade of the concentrate was almost the same after the three stages of cleaning.

Table 3. Results of High Intensity Dry Magnetic Separation Tests

| Feeding (-2.8+1 mm) | | | | |
|--------------------------------|------------|------------------------------------|--------|--------------|
| Product | Weight (%) | Fe ₂ O ₃ (%) | Mn (%) | Mn Yield (%) |
| 1 st Magnetic | 12.5 | 16.16 | 35.00 | 61.64 |
| 2 nd Magnetic | 8.8 | 17.70 | 17.95 | 22.25 |
| Middling | 17.4 | 9.23 | 3.10 | 7.61 |
| Non-Magnetic | 61.3 | 5.08 | 0.98 | 8.50 |
| Feed | 100.0 | 8.29 | 7.10 | 100.00 |
| Feeding (-1+0.5 mm) | | | | |
| Product | Weight (%) | Fe ₂ O ₃ (%) | Mn (%) | Mn Yield (%) |
| 1 st Magnetic | 11.0 | 17.13 | 34.93 | 30.19 |
| 2 nd Magnetic | 12.9 | 17.09 | 31.87 | 32.29 |
| Middling | 17.1 | 15.69 | 20.34 | 27.33 |
| Non-Magnetic | 59.0 | 5.70 | 2.20 | 10.19 |
| Feed | 100.0 | 10.13 | 12.73 | 100.00 |
| Feeding (-0.5+0.150 mm) | | | | |
| Product | Weight (%) | Fe ₂ O ₃ (%) | Mn (%) | Mn Yield (%) |
| 1 st Magnetic | 5.6 | 17.12 | 29.92 | 13.37 |
| 2 nd Magnetic | 16.4 | 15.69 | 29.71 | 38.87 |
| Middling | 23.3 | 15.69 | 21.95 | 40.80 |
| Non-Magnetic | 54.7 | 5.70 | 1.59 | 6.96 |
| Feed | 100.0 | 10.30 | 12.53 | 100.00 |

Table 4. Results of the MGS Tests for Antalya and Kayseri Manganese Ores

| Product | Antalya Sample | | |
|-------------|----------------|--------|-----------|
| | Weight (%) | Mn (%) | Yield (%) |
| Concentrate | 48.96 | 41.24 | 78.72 |
| Tailings | 51.04 | 23.98 | 21.28 |
| Feed | 100.00 | 25.65 | 100.00 |
| Product | Kayseri Sample | | |
| | Weight (%) | Mn (%) | Yield (%) |
| Concentrate | 17.40 | 22.48 | 28.02 |
| Tailings | 82.60 | 12.17 | 71.98 |
| Feed | 100.00 | 13.96 | 100.00 |

Table 5. Flotation Test Results of Kayseri Manganese Ores

| Product | Weight (%) | Mn (%) | Yield (%) |
|-------------|------------|--------|-----------|
| Concentrate | 22.96 | 27.14 | 44.64 |
| Tailings | 77.04 | 10.03 | 55.36 |
| Feed | 100.00 | 13.96 | 100.00 |

4 CONCLUSIONS

Even though a concentrate with 35% Mn grade was obtained by dry magnetic separation method, further studies should be carried out for the optimization to obtain marketable manganese product.

Manganese beneficiation by using MGS was unsuccessful for Kayseri manganese samples but a concentrate with 41.24% Mn and 78.72% yield could be recovered from Antalya manganese samples.

Flotation experiments with Kayseri samples resulted in low recovery yield. The desired yield and concentrate could not be obtained by flotation method since manganese minerals were superbly coated with slime sized impurities such as calcite, hematite, quartz etc. Therefore, flotation reagents were not effective for flotation. Also, Na_2SiO_3 used for depressing silicates did not show the expected depressing effect.

REFERENCES

- Acevedo, G. S., (S. Castro e J. Alvarez), 1977. Flotation of silicate-carbonated manganese ores using oleic acid and depressors, *In: Avances en flotación*. Universidad de Concepción, v.3, pp. 50-60.
- Andrade, E. M., 2010. Estudo de Depressores na Flotação de Finos de Minério de Manganês com Oleato de Sódio, *Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral/DEMIN/UFOP*, Dissertação de mestrado, pp. 125.
- Andrade, E. M., Costa, B. L. C. M., Alcântara, G. A. G., Lima, R. M. F., 2012. Flotation of Manganese Minerals and Quartz by Sodium Oleate and Water Glass, *Latin American Applied Research*. 2012. Vol. 42, pp. 39-43.
- Corathers, L. A. and Machamer, J. F., (Kogel, J. E.) 2006. Manganese, *Industrial Minerals & Rocks: Commodities, Markets and Uses*, pp. 631.
- Fuerstenau, M. C., Han K. N. and Miller, J. D., (Somasundaran, P.), 1986. Flotation Behavior of Chromium and Manganese Minerals, *in Advances in Mineral Processing*, Chapter 17, SME Inc., Littleton, pp. 289.
- Goldberg, Yu. S., Semioshko, V. M. and Uvarov, V. S., 1968a. *Obogashch. Polez. Iskop.* No. 3, pp. 37.
- Goldberg, Yu. S., Semioshko, V. M. and Uvarov, V. S., 1968b. *Obogashch. Polez. Iskop.* No. 3, pp. 14.
- Kharlamov, V. S. and Kirnosov, E. G., 1966. *Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Gorn. Zh.*, 9 (11), pp. 163.
- Kharlamov, V. S., Kirnosov, E. G. and Makarov, V. N., 1966. *Dobycha, Obogashch. Pererab.*, No. 2, pp. 63.
- Kurova, M. D., 1970. *Obogashch. Rud.*, Vol. 14, No. 2, pp. 12.
- McCarroll, S. J., 1954. *J. Min. Eng.*, Vol. 6, No. 3, pp. 289.
- Song, S., Lu, S., 1994. Hydrophobic Flocculation of Fine Hematite, Siderite and Rhodochrosite Particles in Aqueous Solution, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 166, Issue 1, pp. 73-80.
- Özbayoğlu, G. and Atalay, M. Ü., 2000. Beneficiation of Bastnaesite by a Multi-Gravity Separator, *Journal of Alloys and Compounds* Vol. 303-304, pp. 520-523.
- Öztürk, H., 1997. Manganese deposits in Turkey: Distribution, types and tectonic setting, *Ore Geology Reviews* Vol. 12, pp. 187-203.
- Wills, B. A. and Napier-Munn T. J., 2006. *Mineral Processing Technology*, Elsevier Science & Technology Books, pp. 243.
- Yamaguchi, K., 1932. Flotation of Manganese Ores, *Journal of the Mining Institute of Japan*, vol 48, no 562, pp. 103-106.
- Zhang, W. and Cheng, C. Y., 2007. Manganese Metallurgy Review, Part I: Leaching of Ores/secondary Materials and Recovery of Electrolytic/chemical Manganese Dioxide, *Hydrometallurgy* Vol. 89, pp. 137-159.

Bolkardağ Au/Ag Cevherinin Siyanürleme Performansını İyileştirmek için Alkali Ön İşlemin Değerlendirilmesi

Evaluation of Alkaline Pre-Treatment to Improve Cyanidation Performance of Bolkardağ Au/Ag Ore

E. Yoğurtçuoğlu, İ. Alp, O. Celep, V. Serbest
Karadeniz Teknik Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Trabzon

ÖZET Ulukışla-Bolkardağ (Niğde) Au/Ag cevheri yaklaşık olarak 150-200 g/t Ag ve 6-10 g/t Au içermekte ve limonit, götit, pirit, kalsit, serüzit / plumbojarosit gibi oksitli kurşun mineralleri, smitsonit / hidrozinik / hemimorfite gibi oksitli çinko mineralleri ve kilden oluşmaktadır. Öğütülmüş cevherin karıştırılmalı siyanür liçi testlerinde (% 33 katı oranı ve 1,5 g/L NaCN, 24 saat) Ag ve Au için düşük kazanma verimleri (% 20-30 Ag ve % 50-60 Au) elde edilmiştir. Yapılan mineralojik incelemelerde, gümüşün çoğunlukla arjantojarosit minerali şeklinde bulunduğu tespit edilmiştir. Altın ise; nispeten küçük boyutlarda (6-24 µm), nabit ve elektrik şeklinde ve genellikle gang minerallerinin içerisinde kapanım halinde veya limonit-götit gibi demir mineralleri ile birlikte bulunmaktadır. Alkali ön bozundurma işlemi öğütülmüş cevher örneği ($d_{90} = 21,7 \mu\text{m}$) üzerine uygulanmıştır. Ön işlem deneylerinde, alkali konsantrasyonun (0,5-3M NaOH) ve sıcaklığın (20-90°C) etkisi incelenmiştir. Alkali ön işlem sonrası gerçekleşen siyanürleme deneylerinde, Ag (>% 80) ve Au (>% 90) verimleri için önemli iyileşmeler gerçekleşmiştir.

ABSTRACT Ulukışla-Bolkardağ (Niğde) Au-Ag ore contains 150-200 g/t Ag and 6-10 g/t Au, approximately, and is composed of limonite, goethite, pyrite, calcite, lead oxide minerals (such as cerussite / plumbojarosite), zinc oxide minerals (such as smithsonite / hydrozincite / hemimorphite) and clay. At agitated cyanidation tests of ground ore (solid ratio of 33% and 1.5 g/L NaCN concentration, 24-hours), low recovery efficiencies for Ag and Au (% 20-30 Ag and % 50-60 Au) were obtained. In the mineralogical investigation, it is determined that silver is mostly in the forms of argentojarosite mineral. Gold is also available relatively small sizes (6-24 µm), in the form of native and electrum and usually in inclusion into gang minerals or the iron minerals such as magnetite-goethite. Alkaline pre-treatment process was applied on ground ore sample ($d_{90} = 21,7 \mu\text{m}$). In the pre-treatment experiments, effect of alkali concentration (0.5-3 M NaOH) and temperature (20-90°C) was studied. In cyanidation experiments carried out after alkaline pre-treatment, significant improvements for Ag (>80%) and Au (>90%) recoveries was occurred.

1 GİRİŞ

Au/Ag cevherleri, metalurjik açıdan genellikle “serbest”, “kompleks” ve “refrakter” olmak üzere sınıflandırılırlar. Serbest Au/Ag cevherden (% 80 < 75 µm) siyanür liçiyile >% 90 verimle kazanılabilmektedir. Yüksek

siyanür ve oksijen tüketiminin yanında kabul edilebilir ekonomik altın/gümüş kazanımı elde edilen cevherlere ise “kompleks cevherler” denir. İlave reaktifle dahi kazanılamayan ve ekonomik olmayan cevherlere de “refrakter” cevherler denilmektedir (La Brooy vd., 1994;

Adams, 2005). Au ve Ag cevher içerisinde pek çok şekilde ve çok farklı boyutlarda bulunabilmektedir. “Refrakter” terimi altın ve gümüşün cevherde aşağıdaki şekillerde bulunması durumunda kullanılmaktadır (Sinadinovic vd., 1999; Roshan, 1990; Gupta ve Mukherjee, 2000):

- Au ve Ag'nin sülfidler, oksitler ve silikatların içerisinde kapanım halinde bulunması
- Reaktif tüketen minerallerin cevher içerisinde fazla miktarda bulunması
- Değerli metali adsorplama özelliğine sahip yapıların cevher içerisinde bulunması (preg-robbing)
- Au ve Ag'nin zor çözünen alaşım ve mineraller şeklinde bulunmaları
- Tane yüzeyinde oluşan film tabakası ile pasifleşmenin oluşumu
- Au ve Ag'nin diğer minerallerin kristal kafes yapısı içerisinde bulunmaları

Refrakter cevherlerden metal kazanımının düşük olması bir ön işlemin uygulanmasını gerektirmektedir. Bu tür cevherlere siyanür ve oksijenin temasını sağlayacak şekilde sülfid yapısını bozundurmaya amacıyla kavurma, basınç oksidasyonu ve bakteriyel oksidasyon ön işlemleri uygulanmaktadır (La Brooy vd., 1994; Costa, 1997; Sinadinovic vd., 1999). Geleneksel bir yöntem olan kavurma metodu; sülfür fazını bozundurarak değerli metali siyanür ile temasını sağlamayı hedefleyen bir yöntemdir (Dunn ve Chamberlain, 1997). İşlem sonunda oluşan gazlardan kaynaklanan ekonomik ve/veya çevresel faktörler yüzünden proses önemini kaybetmiştir. Yüksek tenörlü ve sülfür fazının tamamen parçalanması gereken cevherler için uygun bir proses olan basınç oksidasyonu ise otoklav ve oksijen tesisine gereksinim duymasından dolayı yüksek yatırım maliyetine ve aynı zamanda yüksek işletme maliyetine sahiptir (Gunyanga vd., 1999). Biyooksidasyon işlemi düşük reaksiyon hızı, düşük pH'dan kaynaklanan korozyon ve hassas proses sıcaklığı kontrolünün gerekliliği gibi dezavantajlara sahiptir (Iglesias ve Carranza, 1994; Crundwell, 1995). Sb ve As minerallerinin refrakterlik için önemli olduğunda alkali bozundurma proseslerinin verimli olarak kullanılabilmesi söz konusu olmaktadır (Alp vd., 2010; Celep vd., 2011a,b).

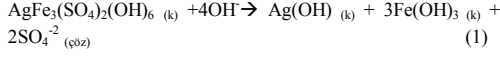
Uygulanacak ön işlemlerin belirlenmesinde refrakterlik özelliğinin karakteri belirleyici bir role sahiptir. Örneğin; preg-rob cevherler için uygulanacak prosesler ile tane yüzeyinde film tabakası oluşumu durumunda uygulanabilecek prosesler birbirinden tamamen farklıdır. Au ve Ag'nin kapanım halinde bulunması durumunda ise içinde bulunduğu mineralin özelliğine göre birbirinden çok farklı prosesler uygun olabilmektedir.

Jarosit grubu mineraller, genel formülü $[AB_3(XO_4)_2(OH)_6]$ olan alunit süper-grup içerisinde yer alır (Tablo 1). Burada, $B = Fe^{+3} > Al^{+3}$, $A = Na^+, K^+, Al^{+3}, Ag^{+3}, Rb^{+3}, H_3O^+, NH_4^+, Pb^{+2}$, $X = S > As$ yada P 'dir (Dutrizac and Jambor, 2000). 1990'lerde jarosit prosesi uygulamaları genişletilmiş ve sentetik arjantojarosit ve amonyum-jarositin alkali bozundurma kinetik çalışmaları yapılmıştır (Roca vd., 1993 ve 2006; Patino vd., 1998 ve 2003; Cruells vd., 2000).

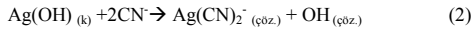
Tablo 1. Jarosit grubundaki mineraller ve bunların sentetik olarak oluşan bileşiklerinin adları (Dutrizac ve Jambor 2000)

| Formülü | Mineral adı |
|-----------------------------------|-------------------|
| $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ | Jarosit |
| $NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ | Natrojarosit |
| $AgFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ | Arjantojarosit |
| $NH_4Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$ | Amonyajarosit |
| $PbFe_6(SO_4)_4(OH)_{12}$ | Plumbojarosit |
| $TlFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ | Doraljarit |
| $Pb(Fe,Cu)_3(SO_4)_2(OH, H_2O)_6$ | Bevarit |
| $(H_3O)Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$ | Hidronyum-jarosit |
| $RbFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ | - |
| $HgFe_6(SO_4)_4(OH)_{12}$ | - |

Rio Tinto'da (İspanya) “gossan” cevherlerinde doğal jarosit mineralleri önemli miktarda gümüş içermektedir (Roca vd., 1999). Jarosit grubu minerallerin yapısında bulunan gümüş içeriğini siyanür liçiyile kazanmak güç olduğundan refrakter olarak sınıflandırılabilir. Gerek endüstriyel olarak çökeltilen ve gerekse doğal jarositlerin bünyesinde gümüş arjanto-jarosit formunda yada diğer jarosit bileşiklerinin yapısında yaygın bir şekilde bulunmaktadır. Jarosit mineralinin alkali bozundurulmasıyla kristal kafes yapısından sülfat iyonları uzaklaştırılarak geride Fe-Ag hidroksit içeren bir katı jel oluşması sağlanmaktadır. Arjantojarositin alkali ortamda bozunma reaksiyonu aşağıdaki gibidir (Eşitlik 1) (Kasaini vd., 2008; Salinas vd., 2001, Roca vd., 2007 Patino vd., 2010).



Alkali bozundurma prosesinde, arjantojarositin yapısında bulunan gümüş katı kısımda kalarak [Ag(OH) kristali] sonrasında siyanür liçinde [Ag(CN)₂]⁻ kompleksi olarak çözümlenebilmektedir (Eşitlik 2). (Patino vd., 1998; Cruells vd., 2000; Salinas vd., 2001).



Gümüştaş Madencilik ve Ticaret A.Ş.' ye ait olan Bolkardağ madeni, Niğde ili, Ulukışla ilçesi, Madenköy sınırları içinde yer almaktadır. Maden yatağından yeraltı madencilik yöntemi ile cevher çıkarılacak ve siyanür liçi yöntemi ile işlenerek dore altın ve gümüş elde edilmektedir. Proje sahasında yeraltı madencilik ile toplam 430.000 ton cevher üretimi planlanmaktadır. Üretimi planlanan 3 ayrı galeri bulunmakta olup, ortalama tenörler Au 10 gr/t, Ag 332 gr/t olarak verilmiştir (Mesta vd., 2009).

Yapılan önceki çalışmalarda, cevher yatağının tamamen oksidize olduğu ve cevherin yoğun limonit + götit ile birlikte oksitli çinko (smitsonit, hidrozinik, hemimorfit), oksitli kurşun (serüzit, plombo-jarosit, çok az galen) nabit altın ve gümüş, elektrik (altın+Ag alaşımı), pirit, silis, kalsit, psilomelan; kil, mika ve feldispat minerallerinden oluştuğu rapor edilmiştir (Mesta vd., 2009).

Bolkardağ maden yatağından alınan altın ve gümüşçe zengin cevherden (14,5 gr/ton Au, 415 gr/ton Ag, % 2,75 Zn ve % 7,03 Pb) altın, gümüş, çinko ve kurşunun kazanım olanakları araştırılmıştır (Acarkan, 1984). 0,3 mm altına boyutu küçültülmüş cevher, sarsıntılı masa ile zenginleştirilerek altın ve gümüşçe zengin kurşun konsantresi elde edilmiştir. Deneylede konsantrenin Au tenörü 202,6 g/t iken kazanım verimi % 13,5, Ag tenörü ise 2232 g/t'a ulaşırken kazanım verimi % 6,5'ta kalmıştır (Acarkan vd., 2009). Acarkan vd. (2011), flotasyon yöntemiyle altın ve gümüş kazanımında farklı toplayıcı kombinasyonlarının etkisini araştırmışlardır. En iyi sonuçlar, Aero 208+Aerophine 3418 A toplayıcılarının birlikte kullanımıyla (350+350 gr/t konsantrasyonunda, 1000 gr/t Na₂SiO₃) pH 4,5'de elde edilmiştir. Sonuçlara göre, 1026.9

gr/t Au ve 10185 gr/t Ag tenörlü konsantre düşük verimlerle elde edilebilmiştir. Yapılan CN deneylerinde ise; Ag için % 28, Au için % 52 kazanım verimlerinin elde edildiği, ince öğütmede de bu oranın Ag için %22-43, Au için %76-87 olduğu bulunmuştur (Celep vd., 2012). Bu durum gümüşün arjanto jarosit yapısında bulunmasından, altının ise limonit götit lepidokrosit gibi yapılar içinde kapanım halinde bulunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Yapılmış çalışmalar değerlendirildiğinde Ulukışla cevherinden Au ve Ag'nin siyanür liçi deneyleriyle kazanımında alkali ön işlemin etkili olabileceği düşünülmektedir. Bu çalışmada; Niğde-Ulukışla Au-Ag cevherinin alkali ön işlem uygulamasıyla siyanürleme performansına etkisi araştırılmıştır.

2 MALZEME VE YÖNTEM

2.1 Malzeme

Deneylede kullanılan numune; Niğde ili, Ulukışla ilçesi, Madenköy sınırları içinde yer alan Gümüştaş Madencilik ve Ticaret A.Ş.' ye ait olan Bolkardağ madeninden alınmıştır. Cevher numunesi (≈150 kg) deneylede öncesinde kırma işlemine tabi tutulmuştur.

2.2 Yöntem

Katı analizleri ACME Laboratuvarında yapılmıştır. Mineralojik analiz Nikon Polarizan Mikroskop ve SEM analizi ZEISS/EVO LS10 cihazında parlak kesitler üzerinde yapılmıştır. Öğütme çubuklu değirmen ile yapılmış olup boyutu analizi Malvern Mastersizer 2000 MU cihazı ile lazer difraksiyon yöntemi ile yapılmıştır. Alkali liçleri su ceketli beherlerde % 20 katı oranında, 0,32-2-3,68 M konsantrasyonda ve sıcaklık (19,66-57,5-95,34°C) kontrolü ile 4 saat olarak yapılmıştır. 24 saatlik karıştırmalı siyanür liçi deneyleri %33 katı oranında, 1,5 g/L NaCN, pH 11'de yapılmıştır. Çözelti Au/Ag analizleri VARIAN AA200 AAS'nde yapılmıştır.

3 BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1 Cevher Özellikleri

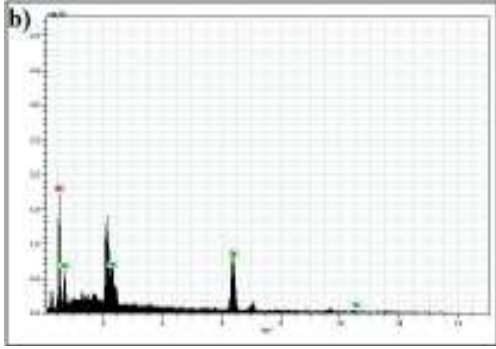
Cevherin kimyasal bileşimi dört asit bozundurması sonrası ICP-ES ile, kupelasyon ve XRF analizi yaptırılarak tanımlanmıştır. Cevherin % 34,77'si Fe₂O₃, % 22,80'i SiO₂ olduğu görülmektedir. Cevher % 4,78 Zn, % 2,59 Pb, 8,6 gr/t Au ve 176 gr/t Ag içerdiği belirlenmiştir (Tablo 2). XRD analizinde kuvars, plumbojarosit, smitsonit, hidrozoinkit, galen, anglezit minerallerinin varlığı tespit edilmiştir. Cevherde altına 6-24 µm boyutlarında rastlanmıştır (Şekil 1). Altın; hematit-limonit mikro çatlak içerisinde, kalsit içerisinde basınç geçirmiş olarak, hematit, götit lepidokrosit ile beraber, gang ile bulunduğu görülmektedir. SEM görüntülerinde plumbo jarosit yapısı görülmüştür. Arjantojarosit yapısı gözlemlenememiş olup konu ile ilgili araştırmalara devam edilmektedir (Şekil 2). Deneyde çubuklu değirmen içerisinde 30 dakika öğütülmüş cevher örnekleri kullanılmıştır. Bu öğütülmüş örneklerin tane boyut dağılımı d₉₀=21µm olarak belirlenmiştir (Şekil 3).

Tablo 1. Bolkardağ cevherinin temsili numunesinin kimyasal analizi

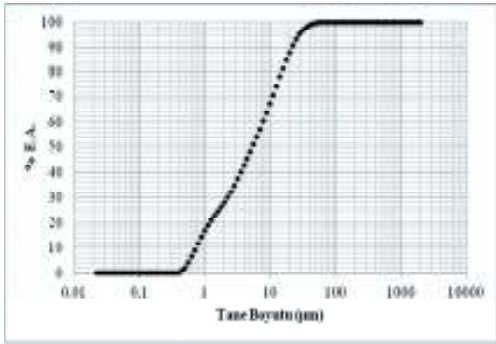
| Bileşik | İçerik, % | Element | İçerik, gr/t |
|--------------------------------|-----------|---------|--------------|
| SiO ₂ | 22,80 | Au | 8,6 |
| Al ₂ O ₃ | 4,07 | Ag | 176 |
| Fe ₂ O ₃ | 34,77 | Sb | 500 |
| CaO | 5,79 | Ba | 300 |
| MgO | 1,32 | Mo | 60 |
| Na ₂ O | 0,07 | Ni | 90 |
| K ₂ O | 0,77 | Co | <10 |
| MnO | 1,35 | Cr | 80 |
| TiO ₂ | 0,14 | | |
| P ₂ O ₅ | 0,05 | | |
| SO ₃ | 0,18 | | |
| Cu | 0,13 | | |
| Pb | 2,59 | | |
| Zn | 4,78 | | |
| As | 1,60 | | |
| Top.C. | 1,77 | | |
| Top.S. | 0,54 | | |
| A.Z. | 15,80 | | |



Şekil 1. Altın tanelerinin bulunuşu. Hematit-limonit mikro çatlak içerisinde (a), kalsit kristali içerisinde basınç geçirmiş (b), hematit, götit lepidokrosit ile beraber (c), Gang içerisinde kuvars yanında (d)



Şekil 2. a) Cevher örneğinden hazırlanan parlak kesitten SEM görüntüsü b) + işaretli noktadan mikroanaliz sonucu

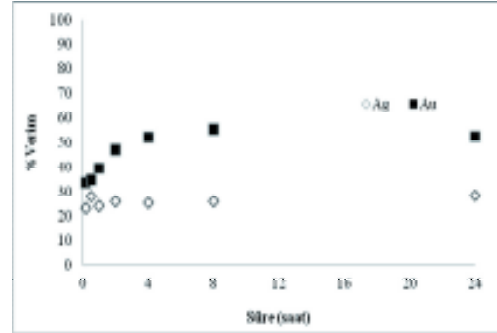


Şekil 3. Cevher örneğinin 30 dakika sonrası % EA analizi

3.2 Direkt Siyanür Liçi

Direkt siyanür liçi deneyi % 33 katı oranı ve 1,5 g/L NaCN, 24 saat olarak yapıldığında süreye göre; 0,17-0,5-1-2-4-8 ve 24 saatlik liç kinetiğinde çalışılarak Au-Ag % kazanma verimleri şekilde gösterilmektedir (Şekil 4).

24 saatlik siyanür liçi deneyleri %52 Au ve %28 Ag kazanım verimlerini geçmemektedir. Verimlerin düşük olmasının sebebi, altın ve gümüşün refrakter özellikte olmasıdır.



Şekil 4. Direkt siyanür liçinin süreye göre % Au-Ag kazanım verimlerindeki değişim

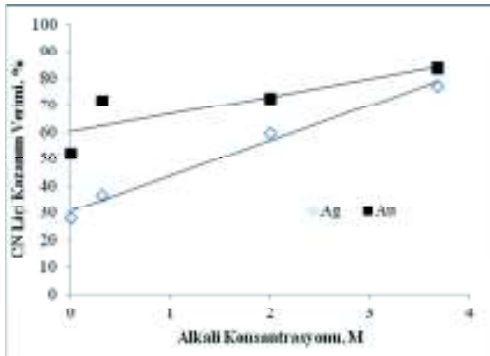
3.3 Alkali Ön İşlemin Siyanür Liçine Etkisi

Alkali ön işlemin siyanür liçine etkisinin araştırılması amacıyla farklı alkali konsantrasyonlarında (0,32, 2 ve 3,68 M) ön bozundurma deneyleri yapılmıştır. İşlem sonrasında uygulanan siyanür liçi deney sonuçlarına göre Ag (%80)-Au (%85) kazanma verimlerinde artışlar gözlenmiştir (Şekil 5).

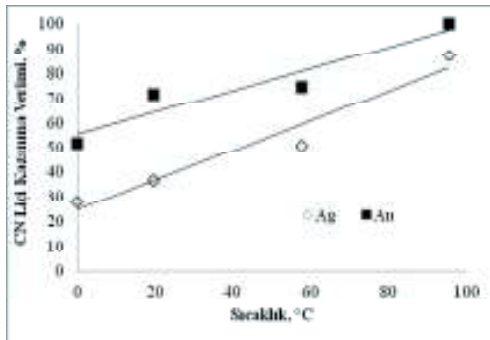
Direkt siyanür liçi deneyleri ile kıyaslandığında, alkali ön işlemin 0,32 M konsantrasyon oranında Ag'nin kazanım verimi % 37'ye yükselirken, 2 M ve 3,68 M uygulandığında verimlerinin lineer olarak arttığı görülmektedir. Altın kazanım verimlerinin de konsantrasyon oranları arttıkça nispeten arttığı tespit edilmiştir.

Alkali ön işleminde; sıcaklığın etkisi 19,66, 57,5, 95,34°C değerlerinde incelenmiştir.

Yaklaşık olarak % 90 Ag, % 99 Au kazanımı söz konusudur (Şekil 6). Sıcaklık artışının alkali ön işlem sonrası siyanür liçi deneylerinde Au-Ag kazanım verimleri üzerine lineer olarak etki etmektedir. Sıcaklık 19,66 °C iken Au'nun kazanım verimi %72 iken, Ag %37'dir. Sıcaklık 57,5 °C'ye yükseldiğinde Au kazanım veriminde pek değişiklik olmazken, Ag %49'a yükselmektedir. Sıcaklık 95,34 °C'ye ulaştığında verimlerde Au için %99 ve Ag % 90'a ulaşmaktadır.



Şekil 5 Alkali ön işleminde alkali konsantrasyon oranının CN liçindeki Au/Ag kazanım verimi üzerine etkisi (Alkali işlem: 19,66°C, 240 dk; Siyanür liçi: 1,5 g/L NaCN, pH: 11, 24 saat)



Şekil 6 Alkali ön işlem sıcaklığının CN liçinde Au ve Ag kazanım verimine etkisi (Alkali işlem: 0,32 M, 240 dk; Siyanür liçi: 1,5 g/L NaCN, pH: 11, 24 saat)

4 SONUÇLAR

Direkt siyanür liçi deneylerinde %52 Au ve %28 Ag kazanım verimlerinin elde edilmesi nedeniyle Niğde-Ulukışla cevheri için refrakter özelliğe sahip bir cevher olduğu söylenebilir. Bu refrakterliğin sebebi için; gümüşün jarositik yapılar halinde bulunması, altının ise manyetit-limonit-götit gibi demir içerikli minerallerin içinde kapanım halinde bulunmalarının olduğu düşünülmektedir.

Refrakter özelliğin giderilmesi amacıyla bu çalışma kapsamında yapılmış olan alkali ön işlem sonrasında uygulanan siyanür liçinde %99 Au ve %90 Ag verimlerine ulaşılabilmektedir. Bu durum alkali ön işlemin refrakter yapıların bozundurulması açısından başarılı olduğunu göstermektedir. Çalışmanın sonuçları incelendiğinde alkali ön işlem sonrasında uygulanan siyanür liçi deneylerinde altın ve gümüş kazanımlarının alkali konsantrasyonu ve ön işlem sıcaklığındaki artış ile doğru orantılı olarak arttığı belirlenmiştir. Bu durum yüksek alkali ve yüksek sıcaklık şartlarında refrakter yapıların daha verimli bozundurulduğunu göstermektedir.

Sonuç olarak Niğde-Ulukışla refrakter Au/Ag cevherinin siyanür liçi ile değerlendirilmesinde; alkali bozundurma ön işlem kademesi olarak uygulanabileceği söylenebilir.

5 ÖNERİLER

Altın ve gümüşün bulunmasına yönelik ve alkali bozundurma sonrası ürünlerin karakterizasyonuna yönelik çalışmaları daha detaylı olarak yapılabilir. Farklı alkalilerin siyanür liçi deneylerine etkileri çalışılabilir. Alkali işlem ile siyanür liçi deneylerinin eşzamanlı olarak gerçekleştirilmesi incelenebilir.

6 TEŞEKKÜR

Çalışmaya verdikleri desteklerinden dolayı Gümüştaş Madencilik ve Ticaret A.Ş.'ye ve mikroskobik incelemelerdeki yardımları için Yrd. Doç. Dr. Mithat VICİL'a teşekkürü bir borç biliriz.

KAYNAKLAR

- Acarcan, N., 1984. Bolkardağ madenine ait altın-gümüş-kurşun cevherlerinin değerlendirilme olanaklarının araştırılması, Doktora Tezi, İTÜ, 127 sayfa.
- Acarcan, N., Bulut, G., Gül, A., Kangal, O., Karakaş, F., Kökkılıç, O. ve Önal, G., 2011. The effect of collector's type on gold and silver flotation in a complex ore, *Separation Science and Technology*, 46, 283–289.
- Acarcan, N., Kangal, O., Bulut, G., Önal, G., 2009. The comparison of gravity separation and flotation of gold and silver bearing ore. Conference in Minerals Engineering, 3–4 February, Lulea, Sweden, 3–13.
- Adams, M.D., 2005. Advances in gold ore processing, *Developments in Mineral Processing* 15, Elsevier.
- Alp İ., Celep, O., Deveci, H., 2010. Alkaline sulfide pretreatment of an antimonial refractory Au-Ag ore for improved cyanidation, *JOM* 62 (10), 48–52.
- Celep, O., Alp İ., Deveci, H., 2011a. Improved gold and silver extraction from a refractory antimony ore by pre-treatment with alkaline sulphide leach, *Hydrometallurgy*, 105 (3-4), 234–239.
- Celep, O., Alp, İ., Paktunç, D. ve Thibault, Y., 2011b. Implementation of sodium hydroxide pretreatment for refractory antimonial gold and silver ores, *Hydrometallurgy*, 108, 109–114.
- Celep O., Alp İ., Serbest, V., Yoğurtcuoğlu, E., 2012. A Preliminary Research on Gold and Silver Recovery from Bolkardağ (Niğde-Turkey) Ore, *Proceedings of XIIIth International Mineral Processing Symposium, Türkiye*, 605–611.
- Costa, M.C., 1997. Hydrometallurgy of gold: New perspectives and treatment of refractory sulphide ores, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 63, 63–72.
- Cruells, M., Roca A., Patino F., Salinas E., Rivera, I., 2000. Cyanidation kinetics of argentine jarosite in alkaline media, *Hydrometallurgy*, 55, 153–163.
- Crundwell, F.K., 1995. The prediction of the bioleaching of refractory gold ores in a continuous plant from the batch data, In Holmes D.S., Smith R.W. (Eds.), *Mineral Bioprocessing*, 2, 17–39.
- Dunn, J.G. ve Chamberlain, A.C., 1997. The recovery of gold from refractory arsenopyrite concentrates by pyrolysis-oxidation, *Minerals Engineering*, 10(9), 919–928.
- Dutrizac, J.E. ve Jambor, J.L., 2000. Jarosites and their application in hydrometallurgy. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 40, 405–452.
- Gunyanga, F.P., Mahlangu, T., Roman, R.J., Mungoshi, J. ve Mbeve, K., 1999. An acidic pressure oxidation pre-treatment of refractory gold concentrates from the Kwekwe Roasting Plant-Zimbabwe, *Minerals Engineering*, 12(8), 863–875.
- Gupta, C.K. ve Mukherjee, T.K., 2000. *Hydrometallurgy in extraction processes*, Volume I, Boston.
- Kasaini, H., Kasongo, K., Naude, N. ve Katabua, J., 2008. Enhanced leachability of gold and silver in cyanide media: Effect of alkaline pre-treatment of jarosite minerals, *Minerals Eng.*, 21, 1075–1082.
- Iglesias, N. ve Carranza, F., 1994. Refractory gold-bearing ore: A review of treatment methods and recent advances in biotechnological techniques, *Hydrometallurgy*, (34), pp.383–395.
- La Brooy, S.R., Linge, H.G. ve Walker, G.S., 1994. Review of gold extraction from ores, *Minerals Eng.*, 7(10), 1213–1241.
- Mesta, B., Öztürk, A.O., Evin, G. ve Gümüş, N., 2009. Madenköy kompleks madeni (altın, gümüş, kurşun, çinko) proje tanım dosyası, SRK Danışmanlık, Ankara, 100 sayfa.
- Patino F., Cruells, M., Roca A., Salinas E. ve Perez, M., 1998. Alkaline decomposition–cyanidation kinetics of argentine natrojarosite, *Hydrometallurgy*, 49, 323–336.
- Patino F., Salinas E., Cruells, M., Roca A., 2003. Kinetics of alkaline decomposition and cyanidation of argentine ammonium jarosite in lime medium, *Hydrometallurgy*, 49, 153–161.
- Roca A., Patino F., Vinals, J. ve Nunez, C. 1993. Alkaline decomposition–cyanidation kinetics of argentine natrojarosite, *Hydrometallurgy*, 49, 323–336.
- Roca A., Vinals, J., Arranz, M. ve Calero, J., 1999. Characterization and alkaline decomposition/cyanidation of beudantite–jarosite materials from Rio Tinto gossan ores, *Canadian Metallurgical Quarterly*, 38 (2), 93–103.
- Roca A., Cruells, M., Patino F., Rivera, I. ve Plata, M., 2006. Kinetic model for the cyanidation of silver ammonium jarosite in NaOH medium, *Hydrometallurgy*, 81, 15–23.
- Roca A., Patino F., Cruells, M., Rivera, I., Fernandez, L., Perez, M., Salinas, E., Reyes, M., 2007. Decomposition and Cyanidation Kinetics of the Argentine Ammonium Jarosite in NaOH Media, *Journal of Mexico Chemical Soc.* 2007, 51(2), 47–54.
- Roshan, B.B., 1990. Hydrometallurgical processing of precious metal ores, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, (6), 67–80.
- Salinas, E., Roca, A., Cruells, M., Patino, F. ve Cordoba, D.A., 2001. Characterization and alkaline decomposition–cyanidation kinetics of industrial ammonium jarosite in NaOH media, *Hydrometallurgy*, 60, 237–246.
- Sinadinovic, D., Kamberovic, Z. ve Vakanjac, B., 1999. Refractory gold ores: Characteristics and Methods of Their Processing, VIII. Balkan Mineral Processing Conference, 411–418.

Sulu Çözeltilerden Bakır Ekstraksiyonunda Oleik Asidin Ekstraktant Olarak Kullanılabilirliğinin İncelenmesi

Investigation of the Usability of Oleic Acid as Extractant in Copper Extraction from Aqueous Solutions

M. K. Tanaydın

Tunceli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü, Tunceli-Türkiye.

N. Demirkıran, A. Ekmekyapar

İnönü Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü, Malatya-Türkiye.

ÖZET Hidrometalurjide solvent ekstraksiyonu liç çözeltilerinden metal kazanmak veya çözeltiyi saflaştırmak için uygulanır. Bu çalışmada, bakır iyonları içeren çözeltilerden bakırın solvent ekstraksiyonu ile kazanılmasında oleik asidin ekstraktant olarak kullanılabilirliği incelenmiştir. Çözücü türü, sıcaklık, organik faz/sulu faz oranı, karıştırma hızı ve başlangıç pH değerinin ekstraksiyon verimi üzerine olan etkileri araştırılmıştır. Çözücü kullanıldığı zaman bakır kazanma veriminin düşük olduğu sadece oleik asit kullanıldığında ise verimin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Karıştırma hızı ve başlangıç pH değerinin artmasıyla sulu fazdan uzaklaştırılan bakır miktarının arttığı gözlemlenmiştir.

ABSTRACT Solvent extraction is applied to gain the metal from the leach solution or refine the solution. In this work, the usability of oleic acid as extractant for the gain of copper by solvent extraction method from aqueous solutions was examined. The effects of the solvent type, temperature, organic phase/aqueous phase ratio, stirring speed, and initial pH value on the extraction efficiency were studied. It was determined that the recovery efficiency of copper is low in case of using a solvent, while it is higher in case of using only oleic acid. It was observed that the amount of copper removed aqueous phase increased with increasing the stirring speed and initial pH value.

1 GİRİŞ

Dünyada ve ülkemizde zengin cevher rezervlerinin azalmasıyla düşük tenörlü cevherlerin işlenmesine ilgi artmaktadır. Pirometalurjik işlem basamaklarının bu tür cevherlere uygulanmasının ekonomik olmaması nedeniyle hidrometalurjik yöntemler tercih edilmektedir. Liç çözeltilerindeki metal değerlerin seçimli olarak kazanılmasına imkân tanıyan solvent ekstraksiyonu metodu, hidrometalurjideki en önemli gelişmelerden birisi olmuştur. Özellikle düşük tenörlü oksitli-karbonatlı cevherler ile metal içeren bazı atıkların hidrometalurjik olarak değerlendirilmesinde,

gerek çözeltinin saflaştırılması gerekse metal kazanılmasında günümüzde çokça tercih edilen bir metot haline gelmiştir (Biswas and Davenport, 1994; Habashi, 1997). Solvent ekstraksiyonu için iyon değiştirici ligandlar, bitkisel yağlar ve yağ asitleri gibi organik maddeler ekstraktant olarak kullanılmaktadır (Flett et al., 1973; Fatibello-Filho et al., 1986; Sole and Hiskey, 1995; Navarro and Alguacil, 1999; Suhendra et al., 2005; Voropanova and Yakovleva, 2005; Haron et al., 2012). Çözücü olarak benzen, toluen, kerosen, ksilen gibi çok çeşitli kimyasal maddelerden yararlanılmaktadır (Marcus and Sen Gupta, 2001).

Oksitli bakır cevherlerinden bakır üretimi bazı avantajlarından dolayı hidrometalurjik yöntemler kullanılarak gerçekleştirilmektedir (Tanaydın,2010). Liç çözeltilerine alınan bakır nispeten basit bir yöntem olan sementasyon yöntemi kullanılarak oldukça yüksek bir verimle kazanılabilir (Demirkıran vd., 2007; Demirkıran ve Künkül, 2011; Ekmekyapar vd., 2012). Ancak içerdiği safsızlıklardan dolayı kazanılan bakırın ilave işlemlere tabi tutulması gerekir. Solvent ekstraksiyonu yönteminde ise bakıra seçici olan maddeler yardımıyla bakır iyonları hızlı ve etkili bir şekilde çözeltiden kazanılabilir ve sıyırma işleminden sonra oldukça saf bir çözelti elde edildiğinden doğrudan elektroliz yoluyla metalik bakır üretilebilir (Jergensen, 1999; Komulainen et al., 2006; Ekmekyapar vd., 2012).

Bu çalışmada, bir yağ asidi olan oleik asidin sulu çözeltilerden bakır iyonlarının solvent ekstraksiyonu ile kazanılmasında ekstraktant olarak kullanılabilirliği incelenmiştir.

2 DENEYSEL ÇALIŞMA

Deneysel çalışmada, bakır iyonları içeren sulu çözeltiler $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve saf su kullanılarak hazırlanmıştır. Ekstraktant olarak oleik asit, çözücü olarak ise toluen, benzen, ksilen, n-hekzan, kerosen kullanılmıştır. Deneyler 100 mL hacimli cam balonlarda sabit sıcaklıkta yapılmıştır. Çözeltilerin karıştırılmasında manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Ekstraksiyon deneyleri, başlangıç pH değeri ve derişimi bilinen Cu^{2+} içeren çözeltinin 20 mL'lik kısmının cam balona konulması, oleik asit/çözücü oranı bilinen organik fazın bu çözelti üzerine eklenmesi ve belirli sürelerde iki fazın yoğun bir şekilde karıştırılarak temas ettirilmesi şeklinde yapılmıştır. Her işlem sonunda balondaki karışım bir ayırma hunisine alınarak fazların ayrılması sağlanmıştır. Daha sonra sulu fazda kalan bakır iyonları miktarı kompleksometrik titrasyonla belirlenerek sulu fazdan organik faza geçen bakır miktarı hesaplanmıştır. Çözücü türü, sıcaklık, organik faz/sulu faz oranı, karıştırma hızı ve başlangıç pH değerinin bakır kazanılması üzerine olan etkileri incelenmiştir.

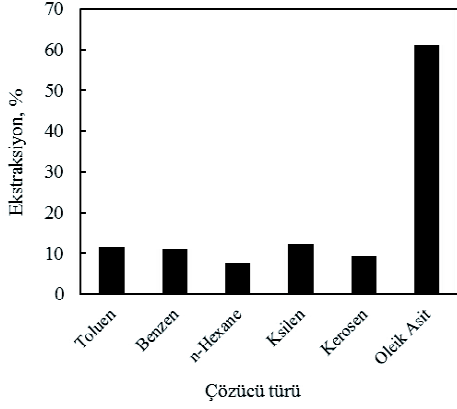
3 SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1 Çözücü Türünün Etkisi

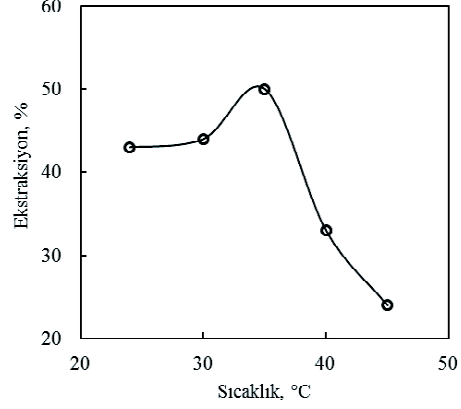
Solvent ekstraksiyonu sulu çözeltilerden metal iyonlarının kazanılmasında kullanılan ekstraktant maddeler genellikle organik çözücüler yardımıyla seyreltilirler. Bu çalışmada uygun çözücünün belirlenmesi için toluen, benzen, n-hekzan, ksilen ve kerosen gibi organik çözücüler kullanılarak bazı deneyler yapılmıştır. Bu deneylerde oleik asit/çözücü oranı 1/9 mL/mL, organik faz/sulu faz oranı 3/20 mL/mL, sıcaklık 35 °C, karıştırma hızı 1000 rpm, başlangıç pH'sı 5.2 ve temas süresi 2 saat değerlerinde sabit tutulmuştur. Bu deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 1'de gösterilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi, bir solvent kullanıldığı zaman bakır ekstraksiyon verimleri birbirine oldukça yakın çıkmıştır. Ayrıca bir solvent kullanıldığı zaman bakır ekstraksiyon veriminin yüksek olmadığı, sadece oleik asit kullanıldığı zaman ise daha yüksek bir ekstraksiyonu verimine ulaşıldığı Şekil 1'den anlaşılmaktadır. Solvent olarak ksilen kullanılan deneyde %12'lik bir ekstraksiyonu verimine ulaşılmışken, çözücü kullanılmadığı yani sadece oleik asidin kullanıldığı aynı deneysel şartlarda ise %61'lik bir ekstraksiyonu verimi elde edilmiştir. Herhangi bir çözücünün kullanılmadığı deneylerde daha yüksek ekstraksiyon verimlerine ulaşıldığından sonraki deneyler sadece oleik asit kullanılarak yapılmıştır.

3.2 Faz Oranının Etkisi

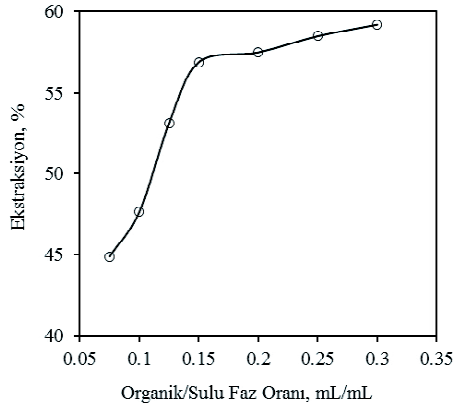
Organik faz/sulu faz (oleik asit/çözelti) oranının ekstraksiyon verimine etkisini incelemek için 1.5/20, 2.0/20, 2.5/20, 3.0/20, 4.0/20, 5.0/20, 6.0/20 mL/mL oranlarında deneyler yapılmıştır. Bu deneyler yapılırken sıcaklık 35 °C, başlangıç pH'sı 5.2, karıştırma hızı 1000 rpm ve temas süresi 2 saat değerlerinde sabit tutulmuştur. Organik faz/sulu faz oranının ekstraksiyon verimine etkisi Şekil 2'de gösterilmiştir. Bu şekilden görüleceği gibi sabit sulu faz oranında artan oleik asit miktarı ile ekstrakte edilen bakır miktarı artmaktadır. 3.0/20 mL/mL oleik asit/çözelti oranı sonraki çalışmalarda uygulanmıştır.



Şekil 1. Çözücü türünün bakır ekstraksiyonuna etkisi



Şekil 3. Sıcaklığın bakır ekstraksiyonuna etkisi



Şekil 2. Organik faz/sulu faz oranının bakır ekstraksiyonuna etkisi

3.3 Sıcaklığın Etkisi

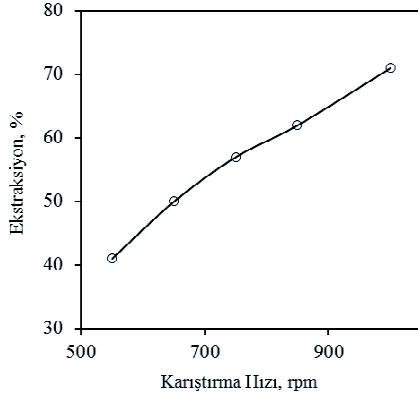
Sıcaklığın bakır ekstraksiyon verimi üzerine etkisi 24, 30, 35, 40 ve 45 °C değerlerinde incelenmiştir. Bu deneylerde organik faz/sulu faz oranı 3/20, başlangıç pH'sı 5.2, karıştırma hızı 1000 rpm ve temas süresi 2 saat değerlerinde sabit olarak alınmıştır. Elde edilen veriler Şekil 3'de gösterilmiştir. Bu şekilden görüldüğü gibi 35 °C'de maksimum ekstraksiyon verimine ulaşılmıştır.

3.4 Karıştırma Hızının Etkisi

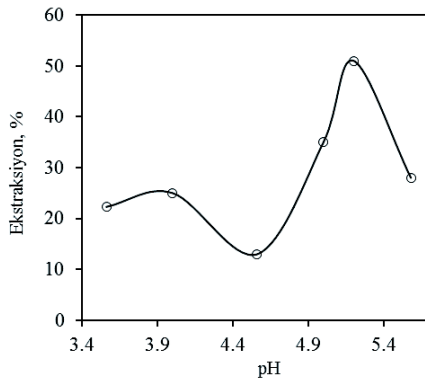
Solvent ekstraksiyonunda sulu ve organik fazın etkili bir şekilde karıştırılması, sulu fazdan organik faza kütle transferini kolaylaştırmak suretiyle, ekstrakte edilen iyon miktarının artmasını sağlayabilir. Bu sebepten yeterli bir karıştırma hızının sağlanması gerekir. Oleik asit kullanarak sulu fazdan bakır iyonlarının ekstraksiyon verimine karıştırma hızının etkisi 550, 650, 750, 850, 1000 rpm değerlerinde incelenmiştir. Bu deneylerde sıcaklık 35 °C, başlangıç pH'sı 5.2, organik faz/sulu faz oranı 3/20 ve temas süresi 2 saat değerlerinde sabit tutulmuştur. Karıştırma hızına ait deney sonuçları Şekil 4'de verilmiştir. Bu şekilden görüleceği gibi karışımın karıştırılma hızının artmasıyla sulu fazdan oleik asit fazına transfer edilen bakır iyonları miktarında artış olmaktadır.

3.5 Başlangıç pH Değerinin Etkisi

Bakır ekstraksiyonu üzerine sulu fazın başlangıç pH değerinin etkisi 3.6, 4, 4.56, 5, 5.2 ve 5.58 değerlerinde incelenmiştir. Bu grup deneylerde organik faz/sulu faz oranı 3/20, sıcaklık 35°C, karıştırma hızı 1000 rpm ve temas süresi 2 saat değerlerinde sabit tutulmuştur. Yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 5'te gösterilmiştir. Bu şekilden pH 5.2 değerinde yapılan deneyden elde edilen ekstraksiyon veriminin maksimum olduğu görülmektedir.



Şekil 4 Karıştırma hızının bakır ekstraksiyonuna etkisi



Şekil 5. Başlangıç pH değerinin bakır ekstraksiyonuna etkisi

Deneyler sonunda çözücü kullanıldığı durumda bakır kazanma veriminin düşük olduğu buna karşın sadece oleik asit kullanıldığında ise sulu fazdan ekstrakte edilen bakır miktarının daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Oleik asit miktarı ve karıştırma hızının artması ile bakır kazanma veriminin arttığı gözlenmiştir. Sıcaklığın 35 °C'ye kadar artmasıyla ekstraksiyon veriminin maksimuma ulaştığı bu sıcaklıktan daha yüksek sıcaklık değerlerinde ise verimin azaldığı belirlenmiştir. Optimum başlangıç pH değerinin ise sulu çözeltinin orijinal pH değerinin olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen bulgulara göre oleik asidin sulu çözeltilerden bakır iyonlarının kazanılmasında ekstraktant olarak kullanılabilceği ifade edilebilir.

Çalışmalarımızın devamında farklı kaynaklardan temin edilen oksitli bakır

cevherinin liç edilmesiyle elde edilecek olan gerçek liç çözeltilerinden oleik asit, diğer yağ asitleri ve endüstriyel olarak uygulanmakta olan ekstraktantlar kullanılarak bakır kazanılmasına yönelik çalışmalar gerçekleştirilecektir.

KAYNAKLAR

- Biswas, A.K., Davenport, W.G., (1994). *Extractive Metallurgy of Copper*, Pergamon Press, Oxford, England.
- Demirkıran, N., Ekmekyapar, A., Künkül, A., Baysar, A., (2007). A kinetic study of copper cementation with zinc in aqueous solutions, *International Journal of Mineral Processing*, 82, p.80-85.
- Demirkıran, N., Künkül, A., (2011). Recovering of copper with metallic aluminum, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 21, p.2778-2782.
- Ekmekyapar, A., Tanaydın, M., Demirkıran, N., (2012). Investigation of copper cementation kinetics by rotating aluminum disc from the leach solution containing copper ions, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 48, p.355-367.
- Fatibello-Filho, O., Trofino, J.C., Neves, E.F.A., (1986). Effect of temperature on the extraction of Cu(II) by oleic acid, *Analytical Letters*, 19, p.1705-1712.
- Flett, D.S., Okuhara, D.N., Spink, D.R., (1973). Solvent extraction of copper by hydroxy oximes. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 35, p.2471-2487.
- Habashi, F., (1997). *Handbook of Extractive Metallurgy*, Wiley-VCH, Weinheim.
- Haron, M.J., Jahangirian, H., Silong, S., Yusof, N.A., Kassim, A., Moghaddam, R.R., Peyda, M., Abdollahi, Y., Amin, J., Gharayebi, Y., (2012). Copper extraction by fatty hydroxamic acids derivatives synthesized based on palm kernel oil, *Journal of Oleo Science*, 61, p.189-195.
- Jergensen, G.V., (1999). *Copper Leaching, Solvent Extraction, and Electrowinning Technology*, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Littleto, USA.
- Komulainen, T., Pekkala, P., Rantala, A., Jämsä-Jounela, S.-L., (2006). Dynamic modelling of an industrial copper solvent extraction process, *Hydrometallurgy*, 81, p.52-61.
- Marcus, Y., Sen Gupta, A.K., (2001). *Ion Exchange and Solvent Extraction: A Series of Advances*, Marcel Dekker.

- Navarro, P., Alguacil, F.J., (1999). Extraction of copper from sulphate solutions by LIX 864 in Escald 100, *Minerals Engineering* 12, p.323-327.
- Sole, K.C., Hiskey, J.B., (1995). Solvent extraction of copper by Cyanex 272, Cyanex 302 and Cyanex 301, *Hydrometallurgy* 37, p.129-147.
- Suhendra, D., Pei Yeen, K., Jelas Haron, M., Silong, S., Basri, M., Wan Yunus, W.M.Z., (2005). Copper ion extraction by a mixture of fatty hydroxamic acids synthesized from commercial palm olein, *Solvent Extraction and Ion Exchange* 23, p.713-723.
- Tanaydn, M., (2010). *Oksitli Bakır Cevherlerinden Bakır Üretimi*, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya.
- Voropanova, L.A., Yakovleva, V.N., (2005). Extraction kinetics of copper ions from aqueous solutions with a mixture of oleic acid and triethanolamine, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 78, p.1775-1778.

Refrakter Bir Altın Cevherinden Altının Özütlenmesinde Siyanürleme ve Tiyüöre Yöntemlerinin Karşılaştırılması *The Comparison of Cyanidation and Thiourea Methods for Gold Leaching from a Refractory Gold Ore*

N.Gönen T.Ölçer

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Eskişehir

U.Selengil, O.S.Kabasakal

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Eskişehir

ÖZET: Bu çalışmada, düşük tenörlü cevherlerinden altın üretimi için siyanürleme ve tiyüöre yöntemlerinin karşılaştırılması amaçlanmıştır.

Deneysel çalışmalar, Türkiye'nin Doğu Karadeniz Bölgesinde bulunan Gümüşhane-Kaletaş altın cevheri örnekleri kullanılarak yapılmıştır. Bu cevherin yapısal özelliklerinin doğrudan siyanürlemeye uygun olmadığı ve en iyi sonuçların elde edildiği en uygun koşullarda bile yüksek siyanür tüketim değerlerine rağmen özütleme veriminin (%66,7) düşük olduğu görülmüştür.

Doğrudan özütleme ve CIL (Özütlemeye Karbon) süreçleri kullanılarak tiyüöre çözeltisi ile altın özütlenmesi üzerine kavurmanın etkisi araştırılmıştır. CIL süreci uygulandığında en uygun özütleme koşullarında altın özütleme verimi (%90,75) en yüksek değere ulaşmıştır.

ABSTRACT: In this study, the aim was to compare the cyanidation and thiourea methods for the gold production from the low-grade gold ores.

The experiments were conducted using the gold ore samples taken from the Gümüşhane-Kaletaş gold deposit situated in the East Blacksea Region of Turkey. It was seen that the structural properties of this ore were not suitable for direct cyanidation and even at the optimum conditions, at which the best results were obtained, the leaching efficiency (66,7%) was low in spite of high cyanide consumption values.

The effect of oxidative roasting on the gold leaching by thiourea solution were investigated using the direct leaching and CIL (Carbon In Leach) processes. The gold leaching efficiency increased to its maximum value of 90,75% when the optimum leaching conditions were applied to the CIL processes.

1 GİRİŞ

Altın özütleme veriminin yüksek olması, aktif karbon üzerine etkili soğurulması, özütleme kimyası ve mekanizmasının çok iyi biliniyor olması gibi nedenlerle günümüzde özellikle düşük tenörlü ve küçük tane boyutlu altın içeren epitermal cevherlerden altın ve gümüş eldesinde yaygın olarak siyanür kullanılmaktadır (Örgül et al., 2002).

Siyanürle özütleme yönteminin tüm üstünlükleri yanında, zararlı çevresel etkileri, yüksek pH değerinde çalışma gereği, yavaş özütleme kinetiği ve refrakter altın cevherlerinde özütleme veriminin düşük olması gibi nedenlerle siyanüre alternatif çözücüler üzerinde araştırmalar yapılmaktadır.

Son yıllarda tüm Dünya’da artan çevre duyarlılığı da dikkate alınarak siyanürlemeye alternatif olarak; tıyoüre, tıyosülfat, tıyosiyanat, organik nitriller, asit ve halojenlerle (klor, brom ve iyot) özütleme, bakteriyel özütleme gibi yeni yöntem ve süreçlerin geliştirilmesi konusunda yoğun araştırmalar yapılmaktadır (Smith et al., 1991; Tükel et al., 1996; Gönen et al., 2004; Tanrıverdi et al., 2005; Kuzugüdenli vd., 1999). Altın çözündürme sistemleri ile ilgili bazı bilgiler Çizelge 1’de verilmiştir (Woodcock, 1988).

Siyanüre alternatif olarak araştırılan kimyasal maddeler arasında tıyoüre (NH₂-CS-NH₂) çözeltiye alma kinetiğinin çok daha hızlı olması, daha az zehirli olması ve ortamdaki diğer iyonlardan daha az etkilenmesi gibi nedenlerden dolayı öne çıkmaktadır. Özellikle altın ve gümüş içeren, refrakter ve kükürtlü cevherlerden kıymetli metallerin kazanımında, siyanüre alternatif olarak tıyoürenin kullanılabilirliği araştırmalarında umut verici sonuçlar alınmaktadır (Gönen et al., 2007).

Cevherlerden tıyoüre (TU) ile altın kazanımı; kırma, öğütme, katıdan özütleme, aktif karbona yüzey soğurma, geri sıyırma, çinko ile çöktürme ve elektroliz gibi siyanürleme yönteminde de kullanılan benzer süreçleri kapsamaktadır.

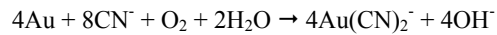
Çizelge 1. Altın çözündürme sistemleri

| Özütleme Reaktif | Kullanılan Yükseltgen | Çözüldüğü Altın Kompleksi | En Uygun pH |
|-------------------------|--|--|-------------|
| Bazik Sistemler | | | |
| Siyanür | O ₂ | Au(CN) ₂ ⁻ | pH>10 |
| Amonyak-Siyanür | O ₂ | Au(CN) ₂ ⁻ | pH>10 |
| Organik nitriller | O ₂ | Au[CH(CN) ₂] ₂ ⁻ | pH>7 |
| Bazik siyanofom | O ₂ | Au[C(CN) ₃] ₂ ³⁻ | pH>10 |
| Kalsiyum siyanamid | O ₂ | Au(NCN) ₂ ³⁻ | pH>10 |
| Nötral Sistemler | | | |
| Tıyosülfat | O ₂ | Au(S ₂ O ₃) ₂ ³⁻ | pH>7 |
| Bromosiyanat | Br, CN | Au(CN) ₂ ⁻ | pH=7 |
| Brom | Br ₂ | AuBr ₄ ⁻ | pH=7 |
| Asidik Sistemler | | | |
| Klor | Cl ₂ | AuCl ₄ ⁻ | pH<2 |
| Demir klorür | Fe ³⁺ | AuCl ₄ ⁻ | pH<2 |
| Kral suyu | HNO ₃ | AuCl ₄ ⁻ | pH<2 |
| Tıyosiyanat | Fe ³⁺ , H ₂ O ₂ | Au(SCN) ₄ ⁻ | pH<3 |
| Tıyoüre | Fe ³⁺ , H ₂ O ₂ | Au[CS(NH ₂) ₂] ₂ ⁺ | pH=1-2 |

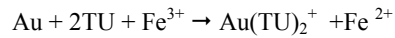
Her iki yöntem arasındaki temel farklılık; katıdan özütleme aşamasında özütleyici olarak siyanür ya da tıyoüre çözeltisi kullanılmasıdır.

Siyanürlemede; bazik ortamda anyonik kompleks oluşurken tıyoüre ile özütlemeye asidik ortamda katyonik kompleks oluşur.

Siyanürleme:



Tıyoüre ile özütleme:



Siyanürlemede; yükseltgeyici olarak hava oksijeni bile yeterli olurken, tıyoüre ile özütlemeye ise sistem içinde doğal olarak bulunacak formamidin disülfür yanında, demir (III) sülfat, H₂O₂, ozon, gibi daha güçlü yükseltgen maddelerin kullanılması gerekmektedir. Organik bir bileşik olan tıyoüre suda kolay çözünür ve kararlı formunu yükseltgen olmayan asidik ortamlarda koruyabilir (Gönen et al., 2007; Li et al., 2002).

Katı-sıvı özütleme yöntemine dayanan ve üç farklı şekilde geliştirilen süreçlerden CIP (Carbon In Pulp)'da özütleme işleminin tamamlanmasından sonra bulamaç (pulp) içine yaklaşık 1-3 mm boyutlu aktif karbon ilave edilerek sıvı fazdaki altın aktif karbonun gözenekli yüzeyinde soğurulmaktadır. CIL (Carbon In Leach) süreci cevherlerde bulunabilecek humuslu organik maddeler ile kil minerallerinin etkisiyle sıvı fazdaki altının zamanla artık katı faz yüzeyine geri soğurulması durumlarında uygulanmaktadır. Bu süreçte, aktif karbon özütleme sırasında sisteme verilerek çözünme ve yüzey soğurma eş zamanlı olarak aynı karıştırma tankında gerçekleştirildiğinden ekonomik açıdan tasarruf da sağlanmaktadır. CIC (Carbon In Column or Carbon In Clear Solution) süreci ise yığın özütlemeye olduğu gibi, katı artık ve özütleme çözeltilisinin ayrı ayrı elde edilebildiği durumda kullanılmakta, özütleme çözeltisi, içinde aktif karbon bulunan yüzey soğurma kolonlarından geçirilerek içerdiği altın aktif karbon tarafından tutulmaktadır.

Bu süreçlerin son aşamasını, altın yüklü aktif karbonların uygun bir sulu çözelti ile geri soğurulması (desorption) oluşturmakta ve geri soğurma sonucunda başlangıçtaki özütleme çözeltilisinin altın derişiminin yaklaşık 1000 kat zenginleşmesi sağlanabilmektedir (Bayraktar, 1995; Tümer, 1993).

Altının analizi, altının ilk bulunduğu duruma bağlı olarak üç şekilde yapılır. Filiz ve cevherlerde "ateş analizi"; metalürjik alaşımlarda "kupelasyon" yöntemleri kullanılır. Çözeltilerde ise organik çözücülerle özütleme yöntemleri kullanılarak ICP (İndüktif Eşleşmiş Plazma) ya da AAS (Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi) 'de altın analizi yapılmaktadır (Gönen et al., 2007).

2 DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Ülkemizde Gümüşhane - Kaletaş cevheri ile yapılan ilk çalışmalar MTA tarafından 1999 yılında gerçekleştirilmiştir. Yapılan bu çalışmada cevhere doğrudan siyanürleme yöntemi uygulanarak 48 saat özütleme süresi sonunda ancak % 66,76'lık altın özütleme verimi elde edilmiştir. Teknolojik açıdan bu verimin yeterli olmadığı görülmüştür. Verimin düşük çıkmasının nedeni; cevherdeki altının bir kısmının arsenik, kükürt ve demir gibi siyanürlemede sorun yaratan elementlerle kenetlenmiş bir yapıda olması ile açıklanmıştır (Gönen vd., 1999).

MTA tarafından daha sonra yapılan deneysel çalışmada ise aynı cevher üzerinde kavurmanın etkisi araştırılmıştır. Cevhere 550°C'da kavurma ön işlemi uygulanmış sonrasında siyanürleme yöntemi ile %79,70'lik altın özütleme verimi elde edilmiştir. Aynı zamanda kavurma işlemi ile doğrudan siyanürlemede kullanılan NaCN ve Ca(OH)₂ miktarlarında da azalma sağlanmıştır (Oktay vd., 2001).

Bu çalışmalara ait deney koşulları ve elde edilen sonuçlar Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 2. Siyanürleme deneylerinin sonuçları

| | Siyanürleme | Kavurma + Siyanürleme |
|--|-------------|--------------------------|
| Kavurma sıcaklığı (°C) | - | 550 |
| Katı/Sıvı oranı (g/ml) | 1/1,5 | 1/1,5 |
| NaCN tüketimi (kg/ton cevher) | 6,20 | 4,63 |
| Ca(OH) ₂ tüketimi (kg/ton cevher) | 8,23 | 2,85 |
| pH | ≥ 10,5 | ≥ 10,5 |
| Özütleme süresi (saat) | 48 | 48 |
| Altın özütleme verimi (%) | 66,76 | 79,70 |

Gümüşhane - Kaletaş cevherinden altın özütlenmesinde siyanürlemeye alternatif olarak tiyoüre çözeltisi kullanarak yapmış olduğumuz deneysel çalışmalarda önce cevhere doğrudan tiyoüre ile özütleme uygulanarak %66,73'lik bir altın özütleme verimi elde edilmiştir. Bu durumda bulunan en uygun koşullar temel alınarak ortama aktif karbon ilave edilerek yapılan CIL (Carbon in Leach) süreci deneyleri sonucunda altın özütleme verimi %74,94'e yükselmiştir. Bu çalışmalara ait deney koşulları ve elde edilen sonuçlar Çizelge 3'de verilmiştir.

Çizelge 3. Tiyoüre ile özütleme deneyi sonuçları

| | Tiyoüre ile özütleme | Tiyoüre + CIL |
|--|-------------------------|---------------------|
| Aktif Karbon miktarı (kg/ton cevher) | - | 50 |
| Katı/Sıvı oranı (g/ml) | 1/2 | 1/2 |
| Tiyoüre tüketimi (kg/ton cevher) | 15,2 | 15,2 |
| Fe ₂ (SO ₄) ₃ .x H ₂ O tüketimi (kg/ton cevher) | 140,9 | 140,9 |
| H ₂ SO ₄ tüketimi (kg/ton cevher) | 46,2 | 46,2 |
| pH | 1,5 | 1,5 |
| Özütleme süresi (saat) | 5 | 5 |
| Altın özütleme verimi (%) | 66,73 | 74,94 |

MTA'da yapılan siyanürleme deneyi sonuçları (Çiz. 2) ile karşılaştırdığımızda, tiyoüre kullanılarak siyanürle elde edilen altın özütleme verimlerine yakın değerler elde edildiği görülmüştür. Ayrıca siyanürle özütleme işleminin 48 saat sürdüğü düşünüldüğünde bu verime 5 saat özütleme işlemi sonunda ulaşılmıştır. Ancak altın özütleme veriminin %75 dolayında kalması ve özellikle tiyoüre, Fe₂(SO₄)₃.xH₂O ve H₂SO₄ tüketimlerinin yüksek olması ekonomik açıdan olumsuzluk yaratacağından, bu tür refrakter özellik gösteren cevherlerden tiyoüre yöntemi ile altın kazanımında CIL sürecinin doğrudan uygulanmasının yeterli olmayacağı görülmüştür (Gönen et al., 2007).

Bu nedenle yapılan çalışmanın devamında cevhere 550°C'da kavurma ön işlemi uygulandıktan sonra tiyoüre ile özütleme işlemini gerçekleştirilmiştir. Bu durumda en uygun koşullarda %82,36'lık bir özütleme verimine ulaşmışlardır. Bu durumda bulunan en uygun koşullar temel alınarak aynı kavrulmuş cevhere ortama aktif karbon ilave edilerek CIL süreci uygulandığında ise verim %90,75'e yükselmiştir. Bu çalışmalara ait deney koşulları ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4'de verilmiştir.

Çizelge 4. Kavrulmuş cevhere uygulanan tiyoüre ile özütleme deneyi sonuçları

| | Tiyoüre ile özütleme | Tiyoüre + CIL |
|--|----------------------------|---------------------|
| Kavurma sıcaklığı (°C) | 550 | 550 |
| Aktif Karbon miktarı (kg/ton cevher) | - | 50 |
| Katı/Sıvı oranı (g/ml) | 1/2 | 1/2 |
| Tiyoüre tüketimi (kg/ton cevher) | 18,67 | 18,67 |
| Fe ₂ (SO ₄) ₃ .x H ₂ O tüketimi (kg/ton cevher) | 51,41 | 51,41 |
| H ₂ SO ₄ tüketimi (kg/ton cevher) | 77,96 | 77,96 |
| pH | 1,5 | 1,5 |
| Özütleme süresi (saat) | 2,5 | 9 |
| Altın özütleme verimi (%) | 82,36 | 90,75 |

Bu çalışma sonuçları kavrulmamış cevherin tiyoüre ile özütlediği deney sonuçları (Çiz. 3) ile karşılaştırıldığında, altın özütleme verimi belirgin şekilde artmış ve Fe₂(SO₄)₃.x H₂O tüketiminin azalmıştır. Ancak hala reaktif tüketimlerinin yüksek olduğunu görülmüştür (Gönen vd., 2011).

3 SONUÇLAR

Elde edilen sonuçlar ekonomik açıdan değerlendirildiğinde, refrakter özellik gösteren bu tür cevherlerden tiyoüre yöntemi ile altın üretiminin ekonomik koşullarda gerçekleştirilebilmesi için reaktif tüketimlerinin azaltılması ve altın özütleme veriminin yükseltilmesi gerekmektedir.

Son yıllarda üzerinde çalışılan özütlemeye karbon (CIL) süreci ve özütleme işlemi

öncesi cevhere uygulanacak kavurma gibi bir takım ön işlemlerle bu olumsuzlukların azaltılmasına yönelik çalışmalar yapılmaktadır.

Çevre, bizim ve gelecek nesillerimizin üzerinde yaşayacakları alanlardır. Tıpkı yerüstü kaynakları gibi, yeraltı kaynakları da birer doğal kaynaktır ve ülkemizin doğal zenginlikleridir. Madencilik ve sanayi süreçlerinde, olumsuz etkiler en aza indirilerek ve alternatif süreçler araştırılarak yeraltı servetlerimizin dengeli bir şekilde toplumun hizmetine sunulması ve ekonomiye kazandırılması sağlanmalıdır.

KAYNAKLAR

- Bayraktar, İ., 1995. Cevherlerden altın üretimi ve Türkiye’de altın madenciliği-Potansiyel-Ekonomi-Yapısal boyut, YMGV yayınları, 59-74.
- Gönen, N., Ağırşöl, A., Kılıç, S., Kızılkaya, B., Oktay, C., Özşuca, D., Üçgül, E., 1999. Gümüşhane-Kaletaş cevherinden siyanürleme yöntemiyle altın kazanımı, MTA Genel Müdürlüğü, Rap. No. 1324.
- Gönen, N., Kabasakal, S., Özdil, G., 2004. Recovery of cyanide in gold leach waste solution by volatilization and absorption, Journal of Hazardous Materials, B113, 231-236.
- Gönen, N., Körpe, E., Yıldırım, M. E., Selengil, U., 2007. Leaching and CIL processes in gold recovery from refractory ore with thiourea solutions, Minerals Engineering, 20, 6, 559-565.
- Gönen, N., Ölçer, T., Selengil, U., Kabasakal, O.S., Komaç, O.Ş., 2011. Gümüşhane - Kaletaş cevherinden tiyoüre yöntemi ile altın kazanımında kavurmanın liç ve CIL (Carbon in Leach) süreçlerine etkisinin incelenmesi, ESOĞÜ Bilimsel Araştırma Projesi, Proje no: 200915004.
- Kuzugüdenli, Ö.E., Kantar, Ç., 1999. Alternates to gold recovery by cyanide leaching, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, Cilt 15, No 1-2, 119-127.
- Li, J., Miller, J. D., 2002. Reaction kinetics for gold dissolution in acid solution using formamidine disulfide as oxidant, Hydrometallurgy, 63, 3, 215-223.
- Oktay, C., Özşuca, D., Saklar, S., 2001. Gümüşhane-Kaletaş cevherinden kavurma ve siyanürleme yöntemi ile altın kazanımı, MTA Genel Müdürlüğü, Ankara.
- Örgül, S., Atalay, U., 2002. Reaction chemistry of gold leaching in thiourea solution for Turkish gold ore, Hydrometallurgy, 67, 71-77.
- Smith, A., Mudder, T., 1991. The Chemistry and treatment of cyanidation wastes, Mining Journal Books Limited, London., 345 p.
- Tanrıverdi, M., Mordoğan, H., İpekoğlu, Ü., 2005. Leaching of Ovacık gold ore with cyanide, thiourea and thiosulphate, Minerals Engineering, 18, 363-365.
- Tükel, C., Celik, H., İpekoğlu, Ü., Tanrıverdi, M., 1996. Leaching of Ovacık gold ore with cyanide and thiourea, changing scopes in mineral processing, Proceedings of the 6th International Symposium, Kuşadası, TURKEY, 567-572.
- Tümer, L., 1993. Türkiye altın ve gümüş envanteri, MTA, Rap.No: 198.
- Woodcock, J.T., 1988. Innovations and options in gold Metallurgy, Proceeding of the XVI. Int. Min.Proc.Cong., Elsevier, 115-131.

Mineral Tane Boyutunun Su ile Taşınma ve Kolon Flotasyonu Performansına Etkisi

Effect of Mineral Particle Size on the Entrainment and Column Flotation Performance

H. Kurşun, Z. Duran, E. Satıcı, N. Akçiçek, M. Çifçi, T. Kılınc
Cumhuriyet Üniversitesi Sivas Meslek Yüksekokulu, Sivas

ÖZET Flotasyonda taneler zenginleştirilirken istenmeyen bazı olaylar gerçekleşir. Bu olaylardan birisi de ince gang minerallerinin su ile taşınmasıdır. Su ile taşınım (entrainment) konsantre tenörünün azalmasına neden olur. Köpük flotasyonunda temel amaç, minimum gang kirlenmesi ile maksimum verim elde etmektir.

Bu çalışmada, sadece saf hidrofilik (kalsit) ve hidrofobik (talk)-hidrofilik (kalsit) minerallerinin karışımı (3:1 oranında) ile bir grup deneyler yapılmıştır. 5cm çapında 75 cm yükseklikte olan kolon hücresinde su ve katı verimleri hesaplanmış, tane boyutunun performansa etkisi incelenmiştir. İri taneler hızlı bir şekilde köpük fazından ayrıldığından az miktarda su ile kazanılmakta ince taneler ise su ile sürüklenmektedirler. Tane boyutu arttıkça katı verimi azalmakta su verimi artmaktadır.

Kirjevainen Modeli (1989) yardımıyla, su ile sürüklenme faktörü (P_i) hidrofilik taneler için hesaplanmış, kolon flotasyon hücrelerinde tane boyutuna bağlı olarak sürüklenme faktörleri belirlenmiştir. İnce boyutlarda gangin sürüklenme oranının fazla olması yüzen ürünün tenörünü de olumsuz şekilde etkilemiştir.

ABSTRACT When particles are concentrated by column flotation, some undesired events occur. One of these events is the entrainment of fine gangue minerals. Entrainment causes a decrease in the grade of the concentrate. The main aim in froth flotation is to obtain maximum recovery with the minimum gangue contamination.

In this study, a group of experiments were carried out using single hydrophilic (calcite) and a mixture of pure hydrophobic (talk) and hydrophilic (calcite) minerals (3:1 ratio). Water and particle (talk and calcite) recoveries were calculated in column flotation cell which had a height of 75 cm and diameter of 5 cm. Coarse particles are recovered with a very little water since they are quickly removed from the froth phase while fine particles are entrained. As the particle size increased, particle recovery decreased and water recovery increased.

Entrainment factor (P_i) was calculated by using the Kirjevainen Model (1989) and the entrainment factors are determined depending on the particle size in the column flotation cells. The high entrainment rate of gang for fine particles affects the grade of the floating products negatively, too.

1 GİRİŞ

Tanelerin konsantreye taşınması, temel olarak hava kabarcığına bağlanma ve konsantreye taşınan su içinde sistemdeki akış hareketlerinden kaynaklanan taşınma (entrainment) olmak üzere iki önemli mekanizma da gerçekleşir. Hidrofobik ve hidrofilik taneler arasındaki ıslanabilirlik farkından faydalanılarak ayırım yapılmaktadır. Hidrofobik taneler için bu iki mekanizma birlikte gerçekleşirken, hidrofilik taneler için sadece su ile taşınım gerçekleşmektedir. Ancak hidrofilik tanelerin ne kadarının hava kabarcıkları ile taşındığı tespit edilmesine rağmen hidrofobik tanelerin su ile sürüklenen miktarı kesin olarak tespit edilememektedir. Hidrofobik tanelerin su ile taşınımının belirlenmesi için farklı yaklaşımlar kullanılarak çeşitli modeller geliştirilmiştir (Warren 1985, Ross 1990).

Gülsoy ve diğ., (1995), su ve hidrofobik katı kazanımı arasında bir ilişkinin olduğunu belirleyerek, mekanistik bir modelin temelini oluşturmuşlardır. Gerçek flotasyonda boyut küçüldükçe su ile taşınan malzeme miktarı artar. İdeal flotasyon ortamında serbest haldeki hidrofilik tanelerin hava kabarcığına tutunarak konsantreye taşınmaları mümkün olmamaktadır. Fakat uygulamada tane boyu küçüldükçe hidrofilik tanelerinde konsantreye su ile taşındığı yapılan çalışmalar sonucunda görülmüştür (Fuerstenau ve Yamada, 1962; Jameson ve diğ., 1977; Trahar, 1981; Subrahmanyam ve Forsberg, 1988; Smith ve Warren, 1989; Johansson ve Pugh, 1992).

İnce tanelerin konsantreye taşınmasında çok önemli etkisi olan su ile taşınım ilk olarak Jowett (1966) tarafından incelenmiş, konsantredeki serbest gang derişimi ile pülp içerisinde ki serbest gang derişimi arasında bir ilişki olduğunu belirtilmiştir. Johnson ve diğ., (1974) bir pilot tesiste su ile kazanımın deneysel çalışmalara bağlı olarak su kazanım

hızı ve sınıflanma fonksiyonunu kullanarak bir model önermişler, su ve katı verimleri arasında parabolik bir ilişki olduğunu belirtmişler, sınıflandırma fonksiyonunu (C_F) Eşitlik 1'de belirtildiği gibi tanımlamışlardır.

$$(C_F) = \frac{\text{Konsantrede Serbest Gang Derişimi}}{\text{Pülpdeki Serbest Gang Derişimi}} \quad (1)$$

Bisshop ve White (1976), tanelerin kalma zamanına bağlı olarak sınıflanma fonksiyonunu bir modele bağlamışlardır. Engelbret ve Woodburn (1975) pirit flotasyonunda silikat minerallerinin hava hızı ve köpük yüksekliğinin su ile taşınım üzerine etkisini incelemişler, su ve gang verimi arasında parabolik bir ilişkinin olduğunu belirtmişlerdir.

Flotasyonda hidrofobik ve hidrofilik tanelerin taşınımı verim ve seçicilik açısından oldukça önemlidir. Verim, yüzmesini istediğimiz tanelerin fiziksel olarak kabarcık yüzeyine bağlanarak taşınmaları ile doğru orantılıdır. Seçicilik, su ile kabarcıklar arasında taşınması istenmeyen minerallerin ya da gang minerallerinin köpükten alınması ile doğrudan ilişkilidir. Verim ve seçicilik sistem içerisinde ki mineral özelliklerine, reaktif türlerine, hava hızına, kabarcık boyutuna, köpük derinliğine ve flotasyon kinetiği gibi birçok parametreye bağlıdır. Tanelerin su ile taşınımını ve köpükten geri süzülmesini verim ve tenör açısından değerlendirilmesi gerekir.

Hidrofilik tanelerin konsantreye taşınması, köpürtücü türü ve miktarı, reaktif türü ve miktarı, karıştırma hızı, hava hızı, pülp katı oranı, tane boyutu, tanelerin özgül ağırlığı, köpük derinliği, köpük sıyırma derinliği, köpük sıyırma hızı ve ayrıca flotasyon kolonlarında seçici bir etkisi olan yıkama suyu hızına bağlı olmaktadır (Maachar ve Dobby (1992), Tuteja ve diğ., (1995), Tao ve diğ., (2000a, 2000b), Rahal ve diğ., (2001), Ata ve diğ., (2002), Martinez-Carrillo ve Uribe-Salas, (2008)).

Smith ve Warren (1989) tanelerin su ile sürüklenmesinin flotasyona etkisini açıklamışlar ve elde edilebilecek tenör yükselme oranının, maksimum tenör seviyesine hiçbir zaman ulaşmadığını bunun nedeni olarak da, su ile sürüklenen ince boyuttaki tanelerden kaynaklandığını vurgulamışlardır.

Flotasyonda kazanım sadece tanelerin hidrofobik özelliklerinden dolayı değil su ile taşınım (entrainment), tuzaklanma (entrapment) ince boyuttaki gang minerallerinin iri boyuttaki hidrofob minerali kaplaması (slime-coating) şeklinde sağlanmaktadır. Suyun hidrofobik mineral kazanımı yavaş ve hızlı yüzen malzemelerin kinetik parametrelerinin etkisi ile gerçekleşmektedir. Su ile taşınan malzeme miktarının belirlenmesinde farklı yöntemler geliştirilmiş, birçok araştırmacı flotasyonda konsantreye su ile taşınan minerallerin davranışını ve bu davranış üzerinde çeşitli işlem parametrelerinin etkisini tanımlamak amacıyla modelleme çalışmaları yapmışlardır (Engelbrecht ve Woodburn (1975), Bisshop ve White (1976), Lynch diğ., (1981), Wark (1981), Trahar (1981), Warren (1985), Kirjavainen diğ., (1989,1992), Sawassai diğ., (1998), Ross (1990,1991)).

Woodburn ve diğ., (1971) tarafından, hidrofilik tanelerin su ve katı kazanımı arasındaki ilişkinin doğrusal olduğunu, tane boyutu irileştikçe bu doğrusal ilişkinin su kazanımı eksenini kestiği belirtilmiştir. Trahar ve Warren (1976), köpük zonundaki tanelerin su ile taşınımını, iki farklı test üzerinde değerlendirerek, birinci testte toplayıcı ve köpürtücüyü birlikte kullanmışlar ikinci testte ise sadece köpürtücü kullanarak su kazanımına karşı katı kazanımı arasında ki ilişkiyi tanımlamışlardır. Toplayıcı ve köpürtücünün birlikte kullanılması sonucu konsantrede kazanılan katı miktarından sadece köpürtücü kullanılması sonucu elde edilen katı

miktarının çıkarılması ile gerçek flotasyonda elde edilecek miktarı hesaplamaya çalışmışlardır. Warren (1985), flotasyon süresini sabit tutarak sistemdeki diğer parametreleri değiştirmek suretiyle su ve katı kazanımına yönelik çalışmış, elde edilen hidrofobik katı kazanımı farkının su ile kazanıldığını belirtmiştir. Kaya ve Laplante (1986) yapmış oldukları çalışmalarında, yıkama suyu sıcaklığının artması ile su ile sürüklenmede tane miktarının azaldığını belirtmişlerdir.

Ross (1990), su ve katı kazanımını belirlemeye yönelik çalışmalarında flotasyon süresini uzun tutarak konsantrede ki katı/sıvı oranının pülpteki katı/sıvı oranına oranlayarak “Transfer Faktörü”nü tanımlamaktadır. Zamana bağlı olarak transfer faktörü arasında bir ilişkinin olduğunu ve oluşturulan eğrinin bitiş kısmından çizilen teğetin su ile taşınan malzeme için transfer değerini temsil ettiğini belirtmektedir.

Kirjavainen (1988; 1989), çeşitli mineraller kullanarak farklı bir yaklaşım geliştirmiş, çalışmasında bir transfer faktörü tanımlayarak buna bağlı bir model önermiş, tane kütlelerine bağlı olan transfer faktörünü eşitlik 2’ de verildiği gibi tanımlamıştır.

$$P: 1-Dlog(m) \quad (2)$$

D: Sabit (%2-20) ağırlıkça katı içeren pülp için 0.17 civarında), m: Dar tane boyutundaki tanelerin ortalama kütlesi (nanogram)

Hidrofilik minerallerin taşınımaları arasında ilişkinin doğrusal olmayacağını belirterek eşitlik 3’ de ifade edilebilen bir model önermiştir (Kirjavainen (1988; 1989)).

$$R_f = 1 - \exp(-P_f R_w) \quad (3)$$

R_f : Hidrofilik malzeme verimi

P_f : Sürüklenme faktörü

R_w : Su verimi

Hava kabarcıklarının yükselmesi ile taneler köpüğe yükselirken kabarcıklar arasında köpüğe bir miktar su taşımaktadır. Tanelerin bir kısmı köpük fazının içinden süzülerek tekrar pülpe döner diğer bir ifadeyle sıvının sürekli süzülme eğilimi tanelerin kabarcıklar arasından tekrar pülpe dönmelerine neden olmaktadır. Gang partiküllerinin köpükten süzülmesi konsantre tenöründe artmaya neden olur. Buda köpüğün su speyi ile yıkanmasıyla mümkün olabilmektedir.

Bu çalışmada; hidrofilik malzeme olarak kalsit, hidrofobik malzeme olarak ta talk kullanılmıştır. -106+75µm, -75+53µm, -53+38, -38µm tane boyutunda saf hidrofilik (kalsit) ve hidrofobik (talk)-hidrofilik (kalsit) minerallerinin karışımı (3:1 oranında) ile bir grup deneyler yapılmış ve tane boyutunun su ile sürüklenme faktörüne

etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Kirjavainen (1988; 1989) 'ın belirlemiş olduğu model üzerine uygulanarak değerlendirilmiştir.

2 MALZEME VE YÖNTEM

2.1 Malzeme

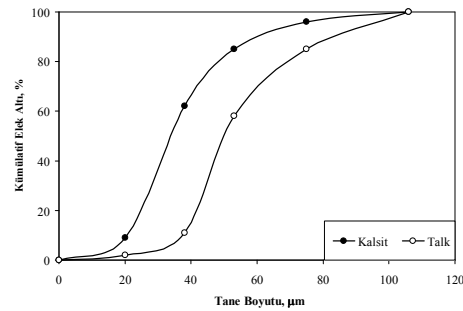
Sivas-Ulaş bölgesinde Gülsoy Madencilik A.Ş. tarafından işletilen hidrofobik talk, tesisten çıkarıldıktan sonra 15-20cm büyüğündeki cevher parçaları ön işlem olarak tavuklama (triyaj) ile ayıklanmaktadır. Deneysel çalışmalarımızda, triyaj ile ayıklaması yapılmış konsantre talk ve kalsit numuneleri kullanılmıştır. Talkın ve kalsitin kimyasal analiz sonuçları (X-Ray Fluorosans) Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Deneylerde kullanılan talk ve kalsitin kimyasal analizi

| Element % | SiO ₂ | MgO | CaO | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ | K ₂ O | MnO | P ₂ O ₅ | Cr | SO ₃ | K ₂ O | Ateş Zaiyatı (A.Z) |
|-----------|------------------|-------|-------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------------------|-------|-------------------------------|--------|-----------------|------------------|--------------------|
| Talk | 63.75 | 29.55 | 2.16 | 0.51 | 0.51 | 0.01 | 0.01 | 0.023 | - | 0.0024 | - | - | 7.66 |
| Kalsit | < 0.01 | 1.58 | 54.42 | 0.03 | 0.03 | - | 0.3 | - | - | - | 0.03 | 0.3 | 43.36 |

Saflik derecesi %97.78 olan kalsit BMT alçı tesisinden temin edilmiştir. Saf talk ve kalsit numunelerimizin yoğunlukları birbirine çok yakın olduğundan aynı öğütme koşulları kullanılmıştır. Tesisten yaklaşık 10-15cm boyutundaki numunelere, çeneli kırıcıda iki aşamalı kırma işlemi uygulanmış, malzemenin tamamı -3.35 mm tane büyüğüne kırılarak 5 kg numuneler halinde torbalanmıştır. Öğütme deneylerinde bilyalı değirmen ve öğütücü ortam olarak çelik bilyalar kullanılmıştır. Numuneler 5 dak. öğütüldükten sonra 106µm'luk elekten elendi ve elek üzerinde kalan miktar tekrar öğütüldü. Bu şekilde kontrollü öğütme yapılarak fazla miktarda şlam oluşması önlenmiştir. Öğütme deneyleri sonucunda ürünün boyut dağılımı belirlemek için hidrofob özelliğe sahip talk numunesi -106+75 µm, -75+53 µm, -53+38 µm,

hidrofil kalsit numuneleri -106+75 µm, -75+53 µm, -53+38 µm, -38 µm boyutlarında sınıflandırılmıştır. Kolon flotasyonu deneylerinde kullanılan -106 µm talk ve kalsit numunelerinin elek analizi sonuçları Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Deneylerde kullanılan kalsit ve talk numunesinin elek analizi

Köpürtücü miktarı (MIBC- Metil Isobutyl Carbinol) : 90g/t, katı oranı: % 4, hava hızı:

1 cm/sn, besleme hızı: 400 ml/dak., yıkama suyu hızı: 150 ml/dak., sabit deneysel koşullarında çalışılmıştır.

2.2 Yöntem

Deneylerimizde, kolon flotasyonda tek mineral olarak kalsit ve kalsit+talk karışımı kullanılarak su ile taşınma etkisi araştırılmıştır. Deneylerimiz musluk suyunun pH'sı 7.8' de gerçekleştirilmiştir. Köpürtücü olarak MIBC (Metil Isobutyl Carbinol) kullanılmıştır.

Kolon flotasyonunda besleme tankında hazırlanan pülp MIBC ile 5 dakika koşullandırılmıştır. Hava miktarı ayarlandıktan sonra kolonun tamamı su ile doldurulmuş, peristaltik pompalar çalıştırılmış en son olarak koşullandırılmış pülp ile yıkama suyu birlikte kolona beslenmiştir. Kolon içerisinde köpürtücü miktarını değiştirmek için yıkama suyu tankına, besleme tankına ilave edilen miktar kadar köpürtücü eklenmiştir.

Deneylerde ele alınan kriterler, su kazanımı, kalsit kazanımı, talk kazanımı ve su ile sürüklenme faktörüdür. Hesaplamalar eşitlik 4' de ifade edilen model üzerinden yapılmıştır (Kirjavainen, 1988; 1989).

$$R_f = 1 - \exp(-P_f R_w), P_f = \frac{\ln(1 - R_w)}{-R_w} \quad (4)$$

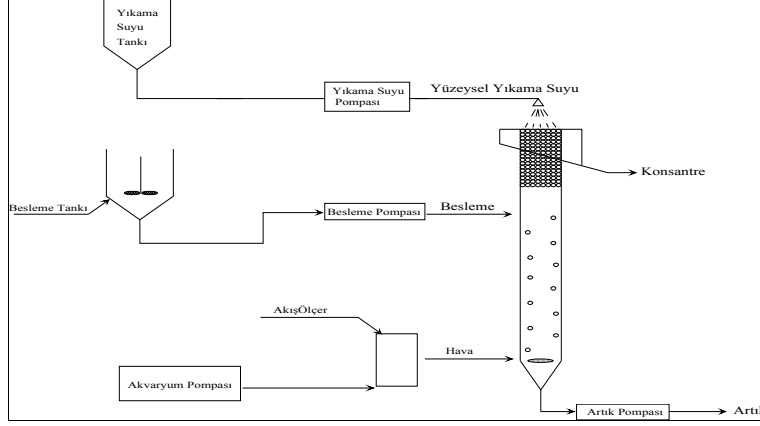
R_f : Hidrofilik malzeme verimi

P_f : Sürüklenme faktörü

R_w : Su verimi

2.2.1 Kolon Flotasyonu Düzenegi

Deneysel çalışmalarda kullanılan kolon, 75 cm yüksekliğinde 5cm çapında dairesel kesitlidir. Kolon bir şase üzerine monte edilmiş üstte üniversal düş başlığı ile yıkama sistemi sağlanmıştır. Besleme ve artık çıkışı peristaltik pompalarla yapılmıştır. Yıkama suyu ise, bir pompa yardımıyla sifon içerisinden alınan su, hortumla kolon yüzeyine iletilmektedir. Kolon yüzeyine verilen yıkama suyu düş sistemi ile çalışmaktadır. Ön deneylerle pompaların performansları denenmiş ve pülpteki katı içeriğinin çalışma süresince değişmediği gözlenmiştir. Kabarcıklar hava üreten hava taşları ve maksimum 1.8 dev/dak., >0.012Mpa basınçta bir akvaryum pompası kullanarak sağlanmıştır. Kolona verilen hava, farklı hava hızlarında hava akış ölçer yardımıyla ayarlanmıştır. Yıkama suyu, kolon üst kısmının 2.0 cm yukarisından verilmiştir. Deneyler esnasında yıkama suyu sisteminin köpüğü engellenmemesine ve kırmasına dikkat edilmiştir. Besleme tankı kolon hacminin beş katı olarak tasarlanmıştır. Kolon flotasyonu deneylerinde ANKE&KUNKEL' in IKA-WERK RW 20 modeli karıştırıcı, 60 dev/dak. hızla pülpü karıştırmakta, koşullandırma ve pH ayarlama tank içerisinde yapılmaktadır. Şekil 2' de deneysel çalışmalarda kullanılan kolon flotasyonu deney düzenegi görülmektedir.



Şekil 2. Deneysel çalışmalarda kullanılan kolon flotasyonu deney düzeneği

3 DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Sadece Kalsit Kullanarak Yapılan Deneysel Çalışmalar

Tane boyutunun tanelerin su ile taşınımına etkisini incelemek için kalsit taneleri -106+75 μm , -75+53 μm , -53+38 μm , -38 μm boyut aralıklarında hazırlanmış deneysel sonuçlar

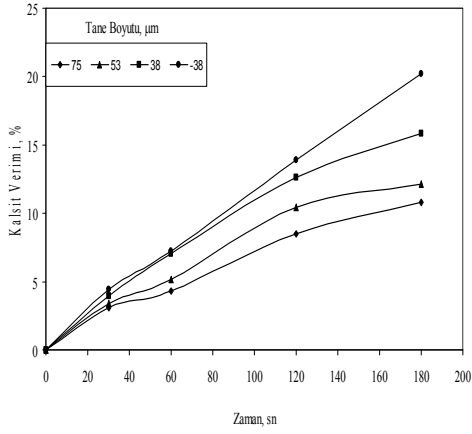
Tablo 2. Kolon flotasyonunda farklı zamanlarda ve tane boyutlarında su, kalsit kazanımları ve su ile sürüklenme faktörüne etkisi

Tablo 2' de Şekil 3, 4, 5'de gösterilmiştir. MIBC miktarı 90 g/t, katı oranı % 4, hava hızı 1 cm/sn, besleme hızı 400 ml/dak, yıkama suyu hızı 150 ml/dak deneysel koşullarında çalışılmıştır.

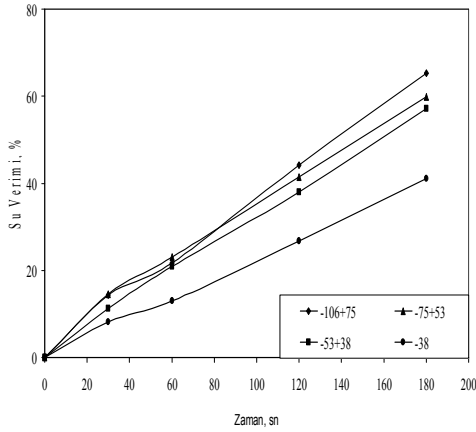
| Tane Boyutu (μm) | Zaman (sn) | Verim (%) | | Sürüklenme Faktörü (P_i) |
|-------------------------------|------------|-----------|-------|------------------------------|
| | | Kalsit | Su | |
| -106+75 | 30 | 3.12 | 14.24 | 0.22 |
| | 60 | 4.28 | 21.71 | 0.20 |
| | 120 | 8.51 | 44.07 | 0.22 |
| | 180 | 10.83 | 65.26 | 0.18 |
| -75+53 | 30 | 3.41 | 14.52 | 0.24 |
| | 60 | 5.18 | 23.12 | 0.23 |
| | 120 | 10.42 | 41.54 | 0.26 |
| | 180 | 12.13 | 59.85 | 0.22 |
| -53+38 | 30 | 3.92 | 11.23 | 0.30 |
| | 60 | 7.01 | 20.91 | 0.34 |
| | 120 | 12.65 | 38.04 | 0.32 |
| | 180 | 15.82 | 57.07 | 0.30 |
| -38 | 30 | 4.43 | 8.08 | 0.56 |
| | 60 | 7.20 | 12.96 | 0.57 |
| | 120 | 13.92 | 26.71 | 0.56 |
| | 180 | 21.18 | 41.02 | 0.55 |

Şekil 3, 4, 5 incelendiğinde tane boyutu arttıkça su ile sürüklenme faktörü azalmaktadır. En iri boyutta (-106+75 µm) su ile sürüklenme faktörü (Pi)= 0,18 iken, en ince boyutta (-38 µm) su ile sürüklenme faktörü (Pi)=0.55 değerine yükselmektedir.

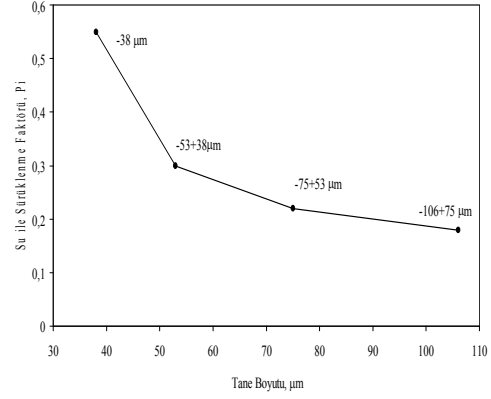
Yine, en iri boyutta (-106+75 µm) % 65,26 su, %10.83 kalsit kazanımı söz konusu iken en ince boyutta (-38 µm) % 41.02 su, % 21.18 katı kazanımına ulaşılmıştır.



Şekil 3. Tane boyutu ve flotasyon süresine bağlı olarak kalsit verimi değişimi



Şekil 4. Tane boyutu ve flotasyon süresine bağlı olarak su verimi değişimi



Şekil 5. Tane boyutunun su ile sürüklenme faktörüne etkisi

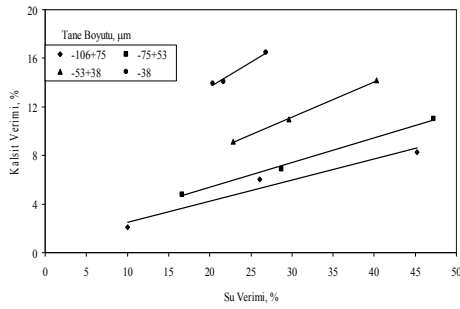
3.2 Kalsit ve Talk Karışımı ile Yapılan Deneysel Çalışmalar

Tane boyutunun tanelerin su ile taşınımına etkisini incelemek için kalsit taneleri -106+75 µm, -75+53 µm, -53+38 µm, -38 µm boyut aralıklarında hazırlanmış yapılan deneysel sonuçlar Tablo 3 ve Şekil 6, 7, 8 de gösterilmiştir. MIBC miktarı 90 g/t, toplam katı miktarı %7.6, talk tane boyutu -106+38 µm (%5.7) hava hızı 1cm/sn, besleme hızı 400 ml/dak, yıkama suyu hızı 150 ml/dak deneysel koşullarında çalışılmıştır.

Tablo 3. Kolon flotasyonunda kalsit ve talk karışımı ile yapılan deneylerde, kalsit tane boyutunun katı ve su kazanımları ile su ile sürüklenme faktörüne etkisi

| Kalsit Tane Boyutu (μm) | Konsantre Miktarı (g) | Verim(%) | | | Tenör | | Sürüklenme Faktörü (Pi) |
|--------------------------------------|-----------------------|----------|--------|-------|-------|--------|-------------------------|
| | | Talk | Kalsit | Su | Talk | Kalsit | |
| -106+75 | 71.32 | 82.75 | 2.11 | 10.04 | 98.74 | 1.26 | 0.21 |
| | 75.21 | 83.53 | 6.01 | 26.12 | 97.23 | 2.77 | 0.24 |
| | 76.96 | 82.77 | 8.27 | 45.18 | 98.41 | 1.59 | 0.19 |
| -75+53 | 69.82 | 83.92 | 4.82 | 16.63 | 98.81 | 1.19 | 0.30 |
| | 70.28 | 83.81 | 6.91 | 28.73 | 97.96 | 2.04 | 0.25 |
| | 75.36 | 82.17 | 11.03 | 47.19 | 97.27 | 2.73 | 0.25 |
| -53+38 | 72.56 | 85.41 | 9.12 | 22.83 | 98.74 | 1.26 | 0.42 |
| | 77.12 | 83.24 | 10.97 | 29.65 | 97.11 | 2.89 | 0.39 |
| | 77.77 | 82.91 | 14.18 | 40.27 | 96.56 | 3.44 | 0.38 |
| -38 | 65.37 | 85.55 | 13.95 | 20.35 | 97.93 | 2.07 | 0.74 |
| | 67.81 | 86.24 | 14.07 | 21.66 | 94.75 | 5.25 | 0.70 |
| | 75.32 | 88.41 | 16.50 | 26.81 | 92.78 | 7.22 | 0.67 |

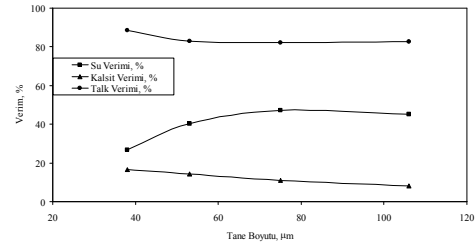
Kalsit kazanımı kalsit tane boyutu arttıkça azalmaktadır (Şekil 6). -38 μm tane boyutunda %16.50 kalsit verimi elde edilirken -106+75 μm tane boyutunda %8.27 kalsit verimine ulaşılmıştır.



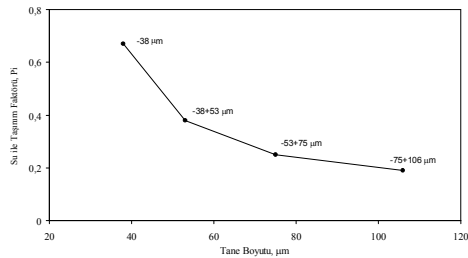
Şekil 6. Talk ve kalsit karışımında farklı tane boyutlarında kalsit veriminin su verimi ile değişimi

İnce boyutlarda kalsitin sürüklenme oranının artması yüzen ürünün tenörünü olumsuz etkilemiştir. Talk içeriği sırasıyla; -106+75 μm , -75+53 μm , -53+38 μm ve -38 μm için, %98.41; %97.27; %96,56 ve %92,78 şeklinde azalma göstermiştir (Şekil

7). Su ile taşınım faktörü en ince tane boyutunda 0.67 iken, en iri boyutta bu değer 0.19' a düşmüştür (Şekil 8).



Şekil 7. Talk ve kalsit karışımında tane boyutlarında kalsit, talk veriminin su verimi ile değişimi



Şekil 8. Talk ve kalsit karışımında farklı tane boyutlarının su ile sürüklenme faktörüne etkisi

4 SONUÇ VE ÖNERİLER

Mineral tane boyutunun sadece kalsit ve kalsit+talk karışımıyla yapmış olduğumuz bütün deneylerimizde en önemli parametrelerden biri olduğu belirlenmiştir. Tane boyutunun artması ile suyla sürüklenerek yüzen malzeme miktarı ve su ile sürüklenme faktörü azalmaktadır. -106+75 µm boyutunda sadece kalsit kullanılarak yapılan deneylerde su ile sürüklenme faktörü (Pi) 0.18 olarak elde edilirken tane boyu -38 µm' nin altına indirildiğinde Pi: 0.55' e yükselmiştir. Yine, kalsit talk karışımı ile yapılan deneylerde de -106+75 µm boyutunda su ile sürüklenme faktörü (Pi) 0.19 olarak elde edilirken -38 µm tane boyutunda ise Pi: 0,67 değerine yükselmiştir. Bu sonuçlardan da görüldüğü gibi; kalsit tane boyutu arttıkça kalsit kazanımı azalmaktadır. Tane boyu arttıkça iri taneler özgül ağırlıkları daha fazla olduğundan hızlı bir şekilde çökerek köpük fazından ayrılacağından az miktarda su ile kazanılacaktır. Kalsit tane boyutunun değişimi talk verimini etkilememiştir. Sadece yüzen malzemenin tenöründe azalmaya neden olmuştur. Taşınımın artması ince boyuttaki tanelerin su ile sürüklenme faktörünün değerini arttırmıştır. Benzer bulgulara literatürde de rastlanmaktadır (Maachar ve Dobby (1992), Tao ve diğ. (2000a-2000b)).

Bu çalışmamız neticesinde; deneysel ve literatür çalışmaları göz önünde bulundurulduğunda şu önerilerde bulunabilir.

Flotasyonunda metalürjik sonuçları daha çok hidrofil mineraller ve su kazanımı etkilediğinden çok daha fazla optimizasyon çalışmaları yapılmalı özellikle kolon flotasyonunda çok daha geniş kapsamda çalışmalar ortaya konulmalıdır. Su ile taşınımında en önemli faktör olan konsantrasyona gelen su miktarının sistem değişkenleri ile olan ilişkisinin detaylı çalışılması ve farklı matematiksel eşitlikler oluşturarak mevcut

literatürde bulunan modellerle karşılaştırma yapmak suretiyle yeni matematiksel modeller oluşturmaya yönelik çalışmalar yapılmalıdır.

Hidrofil ve hidrofob minerallerin flotasyonunda su ile taşınımının açıklanması amacıyla geliştirilmiş olan bütün modeller belirli varsayımlar doğrultusunda geçerli olabilmektedir. Bu nedenle, verim ve tenör değerinin daha etkili ve geniş sınırlar içinde kontrol edilebilmesi için su ile taşınımı tanımlayabilecek güvenilir modeller oluşturulmasına ihtiyaç vardır.

Su ile taşınımı azaltıcı birtakım önlemler üzerine çalışılmalıdır. Köpük yıkama sistemleri, hücre geometrisi mekanik-ultrasonik titreşimler uygulanması gibi değişimler üzerine detaylı araştırmalar yapılmalıdır.

KAYNAKLAR

- Ata S., Ahmed N., Jameson G.J., (2002)., "Collection of Hydrophobic Particles in the Froth Phase", *Int.J.Miner. Process.* 64, pp: 101-122
- Bishop, J.P., White, M.E., (1976), "The Effect of Bubble Size on the Rate of Flotation of Fine Particles". *Int.J.Miner Process.*, 14, pp:195-215
- Engelbrecht, J.A., Woodburn, E.T., (1975), "The Effect of Froth High, Airation Rate and Gas Precipitation on Flotation", *J.S.Afr.Min.Mett.*,76,125-132
- Fuerstenau, D.W., Yamada, B.J., (1962), "Neutral Molecules in Flotation Collection", *Trans. Am. Inst.Min.Eng.*, 223,pp:50-52
- Gülsoy, Ö.Y., Ersayın, S., Siyahhan, S., (1995), " Flotasyonda Su Kazanımı-Katı Kazanımı İlişkisinin İncelenmesi İçin Yeni Bir Yaklaşım ", Türkiye 14. Madencilik kongresi, ISBN 975-395-150-7
- Jameson, G.J., Nam,S., Young M.M., (1977), "Physical Factors Affecting Recovery Rates in Flotations. *Mineral Sci.and Eng.*, 9, July, pp:103-108

- Johansson, G., Pugh, R.J., (1992), "The Influence of Particle Size and Hydrophobicity on Stability of mineralized Froths", *Int.J.Mineral Process.*, 34, pp:1-21
- Johnson, N.W., MC Kee, D.J., Lynch, A.j., (1974), "Flotation Rates of Non-Sulphide Minerals in Chalcopyrite Processes", *Trans.Am.Ins.Min.Metall. Pet. Eng.*, 256, pp: 204-226
- Jowett, A., (1966), "Gangue Mineral Contamination of Froth" *Br. Chem.Eng.*, 2, 5, pp:330-333
- Kaya, M and Laplante A.R., (1986), "Investigation of Batch and Continuous Flotation Kinetics in a Modified Denver Laboratory Cell", *Canadian Metallurgical Quarterly* Vol.25, No. 1, pp:1-8
- Kirjavainen, V.M. and Laapas, H.R., (1988), "A Study of Entrainment Mechanism in Flotation", XVI International Mineral Processing Congress, Stockholm, Sweden, June 5-10, Part B. Forssberg K.S.E. ed. (Amsterdam, etc: Elsevier), pp: 665-677
- Kirjavainen, V.M., (1989), "Application of a Probability Model for the Entrainment of Hydrophilic Particles in Froth Flotation", *Int.J.Mineral Process.*, 27, pp: 63-74
- Kirjavainen, V.M., (1992), "Mathematical model for the entrainment hydrophilic particles in froth flotation", *Int.J.Mineral Process.*, 35, pp: 1-11
- Lynch A.J., Johnson, N.W., Manlaping E.V., Thorne, C.G., (1981), "Mineral and Coal Flotation Circuits-Their Simulation and Control" Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam
- Maachar, A. and Dobby, G.S., (1992), "Measurement of Feed Water Recovery and Entrainment Solids Recovery in Flotation Columns", *Canadian Metallurgical Quarterly*, Vol.3.1, No.3, pp: 167-172
- Martinez-Carrillo D. and Uribe-Salas, A., (2008), "An Experimental Study of the Recovery of Hydrophilic Silica Fines in Column Flotation", *Minerals Engineering*, 21, pp: 1102-1108
- Rahal K., Manlaping E., Franzidis J-P., (2001), "Effect of Frother Type and Concentration on the Water Recovery and Entrainment Recovery Relationship", *Minerals & Metallurgical Processing*, 18, 3, pp: 138-141
- Ross, V.E., (1990), "Flotation and Entrainment of Particles During Batch Flotation", *Minerals Eng.*, 3, 3/4, pp:254-256
- Ross, V.E., (1991), "Comparison of methods for Evaluation of True Flotation and Entrainment", *Trans.IMM*. September, 100:C 121-C 126
- Savassi, O.N., Alexander, D.J., Franzidis, J.P., Manlaping, E.V., (1998), "An Empirical Model for Entrainment in Industrial Flotation Plants", *Miner.Eng.* 11, pp:243-256
- Subrahmanyam, T.V., Forsberg, E., (1988), "Froth Stability Particle Entrainment and Drainage in Flotation", A Review. *Int.J.Min.Process.*, 23, pp:33-53
- Smith, P.G., Warren, L.J., (1989), "Entrainment of Particles into Flotation Froths", *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, *Int. J.Min.Process.*, 5, pp:123-145
- Tao, D., Luttrell, G.H., and Yoon, R.-H., (2000a), "An Experimental Investigation on Column Flotation Circuit Configuration", *International Journal of Mineral Processing*, Vol.60, pp: 37-56
- Tao D., Luttrell G.H., Yoon R.-H., (2000b), "A Parametric Study of Froth Stability and its Effect on Column Flotation of Fine Particles", *Int. J. Miner. Process*, 59, 25-43
- Trahar, W.J. and Warren, L.J., (1976), "The Flotability of Very Fine Particles" A Review. *Int.J. Miner. Process.* pp:103-131
- Trahar, W.J., (1981), "A Rational Interpretation of the Role of Particle Size in Flotation", *Int.J.Mineral Process.*, 8, pp:289-327
- Tuteja R.K., Spottiswood D.J., Misra V.N., (1995), "Column Parameters: Their Effect on Entrainment in Froth", *Minerals Engineering*, Vol.8, No.11, pp: 1359-1368
- Wark, I.W., (1981), "The Entrainment Difficulty in Flotation Experiments", *Colloids Surface*, 2, pp:193-194
- Warren, L.J.,(1985), "Determination of the Contributions of True Flotation and Entrainment in Batch Flotation Test", *Int.J.Min.Process.*, 14, pp:33-34
- Woodburn, E.T., King, R.P., Colborn, R.P., (1971), "The Effect of Particle Size Distribution on Performanse of a Phosphate Flotation Process" *Metall.Trans.*, 2, 3163-3174

Siklojet Flotasyon Hücresi İle İnce Na-Feldspatlardan Renk Verici Minerallerin Uzaklaştırılması *The Removal of Coloring Minerals from Fine Na-Feldspar By Cyclojet Flotation Cell*

H. Hacifazlıoğlu, I. Kursun, M. Terzi

Istanbul University, Engineering Faculty, Mining Engineering Department, Avcılar, Istanbul

ABSTRACT Coloring impurities like Fe_2O_3 and TiO_2 exist within the feldspar ore taken from the mine. In order for the feldspar quality to be improved and to obtain a vendible feldspar concentrate, these impurities need to be removed from the ore. The most common method for cleaning the coloring minerals from the feldspar ore is reverse flotation method. Reverse flotation process is usually conducted in conventional mechanically agitated flotation cells. This study aims at clearing the coloring minerals from feldspar ore through cyclojet flotation cell that has been developed as an alternative to conventional flotation cell and that works with a kind of jet flotation technique. Na-Feldspar samples obtained from Mugla province (Turkey) with a size of -500 microns containing %0.100 Fe_2O_3 and %0.360 TiO_2 , respectively were used in experimental cyclojet flotation studies. As a result of reverse flotation studies conducted in natural pH and with Aero 825+801 reagents in cyclojet cells, Fe_2O_3 content was decreased to 0.010% and TiO_2 content was reduced to 0.030%. At the end of an 8-minute flotation time in cyclojet cell, coloring minerals were reduced at a rate reaching up to 90%.

1 INTRODUCTION

Comprising 60-65% of the earth's crust and among significant exported mines of Turkey, feldspars are anhydrous aluminosilicates with resembling structures and characteristics and are an industrial raw material that make up the main inputs of ceramic and glass industries. Among the commercial and most important feldspar group minerals are albite ($NaAlSi_3O_8$), orthoclase ($KAlSi_3O_8$), and anorthite ($CaAl_2Si_2O_8$) that take their names by Na, K, and Ca. Since commercial anorthite ore beds are scarce on earth, the actual feldspar production are comprised by albite and orthoclase (Bayraktar et al., 1997; Karaguzel and Cobanoğlu, 2010).

Iron and titanium minerals that can be found in the mineralogical structures of feldspars are known as unwanted impurities due to their coloring characteristics. Thus,

Fe_2O_3 and TiO_2 are demanded to be below 0.50% or 0.05% in feldspars based on their areas of use. Major impurity minerals observed in feldspar ores are rutile and sphene for titanium, garnet for iron oxides, and such mica minerals as hematite, hornblende, tourmaline, biotite, and muscovite. In case these minerals exist more than certain values, glass and ceramic quality become lower and thus the change in color occurs. Therefore, the main objective of enriching feldspars is based on coloring minerals to be cleared from the ore. Magnetic separation seems to be the most appropriate method in enriching the feldspars in terms of costs and simplicity. However, flotation method is usually preferred in the process based on mineralogical characteristics due to the fact that such titanium minerals as sphene and rutile have low magnetic sensitivity, and in addition, magnetic separators used in this field are

only able to carry out efficient separations up to certain size thickness. Conventional reverse flotation is still the most commonly used method in the world for eliminating the impurities of feldspars. On the other hand, chemical and biological methods can also be used for eliminating the impurities. While, in chemical methods, feldspar is leached by organic and inorganic acids, microorganisms are utilized in biological methods instead of chemical substances (Styriakovaa et.al.,2006; El-Rehiemand Abd El-Rahman, 2008). Agglomeration or selective flocculation methods are also benefited from in the enrichment of feldspars (Dogu and Arol, 2004).

In this study, Na-feldspar ore supplied from the Muğla province (Turkey) was enriched by cyclojet cell which is an alternative jet flotation technique. Optimum working conditions have been established for clearing feldspar ore from Fe_2O_3 ve TiO_2 and experiments were conducted under optimum conditions through the reverse flotation method.

2 EXPERIMENTAL STUDIES

2.1 Cyclojet Flotation Cell

Cyclojet cell is a high-density jet flotation cell developed in Turkey in 2006 for the enrichment of coal slimes. In previous studies, the superior success of cyclojet cell in the enrichment of slime coal has been proven by numerous investigations, so much so that it has been observed that clean coals containing ashes ranging from 7% to 15% were obtained from 45-50% ash slime coal fed into cyclojet cell (Hacifazlıoğlu, 2009; Hacifazlıoğlu and Toroğlu, 2008). This device that is effective in the enrichment of fine grains was used in the flotation of -200 micron-sized Na-feldspar.

Cyclojet cell basically works with jet flotation principle in addition to some structural differences. Both the jet movement of the pulp and hydrocyclone and centrifugal powers created in the cell are benefited from in this system. While, in the conventional jet flotation, the “jet movement” is linearly created by a nozzle made up of numerous

holes, it is carried out in the cyclojet cell conically by a hydrocyclone apex in the cyclojet cell. In other words, pulp jet created in cyclojet dives into the cell with a cyclonic movement and provides a more efficient flotation by creating a more intensive cutting force. In addition, dense agitation occurring in both hydrocyclone and within the cell minimizes the slime coating of the grain and this way allows for an effective flotation process without moving the slime away from the ore.

The diagrammatical image of pilot scale cyclojet cell experiment setup established in Ore Preparation Laboratory of Mining Engineering Department of Istanbul University is given in Figure 1. According to Figure 1, the pulp conditioned for 10 minutes with the addition of collector and frother in a 67-litre conditioner is fed into a hydrocyclone of 16 cm diameter tangentially by 0.1-0.6 bar (10-60 kPa) pressure through a centrifugal pump propelled by 1.5 kW engine. Right below the hydrocyclone, there is a conical tube with a height of 25 cm, and under the conical tube there is a separation cell with a diameter of 30 cm and height of 40cm. The upper flow pipe exit of hydrocyclone was closed completely in order to prevent the upward movement of the pulp. In this case, high-pressure pulp densely agitates in hydrocyclone by eddying, and then dives into separation cell by quickly creating a cyclonic jet. At this time, the entrained air occurring in the conical tube with the effect of the jet provides the aspiration of air from the atmosphere with the vacuum effect. The air is aspirated through a circular hole of 1 cm diameter found on the conical tube at a sectional air rate of 0.2 cm/sec. Later on, the pulp jet agitated with air quickly dives into the pulp found in separation cell and creates quite fine-sized (300-500 μ m) air bubbles by establishing numerous cutting forces. Bubble sizes were measured by DIP method. Separation process is carried out by taking the hydrophobic grains (coloring impurities) attaching to the bubbles in the separation cell from the upper section of the cell and hydrophilic grains (feldspar) that cannot

attach from the lower section of the cell. In order for the constancy to occur in the cell and feldspar ore to be cleaned repeatedly, a by-pass was mounted to the system. In other words, the lower pipe exit of the separation cell was mounted on the conditioner with another pipe.

In cyclojet flotation, sulphate type promoters called Aero825 and Aero801 produced by the US-based Cytec Industries were utilized with mixture rates of 50% and in concentrations of 1000 and 2000 g/t. All the experiments were conducted using tap water at a room temperature of 24°C and in natural pH values (7-8). Solid ratio was selected as 30% and conditioning time was established as 8 minutes for the pulp. The products obtained by reverse flotation process were filtered and then dried in the drying oven, and were analyzed by XRD in terms of Fe₂O₃ and TiO₂ content. Later on, removal efficiencies Fe₂O₃ and TiO₂ were calculated with the equations given below.

Fe₂O₃ removal efficiency (%) = [1 - (Fe₂O₃ content in concentrate / Fe₂O₃ content in feed)] * 100

TiO₂ removal efficiency (%) = [1 - (TiO₂ content in concentrate / TiO₂ content in feed)] * 100

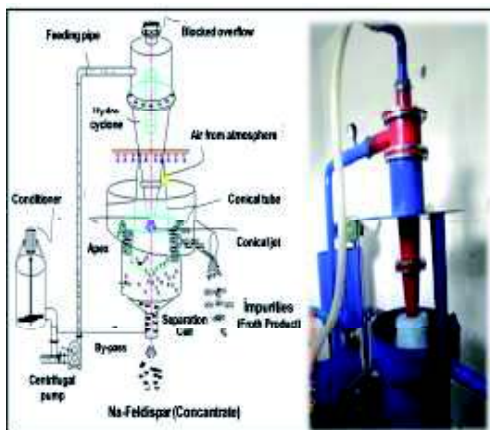


Figure 1. Cyclojet flotation cell experimental set-up

2.2 Na-Feldspar Sample

Na-Feldspar sample of 50 kg was supplied from the feldspar enrichment facility of Esan Co. active in Mugla province located in the southeastern region of Turkey. In the said facility, ores ground to 0.5 mm are enriched with conventional mechanically agitated flotation cells. Na-feldspar ore from which the slime is removed by 14-inch hydrocyclones before the enrichment process is then fed into flotation cell and is purified from coloring impurities by reverse flotation method. Major coloring impurities in the sample are hematite and titanium, and such minerals as garnet, anatase, rutile, sphene, biotite, and ilmenite. Following microscopic examinations, it was observed that 90% of the coloring minerals were liberated from feldspar grains below the size of 200 microns. In order for cyclojet cell to be more effective than conventional flotation cell in smaller sizes (<200 microns) and allowed for higher rates of liberation, the entire sample was gradually ground down to below 200 microns with ceramic ball mill. Results of the chemical analysis conducted with X-Ray fluorescence (XRF) of the sample used in experimental studies are given in Table 1.

Table 1. Chemical analysis of Na-feldspar sample

| Component | % |
|--------------------------------|--------|
| SiO ₂ | 67.380 |
| Al ₂ O ₃ | 19.280 |
| Fe ₂ O ₃ | 0.100 |
| TiO ₂ | 0.360 |
| MgO | 0.250 |
| CaO | 1.080 |
| Na ₂ O | 10.070 |
| K ₂ O | 0.430 |
| P ₂ O ₅ | 0.080 |
| MnO | 0.010 |
| Cr ₂ O ₃ | 0.002 |
| Others (Ba,Ni,Sr,Zr,Y,Nb) | 0.058 |
| L.O.I. | 0.900 |

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Cyclojet Optimization Tests

In order for the cyclojet cell to increase efficiency in feldspar flotation, some studies and design parameters need to be optimized. Among the most important of these parameters are reagent amount, pulp pressure, and conical jet length. In experiments that investigate the effect of reagent (collector) amount, feed pressure is set to 40 kPa, conical jet height to 10 cm, and solid concentration to 30%. In all experiments, total conditioning time is selected as 8 min and total flotation time as 10 min. Due to the fact that Aero 801 and Aero 825 collectors have foaming characteristics, any additional frother or pH – adjusting chemicals were not used in the experiments. All the experiments were conducted with tap water and in natural pH

0.40%. Increasing the reagent amount provided flotation of higher number of impurities. On the other hand, along with increasing the pulp pressure from 10 kPa to 40 kPa in a fixed reagent dosage (1500 g/t), Fe₂O₃ content drops down from 0.090% to 0.010%. Increasing the feed pressure reduces the TiO₂ content from 0.270% to 0.040%. The reason why the elimination of Fe₂O₃ and TiO₂ minerals is low under lower feed pressure (10 kPa) is that sufficient cutting forces were not obtained in the separation cell. In other words, bubbles in cyclojet cell are created by pulp jet that gushes out from the apex. Here the higher the pulp jet speed is the more intense the cutting force will be created, and thus, more and relatively thinner bubbles are obtained. The image of bubbles (foam) obtained from low and high pulp feed

Table 2. Effects of various parameters on concentrate and reject characteristics in cyclojet flotation

| Parameters | Values | Concentrate (Feldspar) | | | Reject (Impurities) | | |
|---------------------------|--------|---|-----------------------------|---------|---|-----------------------------|---------|
| | | Fe ₂ O ₃ content(%) | TiO ₂ content(%) | Wt. (%) | Fe ₂ O ₃ content(%) | TiO ₂ content(%) | Wt. (%) |
| Reagent Aero801+825 (g/t) | 750 | 0.070 | 0.230 | 76.600 | 0.198 | 0.786 | 23.400 |
| | 1500 | 0.020 | 0.040 | 67.200 | 0.264 | 1.016 | 32.800 |
| Feed pressure (kPa) | 10 | 0.090 | 0.270 | 82.200 | 0.146 | 0.776 | 17.800 |
| | 40 | 0.010 | 0.040 | 65.400 | 0.270 | 0.965 | 34.600 |
| Conical Jet Length (cm) | 10 | 0.010 | 0.030 | 66.100 | 0.275 | 1.003 | 33.900 |
| | 20 | 0.060 | 0.190 | 70.100 | 0.194 | 0.759 | 29.900 |

(7-8) interval. Effects of various parameters on concentrate and reject characteristics in cyclojet flotation are given in Table 2.

As can be observed in Table 2, Fe₂O₃ and TiO₂ removals increase parallel to an increase in the reagent amount. While Fe₂O₃ content in the concentrate drops from 0.070% to 0.020% with increasing the reagent amount from 750 g/t to 1500 g/t dose, TiO₂ content decreases to 0.230% to

pressures are given in Figure 2. As can be seen from Figure 2, high pressure creates denser and higher foam layers, thus, greater amounts of Fe₂O₃ and TiO₂ minerals can be carried with the foam. As it is clearly visible in Table 2, Fe₂O₃ content in the reject (foam product) increased to 0.270% under 40kPa feed pressure while was 0.146% under 10kPa feed pressure. Similarly, TiO₂ content was established as 0.776% and 0.965%

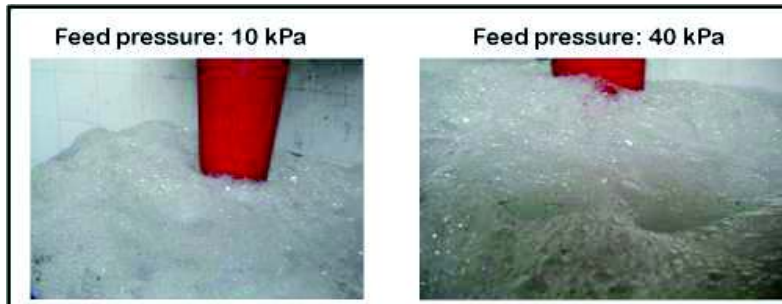


Figure 2. Image of the foam under low and high feed pressures

respectively under 10 and 40 kPa feed pressures.

Another important parameter that affects the flotation efficiency in cyclojet cell is the conical jet length. As can be seen from the results in Table 2, lower Fe_2O_3 and TiO_2 containing concentrates were obtained with a 10 cm conical jet length. Fe_2O_3 content in the concentrate was reduced from 0.060% to 0.010% along with decreasing the jet length from 20cm to 10cm. Also TiO_2 content in the concentrate was reduced from 0.190% to 0.30%. The reason for that is related with the sufficient number of bubble formation as is the case in the effect of pulp pressure. With higher jet length (20 cm), the strength of cutting force was reduced due to efficiency of the jet, and less number of bubbles were formed in the cell. In the case of jet length reduced to 10 cm, more bubbles were created and bigger amounts of impurities were carried to foam product.

3.2 Cyclojet Flotation Tests under Optimum Conditions

Various flotation tests were conducted in cyclojet cell under reagent amount of 1500 g/t, 40 kPa feed pressure, 10 cm conical jet length, and 30% solid concentration. Flotation tests were carried out at 5 different foaming times as 2, 4, 6, 8, and 10 minutes. In other words, concentrate and reject obtained at the end of 2, 4, 6, 8, and 10 minutes were separately obtained and analyzed following the drying process. Characteristics of products obtained from

different flotation times are given in Figure 3 and 4.

As mentioned earlier, a by-pass was added to concentrate (feldspar) pipe exit in cyclojet cell. This by-pass pipe sends the obtained feldspar concentrate back to conditioner. Then it is fed into cyclojet cell with the help of a pump from conditioner. This way a constant flotation conditions (or cleaning stages) in cyclojet cell is provided and products can be obtained in various characteristics depending on flotation times. As can also be seen in Figure 3 and 4, both Fe_2O_3 and TiO_2 removal increased as the flotation time is lengthened. At the end of flotation time of 2 minutes, while Fe_2O_3 removal was 40%, it reached up to 90% following a 10-minute flotation period. A similar case applies to TiO_2 removal, and TiO_2 removals at the end of 2- and 10-minute flotation times were 41.66% and 91.66%, respectively. Along with the increase in flotation time, impurities that did not attach to the first level foam were efficiently separated from feldspar concentrate by attaching to the foam at the second and third levels. This has been clearly established in the entire experiments. However, the content of concentrate obtained after the flotation time of 8 minutes did not demonstrate any change. Even though the removal of both Fe_2O_3 and TiO_2 did not change, concentrate weights were found as 75.400% and 66.10% respectively at the end of 8th and 10th minutes. Too much increase in flotation times also caused feldspar grains to float, and as a result, concentrate weight was reduced.

Thus, optimum flotation time for feldspar flotation in cyclojet cell was found to be 8 minutes. At the end of the mentioned flotation time, Fe₂O₃ and TiO₂ contents in concentrate were found as 0.010% and 0.030%, respectively. And the weights of concentrate and reject were established as 75.40% and 24.60%, respectively.

A complete chemical analysis of feldspar concentrate obtained under optimum conditions and at the end of an 8-minute flotation time in cyclojet cell is given in Table 3. According to these results, while SiO₂, Al₂O₃, and Na₂O did not demonstrate much change, Fe₂O₃ content was reduced from 0.100% down to 0.01% and TiO₂ content from 0.360% down to 0.030%.

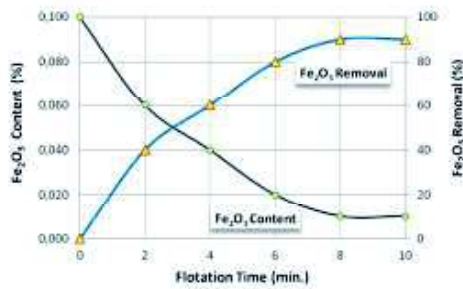


Figure 3. Fe₂O₃ content and Fe₂O₃ removal in the concentrate depending on flotation time

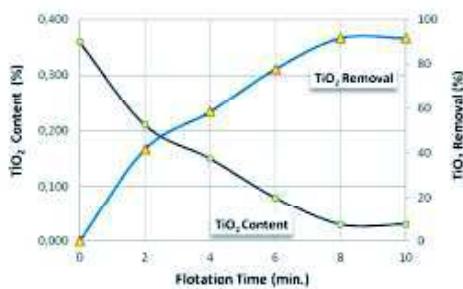


Figure 4. TiO₂ content and TiO₂ removal in the concentrate depending on flotation time

Table 3. Chemical analysis of Na-feldspar concentrate obtained from cyclojet flotation

| Component | Feed % | Concentrate % |
|--------------------------------|--------|---------------|
| SiO ₂ | 67.380 | 67.810 |
| Al ₂ O ₃ | 19.280 | 19.430 |
| Fe ₂ O ₃ | 0.100 | 0.010 |
| TiO ₂ | 0.360 | 0.030 |
| MgO | 0.250 | 0.010 |
| CaO | 1.080 | 0.950 |
| Na ₂ O | 10.070 | 10.310 |
| K ₂ O | 0.430 | 0.210 |
| P ₂ O ₅ | 0.080 | 0.010 |
| MnO | 0.010 | 0.010 |
| Cr ₂ O ₃ | 0.002 | 0.002 |
| Others | | |
| (Ba,Ni,Sr,Zr,Y,Nb) | 0.058 | 0.060 |
| L.O.I. | 0.900 | 1.140 |

4 CONCLUSION

Today, qualities and sale prices of Na-Feldspar ores are largely determined by Fe₂O₃ and TiO₂ rates in their content. Specifically when high quality glass and ceramic production is considered, these impurities are expected to be below 0.050%. Currently, the most commonly used method to reduce Fe₂O₃ and TiO₂ rates in feldspar ores is reverse flotation technique. Reverse flotation process is usually conducted in conventional cells. In this study, such coloring minerals as Fe₂O₃ and TiO₂ were removed from feldspar ore by cyclojet cell which is an alternative jet flotation technique. It has been observed in cyclojet optimization studies that reagent amount, pulp pressure, and conical jet length possesses a significant effect on efficiency. Studies conducted under optimum conditions established that high quality feldspars can be produced by cyclojet cell. Fe₂O₃ content in Na-Feldspar ore was reduced from 0.100% to 0.010% and TiO₂ content from 0.360% to 0.030%. Concentrate recovery rate in weight was found as 75.40%. Fe₂O₃ and TiO₂ impurities were removed up to 90%. Based on these results, cyclojet cell is also promising for the enrichment of other industrial minerals as silica sand, kaolin, fluoride, etc. in addition to feldspar ores.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are indebted to Esan Eczacibasi Industrial Raw Materials Co. for supplying of the samples and XRD analyses.

REFERENCES

- Bayraktar, I.; Ersayin, S. and Gulsoy, O.Y., 1997, Upgrading titanium bearing Na-feldspar by flotation using sulphonates, succinamate and soaps of vegetable oils, *Minerals Engineering*, 1, 12, (p.1363-1374).
- Dogu, I. and Arol, A.I., 2004, Separation of dark-colored minerals from feldspar by selective flocculation using starch, *Powder Technology*, 139, (p.258–263).
- El-Rehiem, F. H. and Abd El-Rahman, M. K., 2008, Removal of colouring materials from Egyptian albite ore, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 117, 3, (p.171-174).
- Hacifazlioglu, H., 2009, Development of a new flotation machine (cyclojet cell) for flotation of fine coals, Ph.D.Thesis, Karaelmas University, Zonguldak, Turkey.
- Hacifazlioglu, H. and Toroglu, I., 2008, Flotation of bituminous coal slimes in the cyclojet cell and a comparison of cyclojet cell and jameson cell in terms of their flotation performance, *Madencilik Dergisi*, 47, 1, (p.3-12).
- Karaguzel, C., and Cobanoglu, G., 2010, Stage-wise flotation for the removal of colored minerals from feldspathic slimes using laboratory scale Jameson cell, *Separation and Purification Technology*, 74, (p.100-107).
- Styriakovaa, I., Styriak,I., Malachovsky, P. and Lovasa, M., 2006, Biological, chemical and electromagnetic treatment of three types of feldspar raw materials, *Minerals Engineering*, 19, 4, (p.348-354).
