

OKSİDE KURŞUN – ÇİNKO CEVHERLERİNİN FLOTASYONUNUN MEMBRANLI ELEKTRODLA KONTROLÜ

Metin GÖKSU* – Raşit TOL.UN**

özet

tyon seçici elektrodlerden Ag₂S membranlı elektrodu Sülfür iyonuna karşı hassas olması sebebiyle düşük tenörlü Kurşun - Çinko minerallerinin selektif flotasyonunda, proses kontrolünde kullanılmıştır. Flotasyonlarda, Na₂S aktifleştirici, Ksantat ve Amin asetat sıra ile kolektör olarak Kurgun ve Çmko'nun yüzdürülmesinde ayrı ayrı tatbik edilmiş optimum pH lan tespit etmek için Beckman H-3 tipi pH metreden faydalanılmıştır. Çalışmalar sonucunda optimum verileri ihtiva eden bir akım şeması gerçekleştirilmiştir

Abstract

Among the ion sensitive electrodes, Ag₂S membrane electrode is sensitive to sulfur ions. It is used as a device controlling the flotation proses of low grade oxidized Pb-Zn ores. In the flotation experiments, Na₂S is used as an activator, xanthates and an amine acetate are used as collector. Optimum pH is set up by using a Beckman H-3 pH meter.

At the end of study a flowsheet for the treatment of a run of mine is proposed according to the result obtained at the optimum conditions.

Giriş

Kayseri bölgesinden temin edilen ham ve jig artığı cevherler gerekli minerolojik incelemelerden sonra başlıca aşağıda belirtilen mineralleri ihtiva ettiği ve cevherin serbestleş-

(*) Asistan Y. Kimyager. O.D.T.Ü. - Ankara.

(**) Prof. Dr. O.D.T.Ü. - Ankara

meşinin de —48 meş tane iriliğinde mümkün olduğu görülmüş-
tür.

Mineralin ismi	Kimyasal yapısı
Smitsonit	$ZnCO_3$
Hidrozinkit	$2ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$
Kalsit	$CaCO_3$
Seruzit	$PbCO_3$
Serizit	$KAl_3(Al_2O_3)(OH)_4$
Limonit	$2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$

Cevher önce çeneli kırıcıda —6 meş'e daha sonra da laboratuvar tipi diskli pulvarizatörde +20 meşe öğütülmüştür. Sarsıntılı eleklerden geçirilen —20 meş'e elenmiş cevher siklona verilerek, çift devirli siklon işlemiyle şlammdan ayrılıp, —48 meşe ufalanmış ve yıkanmış cevher palp'ta selektif flotasyon işlemine sevkedilmiştir. Bütün proses başlıca 3 kısımdan meydana gelmektedir.

Şlamın ayrılması -> Kurşun flotasyonu -> Çinko flotasyonu.

Seruzit Flotasyonu

Kurşun mineralinin flotasyonunda Potasyum amilksantat (KAX) kolektör olarak kullanılmış, optimum yüzdürme şartları,

Palp densiti (k/s)	1/5
pH	9
Na ₂ S kondlasyonlanma süresi	5 dak.
KAX kondlasyonlanma süresi	4 dak.
Flotasyon süresi	10 dak.

ve kullanılan reaktiflerin miktarı,

Na ₂ S	200 mg/l	(8.3x10 ⁻⁸ M)
KAX	150 mg/l	(7.4x10 ⁻⁶ M)

olacak şekilde tespit edilmiştir.

Smitsonit Flotasyonu

Çinko flotasyonunda kolektör olarak kullanılan amin asetat (Armak T) aşağıda belirtilen oranlar dahilinde emülsiyon haline getirilerek kullanılmıştır.

Emülsiyon :

Armac T	12	
Çam yağı	4	
Kerosen	2	ağırlık oranında
Su	75	

Optimum yüzdürme şartları,

pH	12
Na S kondisyonlanma süresi	—

Armac T kondisyonlanma

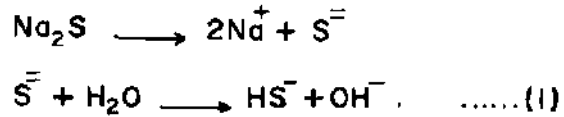
Armac T kondisyonlanma süresi	<i>i</i> dak
Flotasyon süresi	10 dak

ve kullanılan reaktiflerin miktarı ise

Na ⁺ S	2 gr/l	(8.3x10 ⁻² M)
Armac T	100 mg/l	

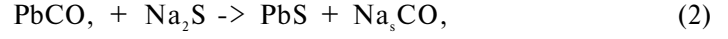
olmaktadır. Prosesin detaylı akım şeması ilişikte sunulmuştur.

Araştırmada görüldüğü gibi her iki selektif flotasyonda da Na₂S aktifleştirici olarak kullanılmaktadır. Na₂S bilindiği gibi kuvvetli bir bazla zayıf bir asitin tuzudur. Sulu ortamda hidrolize olarak HS⁻ ve OH⁻ iyonlarını alttaki denklemler gereğince meydana getirir (1).

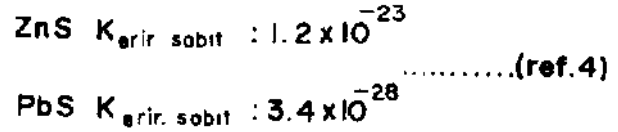


Flotasyon esnasında palp'ta meydana gelen bu iyonların, Kurşun ve Çinko mineral taneciklerinin yüzeylerinde meydana getirecekleri değişikliklerin, tamamen bir birinden ayrı olacağı daha evvel bir çok araştırmacı tarafından ifade edilmiştir (1). Şöyleki, Seruzit flotasyonunda Na₂S rün altta gösterilen reak-

siyon denklemi gereğince, $PbCO_3$ mineral taneciklerinin yüzey-
sel Özelliklerini değiştirebileceği ifade edilir. (2)



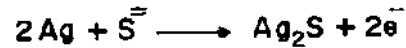
Çinko minerallerinin flotasyonunda ise Na_2S rün aktifleştirici etkisi münakaşa konusu olmaktadır. M. Rey'e göre Na_2S çinko flotasyonu esnasında çinko mineralleri tarafından absorbe edilemezler çünkü ZnS e nazaran erirliği daha fazladır. (3)



Çalışmalarımız esnasında bu gibi müphem noktalara aydınlatıcı bûgi getirmek amacı göz önüne alarak, Ag_2S membranh elektrodla ortamdaki S^{2-} iyonlarının kurgun ve çinko mineral taneciklerinin yüzeylerinde meydana getireceği değişiklikler, Ag_2S elektrodun, kalomel elektrodla karşı potansiyel değışimi tayin edüerek incelendi.



Ag_2S membranh elektrod S^{2-} iyonlarına karşı aşağıda belirtilen reaksiyon denklemi gereğince hassasiyet göstermektedir.



Elektrod potansiyeli ise teorik olarak,

$$E = Sabite + \frac{RT}{2F} \log \left(\frac{1}{S^{2-}} \right) \dots\dots\dots(3)$$

Nerst denklemi gereğince tayin edilmektedir. R gaz sabitesi T sıcaklık, F faraday, (S^{2-}) sülfür iyonu konsantrasyonudur.

Tablo I ve II de gösterilen potansiyel değeri kurşun ve çinko flotasyonları esnasında, optimum verilerde H—3 tipi +mv hassas bir Beckman pH metresini potansiyel ölçüsü olarak kullanarak elde edilmiştir.

Tablo I — Kalomele Karşılık Potansiyel

Kurşun flotasyonu

	ölçülen potansiyel (mV)
Başlangıçta	268 pH: 7.8
200 mg/1. Na ₂ S ilavesinden sonra	-520 pH: 9.5
pH in dokuza ayarlanması	-470
5 dak. kondisyonlarım	
süresinden sonra	-140
3 dak. kondisyonlanma süresinden sonra	-140
Flotasyondan sonra	20

Tablo II — Kalomele Karşılık Potansiyel

Çinko flotasyonu

	ölçülen potansiyel (mV)
Başlangıçta	130
2 gr/1. Na ₂ S ilavesinden sonra	-680
pH nın 12 ye ayarlanması	-682
100 mg/1. Armak T ilavesinden sonra	-680
3 dak. kondisyonlanma süresinden sonra	-680
Flotasyondan sonra	-650

Yukarıdaki tablolardan faydalanılarak ortamdaki efektif (etkili) S= iyonlarının konsantrasyonlarını flotasyon süresince hesaplayabilmek (3) denklemi gereğince mümkün olabilmektedir. Bu denklemde değerler yerine konacak olursa denklem,

$$E = E_0 - 0.0296 \log(S^=) \quad E^{\wedge} - 0.927v. \text{ kalomele karşı}$$

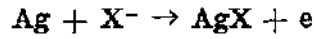
$$E = - 0.927 - 0.0296 \log(S^{\wedge}) \dots \dots \dots (4)$$

şeklini alır. Şimdi sıra ile Tablo I ve II de belirtilen potansiyel değerleri (4) denklemde yerine konacak olursa tablo III ve IV de verilen (S=_{efek.}) değerleri elde edilir.

Tablo m**Kurşun flotasyonu**

	<i>E</i> (rav)	(S efek İ
200 mg/l Na ₂ S ilâvesi	-520	2 0X10-14 M
pH nın 9 ayarlanması	-470	4 0X10 1« M
5 dak kondisyonlarım		
süresinden sonra	-140	3 2X10-27 M
150 mg/l KAX ilâvesi	-250	
Flotasyondan sonra	20	2 0X10-*o M

Yukarıdaki tabloda görüldüğü gibi KAXin palp'a ilâvesi potansiyelde bir değişim meydana getirmiştir. Bu Ag⁺S mebranlı elektrodun ksantat iyonlarına karşı (X⁻) hassasiyet göstermesinin bir neticesidir. Hassasiyet aşağıda belirtilen reaksiyon denkleminin bir neticesidir.



Buna tekabül eden elektrod potansiyeli ise

$E = E_0 - 0.059 \log (X^-)$ $E_0 = -0.534 \text{ V}$. Kalomelle karşı Nerst denklemini gereğince tayin edilir. Yapılan araştırmalar Ag₂S mebranlı elektrodun X⁻ iyonlarına karşı potansiyel değiştirmesinin düşük konsantrasyonlarda Nerst denklemini takip etmediğini göstermiştir. (5).

Tablo IV**Çinko flotasyonu:**

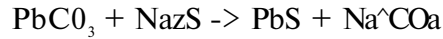
	<i>E</i> (mv)	(S efek)
2 gr/l Na ₂ S ilâvesi	-680	5.1X10-» M
Flotasyondan sonra	-650	5.1X10- ⁶ M

Yukarıdaki tabloda belirtildiği gibi önemli miktarda S⁻ iyonu palp'ta flotasyondan sonra kalmaktadır.

Diğer taraftan teorik olarak flotasyon esnasında palp'ta meydana gelen efektif S⁻² iyonu konsantrasyonunu hesaplayabilmek mümkündür.

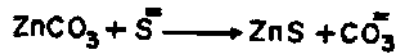
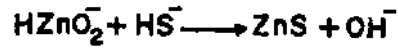
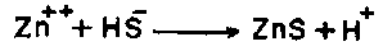
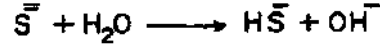
Münakaşa

Kurgun flotasyonu yapılırken palp'taki sülfür iyonlarının konsantrasyonu devamlı şekilde azaldığı tablo III de görülmektedir. Bu, S⁻² iyonlarının büyük bir kısmının PbCO₃ mineral tanecekleri tarafından aşağıda belirtilen reaksiyon denklemi gereğince,



ve muhtemelen bir kısmında flotasyon esnasında meydana gelen şlam ve Zn⁺² katyonu tarafından absorbe edilmesi neticesine dayanmaktadır. Flotasyondan sonra S⁻² iyonu konsantrasyonu 10⁻⁸ M olarak hesaplanmıştır. Yapılan araştırmalar Ag₂S membranlı elektrodun en az 10⁻¹¹ M sülfür iyonuna hassasiyet gösterdiğini ortaya çıkarmıştır (6). Bu da realite olarak palp'ta S⁻² iyonu cinsinden hiç bir şey kalmadığını gösterir.

Çinko flotasyonu esnasında da S⁻² iyonu konsantrasyonunda bir azalma görülmektedir. Bu da aşağıda belirtilen reaksiyon denklemleri gereğince sülfür iyonunun absorbe edilmesi neticesine dayanmaktadır.

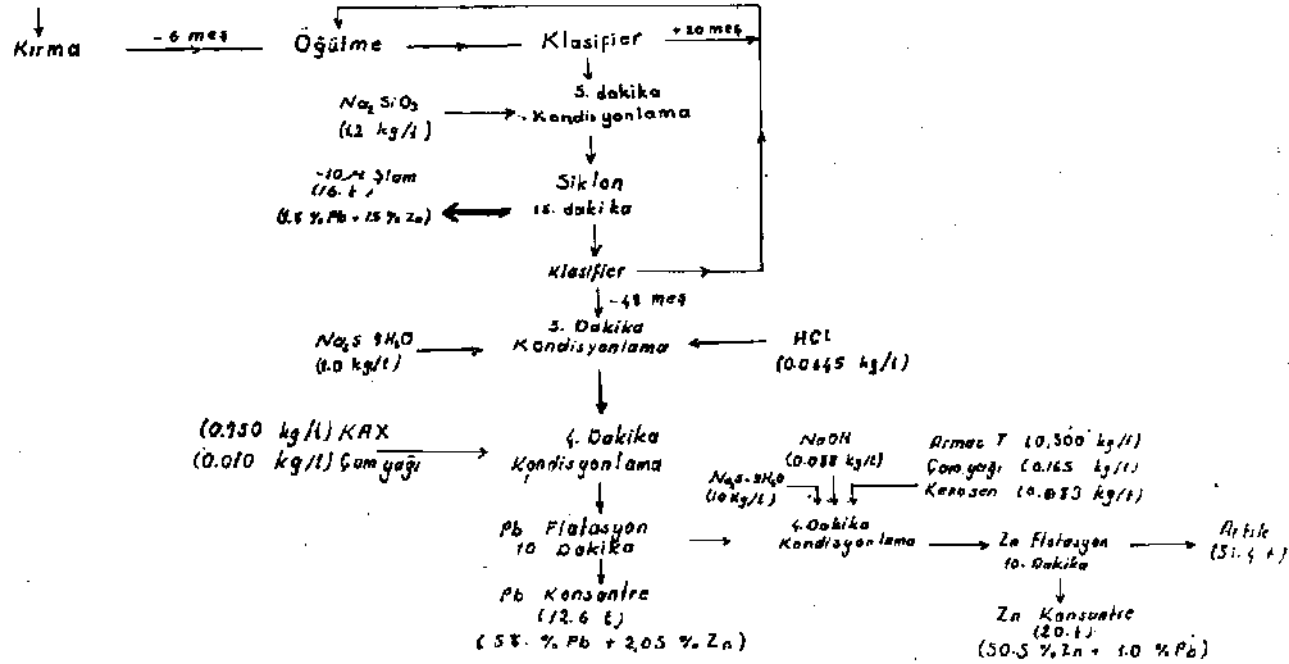


Flotasyondan sonra 10⁻¹⁰ M civarında S⁻² iyonunun palp'ta bulunması, cevherin flotasyonunun bol miktarda Na₂S'e ihtiyaç gösterdiğini göstermektedir.

Sonuç

Çalışma, Ag₂S membranlı elektrodun kurşun ve çinko flotasyonunda, proses kontrolünü kolayca yapabilmesi bakımından kullanışlı bir cihaz olacağını göstermektedir.

Cevher: 3.7 % Pb, 12.0 % Zn
 Tanör: 8.7 % Pb, 12.0 % Zn
 Ağırkk: 100 ton



Genel olarak membranlı elektrod flotasyon esnasında, çeşitli iyonların etkisini, kondisyonlanma sürelerinin limitasyonunu, optimum şartların ayarlanmasını kolayca tespit edebilmektedir. Bu bakımdan yapılacak buna benzer araştırmalara bir çok kolaylık getirecektir.

Bu çalışmanın değişik safhalarında yardımcı dokunan Y. Kimyager Baran îlter'e teşekkür ederim.

Bibliyografik Tamam:

1. Rey M., and Formanek, V., "Flotation of oxidized zinc ores" Mining Engineering, No. 4, (1954) P. 416-418.
2. Klassen, V. I., and Makrousov, U.A., "An Introduction to the theory of Flotation" Butterworths, London, (1963).
3. Rey. M. et al "Quelques Prosresa Recent dans la Flottation des Minerai Oxydes de Cuivre, de Plomp et de Zinc" Renue de L'industrie Minerai, Mai (1969).
4. The Chemical Rubber Company "Handbook of Chemistry and Physics" 50th edition, (1969-1970).
5. liter. B., "An Electrochemical study on Sulfide sensing electrodes" M. Sc. Thesis, 1972, O.D.T.Ü.

