

PALP OKSİJEN İÇERİĞİ VE EL EKTROKİM YASAL POTANSİYELİNİN SÜLFÜRLÜ CEVHERLERİN FLOTASYON SEÇİMLİLİĞİNE ETKİLERİ

EFFECTS OF OXYGEN CONTENT AND ELECTROCHEMICAL POTENTIAL ON SELECTIVE FLOTATION OF SULPHIDE ORES

Z. EKMEKÇİ

Hacettepe Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü, Ankara.

H. HASOY

Hacettepe Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü, Ankara.

ÖZET: Küre bakır cevherinin flotasyonunda palpın oksijen içeriği ve elektrokimyasal potansiyelinin flotasyon verim ve seçimliliğine etkileri, farklı sürelerde yapılan Ön-havalandırma işlemleri ile incelenmiştir. Ön-havalandırma süresine bağlı olarak palp potansiyelindeki değişimler farklı olmuştur. Toplayıcı ile koşullandırma aşamasından önce, ön-havalandırma süresine bağlı olarak kalkopirit ve pirit yüzeylerinin oksidasyon durumlarının ve yüzeyde oluşan metal-oksit/hidroksit/sülfoksi bileşiklerinin duraylılığının değişmesi, flotasyon verim ve seçimliliğini önemli derecede etkilemiştir. Bu makalede sunulan deney sonuçları, Küre bakır cevheri için optimum Ön-havalandırma süresinin 5 dakika olduğunu ve bu durumun kalkopirit ile piritin oksidasyon durumları ile ilişkili olduğunu göstermiştir.

ABSTRACT: Effects of dissolved oxygen content and electrochemical potential of pulp on the selective flotation of Küre copper ore was investigated through pre-aeration tests performed with different time periods. The variations in the pulp potential was influenced by the pre-aeration time. Flotation recovery and selectivity were substantially influenced by the changes in the oxidation state of chalcopyrite and pyrite, and the stability of surface oxidation species formed as a result of pre-aeration. The test results given in this paper have shown that the optimum pre-aeration time for Küre copper ore was 5 minutes and this was closely related with the oxidation state of both chalcopyrite and pyrite.

1. GİRİŞ

Sülfürlü cevherlerin flotasyonunda palpın oksijen içeriği ve elektrokimyasal potansiyeli, özellikle koşullandırma aşamasında, flotasyon verim ve seçimliliğini etkileyen önemli parametrelerdir. Koşullandırma aşamasında cevher birçok fiziksel ve kimyasal etkilere maruz kalmaktadır. Sülfürlü cevherlerin flotasyonunda koşullandırmanın, öğütme aşamasından itibaren başladığı ve flotasyon hücresinde hava kabarcıklarının mineral tanelerini yakaladığı aşamaya kadar devam ettiği kabul edilmektedir. Bu anlamda koşullandırma sadece tane boyu dağılımı değil, aynı zamanda mineral yüzeylerinin ve palpın kimyasal özelliklerini de değiştirmektedir. Palpın kimyasal özellikleri, birçok faktörün yanı sıra, sülfürlü mineral yüzeylerinin oksidasyon derecesini, pH'yı, palpın elektrokimyasal potansiyelini kontrol eder (Woodcock ve Jones, 1970; Kuopanportti vd., 1997). Sülfürlü minerallerin yüzey özellikleri elektrokimyasal aktivitelere, palpta bulunan oksijen miktarına ve öğütme aşamasındaki indirgen

koşullara bağlı olarak önemli ölçüde değişime uğramaktadır (Yuan vd., 1996a; 1996b). Bu bilgilere dayanarak, koşullandırma aşamasındaki kimyasal koşulların mineral yüzeylerinde meydana gelebilecek tepkimelerin türünü ve kinetiğini, dolayısıyla minerallerin yüzebilirliklerini kontrol ettiği söylenebilir.

Sülfürlü cevherlerde palpın oksijen içeriğinin ve buna bağlı olarak minerallerin oksidasyon düzeylerinin kontrol edilmesi amacıyla uygulanan ön-havalandırma işleminin flotasyon işlemini önemli derecede etkilediği bilinmektedir (Houot ve Duhamet, 1990; Yuan vd., 1996a; 1996b). Galvanik etkileşim modeline göre çözülmüş oksijen, durum potansiyeli (rest potential) yüksek mineral yüzeyinde indirgenmektedir (Subrahmanyam ve Forsberg, 1993; Rao vd., 1992). Bu nedenle, pirit miktarının yüksek olduğu sülfürlü cevherlerde ön-havalandırmanın piriti bastırıcı etkisinin bulunduğu ve bu nedenle flotasyon seçimliliğinin artırıldığı belirtilmektedir (Ek, 1985; Tipman vd., 1976; Houot ve Duhamet, 1990; Kant vd., 1994; Rumball ve

Richmond, 1996). Ancak, özellikle galen ve/veya kalkopiritin flotasyonunda olduğu gibi, sfaleritin aktivasyonunun istenmediği durumlarda ön-havalandırmanın flotasyon seçiciliğini olumsuz yönde etkilediği belirlenmiştir. Bu nedenle her sülfürlü cevherin içerdiği minerallerin türüne ve miktarlarına bağlı olarak bir optimum ön-havalandırma süresi bulunmaktadır. Bunun yanında, öğütme türü, cevherin tane boyu dağılımı, koşullandırma aşamasındaki palp yoğunluğu gibi faktörler ön-havalandırma süresini önemli derecede etkilemektedir. Bu nedenle, her sülfürlü cevher için gerekli ön-havalandırma süresi yukarıda belirtilen koşullar dikkate alınarak belirlenmelidir.

Bu çalışmada, Küre bakır cevherinin flotasyonunda ön-havalandırmanın, dolayısıyla palp oksijen içeriği ve elektrokimyasal potansiyelinin, flotasyon verim ve seçiciliğine etkileri incelenmiştir.

2. MALZEME VE YÖNTEM

2.1. Malzeme

Sülfürlü cevherlerin flotasyonunda elektrokimyasal parametrelerin etkilerinin incelendiği bu çalışmada, Küre bölgesinde işletilen bakır cevheri kullanılmıştır. Küre İşletmesi Zenginleştirme Tesisinin çubuklu değirmen beslemesinden temsili olarak alınan cevher numunesinin kimyasal bileşimi Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. Cevher Numunesinin Tam Kimyasal Bileşimi.

Element	%
Cu	1.68
Fe	31.23
Zn	0.28
Pb	0.02
S	38.70
SiO ₂	9.08

2.2. Laboratuvar Deneyleri

Laboratuvar deneylerinde kullanılan yaklaşık 150 kg. cevher numunesi çubuklu değirmenin beslemesinden alınmıştır. Konilerae-dörtleme yöntemi ile iki kısma ayrılan numunenin bir bölümü merdaneli kırıcı ile -2 mm tane boyuna kırılmış ve çapraz oluklu bölücü ile 2 kg.'lık numuneler halinde torbalanmıştır. Torbalama işlemi numunenin hava

ile temasını önleyecek şekilde yapılarak numunenin oksidasyonu önlenmiştir. Oksijen tüketim deneyleri ve flotasyon testleri bu numuneler kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

2.2.1. Oksijen Tüketiminin Belirlenmesi

Öğütme sonrasında palpın oksijen tüketim değerlerinin belirlenmesi için uygulanan yöntem (Houot ve Duhamet, 1990):

Palp belli bir süre havalandırıldıktan sonra havalandırma işlemi bir dakika için durdurulmakta ve bu süre içinde palpın çözünmüş oksijen derişimindeki düşüş bir dakika boyunca ölçülmektedir. Çözünmüş oksijen derişimindeki zamana bağlı azalma, cevherin oksijen tüketim değerini vermektedir. Havalandırma işlemi 1 saat boyunca devam ettirilmiş ve belli periyotlarda oksijen tüketim değerleri ölçülmüştür. Böylece havalandırma süresine bağlı olarak cevherin oksijen tüketimi belirlenmiştir.

2.2.2. Flotasyon Deneyleri

Laboratuvar flotasyon deney düzeni elektrokimyasal parametrelerin flotasyona etkilerinin araştırılmasına yönelik olarak hazırlanmıştır. Flotasyon deneylerinde halen tesiste kullanılan tiyonokarbamat türünde Hostaflo X-231 toplayıcı olarak kullanılmıştır. Laboratuvar deneylerinde seçiciliği yüksek olan PPG türünde Cyanamid A-65 köpürtücü olarak kullanılmıştır. Laboratuvar koşullarında yapılan toplayıcı dozaj optimizasyonu deneylerinde, optimum toplayıcı dozajı 30 g/t olarak belirlenmiştir. Daha sonra, ön-havalandırmanın ve dolayısıyla palpın çözünmüş oksijen içeriği ve potansiyelinin flotasyon verim ve seçiciliğine etkilerinin araştırılmasına yönelik flotasyon deneyleri yapılmıştır.

Flotasyon deneylerinde toplayıcı ile koşullandırma süresi 5 dakika ve köpürtücü ile koşullandırma süresi 1 dakika olmak üzere bütün flotasyon deneylerinde standart olarak uygulanmıştır.

Ön koşullandırma ve flotasyon deneyleri, sülfürlü minerallerin metal yüzeyler ile temasını önlemek amacıyla 3 lt hacimli bir pleksiglas flotasyon hücresinde, rotoru fiberglas olan bir Humbold Wedag flotasyon makinası kullanılarak yapılmıştır. Toplayıcı/köpürtücü koşullandırmasından sonra, 5 dakika süreyle kaba flotasyon yapılmış ve elde

edilen konsantr 1 İt hacimli bir pleksiglas hücreye alınmıştır. İkinci aşamada elde edilen konsantrinin flotasyonu yapılarak 1 dk + 2 dk + 2 dk. sürelerinde toplam üç adet flotasyon konsantrisi alınmıştır. Bu kinetik verilerden yola çıkarak kalkopirit ve piritin kaba flotasyon sonrasında zamana bağlı yüzde davranımları ortaya konmuştur. Ön-havalandırmanın etkisinin incelendiği deneylerde, havalandırma işlemi toplayıcı koşullandırma aşamasından önce yapılmıştır.

Plapın çözünmüş oksijen derişimi YSI Model 55 oksimetre ile ölçülmüş ve ppm cinsinden verilmiştir. Çözünmüş oksijen derişimine ek olarak palptn redoks potansiyeli ve pH'sı da sürekli olarak ölçülmüştür. Plapın redoks potansiyelinin ölçümünde platür-Ag/AgCl kombinasyonu olan bir ORP (Oxidation Reduction Potential) elektrodu kullanılmıştır. Okunan potansiyel değerlerine 207 mV eklenerek standart hidrojen elektrodu (SHE) ölçeğine dönüştürülmüştür. Bu makalede bütün potansiyel değerleri SHE ölçeğinde verilmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

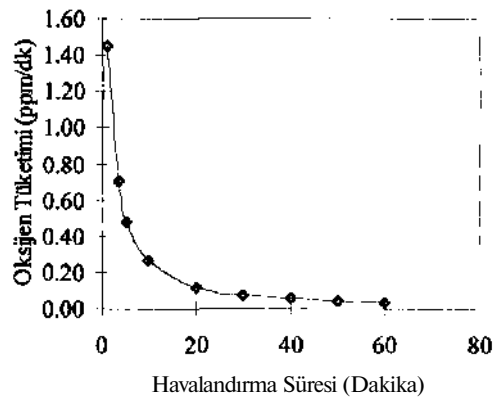
3.1. Küre Bakır Cevherinin Oksijen Tüketimi.

Bir cevherin oksijen tüketimi, bünyesinde bulunan sülfürlü minerallerin oksidasyon derecesinin bir ölçüsü olarak kabul edilmektedir (Houot and Duhamet, 1990). Bu deneylerden elde edilen sonuçlar ön havalandırmanın flotasyona etkisinin belirlenmesinde kullanılmıştır.

Laboratuvar deneyleri, fiberglass rotorlu bir flotasyon makinesinde 1 litre hacimli pleksiglas flotasyon hücresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Demir bilyalı değirmende % 60 palp yoğunluğunda yapılan öğütme sonrasında malzeme 1 litre hacimli pleksiglas flotasyon hücresine aktarılmış ve oksijen tüketim deneyi için % 30 palp yoğunluğuna seyreltilmiştir. Tesis koşullarında koşullandırma aşamasında ve kaba flotasyon aşamalarında palp yoğunluğu % 30 olduğundan, oksijen tüketim deneylerinin aynı yoğunlukta yapılması uygun görülmüştür.

Bu makalede verilen oksijen tüketim değerleri (Şekil 1), laboratuvar koşullarında yapılan Öğütme ve tane boyu için geçerlidir. Tesis koşullarında yapılan öğütme koşulları, palp kimyasını ve minerallerin yüzey özelliklerini farklı şiddette etkilediğinden, laboratuvar verilerinden yola çıkarak tesis Ölçeğinde

doğrudan bir ilişki kurmak mümkün değildir. Bu nedenle tesis bazında bir değerlendirimin yapılabilmesi için, oksijen tüketiminin tesiste belirlenmesi gerekmektedir. Ancak, bu makalede verilen oksijen tüketim sonuçları, optimum verim ve seçicilik için ön-havalandırmanın gerekliliğinin belirlenmesinde bir gösterge olarak kullanılabilir.



Şekil 1. Küre Bakır Cevherinin oksijen tüketim eğrisi.

Oksijen tüketimi demir bilyalı değirmende yapılan öğütmeden sonra 1.45 ppm/dak. değerinden, ilk 5 dakikada 0.48 ppm/dak. değerine düşmüştür. 10 dakikadan daha uzun sürelerde yapılan havalandırmanın cevherin oksidasyon tüketimini önemli ölçüde etkilemediği görülmüştür.

Farklı durum potansiyellerine sahip sülfürlü minerallerin oksidasyon dereceleri ve kinetiği farklı olmaktadır. Galvanik etkileşim mekanizmasına göre durum potansiyeli yüksek sülfürlü mineral katod olarak davranmakta ve palpta bulunan çözünmüş oksijen büyük oranda bu mineral yüzeyinde indirgenmektedir (Cheng ve Iwasaki, 1992). Bunun sonucunda katodik mineralin yüzeyinde hidrofilik karakterli hidroksit/oksit/sülfoksit bileşikleri oluşmaktadır.

Bu çalışmada kullanılan Küre bakır cevherinde ana sülfürlü mineraller olarak pirit ve kalkopirit bulunmaktadır. Çizelge 1'de verilen kimyasal analiz sonuçlarına göre cevherin yaklaşık olarak % 5'i kalkopirit ve % 64'i piritten oluşmaktadır. Palpta bulunan çözünmüş oksijen öncelikle piritin yüzeyine soğrulacağından, kontrollü olarak yapılacak ön-

havalandırma ile flotasyon seçimliliğinin iyileştirilmesi mümkün olacaktır.

Bu durumda oksijenin pirit yüzeyinde indirgenmesi ve demir oksit/hidroksit/sülfoksi bileşiklerinin pirit yüzeyinde oluşması beklenmektedir. Ancak, oksitleme işlemi palpın oksijen içeriğine ve sülfürlü minerallerin oksijen ile temas ettikleri süreye bağlıdır. Seçimli bir flotasyonun gerçekleştirilebilmesi için pirit yüzeyi hidrofilik demir oksit/hidroksit/sülfoksi bileşikleri ile kaplanırken, kaikopirit gibi yüzdürülmesi istenen minerallerin minimum düzeyde etkilenmeleri gerekmektedir. Bu nedenle sülfürlü minerallerin toplayıcı ile etkileşiminden önce oksitlenme derecelerinin kontrol edilmesini sağlayan ön-havalandırma işlemi uygulanmaktadır.

Her cevherin yapısında bulunan sülfürlü minerallerin türü ve miktarları, öğütme türü, öğütme inceliği ve palp yoğunluğu optimum seçimlilik için gerekli ön-havalandırma süresini belirlemektedir. Bu araştırmada kullanılan Küre bakır cevheri için gerekli ön-havalandırma süresinin demir bilyalı değirmende yapılan öğütme için 5-10 dakika arasında olması gerektiği belirlenmiştir (Şekil 1).

3.2. Ön-Havalandırmanın Flotasyon Verim ve Seçimliliğine Etkisi

Sülfürlü minerallerin flotasyonunda mineral yüzeyinin oksidasyon derecesini, dolayısıyla mineral-toplayıcı etkileşimini etkileyen en önemli parametrelerden biri palpın çözünmüş oksijen içeriğidir. Palpın çözünmüş oksijen içeriğini ayarlamak için toplayıcı ile koşullandırma aşamasından hemen önce bir ön-havalandırma işleminin uygulanması gerekmektedir.

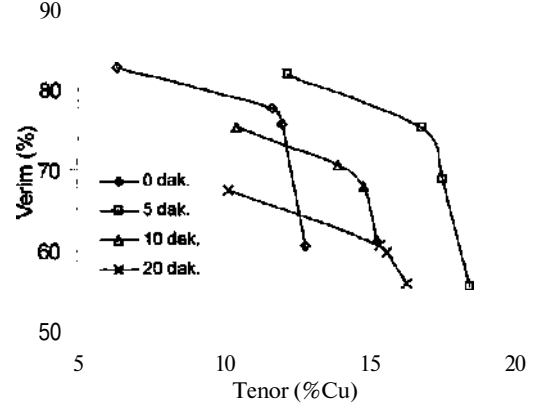
Bu bölümde ön-havalandırmanın Küre bakır cevherinin flotasyon verim ve seçimliliğine, palpın redoks potansiyeline, çözünmüş oksijen derişimine ve pH'sına etkileri incelenmiştir.

Farklı ön-havalandırma sürelerinde (0, 5, 10 ve 20 dakika) gerçekleştirilen flotasyon deneylerinin verim-tenör eğrileri Şekil 2'de verilmiştir. Her ön-havalandırma süresi için sırasıyla kaba flotasyon konsantrasi ve temizleme flotasyonunun 1., 2. ve 3. konsantrelerinin verim-tenör değerleri verilmiştir.

Ön-havalandırmanın yapılmadığı flotasyon deneyinde kaba flotasyon konsantrisinin veriminin

yüksek, tenörünün düşük olduğu görülmektedir. Ancak, palp oksijen içeriği kaba flotasyon aşamasına hava verilmesiyle beraber yeterli derişime geldiğinde ve bu derişimde temas süresi yeterli olduğunda, konsantr tenöründe hızlı bir artış meydana gelmiştir. Bu sonuçlar, yüksek seçimlilik için minerallerin oksijen ile temaslarının gerekliliğini ortaya koymuştur.

En yüksek verim-tenör değerleri 5 dakika ön-havalandırma süresinde elde edilmiştir. Ancak, ön-havalandırma süresi 10 dakika ve 20 dakika sürelerine yükseltildiğinde, flotasyon verimi ve konsantr tenörlerinin önemli oranda azaldığı görülmüştür.



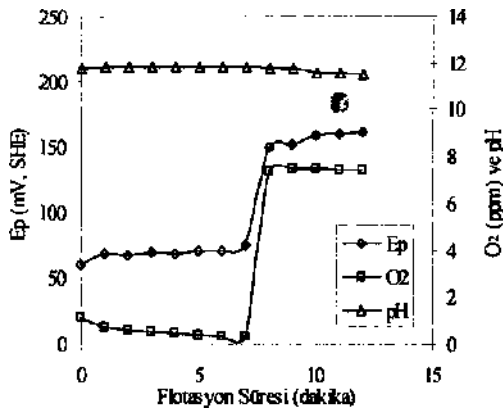
Şekil 2. Farklı ön-havalandırma sürelerinde yapılan flotasyon deneylerinin verim-tenör değerleri.

Şekil 2'de verilen verim-tenör değerleri ile cevherin oksijen tüketim ihtiyacının belirlendiği sonuçlar (Şekil 1) arasında çok iyi bir uyum olduğunu göstermektedir. Belli sürede yapılan ön-havalandırma işleminin flotasyon seçimliliğini arttırdığı, aşırı oksidasyona neden olan uzun ön-havalandırmanın ise seçimliliği olumsuz yönde etkilediği belirlenmiştir.

3.3. Ön-Havalandırmanın Palpın Redoks Potansiyeli, Çözünmüş Oksijen İçeriği ve pH'sına Etkisi

Ön-havalandırma deneylerinde palpın redoks potansiyeli ve çözünmüş oksijen içeriği değerleri flotasyon işlemi boyunca ölçülmüştür. Elde edilen veriler 0, 5, 10 ve 20 dakika ön-havalandırma süreleri için sırasıyla Şekil 3, 4, 5 ve 6'da verilmiştir.

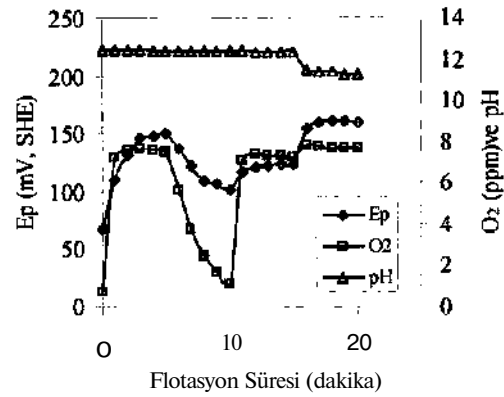
Ön-havalandırmanın yapılmadığı flotasyon deneyinde ölçümler kaba flotasyon aşamasının sonuna kadar alınmıştır (Şekil 3). Demir biyalyal değirmende öğütülen cevher numunesi flotasyon hücresine aktarıldığında palp potansiyeli (E_p) 60 mV ve oksijen içeriği yaklaşık 1 ppm olarak ölçülmüştür. Flotasyon deneyi süresince palp pH'sı yaklaşık 11.8 değerinde sabit tutulmuştur. Toplayıcının eklenmesinden sonra flotasyon aşamasına kadar E_p sabit değerinde ($E_p=70$ mV) kalmıştır. Ancak flotasyonun başlamasıyla palpa hava verilmeye başlanmış ve oksijen değeri hızla 7.5 ppm değerine kadar yükselmiştir. Bununla beraber palp potansiyeli de hızlı bir artışla 160 mV değerine ve flotasyon işlemi boyunca çok hafif bir artışla 180 mV değerine kadar yükselmiştir.



Şekil 3. ön-havalandırmasız flotasyon deneyinin palp redoks potansiyeli, çözünmüş oksijen içeriği ve pH'sının flotasyon süresine bağlı değişimi.

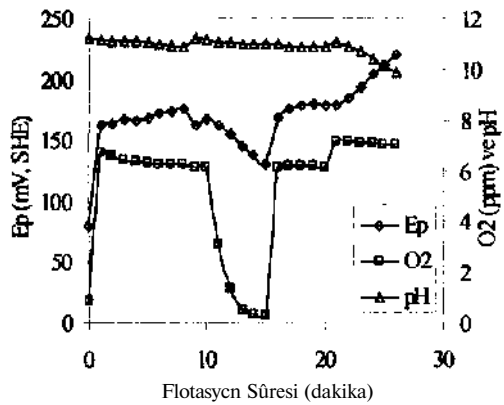
Beş dakika süreyle ön-havalandırma işlemi uygulandığında palpın oksijen içeriği 7.5 ppm değerine kadar yükselmiş ve havalandırma işlemi boyunca aynı değerde kalmıştır (Şekil 4). Bu arada palp potansiyeli 60 mV'dan 150 mV'a kadar yükselmiştir. Havalandırma işleminin tamamlanmasından sonra palpa toplayıcı eklemesi yapılmış ve oksijen ile palp potansiyeli değerleri doğrusal olarak azalmaya başlamıştır. Koşullandırma işleminin sonunda oksijen 1 ppm, palp potansiyeli de 100 mV değerine kadar azalmıştır. Kaba flotasyon aşamasında oksijen tekrar 7.5 ppm değerine, palp potansiyeli ise 120 mV değerine kadar yükselmiştir. Ancak, temizleme flotasyonunda, muhtemelen yeni su eklemesiyle palp

yoğunluğunun % 10-15 düzeyine kadar seyrelmesinden dolayı, oksijen değeri çok az bir artışla 8.2 ppm değerine yükselmiş, buna karşın palp pH'sı 12'den 11 değerine kadar düşmüştür. Oksijen derişimindeki artış ve palp pH'sındaki azalmanın, palp potansiyel değerinin 160 mV değerine kadar yükselmesine neden olduğu tahmin edilmektedir.



Şekil 4. Beş dakika ön-havalandırma ile yapılan flotasyon deneyinin palp redoks potansiyeli, çözünmüş oksijen içeriği ve pH'sının flotasyon süresine bağlı olarak değişimi.

Ön-havalandırma süresinin 10 dakikaya uzatıldığı flotasyon deneyinin palp potansiyeli, oksijen içeriği ve pH değerlerinin flotasyon süresine bağlı değişimi Şekil 5'de verilmiştir.



Şekil 5. On dakika ön-havalandırma ile yapılan flotasyon deneyinin palp redoks potansiyeli, çözünmüş oksijen içeriği ve pH'sının flotasyon süresine bağlı olarak değişimi.

Palp pH'sı ön-havalandırma, koşullandırma ve kaba flotasyon işlemleri süresince çok az değişerek 11.2'den 10.89'a kadar azalmıştır. Ancak palp taze su eklemesi nedeniyle yoğunluğunun azalması, temizleme flotasyonu aşamasının sonunda palp pH'sının yaklaşık 9.86 değerine kadar azalmasına neden olmuştur.

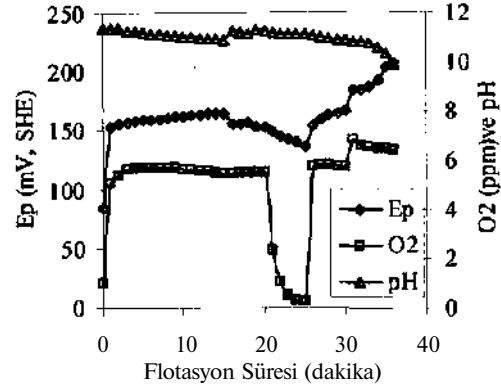
Palpın çözünmüş oksijen içeriği ön-havalandırmanın başlamasıyla 1 dakika içinde 1 ppm'den 6.72 ppm değerine kadar yükselmiştir. Havalandırma işlemi boyunca yaklaşık olarak sabit katan oksijen içeriği, toplayıcı ile koşullandırma aşamasında havanın kesilmesi ve toplayıcı eklemesiyle hızla azalmaya başlamıştır. Altı dakikalık toplayıcı ve köpürtücü koşullandırma aşaması sonunda oksijen içeriği 0.29 ppm değerine kadar düşmüştür. Kaba flotasyon aşamasında havanın tekrar verilmesiyle beraber oksijen içeriği tekrar 6.16 ppm değerine yükselmiş ve kaba flotasyon aşaması boyunca sabit kalmıştır. Ancak, temizleme aşamasında hücreye yeni su eklemesiyle beraber oksijen içeriği 7.17 ppm değerine kadar yükselmiştir.

Palp potansiyeli deneyin başlangıcında 80 mV olarak ölçülmüştür. Ancak, ön-havalandırma aşamasında palp oksijen içeriğinin artmasıyla, potansiyel değeri 1 dakika içinde 160 mV değerine kadar yükselmiştir. Havalandırma işlemi boyunca palp potansiyeli yavaş bir artışla 176 mV değerine kadar yükselmiştir. Toplayıcı ve köpürtücü ile koşullandırma aşamasında oksijen içeriğinin azalması ve palpa toplayıcı eklemesinin yapılmasıyla, palp potansiyeli 140 mV değerine kadar düşmüştür. Ancak, kaba flotasyon aşamasında havanın tekrar palpa verilmesiyle beraber palp potansiyeli hızla 169 mV değerine kadar yükselmiş ve temizleme aşamasına kadar yaklaşık 170 mV civarında sabit kalmıştır. Temizleme flotasyonu aşamasında, muhtemelen palp oksijen içeriğindeki artış ve palp pH'sındaki azalma nedeniyle palp potansiyeli değeri 220 mV değerine kadar yükselmiştir.

ön-havalandırma süresinin 20 dakikaya uzatıldığı flotasyon deneyinde palp potansiyeli, çözünmüş oksijen içeriği ve pH'sında, önceki deneylerle benzer davranımlar gözlenmiştir (Şekil 6).

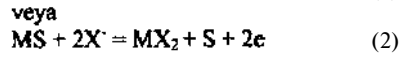
Yukarıda sonuçları verilen farklı ön-havalandırma deneylerinin palp potansiyeli, çözünmüş oksijen içeriği ve pH ölçümleri genel olarak değerlendirildiğinde, palp potansiyelinin çözünmüş oksijen içeriği ve pH'daki değişimlere bağlı olarak

değiştirdiği belirlenmiştir. Oksijen içeriğinin artmasıyla ve pH'nın azalmasıyla palp potansiyeli artmaktadır.



Şekil 6. Yirmi dakika ön-havalandırma ile yapılan flotasyon deneyinin palp redoks potansiyeli, çözünmüş oksijen içeriği ve pH'sının flotasyon süresine bağlı olarak değişimi.

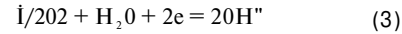
Koşullandırma aşamasında oksijen içeriğinin hızla düşmesi, sülfürlü toplayıcıların mineral yüzeyine anodik tepkime ile soğrulması ve bunun karşılığında oksijenin katodik indirgenmesinden kaynaklanmaktadır. Anodik tepkimeler:



Burada; X' : Sülfürlü toplayıcı
MS: Metal sülfür

Bu tepkimelerden hangisinin meydana geleceği, tepkimenin tersinir potansiyeli ve palp potansiyeline bağlıdır. Anodik tepkimenin tersinir potansiyeli toplayıcı türüne göre değişmektedir. Tiyonokarbamat türü toplayıcıların etil ksantat ile benzer davranım gösterdiği ve kalkopiriti 0 mV palp potansiyelinden daha yüksek potansiyelerde yüzdürebildiği belirtilmiştir (Gebhardt ve Kotlyar, 1991).

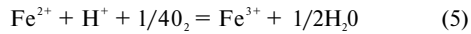
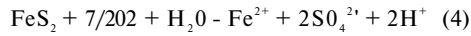
Anodik tepkimeler tarafından verilen elektronların tüketildiği katodik tepkime, patpta bulunan çözünmüş oksijenin indirgenmesiyle oluşur:



Toplayıcının mineral yüzeyine soğrulması için gerekli katodik tepkimede oksijenin indirgenmesi nedeniyle, toplayıcı ile koşullandırma aşamasında çözünmüş oksijen içeriği hızla düşmektedir.

Palp oksijen içeriğindeki azalmaya bağlı olarak palp potansiyelide belli bir oranda düşmektedir. Ancak, ön-havalandırma süresinin artmasıyla palp potansiyelindeki değişimler oksijen derişiminden daha az etkilenmiştir. Bu durum havalandırma süresinin artmasıyla palptaki Fe^{2+}/Fe^{3+} oranının azalmasına bağlanmıştır.

Oksijen İle teması sonucunda pirit yüzeyinde ferrik hidroksit oluşmaktadır (Subrahmanyam ve Forssberg, 1993):



Ferrik hidroksit oluşumu çözünme/çökelme reaksiyonları ile meydana gelmekte ve düşük oksidasyon düzeylerinde sadece mineral yüzeyindeki en aktif noktalar oksitlenebilmektedir. Flotasyon makinalarındaki şiddetli karıştırma nedeniyle yüzeyden ferrik hidroksit bileşikleri kopabilmekte ve ortaya oksijen ile tepkimeye girebilecek yeni yüzeyler ortaya çıkabilmektedir. Ancak, piritin oksijen ile uzun süre temas etmesi sonucunda yüzeyinde kalın ferrik hidroksit tabakası oluşmakta ve oksijenin yüzeyde indirgenmesini önlemektedir (Ahlberg ve Broo, 1996). Buna göre, Ön havalandırma süresi arttıkça yüzeyde ferrik hidroksit tabaka kalınlığı artmakta ve dolayısıyla palp potansiyeli çözünmüş oksijen içeriğinden çok az etkilenmektedir.

Uzun ön-havalandırma işlemlerinde ferrik hidroksit oluşumu nedeniyle pirit yüzeyinde indirgenemeyen oksijen, doğal olarak kalkopirit yüzeyini oksitleyecektir. Muhtemelen kalkopirit yüzeyinde flotasyonu olumsuz yönde etkileyen ferrik hidroksit ve bakır hidroksit bileşikleri oluşmaktadır.

4. SONUÇ

Küre bakır cevheri kutlanılarak yapılan oksijen tüketim deneyinde, kalkopirit ve pirit minerallerinden oluşan cevherin laboratuvar

koşullarında yapılan öğütme sonrasında oksijen ihtiyacının 5-10 dakika arasında olduğu belirlenmiştir. Bu veriler, optimum flotasyon için bir ön-havalandırma işleminin gerektiğini göstermiştir. Ancak, laboratuvar koşullarında belirlenen bu sürenin doğrudan tesis koşullarına uygulanması mümkün değildir. Tesis koşullarında yapılan öğütmeden elde edilen palpa uygulanacak oksijen tüketim deneyi ile cevherin tesis koşullarındaki ön-havalandırma süresinin belirlenmesi mümkün olacaktır.

Farklı ön-havalandırma sürelerinde yapılan flotasyon deneylerinde, optimum ön-havalandırma süresi 5 dakika olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar, oksijen tüketim deneyinden elde edilen sonuç ile uyum içinde olmuştur. Ön-havalandırmanın 5 dakika olduğu deneyde, pirit yüzeyinde indirgenen oksijenin yüzeyde kaim ferrik hidroksit tabakalarının oluşmasına neden olduğu, ancak kalkopiriti en az seviyede etkilediği tahmin edilmektedir.

Uzun ön-havalandırma sürelerinde seçimliliğin ve flotasyon veriminin azalması, aşın oksidasyon sonucunda hem pirit hem de kalkopirit yüzeylerinde kalın ferrik hidroksit tabakalarının oluşmasına bağlanmıştır.

TEŞEKKÜR

Yazarlar bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde maddi desteklerinden dolayı TÜBİTAK (Proje No: YDABÇAG-496) ve Hacettepe Üniversitesi Araştırma Fonu Başkanlığına (Proje No: 97.01.602.009) teşekkür ederler.

KAYNAKLAR

- Ahlberg, E. ve Broo, A.E. 1996. *Oxygen Reduction at Sulphide Minerals. 3. The Effect of Surface Pre-treatment on the Oxygen Reduction at Pyrite*. Int. J. Miner. Process. 47:49-60.
- Cheng, X. ve Iwasaki, I. 1992. *Pulp Potential and its Implications to Sulfide Flotation*. Mineral Process. Extract. Metall. Review. Vol.11. 187-210.
- Ek, C.S. 1985. *Selective Flotation of Different Complex Pyritic Ores*. Complex Sulfides. Processing of Ores, Concentrates and By-products. TMS-AIME Fall Extractive Meeting, pp.83-99.

- Gefahardt, J.E. ve Kotlyar, D.G. 1991. *Hydrosulphide Depression of Copper-Sulphide Minerals Floated by Xanthate and Thionocarbamate Collectors*. Copper 91, Vol II Mineral Processing and Process Control. 201-215.
- Houot, R. ve Duhamet, D. 1990. *Importance of Oxygenation of Pulps in the Flotation of Sulphide Ores*. Int. J. Miner. Process. 29:77-87.
- Kant, C. Rao, S.R. ve Finch, J.A. 1994. *Distribution of Metal Ions Among the Products of Chalcopyrite Flotation*. Minerals Engineering, Vol.7. No:7. 905-916.
- Kuopanportti, H., Suorsa, T. ve Pöllänen, E. 1997. *Effects of Oxygen on Kinetics of Conditionin in Sulphide Ore Flotation*. Minerals Engineering, Vol.10. No:11. 1193-1205.
- Rao, S.R., Labonte, G. and Finch, J.A. 1992. *Electrochemistry in the Plant*. NATO ASI Series E: Applied Sciences-Vol.208, Innovations in Flotation Technology. P.Mavros ve K.E, Maris (Eds). Kluwer Academic Publishers, 57-100.
- Rumball, J.A. ve Richmond, G.D. 1996. *Measurement of Oxidation in a Base Metal Flotation Circuit by Selective Leaching with EDTA*. Int. J. Miner. Process. 48:1-20.
- Subrahmanyam, T.V. ve Forssberg, K.S.E. 1993. *Mineral Solution-Interface Chemistry in Minerals Engineering*. Minerals Engineering. Vol.6. No: 5.439-454.
- Tipman, N.R., Agar, G.E. ve Pare, L. 1976. *Flotation Chemistry of the INCO Matte Separation Process*. Flotation, A.M. Gaudin Memorial Volume. Am. Inst. Min. Metall. Petrol. Eng., 1:528-548.
- Woodcock, J.T. ve Jones, M.H. 1970. *Chemical Environment in Australian Lead-Zinc Flotation Plant Pulps: I. PH, Redox Potentials, and Oxygen Concentrations*. Proc. Aust. Inst. Min. Met. No.235. 45-59.
- Yuan, X.M., Palsson, B.I. and Forssberg, K.S.E. 1996. *Flotation of a Complex Sulphide Ore I. Cu/Zn Selectivity Control by Adjusting Pulp Potential with Different Gases*. Int. J. Miner. Process. 46:155-179.
- Yuan, X.M., Palsson, B.I. ve Forssberg, K.S.E. 1996. *Flotation of a Complex Sulphide Ore II. Influence of Grinding Environments on Cu/Fe Sulphide Selectivity and Pulp Chemsitry*. Int. J. Miner. Process. 46:181-204.