

**T.C.  
KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KALKOPİRİT AYRIMINDA N1-FENİLHİDRAZİN-  
1,2-BİS(KARBOTİYOAMİT) TÜREVLERİNİN FLOTASYON  
PERFORMANS ANALİZİ**

**Birgöl BAYRAKTAROĞLU**

**Danışman  
Jüri Üyesi  
Jüri Üyesi**

**Prof. Dr. Fatma KANDEMİRLİ  
Doç. Dr. Mecit AKSU  
Dr. Öğr. Üyesi Gökhan KAPLAN**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**


**KASTAMONU – 2019**

## TEZ ONAYI

**Birgöl BAYRAKTAROĞLU** tarafından hazırlanan "**Kalkopirit Ayrımında N1-fenilhidrazin-1,2-bis (karbotiyoamit) Türevlerinin Flotasyon Performans Analizi**" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri üyeleri önünde savunulmuş ve oy birliği ile Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Ana Bilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

|            |  |  |
|------------|--|--|
| Danışman   | Prof. Dr. Fatma KANDEMİRLİ<br>Kastamonu Üniversitesi   |   |
| Jüri Üyesi | Doç. Dr. Mecit AKSU<br>Düzce Üniversitesi              |   |
| Jüri Üyesi | Dr. Öğr. Üyesi Gökhan KAPLAN<br>Kastamonu Üniversitesi |  |

18/06/19

|                |                        |   |
|----------------|------------------------|---|
| Enstitü Müdürü | Prof. Dr. Hasbi YAPRAK |  |
|----------------|------------------------|---|

## TAAHHÜTNAME

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildirir ve taahhüt ederim.



Birgül BAYRAKTAROĞLU

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### KALKOPİRİT AYRIMINDA N1-FENİLHİDRAZİN-1,2-BİS (KARBOTİYOAMİT) TÜREVLERİNİN FLOTASYON PERFORMANS ANALİZİ

Birgül BAYRAKTAROĞLU  
Kastamonu Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Fatma KANDEMİRLİ

Bu çalışma kapsamında, bir cevher hazırlama tekniği olan zenginleştirmenin flotasyon kimyası açısından en çok araştırılan konularından olan cevherin flotasyon reaktifleriyle etkileşimi incelenmiştir. Kalkopirit ayrımında N1-fenilhidrazin-1,2-bis (karbotiyoamit) türevleri kullanılarak flotasyon performansları değerlendirilmiştir.

Deneysel çalışmalar Eti Bakır A.Ş. Küre İşletmesi cevher hazırlama ve kimyasal analiz laboratuvarında yapılmıştır. Flotasyon deneylerinde flotasyon cihazı olarak DENVER D-12 modeli benzeri tasarımlı pilot tesisi kullanılmıştır. Tüm deneylerde kullanılacak bu cihazın hızı 1200 rpm (dev/dk), selül hacmi 2 L ve katı oranı % 30-35 arası olacak şekilde ayarlanmıştır.

Elde edilen veriler ışığında, N1-fenilhidrazin-1,2-bis (karbotiyoamit) türevi olan B maddesinin flotasyonla zenginleştirme işlemi sonunda satılabilir bakır konsantrasyonlarının yüksek verimle elde edilmesi amaçlanarak bu yönde çeşitli çalışmalar yapılmıştır. N1-fenilhidrazin-1,2-bis (karbotiyoamit) türevi olan A ve B maddeleri farklı deneysel koşullara tabi tutularak, gerçekleşen sonuçlar verim ve %Cu tenör bazında incelenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Kalkopirit, flotasyon, ayırma, N1-fenilhidrazin-1,2-bis (karbotiyoamit)

**2019, 64 sayfa**

**Bilim Kodu: 91**

## ABSTRACT

MSc. Thesis

### FLOTATION PERFORMANCE ANALYSIS OF N1-PHENYLHYDRAZINE-1,2-BIS (CARBOTHIOAMIDE) DERIVATIVES IN THE SEPARATION OF CHALCOPYRITE

Birgöl BAYRAKTAROĞLU  
Kastamonu University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Materials Science and Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Fatma KANDEMİRLİ

**Abstract:** In this study, the interaction of ore with flotation reagents, which is one of the most investigated subjects in terms of flotation chemistry, was investigated. Flotation performances were evaluated using N1-phenylhydrazine-1,2-bis (carbothioamide) derivatives in the separation of chalcopyrite.

Experimental studies were performed in Eti Copper Co Küre Plant the laboratory of ore preparation and chemical analysis. In the flotation experiments, DENVER D-12 model pilot design was used as a flotation device. The speed of this device to be used in all experiments was set to 1200 rpm (dev / min), the volume of the cellul was 2 L and the solid ratio was 30–35 %.

In the light of the data obtained, various studies have been carried out in this direction with the aim of obtaining high yield of salable copper concentrates at the end of the enrichment process of substance B which is N1-phenylhydrazine-1,2-bis (carbothioamide) derivates. Substances A and B which are N1-phenylhydrazine-1,2-bis (carbothioamide) derivatives were subjected to different experimental conditions and the results were examined on the basis of yield and % Cu grade.

**Key Words:** Chalcopyrite, flotation, separation, N1-phenylhydrazine-1,2-bis (carbothioamide)

**2019, 64 pages**

**Science Code: 91**

## TEŞEKKÜR

Tez danışmanlığımı üstlenerek araştırma konu ve yöntemin belirlenmesinden, çalışmanın sonuca ulaşmasına kadar her aşamada bilgi ve desteğini benden esirgemeyen tez danışmanım Prof. Dr. Fatma KANDEMİRLİ' ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmanın yapılmasına olanak sağlamalarından ötürü Eti Bakır A.Ş. Genel Müdürü maden yük. mühendisi Ahmet TEZCAN' a ve Küre Tesisler Müdürü maden mühendisi Fatih ENİSOĞLU' na; örneklemelerin ve analizlerin raporlanmasında yardımcı olan maden mühendisi Seyit Ali Rıza ÇAKIR' a; örneklemelerin ve analizlerin yapılmasında büyük katkıları olan tesis personeli Emrah BİLİR' e; kimyasal analizlerin yapılmasını sağlayan Laboratuvar Şefi olarak benim şahsımdaki tüm laboratuvar personeline ve gösterdikleri hoşgörü ve destekten ötürü Eti Bakır A.Ş. Küre işletmesinde çalışan tüm mesai arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak her zaman yanımda olan ve benden desteğini esirgemeyen aileme ve nişanlım Özgür Erdem YURT' a çok teşekkür ederim.

Birgül BAYRAKTAROĞLU  
Kastamonu, Haziran, 2019

## İÇİNDEKİLER

|   | <b>Sayfa</b> |
|---|--------------|
| TEZ ONAYI.....  | ii           |
| TAAHHÜTNAME.....  | iii          |
| ÖZET.....   | iv           |
| ABSTRACT.....   | v            |
| TEŞEKKÜR.....   | vi           |
| İÇİNDEKİLER.....  | vii          |
| SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....   | ix           |
| ŞEKİLLER DİZİNİ.....  | x            |
| FOTOĞRAFLAR DİZİNİ.....   | xi           |
| GRAFİKLER DİZİNİ.....   | xii          |
| TABLolar DİZİNİ.....  | xiii         |
| 1. GİRİŞ.....   | 1            |
| 2. GENEL BİLGİLER.....  | 2            |
| 2.1. Flotasyon ve Flotasyon Mekanizması.....  | 2            |
| 2.2. Flotasyon Reaktifleri.....   | 3            |
| 2.2.1. Toplayıcı (Kollektör) Reaktifler.....  | 3            |
| 2.2.1.1. <i>Anyonik Kollektörler</i> .....  | 4            |
| 2.2.1.1.1. <i>Sülfidrilli Kollektörler</i> .....  | 4            |
| 2.2.1.1.2. <i>Oksidrilli Kollektörler</i> .....   | 5            |
| 2.2.1.2. <i>Katyonik Kollektörler</i> .....   | 5            |
| 2.2.2. Köpürtücü Reaktifler.....  | 5            |
| 2.2.3. Kontrol Reaktifleri.....   | 6            |
| 2.3. Flotasyon Yüzey Kimyası.....   | 7            |
| 2.4. Bakır Cevherleri Flotasyonu.....   | 13           |
| 2.5. Eti Bakır A.Ş. Küre İşletmesi.....   | 15           |
| 2.5.1. Cevherin Özellikleri.....  | 15           |
| 2.5.2. Kırma Ünitesi.....   | 16           |
| 2.5.3. Öğütme Ünitesi.....  | 19           |
| 2.5.4. Flotasyon Ünitesi.....   | 22           |
| 2.5.5. Filtre (Kurutma) Ünitesi.....  | 25           |
| 3. LİTERATÜR TARAMASI.....  | 32           |
| 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....   | 36           |
| 4.1. Bakır Flotasyonu.....  | 37           |
| 4.2. Pirit Flotasyonu.....  | 39           |
| 4.3. Referans Bakır Flotasyonu.....   | 40           |
| 4.4. Mevcut Bakır Flotasyonuna farklı ağırlıklarda farklı tiyosemikarbazit türevlerinin etkisi..... | 40           |

|  |    |
|--|----|
| 4.5. Mevcut Bakır Flotasyonuna tiyosemikarbazit türevi olan B maddesinin farklı pH' lardaki etkisi.....  | 42 |
| 4.6. Tiyosemikarbazit türevleri olan A ve B maddesinin Hostafloat X-231 yerine direkt kullanılmasının etkisi .....   | 44 |
| 4.7. Farklı numunede tiyosemikarbazit türevi olan B maddesinin miktarı artırılarak yapılan Bakır ve Pirit Flotasyonu .....   | 45 |
| 4.8. Farklı numunede tiyosemikarbazit türevi olan B maddesinin direkt toplayıcı olarak kullanılması ve toplayıcı olarak sadece KAX kullanılarak (referans) yapılan Bakır Flotasyonu..... | 48 |
| 5. DENEYSEL VERİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ.....   | 51 |
| 5.1. Farklı ağırlıklarda farklı tiyosemikarbazit türevi olan A ve B maddesinin performans değerlendirmesi.....   | 51 |
| 5.2. Tiyosemikarbazit türevi olan B maddesinin farklı pH' lardaki performans değerlendirmesi .....   | 54 |
| 5.3. Toplayıcı olan Hostafloat X-231 kullanılmaksızın yerine tiyosemikarbazit türevleri olan A ve B maddelerinin direkt kullanılmasına ait performans değerlendirmesi .....              | 55 |
| 5.4. Farklı numunede toplayıcı olan Hostafloat X-231 ile B maddesinin miktarı artırılarak yapılan flotasyon çalışmasının performans değerlendirmesi .....                                | 57 |
| 5.5. Farklı numunede toplayıcı olarak sadece KAX ve sadece B maddesinin ayrı ayrı kullanıldığı flotasyon çalışmasının performans değerlendirmesi .....                                   | 59 |
| 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....  | 60 |
| KAYNAKLAR .....  | 61 |
| ÖZGEÇMİŞ .....   | 64 |



## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

|                           |                       |
|---------------------------|-----------------------|
| $\text{CuFeS}_2$          | Kalkopirit            |
| $\text{FeS}_2$            | Pirit                 |
| $\text{Cu}_2\text{S}$     | Kalkozin              |
| $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ | Bornit                |
| $\text{CuS}$              | Kovelin               |
| KAX                       | Potasyum Amil Ksantat |
| DOW-250                   | Dowefroth-250         |
| X-231                     | Hostafloat            |
| TCH                       | Tiyokarbonhidrazit    |



## ŞEKİLLER DİZİNİ

|   | <b>Sayfa</b> |
|---|--------------|
| Şekil 2.1. Flotasyonla Zenginleştirme Selülü .....  | 3            |
| Şekil 2.2. Elektriksel Çift Tabaka Potansiyelinin Değişimi.....   | 9            |
| Şekil 2.3. Kararlı ve Kararsız Sulu Dispersiyon Arasındaki Ayırım .....   | 10           |
| Şekil 2.4. Zeta Potansiyelin Süspansiyon Özelliklerine Etkisi .....   | 11           |
| Şekil 2.5. Çeşitli KNO <sub>3</sub> Çözeltilerde Zeta Potansiyel-pH Eğrisi .....  | 12           |
| Şekil 3.1. Tiyokarbonhidrazit molekül yapısı .....  | 33           |
| Şekil 3.2. (a) NH <sub>2</sub> -NH-C (-SH) = N-NH <sub>2</sub> fonksiyonel grubunun yeniden düzenlenmesi ve kalkopirit yüzeyi üzerinde komplekslerin oluşumu; (b) kalkopirit yüzeyler üzerinde TCH'nin önerilen kimyasal adsorbsiyon modeli ..... | 34           |
| Şekil 4.1. Bakır flotasyonu.....  | 38           |
| Şekil 4.2. Pirit flotasyonu.....  | 39           |
| Şekil 4.3. Farklı tiyosemikarbazit türevlerinin bakır flotasyonu .....  | 41           |
| Şekil 4.4. B maddesinin farklı pH'lardaki bakır flotasyonu .....  | 43           |
| Şekil 4.5. Farklı A ve B maddesinin direkt toplayıcı olarak kullanılması .....  | 44           |
| Şekil 4.6. 1,0 gr kullanılarak yapılan B maddesine ait bakır flotasyonu .....   | 46           |
| Şekil 4.7. B maddesi kullanılarak yapılan pirit flotasyonu .....  | 47           |
| Şekil 4.8. Toplayıcı olarak sadece KAX'ın kullanılması (Referans).....  | 48           |
| Şekil 4.9. Toplayıcı olarak sadece B maddesinin kullanılması.....   | 49           |

## FOTOĞRAFLAR DİZİNİ

|  | <b>Sayfa</b> |
|--|--------------|
| Fotoğraf 2.1. Kırma ünitesi akım şeması .....          | 18           |
| Fotoğraf 2.2. Öğütme ünitesi akım şeması .....         | 20           |
| Fotoğraf 2.3. Çubuklu değirmen .....                   | 21           |
| Fotoğraf 2.4. Bilyalı değirmen .....                   | 22           |
| Fotoğraf 2.5. Bakır flotasyon ünitesi akım şeması..... | 24           |
| Fotoğraf 2.6. Pirit flotasyon ünitesi akım şeması..... | 25           |
| Fotoğraf 2.7. Disk filtre.....                         | 26           |
| Fotoğraf 2.8. Bakır tikinerleri .....                  | 27           |
| Fotoğraf 2.9. Yatay filtre.....                        | 29           |
| Fotoğraf 2.10. Dikey filtre .....                      | 30           |
| Fotoğraf 4.1. Denver D-12 flotasyon cihazı .....       | 36           |
| Fotoğraf 4.2. Denver D-12 flotasyon selülleri .....    | 37           |

## GRAFİKLER DİZİNİ

|   | <b>Sayfa</b> |
|---|--------------|
| Grafik 5.1. Farklı ağırlıklarda kullanılan A maddesine ait Verim-Tenör eğrisi .                             | 51           |
| Grafik 5.2. Farklı ağırlıklarda kullanılan B maddesine ait Verim-Tenör eğrisi..                             | 52           |
| Grafik 5.3. Referans, 0,10 gr kullanılan A ve 0,15 gr kullanılan B maddesine<br>ait Verim-Tenör eğrisi..... | 53           |
| Grafik 5.4. 0,20 gr kullanılan B maddesine ait farklı pH değerlerine ait<br>Verim-Tenör eğrisi.....         | 54           |
| Grafik 5.5. Referans, 0,8 gr kullanılan A ve B maddesine ait Verim-Tenör<br>eğrisi.....                     | 56           |
| Grafik 5.6. Referans X-231, X-231 + B maddesine ait Verim-Tenör eğrisi.....                                 | 58           |
| Grafik 5.7. Referans olarak sadece KAX ve sadece B maddesine ait<br>Verim-Tenör eğrisi.....                 | 59           |

## TABLÖLAR DİZİNİ

|  | <b>Sayfa</b> |
|--|--------------|
| Tablo 4.1. Referans bakır flotasyonu verileri.....   | 40           |
| Tablo 4.2. A maddesine ait bakır flotasyonu verileri.....                                  | 42           |
| Tablo 4.3. B maddesine ait bakır flotasyonu verileri .....                                 | 42           |
| Tablo 4.4. B maddesine ait farklı pH değerlerindeki bakır flotasyonu verileri ..           | 43           |
| Tablo 4.5. Referans sonuç ile A ve B maddesine ait flotasyon verileri .....                | 45           |
| Tablo 4.6. Referans sonuç ile B maddesinin kullanımına ait bakır flotasyonu verileri ..... | 46           |
| Tablo 4.7. B maddesi kullanılarak yapılan pirit flotasyonuna ait veriler.....              | 47           |
| Tablo 4.8. Referans (KAX) sonuca ait flotasyon verileri .....                              | 49           |
| Tablo 4.9. Toplayıcı olarak sadece B maddesinin kullanımına ait flotasyon verileri.....    | 50           |

## 1. GİRİŞ

Bakır; sertliği 2,5, özgül ağırlığı 8,5-9,0, iletken bir metaldir. Bakır eski çağlardan beri insanlar tarafından süs eşyası, silah ve el sanatlarında, mutfak malzemelerinin yapımında kullanılmış, bakıra olan ihtiyaç da her geçen gün artmıştır (Doğru, 1995).

Bakırın fiyatının yüksek olması, çok düşük tenördeki maden yataklarının da değerlendirilmesine olanak sağlamıştır (Ayışkan, 1974). Bakır, doğada oksitli ve sülfürlü cevherler halinde bulunmaktadır. Kalkopirit ( $\text{CuFeS}_2$ ), bakır ihtiyacının önemli bir kısmını karşılayan sülfürlü bakır cevherlerinden en yaygın olanıdır. Genellikle pirit ( $\text{FeS}_2$ ) gibi minerallerle bulunarak flotasyonla zenginleştirme ile işlenmektedir.

Yeryüzünde kullanılan başlıca bakır mineralleri; Kalkopirit ( $\text{CuFeS}_2$ ), bornit ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ), kalkosin ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), kovelin ( $\text{CuS}$ ), kuprit ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), tenorit ( $\text{CuO}$ ), malakit ( $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ), azurit ( $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ), krikozol ( $\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), enargit ( $\text{Cu}_3(\text{As,Sb})\text{S}_4$ ), tetrahedrit ( $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ) ve tenantit ( $\text{Cu}_8\text{As}_2\text{S}_7$ ) verilebilir (Çilingir, 1996).

Flotasyonla zenginleştirmede amaç, yüksek verim ve tenör değerine sahip konsantre üretmektir. Bu süreç genellikle kimyasal analiz sonuçları temel alınarak değerlendirilmektedir. Ancak bu sonuçlar yeterli bilgi vermemektedir. Minerallerin yapısı, dokusu, serbestleşme durumu vs. hakkında bilgiler vermez. Oysaki minerallerin yapısal dokusu ve serbestleşme durumlarını bilmek, flotasyonla zenginleştirmede tesisin uygun koşullarda çalışmasını sağlamaktadır (Can ve Çelik, 2009).

Bu çalışmada amaç, bir cevher hazırlama tekniği olan flotasyonla zenginleştirmenin flotasyon kimyası açısından en çok araştırılan konularından olan cevherin flotasyon reaktifleriyle etkileşimine (mevcut üretime) ek olarak, kalkopirit ayırımında N1-fenilhidrazin-1,2-bis (karbotiyoamit) türevleri kullanılarak flotasyon performans analizi incelenmiştir.

## 2. GENEL BİLGİLER

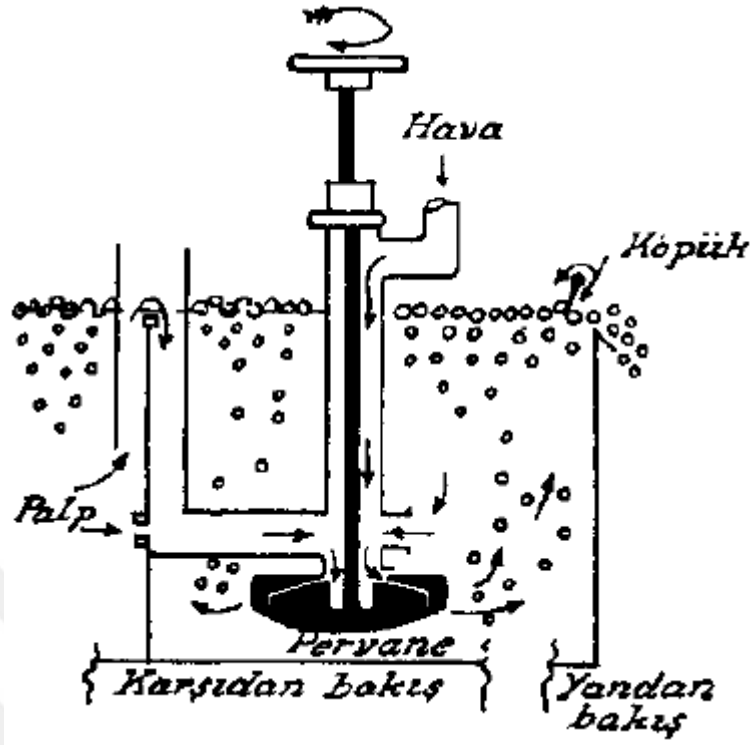
### 2.1. Flotasyon ve Flotasyon Mekanizması

Flotasyon, cevher hazırlama süreçleri içinde minerallerin yüzey özelliklerinden yararlanarak, değerli mineralleri değersiz (gang) minerallerden ayırmak amacıyla yaygın olarak kullanılan zenginleştirme yöntemlerinden biridir (Atak, 1990, Gaudin, 1957). Flotasyon performansını pH, besleme hızı, tane boyutu, kullanılan reaktifler, cevher ve mineral özellikleri, yüzey kimyası vb. değişkenler etkilemektedir (Arbiter ve Harris, 1962).

Cevherdeki minerallerin sıvı ortamda gaz (hava) kabarcıklarına yapışarak birbirlerinden ayrılmasını sağlayan flotasyon tekniğinde 3 faz daima bir arada bulunur. Bu 3 faz; yüzdürülen katı fazı, muhtelif iyonları bulunduran sıvı veya su fazı ve kabarcıkları meydana getiren gaz veya hava fazıdır. Bu 3 fazın ve faz ara yüzeylerinin (sıvı-katı, katı-hava, sıvı-hava ara yüzeyleri) fiziksel ve kimyasal özelliklerinin bilinmesi gerekir.

- Hava fazı, mineral parçacıklarının köpüğe yapışarak yüzmelerini temin eder.
- Sıvı fazı, genellikle seyreltik bir su çözeltisidir. Flotasyon işlemini etkileyen en önemli faktörlerden biri, pulpün hidrojen iyon konsantrasyonudur (pH=1-14 arası).
- Katı fazı, katının bünye yapısından çok yüzey özelliklerinden ileri gelir.

Flotasyon mekanizmasında, flotasyonla zenginleştirme yapılan karıştırma selülünde (tank) bulunan cevherdeki minerallerden bir kısmının havaya karşı yüzey gerilimi oluşturarak minerallerden bir kısmının suyu sevmeyen (hidrofob) veya suyu seven (hidrofil) olması sağlanır. Flotasyon mekanizmasının suyu, yüzey gerilimini aktif yaparak su-hava yüzey gerilimini azaltmalı ve devamlılığı olan köpük yapmalıdır. Karıştırma selülünde (tank) hava ile çarpışan minerallerden hidrofobik olanlar hava kabarcıklarına yapışarak yüzeye yükselip köpük tabakasını oluşturmaktadır. Bu oluşan köpük yüzeyden sıyrılarak selül dışına aktarılmaktadır. Şekil 2.1'de bir flotasyon selülündeki flotasyon mekanizması gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Flotasyonla zenginleştirme selülü

Flotasyonla zenginleştirme, özellikle ince tane boylarında serbestleşen cevherlerin zenginleştirilmesinde kullanılan en yaygın yöntemdir. Flotasyonun 1911 yılından günümüze kadar geçen süre içinde, minerallerin flotasyon davranışlarının incelenmesi amacıyla çok sayıda araştırma yapılmıştır. Bunların bir kısmında hidrofobik tanelerin yanında konsantreye gelmesi istenilmeyen hidrofilik gang tanelerin davranışları, hava kabarcıklarının boyu, hızı, tane ile çarpışma olasılıkları ve yapışma verimliliği incelenmiştir (Dobby ve Finch, 1986; Ahmed ve Jameson, 1985; Pryor, 1965).

## 2.2. Flotasyon Reaktifleri

### 2.2.1. Toplayıcı (Kollektör) Reaktifler

Cevherdeki minerallerden köpikle ayrılması istenilen taneciklerin yüzeylerine özel reaktiflerin adsorbe ettirilmesiyle bu taneciklerin hava kabarcıklarına yapışmasının sağlayan reaktiflere kollektör (toplayıcı) denir. Ayrıca kollektörün istenen mineralin yüzeyi ile kimyasal veya fizikokimyasal bakımdan ilgisi olması gerekir. Su içinde



dağılabilmesi veya eriyerek çözelti oluşturması gerekir. Tesis açısından da düşük maliyetli olması gerekmektedir. Kollektörler polar kısımlarının pozitif veya negatif olmasına göre ikiye ayrılmaktadır. Polar kısmı negatifse anyonik, pozitifse katyonik kollektörler denir.

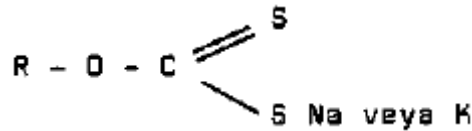
### 2.2.1.1. Anyonik Kollektörler

Organik asitlerle bunların tuzlarından meydana gelir. Bu bileşiklerde, hidrojen veya alkali metal, bir polar grup aracılığıyla hidrokarbon zincirine bağlanmıştır. Bu polar grup; oksijen, kükürt, karbon atomu veya bunların meydana getirdiği çeşitli tuz formları olabilir.

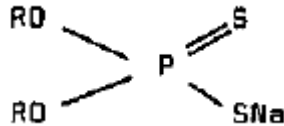
#### 2.2.1.1.1. Sülfidril Kollektörler

Genellikle sülfürlerin ve oksitlenmiş sülfür minerallerinin flotasyonunda kullanılır. En önemli sülfidril kollektörler;

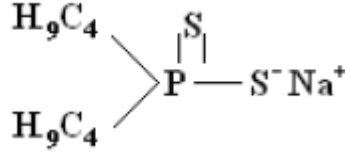
- Ksantatlar; Bir alkali hidroksitin karbonsülfür ve bir alkol ile reaksiyonu sonucu oluşmaktadır. Ksantatlar, stokta veya çözelti halinde fazla bekletilmeden günlük hazırlanıp kullanılarak bozulmaları önlenir. En çok kullanılanları; etil, amil, izopropil, izobütil ve hekzil ksantatlardır. Formülü;



- Ditiyofosfatlar; Fosfor penta sülfürün alkol, fenol gibi organik bileşiklerin reaksiyonu sonucu oluşan ve piyasada Aerofloat olarak bulunan reaktiflerdir. Ditiyofosfatların, ksantatlara göre çözünürlüğü daha fazladır. Formülü;



- Fosfinler; Fosforun etrafında bir alkil grubu, kükürt ve sodyum elementlerinin bulunduğu bir yapıya sahiptir. Cevher içindeki değerli mineralleri (Au, Ag) yüksek verimle yüzdürürler. Piyasada bulunan türü Aerophine 3418A adı ile geçmektedir. Aerophine 3418A'nın formülü;



#### 2.2.1.1.2. Oksidrilli Kollektörler

Genellikle silikatların, ağır metal oksitlerin, tuz tipi minerallerinin flotasyonunda kullanılmaktadır. En önemli oksidril kollektörler;

- Yağ asitleri ve Sabunlar (Karboksilatlar); Toprak alkali metallerin, ağır metal oksitlerin, silikatların ve bazik metallerin flotasyonunda kullanılır. Sabunlar düşük pH'ta iyonlaşamazlar.
- Organik sülfat ve sülfonatlar; Alkollerle, sülfürik asit veya kükürt dioksit gazının reaksiyonu sonucu oluşmaktadır. Metal oksitlerin flotasyonunda kullanılmaktadır.

#### 2.2.1.2. Katyonik Kollektörler

Azota bağlı dört hidrokarbon zinciri ile hidroksil iyonu veya bir anyonun bağlanmasından meydana gelir. Genellikle silikatların ve çeşitli oksitlerin flotasyonunda kullanılmaktadır. En yaygın olarak bilineni aminlerdir. Aminler yüksek pH'ta iyonlaşamazlar.

#### 2.2.2. Köpürtücü Reaktifler

Asıl görevi, flotasyon suyunun yüzey gerilimini azaltmaktır. Yani; mineral yüklü hava kabarcıklarının su yüzeyinde dağılmadan bir köpük oluşturmasını sağlamaktır. Eğer yüzey gerilimi azaltılmazsa yüzeye çıkan kabarcık patlayarak taşıdığı mineralleri bırakmak zorunda kalır. Bu yüzden köpürtücü reaktifler dayanıklı ve sağlam köpük oluşumunu sağlamalıdır. Gibbs adsorpsiyon bağıntısına göre; hava-sıvı ara yüzey gerilimi düşürülmektedir.

$$\Gamma = \frac{-c}{RT} * \frac{dv}{dc} \quad (2.1)$$

dv/dc (yüzey gerilimi) değişiminin büyük olması, adsorbsiyon yoğunluğunun (  $\Gamma$  ) büyük olmasını sağlamaktadır. Yüzeydeki adsorbsiyon yoğunluğu, yüzey geriliminin azalmasını sağlamaktadır.

Köpürtücülerde kollektörler gibi polar ve apolar kısımlardan oluşmaktadır. Ancak köpürtücüler mineral yüzeyinde bir reaksiyon meydana getiremediklerinden kollektörlük yapamazlar. Fakat oksidrilli kollektörlerin köpürtücü özelliği vardır. Bu kollektörler kullanıldığı zaman yüzmesi istenmeyen minerallerin yüzdürülmemesine dikkat edilmelidir. Ayrıca, bu kollektörler pH değişiminden etkilendikleri için köpürtücünün etkisini zayıflatmamasına karşı hassas olunması gerekir.

Flotasyonda genellikle kollektör özelliği olmayan hidroksil grubundaki alkoller köpürtücü olarak kullanılmaktadır. En önemlileri; içinde aromatik bileşikler içeren Çamyağı, Kresilik asit ve Amil alkol'dür. Ayrıca poliglikol türü sentetik yapıdaki köpürtücülerden Dowfroth, Aerofroth 65 (American Cyanamid), Minerec Corp, Teefroth, Uconfrother 190,200 gibi isimlerle piyasada satılmaktadır (Kaya, 1998).

### **2.2.3. Kontrol Reaktifleri**

Kontrol reaktifleri; yüzmesi istenen minerallerin köpüğe yapışmasını sağlayan canlandırıcı reaktifler, yüzmesi istenmeyen minerallerin köpüğe yapışmasını engelleyen bastırıcı reaktifler ve diğer kontrol reaktiflerinden (pH ayarlayıcılar, dağıtıcılar) oluşmaktadır. Kontrol reaktifleri genelde toplayıcıların işini düzenlemek için kullanılırlar, böylece seçimlilik artar (Wills, 1997).

Canlandırıcı reaktifler; mineral yüzeyinin kimyasını değiştiren çözünebilir tuzlardır ve çözeltide iyonlaşarak mineral yüzeyi ile reaksiyona girerler.

Bastırıcı reaktifler; yüzmesi istenmeyen mineral yüzeyine adsorbe olarak onları hidrofilik yapar ve minerallerin köpüğe yapışmasını engeller. Bazı bastırıcılar, polisakkaritler (nişasta, dekstrin ve sodyum karboksimetil selüloz) ve polifenoller

(lignin, mimosa ve taninler) şeklindedir. Sodyum silikat ve siyanür gibi bastırıcılar bazı mineralleri hidrofilik yaparak seçiciliğini artırır.

pH ayarlayıcılar, flotasyonda çok önemli rol oynarlar. Ayırma, reaktif konsantrasyonu ve pH arasındaki dengeye bağlıdır. Flotasyon genelde bazik ortamda yapılır. Böylece flotasyon selüllerinin ve boru hattının korozyonu da engellenmiş olur. Bazik ortam için kullanılan reaktifler CaO (kireç), NaCO<sub>3</sub> ve NaOH' tir. Asidik ortamlarda da flotasyon yapılır. Bunun için kullanılan reaktifler genellikle H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve HCl' dir. En çok kullanılan pH ayarlayıcısı kireçtir. Koagülasyonda, karbonat iyonlarının uzaklaştırılmasında, ağır metal çöktürmesinde, çözültide siyanürü korumada ve özellikle piriti bastırmada kullanılır (Kaya, 1998).

Dağıtıcı reaktifler, minerallerin topaklanmasını engellemektedir. Bunlardan sodyum silikat kalsiyumu etkisizleştirmekte, sodyum hekza metafosfat ise kalsiyum ve magnezyum gibi iyonları etkisizleştirerek topaklanma sorununu gidermektedir.

### 2.3. Flotasyon Yüzey Kimyası

Kolloidal sistemlerin kararlılığını kolloidal tanecikler arasındaki elektriksel etkileşimin şiddeti, bu şiddeti ise tanecik yüzeyindeki yük türü ve yoğunluğu belirler. Yüzey yükünün, taneciğin ve onu çevreleyen ortamın doğasına bağlı olarak birçok kaynağı vardır. Bunlardan başlıcaları;

- Yüzey gruplarının iyonlaşması; Yüzeydeki asidik grupların ayrışması yüzeyi negatif yüklü, bazik grupların ayrışması yüzeyi pozitif yüklü yapar. Yüzey yükünün büyüklüğü, yüzey gruplarının asidik ya da bazik şiddetine ve çözelti pH' ına bağlıdır.
- İyonların diferansiyel kaybı; Bir AgI kristali suda çözünmeye başlar. Eşit miktarlarda Ag<sup>+</sup> ve I<sup>-</sup> iyonları çözünseydi yüzey yüksüz olurdu. Ama Ag<sup>+</sup> iyonları fazla çözünerek tanecik yüzeyini negatif yüklü yaparlar.
- Yüklü türlerin adsorpsiyonu; Katyonik yüzey aktif maddeler pozitif yüklü yüzeye, anyonik yüzey aktif maddeler negatif yüzey yüküne yol açarlar.

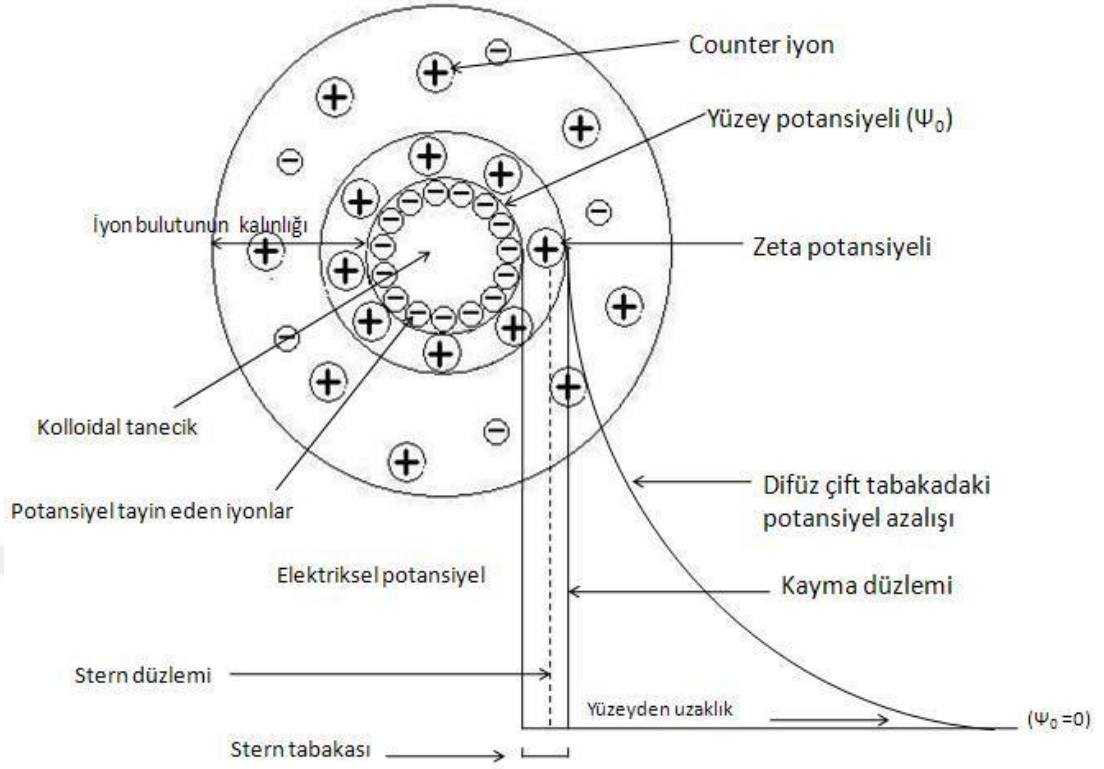
- Yüzey yükü ayrıca yüzey iyonlarının yer değiştirmesi ve anizotropik kristal yapısı nedeniyle de katı yüzeyinde yük oluşturur.

Tanecik yüzeyinde bir elektrik yükünün oluşumu, taneciği çevreleyen ortamlara ara yüzeydeki iyonların dağılımını etkiler. Bu durum, yüzeye yakın bölgede, tanecik yüzeyindeki ile zıt yüklü iyonların derişiminde artışa yol açar. Böylece, dispersiyon içerisindeki taneciklerin çevresinde bir elektriksel çift tabaka oluşur.

Denge durumunda mineral yüzeyi potansiyeli sıfıra inmekte ve katı yüzeyindeki elektrik yükü ile dağılmış iyonlar tarafından oluşturulan elektrik yükü dengelenmektedir. Ortam pH'nın değişmesine bağlı olarak minerallerin yüzey elektrik yükleri değişmektedir. Hidrojen iyonu konsantrasyonu arttırıldıkça, H<sup>+</sup> iyonu mineral yüzeyinde birikerek mineral yüzeyini pozitif işaretli hale getirmekte, hidroksil iyonu konsantrasyonu arttırıldıkça ise mineral yüzeyinde OH<sup>-</sup> iyonu birikerek mineral yüzeyi negatif hale gelmektedir. Mineral yüzeyinin pozitif ve negatif olduğu pH değeri bulunmaktadır. Bu pH değerine sıfır yük noktası denilmektedir. Sıfır yük noktası altındaki pH değerlerinde mineral yüzeyi pozitif işaretli, üstündeki pH değerlerinde ise mineral yüzeyi negatif işaretlidir (Atak, 1992).

Stern (1924) katı yüzeyine yakın bölgeyi, iki farklı kısma ayırmıştır. İlk kısım, yüzeye adsorbe olmuş ve  $\delta$  mesafesine kadar uzanan, kompakt bir iç tabaka oluşturan moleküllerden ibarettir. Bu tabaka literatürde Stern düzlemi olarak adlandırılmaktadır. İkinci kısım Stern düzleminden başlayan ve çözelti tarafına uzanan difüz bir tabakadan ibarettir (Polat, 1993).

Taneciği çevreleyen sıvı tabakası iki parçadan oluşur: İyonların tanecik yüzeyine sıkıca tutunduğu İç Bölge (Stern Tabakası) ve iyonların daha gevşek olarak tutunduğu Dış Bölge (Dağılmış Tabaka). Bu dağılmış tabaka içerisinde, kayma (slipping) düzlemi olarak bilinen soyut bir sınır vardır ve bu sınırdan itibaren tanecik tek bir parça olarak davranır. Bu sınırdaki potansiyele Zeta Potansiyeli denir.



Şekil 2.2. Elektriksel Çift Tabaka Potansiyelinin Değişimi

Zeta potansiyeli, taneler arasındaki itme ve çekme değeri ölçümüdür. Zeta potansiyeli dağılma mekanizmaları ile ilgili ayrıntılı bilgi verir ve elektrostatik dağılma kontrolünün anahtarıdır.

Kayma yüzeyindeki potansiyel olan zeta potansiyeli hem tanenin yüzey yapısından hem de içinde bulunduğu sıvının içeriğinden etkilenir. Tanelerin polar sıvılar içerisindeki davranışlarını yüzeylerindeki elektrik yükü değil, zeta potansiyel değerleri belirler.

Zeta potansiyel, bir taneciğin bir dispersiyonda kazandığı net yüküdür. Simgesi  $\zeta$  birimi Volt'tur. Zeta potansiyelin büyüklüğü, kolloidal sistemin kararlılığının bir göstergesidir. Tüm tanecikler çok büyük negatif ya da pozitif zeta potansiyele sahipse, tanecikler birbirini iterler ve dispersiyon kararlı olur. Tanecikler düşük zeta potansiyele sahipse taneciklerin bir araya toplanmasını engelleyecek kuvvet bulunmadığından dispersiyon kararsızlığı (topaklanma ve çökme) oluşur.

Düşük yüzey potansiyellerinde (<25 mV) elektriksel çift tabaka kalınlığı ( $1/k=d$ ) teorik olarak aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$\frac{1}{k} = \left( \frac{\epsilon_0 \epsilon_r kT}{e^2 \sum_{i=1}^n c_i z_i^2} \right)^{1/2} \quad (2.2)$$

e : elementer yük (C)

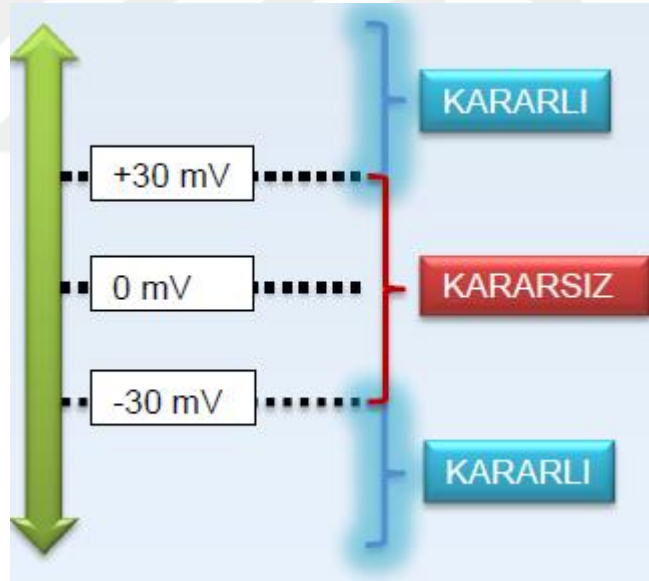
n : iyon sayısı

$\epsilon$  : dielektrik sabiti

k : Boltzman Sabiti (J/K)

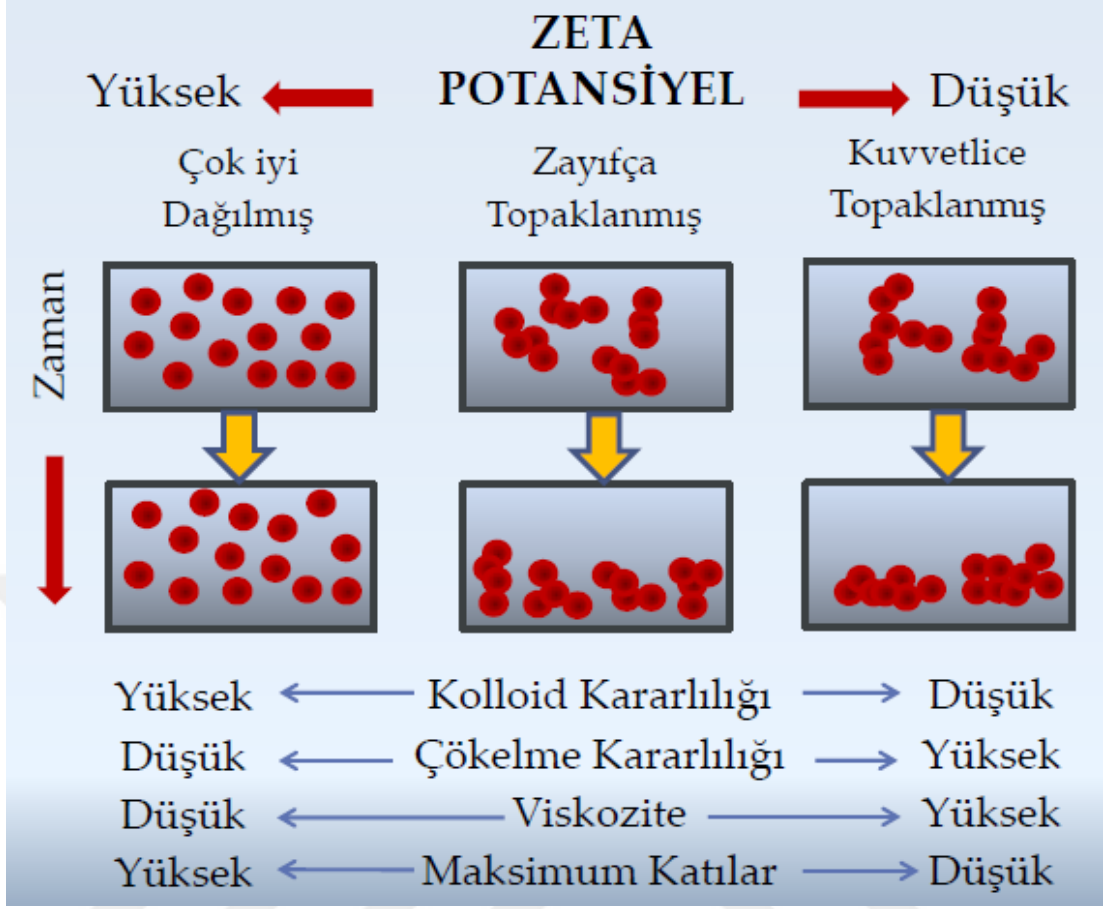
T : Sıcaklık

Elektriksel çift tabaka kalınlığı, sistemdeki elektrolit derişimi (c) ve ortamdaki iyonların değeriğinin (z) karesiyle ters orantılıdır.



Şekil 2.3. Kararlı ve Kararsız Sulu Dispersiyon Arasındaki Ayırım

+30 mV'dan daha pozitif ve -30 mV'dan daha negatif zeta potansiyel değeri olan tanecikler KARARLI olarak kabul edilir.

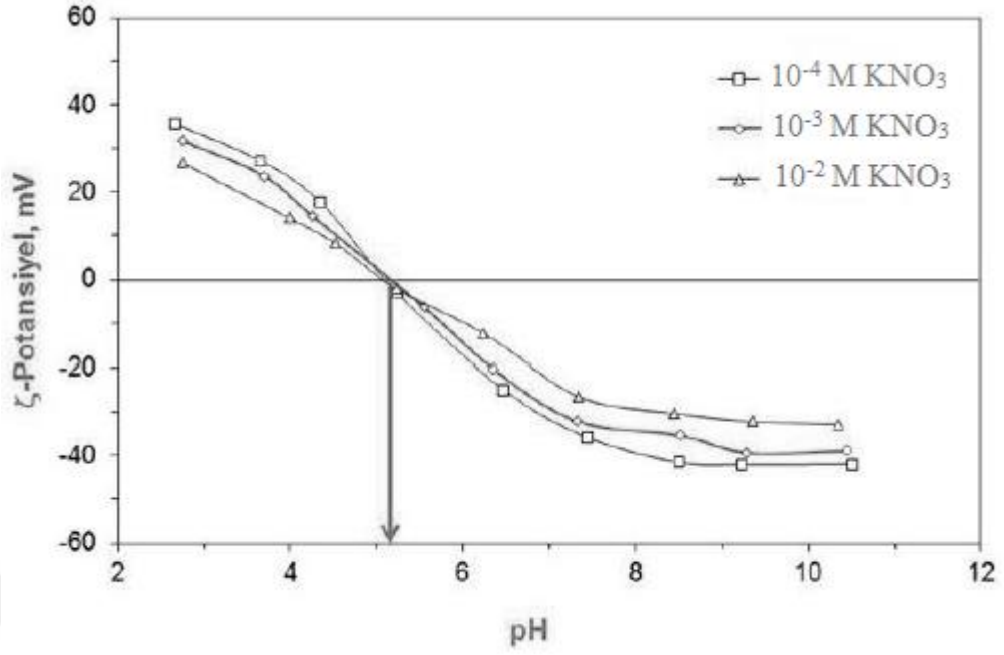


Şekil 2.4. Zeta Potansiyelin Süspansiyon Özelliklerine Etkisi

Zeta potansiyelini etkileyen en önemli etken pH'tır. Taneciğin çevresinin özellikleri (pH, iyonik şiddet, diğer maddelerin derişimi) belirtilmeden söylenen bir zeta potansiyel değerinin hiçbir anlamı yoktur.

Şekil 2.5'de daha fazla asit eklenmesi, taneciğin pozitif yük kazanmasına yol açar. Genelde, zeta potansiyel-pH eğrisi, düşük pH'da pozitif ve yüksek pH' da negatif değerler kazanır. Eğrinin sıfır zeta potansiyel değerinden geçtiği bir nokta vardır ve buna sıfır yük noktası denilmektedir. Sıfır yük noktası koloidal sistemin en kararsız olduğu pH değeri anlamına gelir.





Şekil 2.5. Çeşitli KNO<sub>3</sub> Çözeltilerde Zeta Potansiyel-pH Eğrisi

pH 4'ten düşükse ya da 8'den büyükse kararlılığı sağlayacak yeterli kuvvet vardır. Ancak, sistemin pH'ı 4 ve 8 arasında ise dispersiyon kararsız olmaktadır. pH 5 civarında en kararsız durumdadır.

Zeta potansiyel ölçümünde, kolloidal bir taneciğin bir sıvı faz içerisindeki davranışı zeta potansiyelinin işareti ve değerine bağlı olarak değişir. Kolloidin zeta potansiyelini ölçebilmek için onun sıvı içerisindeki elektrik alanı içerisindeki davranışının belirlenmesi gerekir. Yüklü bir yüzeyin sıvı faz içerisindeki hareketi dört elektrokinetik yöntemle ölçülebilir.

- Elektroforez: Bir çözelti içerisindeki tanecikler uygulanan elektrik alanın etkisi altında zıt yüklü elektrotlara doğru hareket ederler. Taneciğin hareket hızının ölçülmesi temeline dayanır.
- Elektroozmoz: Uygulanan potansiyel ile elektrik yüklü tanecikler sıvının hareket etmesini sağlarlar. Zeta potansiyel, sıvının bir zardan geçme hızının saptanmasıyla hesaplanır.
- Akış potansiyeli: Sıvının tanecik yatağından geçmeye zorlanmasıyla potansiyel yaratılır. Gözlenen potansiyelin ölçülmesi temeline dayanır.

- Sedimentasyon potansiyeli: Taneciğin çökelme sırasında oluşturduğu potansiyelin ölçülmesi temeline dayanır.

Zeta potansiyelinin önemi; zeta potansiyeli değerinin belirlenmesinin en önemli nedeni olan tanecik etrafındaki difüz çift tabakasının büyüklüğünü belirlemektir. Ayrıca, kolloidal sistemlerin özelliklerinin anlaşılmasını, kontrol edilmesini ve tanecikler üzerindeki elektriksel yükün ya da potansiyelin belirlenmesini sağlar. Dispersiyon süreçlerinin anlaşılması için çok önemlidir. Kolloidal süspansiyonları kararlı kılar.

#### **2.4. Bakır Cevherleri Flotasyonu**

Sülfürlü bakır cevherleri iki gruba ayrılmaktadır (Glembotskii vd., 1972):

- Masif Sülfür Cevherler; Genellikle kayda değer miktarda Pirit ( $\text{FeS}_2$ ) bulundurmaktadır.
- Porfiri Tipi Cevherler; Pirit miktarı düşüktür.

Hangi cevher tipinde olursa olsun en önemli sülfürlü bakır minerali Kalkopirit ( $\text{CuFeS}_2$ ), sonrasında gelen mineraller ise Kalkozin ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), Bornit ( $\text{Cu}_3\text{FeS}_3$ ), Kovelin ( $\text{CuS}$ ) ve diğer bakır mineralleridir. Farklı pek çok sülfürlü bakır cevherlerinin bir arada bulunması ve oluşan farklılıklara rağmen flotasyon davranışlarında benzerlikler gözlenmektedir (Glembotskii vd., 1972).

Piritik bakır cevherlerinin flotasyonunda pirit oranı yüksek olan cevherlerde pirit ayrı bir devrede zenginleştirilmektedir.

Piritik bakır cevherlerinin flotasyonunda iki ayrı yaklaşım vardır (Ayışkan, 1974; Akdemir, 1990):

- Seçimli Flotasyon: Pirit alkali ortamda ( $\text{pH}>11$ ) bastırılarak bakır konsantresi temizleme devreleri ile elde edilmektedir. Örnek olarak, Küre cevheri ve Lahanos cevherinin bir kısmı verilebilir.

- Toplu-Seçilimli Flotasyon: Sülfürlü mineraller gang minerallerinden pH 7-7,5 arasında ayrılarak sonrasında kalkopirit ve pirit içeren flotasyon konsantresi pH>11 ortamda seçilimli kalkopirit–pirit ayırımına tabi tutulmaktadır. Örnek olarak, Murgul-Çakmakkaya, Ergani Maden ve Kızılkayalar cevheri verilebilir.

Cevher karmaşık bir yapıda ve seçimli flotasyon yapılamıyorsa sülfürlü bakır mineralleri tek bir konsantre şeklinde toplanarak sülfürlü olmayan minerallerden ayrılır. Nötr veya asitli bir ortamda (pH 5-7 gibi) ksantat tipi anyonik toplayıcılar ve uygun köpürtücüler kullanılmaktadır. Ortam alkali yapıldığında (pH 10-12 gibi) ise pirit çoğunlukla bastırılmaktadır. Piritin bastırılmasından sonra ksantat, ditiyofosfat tipi toplayıcılar kullanılmaktadır. Eğer mevcut cevher çok fazla pirit, az miktarda bakır minerali içeriyorsa bakır konsantresi elde etmek güçleşmektedir. Bu durum temizleme devreleri ile çözümlenmektedir. Ayrıca pirit ve bakır minerallerinin farklı boyutta serbestleşmesi ve oksitlenmesi ile pirit canlanmakta ve yine flotasyon güçleşmektedir. Bu durumda da siyanür kullanılarak oluşan flotasyon sıkıntıları çözümlenmektedir (Atak, 1992).

Piritin bastırılması için siyanürden başka sülfür ya da sülfid iyonları da kullanılmaktadır. Kalkopiritin bastırılması için yüksek alkali ortam (pH>13) ve selüle siyanür ya da sülfür iyonu verilmesi gerekmektedir (Ekmekçi and Sutherland, 2008).

Sülfürlü bakır flotasyonunda en yaygın kullanılan toplayıcılar ksantatlar ve ditiyofosfatlardır. Etil ksantatlardan ziyade yüzeyi oksitlenmiş bakır cevherlerinin flotasyonunda daha uzun (bütil, amil gibi) ksantatlar kullanılmaktadır. Piritik bakır cevherlerinin flotasyonunda ise ditiyofosfatlar kullanılmaktadır (Glembotskii vd., 1972).

Flotasyonda pH değeri çok önemlidir ve özellikle kompleks cevherlerin ayırımında pH, seçilimlilik ve toplayıcı dozajı arasında denge gerekmektedir. pH genellikle 8-12 civarında ve pH düzenleyici olarak kireç kullanılmaktadır. Köpürtücü olarak ise

yaygın kullanılanları Dowfroth 250, MIBC, kresilik asit ve çam yağıdır (Glembotskii vd., 1972).

## **2.5. Eti Bakır A.Ş. Küre İşletmesi**

### **2.5.1. Cevherin Genel Özellikleri**

Kastamonu-Küre cevher yataklarının genelinin pirit ve kalkopirit daha az oranda; sfalerit, markasit, neodijenit, kovelin, çok daha az oranda; hematit, bravoit, lineyit ve eser oranda kromit, kalkozin, manyetit, pirotin, bornit, tenorit ve nabit altın izlenmektedir. Başlıca gang minerallerinin kuvars, kuvars karbonatları (kalsit, siderit) ve klorit olmakla beraber örtü kayacı içinde az oranda kömürümsü materyal ve eser olarak grafit gözlenmiştir (Çağatay vd., 1980).

Pirit, en çok bulunan cevher minerali ve aynı zamanda bazaltların içindeki ağsal saçınımlı cevherleşmesinde kaynağıdır. Genellikle öz biçimli pirit gözlenmekte, az oranda da koloidal dokulu melnikovit gözlenmektedir. Öz biçimli pirit diğer minerallerin tümünden yaşıdır. Aynı zamanda çok güzel zonlu büyümeler gözlenmektedir. Öz biçimli piritler olarak kalkopirit ve gang tanecikleri yanında ara ara sfalerit, bornit, pirotin, manyetit, hematit, kromit, rutil ve anatas gözlenmektedir. Melnikovit piritte ise böbreğimsi, üzümümsü dokular gözlenmektedir. Kalkopiritle aynı zamanda oluşmakta ve ara ara içinde bulut şeklinde irice olanların öz biçimli ve yarı öz biçimli oluştukları gözlenmektedir. Bunlar öz biçimli piritlere göre daha koyu renklidir (Altun vd., 2009).

Kalkopirit piritten sonra en fazla bulunan mineraldir. Genellikle öz biçimli piritlerin aralarını kataklastik çatlakları doldurarak öz biçimsiz şekilde gözlenmektedir.

Kalkopirit ayrıca sfalerit içinde ayrılma ve kapanımlar halinde, aynı zamanda yer yer çatlak ve dilinimleri boyunca neodijenit ve koveline dönüşmüş şekilde gözlenmektedir (Altun vd., 2009).

Cumhuriyet öncesi dönemde aralıklı olarak devam eden madencilik, cumhuriyet sonrasında KBİ, Etibank ve Eti Bakır A.Ş. gibi devlet kurumları tarafından

yürütülmüştür. 2004 yılında Cengiz Holding' e satılarak maden arama hızlandırılmış ve pek çok yeni maden rezervi bulunmuştur.

Cengiz Holding' e satılmadan önce maden arama çalışmaları 140 metreye kadar iken, satıldıktan sonra yeni rezerv bulunarak 960 metreye ulaşan yeni bir yeraltı sistemi kurulmuştur. Yeraltında otomobil ile dolaşılabilir toplam uzunlukları 40 kilometreyi bulan yol tüneller açılmıştır. Bugün Eti Bakır A.Ş. Küre İşletmesinde yılda 1 440 000 ton Tüvenan Bakır Cevheri, 183 000 ton Bakır Konsantresi ve 288 000 ton Pirit Konsantresi üretimi yapılmaktadır. Küre' de üretilen bakırın ülke ihtiyacının yaklaşık % 8-9' unu karşılaması planlanmaktadır.

Eti Bakır A.Ş. Küre tesislerine ait bakır sahalarından piritli bakır cevheri üretiliyor. Bakır konsantratör tesisinde beslenen cevher önce kırma işlemine tabi tutulup tane boyu küçültülüyor. Daha sonra konveyör bant yardımıyla ara stok sahasına alınarak ince kırma ünitesine ve sonrasında çubuklu ve bilyalı değirmenlerden geçirilerek daha küçük tane boyutlu hale getiriliyor. Ardından flotasyon işlemine tabi tutularak zenginleştirilen malzemeden bakır ve pirit konsantresi elde ediliyor. Bu konsantreler İnebolu Limanı'na taşınarak buradan deniz yolu ile sevkiyatı yapılıyor. Elde edilen ürünlerin laboratuvarında, cevher hazırlama ve kimyasal analiz işlemleri yapılarak kalite kontrolleri ve çok sayıda elementin analizi gerçekleştiriliyor.

### **2.5.2. Kırma Ünitesi**

Kırma kısmı öncelikle shaft kontrol silo altı besleyicisinden sonraki B<sub>1</sub> bandıyla başlar. B<sub>1</sub> bandı yaklaşık 650 metre uzunlukta 1000 mm genişlikte bir konveyör bandıdır. B<sub>1</sub> bandının orta kısımlarında numune alıcısı ve kırıcısı vardır. İlk numune kontrolü bu kısımdan yapılmaktadır. Yeraltından gelen numune boyutu 12 cm'dir. Numune alıcısı bant üzerinden kepçesiyle her 10 dk'da yaklaşık birer kova malzeme almaktadır. Aldığı malzeme, çeneli numune kırıcısında ayarlanan büyüklükte kırılıp, numune bölücüsünde bölünerek istenilen miktarda temsili olarak vardiya sonlarında alınıp kontrol sağlanır. Gelen cevherin ilk kalite kontrolü bu noktadan yapılmaktadır. B<sub>1</sub> bandı konveyör kenarlarında acil durdurma için tel switch'ler bulunmaktadır. Ayrıca bazı kısımlarında üstten bant kaymasını tespit etmek için bant kaydı

switch'leri vardır. Ayrıca bandın üstüne gelen kısımda konveyörde sıcaklığa duyarlı otomatik yangın tüpleri 50 metre arayla yerleştirilmiştir.

Diğer bant ise B<sub>2</sub> bandıdır. B<sub>2</sub> bandı B<sub>1</sub> bandının devamıdır. Yaklaşık 254 metre uzunlukta 1000 mm genişlikte bir konveyör banttır. B<sub>2</sub> bandının yaklaşık 180 metresi tünel içinden geçmektedir. B<sub>2</sub> bandı, cevheri ara stoğa dökmektedir. Ara stok 30 000 tonluk açık stok sahasıdır fakat cevher biraz yayıldığında yaklaşık 50-60 bin ton stok yapılmaktadır. Ara stoğa B<sub>2</sub>'den ve kaba kırma tarafından K<sub>5</sub> ile cevher dökülmektedir.

Ara stokta toplanan cevher K<sub>6</sub> bandına boşaltılmaktadır. Bant 75 metre uzunluğunda 1200 mm genişliğindedir. Bant stok sahası altında olması nedeniyle tünel şeklinde betonlanmış alanda kalmaktadır. Tünel kısmında hava ve su hatları mevcuttur. Ayrıca bandın orta kısmına yakın yerde bant üzerinde bir adet daimi manyetik seperatör mevcuttur. Aldığı metalleri üzerindeki bant yardımıyla dışarıya göndermektedir.

K<sub>7</sub> bandı ise K<sub>6</sub> bandının üzerindeki cevheri boşalttığı banttır. 11 derece eğimle çalışan 370 metre uzunluğunda 1000 metre genişliğindedir. Bandın 60 metrelik kısmı beton galeri içindedir. Bant boyunca hava ve su hatları mevcuttur. Bantta acil durdurma tel switch'leri bulunmaktadır.

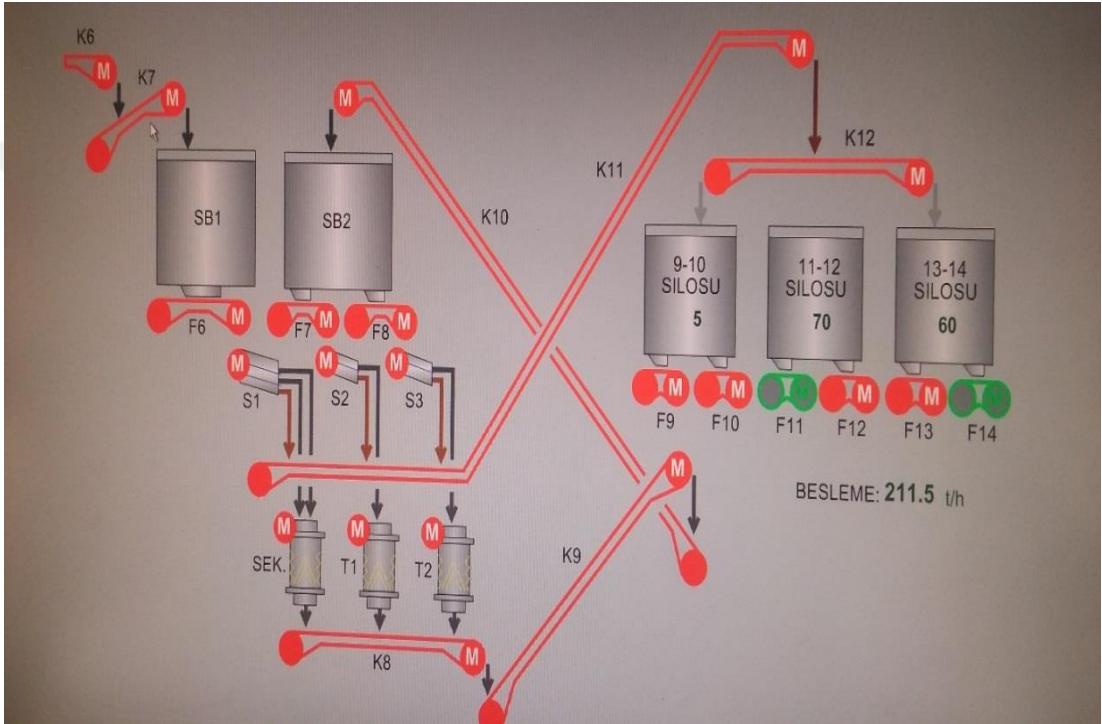
K<sub>8</sub> kırıcıların kırdığı cevherin döküldüğü banttır. K<sub>8</sub> 85 metre uzunluğunda, 1000 metre genişliğinde ve 15 derece eğimlidir.

K<sub>9</sub> bandı ince kırma sistemindeki en kısa banttır. Uzunluğu 14 metre, bant genişliği 1000 mm'dir ve eğimi sıfırdır. K<sub>8</sub>'den gelen cevher bu banda dökülmektedir.

K<sub>10</sub> bandı kırıcıların kırdığı cevheri SB<sub>2</sub> silosuna boşaltan son banttır. Bant boyu 75 metre, bant genişliği 1000 mm'dir ve eğimi 16 derecedir.

K<sub>11</sub> bandı sekonder ve tersiyerlerin alt eleklerinden (12\*12) geçen cevherin boşaltıldığı banttır. Bandın uzunluğu 120 metre, genişliği 1000 mm ve eğimi 15 derecedir.

$K_{12}$  bandı ince cevher siloları üzerinde bulunan  $K_{11}$ 'in besleme yaptığı banttır.  $K_{12}$  bandı iki yönlü de çalışabilir ve siloların doluluk oranına göre yön değiştirir.  $K_{12}$  bandının boş çalıştığı zamanlarda mevcuttur. Şöyle ki  $K_{11}$ 'den dökülen cevherin yönü kapak ile çevrilir ve cevher  $K_{12}$  bandına dökülmeden silolara geçer.  $K_{12}$  bandı 25 metre uzunluğunda 1000 mm genişliğinde ve eğimi sıfırdır. Bandın iki tarafında da acil durdurma tel switch'leri vardır. Kırma ünitesinin akım şeması Fotoğraf 2.1'de gösterilmektedir.



Fotoğraf 2.1. Kırma ünitesi akım şeması

İnce cevher siloları 9-10, 11-12 ve 13-14 olmak üzere 3 adettir. Bunlar  $2500 \text{ m}^3$ 'lük ortalama 500'er bin tonluk silolardır. Siloların amacı değirmenlerin kesintisiz çalışmasını sağlamaktır.

$SB_1$  kaba cevher silosu, 500 tonluk bir cevher silosudur. Ara stoktan  $K_6$  ve  $K_7$  bantlarıyla gelen cevher ile doldurulur. Silonun bir adet besleme çıkışı bulunmaktadır.

$SB_2$  Tersiyer silosu,  $K_{10}$  bandı tarafından beslenir. 800 tonluk bir silodur ve siloya cevher beslemesi öncelikle sekonder kırıcının kırıdığı cevherdir. Daha sonra tersiyer-

1 ve tersiyer-2'nin eleklerinden geçmeyen tersiyer kırıcılara giren cevher SB<sub>2</sub>'ye gelir. Silonun iki adet besleme çıkışı vardır.

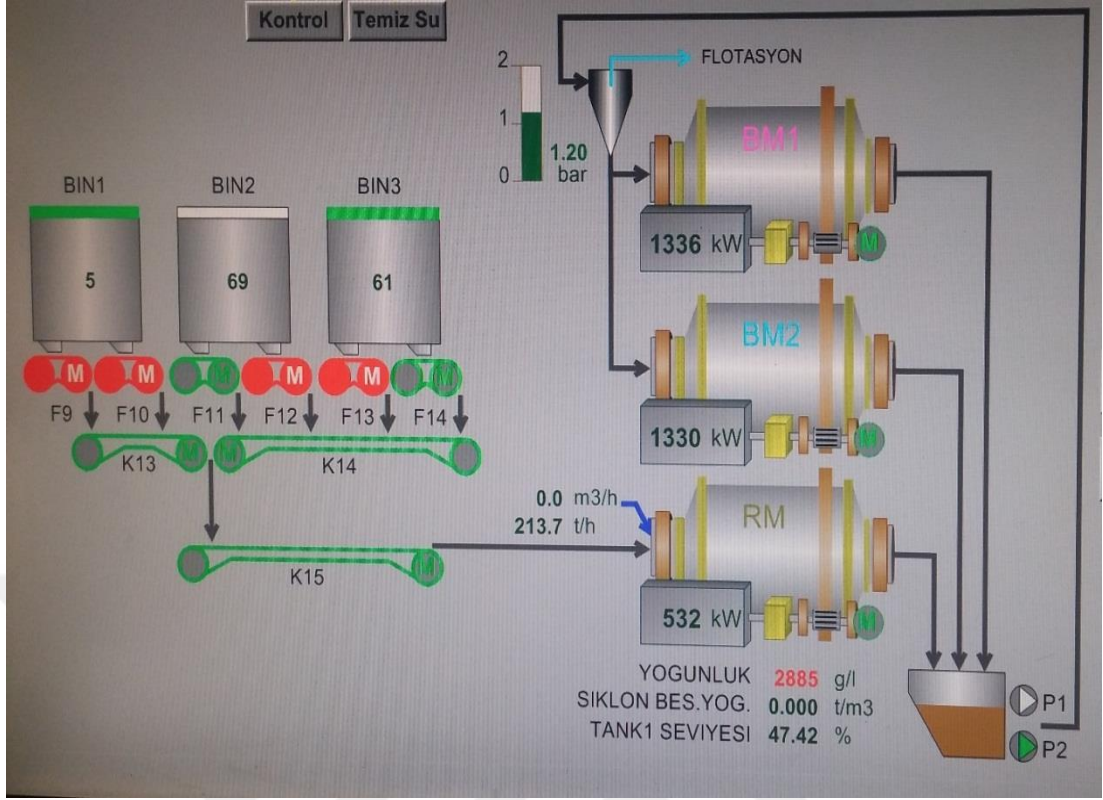
SB<sub>1</sub> altındaki F<sub>6</sub> ve SB<sub>2</sub> çıkışındaki F<sub>7</sub> ve F<sub>8</sub> bantlı besleyicilerin teknik özellikleri aynıdır. 5,5 metre bant boyu, 1200 mm bant genişlikleri vardır. Açısız rulo istasyonları kullanılır. Kullanılan rulo ebatları 159\*1400'dür. Kasnak ve kayış sistemi ile çalışır. Otomatik ve manuel olarak çalıştırabilir ayrıca otomatik pozisyonda iken hız kontrolü yapılabilir.

Sekonder elek, çift katlı eleme alanı olan bir elektir. Elek boyutlarının genişliği 163 cm uzunluğu 500 cm'dir ve elek öne doğru 5 derece eğimlidir. Alt ve üst elekler 4 parçadan oluşur. Sekonder üst kat elekler, bir kat alt eleklerle göre daha kalın (2,5 cm) ve serttir. Eleklerin tamamının eleme alanı 8 m<sup>2</sup>'dir. Eleğin çift kat olarak düzenlenmesinin amacına değinecek olursak ilk amacı ince ve kalın cevher tanelerini ayrıştırarak elemeyi kolaylaştırmak ve gelen yoğun cevherden dolayı alt eleğin yükünün azalması ve gereksiz aşınmaların önüne geçilmesidir.

### **2.5.3. Öğütme Ünitesi**

Kırma ünitesinden silolara gelen cevher, birinci kademe öğütme devresi olan çubuklu değirmenlere gelir. Katı oranı %65–70 ve 16 dev/dk kritik hız ile çalışan çubuklu değirmende cevher öğütülür. Çıkış boyutu P<sub>80</sub>: 500 mikron olarak çubuklu değirmenden çıkan cevher Tank-1'e gelir. Tank-1 den pompalar vasıtasıyla cevher siklonlara basılır. Siklonların besleme katı oranı %60, siklon basıncı 0,8–1,2 bar'dır. Siklon çıkış boyutu 220 mikrondur. Siklonun üst akımından çıkan cevher direk flotasyon devresine beslenirken, alt akımdan çıkan cevher ise boyut küçültme işlemi için bilyalı değirmenlere gönderilir. Bilyalı değirmenler % 60–65 katı oranında 16 dev/dk kritik hızla çalışır. Bilyalı değirmenlere giren tane boyutu 350 mikron, çıkış boyutu ise 100 mikrondur. Kapalı sistem olarak çalışan bilyalı değirmenler cevheri flotasyon ünitesine hazırlar. Öğütme ünitesinin akım şeması Fotoğraf 2.2'de gösterilmektedir.





Fotoğraf 2.2. Öğütme ünitesi akım şeması

Değirmenler aralıksız olarak 3 vardiya boyunca çalıştığı için hata oranını azaltmak için onları soğutma işlemi çok önemlidir. Aşırı ısınma durumunda üretimin durması kaçınılmazdır. Soğutmak için hidrolik sıvılar kullanılır. Sıcaklık artışı, değirmenlerin harcadığı güç, tank seviyeleri gibi etmenler bilgisayar ortamında gözlenip değiştirilebilir. Sistem tamamen otomasyon ve akıllı vanalarla çalışır. Sistemin fiziksel temas istediği birçok durum da vardır. Örneğin; çubuklu ve bilyalı değirmenlere çubuk/bilya takviyesi yapılması gibi. Bilyalı değirmenlere bilya takviyesi sistem çalışırken yapılmasına karşın bilyaların kolay aşınmasından ötürü bu olay günlük gerçekleşir. Çubuklu değirmenlerin çubuk şarjı ayda 1 kere gerçekleşir. İşlem; kırık, eksenini değişen çubukların temizlenip, sisteme yeni aynı büyüklükteki çubukların şarj edilmesiyle biter. Tesis yoğunluğuna göre yılda 1 veya 2 değirmenlerin astar değişimi yapılmaktadır.

Çubuklu değirmenler genellikle birinci kademe öğütme devrelerinde kullanılır. Fotoğraf 2.3'de çubuklu değirmen gösterilmektedir. İri boyutta kaba öğütücüler olarak da bilinmektedir. Kırma işleminden sonraki ürünü alıp bilyalı değirmene

hazırlar. Değirmende malzeme, çubukların arasında bir hat boyunca öğütüldükleri için öğütme sonrası homojen bir ürün elde edilir. Bu nedenle çubuklu değirmenler bilyalı değirmenler öncesi genelde açık devre olarak çalışırlar. Ayrıca şlam boyutunda az ürün verdikleri için flotasyon öncesi öğütme için uygundur.



Fotoğraf 2.3. Çubuklu değirmen (RM)

Öğütme ortamı çelik bilyalardan oluşan değirmenlere bilyalı değirmen denir. Bilyalı değirmenler Fotoğraf 2.4’de gösterilmektedir. Genellikle öğütmenin son kademesinde kullanılır. Çubuklu değirmenlere göre daha ince ürün verir. Bilyalı değirmende öğütme, bilyaların cevher taneleri ile noktasal teması sonucunda gerçekleşmektedir. Bu yüzden bilyalı değirmenler ile 20 mikrona kadar öğütme yapmak mümkündür. Ancak açık devre çalıştırılan bilyalı değirmenden elde edilen ürün çok geniş tane boyutuna sahiptir yani homojen değildir. Bu problemi ile kapalı devre çalıştırılırlar. Başka bir deyişle bilyalı değirmenlerde öğütülmüş ince ürün, sistemden uzaklaştırılarak iri tanelerle öğütme işlemine devam edilir.



Fotoğraf 2.4. Bilyalı değirmen (BM1 ve BM2)

Pulp, basınç altında, giriş ağzından hidrosiklona beslenir. Besleme numunesi hazneye girdikçe, siklonun içindeki sulu karışım dönmeye başlar ve santrifüj kuvvetine neden olarak partiküllerin dış çepere doğru hareketini hızlandırır. İşletmede kullanılmakta olan 8 adet siklon mevcuttur.

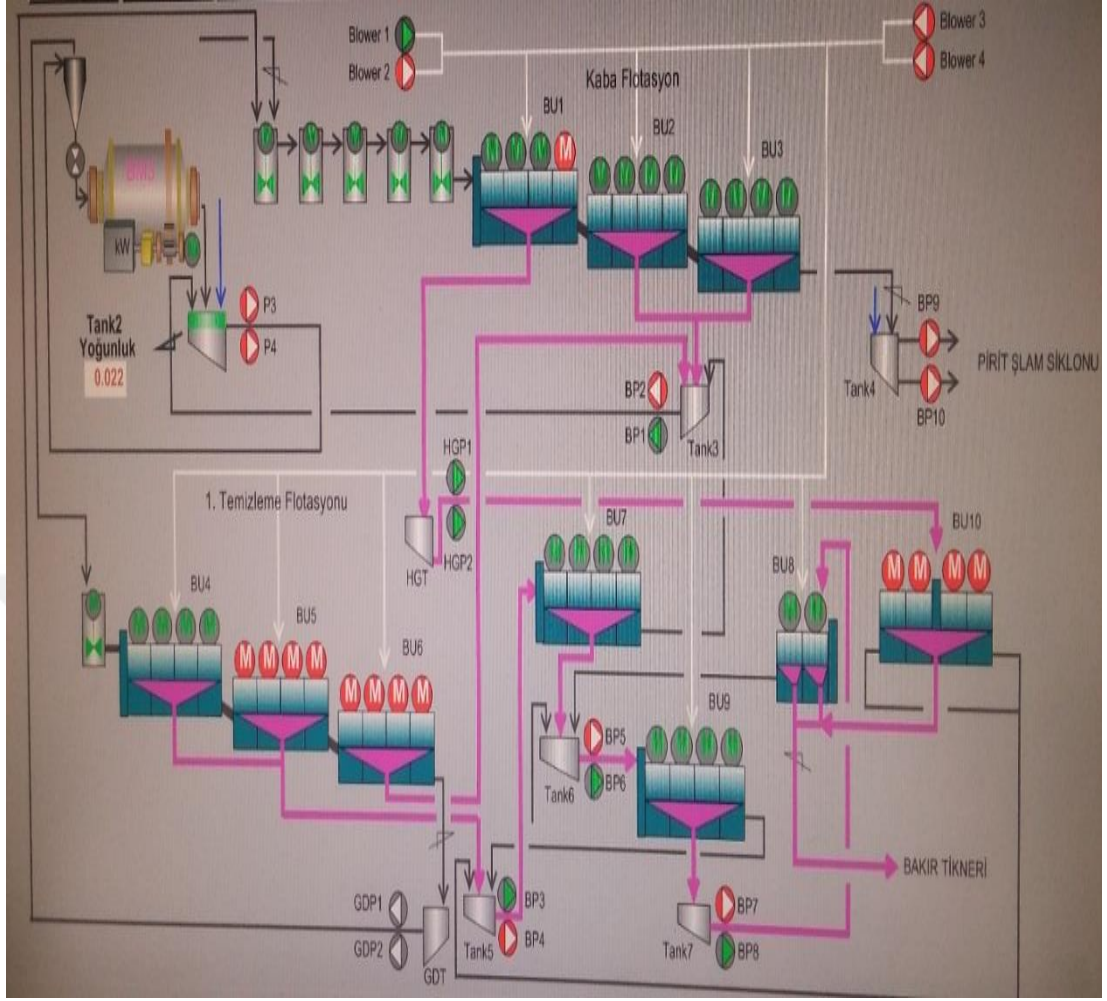
#### **2.5.4. Flotasyon Ünitesi**

Flotasyon, cevherleri yüzdürme yoluyla zenginleştirme metodudur. Tariften de anlaşılacağı gibi, yaş usulle çalışan bir yöntemdir. Bu yöntemle, cevherlerin zenginleştirilmesi, mineral tanelerini gangından ayırıp sıvı üzerinde teşekkül ettirilen köpükte toplamak, gangı ise sıvı altında bırakmak suretiyle sağlanır. Flotasyon yoluyla zenginleştirmede 45 mesh (0.355 mm) tane iriliği azami, değirmenlerde meydana gelen en ufak toz tane iriliği de asgari sınırı teşkil eder. 45 mesh den büyük ve 5 mikrondan küçük taneler genellikle düşük randıman verir.

Siklonların üstünden geçen malzeme ilk olarak yeni kondisyonere ardından BK1, BK2, BK3, ve BK4 kondisyonerler de reaktiflerle karıştırılır. Kaba flotasyon devresinde BU1, BU2 ve BU3 selülleri bulunur. BU1 selülün de yüzen yüksek tenörlü bakır konsantre HG tankına alınır. HG tankında HGP1, HGP2 pompaları ile bakır tikinerine pompalanır.

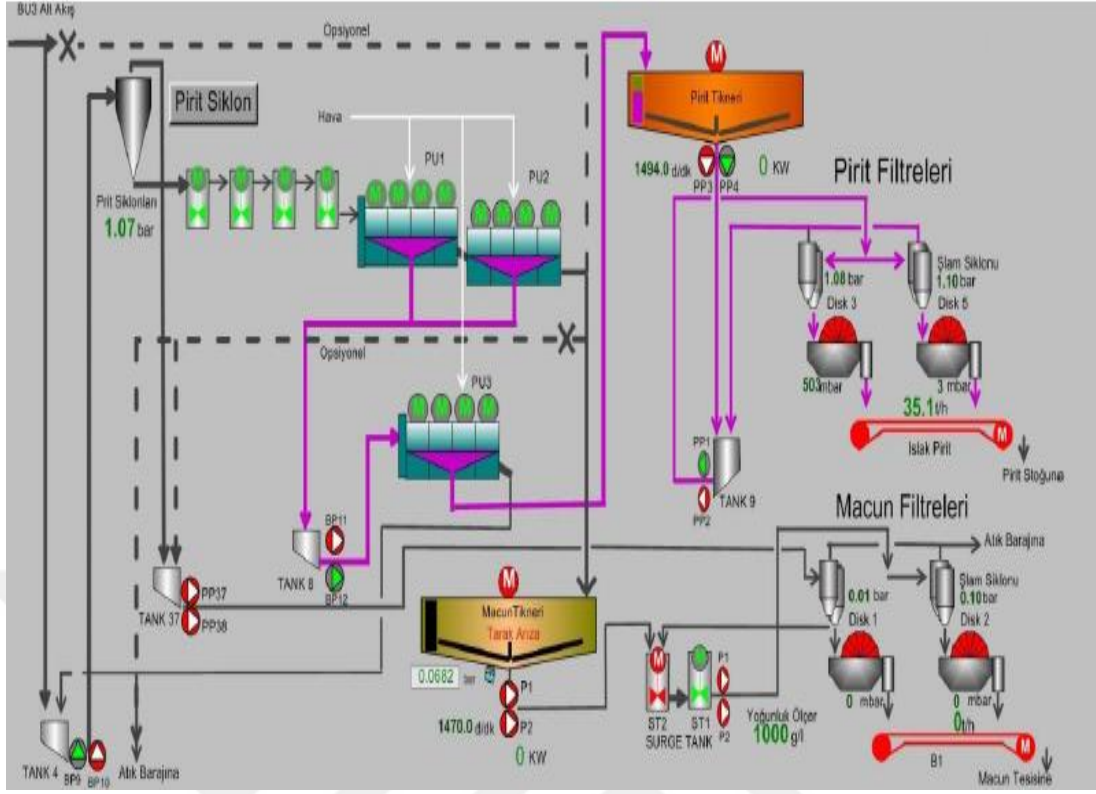
BU1 de batan taneler BU2 tankına geçer. BU2 tankında yüzen bakır konsantre TANK3'e gelir. Batan taneler BU3'e geçer. BU3'de yüzen bakır konsantre TANK3'e gelir. Batan taneler TANK4'e gelir. TANK4'de bulunan atık macun dolguda ve pirit flotasyonu için kullanılır. Kullanılmayan atıkta atık barajına pompalanır. TANK3'deki bakır konsantre BP1 ve BP2 pompaları ile TANK2'ye gelir. TANK2'den konsantre siklonlara beslenir. Siklon altı bilyalı değirmenlere beslenir. Bilyalı değirmen çıkışı TANK2'ye gelir. TANK2'den siklonlara beslenir. Sistem kapalı devre çalışır. Siklon üstü flotasyon ünitesine gelir.

1.Temizleme devresi BK5 ile başlar. BK5'e pH kontrol için kireç sütü ilave edilerek kondüsyonlanır. BK5'ten BU4'e geçen bakır konsantrede yüzen taneler TANK5'e beslenir. Batan taneler geri dönüşüm tankına gelir. Tanktan flotasyonun başındaki yeni kondisyonere gelir. TANK5'ten bakır konsantre 2.Temizleme devresi BU7'ye gelir. Yüzen taneler TANK6'ya beslenir. Batan taneler TANK3'e gelir. TANK3'den bilyalı değirmenlere beslenir. TANK6'daki malzeme 3.Temizleme devresi BU9'a gelir. BU9'da yüzen bakır konsantre TANK7'ye beslenir. Batan konsantre bir geri alınıp TANK5'e beslenir. TANK7'deki malzeme nihai temizleme için BU8'e alınır. Yüzen taneler % Cu 17–19 olup bakır konsantre tikinerine alınır. BU9'da batan taneler bir geri alınıp TANK6'ya beslenir. Fotoğraf 2.5'de bakır flotasyon ünitesi akım şeması verilmiştir.



Fotoğraf 2.5. Bakır flotasyonu ünitesi akım şeması

TANK4'de bulunan pirit atığı BP9 ve BP10 pompaları ile hidrosiklonlara basılır. Siklon üstü ince taneler atık barajına gider. Siklon altı ağır taneler pirit kondisyonerleri PK1 ve PK2'ye beslenirler. Pirit kondisyonerlerinde toplayıcı olarak TOMAMİN M-73 kullanılır. Köpürtücü olarak DOWEFROTH-250 (DOW-250) reaktifi kullanılır. pH:10,50-11 arasındadır. Kondisyonerlerde pirit konsantrisi PU1 pirit flotasyon devresine geçer. Yüzen taneler TANK9'da toplanır. Batan taneler atık barajına gönderilir. TANK9'dan PP1 ve PP2 pompaları ile şlam siklonlarına gider. Siklonlardan Disk3 ve Disk5 pirit filtrelerine gider. Filtrelenen pirit bantlarla pirit stok alanına taşınır. Pirit flotasyonu ünitesi akım şeması Fotoğraf 2.6'da verilmiştir.



Fotoğraf 2.6. Pirit flotasyon ünitesi akım şeması

#### 2.5.4. Filtre (Kurutma) Ünitesi

Filtre pres makinaları en kısa tanımı ile katı ve sıvıyı ayırmak için kullanılan basınçlı makinalardır. Filtre pres çamursu yapılarıdaki katı maddeyi kek haline getirerek, sıvıyı ayırır. Filtre pres çamur susuzlaştırmada ekonomik olması ve kullanım kolaylığı nedeniyle en çok kullanılan susuzlandırma elemanıdır. Fotoğraf 2.7’de disk filtre gösterilmektedir.



Fotoğraf 2.7. Disk filtre

Pulp, besleme hattı üzerinden plakalara eş zamanlı olarak pompalanır ve pulpün içerisindeki sıvı, filtre bezleri vasıtasıyla süzülüp filtre plakası üzerinde açılan tahliye delikleriyle deşarj hattına ulaştırılır. Pulp içerisinde bulunan katı maddeler ise filtre bezi üzerinde kalır ve kek olarak adlandırılır.

Tikiner üniteleri, atık sudaki çok ince katı malzemenin çöktürülmesiyle büyük miktarlarda su geri kazanmak ve tesisin ürün/atık hacmini düşürmek için kullanılan ekipmanlardır.

İnce partiküllü su; tikinerin üst kısmındaki besleme kutusuna birlikte beslenir. Sıyırıcı tertibatı yavaşça dönerek çöken katı maddeyi merkezdeki atım noktasına doğru çeker. Temizlenmiş su, üst kısımdaki taşma kanallarından alınarak temiz su tankına alınır.

Flotasyondan gelen zenginleştirilmiş bakır cevheri siklonlara girer, üst akımdan gelen ürün BT1 bakır tikinerine gider orada yüzdürülen cevherin akarı BT2 bakır tikinerine gider ve nihayet bu iki tikinerden gelen ürün tankta toplanıp kurutulmak üzere dikey veya yatay filtrelerle gönderilir, filtreler presleme mantığıyla çalışır, cevher filtredeki katlara girer burada preslenip suyu emilen % 7-8 oranında nemli olan cevher bant konveyörler aracılığı ile stok sahasına gönderilip, depo edilir. Fotoğraf 2.8’de bakır tikinerleri gösterilmektedir.



Fotoğraf 2.8. Bakır tikinerleri





Fotoğraf 2.8.'in devamı

Yatay Filtre; % 7-8 nem oranıyla 7 ton malzeme beslenir. Toplam 43 dilimden oluşan bu pres makinesinin ortalama kurutma süresi 17-18 dakikadır. Fotoğraf 2.9'da yatay filtre gösterilmektedir.



Fotoğraf 2.9. Yatay filtre

Dikey Filtre; 0-2,5 ton arası besleme yapar. Nem oranı % 7-10 arasındadır. Filtre kapandıktan sonra beslemeye geçer. 7,5 bar civarı hava kullanılır. Fotoğraf 2.10'da dikey filtre gösterilmektedir.



Fotoğraf 2.10. Dikey filtre

Pirit flotasyonunun son hücresi olan PU3'deki konsantrenin geldiği Tank9'dan malzeme Şlam siklonlarına gönderilir. Bu siklonların üst akımları pirit tikinerine gönderilir ve tikinerin altında yoğunlaşan malzeme tekrardan Tank9'a gelir. Siklonların alt akımı ise yatay olarak konumlandırılmış pirit disk filtrelerine gönderilir. Bu filtreler yardımıyla kek kıvamına getirilen kurutulmuş pirit, bantlar yardımıyla pirit stoğuna gönderilir. Pirit stoğu yaklaşık 70 000 ton malzeme alabilecek kapasitedir.



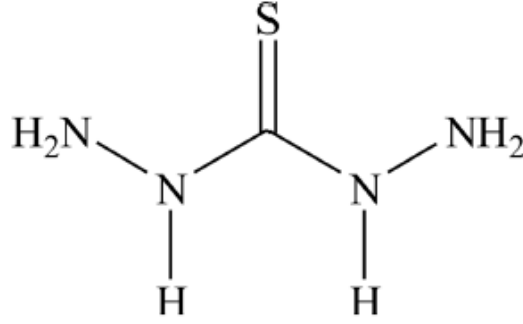
### 3. LİTERATÜR TARAMASI

Yeni bir yüzey aktif maddesi olan tiyokarbonhidrazit (TCH), Cu-Mo ayırımında seçici bir kalkopirit bastırıcısı olarak ilk kez sentezlenerek test edilmiştir. Kalkopirit üzerindeki değişimler flotasyon testleri, zeta potansiyeli, FTIR, XPS ve ToF-SIMS ölçümleri ile incelenmiştir. FTIR ve zeta potansiyeli analizleri, TCH ve kalkopirit arasında güçlü bir kimyasal adsorbsiyon reaksiyonu olduğunu ve TCH-Cu komplekslerinin oluşumuna yol açtığını göstermiştir. XPS ve ToF-SIMS ölçümleri ayrıca TCH' nin kalkopirit yüzeyine kimyasal olarak emilimini sağlayarak, bu kimyasal emilim reaksiyonunun H iyonlarını serbest bırakarak beş üyeli şelatlama halkaları oluşturan S ve N atomlarından kaynaklandığını göstermektedir (Guan vd., 2018).

Günümüzde hidrazin türevleri, diğer birçok fonksiyonel organik bileşiğin sentezi aşamasında oluşarak, esneklik ve çok yönlülükleri nedeniyle çok dikkat çekmektedir. Tiyosemikarbazit, tiyosemikarbazonlar, hidrazin, tiyohidrazit, tiyokarbohidrozonlar ve tiyohidrazonların organik tiyo türevlerinin organik, metal-organik çerçeve ve koordinasyon kimyasının büyük bir kısmına egemen olduğu bulunmuştur. Farklı koordinasyon türevlerine sahip N, O ve S donör atomlarını içeren potansiyel bileşikler, ligandlara esneklik sağlar, bu daha sonra nötr veya ayrılmış formdaki geçiş metali iyonlarıyla koordine edilebilir ve böylece mono- veya poli-nükleer kompleksler elde edilir. Son zamanlarda, hidrazin parçasını alan geçiş metali kompleksleri yapısal çeşitliliği, değişken bağlanma türevleri ve koordine küresinde bulunan donör atomlarının donmuş atom grubunun varlığına bağlı olarak dikkat çekmektedir. S-C-N-N bağlantısına sahip olan moleküllerin bazı metal iyonlarına karşı güçlü bir çekiciliğe sahip oldukları ve S atomu ve ikinci N atomu aracılığıyla bir metal iyonuna potansiyel olarak bağlanabilecekleri bildirilmiştir. S-C-N-N yapısal birimi ihtiva eden tiyosemikarbazonlar gibi bir dizi bileşik vardır; bu S iyonları ve N atomları aracılığıyla metal iyonları ile koordinasyonuna izin vererek sulu çözeltilerinde H iyonlarını serbest bırakarak kararlı beş üyeli bir halka oluşturur. Sülfür ve azot atomlarının geçiş metal iyonlarına bu kadar baskın bir çekiciliği, cevher yüzeyinin modifikasyonu için hidrazin türevlerinin potansiyel uygulamalarını,

kalkopirit ve galen gibi sülfid cevherlerinin daha sonra yüzdürme tepkisini sağlamaktadır.

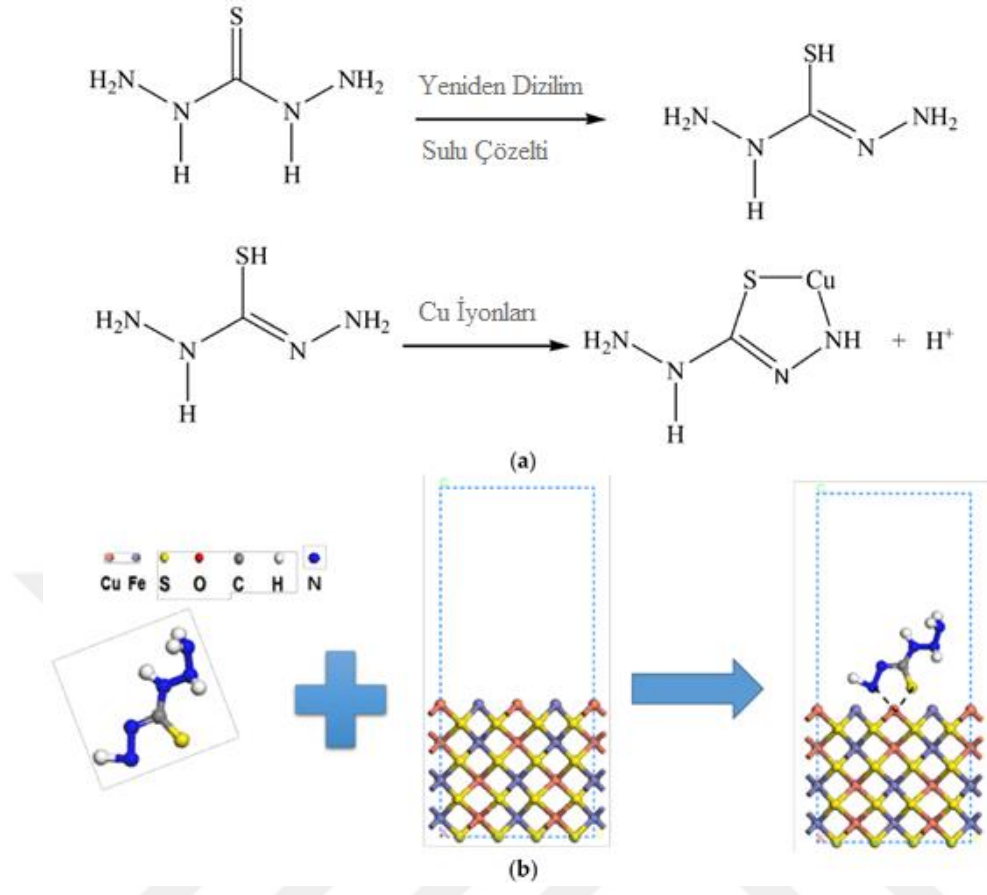
Bu araştırmada kullanılan baskın reaktif olan tiyokarbonhidrazit, karbon disülfidin hidrazin ile reaksiyona sokulmasıyla hazırlanmıştır ve moleküler yapısı Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1. Tiyokarbonhidrazit molekül yapısı

Flotasyon denemeleri, zeta potansiyel ölçümleri, FTIR ölçümleri, X-ışını fotoelektron spektroskopisi ölçümleri ve ToF-SIMS ölçümleri yapılmıştır.

Sonuç olarak, TCH izomerinin adsorbsiyonundan sonra kalkopiritin zeta potansiyeli pH ile değişir. FTIR sonuçları, TCH'nin kalkopirit yüzeyinde kompleksler oluşturmak için yeniden düzenlenmiş fonksiyonel grubu  $\text{NH}_2\text{-NH-C (-SH) = N-NH}_2$  ile kalkopirit yüzeyinde kimyasal adsorbsiyon olabileceğini göstermiştir. XPS ve ToF-SIMS analizinin sonuçları, TCH'nin beş atomlu şelatlama halkalarını oluşturmak için azot ve kükürt atomları yoluyla bakır atomlarıyla reaksiyona girdiğini göstermiştir. Yukarıda tartışılan sonuçlara dayanarak, kalkopirit yüzeyler üzerinde TCH'nin bir adsorbsiyon modeli önerilmiştir. Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. (a)  $\text{NH}_2\text{-NH-C(-SH)=N-NH}_2$  fonksiyonel grubunun yeniden düzenlenmesi ve kalkopirit yüzeyi üzerinde komplekslerin oluşumu; (b) kalkopirit yüzeyler üzerinde TCH' nin önerilen kimyasal adsorbsiyon modeli

Yapılan çalışmada, yeni bir yüzey aktif madde tiyokarbonhidrazit (TCH) başarılı bir şekilde sentezlenerek, molibdenit ve kalkopiritin yüzdürme ayırımında kalkopirit için seçici bir bastırıcı olarak kullanılmıştır. Araştırma bulgularına dayanarak elde edilen bazı ana sonuçlar özetlenmiştir (Guan vd.,2018).

- Flotasyon sonuçları, TCH' nin kalkopirit yönünden güçlü bir bastırıcı güce ve seçiciliğe sahip olduğunu ve molibdenitin pH değerinin 9'dan düşük bir pH değerinde göz ardı edilebilir bir etkisi olduğunu göstermiştir.
- Zeta potansiyel ölçümleri, TCH ve kalkopirit arasındaki adsorbsiyonun kimyasal adsorbsiyon olduğunu ve TCH-bakır komplekslerinin oluşumu ile sonuçlandığını göstermiştir. Ayrıca, TCH işleminden sonra, kalkopiritin yüzeyi, 4 ila 8 arasındaki pH aralıklarında daha pozitif bir şekilde yüklenir.

Pozitif yükler, TCH' nin protonlanmış izomer yapısına atfedilebilir, bu da bakır iyonları ile daha güçlü etkileşimlere işaret eder.

- FTIR analizi, TCH-Cu<sup>2+</sup> komplekslerine bağlı olarak kalkopirit yüzeyindeki yeni titreşim bantlarının görünümünü ortaya çıkarmıştır. Bu, muhtemelen TCH' nin bakır atomları ile Cu-S, Cu-N kalkopirit yüzeyindeki bağları oluşturmak üzere tiyol ve primer amin fonksiyonel grupları reaksiyona sokularak üretilmiştir.





#### 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneyisel çalışmalar Eti Bakır A.Ş. Küre İşletmesi cevher hazırlama ve kimyasal analiz laboratuvarında yapılmıştır. Flotasyon deneylerinde flotasyon cihazı olarak DENVER D-12 modeli benzeri tasarımı pilot tesisi kullanılmıştır. Tüm deneylerde kullanılacak bu cihazın hızı 1200 rpm (dev/dk), selül hacmi 2L ve katı oranı % 30-35 arası olacak şekilde ayarlanmıştır. Yapılan deneylere ait kimyasal analiz verileri 55B AAS modellenli spektrometre ile yapılmıştır. Pilot flotasyon cihazının şekli ve istenilen hacimlere uygun olarak kullanılan selüller Fotoğraf 4.1 ve Fotoğraf 4.2’de gösterilmektedir.



Fotoğraf 4.1. Denver D-12 flotasyon cihazı



Fotoğraf 4.2. Denver D-12 flotasyon selülleri

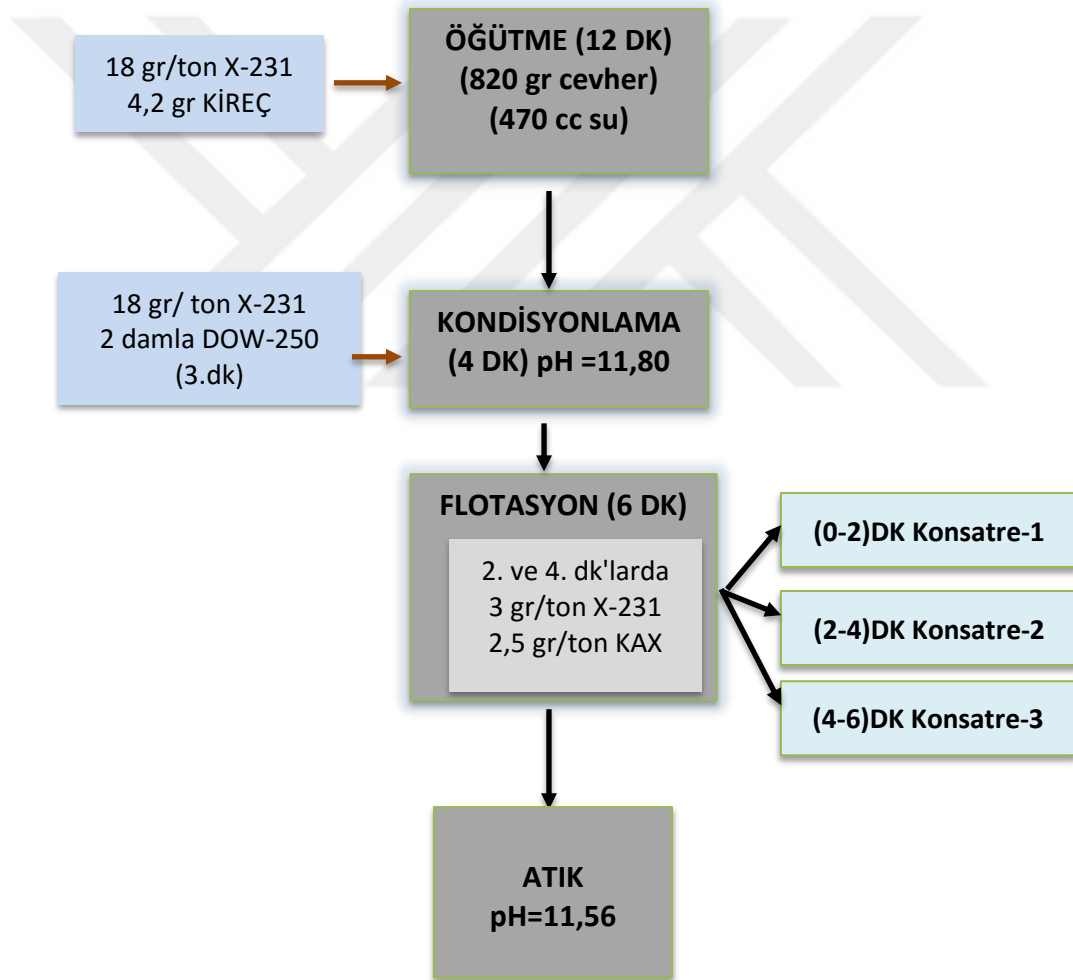
Deneysel analizlerde kullanılan A maddesi 2-klorofeniltiyosemikarbazit, B maddesi ise 3-metoksifeniltiyosemikarbazit molekülüdür. Kolaylık olması açısından deneysel aşamalarda A ve B maddesi olarak bahsedilmiştir. Deneylerde kullanılan numune Eti Bakır A.Ş. Küre İşletmesi'ndeki kırma ünitesi sonrası öğütme ünitesi öncesindeki bant boyundan temsili olarak alınarak oluşturulmuştur. Deneysel çalışmalarda kullanılacak numune örnekleri gerekli yöntemlerle homojen bir şekilde hazırlanarak her bir deneyde kullanıma hazır hale getirilmiştir.

#### **4.1. Bakır Flotasyonu**

Kollektör(toplayıcı) olarak Hostafloat X-231 ve KAX(Potasyum Amil Ksantat), köpürtücü olarak DOW-250(Dowfroth-250) ve pH ayarlayıcısı olarak kireç sütü kullanılarak bakır flotasyonu yapılmaktadır.

Flotasyon işlemi; cevherin istenilen tane boyutlarında kırılarak hazırlanması ile başlar. Daha sonra bu cevher bir miktar kireç katılarak yaklaşık % 30-35 katı oranında olacak şekilde toplayıcı olarak Hostafloat X-231 katılarak 12 dk'lık öğütmeye tabi tutulur. Öğütülen cevher madde kaybı olmayacak şekilde aşırı su kullanmadan flotasyon selülüne (kabına) boşaltılarak bir süre homojen olana kadar karışması sağlanır. Sonrasında 4 dk'lık kondisyonlama aşamasına geçilir. Bu aşama

yine bir miktar toplayıcı olan Hostafloat X-231 ve 3. dk'da köpürtücü olarak Dow-250 katılarak gerçekleştirilir. Akabinde selüle hava verilerek 6 dk'lık bakır flotasyon konsantre alım aşamaları başlar. Bu 6 dk'nın 2. ve 4. dk'larında ortama yine bir miktar Hostafloat X-231 ve KAX katılır. Her 2 dk'lık süreçte konsantreler alınarak oluşturulur. 0-2 dk arası Konsantre-1, 2-4 dk arası Konsantre-2, 4-6 dk arası Konsantre-3 elde edilir. Geriye kalan kısım atık şeklinde son pH kontrolü de yapılarak bakır flotasyon zenginleştirilmesi gerçekleştirilmiş olunur. Toplam harcanan reaktif miktarı 42 gr/ton Hostafloat X-231, 5 gr/ton KAX ve 2 damla Dow-250 dir. Bakır flotasyonu şematik olarak Şekil 4.1'de gösterilmiştir.

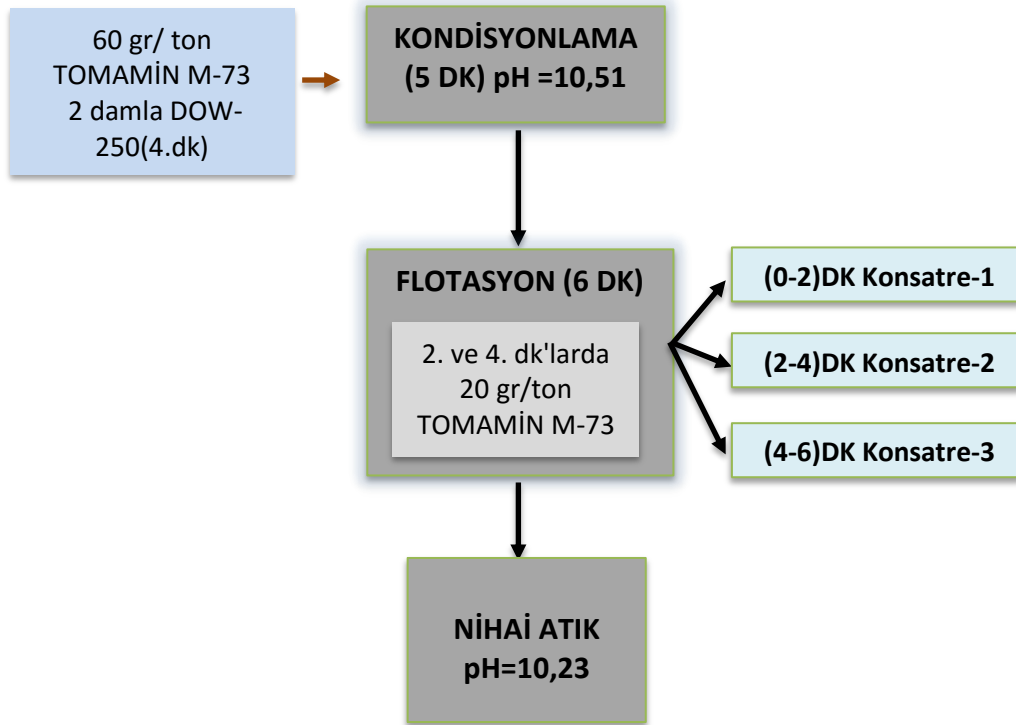


Şekil 4.1. Bakır flotasyonu

## 4.2. Pirit Flotasyonu

Bakır flotasyonu atığı pirit flotasyonu devresinde besleme olarak kullanılır. Pirit flotasyonu devresinde toplayıcı olarak Tomamin M-73, köpürtücü olarak DOW-250 ile yaklaşık 10,50 pH seviyelerinde pirit flotasyonu gerçekleştirilmektedir.

Bakırın atığı yani piritin beslemesi ile 5 dk'lık kondisyonlama aşamasına geçilir. Bu aşama yine bir miktar toplayıcı olan Tomamin M-73 ve 4. dk'da köpürtücü olarak DOW-250 katılarak gerçekleştirilir. Akabinde selüle hava verilerek 6 dk'lık pirit flotasyonu konsantre alım aşamaları başlar. Bu 6 dk'nın 2. ve 4.dk'larında ortama yine bir miktar Tomamin M-73 katılır. Her 2 dk'lık periyotta konsantreler alınarak oluşturulur. 0-2 dk arası Konsantre-1, 2-4 dk arası Konsantre-2, 4-6 dk arası Konsantre-3 elde edilir. Geriye kalan kısım atık şeklinde son pH kontrolü de yapılarak pirit flotasyon zenginleştirilmesi gerçekleştirilmiş olunur. Toplam harcanan reaktif miktarı 100 gr/ton Tomamin M-73 ve 2 damla Dow-250 dir. Pirit flotasyonu şematik olarak Şekil 4.2'de gösterilmiştir.



Şekil 4.2. Pirit flotasyonu

### 4.3. Referans Bakır Flotasyonu

Şekil 4.1'deki koşullara uygun olarak referans bir bakır flotasyonu çalışması yapılarak elde edilen veriler Tablo 4.1'de gösterilmiştir.

Tablo 4.1. Referans bakır flotasyonu verileri

| Referans     |      | Konsantre-1  |       | Konsantre-2  |      | Konsantre-3  |      | Toplam Konsantre |      | Atık         |      | VERİM |
|--------------|------|--------------|-------|--------------|------|--------------|------|------------------|------|--------------|------|-------|
| Ağırlık (gr) | % Cu | Ağırlık (gr) | % Cu  | Ağırlık (gr) | % Cu | Ağırlık (gr) | % Cu | Ağırlık (gr)     | % Cu | Ağırlık (gr) | % Cu | (%)   |
| 809,00       | 2,76 | 129,90       | 12,93 | 57,50        | 4,46 | 44,50        | 2,21 | 231,90           | 8,77 | 577,10       | 0,35 | 90,97 |

Referans deneyde kullanılan numunenin ağırlığı 809,00 gr, besleme % Cu oranı ise 2,76'dır. Flotasyonda ilk pH değeri 11,80 olup bittiğindeki son pH değeri 11,65'tir. Her 2 dk'lık periyotlarda alınan Konsantre 1-2-3 numunelerinin ve atık numunesinin kimyasal analizleri de yapılarak Tablo 4.1 oluşturulmuştur. Verimin tablodaki tenör değerlerine göre hesaplanması için gerekenler (4.1) de verilmiştir.

$$R = \frac{c \times (f - t)}{f \times (c - t)} \times 100 \quad (4.1)$$

$R$  : Verim, %

$f$  : Besleme tenörü, %

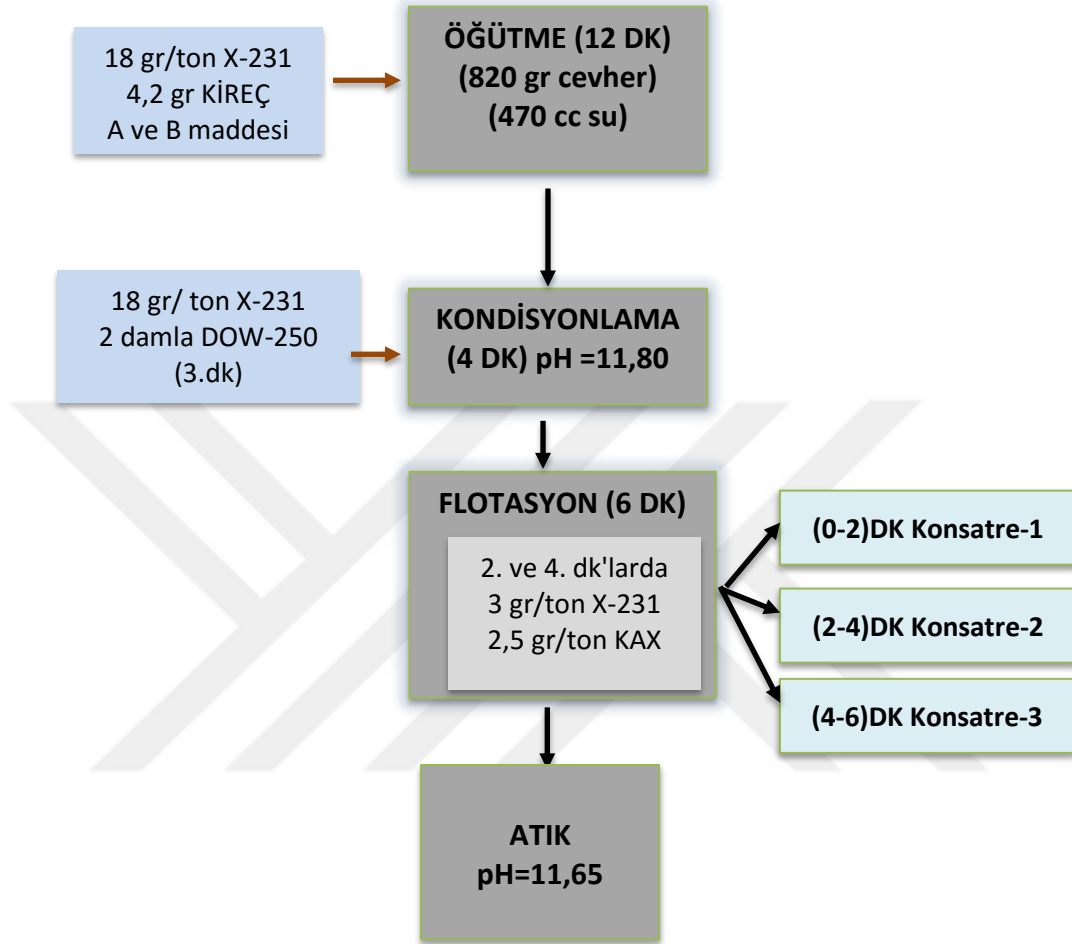
$c$  : Toplam Konsantre tenörü, %

$t$  : Atık tenörü, %

### 4.4. Mevcut Bakır Flotasyonuna farklı ağırlıklarda farklı tiyosemikarbazit türevlerinin etkisi

Kollektör olarak X-231 ve KAX, köpürtücü olarak DOW-250 ve pH ayarlayıcısı olarak kireç sütü kullanılarak mevcut bakır flotasyonuna öğütme kısmında farklı

ağırlıklarda farklı tiyosemikarbazit türevleri olan A ve B maddesi kullanılarak bakır flotasyon performansları gözlemlenmiştir. Şematik olarak Şekil 4.3'te gösterilmiştir.



Şekil 4.3. Farklı tiyosemikarbazit türevlerinin bakır flotasyonu

Görüldüğü gibi farklı 2 sentez maddesi olan A ve B maddesi farklı ağırlıklarda sırasıyla 0,05 gr, 0,10 gr ve 0,15 gr olacak şekilde kullanılarak performans etkileri incelenmiştir. A maddesine ait veriler Tablo 4.2'de, B maddesine ait veriler de Tablo 4.3'te sırasıyla gösterilmiştir. A maddesine ait besleme tenör değerleri sırasıyla % Cu=2,75-2,94-2,89 iken B maddesine ait besleme tenör değerleri sırasıyla % Cu=2,70-2,67-2,90'dır.

Tablo 4.2. A maddesine ait bakır flotasyonu verileri

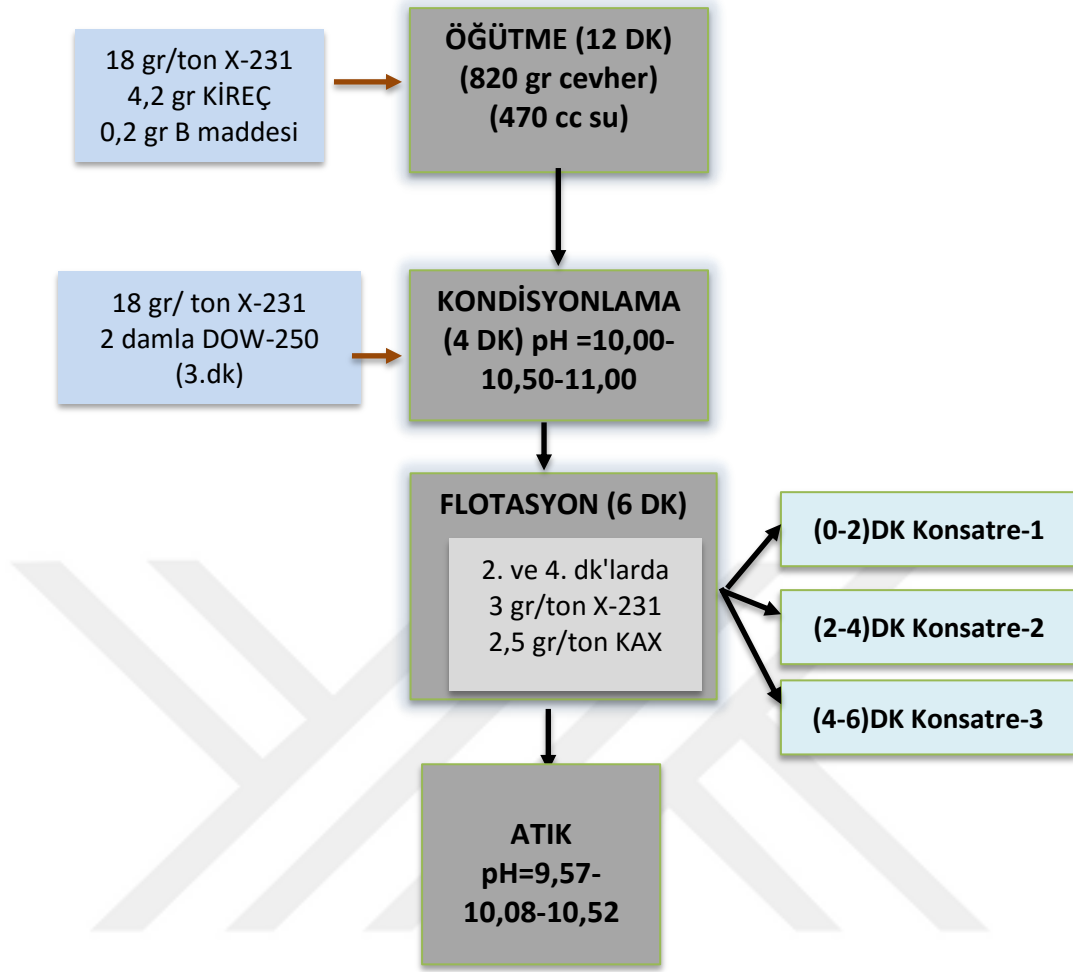
| A maddesi    |      | Konsantre-1  |       | Konsantre-2  |      | Konsantre-3  |      | Toplam Konsantre |      | Atık         |      | VERİM |
|--------------|------|--------------|-------|--------------|------|--------------|------|------------------|------|--------------|------|-------|
| Ağırlık (gr) | % Cu | Ağırlık (gr) | % Cu  | Ağırlık (gr) | % Cu | Ağırlık (gr) | % Cu | Ağırlık (gr)     | % Cu | Ağırlık (gr) | % Cu | (%)   |
| 0,05         | 2,75 | 125,00       | 12,91 | 57,00        | 5,50 | 35,20        | 2,64 | 217,20           | 9,30 | 597,00       | 0,37 | 90,14 |
| 0,10         | 2,94 | 132,60       | 14,31 | 69,60        | 3,77 | 40,50        | 1,79 | 242,70           | 9,20 | 576,20       | 0,31 | 92,59 |
| 0,15         | 2,89 | 128,70       | 13,68 | 60,90        | 4,47 | 47,20        | 1,99 | 236,80           | 8,98 | 574,60       | 0,67 | 84,67 |

Tablo 4.3. B maddesine ait bakır flotasyonu verileri

| B maddesi    |      | Konsantre-1  |       | Konsantre-2  |      | Konsantre-3  |      | Toplam Konsantre |      | Atık         |      | VERİM |
|--------------|------|--------------|-------|--------------|------|--------------|------|------------------|------|--------------|------|-------|
| Ağırlık (gr) | % Cu | Ağırlık (gr) | % Cu  | Ağırlık (gr) | % Cu | Ağırlık (gr) | % Cu | Ağırlık (gr)     | % Cu | Ağırlık (gr) | % Cu | (%)   |
| 0,05         | 2,70 | 127,00       | 13,20 | 70,60        | 4,08 | 39,50        | 2,15 | 237,10           | 8,64 | 596,00       | 0,33 | 91,24 |
| 0,10         | 2,67 | 134,90       | 12,19 | 71,70        | 3,88 | 38,90        | 1,87 | 245,50           | 8,13 | 570,90       | 0,32 | 91,61 |
| 0,15         | 2,90 | 144,80       | 12,25 | 77,40        | 4,14 | 50,30        | 2,05 | 272,50           | 8,06 | 545,10       | 0,32 | 92,65 |

#### 4.5. Mevcut Bakır Flotasyonuna tiyosemikarbazit türevi olan B maddesinin farklı pH' lardaki etkisi

Kollektör olarak X-231 ve KAX, köpürtücü olarak DOW-250 ve pH ayarlayıcısı olarak kireç sütü kullanılarak mevcut bakır flotasyonuna öğütme kısmında 0,2 gr tiyosemikarbazit türevi olan B maddesi kullanılarak farklı pH'lardaki bakır flotasyon performansları gözlemlenmiştir. Çalışmaların referans tesis koşulları olan pH:11,80'de yapılmasının bu çalışma sayesinde daha uygun olduğu görülmüştür. İlerleyen deneysel çalışmalarda da bu 11,80'lik pH değeri temel alınmıştır. Şematik olarak Şekil 4.4'te gösterilmiştir.



Şekil 4.4. B maddesinin farklı pH' lardaki bakır flotasyonu

Görüldüğü üzere her bir deneyde 0,2 gr B maddesi öğütme kısmında kullanılarak, farklı pH değerleri olan 10,00 (%Cu=2,86), 10,50 (%Cu=3,07) ve 11,00 (%Cu=2,97) den oluşan 3 deney yapılmıştır. Bu deneylere ait veriler Tablo 4.4'te gösterilmektedir.

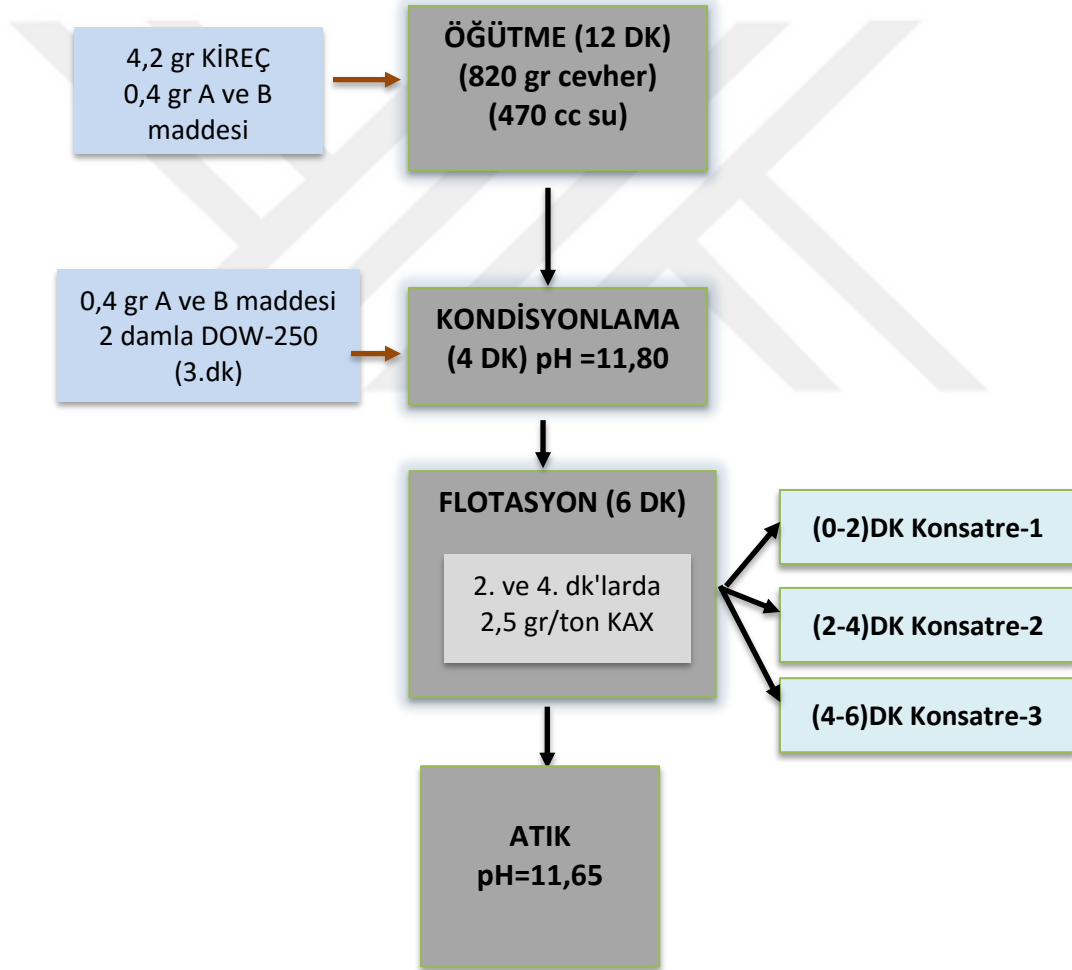
Tablo 4.4. B maddesine ait farklı pH değerlerindeki bakır flotasyonu verileri

| pH    | %    | Konsantre-1     |       | Konsantre-2     |      | Konsantre-3     |      | Toplam Konsantre |      | Atık            |      | VERİM (%) |
|-------|------|-----------------|-------|-----------------|------|-----------------|------|------------------|------|-----------------|------|-----------|
|       |      | Ağırlık Cu (gr) | % Cu  | Ağırlık Cu (gr) | % Cu | Ağırlık Cu (gr) | % Cu | Ağırlık Cu (gr)  | % Cu | Ağırlık Cu (gr) | % Cu |           |
| 10,00 | 2,86 | 155,40          | 11,27 | 69,40           | 3,79 | 49,30           | 1,95 | 274,10           | 7,70 | 542,70          | 0,41 | 90,46     |
| 10,50 | 3,07 | 188,70          | 10,84 | 73,70           | 3,23 | 50,40           | 1,47 | 312,80           | 7,54 | 505,20          | 0,31 | 93,77     |
| 11,00 | 2,97 | 181,50          | 10,98 | 82,90           | 2,90 | 45,60           | 1,35 | 310,00           | 7,40 | 511,80          | 0,29 | 93,93     |



#### 4.6. Tiyosemikarbazit türevleri olan A ve B maddesinin Hostafloat X-231 yerine direkt kullanılmasının etkileri

Deneysel çalışmaların ilerleyen kısımlarında B maddesinin miktarı artırılarak devam edilmiştir. Kollektör olarak X-231 kullanılmaksızın yerine 0,4'er gr hem öğütme hem de kondisyonlama esnasında A ve B maddesi ayrı ayrı direkt toplayıcı olarak kullanılmıştır. İlâveten KAX, köpürtücü olarak DOW-250 ve pH ayarlayıcısı olarak kireç sütü kullanılarak bakır flotasyonu gerçekleştirilmiştir. Şematik olarak Şekil 4.5'te gösterilmiştir.



Şekil 4.5. Farklı A ve B maddesinin direkt toplayıcı olarak kullanılması

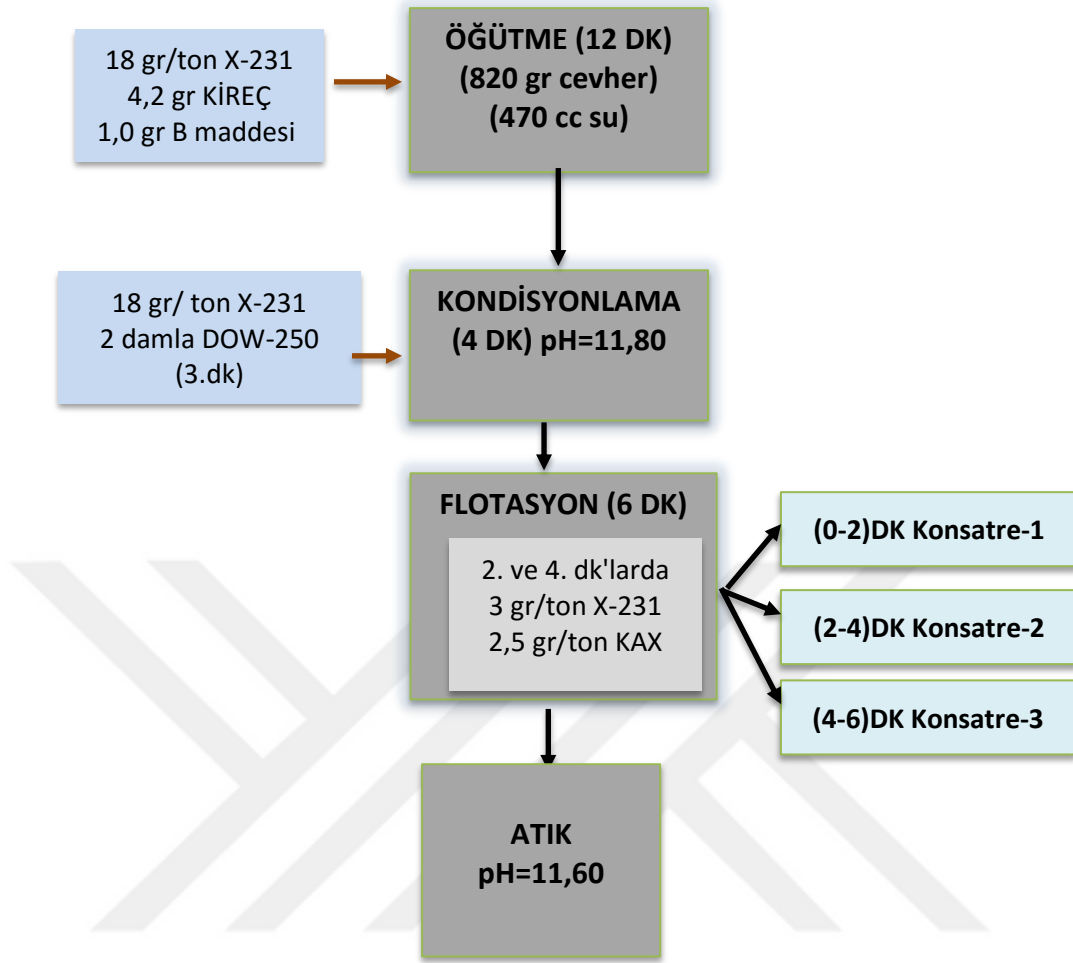
Hostafloat X-231 toplayıcısı hiç kullanılmaksızın gerçekleştirilen farklı A (%Cu=3,11) ve B (%Cu=2,98) maddelerine ait 2 adet deney sonuçları ve ilk Tablo 4.1’de yaptığımız referans deneyin sonuçları Tablo 4.5’te gösterilmiştir. Tabloya ilk referans sonuç, sonrasında A ve B maddelerinin sonuçları sırası ile geçilmiştir.

Tablo 4.5. Referans sonuç ile A ve B maddesine ait flotasyon verileri

|              |      | Konsantre-1  |       | Konsantre-2  |      | Konsantre-3  |      | Toplam Konsantre |      | Atık         |      | VERİM |
|--------------|------|--------------|-------|--------------|------|--------------|------|------------------|------|--------------|------|-------|
| Ağırlık (gr) | % Cu | Ağırlık (gr) | % Cu  | Ağırlık (gr) | % Cu | Ağırlık (gr) | % Cu | Ağırlık (gr)     | % Cu | Ağırlık (gr) | % Cu | (%)   |
| 809,00       | 2,76 | 129,90       | 12,93 | 57,50        | 4,46 | 44,50        | 2,21 | 231,90           | 8,77 | 577,10       | 0,35 | 90,97 |
| A            | 3,11 | 231,60       | 5,42  | 139,60       | 5,01 | 76,50        | 3,34 | 507,70           | 4,94 | 378,90       | 0,59 | 90,81 |
| B            | 2,98 | 271,60       | 5,80  | 76,00        | 7,08 | 44,70        | 3,18 | 392,30           | 5,75 | 424,70       | 0,42 | 92,67 |

#### 4.7. Farklı numunede tiyosemikarbazit türevi olan B maddesinin miktarı artırılarak yapılan Bakır ve Pirit Flotasyonu

Kollektör olarak X-231 ve KAX, köpürtücü olarak DOW-250 ve pH ayarlayıcısı olarak kireç sütü kullanılarak mevcut bakır flotasyonuna öğütme kısmında 1,00 gr tiyosemikarbazit türevi olan B maddesi kullanılmıştır. Farklı bir numuneden hem referans çalışma hem de B maddesine ait bakır flotasyonu yapılmıştır. Şematik olarak Şekil 4.6’da bakır flotasyonu gösterilmiştir.



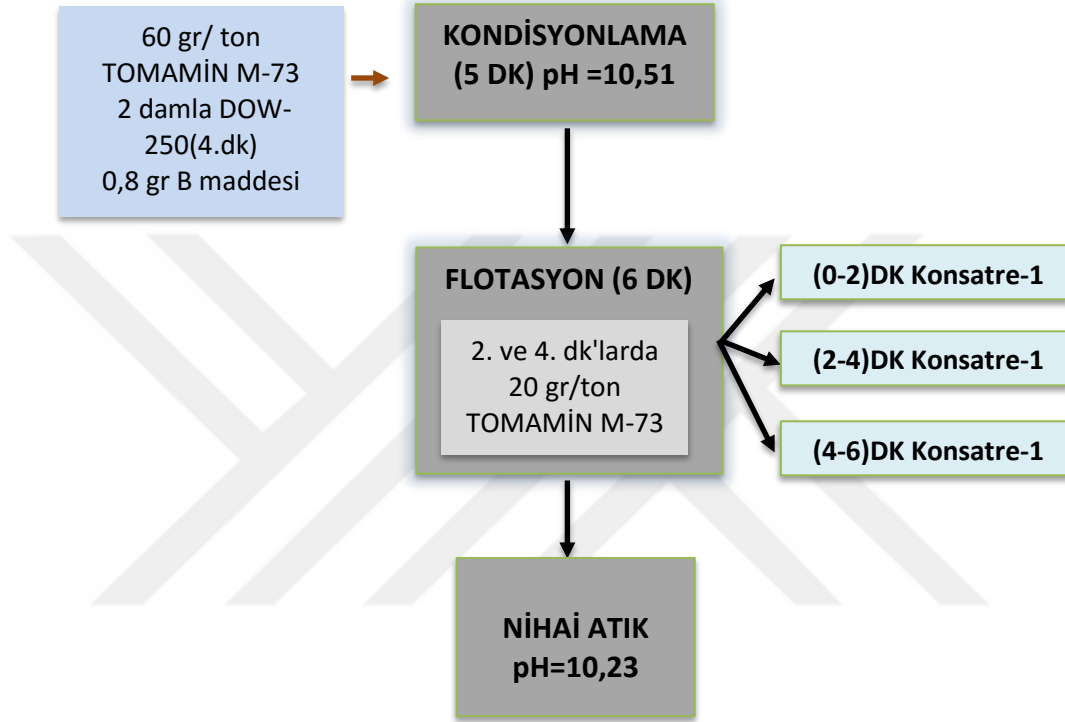
Şekil 4.6. 1,0 gr kullanılarak yapılan B maddesine ait bakır flotasyonu

Yukarıda görüldüğü gibi gerçekleştirilen bakır flotasyon aşaması, hem referans çalışma (%Cu=3,31) için hem de öğütme kısmında 1,0 gr B maddesi (%Cu=3,21) eklenerek Tablo 4.6'da sonuçlar sırası ile verilmiştir. Tabloya ilk referans sonuç, sonrasında B maddesi ilave edilerek yapılan bakır flotasyon sonuçları sırası ile yazılmıştır.

Tablo 4.6. Referans sonuç ile B maddesinin kullanımına ait bakır flotasyon verileri

|              |      | Konsantre-1  |       | Konsantre-2  |      | Konsantre-3  |      | Toplam Konsantre |       | Atık         |      | VERİM |
|--------------|------|--------------|-------|--------------|------|--------------|------|------------------|-------|--------------|------|-------|
| Ağırlık (gr) | % Cu | Ağırlık (gr) | % Cu  | Ağırlık (gr) | % Cu | Ağırlık (gr) | % Cu | Ağırlık (gr)     | % Cu  | Ağırlık (gr) | % Cu | (%)   |
| 815,50       | 3,31 | 120,60       | 16,46 | 58,50        | 6,51 | 41,30        | 2,80 | 220,40           | 11,26 | 595,10       | 0,36 | 92,05 |
| B            | 3,21 | 165,50       | 11,87 | 87,10        | 4,76 | 51,60        | 2,01 | 304,20           | 8,16  | 523,60       | 0,34 | 93,39 |

Bakırın atığı yani piritin beslemesi ile 0,8 gr B maddesi katılarak kondisyonlama aşamasına geçilir. Bu aşama yine bir miktar toplayıcı olan Tomamin M-73 ve 4.dk'da köpürtücü olarak DOW-250 katılarak gerçekleştirilir. Akabinde selüle hava verilerek 6 dk'lık pirit flotasyon konsantre alım aşamaları başlar. Şematik olarak Şekil 4.7'de pirit flotasyonu akım şeması gösterilmiştir.



Şekil 4.7. B maddesi kullanılarak yapılan pirit flotasyonu

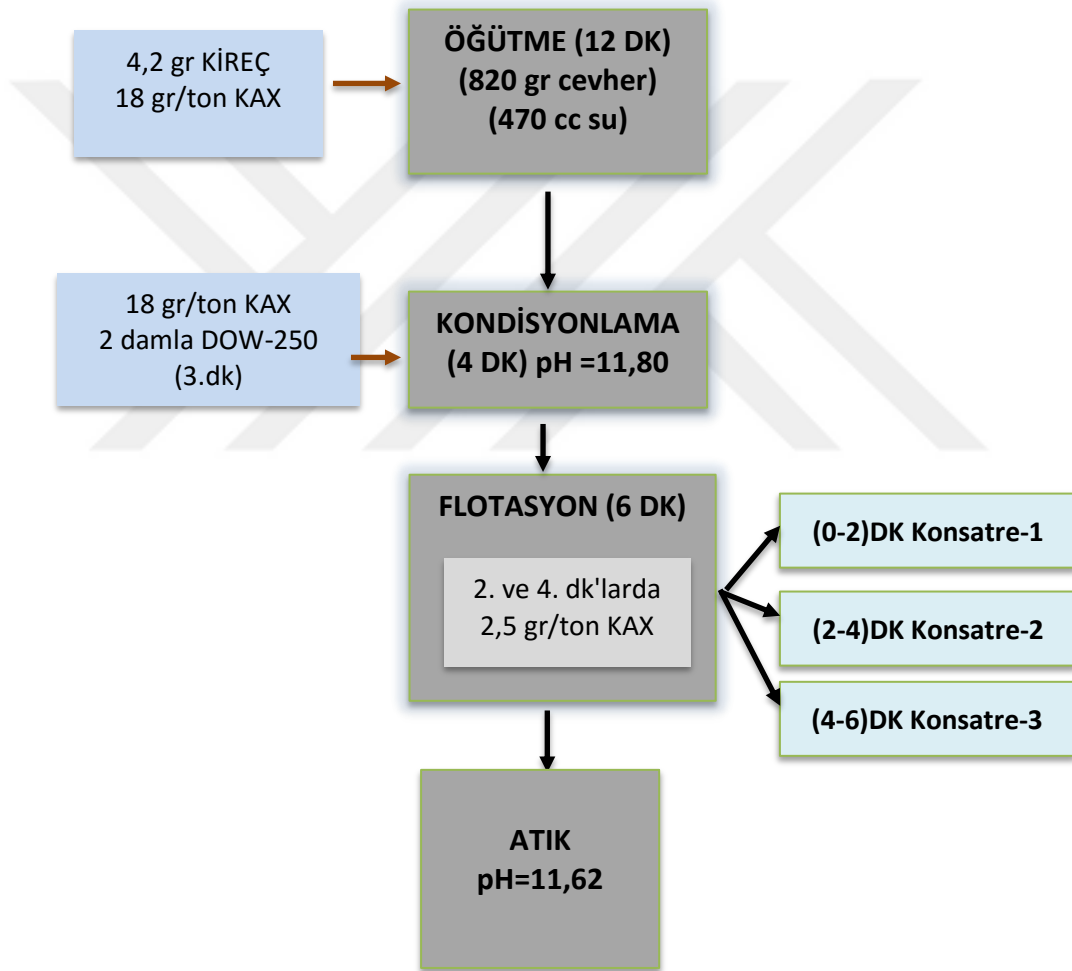
Görüldüğü gibi gerçekleştirilen pirit flotasyonu aşamasında bir konsantre ve bir atık numunesi elde edilir. Tablo 4.7'de pirit flotasyonuna ait sonuçlar verilmiştir.

Tablo 4.7. B maddesi kullanılarak yapılan pirit flotasyonuna ait veriler

| Bakır Atık      |        | Pirit Konsantre |        | Atık            |        | VERİM |
|-----------------|--------|-----------------|--------|-----------------|--------|-------|
| Ağırlık<br>(gr) | %<br>S | Ağırlık<br>(gr) | %<br>S | Ağırlık<br>(gr) | %<br>S | (%)   |
| 523,60          | 41,16  | 406,40          | 47,23  | 117,20          | 20,10  | 89,07 |

#### 4.8. Farklı numunede tiyosemikarbazit türevi olan B maddesinin direkt toplayıcı olarak kullanılması ve toplayıcı olarak sadece KAX kullanılarak (referans) yapılan Bakır Flotasyonu

Öncelikle kollektör olarak X-231 kullanılmaksızın yerine sadece toplayıcı olarak KAX kullanılarak referans bir çalışma yapılmıştır. Köpürtücü olarak DOW-250 ve pH ayarlayıcısı olarak kireç sütü kullanılarak bakır flotasyonu gerçekleştirilmiştir. Şematik olarak Şekil 4.8’de gösterilmiştir.



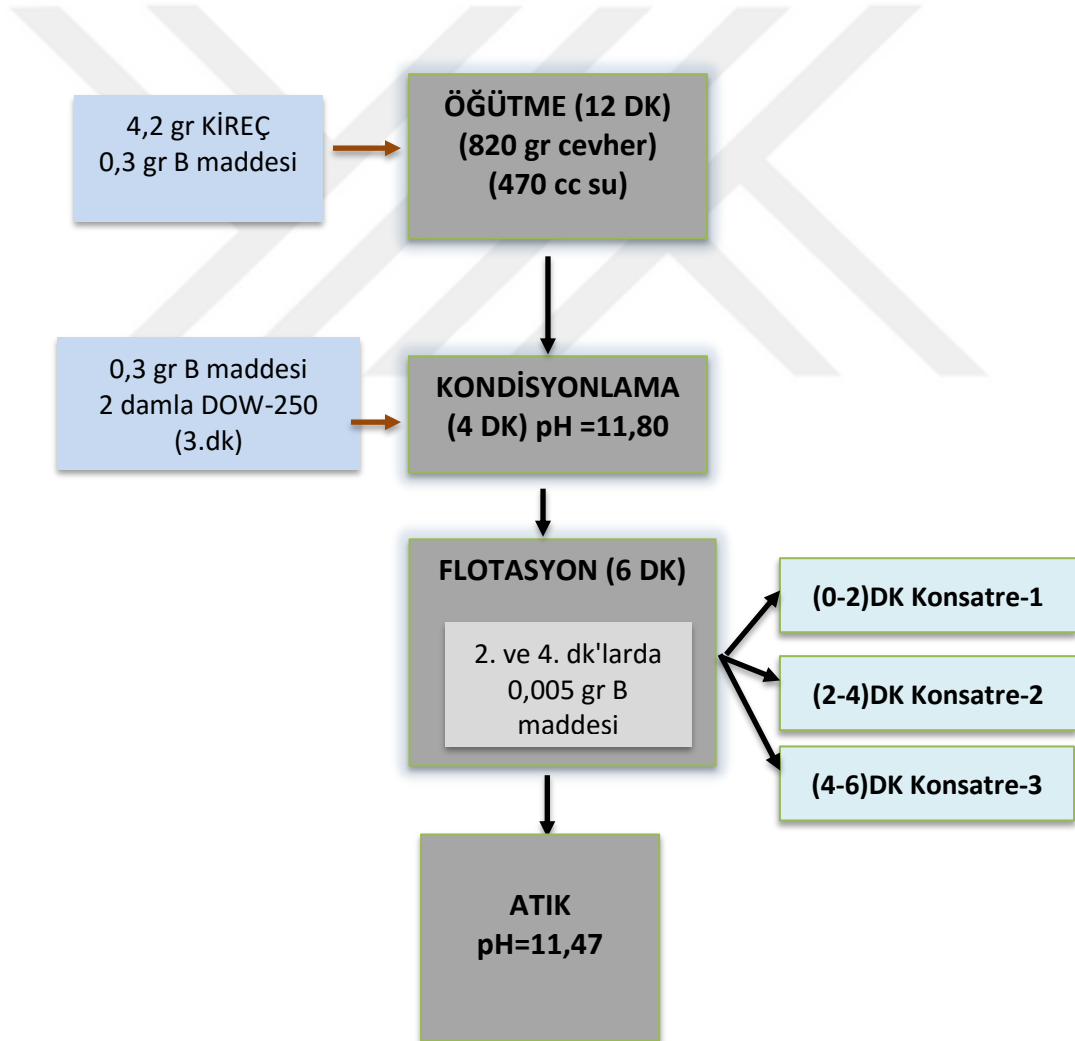
Şekil 4.8. Toplayıcı olarak sadece KAX'ın kullanılması (Referans)

Görüldüğü gibi gerçekleştirilen flotasyon aşaması, referans çalışma (%Cu=3,10) için gerçekleştirilmiş olup Tablo 4.8’de sonuçlar verilmiştir.

Tablo 4.8. Referans (KAX) sonuca ait flotasyon verileri

| Referans     |      | Konsantre-1  |       | Konsantre-2  |      | Konsantre-3  |      | Toplam Konsantre |      | Atık         |      | VERİM |
|--------------|------|--------------|-------|--------------|------|--------------|------|------------------|------|--------------|------|-------|
| Ağırlık (gr) | % Cu | Ağırlık (gr) | % Cu  | Ağırlık (gr) | % Cu | Ağırlık (gr) | % Cu | Ağırlık (gr)     | % Cu | Ağırlık (gr) | % Cu | (%)   |
| 819,20       | 3,10 | 97,60        | 18,09 | 45,60        | 8,67 | 35,60        | 3,57 | 178,80           | 12,8 | 640,40       | 0,39 | 90,16 |

Toplayıcı olarak KAX kullanılmaksızın sadece B maddesi kullanılarak bir çalışma yapılmıştır. Köpürtücü olarak DOW-250 ve pH ayarlayıcısı olarak kireç sütü kullanılarak bakır flotasyonu gerçekleştirilmiştir. Şematik olarak Şekil 4.9'da gösterilmiştir.



Şekil 4.9. Toplayıcı olarak sadece B maddesinin kullanılması

Gerçekleştirilen flotasyon sadece B maddesinin toplayıcı olarak kullanımına ait çalışma (%Cu=3,71) olup Tablo 4.9’da sonuçlar verilmiştir.

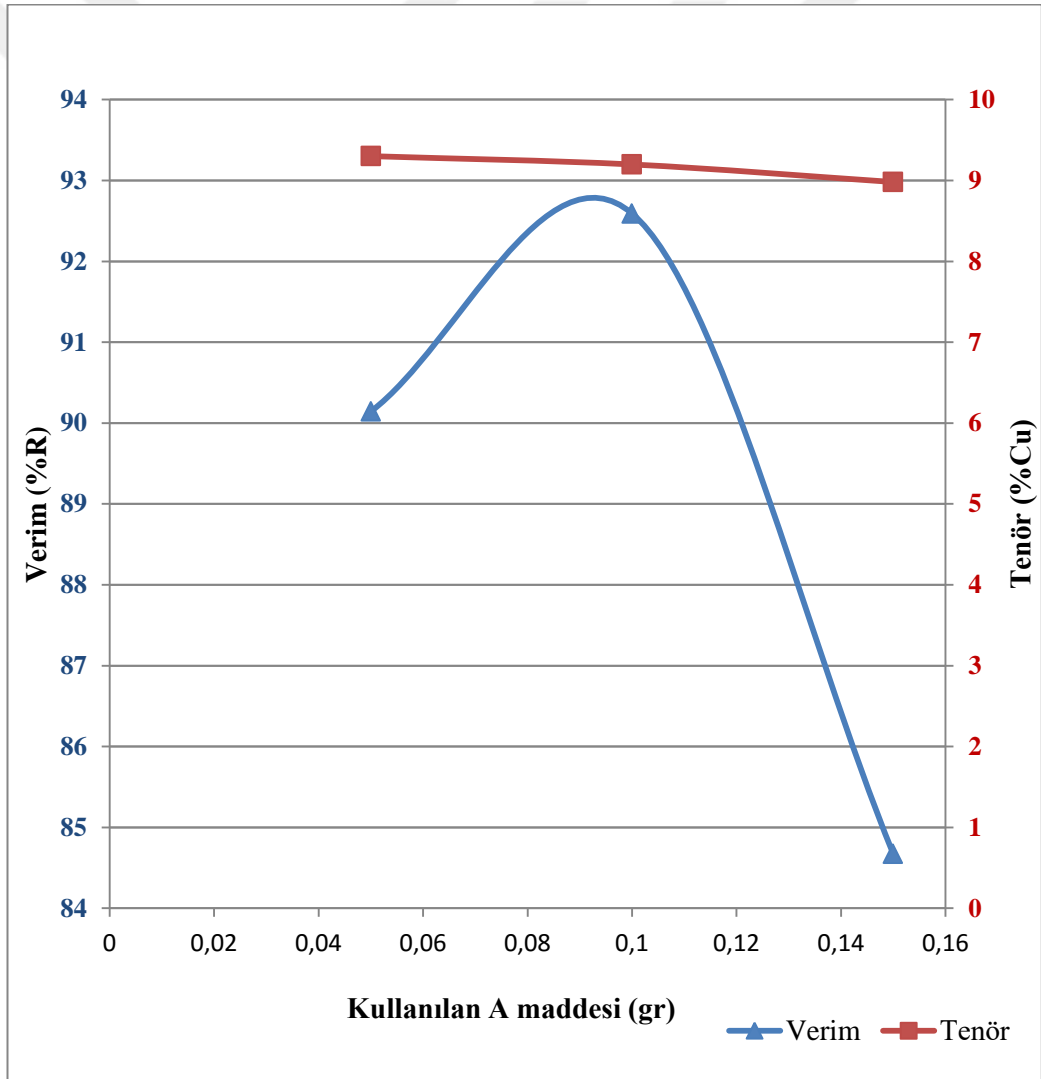
Tablo 4.9. *Toplayıcı olarak sadece B maddesinin kullanımına ait flotasyon verileri*

|              |      | Konsantre-1  |       | Konsantre-2  |      | Konsantre-3  |      | Toplam Konsantre |       | Atık         |      | VERİM |
|--------------|------|--------------|-------|--------------|------|--------------|------|------------------|-------|--------------|------|-------|
| Ağırlık (gr) | % Cu | Ağırlık (gr) | % Cu  | Ağırlık (gr) | % Cu | Ağırlık (gr) | % Cu | Ağırlık (gr)     | % Cu  | Ağırlık (gr) | % Cu | (%)   |
| B            | 3,71 | 120,60       | 13,60 | 87,10        | 9,37 | 62,00        | 4,37 | 269,70           | 10,11 | 546,90       | 0,55 | 90,07 |

## 5. DENEYSEL VERİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ

### 5.1. Farklı ağırlıklarda farklı tiyosemikarbazit türevi olan A ve B maddesinin performans değerlendirilmesi

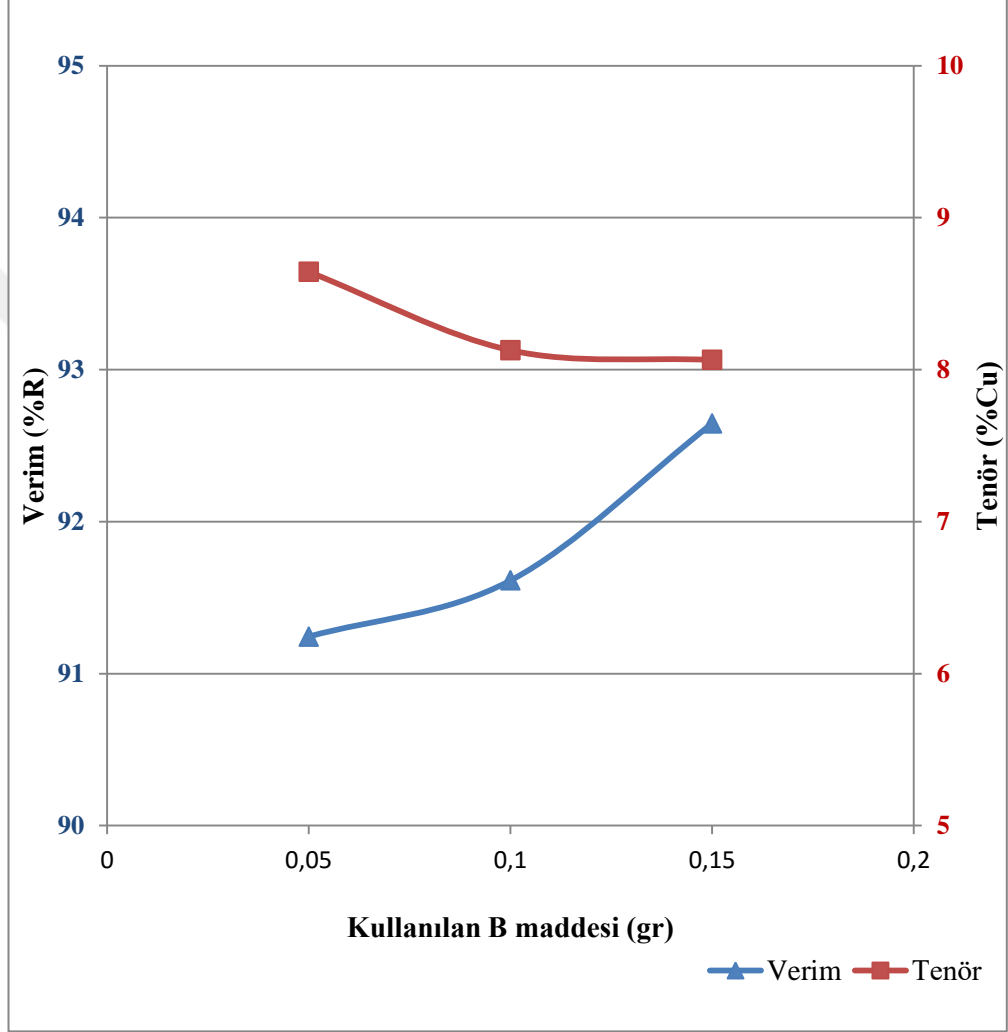
Tablo 4.2 ve Tablo 4.3'teki verilerden anlaşılacağı üzere numunelerin toplayıcı ve köpürtücü kullanılarak ayrı ayrı eklenen A ve B maddelerinin miktarı 0,05 gr, 0,10 gr ve 0,15 gr oranlarında artırılarak elde edilen verim ve tenör Grafik 5.1 ve Grafik 5.2'de gösterilmektedir.



Grafik 5.1. Farklı ağırlıklarda kullanılan A maddesine ait Verim –Tenör eğrisi



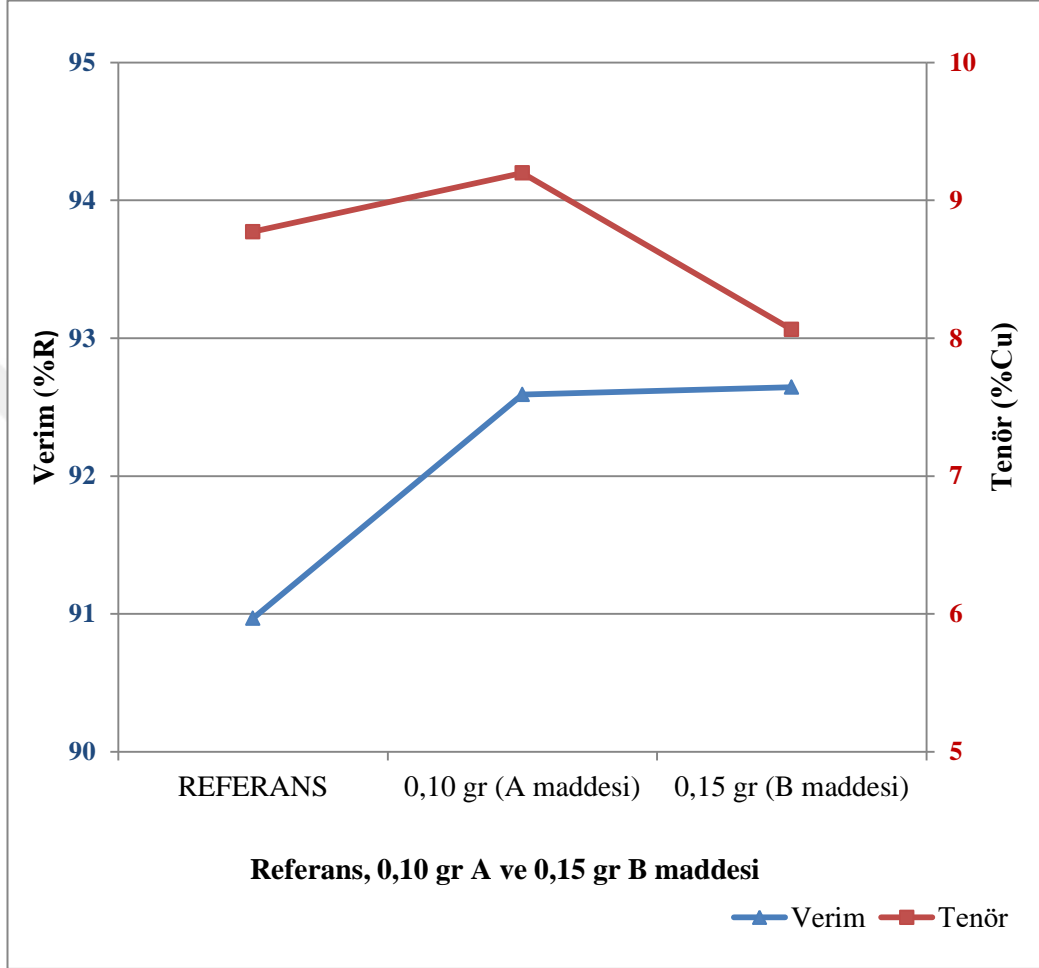
Grafik 5.1’de kullanılan A maddesine ait ağırlıklar 0,10 gr da optimum verime ulaşmışken, 0,15 gr kullanılmasıyla verim değerinde düşüş gözlenmiştir. Bu ani düşüş sebebiyle çalışmalarda A maddesi tercih edilmemiştir. Aynı zamanda kullanılan A maddesinin miktarına bağlı olarak konsantrenin toplam tenör (%Cu) değerlerinde de düşüş gözlenmektedir.



Grafik 5.2. Farklı ağırlıklarda kullanılan B maddesine ait Verim –Tenör eğrisi

Grafik 5.2’de kullanılan B maddesine ait ağırlıklar artırıldıkça optimum verime ulaşılmıştır. Bundan sonraki çalışmalarda da B maddesinin tercih edilmesine bu gözlemler sebep olmuştur. Burada da toplam konsantre tenör değerlerinde düşüş olmasına rağmen verim (%R) değerlerinde ciddi artış gözlenmektedir.

Genel olarak bakıldığında referans çalışmaya karşılık elde edilen optimum 0,10 gr kullanılarak elde edilen A maddesine ait çalışma ile optimum 0,15 gr kullanılarak elde edilen B maddesine ait çalışma sonuçları Grafik 5.3'te gösterilmektedir.



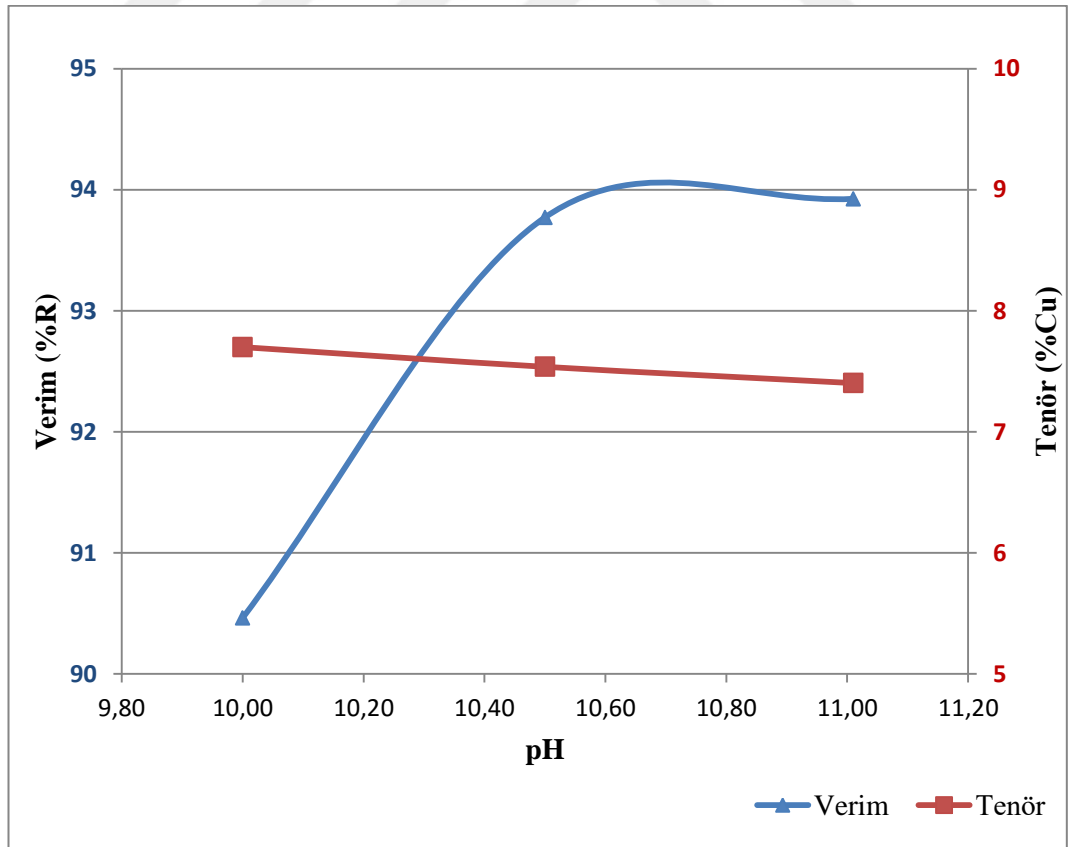
Grafik 5.3. Referans, 0,10 gr kullanılan A ve 0,15 gr kullanılan B maddesine ait Verim-Tenör eğrisi

Sonuçları tekrar değerlendirdiğimizde referans çalışmaya bakılarak mevcut flotasyon sisteminde A ve B maddelerinin kullanılması verim değerlerinde artışa sebep olmuştur. Ancak önceden de bahsedildiği gibi A maddesinin fazla miktarlarda kullanılması sistemde olumsuz etki gösterip ciddi verim düşüşlerine sebep olmuştur. Fakat B maddesiyle yapılan çalışmalarda böyle bir durumla karşılaşmamıştır. Deneysel çalışmaların ilerleyen kısımlarında da B maddesinin miktarı daha da artırılarak çalışmalara devam edilmiştir.

## 5.2. Tiyosemikarbazit türevi olan B maddesinin farklı pH' lardaki performans değerlendirilmesi

Yüksek bakırlı konsantrite üretmek için flotasyon deneylerinde pH'nın etkisi incelenmiştir (Ceylan, 2009)

Kalkopirit-pirit ayrılmasında yüksek pH değerlerinde siyanür etkin olarak kullanılmasına rağmen, çevresel etkilerinden dolayı tercih edilmemiştir. Genellikle yüksek pH değerlerinde siyanür kullanılmadan nişasta, dekstrin gibi bastırıcılar ile kireç gibi pH ayarlayıcılar da etkin olarak kullanılmaktadır (Bogusz vd., 1997, Boulton vd., 2001, Laskovski vd., 2007). Tablo 4.4'teki verilerden anlaşılacağı üzere numunelerin toplayıcı ve köpürtücü ile B maddesinden 0,20 gr kullanarak, kirecin flotasyon üzerindeki etkisini görmek için farklı pH değerleri olan 10,00, 10,50 ve 11,00 de deneyler yapılmıştır. Verilerden elde edilen sonuçlar da Grafik 5.4'te gösterilmektedir.



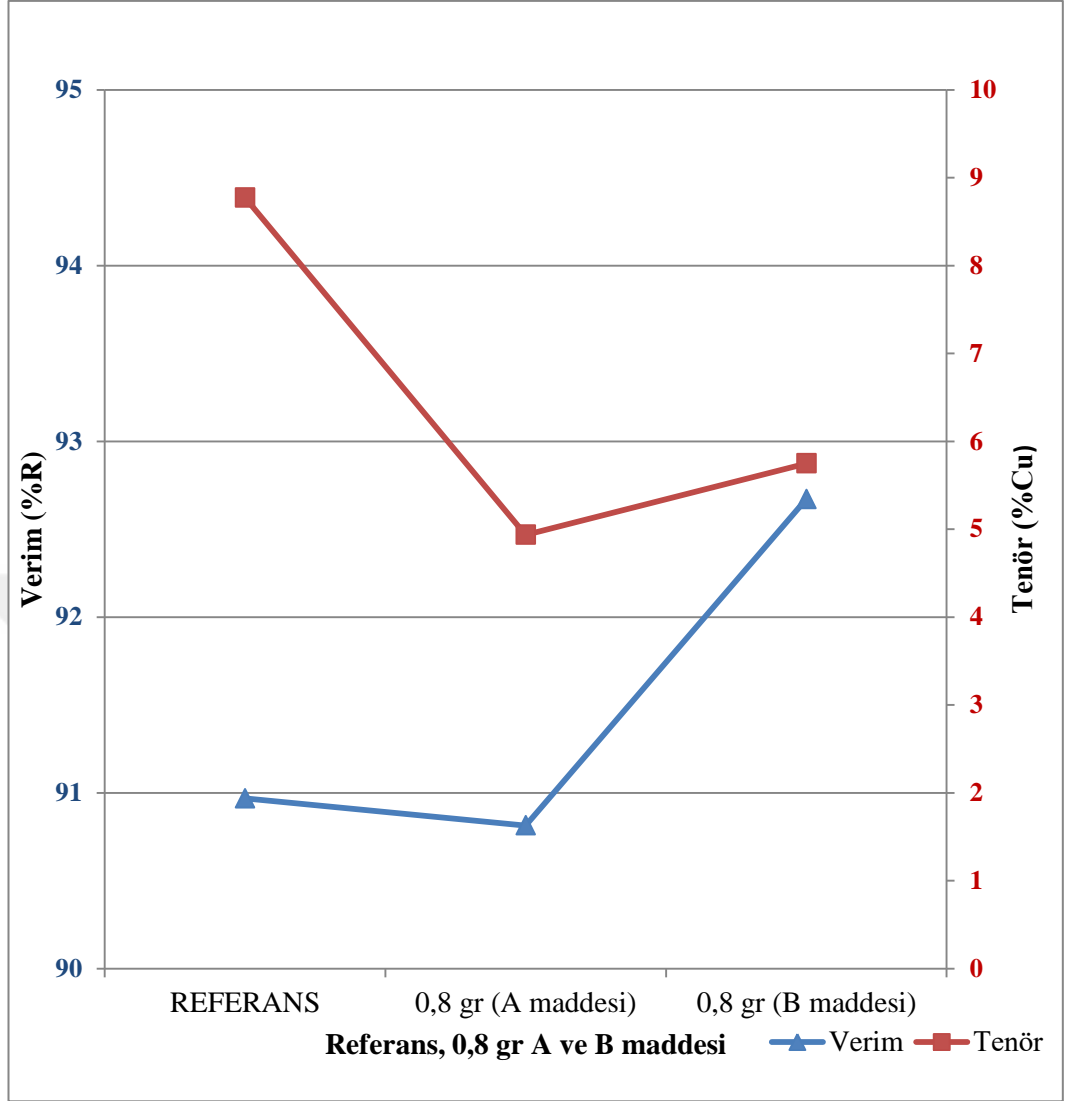
Grafik 5.4. 0,20 gr kullanılan B maddesine ait farklı pH değerlerine ait Verim-Tenör eğrisi

Kullanılan toplayıcılar ile pH arasında da bir ilişki vardır. En uygun pH değerine göre kullanılacak toplayıcı miktarı da belirlenir. pH değeri sabit tutulmak istendiğinde, belirli miktarda kullanılan toplayıcılar pH değerini değiştirmektedir (<http://cevherhazirlama.com>). Ayrıca pH değeri toplayıcıların yüzey yapıları tarafından soğurulmasını da değiştirmektedir. Normalde pirit yüksek pH ortamında yüzemezken, ksantat ile reaksiyona girerek nötr ve asidik ortamda yüzebilir (Bulatovic S.M, 2007). Flotasyon için alkali ortam en uygundur. Ksantat dahil birçok toplayıcı alkali ortamda kararlıdır. Bu alkali ortam flotasyon selüllerinin ve boru hatlarının korozyonunu da engellemiş olur. pH'ı ayarlama da en çok kullanılan kimyasallar kireç ve sülfürik asittir. Ayrıca; kireç ağır metal çöktürmesinde, koagülasyonda, karbonat iyonlarının uzaklaştırılmasında, ortamdaki siyanürü korumada ve piriti bastırmakta çok etkin iken, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ise lateritik bakır, okside bakır ve lateritik nikel liçlerinde çok faydalıdır (Bulut vd., 2012).

Grafik 5.4'e bakıldığında pH değerleri arttıkça verim değerlerinde de ciddi oranda artışlar gözlenmektedir. Toplam konsantre tenör değerlerinde de çok az bir miktarda azalma gözlenmektedir. Bu grafikten de anlaşılacağı üzere pH miktarı arttıkça daha verimli sonuçlar elde edilmiştir. Çalışmaların referans tesis koşulları olan pH=11,80 de yapılması daha uygun görülmüştür. İlerleyen deneysel çalışmalarda da bu 11,80'lik pH değeri temel alınmıştır.

### **5.3. Toplayıcı olan Hostafloat X-231 kullanılmaksızın yerine tiyosemikarbazit türevleri olan A ve B maddelerinin direkt kullanılmasına ait performans değerlendirmesi**

Tablo 4.5'teki verilerden anlaşılacağı üzere numunelerin toplayıcı olan Hostafloat X-231 kullanılmaksızın sadece köpürtücü ve bir miktar KAX toplayıcısı kullanılarak A ve B maddesinin miktarı 0,40 gr öğütmede+0,40 gr kondisyonlama da olacak şekilde elde edilen sonuçlar Grafik 5.5'te gösterilmektedir.



Grafik 5.5. Referans, 0,8 gr kullanılan A ve B maddesine ait Verim –Tenör eğrisi

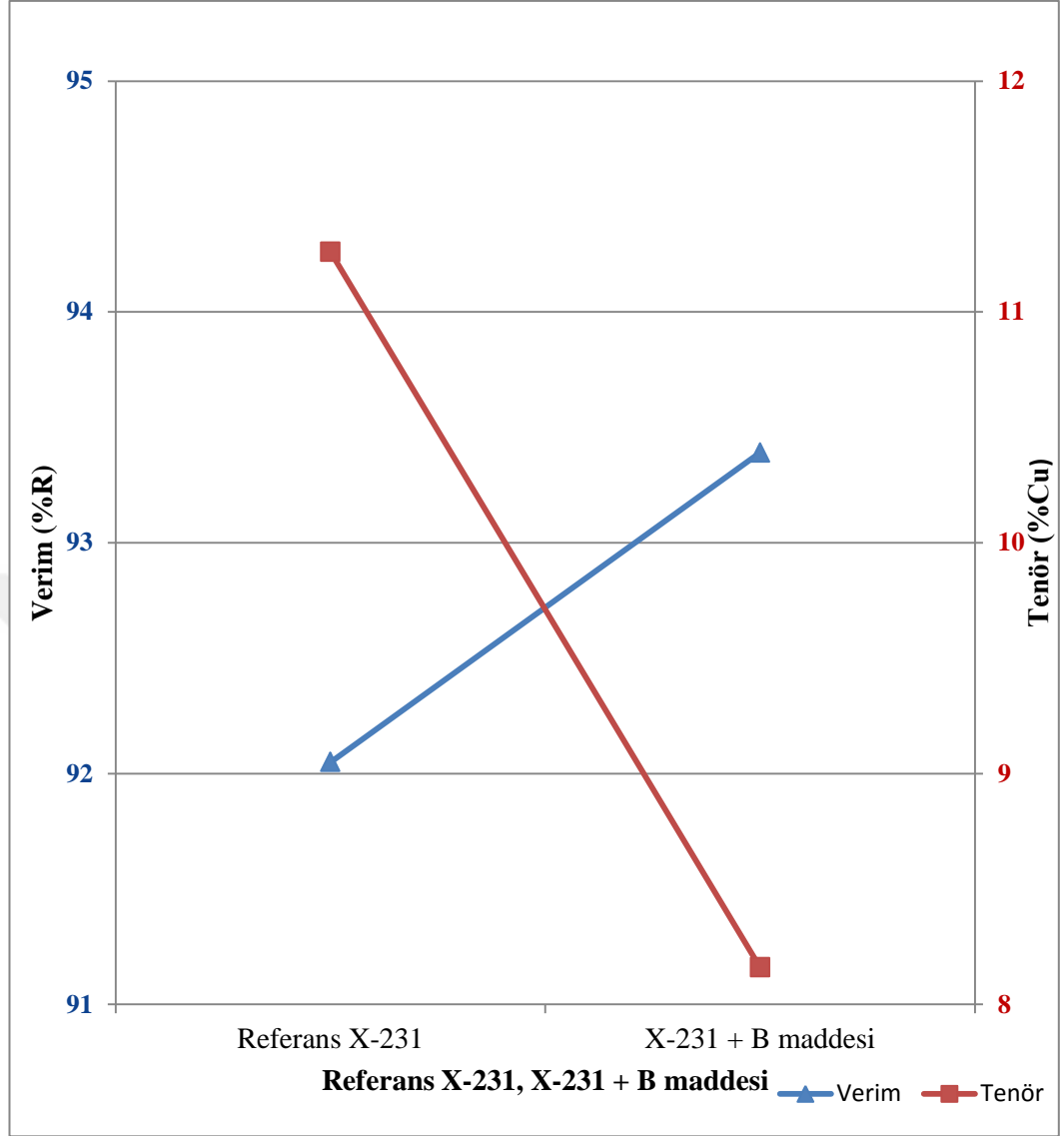
Oksitlenme ile mineral yüzeylerinde oluşacak saf haldeki sülfürün(kükürt) hidrofobik olduğu bilinmektedir (Gaudin vd., 1957). Sülfür minerallerinin yüzebilirliği tartışılırken, minerallerin hidrofobik olmamaları durumunda, toplayıcısız flotasyonun da ilk akla geleni kükürt olmuştur (Allison ve Finkelstein, 1972, 1974, Lekki ve Dryzmala, 1990). Minerallerin yüzeylerinde kükürdü tespit etmek için bir çok analitik yöntemler uygulanmıştır (Allison ve Finkelstein, 1972, Manocha ve Park, 1977, Luttrell ve Yoon, 1983, Mc Carron vd., 1990). Her ne kadar mineral yüzeyinde kükürdün olması mineralin toplayıcısız flotasyonunu geliştirirse de, toplayıcısız flotasyonla kükürt miktarı arasında bir ilişki olmadığını, bazen mineral yüzeyinde çok miktarda kükürt olduğu halde mineralin yüzmeyebileceği, bazen de

çok az kükürt miktarına rağmen mineralin yüksek yüzebilme özelliğine sahip olduğu bulunmuştur (Allison ve Finkelstein, 1974). Bu çalışmada kullanılan A ve B maddesinin kimyasal yapıları içerisinde bulunan kükürt miktarı, cevherin toplayıcısız yüzmesini de sağlamış olabilmektedir.

Referans çalışmaya bakılarak mevcut flotasyon sisteminde toplayıcı olan Hostafloat X-231 kullanılmaksızın, 0,8 gr A ve 0,8 gr B maddelerinin kullanılmasının etkileri; önceden de açıkladığımız gibi A maddesinin miktarının artırılarak kullanılması verim ve tenör de düşümlere sebep olmaktadır. Bu yüzden de A maddesinin kullanımını tercih edilmemektedir. B maddesine baktığımızda ise toplam konsantre değerinin referans değere göre azalmasına rağmen ciddi anlamda bir verim artışı gözlenmektedir. Ancak bu verim artışının sebebi B maddesinin kimyasal yapısı olabileceği gibi başlangıç besleme numunelerine ait % Cu tenör değerlerindeki farktan da oluşabilmektedir. Bu durumda referans çalışmaya ait verilerin hem besleme tenörünün düşük (% Cu=2,76) hem de konsantre tenörünün yüksek olmasından dolayı daha tesis bazlı bir kimyasal olduğunu göstermektedir. Ancak direkt verim bazında değerlendirdiğimizde B maddesinin kullanılması tesis bazında yıllık maliyet hesaplarında ciddi kazanımlara işaret etmektedir.

#### **5.4. Farklı numunede toplayıcı olan Hostafloat X-231 ile B maddesinin miktarı artırılarak yapılan flotasyon çalışmasının performans değerlendirmesi**

Tablo 4.6'daki verilerden anlaşılacağı üzere numunelerin toplayıcı olan Hostafloat X-231 kullanılarak yapılan referans çalışma ile Hostafloat X-231 ile B maddesi kullanılarak yapılan flotasyon çalışmasına ait verim ve tenör grafikleri Grafik 5.6'da gösterilmektedir.

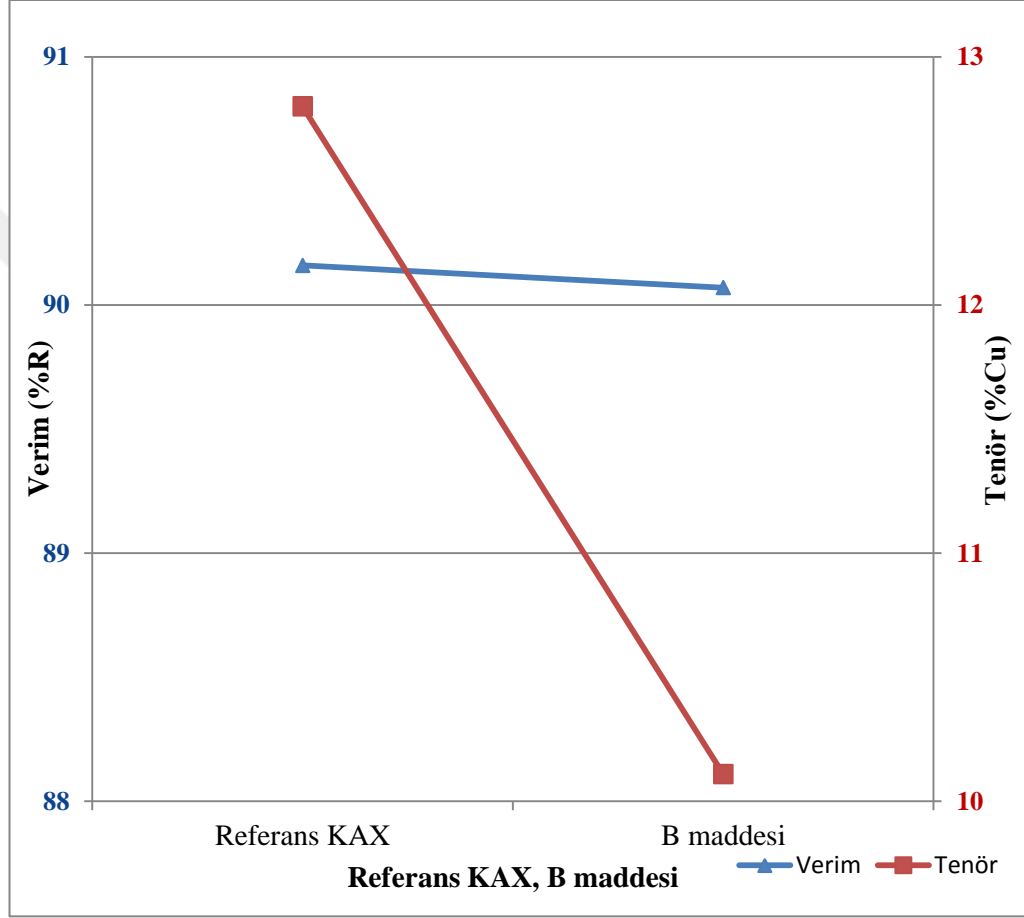


Grafik 5.6. Referans X-231, X-231 + B maddesine ait Verim –Tenör eğrisi

Grafik 5.6'ya bakıldığında toplayıcı olarak Hostafloat X-231 ile B maddesinin ortak kullanımında verim değerlerinde ciddi oranda artışlar gözlenmektedir. Ancak toplam konsantre tenör değerlerinde de ciddi bir miktarda azalma gözlenmektedir. Bu noktada tercih meselesi üretimden ne istenildiğine bağlı olarak değişmektedir. Yüksek verimli üretmek her zaman için maliyet açısından karlı gibi gözükse de diğer faktörler de göz ardı edilmemelidir.

### 5.5. Farklı numunede toplayıcı olarak sadece KAX ve sadece B maddesinin ayrı ayrı kullanıldığı flotasyon çalışmasının performans değerlendirilmesi

Tablo 4.8 ve Tablo 4.9'daki verilerden anlaşılacağı üzere numunelerin toplayıcı olarak sadece KAX ve sadece B maddesi kullanılarak yapılan flotasyon çalışmasına ait verim ve tenör grafikleri Grafik 5.7'de gösterilmektedir.



Grafik 5.7. Referans olarak sadece KAX ve sadece B maddesine ait Verim –Tenör eğrisi

Grafik 5.7'ye bakıldığında toplayıcı olarak sadece KAX'ın kullanılması ile toplayıcı olarak sadece B maddesinin kullanılması hem verim değerlerinde hem de toplam konsantre değerlerinde düşüşleri göstermektedir. Ancak buradan B maddesinin kullanımı olumsuzdur gibi bir sonuç çıkmamaktadır. Hatta elde edilen sonuçlar piyasada üretilen ve kullanılan birçok kimyasala göre daha iyi sonuçlar sergilemiştir. Bu noktada B maddesi için bakır flotasyonunda kullanılabilecek iyi bir toplayıcı özelliğindeki bir kimyasaldır denilebilir.



## 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada tiyosemikarbazit türevi olan farklı maddelerin (A ve B) Küre bakır flotasyonuna olan etkilerini incelemek üzere çeşitli flotasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu flotasyon çalışmalarının performans değerlendirmesinden ortaya çıkarılan sonuçlar ve öneriler aşağıda özetlenmiştir.

- ✓ N1-fenilhidrazin-1,2-bis (karbotiyoamit) türevleri olan farklı maddelerin (A ve B) ağırlıkları artırılarak yapılan mevcut flotasyon çalışmalarında genel olarak verim değerlerinin artmakta, toplam konsantre değerlerinin de azalmakta olduğu görülmektedir. Ayrıca A maddesinde belirli bir ağırlığın üzerine çıkıldığında verim değerlerinde de azalma görülmektedir. Bu durum flotasyon çalışmalarında uygun koşulların sağlanmasına engel olmaktadır. Fakat B maddesi ile yapılan flotasyon çalışmalarında ağırlıkları artırıldıkça optimum verime ulaşılmakta ve bu durum B maddesinin tercih edilmesine sebep olmaktadır.
- ✓ Flotasyon için önemli bir konu olan pH değeri üzerinde çalışmalar yapıldığında kullanılan kimyasalların düşük pH değerlerinde etkili olmadığı gözlemlenmiştir. En uygun koşulların pH=11,00'den büyük genellikle pH=11,80 civarında olduğu görülmektedir.
- ✓ Elde edilen birçok flotasyon çalışmalarında, B maddesi kullanılarak yapılan flotasyon çalışmalarının verim değerlerini artırdığı görülmüştür. Bu noktada da tercih meselesi üretimden ne istenildiğine bağlı olarak değişmektedir.
- ✓ Aynı B maddesinin farklı toplayıcı (KAX) ile flotasyon çalışması yapıldığında ise hem verim hem de toplam konsantre tenörlerinde düşüş görülmektedir. Ancak verimdeki azda olsa bu düşüklüğün sebebinin mevcut başlangıç besleme tenöründen ve toplam konsantre tenöründeki düşüşten kaynaklanabileceği de ön görülmektedir.

## KAYNAKLAR

- Ahmed, N. ve Jameson, G. S. (1985). "The Effect of Bubble Size on the Rate of Flotation of Fine Particles", *Int. J. Miner. Process*, 14, 195-213.
- Akdemir, Ü. (1990). Flotation of Kutular Pyritic Copper Ore, Master Thesis, Middle East Technical University, Ankara, pp. 1-10.
- Allison, S.A. ve Finkelstein, N.P. (1972). "A Method for the Determination of Elemental Sulphur on the Surfaces of Sulphide Minerals", National Institute for Metallurgy, Johannesburg, Rep No. 1495.
- Allison, S.A. ve Finkelstein, N.P. (1974). "The Role of Sulphur in the Flotation of Sulphide Mineral", National Institute for Metallurgy, Johannesburg, Rep No 1959.
- Altun, Y., Yılmaz, H., Hatko, C. ve Yılmaz, B. (2009). Kastamonu Küre Bakır Yatakları ve Bu Yataklarda 2005-2008 Yılları Arasında Yapılan Arama Çalışmaları İle Elde Edilen Sonuçlar, s. 15-29.
- Arbiter, N., and Harris, C.C. (1962). Flotation Machines, Froth Flotation 50th Anniversary Volume, AIMME, New York, 342.
- Atak, S. (1990). Flotasyon İlkeleri ve Uygulaması, İ.T.Ü. Vakfı, 34, İstanbul.
- Ayışkan, Ö. (1974). Sülfürlü Bakır Cevherleri ve Cevher Zenginleştirme Yönünden Problemleri, *Madencilik Dergisi*, Sayı 13/2.
- Bogusz, E., Brienne, S.R., Butler, I., Rao, S.R., Finch J.A. (1997). Metal ions and dekstrin adsorption on pyrite, *Mineral Engineering*, 10, 4, 441-445 (Technical Note).
- Boulton, A., Fornasiero, D., Ralston, J. (2001). Selective depression of pyrite with polysaccharide polymers, *International Journal of Mineral Processing*, 61, 13-22.
- Bulatovic, S.M. (2007). Handbook of flotation reagent, s: 5-55.
- Bulut G., Göktepe F. (2012). Madencilik ve cevher hazırlama işlemlerinde kullanılan kimyasallar, s: 43-45.
- Can, N. M. ve Çelik, İ. B. (2009). Proses Mineralojisi: Cevher Hazırlamadaki Önemi, Ölçüm Yöntem ve Araçları – Bölüm 1, *Madencilik*; Cilt 48, Sayı 1, pp. 43-53.
- Ceylan, A., (2009). Siirt-Madenköy cevherinin flotasyon yöntemiyle zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü.

- Çağatay, A. , Pehlivanoglu, H. ve Altun, Y. (1980). Küre Piritli Bakır Yataklarının Kobalt-Altın Mineralleri Ve Yatakların Bu Metaller Açısından Ekonomik Değeri, MTA Enstitüsü Dergisi, 93/94, 110-117.
- Çilingir, Y. (1996). Metalik Cevherler ve Zenginleştirme Yöntemleri, 1. D.E.Ü. Mühendislik Fakültesi Basım Ünitesi, İzmir.
- Dobby, G. S. ve Finch, J. A. (1986). “Particle Collection in Columns-Gas Rate and Bubble Size Effects”, Metallurg.Q., 27, (1), 9-13.
- Doğru, T. (1995). Ana metal sanayileri özel ihtisas komisyonu, Demir dışı metaller alt komisyonu, bakır çalışma grubu raporu, T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı, yayın no: DPT: 2395-Ö\_K: 456, Haziran.
- Ekmekçi, Z., and Sutherland, D. (2008). MAD 402 Flotation Lecture Notes, Hacettepe University, pp. 44-53.
- Gaudin, A.M. (1957). Flotation, Mcgraw-Hill Book Company, Inc., New York, Toronto, London.
- Glembotskii, V. A., Klassen, V. I. and Plaskin, I. N. (1972). Flotation, Primary Sources, New York, pp. 1-261.
- Guan, C., Yin, Z., Khoso, S. A., Sun, W., and Hu, Y. (2018). “Performance Analysis of Thiocarbonohydrazide as a Novel Selective Depressant for Chalcopyrite in Molybdenite-Chalcopyrite Separation”, Minerals, 8(4), 142.
- <http://cevherhazirlama.com/belgeler/flotasyon.pdf>, erişim tarihi: 25.02.2017
- Kaya, M. (1998). Flotasyon El Kitabı. Anadolu Üniversitesi. Yayın No: 449, MMF. Yayın No: 56.
- Laskowski, J.S., Liu, Q., ve O’ Connor, C.T. (2007). Current understanding of the mechanism of polysaccharide adsorption at the mineral /aqueous solution interface, International Journal of Mineral Processing, 84, 59-68.
- Lekki, J. ve Dryzmala, J. (1990). “Flometric Analysis of the Collectorless Flotation of Sulphide Minerals”, Colloids and Surfaces, 44, s. 179-190.
- Luttrell, G. H. ve Yoon, R. H. (1983). “Surface Chemistry of Collectorless Flotation of Chalcopyrite”, SME/AIME Annual Meeting, AtlantaGeorgia, March 6-10.
- Manocha, A. S. ve Park, R.C. (1977). “Flotation Related ESCA Studies on PbS Surface”, Application of Surface Science, 1, s. 129-141.

MC Carron, J. J., Walker, G. W. ve Buckley, A. N. (1990). “An X-Ray Photoelectron Spectroscopic Investigation of Chalcopyrite an Pyrite Surfaces After Conditioning in Sodium Sulphide Solutions”, *Int. J. Min Process.*, 30, s. 1-16.

Pryor, E. J. (1965). *Mineral Processing*, Elsevier, Amsterdam, 3rd ed., 501-503.

Wills, B.A. (1997). *Mineral processing technology, Froth Flotation*, 6th Edition.



## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Birgül BAYRAKTAROĞLU  
Doğum Yeri ve Yılı : Kastamonu-1988  
Medeni Hali : Bekar  
Yabancı Dili : İngilizce  
E-posta : birgul\_bayraktaroglu@hotmail.com



### Eğitim Durumu

Yüksek Lisans : Kastamonu Üniversitesi / Malzeme Bilimi ve Mühendisliği  
2017- (halen)  
Lisans : Uludağ Üniversitesi / Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya, 2011  
Lisans : Uludağ Üniversitesi / Eğitim Fakültesi, Pedagojik Formasyon,  
2011  
Lisans : Anadolu Üniversitesi / İşletme, 2011  
Lise : Abdurrahman Paşa Lisesi (Yabancı Dil Ağırlıklı),

### Mesleki Deneyim

İş Yeri : Eti Bakır A.Ş. Küre İşletmesi, 2011-(halen)