

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**ESPIYE KIZILKAYA BÖLGESİ KOMPLEKS SÜLFÜRLÜ BAKIR-ÇİNKÖ
CEVHERİNİN FLOTASYONUNDA ÇİNKÖNÜN BASTIRILMASI**



YÜKSEK LİSANS TEZİ

Emre KOYUNCU

Cevher Hazırlama Mühendisliği Anabilim Dalı

Cevher Hazırlama Mühendisliği Programı

ARALIK 2024

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**ESPIYE KIZILKAYA BÖLGESİ KOMPLEKS SÜLFÜRLÜ BAKIR-ÇİNKÖ
CEVHERİNİN FLOTASYONUNDA ÇİNKÖNÜN BASTIRILMASI**



YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Emre KOYUNCU
(505231103)**

Cevher Hazırlama Mühendisliği Anabilim Dalı

Cevher Hazırlama Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Gülay BULUT

ARALIK 2024

ISTANBUL TECHNICAL UNIVERSITY ★ GRADUATE SCHOOL

**ZINC DEPRESSION STUDY BY FLOTATION FROM ESPIYE KIZILKAYA
COMPLEX COPPER-ZINC SULPHIDE ORE**



M.Sc. THESIS

**Emre KOYUNCU
(505231103)**

**Department of Mineral Processing Engineering
Mineral Processing Programme**

Thesis Advisor: Prof. Dr. Gülay BULUT

DECEMBER 2024

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 505231103 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Emre KOYUNCU ile ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “ESPIYE KIZILKAYA BÖLGESİ KOMPLEKS SÜLFÜRLÜ BAKIR-ÇİNKO CEVHERİNİN FLOTASYONUNDA ÇİNKONUN BASTIRILMASI” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı: **Prof. Dr. Gülay BULUT**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri: **Prof. Dr. Alim GÜL**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Kenan ÇİNKU

İstanbul Üniversitesi

Teslim Tarihi : 11 Aralık 2024

Savunma Tarihi : 27 Aralık 2024



ÖNSÖZ

Bana ve bölümümüzdeki öğrencilere sağladıkları tüm imkân ve katkılar için Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölüm başkanı Prof. Dr. Murat Olgaç Kangal ve Cevher Hazırlama Mühendisliği bölümündeki tüm hocalarıma destekleri için teşekkür ederim. Tezimi hazırladığım zorlu ve uzun süreçte bana destek olan, inanan ve yardımcı olan tez danışmanım Prof. Dr. Gülay Bulut'a saygı ve sevgilerimi sunarım. Kendisinden mesleki anlamda çok şey öğrendiğim ve bana farklı bakış açıları kazandıran sevgili arkadaşım Erdem Özdemir'e teşekkür ederim. Kişiliği ve çalışkanlığı ile iyi bir örnek olan zor zamanlarımda desteğini esirgemeyen ve çalışmalarımda bana yardımcı olan çalışma arkadaşım ve dostum Uğur Yontar'a teşekkür ederim. Bu süreçte benden desteğini esirgemeyen ve yanımda olan sevgili nişanlım Duygu Özbek'e sevgilerimi sunarım. Son olarak da hayatım boyunca bana destek olan ve bugünlere gelmemi sağlayan babam Erol Koyuncu, annem Mine Koyuncu ve kardeşim Murat Koyuncu'ya teşekkürü borç bilirim.

Aralık 2024

Emre Koyuncu
Cevher Hazırlama Mühendisi



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1 Bakır Mineralleri	3
2.2 Bakır Rezervleri	3
2.3 Türkiye ve Dünyada Bakır Üretimi.....	5
2.4 Bakır Kullanım Alanları	5
2.5 Bakır Cevherlerinin Zenginleştirilme Yöntemleri	5
2.5.1 Fiziksel Zenginleştirme Yöntemi	6
2.5.2 Hidrometalürjik Yöntemler	6
2.5.3 Flotasyon Yöntemi	6
2.6 Sülfürlü Bakır Cevheri Flotasyonunda Kullanılan Reaktifler	9
2.6.1 Toplayıcılar	9
2.6.2 Köpürtücüler.....	10
2.6.3 Düzenleyiciler	11
2.7 Türkiye’deki Bakır Flotasyonu Çalışmaları	11
2.8 Lahanos Tesisi Hakkında Bilgiler	12
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	15
3.1 Malzeme	15
3.2 Mineralojik Çalışmalar.....	16
3.3 Yöntem	18
3.3.1 Tane boyutunun kaba flotasyon konsantresine etkisi.....	19
3.3.2 Farklı pH değerlerinin konsantredeki bakır-çinko verimine etkisi	21
3.3.3 Farklı bastırıcıların kaba konsantredeki bakır-çinko verimine etkisi.....	22
3.3.4 Optimum D19F ve köpürtücü dozajının belirlenmesi çalışması.....	24
3.3.5 Farklı toplayıcıların kaba flotasyonda bakır ve çinko verimine etkisi	26
3.3.6 Cevherin öğütme sonrası su analizi.....	28
3.3.7 Öğütülmüş numunenin yıkanmasının flotasyon verimlerine etkisi.....	28
3.3.8 Flotasyon öncesi havalandırmanın flotasyon verimlerine etkisi	28
3.3.9 Yeniden öğütme tane boyutunun temizleme konsantresindeki bakır ve çinko verimine etkisi	29
3.3.10 Temizleme flotasyonunda bastırıcı dozajının konsantredeki bakır-çinko verimine etkisi	30
4. SONUÇLAR.....	33

KAYNAKLAR.....	35
ÖZGEÇMİŞ.....	39



KISALTMALAR

g/t	: Gram/ton
g	: Gram
kg	: Kilogram
PKO	: Pülpte Katı Oranı
ICP	: İndüktif Eşleşmiş Plazma
D₈₀	: Malzemenin Ağırlıkça %80'inin Geçtiği Elek Açıklığı
µm	: Mikrometre
g/cm³	: Gram/santimetre ³
SIPX	: Sodyum İzopropil Ksantat
MIBC	: Metil İzobütil Karbinol



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Bakır minerallerinin formülleri bakır içerikleri ve yoğunlukları.	3
Çizelge 2.2 : Dünyada bakır maden üretim miktarı ve rezervleri.	4
Çizelge 2.3 : Türkiye'de bakır rezervleri.	4
Çizelge 2.4 : Dünyada metalik bakır üretim miktarı.	5
Çizelge 2.5 : Anyonik kollektörler.	10
Çizelge 3.1 : Çalışılan numunenin elementel analizi.	15
Çizelge 3.2 : Cevherin modal mineralojik analiz sonucu.	16
Çizelge 3.3 : Minerallerin fraksiyonlardaki dağılımı.	17
Çizelge 3.4 : Kalkopirit mineralinin bağlı olduğu mineraller.	17
Çizelge 3.5 : Sfalerit mineralinin bağlı olduğu mineraller.	18
Çizelge 3.6 : Farklı minerallerin serbestlik durumu.	18
Çizelge 3.7 : Tane boyutu çalışma koşulları.	20
Çizelge 3.8 : Tane boyutunun flotasyona etkisi.	20
Çizelge 3.9 : Farklı pH deneyleri çalışma koşulları.	21
Çizelge 3.10 : pH farkının etkisi deney sonuçları.	21
Çizelge 3.11 : Farklı bastırıcıların etkisinin incelendiği deney koşulları.	22
Çizelge 3.12 : Farklı bastırıcıların flotasyona etkisi.	23
Çizelge 3.13 : Optimum D19F dozajının belirlenmesi deney sonuçları.	24
Çizelge 3.14 : Optimum MIBC dozajının belirlenmesi deney sonuçları.	25
Çizelge 3.15 : Farklı toplayıcılar ile yapılan deneyin koşulları.	26
Çizelge 3.16 : Farklı tür toplayıcıların flotasyona etkisi.	27
Çizelge 3.17 : Pülp yıkama çalışması koşulları.	28
Çizelge 3.18 : Öğütme sonrası cevherin temiz su ile yıkandığı deney sonuçları.	28
Çizelge 3.19 : Pülpün ön havalandırılmasının flotasyona etkisi.	29
Çizelge 3.20 : Kaba Konsantrenin farklı tane boyutlarına yeniden öğütmenin incelendiği deney koşulları.	29
Çizelge 3.21 : Kaba konsantrenin farklı tane boyutlarına yeniden öğütme flotasyon deney sonuçları.	29
Çizelge 3.22 : Temizleme flotasyonunda bastırıcı dozaj deneyi koşulları.	30
Çizelge 3.23 : Temizlemede farklı dozajlarda bastırıcı kullanılan deneylerin sonuçları.	31



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Mineral ve hava ortamının toplayıcı ile bağlanması.	7
Şekil 2.2 : Aerophine 3418A kimyasal yapısı.	10
Şekil 2.3 : MIBC moleküler yapısı.	11
Şekil 2.4 : Lahanos Flotasyon Devresi Akım Şeması.	13
Şekil 3.1 : Minerallerin tane boyut dağılım grafiği.	17
Şekil 3.2 : D12 flotasyon makinası.	19
Şekil 3.3 : Deney akım şeması.	19
Şekil 3.4 : Flotasyonda farklı tane boyutunun etkisi.	21
Şekil 3.5 : Farklı pH değerlerinin bakır-çinko verimi üzerindeki etkisi.	22
Şekil 3.6 : Farklı bastırıcıların kaba flotasyon konsantresindeki çinko-bakır verimine etkisi.	23
Şekil 3.7 : Farklı bastırıcıların kaba flotasyon konsantresindeki bakır-çinko tenörüne etkisi.	24
Şekil 3.8 : Toplayıcı miktarının konsantredeki çinko-bakır verimine etkisi.	25
Şekil 3.9 : Köpürtücü dozajının konsantredeki çinko-bakır verimine etkisi.	26
Şekil 3.10 : Farklı tip toplayıcıların bakır-çinko verimine etkisi.	27
Şekil 3.11 : Farklı tane boyutlarına yeniden öğütmenin konsantredeki bakır çinko verimine etkisi.	30
Şekil 3.12 : Temizleme flotasyonunda farklı bastırıcıların etkisi.	31



ESPIYE KIZILKAYA BÖLGESİ KOMPLEKS SÜLFÜRLÜ BAKIR-ÇİNKO CEVHERİNİN FLOTASYONUNDA ÇİNKONUN BASTIRILMASI

ÖZET

Kompleks cevherlerde bakır flotasyonunda çinkonun bastırılması önemli bir problemdir. Bu problemle çok sık karşılaşılmaktadır. Bu çalışma, volkanik masif sülfürlü cevher olarak sınıflandırılan ve çinkonun sorun olduğu Espiye/Giresun Kızılıkaya bölgesinden alınan bir örnek üzerinde gerçekleştirilmiştir. Kızılıkaya çevresinde farklı cevher türleri bulunmaktadır. Yapılan çalışmada %2,93 Cu, %21,36 Fe, %3,49 Zn ve %25,08 S içerikli cevher kullanılmıştır. Zaman zaman bu yüksek çinko içerikli cevher tesise beslenmektedir ve flotasyonda sorunlara neden olmaktadır. İlk olarak, çinko mineralleri flotasyon devresinde bakır minerallerinden önce hızla yüzmektedir, bu da konsantredeki bakır tenörünü sınırlamakta ve verimi de düşürmektedir. Tesis üretim ekibi, bu durumu konsantreye gelen miktarı artırarak bakır verimini yükseltmeye çalışmaktadır, ancak bu çözüm yüksek konsantre kütlesi ve artan taşıma maliyetlerine neden olmaktadır. Ayrıca, bu çözüm konsantredeki yüksek çinko içeriğini çözmemektedir. Yüksek çinko içeriği, eritme işleminde fırınların iç yüzeyini kaplaması nedeniyle istenmeyen bir durumdur.

Bu çalışmada, cevherin farklı tane boyutu, pH, kolektörler ve bastırıcılar gibi farklı parametrelerin bakır konsantresi ile gelen çinko üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Ayrıca havalandırma, kaba konsantrenin yeniden öğütülmesi, canlandırıcı iyonların giderilmesi gibi araştırmalar da tez kapsamında incelenmiştir. İlk olarak, cevherin özelliklerini belirlemek amacıyla numune d₉₅: 60 mikron tane boyutunda mineralojik analize gönderilmiştir. Bu tane boyutunda kalkopiritin %33,48 serbest ve %32 kilitli, sfaleritin %46,8 serbest ve %18,78 kilitli tane olduğu ve cevherin çinko içeriği kaynağının sfalerit (ZnS) olduğu belirlenmiş ve flotasyon testlerine başlanmıştır. Tesisin akış şeması çalışma akış şeması olarak uygulanmıştır. Denenen parametrelerin çinko veriminin düşürülmesinde herhangi bir etkisi olmamıştır. Öğütme sonrası pülpten alınan su örnekleri element analizine verilmiş ve gelen element analiz sonuçları, pülpte yüksek miktarda çözünmüş bakır ve çinko iyonları olduğunu göstermiştir. Su içindeki bakır iyonlarının sfaleriti aktive ettiği anlaşılmaktadır. En iyi sonuçlar, d₈₀: 12 mikron olan temizleme flotasyonu içeren deneylerde elde edilmiştir ve %9,34 Cu, %12,2 Zn tenöründe %88,1 Cu, %94,9 Zn verimi elde edilmiştir. Bu deneyde sfaleritin bakır konsantresi içinde kaldığı anlaşılmaktadır.



ZINC DEPRESSION STUDY BY FLOTATION FROM ESPIYE KIZILKAYA COMPLEX COPPER-ZINC SULPHIDE ORE

SUMMARY

Suppression of zinc in copper flotation in complex ores is an important problem. This problem is encountered very frequently. The study was done with a sample from the Espiye/Giresun Kızılıkaya region that was classified as a volcanogenic massive sulphide ore with a zinc depression problem. There are different types of ores around Kızılıkaya, and a study was done with an ore that has 2,93 % Cu, 21,36 % Fe, 3,49 % Zn, and 25,08 % S grade. From time to time this high zinc content ore fed to the plant. This type of ore causes some problems in flotation. Firstly, zinc minerals float rapidly before copper minerals in the flotation circuit and restrict the copper grade in concentrate and causes recovery losses. The plant production team answers this situation by increasing mass pull in concentrates to increase their copper recovery, but this solution causes high concentrate mass and increases transportation costs. In addition, this solution does not solve the high zinc content in concentrate. High zinc content is an undesirable thing in the smelting process because of coating the inner surfaces of smelters.

In this study, the effects of various parameters such as different particle sizes, pH, collectors, and depressants on the zinc content in the copper concentrate were investigated. Additionally, studies such as aeration, regrinding of rough concentrate, and removal of activator ions were also examined within the scope of this thesis. Firstly, to determine the characteristics of the ore, a sample with a d_{95} : 60 micron particle size was sent for mineralogical analysis. At this particle size, it was determined that 33.48% of chalcopyrite was free and 32% was locked, 46.8% of sphalerite was free and 18.78% was locked, and the zinc content source of the ore was sphalerite (ZnS). Then, flotation tests were started. The plant flowsheet was applied as the working flowsheet. The tested parameters did not have any effect on reducing the zinc yield. Water samples taken from the pulp after grinding were sent for elemental analysis, and the obtained elemental analysis results showed that there were high amounts of dissolved copper and zinc ions in the pulp. It is understood that the copper ions in the water activate sphalerite. The best results were obtained in the experiments including a cleaning flotation with d_{80} : 12 microns, and 88,1% Cu and 94,9% Zn recoveries were obtained with 9,34% Cu and 12,2% Zn grades. In this experiment, it was understood that sphalerite remained in the copper concentrate.



1. GİRİŞ

Bakır insanlık tarihinde yeri önemli olan bir metaldir. Kuzey Irak'ta keşfedilen ilk bakırdan yapılmış eşya olan kolye milattan önce 8700'lü yıllara tarihlenmektedir. Bakır metalinin kullanımı ilk zamanlar dekoratif ve sonrasında faydalı aletler olarak çeşitlenmiştir. Bakır metali başlarda nabit bakır olarak işlenmiş, sonrasında milattan önce 5000'li yıllara ait malakit ve azurit gibi bakır oksitlerin eritildiği fırınlar ortaya çıkarılmış ve o yıllarda metalürji yöntemlerinin kullanıldığına dair kanıt olmuştur. 16. yüzyıldan başlayarak endüstri devrimi ile sanayileşen Avrupa'da üretim yöntemleri gelişmiş ve üretilen bakır miktarlarında ciddi artışlar olmuştur (Alexander, 1955).

Bakır yatakları bakır sülfür cevherleri ve porfiri bakır yatakları olarak iki gruba ayrılabilir. Bakır sülfür cevherleri %90'a varan oranlarda pirit ve ayrıca pirotit ve markazit içerebilir. Kimi bakır sülfür cevherleri önemli oranda gümüş ve altın içerebilmektedir. Bakır sülfür yatakları da bakır-altın, ortalama pirit içeriği olan bakır sülfür ve masif sülfür cevherleri olarak 3'e ayrılabilir. Ek olarak porfiri bakır yataklarından dünya bakır üretiminin %60'ı sağlanmaktadır (Bulatovic, 2007). Yüzeye yakın olan bakır cevherleşmesi zamanla doğa şartlarına maruz kalmaktan ötürü oksitlenir ve kuprit, malakit ve azurit gibi oksitli bakır cevherleşmesi görülür. Çevre şartlarından daha az etkilenmiş oksitli ve hipojen sınıflandırma arasında kalan geçiş kısmına süperjen adı verilmiştir ve kalkozin, dijenit ve kovellit, hipojen sınıfına giren cevherleşmede ise pirotit, kalkopirit, bornit ve enarjit mineralleri gözlenir (Johnston ve diğ., 2019).

Üzerinde çalışılan Giresun Lahanos cevheri masif sülfür yatakları sınıfına girmektedir (Çiftçi, 2019). Giresun Espiye Kızılıkaya bölgesi cevheri volkanojenik masif sülfür cevherleşmesi olarak bilinmektedir. İlk olarak 1960'lı yıllarda Etibank Genel Müdürlüğü tarafından yapılan arama çalışmaları sonucunda Giresun Lahanos-Kızılıkaya bölgesindeki bakır cevheri yatakları keşfedilmiştir (Özonur, 1980). 1985 yılında Demir Export tarafından Giresun Lahanos, Killik ve Güney Espiye bakır projeleri üzerinde çalışılmaya başlanmış ve 1992 yılında bakır konsantresi üretimine başlanmıştır. Sonrasında işletme 2010'lu yıllarda Eti Bakır'a geçmiştir.

Sülfürlü yapıdaki bakır minerali cevherleşmelerine genellikle flotasyon yöntemi ile zenginleştirme uygulanmaktadır. Flotasyon %15-30 pülpde katı oranında yapılan, minerallerin belli şartlarda yüzeylerinin hidrofobiklik ve hidrofilik özelliklerine göre toplayıcı adı verilen kimyasallar ile hava kabarcıklarına seçimli bağlanarak minerallerin elde edilmesine verilen addır (Wills, 2015).

Bu bitirme tezi çalışmasında Giresun'un Lahanos-Kızılkaya bölgesinde bulunan kompleks yapıdaki cevher ile çalışılmış ve elde edilen konsantredeki çinko içeriği düşürülmeye çalışılmıştır. Yapılan deneylerde görülmüştür ki çinko mineralinin bakır mineralinden daha hızlı flotasyon özelliği bulunmakta yani konsantreye bakırdan daha hızlı bir şekilde gelmektedir. Tesiste üretilen konsantrede bakır tenörü kadar çinko tenörü elde edilmekte ve bu konsantredeki bakır tenörünün yükselmesini önlemektedir. Bu durum kimi zaman bakır veriminin düşmesine, taşıma maliyetlerinin artmasına ve izabe tesisinde çeşitli sorunlara yol açmaktadır. Bu sorunların önüne geçmek amacı ile farklı tane boyutu, toplayıcı ve bastırıcılar olmak üzere çeşitli parametreler denenerek flotasyon deneyleri yapılmıştır.

Polimetallik cevherlerin flotasyonunda bir veya daha fazla bastırıcı kullanıldığı bilinmektedir. Örnek olarak sfalerit bastırıcısı olarak $ZnSO_4-NaCN$ kullanılmaktadır. Kullanılacak olan bastırıcılar cevherin farklı özelliklerine göre seçilmelidir. Bunlar oksitlenme derecesi, mineral serbestleşme tane boyutu ve cevherlerin sudaki çözünürlüğü ve cevherin yüzey özellikleridir (Bulatovic ve diğ., 1995).

Bu tezde çinko içeriği düşük bir bakır konsantresi üretilmeye yönelik flotasyon araştırmaları yapılmıştır. Cevherin kimyasal ve fiziksel özellikleri tespit edildikten sonra yapılan zenginleştirme deneylerinde özellikle sfaleritin bastırılmasına yönelik birçok bastırıcının etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki bölümlerde literatür bilgisinden sonra sunulmaktadır.

2. GENEL BİLGİLER

Tez kapsamında çalışılan cevherin içeriğindeki çinko minerali bastırılarak yüksek verimle bakır konsantresi elde edilmesi hedeflenmiştir. Çalışmada farklı tane boyutunun, toplayıcıların ve bastırıcıların konsantredeki bakır ve çinko verimlerine etkisi incelenmiştir.

2.1 Bakır Mineralleri

170'ten fazla bakır minerali bulunmasına rağmen bunların 10-15 adedi ekonomik değere sahiptir. Bu mineraller nabit bakır (Cu), bornit (Cu_5FeS_4), kalkozin (Cu_2S), kalkopirit (CuFeS_2), kovellit (CuS), dijenit (Cu_2S), enarjit (Cu_3AsS_4), tennanit ($3\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{As}_2\text{S}_3$), tetrahedrit ($3\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{Sb}_2\text{S}_3$). Çizelge 2.1'de bakır mineralleri formülleri, bakır içerikleri ve yoğunlukları verilmiştir (Bulatovic, 2007).

Çizelge 2.1 : Bakır minerallerinin formülleri bakır içerikleri ve yoğunlukları.

Mineral	Kimyasal Formül	Bakır İçeriği, %	Yoğunluk, g/cm ³
Nabit Bakır	Cu	100,0	8,8
Bornit	Cu_5FeS_4	63,3	5,0
Kalkozin	Cu_2S	79,8	5,7
Kalkopirit	CuFeS_2	34,6	4,2
Kovellit	CuS	66,4	4,6
Dijenit	Cu_2S	79,8	5,7
Enarjit	Cu_3AsS_4	48,3	4,4
Tennanit	$3\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{As}_2\text{S}_3$	57,5	4,4
Tetrahedrit	$3\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{Sb}_2\text{S}_3$	52,1	4,8

2.2 Bakır Rezervleri

Dünyadaki toplam bakır rezervi 2021 yılında 880 milyon ton olarak öngörülmekte olup, Şili en yüksek bakır rezervine sahip ülke konumundadır (T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, 2022).

Çizelge 2.2'de ülkelerin sahip oldukları bakır rezervleri görülmektedir (National Minerals Information Center, 2022).

Yerkürede bilinen bakır rezervlerinin tüketim ihtiyacını 60 yıl kadar karşılayabileceği bilinmektedir. Dünyada bakır üretiminin %75'i bakır cevherlerinden, %25'i ise hurda ve toz gibi geri dönüştürülebilir malzemelerden karşılanmaktadır (Ulu, 2019).

Aşağıda Çizelge 2.3'te Türkiye'deki bakır rezervlerinin görünür ve muhtemel miktarları verilmiştir (Ünal ve diğ., 2016).

Çizelge 2.2 : Dünyada bakır maden üretim miktarı ve rezervleri.

	Bakır Maden Üretimi, x1000 ton		Rezervler, x1000 ton
	2020	2021	
ABD	1200	1200	48000
Avustralya	885	900	93000
Kanada	585	590	9800
Şili	5730	5600	200000
Çin	1720	1800	26000
Kongo	1600	1800	31000
Almanya	-	-	-
Endonezya	505	810	24000
Japonya	-	-	-
Kazakistan	552	520	20000
Kore	-	-	-
Meksika	733	720	53000
Peru	2150	2200	77000
Polonya	393	390	31000
Rusya	810	820	62000
Zambiya	853	830	21000
Diğer Ülkeler	2840	2800	180000
Toplam	20600	21000	880000

Çizelge 2.3 : Türkiye'de bakır rezervleri.

İl	Mevkii	Cu Tenör, %	Bakır Metal İçeriği, ton (Görünür + Muhtemel)
Artvin	Murgul/Damar	1,24	31137
Artvin	Murgul/Akarşen	2,24	13000
Artvin	Cerattepe	5,20	202800
Artvin	Seyitler	1,41	34752
Çanakkale	Arapuçuran	1,25	15375
Elâzığ	Ergani/Anayatak	1,71	12000
Giresun	Espiye/Lahnos+Kızılkaya	2,40	57528
Giresun	Tirebolu/Harköy	1,90	8740
Kastamonu	Küre/Bakibaba+Aşıköy	2,05	252950
Rize	Çayeli/Madenköy	4,61	502490
Siirt	Şirvan/Madenköy	3,00	435000
Sivas	Koyulhisar/Kan	1,73	16683
Trabzon	Of/Kotarakdere	1,31	12600
Trabzon	Yomra/Kanköy	1,11	36741

2.3 Türkiye ve Dünyada Bakır Üretimi

Türkiye’de cevherden bakır üretimi Eti Bakır Samsun İşletmesinde yapılmakta ve yıllık ortalama 90.000 ton olmaktadır. Dünyada rafinerilerden üretilen bakır miktarı aşağıdaki Çizelge 2.4’te verilmiştir (National Minerals Information Center, 2022).

Çizelge 2.4 : Dünyada metalik bakır üretim miktarı.

	Rafineri Üretimi	
	2020	2021
ABD	918	1000
Avustralya	427	450
Kanada	290	300
Şili	2330	2200
Çin	10000	10000
Kongo	1350	1500
Almanya	643	630
Endonezya	269	270
Japonya	1580	1500
Kazakistan	515	470
Kore	671	650
Meksika	492	470
Peru	324	350
Polonya	560	590
Rusya	1040	920
Zambiya	378	350
Diğer Ülkeler	3450	4300
Toplam	25300	26000

2.4 Bakır Kullanım Alanları

Bakır, gümüşten sonraki en iyi elektrik iletkenliğine sahip metaldir. Elektrik iletkenliğinin bu kadar iyi olmasından dolayı tel, kablolama ve kablo yapımında elektrik endüstrisinde çokça kullanılmaktadır. Ayrıca dayanıklılık, işlenebilirlik, korozyona karşı dayanıklılığı ve döküm yapılabilirliğinden dolayı borulama, endüstriyel makineler ve inşaat sektöründe de kullanılmaktadır (Johnston ve Diğ., 2019).

2.5 Bakır Cevherlerinin Zenginleştirilme Yöntemleri

Bakır zenginleştirme tarihinin ilk zamanlarında nabit bakırlar tavuklama olarak adlandırılan triyaj yöntemi ile seçilerek alınmış ve eritilmiştir. İlerleyen zamanlarda yan kayaçlarından daha yüksek yoğunluğa sahip olan cevher yataklarında yoğunluk

farkından yararlanarak ilk olarak sabit masalar üzerinde su akıtılması ile zenginleştirme yapılmış daha ilerleyen zamanda da sabit masaların yerini hareketli sarsıntılı masalar almıştır. 1900’lü yıllarda flotasyon yönteminin keşfedilmesi ile bakır üretiminin büyük bir çoğunluğu flotasyon yöntemi ile yapılmaya başlanmıştır (Yazan ve diğ., 1974).

2.5.1 Fiziksel Zenginleştirme Yöntemi

Bakır minerallerinin yan kayaçları ile yoğunluk farkı kullanılarak yapılan zenginleştirme yöntemidir. Zenginleştirilmek istenen cevher ve yan kayaçların arasındaki yoğunluk farkı ne kadar fazla ise o kadar verimli olmaktadır.

2.5.2 Hidrometalürjik Yöntemler

Oksitli ve süperjen bakır mineralleşmelerinde kullanılan bir yöntemdir. Bakır cevherlerinin oksitlenmesi yüzeye yakın yerlerde hava şartlarından dolayı oluşmaktadır. Oksitli bakır cevherlerinin renkleri mavi ve yeşil olmaktadır; hem yüzeye yakın ve hem de renklerinden ötürü tespit edilebilmesinin kolay olmasından dolayı sondaj gibi maliyet gerektirmeden tespit edilebilmektedir. Yığın liçi ile siyanür veya sülfürik asit ile çözündürüldükten sonra elektrokazanım ile metalik bakır üretilmektedir. İlk olarak 1752’de Rio Tinto’nun İspanya’daki madeninde kullanılmıştır. 1990lardaki solvent ekstraksiyon ve elektrokazanım alanındaki gelişmeler bu yöntemi daha uygulanabilir kılmış ve dünyadaki bakır üretiminin %20’sinin solvent ekstraksiyon ve elektrokazanım ile üretilmesini mümkün kılmıştır (Scheffel, 2002).

Biyooksidasyon/Biyoliç yöntemi de düşük bakır içerikli sülfürlü ve oksitli cevher karışımlarına uygulanabilen bir yöntemdir. Geçtiğimiz 20 yılda uygulama imkânı olmuştur. Biyoliç yöntemi sadece pirit ve arsenopiritli cevherlere uygulanabilmektedir. Bunun sebebi biyolişte kullanılan mikroorganizmaların Demir (II) iyonunun Demir (III)’e oksitlenmesinden enerji elde etmeleridir. Bu yöntem en fazla Şili’de kullanılmaktadır (Brierley ve Diğ., 2002).

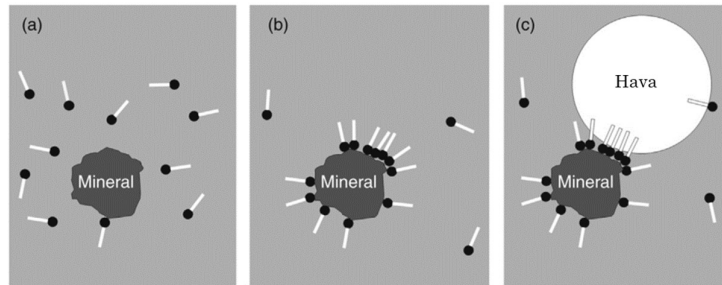
2.5.3 Flotasyon Yöntemi

1900’lü yılların başında flotasyon alanındaki çalışmalar Avustralya’da yapılmaya başlanmıştır. Flotasyon yönteminin geliştirilmesi ile önceden ekonomik sayılmayan tenörü düşük maden yataklarına ekonomik değer kazandırılmış ve bu sebeple sektörde

popülerlik kazanmıştır. Endüstrideki ilk tesis 1911 yılında ABD Montana Butte yerleşkesine Superior Copper Company için kurulmuştur. Yöntemin kullanıldığı ilk zamanlar sadece sülfürlü mineraller işlenmiştir. 1919 yılında ABD’de 24.08 Mt cevher flotasyonla işlenirken 1980’de bu miktar 404.34 Mt’a çıkmıştır. İşlenen minerallerin çoğunu bakır, fosfat ve demir oluşturmaktaydı (Fuerstenau, 2009).

Flotasyon yöntemi minerallerin yüzeyinin hidrofilik ya da hidrofobik olma özelliklerini kullanarak cevherleri zenginleştirme yöntemidir (Atak, 2017). Flotasyon minerallerin iki özelliğinden yararlanır, yüzey enerjisi ve yüzey potansiyeli. Cevher içeriğindeki minerallerin bu özelliklerinin farklı olması yüzey gerilimlerinin farklı olmasına yol açar ve kimi mineralin su ile ıslanabilmesini (hidrofilik) ya da ıslanamamasını (hidrofobik) sağlar. Eğer mineral yüzeyi hidrofobik ise flotasyon hücresinin altından verilen hava kabarcığı ile yakalanabilir ve yüzdürülebilir. Eğer mineraller ayrıştırılması için gerekli olan yüzey özelliklerini barındırmıyor ise, kimi kimyasallar ile yüzey özellikleri değiştirilerek ayrıştırmaya uygun hale getirilmektedir. Minerallerin yüzey özelliklerini değiştiren kimyasalların yaptığı etkileşime adsorpsiyon denmektedir. Kimyasalların yapısı hava kabarcığına doğru yönelen hidrokarbon zinciri (nonpolar parça) ve en önemli kısım olan mineral ya da su yüzeyi ile etkileşime giren fonksiyonel kimyasal grup (polar parça) olarak adlandırılan kısımlardan oluşmaktadır (Rao, 2004).

Flotasyon farklı sistemlerin aynı anda kontrol edilmesini gerektirdiği için kompleks bir sistemdir. Kimyasallar kullanılarak minerallerin hidrofilik ya da hidrofobik özellikleri kontrol edilebilir. Minerallerin serbestleşme tane boyları, pülpün pH değeri, kullanılan reaktifler, cevherin oksitlenme miktarı, beslenen hava miktarı ve kabarcık boyutu flotasyondaki önemli parametrelerdir. Şekil 2.1’de flotasyon mekanizması gösterilmektedir.



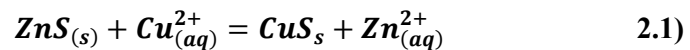
Şekil 2.1 : Mineral ve hava ortamının toplayıcı ile bağlanması.

Hava kabarcığına tutunan mineraller yüzeye çıkarak köpük olarak alınırlar, hava kabarcığına tutunamayan hidrofilik mineraller flotasyon hücrelerinin alt kısımlarından pülpün akışı sayesinde ayrılmış olurlar.

Flotasyon kademeleri kaba, temizleme ve süpürme kademelerinden oluşmaktadır. Kaba flotasyon beslenen cevheri kabaca gang mineralden ayırarak işlenen pülp hacmini büyük oranda düşürmeyi ve yüksek verimi hedefler. Temizleme devreleri düşük pülpde katı oranında çalıştırılarak kaba flotasyonda kabarcıklarla taşınma yolu ile gelen gang minerallerinden konsantreyi ayırmayı ve yüksek tenörü hedefler. Süpürme devreleri de atığa gidebilecek kıymetli cevherin yakalanması ve üretim veriminin yüksek tutulabilmesi amacıyla çalıştırılmaktadır. Süpürme aşamasında konsantreye gelen cevherler genelde kilitli mineralojik yapıdaki taneleri yakalamaktadır, bundan dolayı bu konsantreler genellikle yeniden öğütülmeye gönderilmektedir.

Akım şemaları kademeli seçimli ve bulk flotasyonu olarak ikiye ayrılmaktadır. Çok ince boyuta inmeden serbestleşebilen mineral yapısına sahip ve birden çok değerli mineral içeren cevherlerde farklı pH aralıkları ve bastırıcılar-canlandırıcılar kullanılarak her bir flotasyon kademesinde farklı mineralin konsantreye alınmasına kademeli seçimli flotasyon denmektedir. Serbestleşme tane boyutu çok küçük olup birbiri ile bağlı olan iki veya daha çok mineral içeren cevherlerin beraber konsantreye alınmasına bulk flotasyonu denmektedir. Konsantreye beraber alınan bu mineraller sonrasında yeniden öğütmeye gönderilerek ince boyutta serbestleşme hedeflenmektedir.

Sfalerit minerali normal koşullarda kısa zincirli ksantatlar ve ditiyofosfatlar ile stabil bağ oluşturamadığı için hava kabarcıkları ile güçlü bağ oluşturamayarak konsantreye gelmeme eğilimindedir (Kondrat'ev 2018). Konsantreye alınmak istendiğinde aktivatör olarak Cu^{+2} iyonları kullanılarak yüzeyi hava kabarcıklarına tutunabilir hale getirilmektedir. Sfalerit mineralinin aktifleşmesi uzun süredir üzerine çalışılan bir konudur. Sfaleritin bakır tarafından aktifleşmesi sfaleritin Cu^{+2} iyonunu alarak suya 1:1 oranında Zn^{+2} iyonlarını bırakmasıyla gerçekleşmektedir (Chandra, 2019). Reaksiyon aşağıda denklem 2.1'de verilmiştir.



Sfalerit yüzeyin adsorplanmış Cu^{+2} iyonu sonrasında sfalerit yüzeyindeki sülfürün oksidasyonu sonucu Cu^{+1} iyonuna indirgenir. Böylece sfalerit mineralinin yüzeyi toplayıcılar ile reaksiyona girmeye hazırdır.

Sfaleritin bastırılmasında siyanür oldukça etkilidir ancak doğaya verebileceği zararlardan dolayı kullanılmamaktadır. Bir sonraki sfalerit bastırıcısı ise ZnSO_4 'tür ve endüstride genel olarak kullanılmaktadır (Wang, 2019).

Kimi çalışmalarda Cu^{+2} iyonları ile aktifleştirilmiş sfalerit minerallerinin pH: 6,5-7 aralığında zeta potansiyel değerinin değişmesinden kaynaklı olarak flotasyon veriminin %90'lardan %10'lara düştüğü görülmüştür (Finkelstein, 1997).

2.6 Sülfürlü Bakır Cevheri Flotasyonunda Kullanılan Reaktifler

Flotasyon işleminin başarısı eklenen kimyasallara bağlıdır. Flotasyon tarihinde ilk olarak kömür katranı çeşitleri, ham petrol, odun katranı ve çam yağı gibi birçok yağ türevi kullanılmıştır. Bu yağlar kurşun ve çinkonun, bakır mineralleri ile piritin ve oksitli minerallerin ayrıştırılmasında verimli değildi. 1925 tarihinde ksantatlar ve 1926 tarihinde ditiyofosfatların üretilmesi ile flotasyonda devrim niteliğinde değişiklikler yaşanmış ve ayrıştırılamayan metaller iyi bir verimle ayrıştırılmaya başlanmıştır (Fuerstenau, 2007). Flotasyonda kullanılan reaktifler; toplayıcılar, köpürtücüler, düzenleyiciler (aktifleştiriciler/bastırıcılar) olarak 3'e ayrılır.

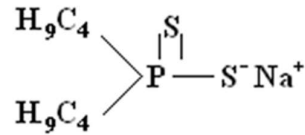
2.6.1 Toplayıcılar

Toplayıcılar belirli minerallerin yüzeyini kaplayarak mineralleri hidrofobik yapmakta ve minerallerin hava kabarcığına tutunarak yüzeye çıkmasını sağlamaktadır. Toplayıcılar iyonlaşabilen ve iyonlaşamayan olarak iki ana gruba ayrılabilir. İyonlaşabilen toplayıcılar daha büyük bir grup olmakla birlikte anyonik ve katyonik olarak iki ana gruba ayrılırlar. Anyonik toplayıcılar flotasyonda daha fazla kullanılmaktadır. Amin ve amin eter toplayıcı türleri katyonik gruba girerken anyonik toplayıcılar da sülfidril ve oksidril olarak iki gruba ayrılırlar. Sülfidril grupta merkaptan, ksantat, ditiyofosfat, ditiyokarbamat ve ditiyofosfinat toplayıcıları bulunurken oksidril grupta karboksil, sülfat ve sülfonat tipi toplayıcılar bulunur. (Bulatovic, 2007)

Çalışma kapsamında ditiyofosfinat, ditiyofosfat, ditiyokarbamat ve ksantat toplayıcıları kullanılmıştır. Anyonik kollektörler (Yıldız, 2007) Çizelge 2.5'te, Aerophine 3418A (Cytac, 2010) Şekil 2.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.5 : Anyonik kollektörler.

Anyonik Kollektörler		
Karbosilikatlar	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \\ \text{O} \end{array} (\text{Na})$	R.COOH
Sülfatlar	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{O}-\text{S}-\text{O}-\text{H} \\ \\ \text{O} \end{array} (\text{Na})$	R.SO ₄
Sülfonatlar	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{S}-\text{O}-\text{H} \\ \\ \text{O} \end{array} (\text{Na})$	R.SO ₃ H
Merkaptanlar	$\text{R}-\text{S}-\text{H} (\text{Na})$	-
Ksantatlar	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{O}-\text{C}-\text{S}-\text{H} \\ \\ \text{S} \end{array}$	R-CS ₂ OH
Ditiyofosfatlar	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{O} \\ \diagup \\ \text{P}-\text{SH} (\text{Na}) \\ \diagdown \\ \text{R}-\text{O} \\ \\ \text{S} \end{array}$	R ₂ .PO ₂ S ₂ H

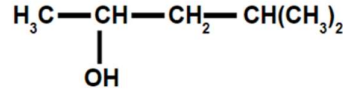


Şekil 2.2 : Aerophine 3418A kimyasal yapısı.

2.6.2 Köpürtücüler

Köpürtücüler heteropolar aktif yüzey bileşikler içeren polar grup ve hidrokarbon radikal içeren kimyasallardır. Su ve hava kabarcıkları arasında yer alarak hava kabarcıklarının birleşmesini ya da çarpışmasını engellerler. Köpürtücüler suyun yüzey gerilimini düşürür ve yüzeyde oluşturduğu kuvvetlerden dolayı hava kabarcığının patlamasını engellerler (Wills, 2015). Köpük boyutunun ayarlanması ve stabilitesinin ayarlanmasında kullanılmaktadırlar.

Çalışmada kullanılan köpürtücü alifatik alkol kökenli metil izo-bütil karbinoldür (MIBC). MIBC molekül yapısı (Solvay) aşağıda Şekil 2.3'te gösterilmiştir.



Şekil 2.3 : MIBC moleküler yapısı.

2.6.3 Düzenleyiciler

Düzenleyiciler flotasyonu yapılmak istenen cevherdeki seçili mineralin yüzey özelliklerini değiştirebilir ve buna bağlı olarak mineral yüzeylerini hidrofobik ya da hidrofilik yapabilme özelliklerine sahiptirler. Düzenleyiciler canlandırıcılar, bastırıcılar ve pH düzenleyiciler olarak 3 gruba ayrılabilir.

Çalışmada konsantreye gelen çinko minerallerinin bastırılması amacı ile sodyum metabisülfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), çinko sülfat (ZnSO_4) ve Axis House Revadep 226 (tiyokarbonat) bastırıcı kullanılmıştır.

Yenial ve arkadaşlarının (2016) Lahanos atık numunesi ile yaptığı çalışmaya göre flotasyon kaba devresinde pH arttıkça bakır ve çinko veriminin arttığı ortaya konulmuştur. Atık numunesi 15 ve 30 dk gibi farklı sürelerde öğütülerek, d_{80} boyutları sırasıyla 67 ve 52 μm olarak bulunmuştur. En yüksek verim d_{80} : 67 mikron ile yapılan deneyde elde edilmiştir. Çözünen iyonlar sfalerit ve pirit minerallerini canlandırdığından, bakır, çinko ve demiri selektif ayırma için Na_2S , S7260, ZnSO_4 ve $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ bastırıcılar denenmiştir. Bakır, çinko ve demir mineralleri için Na_2S 'ün güçlü bir bastırıcı olduğu görülmüştür. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ve ZnSO_4 birlikte kullanıldığında %91,8 çinko mineralleri bakır mineralleri ile yüzmekte ve selektif bir ayırma olmamaktadır. S7260 ve ZnSO_4 birlikte kullanıldığında bakır konsantresi içindeki çinko içeriği %3,8 olmakta ve bakırı çinkodan ayırmak çok zor gözükmektedir.

2.7 Türkiye'deki Bakır Flotasyonu Çalışmaları

Ülkemiz sülfürlü cevher yatakları açısından zengindir. Bu kısımda ülkemizin farklı bölgelerindeki cevherler ile yapılmış flotasyon çalışmalarına kısaca değinilmektedir.

Rize Çayeli bölgesinde bulunan Çayeli bakır işletmelerine ait klastik siyah cevher ile flotasyon çalışmaları yapılmıştır. Çalışmada kullanılan cevherin yapısında %3,76 Cu, %12,74 Zn, %0,6 Pb, %29,03 Fe ve % 40,43 S bulunmaktadır. Mineralojik çalışmalar sonucunda cevherde bulunan bakırın çok ince serbestleşme boyutuna sahip olduğu ve bir miktarının serbestleştirme imkanının olmadığı görülmüştür. Çalışmada cevherin

içeriğindeki bakırı ve çinkoyu ayrı ayrı kazanmak için kademeli seçimli flotasyon uygulanmıştır. Cevher d_{80} : 38 mikrona öğütülmüş ve kaba devrede toplayıcı olarak 150 g/t Solvay 3418A, düzenleyici ve bastırıcı olarak 200 g/t Sodyum sülfat ve 800 g/t çinko sülfat kullanılmıştır. Deney sonucunda %22,22 bakır verimi ve %17,21 bakır tenörü ile bakır konsantresi, %38,22 çinko verimi ve %61,48 çinko tenörü ile çinko konsantresi elde edilmiştir (Benkli, 2002).

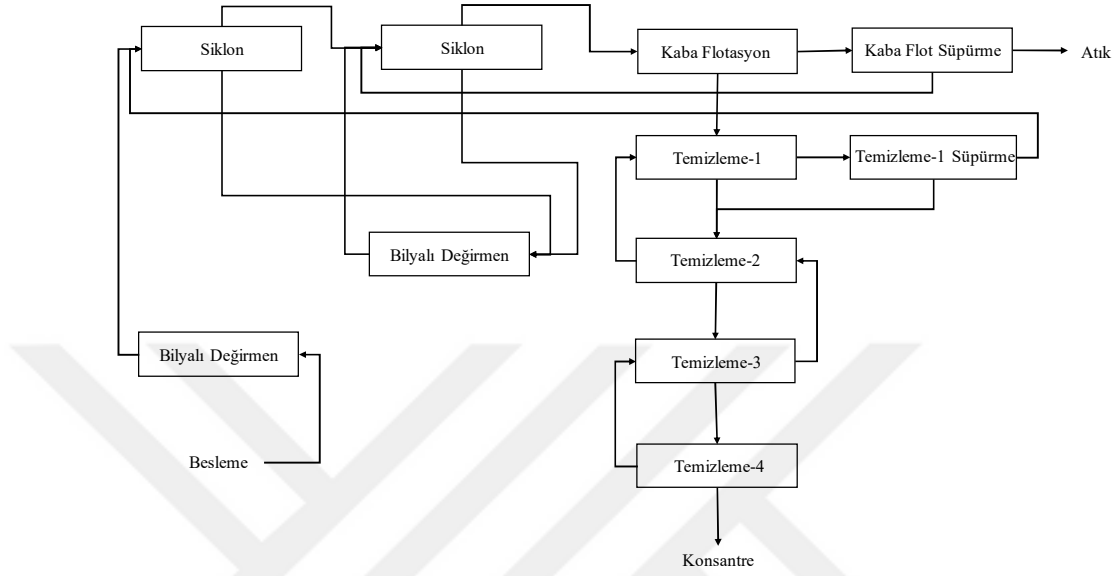
Siirt Madenköy bölgesinde bulunan Eti Bakır işletmesine ait cevher ile flotasyon çalışmaları yapılmıştır. Numunenin mineralojik içeriğinde pirit, sfalerit, kalkopirit, markasit, pirotin, galen, rutil, hematit, götit, limonit, kalsit, siderit ve kuvars minerallerinin olduğu tespit edilmiştir. Cevherin kimyasal içeriğinde %1,73 Cu, %0,48 Zn, %0,12 Pb, %28,24 Fe ve %26,0 S bulunmaktadır. Çalışma cevher d_{80} : 41 mikrona öğütülmüş ve reaktif olarak Solvay 3418A ve MIBC kullanılmıştır. pH: 12,1'de yapılan çalışma sonucunda %18,26 Cu tenörü %76,7 verim ile alınmıştır. Çalışma sonucunda sodyum silikat ve çinko sülfat kullanımının konsantredeki bakır üretimine olumlu etkisi olmadığı tespit edilmiştir (Ceylan, 2009).

Sivas Koyulhisar bölgesinden alınan cevher ile flotasyon çalışması yapılmıştır. Cevherin yapısında %6,54 Pb, %1,45 Cu ve %7,47 Zn bulunmaktadır. Çalışmada Gum Arabic'in kurşun flotasyonuna etkisi incelenmiştir ve kademeli seçimli flotasyon uygulanmıştır. İlk kademe kurşun flotasyonunda pH: 8 alınmıştır. Reaktifler $ZnSO_4$: 600 g/t NaCN: 60 g/t ve PAX: 100 g/t ve 2-Etil hekzanol: 120 g/t dozajlarında ve bastırıcı olarak 400 g/t Gum Arabic kullanılmıştır. İkinci kademe bakır flotasyonu yapılmıştır. Deneyde pH: 8 alınmış ve reaktifler $ZnSO_4$: 600 g/t NaCN: 20 g/t ve PAX: 60 g/t, $Na_2Cr_2O_7$: 200 g/t ve 2-Etil hekzanol: 40 g/t dozajlarında kullanılmıştır. Üçüncü kademe çinko flotasyonu yapılmıştır. Deneyde pH: 11 alınmış ve reaktifler $CuSO_4$: 250 g/t NaCN: 60 g/t ve PAX: 100 g/t, $Na_2Cr_2O_7$: 80 g/t ve 2-Etil hekzanol: 120 g/t dozajlarında kullanılmıştır. Elde edilen konsantrelerde Pb, Cu ve Zn tenörleri sırası ile %69,26, %29,52, %58,14 verim değerleri ise sırası ile %72,33, %66,16, %75,65 olarak elde edilmiştir (Cebeci, 1999).

2.8 Lahanos Tesisi Hakkında Bilgiler

Giresun Espiye Şahinyuva köyü yöresinde bulunan Lahanos Tesisi saatte 15 t besleme ile çalışmaktadır. Flotasyon girişi d_{80} boyutu 35 mikron olup besleme tenörü %1 Cu ve %0,7 Zn'dir. Konsantre %90 verim ve %13 Cu ve %8,5 Zn tenör ile üretilmektedir.

Tesis pH'ı 10,5-11 aralığında ve beslenen reaktifler 120 g/t Na_2S , 70 g/t Solvay 3418A ve 35 g/t MIBC'dir. Tesis akım şeması Şekil 2.4'te verilmiştir.



Şekil 2.4 : Lahanos Flotasyon Devresi Akım Şeması.



3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada kalkopirit konsantresinin içerisindeki çinko içeriğini düşürmek üzere flotasyon deneyleri yapılmıştır. Numunenin fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlendikten sonra flotasyon deneylerinde özellikle çinkonun bastırılmasına yönelik reaktiflerin etkileri incelenmiştir. Aşağıdaki kısımlarda bu deney sonuçları sunulmaktadır.

3.1 Malzeme

Yapılan çalışma Giresun/Lahanos bölgesi Büyük Kütle adı verilen kompleks sülfürlü bakır-çinko cevheri üzerinde yapılmıştır. Cevherin tesise beslenmesi ile temizleme devreleri sonrası konsantredeki çinko verimi artarak bakır verimini düşürmektedir. Çalışma ile konsantredeki çinko içeriği mümkün olabildiğince düşürülmeye çalışılmaktadır. Numunenin ICP-OES ile yapılan detaylı analizi Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 : Çalışılan numunenin elementel analizi.

Element	%
Cu	2,93
Pb	0,62
Zn	3,49
Fe	21,36
Co	0,006
Bi	-
Ba	0,267
Na	0,027
K	0,202
Al	0,574
Ca	1,29
Mg	0,65
Mn	0,014
Cd	0,022
As	0,209
SiO ₂	25,38
S	25,08

3.2 Mineralojik Çalışmalar

Numunenin d₉₅'i 60 mikron olacak şekilde tane boyutu düşürülmüş ve Kanada'daki Northwest laboratuvarına mineralojik analiz için gönderilmiştir. Mineralojik Analizler Qemscan programı ile yapılmıştır. Cevherin modal mineralojik dağılımı Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2 : Cevherin modal mineralojik analiz sonucu.

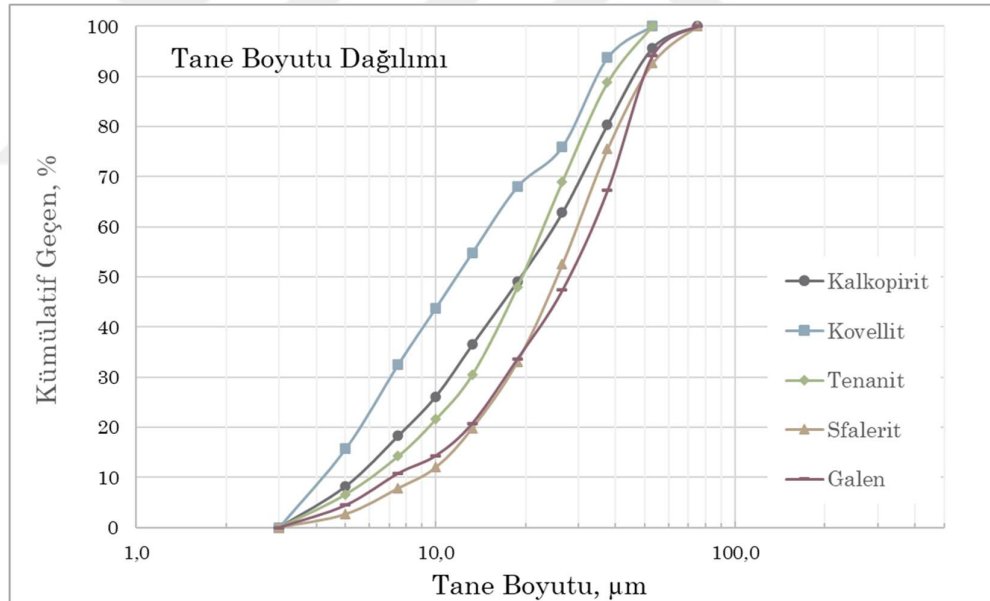
	Mineraller, Ağırlıkça %
Elektrum	<0,01
Ag Tellür	<0,01
Akantit	<0,01
Kalkopirit	4,62
Kovellit	0,38
Tennanit / Enarjit	0,48
Pirit	51,82
Sfalerit	4,41
Galen	0,60
Molibenit	0,06
CuAsSb Sülfür	0,23
Zinober	<0,01
Barit	3,67
Alunit	0,00
Demir Oksi/Hidroksi	0,11
Bohemit Al Hidroksit	0,09
Rutil	0,04
Kuars	22,46
Plajiyoklaz	0,15
K-Feldspar	0,82
Piribol	0,06
Biyotit	0,03
Muskovit	2,07
Klinoklor	0,10
Klinozoist	0,02
Si-Al Killeri	2,12
Kalsit	3,46
Siderit	0,02
Apatit	0,01
Kil-Sülfür Karışımı	1,59
Diğerleri	0,56

Aşağıda Çizelge 3.3'te d₉₅'i 60 mikron olacak şekilde hazırlanan numunedeki belirli minerallerin tane boyut dağılımı görülmektedir.

Çizelge 3.3 : Minerallerin fraksiyonlardaki dağılımı.

Boyut, μm	Kümülatif Elek Altına Geçen, %				
	Kalkopirit	Kovellit	Tennanit	Sfalerit	Galen
3,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5,0	8,22	15,69	6,60	2,67	4,45
7,5	18,32	32,56	14,24	7,85	10,82
10,0	26,15	43,76	21,57	12,00	14,34
13,3	36,49	54,82	30,48	19,87	20,82
18,8	49,09	68,00	48,02	33,11	33,66
26,5	62,84	75,98	69,03	52,58	47,39
37,5	80,37	93,75	88,80	75,52	67,27
53,0	95,70	100,00	100,00	92,63	94,13
75,0	100,00			100,00	100,00

Şekil 3.1’de numunede d_{80} tane boyutu en düşük mineral kovellit iken en büyük olan galen olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.1 : Minerallerin tane boyut dağılım grafiği.

Çizelge 3.4’te kalkopirit mineralinin %33,49 oranında serbest, %35,54 oranında pirit ile bağlı ve %3,47 oranında sfalerit ile bağlı olduğu görülmektedir.

Çizelge 3.4 : Kalkopirit mineralinin bağlı olduğu mineraller.

Serbest	Kalkopiritin Bağlılık Durumu, %							
	İkili Bağlı						Üçlü Bağlı	
	Pirit	Kovellit	Sfalerit	Galen	Tennanit	Kuvars	Diğer Silikatlar	Diğerleri
33,49	35,54	3,25	3,47	0,53	1,20	0,48	0,62	13,51

Çizelge 3.5'te sfalerit mineralinin %46,80 oranında serbest, %24,66 oranında pirit ile bağlı ve %5,68 oranında kalkopirit ile bağlı olduğu görülmektedir.

Çizelge 3.5 : Sfalerit mineralinin bağlı olduğu mineraller.

Serbest	Sfaleritin Bağlılık Durumu, %								
	İkili Bağlı						Üçlü Bağlı		
	Pirit	Kalkopirit	Tennanit	Kovellit	Galen	Kuvars	Diğer Silikatlar	Agregalar	Diğerleri
46,80	24,66	5,68	0,71	0,21	1,61	0,39	0,43	5,95	13,56

Çizelge 3.6'da farklı minerallerin serbestlik durumları gösterilmiştir. Mineral tanesinin %100-90'ı bir mineral ile temas halinde değilse serbest, %90-40 bir mineral ile temas halinde değilse bağlı ve % 40'tan düşük miktarda bir mineral ile temas halinde değilse kilitli tane olarak sınıflandırılmıştır.

Çizelge 3.6 : Farklı minerallerin serbestlik durumu.

	Serbestleşme Miktarı, %										
	Serbest			Bağlı				Kilitli			
	100	90-100	80-90	70-80	60-70	50-60	40-50	30-40	20-30	10-20	<10
Kalkopirit	9,97	23,51	9,85	7,29	6,29	5,83	5,26	5,45	7,37	7,93	11,25
Kovellit	0,26	6,23	13,82	3,26	10,75	5,41	6,69	7,40	9,78	14,38	22,03
Tennanit	0,74	13,66	19,88	19,68	7,27	6,37	6,30	4,17	7,32	5,39	9,22
Sfalerit	13,66	33,14	10,04	7,45	6,97	4,52	5,44	4,47	4,80	4,25	5,26
Galen	1,66	34,80	16,87	5,59	3,78	7,06	4,13	4,32	6,03	6,83	8,94

3.3 Yöntem

Çalışmalarda ilk olarak çinko mineralinin kaba flotasyonda konsantreye gelmesi engellenmeye çalışılmış ve deneyler bu doğrultuda parametreler değiştirilerek yapılmıştır. Daha sonra kaba flotasyonda çinko bastırılmadığı için temizleme flotasyonunda çinko mineralini bastırma çalışmalarına geçilmiştir. Yapılan çalışmalarda kullanılan parametreler d₈₀ tane boyutu, farklı pH değerleri, bastırıcılar ve toplayıcılarıdır. Çalışmalar Şekil 3.2'de gösterilen Denver tipi D-12 flotasyon cihazı ile yapılmıştır. Çalışmada kaba flotasyon sonrasında yeniden öğütme yapılan malzeme ile bir kademe temizleme flotasyonu yapılmıştır.

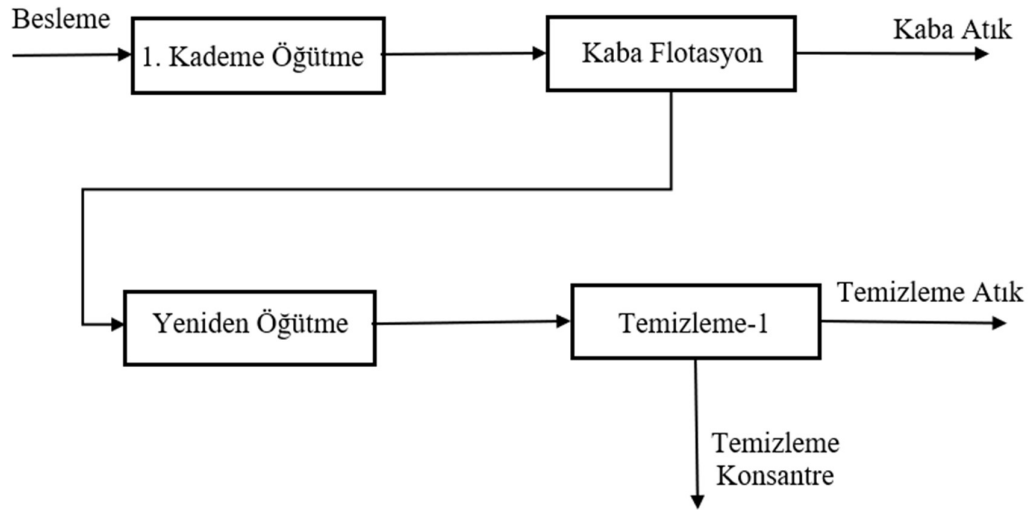
Deneylerde kaba flotasyonda 1 kg cevher için 2,4 L, temizleme flotasyonunda 1,2 L flotasyon hücresi kullanılmıştır. 2,4 L flotasyon hücresinde 2 L/dk, 1,2 L flotasyon hücresinde 1,5 L/dk hava beslemesi ve 2,4 L flotasyon hücresinde 1100 devir/dk karıştırıcı hız, 1,2 L flotasyon hücresinde 850 devir/dk karıştırıcı hızı kullanılmıştır. İlk olarak numune mineralojik analize gönderilmiş ve numune d₉₅ boyutu 60 mikron

olarak yapılan analiz sonucunda kalkopiritin %33,48 oranında serbestleştiği, %32'sinin kilitli olduğu ve sfaleritin %46,8 oranında serbestleştiği, %18,78'inin kilitli olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 3.2 : D12 flotasyon makinası.

Çalışmada kullanılan akım şeması Şekil 3.3'te görülebilir. Tesiste mevcutta bulunan akım şeması üzerinden çalışma yapılmıştır.



Şekil 3.3 : Deney akım şeması.

3.3.1 Tane boyutunun kaba flotasyon konsantresine etkisi

İlk olarak kaba flotasyonda tane serbestleşmesinde temel rolü olan tane boyutunun konsantredeki bakır-çinko verimine etkisi incelenmiştir. Cevher hazırlama tesislerinde en büyük enerji giderinin öğütme aşaması olduğu bilindiğinden deneylerde bakır verim değeri kaybedilmeden en yüksek bakır değerinin elde edildiği en büyük tane

boyutuna bakılmış ve optimum çalışma d₈₀ tane boyutu 60 mikron olarak belirlenmiştir. pH değerinin ilk aşamada 9 seçilme sebebi bu değerde pirit mineralinin bastırıldığıının bilinmesidir (Bulut ve Atak, 2002; Atak, 2017). Çalışma koşulları Çizelge 3.7’de verilmiştir.

Çizelge 3.7 : Tane boyutu çalışma koşulları.

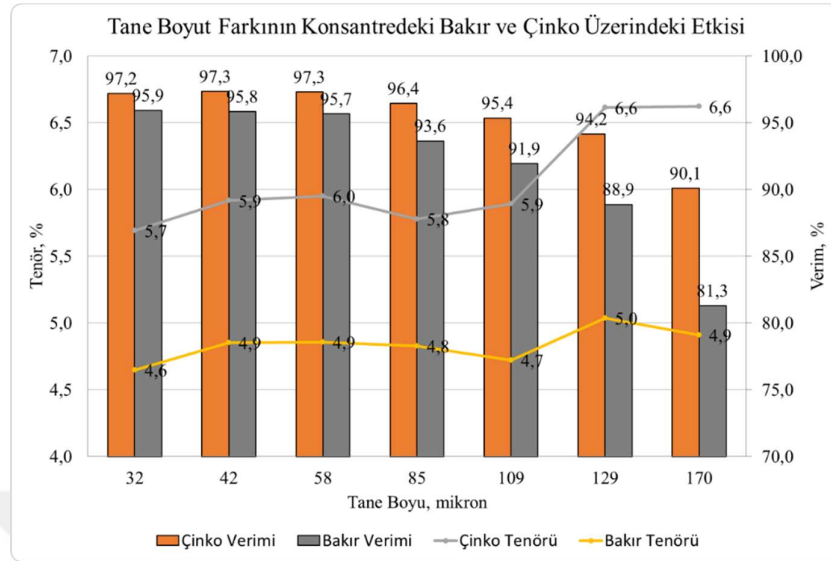
D ₈₀ Tane Boyutu, µm	SIPX, g/t	MIBC, g/t	pH	Flotasyon Süresi, dk
32	150	50	9	12
42				
58				
85				
109				
129				
170				

Tane boyutu flotasyon deneyleri sonucunda elde edilen verilerin metalürjik denge tablosu Çizelge 3.8’de verilmiştir.

Çizelge 3.8 : Tane boyutunun flotasyona etkisi.

D ₈₀ Tane Boyutu, µm	Ürün	Miktar, %	Cu Tenörü, %	Zn Tenörü, %	Cu Verimi, %	Zn Verimi, %
32	Konsantre	60,3	4,65	5,69	95,9	97,2
	Atık	39,7	0,3	0,25	4,1	2,8
	Besleme	100,0	2,92	3,53	100,0	100,0
42	Konsantre	58,7	4,85	5,92	95,8	97,3
	Atık	41,3	0,3	0,23	4,2	2,7
	Besleme	100,0	2,97	3,57	100,0	100,0
58	Konsantre	59,2	4,86	5,95	95,7	97,3
	Atık	40,8	0,32	0,24	4,3	2,7
	Besleme	100,0	3,01	3,62	100,0	100,0
85	Konsantre	58,4	4,83	5,78	93,6	96,4
	Atık	41,6	0,46	0,3	6,4	3,6
	Besleme	100,0	3,01	3,5	100,0	100,0
109	Konsantre	55,7	4,72	5,89	91,9	95,4
	Atık	44,3	0,52	0,36	8,1	4,6
	Besleme	100,0	2,86	3,44	100,0	100,0
129	Konsantre	52,3	5,04	6,61	88,9	94,2
	Atık	47,7	0,69	0,45	11,1	5,8
	Besleme	100,0	2,96	3,67	100,0	100,0
170	Konsantre	48,6	4,91	6,62	81,3	90,1
	Atık	51,4	1,07	0,69	18,7	9,9
	Besleme	100,0	2,94	3,58	100,0	100,0

Çalışma sonucunda elde edilen verilerin görselleştirilmiş şekli Şekil 3.4’te verilmiştir.



Şekil 3.4 : Flotasyonda farklı tane boyutunun etkisi.

3.3.2 Farklı pH değerlerinin konsantredeki bakır-çinko verimine etkisi

Çalışmada Axis House firmasının D19F (Ditiyofosfat) toplayıcısı Solvay 3418A toplayıcısının muadili olarak önerilmiş ve bakır mineralleri dışındaki minerallere karşı seçiciliği yüksek olduğu için tercih edilmiştir. Çalışmada pH: 12’de çinko veriminin %2 düştüğü ancak bakır veriminin de %10 düştüğü tespit edilmiştir. Bakır veriminin kaybedilmediği ve kireç sarfiyatının daha az olduğu pH: 9 değerinde çalışmaya devam edilmesine karar verilmiştir. Çalışma koşulları Çizelge 3.9’da verilmiştir.

Çizelge 3.9 : Farklı pH deneyleri çalışma koşulları.

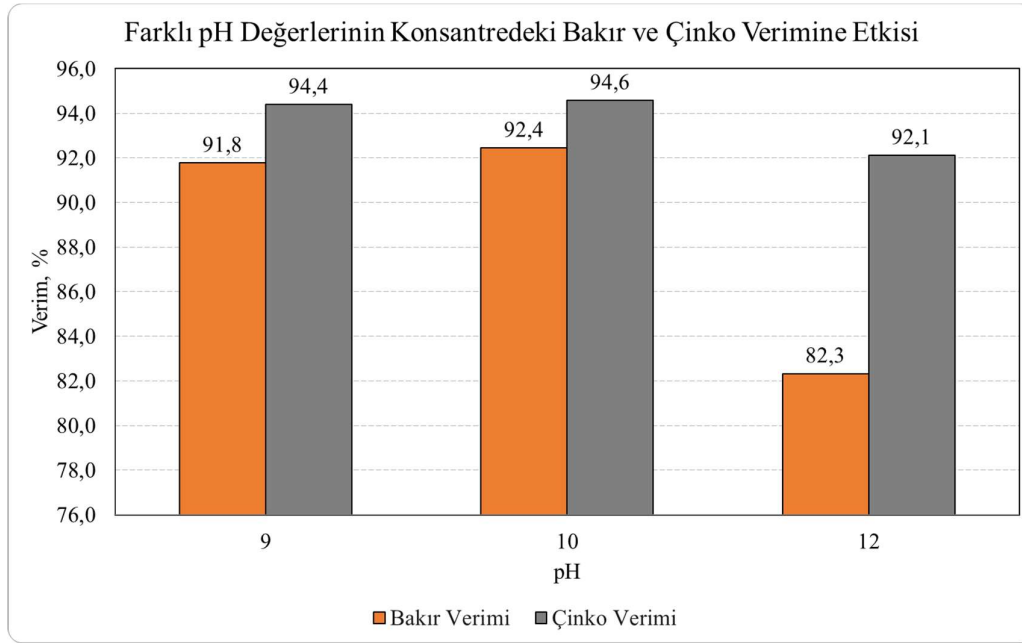
pH	Toplayıcı D19F, g/t	MIBC, g/t	ZnSO ₄ , g/t	D ₈₀ tane Boyutu, µm	Flotasyon Süresi, dk
9	150	50	4000	60	8
10					
12					

Çalışma metalürjik denge tablosu Çizelge 3.10’da verilmiştir.

Çizelge 3.10 : pH farkının etkisi deney sonuçları.

pH	Ürün	Miktar, %	Cu Tenörü, %	Zn Tenörü, %	Cu Verimi, %	Zn Verimi, %
9	Konsantre	40,8	6,64	8,46	91,8	94,4
	Atık	59,2	0,41	0,35	8,2	5,6
	Besleme	100,0	2,95	3,65	100,0	100,0
10	Konsantre	43,6	6,38	7,87	92,4	94,6
	Atık	56,4	0,4	0,35	7,6	5,4
	Besleme	100,0	3,01	3,63	100,0	100,0
12	Konsantre	30,2	7,89	8,43	82,3	85,9
	Atık	69,8	0,73	0,42	17,7	7,9
	Besleme	100,0	2,90	3,68	100,0	100,0

Çalışma sonucunda elde edilen verilerin görselleştirilmiş şekli Şekil 3.5’te verilmiştir.



Şekil 3.5 : Farklı pH değerlerinin bakır-çinko verimi üzerindeki etkisi.

3.3.3 Farklı bastırıcıların kaba konsantredeki bakır-çinko verimine etkisi

Çalışmada farklı dozajlarda ve türlerde bastırıcılar denenerek konsantreye gelen çinko mineralinin miktarı düşürülmeye çalışılmıştır. Çalışmada bastırıcılar değirmene eklenerek öğütme yapılmıştır. Deneylerde bakır minerallerine karşı seçici olması sebebi ile Axis House firmasının D19F toplayıcısı tercih edilmiştir. Deney sonuçlarından çinkonun bastırılmayıp her koşulda %90 üzerinde verimle konsantreye geldiği görülmüştür. Deney koşulları Çizelge 3.11’de verilmiştir.

Çizelge 3.11 : Farklı bastırıcıların etkisinin incelendiği deney koşulları.

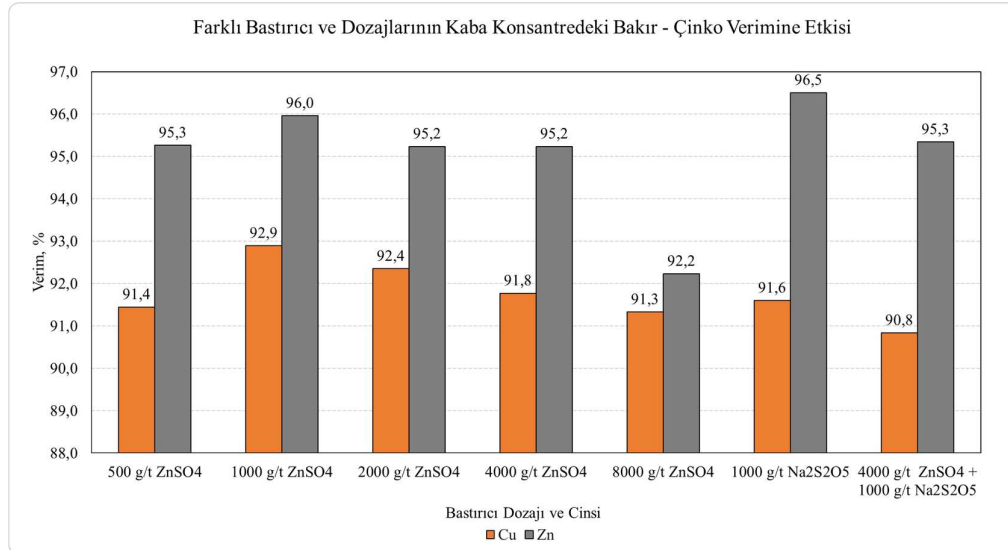
Bastırıcı Cinsi	Bastırıcı Miktarı, g/t	D ₈₀ tane Boyutu, µm	Toplayıcı Cinsi ve Miktarı, g/t	Köpürtücü Cinsi ve Miktarı, g/t	pH	Flotasyon Süresi, dk
ZnSO ₄	500	60	D19F, 100	MIBC, 50	9	8
	1000					
	2000					
	4000					
	8000					
Na ₂ S ₂ O ₅	1000					
ZnSO ₄ + Na ₂ S ₂ O ₅	4000 + 1000					

Çalışma metalürjik denge tablosu Çizelge 3.12’de verilmiştir.

Çizelge 3.12 : Farklı bastırıcıların flotasyona etkisi.

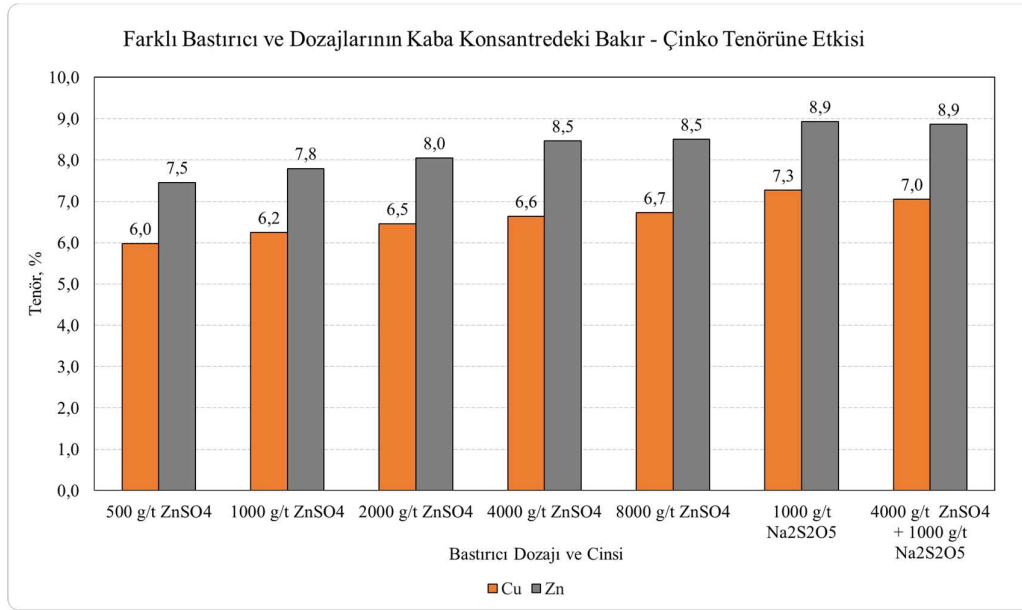
Bastırıcı Cinsi	Bastırıcı Miktarı, g/t	Ürün	Miktar, %	Cu Tenörü, %	Zn Tenörü, %	Cu Verimi, %	Zn Verimi, %
ZnSO ₄	500	Konsantre	46,0	5,98	7,46	91,4	95,3
		Atık	54,0	0,48	0,32	8,6	4,7
		Besleme	100,0	3,01	3,6	100,0	100,0
	1000	Konsantre	44,5	6,24	7,80	92,9	96,0
		Atık	55,5	0,38	0,26	7,1	4,0
		Besleme	100,0	2,99	3,62	100,0	100,0
	2000	Konsantre	42,8	6,46	8,05	92,4	95,2
		Atık	57,2	0,4	0,3	7,6	4,8
		Besleme	100,0	3,0	3,62	100,0	100,0
	4000	Konsantre	40,8	6,64	8,46	91,8	94,4
		Atık	59,2	0,41	0,35	8,2	5,6
		Besleme	100,0	2,95	3,65	100,0	100,0
	8000	Konsantre	40,1	6,72	8,5	91,3	92,2
		Atık	59,9	0,43	0,48	8,7	7,8
		Besleme	100,0	2,95	3,69	100,0	100,0
Na ₂ S ₂ O ₅	1000	Konsantre	38,3	7,27	10,98	91,6	96,5
		Atık	61,7	0,41	0,2	8,4	3,5
		Besleme	100,0	3,04	3,55	100,0	100,0
ZnSO ₄ + Na ₂ S ₂ O ₅	4000+1000	Konsantre	38,0	7,05	8,86	90,8	95,3
		Atık	62,0	0,44	0,27	9,2	4,7
		Besleme	100,0	2,95	3,53	100,0	100,0

Çalışma sonucunda elde edilen farklı bastırıcıların kaba flotasyon konsantresindeki bakır-çinko verimine etkisi Şekil 3.6’da verilmiştir.



Şekil 3.6 : Farklı bastırıcıların kaba flotasyon konsantresindeki çinko-bakır verimine etkisi.

Çalışma sonucunda elde edilen farklı bastırıcıların kaba flotasyon konsantresindeki bakır-çinko tenörüne etkisi Şekil 3.7’de verilmiştir.



Şekil 3.7 : Farklı bastırıcıların kaba flotasyon konsantresindeki bakır-çinko tenörüne etkisi.

3.3.4 Optimum D19F ve köpürtücü dozajının belirlenmesi çalışması

D19F ve MIBC dozajlarının miktarlarına göre kinetik deneyler yapılmış olup aşağıda sonuçları gözükmemektedir. Toplayıcı ve köpürtücü dozajlarının düşürülmesinin bakır ve çinko arasındaki seçiciliği etkilemediği iki elementin verimlerini benzer oranlarda düşürdüğü tespit edilmiştir. Çizelge 3.13'te optimum D19F toplayıcısı dozajı metalürjik denge tablosu verilmiştir.

Çizelge 3.13 : Optimum D19F dozajının belirlenmesi deney sonuçları.

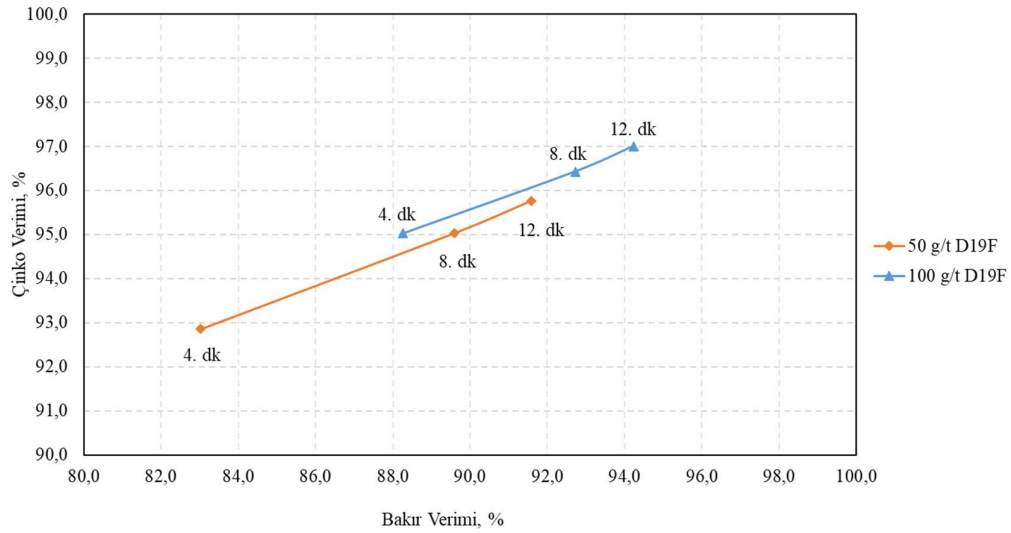
D19F Miktarı, g/t	MIBC Miktarı, g/t	Ürün	Süre, dk	Miktar, %	Cu Tenörü, %	Zn Tenörü, %	Cu Verimi, %	Zn Verimi, %
50	50	Kons.-1	4.	26,6	9,18	12,23	83,0	92,9
		Kons.-2	8.	7,4	2,61	1,03	6,6	2,2
		Kons.-3	12.	4,2	1,39	0,61	2,0	0,7
		Atık	-	61,8	0,4	0,24	8,4	4,2
		Besleme	-	100,0	2,94	3,50	100,0	100,0
100	50	Kons.-1	4.	35,5	7,51	10,08	88,3	95,0
		Kons.-2	8.	8,6	1,58	0,62	4,5	1,4
		Kons.-3	12.	4,6	0,99	0,47	1,5	0,6
		Atık	-	51,3	0,34	0,22	5,8	3,0
		Besleme	-	100,0	3,02	3,77	100,0	100,0

Çizelge 3.14'te optimum MIBC dozajı metalürjik denge tablosu verilmiştir.

Çizelge 3.14 : Optimum MIBC dozajının belirlenmesi deney sonuçları.

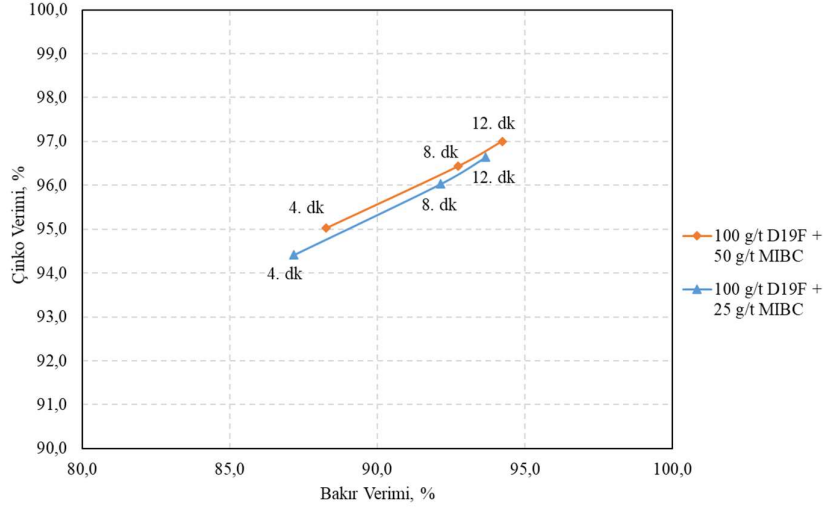
D19F Miktarı, g/t	MIBC Miktarı, g/t	Ürün	Süre, dk	Miktar, %	Cu Tenörü, %	Zn Tenörü, %	Cu Verimi, %	Zn Verimi, %
100	50	Kons.-1	4.	35,5	7,51	10,08	88,3	95,0
		Kons.-2	8.	8,6	1,58	0,62	4,5	1,4
		Kons.-3	12.	4,6	0,99	0,47	1,5	0,6
		Atık	-	51,3	0,34	0,22	5,8	3,0
		Besleme	-	100,0	3,02	3,77	100,0	100,0
100	100	Kons.-1	4.	32,4	8,2	10,7	87,2	94,4
		Kons.-2	8.	9,1	1,66	0,65	5,0	1,6
		Kons.-3	12.	4,8	0,98	0,47	1,5	0,6
		Atık	-	53,7	0,36	0,23	6,3	3,4
		Besleme	-	100,0	3,05	3,67	100,0	100,0

Şekil 3.8’de farklı toplayıcı miktarlarının konsantredeki çinko-bakır verimine etkisi gösterilmiştir.



Şekil 3.8 : Toplayıcı miktarının konsantredeki çinko-bakır verimine etkisi.

Köpürtücü dozajının konsantredeki çinko-bakır verimine etkisi Şekil 3.9’da gösterilmiştir.



Şekil 3.9 : Köpürtücü dozajının konsantredeki çinko-bakır verimine etkisi.

3.3.5 Farklı toplayıcıların kaba flotasyonda bakır ve çinko verimine etkisi

Çalışmada 3418A (ditiyofosfinat), D19F (ditiyofosfat), MX-5160 (ditiyofosfat + tiyonokarbamat), Aerofloat 208 (ditiyofosfat), Aero 404 (mercaptabenziol), Aerofloat 241 (ditiyofosfat), Maxgold-900 (ditiyokarbamat) ve SIPX (sodyum izopropil ksantat) reaktifleri denenmiştir. Reaktifler tek seferde deneyin başında eklenmiştir. SIPX dışındaki toplayıcılar 100 g/t olarak SIPX ise toplayıcı gücü diğer toplayıcılara göre daha az olduğundan yüksek verim alınabilmesi amacı ile 150 g/t olarak beslenmiştir. MIBC tüm testlerde 50 g/t olarak kullanılmıştır. Kullanılan toplayıcılar arasında çinkoya karşı seçiciliği ile ön plana çıkan toplayıcı bulunmamaktadır. Bundan dolayı bakır verimi en yüksek olması sebebiyle SIPX toplayıcısı ile kaba flotasyon yapılmasına karar verilmiştir ve çinko mineraline karşı seçici flotasyon yapılmasının temizleme devresine bırakılmasına karar verilmiştir. Çizelge 3.15'te yapılan deneyin koşulları verilmiştir.

Çizelge 3.15 : Farklı toplayıcılar ile yapılan deneyin koşulları.

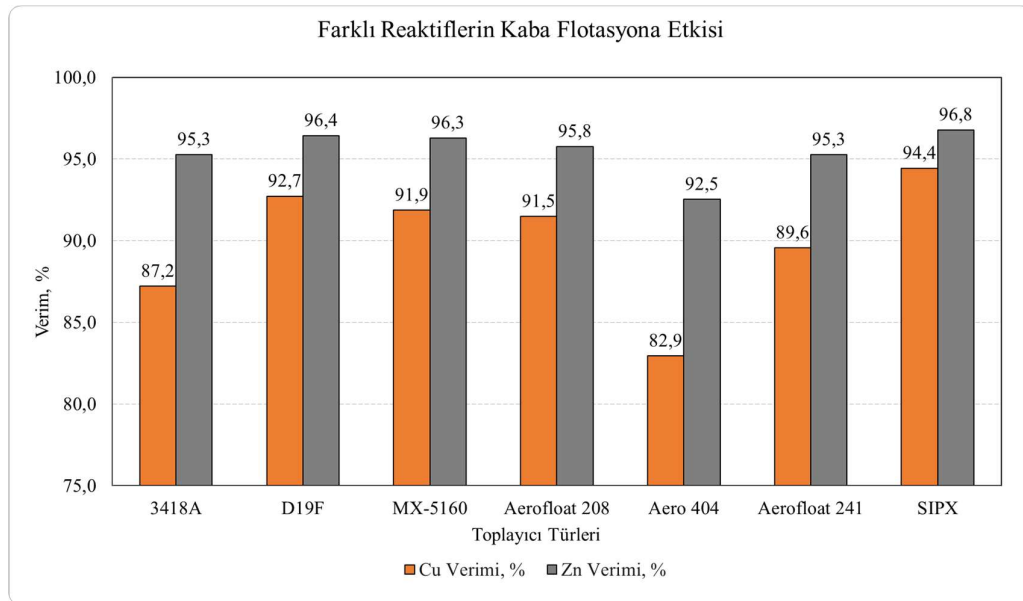
	Toplayıcı Miktarı, g/t	MIBC Miktarı, g/t	D ₈₀ tane Boyutu, µm	pH	Flotasyon Süresi, dk
3418A	100	50	60	9	8
D19F					
MX-5160					
Aerofloat 208					
Aero 404					
Aerofloat 241					
MaxGold-900	150				
SIPX					

Çizelge 3.16’da çalışmanın metalürjik denge tablosu verilmiştir.

Çizelge 3.16 : Farklı tür toplayıcıların flotasyona etkisi.

Toplayıcı Türü	Ürün	Miktar, %	Cu Tenörü, %	Zn Tenörü, %	Cu Verimi, %	Zn Verimi, %
3418A	Konsantre	34,2	7,86	10,37	87,2	95,3
	Atık	65,8	0,6	0,2	12,8	4,7
	Besleme	100,0	3,08	3,73	100,0	100,0
D19F	Konsantre	44,1	6,36	8,24	92,7	96,4
	Atık	55,9	0,39	0,24	7,3	3,6
	Besleme	100,0	3,02	3,77	100,0	100,0
MX-5160	Konsantre	39,6	6,89	8,76	91,9	96,3
	Atık	60,4	0,4	0,22	8,1	3,7
	Besleme	100,0	2,97	3,60	100,0	100,0
Aerofloat 208	Konsantre	39,9	6,78	8,40	91,5	95,8
	Atık	60,1	0,42	0,25	8,5	4,2
	Besleme	100,0	2,96	3,50	100,0	100,0
Aero 404	Konsantre	31,2	7,9	10,50	82,9	92,5
	Atık	68,8	0,74	0,38	17,1	7,5
	Besleme	100,0	2,97	3,54	100,0	100,0
Aerofloat 241	Konsantre	35,8	7,54	9,59	89,6	95,3
	Atık	64,2	0,49	0,27	10,4	4,7
	Besleme	100,0	3,01	3,60	100,0	100,0
SIPX	Konsantre	54,4	5,22	6,44	94,4	96,8
	Atık	45,6	0,37	0,26	5,6	3,2
	Besleme	100,0	3,01	3,62	100,0	100,0

Şekil 3.10’da farklı tip toplayıcıların kaba konsantredeki bakır ve çinko verimine etkisi gösterilmiştir.



Şekil 3.10 : Farklı tip toplayıcıların bakır-çinko verimine etkisi.

3.3.6 Cevherin öğütme sonrası su analizi

Yapılan deneyler sonucunda çinko mineralinin konsantreye gelmesi engellenememiştir. Çözünmüş bakır iyonlarının çinko flotasyonu üzerinde canlandırıcı etkisi bilinmekte ve flotasyon tesislerinde çinko minerali canlandırıcısı olarak kullanılmaktadır (Atak, 2017; Çilek 2006). Bu cevherde de suda çözünen Cu^+ iyonları olabileceğinden şüphelenilip değirmende öğütme sonrası pülpten su numunesi alınarak analize verilmiştir ve analiz sonucunda cevherde 256 g/t Cu ve 790 g/t Zn çözüldüğü tespit edilmiştir.

3.3.7 Öğütülmüş numunenin yıkanmasının flotasyon verimlerine etkisi

Öğütme sonrası pülpte yüksek miktarda Cu ve Zn iyonları tespit edilmiştir. Cu iyonlarının sfaleriti aktifleştirme etkisi olduğu bilinmektedir. Cevherdeki sfaleritin Cu iyonlarından arındırılması amacı ile numune öğütüldükten sonra basınçlı filtre içerisinde 3 sefer 2 L su ile yıkanmış ve flotasyon deneyi yapılmıştır. Deney çalışma koşulları tablosu Çizelge 3.17’de verilmiştir.

Çizelge 3.17 : Pülp yıkama çalışması koşulları.

D19F Miktarı, g/t	MIBC Miktarı, g/t	D ₈₀ Tane Boyutu, μm	pH	Flotasyon Süresi, dk
100	50	63	9	8

Çizelge 3.18’de pülpün yıkanması ile yıkanmadığı koşuldaki metalürjik denge tablosu gösterilmiştir.

Çizelge 3.18 : Öğütme sonrası cevherin temiz su ile yıkandığı deney sonuçları.

Test Koşulları	Ürün	Miktar, %	Cu Tenörü, %	Zn Tenörü, %	Cu Verimi, %	Zn Verimi, %
Yıkanmış Cevher	Konsantre	39,6	7,54	10,0	90,6	97,5
	Atık	60,4	0,45	0,14	9,4	2,5
	Besleme	100,0	2,90	3,39	100,0	100,0
Yıkanmamış Cevher	Konsantre	44,1	6,36	8,24	92,7	96,4
	Atık	55,9	0,39	0,24	7,3	3,6
	Besleme	100,0	3,02	3,77	100,0	100,0

3.3.8 Flotasyon öncesi havalandırmanın flotasyon verimlerine etkisi

Cevher değirmende öğütülmüş ve flotasyon testine başlanmadan önce 15 dk 1,5 lt/dk hava akışı olacak şekilde musluk açık bırakılmış ve karıştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki Tablo-16’da verilmiştir. Deney koşulları Çizelge 3.17 ile aynıdır. Çizelge 3.19’da çalışma metalürjik denge tablosu verilmiştir.

Çizelge 3.19 : Pülpün ön havalandırılmasının flotasyona etkisi.

Test Koşulları	Ürün	Miktar, %	Cu Tenörü, %	Zn Tenörü, %	Cu Verimi, %	Zn Verimi, %
Havalandırılmış Cevher	Konsantre	48,1	6,06	7,96	91,6	95,6
	Atık	51,9	0,47	0,30	8,2	4,5
	Besleme	100,0	2,90	3,56	100,0	100,0
Havalandırılmamış Cevher	Konsantre	44,1	6,36	8,24	92,7	96,4
	Atık	55,9	0,39	0,24	7,3	3,6
	Besleme	100,0	3,02	3,77	100,0	100,0

3.3.9 Yeniden öğütme tane boyutunun temizleme konsantresindeki bakır ve çinko verimine etkisi

Elde edilen kaba konsantredeki bağlı tanelerin serbestleşmesinin sağlanması için farklı tane boyutlarına yeniden öğütülmesi ile flotasyon deneyleri yapılmıştır, d₈₀ tane boyutunun küçültülmesinin konsantrede bakır-çinko seçiciliğinde bir katkı sağlamadığı görülmüştür. Deney koşulları Çizelge 3.20’de verilmiştir.

Çizelge 3.20 : Kaba Konsantrenin farklı tane boyutlarına yeniden öğütmenin incelendiği deney koşulları.

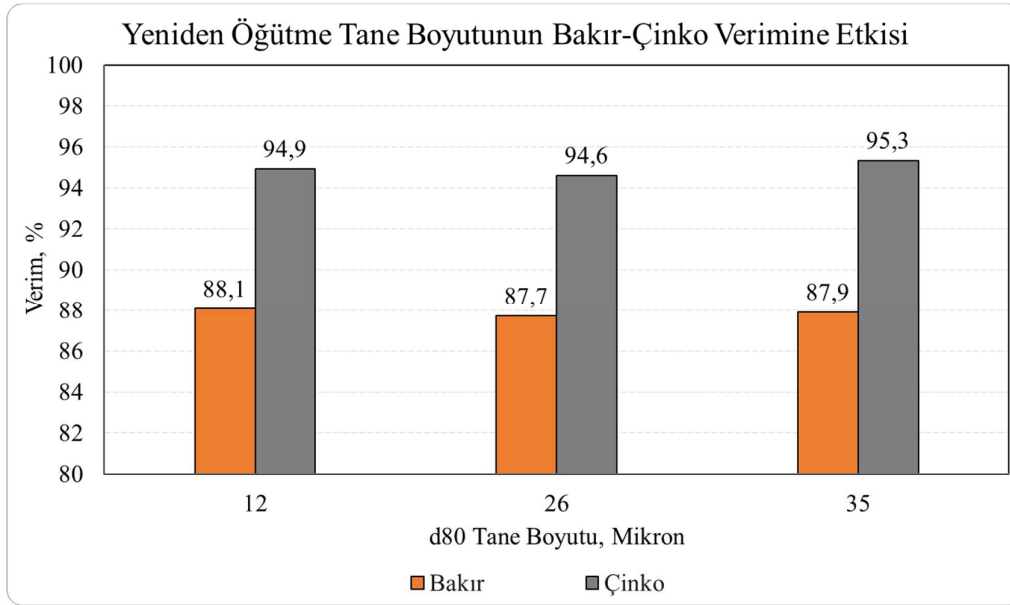
D ₈₀ tane boyutu, µm	Kaba Flotasyon Toplayıcı Miktarı, g/t	Kaba Flotasyon Köpürtücü Miktarı, g/t	Temizleme Flotasyonu Toplayıcı Miktarı, g/t	Kaba Flotasyon d ₈₀ Tane Boyutu, µm	pH	Flotasyon Süresi, dk
35 26 12	SIPX, 150	MIBC, 50	D19F, 20	60	9	12 dk kaba + 4 dk temizleme

Kaba konsantrenin farklı tane boyutlarına yeniden öğütme deneyleri metalürjik denge tablosu Çizelge 3.21’de verilmiştir.

Çizelge 3.21 : Kaba konsantrenin farklı tane boyutlarına yeniden öğütme flotasyon deney sonuçları.

Yeniden öğütme d ₈₀ Tane Boyutu, µm	Ürün	Miktar, %	Cu Tenörü, %	Zn Tenörü, %	Cu Verimi, %	Zn Verimi, %
12	Kaba Atık	43,3	0,38	0,26	5,5	3,1
	Tem. Kon.	28,4	9,34	12,02	88,1	94,9
	Tem. Atık	28,3	0,69	0,25	6,5	2,0
	Besleme	100,0	3,01	3,60	100,0	100,0
26	Kaba Atık	48,9	0,46	0,29	7,5	4,0
	Tem. Kon.	33,8	7,75	10,04	87,7	94,6
	Tem. Atık	17,3	0,82	0,3	4,8	1,4
	Besleme	100,0	2,98	3,58	100,0	100,0
35	Kaba Atık	44,8	0,45	0,27	6,9	3,4
	Tem. Kon.	42,6	6,01	7,94	87,9	95,3
	Tem. Atık	12,6	1,2	0,38	5,2	1,3
	Besleme	100,0	2,92	3,57	100,0	100,0

Şekil 3.11’de çalışma sonuçları grafik olarak verilmiştir.



Şekil 3.11 : Farklı tane boyutlarına yeniden öğütmenin konsantredeki bakır çinko verimine etkisi.

3.3.10 Temizleme flotasyonunda bastırıcı dozajının konsantredeki bakır-çinko verimine etkisi

Çinko ve bakır mineralleri arasındaki seçiciliği sağlamak için temizleme devresinde çinkoyu bastırmak amacı ile $ZnSO_4$ ve Axis House firması tarafından önerilen Revadep-226 (Tiyokarbonat) bastırıcıları farklı dozajlarda kullanılmış olup konsantrede bakır-çinko seçiciliği sağlanamamıştır. Deney koşulları Çizelge 3.22’de verilmiştir.

Çizelge 3.22 : Temizleme flotasyonunda bastırıcı dozaj deneyi koşulları.

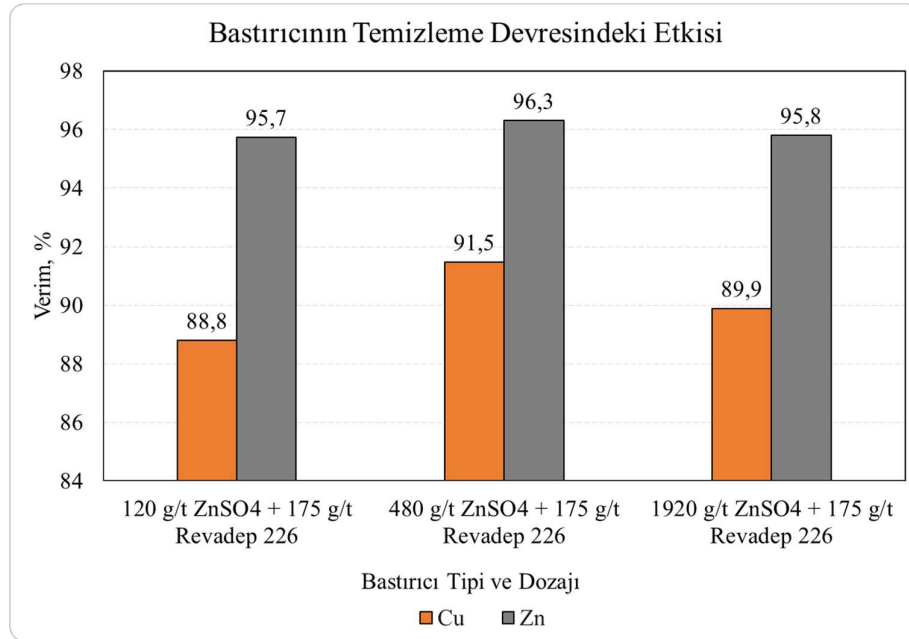
Bastırıcı Cinsi ve Miktarı, g/t	Kaba Flot. Toplayıcı Miktarı, g/t	Kaba Flot. Köpürtücü Miktarı, g/t	Temizleme Flot. Toplayıcı Miktarı, g/t	Kaba Flot. D ₈₀ Tane Boyutu, µm	Temizleme Flot. D ₈₀ Tane Boyutu, µm	pH
ZnSO ₄ , (120) + Revadep 226, (175)						
ZnSO ₄ , (480) + Revadep 226, (175)	SIPX, 150	MIBC, 50	D19F, 20	40	~15	9
ZnSO ₄ , (1920) + Revadep 226, (175)						

Çalışma metalürjik denge tablosu Çizelge 3.23'te verilmiştir.

Çizelge 3.23 : Temizlemede farklı dozajlarda bastırıcı kullanılan deneylerin sonuçları.

Bastırıcı Miktarları, g/t	Ürün	Miktar, %	Cu Tenörü, %	Zn Tenörü, %	Cu Verimi, %	Zn Verimi, %
120 g/t	Kaba Atık	46,5	0,38	0,22	6,1	2,8
ZnSO ₄ + 175 g/t	Tem. Kon.	29,1	8,89	11,88	88,8	95,7
Revadep 226	Tem. Atık	24,4	5,1	0,21	5,1	1,4
	Besleme	100,0	2,91	3,61	100,0	100,0
480 g/t	Kaba Atık	41,9	0,34	0,2	4,9	2,4
ZnSO ₄ + 175 g/t	Tem. Kon.	39,2	6,79	8,70	91,5	96,3
Revadep 226	Tem. Atık	18,8	0,56	0,25	3,6	1,3
	Besleme	100,0	2,91	3,54	100,0	100,0
1920 g/t	Kaba Atık	47,0	0,37	0,19	5,8	2,5
ZnSO ₄ + 175 g/t	Tem. Kon.	35,8	7,50	9,66	89,9	95,8
Revadep 226	Tem. Atık	17,2	0,74	0,36	4,3	1,7
	Besleme	100,0	2,98	3,61	100,0	100,0

Şekil 3.12'de temizleme flotasyonunda bastırıcıların konsantredeki bakır-çinko verimine etkisi gösterilmiştir.



Şekil 3.12 : Temizleme flotasyonunda farklı bastırıcıların etkisi.



4. SONUÇLAR

Çalışmada Giresun Lahanos bölgesindeki Büyük Kütle olarak adlandırılan cevher sahasından alınan numune ile çalışılmıştır. Yüksek tenörlü bakır konsantresi üretilmesi için çok ince boyutlarda dağılım gösteren çinko mineralinin uzaklaştırılmasına yönelik yapılan flotasyon çalışmalarında tane boyutu, pH, toplayıcı ve çeşitli bastırıcıların etkisi incelenmiştir. Aynı zamanda ön havalandırmanın, suya geçen iyonların giderilmesinin, kaba konsantrenin yeniden öğütülerek temizleme yapılmasının ve temizleme kademelerinde bastırıcı etkisinin incelenmesine yönelik olarak da birtakım deneyler yapılmıştır.

Elde edilen sonuçlara göre yeniden öğütme ile d_{80} : 12 mikron boyutuna indirilen cevher ile temizleme flotasyonu sonrası elde edilen konsantre içeriği % 9,34 Cu, % 12,2 Zn olurken, verimler % 88,1 Cu, %94,9 Zn olarak belirlenmiştir. Tüm flotasyon deneyleri sonucunda çinkonun bastırılmasının mümkün olmadığı belirlenmiştir.

Çalışmada öğütme sırasında pülp ten su numuneleri alınmış ve suda 250 g/t bakır iyonu tespit edilmiştir. Çinkonun bastırılmamasının nedeni öğütme sırasında pülp te çözünen bakır iyonlarının ve diğer metal iyonlarının sfalerit yüzeylerine adsorplanıp sfaleriti aktifleştirmesi olarak belirlenmiştir. Cevherde çinkonun bastırılmasına yönelik olarak özellikle bastırıcı türlerinin ve dozajlarının incelendiği bu çalışmada incelenen diğer parametrelerin de çinko bastırılmasında etkin olmadığı anlaşılmaktadır. Bakır ve çinko minerallerinin yüzme koşullarının büyük bir paralellik gösterdiği anlaşılmaktadır. d_{95} : 60 mikron olmasına rağmen cevherde serbestleşme miktarının yüksek olmadığı görülmektedir. Bakır veriminin daha fazla yükseltilememesinin sebeplerinden biri de kalkopiritin bağlı olma durumudur.

Bu cevher için özellikle bakır flotasyonunda çinkonun bastırılması açısından flotasyon yönteminin başarılı olmadığını ortaya koymaktadır. Firmanın Giresun tesisinde üretilen bu konsantre Samsun'daki izabe tesisine gönderildiği zaman diğer tesislerin konsantreleri ile karıştırılarak fırınlara beslenmesi önerilmektedir. Gelecekte yapılacak çalışmalarda flotasyonda literatürde başarılı olduğu belirtilen PAPA

(Polyaspartic acid) bastırıcısının (Wei ve diğ., 2021) etkisinin incelenmesi önerilmektedir.



KAYNAKLAR

- Agorhom, E. A., Skinner, W., & Zanin, M.** (2014). Diethylenetriamine depression of Cu-activated pyrite hydrophobised by xanthate. *Minerals Engineering*, 57, 36-42.
- Alexander, W. O.** (1955). A brief review of the development of the copper, zinc, and brass industries in Great Britain from AD 1500 to 1900. *Murex Rev. 1*, (15), 389-422.
- Atak, S.** (2017). Flotasyon, Cevher hazırlamada yüzyıl, İTÜ Vakfı Yayınları, İstanbul.
- Benkli, Y. E.** (2002). Çayeli bakır cevherlerinin flotasyon yöntemi kullanılarak seçimli zenginleştirilmesinin araştırılması (Doktora tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Brierley, C.L., Briggs, A. P.,** (2002). Mineral processing plant design, practice, and control: proceedings, Mular, A. L., Halbe, D. N., & Barratt, D. J. (Eds.). *Selection and Sizing of Biooxidation Equipment and Circuits* (Vol. 1, pp.1540-1541). SME.
- Bulatovic, S., & Wyslouzil, D. M.** (1995). Selection and evaluation of different depressants systems for flotation of complex sulphide ores. *Minerals engineering*, 8(1-2), 63-76.
- Bulatovic, S. M.** (2007). Handbook of flotation reagents: chemistry, theory and practice: Volume 1: flotation of sulfide ores. *Flotation of Copper Sulfide Ores* (Vol. 1, pp.235-293). Elsevier.
- Bulut, G. ve Atak, S.** (2002), the role Dixanthogen on pyrite flotation. Solubility, Adsorption Studies and Eh, FTIR Measurement'' *SME, Mineral and Metallurgical Processing*, (Volume, 19, No,2, pp.81-86).
- Ceylan, A.** (2009). Siirt-Madenköy bakır cevherinin flotasyon yöntemiyle zenginleştirilmesi (Doktora tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Chandra, A. P., & Gerson, A. R.** (2009). A review of the fundamental studies of the copper activation mechanisms for selective flotation of the sulfide minerals, sphalerite and pyrite. *Advances in colloid and interface science*, 145(1-2), 97-110.
- Çilek, E.C.** (2006). Mineral Flotasyonu, *Süleyman Demirel Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi*, Isparta.
- Çiftçi E.** (2019). Mineral Resources of Turkey. Pirajno, F., Ünlü, T., Dönmez, C., & Şahin, M. B. (Eds.), *Volcanogenic Massive Sulfide (VMS) Deposits of Turkey* (pp.427-495). Springer International Publishing.
- Cyttec.** (2010). Mining Chemical Handbook.
- Finkelstein, N. P.** (1997). The activation of sulphide minerals for flotation: a review. *International journal of mineral processing*, 52(2-3), 81-120.

- Fuerstenau, D. W.** (2007). A century of developments in the chemistry of flotation processing. *Froth flotation: A century of innovation*, 1-13.
- Gül, A., Yüce, A. E., Sirkeci, A. A., & Özer, M.** (2008). Use of non-toxic depressants in the selective flotation of copper-lead-zinc ores. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 47(2), 111-118.
- Johnston A., Meadows D. G., Capucciti F.,** (2019). SME mineral processing and extractive metallurgy handbook. Dunne R. C., Kawatra S. K., Young, C. A. (Eds.), *Copper Mineral Processing* (pp.1615-1641). Society for Mining, Metallurgy & Exploration.
- Kondrat'ev, S. A., & Gavrilova, T. G.** (2018). Physical Adsorption Mechanism in Terms of Sulphide Mineral Activation by Heavy Metal Ions. *Journal of Mining Science*, 54, 466-478.
- National Minerals Information Center.** (2022). Mineral commodity summaries 2022. Doi: 10.3133/mcs2022
- Özonur, Ü.** (1980). Karadeniz Bakır İşletmeleri AŞ. *Bilimsel Madencilik Dergisi*, 19(2), 20-30.
- Scheffel, R. E.,** (2002). Mineral processing plant design, practice, and control: proceedings, Mular, A. L., Halbe, D. N., & Barratt, D. J. (Eds.). *Copper Heap Leach Design and Practice* (Vol. 1, pp.1571-1587). SME.
- Sönmez, İ., & Cebeci, Y.** (1999). Koyulhisar (Sivas) Bakır-Kurşun Çinko Kompleks Ce⁺ Verinin Selektif Flotasyonunda Bastırıcı Olarak Güm Arabic'in Etkisinin İncelenmesi. *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 12(2), 35-45.
- Ulu, S.** (2019). *Küre bölgesi kompleks sülfürlü bakır cevherlerinin hidrometalurjik proseslerle değerlendirilmesi* (Master's thesis, Sakarya Üniversitesi).
- Ünal, İ. H., Tuncel, S., Yücel, M. B., Yoleri, B., & Arslan, M.** (2016). Türkiye ve dünyada bakır. *Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü*.
- Wang, H., Wen, S., Han, G., & Feng, Q.** (2019). Effect of copper ions on surface properties of ZnSO₄-depressed sphalerite and its response to flotation. *Separation and Purification Technology*, 228, 115756.
- Wei, Q., Jiao, F., Dong, L. Y., Liu, X. D., & Qin, W. Q.** (2021). Selective depression of copper-activated sphalerite by polyaspartic acid during chalcopyrite flotation. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 31(6), 1784.
- Wills, B. A., & Finch, J.** (2015). Wills' mineral processing technology: an introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery. *Froth Flotation* (pp.265-380) Butterworth-Heinemann.
- Yazan, H. A., Akar, A., Özmerih, L.** (1974). Bakır ve İlgili Ürünlerin Kullanım Alanları. *Bilimsel Madencilik Dergisi*, 13(2), 43-47.
- Yenial, Ü., Aydın, B., Bulut, B., Acarkan, N., Canbazoglu, M., Yüce, A.E., Baştürkçü, H.** (2016). Benefication of Lahanos flotation wastes by flotation. *XV IMPS, İstanbul* (pp.1323-1336)
- Yıldız, N.** (2007). Cevher Hazırlama ve Zenginleştirme, Ertem basım yayın dağıtım sanayi ve tic ltd. şti.683 s, Ankara

Bakır (2022) 19 Ocak 2022 de řu adresten alınmıştır <https://enerji.gov.tr/bilgimerkezi-tabii kaynaklar-bakir>





ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Emre KOYUNCU

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2017, İstanbul Teknik Üniversitesi, Maden Fakültesi, Cevher Hazırlama Mühendisliği
- **Yükseklisans** : 2024, İstanbul Teknik Üniversitesi, Cevher Hazırlama Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölümü

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- Eylül 2018- Nisan 2023 yılları arası Cevher Hazırlama Mühendisi olarak Eti Bakır A.Ş. Cevher Hazırlama Arge Laboratuvarında,
- Nisan 2023 – Eylül 2023 yılları arası Business Development Engineer olarak Axis House Group bünyesinde,
- Ekim 2023’ten itibaren de Kıdemli Metalürji Laboratuvarı Mühendisi olarak Acacia Maden İşletmeleri bünyesinde çalışmaktadır.

YÜKSEK LİSANS TEZİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Koyuncu E.**, Bulut G., 2024. Zinc Depression Study by Flotation from Espiye Kızılıkaya Complex Copper-Zinc Sulfide Ore. *International Graduate Research Sempodium – IGRS’24*, Mayıs 08-10, 2024, İstanbul, Türkiye.