

## ÖĞÜTME ŞARTLARININ GALENİT FLOTASYONUNA ETKİSİ

Işıl Tokcan <sup>1\*</sup>, Murat Mümtaz Volkan Bozkurt<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Eskişehir,  
ORCID No : <http://orcid.org/0000-0003-3501-1335>

<sup>2</sup> Eskişehir Osmangazi Üniver1sitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Eskişehir,  
ORCID No : <http://orcid.org/0000-0002-8617-5631>

Anahtar Kelimeler	Öz
Flotasyon, Kuru öğütme Yaş öğütme Dik değirmen	<p>Cevherlerin yüzey özellikleri göz önüne alındığında öğütme sürecinde kullanılan suyun galvanik etkileşim üzerinde büyük etkisinin olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, öğütme ortamı ve öğütme cihazları sülfürlü minerallerin flotasyon verimi ve seçimliliği üzerinde önemli rol oynamaktadır. Bu kapsamda, bilimsel yazında yer alan kısıtlı sayıdaki çalışmada flotasyon öncesi kuru öğütmenin cevher tipine ve mineral yapısına bağlı olarak yaş öğütmeye kıyasla avantajlarının olabildiği gösterilmiştir. Bu çalışmada, kompleks sülfürlü kurşun-çinko cevheri kullanılmıştır. Tesiste Loesche dik valsli değirmen kullanılarak kuru öğütülüp hazırlanmış cevher numuneleri ile laboratuvarında çubuklu değirmen kullanılarak yaş öğütülüp hazırlanan cevher numunelerinin flotasyon performansları karşılaştırmalı olarak incelenmiş ve değerlendirilmiştir.</p> <p>Kuru ve yaş öğütülen numunelerle yapılan flotasyon deneyleri sonucunda, kuru öğütmenin yaş öğütmeye kıyasla, galenit flotasyon performansını gerek verim-tenör gerekse de piritin bastırılması açısından olumlu yönde etkilediği saptanmıştır. Kuru ve yaş öğütme arasında bulunan bu farkın pülp kimyasının farklılığından kaynaklandığı düşünüldüğü, nedenleri, flotasyon performansı ve pülp potansiyeli parametreleri temel alınarak irdelenmiştir. SEM (Scanning Electron Microscope) görüntüleme analizi kullanılarak, farklı öğütme şartlarında (kuru/yaş) elde edilen numunelerin tane morfolojilerinin karşılaştırılması sonucunda, farklılık gözlemlenmemiştir. Pülpün elektrokimyasal ölçümleri ışığında, çubuklu değirmende yaş öğütme sürecinde oluşan indirgen ortamın flotasyon performansını düşürdüğü belirlenmiştir. Dik değirmende kuru öğütme sırasında oluşan yükseltgen ortamın ise, cevherin flotasyon performansını arttırdığı ancak sfaleritin istenmeyen canlanmasını hızlandırarak seçimliliği azalttığı belirlenmiştir. Çalışmada kullanılan reaktifler, sfaleritin bastırılmasında yeterli olmamıştır. Bulgular, aynı cevherin farklı şartlarda öğütülmesi sonucunda, sistemin pülp kimyasının değişmesinden dolayı, flotasyon performansı üzerinde önemli etkiler yarattığını göstermektedir.</p>

## EFFECT OF GRINDING CONDITIONS ON GALENITE FLOTATION

Keywords	Abstract
Flotation Dry grinding Wet grinding Vertical mill	<p>It is well known that the water used in the milling process has an effect on the galvanic interaction when considering the surface properties of ore. Therefore, the milling conditions and equipments play a significant role on the efficiency of the sulphide mineral flotation. In the limited amount of work presented in the literature stated that the dry grinding prior to flotation is advantageous depending on the ore type and mineral structure. In this study, complex sulphide lead-zinc ore was used. The flotation performance of the samples prepared either by dry grinding in Loesche vertical roller mill or by wet grinding in a rod mill are compared and the effects of dry and wet grinding are evaluated.</p>

\* Sorumlu yazar; e-posta : [ikilickaplan@ogu.edu.tr](mailto:ikilickaplan@ogu.edu.tr)



Bu eser, Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>) hükümlerine göre açık erişimli bir makaledir.

This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

*As a result of the flotation experiments carried out with dry and wet ground samples, it was observed that the selective flotation of galenite was better for dry grinding compare to the wet grinding. Considering the difference between dry and wet grinding resulted due to the pulp chemistry, parameters such flotation performance and pulp potential were investigated. SEM image analysis analysis of the studied size fractions revealed that no difference was observed in terms of the grain morphology under different grinding conditions (dry/wet). Electrochemical analysis of the pulp showed that the reducing conditions acquired during wet grinding hindered the flotation performance. The oxidizing conditions in the vertical mill increased the flotation performance however; selectivity decreased due to the undesired activity of the sphalerite. The flotation reagents used in this study were not adequate to depress sphalerite. Results showed that grinding the identical samples under different grinding conditions had a significant effect on the flotation performance due to the changes of the pulp chemistry.*

Araştırma Makalesi

Başvuru Tarihi

: 11.05.2021

Kabul Tarihi

: 18.07.2021

Research Article

Submission Date

: 11.05.2021

Accepted Date

: 18.07.2021

## 1. Giriş

Öğütme, ufalama işleminin son aşaması olmasının yanında, minerallerin yüzeyinde karmaşık kimyasal tepkimelerin gerçekleştiği bir süreçtir. Bu nedenle, öğütmeyi izleyen flotasyon işleminde de göz ardı edilemeyecek bir öneme sahiptir. Farklı öğütme sistemlerine bağlı olarak değişen öğütme şartları, değerli mineralin serbestleşmesini, tane boyut dağılımını ve yüzey özelliklerini etkileyerek flotasyon performansında da önemli değişikliklere neden olmaktadır.

Flotasyon işleminin sulu ortamda uygulanmasından dolayı, öncesinde öğütme işleminin de yaş gerçekleştirilmesi endüstride sıklıkla tercih edilmektedir. Fakat su sıkıntısı çekilen bölgelerde veya öğütme sonrası süreçlerin kuru olarak gerçekleştiği durumlarda kuru öğütme sistemleri daha çok kullanılmaktadır. Kompleks sülfürlü cevherlerde, kuru ve yaş öğütmenin flotasyon üzerine etkilerinin karşılaştırıldığı kısıtlı sayıda çalışma bilimsel yazın taramasında yer almaktadır (Feng ve Aldrich, 2000; Seke, 2005; Chapman, Shackleton, Malysiak ve O'Connor, 2013).

Bu çalışmada, kuru ve yaş öğütme şartlarının kompleks sülfürlü kurşun-çinko cevherinin flotasyon performansı üzerindeki etkileri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Olası farklılıklar, pülp potansiyeli ve flotasyon verimleri temel alınarak irdelenmiş ve nedenleriyle açıklanmaya çalışılmıştır.

## 2. Bilimsel Yazın Taraması

Flotasyon, minerallerin fiziko-kimyasal yüzey özellikleri farklılıklarından yararlanarak ayrılması temeline dayanan bir zenginleştirme yöntemidir. 20. yüzyılın başından itibaren, minerallerin ayırımında çok önemli bir role sahiptir. Zamanla azalan yüksek

tenörlü ve problemsiz metal sülfür yatakları nedeniyle, daha önce zenginleştirilmesi mümkün görülmemiş pek çok düşük tenörlü ve kompleks maden yatağının işletilmesi, flotasyonun uygulanmaya başlanmasından günümüze kadar geçen süre içinde kaydedilen gelişmeler sayesinde sağlanmıştır.

Sülfürlü minerallerin zenginleştirilmesinde kullanılan en yaygın yöntem flotasyondur. Kimyasal ve fiziksel birçok faktörün etkilediği bakır, çinko ve kurşun metallerini içeren kompleks sülfürlü cevherlerin flotasyonu birçok araştırmacının ilgi odağı olmuştur.

### 2.1 Galenit-Sfalerit Flotasyonu

Kurşun-çinko cevherlerinin birçoğu kompleks cevher olarak sınıflandırılmakta ve bu cevherlerde minerallerin dağılım yüzdesine bağlı olarak zenginleştirme problemleri artış gösterebilmektedir. Pirit mineralinin de büyük miktarlarda bulunması seçicilik ve flotasyon verimi açısından sorun teşkil etmektedir. Bu minerallerin ayırımı, galenitin doğasından gelen hidrofobikliği ve sfalerit mineralinin flotasyon reaktifleri tarafından kolaylıkla yüzdürülebilmesi sayesinde mümkün olmaktadır.

Galenit-sfalerit mineralleri genellikle iki aşamalı seçimli flotasyon kullanılarak başarıyla ayrılmaktadır. İlk olarak, pirit ve sfalerit minerallerinin bastırılması sağlanarak, galenit minerali ksantat tipi toplayıcılar kullanılarak yüzdürülmektedir. Burada dikkat edilmesi gereken önemli bir nokta ise, sfalerit yüzeyinin çözünmüş metal (özellikle bakır) iyonları tarafından canlandırılmasının engellenmesidir. Bu süreç, siyanür kullanımıyla en başarılı şekilde kontrol

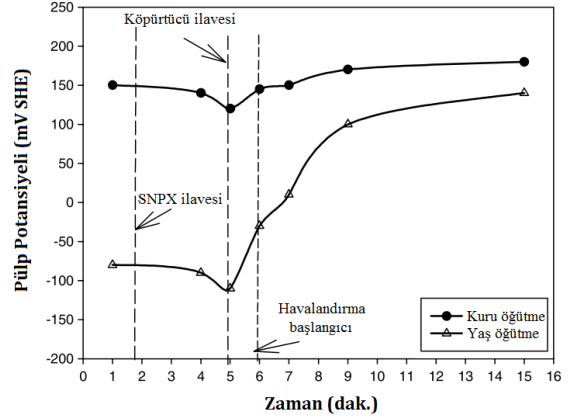
edilebilmektedir. Sfleritin siyanürle bastırılması, siyanürün bakır iyonlarıyla oluşturduğu komplekslere dayandırılmaktadır (Finkelstein ve Allison, 1976). Siyanürün bastırıcı etkisi derişime, pülpün iyonik bileşimine ve toplayıcının hidrokarbon zinciri uzunluğuna bağlıdır.

## 2.2 Galenit-Sflerit Flotasyon Perfomansına Etki Eden Parametreler

### 2.2.1 Kuru ve Yaş Öğütme Etkisi

Sülfürlü minerallerin hazırlanmasında genellikle yaş öğütme tercih edilmektedir. Yaş öğütmenin kuru öğütmeye kıyasla daha az enerji tüketimi gerektirdiği bilinmektedir. Yaş öğütme sonucunda, istenilen yüzey oluşumuna sahip ve tane yüzeyi az deformasyona uğramış ürünler elde edilmektedir (Feng ve Aldrich, 2000). Kuru öğütmenin tercih edilmemesinin birçok nedeni bulunmaktadır. Bunlardan bazıları; öğütme sonrası süreçlerin genellikle yaş olması, enerji verimli yaş öğütme şartları, kuru öğütme beslemesi için gerekli düşük nem içeriği, ince tane boyuttaki sülfürlü minerallerin havanın varlığında kolaylıkla oksitlenmesi, taneler arası topaklanmaların oluşması ve sonrasındaki ayırım güçlüğü ve yüzey özelliklerindeki farklılaşmalardır. Bilimsel yazında yapılan bazı araştırmalar kuru öğütmede karşılaşılan zorlukların üstesinden gelinebildiğini ve kuru öğütmenin flotasyon üzerindeki etkisinin avantaja dönüştürülebileceğini göstermiştir (Feng ve Aldrich, 2000; Seke, 2005; Palm, Shackleton, Malysiak ve O'Connor, 2010).

Sflerit mineraliyle yapılan deneylerde, yüksek basınçlı merdaneli değirmen (HPGR) veya geleneksel yöntemlerle kırılıp sonrasında kuru veya yaş öğütüldüğünde, kırma yönteminden bağımsız olarak, en yüksek sflerit verim ve tenör değerlerinin kuru öğütme sonrası elde edildiği görülmüştür (Palm ve diğ., 2010). Bu sonuçlara paralel olarak, Seke'nin (2005) çalışmasında, kuru öğütme sonucunda, yaş öğütmeye kıyasla daha yüksek sflerit verim değerleri ve pozitif pülp potansiyeli elde edilmiştir.



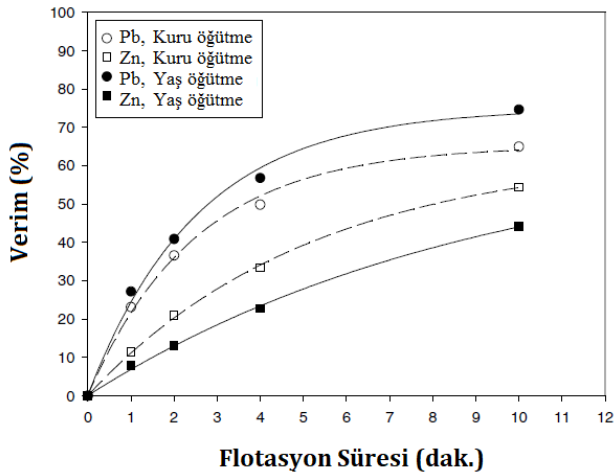
Şekil 1. Kuru ve Yaş Öğütmenin Pülp Potansiyeli Üzerindeki Etkileri (Seke ve Pistorius, 2006)

Çelik değirmende kuru ve yaş olarak öğütülen Rosh Pinah Madenine ait kurşun-çinko sülfürlü cevherinin pülp potansiyel değişimi Şekil 1'de görülmektedir (Seke ve Pistorius, 2006). Benzer sonuçlar, Koleini, Abdollahy ve Soltani (2012) çalışmasında da gözlemlenmiştir. Pülp potansiyelinde havalandırmanın başlamasıyla birlikte görülen yükseliş, açıkça pülpdeki oksijen miktarının artışından kaynaklanmaktadır. Kuru ve yaş öğütülmüş numunelerin potansiyel değerleri arasındaki fark flotasyon sonunda kapanmaktadır.

Kuru öğütme sonrasında, flotasyon hücresinde havalandırmaya bağlı olarak minerallerin daha fazla oksitlenmesi kaçınılmazdır. Yaş öğütmede ise tam tersine daha negatif pülp potansiyel değerleri ve düşük çözünmüş oksijen miktarı görülmektedir. Bu şartlar altında, koşullandırma sırasında minerallerin oksitlenmesi daha az düzeyde gerçekleşmektedir. Kompleks kurşun-çinko cevherinde bulunan sfleritin, oksitli şartlar altında flotasyonunun arttığı bilinmektedir. Bu nedenle, kuru öğütme sonrası sfleritin flotasyon veriminin artması ve kurşun-çinko arasındaki seçimliliğin azalması beklenebilir. Ortamdaki çözünmüş oksijen varlığı, piriti bastırıp mineral yüzeyinde hidrofobikliğin oluşmasını engelleyerek, sfleritin flotasyon verimini iyileştirmektedir (Ek, 1985; Bulatovic ve Wyslouzil, 1985; Dávila-Pulido, Uribe-Salas ve Espinosa-Gómez, 2011). Houot ve Duhamet'in (1990) çalışmasında da, sfleritin tenör ve veriminin havalandırma sayesinde iyileştiği gözlemlenmiştir. İlave olarak, bakır sülfatın sflerit flotasyonu üzerindeki canlandırıcı etkisinin havalandırma sayesinde daha da arttığı belirlenmiştir.

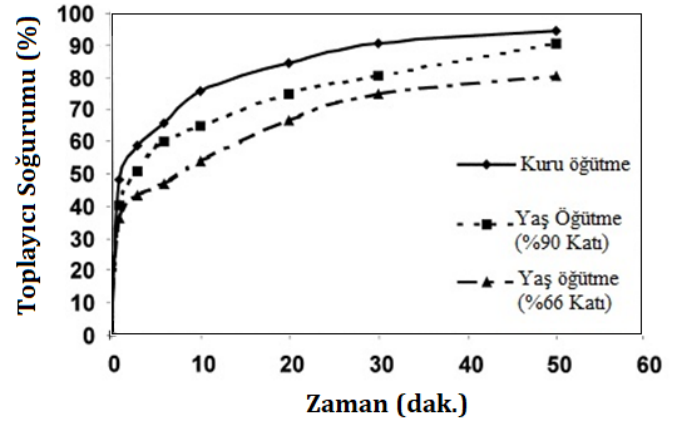
Şekil 2'de Rosh Pinah madeninden alınan cevherin, farklı öğütme şartları altında kurşun ve çinko verimlerinin zamana bağlı değişimleri görülmektedir (50 g/t sodyum n-propil ksantat (SNPX)). Kuru öğütme sonrası çinko verimlerinin yaş öğütmeye

kıyasla daha çok, kurşun verimlerinin ise daha az olduğu açıkça görülmektedir. Çinko veriminin yaş öğütme sonrası daha düşük olmasının nedenlerinden birinin, çeliğin sfalerite kıyasla daha anodik olması, bunun sonucunda da çelikten sfalerite doğru elektron akışının gerçekleşmesinin olabileceği belirtilmiştir (Seke ve Pistorius, 2006). Bu elektronlar, suyla tepkimeye girerek hidroksil iyonlarının oluşumuna neden olmakta, hidroksil iyonları da ortamdaki metal iyonları ile tepkimeye girerek mineral yüzeyinde kararlı metal hidroksitler oluşturabilmekte ve bunun sonucunda mineral yüzeyini hidrofilik hale getirebilmekte veya toplayıcı soğurumu için uygunluğunu azaltabilmektedir (Palm ve diğ., 2010).



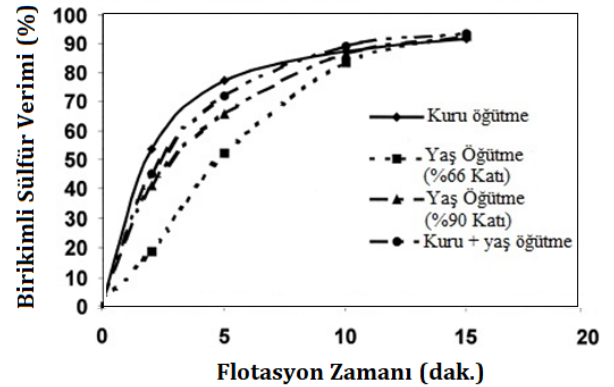
Şekil 2. Rosh Pinah Cevherinin Farklı Öğütme Şartlarında Kurşun ve Çinko Verimleri (Seke, 2005)

Kompleks sülfürlü cevherlerle yapılan bir diğer çalışmada, kuru öğütme sürecinde daha yoğun pülpte (%90 katı) bulunan tanelerin, daha yüksek strese maruz kalmaları sonucunda tane yüzeyinde bozuşmaların meydana geldiği belirtilmiştir. Ayrıca yeni yüzey oluşumu sonucunda kuru öğütmenin, yaş öğütmeyle kıyasla daha yüksek enerji tükettiği gözlemlenmiştir. Bu da kuru öğütme sonucu oluşan yüzey bozuşumunda daha fazla enerji muhafaza edildiğine işaret etmektedir. Yüzeyde oluşan bozuşmalar, sonrasında gerçekleşen tane çözümlerinde ve reaktif soğurumunda önemli rol oynamaktadır (Feng ve Aldrich, 2000). Bu bağlamda, kuru öğütülüp aktive edilmiş mineral yüzeylerinin SIBX (Sodyum İzobutil Ksantat) soğurum kinetiklerinin daha hızlı olduğu belirlenmiştir (Şekil 3).



Şekil 3. SIBX Toplayıcısının Sülfürlü Mineral Taneleri Üzerine Soğurum Kinetiği (Feng ve Aldrich, 2000)

Kuru öğütülmüş numuneler, yaş öğütmeyle kıyasla daha yüksek yüzey enerjisi ve hızlı flotasyon kinetiğine sahipken, yaş öğütülmüş numuneler, daha yüksek tenör ve bir miktar daha yüksek verim değerleri sağlamaktadır. Kuru öğütme, tanelerde yüksek strese neden olarak tane yüzeyinde etkinleştirilmiş tabakalar oluşturmaktadır. Diğer taraftan, öğütmenin sulu ortamda gerçekleştirilmesi numunenin yüzey alanını arttırmaktadır. Feng ve Aldrich (2000) yaş ve kuru öğütmenin bir arada kullanımı sayesinde flotasyon kinetiği ve tenörde iyileşme görüldüğüne dikkat çekmiştir (Şekil 4).



Şekil 4. Flotasyon Zamanına Bağlı Olarak Birikimli Sülfür Verimi Değişimi (Feng ve Aldrich, 2000)

### 2.2.2 Tane morfolojisinin etkisi

Farklı değirmenlerde öğütülme sonrası tanelerin şekil ve morfolojik özelliklerinde önemli değişiklikler gerçekleşmektedir. Son dönemde yapılan çalışmalarda minerallerin farklı değirmenlerde öğütülmesi sonucunda yüzey özelliklerinde ortaya çıkan farklılıkların, izleyen

flotasyon süreci üzerinde etkisinin olabileceğini gösterilmiştir (Fahlstrom, 1974; Hiçyılmaz, Bilgen, Akdoğan ve Ulusoy, 1997; Ulusoy, 1996).

Feng ve Aldrich (2000) ise kompleks sülfürlü mineral kullanarak kuru ve yaş öğütme üzerinde yaptıkları çalışmada kuru öğütme sonucunda tanelerin daha pürüzlü ve yüzeylerinde mikro yapasal bozukluklara sahipken, yaş öğütme sonucunda daha pürüzsüz ve temiz yüzeyler elde edildiğini gözlemlemiştir. Ayrıca kuru öğütme sonrası canlandırılmış mineral yüzeylerinin tane çözünmesini ve böylelikle reaktiflerin mineral yüzeyine soğurumunu da hızlandırdığını saptamışlardır. Kuru öğütülmüş numunelerin daha durağan, daha yüklü köpüğe ve flotasyon hızına sahip olduğu da bulgular arasındadır. Rahimi, Dehghani, Rezai ve Aslani (2012) tarafından yapılan çalışmada yüzey pürüzlülüğünün tane şekline oranla flotasyon kinetiği üzerinde daha fazla etkisinin olduğu saptanmıştır.

Sonuç olarak, öğütme süresince etkili olan farklı mekanizmalar tane şekil özelliklerinde farklılıklar yaratmaktadır. Oluşan bu farklılıklar, mineral tipine ve deney şartlarına bağlı olarak flotasyon performansını az ya da çok oranda etkilemektedirler.

### 3. Materyal ve Yöntem

#### 3.1 Materyal

Bu çalışmada, kompleks sülfürlü kurşun-çinko cevheri kullanılmıştır. Cevher numunesine ait kimyasal analizler çok elementli indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) yöntemi ile Bureau Veritas Commodities Canada Ltd. tarafından gerçekleştirilmiştir. Kimyasal analize ait veriler Tablo 1'de verilmiştir.

Cevher, sülfür mineralleri olarak başlıca galenit (PbS), sfalerit (ZnS), pirit (FeS<sub>2</sub>) ve az miktarda kalkopirit (CuFeS<sub>2</sub>) içermektedir. Cevherdeki kurşun minerali %99 oranında galenitten oluşurken, çinko minerali %98,78 oranında sfaleritten oluşmaktadır. Demir mineralleri ise, başta götit (FeO(OH), %81,64) olmak üzere geri kalanı hematit ve piritten oluşmaktadır.

Tablo 1

Flotasyon Besleme Numunesi Kimyasal Analizi

Pb	Zn	Fe	Ag	Cu	S
%	%	%	g/t	%	%
1,07	2,74	23,22	24,00	0,08	2,65

### 3.2. Yöntem

#### 3.2.1 Öğütme Deneyleri

Kuru öğütme deney numunesi, Loesche GMBH pilot ölçekli dik valsli değirmen sisteminde tesis serbestleşme boyutuna (P<sub>80</sub>: 50 µm) öğütüldükten sonra, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü Cevher Hazırlama Laboratuvarına gönderilmiştir.

Tesisten öğütme öncesi alınan numune ise laboratuvarında yaş öğütme deneylerinde kullanılmıştır. Deneyler, çubuklu değirmen (200 x 250 mm) kullanılarak, cevherle ilgili gerçekleştirilen ön çalışmalar ışığında belirlenmiş öğütme şartlarında, %60 pülp yoğunluğunda, P<sub>80</sub> 50 µm olacak şekilde (55 dk) yaş olarak öğütülmüştür. Değirmen hacminin %42'si çubuk, çubuklar arası boşluğun %62,2'si ise malzemeye doldurulmuştur. Toplam çubuk ağırlığı, 12.900 g'dır.

#### 3.2.2 Tane Boyut Analizi

Farklı öğütme şartları kullanılarak hazırlanan numunelerin tane boyut analizleri, lazer difraksiyonu yöntemiyle çalışan tane boyutu ölçüm cihazı kullanılarak (Malvern Mastersizer Hydro 2000 MU-Malvern Co., Ltd., UK) gerçekleştirilmiştir. Her yaş öğütme deneyi sonunda, numuneler, flotasyon hücresinde kullanılan pülpten şırınga yardımıyla alınmıştır.

#### 3.2.3 Taramalı Elektron Mikroskobu(SEM) Analizi

Kuru ve yaş öğütme numunelerinin SEM analizleri, Anadolu Üniversitesi Seramik Araştırma Merkezi'nden hizmet alımı ile gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerde, Zeiss Supra VP50 model SEM cihazı kullanılmıştır.

#### 3.2.4. Flotasyon Deneyleri

Kuru ve yaş öğütülmüş cevher numuneleri üzerinde, zamana bağlı flotasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Flotasyon deneylerinde, Ünal Makine A.Ş.'ye ait flotasyon makinesi kullanılmıştır. Deneyler, 2,5 litre hacimli flotasyon hücresinde, %35 pülp yoğunluğunda ve 1300 dev/dk. karıştırma hızında şebeke suyu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneyler, aynı şartlarda, hem kuru hem de yaş öğütme numuneleri için yapılmıştır. Yaş öğütülmüş numuneler, öğütmeyi takiben flotasyon hücresine aktarılmıştır. Deneylerde reaktif olarak, Aerophine 3418A (60 g/t) ve Aerofroth 70 (40 g/t) (Solvay Chemicals) sırasıyla toplayıcı ve köpürtücü olarak kullanılmıştır. Tüm flotasyon testleri kaba flotasyon

devresinde ve pH değeri 8 olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. pH değeri kireç kullanılarak ayarlanmıştır. Yaş öğütme deneylerinde, bastırıcılar ve kireç yeni oluşan mineral yüzeylerine etki etmesi ve pH kontrolü için numune ile birlikte değirmene eklenmiştir. Sfalerit ve pirit minerallerinin bastırılması amacıyla, sodyum metabisülfid ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , 1500 g/t) ve sodyum siyanür ( $\text{NaCN}$ , 250 g/t) kullanılmıştır. Toplayıcı koşullandırma süresi 3 dk, köpürtücü koşullandırma süresi 1 dk olup, köpük toplama süreleri sırasıyla 1, 3, 5, 7, 10 ve 12 dakikalardadır.

### 3.2.5 Pülp Potansiyel Ölçümleri

Pülp potansiyel ölçümleri için Platin ORP elektrotuna sahip Hach HQD Portable Meter modeli kullanılmıştır. Kuru ve yaş öğütülen numunelerin, flotasyon hücrelerine beslenmesinden itibaren, pH ve redoks potansiyel değerleri (Eh) flotasyon öncesi ve her reaktif ekleme sonrası kaydedilmiştir. Ölçülen potansiyel değerleri Ag/AgCl ölçeğinden SHE (Standart Hidrojen Elektrotu) ölçeğine Denklem (1) kullanılarak dönüştürülmüştür.

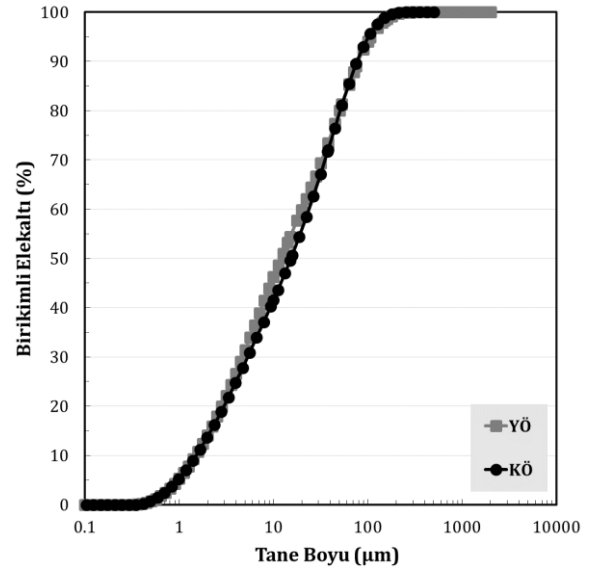
$$E_{SHE} = E_{Ag/AgCl(volt)} + 0,207 \quad (1)$$

Bu makalede araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

## 4. Bulgular ve Tartışma

### 4.1 Tane Boyut Analizi

Kuru ve yaş olarak öğütülmüş kurşun-çinko cevherine ait lazer difraksiyon yöntemiyle ölçülen boyut analizi verileri Şekil 5'de sunulmuştur. Şekil incelendiğinde, farklı şartlarda öğütülen numunelerin tane boyut dağılımları arasındaki farkın oldukça az olduğu görülmektedir. Bu durum, flotasyon performansında görülebilecek farklılıkların, baskın olarak kuru ve yaş öğütme farklılığından kaynaklanacağı sonucunu doğrulamaktadır.



Şekil 5. Kuru ve Yaş Öğütme Numunelerinin Tane Boyut Analizleri

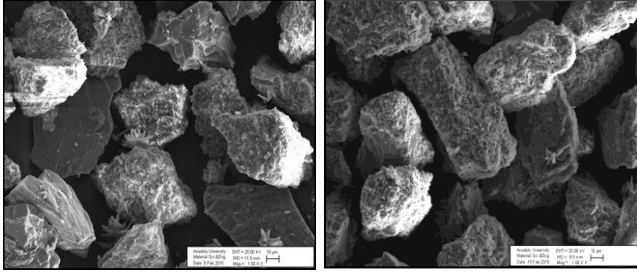
### 4.2 Öğütme Şartlarının Tane Morfolojisi Üzerindeki Etkisi

Flotasyon diğer ayırma süreçlerinden farklı olarak minerallerin yüzey özelliklerinden ve dolayısıyla öğütme sürecinden doğrudan etkilenmektedir. Öğütmede gerçekleşen şekil bozulma mekanizmasının, mineral yüzey özellikleri üzerinde büyük etkisi bulunmaktadır. Mineralin yüzey şeklinin heterojenliği flotasyon reaktifleriyle tepkime mekanizmasına karar vermektedir (Ocepek, Strazisar ve Kanduti-Sumej, 1990).

Geleneksel tamburlu değirmenlerin sahip olduğu farklı kırılma mekanizmaları yüzeyin fiziksel, kimyasal ve pürüzlülük gibi yüzey özelliklerini farklı şekilde değiştirmektedir. Tanelerin yüzey pürüzlülüğü öğütme sonrasında gelen flotasyon performansını etkileyebilir. Gerçekleşen bu değişimlerin miktarı malzeme ve değirmen özelliklerine, öğütme yöntemine, ortam sıcaklığına ve basıncına göre farklılıklar gösterebilmektedir (Orumwense ve Forssberg, 1991). Öğütme sürecinde elde edilen ürünün tane morfolojisi, sonrasında gerçekleşen zenginleştirme sürecindeki etkilerini incelemek ve davranımlarını öngörebilmek adına görüntü analiz sistemleri kullanarak incelenmektedir (Petruk, 1986, 1988, 1989).

Flotasyon deneylerinin gerçekleştirildiği boyuta en yakın boyut olan -53+45 µm fraksiyonunun, kuru ve yaş öğütme sonrasındaki morfolojik incelemesi SEM analizleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. SEM görüntüleri Şekil 6'da karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Numuneler incelendiğinde, kuru ve yaş öğütülmüş numunelerin morfolojik açıdan kayda değer farklılıklar göstermediği saptanmıştır.



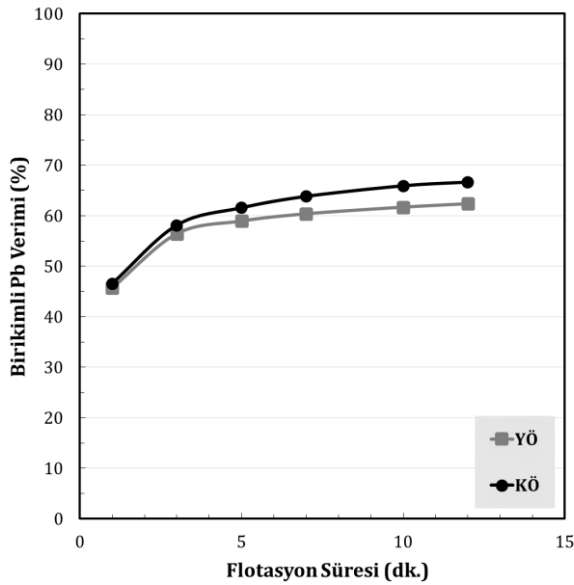


Şekil 6. Yaş (sol) ve Kuru (sağ) Öğütme Numunelerinin SEM Görüntüleri (-53+45µm)

#### 4.3 Kuru ve Yaş Öğütme Şartlarının Etkisi

Farklı öğütme şartları kullanılarak hazırlanan numunelerin galenit flotasyonu deneylerine ait verileri karşılaştırılmalı olarak bu bölümde sunulmuş ve şartlar arasında görülen performans farklılıkları açıklanmaya çalışılmıştır.

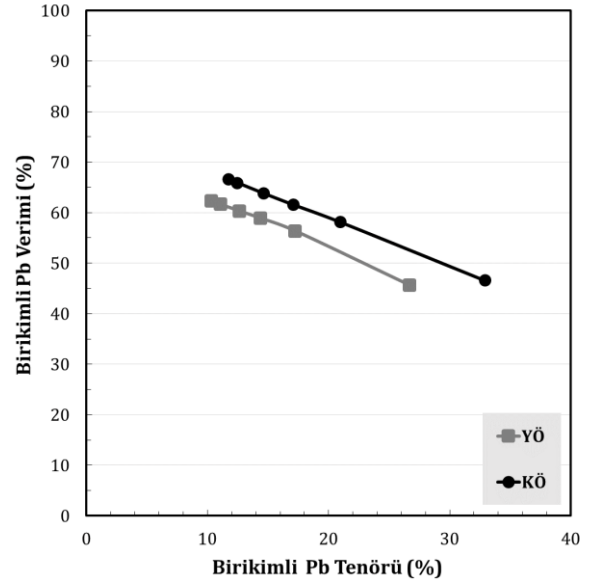
Kuru ve yaş olarak öğütülmüş numunelerin zamana bağlı kurşun verim değerleri Şekil 7'de verilmiştir. Kuru ve yaş öğütülmüş numunelerin verim değerleri flotasyon başlangıcında aynı iken, yaş öğütme ortamındaki indirgeyici koşullar sebebiyle zamanla farklılaşmaktadır. Kuru öğütme numunesine ait kurşun verim değerlerinin, flotasyon süresi uzadıkça, yaş öğütme numunesine kıyasla daha yüksek seyrettiği görülmektedir.



Şekil 7. Kuru ve Yaş Öğütme Numunelerinin Zamana Bağlı Birikimli Kurşun Verimleri

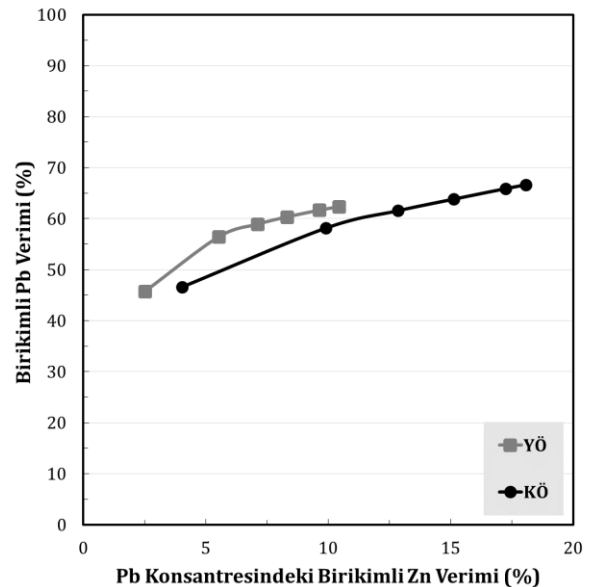
Numunelerin birikimli kurşun verim ve tenör ilişkisi Şekil 8'de verilmiştir. Kuru öğütme numunesinde, hem verim hem de tenör anlamında, yaş öğütme

numunesine göre daha yüksek değerlerin elde edildiği görülmektedir.



Şekil 8. Kuru ve Yaş Öğütme Numunelerinin Birikimli Kurşun Verim ve Tenör İlişkisi

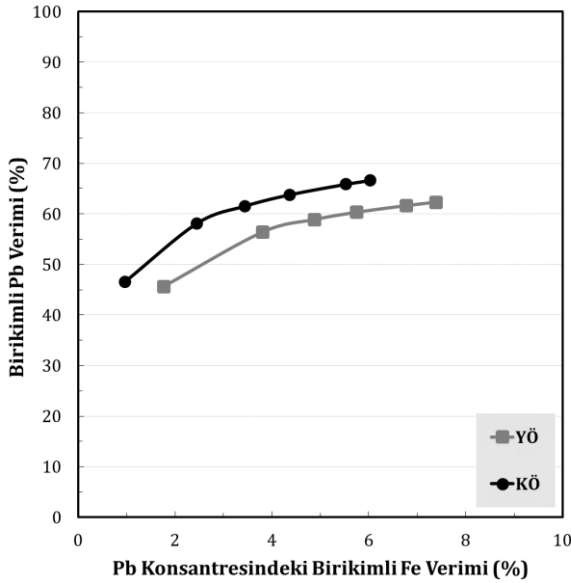
İstenmeyen minerallerin farklı mekanizmalar aracılığıyla değerli mineral konsantrisine taşınması nedeniyle flotasyon verim değerlerinde artış görülürken, tenör değerleri düşmektedir. Kurşun konsantrisine alınan çinko mineralinin seçicilik üzerindeki etkisi Şekil 9'da görülmektedir.



Şekil 9. Kuru ve Yaş Öğütme Numunelerinin Birikimli Kurşun-Çinko Seçiciliği

Kurşun konsantrisiyle birlikte alınan çinko verimi, kuru öğütme numunesinde yaş öğütmeye oranla daha yüksektir. Kuru öğütmede oluşan yükseltgen ortam, yüzeyde oluşan oksidasyon ürününe bağlı olarak sfalerit mineralinin yüzeybilirliğini arttırmaktadır. Öte yandan yaş öğütmede oluşan indirgen ortam, ksantatin oksitlenmesini ve sfalerit mineralinin yüzeyine soğurumunu engellemekte buna bağlı olarak sfaleritin yüzeybilirliğini azaltmaktadır. Kuru öğütme sonrası, kurşun konsantrisine alınan çinko miktarının, yaş öğütme sonrasına kıyasla çok daha yüksek olması literatürle paralel bir bulgudur (Seke, 2005; Palm ve diğ., 2010).

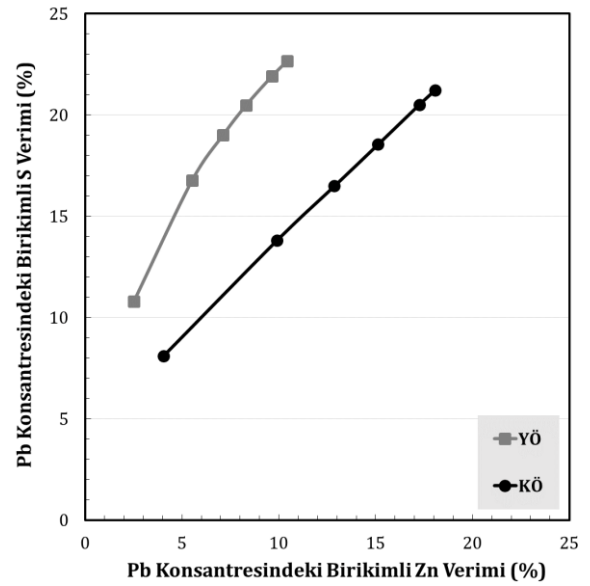
Şekil 10'da kurşun ve demir arasındaki seçimliliğe bakıldığında ise, kurşun konsantrisiyle birlikte alınan demir veriminin, Şekil 9'da gözlemlenen çinko veriminin tersi şekilde yaş öğütme numunesinde kuru öğütmeye oranla daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum, kuru öğütme numunesinde piritin yüzeybilirliğinin yaş öğütme numunesine kıyasla daha düşük olduğunu, buna bağlı olarak, kuru öğütmede piritin seçimli olarak uzaklaştırılabilirliğinin daha yüksek olduğunu göstermektedir.



Şekil 10. Kuru ve Yaş Öğütme Numunelerinin Birikimli Kurşun-Demir Seçimliliği

Şekil 11'de kurşun konsantrisindeki sülfür verimi, numuneler için benzer değerlerde iken çinko veriminin kuru öğütme numunesi için çok yüksek olduğu saptanmıştır. Yaş öğütme numunesinin kurşun veriminin ve kurşun konsantrisindeki çinko kaçığının kuru öğütmeye göre düşük olması nedeniyle sfalerit harici başka sülfürlü minerallerin kazanıldığı görülmektedir. Mineral bileşik dağılım verilerine göre cevherdeki sülfür, %53,13 oranında

piritten, %41,31 oranında ise sfaleritten gelmektedir. Cevherdeki demirin %81,64'ü göt minerali, diğer kısmı ise çoğunlukla hematit ve pirit kaynaklıdır (Tokcan, 2017). Piritin demir ve sülfür içerikli başlıca mineral olması sebebiyle yaş öğütme numunesi ile yapılan deneylerde galenit ile kazanıldığı söylenebilir. Yaş öğütme numunesinde demir mineraliyle sülfür minerali kazanımlarının orantılı bir şekilde artması, aynı zamanda galenit verim değerlerinin düşük olması, yaş öğütme sonucunda galenit ile birlikte pirit kazanıldığını işaret etmektedir.



Şekil 11. Kuru ve Yaş Öğütme Numunelerinin Birikimli Sülfür-Çinko Seçimliliği

Genellikle sülfürlü mineraller katot, çelik öğütme ortamı da anot gibi davranarak pülpe demir iyonları bırakırlar. Çelik öğütme ortamından kaynaklı artık demir varlığı, galenit mineralinin flotasyon performansı üzerinde olumsuz etki yaratmaktadır (Peng, Grano, Ralston ve Fornasiero, 2003). Matthews (2002) çalışmasında demir hidroksitlerin galenit flotasyonu üzerinde bastırıcı etkisini net bir şekilde gözlemlemiştir. Kuru öğütme ortamında sağlanan yükseltgen ortam ve fazla miktardaki oksijen varlığı pirit mineralinin yüzeyinin indirgenmesine neden olarak toplayıcıyla etkileşimini azaltır ve yüzeybilirliği azalır (Shimoiizaka, Usui, Matsuoka ve Sasaki, 1976). Piritin kuru öğütmeden ziyade yaş öğütme numunelerinde bulunmasının nedeni bu şekilde açıklanabilir.



#### 4.4 Öğütme Şartlarının Pülp Potansiyeli Üzerindeki Etkisi

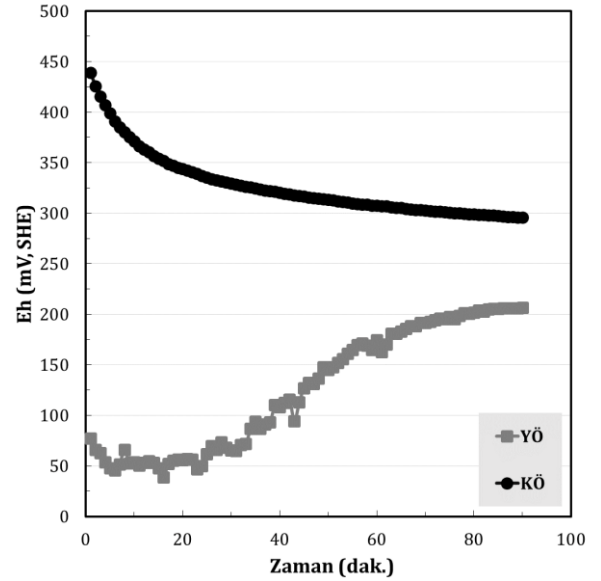
Cevherin yüzey özellikleri göz önüne alındığında öğütme sürecinde kullanılan suyun galvanik etkileşim üzerinde büyük etkisinin olduğu bilinmektedir. Pülp içerisinde tane yüzeyleri ve ayrıca tane yüzeyiyle öğütme ortamı arasında gerçekleşen galvanik etkileşim galenit-sfalerit cevherinin flotasyon performansını etkilemektedir. Pülp kimyası mineraller ve mineraller-öğütme ortamı arasında gerçekleşen galvanik etkileşimlerde önemli rol oynamaktadır. Eh flotasyon sürecinin kontrol ve denetiminde çok önemli bir parametredir. Eh yükseltgenme-indirgenme ortamlarında gösterge olarak kullanılmakta ve pülpün pH ve çözünmüş oksijen miktarlarından etkilenmektedir. Eh değerlerinin öğütme şartlarına doğrudan bağlı olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, öğütme ortamı sülfürlü minerallerin flotasyon verimi ve seçiciliği üzerinde önemli rol oynamaktadır.

Bu kapsamda, literatürde yer alan kısıtlı sayıda çalışmada, flotasyon öncesi kuru öğütmenin cevher tipine ve mineral yapısına bağlı olarak yaş öğütmeye kıyasla avantajlarının olabildiği gösterilmiştir. Kuru öğütme sürecinde, yeni serbestleşmiş mineral yüzeyleri yaş öğütme şartlarında gerçekleşen kimyasal reaksiyonlardan etkilenmemekte veya daha az etkilenmekte bu sayede flotasyon verimi olumlu yönde etkilenmektedir.

Kuru ve yaş öğütülen numunelerin pülp potansiyellerindeki değişim zamana bağlı olarak incelenmiştir. Kuru öğütme numunesi, flotasyon hücresine doğrudan beslenirken, yaş öğütme numunesi ise, çubuklu değirmende 55 dk öğütme sonunda beslenmiştir. Numunelerin pülp potansiyel değerlerinin zamana bağlı değişimi Şekil 12'de görülmektedir.

Farklı öğütme şartları, farklı pülp potansiyelleri oluşturmaktadır. Deney başlangıcında, kuru ve yaş öğütme numuneleri arasında 350 mV civarında potansiyel farkı bulunduğu görülmektedir. Çelik değirmende daha uzun süreli öğütme sonucunda oluşan indirgen ortamın, yaş öğütme numunesinin potansiyel değerlerini önemli oranda azalttığı görülmektedir.

Galenit mineraliyle yapılan çalışmalarda, otojen ve paslanmaz çelik değirmende yani daha yükseltgen ortamlarda flotasyon kinetiğinin çelik değirmen gibi indirgen ortamlara kıyasla daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir (Learmont ve Iwasaki, 1984; Rey ve Formanek, 1960; Thornton, 1973; Cases, de Donato, Kongolo ve Michot, 1989).



Şekil 12. Pülp Potansiyelinin Zamana Bağlı Değişimi

Genellikle elektrokimyasal olarak aktif öğütme ortamında, çelik değirmende, oksijenin hızla tüketilmesi nedeniyle düşük Eh ve çözünmüş oksijen değerleri dolayısıyla indirgen bir ortam görülmektedir. Diğer taraftan, öğütme ortamından kaynaklı aşınma ürünleri cevherde bulunan sülfürlü minerallerle etkileşime girmektedir. Yaş öğütme sonrası görülen düşük potansiyel değerleri, pülp metalik demir gibi oksijen tüketicilerinin varlığını göstermektedir (Bruckard, Sparrow ve Woodcock, 2011). Gözlemlenen düşük potansiyel ve çözünmüş oksijen oranları, koşullanma aşamasında minerallerin oksitlenmesinin azalmasına neden olmaktadır (Koleini ve diğ., 2012). Çelik öğütme ortamının daha düşük durum potansiyeline sahip olması nedeniyle pülpde demir hidroksit ürünleri oluşmakta ve oluşan bu türler galenit-sfalerit flotasyonunu olumsuz yönde etkilemektedir.

Flotasyon deneylerinden elde edilen sonuçlarda, yüksek pülp potansiyeline sahip kuru öğütme numunesine ait kurşun veriminin daha yüksek olduğu görülmüştür (Şekil 7). Kuru ve yaş öğütme sonrası Eh değerlerinde oluşan fark, pülp elektrokimyasının mineral yüzeyliliği üzerindeki etkisini göstermektedir.

#### 5. Sonuçlar

Yapılan flotasyon deneyleri sonucunda, kuru öğütmenin yaş öğütmeye kıyasla kurşun-çinko cevherinin flotasyon performansını daha olumlu yönde etkilediği saptanmıştır. Pülp içerisinde minerallerin tane yüzeyleri ve ayrıca tane yüzeyleri ile öğütme ortamı arasında gerçekleşen galvanik etkileşim kurşun-çinko cevherinin flotasyonunu

etkilemektedir. Çelik değirmende yaş öğütme sonucunda minerallerin yüzebilirliklerinde azalma olmaktadır. Minerallerin çelik değirmende öğütülme sonrası bastırılması muhtemelen oluşan demir hidroksitin mineral yüzeylerini seçimsiz bir şekilde kaplamasından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle kurşun ve çinko arasındaki seçimlilik yüksektir. Diğer taraftan, dik değirmende kuru öğütülen numuneler, galvanik etkileşimin yarattığı kimyasal etkilerden uzaktır. Bu nedenle, genel olarak flotasyon verimleri yüksektir ancak kurşun ve çinko arasındaki seçimlilik daha düşüktür. Öte yandan, kurşun ve demir arasındaki seçimlilik yaş öğütmeye kıyasla kuru öğütme şartlarında oldukça yüksektir.

Bulgular, aynı cevherin farklı şartlarda öğütülmesi sonucunda, flotasyonun pülp kimyası üzerinde önemli etkiler yarattığını açıkça göstermektedir. Eh, pülpteki oksijen miktarı arttıkça ve pülp içerisindeki demir miktarı azaldıkça daha yükseltgen değerlere doğru gitmektedir. Eh değerlerindeki bu değişim kurşun-çinko cevherinin flotasyon performansını olumlu yönde etkilemektedir. Sfalerit kuru öğütme sırasında sağlanan yükseltgen ortam nedeniyle yüzebilir hale gelip, kurşun konsantrasyonu ile birlikte alınmaktadır. Bu nedenle kuru öğütme sonucunda sfalerit kazanımı yaş öğütmeye göre çok daha yüksektir.

Çalışmada, farklı şartlarda öğütme sonrası cevher numunelerinin morfolojik farklılıkları SEM analiz tekniğiyle fraksiyonel olarak incelenmiş, kuru ve yaş öğütme numunelerinin yüzey şekil ve pürüzlülüğünde belirgin farklar bulunamamıştır.

### Teşekkür

Bu çalışma ESOĞÜ BAP tarafından "2015-697 ve 2017-1625" kodlu projeler çerçevesinde desteklenmiştir.

### Araştırmacıların Katkısı

Bu çalışmada; Işıl Tokcan deneysel çalışma, bilimsel yayın araştırması ve makalenin oluşturulması; Murat Mümtaz Volkan Bozkurt makalenin gelişmesinde fikri katkının sağlanması, makale sonuçlarının değerlendirilmesi konularında katkı sağlamıştır.

### Çıkar Çatışması

Yazarlar tarafından herhangi bir çıkar çatışması beyan edilmemiştir.

### Kaynaklar

- Bruckard, W.J., Sparrow, G.J. ve Woodcock, J.T. (2011). A review of the effects of the grinding environment on the flotation of copper sulphides. *International Journal of Mineral Processing*, 100, 1-13. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.minpro.2011.04.001>
- Bulatovic, S. ve Wyslouzil, D.M. (1985). Selection of reagent scheme to treat massive sulphide ores. In: *Complex Sulphides, Processing of Ores, Concentrates and By-Products* (Ed. By A.D. Zunkel, R.S. Boorman, A.E. Morris and R.J. Wesely). *TMS-AIME Fall Extractive Meeting*, 101-137.
- Cases, J.M., de Donato, P., Kongolo, M. ve Michot, L. (1989). The influence of grinding media on the adsorption and abstraction of potassium amyl xanthate on finely ground galena and pyrite. *SME Preprint, SME, Littleton Colorado*, 89-62.
- Chapman, N. A., Shackleton, N. J., Malysiak, V., ve O'Connor, C. T. (2013). Comparative study of the use of HPGR and conventional wet and dry grinding methods on the flotation of base metal sulphides and PGMs. *The Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 113, 407-413.
- Dávila-Pulido, G.I., Uribe-Salas, A. ve Espinosa-Gómez, R. (2011). Comparison of the depressant action of sulfite and metabisulfite for Cu-activated sphalerite. *International Journal of Mineral Processing*, 101(1-4), 71-74.
- Ek. C.S. (1985). Selective flotation of different complex pyritic ores. In: *Complex Sulfides. Processing of Ores, Concentrates and By-Products* (Ed. By A.D. Zunkel, R.S. Boorman, A.E. Morris and R.J. Wesely). *TMS-AIME Fall Extractive Meeting*, 83-99.
- Fahlstrom, P.H. (1974). Autogeneous grinding of base metal ores at Boliden Aktiebolag. *CIM Bulletin*, 78, 127-141.
- Feng, D. ve Aldrich, C. (2000). A comparison of the flotation of ore from the Merensky Reef after wet and dry grinding. *International Journal of Mineral Processing*, 60 (2), 115-129. doi: [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(00\)00010-7](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(00)00010-7)
- Finkelstein, N.P. ve Allison, S.A. (1976). The chemistry of activation, deactivation and depression in the flotation of zinc sulfide- A Review. In: *Fuerstenau, M.C. (Ed.), Flotation: A.M. Gaudin Memorial Volume*, American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineering, New York, 1, 414- 451.

- Hiçyılmaz, C., Bilgen, S., Akdoğan, G. ve Ulusoy, U. (1997). Role of shape and morphological properties of particles on floatability-Pyrite example. 7. *Balkan Conference on Mineral Processing*, Suceava, Romanya, 1,127-133.
- Houot, R. ve Duhamet, D. (1990). Importance of oxygenation of pulps in the flotation of sulphide ores. *International Journal of Mineral Processing*, 29, 77-87. doi: [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(90\)90006-K](https://doi.org/10.1016/0301-7516(90)90006-K)
- Koleini, S.M.J., Abdollahy, M. ve Soltani, F. (2012). Wet and dry grinding methods effect on the flotation of Taknar Cu-Zn sulphide ore using a mixed collector. *XXVI International Mineral Processing Congress (IMPC) 2012 Proceedings*, New Delhi, India, 5113-5119. doi: <https://doi.org/10.13140/2.1.3508.9606>
- Learmont, M.E. ve Iwasaki, I. (1984). Effect of grinding media on galena flotation. *Minerals and Metallurgical Processing*, 1, 136-143.
- Matthews, E. (2002). *Control of iron hydroxide slime coatings in galena and sphalerite mineral systems*, Master of Applied Science Thesis, University of South Australia.
- Ocepek, D., Strazisar, J. ve Kanduti-Sumej, B. (1990). Comminution and surface properties of minerals. In: Schonert, K. (Ed.). *7th European Symposium Comminution: Clausthal, Zellerfeld. BRD*, 273-282.
- Orumwense O. A., ve Forssberg E. (1991). Surface and structural changes in wet ground minerals. *Powder Technology*, 68, 23-29. doi: [https://doi.org/10.1016/0032-5910\(91\)80060-V](https://doi.org/10.1016/0032-5910(91)80060-V)
- Palm, N. A., Shackleton, N. J., Malysiak, V. ve O'Connor, C.T. (2010). The effect of using different comminution procedures on the flotation of sphalerite. *Minerals Engineering*, 23, 1053-1057. Doi : <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2010.08.001>
- Peng, Y., Grano, S., Ralston, J. ve Fornasiero, D. (2003). Control of grinding conditions in the flotation of galena and its separation from pyrite. *International Journal of Mineral Processing*, 70, 67-82.
- Petruk, W. (1986). The MP-SEM-IPS image analysis system. *CANMET Report 87-IE*, Ottawa.
- Petruk, W. (1988). Automatic image analysis for mineral beneficiation. *J. Metals*, 40, 29-31. doi: <https://doi.org/10.1007/BF03259018>
- Petruk, W. (1989). Short course on image analysis applied to mineralogy and earth sciences, *Mineralogical Ass. Canada: Ottawa*.
- Rahimi, M., Dehghani, F., Rezai, B. ve Aslani, M. R. (2012). Influence of the roughness and shape of quartz particles on their flotation kinetics. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 19 (4), 284-289. doi: <https://doi.org/10.1007/s11771-012-1130-2>
- Rey, M. ve Formanek, V. (1960). Some factors affecting selectivity in the differential rotation of lead-zinc ores, particularly in the presence of oxidised lead minerals. *Proc. Int. Miner. Process. Congr. Institution of Mining and Metallurgy*, London, 343-352.
- Seke, M. D. (2005). *The optimization of the selective flotation of galena and sphalerite at Rosh Pinah Mine*. Doctoral Thesis, University of Pretoria, Pretoria, South Africa.
- Seke, M. D. ve Pistorius, P.C. (2006). Effect of cuprous cyanide, dry and wet milling on the selective flotation of galena and sphalerite. *Minerals Engineering*, 19, 1-11. doi: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2005.03.005>
- Shimoiizaka, J., Usui, S., Matsuoka, I. ve Sasaki, H., (1976). Depression of galena flotation by sulfite and chromiumion. In: *Fuerstenau, M.C. (Ed.), Flotation: A.M. Gaudin Memorial Volume*, American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineering, New York, 393-413.
- Tokcan, I. (2017). *Farklı öğütme koşullarının kurşun-çinko flotasyonu üzerindeki etkisi*, Doktora tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Türkiye. Erişim adresi : <http://hdl.handle.net/11684/1625>
- Thornton, E. (1973). The effect of grinding media on flotation selectivity. *Canadian Mineral Processors Annual General Meeting*, 223.