



Orijinal Araştırma / Original Research

### Sülfürlü bakır-molibden konsantresinin asidofilik bakteriler ile seçimli biyoflotasyonu

#### *Selective bioflotation of copper-molybdenum sulfide concentrate with acidophilic bacteria*

Hasan Çiftçi<sup>a\*</sup>, Suzan Avcı<sup>a\*\*</sup><sup>a</sup>Süleyman Demirel Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Isparta, TÜRKİYE

Geliş - Received: 02 Haziran - June 2022 • Kabul - Accepted: 13 Ekim - October 2022

ÖZ

Bu çalışmada, sülfürlü bakır-molibden cevherinden (%0,458 Cu, %0,042 Mo) elde edilen toplu Cu-Mo konsantresinin (%12,02 Cu, %1,37 Mo) biyoflotasyon yöntemiyle zenginleştirme olanakları araştırılmıştır. Pülp pH'sı, bakteri türü ve bakteriyel kıvamlaşma süresi değişkenlerinin toplu Cu-Mo konsantresinden kalkopirit ve molibdenit konsantrelerinin kazanımı üzerine olan etkileri incelenmiştir. Toplu konsantredeki kalkopiritin bastırılması amacıyla asidofilik *Acidithiobacillus ferrooxidans* ve *Acidithiobacillus thiooxidans* türü bakteriler kullanılmıştır. Düşük pH'da (2-2,5) yapılan biyoflotasyon deneylerinde seçimliliğin olmadığı görülmüştür. *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile pH 5-6 aralığında yapılan biyoflotasyon sonucunda, %3,2 Mo içeren %88,2 verimle bir molibdenit konsantresi ve %15,65 Cu içeren %80,6 verimle bir kalkopirit konsantresi üretilmiştir. *Acidithiobacillus ferrooxidans* türü bakterinin, *Acidithiobacillus thiooxidans*'a göre kalkopiriti daha etkin bir biçimde bastırıldığı belirlenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Asidofilik bakteriler, Bakır, Biyoflotasyon, Molibden

A B S T R A C T

In this study, enrichment possibilities of bulk Cu-Mo concentrate (12.02% Cu, 1.37% Mo) obtained from copper-molybdenum sulfide ore (0.458% Cu, 0.042% Mo) by bioflotation method were investigated. The effects of pulp pH, bacteria type and bacterial conditioning time on the recovery of chalcopyrite and molybdenite concentrates from the bulk Cu-Mo concentrate were investigated. For the depression of chalcopyrite from the bulk concentrate, acidophilic *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans* bacteria were used. It was observed that there was no selectivity in bioflotation experiments at low pH (2-2.5). As a result of bioflotation with *Acidithiobacillus ferrooxidans* at pH 5-6, a molybdenite concentrate containing 3.2% Mo with 88.2% recovery and a chalcopyrite concentrate containing 15.65% Cu with 80.6% recovery were produced. It was determined that *Acidithiobacillus ferrooxidans* bacteria depressed chalcopyrite more effectively than *Acidithiobacillus thiooxidans*.

Keywords: Acidophilic bacteria, Copper, Bioflotation, Molybdenum.

## Giriş

Molibden, yüksek sıcaklık dayanımı ve kararlılığı nedeniyle yüksek sıcaklık alışımlarında, elektrikli ve elektronik cihazlarda, termal sprey kaplamalarda, tıbbi ekipmanlarda ve ayrıca havacılık ve savunma sanayinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Yi vd., 2021). Çeliklere alaşım elementi olarak ilave edilen molibden, çeliklerin çekme dayanımını ve akma sınırını yükseltir, uzama ve kesit daralmasını azaltıcı etki yapar. Ayrıca, çeliklerin sertleşme kabiliyetini, tokluğunu, aşınma ve korozyon direncini artırır (Polyak, 2012). Uluslararası Molibden Birliği'nin verilerine göre, molibden ürünlerinin %80'den fazlası metalurjide ve yaklaşık %13'ü kimya endüstrisinde kullanılmaktadır (UMB, 2022). Molibdenit (MoS<sub>2</sub>), molibden cevherinin başlıca minerali olup

dünyadaki molibden rezervlerinin neredeyse yarısı porfiri bakır yataklarındadır (Abdollahi vd., 2020; Bahrami vd., 2020). Bu tip yataklarda MoS<sub>2</sub> tenörü %0,01-%0,07 (veya daha yüksek) olduğunda, bakır konsantrelerinden yan ürün olarak molibdenitin kazanımı ekonomik olmaktadır (Yuan vd., 2019).

Sülfürlü bir bakır-molibden cevherinin zenginleştirmesinde, genellikle iki aşamalı flotasyon yöntemi uygulanır. İlk aşamada toplu flotasyon yapılarak kalkopirit-molibdenit mineralleri topluca kazanılır. İkinci aşamada seçimli flotasyon uygulanarak molibdenit ve kalkopirit konsantreleri ayrı ayrı elde edilir (Bulatovic vd., 1998; Bulatovic, 2007). Satılabilir molibdenit konsantresinin en az %40 Mo içermesi gerekmektedir (MTA, 2022). Kalkopirit konsantresinin ise %20 ve üzerinde Cu içermesi gerekmektedir

\* Sorumlu yazar / Corresponding author: hasanciftci@sdu.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0002-3306-783X>\*\* avcisuzann@gmail.com • <https://orcid.org/0000-0002-4716-7655><https://doi.org/10.30797/madencilik.1125450>

(Even, 2009). Çoğu testeste, kalkopirit, kalkozin gibi bakır sülfürler, sodyum hidrosülfür (NaHS), sodyum siyanür (NaCN), sodyum sülfür ( $\text{Na}_2\text{S}$ ), Nokes ( $\text{P}_2\text{S}_5 + \text{NaOH}$ ) reaktif vb. gibi bir bastırıcı kimyasal kullanılarak bastırılmakta ve molibdenit yüzdürülerek kazanılmaktadır (Park vd., 2020; Yi vd., 2021). Dünyada sülfürlü Cu-Mo cevherinin zenginleştirildiği tesislerden birisi, İran'ın güneydoğusunda Kerman şehrinde bulunan Sarcheshmeh Cu-Mo flotasyon tesisidir. Ortalama %0,7 Cu ve %0,025 Mo tenörlü cevherin beslendiği testeste, yan ürün olarak molibdenit konsantresi üretilmekte ve iki ayrı aşamada kazanılmaktadır. İlk olarak Cu-Mo toplu konsantresi üretilmekte ve ikinci aşamada ise bakır-molibden konsantrelerinin birbirlerinden ayrılması sağlanmaktadır. Molibdenitin birinci ve ikinci aşamalarda kazanımı sırasıyla %65 ve %85-90'dır. Sülfürlü bakır ve demir minerallerinin bastırılması için yüksek miktarlarda (17,7 kg/t, toplam reaktif maliyetinin %58'i)  $\text{Na}_2\text{S}$  kullanılmıştır (Poorkani ve Banisi, 2005).

Bazı asidofilik bakteriler (örneğin; Acidithiobacillus ferrooxidans, Acidithiobacillus thiooxidans vb.), sülfürlü minerallerin biyolojide (örneğin; Cu sülfürler) ve refrakter altın cevherlerinin biyooksidasyonunda uzun yıllardır başarıyla kullanılmaktadır (Çiftçi, 2003, 2008; Çiftçi ve Akçıl, 2009). Daha önce yapılmış olan temel araştırma niteliğindeki çalışmalar, asidofilik bakterilerin biyoflotasyon ve/veya biyoflokülasyon amacıyla sülfürlü minerallerin zenginleştirilmesinde de kullanılabilirliğini göstermiştir (Dwyer vd., 2012). Örneğin, asidofilik bakterilerden At. ferrooxidans'ın hücre yüzey yapısı, bu bakterinin bazı sülfürlü minerallere (pirit, kalkopirit vb. gibi) seçimli olarak adsorblanmasını sağlamaktadır. At. ferrooxidans, ferros demiri ( $\text{Fe}^{+2}$ ) oksitleyebilir; bu nedenle,  $\text{Fe}^{+2}$  içeren mineralleri bir enerji kaynağı ve büyüme/gelişim substratı olarak kullanır. Böylece, bakteri hücrelerinin seçimli olarak bazı minerallerin yüzeyine adsorblanmasına/yapışmasına ve/veya yüzeyde bakteri-mineral etkileşimlerine bağlı olarak minerallerin hidrofilitliğinde (susever özelliğinde) artış meydana gelebilmektedir (Nagaoka vd., 1999).

Nagaoka vd. (1999) tarafından yapılan bir çalışmada, At. ferrooxidans türü bakteri kullanılarak saf haldeki beş sülfürlü mineralin (pirit, kalkozin, molibdenit, millerit ve galen) yüzdürülebilirlikleri araştırılmıştır. Kontrol (bakterisiz) deneylerinde, bu beş sülfürlü mineralin yüzdürülebilirlikleri %90-99 arasında değişmiştir. At. ferrooxidans kullanıldığında, pirit etkin şekilde bastırılmış ve %20'nin altında pirit kazanımı elde edilmiştir. Buna karşılık, At. ferrooxidans'ın diğer minerallerin flotasyonuna olumsuz etkisi daha az olmuştur. Diğer mineraller (kalkozin, molibdenit, millerit ve galen), %81-98 aralığında kazanılmıştır. Bu nedenle, At. ferrooxidans'ın piriti seçimli olarak bastırıldığı sonucuna varılmıştır. Piritin bastırılmasının nedeni, diğer minerallere göre pirit minerali yüzeyine daha fazla sayıda bakterinin adsorblanmasından/yapışmasından dolayı olduğu belirtilmiştir. Pirit ve kalkopiritin flotasyonunda potasyum izopropil ksantat (PIPX) türü toplayıcı ilave edilmeden önce söz konusu mineraller At. ferrooxidans ile kıvamlandırıldığında, pirit önemli oranda (>%70) bastırılırken kalkopiritin büyük bir kısmı (>%80) yüzdürülerek alınmıştır. Bakterinin kalkopirit mineralini bastırma etkisinin piritte kıyasla daha az olduğu görülmüştür (Chandraprabha vd., 2005). Saf pirit ve kalkopirit minerallerinin Leptospirillum ferrooxidans bakterisi ile biyoflotasyonunda, kalkopirit mineralinin yüzeyinde daha fazla bakterinin adsorblandığı ve kalkopiritin piritte göre daha etkin bir şekilde bastırıldığı gözlemlenmiştir (Vilinska, 2007).

Sülfürlü minerallerin biyoflotasyonu konusunda günümüze kadar olan çalışmalar, genelde saf minerallerle ve mikro-flotasyon çapında yapılmıştır. Bu konuda mikroorganizmaların saf mineraller üzerindeki ( $\text{FeS}_2$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{PbS}$  vb.) etkileri gözlemlenmiş olup cevher bazında yapılan çalışmalar oldukça sınırlıdır. Sülfürlü mineral(ler)i içeren cevherler ile yapılan sınırlı sayıdaki biyo-

flotasyon çalışmalarında, bu sürecin metalurjik performansına yönelik yeterli veri bulunmamaktadır. Ayrıca, literatürde sülfürlü Cu-Mo cevherinin/konsantresinin biyoflotasyonu üzerine herhangi bir çalışma da bulunmamaktadır. Sülfürlü minerallerin biyoflotasyonu konusunda daha önce yapılmış temel araştırma niteliğindeki (saf minerallerin kullanılması, mikro-flotasyon vb. gibi) çalışmalardan farklı olarak bu çalışmada, daha büyük ölçekte (hacimde) deneyler uygulanarak asidofilik bakterilerin konsantre üzerindeki etkileri araştırılmış ve biyoflotasyon sürecinin metalurjik performansına yönelik veriler elde edilmiştir. Bu kapsamda, At. ferrooxidans ve At. thiooxidans türü bakterilerin sülfürlü Cu-Mo konsantresinin seçimli flotasyonuna etkileri araştırılmıştır.

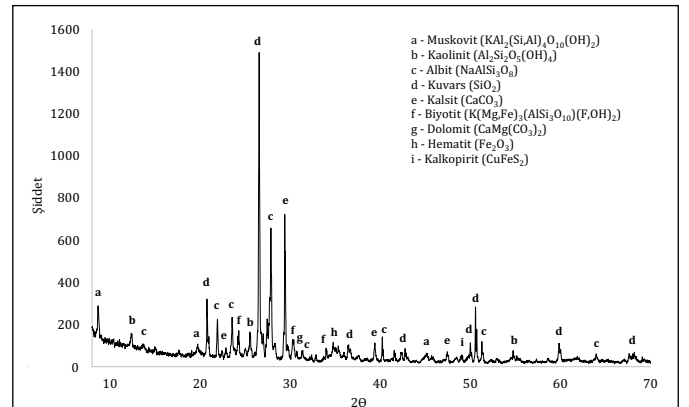
## 1. Malzeme ve yöntem

Tepeoba-Havran (Balıkesir) bölgesinden alınan sülfürlü bakır-molibden cevheri, %100'ü 1,7 mm'nin altında olacak şekilde çeneli kırıcıda kırılmış ve sonrasında çubuklu değirmende kontrollü bir şekilde %100'ü 106  $\mu\text{m}$ 'nin altına öğütülmüştür. Öğütülmüş cevherin  $d_{80}$  ve  $d_{50}$  boyutları, sırasıyla 0,05 mm ve 0,025 mm'dir. Kontrollü öğütme yapılmasına karşın, cevherde çok ince boyutlu (-0,02 mm) tanelerin miktarı oldukça yüksektir (~%46).

Cevher numunesinin kimyasal analizi Rigaku marka ZSX Primus 2 model X-ışınları Floresans Spektrometre (XRF) cihazı ve Perkin Elmer marka Optima 5300DV model İndüktif Olarak Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) cihazı ile gerçekleştirilmiştir (Çizelge 1). Cevher numunesinin X-ışınları kırınımı (XRD) analizi, Bruker marka D8 Advance Twin-Twin model XRD cihazı ile Cu K- $\alpha$  radyasyonunda ( $\lambda=0,154 \text{ nm}$ ) gerçekleştirilmiştir. XRD analizinde, cevher içinde sülfür minerali olarak sadece kalkopirit gözlemlenmiştir (Şekil 1). Ayrıca cevherin kuvars, muskovit, biyotit, kalsit, dolomit, albit, kaolinit ve hematit içerdiği belirlenmiştir.

Çizelge 1. Bakır-molibden cevherinin kimyasal bileşimi

Bileşen	%	Bileşen	%	Bileşen	%
$\text{SiO}_2$	55,74	CuO	0,56	NiO	0,01
$\text{Al}_2\text{O}_3$	18,64	MnO	0,12	$\text{Y}_2\text{O}_3$	0,01
CaO	5,60	$\text{P}_2\text{O}_5$	0,12	ZnO	0,01
$\text{K}_2\text{O}$	4,54	$\text{MoO}_3$	0,06	Mo	0,042
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2,95	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	0,04	Cu	0,458
$\text{Na}_2\text{O}$	2,11	$\text{Rb}_2\text{O}$	0,03	Fe	2,06
MgO	1,77	SrO	0,03	S	0,608
$\text{SO}_3$	1,52	Cl	0,03	Kızdırma kaybı	5,38
$\text{TiO}_2$	0,65	$\text{ZrO}_2$	0,03		



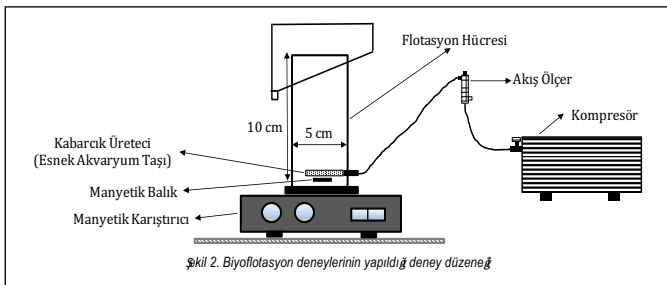
Şekil 1. Bakır-molibden cevherinin XRD deseni

Kimyasal analiz sonuçlarından, cevherin sülfürlü mineraller olarak %1,32 oranında kalkopirit ( $\text{CuFeS}_2$ ), %0,07 oranında molibdenit ( $\text{MoS}_2$ ) ve en fazla %0,22 oranında da pirit ( $\text{FeS}_2$ ) mineralini içerebileceği hesaplanmıştır. Diğer taraftan, cevherdeki demirin büyük oranda oksitli/silikatlı mineraller olan hematit ile biyotitten kaynaklandığı XRD analiz sonuçlarından görülmektedir. Aynı cevher yatağı ile ilgili yapılan jeolojik/mineralojik bir çalışmada, cevherin oksitli demir minerallerini (hematit, manyetit, ilmenit vb.) içerdiği belirtilmiştir (Akay, 2013). Cevherin pirit mineralini neredeyse içermemesi ve demirin oksitli mineraller olarak bulunması nedeniyle biyoflotasyon deneylerinde demir analizleri yapılmamıştır.

Biyoflotasyon deneylerinde asidofilik bakterilerden Fe/S-oksitleyici *Acidithiobacillus ferrooxidans* ve S-oksitleyici *Acidithiobacillus thiooxidans* kullanılmıştır. Bakteriler, DSMZ (Almanya)'den saf kültür olarak temin edilmiştir. Bakteri kültürleri, 0,4 g/L  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 0,4 g/L  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 0,2 g/L  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  ve 0,1 g/L KCl içeren besiyerinde geliştirilmişlerdir. Bakterilerin gelişiminde enerji kaynağı olarak *At. ferrooxidans* için ferros demir ( $\text{Fe}^{+2}$ ) ve *At. thiooxidans* için elementel kükürt (S) besiyeri ortamına ilave edilmiştir.

Cevhere ilk olarak toplu flotasyon uygulanmış ve bu aşamada belirlenen optimum şartlarda yeterli sayıda toplu flotasyon deneyleri yapılarak üretilen toplu Cu-Mo konsantresi (%12,02 Cu, %1,37 Mo) üzerinde biyoflotasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Toplu flotasyon uygulanmasının nedeni; cevherde yaklaşık %98 miktarında gang minerallerinin bulunması, kullanılacak kimyasal (bastırıcı, dağıtıcı vb. gibi) tüketimini artırmaktadır. Öğütülen cevherin de büyük bir kısmının (~%46) -20 µm boyunda olması nedeniyle şlam kaplama, mekanik taşıma vb. gibi flotasyon sürecini olumsuz yönde etkileyen durumlar söz konusu olabilmektedir. Bu nedenle, toplu flotasyonda bu tür gang minerallerinin sistemden uzaklaştırılması ile seçimli flotasyonda flotasyon verimi artırılmaktadır.

Kalkopirit ve molibdenitin etkin bir şekilde ayrılması için uygulanacak biyoflotasyon deneylerinde incelenen değişkenler ve değerleri Çizelge 2'de sunulmuştur. Biyoflotasyon çalışmalarında; pül pH'sı, bakteri türü ve bakteriyel kıvamlaşma süresini içeren değişkenlerin seçimli şekilde molibdenit ve kalkopirit konsantrelerinin kazanımına etkisini belirlemek için deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu aşamadaki deneysel çalışmalarda; toplu konsantre 130 d/dk'ya ve 30 °C sıcaklığa ayarlanmış çalkalamalı inkübatörde farklı pH ortamlarında (2 ve 5) bakteriler ile farklı sürelerde (0,5-168 saat) kıvamlandırıldıktan sonra konsantreye flotasyon işlemi uygulanmıştır. Deneylerde pH düzenleyici olarak  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ve NaOH, dağıtıcı olarak  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , köpürtücü olarak MIBC kullanılmıştır (Çizelge 2). Biyoflotasyon deneyleri 150 mL hacimli hücrelerde yapılmıştır. Deney düzeneği Şekil 2'de gösterilmiştir. Bu deneylerde karıştırma işlemi için manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.



Şekil 2. Biyoflotasyon deneylerinin yapıldığı deney düzeneği

Çizelge 2. Biyoflotasyon deney koşulları

Değişken	Değeri
Katı oranı	%10
pH düzenleyici	NaOH
pH aralığı (flotasyon için)	5-10
pH kıvamlaşma süresi	10 dk
Dağıtıcı cinsi	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$
Dağıtıcı miktarı	1000 g/t
Dağıtıcı kıvamlaşma süresi	5 dk
Bakteri cinsi	<i>At. ferrooxidans</i> , <i>At. thiooxidans</i>
Bakteri sayısı	$1,2 \cdot 10^9$ - $3,8 \cdot 10^9$ bakteri/mL
Bakteriyel kıvamlaşma süresi	0,5-168 saat
Köpürtücü cinsi	MIBC
Köpürtücü miktarı	100 g/t
Köpük alma süresi	1 dk
Karıştırma hızı	1000 d/dk
Hava akış hızı	2 L/dk

Her bir biyoflotasyon deneyinden elde edilen ürünler kurutulup tartılmış ve sonrasında kimyasal analizi yapılmıştır. Kurutulan ürünlerden temsili olarak alınan örnek numunelere çözündürme işlemi uygulandıktan sonra Mo ve Cu analizleri Perkin Elmer marka Optima 5300DV model ICP-OES cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

## 2. Bulgular ve Tartışma

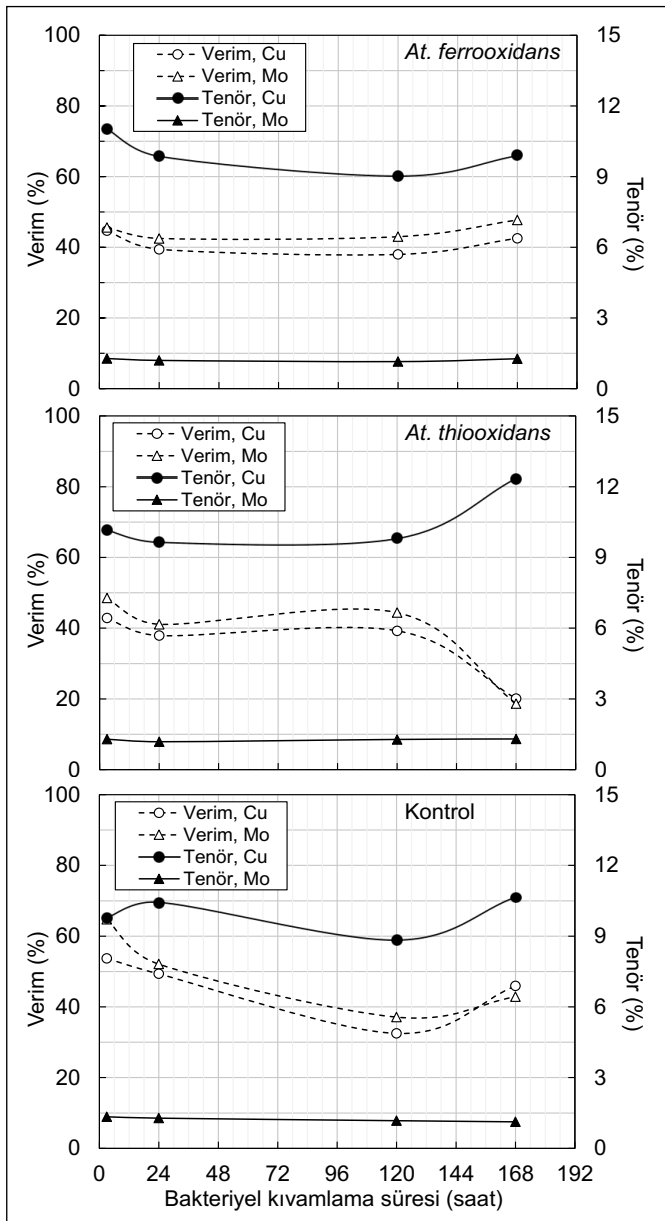
Asidofilik bakteriler optimum olarak pH 2-3 aralığında gelişmekte olup, pH 1-6 aralığında faaliyetlerini sürdürebilmektedirler (Silverman ve Lundgren, 1959; Kelly ve Harrison, 1989). Bu bakımdan, biyoflotasyon deneylerinde ilk olarak bakterilerin genel olarak en iyi gelişim gösterdiği pH 2-2,5 aralığında toplu konsantreye, bakteriler ile farklı sürelerde (3-168 saat) kıvamlaşma işlemleri tamamlandıktan sonra pH 10'da (pH düzenleyici olarak NaOH ile) flotasyon yapılmıştır. Kıvamlaşma işlemi, ilk olarak bakterilerin gelişimleri açısından ihtiyaç duyabileceği elementleri içeren besiyeri (0,4 g/L  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 0,4 g/L  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 0,2 g/L  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 0,1 g/L KCl) ortamında yapılmıştır. pH 2-2,5 arasında bakteriyel kıvamlaşma sonrası yapılan flotasyondan elde edilen sonuçlar Şekil 3 ve 4'te sunulmuştur.

Besiyeri ortamında pH 2-2,5 aralığında farklı sürelerde bakteriyel kıvamlaşma sonrası flotasyon deneylerinden elde edilen ürünlerde molibdenit mineralinin kalkopirit mineraline benzer dağılım göstermesinden seçimliliğin olmadığı görülmektedir (Şekil 3 ve 4). Bakteriler ile yapılan deneylerde molibdenit konsantresinde Cu veriminin %20,1-44,7 aralığında olmasının yanı sıra Mo veriminin de düşük olduğu (%18,7-48,5) belirlenmiştir. Aynı şartlarda yapılan bakteri içermeyen kontrol deneylerinde ise molibdenit konsantresinde Mo verimi %37,1-64,8 ve Cu verimi %32,5-53,7 arasında değişmektedir.

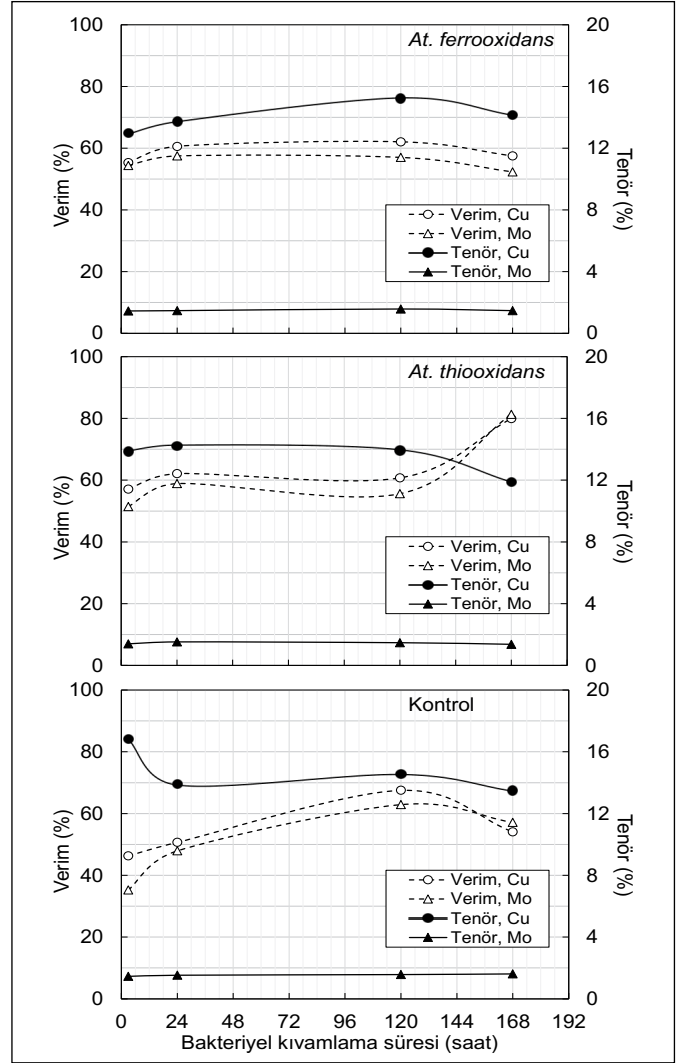
*At. thiooxidans* ile yapılan biyoflotasyon deneylerinde 168 saat kıvamlaşma süresinde kalkopirit konsantresinde Cu veriminin %79,9 gibi yüksek değere ulaşmasına karşın, Mo veriminin de oldukça yüksek (%81,3) olması, kalkopiritle birlikte molibdenitin de etkin bir şekilde bastırıldığını ve seçimliliğin olmadığını göstermektedir (Şekil 4). Kontrol (bakterisiz) deneylerinde kıvamlaşma süresi artışıyla molibdenit konsantresinde hem Mo hem de Cu verimlerinde belirgin bir azalma meydana gelmiştir (Şekil 3). Örneğin, kontrol deneylerinde kıvamlaşma süresi 3 saatten 120 saate yükseltildiğinde molibdenit konsantresinde Mo verimi %64,8'den %37,1'e azalmıştır. Bu nedenle, molibdenit mineralinin hidrofobikliğindeki azalmanın bakterilerin etkisiyle olmadığı, besiyerinde kullanılan kimyasalların ve/veya asidik ortamda

çözünmüş iyonların etkisiyle olabileceği değerlendirilmiştir. Besiyeri bileşenleri kullanılmadan yapılan biyoflotasyon deneylerinden elde edilen sonuçlar, besiyeri ortamındaki benzer şekilde kalkopirit ve molibdenit flotasyonunun düşük seçicilikle gerçekleştiğini göstermiştir.

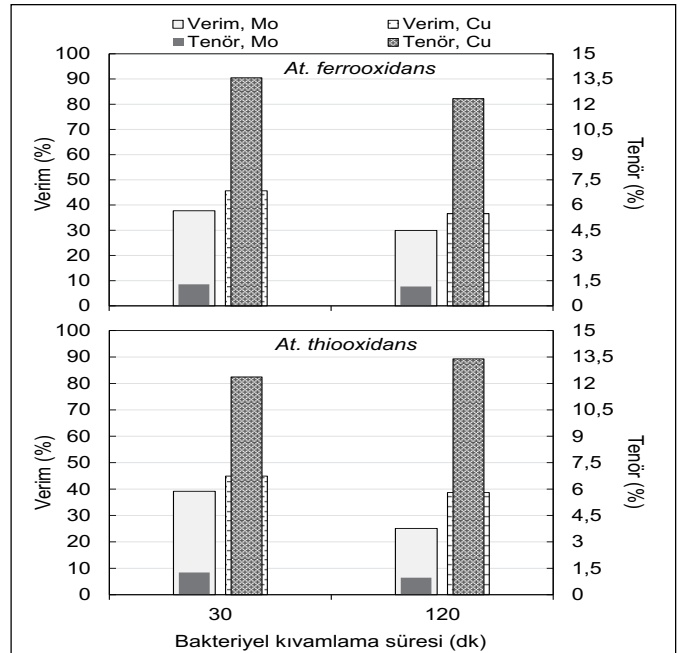
Biyoflotasyon deneylerinde 3 saat ve daha uzun süre uygulanan bakteriyel kıvamlama sürelerinin seçiciliğe olumlu yönde belirgin etkisi olmadığından daha az kıvamlama sürelerinde (30 dk ve 120 dk) biyoflotasyon deneyleri uygulanmıştır (Şekil 5 ve 6). Literatürde, bakteriyel kıvamlama süresi olarak 2 dk (Nagaoka vd., 1999), 15 dk (Hosseini vd., 2005) gibi çok daha az sürelerin uygulandığı biyoflotasyon çalışmaları da bulunmaktadır. *At. ferrooxidans*'ın pirit mineraline diğer sülfürlü minerallerden daha hızlı adsorblandığı ve pirit yüzeyine adsorblanmasının 10-15 dk arasında denge durumuna ulaştığı belirtilmiştir (Das vd., 1999; Sharma vd., 1999; Natarajan ve Das, 2003; Chandraprabha vd., 2004a). Ayrıca, *At. ferrooxidans*'ın kalkopirit ve arsenopirit minerallerine göre piritte daha fazla sayıda adsorblandığı bildirilmiştir (Chandraprabha vd., 2004a,b; Chandraprabha vd., 2005).



Şekil 3. Bakteriler ile kıvamlama (pH 2-2,5) sonrası yapılan flotasyonda molibdenit konsantrisinin tenör-verim değişimi



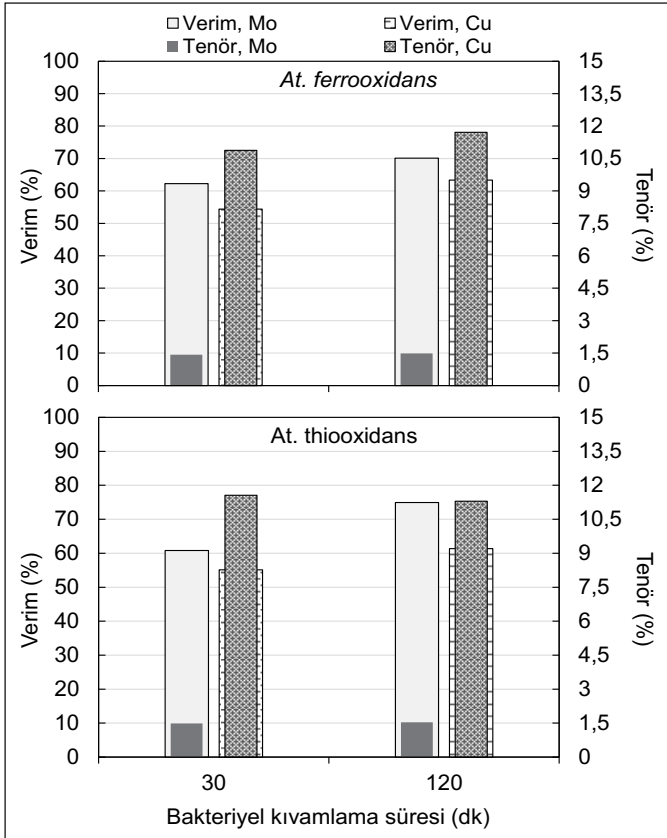
Şekil 4. Bakteriler ile kıvamlama (pH 2-2,5) sonrası yapılan flotasyonda kalkopirit konsantrisinin tenör-verim değişimi



Şekil 5. 30 dk ve 120 dk bakteriyel kıvamlama (pH 2-2,5) sürelerini içeren biyoflotasyonda molibdenit konsantrisinin tenör-verim değişimi

Şekil 5 ve 6'dan görülebileceği gibi, kıvamlama süresinin 30 dakikadan 120 dakikaya artırılmasının kalkopiritin bastırılmasını olumlu yönde etkilediği, bu süre artışıyla ayrıca molibdenitin hidrofobikliğinde de azalmanın olduğu belirlenmiştir. Ancak, 3 saat ve daha fazla sürenin uygulandığı bakteriyel kıvamlama deneylerinde ise molibdenitin hidrofobikliğinin daha yüksek olduğu, molibdenit konsantrisindeki Mo verimlerinden de görülmektedir (Şekil 3 ve 4).

Bu kapsamda, benzer şartlarda klasik seçimli flotasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Toplu konsantreye pH 2-2,5 aralığında 10 dk kıvamlama işlemi uygulandıktan sonra bastırıcı olarak  $\text{Na}_2\text{O}_5\text{S}_2$  ve NaCN kullanılarak pH 10'da yapılan seçimli flotasyon deneylerinde de molibdenitin hidrofobikliğinin önemli oranda azaldığı belirlenmiştir. Örneğin, aynı bastırıcılar kullanılarak pH 10'da kıvamlamanın yapıldığı deneylerde molibdenit konsantrisindeki Mo verimi %80'lerin üzerinde elde edilirken, pH 2-2,5 aralığında ise Mo verimi yaklaşık %35'lere düşmüştür (Çizelge 2).



Şekil 6. 30 dk ve 120 dk bakteriyel kıvamlama (pH 2-2,5) sürelerini içeren biyoflotasyonda kalkopirit konsantrisinin tenör-verim değişimi

Çizelge 3. pH 2-2,5 aralığında kıvamlama sonrası pH 10'da farklı bastırıcılar ile yapılan seçimli flotasyon sonuçları

Bastırıcı cinsi	Ürünler	Ağırlık (%)	Tenör (%)		Verim (%)	
			Cu	Mo	Cu	Mo
$\text{Na}_2\text{O}_5\text{S}_2$	Konsantre	17,16	19,58	2,98	27,9	37,3
	Artık	82,84	10,47	1,04	72,1	62,7
	Besleme	100	12,04	1,37	100	100
NaCN	Konsantre	14,76	14,62	3,18	18,0	34,8
	Artık	85,24	11,56	1,03	82,0	65,2
	Besleme	100	12,02	1,35	100	100

Literatürde, pülp ortamında bulunması muhtemel  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Na}^{+}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$  vb. gibi çeşitli katyonların molibdenit kazanımında önemli bir etkisi olduğu belirtilmiştir (Jeldres vd., 2016; Castro, 2018; Lin vd., 2020). Özellikle  $\text{Ca}^{+2}$  ve  $\text{Mg}^{+2}$  iyonlarının pH 8'in üzerinde molibdenit flotasyonunda olumsuz bir etkiye sahip olduğu bildirilmiştir. Örneğin, pH 11'de pülpe  $10^{-2}$  M  $\text{MgCl}_2$  ilave edildiğinde molibdenit kazanımı %30 azalmıştır (Hirajima vd., 2016). Molibdenit yüzeyine adsorbe olan  $\text{Ca}(\text{OH})^{+}$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})^{+}$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  gibi hidroksitler ve çökeltiler, alkali ortamda molibdenit kazanımında önemli oranda bir azalmaya yol açarak molibdenit mineralini hidrofilik hale getirebilmektedir (Lu vd., 2019). Molibdenit minerali ile  $\text{Ca}^{+2}$  ve  $\text{Mg}^{+2}$  iyonları arasındaki etkileşim mekanizmasının incelendiği bir çalışmada, asidik ortamda molibdenit kenar yüzeyinin (edge surface) oksidasyonu ile  $\text{HMoO}_4^{-}$  olduğu ortaya konmuştur (Li vd., 2018; Lu vd., 2019).  $\text{Ca}^{+2}$  ve  $\text{Mg}^{+2}$  katyonlarının bu kenar yüzeyine adsorbe olmasıyla molibdenitin negatif yüzey potansiyelini azaltmasının veya tersine çevirmesinin mümkün olduğu belirtilmiştir. Bu nedenle, asidik ortamda molibdenit yüzeyi ile hava kabarcığı arasındaki itme kuvveti azalarak molibdenit kazanımının artabileceği vurgulanmıştır (Yi vd., 2021).

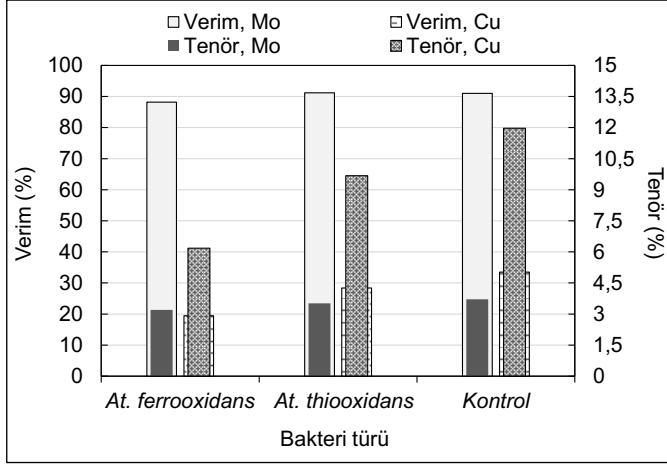
Alkali ortamda  $\text{Ca}(\text{OH})^{+}$  ve  $\text{Mg}(\text{OH})^{+}$  gibi metal hidroksit katyonları molibdenit yüzeyine adsorplanabilir. Alkali ortamda  $\text{Ca}(\text{OH})^{+}$  ve  $\text{Mg}(\text{OH})^{+}$ 'nin molibdenit yüzeyine adsorpsiyonu, fiziksel etkileşimin yanı sıra  $\text{Ca}^{+2}$  ve  $\text{Mg}^{+2}$  iyonlarının molibdenit kenar yüzeyinde  $\text{MoO}_4^{-2}$  ile kimyasal etkileşimi ile gerçekleşebilir (Laskowski vd., 2019; Lu vd., 2019). Ortam pH'sının artışıyla molibdenit minerali yüzeyine adsorplanan metal hidroksit katyonlarının miktarının arttığı ve yüksek pH değerlerinde molibdenit yüzeyinde  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ve  $\text{CaCO}_3$  çökeltilerin bulunduğu ortaya konmuştur (Wan vd., 2017; Lu vd., 2019).

Yapılan kimyasal ve mineralojik analizlerde (Çizelge 1 ve Şekil 2) cevher içerisinde kalsit ve dolomit minerallerinin olduğu belirlenmiştir. Biyoflotasyon deneylerinde yüksek asidik (pH 2-2,5) ortamda kalsit ve dolomit minerallerinden açığa çıkan  $\text{Ca}^{+2}$  ve  $\text{Mg}^{+2}$  iyonlarının alkali ortamda (pH 10) oluşturabilecekleri  $\text{Ca}(\text{OH})^{+}$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})^{+}$  gibi kompleks iyonların molibdenit yüzeyine adsorblanmalarıyla ve/veya molibdenit yüzeyine  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  bileşiklerinin çökmesiyle molibdeniti hidrofilik hale getirerek molibdenit kazanımını önemli bir oranda azaltabilecekleri düşünülmüştür. Bu nedenle,  $\text{Ca}^{+2}$  ile  $\text{Mg}^{+2}$  katyonları ve  $\text{Ca}(\text{OH})^{+}$  ile  $\text{Mg}(\text{OH})^{+}$  iyonlarının oluşmasını azaltmak/engellemek amacıyla sonraki biyoflotasyon deneyleri, bakterilerin faaliyetlerini de olumsuz etkilemeyecek şekilde hafif asidik (pH 5-6) ortamda yapılmıştır (Şekil 7 ve 8).

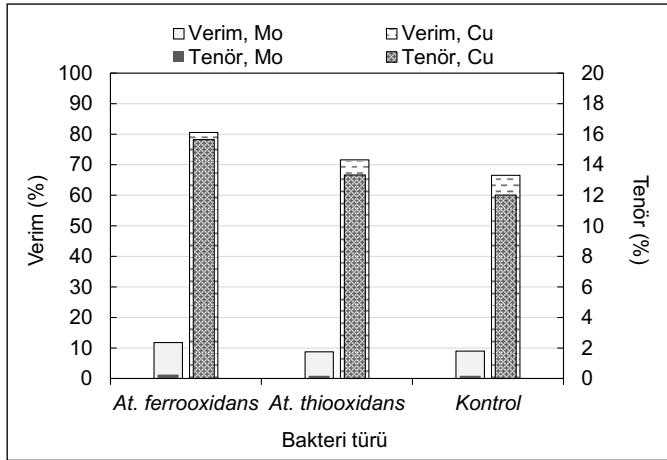
Pülp ortamında ayrıca, bakır minerallerinin çözünmesiyle  $\text{Cu}^{+2}$  ve  $\text{Fe}^{+3}$  katyonları da bulunabilmektedir. Yang vd. (2019), pH 4,2'de pülpte  $\text{Cu}^{+2}$  iyonu derişimi 50 mg/L'ye arttırıldığında molibdenit kazanımının %42'den %12'nin altına düştüğünü belirtmişlerdir. Ayrıca,  $\text{Cu}^{+2}$ 'nin bastırma etkisinin pH 2-5 aralığına göre pH 5-8,4 aralığında daha fazla olduğu bildirilmiştir (Yang vd., 2019). Asidik ortamda  $\text{Cu}^{+2}$  iyonunun ve alkali ortamda oluşan  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  bileşiminin molibdenitin bastırılmasına neden olabileceği belirtilmiştir (Yi vd., 2021). Bu bakımdan, uzun bakteriyel kıvamlama sürelerinde kalkopiritin oksidasyonu sonucunda pülpte  $\text{Cu}^{+2}$  iyonlarının bulunması ve derişiminin artması muhtemeldir. Bu da yukarıda açıklandığı üzere molibdenitin hidrofobikliğini azaltmış olabilir. Bu nedenle, sonraki biyoflotasyon deneyleri daha kısa kıvamlama süresinde (30 dk) gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 7 ve 8'de sunulmuştur.

Bakteriyel kıvamlama süresi olarak 30 dakikanın uygulandığı pH 5-6 aralığında yapılan biyooksidasyon deneylerinde molibdenit konsantrisinde %88'in üzerinde Mo verimi elde edilirken, Cu verimi ise %19,5-28,4 arasında değişmektedir (Şekil 7). Fe-oksitleyici At. ferrooxidans ile yapılan deneyde kontrol amaçlı

(bakterisiz) deneylere göre Mo verimlerinde yaklaşık %3 azalma olmasına rağmen, Cu veriminde belirgin bir azalmanın (~%14) olduğu görülmektedir. S-okstleyici *At. thiooxidans* ile yapılan deney sonuçlarından, bu bakterinin kalkopirit mineralini bastırma performansının düşük olduğu görülmektedir (Şekil 7 ve 8). *At. ferrooxidans* kullanılarak pH 5-6 aralığında yapılan biyoflotasyon deneyi sonuçlarından, kontrol deneyine göre molibdenit konsantrisinin Mo içeriği daha düşük (%3,71'den %3,2'ye) olsa da Cu içeriğinin de önemli oranda azalmış (%11,97'den %6,18'e) olduğu görülmektedir.



Şekil 7. Bakteriler ile pH 5-6 aralığında 30 dk kıvamlama sonrası flotasyonda molibdenit konsantrisinin tenör-verim değişimi



Şekil 8. Bakteriler ile pH 5-6 aralığında 30 dk kıvamlama sonrası flotasyonda kalkopirit konsantrisinin tenör-verim değişimi

### 3. Sonuçlar

Bu çalışmada, sülfürlü bakır-molibden cevherinden elde edilen toplu Cu-Mo konsantrisi üzerinde biyoflotasyon deneyleri yapılmıştır. Deneylerde *At. ferrooxidans* ve *At. thiooxidans* türü bakteriler kullanılmıştır. Pülp pH'sı, bakteri türü ve kıvamlama süresinin toplu Cu-Mo konsantrisinin biyoflotasyonuna etkileri araştırılmıştır. pH 2-2,5'te yapılan biyoflotasyon deneylerinden elde edilen sonuçlar, molibdenit minerali ile kalkopirit mineralinin benzer bir dağılıma sahip olduğunu göstermiştir. Benzer şartlarda bastırıcı olarak  $\text{Na}_2\text{O}_5\text{S}_2$  ve NaCN ile yapılan klasik seçimli flotasyon deneylerinde de molibdenitin hidrofobikliğinin önemli oranda azaldığı belirlenmiştir. Düşük pH'da (2-2,5) molibdenit mineralinin hidrofobikliğindeki azalmanın asidik ortamda çözün-

müş iyonların ( $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  vb. gibi) etkisiyle olabileceği değerlendirilmiştir. Daha yüksek pH'larda (5-6) yapılan biyoflotasyonda ise seçimli olarak molibdenit ve kalkopirit minerallerinin kazanılabileceği belirlenmiştir. *At. ferrooxidans* kullanılarak yapılan biyoflotasyon deneyleri sonucunda, %3,2 Mo tenörlü %88,2 verimle bir molibdenit konsantrisi ve %15,65 Cu tenörlü %80,6 verimle bir kalkopirit konsantrisi üretilmiştir.

### Teşekkür

Bu çalışmayı, FYL-2020-7983 no'lu proje ile destekleyen Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığı'na teşekkür ederiz. Ayrıca, bilgi ve tecrübelerinden faydalandığımız Prof. Dr. Emin Cafer ÇİLEK'e teşekkür ederiz.

### Kaynaklar

- Abdollahi, M., Bahrami, A., Mirmohammadi, M.S., Kazemi, F., Danesh, A., Ghorbani, Y. 2020. A process mineralogy approach to optimize molybdenite flotation in copper-molybdenum processing plants. *Minerals Engineering*. 157, 106557.
- Akay, A.K. 2013. Tepeoba-Havran (Balıkesir) porfiri Cu-Mo sahasının jeolojisi, cevher mineralojisi ve yüzey jeokimyasının incelenmesi. [Yüksek lisans tezi]. [İstanbul]: İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Bahrami, A., Abdollahi, M., Mirmohammadi, M., Kazemi, F., Danesh, A., Shokrzadeh, M. 2020. A process mineralogy approach to study the efficiency of milling of molybdenite circuit processing. *Scientific Reports*. 10, 1-14.
- Bulatovic, S.M. 2007. Flotation of Copper Sulfide Ores. In *Handbook of Flotation Reagents*, Petersborough, Canada, 445 p.
- Bulatovic, S.M., Wyslouzil, D.M., Kant, C. 1998. Operating practices in the beneficiation of major porphyry copper/molybdenum plants from Chile: innovated technology and opportunities. *Minerals Engineering*. 11, 313-331.
- Castro, S., 2018. Physico-chemical factors in flotation of Cu-Mo-Fe ores with seawater: a critical review. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 54, 1223-1236.
- Chandraprabha, M.N., Natarajan, K.A., Somasundaran, P. 2004a. Selective separation of arsenopyrite from pyrite by biomodulation in the presence of *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Journal of Colloid and Interface Science*. 276, 323-332.
- Chandraprabha, M.N., Natarajan, K.A., Modak, J.M. 2004b. Selective separation of pyrite and chalcopyrite by biomodulation. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 37, 93-100.
- Chandraprabha, M.N., Natarajan, K.A., Somasundaran, P. 2005. Selective separation of pyrite from chalcopyrite and arsenopyrite by biomodulation using *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *International Journal of Mineral Processing*. 75(1-2), 113-122.
- Çiftçi, H. 2003. Asidofilik bakteriler yardımıyla kalkopirit biyolojide katı oranının etkisi. [Yüksek lisans tezi]. [İsparta]: Süleyman Demirel Üniversitesi.
- Çiftçi, H. 2008. Refrakter altın cevher ve konsantrilerinin biyooksidasyonu. [Doktora tezi]. [İsparta]: Süleyman Demirel Üniversitesi.
- Çiftçi, H., Akçıl, H. 2009. Altın madenciliğinde biyooksidasyon uygulamaları ve gelişmeler. *Madencilik*. 48(2), 3-10.
- Das, A., Rao, K.H., Sharma, P., Natarajan, K.A., Forssberg, K.S.E. 1999. Surface Chemical and Adsorption Studies Using *Thiobacillus ferrooxidans* with Reference to Bacterial Adhesion to Sulfide Minerals. *Biohydrometallurgy and the environment toward the mining of the 21st century, part A*, 697-707.
- Dwyer, R., Bruckard, W. J., Rea, S., Holmes, R.J. 2012. Bioflotation and bioflocculation review: microorganisms relevant for mineral beneficiation. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*. 121(2), 65-71.
- Even, Ş.B. 2009. Kırklareli Demirköy-Sivriiler molibden cevherinin flotasyon ile zenginleştirilmesi. [yüksek lisans tezi]. [İstanbul]: İstanbul Teknik Üniversitesi.

- Hirajima, T., Suyantara, G.P.W., Ichikawa, O., Elmahdy, A.M., Miki, H., Sasaki, K. 2016. Effect of  $Mg^{2+}$  and  $Ca^{2+}$  as divalent seawater cations on the floatability of molybdenite and chalcopyrite. *Minerals Engineering*. 96-97, 83-93.
- Hosseini, T.R., Kolahdoozan, M., Tabatabaei, Y.S.M., Oliazadeh, M., Noaparast, M., Eslami, A., Manafi, Z., Alfantazi, A. 2005. Bioflotation of Sarcheshmeh copper ore using *Thiobacillus ferrooxidans* bacteria. *Minerals Engineering*. 18, 371-374.
- Jeldres, R., Forbes, L., Cisternas, L.A. 2016. Effect of sea water on sulfide ore flotation: a review. *Mineral Process. Extractive Metallurgy Rev. Int. J.* 37, 369-384.
- Kelly, D.P., Harrison, A.P. 1989. Genus *Thiobacillus* Beijerinck. In *Bergey's Manual of Systematic Bacteriology*. (Staley, J.T., Bryant, M.P., Pfennig, N., Holt, J.G.-eds.), vol. 3, pp.1842-1858, Williams and Wilkins Co, Baltimore.
- Laskowski, J.S., Castro, S., Gutierrez, L. 2019. Flotation in seawater. *Min. Metall. Explor.* 36, 89-98.
- Li, Y.B., Lartey, C., Song, S.X., Li, Y.J., Gerson, A.R. 2018. The Fundamental roles of monovalent and divalent cations with sulfates on molybdenite flotation in the absence of flotation reagents. *RSC Adv.* 8, 23364-23371.
- Lin, S., Liu, R., Wu, M., Hu, Y., Sun, W., Shi, Z. 2020. Minimizing beneficiation wastewater through internal reuse of process water in flotation circuit. *Journal of Cleaner Production*. 245, 118898, 10 p.
- Lu, Z., Ralston, J., Liu, Q. 2019. Face or edge? Control of molybdenite surface interactions with divalent cations. *Journal of Physical Chemistry C*. 1-28.
- MTA. 2022. Molibden. <https://www.mta.gov.tr/v3.0/metalik-madenler/molibden> [Erişim tarihi: 13 Mayıs 2022].
- Nagaoka, T., Ohmura, N., Saiki, H. 1999. A novel mineral flotation process using *Thiobacillus ferrooxidans*. *Applied Environmental Microbial Journal*. 65(8), 3588-3593.
- Natarajan, K.A., Das, A. 2003. Surface chemical studies on "Acidithiobacillus" group of bacteria with reference to mineral flocculation. *Int. J. Mineral Processing*. 72, 189-198.
- Park, I., Hong, S., Jeon, S., Lto, M., Hiroyoshi, N. 2020. A review of recent advances in depression techniques for flotation separation of Cu-Mo sulfides in porphyry copper deposits. *Metals*. 10, 1269, 26.
- Polyak, D.E. 2012. Molybdenum, U.S. Geological Survey 2012 Minerals Yearbook. Molybdenum (Advance Release), 50.1-50.13, U.S. Department of the Interior.
- Poorkani, M., Banisi, S. 2005. Industrial use of nitrogen in flotation of molybdenite at the Sarcheshmeh copper complex. *Minerals Engineering*. 18(7), 735-738.
- Sharma, P.K., Hanumanth Rao, K., Nataraja, K.A., Forssberg, K.S.E. 1999. Bioflotation of sulphide minerals in the presence of heterotrophic and chemolithotrophic bacteria. *Proceeding of the XXI International Mineral Processing Congress Flotation-Kinetics and Modeling B8a*, 94-101.
- Silverman, M.P., Lundgren, D.G. 1959. Studies on the chemoautotrophic iron bacterium *Ferrobacillus ferrooxidans*. *Journal of Bacteriology*. 77, 642-647.
- UMB. 2022. Use of new molybdenum. <https://www.imoa.info/molybdenum-uses/molybdenum-uses.php> [Erişim tarihi: 10 Mart 2022].
- Vilinska, A. 2007. Bacteria-sulfide mineral interactions with reference to flotation and flocculation. Lulea University of Technology Department of Chemical Engineering and Geosciences Division of Mineral Processing, 97 p.
- Wan, H., Yang, W., He, T., Yang, J., Guo, L., Peng, Y. 2017. The Influence of  $Ca^{2+}$  and pH on the interaction between PAHs and molybdenite edges. *Minerals*. 7, 1-12.
- Yang, B., Wang, D., Wang, T., Zhang, H., Jia, F., Song, S. 2019. Effect of  $Cu^{2+}$  and  $Fe^{3+}$  on the depression of molybdenite in flotation. *Minerals Engineering*. 130, 101-109.
- Yi, G., Macha, E., Van Dyke, J., Ed Macha, R., McKay, T., Free, M.L. 2021. Recent progress on research of molybdenite flotation: a review. *Advances in Colloid and Interface Science*. 295, 102466, 1-19.
- Yuan, D., Cadien, K., Liu, Q., Zeng, H. 2019. Separation of talc and molybdenite: challenges and opportunities. *Minerals Engineering*. 143, 105923.

