

KUEBRANIN VOLTAMETRİ TEKNİĞİ İLE PİRİTİN ELEKTROKİMYASAL DAVRANIŞINA VE
FLOTASYONUNA ETKİSİNİN İNCELENMESİ

MAKALE HAKKINDA

Geliş : Haziran 2012

Kabul: Ağustos 2012

INVESTIGATION THE EFFECT OF QUEBRACHO ON ELECTROCHEMICAL
BEHAVIOUR OF PYRITE BY USING CYCLIC VOLTAMMETRY (CV) AND ON THE
FLOTATION OF PYRITE

Kemal Şahbudak^a

ÖZ

Bu çalışmada, Artvin-Murgul cevher yatağından alınan pirit örneğinin toplayıcısız ortamda Kuebra (quebracho) ile etkileşiminin, dönüşümlü voltametri deneyleri ile aydınlatılması ve farklı potansiyellerde bu reaktifin pirit flotasyonuna etkisinin ortaya konulması amaçlanmıştır. Öncelikle pirit örneklerinin dönüşümlü voltmetre (CV) yöntemini kullanarak, farklı koşullarda piritin elektrokimyasal davranışı incelenmiş, mineral yüzeyinde gerçekleşen redoks tepkimeleri tahmin edilmiştir. Elde edilen bulgular ışığında belirlenen potansiyel değerlerinde, yüzeyde oluşan redoks bileşiklerinin piritin yüzebilirliğine etkisinin belirlenmesi amacıyla flotasyon deneyleri yapılmıştır. Genel olarak indirgen potansiyellerde düşük verim elde edilirken 200 mV'un üzerinde ise verimde önemli bir artış olduğu gözlemlenmiştir.

Nötr ve alkali ortamda farklı pH değerlerinde yapılan flotasyon deneyleri sonucunda en iyi verim değerlerine pH 6.97'de orta ve yükseltgen potansiyellerde ulaşılmıştır. Pirit oksidasyonu sonucu açığa çıkan elementer kükürdün potansiyelin artışı ile verimi artırdığı ve düşük potansiyellerde ise S⁰'ün hidrofilik bileşenlere indirgenerek yüzeyde oluşan metal hidroksitlerle birlikte verimi düşürdüğü tahmin edilmiştir. Organik reaktif olarak kuebranın kollektörsüz flotasyonda pirit verimini önemli ölçüde düşürmesinin ise elektrokimyasal mekanizmadan çok kimyasal ve/veya fiziksel adsorpsiyondan kaynaklanabileceği öngörülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Pirit, Flotasyon, Pülp potansiyeli, Dönüşümlü voltametri, Organik bastırıcı

ABSTRACT

This study, it was aimed to investigate the effects organic depressant quebracho on the interaction of these with pyrite from Artvin-Murgul ore deposit by using cyclic voltammetry (CV) and on the flotation of pyrite in collectorless medium. Firstly electrochemical behaviour of pyrite was studied under different conditions and redox reactions were estimated using cyclic voltammetry. Then flotation experiments were conducted to investigate the effects of redox compounds formed on pyrite. Recoveries were very low under reducing conditions while they significantly increased above 200 mV potential. The experiments carried out at medium and alkaline conditions indicated that the highest flotation recoveries were obtained at pH 6.97 and at medium and high potentials. It was estimated that the reason for high recoveries was elemental sulphur resulting from pyrite oxidation and lower recoveries at reducing potentials were the reduction of S⁰ to hydrophilic compounds. The studies carried out by using organic reagent quebracho proposed that these reagent reduced the recovery considerably in the absence of DTPI as a result of physical and/or chemical adsorption rather than electrochemical mechanisms.

Keywords: Pyrite, Flotation, Pulp Potential, Cyclic Voltammetry, Organic Depressant.

^aÖğr.Gör.Dr., Cumhuriyet Üniversitesi, Divriği Nuri Demirağ MYO, ksahbudak@cumhuriyet.edu.tr

GİRİŞ

Pirit yer kabuğunda bol miktarda bulunan yarı-iletken özelliğe sahip sülfürlü cevherlerin flotasyonunda istenmeyen sülfürlü bir mineraldir. Bu nedenle pirit flotasyonunda pH'la birlikte ortamın potansiyeli kontrol edilerek mineral yüzeyinde gerçekleşen elektrokimyasal tepkimelerin belirlenmesi ve yüzeyin hidrofobluğu verimin artması açısından önemlidir.

Mineral yüzeyinde meydana gelen tepkimelerin belirlenmesinde dönüşümlü voltametri yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde potansiyel zamanla doğrusal olarak değiştirilir. Bir voltamogram, potansiyel taraması süresince çalışma elektrodunda akımın ölçülmesiyle elde edilir. Akım uygulanan potansiyele karşı ölçülen bir cevaptır. Voltamogram çekimlerinde akım yoğunluğunda meydana gelen değişimler mineral yüzeyinde elektrokimyasal bir tepkimenin meydana geldiğini göstermektedir. Dönüşümlü voltametri sonuçlarının geçerliliği belirli bir potansiyel aralığında indirgenme ve yükseltgenme olaylarının hızlı bir şekilde gözlemlenmesine dayanır. Sülfürlü cevherlerin flotasyonunda seçimliliği sağlamak ve flotasyon verimini iyileştirmek amacıyla farklı metal iyonları, organik polimerler ve metal iyonları-organik polimerlerin birlikte kullanımının etkisi yıllarca araştırılmıştır. (Zhang ve diğ. 1997; Sui ve diğ., 1997; Shen ve diğ., 2001; Ceylan ve diğ., 2002; Chandra ve Gerson, 2009). Bazı araştırmacılar tarafından organik polimerlerin, yapılarına ve kullanıldıkları ortamda bulunan mineral özelliklerine bağlı olarak mineral yüzeyinin yükseltgenmesiyle meydana gelen metal-hidroksitlerle etkileşimi sonucu yüzeye adsorplandığı tespit edilmiştir. Ayrıca, farklı pH değerlerinde farklı metal hidroksitler olduğundan organik polimerlerin mineral yüzeyine adsorpsiyonunun da seçimli olarak gerçekleşebileceği ortaya konulmuştur (Liu ve Laskowski, 1989; Bogusz ve diğ., 1997; Bulatovic, 1999; Bıçak ve Ekmekçi, 2005)

Birçok sülfürlü mineral belirli pülp potansiyeli aralıklarında toplayıcısız olarak yüzme

özelliğine sahiptirler. Sülfürlü minerallerin bu özelliği birçok araştırmacı tarafından detaylı olarak incelenmiştir (Heyes ve Trahar, 1977; Yoon, 1981; Güler ve diğ., 2006a, b). Yoon (1981), kalkopiritin kuvvetli indirgeyici bir kimyasal olan Na_2S ile toplayıcısız olarak yüzdüğünü belirtmesine karşın, diğer araştırmacıların çoğu sülfürlü minerallerin toplayıcısız flotasyonunun sadece orta yükseltgen ortamlarda gerçekleştiğini belirtmektedir (Heyes ve Trahar, 1977; Gardner ve Woods, 1979-b; Trahar, 1984; Hayes ve Ralston, 1988). Bu sonuçlar, sülfürlü minerallerin toplayıcısız flotasyonu için kritik bir pülp potansiyel aralığı olduğunu göstermektedir.

Sülfürlü minerallerin toplayıcısız flotasyonu hakkında birçok araştırma yapılmış olmasına karşın, toplayıcısız flotasyonu sağlayan mekanizma hakkında görüş birliği sağlanamamıştır. Metal polisülfür ve elementer kükürtün (Peters, 1976; Gardner ve Woods, 1979b) ve metal eksiği olan (metal deficient) sülfürün Bucley ve Woods, (1984) toplayıcısız flotasyona neden oldukları iddia edilmektedir.

Heyes ve Trahar (1984) piritin toplayıcısız flotasyonunu, pülp potansiyelini kimyasal reaktiflerle kontrol ederek incelemiştir. Pirit hiçbir potansiyelde yüzebilme özelliği gösterememiştir. Mineral Na_2S ile sülfürlenip havalandırıldığı zaman ise yüzebilir hale gelmiştir. Yüzebilirliğin sebebi olarak, HS^- iyonlarının Yükseltgenmesi ile oluşan elementer kükürt gösterilmiştir. Richardson ve Walker (1985) toplayıcısız ortamda yaptıkları pirit flotasyonunda yüksek pülp potansiyeli aralığında düşük pülp potansiyeli aralığına göre yüksek verimlerle pirit kazanımının gerçekleşebileceğini göstermiştir. Piritin nispeten yükseltgen potansiyellerde hidrofobik özellik kazanarak yüzdüğünün belirlenmesi (Camuzcu ve diğ., 2004; Güler, 2005; Ekmekçi ve Demirel, 1997), pülp potansiyelinin kontrolü ile pirit mineralinin yüzdürülebileceğini göstermektedir. Ekmekçi (1995) tarafından, pH 11'de toplayıcısız pirit flotasyonu çalışılmış -100 ile 300 mV (SHE) değerlerinde verimin değişmediği ve %10

civarında olduğu gözlemlenmiştir. Bu pH değerlerinde piritin toplayıcısız flotasyon özelliği olmadığı görülmektedir. Güler ve diğ (2006-b) farklı elektrokimyasal koşullarda piritin ıslanabilirlik ve flotasyon davranışlarını inceledikleri çalışma sonucunda alkali ortamda yükseltgen potansiyel değerlerinde yüksek temas açısı değerleri elde etmelerine rağmen flotasyon deneyleri sonucunda verimde ciddi bir artış olmadığını gözlemlemişlerdir.

Organik polimerler yapılarına ve kullandıkları ortamda bulunan minerallerin yüzey özelliklerine bağlı olarak farklı mekanizmalarla yüzeye soğurulurlar. Polisakkaritlerin flotasyonda kullanımı ile ilgili genel kaygı öncelikle hidrojen bağları ile mineral yüzeyine soğuruldukları düşünüldüğünden seçimli olmadıkları ve işlevlerinin önceden tahmin edilmediği şeklindeydi. Ancak son yıllarda yapılan çalışmalar polisakkaritlerin soğurulma mekanizmasının hidrojen bağlarından çok daha karmaşık olduğunu göstermektedir. Polisakkaritlerin mineral yüzeyindeki metal hidroksitlerle etkileşimleri sayesinde soğuruldukları belirlenmiştir (Laskowski ve Liu, 1999b).

2. MALZEME VE YÖNTEM

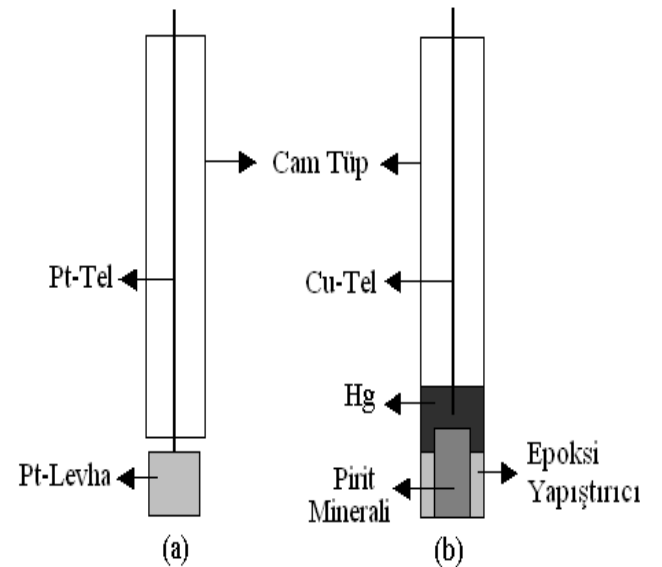
Dönüşümlü voltametri çalışmaları, Gamry PCI-750 marka potansiyostat /galvanostat cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Voltamogramlar, potansiyostatu da içerisinde barındıran bilgisayara yüklenmiş olan Gamry yazılımı kullanılarak elde edilmiştir. Voltametri deneyi öncesi, kullanılan çözeltilerden 15 dakika süreyle yüksek saflıkta azot gazı (%99,998 N₂) geçirilerek, çözelti oksijen konsantrasyonu 7 ppm'den 1 ppm'in altına indirilmiştir. Çözeltinin oksijen konsantrasyonu ölçümünde YIS 5100 marka oksimetre kullanılmıştır.

Dönüşümlü voltametri çalışmaları üç-elektrot sistemli elektrokimyasal hücre kullanılarak yapılmıştır. Deneysel çalışmalarda kalomel elektrot, 1 cm² platin levha ve pirit kristali, sırasıyla referans, karşıt ve çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır (Güler ve diğ., 2004). 1 cm² platin levha Ag-kaynağı ile 25 cm uzunluğunda 0.5 mm çapında Pt-tele

sabitlenmiş ve bir cam boru içine yerleştirilmiştir (Şekil 2.1.a). Pirit kristali dikdörtgenler prizması şeklinde kesilerek, elektrokimyasal olarak pasif olan sıvı epoksi yapıştırıcı ile 6 mm iç çapa sahip bir cam boru içerisine yerleştirilmiştir (Şekil 2.1.b). İletkenliği sağlamak için, cam boru içerisine bir miktar Hg eklenerek Cu-tel ile çalışma elektrodu potansiyostata bağlanmıştır. Bu çalışmada doymuş kalomel elektrot (SCE) ölçeği cinsinden elde edilen potansiyel değerleri, 245 mV ekleyerek standart hidrojen elektrot (SHE) ölçeğine dönüştürülmüştür (eşitlik (2.1)).

$$E_{SHE} = E_{SCE} + 245 \quad [2.1]$$

Deneysel çalışmalarda pirit çalışma elektrodu yüzeyi öncelikle 800 numara Si-C zımpara kağıdı üzerinde dairesel hareketlerle temizlenmiş ve daha sonra 1 µm elmas pasta ile parlatılmıştır. Bu parlatma işlemi bittikten sonra elektrodun yüzeyinde kalan aşındırıcı tozları uzaklaştırmak için elektrot yüzeyi hızlı bir şekilde saf su ile yıkanmış ve hücreye yerleştirilmiştir. Voltametri çalışmaları iki kez damıtılmış su kullanılarak hazırlanan pH 6.97 tampon çözeltisi ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.2).



Şekil 1. a) Pt-karşıt elektrot; b) Pirit çalışma elektrodu

Flotasyon Çalışmaları, Artvin-Murgul Cu-cevheri yatağından alınan pirit kristalleri

kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Pirit kristalleri çeneli kırıcı kullanılarak 1 cm altına kırılmış ve daha sonra seramik değirmende 50 µm altına öğütülmüştür. -212 +75 µm boyutundaki kısım eleme ile elde edilmiş ve oksitlenmemesi için azot atmosferi ortamında saklanmıştır. Flotasyon deneylerinde Denver kendiliğinden havalandırmalı tip laboratuvar flotasyon makinesi ve fiber camdan yapılmış 750 ml hacimli flotasyon hücresi kullanılmıştır. Flotasyon öncesinde her bir reaktif için 10 dakika kondisyonlama yapılmış, köpürtücü eklenmesinden sonra 5 dakika süreyle köpük alınmıştır. Deneyler sırasında hücrenin karıştırma hızı 1100 devir/dakika olarak ayarlanmıştır. Flotasyon deneylerinde her bir deney için 50 gram pirit örneği kullanılmıştır. Örnek ve konsantrenin kuru ağırlıklarının belirlenmesi amacıyla hassas terazi kullanılmış, kurutma işlemi ise 105 C^o'ye ayarlanmış etüvde 12 saatte yapılmıştır.

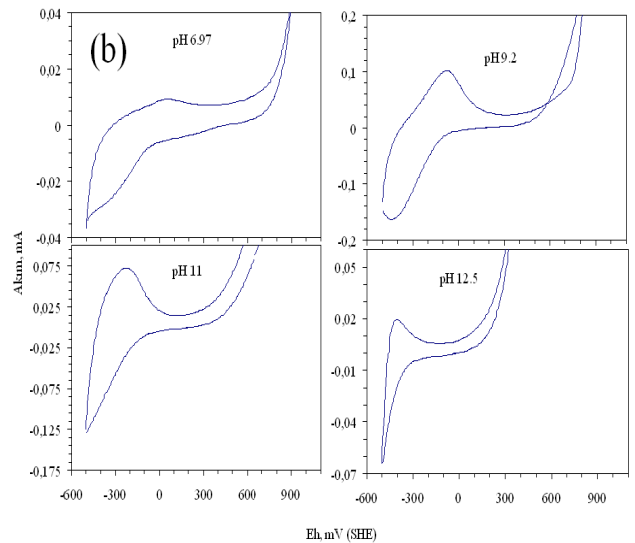
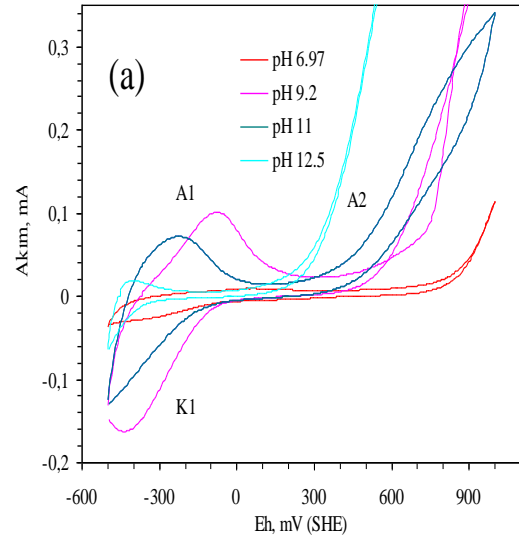
Deneyel çalışmalar laboratuvar ortamında hazırlanan pH 6.97 tampon çözelti ile gerçekleştirilmiştir. Tampon çözeltisinin hazırlanmasında analitik saflıkta kimyasal maddeler (0.025 M KH₂PO₄ + 0.025 M Na₂HPO₄) kullanılmıştır. Her deney öncesinde tampon çözeltiden yüksek saflıkta azot gazı 15 dakika süreyle geçirilerek, çözünmüş oksijen uzaklaştırılmıştır.

Flotasyon deneylerinde 100 g/t, organik bastırıcı kuebura (quebracho) (50 g/t), mertebesinde kullanılmıştır. Dönüşümlü voltametri deneylerinde kuebura (quebracho) 500 ppm olarak belirlenmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Piritin, nötr ve alkali ortamda farklı pH değerlerinde elde edilen voltamogramları Şekil 2'de verilmiştir. İncelenen pH aralığında anodik bölgede iki, katodik bölgede ise bir pik oluşmuştur. Anodik taramada nötr pH'da (pH 6.97) 0 mV civarında en yüksek akım şiddetine ulaşan A1 piki elde edilmiştir. Nötr ortamda elde edilen pik alkali ortam ile karşılaştırıldığında, muhtemelen tersinmez

oksidasyon ürünü olan sülfat oluşumu ve demir oksihidroksitlerle mineral yüzeyinin kaplanarak pasif yüzey oluşması nedeniyle çok düşük şiddette gerçekleşmiştir (Janetski et al., 1977).



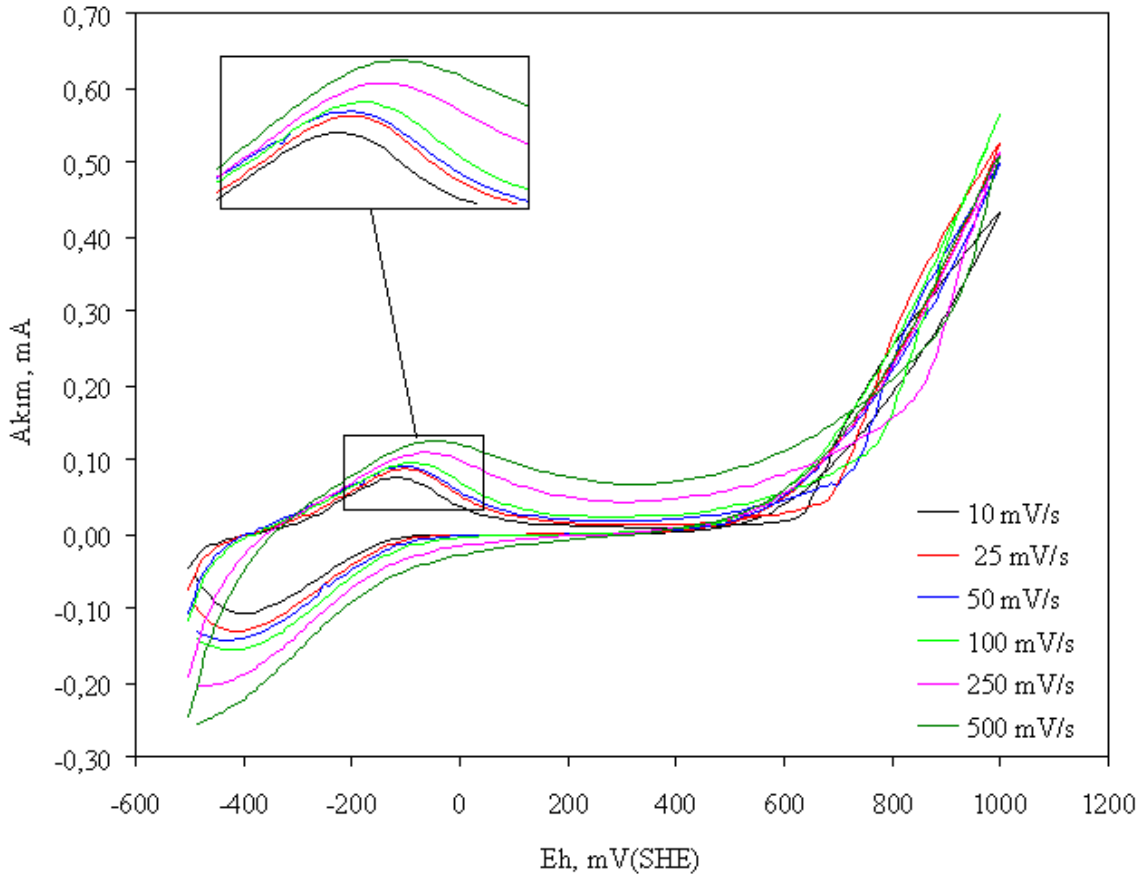
Şekil 2. Farklı pH değerlerinde çizilmiş pirit voltamogramları (v = 50 mV/s)

Piritin elektrokimyasal davranışı, farklı koşullarda dönüşümlü voltametri (CV) tekniği kullanılarak, -500 +1000 mV potansiyel aralığında incelenmiş ve potansiyel-akım spektrumunları çizilmiştir. Akımın pozitif yönde arttığı bölge, anodik bölge olarak tanımlanmakta ve elektrot yüzeyinin anodik bir tepkime ile oksitlendiğini göstermektedir. Bunun tersi durumda katodik tepkime gerçekleşmektedir.

pH 6.97 değerinde toplayıcısız ortamda farklı tarama hızlarında (10, 25, 50, 100, 250 ve 500 mV/s) çizilen piritin voltamogramları Şekil 3'de verilmiştir. Farklı tarama hızlarında elde edilen voltamogramlarda yeni pik oluşumu gözlenmemiş sadece akım şiddetinin artışıyla pik şiddetleri artmıştır. Bu nedenle bundan sonraki dönüşümlü voltametri deneyleri 50 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir.

Nötr ortamda anodik taramada iki oksidasyon piki oluşmuştur. (Şekil 3). 10 mV/s tarama hızında -90 mV'ta en yüksek akım şiddetine ulaşan birinci anodik pikin, tarama hızının artırılmasıyla 500 mV/s tarama hızında pik

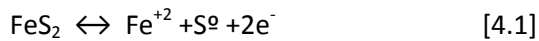
potansiyeli -20 mV'a yükselerek daha yükseltgen potansiyellere doğru kaymıştır. Anodik bölgede ikinci oksidasyon piki ise yaklaşık 500 mV'ta oluşmaya başlamıştır. Katodik bölgede de yaklaşık 400 mV ve -100 mV'ta başlayan indirgenme pikleri gözlenmiştir. Birinci katodik pik zayıf bir şekilde gerçekleşmiştir. Tarama hızının artırılmasıyla ikinci katodik pikin akım şiddeti hızla artmış ve oluşum potansiyeli indirgen potansiyellere doğru hafif kaymıştır.



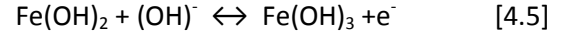
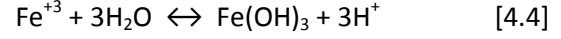
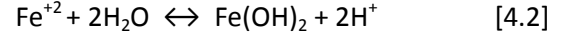
Şekil 3. pH 6.97'de CV voltamogramlarına tarama hızının etkisi

Şekil 3'te de görüldüğü gibi toplayıcısız ortamda piritin -500 +1000 mV aralığında elektrokimyasal spektrumu çekilmiştir. Anodik taramada yaklaşık olarak -250 mV ve 400 mV'ta başlayan iki yükseltgenme piki ve katodik taramada ise 400 mV ile 0 mV'ta başlayan iki indirgenme piki gözlenmiştir. Anodik bölgede elde edilen birinci oksidasyon pikinin akım şiddeti tarama hızının artışı ile artmıştır. Bununla birlikte bu pikin oluşum potansiyelinde de hafif bir değişim gerçekleşmiştir. Tarama hızının artışı ile pik potansiyeli yükseltgen değerlere doğru değişmiştir. Benzer bir davranış yaklaşık 0 mV'ta başlayan indirgenme pikinde de ortaya çıkmış ve pik oluşum potansiyeli tarama hızının artışı ile hafif bir şekilde indirgen değerlere doğru kaymıştır. Dönüşümlü voltamogramda gözlenen bu tür davranış tam olarak tersinir olmayan bir elektrokimyasal sürece işaret etmektedir (Bott, 1999; Güler ve diğ., 2009a,c; Kounaves, 1997).

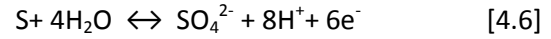
Anodik bölgede gözlenen ilk oksidasyon pikinin tepkime 4.1'e göre pirit yüzeyinin bozunması sonucu Fe^{+2} iyonunun açığa çıkışını ve mineral yüzeyinde elementer kükürt oluşumunu gösterdiği tahmin edilmiştir (Chander ve Briceno, 1987; Pang ve Chander, 1993; Tao ve diğ., 2003; Hiçyılmaz ve diğ., 2004a,b; Kocabağ ve Güler, 2007).



Potansiyelin artışıyla birlikte yüksek potansiyellerde kararlı olmayan Fe^{+2} iyonu daha kararlı bir faz olan ferrik hidroksit bileşiğine dönüşür. Bu dönüşüm ferrous hidroksit oluşumu sonrası ferrik hidroksite oksidasyonu ile veya ferrous iyonunun ferrik iyonuna yükseltgenmesi sonrası mineral yüzeyinde ferrik hidroksit çökmesi yoluyla gerçekleşir (Tepkime 4.2-4.5) (Camuzcu ve diğ., 2004; Ekmekçi, 1995; Zhang ve diğ., 1997; Chander, 1987)

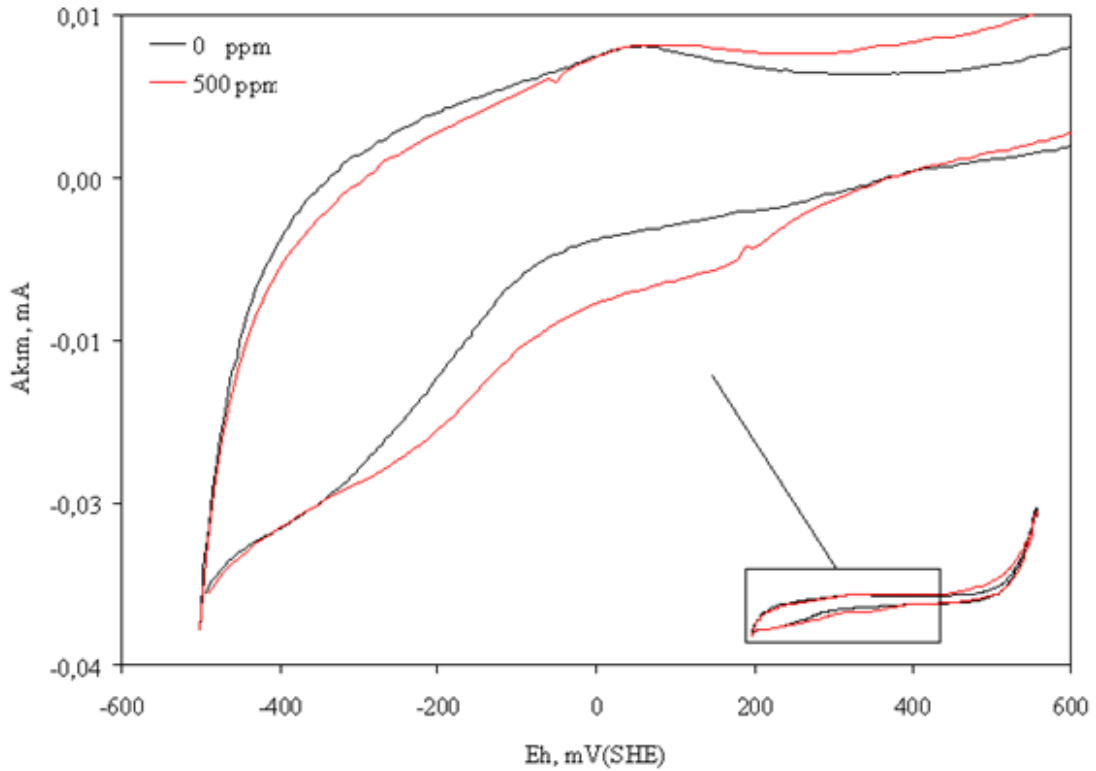
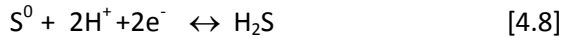


Elementer kükürdün, yüksek potansiyellerde kararlı olmamasından dolayı, potansiyelin artışıyla tepkime 4.6'ya göre sülfata dönüştüğü tahmin edilmiştir. Fakat bu tepkime kinetiği yavaş ilerleyen bir süreç olduğundan elementer kükürt oluşumunun bir ara fazda gerçekleştiği düşünülmektedir (Latimer 1952; Pourbaix, 1966; Peters, 1976; Ekmekçi, 1995).



Tersinir bir süreç için anodik ve katodik tepkimelerin yakın değerlerde başlaması ve pik noktaları arasındaki mesafenin 59/n mV olması gerekmektedir (Güler ve diğ., 2005; Çekirdek, 2005; Gökmeşe, 2004). Bununla birlikte Şekil 3.1 incelendiğinde pirit yüzeyinde gerçekleşen redoks tepkimelerinin tam olarak tersinir olmadığı tahmin edilmiştir. Anodik taramada yüzey oksidasyonu sonucu tepkime 4.1-4.5'e göre oluşan ferrik hidroksidin katodik taramada ferrous hidrokside (tepkime 4.5) indirgendiği ve bu katodik sürecin yaklaşık 0 mV'ta başlayan şiddetli katodik pike neden olduğu tahmin edilmiştir (Kocabağ, 1985; Ekmekçi, 1995; Hiçyılmaz ve diğ., 2004). Bu tepkime anodik taramada yükseltgenme yönünde tekrar gerçekleşerek birinci anodik pike neden olmuştur. Bu iki pik arasındaki akım şiddeti farkı, yaklaşık 0 mV'ta başlayan katodik pikin sadece ferrik hidroksitin indirgenmesi tepkimesine ait olmadığını, farklı indirgenme süreçlerinin de gerçekleştiğini göstermektedir. Bu süreç muhtemelen anodik taramada bir ara fazda oluşan elementer kükürdün tepkime 4.7-4.8'e göre indirgenmesidir. Elementer kükürdün indirgenmesi sonucu oluşabilecek

olan bileşenler tepkimelerden de görüleceği gibi H₂S ve HS⁻ olabilir. Bu iki bileşenin kararlılık sınırı yaklaşık pH 6.8 civarındadır. Dolayısıyla katodik süreç sonucu oluşan baskın indirgenme ürününün HS⁻ olduğu düşünülmüştür (Latimer, 1952; Peters, 1976; Ekmekçi, 1995).



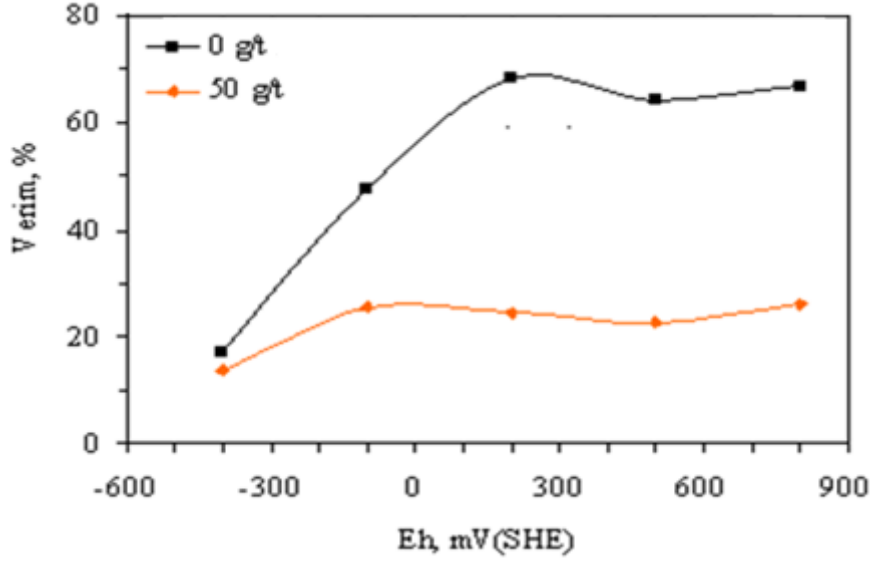
Şekil 4. 0 ppm Kuebra ve 500 ppm Kuebra voltamogramları

500 ppm kuebra pirit yüzeyinde meydana gelen elektrokimyasal tepkimelere etkisini belirlemek için 50 mV/s tarama hızında voltamogramlar çekilmiştir. Kuebranın olmadığı ve kuebranının bulunduğu ortamda çekilen voltamogramlar sağlıklı karşılaştırma yapmak amacıyla bir arada verilmiştir.(Şekil 4). Kuebra ilavesi pirit voltamogramında yeni bir pike neden olmamıştır. Anodik taramada elde edilen pirit piklerinin şiddetinde Kuebralı

ortamda önemli bir değişim gözlemlenmemiştir. Kuebra ilave edildikten sonra katodik taramada 400 mV'ta oluşmaya başlayan indirgenme pikinin akım şiddetinde belirli bir artış olmuştur (Şekil 4).

Toplayıcısız ortamda pirit flotasyonuna elektrokimyasal koşulların etkisini belirlemek amacıyla azot gazı ile oksijeni uzaklaştırılan tampon çözeltide farklı

potansiyelerde (-400 mV, -100 mV, 200 mV, 500 mV, 800 mV) pirit örneği şartlandırılarak flotasyon deneylerinin sonuçları Şekil 5’de verilmiştir.



Şekil 5. Toplayıcısız ortamda kuebzanın pirit flotasyonuna etkisi (50 g/t kuebza)

Şekil 5 incelendiğinde Potansiyelin artışı ile birlikte orta yükseltgen potansiyele kadar flotasyon verimi artmış, daha yüksek potansiyel değerlerinde pirit veriminde ciddi bir değişim gerçekleşmemiştir. Potansiyelin düşüşü ile verimde gözlenen düşüşün temel nedeni HS^- ve H_2S oluşumuna dayandırılmaktadır (Camuzcu ve diğ., 2004; Ekmekçi, 1995; Ekmekçi ve Demirel, 1997; Fuerstenau ve diğ., 1968; Kocabağ ve Güler, 2007). Diğer taraftan yükseltgen potansiyelerde piritin oksidasyonu sonucu mineral yüzeyinde oluşan elementer kükürt (S^0) pirit verimini iyileştirmiştir (Ekmekçi ve Demirel, 1997; Fuerstenau ve diğ., 1968; Kocabağ ve Güler, 2007). Bununla birlikte Güler ve diğ. (2009b), kimyasal olarak kontrol edilen elektrokimyasal koşullarda temas açısı yöntemi ile pirit hidrofobluğunu inceledikleri çalışmada yükseltgen potansiyellere çıktıkça temas açısının düştüğünü belirlemişler ve hidrofobluktaki azalmayı pirit yüzeyinin yoğun

bir şekilde Fe-oksihidroksitlerle kaplanması ile açıklamışlardır. Ayrıca, Şekil 5’te de görüldüğü gibi Kuebza ’nın toplayıcısız ortamda piritin flotasyon verimini çok önemli ölçüde düşürdüğü gözlenmiştir.

5. SONUÇLAR

Farklı pH değerlerinde pirit yüzeyinde oluşan bileşiklerin oluşumu elektrokimyasal potansiyele bağlıdır. Farklı tarama hızlarında elde edilen voltamogramlarda yeni pik oluşumu gözlenmemiş sadece akım şiddetinin artışıyla pik şiddetleri artmıştır.

Kuebza ilavesiyle pirit voltamogramında yeni bir pik oluşumu görülmemiştir. Kuebza miktarındaki değişimin pirit yüzeyine etkisi olmamıştır. Fakat Kuebza pirit yüzeyindeki elektron transferini belirli oranda engelleyerek pirit yüzeyinde daha önceden oluşan piklerin şiddetini düşürmüştür

Nötr ortamda yapılan toplayıcısız flotasyon deneylerinde , pülp potansiyelinin artışı ile birlikte orta yükseltgen potansiyele kadar verim artmış, daha yüksek potansiyel değerlerinde ise flotasyon veriminde ciddi bir değişim gerçekleşmemiştir. - En iyi flotasyon verimi pH 6.97 değerinde, orta ve yükseltgen potansiyellerde elde edilmiştir. Yüksek potansiyellerde gözlenen verimdeki artışın temel nedeninin ise metalce fakir ve elementer kükürtçe zengin yüzey oluşumu olduğu, düşük potansiyellerde verimdeki azalmanın nedeninin ise pirit oksidasyon ürünü olan elementer kükürdün hidrofilik bileşenlere indirgenmesi ve yüzeyin demir hidroksitlerle kaplanması olduğu tahmin edilmektedir.

Kuebranın toplayıcısız ortamda piritin flotasyon verimini çok önemli ölçüde düşürmüştür. Kuebra ile yapılan deneylerde verim %20-25 olmuştur.

6. KAYNAKLAR

Bıçak, Ö. and Ekmekçi, Z. (2005). Polisakkaritlerin Flotasyonda Bastırıcı Olarak Kullanımı ve Adsorpsiyon Mekanizmaları. Madencilik, 44, 19-31.

Bogusz, E., Brienne, S.R., Butler, I. Rao, S.R. and Finch, J.A. (1997). Metal ions and dextrin adsorption on pyrite, Minerals Engineering, 10, 441-445.

Bott, A.W. (1999). Characterisation of Chemical Reactions Coupled to Electron Transfer Reactions Using Cyclic Voltammetry, Current Separations, 18, 9-16.

Buckley, A.N., Hamilton, I.C. and Woods, R.(1985). Investigation of the Surface Oxidation of Sulphide Minerals by Linear Potential Sweep Voltametry and 113

Bulatovic, S.M. (1999). Use of organic polymers in the flotation of polymetallic ores: a review, Minerals Eng., 12, 341-354.

Camuzcu T., Akdemir Ü. and Güler T. (2004). Hydrophobicity and Electrochemical

Behaviour of Pyrite in the Presence of Xanthate and Fe+2 in Alkaline Condition, 10th International Mineral Processing Symposium, Çesme-İzmir, Turkey, 333-340.

Ceylan, H., Hiçyılmaz, C. and Güler, T. (2002). Collectorless Flotation of Lead Zinc Sulphide from Dereköy Ore Deposit. Physicochem. Problems MinerProcess, 36, 197-208.

Chander, S. and Briceno, A. (1987). Kinetics of pyrite oxidation, Minerals and Metallurgical Processing, 4, 171-176.

Chandra, A.P. and 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, 97-110.

Çekirdek, P. (2005). Voltametik Metotlarla Ditiyofosfanat Anyonlarının Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, A.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Ekmekçi, Z. and Demirel, H. (1997). Collectorless Flotation of Chalcopyrite and Pyrite: Influence of Pulp Potential, pH and Galvanic Contact, Proceedings of the 20th IMPC, Aachen, 77-85.

Fuerstenau, M.C., Kuhn, M.C. and Elgillani, D.A. (1968). The role of dixanthogen in xanthate flotation of pyrite, SME Transaction, pp. 148-156.

Gardner, J.R., and Woods, R. (1979a). An electrochemical Investigations of the Natural Flotability of Chalcopyrite, Int. J. Miner.Process., 6, 1-16

Gardner, J.R. and Woods, R. (1979b). An Electrochemical Investigation of the Natural Flotability of Chalcopyrite, Int. J. Miner. Process., 6, 1-16. Garrels, R.M. and Christ, C.L. (1965). Solutions, Minerals and Equilibria,

Gökmeşe, E. (2004). Bazı Bis-İmino-Taç Eterlerin Çeşitli Voltametik

TekniklerElektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, A.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Güler, T., Çetinkaya, S., Akdemir, Ü., Doğan, T. and Kocabağ, D. (2009a). Effect of Fe-ions on pyrite-xanthate interaction in chemically manipulated electrochemical conditions, *International Journal of Natural and Engineering Sciences*, 3(3), .1-7.

Güler, T., Hiçyılmaz, C., Gökağaç, G. and Ekmekçi, Z. (2009b). Redox behavior of chalcopyrite, *International Journal of Natural and Engineering Sciences*, 3(1), 76-82.

Güler, T., Akdemir, Ü., Çetinkaya, S. and Şahbudak, K. (2009c). Metal İyonlarının ve Organik Bastırıcıların Pirit Yüzeyinde Tiyol Adsorpsiyonuna Etkisinin Farklı Elektrokimyasal Koşullarda İncelenmesi, CÜBAP, Grup Araştırma Projesi, Proje No: M-279, Nihai Rapor

Güler T., Hiçyılmaz C., Gökağaç G. and Ekmekçi, Z. (2005a). Electrochemical Behaviour of Chalcopyrite in the Absence and Presence of Dithiophosphate, *Int. J. Miner. Process.*, 75, 217-228.

Güler T., Hiçyılmaz C., Gökağaç G. and Ekmekçi, Z. (2005b). Voltammetric Investigation of Chalcopyrite Oxidation in Neutral Condition, 12th International Metallurgy-Materials Congress, İstanbul.

Güler T. (2005c). Dithiophosphate-Pyrite Interaction: Voltammetry and DRIFT Spectroscopy Investigations at Oxidising Potentials, *J. Coll. Interf. Sci.*, 288, 319-324.

Hayes, R.A. and Raltson, J. (1988). The Collectorless Flotation and Separation of Sulphide Minerals by Eh Control, *Int. J. Miner. Process*, 23, 55-84.

Heyes, G.W. and Trahar, W.J. (1977). The Natural Flotability of Chalcopyrite, *Int. J. Miner. Process.*, 4, 317-344.

Hicyılmaz C., Altun N. E., Ekmekci, Z. and Gokagac G. (2004). Pyrite-DTPI interaction as a function of pulp potential and pH, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 233, 11-24. 118

Hicyılmaz, C., Altun, N.E., Ekmekci, Z. and Gokagac, G. (2004). Quantifying hydrophobicity of pyrite after copper activation and DTPI addition under electrochemically controlled conditions, *Minerals Eng.*, 17, 879-890.

Janetski, N.D., Woodburn, S.I. and Woods, R.(1977). An electrochemical investigation of pyrite flotation and depression", *Int. J. Miner. Proc.*,4, 227-

Kocabağ, D. and Güler, T. (2007). Two-liquid flotation of sulphides: An electrochemical approach, *Minerals Engineering*, 20, 1246-1254.

Kocabağ, D. (1985). A Review of the Flotation of Sulphide Minerals, Imperial College, Contract MSM-092-UK, 29.

Kounaves, P.S. (1997). Voltammetric Techniques, *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, Settle, F.A. (Ed.), Prentice Hall, Virginia, 709-725.

Laskowski, J.S. and Liu, Q. (1999a). On the Adsorption Mechanism of Carboxymethyl Cellulose, *Polymers in Mineral Processing*, Laskowski, J.S.(Ed.), *MetSoc of CIM*, 357-373.

Laskowski, J.S. and Liu, Q. (1999b). Adsorption of Polysaccharides onto Sulfides and Their Use in Sulfide Flotation. *Polymers in Mineral processing*, Laskowski, J.S. (Ed.), *MetSoc of CIM*, 71-89.

Latimer, W.M. (1952). *The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions*. Prentice Hall, Inc., New York.

Liu, Q. and Laskowski and J.S. (1989). The role of metal hydroxides at mineral surfaces in dextrin adsorption, II: Chalcopyrite-galena separation in the presence of dextrin, *Int. J. Miner. Process.*, 27, 147-155

Pang, J. and Chander, S. (1993). Properties of Surface Films on Chalcopyrite and Pyrite and Their Influences in Flotation, XVIII. International Mineral Processing Congress, Sidney, 669-677.

Peters, E. (1976). The Electrochemistry of Sulfide Minerals, Trends in Electrochemistry (J.O.M. Bockris, D.A.J. Rand and B.J. Welch, eds.), Plenum Pres, New York, 267-290.

Pourbaix, M. (1966). Atlas of Electrochemical Equilibria, Pergamon Pres., London.

Richardson, P.E. and Walker, G.W. (1985). The Flotation of the Chalcocite, Bornite, Chalcopyrite and Pyrite in an Electrochemical Flotation Cell, XVth Int. Mier. Proc. Cong., V.2, Cannes, 198-210.

Shen, W.Z., Fornasiero, D. and Ralston, J. (1998). Effect of collectors, conditioning pH and gases in the separation of sphalerite from pyrite, Minerals Eng., 11, No.2, 145-158.

Sui, C.C., Brienne, S.H.R. Xu, Z and Finch, J.A. (1997). Xanthate adsorption on Pb-contaminated pyrite, International Journal of Mineral Processing, Canada, 49, 207-221

Tao, D.P., Richardson, P.E., Luttrell, G.H. and Yoon, R.-H. (2003). Electrochemical studies of pyrite oxidation and reduction using freshlyfractured electrodes and rotating ring-disc electrodes, Electrochimica Acta, 48, 3615-3623.

Trahar, W.J. (1984). The Influence of Pulp Potential in Sulphide Flotation, In: M.H. Jones and J.T. Woodcock (Eds.), Principles of Mineral Flotation, The Wark Symposium, The Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Victoria, Australia, 117-135.

Yoon, R.H. (1981). Collectorless Flotation of Chalcopyrite and Sphalerite Ores Using Sodium Sulfide, Int. J. Miner. Process., 8, 31-48.

Zhang, Q., Xu, Z., Bozkurt, V. and Finch, J.A.(1997). Pyrite Flotation in the Presence of Metal Ions and Sphalerite, Int.J.Mineral Processing, 52, 187-201.