

KALKOPİRİT-PİRİT FLOTASYONUNDA ELEKTROKİMYASAL POTANSİYEL ÖLÇÜMÜ VE SEÇİMLİLİĞE ETKİSİ

Measurement of Electrochemical Potential and its Effect on Selectivity in the Flotation of Chalcopyrite - Pyrite

Zafır EKMEKÇİ(*)

OZET

Bu çalışmada, Murgul (Artvin) bakır cevheri kullanılarak farklı elektrokimyasal koşullarda gerçekleştirilen flotasyon deneylerinde palp potansiyeli ölçümü platin, kalkopirit ve pirit elektrodları kullanılarak yapılmış, minerallerin flotasyon davranışları ölçülen potansiyel değerleri kullanılarak açıklanmış ve ölçülen potansiyel değerleri arasındaki ilişki incelenmiştir. Farklı palp potansiyellerinde, hava ve azot gazı kullanılarak yapılan toplayıcısız flotasyon deneylerinde platin, pirit ve kalkopirit elektrodları ile ölçülen potansiyel değerleri arasında doğrusal bir ilişki olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, kalkopirit ve pirit elektrodları ile ölçülen potansiyel değerleri arasındaki fark arttıkça, flotasyon seçimliliğinin artışı belirlenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Toplayıcısız Flotasyon, Mineral Elektrodları, Elektrokimyasal Potansiyel.

ABSTRACT

In this paper, measurement of pulp potential was done using platinum, chalcopyrite and pyrite electrodes in the flotation tests undertaken at different electrochemical conditions using Murgul (Artvin) copper ore, and the flotation behaviour of the minerals was explained based on the electrode potential values. Moreover, the relationship between the measured potential values was investigated for these three electrodes. The relationship between platinum, pyrite and chalcopyrite electrodes was found to be linear in the collectorless flotation tests performed at different pulp potentials using air and nitrogen as flotation gas. Besides, the flotation selectivity increased as the difference between potential values of chalcopyrite and pyrite electrodes increased.

Keywords: Collectorless Flotation, Mineral Electrodes, Electrochemical Potential.

^Doç. Dr., Hacettepe Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, 06532 Beytepe-^Ankara.

1. GİRİŞ

Flotasyon, sülfürlü cevherlerin zenginleştirilmesinde yaygın olarak kullanılan bir işlemdir. Ancak, yıllarca süren çok sayıda araştırma ve geliştirme çalışmalarına rağmen, fiziksel ve kimyasal parametreler arasındaki etkileşimlerden kaynaklanan karmaşık olaylar nedeniyle, flotasyon işleminin karakterizasyonu ve kontrolü istenen düzeyde yapılamamaktadır. Daha ileri düzeyde geliştirme çalışmalarının yapılabilmesi için, tesis uygulaması ve temel araştırmalar arasındaki boşluğun kapatılması gerekmektedir (Fuerstenau, 1995).

Sülfürlü minerallerin flotasyon davrananlarının elektrokimyasal tepkimeler kullanılarak açıklanması, flotasyon seçiciliğinin kontrol edilmesinde palp pH'sına ek olarak yeni bir parametrenin (palpın elektrokimyasal potansiyeli) kullanılmasını sağlamıştır. Toplayıcısız flotasyon, minerallerin ağır metal iyonları ile canlanması ve galvanik etkileşim gibi flotasyon palpında meydana gelen olayların elektrokimyasal potansiyelin bir fonksiyonu olarak meydana geldikleri belirlenmiştir. Yüksek saflıkta sülfürlü mineral numuneleri kullanılarak yapılan mineral elektrodları ile gerçekleştirilen elektrokimyasal çalışmalar, bir mineralin toplayıcı ile etkileşiminin mineral yüzeyinde ölçülen elektrokimyasal potansiyel ile kontrol edilebileceğini göstermiştir (Buckley ve Woods, 1982; Allison vd., 1972; Ruonala vd., 1997).

Bir katı/çözelti arayüzeyindeki elektrokimyasal potansiyel (aynı zamanda yüksetgenme-indirgenme potansiyeli (ORP) veya redoks potansiyeli olarak adlandırılmaktadır) çözeltideki yükseltgeyici ve indirgeyici bileşenler tarafından belirlenmektedir. Eğer sistem dengede ve tersinir ise, ölçülen potansiyel Nernst eşitliği ile verilmektedir:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{S_{indirgenen}}{S_{yükseltgenen}} \quad (1)$$

n: elektron sayısı

E°: standart potansiyel (Volt, SHE)

R: gaz sabiti (0,001987 kcal/°C)

T: sıcaklık (298,15 °K)

F: Faraday sabiti (23,06 kcal/volt-gram)

Bu eşitliğe göre ölçülen potansiyel yükseltgenen ve indirgenen bileşenlerin aktivitelerinin (veya derişimlerinin) oranına ve sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. Redoks potansiyeli, çözelti potansiyelinin bir metali, minerali veya iyonu yükseltgeme (veya indirgeme) kapasitesini göstermektedir. Daha yüksek potansiyele sahip çözümler, daha düşük elektrod potansiyelli metalleri, mineralleri veya iyonları yükseltger. Bunun tersi de geçerlidir. Yani, daha düşük potansiyelli çözümler daha yüksek potansiyele sahip metalleri, mineralleri veya iyonları indirger.

Flotasyon palpında, Fe^{3+}/Fe^{2+} ve O_2/H_2O gibi birden fazla redoks tepkimesinin aynı anda meydana gelmesi bu durumu daha karmaşık hale getirmekte ve bir karışım potansiyeli ortaya çıkmaktadır (Rand ve Woods, 1984). Karışım potansiyeli sisteminde, farklı malzemelerden yapılmış elektrodlar ile farklı potansiyel değerleri okunabilmektedir. Okunan potansiyel değerleri elektrod yüzeyinde meydana gelen spesifik tepkimelerin termodinamiğine ve kinetiğine bağlı olarak belirlenmektedir. Bu nedenle, zenginleştirilecek mineralden yapılan elektrod ile ölçülen potansiyel değeri kullanılarak mineralin yüzeyinde meydana gelen elektrokimyasal tepkimeler ve oluşan bileşikler belirlenebilmektedir. Ancak, minerallerin oksidasyondan çok kolay etkilenmeleri nedeniyle, bu yöntem her zaman uygun olmamaktadır. Bu nedenle palp potansiyeli genellikle platin ve altın gibi bir inert metalden yapılmış elektrod kullanılarak ölçülmekte ve standart hidrojen elektrodu (SHE) referans alınarak ifade edilmektedir. Bu durumda platin elektrod ile ölçülen potansiyel herhangi bir mineralin yüzey potansiyelini değil, ama tüm palpın toplam potansiyeline karşılık gelmektedir (Labonte ve Finch, 1988). "

Flotasyon palpının elektrokimyasal potansiyelinin ölçümü ile ilgili birçok araştırma yapılmıştır (Rand ve Woods, 1984; Labonte ve Finch, 1988; Chander, 1988; Ralston, 1991; Jones, 1991; Kocabağ, 1994; Ekmekçi ve Demirel, 1997; Bradshaw vd., 1999; Ekmekçi ve Hassoy, 2000). İncelenen sistemin ve olası uygulamaların daha iyi anlaşılmasına karşın, bu güne kadar palp potansiyeli ölçümleri ve

flotasyon performansı arasında tesis ölçeğinde genel bir ilişki ortaya konamamıştır.

Yukarıda belirtildiği gibi, palp potansiyelinin ölçümünde genellikle altın ve platin gibi soy metaller kullanılmaktadır. Ancak, zenginleştirilen cevherlerde bulunan sülfürlü minerallerin saf parçalarından yapılan mineral elektrodları (kalkopirit, pirit, galen vb. elektrodları) kullanılarak da palp potansiyeli ölçülebilmektedir. Mineral elektrodları kullanılarak yapılan ölçümlerde, mineralin durum potansiyeline (rest potential) bağlı olarak farklı değerler ölçülmektedir. Dolayısıyla farklı minerallerden ölçülen palp potansiyellerinin ayrı ayrı değerlendirilmesinin gerekliliği, mineral elektrodları kullanılarak yapılan palp potansiyeli kontrolünü daha karmaşık bir hale getirmektedir. Ancak, palp potansiyeli ile sülfürlü minerallerin flotasyon seçimliliği arasındaki ilişkinin daha iyi anlaşılabilmesi ve flotasyon tesislerinde palp potansiyelinin bir kontrol parametresi olarak kullanılabilmesi için yapılan araştırmalarda mineral elektrodları kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, farklı elektrokimyasal koşullarda yapılan flotasyon deneylerinde palp potansiyeli ölçümü; platin, kalkopirit ve pirit elektrodları kullanılarak yapılmış ve minerallerin flotasyon davranımları ölçülen potansiyel değerleri kullanılarak açıklanmıştır. Ayrıca, bu üç elektrod kullanılarak ölçülen potansiyel değerleri arasındaki ilişki incelenmiştir.

2. MALZEME VE YÖNTEM

Flotasyon deneylerinde kullanılan cevher, KBİ'ne bağlı Murgul İşletmesi konsantratörünün otojen değirmen beslemesinden alınmıştır. Ana mineralleri kalkopirit, pirit ve kuvars olan cevherin kimyasal bileşimi Çizelge 1'de verilmiştir.

^ Cevher numunesi çeneli ve merdaneli kırıcılar kullanılarak 2 mm altına kırılmış ve oksidasyonu en aza indirmek amacıyla 1 kg'lık numuneler halinde naylon torbalar içinde hava ile temas etmeyecek şekilde saklanmıştır. Flotasyon işleminde kullanılacak malzeme seramik bilyalı porselen değirmende kuru olarak 212 um altına

öğütülmüştür. Laboratuvarında yapılan öğütme işleminde porselen değirmen ve seramik bilya kullanılarak, tesiste otojen değirmenlerde meydana gelen elektrokimyasal koşulların aynı elde edilmiştir.

Çizelge 1. Cevher Numunesinin Kimyasal Bileşimi

Bileşen	%
Cu	1,01
Fe	6,89
Zn	0,004
Pb	0,001
S	7,86
SiO ₂	82,13

Flotasyon deneyleri 1 litre hacimli pleksiglas hücrede ve rotoru fiberglastan yapılmış Humbold Wedag flotasyon makinasında yapılmıştır. Deneylerde konsantr toplama süresi olarak 2 dakika alınmıştır. İncelenen parametrelere göre gaz fazı olarak hava veya azot gazı kullanılmıştır. Palp potansiyeli, indirgen reaktif olarak Na₂S.9H₂O kullanılarak ayarlanmıştır. Palpın başlangıç potansiyel değeri yeterince yüksek olduğundan, palp potansiyelini pozitif değerlere ayarlamak için herhangi bir yükseltgen reaktif kullanılmamıştır. Palp yoğunluğunun ağırlıkça % 20 katı olduğu deneylerde, köpürtücü olarak 100 gr/ton Aerofloat A-65 (Cyanamid) kullanılmıştır. Palp pH'sının ayarlanmasında % 1'lik Ca(OH)₂ çözeltisi kullanılmıştır.

Palpın elektrokimyasal potansiyeli platin, kalkopirit ve pirit elektrodlarına karşı referans elektrod olarak kalomel elektrodu kullanılarak ölçülmüştür. Mineral elektrodları, cevher yatağından temin edilen saf kalkopirit ve pirit numunelerinden yapılmıştır. Mineral elektrodu yapımında kullanılan kalkopirit ve pirit numunelerinin kimyasal analizleri Çizelge 2'de verilmiştir.

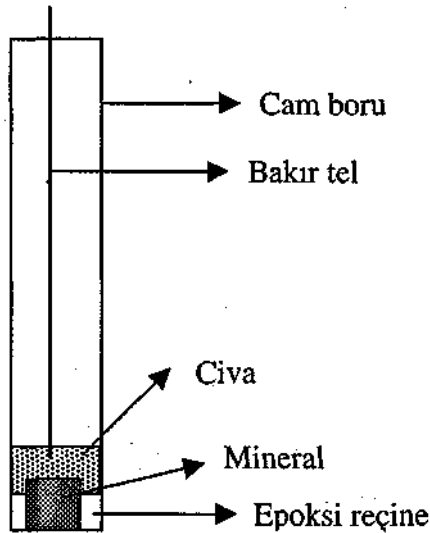
Mineral elektrodları, kalkopirit ve pirit numunelerinden kesilen prizma şeklindeki parçalar ve bu parçaların kolaylıkla girebileceği genişlikte cam borular kullanılarak yapılmıştır (Sekili).

Çizelge 2. Mineral Elektrodu Yapımında Kullanılan Kalkopirit ve Piritin Kimyasal İçerikleri

Bileşen (%)	Kalkopirit	Pirit
Cu	35,28	0,16
Fe	29,14	44,67
Zn	0,028	0,004
Pb	0,006	0,016
S	33,30	54,13

Mineral parçalarını cam boruya tutturmak için epoksi reçine kullanılmıştır. Cam borunun içinde kalan mineral yüzeyi ile bakır tel arasındaki elektrik iletkenliği civa ile sağlanmıştır. Her ölçüm sonrasında mineral elektrodları yüzeyinde oksitlenme veya indirgenme sonucunda ortaya çıkan bileşikler temizlemek için elektrod yüzeyleri elmas pasta kullanılmıştır. Platin elektrod ise 1 cm² yüzey alanına sahip bir platin levhadan yapılmıştır. Platin elektrod yüzeyi her ölçüm öncesinde oksitli bileşiklerden yakma yöntemiyle temizlenmiştir.

Her üç elektrodun da potansiyel değerleri kalomel elektroda karşı bir voltmetre ile ölçülmüştür. Kalomel elektrodu ölçeğine göre okunan değerlere 0,245 Volt eklenerek potansiyel değerleri SHE ölçeğine dönüştürülmüştür (Natarajan ve Iwasaki, 1974).



Şekil 1. Mineral elektrodu.

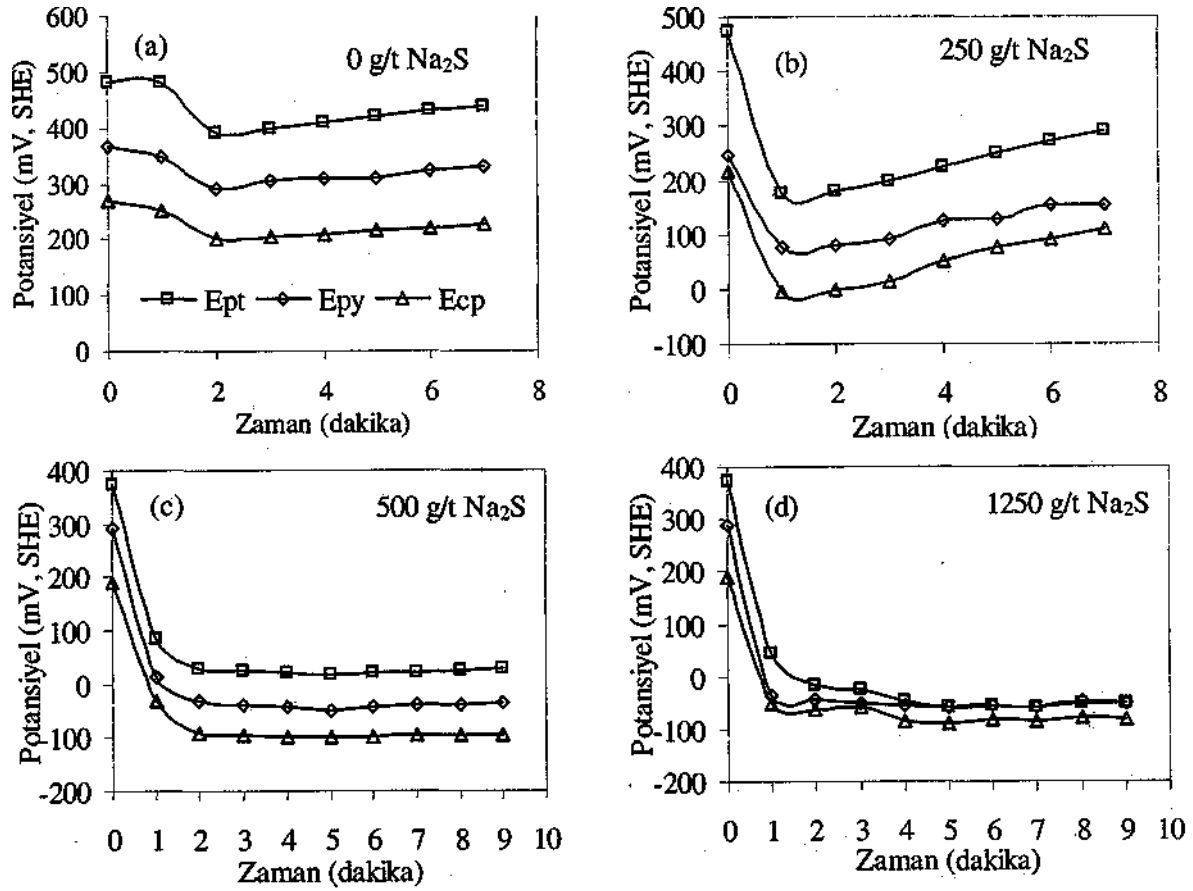
3 . DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

3.1. Azot Gazı ile Yapılan Flotasyon Deneyleri

Doğal pH'da (pH ~ 7) yapılan toplayıcısız flotasyon deneylerinde, kuru olarak porselen değirmende öğütülen cevherin flotasyon hücresine beslenmesinden önce, suyun içindeki çözülmüş oksijeni uzaklaştırmak için 5 dakika süreyle azot gazı geçirilmiş ve çözülmüş oksijen içeriği 4 ppm'den 0,8 ppm civarına düşürülmüştür. Farklı palp potansiyellerinde flotasyon işlemini yapabilmek amacıyla indirgen reaktif olan sodyum sülfid (Na₂S.9H₂O) kullanılmıştır. Buna göre, 0, 250, 500 ve 1250 gr/ton Na₂S.9H₂O eklenerek yapılan deneylerde süreye bağlı olarak ölçülen potansiyel değerleri Şekil 2'de verilmiştir.

Sodyum sülfid eklemeyen yapılan flotasyon deneyinde platin (Ept), pirit (Epy) ve kalkopirit (Ecp) elektrodlarıyla ölçülen potansiyel değerleri Şekil 2a'da verilmiştir. Potansiyel değerlerinin büyüklüğü Ept>Epy>Ecp şeklinde olmuştur. Elektrodlar arasındaki potansiyel farkı yaklaşık 100 mV civarında olmuştur. Farklı dozajlarda indirgen reaktif eklendiğinde ise palp potansiyeli reaktif dozajına bağlı olarak negatif değerlere kadar düşmüştür. 250 gr/ton Na₂S.9H₂O eklendiğinde, her elektrodun potansiyel değerleri başlangıç değerlerine göre aniden düşmüş ve daha sonra tekrar yükselerek sabitlenmiştir (Şekil 2b). İndirgen reaktif dozajı 1250 gr/ton değerine artırıldığında platin elektrod ile pirit elektrodu arasındaki fark ihmal edilebilir düzeye düşmüştür (Şekil 2d). Platin ve pirit elektrodları ile kalkopirit elektrodu arasındaki fark ise 30 mV civarına kadar düşmüştür.

Flotasyonda sülfürlü minerallerin davranımlarını açıklamada elektrokimyasal yöntem kullanıldığında, palpın elektrokimyasal potansiyeli ile her mineral için hazırlanan Eh-pH diyagramları beraber kullanılmaktadır. Aynı palp içinde üç farklı elektrodun farklı potansiyel değerlerine sahip oldukları düşünüldüğünde, kalkopirit ile piritin flotasyon davranımlarının platin elektrod ile ölçülen potansiyel değerleri kullanılarak değerlendirilmesinin doğru olmayacağı açıktır. Ancak, Şekil 2'de verilen potansiyel değerleri



Şekil 2. Farklı sodyum sülfid derişimlerinde yapılan flotâsyon deneylerinde ölçülen elektrod potansiyellerinin zamana bağılı değişimi (pH=7, Flotâsyon gazı: azot).

incelendiğinde, platin, pirit ve kalkopirit elektrodlarının potansiyel değerleri arasında bir paralellik olduğu ve buna bağılı olarak aralarında anlamlı bir matematiksel ilişkinin kurulabileceği düşünölmüştür. Buna göre, flotâsyon palpmda kullanım kolaylığı nedeniyle sadece platin elektrod ile ölçüm yapılabilir ve türetilen matematiksel eşitlikler kullanılarak pirit ve kalkopirit elektrod potansiyelleri tahmin edilebilir.

Nötr pH'da, farklı sodyum sülfid dozajlarında ve azot gazı ile yapılan deneylerde ölçölen elektrod potansiyelleri kullanılarak, Ept ile Epy ve Ecp arasında doğrusal bir ilişki olduğu belirlenmiştir. Buna göre:

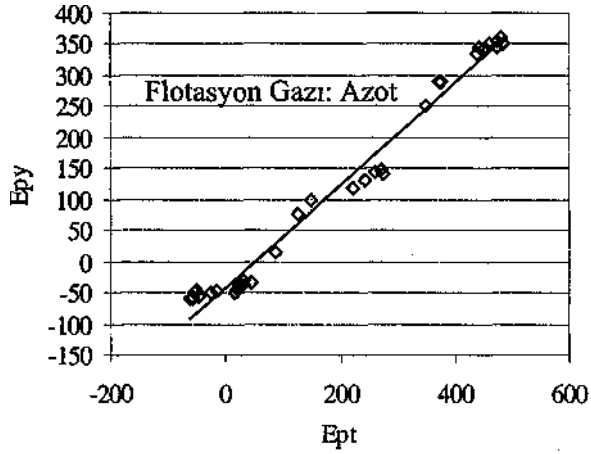
$$E_{py} = 0,825(\pm 0,018)E_{pt} - 40,731(15,035) \quad (2)$$

$$R^2 = 0,982$$

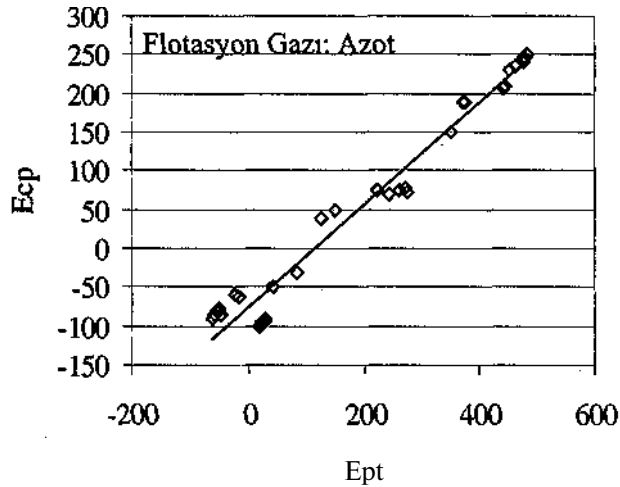
$$E_{cp} = 0,663(\pm 0,02)E_{pt} - 77,13(\pm 5,479) \quad (3)$$

$$R^2 = 0,9675$$

eşitlikleri yüksek korelasyon katsayıları ile elde edilmiştir. Ölçölen ve hesaplanan değerler arasındaki ilişki, pirit ve kalkopirit elektrodları için sırasıyla Şekil 3 ve 4'de verilmiştir. Grafiklerde göröldüğü gibi, ölçölen ve hesaplanan değerler arasındaki sapmalar en fazla 5 mV civarında olmuştur. Bu sonuçlar, Eşitlik 2 ve 3'ün platin elektrodu ile yapılan ölçömden yararlanılarak pirit ve kalkopirit elektrod potansiyellerinin hesaplanabileceğini göstermektedir. Ancak, bu eşitliklerin -deneylerin yapıldıkları kimyasal ve elektrokimyasal koşullar .çkı geğerli oldukları unutulmamalıdır.



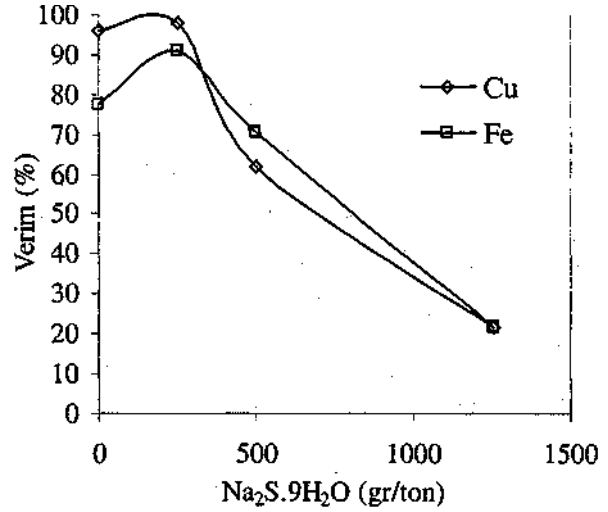
Şekil 3. Platin ve pirit elektrodları arasındaki ilişki (noktalar ölçülen, çizgi hesaplanan değerleri ifade etmektedir).



Şekil 4. Platin ve kalkopirit elektrodları arasındaki ilişki (noktalar ölçülen, çizgi hesaplanan değerleri ifade etmektedir).

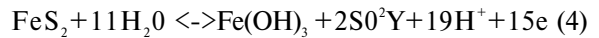
Bu koşullarda iki dakikalık flotasyon sonrasında elde edilen konsantrenin verim ve tenor değerleri indirgen reaktif dozajının bir fonksiyonu olarak Şekil 5'de verilmiştir. Kalkopirit ile pirit arasında en yüksek seçimlilik, indirgen reaktif kullanılmadan yapılan deneyde elde edilmiştir. Bu deneyde ölçülen elektrod potansiyelleri incelendiğinde, kalkopirit ile pirit arasında 100 mV civarında bir potansiyel farkının oluştuğu ve bu farkın flotasyon deneyi boyunca sabit kaldığı görülmektedir. Daha önce belirtildiği gibi* karışım potansiyeli sisteminde çözelti

potansiyelinden daha düşük potansiyele sahip mineraller yükseltgenmektedir. Buna göre, pirit ($E_{py}=300$ mV) ve kalkopirit ($E_{cp}=200$ mV) elektrodlarının potansiyelleri, platin ($E_{pt}=400$ mV) elektrodundan daha düşük olduğundan her iki mineralin de bu koşullarda yükseltgenmesi gerekmektedir (Şekil 2a).

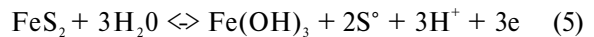


Şekil 5. Flotasyon gazı olarak azotun kullanıldığı deneylerde bakır ve demir verimlerinin sodyum sülfid dozajına bağlı olarak değişimi.-

Termodinamik verilere dayanarak yapılan değerlendirmede, 300 mV civarında ve nötr pH'da pirit yüzeyinde sülfat oluşumunun meydana gelmesi gerekmektedir (Buckley ve Woods, 1982).

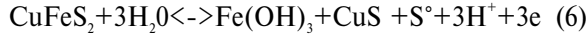


Ancak, sülfid iyonlarının sülfat haline yükseltgenebilmesi için termodinamik veriler kullanılarak hesaplanandan çok daha yüksek bir çözelti potansiyelinin gerektiği bilinmektedir (Pourbaix, 1966). Sülfid iyonlarının elementer kükürt haline yükseltgenmesi ise çok daha hızlı olmaktadır. Bu verilere dayanarak, piritin yükseltgenme tepkimesinin;



şeklinde olduğu belirlenmiştir (Buckley ve Woods, 1982).

Aynı deneyde, kalkopirit elektrodunun potansiyeli 200 mV civarında ölçülmüştür (Şekil 2a). Buna göre kalkopirit yüzeyinde meydana gelen yükseltgenme tepkimesi sonucunda;



yüzeyde elementer kükürt ve/veya metalce eksik kükürtlü bileşiklerden oluşan bir hidrofobik tabakanın oluştuğu belirtilmektedir (Gardner ve Woods, 1979; Buckley ve Woods, 1982). Kalkopirit ile yapılan elektrokimyasal çalışmalarda bu tepkimenin başlangıç potansiyelinin nötr pH'da 100 mV civarında olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada yapılan flotasyon deneyinde kalkopirit elektrodunun potansiyeli (200 mV) daha yüksek olduğundan, kalkopiritin Tepkime 6'ya göre yükseltgenmesi gerekmektedir.

Buna göre, hem kalkopirit hem de piritin yüzeyinde elementer kükürdün oluştuğu ve bu nedenle her iki mineralin de toplayıcısız olarak yüzdükleri sonucuna varılmıştır. Ancak, pirit elektrodunun potansiyeli kalkopirite göre daha yüksek olduğundan, pirit yüzeyinde oluşan elementer kükürdün sülfat haline yükseltgenmesinin kalkopirite göre daha hızlı meydana geldiği düşünülmektedir. Bu nedenle, kalkopiritin flotasyon verimi % 98 civarındayken piritin verimi % 79 düzeyinde kalmıştır (Şekil 5).

İndirgen reaktif dozajı artırıldığında palp potansiyeli negatif değerlere düşmüş ve reaktif dozajına bağlı olarak elektrodlar arasındaki fark giderek azalmıştır (Şekil 2b, 2c ve 2d). Bu koşullarda sülfid iyonunun duraylı hali HS' olduğundan (Pourbaix, 1966), her iki mineralin de flotasyon verimleri önemli oranda düşmüştür (Şekil 5). Flotasyon gazı olarak azot gazının kullanıldığı ve toplayıcısız olarak yapılan bu deneylerin sonuçlarından, kalkopirit ile pirit arasındaki seçiciliğin her iki mineralin elektrod potansiyelleri arasındaki farka bağlı olduğu belirlenmiştir.

3.2. Hava ile Yapılan Flotasyon Deneyleri

Flotasyon gazı olarak havanın kullanıldığı deneylerde ölçülen potansiyel değerleri Şekil 6'da verilmiştir. Azot gazı kullanılarak yapılan

deneylerde olduğu gibi, bu deneylerde de 0, 250, 500 ve 1250 gr/ton Na₂S.9H₂O dozajları kullanılmıştır. İndirgen reaktif kullanılmadan yapılan flotasyon deneyinde ölçülen elektrod potansiyelleri (Şekil 6a), deneyin başlangıcından 1 dakika sonra yaklaşık 100 mV artarak belli bir değerde sabitlenmiştir. Azot gazı kullanılarak yapılan flotasyon deneylerinde olduğu gibi (Şekil 2a), elektrod potansiyelleri arasında yaklaşık 100 mV civarında bir fark meydana gelmiştir. Palpa 250 gr/ton sodyum sülfid eklendiğinde, elektrod potansiyelleri deneyin ilk dakikalarında yaklaşık olarak 250 mV civarında düşmüş, ancak 5 inci dakikadan sonra palpa hava verilmesiyle beraber kademeli olarak artmışlardır. Sodyum sülfid dozajı artırıldığında, elektrod potansiyelleri daha düşük değerlere düşmelerine rağmen, bu düşüş oranı azot gazının kullanıldığı deneylere kıyasla daha az olmuş ve elektrodlar arasındaki potansiyel farkı ortadan kalkmamıştır. Bu durumun palpın içindeki çözülmüş oksijen içeriğinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

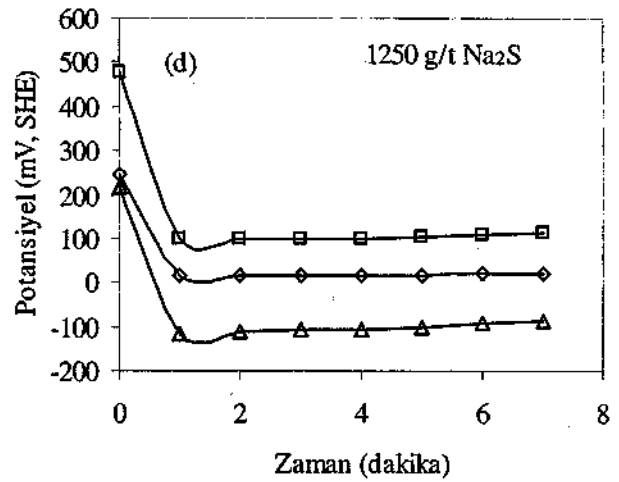
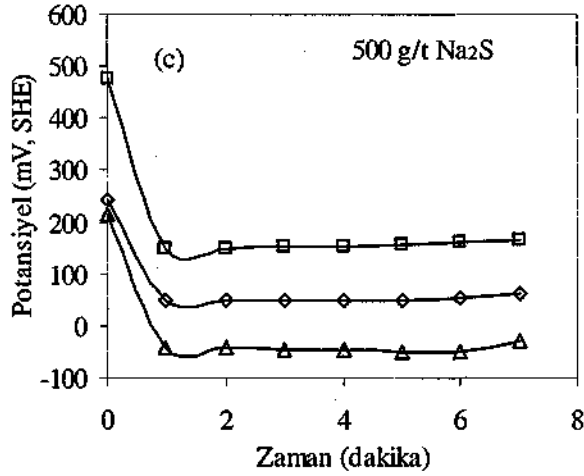
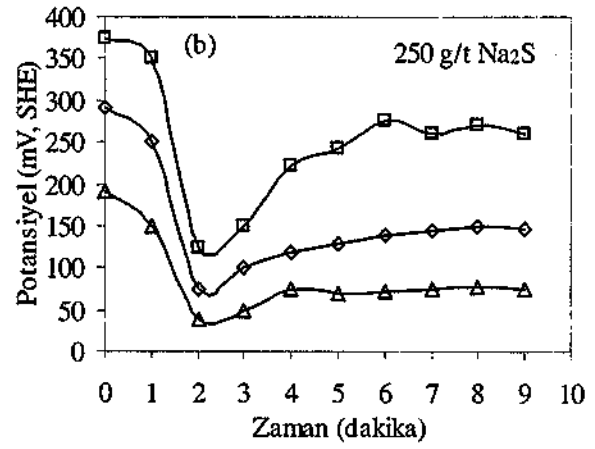
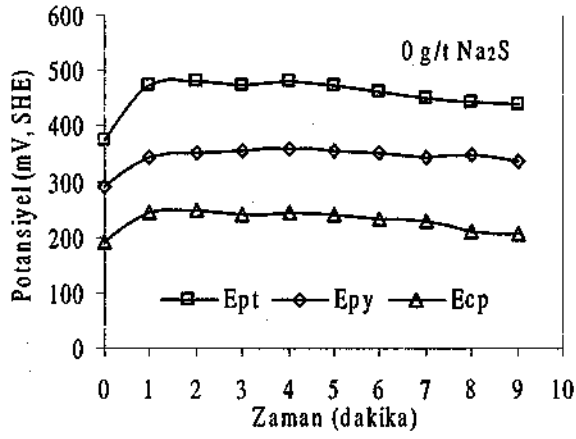
Bu deneylerde flotasyon gazı olarak azot yerine hava kullanıldığından, palpın elektrokimyasal özellikleri farklı olacaktır. Şekil 6'da verilen potansiyel değerleri kullanılarak yapılan istatistiksel değerlendirme sonunda aşağıdaki eşitlikler bulunmuştur.

$$\text{Epy} = 0,906(\pm 0,018)\text{Ept} - 83,099(15,262) \quad (7)$$
$$\text{R}^2 = 0,988$$

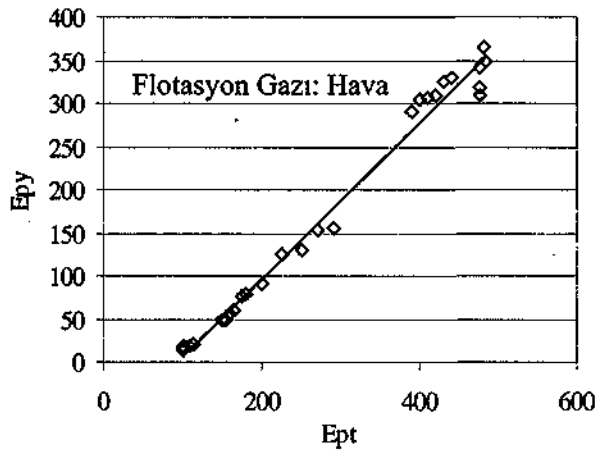
$$\text{Ecp} = 0,922(\pm 0,025)\text{Ept} - 183,76(\pm 7,271) \quad (8)$$
$$\text{R}^2 = 0,978$$

Azot gazı ile yapılan deneylerde olduğu gibi, flotasyon gazı olarak havanın kullanıldığı deneylerde de ölçülen Ept, Epy ve Ecp değerleri arasında yüksek korelasyon katsayısı ile matematiksel eşitlikler bulunmuştur. Bu eşitlikler kullanılarak ölçülen ve hesaplanan değerler arasındaki ilişki pirit ve kalkopirit elektrodları için sırasıyla Şekil 7 ve 8'de verilmiştir.

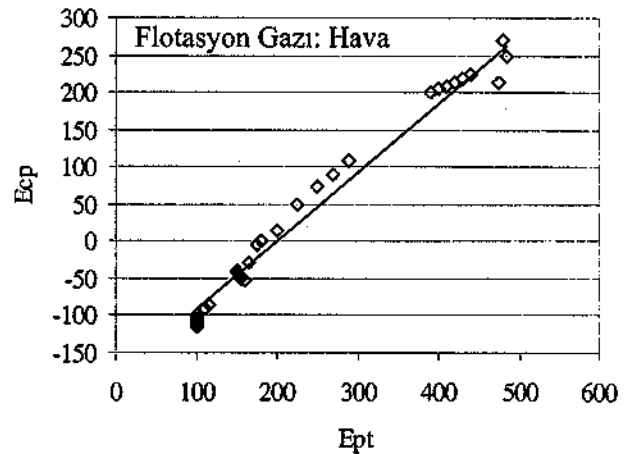
Flotasyon deneylerinden elde edilen konsantrelerin tenor ve verimlerinin gösterildiği grafik incelendiğinde (Şekil 9), yüksek sodyum sülfid dozajına rağmen flotasyon veriminin çok az etkilendiği ve her iki mineralin de yüksek



Şekil 6. Farklı sodyum sülfid derişimlerinde yapılan flotasyon deneylerinde ölçülen elektrod potansiyellerinin zamana bağıli değişimi (pH=7, Flotasyon gazı: hava).

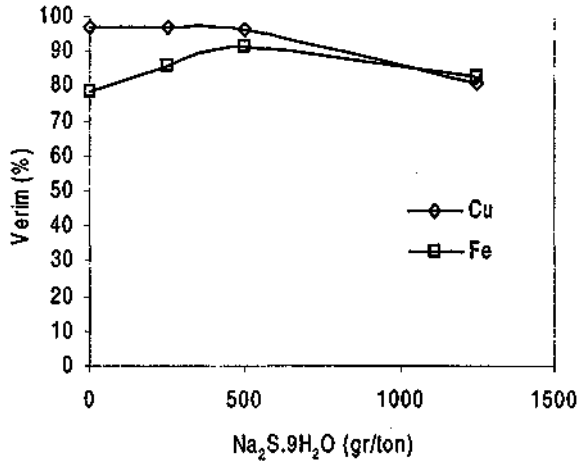
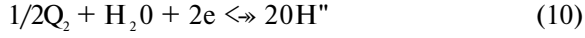


Şekil 7. Platin ve pirit elektrodlan arasındaki ilişki (noktalar ölçülen, çizgi hesaplanan değerleri ifade etmektedir).



Şekil 8. Platin ve kalkopirit elektrodlan arasındaki ilişki (noktalar ölçülen, çizgi hesaplanan değerleri ifade etmektedir).

verimde yüzdükleri görülmüştür. Palp içinde bulunan çözünmüş oksijenin sülfid iyonlarını elementer kükürde yükseltgeme tepkimesi (9) devam ettiğinden (Hemmingsen, 1992), flotasyon gazı olarak havanın kullanıldığı bu deneylerde sodyum sülfid bastırıcı görevini yerine getirememiştir.



Şekil 9. Flotasyon gazı olarak havanın kullanıldığı deneylerde bakır ve demir verimlerinin sodyum sülfid dozajına bağlı olarak değişimi.

Yüksek sodyum sülfid derişiminde kalkopirit elektrodunun potansiyeli hem azot (Şekil 2d) hem de havanın (Şekil 6d) kullanıldığı deneylerde yaklaşık olarak -100 mV gibi bir değere düşmüştür. Her iki deneyde de Ecp değeri yaklaşık olarak aynı olmasına rağmen, azot gazı ile yapılan deneyde kalkopiritin flotasyon veriminin önemli oranda düştüğü, havanın kullanıldığı deneyde ise verimin çok az etkilendiği görülmüştür. Diğer elektrodların potansiyel değerleri (Ept ve Epy) ise havayla yapılan deneyde pozitif değerlerde kalmışlardır. Palp içinde oksijen derişiminin 4 ppm civarında kalması ve flotasyon sırasında 6-7 ppm değerlerine çıkmasıyla, sülfid iyonları sürekli olarak yükseltgenerek elementer kükürt formuna dönüştürülmüştür Tepkime (9 ve 10). Yüksek

sodyum sülfid derişimlerinde çok miktarda elementer kükürt oluşturularak elektrod yüzeyleri ve mineral tanelerinin yüzeyleri hidrofobik bir tabaka ile kaplanmaktadır. Kükürdün Eh-pH diyagramı incelendiğinde, elementer kükürdün duraylılık bölgesinin çok dar olduğu görülmektedir (Pourbaix, 1966). Ancak, elementer kükürdün sülfat formuna yükseltgenme ve HS⁻ formuna indirgenme tepkimelerinin kinetiklerinin çok yavaş olduğu bilinmektedir. Bu nedenle elementer kükürdün daha geniş bir Eh-pH bölgesinde duraylı olduğu bir geçiş fazının (meta-stable) bulunduğu ve bu nedenle termodinamik açıdan olmaması gereken yerlerde meydana geldiği belirtilmektedir (Chander, 1988). Hava ile yapılan flotasyon deney sonuçlarında, elementer kükürdün geniş bir aralıkta duraylı olarak kalmasından dolayı, yüksek sodyum sülfid derişimlerinde dahi hem kalkopirit hem de pirit tanelerinin yüksek verimde yüzdükleri belirlenmiştir.

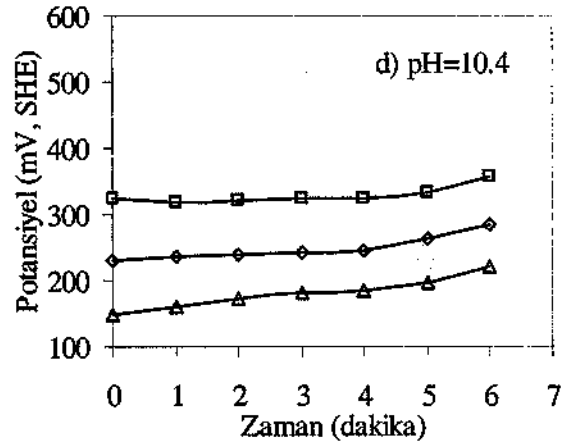
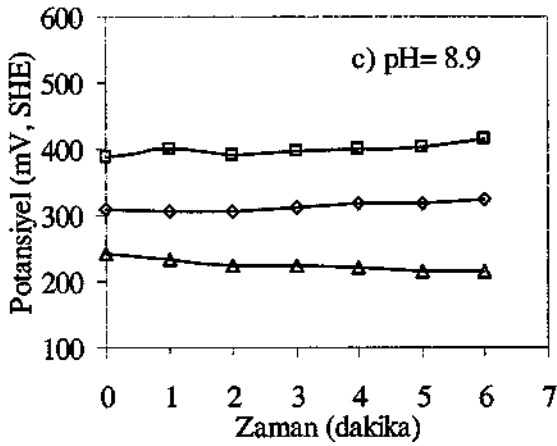
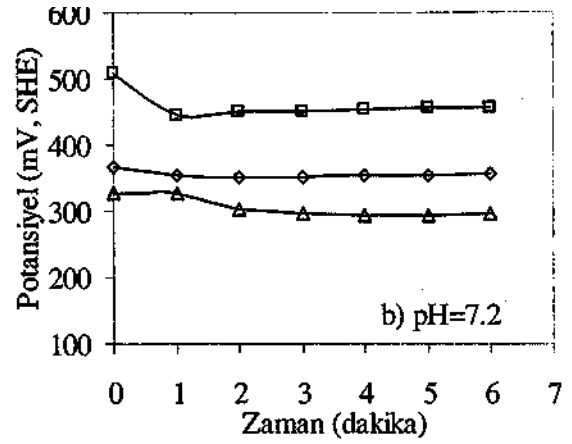
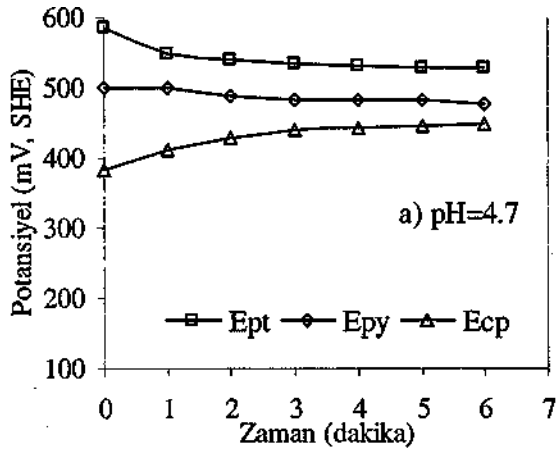
3.2. Farklı pH'larda Yapılan Flotasyon Deneyleri

Palp pH'sının elektrod potansiyellerine ve kalkopirit ile piritin flotasyon davranımlarına etkisinin belirlenmesi amacıyla, farklı pH'larda (4.7, 7.2, 8.9 ve 10.4) flotasyon deneyleri yapılmıştır. Platin, kalkopirit ve pirit elektrodlarının potansiyel değerlerinin zamana bağlı değişimi Şekil 10'da verilmiştir. Genel olarak bütün elektrodların potansiyelleri pH artışıyla azalmıştır. Bu durum pH artışıyla potansiyelin düşüşünü gösteren,

$$Eh = E^0 - 0.059 \text{ pH} \quad (11)$$

eşitliği ile uyum içindedir (Garrels and Christ, 1965). Elektrodların potansiyel değerleri önceki deneylerde gözlenen (Ept > Epy > Ecp) sıralama ile aynı kalmıştır. Herhangi bir indirgen reaktif ve toplayıcı eklemesi olmadığından, elektrod potansiyelleri bütün deney boyunca başlangıç değerlerinden önemli düzeyde sapma göstermemiştir.

Şekil 10'da verilen elektrod potansiyel değerleri kullanılarak aşağıdaki eşitlikler türetilmiştir:



Şekil 10. Farklı pH'larda yapılan flotasyon deneylerinde ölçülen elektrod potansiyellerinin zamana bağlı değişimi (Flotasyon gazı: hava).

$$E_{py} = 1,067(\pm 0,049)E_{pt} - 10,58(121,44) \quad (12)$$

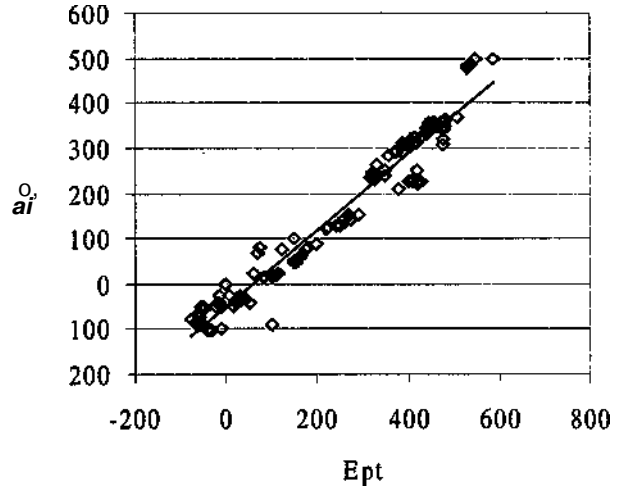
$$R^2 = 0,948$$

$$E_{cp} = 1,124(\pm 0,076)E_{pt} - 201,48 (\pm 33,62) \quad (13)$$

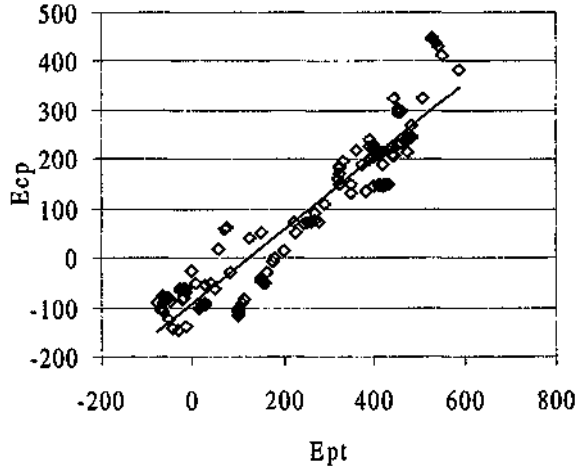
$$R^2 = 0,893$$

Platin ile piritin elektrod potansiyelleri arasında yüksek korelasyonlu bir matematiksel ilişki bulunmuş, ancak kalkopirit elektrodu ile uyumun çok iyi olmadığı belirlenmiştir. Platin elektrodu ile pirit ve kalkopirit elektrodları arasında ölçülen ve hesaplanan verilerin uyumu Şekil 11 ve 12'de gösterilmektedir.

Kuru olarak porselen değirmende öğütülen sülfürlü minerallerin yüzeylerinde sulu çözeltide kükürtçe zengin bir hidrofobik tabakanın oluştuğu

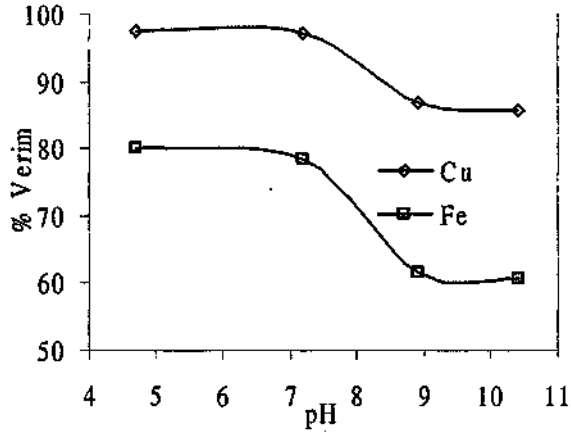


Şekil 11. Farklı pH'larda yapılan deneylerde platin ve pirit elektrodları arasındaki ilişki (noktalar ölçülen, çizgi hesaplanan değerleri ifade etmektedir).



Şekil 12. Platin ve kalkopirit elektrotları arasındaki ilişki (noktalar ölçülen, çizgi hesaplanan değerleri ifade etmektedir).

bilinmektedir (Forssberg vd., 1988). Flotasyon gazı olarak havanın kullanıldığı bu deneylerde yüksek palp pH'sına rağmen kalkopiritin yüksek verimde yüzmesi bu oluşumlara bağlanmıştır (Şekil 13). Elektrotların potansiyel değerlerinin de 100 mV'un üzerinde kalması, yüzeyde kükürçe zengin, muhtemelen elementer kükürt, hidrofobik bir tabakanın oluştuğu savını desteklemektedir.



Şekil 13. Flotasyon gazı olarak havanın kullanıldığı deneylerde bakır ve demir verimlerinin palp pH'sına bağlı olarak değişimi.

Bu deneylerde Cu ve Fe verimleri arasında % 15-20 civarında bir farkın meydana gelmesi,

kalkopirit ve pirit arasında belli bir oranda seçiciliğin sağlandığını göstermektedir. Bu deneylerde indirgen reaktif kullanılmadığından, kalkopirit ve pirit elektrotları arasında 50-100 mV civarında bir fark oluşmuştur. Daha önce belirtildiği gibi, iki mineral elektrodu arasındaki potansiyel farkı arttıkça, iki mineral arasındaki seçicilik artmıştır.

4. SONUÇ

Farklı palp potansiyellerinde, hava ve azot gazı kullanılarak yapılan toplayıcısız flotasyon deneylerinde platin, pirit ve kalkopirit elektrotları ile ölçülen potansiyel değerleri arasında doğrusal bir ilişki olduğu belirlenmiştir. Farklı koşullarda yapılmış olan deneylerde eşitliklerdeki katsayıların farklı olması, elektrotlar arasındaki ilişkinin palpm kimyasal ve elektrokimyasal koşullarına bağlı olarak değiştiğini göstermektedir.

Kalkopirit ve pirit elektrotları ile ölçülen potansiyel değerleri arasındaki fark arttıkça, flotasyon seçiciliği belli bir oranda artmıştır.

Bu deneyler toplayıcısız olarak yapılmıştır. Bu nedenle farklı türde ve dozajlarda toplayıcının flotasyon palpına eklenmesi durumunda elektrotlar arasındaki ilişkinin nasıl değişeceğinin detaylı olarak araştırılması gerekmektedir.

KAYNAKLAR

Allison, S.A., Gold, L.A., Nicol, M.J. ve Granville, A., 1972; "A Determination of the Products of Reaction Between Various Sulphide Minerals and Aqueous Xanthate Solution, and a Correlation of the Products with Electrode Rest Potentials", *Metali. Trans.*, Cilt 3, s. 2613-2618.

Bradshaw, D.J., Bushwell, A.M. ve Harris, P.J., 1999; "Measurement Techniques for the Characterisation of the Flcta ion Performance of a Complex Sulphide Ore", *SME Annual Meeting*, 1-3 Mart, Denver, Preprint No: 99-173.

Buckley, A. ve Woods, R., 1982; "Investigation of the Surface Oxidation of Sulphide Minerals

via ESCA and Electrochemical Techniques", *Interfacial Phenomena in Mineral Processing* (Ed. B. Yarar ve DJ. Spottiswood), Engineering Foundation, New York, s.3-17.

Chander, S., 1988; "Electrochemistry of Sulphide Mineral Flotation", *Miner. and Metal. Process.*, Ağustos, s. 104-114.

Ekmekçi, Z. ve Demirel, H., 1997; "Palp Potansiyeli ve Galvanik Etkileşimin Kalkopirit-Pirit Flotasyonuna Etkisi", *Türkiye 15. Madencilik Kongresi*, T. Güyagüler, S. Ersayın, S. Bilgen (eds), Ankara, Türkiye, s.353-360.

Ekmekçi, Z. ve Hassoy, H., 2000; "Variations in pH, Redox Potential and Oxygen Concentration and their Effects on Mineral Surface Oxidation at Küre, Turkey, Copper Flotation Plant", *Trans. Inst. Min. Metali. Sect. C: Mineral Process. Extr. Metali.*, 109, Mayıs-Ağustos 2000, C1 12-C116.

Forsberg, E., Sundberg, S. ve Hongxin, Z., 1988; "Influence of Different Grinding Methods on Floatability", *Int. J. Miner. Process.*, Cilt 22, s.183-192.

Fuerstenau, D. W., 1995; "Where Are We in Flotation Chemistry After 70 Years of Research", *Proc. of XIX Int. Miner. Process. Cong.*, San Francisco, Cilt 3, s.3-18.

Gardner, J.R. ve Woods, R., 1979; "An Electrochemical Investigation of the Natural Floatability of Chalcopyrite", *Int. J. Miner. Process.*, Cilt 6, s.1-16.

Garrels, R.M. ve Christ, C.L., 1965; "Solutions, Minerals and Equilibria", Freeman, Cooper & Company, USA, 449s.

Hemmingsen, T., 1992; "The Electrochemical Reaction of Sulphur-Oxygen Compounds- Part I. A Review of Literature on the Electrochemical Properties of Sulphur/Sulphur-Oxygen Compounds", *Electrochimica Acta*, Cilt 37, Sayı 15, s.2775-2754.

Jones, M.H., 1991; "Some Recent Developments in the Measurement and Control of Xanthate, Perxanthate, Sulphide and Redox Potential in

Flotation", *Int. J. Miner. Process.*, Cilt 33, s. 193-205.

Kocabağ, D., 1994; "Redox Effect on the Flotation of Sulphide Minerals", *Proc. of 5th Int. Miner. Process. Symp.*, s. 104-124.

Labonte, G. ve Finch, J.A., 1988; "Measurement of Electrochemical Potentials in Flotation Systems", *Can. Inst. Min. Bull.*, Cilt 81, Sayı 920, s. 78-83.

Natarajan, K.A. ve Iwasaki, I., 1974; "Eh Measurements in Hydrometallurgical Systems", *Mineral Sci. Engng.*, Cilt 6, Sayı 1, s. 35-44.

Pourbaix, M., 1966; "Atlas of Electrochemical Equilibria", Pergamon Press, London.

Ralston, J., 1991; "Eh and its Consequences in Sulphide Mineral Flotation", *Min. Engng.*, Cilt 4, Sayı 7-11, s. 859-878.

Rand, D.AJ. ve Woods, R., 1984; "Eh Measurements in Sulphide Mineral Slurries", *Int. J. Miner. Process.*, Cilt 13, s.29-42.

Rounala, M., Heimala, S. ve Jounela, S., 1997; "Different Aspects of Using Electrochemical Potential Measurements in Mineral Processing", *Int. J. Miner. Process.*, Cilt 51, s. 97-110.