

**ADSORPLANMIŞ KSANTATIN TERMAL DESORPSİYONU VE
DESORPLANAN KSANTATIN PİRİT YÜZEYİNE TEKRAR
ADSORPSİYONU****Thermal Desorption of the Adsorbed Xanthate and Re-adsorption of Desorbed Xanthate
Ions on Pyrite**

Fatma Garip^(*)
Hüseyin Özdağ^(*)

Anahtar Sözcükler: Termal Desorpsiyon, Ksantat, Adsorpsiyon, Sodyum Sülfür, Pirit.

ÖZET

Bu çalışmada pirit yüzeyine adsorplanmış ksantatın desorpsiyonu ve desorplanan ksantat iyonlarının pirit yüzeyine tekrar adsorpsiyonu araştırılmıştır. Ksantat iyonlarının desorpsiyonunda, sıcaklık artışı ile desorplanan madde miktarının arttığı ve termal desorpsiyonda Na₂S derişiminin artmasıyla desorplanan madde miktarının daha da artırdığı belirlenmiştir. Sonuçlar, ısıl işleme ve Na₂S kullanılarak desorplanan ksantatın pirit yüzeyine tekrar adsorbe olacağını göstermiştir.

ABSTRACT

The objective of this study was to investigate the thermal desorption of xanthate ions from pyrite surface and re-adsorption of desorbed xanthate ions on pyrite. It was found that the desorption of xanthate increased with increasing thermal decomposition, and thermal desorption rate also increased with increasing Na₂S concentration. The results showed that the thermally desorbed xanthate ions can be re-adsorbed on the surface of pyrite.

^(*) Y.Doç.Dr., Selçuk Üniversitesi M.M.F. Maden Mühendisliği Bölümü, Konya

^{***} Prof.Dr., Osmangazi Üniversitesi M.M.F. Maden Mühendisliği Bölümü, Eskişehir

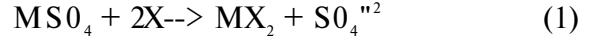
1. GİRİŞ

Araştırmacılar, sülfürlü minerallerin yüzeyindeki ksantat tabakasını gidermek için farklı yöntemler kullanmışlardır. Bu yöntemler; Na₂S çözeltisi ile işlem, ısısal işlem, ozon ve ultrasonik işlemdir (Rao, 1971; Glembotskii, vd., 1974; Kupeeve vd., 1982; Tolun, 1984; Iwasaki ve Malicsi, 1985; Garip, 1995).

Katı yüzeyindeki ksantat miktarının belirlenmesi için adsorplanmış ksantat iyonlarının Na₂S çözeltisi ile desorpsiyonu sağlanmaktadır (Mellgren ve Lwakatare, 1967).

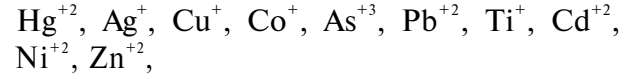
Seçimli flotasyon için, adsorplanmış ksantat tabakasına 100°C'de termal işlem uygulanmış ve iki dakika içerisinde adsorplanmış ksantatın %99'unun kalkopiritten ayrıldığı bulunmuştur. Aym koşullar altında ve aym süre içerisinde adsorplanmış ksantatın sfaleritten %10, piritten %30 oranında ayrıldığı belirlenmiştir. Adsorplanmış ksantatın termal kararlılığının farklı oluşu ve toplayıcı tabakasının seçimli olarak giderilmesi sonucunda, minerallerin birbirinden ayrılması mümkün olabilmektedir (Rao, 1971).

Mineral yüzeyindeki hidrofobik ksantat tabakasının desorpsiyonunu açıklayabilmek için ksantat ile sülfürlü mineral arasındaki adsorpsiyonu detaylı olarak incelemek gerekir. Ksantat ile sülfürlü mineral arasındaki kimyasal adsorpsiyonda, ksantatla yer değiştiren anyon sülfür anyonu olamaz. Çünkü mineral yüzeyinde çözünürlüğü daha az olan bir bileşik yerine suda daha fazla çözünen bir bileşik meydana gelmez. Bu nedenle ksantatla yer değiştiren anyon sülfür anyonu değil, onun oksidasyonu sonucu meydana gelen sülfat anyonudur (Atak, 1982). Bir dizi tepkime sonucunda sülfürlü minerallerin yüzeyinde MSO₄ oluşur (Tolun, 1984), daha sonra bu metal sülfat ksantat iyonları ile aşağıdaki şekilde tepkimeye girer:

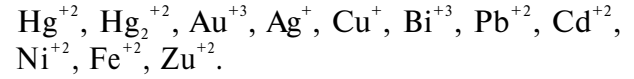


Pirite potasyum etil ksantatın adsorpsiyonu sırasında ortamın pH'sının 3'den 5'e çıkması 1 No'lu tepkimeyle oluşan sülfat iyonlarının zayıf bir asit olan HSO₄⁻ oluşturmamasından kaynaklanmaktadır (Keskin, 1983; Garip, 1995). FeX₃ (Ferrik Ksantat) sadece pH<3,5 olan ortamlarda oluşur (Leja, 1982).

Adsorplanmış ksantatların desorpsiyon işlemlerinde metal ksantatların çözünürlükleri de önemlidir. Metal ksantatların çözünürlükleri, çeşitli araştırmacılar tarafından, yüksek çözünürlüğe doğru iki farklı şekilde sıralanır (Kirk-Othmer, 1978). Bu iki farklı sıralama aşağıda görülmektedir.



ve



Bu çalışmada adsorplanmış ksantatın ortama ısı verilerek termal ve Na₂S.9H₂O kullanılarak kimyasal desorpsiyonu ve desorplanan ksantat iyonlarının tekrar pirit yüzeyine adsorpsiyonu araştırılmıştır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

Termal desorpsiyon deneylerinde kullanılan pirit, daha önce pH 3'de yapılmış adsorpsiyon deneyleri sonucu yüzeylerinde adsorplanmış ksantat bulunan pirit örnekleridir.

Termal desorpsiyon işlemlerinde 250 ml'lik üç boyunlu bir balon, bir mekanik karıştırıcı ve termostatlı bir su banyosu kullanılmıştır. Damıtık su, su banyosunda belirli bir sıcaklığa kadar ısıtılmış olup, bu sıcaklık korunarak ortama yüzeyinde adsorplanmış ksantat bulunan pirit örnekleri ilave edilmiştir. Bu işlem sırasında pülp, mekanik karıştırıcı ile belirli bir hızda karıştırılmıştır. Bu şekilde

gerçekleştirilen desorpsiyon olayı sırasında belirli zaman aralıkları ile çözelti içerisindeki desorbe olmuş ksantat iyonu ve termal desorpsiyon işleminin bitiminde katı yüzeyinde desorbe olmadan kalmış ksantat miktarları belirlenmiştir.

Pirit yüzeyinden desorplanarak çözeltiye alınan ksantat iyonlarının temiz pirit yüzeyine tekrar adsorplanması deneylerinde termal desorpsiyon işleminden elde edilen çözelti kullanılmıştır.

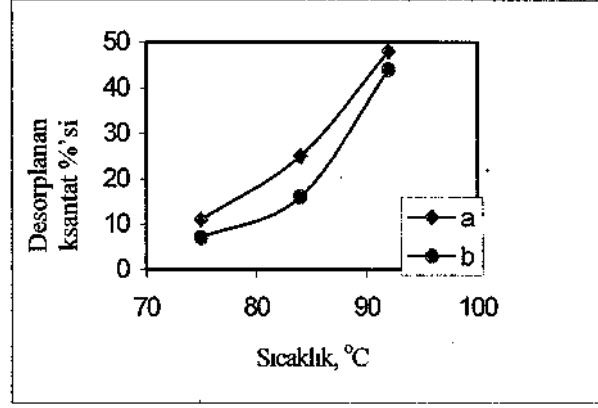
Termal desorpsiyon işlemi sırasında çözelti içerisinde iyon halindeki ksantat miktarı ve katı üzerindeki ksantat miktarı ultraviyole spektrofotometre yöntemi ile belirlenmiştir (Bushell ve Malnarich, 1956; Rao, 1971; Leja, 1982; Garip, 1995). Katı yüzeyindeki ksantat miktarının ultraviyole spektrofotometre yöntemi ile belirlenebilmesi için, katı yüzeyindeki ksantatın Na_2S çözeltisi ile desorpsiyonu sağlanarak çözeltiye alınması gerekmektedir (Mellgren ve Lwakatare, 1967; Garip, 1995).

3. PDENEYSEL ÇALIŞMALARIN SONUÇLARI

Desorplanan ksantat miktarına sıcaklığın etkisini araştırmak için aşağıda belirtilen deney koşullarında, farklı sıcaklıklarda desorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Desorpsiyon süresi olarak 15 dakika alınarak desorpsiyon işlemi başlangıcındaki pH 7 olarak belirlenmiştir. Bu deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 1'de gösterilmektedir. Desorplanan ksantatın tümü iyon haline dönüşmemektedir.

Termal desorpsiyon deney koşulları:

Katı-su oranı : %5 katı
Katı miktarı : Yüzeyinde adsorplanmış ksantat içeren 10 g pirit
Katı tane boyutu : -0,21+0,10 mm
Katkı yüzey alanı: 620 cm²/g
10 g katı yüzeyindeki ksantat miktarı: 6,4 mg
Karıştırma hızı: 2000 dev/dak.



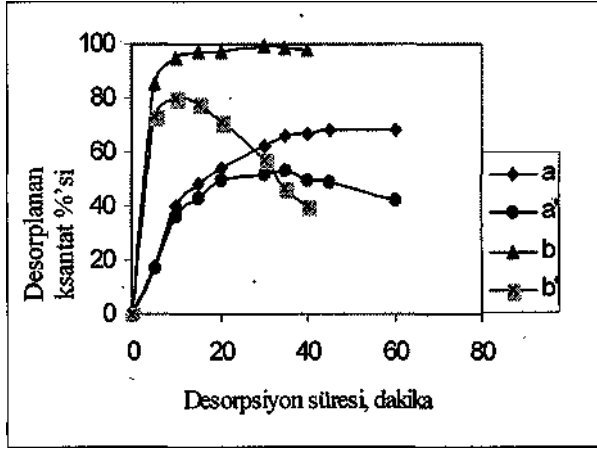
Şekil 1. Termal desorpsiyon işleminde sıcaklık ile desorplanan ksantat miktarının değişimi.

Şekil 1'deki a ve b sırasıyla desorplanan ksantatın adsorplanmış ksantata oranını ve desorplanan ve çözeltide iyon halinde olan ksantatın adsorplanmış ksantata oranını göstermektedir.

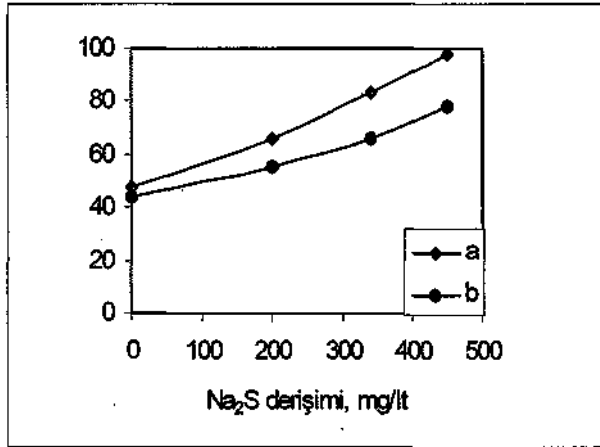
Daha önce belirtilen deney koşullarında ve 450 mg/l $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ derişiminde, 92°C'de desorplanan madde miktarının süre ile değişimini saptamak için yapılan deneylerin sonuçları Şekil 2'de verilmiştir, a, a', b, b' eğrileri sırasıyla desorplanan ksantatın adsorplanmış ksantata oranını, desorplanan ve çözeltide iyon halinde olan ksantatın adsorplanmış ksantata oranını, 450 mg/l $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ derişiminde desorplanan ksantatın adsorplanmış ksantata oranını ve , 450 mg/l $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ derişiminde desorplanan ve çözeltide iyon halinde olan ksantatın adsorplanmış ksantata oranını göstermektedir.

$\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ derişiminin termal desorpsiyon hızına etkisini belirlemek için yapılan deneylerin sonuçları Şekil 3'de verilmiştir. Burada a ve b eğrileri sırasıyla desorplanan ksantatın adsorplanmış ksantata oranını ve desorplanan ve çözeltide iyon halinde olan ksantatın adsorplanmış ksantata oranını göstermektedir. Bu deneylerde desorpsiyon süresi 15 dakika tutulmuştur ve $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ derişimindeki artışın pH'yı artırdığı belirlenmiştir.

Termal desorpsiyon deneylerinde, birim zamanda desorplanan ksantat miktarı ksantat iyonlarının bozunma hızından yüksek olduğunda, çözeltideki ksantat iyonu konsantrasyonu desorpsiyon süresine bağlı olarak artar. Birim zamanda desorplanan ksantat miktarı ksantat iyonlarının bozunma hızına eşit ise maksimum ksantat iyonu konsantrasyonu görülmekte; ksantat iyonları bozunma hızı desorpsiyon hızından yüksek olduğunda çözelti ksantat iyonu konsantrasyonu azalmaktadır (Şekil 2).



Şekil 2. 92°C'de termal desorpsiyon deneylerinde desorplanan madde miktarının süre ile değişimi.



Şekil 3. Termal desorpsiyon işleminde Na₂S.9H₂O ile desorplanan ksantat miktarının Na₂S derişimi ile değişimi.

92°C'de, 30 dakika termal termal desorpsiyon ile çözeltiye alınan ksantat iyonlarını içeren 200 ml çözelti, 10 dakikada oda sıcaklığına kadar soğutulmuş ve bu çözelti %20 katı içeren pH'sı 3 olan pülpe ilave edilerek adsorpsiyon deneyi yapılmıştır. Bu deneyden elde edilen sonuçlar Çizelge 1'de yer almaktadır. Deneyin sonucuna göre adsorplanan ksantatın %55,85'inin tekrar kullanılabilirliği görülmektedir.

Çizelge 1. Desorplanan Ksantat İyonlarının Tekrar Pirit Yüzeyine Adsorpsiyonu Deneyinden Elde Edilen Sonuçlar.

Adsorplanan ksantat miktarı	6,4 mg
Desorplanan ksantat miktarı	4,10 mg
Tekrar katı yüzeyine adsorplanan ksantat miktarı	2,29 mg
Tekrar adsorplanan ksantatın %55,85 desorplanan ksantata oranı	

4. TARTIŞMA

1 nolu tepkime ekzotermik bir tepkimedir ve tersinir değildir (Rao, 1971). Gerçekte bütün kimyasal tepkimeler tersinirdir. Fakat tepkime ürünlerinden biri sürekli olarak ortandan çekilirse tepkime o yöne doğru devam eder. Bu durumda tepkimeye bir yönlü denilebilir (Tunalı ve Aras, 1971). Tek yönlü tepkimelerde tepkime sonucu çıkan ürünlerin konsantrasyonlarını artırarak tepkimenin yönünü değiştirmek mümkündür. 1 nolu tepkime ekzotermik bir tepkime olduğu için, ortama ısı verildiğinde tepkimenin yönü değişir. Bu çalışmada ortama ısı verilmesi sonucu tepkimenin yönünü değiştirerek, adsorplanan ksantatın termal desorpsiyonu sağlanmıştır. (Şekil 1 ve 2). Ayrıca, termal desorpsiyonda Na₂S kullanıldı ve NaHS derişiminin pH'yı artırarak birim zamandaki desorpsiyon miktarını artırdığı belirlenmiştir. (Şekil 2 ve 3). Tolun'un (1984) belirttiği, seçimli flotasyon işlemi için sülfürlü minerallerin toplu flotasyonunda oluşan

adsorplanmış ksantat tabakasının Na₂S kullanılarak giderilmesi işlemi, ksantat iyonlarının desorpsiyonu işlemiyle aynıdır.

Araştırmacılar çeşitli amaçlar doğrultusunda mineral yüzeyindeki hidrofobik tabakanın giderilmesi üzerinde çalışmışlardır. Bu çalışmalar doğrultusunda mineral yüzeyinden uzaklaştırdıkları, diğer bir deyişle desorbe olmuş ksantat iyonlarının yüzeye tekrar adsorbe edilebilirliği gündeme gelmiştir. Sonuç olarak pirit yüzeyine adsorplanmış ksantatın ısısal işlemle desorbe edildikten sonra pirit yüzeyine tekrar adsorplanabileceği belirlenmiştir (Çizelge 1).

Sıcaklığın etkisi ile çözeltideki ksantat iyonları bozunduğu için, termal desorpsiyon ile çözeltiye alınan ksantat iyonlarının tamamına yakınının yeniden adsorpsiyon işlemine kullanılabilmesi, ancak katıdan ayrılan çözeltilerin sıcaklığının aniden oda sıcaklığına düşürülmesi ile mümkün olabilmektedir.

5. GENEL SONUÇLAR

Pirit yüzeyinden ksantat iyonlarının desorpsiyonunda sıcaklığın artması ile desorpsiyon hızı artar. Ayrıca termal desorpsiyon işleminde Na₂S ilavesi desorpsiyon hızını daha da artırır.

Desorplanan ksantat miktarı ile çözeltide tespit edilen iyon halindeki ksantat miktarının birbirine eşit olmamasının nedeni, sıcaklığın etkisi ile ksantat iyonlarının bozunmasıdır.

Desorplanan ksantatın %55,85'i pirit yüzeyine tekrar adsorbe olabilmektedir.

KAYNAKLAR

Atak, S., 1982; "Flotasyon İlkeleri ve Uygulaması", İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 222 s.

Asonchik, M.M., Ryaboi, V.I. ve Igoshin, A.S., 1982; "Separation of Chalcopyrite and Pyrite Using Aeration and Lime", CA98 (22).

Bushel, C.G.H., ve Malnarich, M., 1956; "Reagent Control in Flotation", Mining Engineering, Transactions AIME, Temmuz, s. 734-737.

Garip, F., 1995; "Potasyum Etil Ksantat-Pirit Arayüzeyinde Adsorpsiyon-Termal Desorpsiyon İşlemi ve Desorplanan Ksantat İyonlarının Pirit Yüzeyine Tekrar Adsorpsiyonu", Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Maden Bölümü.

Glembotskii, V.A., Kolchmanova, A.E.; Malyuk, O.P. ve Makhmutov, Zh.M., 1974; "Role of the Liquid Phase of Mineral Pulp After Ultrasonic Degradation of Collector Reagents on the Surface of Mineral Particles of Froth Flotation Products", CA83 (6): 46162w.

Iwasaki, I. ve Malisci, A.S., 1985; "Use of Ozone in the Differential Flotation of Bulk Copper-Nickel Sulphide Concentrates", Minerals and Metallurgical Processing, Cilt 2, (1), s. 68-72.

Keskin, H., 1983; "Analitik Kimya ve Kimya Problemleri", Fatih Gençlik Vakfı Matbaa İşletmesi, İstanbul.

Kirk-Othmer., 1978; "Encyclopedia of Chemical Technology", Cilt 24, s. 645-661.

Kupeeva, R.D., Khan, G.A., Solozhenkin, P.M. ve Kopitsyno, N.I., 1980; "Desorption of Xanthate From the Surface of Lead-Zinc Concentrate Minerals",* CA 94 (12): 87717b.

Leja, J., 1982; "Surface Chemistry of Froth Flotation", Plenum Press, New York and London.

Mellgren, O. ve Lwakatare, S.L., 1967; "Desorption of Xanthate Ions from Galena With Sodium Sulphide", Trans. Instn. Min-Metall., Cilt 77, s. 101-104.

Rao, S.R., 1971; "Xanthates and Related Compounds", New York, Marcel Dekker.

Tolun, R., 1984; "Chemistry of Sulphide Mmeral Flotation", NATO, ASI on Mineral Processing Design, Bursa.

Tunah, N.K. ve Aras, N.K., 1977; "Kimya Temel Kavramlar", Daily News Web Ofset Tesisleri, Ankara.