

KALKOPİRİTİN KOLLEKTÖRSÜZ FLOTASYONUNUN İKİ SIVI FLOTASYON İLE İNCELENMESİ: ÖĞÜTME ORTAMI ve pH'NİN ETKİSİ

THE INVESTIGATION OF COLLECTORLESS FLOTATION OF CHALCOPYRITE BY USING TWO-LIQUID FLOTATION

Duran KOCABAĞC
Micheal SMITH (*)

ÖZET

Parklı koşullarda öğütülmüş kalkopirit mineralinin kollektörsüz flotasyonu iki sıvı flotasyonu tekniği ile incelendi. Flotasyon pülp potansiyeli mineral elektrotlar kullanarak ölçüldü.

Neticeler kalkopiritin akik taşı değirmende yaş ve kuru olarak ve çelik değirmende yaş olarak öğütüldüğü zaman kollektörsüz olarak yüzdüğünü, çelik değirmende kuru olarak öğütüldüğü zaman ise pH⁵ de yüzmediğini göstermektedir. Azot atmosferi altında yapılan testlerle beraber ele alındığında elde edilen neticeler, mineralin belli oranda doğal yağışlanır (oleophilic) özelliğe haiz olabileceğini ve oksitlenme neticesi oluşacak kükürtün bu özelliği arttıracak olduğunu göstermektedir.

ABSTRACT

The collectorless flotation of chalcopyrite ground under different conditions has been investigated by using the two-liquid flotation technique during which the pulp potential has been measured by using mineral electrodes. The results show that chalcopyrite is naturally floatable when wet or dry ground in an agate mill and wet ground in a steel mill. However, it is unfloatable when ground dry in a steel mill, except at pH < 5. Flotation tests were also performed under an inert atmosphere. The results suggest that chalcopyrite is naturally oleophilic to a degree to make the mineral recoverable at the oil/water interface. However, formation of sulphur by oxidation can increase this oleophilicity.

1* Dr. Maden Yük. Müh. ORTAŞ A.Ş. Libya Cad. Becerikli Sok. No: 8
Kocatepe-ANKARA

İ- Öğretim Üyesi, Imperial College, Mineral Resources Eng. Dept.
London SW 7.

1. GİRİŞ

Flotasyonun bir cevher hazırlama tekniği olarak uygulanmaya başlandığı ilk yıllardan beri tartışıla gelen konulardan biride sülfür minerallerinin doğal yüzebilirlik (natural floatability) özelliğine sahip olup olmadığı, dolayısı ile kollektör kullanmadan yüzüp yüzmeyecektir (Gaudin 1932, Ravitz ve Porter 1934 ve Ravitz 1943). Bu sorunun yanıtlanması temel bilimsel açıdan olduğu kadar, özellikle sülfür cevherlerinin selektif flotasyonu açısından da çok önemlidir.

Son yıllarda konuya olan ilgi artmış ve bu konuda birçok araştırma yapılmıştır (Finkelstein v.d 1975, Fuerstenau ve Sabacky 1981, Trahar 1984 ve Walker v.d 1986). En çok inceleme konusu olan mineral kolkopirit (CuFeS₂). Bu mineralin otojen olarak öğütüldüğü zaman kollektörsüz olarak yüzdüğü tesbit edilmiştir (Lepetic 1974). Fuerstenau ve Sabacky (1981) sülfür minerallerinin nisbi oksijensiz ortamda doğal olarak yüzdüğünü gözlemlediler. Konu ile ilgili yaygın kanı ise sülfür minerallerinin oksitlenme koşullarında kollektörsüz yüzebileceği indirgenme koşullarında ise yüzmeyeceği yönündedir (Heyes ve Trahar 1977, Gardner ve Woods 1979, Trahar 1983 ve 1984, Lutrell ve Yoon 1983 ve 1984 ve Walker v.d 1986).

Gerek sülfür minerallerinin kendi oksitlenmeleri (Heyes ve Trahar 1977, Gardner ve Woods 1979), gerekse mineral yüzeyini sülfürleştirerek

-2

temizlemek için yaygın olarak kullanılan sülfür (S₂) veya hidrojen sülfür (HS⁻) iyonlarının oksitlenmesi neticesi (Trahar 1983, Lutrell ve Yoon 1983 ve 1984 ve Walker v.d 1986) mineral yüzeyinde yeteri oranda hidrofobik kükürt (S⁰) oluşması durumunda sülfür minerallerinin kollektörsüz yüzebileceği tartışma götürmez ise de, okside olmamış sülfür minerallerinin doğal olarak hidrofobik olup olmadığı veya ne oranda hidrofobik olduğu hususu açık değildir.

Mineral kollektörsüz yüzdüğü halde mineral yüzeyinde kükürtün tesbit edilemediği durumlar olduğu gibi (Heyes ve Trahar 1977, Yoon 1981), mineral yüzeyinde bol miktarda kükürt tesbit edildiği halde kolkopiritin yüzmediği durumlarda mevcuttur (Lutrell ve Yoon 1984 a,b). Finkelstein v.d (1975) mineral yüzeyindeki kükürt kalınlığı 6 molekül- sel tabakanın altında olduğu zaman flotasyon kazanımı ile kükürt miktarı arasında bir ilişki olmadığını tesbit ettiler. Walker v.d (1986) ise serbest bir gaz kabarcığının kolkopirit yüzeyinde 45 den daha

büyük bir temas açısı oluşturabilmesi için mineral yüzeyinin 25-30 molekül tabaka kalınlığında kükürtle kaplanması gerektiğini belirtirler.

Kollektörsüz flotasyonun, kükürtün termodinamik olarak kalıcı olması gereken yüksek alkali ortamında gözlenmesi doğal hidrofobiklik için kükürt yerine polisülfürden (S^{2-}) kaynaklanabileceğinin ileri sürülmesine neden olmuştur (Lutrell ve Yoon 1983).

Konunun gerek temel bilimsel gerekse sülfür cevherlerinin flotasyonu açısından taşıdığı önem göz önüne alındığında konu ile ilgili yeni araştırmaların yapılmasının önemi açıktır.

Bu çalışmada kalkopiritin doğal yüzebilirliği iki sıvı flotasyonu tekniğini kullanarak incelenmiştir, iki sıvı flotasyonu her ne kadar çok ince cevherlerin zenginleştirilmesi için önerilmiş bir tekniksede (Shergold ve Mellgren 1969), köpük (froth) flotasyonuna göre özellikle minerallerin doğal hidrofobisitelerinin mukayeseli incelenmesinde bazı avantajlar sağlar.

Gazlar içerisinde dağılım (dispersion) güçlerinin olmaması mineral/su/gaz sisteminde elde edilebilecek en büyük temas açısını 120° de sınırlarken, bu açı mineral/su/ yağ sisteminde 180° dir (Lucassen-Reynders ve Lucassen 1984). Dolayısı ile aynı hidrofobiklik derecesinde ikinci sistemle daha büyük temas açısı elde edilecektir. Bu, minerallerin hidrofobisitelerinin ve dolayısı ile yüzebilirliklerinin incelenmesinde, daha hassas bir ölçek sağlar.

2. DENEYSEL ÇALIŞMA

2.1. Mineral

Norveç orijinli kalkopirit minerali gözle görülebilir herhangi bir impürite içermiyordu. XRF analizi mineralin çok az miktarda, $< \%0,05$, Pb ve Mn içerdiğini gösterdi. Parçalar halindeki mineral, çeneli bir kırıcıdan geçirildikten sonra kapalı şişelerde saklandı.

Değişik biçimlerde hazırlanan aşağıdaki kalkopirit numuneleri incelendi.

- i) Akik taşı (Agate) değirmende kuru öğütüldü ve daha fazla oksitlenmesini önlemek için vakum desikatöründe saklandı.

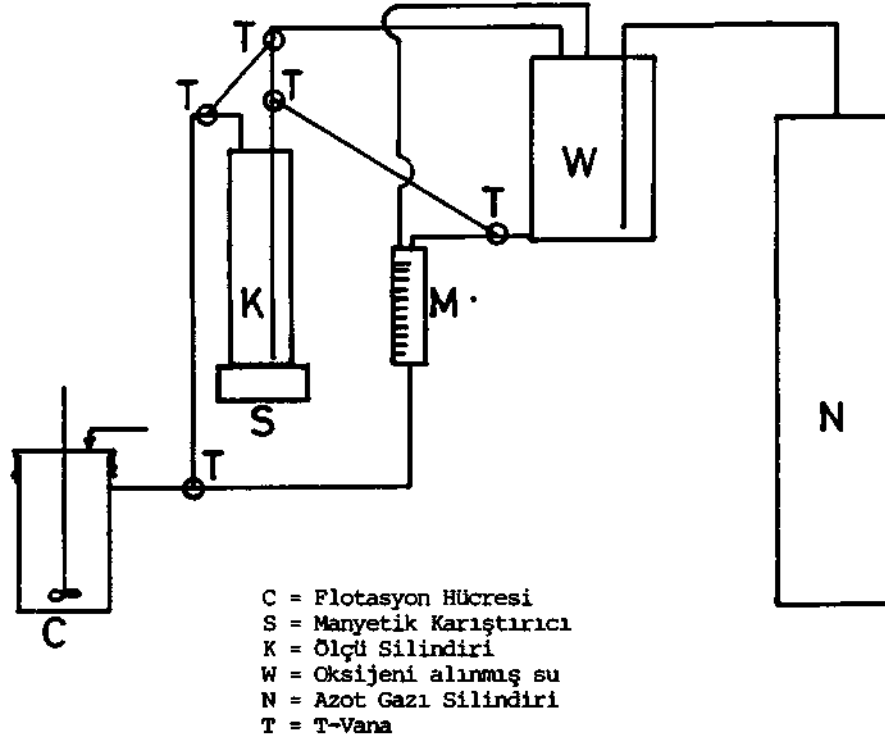
- ii) Paslanmaz çelik değirmende kuru olarak öğütüldü ve numune (i) gibi muhafaza edildi.
- iii) Paslanmaz çelik değirmende yaş olarak öğütüldü ve cam bir kaptaki su içinde azot atmosferi altında saklandı.
- iv) Akik taşı değirmende yaş olarak öğütüldü ve numune (iii) gibi muhafaza edildi.
- v) Numune değişik konsantrasyondaki NaOH solüsyonu içinde öğütüldü ve aynı solüsyon içerisinde azot atmosferi altında saklandı.
- vi) Mineral akik taşı değirmende kuru olarak öğütüldü ve 0,1 M NaOH solüsyonu ile yıkandı (leached). Şekil 1 deki K kabı içinde azot atmosferi altında 14 saat süre ile manyetik karıştırıcı (S) ile karıştırıldı. Daha sonra karıştırma durdurularak mineralin çökmesi beklendi. Kaptaki sıvı gaz basıncını kullanarak boşaltıldı ve kaba W kabından oksijensiz su ilave etmek sureti ile mineral kaptaki suyun pH 7 olana kadar yıkandı.

2.2 İki Sıvı Flotasyonu

İki sıvı flotasyonu testlerinde, aynı anda pülp potansiyeli ve pH yi ölçmeye olanak sağlayan Şekil 2 deki cam hücre kullanıldı. Organik sıvı olarak 2.2.4 trimetil pentan (iso-oktan) kullanıldı. Iso-oktan, bünyesinde bulunabilecek çok az miktardaki yüzey aktif maddeleri temizlemek için, aktive alumina filtrelerden geçirilerek temizlendi. Deneylerde çifte damıtılmış su kullanıldı. Kullanılan bütün reaktifler analitik saf-lıkta idi.

Kuru öğütülmüş numunelerle yapılan testlerde 3 gr. numune 75 ml su içerisinde arzu edilen pH da 10 dakika süre ile koşullandırıldı. 25 ml iso-oktan hücreye ilave edildi. Hücrenin içeriği 5 dakika süre ile karıştırıldı. Elde edilen emülsiyon bir huniye boşaltılmak sureti ile organik ve su fazları birbirinden ayrılarak organik fazla yüzen mineral kazanımı tesbit edildi.

Yaş öğütülmüş numuneler için numunenin bulunduğu kaptan pipetle yaklaşık 3 gr katı içerecek süspansiyon hücreye taşındı. Hücreye su ilave etmek sureti ile toplam hacim 75ml ye tamamlandı.



Şekil 1 . Flotasyon testlerini azot gazı altında yapmak için kurulan düzenek.

Oksitlenmenin mineralin doğal yüzebil ir ligi üstündeki etkisini' tesbit edebilmek için testler azot atmosferi altında tekrarlandı. Bu testlerde. Şekil 1 deki W kabında su içerisinden sürekli azot gazı geçirmek sureti ile elde edilen oksijeni alınmış su kullanıldı. Su ve mineral hava ile temasa gelmeden tamamı ile gaz basıncını kullanarak flotasyon hücrelerine nakledildi. Hücre atmosferden elastik bantlarda sıkıca sarılmış plastik bir örtü ile yalıtılmış idi. Örtü karıştırıcı girişi ve organik sıvı ilavesi için iki açıklığa haiz idi. Kuru numunelerle, teste başlamadan önce 15 dakika süre ile içerisinden azot gazı geçirildi ve test sırasında da gaz geçirilmeye devam edildi.

2.3. Pülp Potansiyeli

Mineralin oksitlenme düzeyi ile doğal yüzebilirligi arasındaki ilişkiyi tesbit edebilmek için pülp potansiyeli ölçüldü.

Pülp potansiyelini ölçmek için yaygın olarak Pt elektrotlar kullanılmakta ise" de (Natarajan ve Iwasaki 1973) Pt ve mineral elektrotlarla yapılan mukayeseli bir incelemede Pt elektrodun indirgen reaktiflerin varlığında ve nötr ve alkali ortamlarda mineral elektrotlardan farklı davrandığı gözlemlendiğinden pülp potansiyelinin ölçülmesinde mineral elektrotlar kullanıldı.

Referans elektrodu olarak bir cıva sülfat elektrodu (CSE) kullanılmışsada burada belirtilen potansiyeller CSE nun standart hidrojen elektroduna (SHE) karşı tersinir potansiyelinin 0,616 V olduğu varsayılarak SHE skalasına çevrilmiştir.

3. NETİCELER VE DEĞERLENDİRME

Bir mineralin doğal yüzebilirligi, mineral yüzeyindeki mevcut hidrofilik ve hidrofobik güçlerin bir fonksiyonu olacaktır. Bu güçlerde mineral yüzeyinin kimyasal bileşimi tarafından, örneğin; mineral ve mineralin etkileşim ürünleri tarafından belirlenecektir. Sülfür minerallerinin doğal olarak hidrofobik özelliğe haiz olup olmadığı tartışma konusu olduğu halde, bu minerallerin oksitlenmesi ile oluşabilecek kükürtün doğal olarak hidrofobik olduğu bilinmektedir.

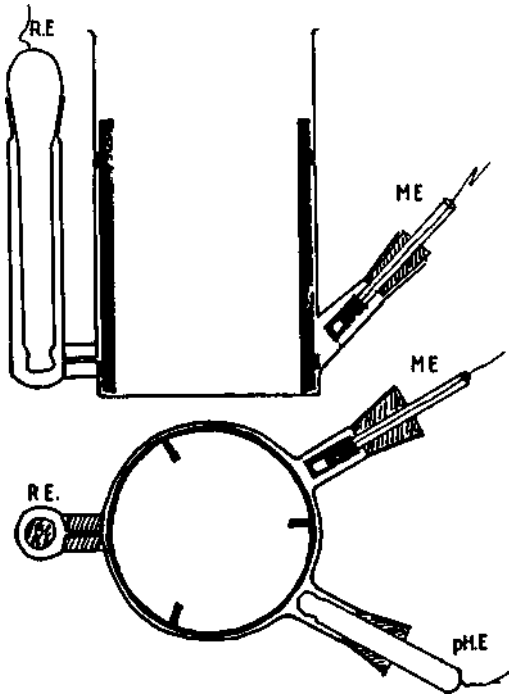
Sekil 3 de, paslanmaz çelik değirmende kuru öğütülen hariç diğer kalkopirit numunelerinin doğal olarak yüzdüğü görülmektedir. Genel olarak akik taşı değirmende öğütülen numunelerin flotasyon kazanımının çelik değirmende öğütülenlerden, yaş olarak öğütülen numunelerin flotasyon kazanımlarının da kuru olarak öğütülenlerden daha yüksek olduğu gözlenmektedir. Ayrıca diğer numunelerin flotasyonu pH ya bağımlı olduğu halde çelik değirmende yaş olarak öğütülen numunenin flotasyonunun pH dan bağımsız olduğu bir başka gözlemdir.

Yaş öğütme sonunda elektrotları değirmen içine 5 dakika süre ile daldırmak sureti ile değirmen içindeki pülp potansiyeli ölçüldüğünde; akik taşı değirmende 0,0 V, çelik değirmende ise -0,263 V olarak ölçülmüştür, öğütme işlemi sırasında değirmenlerdeki pülp potansiyelleri arasındaki farkın daha fazla olacağı söylenebilir, çünkü çelik değirmenle yarı iletken özellikteki sülfür minerali arasındaki galvanik etkileşimden dolayı çelik değirmende pülp potansiyeli daha düşük olacaktır (Kocabağ ve Smith 1985).

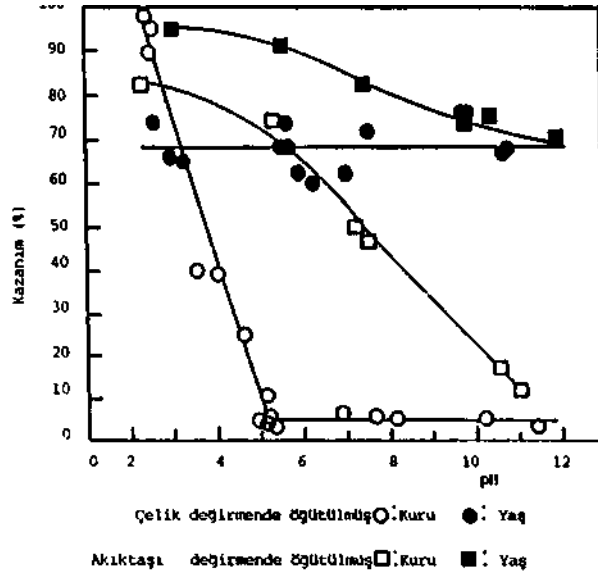
Şekil 4 deki deney neticelerinden görüldüğü gibi genel olarak değişik kalkopirit numunelerinin pülp potansiyelleri Şekil 3 deki kollektörsüz flotasyon kazanımları ile aynı yönde bir değişim göstermektedir. Yani pülp potansiyeli arttıkça mineralin yüzebilirliğide artmaktadır. Bu durum kalkopiritin oksitleyici ortamda kollektörsüz olarak yüzeceği, indirgeyici ortamda ise yüzmeyeceği yönündeki yaygın inancı doğrular niteliktedir (Heyes ve Trahar 1977, Gardner ve Woods 1979, Trahar 1983 ve 1984, Lutrell ve Yoon 1983 ve 1984 ve Walker v.d 1986).

Paslanmaz çelik değirmende yaş öğütme sırasında, yukarıda belirtildiği gibi, değirmenle mineral arasında oluşabilecek galvanik etkileşimden dolayı değirmen içinde indirgen bir ortam mevcuttur. Bu indirgen ortam mineralin oksitlenmesine mani olacaktır. Eğer S kollektörsüz flotasyonun tek nedeni olarak kabul edilirse, çelik değirmende öğütülen numunelerin flotasyon kazanımlarının daha düşük olması gerekir. Bu çelik değirmende öğütülen numunelerle, akik taşı değirmende öğütülen numunelerin flotasyon kazanımları arasındaki farkın nedeni olabilir. Flotasyon kazanımları arasındaki bu farkta değirmenden aşınan demirin oksitlenerek mineral yüzeyinde oluşturduğu Fe(OH)₂ de rol oynamış olabilir (Adam v.d 1984).

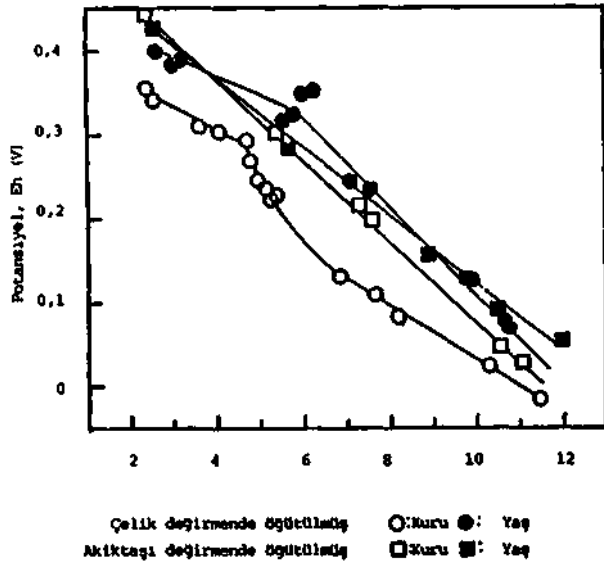
Genel olarak, kalkopiritin nötr ve alkali ortamdaki oksitlenme etkileşiminin



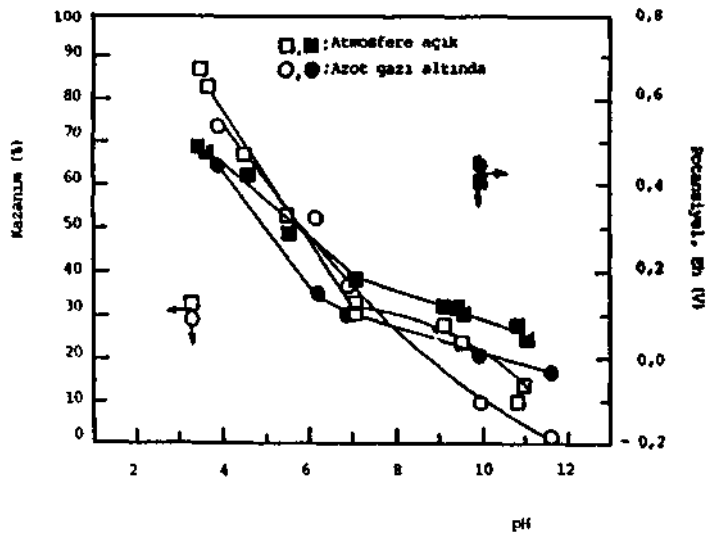
Şekil 2. Flotasyon Hücresi. R.E= Referans elektrodu, M.E= Mineral elektrodu, p.H.E= pH elektrodu.



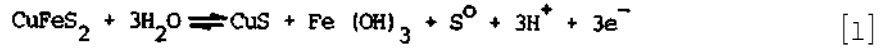
Şekil 3. Değişik koşullarda öğütülmüş kalkopirit mineralinin kollektörsüz flotasyon kazanımını pH ile değişimi.



Şekil 4. Değişik koşullarda öğütülmüş kalkopirit mineralinin pülp potansiyelinin pH ile değişimi.



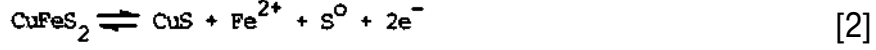
Şekil 5. Akıtaşı değirmende kuru olarak öğütülmüş kalkopirit mineralinin flotasyon kazanımı ve pülp potansiyelinin pH ile değişimi.



$$\text{Eh} = 0,547 - 0,059 \text{ pH}$$

olduğu kabul edilmektedir (Gardner ve Woods 1979). Bu etkileşimle mineral yüzeyinde hidrofobik S⁰ ün yanında hidrofilik Fe(OH)₂ de oluşmaktadır.

Asidik ortamda oksitlenme etkileşimi

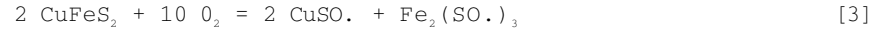


$$\text{Eh} = 0,293 + 0,0295 \log [\text{Fe}^{2+}]$$

dir. Bu etkileşimlerden görüldüğü gibi mineralin doğal yüzebilirliği mineralin kendisine olduğu kadar mineral yüzeyinde oksitlenme ile oluşabilecek S⁰, CuS ve Fe(OH)₂ ün mevcudiyetine de bağlıdır. Oksitlenme ve oksitlenme ürünleri ise pH ya ve pülp potansiyeline bağlı olarak değişir.

Çelik değirmende kuru öğütme sırasında herhangi bir galvanik etkileşimden bahsedilemez. Dolayısı ile bu numunenin pH [^]-5 de gösterdiği hidrofilik özellik, öğütme sırasındaki bir galvanik etkileşimden ziyade öğütme sırasında değirmenden aşınan demirin koşullandırma aşamasında oksitlenerek mineral yüzeyinde bir Fe(OH)₂ tabakası oluşturmasının yanında bu oksitlenmenin mineral yüzeyinde yaratacağı indirgen etkiden kaynaklanabilir.

Özellikle çelik değirmende, kuru öğütme sırasında sürtünmeden dolayı oldukça yüksek boyutlarda ısı açığa çıktığı ve değirmenin ısındığı gözlemlendi. Isının artması mineralin oksitlenmesini hızlandıracaktır. Bu durumda oksitlenme etkileşimi



şeklinde olabilir.

Şekil 3 de, çelik değirmende kuru öğütülen numunenin flotasyonunda pH < 5 de görülen artış, yukarıda bahsedilen oksidasyon ürünlerinin (Fe(OH)₂, Fe₂(SO₄)₃ ve CuSO₄) asidik ortamda mineral yüzeyinden çözünmesi neticesi mineral yüzeyinin temizlenmesinin yanında, 2 nolu etki-

leşimle mineral yüzeyinde S oluşmasından kaynaklanabilir.

Şekil 5 de flotasyon testleri azot atmosferi altında yapıldığı zaman pülp potansiyelinde yaklaşık 75 mv luk bir düşüş olduğu görülmektedir. Pülp potansiyelindeki bu düşüşe karşılık flotasyon kazanmada pH 7,5un altında herhangi bir değişiklik olmayıp, bu değer üstünde ise kısmî bir düşüş vardır.

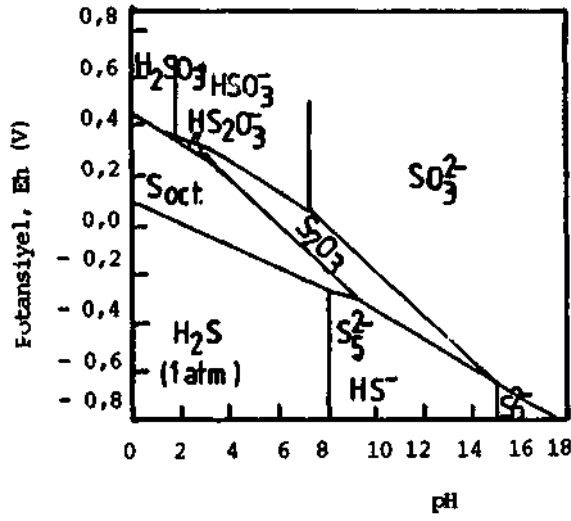
Flotasyon testleri azot atmosferi altında yapılarak test sırasında oksidasyon önlenmiş bile olsa, öğütme sırasında oksitlenme neticesi kükürtün oluşabileceği ileri sürülebilir. Şekil 6 daki kükürtün Eh-pH diagramında görüldüğü gibi, kükürt termodinamik olarak yüksek alkali ortamında durağan değildir.

Kalkopirit pH 14 de öğütülüp, flotasyon testleri atmosfere açık olarak yapıldığı zaman, yani deney sırasında oksitlenmeye mani olunmadığı zaman, Şekil 7 de görüldüğü gibi flotasyon kazanmada iki bölgede artış (pH 9-11 ve pM < 7) ve pHft* 8 de bir minimum gözlenmektedir, öğütme pH 11 de yapıldığı zaman bu minimum gözlenmediği gibi, flotasyon kazanmada daha yüksektir.

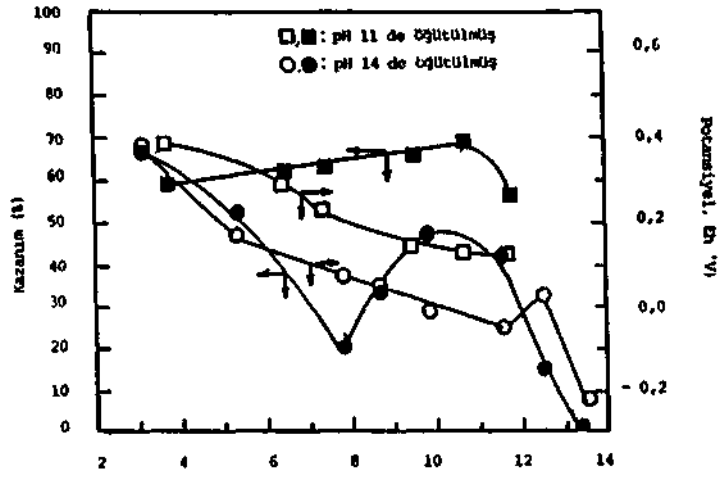
Her ne kadar kükürt yüksek alkali ortamda termodinamik olarak durağan değilse de SO_4^{2-} a oksidasyonu kinetik olarak çok yavaş olduğundan mineral yüzeyinde bulunabileceği iddia edilmiştir (Trahar 1984). Ayrıca alkali ortamda doğal hidrofobikligin kükürt yerine polisülfürler (S^{2-}) olabileceğide ileri sürülmüştür (Lutrell ve Yoon, 1983).

Bu duruma ışık tutabilmek için kalkopirit (numune VI)14 saat süre ile azot atmosferi altında 0.1 M NaOH solüsyonu ile karıştırılıp, yıkandığında (leached) eğer mineral yüzeyinde öğütme aşamasında oluşmuş kükürt mevcut ise, bu yıkama işlemi sırasında mineral yüzeyinden temizleneceği varsayr* labilir. Doğal flotasyonun nedeni kükürt değilde polisülfür iyonları ise, mineral inert atmosfer altında oksijensiz saf su ile yıkandığı zaman

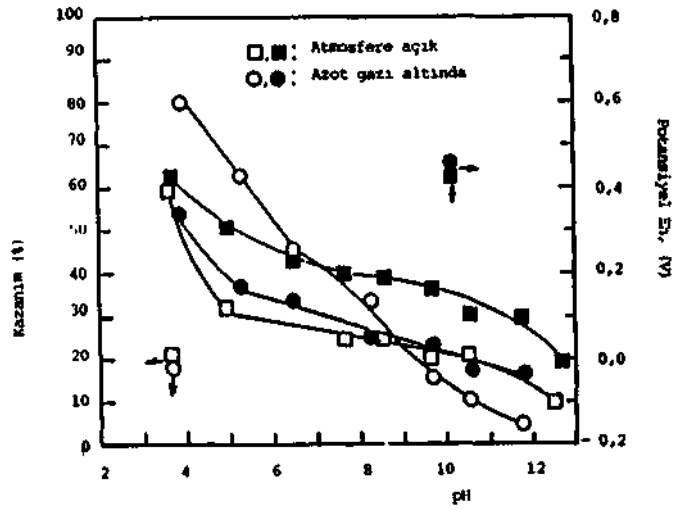
polisülfür iyonlarının seyrelerek temizlenmiş olması gerekir. Dolayısı ile her iki haldede kalkopiritin doğal yüzebilirliğinin azalmasını ve flotasyon kazanmanın düşmesini bekleyebiliriz. Halbuki Şekil 8 de görüldüğü gibi, test sırasında oksidasyona mani olunduğu zaman pülp potansiyelinde 100 mv dan daha fazla bir düşüşe rağmen, pH < 9 da flotasyon kazanmada % 20 ye varan bir artış gözlenmektedir. Aynı numune oksijen-



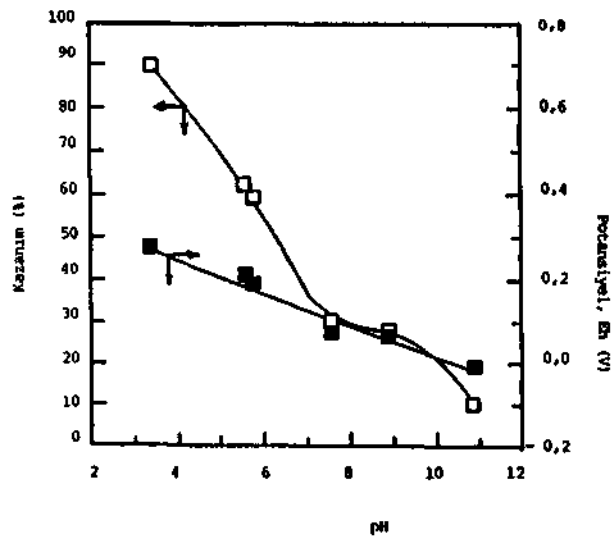
Şekil 6. S-H-O sisteminin Eh-pH diyagramı, 298 K ve 10⁻⁴ M iyon konsantrasyonunda (Pourbaix, 1966, S.64)



Şekil 7. Akiktaş değirmende farklı pH da öğütülmüş kalkopiritin kollektörsüz flotasyon kazanımı ve pülp potansiyelinin pH ile değişimi.



Şekil 8. 0,1 M NaOH solüsyonunda yıkanmış kalkopiritin kolektörsüz flotasyon kazanımı ve pülp potansiyelinin pH ile değişimi.



Şekil 9. 0,1 M NaOH solüsyonundan sonra oksijensiz su ile yıkanmış kalkopiritin flotasyon kazanımı ve pülp potansiyelinin pH ile değişimi.

siz su ile yıkandığı zaman flotasyon kazanımı dahada artmıştır (Şekil 9).

4. SONUÇ

Elde edilen bu neticeler, oksitlenme neticesi mineral yüzeyinde oluşan kükürtün S⁺ veya alkali ortamda polisülfürlerin (S⁻) doğal flotasyonun tek nedeni olabilmeleri olasılığını zayıflatmaktadır. Bu nedenle, her ne kadar mineralin oksitlenmesi ile mineral yüzeyinde oluşabilecek kükürt veya polisülfürler mineralin yüzebilirliğinin artmasına neden olabileceksede, kalkopirit mineralinin doğal halde belli oranda yağ ıslanır (oleophilik) özelliğe haiz olması ve iki sıvı flotasyonu ile kollektörsüz olarak yüzebilmeside mümkündür.

KAYNAKLAR

- Adam, K, Natarajan R.A ve Iwasaki I, 1984., Grinding media and its effects on the flotation of sulphide minerals, Int. J. Min. Process. 12: 39-54
- Finkelstein N.P v.d, 1975. Natural and Unduced Hydrophobicity in sulphide mineral systems, AICh.E. Symp. Seri 71(150): 165-175.
- Fuerstenau M.C ve Sabacky BJ., 1981, On the natural floatability of sulfides, Int.J.Min. Process. 8: 79-84.
- Gardner J.R ve Woods,R,1979, An electrochemical Investigation on the natural floatability of chalcopyrite, Int. J. Min. Process, 6: 1-16
- Gaudin A.M. 1932, Flotation,McGraw-Hill Book Comp.,S 165 ve 198.
- Heyes G.W. ve Trahar W.J., 1977, The natural floatability of chalcopyrite, Int. J. Min. Process. 4: 317-344.
- Kocabag, D ve Smith, M.R., 1985. The effect of Grinding media and Galvanic Interaction Upon the flotation of sulfide minerals, Complex **sulfides** kitabı (Editör: A.D. Zunkel, R.S Boorman, A.E. Morris ve R.J. Wesley), The Metallurgical Society, N.Y. 55-82.
- **Lepetic**, V.M., 1974. Flotation of chalcopyrite without collector **after** dry autogeneous grinding, CIM Bull. June : 71-77,

- Lucassen-Reynders, E.H ve Lucassen J, 1984. Thin films, contact angles, wetting, The Scientific Bases of flotation, adlı kitapta, Editör: K.J. Ives, NATO-ASI Seri. Martinus Nijhoff Publ. S. 79.
- Lutrell G.H ve Yoon R.H. 1983, Surface Chemistry of Collectorless flotation of chalcopyrite, SME-AIME Annual meeting, Atlanta, Georgia, Mart. 6-10.
- Lutrell G.H ve Yoon R.H, 1984 a, The collectorless flotation of chalcopyrite ores using sodium sulfide, Int. J. Min. Process. 13: 271-283.
- Lutrell G.H ve Yoon R.H, 1984 b, surface studies of the collectorless flotation of chalcopyrite, colloid Surfaces,12: 239-254.
- Pourbaix, M., Atlas of Electrochemical Equilibria,'Pergamon Press, London, 1966.
- Ravitz, S.F ve Porter R.R., 1934. Oxygen free flotation.-I, AIME Tech. Publ. 513.
- Ravitz S.F., 1943, oxygen free flotation-II., Trans. AIME., 153, S. 528.
- Shergold, H.L ve Mellgren, O, 1969, Concentration of minerals at the oil/water interface. Hemetite-Iso-octane-water system in the presence of sodium dodecyl sulfate, Trans SME-AIME. 78, S. 121.
- Trahar, W.J. 1983, A laboratory study of the influence of sodium sulphide and oxygen on the collectorless flotation of chalcopyrite Int. J. Min. Process. 11: 57-74.
- Trahar, W.J. 1984, The influence of pulp potential in sulphide flotation. Principles of mineral flotation kitabında. Editör: M.H. Jones ve J.T. Woodcock, Aust. IJt.M., S. 117-135
- Walker, G.H, Walters C.P ve Richardson P.E, 1986, Hydrophobic effects of sulfur and xanthate on metal and mineral surfaces, Int. J. Min. Process 18: 119-137.
- Yoon, R.H, 1981, collectorless flotation of chalcopyrite and sphalerite ores by using sodium sulfide, Int. J. Min. Process, 8:31-48.

