

# SÜLFÜR FLOTASYONUNDA PÜLP POTANSİYELİNİ ÖLÇMEK İÇİN Pt VE MİNERAL ELEKTROTLARIN MUKAYESELİ BİR İNCELEMESİ

---

## A COMPERATIVE STUDY OF Pt AND SULPHIDE ELECTRODES IN MEASURING SULPHIDE FLOTATION PULP POTENTIAL

Duran KOCABAĞ (◉)  
Micheal SMITH <✱>

Anahtar Sözcükler Flotasyon, Pülp Potansiyeli, Galen, Pirit, Kalkopirit

### ÖZET

Flotasyon pülp potansiyelini belirlemek için Pt ve mineral elektrotlar ile aynı koşullarda ölçülen pülp potansiyelleri karşılaştırılmış ve asidik ve indirgen koşullarda elektrotlar oldukça benzer potansiyeller gösterdikleri halde, oksidan ve alkali koşullarda çok farklı davranabilecekleri tesbit edilmiştir.

### ABSTRACT

A comperative study of Pt and mineral electrodes has been made by measuring The pülp potential with both types of electrodes under The same conditions.lt has been found that under asidic and reducing conditions electrodes gave similar potentials, whereas under oxidising and alkaline conditions potentials might diffrentiate substentially.

\* Dr. Maden Yük. Müh., Toprak Enerji, P.K.3. Bozüyük - BİLECİK  
\*\* Öğretim Üyesi, Imperial College of Science And Technology Mineral Resources Eng. Dept, London SW. 7 /ENGLAND

## 1.GİRİŞ

Sülfür minerallerinin gerek birbiri ile gerekse pülp ortamı ile girdikleri etkileşimler ve tepkimeler bu minerallerin flotasyon kimyası ve kazanımları yönünden çok önemlidirler. Bir cevher hazırlama mühendisi açısından, en iyi seçiciliğin (selectivite) elde edilebilmesi için, bu tepkimelerin ve bunların nasıl kontrol edilebileceğinin bilinmesi çok önemlidir.

Mineral/pülp ara yüzeyindeki tepkimeler büyük oranda bu ara yüzeydeki kuvvetlerce belirlenir. Her katı/sıvı ara yüzeyinde bir elektriksel çift tabaka oluşur (Bockris ve Reddy, 1977). Oksit mineralleri için II ve OH potansiyel belirleyici iyonlardır, yani mineral yüzeyindeki şarj bu iyonlarca kontrol edilir (Ahmed, 1975; Lai ve Fuerstenau, 1976). Kollektor, bastırıcı gibi ajanların soğurumu ve tane-kabarcık etkileşimi hepsi bu elektriksel çift tabaka içinde gerçekleşir.

Sfalerit (ZnS) ve Galen (PbS) gibi metal sülfürleri için metal katyonları ( $Me^{2+}$ ) ve sülfid iyonunun ( $S^{2-}$ ), potansiyel belirleyici iyonlar olduğu kabul edilir (Freyberger ve de Bruyn, 1957; Iwasaki ve de Bruyn, 1958). Bununla birlikte  $S^{2-}$  iyonu kolayca hidrolize olur ve  $HS^-$  ve  $H^+S$  iyonları oluşturur. Herhangi bir metal sülfürü için

$$d\mu_{S^{2-}} = d\mu_{HS^-} = d\mu_{H_2S} = d\mu_{Me^{2+}} = -d\mu_{H^+} = d\mu_{OH^-} \quad (1)$$

olduğu gösterilebilir de Bruyn ve Agar, 1976; Ralston, 1991). Burada  $M^{2+}$  elektro kimyasal potansiyeldir. Sülfür mineralleri için  $Me^{2+}$  ve  $S^{2-}$  iyonları yanında  $H^+$  ve  $OH^-$  iyonlarında potansiyel belirleyici iyonlardır (Healy ve Moignard, 1976).

Sülfür mineralleri kolayca oksitlenirler. Oksitlenme derecesi, yeni yüzeyin doğası, pülpün kimyasal koşulları ve oksijen seviyesi mineral yüzeyinde gerçekleşecek tepkimeler için belirleyici öneme sahiptir (Graham ve Heathcote, 1982; Kocabağ ve Smith, 1985). Sülfür flotasyonu için pülpün yanında, pülpün redoks koşulları, Enenin kontrolüde faydalı ve belirleyici bir değişken olabilir (Rand ve Woods, 1984; Ralston, 1991).

Pratikte pülp potansiyelini ölçmek için yaygın olarak Pt elektrotlar kullanılmaktadır. Sülfür mineralleri elektriği iletme özelliklerinden dolayı, elektron kaynağı veya alıcısı olabilirler. Minerallerin kendileride

elektrot olarak kullanılabilir. Pulp içindeki mineral tanelerinin elektrotla aynı "karma" potansiyele sahip olacağı varsayılmaktadır (Natarajan ve Iwasaki, 1973; Rand ve Woods, 1984).

Nisbeten inert olması gereken Pt elektrodun potansiyelinin, yüzeyinde, koşullara göre, farklı tepkimeler ve bileşikler oluşabilecek mineral tanelerinin "gerçek" potansiyellerini ne oranda yansıtacağını bilmesi, filotasyonun kontrolü açısından çok faydalı olacaktır.

Bu çalışmada, pulp potansiyelini çeşitli indirgen ve oksidan ajanlarla kontrol etmek sureti ile, Pt ve mineral elektrotların (Galen, Kalkopirit ve Pirit) potansiyellerindeki değişim incelenmiştir. Değişen koşullara göre hangi tip elektrodun kullanılmasının daha uygun olacağı belirlenmeye çalışılmıştır.

## 2. DENEYSEL ÇALIŞMA

### Test Hücresi

Mineral ve metal elektrotlarını kullanarak, pulp potansiyelindeki değişimi aynı anda ölçebilmek için, Pt, mineral, pH ve referans elektrotlarını içeren cam bir hücre kullanılmıştır. İndirgen ajan kullanıldığı zaman, atmosferik oksijenin pulp potansiyelinin oluşumunda etkisini azaltabilmek için, hücre plastik bir örtü ile atmosferden yalıtılmış ve testler "oksijensiz" azot gazı altında yapılmıştır.

### Elektrotlar

Geniş yüzeyi 0,5-1 cm<sup>2</sup> ve kalınlığı 1-2 mm.'lik prizma şeklinde kesilen mineral parçalarının bir yüzeyine, Gümüş epoksi reçinesi ile bir bakır tel bağlandı. Tel bir cam tüp içerisinden geçirildikten sonra, mineral ve cam tüpün 10-15 mm.'lık kısmı silikon kauçuk kalıplar içinde araldıya içine yerleştirildi. Sertleştikten sonra, mineralin tel bağlı olmayan yüzeyi SiC kağıdı ile temizlenerek parlatıldı. Her testten önce parlatma işlemi tekrarlandı.

Pt elektrodu olarak camla yalıtılmış nokta uçlu bir Pt tel veya yaklaşık 0,5 cm<sup>2</sup> büyüklüğünde bir PL-foil kullanıldı. Pt elektrot testten önce kromik asitle temizlenerek çift damıtılmış su ile yıkandı.

Referans elektrodu olarak bir civa sülfat (CS) elektrodu kullanılmıştır. Fakat burada belirtilen potansiyeller, CS elektrodunun standart Hidrojen elektroduna (SHE) karşı 0,616 V'luk bir potansiyele sahip olduğu varsayılarak, SHE skalasına çevrilmiştir.

#### Pülp Potansiyelinin Kontrolü

Potansiyeli kontrol etmek için oksidan ajan olarak  $H_2O_2$  ve  $K_2Cr_2O_7$ , indirgen ajan olarakta  $Na_2S$  ve  $Na_2SO_3$ , kullanılmıştır.

#### Test Yöntemi

Testler için akik taşı değirmende kuru olarak öğütülmüş 3 gr.'lık mineral numunesi 75 ml.'lik çift damıtılmış "oksijensiz" su içinde belli bir süre ön koşullandırmaya tabi tutulduktan sonra, potansiyel kontrol ajanları ilave edilmek sureti ile Pt ve mineral elektrotların potansiyelleri değiştirilerek, zamana bağlı olarak, pirdaki değişimle aynı anda kaydedilmiştir. Potansiyellerin, ölçümü için 2 adet dijital Multimetre, pH ölçümü için ise bir dijital pH metre kullanılmıştır.

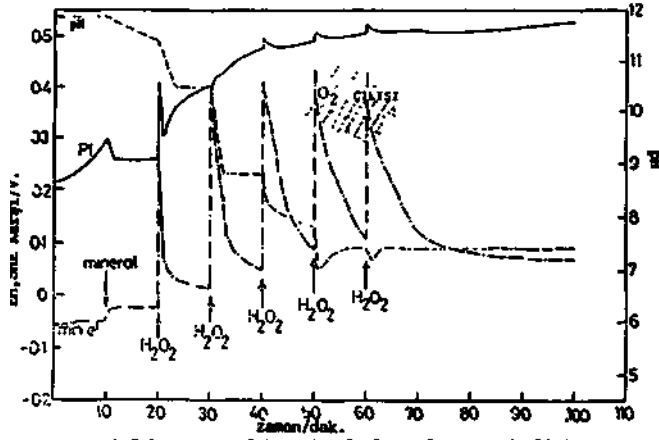
### 3.DENEY NETİCELERİ

#### Galen-Pt Elektrotları

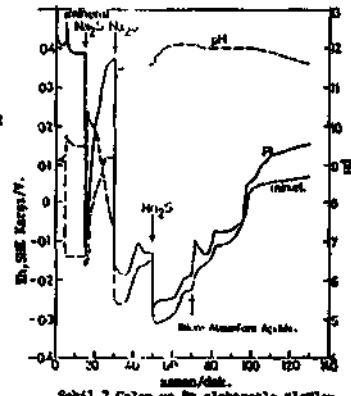
Şekil.1'de görüldüğü gibi, pH 11.4'de, testin başlangıcında Pt ve mineral elektrotları ile ölçülen potansiyeller arasında yaklaşık 280mV'luk bir fark vardı. Pt elektrotla ölçülen pülp potansiyeli mineral elektrotla ölçülenden daha anodikti.  $H_2O_2$  ilave edildiği zaman aynı pH koşullarında Pt elektrotla ölçülen potansiyel, her ilavede ani artış pikleri göstererek genel eğilim olarak başlangıç değerine göre yavaş yavaş bir artış gösterdi.

Galen elektrotla ölçülen potansiyel ise,  $H_2O_2$  ilave edildiği zaman daha büyük oranda ani artışlar göstermesine öğrenen tekrar azalarak belli bir denge durumuna ulaştı.

Test sonunda pH 7.4'de iki elektrotla ölçülen potansiyeller arasındaki fark 465 mV. civarında idi.



Şekil 1. Galen ve Pt elektrotla ölçülen pülp potansiyelinin oksiden koşullardaki ( $H_2O_2$ ) değişimi.



Şekil 2. Galen ve Pt elektrotla ölçülen pülp potansiyellerinde indirgen koşullardaki değişim.

$Na_2S$  ilavesi ile sağlanan indirgen koşullarda (Şekil.2) başlangıç potansiyelleri arasındaki farka rağmen, iki elektrotla ölçülen pülp potansiyelleri arasındaki fark çok daha azdı. Elektrotların davranışları birbirine benzerdi.

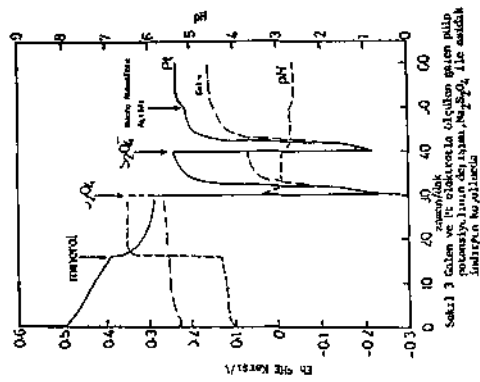
İndirgen ajan olarak  $Na_2S_2O_4$  kullanıldığı zaman, yine başlangıç potansiyelleri arasındaki farka rağmen asidik koşullarda metal ve mineral elektrotla ölçülen potansiyeller belli bir paralellik göstermiştir (Şekil.3). Akali ortamlarda ise potansiyeller arasındaki farklılık çok daha fazladır (Şekil.4).

#### Kalkopirit-Pt Elektrotları

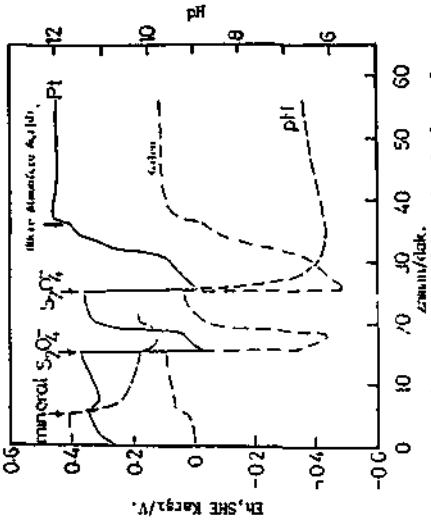
Kalkopirit ve Pt elektrodun davranışları Galen ve Pt'e göre, özellikle indirgen koşullarda, birbirine daha çok benzerdi (Şekil.5-8), fakat alkali koşullarda indirgen ajan olarak  $Na_2S_2O_4$  kullanıldığı zaman, iki elektrotla ölçülen pülp potansiyelleri arasındaki fark arttı (Şekil.7). İlginç bir gözlemlerde potansiyellerdeki değişimin genel eğilimi değişmemekle beraber Pt elektrotla ölçülen potansiyelin  $H^+$  ve  $Na_2S$  ilen yapılan testler sırasında çok ani değişimler göstermesidir. Bunun sebebi anlaşılamamıştır.

#### Pirit-Pt Elektrotları

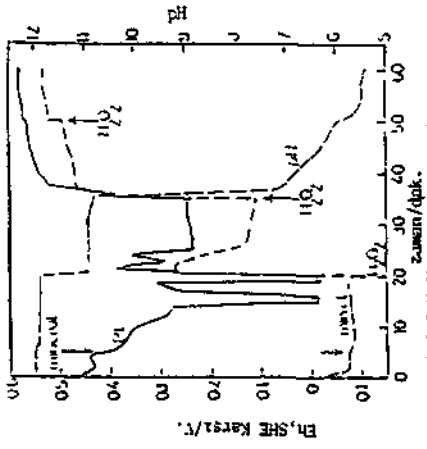
Pirit sülfür mineralleri arasında en soy olanıdır, yani durum potansiyeli en yüksek olan mineraldir (Woods, 1976). Şekil.9 ve KT da görüldüğü gibi indirgen ajan olarak  $Na_2S$  kullanıldığı zaman ve  $Na^+S^0$  kullanıldı-



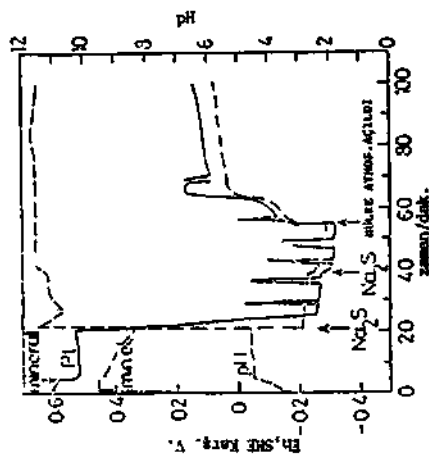
Sekil 3 Çabuk ve Pt elektrotla ölçülen sülfü potansiyeli,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  ile oksidasyon ortamında.



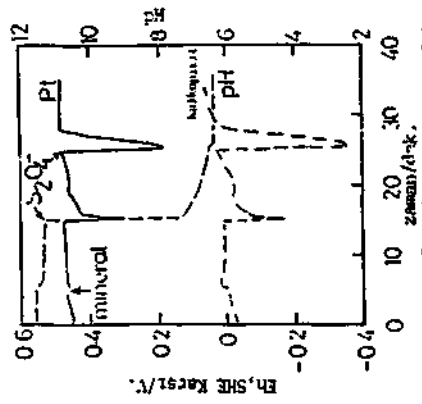
Sekil 4. Çabuk ve Pt elektrotla ölçülen sülfü potansiyeli,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  ile indirgen ortamda.



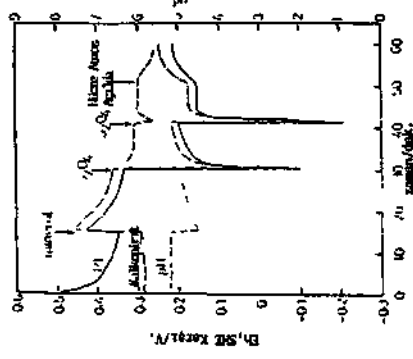
Sekil 5. Kalkopirit ve Pt elektrotla oksidasyon ortamında ölçülen sülfü potansiyeli.



Sekil 6. Kalkopirit ve Pt elektrotla ölçülen sülfü potansiyelinin indirgen koşullardaki ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) değişimi.



Sekil 7. Kalkopirit ve Pt elektrotla ölçülen sülfü potansiyelinin indirgen ortamda ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) ile oksidasyon ortamında.



Sekil 8. Kalkopirit ve Pt elektrotla ölçülen sülfü potansiyelinin indirgen ortamda ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) ile oksidasyon ortamında.

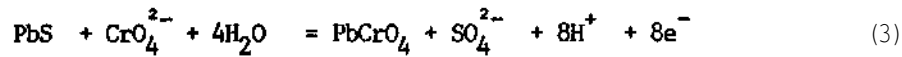
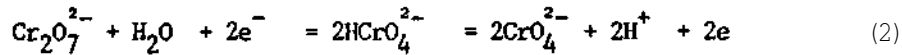
ğında test asidlik pH değerlerinde başladığı zaman,pirit ve Pt elektrotlarla ölçülen pillp potansiyelleri hemen hemen aynıdır.Alkali koşullarda ise potansiyeller arasındaki fark artmıştır(Şekil.11).

### K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>'nin Etkisi

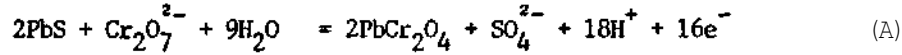
Selektif sülfür flotasyonunda Galeni bastırmak için kullanılan en önemli bastırıcılardan biri potasyum veya sodyum kromat veya dikromatlarıdır.Kromatlar aynı zamanda güçlü oksidanlardır.H<sup>+</sup>O, yerine Cr<sup>6+</sup>Oy kullanıldığı zaman,Pt ve Galen elektrotla ölçülen pülp potansiyelleri arasındaki fark,birincisine göre çok daha azdır(Şekil.12).

Kromatin Galen üzerindeki bastırıcı etkisinin mineral yüzeyinde kurşun kromat oluşmasından ve kromoksit çökmesinden kaynaklandığı tesbit edilmiştir(Okada ve Majima,1971;Shimaiizaka ve d,1976;Cecile ve Barbery, 1980).

pH6'nın üzerinde,test koşullarında,Galendin kromatla tepkimesi aşağıdaki şekilde gerçekleşebilir.

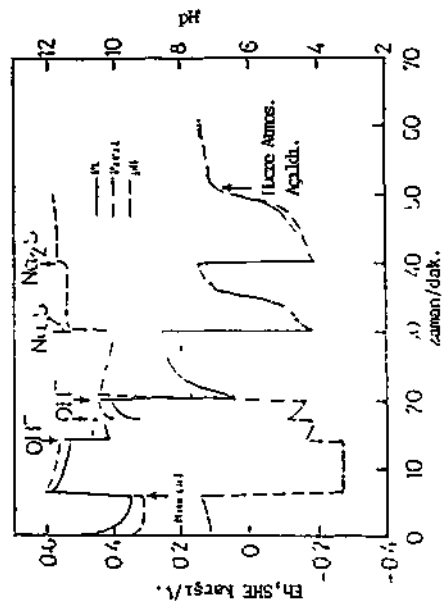


ve/veya

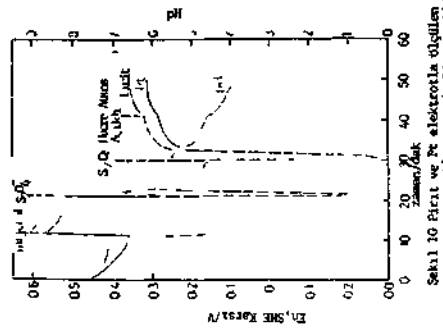


Kalkopirit pülpüne kromat ilavesi, hem Pt hemde mineral elektrotla ölçülen potansiyelin artmasına neden olmuştur ve her iki elektrotla da ölçülen pülp potansiyelleri aynıdır.Pt elektrotla ölçülen potansiyel,Galen pUlpUnde ölçülenle yaklaşık aynı seviyede seyrederken,kalkopirit elektrot Pt elektrot gibi davranmıştır(Şekil.13).

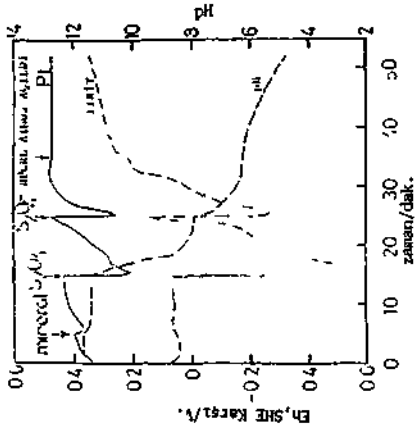
Kalkopirit yüzeyinde,2-4 nolu tepkimelere benzer tepkimeler gerçekleşebilir , fakat hem Bakır,hemde Demir kromatları suda çözüldüğü için,mineral yüzeyi metal kromat veya dikromatlarından ziyade,mineralin kendi oksidasyon ürünlerinden oluşacaktır.



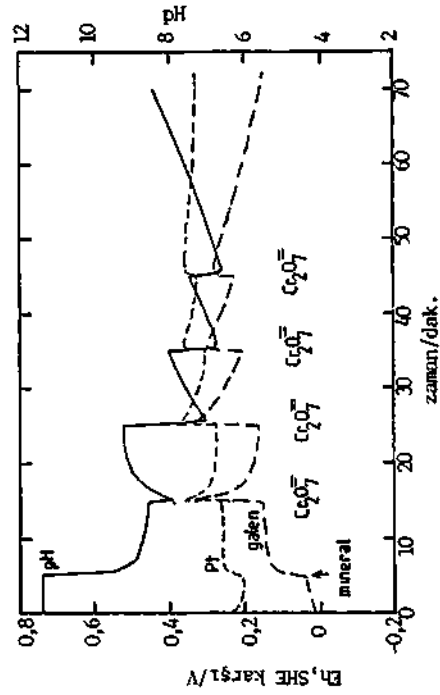
Şekil 9. Pirrit ve Pt elektrotla ölçülen pulp potansiyelinin değişimini,  $\text{Na}_2\text{S}$  ile indirgen koşullarda.



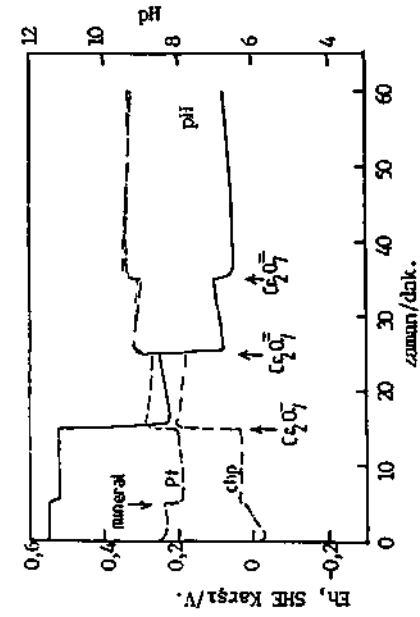
Şekil 10. Pirrit ve Pt elektrotla ölçülen pirrit pulp potansiyelinin,  $\text{Na}_2\text{S}$  ile indirgen koşullarda.



Şekil 11. Pirrit ve Pt elektrotla ölçülen pulp potansiyelinin alkali ortamda, indirgen koşullardaki ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) değişimini.



Şekil 12. Çelen ve Pt elektrotla ölçülen pulp potansiyelinin, dikromatanın varlığındaki değişimini.



Şekil 13. Kalkopirit ve Pt elektrotla ölçülen kalkopirit pulp potansiyelinin, dikromatanın varlığındaki değişimini.

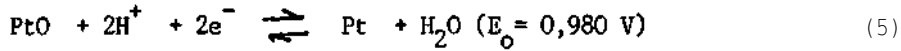


#### 4. DEĞERLENDİRME

Flotasyon pilleri gibi, yeterli yoğunlukta, iyi belirlenmiş Redoks çiftlerinin bulunmadığı durumlarda, okunan potansiyeller sadece pülp içindeki oksijen veya oksidan ajan seviyesini değil, daha küçük iyi belirlenmemiş Redoks çiftlerinin etkisinde yansıtan "karma" potansiyelleri temsil edecektir. Bu nedenle Me-S-H<sub>2</sub>O sistemleri için termodinamik olarak belirlenen Eh değerlerinden ayırılmaları gerekir.

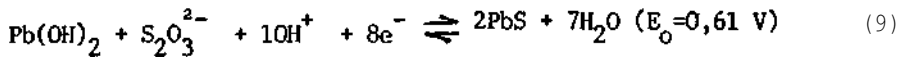
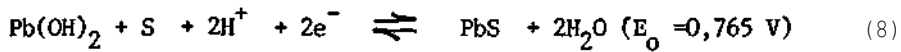
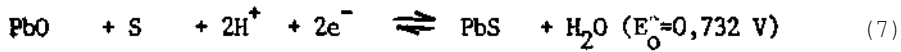
Natarajan ve Iwasaki (1973) elektrotta aşırı "zehirlenme"nin olmadığı durumlarda Pt elektrotla ölçülen potansiyelin, atmosferik oksijenin varlığında her seferinde  $\text{I}_{\text{K}0} - \text{O}_2$  çizgisine yaklaştığını tesbit ettiler.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile yapılan testlerde Pt elektrodu



tepkimesine göre oksitlenebilir. Ölçülen potansiyeller bu tepkimeden beklenen potansiyel değerlerine yakındır. Şekil.1'de görüldüğü gibi, Galen + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sisteminde CL çıkışı gözlenmiştir. Bu yukarıda belirtilen Natarajan ve Iwasaki (1973)'nin tesbitlerini doğrulamaktadır.

Oksidan koşullarda mineral elektrotları ve pülp içindeki mineral tanelerinin yüzeylerinde değişik oksidasyon tepkimeleri gerçekleşebilir. Örneğin; Galen için :



tepkimleri yazılabilir.

İndirgen koşullarda, elektrot yüzeylerinde yeni bir faz oluşma olasılığı daha azdır. Yüzeylerin temiz Pt ve MeS olması beklenir, fakat özellikle pil \ 4 değerlerinde S ve SH iyonlarının Pt elektrodu zehirleyebileceği ifade edilmiştir (Natarajan ve Iwasaki, 1973).

İndirgen ajan olarak Na<sub>2</sub>S kullanıldığı zaman ve asidik ortamda Na<sup>+</sup>S<sup>0</sup>/ ile metal ve mineral elektrotların potansiyellerinin birbiri ile uyum içinde olması bir zehirlenme olasılığını azal talaktadır. Na<sup>+</sup>S<sup>0</sup>. ile alkali

ortamda elektrotlar arasındaki davranış farklılığı, hem sodyumtionit<sup>^</sup>in daha zayıf bir indirgen ajan olmasından, nemde Na<sub>2</sub>S ile, mineral yüzeyi önceden belli oranda oksitlenmiş bile olsa MeS şekline restore edileceği halde, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile böyle bir değişimden ziyade çözelti potansiyelindeki değişimle mineral yüzeyinin polarize olmasından kaynaklanabilir.

## 5. SONUÇLAR

Pt ve mineral elektrotların mukayeseli incelenmesi neticesinde,

1- Bazı koşullarda mineral ve metal elektrotları, pülp potansiyelindeki değişime bağlı olarak benzer davranışlar gösterdikleri halde, diğer bazı koşullarda birbirlerinden oldukça farklı bir değişim gösterebilecekleri görülmüştür.

2- Potansiyeli kontrol etmek için kullanılan indirgen ve oksidan ajanın niteliği, mineral yüzeyi ile tepkimeleri ve mineralin kimyasında önemli olduğu tesbit edilmiş olup, pratikte Eh ölçümleri için cevherin mineralojik karakteri ve flotasyon pülpünün kimyasının önemli olabileceğini göstermektedir.

3- Asidik ortamda ve indirgen koşullarda, mineral ve metal elektrotlarının davranışlarının nisbeten birbirine daha çok benzer olduğu, alkali ortamlarda ve oksidan koşullarda ise oldukça farklı potansiyeller gösterebilecekleri belirlenmiştir.

4- Pt elektrotla ölçülen potansiyel, pülp içindeki mineral tanelerinin gerçek potansiyelinden ziyade, çözelti potansiyeli olabilir. Mineral elektrotlarla ölçülen potansiyeller ise mineral tanelerinin gerçek potansiyellerini ve mineral tanelerinin yüzeylerinin gerçek karakterini daha iyi temsil edebilir. Dolayısıyla ile, elektrotları sık sık temizleyip, pülp içinde kalış süresini flotasyon zamanına orantılı olarak kısa tutmak sureti ile, pülp potansiyelini ölçmek için mineral elektrotlar kullanılması daha sağlıklı olabilir.

## KAYNAKLAR

- AHMED, S.M., 1975; "Electrochemical properties of the oxide solution interface in Relation to flotation", AIChE symposium Series, V.71, No.150, s.24-33.
- BOCKRIS, J.O.M. ve REDDY, A.K.N., 1977: "Modern Electrochemistry". V.2. Plenum Press., N.Y.

- CECILE, J.L. ve BARBERY, G., 1980; Galena Depression with Chromate ions after flotation with Xantlates : a kinetic and spectrometry study, "Complex Sulphide Ores". Edt. J.J. Jones. IMM London, s.159.
- de BRUYN, P.L. ve AGAR, G.E., 1962; Surface chemistry of flotation, "Froth Flotation, 50th Aniversary Vol", SME/AIME, s.91-138.
- FREYBERGER, W.L. ve de BRUYN, P.L., 1957; The Electrochemical Double layer on silver sulfide, J.phys.chem., V.61, s.586-592.
- GRAHAM, R. ve HEATHCOTE, C.R., 1982; The effect of the oxidation state of the pulp on the selective flotation of chalcopyrite from Black Mountain Ore, "Proceed. 12th CIMM Congress", Edt. H.W. Glen, Johannesburg, G.Afr., IMM, s.867-877.
- IWASAKI, I. ve de BRUYN, P.L., 1958; The Electrochemical Double layer on silver sulfide at pH A, 7., I. In the absance of specific adsorption., J.phys. Chem., V.62, s.594-599.
- HEALY, T.W. ve MOIGNARD, M.S., 1976; A review of electrokinetic studies of metal sulphides, "Flotation, A.M. Gaudin Mem. Vol.", Edt. M.C. Fuerstenau, SME/AIME., V.1., s.275-297.
- KOCABAĞ, D. ve SMITH, M., 1985; The effect of Grinding media and Galvanic Interaction upon the flotation of sulfide minerals, "Complex Sulfides", Edt. A.D. Zunkel, R.S. Boorman ve d. The metal., Soc. N.Y. 55-82.
- LAI, R.W.M. ve FUERSTENAU, D.W., 1976; Model for the surface charge of oxides and Flotation Respanse, Trans SME/AIME V.260, s.104-107
- NATARAJAN, K.A. ve IWASAKI, I., 1973; Practical Implications of Eh measurements in Sulfide Flotation Circuits, Trans SME/AIME, V.254, s.323-328.
- OKADA, S. ve MAJIMA, H., 1971; Depressive action of Chromate and dichromate salts on Galena, Can. Met. Quart. V.10, no.3, s.189.
- RALSTON, J., 1991; Eh and its Consequences in Sulphide Mineral Flotation, Minerals Engng., V.4, no.7-11, s.859-878.
- RAND, D.A.J. ve WOODS, R., 1984; Eh Measurements in Sulphide Mineral Slurries, Int. J. Min. Process. 13, s.29-42.
- SHIMOIZAKA, J. ve d., 1976; Depression of Galena flotation by sulphide or Chromate ion, "Flotation, A.M. Gaudin Mem. Vol." Edt. M.C. Fuerstenau, V.1., SME/AIME, s-393-413.
- WOODS, R., 1976; Electrochemistry of Sulfide flotation, "Flotation, A.M. Gaudin Mem. Vol." Edt. M.C. Fuerstenau, SME/AIME- s-298-333.

