

## **PALP POTANSİYELİ VE GALVANİK ETKİLEŞİMİN KALKOPİRİT-PİRİT FLOTASYONUNA ETKİSİ**

### **EFFECTS OF PULP POTENTIAL AND GALVANIC INTERACTION ON FLOTATION OF CHALCOPYRITE AND PYRITE**

Z. EKMEKÇİ ve H. DEMİREL

Hacettepe Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Ankara.

**ÖZET:** Toplayıcı olarak potasyum etil ksantatın kullanıldığı tek mineralli flotasyon deney sonuçları, kalkopirit ve piritin flotasyonunun mineral yüzeyinde metal ksantat (MX) ve diksantojen (X<sub>2</sub>) bileşiklerinin oluşumuna bağlı olduğunu göstermiştir. Metal ksantat ve diksantojen oluşumlarını sağlayan elektrokimyasal tepkimelerin tersinir potansiyellerinden daha düşük potansiyellerde, bu bileşiklerin yüzeyde oluşumu engellenmiştir. Her iki mineralin mineral karışımlarında flotasyon davranışları tek mineralli deneylerden farklı olmuştur. Bu farklığın kalkopirit ve pirit arasındaki galvanik etkileşimden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

**ABSTRACT:** The results of microflotation tests carried out with single mineral using potassium ethyl xanthate as collector revealed that flotation of chalcopyrite and pyrite depended on the formation of metal xanthate (MX) and dixanthogen (X<sub>2</sub>) compounds on the surface. Formation of metal xanthate and dixanthogen was inhibited at pulp potentials lower than the reversible potentials of the electrochemical reactions which produce these compounds. Flotation behaviour of both minerals varied in the flotation tests carried out with mineral mixtures compared to that with single mineral. This was attributed to the galvanic interaction between chalcopyrite and pyrite.

#### **1. GİRİŞ**

Sülfürlü minerallerin flotasyonunda toplayıcı olarak genellikle ksantatlann (X) kullanıldığı bilinmektedir. Toplayıcı - sülfürlü mineral arasındaki etkileşimde palpn elektrokimyasal potansiyelinin rolü birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir (Fuerstenau vd.,1990; Woods, 1984). Bu araştırmalarda ulaşılan genel sonuç, toplayıcı - sülfürlü mineral etkileşim mekanizmasının elektrokimyasal olduğudur. Elektrokimyasal mekanizmaya göre mineral yüzeyinde iki yarım - tepkime aynı anda meydana gelerek (yükseltgenme ve indirgenme), toplayıcının mineral yüzeyine soğrulması (adsorption) sağlanır.

Oksijenin katodik indirgenmesinin veya toplayıcının anodik yükseltgenmesinin engellenmesi ve mineral yüzeyinin oksitlenmesi, demir hidroksit veya bazik sülfat gibi hidrofilik bileşiklerin yüzeyde oluşmasına neden olur ve sülfürlü mineral flotasyonunu bastırılabilir. Bu nedenle, ksantat varlığında, sülfürlü minerallerin yüzeyinde soğrulmuş ksantat (X<sub>n</sub>), metal ksantat (MX<sub>2</sub>) veya diksantojen (X<sub>2</sub>) bileşiklerinden bir veya birden fazlasının bulunması halinde flotasyon mümkün olmaktadır. Sülfürlü mineralleri"

flotasyon palpındaki durum potansiyellerine (rest potential) bağlı olarak yüzeylerinde Su türlerden biri ol uçabilmektedir (Cheng ve Iwasak', 1992).

Yarı iletken özelliğe sahip sülfürlü minerallerin sulu çözelti içinde çözünmüş metal iyonları, oksijen v.b. yanısıra birbirleri ile elektron alışverişinde buldukları bilinmektedir. Bu nedenle flotasyon palpnın elektrokimyasal özellikleri (pulp potansiyeli, oksijen içeriği, pH, metal iyonların türü ve derişimi) sülfürlü minerallerin flotasyon davranışlarını büyük ölçüde etkilemektedir (Guy ve Trahar, 1985; Rao ve Finch, 1988; Ycelloji Rao ve Natarajan, 1989). Flotasyon palpnın elektrokimyasal özellikleri yanında, cevherde bulunan sülfürlü minerallerin elektrokimyasal özelliklerindeki farklılıklar da (elektrokimyasal) olarak aktif veya soy mineral olmaları), yû/cy özelliklerinin tek başlarına olduklarından dolayı farklı olmasına yol uçmaktadır. Galvanik etkileşim adı verilen bu etkinin şiddeti, cevher içinde bulunun sülfürlü minerallerin durum potansiyelinin miktarlarına bağlı olarak değişmektedir.

Bu çalışmada, flotasyon palpnın elektrokimyasal potansiyeli, pH'sı ve galvanik etkileşimin kalkopirit ve piritin flotasyon verim ve seçiciliğine etkilen

mikroflotasyon ölçekli flotasyon deneyleriyle incelenmiştir.

## 2. MALZEME VE DENEYSEL YÖNTEM

### 2.1. Malzeme

Mikroflotasyon deneylerinde kullanılan kalkopirit ve pirit numuneleri saf parçalar halinde Murgul (Artvin) bölgesinde K.B.I. ne ait piritli bakır cevher yatağından temin edilmiştir. Kristal şekilli pirit parçalarının bu çalışma için yeterli saflıkta buldukları XRD (Ekmekçi, 1995) ve kimyasal analiz (Tablo 1) ile belirlenmiştir. Kimyasal analiz sonuçları ile piritin ( $FeS_2$ ) kimyasal formülü kullanılarak yapılan hesaplamalarda, malzemenin yaklaşık % 96'sının pirit mineralinden oluştuğu belirlenmiştir. Masif kalkopirit parçalarında ise pirit ve kuvarsın da bulunması nedeniyle, kademeli olarak yapılan kırma işleminden sonra -212 + 100  $\mu m$  fraksiyonunda bulunan kalkopirit taneleri Frantz Isodynamic manyetik ayırmacı ile diğer minerallerden ayrılmıştır. Bu fraksiyondaki numuneye uygulanan XRD ve kimyasal analiz sonuçlarına göre (Tablo 1), malzemenin % 96'sının kalkopirit ve geri kalan % 4'ünün muhtemelen  $CuS$  formunda olduğu tahmin edilmiştir.

Tablo 1. Mikroflotasyon deneylerinde kullanılan saf pirit ve kalkopirit numunelerinin kimyasal bileşimleri

	Bileşen, %				
	Cu	Fe	Zn	Pb	S
Kalkopirit	35.28	29.14	0.028	0.006	33.30
Pirit	0.16	44.67	0.004	0.016	54.13

### 2.2. Deneysel yöntem

Flotasyon palpinin elektrokimyasal potansiyeli, pH'sı ve toplayıcı derişiminin kalkopirit ve pirit minerallerinin toplayıcı flotasyon verim ve seçimliliğine etkisi mikroflotasyon ölçeğinde incelenmiştir. Mikroflotasyon deneyleri 100 ml hacimli Hallimond tüpü ile gerçekleştirilmiştir. Tek mineralli deneylerde 0.5 gr., mineral karışımları ile yapılan deneylerde ise 0.9 gr. (0.3 gr. kalkopirit + 0.3 gr. pirit + 0.3 gr. kuvars) -212 + 100  $\mu m$  fraksiyonundaki taneler kullanılmıştır. Flotasyon palp pH'sının sabit tutulması amacıyla farklı pH'larda tampon çözeltiler kullanılmıştır (Tablo 2). Toplayıcı olarak potasyum etil ksantatın (KEX) kullanıldığı mikroflotasyon ölçeğindeki deneylerde,

herhangi bir köpürtücü kullanılmamıştır. Flotasyon öncesinde 20 dakika süreyle azot gazı püskürtülerek palpin oksijen içeriği 1 ppm'in altına düşürülmüş ve flotasyon sırasında kabarcık oluşturmak için de azot gazı kullanılmıştır.

Palp potansiyeli kimyasal yöntemle kontrol edilmiş ve indirgen reaktif olarak  $Na_2S \cdot 9H_2O$  kullanılmıştır. Palp potansiyeli platin levha ( $1 \text{ cm}^2$ ) - kalomel elektrod çifti kullanılarak ölçülmüştür. Potansiyel değerleri standart kalomel elektrodu (SCE) ölçeğinden standart hidrojen elektrodu (SHE) ölçeğine aşağıdaki eşitlik kullanılarak çevrilmiştir (Gardner ve Woods, 1979):

$$E_{p(SHE)} = E_{p(SCE)} + 245 \text{ mV}$$

Tablo 3. Tampon çözeltilerin bileşimi.

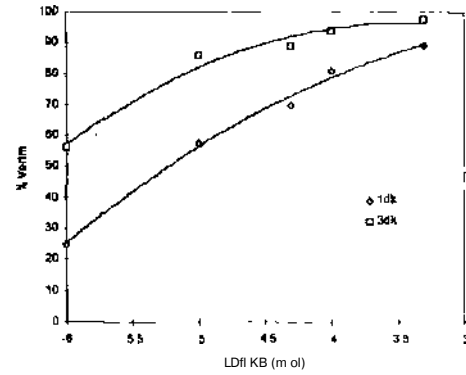
pH	Çözelti Bileşimi
4.67	0.5 M $CH_3COOH$ + 0.5 M $CH_3COONa$
6.97	0.025 M $KH_2PO_4$ + 0.025 M $Na_2HPO_4$
9.2	0.05 M $Na_2B_4O_7$
11	0.025 M $NaHCO_3$ + 0.023 M $NaOH$
13	0.1 M $NaOH$

## 3. DENEYSEL SONUÇLAR

### 3.1. Tek mineralli flotasyon deney sonuçları

#### 3.1.1. Pirit flotasyonu

Toplayıcı derişiminin piritin flotasyon verimine etkisi pH 9.2'de mikroflotasyon ölçeğinde incelenmiştir (Şekil 1).

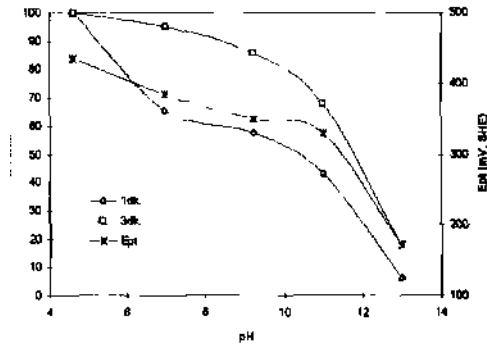


Şekil 1. Toplayıcı derişimini pirit flotasyonuna etkisi (pH 9.2,  $O_2 < 1$  ppm).

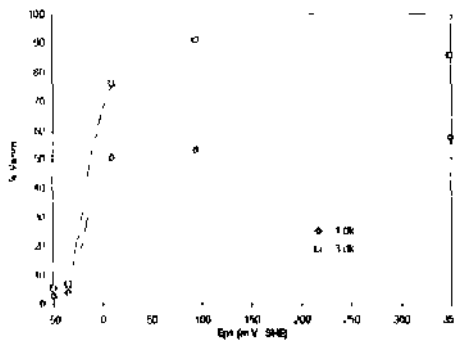
Toplayıcı derişimi  $1 \times 10^{-4}$  M olduğunda, 1 dakikalık flotasyon sonunda verim % 24.85 iken 3 dakika

sonunda bu değer % 56.08'e yükselmiştir. Toplayıcı derişimi arttıkça yüzme verimi de artmış ve 3 dakikalık flotasyon sonunda  $1 \times 10^{-5}$  M KEX derişiminden sonra çok az bir değişim gözlenmiştir. Bu nedenle, palp pH'sının toplayıcı pirit flotasyon verimi üzerine etkisinin incelendiği deneylerde toplayıcı derişimi  $1 \times 10^{-5}$  M KEX değerinde sabit tutulmuştur.

pH 4.6 - 13 aralığında yapılan deneylerin sonuçları incelendiğinde, flotasyon veriminin hafif asidik pH'larda çok yüksek olduğu ve pH arttıkça verimin de düştüğü görülmüştür (Şekil 2). Nötr ve hafif bazik pH'larda flotasyon süresinin verim üzerinde etkili olduğu görülmektedir. Ancak, palp potansiyelinin  $E_{pt} = -70$  mV olarak ölçüldüğü pH 13 'de yapılan flotasyon deneyinde, 3 dakikalık flotasyon sonunda verim % 17.05'e düşmüştür.



Şekil 2. Palp pH'sının pirit flotasyonuna etkisi ( $0_3 < 1$  ppm,  $1 \times 10^{-5}$  M KEX).



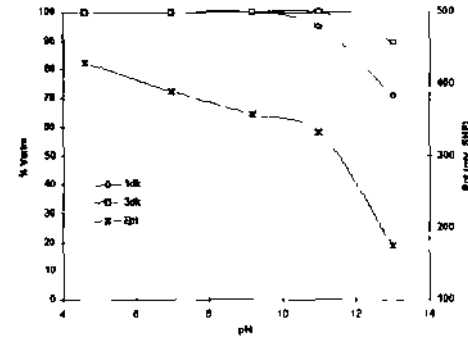
Şikil 1. Palp potansiyelinin pirit flotasyonuna etkisi (pil  $> 2, 0/1$  ppm, indirgen reaktif  $Na_2S \cdot 9H_2O$ ,  $1 \times 10^{-5}$  M KEX).

Palp potansiyelinin pirit flotasyon verimine etkisinin incelendiği deneyler pH 9.2'de  $1 \times 10^{-5}$  M

KEX derişiminde yapılmıştır. Potansiyelin ayarlanmasında  $Na_2S \cdot 9H_2O$  indirgen reaktif olarak kullanılmıştır.  $E_{pt} = -50$  ile 350 mV aralığında yapılan deneylerin sonuçları incelendiğinde 0 mV'dan daha indirgen potansiyellerde flotasyon veriminin hızla düştüğü görülmüştür (Şekil 3).  $E_{pt} = -50$  mV değerinde 3 dakikalık flotasyon süresi sonunda verim % 4.93'e kadar düşmüştür. 0 mV'dan daha yükseltgen koşullarda yapılan deneyler, verimin flotasyon süresine bağlı olarak arttığını göstermiştir.

### 3.1.2. Kalkopirit flotasyonu

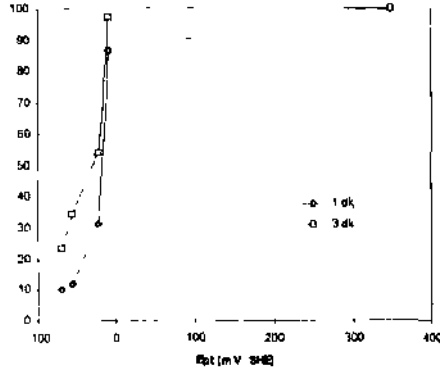
Piritin pH 9.2 de flotasyonunun mümkün olduğu  $1 \times 10^{-5}$  M KEX toplayıcı derişimi seçilerek, palp pH'sı ve potansiyelinin kalkopirit flotasyonuna etkileri incelenmiştir. pH 4.6 - 13 aralığında yapılan ve palp pH'sının kalkopirit verimine etkisinin incelendiği deneylerin sonuçları Şekil 4'de verilmiştir.



Şekil 4. Palp pH'sının kalkopirit flotasyonuna etkisi ( $0_3 < 1$  ppm,  $1 \times 10^{-5}$  M KEX).

Bu sonuçlar incelendiğinde de, pH 13 dışında kalkopiritin yüksek verimde yüzdüğü görülmektedir. Palp pH'sının 10'dan düşük olduğu durumlarda kalkopiritin verimi düşmektedir. Ancak, daha hafif palp pH'larında mineralin yüzme veriminde az da olsa bir düşme görülmüştür.

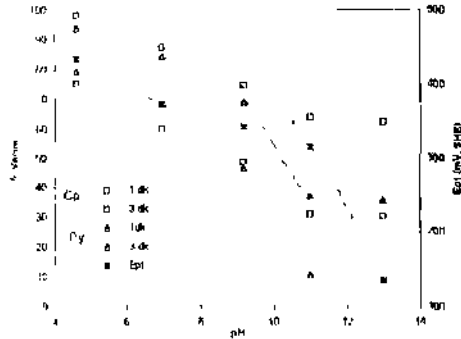
Palp potansiyelinin kalkopirit flotasyon verimine etkisinin incelendiği deney sonuçları incelendiğinde (Şekil 5), 0 mV potansiyelinden daha indirgen koşullarda flotasyon verimi artmaktadır. Palp potansiyelinin  $Na_2S \cdot 9H_2O$  kullanılarak ayarlandığı deneylerde  $E_{pt} = -70$  mV değerinde 3 dakikalık flotasyon sonunda sadece % 23.43 flotasyon verimi elde edilmiştir.



Şekil 5. Palp potansiyelinin kalkopirit flotasyonuna etkisi (pH 9.2,  $0_3 < 1$  ppm, indirgen reaktif:  $Na_2S_2O_4 \cdot 5H_2O$ ,  $1 \times 10^{-5}$  M KEX).

### 3.2. Galvanik etkileşimin kalkopirit ve piritin flotasyon davranışlarına etkisi

Kalkopirit ve pirit mineralleri arasındaki galvanik etkileşimin flotasyon verim ve seçiciliğine etkisinin incelendiği deneylerde, 0.3 gr. kalkopirit + 0.3 gr. pirit + 0.3 gr. kuvars karışımı kullanılmıştır. Önceki deneylerde olduğu gibi, bu deneylerde de palpın oksijen derişimi azot gazı kullanılarak 1 ppm derişiminin altına düşürülmüştür.



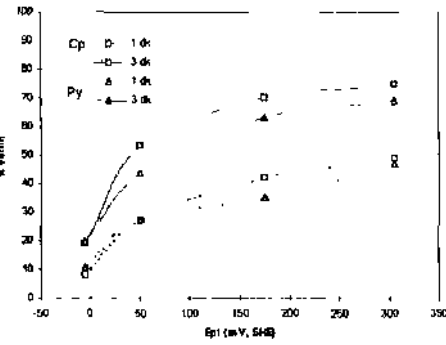
Şekil 6. Palp potansiyelinin kalkopirit ve pirit flotasyonuna etkisi ( $0_3 < 1$  ppm, indirgen reaktif:  $Na_2S_2O_4 \cdot 5H_2O$ ).

Palp potansiyelinin flotasyon verimi ve seçiciliğine etkisinin incelendiği deneylerin sonuçları Şekil 6'da görülmüştür. Palp potansiyelinin artmasıyla birlikte, kalkopirit ve piritin flotasyon verimleri de artmaktadır. Kalkopirit ve piritin flotasyon verimleri, pH değeri arttıkça artmaktadır.

Palp potansiyelinin flotasyon verim ve seçiciliğine etkisinin incelendiği deneylerin sonuçları Şekil 7'de görülmüştür. Palp potansiyelinin artmasıyla birlikte, kalkopirit ve piritin flotasyon verimleri de artmaktadır. Kalkopirit ve piritin flotasyon verimleri, pH değeri arttıkça artmaktadır.

Yüksek pH'larda her iki mineralin flotasyon verimlerinin flotasyon süresine bağlı olduğu ve düşük pH'lara kıyasla verimin düşük, ancak belli bir oranda da olsa seçiciliğin elde edilebildiği görülmüştür.

Palp potansiyelinin flotasyon verim ve seçiciliğine etkisinin incelendiği deneylerin sonuçları Şekil 7'de görülmüştür. Palp potansiyelinin artmasıyla birlikte, kalkopirit ve piritin flotasyon verimleri de artmaktadır. Kalkopirit ve piritin flotasyon verimleri, pH değeri arttıkça artmaktadır.



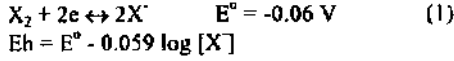
Şekil 7. Karışım numunesinde palp potansiyelinin kalkopirit ve pirit flotasyonuna etkisi (pH 9.2,  $0_3 < 1$  ppm,  $1 \times 10^{-5}$  M KEX, indirgen reaktif:  $Na_2S_2O_4 \cdot 5H_2O$ ).

## 4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

### 4. I. Tek minerali flotasyon deneyleri

#### 4.1.1. Pirit

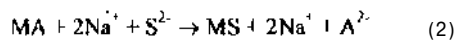
Pirit - ksantat sisteminde flotasyonu sağlayan bileşimin diksantojen olduğu birçok araştırmacı tarafından farklı teknikler kullanılarak ortaya konmuştur (Luerstenau vd., 1963; Usul ve Tolun, 1974; Ball ve Rickard, 1976; Janelski vd., 1977; Kildhardson ve Walker, 1985). Ksantat iyonlarının diksantijene haline yükseldiği elektrokimyasal tepkime aşağıda görülmüştür.



Bu tepkimenin  $1 \times 10^{-3}$  M KEX derişimi için tersinir potansiyeli 235 mV olarak hesaplanmıştır. Flotasyon palp potansiyel değerinin hesaplanan potansiyel değerinden daha yüksek olması durumunda, Tepkime (1) sol yönde ilerleyecek ve pirit yüzeyinde doksantojen oluşumu meydana gelecektir. Ancak, termodinamik veriler kullanılarak hesaplanan bu değerlerden tepkime hızını belirlemek mümkün değildir. Bu nedenle, toplayıcı derişimine bağlı olarak pirit flotasyonunun incelendiği deneylerde (Şekil 1), özellikle düşük toplayıcı derişimlerinde, verimin flotasyon süresine bağlı olarak artması. Tepkime (1)'in hızına bağlanmıştır. Toplayıcı derişimi arttıkça flotasyon süresinin etkisinin azalması, pirit tanelerinin flotasyon için gerekli doksantojen miktarının daha kısa sürede oluşmasından kaynaklanmaktadır.

Palp pH'sının artmasıyla verimin düşmesi, pH artışıyla palp potansiyelinin Tepkime (1)'in tersinir potansiyel değerinin altına düşerek doksantojen oluşumunun gerçekleşmemesine bağlanmıştır (Şekil 2). Ayrıca, yüksek bazik pH değerlerinde hidroksil iyon aktivitesinin yüksek olması nedeniyle pirit yüzeyi oksitlenmekte ve hidrofilik karakterli duraylı demir hidroksit veya oksit bileşikleri ( $Fe(OH)_3$ ,  $FeOOH$ ,  $Fe_2O_3$ , v.b.) ile kaplanmaktadır (Chander ve Briceno, 1987).

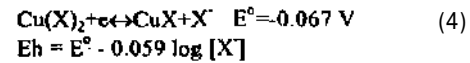
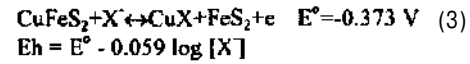
Palp potansiyeline bağlı olarak piritin flotasyon davranışının incelendiği deneylerin sonuçlarından doksantojen oluşumunun meydana gelmemesinin beklendiği düşük potansiyel değerlerinde pirit flotasyonun etkilenmediği görülmüştür. Bu durum, palp potansiyelinin ayarlanmasında indirgen reaktif olarak kullanılan  $Na_2S$ 'in mineral yüzeyinde oksitlenmiş tabakayı uzaklaştırarak yüzeyde oksitlenmemiş metal sülfür tabakasını oluşturması (Tepkime 2) (Yoon, 1991) ve hafif yükseltgen potansiyellerde hidrofobik elementer kükürdün ortaya çıkmasıyla toplayıcısız flotasyonun meydana gelmesine (Ekmekçi ve Demirci, 1996) bağlanmıştır.



Palp potansiyeli 0 mV'dan daha indirgen değerlere düşürüldüğünde flotasyon veriminin aniden düşmesi sülür iyonlarının, baslıcı etkisinin olduğu çok iyi bilinen, HS iyonlarına indirgenmesinden kaynaklanmaktadır.

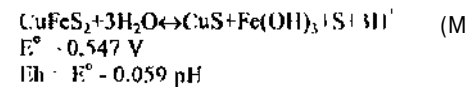
#### 4.1.2. Kalkopirit

Kalkopiritin geniş bir pH aralığında flotasyonunun mümkün olduğu, hatta bazik pH'larda ve hafif yükseltgen potansiyellerde toplayıcısız olarak yüzebildiği bilinmektedir (Gardner ve Woods, 1979; Guy ve Trahar, 1985; Ekmekçi, 1995). Bu durum kalkopiritin toplayıcı 11 flotasyonunda etkili olan bileşimin türünü belirlemede bazı zorluklar çıkarmaktadır. Buna rağmen, kalkopirit ile ksantat iyonları arasında palp potansiyeline bağlı olarak birkaç elektrokimyasal tepkimenin aynı anda meydana gelebileceği belirlenmiştir (Roos vd., 1990). Doksantojen oluşumu gösteren Tepkime (1) yanı sıra meydana gelen tepkimeler aşağıda verilmiştir.



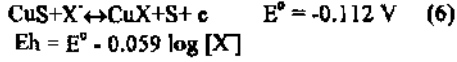
Tepkime (1)'in  $1 \times 10^{-3}$  M KEX derişimi için tersinir potansiyeli (235 mV) daha önce hesaplanmıştır. Aynı ksantat derişimi için Tepkime (3) ve (4)'ün tersinir potansiyelleri sırasıyla -78 mV ve 228 mV olarak hesaplanmıştır.

Kalkopiritin geniş bir pH aralığında tamamen yüzdüğü Şekil 4'de verilen sonuçlardan görülmektedir. Ancak, pH 13'de verimde çok az düşüş meydana gelmiştir. Bu pH'da palp potansiyelinin ( $E_{pl} = 170$  mV) Tepkime (1) ve Tepkime (4)'ün tersinir potansiyellerinin altına düşmesi nedeniyle mineral yüzeyinde  $X_2$  oluşumu mümkün olmamaktadır. Hurin kar.,<sup>11</sup> ksantat iyonlarının Tepkime (3)'e göre  $i_{uX}$  bileşiklerini yüzeyde oluşturduğunu düşünülebilir. Ancak, katkınılı m m i, lı m H kuvvetli bazik pH'larda Tepkime (1) ve (4)'ün yükseltgenebileceği (Gardner ve Woods, 1979);

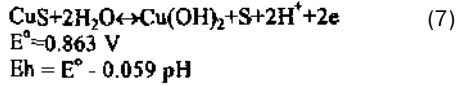


ve yüzeyde kovellin oluşumunun meydana gelmesi bilinmektedir. Palp pH'sına bağlı olarak hesaplanan UTMUN potansiyelleri ile ölçülen palp potansiyel değeri karşılaştırıldığında, aynı pH'da kalkopirit yüzeyinin Tepkime (5)'e göre yükseltgenebileceği sonucuna varılabilir. Buna göre, ksantat iyonları kalkopirit yüzeyinin yükseltgenmiş-sıyık: ol-ıy.ı çıkan CuS ile tepkimeye girmektedir. ve yu/cyde (1)

oluşumu meydana gelmektedir (Richardson ve Walker, 1985).



Buna göre,  $1 \times 10^{-5}$  M KEX derişimi için Tepkime (6) 'nın tersinir potansiyeli 183 mV olarak hesaplanmıştır. Bu değerin pH 13'de palp potansiyel değerin (E<sub>pt</sub> » 170 mV) çok az üzerinde olması ve kovellinin yüksek pH'larda yüksel tgenmeye (Tepkime 7) yatkın olması nedeniyle, kalkopirit yüzeyinde Cu(OH)<sub>2</sub> ve CuX oluşturan tepkimeler arasında bir rekabet meydana gelmektedir. Flotasyon veriminin pH 13'de az da olsa düşmesi bu rekabet sonucunda yüzeyde Cu(OH)<sub>2</sub> veya daha duraylı olan CuO oluşumuna bağlanmıştır. Tepkime (7)'nin pH 13'deki tersinir potansiyeli 96 mV olarak hesaplanmıştır.



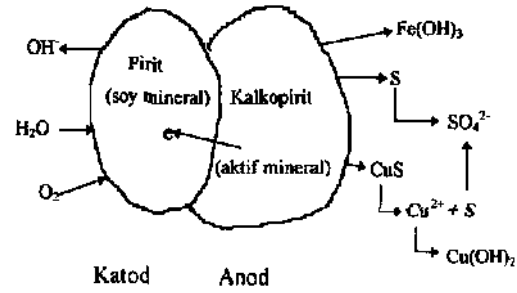
Kalkopirit flotasyonunun palp potansiyelinin bir fonksiyonu olarak incelendiği deney sonuçları irdelendiğinde (Şekil 5), 0 mV'dan daha düşük potansiyelerde, piritte olduğu gibi, verimin aniden düştüğü görülmüştür. Kalkopiritin flotasyonunu sağlayan Tepkime (1), (4) ve (5)'in  $1 \times 10^{-5}$  M KEX için tersinir potansiyellerinin 0 mV'dan daha yüksek olduğu hesaplanmıştır. Bunun yanında, kalkopiritin yükselttiği Tepkime (4)'ün tersinir potansiyeli pH 9.2 için yaklaşık 0 mV olarak ölçülmüştür. Buna göre, 0 mV altındaki palp potansiyellerinde kalkopiritin toplayıcısız flotasyonunu sağlayan elementer kükürt oluşumu da meydana gelmemektedir (Gardner ve Woods, 1979; Ekmekçi, 1995). Ayrıca, palp potansiyelinin ayarlanmasında kullanılan Na<sub>2</sub>S'den dolayı, indirgen potansiyelerde S<sup>0</sup>'nin duraylı hali olan HS<sup>-</sup> iyonları kalkopirit flotasyonunu olumsuz yönde etkilemektedir. Bu nedenle kalkopirit flotasyon verimi pH 13'de belli bir oranda düşmüştür.

#### 4.2. Galvanik etkileşimin rolü

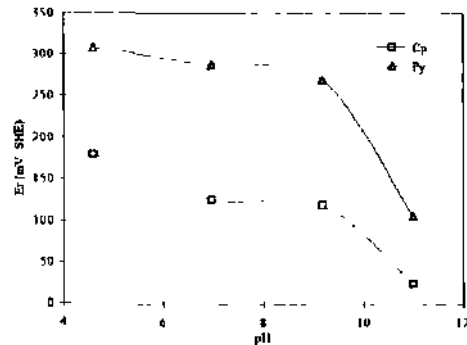
Bu aşamaya kadar yapılan flotasyon deneylerinde tek mineral kullanılmıştır. Kalkopirit ile pirit arasındaki galvanik etkileşimin toplayıcılı flotasyon verim ve seçimliliğine etkisini incelemek amacıyla karışım numuneleri kullanılarak flotasyon deneyleri yapılmıştır.

Palp pH'sının flotasyon verim ve seçimliliğine etkisinin araştırıldığı deney sonuçları incelendiğinde (Şekil 6), pH 9'dan daha bazı pH'larda belli bir oranda seçimliliğin elde edildiği görülmüştür. Tek mineralli deneylerde kalkopirit flotasyon veriminin pH 13'de 3 dakika flotasyon sonunda % 95 olduğu, ancak karışım numuneleri ile yapılan deneylerde bu değerin % 60'a düştüğü gözlenmiştir. Ayrı pH ve flotasyon süresinde, tek mineralli deneylerinde % 20 civarında olan pirit flotasyon verimi, kalkopiritin aksine, mineral karışımı içindeyken % 30'a yükselmiştir. Bu sonuçlara göre, kalkopirit - pirit - kuvars karışımına uygulanan flotasyon deneylerinde, belli bir oranda da olsa, pirit canlanmakta, buna karşın kalkopirit bastırılmaktadır.

Galvanik etkileşim mekanizmasına göre, farklı durum potansiyellere sahip yan iletken iki sülfürlü mineral sulu çözelti içinde birbirleriyle temas ettiklerinde, bu minerallerden düşük durum potansiyeline sahip olan minerallerden (aktif mineral veya anod) diğer minerale (soy mineral veya katod) elektron akışı meydana gelir (Şekil 8).



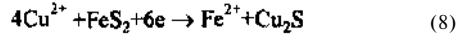
Şekil 8. Kalkopirit ile pirit arasında galvanik etkileşim mekanizmasının şematik gösterimi.



Şekil 9. Kalkopirit ve pirit minerallerinin pH'ya bağlı olarak durum potansiyellerinin değişimi ( $O_2 < 1$  ppm).

Ortamda bulunan çözünmüş oksijenin de devreye girmesiyle soy mineral indirgenir ve aktif mineral yükseltgenir. Bu çalışmada kullanılan kalkopirit ve pirit minerallerinin oksijensiz ortamda çözelti pH'sına bağlı olarak ölçülen durum potansiyellerinin verildiği grafikten (Şekil 9) kalkopiritin aktif mineral (anod), piritin ise soy mineral (katod) oldukları belirlenmiştir.

Piritin galvanik etkileşim sonucunda indirgenildiğinde ksantat ile reaksiyonunun yavaşladığı belirlenmiştir (Woods, 1976). Bunun yanında, ortamda oksijen olduğunda, oksijenin pirit yüzeyinde indirgenmesi sonucunda ortaya çıkan hidrofilik OrT iyonları piritin bastırılmasına neden olmaktadır. Ancak, azot gazı püskürtmesiyle palpın oksijen derişimi azaltıldığında, Şekil 8'de gösterilen galvanik etkileşim zayıflar ve pirit yüzeyinde OH\* oluşumu engellenerek daha fazla miktarda ksantatın yüzeye soğrulması sağlanır. Bununla beraber kalkopiritin yükseltgenmesi sonucunda ortaya çıkan bakır iyonlarının pirit yüzeyinde demir iyonlarıyla yer değiştirmesiyle pirit belli bir oranda canlandırılabilir (Tepkime 8) (Allison, 1982). Bu nedenle mineral karışım numunesindeki piritin flotasyonu belli bir oranda artmıştır.



Aktif mineral olan kalkopirit ise pirit ile temasından sonra yükseltgenmekte ve yükseltgenme tepkimelerinin hızına bağlı olarak yüzeyinde hidrofilik bakır hidroksit veya oksit bileşikleri oluşmaktadır (Şekil 8). Bunun sonucunda, özellikle yüksek pH'larda, kalkopirit flotasyonu belli bir oranda düşmüştür.

Palp potansiyelinin mineral 'karışımlarında kalkopirit ve pirit flotasyon verimi ve seçiciliğine etkisinin araştırıldığı deney sonuçları incelendiğinde (Şekil 7), her iki mineralin de flotasyon davranışlarının benzer olduğu ve indirgen potansiyel bölgesine doğru verimlerinin azaldığı görülmüştür. Flotasyon verimindeki düşüş, flotasyonu sağlayan metal ksantat ve diksantojen bileşiklerinin tersinir potansiyellerinin altındaki değerlerde minerallerin yüzeylerinde oluşmamasına ve indirgen reaktif olarak kullanılan Na<sub>2</sub>S'den gelen S<sup>2-</sup> iyonlarının indirgen potansiyellerde HS<sup>-</sup> halinde bulunmasına bağlanmıştır.

## 5. SONUÇLAR

'toplayıcı olarak potasyum etil ksantatın kullanıldığı flotasyon deneylerinde kalkopirit ve pirit flotasyonunun nuncial yüzeyinde metal

ksantat ve diksantojen bileşiklerinin oluşmasına bağlı olduğu görülmüştür. Palp potansiyeli metal ksantat ve diksantojen bileşiklerini oluşturan elektrokimyasal tepkimelerin tersinir potansiyel değerlerinin altına düştüğünde flotasyon veriminin hızla düştüğü gözlenmiştir. Bunun yanında, palp potansiyelinin ayarlanmasında indirgen reaktif olarak kullanılan Na<sub>2</sub>S'den gelen S<sup>2-</sup> iyonlarının indirgen potansiyellerde HS<sup>-</sup> halinde bulunması flotasyonu bastıran diğer bir etken olmuştur.

Kalkopirit ve piritin flotasyon davranışlarının tek mineralli deneylerde mineral karışımları kullanılarak yapılan deneylerden farklı olması, iki mineral arasındaki galvanik etkileşime bağlanmıştır. Bu etkileşim sonucunda piritin flotasyon verimi belli bir oranda artarken, kalkopirit verimini ise azalmıştır. Piritin canlanması, palp oksijen içeriğinin azaltılmasıyla yüzeyde hidroksil bileşiklerinin oluşumu engellenerek daha fazla miktarda ksantatın yüzeye soğrulması ve kalkopiritten çözünen Cu iyonlarının piriti canlandırmasına bağlanmıştır. Kalkopirit verimindeki düşüş ise kalkopirit yüzeyi yükseltgenme hızının galvanik temas sonucunda artmasıyla yüzeyde duraylı bir bakır hidroksit veya oksit tabakasının oluşumuna bağlanmıştır.

## TEŞEKKÜR

Yazarlar, bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde maddi desteklerinden dolayı TÜBİTAK ve Hacettepe Üniversitesi Araştırma Fonu Başkanlığına teşekkür ederler.

## KAYNAKLAR

- Allison, S.A. 1982. *Interactions between sulfide minerals and metal ions in activation, dem tvtnt.ii and depression of mixed sulfide ores*. MIN'TLK, Report M29,3S p.
- Ball, B. ve Rickard, R.S. 1976. *The chemistry of pyrite flotation and depression*, in Rotation, A M Gaudin Memorial Volume, M.C Fuerstenau (ed.), AIME, New York, Vol. 1, 4S8-484
- Chander, S. ve Briceno, A. 1987. *Kinetics of pyrite oxidation*. Minerals and Metall. Process., August, 171-176.
- Cheng, X. ve Iwasaki, I. 1992. *Pulp potential and its implications to sulfide flotation*. M nu' nil Processing and Extractive Metallurgy Review, Vol II, 187-210.

- Ekmekçi, Z. 1995. *Toplayıcısı! kalkopirit-pirit flotasyonunda galvanik etkileşimin rolü*. Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Maden Müh. Böl., 185s.
- Ekmekçi, Z. ve Demirel, H. 1996. *Electrochemical behaviour and collectorless flotation of pyrite*, in Changing Scopes in Mineral Processing, M.Kemal, V. Arslan, A. Akar and M. Canbazoğlu (eds.), A.A. Balkema, Rotterdam, 197-202.
- Fuerstenau, M.C., Kuhn, M.C. ve Elgillani, D.A. 1963. *The role of dixantogen in xanthate flotation of pyrite*. Trans. Am. Inst. Min. Engrs., 241, 148-156.
- Fuerstenau, M.C., Natalie, C.A. ve Rowe, R.M. 1990. *Xanthate adsorption on selected sulfides in the virtual absence and presence of oxygen. Part 1*. Int. J. Miner. Process., 29, 89-98.
- Gardner, J.R. ve Woods, R. 1979. *An electrochemical investigation of the natural floatability of chalcopyrite*. Int. J. Miner. Process., 6, 1-16.
- Guy, P.J. ve Trahar, W.J. 1985. *The effects of oxidation and mineral interaction on sulphide flotation*, in Flotation of sulphide Minerals, K.S.E. Forssberg (ed.), Elsevier, Amsterdam, 91-110.
- Jtmetski, N.D., Woodburn, S.I. ve Woods, R. 1977. *An electrochemical investigation of pyrite flotation and depression*. Int. J. Miner. Process., 4, 227-239.
- Rno, S.R. ve Hnch, J.A. 1988. *Galvanic interaction studies on sulphide minerals* Canadian Metall. Quarterly, Vol. 27, No. 4, 253-259.
- Richardson, P.E. ve Walker, G.W. 1985. *The flotation of chalcocite, hornite, chalcopyrite and pyrite in an electrochemical-flotation cell*. XV<sup>th</sup> Int. Miner. Process. Congress, Cannes, Vol. 2, 198-210.
- Roos, J.R., Celis, J.P. ve Sudarsono, A.S. 1990. *Electrochemical control of metallic copper and chalcopyrite - xanthate flotation*. Int. j. Miner. Process., 28, 231-245.
- Usui, A.H. ve Tolun, R. 1974. *Electrochemical study of the pyrite - oxygen - xanthate system*. Int. J. Miner. Process., 1, 135-140.
- Woods, R. 1984. *Electrochemistry of sulphide flotation*, in Flotation, M.C. Fuerstenau (ed.), AIME, New York, 298-312.
- Woods, R. 1984. *Electrochemistry of sulphide flotation*, in Principles of Mineral Flotation, M.H. Jones and J.T. Woodcock (eds.), The Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Park ville, Victoria, 91-116.
- Yelioji Rao, M.K. ve Natarajan, K.A. 1989. *Electrochemical effects of mineral-mineral interactions on the flotation of chalcopyrite and sphalerite*. Int. J. Miner. Process., 27, 279-293.
- Yoon, R.H. 1991. *Collectorless flotation of chalcopyrite and sphalerite ores by using sodium sulfide*. Int. J. Miner. Process., 8, 31-48.