

## GÜMÜŞ SÜLFÜR - OKSİJEN - KSANTAT FLOTASYON SİSTEMİ

Baran İLTER\* – Raşit TOLUN\*\*

### Özet

Gümüş sülfür membran elektrodü ile, havalı ve azotlu boraks (pH 9.2) çözeltilerinde potansiyel ölçmeler yapılmış ve sonuçlar gümüş, sülfür - oksijen - su sistemine ait termodinamik denge hesaplarıyla açıklanmıştır.

Aynı elektrot ile potasyum etil ksantat çözeltilerde potansiyel ölçmeleri yapılmış ve sonuçlar gümüş sülfür - oksijen - ksantat sistemine ait termodinamik denge hesaplarıyla açıklanmaya çalışılmıştır.

Gümüş sülfür mineralinin hidrofilik • hidrofobür yüzey karakterleri polarizasyon eğrileri ile incelenmiştir. Elde olunan sonuçlardan, gümüş sülfür mineralinin olumlu olduğu potansiyel bölgesi ortaya çıkmıştır.

### Abstract

The potential measurements in sodium borate solutions (pH 9.2) have been made with silver sulphide membrane electrode, and the results have been explained by means of thermodynamic equilibrium calculations of silver sulphide - oxygen - water system.

The potential measurements in potassium ethyl xanthate solutions have also been carried out with the same electrode, and the results have been explained by means of thermodynamic equilibrium calculations of silver sulphide - oxygen - xanthate system.

The hydrophilic and hydrophobic characters of silver sulphide mineral have been examined by means of the current - potential curves. From the results, the potential area has been observed for the flotation of silver sulphide mineral.

(\*) Asistan Y. Kimyager, O.D.T.Ü. - Ankara.

(\*\*) prof. Dr., O.D.T.Ü". - Ankara.

## Giriş

Flotasyon, mineral parçacıklarının birbirinden ayırımında kullanılan ekonomik bir metoddur. Bu metod geçmiş yıllarda genellikle deneysel bulgularla gelişmiş ve dünya ekonomisini etkilemiştir. Bu deneysel bulguların bilimsel yönü teorik bilgilerin yardımıyla daha iyi anlaşılma olanağına kavuşmuştur.

Elektrokimyasal metodun, flotasyon teorisine katkıları daha evvelki çalışıcılar tarafından saptanmıştır (1). Bu çalışmada, elektrokimyasal ölçmeler için gümüş sülfür membran elektrodu kullanılmıştır.

Membran elektrodu, gümüş sülfür kristalinden yapılmış bir membran, elektrik akımının iletilebilmesi için bir iyonu membran üe ortak olan sabit konsantrere bir iç çözelti ve çözelti ile ortak iyonu bulunan iç referans elektrodundan meydana gelmiştir, iç çözelti membran ile dengededir. Elektrot potansiyellerindeki değişmeler, ölçülecek çözeltide bulunan ve elektrodun hassas olduğu iyonların aktivitelerinin değişmesi ile belirlenmektedir. Membran elektrotlarının ortamdaki oksidasyon - redüksiyon olaylarından etkülenmemeleri, bu elektrotları yüzey potansiyel ölçmelerinde kullanışlı kılar.

Sülfür minerallerinin ksantatla flotasyonunda oksijenin olumlu etkisi birçok çalışıcılar tarafından belirtilmiştir (2, 3, 4).

Bir kısım çalışıcılar (2) oksijenin mineral yüzeyinde okside ürünleri meydana getirdiğini ve bu oksit ürünlerinin anyonları ksantat iyonu ile bir kimyasal yer değiştirme reaksiyonuna uğradığını söylemektedirler. Bu kimyasal reaksiyon neticesinde yüzeyde metal ksantat filmi teşekkül etmektedir.

Galen ve benzeri sülfürlerin ksantatlarla flotasyonunda oksijenin olumlu etkisi Plaksin (3) ve yardımcıları tarafından deneysel olarak gösterilmiş ve bu etkinin teorik yönden galen'in yarı-iletken özelliği ile bağıntısı olduğu öne sürülmüştür. Burada oksijen elektron kabul edici olarak rol oynar ve mineralin kristal yapışım n-tipinden p-tipine çevirerek ksantat iyonunun adsorplanma vasfını arttırır.

Oksijenin galen minerali üzerindeki etkisini bu mineralin elektrot potansiyeli ve polarogramlarla deneysel olarak incele-

yen Tolun ve Kitchener (4), kurşun ksantat ve diksantojenin teşekkülünün galen yüzeyini hidrofob hale getirdiğini gözlemişlerdir.

Tolun ve Toperı (5) galen'in hidrofil iken ksantat ve havanın etkisiyle hidrofob olmasını elektrot potansiyelleri üe birlikte ve zamanla nasıl değiştiğini incelemişler. Sonuçlar, değişik pH'larda, hava kabarcığına yapışma özelliğinin belirli bir potansiyelde kazandıdığı ve olumlu potansiyeller dışında —tıpkı kritik pH'lar dışında olduğu gibi— galenin yeniden hidrofil olduğunu göstermiştir.

Bu çalışmada gümüş sülfür mineralinin ksantat ile olan flotasyon mekanizması elektrokimyasal metodla incelenmiştir.

#### Deneylerin Yapılışı

Deneyler Tolun (4) ve Kitchener tarafından kullanılan cam aparat ile yapılmıştır (Şekil 1). Hazırlama balonunda (D) azot veya hava ile karıştırılan çözelti, içerisinde potansiyeli ölçülecek membran elektrot (A), referans elektroduna bağlı tuz köprücü (C) ve hava kabarcığına yapışma testi için ucu polietilen tüpü (B) olan deney kabına konur. Deney kabında ayrıca gazın devamlı yenilenmesi için giriş - çıkış ve karıştırma boruları (E) ve gerektiği zaman polarize edilmesi için içerisinde bir platin elektrodun bulunduğu ikinci bir küçük kab (C) üe T musluklu bir bağlantı vardır.

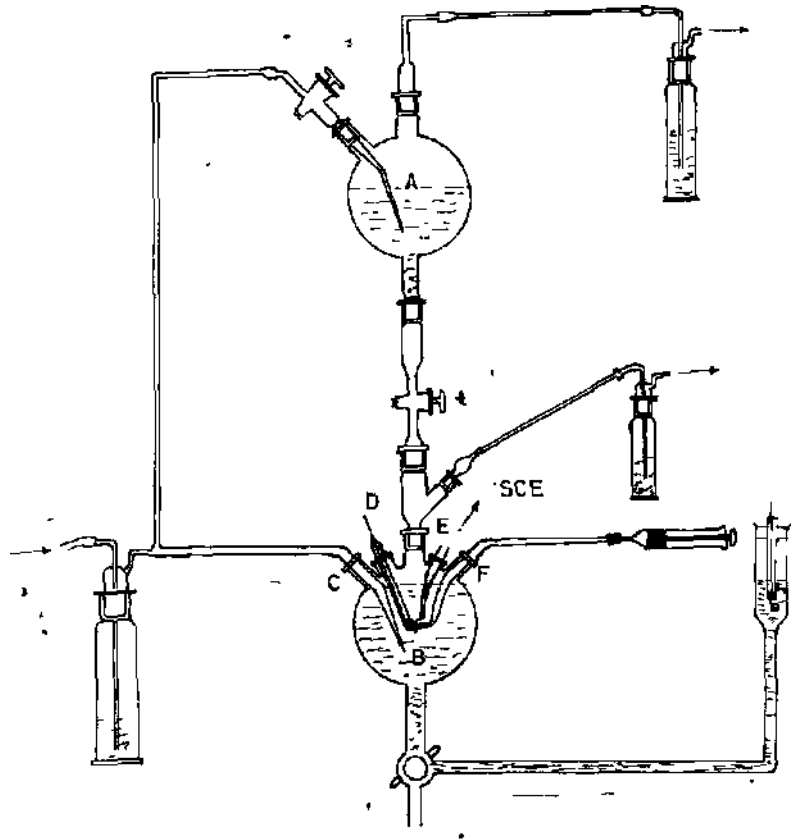
Gümüş sülfür membran elektrodu üe yapüan ölçmelere ışık tutması bakımından gümüş metal elektrodu üe havalı ve azotlu ortamlarda polarizasyon eğrileri hazırlanmıştır.

Gümüş sülfür membran elektrodu aşağı yukarı 1 cm'lik çapta ve 2 mm kalınlıkta bir temiz sentetik gümüş sülfür kristali cam boruya epoksi reçine ile yapıştırılmış, borunun içine konsantrasyonu sabit olan AgNO çözeltisi ve elektrik akımını sağlayan iç referans elektrodu (Ag/AgCl) daldırularak elde edilmiştir (Şekil 2).

Sıfır akım potansiyelinin elde olunması için ise 2.5 saatlik bir gazlı karışımdan sonra 1 saatlik bir bekleme sağlanmıştır.

Polarizasyon eğrilerin elde edilmesi sırasında, potansiyel değerleri tatbik edilen akımdan sonra 3 dakika beklenilmek suretiyle alınmıştır.

Ölçmeler arasında fark 1 mv veya daha az ise, bu potansiyel sıfır akım potansiyeli (rest potential) olarak kabul edilmiştir. Bütün potansiyeller kalomel (S.C.E.)\* elektroda karşı ölçülmüştür.



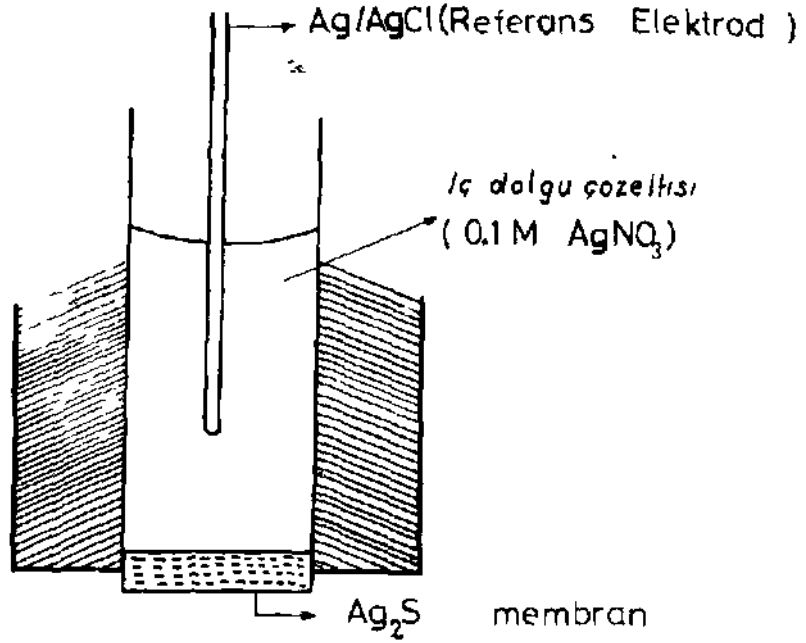
Sekil : 1 Apcrat'ın diagramı

(\*) (S.C.E.) = Doymuş kalomel elektrod.

Elektrot yüzeyinin hidrofob karakteri, gaz kabarcığının yapışıp yapışmaması ile incelenmiştir. Bütün deneyler aynı pH (9.2) değerinde yapılmış ve bunun için boraks ( $2 \times 10^{-2} M$ ) çözeltisi kullanılmıştır.

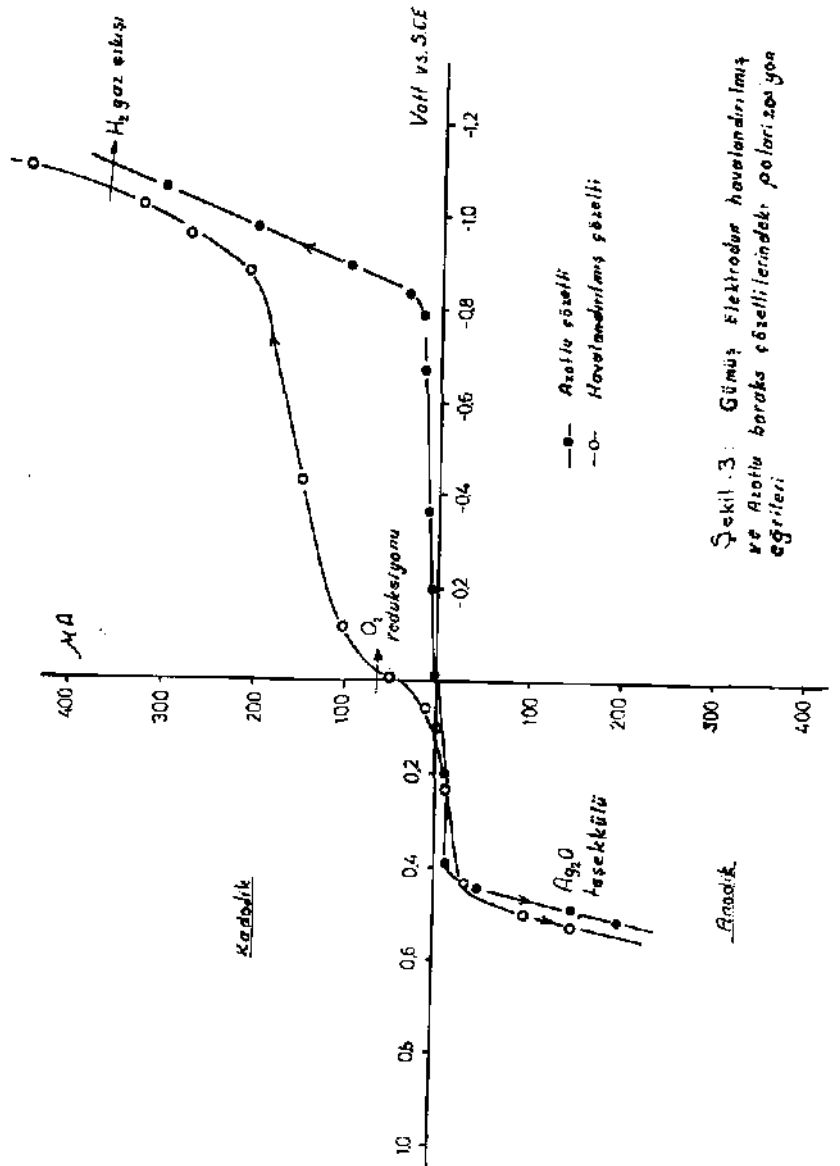
#### Gümüş Metal Elektrodun Boraks Çözeltisindeki Potansiyeli

Şekil 3, havalandırılmış ve azotlandırılmış boraks çözeltilerindeki gümüş elektrodun polarizasyon eğrilerini göstermektedir. Bunların sıfır akım potansiyellerinin kıyaslanmasından aşağıdaki sonuç çıkmaktadır:

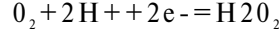


#### Şekil 2. Gümüş Sulfür Membran Elektrod

Azotlu çözeltideki potansiyel havalandırılmış olandan 100 mv kadar daha düşük bulunmuştur. Havalandırılmış çözeltideki potansiyeli en fazla etkileyen redoks reaksiyonu



Şekil 3: Gümüş Elektrodun havalandırılmış ve azotlu boraks çözeltisindeki polarizasyon eğrileri



olarak kabul edilecek olursa çözeltilimizde aşağı yukarı  $10^{-3}M$  hidrojen peroksitin teşekkül etmiş olduğu anlaşılmaktadır.

Katodik polarizasyonu yüzeydeki  $H_2O_2$  teşekkülünü hızlandırmaktadır. Hicvin bir katalizör karşısında  $O_2$  ve  $H_2$ 'ya dönüştüğü gözönünde tutulacak olursa, katodik akım genellikle oksijenin suya redüklenmesi için kullanıldığı kabul edilebilir. Polarizasyon eğrileri oksijenin belirli potansiyellerde redüklenme hızını göstermesi bakımından önemlidir.

Anodik polarizasyon sırasında 0.4 V civarında bir bükülme gözükmekte ve bu potansiyel aşağıdaki reaksiyondan termodinamik değerlerde hesaplanan potansiyele uymaktadır:

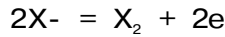


$$E_h = 1.175 - 0.059 \text{ pH}$$

#### Gümüş Elektrodun Ksantat İlâvesindeki Potansiyeli

Şekil 4, gümüş elektrodu, havalandırılmış ve azotlandırılmış ksantat çözeltilisindeki polarizasyon eğrilerini göstermektedir. Elektrodun boraks çözeltilisindeki sıfır akım potansiyeli ksantat üâvesinde büyük bir düşme gösterir.

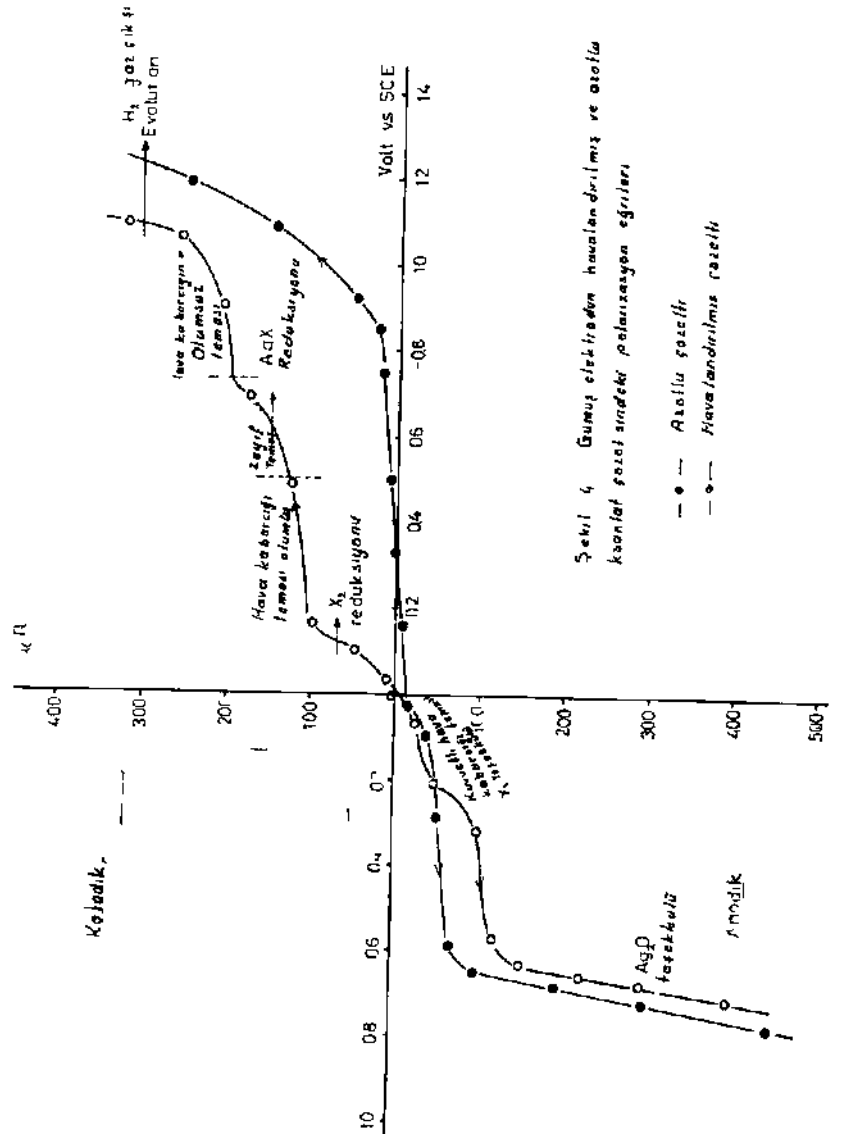
Azotlu ortamdaki sıfır akım potansiyeli havalı olandan 300 mv kadar düşüktür. Havalı ortamdaki potansiyeli etkileyen redoks reaksiyonu



$$E_h = -0.081 + 0.0296 \log \frac{(X_2)}{(X^-)^2}$$

olarak kabul edilecek olursa çözeltilimizde  $10^{-3}M$  civarında diksantojenin teşekkül etmiş olduğu anlaşılmaktadır.

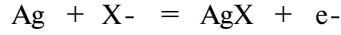
Katodik akımın artmasıyla diksantojenin ksantat iyonuna redüklenmesi artmaktadır ve düşük potansiyelde gümüş ksantat teşekkül etmektedir.



Şekil 4. Gümüş elektrotun havalandırılmış ve asitli korozif çözelti içindeki polarizasyon eğrileri.

- Asitli çözelti
- Havalandırılmış çözelti



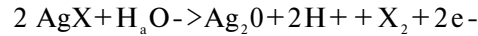


Ksantat iyon konsantresi ( $10^{-15}\text{M}$ ) olduğuna göre denge potansiyeli 0.356 V olmaktadır. Katodik polarizasyon arttırılırsa, gümüş ksantat'ın redüklenmesi polarizasyon eğrisinde belirlenmektedir.

Gümüş oksit teşekkülünün yüksek potansiyelerde oluşu, oksijenin gümüş ksantat filminin meydana gelmesinde bir rolü olmadığını gösterir. Gümüş elektrot bir çözeltiye batırıldığında gümüş iyonları çözeltiye geçme yönelimindedir. Boraks çözeltisinde ölçülen sıfır akım potansiyelinde iyon konsantrasyonu  $10^{-15}\text{M}$ 'dir. Bu miktar ksantat ilâvesinde gümüş ksantat filminin meydana gelmesinde yeterlidir ( $K_{sp}\text{AgX} = 4.2 \times 10^{-15}$ ). Metal elektrodun yüzeyindeki pozitif elektriksel yük çözeltideki eksi yüklü iyonlarla nötrleşir ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{B}_4\text{O}_7^{4-}$ ,...). Ksantat iyonu bu eksi yüklü iyonlarla kolayca yer değiştirebilir.

Azotlu ortamda da gaz kabarcığı temasının olumlu olması, gümüş ksantat filminin tek başına hidrofob bir yüzey meydana getirebileceği anlaşılmıştır.

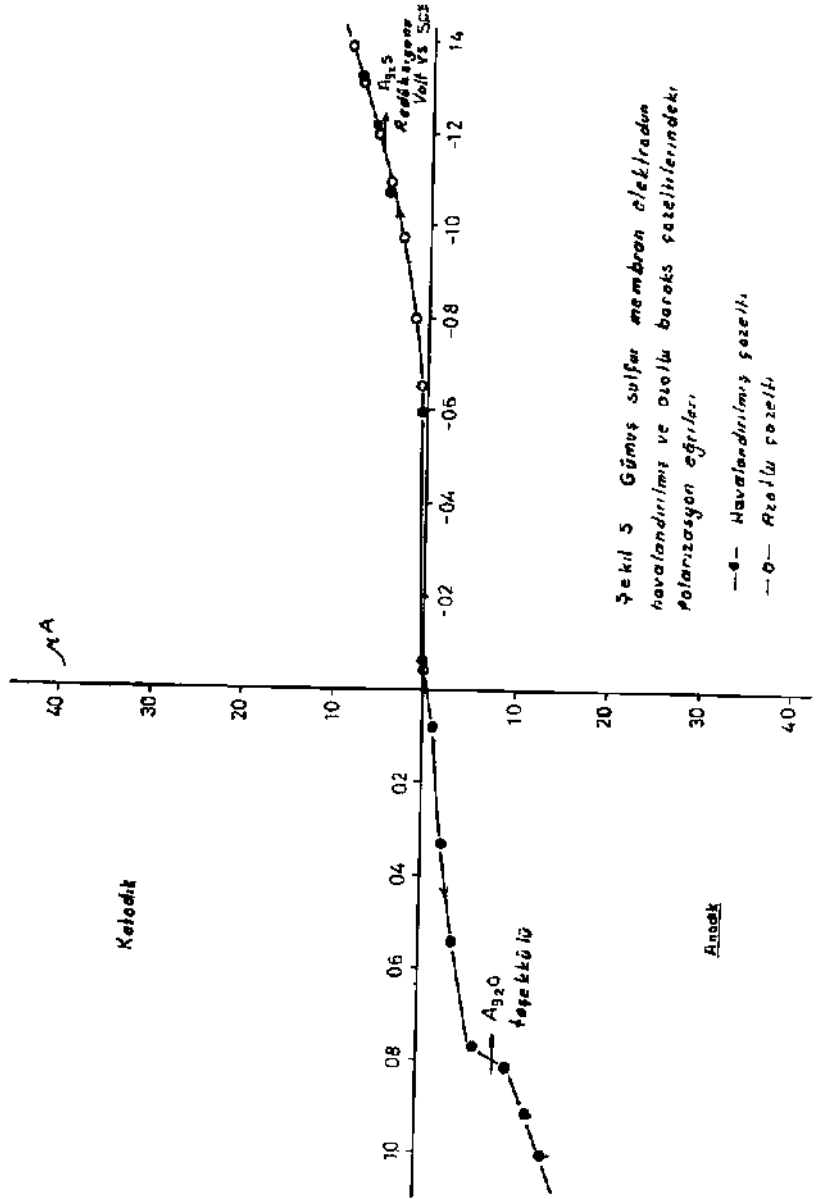
Anodik polarizasyonda, çok az bir akım doksantojeni meydana getirmeye yeterlidir. Doksantojen kahverengimsi yağmıslı damlalar halinde elektrot yüzeyinde gözükümüştür. Anodik akım arttırılmıca, 0.600 V civarında görülen bükülme aşağıdaki reaksiyona tekabül etmektedir:



### **Gümüş Sülfür Membran Elektrodun Boraks Çözeltisindeki Potansiyeli**

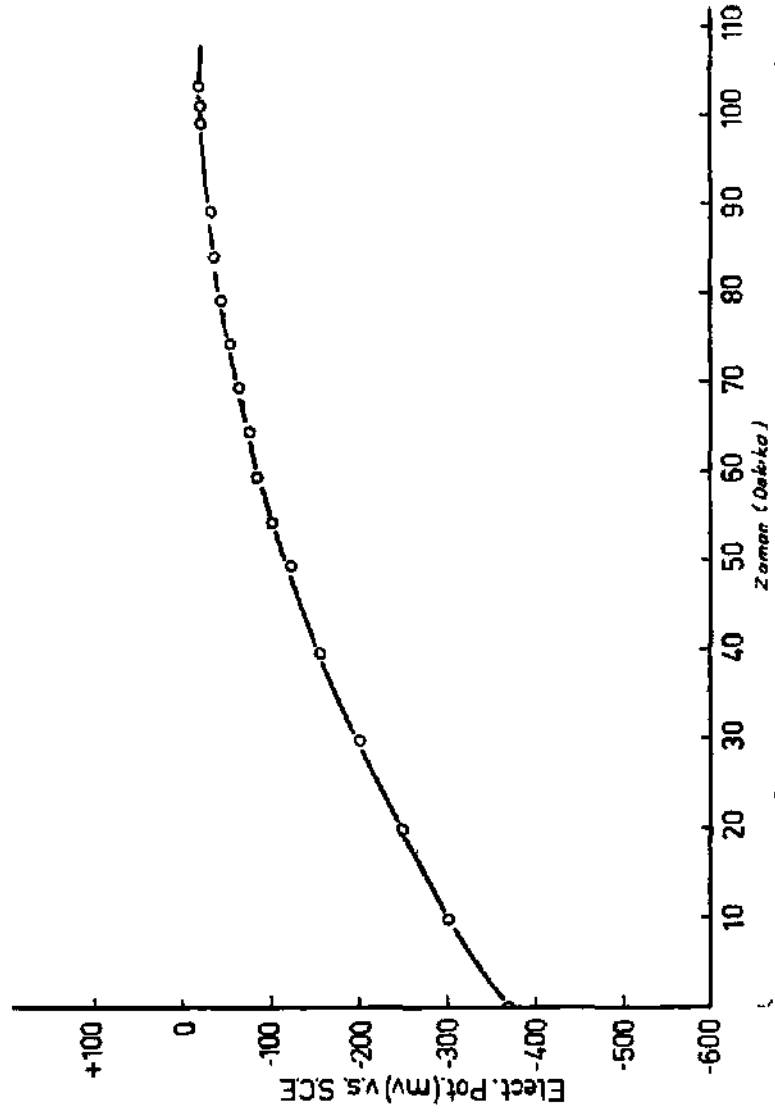
Şekil 5, gümüş sülfür membran elektrodun havalandırılmış ve azotlandırılmış boraks çözeltilerindeki polarizasyon eğrilerini göstermektedir. Sıfır akım potansiyelleri her iki ortamda da aynıdır ( $-0.040\text{ V}$ ). Bu potansiyeller 1-2 saat beklemeden sonra alınmıştır.

Şekil 6, sıfır akım potansiyelinin azotlu ortamda zamana göre değişimini gösterir. Havalı ortamda ise stabil potansiyel 1 saat bekleme sonunda elde olunmaktadır. Sıfır akım potansi-



Şekil 5 Gümüş sülfür membran elektrotun havaalandırılmış ve azeolu baroks fazetlielerindeki Polarizasyon eğrileri

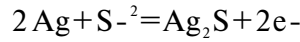
- Havaalandırılmış fazetli
- Azeolu fazetli



Şekil: 6 Gümüş-sulfür membran elektrotun aktif baraks fazetinde sıfır okim potansiyelinin zamanla gerc değışim.

yellerinin zamana göre değişimi aşağıdaki sebeplerle açıklanabilir.

Gümüş sülfür membran elektrot potansiyeli aşağıda gösterilen reaksiyonun denge potansiyelidir:

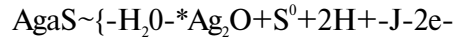


Deneysel stabil potansiyel, reaksiyonun denge potansiyeli ile uyuşmamaktadır. Her ne kadar oksijenin elektrot potansiyeline tesiri olmadığı söylenmekteyse de çok az miktardaki oksijen gümüş sülfürün ayrışmasından ( $K_{\text{spAg}_2\text{S}} = 10^{-51}$ ) meydana gelen sülfür iyonlarını oksitleyerek elektrot potansiyeline tesiri olmayan oksit ürünlerine dönüştürebilir ( $\text{S}^0, \text{S}_2\text{O}_3^{-2}, \dots, \text{SO}_4^{-3}$ ). Stabil potansiyelin havalı ve azotlu ortamlarda elde olunmasında zaman farkı göstermesi, oksit ürünlerinin oluşumlarındaki zaman farkına bağhyabiliriz.

şekü 6'da görüldüğü gibi, gümüş sülfür membran elektrodun havalı ve azotlu ortamlardaki polarizasyon eğrileri aynıdır. Bu netice gümüş sülfür membran elektrodun ohmik resistansından dolaydır.

Sıfır akım potansiyellerinin elde olunmasında uzun zaman beklenilmesi, oksijenin katotik redüklenmesinin çok yavaş olduğunu gösterir. Galen mineralinde ise havalı ortamda 10 dakikada, azotlu ortama kıyasla potansiyeli daha az negatif potansiyele ulaşabilmektedir.

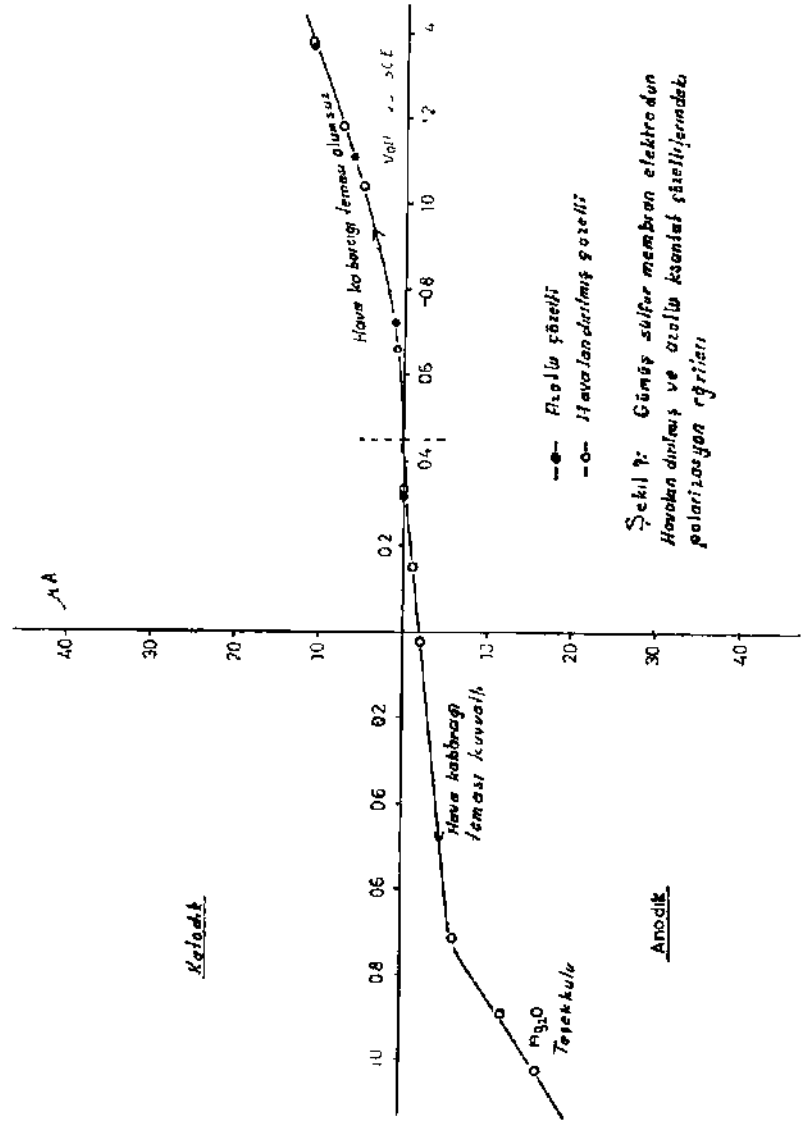
Gümüş sülfürün oksitlenmesi ise çok yüksek potansiyellerde mümkün olabilmektedir (0.589 V).



Bu da gümüş sülfürün daha inert olduğunu ve azot içindeki çok az miktarlardaki oksijenden de etküenebileceğini göstermektedir.

### **Gümüş Sülfür Membran Elektrodun Ksantat İlâvesindeki Potansiyeli**

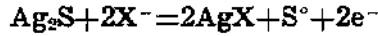
şekil 7, gümüş sülfür membran elektrodun, havah ve azotlu ksantat çözeltilerindeki polarizasyon eğrilerini göster-



mektedir. Sıfır akım potansiyelleri her iki halde de aynıdır (— 0.250 V).

Şekil 8, sıfır akım potansiyelinin azotlu ortamda zamanla değişimini göstermektedir. Havalı ortamda bu değişim hemen hemen benzerdir.

Şekil 9, ksantat iyonlarının  $10^{-3}$  M kadar elektrot potansiyeline etkili olduğunu göstermektedir. Mineral yüzeyinde gümüş oksit teşekkülünün yüksek potansiyelerde olması, ksantat'ın gümüş sülfür üe reaksiyon mekanizmasında oksijenin bir tesiri olmadığını göstermektedir ve termodinamik hesapla doğrulanmaktadır.



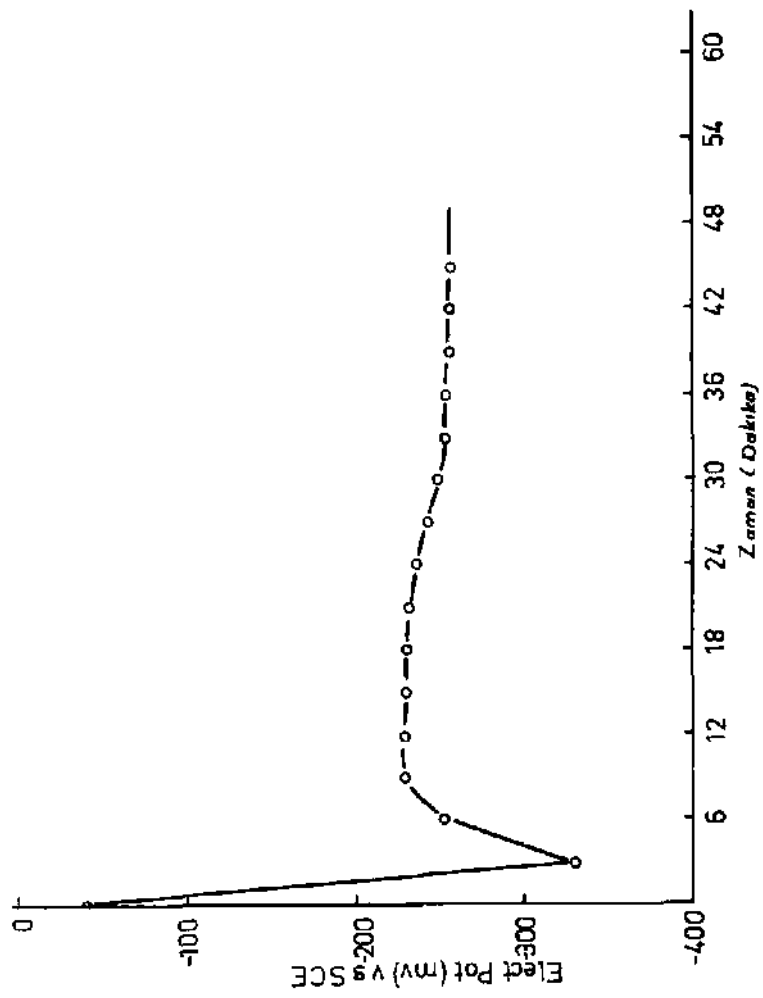
$$E_h = -0.086 - 0.059 \log (\text{X}^-)$$

Ksantat iyon konsantrasyonu  $10^{-3}$  M olduğu zaman potansiyel — 0.152 V'dur. Bu potansiyel,  $10^{-3}$  M ksantat çözeltisindeki elektrot potansiyelinden (— 0.250 V) büyüktür. Bu durumda mümkün olan mekanizmayı aşağıdaki gibi açıklayabiliriz:

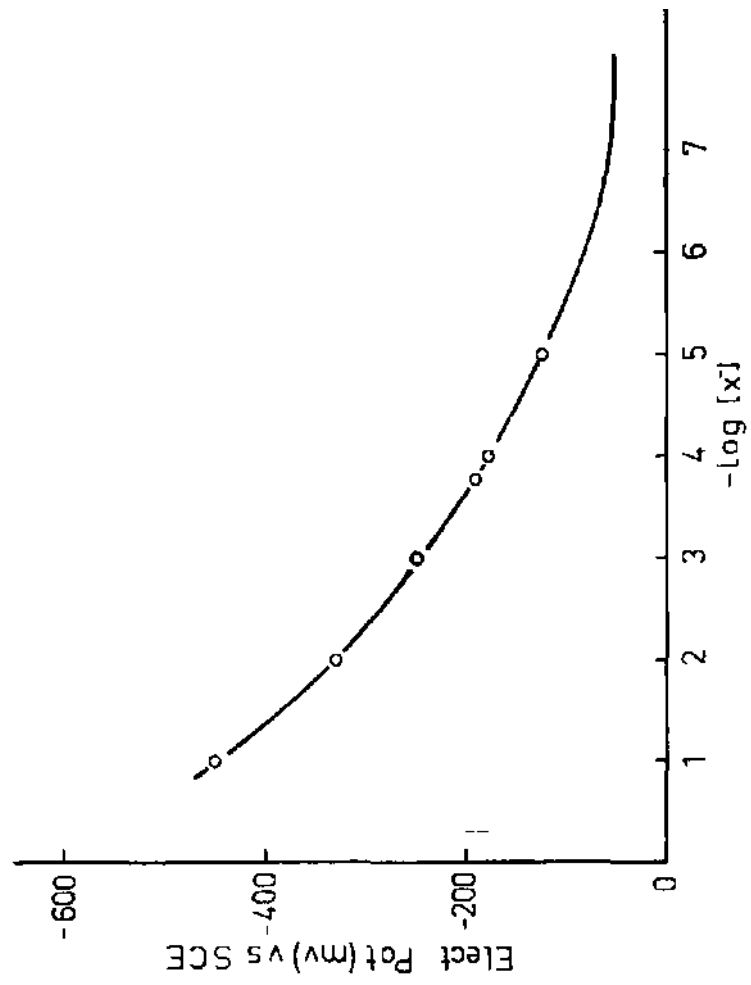
Gümüş sülfür mineralinin çözelti içerisinde ayrışmasından meydana gelen gümüş ve sülfür iyonları mineralin yüzeyine yakın bir yerde bulunurlar. Sülfür iyonlarının kolay hidrolize olması ve oksidasyona uğramaları, mineralin yüzeyinde pozitif yüklü iyonların çoğalmasına sebep olurlar. Bu yüzeydeki elektriksiz durum çözeltideki zıt yüklü iyonlar tarafından nötrleştirilmektedir. Ksantat iyonlarının ilâvesinde, ksantat iyonları yüzeydeki diğer iyonlarla kolayca yer değiştirerek yüzeyde gümüş ksantat tabakası meydana getirmektedir.

Şekil 8'de görülen sıfır akım potansiyelindeki değişim, gümüş ksantat tabakasının mineral yüzeyine adsorplanması ve bu tabakanın elektrot - çözelti arasındaki elektrik yüklerinin transferine mâni olarak potansiyelin pozitif yönde sapma göstermesidir.

Çözeltideki sülfür iyon konsantrasyonunun çok düşük olması nedeniyle ksantat ilâvesinde ksantat iyonunun mineral yüzeyi-



Sekel 8 Azotla kantat fazelisindeki gumus sulfur membran elektrodun zamanla gerc degisimi.



Şekil 3 Aızın ksantol çözeltisinde gümüş sülfür membran elektrodun kalibrasyon eğrisi.



ne gelmesi kolaylaşır. Ksantat ve sülfür iyonları arasındaki limit: bu iyonların gümüş üe meydana getirdikleri tuzların ayrışma sabitelerinin (Ksp ) oram ile bulunur.

$$\frac{(X^-)^2}{(S^{2-})} = \frac{(K_{spAgX})}{(K_{spAg_2S})} = 10^{-13}$$

Gümüş elektrotta olduğu gibi havalı ve azotlu ortamda gaz kabarcığının gümüş sülfür mineralinin yüzeyine teması olumludur. Ksantat iyonu azotlu ortamda da kimyasal adsorplanabümekte ve gümüş ksantat tek basma hidrofob bir yüzey meydana getirebilmektedir.

#### Sonuçlar

1) Gümüş sülfür minerali galen mineralinde olduğu gibi n-tipindedir. Ksantat iyonunun mineral yüzeyine adsorplanması Plaksin'in söylediği gibi mineralin oksijen etkisiyle n-tipinden p-tipine dönüşmesi burada geçerli değildir.

2) Gümüş sülfür mineralinin yüzeyinin hidrofob olabümesi için diksantojen mevcudiyeti şart değildir. Gümüş ksantat tek basma hidrofobluğu sağlayabümektedir.

3) Oksijenin, gümüş sülfür mineralinin flotasyon mekanizmasında önemli bir rolü yoktur. Galen'de olduğu gibi sülfür'ün oksijeni redükleme kabüyeti yoktur.

4) Oksijenin galen flotasyonu için Önemli ve gümüş sülfür için önemli olmaması, bu minerallerin oksijene karşı katalitik aktivitelerinin ve stabüitelerinin farklı olduğunu gösterir.

5) Gümüş sülfür mineralinin çözelti içinde ayrışmasından meydana gelen sülfür iyon miktarı ksantat iyonunun mineral yüzeyine gelmesini Önlemesi bakımından yeterli değildir.

6) Ksantat üavesinde azotlu ortamda potansiyel düşüşü, ksantat iyonunun  $10^{-6}M$  kadar gümüş sülfür mineralinin yüzeyine adsorplandığını gösterir. Gümüşün ksantata olan kimya-

sal affinitesinin kuvveti, hidrofobik yüzey teşekkülünde en önemli faktör olarak ortaya çıkmaktadır.

7) Bu çalışma, sülfür minerallerinin flotasyon mekanizmaları üzerinde bir genellemenin yapılamıyacağını göstermektedir.

#### **Bibliyografik Tanıtım**

1. Salamy, S. G. and Nixon, J. C: "The Application of Electrochemical Methods to Flotation Research". London, Inst. Min. Metall., 503-16 (1953).
2. Sutherland, K. U and Wark, I. W.: "Principles of Flotation". Melbourne, 95-105, 114, 117, 118 and 398, Australasian Inst, of Mining and Metallurgy (1955).
3. Plaksin, L M and Shafeev, R. Sh.: "Influence of Surface Properties of Sulphide Minerals and Adsorption of Flotation Reagents". Trans. Inst. Min. Metall, 72, 715-22 (1963).
4. Tolun, R. and Kitchener, J. A.: "Electrochemical Study of the Galena - Xanthate - Oxygen in Flotation System". Trans. Instn. Min. Metall, 73, 313-22 (1964).
5. Toperi, D. and Tolun, R.: "Electrochemical Study and Thermodynamic Equilibrium of the Galena - Oxygen - Xanthate Flotation System". Trans. Instn. Min. Metall., 78, C, 191-97 (1969).