

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZET	iii
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
TABLOLAR LİSTESİ	x
1. GİRİŞ	1
1.1 Sülfürlü Minerallerin Özellikleri	2
1.2 Sülfürlü Minerallerin Çözelti Ortamındaki Davranışı	4
1.3 Sülfürlü Minerallerin Elektrokimyası	5
1.4 Sülfürlü Mineral Flotasyonunun Elektrokimyası	7
1.4.1 Toplayıcısız Flotasyon	7
1.4.2 Toplayıcı Flotasyon	9
1.5 Metal İyonlarının Sülfürlü Mineral Flotasyonuna Etkisi	11
1.6 Organik Bastırıcıların Sülfürlü Mineral Flotasyonuna Etkisi	13
1.7 Voltametri ve Voltametrik Yöntemler	17
1.7.1 Dönüşümlü Voltametri	17
1.7.2 Dönüşümlü Voltametri Tekniği ile Tepkime Mekanizmasının Belirlenmesi	19
1.7.2.1 EC Mekanizması	19
1.7.2.2 CE Mekanizması	20
1.7.2.3 ECE Mekanizması	21
1.7.3 Elektrot Yüzeyinde Meydana Gelen Tepkimeler	22
1.7.3.1 Tersinir Tepkimeler	22
1.7.3.2 Tersinmez Tepkimeler	23
1.7.3.3 Yarıttersinir Tepkimeler	24
1.7.4 Adsorpsiyonun Dönüşümlü Voltametri ile İncelenmesi	24
1.8 FTIR Spektroskopisi	27
2. MALZEME ve YÖNTEM	28
2.1 Malzeme	28
2.2 Yöntem	30
2.1 Dönüşümlü Voltametri Çalışmaları	30
2.2 Flotasyon Çalışmaları	32
2.3 FTIR Spektroskopisi	32
3. BULGULAR	33
3.1 Dönüşümlü Voltametri Çalışmaları	33
3.1.1 Tarama Hızının Piritin Elektrokimyasal Davranışına Etkisi	33
3.1.2 Ditiyofosfinin Piritin Elektrokimyasal Davranışına Etkisi	34
3.1.3 Metal İyonlarının Piritin Elektrokimyasal Davranışına Etkisi	35
3.1.4 Organik Bastırıcıların Piritin Elektrokimyasal Davranışına Etkisi ..	38
3.1.5 Metal İyonları ve Organik Bastırıcıların Toplayıcısız Ortamda Piritin Elektrokimyasal Davranışına Etkisi	41
3.1.6 Metal İyonları ve Organik Bastırıcıların Toplayıcı Ortamda Piritin Elektrokimyasal Davranışına Etkisi	47
3.1.6.1 Pirit-Dekstrin Etkileşimine Toplayıcı Ortamda Metal İyonlarının Etkisi	48

3.1.6.2 Pirit-Albumin Etkileşimine Toplayıcı Ortamda Metal İyonlarının Etkisi	50
3.1.6.3 Pirit-Tanin Etkileşimine Toplayıcı Ortamda Metal İyonlarının Etkisi	52
3.2 Flotasyon Çalışmaları	54
3.2.1 Toplayıcı Flotasyon Deneyleri	54
3.2.1.1 Pülp Potansiyelinin Pirit Flotasyonuna Etkisi	54
3.2.1.2 Metal İyonlarının Toplayıcı Ortamda Pirit Flotasyonuna Etkisi	55
3.2.1.3 Organik Bastırıcıların Toplayıcı Ortamda Pirit Flotasyonuna Etkisi	57
3.2.2 Toplayıcı Flotasyon Deneyleri	59
3.2.2.1 DTPI'in Pirit Flotasyonuna Etkisi	59
3.2.2.2 Metal İyonlarının Toplayıcı Ortamda Pirit Flotasyonuna Etkisi	60
3.2.2.3 Organik Bastırıcıların Toplayıcı Ortamda Pirit Flotasyonuna Etkisi	62
3.2.2.4 Metal İyonları ve Organik Bastırıcıların Birlikte Kullanılmasının Toplayıcı Ortamda Pirit Flotasyonuna Etkisi	64
3.3 FTIR Çalışması	69
3.3.1 Toplayıcı Ortamda FTIR Çalışmaları	69
3.3.1.1 Toplayıcı Ortamda Metal İyonları ve Piritin FTIR spektrumları	69
3.3.1.2 Toplayıcı Ortamda Organik Bastırıcıların ve Piritin FTIR Spektrumları	72
3.3.2 Toplayıcı Ortamda FTIR Çalışmaları	75
3.3.2.1 Ditiyofosfin (DTPI) ve Piritin FTIR Spektrumları	75
3.3.2.2 Toplayıcı Ortamda Metal İyonları ve Piritin FTIR Spektrumları	76
3.3.2.3 Toplayıcı Ortamda Pirit-Metal İyonları ve Organik Bastırıcıların FTIR Spektrumları	79
4. TARTIŞMA	84
4.1. Ditiyofosfinin Piritin Elektrokimyasal Davranışına ve Piritin Flotasyonuna Etkisi.....	84
4.2. Metal İyonlarının Piritin Elektrokimyasal Davranışına ve Piritin Flotasyonuna Etkisi.....	89
4.3. Organik Bastırıcıların Piritin Elektrokimyasal Davranışına ve Piritin Flotasyonuna Etkisi	95
4.4. Metal İyonları ve Organik Bastırıcıların Piritin Elektrokimyasal Davranışına ve Piritin Flotasyonuna Etkisi	99
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	110
5.1. Sonuçlar	110
5.2. Öneriler	111
6. KAYNAKLAR	112
ÖZGEÇMİŞ	127

ÖZET
Doktora Tezi

BAZI ORGANİK REAKTİFLERİN VE METAL İYONLARININ PİRİT YÜZEYİNDE
DİTİYOFOSFİN ADSORPSİYONUNA ETKİSİNİN FARKLI ELEKTROKİMYASAL
KOŞULLARDA İNCELENMESİ

Kemal ŞAHBUDAK
Cumhuriyet Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ünal AKDEMİR
Yardımcı Danışman: Doç. Dr. Taki GÜLER

2009, 127 Sayfa

Bu çalışmada, Artvin-Murgul cevher yatağından alınan pirit örneğinin toplayıcı Ditiyofosfinli (DTPI) ve toplayıcısız ortamda metal iyonları (Cu^{+2} , Fe^{+2} ve Pb^{+2}) ve organik bastırıcı reaktifler (dekstrin, albumin, tanin) ile etkileşiminin, dönüşümlü voltametri ve FTIR spektroskopisi deneyleri ile aydınlatılması ve farklı potansiyellerde ve pH koşullarında bu reaktiflerin pirit flotasyonuna etkisinin ortaya konulması amaçlanmıştır.

Öncelikle dönüşümlü voltmetre (CV) yöntemini kullanarak, farklı koşullarda piritin elektrokimyasal davranışı incelenmiş, mineral yüzeyinde gerçekleşen redoks tepkimeleri tahmin edilmiştir. Elde edilen bulgular ışığında belirlenen potansiyel değerlerinde, yüzeyde oluşan redoks bileşiklerinin piritin yüzebilirliğine etkisinin belirlenmesi amacıyla flotasyon deneyleri yapılmıştır. Genel olarak indirgen potansiyellerde düşük verim elde edilirken 200 mV'un üzerinde ise verimde önemli bir artış olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle 200 mV'ta piritin yüzeyinde oluşan bileşikleri belirlemek amacıyla farklı deney koşullarında pirit polarize edilerek FTIR spektrumları çekilmiştir.

Nötr ve alkali ortamda farklı pH değerlerinde yapılan flotasyon deneyleri sonucunda en iyi verim değerlerine pH 6.97'de orta ve yükseltgen potansiyellerde

ulaşmıştır. Pirit oksidasyonu sonucu açığa çıkan elementer kükürdün potansiyelin artışı ile verimi artırdığı ve düşük potansiyellerde ise S⁰'ün hidrofilik bileşenlere indirgenerek yüzeyde oluşan metal hidroksitlerle birlikte verimi düşürdüğü tahmin edilmiştir. Cu⁺² ilavesinin, pirit yüzeyinin nispeten bakır minerali gibi davranmasına neden olarak verimi artırdığı, Fe⁺² ve Pb⁺² ilavesinin pirit yüzeyinin metal hidroksitlerle kaplanmasına neden olarak verimi hafif düşürdüğü gözlenmiştir. Metal iyonlarının toplayıcı ortamdaki flotasyona etkilerinin ise toplayıcısız ortamdaki etkilerine oldukça benzediği belirlenmiştir. Cu⁺² iyonun verimi artırması yüzeydeki kupros fosfin oluşumundan, Fe⁺² ve Pb⁺² nin piritin verimi azaltması ise bunların mineral yüzeyinde metal hidroksitler oluşturmaktan kaynaklanabileceği dönüşümlü voltametri ile belirlenmiştir.

Çalışmalarda toplayıcı reaktif olarak kullanılan DTPI, pirit verimini artırmaktadır. Dönüşümlü voltametri çalışmaları bu artışın muhtemelen düşük potansiyellerde fosfin radikalinden yüksek potansiyellerde Dimer (DTPI)₂ oluşumundan kaynaklandığını göstermektedir.

Organik reaktif olarak dekstrin, albumin, taninin gerek kolektörlü gerek kolektörsüz flotasyonda pirit verimini önemli ölçüde düşürmesinin ise elektrokimyasal mekanizmadan çok kimyasal ve/veya fiziksel adsorpsiyondan kaynaklanabileceği öngörülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Pirit, Flotasyon, Pülp potansiyeli, Dönüşümlü voltametri, FTIR spektroskopisi, Ditiyofosfin, Metal iyonu, Organik bastırıcı, pH

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF SOME ORGANIC REAGENTS AND METAL IONS ON DITHIOPHOSPHINATE ADSORPTION ON PYRITE SURFACE UNDER VARIOUS ELECTROCHEMICAL CONDITIONS

Kemal ŞAHBUDAK

Ph.D., Thesis, Department of Mining Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Ünal AKDEMİR

Co-Supervisor: Associated Prof. Dr. Taki GÜLER

2009, 127 pages

This study, it was aimed to investigate the effects of metal ions (Cu^{+2} , Pb^{+2} and Fe^{+2}) and organic depressants (dextrin, albumine and tannin) on the interaction of these with pyrite from Artvin-Murgul ore deposit by using cyclic voltammetry (CV) and Fourier Transform Infrared Reflectance (FTIR) techniques and on the flotation of pyrite in collectorless medium and in the presence of dithiophosphinate (DTPI).

Firstly electrochemical behaviour of pyrite was studied under different conditions and redox reactions were estimated using cyclic voltametry. Then flotation experiments were conducted to investigate the effects of redox compounds formed on pyrite. Recoveries were very low under reducing conditions while they significantly increased above 200 mV potential. FTIR spectra were drawn at 200 mV to determine the compounds formed on mineral surface at various experimental conditions. The experiments carried out at medium and alkaline conditions indicated that the highest flotation recoveries were obtained at pH 6.97 and at medium and high potentials.

It was estimated that the reason for high recoveries was elemental sulphur resulting from pyrite oxidation and lower recoveries at reducing potentials were the reduction of S^0 to hydrophilic compounds.

Addition of Cu^{+2} increased mineral recovery since pyrite surface behaved similar to copper surface while Fe^{+2} and Pb^{+2} decreased the recovery slightly as a result of metal-hydroxide coating, in collectorless conditions. The effects of these ions in the presence of dithiophosphinate (DTPI) were found similar to the collectorless case. It was determined

that Cu^{+2} increased recovery probably due to cuprous phosphin formation and addition of Fe^{+2} and Pb^{+2} decreased recovery due to metal hydroxide formation.

Use of DTPI used as a collector was found to increase the recovery. Cyclic voltammetry indicated that the reason for this increase was the phosphin radicals at lower potentials and dimer $(\text{DTP})_2$ formation at higher potentials.

The studies carried out by using organic reagents dextrin, albumine and tannin proposed that these reagents reduced the recovery considerably both in the absence and presence of DTPI as a result of physical and/or chemical adsorption rather than electrochemical mechanisms.

Key Words: Pyrite, Flotation, Pulp Potential, Cyclic Voltammetry, FTIR spectroscopy, dithiophosphate, metal ion, organic depressant, pH.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın her aşamasında büyük ilgi ve desteğini gördüğüm, eleştirileri ile beni yönlendiren Danışmanım Sayın Prof. Dr. Ünal AKDEMİR'e ve tezimde en az danışmanım kadar katkı sağlayan Yardımcı Danışmanım Sayın Doç. Dr. Taki GÜLER'e;

Doktora Tez İzleme Komitemde bana yardımcı olan Maden Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Yakup CEBECİ'ye ve Kimya Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Doç. Dr. Hasan Hüseyin DURMAZUÇAR'a;

FTIR grafiklerinin çekilmesinde yardımlarını esirgemeyen, Kimya Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Yrd. Doç. Dr. Sevil ÇETİNKAYA'ya; FTIR grafiklerinin yorumlanmasında yardımlarını esirgemeyen, Hitit Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Yrd. Doç. Dr. İbrahim SÖNMEZ'e;

Çalışmalarım sırasında bana destek ve hoşgörülerini esirgemeyen eşim Tülay ŞAHBUDAK'a, özellikle anneme ve babama teşekkür ederim.

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 1.1 Çeşitli mineral gruplarında iyonik ve kovalent bağ oranının değişimi (Tolun,1984).....	2
Şekil 1.2 Ditiyofosfinin kimyasal yapısı.....	11
Şekil 1.3 Dekstrinin moleküler yapısı (Valdiviesovd, 2004).....	15
Şekil 1.4 Taninin moleküler yapısı (Özacar ve Şengil, 1998).....	16
Şekil 1.5 Albuminin kimyasal yapısı (Wikimedia, 2009).....	16
Şekil 1.6 Dönüşümlü voltametriye uygulanan potansiyelin zamanla değişmesi ...	18
Şekil 1.7 Değişik λ değerlerinde EC mekanizması için teorik CV voltamogramı. λ ; a) 500, b) 10, c) 0,1, d) 0,01 (Çekirdek, 2005).....	20
Şekil 1.8 “EC” mekanizmasını gösteren çoklu tarama yapılmış voltamogram örneği ($v=1, 2, 4, 6, 8, 10$ mV/s) (Gökçe, 2004).....	21
Şekil 1.9 “EC” mekanizmasını gösteren çoklu tarama yapılmış voltamogram örneği ($v=0,1 0,5 1,0 2,0$ V/s)(Gökçe, 2004)	22
Şekil 1.10 Tersinmez bir elektrot tepkimesinde CV ile farklı tarama hızlarında anodik ve katodik pik potansiyellerinin birbirinden uzaklaşması. v ; a) 0,13 V/s, b)1,3 V/s, c) 4 V/s, d) 13 V/s (Çekirdek, 2005).....	24
Şekil 1.11 Yarı tersinir bir elektrot tepkimesinde pik akımının potansiyel tarama hızının karekökü ile değişimi (Gökmeşe, 2004).....	24
Şekil 1.12 Ürünün kuvvetli adsorbe olduğu durumda gözlenen voltamogram (Gökmeşe, 2004).....	26
Şekil 2.1 Piritin XRD analiz grafiği (Güler ve diğ., 2009c).....	29
Şekil 2.2 Piritin SEM fotoğrafı.....	29
Şekil 2.3 a) Pt-karşıtlı elektrot; b) Pirit çalışma elektrodu	31
Şekil 2.4 Dönüşümlü voltametri ve flotasyon deney sisteminin fotoğrafı.....	31
Şekil 3.1 pH 6.97’de CV voltamogramlarına tarama hızının etkisi (Şahbudak. ve diğ., 2006).....	34
Şekil 3.2 0 M DTPI ve 10^{-4} M DTPI voltamogramları	35
Şekil 3.3 0 M Cu ve 10^{-4} M Cu voltamogramları	36
Şekil 3.4 0 M Fe ve 10^{-4} M Fe voltamogramları	37
Şekil 3.5 0 M Pb ve 10^{-4} M Pb voltamogramları	38
Şekil 3.6 0 ppm dekstrin ve 500 ppm dekstrin voltamogramları	39
Şekil 3.7 0 ppm albumin ve 500 ppm albumin voltamogramları	40
Şekil 3.8 0 ppm tanin ve 500 ppm tanin voltamogramları	40
Şekil 3.9 Dekstrin, 10^{-4} M Cu^{+2} +500 ppm dekstrin voltamogramları	41
Şekil 3.10 Albumin, 10^{-4} M Cu^{+2} +500 ppm albumin voltamogramları	42
Şekil 3.11 Tanin, 10^{-4} M Cu^{+2} +500 ppm tanin voltamogramları	43
Şekil 3.12 Dekstrin, 10^{-4} M Fe^{+2} +500 ppm dekstrin voltamogramları	44
Şekil 3.13 Albumin, 10^{-4} M Fe^{+2} +500 ppm albumin voltamogramları	44
Şekil 3.14 Tanin, 10^{-4} M Fe^{+2} +500 ppm tanin voltamogramları	45
Şekil 3.15 Dekstrin, 10^{-4} M Pb^{+2} +500 ppm dekstrin voltamogramları	46
Şekil 3.16 Albumin, 10^{-4} M Pb^{+2} ve 500 ppm albumin voltamogramları	46
Şekil 3.17 Tanin, 10^{-4} M Pb^{+2} +500 ppm tanin voltamogramları	47
Şekil 3.18 Pirit, pirit+Cu+dekstrin ve pirit+Cu+dekstrin+DTPI voltamogramları	48
Şekil. 3.19 Pirit, pirit+Fe+dekstrin ve pirit+Fe+dekstrin+DTPI voltamogramları.	49
Şekil 3.20 Pirit, pirit+Pb+dekstrin ve pirit+Pb+dekstrin+DTPI voltamogramları.	49
Şekil 3.21 Pirit, pirit+Cu+albumin ve pirit+Cu+albumin+DTPI voltamogramları	50

Şekil 3.22 Pirit, pirit+Fe+albumin ve pirit+Fe+albumin+DTPI voltamogramları	51
Şekil 3.23 Pirit, pirit+Pb+albumin ve pirit+Pb+albumin+DTPI voltamogramları	51
Şekil 3.24 Pirit, pirit+Cu+tanin ve pirit+Cu+tanin+DTPI voltamogramları	52
Şekil 3.25 Pirit, pirit+Fe+tanin ve pirit+Fe+tanin+DTPI voltamogramları	53
Şekil 3.26 Pirit, pirit+Pb+tanin ve pirit+Pb+tanin+DTPI voltamogramları	53
Şekil 3.27 Toplayıcısız ortamda pülp potansiyelinin flotasyon verimine etkisi	55
Şekil 3.28 Toplayıcısız ortamda metal iyonlarının pirit flotasyonuna etkisi	56
Şekil 3.29 Toplayıcısız ortamda organik bastırıcıların pirit flotasyonuna etkisi (250 g/t Dekstrin, 50 g/t Albumin, 50 g/t Tanin)	58
Şekil 3.30 Toplayıcısız ve toplayıcı ortamlarda piritin flotasyon verimleri	60
Şekil 3.31 Toplayıcı ortamda metal iyonlarının pirit verimine etkisi	61
Şekil 3.32. Organik bastırıcıların piritin toplayıcı flotasyonuna etkisi	63
Şekil 3.33 Cu ⁺² ve organik bastırıcıların birlikte kullanılmasının piritin toplayıcı flotasyonuna etkisi	65
Şekil 3.34 Fe ⁺² ve organik bastırıcıların birlikte kullanılmasının piritin toplayıcı flotasyonuna etkisi	66
Şekil 3.35 Pb ⁺² ve organik bastırıcıların birlikte kullanılmasının piritin toplayıcı flotasyonuna etkisi	68
Şekil 3.36 Pirit, Cu ve pirit+Cu spektrumları	70
Şekil 3.37 Pirit, Fe, ve pirit+Fe FTIR spektrumları	71
Şekil 3.38 Pb, pirit, pirit+Pb FTIR spektrumları	72
Şekil 3.39 Pirit, dekstrin, pirit+dekstrin FTIR spektrumları	73
Şekil 3.40 Pirit, albumin, pirit+albumin FTIR spektrumları	74
Şekil 3.41 Tanin, Pirit, Pirit+Tanin FTIR spektrumları	75
Şekil 3.42 Pirit, DTPI ve pirit + DTPI FTIR spektrumları	76
Şekil 3.43 Pirit, pirit+Cu ve pirit+Cu+DTPI FTIR spektrumları	77
Şekil 3.44 Pirit, Fe ve Pirit + Fe FTIR Spektrumları	78
Şekil 3.45 Pirit, pirit+ Pb ve pirit+Pb+DTPI FTIR spektrumları	78
Şekil 3.46 Pirit, Pirit+Cu Toplayıcı ortamda Pirit+Cu Pirit+Cu+ organik bastırıcı FTIR Spektrumları	80
Şekil 3.47 Toplayıcısız ortamda pirit, Pirit+Fe; Toplayıcı ortamda Pirit+Fe Pirit+Fe+ organik bastırıcı FTIR Spektrumları	81
Şekil 3.48 Toplayıcısız ortamda pirit, Pirit+Pb; Toplayıcı ortamda Pirit+Pb Pirit+Pb+ organik bastırıcı FTIR Spektrumları	83

TABLULAR LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 1.1 Sülfürlü minerallerin sudaki çözünürlük oranı (Fuerstenau, 1978). ...	3
Tablo 1.2 Yüksek yüzebilirlikten düşüğe doğru sülfürlü minerallerinin durum potansiyeline göre toplayıcısız flotasyon sıralaması (Ralsthon 1991)...	9
Tablo 1.3 Sülfürlü minerallerin durum potansiyelleri, iletkenlik türleri ve flotasyonu sağlayan ksantat bileşikleri arasındaki ilişkiler (Chang ve Iwasaki, 1992).....	10
Tablo 3.1 Toplayıcısız ortamda piritin flotasyonuna potansiyelin etkisi	54
Tablo 3.2 Toplayıcısız ortamda metal iyonlarının pirit flotasyonuna etkisi	55
Tablo 3.3 Toplayıcısız ortamda organik bastırıcıların (dekstrin, albumin, tanin) pirit flotasyonuna etkisi (250 g/t dekstrin, 50 g/t albumin ve 50 g/t tanin)	57
Tablo 3.4 Farklı potansiyelerde, toplayıcısız ve toplayıcılı ortamlarda piritin flotasyon verimlerinin karşılaştırılması	59
Tablo 3.5 Metal iyonlarının toplayıcılı ortamda ve farklı potansiyelerde piritin flotasyonuna etkisi	60
Tablo 3.6 Toplayıcılı ortamda organik bastırıcıların, farklı potansiyelerde piritin flotasyonuna etkisi	62
Tablo 3.7 Toplayıcılı ortamda Cu^{+2} ve organik bastırıcıların birlikte kullanılmasının pirit flotasyonuna etkisi	64
Tablo 3.8 Toplayıcılı ortamda Fe^{+2} ve organik bastırıcıların birlikte kullanılmasının pirit flotasyonuna etkisi	64
Tablo 3.9 Toplayıcılı ortamda Pb^{+2} ve organik bastırıcıların birlikte kullanılmasının pirit flotasyonuna etkisi	67

1. GİRİŞ

Sülfürlü cevherlerin zenginleştirilmesi temel olarak flotasyon yöntemiyle yapılmaktadır. Sülfürlü minerallerin flotasyonu mineral yüzeyinde oluşan bileşiklerin hidrofobik (su sevmez) veya hidrofilik (su sever) oluşlarına göre meydana gelmektedir. Sülfürlü minerallerin flotasyonunun temelini kimyasal adsorpsiyon oluşturmaktadır. Son yıllarda elektrokimyasal yöntemlerle yapılan çalışmalarda ortamın elektrokimyasal potansiyeli ile kimyasal adsorpsiyon modeli birlikte kullanılmaktadır (Fuerstenau ve diğ., 1985; Peters, 1976; Woods, 1976 ; Trahar, 1984; Heyers ve Trahar, 1977).

Pirit yer kabuğunda bol miktarda bulunan yarı-iletken özelliğe sahip sülfürlü bir mineraldir. Kömürdeki kükürt oranını düşürmek ve kömürün ekonomik değerlerini yükseltmek için kömür temizleme flotasyonunda artık olarak atılır. Karmaşık sülfürlü cevherlerin seçimli flotasyonunda ise, pirit oranı düşük olduğu durumda, piritin konsantreden temizlenmesi üretim maliyetini artırmakta ve bazı durumlarda güçlüklerle gerçekleştirilebilmektedir. Diğer taraftan, cevherin pirit tenörü yüksek ise sülfürik asit üretimi amacıyla flotasyon ile zenginleştirilmektedir. Ayrıca pirit cevheri altın, gümüş gibi kıymetli elementler içeriyorsa bu elementleri elde etmek için pirit kazanılır.

Pirit, sülfürlü cevherlerin flotasyonunda istenmeyen ama en çok bulunan mineral olup sülfürlü minerallerle benzer yüzey özellikleri göstermektedir. Bu nedenle pirit flotasyonunda pH'la birlikte ortamın potansiyeli kontrol edilerek mineral yüzeyinde gerçekleşen elektrokimyasal tepkimelerin belirlenmesi ve yüzeyin hidrofobluğu verimin artması açısından önemlidir.

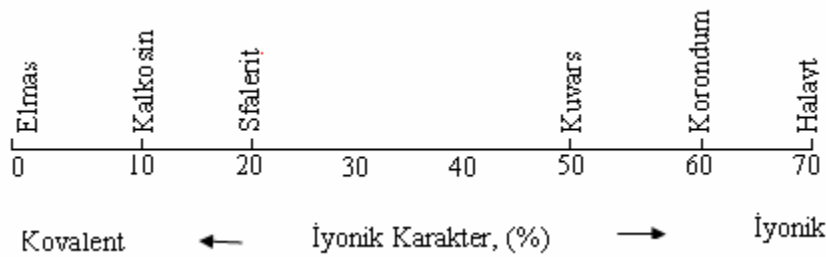
Mineral yüzeyinde meydana gelen tepkimelerin belirlenmesinde dönüşümlü voltametri yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde potansiyel zamanla doğrusal olarak değiştirilir. Bir voltamogram, potansiyel taraması süresince çalışma elektrodunda akımın ölçülmesiyle elde edilir. Akım uygulanan potansiyele karşı ölçülen bir cevaptır. Voltamogram çekimlerinde akım yoğunluğunda meydana gelen değişimler mineral yüzeyinde elektrokimyasal bir tepkimenin meydana geldiğini göstermektedir. Dönüşümlü voltametri sonuçlarının geçerliliği belirli bir potansiyel aralığında indirgenme ve yükseltgenme olaylarının hızlı bir şekilde gözlenebilmesine dayanır. Sülfürlü cevherlerin flotasyonunda seçimliliği sağlamak ve flotasyon verimini iyileştirmek amacıyla

farklı metal iyonları, organik polimerler ve metal iyonları-organik polimerlerin birlikte kullanımının etkisi yıllarca araştırılmıştır. Metal iyonlarının belirli koşullar altında seçimliliği önemli ölçüde etkilediği belirlenmiştir (Zhang ve diğ. 1997; Sui ve diğ., 1997; Shen ve diğ., 2001; Ceylan ve diğ., 2002; Chandra ve Gerson, 2009). Bazı araştırmacılar tarafından organik polimerlerin, yapılarına ve kullanıldıkları ortamda bulunan mineral özelliklerine bağlı olarak mineral yüzeyinin yükseltgenmesiyle meydana gelen metal-hidroksitlerle etkileşimi sonucu yüzeye adsorplandığı tespit edilmiştir. Ayrıca, farklı pH değerlerinde farklı metal hidroksitler olduğundan organik polimerlerin mineral yüzeyine adsorpsiyonunun da seçimli olarak gerçekleşebileceği ortaya konulmuştur (Liu ve Laskowski, 1989; Bogusz ve diğ., 1997; Bulatovic, 1999; Bıçak ve Ekmekçi, 2005).

Özellikle karmaşık sülfürlü cevherlerin flotasyonunda seçimlilik sorununa neden olmasından dolayı son zamanlarda metal iyonları ve organik bastırıcıların pirit flotasyonuna etkisi araştırılmıştır. Fakat bu çalışmalarda piritin elektrokimyasal davranışı göz önünde bulundurulmamıştır. Bu çalışma kapsamında piritin farklı elektrokimyasal koşullarda metal iyonu ve organik reaktiflerle etkileşimi incelenmiş, pirit-organik bastırıcı etkileşimine metal iyonu ve toplayıcının (ditiyofosfin-DTPI) birlikte ve ayrı ayrı etkisi incelenmiştir.

1.1 Sülfürlü Minerallerin Özellikleri

Minerallerin flotasyon özellikleri yapılarındaki bağların iyonik karakterine bağlıdır. Minerallerin iyonik karakteri arttıkça flotasyon özelliği (yüzebilirliği) azalır (Şekil 1.1). Sülfür minerallerinde, diğer birçok mineral grubundan farklı olarak, sülfür atomu ile onu çevreleyen atomlar arasındaki bağ genellikle kovalent olup iyonik karakterleri çok azdır (Kocabağ, 1992).



Şekil 1.1 Çeşitli mineral gruplarında iyonik ve kovalent bağ oranının değişimi (Tolun, 1984).

Mineraller flotasyon özellikleri yönünden aşağıdaki şekilde sınıflanabilir (Tolun, 1984):

1. Polar ve metalik olmayan mineraller: grafit, kömür, sülfür (kükürt), talk.
2. Ağır metallerin süfürleri ve doğal metaller: galen, kalkopirit, pirit, sfalerit, altın, bakır v.s.
3. Demir harici metallerin oksit mineralleri: seruzit, malakit, smitzonit v.s.
4. Kalsiyum, magnezyum, baryum ve stronsiyum katyonları içeren polar tuz tipi mineraller: kalsit, barit, manyezit v.s.
5. Oksitler, silikatlar ve alumina silikatlar: kuvars, feldspatlar, hematit, prolusit v.s.
6. Alkali ve toprak alkali elementlerin çözünür tuzları: silvit, kolemanit, jipsiyum, longbenit v.s.

Sülfür minerallerin çoğunun sulu ortamındaki çözünürlüğünün diğer minerallere kıyasla düşük olması, sulu ortamda nispeten inert (eylemsiz) olmaları gerektiğini gösterir (Tablo 1.1). Ancak sülfür minerallerinin su ortamındaki davranışı, oksit minerallerinde olduğu gibi sadece pH değerine bağlı olmayıp, yarı-iletken özelliklerinden dolayı redoks koşullarına ve potansiyele de bağlıdır (Fuerstenau ve diğ., 1985).

Tablo 1.1 Süfürlü Minerallerin Sudaki Çözünürlük Oranı (Fuerstenau, 1978)

Sülfür Minerali	Çözünürlük oranı
FeS ₂	2,5*10 ⁻¹⁹
ZnS	2,6*10 ⁻²⁶
PbS	3,4*10 ⁻²⁸
CuS	4,0*10 ⁻³⁶
Cu ₂ S	8,0*10 ⁻⁴⁹
Ag ₂ S	6,3*10 ⁻⁵²

Elektriği iletme özellikleri nedeni ile süfürlü mineraller, elektrot tepkimelerinin oluşumu için elektron kaynağı veya alıcısı olabilir. Bundan dolayı potansiyeli kontrol ederek mineral yüzeyinde gerçekleşen tepkimeleri belirlemek ve mineralin yüzeyinin hidrofobluğunu kontrol etmek mümkündür. Süfürlü mineraller oksijenli ortamda termodinamik olarak dengesizdir ve yüzeyleri oksitlenerek S⁻², S₂O₃⁻², S⁰, SO₄⁻² ve metal iyonları veya ortam pH değerine bağlı olarak metal oksitler/sülfoksitleri oluştururlar (Smart, 1991). Sülfür minerallerinin kristal kimyaları ve mineral/su ara yüzeyindeki kuvvetlerin niteliği üzerine yapılan

inceleme sonucunda, bu minerallerin, oksijensiz inert (eylemsiz) ortamda su ıslanırılıklarının çok düşük olduğu, hidrofobik olmasalar bile, yağ-ıslanır olabildikleri ileri sürülmüştür (Kocabağ ve diğ., 1990b).

Piritin yapısı, her biri üç demir atomu ile temas halinde olan bir çift sülfür atomu olarak düşünülebilir. Pirit mineralinin bileşimindeki değişimin sülfür eksilmesi olarak meydana geldiği ($FeS_2 \rightarrow FeS_{1,94}$) görülmektedir. Bu eksilme mineralin elektriksel direncini azaltır. Sülfür eksilmesi sonunda demir atomu sülfür atomunun yerine geçecek olursa, yer değiştiren demir atomunun etrafındaki üç demir atomu arasındaki bağ normal demir sülfür bağlanmasına göre daha metalik olacaktır (Smith, 1942; Conway ve diğ., 1980).

Mineralin stokiyometrisinde oluşabilecek değişiklikler, mineralin elektronik özelliklerinin değişmesine neden olur. Yapısında sülfür eksliği olan mineraller n-tipi yarı iletken özelliğe sahip olurken, sülfür fazlası olan mineraller p-tipi yarı iletken özelliktedir. Minerallerin elektronik özelliklerindeki bu farklılık minerallerin flotasyon özelliklerini değiştirmektedir (Maust ve diğ., 1976; Aplan ve diğ., 1978).

1.2 Sülfürlü Minerallerin Çözelti Ortamındaki Davranışı

Sülfürlü mineral flotasyonunuda her katı-sıvı ara yüzeyinde bir elektriksel çift tabaka bulunmaktadır. Bu elektriksel çift tabakada; toplayıcı soğurumu, bastırıcı soğurumu ve kabarcık tane etkileşimi gibi kimyasal tepkimeler meydana gelmektedir (Shaw, 1969).

Sülfürlü minerallerin yüzeyleri çabuk oksitlenir. Sülfürlü minerallerde sıfır yük noktaları veya izo-elektrik noktalarının değerleri oksitli minerallere göre literatürde daha fazla değişkenlik göstermektedir. Bu nedenle, genellikle sülfürlü minerallerde oksidasyon düzeyi, çözelti koşulları ve mineral yüzeyinin yapısı kontrol edilememektedir (Healy ve Moignard, 1976).

Flotasyon pülpi içerisindeki metal iyonları, ya mineral yüzeyinin ve öğütme ortamının Yükseltgenmesinden ya da sisteme eklenen sudan gelmektedir. Bazen, sülfürlü minerallerin flotasyonunda sülfürlü minerallerin canlandırmak veya bastırmak için ortama metal iyonları ilave edilmektedir. Metal iyonları genellikle mineral yüzeylerine metal hidroksit halinde bağlanırlar (Wehrli, 1990). Flotasyon sisteminde kontrolsüz olarak bulunan metal iyonu, bazen yüzdürülmesi istenilen

minerali bastırabilir bazen de artık olarak atılması gereken piriti canlandırabilir (Shen ve diğ., 1998; Zhang ve diğ., 1997).

Mineral yüzeyinde bulunan metal hidroksitler hidrofilik özelliğe sahip olduğundan mineral yüzeyinin ıslanmasına dolayısıyla mineralin bastırılmasına neden olmaktadır (Acar ve Somasundaran, 1992). Metal hidroksitler kaplandıkları mineral yüzeyinden kompleks reaktifler aracılığıyla uzaklaştırılabilirler (Grano ve diğ., 1988; Kant ve diğ., 1994). Metal hidroksitlerin çeşitleri ve yapıları araştırmacıların ilgisini çekmiş ve bu konuda bir çok araştırmalar yapılmıştır (Sun ve diğ., 1991; Chander, 1991).

Mineral yüzeyinde meydana gelen elektriksel çift tabakanın özelliğine göre, metal iyonlarının flotasyona etkileri; elektrokimyasal, yüzey spektroskopik ve zeta potansiyeli yöntemleriyle belirlenebilmektedir (Woods, 1976; Labonte ve Finch, 1990; Buckley ve diğ., 1984; Smart, 1991; Eadington, 1977; Shaw, 1969).

1.3 Sülfürlü Minerallerin Elektrokimyası

Sülfür mineralleri, elektriği iletme özelliklerine göre elektrot tepkimelerinin oluşumu için elektron kaynağı veya alıcısı olabilir. Potansiyeli kontrol ederek mineralin yüzeyinin hidrofobluğunu kontrol etmek ve mineral yüzeyinde gerçekleşen tepkimeleri belirlemek mümkündür.

Bir hücrede iki elektrot, iletken bir tel ile birbirine bağlandığında, iki elektrot arasında bir elektrik akımı meydana gelir. Her elektrodun bir elektronik ve bir elektrolitik iletkenle teması vardır. Bu iki faz arasındaki ara yüzeyde, elektrot potansiyeli denilen bir potansiyel farkı oluşur (Alpaut, 1978).

Elektrokimyasal süreçler, redoks tepkimeleri (indirgenme ve yükseltgenme tepkimeleri) ile gösterilir. Yükseltgenme tepkimelerinde elektron kaybı, indirgenme tepkimelerinde ise elektron kazanımı gerçekleşir. Yükseltgenme veya indirgenme tepkimelerinin her birine “yarım tepkime” veya sistem bir bütün olarak elektrokimyasal hücre olarak değerlendirildiğinde “yarım hücre tepkimesi” denir. Bu tepkimeler genellikle aşağıdaki gibi gösterilir. 1’ nolu tepkime yükseltgenmeyi, 2’ nolu tepkime ise indirgenmeyi göstermektedir.



Çözelti hem indirgen hem de yükseltgen bileşikler içerdiğinde, bu çözeltinin elektrot ile teması sonucunda bir denge durumu meydana gelir. Bu temas

sonucunda elektrot yüzeyinde oluşan potansiyel ile bütün sistemin elektrokimyasal potansiyelinin aynı olduğu kabul edilir ve bu potansiyel bir referans elektroda karşı ölçülür. Bu potansiyeller denge potansiyeli veya karışım potansiyeli olarak adlandırılır (Woods, 1972).

Korozyon mühendisliği uygulama alanlarında bir çözeltideki yükseltgenme veya indirgenme koşulları E ile gösterilmektedir. Sülfürlü minerallerin elektrokimyasal davranışı üzerine yapılan çalışmaların sonuçları genellikle standart hidrojen elektrodu ölçeği cinsinden verildiğinden sülfürlü minerallerin belirli koşullarda ölçülen potansiyeli “Eh” ile gösterilir. Dengedeki bir sistem için “Eh” değeri Nernst eşitliği ile aşağıdaki şekilde tanımlanmıştır:

$$Eh = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{|yükseltgenmiş\ ürün|}{|indirgenmiş\ ürün|} \quad [1.3]$$

Burada;

Eh = Belirli koşullarda tepkime gerçekleşme potansiyel (volt, SHE)

E° = Tepkime standart oluşum potansiyel (volt, SHE)

R = Gaz sabiti (0,001987 kcal/deg)

T = Sıcaklık (K)

n = Tepkimede transfer edilen elektron sayısı

F = Faraday sabiti (23.06 kcal/volt-gram)

“n” sayıda elektron içeren bir tepkime için, Eh, tepkimenin yükseltgenmiş ve indirgenmiş bileşenlerinin aktiviteleri (veya derişimleri) oranına ve sıcaklığa bağlıdır.

E° termodinamik bir niceliktir ve sıcaklığa bağlıdır. Eh, bir sistemin, bir metali, bir minerali veya diğer bir iyonu yükseltgeme (veya indirgeme) kapasitesinin bir göstergesidir.

Nernst eşitliği tepkime kinetiği hakkında bilgi vermez: Eh ve E°'ın meydana gelen tepkimelerin ne kadar hızda ilerlediğini göstermemeleri, bu termodinamik niceliklerde karşılaşılan esas problemi oluşturmaktadır. Örneğin, sülfürlerin yükseltgenme ürününün, termodinamik olarak, sülfat iyonları olması gerekir (Pourbaix, 1966). Ancak uygulamada, flotasyon işleminde, sülfoksi bileşikleri veya elementer kükürt oluşmaktadır (Chander, 1988).

1.4 Sülfürlü Mineral Flotasyonunun Elektrokimyası

1.4.1 Toplayıcısız Flotasyon

Birçok sülfürlü mineral belirli pülp potansiyeli aralıklarında toplayıcısız olarak yüzme özelliğine sahiptirler. Sülfürlü minerallerin bu özelliği birçok araştırmacı tarafından detaylı olarak incelenmiştir (Heyes ve Trahar, 1977; Yoon, 1981; Trahar, 1984; Ekmekçi ve Demirel, 1997; Ceylan ve diğ., 2002; Güler ve diğ., 2006a, b). Yoon (1981), kalkopiritin kuvvetli indirgeyici bir kimyasal olan Na_2S ile toplayıcısız olarak yüzdüğünü belirtmesine karşın, diğer araştırmacıların çoğu sülfürlü minerallerin toplayıcısız flotasyonunun sadece orta yükseltgen ortamlarda gerçekleştiğini belirtmektedir (Heyes ve Trahar, 1977; Gardner ve Woods, 1979-b; Trahar, 1984; Hayes ve Ralston, 1988; Ahn ve Gebhardt, 1990; Ekmekçi, 1995; Ekmekçi ve Demirel, 1996; Güler ve diğ., 2006a, b). Bu sonuçlar, sülfürlü minerallerin toplayıcısız flotasyonu için kritik bir pülp potansiyel aralığı olduğunu göstermektedir.

Sülfürlü minerallerin toplayıcısız flotasyonu hakkında birçok araştırma yapılmış olmasına karşın, toplayıcısız flotasyonu sağlayan mekanizma hakkında görüş birliği sağlanamamıştır. Metal polisülfür ve elementer kükürtün (Peters, 1976; Gardner ve Woods, 1979b) ve metal eksikliği olan (metal deficient) sülfürün Bucley ve Woods, (1984) toplayıcısız flotasyona neden oldukları iddia edilmektedir.

Heyes ve Trahar (1984) piritin toplayıcısız flotasyonunu, pülp potansiyelini kimyasal reaktiflerle kontrol ederek incelemiştir. Pirit hiçbir potansiyelde yüzebilme özelliği gösterememiştir. Mineral Na_2S ile sülfürlenip havalandırıldığı zaman ise yüzebilir hale gelmiştir. Yüzebilirliğin sebebi olarak, HS^- iyonlarının Yükseltgenmesi ile oluşan elementer kükürt gösterilmiştir. Richardson ve Walker (1985) toplayıcısız ortamda yaptıkları pirit flotasyonunda yüksek pülp potansiyeli aralığında düşük pülp potansiyeli aralığına göre yüksek verimlerle pirit kazanımının gerçekleşebileceğini göstermiştir. Piritin nispeten yükseltgen potansiyellerde hidrofobik özellik kazanarak yüzdüğünün belirlenmesi (Camuzcu ve diğ., 2004; Güler, 2005; Ekmekçi ve Demirel, 1997), pülp potansiyelinin kontrolü ile pirit mineralinin yüzdürülebileceğini göstermektedir. Ekmekçi (1995) tarafından, pH 11'de toplayıcısız pirit flotasyonu çalışılmış -100 ile 300 mV (SHE) değerlerinde verimin değişmediği ve %10 civarında olduğu gözlemlenmiştir. Bu pH değerlerinde piritin toplayıcısız flotasyon özelliği olmadığı görülmektedir.

Güler ve diğ (2006-b) farklı elektrokimyasal koşullarda piritin ıslanabilirlik ve flotasyon davranışlarını inceledikleri çalışma sonucunda alkali ortamda yükseltgen potansiyel değerlerinde yüksek temas açısı değerleri elde etmelerine rağmen flotasyon deneyleri sonucunda verimde ciddi bir artış olmadığını gözlemlemişlerdir.

Bazı minerallerin hava kabarcığına ilişerek yüzdürülmesine dayanan flotasyon yönteminde, minerallerin yapısal özellikleri ve buna bağlı oluşan yüzey özellikleri çok önemlidir. Hidrofobik özellikte bir yüzey yapısı hava kabarcığına yapışmayı sağlayacaktır. Doğal yüzebilir durumda olan mineraller (molibdenit, orpiment, realgar ve stibnit gibi) kimyasal bağ ve kristal yapılarından dolayı özgül bir Eh'ya gerek olmadan toplayıcısız olarak yüzebilirler. Diğer sülfürlü mineraller (kalkopirit, galen v.b.) ise doğal yüzebilirlik özelliği göstermezler ve toplayıcısız flotasyonları ancak özgül bir Eh aralığında mümkündür. Bu nedenle doğal yüzebilirlik ve toplayıcısız flotasyon birbirlerinden farklı anlamlar içeren terimlerdir (Hayes ve diğ., 1987; Hayes and Ralston, 1988).

Genellikle, sülfürlü mineraller toplayıcısız flotasyon işleminde flotasyon yeteneklerine göre sıralanabilirler. Bu sıralama, tüm mineraller için geçerli olmasa da, minerallerin durum potansiyelleri göz önüne alınarak yapılan bir sıralama olduğundan önemlidir (Tablo 1.2). Heyes ve Trahar (1979) ile Guy ve Trahar (1984) tarafından yapılan çalışmalarda, bazı sülfürlü minerallerin toplayıcısız flotasyon özellikleri azalan sıraya göre Tablo 1.2'de verilmiştir. Buna göre; kalkopirit, galen, pirotit, pentlandit, kovelit, bornit, kalkosit, sfalerit, pirit ve arsenopirit sıralaması ortaya çıkmıştır. Son dört mineral çok az toplayıcısız flotasyon özelliğine sahiptir, ilk dört mineralin ise toplayıcısız flotasyon özellikleri geniş bir tane boyu aralığında mevcuttur. Kuvvetli flotasyon ve zayıf flotasyon özelliğine sahip minerallerin tam ortasında ise bornit minerali bulunmaktadır (Ekmekçi, 1990).

Tablo 1.2 Yüksek yüzebilirlikten düşüğe doğru sülfürlü minerallerinin durum potansiyeline göre toplayıcısız flotasyon sıralaması (Ralston, 1991)

Mineral	Durum Potansiyeli (Volt, SHE)
Molibdenit (MoS_2)	0.11
Stibnit (Sb_2S_3)	0.12
Arjentit (AgS)	0.28
Galen (PbS)	0.40
Bornit (Cu_5FeS_4)	0.42
Kovelit (CuS)	0.45
Sfalerit (ZnS)	0.46
Kalkopirit (CuFeS_2)*	0.56*
Markasit (Zn,Fe)S	0.63
Pirit (FeS_2)	0.66 (ençok oksitlenen)

*: Bu mineral anomali göstermektedir

Yukarıda verilen tablodaki sıralamaya göre, daha düşük durum potansiyeline sahip olan ve daha az oksitlenen sülfürlü minerallerin toplayıcısız flotasyonu daha kolaydır. Bunun tersine durumda ise, mineralin yüksek Yükseltgenme özelliği varsa, mineral yüzeyinde hidrofilik bileşikler oluşmakta ve toplayıcısız flotasyon işlemini engellemektedir.

Çeşitli çalışmalarda sülfürlü minerallerin toplayıcısız flotasyonu ile elementer kükürt oluşumu arasındaki ilişki araştırılmıştır. Buna rağmen, toplayıcısız flotasyonu sağlayan mekanizma hakkında tam bir görüş birliği bulunmamaktadır. Metal polisülfid ve elementer kükürdün (Peters, 1976; Gardner and Woods, 1979a; Luttrell and Yoon, 1984b), metal eksikliği olan (metal-deficient) sülfid (Buckley and Woods, 1984) veya bakırca zengin sülfidlerin (Li and Iwasaki, 1992) toplayıcısız flotasyon nedeni oldukları iddia edilmiştir.

1.4.2 Toplayıcı Flotasyon

Sülfürlü minerallerin flotasyonunda genel olarak tiyol tipi toplayıcılar kullanılmaktadır. Toplayıcı sülfürlü mineral flotasyonunda elektrokimyasal potansiyelin etkisi konusunda birçok araştırma yapılmıştır (Fuerstenau ve diğ., 1985; Woods, 1984).

Tiyol tipi toplayıcılarla sülfürlü cevherlerin yüzdürülme mekanizmaları üzerine yapılan yoğun çalışmalar sonucu tiyol toplayıcıların mineral yüzeyine soğurumunu gösteren tepkimeler aşağıda verilmiştir (Finkelstein ve Poling 1977; Woods, 1984; Fuerstenau, 1980; Güler, 2005)

1. Tiyol iyonunun (Th^-) yük transferi ile mineral yüzeyine kimyasal olarak soğurulması;



2. Tiyol iyonunun ditiyolata (Th_2) yükseltgenmesi;



3. Metal tiyolatın oluşması;



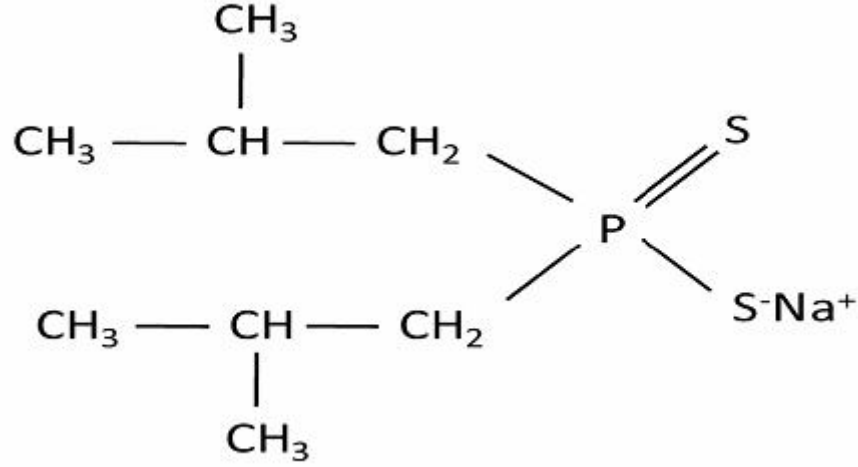
Sülfürlü mineralin hidrofobik özellik kazanarak yüzmesine neden olan bileşik mineralin durum potansiyeline bağlı olarak soğurulmuş tiyol (Th_{ads}), metal-tiyolat (MTh_2) veya ditiyolat (Th_2) olabilir: Eğer tiyol çözeltisi içinde bulunan mineralin durum potansiyeli ditiyolat oluşum potansiyelinden yüksek ise toplayıcı reaktif yüzeye ditiyolat oluşturarak soğurulur ve mineralin yüzmesini sağlar (Majima ve Takeda, 1968; Güler, 2005; Güler ve diğ., 2006). Toplayıcı olarak ksantat (X) kullanılan ortamda değişik sülfürlü minerallerin durum potansiyelleri, iletkenlik türleri ve flotasyonu sağlayan toplayıcı bileşik türleri Tablo 1.3’de verilmiştir.

Tablo 1.3 Sülfürlü minerallerin durum potansiyelleri, iletkenlik türleri ve flotasyonu sağlayan ksantat bileşikleri arasındaki ilişkiler (Cheng ve Iwasaki, 1992).

Mineral	İletken Türü	Ksantat Bileşiği	Durum Potansiyeli, Volt (SHE)
Sfalerit	Zayıf İletken	Belli Değil	-0,15
Stibnit	Zayıf İletken	Belli Değil	-0,125
Realgar	Bilinmiyor	Belli Değil	-0,12
Orpiment	Bilinmiyor	Belli Değil	-0,1
Antimonit	Bilinmiyor	Belli Değil	-0,009
Galenit	N ve p	MX_2	+0,06
Bornit	p	MX_2	+0,06
Kalkozin	p	Belli Değil	+0,06
Kovelin	p	X_2	+0,05
Kalkopirit	n	X_2	+0,14
Molibdenit	N ve p	X_2	+0,16
Pirotin	N ve p	X_2	+0,21
Pirit	N ve p	X_2	+0,22
Arsenopirit	n	X_2	+0,22

Sülfür minerallerinin flotasyonunda kullanılan en yaygın toplayıcılar; ksantat ve dithiofosfatlardır. Son yıllarda pirit ve sfalerite karşı seçici olmasından dolayı ditiyofosfin türü toplayıcılar ile laboratuvar çalışmaları yoğunluk kazanmış ve bu sürecin doğal sonucu olarak endüstriyel uygulaması hızla artmıştır (Şekil 1.2).

Ditiyofosfin (DTPI), ksantatlar gibi kuvvetli ve ditiyofosfatlar gibi özellikle piritte karşı seçici bir toplayıcıdır.



Şekil 1.2 Ditiyofosfinin kimyasal yapısı

Gorken ve diğ. (1992) DTPI ile kalkopirit flotasyonunu çalışmışlar, orta yükseltgen potansiyelde Cu-Zn-Ag-Fe karmaşık cevherinden kalkopiriti seçimli olarak kazanmışlardır. Hiçyılmaz ve diğ. (2003) elektrokimyasal mekanizmalardan ziyade kimyasal mekanizmalarla DTPI'nin pirit yüzeyinde adsorplanarak özellikle orta yükseltgen potansiyel değerlerinde temas açısını artırdığını belirlemişlerdir (Güler ve diğ., 2004). Diğer taraftan Güler (2005) pirit-DTPI etkileşiminin zayıf olduğunu, yüzeye soğrulan toplayıcı bileşiğin adsorplanmış molekül (DTPI^o) veya dimer (DTPI)₂ olabileceğini ortaya koymuştur. Camuzcu ve diğ. (2005) Fe⁺² ve Fe⁺³ iyonları ve DTPI'nin pirit flotasyonuna etkisini kimyasal olarak kontrol edilen elektrokimyasal koşullarda incelemişler ve DTPI'nin orta yükseltgen potansiyelde verimde önemli artışa neden olduğunu ve Fe-iyonlarının canlandırıcı etki gösterdiklerini belirlemişlerdir.

1.5 Metal İyonlarının Sülfürlü Mineral Flotasyonuna Etkisi

Pirit, genellikle karmaşık sülfürlü cevherlerin seçimli flotasyonunda artık olarak atılmaktadır. Bu cevherlerin flotasyonunda yaşanan seçimlilik sorunu son zamanlarda metal iyonlarının pirit yüzebilirliğine etkisinin araştırılması konusunda yoğun çalışmalara neden olmuştur. Bu metal iyonları, sisteme kontrollü olarak eklenebildiği gibi devreden su, cevherin çözünürlüğü yüksek mineral içeriği,

sülfürlü minerallerin oksidasyonu veya öğütücü ortamdan da gelebilir. Flotasyon sisteminde kontrolsüz olarak bulunan metal iyonu, yüzdürülmesi istenilen minerali bastırabildiği gibi artıkta atılması gereken piriti de canlandırarak seçimliliği ve flotasyonu etkileyebilmektedir (Shen ve diğ., 1998; Zhang ve diğ., 1997). Canlandırma olayının mineral yüzeyinde metal tiyolat bileşiği oluşumu ile ve/veya metal iyonunun katalitik etkisi ile mineral yüzeyinin ditiyolat ile kaplanması sonucu gerçekleştiği ortaya konulmuştur (Zhang ve diğ., 1997).

Metal iyonları genellikle mineral yüzeylerine metal hidroksit halinde bağlanırlar (Wehrli, 1990). Mineral yüzeyinde bulunan metal hidroksitler hidrofilik özelliğe sahip olduğundan mineral yüzeyinin ıslanmasına dolayısıyla mineralin bastırılmasına neden olurlar (Acar ve Somasundaran, 1992). Metal hidroksitler kaplandıkları mineral yüzeyinden kompleks reaktifler aracılığıyla uzaklaştırılırlar (Grano ve diğ., 1988; Kant ve diğ., 1994).

Bakır iyonu uzun yıllardır sfaleriti canlandırmak amacıyla kullanılmaktadır. Bununla birlikte pirotin (Chang ve diğ., 1954; Busheli, 1962; Rao, 1971 a, b) ve piriti de (Gebhardt ve Richardson, 1987) canlandırmak için kullanılabilir. Dolayısıyla pirit içeren sfalerit cevheri flotasyonunda canlandırıcı olarak kullanılan Cu^{+2} iyonlarının piriti de canlandırarak seçimliliği düşürme olasılığı vardır. Kontrolsüz bir şekilde canlandırılarak konsantreye geçen pirit oranı cevher sfalerit tenörünün düşüşü ile artar. Ayrıca metal iyonlarının pirit flotasyonuna etkisi üzerine yapılan çalışmalar, belirli flotasyon koşullarında sfalerit için canlandırıcı olarak kullanılabilirliği ortaya konulan ferrus (Fe^{+2}) iyonlarının piriti canlandırdığını, Pb^{+2} ve Ca^{+2} iyonlarının da pirit üzerinde canlandırıcı etki gösterdiğini ortaya koymuştur (Zhang ve diğ., 1992, 1997; Güler ve diğ., 2006 b; Pecina ve diğ., 2005; Chandra ve Gerson, 2009).

Flotasyon pülpüne sodyum sülfid ilavesi ile bakır iyonları ile canlandırılmış sfaleritin hafif alkali ortamda piritten seçici olarak ayrılması sağlanır (Shen ve diğ., 2001). Ayrıca sodyum bisülfid, metabisülfid veya kükürt dioksit gibi benzer sülfoksi bileşikler de pirit için bastırıcı olarak kullanılabilir (Yamamoto, 1980; Pattison, 1983; Misra ve diğ., 1985; Grano ve diğ., 1997a,b; Houot and Duhamet, 1992).

1.6 Organik Bastırıcıların Sülfürlü Mineral Flotasyonuna Etkisi

Organik bastırıcıların flotasyonda kullanımı seçimli olmadıklarının düşünülmesi nedeniyle sınırlı kalmıştır. Ancak, son yıllarda yapılan araştırmalarda polisakkarit türü organik bastırıcıların, özellikle bir fonksiyonel grupla yer değiştirme yaparak kimyasal yapısı yeniden düzenlenmiş karboksi metil selüloz (CMC) gibi polisakkaritlerin, seçimli bastırıcı olarak kullanılacakları ve hatta sülfürlü minerallerin seçimli flotasyonunda kullanılan inorganik bastırıcıların yerini alabilecekleri ortaya konulmuştur. Polisakkaritlerin temelde mineral yüzeyinde bulunan metal oksit/hidroksit bileşikleriyle tepkimeye girerek soğruldukları belirtilmektedir. Doğal polisakkaritlerin yapılarında bulunan tek polar grup hidroksit gruplarıdır. Bastırıcı özellikleri yapılarındaki bu hidroksit gruplarından gelmektedir (Bıçak ve Ekmekçi, 1995).

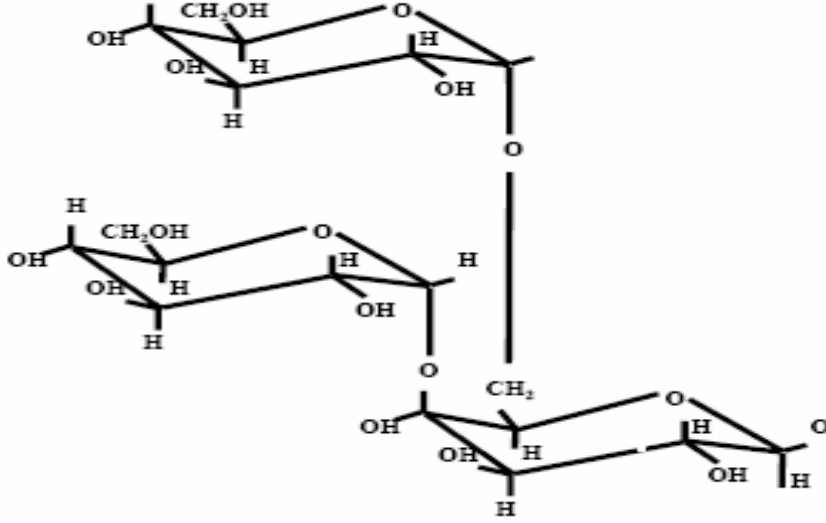
Flotasyon işleminde kullanılan organik bastırıcılar üç ana grupta sınıflandırılır: poliglikol eterler, polisakkaritler ve polifenoller (Lovell, 1982). Doğal polisakkaritlerin polimer zincirinde bulunan tek polar grup hidroksit gruplarıdır (Laskowski ve Liu, 1999b). Hidroksit grupları polimere hidrofilik özellik kazandırmakta ve dolayısıyla bastırıcı olarak kullanılabilir.

Organik bastırıcıların flotasyonda kullanımı seçimli olmadıklarının düşünülmesinden dolayı sınırlı kalmıştır. Ancak, son yıllarda yapılan araştırmalar, polisakkarit türü organik reaktiflerin, seçimli bastırıcı olarak kullanılacaklarını ve hatta sülfürlü minerallerin seçimli flotasyonunda kullanılan inorganik bastırıcıların yerini alabileceklerini ortaya koymuştur (Laskowski ve diğ., 2000). Fakat sülfürlü minerallerle polisakkaritler arasındaki etkileşim mekanizmasının tam aydınlatılamamış olması nedeniyle organik bastırıcıların flotasyon devrelerine uygulanması pek yaygınlaşmamıştır (Bıçak ve diğ., 2007).

Organik polimerler yapılarına ve kullandıkları ortamda bulunan minerallerin yüzey özelliklerine bağlı olarak farklı mekanizmalarla yüzeye soğurulurlar. Polisakkaritlerin adsorpsiyon mekanizmalarını açıklamak amacıyla ortaya konan en önemli kuramlar; hidrojen bağları (Afenya, 1982; Balajee ve Iwasaki, 1969; Hanna, 1973), hidrofobik etkileşim (Wie ve Fuerstenau, 1974) ve kimyasal kompleks oluşumu kuramlarıdır (Tomasik ve Schilling, 1998; Somasundaran, 1969; Weissenborn vd., 1995; Raju vd., 1997; Khosla ve diğ., 1984).

Polisakkaritlerin flotasyonda kullanımı ile ilgili genel kaygı öncelikle hidrojen bağları ile mineral yüzeyine soğuruldukları düşünüldüğünden seçimli olmadıkları ve işlevlerinin önceden tahmin edilmediği şeklindeydi. Ancak son yıllarda polisakkaritlerin soğurulma mekanizması üzerine yapılan çalışmalar, mekanizmanın hidrojen bağlarından çok daha karmaşık olduğunu göstermektedir. Polisakkaritlerin mineral yüzeyindeki metal hidroksitlerle etkileşimleri sayesinde soğuruldukları belirlenmiştir (Laskowski ve Liu, 1999b). Farklı pH'larda farklı metal-hidroksitlerin oluşması ve polisakkaritlerin farklı metal-hidroksitlere farklı derecelerde ilgi göstermesi bu polimerlerin seçimli olarak yüzeye soğurulmasına ve dolayısıyla minerallerin seçimli olarak flotasyon ile ayrılabilmesini sağlamaktadır.

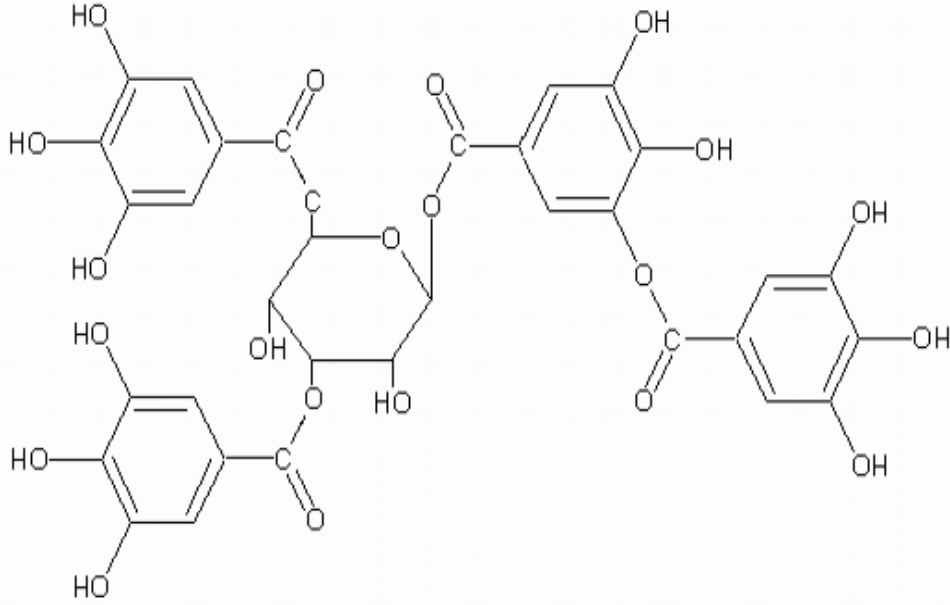
Cevher hazırlama alanında en çok ilgi çeken ve araştırılan organik reaktiflerden birisi dekstrindir. Dekstrin amilopektine benzer dallı bir yapıdadır. α D-glikoz yapısındadır ve soğuk suda çözünübilirliği nişastaya göre daha yüksektir. Dekstrin nişastanın kuvvetli asidik koşullarda ısısal bozunması (thermal degradation) sonucu oluşmaktadır. Dekstrin ve nişasta arasındaki tek yapısal fark, dekstrinin daha küçük ve dallı bir yapıya sahip olmasıdır. Nişasta ise daha büyük (birkaç milyon molekül ağırlığında) moleküllere sahiptir ve hem doğrusal amiloz hem de dallı yapıda amilopektin içerir. Halka glikoz yapısındaki hidroksit grupları (OH) molekül zincirinin sadece bir tarafında toplanacak şekilde hareket ederler ve toplandıkları tarafı hidrofilik yaparlar (Şekil 1.3). Dekstrin sulu çözeltilerde heliks oluşturur. Heliks bir kıvrımda 6 glikoz monomeri içeren çok kıvrımlı bir yapıdır. Heliksin iç kısmı CH grupları sayesinde hidrofobik olurken dış kısmı OH grupları sayesinde hidrofilik olur. Dekstrin daha çok dağıtıcı (dispersant) ve bastırıcı, nişasta ise flokülant olarak kullanılmaktadır (Bıçak ve Ekmekçi, 2005).



Şekil 1.3 Dekstrinin moleküler yapısı (Valdiviesovd, 2004)

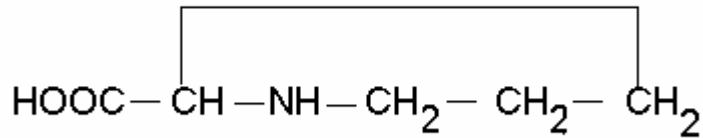
Taninler, genellikle bitki orjinli polifenolik ürünlerdir. Taninler yüksek yapılı bitkilerin hemen hemen her kısmında oluşur. Taninin ana kaynağı akça ağaçta kabukken, meşede meyvedir. Taninlerin tadı burucudur, demir çözeltileri ile renk geliştirirler. Taninler; metaller, alkaloidlere jelatine benzer çözünebilir protein maddeleri ile çökeltirler oluştururlar. Taninler su ile kolayca eksakte edilebilirler (Özacar ve Şengil, 1998).

Taninler genel olarak hidroliz olabilen taninler ve kondanse taninler olmak üzere iki ana gruba ayrılarak incelenmiştir (Kirk ve Othmer, 1967; Lau ve diğ., 1989). Her iki tipin örnekleri de asitle bozulmaya uğradığı için ne hidroliz olabilen ne de kondanse terimleri çok anlamlıdır. Bu nedenle, önceleri “Kondanse” olarak sınıflandırılan taninlerin şimdi proantosiyanidinler olarak veya poliflayonidler olarak daha geniş bir sınıflandırmaya tabi tutulmaktadır. Hidroliz olabilen taninler ise gallotaninler ve ellagitaninler veya onların türevleri olarak belirtilmektedir (Lewis ve Yamamoto, 1989).



Şekil 1.4 Taninin moleküler yapısı (Özacar ve Şengil, 1998).

Albumin insan plazmasının ana proteindir ve kanda çok bulunan tiollerdendir (Bergmark ve diğ 1993). Albumin total plazma proteinin %60 kadarını kapsar. Albumin %40 kadarı plazmada, geri kalanın %60 kadarını kapsar. Albuminin %40 kadarı plazmada, geri kalanın %60'ı ekstrasellüler sıvıda mevcuttur. Albumin bir preprotein olarak sentezlenir. Albuminin önemli olan diğeri bir işlevi muhtelif ligantları bağlamasıdır. Bunlar serbest yağ asitleri (FFA), kalsiyum, bazı steroid hormonlar, bilirubin ve plazma triptofanın bir kısmını kapsamaktadır. İlave olarak albumin plazma bakırının yaklaşık %10'unu bağlar, kalanı seruloplazmine bağlıdır (Keskin Z., 2007).



Şekil 1.5. Albuminin kimyasal yapısı (Wikimedia, 2009)

1.7 Voltametri ve Voltametrik Yöntemler

Elektrokimyacılar özellikle 20. yüzyılın başlarında elektrokimyasal yöntemlerden voltametri tekniği üzerine çalışmalar yapmışlardır. Bu çalışmaların sonuçlarından elde edilen bilgiler özellikle fizikokimya başta olmak üzere analitik, organik, inorganik, biyokimya gibi alanlarda kullanılmıştır (Kardaş, 2004).

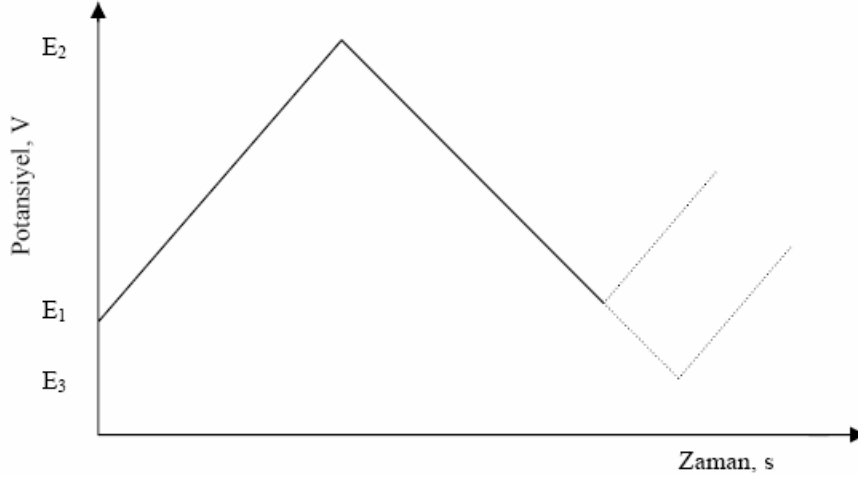
Elektroanalitik yöntemlerin hepsinde elektrot-çözelti sistemine elektriksel etki yapılarak sistemin verdiği cevap ölçülür. Bu cevap sistemin özellikleri hakkında bilgi verir (Skoog ve diğ.,1998). Genel olarak bütün elektrokimyasal tekniklerde akım, potansiyel ve zaman parametreleri bulunur ve bu parametreler tekniğin adını belirler. Örneğin, voltametri, kronoamperometri ve kronokulometri gibi tekniklerde sırası ile potansiyel-akım, zaman-akım ve zaman-yük parametreleri arasındaki ilişki anlatılmaktadır (Gökmeşe, 2004).

Voltametrizde deneyler üçlü elektrot sisteminde gerçekleştirilmektedir. Üç elektrottan birisi zamanla potansiyeli değiştirilen indikatör elektrot veya çalışma elektrodudur. Voltametrizde indikatör elektrot olarak, civa, platin, altın, paladyum, karbon elektrot, mineral elektrot gibi elektrotlar yaygın olarak kullanılmaktadır. Elektrot sistemindeki ikinci elektrot, potansiyeli deney süresince sabit kalan referans elektrottur. Referans elektrot genellikle Ag/AgCl veya doymuş kalomel elektrottur. Elektrot sistemindeki üçüncü elektrot ise karşıt veya yardımcı elektrottur. Karşıt elektrot olarak ise genellikle Pt tel kullanılır (Çekirdek, 2005). Voltametrizde akım, çalışma elektrodu üzerinde indirgenme veya yükseltgenme tepkimeleri sonucunda oluşur. İndirgenmeden dolayı oluşan akıma katodik akım, yükseltgenmeden dolayı oluşan akıma ise anodik akım denir (Güler ve diğ., 2004).

1.7.1 Dönüşümlü Voltametri

Dönüşümlü voltametri (Cyclic Voltametry - CV) tekniği elektrokimyasal teknikler içinde en yaygın kullanılan tekniktir. CV, karıştırılmayan bir çözeltideki küçük bir durgun elektrodun akım cevabının, Şekil 1.6'da gösterildiği gibi üçgen dalga şeklindeki potansiyelle uyarılarak ölçülmesi esasına dayanır. CV, genellikle bir malzemenin elektrokimyasal davranışının ortaya konulmasında uygulanan ilk yöntemdir. Bu teknikte potansiyel, zamanla doğrusal olarak değiştirilir. Potansiyelin zamanla değişme hızına tarama hızı adı verilir.

Bir voltamogram, potansiyel taraması süresince çalışma elektrodunda akımın ölçülmesiyle elde edilir. Akım, uygulanan potansiyele karşı ölçülen bir cevaptır (Gökmeşe, 2004).



Şekil 1.6 Dönüşümlü voltametriye uygulanan potansiyelin zamanla değişmesi

Potansiyel taramasının E_1 ve E_2 potansiyel değerleri arasında yapılması durumunda yöntem, doğrusal taramalı voltametri; E_2 potansiyeline ulaşıldıktan sonra, aynı tarama hızıyla, ilk tarama yönüne göre ters yönde tarama yapılması durumunda ise, dönüşümlü voltametri (CV) olarak adlandırılır. Ters taramada potansiyel E_1 'de sonuçlanabileceği gibi, farklı bir E_3 potansiyeline de götürülebilir. İleri tarama esnasında oluşan ürün, ters taramada tekrar reaktife dönüştürülebilir. İleri taramada indirgenme olmuşsa, ters taramada yükseltgenme meydana gelir. CV'de akım, potansiyele karşı grafiğe geçirilir. Tarama hızı pratikte 10 mV/s'den birkaç yüz V/s ye kadar değiştirilebilir. Çok yüksek tarama hızlarında (birkaç bin V/s) çift tabaka yüklenmesi ve IR problemleri ortaya çıkar. Ancak mikroelektrot kullanıldığı zaman bu tür problemler minimuma indirilir (Gökçe, 2004).

Dönüşümlü voltametri sonuçlarının geçerliliği, geniş bir potansiyel aralığında indirgenme-yükseltgenme olaylarının hızlı bir şekilde gözlenebilmesine dayanır (Gökmeşe, 2004). Elektroda hızlı bir potansiyel taraması uygulandığı zaman potansiyel, standart indirgenme potansiyeli değerine yaklaşıncaya madde indirgenmeye başlar.

Potansiyel negatifleştikçe elektrot yüzeyindeki maddenin indirgenme hızı ve buna bağlı olarak da akım artar. İndirgenme hızı yeterince büyükse akımı, elektrot yüzeyine difüzyonla gelen madde miktarını kontrol eder. Zamanla difüzyon

tabakası kalınlaşacağından difüzyon hızı azalır ve akım da azalmaya başlar (Çekirdek, 2005).

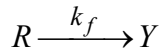
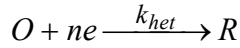
Dönüşümlü voltametri tekniğinde, tarama hızı önemli parametrelerden biridir. Tarama hızı ile pik yüksekliğinin değişimi incelendiğinde adsorpsiyon, difüzyon ve heterojen elektrot tepkimesini takip eden elektrokimyasal tepkimelerle ilgili bilgi edinilebilir (Gökçe, 2004).

1.7.2 Dönüşümlü Voltametri Tekniği ile Tepkime Mekanizmasının Belirlenmesi

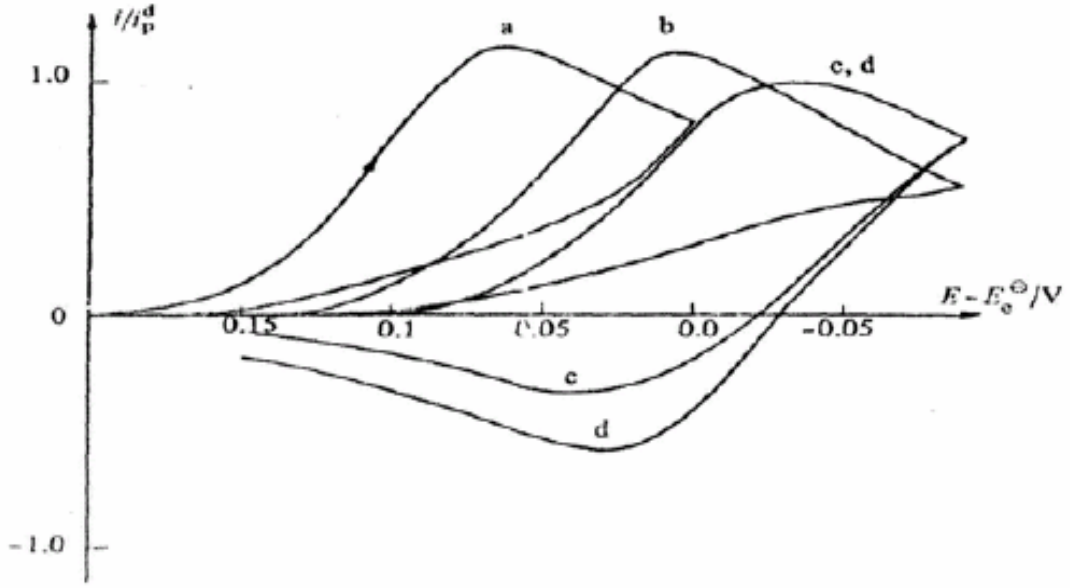
Dönüşümlü voltametri deneyinden elde edilen voltamogramların, tarama hızı ile değişimi, elektrot-çözelti ara yüzeyinde meydana gelen olayın doğası hakkında önemli bilgiler verir.

1.7.2.1 EC mekanizması

EC mekanizmasında, elektrokimyasal basamağı bir kimyasal basamak takip etmektedir. EC mekanizması aşağıdaki tepkimelerle tanımlanır.



Elektrokimyasal tepkimenin hız sabiti, heterojen hız sabiti adını alır ve k_{het} ile, kimyasal tepkimelerin hız sabiti ise k_f ile gösterilir. EC mekanizmasına göre tarama hızındaki artış ile katodik pik akımı artar ve pik potansiyeli negatif değere doğru gider. Yukarıdaki mekanizmaya göre yürüyen bir sistemde R türü, takip eden kimyasal tepkimenin hızından etkilenmektedir. Eğer kimyasal tepkime hızlı ve tarama hızı düşük ise, R türü hızlı bir şekilde elektrot yüzeyinde kimyasal tepkime ile tüketilmekte ve bu nedenle anodik pik gözlenmemektedir (Çekirdek, 2004). Tarama hızı arttırıldığında ise anodik pik ortaya çıkmaktadır (Şekil 1.7). farklı $\lambda(\lambda = k_f(RT/nF)/v)$ değerlerinde EC mekanizmasına göre yürüyen bir sistemin CV voltamogramını göstermektedir (Şekil 1.6)



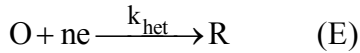
Şekil 1.7 Değişik λ değerlerinde EC mekanizması için teorik CV voltamogramı. λ ; a) 500, b) 10, c) 0,1, d) 0,01 (Çekirdek, 2005)

EC mekanizması için testler aşağıdaki gibidir (Greef ve diğ., 1990):

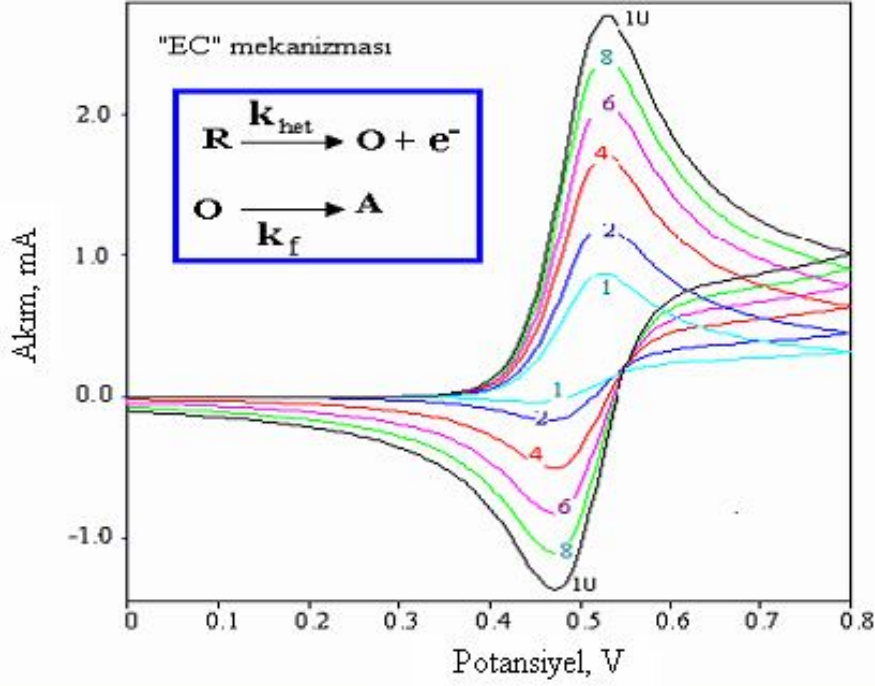
- 1) $|i_p^a / i_p^k| < 1$ 'dir. Ancak v arttıkça bu değer 1'e yaklaşmalıdır.
- 2) $i_p^k / v^{1/2}$ oranı v arttıkça çok az da olsa azalmalıdır.
- 3) E_p^k , tersinir durumdakinden daha pozitif olmalıdır.
- 4) Artan v ile E_p^k negatif bölgeye kayar ve saf kinetik bölge için v 'deki 10 kat artış $30/n$ mV kaymaya neden olmalıdır.

1.7.2.2 CE Mekanizması

Bir elektrot tepkimesinde elektron aktarım basamağından önce elektroaktif maddenin oluşmasına yol açan bir kimyasal tepkimenin bulunması CE mekanizması olarak adlandırılır ve aşağıdaki genel tepkime ile gösterilir.



Bu eşitliklerde A, elektroaktif olmayan bir maddeyi ifade etmektedir. Bu maddenin elektrot yüzeyinde ne indirgendiği ne de yükseltildiği kabul edilir. Elektroaktif tür O maddesidir. O ile gösterilen elektroaktif türün, indirgenmesi ile konsantrasyonu azalır ve kimyasal tepkime sağa doğru kayar.



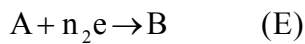
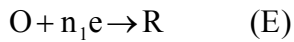
Şekil 1.8 “EC” mekanizmasını gösteren çoklu tarama yapılmış voltamogram örneği ($v=1, 2, 4, 6, 8, 10$ mV/s) (Gökçe, 2004)

CE mekanizması kriterleri:

- 1) Tarama hızındaki artış E_p 'yi anodik yöne kaydırır.
- 2) Tarama hızındaki artış ile $i_p^k / v^{1/2}$ oranı azalır.
- 3) i_p^a / i_p^k oranı her zaman 1'e eşit veya birden büyüktür ve tarama hızındaki artış ile artar (Greef ve diğ., 1990).

1.7.2.3 ECE Mekanizması

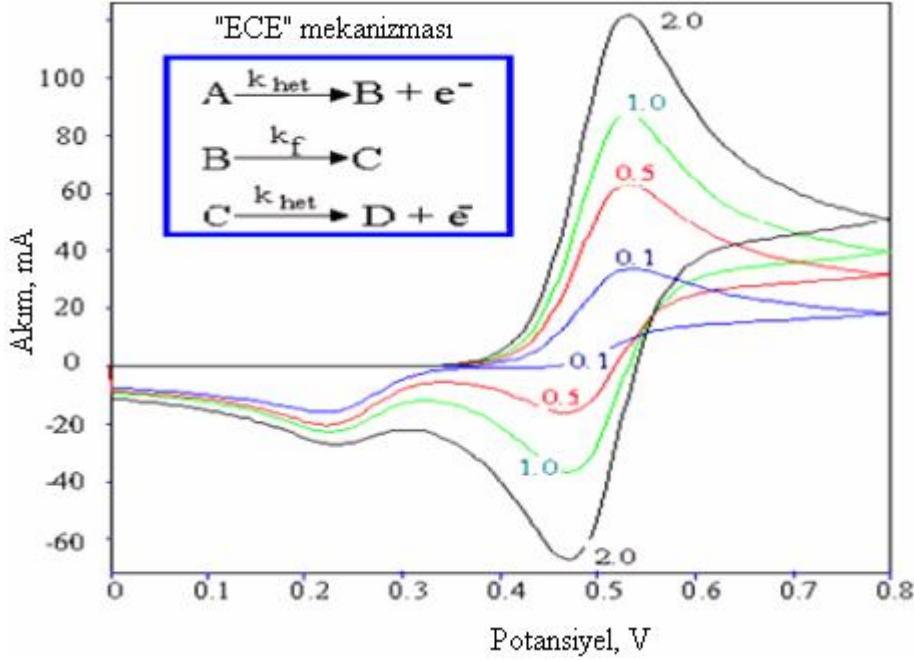
CV ile belirlenebilen diğer bir mekanizma ise ECE mekanizmasıdır. ECE mekanizmasında birinci basamakta bir elektrokimyasal basamak gerçekleşmektedir. Bu basamağı bir kimyasal basamak takip eder. Sonra ikinci bir elektron aktarım basamağı tekrar meydana gelir.



Şekil 1,9'da “ECE” mekanizmasının bulunduğu bir elektrokimyasal olayda, pik akımlarının, tarama hızı ile değişimi görülmektedir. ECE mekanizmasına göre yürüyen bir elektrot tepkimeyi aşağıdaki kriterlere uymalıdır (Greef ve diğ., 1990).

1) $|i_p^k / v^{1/2}|$ değeri tarama hızı ile değişir. Ancak yüksek ve düşük tarama hızlarında limit değere ulaşır ve $|i_p^k / v^{1/2}|$ (düşük v) $>$ $|i_p^k / v^{1/2}|$ (yüksek v)'dir.

2) i_p^a / i_p^k oranı artan tarama hızı ile artar ve yüksek tarama hızlarında 1'e yaklaşır.



Şekil 1.9 “ECE” mekanizmasını gösteren çoklu tarama yapılmış voltamogram örneği ($v=0,1$ $0,5$ $1,0$ $2,0$ V/s) (Gökçe, 2004)

1.7.3 Elektrot Yüzeyinde Meydana Gelen Tepkimeler

1.7.3.1 Tersinir Tepkimeler

Bir dönüşümlü voltamogram, aşağıdaki parametre değerlerini sağlıyorsa, tersinirdir (Greef ve diğ., 1990).

1. Pik akım fonksiyonu ($i_p / v^{1/2}$), tarama hızından (v) bağımsız ve $i_p - v^{1/2}$ grafiği doğrusal olmalıdır.

2. Bütün tarama hızlarında ve 25 °C'de, katodik ve anodik pik potansiyelleri arasındaki fark $E_{pk} - E_{pa} = 59/n$ mV veya $E_p - E_{p/2} = 57/n$ mV olmalıdır.

3. E_p , tarama hızı ile değişmemelidir.

4. Bütün tarama hızlarında pik akımları oranı $i_p^a / i_p^k = 1$ olmalı ve bu oran tarama hızı ile değişmemelidir.

5. Dönüşümlü voltametri de akımın maksimum olduğu noktadaki pik potansiyeli E_p olarak adlandırılır. E_p 'den daha negatif potansiyelerde akım, zamanın karekökü ile ters orantılı ($t^{-1/2}$) olmalıdır.

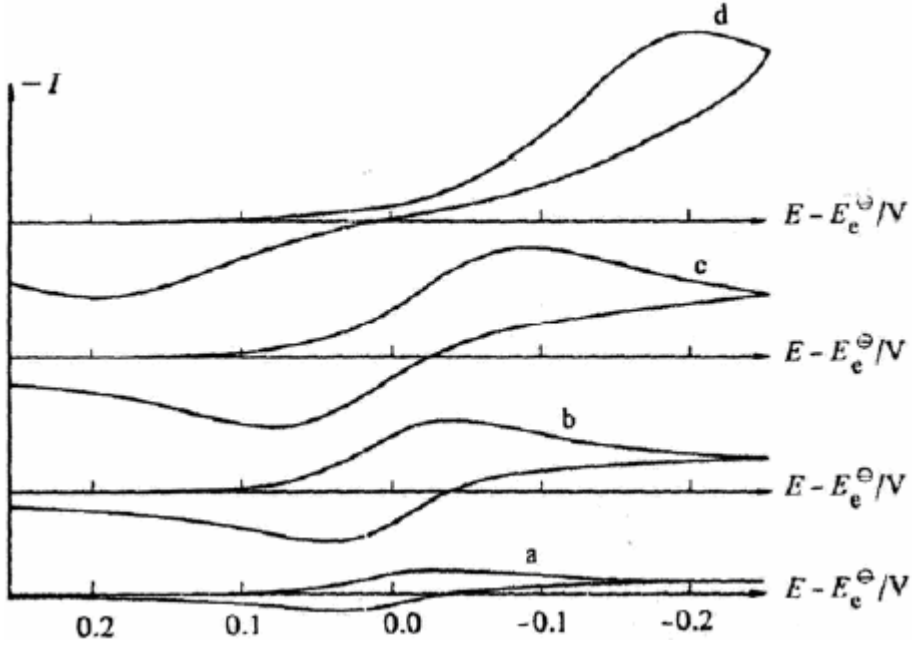
Tersinir sistemleri karakterize eden en önemli özellik, bütün potansiyel değerlerinde, elektron aktarım hızının, kütle aktarım hızından büyük ve Nernst eşitliğinin elektrot yüzeyi için geçerli olmasıdır. Tersinirlik, Nernst eşitliğine uyan değerlerde, “O” ve “R” türü derişimlerini sabit tutmaya yetecek hızda elektron transfer kinetiğini gerektirir. Bu sebeple tersinirlik, standart heterojen elektron transfer hız sabiti (k_s) ve potansiyel değişme hızına (tarama hızı= V) bağlıdır. Tersinir süreçlerde anodik ve katodik piklerin akım şiddetleri tarama hızının artışıyla artar fakat pik oluşum potansiyelleri değişmez (Şekil 1.9). k_s/v oranı, Nernst derişimlerini sabit tutamayacak kadar küçükse, bu tip elektrot süreçleri “yarı-tersinir” olarak adlandırılır.

1.7.3.2 Tersinmez Tepkimeler

Tersinmez süreçlerde pik akımı, elektroaktif madde derişimi ve tarama hızının karekökü ile doğru orantılıdır. Tersinmez sistemlerde elektron aktarım hızı yeteri kadar büyük olmadığından elektrot yüzeyinde Nernst eşitliği geçerli değildir. Bu durumda voltamogramın şekli, tersinir durumdan farklıdır. Tersinmez durumlarda tarama hızı çok düşük ise, elektron aktarım hızı kütle aktarım hızından daha yüksektir ve sistem tersinir gibi gözlenebilir. Tarama hızı arttıkça kütle aktarım hızı elektron aktarım hızı ile aynı seviyeye gelir. Bu durum tarama hızı arttıkça anodik ve katodik pik potansiyellerinin birbirinden uzaklaşması ile belli olur (Şekil 1.10). Tersinmez elektron aktarım tepkimelerinde standart hız sabiti tersinir tepkimelerdekine göre daha küçüktür. Tamamen tersinmez sistemlerde anodik pik gözlenmez. Anodik pik gözlenmeyişi her zaman sistemin tersinmez olduğunu ispatlamaz. Elektron aktarım basamağını takip eden çok hızlı kimyasal bir tepkime varlığında yani oluşan ürün, hızlı bir şekilde başka bir maddeye dönüştüğünde de anodik pik gözlenmeyebilir.

Tersinmez sistemler için de, CV verilerinden yararlanarak testler yapılabilir. Aşağıdaki kriterlerin hepsine uyan bir sistem tersinmezdir (Greef ve diğ., 1990).

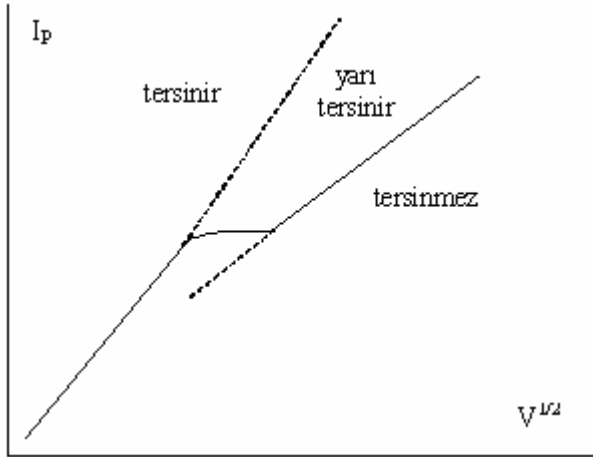
1. Anodik pik gözlenmez.
2. i_p^k , tarama hızının karekökü ile doğru orantılı olarak değişir.
3. E_p^k kayması tarama hızındaki 10 kat artmada $30/\alpha_c n\alpha$ kadardır.
4. $|E_p - E_p/2| = 48/(\alpha_c n\alpha)$ mV'dur.



Şekil 1.10 Tersinmez bir elektrot tepkimesinde CV ile farklı tarama hızlarında anodik ve katodik pik potansiyellerinin birbirinden uzaklaşması. v; a) 0,13 V/s, b)1,3 V/s, c) 4 V/s, d) 13 V/s (Çekirdek, 2005)

1.7.3.3 Yarıtersinir Tepkimeler

Bir sistemde akım, hem elektron aktarımı hem de kütle transferinin katkısıyla oluşuyor ise sistem yarı tersinirdir. I_p 'nin, $v^{1/2}$ ile değişimi Şekil 1.11'de verilmiştir.



Şekil 1.11 Yarı tersinir bir elektrot tepkimesinde pik akımının potansiyel tarama hızının karekökü ile değişimi

1.7.4 Adsorpsiyonun Dönüşümlü Voltametri ile İncelenmesi

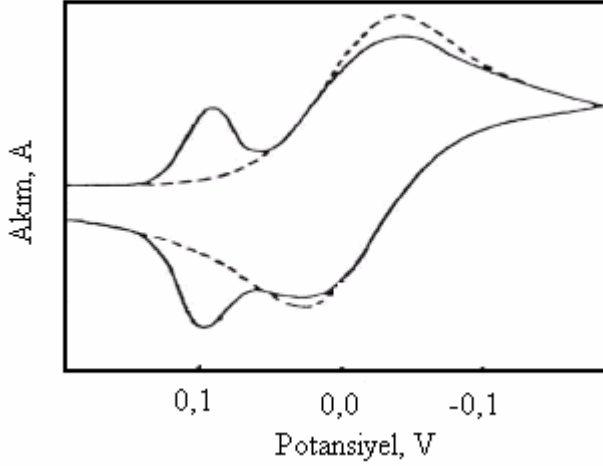
Elektrokimyasal çalışmalarda, sonuçların değerlendirilmesi için adına Fick yasalarından türetilen eşitlikler, olayın difüzyon kontrollü olduğu veya

adsorpsiyonun varlığı durumu dikkate alınarak düzenlenmiştir. Bir elektrokimyasal çalışmada, analit veya ürün, elektrot yüzeyine adsorbe oluyorsa, elektrot tepkimeleri bu durumdan farklı şekillerde etkilenir. Elektrokimyasal davranışları incelenen maddelerin, dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak alınan voltamogramlarından, olayda bir adsorpsiyonun olup olmadığı anlaşılabilir. Difüzyon pikinden önce veya sonra, ilâve olarak gözlenen bir pik, olayda kuvvetli bir adsorpsiyonun varlığına işarettir. Adsorpsiyonun şiddetli olmaması halinde ise, adsorpsiyon piki, difüzyon piki ile çakışacağından adsorpsiyon olup olmadığını anlamak için başka bir yöntem başvurulur. Bu yöntemde göre, $\log(i_p)$ değerleri, $\log(v)$ 'ye karşı grafiğe geçirilir. Ürün veya analit, elektrot yüzeyine adsorbe oluyorsa, CV'de pik akımı tarama hızının karekökü ile orantılı olarak değişmez ve $\log(i_p)$ 'nin $\log(v)$ ile değişiminin eğimi 0,5'den farklı olur (Bard ve Faulkner, 2001).

Çözelti içerisindeki iyonlar veya moleküller elektrot yüzeyine çeşitli şekillerde adsorbe olabilirler. Adsorbe olan iyon veya molekül ile elektrot yüzeyi arasında bir çeşit bağ meydana gelir. Bu bağ, anyon ve katyonlarda elektrostatik karakterli olabildiği gibi yüklü elektrot yüzeyi ile dipol özellikteki moleküller arasında yük–dipol etkileşmesi şeklinde de olabilir. Elektroaktif maddeler, ara ürünler veya nihai ürünlerin elektrot yüzeyine adsorplanması elektrot tepkimesini kuvvetli bir şekilde etkiler. Elektrot tepkimesinde doğrudan yer almayan iyon veya moleküllerin adsorplanması ise elektron aktarım hızını etkilediği gibi elektrot tepkimesinin mekanizmasını değiştirerek farklı ürün oluşumuna yol açabilir. Bu sebeplerden dolayı, beklenmeyen elektrokimyasal davranışlar adsorpsiyon olayına bağlanır.

Ürün kuvvetli bir şekilde adsorbe oluyorsa aşağıdaki şekil 1.12'de görüldüğü gibi voltamogramda bir ön pik gözlenir (Wopschall ve Shain, 1967). Bu ön pikin yüksekliği tarama hızıyla doğru orantılı olduğu için ve difüzyon pikinin akımı ise

tarama hızının karekökü ile arttığı için $\frac{(i_p)_{ads}}{(i_p)_{dif}}$ oranı tarama hızı arttıkça artar.



Şekil 1.12 Ürünün kuvvetli adsorbe olduğu durumda gözlenen voltamogram (Gökmeşe, 2004)

Reaktant kuvvetli adsorbe olduğu zaman, difüzyon pikinden sonra bir arka pik gözlenir (Şekil 1.12). Bu arka pik, adsorbe olmuş türün çözeltideki türe göre daha kararlı olmasından dolayı oluşur. Gözlenen bu arka pik tarama hızındaki artış ile artar (Wopschall ve Shain, 1967).

Eğer “O” türünün adsorpsiyonu zayıf ise adsorbe olmuş “O” nun ve çözünmüş “O” nun indirgenme enerjileri arasındaki fark küçüktür. Böyle bir durumda arka pik gözlenmez. Net etki adsorpsiyonun olmadığı duruma göre katodik pikin daha yüksek olarak ortaya çıkmasıdır (Wopschall ve Shain 1967). Çünkü hem adsorbe olmuş hem de difüzleneren “O”nun akıma katkısı vardır. Ters taramadaki anodik pik de aynı şekilde daha yüksektir, ama katodik taramadaki kadar fazla değildir. Eğer “R” türü zayıf bir şekilde adsorbe oluyorsa, katodik taramadaki pik çok az değişmesine rağmen anodik pik yüksekliği artar. Tarama hızı artması ile anodik pik pozitif potansiyellere kayar. Bunun nedeni elektrot yüzeyine yakın bölgedeki R’lerin adsorbe olmasıdır.

Dönüşümlü voltametri tekniği ile kuvvetli ve zayıf adsorpsiyonun varlığı aşağıdaki testlerle belirlenir (Bard ve Faulkner, 2001).

1. CV voltamogramlarında ön pik veya arka pik gözlenmelidir.
2. $\log(i_p) - \log(v)$ grafiğinin eğimi 0,5’ten büyük olmalıdır (Bard ve Faulkner, 2001; Gosser, 1989).
3. Akım fonksiyonu ($i_p/Cv^{1/2}$) tarama hızı ile artmalıdır.
4. Konsantrasyon artışı ile i_p/C oranı azalmalıdır (Wopschall ve Shain, 1967).
5. $(i_p/Cv) - v$ değişimi sabit olmalıdır.

1.8 FTIR Spektroskopisi

Sülfürlü minerallerin elektrokimyasal davranışının ortaya konulmasında çeşitli potansiyostatik yöntemler geniş uygulama alanı bulmasına rağmen yüzeyde oluşan bileşiklerin tanımlanmasında yetersiz kalmaktadır. Bu nedenle FTIR spektroskopisi yöntemi, mineral yüzeyinde oluşan tepkime ürünlerinin karakterizasyonunda büyük kolaylık sağlamıştır. Bu yöntemde atomlar arası titreşimin neden olduğu pikler $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında kaydedilerek FTIR spektrumları elde edilir.

Bir malzemeyi oluşturan veya bir malzeme yüzeyine soğurulmuş olan yüzey aktif maddelerin atomları arasındaki bağların titreşim frekansı parmak izi gibi birbirinden farklı olduğundan dolayı elde edilen spektrumlar her madde için farklılık gösterir (Termes and Richardson, 1986). Fakat mineral yüzeyinde adsorpsiyon yoğunluğu düşük olduğunda ayırt edici piklerin de şiddeti düşük olur. Bu durum yüzeyde oluşan bileşiklerin tanımlanmasını güçleştirir. Dolayısıyla tanımlayıcı piklerin ayırt edilememesi durumunda bu yöntem yeteri kadar hassas sonuç vermez.

FTIR spektroskopisi çalışmalarında kullanılan farklı deneysel yöntemler vardır. Bunlardan en basit olanı KBr disk yöntemidir. Bu yöntemde FTIR cihazında ek bir üniteye ihtiyaç duyulmaz. Bu yöntemde adsorban madde (mineral) ile adsorplanmış maddeyi (toplayıcı veya diğer reaktifler) içeren katı kurutulur ve spektroskopik KBr tuzu ile homojen bir şekilde karıştırılır. Bu karışım, ışığın geçmesine izin verecek düzeyde şeffaflığı ve kalınlığı sağlayacak bir şekilde preslenerek pelet yapılır. Daha sonra peletin FTIR cihazında spektrumu alınır.

Flotasyon işlemi nispeten iri boyutta gerçekleştirilir. FTIR çalışmalarında sağlıklı bilgi elde edebilmek için ise mümkün olduğu kadar tane boyutunun küçük, yüzey alanının büyük olması gerekir. Dolayısıyla mineralin yüzdürülemeyeceği kadar ince boyuta indirilerek flotasyon reaktifleri ile şartlandırılması gerekir (Giesekke, 1983).

2. MALZEME ve YÖNTEM

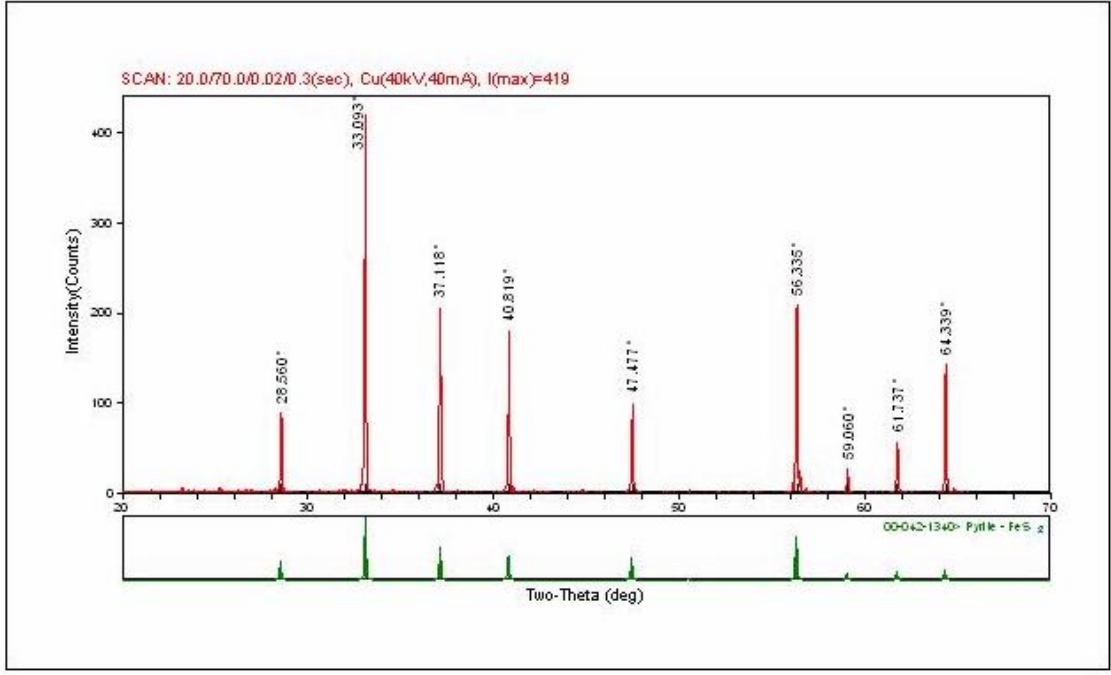
2.1 Malzeme

Deneysel çalışmalarda Artvin-Murgul Bölgesinden alınan pirit kristalleri kullanılmıştır. Numunenin XRD ve SEM analizleri Şekil 2.1 ve Şekil 2.2’de gösterilmektedir (Güler ve diğ., 2009c). Bruker D8Advance (Almanya) model toz difraksiyonu cihazında gerçekleştirilen XRD analizinde %2 lik hata payı da göz önüne alınarak saf FeS₂ (%98'den daha saf) tozu olduğu belirlenmiştir. Piritin mikro yapısal özelliklerinin analizi için yüksek çözünürlüğe sahip taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır.

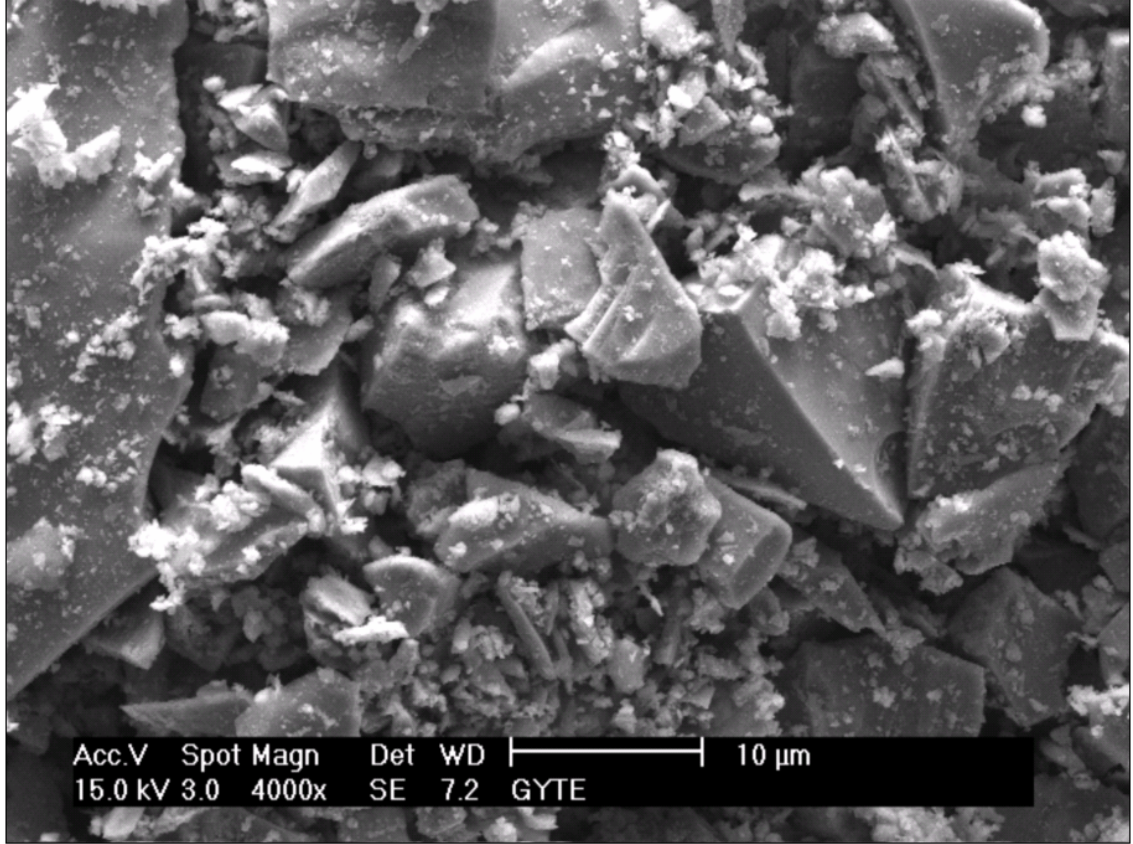
Dönüşümlü Voltametri deneylerinde kristaller direk kullanılırken, flotasyon çalışmaları için bu numune öğütülerek -212+75 Mm’lik fraksiyon azot ortamında saklanmıştır. Flotasyon deneylerinde elde edilen yüzen ürün alınarak FTIR çalışmalarında kullanılmıştır. Dönüşümlü voltametri çalışmaları, Gamry PCI-750 marka potansiyostat /galvanostat cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Flotasyon deneylerinde Denver kendiliğinden havalandırılmalı tip laboratuvar flotasyon makinesi ve fiber camdan yapılmış 750 ml hacimli flotasyon hücresi kullanılmıştır. Flotasyondan önce çözeltiden oksijen uzaklaştırmak için YIS 5100 marka oksimetre kullanılmıştır. Yüzen ürünün kurutulması bir etüvde gerçekleşmiştir. FTIR Spektroskopisi çalışmaları Shimadzu 3800 FTIR spektrofotometre ile yapılmıştır.

Bütün deneysel çalışmalar 0.025 M KH₂PO₄ + 0.025 M Na₂HPO₄ kullanılarak hazırlanan pH 6.97 tampon çözeltisiyle gerçekleştirilmiştir. Flotasyon deneylerinde kullanılan toplayıcı reaktif Cytec firmasına ait ticari adı AEROPHINE 3418 olan DTPI (Sodyum di izo butil ditiyofosfin), düzenleyici reaktifler ise tanin, dekstrin, albumin, FeCl₂.7H₂O, Pb(NO₃)₂, CuSO₄.5H₂O’dur. Ayrıca Dowfroth 250’de köpürtücü reaktif olarak kullanılmıştır.



Şekil 2.1. Piritin XRD analiz grafiği (Güler ve diğ., 2009c).



Şekil 2.2. Piritin SEM fotoğrafı

2.2 Yöntem

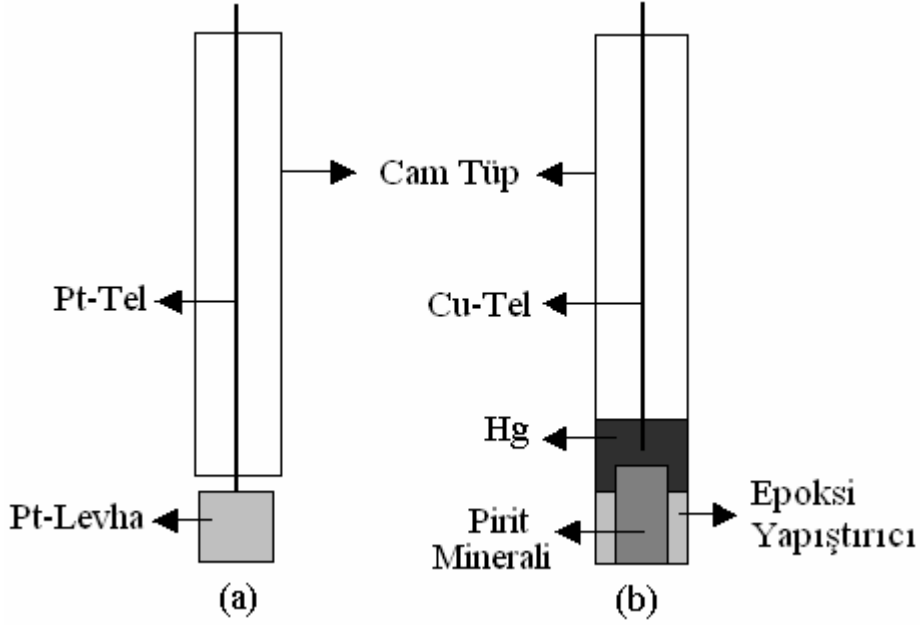
2.2.1 Dönüşümlü Voltametri Çalışmaları

Dönüşümlü voltametri çalışmalarında voltamogramlar, potansiyostatı da içerisinde barındıran bilgisayara yüklenmiş olan Gamry yazılımı kullanılarak elde edilmiştir. Voltametri deneyi öncesi, kullanılan çözeltiden 15 dakika süreyle yüksek saflıkta azot gazı (%99,998 N₂) geçirilerek, çözelti oksijen konsantrasyonu 7 ppm'den 1 ppm'in altına indirilmiştir.

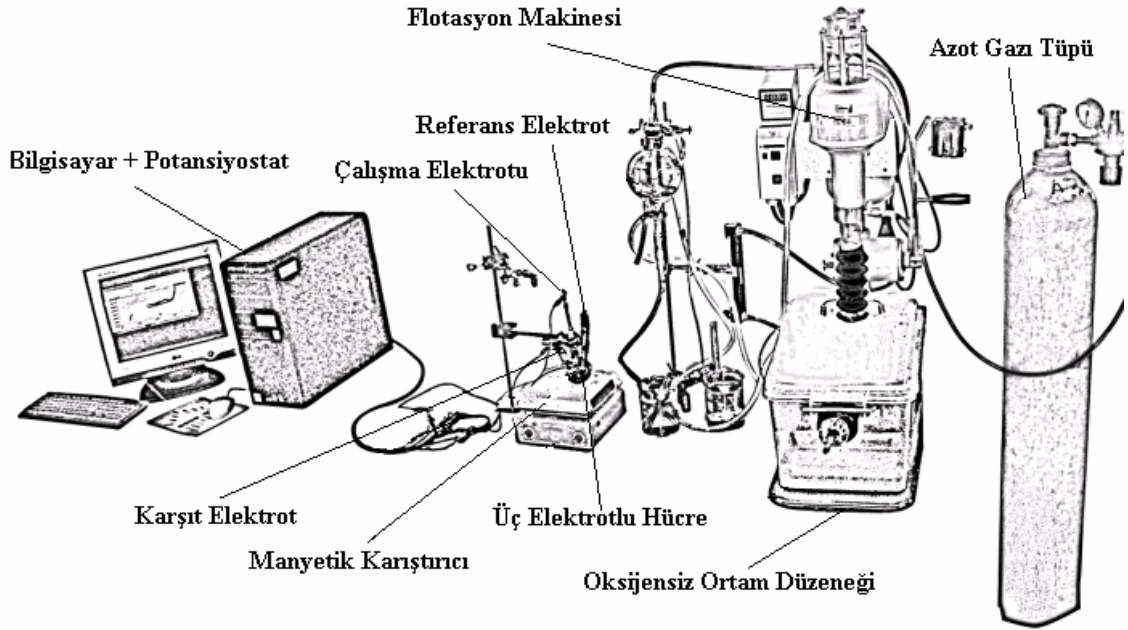
Dönüşümlü voltametri çalışmaları üç-elektrot sistemli elektrokimyasal hücre kullanılarak yapılmıştır. Deneysel çalışmalarda kalomel elektrot, 1 cm² platin levha ve pirit kristali, sırasıyla referans, karşıt ve çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır (Güler ve diğ., 2004). 1 cm² platin levha Ag-kaynağı ile 25 cm uzunluğunda 0.5 mm çapında Pt-tele sabitlenmiş ve bir cam boru içine yerleştirilmiştir (Şekil 2.3.a). Artvin-Murgul Cu-cevheri yatağından alınan pirit kristali dikdörtgenler prizması şeklinde kesilerek, elektrokimyasal olarak pasif olan sıvı epoksi yapıştırıcı ile 6 mm iç çapa sahip bir cam boru içerisine yerleştirilmiştir (Şekil 2.3.b). İletkenliği sağlamak için, cam boru içerisine bir miktar Hg eklenerek Cu-tel ile çalışma elektrodu potansiyostata bağlanmıştır. Bu çalışmada doymuş kalomel elektrot (SCE) ölçeği cinsinden elde edilen potansiyel değerleri, 245 mV ekleyerek standart hidrojen elektrot (SHE) ölçeğine dönüştürülmüştür (eşitlik (2.1)).

$$E_{SHE} = E_{SCE} + 245 \quad [2.1]$$

Deneysel çalışmalarda pirit çalışma elektrodu yüzeyi öncelikle 800 numara Si-C zımpara kağıdı üzerinde dairesel hareketlerle temizlenmiş ve daha sonra 1 µm elmas pasta ile parlatılmıştır. Bu parlatma işlemi bittikten sonra elektrodun yüzeyinde kalan aşındırıcı tozları uzaklaştırmak için elektrot yüzeyi hızlı bir şekilde saf su ile yıkanmış ve hücreye yerleştirilmiştir. Voltametri çalışmaları iki kez damıtılmış su kullanılarak hazırlanan pH 6.97 tampon çözeltisi ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.3 ve Şekil 2.4).



Şekil 2.3 a) Pt-karşıtlı elektrot; b) Pirit çalışma elektrodu



Şekil 2.4 Dönüşümlü voltametri ve flotasyon deney sistemi

Dönüşümlü voltametri deneylerinde Dowfroth 250 hariç diğer tüm reaktifler gerekli olduğu durumlarda kullanılmıştır. Bu reaktiflerin miktarları ise, DTPI ve metal iyonları için 10^{-4} M, organik bastırıcılar için ise 500 ppm olarak belirlenmiştir.

2.2.2 Flotasyon Çalışmaları

Pirit kristalleri çeneli kırıcı kullanılarak 1 cm altına kırılmış ve daha sonra seramik değirmende 50 µm altına öğütülmüştür. -212 +75 µm boyutundaki kısım eleme ile elde edilmiş ve Yükseltgenmemesi için azot atmosferi ortamında saklanmıştır. Flotasyon öncesinde her bir reaktif için 10 dakika kondisyonlama yapılmış, köpürtücü eklenmesinden sonra 5 dakika süreyle köpük alınmıştır. Deneyler sırasında hücrenin karıştırma hızı 1100 devir/dakika olarak ayarlanmıştır. Flotasyon deneylerinde her bir deney için 50 gram pirit örneği kullanılmıştır. Her deney öncesinde tampon çözeltiden yüksek saflıkta azot gazı 15 dakika süreyle geçirilerek, çözülmüş oksijen uzaklaştırılmıştır.

Flotasyon deneylerinde toplayıcı reaktif olarak DTPI (Sodyum di izo butil ditiyofosfin) 50 g/t ve köpürtücü olarak Dowfroth 250 100 g/t, organik bastırıcı olarak tanin (50 g/t), dekstrin (250 g/t), albumin (50g/t), düzenleyici reaktif olarak 250 g/t Fe⁺², 250 g/t Pb⁺², 250 g/t Cu⁺² mertebelerinde kullanılmıştır. Örnek ve konsantrenin kuru ağırlıklarının belirlenmesi amacıyla hassas terazi kullanılmış, kurutma işlemi ise etüvde 12 saatte yapılmıştır. Kurutma sonunda yüzen malzemenin ağırlığının beslemenin ağırlığına oranı (%) flotasyon verimi olarak alınmıştır.

2.2.3 FTIR Spektroskopisi

Farklı koşullarda yapılan flotasyon deneylerinden elde edilen konsantre kurutulduktan sonra Spektroskopik KBr tuzu ile homojen bir şekilde karıştırılmıştır. Bu karışım, ışığın geçmesine izin verecek düzeyde şeffaflığı ve kalınlılığı sağlayacak bir şekilde preslenerek pelet haline getirilmiştir. Daha sonra, peletin FTIR cihazında 4000 cm⁻¹ – 400 cm⁻¹ aralığında, 4 cm⁻¹ ayırma gücü ile ve 30 tarama sayısı ile spektrumu alınmıştır.

3. BULGULAR

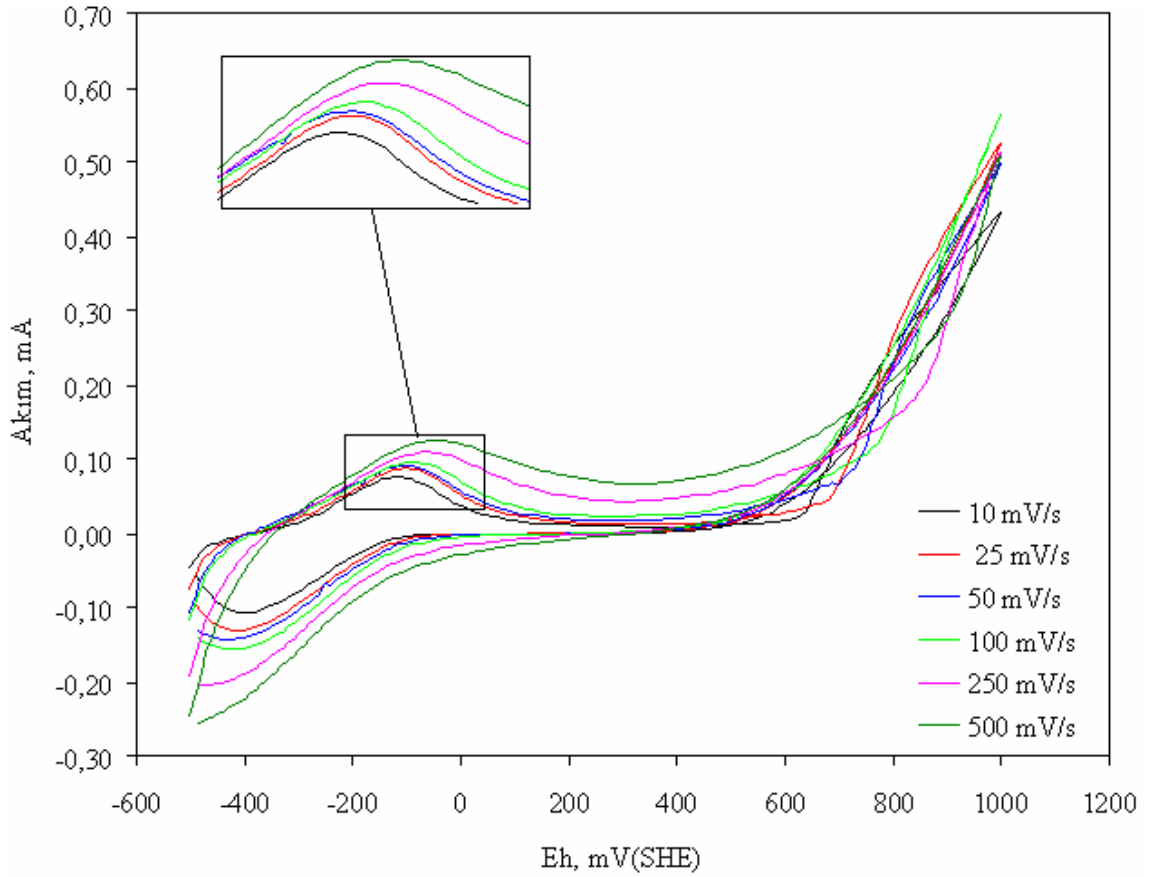
3.1 Dönüşümlü Voltametri Çalışmaları

3.1.1 Tarama Hızının Piritin Elektrokimyasal Davranışına Etkisi

Piritin elektrokimyasal davranışı, farklı koşullarda dönüşümlü voltametri (CV) tekniği kullanılarak, -500 +1000 mV potansiyel aralığında incelenmiş ve potansiyel-akım spektrumları çizilmiştir. Akımın pozitif yönde arttığı bölge, anodik bölge olarak tanımlanmakta ve elektrot yüzeyinin anodik bir tepkime ile oksitlendiğini göstermektedir. Bunun tersi durumda katodik tepkime gerçekleşmektedir.

pH 6.97 değerinde toplayıcısız ortamda farklı tarama hızlarında (10, 25, 50, 100, 250 ve 500 mV/s) piritin voltamogramları Şekil 3.1’de verilmiştir (Şahbudak ve diğ., 2006). Farklı tarama hızlarında elde edilen voltamogramlarda yeni pik oluşumu gözlenmemiş sadece akım şiddetinin artışıyla pik şiddetleri artmıştır. Bu nedenle çalışma kapsamındaki dönüşümlü voltametri deneyleri 50 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir.

Nötr ortamda anodik taramada iki oksidasyon piki oluşmuştur (Şekil 3.1). 10 mV/s tarama hızında - 90 mV’ta en yüksek akım şiddetine ulaşan birinci anodik piki, tarama hızının artırılmasıyla 500 mV/s tarama hızında pik potansiyeli -20 mV’a yükselerek daha yükseltgen potansiyellere doğru kaymıştır. Anodik bölgede ikinci oksidasyon piki ise yaklaşık 500 mV’ta oluşmaya başlamıştır. Katodik bölgede de yaklaşık 400 mV ve -100 mV’ta başlayan indirgenme pikleri gözlenmiştir. Birinci katodik pik zayıf bir şekilde gerçekleşmiştir. Tarama hızının artırılmasıyla ikinci katodik piki akım şiddeti hızla artmış ve oluşum potansiyeli indirgen potansiyellere doğru hafif kaymıştır (Şahbudak ve diğ., 2006).

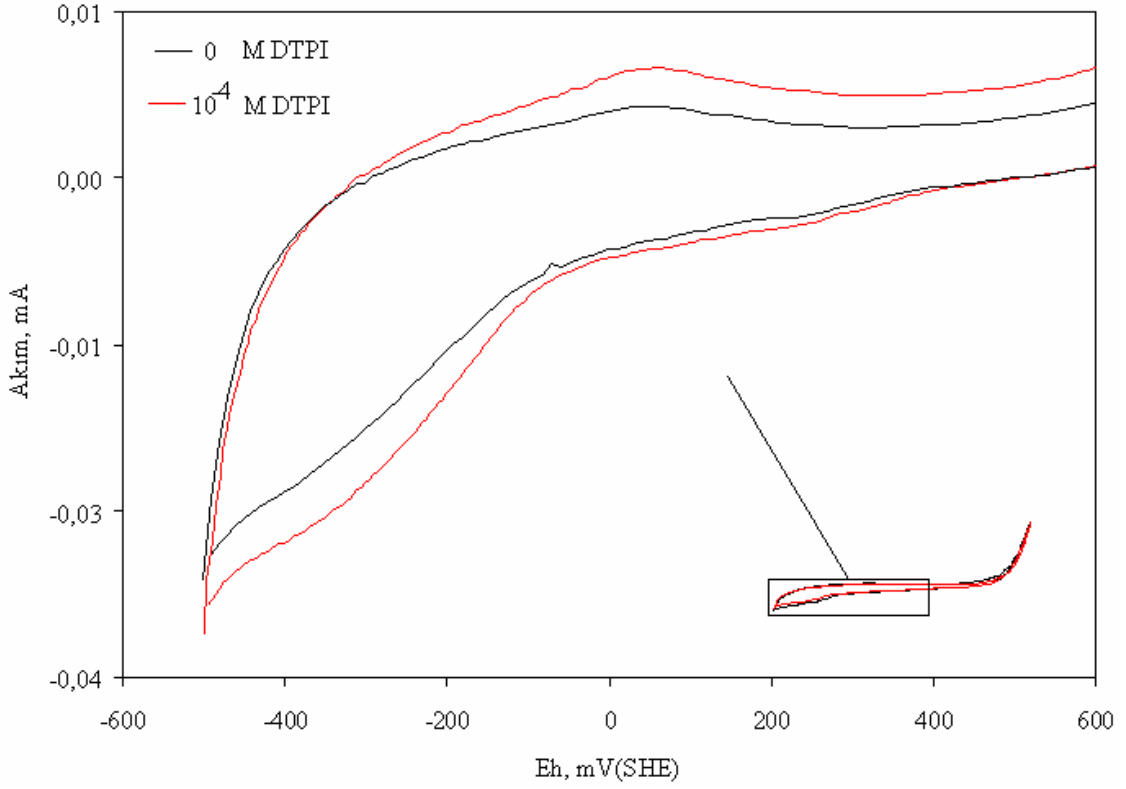


Şekil 3.1 pH 6.97’de CV voltamogramlarına tarama hızının etkisi (Şahbudak ve diğ., 2006).

3.1.2 Ditiyofosfinin Piritin Elektrokimyasal Davranışına Etkisi

Tiyol tipi toplayıcılar ile pirit minerali arasındaki elektrokimyasal etkileşimi belirlemek amacıyla ditiyofosfin (DTPI) toplayıcı olarak kullanılmıştır. Bu tür toplayıcının tercih edilmesinin temel nedeni DTPI’in ksantat türü toplayıcılar kadar kuvvetli ve ditiyofosfat türü toplayıcılar kadar özellikle Fe minerallerine karşı seçici olmasıdır.

Piritin toplayıcısız ve toplayıcılı (10^{-4} M DTPI) ortamda -500 mV ile 1000 mV potansiyel aralığında voltamogramı çizilmiştir (Şekil 3.2). Ditiyofosfin ilavesi ile voltamogramda yeni bir pik oluşumu gözlenmemiştir. Sadece redoks piklerinin şiddetlerinde artış olmuştur. Birinci anodik pikin ve yaklaşık -100 mV’ta başlayan ikinci katodik pikin akım şiddetinde önemli bir artış gerçekleşirken birinci katodik pikin akım şiddetindeki artış düşük düzeyde kalmıştır.

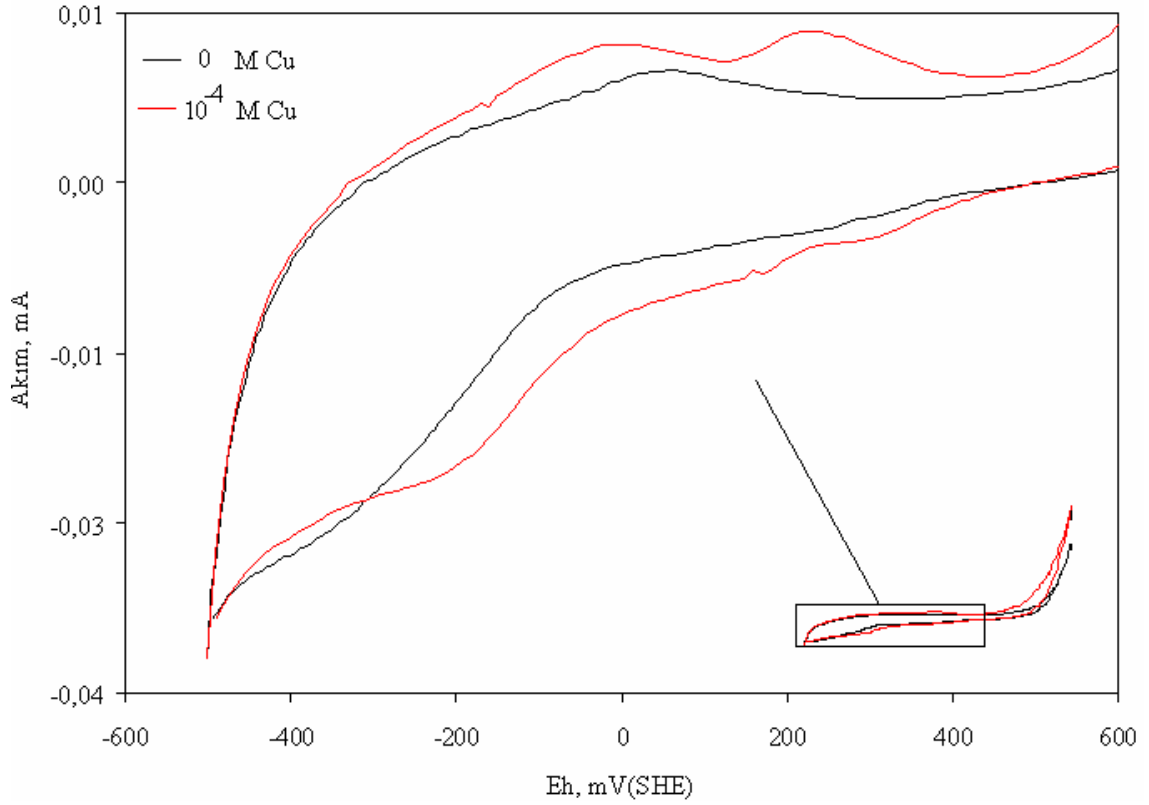


Şekil 3.2 0 M DTPI ve 10^{-4} M DTPI voltamogramları

3.1.3 Metal İyonlarının Piritin Elektrokimyasal Davranışına Etkisi

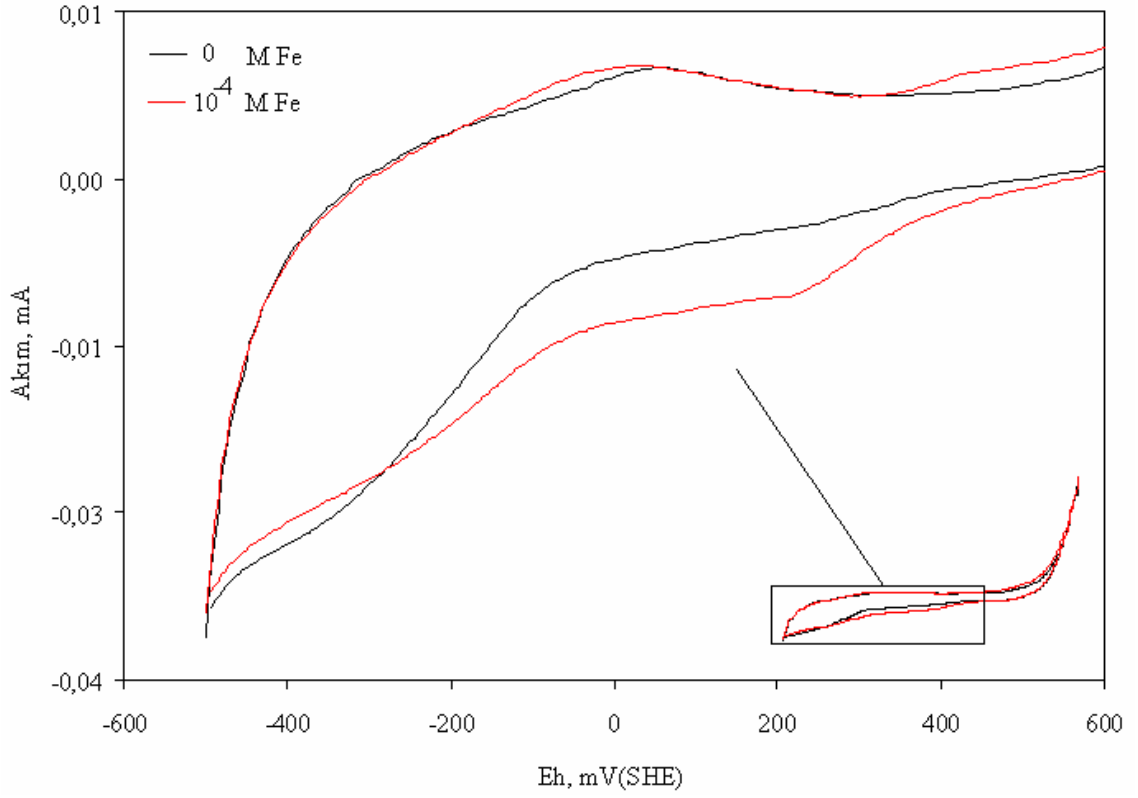
Metal iyonlarının piritin elektrokimyasal davranışına etkisini ortaya koymak amacıyla Cu^{+2} , Pb^{+2} ve Fe^{+2} iyonları kullanılmıştır. Deneyleerde metal iyon konsantrasyonu 10^{-4} M olarak uygulanmıştır. Voltamogramlar 50 mV/s tarama hızında elde edilmiştir.

Cu^{+2} ilavesiyle pirit elektrodu yüzeyinde ayırt edilebilir yeni piklerin oluştuğu gözlenmiştir (Şekil 3.3). Anodik bölgede yaklaşık 0 mV ve 230 mV'ta kuvvetli pikler oluşmuştur. Bakırsız ortamda yaklaşık 400 mV civarında başlayan anodik pik, bakırlı ortamda da görülmüştür. Katodik bölgede ise 400 mV ve 250 mV'ta oluşmaya başlayan iki zayıf ve yaklaşık 0 mV'ta oluşmaya başlayan kuvvetli bir pik gözlenmiştir. Ayrıca -350 mV'tan itibaren akım şiddetinde yeni bir pike neden olacak kuvvetli bir artış gerçekleşmiştir.



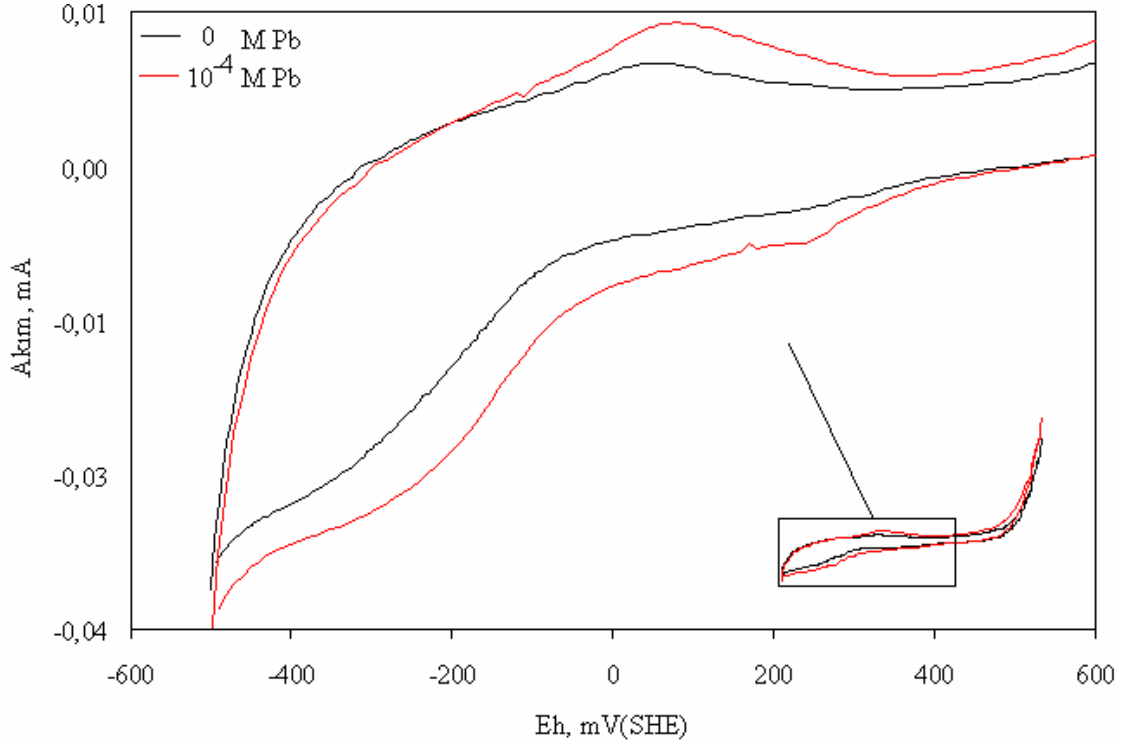
Şekil 3.3 0 M Cu ve 10^{-4} M Cu voltamogramları

Fe^{+2} ilavesi ile pirit voltamogramında yaklaşık 0 mV civarında gözlenen anodik pikin şiddetinde hafif bir artış olmuş ve pik noktası hafif bir şekilde indirgen potansiyellere doğru kaymıştır. 400 mV'un üzerinde oluşmaya başlayan ikinci anodik pikinde akım şiddetinde hafif bir artış gerçekleşmiştir. Bu piklere ilave olarak yaklaşık 300 mV'ta zayıf bir anodik pik oluşmaya başlamıştır. Fe^{+2} ilave edildikten sonra katodik taramada yaklaşık 400 mV'ta oluşmaya başlayan indirgenme piki daha kuvvetli ve ayırt edilebilir şekilde gerçekleşmiştir. 0 mV'tan daha düşük potansiyelde oluşmaya başlayan ikinci katodik pikin şiddetinde hafif düşüş olmuştur (Şekil 3.4).



Şekil 3.4 0 M Fe ve 10^{-4} M Fe voltamogramları

Pb^{+2} ilavesi pirit voltamogramında yeni bir pike neden olmamıştır. Anodik taramada elde edilen pirit piklerinin şiddetinin Pb 'lu ortamda arttığı gözlenmiştir. Pb ilave edildikten sonra katodik taramada yaklaşık 400 mV'ta ve 0 mV'ta oluşmaya başlayan iki indirgenme piki daha kuvvetli ve ayırt edilebilir şekilde gerçekleşmiştir (Şekil 3.5).

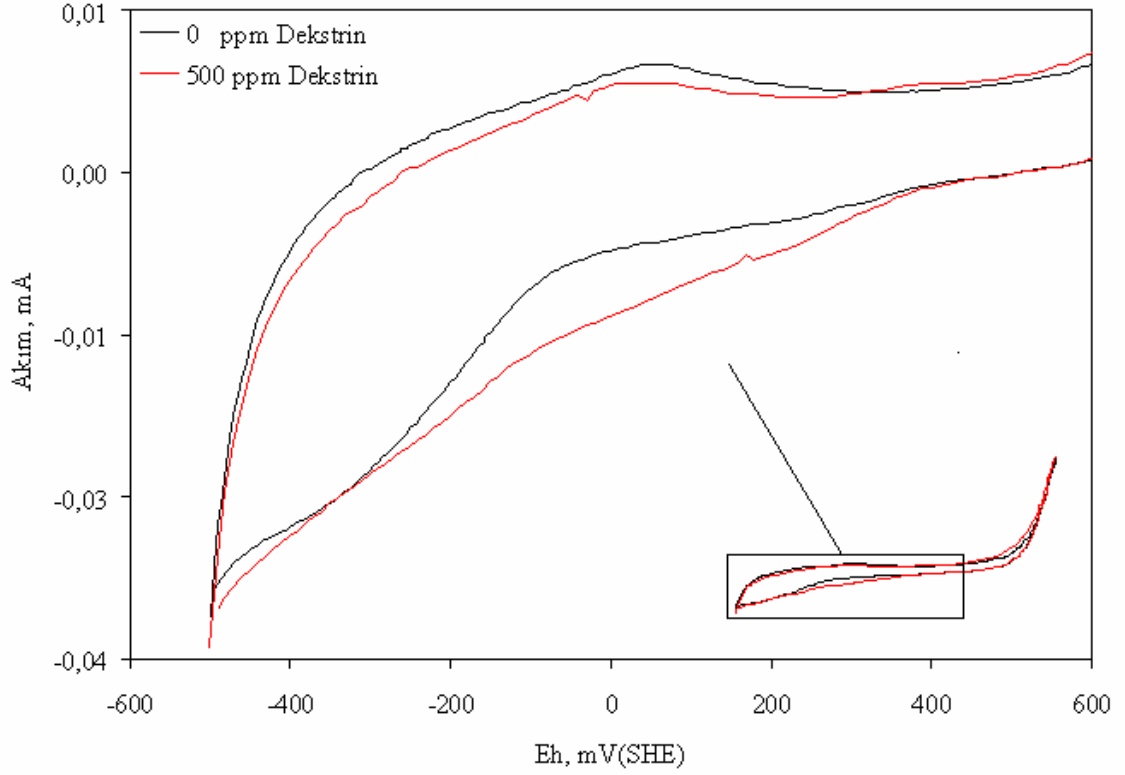


Şekil 3.5 0 M Pb ve 10^{-4} M Pb voltamogramları

3.1.4 Organik Bastırıcıların Piritin Elektrokimyasal Davranışına Etkisi

Organik bastırıcıların (500 ppm albumin, 500 ppm dekstrin ve 500 ppm tanin) pirit yüzeyinde meydana gelen elektrokimyasal tepkimelere etkisini belirlemek için 50 mV/s tarama hızında voltamogramlar çekilmiştir. Organik bastırıcıların olmadığı ve organik bastırıcıların bulunduğu ortamda çekilen voltamogramlar sağlıklı karşılaştırma yapmak amacıyla bir arada verilmiştir (Şekil 3.6-3.8).

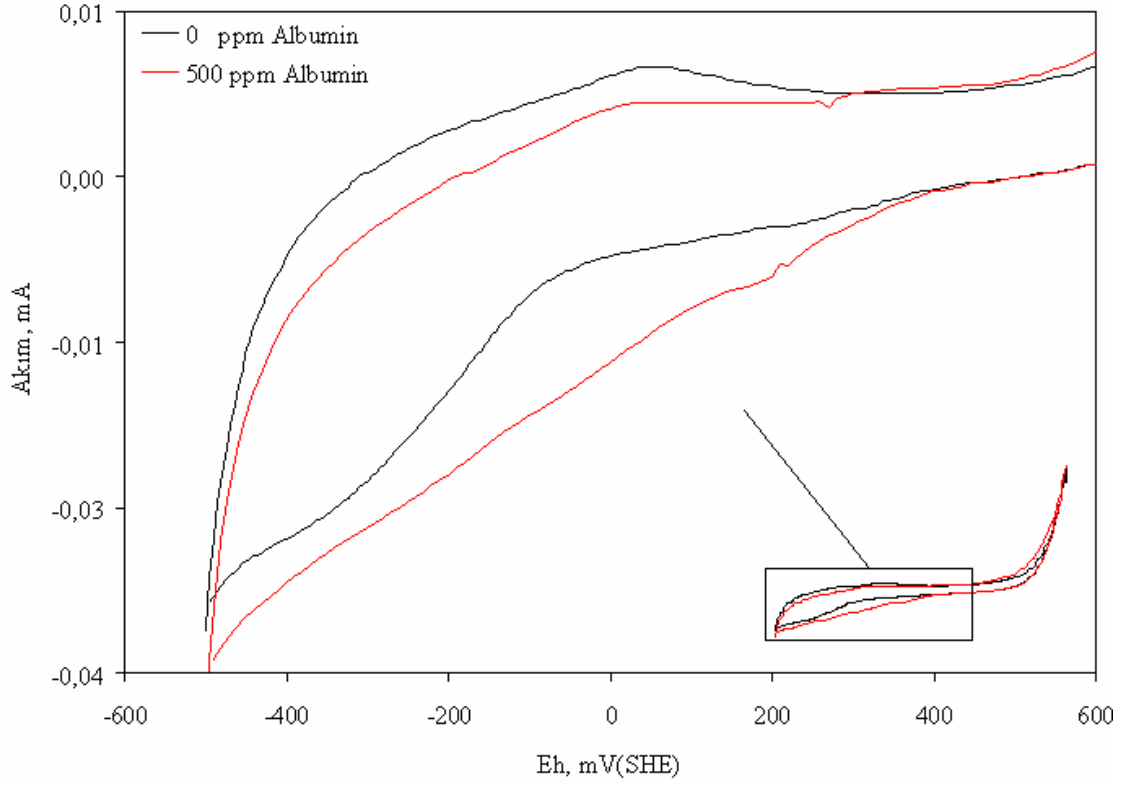
Dekstrin ilavesi piritin elektrokimyasal davranışında önemli bir değişime neden olmamıştır. Fakat yaklaşık 250 mV'ta başlayan zayıf bir anodik pik gözlenmiştir. Anodik taramada elde edilen pirit piklerinin şiddetinin dekstrinli ortamda çok az düştüğü gözlenmiştir. Dekstrinsiz ortamda yapılan katodik taramada yaklaşık 400 mV'ta oluşmaya başlayan indirgenme piki şiddetinde dekstrin ilave edildikten sonra nispi bir artış gözlenmiştir (Şekil 3.6).



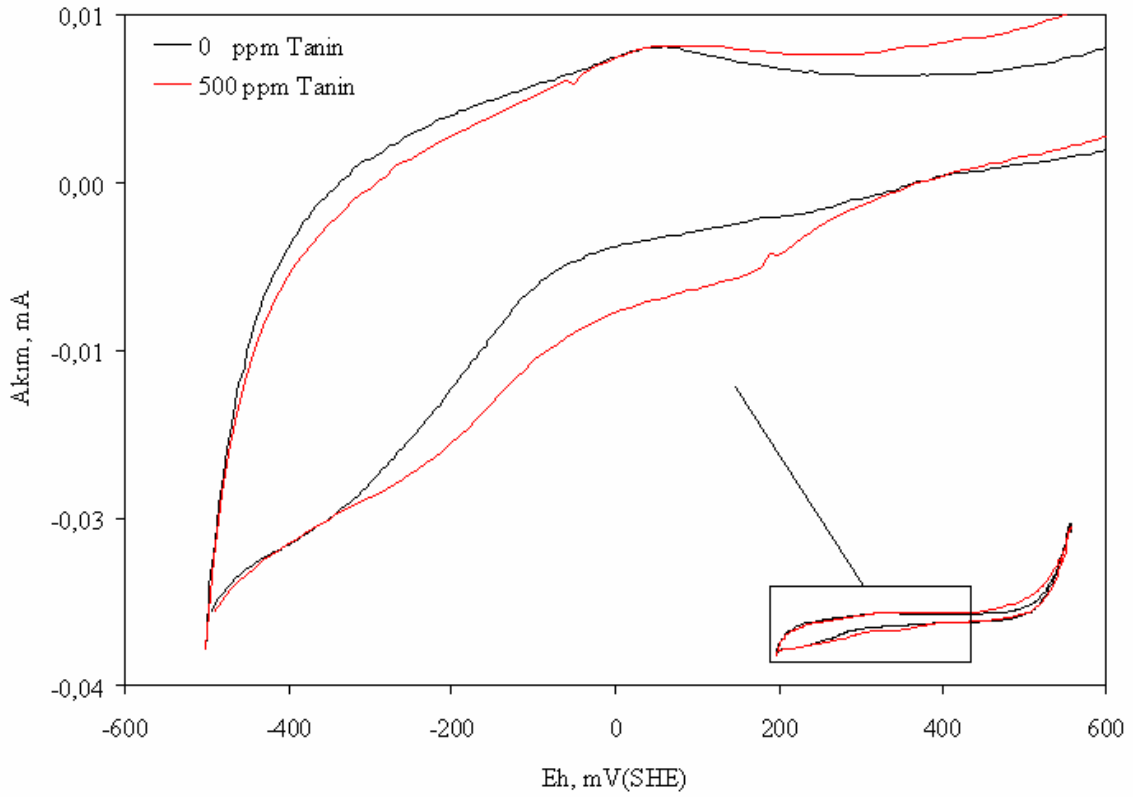
Şekil 3.6 0 ppm dekstrin ve 500 ppm dekstrin voltamogramları

Albumin ilavesi durumunda da pirit voltamogramında yeni pik oluşmamıştır. Anodik taramada elde edilen pirit piklerinin şiddetinin albuminli ortamda çok az düştüğü gözlenmiştir. Katodik taramada ise indirgenme piklerinin şiddetinde albumin ilave edildikten sonra bir miktar artış gerçekleşmiştir (Şekil 3.7).

Benzer şekilde tanin ilavesi pirit voltamogramında yeni bir pike neden olmamıştır. Anodik taramada elde edilen pirit piklerinin şiddetinde taninli ortamda önemli bir değişim gözlemlenmemiştir. Tanin ilave edildikten sonra katodik taramada 400 mV'ta oluşmaya başlayan indirgenme pikinin akım şiddetinde belirli bir artış olmuştur (Şekil 3.8).



Şekil 3.7 0 ppm albumin ve 500 ppm albumin voltamogramları

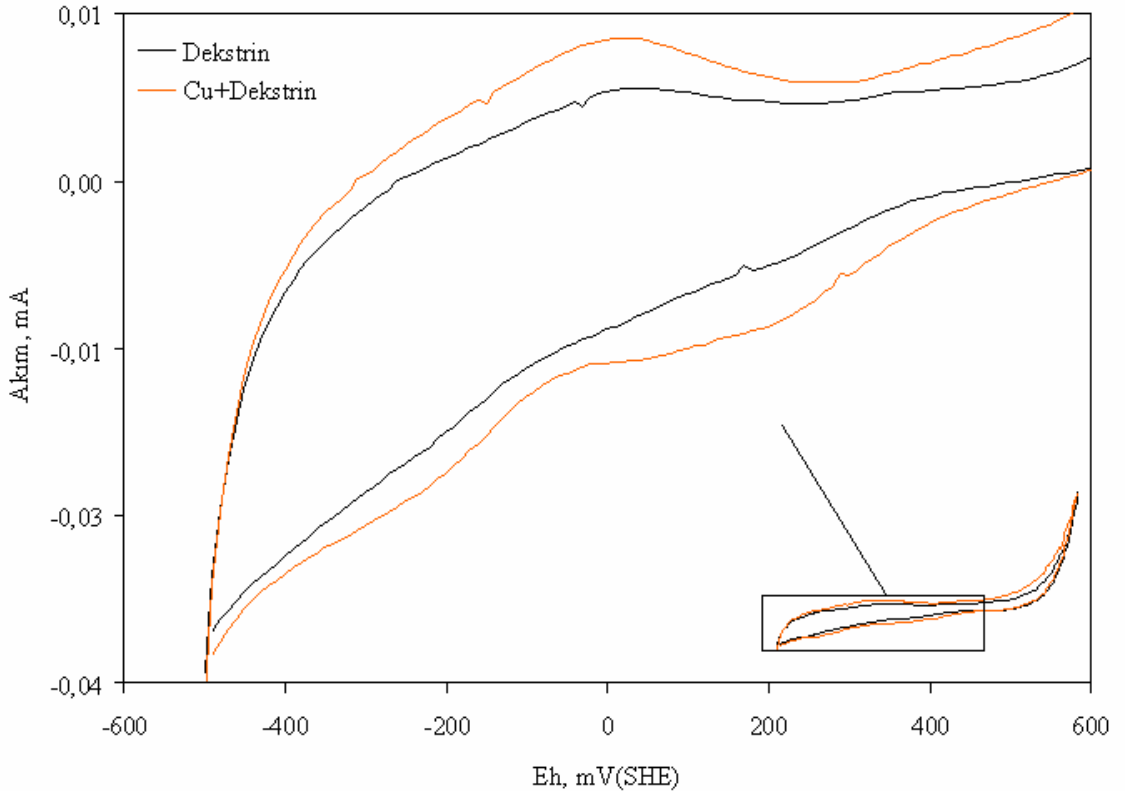


Şekil 3.8 0 ppm tanin ve 500 ppm tanin voltamogramları

3.1.5 Metal İyonları ve Organik Bastırıcıların Toplayıcısız Ortamda Piritin Elektrokimyasal Davranışına Etkisi

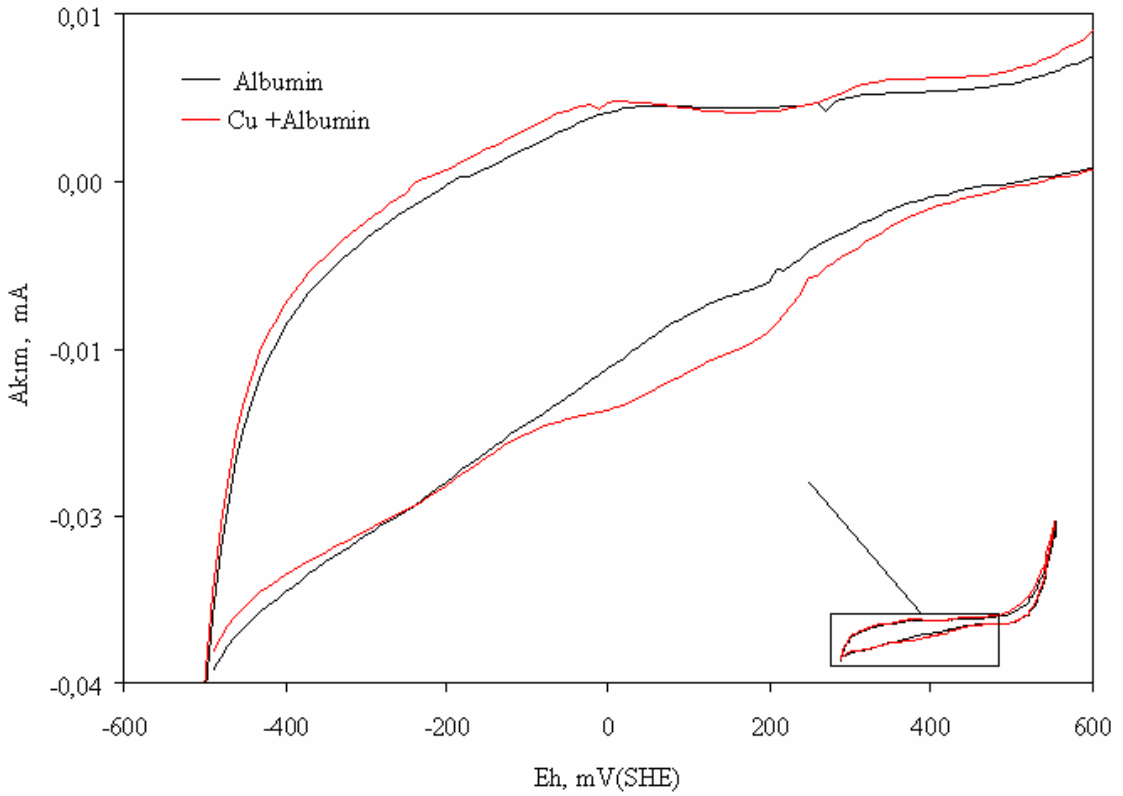
Metal iyonları (10^{-4} M Cu^{+2} , 10^{-4} M Pb^{+2} ve 10^{-4} M Fe^{+2}) ve organik bastırıcıların (500 ppm albumin, 500 ppm dekstrin ve 500 ppm taninin) pirit yüzeyinde meydana gelen elektrokimyasal tepkimelere etkisini belirlemek için voltamogramlar çizilmiştir (Şekil 3.9–3.17).

Cu^{+2} iyonunun pirit-dekstrin etkileşimine etkisini ortaya koymak amacıyla çizilen voltamogram Şekil 3.9’da verilmiştir. Bakırsız ortamda yaklaşık 0 mV’ta gerçekleşen birinci anodik pik bakır ilavesiyle birlikte daha kuvvetli bir şekilde oluşmuştur. Benzer şekilde 400 mV’un üzerinde oluşmaya başlayan ikinci anodik pikin de akım şiddeti artmıştır. Ayrıca yaklaşık 250 mV’ta oluşmaya başlayan zayıf anodik pikin bakırlı ortamda da oluştuğu gözlenmiştir. Katodik taramada yeni pik oluşmamış var olan iki katodik pikinde akım şiddetleri belirli oranda artmıştır.



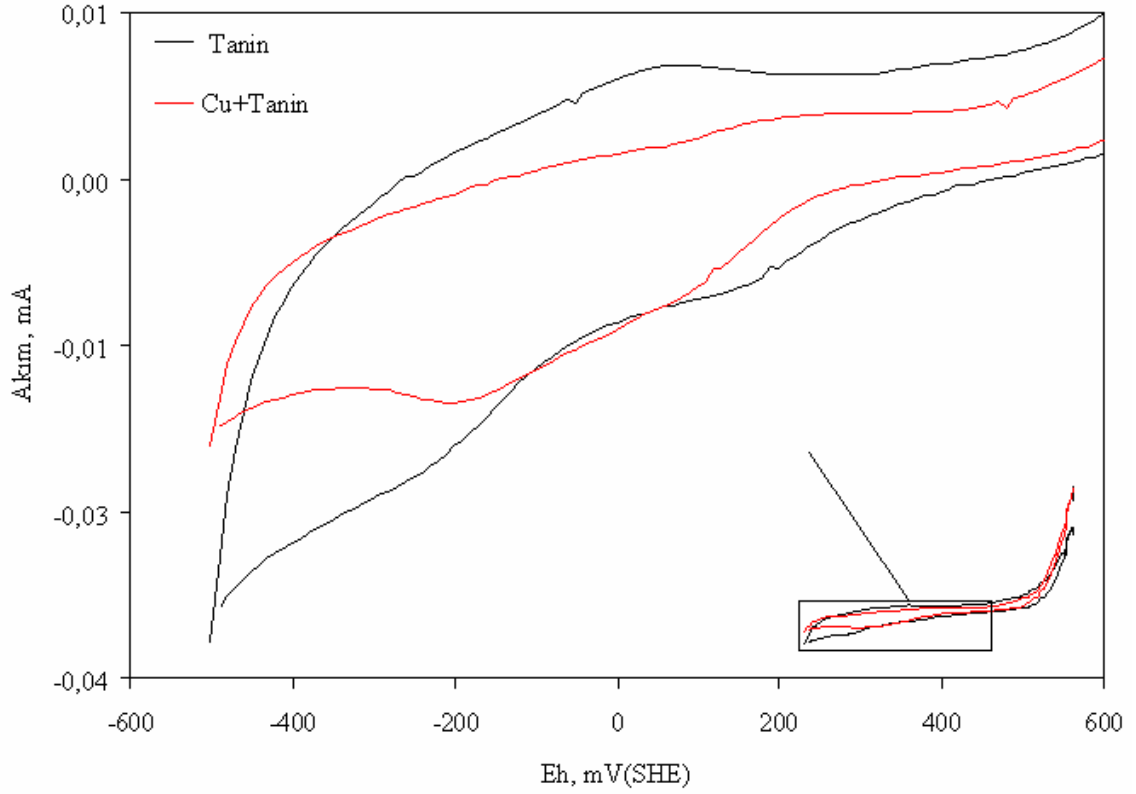
Şekil 3.9 Dekstrin, 10^{-4} M Cu^{+2} +500 ppm dekstrin voltamogramları

Şekil 3.10, bakırlı ve bakırsız ortamda pirit-albumin voltamogramlarını göstermektedir. Bakır ilavesiyle birinci anodik pik daha düşük potansiyelde gerçekleşirken ikinci anodik pikin şiddeti hafif bir şekilde artmıştır. Yaklaşık 250 mV'ta başlayan yeni bir anodik pik oluşmuştur. Katodik taramada ise bakırsız ortamda 400 mV ve 0 mV'ta başlayan indirgenme piklerine ilave olarak bakırlı ortamda çekilen voltamogramda yaklaşık 250 mV ve 100 mV'ta başlayan iki zayıf katodik pik oluşmuştur.



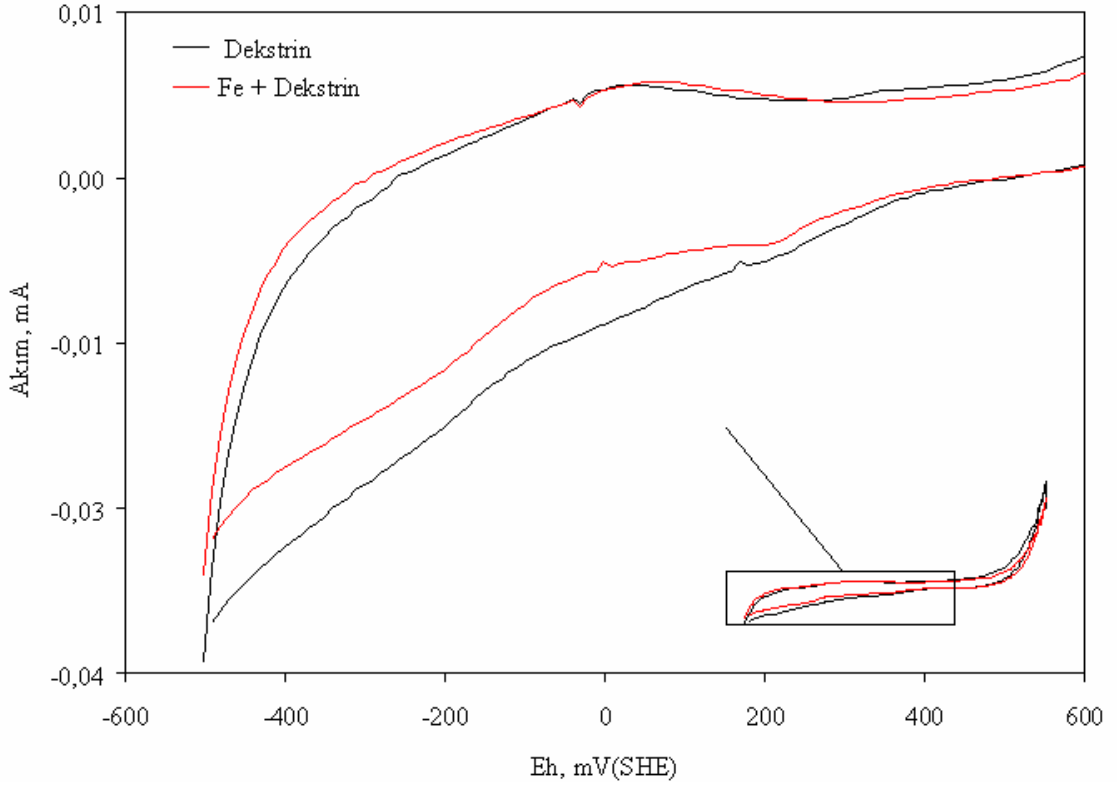
Şekil 3.10 Albumin, 10^{-4} M Cu^{+2} +500 ppm albumin voltamogramları

Pirit-tanin etkileşimine Cu^{+2} iyonunun etkisi Şekil 3.11'de verilen voltamogramlarda görülmektedir. Bakır ilavesi ile birlikte yaklaşık 0 mV'ta gerçekleşen anodik pikin kaybolduğu ve yaklaşık 200 mV'ta yeni zayıf bir pik oluştuğu gözlenmiştir. Katodik taramada ise yaklaşık 400 mV'ta oluşmaya başlayan katodik pikin kaybolduğu ve 0 mV'ta başlayan ikinci katodik pikin ise daha düşük şiddette oluştuğu görülmüştür. Ayrıca katodik taramada 250 mV'ta nispeten şiddetli bir indirgen pikinin oluşmaya başladığı gözlenmiştir.

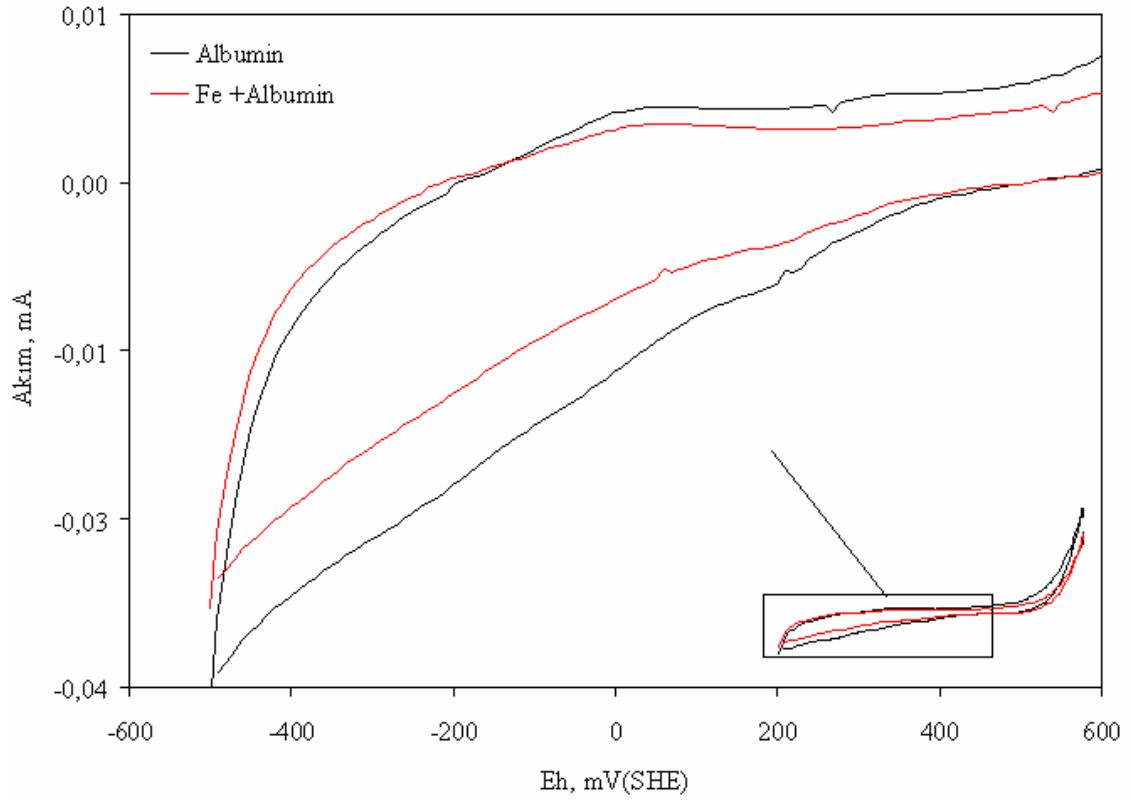


Şekil 3.11 Tanin, 10^{-4} M Cu^{+2} +500 ppm tanin voltamogramları

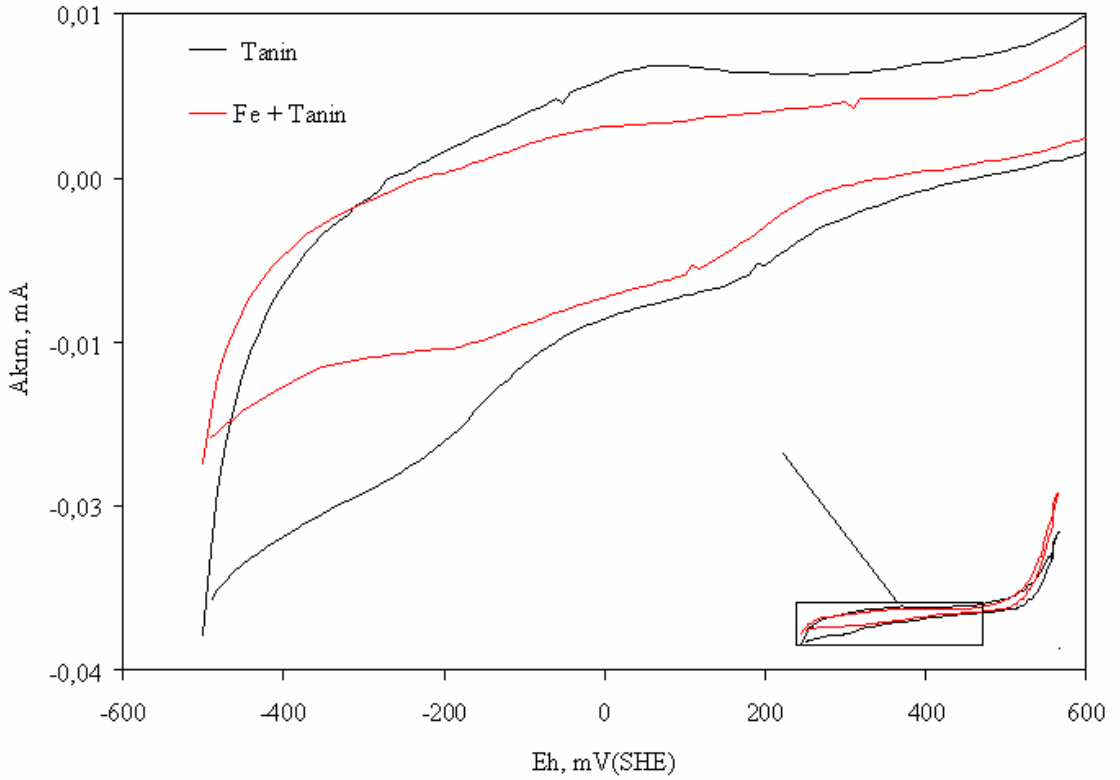
Pirit-organik reaktif (dekstrin, albumin ve tanin) etkileşimine Fe^{+2} iyonunun etkisini belirlemek amacıyla voltamogramlar çekilmiştir (Şekil 3.12-3.14). Fe^{+2} iyonu ilavesi anodik ve katodik bölgede yeni bir redoks pik oluşumuna neden olmamıştır. Anodik ve katodik taramada oluşan yükseltgenme ve indirgenme piklerinin akım şiddetlerinde bir miktar düşüş gerçekleşmiştir.



Şekil 3.12 Dekstrin, 10^{-4} M Fe^{+2} +500 ppm dekstrin voltamogramları



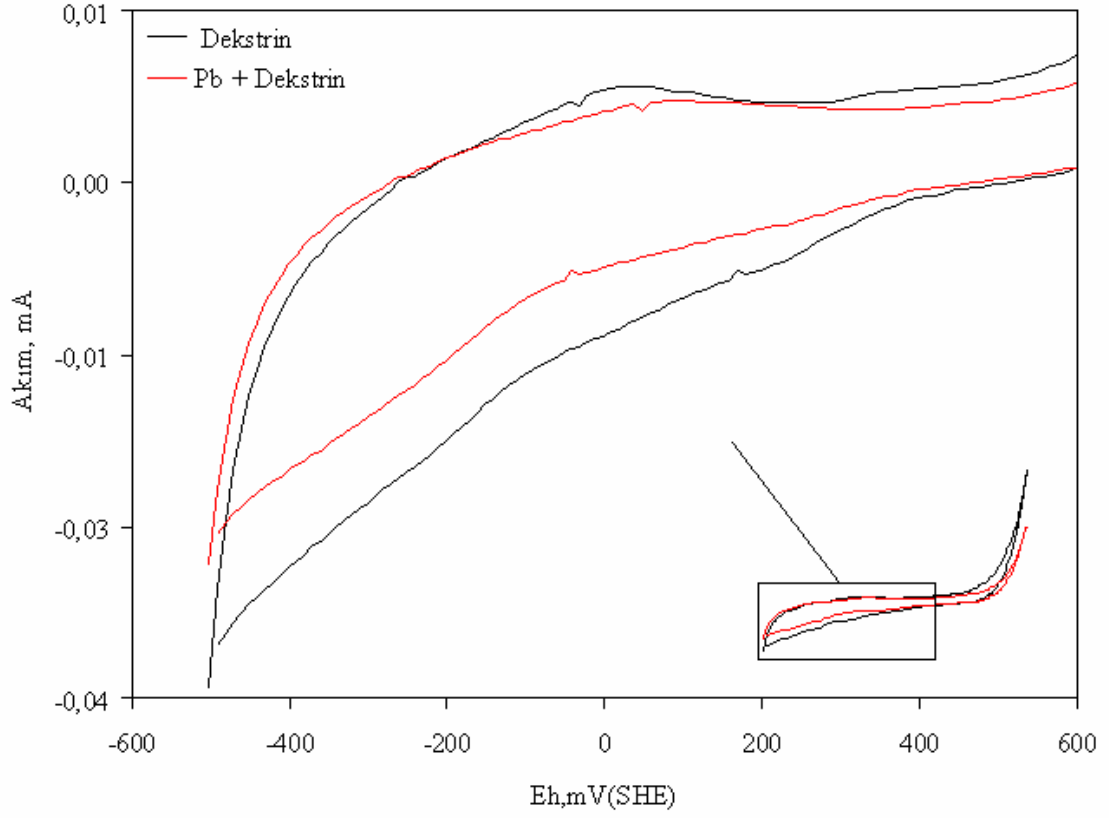
Şekil 3.13 Albumin, 10^{-4} M Fe^{+2} +500 ppm albumin voltamogramları



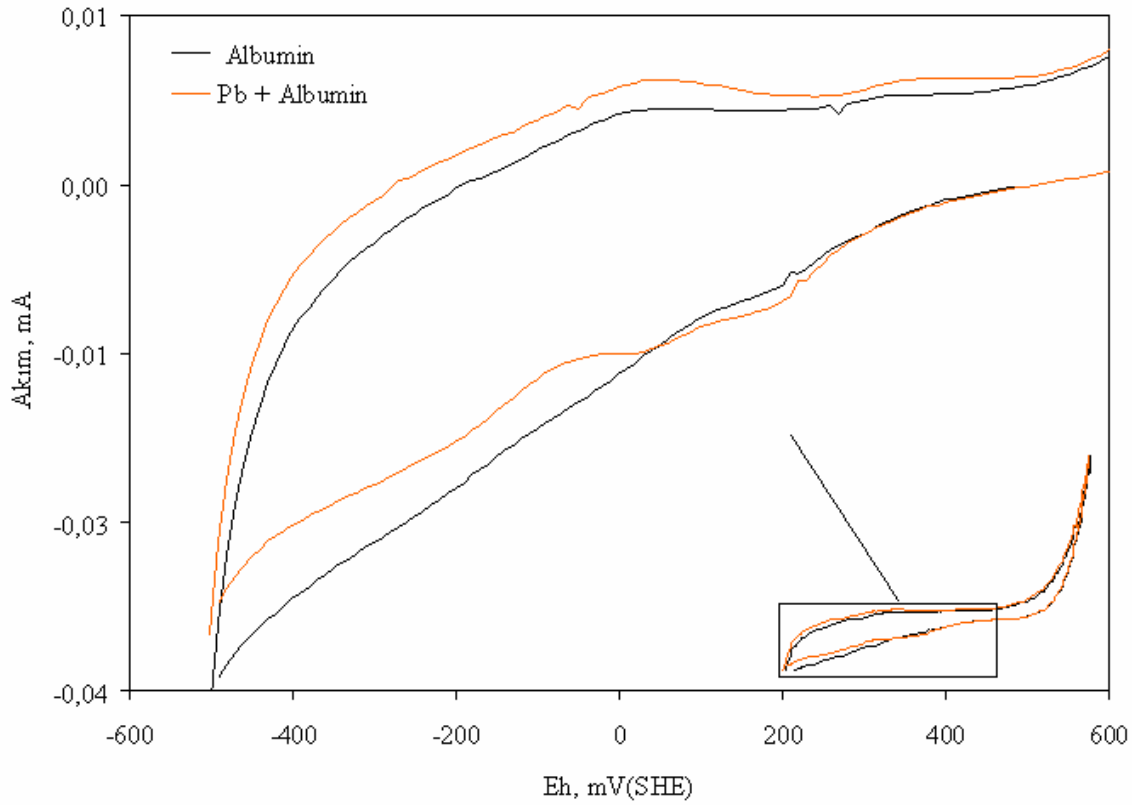
Şekil 3.14 Tanin, 10^{-4} M Fe^{+2} +500 ppm tanin voltamogramları

Pb^{+2} iyonunun pirit-dekstrin etkileşimine etkisini belirlemek amacıyla yapılan CV deney sonucu Şekil 3.15'deki voltamogramda verilmiştir. Anodik ve katodik taramalarda yeni bir redoks piki oluşumu gözlenmemiştir. Var olan yükseltgenme ve indirgenme piklerinin akım şiddetinde nispi bir düşüş gerçekleşmiştir.

Şekil 3.16, pirit-albumin etkileşimine Pb^{+2} iyonunun etkisini göstermektedir. Pb^{+2} iyonu, anodik taramada oluşan oksidasyon piklerinin akım şiddetinin hafif bir şekilde artışına neden olmuştur, fakat bu bölgede yeni bir pik oluşumu gözlenmemiştir. Katodik taramada ise 400 mV'ta başlayan birinci anodik pikin şiddeti pek değişmezken 0 mV'ta başlayan ikinci katodik pikin akım şiddetinde bir miktar düşüş gerçekleşmiştir. Ayrıca katodik bölgede yaklaşık 100 mV civarında başlayan yeni bir indirgenme piki belirgin hale gelmiştir.

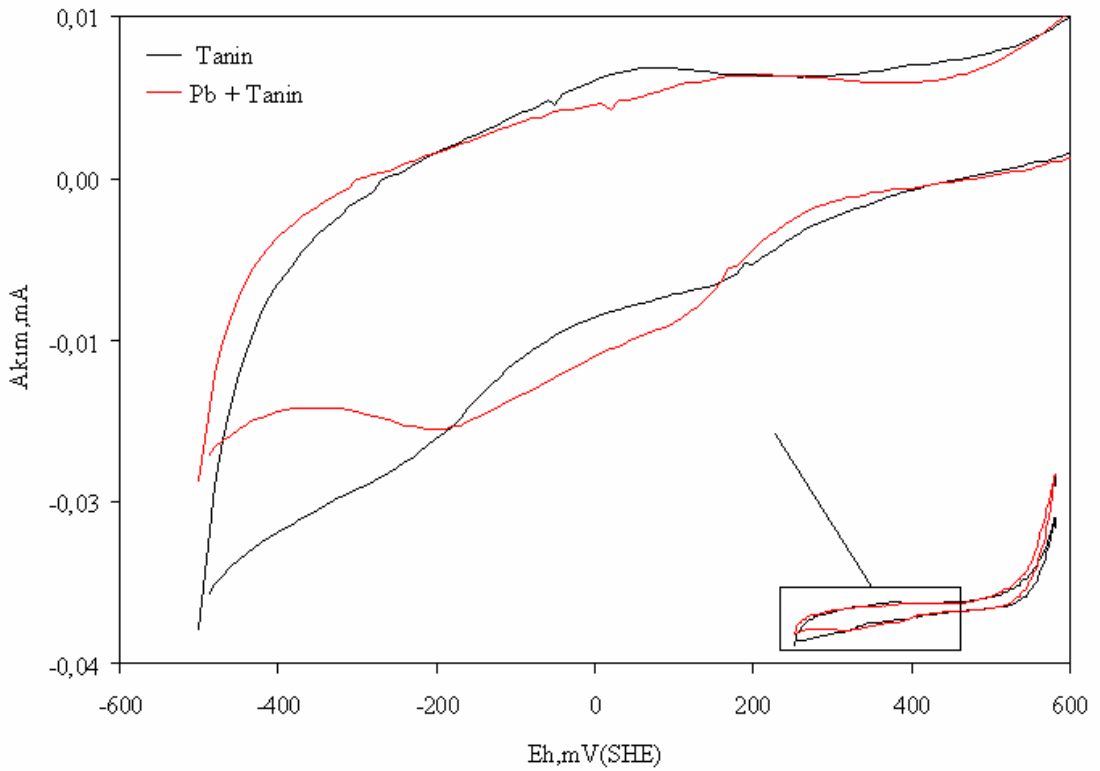


Şekil 3.15 Dekstrin, 10^{-4} M Pb^{+2} +500 ppm dekstrin voltamogramları



Şekil 3.16 Albumin, 10^{-4} M Pb^{+2} ve 500 ppm albumin voltamogramları

Pirit-tanin etkileşimine Pb^{+2} iyonunun etkisi Şekil 3.17’de verilmiştir. Pb^{+2} iyonu taninin olduğu ortamda pirit yüzeyinde yeni bir pik oluşumuna neden olmamıştır. Anodik bölgede yaklaşık -100 mV’ta başlayan birinci yükseltgenme pikinin kurşun ilavesiyle daha yükseltgen potansiyellere çıktığı ve akım şiddetinin hafif düştüğü gözlenmiştir. Katodik bölgede ise yaklaşık 400 mV’ta başlayan birinci indirgenme pikinin oluşum potansiyeli, kurşun ilavesiyle hafif bir şekilde indirgen potansiyellere kaymış ve akım şiddeti artmıştır. Buna karşın ikinci katodik pik daha düşük şiddette gerçekleşmiştir.



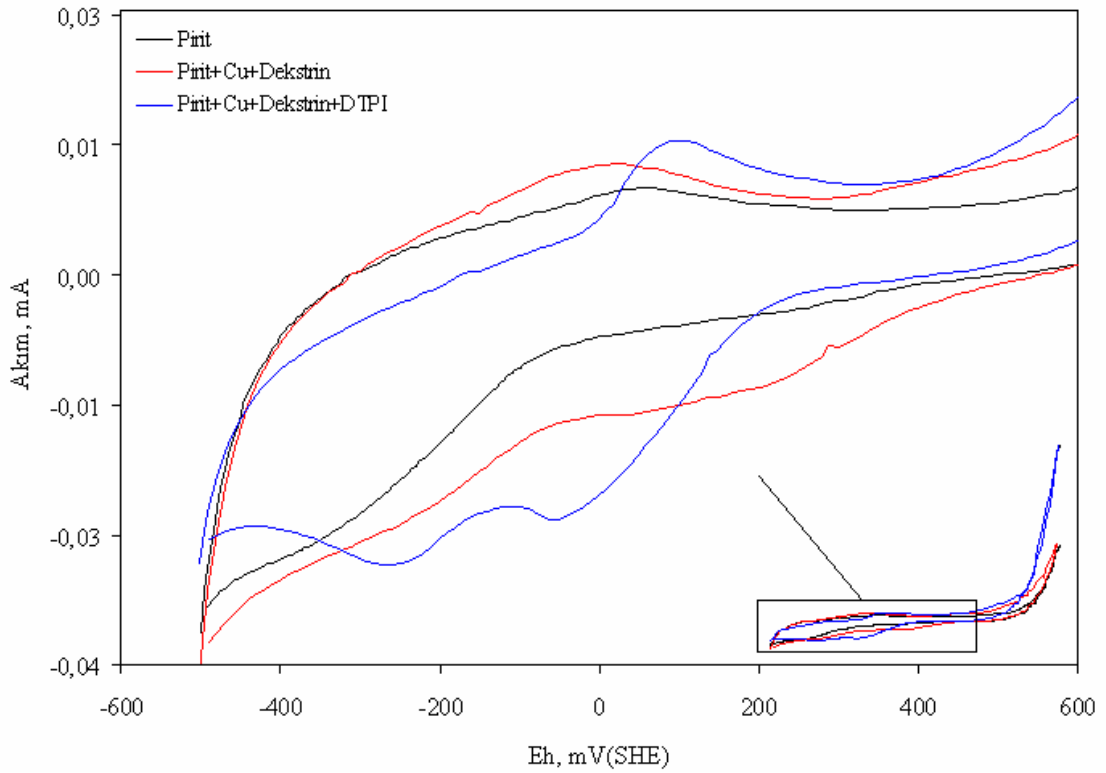
Şekil 3.17 Tanin, 10^{-4} M Pb^{+2} +500 ppm tanin voltamogramları

3.1.6 Metal İyonları ve Organik Bastırıcıların Toplayıcı Ortamda Piritin Elektrokimyasal Davranışına Etkisi

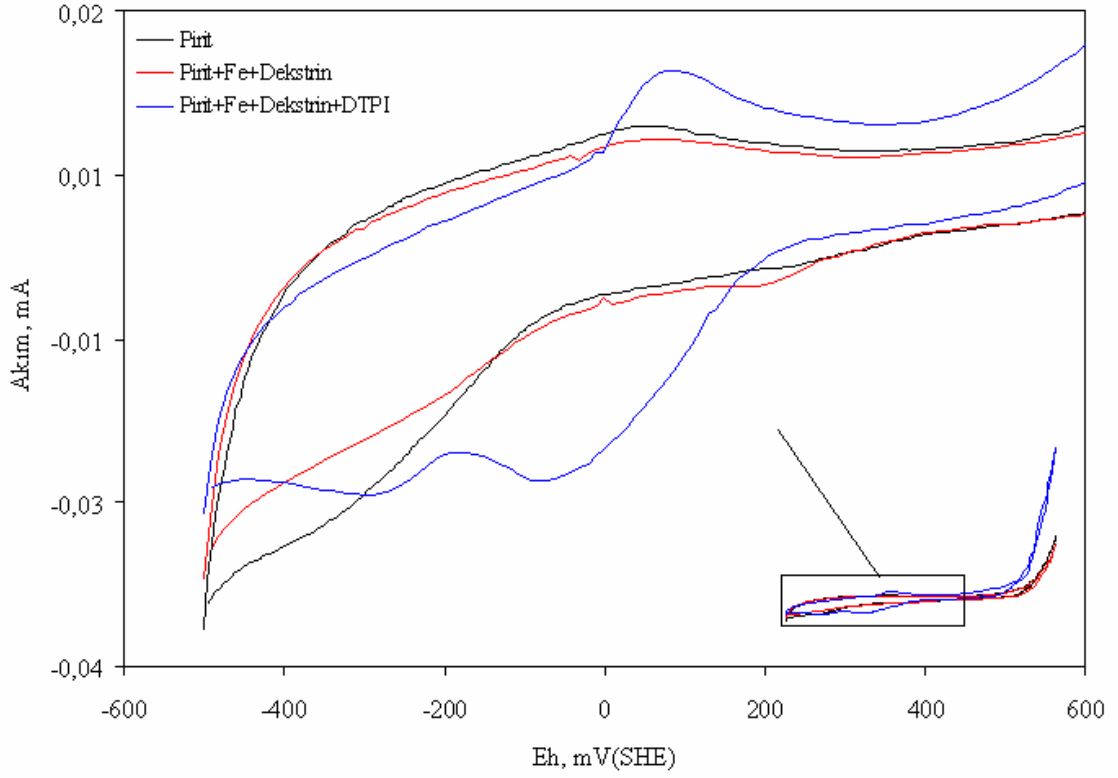
Metal iyonları (10^{-4} M Cu^{+2} , 10^{-4} M Pb^{+2} ve 10^{-4} M Fe^{+2}) ve organik bastırıcıların (500 ppm albumin, 500 ppm dekstrin ve 500 ppm tanin) toplayıcı ortamda (10^{-4} M DTPI) pirit yüzeyine etkisini araştırmak amacı ile 50 mV/s tarama hızında voltamogramlar çekilmiştir.

3.1.6.1 Pirit-Dekstrin Etkileşimine Toplayıcı Ortamda Metal İyonlarının Etkisi

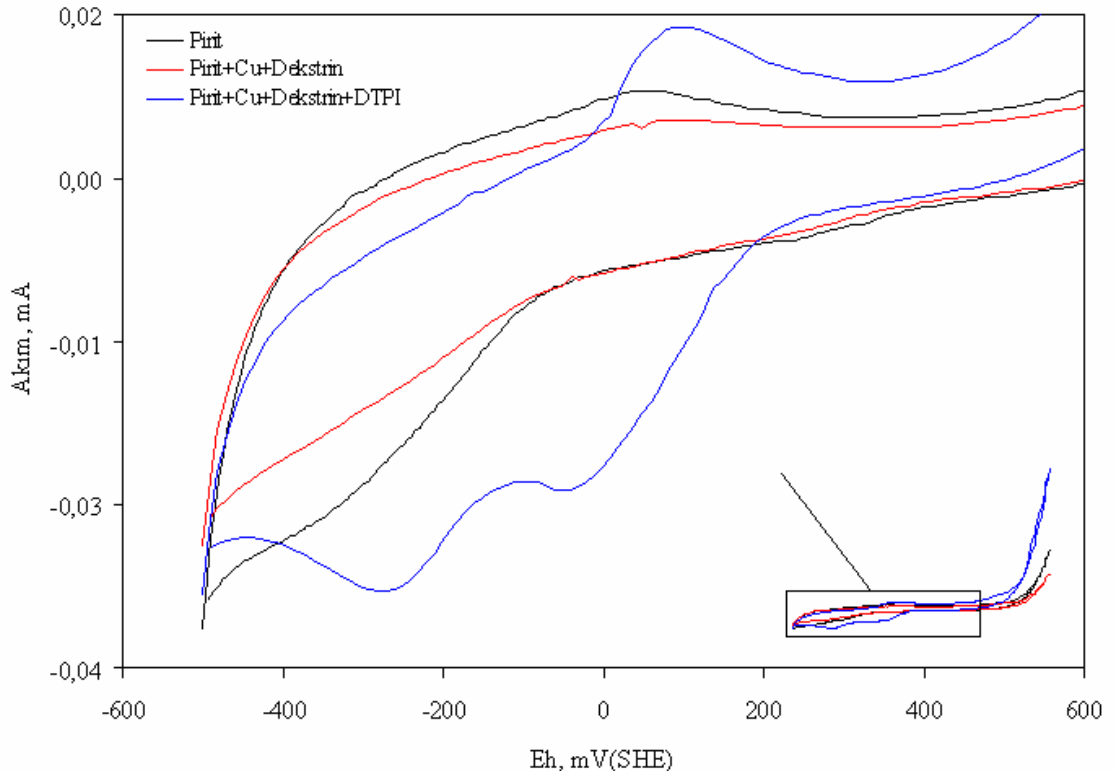
Pirit-dekstrin etkileşimine toplayıcı ortamda metal iyonlarının etkisini belirlemek amacıyla potansiyel-akım spektrumları elde edilmiştir. Her üç bileşeninde piritin elektrokimyasal davranışına etkisini aydınlatabilmek amacıyla pirit, Pirit-metal-dekstrin ve pirit-metal-dekstrin-DTPI voltamogramları aynı grafik üzerinde sunulmuştur (Şekil 3.18-3.20). Her üç metalin varlığında da DTPI ile çekilen voltamogramlar benzer davranış ortaya koymuştur: Anodik bölgede yaklaşık 100 mV'ta kuvvetli bir oksidasyon piki gerçekleşirken katodik taramada -50 mV ve -250 mV'ta şiddetli indirgen pikler oluşmuştur. Katodik bölgede yaklaşık 400 mV'ta başlayan indirgenme piki DTPI ilavesiyle kaybolmuştur.



Şekil 3.18 Pirit, pirit+Cu+dekstrin ve pirit+Cu+dekstrin+DTPI voltamogramları



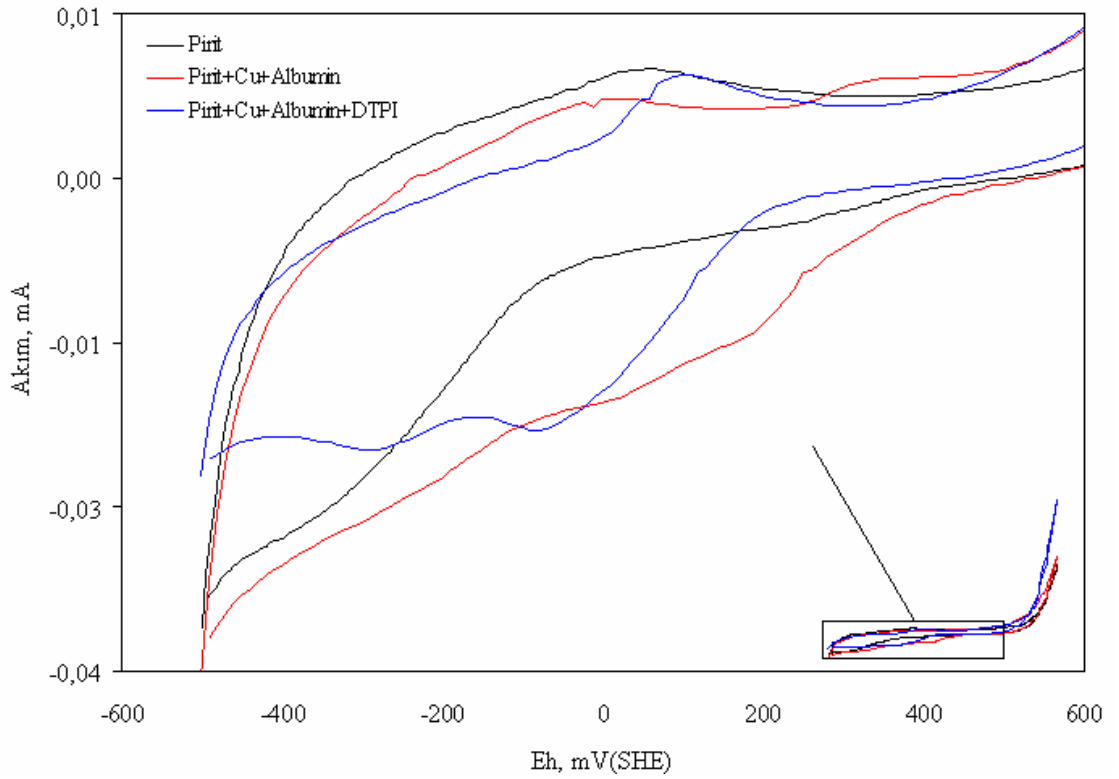
Şekil. 3.19 Pirit, pirit+Fe+dekstrin ve pirit+Fe+dekstrin+DTPI voltamogramları.



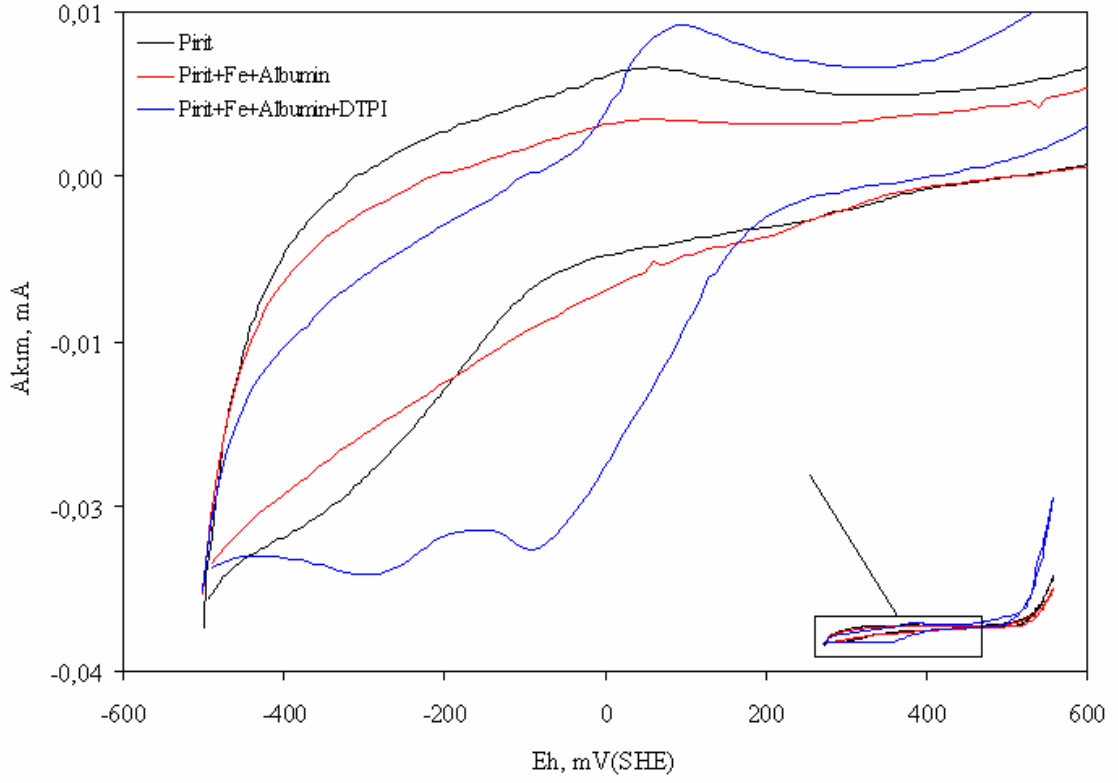
Şekil 3.20 Pirit, pirit+Pb+dekstrin ve pirit+Pb+dekstrin+DTPI voltamogramları.

3.1.6.2 Pirit-Albumin Etkileşimine Toplayıcı Ortamda Metal İyonlarının Etkisi

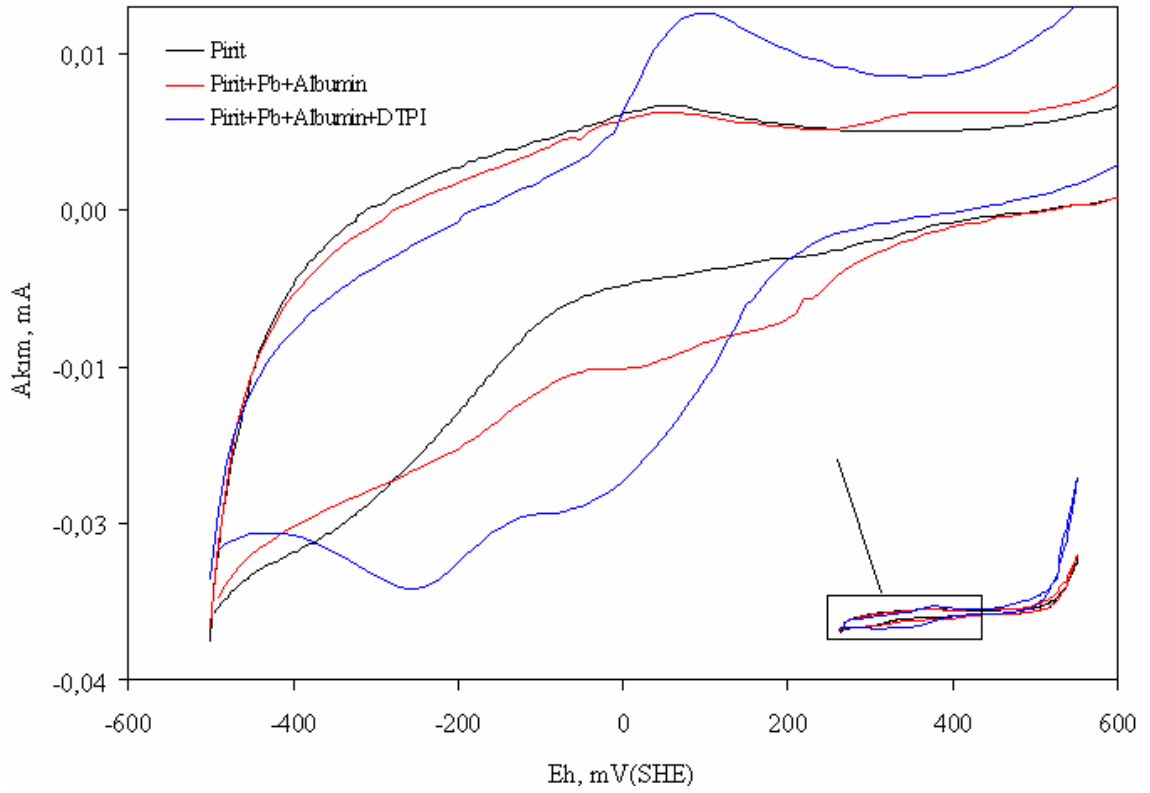
Şekil 3.21-3.23 Pirit-albumin etkileşimine toplayıcı ortamda metal iyonlarının etkisini göstermektedir. Albuminli ortamda, dekstrinli ortamda olduğu gibi (Şekil 3.21-3.23), DTPI benzer anodik ve katodik piklere neden olmuştur. Yaklaşık 100 mV'ta oluşan anodik pikin şiddeti Cu^{+2} ilavesi durumunda düşük kalırken, Fe^{+2} ve Pb^{+2} ilavesi durumunda artmıştır. Benzer durum Katodik bölgede de görülmüştür. Katodik bölgede yaklaşık -50 mV ve -250 mV'ta oluşan piklerin şiddeti Fe^{+2} ilavesi durumunda en yüksek değerde olmuştur. Katodik bölgede yaklaşık 400 mV'ta başlayan birinci indirgenme piki DTPI'li ortamda görülmemiştir.



Şekil 3.21 Pirit, pirit+Cu+albumin ve pirit+Cu+albumin+DTPI voltamogramları



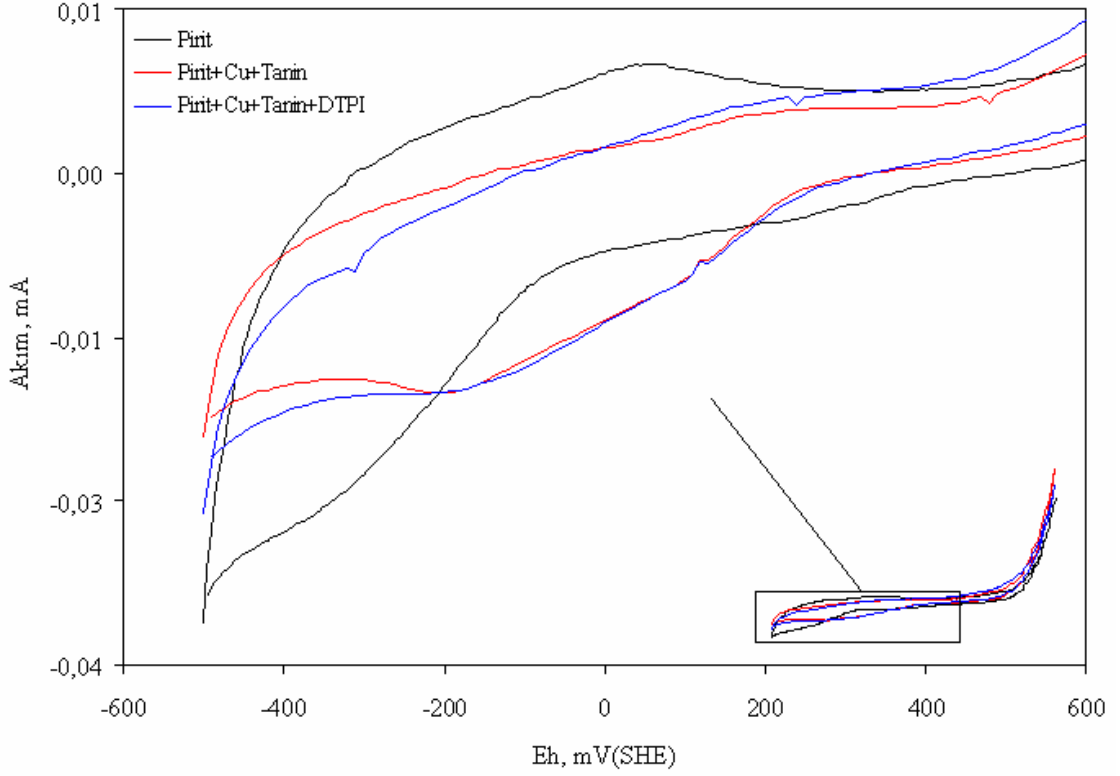
Şekil 3.22 Pirit, pirit+Fe+albumin ve pirit+Fe+albumin+DTPI voltamogramları



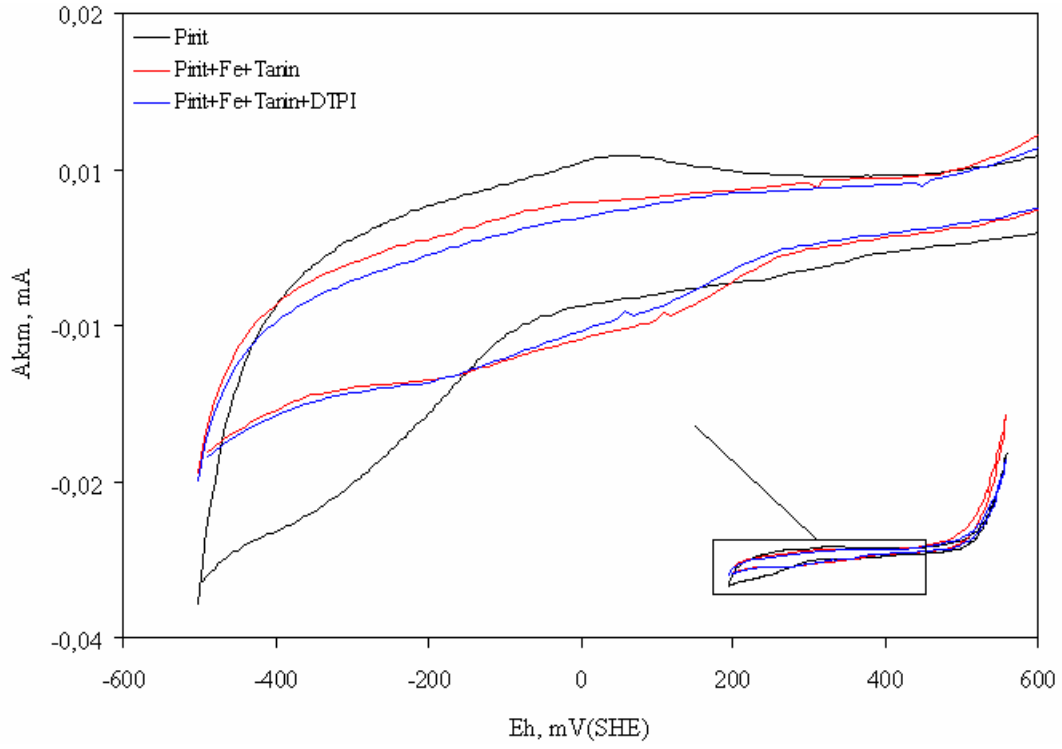
Şekil 3.23 Pirit, pirit+Pb+albumin ve pirit+Pb+albumin+DTPI voltamogramları

3.1.6.3 Pirit-Tanin Etkileşimine Toplayıcı Ortamda Metal İyonlarının Etkisi

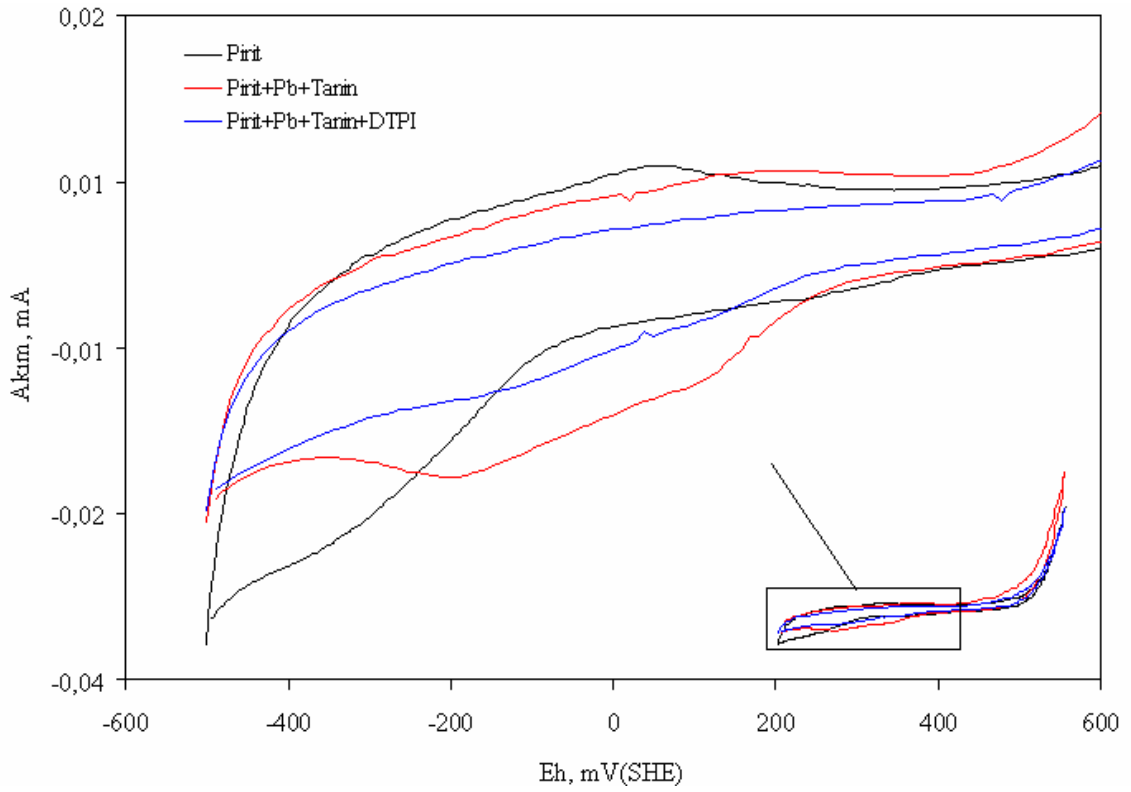
Toplayıcı ortamda pirit-tanin etkileşimine metal iyonlarının etkisi Şekil 3.24-3.26'de gösterilmektedir. DTPI ayırt edici bir pike neden olmamıştır. Cu^{+2} ve Fe^{+2} ilavesi durumunda DTPI eklendiğinde benzer elektrokimyasal davranış ortaya çıkarken, Pb^{+2} ilavesi durumunda DTPI kullanıldığında elektrot yüzeyi nispeten pasifleşerek yükseltgenme ve indirgenme piklerinin akım şiddetleri düşmüştür.



Şekil 3.24 Pirit, pirit+Cu+tanin ve pirit+Cu+tanin+DTPI voltamogramları



Şekil 3.25 Pirit, pirit+Fe+tanin ve pirit+Fe+tanin+DTPI voltamogramları



Şekil 3.26 Pirit, pirit+Pb+tanin ve pirit+Pb+tanin+DTPI voltamogramları

3.2 Flotasyon Çalışmaları

Farklı pH değerlerinde ön deneyler yapılmış fakat alkali ortamda flotasyon verimi önemli oranda düşmüştür. Bu nedenle metal iyonlarının ve organik bastırıcıların flotasyon verimine etkisi gözlenememiştir. Metal iyonları ve organik bastırıcıların toplayıcılı (DTPI ve toplayıcısız ortamda pirit kazanımına etkisini ortaya koyabilmek için Flotasyon deneyleri nötr (pH 6.97) ortamda gerçekleştirilmiştir. Metal iyonları, DTPI, organik bastırıcılar ve pülp potansiyelinin flotasyon verimine ayrı ayrı ve değişik kombinasyonlarda etkileri deneysel olarak araştırılmıştır.

3.2.1 Toplayıcısız Flotasyon Deneyleri

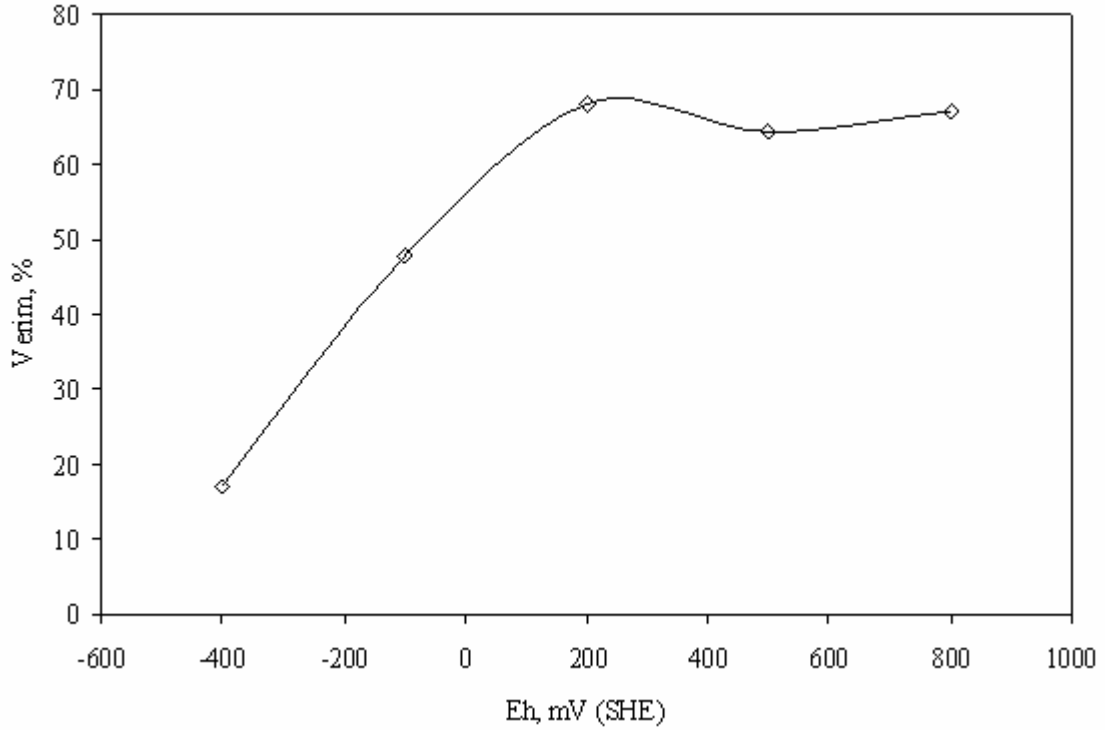
Piritin toplayıcısız ortamda flotasyon davranışına metal iyonları (Cu^{+2} , Fe^{+2} ve Pb^{+2}), organik bastırıcılar (dekstrin, albumin ve tanin) ve bunların birlikte etkileri atmosfer kontrollü kesikli flotasyon deneyleri ile incelenmiştir.

3.2.1.1 Pülp Potansiyelinin Pirit Flotasyonuna Etkisi

Toplayıcısız ortamda pirit flotasyonuna elektrokimyasal koşulların etkisini belirlemek amacıyla yapılan flotasyon deneylerinin sonuçları Tablo 3.1’de ve Şekil 3.27’de verilmiştir. Nötr ortamda yapılan toplayıcısız flotasyon deneyleri sonuçlarına bakıldığında, pülp potansiyelinin artışı ile birlikte orta yükseltgen potansiyele kadar verim artmış, daha yüksek potansiyel değerlerinde ise flotasyon veriminde ciddi bir değişim gerçekleşmemiştir.

Tablo 3.1 Toplayıcısız ortamda piritin flotasyonuna potansiyelin etkisi

Potansiyel, mV	Verim, %
-400	17,14
-100	47,846
200	68,17
500	64,36
800	67,09



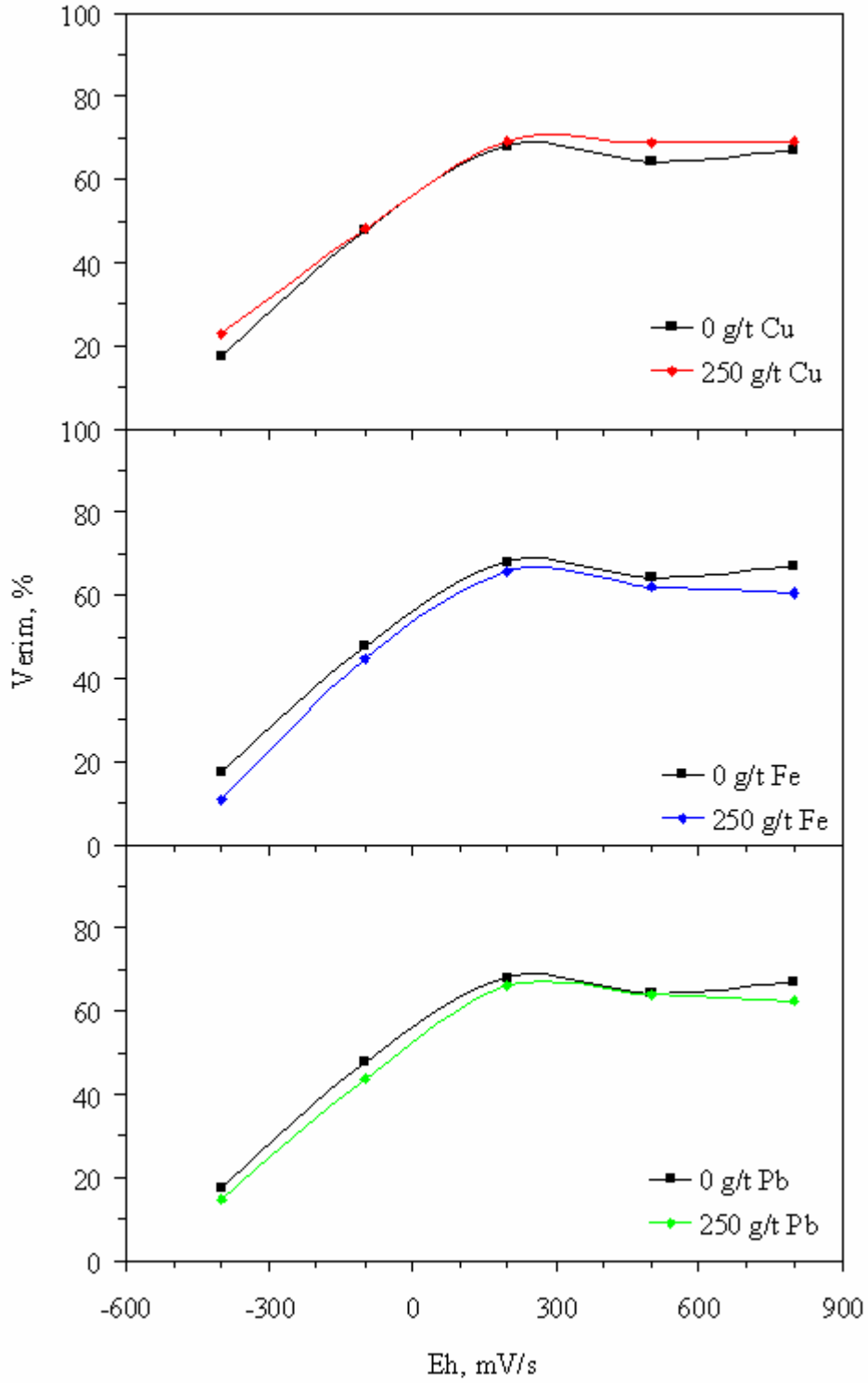
Şekil 3.27 Toplayıcısız ortamda pülp potansiyelinin flotasyon verimine etkisi

3.2.1.2 Metal İyonlarının Toplayıcısız Ortamda Pirit Flotasyonuna Etkisi

Toplayıcısız ortamda metal iyonlarının (Cu^{+2} , Fe^{+2} ve Pb^{+2}) pirit flotasyonuna etkisini incelemek için gerçekleştirilen deneylerin sonuçları Tablo 3.2 ve Şekil 3.28’de verilmiştir. Şekil 3.28 incelendiğinde Fe^{+2} ve Pb^{+2} ilavesinde verimde hafif düşüş, Cu^{+2} ilavesinde ise özellikle yükseltgen potansiyelerde çok hafif artış meydana geldiği görülmektedir.

Tablo 3.2 Toplayıcısız ortamda metal iyonlarının pirit flotasyonuna etkisi

Potansiyel, mV	Verim, %		
	Cu	Fe	Pb
-400	23,00	10,83	14,76
-100	48,20	44,61	43,46
200	69,33	65,63	66,00
500	68,88	62,19	64,07
800	69,29	60,41	62,22



Şekil 3.28 Toplayıcısız ortamda metal iyonlarının pirit flotasyonuna etkisi

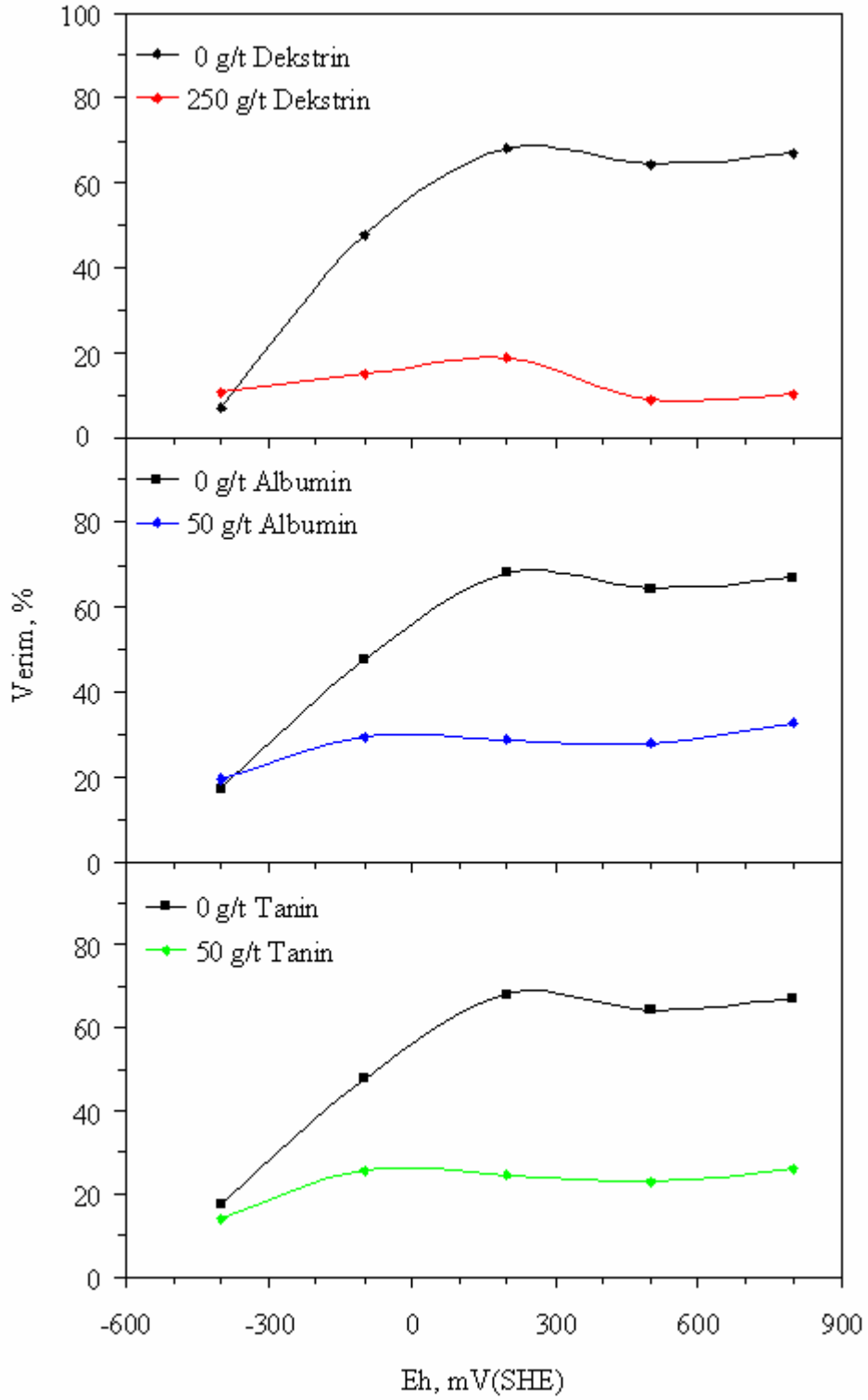
3.2.1.3 Organik Bastırıcıların Toplayıcısız Ortamda Pirit Flotasyonuna Etkisi

Toplayıcısız ortamda organik bastırıcıların (dekstrin, albumin, tanin) pirit flotasyonuna etkisini incelemek için gerçekleştirilen deneylerin sonuçları Tablo 3.3 ve Şekil 3.29'da verilmiştir.

Tablo 3.3 Toplayıcısız ortamda organik bastırıcıların (dekstrin, albumin, tanin) pirit flotasyonuna etkisi (250 g/t dekstrin, 50 g/t albumin ve 50 g/t tanin)

Potansiyel, mV	Verim, %		
	Dekstrin	Albumin	Tanin
-400	19,65	10,79	13,86
-100	29,37	15,07	25,45
200	28,5	18,85	24,48
500	28,08	8,89	22,79
800	32,54	10,27	25,98

Tablo 3.3 ve Şekil 3.29 incelendiğinde üç bastırıcının da toplayıcısız ortamda piritin flotasyon verimini çok önemli ölçüde düşürdüğü gözlenmiştir. Verimler dekstrinle yapılan deneylerde %20-30, albuminle yapılan deneylerde %10-20, taninle yapılan deneylerde ise %20-25 olmuştur.



Şekil 3.29 Toplayıcısız ortamda organik bastırıcıların pirit flotasyonuna etkisi (250 g/t ekstrin, 50 g/t Albumin, 50 g/t Tanin)

3.2.2 Toplayıcı Flotasyon Deneyleri

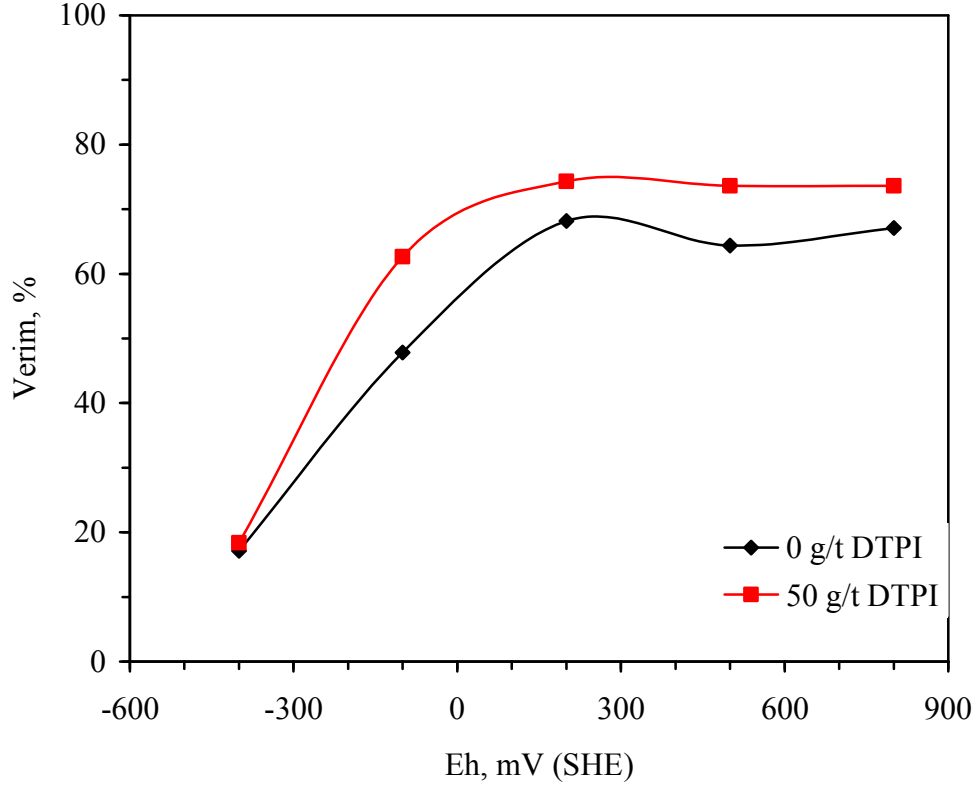
Toplayıcı deneyler kapsamında DTPI ilavesinin piritin farklı potansiyelerde flotasyon verimine etkisi incelenmiştir. Ayrıca, organik bastırıcı olarak kullanılan dekstrin, albumin ve tanin ile Cu^{+2} , Pb^{+2} ve Fe^{+2} iyonlarının DTPI'li ortamda yüzebilirliğe etkileri de bir seri deneysel çalışmayla ortaya konmuştur.

3.2.2.1 DTPI'in Pirit Flotasyonuna Etkisi

50 g/t DTPI ilavesinin piritin flotasyon verimine etkisinin incelendiği çalışmalar, Tablo 3.4'de ve Şekil 3.30'da gösterilmiştir. Bu tablo ve şekilde karşılaştırma yapabilmek amacıyla, toplayıcısız ve toplayıcı ortamlardaki sonuçlar birlikte verilmiştir. Tablo ve şeklin incelenmesi -400 mV'ta yapılan deney hariç, diğer tüm potansiyelerde toplayıcı ilavesinin verimi önemli sayılabilecek ölçüde artırdığını işaret etmektedir. Örneğin -100 mV potansiyelde toplayıcısız ortamda %48 olan verim DTPI ilavesiyle %63'e yükselmiştir. Ayrıca, indirgen potansiyellerden yükseltgen potansiyellere doğru piritin flotasyon verimi sürekli artış göstererek 200 mV'ta verim %75'e ulaşmıştır. Daha yükseltgen potansiyel değerlerinde de (500 mV-800 mV) benzer yüksek verim değerleri elde edilmiştir.

Tablo 3.4 Farklı potansiyelerde, toplayıcısız ve toplayıcı ortamlarda piritin flotasyon verimlerinin karşılaştırılması

Potansiyel, mV	Verim, %	
	0 g/t DTPI	50 g/t DTPI
-400	17,14	18,36
-100	47,846	62,65
200	68,17	74,33
500	64,36	73,61
800	67,09	73,63



Şekil 3.30 Toplayıcısız ve toplayıcı ortamlarda piritin flotasyon verimleri

3.2.2.2 Metal İyonlarının Toplayıcı Ortamda Pirit Flotasyonuna Etkisi

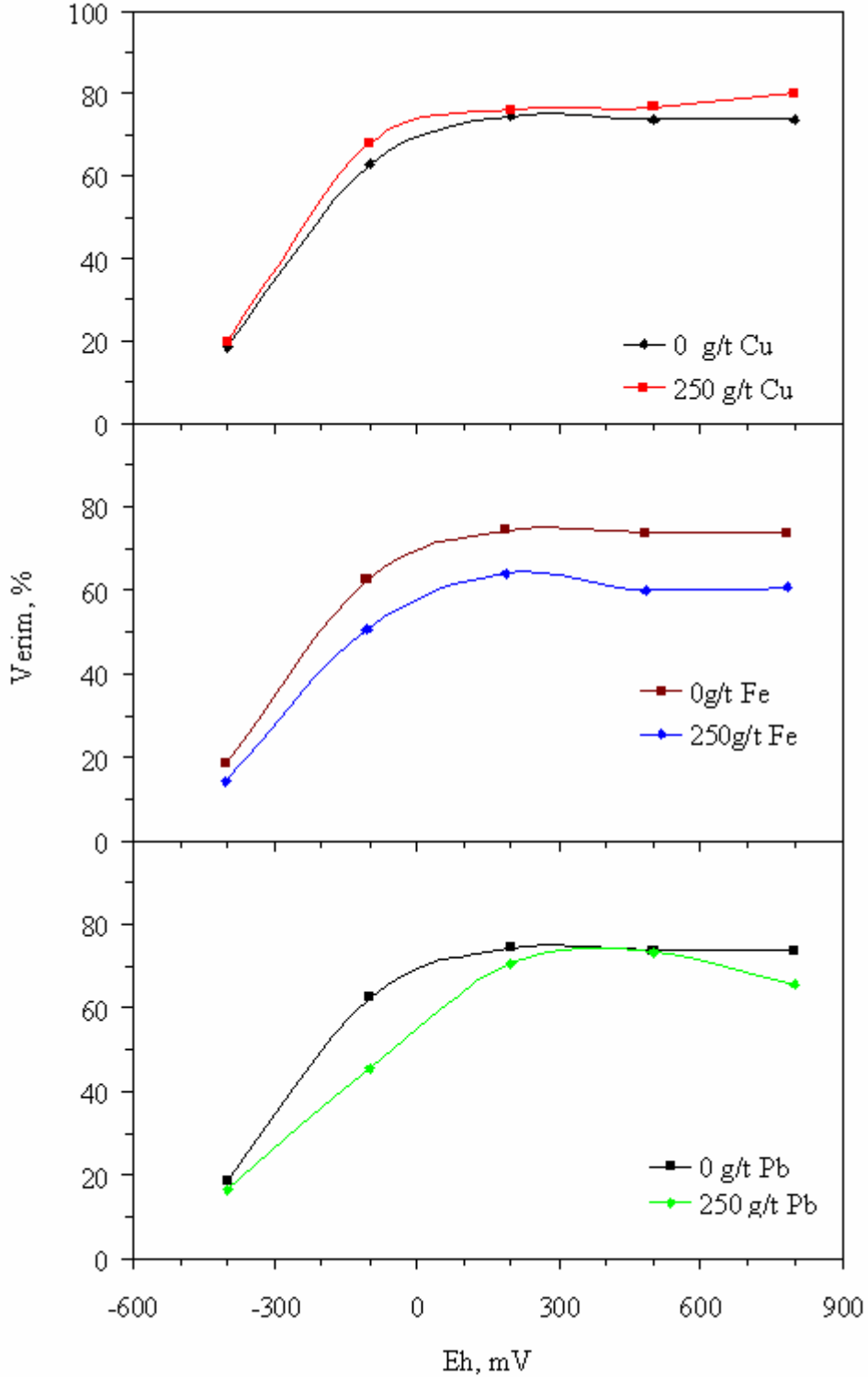
Metal iyonlarının piritin toplayıcı flotasyonuna etkisini incelemek için flotasyon deneyleri yapılmış olup, deney sonuçları Tablo 3.5 ve potansiyel - verim ilişkisi de Şekil 3.31’de gösterilmiştir.

Tablo 3.5 Metal iyonlarının toplayıcı ortamda ve farklı potansiyelerde Piritin flotasyonuna etkisi

Potansiyel, mV	Verim, %		
	Cu	Fe	Pb
-400	19,71	24,47	16,54
-100	68,15	50,92	45,40
200	75,90	64,04	70,60
500	76,60	59,98	73,29
800	80,25	60,90	65,59

Şekil 3.31 incelendiğinde, toplayıcı ortamda pülpe Cu^{+2} ilave edildiğinde piritin flotasyon veriminde az da olsa bir artış gözlenmiştir. Cu^{+2} ilavesi 800 mV potansiyelde %74 olan verimi %80’e çıkarmıştır. Pülpe Fe^{+2} ilave edilerek yapılan flotasyon deneylerinde Fe^{+2} nin, -400 mV potansiyel hariç tüm potansiyelerde

yüzebilirliği düşürdüğü belirlenmiştir. Pb^{+2} 'nin etkisi Fe^{+2} 'ye benzer nitelikte olup, bu iyonun bastırıcı etkisi Fe^{+2} 'ye göre daha düşük olmuştur.



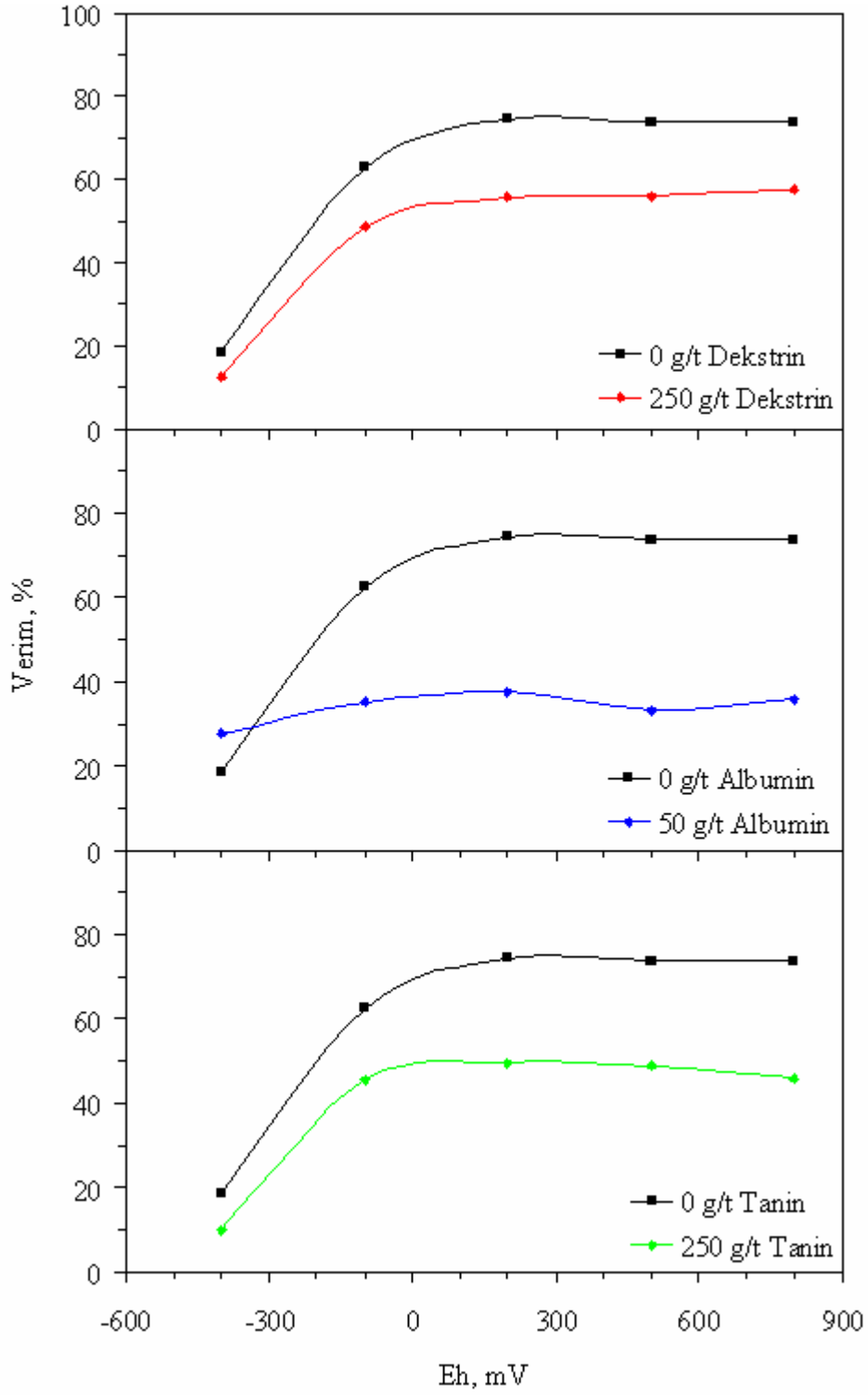
Şekil 3.31 Toplayıcı ortamda metal iyonlarının pirit verimine etkisi

3.2.2.3 Organik Bastırıcıların Toplayıcı Ortamda Pirit Flotasyonuna Etkisi

Tablo 3.6 ve Şekil 3.32 organik bastırıcıların farklı potansiyelerde piritin toplayıcı flotasyonuna etkisini göstermektedir. Toplayıcı ortamda yapılan flotasyon deneylerinde olduğu gibi toplayıcı ortamda yapılan flotasyon deneylerinde de organik bastırıcıların piritin flotasyon verimini önemli ölçüde düşürdüğü gözlenmiştir (Şekil 3.32). Bu bastırıcı reaktifler kullanılmadığında %65-75 civarında olan flotasyon verimleri, 250 g/t dekstrinle yaklaşık %20-30, 50 g/t albuminle yaklaşık %25-35, 50 g/t taninle ise yaklaşık %30-35 olmuştur.

Tablo 3.6 Toplayıcı ortamda organik bastırıcıların, farklı potansiyelerde piritin flotasyonuna etkisi

Potansiyel, mV	Verim, %		
	Dekstrin	Albumin	Tanin
-400	21,15	27,75	19,65
-100	24,34	35,32	31,38
200	28,65	37,82	32,65
500	23,87	33,46	30,65
800	27,21	35,93	34,17



Şekil 3.32. Organik bastırıcıların piritin toplayıcılı flotasyonuna etkisi

3.2.2.4 Metal İyonları ve Organik Bastırıcıların Birlikte Kullanılmasının Toplayıcı Ortamda Pirit Flotasyonuna Etkisi

Metal iyonlarının ve organik bastırıcıların birlikte kullanılması durumunda piritin yüzebilirliği farklı potansiyelerde yapılan deneylerle incelenmiştir. Sonuçlar Tablo 3.7-3.9 Şekil 3.33-3.36'de verilmiştir.

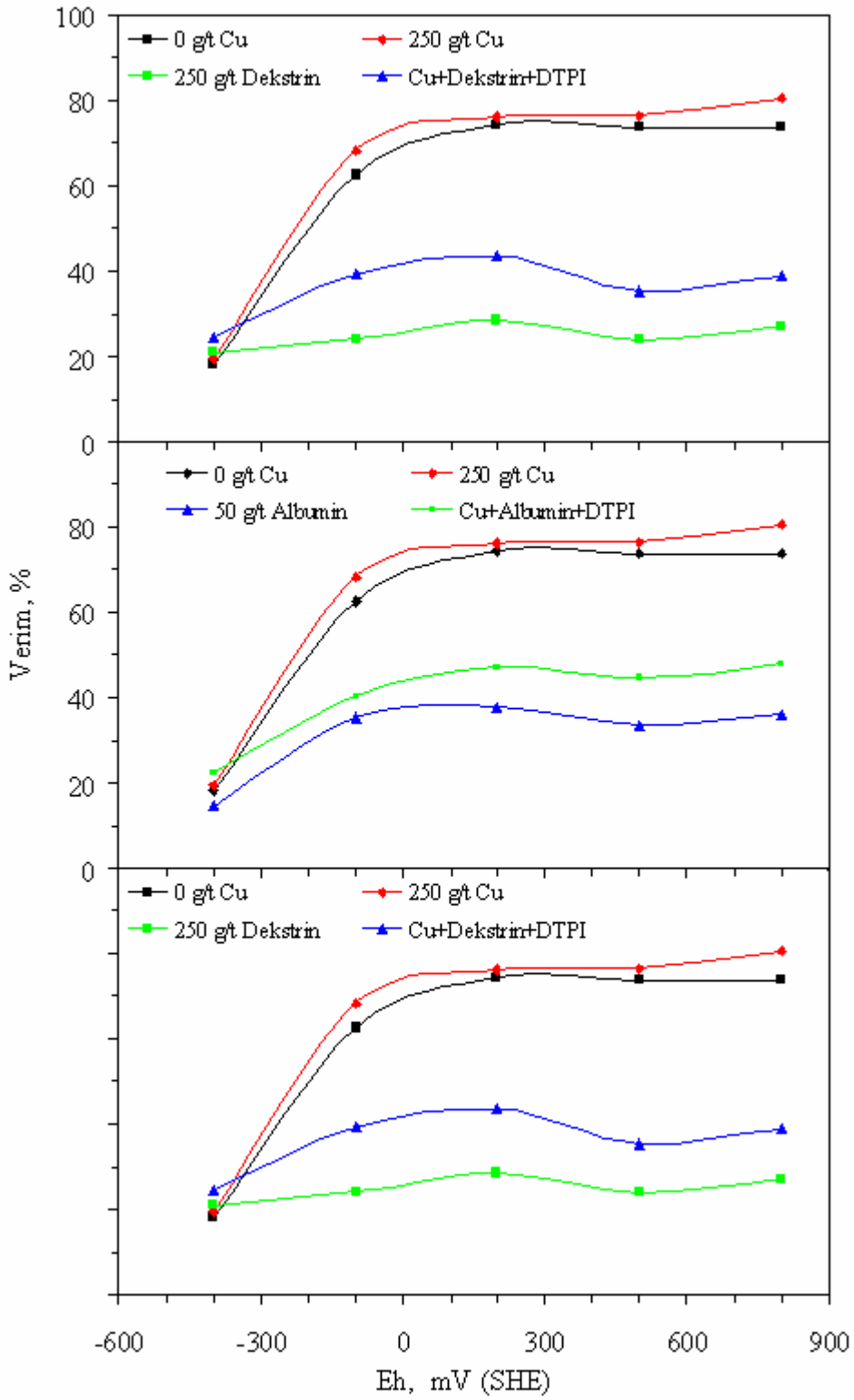
Tablo 3.7 Toplayıcı ortamda Cu^{+2} ve organik bastırıcıların birlikte kullanılmasının pirit flotasyonuna etkisi

Potansiyel, mV	Verim, %		
	Cu+Dekstrin	Cu+Albumin	Cu+Tanin
-400	24,63	22,37	20,62
-100	39,24	40,21	34,12
200	43,64	46,98	37,58
500	35,5	44,72	34,58
800	38,96	47,89	32,96

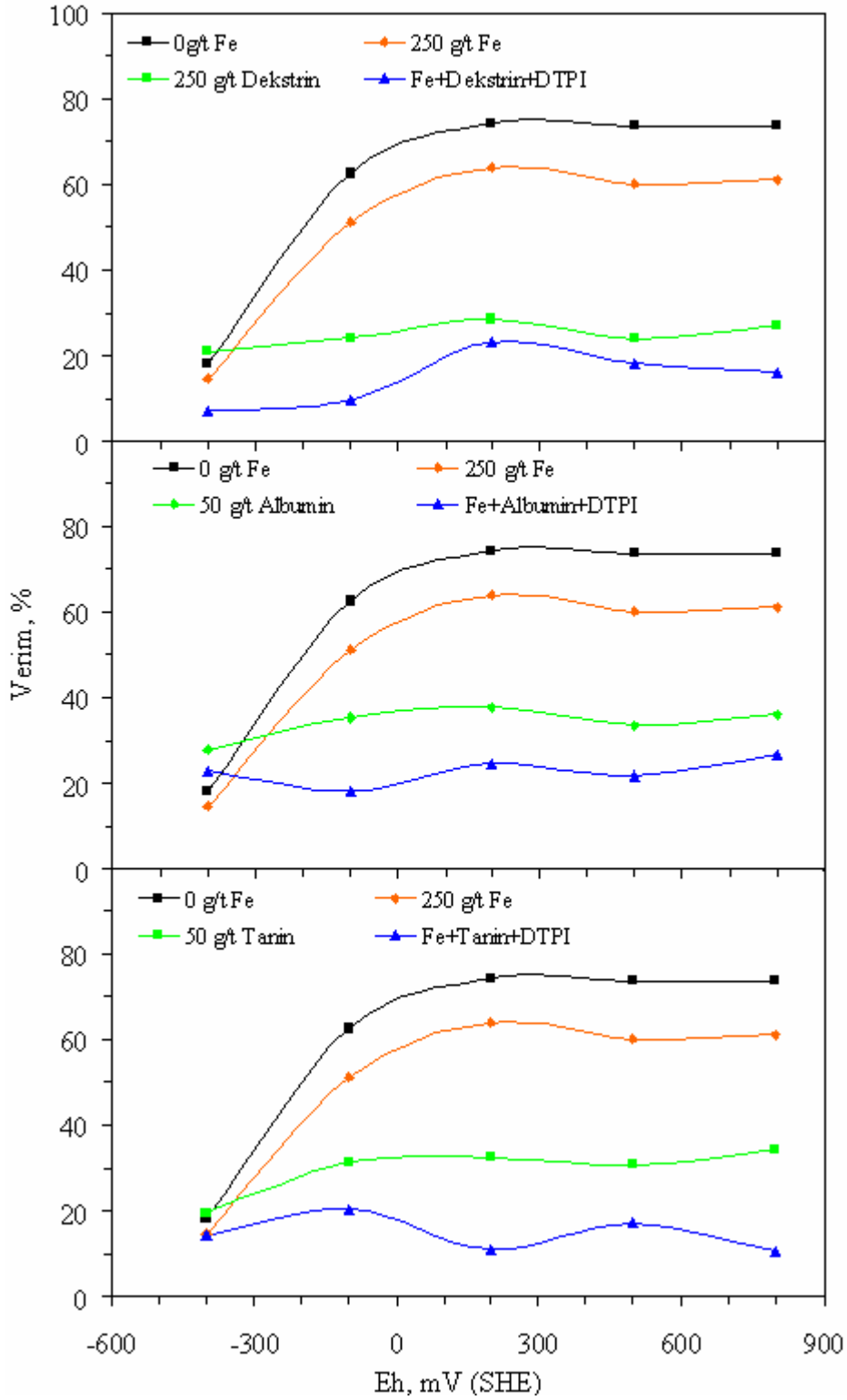
Şekil 3.33'de Cu^{+2} iyonunun toplayıcı ortamda flotasyon veriminde kısmi artışa neden olduğu gösterilmiştir. Ayrıca organik bastırıcılar olan dekstrin, albumin ve taninin piritin flotasyon verimini önemli ölçüde düşürdüğü Şekil 3.32'de belirlenmiştir. Tek başlarına kullanıldığında farklı etkiler yaratabilen bu reaktifler birlikte kullanıldığında etkilerinin daha farklı olduğu görülmektedir. Organik bastırıcılar kullanıldığında %20-40 aralığında belirlenen verim değerleri Cu^{+2} ilavesiyle kısmen yükselmiş ve genel olarak %30-50 düzeylerine ulaşmıştır. Örneğin toplayıcı ortamda ve 200 mV potansiyelde %29 olan pirit verimi pülpe dekstrinin yanı sıra Cu^{+2} ilave edildiğinde %44 olmaktadır. Benzer şekilde 200 mV potansiyelde tekbaşına albumin ve taninle elde edilen verimler sırasıyla %38 ve %33 iken Cu^{+2} ilavesi bu değerleri %47 ve %38'e yükseltmiştir.

Tablo 3.8 Toplayıcı ortamda Fe^{+2} ve organik bastırıcıların birlikte kullanılmasının pirit flotasyonuna etkisi

Potansiyel, mV	Verim, %		
	Fe+Dekstrin	Fe+Albumin	Fe+Tanin
-400	7,05	22,89	14,28
-100	9,57	18,39	20,49
200	23,06	24,70	11,18
500	18,10	21,92	17,08
800	16,01	26,88	10,66



Şekil 3.33 Cu^{+2} ve organik bastırıcıların birlikte kullanılmasının piritin toplayıcı flotasyonuna etkisi



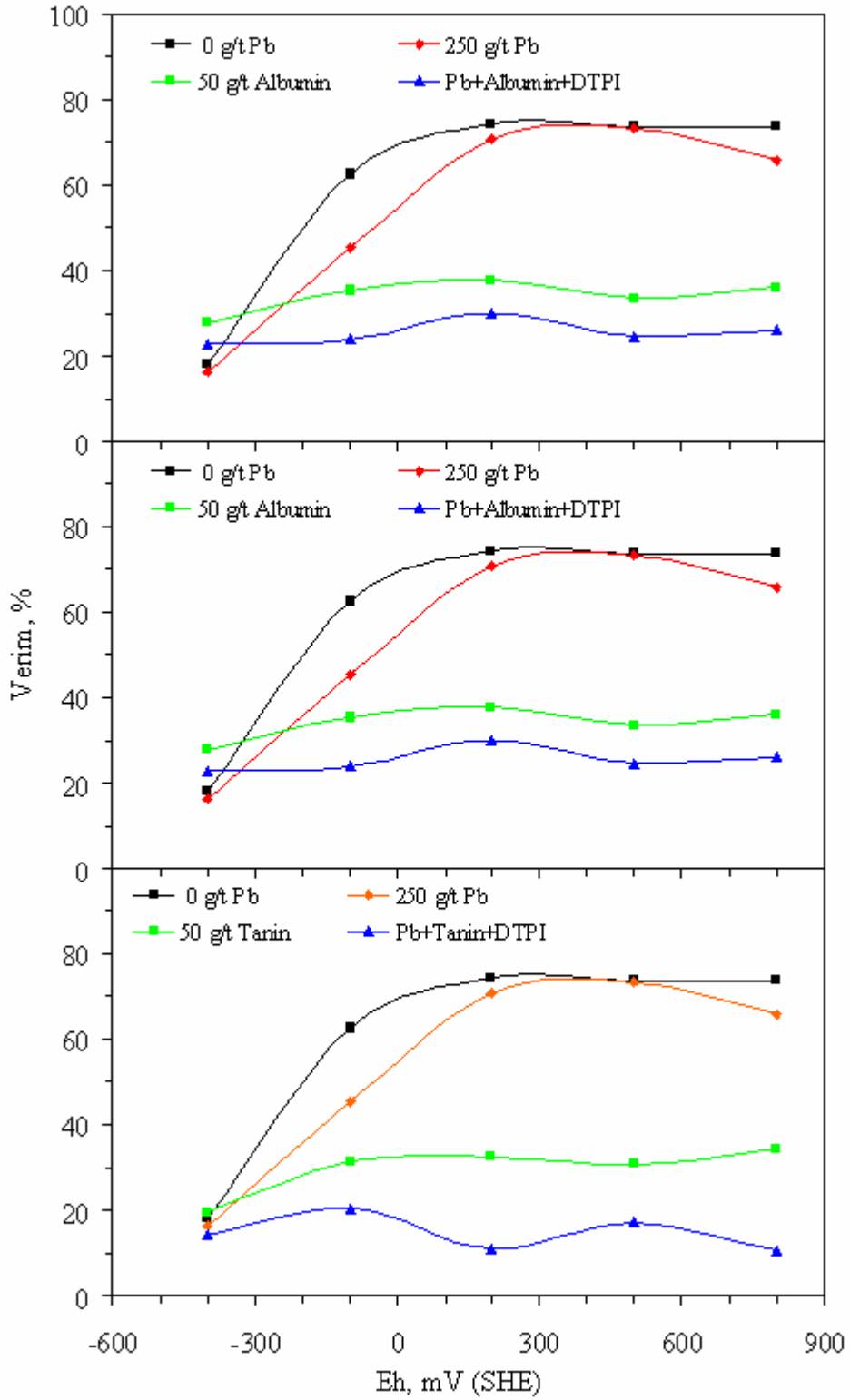
Şekil 3.34 Fe^{+2} ve organik bastırıcıların birlikte kullanılmasının piritin toplayıcı flotasyonuna etkisi

Şekil 3.34 incelendiğinde Fe^{+2} ilavesinin Şekil 3.32’de gösterilen organik bastırıcıların bu bastırıcı etkisini daha da güçlendirdiği açıkça görülmektedir. Toplayıcı ortamda ve 200 mV potansiyelde, tek başlarına dekstrin, albumin ve tanin kullanıldığında sırasıyla %29, %38 ve %33 olan verim değerleri pülpe bu organik reaktiflerin yanı sıra Fe^{+2} ilave edildiğinde %23, %25 ve %11’e düşmüştür.

Tablo 3.9 Toplayıcı ortamda Pb^{+2} ve organik bastırıcıların birlikte kullanılmasının pirit flotasyonuna etkisi

Potansiyel, mV	Verim, %		
	Pb+Dekstrin	Pb+Albumin	Pb+Tanin
-400	16,84	22,71	14,28
-100	18,75	23,98	20,49
200	13,35	29,84	11,18
500	18,57	24,49	17,08
800	19,32	26,06	10,66

Pb^{+2} iyonunun Fe^{+2} iyonuna benzer şekilde organik reaktiflerin bastırıcı etkilerini daha da güçlendirdiği görülebilir. Toplayıcı ortamda ve 200 mV potansiyelde tek başına dekstrin, albumin ve tanin kullanıldığında sırasıyla %29, %38 ve %33 olan pirit yüzebilirliği sisteme Pb^{+2} ilave edildiğinde %13, %30 ve %11’e düşmüştür. Diğer potansiyel değerlerinde elde edilen sonuçlar kıyaslandığında da Pb^{+2} ,nin organik bastırıcıların bu etkisini güçlendirdiği görülmektedir (Şekil 3.35).



Şekil 3.35 Pb^{+2} ve organik bastırıcıların birlikte kullanılmasının piritin toplayıcı flotasyonuna etkisi

3.3 FTIR Çalışması

pH 6.97’de toplayıcılı ve toplayıcısız ortamda metal iyonları ve organik bastırıcıların ayrı ayrı ve birlikte değişik kombinasyonlarda kullanıp, pirit örneğini 200 mV’ta polarize ederek mineral yüzeyinde meydana gelen tepkimeleri aydınlatmak amacıyla FTIR spektroskopisi çalışması yapılmıştır.

3.3.1 Toplayıcısız Ortamda FTIR Çalışmaları

3.3.1.1 Toplayıcısız Ortamda Metal İyonları ve Piritin FTIR spektrumları

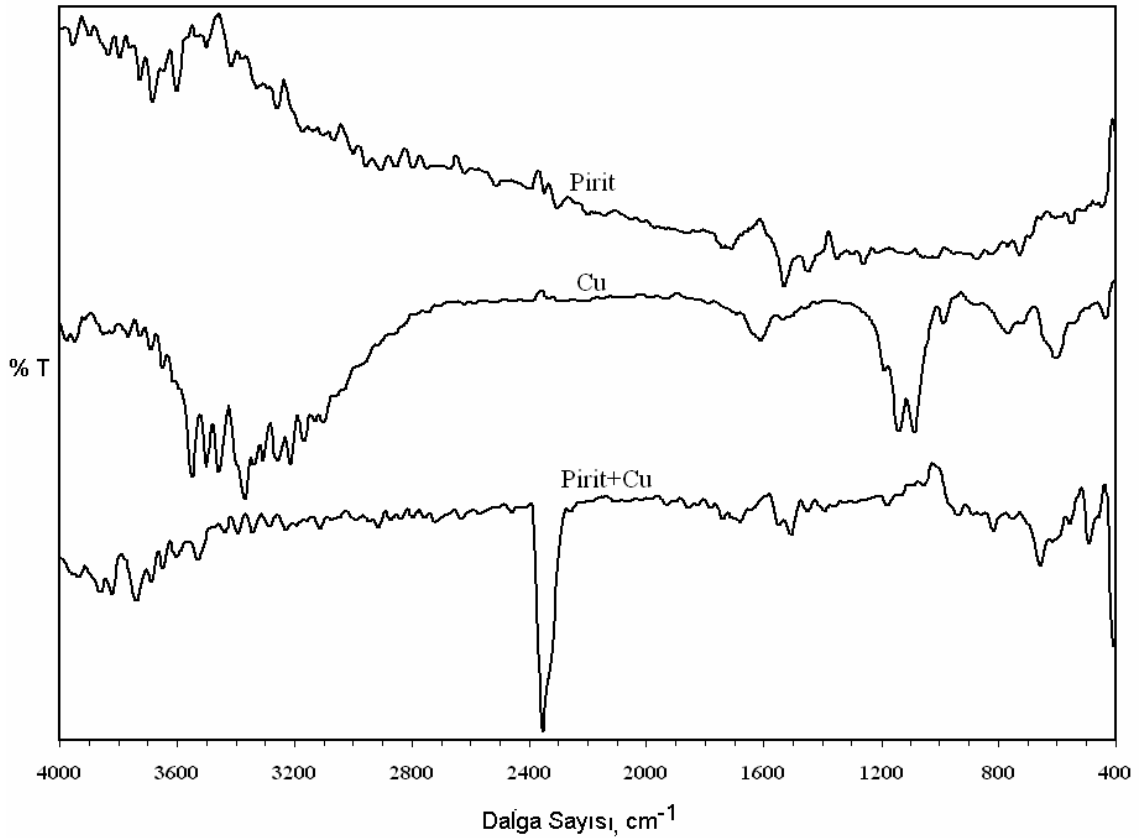
Metal iyonları ve organik bastırıcılar ile yapılan deneylerde piritin yüzeyinde meydana gelen değişimleri karakterize etmek için infared spektrumları (FT-IR) alınmıştır. Pirit, metal iyonları ve metal iyonları+piritin karşılaştırmalı spektrumları Şekil 3.36-3.38’de verilmiştir.

Pirit spektrumunda (Şekil 3.36) yaklaşık 3800-3000 cm^{-1} ve 1600-1200 cm^{-1} dalga sayısı aralıklarında kuvvetli tanımlayıcı pikler elde edilmiştir. Bakır spektrumunda ise daha şiddetli pikler oluşmuştur. Bakır ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) spektrumunda tanımlayıcı pikler 3800-3000 cm^{-1} ve 1400-400 cm^{-1} dalga sayısı aralıklarında gözlenmiştir. 200 mV’ta Cu^{+2} ile polarize edilen pirit örneğinde de yakın dalga boylarında tanımlayıcı pikler meydana gelmiştir. Bu spektrumda en belirgin pikler 1100-400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında bulunmaktadır. Bu üç spektrumda belirlenebilen pikler aşağıda verilmiştir:

200 mV’ta polarize edilmiş piritin IR pikleri: 3836, 3795, 3725, 3684, 3600, 3502, 3415, 3332, 3261, 2960, 2912, 2866, 2800, 2756, 2632, 2355, 2316, 1749, 1720, 1539, 1458, 1359, 1271, 1196, 1136, 1122, 1114, 1020, 922, 889, 838, 742, 709, 671, 627, 614, 601, 567, 520.

Bakır spektrumunda belirlenen IR pikleri: 3853, 3768, 3730, 3691, 3649, 3551, 3500, 3462, 3371, 3340, 3309, 3261, 3215, 3171, 3103, 1624, 1201, 1149, 1099, 997, 783, 732, 617, 553.

200 mV’ta Cu^{+2} ile polarize edilmiş pirit spektrumundaki IR pikleri: 3865, 3820, 3739, 3689, 3647, 3604, 3529, 3394, 3342, 3232, 3116, 2993, 2916, 2358, 1749, 1689, 1554, 1515, 1460, 1404, 1189, 1066, 950, 831, 667, 630, 570, 517.



Şekil 3.36 Pirit, Cu ve pirit+Cu spektrumları

Fe^{+2} iyonunun ($FeCl_2 \cdot 7H_2O$) çekilen FTIR spektrumunda (Şekil 3.37) özellikle $3600-3000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısında olmak üzere $1000-400\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralıklarında belirgin pikler oluşmuştur. Fe^{+2} iyonuyla 200 mV 'ta şartlandırılmış pirit spektrumunda ise bu kadar şiddetli pikler gözlenmemiştir. Bu iki spektrumda elde edilen pikler aşağıda liste halinde verilmiştir:

Demir spektrumunda belirlenen IR pikleri: 3843, 3734, 3519, 3477, 3444, 3382, 3334, 3288, 3201, 3172, 1635, 1544, 717, 675, 584, 545, 501.

200 mV 'ta Fe^{+2} ile polarize edilmiş pirit spektrumundaki IR pikleri: 3876, 3826, 3751, 3689, 3612, 3471, 3384, 3346, 3238, 3188, 3037, 2985, 2952, 2846, 2709, 2360, 1749, 1654, 1544, 1236, 1162, 973, 875, 835, 675, 619, 605, 568, 513.

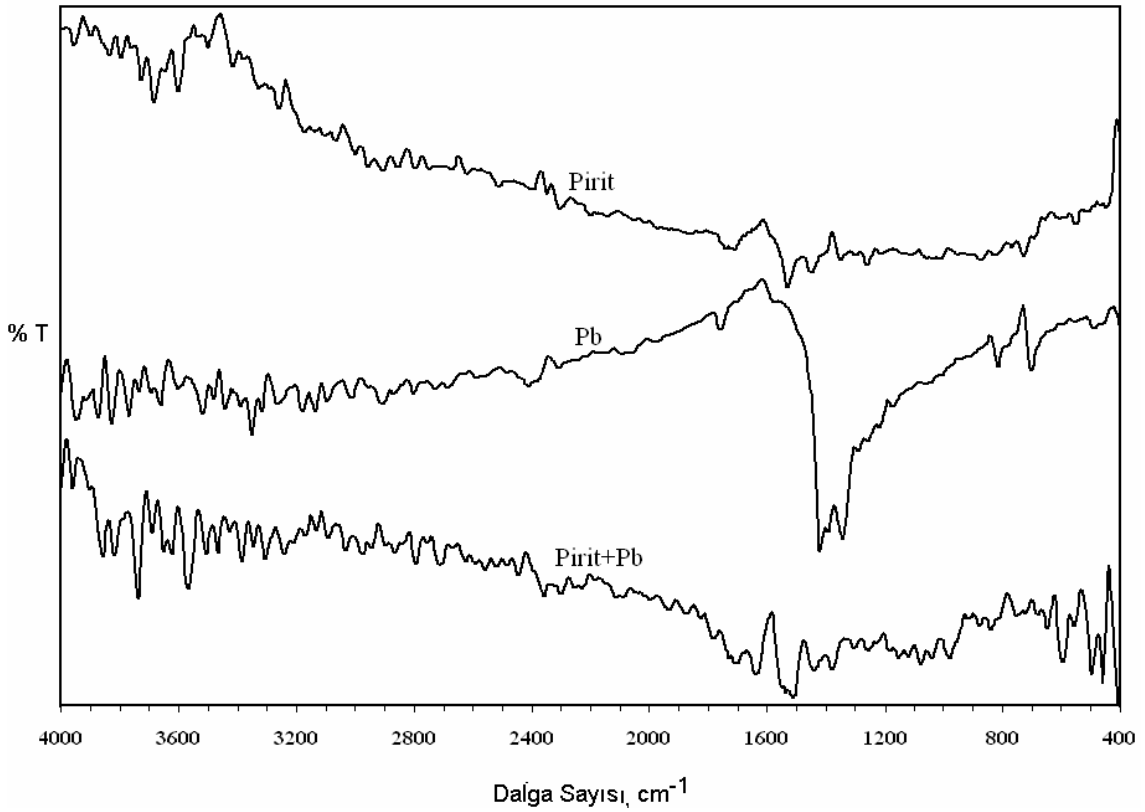


Şekil 3.37 Pirit, Fe, ve pirit+Fe FTIR spektrumları

Pb^{+2} iyonunun $(PbNO_3)_2$ spektrumu (Şekil 3.38) incelendiğinde tanımlayıcı piklerin özellikle 1600-400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında görüldüğü tespit edilmiştir. Pb^{+2} ile 200 mV'ta şartlandırılmış pirit örneğinin spektrumunda ise Pb sapektrumundaki kadar şiddetli pikler elde edilmemiştir. Bununla birlikte pirit-Pb etkileşimini tanımlayabilecek piklerin özellikle 1600-400 cm^{-1} dalga sayısında meydana geldiği görülmüştür. Bu spektrumlarda oluşan pikler aşağıda verilmiştir:

Kurşun spektrumunda belirlenen IR pikleri: : 3870, 3824, 3768, 3732, 3660, 3515, 3483, 3442, 3352, 3267, 3182, 3136, 2910, 2806, 2416, 2381, 2312, 1768, 1427, 1402, 1354, 1303, 1265, 1230, 827, 715, 505.

200 mV'ta Pb^{+2} ile polarize edilmiş pirit spektrumundaki IR pikleri: 3857, 3819, 3735, 3689, 3649, 3623, 3568, 3506, 3468, 3384, 3305, 3245, 3172, 3136, 3095, 3035, 2979, 2867, 2795, 2366, 2308, 1716, 1647, 1558, 1542, 1521, 1452, 1396, 1388, 1089, 993, 852, 659, 607, 567, 505.

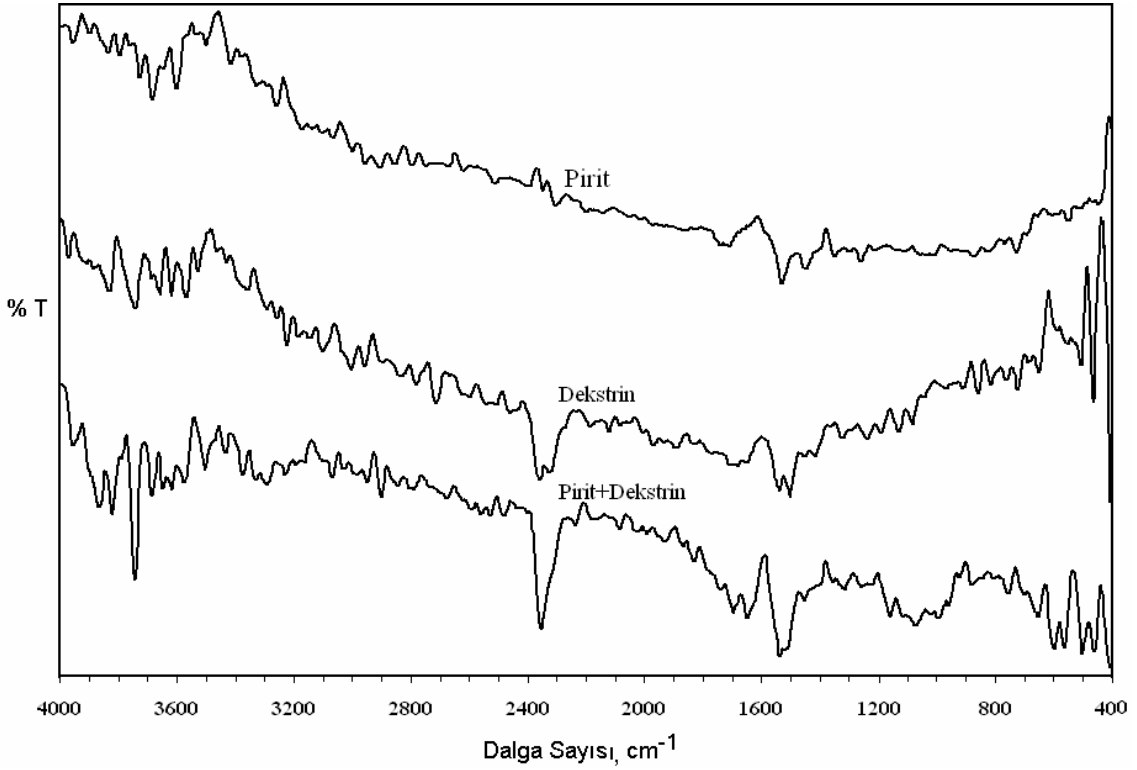


Şekil 3.38 Pb, pirit, pirit+Pb FTIR spektrumları

3.3.1.2 Toplayıcısız Ortamda Organik Bastırıcıların ve Piritin FTIR Spektrumları

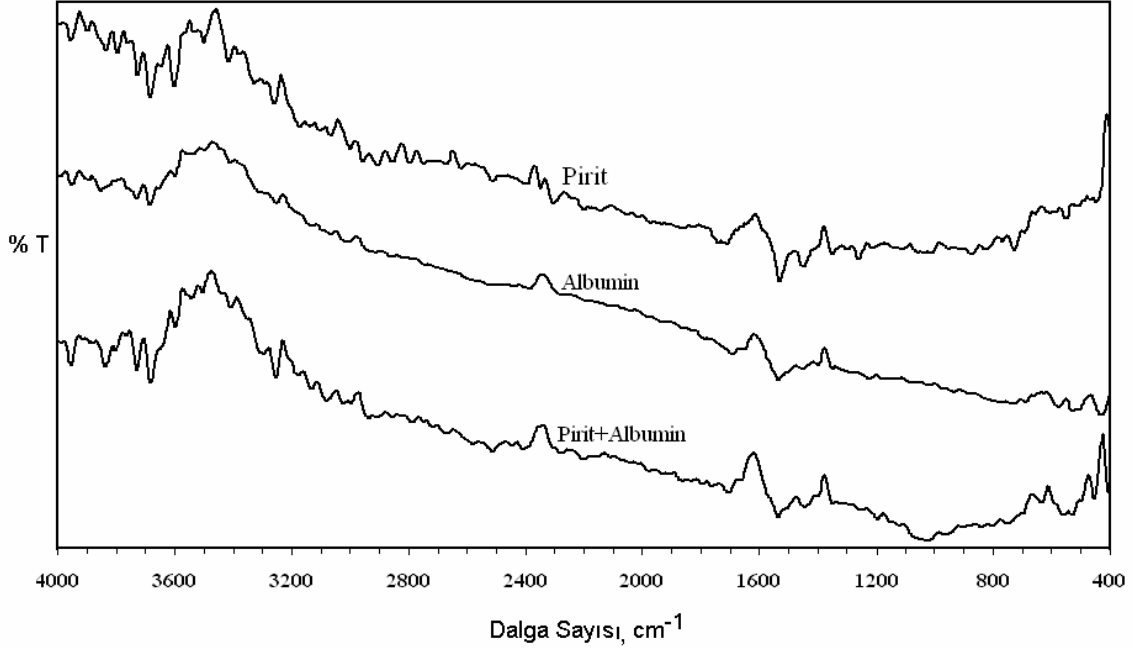
Potansiyostatik olarak kontrol edilen elektrokimyasal ortamda organik bastırıcılar ile pirit arasında meydana gelen etkileşimi belirlemek amacıyla dekstrin, albumin ve tanin kullanılarak FTIR spektrumları elde edilmiştir. Pirit, organik bastırıcılar ve pirit+organik bastırıcıların spektrumları Şekil 3.39-3.41’de verilmiştir.

Dekstrin spektrumunda (Şekil 3.39) çok kuvvetli pikler oluşmamakla birlikte özellikle 1500 cm^{-1} dalga sayısı civarında belirgin pikler görülmüştür. Bu şekilde gözlenen FTIR pikleri listelenmiştir: 3828, 3741, 3658, 3618, 3571, 3527, 3363, 3255, 3224, 3103, 3006, 2963, 2719, 2368, 2335, 1687, 1546, 1510, 1429, 1332, 1249, 1145, 1093, 921, 869, 829, 732, 663, 605, 568, 520. Dekstrinle etkileşime sokulmuş pirit örneğinin spektrumunda ise özellikle $1600\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında kuvvetli pikler görülmüştür. Bu spektrumdan elde edilen pikler şunlardır: 3865, 3820, 3741, 3683, 3647, 3618, 3579, 3502, 3438, 3384, 3294, 3068, 2950, 2904, 2358, 1700, 1652, 1542, 1525, 1460, 1323, 1166, 1126, 1084, 1002, 966, 885, 767, 663, 607, 568, 509.



Şekil 3.39 Pirit, dekstrin, pirit+dekstrin FTIR spektrumları

Albuminle çekilen FTIR spektrumunda sadece 1500 cm^{-1} civarında ve $700\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında nispeten zayıf albumin pikleri oluşmuştur. Albumin spektrumunda belirlenebilen bütün pikler şu şekilde sıralanabilir: 3855, 3732, 3683, 3602, 3255, 3136, 3016, 2385, 1700, 1664, 1547, 1409, 1359, 1236, 740, 702, 590, 543, 518. 200 mV 'ta albumin ile polarize edilmiş pirit spektrumunda da zayıf IR pikleri elde edilmiştir. Şekil 3.40'daki pirit-albumin spektrumunda gözlenen pikler 3838, 3803, 3728, 3681, 3596, 3544, 3409, 3300, 3253, 3085, 3028, 2997, 2941, 2393, 1714, 1672, 1547, 1453, 1357, 1207, 1086, 1037, 970, 817, 767, 648, 572, 541, 511 cm^{-1} dalga boylarıdır.

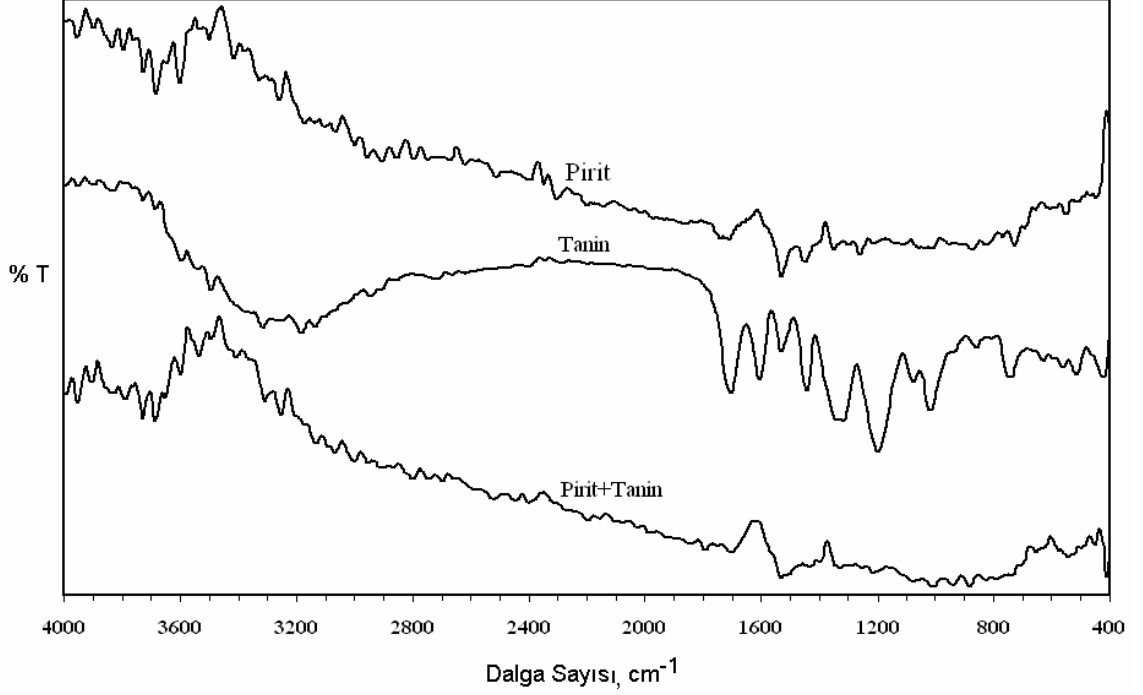


Şekil 3.40 Pirit, albumin, pirit+albumin FTIR spektrumları

Tanin spektrumu (Şekil 3.41) incelendiğinde özellikle 1700-400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında kuvvetli pikler gözlenmiştir. Tanin ile 200 mV'ta etkileşime tabii tutulan pirit örneğinin FTIR spektrumunda ise bu kadar belirgin pikler elde edilememiştir. Bu iki spektrumda oluşan IR pikleri aşağıda liste halinde verilmiştir:

Tanin spektrumunda belirlenen IR pikler: 3832, 3726, 3685, 3596, 3496, 3319, 3186, 3141, 2950, 2918, 1712, 1614, 1539, 1452, 1330, 1211, 1087, 1029, 873, 759, 646, 574, 528.

200 mV'ta tanin ile polarize edilmiş pirit spektrumunda elde edilen pikler: 3840, 3791, 3726, 3687, 3652, 3598, 3535, 3409, 3311, 3253, 3139, 3070, 3008, 2804, 1716, 1542, 1444, 1340, 1226, 1093, 1024, 896, 750, 671, 559, 518.



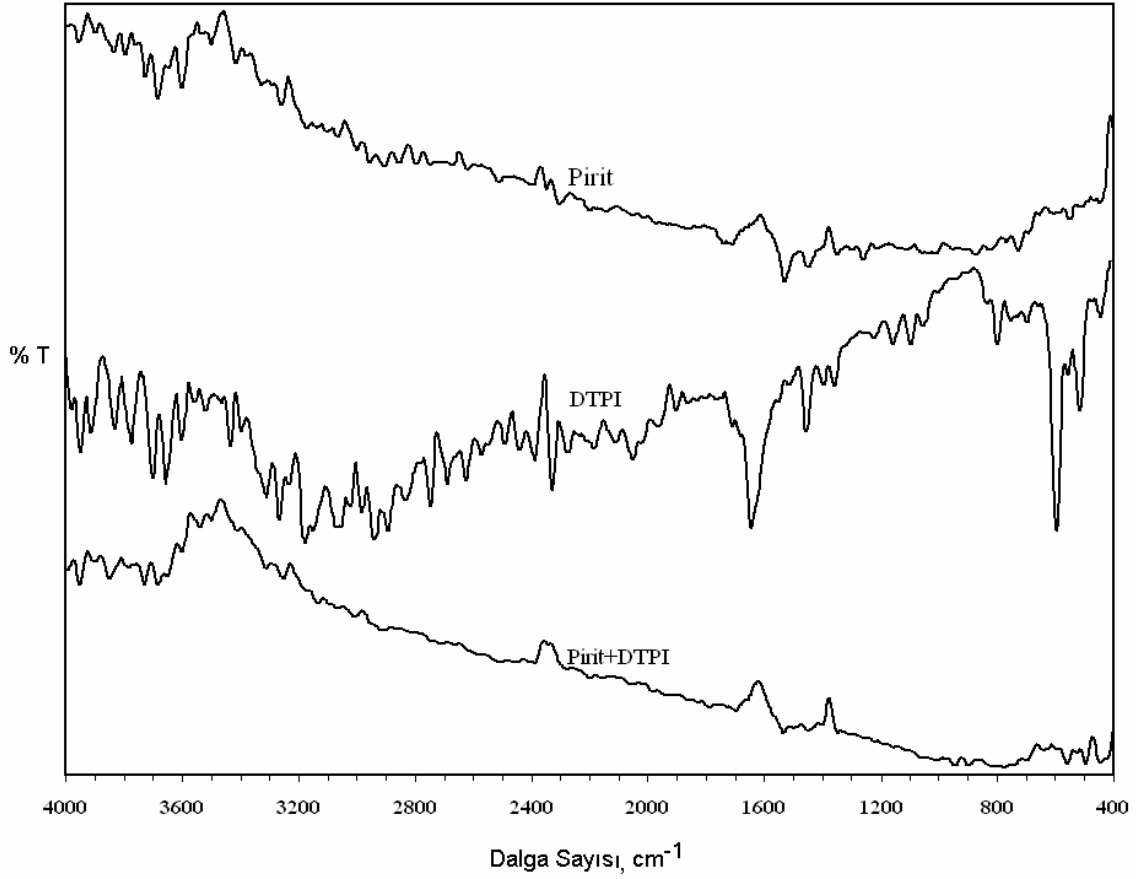
Şekil 3.41 Tanin, Pirit, Pirit+Tanin FTIR spektrumları

3.3.2 Toplayıcı Ortamda FTIR Çalışmaları

Pirit, DTPI, pirit-DTPI ve toplayıcı ortamda metal iyonları ile organik reaktiflerin değişik kombinasyonlarında çekilen FTIR spektrumları Şekil 3.42 -3.48'de gösterilmektedir.

3.3.2.1 Ditiyofosfin (DTPI) ve Piritin FTIR Spektrumları

Şekil 3.42'de DTPI'nin FTIR grafiği incelendiğinde özellikle 1500-400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında DTPI'e ait pikler belirgin bir şekilde görülmüştür. DTPI spektrumunda 3830, 3774, 3699, 3656, 3600, 3434, 3309, 3265, 3180, 3151, 3076, 3024, 2983, 2945, 2896, 2750, 2334, 1650, 1463, 1409, 1369, 1166, 1107, 1066, 810, 765, 709, 605, 570, 525 cm^{-1} pikleri belirlenmiştir. 200 mV'ta DTPI ile polarize edilmiş pirit spektrumunda ise bu kadar şiddetli tanımlayıcı pikler gözlenememiştir. Bu spektrumda belirlenebilen pikler şunlardır: 3851, 3732, 3685, 3650, 3602, 3539, 3504, 3315, 3257, 3141, 3072, 3016, 2914, 2397, 1708, 1544, 1512, 1458, 1411, 1022, 958, 914, 788, 711, 653, 572, 540, 509.



Şekil 3.42 Pirit, DTPI ve pirit + DTPI FTIR spektrumları

3.3.2.2 Toplayıcı Ortamda Metal İyonları ve Piritin FTIR Spektrumları

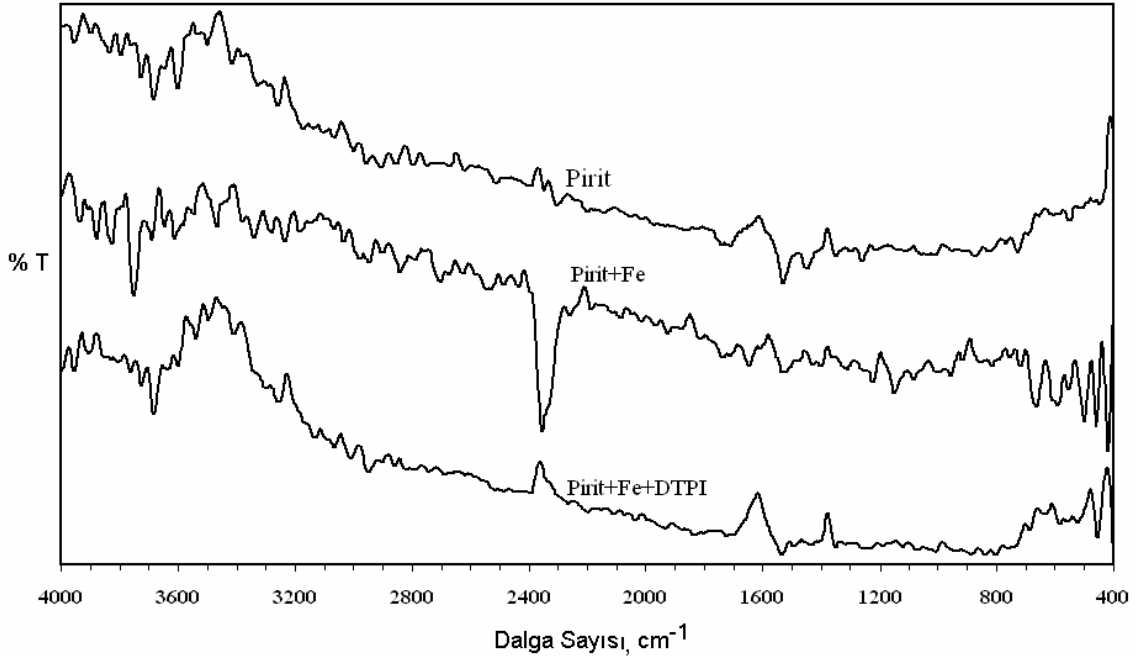
Şekil 3.43'de DTPI varlığında Cu^{+2} ile kondisyonlanmış piritin FTIR grafiği verilmiştir. Spektrumda gözlenen pikler zayıf şekilde gerçekleşmiştir. Pirit+ Cu^{+2} +DTPI'e ait pikler: 3855, 3832, 3803, 3732, 3685, 3602, 3562, 3502, 3313, 3255, 3141, 3072, 3024, 2950, 2906, 2395, 1710, 1674, 1542, 1458, 1340, 1236, 1135, 1024, 954, 895, 846, 759, 730, 675, 557, 517 cm^{-1} dalga sayısındadır.



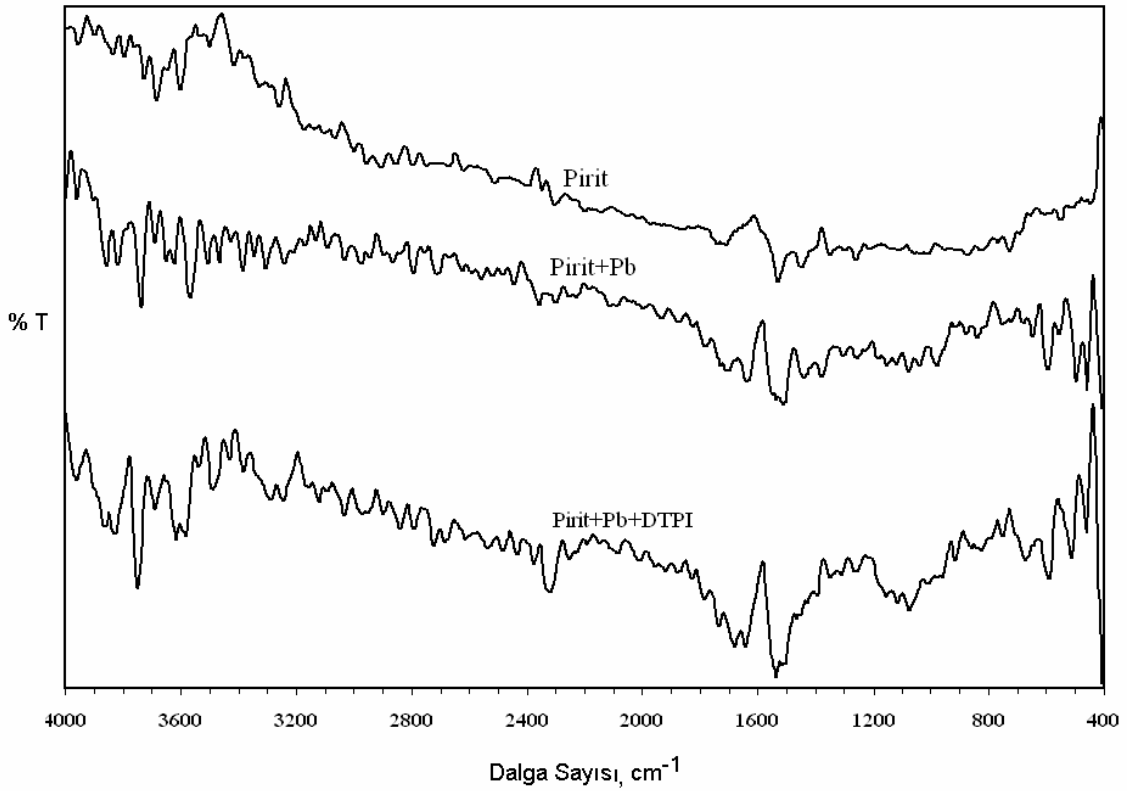
Şekil 3.43 Pirit, pirit+Cu ve pirit+Cu+DTPI FTIR spektrumları

DTPI ile Fe^{+2} iyonu ile şartlandırılmış pirit örneğinin IR pikleri zayıf gerçekleşmekle birlikte özellikle $1600-400\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısında ayırt edilebilir bir kaç pik oluşmuştur (Şekil 3.44). Fe^{+2} ve DTPI ile kondisyonlanmış piritin FTIR pik değerleri 3803, 3764, 3724, 3681, 3600, 3539, 3498, 3409, 3261, 3136, 3071, 3014, 2950, 2401, 1735, 1703, 1544, 1498, 1450, 1361, 1132, 1024, 902, 850, 819, 750, 702, 651, 597, 570, 536 cm^{-1} dalga sayısında bulunmuştur.

Pb ilavesi durumunda toplayıcı ortamda elde edilen pirit spektrumu Şekil 3.45'de görülmektedir. Pb ilavesi özellikle $1600-400\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında önemli ayırt edilebilir piklere neden olmuştur. Bu spektrumda tespit edilebilen IR pikleri şunlardır: 3865, 3832, 3747, 3687, 3614, 3583, 3488, 3384, 3292, 3247, 3124, 3037, 2981, 2950, 2334, 1687, 1650, 1544, 1514, 1396, 1361, 1325, 1276, 1166, 1126, 1086, 972, 927, 838, 760, 686, 605, 524 cm^{-1} .



Şekil 3.44 Pirit, Fe ve Pirit + Fe FTIR Spektrumları



Şekil 3.45 Pirit, pirit+ Pb ve pirit+Pb+DTPI FTIR spektrumları

3.3.2.3 Toplayıcı Ortamda Pirit-Metal İyonları ve Organik Bastırıcıların FTIR Spektrumları

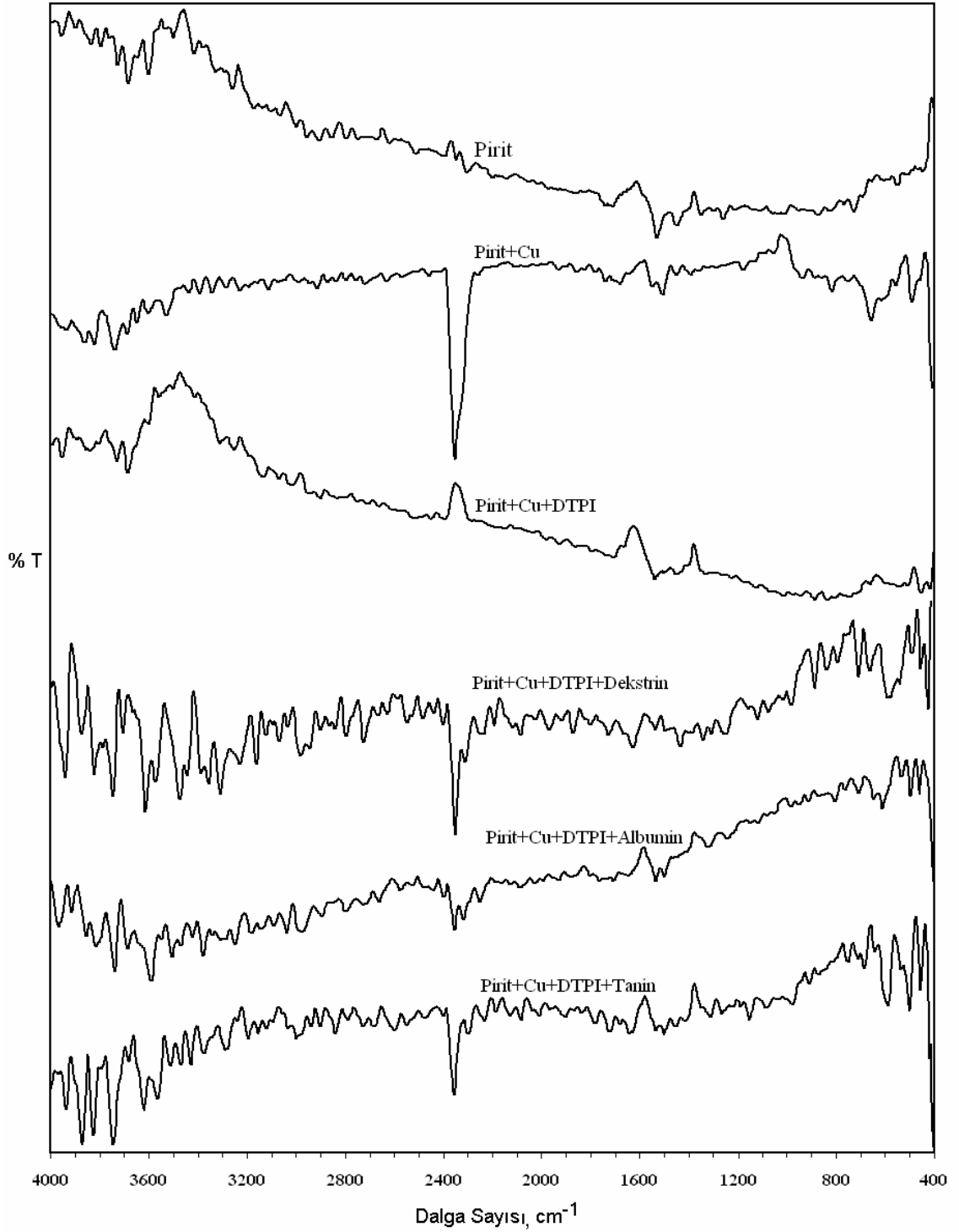
Metal iyonları ve organik reaktiflerin pirit ile etkileşimini incelemek amacıyla üç farklı metal iyonu (Cu, Pb ve Fe) ve organik reaktifin (dekstrin, albumin ve tanin) pirit örneği ile 200 mV'ta polarizasyonu yapılmış ve deney örneğinin FTIR Spektrumları çekilmiştir. Elde edilen spektrumlar Şekil 3.44-3.46'da verilmiştir.

Bakırın toplayıcı ortamda organik reaktif soğurumuna etkisini gösteren spektrumlar değerlendirildiğinde (Şekil 3.46) en önemli ayırt edici piklerin 800-500 cm^{-1} dalga sayısı aralığında olduğu tespit edilmiştir. Her üç spektrumda 4000-3000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında ise farklı oluşum gözlenmiştir. Bu organik reaktiflerle bakır iyonu varlığında çekilen FTIR spektrumlarında belirlenen pikler aşağıda verilmiştir.

Toplayıcı ortamda 200 mV'ta bakır ve dekstrin ile polarize edilen piritin FTIR spektrumunda belirlenen pikler: 3872, 3820, 3745, 3612, 3573, 3475, 3359, 3309, 3234, 3164, 3070, 2987, 2950, 2906, 2844, 2800, 2356, 2318, 1641, 1544, 1506, 1446, 1352, 1321, 1259, 1132, 993, 898, 850, 804, 721, 675, 603, 586, 553, 505 cm^{-1} .

Toplayıcı ortamda 200 mV'ta bakır ve albumin ile polarize edilen piritin FTIR spektrumunda belirlenen pikler: 3855, 3816, 3737, 3685, 3589, 3504, 3473, 3425, 3379, 3309, 3251, 3186, 3039, 2985, 2902, 2806, 2360, 2324, 2260, 1716, 1654, 1544, 1508, 1413, 1328, 1257, 1130, 997, 964, 925, 817, 775, 723, 654, 627, 549, 507 cm^{-1} .

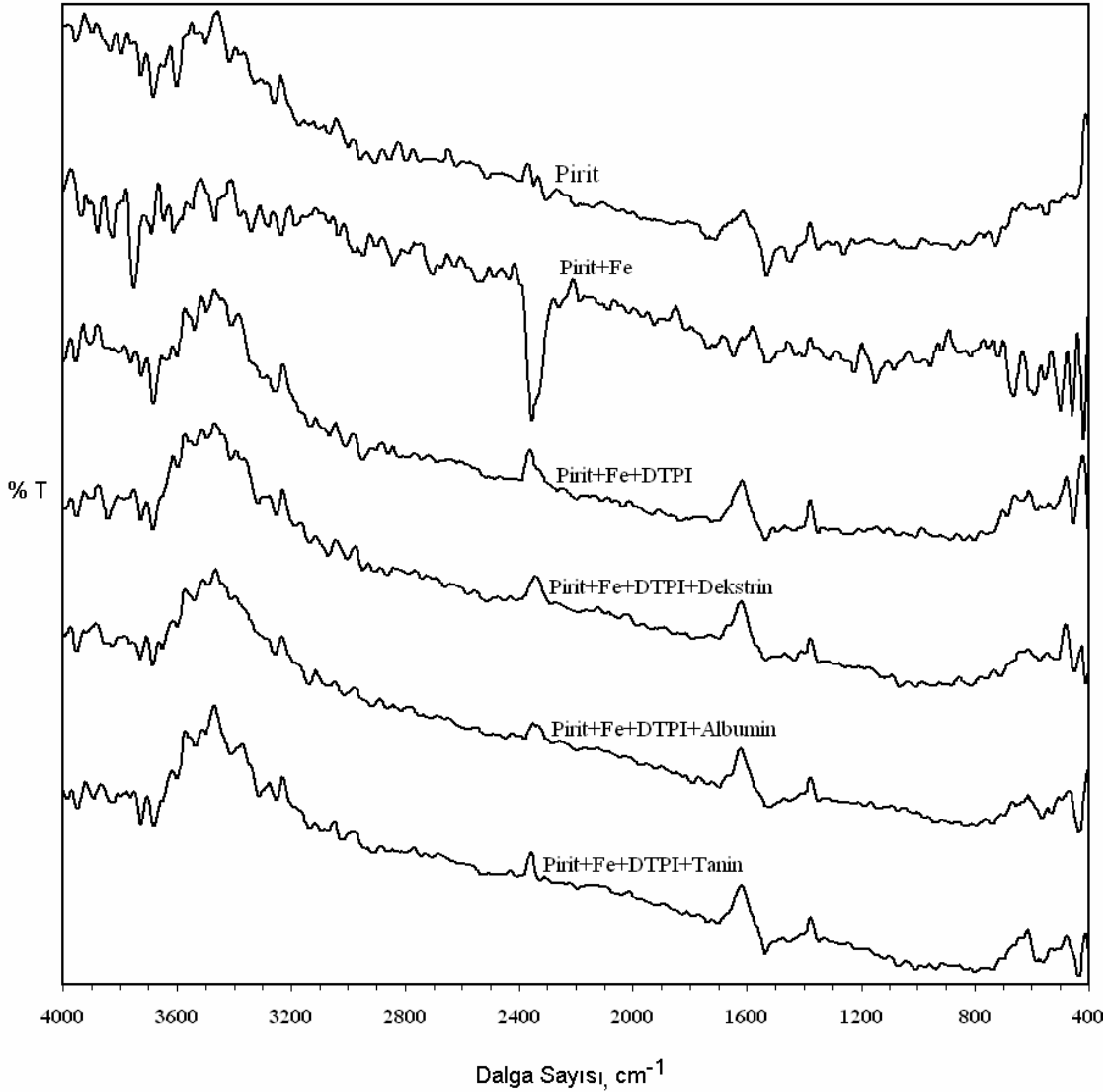
Toplayıcı ortamda 200 mV'ta bakır ve tanin ile polarize edilen piritin FTIR spektrumunda belirlenen pikler: 3868, 3824, 3745, 3618, 3566, 3514, 3471, 3429, 3377, 3288, 3195, 3037, 3002, 2945, 2906, 2846, 2362, 1731, 1645, 1544, 1508, 1461, 1425, 1321, 1162, 1097, 991, 918, 761, 696, 603, 545, 513 cm^{-1} .



Şekil 3.46 Toplayıcısız ortamda pirit, Pirit+Cu; toplayıcı ortamda Pirit+Cu, Pirit+Cu+ organik bastırıcı FTIR Spektrumları

Toplayıcılı ortamda pirit+Fe spektrumu ile pirit+Fe+organik reaktif spektrumları karşılaştırıldığında organik reaktiflerin bu spektrumlarda 4000 ile 700 cm^{-1} dalga sayısı aralığında önemli bir değişime neden olmadığı gözlenmiştir.

Ayrırt edici pikler 700-400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında gözlenmiştir (Şekil 3.47). Bu spektrumlarda tespit edilen pikler aşağıda verilmiştir.



Şekil 3.47 Toplayıcısız ortamda pirit, Pirit+Fe; Toplayıcı ortamda Pirit+Fe Pirit+Fe+ organik bastırıcı FTIR Spektrumları

Toplayıcılı ortamda 200 mV'ta demir ve dekstrin ile polarize edilen piritin FTIR spektrumunda belirlenen pikler: 3841, 3726, 3687, 3598, 3539, 3413, 3319, 3255, 3072, 3012, 2954, 2871, 2397, 1706, 1544, 1448, 1357, 1130, 1074, 1021, 956, 894, 833, 725, 590, 525 cm^{-1} .

Toplayıcılı ortamda 200 mV'ta demir ve albumin ile polarize edilen piritin FTIR spektrumunda belirlenen pikler: 3855, 3828, 3732, 3687, 3598, 3542, 3496, 3413, 3261, 3137, 3072, 3024, 2921, 2385, 1706, 1542, 1461, 1359, 1197, 1151, 954, 752, 709, 669, 576, 543, 509 cm^{-1} .

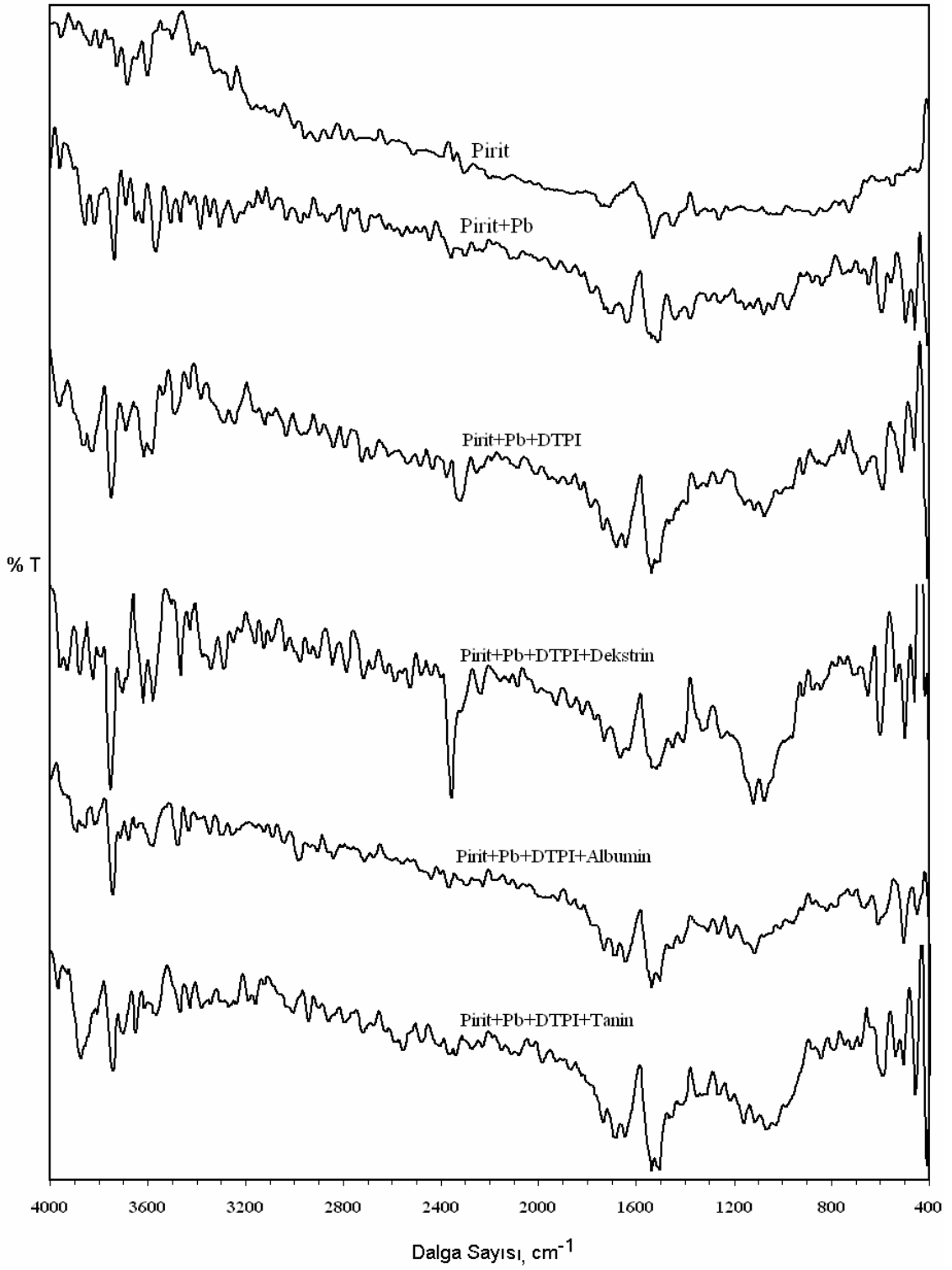
Toplayıcı ortamda 200 mV'ta demir ve tanin ile polarize edilen piritin FTIR spektrumunda belirlenen pikler: : 3836, 3728, 3683, 3598, 3533, 3416, 3315, 3257, 3139, 3028, 2920, 2389, 1749, 1712, 1544, 1465, 1359, 1085, 1022, 950, 813, 754, 597, 576, 514 cm^{-1} .

Toplayıcı ortamda piritin organik reaktif ve kurşun ile şartlandırma sonrasında çekilen FTIR spektrumları Şekil 3.48'da verilmiştir. Her üç spektrum da incelendiğinde özellikle 1600-400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında önemli ayırt edilebilir IR pikleri elde edilmiştir. Spektrumlarda belirlenen IR pikleri aşağıda verilmiştir.

Toplayıcı ortamda 200 mV'ta kurşun ve dekstrin ile polarize edilen FTIR spektrumunda belirlenen pikler: 3876, 3822, 3751, 3705, 3618, 3579, 3467, 3344, 3292, 3124, 3037, 2981, 2908, 2362, 1739, 1676, 1643, 1542, 1514, 1417, 1338, 1261, 1132, 1085, 972, 930, 854, 723, 661, 611, 543, 513 cm^{-1} .

Toplayıcı ortamda 200 mV'ta kurşun ve albumin ile polarize edilen FTIR spektrumunda belirlenen pikler: 3855, 3816, 3743, 3676, 3585, 3479, 3434, 3348, 3299, 3255, 3097, 3043, 2985, 2910, 2842, 2372, 1741, 1699, 1652, 1544, 1510, 1461, 1425, 1321, 1271, 1224, 1164, 1226, 972, 833, 798, 678, 619, 516 cm^{-1} .

Toplayıcı ortamda 200 mV'ta kurşun ve tanin ile polarize edilen FTIR spektrumunda belirlenen pikler: 3872, 3743, 3705, 3645, 3568, 3469, 3429, 3380, 3342, 3270, 3226, 3191, 3159, 3008, 2943, 2862, 2375, 2343, 1743, 1691, 1652, 1544, 1512, 1465, 1425, 1359, 1271, 1168, 1126, 1078, 1039, 856, 730, 696, 603, 547, 518 cm^{-1} .



Şekil 3.48 Toplayıcısız ortamda pirit, Pirit+Pb; Toplayıcı ortamda Pirit+Pb Pirit+Pb+ organik bastırıcı FTIR Spektrumları

4. TARTIŞMA

4.1. Ditiyofosfinin Piritin Elektrokimyasal Davranışına ve Piritin Flotasyonuna Etkisi

Toplayıcısız ortamda pirit flotasyonuna elektrokimyasal potansiyelin metal iyonlarının ve organik bastırıcıların etkisi karşılaştırılmalı olarak incelenmiştir. Öncelikli olarak toplayıcısız ortamda piritin -500 +1000 mV aralığında elektrokimyasal spektrumu çekilmiştir (Şekil 3.1). Anodik taramada yaklaşık olarak -250 mV ve 400 mV'ta başlayan iki yükseltgenme piki ve katodik taramada ise 400 mV ile 0 mV'ta başlayan iki indirgenme piki gözlenmiştir. Anodik bölgede elde edilen birinci oksidasyon pikinin akım şiddeti tarama hızının artışı ile artmıştır. Bununla birlikte bu pikin oluşum potansiyelinde de hafif bir değişim gerçekleşmiştir. Tarama hızının artışı ile pik potansiyeli yükseltgen değerlere doğru değişmiştir. Benzer bir davranış yaklaşık 0 mV'ta başlayan indirgenme pikinde de ortaya çıkmış ve pik oluşum potansiyeli tarama hızının artışı ile hafif bir şekilde indirgen değerlere doğru kaymıştır. Dönüşümlü voltamogramda gözlenen bu tür davranış tam olarak tersinir olmayan bir elektrokimyasal süreç işaret etmektedir (Bott, 1999; Güler ve diğ., 2009a; Kounaves, 1997).

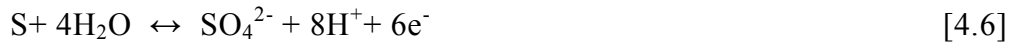
Anodik bölgede gözlenen ilk oksidasyon pikinin tepkime 4.1'e göre pirit yüzeyinin bozunması sonucu Fe^{+2} iyonunun açığa çıkışını ve mineral yüzeyinde elementer kükürt oluşumunu gösterdiği tahmin edilmiştir (Chander ve Briceno, 1987; Pang ve Chander, 1993; Tao ve diğ., 2003; Hiçyılmaz ve diğ., 2004a,b; Kocabağ ve Güler, 2007).



Potansiyelin artışıyla birlikte yüksek potansiyelerde kararlı olmayan Fe^{+2} iyonu daha kararlı bir faz olan ferrik hidroksit bileşiğine dönüşür. Bu dönüşüm ferrous hidroksit oluşumu sonrası ferrik hidroksite oksidasyonu ile veya ferrous iyonunun ferrik iyonuna yükseltgenmesi sonrası mineral yüzeyinde ferrik hidroksit çökmesi yoluyla gerçekleşir (Tepkime 4.2-4.5) (Camuzcu ve diğ., 2004; Ekmekçi, 1995; Zhang ve diğ., 1997; Chander, 1987)



Elementer kükürdün, yüksek potansiyelerde kararlı olmamasından dolayı, potansiyelin artışıyla tepkime 4.6'ya göre sülfata dönüştüğü tahmin edilmiştir. Fakat bu tepkime kinetiği yavaş ilerleyen bir süreç olduğundan elementer kükürt oluşumunun bir ara fazda gerçekleştiği düşünülmektedir (Latimer 1952; Pourbaix, 1966; Peters, 1976; Ekmekçi, 1995).



Tersinir bir süreç için anodik ve katodik tepkimelerin yakın değerlerde başlaması ve pik noktaları arasındaki mesafenin $59/n$ mV olması gerekmektedir (Güler ve diğ., 2005; Çekirdek, 2005; Gökmeşe, 2004). Bununla birlikte Şekil 3.1 incelendiğinde pirit yüzeyinde gerçekleşen redoks tepkimelerinin tam olarak tersinir olmadığı tahmin edilmiştir. Anodik taramada yüzey oksidasyonu sonucu tepkime 4.1-4.5'e göre oluşan ferrik hidroksidin katodik taramada ferrous hidrokside (tepkime 4.5) indirgendiği ve bu katodik sürecin yaklaşık 0 mV'ta başlayan şiddetli katodik pike neden olduğu tahmin edilmiştir (Kocabağ, 1993; Ekmekçi, 1995; Hiçyılmaz ve diğ., 2004). Bu tepkime anodik taramada yükseltgenme yönünde tekrar gerçekleşerek birinci anodik pike neden olmuştur. Bu iki pik arasındaki akım şiddeti farkı, yaklaşık 0 mV'ta başlayan katodik pikin sadece ferrik hidroksitin indirgenmesi tepkimesine ait olmadığını, farklı indirgenme süreçlerinin de gerçekleştiğini göstermektedir. Bu süreç muhtemelen anodik taramada bir ara fazda oluşan elementer kükürdün tepkime 4.7-4.8'e göre indirgenmesidir. Elementer kükürdün indirgenmesi sonucu oluşabilecek olan

bileşenler tepkimelerden de görüleceği gibi H₂S ve HS⁻ olabilir. Bu iki bileşenin kararlılık sınırı yaklaşık pH 6.8 civarındadır. Dolayısıyla katodik süreç sonucu oluşan baskın indirgenme ürününün HS⁻ olduğu düşünülmüştür (Latimer, 1952; Peters, 1976; Ekmekçi, 1995).



Toplayıcısız ortamda pirit flotasyonuna elektrokimyasal koşulların etkisini belirlemek amacıyla azot gazı ile oksijeni uzaklaştırılan tampon çözeltide farklı potansiyelerde (-400 mV, -100 mV, 200 mV, 500 mV, 800 mV) pirit örneği şartlandırılarak flotasyon deneyleri yapılmıştır (Şekil 3.27). Potansiyelin artışı ile birlikte orta yükseltgen potansiyele kadar flotasyon verimi artmış, daha yüksek potansiyel değerlerinde pirit veriminde ciddi bir değişim gerçekleşmemiştir. Potansiyelin düşüşü ile verimde gözlenen düşüşün temel nedeni HS⁻ ve H₂S oluşumuna dayandırılmaktadır (Camuzcu ve diğ., 2004; Ekmekçi, 1995; Ekmekçi ve Demirel, 1997; Fuerstenau ve diğ., 1968; Kocabağ ve Güler, 2007). Diğer taraftan yükseltgen potansiyelerde piritin oksidasyonu sonucu mineral yüzeyinde oluşan elementer kükürt (S⁰) pirit verimini iyileştirmiştir (Ekmekçi ve Demirel, 1997; Fuerstenau ve diğ., 1968; Kocabağ ve Güler, 2007). Bununla birlikte Güler ve diğ. (2009b), kimyasal olarak kontrol edilen elektrokimyasal koşullarda temas açısı yöntemi ile pirit hidrofobluğunu inceledikleri çalışmada yükseltgen potansiyellere çıktıkça temas açısının düştüğünü belirlemişler ve hidrofobluktaki azalmayı pirit yüzeyinin yoğun bir şekilde Fe-oksihidroksitlerle kaplanması ile açıklamışlardır.

Nötr pH'da ve toplayıcısız ortamda yapılan deneylerde piritin yüzeyinde meydana gelen değişimleri karakterize etmek için infrared spektrumları (FT-IR) alınmıştır (Şekil 3.36). Pirite ait FTIR pik değerleri literatürde; 900-1100 cm⁻¹ aralığında oksisülfür (Chernyshova, 2003); 1380-1390 cm⁻¹ aralığında ferrik hidroksit (Tolstoy ve diğ., 2003); 920-930 cm⁻¹ aralığında ferrik sülfür (Nyquist,

1997; Nakamoto, 1997); 985, 993 ve 1015 cm^{-1} 'de simetrik SO_3^{2-} (Nyquist, 1997); 1255 cm^{-1} 'de asimetrik SO_3^{2-} (Nakamoto, 1997; Luther, 1987; Kelsall ve diğ., 1999; Moses ve diğ., 1991); 1000, 1105-1126 cm^{-1} aralığında tiyosülfat (Chernyshova, 2003, Hug, 1997, Nakamoto, 1997, Shu ve diğ., 1991); 980 cm^{-1} ve 1370 cm^{-1} 'de ferros hidroksit (Chernyshova, 2003, 2001, Hug, 1997, Nakamoto, 1997, Shu ve diğ., 1991); 1086 cm^{-1} 'de oksitlenmiş ferros ve türlere ait (Mermillod-Blondin ve diğ., 2005); 1195 cm^{-1} 'de ferrik sülfat (Mermillod-Blondin ve diğ., 2005); 1016, 1232 cm^{-1} (Leppinen ve diğ., 1989) ve 1000-1200 cm^{-1} aralığında pirit (Gadsden, 1975); 600-800 cm^{-1} aralığında oksitlenmiş piritin yüzey (Gadsden, 1975) pikleri olarak verilmektedir.

Şekil 3.36'da piritin FTIR grafiği incelendiğinde literatürde verilen pirit piklerinden 922 ve 1020 cm^{-1} 'de oksisülfür pikleri; 922 cm^{-1} 'de ferrik sülfat piki; 1114 ve 1122 cm^{-1} 'de ise tiyosülfat pikleri; 1020, 1114, 1122, 1136 ve 1196 cm^{-1} 'de pirit pikleri; 601, 614, 627, 671, 709 ve 742 cm^{-1} 'de oksitlenmiş pirit yüzeyine ait pikler görülmektedir.

Dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak ditiyofosfinin pirit minerali yüzeyinde elektrokimyasal davranışı incelenmiştir (Şekil 3.2). Ditiyofosfinle çekilen voltamogramlar toplayıcısız ortamda çekilen voltamogramlarla karşılaştırıldığında, ne anodik pik ve katodik piklerin potansiyel değerlerinde kayma, ne de yeni pik oluşumu gözlenmiştir. DTPI'nin pirit yüzeyi ile çok az etkileşime girmesi, nötr ve alkali pH değerlerinde pirit yüzeyinde demir hidroksit bileşiklerinin baskın olmasına bağlanmıştır. Pirit-DTPI etkileşiminin elektrokimyası üzerine yapılan çalışmalarda, DTPI'nin orta yükseltgen potansiyellerde pirit yüzeyine tiyol radikali şeklinde soğrulduğu ve 500 mV'un üzerinde ise mineral yüzeyinde dimer oluşumu gerçekleştiği ortaya konulmuştur (Güler, 2005; Hiçyılmaz ve diğ., 2004a,b).

DTPI ilavesi piritin flotasyon verimine etkisinin incelendiği çalışmalar, karşılaştırması amacıyla, toplayıcısız ve toplayıcılı ortamlardaki sonuçlar Şekil 3.30'da birlikte gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi -400 mV'ta yapılan deney hariç, diğer tüm potansiyellerde toplayıcı ilavesinin verimi önemli sayılabilecek ölçüde artırmıştır. Bu durum DTPI'nin piritin hidrofobluğunu nispeten artırdığını göstermektedir. İndirgen potansiyellerden yükseltgen potansiyellere doğru piritin flotasyon verimi sürekli artış göstererek 200 mV'ta

yaklaşık %75'e ulaşmıştır. Daha yükseltgen potansiyel değerlerinde de (500 mV-800 mV) benzer yüksek verim değerleri elde edilmiştir.

Piritin DTPI ile etkileşimi FTIR spektrumları ile incelenmiştir. DTPI'ne ait FTIR pik değerleri literatürde; 700 cm^{-1} 'in altında P-S ve S-S (Leppinen, 1991; Güler ve diğ., 2004; Pouchert, 1981; Colthup ve diğ., 1990; Hope ve diğ., 2003-a); 585±20 cm^{-1} (Colthup ve diğ., 1990) aralığında ve 605 cm^{-1} 'de (Hope ve diğ., 2003-a; Hope ve diğ., 2003-b; Colthup ve diğ., 1990; Shishkov ve diğ., 1972) P=S; 525 cm^{-1} 'de PS2 (Hope ve diğ., 2003-a; Hope ve diğ., 2003-b; Colthup ve diğ., 1990; Shishkov ve diğ., 1972); 2850-2950 cm^{-1} aralığında CH₃, CH₂ ve CH (Güler, 2005; Güler ve diğ., 2004; Pouchert, 1981; Colthup ve diğ., 1990); 1350-1450 cm^{-1} aralığında P-CH₂, CH₃ ve CH (Güler ve diğ., 2004); 1300-1350 cm^{-1} 'de CH (Hope ve diğ., 2003-a; Hope ve diğ., 2003-b; Colthup ve diğ., 1990; Pouchert, 1981); 1150-1170 cm^{-1} aralığında asimetrik (CCC) (Hope ve diğ., 2003-a; Hope ve diğ., 2003-b; Colthup ve diğ., 1990; Pouchert, 1981); 750-850 cm^{-1} aralığında CH₃ (Pouchert, 1981); 900-1250 cm^{-1} aralığında isobütil gruplarına ait (Leppinen, 1991; Güler ve diğ., 2004; Pouchert, 1981; Colthup ve diğ., 1990;) pikler verilmiştir.

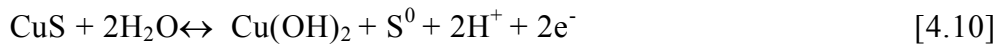
Şekil 3.42'de DTPI' nin FTIR grafiği incelendiğinde literatürde tanımlan DTPI piklerinin önemli bir kısmı ayırt edilebilir bir şekilde oluşmuştur: 525 cm^{-1} , 570 ve 607 cm^{-1} 'de P-S ve P=S pikleri; 3000-2800 cm^{-1} aralığında CH₃, CH₂ ve CH pikleri; 1500-1300 cm^{-1} dalga sayısı arasında P-CH₂, CH₃ ve CH pikleri; 1166 cm^{-1} 'de (CCC) piki; 765 ve 810 cm^{-1} 'de CH₃ pikleri; 1066, 1107 ve 1166 cm^{-1} 'de isobütil gruplarına ait pikler tespit edilmiştir. Aynı şekil üzerinde verilen pirit-DTPI etkileşimine ait spektrum incelendiğinde büyük oranda pirit spektrumu benzer pik oluşumuna sahip olduğu görülebilir. Özellikle 4000-3000 cm^{-1} ve 1600-600 cm^{-1} dalga sayısı aralığında oluşan FTIR pikleri pirit-DTPI etkileşiminin zayıf olduğunu, mineral yüzeyinin Fe-oksihidroksitlerle kaplı olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte 600-400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında oluşan P-S ve P=S pikleri ve 3000-2800 cm^{-1} dalga sayısı aralığında çok zayıf bir şekilde de olsa oluştuğu tespit edilebilen CH₃, CH₂ ve CH pikleri pirit yüzeyinde DTPI varlığını göstermektedir. S-S bandına ait olan 505 cm^{-1} 'de oluşan FTIR piki pirit yüzeyine soğrulan DTPI bileşiminin dimer olduğunu göstermektedir (Coulthup ve diğ., 1975; Shishkov ve Nikolov, 1972; Güler, 2005; Güler ve diğ., 2004, 2005, 2006, Hiçyılmaz ve diğ., 2004a,b).

4.2. Metal İyonlarının Piritin Elektrokimyasal Davranışına ve Pirit Flotasyonuna Etkisi

Cu^{+2} iyonunun piritin elektrokimyasal davranışına etkisi dönüşümlü voltametri tekniği ile incelenmiştir (Şekil 3.3). Cu^{+2} ilavesiyle pirit elektrodu yüzeyinde anodik bölgede yaklaşık 0 mV ve 230 mV'ta kuvvetli oksidasyon piklerinin olduğu, ayrıca bakırsız ortamda yaklaşık 400 mV civarında görülen anodik pikin, bakırlı ortamda da görüldüğü tespit edilmiştir.

Bakırlı ortamda anodik taramada yüzey oksidasyonu sonucu 0 mV ve 400 mV'ta oluşan oksidasyon piklerinin tepkime 4.1-4.5'e göre olduğu bölüm 4.1'de tartışılmıştır. Anodik taramada 0 mV değerinde görülen pike karşılık gelen elektrokimyasal tepkime, pirit yüzeyinin oksidasyonunu göstermektedir (Tepkime 4.1).

Bakır ile piritin etkileşimi sonucu mineral yüzeyinde tepkime 4.9'a göre kovellit oluşur. Bakır ile şartlandırılmış piritin çekilen voltamogramında yaklaşık 230 mV'ta gözlenen yeni oksidasyon piki, pirit elektrodu yüzeyinde kovellit oluşumundan kaynaklanmaktadır. Yaklaşık 230 mV'ta oluşan anodik pikin tepkime 4.10'a göre pirit elektrot yüzeyinde olan CuS 'in oksidasyonu sonucunda kuprik hidroksit oluşumunu göstermektedir (Laajalehto ve diğ., 1999; Buckley ve diğ.,1984).



Pirit elektrodu voltamogramında katodik taramada var olan piklere ilave olarak elektrodun bakır iyonu ile şartlandırılması sonucu 150 mV civarında zayıf bir indirgenme piki oluşmuştur (Şekil 3.3). Anodik taramada yaklaşık 230 mV'ta oluşan oksidasyon piki bu zayıf pike neden olmuştur. Bu katodik indirgenme süreci sonucunda tepkime 4.10'un ters yönde ilerlemesi ile $\text{Cu}(\text{OH})_2$ indirgenerek mineral yüzeyinde tekrar CuS oluşmuştur. Ayrıca yaklaşık 400 mV ve 0 mV'ta başlayan indirgenme piklerinin şiddeti de belirli oranda artmıştır. Yukarıda da

belirtildiği gibi Fe^{+2}/Fe^{+3} hidroksit redoks çifti ve elementer kükürdün indirgenmesi sonucu yaklaşık 0 mV'ta başlayan kuvvetli indirgenme piki oluşmuştur. Bakır ilavesi ile bu pikin akım şiddetindeki gözlenen artış pirit elektrodu yüzeyinde gerçekleşen farklı bir redoks çiftinin de bu pikin şiddetini artırdığını göstermiştir. Belirtilen bu iki indirgenme pikinin şiddetindeki artış elektrot yüzeyinde oluşması muhtemel Cu-oksihidroksit veya sülfoksi bileşikleri ve polisülfidlerden kaynaklanmış olabilir.

Toplayıcısız ve toplayıcılı ortamda Cu^{+2} iyonunun pirit flotasyonuna etkisi incelenmiştir (Şekil 3.28 ve Şekil 3.31). Şekilden de görüldüğü gibi Cu^{+2} ilavesi ile özellikle yükseltgen potansiyellerde piritin flotasyon veriminde çok hafif artış meydana gelmiştir. Cu^{+2} ilavesi durumunda, nötr pH değerine sahip çözelti ortamında 300 mV'un üzerinde, metal konsantrasyonuna bağlı olarak Cu-hidroksitler oluşmasına rağmen bu değerlerde pirit yüzeyinde oluşabilecek olası hidrofobik CuS ve S^0 veya hidrofobik karakterli polisülfidler verimde hafif artışa neden olmuştur (Hiçyılmaz ve diğ., 2004).

Şekil 3.36'da verilen Pirit, Cu^{+2} ve Pirit- Cu^{+2} spektrumları incelendiğinde özellikle 1200-800 cm^{-1} aralığında bakıra ait karakteristik IR pikleri, bakır ile etkileşime tabii tutulmuş pirit spektrumunda gözlenmemiştir. Belirtilen spektrumda 1066 cm^{-1} , 950 cm^{-1} , 667 cm^{-1} ve 630 cm^{-1} IR dalga boylarında oksisülfüre ve oksitlenmiş piritte ait pikler (Chernyshova, 2003; Gadsden, 1975) tespit edilmesine rağmen 1000-400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında pirit yüzeyinde oluştuğu tahmin edilen farklı bakır bileşiklerine ait yeni şiddetli FTIR pikler elde edilmiştir.

Cu^{+2} iyonu ile şartlandırılmış piritin DTPI ile etkileşimini belirlemek amacıyla 200 mV'ta polarize edilmiş pirit örneğinin FTIR spektrumu elde edilmiştir (Şekil 3.43). DTPI varlığında Cu^{+2} ile şartlandırılmış piritin FTIR grafiği incelendiğinde; Hope ve diğ., (2005) tarafından Cu-DTPI kompleks bileşiğine, Anirudhan ve Suchithra (2008) tarafından ise Cu-O'e ait olduğu ifade edilen 517 cm^{-1} 'deki piki; 900-1100 cm^{-1} aralığında pikler veren (Chernyshova, 2003) oksisülfüre ait piklerden 954 ve 1024 cm^{-1} pikleri; 1000-1200 cm^{-1} aralığında pikler veren (Gadsden, 1975) piritte ait piklerinden 1024 ve 1135 cm^{-1} pikleri; 600-800 cm^{-1} aralığında oksitlenmiş piritin yüzey (Gadsden, 1975) piklerine ait 675, 730 ve 759 cm^{-1} pikleri; 700 cm^{-1} 'in altında P-S ve S-S (Leppinen, 1991; Güler

ve diğ., 2004; Pouchert, 1981; Colthup ve diğ., 1990; Hope ve diğ., 2003-a) piklerine ait 517, 557 ve 675 cm^{-1} pikleri; 2850-2950 cm^{-1} aralığında pik veren CH_3 , CH_2 ve CH (Güler, 2005; Güler ve diğ., 2004; Pouchert, 1981; Colthup ve diğ., 1990) piklerine ait 2906 ve 2950 cm^{-1} pikleri; 1300-1350 cm^{-1} 'de aralığında pik veren CH (Hope ve diğ., 2003-a; Hope ve diğ., 2003-b; Colthup ve diğ., 1990; Pouchert, 1981) piklerine ait 1340 cm^{-1} piki; 750-850 cm^{-1} aralığında pik veren CH_3 (Pouchert, 1981) piklerinden 759 ve 846 cm^{-1} piki; 900-1250 cm^{-1} aralığında isobütil gruplarına ait piklerden (Leppinen, 1991; Güler ve diğ., 2004; Pouchert, 1981; Colthup ve diğ., 1990) 954, 1024, 1135 ve 1236 cm^{-1} pikleri görülmektedir.

Cu^{+2} iyonlarının piritin hidrofobluk ve flotasyon davranışına etkisi birçok araştırmacı tarafından tartışılmış, Cu^{+2} iyonun varlığında pirit yüzeyinin Cu minerali gibi davrandığı tespit edilmiştir (Dichman, 2001; Hiçyılmaz, 2004; Jaajelehto, 1999; Zhang, 1997). Sülfürlü demir minerallerin bakır aktivasyonu üzerine yapılan çalışmalarda Cu^{+2} 'nin Cu^{+1} 'e indirgenmesinde iyon değişiminin kendiliğinden gerçekleştiği belirlenmiştir (Finkelstein, 1997; Weisener and Gerson, 2000a; Weisener and Gerson, 2000b). Bakır iyonunun pirit yüzeyine soğurumunun, sfaleritin Cu^{+2} ile canlandırılmasında olduğu gibi birebir iyon değişimi ile gerçekleşmediği, pirit yüzeyinden çözeltiye geçen demir iyonları ile mineral yüzeyine soğurulan bakır iyonlarının oranının 1:1 olmadığı yapılan araştırmalar ile ortaya konulmuştur (Weisener and Gerson, 2000 a,b).

Sfaleriti canlandırmak amacıyla uzun yıllardır kullanılan bakır iyonu, pirotin (Chang ve diğ, 1954; Bushell, 1962; Rao, 1971a,b) ve piriti de (Gebhart ve Richardson, 1987) canlandırmak için kullanılabilir. Bununla birlikte bakır iyonu pirit içeren sfalerit cevheri flotasyonunda sfalerite karşı seçici yaklaşarak pirit yüzeyliliğinde önemli bir değişime neden olmamaktadır (Zhang ve diğ, 1997).

Zhang ve diğ (1997), piritli sfalerit cevherinde bakır ile canlandırılmış sfaleritin seçici olarak ayrılması amacıyla flotasyon pülpüne sodyum sülfid ilavesini önermişlerdir. Araştırmacılar hafif alkali ortamda sodyum sülfid ilavesiyle sfalerit mineralinin piritte karşı bakır ile daha seçici bir şekilde canlandırılarak yüzdürülebildiğini belirlemişlerdir.

Metal iyonlarının pirit flotasyonuna etkisi üzerine yapılan çalışmalarda belirli flotasyon koşullarında sfalerit için canlandırıcı olarak kullanılabilirliği ortaya konulan ferrus (Fe^{+2}) iyonlarının piriti de canlandığı, Pb^{+2} ve Ca^{+2} iyonlarının da pirit yüzeyinde canlandırıcı etki gösterdiği ortaya konulmuştur (Leroux ve diğ., 1987; Zhang ve diğ., 1992, 1997; Güler ve diğ., 2006b; Miller ve diğ., 2006; Pecina ve diğ., 2006; Chandra ve Gerson, 2009).

Fe^{2+} iyonlarının bulunduğu ortamda çekilen pirit voltamogramı incelendiğinde (Şekil 3.4), anodik ve katodik piklerin 0 M Fe^{+2} 'nin voltamogramındaki piklerle aynı olduğu görülmüştür. Fe^{+2} ilavesi ile pirit voltamogramında yaklaşık 0 mV civarında gözlenen anodik pikin şiddetinde hafif bir artış olmuş ve pik noktası hafif bir şekilde indirgen potansiyellere doğru kaymıştır. 400 mV'un üzerinde oluşmaya başlayan ikinci anodik pikinde akım şiddetinde hafif bir artış gerçekleşmiştir. Bu durum hem pirit yüzeyinde meydana gelen elektrokimyasal tepkimelerin ve ürünlerin türünde Fe^{+2} 'den kaynaklanan bir değişim olmadığını hem de piritin yüzeyinin hidroksit tabakasıyla kaplandığını göstermektedir. Anodik taramada bu piklere ilave olarak yaklaşık 300 mV'ta zayıf bir anodik pik oluşmaya başlamıştır. Çözeltiye eklenen Fe^{+2} iyonları yüksek potansiyellerde $Fe(OH)_3$ haline dönüşmektedir. Fe^{+3} iyonları piritin yükseltgenmesini sağlamaktadır. Bu elektrokimyasal tepkime sonunda ferrik iyonları ferrus haline indirgenirler. Fe^{+2} ilave edildikten sonra katodik taramada yaklaşık 400 mV'ta oluşmaya başlayan indirgenme piki daha kuvvetli ve ayırt edilebilir şekilde gerçekleşmiştir. 0 mV'tan daha düşük potansiyelde oluşmaya başlayan ikinci katodik pikin şiddetinde hafif düşüş olmuştur.

Pülpe Fe^{+2} ilave edilerek yapılan flotasyon deneylerinde Fe^{+2} 'nin, piritin yüzebilirliğini düşürdüğü belirlenmiştir (Şekil 3.28 ve Şekil 3.31). Demirin standart oluşum potansiyelinin -447 mV olması nedeniyle Fe^{+2} daha düşük potansiyel değerlerinde hidrofilik metal-hidroksitleri oluşturmaktadır. Bu nedenle potansiyel artışı ile birlikte daha kararlı hidrofilik bileşenlerin yüzeyi kaplaması sonucu verimde hafif düşüş gerçekleşmiştir.

Şekil 3.37'de Fe^{+2} ile şartlandırılmış piritin FTIR grafiği incelendiğinde; 900-1100 cm^{-1} aralığında pikler veren (Chernyshova, 2003) oksisülfüre ait piklerden 973 cm^{-1} piki; 1000-1200 cm^{-1} aralığında pikler veren (Gadsden, 1975) piritte ait piklerinden 1162 cm^{-1} piki; 600-800 cm^{-1} aralığında oksitlenmiş piritin

yüzey (Gadsden, 1975) piklerine ait 605, 619 ve 675 cm^{-1} pikleri görülmektedir. Şekil 3.44'de Fe^{+2} ve DTPI ile kondisyonlanmış piritin FTIR grafiği incelendiğinde; 900-1200 cm^{-1} aralığında pikler veren (Pecina-Trevino ve diğ., 2003) OH gruplarına ait piklerden 902, 1024 ve 1132 cm^{-1} 'deki pikleri; 900-1100 cm^{-1} aralığında oksisülfüre ait piklerden (Chernyshova, 2003) 902 ve 1024 cm^{-1} pikleri; 1000-1200 cm^{-1} aralığında pirit pikleri veren (Gadsden, 1975) piklerden 1024 ve 1132 cm^{-1} 'deki pikleri; 600-800 cm^{-1} aralığında oksitlenmiş piritin yüzey piklerine ait (Gadsden, 1975) 651, 702 ve 748 cm^{-1} oksit pikleri; 700 cm^{-1} 'in altında P-S ve S-S (Leppinen, 1991; Güler ve diğ., 2004; Pouchert, 1981; Colthup ve diğ., 1990; Hope ve diğ., 2003a) piklerine ait 536, 570, 597 ve 651 cm^{-1} pikleri; 585±20 cm^{-1} aralığında pikleri veren (Colthup ve diğ., 1990) P=S piklerine ait 570 ve 597 cm^{-1} pikleri; 2850-2950 cm^{-1} aralığında pik veren (Güler, 2005; Güler ve diğ., 2004; Pouchert, 1981; Colthup ve diğ., 1990) CH_3 , CH_2 ve CH piklerine ait 2950 cm^{-1} piki; 1350-1450 cm^{-1} aralığında pikler veren (Güler ve diğ., 2004) P- CH_2 , CH_3 ve CH piklerine ait 1361 ve 1450 cm^{-1} pikleri; 750-850 cm^{-1} aralığında pikler veren (Pouchert, 1981) CH_3 piklerine ait 750, 819 ve 850 cm^{-1} pikleri; 900-1250 cm^{-1} aralığında pikler veren (Leppinen, 1991; Güler ve diğ., 2004; Pouchert, 1981; Colthup ve diğ., 1990) isobütil gruplarına ait 902, 1024 ve 1132 cm^{-1} pikleri görülmektedir.

Pb^{+2} ilavesi pirit voltamogramında yeni bir pike neden olmamıştır. Anodik taramada elde edilen pirit piklerinin şiddetinin Pb^{+2} ortamda arttığı gözlenmiştir (Şekil 3.5). Pb^{+2} ilave edildikten sonra katodik taramada yaklaşık 400 mV'ta ve 0 mV'ta oluşmaya başlayan iki indirgenme piki daha kuvvetli ve ayırt edilebilir şekilde gerçekleşmiştir. Pb^{+2} ilavesiyle pirit yüzeyinde Pb^{+2} 'den kaynaklanan bir değişim olmamıştır.

Toplayıcısız ve toplayıcı ortamda Pb^{+2} iyonunun pirit flotasyonuna etkisi incelenmiştir. Şekil 3.28 ve Şekil 3.31 incelendiğinde kurşunlu ortamda yapılan flotasyon deneylerinde elde edilen piritin flotasyon verimlerinde kurşunsuz ortamda yapılan flotasyon verimlerine göre hafif bir düşüş gerçekleşmiştir. Verimdeki bu düşüş; Nernst eşitliğine göre metal iyon konsantrasyonuna bağlı olarak standard oluşum potansiyeli -126 mV olan kurşunun pirit yüzeyinde indirgen potansiyellerde hidrofilik metal-hidroksitleri oluşturmasından dolayı olduğu tahmin edilmektedir.

Metal iyonları genellikle mineral yüzeylerine metal hidroksit halinde bağlanırlar (Wehrli, 1990). Mineral yüzeyinde bulunan metal hidroksitler hidrofilik özelliğe sahip olduğundan mineral yüzeyinin ıslanmasına dolayısıyla mineralin bastırılmasına neden olurlar (Acar ve Somasundaran, 1992; Grano ve diğ., 1988; Kant ve diğ., 1994; Sun ve diğ., 1991; Chander, 1985, 1991).

Şekil 3.38'de Pb^{+2} ile kondisyonlanmış piritin FTIR grafiği incelendiğinde; 1045 cm^{-1} ve $1390\text{-}1396\text{ cm}^{-1}$ aralığında pikler veren (Chernyshova, 2001) $Pb(OH)_2$ 'nin 1396 cm^{-1} 'deki piki; $1380\text{-}1390\text{ cm}^{-1}$ aralığında pikler veren ferrik hidroksit (Tolstoy ve diğ., 2003) piklerinden 1388 cm^{-1} piki; 993 cm^{-1} 'de simetrik SO_3^{2-} (Nyquist, 1997) piki; $900\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ aralığında pikler veren (Chernyshova, 2003) oksisülfüre ait piklerden 993 cm^{-1} piki; $1000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ aralığında pikler veren (Gadsden, 1975) piritte ait piklerinden 1089 cm^{-1} piki; $600\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ aralığında oksitlenmiş piritin yüzey (Gadsden, 1975) piklerine ait 607 ve 659 cm^{-1} pikleri görülmektedir.

Şekil 3.45'de DTPI varlığında Pb^{+2} ile kondisyonlanmış piritin FTIR grafiği incelendiğinde; 1045 cm^{-1} ve $1390\text{-}1396\text{ cm}^{-1}$ aralığında pikler veren (Chernyshova, 2001) $Pb(OH)_2$ 'nin 1396 cm^{-1} 'deki piki; 760 ile 930 cm^{-1} 'de pikler veren (Liu ve Laskowski, 1989) $Pb(OH)_2$ (hidroksil grup)'na ait pikler 760 ile 930 cm^{-1} pikleri; $900\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ aralığında oksisülfüre ait piklerden (Chernyshova, 2003) 927 , 972 ve 1085 cm^{-1} pikleri; $920\text{-}930\text{ cm}^{-1}$ aralığında pikler veren (Nyquist, 1997; Nakamtoto, 1997) ferrik sülfid piklerine ait 927 cm^{-1} piki; $1105\text{-}1126\text{ cm}^{-1}$ aralığında pik veren (Chernyshova, 2001, Hug, 1997, Nakamoto, 1997, Shu ve diğ., 1991) tiyosülfat piklerine ait 1126 cm^{-1} piki; oksitlenmiş ferros ve türlere ait (Mermillod-Blondin ve diğ., 2005) 1086 cm^{-1} oksitlenmiş ferros piki; $1000\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ aralığında pirit pikleri veren (Gadsden, 1975) piklerden 1085 , 1126 ve 1166 cm^{-1} 'deki pikleri; $600\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ aralığında oksitlenmiş piritin yüzey piklerine ait (Gadsden, 1975) 605 , 686 ve 763 cm^{-1} oksit pikleri; 700 cm^{-1} 'in altında P-S ve S-S (Leppinen, 1991; Güler ve diğ., 2004; Pouchert, 1981; Colthup ve diğ., 1990; Hope ve diğ., 2003a) piklerine ait 524 , 605 ve 686 cm^{-1} pikleri; $585\pm 20\text{ cm}^{-1}$ aralığında pikleri veren (Colthup ve diğ., 1990) ve 605 cm^{-1} 'de (Hope ve diğ., 2003-a; Hope ve diğ., 2003-b; Colthup ve diğ., 1990; Shishkov ve diğ., 1972) P=S piklerine ait 605 cm^{-1} piki; $2850\text{-}2950\text{ cm}^{-1}$ aralığında pik veren (Güler, 2005; Güler ve diğ., 2004; Pouchert, 1981; Colthup ve diğ., 1990) CH_3 , CH_2 ve

CH piklerine ait 2950 cm^{-1} piki; $1350\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ aralığında pikler veren (Güler ve diğ., 2004) P-CH₂, CH₃ ve CH piklerine ait 1325 , 1361 ve 1396 cm^{-1} pikleri; $1300\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ aralığında pik veren (Hope ve diğ., 2003-a; Hope ve diğ., 2003-b; Colthup ve diğ., 1990; Pouchert, 1981) CH piklerine ait 1325 cm^{-1} piki; $1150\text{-}1170\text{ cm}^{-1}$ aralığında pikler veren (Hope ve diğ., 2003-a; Hope ve diğ., 2003-b; Colthup ve diğ., 1990; Pouchert, 1981) asimetrik (CCC) pikine ait 1166 cm^{-1} piki; $750\text{-}850\text{ cm}^{-1}$ aralığında pikler veren (Pouchert, 1981) CH₃ piklerine ait 760 ve 838 cm^{-1} pikleri; $900\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ aralığında pikler veren (Leppinen, 1991; Güler ve diğ., 2004; Pouchert, 1981; Colthup ve diğ., 1990) isobütil gruplarına ait 927 , 972 , 1086 , 1126 ve 1166 cm^{-1} pikleri görülmektedir.

Toplayıcısız ortamda Pb⁺² ve Fe⁺² iyonları pirit veriminde hafif düşüşe neden olmuştur. Bu düşüşün temel nedeninin mineral yüzeyinde oluşan metal hidroksitler olduğu düşünülmektedir.

Toplayıcı ortamda Cu canlandırıcı etki gösterirken Fe⁺² ve Pb⁺² bastırıcı etki göstermiştir. Bunun nedeni fosfin türü toplayıcıların Cu-sülfürlere seçici soğurumudur. Piritin fosfin ile veriminin nispeten artması mineral yüzeyinde oluşan S⁰ veya polisülfatlar gibi hidrofobik bileşenler iken Fe⁺² ilavesi durumunda düşmesinin nedeni ise Fe⁺² iyonlarına karşı seçici olmasıdır. Ayrıca verimdeki düşüşün özellikle Pb⁺² ilavesi durumunda az olması Fe⁺² ile önemli düşüş gözlenmesi yukarıda da belirtildiği gibi standart oluşum potansiyelleri ile açıklanabilir.

4.3. Organik Bastırıcıların (Dekstrin, Albumin ve Tanin) Piritin Elektrokimyasal Davranışına ve Pirit Flotasyonuna Etkisi

Organik bastırıcılardan dekstrinin pirit yüzeyinde meydana gelen elektrokimyasal tepkimelere etkisini belirlemek için voltamogramlar çekilmiştir (Şekil 3.6). Dekstrin ilavesi piritin elektrokimyasal davranışında önemli bir değişime neden olmamıştır. Anodik taramada elde edilen pirit piklerinin şiddetinin dekstrinli ortamda çok az düştüğü gözlenmiştir. Pik şiddetindeki bu düşüşe dekstrinin belirli oranda elektron transferini engelleyerek pasif yüzeye neden olduğu tahmin edilmiştir.

Dekstrin ilavesi toplayıcısız ortamda piritin flotasyon verimini çok önemli ölçüde düşürdüğü gözlenmiştir (Şekil 3.29). Bu durumun nedeni, mineral yüzeyinde metal iyonik bölgelerin oluşması ve metal iyonu ile bastırıcı arasındaki etkileşimle mineral yüzeyinin bastırıcılar tarafından kaplanmasıdır (Liu and Laskowski, 1989). Piritin oksidasyonu sonucu ancak yükseltgen potansiyellerde metal hidroksitler oluştuğundan yükseltgen potansiyellerde verim düşmüştür.

Polisakkaritlerin mineral yüzeyindeki metal hidroksitlerle etkileşimleri sayesinde soğuruldukları belirlenmiştir (Laskowski ve Liu, 1999b). Polisakkaritlerin temelde mineral yüzeyinde bulunan metal oksit/hidroksit bileşikleriyle tepkimeye girerek soğuruldukları belirtilmektedir. Doğal polisakkaritlerin yapılarında bulunan tek polar grup hidroksit gruplarıdır. Bastırıcı özellikleri yapılarındaki bu hidroksit gruplarından gelmektedir (Bicak diğ., 2007).

Dekstrine ait FTIR pik değerleri literatürde; 822-862 cm^{-1} aralığında C-C (Szymanski, 1966); 1192, 1296, 1408, 1612, 1628 ve 1635 cm^{-1} 'de C=C (Gidley ve Bociek, 1988; Garcia ve diğ., 2008); 1713 ve 1720 cm^{-1} 'de C=O (Gidley ve Bociek, 1988; Garcia ve diğ., 2008); 806 cm^{-1} 'de karbonil grupları (Tang ve Hills, 2003); 3384 cm^{-1} 'de O-H (Gadsden, 1975; Cases ve diğ., 1989); 2867, 2923 ve 2924 cm^{-1} (Rath ve diğ., 2000), 2895 ve 2929 cm^{-1} 'de (Cael ve diğ., 1974; Corbett ve diğ., 1991; Santha ve diğ., 1990) C-H (-CH₂ grupları) pikleri; 767, 860, 1641 ve 1657 cm^{-1} 'de glikopayranos (Gadsden, 1975; Cases ve diğ., 1989); 1500-1700 cm^{-1} aralığı, 928 ve 1340 cm^{-1} (Cael ve diğ., 1974; Corbett ve diğ., 1991; Santha ve diğ., 1990), 1155, 1372, 1419, 1440 cm^{-1} ve 1350-1450 cm^{-1} aralığında CH₂ ve C-OH gruplarının (Gadsden, 1975; Cases ve diğ., 1989); 1021 cm^{-1} 'de CH₂ burulma (Gadsden, 1975; Cases ve diğ., 1989); 1027, 1083 ve 1084 cm^{-1} 'de CH₂OH (Gadsden, 1975; Cases ve diğ., 1989); 3310 cm^{-1} (Cael ve diğ., 1974; Corbett ve diğ., 1991; Santha ve diğ., 1990) ve 3255 cm^{-1} 'de (Gadsden, 1975) H-OH pikleri olarak verilmektedir.

Şekil 3.39'da dekstrinin FTIR grafiği incelendiğinde literatürde verilen dekstrin piklerinden 829 cm^{-1} 'de C-C piki; 3255 cm^{-1} 'de H-OH piki; 1429 cm^{-1} aralığında CH₂ piki; 1510, 1546 ve 1687 cm^{-1} 'de C-OH pikleri görülmektedir.

Şekil 3.39'da dekstrin ile muamele edilmiş piritin FTIR grafiği incelendiğinde literatürde verilen dekstrin piklerinden; 3384 cm^{-1} 'de O-H piki; 765

cm^{-1} 'de glikopayranos piki; 1510, 1525, 1542, 1652 ve 1700 cm^{-1} 'de ise C-OH pikleri; $900-1100 \text{ cm}^{-1}$ aralığında pikler veren (Chernyshova, 2003) oksisülfüre ait piklerden $966, 1002$ ve 1086 cm^{-1} pikleri; $1105-1126 \text{ cm}^{-1}$ aralığında pik veren (Chernyshova, 2001, Hug, 1997, Nakamoto, 1997, Shu ve diğ., 1991) tiyosülfat piklerine ait 1126 cm^{-1} piki; oksitlenmiş ferros ve türlere ait (Mermillod-Blondin ve diğ., 2005) 1086 cm^{-1} oksitlenmiş ferros piki; $1000-1200 \text{ cm}^{-1}$ aralığında pikler veren (Gadsden, 1975) piritte ait piklerinden $1002, 1086, 1126$ ve 1162 cm^{-1} pikleri; $600-800 \text{ cm}^{-1}$ aralığında oksitlenmiş piritin yüzey (Gadsden, 1975) piklerine ait $607, 663$ ve 765 cm^{-1} pikleri görülmektedir.

Albuminin piritin elektrokimyasal davranışına etkisi incelenmiştir (Şekil 3.7). Albumin ilavesi durumunda da pirit voltamogramında yeni pik oluşmamıştır. Fakat, albumin pirit yüzeyini kaplayarak pasif bir yüzey oluşmasına neden olduğundan anodik taramada elde edilen pirit piklerinin şiddetinin albuminli ortamda çok az düştüğü gözlenmiştir

Albuminle yapılan flotasyon deneylerinde, albumin pirit yüzeyi ile etkileşime girerek pirit yüzeyine hidrofilik özellik kazandırmıştır (Şekil 3.29 ve Şekil 3.32). Bu nedenle toplayıcı ve toplayıcısız ortamda yapılan flotasyon deneylerinde piritin flotasyon veriminde çok önemli ölçüde düşümlere gözlenmiştir. Albumin olmadığında %65-75 civarında olan flotasyon verimi, albuminle yapılan deneylerde toplayıcısız ortamda yaklaşık %10-20, toplayıcı ortamda yaklaşık %25-35 olmuştur.

Albumine ait FTIR pik değerleri literatürde; 1500 ve 1700 cm^{-1} 'de NH-CO (Jackson ve diğ., 1997); $1649-1659 \text{ cm}^{-1}$ aralığında Amid I (Jackson ve Mantsch, 1995; Chesne ve diğ., 2006; Militello ve diğ., 2004); $3200-3300 \text{ cm}^{-1}$ aralığında simetrik NH_2 (Jing-ping ve diğ., 2004; Song, 2000); $2962,86 \text{ cm}^{-1}$ 'de N-H (Jing-ping ve diğ., 2004; Song, 2000); $2551,02 \text{ cm}^{-1}$ 'de hidrosülfür (Jing-ping ve diğ., 2004; Song, 2000); 1296 cm^{-1} 'de C=O (Jing-ping ve diğ., 2004; Song, 2000); 1400 cm^{-1} 'de (Jackson ve Mantsch, 1995; Chesne ve diğ., 2006; Militello ve diğ., 2004) ve $1423,78 \text{ cm}^{-1}$ 'de COO^- (Jing-ping ve diğ., 2004; Song, 2000); $1062,94 \text{ cm}^{-1}$ 'de OH- (Jing-ping ve diğ., 2004; Song, 2000); 1547 cm^{-1} 'de Amid II (Jackson ve Mantsch, 1995; Chesne ve diğ., 2006; Militello ve diğ., 2004); 1453 cm^{-1} 'de CH_2 (Jackson ve Mantsch, 1995; Chesne ve diğ., 2006; Militello ve diğ., 2004); 1242

cm^{-1} 'de Amid III (Jackson ve Mantsch, 1995; Chesne ve diğ., 2006; Militello ve diğ., 2004) pikleri olarak verilmiştir.

Şekil 3.40'da albuminin FTIR grafiği incelendiğinde literatürde verilen albumin piklerinden 1700 cm^{-1} 'de NH-CO piki; 1547 cm^{-1} 'de Amid II piki; 3255 cm^{-1} 'de simetrik NH_2 piki görülmektedir.

Şekil 3.40'da albumin ile muamele edilmiş piritin FTIR grafiği incelendiğinde literatürde verilen albumin piklerinden; 3253 ve 3300 cm^{-1} 'de simetik NH_2 pikleri; 1547 cm^{-1} 'de Amid II piki; 1453 cm^{-1} 'de CH_2 piki; $900-1100 \text{ cm}^{-1}$ aralığında pikler veren (Chernyshova, 2003) oksisülfüre ait piklerden 970 , 1037 ve 1086 cm^{-1} pikleri; oksitlenmiş ferros ve türlere ait (Mermillod-Blondin ve diğ., 2005) 1086 cm^{-1} oksitlenmiş ferros piki; $1000-1200 \text{ cm}^{-1}$ aralığında pikler veren (Gadsden, 1975) piritte ait piklerinden 1037 ve 1086 cm^{-1} pikleri; $600-800 \text{ cm}^{-1}$ aralığında oksitlenmiş piritin yüzey (Gadsden, 1975) piklerine ait 648 ve 767 cm^{-1} pikleri görülmektedir.

Taninin pirit yüzeyinde meydana gelen elektrokimyasal tepkimelere etkisini belirlemek için çizilen Şekil 3.8 incelendiğinde tanin ilavesi pirit voltamogramında yeni bir pike neden olmamıştır. Anodik taramada elde edilen pirit piklerinin şiddetinde taninli ortamda önemli bir değişim gözlemlenmemiştir. Tanin ilave edildikten sonra katodik taramada 400 mV 'ta oluşmaya başlayan indirgenme pikinin akım şiddetinde belirli bir artış olmuştur.

Tanin ilavesi toplayıcısız ortamda piritin flotasyon verimini çok önemli ölçüde düşürdüğü gözlenmiştir (Şekil 3.29 ve Şekil 3.32). Mineral yüzeyinde oluşan metal hidroksitlerle tanin etkileşimi mineral yüzeyini pasifize yaptığından verimi düşürmüştür.

Tanine ait FTIR pik değerleri literatürde; $3100-3550 \text{ cm}^{-1}$ aralığında (Silverstein ve Webster, 1998) ve $3000-3600 \text{ cm}^{-1}$ aralığında (Yurtsever ve Şengil, 2009a) fenolik $-\text{OH}$ piki; $730-840 \text{ cm}^{-1}$ ve $740-910 \text{ cm}^{-1}$ aralıklarında (Özacar ve diğ., 2008; Özacar ve diğ., 2006), 1160 cm^{-1} 'de (Kim ve Kim, 2003) C-H piki; $3000-3200 \text{ cm}^{-1}$ aralığı (Yurtsever ve Şengil, 2009a) ve 2900 cm^{-1} 'de (Kim ve Kim, 2003) aromatik C-H piki; 1732 cm^{-1} 'de karboksil-karbonil gruplarına ait pik (Kim ve Kim, 2003); $1600-1650 \text{ cm}^{-1}$ aralığı (Yurtsever ve Şengil, 2009b), 1444 ve 1604 cm^{-1} 'de (Garro-Galvez ve diğ., 1996) aromatik C=C pikleri; 1037 ve 1315

cm^{-1} 'de fenol gruplarına ait pikler (Holopainen ve diğ., 1998); 1085-1150 cm^{-1} aralığı ve 1190 cm^{-1} 'de (C-O-C) gruplarına ait pikler (Yurtsever ve Şengil, 2009b; Özacar ve diğ., 2005); 960-1100 cm^{-1} aralığında C-O (Yurtsever ve Şengil, 2009b) pikleri olarak verilmiştir.

Şekil 3.41'de taninin FTIR grafiği incelendiğinde literatürde verilen tanin piklerinden 3141, 3186, 3319, 3496 ve 3596 cm^{-1} 'de -OH pikleri; 759 ve 873 cm^{-1} 'de C-H pikleri; 3141 ve 3186 cm^{-1} 'de fenolik -OH pikleri; 1614 cm^{-1} 'de aromatik C=C piki; 1087 cm^{-1} 'de C-O-C piki; 1029 ve 1087 cm^{-1} 'de C-O pikleri görülmektedir.

Şekil 3.41'de tanin ile muamele edilmiş piritin FTIR grafiği incelendiğinde literatürde verilen tanin piklerinden; 3008, 3070, 3139, 3253, 3311, 3409, 3535 ve 3598 cm^{-1} 'de fenolik -OH pikleri; 750 ve 896 cm^{-1} 'de C-H pikleri; 3008, 3070 ve 3139 cm^{-1} 'de aromatik C-H pikleri; 1444 cm^{-1} 'de aromatik C=C pikleri; 1093 cm^{-1} 'de (C-O-C) gruplarına ait pik; 1024 ve 1093 cm^{-1} 'de ise C-O pikleri; 900-1100 cm^{-1} aralığında pikler veren (Chernyshova, 2003) oksisülfüre ait piklerden 1024 ve 1093 cm^{-1} pikleri; 1000-1200 cm^{-1} aralığında pikler veren (Gadsden, 1975) piritte ait piklerinden 1024 ve 1086 cm^{-1} pikleri; 600-800 cm^{-1} aralığında oksitlenmiş piritin yüzey (Gadsden, 1975) piklerine ait 671 ve 750 cm^{-1} pikleri görülmektedir.

Organik bastırıcı ilavesi ile pirit veriminde ciddi düşüşler gözlenmiştir. Bu düşüş özellikle yükseltgen potansiyellerde önemli oranda gerçekleşmiştir. Dekstrinin bastırıcı etkisi, albumin ve tanin ile karşılaştırıldığında düşük düzeyde kalmıştır. Dekstrin ve tanin ilave edildiğinde indirgen potansiyellerde piritin yüzebilirliği, bastırıcısız ortamda elde edilen flotasyon verimleri ile karşılaştırıldığında benzer eğilim ortaya koymuştur.

4.4. Metal İyonları ve Organik Bastırıcıların Piritin Elektrokimyasal Davranışına Etkisi

Metal iyonlarının ve organik bastırıcıların birlikte kullanılması durumunda piritin elektrokimyasal davranışı dönüşümlü voltametri deneyleriyle incelenmiştir. Pirit-dekstrin etkileşimine toplayıcısız (Şekil 3.9) ve toplayıcı (Şekil 3.18) ortamda Cu^{+2} iyonunun etkisini belirlemek amacıyla voltamogramlar çizilmiştir.

Şekil 3.9'da da görüldüğü gibi bakırsız ortamda yaklaşık 0 mV'ta gerçekleşen birinci anodik pik ve 400 mV'un üzerinde oluşmaya başlayan ikinci anodik pikin bakır ilavesiyle birlikte akım şiddeti artmıştır. Bakırlı ortamda 0 mV ve 400 mV'ta oluşan oksidasyon pikleri piritin yüzey yüzey oksidasyonu sonucu oluşmuştur (tepkime 4.1-4.5). Ayrıca yaklaşık 250 mV'ta oluşmaya başlayan zayıf anodik pikin bakırlı ortamda CuS oksidasyonu sonunda oluştuğu tahmin edilmiştir.

Katodik taramada yeni pik oluşmamış var olan iki katodik pikinde akım şiddetleri belirli oranda artmıştır. 0 mV'ta oluşan indirgenme pikinin gözlenmesi elementer kükürdün H₂S ve HS⁻ indirgenmesi (tepkime 4.7-4.8) sonucu 400 mV'ta oluşan indirgenme piki ise elementer kükürdün, tepkime 4.6'ya göre sülfata dönüşmesi sonucunda oluştuğu düşünülmektedir.

Anodik ve katodik taramada oluşan piklerin şiddetinin artmasının nedeni ise pirit yüzeyinde Cu⁺² iyonları ile dekstrinin etkileşiminden kaynaklandığı tahmin edilmektedir.

Toplayıcı ortamda pirit, Pirit+Cu⁺²+dekstrin ve pirit+Cu⁺²+dekstrin+DTPI voltamogramları aynı grafik üzerinde sunulmuştur (Şekil 3.18). Cu⁺² iyonunun varlığında DTPI ile çekilen voltamogramlar Şekil 3.9'da verilen voltamogramlara benzer davranış ortaya koymuştur. Anodik bölgede yaklaşık 100 mV'ta kuvvetli bir oksidasyon piki gerçekleşirken katodik taramada -50 mV ve -250 mV'ta şiddetli indirgen pikler oluşmuştur. Katodik bölgede yaklaşık 400 mV'ta başlayan indirgenme piki DTPI ilavesiyle kaybolmuştur.

Toplayıcı ortamda Cu⁺² iyonu ilavesi pirit yüzeyinin hidrofobik CuS ve S⁰ veya hidrofobik karakterli polisülfidler gibi olmasını sağlayarak flotasyon veriminde az da olsa bir artış (Şekil 3.33), dekstrin ilavesinde ise dekstrinin pirit yüzeyine hidrofilik bir özellik kazandırdığından verimde önemli ölçüde düşüş (Şekil 3.32) gerçekleşmiştir. Dekstrinin kullanıldığı flotasyon deneyinde %20-40 verim elde edilirken, dekstrin ve Cu iyonunun kullanıldığı deneylerde ise verim %30-50 olmuştur. Verimdeki bu artışın nedeni pirit yüzeyinde oluşan Cu(OH)₂ gibi metal hidroksitlerle dekstrinin etkileşime girmesidir.

Bakırın toplayıcı ortamda organik reaktif soğurumuna etkisini gösteren spektrumlar değerlendirildiğinde (Şekil 3.46) en önemli ayırt edici piklerin 800-

500 cm^{-1} dalga sayısı aralığında olduğu tespit edilmiştir. Spektrumda 4000-3000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında ise farklı oluşum gözlenmiştir.

Şekil 3.46'da DTPI varlığında Cu^{+2} ve dekstrin ile şartlandırılmış piritin FTIR grafiği incelendiğinde; Hope ve diğ., (2005) tarafından Cu-DTPI kompleks bileşiğine ait olduğu ifade edilen 517 cm^{-1} 'deki pik görülmektedir. Piritte ait FTIR pik değerleri; 900-1100 cm^{-1} aralığında oksisülfür (Chernyshova, 2003) 993 cm^{-1} piki; 993 cm^{-1} 'de simetrik SO_3^{2-} (Nyquist, 1997); 1255 cm^{-1} 'de asimetrik SO_3^{2-} (Nakamoto, 1997; Luttrell, 1987; Kelsall ve diğ., 1999; Moses ve diğ., 1991); 1000-1200 cm^{-1} aralığında pirit (Gadsden, 1975) 1132 cm^{-1} ; 600-800 cm^{-1} aralığında oksitlenmiş piritin yüzey (Gadsden, 1975) 603, 675, ve 721 cm^{-1} pikleri görülmektedir.

Ayrıca Şekil 3.46'da DTPI'ne ait pikler; 700 cm^{-1} 'in altında (Leppinen, 1991; Güler ve diğ., 2004; Pouchert, 1981; Colthup ve diğ., 1990; Hope ve diğ., 2003-a) 675, 603, 586, 553, 505 cm^{-1} P-S ve S-S pikleri; 585±20 cm^{-1} aralığında ve 605 cm^{-1} 'de (Hope ve diğ., 2003-a; Hope ve diğ., 2003-b; Colthup ve diğ., 1990; Shishkov ve diğ., 1972) 603 cm^{-1} P=S piki; 2850-2950 cm^{-1} aralığında pik veren (Güler, 2005; Güler ve diğ., 2004; Pouchert, 1981; Colthup ve diğ., 1990) 2950, 2906 ve 2844 cm^{-1} CH_3 , CH_2 ve CH pikleri; 1350-1450 cm^{-1} aralığında (Güler ve diğ., 2004) 1446 ve 1352 cm^{-1} P- CH_2 , CH_3 ve CH pikleri; 1300-1350 cm^{-1} aralığında pik veren (Hope ve diğ., 2003-a; Hope ve diğ., 2003-b; Colthup ve diğ., 1990; Pouchert, 1981) 1350 ve 1321 cm^{-1} CH pikleri; 750-850 cm^{-1} aralığında CH_3 (Pouchert, 1981) 850 ve 804 cm^{-1} pikleri ; 900-1250 cm^{-1} aralığında isobütil gruplarına ait (Leppinen, 1991; Güler ve diğ., 2004; Pouchert, 1981; Colthup ve diğ., 1990;) 1250, 1132 cm^{-1} pikleri görülmektedir.

Dekstrine ait FTIR pik değerleri ise 822-862 cm^{-1} aralığında C-C (Szymanski, 1966) 860 cm^{-1} piki; 806 cm^{-1} 'de karbonil grupları (Tang ve Hills, 2003) 806 cm^{-1} ; 1641 cm^{-1} 'de (Gadsden, 1975; Cases ve diğ., 1989) glikopayranos piki; 1500-1700 cm^{-1} ve 1350-1450 cm^{-1} dalga sayısı aralığında (Cael ve diğ., 1974; Corbett ve diğ., 1991; Santha ve diğ., 1990; Gadsden, 1975; Cases ve diğ., 1989); CH_2 ve C-OH gruplarına ait piklerden 1641, 1544, 1506, 1440 ve 1350 cm^{-1} pikleri, 1021 cm^{-1} 'de CH_2 burulma piki (Gadsden, 1975; Cases ve diğ., 1989); 3310 cm^{-1} (Cael ve diğ., 1974; Corbett ve diğ., 1991; Santha ve diğ., 1990) H-OH pikleri olarak Şekil 3.46'da görülmektedir.

Toplayıcısız ve toplayıcı ortamda pirit-albumin etkileşimine Cu^{+2} iyonunun etkisini gösteren akım-potansiyel spektrumları sırasıyla Şekil 3.10 ve Şekil 3.21'de verilmiştir. Şekil 3.10, bakırlı ve bakırsız ortamda pirit-albumin voltamogramlarını göstermektedir. Şekilden de görüldüğü gibi Cu^{+2} ilavesiyle birinci anodik pik daha düşük potansiyelde gerçekleşirken ikinci anodik pikin şiddeti hafif bir şekilde artmıştır. Yaklaşık 250 mV'ta başlayan yeni bir anodik pik oluşmuştur. Katodik taramada ise bakırsız ortamda 400 mV ve 0 mV'ta başlayan indirgenme piklerine ilave olarak bakırlı ortamda çekilen voltamogramda yaklaşık 250 mV ve 100 mV'ta başlayan iki zayıf katodik pik oluşmuştur.

Anodik taramada elde edilen piklerin oluşumu pirit-dekstrin etkileşimine Cu iyonlarının etkisini belirlemek için çekilen voltamogramlarda (Şekil 3.18) görülen piklerle benzerdir. Katodik taramada oluşan zayıf piklerin pirit yüzeyindeki $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ile albumin etkileşiminden dolayı oluştuğu düşünülmektedir.

Şekil 3.21, Pirit-albumin etkileşimine toplayıcı ortamda Cu^{+2} etkisini göstermektedir. Albuminli ortamda, dekstrinli ortamda olduğu gibi, DTPI benzer anodik ve katodik piklere neden olmuştur. Yaklaşık 100 mV'ta oluşan anodik pikin şiddeti Cu^{+2} ilavesi durumunda düşük kalırken, Katodik bölgede yaklaşık 400 mV'ta başlayan birinci indirgenme piki DTPI'li ortamda görülmemiştir.

Şekil 3.33'den de görüldüğü gibi Cu^{+2} ilavesi flotasyon verimi hafif bir artış meydana gelmiştir. 200 mV potansiyelde % 38 olan pirit verimi pülpe albumin ve Cu^{+2} ilave edildiğinde % 47 olmaktadır. Bu artışın nedeni olarak pirit yüzeyinde oluşan metal hidroksitlerle albuminin etkileşime girmesi ve pirit yüzeyinin hidrofobik özellik kazanması gösterilebilir.

Toplayıcı ortamda 200 mV'ta bakır ve albumin ile polarize edilen piritin FTIR spektrumunda belirlenen pikler Şekil 3.46'da pirit için FTIR pik değerleri ; 900-1100 cm^{-1} aralığında (Chernyshova, 2003) 997, 964 ve 925 cm^{-1} oksisülfür pikleri; 920-930 cm^{-1} aralığında (Nyquist, 1997; Nakamoto, 1997) 925 cm^{-1} ferrik sülfür piki; 993 cm^{-1} 'de (Nyquist, 1997) simetrik $(\text{SO}_3)_2^-$ piki; 1255 cm^{-1} 'de (Nakamoto, 1997; Luther, 1987; Kelsall ve diğ., 1999; Moses ve diğ., 1991) asimetrik $(\text{SO}_3)_2^-$ piki; 1000-1200 cm^{-1} aralığında pirit (Gadsden, 1975) 1130 cm^{-1} pirit piki; 600-800 cm^{-1} aralığında (Gadsden, 1975) 775, 723, 654 ve 627 cm^{-1}

oksitlenmiş piritin yüzey pikleri, DTPI'ne ait FTIR pik değerleri; 700 cm^{-1} 'in altında P-S ve S-S (Leppinen, 1991; Güler ve diğ., 2004; Pouchert, 1981; Colthup ve diğ., 1990; Hope ve diğ., 2003-a) 654, 627, 549 ve 507 cm^{-1} pikleri; 1350-1450 cm^{-1} aralığında (Güler ve diğ., 2004) 1413 cm^{-1} P-CH₂, CH₃ ve CH piki; 1300-1350 cm^{-1} 'de (Hope ve diğ., 2003-a; Hope ve diğ., 2003-b; Colthup ve diğ., 1990; Pouchert, 1981) 1328 cm^{-1} CH piki; 750-850 cm^{-1} aralığında (Pouchert, 1981) 817 ve 775 cm^{-1} CH₃ piki; 900-1250 cm^{-1} aralığında isobütil gruplarına ait (Leppinen, 1991; Güler ve diğ., 2004; Pouchert, 1981; Colthup ve diğ., 1990;) 1130, 997, 964 ve 925 cm^{-1} pikleri, albumine ait FTIR pik değerleri; 1500 ve 1700 cm^{-1} 'de (Jackson ve diğ., 1997) 1654, 1544 ve 1508 cm^{-1} NH-CO pikleri; 1649-1659 cm^{-1} aralığında (Jackson ve Mantsch, 1995; Chesne ve diğ., 2006; Militello ve diğ., 2004) 1654 cm^{-1} Amid I piki; 3200-3300 cm^{-1} aralığında simetrik (Jing-ping ve diğ., 2004; Song, 2000) 3251 cm^{-1} NH₂ piki; 2962,86 cm^{-1} 'de N-H (Jing-ping ve diğ., 2004; Song, 2000); 2551,02 cm^{-1} 'de hidrosülfür (Jing-ping ve diğ., 2004; Song, 2000); 1296 cm^{-1} 'de C=O (Jing-ping ve diğ., 2004; Song, 2000); 1400 cm^{-1} 'de (Jackson ve Mantsch, 1995; Chesne ve diğ., 2006; Militello ve diğ., 2004) ve 1423,78 cm^{-1} 'de COO⁻ (Jing-ping ve diğ., 2004; Song, 2000); 1062,94 cm^{-1} 'de OH⁻ (Jing-ping ve diğ., 2004; Song, 2000); 1547 cm^{-1} 'de (Jackson ve Mantsch, 1995; Chesne ve diğ., 2006; Militello ve diğ., 2004) Amid II pikleri görülmektedir.

Şekil 3.46'da DTPI varlığında Cu⁺² ve albumin ile şartlandırılmış piritin FTIR grafiği incelendiğinde; Hope ve diğ., (2005) tarafından Cu-DTPI kompleks bileşiğine, Anirudhan ve Suchithra (2008) tarafından ise Cu-O'e ait olduğu ifade edilen 517 cm^{-1} 'deki pik görülmektedir.

Pirit-tanin etkileşimine Cu⁺² iyonunun etkisi Şekil 3.11'de verilen voltamogramlarda görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi bakır ilavesi ile birlikte anodik taramada 0 mV'ta bulunan pike karşılık gelen elektrokimyasal tepkime (Tepkime 4.1) gerçekleşmediğinden söz konusu pik kaybolmuştur. 200 mV'ta tepkime 4.10'a göre yeni zayıf bir pik CuS oksidasyonu sonunda oluştuğu tahmin edilmiştir.

Katodik taramada ise yaklaşık 400 mV'ta oluşmaya başlayan katodik pikin görülememesinin nedeni olarak elementer kükürdün potansiyelin artışıyla tepkime 4.6'ya göre sülfata dönüşmemesine bağlanabilir. 0 mV'ta başlayan ikinci katodik pikin ise 0 mV'ta oluşan indirgenme pikinin gözlenmesi elementer kükürdün

yavaş bir şekilde H_2S ve HS^- indirgenmesi gösterilebilir. Ayrıca katodik taramada 250 mV'ta nispeten şiddetli bir indirgen pikin oluşmaya başladığı gözlenmiştir. 250 mV'ta oluşan katodik pik, tepkime 4.10'daki elementer kükürdün tepkime 4.7'e göre HS^- 'e indirgenmesi sonucu oluştuğu düşünülmektedir.

Toplayıcı ortamda pirit-tanin etkileşimine Cu^{+2} iyonunun etkisi Şekil 3.24'de gösterilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi DTPI ayırt edici bir pike neden olmamıştır.

Cu^{+2} iyonunun ve taninin birlikte kullanılması durumunda piritin yüzebilirliği farklı potansiyellerde yapılan deneylerle incelenmiştir. Şekil 3.33'de Cu^{+2} iyonunun toplayıcı ortamda flotasyon veriminde kısmi artışa neden olduğu, Şekil 3.32'de de organik bastırıcılar olan dekstrin, albumin ve taninin piritin flotasyon verimini önemli ölçüde düşürdüğü belirlenmişti. Tek başlarına kullanıldığında farklı etkiler yaratabilen bu reaktifler birlikte kullanıldığında etkilerinin daha farklı olduğu görülmektedir. Organik bastırıcılar kullanıldığında %20-40 aralığında belirlenen verim değerleri Cu^{+2} ilavesiyle kısmen yükselmiş ve genel olarak %30-50 düzeylerine ulaşmıştır. Bu durum pirit yüzeyinde oluşan metal hidroksitlerin taninle etkileşime ($Pb(OH)_2$ -tanin) girmesine bağlanabilir. Şekil 3.45'de Cu^{+2} ve tanin ile şartlandırılmış piritin FTIR grafiği incelendiğinde; 960-1100 cm^{-1} aralığında pikler veren (Özacar ve diğ., 2006) tanin-metal kompleksine (Tanin- Cu^{+2}) ait Cu-O'in 985, 1014, 1042 ve 1092 cm^{-1} 'deki pikleri görülmektedir.

Pb ilavesi durumunda toplayıcı ortamda elde edilen pirit spektrumu Şekil 3.45'de görülmektedir. Pb ilavesi özellikle 1600-400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında önemli ayırt edilebilir piklere neden olmuştur.

Pirite ait FTIR pik değerleri ; 900-1100 cm^{-1} aralığında elde edilen piklerden oksisülfüre ait piklerden (Chernyshova, 2003) 1086, 972 ve 927 cm^{-1} pikleri ; 920-930 cm^{-1} aralığında (Nyquist, 1997; Nakamtoto, 1997) 927 cm^{-1} ferrik sülfür piki; 1105-1126 cm^{-1} aralığında elde edilen tiyosülfata ait piklerden (Chernyshova, 2003, 2001, Hug, 1997, Nakamoto, 1997, Shu ve diğ., 1991) 1126 cm^{-1} piki; 1086 cm^{-1} 'de oksitlenmiş ferros ve türlere ait (Mermillod-Blondin ve diğ., 2005) 1086 cm^{-1} piki; 1000-1200 cm^{-1} aralığında pirit (Gadsden, 1975) 1166,

1126 ve 1086 cm^{-1} piki; 600-800 cm^{-1} aralığında oksitlenmiş piritin yüzey (Gadsden, 1975) pikleri 760, 686, 605 ve 525 cm^{-1} pikleri görülmektedir.

Tanine ait FTIR pik değerleri ; 3100-3550 cm^{-1} aralığında (Silverstein ve Webster, 1998) 3488, 3384, 3292, 3247 ve 3124 cm^{-1} pikleri, ve 3000-3600 cm^{-1} aralığında elde edilen piklerden (Yurtsever ve Şengil, 2009a) 3583, 3488, 3384, 3292, 3247, 3124 ve 3037 fenolik –OH pikleri; 730-840 cm^{-1} ve 740-910 cm^{-1} aralıklarında (Özacar ve diğ., 2008; Özacar ve diğ., 2006) 838, 760 cm^{-1} C-H pikleri; 3000-3200 cm^{-1} aralığı (Yurtsever ve Şengil, 2009a) ve 2900 cm^{-1} 'de (Kim ve Kim, 2003) aromatik C-H pikleri 3124, 3037, 2981 ve 2950 cm^{-1} pikleri; 1600-1650 cm^{-1} aralığı (Yurtsever ve Şengil, 2009b) 1650 cm^{-1} piki; 1085-1150 cm^{-1} aralığı 1126 cm^{-1} (C-O-C) gruplarına ait pikler (Yurtsever ve Şengil, 2009a; Özacar ve diğ., 2005); 960-1100 cm^{-1} aralığında C-O (Yurtsever ve Şengil, 2009b) 1086 ve 972 1086, 972 pikleri görülmüştür.

DTPI'ne ait FTIR pik değerleri literatürde; 700 cm^{-1} 'in altında P-S ve S-S (Leppinen, 1991; Güler ve diğ., 2004; Pouchert, 1981; Colthup ve diğ., 1990; Hope ve diğ., 2003-a) 686, 605, 524 cm^{-1} pikleri; 585±20 cm^{-1} (Colthup ve diğ., 1990) aralığında ve 605 cm^{-1} 'de (Hope ve diğ., 2003-a; Hope ve diğ., 2003-b; Colthup ve diğ., 1990; Shishkov ve diğ., 1972) P=S piki; 525 cm^{-1} 'de (Hope ve diğ., 2003-a; Hope ve diğ., 2003-b; Colthup ve diğ., 1990; Shishkov ve diğ., 1972) PS₂ piki; 2850-2950 cm^{-1} aralığında (Güler, 2005; Güler ve diğ., 2004; Pouchert, 1981; Colthup ve diğ., 1990) 2950 cm^{-1} CH₃, CH₂ ve CH piki ; 1350-1450 cm^{-1} aralığında (Güler ve diğ., 2004) 1396 ve 1361 cm^{-1} P-CH₂, CH₃ ve CH pikleri; 1300-1350 cm^{-1} 'de CH (Hope ve diğ., 2003-a; Hope ve diğ., 2003-b; Colthup ve diğ., 1990; Pouchert, 1981) 1325 cm^{-1} CH piki; 1150-1170 cm^{-1} aralığında (Hope ve diğ., 2003-a; Hope ve diğ., 2003-b; Colthup ve diğ., 1990; Pouchert, 1981) 1166 cm^{-1} asimetric (CCC) piki; 750-850 cm^{-1} aralığında (Pouchert, 1981) 838 ve 760 cm^{-1} CH₃ piki; 900-1250 cm^{-1} aralığında isobütil gruplarına ait (Leppinen, 1991; Güler ve diğ., 2004; Pouchert, 1981; Colthup ve diğ., 1990;) 1166, 1126, 1086, 972 ve 927 cm^{-1} pikler görülmüştür.

Pirit-organik reaktif (dekstrin, albumin ve tanin) etkileşimine Fe⁺² iyonunun etkisini belirlemek amacıyla voltamogramlar çekilmiştir (Şekil 3.12-3.14). Fe⁺² iyonu ilavesi anodik ve katodik bölgede yeni bir redoks pik oluşumuna neden olmamıştır. Anodik ve katodik taramada oluşan yükseltgenme ve indirgenme

piklerinin akım şiddetlerinde bir miktar düşüş gerçekleşmiştir. Bu durum organik bastırıcının pirit yüzeyindeki metal hidroksitlerle kompleksler oluşturarak yüzeyi kapladığını ve yüzeyde elektron transferini engellediğini göstermektedir.

Pirit-organik reaktif etkileşimine toplayıcı ortamda metal iyonlarının etkisini belirlemek amacıyla potansiyel-akım spektrumları elde edilmiştir. Toplayıcı ortamda Fe^{+2} iyonunun Pirit-dekstrin ile etkileşimi Şekil 3.19'da, Pirit-albumin ile etkileşimi Şekil 3.22'de ve pirit-tanin ile etkileşimi Şekil 3.25'de gösterilmiştir. Pirit-Fe-dekstrin ve pirit-Fe-dekstrin-DTPI voltamogramları aynı grafik üzerinde sunulan Şekil 3.19'da görüldüğü üzere Fe^{+2} iyonunu ilavesi DTPI ile çekilen voltamogramlar benzer davranış ortaya koymuştur. Anodik bölgede yaklaşık 100 mV'ta kuvvetli bir oksidasyon piki gerçekleşirken katodik taramada -50 mV ve -250 mV'ta şiddetli indirgen pikler oluşmuştur. Katodik bölgede yaklaşık 400 mV'ta başlayan indirgenme piki DTPI ilavesiyle kaybolmuştur. Albuminli ortamda, dekstrinli ortamda olduğu gibi (Şekil 3.22), DTPI benzer anodik ve katodik piklere neden olmuştur. Yaklaşık 100 mV'ta oluşan anodik pikin şiddeti Fe^{+2} ilavesi durumunda artmıştır. Benzer durum Katodik bölgede de görülmüştür. Katodik bölgede yaklaşık -50 mV ve -250 mV'ta oluşan piklerin şiddeti Fe^{+2} ilavesi durumunda en yüksek değerde olmuştur. Katodik bölgede yaklaşık 400 mV'ta başlayan birinci indirgenme piki DTPI'li ortamda görülmemiştir. Toplayıcı ortamda pirit-tanin etkileşimine Fe^{+2} iyonunun etkisinin gösterildiği Şekil 3.25'de DTPI ayırt edici bir pike neden olmamıştır. Fe^{+2} ilavesi ile DTPI eklendiğinde pirit yüzeyinde albuminli ve dekstrinli ortama benzer elektrokimyasal davranış göstermiştir.

Toplayıcısız ve toplayıcı ortamda Pülpe Fe^{+2} ilave edilerek yapılan flotasyon deneylerinde Fe^{+2} 'nin, yüzebilirliği düşürdüğü belirlenmiştir (Şekil 3.28 ve Şekil 3.31). Toplayıcısız ortamda yapılan flotasyon deneylerinde (Şekil 3.29) olduğu gibi toplayıcı ortamda yapılan flotasyon deneylerinde de (Şekil 3.32) organik bastırıcıların piritin flotasyon verimini önemli ölçüde düşürdüğü gözlenmiştir. Bu durum incelenen potansiyel aralığında mineral yüzeyini ferrik hidroksitin kaplaması ve DTPI' nin mineral yüzeyine adsorpsiyonunu engellemesi olarak açıklanabilir.

Şekil 3.34 incelendiğinde Fe^{+2} ilavesinin Şekil 3.32'de gösterilen organik bastırıcıların bu bastırıcı etkisini daha da güçlendirdiği açıkça görülmektedir.

Toplayıcı ortamda ve 200 mV potansiyelde, tek başlarına dekstrin, albumin ve tanin kullanıldığında sırasıyla %29, %38 ve %33 olan verim değerleri pülpe bu organik reaktiflerin yanı sıra Fe^{+2} ilave edildiğinde %23, %25 ve %11'e düşmüş olmasının nedeni pirit yüzeyinde ferrous hidroksit veya ferrik hidroksit oluşmasına, Fe^{+2} iyonlarıyla organik reaktiflerin etkileşimi sonucu mineral yüzeyinin hidrofilik özelliğinin artmasına bağlanabilir.

Toplayıcı ortamda pirit-organik reaktif etkileşimine Fe^{+2} iyonunun etkisini belirlemek amacıyla 200 mV'ta polarize edilmiş pirit örneğinin FTIR spektrumu elde edilmiştir (Şekil 3.47).

Şekil 3.47 incelendiğinde; 770 ve 930 cm^{-1} 'de pik veren (Liu ve Laskowski, 1989) ferrik hidroksite ait pikler gözlenmemiş olmasına rağmen 1000-400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında pirit yüzeyinde olduğu tahmin edilen farklı demir bileşiklerine ait pikler elde edilmiştir. DTPI varlığında Fe^{+2} ve albumin ile şartlandırılmış piritin FTIR grafiği incelendiğinde; 900-1200 cm^{-1} aralığında pikler veren (Pecina-Trevino ve diğ., 2003) OH gruplarına ait piklerden 1197, 1151 ve 954 cm^{-1} pikleri görülmesine rağmen; 770 ve 930 cm^{-1} 'de pik veren (Liu ve Laskowski, 1989) ferrik hidroksite ait pikler görülememiştir. Benzer şekilde DTPI varlığında Fe^{+2} ve dekstrin ile kondisyonlanmış piritin FTIR grafiği (Şekil 3.47) incelendiğinde; 770 ve 930 cm^{-1} 'de pik veren (Liu ve Laskowski, 1989) ferrik hidroksite ait pikler de görülememiştir. Ayrıca, DTPI varlığında Fe^{+2} ve tanin ile şartlandırılmış piritin FTIR grafiği incelendiğinde; 900-1200 cm^{-1} aralığında pikler veren (Pecina-Trevino ve diğ., 2003) OH gruplarına ait 1085, 1022 ve 950 cm^{-1} 'deki piklerinin görülmesine rağmen; 770 ve 930 cm^{-1} 'de pik veren (Liu ve Laskowski, 1989) ferrik hidroksite ait pikler Şekil 3.47'de görülememiştir.

Pb^{+2} iyonunun pirit-dekstrin, pirit-albumin ve pirit-tanin etkileşimine etkisini belirlemek amacıyla yapılan CV deney sonuçları sırasıyla Şekil 3.15, Şekil 3.16 ve Şekil 3.17'de verilmiştir. Şekillerden de görüldüğü gibi anodik ve katodik taramalarda Pb^{+2} iyonu ilavesi ile yeni bir redoks piki oluşumu gözlenmemiştir. Bu durum pirit-organik reaktif etkileşiminde kurşun iyonlarının mineral yüzeyinin karakterini değiştirecek kadar çok etkili olmadığını göstermektedir.

Şekil 3.15'de Pb^{+2} ilavesi ile yükseltgenme ve indirgenme piklerinin akım şiddetinde nispi bir düşüş olduğu görülmektedir. Şekil 3.16'da ise Pb^{+2} iyonu,

anodik taramada oluşan oksidasyon piklerinin akım şiddetinin hafif bir şekilde artışına neden olmuştur. Katodik taramada ise 400 mV'ta başlayan birinci anodik pikin şiddeti pek değişmezken 0 mV'ta başlayan ikinci katodik pikin akım şiddetinde bir miktar düşüş gerçekleşmiştir. Ayrıca katodik bölgede yaklaşık 100 mV civarında başlayan yeni bir indirgenme piki belirgin hale gelmiştir. Şekil 3.17'de anodik bölgede yaklaşık -100 mV'ta başlayan birinci yükseltgenme pikinin kurşun ilavesiyle daha yükseltgen potansiyellere çıktığı ve akım şiddetinin hafif düştüğü gözlenmiştir. Katodik bölgede ise yaklaşık 400 mV'ta başlayan birinci indirgenme pikinin oluşum potansiyeli, kurşun ilavesiyle hafif bir şekilde indirgen potansiyellere kaymış ve akım şiddeti artmıştır. Buna karşın ikinci katodik pik daha düşük şiddette gerçekleşmiştir.

Toplayıcı ortamda pirit-tanin etkileşimine metal iyonlarının etkisi Şekil 3.26'de gösterilmektedir. DTPI ayırt edici bir pike neden olmamıştır. Pb^{+2} ilavesi durumunda DTPI kullanıldığında elektrot yüzeyi nispeten pasifleşerek yükseltgenme ve indirgenme piklerinin akım şiddetleri düşmüştür. Şekil 3.23 Pirit-albumin etkileşimine toplayıcı ortamda Pb^{+2} iyonunun etkisini göstermektedir. Albuminli ortamda, dekstrinli ortamda olduğu gibi, DTPI benzer anodik ve katodik piklere neden olmuştur. Yaklaşık 100 mV'ta oluşan anodik pikin şiddeti Pb^{+2} ilavesi durumunda artmıştır. Benzer durum Katodik bölgede de görülmüştür. Pirit-dekstrin etkileşimine toplayıcı ortamda Pb^{+2} iyonu etkisini belirlemek amacıyla potansiyel-akım spektrumları elde edilmiştir (Şekil 3.20). Anodik bölgede yaklaşık 100 mV'ta kuvvetli bir oksidasyon piki gerçekleşirken katodik taramada -50 mV ve -250 mV'ta şiddetli indirgen pikler oluşmuştur. Katodik bölgede yaklaşık 400 mV'ta başlayan indirgenme piki DTPI ilavesiyle kaybolmuştur.

Toplayıcı ortamda ve 200 mV potansiyelde tek başına dekstrin, albumin ve tanin kullanıldığında sırasıyla %29, %38 ve %33 olan pirit yüzebilirliği sisteme Pb^{+2} ilave edildiğinde %13, %30 ve %11'e düşmüştür. Diğer potansiyel değerlerinde elde edilen sonuçlar kıyaslandığında da Pb^{+2} 'nin organik bastırıcıların bu etkisini güçlendirdiği görülmektedir (Şekil 3.35).

Toplayıcı ortamda Pb^{+2} iyonunun pirit-organik reaktif etkileşimine etkisini belirlemek amacıyla 200 mV'ta polarize edilmiş pirit örneğinin FTIR spektrumu elde edilmiştir (Şekil 3.48). DTPI varlığında Pb^{+2} ve tanin ile kondisyonlanmış piritin FTIR grafiği incelendiğinde; 930 cm^{-1} 'de pikler veren (Liu

ve Laskowski, 1989) $Pb(OH)_2$ (hidroksil grup)'nin 930 cm^{-1} 'deki piki, Pb^{+2} ve dekstrin ile kondisyonlanmış piritin FTIR grafiği incelendiğinde; 3645 cm^{-1} 'de pik veren (Raju ve diğ., 1998) $Pb(OH)_2$ -dekstrin kompleks piki görülmüştür. Ayrıca, DTPI varlığında Pb^{+2} ve albumin ile kondisyonlanmış piritin FTIR grafiği incelendiğinde; 1045 cm^{-1} ve $1390\text{-}1396\text{ cm}^{-1}$ aralığında pikler veren (Chernyshova, 2001) $Pb(OH)_2$ 'nin pikleri görülmemiştir.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Murgul bölgesinden alınan pirit numunesi ile yapılan flotasyon, dönüşümlü voltametri ve FTIR çalışmalarında aşağıdaki sonuçlar çıkarılabilir.

1- Pirit verimi pH6.97'den pH12.5'e kadar pH'ın artışıyla birlikte hızla düşmüştür. En iyi flotasyon verimi pH 6.97 değerinde, orta ve yükseltgen potansiyellerde elde edilmiştir. Yüksek potansiyellerde gözlenen verimdeki artışın temel nedeninin ise metalce fakir ve elementer kükürtçe zengin yüzey oluşumu olduğu, düşük potansiyellerde verimdeki azalmanın nedeninin ise pirit oksidasyon ürünü olan elementer kükürdün hidrofilik bileşenlere indirgenmesi ve yüzeyin demir hidroksitlerle kaplanması olduğu tahmin edilmektedir.

2- Metal iyonlarından Cu^{+2} , pirit kazanımını kısmen artırırken, Fe^{+2} ve Pb^{+2} ilavesi verimde çok az düşüslere neden olmuştur. Elektrokimyasal çalışmalar, Cu^{+2} ilavesi durumunda pirit yüzeyinin kısmen Cu minerali gibi davrandığını gösterirken, Fe^{+2} ve Pb^{+2} ilavesinde pik şiddetlerindeki değişimin temel nedeninin, yüzeyde oluşan metal hidroksitlerin redoks davranışlarından dolayı olduğu tahmin edilmiştir.

3- Voltametri çalışmaları, organik bastırıcılar olan albumin, dekstrin ve taninin piritin elektrokimyasal davranışına etkisinin sınırlı olduğunu göstermiştir. Ancak flotasyon deneyleri bu reaktiflerin, verimi önemli ölçüde düşürdüğünü işaret etmektedir. Bu durum organik reaktiflerin elektrokimyasal mekanizmalardan ziyade kimyasal ve/veya fiziksel olarak adsorplandığını göstermiştir.

4- Toplayıcı reaktif olarak kullanılan sodyum diisobutil ditiyofosfinin (DTPI) pirit kazanımını artırdığı gösterilmiştir. Bu etkinin nedeninin nispeten düşük potansiyellerde yüzeyde adsorplanmış fosfinden ve yükseltgen potansiyellerde ise dimer oluşumundan kaynaklandığı öngörülmektedir.

5- Toplayıcı ortamda Cu^{+2} , Pb^{+2} ve Fe^{+2} iyonlarının etkisi toplayıcısız ortamdaki etkisine oldukça benzerdir. Cu^{+2} , verimde çok az artışa neden olurken, Fe^{+2} ve Pb^{+2} verimde kısmi düşüslere neden olmuştur. Bakırın verimi artırıcı etkisinin pirit yüzeyinde kupros fosfin oluşumundan kaynaklandığı düşünebilir. Diğer iyonların verimdeki kısmi düşürücü etkilerinin ise bu iyonların DTPI iyonundan ziyade OH^- iyonuna daha seçici yaklaşarak yüzeyde metal hidroksitler oluşturmasından dolayı olduğu düşünülmektedir.

6- Toplayıcı ortamda organik reaktifler albumin, dekstrin ve tanin pirit verimini önemli miktarlarda azaltmaktadır. Bu düşürücü etkinin toplayıcısız ortamdaki sonuçlara benzer şekilde elektrokimyasal mekanizmalardan ziyade kimyasal ve/veya fiziksel adsorpsiyondan olabileceği varsayılmaktadır.

5.2 Öneriler

1- Çalışılan metal iyonların ve organik reaktiflerin karmaşık sülfürlü cevherlerdeki pirit flotasyonuna etkisini belirlemek amacıyla benzer koşullarda doğal cevherle flotasyon çalışmaları yapılması

2- Pirit yüzeyine dekstrin, albumin ve taninin adsorpsiyon mekanizmasını daha açık bir şekilde ortaya koyabilmek için X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), İkincil İyon Kütle Spektrometrisi (SIMS) gibi gelişmiş analiz tekniklerinin uygulanması

3- Diğer bazı toplayıcı reaktiflerin farklı pH'larda pirit flotasyonuna etkileri voltametri, FTIR gibi teknikler yardımıyla incelenmesi bu konuda çalışma yapacak araştırmacılara önerilebilir.

6. KAYNAKLAR

- Acar, S. and Somasundaran, P. (1992). Effect of Dissolved Mineral Species on the Electrokkinetic Behavior of Sulfide, *Minerals Engineering*, 5, 27-40.
- Adam, K. and Iwaski, I. (1984). Pyrrhotite- Grinding Media Interaction and Its Effect on Floatability at different Applied Potentials, *Miner. Metal. Process.*, 1, 81-87.
- Afenya and P.M.1 (1982). Adsorption of Xanthate and Starch on Synthetic Graphite, *Int. Journal of Mineral Processing*, 9, 303-319.
- Alpaut and O. (1978). *Elektrokimya*, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara.
- Anirudhan, S.T. and Suchihtra, P.S. (2008). Synthesis and Characterization of Tannin-Immobilized Hydrotalcite as a Potential Adsorbent of Heavy Metal Ions in Effluent Treatments, *Applied Clay Science*, Vol 42, India, 214-223.
- Aplan, F.F. , Simkovich, G. Spearin, E.Y. and Thompson, K.C. (1980). Effects of Point Defects on Flotation, *US Bureau of Mines Information Circular*, 8818, 25-34.
- Aplan, F.F. and Chander, S. (1987). Collectors for Sulfide Mineral Flotation, in P. Somasundaran and B.M. Moudgil (Eds.) *Reagents in Mineral Technology*, Marcel Dekker, Inc., New York.
- Aplan, F.F. (1978). Effects of Point Defects on Flotation, in the physical Chemistry of Mineral-Reagent Interactions in Sulphide Flotation. *USBM Inf. Circ.* 8818, 25-33.
- Balajee, S. R. and Iwasaki, I. (1969). Adsorption Mechanism of Starches in Flotation and Flocculation of Iron Ores, *Trans. AIME*, 244, 401-406.
- Bard, A., J. And Faulkner, L., R., (2001). *Electrochemical Methods*, John Wiley and Sons. Inc.
- Basilio, C.I., Kim, D.S., Yoon R.H. and Nagaraj, D.R., (1992). Studies on the use of Mnothiophosphates for Precious Metals Flotation, *Minerals Engineering*, V.5, No.3-5, 397-409.
- Bergmark, A., Calleman , C.J., HE, F. and Costa, L.G., 1993. Determination of hemoglobin adducts in humans occupationally exposed to acrylamide. *Toxicol. Appl.Pharmacol.*, 120: 45-54.
- Beyzavi, A.N. and Kitschen, L.P. (1988) Selective Flotation of SulphidicComplex Ores With Special Reference to the Interactions of Specific Surface, Redox Potential and O₂ Content, XVI International Mineral Processing Congress, E. Forsberg(ed.), Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam.
- Bicak, O., Ekmekci, Z., Bradshaw, D.J. and Harris, P.J. (2007). Adsorption of guar gum and CMC on pyrite, *Minerals Engineering*, 20, 996-1002.
- Bıçak, Ö. and Ekmekçi, Z. (2005). Polisakkaritlerin Flotasyonda Bastırıcı Olarak Kullanımı ve AdsorpsiyonMekanizmaları. *Madencilik*, 44, 19-31.
- Bogusz, E., Brienne, S.R., Butler, I. Rao, S.R. and Finch, J.A. (1997). Metal ions and dextrin adsorption on pyrite, *Minerals Engineering*, 10, 441-445.
- Bott, A.W. (1999). Characterisation of Chemical Reactions Coupled to Electron Transfer Reactions Using Cyclic Voltammetry, *Current Separations*, 18, 9-16.
- Buckley, A.N., Hamilton, I.C. and Woods, R.(1985). Investigation of the Surface Oxidation of Sulphide Minerals by Linear Potential Sweep Voltametry and

- X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Flotation of Sulphide Minerals, K.S.E. Forssberg (Ed.) Flotation of Sulphide Minerals, Elsevier, Amsterdam, Publ., 41-60.
- Buckley, A.N. and Woods, R. (1984a). An X-Ray Photoelectron Spectroscopic Investigation of the Oxidation of Galena, *Appl. Surf. Sci.*, 17, 401-414.
- Buckley, A.N., Hamilton, I.C. and Woods, R. (1984b). Investigation of the Surface Oxidation of Sulphide Minerals by Linear Potential Sweep Voltametry and X-Ray Photoelectron Spectroscopy. In *Flotation of Sulphide Minerals*, K.S.E. Forssberg (ed), Elsevier Publ., 41-61.
- Bulatovic, S.M. (1999). Use of organic polymers in the flotation of polymetallic ores: a review, *Minerals Eng.*, 12, 341-354.
- Bushell, C.H.G. (1962). Flotation Theory and mill Control. In: D.W. Fuerstenau, Editor, *Froth Flotation – 50th Anniversary Volume*, AIMMPE, New York, 576-580.
- Cael, John J., Koenig, J.L. and Blackwell, J. (1974). Infrared and Raman Spectroscopy of Carbohydrates: Part IV. Identification of configuration- and Conformation – Sensitive Modes for D-Glucose by Normal Coordinate Analysis, *Carbohydrate Research*, 32, 79-91.
- Camuzcu T., Akdemir, Ü. and Güler T. (2005). Role of Fe(II) and Fe(III) Ions on the Floatability of Pyrite by Dithiophosphate, XI Balkan Mineral Processing Congress, Albania, 244-249.
- Camuzcu T., Akdemir Ü. and Güler T. (2004). Hydrophobicity and Electrochemical Behaviour of Pyrite in the Presence of Xanthate and Fe⁺² in Alkaline Condition, 10th International Mineral Processing Symposium, Çesme-İzmir, Turkey, 333-340.
- Cases, J.M., Kongolo, M., de Donato, P., Michot, L.J. and Erre, R., (1993). Interaction between finely ground pyrite and potassium amylxanthate in flotation: I. Influence of alkaline grinding, *Int. J. Miner. Proc.*, 38, 267-299.
- Cases, J.M., Donato, P.D., Kongolo, K.M., and Michot, L., (1989). An Infrared Investigation of Amylxanthate Adsorption by Pyrite After Wet Grinding at Natural and Acid pH. *Colloids Surf.*, 36, 323-338.
- Ceylan, H., Hiçyılmaz, C. and Güler, T. (2002). Collectorless Flotation of Lead Zinc Sulphide from Dereköy Ore Deposit. *Physicochem. Problems Miner Process*, 36, 197-208.
- Chander, S. (1991). Electrochemistry of Sulfide Flotation: Growth Characteristics of Surface Coatings and Their Properties, with Special Reference to Chalcopyrite and Pyrite, *Int.J.Min.Proc.*, 33, 121-134.
- Chander, S. (1988). Electrochemistry of Sulfide Mineral Flotation, *Miner. Metall. Process.*, 5, 104-114.
- Chander, S. and Briceno, A. (1987). Kinetics of pyrite oxidation, *Minerals and Metallurgical Processing*, 4, 171-176.
- Chander, S. (1985). Oxidation /Reduction Effects in Depression of Sulfide Minerals – A Review. *Miner. Metall. Process.*, 2(1), 26-35.

- Chander, S. and Fuerstenau, D.W. (1975). Effect of Potential on Flotation and Wetting Behavior of Calcocite and Copper, *Trans. SME/AIME*, 258, 284-285.
- Chander, S. and Fuerstenau, D.W. (1974), The Effect of Potassium Diethyldithiophosphate on the Electrochemical Properties of Platinum, Copper and Copper Sulfide in Aqueous Solution, *J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.*, 56, 217-247.
- Chandra, A.P. and Gerson, A.R. (2009). A review of the fundamental studies of the copper activation mechanisms for selective flotation of the sulfide minerals, sphalerite and pyrite, *Advances in Colloid and Interface Science*, 145, 97-110.
- Chang, C.S., Cooke, S.R.B. and Iwasaki, I. (1954). Flotation Characteristic of Pyrrhotite with Xanthate. *AIME Trans.* 199, 209-217.
- Chemielewski, T. and Nowak, P. (1994). Impedence Characteristics of Pyrites in Relation to the Collectorless Flotation, 4th Mining, Petroleum and Metallurgy Conference, Egypt, 1(2) 149-157.
- Cheng, X., and Iwasaki, I. (1992). Pulp Potential and Its Implications to Sulfide Flotation. *Mineral Process. Extract. Metall. Review*, Vol.11, 187-210.
- Chernyshova, I.V. (2003). An in Situ FTIR Study of Galena and Pyrite Oxidation in Aqueous Solution, *Journal of Electroanalytical chemistry*, 558, Russia, 83-98.
- Chernyshova, I.V. (2001). Anodic Oxidation of Galena (Pbs) Studied FTIR-Spectroelectrochemically, *J. Phys. Chem. B* 105, 8178-8184.
- Chesne, S., Rondeau, Philippe, R., Armenta, S. and Bourdon, E. (2006). Effects of Oxidative Modifications Induced by the Glycation of Bovine Serum Albumin on Its Structure and on Cultured Adipose Cells, *Biochimie*, 88, 1467-1477.
- Colthup, N.B., Daly, L.H. and Wiberley, S.E. (1990). Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Academic Press, San Diego.
- Colthup, N.B., Daly, L.H. and Wiberley, S.E. (1975). Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy. Academic Press, New York.
- Conway, B.E., Ku, J.C.H. and Ho, F.C. (1980). The electrochemical surface reactivity of iron sulfide, FeS₂, *J. Coll. Interf. Sci.*, V.75, No.2, pp.357-372.
- Corbett, E.C., Zichy, V., Goral, J. and Passingham, C. (1991). *Spectrochim. Acta* 47 A, 1399-1411.
- Çekirdek, P. (2005). Voltametik Metotlarla Ditiyofosfanat Anyonlarının Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi, Doktora Tezi, A.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- de Donato, Ph., Kongolo, M., Barres, O., Yvon, J., Enderlé, F., Bouquet, E., Alnot, M. and Cases, J.M. (1999). Chemical surface modifications of sulphide minerals after comminution, *Powder Tech.*, 105, 141-148.
- Dennen, W.H. (1959). Principles of Mineralogy, Ronald Pres. Co., New York.
- Eadington, P. (1977). Study of Oxidation Layers on Surfaces of Chalcopyrite by Use of Auger Electron Spectroscopy, *Institution of Mining and Metallurgy Transactions, Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, C186-C188.
- Ekmekçi, Z. and Demirel, H. (1997). Collectorless Flotation of Chalcopyrite and Pyrite: Influence of Pulp Potential, pH and Galvanic Contact, *Proceedings of the 20th IMPC, Aachen*, 77-85.

- Elligani, D. A. and Fuerstenau, M.C. (1968). Mechanism Involved in Cyanide Depression of Pyrite. *Trans. SME/ AIME*, 241, 437-445.
- Finkelstein, N.P. (1997). The activation of sulphide minerals for flotation: a review, *International Journal of Mineral Processing*, 52, 81-120.
- Finkelstein, N.P. (1970). Quantitative Aspects of the Role of Oxygen in the Interaction between Xanthate and Galena, *Separation Science*, 5(3), 227-256.
- Finkelstein, N.P. and Poling, G.W. (1977). The Role of Dithiolates in the Flotation of Sulphide Minerals, *Miner Sci.Eng.*, 9(4), 177-197.
- Forsberg, E., Sundberg, S. and Hongxin, Z. (1988). Influence of Different Grinding Methods on Floatability, *Int. Journal of Min. Process.*, 22, 183-192.
- Fuerstenau, M.C., Miller, J.D. and Kuhn, M.C. (1985). *Chemistry of Flotation*, AIME/SME, New York.
- Fuerstenau, D.W. (1982). Activation in the Flotation of Sulphide Minerals, in R.P. King (Ed.) *Principles of flotation*, African Inst. Of Mining and Metallurgy, 183-199.
- Fuerstenau, D.W. (1980). Thermodynamics of Sulfide Mineral Flotation Systems, *US Bureau of Mines Information Circular*, 8818, pp.35-61.
- Fuerstenau, D.W. (1978). Activation and Deactivation in the Flotation of Sulphide Minerals, in *The Physical Chemistry of Mineral-Reagent Interactions in Sulphide Flotation*, USBM Inf. Circ. 8818, 101-121.
- Fuerstenau, M.C., Kuhn, M.C. and Elgillani, D.A. (1968). The role of dixanthogen in xanthate flotation of pyrite, *SME Transaction*, pp. 148-156.
- Gadsden, J.A. (1975). *Infrared Spectra of Minerals and Related Inorganic Compounds*. Butterworths, London.
- Garcia, H., Barros, A.s., Gonçalves C., Gama, F.M. and Gil, A.M. (2008). Characterization of Dextrin Hydrogels by FTIR Spectroscopy and Solid State NMR Spectroscopy, *European Polymer Journal*, 44, 2318-2329
- García, C., Ballester, A., González, F. and Blázquez, M.L. (2005). Pyrite behaviour in a tailing pond, *Hydrometallurgy*, 76, 25-36.
- Gardner, J.R., and Woods, R. (1979a). An electrochemical Investigations of the Natural Flotability of Chalcopyrite, *Int. J. Miner.Process.*, 6, 1-16
- Gardner, J.R. and Woods, R. (1979b). An Electrochemical Investigation of the Natural Flotability of Chalcopyrite, *Int. J. Miner. Process.*, 6, 1-16.
- Garrels, R.M. and Christ, C.L. (1965). *Solutions, Minerals and Equilibria*, Harper and Row, New York.
- Garro-Galvez, J.M., Fechtal, M. and Riedl, B. (1996). Gallic acid as a model of tannins in condensation with formaldehyde, *Thermochim. Acta* 274 149–163.
- Gebhardt, J.E. and Richardson, P.E. (1987). Differential Flotation of a Chalcocite-Pyrite Particle Bed by Electrochemical Control, *Miner. Metal. Process.*, 40(3), 140-145
- Gidley, M.J. and Bociek S.M. (1988). C-13 CP/MAS NMR-studies of amylose inclusion complexes, cyclodextrins, and the amorphous phase of starch

- granules –relationships between glycosidic linkage. *J. Am. Chem. Soc.*, V.110, pp.3820-3829.
- Giesekke, E.W. (1983). A Review of Spectroscopic Techniques Applied to the Study of Interactions between Minerals and Reagents in Flotation Systems, *International Journal of Mineral Processing*, 11,19-56.
- Gorken, A., Nagaraj, D.R. and Riccio, P. (1992). The influence of pulp redox potentials and modifiers in the flotation separation of complex sulfide ores with dithiophosphinates, *Proceedings of International Symposium on Electrochemistry in Mineral and Metal Processing III*, Woods, R., Richardson, P.E. (Eds.), The Electrochemical Society, Inc., Pennington, 95-107.
- Gosser, D. K. (1994). *Cyclic Voltammetry, Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms*. VCH Publishers, Inc., New York, 42-43.
- Gökçe, G. (2004). *Trifenilformazan ve Bazı Türevlerinin Elektrokimyasal Davranışlarına Kompleks Oluşumunun Etkisinin İncelenmesi*, Doktora Tezi, A.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Gökmeşe, E. (2004). *Bazı Bis-İmino-Taç Eterlerin Çeşitli Voltametrik TekniklerElektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi*, Doktora Tezi, A.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Grano, S.R., Prestidge, C.A. and Ralston, J. (1997a). Solution interaction of ethyl xanthate and sulphide and its effect on galena flotation and xanthate adsorption, *Int. J. Miner. Process.*, 52, 161-186.
- Grano, S.R, Cnossen, H., Skinner, W., Prestidge, C.A. and Ralston, J. (1997b). Surface modifications in the chalcopyrite-sulphite ion system, II: Dithiophosphate collector adsorption study, *Int. J. Miner. Process.*, 50, 27-45.
- Grano, S., Johnson, N.W. and Ralston, J. (1988). *Minerals Engineering*, 1, 137.
- Greef, R. Peat, R., Peter, L.M. Pletcher, D. and Robinson, J. (1990). *Instrumental Methods In Electrochemistry* by Ellis Horwood Limited ISBN 0-13-4720938.
- Guy, P.J. and Trahar, W.J. (1985). The effects of Oxidation and Mineral Interaction on Sulphide Flotation, In: *Flotation of Sulphide Minerals. Developments in Mineral Processing* . K.S. Erric Forssberg (Ed.), Elsevier, Amsterdam, 91-109.
- Güler, T., Çetinkaya, S., Akdemir, Ü., Doğan, T. and Kocabağ, D. (2009a). Effect of Fe-ions on pyrite-xanthate interaction in chemically manipulated electrochemical conditions, *International Journal of Natural and Engineering Sciences*, 3(3), .1-7.
- Güler, T., Hiçyılmaz, C., Gökağaç, G. and Ekmekçi, Z. (2009b). Redox behavior of chalcopyrite, *International Journal of Natural and Engineering Sciences*, 3(1), 76-82.
- Güler, T., Akdemir, Ü., Çetinkaya, S. and Şahbudak, K. (2009c). *Metal İyonlarının ve Organik Bastırıcıların Pirit Yüzeyinde Tiyol Adsorpsiyonuna Etkisinin Farklı Elektrokimyasal Koşullarda İncelenmesi*, CÜBAP, Grup Araştırma Projesi, Proje No: M-279, Nihai Rapor (Değerlendirme Aşamasında).
- Güler T., Akdemir Ü. and Camuzcu, T. (2006a). Electrochemical Investigation of Pyrite Floatability and Hydrophobicity with Dithiophosphate and Fe-Ions, 23rd International Mineral Processing Congress, 616-619, İstanbul, 3-8 September.

- Güler, T., Hiçyılmaz C., Gökağaç and G. Z. Ekmekçi. (2006b). Adsorption of Dithiophosphate and Dithiophosphate on Chalcopyrite, *Minerals Eng.*, 19, 62-71.
- Güler T., Hiçyılmaz C., Gökağaç G. and Ekmekçi, Z. (2006c). Role of Treatment on Dithiophosphate Adsorption on Chalcopyrite, 23rd International Mineral Processing Congress, İstanbul, 654-657.
- Güler T., Hiçyılmaz C., Gökağaç G. and Ekmekçi, Z. (2005a). Electrochemical Behaviour of Chalcopyrite in the Absence and Presence of Dithiophosphate, *Int. J. Miner. Process.*, 75, 217-228.
- Güler T., Hiçyılmaz C., Gökağaç G. and Ekmekçi, Z. (2005b). Voltammetric Investigation of Chalcopyrite Oxidation in Neutral Condition, 12th International Metallurgy-Materials Congress, İstanbul.
- Güler T. (2005c). Dithiophosphate-Pyrite Interaction: Voltammetry and DRIFT Spectroscopy Investigations at Oxidising Potentials, *J. Coll. Interf. Sci.*, 288, 319-324.
- Güler, T., Hiçyılmaz, C., Gökağaç, G. and Ekmekçi, Z. (2004). Voltammetric and DRIFT spectroscopy investigation in dithiophosphate-chalcopyrite system, *Journal of Colloid and Interface Science*, 279, 46-54.
- Hana, H. S. (1973). Adsorption of Some Starches on Particles of Spar Minerals, In: Bishay, A. (Ed.), *Recent Advances in Science and Technology Materials*, Plenum, New York, V.1, 365-374.
- Hayes, R.A., Price, M.D., Ralston, J. and Smith, R.W. (1987). Collectorless Flotation of Sulfide Minerals, *Miner., Process. Extrac. Metall. Rev.*, 203-234
- Hayes, R.A. and Ralston, J. (1988). The Collectorless Flotation and Separation of Sulphide Minerals by Eh Control, *Int. J. Miner. Process.*, 23, 55-84.
- He, S., Fornasiero, D. and Skinner, W. (2005). Correlation between copper-activated pyrite flotation and surface species: Effect of pulp oxidation potential, *Minerals Engineering*, Vol. 18, Australia, 1208-1213.
- He, S., Fornasiero, D. and Skinner, W. (2006). Effect of Oxidation Potential and Zinc Sulphate on the Separation of Chalcopyrite, *International Journal of Mineral Processing*, Vol. 80, Australia, 169-176.
- Healy, T.W. and Moignard, M.S. (1976). A Review of Electrokinetic Studies of Metal Sulphides, in *Flotation, Gaudin Memorial Volume*, Vol. 1, Chapter 9, 275-297, M.C. Fuerstenau (ed.), AIME.
- Heimala, S., Jounela, S. and Saari, M. (1988). Flotation Control With Mineral Electrodes, in K.S.E. Forssberg (ed.), *Proceedings XVIth Int. Miner. Process. Congress*, Elsevier, 1713-1722.
- Hemmingsen, T. (1992). The Electrochemical Reaction of Sulphur-Oxygen Compounds – Part II. Volumetric Investigation Performed on Platinum, *Electrochimica Acta.*, Vol. 37, No. 15, 2785-2790.
- Heyes, G.W. and Trahar, W.J. (1977). The Natural Flotability of Chalcopyrite, *Int. J. Miner. Process.*, 4, 317-344.
- Heyes, G.W. and Trahar, W.J. (1979). Oxidation-Reduction Effects on Flotation of Chalcocite and Cuprite, *Int. J. Of Miner. Process.*, 6, 229.
- Hiçyılmaz C., Altun N. E., Ekmekçi, Z. and Gökağaç G. (2004). Pyrite-DTPI interaction as a function of pulp potential and pH, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 233, 11-24.

- Hicyilmaz, C., Altun, N.E., Ekmekci, Z. and Gokagac, G. (2004). Quantifying hydrophobicity of pyrite after copper activation and DTPI addition under electrochemically controlled conditions, *Minerals Eng.*, 17, 879-890.
- Holopainen, T., Alvila, L. Rainio, J. and Pakkanen, T.T. (1998). IR spectroscopy as a quantitative and predictive analysis method of phenol-formaldehyde resin resins, *J. Appl. Polym. Sci.* 69, 2175–2185.
- Hope, G. A., Woods, R., Parker, G. K., Watling, K.M. and Buckley F.M. (2006). Spectroelectrochemical Investigations of Flotation Reagent-Surface Interaction, *Minerals Engineering*, 19, 561-570.
- Hope, G. (2005). Spectroelectrochemical Investigations of Flotation Reagent-Surface Interaction, *Mineral Engineering, Australia*, 1-10.
- Hope G.A., Woods R. and Watling K. (2003). A spectroelectrochemical investigation of the interaction of diisobutyldithiophosphate with copper, silver and gold surfaces: II. Electrochemistry and Raman spectroscopy. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects* 214, 87-97.
- Hope, G.A., Woods, R., Boyd, S. and Watling, K. (2003). A spectrochemical investigation of the interaction of diisobutyldithiophosphate with copper, silver and gold surfaces: I. Raman and NMR spectra of diisobutyldithiophosphate compounds, *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 214, 77-85.
- Hug S.J. (1997). In Situ Fourier Transform Infrared Measurements of Sulfate Adsorption on Hematite in Aqueous Solutions, *J. Colloid. Interf. Sci.* 415.
- Jackson, M. and Mantsch, H.H. (1995). The use and misuse of FTIR spectroscopy in the determination of protein structure, *Crit. Rev. Biochem. Mol. Biol.* 30, 95–120.
- Jackson, M., Sowa, M.G. and Mantsch, H.H. (1997). Infrared spectroscopy: a new frontier in medicine, *Biophys. Chem.* 68, 109–125.
- Janetski, N.D., Woodburn, S.I. and Woods, R.(1977). An electrochemical investigation of pyrite flotation and depression”, *Int. J. Miner. Proc.*,4, 227-239.
- Jing-Ping Liu, Jin LI and Xing Ge. (2004). Synthesis and Free Radical Inhibition Rate of Copper(II), Iron(II), Manganese(II) Complexes with Cysteine (J), *Chemical World*, 5, 235-238.
- Kakovskii, I.A., Stepanov, B.A., Ryazantseva, O.F. and Serebryakova, N.V. (1959). The redox potentials of dithiophosphates, *Russian Journal of Physical Chemistry*, 33, 8, 178-183.
- Kant, C., Rao, S.R. and Finch, J.A. (1994). Distribution of Surface Metals Ions Among the Products of Chalcopyrite Flotation, *Minerals Engineering*, Vol. 7, No. 7, 905-916.
- Kardaş, G. (2004). Anodik ve Katodik Tepkimeler için Elektroanalitik Yüzeyle Elektrot Seçimi, Doktora Tezi, Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Kelsall, G.H., Yin, Q., Vaughan, D.J., England, K.E.R. and Brandon, N.P. (1999). Electrochemical oxidation of pyrite (FeS₂) in aqueous electrolytes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 471, UK, 116-125.

- Keskin Z. (2007). Akrilamidin Kanda Na⁺ -K⁺ ATP az Enzim Aktivitesi ve Glutasyon, Hemoglobin, Albumin Düzeylerine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Khemeleva, T.N., Chapelet, J.K., Skinner, W. M. and Beattie, D.A. (2006). Depression Mechanisms of Sodium bi Sulphide in the Xanthate-Inducate Flotation of Copper Activated Sphalerite, International Journal of Processing, Australia, 1-15.
- Khosla, N. K., Bhagat, R. P., Gandhi, K. S. and Biswas, A.K. (1984). Calorimetric and Other Intreaction Studies on Mineral-Starch Adsorption Systems, Colloids Surf., 8, 321-336.
- Kim, S., Kim, H.J. (2003). Curing behavior and viscoelastic properties of pine and wattle tannin-based adhesives studied by dynamic mechanical thermal analysis and FT-IR-ATR spectroscopy, J. Adhes. Sci. Technol. 1369-1389.
- Kirjavainen, V., Lyyra, M., Laapas, H. and Kleiskanen, K. (1992). Study on Using Potansiostatic Control in Selective Sulphide Flotation, Minerals Engineering, 5,10-12, 1279-1286.
- Kirk-Othmer, (1967). Encyclopedia of Chemical Technology 2nd Edition, (AStanden,Ed.), 12, 303-349.
- Kocabağ, D. and Güler, T. (2007). Two-liquid flotation of sulphides: An electrochemical approach, Minerals Engineering, 20, 1246-1254.
- Kocabağ, D. (1992). Sülfür Cevherlerinin Flotasyonu 1: Sülfür Minerallerinin Özellikleri ve Flotasyona Etkileri, Madencilik, 31, 33-49.
- Kocabağ, D. and Smith, M. (1989). Kalkopiritin Toplayıcısız Flotasyonunun İki Sıvı Flotasyonu ile İncelenmesi: Öğütme Ortamı ve pH'nın Etkisi, Türkiye Madencilik Bilimsel ve Teknik 11. Kongresi, TMMOB Maden Mühendisleri Odası Yayını, Ankara, 433-447.
- Kocabağ, D. (1985). A Review of the Flotation of Sulphide Minerals, Imperial College, Contract MSM-092-UK, 29.
- Kounaves, P.S. (1997). Voltammetric Techniques, Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry, Settle, F.A. (Ed.), Prentice Hall, Virginia, 709-725.
- Laajalehto, K., Leppinen, J., Kartio, I. and Laiho, T. (1999). XPS and FTIR studies of the influence of electrode potential on activation of pyrite by copper or lead, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 154, 193-199.
- Labonte, G. and Finch, J.A. (1990). Behavior of Redox Electrodes During Flotation and Relationship to Mineral Flotabilities, Minerals and Metallurgical Processing, 106-109.
- Laitinen, H.A.(1960). Chemical Analysis, McGraw-Hill Book , New York, pp. 611.
- Laskowski, J.S., Liu, Q. and Zhang, Y. (2000). The Adsorption of Polysaccharides onto Mineral Surfaces: Acid-Base Intreaction, Int. Journal of Mineral Processing, 60, 229-245.

- Laskowski, J.S. and Liu, Q. (1999a). On the Adsorption Mechanism of Carboxymethyl Cellulose, Polymers in Mineral Processing, Laskowski, J.S.(Ed.), MetSoc of CIM, 357-373.
- Laskowski, J.S. and Liu, Q. (1999b). Adsorption of Polysaccharides onto Sulfides and Their Use in Sulfide Flotation. Polymers in Mineral processing, Laskowski, J.S. (Ed.), MetSoc of CIM, 71-89.
- Laskowski, J.S. and Liu, Q. (1989a). The Role of Metal Hydroxides at Mineral Surfaces in Dextrin Adsorption, I Studies on Modified Quartz Samples, Int. J. Miner. Process, 26,297-316.
- Laskowski, J.S., Liu, Q. (1989b). The Interactions Between Dextrin and Metal Hydroxides in Aqueous Solutions, J. Colloid Interface Sci., 130,101-111.
- Latimer, W.M. (1952). The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions. Prentice Hall, Inc., New York.
- Lau, O. W., Luk, S.F. and Huang, H. L. Spectrophotometric determination of tannins in tea and Beer Samples with Iron (III) and 1, 10- phenanthroline as Reagents, Analyst, 114, 631-633.
- Leppinen, J.O. (1991). FTIR and Flotation Investigations of Adsorption of Diethyldithiophosphate on Sulfide Minerals, Technical Research Centre of Finland, 726, 23.
- Leppinen, J.O., Basilio, C.I. and Yoon, R. H. (1989). In-situ FTIR study of ethyl xanthate adsorption on sulphide minerals under conditions of controlled potential, Int. J. Miner. Process., 26, 259-274.
- Leroux, M., Rao, S.R. and Finch, J.A. (1987). Selective Flotation of Sphalerite from Pb-Zn ore Without Copper Activation. CIM Bull. 80, 41-44
- Lewis, N.G. and Yamamoto, E. (1989). Tannins –Their Place in Plant Metabolism, (R. W., Hemingway and I.J. Karschey, Eds.) Chemistry and Significance of condensed Tannins. 23-46.
- Li, X. And Iwasaki, I. (1992). The Effect of Cathodic Polarization on the Flotability of Chalcopyrite in the Absence of Oxygen, Miner. Metal. Process., 9,1-6.
- Lin, H.K. and Say, W.C. (1999). Study of pyrite Oxidation by Cyclic Voltammetric, Impadence Spektroskopik and Potential Step Techniques, Journal of Applied Electrochemistry, Taiwan, 29, 987-994.
- Liu, Q. and Laskowski and J.S. (1989). The role of metal hydroxides at mineral surfaces in dextrin adsorption, II: Chalcopyrite-galena separation in the presence of dextrin, Int. J. Miner. Process., 27, 147-155
- Lovell, V.M. (1982) Industrial Flotation Reagents, Principles of Flotation, King R. P. (E.d.), South African Institute of Mining and Metallurgy, Johannesburg, 73-892.
- Lui, Q., Zhang, Y. and Laskowski, J.S. (2000). The adsorption of polysaccharides onto mineral surfaces: an acid/base interaction, Int. J. Miner. Process., 60, 229-245.
- Luther, G.W.(1987). Pyrite oxidation and Reduction: molecular orbital theory considerations. Geochim.. Cosmochim. Acta 51, 116-125.
- Luttrell, G.H. and Yoon, R. H. (1991). A flotation column Simulator based on hydrodynamic principles, International Journal of Mineral Processing, 33, 355-368.

- Luttrell, G.H. and Yoon, R. H. (1984b). Surface Studies of the Collectorless Flotation of Chalcopyrite, *Colloids and Surfaces*, 12, 239-254.
- Luttrell, G.H. and Yoon, R. H. (1984a). The Collectorless Flotation of Chalcopyrite Ores Using Sodium Sulfide, *Int. J. Min. Proc.*, 13, 271-283.
- Majima, H. and Takedo, M. (1968). Electrochemical Studies of the Xanthate-Dixanthogen System on Pyrite, *SME AIME Transaction*, 241, 431-436.
- Maust, E.E., Richerdson, P.E. and Hyde, R.R. (1976). A Conceptual Model for the Role of Oxygen in Xanthate Adsorption on Galena. *USBM RI*. 8143.
- Mermillod-Blondin, R., Kongolo, M., De Donato, P. Benzaazoua, M., Bussière, B. and Aubertin, M. (2005). Proceeding Centenary of Flotation Symposium, Brisbane, Australia, 683-692.
- Miller, J.D., Kappes, R., Simmons, G.L. and Levier, K.M. (2006). Pyrite activation in amyl xanthate flotation with nitrogen, *Minerals Engineering*, 19, 659-665.
- Miller, J.D., Li, J., Davidtz, J.C. and Vos, F. (2005). A review of pyrrhotite flotation chemistry in the processing of PGM ores, *Minerals Engineering*, 18, 855-865.
- Miller, J.D., Du Plessis, R., Kotylar, D.G., Zhu, X. and Simmons, G.L. (2002). The low-potential hydrophobic state of pyrite in amyl xanthate flotation with nitrogen, *Int. J. Miner. Process.*, 67, 1-15.
- Miller, J.D., Keller, J.J. and Cross, W.M. (1989). Infrared Spectroscopy for In-Situ Characterisation of Surface Reactions, *Advances in Coal and Mineral Processing Using Flotation*, 33-44.
- Militello, V., Casarino, C., Emanuele, A., Giostra, A., Pullara, F. and Leone M. (2004). Aggregation Kinetics of Bovine Serum Albumin Studied by FTIR Spectroscopy and Light Scattering. *Biophys Chem* 107, 175-187.
- Mingione, P.A. (1990). Use of AEROPHINE[®] 3418A Promoter for Sulp hide Minerals Flotation, American Cyanamid Company, Paper No. 26, 485-508.
- Moses, C.O. and Herman, J. (1991). Pyrite Oxidation at Circumneutral pH, *Geochim Cosmochim Acta* 51, 1561
- Nakamoto, K. (1997). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5th ed., Wiley, New York.
- Natarjan, K.A. and Iwasaki, I. (1974). Eh measurements in hydrometallurgical systems, *Minerals Sci. Eng.*, 6, 1, 35-44
- Natarjan, K.A. and Iwaasaki, I. (1973a). Effects of Poisoning of Pt-Electrodes on Eh Measurements, *Trans. SME/AIME*, 254, 22-28.
- Natarjan, K.A. and Iwasaki, I. (1973b). Practical Implications of Eh Measurements in Sulphide Flotation Circuits, *Transactions SME/AIME*, 254, 323-328.
- Natarjan, K.A. and Iwasaki, I. (1972). Eh-pH Response of Nobel Metal and Sulfide Mineral Electrodes, *Trans. SME/AIME*, 252, 437-438.
- Natarjan, K.A. and Iwasaki, I. (1970). Behaviour of Platinum Electrodes as Redox Potential Indicators in Some Systems of Metallurgical Interest, *Trans. SME/AIME*, 247, 317-324.

- Nyquist, R.A. (1997). *The handbook of Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds and Organic Salts*, Academic Pres, San Diego, CA.
- Özacar, M. and Şengil, İ.A. and Türkmenler, H. (2008). *Chemical Engineering Journal*, 143, 32-42.
- Özacar, M., Soykan, C. and Şengil, İ.A. (2006). Studies on Synthesis, Characterization and Metal Adsorption of Mimosa and Valonia Tannin Resins, *J. Appl. Polym. Sci.* 102, 786–797.
- Özacar, M. and Şengil, İ.A. (2005). Adsorption of Metal Complex Dyes from Aqueous Solutions by Pine Sawdust, *Biores. Technol.* 96, 791-795.
- Özacar, M. ve Şengil İ. A. (1998). Tanin Kimyası ve Teknolojisi. SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 1, 79-85.
- Pang, J. and Chander, S. (1993). Properties of Surface Films on Chalcopyrite and Pyrite and Their Influences in Flotation, XVIII. International Mineral Processing Congress, Sidney, 669-677.
- Pecina, E.T., Uribe, A., Nava, F. and Finch, J.A. (2006). The role of copper and lead in the activation of pyrite in xanthate and non-xanthate systems, *Minerals Engineering*, 19, 172-179.
- Pecina, E.T., Uribe, A., Finch, J.A. and Nava, F. (2005a). Mechanism of di-isobutyl dithiophosphate adsorption onto galena and pyrite, *Minerals Engineering*, 19, 904-911.
- Pecina, E.T., Uribe, A., Nava, F. and Finch, J.A. (2005b). The role of copper and lead in the activation of pyrite in xanthate and non-xanthate systems, *Minerals Eng.*, 123-134.
- Pecina-Treviño, E.T., Uribe-Salas, A. and Nava-Alonso, F. (2003a). Effect of dissolved oxygen and galvanic contact on the floatability of galena and pyrite with Aerophine 3418A, *Minerals Eng.*, 16, 359-367.
- Pecina-Treviño, E.T., Uribe-Salas, A., Nava-Alonso, F. and Pérez-Garibay, R. (2003b). On the sodium-diisobutyl dithiophosphate (Aerophine 3418A) interaction with activated and unactivated galena and pyrite, *Int. J. Miner. Process.*, 71, 201-217.
- Pecina-Trevino, T., Sui, C. and Finch, J.A. (2000). Comparison of Thionocarbamate with xanthate, Fifth Int. Symp. on Electrochem. In Mineral and Metal Process., The Electrochem. Soc., Toronto, Ontario, Canada.
- Peters, E. (1976). *The Electrochemistry of Sulfide Minerals*, Trends in Electrochemistry (J.O.M. Bockris, D.A.J. Rand and B.J. Welch, eds.), Plenum Pres, New York, 267-290.
- Pouchert, C.J. (1981). *The Aldrich Library of Infrared Spectra*, Aldrich Chemical Company, Inc., Wisconsin, USA.
- Pourbaix, M. (1966). *Atlas of Electrochemical Equilibria*, Pergamon Pres., London.
- Rand, D.A.J. and Woods, R. (1984). Eh Measurements in Sulfide Mineral Slurries, *Int. J. Miner. Process.*, 13, 29-42.
- Rahim, A.A., Rocca, E., Steinmetz, J., Kassim, M.J., Adnan, R. and Sani Ibrahim, M. (2007). Mangrove Tannins and Their Flavanoid Monomers as Alternative Steel Corrosion Inhibitors in Acidic Medium, *Corrosion Science*, Vol. 49, Malaysia-France, 402-417

- Raju, G. B., Holmgren, A. and Forsling, W. (1998). Complexation Mechanism of Dextrin With Metal Hydroxide, *Journal of Colloid and Interface Science*, Sweden, 200, 1-6.
- Raju, G. B., Holmgren, A. and Forsling, W. (1997). Adsorption of Dextrin at Mineral Water Interface, *J. Colloid Interface Sci.*, 193, 215-222.
- Ralston, J.(1991). Eh and Its Consequences in Sulphide Mineral Flotation, *Minerals Engineering*, Vol. 4, Nos. 7-11, 859-878.
- Rath, R.K. and Subramanian, S. (1999). Adsorption, electrokinetic and differential flotation studies on sphalerite and galena using dextrin, *Int. J. of Min processing*, 57, 265-283
- Rao, K.H. and Forsberg, K.S.E. (1997). Mixed collector systems in flotation, *Int. J. Miner. Proc.*, 51, 67-79.
- Rao, S.R., Labonte, G., and Finch, J.A. (1991). Electrochemistry in the Plant, in *Innovations in Flotation Technology*, P. Mavros and K.A. Matis (eds.), NATO ASI Series.
- Rao, S.R. and Finch, J.A. (1987). Electrochemical Studies on the Flotation of Sulphide Minerals with Special Reference to Pyrite-Sphalerite-I. Cyclovoltammetry and Pulp Potential Measurements, *Canadian Metallurgical Quarterly*, 26, 3, 167-172.
- Rao, S.R.(1971a) Xanthate and Related Compounds. In: Marcel Dekker, New York, 15-18.
- Rao, S.R. (1971b) Thermochemistry of the Adsorption of Xanthate at Pyrrhotite. *AIME Trans.* 250, 199-203.
- Rath, R.K., Subramanian, S., and Pradeep, T. (2000). Surface Chemical Studies on Pyrite in the Presence of Polysaccharide-Based Flotation Depressants, *J. Coll. Interf. Sci.*, 229, 82-91.
- Richardson, P.E. and Walker, G.W. (1985). The Flotation of the Chalcocite, Bornite, Chalcopyrite and Pyrite in an Electrochemical Flotation Cell, XVth *Int. Mier. Proc. Cong.*, V.2, Cannes, 198-210.
- Santha, N., Sudha, K.G., Vijayagumari, K.P., Nayar, V.U. and Morthy, S.N. (1990). *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)* 102, 705.
- Shaw, D.J. (1969). *Electrophoresis*, Academic Pres, London, 144.
- Shen, W.Z., Fornasiero, D. and Ralston, J. (1998). Effect of collectors, conditioning pH and gases in the separation of sphalerite from pyrite, *Minerals Eng.*, 11, No.2, 145-158.
- Shen, W.Z., Fornasiero, D. and Ralston, J. (2001). Flotation of sphalerite and pyrite in the presence of sodium sulfite, *Int. J. Miner. Process.*, 63, 17-28.
- Shishkov, A.N., Nikolov, N.K. and Nauch. T. (1972). *Plovdivski Univ., Mat., Fiz., Khim., Biol.*, 10:3, 87.
- Shu, X., Wadsworth, M.E., Bodily, D.M., Riley, A.M., Dugan, P.R., Quigley, D.R. and Attia Y.A., (Eds.) (1991). *Processing and Utilization of High Sulfur Coals IV*, Elsevier, Amsterdam
- Silverstein, R.M. and Webster, F.X. (1998). *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 6th ed., John Wiley & Sons Inc., New York, 90-91.
- Skoog, D., Nieman, T. And Holler, J., 1998. *Enstrümental Analiz İlkeleri*, Bilim Yayincılık, 850s.
- Smart, S. St. C. (1991). Surface Layers in Base Metal Sulphide Flotation, *Mineral Engineering*, 4, 891-909.

- Smith, F.G. (1942). Variations in the Properties of Pyrite. The American Mineral Journal Mineral Soc. America, 27, 1-19.
- Somasundaran, P. (1969). Adsorption of Starch and Oleate and Interaction Between Them on Calcite in Aqueous Solutions, Journal of Colloid Interface Sci., 31, 557-565.
- Song, Y. (2000). Preparations and structure characterition of the crystals of ferrous cysteine. J. Chemical Research and Application, 12, 387-390.
- Sui, C., Finch, J.A. and Xu, Z. (1998). Effect of diethylenetriamine on xanthate interaction with Pb-contaminated pyrite, Minerals Eng., 11, 639-649.
- Sui, C.C., Brienne, S.H.R. Xu, Z and Finch, J.A. (1997). Xanthate adsorption on Pb-contaminated pyrite, International Journal of Mineral Processing, Canada, 49, 207-221.
- Sun, Z., Forsling, W., Rönngren, L. and Sjöberg, S. (1991). Surface reactions in aqueous metal sulfide systems. 1. Fundamental surface reactions of hydrous PbS and ZnS, Int. J. Miner. Proc., 33, 83-93.
- Szymanski, H.A. (1966). in: Interpreted Infrared Spectra, vol. 2, Plenum Press Data Division, New York, 40-103.
- Şahbudak, K., Akdemir, Ü., Güler, T. and Çetinkaya, S. (2006) Electrochemistry of Pyrite Oxidation in Neutral and Alkaline Conditions, 10 th Conference on Electrochemistry and Mineral Processing, Part II, pp. 19-24 Czech Republic.
- Şengil, İ.A. ve Özacar, M. (2008). Biosorption of Cu(II) from Aqueous Solutions by Mimosa Tannin Gel, Journal of Hazardous Materials, 157, Turkey, 277-285.
- Tang, H.R. and Hills, B.P. (2003). Use of C-13 MAS NMR to study domain structure and dynamics of polysaccharides in the native starch granules. Biomacromolecules; 4(5):1269-76.
- Tao, D.P., Richardson, P.E., Luttrell, G.H. and Yoon, R.-H. (2003). Electrochemical studies of pyrite oxidation and reduction using freshly-fractured electrodes and rotating ring-disc electrodes, Electrochimica Acta, 48, 3615-3623.
- Tao, D.P., Li, Y.Q., Richardson, P.E. and Yoon, R.H. (1994). The incipient oxidation of pyrite. Colloids Surf. A, 93, 229-239.
- Tatsumi E. and Hirose M. (1997). Highly ordered molten globule-like state of ovalbumin at acidic pH: native-like fragmentation by protease and selective modification of Cys367 with dithiodipyridine, J. Biochem. 122, 300-308.
- Termes, S.C. and Richardson, P.E. (1986). Application of FT-IR spectroscopy for in situ studies of sphalerite with aqueous solutions of potassium ethylxanthate and with diethyldixanthogen, Int. J. Miner. Process., 18, 167-178.
- Tomasik, P. and Schilling, C.H. (1988). Complexes of Starch with Inorganic Guests, Horton, D. (Ed.) Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry, 53, 263-345.
- Tolley, W., Kotlyar, D. and Van Wagoner, R. (1996). Fundamental electrochemical studies of sulfide mineral flotation, Minerals Engineering, 6, 603-637.

- Tolstoy, V.P., Chernyhova and V.A. Skeryshevsky (2003). Handbook of Infrared Spectroscopy Ultrahin Films, Wiley/ Interscience, Hoboken, NJ.
- Tolun, R., 1987. Chemistry of Sulphide Mineral Flotation, In: B.Yarar and Z.M. Dogan (Eds.), Mineral Processing Design, NATO ASI Series, Series E: Applied Sciences-No.122, Martinus Nijhoff Publishers, Boston, 37-75.
- Trahar, W.J. (1984). The Influence of Pulp Potential in Sulphide Flotation, In: M.H. Jones and J.T. Woodcock (Eds.), Principles of Mineral Flotation, The Wark Symposium, The Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Victoria, Australia, 117-135.
- Valdivieso, L. A., Cervantes, C. T., Song, S., Cabrera, R.A. and Laskowski, J.S. (2004). Dextrin as a Non-Toxic Depressant for Pyrite in Flotation With Xanthates as Collector, Minerals Engineering,17, Mexico-Canada, 1001-1006.
- Wehrli, B. (1990). Redox Reactions of Metal Ions at Mineral Surfaces, In: W. Stumm (Ed.), Aquatic Chemical Kinetics: Reaction Rates of Processes in Natural Waters, Wiley Interscience, Chapter 11,311-336.
- Weisener, C. and Gerson, A. (2000a). An investigation of the Cu(II) adsorption mechanism on pyrite by ARXPS and SIMS”, Minerals Eng., 13, 1329-1340.
- Weisener, C. and Gerson, A.(2000b). Cu(II) adsorption mechanism on pyrite: an XAFS and XPS study, Surface and Interface Analysis, Vol.30, Australia, 454-458.
- Weissenborn, P.K., Warren, L. J. and Dunn, J. G. (1995). Selective Flocculation of Ultrafine Iron Ore. 1: Mechanism of Adsorption Starch of onto Hematite, Colloids Surf. A, 99, 11-27.
- Wie, J.M. and Fuerstenau, D.W. (1974). The Effect of Dextrin on Surface Properties and the Flotation of Molybdenite, Int. J. Miner. Process., 1, 17-32.
- Wikimedia, 2009. [http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Albumin formula-2.png](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Albumin_formula-2.png)
- Woods, R.(1972). Electrochemistry of Sulphide Flotation, Proc. Aust. Inst. Min. Met., No. 214, 53-61.
- Woods, R. (1984). Electrochemistry of Sulphide Flotation, In: M.H. Jones and J.T. Woodcock (Eds.), Principles of Mineral Flotation, The Wark Symposium, The Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Victoria, Australia, 91-115.
- Woods, R. (1976). Electrochemistry of Sulfide Flotation, In: M.C. Fuerstenau, Flotation: A.M. Gaudin Memorial Volume, Chapter 10, 2, 298-333.
- Wopschall, R. H. and Shain, I. (1967). Effect of Adsorption of Electroactive Species in Stationary Electrode Polarography. Anal. Chem., 39, 1514.
- Yamamoto. T, (1980). Mechanism of pyrite depression by sulphite in the presence of sphalerite, Complex Sulphide Ores, The Institution of Mining and Metallurgy, 71-78.
- Yelloji Rao, M.K. and Natarajan, K.A. (1989a), Electrochemical Aspects of Sphalerite Dissolution in the Presence and Absence of Chalcopyrite, Miner. Metall. Process., February, 29-35.
- Yelloji Rao, M.K. and Natarajan, K.A.(1989b), Electrochemical Effects of Mineral-Mineral Interactions on the Flotation of Chalcopyrite and Sphalerite, Int. J. Miner. Process., 27, 279-293.

- Yoon, R.H. (1981). Collectorless Flotation of Chalcopyrite and Sphalerite Ores Using Sodium Sulfide, *Int. J. Miner. Process.*, 8, 31-48.
- Yue, S., (2000). Preparations and structure characterition of the crystals of ferrous cysteine [J]. *Chemical Research and Application*, 12(4): 387-390.
- Yurtsever, M. and Şengil, İ.A. (2009a). Biosorption of Pb(II) Ions by Modified Quebrecho Tannin Resin, *Journal of Hazardous Materials*,163, Turkey, 58–64.
- Yurtsever, M. and Şengil, İ.A. (2009b). Biosorption of Pb(II) ions by modified quebracho tannin resin, *Journal of Hazardous Materials* ,163, 58–64.
- Zhang, Q., Xu, Z., Bozkurt, V. and Finch, J.A.(1997). Pyrite Flotation in the Presence of Metal Ions and Sphalerite, *Int.J.Miner.Process.*, 52, 187-201.
- Zhang, Q., Rao, S.R., and Finch, J.A. (1992). Flotation of sphalerite in the Presence of Iron Ions. *Colloids Surfaces*, 66, 81-89.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı ve Soyadı : Kemal ŞAHBUDAK
Doğum Yeri ve Tarihi : Divriği, 10/11/1972
Medeni Hali : Evli
Yabancı Dil : İngilizce
İletişim Adresi : C.Ü. Divriği Meslek Yüksekokulu,
: 58300- Divriği/SİVAS
E-posta Adresi : ksahbudak@cumhuriyet.edu.tr

Eğitim ve Akademik Durumu:

Lise : Divriği Lisesi, 1988
Lisans : Cumhuriyet Üniversitesi, 1995
Yüksek Lisans : Cumhuriyet Üniversitesi, 1998

İş Tecrübesi

Cumhuriyet Üniversitesi : Öğretim Görevlisi, 1998-