

149944

T.C  
CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

PIRİTİN FARKLI ELEKTROKİMYASAL ORTAMLARDA  
HİDROFOBLUK VE FLOTASYON DAVRANIŞI

Tuğba CAMUZCU

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç.Dr. Ünal AKDEMİR

Yardımcı Danışman: Yrd. Doç. Dr. Taki GÜLER

Ekim- 2004

SİVAS

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ'NE

Bu çalışma, jürimiz tarafından, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Mehmet CANBAZOĞLU

Üye: Doç. Dr. Ünal AKDEMİR

Üye: Yrd. Doç. Dr. Dilek İMREN

ONAY

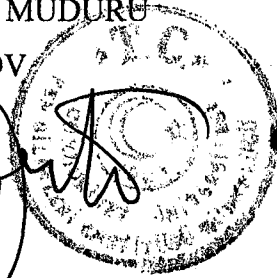
Yukarıdaki imzaların, adı geçen Öğretim Üyelerine ait olduğunu onaylarım.

28/12/2004

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Prof. Dr. Rauf AMİROV

R. Amirov



Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosunun 05.01.1984 tarihli toplantısında kabul edilen ve daha sonra 30.12.1993 tarihinde Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğünce hazırlanan ve yayınlanan “Yüksek Lisans ve Doktora Tez Yazım Kılavuzu” adlı yönergeye göre hazırlanmıştır.

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
İÇİNDEKİLER .....	i
ÖZET .....	iii
ABSTRACT .....	v
TEŞEKKÜR .....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	ix
EKLER DİZİNİ .....	x
1.GİRİŞ .....	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI .....	3
2.1.Sülfür Minerallerinin Özyapısal Özellikleri .....	3
2.2.Sülfürlü Minerallerin Elektrokimyası .....	5
2.2.1. Pülp Potansiyelinin Kontrolü .....	7
2.3. Sülfürlü Minerallerin Flotasyonu .....	8
2.3.1. Temas Açısı ve Yüzebilirlik ile Islanabilirlik Arasındaki İlişki .....	8
2.3.2 Toplayıcısız Flotasyon .....	10
2.3.3 Toplayıcı Flotasyon .....	12
2.3.3.1. Anodik Tepkimeler .....	12
2.3.3.2. Katodik Tepkimeler .....	13
2.3.4. Flotasyonda Demir İyonlarının Etkisi .....	16
2.3.5. Sülfürlü Minerallerin Flotasyonunda Kullanılan Toplayıcılar (Kollektörler) .....	16
3. MALZEME ve YÖNTEM .....	19
3.1. Malzeme .....	19
3.2. Yöntem .....	19
3.2.1. Temas Açısı Ölçümleri .....	19
3.2.2. Flotasyon.....	20

4. DENEY SONUÇLARI ve TARTIŞMALAR .....	22
4.1. Kollektörsüz Ortamda Yapılan Çalışmalar .....	22
4.2. Ksantat ile Yapılan Çalışmalar .....	29
4.3. Ditiyofosfin ile Yapılan Çalışmalar .....	33
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER .....	38
6. KAYNAKLAR .....	40
7. EKLER .....	50
8. ÖZGEÇMİŞ .....	55



**ÖZET**

Yüksek Lisans Tezi

**İRİTİN FARKLI ELEKTROKİMYASAL ORTAMLARDA  
HİDROFOBLUK VE FLOTASYON DAVRANIŞI**

Tuğba CAMUZCU

Cumhuriyet Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç.Dr. Ünal AKDEMİR

Yardımcı Danışma: Yrd. Doç. Dr. Taki GÜLER

Bu çalışmada, kollektörsüz ve ksantat ve fosfin türü kollektörlerle piritin flotasyon ve temas açısında, pülp potansiyelinin etkileri incelenmiştir. Ayrıca ferros ve ferrik iyonlarının flotasyondaki rolü de çalışılmıştır. Potansiyel ayarlamaları kimyasal olarak,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  ve  $\text{KMnO}_4$  eklenmesi ile yapılmıştır. Tüm deneyler pH 11'de gerçekleştirilmiştir.

Deneyler kollektörsüz ortamda farklı potansiyelerde zor yüzen piritin, ksantat ve fosfin kullanılmasıyla yüzebildiğini göstermiştir. Ferros ve ferrik iyonları farklı koşullarda temas açılarını düşürürken, kollektörsüz ve ksantatlı ortamlarda yüzen pirit miktarını artırmıştır. Ayrıca ferros iyonun ferrik iyonla göre daha etkili olduğu görülmüştür. Bu durum, hidrofilik ferrik oksihidroksil oluşumunun  $\text{Fe}^{+2}$  ilavesiyle  $\text{Fe}^{+3}$ 'e göre daha hızlı olduğunu göstermektedir.

Ditiyofosfinle elde edilen temas açıları ve flotasyon verimleri, kollektörsüz ortamda elde edilenlere göre daha iyidir. Ancak, her iki iyonun ilavesiyle muhtemelen, ditiyofosfinin demir iyonlarına ilgisinin düşük olmasından dolayı bu değerler düşmüştür.

**ANAHTAR KELİMELER:** Elektrokimya, Pülp Potansiyeli, Pirit, Flotasyon, Temas Açısı, Ferros İyonu, Ferrik İyonu.



**ABSTRACT**

M.Sc.Thesis

**HYDROPHOBICITY AND FLOTATION BEHAVIOUR OF PYRITE IN  
VARIOUS ELECTROCHEMICAL CONDITIONS**

Tuğba CAMUZCU

Cumhuriyet University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Mining Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ünal AKDEMİR

Co-Supervisor: Assist. Prof. Dr. Taki GÜLER

In this study, the effect of pulp potential on the contact angle and floatability of pyrite in collectorless, xanthate and phosphine mediums were investigated. In addition, the role of ferrous and ferric ions on the flotation were also examined. The potential adjustments were made chemically by addition of  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  and  $\text{KMnO}_4$ . All experiments were carried out at pH 11.

Experiments indicated that pyrite could be floated by addition of xanthate and phosphine type collectors whereas flotation was negligible without using a collector at various potentials. Ferrous and ferric ions decreased the hydrophobicity at various conditions and increased floatability in collectorless and xanthate mediums. It was found out that ferrous ions were more effective compared to ferric ions. This indicates that the formation of hydrophilic ferric oxyhydroxydes is faster with ferrous ions compared to that with ferric ions.



The contact angles and recovery obtained with dithiophosphine were comparatively higher than that obtained without using any collector. However these values reduced by the addition of both ions probably due to low affinity of dithiophosphine for  $\text{Fe}^{+2}$  and  $\text{Fe}^{+3}$ .

**KEYWORDS:** Electrochemistry, Pulp Potential, Pyrite, Flotation, Contact Angle, Ferrous Ion, Ferric Ion.



## TEŞEKKÜR

Bu tez çalıőmasının baőlangıcından sonuna kadar ilgi, desteklerini benden esirgemeyen ve bilimsel katkılarıyla yol gosteren Danışman Hocam Sayın Doç. Dr. Ünal AKDEMİR'e, Yardımcı Danışman Hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Taki GÜLER'e teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Ayrıca yardımlarından dolayı Sayın Uzman İbrahim KULAKSIZ' a ve Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümünde tüm tez çalıőması boyunca her türlü katkısını gördüğüm baőta sayın hocam Prof. Dr. Mehmet CANBAZOĞLU olmak üzere tüm hocalarıma teşekkür ederim.

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 1. Çeşitli Mineral Gruplarında İyonik ve Kovalent Bağ Oranının Değişimi	4
Şekil 2. Bir Katı Yüzeyi Üzerindeki Bir Sıvı Damlanın Temas Açısı .....	8
Şekil 3 (a). Temas Açısı Ölçümleri için Elektrokimyasal Hücre .....	20
Şekil 3 (b). Pirit Çalışma Elektrodu .....	20
Şekil 4. Öğütülmüş Pirit Örneğinin Elek Analizi .....	21
Şekil 5. Farklı Demir İyonları İçeren Kollektörsüz Ortamda Potansiyelin Temas Açısına Etkisi .....	24
Şekil 6. Farklı Demir İyonları İçeren Kollektörsüz Ortamda Potansiyelin Flotasyon Verimine Etkisi .....	24
Şekil 7. Fe <sup>+2</sup> ve Fe <sup>+3</sup> Konsantrasyonunun Kollektörsüz Ortamda Temas Açısına Etkisi .....	27
Şekil 8. Fe <sup>+2</sup> ve Fe <sup>+3</sup> Miktarının Kollektörsüz Flotasyon Verimine Etkisi .....	28
Şekil 9. Farklı KAX Konsantrasyonlarında Potansiyelin Flotasyon Verimine Etkisi .....	30
Şekil 10. Farklı Demir İyonları İçeren KAX Ortamında Potansiyelin Temas Açısına Etkisi .....	31
Şekil 11 Farklı Demir İyonları İçeren KAX Ortamında Potansiyelin Flotasyon Verimine Etkisi .....	32
Şekil 12. Farklı DTPI Konsantrasyonlarında Potansiyelin Flotasyon Verimine Etkisi .....	34
Şekil 13. Farklı Demir İyonları İçeren DTPI Ortamında Potansiyelin Temas Açısına Etkisi .....	36
Şekil 14. Farklı Demir İyonları İçeren DTPI Ortamında Potansiyelin Flotasyon Verimine Etkisi .....	36

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 1. Sülfürlü Minerallerin Sudaki Çözünürlük Oranı .....	5
Çizelge 2. Sülfürlü Minerallerin Toplayıcısız Flotasyon Sıralaması .....	11
Çizelge 3. Sülfürlü Minerallerin Durum Potansiyelleri, İletkenlik Türleri ve Flotasyonu Sağlayan Ksantat Bileşikleri Arasındaki İlişkiler .....	14
Çizelge 4. -210 +75 µm Boyutuna Sınıflandırılmış Pirit Örneğinin Tane Boyu Dağılımı .....	21
Çizelge 5. Farklı Demir İyonları İçeren Kollektörsüz Ortamda Flotasyon Verimi ve Temas Açısının Potansiyel ile Değişimi .....	23
Çizelge 6. Temas Açısının Kollektörsüz Ortamda Fe <sup>+2</sup> ve Fe <sup>+3</sup> Konsantrasyonu ile Değişimi .....	26
Çizelge 7. Kollektörsüz Flotasyon Veriminin Fe <sup>+2</sup> ve Fe <sup>+3</sup> Miktarı ile Değişimi ...	27
Çizelge 8. Farklı KAX Konsantrasyonlarında Flotasyon Veriminin Potansiyel ile Değişimi .....	30
Çizelge 9. Farklı Demir İyonları İçeren KAX Ortamında Flotasyon Verimi ve Temas Açısının Potansiyel ile Değişimi .....	31
Çizelge 10. Farklı DTPI Konsantrasyonlarında Flotasyon Veriminin Potansiyel ile Değişimi .....	34
Çizelge 11. Farklı Demir İyonları İçeren DTPI Ortamında Flotasyon Verimi ve Temas Açısının Potansiyel ile Değişimi .....	35

## EKLER LİSTESİ

	Sayfa No
Ek 1. Kollektörsüz Ortamda Farklı Koşullarda Potansiyel Değişimi .....	50
Ek 1.1. Kollektörsüz Ortam İndirgen Potansiyelde Ortam Potansiyelinin Polarizasyon Süresi ile Değişimi .....	50
Ek 1.2. Kollektörsüz Ortam Durum Potansiyelde Ortam Potansiyelinin Polarizasyon Süresi ile Değişimi .....	50
Ek 1.3. Kollektörsüz Ortam Yükseltgen Potansiyelde Ortam Potansiyelinin Polarizasyon Süresi ile Değişimi .....	51
Ek 2. Ksantatlı Ortamda Farklı Koşullarda Potansiyel Değişimi .....	51
Ek 2.1. Ksantatlı Ortamda İndirgen Potansiyelde Ortam Potansiyelinin Polarizasyon Süresi ile Değişimi .....	51
Ek 2.2. Ksantatlı Ortamda Durum Potansiyelde Ortam Potansiyelinin Polarizasyon Süresi ile Değişimi .....	52
Ek 2.3. Ksantatlı Ortamda Yükseltgen Potansiyelde Ortam Potansiyelinin Polarizasyon Süresi ile Değişimi .....	52
Ek 3. Ditiyofosfatlı Ortamda Farklı Koşullarda Potansiyel Değişimi .....	53
Ek 3.1. Ditiyofosfatlı Ortamda İndirgen Potansiyelde Ortam Potansiyelinin Polarizasyon Süresi ile Değişimi .....	53
Ek 3.2. Ditiyofosfatlı Ortamda Durum Potansiyelde Ortam Potansiyelinin Polarizasyon Süresi ile Değişimi .....	53
Ek 3.3. Ditiyofosfatlı Ortamda Yükseltgen Potansiyelde Ortam Potansiyelinin Polarizasyon Süresi ile Değişimi .....	54

## 1. GİRİŞ

Fiziksel özellikleri ve kimyasal bileşimleri yönünden sorunsuz olan cevherler dünyada tükenmek üzeredir. Bu nedenle elde edilen ürünlerin kalitesi düşük olabilmekte veya istenilen tenörü elde etmek için temizleme kademeleri artırıldığından zenginleştirme maliyeti yüksek olabilmektedir.

Günümüzde bakır, çinko ve kurşunun elde edildiği cevherler genellikle karmaşık bir mineralojik yapı içinde bakır, çinko ve kurşun mineralleri ile birlikte oldukça fazla miktarda pirit içeren kompleks cevherlerdir. Kompleks sülfürlü cevherlerin zenginleştirilmesinde kullanılan tek yöntem flotasyondur. Flotasyon ile değerli mineraller, gang minerallerinden ve birbirlerinden yüksek verimlerle ayrılabilir. Flotasyon ile değerli mineraller, gang minerallerinden ve birbirlerinden yüksek verimlerle ayrılabilir.

Son yıllarda sülfürlü minerallerin flotasyonun da önemli teknolojik gelişmeler kaydedilmiştir. Bu gelişmelerden en önemlisi, sülfürlü minerallerin flotasyonun da, birbirleri ve çözelti arasında meydana gelen elektrokimyasal tepkimeler olmuştur.

Genelde sülfürlü mineraller yarı iletkenlerdir ve elektron alıcısı veya vericisi olabilirler. Bu nedenle sülfürlü minerallerin flotasyonunda ortamın pH değerinin kontrolüyle beraber mineralin elektrokimyasal davranışını da kontrol ederek, flotasyonda istenilen sonuçları almak mümkün olabilmektedir. Flotasyon işlemi sırasında mineral yüzeyinde meydana gelen tepkimelerin temelinde anodik ya da katodik tepkimelerden oluştuğunun söylenebilmesine rağmen, gerçekte mineralin bileşimine bağlı olarak karmaşık kimyasal ve elektrokimyasal tepkimeler meydana gelmektedir. Bu tepkimeler incelendiğinde bazı sülfürlü minerallerin (kalkopirit, pirit v.b) farklı potansiyel bölgelerinde toplayıcı reaktifi kullanılmadan yüzebilme özelliğine sahip oldukları tespit edilmiştir (Trahar, 1984; Heyes and Trahar, 1977; Ekmekçi, 1995).

Sülfür cevherlerinin flotasyonu ile ilgili olarak, sülfür minerallerinin doğal olarak yüzebilir olup olmadıkları, yüzdürülen veya bastırılan minerallerin yüzey özelliği, yüzdürülen minerallerin yüzeyindeki toplayıcı rolü oynayan reaktifin karakteri gibi parametreler üzerinde tartışmalar–araştırmalar yapılmaktadır. Ayrıca flotasyonda değişik amaçlarla kullanılan reaktiflerin mineral yüzeyi ile tepkime biçimleri, bir sülfür flotasyonu sistemi oluşturan değişik elemanların: mineral, kimyasal reaktifler ve çeşitli iyonların birbiri üzerindeki etkileri de incelenmektedir.

Pirit yerkabuğunda bol miktarda bulunan sülfürlü bir mineraldir. Kömürdeki kükürt oranını düşürmek ve kompleks sülfürlü cevherlerin zenginleştirme işleminde ekonomik değerlerini yükseltmek için artık olarak atılır. Diğer taraftan, tenörü yüksek ise asit üretimi için, altın (Au) gibi kıymetli elementleri içeriyorsa bu elementleri elde etmek için pirit kazanılır. Pirit yarı-iletken bir mineraldir. Bu nedenle potansiyeli kontrol ederek mineral yüzeyinde gerçekleşen tepkimeleri belirlemek ve pirit yüzeyinin hidrofobluğunu kontrol etmek mümkündür. Bundan dolayı pirit flotasyonunda potansiyeli kontrol ederek pirit kazanımı büyük öneme sahiptir.

Bu çalışmanın amacı, saf pirit mineralinin yüksek alkali ortamda (pH11) farklı pülp potansiyellerinde hidrofobluk ve flotasyon davranışının incelenmesi ve  $Fe^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$  iyonlarının etkilerinin gözlenmesidir.

## 2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

### 2.1. Sülfür Minerallerinin Özyapısal Özellikleri

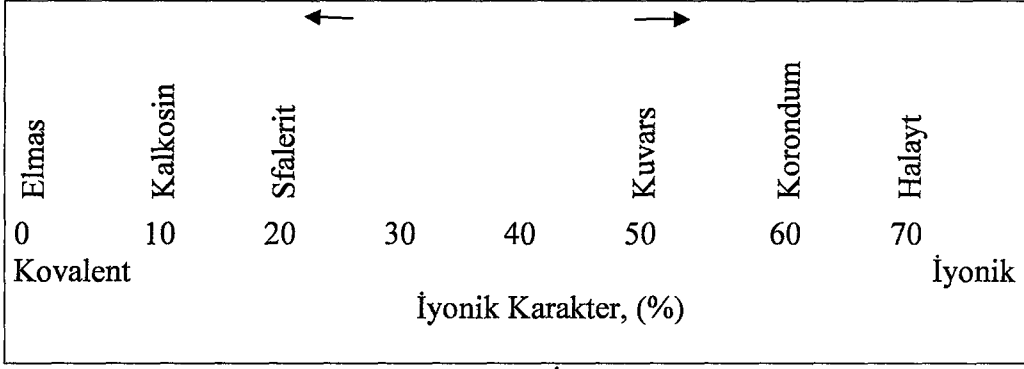
Mineraller flotasyon özellikleri yönünden aşağıdaki şekilde sınıflanabilir (Tolun, 1984).

1. Polar ve metalik olmayan mineraller: grafit, kömür, sülfür (kükürt), talk.
2. Ağır metallerin sülfürleri 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.

Minerallerin flotasyon özellikleri yapılarındaki bağların iyonik karakterine bağlıdır. Minerallerin iyonik karakteri arttıkça flotasyon özelliği (yüzebilirliği) azalır (Kocabağ, 1992). Bazı minerallerin iyonik/kovalent bağlı olma oranları Şekil 1'de gösterilmektedir.

Sülfür minerallerinde, diğer birçok mineral grubundan farklı olarak, sülfür atomu ile onu çevreleyen atomlar arasındaki bağ genellikle kovalent olup iyonik karakterleri çok azdır. Bu minerallerin parlaklık, elektrik iletkenliği gibi metalik özellikleri, bağların alternatif konumlar arasında rezonans ve bazı atomların metallerde olduğu gibi metalik yörüngeye sahip olduklarını gösterir.





Şekil 1. Çeşitli Mineral Gruplarında İyonik ve Kovalent Bağ Oranının Değişimi (Tolun, 1984)

Pirit grubu minerallerde serbest elektron sayısının  $FeS_2 > CoS_2 > NiS_2 > CuS_2$  şeklinde değiştiği tespit edilmiştir (Burns ve Vaughan, 1970). Serbest elektron miktarı arttıkça, kovalent bağın oranı ve minerallerin ışığı yansıtma özelliği artar.

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 (Conway ve ark., 1980). 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.

Sülfür minerallerin çoğunun sulu ortamındaki çözünürlüğünün diğer minerallere kıyasla düşük olması, sulu ortamda nispeten inert (eylemsiz) olmaları gerektiğini gösterir (Çizelge 1). Ancak sülfür minerallerinin su ortamındaki davranışı, oksit minerallerinde olduğu gibi sadece pH değerine bağlı olmayıp, redoks koşullarına ve potansiyele de bağlıdır (Fuerstenau ve ark., 1985).

Çizelge 1. Sülfürlü Minerallerin Sudaki Çözünürlük Oranı (Fuerstenau, 1978)

Sülfür Minerali	Çözünürlük oranı
FeS	$2,5 \cdot 10^{-19}$
ZnS	$2,6 \cdot 10^{-26}$
PbS	$3,4 \cdot 10^{-28}$
CuS	$4,0 \cdot 10^{-36}$
Cu <sub>2</sub> S	$8,0 \cdot 10^{-49}$
Ag <sub>2</sub> S	$6,3 \cdot 10^{-52}$

Diğer minerallerin tersine, sülfürlü mineraller su ve çözünmüş oksijen ile girdikleri tepkimelere göre sınıflandırılırlar. Bu mineraller oksijenli ortamda termodinamik olarak dengesizdir ve yüzeyleri oksitlenerek  $S^{-2}$ ,  $S^0$ ,  $S_2O_3^{-2}$ ,  $SO_4^{-2}$  ve metal iyonları veya ortam pH değerine bağlı olarak metal oksitler/sülfoksitleri oluştururlar (Smart, 1991).

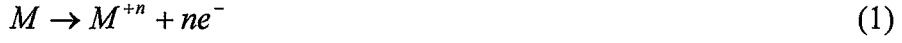
Sülfür minerallerinin kristal kimyaları ve mineral/su ara yüzeyindeki kuvvetlerin niteliği incelendiğinde, bu minerallerin, oksijensiz inert (eylemsiz) ortamda su ıslanırılıklarının çok düşük olacağı, hidrofobik olmasalar bile, yağ-ıslanır (oleophilic) olabilecekleri ileri sürülmüştür (Kocabağ ve ark., 1990b).

## 2.2. Sülfürlü Minerallerin Elektrokimyası

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

Elektrokimyasal tepkime, indirgenme (reduction) ve yükseltgenme (oxidation) tepkimeleri ile gösterilir. Yükseltgenme tepkimelerinde elektron kaybı, indirgenme tepkimelerinde ise elektron kazanımı meydana gelir.

Yükseltgenme veya indirgenme tepkimelerinin her birine “yarım tepkime” denir. Bu tepkimeler genellikle aşağıdaki gibi gösterilir. 1’olu tepkime yükseltgenmeyi, 2’olu 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).

Elektriği iletme özellikleri nedeni ile, sülfür mineralleri, 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.

Bir çözeltideki yükseltgenme veya indirgenme koşulları  $E_h$  ile gösterilmektedir. Dengedeki bir sistem için “ $E_h$ ” Nernst Eşitliği ile verilir.

$$E_h = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{|yükseltgenmiş\ ürün|}{|indirgenmiş\ ürün|} \quad (3)$$

Burada;

$E_h$  = Tersinir Potansiyel (volt, SHE)

$E^0$  = Standart Potansiyel (volt, SHE)

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

T = Sıcaklık (K)

n = Elektron Sayısı

F = Faraday Sabiti (23,06 kcal/volt-gram)

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

$E^0$  termodinamik bir niceliktir ve sıcaklığa bağlıdır.  $E_h$ , bir sistemin, bir metali, bir minerali veya diğer bir iyonu yükseltgeme (veya indirgeme) kapasitesinin bir göstergesidir.  $E^0$  değerleri standart Hidrojen Elektrotu (SHE) kullanılarak ölçüldüğünden, yüksek  $E^0$  değerli redoks çiftleri, daha düşük  $E^0$  değerli redoks çiftlerini yükseltmeyecektir.

$E_h$  ve  $E^0$ '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).

### 2.2.1. Pülp Potansiyelinin Kontrolü

Ortam potansiyeli iki şekilde kontrol edilebilir; potansiyostatik ve kimyasal olarak. Potansiyostatik kontrol; kimyasal kontrolde kullanılan flotasyon reaktifleri kullanılmadığı için temiz bir yöntemdir. Kimyasal kontrolde kesin bir değere ulaşamazken potansiyostatik yöntemde istenilen ortam potansiyeli değerine kesin olarak ulaşılır. Kimyasal kontrol daha çok tesis uygulaması olarak kullanılmaktadır. Potansiyostatik kontrolde yüksek voltaj kullanıldığı için iyi bir izolasyon gerekmektedir. Sülfürlü minerallerin flotasyonunda ortamda bulunan metal iyonları mineralin ıslanabilirliğini doğrudan belirlemekte ve ortam potansiyeli ve pH değerine bağlı olarak canlandırıcı veya bastırıcı etki yapmaktadır.

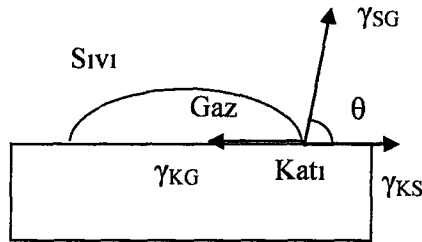
Kimyasal kontrol için pek çok reaktif kullanılmaktadır; yükseltgen ortam için,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  ve  $\text{NaOCl}$  kullanılırken; indirgen ortam için ise;  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  ve demir tozu kullanılmaktadır (Güler, 2002).

### 2.3. Sülfürlü Minerallerin Flotasyonu

#### 2.3.1. Temas Açısı ve Yüzebilirlik ile İslanabilirlik Arasındaki İlişki

Tanelerin ıslanabilme özelliği; aglomerasyon, flotasyon gibi pek çok teknolojik prosesi etkileyen önemli parametrelerden biridir. İslanabilme, yüzey gerilimi kuvvetleriyle kontrol edilmektedir.

Temas açısı yöntemi, saf sıvıları ve çözeltileri kullanarak parlatılmış ve preslenmiş katı veya mineral yüzeyi üzerinde hava kabarcığı veya sıvı damla oluşturmak suretiyle statik halde temas açısı ölçümüne ( $\theta$ ) dayanmaktadır. Eğer, katı üzerinde oluşturulan hava kabarcığı Şekil 2’de görüldüğü gibi bir kabarcık oluşturuyorsa, denge durumunda katı-sıvı-hava fazlarının temas noktasından arayüzey gerilimleri Young Eşitliği ile ifade edilir. Temas açısı bir katı-sıvı-gaz sisteminde, gaz yüzeyin katı ile bulunduğu ve sıvı faza doğru ölçülebilen açı olarak tanımlanabilmektedir.



Şekil 2. Bir Katı Yüzeyi Üzerindeki Bir Sıvı Damlanın Temas Açısı

Temas açısı Young denklemindeki arayüzey gerilmeleriyle ilgilidir:

$$\gamma_{KG} = \gamma_{KS} + \gamma_{SG} \cdot \cos \theta \quad (4)$$

Bu denklemi düzenlersek;

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{KG} - \gamma_{KS}}{\gamma_{SG}} \quad (5)$$

Temas açısı ne kadar büyükse mineralin yüzebilirliği o kadar fazla olur. Mineralin yüzmesi için açının genellikle  $20^\circ < \theta < 70^\circ$  arasında olması gerekir. Temas açısı ölçümlerinde zaman hidrofobluk özelliğini olumsuz yönde etkilemektedir (Raichur ve ark., 2000).

Kocabağ ve ark. (1990b) okside olmamış piritin gaz kabarcığına karşı  $0^\circ$  temas açısı vermesine rağmen, organik sıvılarda yağ-ıslanır (oleophilic) olduğunu tespit etmişler ve mineral doğal olarak hidrofobik olmasa da yağ-ıslanır olabileceğini belirtmişlerdir.

Kalkopiritin pH 10'da potasyum amil ksantat (KAX) kullanılarak temas açısı ölçümlerinde indirgen potansiyel değerlerinde (244,8-245 mV standart hidrojen elektrot (SHE))  $40^\circ$  ile  $60^\circ$  arasında bir açı okunurken yükseltgen (245-245,2 mV (SHE)) Eh değerlerinde bu açı  $20^\circ$ 'ye kadar düşmekte olduğu belirlenmiştir (Guo ve ark., 2003). Yalnız enerjit mineralinin KAX kullanılarak ölçülen temas açısı değerlerinin 0 ile 1 V standart kalomel elektrot (SCE) değerleri arasında değişmediği gözlenmiştir (Guo ve ark., 2002).

Walker ve ark. (1986) pirit üzerinde yaptıkları çalışmada temas açısı ölçümleri ile verim ölçümleri birbirleri ile uyumlu olmuş ve en düşük temas açısı değeri 239mV (SHE) değerinde ölçülmüştür; 245mV (SHE) değerinde ise maksimum açı değeri  $50-60^\circ$  arasında ölçülmüştür. Fakat Woods ve arkadaşlarının (1993) kalkozin-ditiyofasfat (DTP) kullanarak pH 9,2'de

yaptıkları temas açısı ve flotasyon deneyleri sonuçlarına göre ise; kalkozin DTP ile hidrofobik özellik gösterdiği flotasyon deney sonuçlarında temas açısına göre daha kesin gözlenmiştir. Bunu destekleyen bir başka çalışma ise Kelebek ve Yörük'ün (2002) kalkopirit, galen, kalkozin mineralleri ile yaptıkları çalışmadır. Bu çalışmada aynı pH değerinde temas açısı ve flotasyon verimleri ölçülmüş ve kalkopirit için 0-36°; galen için 0-21° ve kalkozin için 0-24° arasında ölçülen düşük temas açısı değerlerine karşılık yüksek flotasyon verimleri bu minerallerin hidrofob özellik taşıdığını göstermektedir.

### 2.3.2 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, 1996, 1998).

Yoon (1981) kalkopiritin kuvvetli indirgeyici bir kimyasal olan Na<sub>2</sub>S 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, 1979b; Trahar, 1984; Hayes ve Ralston, 1988; Ahn ve Gebhardt, 1990; Ekmekçi, 1995; Ekmekçi ve Demirel, 1996). Bu sonuçlar, sülfürlü minerallerin toplayıcısız flotasyonu için kritik bir pülp potansiyel aralığı olduğunu göstermektedir.

“Doğal Yüzebilirlik” ve “Toplayıcısız Flotasyon” terimleri birbirlerinden farklı terimlerdir (Hayes et al., 1987; Hayes ve Ralston, 1988). Doğal yüzebilir durumda olan mineraller (molibdenit, orpiment, realgar ve stibnit gibi) kimyasal bağ ve kristal yapılarından dolayı spesifik bir Eh'ya gerek olmadan toplayıcısız olarak yüzebilirler. Diğer sülfürlü mineraller (kalkopirit, galen v.b.) doğal yüzebilirlik özelliği göstermezler ve toplayıcısız

flotasyonları ancak spesifik bir Eh aralığında mümkündür. Çizelge 2’de sülfürlü minerallerin toplayıcısız flotasyon sıralaması, yüksek flotasyon özelliğinden düşüğe doğru verilmektedir. Bu sıralamaya göre, daha düşük durum potansiyeline sahip olan ve daha az oksitlenen sülfürlü minerallerin toplayıcısız flotasyonunun daha kolay olduğu anlaşılmaktadır. Bunun aksine, mineralin yüksek oksitlenme özelliği varsa, mineral yüzeyinde hidrofilik bileşikler oluşmakta, bu da toplayıcısız flotasyonu engellemektedir.

Çizelge 2. Sülfürlü Minerallerin Toplayıcısız Flotasyon Sıralaması (Ralston, 1991)

Mineral	Durum Potansiyeli, volt(SHE)
Molibdenit( $\text{MoS}_2$ )	0,11
Stibnit( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ )	0,12
Arjantit( $\text{AgS}$ )	0,28
Galenit( $\text{PbS}$ )	0,40
Barnit( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ )	0,42
Kovelin( $\text{CuS}$ )	0,45
Sfalerit( $\text{ZnS}$ )	0,46
Kalkopirit( $\text{CuFeS}_2$ )	0,56
Markazit( $(\text{Zn,Fe})\text{S}$ )	0,63
Pirit( $\text{FeS}_2$ )	0,66

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) sülfür’ ün (Bucley ve Woods, 1984) toplayıcısız flotasyona neden oldukları iddia edilmektedir.

Heyes ve Trahar (1984) piritin doğal yüzebilirliğini, pülp potansiyelini kimyasal reaktiflerle kontrol etmek sureti ile incelemişlerdir. Pirit hiçbir potansiyelde yüzebilme özelliği gösterememiştir. Mineral  $\text{Na}_2\text{S}$  ile sülfürlenip



havalandırıldığı zaman ise yüzebilir hale gelmiştir. Yüzebilirliğin sebebi olarak, HS<sup>-</sup> iyonlarının oksitlenmesi ile oluşan elementer kükürt gösterilmiştir.

Richardson ve Walker (1985) kollektörsüz ortamda yaptıkları pirit flotasyonunda yüksek pülp potansiyeli aralığında düşük pülp potansiyeli aralığına göre yüksek verimlerle pirit kazanımının gerçekleşebileceğini göstermiştir. Pirit minerallerin yüksek pülp potansiyeli aralıklarında yüzdüğünün belirlenmesi, 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 %10 civarında olduğu gözlemlenmiştir. Bu pH değerlerinde piritin toplayıcısız flotasyon özelliği olmadığı görülmektedir.

### **2.3.3 Toplayıcı Flotasyon**

Karışım potansiyeli modeli Salamy ve Nixon (1953) tarafından toplayıcı soğurumu sırasında ara yüzeyin elektriksel olarak yüksüz olmasını sağlayan bir mekanizma olarak ileri sürülmüştür. Bu modele göre, toplayıcı ile yüzey arasında anodik bir tepkime meydana gelirken, çözülmüş oksijen oksidasyon ile verilen elektronları almak amacıyla mineralin yüzeyinde ayrı olarak indirgenmektedir. Bu model, sülfürlü minerallerin tiyol toplayıcılarla flotasyonunda oksijen varlığının neden gerekli olduğunu da açıklamaktadır (Plaskin ve Bessonov, 1957).

#### **2.3.3.1 Anodik Tepkimeler**

Tiyol (Th) toplayıcılarla sülfürlü mineraller arasındaki anodik tepkimeler aşağıda verilmektedir.

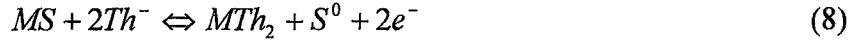
1. Tiyol iyonunun ( $Th^-$ ) yük transferi ile mineral yüzeyine kimyasal olarak soğurulması;



2. Tiyol iyonunun ditiyolata ( $Th_2$ ) yükseltgenmesi;



3. Metal tiyolatın oluşması;



Pirit-ksantat sistemi incelendiğinde, potasyum etil ksantat (KEX) için ksantat-diksantojen çiftinin redoks potansiyelinin  $-0,069V$  ve sodyum izo-propil ksantat (SIPX) çiftinin redoks potansiyelinin  $-0,096V$  olduğu bulunmuştur (Majima ve Takeda, 1968). Ortamda ksantat bulunuyorsa, sülfürlü mineral flotasyonunu, soğurulmuş ksantat ( $X_{ads}$ ), metal ksantat ( $MX_2$ ) veya diksantojen ( $X_2$ ) sağlamaktadır. Bununla ilgili olarak, değişik sülfürlü minerallerin toplayıcı varlığındaki durum potansiyelleri, iletkenlik türleri ve flotasyonu sağlayan toplayıcı bileşik türleri Çizelge3'de verilmektedir.

### 2.3.3.2 Katodik Tepkimeler

Sülfürlü minerallerin flotasyonunda en önemli oksitleyici, çözülmüş moleküler oksijendir. Oksijenin sülfürlü mineraller üzerindeki indirgenme kinetiği birçok çalışmanın konusu olmuştur (Tolun ve Kitchener, 1964; Biegler ve ark., 1975, 1977; Biegler, 1976; Richardson ve O'Dell, 1985).

Değişik sülfürlü minerallerin oksijeni indirgeyebilme güçleri arasında önemli farklar bulunmaktadır. Çalışılan mineraller arasında en aktif mineral

olan piritin oksijeni indirgeme gücü soy metallere göre sadece biraz daha azdır (Biegler ve ark., 1975, 1977).

Asidik çözeltilerde, oksijenin indirgeme tepkimesi 4 elektron içermektedir;



Çözeltide  $H_2O_2$  'nin varlığı tespit edilmiş ve akım-voltaj eğrilerinin analizi yapılarak; tepkimenin aşağıdaki biçimde ilerlediği belirlenmiştir.



Çizelge 3. Sülfürlü Minerallerin Durum Potansiyelleri, İletkenlik Türleri ve Flotasyonu Sağlayan Ksantat Bileşikleri Arasındaki İlişkiler (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
Örpiment	Bilinmiyor	Belli Değil	-0,1
Antimonit	Bilinmiyor	Belli Değil	-0,009
Galenit	nve p	$MX_2$	+0,14
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	nve p	$X_2$	+0,16
Pirotin	nve p	$X_2$	+0,21
Pirit	nve p	$X_2$	+0,22
Arsenopirit	n	$X_2$	+0,22

Kocabağ'ın (1994) kollektörsüz ortamda, kollektörlü ortamda ve potansiyeli kimyasal olarak kontrol ederek yaptığı pirit flotasyonunda en iyi pirit kazanımını KAX kullanarak yaptığı zenginleştirmede almıştır. Ayrıca potansiyeli  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  kullanarak kontrol ettiği flotasyonun kollektörsüz ortamda yaptığı flotasyona göre daha verimli sonuçlar aldığı gözlenmektedir.

Kocabağ ve arkadaşları (1990a) pirit-galen minerallerinin yağ-ıslanır özellik taşıyıp-taşımadığını incelemişler ve  $\text{Na}_2\text{S}$  kullanarak flotasyonunun Eh-pH bağlı olduğunu ve minerallerin belirli potansiyel aralıklarında yağ-ıslanır özellik gösterdiğini; seçimli ve yüksek verimlerle flotasyonunun mümkün olabileceğini kanıtlamaktadırlar.

Ceylan ve ark. (2002) Dereköy çinko sülfür cevherlerinin kollektörsüz flotasyonunda ortamın potansiyelini (Eh) kimyasal reaktif kullanarak kontrol etmiş ve flotasyon veriminde önemli iyileşme gözlemlenmiştir. Bu çalışmada  $\text{Na}_2\text{S}$  flotasyon devresine beslenerek kondisyonlama yapılmış ve Pb veriminin %30'dan % 60'a yükseldiği gözlenmiştir.

Fuerstenau' nun (1980) farklı etil ksantat derişimlerinin farklı pH değerlerinde pirit flotasyonu üzerindeki etkisini incelediği çalışmada flotasyonda kullanılan etil ksantat (KEX) miktarı artıkça verimin arttığı gözlenmektedir. pH 11 değerinde pirit kazanım veriminin %20 ile %40 arasında değiştiiği daha düşük pH değerlerinde bu verimin arttığı görülmüştür.

Aslan (2002) yaptığı çalışmada Çayeli Bakır İşletmeleri A.Ş.'nin Cu/Zn flotasyon tesisi bakır ve çinko kaba flotasyon devrelerinde tesisin farklı noktalarındaki elektrokimyasal koşullar belirlenmiş ve bu koşullarda minerallerin flotasyon davranımı ayrıntılı olarak incelemiştir. Sonuç olarak belirli elektrokimyasal potansiyel aralıklarında ve kimyasal kontrolle flotasyon veriminin arttığı gözlenmiştir.

### 2.3.4. Flotasyonda Demir İyonlarının Etkisi

Sülfürlü minerallerin flotasyonunda metal iyonlarının; seçimliliği etkilediği pek çok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Zhang ve arkadaşlarının (1997) ksantat kullanarak yaptıkları kollektörlü pirit flotasyonunda düşük pH değerlerinde kullandıkları ferros ( $Fe^{+2}$ ) iyonu pirit kazanım verimini etkilemiştir. Yalnız pH 11 gibi yüksek pH değerlerinde ise demir iyonunun tek başına kullanıldığı zaman verimi etkilemediği gözlenmiştir. Bunun yanı sıra Jiang ve ark. (1998) yaptıkları çalışmada pH 6-9,5 aralığında ksantat kullanarak pirit flotasyonunda  $Fe^{+2}$  ve  $Fe^{+3}$  iyonlarını bastırıcı özelliğini incelemişler ve bu pH değerlerinde bu demir iyonlarının flotasyonda bastırıcı özellik gösterdiğini kanıtlamışlardır. Bu çalışmada  $Fe^{+2}$  iyonlarının  $Fe^{+3}$  iyonlarına göre daha bastırıcı özellik taşıdığı gözlenmiştir.

### 2.3.5. Sülfürlü Minerallerin Flotasyonunda Kullanılan Toplayıcılar (Kollektörler)

Birkaç mineral dışında, mineraller flotasyon işlemi sırasında hava kabarcığına yapışarak yüzebilecek yüzey özelliklerine sahip değildir. Flotasyon işlemi sırasında bazı minerallerin hava kabarcığına yapışmasını, diğerlerinin bastırılmasını sağlamak için çeşitli kimyasal maddelerden oluşan flotasyon reaktiflerinden yararlanır. Bu kimyasal maddeler; toplayıcı (kollektör), canlandırıcı, bastırıcı, dağıtıcı ve köpürtücü olarak adlandırılır.

Sülfür minerallerinin flotasyonunda kullanılan en yaygın toplayıcılar; ksantat ve dithiofosfatlardır. Bunlar sülfhidral tipi anyonik kollektörlerdir.

Ksantatlar ikiden altıya kadar C atomunu içeren anyonik kollektörlerdir. Anyon, polar olmayan kökü ve polar grubu içerir. Katyon (Na, K, vb.) mineral hidrofobikliğinde hiçbir rol oynamaz. Ksantatın Na tuzu atmosferden su adsorplar ve verimliliği azalır, oysa K tuzunda bu görülmez.

Ksantatların hidrokarbon zincirindeki C sayısı genellikle düşüktür. Çözünürlük C sayısına ve ksantatın içerdiği metale göre değişir. Alkali ksantatlar suda ve alkolde iyi çözünürler. Ağır metal ksantatlar ise suda az çözünürler. Ksantatlar kolaylıkla hidrolize olarak alkol ve  $CS_2$ 'e dönüşür.

Kompleks sülfür cevherlerinin flotasyon işlemi sırasında, sülfür minerallerini kazanmak için genellikle toplayıcı olarak ksantatlar kullanılmaktadır. Yalnız flotasyon işlemi sırasında kullanılan kollektör olarak eklenen ksantatların, yüzmesi istenen sülfür mineraline olan etkisini (ilgisini) artırıp seçimli ayırım yapabilmek ve ayırım verimini artırmak için kontrol reaktifleri kullanılmaktadır.

Kongolo ve ark. (2004) pirit flotasyonunda pH 11'de amil ksantat (KAX) kullanmışlar ve ton başına kullanılan KAX miktarı artıkça flotasyon veriminin de doğru orantılı olarak arttığını gözlemlemişlerdir. Ayrıca flotasyon verimi ile flotasyon süresinin de birbirleriyle bağlantılı olduğu yaptıkları çalışmada gözlenmektedir.

Shen ve ark. (2001) pH 8,5'te sfalerit ve pirit flotasyonunda etil ksantat (KEX) verimini incelemişlerdir. Yaptıkları çalışmada sodyum tiyosülfat ( $Na_2SO_3$ ) kullanarak flotasyonu indirgen ortamda gerçekleştirmişler ve pirit flotasyon veriminin arttığını gözlemlemişlerdir.

Cases ve ark. (1993) yaptıkları çalışmada ise pirit ile KAX arasındaki adsorplanmayı incelemişlerdir. Bu çalışmada farklı derişimlerde KAX ilave edilmiş ve alkali pH değerlerinde (pH 9-11) adsorplananan KAX miktarının azaldığı gözlenmiştir. Ayrıca Klymowsky ve Salman'ın (1970) yaptığı pirit, galen, kalkopirit KAX flotasyonunda KAX pirit kazanma verimini etkileyerek bu veriminin pH 11'de %80 ile %90 arasında değişmesini sağlamıştır.

Fuerstenau ve ark. (1968) yaptıkları çalışmada farklı ksantat türlerinin pirit flotasyonu üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Çalışmada etil ksantat ve

amil ksantat kullanmışlar ve pH 11'de etil ksantat ile %5-10 verim alırken amil ksantat kullanarak % 20-40 arasında verim almışlardır. Yine bu çalışmada da kullanılan kollektör miktarı artıkça flotasyon veriminin arttığı gözlenmiştir.

Ditiyofosfatlar (DTP) polar grubunda beş değerli fosfor içerir. Bunlar ksantatlara göre daha zayıftır. Ancak asit ortamda bozunmaları daha zordur. Ditiyofosfatlar da ksantatlar gibi sülfürlü cevherlerin flotasyonunda kollektör olarak kullanılır. Ditiyofosfin (DTPI) galen, kalkopirit ve pirit gibi minerallerin flotasyonu için önemli kollektörlerden biridir. Ditiyofosfin ditiyofosfata benzemesine rağmen aralarında ufak farklar vardır.

Chander ve Fuerstenau (1975) yaptıkları çalışmada kalkozin-DTP sisteminde DTP'nin kalkozinin hidrofobluk derecesini önemli ölçüde artırdığını gözlemlemişlerdir. Hiçyılmaz ve arkadaşları (2003) DTPI ve pirit sisteminde yaptıkları çalışmada farklı pH değerlerinde temas açısı ölçmüşler ve kollektörsüz ortamda ölçülen temas açısı değerlerinin DTPI kullanarak ölçülen temas açısı değerlerine göre düşük olduğunu belirlemişlerdir. DTPI pirit mineraline hidrofobluk özelliği kazandırmıştır. Yalnız bu açı yükselmesi -200 ile +200 mV potansiyel değerlerinde daha net gözlenmiştir. Gorken ve ark. (1992) kalkopirit flotasyonunda DTPI kullanarak kalkopiriti Cu-Zn-Ag-Fe cevherinde seçimli olarak kazanmışlardır.

DTPI-DTP kullanarak kalkopiritin pH 11'de temas açısı ölçümlerini çalışan Güler ve Hiçyılmaz (2004) kollektörsüz ortamda 0-200 mV arasında 15° civarında açı okurken, DTP temas açısı değerini etkilemiş, DTPI ile ise 23°'ye kadar çıkmıştır.

### 3. MALZEME ve YÖNTEM

#### 3.1. Malzeme

Bu çalışmada Karadeniz Bakır İşletmeleri Artvin-Murgul müessesinden sağlanan kristal pirit örnekleri kullanılmıştır. Deneyler deiyonize su ile alkali (pH 11) ortamda yapılmıştır. Tüm deneyler pH 11'de tampon çözelti (0,025M  $\text{NaHCO}_3$ +0,023M NaOH) hazırlanarak gerçekleştirilmiştir (Gardner ve Woods, 1979b). Potasyum amil ksantat (KAX) ve sodyum di-isobutil ditiyofosfin (DTPI) ise toplayıcı olarak kullanılmıştır.  $\text{FeCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , kontrol reaktif olarak kullanılmıştır. Flotasyon deneylerinde 50g/t Dowfroth köpürtücü olarak kullanılmıştır. Ortam potansiyeli  $\text{KMnO}_4$  (yükseltgen reaktif) ve  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (indirgen reaktif) ile kontrol edilmiştir. Potansiyel, temas açısı ölçümlerinde kalomel referans elektrot kullanılarak multimetre ile, flotasyon deneylerinde ise Ag/AgCl ORP elektrot (Oxidation Reduction Potential - Yükseltgenme İndirgenme Potansiyeli) kullanılarak pH metre ile elde edilmiştir. Temas açısı, Ramé-Hart goniometre ile ölçülmüştür. Flotasyon deneylerinde ise kendinden havalandırmalı Denver laboratuvar tipi flotasyon cihazı kullanılmıştır.

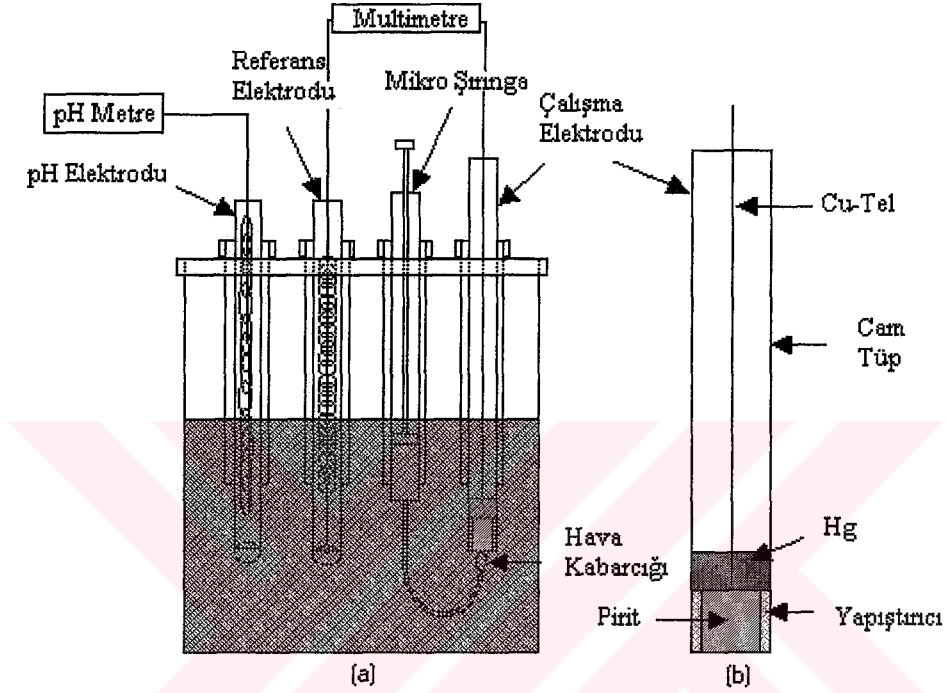
#### 3.2. Yöntem

##### 3.2.1. Temas Açısı Ölçümleri

Çalışma elektrodu dikdörtgenler prizması şeklinde kesilmiş mineralden yapılmıştır (Şekil 3b). Mineral elektrot yüzeyi, her deney öncesi 800 derece zımpara kağıdı ve 1  $\mu\text{m}$  elmas pasta kullanılarak parlatılmıştır. Mineral elektrot yüzeyi deiyonize su ile temizlenerek hemen elektrokimyasal hücreye (Şekil 3a) yerleştirilmiş, 10 dakika kondisyonlama uygulanmış ve kondisyonlama süresince potansiyel multimetre ile ölçülmüştür. Elde edilen değerlere 245 mV



eklenerek standart hidrojen elektrotu (SHE) ölçeğine çevrilmiştir. Temas açısı ölçümleri için hücre goniometreye yerleştirilmiş ve elektrot yüzeyinde hava kabarcığı oluşturmak için mikro şırınga kullanılmıştır.



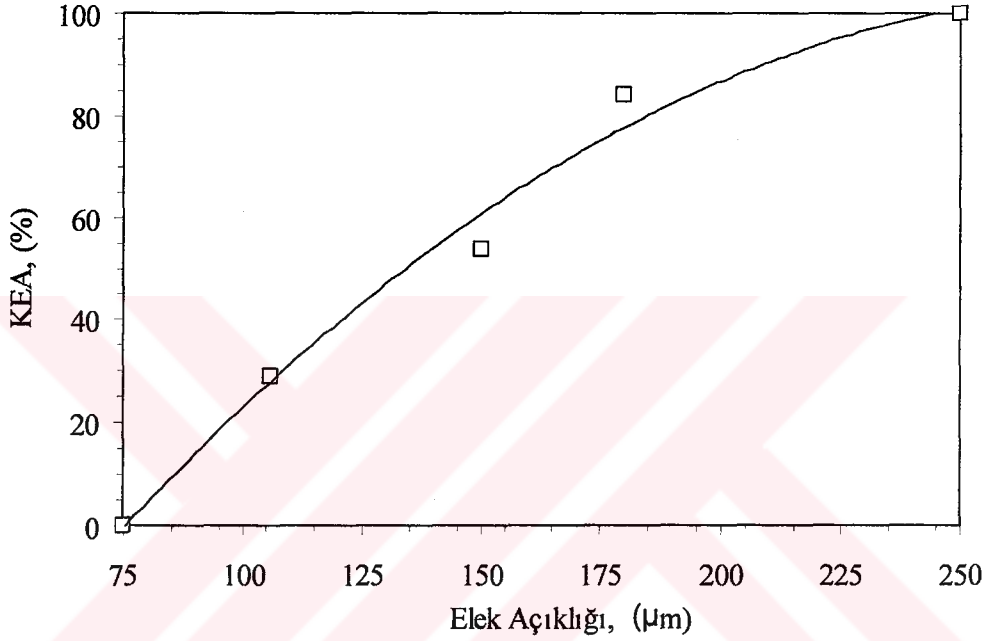
Şekil 3. (a) Temas Açısı Ölçümleri için Elektrokimyasal Hücre (b) Pirit Çalışma Elektrotu

### 3.2. 2. Flotasyon

Pirit kristalleri çeneli kırıcı kullanılarak 1cm altına kırılmış ve daha sonra seramik değirmende 210  $\mu\text{m}$  altına öğütülmüştür. -210 +75  $\mu\text{m}$  boyutundaki kısım eleme ile elde edilmiş ve oksitlenmemesi için azot ortamında saklanmıştır. Çizelge 4'te eleme sonucu elde edilen örneğin tane boyu dağılımı, Şekil 4'te de öğütülmüş pirit örneğinin elek analizi verilmektedir.

Çizelge 4. -210 +75  $\mu\text{m}$  Boyutuna Sınıflandırılmış Pirit Örneğinin Tane Boyu Dağılımı

Tane Boyu, ( $\mu\text{m}$ )	Ağırlık, (%)
-210+180	15.92
-180+150	30.34
-150+106	24.86
-106+75	28.88
<b>Toplam</b>	<b>100.00</b>



Şekil 4. Öğütülmüş Pirit Örneğinin Elek Analizi

Deney sürecinde, pülp ortamına hücreden metal iyonu gelme olasılığını ortadan kaldırmak için çelik hücre yerine fiber camdan yapılmış 750 ml iç hacme sahip flotasyon hücresi kullanılmıştır. Hücre içinde pülp seviyesi, Eh değerleri sürekli kontrol edilmiştir. Flotasyon öncesinde 10 dakika kondisyonlama yapılmış ve köpürtücü ilavesinden sonra ön deneylerle belirlenen köpük alma süresi 5 dakika verilmiştir. Kondisyonlama süresince Eh değeri pH metre ile ölçülmüştür. Elde edilen değerlere 205 mV eklenerek SHE ölçeğine çevrilmiştir. Karıştırma hızı 1100 devir/dakika olarak verilmiştir. Her deney için 40 gram pirit numunesi kullanılmıştır. Örnek ve konsantrenin kuru ağırlıklarının belirlenmesi amacıyla hassas terazi kullanılmış ve kurutma işlemi 105 C°'ye ayarlanmış etüvde 12 saatte yapılmıştır.

#### 4. DENEY SONUÇLARI ve TARTIŞMALAR

Pirit mineralinin kollektörsüz ortamda, KAX ve DTPI çözeltilerindeki flotasyon davranışları, temas açısı ölçümleri ve kesikli flotasyon deneyleri ile incelenmiştir. Bu çalışmalarda, farklı potansiyellerde deneyler yapılmış, ayrıca  $Fe^{+2}$  ve  $Fe^{+3}$  iyonlarının flotasyondaki rolü de belirlenmiştir.

##### 4.1. Kollektörsüz Ortamda Yapılan Çalışmalar

Kollektörsüz ortamda ve farklı potansiyel değerlerinde demir iyonları kullanılmadan ve  $Fe^{+2}$  ve  $Fe^{+3}$  kullanılarak gerçekleştirilen çalışmada ferros ve ferrik iyonunun piritin temas açısına ve flotasyon verimine etkisi incelenmiştir.

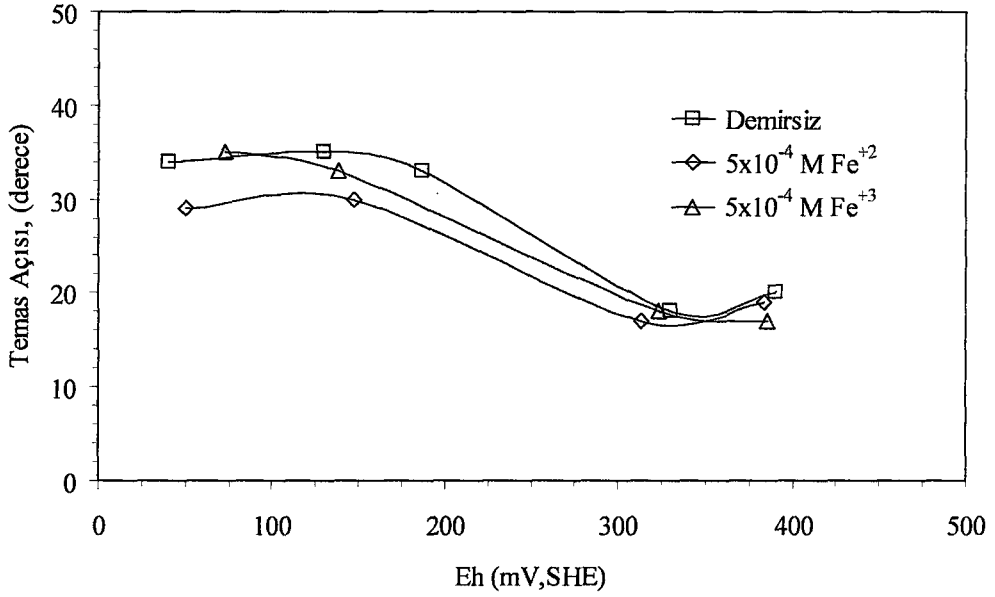
Çizelge 5 ve Şekil 5-6 ferrik ve ferros iyonlarının pirit hidrofobluğuna ve yüzebilirliğine etkisini göstermektedir. Kollektörsüz ortamda orta yükseltgen potansiyele kadar temas açısında hemen hemen hiçbir değişiklik gözlenmezken potansiyel artışıyla birlikte hızla düşmüştür. Genel olarak pirit oksidasyonu için tepkime (12) ortaya konulmuştur (Chander ve Briceno,1987; Kelsall ve ark.,1999).



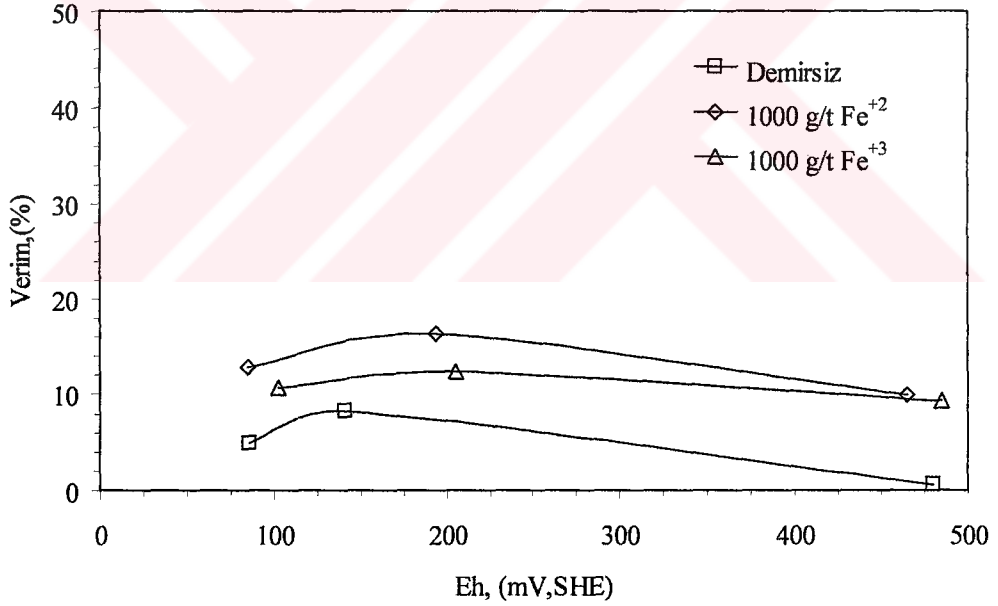
$$Eh = 0.341 + 0.0296 \log[Fe^{+2}]$$

Çizelge 5. Farklı Demir İyonları İçeren Kollektörsüz Ortamda Flotasyon Verimi ve Temas Açısının Potansiyel ile Değişimi

Flotasyon Deneşleri			Temas Açısı Ölçümleri		
İyon Türü, Konsantrasyonu (g/t)	Eh (mV,SHE)	Verim, (%)	İyon Türü, Konsantrasyonu (M)	Eh, (mV,SHE)	Temas Açısı, (derece)
-	86	4.90	-	40	34
	141	8.20		130	35
	480	0.6		187	33
				276	18
				390	20
1000 g/t Fe <sup>+2</sup> (2x10 <sup>-4</sup> M)	85	12.73	5x10 <sup>-4</sup> M Fe <sup>+2</sup>	50	29
	194	16.33		147	30
	465	9.95		313	17
				384	19
1000 g/t Fe <sup>+3</sup> (2x10 <sup>-4</sup> M)	103	10.73	5x10 <sup>-4</sup> M Fe <sup>+3</sup>	73	35
	205	12.30		138	33
	485	9.34		323	18
				385	17



Şekil 5. Farklı Demir İyonu İçeren Kollektörsüz Ortamda Potansiyelin Temas Açısına Etkisi



Şekil 6. Farklı Demir İyonu İçeren Kollektörsüz Ortamda Potansiyelin Flotasyon Verimine Etkisi

$Fe^{+2}$  iyonu duraylı olmadığı için pirit yüzeyinde tepkime (13)-(17)'ye göre potansiyel artışıyla birlikte ferrik hidroksit oluşur (Chander ve Briceno, 1987; Chander, 1991; Hamilton ve Woods, 1981; Janetski ve ark., 1977). Diğer

tarafından elementer kükürt de alkali ortamda yükseltgen potansiyellerde duraylı değildir. Bu nedenle oksidasyon ile polisülfidlere ve sülfoksi bileşiklere dönüşür (Peters, 1977; Latimer, 1952; Pourbaix, 1966). Elementer kükürt ve polisülfidler hidrofobik karakterde olduklarından dolayı mineral hidrofobluğunu etkilerler (Buckley ve Woods, 1982; Heyes ve Trahar, 1977; Luttrell ve Yoon, 1984; Zachwieja ve ark., 1989; Ekmekçi ve Demirel, 1998; Güler ve Hiçyılmaz, 2004).



$$\text{Eh} = 1.057 - 0.177\text{pH} - 0.0591 \log[\text{Fe}^{+2}]$$



$$\text{Eh} = 0.771 - 0.0592 \log[\text{Fe}^{+2}] / [\text{Fe}^{+3}]$$



$$\text{Eh} = 0.557 - 0.0592\text{pH}$$

Hidrofilik karakterdeki ferrik hidroksit çözeltide çözünmeyip mineral yüzeyinde çöker ve yüzeyi su ıslanır yapar. Ortam potansiyelinin artışıyla birlikte ferrik hidroksit hidrofobik karakterdeki elementer kükürt ve polisülfidlerin etkisini azaltmış ve temas açısını düşürmüştür.

Yüksek temas açalarına rağmen flotasyon verimi düşük kalmıştır. Orta yükseltgen potansiyele kadar hafif bir yükselme gözlenirse de yüksek potansiyellerde pirit yüzdürülememiştir. Düşük potansiyellerde elde edilen yüksek verim, muhtemelen elementer kükürt ve polisülfidlerin hidrofobik

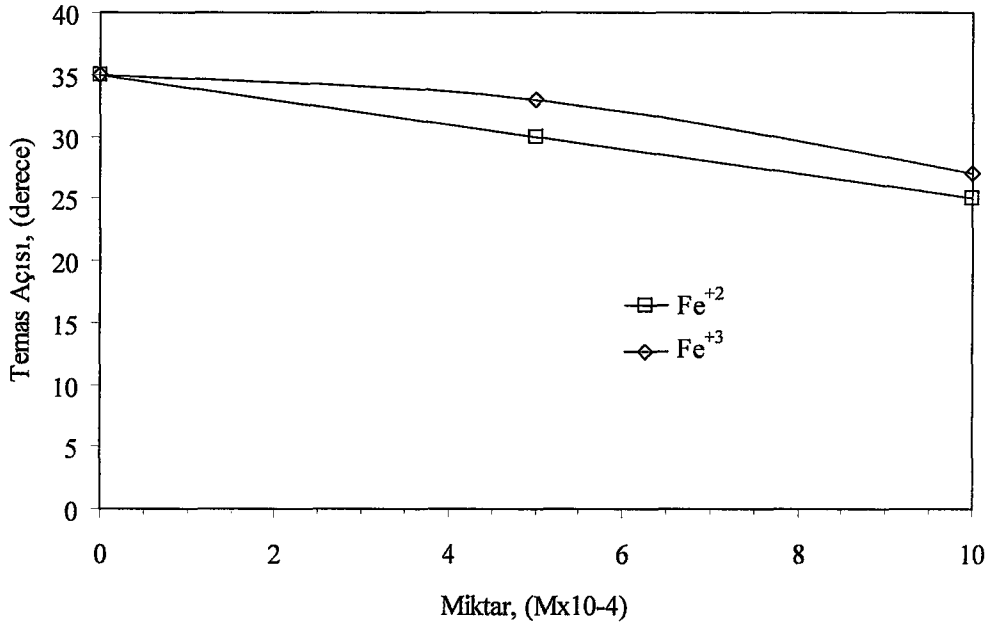
etkisinden dolayıdır (Öztaş, 2000; Ekmekçi, 1995; Buckley ve Woods, 1984; Gardner ve Woods, 1979a).

Yoon ve ark. (1996) pirit yüzebilirliğinin pH'ın artışı ile hızlı bir şekilde azaldığını ve optimum potansiyel aralığında yüksek pH'larda yükseltgen potansiyelden indirgen potansiyele kaydığını ortaya koymuştur. Ayrıca pirit yüzebilirliğine neden olan hidrofobik bileşenlerin oksidasyonun ilk aşamasında oluşan kükürtçe zengin demir polisülfidler olduğunu tahmin etmişlerdir.

Temas açısı ölçümleri ve flotasyon çalışmaları ferros ve ferrik iyonları ilave edilerek de gerçekleştirilmiştir. Ferros ve ferrik iyonlarının konsantrasyonunun artışıyla birlikte pirit hidrofobluğunun düştüğü gözlenmiştir (Çizelge 6, Şekil 7). Buna karşılık potansiyelde elde edilen düşme önemli bulunmamıştır. Alkali ortamda duraylı olmayan  $Fe^{+2}$  iyonları, (13)-(16) numaralı tepkimelere göre ferrik hidroksite dönüşerek piriti hidrofilik yapmıştır.

Çizelge 6. Temas Açısının Kollektörsüz Ortamda  $Fe^{+2}$  ve  $Fe^{+3}$  Konsantrasyonu ile Değişimi

İyon		Eh, (mV,SHE)	Temas Açısı, (derece)
Türü	Konsantrasyonu, (M)		
$Fe^{+2}$	0	130	35
	$5 \times 10^{-4}$	147	30
	$10^{-3}$	128	25
$Fe^{+3}$	0	130	35
	$5 \times 10^{-4}$	138	33
	$10^{-3}$	117	27

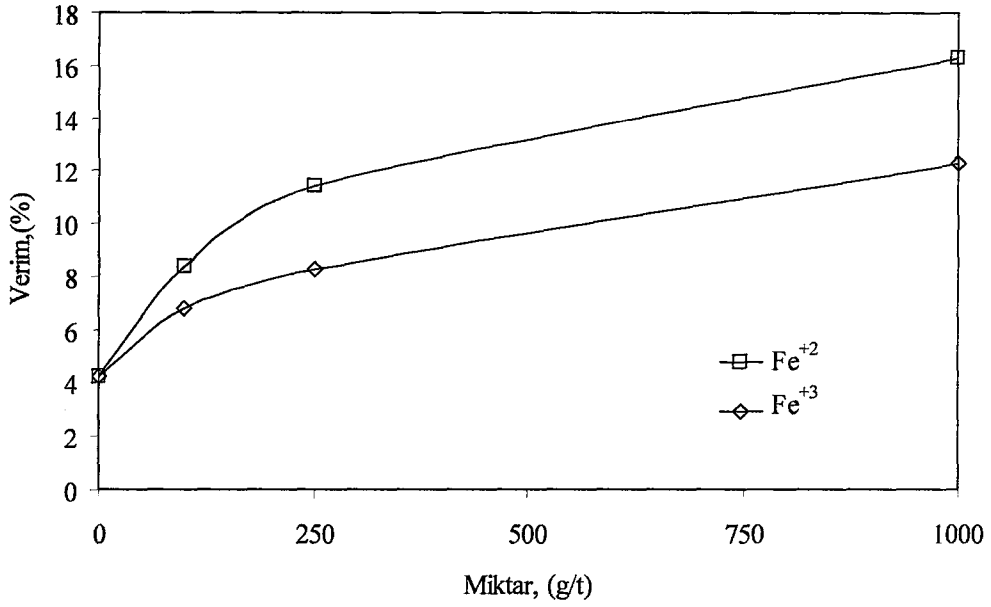


Şekil 7. Fe<sup>+2</sup> ve Fe<sup>+3</sup> Konsantrasyonunun Kollektörsüz Ortamda Temas Açısına Etkisi

Çizelge 7. Kollektörsüz Ortamda Flotasyon Veriminin Fe<sup>+2</sup> ve Fe<sup>+3</sup> Miktarı ile Değişimi

İyon		Eh, (mV,SHE)	Verim, (%)
Türü	Miktarı, (g/t)		
Fe <sup>+2</sup>	0	185	4,23
	100	193	8,40
	250	192	11,43
	1000	194	16,33
Fe <sup>+3</sup>	0	185	4,23
	100	205	6,80
	250	203	8,25
	1000	205	12,30





Şekil 8. Fe<sup>+2</sup> ve Fe<sup>+3</sup> Miktarının Kollektörsüz Flotasyon Verimine Etkisi

Diğer taraftan flotasyon verimi, temas açısı sonuçlarının aksine ferros ve ferrik iyonlarının konsantrasyonunun artışıyla artmıştır (Çizelge 7, Şekil 8). Fakat potansiyelde önemli bir değişim gözlenmemiştir. Hidrofobluk flotasyon sistemlerinin değerlendirilmesinde önemli bir kriterdir fakat temas açısı ölçümleriyle flotasyon verimi arasında her zaman için bir uyum olmayabilir (Woods ve ark., 1993).

1000 g/t oranında ferros ve ferrik iyonları ile farklı potansiyelerde temas açısı ve flotasyon deney sonuçları Çizelge 5 ve Şekil 5-6'da verilmiştir. Potansiyel artışıyla birlikte temas açısı düşmüş ve kollektörsüz ortamda elde edilen değerlere benzer eğilim gözlenmiştir. Ortama katılan demir iyonları duraylı ferrik hidroksit bileşiğine dönüşerek yüzey hidrofobluğunu düşürmüştür. Buna karşılık demir iyonları flotasyon verimini önemli oranda artırmıştır. Hafif yükseltgen potansiyelde yaklaşık %8 olan flotasyon verimi, Fe<sup>+3</sup> iyonu ile %12, Fe<sup>+2</sup> iyonu ile %16'ya çıkmıştır. Daha yüksek potansiyelerde hafif bir düşüş gözlenmiştir. Zhang ve ark. (1997) Fe<sup>+2</sup> iyonunun tek mineralli sistemde piriti canlandırdığını fakat sfalerit pirit flotasyonunda pirit üzerinde bastırıcı özellik gösterdiğini ortaya koymuştur.

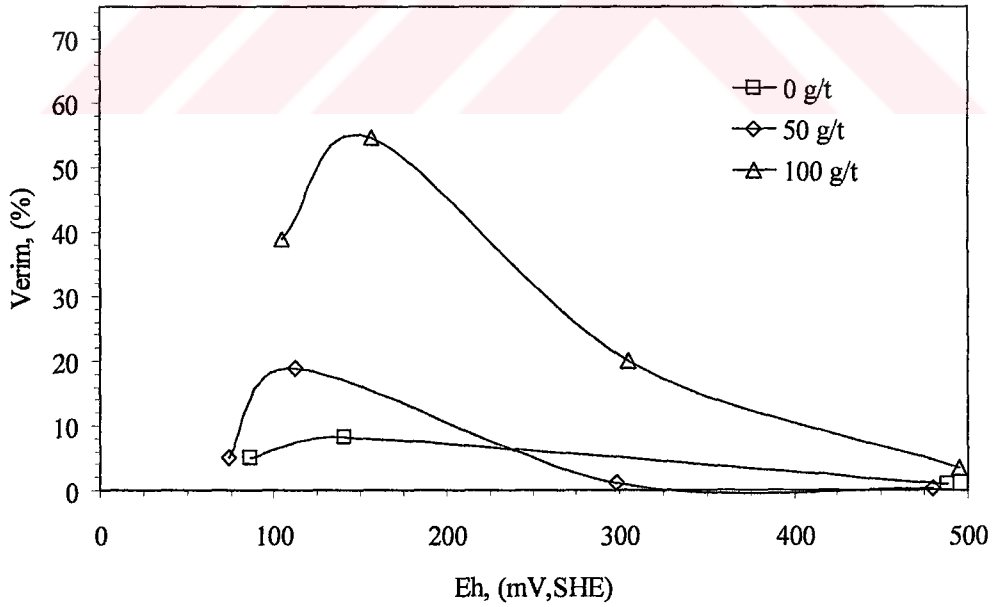
## 4.2. Ksantat ile Yapılan Çalışmalar

KAX miktarının pirit flotasyonuna olan etkisinin incelendiği çalışmada 0 g/t, 50 g/t ve 100 g/t KAX kullanılarak deneyler yapılmıştır. Deney sonuçları Çizelge 8' de verilmiş; Şekil 9' de gösterilmiştir. Ayrıca 100 g/t KAX ile ferrik ve ferros iyonlarının ksantat ile pirit flotasyonuna etkisi Şekil 10 ve Çizelge 9' de verilmiştir.

KAX, seçiciliği düşük ama kuvvetli bir kollektördür. KAX pirit yüzeyine adsorplanarak verimi artırmıştır. Ksantat konsantrasyonundaki artış flotasyon veriminde olumlu etki göstermiştir. İncelenen ksantat konsantrasyonu pratikteki uygulamalara dayanarak 0 ile 100 g/t arasında belirlenmiştir. En iyi sonuçlar 100 g/t ile elde edilmiştir. Flotasyon verimi en yüksek değeri hafif yükseltgen potansiyelde elde edilmiş potansiyel artışıyla birlikte verimde hızlı bir düşüş gözlenmiştir. Kongolo ve ark. (2004) ksantatın diksantojen oluşturarak piritin yüzebilirliğini artırdığını gözlemişlerdir. 50 g/t KAX kullanılarak yapılan pirit flotasyonunda en fazla %12 verim alınırken ton başına 100 gram KAX kullanıldığı zaman flotasyon verimi %55'e ulaşmaktadır. Bu sonuçlara göre pirit flotasyonunda kullanılan KAX miktarının önemli olduğu görülmektedir. Benzer bir çalışmada, Fuerstenau'nun (1968) ksantat konsantrasyonunun artışı ile mineral yüzeyinin  $X_2$  ile kaplanmasından dolayı verimin arttığını ortaya koymuşlardır.

Çizelge 8. Farklı KAX Konsantrasyonlarında Flotasyon Veriminin Potansiyel ile Değişimi

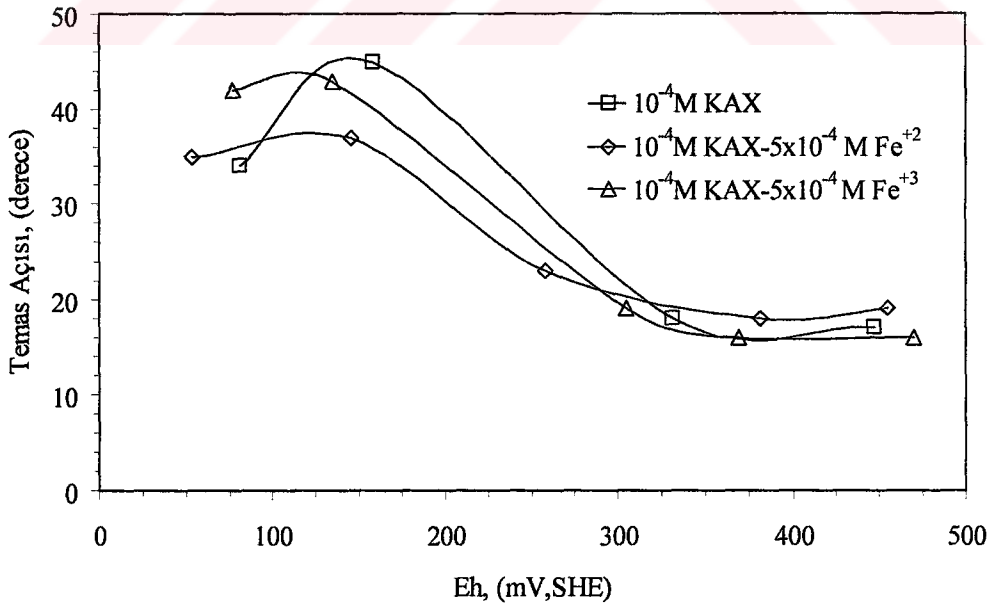
KAX Miktarı, (g/t)	Flotasyon Deneyleri	
	Eh, (mV,SHE)	Verim, (%)
0	86	4.90
	141	8.20
	488	0.90
50	74	5.00
	112	18.88
	298	1.15
	480	0.33
100	105	38.85
	157	54.55
	305	20.00
	495	3.40



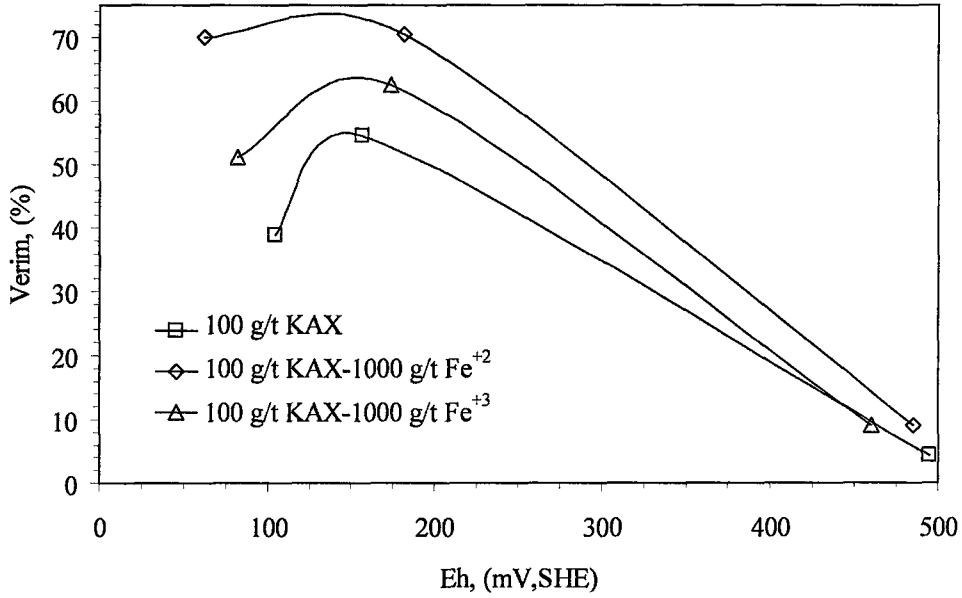
Şekil 9. Farklı KAX Konsantrasyonlarında Potansiyelin Flotasyon Verimine Etkisi

Çizelge 9. Farklı Demir İyonları İçeren KAX Ortamında Flotasyon Verimi ve Temas Açısının Potansiyel ile Değişimi (Flotasyon ve Temas Açısı Ölçümlerindeki KAX Miktarları =100 g/t ve  $10^{-4}$ M)

Flotasyon Ölçümleri			Temas Açısı Ölçümleri		
İyon Türü, Konsantrasyonu, (g/t)	Eh, (mV,SHE)	Verim, (%)	İyon Türü, Konsantrasyonu, (M)	Eh, (mV,SHE)	Temas Açısı, (derece)
-	105	38,85	-	81	34
	157	54,55		158	45
	495	4,40		332	18
				447	17
1000 g/t Fe <sup>+2</sup> ( $2 \times 10^{-4}$ M)	62	69,95	5x10 <sup>-4</sup> M Fe <sup>+2</sup>	54	35
	182	70,53		146	37
	485	9,05		258	23
				382	18
1000 g/t Fe <sup>+3</sup> ( $2 \times 10^{-4}$ M)	82	51,15	5x10 <sup>-4</sup> M Fe <sup>+3</sup>	455	19
	174	62,40		77	42
	460	9,05		135	43
				305	19
			369	16	
			470	16	



Şekil 10. Farklı Demir İyonları İçeren KAX Ortamında Potansiyelin Temas Açısına Etkisi



Şekil 11. Farklı Demir İyonları İçeren KAX Ortamında Potansiyelin Flotasyon Verimine Etkisi

Demir iyonları pirit yüzeyi üzerinde canlandırıcı etki göstermiş ve dioksantojen oluşumuna ilave olarak muhtemelen demir ksantat kompleks bileşikleri oluşturarak flotasyon verimini artırmıştır. Ferros iyonunun verim üzerine etkisi ferrik iyonuna nazaran daha yüksek olmuştur. Bu sonuçlar ferrik iyonunun ferros iyonuna göre daha hızlı bir şekilde hidrofilik karakterdeki ferrik oksihidroksitlere dönüştüğünü ve demir iyonunu canlandırıcı etkisini azalttığını göstermektedir.

Temas açısı ölçümleri ile flotasyon verimi arasında doğrusal bir ilişki gözlenmemiştir. Flotasyon işleminde pirit yüzebilirliğini artıran demir iyonları, durağan çözeltide temas açısı deneylerinde pirit hidrofobluğunu azaltmıştır. Genel olarak temas açısı ölçümü mineral yüzebilirliği hakkında bilgi verir, fakat aralarında tam bir uyumun olması beklenemez. Buna rağmen normal şartlarda ters ilişki de beklenmez. Flotasyon deneyleri ile temas açısı ölçümlerinde karşılaşılan durum muhtemelen karıştırılan ortamdan kaynaklanmıştır. Hidrofilik demir bileşikleri karıştırılan ortamda taneler

arasındaki sürtünmeden dolayı pirit yüzeyine çökelemediğinden flotasyon verimini artırmıştır. Fakat hidrofilik bileşenler durağan ortamda mineral yüzeyini kaplayarak ksantatın hidrofobluğunu azaltmıştır.

Gerek çizelge gerekse şekil de de görülebileceği gibi KAX kullanarak hafif yükseltgen potansiyel değerlerinde %55'e varan verimle pirit kazanımı mümkün olmaktadır. 157 mV potansiyel değerinde %55 verim ile 45° lik açı değeri bu potansiyel bölgesinde pirit kazanımının mümkün olduğunu gösterirken; 300 mV'tan sonra temas açısı değeri ile verim düşmektedir. Bu bölgelerde kollektörlü pirit flotasyonunun mümkün olmadığı görülmektedir.

Pirit yüzebilirliğini  $Fe^{+2}$  ve  $Fe^{+3}$  iyonları olumlu yönde etkilemiştir. En yüksek verim değerleri hafif yükseltgen potansiyellerde elde edilmiştir. Zhang ve ark. (1997)  $Fe^{+2}$  iyonunun ksantat ile pirit flotasyonunda canlandırıcı etki gösterdiğini ortaya koymuştur. Fakat Jiang ve ark.(1998) ksantat varlığında  $Fe^{+2}$  iyonunun piriti bastırıldığını öne sürmüştür. Fuerstanau ve ark. (1968) aynı görüşü ileri sürmüşler ve ferros iyonunun diksantojen oluşumunu engellediğini belirtmişlerdir. Diksantojen oluşumunun engellenmesi potansiyelin  $X-X_2$  oluşum potansiyelinin altına düşmesiyle açıklanmıştır.

$Fe^{+2}$  ve  $Fe^{+3}$  iyonlarının canlandırıcı etkisi KAX-pirit flotasyonunda ve temas açısı ölçümlerinde net bir şekilde gözlenmektedir. Kollektörsüz ortamda  $Fe^{+2}$  iyonu kullanarak yapılan deneylerde pirit kazanma verimi %16 civarında olurken, KAX kullanarak gerçekleştirilen kollektörlü pirit flotasyon deneylerinde pirit kazanma verimi %70'e çıkmıştır.  $Fe^{+3}$  iyonu ile ise bu değer %60'a kadar çıkmıştır.

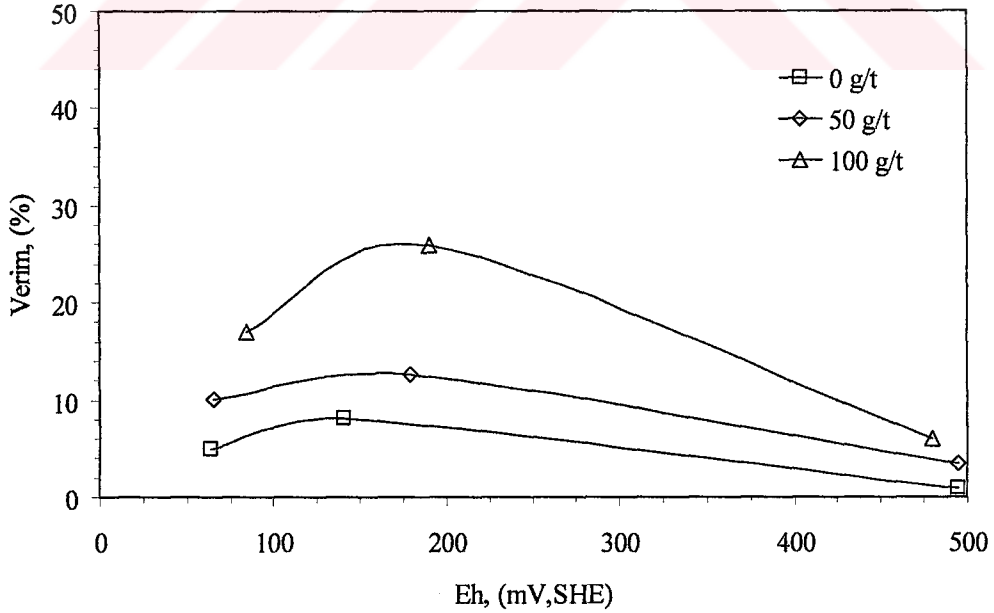
### 4.3. Ditiyofosfin ile Yapılan Çalışmalar

Farklı DTPI konsantrasyonlarında yapılan temas açısı ve flotasyon deney sonuçları ile ferros ve ferrik iyonlarının flotasyon ve hidrofobluğa

etkileri bir seri deneyle incelenmiştir. Sonuçlar Çizelge 10 ve 11’de verilmekte ve Şekil 12,13,14’de gösterilmektedir.

Çizelge 10. Farklı DTPI Konsantrasyonlarında Flotasyon Veriminin Potansiyel ile Değişimi

DTPI Miktarı, (g/t)	Flotasyon Ölçümleri	
	Eh, (mV,SHE)	Verim, (%)
0	64	4.90
	141	8.20
	495	0.9
50	65	10,10
	179	12,58
	495	3,43
100	85	17.08
	190	25.85
	490	6.05



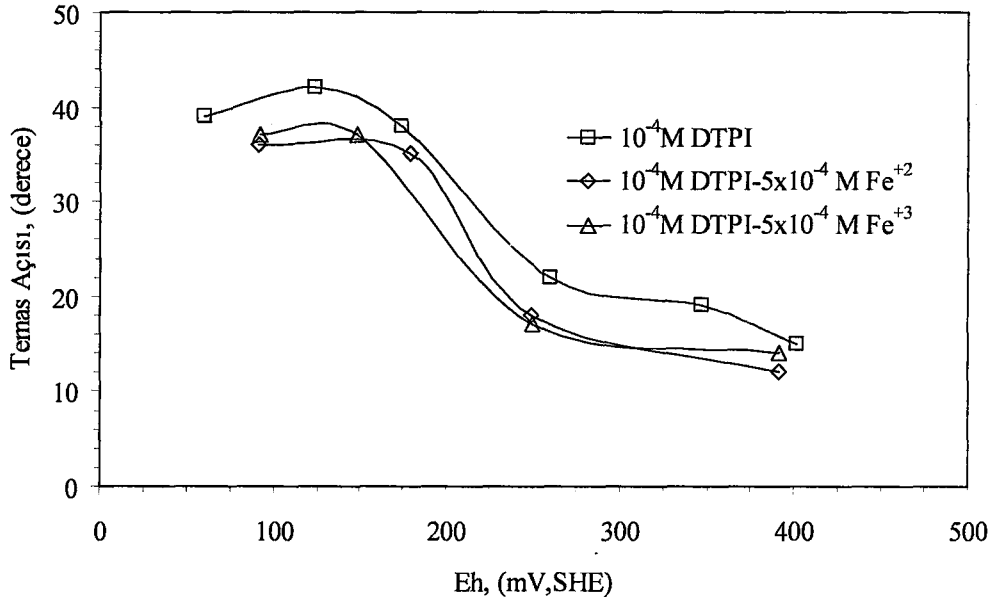
Şekil 12. Farklı DTPI Konsantrasyonlarında Potansiyelin Flotasyon Verimine Etkisi

Ditiyofosfin (DTPI) genellikle demir-sülfür mineralleri ve sfalerite karşı seçici olarak kompleks sülfürlü cevherlerin flotasyonunda kullanılır. Buna rağmen DTPI belirli oranda piriti yüzdürmüştür. DTPI miktarının flotasyon verimine etkisi şekilde görüldüğü gibi ksantat ile paralellik göstermektedir. Fakat ksantat ile karşılaştırıldığında DTPI ile elde edilen verim nispeten düşük olmuştur. Benzer şekilde en yüksek verim değerine hafif yükseltgen potansiyelde ulaşılmıştır. Potansiyel artışı ile birlikte yüzeyin aşırı oksidasyonundan dolayı verim azalmıştır.

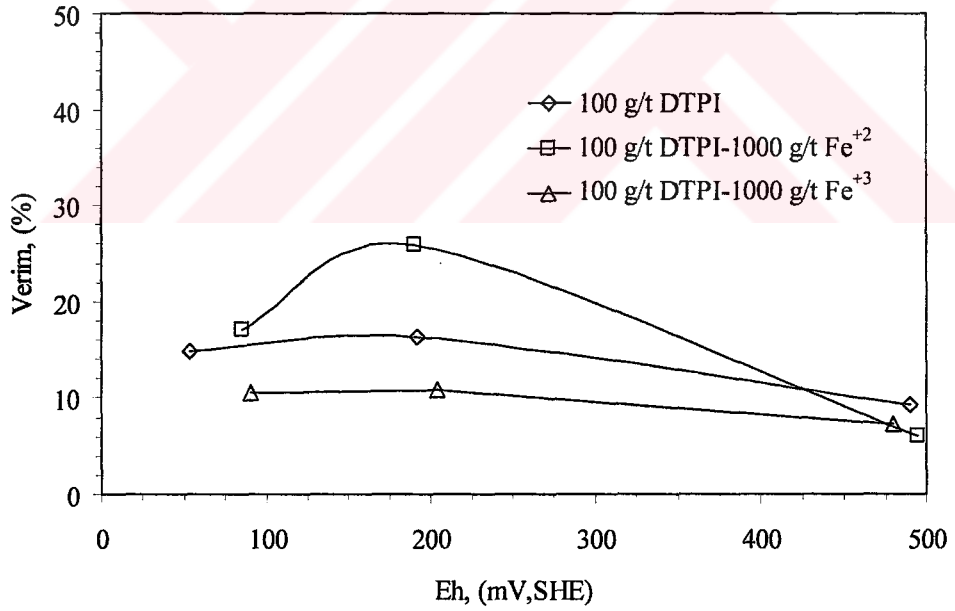
Çizelge 11. Farklı Demir İyonları İçeren DTPI Ortamında Flotasyon Verimi ve Temas Açısının Potansiyel ile Değişimi (Flotasyon ve Temas Açısı Ölçümlerindeki DTPI Miktarları =100 g/t ve  $10^{-4}$ M)

Flotasyon Ölçümleri			Temas Açısı Ölçümleri		
İyon Türü ve Konsantrasyonu, (g/t)	Eh, (mV,SHE)	Verim, (%)	İyon Türü, Konsantrasyonu (M)	Eh, (mV,SHE)	Temas Açısı, (derece)
-	85	17,08	-	60	39
	190	25,85		124	42
	495	6,05		149	38
				260	22
				347	19
				401	15
1000g/t Fe <sup>+2</sup> ( $2 \times 10^{-4}$ M)	54	14,85	$5 \times 10^{-4}$ M Fe <sup>+2</sup>	91	36
	192	16,25		179	35
	490	9,28		249	18
				391	12
1000g/t Fe <sup>+3</sup> ( $2 \times 10^{-4}$ M)	91	10,53	$5 \times 10^{-4}$ M Fe <sup>+3</sup>	92	37
	204	10,83		148	37
	480	7,28		250	17
				391	14





Şekil 13. Farklı Demir İyonları İçeren DTPI Ortamında Potansiyelin Temas Açısına Etkisi



Şekil 14. Farklı Demir İyonları İçeren DTPI Ortamında Potansiyelin Flotasyon Verimine Etkisi

DTPI pirit yüzebilirliğini az da olsa artırmıştır. Demir iyonları kullanılmasıyla bütün potansiyel değerlerinde flotasyon veriminin düştüğü gözlenmektedir. Temas açısı ölçümlerinde de ferros ve ferrik iyonları kullanılmasıyla hidrofobluk derecesinin azaldığı gözlenmektedir.

Hiçyılmaz ve ark. (2003) temas açısı ölçümleri ile pirit yüzeyinde DTPI adsorpsiyonu incelemişler ve DTPI' in pirit hidrofobluğunu pH 11' de artırdığını gözlemişlerdir. En yüksek temas açısını orta yükseltgen potansiyelde elde etmiş ve potansiyel artışıyla birlikte temas açısında hafif düşme olduğunu ortaya koymuşlardır. Hidrofobluktaki bu artış yüzeyde dimer oluşumu ile açıklanmıştır. Grano ve ark. (2000) UV spektroskopisi çalışmaları ile pirit yüzeyinde elektrokimyasal olarak dimer oluştuğunu ortaya koymuşlardır. Ayrıca hafif alkali ortamda fosfinli demir hidroksi kompleksleri oluşabileceğini de iddia etmişlerdir.

Bilindiği gibi demir sülfürlü minerallerin yüzeyine karşı DTPI' in eğilimi azdır. Bu nedenle kompleks sülfürlü cevherlerin flotasyonunda DTPI demirli sülfürlü minerallere karşı seçici kollektör olarak tercih edilir. Ksantatlı sistemde canlandırıcı etki gösteren demir iyonları DTPI kullanıldığında beklenildiği gibi bastırıcı özellik göstermiştir. Demir iyonları hem temas açısı değerlerini, hem de yüzebilirliği düşürmüştür.

## 5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Saf pirit ile farklı toplayıcılarla ve farklı elektrokimyasal potansiyelerde yapılan deneysel çalışmalardan çıkan sonuçlar ve farklı çalışmalar için öneriler aşağıdaki gibi sıralanabilir.

1. Kollektörsüz ortamda yapılan çalışmalarda, flotasyon veriminin oldukça düşük olduğu,  $Fe^{+2}$  ve  $Fe^{+3}$  ilavesinin yaklaşık % 18 olan verimi, % 9-12'ye yükselttiği görülmüştür. Optimum sonuçlar orta yükseltgen potansiyelerde alınmış, yüksek potansiyelerde ise, flotasyon kazanımları oldukça düşük kalmıştır. Temas açıları ölçülerek belirlenen hidrofobluk dereceleri ile flotasyon kazanımları arasında kuvvetli bir ilişki gözlenememiştir. Flotasyonun aksine,  $Fe^{+2}$  ve  $Fe^{+3}$  eklenmesi, temas açılarında kısmi düşüslere neden olmuştur.
2. KAX ilavesi flotasyon verimini önemli ölçüde artırarak, 100 g/t konsantrasyonda ve 157 mV gibi orta yükseltgen bir potansiyelde yaklaşık % 55'e çıkarmıştır. Yüksek potansiyelde ise, KAX'ın bu etkisi gözlenememiştir.  $Fe^{+3}$  ve özellikle  $Fe^{+2}$  ilavesi, KAX'ın orta yükseltgen potansiyellerdeki verim artışı etkisini daha da yükselterek, % 70 civarlarında bir pirit kazanımı sağlamıştır. Temas açısı ölçümlerinden yapılan gözlemler ise, hidrofobluk ile flotasyon verimi arasında çok kuvvetli olmasa da bir ilişkinin varlığını göstermiştir.
3. DTPI ile yapılan testler, genel olarak kollektörsüz ortama göre kısmen yüksek flotasyon kazanımları sağlamıştır. Bu toplayıcı ile maksimum verim 100 g/t toplayıcı konsantrasyonunda ve 190 mV potansiyelde elde edilen yaklaşık % 26 değeridir. Yüksek potansiyelerde ise, kollektörsüz ortam ve KAX ile yapılan

çalışmalarda olduğu gibi, hemen hemen hiç pirit kazanımı gerçekleştirilememiştir.  $Fe^{+2}$  ve  $Fe^{+3}$  iyonlarının eklenmesi, KAX ile yapılan çalışmaların aksine, flotasyon verimlerinde azalmalara neden olmuştur.

4. Kollektörsüz ortamda ve iki farklı türden toplayıcı ile yapılan çalışmalarda, yüksek potansiyellerde verimin çok düşük olması, bu potansiyellerde oluşan hidrofilik karakterdeki ferrik hidroksitin pirit yüzeyini kaplaması ile açıklanabilir.
5. Temas açısı ve flotasyon verimleri arasında genellikle bir korelasyon gözlenememiştir. Bu durum, temas açısının flotasyon sistemlerinin değerlendirilmesinde önemli bir kriter olduğunu, ancak her zaman yeterli olmayabileceğini göstermektedir. Kollektörsüz ortamda ve KAX ile yapılan çalışmalarda, bu korelasyonun çok zayıf, hatta bazen negatif olduğu gözlenmiştir. Bu durum temas açısı ölçümlerindeki statik ortamın aksine, flotasyondaki ortamın daha karmaşık ve dinamik olması ile açıklanabilir.
6. Tez kapsamında yapılan çalışmalar saf mineral ile yapıldığından, çeşitli cevherlerdeki piritin davranışı galvanik etkileşim, değişik çözünmüş metal iyonlarının değişik minerallerle etkileşiminin farklı olması v.b. gibi nedenlerle farklı olabilir. Bu nedenle ilgili cevherlerle de detaylı elektrokimyasal araştırmaların yapılması önerilebilir.

## 6. KAYNAKLAR

- Ahn, J.H. and Gebhardt, J.E., 1990, "Effect of Grinding Media-Chalcopyrite Interaction on the Self-Induced Flotation of Chalcopyrite", *Int. J. Min. Proc.*, 33, 243-262.
- Alpaut, O., 1978, "Elektrokimya", Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara.
- Aslan, A., 2002, "Kompleks Sülfürlü Cevherlerde Minerallerin Flotasyon Davranımına Elektrokimyasal Parametrelerin Etkileri", Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 225.
- Biegler, T., Rand, D.A.J. and Woods, B.J., 1977, "Oxygen Reduction on Sulfide Minerals", *Trends in Electrochemistry* (Ed. by J.O.M. Bockris, D.A.J. Rand and B.J. Welch), Plenum Pres. New York, 291-302.
- Biegler, T., Rand, D.A.J. and Woods, R., 1975, "Oxygen Reduction on Sulfide Minerals Part I. Kinetics and Mechanism at Rotated Pyrite Electrodes", *J. Electroanal. Chem. Inter Facial Electrochem.*, 60, 152-162.
- Biegler, T., 1976, "Oxygen Reduction on Sulphide Minerals Part II. Relation Between Activity and Semiconducting Properties Of Pyrite Electrodes", *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 70, 265-275.
- Buckley, A.N. and Woods, R., 1984, "An X-Ray Photoelectron Spectroscopic Investigation of the Surface Oxidation of Sulphide Minerals", *Proc.Int.Sym.Electrochem. in Mineral and Metal Process.I* (Ed. by P.E. Richardson, S. Srinivason and R. Woods), *Electrochem. SOC.*, 286-302.

- Buckley, A. and Woods, R., 1982. "Investigation of the Surface Oxidation of Sulphide Minerals via ESCA and Electrochemical Techniques", in B. Yarar and D.S. Spattiswood (Eds.), *Interfacial Phenomena in Mineral Processing*, Engineering Foundation, 1-17.
- Burns, R.G. ve Vaughan, D.J., 1970, "Interpration of the Reflectivity Behaviour of Ore Minerals", *The American Mineralogist*, 55, 1576-86.
- Cases, J.M., Kongolo, M., Donato, de P., Michot, L.J., Erre, R., 1993, "Interaction Between Finely Ground Pyrite and Potassium Amylaxanbate in Flotation: 1. Influence of Alkaline Grinding", *International Journal of Mineral Processing*, 38, 267-399.
- Ceylan, H., Hiçyılmaz, C., Güler, T., 2002, "Collectorless Flotation of Lead and Zinc Sulfide from Dereköy Ore Deposit", *Physicochemical Problems of Mineral.*
- Chander, S. And Fuerstenau, D.W., 1975, "Electrochemical Reaction Control of Contact Angles on Copper and Synthetic Chalcocite in Aqueous Potassium Diethyldithiophosphate Solutions", *Int. J. Miner. Process.*, 2, 333-352.
- Chander, S. ve Briceno, A., 1987, "Kinetics of Pyrite Oxidation", *Minerals and Metallurgical Processing*, 171-176.
- 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.*, V.33, 21-134
- Chander, S., 1988, "Electrochemistry of Sulfide Mineral Flotation", *Miner. Metal Process.*, Vol 5, 104-114.

- Cheng, X. and Iwasaki, I., 1992, "Pulp Potential and Its Implications Sulfide Flotation", *Min Proc. Extractive Metal. Review*, 11, 187-210.
- Conway, B. E., Ku, J. C. H. And Ho, F.C., 1980, "The Electrochemical Surface Reactivity of Iron Sulfide,  $\text{FeS}_2$ ", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol.75, No. 2, 357-372.
- Ekmekçi, Z. and Demirel, H., 1998, "Effects of Galvanic Interaction on Collectorless Flotation Behaviour of Chalcopyrite and Pyrite", *Int. J. Min. Process.*, 52, 31-48.
- Ekmekçi, Z. and Demirel, H., 1996, "Electrochemical Behaviour and Collectorless Flotation of Pyrite", *Proc. 6<sup>th</sup> IMPS* (Ed. by M.Kemal, V.Arslan, A. Akar and M. Canbazoğlu), Kuşadası, Turkey, 197-202.
- Ekmekçi, Z., 1995, "Toplayıcısız Kalkopirit-Pirit Flotasyonunda Galvanik Etkileşimin Rolü", *Doktora Tezi*, Hacettepe Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Beytepe, Ankara.
- 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., 1980, "Thiol Collector Adsorption Processes", *Publisher: US Bureau of Mines Information Circular 8818*, 7-24.
- Fuerstenau, M.C., Miller, J.D. and Kuhn, M.C., 1985, "Chemistry of Flotation", *AIME/SME*, NewYork.
- Fuerstenau, M.C., Kuhn, M.C., Elgilani, D.A., 1968, "The Role of Dixanthogen in Xanthate Flotation of Pyrite", *Society of Mining Engineers*, 148-156.

- Gardner, J.R. and Woods, R., 1979a, "The Use of a Particulate Bed Electrode for the Electrochemical Investigation of Metal and Sulphide Flotation", *Aust.J.Chem.*, 26, 1635-1644.
- Gardner, J.R. and Woods, R., 1979b. "An Electrochemical Investigation of the Natural Flotability of Chalcopyrite", *International Journal of Mineral Processing*, V.6, 1-16
- Gorken, A., Nagaraj, D.R., Riccio, P., 1992, "The Role of Pulp Redox Potentials and Modifiers in Complex Sulphide Flotation with Dithiophosphinates", *Proc. Int. Symp. On Electrochemistry in Mineral and Metal Processing III*, Woods, R. and Richardson, P.E. (Eds.), The Electrochemical Society, Inc., Pennington, 17.
- Grano, S.R., Prestidge, C.A. ve Ralston, J., 2000, "The Adsorption of Dicycyl Dithiophosphate onto Pyrite I.A. UV-Visible Spectroscopic Study of Adsorption Kinetics", *Electrochemical Society Proceedings Vol.14*, 84-95.
- Guo, H., Yen, W.-T., 2003, "Pulp Potential and Floatability of Chalcopyrite", *Minerals Engineering* 16, 247-256.
- Guo, H., Yen, W.-T., 2002, "Surface Potential and Wettability of Enargite in Potassium Amyl Xanthate Solution", *Minerals Engineering*, 405-414.
- Güler, T., Hıçyılmaz, C., 2004, "Hydrophobicity of Chalcopyrite with Dithiophosphate and Dithiophosphate in Electrochemically Controlled Condition", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 235, 11-15.



- Güler, T., 2002, "Investigation of the Adsorption of Dithiophosphate and Dithiophosphinate on Chalcopyrite as a Function of Pulp Potential and pH", Doktora Tezi, ODTÜ Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü, Ankara.
- Hamilton, I.C. and Woods, R., 1981, "The effect of Alkyl Chain length on the Aqueous Solubility and Redox Properties of Symmetrical Dixanthogens", Aust. J. Chem., V.32, 2171-2179.
- Hayes, R.A. and Ralston, J., 1988, "The Collectorless Flotation and Separation of Sulfide Minerals by Eh Control", Int. J. Min. Process., 23, 55-84.
- Hayes, R.A., Price, M.D., Ralston, J. and Smith, R.W., 1987, "Collectorless Flotation of Sulfide Minerals", Miner., Process. Extrac. Metal., 203-234.
- Heyes, G.W. ve Trahar, W.J., 1984, "The Flotation of Pyrite and Pyrrhotite in the Absence of Conventional Collectors", "Proceed of Inter. Symp. on Electrochem. in Mineral Metal. Process.", Industrial Electrolytic Division/Energy Tech.Group Proceed., Vol: 84-10, Electrochem. Soc. Inc., 219-232.
- Heyes, G.W. and Trahar, W.J., 1977, "The Natural Flotability Chalcopyrite", Int. J. Miner. Process., 4, 317-344.
- Hiçyılmaz, C., Altun, N.E., Ekmekçi, Z., Gökağaç, G., 2003, "Pyrite-DTPI Interaction as a Function of Pulp Potential and pH", Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 233, 11-24.
- Janetski, N.D., Woodburn, S.I. and Woods, R., 1977. "An Electrochemical Investigation of Pyrite Flotation and Depression", Int. J. Miner. Proc., V.4, 227-239.

Jiang, C.L., Wang, X.H., Parekh, B.K., Leonard, J.W., 1998, "The Surface and Solution Chemistry of Pyrite Flotation with Xanthate in the Presence of Iron Ions", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 136, 51-62.

Kelebek, S., ve Yörük, S., 2002, "Bubble Contact Angle Variation of Sulphide Minerals in Relation to Their Self-Induced Flotation", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 196, 11-119.

Kelsall, G.H., Yin, Q., Vaughan, D.J., England, K.E.R. ve Brandon, N.P., 1999. "Electrochemical Oxidation of Pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) in Aqueous Electrolytes", *J. Electroanal. Chem.*, V.471, 116-125.

Klymowsky, I.B. ve Salman, T., 1970, "The Role of Oxygen in Xanthate Flotation of Galena, Pyrite and Chalcopyrite", *CIM Bulletin* V.63, 683-688.

Kocabağ, D., 1992, "Sülfür Cevherlerinin Flotasyonu I Sülfür Minerallerini Özellikleri ve Flotasyonuna Etkileri", *Madencilik*, cilt XXXI sayı 3, 33-49.

Kocabağ, D., Kelsall, G.H., Shergold, H.L., 1990a, "Natural Oleophilicity /Hydrophobicity of Sulphide Minerals, I Galena", *Int. J. Min. Process.*, 29, 195-210.

Kocabağ, D., Shergold, H.L., Kelsall, G.H., 1990b, "Natural Oleophilicity /Hydrophobicity of Sulphide Minerals, II Pyrite", *Int. J. Min. Process.*, 29, 211-219.

- Kocabağ, D., 1994, "Redox Effect on the Flotation of Sulphide Minerals", Progress in Mineral Processing Technology, (Ed. by. Demirel & Ersayın), Balkema, Rotterdam, 105-111.
- Kongolo, M., Benzaazoua, M., Donata, de P., Drout, B., Barrès, O., 2004, "The Comparison Between Amine Thioacetate and Amyl Xanthate Collector Performances for Pyrite Flotation and Its Application to Tailings Desulphurization", Minerals Engineering, 17, 505-515.
- Latimer, W.M., 1952, "The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions", Prentice Hall, Inc., New York, Second Editions, 395.
- Luttrell, G.H. and Yoon, R.H., 1984. "Surface Studies of the Collectorless Flotation of Chalcopyrite", Colloids and Surfaces, pp. Vol. 12, 239-254.
- Majima, H. And Takedo, M., 1968, "Electrochemical Studies of the Xanthate-Dxanthogen System on Pyrite", Trans. AIME, Soc. Min. Eng., 241, 431-436.
- Öztaş, B., 2000, "Electrochemical Behaviour and Flotation of Pyrite in the Presence of Dithiophosphate" ODTÜ, Maden Mühendisliği Bölümü, Ankara.
- Plaskin, I.N. and Bessonov, S.V., 1957, Role of Gasses in Flotation Reactions", Proc. 2<sup>nd</sup> Int. Cong. Surface Activity, Vol. 3, 361-367.
- Peters, E., 1977, "Thermodynamics and Kinetic Factors in the Leaching of Sulphide Minerals from Ore Deposits and Dumps", SME Short Notes.

- Peters, E., 1976, "The Electrochemistry of Sulphide Minerals", Trends in Electrochem. (Ed. by J.O.M. Bockris, D.A.J. Rand and B.J. Welch), Plenum, 267-289.
- Pourbaix, M., 1966, "Atlas of Electrochemical Equilibria", Pergamon Pres., London.
- Raichur, A.M., Wang, X.H., Parekh, B.K., 2000, "Quantifying Pyrite Surface Oxidation Kinetics by Contact Angle Measurements", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 167, 245-251.
- Ralston, J., 1991, "Eh and Its Consequences in Sulphide Mineral Flotation", Min. Eng., 4, 859-878.
- Richardson, P.E. and O'Dell, C.S., 1985, "Semiconducting Characteristics of Galena Electrodes Relationship to Mineral Flotation", J. Electrochem. Society, 132,6, 1350-1357.
- Richardson, P.E. and Walker, G.W., 1985, "The Flotation of Chalcocite, Bornite, Chalcopyrite and Pyrite in an Electrochemical Flotation Cell", Proc. 15<sup>th</sup> IMPC, Connes, France, 198-219.
- Salamy, S.G. and Nixon, J.C., 1953, "The Application of Electrochemical Methods to Flotation Research", Recent Developments in Mineral Processing, IMM, 503-516.
- Shen, W.Z., Fornasiero, D., Ralston, J., 2001, "Flotation of Sphalerite and Pyrite in the Presence of Sodium Sulphite", Int. J. Miner. Process., 63, 17-28.
- Smart, S.St.C., 1991, "Surface Layers in Base Metal Sulfide Flotation", Minerals Engineering, Vol.4, No 7-11, 891-909.

- Trahar, W.J., 1984, "The Influence of Pulp Potential in Sulphide Flotation", Principles of Mineral Flotation, The Work Symposium, Australas. Inst. Min. Metal. (Ed. by M.H. Jones and J.T. Woodcock), Parkville, Australia.
- Tolun, R. and Kitchener, J.A., 1964, "Electrochemical Study and Thermodynamic Equilibria of the Galen-Oxygen-Xanthate Flotation System", Bull. Inst. Min. Metal., 687, 313-322.
- Tolun, R., 1984, "Chemistry of Sulphide Mineral Flotation", NATO ASI on Mineral Process Design, Bursa, Türkiye.
- Walker, G.W., Walters, C.p. ve Richardson, P.E., 1986, "Hydrophobic Effects of Sulfur and Xanthate on Metal and Mineral Surfaces", Elsevier Science Publishers B.V., 119-137.
- Woods, R., Kim, D.S., Yoon, R.-H., 1993, "The Potential Dependence of Flotation of Chalcite with Diethyl Dithiooosphate", International Journal of Mineral Processing, 39, 101-106.
- Woods, R., 1972, "Electrochemistry of Sulphide Flotation", Proc. Aust. Inst. Min. Met., No 241, 53-61.
- Yoon, R.H., Tao, D.P., Lu, M.X., Richardson, P.E. and Luttrell, G.H., 1996, "Improving Pyrite rejection by Galvanic Control", Electrochemical Proceedings, 6, 167-175.
- Yoon, R.H., 1981, "Collectorless Flotation of Chalcopyrite and Sphalerite Ores Using Sodium Sulfide", Int. J. Miner. Process., 8, 31-48.

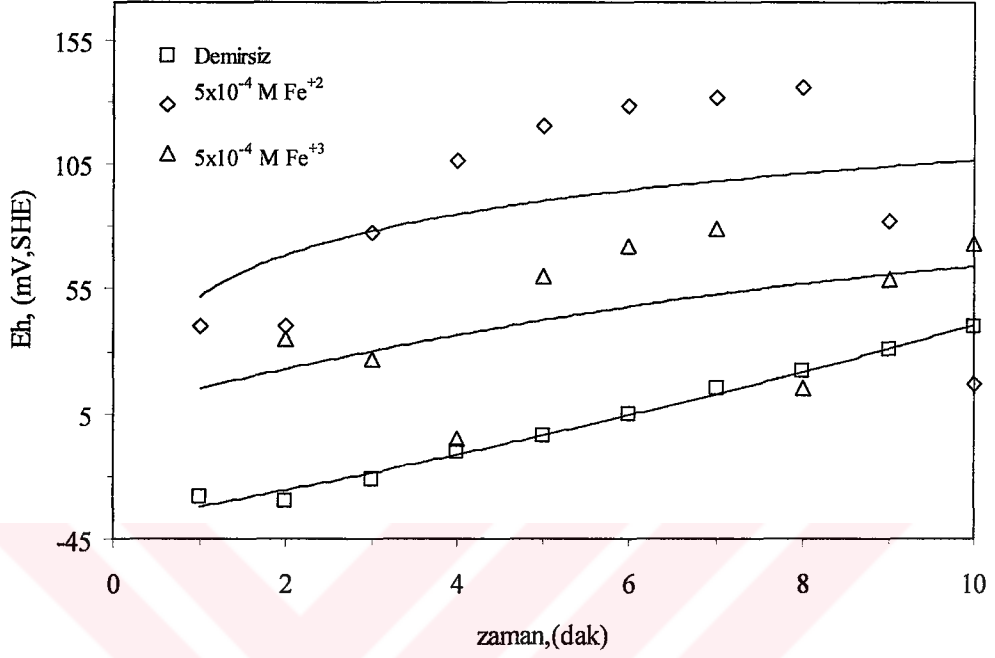
Zachwieja, J.B., Mccarron, J.J., Walker, G.W. and Buckley, A.N., 1989, "Correlation between the Surface Composition and Collectorless Flotation of Chalcopyrite", *Journal of Colloid and Interface Science*, V.132, No.2, 462-468.

Zhang.Q., Xu, Z., Bozkurt, V., Finch, J.A., 1997, "Pyrite Flotation in the Presence of Metal Ions And Sphalerite", *Int. J. Miner. Process.*, 52, 187-201.

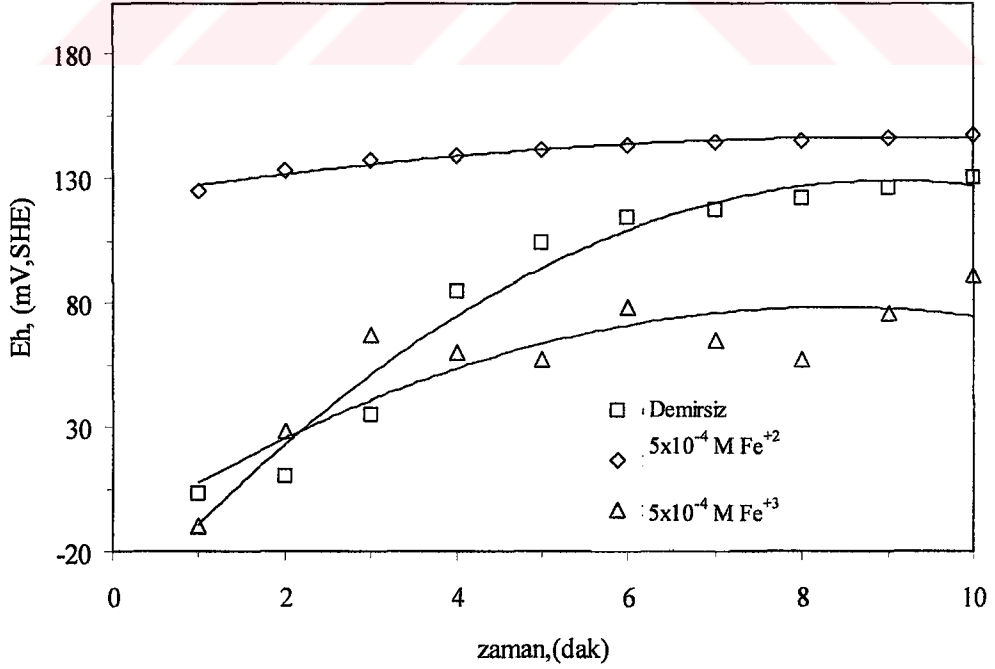


## 7. EKLER

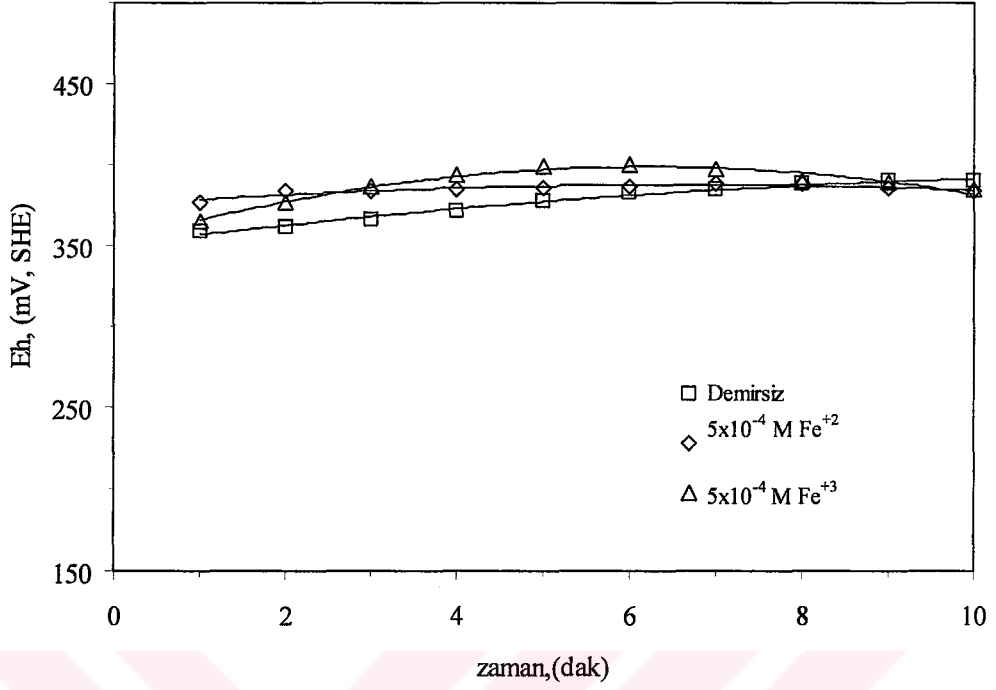
Ek 1. Kollektörsüz Ortamda Farklı Koşullarda Potansiyel Değişimi



Ek 1.1. Kollektörsüz Ortam İndirgen Potansiyelde Ortam Potansiyelinin Polarizasyon Süresi ile Değişimi

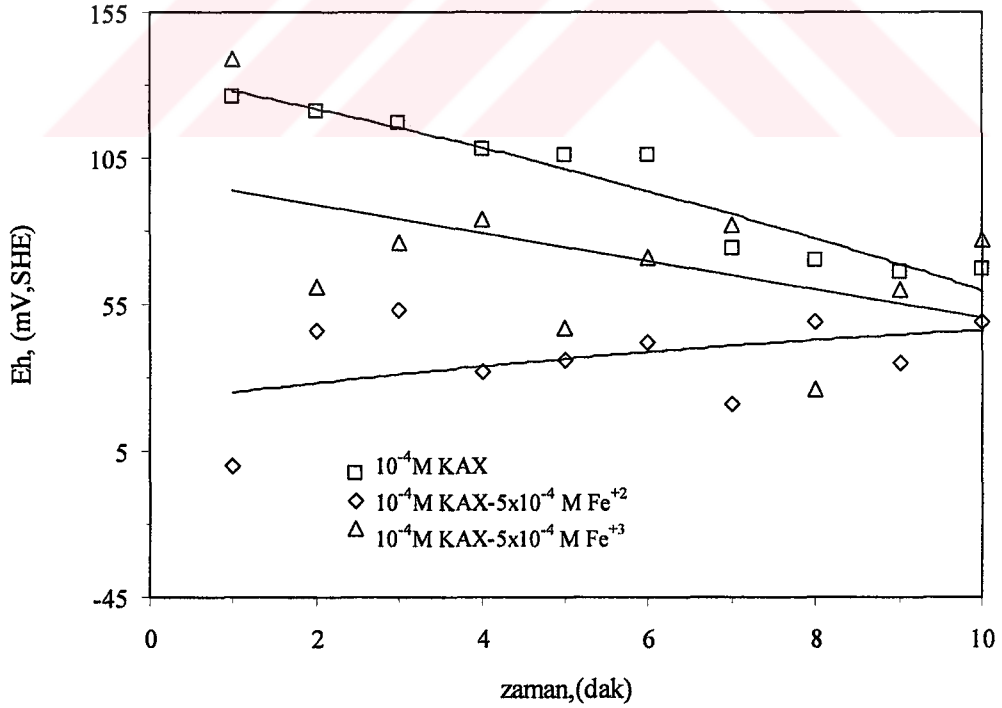


Ek 1.2. Kollektörsüz Ortam Durum Potansiyelde Ortam Potansiyelinin Polarizasyon Süresi ile Değişimi



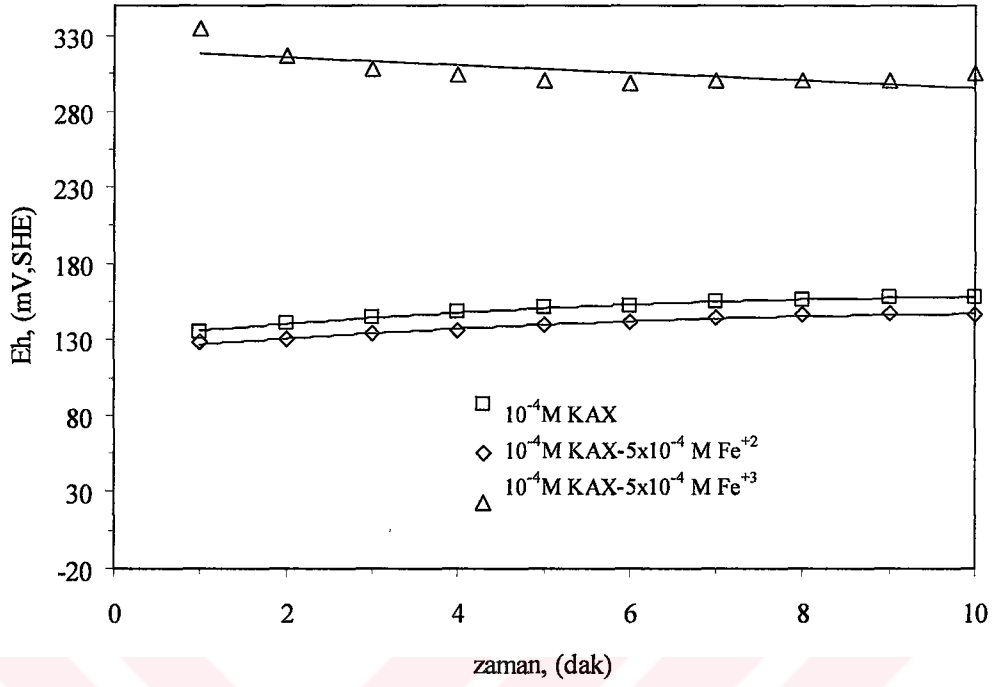
Ek 1.3. Kollektörsüz Ortam Yükseltgen Potansiyelde Ortam Potansiyelinin Polarizasyon Süresi ile Değişimi

Ek 2. Ksantatlı Ortamda Farklı Koşullarda Potansiyel Değişimi

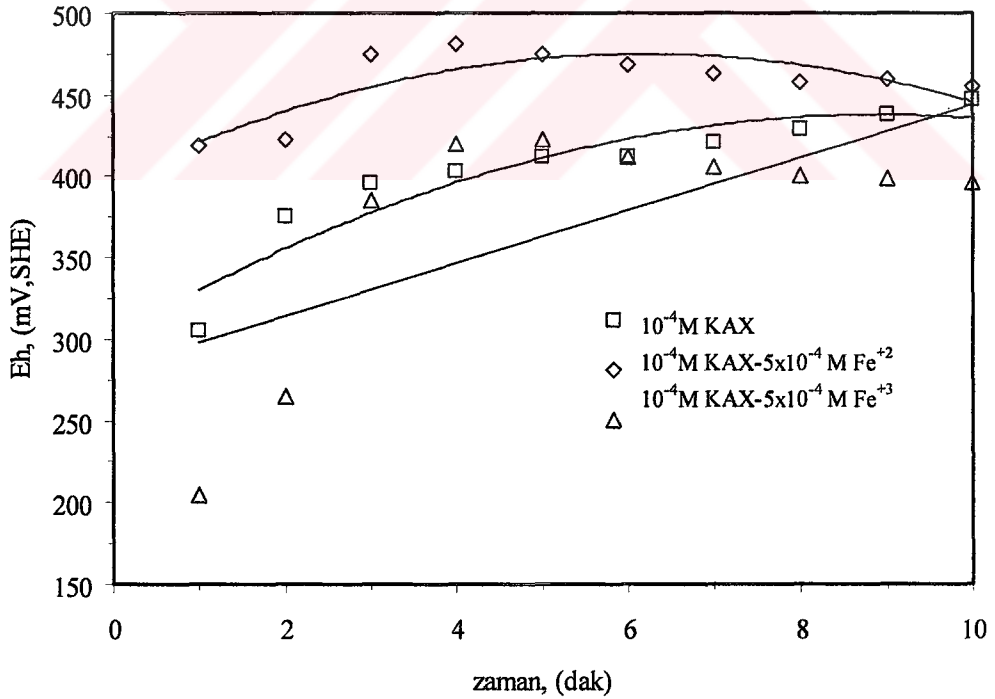


Ek 2.1. Ksantatlı Ortamda İndirgen Potansiyelde Ortam Potansiyelinin Polarizasyon Süresi ile Değişimi



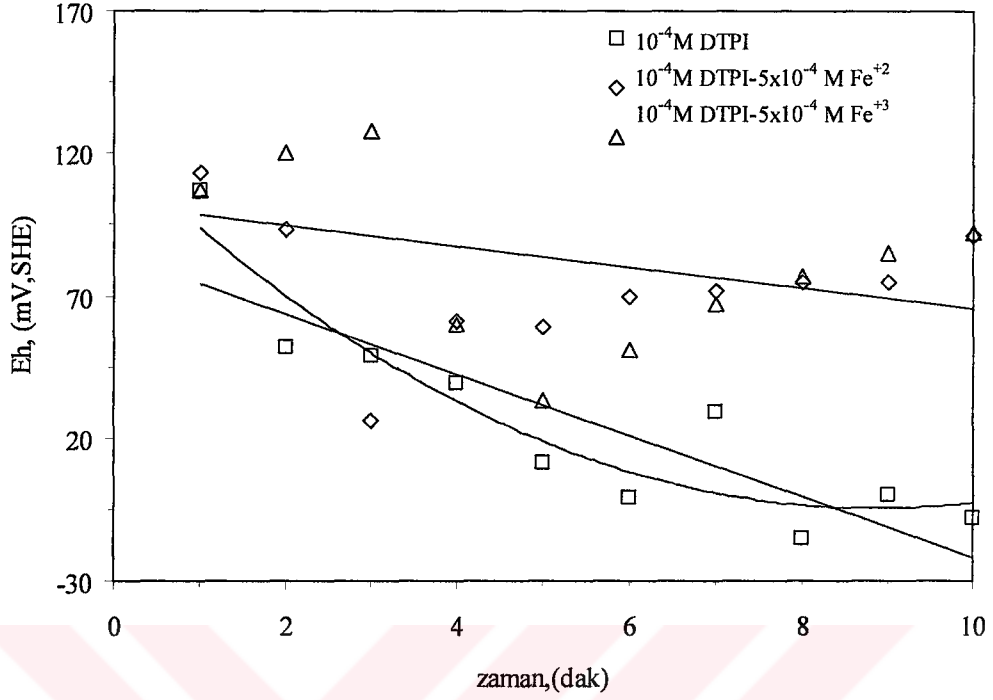


Ek 2.2. Ksantatlı Ortamda Durum Potansiyelde Ortam Potansiyelinin Polarizasyon Süresi ile Değişimi

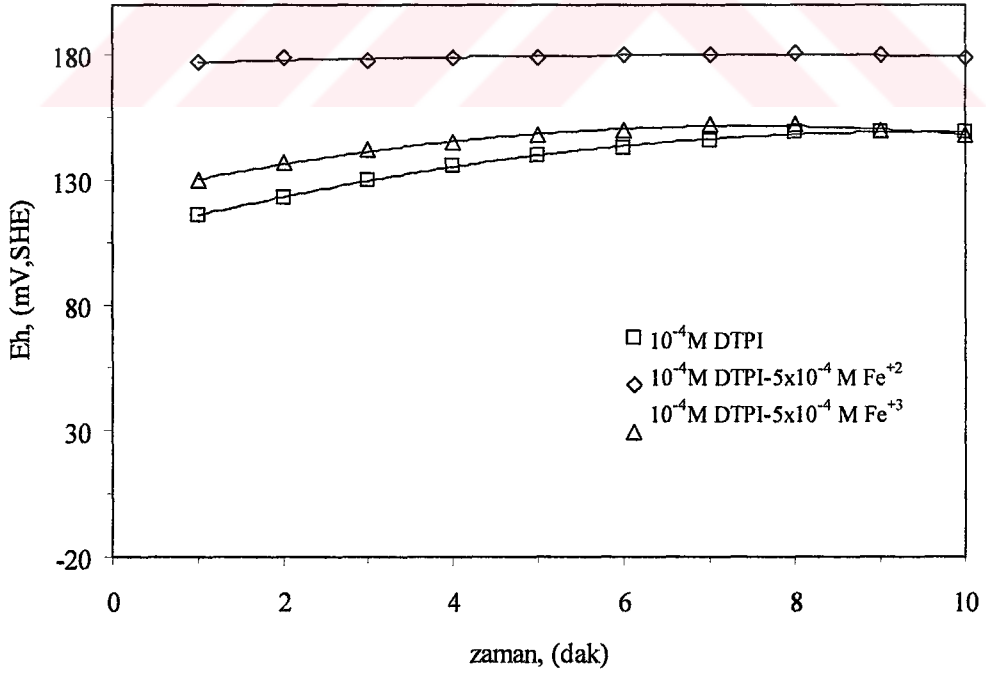


Ek 2.3. Ksantatlı Ortamda Yükseltgen Potansiyelde Ortam Potansiyelinin Polarizasyon Süresi ile Değişimi

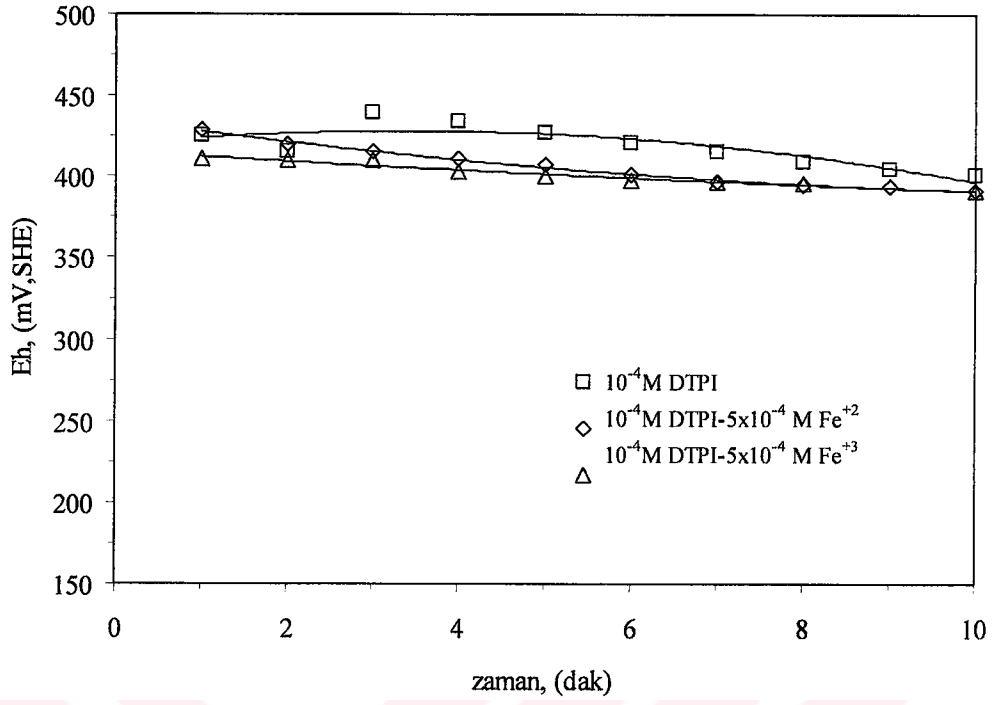
### Ek 3. Ditiyofosfatlı Ortamda Farklı Koşullarda Potansiyel Değişimi



Ek 3.1. Ditiyofosfatlı Ortamda İndirgen Potansiyelde Ortam Potansiyelinin Polarizasyon Süresi ile Değişimi



Ek 3.2. Ditiyofosfatlı Ortamda Durum Potansiyelde Ortam Potansiyelinin Polarizasyon Süresi ile Değişimi



Ek 3.3. Ditiyofosfatlı Ortamda Yükseltgen Potansiyelde Ortam Potansiyelinin Polarizasyon Süresi ile Değişimi

## 8. ÖZGEÇMİŞ

Tuğba CAMUZCU 13.10.1979 tarihinde Ankara'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Sivas'ta tamamladı. 2002 yılında Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümünden lisans derecesi ve Maden Mühendisi unvanı ile mezun oldu.

