

PİRİTLERİN FLOTASYON DAVRANIŞI VE YÜZEY ÖZELLİKLERİ

100665

DOKTORA TEZİ
Yük. Müh. Gülay BULUT
592 D 002

100665

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 4 Ekim 1999
Tezin Savunulduğu Tarih : 24 Aralık 1999

Tez Danışmanı: Prof.Dr. Suna ATAK

Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Gülhan ÖZBAYOĞLU (O.D.T.Ü.)

Prof.Dr.Halim DEMİREL (İ.T.Ü.)

Prof.Dr. Mehmet Sabri ÇELİK (İ.T.Ü.)

Doç.Dr. Fatma ARSLAN (İ.T.Ü.)

ARALIK 1999

ÖNSÖZ

Doğada birçok minerale birarada bulunan piritin bu minerallerden flotasyon yöntemiyle etkili bir şekilde ayrılabilmesi için, yüzey özelliklerinin ve flotasyon mekanizmasının bilinmesi önemlidir. Pirit minerali ile ilgili bugüne kadar birçok bilimadama çalışmakla birlikte, özellikle flotasyon mekanizması konusunda hâla tartışmalar vardır. Bu tez kapsamında uygulamada karşılaşılan sorunlara da ışık tutmak amacıyla, Türkiye'nin değişik bölgelerinden alınan pirit numuneleri üzerinde çalışmalar yapılarak, piritlerin flotasyon davranışı ortaya konulmuştur.

Bu çalışmanın yönlendirmesinde, sonuçların yorumlanmasında çok büyük katkılarını gördüğüm danışmanım Prof. Dr. Suna Atak'a, İngiltere, Cardiff Üniversitesi'nde bana çalışma imkanı sağlayan ve buradaki çalışmalarım esnasında danışmanlığımı üstlenen Dr. Keith Williams'a, yine özellikle laboratuvar çalışmalarım esnasında sık sık fikir alışverişinde bulunduğum Yrd. Doç. Dr. Ayhan Ali Sirkeci'ye, Doç. Dr. Fatma Arslan'a ve elektro-kimyasal ölçümlerde yardımlarını gördüğüm Dr. Sabahattin Gürmen'e teşekkürlerimi sunarım. Tezin yazımı sırasında yardımlarını gördüğüm sayın K.Tahsin Perek, Aynur Er, Hayrünnisa Dinçer, Turgay Dinçer ve Olgaç Kanga'a ayrıca teşekkür ederim. Doktora çalışmamın özellikle en sıkıntılı dönemi olduğunu düşündüğüm yazımı sırasında beni yüreklendiren, sevgilerini ve manevi desteklerini her zaman hissettiğim Dr. Vecihi Gürkan'a, doktora arkadaşım Alim Gül' e, araştırma görevlisi arkadaşlarım Şeref Girgin ve Feridun Boylu' ya, sevgili Neşe Sefil' e ve Cevher Hazırlama Anabilim Dalı'nın tüm elemanlarına, zorlu ve uzun soluklu doktora çalışmam boyunca bana sabır gösteren aileme ve arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca yurtdışı çalışmalarımda bana maddi destek sağlayan TÜBİTAK'a ve Prof. Dr. Güven Önal'a teşekkür ederim.

Gülay Bulut

Ekim, 1999

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
TABLO LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÖZET	x
SUMMARY	xii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1 Sülfürlü Minerallerin Flotasyonu	4
2.1.1 Sülfürlü Minerallerin Kollektörsüz Flotasyonu	5
2.1.2 Sülfürlü Minerallerin Kollektör ile Flotasyonu	7
2.2 Pirit Minerali	13
2.2.1 Piritin Yüzey Oksidasyon Reaksiyonları	14
2.2.2 Piritin Kollektörsüz Flotasyonu	20
2.2.3 Piritin Kollektör ile Flotasyonu	22
2.2.4 Piritin Bastırılması	41
2.2.5 Piritin Canlandırılması	44
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	46
3.1 Araştırma Yöntemleri	46
3.1.1 Hallimond Tüpü ile Flotasyon Yöntemi	46
3.1.2 Elektrokinetik Potansiyel Ölçümleri	48
3.1.3 Adsorpsiyon Ölçümleri	49
3.1.4 Çözeltilerde Uygulanan Kimyasal Analiz Yöntemleri	50
3.1.5 FTIR Spektrofotometri Çalışmaları	52
3.1.6 Elektrot Potansiyeli Ölçümleri	53
3.2 Deneylerde Kullanılan Pirit Numuneleri ve Özellikleri	54
3.2.1 Pirit Numunelerinin Orijini ve Deneylere Hazırlanması	55
3.2.2 Pirit Numunelerinin X-Ray Difraktometre (XRD) Metodu ile İncelenmesi	56
3.2.3 Pirit Numunelerinin Kimyasal Analizleri	56
3.2.4 Piritlerin Mineralojik Özellikleri	58
3.3 Küre Masif Pirit Numunesi İle Yapılan Deneyler	61
3.3.1 Hallimond Tüpü İle Yapılan Flotasyon Deneyleri	61
3.3.2 Küre Masif Piritin Elektrokinetik Potansiyel Ölçümleri	63
3.3.3 Küre Masif Piritin Flotasyon Kinetiği	65
3.3.4 Küre Masif Pirit Çözeltilerinde Bazı Metal İyonlarının Davranışının Belirlenmesi	66
3.3.5 Küre Masif Pirit Numunesinin Ksantat İle Adsorplanma Özellikleri	74

3.3.6 Küre Masif Piritin Yüzeylerinde FTIR Spektrofotometresi ile Yapılan Çalışmalar	78
3.4 Farklı Pirit Numuneleri Üzerinde Yürütülen Çalışmalar	80
3.4.1 Farklı Pirit Numuneleri İle Hallimond Hücresinde Yapılan Flotasyon Deneyleri	80
3.4.2 Farklı Pirit Numunelerinin Elektrokinetik Potansiyel Ölçümleri	82
3.4.3 Farklı Pirit Numunelerinin Flotasyon Kinetiği	87
3.4.4 Bakır İyonlarının Canlandırıcı Etkisinin Piritler Üzerinde İncelenmesi	88
3.4.5 Elektrot Potansiyeli Ölçümleri	91
4. DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ	94
4.1 Deneylerde Kullanılan Pirit Numunelerinin Özellikleri	94
4.2 Küre Masif Pirit İle Yapılan Deneyler	96
4.3 Farklı Pirit Numuneleri İle Yapılan Deneyler	105
5. SONUÇLAR	115
KAYNAKLAR	117
EKLER	126
ÖZGEÇMİŞ	135

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1 : Sulfürlü Minerallerin Kollektörsüz Flotasyon Sırası	5
Tablo 2.2 : 6.25×10^{-4} M KEX ile Ölçülen Durum Potansiyelleri	12
Tablo 2.3 : Bazı Tiyo-Tip Kollektörler.....	23
Tablo 2.4 : Alkali Ksantatların Özellikleri.....	25
Tablo.3.1 : Pirit Numunelerinin Kimyasal Analiz Sonuçları.....	57
Tablo 4.1 : Piritlerin Flotasyon Hız Sabitleri.	109
Tablo 4.2 : Pirit Minerallerinin Pülp Potansiyel Değerlerinin ve Pirit Elektrodun Durum Potansiyel Değerinin Hesaplanan Dönüşüm Potansiyeli İle Karşılaştırılması.	111

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 : İyonik ve Kovalent Bağlar Arasındaki Derece	5
Şekil 2.2 : Galvanik Reaksiyonlar (a) Mineral/Mineral ve (b) Mineral/Öğütme Ortamı	7
Şekil 2.3 : Kalkozin, Bornit, Kalkopirit ve Piritin Kondisyon Potansiyeline Bağlı Verim Eğrileri	11
Şekil 2.4 : Piritin Kristal Yapısı. (Koyu Küreler Demir, Açık Renkli Küreler Kükürt)	14
Şekil 2.5 : Yüzey Sulfür Seviyesinin Şematik Gösterimi	17
Şekil 2.6 : Bir Metal Sulfür Yüzeyinin Hidrasyonu ve Yüzeyde İki Farklı Yüzeyin Oluşumu =SMeOH ve =MeSH	19
Şekil 2.7 : Asidik, Nötr ve Alkali Etil Ksantat ve Alkali Dietil Diksantojen Çözeltilerinde, 22°C'de, Etil Ksantatın Dekompozisyon Reaksiyonlarının Yarı Ömür Zamanları.....	26
Şekil 2.8 : Ksantat Kollektörü İle Pirit Flotasyonunun Modelinin Şematik Gösterimi.....	29
Şekil 2.9 : 19 Saat Kondisyonlama ile Piritin pH'ya Bağlı Zeta Potansiyeli.	34
Şekil 2.10 : pH ve Etil Ksantat Konsantrasyonunun (10^{-4} , 5×10^{-4} , 10^{-3} mol/dm ³) Fonksiyonu Olarak, Pirit Yüzeyinde Adsorbe Olan Ferros Hidroksil Ksantat ve Ferrik Hidroksil Ksantatların Hesaplanan Konsantrasyonu.....	36
Şekil 2.11 : Fe-EX-H ₂ O Sisteminin Eh-pH Diagramı.....	37
Şekil 2.12 : Fe-EX-H ₂ O Sisteminin Eh-pH Diagramı.....	37
Şekil 2.13 : 10^{-5} M Çözünen Bileşikler İçin 25 °C'de Pirit-H ₂ O Sisteminin Eh-pH Diagramı	42
Şekil 2.14 : Farklı pH Çözeltilerinde Bir Pirit Elektrot İçin Akım Potansiyel Eğrileri.....	42
Şekil 3.1 : Hallimond Tüpü'nün Şematik Gösterimi	47
Şekil 3.2 : (Büy.200) Küre Masif Pirit: Pirit (py) Tanelerinin Genel Görünümü.....	59
Şekil 3.3 : (Büy.500) Küre Masif Pirit (py) Tanelerinin Çatlaklarında İzlenen Kalkopirit (kp).....	59
Şekil 3.4 : (Büy.200) Küre Dissemine Pirit: Pirit (py) İçersinde İzlenen Kuvars (ku) Taneleri	59
Şekil 3.5 : (Büy.500) Küre Dissemine Pirit: Pirit (py) İçersinde Sfalerit (sf), Kalkopirit (kp) ve Kuvars Kuvars (ku) Taneleri	59
Şekil 3.6 : (Büy.100) Murgul Pirit: Genellikle Çubuk Şekilli Taneler Halinde İzlenen Pirit (py).....	60
Şekil 3.7 : (Büy.500) Murgul Pirit: Pirit (py) İçersinde Ağsal Yapılarda İzlenen Kalkopirit (kp).....	60

Şekil 3.8	: (Büy.100) Uludağ Pirit: Pirit (py) Tanelerinin Genel Görünümü.....	60
Şekil 3.9	: (Büy.200) Uludağ Pirit: Pirit (py) İçersinde İzlenen Bizmutinit (bi), Taneleri.....	60
Şekil 3.10	: (Büy.500) Divriği Piriti: Pirit (py) İçersinde İzlenen Pirotin (pr) ve Kalkopirit (kp) Taneleri.	61
Şekil 3.11	: (Büy.500) Divriği Piriti: Pirit (py) Taneleri ile Birlikte Yaygın Olarak İzlenen Markasit (ma).	61
Şekil 3.12	: Etil ve Amil Ksantat ile Küre Masif Piritin pH'ya Bağlı Flotasyon Verim Eğrileri.....	62
Şekil 3.13	: Kondisyonlama Süresinin Küre Masif Piritin Flotasyon Verimi Üzerindeki Etkisi.....	63
Şekil 3.14	: Farklı Sürelerde Kondisyonlanan Küre Masif Piritin Zeta Potansiyel Eğrileri.....	64
Şekil 3.15	: Küre Masif Piritin Ksantatsız ve Potasyum Etil Ksantatlı Ortamda pH'ya Karşı Zeta Potansiyel Eğrisi.....	65
Şekil 3.16	: Küre Masif Piritin Köpük Alma Süresine Bağlı Olarak Verim Eğrisi	65
Şekil 3.17 a	: Demir Metal İyonlarının pH'ya Bağlı Konsantrasyonu	67
Şekil 3.17 b	: Çinko Metal İyonlarının pH'ya Bağlı Konsantrasyonu.....	67
Şekil 3.18 a	: Kobalt Metal İyonlarının pH'ya Bağlı Konsantrasyonu.....	68
Şekil 3.18 b	: Nikel Metal İyonlarının pH'ya Bağlı Konsantrasyonu.....	68
Şekil 3.19 a	: Zamana Bağlı Olarak pH 2, 3, 4 ve 5'te Demir Metal İyonlarının Değişimi	69
Şekil 3.19 b	: Zamana Bağlı Olarak pH 3, 4 ve 5'te Çinko Metal İyonlarının Değişimi	69
Şekil 3.20 a	: Zamana Bağlı Olarak pH 3, 4 ve 5'te Kobalt Metal İyonlarının Değişimi	70
Şekil 3.20 b	: Zamana Bağlı Olarak pH 3, 4 ve 5'te Nikel Metal İyonlarının Değişimi	70
Şekil 3.21	: pH 3'te, Ksantatlı ve Ksantatsız Ortam da Metal İyonlarının Süreye Bağlı Konsantrasyon Değişimi. a) Demir b) Çinko c) Kobalt d) Nikel	71
Şekil 3.22	: pH 4'de, Ksantatlı ve Ksantatsız Ortamda, Metal İyonlarının Süreye Bağlı Olarak Konsantrasyon Değişimi a) Demir b) Çinko c) Kobalt d) Nikel.....	71
Şekil 3.24	: pH 5'te, Ksantatlı ve Ksantatsız Ortamda, Metal İyonlarının Süreye Bağlı Olarak Konsantrasyon Değişimi a) Demir b) Çinko c) Kobalt d) Nikel.....	72
Şekil 3.24	: Süreye Bağlı Olarak Çözeltiliye Geçen Toplam Demir ve Ferros Demir Konsantrasyonu. a) pH 2'de, b) pH 3'te, c) pH 4'te.....	73
Şekil 3.25	: Farklı pH'larda Ksantat Konsantrasyonunun Süreye Bağlı Olarak Değişimi.....	74
Şekil 3.26	: Farklı pH Değerlerinde Küre Masif Pirit Numunesinin Adsorpsiyon İzotermi.....	75
Şekil 3.27	: Küre Masif Piritin Potasyum Etil Ksantat ile Kondisyonlanma Süresinin Adsorpsiyon Yoğunluğu Üzerindeki Etkisi	76

Şekil 3.28	: Küre Masif Piritin Saf Su ile Değişik Sürelerde Karıştırıldıktan Sonra, Ksantat ile 10 Dakika Sabit Sürede Kondisyonlanmasının Adsorpsiyon Yoğunluğu Üzerindeki Etkisi	76
Şekil 3.29	: Piritin Kondisyonlanma Süresi ve pH'ya Bağlı Olarak Çözeltide Kalan Karbon Miktarı.....	77
Şekil 3.30	: Dissemine Piritin 1×10^{-4} mol/l Potasyum Etil ve Amil Ksantatla Flotasyonu.....	80
Şekil 3.31	: Murgul Piritin 1×10^{-4} mol/l Potasyum Etil ve Amil Ksantatla Flotasyonu.....	81
Şekil 3.32	: Uludağ Piritin 1×10^{-4} mol/l Potasyum Etil ve Amil Ksantatla Flotasyonu.....	81
Şekil 3.33	: Divriği Piritin 1×10^{-4} mol/l Potasyum Etil ve Amil Ksantatla Flotasyonu.....	82
Şekil 3.34 a	: Kondisyon Süresinin Küre Dissemine Piritin Elektrokinetik Potansiyeli Üzerindeki Etkisi.	83
Şekil 3.34 b	: Potasyum Etil Ksantatın İlavesinin Küre Dissemine Piritin Elektrokinetik Potansiyeli Üzerindeki Etkisi.	83
Şekil 3.35 a	: Kondisyon Süresinin Murgul Piritin Elektrokinetik Potansiyeli Üzerindeki Etkisi	84
Şekil 3.35 b	: Potasyum Etil Ksantat İlavesinin Murgul Piritin Elektrokinetik Potansiyeli Üzerindeki Etkisi.	84
Şekil 3.36 a	: Kondisyon Süresinin Uludağ Piritin Elektrokinetik Potansiyeli Üzerindeki Etkisi.	85
Şekil 3.36 b	: Potasyum Etil Ksantat İlavesinin Uludağ Piritin Elektrokinetik Potansiyeli Üzerindeki Etkisi.	85
Şekil 3.37 a	: Kondisyon Süresinin Divriği Piritin Elektrokinetik Potansiyeli Üzerindeki Etkisi	86
Şekil 3.37 b	: Potasyum Etil Ksantat İlavesinin Divriği Piritin Elektrokinetik Potansiyeli Üzerindeki Etkisi	86
Şekil 3.38	: Küre Dissemine Piritin Köpük Alma Süresine Bağlı Olarak Verim Eğrisi	87
Şekil 3.39	: Murgul Piritin Köpük Alma Süresine Bağlı Olarak Verim Eğrisi	87
Şekil 3.40	: Uludağ Piritin Köpük Alma Süresine Bağlı Olarak Verim Eğrisi	88
Şekil 3.41	: Divriği Piritin Köpük Alma Süresine Bağlı Olarak Verim Eğrisi.	88
Şekil 3.42	: Bakır Sülfat Konsantrasyonunun Masif Pirit Flotasyonu Üzerindeki Etkisi	89
Şekil 3.43	: Küre Masif Pirit Numunesi üzerinde Bakır İyonlarının Etkisi	90
Şekil 3.44	: Küre Dissemine Pirit Numunesi Üzerinde Bakır İyonlarının Etkisi	90
Şekil 3.45	: Murgul Pirit Numunesi Üzerinde Bakır İyonlarının Etkisi.....	90
Şekil 3.46	: Uludağ Pirit Numunesi Üzerinde Bakır İyonlarının Etkisi.	91
Şekil 3.47	: Divriği Pirit Numunesi Üzerinde Bakır İyonlarının Etkisi	91
Şekil 3.48	: Pirit Mineral Elektrotunun pH'ya Bağlı Olarak Ölçülen Durum Potansiyel Değerleri	92

Şekil 3.49	: Farklı Pirit Numunelerinin Potasyum Etil Ksantatlı (Eğriler) ve Ksantatsız (doğrular) Ortamlarda, pH'ya Bağlı Olarak Ölçülen Pülp Potansiyel Değerleri.....	93
Şekil 4.1	: pH 4'te Etil Ksantat ile Muamele Edilmiş Pirit Mineralinin FTIR Spektrası (Üstte) ile Birlikte Dietil Diksantojenin Spektrası (Altta).....	104
Şekil 4.2	: Potasyum Etil Ksantat ile pH'ya Bağlı Flotasyon Verim Eğrileri.....	106
Şekil 4.3	: Potasyum Amil Ksantat ile pH'ya Bağlı Flotasyon Verim Eğrileri.....	106
Şekil 4.4	: Pirit Numunelerinin Flotasyon Kinetiği Grafikleri.....	109
Şekil A1.1	: Küre Masif Pirit Numunesinin X-Ray Difraksiyonu.	126
Şekil A1.2	: Küre Dissemine Pirit Numunesinin X-Ray Difraksiyonu.	127
Şekil A1.3	: Murgul Pirit Numunesinin X-Ray Difraksiyonu.	127
Şekil A1.4	: Uludağ Pirit Numunesinin X-Ray Difraksiyonu.	128
Şekil A1.5	: Divriği Pirit Numunesinin X-Ray Difraksiyonu.....	128
Şekil A2.1	: Küre Masif Pirit Numunesinin FTIR Spektrası.	129
Şekil A2.2	: Potasyum Etil Ksantatın FTIR Spektrası.	129
Şekil A2.3	: Ferrik Etil Ksantatın FTIR Spektrası.	130
Şekil A2.4	: Hegzanla Temizlenmiş Ferrik Etil Ksantatın FTIR Spektrası.	130
Şekil A2.5	: Dietil Diksantojenin FTIR Spektrası.....	131
Şekil A2.6	: pH 4'te Potasyum Etil Ksantat ile İşlem Görmüş Pirit Numunesinin FTIR Spektrası	132
Şekil A2.7	: pH 4'te Potasyum Etil Ksantat ile İşlem Gördükten sonra Hegzan ile Yıkanmış Pirit Numunesinin FTIR Spektrası.	132
Şekil A2.8	: pH 6.30'da Potasyum Etil Ksantat ile İşlem Görmüş Pirit Numunesinin FTIR Spektrası	133
Şekil A2.9	: pH 6.30'da Potasyum Etil Ksantat ile İşlem Gördükten sonra Hegzan ile Yıkanmış Pirit Numunesinin FTIR Spektrası	133
Şekil A2.10	: pH 10.30'da Potasyum Etil Ksantat ile İşlem Görmüş Pirit Numunesinin FTIR Spektrası	134
Şekil A2.11	: pH 10.30'da Potasyum Etil Ksantat ile İşlem Gördükten sonra Hegzan ile Yıkanmış Pirit Numunesinin FTIR Spektrası.	134

PİRİTLERİN FLOTASYON DAVRANIŞI VE YÜZEY ÖZELLİKLERİ

ÖZET

Flotasyon, pirit mineralinin diğer minerallerden ayrılmasına uygulanan en yaygın cevher hazırlama yöntemidir. Piritin flotasyon davranışları günümüze kadar pek çok bilim adamı tarafından araştırıldığı halde, bu mineralin bastırılma ve canlandırılma mekanizması hala tam anlamıyla açıklanmış değildir. Bu doktora çalışmasında, ksantatla yapılan pirit flotasyonunun mekanizması incelenmiş, değişik piritlerin flotasyon davranışlarındaki benzerlikler veya farklılıklar araştırılmıştır.

Deneylerde kullanılan pirit numuneleri Türkiye'de şu anda üretim yapmakta olan Küre-Bakırlı Pirit, Murgul-Bakır ve Divriği-Demir Çelik gibi bazı işletmelerden ve kapatılmış olan Uludağ-Wolfram İşletmesinden temin edilmiştir. İki Küre yöresine ait olmak üzere, beş farklı pirit numunesi, yantaşlarına bağlı olarak çeşitli cevher hazırlama işlemlerinden geçirilerek temizlenmiştir. Kimyasal analiz, X-Ray Difraktometresi ve mineralojik inceleme sonuçları, pirit numunelerinin hemen hemen saf olduklarını göstermektedir.

Küre Masif Pirit olarak isimlendirilen numune üzerinde gerçekleştirilen deneysel çalışmalar ile, piritin ksantatla flotasyon mekanizması pH'ya bağlı olarak açıklanmaya çalışılmıştır. İlk olarak Hallimond tüpünde potasyum etil ve amil ksantat kullanılarak, pH'ya bağlı yüzebilirlik eğrisi elde edilmiştir. İkinci grup deneylerde ise, mekanizmayı açıklama amacına yönelik olarak, bu numune ile elektrokinetik ölçümler, adsorpsiyon çalışmaları ve çözelti kimyası incelemeleri yapılmıştır.

Pirit mineralinin yüzeylerinde farklı deney şartlarında meydana gelen değişiklikleri belirlemek amacıyla, yüzey elektrik yükleri ölçülmüştür. Pirit numunesinin elektrokinetik potansiyeli pH'ya, kondisyon süresine ve potasyum etil ksantat ilavesine bağlı olarak incelenmiştir. Kondisyon süresinin piritin elektrokinetik potansiyeli üzerindeki etkisinin araştırıldığı deneylerde, karıştırma süresinin artmasına bağlı olarak piritin sıfır yük noktasının pH 6.2'den 8'e doğru değiştiği belirlenmiştir. Potasyum etil ksantat ilavesi ise, piritin yüzey elektrik yükünü özellikle asidik bölgelerde negatif değerlere doğru ötelemektedir. pH arttığı zaman, pirit yüzeylerinin hidroliz reaksiyonları sonucu meydana gelen demir hidroksil-kompleksleri ile kaplandığı bilinmektedir. Ksantat ilave edildiğinde ise, pirit yüzeyinde demir hidroksil-ksantat kompleksleri oluşmaktadır.

FTIR (Fourier Transform İnfrared) Spektroskopisi ile yapılan ölçümlerle ksantat ile işlem görmüş pirit yüzeylerinde etil diksantojen ve ferrik ksantat bileşiklerinin varlığı araştırılmıştır. Bu incelemeler sonucunda, yüzeyde ferrik ksantat bileşiği saptanamamış, sadece pH 4'te etil diksantojenin varlığı belirlenmiştir. Zeta potansiyeli ve FTIR ölçüm sonuçlarına göre, pirit yüzeyinde demir hidroksil-ksantat

kompleks bileşiklerine bağlı olarak, diksantojen de bulunmakta, böylece piritin yüzebilirliği artmaktadır. Yine bu sonuçlara göre, ksantat iyonunun yüzeyde toplanma şansı pH yükseldikçe azalmakta, demir hidroksitin oluşması ile pirit flotasyonu engellenmektedir. Bu durum, ICP (Inductively Coupled Plasma) ile yapılan demir analizleri ile de kanıtlanmıştır. ICP analiz sonuçlarına göre, asidik çözeltilerde çözeltiye en fazla demir iyonu geçmekte ve demir iyonu konsantrasyonu pH'nın artmasına bağlı olarak azalmaktadır. Ayrıca pH:3'te, ksantat ilavesi ile piritin çözünürlüğü yaklaşık iki kat oranında artmaktadır. Bu durum, ferrik iyonlarının ferros iyonlarına redüklenmesi sonucunda ksantatın diksantojene oksitlendiğini göstermektedir. Ferros iyonu ferrik iyonundan daha yüksek pH'larda hidrolize başladığından, çözeltideki toplam demir konsantrasyonu ksantat ilavesi ile artmaktadır. Bu bulgular, ferrik-ferros ve diksantojen-ksantat reaksiyonlarının redoks potansiyelleri ile de doğrulanmaktadır.

Çözeltilerde ultraviyole spektrofotometre ve toplam organik karbon cihazı kullanılarak yapılan ksantat ölçümleriyle, pirit yüzeylerinde adsorbe olan ksantat miktarı tesbit edilmiş, pH'nın artmasına bağlı olarak, ksantatın yüzeylerde azaldığı gözlenmiştir. Çok asidik ortamda ksantat miktarının azalması ise, ksantatın bu pH'larda hızla bozunması nedeniyle olmaktadır.

Piritin flotasyon özellikleri Küre Masif Pirit numunesi ile yapılan deneylerle belirlendikten sonra, farklı yörelerden ve cevher zonlarından alınan pirit numunelerinin de flotasyon özellikleri incelenmiştir. Küre Masif piritte olduğu gibi diğer piritlerin de pH 3 ile 6 arasında yüzebildiği ve çoğunun en yüksek verime pH4'te ulaştığı belirlenmiştir.

Pirit numuneleriyle yapılan zeta potansiyel ölçümlerinde kondisyon süresine bağlı olarak sıfır yük noktalarının pH 6 ile 8 arasında değiştiği saptanmıştır. Pirit numunelerinin zeta potansiyel ölçümlerinde hem kondisyon süresine hem de ksantat ilavesine göre bazı farklılıklar görülmekle birlikte, piritlerin etil ve amil ksantat ile yüzebilirlik eğrilerinde çok fazla değişiklik olmadığı anlaşılmaktadır. Potasyum amil ksantat kullanılarak gerçekleştirilen deneyler, etil ksantatlılara göre piritlerin daha geniş bir pH aralığında ve daha yüksek verimler ile yüzdürülebildiğini göstermektedir. Ortama bakır iyonları ilave edildiğinde, bütün piritlerin flotasyon karakteristiklerinin değiştiği, piritlerin nötr ve bazik pH'larda bile yüzebilir hale geldiği belirlenmiştir. pH'ya bağlı olarak yapılan elektrot potansiyeli ölçümleri de, pirit numunelerinin süspansiyonlarında oksidasyon-redüksiyon koşullarının benzer olduğunu göstermiştir.

Sonuç olarak, diksantojen oluşumu pirit flotasyonuna neden olmaktadır; fakat hidroksil-ksantat kompleksleri de pirit yüzeyinde diksantojenin toplanması için gereklidir. Elektro-kimyasal ve çözünürlük verileri, yüzeylerde ferrik ksantat oluşumunun olmadığını göstermektedir. Bu görüş, ayrıca FTIR spektroskopisi, ksantatlı çözeltilerde demir konsantrasyonunun artması ve elektrot potansiyel ölçümleri ile de kanıtlanmaktadır. Elektrokinetik ölçümler ile de, ksantat çözeltilerinde zeta potansiyelinin negatif değerlere doğru kayması, hidroksil ksantat komplekslerinin oluşumu ile açıklanmaktadır. Çeşitli pirit numunelerinin yapısal özellikleri ve içerdikleri safsızlıklar minerallerin flotasyon davranışı üzerinde etkili olmamakta, buna karşılık uygulamada gözlenen farklılıklar, refakatçı minerallerden ortama geçen iyonların cins ve miktarından kaynaklanmaktadır.

SURFACE PROPERTIES AND FLOTATION BEHAVIORS OF PYRITES

SUMMARY

Flotation is the most widely used mineral processing method for the separation of pyrite from the other minerals. Although the flotation behavior of pyrite has been investigated by many scientists until today, depression and activation mechanisms of this mineral have not been fully established yet. In this doctoral dissertation, the mechanism of pyrite flotation with xanthate has been examined. Similarities and differences in flotation behaviors of various pyrites were also studied.

Pyrite samples utilized in experiments, have been supplied from Küre and Murgul-Copper Works, Divriği Iron and Steel Works, currently in operation, and also from Uludağ-Wolfram Works which was closed. Five pyrite samples (two of them from Küre-Copper Works) were purified by using various mineral processing methods, depending on the associated minerals. The results of chemical analysis, X-Ray diffractometry and mineralogical examination indicate that the pyrite samples are almost pure.

The experimental studies were carried out on the sample named Küre Massive Pyrite to explain the mechanism of pyrite flotation in relation to the pH. First of all, pH-dependent floatability curve was obtained by using amyl and ethyl xanthates in Hallimond tube. In the second part of tests, electrokinetic measurements, adsorption studies, solution chemistry investigations were applied to this sample for better understanding of the system.

The electrical surface charge was measured for the determination of changes on pyrite surfaces under different experimental conditions. The electrokinetic potential of pyrite was investigated in relation to pH, conditioning time and the addition of potassium ethyl xanthate. In the experiments, where the effect of conditioning time on the electrokinetic behavior of pyrite was investigated, it was determined that when conditioning time increases, the point of zero charge of pyrite changes from pH 6.2 to 8. In the experiments, where the effect of xanthate on electrokinetic behavior of pyrite was investigated, the zeta potential curve of pyrite shifts towards negative values especially in acidic pH range with the addition of potassium ethyl xanthate. When pH is increased, it is well known that the pyrite surface is covered with positively charged iron hydroxy-complex formed as a result of the hydrolysis reactions. When the xanthate was added, the iron hydroxy-xanthate complexes occurred on these surfaces.

In the studies with FTIR (Fourier Transform Infrared) Spectroscopy, the presence of ethyl dixanthogen and ferric-xanthate species were investigated on the pyrite surfaces, treated with xanthate. As a result of these investigations, no ferric xanthate could be determined on the surface, however, the presence of dixanthogen has been

found only at pH 4. Zeta potential measurements and FTIR results have shown that dixanthogen also occurs on the surfaces, depending on the iron hydroxy-xanthate complex species. In relation to these results, it is concluded that the pyrite floatability increases. According to these results, it is understood that as the pH increases, the possibility of accumulation on the surfaces decreases and the flotation is hindered with the formation of $\text{Fe}(\text{OH})_3$. This case has been also proven with iron analyses carried out with ICP (Inductively Coupled Plasma) analyser. The results of ICP analyses indicated that mostly iron ions go into the solution in acid media and iron concentration decreases with the increases in pH. Furthermore, the solubility of pyrite is increased with xanthate addition almost twice at pH 3, indicating to the reduction of ferric ion to ferrous in the meantime oxidation of xanthate ion to dixanthogen. Ferrous ion starts to hydrolyze at higher pH than ferric ion. So, iron concentration of solution increases by xanthate addition. Dixanthogen formation is also verified with redox potential of ferric-ferrous and dixanthogen -xanthate reactions.

The amount of the adsorbed xanthate on pyrite surface was determined by using ultraviolet spectrophotometer and total organic carbon analyser for the measurement of xanthate in solution. It is observed that xanthate on the surface decreases, when the pH increases. The amount of xanthate decreases in very acidic medium due to the rapid decomposition of xanthate in these pH range. The flotation behaviors of pyrite samples from different areas and ore zones have been investigated, after determining the flotation properties of pyrite by experiments carried out with samples of Küre Massive Pyrite. Other pyrites as well as Küre Massive Pyrite, are floated between pH 3 and 6, with highest recovery at pH 4 in most of them.

Zeta potential measurements of different pyrite samples showed that point of zero charge changes between pH 6 and 8, depending on the conditioning time. Although same differences were observed in the zeta potential measurements of various pyrite samples, depending on either xanthate addition or conditioning time, there was no significant differences in their flotability curves with ethyl and amyl xanthate. The experiments, carried out by using potassium amyl xanthate have indicated that pyrite can be floated in a wider pH range and resulted in higher recoveries than those of ethyl xanthate. When the copper ions were added into the medium, all pyrite flotation characteristics changed and pyrites can also be floated in basic and neutral pH. Electrode potential measurements as a function of pH have shown that oxidation-reduction conditions were similar in the suspensions of pyrite samples.

In conclusion, dixanthogen formation is responsible in pyrite flotation. But hydroxy-xanthate complexes are also necessary for adsorption of dixanthogen on pyrite surface. Electro-chemical and solubility data is shown that there is no ferric xanthate formation on the surfaces. It is verified also in this thesis by FTIR Spectroscopy, increasing of iron concentration in xanthate solution and electrode potential measurements. Negative shifting of zeta potential in xanthate solution is explained by hydroxy-xanthate complex formation on the surfaces to some extent, together with electrokinetic measurements. Impurities and structural differences among the various pyrite samples have shown no effect on their flotation properties, however, the differences observed in practice, originate from the types and the amounts of ions dissolved from the associated minerals.

1. GİRİŞ

Doğada bir çok minerale eşlik eden ve genellikle kalkopirit, galen, sfalerit gibi kendisinden daha kıymetli metal-sülfür mineralleri ile bir arada bulunan pirit (FeS_2), çoğu cevher hazırlama tesisinde diğer sülfür minerallerinin yanında bir gang minerali gibi işlem görmektedir. Pirit bir demir minerali olmasına karşın yüksek kükürt içeriği nedeniyle doğrudan yüksek fırında kullanılamamaktadır. Pek fazla kullanım alanı olmaması nedeniyle düşük ekonomik değere sahip pirit konsantreleri Türkiye'de ve dünyanın diğer birçok ülkesinde, genellikle sülfirik asit üretiminde kullanılmaktadır. Kavurma sonucu SO_2 gazı ile birlikte oluşan hematit esaslı artık, kaynağına bağlı olarak %40'ın üzerinde demir, ayrıca bakır, kobalt ve bazen çinko da içermektedir. Pirit küllerinin bir demir cevheri gibi kullanılabilmesi için yüksek fırına beslenebilecek bir tenörde olması ve bazı safsızlıkları içermemesi gerekmektedir (Akdağ,1990).

Doğada birarada bulunduğu ve genellikle kendisinden daha kıymetli minerallerin daha yüksek içerik ve verimle elde edilebilmesi için, piritin bu minerallerden selektif olarak ayrılmasını gerektirmektedir. Küre, Ergani ve Murgul bakır zenginleştirme tesislerinde pirit-kalkopirit, şu anda kapalı olan Uludağ şelit zenginleştirme tesisinde pirit-şelit ayrılması, Divriği demir cevherinde safsızlık olarak bulunan pirit bu duruma örnek olarak verilebilir (Atak,1982; Önal,1985; Güney ve diğ.,1994). Bu örneklerde belirtilen cevherlerin ekonomik olarak kullanılabilirliği, hem piritten, hem de gang mineralinden (kuvars, silis vs.) etkin bir şekilde ayrılabilmelerine bağlı olmaktadır.

Dünya'da ve Türkiye'de altın, gümüş gibi kıymetli elementleri içeren piritli cevherlere de rastlanılmaktadır (Acarkan ve Gürkan,1989; Arslan ve Yüce,1995; Arslan ve Duby,1997). Altın ve gümüşten başka diğer elementleri de (Ni, Co, Se, Te vb.) içerdiğinde, piritin gang mineralinden ayrılması daha sonraki zenginleştirme kademelerinde ekonomiklik sağlamaktadır.

Bilindiği gibi, minerallerin birbirinden ayrılmasında; fiziksel, kimyasal ve fiziko-kimyasal özellik farklarından yararlanılmaktadır. Bir cevher zenginleştirme işleminin başarılı olabilmesi minerallerin tane boyutuna, serbestleşme derecesine ve mineraller arasındaki fiziksel, kimyasal ve fiziko-kimyasal özellik farklarına bağlı olmaktadır. Birarada bulunduğu diğer sülfür mineralleri (kalkopirit, galen, sfalerit vs.) ile pek fazla fiziksel fark göstermeyen ve genellikle ince boyutlarda serbestleşen pirit, bu minerallerden, cevher hazırlamada çok yaygın olarak kullanılan fiziksel yöntemler ile ayrılamamaktadır. Örneğin; piritin, galenin, sfaleritin ve kalkopiritin özgül ağırlıkları birbirine yakın olduğu ve aralarındaki tane serbestleşmesi genellikle çok ince boyutlarda sağlandığı için gravite yöntemlerinden herhangi birinin uygulanması ile bu minerallerin birbirinden ayrılması mümkün olmamaktadır. Bu minerallerin gerek birbirinden, gerekse yantaştan ayrılmasında kullanılan en etkin yöntem, yüzey özellik farklılıklarına dayanan flotasyon yöntemidir.

Zenginleştirme işlemleri sırasında pirit ile ilgili olarak karşılaşılan diğer bir durum, piritin kömür içersinde safsızlık olarak bulunmasıdır. Önemli bir enerji kaynağı olan kömür, safsızlık olarak organik ve inorganik kökenli kükürt (sülfat ve piritik kükürt) içerebilir. Yanma sırasında SO_2 gazı olarak atmosfere karışan ve çevre kirliliğine neden olan kükürdün kömürden gravite yöntemiyle ayrılması ancak iri boyutta tane serbestleşmesi sağlanması halinde mümkün olmaktadır. Piritin kömür içinde ince dağılımlı olması durumunda yine flotasyon uygun bir ayırma yöntemi olmaktadır.

Yukarıdaki örneklerden de anlaşılacağı gibi, piritin diğer minerallerden flotasyon yöntemi ile ayrılması için bazı durumlarda yüzdürülmesi, bazı durumlarda ise bastırılması gerekmektedir. Ancak, uygulamada çoğu kez zorluklarla karşılaşılmaktadır. Örneğin; piritin etkin olarak bastırılmaması yüksek metal içerikli kalkopirit, galen ve sfalerit konsantrelerinin kazanılmasına engel olmaktadır. Bu nedenle, pirit flotasyonunda en fazla kullanılan kollektör olan ksantat ile pirit etkileşim mekanizmasının açıklanması, piritin yüzey özelliklerinin ve çözeltiye geçen iyon cins ve miktarları ile bunların flotasyon davranışı üzerindeki etkisinin belirlenmesi, ayrıca pirit içindeki safsızlıkların flotasyona olan etkisinin tesbiti, uygulamada karşılaşılan sorunların çözümüne olanak sağlayabilecek niteliktedir.

Bu çalışma kapsamında, piritin ksantat ile flotasyon mekanizmasının araştırılmasının yanısıra, farklı piritlerin flotasyon davranışının belirlenmesi ve bu davranışlara neden

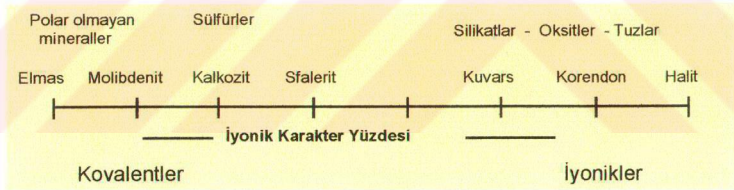
olan yüzey özelliklerinin değişip değişmediği konusu da incelenmiştir. Bu amaçla, Türkiye'nin çeşitli bölgelerinden alınan beş farklı pirit numunesi ile çalışılmıştır. Bu pirit numuneleri genellikle alındığı bölgeye göre "Küre Masif Pirit", "Küre Dissemine Pirit", "Murgul Pirit", "Uludağ Pirit", ve "Divriği Pirit" olarak isimlendirilmiştir. Pirit numuneleri köken farklılığının yanısıra, içerdikleri safsızlıkların farklı olması gibi birtakım fiziksel ve kimyasal özellik farklılıkları da göstermektedirler. Piritin flotasyon mekanizmasını belirleyebilmek amacıyla tek bir pirit numunesi (Küre Masif Pirit) zerinde detaylı çalışmalar da yapılmıştır. Kömürdeki piritin flotasyon davranışının araştırılması, ayrı bir konu olarak düşünüldüğünden, bu tez kapsamında incelenmemiştir.



2. GENEL BİLGİLER

2.1 Sülfürlü Minerallerin Flotasyonu

Sülfürlü mineraller yeryüzünde hemen hemen her kayaç çeşidinde ve değişik yaşlarda bulunmakta, geniş bir sıcaklık ve basınç rejimi altında oluşabilmektedirler. Buyüzden de metamorfik, magmatik ve sedimanter kökenli olabilirler. Sülfürlü minerallerin gerek yantaştan gerekse birbirlerinden ayrılmasında en etkin yöntem flotasyondur. Mineraller flotasyon işlemlerindeki davranışlarına göre, polar olmayan mineraller (grafit, elmas, kükürt vb.), ağır metallerin sülfürleri (galen, sfalerit, pirit vb.), oksitler, silikatlar ve tuzlar olarak sınıflandırılmaktadırlar (Fuerstenau,1962). Bu minerallerin kimyasal bağlardaki iyonik karakteri arttıkça flotasyon yeteneği azalmaktadır. Kovalent ve iyonik bağların derecesi Şekil 2.1'de basitçe gösterilmektedir (Fuerstenau,1962).



Şekil 2.1 İyonik ve Kovalent Bağlar Arasındaki Derece (Fuerstenau,1962).

Yukarıdaki şemadan da anlaşılacağı üzere polar olmayan minerallerden sonra flotasyon yeteneği en fazla olan mineraller sülfürlerdir. Sülfürlü minerallerin flotasyonunu belirlemek amacıyla yapılan çalışmalar, aynı zamanda flotasyonun temelindeki öncü araştırmaları oluşturmaktadır. Sülfür minerallerinin flotasyon davranışları ya doğal yüzebilirliklerine, ya da etki ile yüzebilmelerine göre sınıflandırılmaktadır. Yani flotasyon ya kollektör eklenmesi ya da mineral yüzeyinde

kükürt oluşumu ile gerçekleşmektedir. Aşağıda sülfürlü minerallerin kollektörle ve kollektörsüz flotasyonu iki ayrı kısımda anlatılmaktadır.

2.1.1 Sülfürlü Minerallerin Kollektörsüz Flotasyonu

Molibden, orpiment, realgar ve stibnit mineralleri kollektörsüz ve oksidasyon – redüksiyon şartlarından bağımsız olarak kolaylıkla yüzdürülebilmektedirler. (Ralston,1991). Endüstriyel ölçekte, flotasyon kinetiği çok yavaş olduğundan pek efektif olmamasına rağmen (Chander,1991), bu konudaki araştırmalar son yıllarda artmıştır. (Leroux ve diğ.,1989; Heyes ve Trahar,1977; Trahar ve diğ.,1993). Doğal yüzebilirlik özelliğine sahip bu minerallerden molibden, kırılım şekliinden dolayı kollektörsüz olarak yüzelebilmektedir. Mineral kırıldığında molibden-sülfür arasındaki bağlar kopmakta, yüzeyler hidrofob özellik kazanmaktadır. Orpiment, realgar ve stibnit'in kristal kafesindeki kimyasal bağların yapısı ve yine boyut küçültmeden sonra açığa çıkan polar olmayan yüzeylerin oluşumu ile kollektörsüz yüzebildikleri açıklanmaktadır (Ralston,1991).

Diğer yaygın sülfürlü mineraller yukarıdaki mineraller gibi “doğal yüzebilirlik” göstermezler. Bu minerallerin kollektörsüz flotasyonu sadece spesifik oksidasyon-redüksiyon şartlarında veya flotasyon pülünün belirli Eh koşullarında mümkündür. Bazı sülfürlü minerallerin kollektörsüz olarak yüzebilirlik sırası aşağıdaki gibi azalmaktadır (Heyes ve Trahar, 1979; Guy ve Trahar, 1984): Kalkopirit, galen, pirotin, pentlandit, kovelin, bornit, kalkozin, sfalerit, pirit ve arsenopirit. Yine bazı sülfürlü minerallerin durum potansiyelleri pH 4'te ölçülmüş olup, bu değerler Tablo 2.1'de sırası ile verilmektedir (Majima,1968).

Tablo 2.1'den de görülebileceği gibi kalkopirit hariç, minerallerin kollektörsüz yüzebilirlikleri ile oksidasyon potansiyelleri arasında bağlantı vardır. Minerallerin oksidasyon potansiyelleri azaldıkça, kollektörsüz olarak yüzeilmeleri daha kolay olmaktadır. Örneğin, en fazla okside olan pirit, kolektörsüz olarak en zor yüzmektedir. Genel olarak, asidik ortam ve atmosferik koşullarda, sülfür minerali yüzeylerindeki oksidasyon ile, ilk olarak aşağıdaki elektrokimyasal reaksiyon meydana gelmektedir (Papov ve Vucinic1984; Yoon 1981):

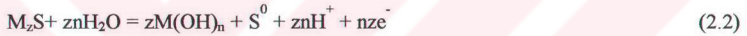


Tablo 2.1 Sülfürlü Minerallerin Kollektörsüz Flotasyon Sırası (Yüzebilirlik aşağı doğru azalmaktadır) (Majima, 1969).

Sülfürlü Minerallerin pH: 4 olan suda ölçülen Durum potansiyelleri.		
Mineral Adı		Durum potansiyeli, V vs. SHE
Molibdenit	MoS ₂	0.11
Stibnit	Sb ₂ S ₃	0.12
Arjantit	Ag ₂ S	0.28
Galen	PbS	0.40
Bornit	Cu ₅ FeS ₄	0.42
Kovelin	CuS	0.45
Sfalerit	ZnS	0.46
Kalkopirit	CuFeS ₂	0.56*
Markasit	(Zn, Fe)S ₂	0.63
Pirit	FeS ₂	0.66(En kolay okside olan)

*(Kural Dışı)

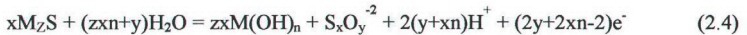
Hafif oksidasyon koşullarında, hidrofob elementer kükürt nedeniyle, sülfürlü minerallerin kollektörsüz flotasyonu sağlanır. Nötr ve alkali ortamlarda aşağıdaki şekilde elementer kükürt dışında metal hidroksit de oluşur.



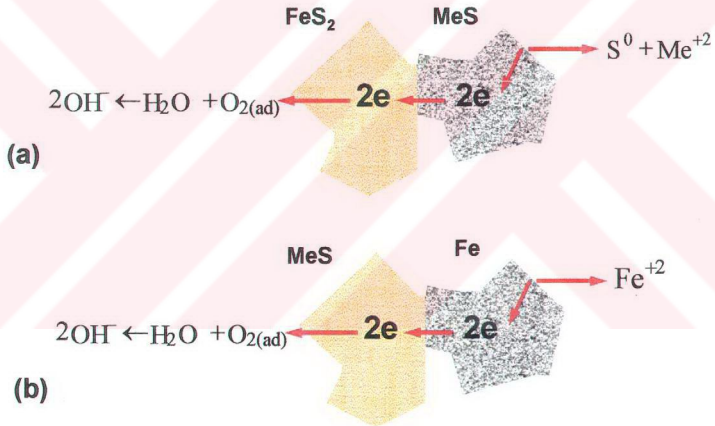
Bu nedenle, alkali ortamda minerallerin kollektörsüz yüzebilirliği hidroksit bağlarının kuvvetine bağlı olacaktır. Son yıllarda yayınlanan bazı araştırmalarda, sülfürlü minerallerin yüzeylerinde oksidasyonun devamlı bir işlem olduğu ortaya konulmuştur. Reaksiyon 2.3'te verildiği gibi, elektrokimyasal reaksiyon devam ettikçe, yüzeylerde metal eksilecek, buna karşılık sülfür ile hidrofobik yüzeyler zenginleşecektir.



Oksidasyon prosesinde, oksijen varlığında, yüzeydeki metal içeriği azalacak, buna bağlı olarak S^{2-}/M^{+n} oranı artacaktır. Bu reaksiyon elementer kükürt oluşumuna kadar devam eder. Reaksiyon 2.4'de görüldüğü gibi oksidasyonu takip eden adım, hidrofilik sülfat ve tiyosülfat şeklindeki sülfür-oksijen oluşumlarıdır.



Yukarıdaki anodik reaksiyonların her biri oksijen redüksiyonuna karşılık gelen bir katodik reaksiyon ile dengelenmektedir. Bir arada bulunan iki farklı sülfürlü mineralin durumları oldukça ilginçtir. Örneğin, Pirit elektrokimyasal olarak daha inert (etkisiz) bir mineraldir (Durum potansiyeli, 0.66 Volt vs. SHE). Katodik bir reaksiyonla piritin yüzeyinde hidroksit meydana gelir ve bastırılır. Buna karşılık temasta olduğu anodik mineral (piritten daha az durum potansiyeline sahip sülfürlü mineral) yüzeyinde elementer kükürt oluşturarak, hidrofobik hale gelir ve kollektörsüz olarak yüzebilir (Kydos ve Matis,1995). Bu etkiye galvanik reaksiyon adı verilmektedir. Aynı etki minerallerle öğütme ortamındaki demir alaşımları arasında da meydana gelebilir. Şekil 2.2 mineral-mineral ve mineral-öğütme ortamı arasındaki galvanik reaksiyonu şematik olarak göstermektedir.



Şekil 2.2 Galvanik Reaksiyonlar (a) Mineral/Mineral ve (b) Mineral/Öğütme Ortamı. (Kydos ve Matis, 1995)

2.1.2 Sülfürlü Minerallerin Kollektör ile Flotasyonu

Günümüzde endüstride, sülfürlü minerallerin flotasyonu büyük bir oranda kollektör ilavesi ile uygulanmaktadır. Sülfürlü minerallerin flotasyonu tiyo-tip kollektörlerle yapılmaktadır. Tiyo kollektörler çözeltide veya mineral yüzeyinde ağır metal iyonları için yüksek bir kimyasal reaktiviteye sahiptirler. Genelde, ortamda herhangi başka bir reaktif yok ise, sülfür minerallerinin tiyo-tip kollektörlerle yüzebilirlik sırası

şöyledir; $\text{CuFeS}_2 > \text{PbS} > \text{FeS}_2 > \text{ZnS}$. Ortamda serbest Cu^{++} iyonları bulunduğunda sfaleritin yüzebilirliği galenin yüzebilirliği ile aynı olabilmektedir veya CN^- iyonları ve kirecin varlığında pirit büyük oranda basılmaktadır. Tiyo-tip kollektörler alkali ditiyokarbonatlar (ksantat), dialkali ditiyofosfatlar (aerofloat), dialkali ditiyokarbamatlar ve merkaptobenzotiyolar olmak üzere sınıflandırılmaktadırlar.

Ksantatlar (ROCS_2 , $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R} = 2-16$) ilk olarak 1923 yılında kullanılmış olup, günümüzde sülfürlü mineraller için en yaygın olarak kullanılan kollektörlerdir (Leja, 1982). Ayrıca ksantatlar sülfürlü mineraller ile adsorpsiyon mekanizması en fazla çalışılmış ve en iyi anlaşılmış kollektörlerdir. Bu konudaki ilk görüşler Gaudin ve Taggart tarafından ortaya konulmuştur. Taggart ve diğerleri (1930) çözünebilen kollektörlerin polar ve polar olmayan grup içerdiğini göstermişlerdir. Bu yazarlar, bir flotasyon pülünde etil ksantatın $-\text{OCS}_2$ - olan polar grubunun mineral yüzeyine bağlandığını, polar olmayan grubun ise $(-\text{C}_2\text{H}_5)$ pülpe yöneldiğini belirtmişlerdir. Taggart'a göre basit bir kimyasal reaksiyon, flotasyon reaktiflerinin fonksiyonunun temelini oluşturmaktadır. Bu teori ksantat iyonu ve sülfürlü mineral arasında meydana gelen basit bir kimyasal reaksiyon ile açıklanmaktadır. Bu reaksiyonun ürünleri katı metal ksantat ve çözeltiye geçen mineral anyonları olup aşağıdaki reaksiyon ile gösterilmektedir:

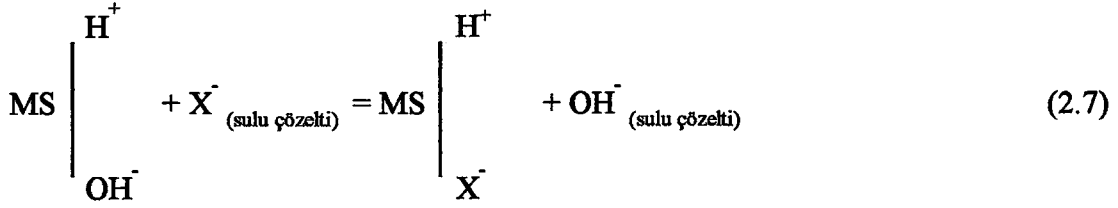


MA sülfür mineralinin yüzeyindeki oksitlenen kısımlarını, A ise bu parçacıkların veya kısımların oksitlenen anyonlarını temsil etmektedir. Oksitlenen sülfür parçacıklarının ve çözünen metal ksantatın ürünlerinin çözünürlük sabitlerinin büyüklüğü, reaksiyonun meydana geleceği doğrultuyu saptayacaktır. Bu reaksiyon, sülfür iyonlarının ksantat iyonları ile yer değiştirmesi sonucu sağdan sola doğru da meydana gelebilir (Gaudin, 1957). Örneğin;



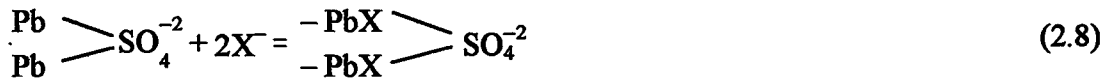
İlk flotasyon araştırmacılarından Gaudin (1932), sülfürlü mineraller ile tiyo kollektörler arasındaki reaksiyonlar için ilk kez adsorpsiyon mekanizması öneren kişilerden biridir. Wark (1933) de bu mekanizmayı kuvvetli bir şekilde desteklemektedir. Her ikisi tarafından sülfürlü mineraller için önerilen ksantat adsorpsiyon teorisine göre, mineral yüzeyinde adsorbe olmak için, ksantat ve

hidroksil iyonları arasında bir yarış söz konusudur. Bu yarışı içeren iyon değişirme reaksiyonu şu şekilde oluşmaktadır:



Burada MS sülfürlü minerali, X^- ise ksantat iyonunu simgelemektedir. Arayüzeyleri doğrudan inceleyebilen modern cihazlardan önce, Gaudin, Taggart ve Cox'un sülfürlü minerallerin ksantat ile flotasyon mekanizması konusunda önerdikleri görüşler dikkate değerdir. Son yıllarda sülfürlü minerallerle tiyo kollektörlerin arayüzeylerinin kimyası üzerinde yapılan çalışmalar, çoğunlukla elektrokimya, kalorimetri ve infrared spektroskopisi incelemelerine dayanmaktadır. Pratik olarak, sülfürlü minerallerin ksantatla adsorpsiyon mekanizması kimyasal ve elektrokimyasal olmak üzere iki teori ile açıklanmaktadır.

Kimyasal teori, yüzeyde sülfat veya tiyosülfat tipi bir oksidasyon ürününün oluşması için, ksantat ilavesinden önce oksijenin varlığını kabul etmektedir. Ayrıca atmosferik koşullarda, oksidasyon ürünü olarak metal karbonat da oluşabilir. Bütün bu oksidasyon ürünleri yaş öğütme esnasında, mineral yüzeyinde az miktarda oluşabilmektedir. Ksantat eklenmesi ile, yüzeylerde oluşan $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$, SO_4^{-2} , CO_3^{-2} çözeltideki ksantat iyonları (X^-) ile yer değiştirmektedir. Bu reaksiyonu galen için aşağıdaki gibi gösterilmektedir:



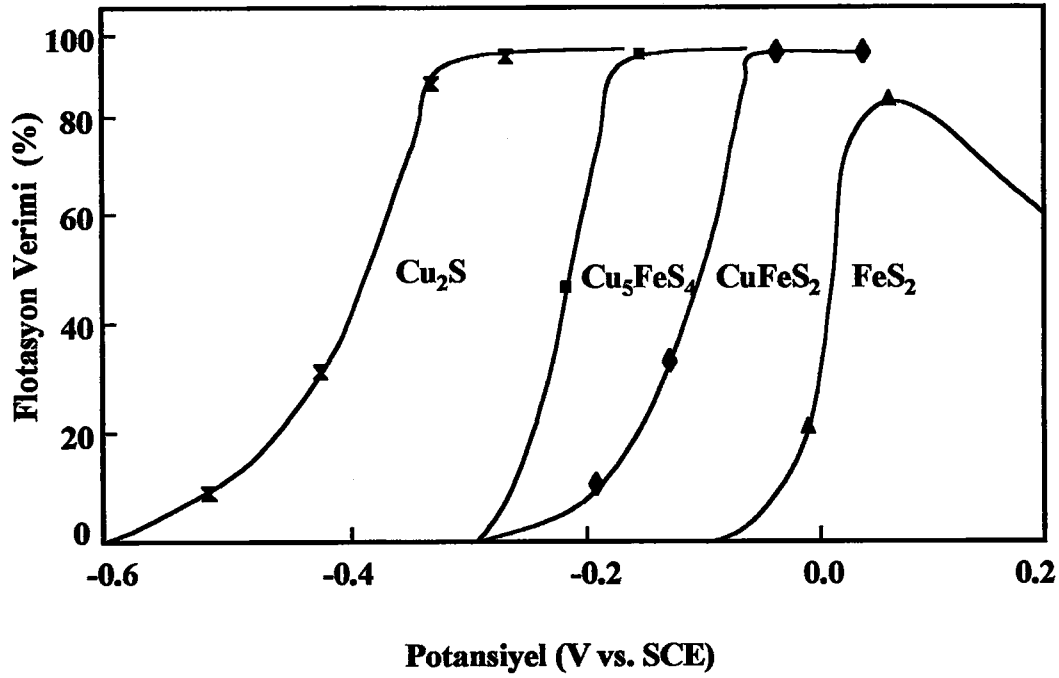
Galen yüzeyinde, (PbX) ve (PbX_2) ksantat bileşiğinin her ikisi de oluşabilir. Galen yüzeyinde bu iki tip ksantat bileşiğinin oranı yüzeylerin oksidasyon derecesine bağlıdır (Papov ve Vucinic,1994). Birçok araştırmacı ise elektrokimyasal mekanizmayı önermektedir. Elektrokimyasal teori sülfürlü minerallerin elektriksel olarak iletken olmalarına dayanmaktadır. Bu teoriye göre sülfürlü minerallerin çoğu

tiyo kollektörler ile elektrokimyasal reaksiyonlara girmektedirler. Böylece metal/çözelti arayüzeyinde, tiyo iyonunun bir oksidasyon ürünü olan diksantojen adsorplanmaktadır. Sülfürlü minerallerin elektrokimyasal modeli, bugün, karma potansiyel modeli olarak bilinmektedir (Fuerstenau,1995). Buna göre, anodik reaksiyonda kollektörden minerale bir elektron transferi vardır ve bu yüzeyin hidrofobik olmasına da sebep olmaktadır. Katodik reaksiyon ile, bu elektronlar çözeltiliye geri dönmektedir. Bu reaksiyonlar herhangi bir sülfürlü mineral için yazılırsa;



Çeşitli elektrokimyasal teknikler ve onların modern flotasyon araştırmalarındaki uygulamaları; durum potansiyeli ölçümleri, polarizasyon çalışmaları, Eh-pH diagramları, elektropotansiyel hücrelerde yüzebilirlik esası ve potansiyelin bir fonksiyonu olarak temas açısı ölçümleri, fotovoltaj ölçümleri, voltmetre ölçümleri olarak özetlenmiştir (Fuerstenau,1995).

Elektrokimyasal tekniklerin kullanıldığı sülfürlü minerallerin flotasyonu ile ilgili son zamanlarda yapılan araştırmalarında, mineral yüzebilirliğinin kontrolünde, elektrokimyasal potansiyelin kritik bir faktör olduğu açıkça gösterilmektedir. Şekil 2.3, kalkozin, bornit, kalkopirit ve piritin ksantatlı flotasyonunda potansiyel değişimi ile flotasyon verimi arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Genelde sülfürlü minerallerin redüksiyon potansiyellerinde basıldığı, orta oksidasyon koşullarında ise yüzdüğü görülmektedir. Bu şekilde, sülfürlü minerallerin flotasyonunun, mineralin bakır içeriğinin azalma sırasına bağlı olarak ($Cu_2S > Cu_5FeS_4 > CuFeS_2 > FeS_2$), daha fazla oksidasyon potansiyelinde olduğu anlaşılmaktadır (Richardson ve Walker,1985).



Şekil 2.3 Kalkozin, Bornit, Kalkopirit ve Piritin Kondisyon Potansiyeline Bağlı Verim Eğrileri (Richarson ve Walker,1985).

Flotasyon şartları altında, ksantat çözeltisine daldırılmış çeşitli sülfür mineral elektrotlarının durum potansiyelleri ölçülmüştür (Allison ve diğ.,1972). Bu ölçümlerin değerleri ve yüzeyde oluşabilecek ürünler Tablo 2.2’de verilmektedir. Etil ksantatın diksantojene oksidasyonu için dönüşüm (Reversible) potansiyeli aşağıdaki gibi hesaplanmıştır. Durum potansiyeli, dönüşüm veya Nernst potansiyelinden daha büyük olduğu zaman ksantatın diksantojene oksidasyonu gerçekleşmektedir (Fuerstenau ve diğ.,1985).



$$E_{rev} : E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(X^-)^2}{(X_{2(l)})} \quad (2.13)$$

$$E_{rev} : 0.06 - \frac{1.98 \times 298}{2 \times 23.060} \ln \frac{(6.25 \times 10^{-4})^2}{1} = + 0.13 \text{ V} \quad (2.14)$$

Tablo 2.2 6.25×10^{-4} M KEX ile Ölçülen Durum (Rest) Potansiyelleri (pH 7'de, $X_2 + 2e \rightarrow 2X^-$ için Redüksiyon Potansiyeli=0.13 V vs N.H.E.) (Allison ve diğ.,1972).

Mineral Adı	Bulunan	Durum Potansiyeli, 10 Dak. Sonra vs N.H.E.
Sfalerit	NPI	-0.15
Stibnit	NPI	-0.125
Realgar	NPI	-0.12
Orpiment	NPI	-0.1
Antimonit	NPI	-0.09
Zinober	NPI	-0.05
Galen	MX	+0.06
Bornit	MX	+0.06
Kalkozin	NPI	+0.06
Kovelin	NPI	+0.05
Kalkopirit	X_2	+0.14
Alabandit	X_2	+0.15
Molibdenit	X_2	+0.16
Pirotin	X_2	+0.21
Pirit	X_2	+0.22
Arsenopirit	X_2	+0.22

NPI= Tanımlanamadı.

Tablo 2.2'den de görülebileceği gibi, galen, kalkozin ve bornit 0.06 V'luk durum (rest) potansiyel değeri vermektedirler. Bu minerallerin durum potansiyelleri, ksantatın diksantojene oksidasyon potansiyeli olan 0.13 V'dan daha küçük

olduğundan, yüzey reaksiyon ürününün diksantojen olamayacağı ve minerallerin yüzeyinde ancak bir metal ksantat bileşiğinin oluşabileceği savunulmaktadır. Galenin etil ksantat çözeltisi ile reaksiyonu sonucu yüzeyinde kurşun etil ksantat kimyasal bileşiğinin oluştuğu infrared spektroskopisi ile de kanıtlanmıştır (Leja ve diğ.,1963). Buna karşılık, aynı yıllarda yapılan polarizasyon çalışmalarında kurşun ksantat ve diksantojen filminin yüzeyde birlikte oluştuğu saptanmıştır (Tolun ve Kitchener,1964). Tablo 2.2'de görüldüğü üzere sfalerit ve stibnit negatif durum potansiyeli göstermektedir, ancak yüzey reaksiyon ürünleri tanımlanamamıştır.

Sülfürlü minerallerin flotasyon mekanizmaları üzerindeki tartışmalar hala devam etmekte ve bu minerallerin her birinin farklı flotasyon özellikleri gösterdiği bilinmektedir. Günümüzde artık, sülfürlü minerallerin kollektörle adsorpsiyon mekanizmaları için genellemeler yapmak yerine, her bir sülfürlü mineralin ayrı ayrı incelenmesi doğrultusunda çalışmalar yapılmaktadır (Kocabağ,1983; Sirkeci,1992; Göktepe,1992).

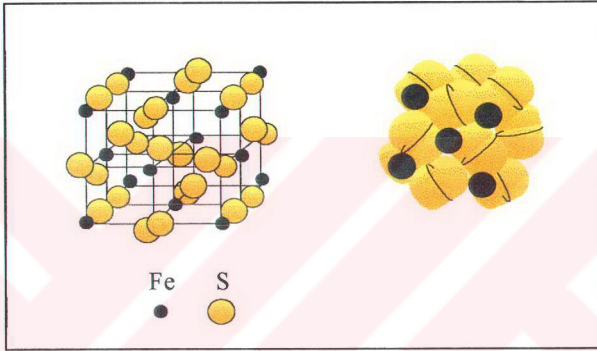
2.2 Pirit Minerali

Pirit (FeS_2) doğada en yaygın olarak bulunan sülfürlü mineraldir. Hem yüksek hem de düşük sıcaklıklarda oluştuğu iddia edilmektedir. Magmatik kayalarda, metamorfik kontaklarda ve damar yataklarında bulunabilir. Ayrıca sedimanter yataklarda da yaygın olarak birincil veya ikincil orijinli olarak rastlanır. Birçok mineralle birarada bulunmasına rağmen en çok kalkopirit, sfalerit ve galene eşlik eden bir mineraldir (Hurlbut,1966).

Çok yaygın olarak bulunan pirit mineralinin rastlanmadığı ülke veya yöre yok gibidir. Bazı çok önemli pirit yataklarına İspanya'da Rio Tinto'da, Portekiz'de Huelva'da, Japonya, Tasmanya, Çekoslovakya, Romanya, Avusturya, Almanya, İsviçre ve Fransa'da rastlanmaktadır. Türkiye'de mevcut tüm volkanik kuşaklar boyunca yer almış olan bakır yatakları içerisinde bol miktarda pirit vardır. Ayrıca granitik kayalar içinde ve linyit yatakları içerisinde pirit mevcuttur (Ateşok,1986).

Pirit kübik kristal yapısına sahiptir. Kristal yapısı NaCl 'ün yapısına benzer. Şekil 2.4'te görüldüğü gibi, Fe atomları kovalent bağlı S_2 grupları ile kübün kenarları boyunca ardışık olarak sıralanırlar (Kumbasar ve Aykol, 1993).

Piritin iyi gelişmiş kristalleri yaygındır. Ayrıca masif, yumru, sarkıt hallerinde bulunur. Genellikle açık pirinç sarısı renginde olan piritin özgül ağırlığı 5.00 ile 5.025 g/cm³ arasında değişir. Piritin bileşimininde S:Fe= 2 molar oranı olmak üzere, %46.55 Fe ve %53.45 S bulunur. Piritin stokiometrisi, FeS_{1.94} den FeS_{2.01}'e kadar değişir. Bileşiminde, Ni ve Co nadiren Fe'in yerine geçebilecek şekilde bulunabilir. Ni:Fe oranı 1:1.84 ve Co:Fe oranı 1:2.5 değerindedir. Bazen az miktarda arsenik bulunabilir. Spektroskopik incelemelerde V, Mo, Cr, W, Tl da kaydedilmiştir. Au ve Cu'a ise genellikle mikroskobik refakatçılar olarak rastlanır.



Şekil 2.4 Piritin Kristal Yapısı (Koyu Küreler Demir, Açık Renkli Küreler Kükürt).(Kumbasar ve Aykol, 1993)

2.2.1 Piritin Yüzey Oksidasyon Reaksiyonları

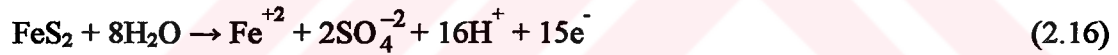
Oksidasyon, sülfürlü minerallerin farklı proseslerinde önemli bir etkiye sahiptir. Örneğin liçte oksidasyon kıymetli mineralin veya minerallerin çözünmesini kolaylaştırır. Bütün sülfürlü mineraller, nemli havada, termodinamik olarak, kararlı olmayan aktif minerallerdir. İnce öğütülmüş demir sülfürler havada çok hızlı okside olurlar. Madencilik faaliyetleri esnasında, kendiliğinden yanma nedeniyle, toz patlaması gibi problemlerle bile karşılaşılır. Sülfürlü minerallerin flotasyonunda oksidasyonun derecesi önemlidir. Sülfürlü minerallerin flotasyon pülpleri bir seri kompleks reaksiyonu içerir. Bunlar, elektrokimyasal olarak oksijenin redüksiyonu veya tiyo-tip kollektörlerin oksidasyonu, organik kollektörlerin kimyasal reaksiyonları, pülp pH'sını ayarlamak için kullanılan diğer reaktiflerin etkileri gibi çok çeşitlidir. Bütün bu işlemler, mineral tanelerinin yüzeylerinde varolan

oksidasyon ürünlerinin mertebesinden etkilenecektir (Hamilton ve Woods,1984) Aşırı oksidasyonun sülfürlü minerallerin basılmasına sebep olduğu, tersine hafif oksidasyonun metal ksantat oluşumu için gerekli olduğu ifade edilmektedir (Glembotsky ve diğ.,1963). Ayrıca oksidasyon bazı sülfürlü minerallerde, ksantat ile okside olmuş parçacıklar arasında iyon değiştirmeye izin verdiği için önemlidir. Bu mekanizma pirit için farklı olabilir. Oksidasyon, bir sülfürlü mineralin yüzey kompozisyonunda değişikliğe neden olduğundan ayrı bir öneme sahiptir. Piritin oksidasyon ürünlerinin belirlenmesi ile, onun flotasyon davranışının açıklanması konusunda açıklayıcı bilgiler elde edilecektir. Bu konuda son zamanlarda yapılmış, özellikle elektrokimyasal çalışmalar mevcuttur (Ahlberg ve Broo,1996; Kelsall ve diğ.,1996a; Kelsall ve diğ.,1996b; Mendiratta ve diğ.,1996; Yoon ve diğ.,1996; Richardson ve diğ.,1996; Doyle ve Mirza,1996; Cservenyak ve diğ.,1996).

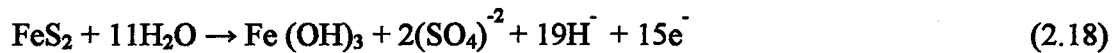
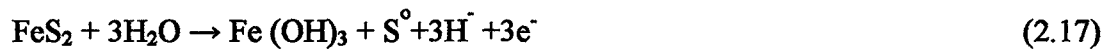
Genel olarak kabul edilen piritin oksidasyon reaksiyonu asidik çözeltilerde aşağıdaki gibidir (Bucley ve diğ.,1988):



Daha yüksek potansiyellerde bu reaksiyon şu şekildedir:



0.4 voltun üzerinde bütün demirin ferrik şeklinde olduğu öne sürülmektedir. Alkali çözeltilerde ise oksidasyon reaksiyonu farklı bir şekilde gelişir. Ferrik iyonları yüzeyde ferrik hidroksit olarak çöker. Bu reaksiyonlar ise aşağıdaki gibidir:

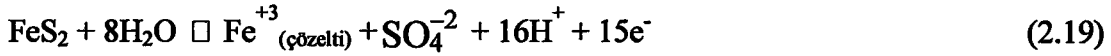


Ahlberg ve diğerleri (1990) alkali çözeltilerde, piritin kollektörsüz flotasyon özelliklerini inceleyerek, ilk oksidasyon ürünü olarak yüzeyde sülfürce zengin bir hidrofobik tabakanın yanında, hidrofilik olan demir hidroksit bileşiklerinin birlikte

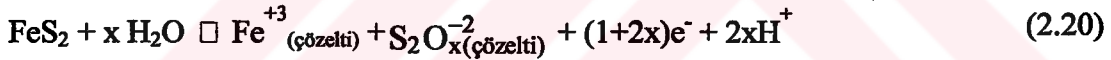
meydana geldiğini ortaya koymuşlardır. Fakat aşırı öğütme durumunda yüzeyler daha çok hidrofilik bileşiklerle kaplanmakta, böylece piritin kollektörsüz flotasyonu mümkün olmamaktadır.

Ayrıca yüzeylerde oluşan bu oksidasyon ürünlerinin yeniden redüksiyona uğrayacağı, asidik çözeltilerde, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 'in $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ veya FeOH^{+2} şeklinde çözünebileceği de öne sürülmektedir.

Son yıllarda pirit elektrotu ile yapılan çalışmalardan birinde asidik çözeltilerde (pH: 1-3), 500 mV'dan daha düşük potansiyellerde ferrik iyonu bulunmaz iken, 750 mV'dan yüksek potansiyellerde toplam oksidasyon reaksiyonu sonucu ferrik iyonun bulunduğu öne sürülmekte ve aşağıdaki denklem önerilmektedir (Ahlberg ve Broo,1996):



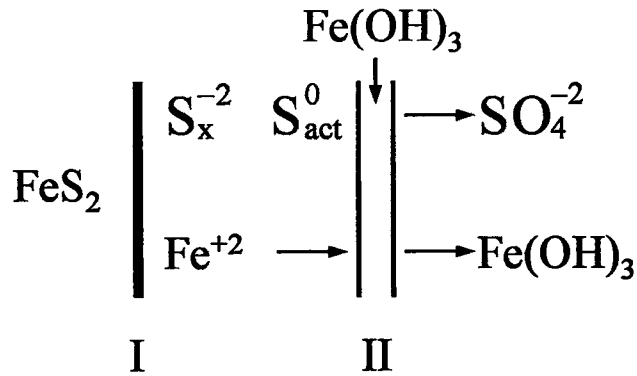
Aynı çalışmada, ayrıca piritin oksidasyonu ile elementer kükürdün, asidik çözeltilerde bile oluşamayacağı öne sürülmekte, onun yerine polisülfürlerin oluşabileceği aşağıdaki denklem gereğince önerilmektedir:



Piritin oksidasyonu ile asidik ve bazik çözeltilerde anodik oksidasyon esnasında ilk olarak polisülfürlerin meydana geleceği Zhu ve diğerleri (1993) tarafından da ortaya konulmuştur. Bu araştırmacılara göre piritin yüzey seviyesinde sürekli olarak içten dışa doğru sülfür konsantrasyonu artarken, demir konsantrasyonu azalır. (metalce eksik, sülfürce zenginleşmiş bir tabaka) Piritin ara yüzeyinin yapısı pH'ya ve oluşan bu yüzey filminin (tabakasının) kalınlığına bağlıdır. Böylece, oksitlenme sonucu sürekli büyüyen bu tabakada en son sülfür bileşeni, kolaylıkla indirgenen aktif sülfür olacaktır. Şematik olarak piritin oksidasyonu Şekil 2.5'teki gibi gösterilmiştir.

Kelsall ve diğerleri (1996) elektrokimyasal teknikleri ve infrared spektroskopisini kullanarak yaptıkları ölçümlerde, piritin oksidasyonu birbirini izleyen bir seri ve

paralel reaksiyonlarla açıklamışlardır. Sonuç olarak $\text{Fe}^{+2/+3}$ ve $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{-2}$ iyonlarının pH'ya ve potansiyele bağlı olarak oluştuğunu öne sürmüşlerdir.

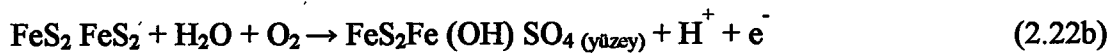


Şekil 2.5 Yüzey Sülfür Seviyesinin Şematik Gösterimi (Zhu ve diğ.,1993).

Pirit elektrodlarla yapılan çalışmalarda pirit oksidasyonu için aşağıdaki reaksiyon da önerilmiştir (Buckley ve diğ.,1988):



Sülfürce zenginleşmiş bu yüzeylerin, kollektörsüz flotasyon için de uygun olduğu düşünülmektedir. Wang (1995) piritin oksidasyonunu infrared çalışmalarına dayandırarak şu şekilde açıklamaktadır (FeS_2 burada pirit pülp fazını göstermektedir):



Fornasiero ve diğerleri (1991) ise piritin oksidasyon ürünlerini elektrokinetik çalışmalara dayanarak açıklamaya çalışmışlardır. Oksitlenmiş pirit yüzeyi $-\text{FeS}^-$ şeklinde ve protonlanmış kısmında ise $-\text{FeSH}$ şeklinde olduğunu ve piritin oksidasyonunun ise çeşitli adımlardan oluştuğunu aşağıdaki şekilde açıklamışlardır:

i) Ferros iyonunun çözünmesi ve demirce eksik, elementer kükürten çok sülfürce zengin yüzeylerin ortaya çıkması:



ii) Pozitif oksidasyon potansiyellerinde, ferros iyonlarının ferrik iyonuna oksidasyonunu içeren anodik reaksiyon oluşumu:



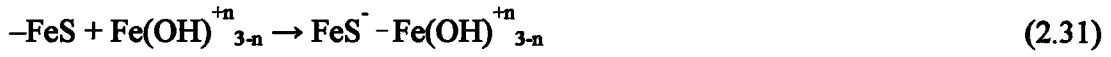
Katodik reaksiyon çözünmüş oksijenin reaksiyonuna karşılık gelmektedir:



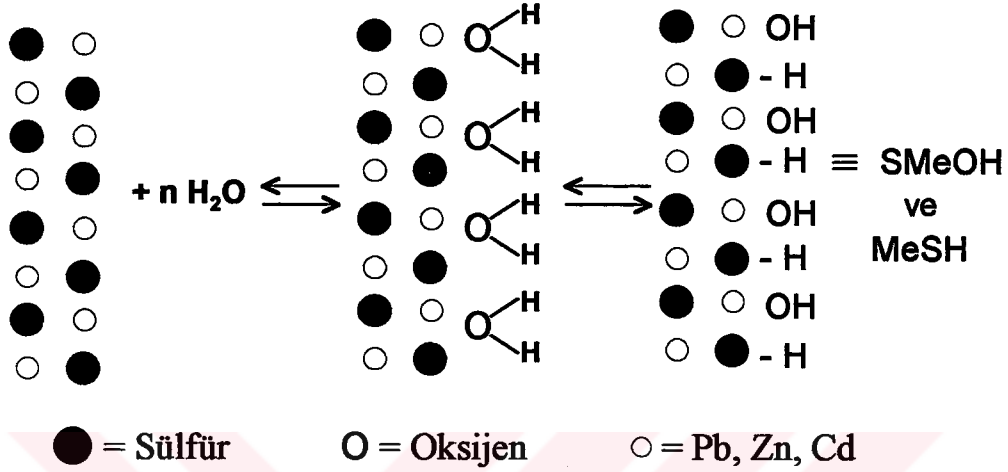
iii) Ferrik iyonları pH'ya bağlı olarak ferrik hidrokside hidroliz olmaktadır:



Sonraki adımda pozitif yüklü olan bu iyonlar $-\text{FeS}^-$ pirit yüzeyinde elektrostatik olarak adsorbe olmaktadır. Yüzey kompleksi aşağıdaki reaksiyona göre oluşmaktadır:



Fornasiero ve diğerlerinin (1991) önerdiği bu model genel olarak sülfür mineralleri için önerilen modele benzemektedir. Rönngren ve Sjöberg (1995) bu oksitlenme modelini metal sülfürler için Şekil 2.6'daki şema ile açıklamaktadırlar.



Şekil 2.6 Bir Metal Sülfür Yüzeyinin Hidrasyonu ve Yüzeyde İki Farklı Yüzeyin Oluşumu =SMeOH ve =MeSH (Rönngren ve Sjöberg, 1995).

SMeOH'ın reaksiyona devam ettiği kabul edilmektedir:



Oksijen (O), kükürt (S)'e göre daha yüksek elektronegatifliğe ve daha küçük boyuta sahip olduğundan =SMeOH, =MeSH'dan daha kuvvetlidir. Böylece, yüzeyin proton alması reaksiyon 2.32, yüzeyin yeniden proton vermesi de, reaksiyon 2.35 ile açıklanabilmektedir.

Chander'e göre (1991) ise, en az iki oksidasyon tabakası meydana gelmektedir. Bu tabakalardan biri metalce eksik hidrofobik tabaka diğeri ise, hidrofilik olan oksit tabakasıdır. Bu tabakaların özellikleri piritin flotasyon özelliklerini de belirlemektedir.

Yukarıdaki çalışmalara göre, piritin yüzeyinin, oksijen varlığında termodinamik olarak kararlı olmadığı ortaya çıkmaktadır. Oksidasyon sonucu ferrik (Fe^{+3}), ferros (Fe^{+2}) sülfat bileşikleri, elementer kükürt ve demir hidroksit bileşiklerinin oluşumu, pH'ya ve oksidasyon potansiyeline bağlıdır. Oksidasyon sonucu açığa çıkan ürünler çoğu kez yeni elektrokimyasal reaksiyonlar meydana getirmekte ve bu da pirit yüzeyinde veya ortamda yeni ürünlerin oluşmasına neden olmaktadır. Bu konudaki tartışmalar, özellikle elementer kükürdün oluşup oluşmadığı konusunda devam etmektedir. Elementer kükürt, hidrofobik olması nedeniyle, piritin doğal yüzebilirlik özelliğini göstermesine sebep olacağından, bu konu ayrı bir önem kazanmaktadır.

2.2.2 Piritin Kollektörsüz Flotasyonu

Sülfürlü minerallerin kollektörsüz olarak yüzdürülmeleri son yıllarda birçok araştırmacının ilgi odağı olmuştur. Sülfürlü minerallerin oksidasyonu ve buna bağlı olarak metalce eksik sülfür bileşiklerinin veya elementer kükürdün açığa çıkması, bu minerallerin doğal yüzebilirlik özelliği göstermesine neden olmaktadır (Bak. bölüm 2.1.1). Kalkopiritin uygun Eh ve pH koşulları sağlandığında yüzebildiği birçok araştırmacı tarafından ortaya konulmuştur (Fairthorne ve diğ.,1996; Heyes ve Trahar,1977; Trahar,1983). Pirit minerali ile yapılan çalışmalarda ise birbiri ile uyumsuz sonuçlar elde edilmiştir. Bunlardan Leroux ve diğerleri (1989) kompleks bir sülfür cevheri üzerinde sülfürlü minerallerin kollektörsüz flotasyonunu araştırmıştır. Bu cevherde kalkopirit ve galen kollektörsüz olarak yüzebilirlik gösterirken, sfalerit ve piritde böyle bir özellik bulunamamıştır. Bu sonuç Trahar ve diğerlerinin (1994) elde ettiği sonuçlara benzemektedir. Bu çalışmaya göre de, pirit kollektörsüz flotasyona en az cevap veren sülfürlü mineraldir ve sadece hafif asidik çözeltelerde kendi kendine zayıf yüzebilirlik göstermektedir. Çözeltide galen ve kalkopirit gibi ikinci bir sülfürlü mineralin varlığında, piritin kuvvetli kollektörsüz flotasyon özelliği kazandığı gözlenmiştir. Piritin yanında bulunan diğer sülfürlü minerallerin galvanik etki ile, pirit yüzeyinde sülfür tabakası açığa çıkardığı

sanılmaktadır. Heyes ve Trahar'ın (1984) pirit ve pirotinin klasik kollektörler olmaksızın flotasyon davranışının incelendiği çalışmada, pirotin pülp potansiyeline bağlı olarak kendi kendine yüzebilirlik gösterirken, pirit hiçbir potansiyel değerinde yüzmemektedir. Yine bu çalışmada, pirit minerali sodyum sülfür (Na_2S) ile sülfürleştirilip havalandırıldığı zaman, yüzebilir hale gelmektedir. Yüzebilirliğin sebebi olarak, HS^- iyonların oksitlenmesi ile oluşan elementer kükürt (S^0) gösterilmektedir.

Bazı araştırmacılar, etil diamin tetra asetik asit (EDTA) gibi bazı kompleks reaktifler ile pirit muamele edildiğinde, piritin kendi kendine yüzdüğünü ortaya koymuşlardır (Ahlberg ve diğ.,1990; Yoon ve diğ.,1996; Pang ve Chander,1992). Bu yazarlar EDTA'nın pirit yüzeyindeki hidroksil tabakasını çözdüğünü, böylece hidrofobik sülfür-zengin bileşiklerin ortaya çıktığını ve piritin yüzebilirliğin arttığını söylemişlerdir.

Kocabağ ve diğerleri (1990,a,b) galen ve pirit üzerinde yaptıkları çalışmalarda okside olmamış piritin gaz kabarcığına karşı 0° temas açısı vermesine rağmen, organik sıvılarda ıslanır (oleofilik) yapıda olduğunu ve mineralin doğal olarak hidrofobik (su sevmeyen) olmasa da oleofilik (yağ seven) olabileceğini belirtmişlerdir.

Bazı araştırmacılara göre piritin kollektörsüz flotasyonu pülp pH'sı ve redoks potansiyeline bağlıdır. Örneğin; Ekmekçi ve Demirel (1996, 1997) elementer kükürdün meydana geldiği çok dar bir aralıkta, orta oksidasyon koşullarında, alkali çözeltilerde bile kollektörsüz olarak piritin yüzebileceğini söylemektedirler. Çok alkali ortamlarda ise piritin, kararlı demir oksit, hidroksit veya sülfat'ın mineral yüzeyinde oluşması nedeniyle basılacağını göstermişlerdir.

Pirit sülfürlü mineraller içerisinde kollektörsüz flotasyon özelliği en az olan mineraldir. Ancak pirit yüzeyinde gerek bazı reaktifler kullanarak, gerekse uygun Eh koşulları yaratarak, sülfürce zengin tabakaların açığa çıkartılması ile piritin kollektörsüz yüzdürülebileceği bazı araştırmacılar tarafından savunulmaktadır. Bu konudaki çalışmalar hala devam etmektedir. Mineralin kendi oksitlenmesi ile oluşabilecek elementer kükürt (S^0) ile beraber, mineral yüzeyinde çeşitli metal oksit-sülfo oksitleri de oluşabileceği için, oksitlenme ile elementer kükürdün hangi koşullarda oluşacağını ve ne kadarının mineralin kollektörsüz yüzmesine neden

olabileceğini tahmin etmek güçtür. Buna rağmen, mineralin veya cevherin flotasyona hazırlanmasında Na_2S ve NaHS gibi reaktifler kullanıldığında, ortam yeteri kadar oksidan olacağından, sülfid iyonlarının oksitlenmesi ile mineral yüzeylerinde yeteri kadar elementer kükürt oluşabilir ve oluşan elementer kükürt de minerallerin herhangi bir kollektör ilavesine gerek kalmadan yüzmesine neden olabilir (Ekmekçi ve Demirel, 1996, 1997).

2.2.3 Piritin Kollektör ile Flotasyonu

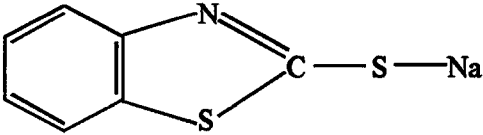
Piritin ksantatlar, ditiyofosfatlar ve yağ asitleri ile yüzebildiği bilinmektedir. Bu kollektörlerden en yaygın olarak kullanılan ksantatlarla piritin flotasyon mekanizması konusunda birçok görüş ortaya atılmıştır. Bu görüşler ortaya konulurken, mikroflotasyon, spektroskopi, elektrokinetik, elektrokimya ve termodinamik verilerinden yararlanılmıştır.

Pirit Flotasyonunda Kullanılan Kollektörler: Tiyo-tip kollektörler veya sülfihidril kollektörler sülfür minerallerinin yüzeylerinin hidrofobik özellik kazanmasında kullanılan en yaygın kollektörlerdir. Bunlar mineral yüzeyine bağlanmayı sağlayan hidrofilik karakterli ve sülfür ile bağlantılı olan bir polar grupla, hidrofobik karakterde polar olmayan (hava kabarcığına yapışmayı sağlayan kısım) bir kısım içermektedirler. Bugün ticari olarak üretilen tiyo-tipi kollektörler, karbon veya fosfora bağlı bir sülfür atomu içerir. Bazı tiyo-tip kollektörlerin kimyasal yapıları Tablo 2.3'te verilmektedir (Wills, 1988). Bunlar arasında ksantatların (1930'lar ve 1940'larda) ve tiyokarbamatların (1950'ler) ilk üretici firması Dow Chemical Company'dir. Ditiyofosfatlar ilk olarak ticari anlamda American Cyanamid, Ksantojenler ise Minerac Corporation tarafından üretilmiştir (Klimpel, 1987).

Tiyo-tip kollektörler arasında diğer bütün sülfürlerde olduğu gibi pirit için de en fazla kullanılan ksantatlardır. Ksantatların genel yapısı hakkında daha sonraki bölümlerde bilgi verilecektir. Piritin flotasyonu ksantatlarla kolayca yapılabildiği için genellikle, diğer kollektörlerle kaplanması konusunda pek fazla araştırma yoktur. Tiyo tipi kollektörlerle pirit ve bakır minerallerinin flotasyonu konusunda en kapsamlı ve karşılaştırmalı çalışmalar Ackerman ve diğerleri (1987, a,b,c) tarafından yapılmıştır. Kollektör olarak ksantat, ditiyofosfat, tiyokarbamat ve diksantojen kullanılarak yapılan çalışmalarda piritin en iyi ksantatla ve asidik bölgelerde

yüzdürülebildiği saptanmıştır. Hafif asidik ortamlarda (pH 3-5) pirit ve kovelin mineralleri en fazla çözünmekte ve çözeltiye geçen Cu^{+2} ve/veya Fe^{+2} iyonlarının kollektör adsorpsiyonunda önemli bir etkiye sahip olabileceği düşünülmektedir. Pirit ve bakır mineralleri flotasyonunda ksantatların zincir uzunluğu ve dallarının flotasyona etkisi incelenmiştir. Pirit için gerekli kollektör miktarının kalkopirite göre iki kat daha fazla olduğu ve ksantatdaki C sayısı 2'den 8'e doğru gittikçe keskin olarak azaldığı saptanmıştır. Aşırı kollektör ilavesi durumunda ise hem flotasyon verimi hem de flotasyon oranı düşmektedir.

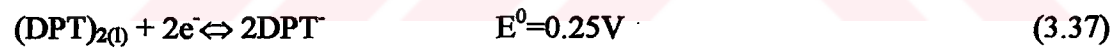
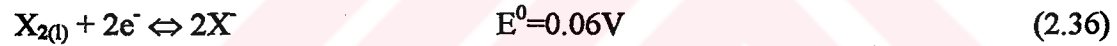
Tablo 2.3 Bazı Tiyo-Tip Kollektörler (Wills,1988).

Reaktif	Formülü
Ksantatlar	$\text{R}-\text{O}-\text{C} \begin{array}{l} \text{//} \text{S} \\ \text{\textbackslash} \text{S}-(\text{K veya Na}) \end{array}$
Dialkil ditiyofosfatlar (Aerofloatlar)	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{O} \\ \text{P} \\ \text{R}-\text{O} \end{array} \begin{array}{l} \text{S} \\ \text{S}-(\text{K veya Na}) \end{array}$
Dialkil Ditiyokarbamat	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \text{N} \\ \text{R} \end{array} - \text{C} \begin{array}{l} \text{S} \\ \text{S}-(\text{K veya Na}) \end{array}$
İzopropil tiyonokarbamat (Minerec 1661 veya Z-200)	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{O}-\text{C} \begin{array}{l} \text{S} \\ \text{//} \end{array} \text{N} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$
Merkaptobenzotiyozol (R404 / 425)	

Ditiyofosfatlar diğer tiyo tip anyonik kollektörlerdir. Bunlar ditiyofosforik asidin ikinci dereceden asit esterleridir. Ditiyofosfatların ağır metallerle yaptığı tuzların çözünürlüğü, genellikle ksantat tuzlarından daha fazladır. Bu sebeple ditiyofosfatlar ksantatlara göre daha zayıf kollektör reaktiflerdir. Bu özelliklerinden dolayı, selektif

flotasyonda, bilhassa demir sülfürlerin bastırılarak diğer sülfürlerin yüzdürülmesinde ditiyofosfatlar tercih edilir (Atak,1982). Genellikle bunların üretimi ve kompozisyonu hakkında fazla birşey bilinmemektedir. Bu tür reaktifleri üreten firmalar ticari isim ve numaralarla, kullanım yerlerini de bildirerek piyasaya sürmektedirler. Örneğin, American Cyanamid firmasının ürettiği ditiyofosfatlar “Aerofloat” adı altında satılmaktadır (Cyanamid Katalog,1989).

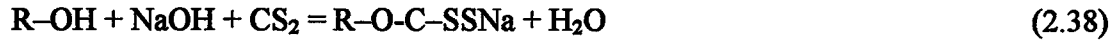
Ditiyofosfat-pirit mekanizması, Fuerstenau ve diğerleri (1971) tarafından incelenmiştir. Ditiyofosfatın pirit ile flotasyonundan sorumlu olan bileşiğin ditiyofosfatojen olduğu düşünülmektedir. Dietil ditiyofosfatojen deneysel olarak pH 4 ve altında oluşmaktadır. pH 6 ve üzerinde ditiyofosfotojene rastlanmamıştır. Bu Work ve Cox’un (1934) yaptığı çalışmalarla çok benzerlik göstermektedir. Bu araştırmacılar piritin pH 6’nın üzerinde ditiyofosfat ile yüzmediğini göstermiştir. Bu durum piritin diğer sülfürlerle birarada bulunduğu alkali ortamda bastırılması için bir avantaj sağlamaktadır. Ditiyofosfatın ditiyofosfotojene oksidasyonunun, ksantatın diksantojene oksidasyonundan daha zor olduğu Woods (1976) tarafından aşağıda verilen oksidasyon reaksiyonları ile açıklanmaktadır. Bu ifadelerde, oksidasyon potansiyeli düşük olan ksantat reaksiyonun daha kolay meydana geleceği açıktır.



Burada X ve DPT sırasıyla ksantat ve ditiyofosfat’ı, X_2 diksantojeni, $(DPT)_2$ ise ditiyofosfotojeni simgelemektedir.

Piritin ksantat dışındaki kollektörlerle adsorbsiyon mekanizması ile ilgili çalışmalar çok fazla değildir. Kydros (1995) ksantat kadar etkili olmamakla birlikte, piritin kimyasal adsorplanma ile amin ve sabunlarla yüzdürülebileceğini öne sürmektedir. Ayrıca çalışmasında Güney Afrika’da katyonik kollektörler kullanılarak yapılan bir pirit flotasyonu uygulamasından bahsetmektedir. Altın içeren bu piritin ksantat ile yüzdürüldüğünde, ksantatın altın zenginleştirme kademesi olan liçte zararlı etkisinin bulunması sebebiyle bu yöntemin tercih edildiğini söylemektedir.

Ksantatlar ve Ksantatların Farklı Çözeltilerdeki Davranışı: Metal sülfürlerin ve piritin flotasyonunda en fazla kullanılan kollektörler ksantatlardır. Ksantatlar ticari olarak çözelti, toz ve pelet halinde sağlanabilir. Pelet tipi toz problemini önlemesi (ksantat tahriş edici ve zehirlidir) nedeniyle en fazla tercih edilmektedir. Bütün ksantatlar nem varlığında bozunur. Karbon disülfür bozunma ürünlerinden biridir. Ksantat aşağıdaki reaksiyonda gösterildiği gibi alkol ve CS₂'ün reaksiyonundan meydana gelen bir üründür.



Bazı alkali ksantatların özellikleri Tablo 2.4'te verilmektedir (Crozier,1992).

Tablo 2.4 Alkali Ksantatların Özellikleri (Crozier,1992)

Ksantat		Zincir		Çözünürlük g/100 g Çözücü			
				Suda		Kendi alkolünde	
		Molar Ağırlık	Uzunluk Angstrom	0°C	30°C	0°C	30°C
KMetil	CH ₃ OCSSK	146.3	7.1	-	-	-	-
KEtil	C ₂ H ₅ OCSSK	160.3	8.4	80.1	123.8	5.6	12.5
KPropil	C ₃ H ₇ OCSSK	174.03	9.7	43	58	1.9	8.9
Kizopropil	C ₃ H ₇ OCSSK	174.3	-	16.6	37.1	-	-
KBütil	C ₄ H ₈ OCSSK	188.4	10.9	32.4	47.9	-	-
Kİzobütil	C ₄ H ₈ OCSSK	188.4	-	-	47.7	1.6	6.2
KAmil	C ₄ H ₈ OCSSK	212.4	12.2	-	-	-	-
Kİzoamil	C ₅ H ₁₁ OCSSK	212.4	-	28.4	53.3	2.0	6.5
NaEtil	C ₂ H ₅ OCSSK	144.2	8.4	81.6	128.5	43.5	99.6
NaPropil	C ₃ H ₇ OCSSK	158.2	9.7	17.6	43.3	10.2	22.5
Naİzopropil	C ₃ H ₇ OCSSK	158.2	-	12.1	37.9	-	19.0
NaBütil	C ₄ H ₈ OCSSK	172.2	10.9	20.0	76.2	-	39.2
Naİzobütil	C ₄ H ₈ OCSSK	172.2	-	11.2	33.4	1.2	20.5
Naİzoamil	C ₅ H ₁₁ OCSSK	186.3	-	24.7	43.5	10.9	15.5

Ksantat-sülfür flotasyon sisteminde alkali pH'larda, hava girişi olan koşullar altında, ksantat iyonu (ROCSS), diksantojen (ROCSS – SSCOR), monatiyokarbonat (ROCOS), metal ksantat (MX₂) oluşabilir (Leja, 1982). Bazen de, M(X)⁺ veya M(X)₃⁻ gibi metal kompleksleri meydana gelebilir. Asidik koşullar altında ayrıca

ksantik asit oluşabilir. Oluşan bu ksantik asit daha sonra dekompoze olur. Asidik ortamlarda meydana gelen bu reaksiyonlar aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

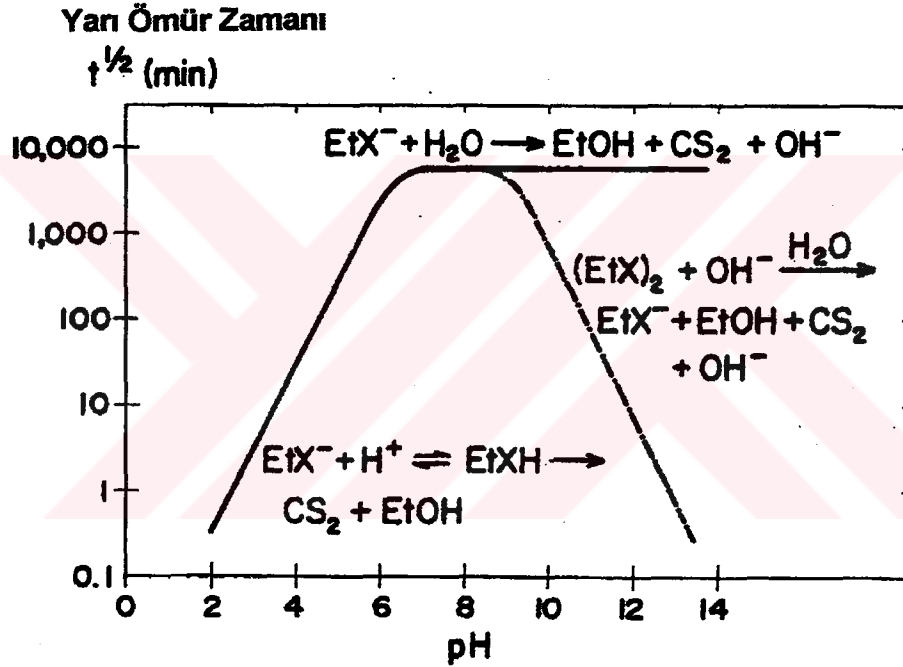
Ksantat iyonunun hidrolizi;



Ksantik asidin bozunması;



Etil ksantatın asidik çözeltilerde dekompozisyonu Şekil 2.7'de gösterilmektedir (Tipman ve Leja, 1975).



Şekil 2.7, Asidik, Nötr ve Alkali Etil Ksantat ve Alkali Dietil Diksantojen Çözeltilerinde, 22°C'de, Etil Ksantatın Dekompozisyon Reaksiyonlarının Yarı Ömür Zamanları (Tipman ve Leja, 1975).

Kısa hidrokarbon zincirli alkali ksantatlar, suda oldukça iyi çözünür. Bununla birlikte oda sıcaklığında zincir uzunluğu ile (etilden hekzile) birlikte çözünürlük hızlı bir şekilde azalır. Ultraviyole spektrofotometri ksantat konsantrasyonunu ve dekompozisyon reaksiyonlarını araştırmak için kullanılan en etkin yöntemdir. Etil Ksantat iyonu 301 ve 226 nm veya mμ [1mμ (milimikron) = 10Ao = 1 nm (nanometre)]'lik dalga boyunda adsorbe olur. Metallerin yüzeylerinde oluşan ürünler

metal ksantat veya diksantojen olmak üzere iki teknikle saptanabilir (X-ray difraksiyonu ve infrared spektroskopisi). Bunlardan İnfrared spektroskopisi daha kolay bir yöntem olması nedeniyle daha fazla uygulanmaktadır.

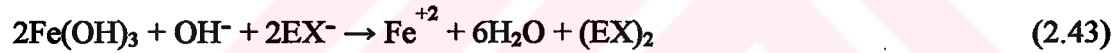
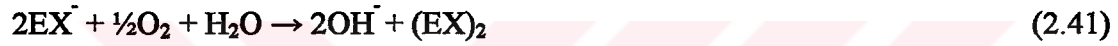
İnfrared spektroskopisinde ksantat grubunun spesifik bağlarının frekansları şöyledir:

C = S bandı, 1020-1070 cm^{-1} 'de oldukça güçlüdür. 1200 cm^{-1} ve 1120 cm^{-1} 'de C-O-C bağlantısının vibrasyonunun iki güçlü bandı oluşur. 830-870 cm^{-1} 'de C-S'ün asimetrik gerilim modu vardır. 1240-1270 cm^{-1} 'deki çok güçlü bir bant diksantojeni karakterize etmektedir (Leja,1982).

Piritin Ksantat ile Flotasyon Mekanizması: Bu konuda ilk teori Taggart (1951) tarafından ortaya konulan kimyasal adsorpsiyon teorisidir. Buna göre, piritin ksantat ile reaksiyonunda yüzeylerde ferrik ksantat meydana gelmektedir Gerçekte, pirit ferros disülfür yapısında olmasına rağmen, ferrosun (Fe^{+2}) ferriğe (Fe^{+3}) oksidasyonu ile yüzeylerde ferrik ksantat meydana gelebilir. Ferros etil ksantatın çözünürlüğü, ($\text{Fe}(\text{EX})_2 = 8 \times 10^{-8}$) ferrik etil ksantatın çözünürlüğüne göre ($\text{Fe}(\text{EX})_3 = 10^{-24}$) çok yüksek olduğundan yüzeylerde ferrik ksantat yerine ferros ksantatın oluşması beklenemez (Critchley ve Hunter,1986; Wang ve diğ.,1989). Yine Gaudin ve Wilkinson (1933) ilk çalışmalarında ferrik ksantata rastlayamazken, bilinmeyen bir yağ ve elementer kükürdü saptamışlardır. Daha sonraki yıllarda ise Gaudin ve diğerleri (1956), pirit ve etil ksantatın birlikte öğütülmesinden sonra, yüzeylerde az miktarda ferrik ksantatı benzen ile ekstrakte edebilmişlerdir. Bu ekstrakte edilen miktar ilave edilen ksantata göre oldukça azdır.

Hallimond tüpü ile yürütülen mikroflotasyon çalışmalarında pH'ya ve ksantat konsantrasyonuna bağlı olarak piritin yüzebilirlik eğrileri çıkartılmıştır (Fuerstenau ve diğ.,1968). Bu çalışmada elde edilen veriler bundan sonraki birçok çalışmaya da esas olmuş ve onlarınkine benzer sonuçlar daha sonraki yıllarda da tekrarlanmıştır (Fuerstenau ve Mishra, 1980). Bu iki çalışmaya göre; piritin iki farklı pH değerinde maksimum verimlerle yüzdüğü gözlenmiştir. Bunlardan biri asidik bölgede pH 4, diğeri ise bazik bölgede pH 9'dur. Asidik bölgedeki maksimum, bazik bölgeye göre daha yüksektir. Nötr pH'larda ise, pirit basılmaktadır. Yüksek ksantat konsantrasyonlarında, bu basılma da ortadan kalkmakta, pirit pH 3 ile 11 arasında yüksek verimlerle yüzdürülebilmektedir. Zeta potansiyel ölçümlerinde ise 5 ve 15

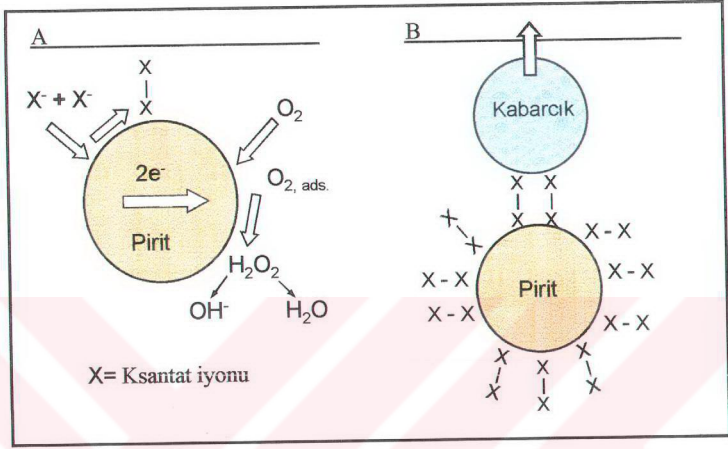
dakika gibi farklı kondisyon süreleri sonunda, şarjın sıfır yük noktaları sırasıyla pH: 6.2 ve 6.9 olarak bulunmuştur (Fuerstenau ve diğ.,1968). Bu değerin daha önce Gaudin tarafından bulunan pH 6.4. değeri ile benzerlik gösterdiği söylenmektedir. Yine aynı çalışmada, farklı miktarda etil ksantat eklendiği zaman piritin zeta potansiyel eğrisinin değişmediği, oleat eklendiğinde ise, zeta potansiyel eğrisinin pozitiften negatife doğru kaydığını bulmuşlardır. Bu bulgularına göre, Taggart'ın yüzeyde ferrik ksantat oluşumu ile ilgili teorisinin yanlış, buna karşılık Gaudin ve Wilkinson'un çalışmasının doğru olabileceğini düşünmektedirler. Aynı çalışmada, infrared ile de incelemeler yapılmış ve bütün bu sonuçlara göre, ksantat ile oksijen varlığında, pirit flotasyonundan sorumlu tek parçacığın diksantojen olabileceği ileri sürülmüştür. Elektrokimyasal bir reaksiyon ile, ksantatın diksantojene okside olduğunu ve bu olayın aşağıdaki reaksiyonlar ile meydana gelebileceğini ifade etmektedirler:



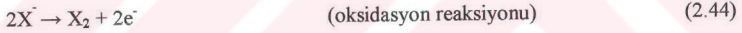
Bu teoriye göre ksantatın diksantojene oksidasyonu ya Fe^{+3} veya $Fe(OH)_3$ nedeniyle olmaktadır.

Pirit flotasyonundan sorumlu olan parçacığın diksantojen olduğu konusunda görüş birliği vardır. (Ball ve Richard,1976; Finkelstein and Poling,1977; Woods,1988) Bu sonuç IR, UV, flotasyon ve rest potansiyel çalışmalarına dayandırılmaktadır (Fuerstenau ve diğ.,1968; Majima ve Takeda,1968; Allison ve diğ.,1972; Leppinen ve diğ.,1988). Ayrıca diksantojenin yüzeyde Fe^{+3} veya $Fe(OH)_3$ nedeniyle değil de, pirit yüzeyinde adsorbe olan oksijenden dolayı meydana geldiği görüşü de oldukça yaygındır. Öne sürülen bu mekanizmayı Wang ve Forssberg (1991) şematik olarak Şekil 2.8'deki gibi göstermiştir. Bu şekilden de anlaşılacağı gibi, pirit yüzeyi bir katalizör gibi davranmakta, ksantat diksantojene elektrokimyasal olarak okside olmaktadır. Başka bir ifadeyle, pirit yüzeyinde, adsorplanmış oksijenin katodik

indirgenmesi ile eşlenen, ksantat iyonunun anodik oksidasyonu ile diksantojen oluşur. Diksantojen oluşumu aşağıdaki reaksiyonlarla ifade edilir (Majima ve Takeda,1968; Usul ve Tolun,1974; Woods,1976).



Şekil 2.8 Ksantat Kollektörü İle Pirit Flotasyonunun Modelinin Şematik Gösterimi (Wang ve Forssberg,1991).



Burada X^- ksantat iyonunu, X_2^0 ise diksantojeni simgelemektedir. Sülfürlü mineraller elektronik bir iletici olduğundan katı içerisinde bir elektron transferi oluşmaktadır. Toplam reaksiyon aşağıdaki şekilde yazılabilir:



Bu reaksiyon yaklaşık pH:11'e kadar oluşmaktadır. Bu teori piritin pH 11'in üzerinde basılmasını (Fuerstenau,1968) desteklemektedir. Ayrıca bazı yazarlar "Durum Potansiyel Teorisinin" pirit ksantat sistemine uygulanması ile diksantojenin yüzeyde oluşabileceğini öne sürmektedirler (Allison,1972; Tolun,1974). Bunun için piritin açık devre potansiyeli ile ksantat/diksantojen çiftinin dönüşüm potansiyeli

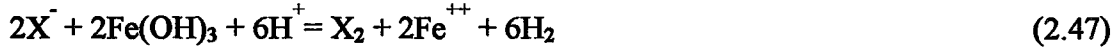
karşılaştırılmaktadır (Tablo 2.2). Pirit yüzeyinde diksantojenin oluşabilmesi için, ölçülen pirit durum potansiyelinin (0.22 V) diksantojenin veya ksantatin redüksiyonunun denge potansiyelinden (örnekte 6.25×10^{-4} M. KEX için, pH: 7'de 0,13 V olarak hesaplanmıştır) büyük olmalıdır. $0.22 \text{ V} > 0,13 \text{ V}$ olduğundan pirit yüzeyinde diksantojen oluşabilecektir.

Pirit yüzeylerinde diksantojenin varlığı ksantat ile temas ettikten sonra infrared spektroskopisi ile de açıkça görülmüştür (Fuerstenau,1968). Diamil diksantojenin ana adsorpsiyon bantları 1021 ve 1258 cm^{-1} 'de oluşmaktadır. Amil ksantat ile temas ettikten sonra, piritin ana adsorpsiyon bantları 1028 ve 1258 cm^{-1} 'de, tıpkı diksantojeninkiler gibi meydana gelmektedir. FTIR (Fourier Transform İnfrared) Spektroskopisi ölçümleri ve mikroflotasyon çalışmalarını içeren çalışmalarda aktive olmamış ve aktive edilmiş pirit numuneleri üzerinde çalışılmıştır (Leppinen,1988; Leppinen,1990). Hiç aktive edilmemiş piritin en iyi pH 4 civarında yüzdüğü, en fazla nötr pH değerlerinde basıldığı gözlenmiştir. Yapılan FTIR ölçümlerinde, etil ksantatin pirit ve pirotin yüzeyinde asıl adsorpsiyon ürünün dietil diksantojen olduğu bulunmuştur. Ayrıca, bazı çalışmalarda pirit yüzeyinde özellikle düşük konsantrasyonlarda, ferrik ksantat bantlarına rastlanıldığı savı ile, ferrik ksantatin tek tabakalı kaplama şeklinde pirit yüzeyinde oluştuğunu, diksantojenin ise çok tabakalı şekilde yüzeyde adsorbe olduğu önerilmiştir (Leppinen,1990).

Persson ve diğerleri (1991) FTIR spektroskopi, atomik adsorpsiyon ve kalorimetri ile sülfürlü mineraller üzerinde yaptıkları incelemelerde pirit için, dialkali diksantojenin flotasyona neden olduğunu savunmaktadırlar. Adsorbe olan oksijen demir (+3) ve oksidasyon reaktiflerini bu savın dışında bırakmaktadırlar. Onlara göre piritin oksidasyon ürünleri olan disülfürler ($\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ ve $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), alkali ksantat iyonlarını, dialkali diksantojene okside etmektedirler. Oluşan dietil diksantojen daha sonra fiziksel olarak pirit yüzeyinde adsorbe olmaktadır.

Klymowsky ve Salman (1970) diksantojenin pirit yüzeyinde kimyasal olarak adsorbe olduğunu iddia etmektedirler. Bu yazarlar ksantatin pirit yüzeylerindeki adsorpsiyon mekanizmasını oksijensiz, oksijenli ve havalandırılmış ortamlarda incelemiştir. Bu deney sonuçları, Fuerstenau ve diğerleri (1968) tarafından ortaya konulan diksantojen oluşumu ile ilgili teoriyi desteklemektedir. Klymmonsky ve Salman'a göre, pirit en iyi hava ile doyurulmuş ortamlarda yüzmekte, oksijene doyurulan

ortamlarda basılmaktadır. Piritin hafif oksidasyonu sonunda yüzeyde demir iyonları (ferros, +2 değerlikli) çözünmektedir. Bu iyonlar daha sonra ferrik iyonlarına (+3 değerlikli demir iyonlarına) oksitlenmekte ve bu ferrik iyonlar çözünmeyip, hızlı bir şekilde ferrik hidroksit ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) olarak çökmektedirler. Bu ferrik hidroksitler ksantat iyonları ile reaksiyon yaparak aşağıda gösterildiği şekilde diksantojene dönüşmektedir.



Yukarıdaki reaksiyona göre oluşan diksantojen, taze pirit yüzeyinde kimyasal olarak adsorbe olmaktadır. Kimyasal adsorpsiyon mekanizmasını ise, diksantojen molekülündeki sülfür atomları ile, mineral yüzeylerindeki diğer sülfür atomları arasında oluşabilecek rezonans bağ ile açıklamaktadırlar. Yine bu çalışmada havaya doymuş çözeltilerde mineral yüzeyinden çözünen ferros iyonları (Fe^{+2}) arttığı için, piritin flotasyonun mümkün olacağını belirtmektedirler. Bunu karşılık, oksijene doymuş çözeltilerde, oksijenin, ferrik hidroksidin çökmesini sadece çözeltide değil, pirit yüzeyinde de hızlandırdığı için piriti bastırdığını ve böylece diksantojenin kimyasal adsorpsiyonunu önlediğini söylemektedirler.

Fuerstenau ve Mishra'ya (1980) göre, diksantojenin pirit flotasyonundan sorumlu tek parçacık olması, pirit/ksantat flotasyon sisteminde gözlenen örneğin; pirit flotasyonundaki kompleks pH etkisi gibi bazı olayları tam olarak açıklayamamaktadır. Doğal pH'da piritin tamamen veya kısmi olarak basıldığı gözlenmektedir. Fuerstenau ve Mishra (1980) göre, doğal pH'da, piritin yüzebilirliğinin azalması pH 11'de olduğu gibi diksantojen eksikliği nedeniyle değildir. Çünkü ortama değişik pH'larda diksantojen ilave ettiklerinde, doğal pH'da piritin yüzebilirliği düzeltilememiştir. Ayrıca aşağıda daha detaylı açıklanacağı gibi onların elektrokinetik ölçümleri, flotasyon deney sonuçları benzer olmasına rağmen 1968'de yapılan çalışmadaki ölçüm sonuçlarından farklıdır. Fuerstenau ve Mishra diksantojenin tek başına flotasyondan sorumlu parçacık olamayacağını, ksantat iyonunun da flotasyondan sorumlu olduğunu vurgulamaktadırlar.

Piritin bugüne kadar yapılan elektrokinetik ölçüm sonuçlarında, özellikle ksantatlı ortamlarda yapılanlar arasında bir takım farklılıklar gözlenmektedir. Bu sonuçlara göre, piritin flotasyonundan sorumlu parçacığın ne olabileceği ve adsorpsiyon

mekanizması konusunda farklı görüşler ortaya çıkmaktadır. Gaudin tarafından yapılan ölçümlerde piritin sıfır yük noktası pH 6.4 olarak bulunmuştur. Fuerstenau ve diğerleri (1968) tarafından yapılan 5 dakika ön kondisyonlama sonunda yapılan ölçümde piritin sıfır yük noktası pH 6.2, 15 dakika sonunda ise pH 6.9 olarak bulunmuştur. Potasyum etil ksantat farklı iki konsantrasyonda çözeltiye eklendiğinde zeta potansiyel eğrisini değiştirmemektedir. Bu onların flotasyondan sorumlu parçacığın sadece diksantojen olabileceği teorilerine uygundur. Çünkü elektrokinetik olarak nötr olan diksantojen, zeta potansiyel eğrisinde herhangi bir değişikliğe sebep olmamaktadır. Bütün pH'larda kimyasal olarak adsorplanan oleat ise, zeta potansiyel eğrisini negatif değerlere doğru kaydırmaktadır. Diğer bir çalışmada (Fuerstenau ve Mishra, 1980) kondisyon süresine bağlı olarak piritin sıfır yük noktası değişmemekte, pH 7 civarında kalmaktadır. Etil ksantat ve amil ksantat değişik konsantrasyonlarda ilave edildiğinde sıfır yük noktasının altındaki pH değerlerinde pozitif olan yüzey yükü konsantrasyonun artmasına bağlı olarak negatif değerlere doğru kaymaktadır. Sıfır yük noktası civarında ksantatların minimum etkisi gözlenmekte, bazik bölgede ise, asidik bölgedeki gibi çok belirgin olmamakla birlikte biraz daha negatifliğe doğru kayma gözlenmektedir. Sisteme diksantojen ilave edildiğinde yüzey elektrik yükünde herhangi bir değişiklik gözlenmemektedir. Bu sonuçlara göre, asidik bölgelerde kimyasal adsorpsiyonun meydana geldiğini ileri sürmekte, nötr ve bazik pH'larda ise tam bir görüş ortaya koyamamaktadırlar.

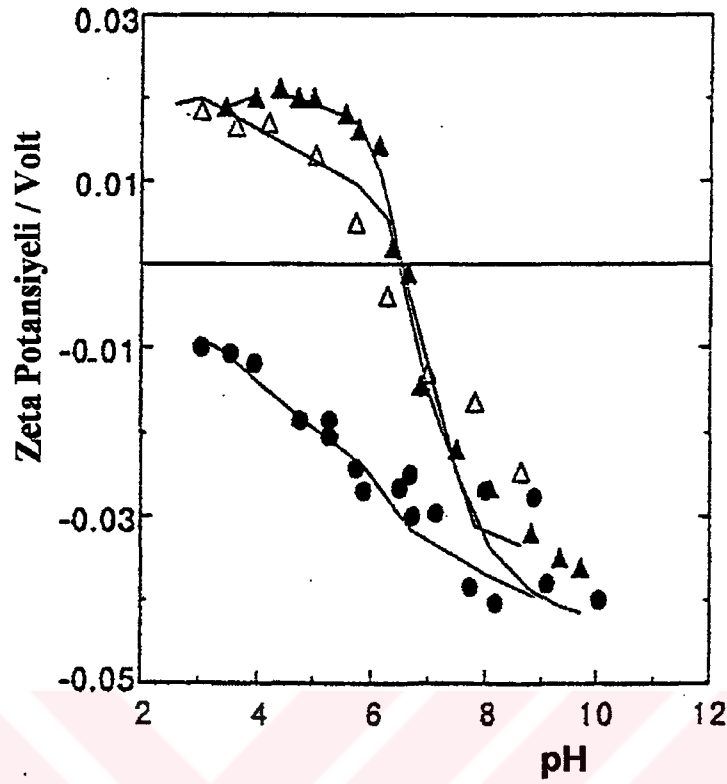
Fuerstenau ve diğerleri (1990a, 1990b) daha sonraki yıllarda piritin adsorpsiyonu ve elektrokinetik davranışı konusunu, oksijen varlığı ve yokluğunda yeniden çalışmışlardır. Piritin oksijensiz ortamda, zeta potansiyel ölçümlerde, sıfır yük noktası pH 4 olarak bulunmuştur. Ortama etil ksantat ilave edildiğinde, pH 8'e kadar yüzey yükleri daha negatif değerlere doğru kaymakta, pH 8'den sonra, etil ksantatın piritin zeta potansiyeli üzerinde herhangi bir etkisi bulunmamaktadır. Böylece kısa zincirli ksantatların pH 8'in altında tek tabakalı bir kaplama ile kimyasal olarak adsorbe olduğunu söylemektedirler. Ksantatdaki zincir uzadıkça ve ksantat konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyonun da arttığı yine bu çalışmada ortaya konulmaktadır. Oksijenli ortamda, piritin zeta potansiyel eğrisi pH 2.6, 4.8 ve 6.9 civarlarında sıfır yük noktaları olan bir S şeklindedir ve ortama kısa zincirli ksantat eklendiği zaman zeta potansiyel eğrisinde herhangi bir değişim gözlenmemekte, bununla birlikte hidrokarbon zincirindeki karbon sayısı 8 veya daha fazla olduğunda,

sıfır yük noktası olan pH 6.9'un altında ve üstünde zeta potansiyeli negatif olmaktadır. Oksijenli ortamda, kısa zincirli ksantatlarla, yüzey yükünün değişmemesi diksantojen oluşumu ile açıklanırken, daha uzun zincirli ksantatlarda yüzeylerin sıfır yük noktasının altında ve üstünde negatif olması, diksantojen oluşuktan sonra ksantat iyonlarının yeniden adsorbe olmasına bağlanmaktadır. Aynı çalışmada oksijenin pirit adsorpsiyonu üzerindeki etkisini görmek amacıyla propil ksantat ile yapılan çalışmalarda, pH'nın azalması ve oksijenin artması ile adsorpsiyonun arttığı gözlenmiştir.

Daha önce piritin oksidasyonu ile ilgili bölümde değinildiği gibi Fornasiero ve diğ.(1991) piritin elektrokinetik davranışlarını hem deneysel olarak hem de hesaplamalarla incelemişlerdir. Bu çalışmada piritin elektrokinetik özellikleri, değişik ön kondisyonlama şartlarında pH'ın fonksiyonu olarak incelenmiştir. Kondisyonlama argon, azot, hava ve oksijen atmosferinde yapılmıştır. Aynı çalışmada, farklı kondisyonlama pH'larının ve farklı kondisyonlama sürelerinin etkisi de araştırılmıştır. Bu çalışmanın sonuçlarına göre, hiçbir oksidasyona maruz kalmamış piritin zeta potansiyeli pH 3 ile 10 arasında negatif olmaktadır. Argon gazında yapılan ölçümler saf piritin zeta potansiyel eğrisine en yakındır. Şekil 2.9'da görüldüğü gibi bunu azot, hava ve oksijenli ortamlarda yapılan ölçümler izlemektedir. Aşırı oksijene maruz kalma, zeta potansiyel eğrisini, düşük pH değerlerinde, negatiften pozitif doğru çevirmektedir. Bu dönüşüm, daha küçük pH değerlerinde yapılan kondisyonlamada daha hızlı oluşmaktadır. Saf piritin (yüzeyi hiçbir oksidasyona maruz kalmamış) sıfır yük noktası pH 1.2 ± 0.4 olarak bulunmuştur.

Bu yazarlara göre piritin çözünmesi sonucu açığa çıkan ferros iyonlarının konsantrasyona ve pH'ya bağlı olarak oluşan ferros hidroksil bileşikleri hidroliz olmaktadır. Bu reaksiyonlar aşağıdaki gibidir:





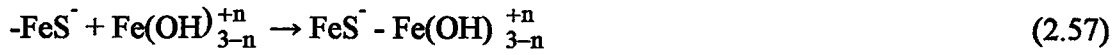
Şekil 2.9 19 Saat Kondisyonlama ile Piritin pH'ya Bağlı Zeta Potansiyeli. ●(Azot), Δ (Hava), Δ(Oksijen) (Kondisyonlama pH'sı=5) (Fornasiero ve diğ.,1991).

Yine daha öncede değinildiği gibi pozitif oksidasyon potansiyellerinde, ferros iyonları ferrik iyonlarına okside olmaktadır. Açığa çıkan ferrik iyonları da, hidroliz sonucu ferrik hidroksil bileşiklerine aşağıdaki reaksiyonlar sonucu dönüşmektedir:

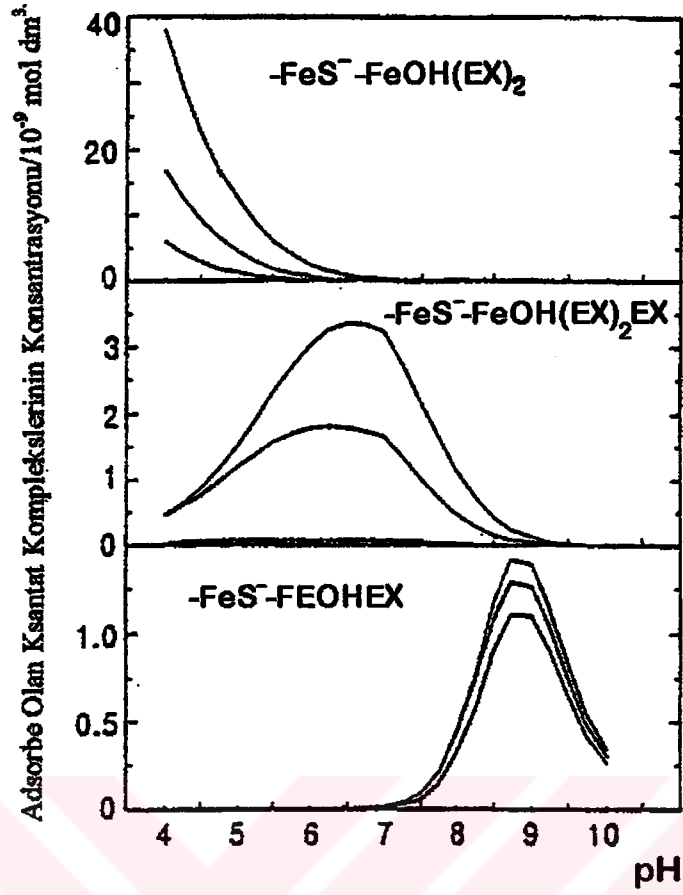


Daha yüksek demir konsantrasyonlu çözeltilerde, götit, manyetit, hematit gibi termodinamik olarak daha kararlı olan ferrik hidroksil bileşikleri yavaşça oluşmaktadır.

Ferros ve ferrik hidroksil iyonları pirit yüzeyinde adsorbe olmakta veya çökmektedir. Çözeltideki ferrik iyonları ya öğütme ortamındaki çözünmeden veya mineral oksidasyonu sonucu oluşmaktadır. Elektrokinetik ölçümlere göre; pozitif yüklü bu ferros ve ferrik hidroksil parçacıkları, negatif yüklü saf pirit yüzeyi ile, elektrostatik bir adsorpsiyon yapmaktadır. Bu yüzden de oksijenli ortamlarda pirit yüzeyleri özellikle asidik ortamlarda pozitif değerlere doğru kaymaktadır. Bu elektrostatik adsorpsiyon denklemi aşağıdaki reaksiyona uygun olarak oluşmaktadır:

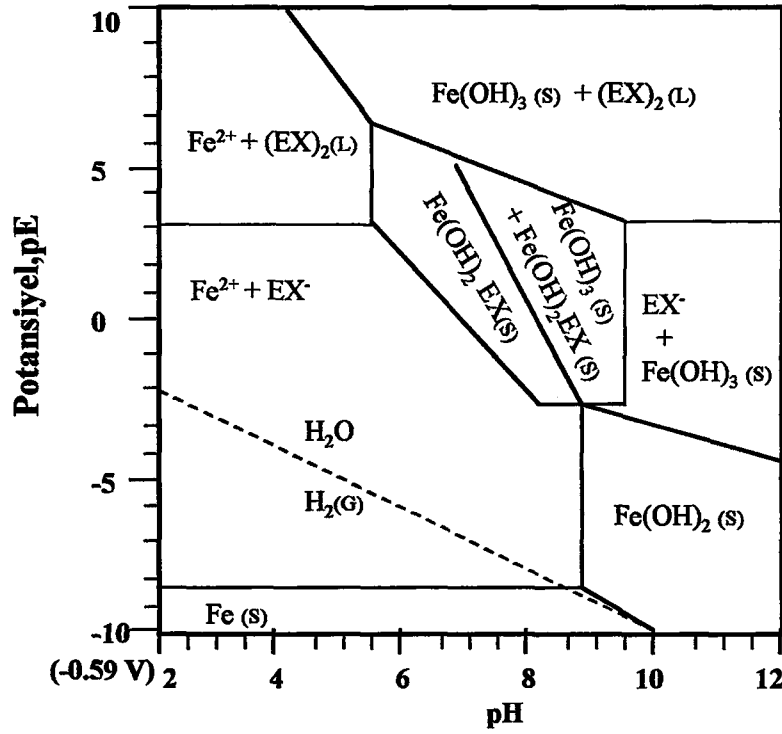


Fornasiero ve Ralston (1992) piritin ksantat ile adsorpsiyon mekanizmasını yine elektrokinetik ölçümleri esas alarak açıklamışlardır. Bu incelemede, diksantojenin yanı sıra demir hidroksit ksantat komplekslerinin de pirit flotasyonundan sorumlu bileşikler olduğu öne sürülmektedir. Piritin zeta potansiyelinin ksantat eklendiği zaman, pozitiften negatif değerlere doğru kayması tamamen bu komplekslerin yüzeylerde oluşmasına bağlanmaktadır. Yukarıda da açıklandığı gibi pozitif olarak yüzeylere şarj olan demir hidroksil bileşikleri, yüksüz demir hidroksil ksantat kompleksleri ile yer değiştirmektedir. Bu da zeta potansiyelin azalmasına neden olmaktadır. Bu komplekslerin en önemlileri $FeOH^{+}(EX)_2$, $Fe(OH)_2EX$ ve $FeOHEX$ olarak belirlenmiştir. $FeOH(EX)_2$ düşük pH'larda en kararlı bileşik olarak görülmektedir. $Fe(OH)_2EX$ bütün pH'larda yaygın bir şekilde bulunmakta, $FeOHEX$ yüksek pH'larda ve en negatif potansiyellerde oluşmaktadır. Pirit yüzeylerinde adsorbe olmuş bu ferrik ve ferros ksantat komplekslerinin pH ve etil ksantat konsantrasyonunun fonksiyonu olarak hesaplanmış konsantrasyonları Şekil 2.10'daki gibidir (Fornasiero ve Ralston, 1992).

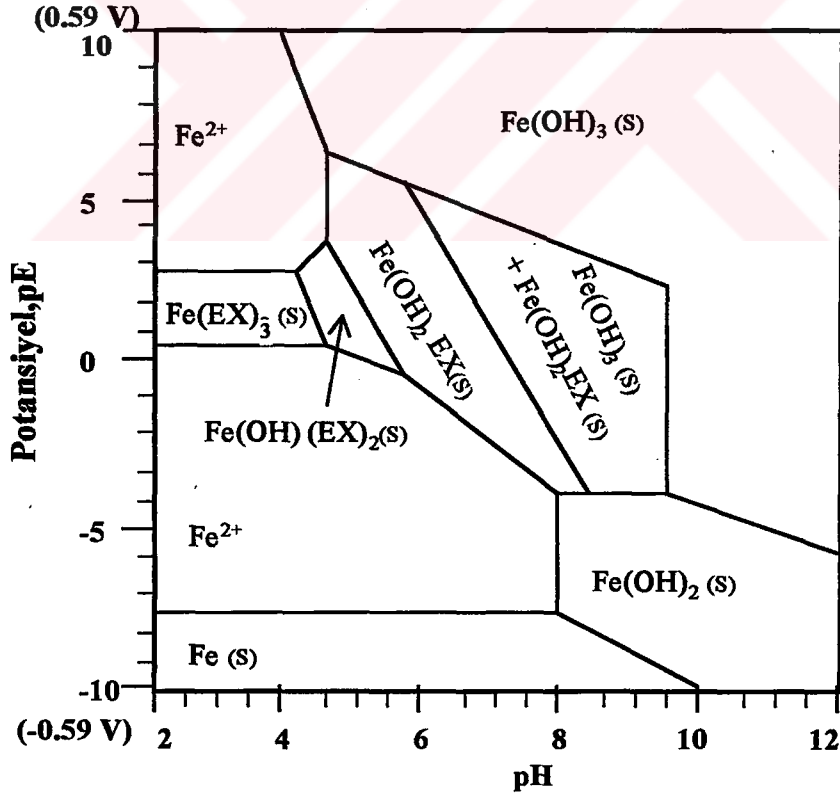


Şekil 2.10 pH ve Etil Ksantat Konsantrasyonunun (10^{-4} , 5×10^{-4} , 10^{-3} mol/dm³) Fonksiyonu Olarak, Pirit Yüzeyinde Adsorbe Olan Ferros Hidroksil Ksantat ve Ferrik Hidroksil Ksantatların Hesaplanan Konsantrasyonu. Etil Ksantat Konsantrasyonu Arttıkça Her Kompleksin Konsantrasyonu Artmaktadır (Fornasiero ve Ralston, 1992).

Ferrik hidroksil ksantat bileşiklerinin bulunabileceği bölgeler, demir-ksantat-su'dan oluşan sistemler için termodinamik olarak hesaplanmıştır (Wang ve diğ., 1989). Bu hesaplamalara göre, çözünmeyen demir ksantat bileşiklerinin kararlılığı, çözeltinin ksantat konsantrasyonuna, pH'sına ve redox potansiyeline bağlıdır. Yine bu çalışmaya göre ferrik ksantat asidik çözeltilerde kararlıdır. $\text{FeOH}(\text{EX})_{2(\text{kati})}$ ve $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{EX}_{(\text{kati})}$ çözünmeyen bileşikler hafif asidik ve alkali pH'larda oluşur. Sıvı diksantojen ise, çok yüksek ksantat konsantrasyonları ve redox potansiyellerinde meydana gelir. Farklı etil ksantat ve demir konsantrasyonu için hesaplanmış Eh-pH diagramı Şekil 2.11 ve 2.12'de verilmektedir.



Şekil 2.11 Fe-EX-H₂O Sisteminin Eh-pH Diagramı. (Toplam Etil Ksantat Konsantrasyonu: 1.0×10^{-4} M, Demir Konsantrasyonu 1.0×10^{-4} M) (Wang ve diğ.,1989) (Pot. 10 değeri $0.59V'$ a karşılık gelmektedir.)



Şekil 2.12 Fe-EX-H₂O Sisteminin Eh-pH Diagramı. (Toplam Etil Ksantat Konsantrasyonu: 5.0×10^{-4} M, Demir Konsantrasyonu: 1.0×10^{-3} M) (Wang ve diğ.,1989) (Pot. 10 değeri $0.59V'$ a karşılık gelmektedir.)

Bu termodinamik hesaplamalar demir-etil-ksantat sistemi için, pH'ya, redoks potansiyeline, toplam ksantat ve demir konsantrasyonuna bağlı olarak birçok sayıda reaksiyonun meydana geleceğini göstermektedir. Buna göre;

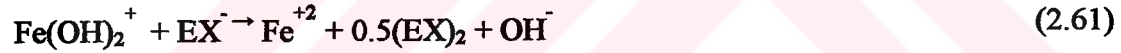
a) Ksantat iyonlarının diksantojene, ferrik iyonlarının ferros iyonlarına redüklenmesi aşağıdaki reaksiyon ile ifade edilmektedir:



b) Eğer ksantat konsantrasyonu yeterince yüksek ise, ferrik ksantat bağımsız olarak oluşmaktadır.



c) Yukarıdaki iki reaksiyon sadece asidik çözeltiler için geçerli olmaktadır. Daha yüksek pH çözeltilerinde ferrik komplekslerinin redüklenmesi ile diksantojen oluşabilir:



Yukarıdaki iki reaksiyon diksantojen oluştuğu zaman pH'nın yükseleceğini göstermektedir. Bu sonuç Fuerstenau (1968) ve Majima ve Takeda (1968)'nin pirit sistemine ksantat eklendiği zaman pH'nın yükseldiğine dair bulgularını da doğrulamaktadır.

d) Toplam ksantat ve ferrik konsantrasyonu yeterince yüksek olduğu zaman, çözünmeyen ferrik hidroksil ksantat tuzları aşağıdaki reaksiyonlara göre meydana gelebilir:



Sonuç olarak, çok aşırı ksantat konsantrasyonlarında, ferros ksantat redüksiyon koşulları altında aşağıdaki reaksiyona göre oluşabilir:



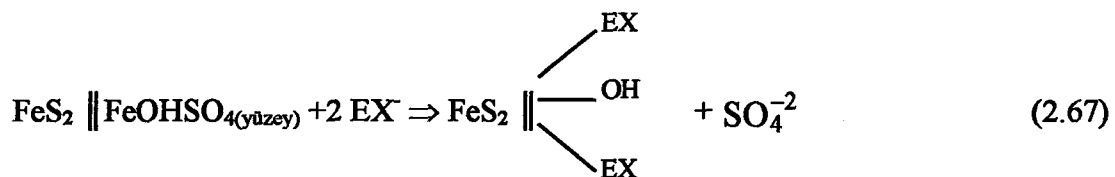
Wang ve Forssberg (1991) daha sonraki yıllarda yaptıkları pirit-ksantat sistemlerindeki termodinamik çalışmalarına, karbonat ve sülfür bileşiklerini de dahil etmişler ve karbonat ve sülfür bileşiklerinin, normal flotasyon koşullarında oluştuğunu öne sürdükleri Fe^{+3} ksantatların kararlılığı üzerinde bir etkisinin olmadığını ifade etmişlerdir. FTIR çalışmalarında ise (Wang ve Forssberg, 1991; Wang, 1995) ferrik ksantatın IR spektralarını belirlemişler ve ferrik ksantatın çok güçlü bir bağ ile ilk olarak tek tabaka halinde (monolayer) yüzeyde iyon değiştirme ile adsorbe olduğunu açıklamışlardır. Bu bileşik diksantojene göre oldukça az bir miktarda oluşmakta, bu yüzden de FTIR spektrası ile belirlenmesi güç olmaktadır. Diksantojen yüzeye ferrik ksantatdan sonra çok tabakalı (multilayer) olarak adsorbe olmaktadır. Bu bulgularına göre aşağıdaki reaksiyonlarla gösterilen mekanizma pirit-ksantat sistemi için önerilmektedir.

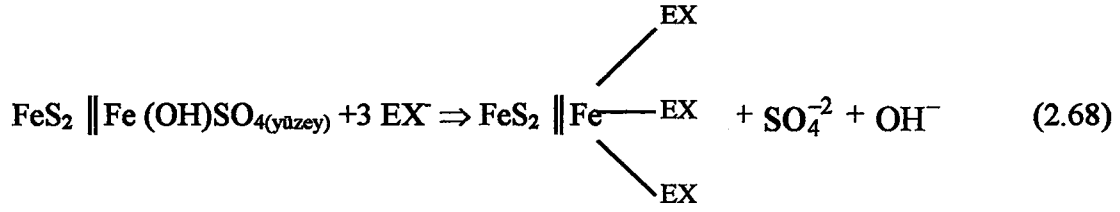
Adım I. Pirit yüzeylerinin oksidasyonu:



FeS_2 pirit bulk fazını göstermektedir.

Adım II. Ksantat iyonlarının adsorpsiyonu ve pirit yüzeyinde ferrik ksantat bileşiklerinin oluşumu:





Adım III. Ksantat iyonlarının diksantojene oksidasyonu:



Adım IV. Yüzeydeki ksantat grupları boyunca diksantojenin ve ksantatın pirit yüzeyine birlikte adsorpsiyonu:



Piritin ksantat mekanizmasını açıklamaya yönelik deneysel çalışmalar veya derleme çalışmaları (Ball ve Richard,1976; Hanson ve Fuerstenau,1993) yine pirit flotasyonundaki kompleks pH etkisinin açıklanmasına yöneliktir. Hanson ve Fuerstenau (1993) uzun süre flotasyondan sorumlu bileşik olarak kabul edilen diksantojenin etkisi yadsımamakla birlikte, hidrofobik bir bileşik olan ferrik ksantatın da pirit flotasyonu üzerinde özellikle pH 3 ile 5 arasında etkili olabileceğini düşünmektedirler. Yine ferrik hidroksil ksantatların $\text{Fe}(\text{OH})_{3-n}\text{X}_n$ ve ferros hidroksil ksantatların nötr pH'ya yakın bölgelerde oluşabileceği özellikle pH 5 ve 7 arasında ve bu parçacıkların hidrofilik olduğu için flotasyonu önleyeceği düşünülmektedir. Onların bu teorilerini Critchley ve Hunter (1986)'ın ferrik ksantat kararlılığını inceledikleri çalışmalar da desteklemektedir. Hidrofobik bir bileşik olan ferrik ksantatın asidik pH'larda oluştuğu ve kararlılığının pH 5'e kadar sürdüğü bu çalışmada ortaya konulmaktadır. Sheikh ve Leja (1977) Mössbauer spektroskopisi ile demir ksantatlar üzerinde incelemeler yapmışlardır. Bu incelemelere göre, ferros veya ferrik reaktifinin kullanımına bakılmaksızın, pH 3.5'un altında ferrik etil ksantatın, pH 3.5'un üzerinde ise bir veya daha fazla OH grubunun ksantat

iyonlarının yerine geçerek ferrik hidroksil ksantatları oluşturduğu sonucuna varmışlardır. Ferrik ksantatın ve diksantojenin asidik bölgelerde pirit flotasyonu üzerindeki rolü konusunda halen çelişkili bilgiler olmakla birlikte, genel olarak konsantrasyona ve oksidasyon potansiyeline bağlı olarak ikisinin birlikte oluşabileceği veya ikisinden birinin oluşabileceği düşünülmektedir.

2.2.4 Piritin Bastırılması

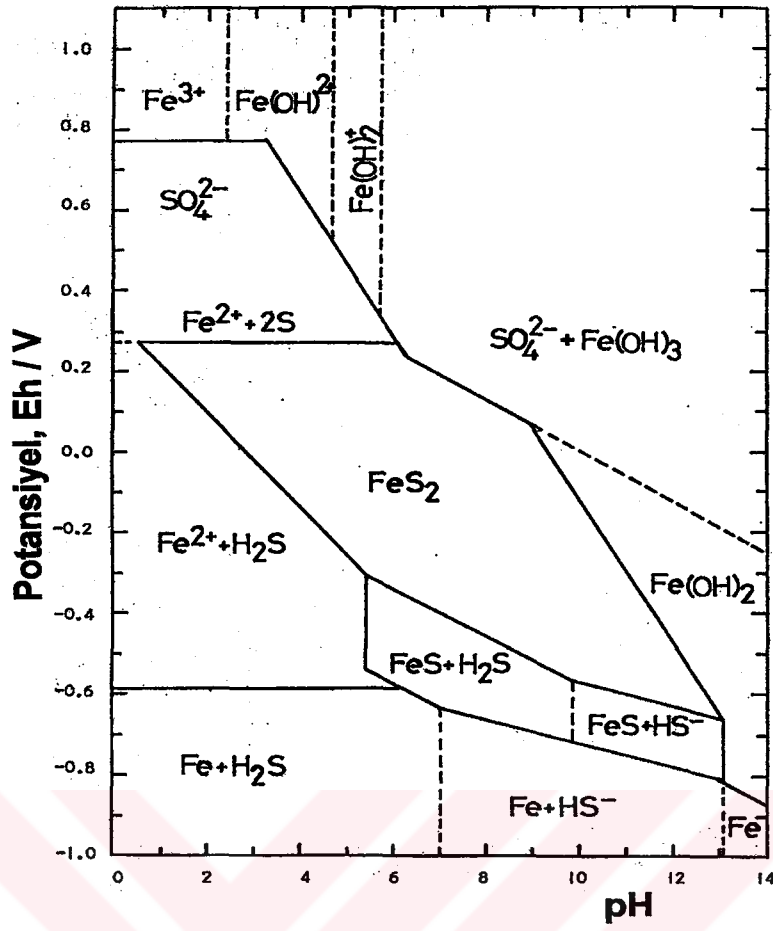
Sülfürlü minerallerin selektif flotasyonu öncelikle bazı minerallerin bastırılması esasına dayanır. Kompleks sülfürlü minerallerin seçimli olarak ayrılmasında, daha kolay bir işlem olduğundan önce piritin bastırılması tercih edilir. Piritin hidroksil iyonları ile bastırılması en kolay ve en yaygın yöntemdir. Siyanür iyonlarının pirit üzerindeki bastırıcı etkisi kanıtlanmıştır. Sülfür anyonlarının da hidroksil ve siyanür kadar etkin olmamakla birlikte piriti bastırdığı bilinmektedir. Ayrıca sülfid anyonları, SO₂ gazı, dikromat, permanganat, nişasta ve dekstrin de piriti bastırmakta kullanılmaktadır. Bunlardan bazılarının etkisi aşağıda verilmektedir.

Hidroksil ile Bastırma: Piritin hidroksil iyonları ile yüzememesi, ksantat ile kaplanma mekanizması ve pirit yüzeylerinin oksidasyonu konuları içinde daha önce incelenmiştir. Bazik pH'larda demir hidroksil bileşikleri meydana gelmekte ve oluşan bu bileşikler pirit yüzeylerinde çökerek piritin ksantata karşı pasif bir yüzey haline gelmesine sebep olmaktadır. Piritin Şekil 2.13'deki Eh-pH diagramı Fe(OH)₃ bileşiğinin hangi bölgelerde kararlı olduğunu göstermektedir.

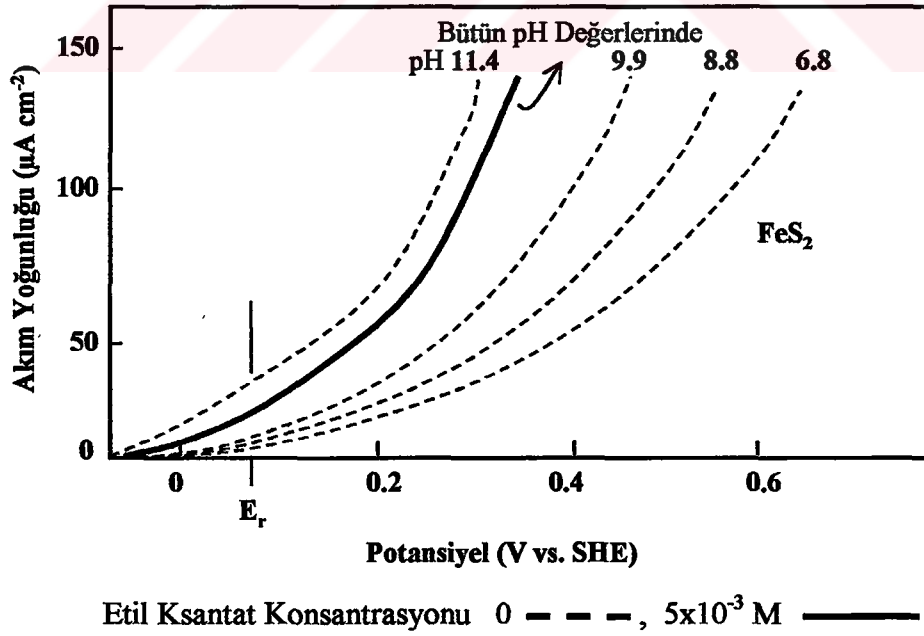
Ayrıca, nispeten yüksek hidroksil aktivitesi (pH 11'in üzeri) nedeniyle ksantatın diksantojene oksidasyonu gerçekleşmemektedir.



Bu olay pirit elektrot ile yapılan elektrokimyasal ölçümlerle de kanıtlanmıştır (Woods,1976). Seçilmiş bazı pH'larda, etil ksantatsız ve ksantatlı ortamlarda, bir pirit elektrotu için, akıma karşı potansiyel eğrileri çıkartılmıştır. Bu eğriler Şekil 2.14'de verilmektedir.



Şekil 2.13 10^{-5} M Çözünen Bileşikler İçin 25°C 'de Pirit- H_2O Sisteminin Eh-pH Diagramı (Kocabağ, 1983).



Şekil 2.14 Farklı pH Çözeltilerinde Bir Pirit Elektrot için Akım Potansiyel Eğrileri. Anodik Potansiyel Kırırımı 10mv s^{-1} dir (Woods, 1976).

Etil ksantatin varlığında (kalın çizgi) polarizasyon eğrisi pH'dan bağımsızdır. (EX)/(EX)₂ çifti pirit elektrot potansiyeli tersine çevrilebilir. Nernst potansiyeline geçtiğinde, 0.08 volt gibi bir akım değeri gözlenmektedir. Diğer taraftan etil ksantatsız ortamlarda (kesikli çizgiler) pH'ya bağlı olarak, pirit yüzeyindeki oksidasyon nedeniyle akım gözlenmektedir. Bu eğriden pH arttıkça, oksidasyonun kolaylaştığı gözlenmektedir. Sonuç olarak, pH 11.4'de piritin oksidasyonu, ksantatin diksantojene oksidasyonundan daha düşük bir potansiyelde oluşmaktadır. Bu çalışmalar bize, yüksek pH değerlerinde, etil ksantatin kararlılığını ve demir hidroksil oluşumu nedeniyle piritin basılmasını izah etmektedir.

Siyanür ile Bastırma: Sodyum ve potasyum siyanürün mevcudiyeti pek çok sülfür mineralinin ksantatla flotasyonunu önlemekte, özellikle bakır ve demir sülfürlerin siyanür ile basıldığı bilinmektedir. Demir iyonları siyanür iyonu ile kompleks bileşikler yaparak, mineralin flotasyonunu önlerler. Bu kompleks bileşik demir iyonları için aşağıdaki denkleme uygun olarak gerçekleşmektedir.



Bu konudaki en detaylı çalışmalar ilk olarak Fuerstenau ve Elgillani (1968) tarafından yapılmıştır. Potasyum siyanürün değişik konsantrasyonlarda ortama eklenerek yapılan zeta potansiyel ölçümlerinde, siyanür miktarı arttıkça piritin zeta potansiyel eğrisinin negatif değerlere doğru kaydığı tespit edilmiştir. Demir siyanid ve siyanür parçacıkları kimyasal adsorpsiyon sonucu yüzeyde bileşik yapmaktadır. Çünkü yüzeyin zaten negatif yüklü olduğu bir pH bölgesinde (bazik pH'lar) siyanür ve ferrosiyanür miktarı artarken, yüzeylerin zeta potansiyeli daha da negatif olmaktadır.

Piritin Sülfid ve Sülfür İyonları ile Bastırılması: Sülfid iyonları ile farklı konsantrasyonlarda yapılan deneylerde konsantrasyonun artmasına bağlı olarak piritin basıldığı gözlenmiştir (Miller, 1970). Sülfid iyonu Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Cd, Pt, Au ve Hg gibi birçok metalle kompleks bileşikler yapabilmektedir. Pirit ile demir iyonu ile yaptığı kompleks bileşiklerden dolayı bastırıcı bir etki sağlanmaktadır. Ayrıca sodyum sülfid indirgen bir reaktif olduğundan, piritin ksantat ile flotasyonundan sorumlu olduğu düşünülen diksantojenin oluşumunu önlediği de

sanılmaktadır. Aynı şekilde, sülfür iyonunun da indirgen bir reaktif olması nedeniyle, piritin ksantat ile flotasyonunu engellediği düşünülmektedir.

Piritin Permanganat ve Dikromat ile Bastırılması: Permanganat ve dikromat piritin flotasyonunu önleyen iki etkin bastırıcıdır (Ball ve Richard,1976). Bu bastırıcıların güçlü oksidanlar oldukları bilinmekle birlikte, bastırma mekanizmaları hakkındaki bilgiler çok açık değildir. Permanganatın pirit ve galen üzerinde bastırıcı etkisinin araştırıldığı bir çalışmada permanganatın bütün pH değerlerinde piriti bastırdığı bulunmuştur (Rinelli ve diğ.,1980). İnfrared analizleri ile, pirit ve galen yüzeylerinde hava ve suya maruz kalma sebebiyle kendiliğinden meydana gelen oksidasyonun, permanganat etkisiyle daha da arttığı ve yüzeylerde daha kararlı hidroksitlerin meydana geldiği bulunmuştur. Dikromatın ($K_2Cr_2O_7$) bastırıcı etkisi pirit ve galen üzerinde denenmiştir (Toka ve Atalay,1996). Dikromatın pirit üzerinde galenden daha fazla bastırıcı etkisi olduğu göstermiş ve bastırma etkisinin, mineral yüzeyinde kurşun ve demir kromat filminin oluşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

2.2.5 Piritin Canlandırılması

Pirit diğer sülfür mineralleri ile birlikte bulunduğu zaman, genellikle diğer metal sülfürlerin yüzdürüldüğü ilk devrelerde bastırıldıktan sonra, son kademedede zenginleştirilmektedir. Bu yüzden de onun canlandırılmasından çok bastırılması önemli olmuştur. Çeşitli metal iyonlarının sülfürlü mineralleri canlandığı ifade edilmektedir (Finkelstein,1997). Cu^{+2} iyonunun ise piritin üzerinde canlandırıcı etkisi olduğu artık bilinmektedir. Lepinen (1990) mikrofilyasyon ve FTIR tekniğini kullanarak aktive olmamış ve bakır sülfat ile aktive edilmiş, pirit, pirotin, sfalerit ve kalkopirit mineralleri üzerinde çalışmıştır. Asidik pH'ların aktive olmamış mineraller nötr pH'ların ise aktive edilmiş minerallerin ksantat ile yüzebilmesi için ideal bölgeler olduğu bulunmuştur. Aktive olmamış pirit yüzeylerinde etil ksantat ile adsorpsiyonundan sonra, dietil diksantojen ve demir ksantat birlikte tek tabaka (monolayer) şeklinde bulunmuştur. Buna karşılık bakır sülfat aktivasyonundan sonra yapılan ksantat adsorpsiyonunda yüzeylerde bakır (I) ksantat bileşikler tespit edilmiştir. Piritin aktivasyonunun aşağıdaki reaksiyon gereği olduğu öne sürülmektedir:



Bu durum, özellikle çinko sülfürlerin flotasyonunda (yüksek pH, CuSO_4 canlandırılması) piritin de canlanmasına neden olabilmektedir. Diğer bir çalışmada piritin tek başına ve sfalerit ile bulunduğu durumda, Cu^{+2} , Fe^{+2} ve Ca^{+2} iyonlarının etkisi incelenmiştir (Zhang ve diğ.,1997). Bu iyonların, sfalerit-pirit sisteminde canlandırıcı etkisi gözlenmezken, piritin tek başına bulunduğu durumda piriti aktive ettiği ortaya konulmuştur. Pirit ile sfalerit arasında ksantat (Cu^{+2} olduğu zaman) ve aktive eden parçacıkların (Fe^{+2} ve Ca^{+2}) yüzeylerde toplanması bakımından rekabet olduğu söylenmektedir. Vucinic ve diğerleri (1996) bakır iyonlarının piritin yüzeybilirliği üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Piritin yüzey ürünlerinin Cu(II) , etil ksantat konsantrasyonu ve pH'ya bağlı olduğunu bulmuşlardır. Cu(II) iyonlarının ve etil ksantatın aynı miktarda kullanıldığı ($1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) durumda, yüzeylerde Cu(I) etil ksantat tesbit edilmiştir.

Bakır sülfat yeterli miktarda ilave edildiği takdirde pirit veriminin ve tenörünün arttığı kanıtlanmıştır (Connor ve diğ.,1988). Bunun, pirit yüzeyinde adsorbe olan hidrofobik bakır ksantat nedeniyle olabileceği düşünülmektedir. Ackerman ve diğerlerine (1987c) göre de, Cu^{++} iyonlarının miktarı önemlidir. Bakır iyonları 1 ppm ilave edildiğinde pirit flotasyonu üzerinde etkisi az olmuş, 10 ppm'den fazla olduğunda ise zararı görülmüştür. Richardson ve diğerleri (1996), değişik piritlerin bakır ile farklı oranlarda aktive olduğunu söylemektedirler. Bakır iyonları ile aktivasyonun, pirit mineralinin kaynağından başka, aktive eden çözeltinin oksidasyon potansiyeline de bağlı olduğunu söylemektedirler. Pirit elektrotlarla yapılan ölçümlerde, potansiyelin çok fazla olmasının pirit aktivasyonunu önlediği, potansiyelin düşmesinin ise aktivasyon arttırdığını ifade etmektedirler. Piritin bakır iyonları ile reaksiyon yapması, onun farklı alanlarda kullanılmasına da olanak sağlamaktadır. Örneğin, Zoubolis ve diğerleri (1992) atık sularda bulunan bakırı adsorbe etmek amacıyla, ince pirit tanelerini adsorban olarak kullanmışlardır.

Piritin Cu^{+2} iyonları ile aktivasyonunu elektrokimyasal olarak inceleyen ve yüzeyde demir-hidroksit bileşiklerine ilaveten kalkozin (Cu_2S) oluşumunun saptandığı çalışmalar da mevcuttur (Ekmekçi, ve Demirel, 1987; Ekmekçi, 1995).

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tez kapsamında, Türkiye'nin farklı bölgelerinden alınan piritlerin flotasyon davranışları arasındaki benzerlikler ve farklılıklar belirlenmeye çalışılmış ve bazı koşullarda yüzdürülmesi bazen de bastırılması istenen piritin ksantat tipi kollektörlerle flotasyon mekanizmasının açıklanması amaçlanmıştır. Bu amaçla yürütülen deneysel çalışmalar, deneylerde kullanılan numunelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin tesbit edilmesini, tek bir pirit numunesi üzerinde yoğunlaştırılan ve daha çok pirit-ksantat mekanizmasını açıklamaya yönelik çalışmaları, ayrıca farklı piritlerin flotasyon davranışlarının ve yüzey özelliklerinin belirlenmesini içermektedir.

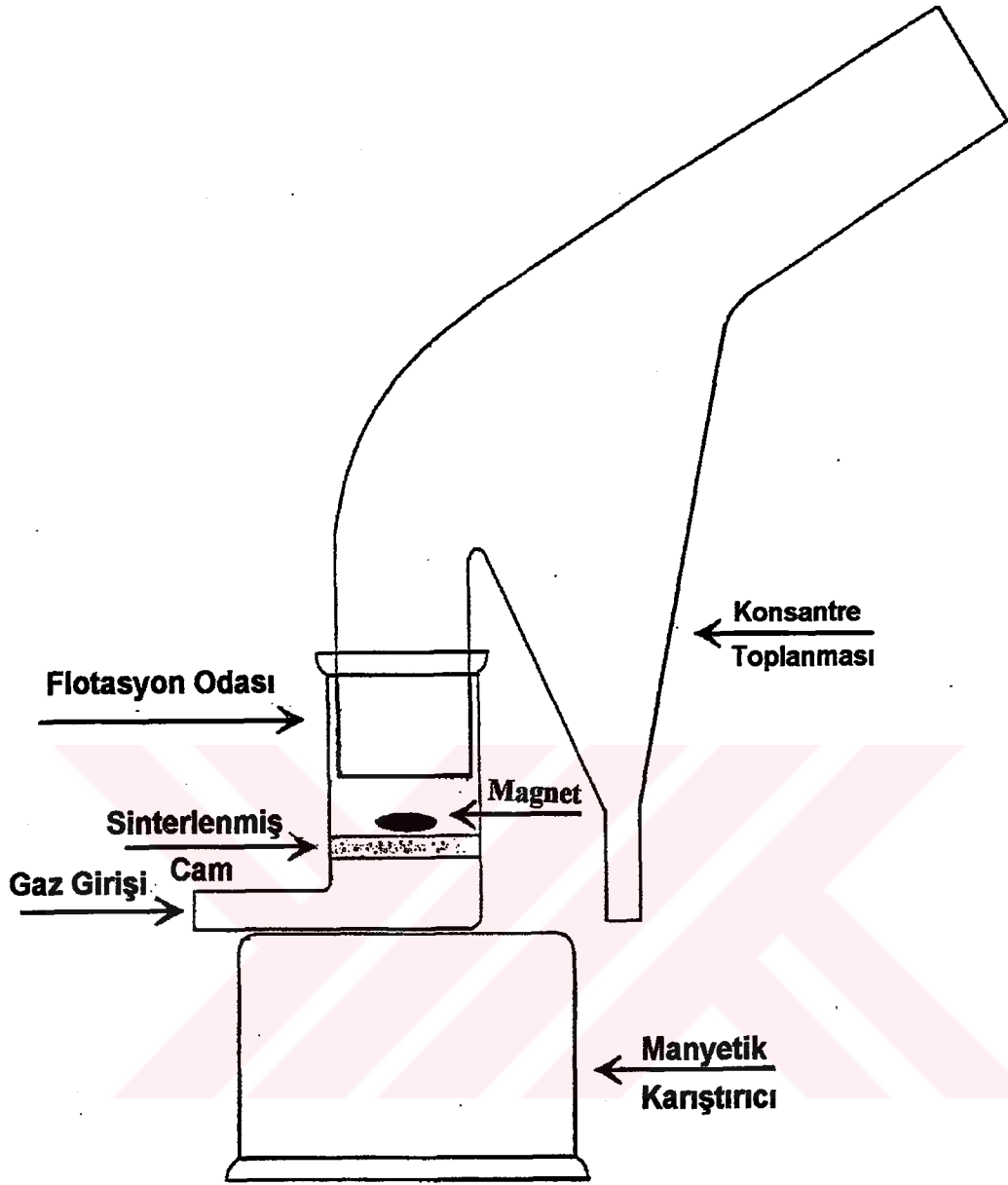
3.1 Araştırma Yöntemleri

Deneysel çalışmalarda piritlerin flotasyon davranışları ve yüzey özellikleri Hallimond deney tüpü ile flotasyon tekniği, elektrokinetik ölçümler ve FTIR (Fourier Transform Infrared) spektroskopisi gibi çok yaygın olarak kullanılan yöntemlerle belirlenmiştir. Ayrıca numunelerin ve farklı flotasyon koşulları altındaki çözeltilerin içeriklerini belirlemek amacıyla ICP (Inductively Coupled Plazma) ve Ultraviyole spektrofotometre gibi birtakım analiz yöntemleri kullanılarak ölçümler yapılmıştır.

3.1.1 Hallimond Tüpü ile Flotasyon Yöntemi

Bu çalışmada piritin kollektörlü ve kollektörsüz flotasyon özelliklerinin saptanmasında, bazı canlandırıcı ve bastırıcı iyonların etkilerinin incelenmesinde ve flotasyon kinetiklerinin hesaplanmasında Hallimond tüpü kullanılmıştır.

Hallimond tüpü ile flotasyon, birbirine yakın boyutlarda sınıflandırılmış, birkaç gram miktarında, saf malzemelerle çalışılan bir flotasyon yöntemidir. Şekil 3.1'de Hallimond tüpünün şematik görünümü yer almaktadır.



Şekil 3.1 Hallimond Tüpü'nün Şematik Gösterimi

Hava veya azot, sinterleşmiş gözenekli bir cam diskten geçerek kabarcıklar oluşmaktadır. Hidrofobik mineral taneleri kabarcıkla tüpün üst kısmına doğru taşınmakta ve bu parçacıklar tüpün konsantre toplama kısmına doğru düşmektedir. Daha sonra yüzen ve yüzmeyen kısımlar ayrı ayrı alınarak kurutulmaktadır. Flotasyon verimleri konsantrenin beslemeye oranı olarak belirlenmektedir (Wills,1988).

Hallimond deney tüpü ile yapılan deneylerde -0.105 ± 0.044 mm boyut grubunda sınıflandırılmış, 1 gram numune kullanılmıştır. Flotasyon gazı olan azot'un akış hızı dakikada 4.4 ml olacak şekilde bir akış ölçer (flowmetre) ile ayarlanmıştır. Reaktiflerle kondisyonlama hücre dışında, manyetik karıştırıcı kullanılarak yapılmıştır. Kondisyon sonunda Hallimond hücresine aktarılan pülp hücre içinde de sürekli karıştırılarak askıda tutulmuştur. Daha sonra 2 dakika süre azot gazı verilerek, yüzen kısım ayrılmıştır. Deneylerde 180 ml'lik Hallimond hücresi kullanılmıştır.

3.1.2 Elektrokinetik Potansiyel Ölçümleri

Elektrokinetik potansiyel ölçümleri, piritin farklı sürelerde kondisyonlanmasına bağlı olarak zeta potansiyellerinin, sıfır yük noktalarının (z.p.c) ve ksantat iyonunun zeta potansiyeline etkisinin ortam pH'sına göre, belirlenmesi amacıyla yapılmıştır.

Bu ölçümlerde, mikro işlem donanımlı (mikro elektroforez tekniği ile çalışan) Zetameter 3.0 cihazı kullanılmıştır. Cihazda ölçüm yapılırken, süspansiyon ile doldurulan hücre bir stereo mikroskobun görüş alanına yerleştirilir ve ışık şiddeti ayarlanabilen bir güç kaynağı ile aydınlatılır. Hücrenin iki ucunda bulunan ve biri molibden (+) diğeri platin (-) olan elektrodla, bir güç kaynağından 20 ile 300 volt arasında ayarlanabilen doğru akım verilir. Kolloidal parçacıklar ya platin veya molibden elektroda doğru hareket eder. Bu taneciklerin hızı cinsinden ölçülen değerler mikro-işlem donanımlı cihaz tarafından zeta potansiyeline çevrilir. Az hata yapmak için, en az 10 adet taneciğin hızlarının ölçülmesi gerekir. Ölçümler bittikten sonra, ölçüm sayısı, standart sapma ve zeta potansiyel değerleri (mV cinsinden) dijital göstergeden okunur.

Zeta potansiyeli ölçümleri için; 0.5 gram numune 44 mikron altına öğütülmüştür. Numuneler 250 ml saf su içinde, pH 5'te, 10, 60 ve 180 dakika gibi farklı sürelerde havaya açık ortamda, manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak kondisyonlanmıştır. Farklı sürelerde ön kondisyonlamaya tabi tutulan bu süspansiyondan 30 ml alınarak pH, ölçüm yapmak istenilen değere ayarlanmıştır. pH ayarlayıcısı olarak NaOH ve HCl çözeltileri kullanılmıştır. 30 ml'lik çözelti 1 dakika çöktürüldükten sonra, üstte kalan süspansiyondan alikot alınarak hücreye yerleştirilmiştir. Her ölçümün başlangıcı ve sonunda pH ölçülmüştür. Kollektör kullanılarak yapılan ölçümlerde, 10 dakika ön kondisyonlama işleminden sonra çözeltinin ksantat konsantrasyonu 1×10^{-4} mol/l

olacak şekilde ayarlanmıştır. 5 dakika ksantat ile kondisyonlandıktan sonra, çözelti ölçüme alınmıştır.

3.1.3 Adsorpsiyon Ölçümleri

Ksantatın pirit yüzeyinde adsorplanma özelliklerinin belirlenmesi için adsorplanma sırasında çözeltide kalan ksantatı saptamak amacı ile, ultraviyole spektrofotometre ve toplam karbon analiz cihazı kullanılarak ölçümler yapılmıştır. Ayrıca ksantatın pH'ya bağlı davranışı da bu cihazlarla incelenmiştir. Aşağıda adsorpsiyon deneylerinde kullanılan bu cihazlar ve deney tekniği hakkında bilgi verilmektedir.

Ultraviyole Spektrofotometre Yöntemi: Adsorpsiyon deneylerinde, Shimadzu marka dijital, çift ışıklı UV-1208 tip spektrofotometre kullanılmıştır. Cihazın temel ilkesi belirli dalga boyunda bir çözelti hazırlamak ve bu çözeltinin ışık absorbansını ölçerek değeri bilinen standartlarla karşılaştırmaktır. Ksantat çözeltilerinin spektrofotometre tekniği ile analizi, birçok araştırmacı tarafından yapılmıştır ve ksantatların 301 nm dalga boyunda maksimum pik gösterdiği bulunmuştur.

Adsorpsiyon deneylerinde 0.5 gram, 44 mikron altına yeni öğütülmüş numuneler kullanılmıştır. Pirit numunesi, 100 ml saf su içinde, potasyum etil ksantat ile değişik pH'larda ve sürelerde, havaya açık ortamda kondisyonlanmıştır. Daha sonra kondisyonlanan bu pülp askıda kalan tanelerin çökmesi için santrifüj edilerek, berrak kısımdan alikot alınmış ve ultraviyole spektrofotometre ile ksantat miktarı tayin edilmiştir.

Cevhere ve öğütme koşullarına göre başlangıç değeri ile çözeltide saptanan değer arasındaki farkı adsorplanan ksantatı göstermektedir. Yüzey alanı BET yöntemi ile $0.83 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak tesbit edilmiş, Γ (adsorpsiyon yoğunluğu) mol/m^2 olarak hesaplanmıştır.

Toplam Organik Karbon Yöntemi: Deneylerde kullanılan cihaz Shimadzu firmasının TOC-5000A modeli karbon analiz cihazıdır. Bu analiz cihazı ile, toplam karbon ve inorganik karbon miktarını ölçmek mümkündür. Toplam organik karbon miktarı ise, cihaz tarafından bu miktarlar arasındaki farktan hesaplanarak otomatik olarak verilmektedir. Bu cihaz ile çözeltilerde ve katılardaki organik karbon miktarı ölçülebilmektedir.

Deneylerde pirit, potasyum amil ksantat ile kondisyonlandıktan sonra, bu cihaz ile çözeltide kalan ve adsorplanmamış ksantatın yapısından gelen organik karbon analiz edilmiştir. Deneylerde aşağıdaki gibi bir yöntem izlenmiştir;

5 gram ve -44 mikron boyutundaki pirit numuneleri, farklı sürelerde sadece saf su içinde karıştırılmıştır. Bu kondisyonlama işlemi sonunda, çözeltinin potasyum amil ksantat konsantrasyonu 1×10^{-4} mol/l olacak şekilde ayarlanarak, 5 dakika ksantat ile kondisyonlanmıştır. Deney sonunda elde edilen süspansiyonlar santrifüj edilerek, katı ve sıvı kısımlar birbirinden ayrılmıştır. Sıvı kısımda organik karbon miktarı analiz edilmiştir. Analiz ile bulunan organik karbon miktarı, adsorplanmayan ksantatın yapısındaki karbon miktarını vermektedir. Böylece, katı kısımda yani pirit yüzeylerinde adsorplanan ksantat miktarları belirlenmiştir.

3.1.4 Çözeltilerde Uygulanan Kimyasal Analiz Yöntemleri

Pirit çözeltisinin değişik koşullar altında içerdiği iyonları belirlemek amacıyla ICP cihazı, ferros demir miktarını belirlemek amacıyla potasyum permanganat yöntemi ile ölçümler yapılmıştır. Bu ölçümler hakkında aşağıda kısaca bilgi verilmektedir.

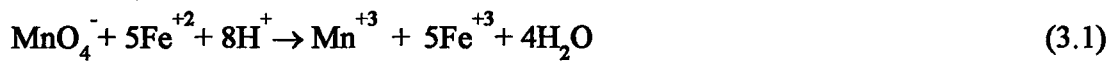
ICP (Inductively Coupled Plazma) İle Yapılan Ölçümler: Deneylerde Perkin Elmer 400 tipi bir ICP cihazı kullanılmıştır. ICP tekniği metal analizlerinde özellikle küçük miktarların tayininde en iyi analiz yöntemlerinden biridir. Duyarlılık oranı, yüzdeden milyonun kesirlerine kadar büyük bir genişlik gösterir. Cihazda bir indüksiyon bobininden argon gazı geçirilerek indüklenmiş çift plazma oluşturulur. Yöntem, bu plazmanın çözeltiyi emmesine dayanan bir emme spektrografik yöntemidir. Bu yöntemle numunelerde kalitatif ve kantitatif analizlerin yapılması mümkündür.

Bu çalışmada ICP cihazı, değişik deney şartlarında hazırlanmış çözeltilerde bulunan metal iyonlarının belirlenmesi için kullanılmıştır. 44 mikron altına öğütülen 5 gram pirit numunesi, 100 ml saf suda, değişik süre ve pH'larda karıştırılmıştır. Sürekli olarak bir manyetik karıştırıcı ile karıştırılan pülpten, her 15, 30, 60, 120 ve 180 dakika sonunda numune alınmıştır. Daha sonra bu numuneler santrifüj edilerek katı kısım ayrılmıştır. Üstte kalan berrak kısımdan alikot alınarak, ICP cihazında analiz yapılmıştır. Aynı deneyler 1×10^{-4} mol/l potasyum etil ksantatlı çözeltilerde de tekrar

edilmiştir. Potasyum etil ksantat ile yapılan deneyler yukarıda anlatılan toplam organik karbon yönteminde uygulanan deney yöntemi ile aynıdır. Sabit bir sürede kondisyonlanan pirit numunesi, bu sürenin sonunda 5 dakika potasyum etil ksantat ile kondisyonlanmıştır. Çözelti santrifüj edilerek, katı kısım ayrılmıştır. Berrak kısımdan hem toplam organik karbon analizi, hem de ICP ile metal analizi için örnekler alınmıştır.

Çözeltilerde Yapılan Demir Analizleri: Çözeltilerde ferros (Fe^{+2}) ve ferrik (Fe^{+3}) demirin belirlenmesi amacıyla birtakım deneyler yapılmıştır. 5 gram, 44 mikron altındaki pirit numunesi pH 2, 3 ve 4'te kondisyonlanmış ve değişik sürelerde numuneler alınmıştır. Bu numuneler santrifüj edildikten sonra berrak kısımdan demir analizleri için alikot alınmıştır. Toplam demir analizi ICP cihazı ile, ferros (Fe^{+2}) demir tayini ise potasyum permanganat titrasyonu yöntemi ile yapılmıştır. Toplam demir miktarından ferros (Fe^{+2}) demir miktarı çıkartılarak ferrik (Fe^{+3}) demir miktarı belirlenmiştir. Aşağıda ferros demir analiz yöntemi için yapılan potasyum permanganat titrasyonu anlatılmaktadır.

Potasyum Permanganat Yöntemi İle Ferros(Fe^{+2}) Demir Analizi: 200 ml N-sülfürik asit (195 ml saf su, 5 ml konsantre sülfürik asit karışımı), 5 ml analizi yapılacak çözelti ile karıştırılmıştır. Bu karışım 250 ml'lik bir hacimi tamamlayacak şekilde saf su ile bir jöjede iyice karıştırılır. Bu çözeltiden bir pipet ile 25 ml alınmış ve 25 ml N-sülfürik asit eklenerek bir erlene konulmuştur. 0.1 N-potasyum permanganat çözeltisi bürete yerleştirilmiştir. Erlene konulan çözelti potasyum permanganat ile kalıcı açık pembe renk oluncaya kadar titrasyon yapılmıştır. Harcanan potasyum permanganat miktarına göre aşağıdaki formül gereği ferros (Fe^{+2}) demir hesaplanmıştır (Vogel 1961):



$$\text{N-KMnO}_4 \equiv 0.05585 \text{ g Fe}^{+2} \quad (3.2)$$

3.1.5 FTIR Spektrofotometri Çalışmaları

Flotasyon çalışmalarında yüzeyde oluşan bileşiklerin ve reaktifler arasında meydana gelen reaksiyonların bilinmesi, flotasyon mekanizmalarının açıklanabilmesi için çok önemlidir. Elektrokinetik, elektrokimyasal ve spektroskopik teknikler flotasyon mekanizmalarının açıklanabilmesi için yaygın olarak kullanılmaktadır. Infrared spektroskopisi de en iyi bilinen spektroskopik tekniklerden biridir. Kısaca IR olarak isimlendirilen bu teknik ile, adsorpsiyon koşulları bozulmadan yüzeyde oluşan bileşikler tesbit edilebilmektedir. Bu çalışmada kullanılan Fourier Transform Infrared Spektroskopisi -kısaca FTIR olarak isimlendirilmektedir- IR tekniği ile aynıdır. Sadece bu cihazda sonuçlar daha kısa sürede alınır ve datalar Fourier matematiksel fonksiyonu kullanan bir bilgisayarda değerlendirilir. Bu çalışmadaki FTIR ölçümleri İTÜ Kimya Fakültesinde bulunan bir cihazla yapılmıştır. Çalışmalar, piritin ksantat ile reaksiyonu sonucu yüzeyde meydana gelen ksantat bileşiğinin, ferrik ksantat veya diksantojenden hangisinin olduğunu araştırmak amacıyla yapıldığından, öncelikle ferrik ksantat ve diksantojen hazırlanarak bunların FTIR spektraları bulunmuştur. Daha sonra pirit üç farklı pH değerinde potasyum etil ksantat ile muamele edilerek, yüzeylerinde oluşan bileşiklerin FTIR spektralarının ferrik ksantat veya diksantojen ile benzerliği araştırılmıştır. Ferrik ksantat ve diksantojen laboratuvar koşullarında hazırlanmıştır (Wang,1995). Aşağıda ferrik ksantat, etil diksantojen, potasyum etil ksantat ve pirit numunesinin FTIR analizi için hazırlanması anlatılmıştır.

Ferrik Ksantatın Hazırlanması: Ferrik ksantat tuzu, etil ksantat çözeltisi ile ferrik nitrat çözeltisinin karıştırılmasından elde edilmiştir. pH 2.5-3'te, 100 ml'lik saf su içinde, 1.2×10^{-2} M potasyum etil ksantat çözeltisi hazırlanmıştır. Fe^{+3} konsantrasyonu 1.0×10^{-2} M olacak şekilde 100 ml saf su içine ferrik nitrat eklenmiştir. Bu iki çözelti birbirleri ile 10 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Meydana gelen kahverengi yeni çözelti santrifüj edilerek çökelek vakum altında ve oda sıcaklığında kurutulmuştur. Kurutulan bu ferrik ksantat çökeleğinin bir kısmı alınarak temizleme amacıyla hegzan ile yıkanmıştır. Yıkanan bu çökelek tekrar vakum altında kurutulmuştur. Daha sonraki aşamada hegzan ile yıkanmayan ve yıkanan 0.2 mg ferrik ksantat KBr ile iyice karıştırılarak FTIR analizi için peletler hazırlanmıştır.

Diksantojenin Hazırlanması: 1.0×10^{-2} mol/l potasyum etil ksantatlı çözelti, potasyum iodin (KI_3) çözeltisi ile karıştırılarak oksitlenmiştir. Diksantojen etil eter ile ekstrakte edilmiştir. Sulu çözeltiden eterli kısım pipet ile çekilerek alınmıştır. Etil eter vakum altında buharlaştırılarak uzaklaştırılmış, geriye saf diksantojen kalmıştır. Yağlı bir görünümü olan diksantojen 200 mg KBr'e iyice yedirilerek pelet hazırlanmıştır.

Potasyum Etil Ksantat ve Pirit Numunesinin Hazırlanması: 0.2 mg potasyum etil ksantat, 200 mg KBr ile karıştırılarak analiz için numune hazırlanmıştır. Yine Küre Masif Pirit numunesi -44 mikron altına öğütülerek toz halinde KBr ile karıştırılmış, FTIR analizi için peletler hazırlanmıştır.

Pirit Numunelerinin FTIR Analizine Hazırlanması: Pirit yüzeylerinde ksantat ile adsorplandıktan sonra meydana gelen bileşiklerin belirlenmesi için yapılan FTIR analizleri için, pH 4, 7 ve 10'da 100 ml saf suda, pirit numuneleri 1×10^{-3} mol/l potasyum etil ksantat ile, 10 dakika kondisyonlanmıştır. 0.5 gram pirit numunesi 44 mikron altında olacak şekilde, agat havanda öğütülerek hemen deney öncesinde hazırlanmıştır. Kondisyonlama süresi bittikten sonra katı sıvı ayrılmıştır. Katı pirit numuneleri 24 saat vakum altında ve oda sıcaklığında kurutulmuştur. Kurutulan numunelerden alınan örnek, hegzan ile yıkanmıştır. Hegzan diksantojeni çözen en etkin organik maddedir. Burada hegzan, yüzeyde oluşabilecek diksantojeni çözmek, böylece altta kalan herhangi bir tabaka var ise, bunu da belirleyebilmek amacıyla kullanılmıştır. Ksantatlar ile işlem görmüş 2 mg pirit numuneleri, 400 mg KBr ile karıştırılarak peletler hazırlanmıştır. Ksantat ile işlem gördükten sonra hegzanla yıkanan pirit numuneleri de kurutularak aynı şekilde FTIR analizi için peletlenmiştir.

3.1.6 Elektrot Potansiyeli Ölçümleri

Sülfürlü minerallerin flotasyon davranışlarını yorumlamada, ksantatlar ile muamele sonucunda oluşabilecek ürünlerin saptanmasında elektrot potansiyel ölçümleri sık sık başvurulan yöntemlerden biridir. Pülplerin potansiyellerinin belirlenmesi sülfürlerin tiyo tip kollektörlerle flotasyonda birçok noktaya ışık tutabilir. Pratikte pülp potansiyelini ölçmek için yaygın olarak altın ve platin elektrotlar kullanılmaktadır. Sülfür mineralleri elektriği iletme özelliklerinden dolayı, elektron kaynağı ve alıcısı olabilmektedirler. Minerallerin kendileri de elektrot olarak kullanılabilirler.

(Rand ve Woods,1984; Kocabağ ve Smith,1993). Buradaki elektrot potansiyeli deneylerinde piritin özellikle değişik pH'lardaki oksidasyon-redüksiyon koşulları belirlenmeye çalışarak, pirit çözelti ve yüzeylerinde meydana gelebilecek reaksiyonların açıklanmaya çalışılmıştır. Bu amaca yönelik olarak iki şekilde ölçüm yapılmıştır.

Birinci yöntemde farklı pirit numunelerinin pül potansiyelleri pH'ya bağlı olarak ölçülmüştür. Bu ölçümlerde, Senserox firmasının ürettiği, referans elektrodu Ag-AgCl olan bir Pt elektrot kullanılmıştır. Pt elektrot ve pH elektrodu bir multimetreye bağlı olarak ölçümler yapılmıştır. Her bir ölçüm için 0.5 gram pirit numunesi 44 mikron boyutunda hazırlanmıştır. Pirit numunesi, pH'sı ölçüm yapmak istenen değere ayarlanmış 150 ml saf su ile havaya açık ortamda karıştırılmış ve 5 dakika sonunda ölçümler alınmıştır. Potasyum etil ksantat konsantrasyonu 1×10^{-4} mol/l olan pirit pülplerinde de pH'ya bağlı olarak ölçümler yapılmıştır.

İkinci yöntem olarak, pirit elektrot yüzeyinde pH'ya bağlı olarak durum potansiyelleri ölçülmüştür. Murgul pirit kristalinden hazırlanan Pirit elektrot 0.63 cm² yüzey alanı ve 5 mm kalınlığa sahip bir prizma şeklinde kesilerek hazırlanmıştır. Kesilen mineral parçasının bir yüzeyi gümüş epoksi reçinesi ile bir bakır tele bağlanmıştır. Daha sonra piritin bir yüzeyi açık kalacak şekilde silikon kauçuk kalıplar içinde sertleştirilmiştir. Sertleştirildikten sonra açıkta kalan pirit yüzeyi temizlenerek parlatılmıştır. Ölçümler 250 ml'lik bir cam hücre içerisinde, pirit elektrot karşısına kalomel referans elektrodu yerleştirilerek yapılmıştır. Yapılan bütün ölçümler hidrojen elektroda çevrilerek değerlendirilmiştir.

3.2 Deneylerde Kullanılan Pirit Numuneleri ve Özellikleri

Bu çalışmada deneysel çalışmalara esas olan numuneler, Türkiye'nin çeşitli bölgelerinden elde edilmiş beş farklı pirit numunesidir. Çalışmada kullanılan piritler genellikle ait olduğu bölge ve cevherleşme zonu ile isimlendirilmişlerdir. Numunelerin alındığı bölgeler seçilirken yatak özelliği, oluşum şekli gibi kriterlerden ziyade, özellikle piritlerin içerdiği safsızlıkların farklı olmasına dikkat edilmiştir. Ayrıca daha önce İTÜ, Maden Fakültesi, Cevher ve Kömür Hazırlama Anabilim Dalı'nda yapılan birtakım projeler sırasında, piritten dolayı karşılaşılan bazı sorunlar

nedeniyle bu numuneler tercih edilmiştir. Pirit numunelerinin alındıkları bölgeler ve özellikleri deneylere hazırlanmaları aşağıda özetlenmiştir.

3.2.1 Pirit Numunelerinin Orijini ve Deneylere Hazırlanması

Küre Masif Pirit Numunesi: Küre masif pirit cevheri büyük miktarda saf halde bulunması nedeniyle üzerinde en fazla deneysel çalışmaların yapıldığı cevherdir. Kastamonu, Küre Bakırlı Pirit İşletmesinden el ile toplanarak alınan masif piritlerin, genellikle sert yapılı olduğu ve kuvars dışında yabancı mineral içermediği gözlenmiştir. Laboratuvarlara getirilen cevher numunesi kırıldıktan sonra, 1+0.5 mm boyut grubu deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere ayrılmıştır. Bu pirit cevheri, yantaşı olan kuvars mineralini ayırmak amacıyla bromoformda yüzdürme-batırma işlemine tabi tutulmuştur. Piritli ağır kısım deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere stoklanmıştır.

Küre Dissemine Pirit Numunesi: Küre dissemine pirit cevheri yine Kastamonu Küre Bakırlı Pirit İşletmesinde bir cevher zonunu oluşturmaktadır. Bu cevherde pirit, genellikle bazalt bileşimli kayaların kırık ve çatlaklarında, damarimsı, saçılım ve breşik yapıda bulunmaktadır (Küre Raporu,1994). Cevher kırıldıktan sonra, 1+0.5 mm boyut grubu deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere ayrılmıştır. Siyah renkli silikatlardan ayırmak üzere manyetik ayırma, kuvarstan ayırmak amacıyla ise bromoform ile yüzdürme-batırma deneyleri yapılmıştır. Ağır piritli kısım yine deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere stoklanmıştır.

Murgul Pirit Numunesi: Murgul piriti, Artvin-Murgul Bakır İşletmesinden elle toplanan katkısız ve mükemmel pirit kristallerinden oluşmaktadır. Pirit kristallerinin içlerinden en temizleri seçilerek, numunelerin sadece üzerindeki killi kısımlar yıkanmıştır. Genellikle çok temiz olan bu kristallerde herhangi bir zenginleştirme işlemine gerek duyulmamıştır. Pirit kristalleri kırıldıktan sonra, çeşitli boyut gruplarına ayrılarak saklanmıştır. Deneylerde 1+0.5 mm boyut grubu malzeme kullanılmıştır.

Uludağ Pirit Numunesi: Uludağ piriti, Bursa-Uludağ şelit cevherinden sarsıntılı masa ile ayrılmış bir numunedir. Malzemenin boyutu 2 ile 1 mm arasındadır. Ürün

çok temiz olduğu için herhangi bir zenginleştirme işlemi yapılmamış, sadece mikroskop altında nadiren rastlanılan bazı yantaşlar uzaklaştırılmıştır.

Divriği Pirit Numunesi: Divriği pirit numunesi, Sivas-Divriği demir cevheri zenginleştirme tesis artıklarından birtakım zenginleştirme işleminden geçirildikten sonra elde edilmiştir. Laboratuvarında sınıflandırma, manyetik ayırma ve gravite gibi cevher hazırlama yöntemleri kullanılarak, deneylere esas olan safa yakın Divriği Pirit numunesi hazırlanmıştır. Divriği pirit numunesi çalışmada kullanılan piritler içerisinde en ince boyutlusu (0.5+0.105 mm) olup, daha sonraki deneylerde kullanılmak üzere stoklanmıştır.

3.2.2 Pirit Numunelerinin X-Ray Difraktometre (XRD) Metodu ile İncelenmesi

Philips PW1729, X-Ray difraktometre cihazı hazırlanmış pirit numunelerinin içerdiği mineralleri saptamak amacıyla kullanılmıştır. Küre Masif Pirit, Küre Dissemine Pirit, Murgul Pirit ve Uludağ Pirit toz örneklerden, Divriği numunesi ise kesitinden incelenmiştir. Bu numunelerin X-Ray difraksiyon modelleri, Ek 1'de Şekil A1.1, A1.2, A1.3, A1.4 ve A1.5'te görülmektedir. Bu modellerden anlaşılacağı gibi, pirit numunelerinin çoğu safa yakın olmakla birlikte, sadece Küre Dissemine Pirit numunesinde belirli oranda kuvars minerali bulunmaktadır.

3.2.3 Pirit Numunelerinin Kimyasal Analizleri

Pirit numunelerinin Fe, Cu, Co, Ni ve S analizleri atomik absorpsiyon ve ESCHKA yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Ayrıca çözünmeyen madde miktarı asit ile eritilerek bulunmuştur. ICP cihazı ile ise, daha çok emprütelerin tespit edilmesi amacıyla yönelik olarak, detaylı metal analizleri yapılmıştır. Bu analiz sonuçları birleştirilerek Tablo 3.1'de verilmiştir.

Kimyasal analiz sonuçlarına göre, piritlerin çoğu safa yakın olmakla birlikte, safsızlıklar halinde diğer mineraller ve elementleri de içermektedirler. Dissemine Pirit yantaşı kuvarstan tam olarak temizlenemediğinden en fazla safsızlık içeren pirit numunesidir. %8.91 çözünmeyen madde içermektedir. Buna karşılık Murgul Pirit numunesi ise en az safsızlık içeren pirit numunesi olarak görülmektedir. Sadece %0.135'lik bakır içeriği diğer piritlerle kıyaslandığında biraz yüksektir. Divriği

piritindeki kobalt ve nikelin yine diğer piritlere göre yüksek olması dikkat çekicidir. Uludağ piriti ise kurşun, wolfram, bizmut ve gümüş açısından diğer piritlere göre daha yüksek içeriklere sahiptir.

Tablo.3.1 Pirit Numunelerinin Kimyasal Analiz Sonuçları

NumuneAdı Element	Küre Masif Piriti	Küre Disemine Piriti	Murgul Piriti	Uludağ Piriti	Divriği Piriti
Fe, %	47.52	45.15	48.65	47.19	44.51
S, %	51.53	46.67	52.16	53.38	50.97
Cu, %	0.104	0.026	0.135	0.028	0.025
Co, %	0.113	0.147	—	—	0.678
Ni, %	—	—	—	—	0.510
Ti, %	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Na, %	0.006	0.006	0.006	0.008	0.008
Ca, %	0.033	0.026	0.035	0.103	0.249
Mg, %	0.022	1.08	0.02	0.017	0.042
Al, %	0.016	0.084	0.015	0.007	0.03
P, %	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.023
K, %	0.013	0.014	0.012	0.017	0.019
Pb, ppm	21	20	40	853	241
Zn, ppm	72	79	39	627	197
Bi, ppm	12	16	35	1410	25
Mn, ppm	<1	<1	8	38	25
Mo, ppm	<1	<1	<1	<1	<1
Cd, ppm	<1	<1	<1	<1	<1
Sb, ppm	4	<3	<3	<3	5
Sn, ppm	<3	<3	<3	<3	<3
W, ppm	2	<1	127	724	20
V, ppm	20	20	18	24	23
Ag, ppm	1.5	1.4	2.1	33.4	3.5
Li, ppm	1	1	<1	1	1
La, ppm	<1	<1	<1	<1	1
Cr, ppm	2	<1	<1	<1	<1
Ba, ppm	5	4	5	8	7
As, ppm	79	54	<3	6	1644
Sr, ppm	2	1	1	2	5
Y, ppm	<1	<1	<1	<1	<1
Zr, ppm	4	3	3	5	6
Be, ppm	4.1	3.2	3.1	5.1	4
Çözünmeyen, %	0.84	8.91	—	—	1.84

3.2.4 Piritlerin Mineralojik Özellikleri

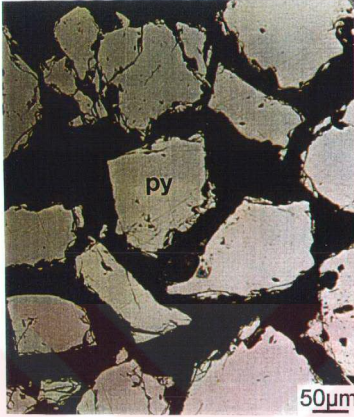
Deneylerde kullanılan çeşitli yörelere ait pirit örnekleri önce kalıba alınarak peletlenmiş daha sonra parlak kesitleri hazırlanmıştır. Kesitlerin mikroskobik incelemeleri sonucunda elde edilen bulgular aşağıda özetlenmiştir.

Küre Masif Piriti: Genellikle sert ve masif görünümlü pirit tanelerine konsantrik, kabuksu ve kataklastik yapılarda rastlanmaktadır. Küre Masif Piritin genel görünümü Şekil 3.2'de verilmektedir. Pirit tanelerinin içerisinde 5 ile 60 mikron arasında değişen boyutlarda kalkopirit tanelerine rastlanılmakta, ayrıca çatlak dolgusu halinde de kalkopirit izlenmektedir (Şekil 3.3). Bazı örneklerde pirit içerisinde yer yer sfalerit ve kuvars tanelerine de rastlanmaktadır.

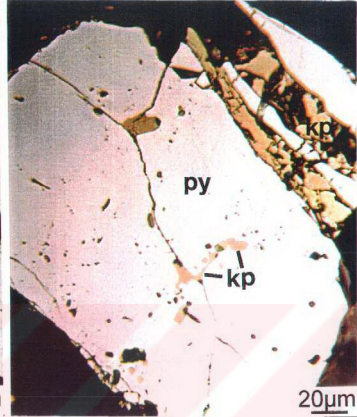
Küre Dissemine Pirit: Pirit çoğunlukla yarı öz biçimli ve öz biçimli taneler halinde izlenmektedir. Bundan önceki çalışmalarda da piritin çoğunlukla çatlak dolgusu halinde bazalt ve kuvars içinde damarsı, ağsı ve bireşik yapılar halinde olduğu belirtilmektedir (Küre Raporu,1994). Kesitlerde pirit taneleri genellikle kuvars ve gang mineralleri ile kenetli veya bileşik taneler halinde bulunmaktadır(Şekil 3.4). Pirit tanelerinin içerisinde sfalerit, kalkopirit, kuvars, kromit, spekülarit tanelerine yer yer rastlanmaktadır (Şekil 3.5). Ayrıca bu piritlerin içerisinde hematit ve rutil bulunduğu yine önceki çalışmada belirtilmiştir.

Murgul Piriti: Öz biçimli pirit kristallerinin kırılması ile elde edilen pirit taneleri genellikle çubuksu yapılarda izlenmektedir Murgul Pirit Numunesinin genel görünümü Şekil 3.6'da görülmektedir. Bazı örneklerde pirit tanelerinin içersinde ağsal yapılarda ve mikro çatlaklar boyunca kalkopirit tarafından ornatıldıkları gözlenmektedir (Şekil 3.7). Yer yer pirit tanelerinin içersinde hematit ve kuvars tanelerine rastlanmıştır.

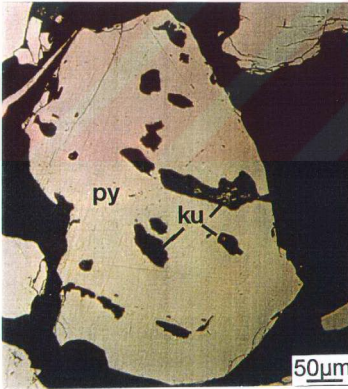
Uludağ Piriti: Kesitlerde çoğunlukla öz biçimli ve yarı biçimli taneler halinde izlenmekte, yer yer kataklastik yapıda göstermektedir (Şekil 3.8). Pirit tanelerinin kırık ve çatlakları boyunca kalkopirit, sfalerit, bizmutinit ve galen gibi sülfürlü minerallerin sokulum yaptıkları ve bu minerallerin yer yer piriti ornatıldıkları gözlenmektedir. Özellikle pirit tanelerinin içersinde 5 mikron ile 75 mikron boyutunda değişen bizmutinit tanelerine yaygın olarak rastlanmaktadır (Şekil 3.9). Ayrıca kalkopiritin ayrışması sonunda koveline dönüşmüş taneler de görülmüştür.



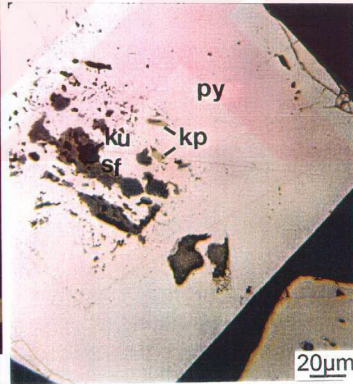
Şekil 3.2 (Büy.200) Küre Masif Piriti: Pirit (py) Tanelerinin Genel Görünümü.



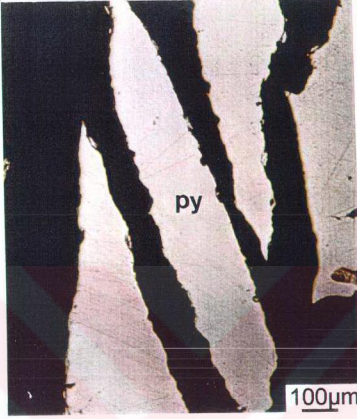
Şekil 3.3 (Büy.500) Küre Masif Pirit (py) Tanelerinin İçersinde ve Çatlaklarında İzlenen Kalkopirit (kp)



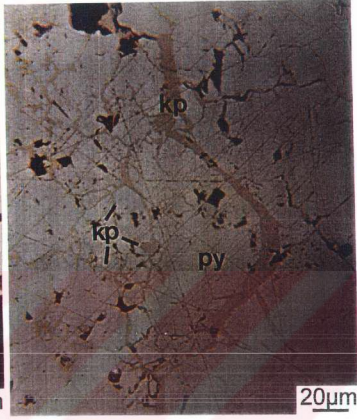
Şekil 3.4 (Büy.200) Küre Dissemine Pirit: Pirit (py) içersinde izlenen Kuvars(ku) Taneleri



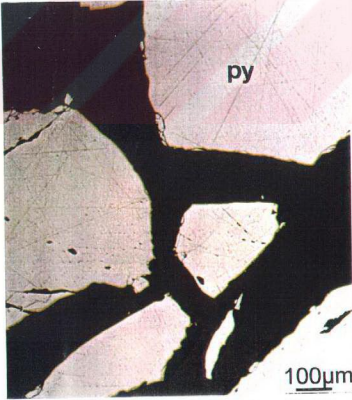
Şekil 3.5 (Büy.500) Küre Dissemine Pirit: Pirit (py) içersinde İzlenen Sfalerit (sf), Kalkopirit(kp) ve Kuvars(ku) Taneleri



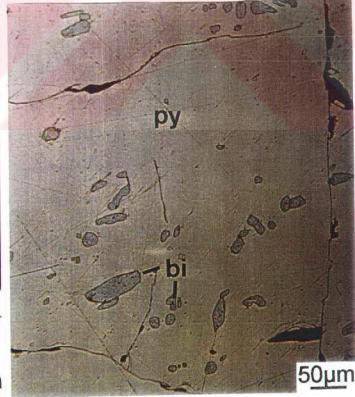
Şekil 3.6 (Büy.100) Murgul Pirit: Genellikle Çubuk Şekli Taneler halinde izlenen Pirit (py)



Şekil 3.7 (Büy.500) Murgul Pirit: Pirit (py) içersinde Ağsal yapılarda İzlenen Kalkopirit(kp)

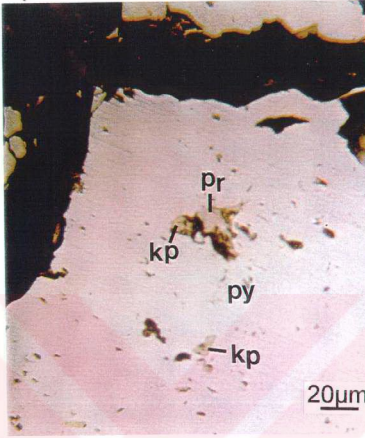


Şekil 3.8 (Büy.100) Uludağ Pirit: Pirit (py) Tanelerinin Genel Görünümü

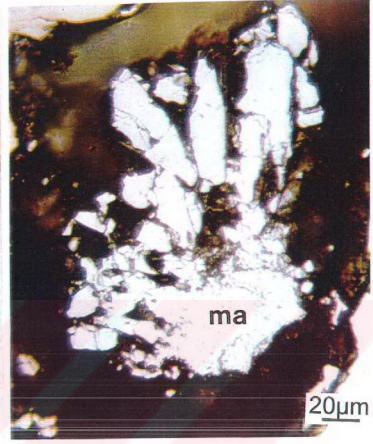


Şekil 3.9 (Büy.200) Uludağ Pirit: Pirit (py) içersinde İzlenen Bizmutinit(bi), Taneleri

Divriği Piriti: Bu örneklerde piritler öz biçimsiz taneler halinde izlenmektedir. Pirit içerisinde kalkopirit ve pirotin (3 mikron boyutunda) bazen kenetli halde, bazen de saçılım halinde izlenmektedir (Şekil 3.10). Örneklerde piritle birlikte markasitin de bulunduğu gözlenmiştir (Şekil 3.11).



Şekil 3.10 (Büy.500) Divriği Piriti: Pirit (py) İçersinde İzlenen Pirotin (pr) ve Kalkopirit (kp)Taneleri.



Şekil 3.11 (Büy.500) Divriği Piriti:Pirit (py) Taneleri ile Birlikte Yaygın Olarak İzlenen Markasit(ma).

3.3 Küre Masif Pirit Numunesi İle Yapılan Deneyler

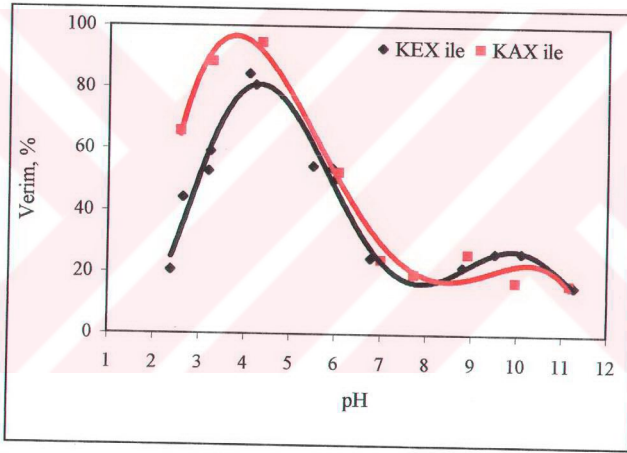
Bu çalışmada, Küre Masif Pirit numunesi özellikle ksantat ile adsorpsiyon mekanizmasının açıklanması amacıyla yönelik olarak üzerinde en fazla çalışılmış pirittir. Diğer piritler ile yapılan bütün incelemeler Küre Masif Pirit üzerinde de yürütülmüş, çözeltiye geçen iyonların tayini, FTIR çalışmaları, adsorpsiyon çalışmaları ise sadece bu pirit üzerinde incelenmiştir.

3.3.1 Hallimond Tüpü İle Yapılan Flotasyon Deneyleri

Saflaştırılmış Küre Masif Pirit numunesi üzerinde yapılan flotasyon deneylerinde Hallimond tüpü kullanılmıştır. 1 gram numune her deneyden önce agat havan ile kuru olarak öğütülüp, 0.105±0.044 mm boyut grubunda hazırlanmıştır. Taze öğütülmüş numuneler 2 dakikalık flotasyon süresinde, değişik deney şartlarında Hallimond tüpünde yüzdürülmüştür. Deneylerde 4.4 ml/dak'lık azot gazı

kullanılmıştır. Her deney sonunda yüzen ve batan ürünler kurutularak, yüzen ve batan ürünlerin miktarlarından flotasyon verimleri hesaplanmıştır.

Küre Masif Pirit İle Farklı pH'larda Flotasyon Deneyleri: Potasyum etil ve amil ksantatlar ile, pH'ya bağlı olarak Küre Masif Piritin yüzebilirliği incelenmiştir. Deneylerde kullanılan ksantatlar Hoechst firmasının reaktifleridir. Bu reaktifler aseton ile çözündürüldükten sonra, eter ile yeniden kristalleştirilerek bir kez temizlenmiştir (Vogel,1956). 0.1 ml' lik metil iso bütül karbinol (MIBC) köpürtücüsü bütün deneylerde kullanılmıştır. Taze öğütülmüş numune istenilen pH'larda, 1×10^{-4} mol/l'lik sabit ksantat konsantrasyonunda 5 dakika kondisyonlanmıştır. Küre Masif Pirit'in pH'ya bağlı yüzebilirlik eğrileri Şekil 3.12'de verilmektedir.

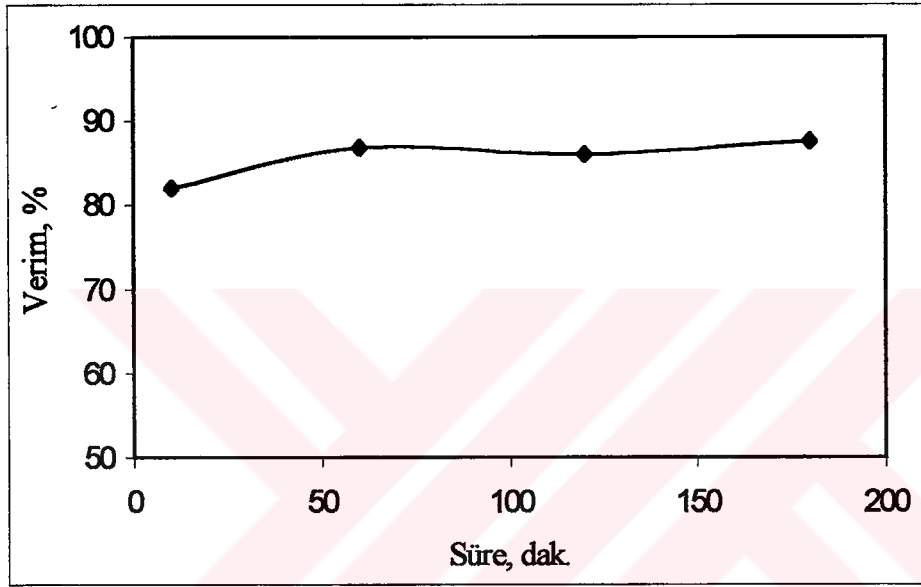


Şekil 3.12 Etil ve Amil Ksantat ile Küre Masif Piritin pH'ya Bağlı Flotasyon Verim Eğrileri.

Şekilden de görülebileceği gibi, Küre Masif Pirit her iki kollektör ile, pH 3 ve 5 arasında en yüksek verimlerle yüzmektedir. pH 4'te pirit maksimum yüzebilirlik verimi göstermektedir. Potasyum amil ksantat ile yüzebilirlik verimi etil ksantata göre biraz daha fazladır. Her iki ksantat ile pH 6'dan sonra pirit basılmaya başlamaktadır.

Kondisyonlama Süresinin Flotasyona Etkisi: Ön kondisyonlama süresinin piritin yüzebilirliği üzerindeki etkisini görmek amacıyla, farklı sürelerde kondisyonlanan pirit, 5 dakika da potasyum etil ksantat ile kondisyonlandıktan sonra flotasyon yapılmıştır. pH 4'te ve 1×10^{-4} mol/l sabit ksantat konsantrasyonunda yapılan bu deneylerin sonuçları Şekil 3.13'de verilmektedir.

Şekil 3.13'den de görülebileceği gibi kondisyonlama süresine bağlı olarak, 60 dakikadan sonra piritin yüzebilirliğinde önemli bir değişim gözlenmemiştir.



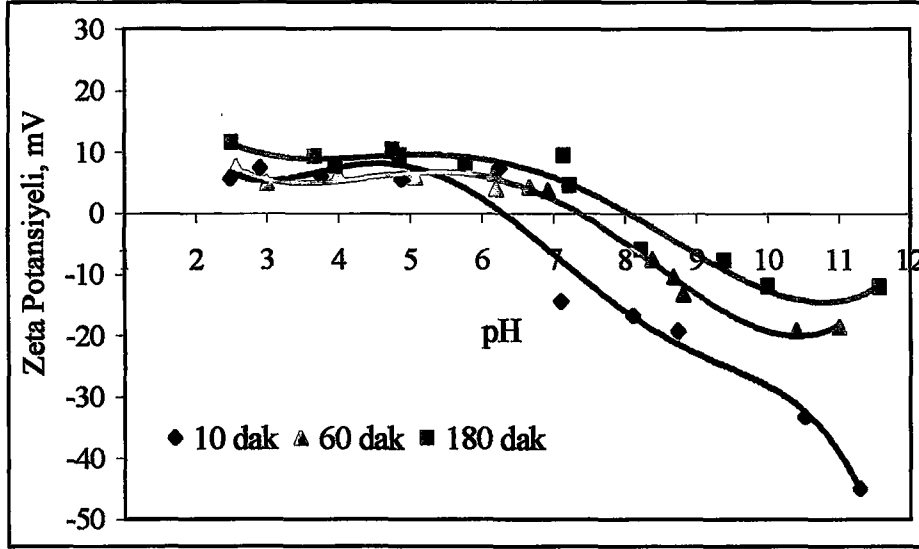
Şekil 3.13 Kondisyonlama Süresinin Küre Masif Piritin Flotasyon Verimi Üzerindeki Etkisi.

3.3.2 Küre Masif Piritin Elektrokinetik Potansiyel Ölçümleri

Elektrokinetik potansiyel ölçümlerinde kullanılan cihaz ve ölçüm tekniği ile ilgili bilgiler Bölüm 3.1'de verilmiştir. Numune agat havanda 0.044 mm (325 mesh) altına öğütülmüştür. Taze öğütülen 0.5 gram numune 250 ml'lik çift distile suda, pH 5'te karıştırılmıştır. Bu stok çözeltiden 30 ml'lik örnekler alınarak, pH'sı ölçüm yapılacak değere ayarlanmıştır. pH'sı ayarlanan çözelti zetametre hücresine yerleştirildikten sonra, en az 15 ölçüm yapılmıştır.

Kondisyon Süresinin Elektrokinetik Potansiyel Üzerindeki Etkisi: pH 5'te, 10, 60, 180 dakika ön kondisyonlama yapıldıktan sonra, ön kondisyonlamaya tabi tutulan ana çözeltiden 30 ml'lik hacimlerde örnekler alınmıştır. Bu çözeltilerin

pH'ları ölçüm yapılacak değerlere ayarlanarak pH'ya karşı zeta potansiyel değerleri ölçülmüştür. Kondisyonlama süresinin etkisi, 10, 60 ve 180 dakika için Şekil 3.14'de verilmektedir.

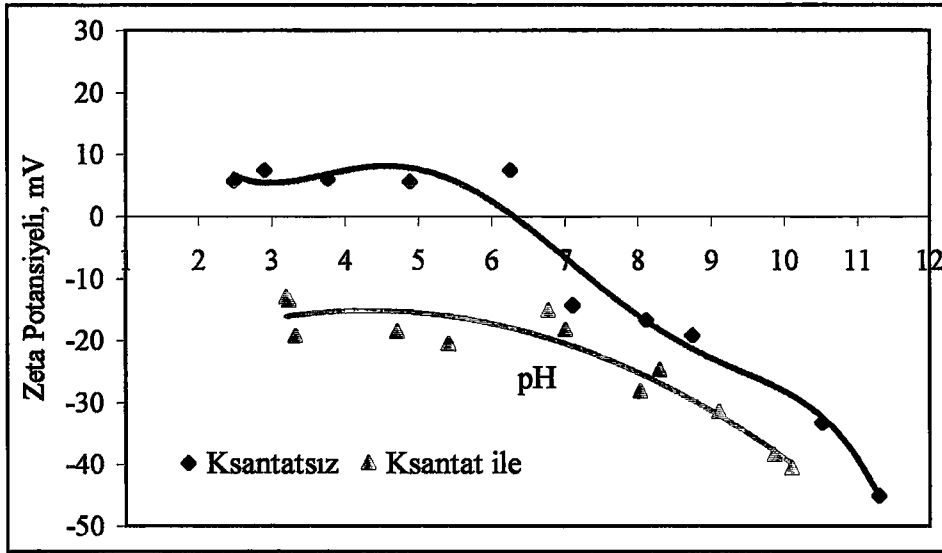


Şekil 3.14 Farklı Sürelerde Kondisyonlanan Küre Masif Piritin Zeta Potansiyel Eğrileri.

Şekil 3.14'den de görülebileceği gibi, Küre Masif Piritin sıfır yük noktası kondisyon süresinin 10 dakikadan 180 dakikaya artmasına bağlı olarak pH 6'dan pH 8'e doğru değişmektedir.

Sabit Ksantat Konsantrasyonunda pH'ya Karşı Elektrokinetik Potansiyel Ölçümleri: Ksantatın etkisini görmek amacıyla yapılan deneylerde, Küre Masif Pirit numunesi 10 dakika karıştırıldıktan sonra, 1×10^{-4} mol/l'lik potasyum etil ksantat ile 5 dakika kondisyonlanmıştır. Şekil 3.15'te ksantatsız ve 1×10^{-4} mol/l'lik potasyum etil ksantatlı ortamda piritin zeta potansiyel eğrisi pH'ya karşı verilmektedir.

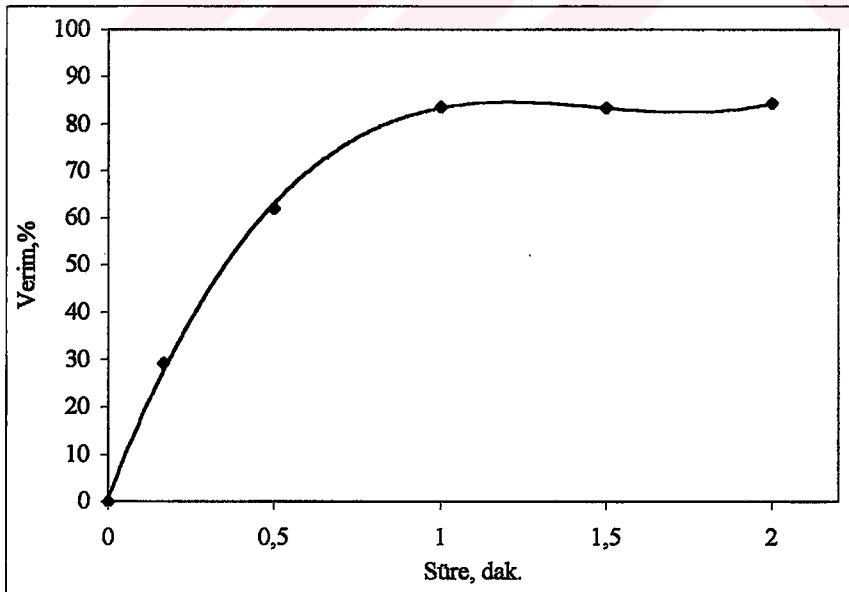
Ortama potasyum etil ksantat eklendiği zaman piritin yüzey yükü negatif değerlere doğru değişmektedir. Sıfır yük noktası olan pH 6'nın altındaki bölgelerde, ksantat ilavesiyle piritin pozitif olan yüzey yükü, negatif değerlere doğru belirgin bir şekilde kaymaktadır.



Şekil 3.15 Küre Masif Piritin Ksantatsız ve Potasyum Etil Ksantatlı Ortamda pH'ya Karşı Zeta Potansiyel Eğrisi.

3.3.3 Küre Masif Piritin Flotasyon Kinetiği

Bu deney grubunda zamana bağlı olarak, yüzebilen pirit miktarları tespit edilmiştir. Potasyum etil ksantat konsantrasyonu 1×10^{-4} mol/l, pH 3.80 ile 4 arasındadır. Flotasyon süresi 0.17 dakika ile 2 dakika arasında değişmektedir. Küre Masif Pirit farklı sürelerde yüzdürülerek Şekil 3.16'daki süreye bağlı verim eğrisi elde edilmiştir.



Şekil 3.16 Küre Masif Piritin Köpük Alma Süresine Bağlı Olarak Verim Eğrisi

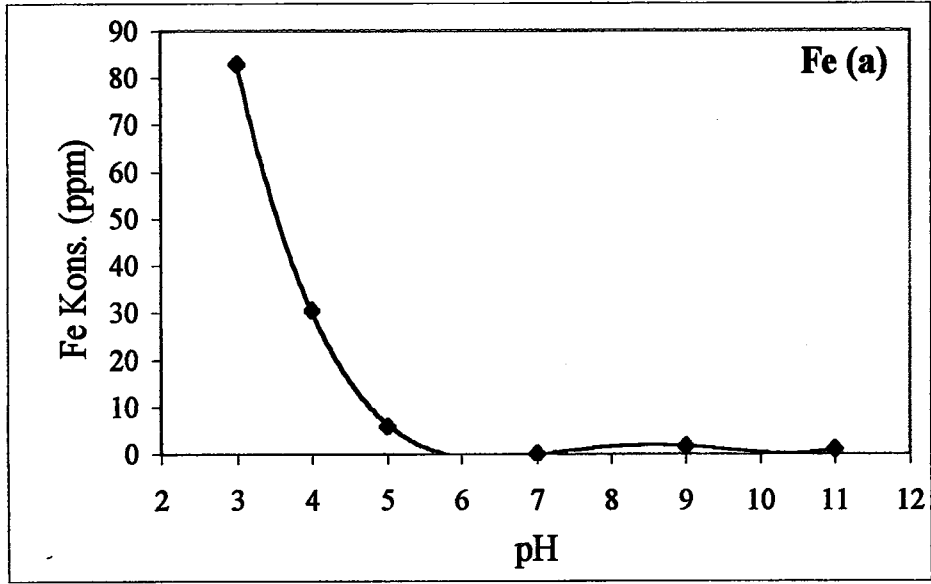
Küre Masif Pirit 1 dakika sonunda %83 gibi bir verime ulaşmakta ve bundan sonraki köpük alma süresinin artmasının verim üzerinde herhangi bir etkisi olmamaktadır.

3.3.4 Küre Masif Pirit Çözeltilerinde Bazı Metal İyonlarının Davranışının Belirlenmesi

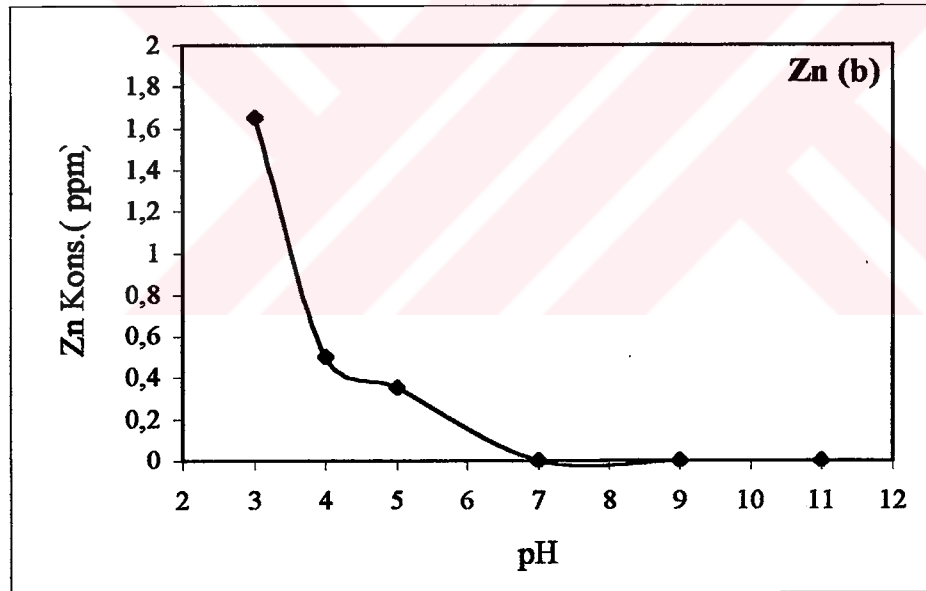
Deneylere esas olan Küre Masif Piritinin kimyasal analizleri (Çizelge 3.1) ve mineralojik incelemeleri dikkate alındığında bu piritin az miktarda da olsa, empürite halinde başka mineralleri de bulundurduğu görülmektedir. Piritin hem kendi yapısında, hem de yanında kendisine eşlik eden diğer minerallerin yapısında bulunan metal iyonlarının farklı şartlarda çözeltilerdeki davranışını incelemek amacıyla birtakım deneyler yapılmıştır. Çözelti şartları genellikle önceki deneylere de (Flotasyon ve zeta potansiyel ölçümleri) ışık tutabilmek amacıyla, farklı pH'larda, ksantatlı ve ksantatsız ortamlarda, süreye bağlı olarak belirlenmiştir.

İlk deney grubunda, 44 mikron altına öğütülmüş, 5 gram Küre Masif Piriti, 100 ml saf suda, pH NaOH ve HCl ile ayarlanarak, değişik pH'larda sürekli olarak karıştırılmıştır. Sürekli karıştırılan çözeltiden 15, 30, 60, 120, 180 gibi sürelerde, örnekler alınmıştır. Bu örnekler daha sonra santrifüj edilerek, katı ve sıvı ayrılmıştır. Sıvı kısımlarda çözeltiye geçen iyonları tespit etmek amacıyla, ICP (Inductively Coupled Plazma) cihazı ile Fe, Co, Ni, Zn ve Cu analizleri yapılmıştır. Çözeltilerde Cu iyonu tespit edilemediğinden, Cu iyonunun değişimi verilmemiştir. Şekil 3.17 a, Şekil 3.17 b'de sırasıyla Fe ve Zn iyonlarının, Şekil 3.18 a, Şekil 3.18 b'de ise Co ve Ni iyonlarının 10 dakika süre sonunda pH'ya bağlı değişimleri verilmektedir.

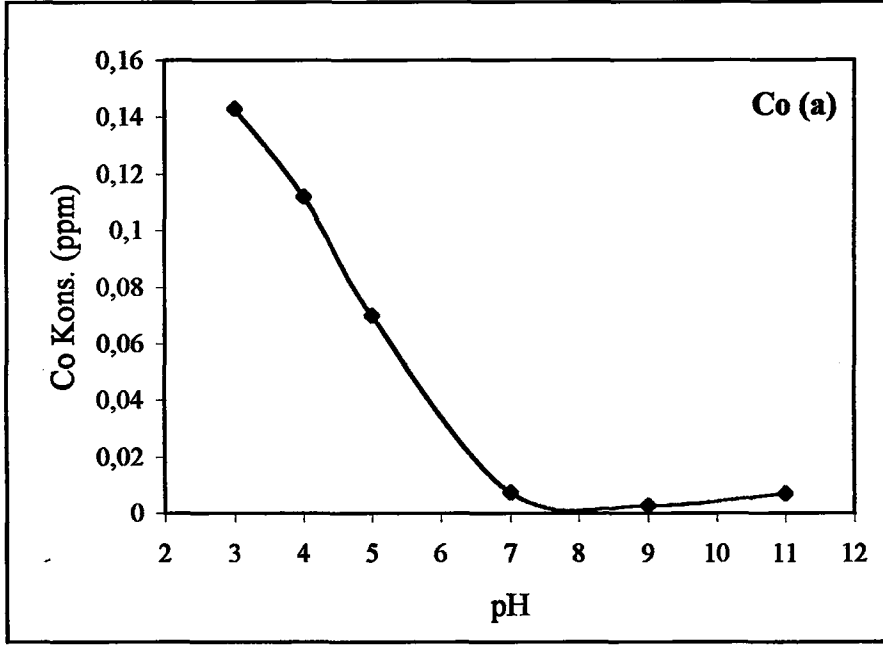
Şekil 3.17 a, 3.17 b, Şekil 3.18 a ve 3.18 b'den de görülebileceği gibi asidik bölgelerde çözeltideki metal iyonlarının konsantrasyonu artmaktadır. Metal iyonları içinde en fazla demir iyonu konsantrasyonunun arttığı görülmektedir. pH 3'te demir iyonu konsantrasyonu 80 mg/l civarındadır. Nötr ve bazik pH'larda bu metal iyonları hidroksitler halinde çöktüğünden, sıvı fazda metal iyonları bulunamamıştır.



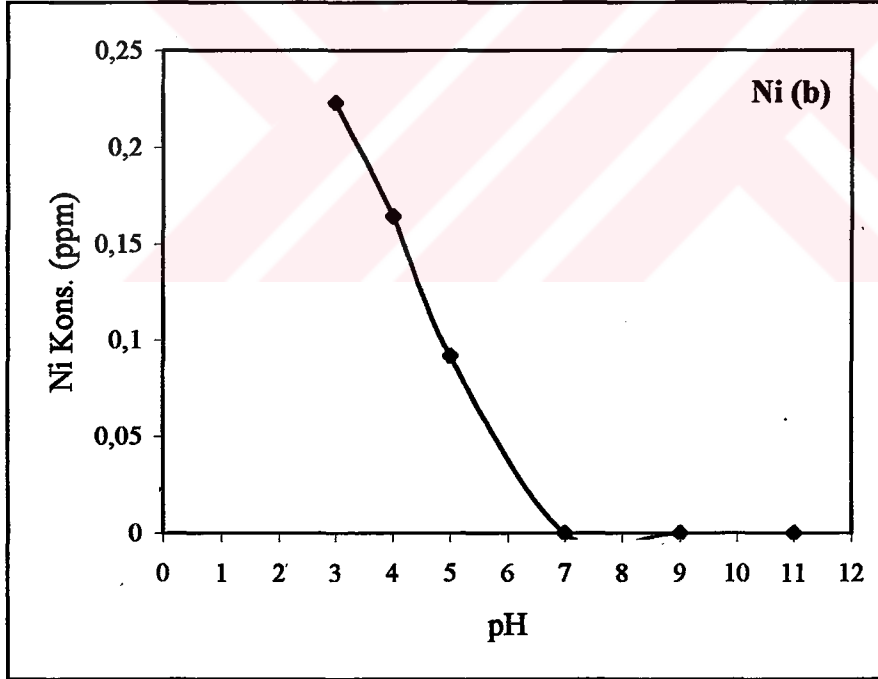
Şekil 3.17 a Demir Metal İyonlarının pH'ya Bağlı Konsantrasyonu



Şekil 3.17 b Çinko Metal İyonlarının pH'ya Bağlı Konsantrasyonu



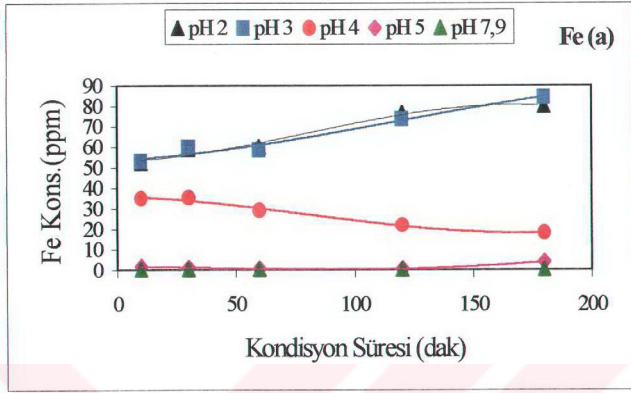
Şekil 3.18 a Kobalt Metal İyonlarının pH'ya Bağlı Konsantrasyonu



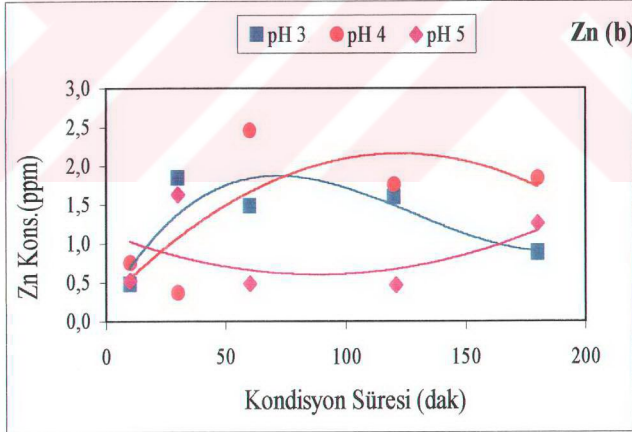
Şekil 3.18 b Nikel Metal İyonlarının pH'ya Bağlı Konsantrasyonu

Şekil 3.19 a, b ve 3.20 a, b'de ise, bu metal iyonlarının en fazla bulunduğu pH'lar olan 3, 4 ve 5'te süreye bağlı olarak konsantrasyon değişimi verilmektedir. pH azaldıkça, çözeltiliye geçen metal iyonu konsantrasyonu artmaktadır. Yine demirin çözeltiliye en fazla geçen metal iyonu olduğu açıkça görülmektedir. Demir iyonunun

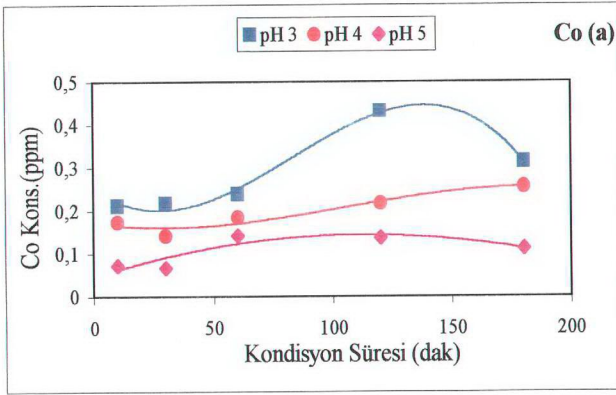
konsantrasyonu diğer metal iyonlarından farklı olarak daha geniş bir pH aralığında analiz edilmiştir.



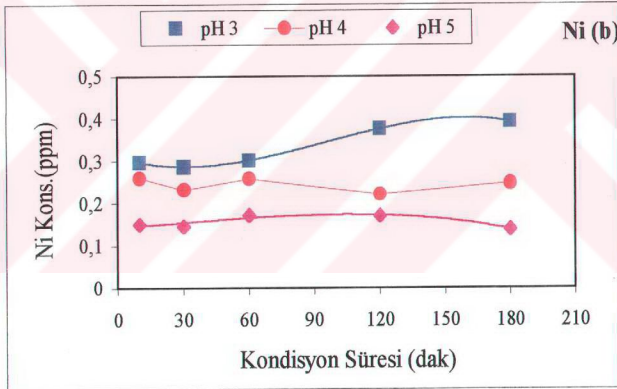
Şekil 3.19 a Zamana Bağlı Olarak pH 2, 3, 4 ve 5'te Demir Metal İyonlarının Değişimi



Şekil 3.19 b Zamana Bağlı Olarak pH 3, 4 ve 5'te Çinko Metal İyonlarının Değişimi

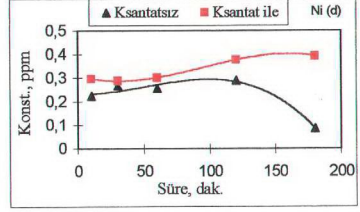
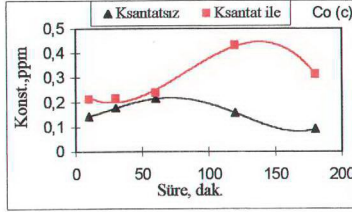
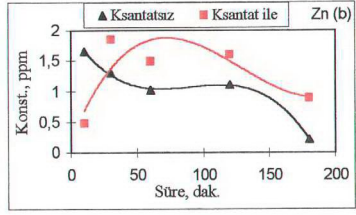
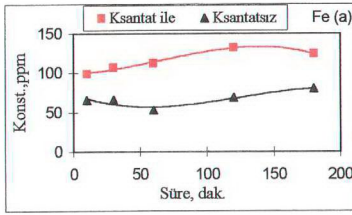


Şekil 3.20 a Zamana Bağlı Olarak pH 3, 4 ve 5'te Kobalt Metal İyonlarının Değişimi

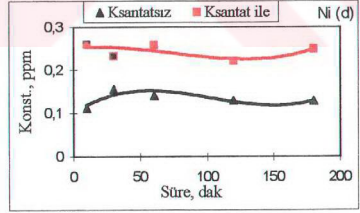
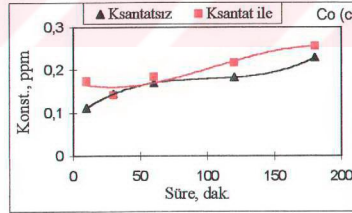
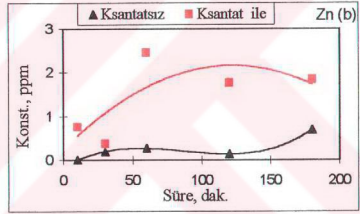
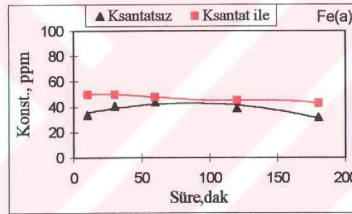


Şekil 3.20 b Zamana Bağlı Olarak pH 3, 4 ve 5'te Nikel Metal İyonlarının Değişimi

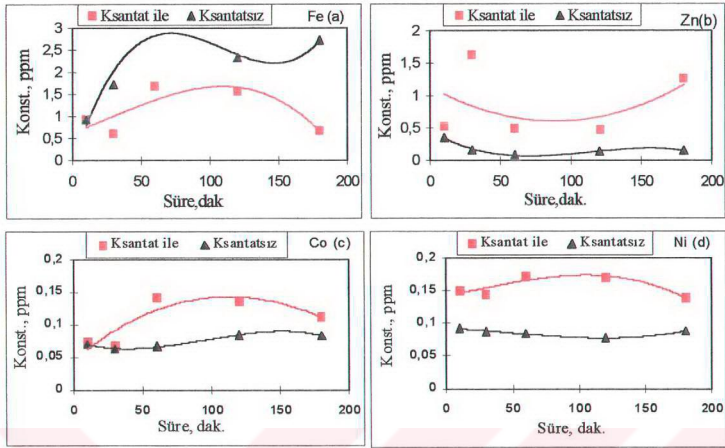
Aynı koşullarda ortama sabit miktarda ksantat eklendiğinde ise metal konsantrasyonları Şekil 3.21, 3.22 ve 3.23'deki gibi değişmektedir.



Şekil 3.21 pH 3'te, Ksantatlı ve Ksantatsız Ortam da Metal İyonlarının Süreye Bağlı Konsantrasyon Değişimi. a) Demir b) Çinko c) Kobalt d) Nikel



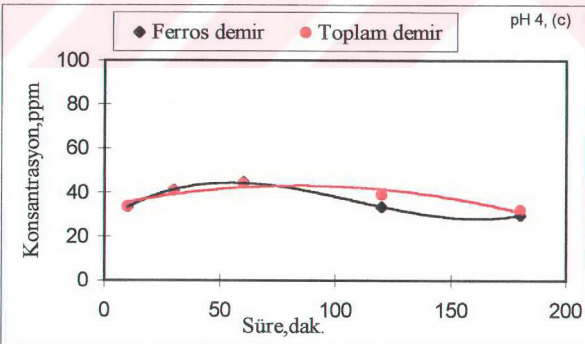
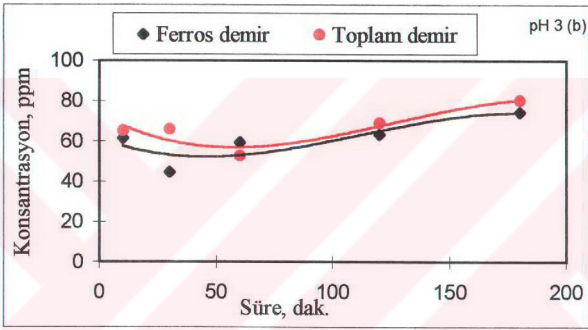
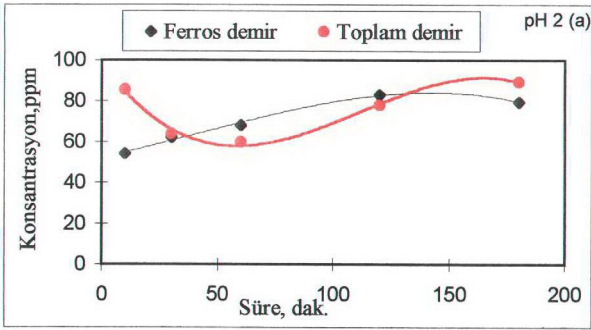
Şekil 3.22 pH 4'de, Ksantatlı ve Ksantatsız Ortamda, Metal İyonlarının Süreye Bağlı Olarak Konsantrasyon Değişimi a) Demir b) Çinko c) Kobalt d) Nikel



Şekil 3.23 pH 5'te, Ksantatlı ve Ksantatsız Ortamda, Metal İyonlarının Süreye Bağlı Olarak Konsantrasyon Değişimi a) Demir b) Çinko c) Kobalt d) Nikel

Yukarıdaki şekillerden de görülebileceği gibi pH 3'te ksantat eklendiği zaman çözeltiye geçen metal iyonlarının konsantrasyonu, ksantatsız duruma göre önemli ölçüde artmaktadır. Bu artış demir iyonu konsantrasyonu için, ksantatsız duruma oranla hemen hemen iki katı mertebesinde. pH 4'te ve 5'te ksantatlı ve ksantatsız ortamda demir konsantrasyonu hemen hemen aynı kalmakta, diğer iyonların çok az olan çözünürlüklerinde yine bir miktar artış gözlenmektedir.

Demir iyonlarının çözeltilerde bulunuş şekillerini belirlemek amacıyla bazı analizler yapılmıştır. Çözeltiye geçen demirin ferros (Fe^{+2}) veya ferrik (Fe^{+3}) olup olmadığını belirlemek amacıyla, çözeltilde ferros demir analizi yapılmıştır. Bu analiz için potasyum permanganat titrasyon yöntemi kullanılarak ferros miktarı tespit edilmiştir. Deneylerde pH 2, 3 ve 4'te kondisyonlanan pirit numunelerinden (daha önceki deneylerde olduğu gibi) süreye bağlı olarak örnekler alınmış, bu numuneler santrifüj edilerek katı kısmı ayrıldıktan sonra, sulu kısımda ICP cihazı ile toplam demir analizi ve potasyum permanganat titrasyon analiz yöntemi ile ferros (Fe^{+2}) demir analizi yapılmıştır. Toplam demir miktarından, ferros (Fe^{+2}) miktarı çıkarılarak ferrik (Fe^{+3}) miktarı tespit edilmiştir. Ferros (Fe^{+2}) ve ferrik (Fe^{+3}) miktarları Şekil 3.24'deki grafiklerde verilmektedir.



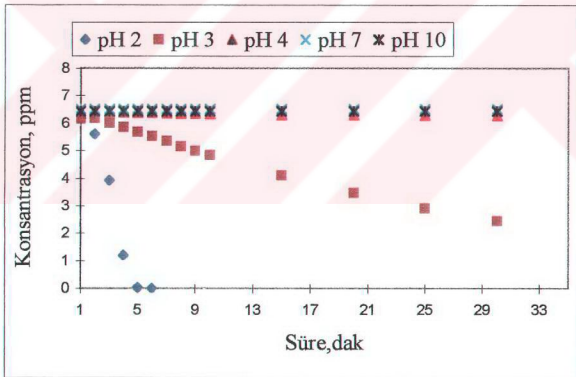
Şekil 3.24 Süreye Bağlı Olarak Çözeltiyi Geçen Toplam Demir ve Ferros Demir Konsantrasyonu. a) pH 2'de, b) pH 3'te, c) pH 4'te.

Analiz sonuçlarından da anlaşılacağı üzere, pH:2 dışındaki çözeltilerde demir iyonlarının tamamı ferros (Fe^{+2}) demir şeklinde bulunmaktadır.

3.3.5 Küre Masif Pirit Numunesinin Ksantat İle Adsorplanma Özellikleri

Adsorpsiyon deneylerinden önce, ksantatın farklı pH'lardaki davranışını belirlemek amacıyla, ultraviyole spektrofotometre cihazı ile, ksantat tayini yapılarak süreye bağlı olarak ksantatın bozunması tesbit edilmiştir. Bu deneylerin sonucu adsorpsiyon deneylerinden önce bu kısımda verilmiştir Adsorpsiyon deneylerindeki ksantat tayini için ultraviyole spektrofotometre ve karbon analiz cihazları kullanılmış, bu deneylerin sonuçları ise, kullanılan analiz cihazına göre, iki grup altında toplanmıştır.

Farklı pH'larda Ksantatın Davranışı: Ultraviyole spektrofotometre cihazı ile, adsorpsiyon deneylerine geçmeden önce, ksantatın zamana göre farklı pH çözeltilerinde davranışı incelenmiştir. Çözeltilerdeki potasyum etil ksantatın pH'ya göre değişimi Şekil 3.25'de verilmektedir.

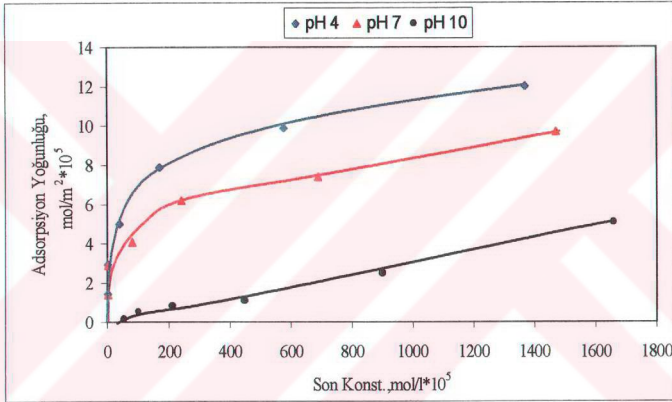


Şekil 3.25 Farklı pH'larda Ksantat Konsantrasyonunun Süreye Bağlı Olarak Değişimi.

Çözeltide bulunan ksantat miktarının ortamın pH'sına bağlı olduğu Şekil 3.26'da açıkça görülmektedir. pH 2-3 gibi çok asidik ortamlarda ksantat süreye bağlı olarak kısa zamanda karbon sülfür ve alkole bozulurken, pH 7 ve 10 gibi bazik pH'larda başlangıçtaki ksantat konsantrasyonu değişmemektedir. Hallimond deney

sonuçlarında (Şekil 3.12) çok asidik bölgelerde piritin yüzemesinin sebebi bu deney sonuçlarından da açıkça anlaşılmaktadır.

Ultraviyole Spektrofotometre Analiz Cihazı Kullanılarak Çözeltilerde Ksantat Miktarının Tesbiti: Potasyum etil ksantatın pirit üzerindeki adsorpsiyon karakteristiği farklı pH ve kollektör konsantrasyonlarında incelenmiştir. Adsorpsiyon deneylerinde 44 mikron altına öğütülmüş Küre Masif Pirit numunesi kullanılmış ve bu numunenin yüzey alanı $0.83 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuştur. Pirit numunesi pH 4, 7 ve 10'da, farklı potasyum etil ksantat konsantrasyonlarında, kondisyonlanmıştır. Küre Masif Piritin üç farklı pH değerinde ksantat ile adsorpsiyon izotermi Şekil 3.26'da görülmektedir.

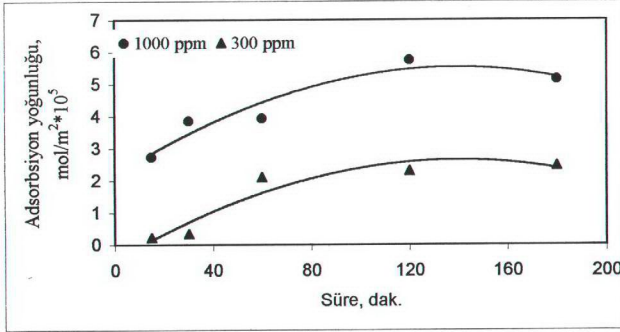


Şekil 3.26 Farklı pH Değerlerinde Küre Masif Pirit Numunesinin Adsorpsiyon İzotermi.

Şekil 3.26'daki adsorpsiyon eğrilerinden de görülebileceği gibi, adsorpsiyon yoğunluğu pH 4'te en fazladır. pH'nın artmasına bağlı olarak adsorpsiyon yoğunluğunun azaldığı gözlenmektedir. Yine bu eğrilerden potasyum etil ksantatın konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak adsorpsiyonun arttığı görülmektedir.

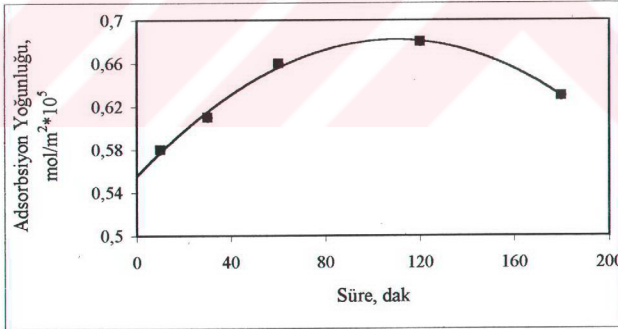
Ayrıca potasyum etil ksantatın konsantrasyonunun etkisi, kondisyon süresine bağlı olarak incelenmiştir. Bu deneyler pH 4'te yapılmış, potasyum etil ksantat konsantrasyonu 300 ve 1000 ppm arasında değiştirilmiştir. İki farklı ksantat miktarında, adsorpsiyon izotermi kondisyon süresine bağlı olarak Şekil 3.27'de

verilmektedir. Ksantat konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon yoğunluğu artmaktadır. İki saat kondisyonlama sonunda adsorpsiyon yoğunluğu pek fazla değişmemektedir.



Şekil 3.27 Küre Masif Piritin Potasyum Etil Ksantat ile Kondisyonlanma Süresinin Adsorpsiyon Yoğunluğu Üzerindeki Etkisi.

Pirit numunesi 10 dakika ile 180 dakika arasında farklı sürelerde sadece saf su ile kondisyonlandıktan sonra, 10 dakika gibi sabit bir sürede ksantat ile kondisyonlandığında ise, Şekil 3.28'deki durum ortaya çıkmaktadır. Deneyler 100 ppm ksantat ile pH 4'te yapılmıştır.

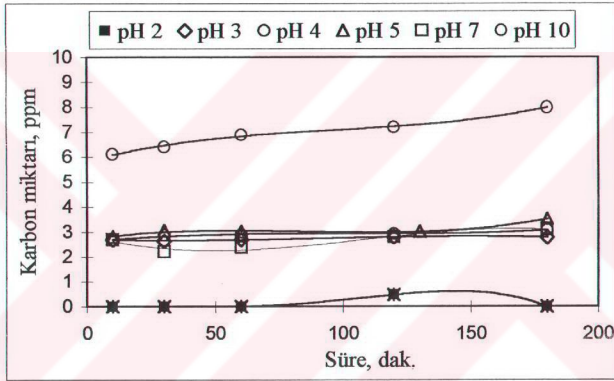


Şekil 3.28 Küre Masif Piritin Saf Su ile Değişik Sürelerde Karıştırıldıktan Sonra, Ksantat ile 10 Dakika Sabit Sürede Kondisyonlanmasının Adsorpsiyon Yoğunluğu Üzerindeki Etkisi

Saf su içinde ön kondisyonlama süresi arttıkça adsorpsiyonun arttığı gözlenmektedir. Sadece 120 dakika sonunda adsorpsiyon yoğunluğu biraz azalmaktadır.

Toplam Organik Karbon Cihazı Kullanarak Çözeltilerde Ksantat Miktarının

Tesbiti: Toplam organik karbon (TOC) cihazı ile çözelti içindeki organik karbon miktarının tespit edilmesi mümkündür. Bu deney grubunda potasyum amil ksantat pirit ile farklı pH'larda ve sürelerde muamele edildikten sonra katı kısım ayrılmıştır. Kalan çözeltide organik karbon miktarı ölçülmüştür. Bu karbon miktarı ksantatın yapısında bulunan karbon miktarına karşılık gelmektedir. Böylece adsorplamadan sonra çözeltide kalan ksantat miktarının hesaplanması mümkün olmaktadır. Şekil 3.29'da pH'ya ve kondisyon süresine göre organik karbon miktarı verilmektedir. Bu organik karbon miktarı ksantatın çözelti içinde kalan miktarı hakkında bilgi vermektedir.



Şekil 3.29 Piritin Kondisyonlanma Süresi ve pH'ya Bağlı Olarak Çözeltide Kalan Karbon Miktarı.

Konsantrasyonu 1×10^{-4} mol/l olan amil ksantat çözeltisinin karbon miktarı (amil ksantatın yapısından gelen) 7,12 ppm olarak hesaplanmıştır. pH 9'da çözeltide kalan karbon miktarı bu değere yakın miktarlarda bulunmuştur. Buna göre amil ksantatın tamamı çözelti içinde kalmakta, pirit yüzeyinde herhangi bir adsorplanma olmamaktadır.

3.3.6 Küre Masif Piritin Yüzeylerinde FTIR Spektrofotometresi ile Yapılan Çalışmalar

FTIR ölçümleri öncelikle pirit numunesi ve deneylerde kullanılan potasyum etil ksantat numunesiyle yapılmıştır. Daha sonra laboratuvar koşullarında hazırlanan ferrik ksantat ve diksantojenin spektraları, ksantat ile işlem görmüş pirit yüzeylerinin spektraları ile karşılaştırılmıştır. Ek 2'de Şekil A2.1, A2.2, A2.3 A2.4 ve A2.5'te sırasıyla, piritin, potasyum etil ksantatın, ferrik ksantatın ve dietil diksantojenin FTIR spektraları verilmektedir.

Şekil A2.1'de pirit numunesinin sadece 1093cm⁻¹'de pik verdiği görülmektedir. Şekil A2.2'de görülen potasyum etil ksantatın karakteristik IR spektrası daha önceki araştırmacılarınkine benzemektedir (Wang,1995). Etil ksantatın 1000-1052 cm⁻¹'de C=S bantları ve 1105-1119cm⁻¹ ise C-O-C bantlarını ortaya çıkılmaktadır. Öyleyse, Şekil A2.2'de potasyum etil ksantatın spektrasında görülen, 1049 ve 1010'daki bantlar C=S bantlarına, 1110.81 ve 1141'deki bantlar ise C-O-C bantlarına karşılık gelmektedir.

Ferrik ksantat bileşiğinin kararlılık bölgesi asidik pH'larda olduğundan, ferrik ksantat pH 3.5'un altında hazırlanmıştır. Ferrik iyonları ile ksantat çözeltilerinin karışması sonucu ferrik ksantat çökeleğinin oluşumu aşağıdaki reaksiyon ile tanımlanmaktadır:

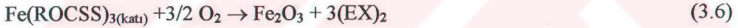


R hidrokarbon zincirini göstermektedir. Bununla birlikte başka reaksiyonlar da aynı koşullar altında oluşabilir. Ksantatlar asidik çözeltilerde kararlı değildir, karbon disülfür ve alkole bozulabilir. Çözelti asitliği arttıkça ksantatın bozulması da artmaktadır. Ayrıca, ferrik iyonları aşağıdaki reaksiyonda görüldüğü gibi, ksantatı okside ederek diksantojen oluşumuna neden olabilmektedir:



Böylece, ksantat ve ferrik çözeltisinin karışmasıyla oluşacak ferrik ksantat çökeleğinin, diksantojen, alkol ve karbon disülfür ile kontamine olabilmesi mümkündür. Wang (1995) tarafından yapılan çalışmada, çeşitli organik solventler

kullanılarak, dietil diksantojeni ferrik ksantatdan ayıran (ferrik etil ksantatı minimum ölçüde çözmesi nedeniyle) en efektif solvent olarak hegzan seçilmiştir. Bu yüzden bu çalışmada da, ferrik ksantatın temizlenmesi için hegzan tercih edilmiştir. Ek 2'de ve Şekil A2.3'de hegzan ile yıkanmamış ve Şekil A2.4'te ise hegzan ile yıkanarak temizlenmiş ferrik ksantat çökeleklerinin spektraları verilmektedir. Önceki çalışmalarda, dialkali diksantojenler ve çoğu ağır metal ksantatların C=S bantlarının 1020-1050 cm⁻¹'de oluştuğu belirtilmektedir. Ferrik etil ksantatların hegza-koordinat yapısı nedeniyle, bu bantlar 1005 cm⁻¹'e doğru değişmektedir. Şekil A2.3 ve A2.4'te verilen ferrik ksantat spektralarında, bu bant 1008 cm⁻¹'de gözükmektedir. 1252 cm⁻¹ ve 1274 cm⁻¹'de ise C-O-C bağının bantları oluşmaktadır. Bu çalışmada ise, ferrik ksantatın spektrasında gözlenen 1271 ve 1240'daki bantlar C-O-C bağına karşılık gelmektedir. Bu spektralarda ortaya çıkan 1031 cm⁻¹'deki bant, diksantojenin C=S bağını göstermektedir. Yine Şekil A2.3'de görülen 1263 cm⁻¹'deki bant ta diksantojenin C-O-C bandına karşılık gelmektedir. Bu bant hegzan ile yıkandığında yok olmaktadır(Şekil A2.4). Buna karşılık 1031 cm⁻¹ 'deki diksantojene ait bant hegzan ile yıkamaya rağmen gözükmektedir. Atmosfere maruz kalan ferrik ksantatın aşağıdaki denklemde de gösterildiği gibi diksantojene bozulması mümkündür:



Şekil A2.5'te verilen dietil diksantojenin spektrasında, C-O-C bandı 1263 ve 1247 cm⁻¹ frekanslarında ortaya çıkmaktadır. Daha öncede belirtildiği gibi, 1031 bandı diksantojenin C=S bağına karşılık gelmektedir.

Küre Masif Pirit potasyum etil ksantat ile muamele edildikten sonra, infrared spektraları çekilmiştir. Piritin etil ksantat ile muamelesi pH 4, 6.30 ve 10.3 civarında yapılmıştır. Ayrıca ksantat ile işlem görmüş piritlerden bir miktar alınarak hegzan ile yıkanmıştır. Potasyum etil ksantatla, üç farklı pH'da işlem görmüş pirit numunelerinin spektraları Ekte, Şekil A2.6, A2.8, A2.10'da verilmektedir. Bu numunelerin hegzan ile yıkandıktan sonraki spektraları ise Şekil A2.7, A2.9 ve A2.11'deki gibidir.

Şekil A2.6, A2.7, A2.8, A2.9, A2.10 ve A2.11 karşılaştırıldığında, pirit yüzeylerinde, sadece pH 4'te, diksantojeninkine benzeyen spektralara rastlanmaktadır. pH 6.30 ve 10.3 civarında ksantat ile işlem görmüş piritlerin yüzeylerinde ise, diksantojen veya

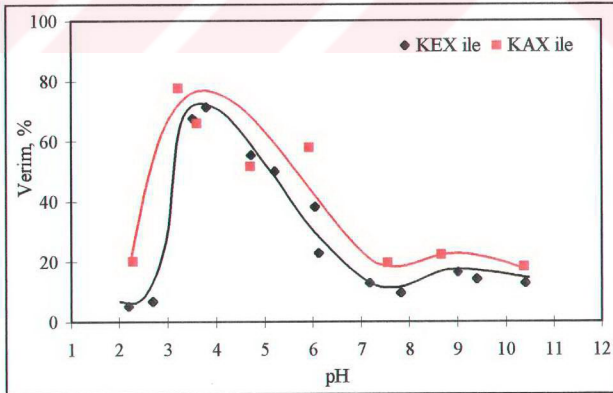
ferrik ksantatın belirgin spektralarına rastlanılmamıştır. Yine hegzan ile yıkanan numunelerin hiçbirinde, ferrik ksantat bantına rastlanmamaktadır.

3.4 Farklı Pirit Numuneleri Üzerinde Yürütülen Çalışmalar

Küre Masif Piritin yanı sıra, kimyasal ve fiziksel özellikleri daha önceki bölümlerde verilen Küre Dissemine Pirit, Murgul Pirit, Uludağ Pirit ve Divriği Pirit ile de deneysel çalışmalar yapılmıştır. Böylece piritlerin flotasyon açısından benzer özellikleri veya farklılıkları ortaya konulmaya çalışılmıştır. Bu amaçla, ksantat ile flotasyon deneyleri, elektrokinetik potansiyel ölçümleri, flotasyon kinetikleri, çözültüye geçen birtakım iyonların tayini, bakır iyonlarının canlandırıcı etkisini incelemeye yönelik flotasyon deneyleri ve elektrokimyasal ölçümler yapılmıştır.

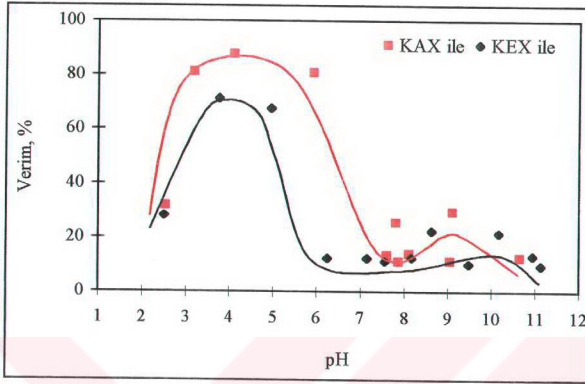
3.4.1 Farklı Pirit Numuneleri İle Hallimond Hücresinde Yapılan Flotasyon Deneyleri

Hallimond hücresinde yapılan mikroflotasyon deneyleri dört farklı pirit numunesi ile, daha önceki bölümde (Bölüm 3.1.1) Küre Masif Pirit numunesine uygulandığı gibi yapılmıştır. Şekil 3.30, 3.31, 3.32, 3.33'te farklı pirit numunelerinin, potasyum etil ve amil ksantatlarla, pH'ya bağlı olarak flotasyon verim eğrileri verilmektedir.



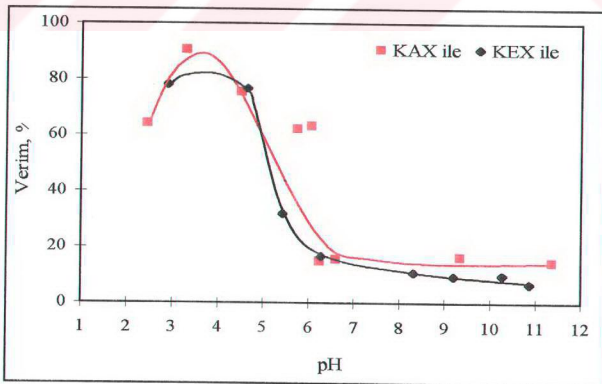
Şekil 3.30 Dissemine Piritin 1×10^{-4} mol/l Potasyum Etil ve Amil Ksantatla Flotasyonu.

Dissemine Pirit numunesi, %70'lik verim ile en iyi pH:4'te yüzebilmektedir. Potasyum amil ksantatla yüzebildiği aralık genişlemekte ve verimler az da olsa artmaktadır. pH 3'ün altında verim her iki ksantatla hızla azalmaktadır.



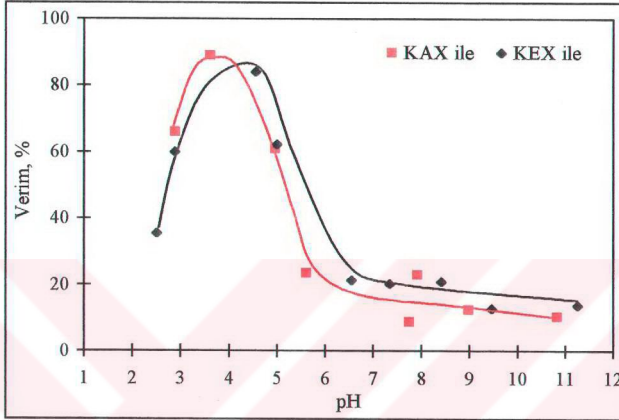
Şekil 3.31 Murgul Piritin 1×10^{-4} mol/l Potasyum Etil ve Amil Ksantatla Flotasyonu.

Murgul Pirit numunesi yine asidik bölgede ve amil ksantatla, maksimum %90 verimle yüzdürülebilmektedir. Potasyum etil ksantat ile verim en fazla %70 olmaktadır. Bu piritin de yüzebildiği pH aralığı, amil ksantat kullanıldığında bazik bölgeye doğru belirgin bir şekilde genişlemekte, maksimum verim pH 4-5'te %90'a kadar çıkmaktadır.



Şekil 3.32 Uludağ Piritin 1×10^{-4} mol/l Potasyum Etil ve Amil Ksantatla Flotasyonu.

Uludağ Piriti potasyum amil ksantatla, asidik bölgede %100'e yakın bir verimle, etil ksantatla %90 gibi maksimum bir verimle yüzelebilmektedir. Potasyum amil ksantatın pH'ya göre flotasyon eğrisi, sanki etil ksantatlı flotasyon eğrisi bazik bölgeye doğru paralel olarak ötelenmiş gibi gözükmektedir.

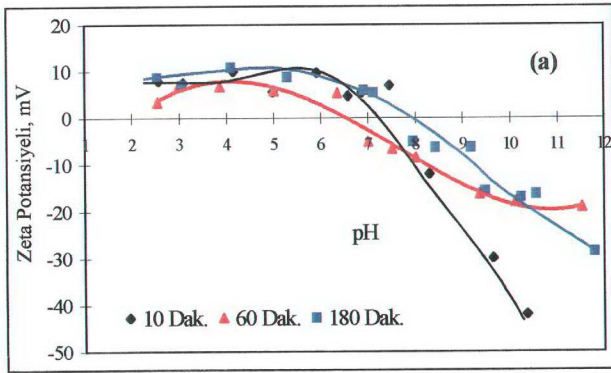


Şekil 3.33 Divriği Piritin 1×10^{-4} mol/l Potasyum Etil ve Amil Ksantatla Flotasyonu.

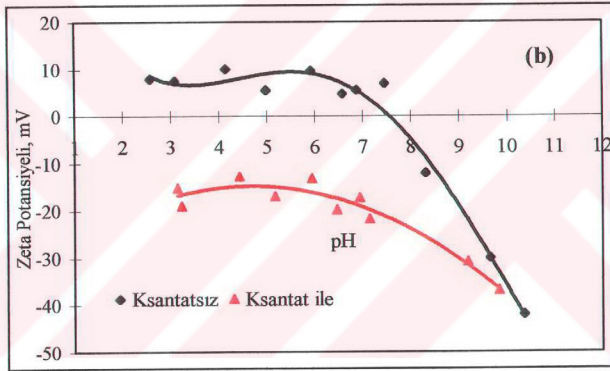
Şekil 3.33'te, Divriği Pirit numunesinin pH 3.5 ile 4 arasında potasyum etil ve amil ksantatla %95'e yakın verimle yüzdüğü gözükmektedir. Bazı pH'larda iki ksantatın verim eğrileri üst üste çıkmakla birlikte, özellikle nötr pH'larda potasyum etil ksantatla verimlerin az da olsa yükseldiği izlenmektedir.

3.4.2 Farklı Pirit Numunelerinin Elektrokinetik Potansiyel Ölçümleri

Elektrokinetik potansiyel ölçümleri, dört farklı pirit numunesi ile yine önceki bölümlerde tarif edildiği şekilde yapılmıştır. Kondisyonlama süresinin, piritlerin zeta potansiyelleri üzerindeki etkisi Şekil 3.34 a, 3.35 a, 3.36 a ve 3.37 a'da, ksantat ilavesinin etkisi ise Şekil 3.34 b, 3.35 b, 3.36 b ve 3.37 b'de verilmektedir.

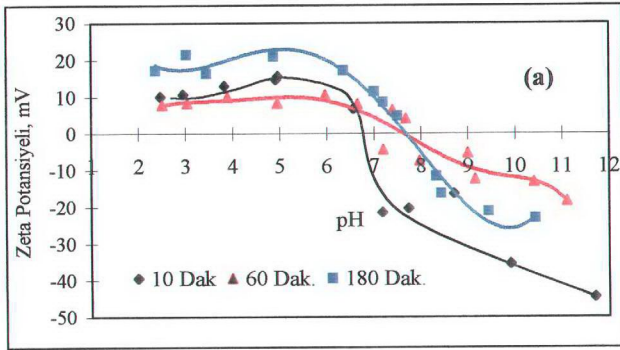


Şekil 3.34 a Kondisyon Süresinin Küre Dissemine Piritin Elektrokinetik Potansiyeli Üzerindeki Etkisi.

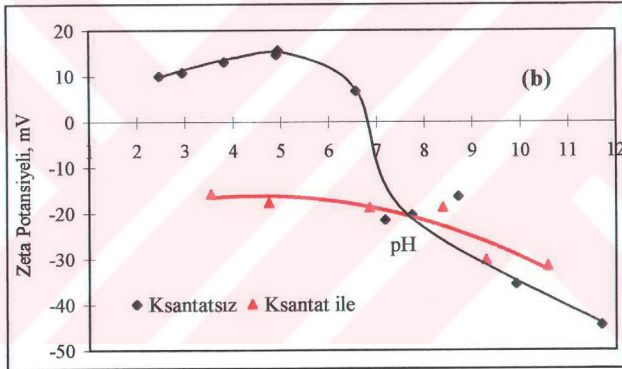


Şekil 3.34 b Potasyum Etil Ksantatın İlavesinin Etkisi Küre Dissemine Piritin Elektrokinetik Potansiyeli Üzerindeki Etkisi.

Küre Dissemine Pirit numunesinin sıfır yük noktası pH 6.5 ile 7.5 arasında değişmektedir. Küre Masif Pirit numunesinde olduğu gibi, kondisyon süresinin artmasına bağlı olarak, sıfır yük noktasında daha bazik pH'lara doğru düzenli bir kaymanın olduğu söylenemez. Potasyum etil ksantatın eklenmesiyle ise, tıpkı Küre Masif Piritte olduğu gibi, asidik bölgede, pozitif olan potansiyel değerleri negatif değerlere doğru kaymaktadır. pH 9'dan sonra ortama ksantat ilave edilmesinin yüzey yükü üzerinde herhangi bir etkisi olmamaktadır.

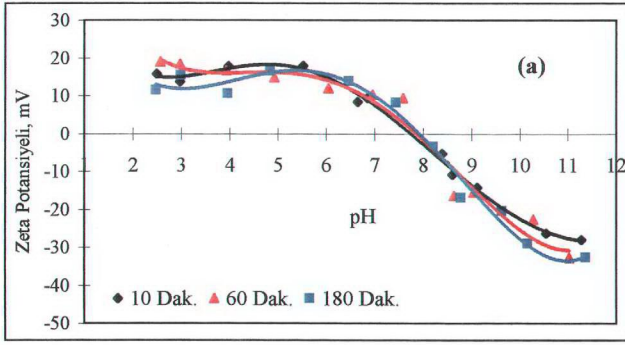


Şekil 3.35 a Kondisyon Süresinin Murgul Piritin Elektrokinetik Potansiyeli Üzerindeki Etkisi.

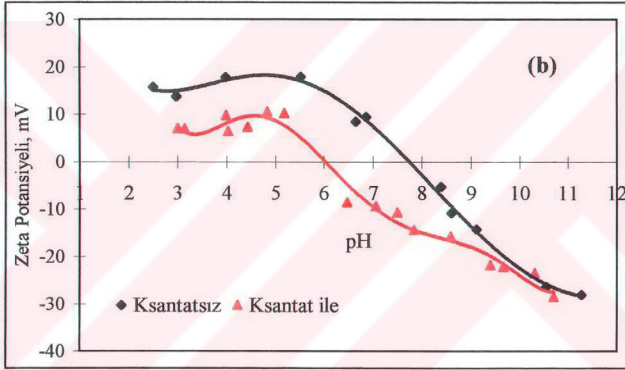


Şekil 3.35 b Potasyum Etil Ksantat İlavesinin Murgul Piritin Elektrokinetik Potansiyeli Üzerindeki Etkisi.

Murgul pirit numunesinin sıfır yük noktası 10 dakika kondisyonlama sonunda pH 6.5 civarındadır. 60 ve 180 dakika kondisyonlama sonunda, sıfır yük noktası pH 7.5'a kaymaktadır. Kondisyonlama süresinin artmasına bağlı olarak zeta potansiyelinin mutlak değeri özellikle bazik bölgede azalmaktadır. Yine ksantat ilave edildiğinde, asidik bölgede pozitif olan yüzey yükü negatif değerlere kaymaktadır. pH 8'den sonra ksantat ilavesinin zeta potansiyel üzerinde bir etkisinin olmadığı ise Şekil 3.35b'de görülmektedir.

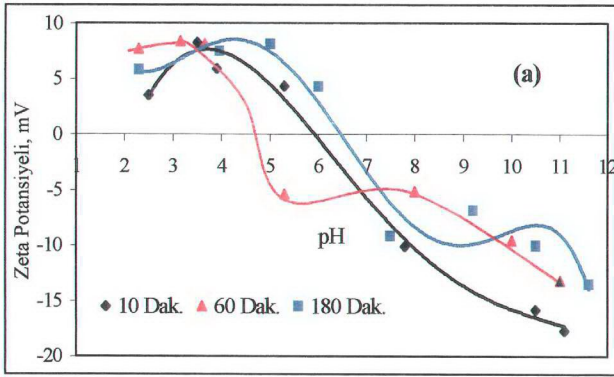


Şekil 3.36 a Kondisyon Süresinin Uludağ Piritin Elektrokinetik Potansiyeli Üzerindeki Etkisi.

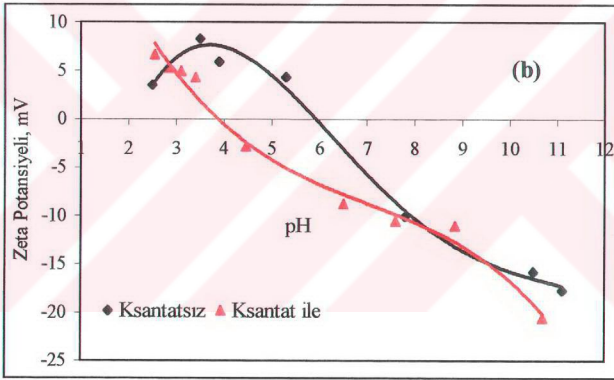


Şekil 3.36 b Potasyum Etil Ksantat İlavesinin Uludağ Piritin Elektrokinetik Potansiyeli Üzerindeki Etkisi.

Uludağ pirit numunesi diğer piritlere göre yüzey elektrik yükü bakımından farklılık göstermektedir. Kondisyon süresinin yüzey yükü üzerinde hiçbir etkisinin olmadığı, farklı kondisyonlama süreleri sonunda sıfır yük noktasının pH 7.8 değerinde olduğu bulunmuştur. Ksantat ilave edildiğinde yüzey elektrik yükü asidik bölgelerde azalmakta, fakat bu azalma daha önce bahsedilen üç piritte 25 mV iken, Uludağ Pirit numunesinde bu değer 10-15 mV olmaktadır. Bu yüzden de asidik bölgelerde diğer piritlerde olduğu gibi negatif değerlere inmemektedir. Yine bazı pH'larda ksantatlı ve ksantatsız ortamda zeta potansiyel değerleri birbirine yaklaşmaktadır.



Şekil 3.37 a Kondisyon Süresinin Divriği Piritin Elektrokinetik Potansiyeli Üzerindeki Etkisi.

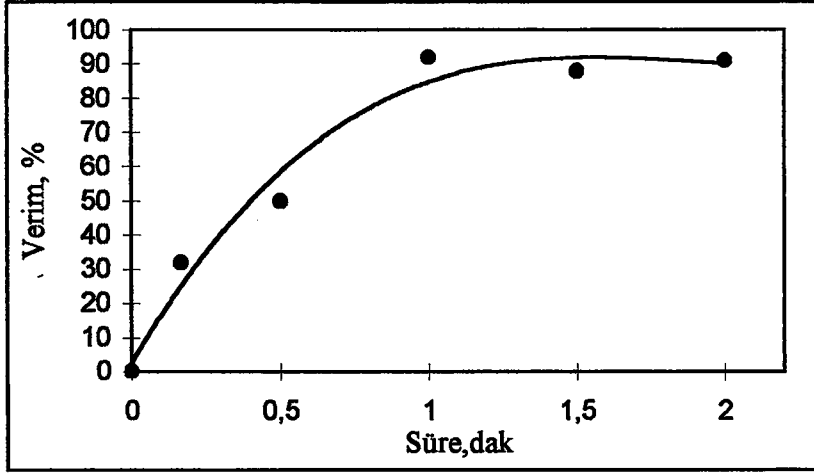


Şekil 3.37 b Potasyum Etil Ksantat İlavesinin Divriği Piritin Elektrokinetik Potansiyeli Üzerindeki Etkisi.

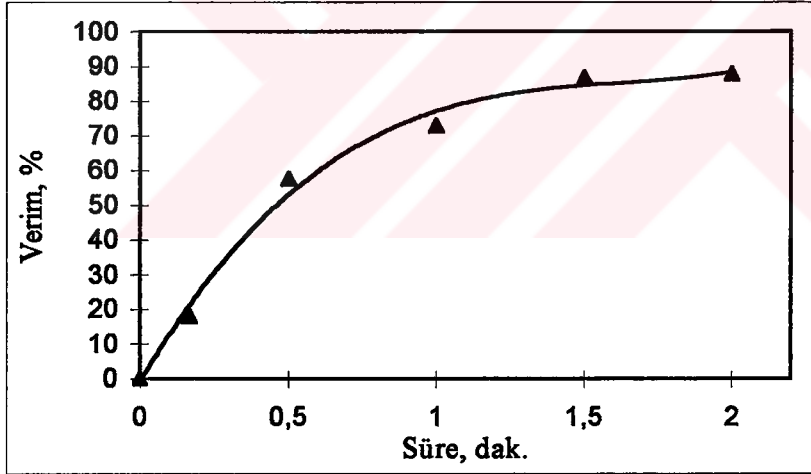
Divriği Pirit numunesinin kondisyonlama süresine bağlı olarak sıfır yük noktası pH 4.5 ile 6.5 arasında değişmektedir. pH 7'nin üzerindeki ve pH 3'ün altındaki bölgelerde ksantat ilavesinin yüzey elektrik yükü üzerinde herhangi bir etkisi olmamaktadır.

3.4.3 Farklı Pirit Numunelerinin Flotasyon Kinetiği

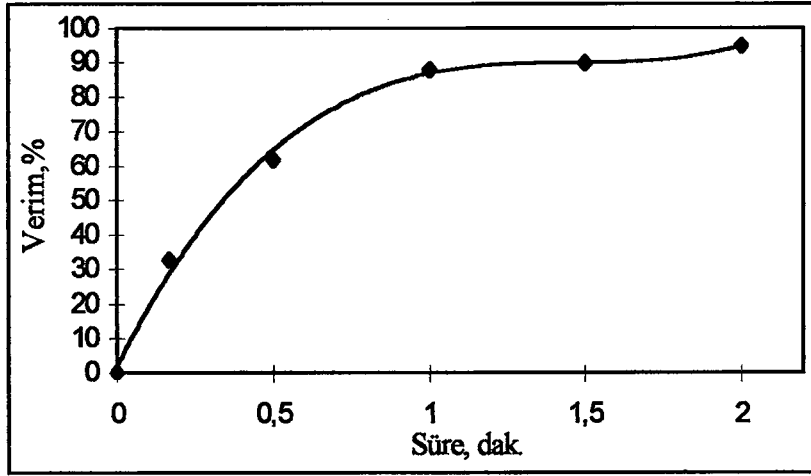
Piritlerin flotasyon kinetiklerini bulmaya yönelik deneyler Hallimond hücresinde yapılmıştır. Aşağıda sırasıyla her bir pirit için flotasyon köpük alma süresine bağlı olarak verim eğrileri Şekil 3.38, 3.39, 3.40 ve 3.41'de verilmektedir.



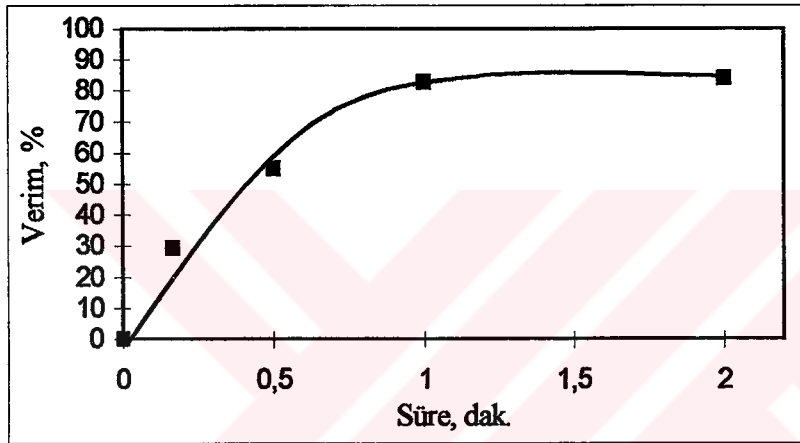
Şekil 3.38 Küre Dissemine Piritin Köpük Alma Süresine Bağlı Olarak Verim Eğrisi.



Şekil 3.39. Murgul Piritin Köpük Alma Süresine Bağlı Olarak Verim Eğrisi



3.40 Uludağ Piritin Köpük Alma Süresine Bağlı Olarak Verim Eğrisi



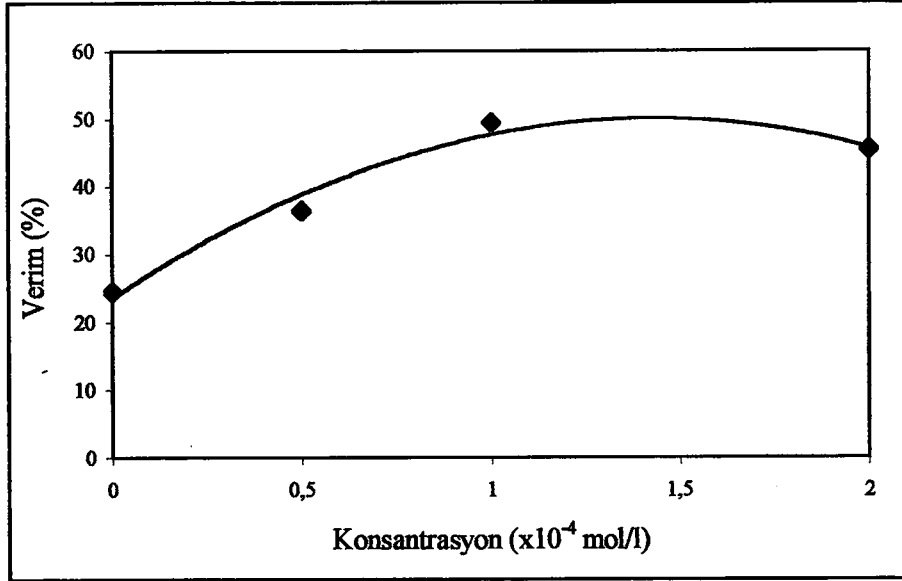
Şekil 3.41 Divriği Piritin Köpük Alma Süresine Bağlı Olarak Verim Eğrisi.

Pirit numunelerinin hepsinde, bir dakika sonunda sabit bir verime ulaşılmakta ve bundan sonraki köpük alma süresinin artmasının verimler üzerinde herhangi bir etkisi olmamaktadır. Maksimum verim değeri Küre Dissemine Pirit için %92, Murgul Pirit için %88, Uludağ Pirit için %95 ve Divriği Pirit için %84 olmaktadır.

3.4.4 Bakır İyonlarının Canlandırıcı Etkisinin Piritler Üzerinde İncelenmesi

Bakır sülfatın sfalerit flotasyonunda çok yaygın olarak kullanılan bir canlandırıcı reaktif olduğu bilinmektedir. Bakır sülfatın piritler üzerinde de canlandırıcı etkisi olduğu bazı çalışmalarda ortaya konulmuştur. Bu bölümde bakır sülfatın piritler üzerinde canlandırıcı etkisini araştırmak amacıyla bir grup deney yapılmıştır. İlk olarak uygun bakır sülfat miktarını belirlemek amacıyla, bakır sülfat konsantrasyonu değiştirilerek pH 9'da mikrofotasyon deneyleri yapılmıştır. Küre Masif Pirit ile

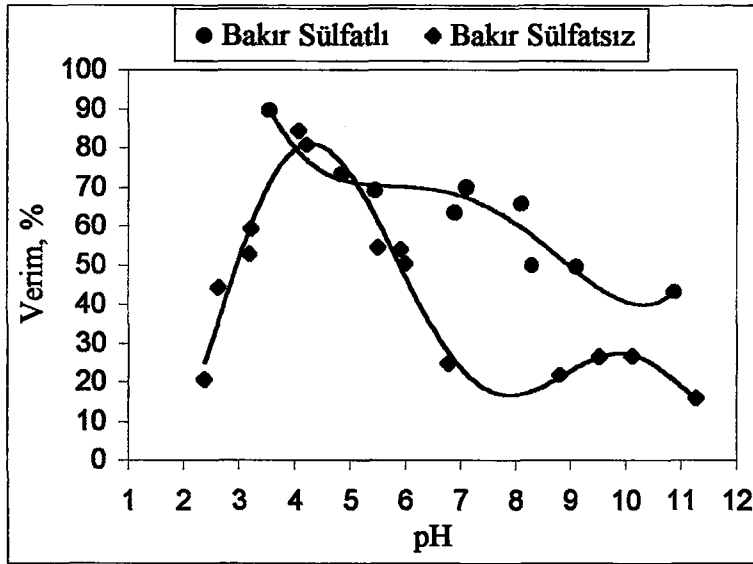
yapılan deneylerde, 1×10^{-4} mol/l'lik potasyum etil ksantat konsantrasyonu sabit tutulmuştur. Şekil 3.42'de bakır sülfat konsantrasyonuna bağlı flotasyon verim eğrisi verilmektedir.



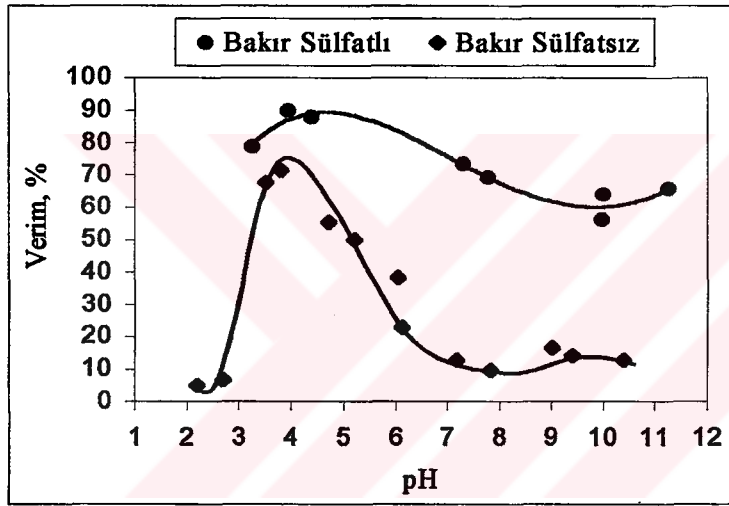
Şekil 3.42 Bakır Sülfat Konsantrasyonunun Masif Pirit Flotasyonu Üzerindeki Etkisi.

Şekil 3.42'de verilen deney sonuçlarından, 1×10^{-4} mol/l'lik bakır sülfat konsantrasyonunda, Küre Masif Piritin %50'sinin yüzdüğü görülmektedir.

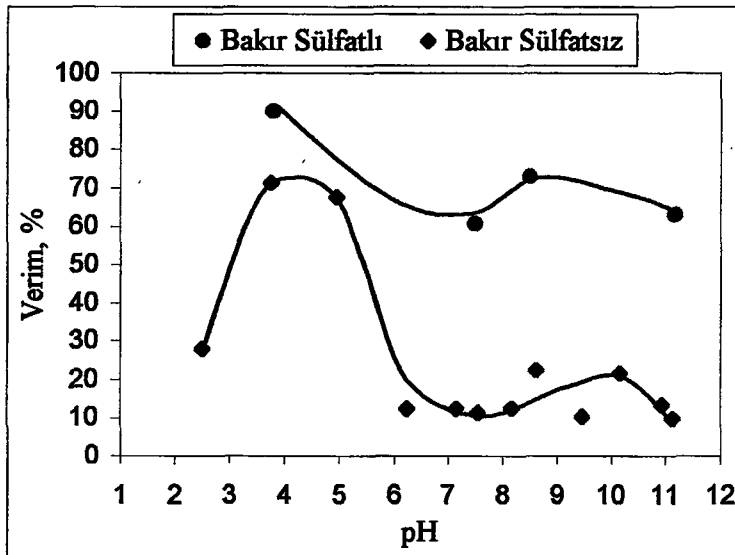
1×10^{-4} mol/l'lik $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ konsantrasyonu sabit tutularak, bakır iyonlarının canlandırıcı etkisi, Küre Masif Pirit, Dissemine Pirit, Murgul Pirit, Uludağ Pirit ve Divriği Pirit üzerinde pH'ya bağlı olarak incelenmiştir. Şekil 3.43, 3.44, 3.45, 3.46 ve 3.47'de, bakır iyonlarının etkisi, canlandırma yapılmamış flotasyon eğrileri ile birlikte verilmektedir. Bakır iyonlarının pirit flotasyonu üzerindeki canlandırıcı etkisi bütün piritler ile yapılan deneylerde açıkça görülmektedir. Özellikle nötr ve bazik ortamlarda bu etki daha belirgin bir şekilde açığa çıkmaktadır.



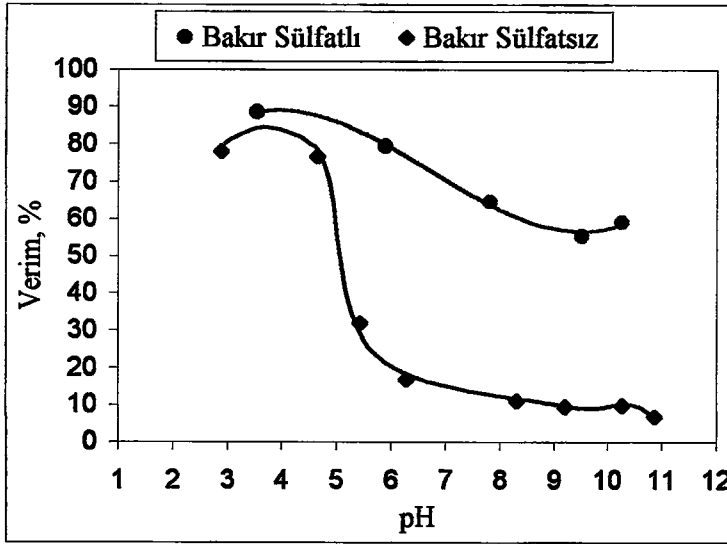
Şekil 3.43 Küre Masif Pirit Numunesi Üzerinde Bakır İyonlarının Etkisi.



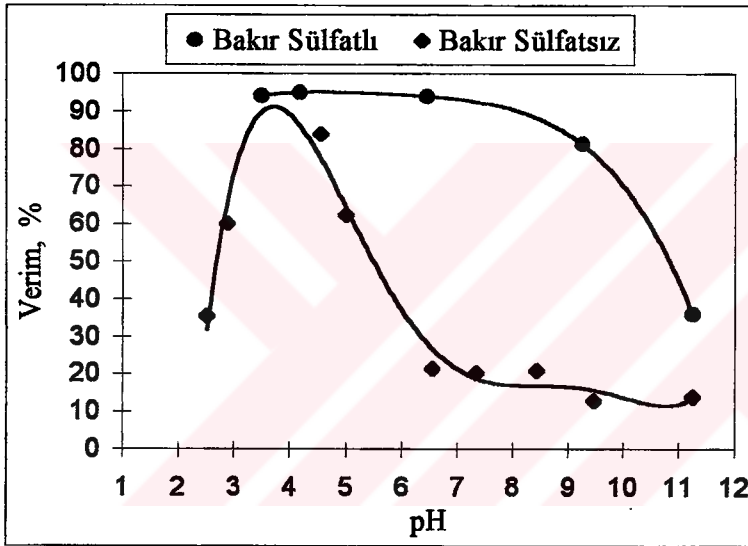
Şekil 3.44 Küre Dissemine Pirit Numunesi Üzerinde Bakır İyonlarının Etkisi.



Şekil 3.45 Murgul Pirit Numunesi Üzerinde Bakır İyonlarının Etkisi.



Şekil 3.46 Uludağ Pirit Numunesi Üzerinde Bakır İyonlarının Etkisi.



Şekil 3.47 Divriği Pirit Numunesi Üzerinde Bakır İyonlarının Etkisi.

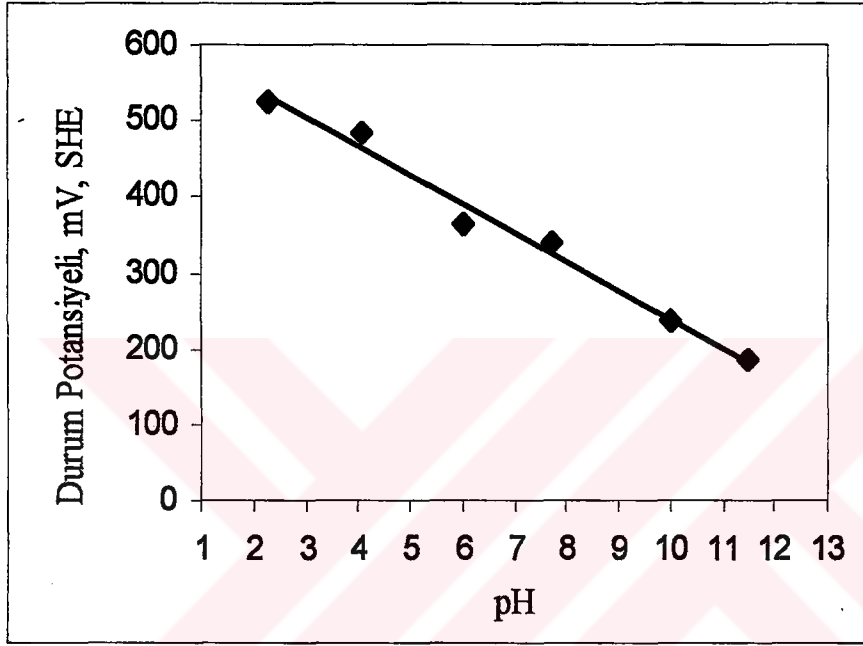
Bakır iyonlarının pirit flotasyonu üzerindeki canlandırıcı etkisi bütün piritler ile yapılan deneylerde açıkça görülmektedir. Özellikle nötr ve bazik ortamlarda bu etki daha belirgin bir şekilde açığa çıkmaktadır.

3.4.5 Elektrot Potansiyeli Ölçümleri

Pirit flotasyonu için pH'nın yanısıra pülpün redoks koşulları, Eh'nın kontrolü de faydalı ve belirleyici bir değişkendir (Rand ve Woods,1984; Ralston,1991). Buradaki ölçümlerde beş pirit numunesinin pülp potansiyelleri pH'ya bağlı olarak ölçülmüştür. Bu ölçümler için referans elektrotu Ag-AgCl olan, bir platin elektrot kullanılmıştır.

Ayrıca aynı pülp koşullarında, ortamın potasyum etil ksantat konsantrasyonu 1×10^{-4} mol/l olacak şekilde ksantat ilavesi yapıldıktan sonra da ölçümler alınmıştır. Ayrıca Murgul saf kristal numunesinden hazırlanan 0.63 cm^2 yüzey alanına sahip pirit elektrodu ile de, kalomel elektrot referans elektrot olarak kullanılarak ölçümler yapılmıştır.

Pirit elektrodun pH'ya bağlı olarak ölçülen durum (rest) potansiyeli (E_r) değerleri Şekil 3.48'da verilmektedir.

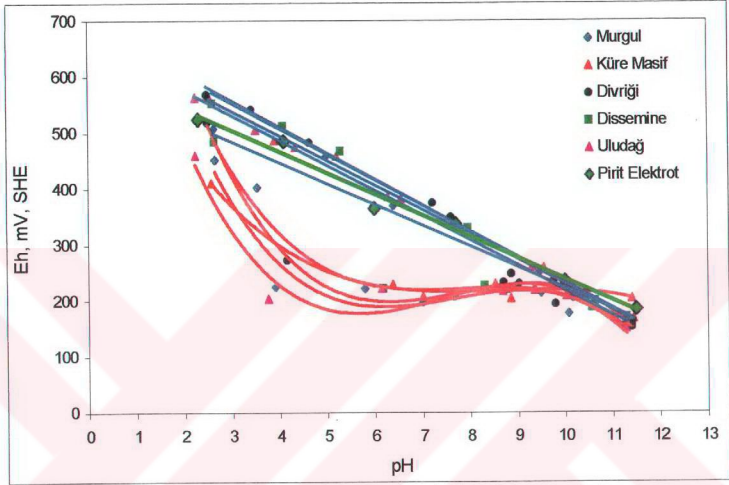


Şekil 3.48 Pirit Mineral Elektrotunun pH'ya Bağlı Olarak Ölçülen Durum Potansiyel Değerleri.

Şekil 3.49'da ise, farklı pirit pülpplerinde, potasyum etil ksantatlı ve ksantatsız ortamlarda, pH'ya bağlı olarak ölçülen pülp potansiyel değerleri verilmektedir. Ayrıca aynı şekil üzerinde ksantatsız ortamda pirit elektrotla yapılan durum potansiyeli ölçüm değerleri de karşılaştırma amacıyla verilmektedir.

Şekil 3.49'dan da görüldüğü gibi pirit mineral elektrodu üzerinde ölçülen değerlerle, pirit pülpplerinde mineral tanelerinin potansiyel değerleri birbirine çok yakındır. Ayrıca değişik bölgelerden alınan pirit pülpplerinin potansiyel değerleri arasında da çok farklılık gözlenmemektedir. Pülpplere potasyum etil ksantat ilave edildiğinde, pülp potansiyellerinde belirgin bir azalma gözlenmektedir. Çok asidik bölgelerde (pH 3'ün altında) pülp potansiyeli önce düşmekte, daha sonra da hızlı bir şekilde ksantatsız ortamda ölçülen potansiyel değerine yaklaşmaktadır. pH 3'ün üzerinde,

ksantatlı ortamda değişik piritlerin Eh değerleri pH'ya bağlı olarak pek fazla değişmemektedir. Ksantatlı ortamda pirit pülplerinin potansiyel değerleri ksantatsız ortamlarda ölçülen pülp potansiyellerine göre düşmektedir. Bazen pH 11'in üzerinde ksantatlı ortamda ölçülen pülp değerleri, ksantatsız ortamda ölçülen pülp değerlerini geçmekte veya iki potansiyel değeri birbirine çok yaklaşımaktadır.



Şekil 3.49 Farklı Pirit Numunelerinin Potasyum Etil Ksantatlı(Eğriler) ve Ksantatsız(doğrular) Ortamlarda, pH'ya Bağlı Olarak Ölçülen Pülp Potansiyel Değerleri.

4. DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ

Flotasyon, pirit mineralinin eşlik ettiği diğer minerallerden ayrılmasında uygulanan en yaygın cevher hazırlama yöntemidir. Piritin eşlik ettiği minerallere göre, bazen yüzdürülmesi bazen de bastırılması söz konusudur. Ksantatlar, diğer sülfürlü minerallerde olduğu gibi piritin flotasyonunda da en fazla kullanılan kollektörlerdir. Piritin ksantat ile flotasyon mekanizması konusunda birçok görüş öne sürülmüştür. Ancak, bugün hala piritin flotasyonunda pH'nın rolü konusunda bile net bir görüşün olduğu söylenemez.

Bu çalışmada piritin flotasyon davranışı Türkiye'nin beş farklı maden sahasından alınan pirit numuneleri üzerinde incelenmiştir. Böylece hem piritin flotasyon mekanizmasına ışık tutulmaya, hem de birbirinden farklı pirit numunelerinin ne gibi flotasyon farklılıkları veya benzerlikleri gösterdiği tesbit edilmeye çalışılmıştır. Bu amaç doğrultusunda, tezin içeriğini oluşturan deneysel çalışmaları üç ana grup altında toplamak mümkündür. Birincisi deneylerde kullanılmak üzere hazırlanan pirit numunelerinin özelliklerini belirlemeye yönelik olarak yapılan kimyasal analizler, XRD analizleri ve mineralojik incelemeleri içeren çalışmalardır. İkincisi tek bir pirit (Küre Masif Pirit) üzerinde yürütülen, piritin farklı ortamlarda (özellikle farklı pH'larda) yüzey ve çözelti özelliklerini saptamaya yönelik çalışmalardır. Böylece piritin ksantat ile farklı koşullar altındaki davranışına açıklık getirilmeye çalışılmıştır. Üçüncü grup olarak sınıflandırılan çalışmalarda ise, Küre Masif Pirit dışında dört farklı pirit numunesi üzerinde yürütülen deneylerle flotasyon, yüzey ve çözelti özellikleri bakımından farklılıklar veya benzerlikler ortaya konulmaya çalışılmıştır. Aşağıda bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar irdelenmektedir.

4.1 Deneylerde Kullanılan Pirit Numunelerinin Özellikleri

Bu araştırmada kullanılan pirit numuneleri Kastamonu-Küre, Artvin-Murgul, Sivas-Divriği ve Bursa-Uludağ'da bulunan çeşitli işletmelerden temin edilmiştir. Deneylere

esas olan bu numuneler alındıkları yöreye ve bazen de cevherleşme zonuna göre Küre Masif Pirit, Küre Dissemine Pirit, Murgul Pirit, Uludağ Pirit ve Divriği Piriti olarak isimlendirilmişlerdir. Bu beş pirit numunesine uygulanan çeşitli temizleme kademelerinden sonra yapılan XRD (X-Ray Difraktometre) ölçümleri, kimyasal analizler ve mineralojik incelemeler numunelerin farklı birtakım empüriteler içermekle birlikte, safa yakın temizlikte olduklarını göstermektedir. Saf pirit minerali stokiyometrik olarak, $\text{FeS}_{1.94}$ 'den $\text{FeS}_{2.01}$ 'e kadar değişim göstermekte olup, buna göre saf pirit ağırlık olarak %46.55 demir, %53,45 kükürt içermelidir. Numunelerin Fe ve S analizleri esas alınarak, stokiyometrilere hesaplandığında aşağıdaki değerler elde edilmektedir.

Küre Masif Pirit = $\text{FeS}_{1.90}$

Dissemine Pirit = $\text{FeS}_{1.80}$

Murgul Pirit = $\text{FeS}_{1.94}$

Uludağ Pirit = $\text{FeS}_{1.97}$

Divriği Pirit = $\text{FeS}_{2.0}$

Yukarıda hesaplanan değerlere göre, Dissemine Pirit, pirit mineralinin stokiyometri değerlerinden en fazla sapma göstermekte olup, bunu Küre Masif Pirit izlemektedir. Diğer üç numune piritin stokiyometrik sınırları içinde gözükmemektedir. X-Ray Difraktometre ölçümlerinde de Küre Dissemine Piritte kuvars piklerine rastlanılmaktadır. Yine kimyasal analizler, Dissemine Piritin %8.91 gibi en yüksek oranda çözünmeyen madde içerdiğini göstermektedir. Bu sonuçlara göre Küre Dissemine Piritin en az saflıkta olduğu anlaşılmaktadır.

Mineralojik incelemeler Dissemine Piritin safsızlık olarak en fazla gang minerali içeren pirit olduğunu, bunun yanısıra sfalerit, kromit ve kalkopirite de rastlanıldığını göstermektedir (Şekil 3.4 ve 3.5). Dissemine Pirit mikronize boyutlarda bile gang mineralleri ile bileşik taneler halinde bulunmaktadır. Pirit taneleri çoğunlukla yarı kristalli şekildedir. Küre Masif Pirit de az miktarda da olsa gang minerali içermektedir. Gerek piritin çatlaklarında gerekse piritin içinde yer yer kalkopirite rastlanmıştır. Küre Masif Pirit kırıklanmış ve kataklastik bir yapı göstermektedir. Ayrıca, Dissemine Pirit numunesinde olduğu gibi sfalerit tanelerine de

rastlanmaktadır. Murgul Piriti çubuksu bir kırınımına sahip ve çok temiz kristaller halindedir. Yine kesitlerde, ağsal bir yapı halinde kalkopiritin pirit içine yerleştiği gözlenmiştir. Uludağ Piriti deneylerde kullanılan en büyük ve en düzgün kristalli numunedir. İçerisinde ve çatlaklarında sık sık bizmutinit kristallerine rastlanmıştır. Çok ince dağılımlı kalkopirit, sfalerit ve gang mineralleri de yer yer gözlenmiştir. Uludağ Piritinin ICP analiz sonuçları kurşun oranının yüksek olduğunu göstermektedir. Daha önceki çalışmalarda bu piritlerin kozalit içerdiği saptanmıştır (Gürkan,1988). Mineralojik incelemeler esnasında gözlenmemesine rağmen, kimyasal analizlerde tespit edilen kurşunun büyük bir olasılık ile bu minerallerden kaynaklanmış olması düşünülmektedir. Divriği Piriti küçük kristaller halinde olup, yer yer pirotin, markasit ve gang mineralleri içermektedir. Kimyasal analiz sonuçlarına göre Divriği Piriti Ni, Co ve As içeriği açısından oldukça zengin bir numunedir. Bu analiz sonuçlarına göre, pirit içerisinde yine önceki bir çalışmada belirtildiği gibi safloorit- $(Co,Fe)As_2$ ve nikelin-NiAs minerallerinin bulunması mümkündür (Divriği Raporu,1991).

XRD analiz sonuçları da numunelerin oldukça temiz olduğunu göstermektedir. Numunelerde pirit piklerinin yanı sıra bazı safsızlıklar da görülmektedir. Örneğin Dissemine Pirit içerisinde kuvars, Divriği Pirit içinde markasit pikleri gözükmemektedir. Küre Masif Pirit, Murgul Pirit ve Uludağ Piritinde ise sadece pirit pikleri tesbit edilmiştir. Bu sonuçlar kimya analiz sonuçları ve mineralojik incelemelerle de oldukça uyumludur (Ek 1, Şekil A1.1, A1.2, A1.3, A1.4 ve A1.5).

Deneylerde kullanılan numunelerin özelliklerini belirlemeye yönelik kimyasal analizler, mineralojik incelemeler ve XRD incelemeleri birlikte değerlendirildiğinde, piritlerin birbirinden farklı bazı empüriteler içeren, safa yakın malzemeler olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca piritlerin kırınım şekilleri, kristal boyutları, kısacası fiziksel görünüşleri de birbirinden farklıdır.

4.2 Küre Masif Pirit ile Yapılan Deneyler

Küre Masif Pirit ile yapılan çalışmalar, piritin ksantat ile flotasyon davranışını belirlemeye yöneliktir. Bu amaçla yapılan çalışmalar, Hallimond flotasyon hücresinde yapılan mikroflotasyon deneylerini ve flotasyon deneylerinin yapıldığı

koşullarda yüzey ve çözelti özelliklerini belirlemeye yönelik çalışmaları içermektedir.

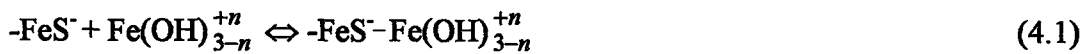
Hallimond hücresinde yapılan mikroflotasyon deneylerinde piritin yüzebilirliği pH'ya bağlı olarak araştırılmıştır (Şekil 3.12). Potasyum etil ve amil ksantat konsantrasyonunun 1×10^{-4} mol/l olarak kullanıldığı deneylerde, her iki ksantat ile Küre Masif Piritin en iyi yüzdüğü pH aralığı 3-5'dir. Etil ksantat ve amil ksantat ile pH 4'te yapılan deneylerde, sırasıyla %80 ve %100 maksimum verim değerlerine ulaşılmıştır. Amil ksantat bu sonuçlarda da görüldüğü gibi daha etkili bir kollektördür. Ksantatın hidrokarbon zinciri uzadıkça, kollektörün etki derecesinin arttığı ve flotasyon için gerekli kollektör miktarının azaldığı daha önce de birçok çalışmada ortaya konulmuştur (Ackerman ve diğ.,1987). Çok asidik bölgede (pH 3'ün altında) flotasyon verimi hızlı bir şekilde düşmektedir. Bu tamamıyla ksantatın dekompoze olması ile ilgilidir. Ksantatın çok asidik bölgelerde dekompoze olduğu ultraviyole spektrofotometre cihazında süreye bağlı olarak yapılan ksantat ölçümleriyle de kanıtlanmıştır (Şekil 3.25). pH 3'ün altında ksantat çok kısa sürede alkol ve karbon sülfüre bozunmaktadır. Bu bozunma süresi pH arttıkça azalmaktadır.

Hallimond tüpünde yapılan flotasyon deney sonuçlarına göre nötr pH'larda pirit basılmaktadır. Bu bölgedeki basılma pH 11'den sonraki basılmaya eşdeğerdir. pH 9.5 ve 10.5 arasında pirit veriminde hafif bir artış söz konusudur, fakat bu daha önceki çalışmalarda belirtildiği kadar belirgin değildir (Fuerstenau ve diğ.,1968; Fuerstenau ve Mishra,1980).

pH'ya bağlı olarak pirit yüzeylerinin nasıl değiştiğinin, ortama ksantat ilave edildikten sonra hangi bileşiklerin meydana gelebileceğinin anlaşılması, piritin yüzme ve basılma mekanizmasına ışık tutacağından yüzey ve çözelti yapısını açıklayacak birtakım incelemelerin yapılması gerekli görülmüştür.

Küre Masif Piritin elektrokinetik potansiyel ölçümleri kondisyonlama süresine göre incelenmiştir (Şekil 3.14). Piritin sıfır yük noktası 10 dakika kondisyonlama sonunda pH 6.2, 60 dakika sonunda pH 7.2, 180 dakika sonunda ise pH 8 civarında bulunmuştur. Kondisyonlama süresine bağlı olarak sıfır yük noktasının daha bazik değerlere doğru kaydığı gözlenmiştir. Bundan öncede yapılan birçok çalışmada piritin sıfır yük noktası bu çalışmada ölçülen pH'lar civarında ölçülmüştür. Yine suda

kondisyonlama süresinin artmasına bağlı olarak, z.p.c noktasının bazik pH'lara doğru kaydığı bazı araştırmacılar tarafından belirtilmiştir (Fuerstenau ve diğ.,1968; Fornasiero ve diğ., 1992). Fornasiero ve diğerleri (1992) aynı çalışmalarında farklı gazlarla kondisyonlama yapıldığında, piritin pH'ya bağlı zeta potansiyel eğrilerinin birbirinden farklı olduğunu bulmuşlardır (Şekil 2.9). Bu yazarlara göre, hiçbir oksidasyon işlemine maruz kalmamış pirit yüzeyleri negatif yüzey yüküne sahiptir ve z.p.c. noktası pH 1.2 civarındadır. Ortamda argon ve azot gazı varken yapılan ölçümler, bu gazların inert olması nedeniyle hiçbir oksidasyon işlemine maruz kalmamış piritin zeta potansiyel eğrisine en yakındır. Hava veya oksijenli ortamlardaki zeta potansiyel eğrileri ise, bu çalışmada ve daha önce birçok çalışmada atmosfere koşullara açık olarak yapılan zeta potansiyel ölçüm sonuçlarına benzemektedir. Pirit yüzeylerinin gerek deneylere hazırlama esnasında atmosferik koşullara açık olması, gerekse kondisyonlama ve ölçüm esnasında sürekli olarak yüzeylerinin oksitlenmesi ve hidroliz olması sonucu ara yüzeylerde birtakım yeni ürünler meydana gelmektedir. Sülfür minerallerinin potansiyeli tayin eden iyonları olarak bilinen metal katyonu ve sülfür anyonu, bunun hidrolizi ile meydana gelen HS⁻ ve H₂S'in yanı sıra, hidroliz reaksiyonu sonucu oluşan H⁺ ve OH⁻ iyonlarının da çok etkili olduğu anlaşılmaktadır. Nitekim, pirit yüzeylerinden çözünen demir iyonlarının hidroliz olması sonucu meydana gelen demir hidroksit bileşiklerinin pirit yüzeylerinde adsorbe oldukları Fornasiero ve diğerleri (1992) tarafından açıklanmıştır. Bu araştırmacılar, pozitif yüklü olan demir hidroksit bileşiklerinin negatif yüzeylere sahip pirit yüzeylerine fiziksel adsorpsiyon ile bağlanarak yüzeyleri pozitif hale getirdiğini söylemektedirler. Nötr ve bazik bölgelerde ise Fe(OH)₃ meydana geldiğinden zaten negatif olan yüzeylerin işareti aynı kalmaktadır. Pirit yüzeyinin elektrokinetik potansiyel değişimi, yüzeylerde oksidasyonun artmasına bağlı olarak, hematit (Fe₂O₃) gibi bir oksit mineralinin davranışına benzetilmektedir. Pirit yüzeyinde asidik bölgede meydana gelen reaksiyon kısaca şu şekilde gösterilebilir:



Elektrokinetik potansiyel ölçümleri ortama potasyum etil ksantat ilave edilerek de yapılmıştır. Ksantatın, piritin asidik bölgelerde pozitif olan yüzey yükünü negatif değerlere doğru değiştirdiği bulunmuştur. Bu sonuçlar literatürdeki bazı çalışmalar

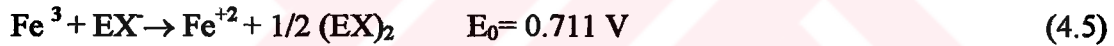
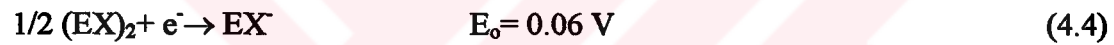
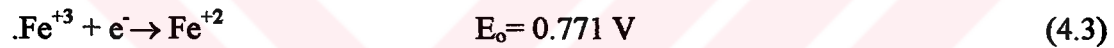
ile uyumsuzluk gösterirken (Fuerstenau ve diğ.,1968), bazı çalışmalar ile benzerlik göstermektedir (Fuerstenau ve Mishra,1980; Fornasiero ve diğ.,1992). Birinci çalışmada ksantat ilavesinin piritin zeta potansiyeli üzerinde bir etkisinin olmadığı savunulmaktadır. Ksantat pirit yüzeyinde adsorbe olsa bile flotasyondan sorumlu tek parçacık olan diksantojenin yüksüz olması ve piritin yüzey yükünü değiştirmeyeceği şeklinde yorumlanmaktadır. Diğer çalışmalarda ise, özellikle asidik bölgelerde ksantat ilavesi pirit yüzeylerini negatif değerlere doğru kaydırmaktadır. Bu durumun yüzeylerde fiziksel adsorpsiyon yoluyla yerleşen pozitif yüklü demir hidroksit bileşiklerinin, yüksüz demir hidroksit- ksantat komplekslerine dönüşmesi veya yer değiştirmesi sebebiyle olduğu açıklanmaktadır. Oluşan bu yeni kompleksler zeta potansiyelinde azalmaya da neden olmaktadır. Bu kompleksler içinde $\text{FeOH}(\text{EX})_2$ düşük pH'larda, $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{EX}$ bütün pH'larda, FeOHEX ise daha çok yüksek pH'larda oluşmaktadır (Fornasiero ve Ralston,1992). Bu çalışmada ileride daha detaylı şekilde verilecek olan değişik kaynaklı piritlerin zeta potansiyeli ölçümlerinde hem sıfır yük noktası hem de ksantatın etkisi yönünden (Şekil, 3.14 a,b, 3.34 a,b, 3.35 a,b, 3.36 a,b ve 3.37 a,b) farklı sonuçlar da alınmıştır. Bu durumda, kullanılan piritin yapısal özelliklerine göre elektrokinetik ölçümlerde birbiri ile çelişen sonuçların alınması olası görülmektedir.

Küre Masif Pirit numunesinde, çözeltiye geçen Fe, Co, Ni, Cu ve Zn gibi iyonların konsantrasyon değişimlerinin pH'ya bağlı olarak tesbit edildiği çalışmalarda (Şekil 3.17a, 3.17b, 3.18a ve 3.18b), metal iyonlarının konsantrasyonu beklenildiği gibi, pH'nın artmasına bağlı olarak azalmaktadır. Nötr ve bazik pH'larda bütün metaller, metal hidroksitler halinde çökmektedir. Çözeltilerde Cu iyonuna rastlanmamıştır. Demir iyonu konsantrasyonu pH 3'te yaklaşık 90 ppm değerine kadar artmaktadır (Şekil 3.17 a). Bunu, en fazla çözeltiye geçen metal iyonu olarak 2 ppm civarındaki konsantrasyon ile çinko izlemektedir (Şekil 3.17 b). Şekil 3.19 a'da ise karıştırma süresinin artmasına bağlı olarak, özellikle pH 2 ve 3'te demir iyonu konsantrasyonun arttığı görülmektedir. Asidik pH'larda çözeltide bulunan demir iyonlarının ferros veya ferrik demir halinde olup olmadığı da belirlenmeye çalışılmıştır (Şekil 3.24). Bunun için toplam demir ve ferros demir analizi yapılmış, iki analiz farkından ferrik demir miktarı bulunmaya çalışılmıştır. Analiz sonuçlarına göre, pH 3 ve 4'te toplam ve ferros demir miktarı birbirine eşit gözükmemektedir.. pH 2'de özellikle 10 dakika sonunda çözeltide hem ferrik hem de ferros demir bulunmuştur. Bu sonuçlara göre,

birçok araştırmacının öne sürdüğü gibi, asidik pH'larda ferros iyonu çözünmekte ve pirit yüzeyinde demirce eksik, elementer kükürttten çok sülfürce zengin yüzeyler ortaya çıkmaktadır. Bu aşağıdaki formüle göre ifade edilebilir:



Pirit-H₂O sisteminin Kocabağ (1983) tarafından hesaplanan Eh-pH diyagramından da görülebileceği gibi (Şekil 2.13) 0.7 voltun üzerindeki potansiyel değerlerinde yaklaşık pH:2.5'a kadar, çözeltide ferrik iyonları bulunabilir. Potansiyel değerinin düşmesine bağlı olarak ferrik iyonu ferros'a dönüşmektedir. pH:2.5'un üstüne çıktığında ise, hidroliz tepkimeleri nedeni ile ortamda ferrik iyonu bulunamamaktadır. Ortama ksantat ilave edildiğinde, ferrik iyonları ferros'a redüklenirken, ksantatın diksantojene oksitlenmesi termodinamik açıdan kolayca açıklanabilir:



Toplam reaksiyonun standart serbest enerjisi (ΔG^0) aşağıdaki formüle göre hesaplanırsa:

$$\Delta G^0 = -23.06 n E^0 \quad (4.6)$$

$$\Delta G^0 = -23.06 \times 1 \times 0.711 = -16.4 \text{ kcal}$$

ΔG^0 değeri reaksiyonun soldan sağa doğru meydana geldiğini buna bağlı olarak, reaksiyon sonucu oluşan ürünlerin reaksiyona giren ürünlere göre daha kararlı olduğunu göstermektedir. Ayrıca, ferros (Fe^{+2}) ve ferrik (Fe^{+3}) iyonunun logaritmik konsantrasyon diyagramlarına göre (Fuerstenau ve diğ.,1985), 10^{-4} mol/l konsantrasyonda, ferros (Fe^{+2}) iyonu pH: 5-6 civarında hidrolize başlayarak, pH: 7-8'de nötr hidroliz bileşiği oluşturmakta, ferrik (Fe^{+3}) iyonu ise, çok kuvvetli asit ortamlarda hidrolize başlayarak pH:2.7'de nötr ferrik hidroksit halinde çökmektedir.

Bu nedenle Şekil 2.13'te belirtildiği gibi, 0.7 voltun altındaki potansiyel değerlerinde ve 2.5'tan yüksek pH değerlerinde ferros iyonları kararlı gözükmemektedir. Bütün bu bilgiler doğrultusunda, demir iyon ve bileşiklerinin piritin flotasyonunda çok etkili olduğu ortaya çıkmaktadır. Ancak, piritin ksantat ile flotasyonunda hala çelişkili durumlar vardır. Özellikle ferrik ksantat ve diksantojenin oluşumu ile ilgili olarak farklı görüşler ileri sürülmüştür (Fuerstenau ve diğ;1968, Wang,1995).

Wang ve diğerleri (1989) tarafından hesaplanan Eh-pH diyagramlarında (Şekil 2.11), etil ksantat miktarı 1×10^{-4} mol/l iken ferrik ksantat bileşiğinin oluşmadığı görülmektedir. Ksantat miktarının 5×10^{-4} mol/l'ye yükseltilmesi durumunda ise 0-0.160 volt ve pH:2-5 arasında ferrik ksantat oluşumuna yer verilmekte (Şekil 2.12), FTIR çalışmaları ile de bu oluşumun doğrulandığı belirtilmektedir.

Pirit yüzeyinde ksantat veya diksantojen oluşumuna açıklık getirmek amacı ile, ilk defa bu tez kapsamında, piritin ksantatlı ve ksantatsız ortamlarda çözünürlüğü ile ilgili ayrıntılı çalışmalar yapılmıştır. Çözeltilerde ICP tekniği ile yapılan metal analizleri (Şekil 3.21, 3.22 ve 3.23), ksantat ilave edildikten sonra, özellikle asit ortamlarda metal iyonu konsantrasyonlarının arttığını göstermektedir. pH:3'te demir iyonu konsantrasyonu, ksantatsız ortamda 60 ppm civarında iken, ksantatlı ortamda bu değer 120 ppm'e yükselmektedir. Bu durum, ksantatın diksantojene oksitlenmesine bağlı olarak, ferrik (Fe^{+3}) iyonun ferros (Fe^{+2})'a redüklenmesi ile ve logaritmik konsantrasyon diyagramlarına göre ferros (Fe^{+2}) iyonun daha yüksek pH'larda hidroliz olması ile açıklanabilir. pH:3'te çözeltide demir iyonu konsantrasyonunun artması, ferrik iyonu bulunmadığını ve ferrik ksantat bileşiğinin oluşamayacağını göstermektedir. Ksantatlı çözeltide, pH:3'te demir iyonu konsantrasyonunun arttığı ilk kez bu çalışmada ortaya konulmuştur. Böylece ferros iyonunun oluşumu ile ilişkili olarak, ksantatın oksitlenmesi ile oluşan diksantojenin piritin flotasyonundan sorumlu olduğu anlaşılmaktadır.

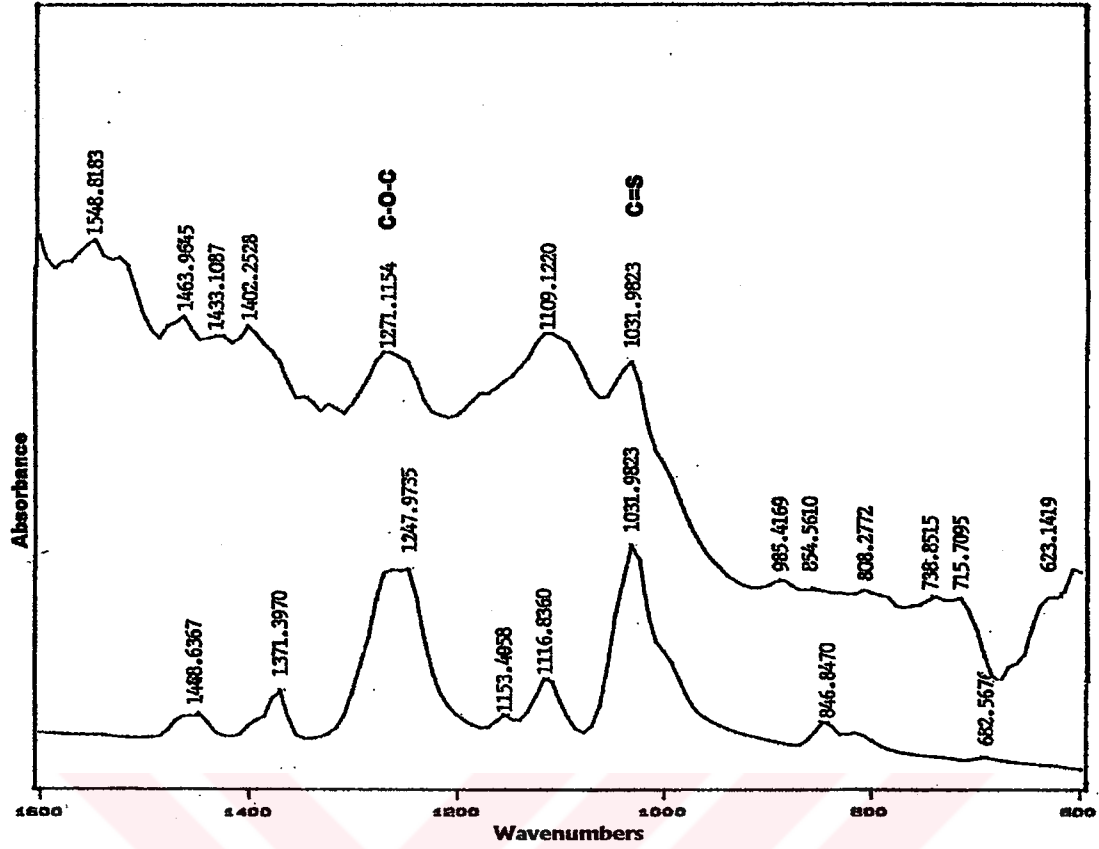
Şekil 3.21, 3.22 ve 3.23'de, ksantatlı ortamda demir iyonu konsantrasyonu artışına benzer olarak diğer metal iyonlarında da bir artış gözlenmektedir. Ancak, bu iyonların konsantrasyonları demire göre çok düşük olduğundan, benzer bir yorum hatalı olabilir

Ultraviyole spektrofotometre cihazı kullanılarak yapılan adsorpsiyon deneylerinde, pH'ya ve ksantat konsantrasyonuna bağı olarak adsorpsiyon yoğunlukları bulunmuştur. pH 4, 7 ve 10'da, yapılan deneylerde adsorpsiyonun en fazla pH 4'te olduğu görülmektedir (Şekil 3.26). Bu sonuç piritin en iyi yüzebildiği pH'nın 4 olduğunu gösteren flotasyon deney sonuçları ile de uyumludur. pH 7 ve 10'da belirlenen adsorpsiyon yoğunluğunun, pH 4'te bulunan adsorpsiyon yoğunluğu değerinden düşük olduğu görülmektedir. pH 7'deki adsorpsiyon yoğunluğunun da pH 10'dakinden daha fazla olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon deney sonuçları flotasyon deney sonuçları ile karşılaştırılacak olursa, pH 7 ve pH 10 arasında yüzebilirlik verimi açısından pek fazla bir fark olmamasına rağmen, adsorpsiyon yoğunluğu bakımından bir farkın olduğu anlaşılmaktadır. Bu sonuçlara göre, asidik, nötr ve bazik pH'larda ksantatın pirit ile adsorpsiyon mekanizmasında, pH'nın önemli rolü bir kez daha ortaya çıkmaktadır. Bu da ksantatın pH 7'de daha fazla harcanmasına ve yüzeyde adsorbe olmasına rağmen, yüzeyi hidrofob yapacak bileşiklerin meydana gelmediğini göstermektedir. Ayrıca ksantat iyonu ve OH⁻ iyonu açısından yüzeylerde adsorbe olmak açısından bir yarış olduğu ve pH yükseldikçe ksantatın reaksiyon yapabilme şansının azaldığı anlaşılmaktadır. Yine bu eğrilerden ksantat konsantrasyonunun artması ile adsorpsiyon yoğunluğunun arttığı izlenmektedir (Şekil 3.26). Pirit saf su ile farklı sürelerde kondisyonlandığında, kondisyonlama süresinin artmasına bağı olarak adsorpsiyonun arttığı 120 dakika sonunda ise düştüğü görülmektedir (Şekil 3.28). Halbuki Hallimond hücresinde yapılan ve kondisyon süresinin etkisinin incelendiği deneylerde böyle bir sonuç elde edilmemiştir (Şekil 3.13). İlk 60 dakikaya kadar verimde hafif bir yükselme olmasına rağmen daha sonraki kondisyonlama sürelerinde herhangi bir değişiklik gözlenmemektedir.

Toplam organik karbon cihazı kullanılarak yapılan adsorpsiyon deneylerinde çözeltide kalan C miktarı analiz edilerek ksantat miktarı bulunmuştur. Bu deneylerde pH'ya ve kondisyonlama süresine bağı olarak ölçümler alınmıştır. pH 10'da pirit çözeltisine ilave edilen ksantatın tamamının çözeltide kaldığı bulunmuştur. Bazik pH'larda piritin yüzmediği zaten daha önceki mikro flotasyon deneyleri ile de ispat edilmiştir. pH 3, 4, 5 ve 7'de çözeltide kalan karbon miktarları birbirine yakın olmakla birlikte sırasıyla artmaktadır. pH 3, 4 ve 5'te pirit, potasyum amil ksantat ile hemen hemen aynı oranlarda yüzmektedir. Böylece, bu pH'larda aynı miktarda ksantatın yüzeylerde adsorplandığı söylenebilir. Halbuki daha bazik pH'larda yapılan

flotasyon deney sonuçları dikkate alınırsa, pH 7'de kalan karbon miktarının pH 9.5'daki miktara yakın olması gerekirdi. Çünkü her iki pH değerinde piritin yüzme verimi %20 gibi bir değerdedir. Bu durum, daha önce ultraviyole spektrofotometre ile yapılan adsorpsiyon deneylerinde de gözlenmiştir. Yine bu sonuçlardan, nötr pH ve daha bazik pH'larda piritin ksantatla adsorplanması farklı olmasına rağmen flotasyon verimlerinin benzer olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 3.29). pH 7'de ksantatın bir kısmı adsorbe olmaktadır, fakat yüzeylerde oluşan ksantatlı ürünler yanında, pH yükselmesine bağlı olarak oluşan metal-hidroksit kompleksleri nedeni ile hidrofob yüzeyler oluşturulamamaktadır. pH 2'de ortamda karbon miktarının azalması ise, pirit yüzeyinde ksantatın adsorbe olması nedeniyle değil, bu pH'da ksantatın dekompoze olması ile ilgilidir. Bu durum yine ultraviyole spektrofotometre ölçümlerinde de ortaya konulmuştur. pH 2'de ksantatın çok hızla dekompoze olduğu bulunmuştur (Şekil 3.25). Kondisyonlama süresinin ise adsorpsiyon üzerinde bir etkisi gözükmemektedir.

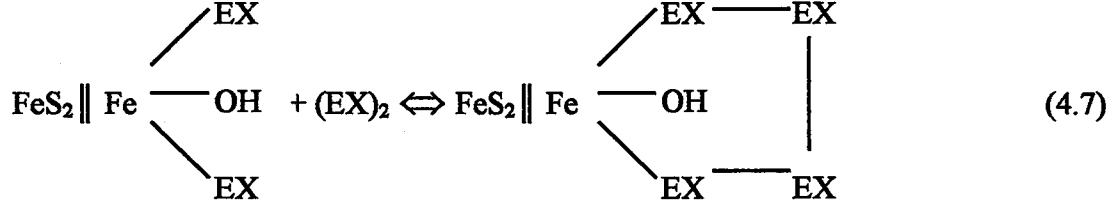
FTIR ölçümleri pirit yüzeylerinde oluşabilecek ürünlerin araştırılması amacına yönelik olarak yapılmıştır. Özellikle yüzeylerde dietil diksantojen ve ferrik ksantat oluşumu hakkında değişik görüşler mevcuttur. Birçok araştırmacı tarafından yüzeylerde diksantojenin varlığı infrared spektrofotometre ile yapılan araştırmalarda ortaya konulmuştur (Leppinen,1990; Fuerstenau ve diğ.,1968). Bazı araştırmacılar ise diksantojenin yanı sıra yüzeylerde ferrik ksantatın da oluştuğunu öne sürmektedirler (Wang, 1995). Bu görüşe göre yüzeylerde önce ferrik ksantat daha sonra da diksantojen çok tabakalı bir şekilde adsorbe olmaktadır. FTIR ölçümleri pH 4, 6.5 ve 10.3'da ksantat ile muamele görmüş pirit yüzeylerinde yapılmıştır. Sadece pH 4'te dietil diksantojen piklerine rastlanılmıştır. Şekil 4.1'de etil ksantat ile muamele edilmiş piritin ve saf olarak hazırlanmış dietil diksantojenin FTIR ölçümleri birlikte verilmektedir. Şekilden de anlaşılabacağı gibi pirit yüzeylerinde dietil diksantojenin piklerine benzer pikler elde edilmiştir. Bu durum ölçüm yapılan diğer pH'larda gözlenmemiştir. Pirit yüzeyinde dietil diksantojenin pH 4'te oluştuğu açıkça gözlenmiştir. Ksantat ile işlem görmüş pirit numuneleri diksantojeni çözmek amacıyla hegzan ile yıkandıktan sonra, yapılan FTIR ölçümlerinde yüzeylerde ilk tabaka olarak oluşabileceği düşünülen ferrik ksantata rastlanılmamıştır. Esasen sistemin termodinamiği ve bu tez kapsamında yapılan çözünürlük deneylerine göre de ferrik ksantat oluşumu beklenmemektedir.



Şekil 4.1 pH 4'te Etil Ksantat ile Muamele Edilmiş Pirit Mineralinin FTIR Spektrası(Üstte) ile Birlikte Dietil Diksantojenin Spektrası(Altta).

Wang ve arkadaşları (1989) tarafından hesaplanan Eh-pH diagramlarında, pH 4'te ferrik ksantatın oluşabileceği ileri sürülmektedir (Şekil 2.12). Wang (1995) FTIR ölçümleri ile ksantat ile işlem görmüş pirit yüzeylerinde hem diksantojeni hem de ferrik ksantat piklerini belirleyebilmiştir. Kendinden önceki araştırmacıların IR ölçümleri ile ferrik ksantatı tesbit edememelerini ise, ferrik ksantatın diksantojene göre hem çok az miktarda oluşması, hem de yüzeyde oluşan ilk tabaka olması nedeniyle zor belirlenebilmesine bağlamaktadır. Sheikh ve Leja (1977) ferrik ksantatın kararlılığının pH 3.5'a kadar olduğunu, pH 4'te ferrik ksantatın oluşumunun mümkün olmayacağını belirtmişlerdir. Wang ve diğerleri (1989) tarafından yapılan termodinamik hesaplamalarla yüksek ksantat konsantrasyonunda kuramsal olarak ferrik ksantat oluşumu mümkün olsa bile, pratikte pH:2.5'un altında ksantatın dekompoze olacağı, pH:2.5'un üstünde ise hidroksil bileşiklerinin daha kararlı olduğu dikkate alınmalıdır.

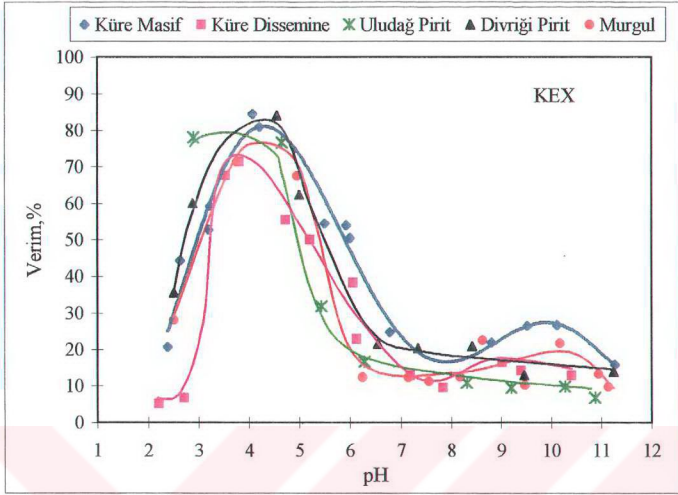
pH 2.5'un altında ksantatın kararlı olmadığı, bu pH'nın üstünde ise ferrik (Fe^{+3}) ve ferros (Fe^{+2}) iyonlarının hidrolize başlaması dikkate alınarak yüzeylerde demir hidroksil-ksantat komplekslerinin oluşması ve nötr bir molekül olan diksantojenin de yüzeylere bu kompleks aracılığı ile bağlanmış olması muhtemeldir. Yani pirit-ksantat sistemi için, pH 4'te aşağıdaki denklemle gösterilen mekanizma önerilebilir:



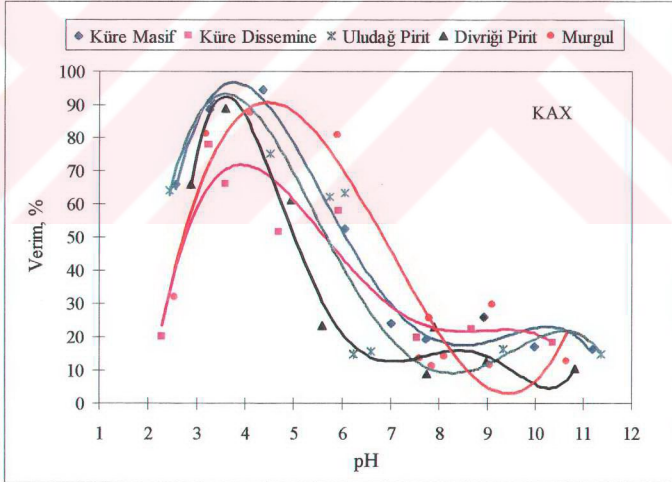
Bu mekanizmanın elektrokinetik potansiyel ölçümleri ile de uyumlu olduğu söylenebilir. Ksantat ilave edildiğinde, asidik bölgelerde pirit yüzey elektrik yükünün negatif değerlere doğru kaydığı böylece, yüzeylerde pozitif değerlikli demir hidroksit bileşiklerinin yüksüz demir hidroksil ksantatlarla yer değiştirdiği anlaşılmaktadır. pH yükseldiğinde ise yüzeylerdeki hidroksil miktarı artmış olacağından daha az ksantat veya kompleksleri yüzeylerde adsorbe olabilecektir. Diksantojenin yüzeylerde ikinci bir tabaka gibi bağlanması olasıdır. Bu durum, adsorpsiyon deneyleri sonuçları ile de uyumludur. pH 7 civarında kompleks yapılanmanın değişimi ($\text{FeEX}_2\text{-OH}$ yerine FeEX-OH_2 oluşumu) diksantojen ile adsorplanmayı engellemektedir.

4.3 Farklı Pirit Numuneleri İle Yapılan Deneyler

Üçüncü grup deneylerde Küre Masif Pirit numunesinin yanısıra Türkiye'nin değişik bölgelerinden veya değişik maden zonlarından alınan numuneler üzerinde çalışmalar yürütülmüştür. Bu çalışmalarda özellikleri önceden belirlenen bu piritlerin flotasyon ile zenginleştirmede canlandırılma veya bastırılma mekanizması açısından farklılıklar veya benzerlikler gösterip göstermedikleri belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla yapılan deneylerin ilki Küre Masif Piriti ile aynı koşullar altında yapılan mikroflotasyon deneyleridir. Aşağıdaki Şekil 4.2 ve 4.3'te potasyum etil ve amil ksantat ile yapılan flotasyon deney sonuçları toplu halde verilmektedir.



Şekil 4.2 Potasyum Etil Ksantat ile pH'ya Bağlı Flotasyon Verim Eğrileri.



Şekil 4.3 Potasyum Amil Ksantat ile pH'ya Bağlı Flotasyon Verim Eğrileri

Beş farklı pirit numunesi için flotasyon eğrileri genel olarak değerlendirildiğinde, potasyum etil ve amil ksantat ile bütün piritlerin asidik bölgelerde iyi yüzdüğü anlaşılmaktadır. Potasyum etil ksantat ile, pH 3 ve 5 arasında verimler oldukça

yüksektir. Maksimum verime ise pH 3 ile 4 arasında ulaşılmaktadır. Potasyum amil ksantat ile piritlerin yüzebildiği pH aralığı bazik pH'lara doğru biraz daha genişlemekte, verimler etil ksantata göre daha yüksek değerlere ulaşmaktadır.

Piritler içinde, Dissemine Pirit diğerlerine göre biraz daha düşük verimlerle yüzmektedir. Maksimum yüzme verimi ne etil ksantat ile, ne de amil ksantat ile %75'i geçmemektedir. Kimyasal analiz sonuçları, Dissemine Piritin %8.91 çözünmeyen madde ile en fazla safsızlık içeren pirit olduğunu göstermektedir. Bu yüzden de flotasyon veriminin diğer piritlere göre düşük olması beklenen bir sonuçtur. pH 4 civarında potasyum amil ksantat ile, Küre Masif, Murgul ve Uludağ piritinin hemen hemen tamamı yüzmektedir.

Bazı küçük farklılıklar olmakla birlikte, piritlerin pH'ya göre, aynı yüzme karakteristiğine sahip olduğu açıkça gözükmemektedir. Aynı piritler ile yapılan zeta potansiyel ölçümlerinde de ortak özelliklerin olduğu söylenebilir. Kondisyonlama süresine ve pH'ya bağlı olarak yapılan ölçümlerde Küre Dissemine ve Murgul piritlerinin sıfır yük noktalarının pH 6 ile 8 arasında değiştiği görülmektedir. Daha önce Küre Masif Pirit ile yapılan ölçümlerde belirtildiği gibi, kondisyonlama süresinin artışına bağlı olarak, sıfır yük noktasında bazik pH'lara doğru düzenli bir kaymanın olduğu tesbit edilmektedir. Sadece Uludağ piritinde üç farklı kondisyonlama süresinde sıfır yük noktasının değişmediği hatta farklı sürelerde kondisyonlanan Uludağ Piritinin zeta potansiyel eğrilerinin üst üste çakıştığı saptanmıştır (Şekil 3.36 a). Bu durum, Uludağ Piritinin zamana göre oksitlenmeye karşı daha dirençli olduğunu göstermektedir. Potasyum etil ksantat ilave edilerek yapılan zeta potansiyel ölçümlerinde, özellikle asidik bölgelerde zeta potansiyel değerleri negatif olarak bulunmuştur. Uludağ Piritinde ise aynı bölgede zeta potansiyel değerinde bir düşme gözlenmekle fakat negatif olmamaktadır. Ancak sıfır yük noktası pH 8'den pH 6 'ya düşmektedir. Divriği piritinde de aynı durum söz konusudur. Bu numunede zamana göre bir kayma saptanmışsa da, sıfır yük noktası pH: 4.5 ve 6.5 arasında değişmektedir (Şekil 3.37 a). Her iki piritin de yüzeyleri ksantat eklendiğinde pH 4'ün altında pozitif olarak kalmaktadır. Bu farklılıklar çeşitli piritlerin yüzeylerinde oksitlenmeye bağlı olarak, zamana göre oluşan demir hidroksil bileşiklerinin az veya çok oranda olması ile açıklanabilir. Bu farklılığın piritlerin yüzebilirliğini etkilediği kesinlikle söylenemez. Nötr pH'larda bile k santat ilave edildiğinde zeta potansiyel değerlerinde bir azalma söz konusudur. Genel

olarak, ancak pH 7.5'dan sonra ksantatlı ve ksantatsız ortamlarda yapılan ölçümler arasında önemli bir fark gözlenmemektedir. Bu da tıpkı adsorpsiyon deneylerinde de gözlemlendiği gibi ksantatın hala yüzeylerde reaksiyon yaptığının bir belirtisi olabilir. Fakat nötr pH'da meydana gelen bu yeni ürünler piritin yüzmesinde etkili değildir. Hatta bu bölgelerde pirit hızlı bir şekilde basılmaktadır.

Piritlerin flotasyon kinetiklerinin incelendiği deneylerde flotasyon hız sabiti (k) hesaplanmıştır. Flotasyon kinetiği 1.derece kimyasal reaksiyon kinetiğine uymakta olup, aşağıdaki denklemle ifade edilmektedir (Arbiter ve Harris,1962):

$$\%R_t = \%R_{\max} [1 - \exp(1 - kt)] \quad (4.8)$$

$\%R_t$ = t zamandaki flotasyon verimi

$\%R_{\max}$ = Sonsuz zamandaki flotasyon verimi

t = Flotasyon süresi (dakika)

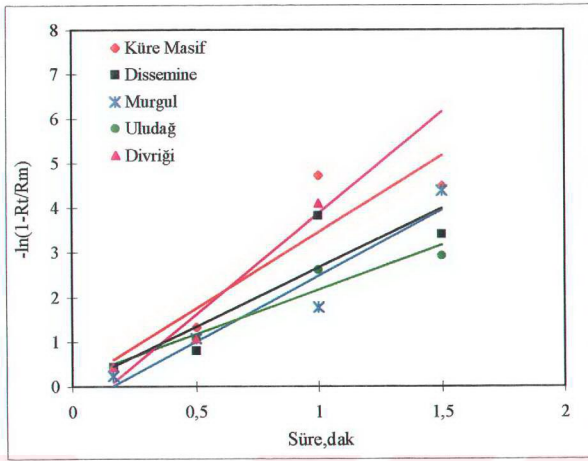
k = Flotasyon hız sabiti (dak^{-1})

Denklem k değerini hesaplamak üzere yazılırsa;

$$kt = -\ln [1 - (R_t/R_m)]$$

Şekil 4.4'te verildiği gibi, t zamanına karşılık $-\ln[1 - (R_t/R_m)]$ değerleri çizilirse her bir pirit numunesinin doğrusunun eğimi k (flotasyon hız sabitini) değerini verir. Pirit numuneleri için hesaplanan flotasyon hız sabitleri Tablo 4.1'de verilmektedir.

Süreyle bağlı verim eğrilerinden de görülebileceği gibi piritlerin hepsinde, 1 dakikalık flotasyon köpük toplama süresinin üzerinde verimler sabitleşmektedir. Divriği piriti $k=4.549 \text{ dak}^{-1}$ olarak bulunan değerle en büyük flotasyon hızına, Uludağ piriti ise $k=2.005 \text{ dak}^{-1}$ olarak bulunan değerle en düşük flotasyon hızına sahiptir.



Şekil 4.4 Pirit Numunelerinin Flotasyon Kinetiği Grafikleri.

Tablo 4.1 Piritlerin Flotasyon Hız Sabitleri.

Numune Adı	Flotasyon Hız Sabiti (k), dak ⁻¹
Küre Masif Piriti	3.4458
Küre Disemine Piriti	2.6537
Murgul Piriti	2.9635
Uludağ Piriti	2.005
Divriği Piriti	4.549

Yapılan incelemelerde piritlerin kendi bünyelerinden en fazla demir iyonlarının çözeltiye geçebildiği, bunun yanında diğer iyonların miktarlarının az olması nedeniyle pek fazla etkili olmadıkları söylenebilir. Bu çalışmada kullanılan pirit numuneleri hemen hemen aynı saflıkta hazırlanmış olduklarından, diğer metal iyonları çözeltiye çok az miktarda bulunmaktadır. Pirit numunelerinin benzer yüzebilirlik özelliği göstermelerine rağmen, özellikle cevherlerde, eşlik ettiği mineralin çözünmesi nedeniyle çözeltiye geçecek iyonların piritin yüzebilme karakteristiğini değiştirdiği açıktır. Bu yüzden de, cevher ile yapılan çalışmalarda pirit, eşlik ettiği minerallere göre yüzebilme veya bastırılma karakteristiği açısından farklılıklar göstermektedir (Divriği projesi, 1991; Küre projesi,1994; Murgul

projesi,1993 ve 1998). Çözeltide bulunan metal iyonlarının piritin yüzme karakteristiğini değiştirdiği, pirit pülplerine dışardan ilave edilen bakır iyonlarının etkisinin incelendiği deneylerde açıkça görülmektedir (Şekil 3.43'den 3.47'e kadar). Ortama bakır sülfat ilave edildiğinde piritin yüzme karakteristiği değişmektedir. Piritler bütün pH'larda özellikle bazik pH'larda çok iyi yüzebilme özelliği kazanmaktadırlar. Piritin en iyi yüzdüğü pH aralıklarında bu etki az iken, nötr ve bazik pH'larda bakırın bu canlandırıcı etkisi oldukça artmıştır. Cu iyonlarının pirit yüzeyleri üzerindeki etkisi birçok araştırmacı tarafından ortaya konulmuştur (Ackermanve diğ.,1987; Connar ve diğ.,1988; Vucinic ve diğ.,1996). Zoubolis ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada (1992) bakır iyonlarının zeta potansiyeli üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu çalışmada bakır iyonlarının piritin özellikle nötr ortamlarda piritin yüzeylerini daha da negatif yaptığı anlaşılmaktadır. Bu olay pirit yüzeylerinde hidroliz olmuş bakır bileşiklerinin yüzeyleri kaplaması şeklinde yorumlanmaktadır. Literatürde de görüldüğü gibi çözünürlükleri demir iyonlarından daha az olan Cu iyonları veya bileşikleri yüzeyde adsorbe olmakta böylece piritin canlanmasına neden olmaktadır.

Piritlerle yapılan elektrot potansiyel çalışmaları, pH'ya bağlı olarak ksantatlı ve ksantatsız ortamlarda, pirit pülplerinde yapılan ölçümlerle, tek bir pirit mineral elektrot üzerinde yapılan durum potansiyeli ölçümlerini içermektedir (Şekil 3.48 ve 3.49). Pülplerde yapılan pH'ya bağlı ölçümler, farklı piritlerin birbirine yakın potansiyel değerlerinde olduğunu göstermektedir. Mineral elektrot üzerinde yapılan durum potansiyeli değerleri de, pülplerde yapılan ölçümlerle hemen hemen aynıdır.

Etil ksantatın diksantojene oksidasyonu için dönüşüm potansiyeli, 1×10^{-4} mol/l potasyum etil ksantat için aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmaktadır:



$$E_{rev} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(X^-)^2}{X_{2(siv)}} \quad (4.10)$$

1×10^{-4} mol/l etil ksantat konsantrasyonu için E_{rev} değeri yukarıdaki formül kullanılarak 176 mV olarak bulunmuştur. Tablo 4.2'de pirit elektrodun ölçülen durum potansiyeli ve pülplerde ölçülen potansiyel değerleri ksantatın diksantojene

Tablo 4.2 Pirit Minerallerinin Pülp Potansiyel Değerlerinin ve Pirit Elektrodun Durum Potansiyel Değerinin Hesaplanan Dönüşüm Potansiyeli İle Karşılaştırılması.

Durum Potansiyeli**		Küre Masif		Dissemine		Murgul		Uludağ		Dıvrığı		E _{rev} *
pH	mV	pH	Eh	pH	Eh	pH	Eh	pH	Eh	pH	Eh	mV
2,3	525	2,52	566	2,6	553	2,63	508	2,24	563	2,48	569	176
4,1	485	3,9	487	4,09	512	3,54	403	3,5	505	3,42	542	176
6	365	5,21	458	5,3	467	5	459	4,34	475	4,64	483	176
7,7	338	6,27	386	7,95	330	6,39	370	6,55	382	7,21	375	176
10	235	9,55	259	10,63	199,5	9,47	252	9,3	260	7,6	350	176
11,5	185	10,07	220	11,3	170	10,17	205	10,03	208	9,77	237	176
		11,44	168			11,37	161	11,3	159	11,41	164	176

* 10⁻⁴ mol/l için hesaplanan değer

** Mineral Elektrot ile ölçülen değerler

dönüşüm potansiyeli olan 176 mV ile karşılaştırılmaktadır. Pirit elektrodun ölçülen durum potansiyeli ve pülp potansiyel değerlerinin, dönüşüm potansiyelinden büyük olduğu bütün pH değerlerinde diksantojen oluşabilmektedir. Bu çalışmada ölçülen potansiyel değerlerine göre, sadece pH 11'den sonra bu reaksiyonun meydana gelmesi mümkün olmayacaktır. Bu sonuçlara göre pirit flotasyonundan sorumlu tek parçacık veya bileşik diksantojen olamaz. Eğer diksantojen tek başına sorumlu olsaydı bütün piritlerin bazik pH'larda da yüzmesi gerekirdi. Ayrıca bu ölçüm değerleri pirit-su ve pirit-su-ksantat potansiyel-pH diagramları ile de karşılaştırılabilir (Şekil 2.11, 2.12 ve 2.13). Buna göre, hangi bölgede hangi bileşiğin kararlı olabileceği açıkça görülmektedir.

Deneysel veriler, Eh-pH diyagramları ile karşılaştırıldığında ortamda hangi bileşiklerin oluşabileceği tahmin edilebilir. Örneğin atmosfere açık koşullarda, sadece pirit ve sudan oluşan sistemlerde, asidik bölgelerde potansiyel değerleri 550mV ile 350 mV arasında ölçülmüştür. Bu değerler pirit-su sistemi için hesaplanmış Eh-pH diyagramı (Şekil 2.13) ile karşılaştırıldığında ortamda Fe^{+2} iyonlarının bulunacağı kesindir. Bu durum daha önceden verilen analiz sonuçları ile de uyumludur (Şekil 3.24). Ferrik iyonları pH 2.5'un altında ve daha yüksek oksidasyon potansiyellerinde kararlı iken, $Fe(OH)^{+2}$ ve $Fe(OH)_2^+$ bileşiklerinin pH 2.5'tan sonra oluştuğu yine bu diyagramda gözükmektedir.

pH 6'nın üzerinde $Fe(OH)_3$ en kararlı bileşik olarak gözükmektedir. Bazik bölgelerde pirit numunelerinin ölçülen potansiyel değerleri, $Fe(OH)_3$ 'in kararlı olduğu bu bölgeye karşılık gelmektedir. Bu durum pH 6'nın üzerinde pirit yüzeylerinde $Fe(OH)_3$ çökmesi nedeniyle piritin basılmasını, elektrokimyasal yöntemle açıklamaktadır. Etil ksantat-pirit-su sisteminde yapılan ölçümlerde çok asidik bölgelerde (pH 2.5 civarı) süreye bağlı olarak hızla yükselen potansiyel değerleri ölçülmektedir. Bu durum ise ksantatın çok asidik pH'larda hızlı bir şekilde bozunması ile ilgili olabilir. Daha yüksek pH'larda ise genellikle 200 ile 220 mV arasında daha kararlı değerler elde edilmiştir. pH 11.5 civarlarında genellikle 150 mV ile 160 mV arasında potansiyel değerleri ölçülmüştür. Bu değerler yine Şekil 2.11 ve 2.12'de verilen Fe-EX-H₂O sisteminin Eh-pH diyagramları ile karşılaştırılacak olursa, ortamda Fe^{+2} iyonları, $(EX)_2$ bileşiğinin bulunabileceği gözükmektedir. Ksantatlı ortamlarda pirit pülpplerinde yapılan ölçümlerde, asidik

pH'larda daha önce de belirtildiği gibi 200-220 mV arasında ölçümler alınmıştır. Bu yüzden de, ferrik ksantatın elektrokimyasal olarak oluşması mümkün gözükmemektedir. pH 4'ten sonra $\text{FeOH}(\text{EX})_2$ ve $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{EX}$ bileşikleri oluşmaktadır. Bu bileşikler pH 7 ve 8'e kadar kararlı gözükmemektedir. Özellikle nötr pH'larda demir hidroksit bileşiklerinin hakim olduğunu gözükmemektedir. pH yükseldikçe ortamdaki OH^- iyonlarının artması ile $\text{Fe}(\text{OH})_3$ kararlı bileşik haline gelmektedir. Bu diyagramlar ayrıca Fe^{+3} iyonunun Fe^{+2} 'ye redüklendiği ksantatın ise diksantojene oksitlendiği Eh-pH koşullarında pirit flotasyonunun mümkün olduğunu ortaya koymaktadır.

Bulunan bu sonuçlar bütün olarak değerlendirildiğinde, piritlerin flotasyon davranışının ve yüzey özelliklerinin benzer olduğu anlaşılmaktadır. Uygulamada karşılaşılan farklılıklar örneğin bazı piritlerin bastırılmaması bazılarının da uygun koşullar sağlanmasına rağmen yüzdürülememesinde piritin eşlik ettiği mineralin çok önemli olduğu ortaya çıkmaktadır. Bu durum, bakır iyonlarının canlandırıcı etkisinin incelendiği deneylerde de ortaya konulmuştur. Piritin kendi bünyesinde bulunmamasına karşın eşlik ettiği bir bakır mineralinin ortama vereceği bakır iyonları kolaylıkla piritin yüzmemesi gereken bazik pH'larda bile yüzmesine sebep olabilecektir. Bu doğal canlanma sonucu aktif hale gelen pirit minerali, yanında bakır minerali bulunmayan bir pirit mineraline göre farklı bir davranış sergileyecektir. Bu çalışma geçmişte piritin yüzdürülmesi veya bastırılması sırasında karşılaşılan birtakım sorulara cevap verebilmektedir. Örneğin; Küre bakır cevheri bünyesinde yer alan piritin ancak pH 11.5 gibi çok yüksek bir pH değerinde bastırılabilmesi çözeltide bulunan bakır iyonlarının canlandırıcı etkisi ile olmaktadır. Benzer şekilde Divriği artıklarından nikel-kobalt kazanımı amacı ile yapılan pirit flotasyonunda karşılaşılan güçlükler de bu cevherin az oranda ve çözünmeyen bakır mineralleri içermesinden kaynaklanmakta, başarılı bir flotasyon için piritin canlandırılması gerekli olmaktadır.

Piritin çözelti kimyasını açıklamaya yönelik olarak, birtakım ölçüm teknikleri kullanılmıştır. Özellikle, çözeltide bulunan ksantatın, ferrik (Fe^{+3}) iyonunu ve bazı demir hidroksil komplekslerini redüklediği anlaşılmıştır. Asidik pH'larda ortama ksantat ilave edildiğinde ferrik iyonlarının ferros'a redüklendiği böylece flotasyondan sorumlu parçacık olan diksantojenin oluştuğu belirlenmiştir. Bu görüş ilk kez bu tezde yapılan demir analizleri ile kimyasal olarak kanıtlanmaktadır. pH 3'te ortama

ksantat ilave edildiğinde demir miktarı artmaktadır. Ksantat ilavesi ile, ferrosa dönüşen demir iyonları, ferrik'e göre daha yüksek pH'larda hidrolize başladığından, asidik bölgelerde ortamda çok daha fazla miktarda demir bulunmasına neden olmaktadır. Bu durum pH yükseldikçe demir hidroksit oluşumuna bağlı olarak, ortadan kalkmaktadır. Pülp potansiyeli ölçümlerine göre, pH:11'e kadar pirit çözeltisinde diksantojenin varlığı mümkündür. Ancak diksantojen gibi nötr bir bileşiğin yüzeyde tutunabilmesi için, demir hidroksil-ksantat kompleks bileşiklerine de ihtiyaç vardır. pH yükseldikçe, bu kompleks bileşikler yerine yüzeylerde demir hidroksit çökmesi olduğundan flotasyon engellenmektedir. Böylece, diksantojenin yüzeyde tutunabilmesi için öncelikle demir-hidroksil ksantat komplekslerine ihtiyaç olduğu da adsorpsiyon çalışmaları, zeta potansiyeli ve FTIR ölçümleri ile de uyumlu olarak, bu tez kapsamında bir kez daha ortaya konulmuştur.



5. SONUÇLAR

1. Türkiye'nin değişik bölgelerinden alınan ve deneylerde kullanılmak üzere saflaştırılan pirit numuneleri ile yapılan kimya analizleri, XRD analizleri ve mineralojik incelemeler sonucunda, bu numunelerin bazı farklı empüriteler içermekle birlikte safa yakın malzemeler olduğu belirlenmiştir.
2. Hallimond tüpü deneylerinde, bütün piritlerin potasyum etil ksantatla pH 3-6 arasında yüzdüğü gözlenmiştir. Maksimum verimlere pH 3.5 ile 4 arasında ulaşılmaktadır. Piritler pH'ya bağlı olarak, potasyum amil ksantatla da benzer yüzebilirlik özelliği göstermekte olup, sadece verimler potasyum etil ksantata göre biraz daha artmaktadır. Bazik ve çok asidik bölgelerde hem etil, hem de amil ksantat ile piritin yüzebilirliği azalmaktadır.
3. Piritlerin zeta potansiyel ölçümleri pH'ya ve kondisyon süresine göre incelendiğinde, sıfır yük noktalarının genelde pH 6 ile 8 arasında değiştiği görülmektedir. Kondisyon süresine bağlı olarak bazı piritlerin sıfır yük noktaları bazik bölgelere doğru ötelenmektedir. Ksantat ilave edildiğinde ise piritlerin zeta potansiyelleri negatif değerlere doğru kaymaktadır.
4. FTIR ölçümleri ile yapılan incelemelerde, etil ksantat ile işlem görmüş pirit yüzeyinde, pH 4'te, etil diksantojen tesbit edilmektedir. Ferrik ksantat piklerine ise rastlanmamaktadır. Bütün bu bulgulara göre pirit flotasyonundan sorumlu olan bileşiklerden biri diksantojendir, fakat nötr bir bileşik olan diksantojen tek başına yüzeylerde adsorplanamadığından, demir hidroksil-ksantat kompleksleride pirit flotasyonunda önemli bir rol oynamaktadır.
5. Ortamın asitliğine bağlı olarak, pirit süspansiyonlarında en fazla demir iyonu bulunmakta, pH:3'te ksantatlı çözeltilerde çözünürlük 60 ppm'den 120 ppm'e yükselmektedir. Bu durum, ksantat iyonları diksantojene oksitlenirken, ferrik iyonları ve hidroksil komplekslerinin ferros iyonlarına redüklenmesinden ve

ferros iyonlarının hidrolize başladığı pH'nın daha yüksek olmasından kaynaklanmaktadır.

6. Pülp potansiyeli ölçümleri ile pirit mineral elektrodu için ölçülen ve hesaplanan durum (rest) potansiyeli değerlerine göre, asit ortamlardan başlayarak, pH:11'e kadar çözeltide diksantojen bulunması mümkündür. Ancak pH:5-6 üzerinde demir hidroksil-ksantat kompleksleri yerine demir hidroksit oluşumu nedeni ile diksantojen yüzeylere bağlanamamaktadır.
7. Pirit ile yapılan çözünürlük deneyleri, FTIR analizleri, pülp potansiyeli ölçümleri pirit flotasyonundan sorumlu bileşiğin diksantojen olduğunu ve diksantojenin yüzeyde adsorplanması için demir hidroksil-ksantat komplekslerinin gerekli olduğunu kanıtlamaktadır.
8. Farklı yörelerden alınan pirit numunelerinin flotasyon davranışlarında etkili olacak yüzey ve çözelti özelliklerinin benzer olması nedeniyle aynı yüzebilirlik özellikleri gösterdikleri kanıtlanmıştır. Uygulamada karşılaşılabilecek farklılıklar tamamıyla piritin eşlik ettiği minerallerle etkileşimine bağlıdır. Bakır iyonlarının piritler üzerindeki canlandırıcı etkisi özellikle nötr ve bazik pH'larda belirlenmiştir. Bu yüzden de cevherlerle yapılan flotasyonda, özellikle diğer minerallerden pülpere geçecek Cu iyonları gibi bazı iyonların piritin yüzme karakteristiğini değiştireceği açıktır.

KAYNAKLAR

- Acarkan, N ve Gürkan, V., 1989.** Türkiyede altın zuhurları ve değerlendirilmesi *İ.T.Ü. Maden Fakültesi 35. Yıl Sempozyumu Kutlama Etkinlikleri*, İstanbul, 29 Haziran, 1 Temmuz, s. 1-15.
- Ackerman, P.K., Harris, G.H., Klimpel, R.R., Aplan, F.F., 1987. a.** Evaluation of flotation collectors for copper sulfides and pyrite, I. Common sulfhydryl collectors, *International Journal of Mineral Processing*, **21**, 105-127.
- Ackerman, P.K., Harris, G.H., Klimpel, R.R., Aplan, F.F., 1987. b.** Evaluation of flotation collectors for copper sulfides and pyrite, II. Non-sulfhydryl collectors, *International Journal of Mineral Processing*, **21**, 129-140.
- Ackerman, P.K., Harris, G.H., Klimpel, R.R., Aplan, F.F., 1987. c.** Evaluation of flotation collectors for copper sulfides and pyrite, III. Effect of xanthate chain length and branching, *International Journal of Mineral Processing*, **21**, 141-158.
- Ahlberg, E., Forssberg, E.K.S., Wang, X-H., 1990.** The surface oxidation of pyrite in alkaline solution, *Journal of Applied Electrochemistry*, **20**, 1033-1039.
- Ahlberg, E. and Broo, E., 1996.** Electrochemical reaction mechanisms at pyrite in acidic perchlorate solutions, *Proceedings of The Fourth International Symposium on Electrochemistry in Mineral and Metal Processing*, Pennington, 119-124.
- Akdağ, M., 1990.** Pirit küllerinin demir cevheri olarak kullanılabilirliğinin redükleyici ısıtma işlem yolu ile araştırılması, 3. *Uluslararası Cevher Hazırlama Sempozyumu*, İzmir, 11-13 Eylül, s. 206-213.
- Allison, S.A., Goold, L.A., Nicol, M.J., Granville, A., 1972.** A determination of the products of reaction between various sulfide minerals and aqueous xanthate solution, and a correlation of the products with electrode rest potentials, *Metallurgical Transactions*, **3**, 2613-2618.
- Arbiter, N., Harris, C.C., 1962.** Flotation Kinetics, in *Froth Flotation, 50th Anniversary Volume*, pp. 215-246, Editor: Fuerstenau D.W., AIME, New York.
- Arslan, F. and Duby, P., 1997.** Electro-oxidation of pyrite in sodium chloride solutions, *Hydrometallurgy*, **46**, 157-169.

- Arslan, F. ve Yüce, E.**, 1995. Türkiye'de altın ve çevre, *Metal Dünyası*, 12, 27-32.
- Atak, S.**, 1982. Flotasyon İlkeleri ve Uygulaması, İ.T.Ü Maden Fakültesi, Ofset Baskı Atölyesi, İstanbul.
- Ateşok, G.**, 1986. Kömür Hazırlama Kitabı, Kurtiş Matbaası, İstanbul.
- Ball, B. and Rickard, R.S.**, 1976. The chemistry of pyrite flotation and depression, In: *Flotation, A.M. Gaudin Memorial Volume, AIME.*, pp. 458-484 Editor : M. C. Fuerstenau, New York.
- Buckley, A.N., Hamilton, L.C., Woods, R.**, 1988. Studies of the surfaces oxidation of pyrite and pyrrhotite using X-Ray photoelectron spectroscopy and linear potential sweep voltammetry, *Proceedings of the Int. Symp. on Electrochem. In. Mineral and Metal Process.*, 234-246.
- Chander, S.**, 1991. Electrochemistry of sulfide flotation, growth characteristics of surface coating and their properties, with special reference to chalcopyrite and pyrite *International Journal of Mineral Processing*, 33. 121-134.
- Connor, C.T.O., Botha, C., Walls, M.J., Dunne, R.C.**, 1988. The role of copper sulphate in pyrite flotation, *Mineral Engineering*, 1, 203-212.
- Critchley, J.K. and Hunter, C.J.**, 1986. Solubility products of ferric xanthates, *Trans., IMM*, 95, C173-C175.
- Critchley, J.K.**, 1981. Reaction of ethyl xanthate at an iron electrode. *Trans., IMM*, 90, C42-C44.
- Crozier, D.R.**, 1992. Flotation, Theory, Reagents and Ore Testing, Pergamon Press., Oxford, New York, Seoul, Tokyo.
- Cservenyák, I., Kelsall, G.H., Marsland, S.D.**, 1996. Reductive decomposition of pyrite (FeS₂) in acidic aqueous electrolytes, *Proceedings of The Fourth International Symposium on Electrochemistry in Mineral and Metal Processing*, Pennigton, 191-202.
- Cyanamid Katalog**, 1989.
- Divriği Raporu**, 1991. Divriği tesis artıklarının pilot düzeyde değerlendirilmesi ve fizibilite çalışması, *İTÜ Yer Bilimleri ve Yeraltı Kaynakları-Uygulama Araştırma Merkezi*, İstanbul.
- Doyle, F.M. and Mirza, A.H.**, 1996. Electrochemical oxidation of pyrite samples with known composition and electrical properties, *Proceedings of The Fourth International Symposium on , Electrochemistry in Mineral and Metal Processing*, Pennigton, 203-214.
- Ekmekçi, Z., Demirel, H.**, 1996. Electrochemical behaviour and collectorless flotation of pyrite, *Changing Scopes In Mineral Processing*,

- Ekmekçi, Z., Demirel, H., 1997.** Effect of galvanic interaction on collectorless flotation behaviour of chalcopyrite and pyrite, *International Journal of Mineral Processing*, **52**, 31-48.
- Ekmekçi, Z., 1995.** Toplayıcısız kalkopirit-pirit flotasyonunda galvanik etkileşimin rolü, *Doktora Tezi*, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Elgillani, D.A and Fuerstenau, M:C., 1968.** Mechanisms involved in cyanide depression of pyrite, *Trans. AIME*, **241**, 437-445.
- Fairthorne, G., Fornasiero, D. and Ralston, J., 1996.** Effect of oxidation on the collectorless flotation of chalcopyrite, *International Journal of Mineral Processing*, **49**, 31-48.
- Finkelstein, N:P., 1997.** The activation of sulphide minerals for flotation: a review, *International Journal of Mineral Processing*, **52**, 81-120.
- Finkelstein, N:P., and Poling. G.W., 1977.** The role of dithiolates in flotation of sulfide minerals. *Miner. Sci. Eng.*, **9**, 177-197.
- Fornasiero, D. and Ralston, J., 1992.** Iron hydroxide complexes and their influence on the interaction between ethyl xanthate and pyrite, *Journal of Colloid and Interface Science*, **151**, 225-235.
- Fornasiero, D., Eijt, V. and Ralston, J., 1992.** An electrokinetic study of pyrite oxidation, *Colloids and Surfaces*, **62**, 63-73.
- Fuerstenau, D.W. and Mishra, R.K., 1980.** On the mechanism of pyrite flotation with xanthate collectors, *The Metallurgical Society*, Pennsylvania, 271-78.
- Fuerstenau, D.W., 1995.** Where we are in flotation chemistry after 70 years of research, *Proceedings of XIX International Mineral Processing Congress*, SME; Colorado, **3**, 3-19.
- Fuerstenau, D.W., 1962.** Froth Flotation, 50th Anniversary Volume, Chapter 6 by Rogers, J., A.I.M.E., New York.
- Fuerstenau, M.C., Huiatt, J.L. and Kuhn, M.C., 1971.** Dithiophosphate vs. xanthate flotation of chalcocite and pyrite, *Society of Mining Engineering, AIME*, September, 227-231.
- Fuerstenau, M.C., Kuhn, M.C. and Elgillani, D.A., 1968.** The role of dixanthojen in xanthate flotation of pyrite, *AIME Transactions*, June, 148-156.
- Fuerstenau, M.C., Miller, J.D., Kuhn, M.C., 1985.** Chemistry of Flotation, New York.

- Fuerstenau, M.C., Misra, M. and Palmer, B.R.** 1990. Xanthate adsorption on selected sulfides in the virtual absence and presence of oxygen., *Part II, International Journal of Mineral Processing*, **29**, 111-119.
- Fuerstenau, M.C., Misra, M. and Palmer, B.R.**, 1990. Xanthate adsorption on selected sulfides in the virtual absence and presence of oxygen, *Part I, International Journal of Mineral Processing*, **29**, 89-98.
- Gaudin, A.M.**, 1932. Flotation, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York.
- Gaudin, A.M.**, 1957. Flotation, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York.
- Glembotsky, V.A., Klassen, V.I. and Plaksin, I.N.**, 1963. Flotation, Engl. Transl., Primary Sources, New York.
- Göktepe, F. K.**, 1992. Electrochemical potentials in flotation of complex sulphide ores. *PhD Thesis*, University of Wales College of Cardiff, U.K.
- Güney, A., Sirkeci, A.A., Arslan, F.**, 1994. Cevher hazırlama tesislerinden örnekler, *Cevher Hazırlama El Kitabı*, s. 379-480. Editörler, Önal G. ve Ateşok, G., İ.T.Ü. Yurt Madencilikini Geliştirme Vakfı Yayını, İstanbul,
- Gürkan, V.**, 1988. Uludağ volfram yatağındaki cevher ve mineral türlerinin tesbiti ve değerlendirme olanaklarının araştırılması, *Doktora tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Hamilton, I.C. and Woods, R.**, 1981. An investigation of surface oxidation of pyrite and pyrrhotite by linear potential sweep voltammetry, *J. Electroanal. Chem.*, **118**, 327-343.
- Hanson, J.S. and Fuerstenau, D.W.**, 1993. The mechanism of xanthate adsorption on pyrite, *XVIII. International Mineral Processing Congress*, 23-26, May, Sydney, 657-661.
- Heyes, G.W. and Trahar, W.J.**, 1977. The natural floatability of chalcopyrite, *International Journal of Mineral Processing*, **4**, 317-344.
- Heyes, G.W. and Trahar, W.J.**, 1984. The flotation of pyrite and pyrohotite in absence of conventional collectors, *The International Symposium Electrochemisry in Mineral and Metal Processing*, Melbourne, 219-229.
- Hurlbut, C., S.**, 1966. Dana's Manuel of Mineralogy, Sixth Printing, November.
- Kelsall, G.H., Yin, Q, Vaughan, D:J., England, K.E.R**, 1996. Electrochemical oxidation of Pyrite (FeS₂) in acidic aqueous electrolytes II, rotating ring-disc electrode behaviour, *Proceedings of The Fourth International Symposium on Electrochemistry in Mineral and Metal Processing*, Pennington, 155-166.
- Kelsall, G.H., Yin, Q, Vaughan, D:J., England, K.E:R**, 1996. Electrochemical oxidation of Pyrite (FeS₂) in acidic aqueous electrolytes I,

Proceedings of The Fourth International Symposium on, Electrochemistry in Mineral and Metal Processing, Pennington, 143-154.

Klimpel, R.R., 1987. The industrial practice of sulfide mineral collectors, *In Reagents in Mineral Technology*, Surfactants Sci. Series, 663-682.

Klymowsky, L.B. and Salman, T., 1970. The role of oxygen in xanthate flotation of galena, pyrite and chalcopyrite, *CIM Transactions*, **13**, 147-152.

Kocabağ, D. ve Smith, M., 1993. Sülfür flotasyonunda pülp potansiyelini ölçmek için Pt ve mineral elektrotların mukayeseli bir incelemesi, *Türkiye XIII. Madencilik Kongresi*, Ankara. s. 439-449.

Kocabağ, D., 1983. The oleophilicity/hydrophobicity of galena and pyrite in two-liquid flotation, *Ph.D Thesis*, Imperial College University of London, London, May.

Kocabağ, D., Kelsall, G.H. and Shergold, H.L., 1990. Natural oleophilicity/hydrophobicity of sulphide minerals, I. galena, *International Journal of Mineral Processing*, **29**, 195-210.

Kocabağ, D., Kelsall, G.H. and Shergold, H.L., 1990. Natural oleophilicity/hydrophobicity of sulphide minerals, II. pyrite, *International Journal of Mineral Processing*, **29**, 211-219.

Kocabağ, D., 1994. Sülfür cevherlerinin flotasyonu 2: Sülfür minerallerinin doğal yüzebilirliği, *Madencilik*, TMMOB Maden Mühendisleri Odası Yayın Organı, **3**, s. 19-36.

Kumbasar, I. ve Aykol, A., 1993. Mineraloji Kitabı, İ.T.Ü Matbaası, Gümüşsuyu, İstanbul.

Küre Raporu, 1994, Küre Bakırlı Pirit İşletmesi Müessesesi, bakır yatağının jeostatistik yöntemlerle değerlendirilmesi, flotasyon tesisi bakır konsantre tenörünün yükseltilmesi ve kolon flotasyonu uygulaması, *İTÜ Yer Bilimleri ve Yeraltı Kaynakları-Uygulama Araştırma Merkezi*, İstanbul.

Kydros, K.A. and Matis, K.A., 1995. Flotation of iron sulfide minerals: Electrokinetic aspects, in *Flotation Science and Engineering*, pp. 127-155, Editor K.A. Matis, New York.

Leja, J., Little, L.H. and Poling, G.W., 1963. *Trans. IMM*, **73**, 313.

Leja, J., 1982. Surface Chemistry of Froth Flotation, Plenum Press, New York.

Leppinen, J.O., Laajalehto, K., Kartio, I. and Suoninen E., 1995. FTIR and XPS studies of surface chemistry of pyrite in flotation, *Proceedings of the XIX IMPC*, **3**, 35-38.

- Leppinen, J.O.**, 1990. FTIR and flotation investigation of the adsorption of ethyl xanthate on activated and non-activated sulfide minerals, *International Journal of Mineral Processing*, **30**, 245-263.
- Leroux, M., Rao, S.R., Finch, J.A., Gervais, V., Labonte, G.**, 1989. Collectorless flotation in the processing of complex sulphide ores, *Advances in Coal on Mineral Processing Using Flotation Proceeding of An Engineering Foundation Conference*, Palm Coast, Florida, 55-85.
- Majima, H. and Takeda, M.**, 1968. Electrochemical studies of the xanthate-dixanthogen system on pyrite, *AIIME Transaction*, **241**, 431-436.
- Majima, H.**, 1969. *Can. Metall. Quart.*, **78**, 269.
- Mendiratta, N.K., Yoon, R.H. and Richardson, P.E.**, 1996. Electrochemical impedance spectroscopy of freshly fractured and polished pyrite electrodes, *Proceedings of The Fourth International Symposium on Electrochemistry in Mineral and Metal Processing*, Pennigton, 155-166.
- Miller, J.D.**, 1970. Water pollution control research series, environmental protection agency, 12010 DIM.
- Murgul projesi**, 1993. KBİ Murgul Flotasyon Tesislerinin performans etüdü ve optimizasyonu, ürünlerin niteliklerinin düzeltilmesi ve verimlerin yükseltilmesi, *İTÜ Yer Bilimleri ve Yeraltı Kaynakları-Uygulama Araştırma Merkezi*, İstanbul.
- Murgul projesi**, 1998. Murgul Flotasyon Tesisine kolon flotasyonu ilavesi ile ilgili araştırma projesi, *İTÜ Yer Bilimleri ve Yeraltı Kaynakları-Uygulama Araştırma Merkezi*, İstanbul.
- Önal, G.**, 1985. Cevher Hazırlamada Flotasyon Dışındaki Zenginleştirme Yöntemleri, *İ.T.Ü Maden Fakültesi, Ofset Atölyesi*, İstanbul.
- Persson, I., Persson, P., Valli, M., Fözö, S., Malmsten, B.**, 1991. Reaction on Sulfide in Connection with xanthate flotation studied by diffuse reflectance FTIR spectroscopy, atomic absorption spectrophotometry and calorimetry, *International Journal of Mineral Processing*, **30**, 245-263.
- Pang, J. and Chander, S.**, 1992. In: *Electrochemistry in Mineral and Metal Processing*, Eds. R. Woods and P.E. Richardson, The Electrochemical Society, Pennigton, N.J., 221-234.
- Poling, G.W.**, 1976. Reaction between thiol reagents and sulfide minerals, *Flotation*, A.M., Gaudin Memorial Volume, M.C. Fuerstenau.
- Popov, S.R., Vucinic, D.R.**, 1994. Adsorption at sulphide mineral/solution interfaces, *Research and Production in Mineral Processing Plants, International Symposium*, Belgrade, 124-132.

- Ralston, J.**, 1991. Eh and its consequences in sulphide mineral flotation, *Mineral Engineering '91, Proceedings of the International Conference*, Singapore, 4, 859-878.
- Rand, D.A. and Woods, R.**, 1984. Eh measurements in sulphide mineral slurries, *International Journal of Mineral Processing*, 13, 29-42.
- Richardson, P.E.**, 1995. Surface chemistry of sulphide flotation, *Mineral Surfaces*, Editors: Patrick, R.A.D. and Vaughan, D.J., Manchester.
- Richardson, P.E., and Walker, G. V.**, 1985. The flotation of chalcocite, bornite, chalcopyrite and pyrite in an electrochemical-flotation cell, *XVth International Mineral Processing Congress*, 198-210.
- Richardson, P.E., Chen, Z., Tao, D.P., Yoon, R.H.**, 1996. Electrochemical control of pyrite activation by copper, *Proceedings of The Fourth International Symposium on Electrochemistry in Mineral and Metal Processing*, Pennington 179-190.
- Rinelli, G., Marabini, A.M., Alesse, V.**, 1980. Depressing action of permanganate on pyrite and galena flotation, *Complex Sulphide Ores-Conference*, Rome, 199-206.
- Rönngren, L., Sjöberg, S., Sun, Z., and Forsling, W.**, 1995. Complexation at the metal sulfide-water interface, *Flotation Science and Engineering*, Editor: Matis, K.A., New York.
- Sheikh, N. and Leja, J.**, 1977. Mössbauer spectroscopy of Fe xanthates, *Separation Science*, 12(5), 529-540.
- Sirkeci, A.A.**, 1992. Separation of pyrite from arsenopyrite by flotation, *Ph.D Thesis*, Imperial College, University of London, London, December.
- Taggart, A.F., Taylor, T.C. and Knoll, A.F.**, 1930. *Trans. AIME*, 87, 191-197.
- Tipman, R.N. and Leja, J.**, 1975. Reactivity of xanthate and dixanthogen in aqueous solution of different pH, *Colloid and Polymer Sci.* 253, 4-10.
- Toka, Ü, Atalay, Ü.**, 1996. Flotation behavior of galena and pyrite, *Changing Scopes in Mineral Processing, Proceedings of The 6th International Mineral Processing Symposium*, 229-234, Kuşadası, Türkiye.
- Tolun, R. and Kitchener, J.A.**, 1964. *Trans. IMM* 73, 313.
- Trahar, W.J.**, 1983. A laboratory study of the influence of sodium sulphide and oxygen on the collectorless flotation, *International Journal of Mineral Processing*, 11, 57-74.
- Trahar, W.J., Senior, G.D. and Shannon, L.K.**, 1994. Interactions between sulphide minerals-the collectorless flotation of pyrite, *International Journal of Mineral Processing*, 40, 287-321.

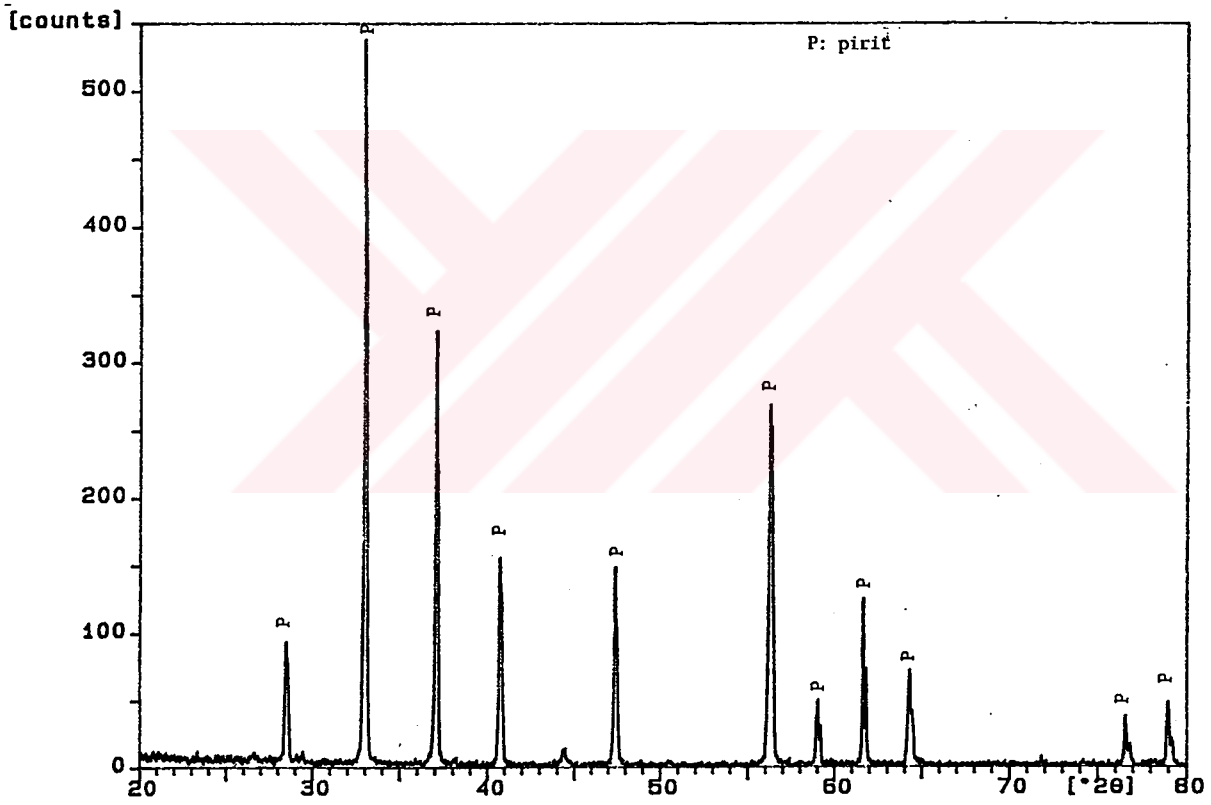
- Uludağ Raporu**, 1989. Uludağ Şelit Zenginleştirme Tesisinin metal kurtarma veriminin yükseltilmesi etüdü, *İTÜ Yer Bilimleri ve Yeraltı Kaynakları-Uygulama Araştırma Merkezi*, İstanbul.
- Usul, A.H. and Tolun, R.**, 1974. Electrochemical study of the pyrite-oxygen-xanthate system, *International Journal of Mineral Processing*, 1, 135-140.
- Vogel, I.A.**, 1961. A Text-Book of Quantitative Inorganic Analyses Including Elementary Instrumental Analysis, Third edition, Longman Group Limited, London, 287-288.
- Vogel, I.A.**, 1956. Text-Book of Practical Organic Chemistry, Longman Group Limited, London, 499.
- Vuçinic, D.R., Popov, S.R., Tomanec, R.A.**, 1996. Effect of dissolved copper on ethyl xanthate adsorption on pyrite, *Changing Scopes in Mineral Processing, Proceedings of the 6th International Mineral Processing Symposium*, Kuşadası, Türkiye, 241-248.
- Wang, X-H. and Forssberg, E.K.S.**, 1991. Mechanisms of pyrite flotation with xanthates, *International Journal of Mineral Processing*, 33, 275-290.
- Wang, X-H.**, 1995. Interfacial electrochemistry of pyrite oxidation and flotation, II. FTIR studies of xanthate adsorption on pyrite surfaces in neutral pH solutions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 171, 413-428.
- Wang, X-H., Forssberg, E.K.S. and Bolin, N.J.**, 1989. Thermodynamic calculations on iron-containing sulphide mineral flotation systems, I. the stability of iron-xanthates, *International Journal of Mineral Processing*, 27, 1-19.
- Wark, I.W. and Cox, A.B.**, 1934.. *Proc. Aust. IMM*, 112, 267-302.
- Wark, I.W.**, 1933. *Proc. Aust. IMM*, 90, 83-123.
- Wills, B.A.**, 1988. Mineral Processing Technology, Pergamon Press.
- Woods, R.**, 1976. Electrochemistry of sulfide flotation, *Flotation*, A.M. Gaudin Memorial Volume, Editor: M.C. Fuerstenau, 298-333.
- Woods, R.**, 1988. Flotation of Sulfide Minerals. In: P. Somasunduran and B.Moudgil (Editors), Reagents in Mineral Technology. Marcel Dekker, New York, 39-77.
- Yoon, R.H., Tao, D.P., Lu, M.X., Richardson, P.E. and Luttrell, G.H.**, 1996. Improving pyrite rejection by galvanic control, *Proceedings of The Fourth International Symposium on Electrochemistry in Mineral and Metal Processing*, Pennigton, 167-178.

- Zhang, Q., Xu, Z., Bozkurt, V., Finch, A., 1997.** Pyrite flotation in the presence of metal ions and sphalerite, *International Journal of Mineral Processing*, **52**, 187-201.
- Zhu, X., Li, J. and Wadsworth, E.M., 1994.** Characterization of surface layers formed during pyrite oxidation, *Colloid and Surfaces*, **93**, 201-210.
- Zouboulis, A.I., Kydros, K.A. and Matis, K.A., 1992.** Adsorbing flotation of copper hydroxo precipitates by pyrite fines, *Separation Science and Technology*, **27**, 2143-2155.

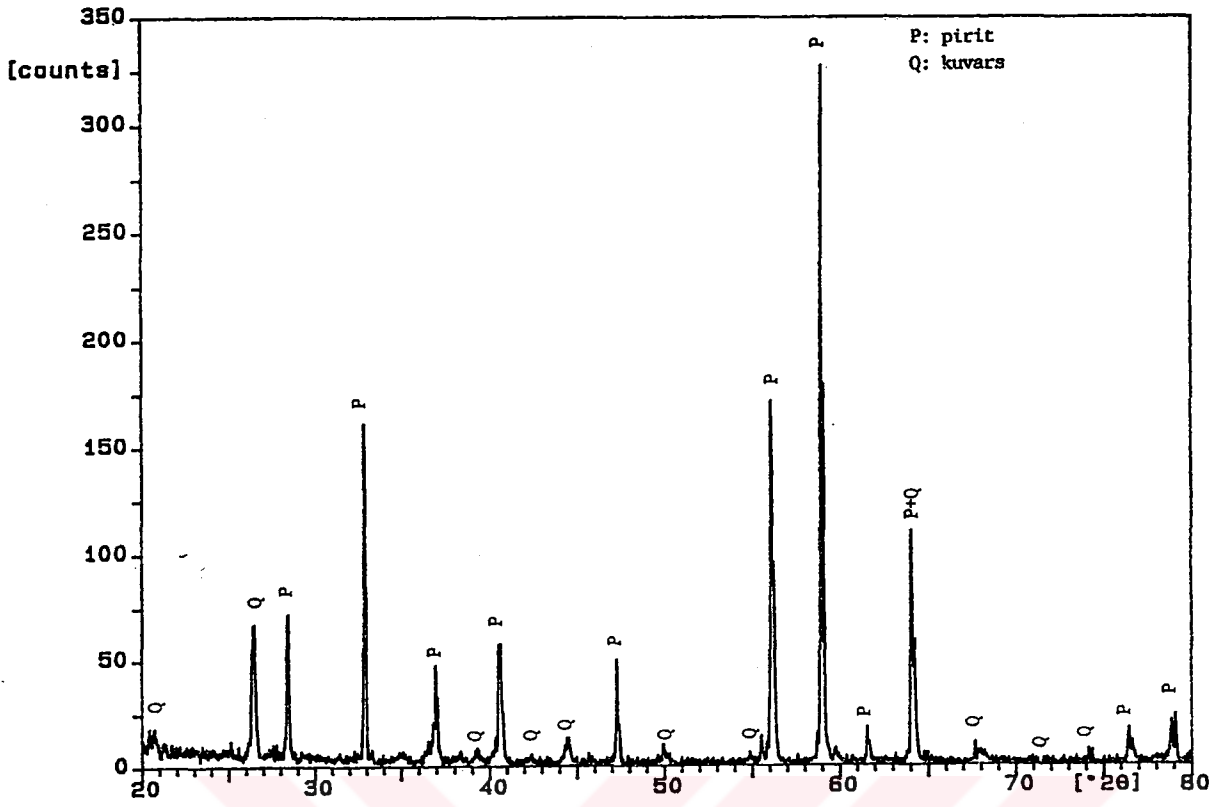


EKLER

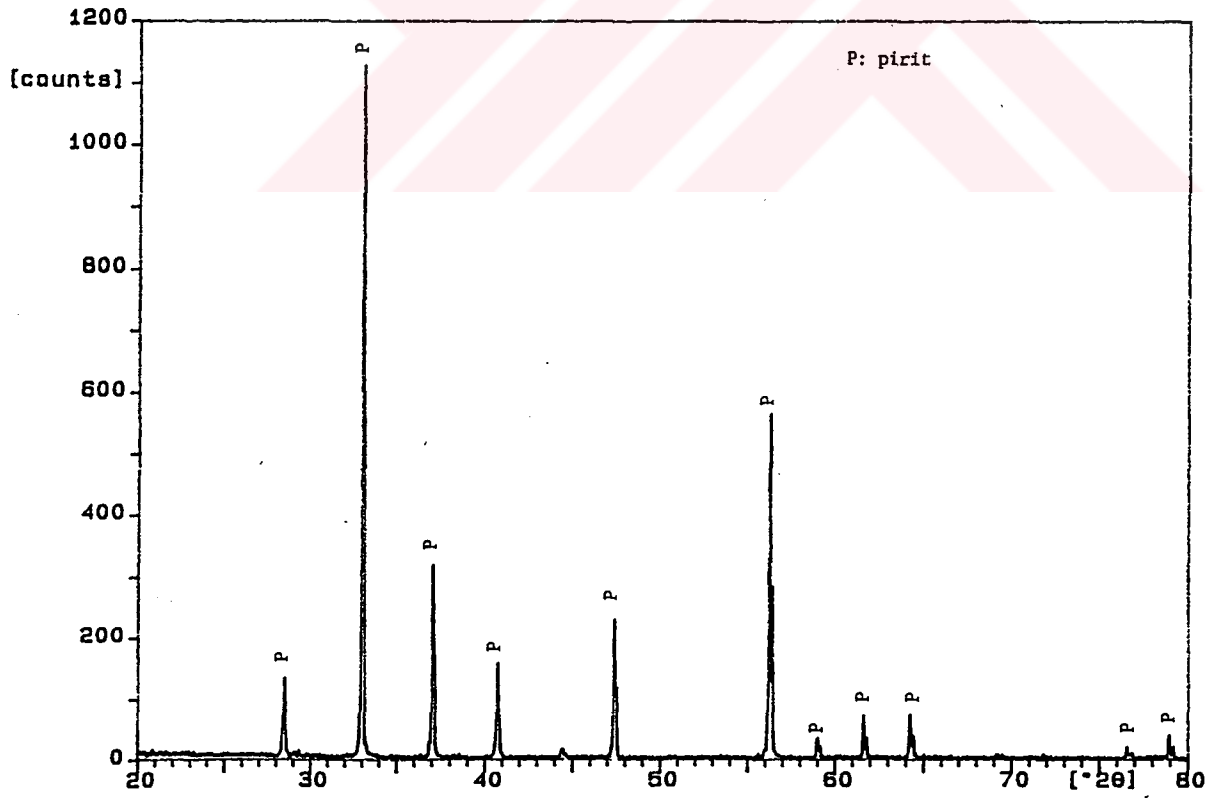
EK 1



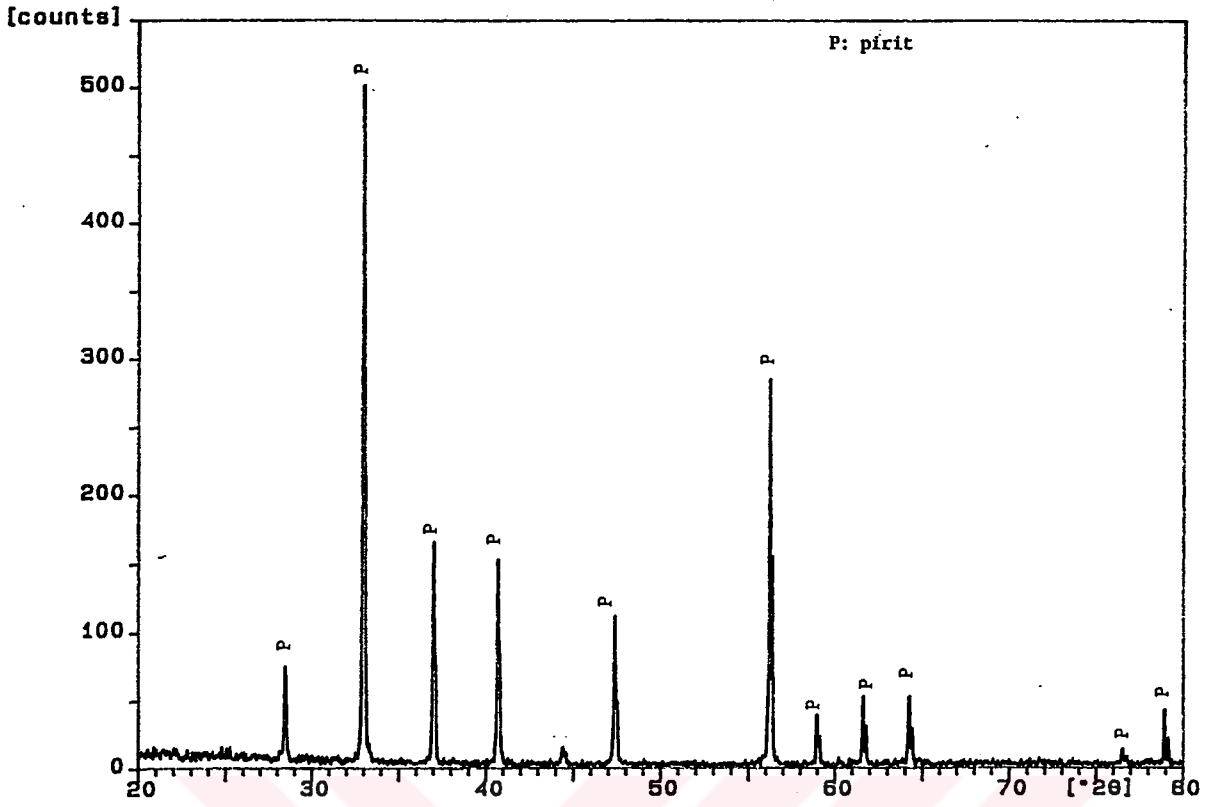
Şekil A1.1 Küre Masif Pirit Numunesinin X-Ray Difraksiyonu.



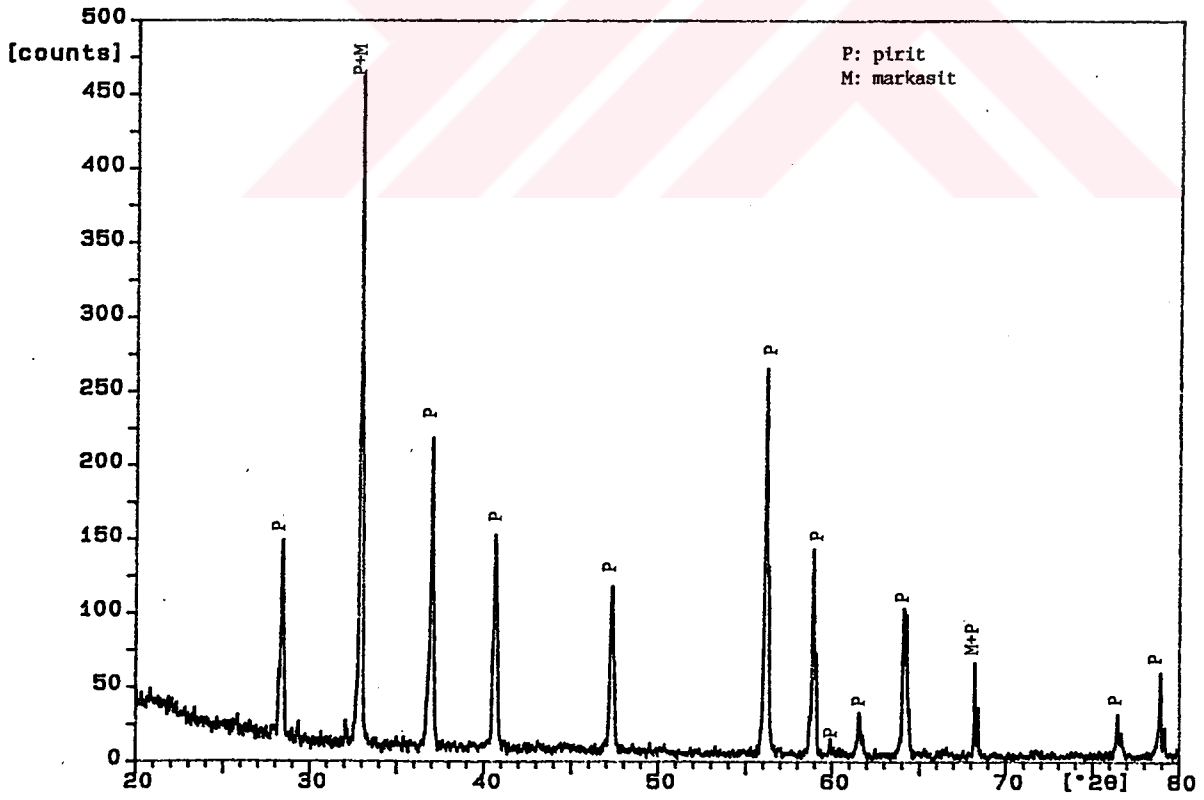
Şekil A1.2 Küre Dissemine Pirit Numunesinin X-Ray Difraksiyonu.



Şekil A1.3 Murgul Pirit Numunesinin X-Ray Difraksiyonu.

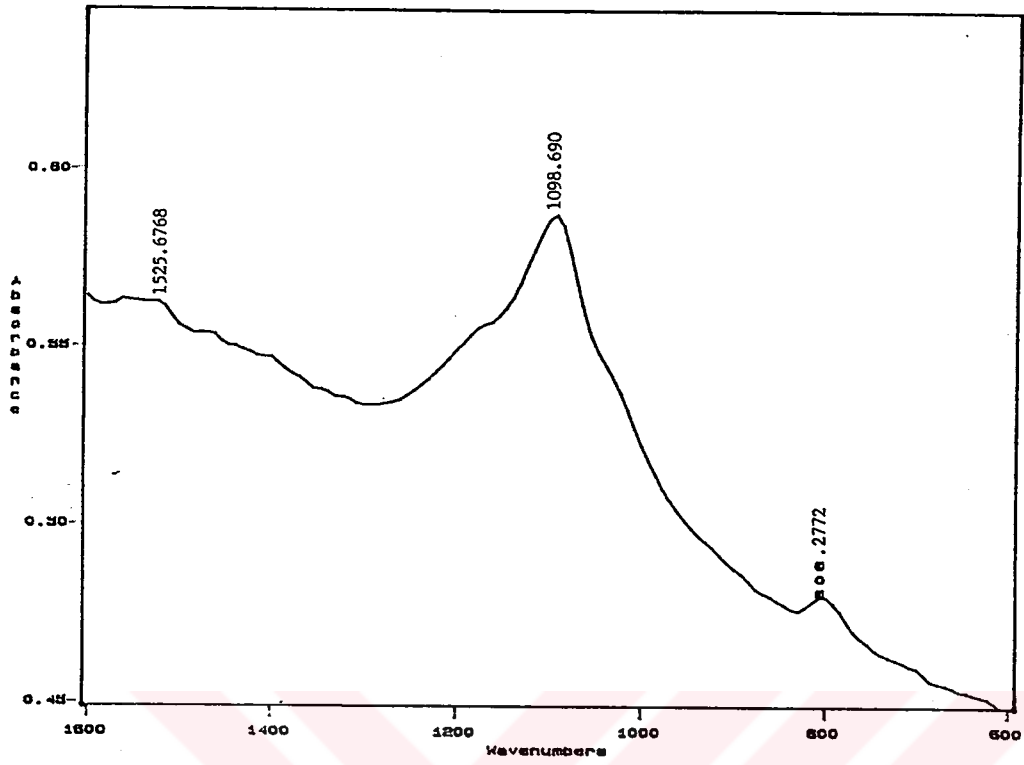


Şekil A1.4 Uludağ Pirit Numunesinin X-Ray Difraksiyonu.

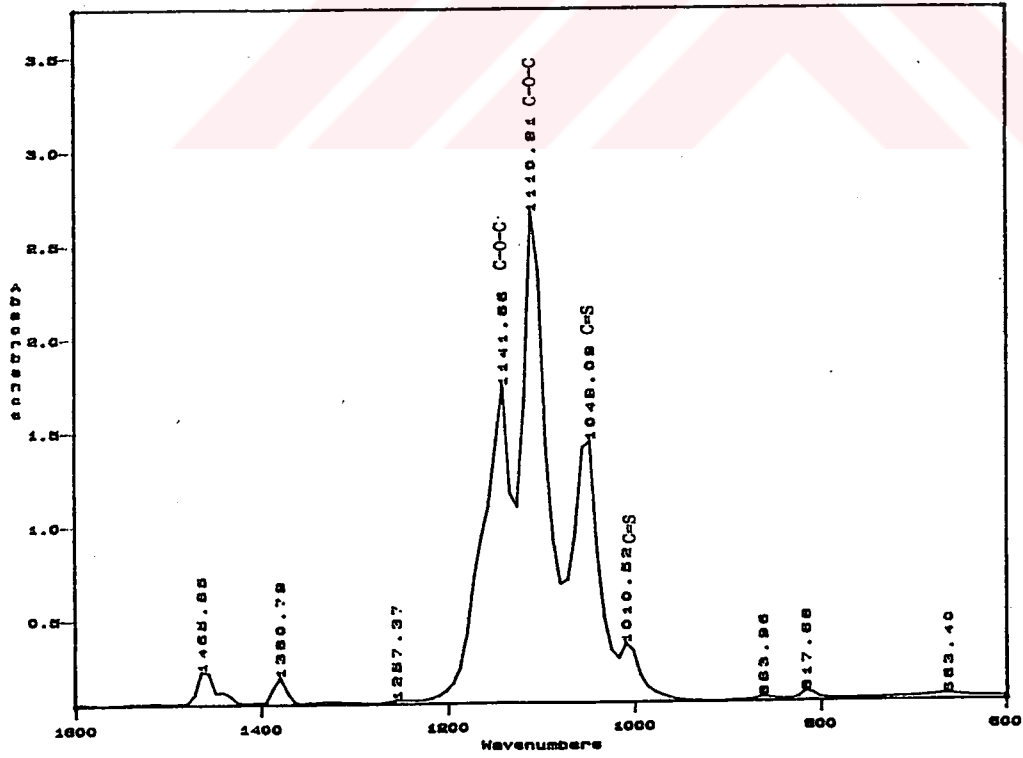


Şekil A1.5 Divriği Pirit Numunesinin X-Ray Difraksiyonu.

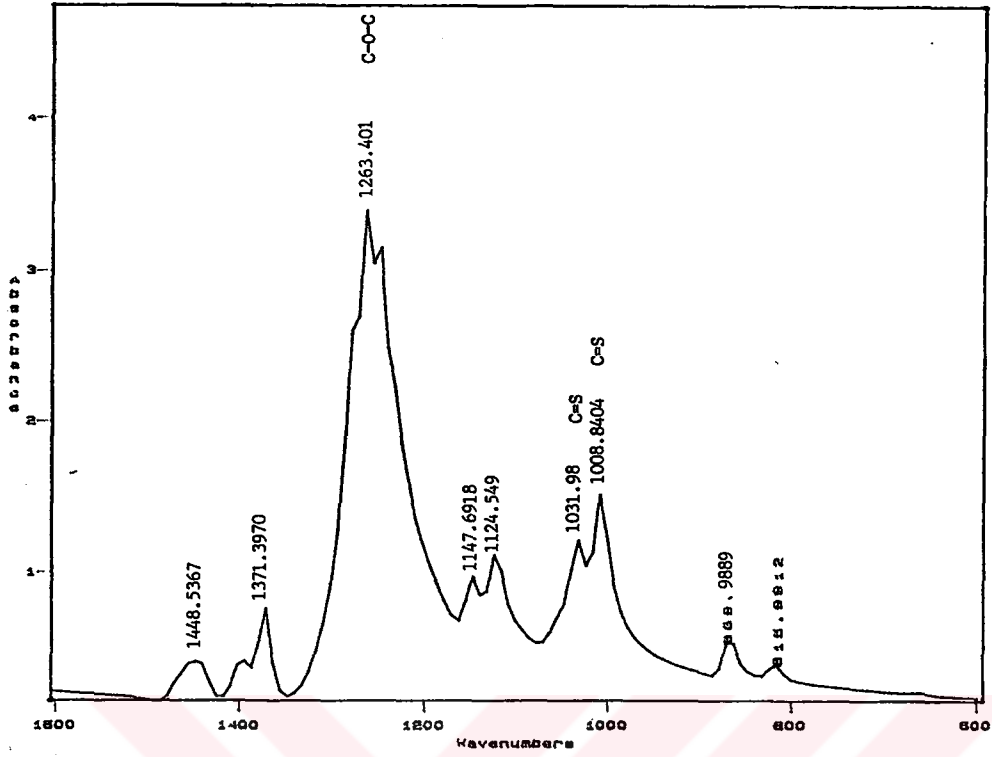
EK 2



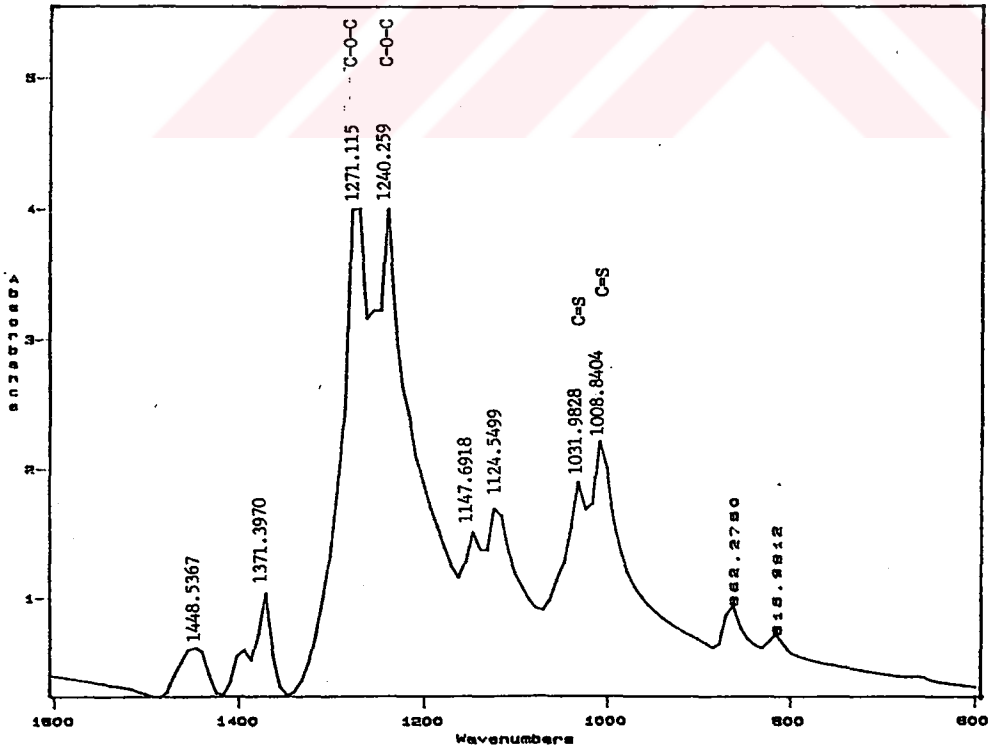
Şekil A2.1 Küre Masif Pirit Numunesinin FTIR Spektrası.



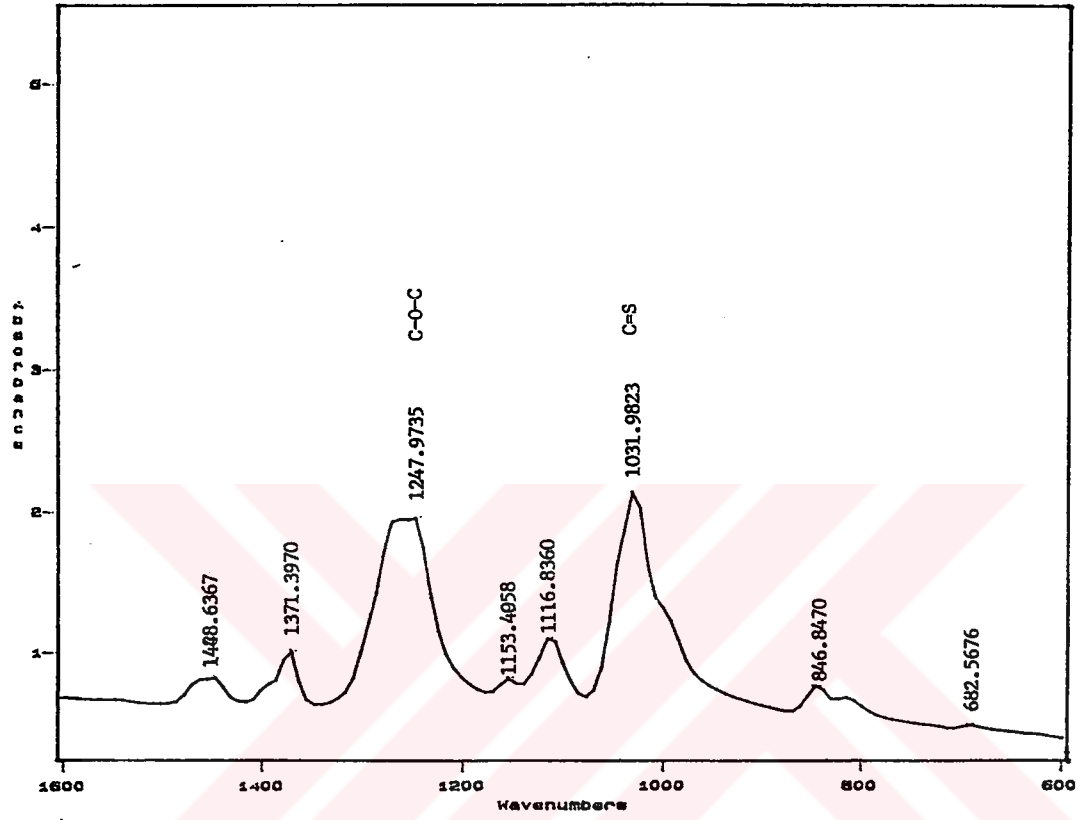
Şekil A2.2 Potasyum Etil Ksantatın FTIR Spektrası.



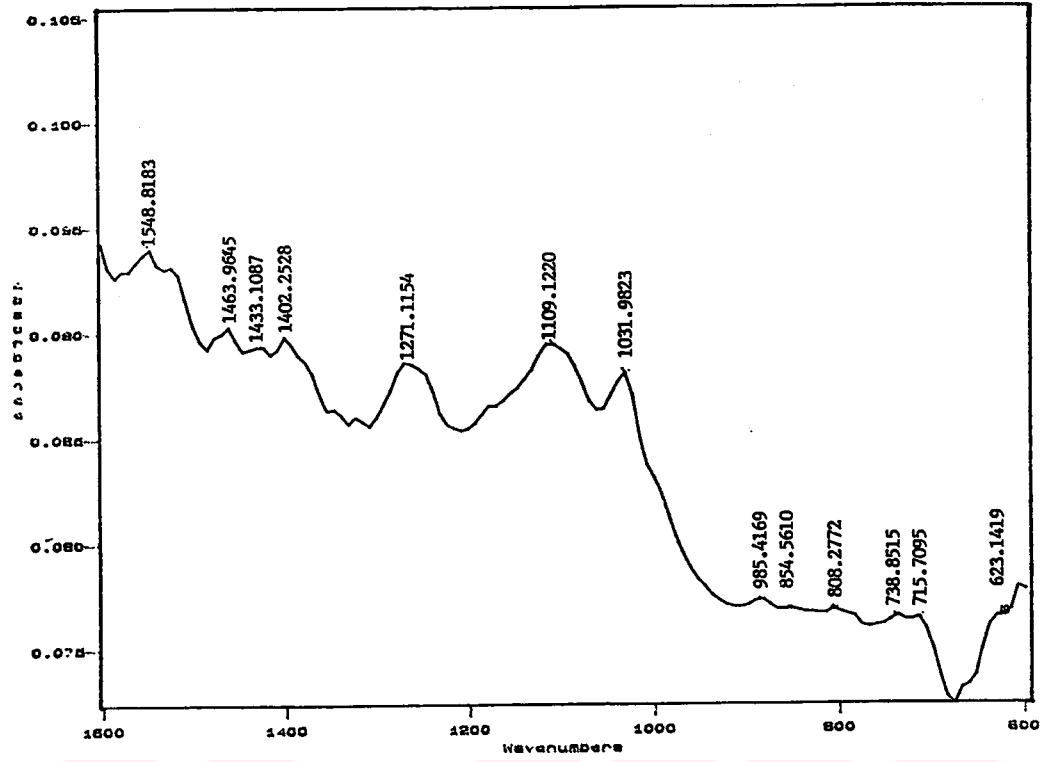
Şekil A2.3 Ferrik Etil Ksantatın FTIR Spektrası.



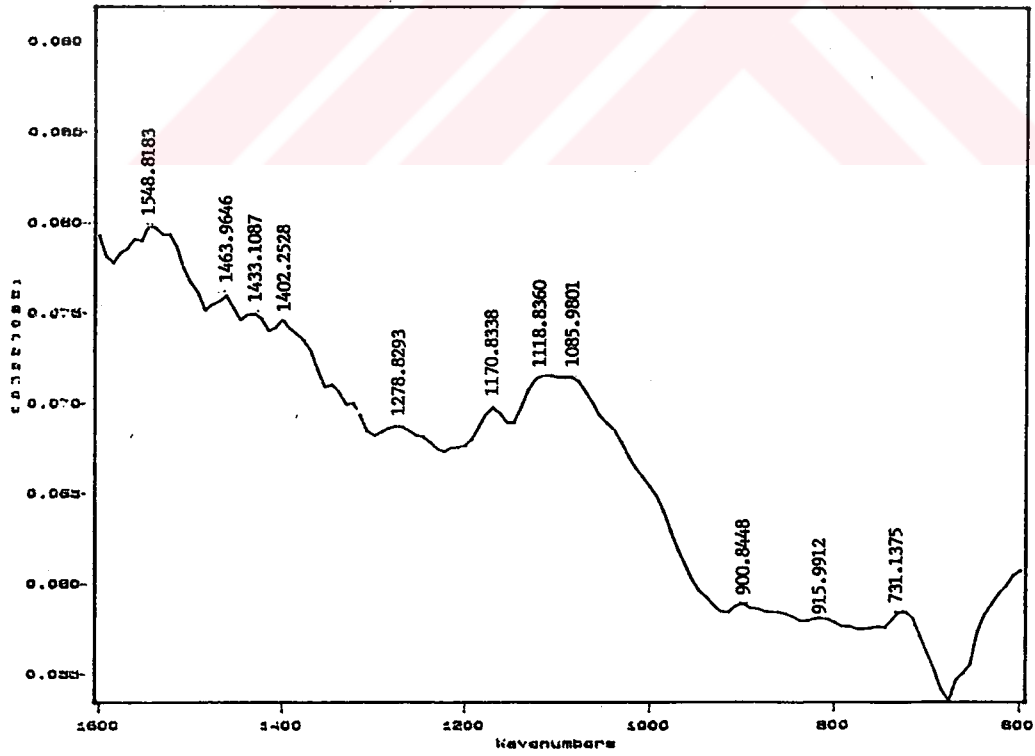
Şekil A2.4 Hegzanla Temizlenmiş Ferrik Etil Ksantatın FTIR Spektrası.



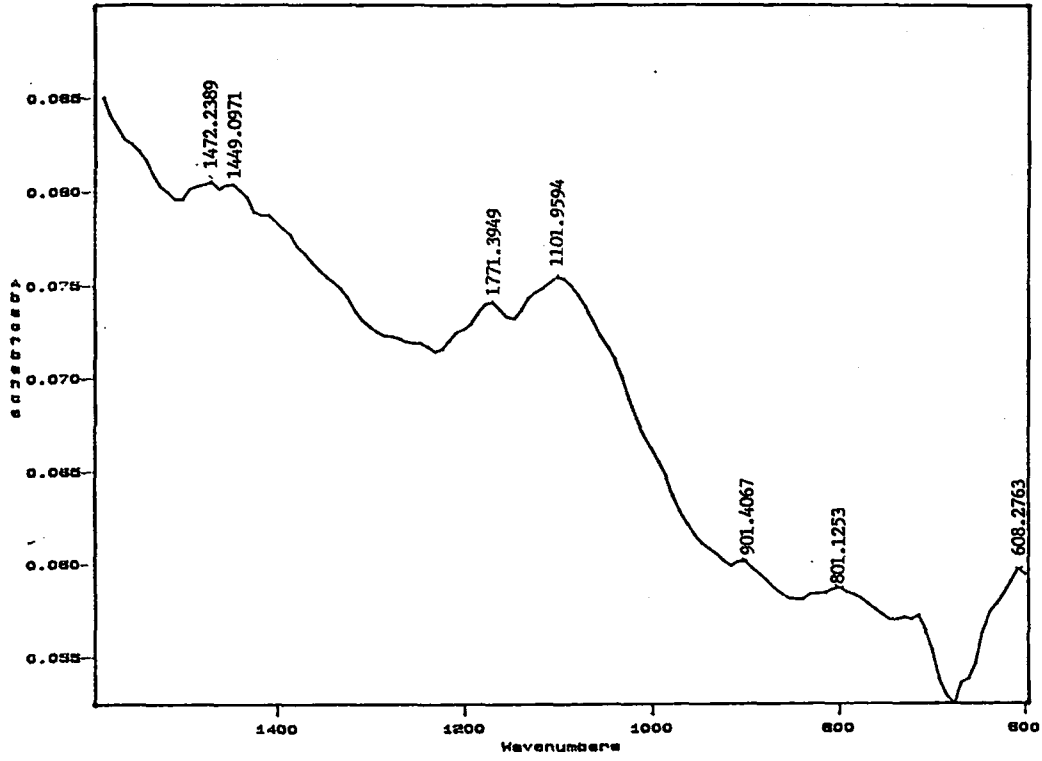
Şekil A2.5 Dietil Diksantojenin FTIR Spektrası.



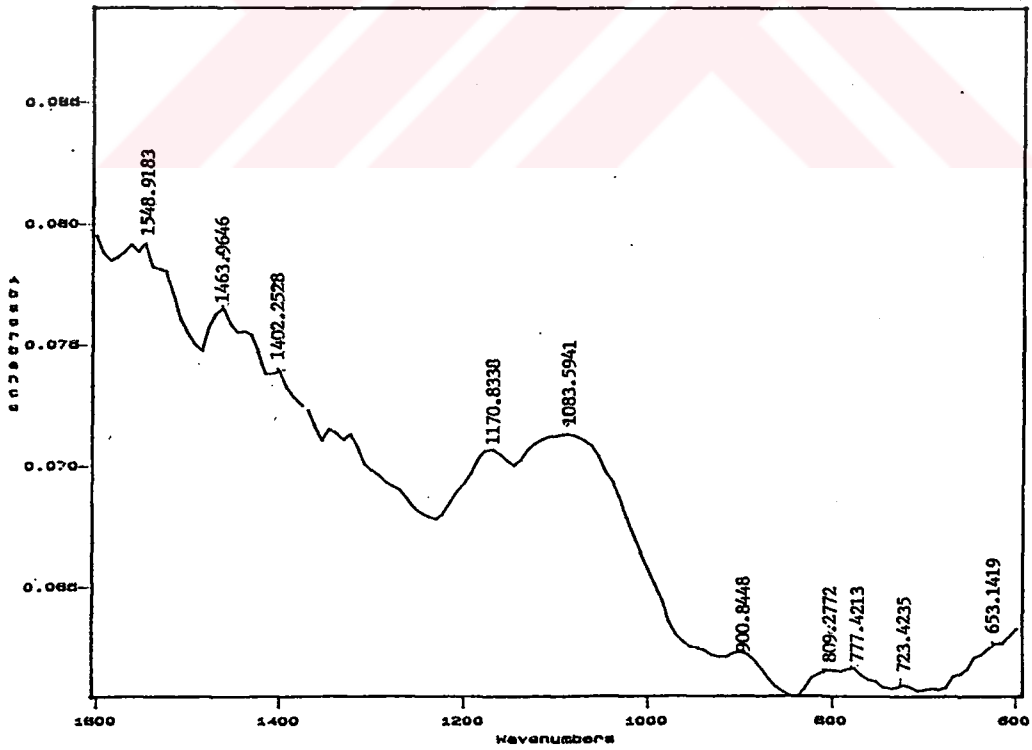
Şekil A2.6 pH 4'te Potasyum Etil Ksantat ile İşlem Görmüş Pirit Numunesinin FTIR Spektrası.



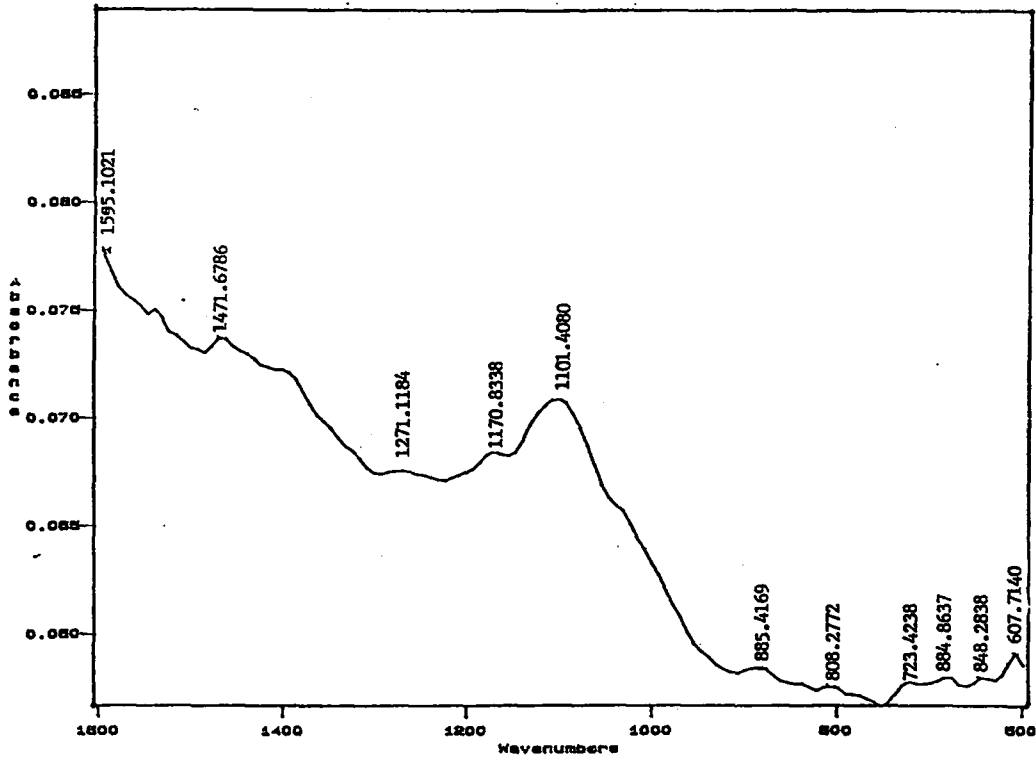
Şekil A2.7 pH 4'te Potasyum Etil Ksantat ile İşlem Gördükten Sonra Hegzan ile Yıkılmış Pirit Numunesinin FTIR Spektrası.



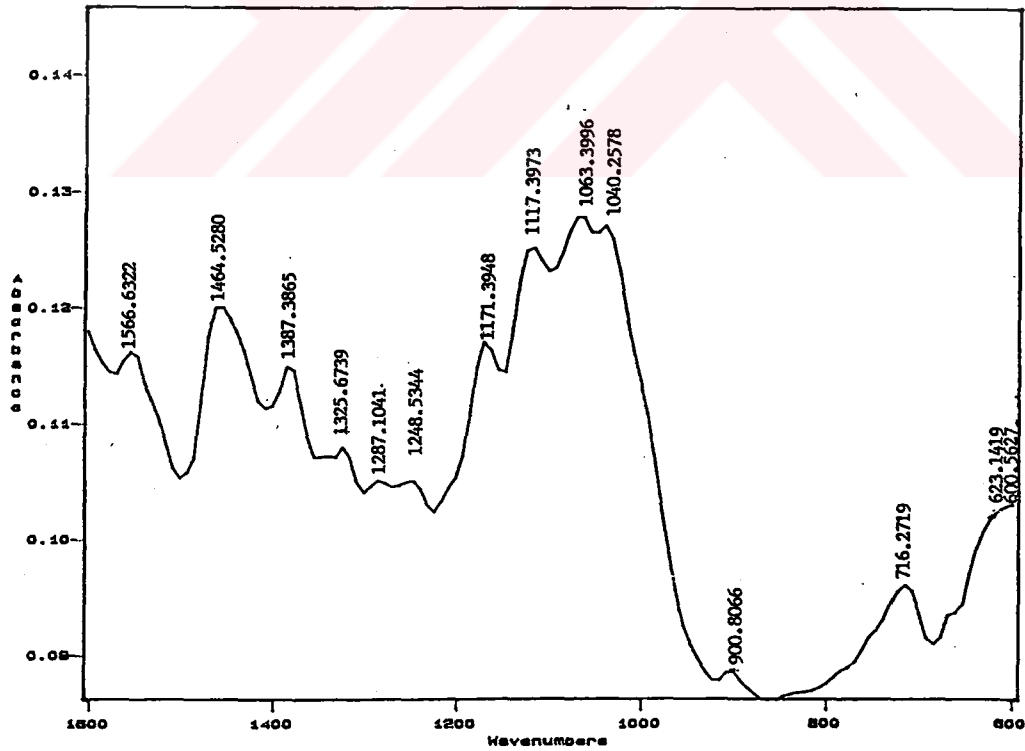
Şekil A2.8 pH 6.30'da Potasyum Etil Ksantat ile İşlem Görmüş Pirit Numunesinin FTIR Spektrası.



Şekil A2.9 pH 6.30'da Potasyum Etil Ksantat ile İşlem Gördükten Sonra Hegzan ile Yıkanmış Pirit Numunesinin FTIR Spektrası.



Şekil A2.10 pH 10.30'da Potasyum Etil Ksantat ile İşlem Görmüş Pirit Numunesinin FTIR Spektrası.



Şekil A2.11 pH 10.30'da Potasyum Etil Ksantat ile İşlem Gördükten Sonra Hegzan ile Yıkanmış Pirit Numunesinin FTIR Spektrası.

ÖZGEÇMİŞ

1964 yılında İstanbul'da doğan Gülay Bulut Lise öğrenimini Beşiktaş Kız Lisesi'nde tamamladıktan sonra, 1982 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümüne girmiştir. 1988 yılında İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Maden Mühendisliği Bölümü, Cevher ve Kömür Hazırlama Programı'nda yüksek lisans eğitimine başlamıştır. 1989 yılında İTÜ Maden Mühendisliği bölümü, Cevher ve Kömür Hazırlama Anabilim Dalı'nda araştırma görevlisi olarak çalışmaya başlamıştır. 1992 yılında aynı enstitüde doktora programına başlamıştır. Tübitak'ın doktora öğrencileri için sağladığı burs ile, bir yıla yakın Cardiff Üniversitesi, Mühendislik Fakültesinde doktora ile ilgili araştırmalarda bulunmuştur. Halen araştırma görevlisi olarak Maden Fakültesi'nde çalışmaktadır.

