



## Toplayıcı karışımlarının pirit ve kalkopirit minerallerine soğurumu

### *Adsorption behaviour of collector mixtures on chalcopyrite and pyrite*

**Esra BAĞCI, Zafir EKMEKÇİ**

Hacettepe Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, 06800 Beytepe, ANKARA

Geliş (received) : 04 Temmuz (July) 2007

Kabul (accepted) : 26 Ekim (October) 2007

#### ÖZ

İki veya daha fazla toplayıcıdan meydana gelen toplayıcı karışımlarının flotasyon üzerindeki sinerjik etkisi uzun zamandır bilinmektedir. Ancak halen toplayıcı karışımlarının mineral yüzeyiyle olan etkileşim mekanizması henüz tam olarak açıklanamamıştır. Bu çalışmada toplayıcı karışımlarının kalkopirit ve pirit yüzeyine soğurumu dönüşümlü voltametri ve UV görünür bölge spektroskopisi kullanılarak incelenmiştir. Toplayıcı olarak farklı kimyasal yapıları ve seçimlilik özelliklerine sahip iki tür toplayıcı, sodyum iso propil ksantat (SIPX) ve di-iso bütül dithiofosfin (DTPI) kullanılmıştır. Karışımların kalkopirit yüzeyine soğurulmalarında ekleme sırasının önemli oluğu, SIPX ilk eklendiği koşulda baskın bir karakter sergilediği ve DTPI'nin soğurumunu engellediği görülmüştür. Bununla birlikte, DTPI'nin SIPX'ten önce eklenmesi durumunda DTPI'nin oldukça yüksek miktarlarda soğurulduğu gözlenmiştir. Tek toplayıcı deneylerle karşılaştırıldığında, karışımlarda toplam soğurulan toplayıcı miktarı daha yüksek olmuştur. En yüksek soğurum DTPI'nin önce eklendiği koşulda 30:70 (SIPX:DTPI) oranında ve birlikte eklendikleri koşulda 50:50 oranında elde edilmiştir. DTPI'nin pirit yüzeyine soğurulmadığı ve SIPX'in pirit yüzeyine soğurulmasını belli bir oranda engellediği görülmüştür. Bu durum, toplayıcı karışımlarının kalkopiritin piritten seçimli flotasyonundaki yararını ortaya koymaktadır.

**Anahtar Kelimeler:** Flotasyon, kalkopirit, pirit, soğurum, toplayıcı karışımları.

#### ABSTRACT

*Although the synergistic effect of collector mixtures consisting of two or more collectors has been known for a long time, the interaction mechanism of collector mixtures with sulphide minerals surface is not clear yet. In this study, the adsorption behaviour of collector mixtures on chalcopyrite and pyrite was investigated by using cyclic voltammetry and UV Visible Spectroscopy. Two types of thiol collectors with different chemical and functional characters, sodium iso propyl xanthate (SIPX) and iso butyl dithiophosphinate (DTPI), were used in this study. The effects of the ratio of collectors in the mixture and sequence of addition of the collectors were also investigated at pH 9. The sequence of addition of the collectors was found to be very important in the collectors' adsorption on chalcopyrite. SIPX was dominant and hindered DTPI adsorption when added as the first collector in a mixture. However, when DTPI was added first, its adsorption was found to be higher. The amount of total collector adsorbed on a chalcopyrite surface was higher than the amount of single collector adsorption when DTPI was added as the first collector at (SIPX:DTPI) ratio of 30:70 and the collectors were added simultaneously at a 50:50 ratio.*

**Key Words:** Flotation, chalcopyrite, pyrite, adsorption, mixture of collectors.

## GİRİŞ

Toplayıcı karışımlarının flotasyon performansı üzerindeki sinerjik etkisi uzun zamandır flotasyon tesislerinde gözlenmektedir. Sinerji, tek başlarına yeterli olmayan toplayıcıların beraber kullanıldıklarında performanslarında meydana gelen gelişme olarak tanımlanabilir. Toplayıcılar palpa karışım halinde eklendiklerinde flotasyon performansında gözlenen artışın, sinerjik etkiye bağlı olarak toplayıcıların mineral yüzeyine daha etkin soğurulmasıyla ilişkili olduğu düşünülmektedir.

Toplayıcıları karışım halinde kullanmanın ana amacı, flotasyon verimini arttırmak ve yüksek seçicilik elde etmektir. Aynı fonksiyonel gruba (örn., farklı zincir gruplarına sahip ksantat karışımları) veya farklı fonksiyonel gruplara (ksantat ve dithiofosfat) sahip olan toplayıcı karışımlarının flotasyon kinetiğini, verimi ve seçiciliğini arttırdığı gözlenmiştir. Toplayıcı karışımlarının kullanılmasının diğer bir yararı da seçicilik ve verimden ödün vermeksizin toplayıcı tüketimini azaltmaktır. Toplayıcı karışımları kullanıldığında toplayıcıların tek tek kullanımına göre daha az dozaja gereksinim duyulmaktadır (Bradshaw ve O'Connor, 1993). Toplayıcı karışımlarının flotasyon performansı üzerindeki olumlu etkisi uzun zamandır bilinmesine rağmen, toplayıcı karışımlarının etkileşim mekanizması henüz tam olarak anlaşılamamıştır.

Kalkopirit ve pirit doğada kompleks sülfürlü cevherlerde en yaygın olarak bulunan ve kimyasal yapıları, yüzey özellikleri ve dolayısıyla flotasyon davranışları birbirinden farklı olan minerallerdir. Kalkopirit, bakır elde edilmesinde kullanılan ekonomik değeri yüksek bir mineraldir. Pirit ise, kompleks sülfürlü cevherlerde en çok bulunan ancak ekonomik değeri olmayan bir mineraldir. Flotasyon işleminde karşılaşılan en büyük sorunlardan birisi, ekonomik değeri olan minerallerin piritten seçimli olarak ayrılmasıdır. Bu nedenle pirit mineralinin farklı toplayıcılar ve toplayıcı karışımları kullanıldığında flotasyon davranışını son derece önemlidir. Bu çalışmada, toplayıcı karışımlarının soğurum davranışları her iki mineral için de araştırılmış ve aralarındaki farklılıklar tartışılmıştır. Dönüşümlü voltametri tekniği sülfürlü minerallerin yarı iletken özelliklerinden yararlanarak mineral yüzeyinde mineral ile toplayıcılar ve toplayıcı karışımları arasında meydana gelen olası tepkimeleri araştırmak için

kullanılırken, toplayıcı soğurum çalışmaları UV görünür bölge spektroskopisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

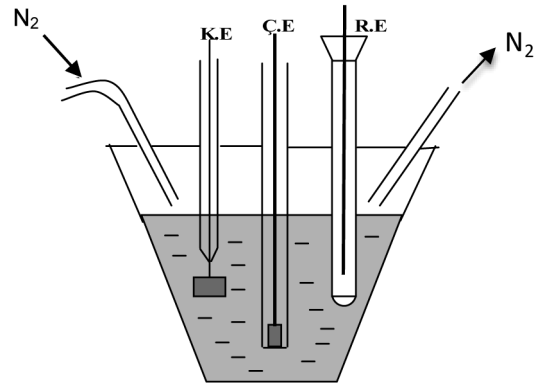
## MALZEME VE YÖNTEM

### Dönüşümlü Voltametri

Dönüşümlü voltametri deneylerinde geleneksel üç elektrotlu elektrokimyasal hücre kullanılmıştır. Doygun kalomel elektrotu (SCE) referans, platin levha elektrotu karşıt elektrot ve mineral elektrotu çalışma elektrotu olarak kullanılmıştır (Şekil 1). Kalkopirit elektrotu, Ward's Natural Science Laboratory'den alınan yüksek saflıktaki kalkopirit minerali kullanılarak hazırlanmıştır. Dikdörtgen prizma şeklindeki bir kalkopirit parçası eylemsiz epoksi reçine yardımıyla cam tüpün içine gömülerek çalışma elektrotu hazırlanmıştır (Şekil 2). Deneyler, 0.05 M  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  tampon çözeltisi içerisinde pH 9.2'de ve voltametri deneylerinde taramalar anodik bölgeden katodik bölgeye doğru 50 mV/s hızında gerçekleştirilmiştir. Bu makaledeki tüm potansiyel değerleri Standart Hidrojen Elektrotu (SHE) cinsinden verilmiştir.

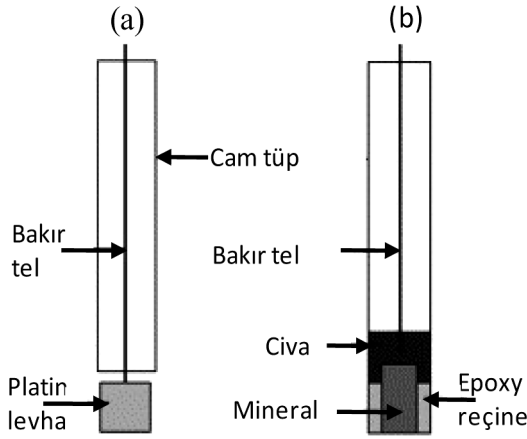
### Soğurum Çalışmaları

Mineral yüzeyine soğurulan toplayıcı miktarının belirlenmesi amacıyla UV görünür bölge spektrometrisi kullanılmıştır. Her bir deneyde,



Şekil 1. Geleneksel üç elektrotlu elektrokimya hücresinin şematik gösterimi. (K.E: Karşıt elektrot, Ç.E: Çalışma elektrotu, R.E: Referans elektrotu).

Figure 1. Schematic drawings of the conventional three electrode electrochemical cell. (K.E: Counter electrode, Ç.E: Working electrode, R.E: Reference electrode).



Şekil 2. (a) Platin levha (karşıt) ve (b) mineral (çalışma) elektrotu.

Figure 2. (a) Platinum plate (counter) electrode and (b) mineral (working) electrode.

0.25 g malzeme, toplayıcı veya toplayıcı karışımından oluşan 20 ml çözelti içinde 10 dakika boyunca koşullandırılmıştır. Koşullandırma sonunda, vakumlu filtre yardımıyla hızla süzülüp elde edilen berrak çözeltideki toplayıcı derişimi ölçülmüştür. Tek toplayıcı ve toplayıcı karışımlarıyla yapılan tüm deneylerde başlangıç derişimi  $1 \cdot 10^{-4}$  M alınmıştır. Deneyler pH 9.2' de tampon çözelti içerisinde gerçekleştirilmiştir. SIPX'in karakteristik pikleri 301 nm ve 228 nm'de iken DTPI sadece 228 nm'de pik vermektedir. Molar soğurum katsayısı ( $\epsilon$ ) her pik için ayrı olarak aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır.

$$ABS = \epsilon \times C \quad (1)$$

Burada; ABS absorbands, C derişim olup, çözeltideki SIPX ve DTPI miktarları aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

İlk olarak 301 nm'de ki absorbands değeri kullanılarak SIPX' in derişimi (Eşitlik 2),

$$C_{SIPX} = \frac{ABS_{SIPX}^{301nm}}{\epsilon_{SIPX}^{301nm}} \quad (2)$$

daha sonra 228 nm'de ki dalga boyundaki molar soğurum katsayısı kullanılarak SIPX'in 228 nm'de ki absorbands değeri (Eşitlik 3) hesaplanmıştır. Bu değer 228 nm' de ölçülen toplam absorbands değerinden çıkarılarak DTPI'nin bu dalga boyundaki absorbands değeri bulunmuştur.

$$ABS_{DTPI}^{228nm} = ABS_{Toplam}^{228nm} - ABS_{SIPX}^{228nm} \quad (3)$$

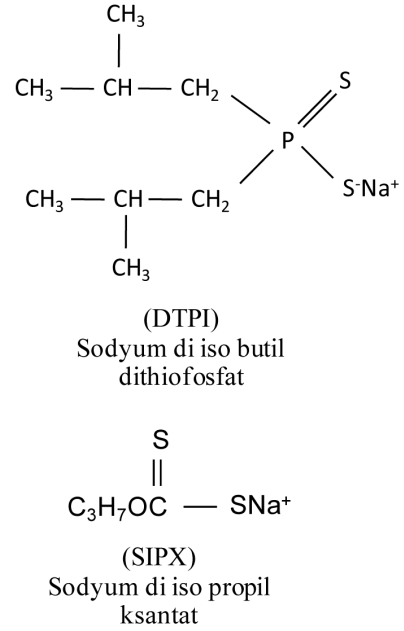
Son olarak DTPI'nin 228 nm'deki molar soğurum katsayısı kullanılarak soğurulan DTPI derişimi Eşitlik 4 yardımıyla hesaplanmıştır.

$$C_{DTPI}^{228nm} = \frac{ABS_{DTPI}^{228nm}}{\epsilon_{DTPI}^{228nm}} \quad (4)$$

Bu deneylerde kullanılan saf mineraller agat değirmende 20 dakika boyunca öğütülmüş ve yüzey alanı BET kullanılarak belirlenmiştir. Soğurum çalışmaları için LABMED Spectro UV-VIS Double Beam model spektrometre kullanılmıştır. Sonuçlar birim yüzey alanına soğurulan mol ( $M/m^2$ ) olarak verilmiştir.

### Toplayıcılar

Deneylerde sodyum diisobutil dithiofosfin (DTPI) ve sodyum isopropil ksantat toplayıcı olarak kullanılmıştır. DTPI (AEROPHINE 3418A) ve SIPX Cyctec Technology Co.'dan sağlanmıştır. Toplayıcıların kimyasal yapıları Şekil 3'te verilmiştir.



Şekil 3. Toplayıcıların kimyasal yapısı.  
Figure 3. Chemical structure of collectors.

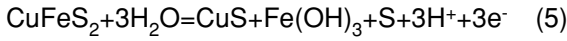
## DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRME

### Dönüşümlü Voltametri

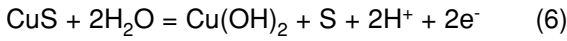
#### Kalkopirit

*Tek toplayıcılı deneyler:* Kalkopiritin toplayıcısız olarak ve farklı derişimlerinde SIPX ile çekilmiş

voltamogramları Şekil 4'te verilmiştir. Kalkopiritin toplayıcısız olarak çekilen voltamogramında, anodik bölgede yaklaşık 0 mV'dan başlayıp 200 mV'da pik veren A(1) piki ve 400 mV'da A(2) piki olmak üzere iki karakteristik pik görülmektedir. A(1) pikinin kalkopirit yüzeyinin oksidasyonunu gösterdiği ve aşağıdaki tepkimeye göre gerçekleştiği düşünülmektedir (Gardner ve Woods, 1979; Pang ve Chander, 1990; Güler ve Hiçyılmaz, 2004).



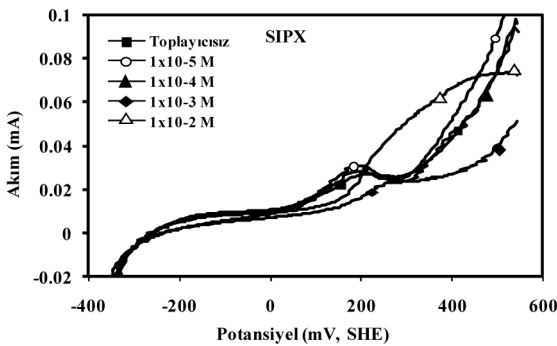
A(2) pikinin ise,



tepkimesine bağlı olduğu bilinmektedir (Gardner ve Woods, 1979; Guy ve Trahar, 1985; Pang ve Chander, 1990).

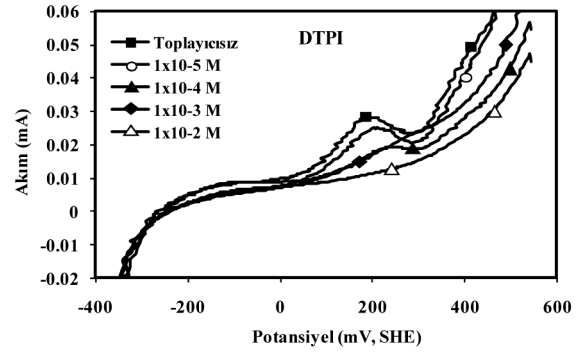
Farklı SIPX derişimlerinde çekilen kalkopirit voltamogramları incelendiğinde;  $1 \cdot 10^{-5}$  M ve  $1 \cdot 10^{-4}$  M derişimlerinde önemli bir değişim gözlenmezken, ksantat derişimi  $1 \cdot 10^{-3}$  M ve  $1 \cdot 10^{-2}$  M'a artırıldığında, kalkopiritin kendi piklerinin kaybolduğu ve 300 mV' da yeni bir pik meydana geldiği gözlenmiştir. 300 mV' da meydana gelen pikin CuX oluşumunu gösterdiği düşünülmektedir (Pang ve Chander, 1990).

Kalkopiritin pH 9.2'de çeşitli DTPI derişimlerde çekilen voltamogramları Şekil 5'te verilmiştir.  $1 \cdot 10^{-5}$  M ve  $1 \cdot 10^{-4}$  M DTPI derişimlerinde kalkopiritin anodik pikinde bir akım azalması meydana gelirken,  $1 \cdot 10^{-3}$  M ve  $1 \cdot 10^{-2}$  M DTPI derişimlerinde anodik pik tamamen kaybolarak kalkopirit yüzeyi elektrokimyasal olarak pasif bir yüzey



Şekil 4. Kalkopirit elektrotunun farklı SIPX derişimlerinde çekilmiş voltamogramları (pH 9.2, 50 mV/s).

Figure 4. Voltammograms of chalcopyrite obtained in different SIPX concentrations (pH 9.2, 50 mV/s).

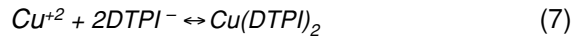


Şekil 5. Kalkopirit elektrotunun farklı DTPI derişimlerinde çekilmiş voltamogramları (pH 9.2, 50 mV/s).

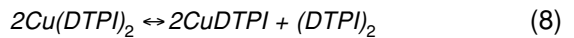
Figure 5. Voltammograms of chalcopyrite obtained in different DTPI concentrations (pH 9.2, 50 mV/s).

haline gelmiştir. Meydana gelen bu pasif yüzeyin kalkopiritin yüzeyine büyük oranda kimyasal olarak soğurulan iyonlarından kaynaklandığı düşünülmektedir (Güler ve Hiçyılmaz, 2004).

Elektrokimyasal ölçümler DTPI' in kalkopirit yüzeyine soğurulduğunu göstermiştir. Ancak, soğurulan DTPI bileşiminin türünü yalnızca elektrokimyasal deneyler ile belirlemek mümkün olmamıştır. Daha önce yapılan DRIFT çalışmalarına göre DTPI'nın aşağıdaki tepkimeler doğrultusunda yüzeye soğurulduğu düşünülmektedir (Güler ve Hiçyılmaz, 2004).

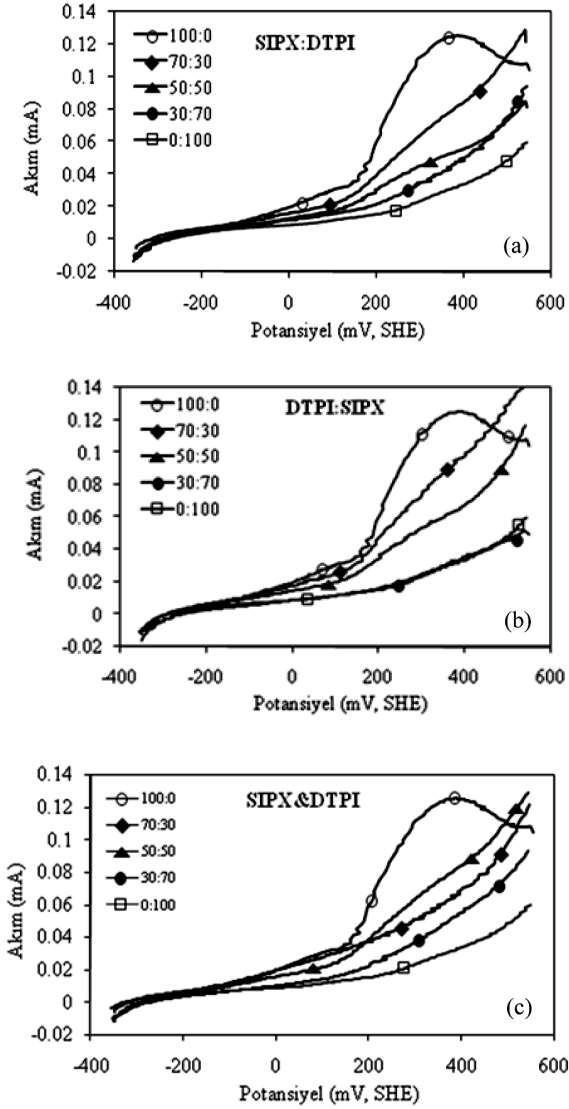


Aşağıda verilen tepkimede oluşan ürünün duraylı olmadığı bilinmekte ve daha duraylı  $\text{CuDTPI}$  ve  $(\text{DTPI})_2$  haline dönüştüğü tahmin edilmektedir.



**Toplayıcı karışımları:** Karışım deneyleri, toplam toplayıcı derişimi  $1 \cdot 10^{-2}$  M olacak şekilde farklı karışım oranlarında (30:70, 50:50 ve 70:30) gerçekleştirilmiştir. Oranlarda ilk değer SIPX miktarını, ikinci değer ise DTPI miktarını göstermektedir. Çözeltiye ekleme sırasının toplayıcıların mineral yüzeyine soğurumuna olan etkisinin araştırılması için toplayıcılar önce SIPX sonra DTPI, önce DTPI sonra SIPX ve her iki toplayıcı aynı anda olmak üzere üç farklı şekilde eklenerek deneyler yapılmıştır. Bu deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 6'da toplu olarak gösterilmiştir.

30:70 oranında, yüksek DTPI derişimine rağmen ( $7 \cdot 10^{-3}$  M) 200 mV'dan itibaren ksantat pi-



Şekil 6. Farklı ekleme sıraları ve oranlarında eklenen toplayıcı karışımları ile elde edilen voltamogramlar. (Kalkopirit elektrotu. Toplam derişim  $1 \times 10^{-2}$  M. pH 9,2, tarama hızı 50 mV/s): (a) önce SIPX sonra DTPI, (b) önce DTPI sonra SIPX, (c) beraber ekleme.

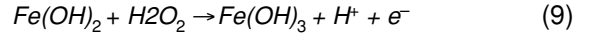
Figure 6. Voltammograms of mixtures of collectors at various ratios of SIPX and DTPI and various sequences of additions. (Chalcopyrite electrode. Total collector addition:  $1 \times 10^{-2}$  M. (pH 9.2, scan rate 50 mV/s)). (a) first SIPX and second DTPI, (b) first DTPI and second SIPX, (c) collectors were simultaneously added.

ki görülmeye başlanmıştır. Bu karışım oranında SIPX derişimi  $3 \times 10^{-3}$  M değerindedir ve Şekil 4'de görüldüğü gibi SIPX'in etkisi  $1 \times 10^{-3}$  M derişiminden itibaren elektrokimyasal olarak gözle-

nelebilmektedir. Toplayıcıların teker teker eklendiği koşullarda, karışımlarda kullanılan SIPX oranı arttıkça ksantat pikinin akım şiddeti de artmaktadır (Şekil 6a ve 6b). Toplayıcıların beraber eklendiği koşulda (Şekil 6c) 50:50 oranında ksantat pikinin şiddeti 70:30 oranından daha yüksek olmuştur. Bu durum toplayıcıların beraber kullanıldıklarındaki sinerjik etkilerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

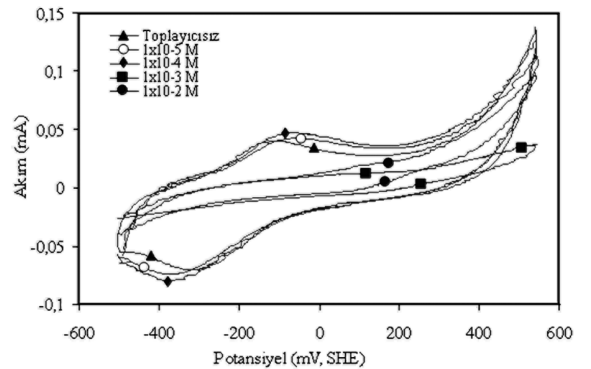
## Pirit

*Tek toplayıcı deneyler:* Toplayıcıların pirit üzerindeki davranışlarının daha iyi anlaşılabilmesi için pirit elektrotu kullanılarak SIPX ve DTPI' in voltamogramları çekilmiştir. Piritin toplayıcısız ve farklı SIPX derişimlerinde, pH 9.2'de -500 mV +550 mV (SHE) aralığında çekilen voltamogramları Şekil 7'de verilmiştir. Piritin toplayıcısız voltamogramında bir anodik ve bir katodik pik görülmektedir. Anodik pik, aşağıda verilen tepkimeye göre  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 'nin  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 'e yükseltgenmesi sonucu oluştuğu düşünülmektedir.



Katodik pik ise, aynı tepkimenin tersinir olarak gerçekleşmesi sonucunda  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 'ün,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 'ye indirgenmesiyle oluşmaktadır.

$1 \times 10^{-5}$  M ve  $1 \times 10^{-4}$  M SIPX derişimlerinde pirit voltamogramlarında herhangi bir derişim meydana gelmezken,  $1 \times 10^{-3}$  M SIPX derişiminde piritin anodik ve katodik bölgelerdeki piklerinin bastırılarak 22 mV' dan başlayan ve 160 mV' da pik veren yeni bir ksantat pikinin meydana gel-



Şekil 7. Farklı SIPX derişimlerinde çekilmiş pirit elektrotu voltamogramları (pH 9.2, 50 mV/s).

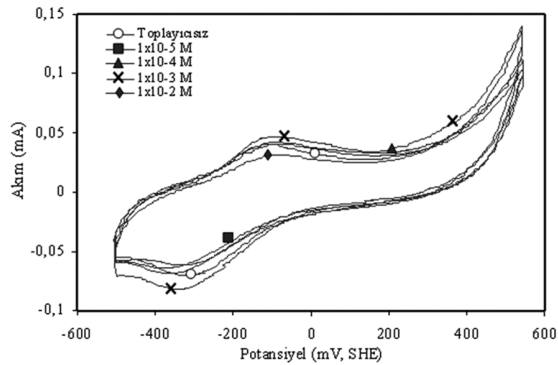
Figure 7. Voltammograms of pyrite obtained at different SIPX concentrations (pH 9.2, 50 mV/s).

diği gözlenmektedir. Bu pikin ksantatin pirit yüzeyine diksantojen halinde soğurulduğunu gösteren aşağıdaki tepkimeye karşılık geldiği düşünülmektedir (Majima, 1971).



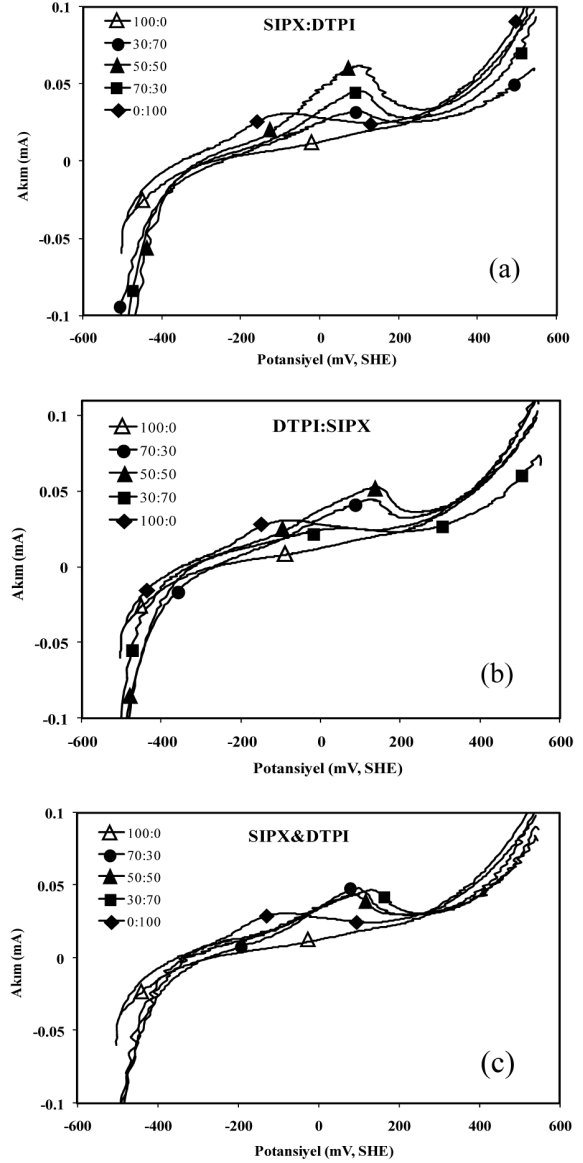
Farklı DTPI derişimlerinde çekilen pirit voltamogramları Şekil 8'de verilmiştir. Artan DTPI derişimlerine rağmen pirit voltamogramında anodik ve katodik piklerin yerlerinde bir değişim gözlenmemekte, ancak  $1 \cdot 10^{-2}$  M DTPI'in eklendiği koşulda akımda çok az bir azalma sözkonusu olmaktadır. Pirit voltamogramlarında artan DTPI derişimlerine rağmen yüzeyde pasifizasyon görülmemiştir. Bu durum DTPI'in pirit ile kimyasal veya elektrokimyasal herhangi bir etkilere girmedikini göstermektedir. DTPI'in pirit yüzeyi ile etkilere girmemesi, alkali pH'larda pirit yüzeyinde demir hidroksit bileşiklerinin baskın olmasına ve sülfürlü toplayıcıların pirit yüzeyine genellikle dimer halinde soğurulmasına bağlanmıştır. DTPI'in dimer oluşumu 800 mV'da meydana gelmektedir. Bu nedenle piritin katalizör etkisine rağmen incelenen potansiyel aralığında, pirit yüzeyinde (DTPI)<sub>2</sub> oluşumu meydana gelmemektedir.

**Toplayıcı karışımları:** SIPX ve DTPI kullanılarak bu türdeki toplayıcıların karışım halinde kullanıldıklarında pirit yüzeyine soğurulma davranışları incelenmiştir. Bu deneylerde, kalkopirit için yapıldığı gibi, farklı oranlarda ve ekleme sırasında SIPX ve DTPI eklenerek piritin voltamogramları çekilmiştir. Bu deneylerden elde edilen sonuçlar toplu olarak Şekil 9' da verilmiştir.



Şekil 8. Farklı DTPI derişimlerinde çekilmiş pirit elektrotu voltamogramları (pH 9.2, 50 mV/s).

Figure 8. Voltammograms of pyrite absence and presence in the different DTPI concentrations (pH 9.2, 50 mV/s).



Şekil 9. Farklı ekleme sıraları ve oranlarında eklenen toplayıcı karışımları ile elde edilen voltamogramlar (Pirit elektrotu). Toplam derişim  $1 \cdot 10^{-2}$  M, pH 9.2, tarama hızı 50 mV/s): (a) önce SIPX sonra DTPI, (b) önce DTPI sonra SIPX, (c) beraber ekleme.

Figure 9. Voltammograms of mixtures of collectors at various ratios of SIPX and DTPI and various sequences of additions (Pyrite electrode). Total collector addition:  $1 \cdot 10^{-2}$  M, pH 9.2, scan rate 50 mV/s): (a) first SIPX and second DTPI, (b) first DTPI and second SIPX, (c) collectors were simultaneously added.

Toplayıcılar belirli bir sırayla eklendikleri koşullarda 30:70 oranında  $Fe(OH)_2$ 'nin yükseltgendini gösteren pik kaybolmakta ve ksantat piki

meydana gelmektedir. Sadece ksantat kullanıldığında elde edilen pikin akım şiddeti 30:70 oranındakinden oldukça küçüktür. Bu durum, SIPX'in DTPI varlığında soğurumunun arttığını göstermektedir (Şekil 9a ve 9b). 50:50 oranında ksantat pikinin akım şiddeti diğer piklerden yüksek olduğu görülmektedir.

Toplayıcılar beraber eklendiği zaman (Şekil 9c) farklı karışım oranlarının voltamogramları arasında belirgin bir fark olmadığı görülmektedir. DTPI'nın pirit yüzeyine elektrokimyasal olarak soğurulmadığı bilinmektedir. Buna rağmen, DTPI ve SIPX birlikte eklendiklerinde SIPX'in soğurumunu engellediği gözlenmiştir.

## Soğurum Çalışmaları

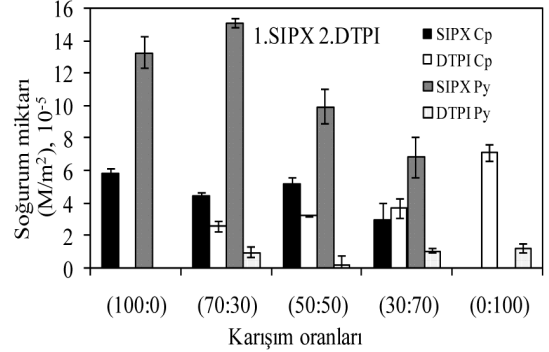
### Kalkopirit

İlk olarak toplayıcıların pH 9.2'de kalkopirit yüzeyine soğurum davranışları ayrı ayrı incelenmiştir. Soğurum çalışmalarında eklenen toplam toplayıcı derişimi  $1 \cdot 10^{-4}$  M olarak belirlenmiştir. 10 dakika koşullandırmadan sonra,  $5.81 \cdot 10^{-5}$  M/m<sup>2</sup> SIPX ve  $7.08 \cdot 10^{-5}$  M/m<sup>2</sup> DTPI kalkopirit yüzeyine soğurulmuştur. DTPI'nın SIPX'e göre daha zayıf bir toplayıcı olmasına rağmen, kalkopirit yüzeyine daha fazla soğurulmasının nedeninin DTPI'nın bakırlı minerallere karşı SIPX'ten daha seçimli bir toplayıcı olmasına bağlanmıştır.

Önce SIPX sonra DTPI'nın eklendiği deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 10' da gösterilmiştir. 30:70 oranında SIPX, DTPI'dan biraz fazla soğurulmasına rağmen 50:50 ve 70:30 oranlarında SIPX belirgin biçimde DTPI'dan daha fazla soğurulmuştur. 30:70 oranında DTPI'nın yüksek başlangıç derişimine rağmen, SIPX'ten  $6.82 \cdot 10^{-6}$  M kadar daha fazla soğurulması ekleme sırasının önemini göstermektedir.

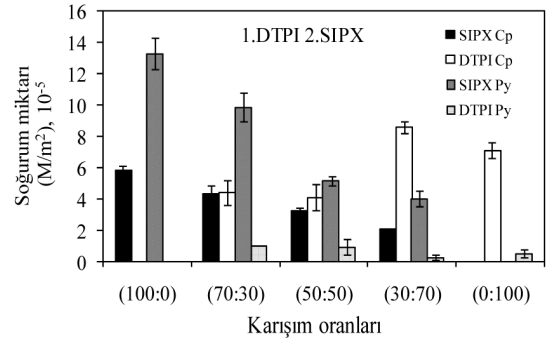
Ekleme sırası DTPI önce SIPX sonra şeklinde değiştirildiğinde elde edilen sonuçlar Şekil 11'de verilmiştir. DTPI ilk olarak eklendiğinde SIPX'in soğurumunun perdelendiği gözlenmiştir. SIPX'in başlangıç derişiminin  $7 \cdot 10^{-5}$  M olduğu 70:30 koşulunda dahi mineral yüzeyine soğurumunun DTPI ile neredeyse eşit miktarda olduğu görülmüştür. Ancak, 30:70 oranında DTPI soğurum miktarının ( $8.58 \cdot 10^{-5}$  M/m<sup>2</sup>) tek başına DTPI kullanıldığında miktardan ( $1.49 \cdot 10^{-5}$  M/m<sup>2</sup>) bile daha fazla olmuştur. Bununla bera-

ber çok az da olsa SIPX'in de soğurulduğu görülmektedir. Önce DTPI sonra SIPX eklediğimiz 30:70 koşulunda kalkopiritin yüzeyine soğurulan toplam toplayıcı miktarının toplayıcıların birlikte kullanılmasıyla oluşan sinerjik etki sayesinde arttığı düşünülmektedir.



Şekil 10. Toplayıcı karışımlarının kalkopirit ve piritte soğurumu (Önce SIPX sonra DTPI).

Figure 10. Adsorption of collectors from the mixture of collectors on chalcopyrite and pyrite surface (First SIPX and second DTPI).

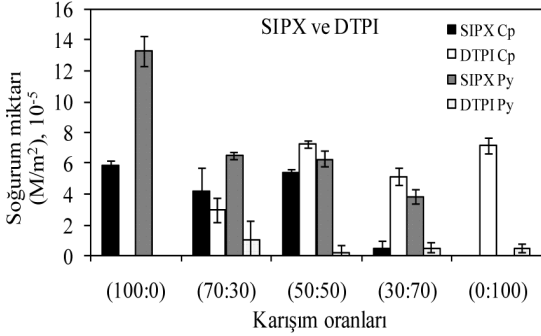


Şekil 11. Toplayıcı karışımlarının kalkopirit ve piritte soğurumu miktarları (Önce DTPI sonra SIPX).

Figure 11. Adsorption of collectors from the mixture of collectors on chalcopyrite and pyrite surface (First DTPI and second SIPX).

Birlikte eklendiklerinde, toplayıcıların karışım içindeki oranları kalkopirit yüzeyine soğurum davranışlarını belirlemektedir (Şekil 12). Örneğin, 70:30 oranında SIPX'in derişimi  $4.13 \cdot 10^{-5}$  M/m<sup>2</sup>'dir ve DTPI'dan daha fazla soğurulmaktadır. Diğer yandan 30:70 oranında DTPI, SIPX'ten daha fazla soğurulmaktadır. Her iki toplayıcının derişiminin eşit olduğu oranda DTPI, SIPX'e göre daha fazla soğurulmaktadır. 30:70 oranında SIPX kalkopirit yüzeyine

oldukça az soğurulmuştur. Diğer iki koşul ile karşılaştırıldığında, 50:50 oranında toplayıcılar aynı anda eklendiğinde soğurulan toplam toplayıcı miktarı en yüksek değerde olmaktadır (bkz. Şekil 12).



Şekil 12. Toplayıcı karışımlarının kalkopirit ve pirit soğurumu (Toplayıcılar aynı anda eklenmiştir).

Figure 12. Adsorption of collectors from the mixture of collectors on chalcopyrite and pyrite surface (Collectors were simultaneously added).

## Pirit

SIPX ve DTPI tek toplayıcı olarak eklendiklerinde sırasıyla  $1.33 \cdot 10^{-4}$  M/m<sup>2</sup> ve DTPI  $4.11 \cdot 10^{-5}$  M/m<sup>2</sup> miktarlarında soğurulmuştur (bkz. Şekil 10). Dönüşümlü voltametri çalışmalarına göre ksantatin pirit yüzeyine diksantojen olarak soğurulduğu bilinmektedir (bkz. Şekil 7). Pirit yüzeyine soğurulan SIPX miktarının, çözeltiliye eklenen SIPX miktarına bağlı olarak değiştiği görülmüştür. Farklı derişimlerdeki DTPI çözeltilerinde çekilen pirit voltamogramları, DTPI'nin pirit yüzeyine soğurulmadığını göstermiştir (bkz. Şekil 8). Ancak, soğurum çalışmalarında çok az da olsa DTPI'nin pirit yüzeyine soğurulduğu belirlenmiştir. Bu durum iyonlarının olarak yükseltgenip nötr moleküllerin pirit yüzeyine çökelmesiyle açıklanabilir (Güler ve Hiçyılmaz, 2004). Çok az miktarda gerçekleşen bu soğurumun elektrokimyasal deneylerde gözlenmesi mümkün olmamıştır. Soğurum deneylerinde, DTPI'nin karışıma SIPX'ten sonra eklenmesi durumunda pirit yüzeyine soğurumu ihmal edilebilir düzeyde gerçekleşmiştir.

SIPX önce eklendiğinde SIPX ve DTPI' in pirit yüzeyine soğurum davranışları Şekil 10'da, DTPI'nin önce eklendiği koşullar ise Şekil 11'de

verilmiştir. SIPX önce eklendiği deneylerde DTPI soğurumu çok azdır. Benzer sonuçlar DTPI'nin önce eklendiği koşullarda da elde edilmiştir. Sadece 70:30 oranında ve SIPX önce eklendiğinde, SIPX'in tek toplayıcı olarak kullanımına göre daha fazla soğurulmuştur. Toplayıcılar beraber eklendiğinde SIPX ve DTPI'nin davranışları Şekil 12'de verilmiştir. DTPI bu deney koşullarında diğer koşullara göre daha fazla soğurulmuştur. SIPX ise, tam tersine diğer koşullarla karşılaştırıldığında daha az soğurulmuştur. DTPI'nin SIPX'in soğurumunu belli bir oranda engellediği görülmektedir.

Flotasyon ortamındaki mineral tanelerinin kimyasal ve elektrokimyasal özellikleri yönünden heterojen bir yüzeye sahip oldukları bilinmektedir. Bu durum farklı kimyasal özelliklere sahip toplayıcıların soğurum davranışlarını etkilemektedir. Seçimli olan toplayıcı (örn., DTPI) mineral yüzeyindeki güçlü bölgelere soğurulurken, az seçimli toplayıcı (örn., SIPX) ise mineral yüzeyindeki zayıf bölgelere soğurulmaktadır (Bradshaw ve O'Connor, 1993). Farklı kimyasal yapıya sahip toplayıcılar kullanıldığında her birinin polar grupları kendileri için en uygun bölgeye giderek soğurulurlar. Bu durum mineral yüzeyine daha fazla miktardaki toplayıcının soğurulmasına neden olmaktadır (Glembotskii vd., 1972). Bu mekanizmaya göre kalkopirit yüzeyinde güçlü ve zayıf bölgeler aşağıdaki gibi tanımlanabilir.

Güçlü bölge:  $\frac{Cu}{S} > 1$  ve/veya oksitlenmemiş yüzey

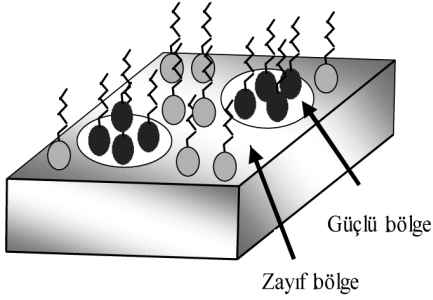
Zayıf bölge:  $\frac{Cu}{S} < 1$  ve/veya oksitlenmiş yüzey

DTPI seçimli bir toplayıcı olduğundan, doğrudan Cu ağırlıklı güçlü bölgelere soğurulmaktadır (Şekil 13). Geri kalan zayıf bölgelere ise, kuvvetli toplayıcı olarak bilinen SIPX'in CuX ve/veya X<sub>2</sub> halinde soğurulduğu düşünülmektedir.

Önerilen diğer bir mekanizma, nötr ve kuvvetli hidrofobik olan X<sub>2</sub>'nin kalkopirit yüzeyine Van der Waals bağları ile yüzeye daha önce soğurulmuş olan DTPI'a hidrokarbon bağlarından tutunarak toplam toplayıcı miktarını arttırmasıdır. Woods (1994) yaptığı çalışmada bir mineralin yüzeyinde toplayıcının kimyasal soğurumunun fiziksel soğuruma oranla daha homojen dağıldığını göstermiştir. Toplayıcıların karışım halinde kullanılması durumunda yüzeyde daha iyi dağılım sağlandığı, ayrıca kimyasal olarak so-



ğurulan bileşiklerin daha duraylı olduğu ve bunların üzerine daha fazla diksantojen gibi hidrofo-bik nötr toplayıcı bileşiklerinin soğurulmasıyla mineral yüzeyine daha güçlü soğurulmuş çok tabakalı kaplamanın meydana geldiği düşünülmektedir.



Şekil 13. Karışım halinde eklenen DTPI ve SIPX'in kalkopirit heterojen yüzey özelliğine sahip minerallere soğurum modeli.

Figure 13. Adsorption model of DTPI and SIPX from their mixtures on minerals with heterogenous surface.

SIPX kalkopiritin yüzeyine  $CuX$  olarak soğurulurken piritin yüzeyine  $X_2$  olarak soğurulmuştur. DTPI'in ise, kalkopirit yüzeyinde pasifizasyona neden olması yüzeye genel olarak kimyasal mekanizma ile soğurulduğunu göstermiştir. Pirit voltamogramında artan derişime karşın herhangi bir değişiklik olmaması (bkz. Şekil 8) DTPI'in pirit yüzeyine soğurulmadığını göstermektedir.

Toplayıcı ekleme sırasının etkisi dönüşümlü voltametri ve soğurum çalışmaları ile incelenmiştir. Yapılan karışım deneylerinde ekleme sırasının etkisi belirgin bir şekilde ortaya çıkmıştır. SIPX'in önce eklenmesi DTPI'in soğurumunu engellemiş, ancak DTPI'in önce eklenmesi SIPX'in kalkopirit yüzeyinde soğurumunu arttırmıştır. DTPI'in önce eklendiği 30:70 oranında, tek başına eklendiğinden daha fazla DTPI kalkopirit yüzeyine soğurulmuştur. Bu durum, karışım halinde kullanıldıklarında toplayıcılar arasında meydana gelen sinerjik etkiye bağlanmıştır. Kalkopirit yüzeyine en yüksek toplam toplayıcı soğurumu DTPI'in önce eklendiği koşulda 30:70 ve beraber eklendiği koşulda 50:50 oranlarında görülmüştür. Soğurulan toplam toplayıcı miktarı sırasıyla  $1.25 \cdot 10^{-4} M/m^2$  ve  $8.69 \cdot 10^{-5} M/m^2$  olarak ölçülmüştür.

Soğurum çalışmaları DTPI'in kalkopirit yüzeyine SIPX'ten daha fazla soğurulduğu gözlenmiştir. DTPI'in kalkopiritte SIPX'ten daha fazla soğurul-

ması ve toplayıcıların beraber eklendiği koşulda 50:50 oranında DTPI'in baskın bir karakter sergileyip ve aynı derişimde konuldukları halde, SIPX'ten daha fazla soğurulması DTPI'in daha seçimli bir toplayıcı olması ve  $CuDTPI$  bileşiğinin duraylılığının yüksek olması ile açıklanabilir.

## SONUÇLAR

Kalkopirit elektrotuyla yapılan deneylerde SIPX'in mineral yüzeyine  $CuX$ , DTPI'in ise  $CuDTPI$  şeklinde soğurulduğu görülmüştür. Karışım halindeki her iki toplayıcının kalkopirit ve pirit yüzeylerine soğurum davranışları dönüşümlü voltametri ve UV görünür bölge spektrometresi ile araştırılmıştır. Toplayıcıların ekleme sırasının, toplayıcıların kalkopirit yüzeyine soğurum davranışlarını etkilediği gözlenmiştir. SIPX önce eklendiğinde 30:70 (SIPX:DTPI) oranında bile oldukça baskın bir karakter sergilediği görülmektedir. Bununla birlikte, DTPI önce eklendiği deneylerde DTPI'in soğurumu önemli miktarda artmıştır. Kalkopirit yüzeyine soğurulan en fazla toplam toplayıcı miktarı, DTPI önce eklendiği zaman 30:70 oranında ve toplayıcılar beraber eklendiğinde 50:50 oranında elde edilmiştir. Karışımların soğurum miktarlarının toplayıcıların tek başlarına soğurumlarından daha fazla olduğu görülmüştür.

Pirit elektrotuyla yapılan deneylerde, SIPX'in pirit yüzeyine  $(SIPX)_2$  olarak soğurulurken DTPI pirit yüzeyine soğurulmamıştır. UV deneylerinde DTPI'in pirit yüzeyine bir miktar soğurulduğu gözlenmiştir. Ancak bu durum, iyonlarının olarak yükseltgenip nötr moleküllerin pirit yüzeyine çökmesiyle açıklanabilir. Toplayıcıların beraber eklendiği deneylerde DTPI'in pirit yüzeyine soğurulmamakla birlikte aynı zamanda SIPX soğurumunu da engellediği gözlenmiştir.

Kompleks sülfürlü cevherlerde kalkopirit ve pirit doğada genellikle birlikte bulunmaktadır. Dolayısıyla, kalkopiritin seçimli flotasyonunda kalkopiritin davranışı kadar, piritin de toplayıcı ile etkileşimi önem kazanmaktadır. DTPI'in kalkopiritte seçimli olarak soğurulurken piritte soğurulmaması ve aynı zamanda SIPX'in piritte soğurumunu azaltması kalkopiritin seçimli flotasyonunda önemli bir avantaj sağlamaktadır. Uygun ekleme sırası ve karışım oranları kullanıldığında toplayıcı karışımlarının sülfürlü minerallerin flotasyonunda, toplayıcıların tek başlarına kullanımlarına göre fayda sağladığı görülmektedir.

**KAYNAKLAR**

- Bradshaw, D. J., and O'Connor, C. T., 1993. The flotation of pyrite using mixtures of dithiocarbamates and other thiol collectors. *Minerals Engineering*, 7(5/6), 681-690.
- Gardner, J. R., and Woods, R., 1979. An electrochemical investigation of the natural flotability of chalcopyrite. *International Journal of Mineral Processing*, 6, 1-16.
- Glembotskii, V. A., Klassen, V. I. and Plaskin, I. N., 1972. Flotation. H.S. Rabinovich (ed.), Translated by R.E., Hammond, Primary Sources, Newyork.
- Guy, P. J., and Trahar, W. J., 1985. The effects of oxidation and mineral interaction on sulphide flotation, In: Flotation of sulphide minerals. developments in mineral processing. K.S. E. Forssberg (ed.), Elsevier, Amsterdam, pp. 91-109.
- Güler, T., and Hiçyılmaz, C., 2004. Voltammetric and drift spectrometry investigation in dithiophosphate-chalcopyrite system. *Journal of Colloid and Interface Science*, 279, (1), 46-54
- Majima, H., 1971. Electrochemistry of pyrite and its significance in sulphide flotation. *AI-ME Centennial Annual Meeting*, New York.
- Pang, J., and Chander, S., 1990. Oxidation and wetting behaviour of chalcopyrite in the absence and presence of xanthates. *Minerals and Metallurgical Processing* 89, p. 641.
- Woods, R., 1994. Chemisorption of thiols and its role in flotation. *Proceedings of the IV Meeting of the Southern Hemisphere on Mineral Technology and II-Latin American Congress on Froth Flotation*. Concepcion, Chile, pp. 1-14.