

## Sülfür Cevherlerinin Flotasyonu 2: Sülfür Minerallerinin Doğal Yüzebilirliği

Flotation of Sulphide Ores 2:  
Natural Floatability of Sulphide Minerals

Duran KOCABAGO

Anahtar Sözcükler: Doğal yüzebilirlik, sülfür mineralleri, palp potansiyeli.

### ÖZET

Sülfür minerallerinin doğal yüzebilirliği üzerine çeşitli araştırmacılar tarafından elde edilen sonuçlar ve yapılan gözlemler özetlenerek, konunun gerek temel gerekse flotasyon mühendisliği yönünden önem arzeden yönleri irdelenmiştir.

### ABSTRACT

Results obtained and observations made by various investigators on the natural floatability of sulphide minerals have been reviewed and they have been evaluated from both fundamental and flotation engineering point of view.

(\*) Dr. Mad. Yük. Müh., Toprak enerji P.K. 3 Bozüyük- Bilecik

## 1. GİRİŞ

1938 yılında Wark flotasyon teorisi ile ilgili olarak aşağıdaki saptamayı yapmıştır.

"Birinci dereceden öneme sahip iki problem ele alınmalıdır...Birincisi sülfür minerallerinin yüzebilmesi için bir toplayıcıya ihtiyaç var mıdır; yoksa doğal olarak yüzebilme özelliğine haiz oldukları için toplayıcıya gerek yok mudur, bunun belirlenmesi gerekir, ikinci olarak ksantat türü toplayıcılar herhangi bir değişime uğramamış mineral yüeyi ile tepkimeye girebilir mi; yoksa mineralin toplayıcı ile tepkimesi, mineralin öncelikle oksitlenmesine bağlı mıdır, bunun sonuçlandırılması gerekir. Flotasyon teorisi açısından bunlardan daha büyük öneme sahip başka iki problem yoktur."

Wark'in bu saptamayı yapmasından bu yana yarım yüzyıldan fazla zaman geçmiştir. Bu süre zarfında belirtilen her iki konuda da bir çok araştırma yapılmış olup, çok değerli bilgiler elde edilmiştir. Buna rağmen söz konusu problemler hala güncelliğini korumaktadır.

Bu yazıda, birinci problemle ilgili, yani sülfür minerallerinin doğal olarak yüzebilme özelliğine sahip olup olmadığı konusunda, mevcut veriler özetlenmiş ve konunun gerek temel bilimsel gerekse flotasyon mühendisliği yönünden önem arzeden yönleri mevcut bilgiler ışığında irdelenmiştir.

## 2. İLK ARAŞTIRMALAR

1932 yılında Gaudin, okside olmamış sülfür minerallerinin doğal olarak hidrofobik olduğunu ve sadece bir köpürtücü kullanmak sureti ile yüzdürülebileceğini önermiştir (Gaudin 1932, s. 165 ve 198). Wark ve Cox (1934a) ve Taggart ve diğ. (1934) bunu reddettiler.

Sülfür minerallerinin doğal olarak yüzebilir oldukları yönündeki ilk önermelerin büyük çoğunluğu Galen üzerinde temas açısı ölçümlerine dayanıyordu. Bunlar Wark (1938, s. 124) tarafından özetlenmiştir. Bu çalışmalardan ulaşılan bir sonuç; su altında parlatılan ve su altında tutulan galenin su

ıslanır (hidrophilic) olduğu, fakat havada kurumaya bırakıldığı zaman gaz kabarcıkları ile belli bir temas açısı gösterdiği idi. Wark ve Cox (1934 a, b) ve Wark (1938) ve Taggart ve diğ. (1934) gözlenen temas açılarının kirlenmeden kaynaklandığını iddia etmişlerdir. Karşı görüşte olanlar ise sıfır temas açısının mineral yüzeyinin oksitlenmesinden kaynaklandığını ileri sürmüşlerdir.

Mineral yüzeyini temizlemek için, çeşitli çözeltiler denenmiştir, örneğin; amonyum asetat (Ravitz ve Porter, 1934 ve Herd ve Ure, 1941) ve NaCl (Herd ve Ure, 1941). Bu yöntemle temizlenen Galenin hidrofobik olduğu tesbit edilmiş ve temizleme çözeltisi içinde  $Pb^{2+}$  ve  $SO_4^{2-}$  temel temizleme ürünleri olarak belirlenmiştir.

Wark (1938) gözlenen doğal yüzebilirliğin sistem içindeki çok. az miktardaki kirlenmeden veya ayrışım ürünlerinden, özellikle asetamit veya mineral yüzeyinde az miktarda kurşun asetatın varlığından kaynaklanabileceğini ileri sürmüştür. Bazı durumlarda da gözlenen yüzebilirlik özelliğinin, kullanılan köpürtücülerin toplayıcı özelliğinden kaynaklanabileceği belirtilmiştir.

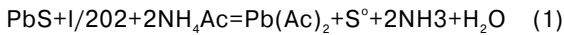
Gaudin ve Wilkinson (1933) minerallerin temizlenmesi için PH'ı 1,4 olacak şekilde, üç birim su ve bir birim amonyum klorür çözeltisine yeteri kadar hidroklorik asit ilave etmek sureti ile elde edilecek çözeltiyi önermişlerdir. Ravitz (1943) bu çözelti ile temizlenmiş galenin doğal pH'da hem azot atmosferi altında hem de hava içinde hiçbir köpürtücü kullanmadan ve kullanılarak (terpinol) yüzdüğünü tesbit etmiştir. Fakat bu şekilde temizlenmiş galen'le % 90'dan fazla kazanım elde edilmiş olmasına rağmen, daha önce Wilkinson (1935) ve Wark (1938. s 127) tarafından da gözlemlendiği gibi, kabarcık makinasında aynı çözeltide temizlenmiş galen üzerinde hiç temas açısı gözlenememiştir.

Sülfür minerallerinin yüzeylerini temizlemek için yaygın olarak kullanılan  $Na_2S$  yüksek konsantrasyonda kullanıldığı zaman, (10 libre/ton), kimyasal olarak temizlenmiş galen üzerinde bastırıcı etki yapmakta ve

kazanım % 90'dan % 68'e düşmektedir. Na<sub>2</sub>S'nin bu etkisinin yüksek konsantrasyondaki OH<sup>-</sup> iyonundan kaynaklandığı ileri sürülmüştür. Potasyum dikromat ve hidrojen peroksit ise temizlenmiş galenin flotasyonunu tamamı ile bastırmıştır (Ravitz 1943).

Gaudin (1934), Wark ve Cox (1934 a)'ın çalışmalarını tartışırken, sülfür minerallerinin, her ne kadar kabarcık makinasında sıfır derece temas açısı vermiş olsalar bile, flotasyon hücresinde karıştırıldıkları zaman 500 meshlik galen'in büyük bir ihtimalle ölçülemeyecek kadar küçük temas açısı koşullarında yüzebileceğini, fakat aynı şeyin 65 mesh, hatta 150 mesh galen için doğru olmayabileceğini önermiştir. Bunun için daha büyük temas açısına ihtiyaç olacağını veya flotasyon pülpünün yüzey geriliminde suya göre daha büyük bir düşüş veya her ikisinin de gerekeceğini ifade etmiştir. Bir mineralin yüzebilmesi için katı-sıvı-gaz temas açısının sıfır olmaması gerektiğini, fakat bunun kabarcık makinası ile ölçülebilecek kadar da büyük (10°) olmayabileceğini belirterek, daha geniş temas açılarının daha büyük boyutlarda yüzebilirlik sağlayacağını iddia etmiştir.

Gaudin ve Wilkinson (1933) tarafından önerilen ve Ravitz (1943) tarafından da kullanılan pH'ı 1,4 amonyum klorür çözeltilisinin kullanımı ile ilgili olarak bir hususa işaret edilebilir. Her ne kadar flotasyon testleri pülpün doğal pH'sında yapılmışsa da, mineralin temizlenmesinin pH 1,4 gibi asidik koşullarda gerçekleştirilmesi, mineral yüzeyinde S<sup>0</sup> oluşmasına neden olmuş olabilir. Seraphim ve Samis (1956), Ravitz ve Porter (1934) ve Herd ve Ure (1941) tarafından galeni temizlemek için kullanılan amonyum asetat çözeltisi içinde mineralin oksitlenmesinin aşağıdaki tepkimeye göre gerçekleştiğini tesbit etmişlerdir.



Burada da mineral yüzeyinde S<sup>0</sup> oluşmaktadır. Dolayısı ile kimyasal olarak temizlenmiş galenin yüzebilirliğinin, doğal olarak hidrofobik olduğu bilinen S<sup>0</sup>'den kaynaklanabileceği ileri sürülebilir.

Wark ve Cox (1934 a) tarafından yapılan ilginç bir gözlemede, su altında parlatılan ve kurutulmayan galenin gaz kabarcığına karşı hidrofilik olmasına rağmen, belli bir kritik pH değerinin altında (pH 8,2) benzen damlaları ile 55°'lik temas açısı vermesi idi. Karbon tetraklorürle kritik pH 9,6-10 olmuştur. Pirit için benzen damlaları ile temas açısı 80-90°, kalkopirit için ise 75±5° olarak ölçülmüştür (Wark ve Cox, 1934b).

1950'lerde flotasyon üzerine yazılan çok önemli iki kitap (Sutherland ve Wark, 1955; Gaudin, 1957) sülfür minerallerinin doğal olarak hidrofilik olduğunu ifade ederler.

Gaudin ve diğ. (1957), doğal olarak hidrofobik olduğu bilinen çeşitli mineral ve maddelerin yapılarındaki bağların karakterini ve kristal özelliklerini tartışmışlar ve doğal yüzebilirliğin; en azından mineralin kırılma yüzeylerinden bir kısmının, residual (Van der Waals) bağlardan başka atomlar arası bağ kırılmadan oluşması durumunda görüleceği sonucuna varmışlardır. Bütün kırılma yüzeyleri minerali çevreleyen sıvıya karşı belli bir sınırın üzerinde iyonik bağla temsil edildikleri zaman, doğal yüzebilirliğin mümkün olmayacağını belirtmişlerdir. Önergeleri, sülfür minerallerini doğal olarak yüzebilir mineraller grubuna almıyordu.

### 3. OKSİJENİN ROLÜ

Plaksin ve arkadaşları (1-957, 1959) ve Glembotskii ve diğ. (1963) eylemsiz (inert) atmosferli bir değirmende öğütülen sülfür minerallerinin, oksijensiz ortamda su ıslanır (hidrophilic) olduklarını, fakat oksijen mevcut olduğu zaman doğal pH'da, sadece bir köpürtücü ile yüzebileceklerini belirtmişlerdir. Her mineralin yüzebilmesi için gerekli olan oksijen miktarının farklı olduğunu ve minerallerin ksantatla flotasyonlarındaki oksijen aktiviteleri ile aynı sıralamada (galen < pirit < sfalerit < kalkopirit < pirotit < arsenopirit) değiştiğini ifade etmişlerdir. Bu doğal hidrofobikliğin oksijenin mineral yüzeyine soğurulmasından kaynaklandığını, çünkü oksijenin başlangıçta mineralin sudan arınılmasını (dehydration) arttıracak ileri sürmüşlerdir. Bu sudan arınmışlık minerallerin hem doğal yüzebilirliklerini, hem de toplayıcı ile flo-

tasyonlarını arttıracaktır. Çünkü mineralin yüzeyi ne kadar az su-bağlanmış (hydrated) olursa, toplayıcı iyonlarının mineral yüzeyine ulaşması ve soğurulması o kadar kolay olacaktır, fakat mineral yüzeyinin oksitlenmesi arttıkça, flotasyon özellikleri kötüleşecektir.

Mineral yüzeylerinin oksitlenmesinin aşağıdaki aşamalardan geçerek geliştiği ileri sürülmüştür (Plaksin ve Bessonov, 1957; Plaksin 1959):

- Oksijenin mineral yüzeyine fiziksel soğurulması.
- Oksijenin mineral yüzeyine aktif olarak bağlanması.
- Oksijenin mineralin yüzey tabakasına nüfus etmesi (diffusion) ile mineralin oksitlenmesi.

Bu aşamaların süreleri, çeşitli sülfürler (ve metaller) için oksijene karşı olan aktivitelerine bağlı olarak değişir. Plaksin ve Bessonov (1957) Rusya'da bir bakır-kurşun-çinko cevherinin sadece pülpün oksijen içeriğini kontrol etmek sureti ile, selektif olarak ayrılabilirdiğini iddia etmişlerdir.

Lepetik (1974) kuru otojen öğütülmüş kalkopirit ve daha düşük oranda da pirotit ve pirit'in sadece bir köpürtücü ile yüzebildiklerini tesbit etmiş ve bunu yukarıda açıklanan Plaksin ve arkadaşlarının oksijenin soğurulması önermeleri ile açıklamıştır. Çeşitli kaynaklardan gelen, bakır ihtiva eden cevherlerle yapılan araştırmalar; birincil (primary) cevher yataklarından gelen bakır sülfürlerinin çok iyi toplayıcı flotasyon özelliği gösterdiklerini, ikincil (secondary) bakır sülfürlerinin ise bu özelliğe sahip olmadıklarını göstermiştir.

#### 4. OKSİJENSİZ ORTAMDA FLOTASYON

Sülfür mineralleri oksijenli ortamda dengeleşmiş olup, kolayca oksitlenirler. Oksidasyon ürünleri hidrofilik metal oksitleri, hidroksitleri, sülfür oksitleri veya ortama bağlı olarak karbonatları yanında hidrofobik S<sup>0</sup> de içerebilir. Sülfür mineralleri gerçekten doğal olarak yüzebilme özelliğine sahip mi, yoksa gözlenen doğal yüzebilirlik mineral

yüzeyinde mevcut oksidasyon ürünlerinden mi veya kirlenmeden mi kaynaklanıyor? Emin olabilmek için, bu ekleme etmenlerinin olmadığından emin olmak gerekir.

Çizelge 1. Çeşitli Kaynaklardan Sülfür Minerallerinin Flotasyon Kazanımı. Koşullar: Tane Boyutu, 100x200 meş; pH = 6.8; Toplayıcı ve Köpürtücü Yok (Fuerstenau ve Sabacky, 1981).

Mineral	Flotasyon Kazanımı (%)
<b>Galen</b>	
Coeur D <sup>1</sup> Alene, Idaho	100
Bixby, Missouri	100
Pitcher, Oklahoma	100
Galena, South Dakota	100
<b>Kalkopirit</b>	
Temagami, Ontario	100
Sudbruy, Ontario	100
Beaver Lake District, Utah	97
Messina, Transvaal	93
<b>Kalkosit</b>	
Kennecott, Alaska	100
Evergreen, Colorado	88
Butte, Montana	86
Superior, Arizona	83
<b>Pirit</b>	
Amba Saguas, Spain	92
Custer, South Dakota	85
Zacatecase, Mexico	83
Naici, Mexico	82
<b>Sfalerit</b>	
Keystone	56
Joplin, Missouri	47
Creede, Colorado	46
Pitcher, Oklahoma	41
<b>Sfalerit (Cu<sup>2+</sup> aktive)</b>	
Keystone, South Dakota	100
Joplin, Missouri	100
Creede, Colorado	100
Pitcher, Oklahoma	100

Fuerstenau ve Sabacky (1981), hiçbir toplayıcı veya köpürtücü kullanmadan, çeşitli sülfür minerallerinin doğal yüzebilirliklerini, atmosferindeki oksijen oranı milyarda 5'in

(ppb) altında olan bir çelik hücre içinde milyarda 5'den daha az oksijen içeren özel olarak hazırlanmış saf su kullanarak incelemişlerdir. Çizelge 1.'de görüldüğü gibi pH 6.8'de yapılan flotasyon testlerinde, galen, kalkopirit kalkosit ve pirit ile % 80'den daha fazla kazanım elde edilmiştir. Aktive olmamış sfaleritin kazanımı % 50 iken,  $Cu^{2+}$  ile aktive edildiği zaman kazanım % 100'e çıkmıştır. Aktive olmamış sfalerit ile diğer sülfür mineralleri arasındaki farkın, sfaleritin yüzeyindeki çinko atomları ile su molekülleri arasındaki görece çekimden kaynaklanabileceği belirtilmiştir.

##### 5. SFALERİTİN DOĞAL YÜZEBİLİRLİĞİ

Ray ve Formanek (1963) tek başına ve kuvarla beraber porselen bir değirmende öğütüldüğünde, sfaleritin sadece bir köpürtücü ile yüzdüğünü tesbit etmişlerdir. Mineral kireç taşı ile beraber veya çelik bir değirmende öğütüldüğü zaman ise yüzebilirliği azalmıştır. Çelik değirmenin flotasyon üzerindeki bastırma etkisi, mineral silika gangla birlikte olduğunda, gang mineralinin kireç taşı olması durumuna göre daha fazla olmuştur.

Çizelge 2. Cu (II) Kaplanmasının Değişiminin Çeşitli ZnS Numunelerinin Flotasyonu Üzerine Etkisi (Boldvin ve diğ., 1979).

Cu, Soğurumu /o	Flotasyon Kazanımı, %					
	5 dak.			15 dak.		
Moleküler Tabaka	Alfa-I	Alfa-III	Hex	BDH	Min.	Alfa-I
0	27	22	15	15	10	14
0,1	49					
0,5	57					
1	71					
2	82		88	15		57
5						66
25	80		89	25	77	76
50	81			26	94	78
100	82	91	83	34	96	78
200	77	89,87				
300		85,84				
400		64,66				
500	35	50,47				

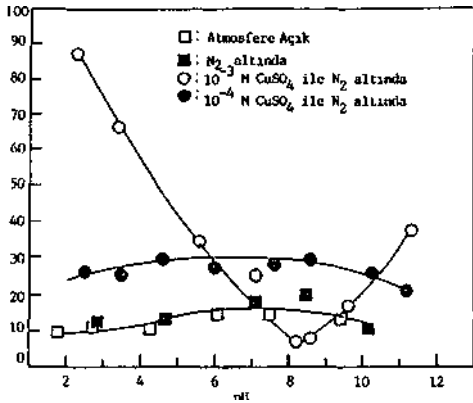
Güney Afrika Ulusal Metalürji Enstitüsü'nde (NIM) yapılan araştırmalar, aktive olmamış sfalerit toplayıcısız yüzmediği halde,  $Cu^{2+}$  ve  $Ag^+$  iyonları ile aktive olmuş sfaleritin hiç toplayıcı kullanmadan yüzdürülebileceğini göstermiştir (Steward ve Finkelstein, 1973; Allison ve Finkelstein, 1974). Aktive olmamış sfaleritin toplayıcısız flotasyonunu etkileyen en önemli etken, mineralin aktive olmadan önce ve sonraki oksitlenme derecesi idi. Aktivasyondan önce veya sonra belli oranda bir oksitlenme faydalı iken, daha az veya daha fazla oksitlenme flotasyon kazanımında azalmaya neden olmuştur. Toplayıcısız flotasyonun soğurulan bakır iyonu miktarına bağlı olarak arttığı ve sadece oksitlenmeye değil, aktivasyon öncesi mineralin maruz kaldığı işlemlere de bağlı olduğu tesbit edilmiştir.

Aktivasyon öncesi yuvarlanan kaplar içinde gece boyunca çeşitli reaktiflerle karıştırılan, oldukça fazla oksitlenmiş numuneler için, yüzebilirlik azalan sıra ile  $NaCN > Na_2S > Na_2S + Na_2S_2O_4 = Su > S_2O_3 =$  hiçbir işleme tabi tutulmamış, şeklinde değişiyordu. Çok az oksitlenmiş numunelerde ise sıra;  $H_2O > NaCN > Na_2S =$  Hiç işlemsiz  $> Na_2S + Na_2S_2O_3$  şeklinde değişmektedir (Stewart ve Finkelstein, 1973).

Aktivasyon sırasında sistemden azot gazı yerine oksijen geçirildiği zaman, yüzebilirlik büyük oranda azalmıştır. Çözelti içerisinde  $S_2O_3^{2-}$  veya  $CN^-$  olması,  $Cu^{2+}$  iyonları mineral tarafından soğurulduğu halde, yüzebilirliğin yok olmasına neden olmuştur. Flotasyon PH'sının yüzebilirlik üzerindeki etkisi, mineralin oksitlenme derecesine ve aktivasyon öncesi mineralin maruz kaldığı ön işlemlere bağlıdır.

Farklı kaynaklardan gelen sfaleritler üzerinde yapılan incelemeler, sekiz numunedan beşinin aktive edilmeden yüzdüğünü göstermiştir (Stewart ve Finkelstein, 1973; Finkelstein ve diğ., 1975). Fakat gece boyu güçlü siyanür çözeltilerine maruz bırakıldıklarında yüzebildikleri azalmıştır. Her ne kadar mineralden çözünen bakır miktarı ile yüzebilirlik arasında bir ilişki gözlenmemişse de, her durumda

bakırın varlığı tesbit edilmiştir. Aktivasyondan sonra ise sfaleritin kaynağının flotasyon kazanımı üzerinde fazla bir etkisi görülmemiştir. Öte yandan, her durumda CN" ile muamele etmek sureti ile mineral yüzeyindeki bakır çözülüp temizlendiği zaman, yüzebilirlik büyük oranda azalmış, tekrar CuSO<sub>4</sub>'le aktive edildiği zaman ise yüzer hale gelmiştir. Köpürtücülerin, aktive olmuş sfaleritin toplayıcısız flotasyonu üzerinde, flotasyonun hızını arttırmaktan başka bir etkisi gözlenmemiştir.

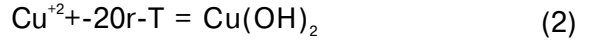


Şekil 1. Sfleritin Cu<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ile aktive edilmeden önce ve sonraki flotasyon kazanımının pH ile değişimi.

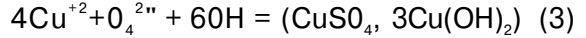
Baldwin ve diğ. (1979) kübik ve hekzagonal sentetik ve doğal sfaleritin (ZnS) toplayıcısız flotasyonunu incelemiştir. NIM'in sonuçlarına benzer sonuçlar elde edilmiştir. Aktive olmamış ZnS hidrofilik iken, Cu<sup>+2</sup> iyonu ile aktive edildiği zaman hidrofobik hale gelmiştir. Çizelge 2'de görüldüğü gibi bir moleküler tabakaya kadar Cu<sup>+2</sup> soğurumu flotasyon kazanımını arttırırken, bunun üzerindeki soğurumlar yüzebilirliğin azalmasına neden olmuştur. Beş moleküler tabaka soğurumunda ise, kazanım aktive olmamış ZnS'nin kazanımına eşitti. NIM'in gözlemlerinin tersine, Baldwin ve arkadaşları aktivasyon sırasında ortam gazı olarak O<sub>2</sub> veya N<sub>2</sub> kullanılmasının flotasyon üzerinde fazla bir etkisi olmadığını tesbit etmişlerdir.

Aktivasyon (pH 3-10) ve flotasyon pH'sının (pH 6-10) flotasyon kazanımı üzerinde fazla bir etkisi olmadığı, fakat flotasyon pH'sı 10'un üzerine çıktığı zaman flotasyon kazanımının azaldığı gözlenmiştir.

Tarafımızdan sülfür minerallerinin iki sm flotasyonu üzerine yapılan bir çalışmada (organik sm olarak ISO-Oktan kullanılmıştır) aktive olmamış sfaleritin hidrofilik olduğu, fakat mineral CuSO<sub>4</sub>'le aktive edildiği zaman doğal yağ ıslanırılığının (oleophilicity) arttığı görülmüştür. CuSO<sub>4</sub> çözeltisi ile aktivasyon, 10<sup>-4</sup> M çözeltiye göre pH < 6 ve > 10,3 değerlerinde daha yüksek flotasyon kazanımı verirken, bu iki pH değeri arasında daha düşük kazanım vermiştir (Şekil 1). Bu belli konsantrasyonun üstünde, nötr ve nisbeten alkali koşullarda, Cu<sup>+2</sup> iyonlarının bakır hidroksit ve/veya bazik bakır sülfat şeklinde çökmesinden kaynaklanabilir (Steininger, 1968; Iskra ve Laskowski, 1969; Girczys ve diğ., 1972).

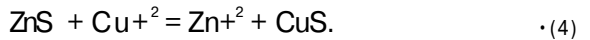


ve



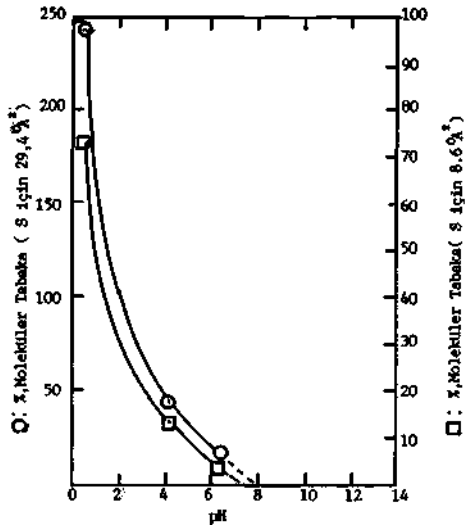
Bu hidrofilik çökeltiler mineral yüzeyini kaplayarak toplayıcısız flotasyonu bastırabilir.

Aktivasyon sonucu oluşan yüzeyin niteliği ile ilgili olarak, Baldwin ve diğ.(1979), bakırın mineral yüzeyinden iç kısma doğru difuze olmadığını, çünkü aktive edici etkisinin beklemeye veya ısıtma ile kaybolmadığını belirtmişlerdir. Cu<sup>+2</sup> ve Zn<sup>+2</sup> değişimi stokiometrik olarak



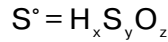
tepkimesi ile bir kovalit tabakasının oluşmasının mümkün olabileceğini gösteriyorsa da, Baldwin ve arkadaşları, aktivasyon mekanizmasının ayrı bir CuS tabakası oluşmasından ziyade, ZnS yüzeyinin bakırla "dopingi" şeklinde olabileceğini, çünkü aktive olmuş ZnS'nin kovalit tarafından gösterilen yansıma pleokroismini göstermediğini, ayrıca bir moleküler tabaka kalınlığında veya benzeri stokiometrik CuS'in, ZnS gibi çok farklı yapıya sahip bir zemin üzerinde kovalin yapısını ve fiziksel özelliklerini muhafaza etmesinin güç olacağını ileri sürmüşler. Aktivasyonla ilgili olarak Maust ve Richardson' da (1976) mineralin yarı iletken özelliğine dayalı benzer bir "doping" mekanizması önermişlerdir.

Toplayıcısız flotasyonda, flotasyon yüzeyinin veya flotasyona neden olan reaktifin karakteri hep tartışma konusu olmuştur. Aktive olmuş sfalerit numunesinin havada kurutulması, bir sene süre ile saklanması, ya da 2 saat süre ile 200°C ısıtılması toplayıcısız flotasyon üzerinde fazla bir etki yapmamıştır (Baldwin ve diğ., 1979). Mineralin asetonla yıkanması da flotasyon üzerinde fazla bir etki yapmamıştır (Allison ve Finkelstein, 1974; Finkelstein ve diğ., 1975). Bu nedenle Baldwin ve arkadaşları, S° doğal yüzebilirliğin sebebi olamayacağını ileri sürmüşler, çünkü her iki durumda da mineral yüzeyindeki S°'ün temizlenmesi ve yaazılması gerekirdi. Toplayıcısız flotasyonun, ZnS'nin yüzey tabakalarındaki geniş çaplı yeniden yapılanmadan ve yarı iletken silisyumun Ni ile doping edilmesi, yüzeyde birkaç atomsal tabaka kalınlığına kadar olan kısımda yapının büyük oranda değişmesine neden olur (Von Bommel ve Mayer 1967). Elektronik ve geometrik faktörlerdeki bir değişimin (büyük ihtimalle ikisi birlikte değişecektir) mineral yüzeyinin mineralojik ve kimyasal özellikleri üzerinde etkili olabileceği, örneğin mineral yüzeyi ile minerali çevreleyen su molekülleri arasındaki hidrojen bağlanmasının düzenliliğini bozarak, mineralin su ile etkileşimini azaltabileceği belirtilmiştir



Şekil 2.  $\text{Cu}^{2+}$  ile aktive olmuş  $\text{ZnS}(\text{S}_2)$ 'nin yüzeyindeki % moleküler elementer sülfür tabakasının pH ile değişimi (normal ışıkta) (Ralston ve diğ. 1981).

Ralston ve diğ. (1981) kütle spektrometrisi ile  $\text{Cu}^{+2}$  ve  $\text{Pb}^{2+}$  ile aktive olmuş ZnS'nin yüzeyinde S° bulunduğunu tesbit etmişlerdir. Fakat tesbit edilen S° miktarı. Şekil 2'den de görüldüğü gibi flotasyon yönünden değer arzeden pH değerlerinde çok düşüktü. Termodinamik olarak S°'ün dengeliği (stabilite) pH arttıkça azalır, S°, bütün pH değerlerinde,



şeklinde hidrojen-sülfür-oksijen bileşiklerine oksitlenir. Bu değişim alkali ortamda çok daha hızlıdır.

## 6. MİNERAL YÜZEYİNİN SÜLFÜRLEME İLE TEMİZLENMESİ

$\text{Na}_2\text{S}$  ve  $\text{NaHS}$  gibi sülfür bileşikleri okside olmuş sülfür minerali yüzeylerini temizlemek veya aynı metallerin oksit minerallerini sülfürleştirmek için yaygın olarak kullanılmaktadır (Sato ve Laskowski, 1973; Bustamante ve Castro, 1975).

Sülfürleme işleminin, oldukça hidrofilik oksit veya okside olmuş minerali kısmen hidrofobik sülfür yüzeylerine dönüştürdüğü ve bunun da minerallerin kısa zincirli ksantat toplayıcılarla yüzdürülebilmesine olanak sağladığı belirtilmiştir (Bustamante ve Castro 1975). Mineralin hidrofobikliğindeki bu artışın yüzeydeki kovalent/iyonik bağ oranının artmasından kaynaklanabileceği ileri sürülmüştür (Abramov, 1969).

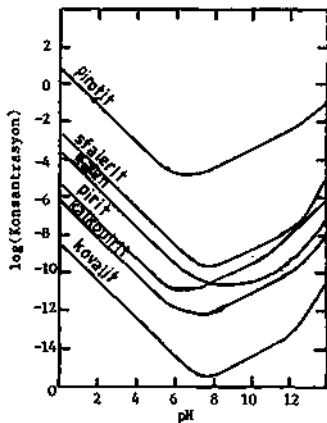
Pritzker ve diğ. (1980) amonyum sülfid çözeltisi ile temizlenmiş kalkopirit ve piritin herhangi bir köpürtücü dahi kullanmadan % 100 kazanımla yüzebildiğini iddia etmiştir.

Yoon (1981), eğer bir bakır-çinko cevheri öğütme sırasında veya flotasyon öncesi koşullandırma aşamasında  $\text{Na}_2\text{S}$  ile muamele edilirse, kalkopirit ve aktive olmuş sfaleritin sadece köpürtücü (Dowfroth 250) kullanılmak sureti ile, gerek birbirinden gerekse piritten selektif olarak ayrılabilirliğini iddia etmiştir.

% 2,5 kalkopirit, % 20 pirit ve gang minerali olarak da çeşitli silikatlar ve kalsit içeren bir

cevher 1,5 kg/ton  $\text{Na}_2\text{S}$  ile muamele edildiğinde, % 8,8 Cu tenörlü konsantre % 78,6 kazanımla elde edilmiştir (Yoon, 1981). Yoon sülfidleme işlemi sırasında, sülfid iyonunun piritte göre tercihen kalkopiritte tepkimeye gireceğini ileri sürmüştür. Sülfidleme işleminden sonra pülp pH'sının 10'dan 6'ya düşürülmesi, kalkopiritin seçimliliğini büyük oranda arttırmıştır. Aynı olumlu etki bir bakır-çinko cevheri ile de gözlenmiştir. Lutrell ve Yoon (1984) de çeşitli kalkopirit cevherlerinin toplayıcısız flotasyonun incelemiş ve benzer sonuçlar elde etmişlerdir.

Bir bakır-çinko cevherinden,  $\text{Na}_2\text{S}$  ile muamele edildikten sonra, önce bir bakır konsantresi elde edilmiş, daha sonra da sfalerit önce  $\text{CuSO}_4$  ve  $\text{Na}_2\text{S}$  ile aktive edilmek sureti ile, bakır artığından yüzdürülmüştür (Yoon 1981). Yoon ayrıca sfaleritin kalkopiritten serbestleşmesini arttırmak için, kaba kalkopirit konsantresi seramik bir değirmende çelik bilyalarla öğütülerek, birkaç aşamalı temizleme işlemine tabi tutulduktan sonra bile, kalkopiritin toplayıcısız, yüzebilme özelliğini kaybetmediğini gözlemiştir.  $\text{Na}_2\text{S}$  ile koşullandırmadan önce,  $\text{SO}_2$ 'nin varlığında pülpün havalandırılması, toplayıcısız flotasyonu olumlu etkilemiş ve son konsantre içinde çinko kaybı azalmıştır. Ayrıca son çinko konsantresinin tenörü % 37,5'den % 52,5'a artmıştır.  $\text{SO}_2$ 'nin bu olumlu etkisinin, pülpün asiditesini arttırarak, mineral yüzeylerini oksidasyon ürünlerinden temizlemesinden kaynaklanabileceği belirtilmiştir.



Şekil 3. Çeşitli sülfür minerallerinin çözünürlüğünün pH ile değişimi (Yoon, 1981).

Sülfidleme işleminden sonra sülfür mineralleri arasındaki seçimliliğin bu minerallerin çözünürlükleri arasındaki farktan kaynaklanabileceğini ileri sürülmüştür, Şekil 3 (Yoon 1981). Eğer çözünürlükleri birbirinden çok farklı sülfür mineralleri içeren bir pülp yeteri oranda  $\text{Na}_2\text{S}$  ilave edilirse, sülfidleme işleminin, hızı yüksek olmak koşulu ile, öncelikle çözünürlüğü en düşük olan mineral yüzeyinde gerçekleşeceği belirtilmiştir. Castro ve diğ. (1974) sülfid iyonunun  $\text{CuO}$  yüzeyine soğurulma tepkimesinin çok hızlı olduğunu tesbit etmişlerdir.

$\text{Na}_2\text{S}$  güçlü bir indirgen reaktiftir, pülp ilave edildiği zaman pülp potansiyeli indirgen hale gelir. Diğer araştırmacıların çalışmaları, platinyum elektrotla ölçülen pülp potansiyelinin, sülfür minerallerinin toplayıcısız flotasyonu için kritik öneme sahip olduğunu göstermiştir (Trahar, 1983; Lutrell ve Yoon, 1984).

## 7. ELEKTROKİMYASAL İNCELEMELER

Sülfür minerallerinin elektriği iletme özellikleri dolayısı ile son yıllarda bu minerallerin flotasyon özellikleri ile ilgili problemlerin araştırılmasında elektrokimyasal teknikler yaygın olarak kullanılmaya başlamıştır.

Sülfür minerallerinin yüzeylerinde gerçekleşen tepkimeler, örneğin mineralin oksitlenmesi veya toplayıcının mineral yüzeyi ile tepkimesi, kontrollü koşullar altında başlatılabilir. Özellikle ESCA (Electron spectroscopy for chemical analysis), MS (Mass spectroscopy) ve UV (ultraviolet) spektroskopisi gibi çeşitli analitik yöntemlerle beraber kullanıldığında, elektrokimyasal teknikler sülfür minerallerinin yüzey tepkimelerinin araştırılmasında çok faydalı olabilir.

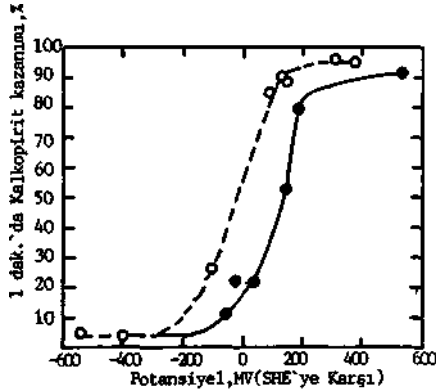
### 7.1. Bakır Sülfürleri

#### a) Kalkopirit

Heyes ve Trahar (1977) cam bir değirmende azot gazı altında öğütülen kalkopiritin pH 11'de oldukça hidrofobik olduğunu, fakat mineral aynı koşullarda çelik değirmende öğütüldüğü zaman hidrofobikliğin tamamen kaybolduğunu tespit etmişlerdir. Çelik değirmende öğütülen



numune oksijenli ortamda koşullandırdığı zaman işe, mineral tekrar yüzer hale gelmiştir. Öğütme ortamından kaynaklanan farkın, çelik değirmen içindeki güçlü indirgen ortamdan kaynaklandığı ileri sürmüştür.



Şekil 4. Potansiyelle kalkopirit kazanımı arasındaki ilişki (Heyes ve Trahar, 1977).

Sodyum tionit ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) ve sodyum hipoklorit ( $\text{Na}_2\text{ClO}_4$ ) ile pülp potansiyelini kontrol etmek sureti ile yapılan flotasyon testleri, Şekil 4'de görüldüğü gibi kalkopiritin flotasyonu ile potansiyel arasında yakın bir ilişki olduğunu göstermiştir. Potansiyel yaklaşık +100 mV'un üzerine çıktığı zaman mineral yüzebilme özelliği gösterirken, -100 mV'un altındaki potansiyellerde yüzebilme özelliği azalmış ve ortam yeterince indirgen yapıldığı zaman da tamamen kaybolmuştur. İndirgen reaktif olarak demir (2) sülfat,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  ile aynı oranda etkili olmuştur. Potansiyeli düşürmek sureti ile bastırılan minerali tekrar yüzebilir hale getirmek için oksidan olarak  $\text{Na}_2\text{ClO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  ve  $\text{CuSO}_4$ 'da oksijen kadar etkili olmuştur. Bu nedenle Heyes ve Trahar gözlenen yüzebilirliğin olabilmesi için oksijenin varlığının şart olmadığını ifade etmişlerdir.

Çeşitli oksitleyiciler ilavesi ile potansiyelin +500 mV'a yükseltilmesi, oksijenle uzun süre koşullandırmada olduğu gibi kalkopiritin yüzebilirliğini bastırmıştır. Bu Stewart ve Finkelstein (1973) tarafından tesbit edilen,  $\text{K}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 'in aktive olmuş sfaleritin toplayıcısız flotasyonu için çok güçlü bir bastırma olduğu bulgusu ile çelişmektedir.

Konu ile ilgili çeşitli tartışmalarda sülfür minerallerinde gözlenen doğal yüzebilirliğin kirlenmeden veya kullanılan köpürtücülerden kaynaklanabileceği ifade edilmiştir (Wark 1938), Heyes ve Trahar (1977) bazı köpürtücüler yüzebilirliği arfrabilirse de, kalkopiritin hiçbir köpürtücü kullanmadan da yüzebileceğini tesbit etmişlerdir. Diğer ilginç bir gözlem de  $\text{Cu}^{+2}$  iyonlarının kalkopiritin doğal yüzebilirliği üzerindeki etkisi idi: pH 11'de çözünürlüğü çok düşük olmasına rağmen,  $\text{Cu}^{+2}$  iyonları potansiyeli yükselterek kalkopiritin toplayıcısız flotasyonunu artmıştır. Bu etki aşınmış demirin varlığında gözlenmemiştir.

Gardner ve Woods (1979), yukarıda açıklanan Heyes ve Trahar'ın (1977) potansiyeli kimyasal reaktiflerle kontrol etmek sureti ile elde ettikleri sonuçları gevşek yataklanmış mineral elektrodu (Fluidised Mineral Electrode) tekniğini kullanarak, potansiyeli doğrudan, kontrol etmek sureti ile doğrulamışlardır. Önemli bir gözlem flotasyon kazanımının, koşulların oksidan veya indirgen yapılması ile tersinir olması idi. Diğer bir gözlemde ksantat toplayıcıların mevcut olduğu durumun (Gardner ve Woods, 1977; Walker ve diğ., 1986) aksine mineralin yüzdüğü koşullarda herhangi bir temas açısı ölçülememesi idi. Gardner ve Woods (1979) bu farkı mineral yüzeyinde  $\text{S}^{\circ}$  ün yanında demir oksitleri de oluştuğu için, bir enerji bariyerinin varlığı ile açıklamışlardır. Dolayısı ile sabit bir kabarcık minerale yapışmazken, Hallimond hücresi gibi nispeten dinamik bir sistemde mineral yüzebilme idi. Konvansiyonel bir flotasyon hücresinde ise, aşınma neticesi yüzeydeki demir oksitleri temizlenebileceğinden mineral daha etkin yüzebilirde (Heyes ve Trahar 1977, Walker ve diğ., 1984 b.)

Kalkopiritin toplayıcısız yüzmesine neden olan hidrofobik reaktifin  $\text{S}^{\circ}$  olabileceği belirtilmiştir. Gardner ve Woods (1979); lineer tarama voltmetresi tekniğini kullanarak, mineral yüzeyinde  $\text{S}^{\circ}$  oluşturan oksidasyon tepkimesinin



şeklinde olabileceğini ileri sürmüşlerdir.

Daha sonra mineral yüzeyini  $\text{Na}_2\text{S}$  ile temizleyerek yapılan çalışmalar (Luttrell ve Yoon, 1982; 1983; 1984 ab.; Trahar, 1983; 1984) yukarıdaki sonuçları doğrulamışlardır. Pt elektrotlarla ölçülen pülp potansiyeli kalkopiritin toplayıcısız flotasyonu için kritik öneme sahiptir.  $\text{Na}_2\text{S}$  ilave edildiği zaman pülp potansiyeli düşer ve flotasyon sadece pülp potansiyeli, oksidan reaktiflerinin ilavesi ile veya pülp oksijen veya hava ile koşullandırılarak, pozitif değerlere yükseldiği zaman mümkündür. Kocabağ ve Smith (1989) tarafından iki sm flotasyonu tekniği kullanılarak benzer sonuçlar elde edilmiştir.

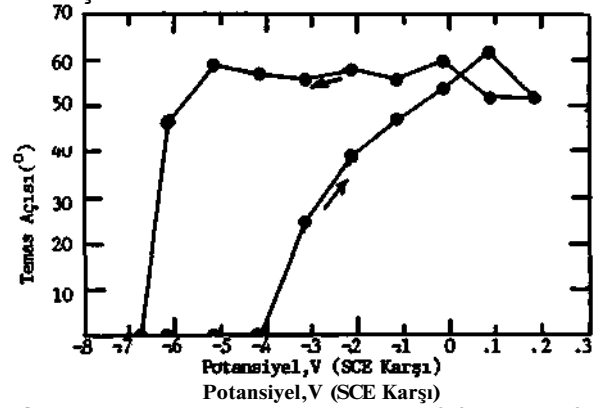
### b) Kalkosit

Walker ve diğ., (1984 a.b) sıkıştırılmış mineral yatağı elektrodu (Compacted bed mineral electrode) ve UV spektrofotometrisi tekniklerini kullanarak kalkositin yüzey tepemelerini ve toplayıcısız flotasyonunu incelemişlerdir. İlk çalışmalarda mineralin -0,3 ile 0,0 V potansiyel değerleri arasında toplayıcısız yüzebileceği tesbit edilmiştir. Flotasyonun sebebinin, oksitlenme ile oluşan elementer kükürt veya mineral yüzeyinde bakırın sülfürle koordinasyonunu maksimize ederek, yüzeyde hidroksit oluşmasını önleyen sülfürce zengin bir yapının oluşması olabileceğini belirtmişlerdir. Fakat daha sonraki çalışmalarında (1984b), Trahar (1984)'ce de gözlemlendiği gibi, aslında kalkositin toplayıcısız yüzmeceği sonucuna varılmış ve ilk çalışmalarında gözledikleri toplayıcısız yüzebilirliğin kirlenmeden kaynaklanmış olabileceğini belirtmiştir. Sülfürün altın, pirit ve kalkopiritin yüzeyine soğrulması hidrofobik bir yüzeye neden olduğu halde,  $\text{HS}^-$  iyonunun varlığında -0,7 ile 0,0 V arasında kalkositin hidrofilik özelliğinde bir değişiklik olmamıştır.

### c) Kovalit

Walker ve diğ. (1984b) tarafından incelenen minerallerden (kalkopirit, pirit, kalkosit ve kovalit), indirgen koşullarda toplayıcısız flotasyon özelliği gösteren tek mineral kovalit olmuştur. -0,7 ve +0,2 V potansiyel değerleri arasında serbest gaz kabarcıklarının bu mineralin yüzeyine yapıştığı gözlenmiştir (temas açısı,  $\theta > 40^\circ$ ). Mineralin bu özelliği sadece, ya potansiyeli mineralin

katodik olarak çözünerek  $\text{HS}^-$  iyonu oluşturacağı  $< -0,6\text{V}$  değerlerinde veya  $> 0,3\text{V}$ 'da tutmak sureti ile yok edilebiliyordu. Bu sonuçlar Trahar (1984) tarafından da ifade edilen, kovalitin oldukça güçlü doğal yüzebilirlik gösterdiği saptaması ile uyum içindedir. Ortamda  $\text{H}_2\text{S}$  olduğu zaman. Şekil 5'de görüldüğü gibi mineral -0,4 V'un üzerindeki potansiyellerde hidrofobik özellik göstermiş ve potansiyel -0,65 V'un altına düşürülene kadar da bu özelliğini korumuştur.



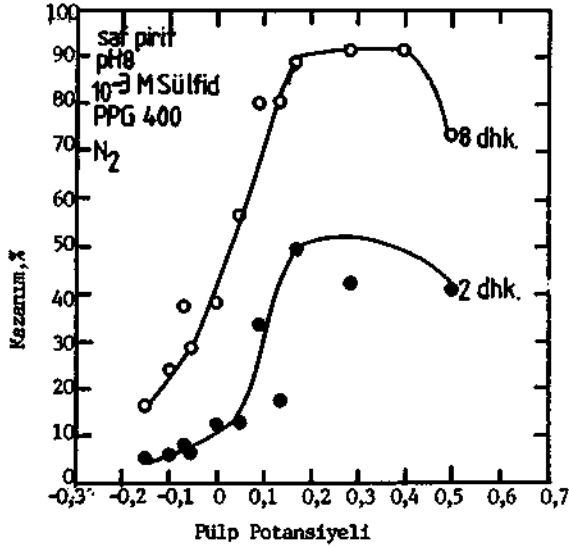
Şekil 5. Potansiyostatik koşullarda, 0.05M blafi, 0, çözeltisi içinde çözülmüş  $4.3 \times 10^{-3}$  M  $\text{HS}^-$  çözeltisi içinde, kovalit yüzeyinde ölçülen temas açıları (Walker ve diğ., 1984b).

## 7.2. Demir Sülfürleri

### a) Pirit

Heyes ve Trahar (1984) piritin doğal yüzebilirliğini, pülp potansiyelini kimyasal reaktiflerle kontrol etmek sureti ile incelemişlerdir. Pirit hiçbir potansiyelde yüzebilme özelliği göstermemiştir. Mineral  $\text{Na}_2\text{S}$  ile sulfide edilip havalandırıldığı zaman ise yüzebilir hale gelmiştir (Şekil 6). Yüzebilirliğin sebebi olarak,  $\text{HS}^-$  iyonlarının oksitlenmesi ile oluşan elementer S göstermiştir.

Kocabağ ve diğ. (1990) okside olmamış piritin gaz kabarcığına karşı  $0^\circ$  temas açısı vermemesine rağmen, organik sıvılarda yağ ıslanır (oleophilic) olduğunu tesbit etmişler ve mineralin doğal olarak hidrofobik olmasa da oleofilik olabileceğini belirtmişler.



Şekil 6. pH 8'de piritin sülfürce sağlanan flotasyonu için, flotasyon kazanımı ile pülp potansiyeli arasındaki ilişki (Heyes ve Trahar, 1984).

#### b) Pirotit

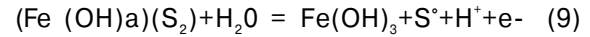
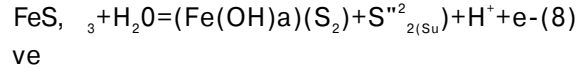
Pirit doğal olarak yüzebilme özelliği göstermediği halde, pirotit benzer koşullarda oldukça yüksek toplayıcısız yüzebilme özelliği göstermiştir (Heyes ve Trahar, 1984). Mineralin bu özelliği, yüzebilme özelliği gösteren diğer sülfür minerallerine çok benziyordu (Trahar 1984); belli bir potansiyel aralığında yüzebilirlikte hızlı bir artış gözlenmiştir. Pirotit için bu artış -0,1V ve 0,1 V arasındadır.

Heyes ve Trahar (1984) toplayıcısız flotasyonun oksitlenme sonucu oluşan  $S^{2-}$  den kaynaklanabileceğini belirtmişler ve pirotitin oksitlenmesinin Hamilton ve Woods (1981) tarafından ileri sürüldüğü gibi,  $FeS+3H_2O = Fe(OH)_3+S^{2-}+3H+3e$  (7)

tepkimesi ile gerçekleşebileceğini önermişlerdir.

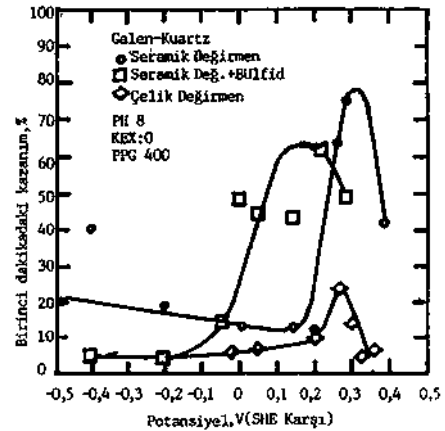
Hodgson ve Agar (1984) sıkıştırılmış mineral yatağı elektrodu tekniğini kullanarak Heyes ve Trahar' a benzer neticeler elde etmişler, fakat pirotitin oksitlenmesinin iki aşamalı bir oksidasyon prosesi ile gerçekleştiğini ileri sürmüşlerdir. Oksitlenmenin ilk aşamasında polisülfürler oluşacağını belirterek, mineralin oksitlen-

mesini aşağıdaki tepkimelerle ifade etmişlerdir.



Polisülfürün mevcudiyetinden dolayı  $(Fe(OH)_3)(S_2)$ 'nin hidrofobik bileşik olabileceği ve flotasyon kazanımında bu bileşiğin mineral yüzeyindeki miktarı ile orantılı olabileceğini ifade etmişlerdir.  $S_2^{2-}$  iyonlarının yüzeydeki Fe (III) noktalarına soğurulacağı ve dolayısı ile elementer sülfür tipi bir yüzeyin oluşabileceğini varsaymışlar, daha fazla oksitlenmenin ise yüzeyde  $Fe(OH)_3$ ,  $S^{2-}$  ve  $SO_4^{2-}$  oluşturarak, mineralin hidrofobik özelliğinin azalmasına neden olacağını ifade etmişlerdir.

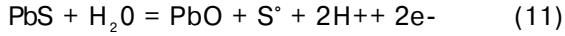
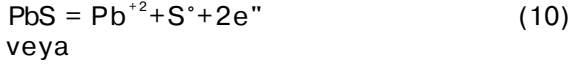
#### 7.3. Galen



Şekil 7. Farklı koşullarda öğütülen galenin pH 8'deki yüzebilirlik-potansiyel eğrileri (Trahar, 1984) pH 10'da.

Galenin doğal olarak hidrofobik özellik gösterdiği çeşitli araştırmacılarca ifade edilmiştir (Ahmed 1978). Guy ve Trahar (1984) değişik ortamlarda öğütülmüş galenin toplayıcısız flotasyonunu incelediler. Şekil 7'de görüldüğü gibi mineral yaklaşık -0,1 V ile 0,35 V potansiyel değerleri arasında yüzebilme özelliği göstermiştir. Yüzebilirlik öğütme ortamına bağlı olup, seramik değirmende öğütüldüğü zaman daha

yüksek olmuştur. Yüzebilirliğin,



tepkimleri ile oluşabilecek  $\text{S}^{\circ}$ 'den kaynaklanabileceği! belirtilmiştir.

Kocabağ ve diğ. (1990 a) iki sv flotasyonu ve elektrokimyasal yöntemlerle yaptıkları inceleme sonucunda galenin doğal olarak hidrofobik olmasa bile oleofilik olabileceğini ileri sürmüşlerdir.

#### 7.4. Diğer Sülfür Mineralleri

Trahar (1984) önceki paragraflarda açıklanan minerallere ek olarak pentlanditin oldukça fazla, bornitin ise nisbeten daha az oranda toplayıcısız yüzebilme özelliğine sahip olduğunu tesbit etmiştir.

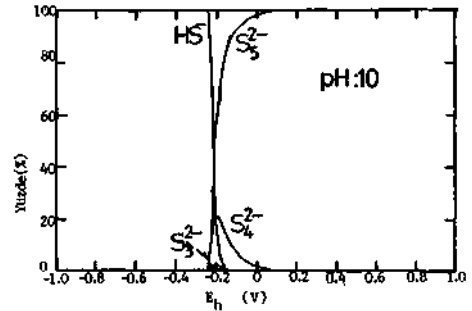
#### 8. FLOTASYON TOPLAYICISI OLARAK SULFÜR (KÜKÜRT)

Sülfür minerallerinin doğal olarak yüzebilme özelliğine sahip olup olmadığı tartışma konusu olurken, oksitleme ile mineral yüzeylerinde oluşabilecek elementer haldeki sülfürün (kükürt) doğal olarak hidrofobik olduğu bilinen bir husustur (Gaudin ve diğ. 1957). Dolayısı ile sülfür minerallerinin doğal yüzebilirliği tartışılırken, minerallerin kendilerinin doğal olarak hidrofobik olmamaları durumunda, gözlenen toplayıcısız flotasyonun nedeni olarak ilk akla gelen kükürt olagelmıştır (Allison ve Finkelstein, 1972; 1974; Lekki ve Drzymala, 1990). Bir yandan minerallerin yüzeylerinde kükürdün varlığını tesbit edebilmek için çeşitli analitik teknikler uygulanırken (Allison ve Finkelstein, 1972; Manocha ve Park 1977; Luttrell ve Yoon, 1983; Mc Carron ve diğ., 1990), bir yandan da mineral ve metal yüzeylerinde sülfid iyonu elektrokimyasal olarak oksitlenmek sureti ile oluşturulan kükürdün ne ölçüde toplayıcı rolü oynayacağı araştırılmıştır (Hamilton ve Woods, 1983; Heyes ve Trahar, 1984; Trahar, 1984; Walker ve diğ., 1984 b; 1986).

Allison ve Finkelstein (1972) mineral

yüzeyinde mevcut kükürdü çeşitli solventlerle çözüp, gaz koromotografisi ile miktarını belirleyen bir yöntem geliştirmişlerdir. Bu yöntemi kullanarak çeşitli sülfür minerallerinin yüzeyinde mevcut kükürt miktarı ile toplayıcısız flotasyon arasında bir paralellik kurabilmek için yaptıkları çalışmada, Allison ve Finkelstein (1974), her ne kadar mineral yüzeyinde kükürdün bulunması nineralin toplayıcısız flotasyonunu geliştirirse de, toplayıcısız flotasyonla kükürt miktarı arasında basit bir ilişki olmadığını, bazı durumlarda mineral yüzeyinde çok miktarda kükürt olduğu halde mineral yüzmeyebileceği gibi, bazı durumlarda da çok az kükürt belirlenmesine rağmen mineralin oldukça yüksek yüzebilme özelliği gösterebileceğini tesbit etmişlerdir.

Gardner ve Woods (1979)'a göre kalkopiritin toplayıcısız flotasyonunun sebebi (6) nolu tepkime ile oluşan kükürttür. Heyes ve Trahar (1977) mineral yüzeyinde  $\text{S}^{\circ}$ 'ün varlığını tesbit edememişler. Öbür yandan Buckley ve Woods (1981) ESCA ile kalkopirit yüzeyinde  $\text{S}^{\circ}$  varlığını belirtmişler. Luttrell ve Yoon (1983) çeşitli numunelerin yüzebilirliği ile  $\text{S}^{\circ}$ 'e atfedilen piklerin ( $163.7\text{A}^{\circ}$ ) büyüklüğü arasında bir bağlantı bulamamışlardır. Benzer sonuçlar kükürdü asetonla çözüp gaz kromotografisi ile analiz eden Finkelstein ve diğ. (1975) tarafından da elde edilmiştir



Şekil 8.  $1\text{Cr}^5$  mol./l. toplam sülfür konsantrasyonunda,  $E_h$ 'nin fonksiyonu olarak sülfür türlerinin dağılım diyagramı (Luttrell ve Yoon, 1983).

Luttrell ve Yoon (1983) tarafından kütle spektrometrisi ile asidik ortamda kalkopirit yüzeyinde fazla miktarda kükürt tesbit edildiği halde, pH 10'da mineral yüzeyindeki elementer haldeki kükürt miktarının % 1,7

moleküler tabakayı aşmadığı belirlenmiştir. ( $S^{\circ}$ 'in  $8.62 A^{0.2}$ 'lik bir alan kapladığını varsayarsak). Bu kadar düşük miktarlardaki kükürdün toplayıcısız flotasyona neden olabilmesine imkan vermediklerinden, alkali ortamda toplayıcısız flotasyonun sebebinin elementer sülfür değil de polisülfürler (örneğin  $S_n^{2-}$ ,  $2 < n < 8$ ) olabileceğini ileri sürmüşlerdir. Kükürtte olduğu gibi polisülfürlerin oluşumu da oksidasyon koşullarında artar (Şekil 8).

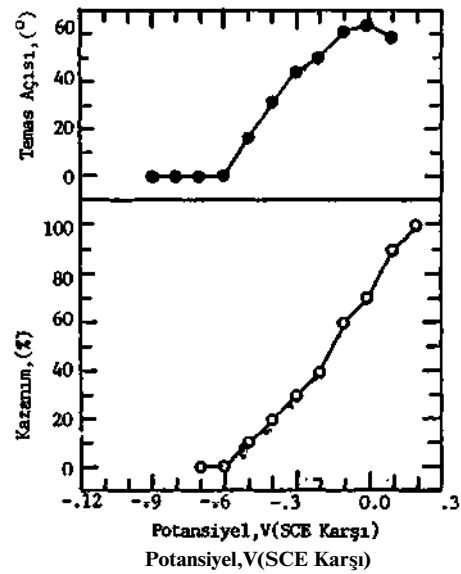
U.V. analizi (Luttrell ve Yoon 1983) diğer analiz tekniklerine göre mineral yüzeyinde daha fazla kükürt olduğunu göstermiştir. Potansiyel  $Na_2S$  ile  $+173 mV$ 'dan  $-360 mV$ 'a düşürüldüğü zaman, yüzeydeki kükürüt miktarı 5,55 moleküler tabakadan 1,2 moleküler tabakaya düşmüştür. Bu değerlere bakarak, oksidan koşullarda oluşan elementer kükürdün toplayıcısız flotasyonun nedeni olabileceği düşünülebilir de, hiç flotasyon gözlenmeyen  $-360 mV$ 'da da hala 1,2 moleküler tabaka gibi oldukça yüksek oranda kükürt gözlenmesi ve indirgen ajan olarak sülfür içermeyen hidrazin ( $N_2H_4 \cdot H_2O$ ) kullanıldığı zaman da oldukça yüksek miktarda kükürt tesbit edilmesi,  $-405 mV$ 'da  $3,11$ ,  $-153 mV$ 'da  $4,57$  moleküler tabaka, kükürtle ilgili kesin sonuca varmayı güçleştirmektedir.

Manocha ve Park (1977) ESCA ile,  $PbS$  su ve hava içinde oksitlendiğinde esas oksidasyon ürününün  $PbSO_4$  olduğunu, fakat oksidasyonun başlangıç aşamasında az miktarda  $S^{\circ}$  de oluştuğunu tesbit etmişlerdir.

Elektrokimyasal incelemelerden elde edilen sonuçlara göre çeşitli sülfür minerallerinin oksidasyon ürünleri Çizelge 3'de gösterilmiştir (Hamilton ve Woods, 1984).

Oksidasyon sonucu mineral yüzeyinde kükürt oluşup oluşmayacağı, eğer oluşuyorsa, oluşan miktarın mineralin toplayıcısız flotasyonuna yeterli olup olmayacağı tartışılırken, akla gelen bir soru, eğer  $S^{\circ}$  oluşup toplayıcısız flotasyona neden oluyorsa, oksidasyon sonucu  $S^{\circ}$  ile beraber oluşması gereken hidrofilik metal oksitlerinin etkisinin ne olduğu konusudur. Termodinamik olarak kükürt alkali ortamda

denge değildir, çünkü bu koşullarda  $S^{\circ}$ 'in oksidasyon ürünü  $SO_4^{2-}$ 'dir (Garrets ve Crist, 1965), fakat sülfür minerallerinin pH 11 gibi oldukça yüksek alkali ortamlarda da yüzebileceği tesbit edilmiştir (Heyes ve Trahar, 1977; Gardner ve Woods, 1979). Bu çelişkiye karşılık sülfid iyonunun sülfata oksitlenmesinin kinetik olarak çok yavaş olduğu ve çok yüksek artı potansiyellere ihtiyaç olacağı ileri sürülmüştür (Richardson ve Maust, 1976; Gardner ve Woods, 1979).



Şekil 9.  $0.05 M Na_2B_4O_7$  içinde çözülmüş  $0.01 M HS^-$  çözeltisi içinde potansiyel, pirit kazanımı ve temas açısı arasındaki ilişki (Walker ve diğ., 1986).

Alkali ortamda, soymetaller; platin, altın ve sülfür minerali elektrotların yüzeylerinde  $Na_2S$ 'in elektrokimyasal olarak oksitlenmesi ile yüksek oranda kükürt oluşulabileceği ve oluşan yüzeyin hidrofobik olduğu tesbit edilmiştir (Hamilton ve Woods, 1983; Walker ve diğ., 1984 b ve 1986).



tepkimesine göre oksitlendiği belirtilmiş ve Şekil 9'da görüldüğü gibi ölçülen temas açısı ile potansiyel arasında bir paralellik olduğu görülmüştür (Walker ve diğ., 1984 b, 1986). Walker ve diğ. (1986), mineral elektrodu  $10^2 M HS^-$  çözeltisi içinde,  $-0.1V$ 'da kpo-

larize edildiği zaman, serbest bir gaz karcığının kalkopirit yüzeyine tutunarak 45°'den daha büyük temas açısı verilebilmesi için, 25-30 moleküler tabakaya eşdeğer kükürtle kaplanması gerektiğini ifade etmişlerdir.

Clifford (1972) ve Finkelstein ve diğ. (1975) mineral yüzeyindeki kükürtle kaplama oranını belirlemek için, kükürdü solventlerle çözerek güçlü bir flotasyonun olabilmesi için 6 ile 12 moleküler tabaka kükürdün gerekli olduğunu belirtmişlerdir. Clifford ayrıca sfaleritin yüzeyinde temas açısı elde edebilmek için en az 3 moleküler tabaka kükürde ihtiyaç olduğunu ifade etmiştir.

Çizelge 3. Bazik çözeltiler içinde Sülfür Minerallerinin Anodik Oksidasyon Ürünleri (Elektrokimyasal incelemelerden) (Hamilton ve Woods, 1984).

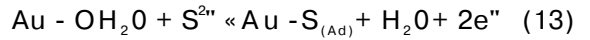
Oksidasyon Ürünleri				
Mineral	Oksit	Metal Sülfid	Major Sülfür	Minör Sülfür
Fe <sub>1-x</sub> S	F(OH) <sub>3</sub>	—	S	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
FeS <sub>2</sub>	F(OH) <sub>3</sub>	—	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	S
Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub>	F(OH) <sub>3</sub>	Cu <sub>5</sub> S <sub>4</sub>	—	—
CuFeS <sub>2</sub>	F(OH) <sub>3</sub>	CuS	S	—
Cu <sub>2</sub> S	C(OH) <sub>2</sub>	Cu <sub>2-x</sub> S	—	—
CuS	C(OH) <sub>2</sub>	—	S	—
PbS	P(OH) <sub>2</sub>	—	S	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
(Fe,Ni) <sub>9</sub> S <sub>8</sub>	F(OH) <sub>3</sub>	—	S	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>

n.i.= tanımlanamadı

McCarron ve diğ. (1990), X-ışını fotoelektron spektroskopisini kullanarak Na<sub>2</sub>S'in taze kırılmış ve okside olmuş kalkopirit ve pirit yüzeylerindeki etkisini incelemişlerdir. Oksijenli ortamda, açık devre potansiyelinde kullanılan bütün Na<sub>2</sub>S konsantrasyonlarında, mineral yüzeylerinin sülfürce zenginleştiğini tesbit etmişlerdir. 3 x 10<sup>-2</sup> mol/lit. çözeltide pirit yüzeyinde bir tabaka kalınlığında kükürt oluştuğu, fakat belli bir Na<sub>2</sub>S konsantrasyonu için pirit yüzeyinde oluşan kükürt miktarının kalkopiritten daha fazla olduğunu belirlemişlerdir. Açık devre

potansiyelinden daha yüksek potansiyellerde ise 3 x 10<sup>-3</sup> mol/lit. çözeltiden her iki mineralin yüzeyinde de kalın elementer kükürt tabakasının oluştuğu tesbit edilmiştir. Kocabağ ve Kelsall (1992) Na<sub>2</sub>S çözeltisi ile sulfide edilen ve oksijensiz ortamda sülfid iyonlarından yıkanan galen ve piritin yağ ıslanır (oleophilik) olduğunu ve minerallerin bu özelliğinin potansiyele bağımlı olduğunu saptamışlardır.

Wierse ve diğ. (1978) sülfid ve polisülfid iyonlarının altın elektrotlar üzerine soğurulmasını ve elektrooksidasyonunu, 1M NaOH + 10<sup>-5</sup> M Na<sub>2</sub>S ve eşdeğer polisülfid çözeltisi içinde, pH 13,8'de, elektrokimyasal tekniklerle incelemişlerdir. Sülfid çözeltisi içinde sülfidin, S<sup>2-</sup>, > -0,5 V potansiyel değerlerinde altın üzerine soğurulduğunu ve katodik olarak da -0,6 V'da desorbe (desorbed) olacağını tesbit etmişlerdir.



Elektrolitten sülfid iyonunun S<sup>2-</sup>e oksidasyonu -0,1 V'da başlar ve 0,4 V potansiyel değerinde de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>'ye oksitlenir. Yüksek potansiyelde, > 0,0V, soğurulan sülfidin ilk tabakaya göre, p = 0,5 (p = moleküler tabaka), farklı özelliklere sahip, yüzeyle bağının daha zayıf ve elektrodun kapasitesi üzerinde herhangi bir etkisi olmadığını belirtmişlerdir. Polisülfid (Sn<sup>-2</sup>) çözeltisinden oksitlenme ile elde edilen sülfürün özellikleri, sülfid çözeltisinden elde edilen ile aynı olmuştur. Dolayısı ile soğurulma sırasında polisülfid iyonlarının parçalandığını belirtmişlerdir.

1986 yılında ABD Madencilik Bürosu Avondale Araştırma Merkezi'nde (U.S. Bureau of Mines, Avondale Research Center) sülfür minerallerinin doğal yüzebilirliği üzerine araştırma yapan değişik araştırma gruplarının temsilcilerinin oluşturduğu bir çalışma grubu (Walker ve diğ., 1989), doğal yüzebilirliğin nedeni olarak gösterilen metal eksik (metal defficient) mineral yüzeyi, çeşitli metal polisülfürleri ve elementer sülfür (kükürt)le ilgili verileri tartışmışlar, fakat kesin bir sonuca varamamışlardır.

Konu ile ilgili son durum, doğal yüzebilirliğin nedeni olarak kükürdün en ka-

rarlı savunucularından Trahar'ın ifade ettiği gibi (1984) "...yüzen mineral yüzerlerinde sülfürün varlığını tesbit etmek zordur. En detaylı incelenen mineral kalkopirittir, fakat yüzeyinde kükürdün tesbiti kesin olarak ispatlanmış değildir" şeklinde olup, tartışmaya açıktır.

## 9. SONUÇLAR

Sülfür minerallerinin doğal yüzebilirliği üzerine literatür verileri incelendiğinde, konu ile ilgili kesin bir sonuca varmak henüz mümkün değildir. Konunun minerallerin özellikleri, mineral/sıvı ara yüzeyindeki güçler ve tepkimeler açısından tartışmasını bir başka yazıya bırakıp, burada gerek araştırmacılar, gerekse flotasyon mühendisleri yönünden önem arzedecek bazı hususlara işaret etmek istiyorum.

1- Her ne kadar konu, flotasyon mühendisliği yönünden, bir akademik ilgi alanıymış gibi gözüküyorsa da, sülfür cevherlerinin mineralojik bileşimine, jeolojik geçişine ve flotasyon tesisinde mevcut kimyasal ve fiziksel koşullara bağlı olarak cevherin flotasyonunda, özellikle selektivite yönünden etkili olabilecek bir değişken olarak göz önünde bulundurulmalıdır.

2- Sülfür minerallerinin herhangi bir değişikliğe uğramadan, doğal yüzebilirlik özelliğine sahip olup olmadığı konusunda kesin bir betimlemede bulunmak mümkün değilse de, mineralin içinde bulunduğu Eh-pH koşullarına bağlı olarak mineral yüzeyinde oluşabilecek S<sup>0</sup>, mineralin bir toplayıcı katkısına ihtiyaç duymadan yüzmesine neden olabilir.

3- Mineralin kendi oksitlenmesi ile oluşabilecek S<sup>0</sup> ile beraber, mineral yüzeyinde çeşitli metal oksit/sülfoksitleri de oluşabileceği için, oksitlenme ile oluşacak S<sup>0</sup>'ün hangi koşullarda ve ne kadarının mineralin toplayıcısız yüzmesine neden olabileceğini tahmin etmek güçse de, mineralin veya cevherin flotasyona hazırlanmasında Na<sub>2</sub>S ve NaHS gibi reaktifler kullanıldığı zaman, ortam yeteri kadar oksidan olduğunda sülfid iyonlarının oksitlenmesi ile mineral yüzeylerinde yeteri kadar S<sup>0</sup> oluşabilir ve bu da minerallerin her-

hangi bir toplayıcı ilavesine gerek kalmadan yüzmesine neden olabilir.

## KAYNAKLAR

ABRAMOV, A.A., 1969, "Role of Sulphidising Agents in The Flotation of Oxidised Minerals", Izv. Vyssh. Ucheb. Zavad. Tsvetn. Metal., 12, No 5, s. 7-13.

AHMED, S.M., 1978, Electrochemical Studies of Sulphides, II: Measurement of the Galvanic Currents in Galena and the General Mechanism of Oxygen Reduction and Xanthate Adsorption on Sulphides in Relation of Flotation", Int.J.Min. Process., 5,s.175-182.

ALUSON.S.A. ve FINKELSTEIN, N.P., 1972, "A Method for the Determination of Elemental Sulphur on the Surfaces of Sulphide Minerals", National Institute for Metallurgy, Johannesburg, Rep No. 1495.

ALLISON, S.A. ve FINKELSTEIN.N.P.. 1974, "The Role of Sulphur in the Flotation of Sulphide Mineral", National Institute for Metallurgy, Johannesburg, Rep No 1959.

BALDWIN, D.A. ve dig., 1979, "Studies on the Flotation of Sulphides, I.The Effect of Cu II Ions on the Flotation of Zinc Sulphide", Int.J.Min.Process., 6, s. 173-192.

BUCKLEY, A. ve WOODS, R., 1981, "Investigation of the Surface Oxidation of Sulfide Minerals via ESCA and Electrochemical Techniques." "Interfacial Phenomena in Mineral Processing" Edts.B.Yarar ve D.J.Spottiswood, s.3-17. Engineering Foundation, N.Y.

BUSTAMANTE, H. ve CASTRO, S., 1975, "Malachite Flotation", Trans.IMM, 84,s.C167.

CASTRO, S., GOLDFARB, J. ve LASKOWSKI, J., 1974, "Sulphidising Reactions in the Flotation of Oxidised Copper Minerals, I: Chemical Factors in the Sulphidisation of Copper Oxide", Int.J.Min.Process., 1,s.141-149.

CLIFFORD, R.K., 1972, Ph.D.Thesis, University of Utah, Salt Lake City, U.S.A.

FINKELSTEIN, N.P. ve dig. 1975, "Natural and Induced Hydrophobicity in Sulfide Mineral Systems", A.I.Chem.Engr., Symp.Seri.Vol:71., No: 150 s. 165.

FUERSTENAU, M.C. ve SABACKY, B.J., 1981, "On the Natural Floatability of Sulfides", Int.J.min.Process., 8,s.79-84.

- GARDNER, J.R. ve WOODS, R., 1977, "An Electrochemical Investigation of Contact Angle and Flotation in the Presence of Alkyl Xanthates. II. Galena and Pyrite Surfaces", Aust. J. Chem., 30. S. 981-991.
- GARDNER, J.R. ve WOODS, R., 1979, "An Electrochemical Investigation of the Natural Flotability of Chalcopyrite.", Int. J. Min. Process., 6, s. 1-6.
- GAUDIN, A.M., 1932, "Flotation" McGraw-Hill N.Y. s. 198.
- GAUDIN, A.M., 1934, "Discussion", Trans. A.I.M.M.I. 12. S. 233-236.
- GAUDIN, A.M., 1957, "Flotation", McGraw-Hill. N.Y.
- GUADIN, A.M. ve WILKINSON, W.D., 1933, I. Phys. Chem., 37, s. 833 (Aktaran Ravits 1943).
- GAUDIN, A.M., MIAW, H.I. ve SPEDDEN, H.R., 1957, "Native floatability and Crystal Structure", 2nd Int. Congr. of Surface Activity, vol: 2, S. FS451.
- GERRALS, R.M. ve CRIST, C.L., 1965, "Solution, Minerals and Equilibria", Harper and Row, N.Y.S.
- GIRCYZS, J., LASKOWSKI, J. ve LEKKI, J., 19721 "Copper Activation Studies with Sphalerite", Can. Met. Quart., 11 No4, s. 553.
- GLEMBOTSKII, V.A. KLASSEN, V.I. ve PLAKSIN, I.N., 1963, "Flotation", Primary Sources, N.Y., S. 19.
- GUY, P.J. ve TRAHAR, W.J. 1984, "The Influence of Grinding and Flotation Environments on the Laboratory Batch Flotation of Galena", Int. J. Min. Process., 12, s. 15-38.
- HAMILTON, I.C. ve WOODS, R., 1981, "An Investigation of Surface Oxidation of Pyrite and Pyrrhotite by Linear Potential Sweep Voltammetry", J. Electroanal. Chem., Interfacial Electrochem., 118, s. 327-343.
- HAMILTON, I.C. ve WOODS, R., 1984, "Electrochemical Investigations of Surface Oxidation of Sulphide Minerals" (3A), CSIRO, Division of Mineral Chem., Res. Rep., s. 7-9.
- HERD, H.H. ve URE, W., 1941, "Surface Chemistry in the Flotation of Galena", J. Phys. Chem., 45, s. 93-106
- HEYES, G.W. ve TRAHAR, W.J., 1977, "The Natural Flotability of Chalcopyrite", Int. J. Min. Process., 4. S. 317-344.
- HEYES, G.W. ve TRAHAR, W.J., 1984, "The Flotation of Pyrite and Pyrrhotite in the Absence of Conventional Collectors", "Proceed of Inter. Symp. on Electrochem. in Mineral and Metal Process", "Edts. P.E. Richardson, S. Srinivasan ve R. Woods, Industrial Electrolytic Division/Energy Tech. Group Proc., Vol: 84-10, Electrochem. Soc. Inc. s. 219-232,
- HODGSON, M. ve AGAR, G.E., 1984, "An Electrochemical Investigation into the Natural Flotability of Pyrrhotite." "Proceed of Inter. Symp. on Electrochem. in Mineral and Metal Process." Edts. P.E. Richardson, S. Srinivasan ve R. Woods., Industrial Electrolytic Division/Energy Tech. group proced.. Vol: 84-10, Electrochem. Soc. Inc., s. 185-201.
- ISKRA, J. ve LASKOWSKI, J., 1969, "Copper Ions in the Flotation Process: Effects of  $\text{CuSO}_4$  on Flotation of "Methylated" Quartz", Trans. I.M.M., 78, S. C113.
- KOCABAĞ, D. ve SMITH, M., 1989, "Kalkopiritin Kolektörsüz Flotasyonunun İki Sıvı Flotasyonu ile İncelenmesi: Öğütme Ortamı ve pH'nın Etkisi". 11. Türkiye Madencilik Bilimsel ve Teknik Kongresi, 24-28 Nisan, Ankara, s. 433-447.
- KOCABAĞ, D. ve KELSALL, G.H. ve SHERGOLD, H.L., 1990a, "Natural Oleophilicity/ Hydrophobicity of Sulphide Minerals, I. Galena". Int. J. Min. Process., 29, s. 195-210.
- KOCABAĞ, D. ve SHERGOLD, H.L. ve KELSALL, G.H., 1990 b. "Natural Oleophilicity/ Hydrophobicity of Sulphide Minerals, II: Pyrite.", Int. J. Min. Process., 29, s. 211, 219.
- KOCABAĞ, D. ve KELSALL, G.H., 1992, "Investigation of Natural Oleophilicity of Sulphide Minerals with Fluidised Bed Electrodes", Proceed. 4th. Inter. Min. Process. Smp. Vol. I, s. 259, 20-22 Ekim, Antalya.
- LEKKI, J. ve DRYZMALA, J., 1990, "Flometric Analysis of the Collectorless Flotation of Sulphide Minerals", Colloids and Surfaces, 44, s. 179-190.
- LEPETIC, V. M., 1974, "Flotation of Chalcopyrite Without Collector After Dry, Autogeneous Grinding", CIM Bulletin, June, s. 71.
- LUTTRELL, G. H. ve YOON, R. H., 1982, "The Collectorless Flotation of Sulphide Ores", III th AIME Annual Meeting, Dallas, Texas, Feb. 14-18.
- LUTTRELL, G. H. ve YOON, R. H., 1983, "Surface Chemistry of Collectorless Flotation of Chalcopyrite", SME/AIME Annual Meeting, Atlanta-Georgia, March 6-10.
- LUTTREL, G. H. ve YOON, R. H., 1984 a, "Collectorless Flotation of Chalcopyrite Ores Using



Sodium Sulphide"., *Int. J. Min. Process.*, 13, s. 271,283.

LUTTRELL G. H. ve YOON, R. H., 1984b, "Surface Studies of Collectorless Flotation of Chalcopyrite", *Colloids and Surfaces*, 12, s. 239-54.

MANOCHA, A. S. ve PARK, R.C., 1977, "Flotation Related ESCA Studies on PbS Surface"., *Application of Surface Science*, 1, s. 129-141.

MAUST, E. E. ve RICHARDSON, H. E., 1976, "Electrophysical Considerations of the Activation of Sphalerite for Flotation"., *U. S. Bureau of Mines. Rep. Invest. 8108*.

MC CARRON, J. J., WALKER, G. W. ve BUCKLEY, A. N., 1990, "An X-Ray Photoelectron Spectroscopic Investigation of Chalcopyrite an Pyrite Surfaces After Conditioning in Sodium Sulphide Solutions"., *Int. J. Min Process.*, 30, s. 1-16.

PLAKSIN, I. N. ve BESSONOV, S. V., 1957, "Role of Gases in Flotation Reactions". 2nd Int. Congr. of Surface Activity, DIV. VI (6).

PLAKSIN, N. N., 1959, "Interaction of Minerals with Gases and Reagents in Flotation", *SME/AIME, Mining Engineering*, March, s. 319.

PRITZKER, M. D., YOON, R. H. ve DWIGHT, D. W., 1980, "An ESCA Study of Chalcopyrite Concentrate Produced by Collectorless Flotation". 54th Colloid and Surface Sci. Symp. Leigh Uni. June.

RALSTON, P., ALABASTER, P. ve HEALY, T. W., 1981, "Activation of Zinc Sulphide With  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  ve  $Pb^{2+}$ . III The Mass Spectroscopic Determination of Elemental Sulphur"., *Int. J. min. Process.*, 7, s. 279-310.

RAVITZ, S. F. ve PORTER, R. R., 1934, "Oxygen Free Flotation", *I. AIME, Tech. Publ.*: 513.

RAVITZ, S. F., 1943, "Oxygen Free Flotation", II: Further Experiments With Galena"., *Trans. AIME*, 153, s. 528.

RAY, M. ve FORMANEK, V., 1960, "Some Factors Affecting Selectivity in the Differential Flotation of Lead-Zinc Ores, Particularly in the Presence of Oxidised Lead Minerals". *Int. Min. process. Congr. I. M. M., London*, s. 343.

RICHARDSON, P. E. ve MAUST, Jr. E. E., 1976, "Surface Stoichiometry of Galena in Aqueous Electrolytes and Its Effect on Xanthate Interactions"., "Flotation, A. M. Gaudin Men. Vols., Vol 1" Edt. M. C. Fuerstenau, *SME/AIME*, s. 364-392.

SATO, H. ve LASKOWSKI, J., 1973, "Redox Conditions in the Flotation of Malachite with a Sulphidising Agent"., *Tarns IMM*, 82, s. C153.

SERAPHIM, D.P. ve SAMIS. C. S., 1956, "Kinetics of the Oxidation of Galena in Ammonium Acetate Solutions Under Oxygen Pressure". *J. Metals*, August, s. 1096.

STEININGER, J., 1968, "The Depression of Sphalerite and Pyrite by Basic Complexes of Copper and Sulphydryl Collectors", *Trans, A.I.M.E. March*.s.34.

STEWART, B.V. ve FINKELSTEIN, N.P., 1973, "A Preliminary Investigation of the Flotation of Copper Activated Sphalerite Without Use of Collectors". *National Institute for Metallurgy (NIM), Johannesburg, Rep. No: 1587*.

SUTHERLAND, K.L. ve WARK, I.W., 1955, "Principles of Flotation" *Australasian IMM, Melbourne*.

TAGART, A.F., DELGUIDICE, G.R.M. ve ZIEHL, D.A., 1934, "The Case for the Chemical Theory of Flotation". *Trans. AIME*, 112, s.348.

TRAHAR, W. J., 1983, "A Laboratory Study of the Influence of Sodium Sulphide and Oxygen on Collectorless Flotation of Chalcopyrite". *Int. J.min. Process.*, 11, s.57-74.

TRAHAR, W.J., 1984, "Influence of Pulp Potential in Sulphide Flotation". "Principles of Mineral Flotation", Edts. M. H. Jones ve J.T.Woodcock, *Aust. IMM*.s.117-135.

VON BOMMEL, A.J. ve MEYER, F., 1967, "Leed Study of a Nickel Induced Surface Structure on Silicon (III)". *Surface Sci.*, 8,s.467-472.

WALKER, G.W., STOUT, III, J.V. ve RICHARDSON, P.E., 1984a, "Electrochemical Flotation of Sulphides; Reactions of Chalcocite in Aqueous Solution". *Int. J. Min. Process.*, 12,s. 55-72.

WALKER, G.W., WALTERS, G.P. ve RICHARDSON, P.E., 1984b, "Correlation of the Electro sorption of Sulfur and Thiol Collectors With Contact Angle and Flotation". "Proceed of Int.Symp.on Electrochem. in Mineral and Metal Process", Edts.P.E.Richardson, S.Srinivason ve R.Woods, *Industrial Electrolytic div./Energy Tech. Group Proceed.. Vol. 84-10, Electrochem. Soc. Inc.*, s. 202-218.

WALKER, G. W., WALTERS, G. P. ve RICHARDSON, P. E., 1986, "Hydrophobic Effects of Sulphur and Xanthates on Metal And Mineral Surfaces". *Int. J. Min. Process.*, 18, s. 119,137.

WALKER, G. W., RICHARDSON, P. E. ve BUCKLEY, A. N., 1989, "Workshop on the Flotation-Related Surface Chemistry of Sulphide Minerals". Int. J. Min. Process., 25, s. 153-158.

WARK, I. W. ve COX, A. B., 1934a, "Principles of Flotation I. An Experiental Study of the Effect of Xanthates on Contact Angles at Mineral Surfaces", Trans, AIMM, 112, s. 189.

WARK, I. W. ve COX, A. B., 1934b, "Principles of Flotation III-An Experimental Study of Influence of Cyanide, Alkalis and Copper Sulphide on Effect of Sulphur-Bearing Collectors at Mineral Surfaces"., Trans. AIMM, 112, s. 267.

WARK, I. W., 1938, "Principles of Flotation", Australian IMM, s. 122.

WIERSE, D. G., LOHRENGEL M. M. ve SHULTZE, J. W., 1978, "Electrochemical Properties of Sulphur Absorbed on Gold Electrodes". J. Electroanal. Chem., 92, s. 121-131.

WILKINSON, W. D., 1935, Metali und Erz., 32, s. 135 (Aktaran Ravitz 1943).

YOON, R. H., 1981, "Collectorless Flotation of Chalcopyrite and Sphalerite Ores by Using Sodium Sulphide". Int. J. Min Process., 8, s. 31-48.



### *Kömür üretimi (Yeraltı, Yerüstü)*

Aydın -Muğla karayolu 3. km Atay Tesisleri AYDIN  
Adnan Menderes Bulvarı No : 3 Kat : 1 09010 AYDIN  
TEL (Büro) : 0 (256) 225 63 10 - 225 11 38 FAX : 0 (256) 225 80 74  
TEL (İşletme) : 0 (256) 225 27 13  
TEL : 0 (232) 484 26 52 -483 09 06 -483 09 07  
FAX : 0 (232) 425 89 36