

Janusz Lekki

Zakład Przeróbki Kopalin
Instytut Chemii Nieorganicznej
i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich
Politechnika Wrocławska

FIZYKOCHEMICZNE PODSTAWY REŻIMU ODCZYNNIKOWEGO WE FLOTACJI RUD MIEDZI

1. Wstęp

Teoria flotacji jak dotychczas nie pozwala na ilościowe opisanie obserwowanych zależności. Nowa gałąź wiedzy jaką jest doświadczalnictwo umożliwia ilościowe powiązanie wpływów podstawowych parametrów z wynikami flotacji bez znajomości praw rządzących tymi procesami [1]. Zależności te mogą zostać wykorzystane do regulacji procesu flotacji w warunkach przemysłowych.

Chcąc usprawniać proces przemysłowy należy jednak poznać podstawowe zjawiska fizykochemiczne warunkujące jego optymalny przebieg.

Proces flotacji siarczków posiada już bardzo obszerną literaturę dotyczącą badania podstawowych mechanizmów fizykochemicznych, podsumowaną i uzupełnioną badaniami Woodsa [2]. Procesy te prowadzące do związania ksantogenianu z powierzchnią siarczków miedzi zostały wyodrębnione i są przedmiotem dalszych badań Ośrodka Krakowskiego [3, 4, 5].

W tej pracy postawiono sobie za zadanie wytypowanie zjawisk, które są odpowiedzialne za optymalną flotowalność minerałów siarczковых miedzi bez wchodzenia w mechanizm procesów hydrofobizacji.

Na granicy faz chalkozyn - roztwór zachodzi szereg nakładających się procesów. Dla flotacji najistotniejszą rolę odgrywają takie przemiany, które mogą zachodzić w odcinku czasu od uwolnienia ziarna (mielenie) do spotkania ziarna z odczynnikami flotacyjnymi i pęcherzykami powietrza (flotacja) czas ten może dochodzić do 30 minut.

2. Sposób oraz metody prowadzenia doświadczeń

2.1. Laboratoryjne próby flotacji rudy

Flotacje rudy miedzi wykonywano w laboratoryjnej maszynie flo-

tacyjnej o pojemności komory 1 dm³. Do flotacji używano odczynników flotacyjnych chemicznie czystych. Zasadowość mętów regulowano dodając NaOH. Wartość pH odczytywano po dwóch minutach mieszania rudy z odczynnikami. Czas flotacji wynosił 11 minut. Uziesienie rudy 80% klasy 0,075 mm.

2.2. Pomiar potencjałów elektrodowych

Zastosowano równoczesny pomiar potencjału elektrody chalcokobaltowej (E) oraz potencjału elektrody platynowej (Eh) w zawiesinie ziarn chalkozynu [6] w warunkach takich, jakie istnieją podczas prowadzenia prób mikroflotacji, tzn. w 50 cm³ wody redestylowanej, zawierającej 2,0 g minerału o uziarnieniu 0,2 - 0,075 mm. Zawiesinę mieszano przy swobodnym dostępie powietrza dokonując odczytów E i Eh miliwoltomierzem o oporze wewnętrznym 10¹²Ω.

2.3. Pomiar ładunku powierzchni chalkozynu

Ładunek na powierzchni chalkozynu tworzy się w wyniku szeregu równoległe zachodzących procesów: utleniania, hydrolizy, adsorpcji desorpcji oraz reakcji korozji i szeregu innych.

Dlatego postawiono sobie za cel jedynie oszacowanie ładunku powierzchni stosując pomiary potencjału dzeta (a) oraz zmiany pH zawiesiny (b).

a/ Jak podaje Frumkin w rozcieńczonych roztworach potencjał powierzchniowy ψ_0 można przybliżyć potencjałem dzeta [7]. W oparciu o teorię budowy elektrycznej warstwy podwójnej Gouy-Chapmana zależność między ładunkiem a potencjałem powierzchniowym ψ_0 opisana jest równaniem [8]:

$$\sigma = \frac{2nkT\epsilon}{\pi} \sinh \frac{z F \psi_0}{2 RT} \quad / \quad \psi_0 \approx 20 \text{ mV} \quad (1)$$

gdzie: σ - ładunek powierzchniowy

ϵ - stała dielektryczna roztworu

n - liczba cząstek w roztworze na jednostkę objętości

k - stała Boltzmanna

T - temperatura

z - wartościowość jonu

R - stała gazowa

ψ_0 - potencjał powierzchniowy

Mierzając potencjał dzeta przy stałej sile jonowej roztworu można więc dla jego małych wielkości obliczyć ładunek powierzchniowy. Pomiaru potencjału dzeta dokonywano metodą mikroelektrofaryzy na dzetametrze własnej konstrukcji. Zawieszinę do pomiaru sporządzono przez ucieranie ziarn chalkozynu przez 20 minut w ucieraku agatowym. Dla przeliczenia szybkości elektroforetycznej stosowano wzór Smoluchowskiego. Wartość potencjału dzeta przeliczano na ładunek powierzchniowy stosując wzór /1/.

b/ Metoda wyznaczania ładunku powierzchniowego przez pomiar zmiany pH roztworu wodnego posiada uzasadnienie jedynie dla tlenków wtedy, gdy jonami potencjałotwórczymi są jony H^+ i OH^- . Zdecydowano się na zastosowanie tej metody dla chalkozynu wychodząc z założenia, że istnienie warstwy tlenkowej na chalkozynie jest obecnie udowodnione /9, 10, 11, 12/. W myśl założeń upraszczających podanych w poprzedniej pracy /13/ powierzchnię chalkozynu można traktować jako powierzchnię złożoną z utleniających się jonów miedzi oraz utleniającej się siarki elementarnej. Ładunek takiej powierzchni jest wywołany również:

- dysocjacją amfoterycznych grup wodorotlenowych
- adsorpcją uwodnionych kompleksów pochodzących z hydrolizy produktów utleniającej się siarki
- adsorpcją uwodnionych kompleksów miedzi.

Dla zapewnienia istnienia warstewki tlenkowej należało metodę wyznaczania ładunku powierzchniowego przez pomiar zmiany pH zmodyfikować stosując mieszanie zawiesiny powietrzem oczyszczanym od CO_2 . Do prób używano chalkozynu o uziarnieniu 0,2 do 0,075 mm. Powierzchnia chalkozynu oznaczana metodą BET wynosiła $2,02 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{g}$. We wszystkich pomiarach stosowano objętość roztworu 50 cm^3 oraz stałą siłę jonową 10^{-3} M KF i 10^{-3} M KCl . Po uregulowaniu $pH_{/p/}$ wsypywano chalkozyn mieszając powietrzem. Po ustaleniu się pH zawiesiny odczytywano tą wielkość jako $pH_{/k/}$. Ze zmian pH obliczano nadmiary powierzchniowe, a następnie ładunek powierzchniowy minerału:

$$\sigma = F / z_+ \Gamma_+ - z_- \Gamma_- / \quad (2)$$

gdzie: σ - ładunek powierzchniowy

F - stała Faradaya

$z_+ - z_-$ - wartościowość jonu

Γ_+, Γ_- - adsorpcja jonów potencjałotwórczych

Korzystając z wyznaczonej wielkości $pH_{zpc} = 7,6$ /13/ wyniki przedstawiono jako zależności ładunku powierzchniowego od potencjału zgodnie z zależnością Nernsta:

$$E = - 0,0591 / pH - pH_{zpc} / \quad (3)$$

2.4. Mikroflotacja

Próby te prowadzono w jednopęcherzykowym aparacie Hallimonda. Przepływ powietrza wynosił $1,5 \text{ dm}^3/\text{godz}$. Naważka chalkozynu 2,0 g. Do regulacji pH stosowano H_2SO_4 i $NaOH$. Mierzono pH zawiesiny przed flotacją oraz po flotacji. Wszystkie próby wykonywano oceniając uzysk objętościowo. Pozwoliło to wykonywać dla danych warunków całą krzywą szybkości flotacji.

3. Wyniki pomiarów oraz ich omówienie

3.1. Obszar flotowalności rudy miedzi

Wpływ pH, zużycia ksantogenianu oraz ϵ -terpineolu przebadano stosując planowanie rotabilne /14/. Planowanie i warunki eksperymentów podano w tabl. I. W ostatniej kolumnie tablicy podano również wyniki poszczególnych prób flotacji rudy miedzi.

W wyniku przeprowadzonych doświadczeń otrzymano następujące równanie regresji:

$$\begin{aligned} \xi = & 80,52 + 6,07x_1 + 4,98x_2 + 4,24x_2 - 1,06x_1^2 - 1,24x_2^2 - 3,01x_3^2 - \\ & - 0,5x_1x_2 - 1x_1x_3 - x_2x_3 \end{aligned}$$

gdzie: x_1 - pH

x_2 - EtXK g/t

x_3 - TERP g/t

Błędy oznaczenia współczynników regresji wynoszą:

$Sb_0 = 2,22$

$Sb_i = 1,21$

$Sb_{ii} = 1,25$

$Sb_{ij} = 1,57$

Planowanie rotabilne oraz wyniki prób flotacji rudy miedzi

Tablica I.

Lp.	Poziomy pH x_1 + 1,682 = 8,84 + 1 = 8,5 0 = 8 - 1 = 7,5 - 1,682 = 7,16	Poziomy ksantog. x_2 + 1,682 = 103,6 g/t + 1 = 90 g/t 0 = 70 g/t - 1,682 = 33,9 g/t	Poziomy $\mathcal{L}$ -terp. x_3 + 1,682 = 73,4 g/t + 1 = 70 g/t 0 = 65 g/t - 1 = 60 g/t - 1,682 = 56,6 g/t	Wyniki flotacji rudy miedzi			
				$\gamma\%$	$\beta\%$	$\theta\%$	$\varepsilon\%$
1	+	-	+	20,4	7,2	0,38	82
2	+	+	-	21,4	6,7	0,38	83
3	-	-	-	14,9	7,6	0,87	61
4	+	+	+	27,6	5,9	0,30	88
5	+	-	+	22,1	0,3	0,51	78
6	+	+	-	23,2	5,9	0,65	73
7	-	-	+	21,9	6,0	0,61	74
8	-	+	+	20,0	6,7	0,49	77
9	+	0	0	30,0	5,2	0,36	86
10	-	0	0	18,3	6,0	0,76	64
11	+	+	0	27,4	5,6	0,29	87
12	0	+	0	15,2	7,3	0,81	62
13	0	-	+	24,4	5,0	0,43	79
14	0	0	-	23,4	4,6	0,94	60
15	0	0	0	20,3	7,3	0,43	81
16	0	0	0	22,4	6,5	0,42	80
17	0	0	0	23,6	6,2	0,41	82
18	0	0	0	22,8	6,2	0,42	80

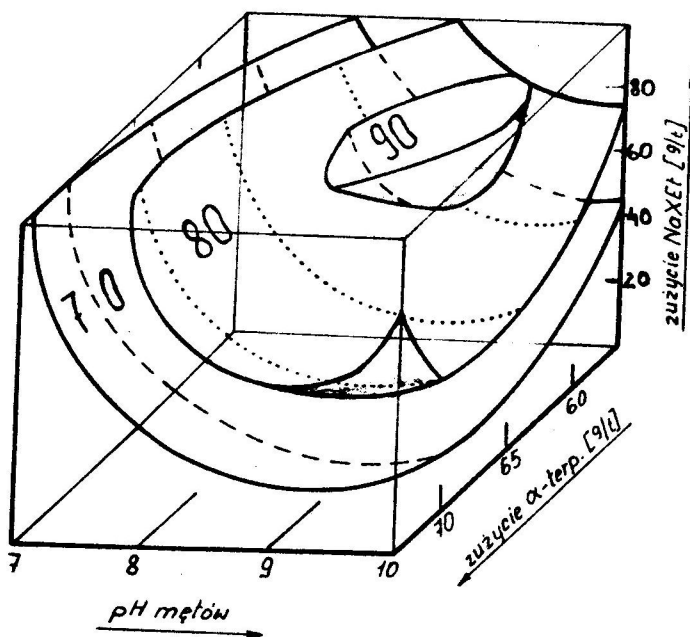
Dla scharakteryzowania udziału 9 współczynników regresji w równaniu obliczono współczynnik korelacji wielokrotnej R , który okazał się wysoki $R = 0,941$.

Dla sprawdzenia istotności regresji wielokrotnej obliczono wartość F jako stosunek sumy kwadratów odchyłeń zniesionych przez regresję do resztkowej sumy kwadratów odchyłeń; każda z nich podzielona przez swoje stopnie swobody.

Wariancja resztkowa $s_R^2 = 19,836$

$F_{obl} = 6,8775$ (dla st. swobody licznika 9, mianownika 3) wartość tablicowa $F_{0,01} = 5,91$

$F_{obl} > F_{0,01}$ co świadczy o istotności regresji wielokrotnej. Równanie regresji można więc zastosować jako wzór interpolacyjny do obliczenia wielkości uzysku na podstawie danych wartości pH, zużycia ksantogenu i terpineolu. Dla zilustrowania powyższych zależności przedstawiono je na wykresie przestrzennym (rys. 1).



Rys. 1. Perspektywiczny widok uzysków 90%, 80% i 70% w zależności od pH, zużycia ksantogenu i zużycia terpineolu

Równania regresji oraz ich postać kanoniczna przy statych poziomach zużycia terpineolu

Tablica II

Zużycie - terp. x_3	Równanie regresji $\xi = g_0 + g_1 x_1 + g_2 x_2 + g_3 x_1^3 + g_4 x_2^2 + g_5 x_1 x_2$ o współczynnikach							Współrzędne układu t_1, t_2			Postać kanoniczna $z = u_1 t_1^2 + u_2 t_2^2$ $z = - \quad \quad \quad$				Postać graficz- na równ.	Nr rys.
	g_0	g_1	g_2	g_3	g_4	g_5	x_{10}	x_{20}	o	u_1	u_2					
-1,682	64,89822	7,75997	6,66358	-1,06145	-1,23861	-0,5	3,1726	2,049	144	84,03	-0,8848	-1,41525	Parabolo- ida elipt.	2		
-1	73,27041	7,07997	5,98358	-1,06145	-1,23861	-0,5	2,904	1,829	144	8902	-0,8848	-1,41525	"			
0	80,5254	6,07997	4,98358	-1,06145	-1,23861	-0,5	2,509	1,505	144	91,90	-0,8848	-1,41525	"			
+1	81,76009	5,07997	3,98358	-1,06145	-1,23861	-0,5	2,1147	1,181	144	89,48	-0,8848	-1,41525	"			
+1,682	79,16088	4,39970	3,30358	-1,06145	-1,23861	-0,5	1,846	0,9609	144	84,80	-0,8848	-1,41525	"			

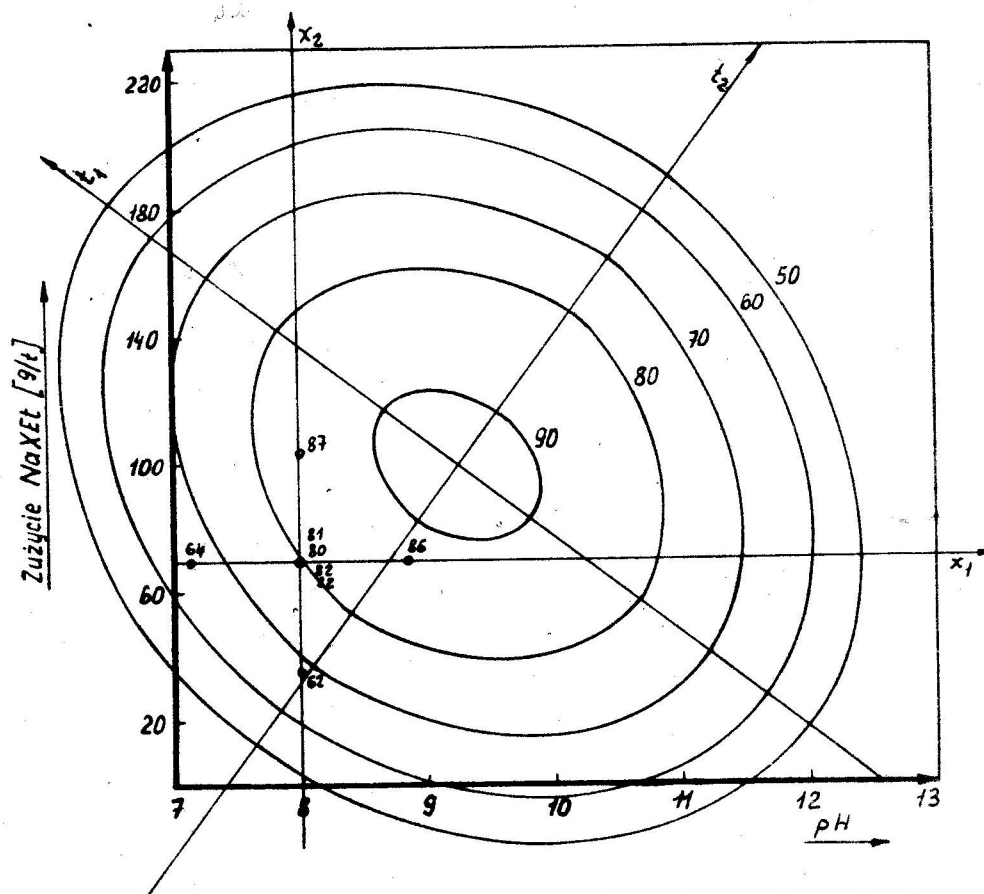
Graficznego odwzorowania równania regresji dla dwu zmiennych przy stałych poziomach zużycia α -terpineolu dokonano za pomocą obliczenia współrzędnych stałych uzysków 50, 60, 70, 80, i 90%.

W tablicy II podano równania regresji dla pięciu badanych poziomów α -terpineolu oraz współrzędne początku nowego układu współrzędnych t_1, t_2 , a także postać kanoniczną otrzymanego równania regresji. Na rys. 2 zilustrowano powyższe zależności, dla zużycia α -terpineolu 65 g/t.

Proces flotacji ocenia się uzyskiem. We wszystkich próbach zachowano stały czas flotacji. Otrzymywanie wyższych uzysków jest spowodowane przejściem do koncentratu większej ilości minerałów miedzionośnych w takim samym czasie, co jest równoznaczne ze stwierdzeniem, że kinetyka procesu jest korzystniejsza. Dlatego można otrzymane równanie regresji interpretować jako zależność wynikającą ze współdziałania ksantogenu - pH, ksantogenu - terpineolu oraz terpineolu - pH. Efektem tych współdziałań jest wzrost kinetyki procesu flotacji. W próbach flotacji rudy współdziałania ocenia się zwiększeniem uzysku miedzi, dlatego należy je rozumieć nie jako wpływ odczynników wzajemnie na siebie ale jako wspólne oddziaływania na powierzchnię minerału użytecznego. Istnienie powierzchni uzysków posiadającej ekstremum świadczy o powiązaniu trzech podstawowych parametrów flotacji: pH, zużycia ksantogenu i zużycia terpineolu. Duży kąt nachylenia elips (rys. 2) w stosunku do osi pH jest dowodem współdziałania regulatora pH ze zużyciem kolektora. Badania współdziałania zbieracz - spieniacz [15] wykazały istnienie silnego współdziałania tych odczynników. Współdziałanie speniacza z pH mówi o wzroście skuteczności podwyższania uzysków przy niższych wartościach pH.

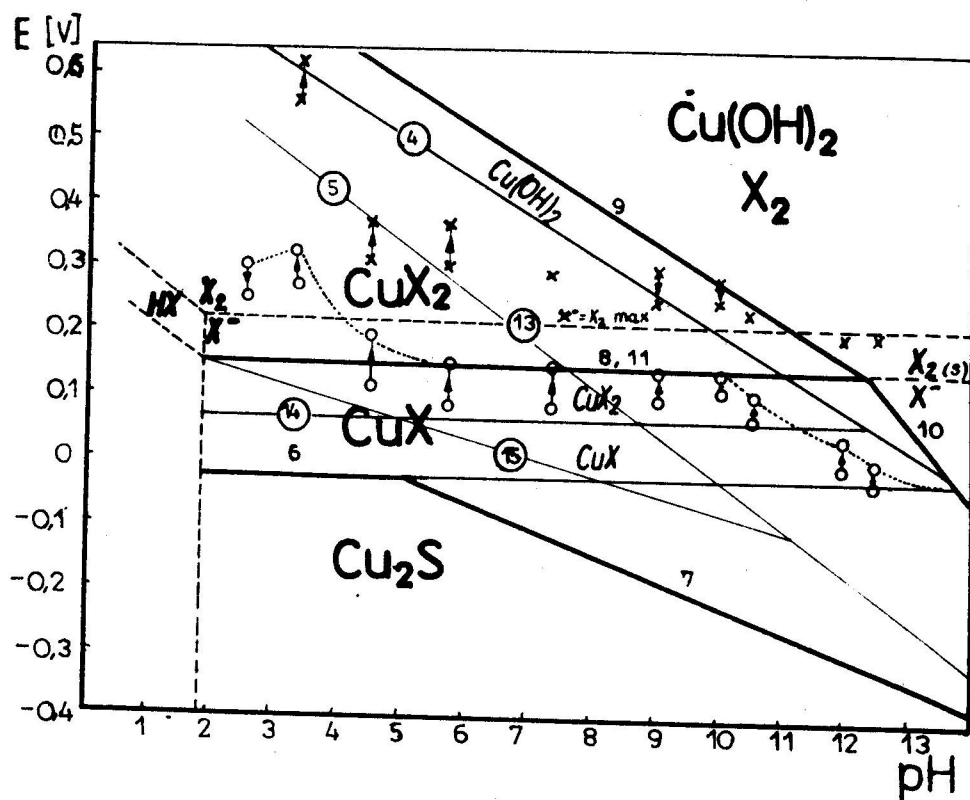
3.2, Próba termodynamicznego uzasadnienia flotowalności

Pierwszą próbę termodynamicznego uzasadnienia zależności pomiędzy zużyciem ksantogenu a wielkością pH podał Abramow [16]. Wykazano, że wyprowadzone przez Abramowa zależności oparte są na szeregu nieuzasadnionych założeniach [17]. Hepel i Pomianowski [17] sporządzili diagramy równowag Cu-X-pH dochodząc do bardzo ciekawych stwierdzeń. Między innymi wykazali, że jest termodynamicz-

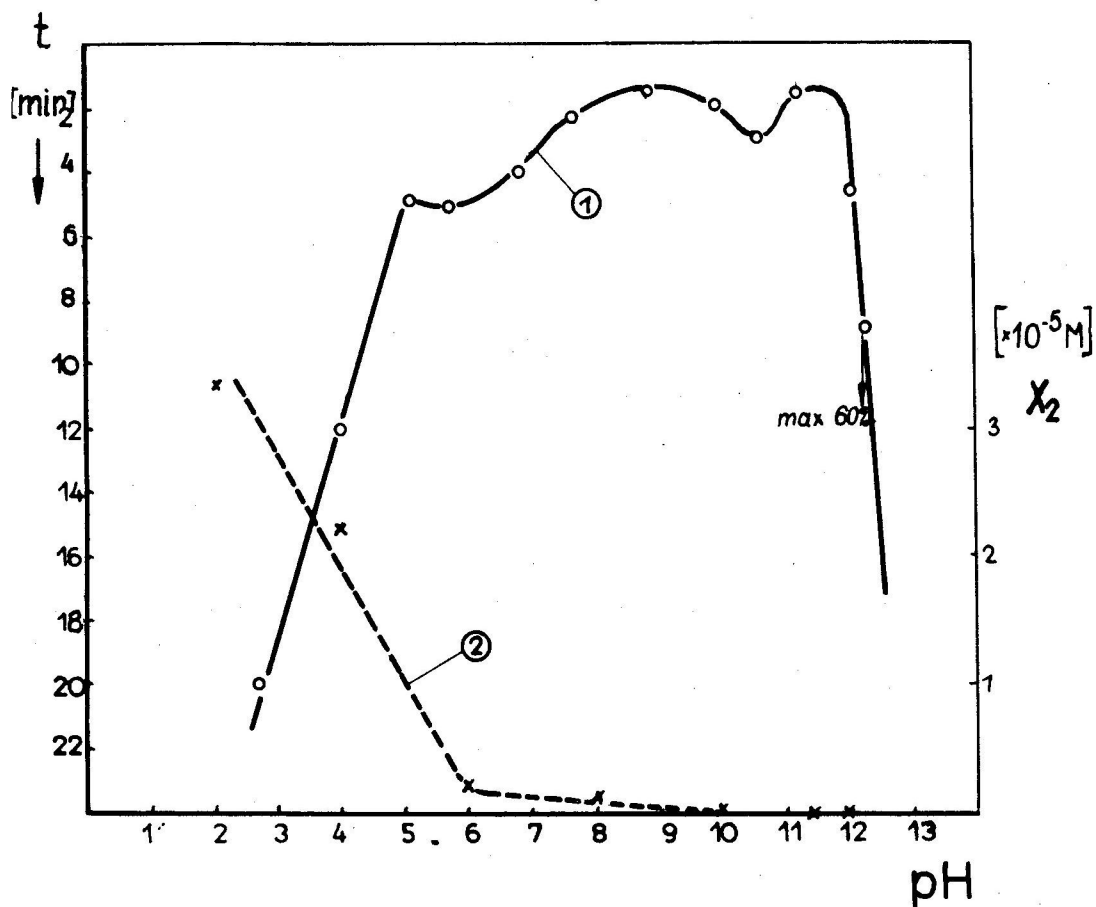


Rys. 2. Izouzyśki (50, 60, 70, 80 i 90%) w zależności od pH i zużycia ksantogenianu (zużycie terpineolu = 65 g/t $X_3 = 0$).

ną własnością tego układu występowanie obszarów współistnienia faz CuX_2 i X_2 , a więc nie jest konieczne wprowadzeniu sorpcji dwuksantogenu na warstewce etyloksantogenianu miedziowego. Sporządzone diagramy w obecnej postaci nie mogą jeszcze służyć do wyznaczenia zakresów flotowalności chalkozynu. Jednak zależności pomiędzy poszczególnymi formami ksantogenianu miedzi powinny pozostać słuszne również i dla siarczków. Dla porównania wyników pomiarowych wykonanych w tej pracy wszystkie równowagi obliczono posługując się danymi termodynamicznymi zebranymi przez Hepla [18/.



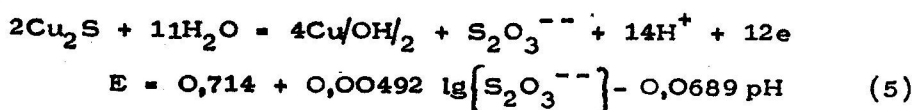
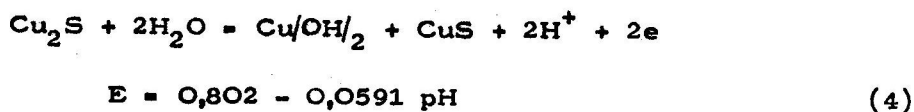
Rys. 3. Diagram potencjał - pH dla układu $\text{Cu}_2\text{S-KEX-H}_2\text{O}$
 (Aktywność sumaryczna $\text{X}^- + \text{HX} + 2\text{X}_{2\text{ao}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$)
 (o potencjał elektrody chalozynowej
 x - potencjał elektrody Pt)



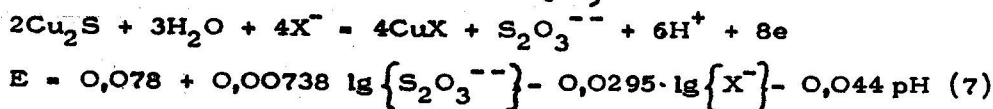
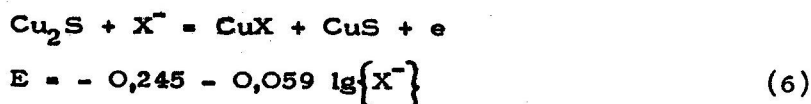
Rys. 4. Zależność czasu niezbędnego dla otrzymania 100% wychodu chalkozynu, od pH końcowego zawiesiny [- 1/ oraz ilość dwuksantogenu ekstrahowanego z powierzchni [- 2/ (dane z pracy 19).

Wyniki pomiarów przedstawiono na rys. 3 i 4. Rysunek 3 pokazuje wielkości potencjałów elektrodowych chalkozynu oraz odpowiadające im wielkości potencjału redox. Na rysunku tym zaznaczono wielkości mierzonych potencjałów bezpośrednio po zanurzeniu elektrody do zawiesiny ziarn chalkozynu oraz po 10 minutach. Warunki pomiarów dobrano tak, aby odpowiadały warunkom pomiarowym, w których oznaczono stężenie dwuksantogenu ekstrahowanego z powierzchni chalkozynu [19]. Wyniki flotacji chalkozynu wraz z danymi Fuerstenau'a, Hulatti'ego i Kuhna [19] pokazano na rys. 4.

Uprzednio wykazano [20], że utlenienie chalkozynu może zachodzić wg reakcji.



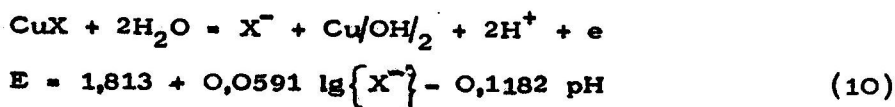
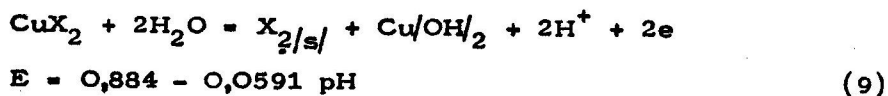
Rozważania termodynamiczne prowadzą do wniosku, że elektrochemiczne reakcje tworzenia CuX mogą mieć następującą postać:



Utworzony CuX może utleniać do CuX₂ w myśl reakcji:



Rozkład ksantogenu miedziowego przez utlenianie określają następujące zależności:



Zależności pomiędzy poszczególnymi formami ksantogenu określone są równaniami.

$$2X^- = X_{2/s} + 2e$$

$$E = -0,070 - 0,0591 \lg \{X^-\} \quad (11)$$

$$X_{2/s} = X_{2/ao} \quad pK = 5,1 \quad (12)$$

$$2X^- = X_{2/ao} + 2e \quad (13)$$

$$E = 0,081 + 0,0295 \lg \frac{\{X_{2ao}\}}{\{X^-\}^2}$$

Na rys. 3 pokazano linie równowagi tych reakcji zachowując numerację jak w tekście. Zmierzone wielkości potencjałów elektrody chalkozynowej odpowiadają jak pokazano /20/ równowagom:

$$Cu_2S + 2X^- = CuX_2 + CuS + 2e$$

$$E = -0,150 - 0,059 \lg \{X^-\} \quad (14)$$

$$2Cu_2S + 3H_2O + 8X^- = 4CuX_2 + S_2O_3^{--} + 6H^+ + 12e$$

$$E = 0,072 - 0,0393 \lg \{X^-\} + 0,005 \lg \{S_2O_3^{--}\} - 0,009 pH \quad (15)$$

Należy zauważyć, że reakcja tworzenia CuX_2 z wydzielaniem CuS (14) oraz z wydzielaniem $S_2O_3^{--}$ (15) znajdują się w obrębie stabilności CuX , oznacza to że reakcje przejścia CuX w CuX_2 przebiegające z udziałem fazy stałej mogą zachodzić łatwiej co pozwala traktować równowagi (14) i (15) jako pierwsze przybliżenie reakcji powierzchniowych.

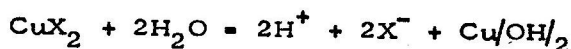
Po dziesięciu minutach mieszania potencjał elektrody chalkozynowej osiąga potencjał równowagowy pary $X_2 \rightleftharpoons 2X^-$ /11/ oznacza to możliwość wydzielania się dwuksantogenu w postaci stałej. Podwyższenie się potencjałów elektrody po 10 minutach wyjaśnia się równocześnie biegnącym utlenieniem chalkozynu. Wytworzony w reakcji (11) dwuksantogen może reagować z powstałym na powierzchni wodorotlenkiem miedzi wg reakcji (9). Dlatego jest niewykrywalny na powierzchni metodami przerywającymi cykl reakcji (rys. 4 krzywa 2). Na rys. 4 pokazano, że chalkozyn flotuje w zakresie pH od 2 do 13. Wychody stu procentowe otrzymywano do pH = 12. Wyniki pokazano więc jako zależność czasu niezbędnego dla osiągnięcia 100% wychodu od pH końcowego.

Najkrótszych czasów dla osiągnięcia 100% wychodów wymagały flotacje przeprowadzone w zakresie pH od 5 do 12. Można zauważyć, że zakresowi temu odpowiada potencjał równowagowy reakcji $\text{CuX} \rightleftharpoons \text{CuX}_2$ (8), który jednocześnie jest potencjałem utleniania ksantogenu do dwuksantogenu (11). Przy $\text{pH} < 5$ potencjały elektrodowe zbliżają się do reakcji (5). Prawdopodobnie następuje tworzenie się tiosiarczynu i wodorotlenku miedzi. Czas flotacji staje się coraz dłuższy chociaż stężenie dwuksanogenu zbliża się do swojej wielkości maksymalnej.

Porównanie mierzonych wielkości potencjałów elektrody chalkozynowej z liniami równowag (4) i (5) wskazuje, że dla zakresu pH alkalicznego reakcje hydrofobizacji (5) i (7) lub (14) i (15) muszą zachodzić przez oddziaływanie ksantogenu z produktami utlenienia. Kierunki zmian potencjałów "redox" potwierdzają to przypuszczenie.

O łatwiejszym zachodzeniu reakcji na powierzchni chalkozynu świadczy fakt, że linie równowag (4) i (5) znajdują się w obszarze przewagi CuX_2 , czyli reakcja $\text{CuX}_2 \rightleftharpoons \text{Cu}/\text{OH}_2$ na powierzchni chalkozynu zachodzi łatwiej niż reakcja objętościowa (9) i (10).

O słuszności takiego rozumowania przemawia fakt, że jedynie dla pH powyżej 12 nie otrzymano 100% uzysków co należy wyjaśnić zachodzeniem reakcji:

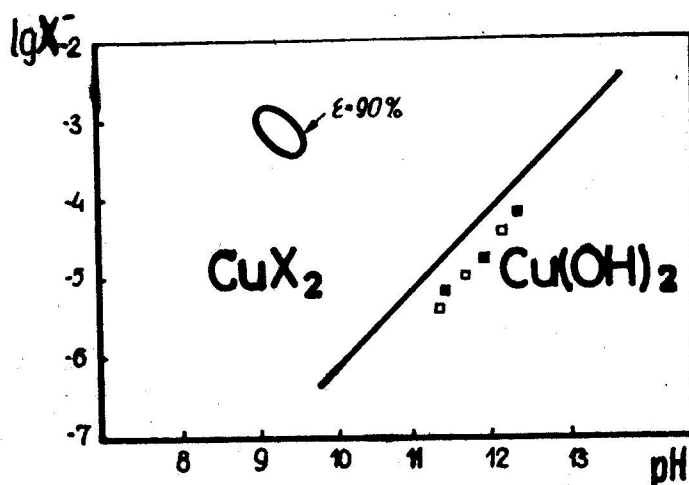


$$\text{pH} = 16,15 + \lg \{ \text{X}^- \} \quad (16)$$

W celu weryfikacji powyższego stwierdzenia sporządzano wykres zależności $\lg \text{X}^-$ od pH, na który naniesiono pomiary granicznej flotowalności chalkozynu wykonanej przez Abramowa (rys. 5). Dobra zgodność danych eksperymentalnych z przewidywaniem świadczy o tym

że podana zależność (16) jest dla flotacji zależnością Barskiego i może być zapisana jako $\frac{\text{X}^-}{\text{OH}^-} = 2,15$ (17)

Na rys. 5 przedstawiono też optymalny zakres flotowalności rudy miedzi, który jak widać z rysunku leży daleko od granicznej flotowalności. Zależność Barskiego nie może więc być stosowana do regulacji zużycia ksantogenu jak to proponuje Abramow [16/.



Rys. 5. Zależność $\lg\{X^2\}$ od pH dla równowagi $\text{CuX}_2 \rightleftharpoons \text{Cu(OH)}_2$ oraz wyniki granicznej flotowalności chalkozynu (z pracy [16] (elipsa pokazuje optymalny zakres flotowalności rudy miedzi)).

3.3. Wpływ budowy warstwy podwójnej na flotowalność chalkozynu

Oestreicher i McGlashan [21] pokazali, że potencjał dzeta chalkozynu zmienia się w zależności od stopnia utlenienia powierzchni. W roztworze o stałej sile jonowej potencjał dzeta chalkozynu, którego powierzchnię przemyto roztworem H_2SO_4 ujawnia dwa minima potencjału co wyjaśniono istnieniem ładunku zerowego odpowiadającego miejscom anodowym oraz katodowym powierzchni [22].

Na rys. 6a, krzywa 1 przedstawia ładunek powierzchniowy chalkozynu (obliczono z potencjału dzeta). Krzywa 2 przedstawia ładunek powierzchniowy po 30 minutach mieszania ziarn chalkozynu powietrzem (obliczono ze zmian pH). Różnica ładunku pomiędzy krzywą 1 i 2 jest wynikiem utleniania powierzchni. Można ją wyjaśnić przyjmując uprzednio prezentowany model powierzchni chalkozynu [13]. Wtedy wystąpienie minimum ładunku przy pH 4,5 i 9 świadczy o wytworzeniu się produktów utleniania. Wartości pH = 4,5 odpowiada EP - $[\text{Cu}^{++}, \text{S}_2\text{O}_3^{--}]$ (prawdopodobnie jest to tiolarczan miedzi jednak brak jest danych termodynamicznych dla takiego związku). Wartość pH = 9 odpowiada IEP - Cu(OH)_2 . Przy pośrednich wielko-

ściach pH miejsca katodowe i anodowe tworzą ogniwa lokalne dążąc do wyrównania lokalnych potencjałów powierzchni. Po 30 minutach mieszania zawiesiny powietrzem osiąga się równowagę końcową układu czyli ZPC co prezentuje krzywa 2. Za obecnością tiosiarczanu na utlenianej powierzchni przemawia fakt, że ładunek przy pH 10 gwałtownie wzrasta, co można przypisać tworzeniu się kompleksu $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{--}$. Stałą dysocjacji tego kompleksu podał Kakowski i Tiurin [23] i wynosi ona $-4,4 \cdot 10^{-14}$. W roztworach alkalicznych jony tiosiarczanowe mogą tworzyć się jedynie w reakcji (5).

Obliczając z tej reakcji stężenie tiosiarczanu otrzymamy:

$$\lg \{ \text{S}_2\text{O}_3^{--} \} = -144 + 14 \text{ pH} \quad (18)$$

Stężenie jonów miedzi zmienia się wg zależności:

$$\lg \{ \text{Cu}^{++} \} = 9,2 - 2 \text{ pH} \quad (19)$$

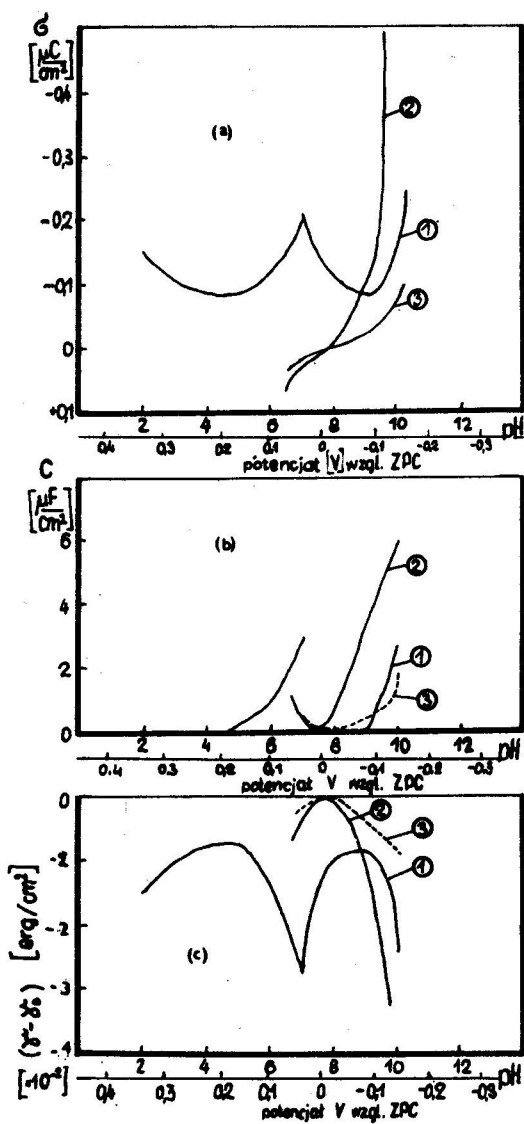
Po podstawieniu tych wielkości do równania stałej dysocjacji kompleksu otrzymuje się zależność:

$$\lg \{ \text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{--} \} = -265 + 26 \text{ pH} \quad (20)$$

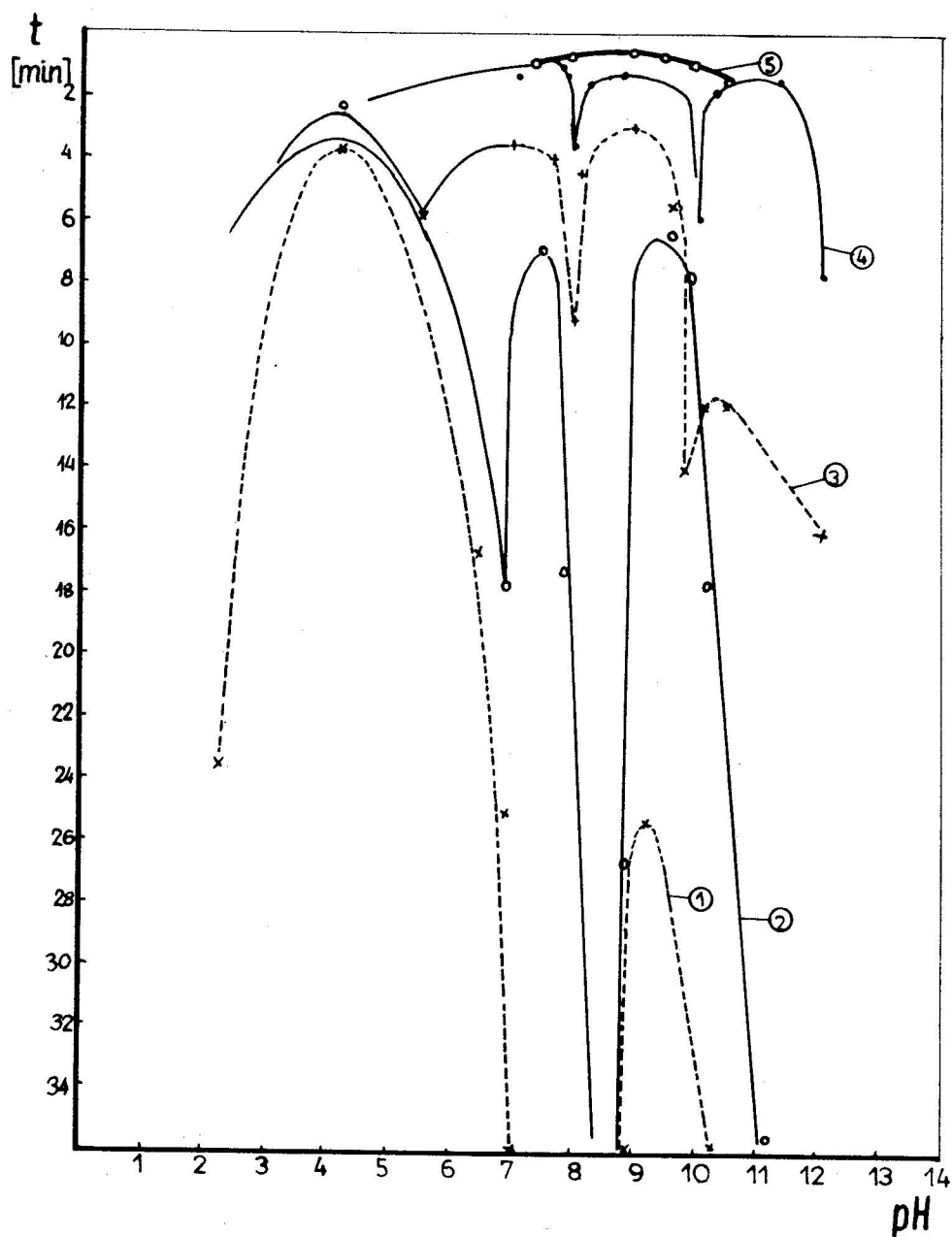
która pokazuje, że przy pH = 10 stężenie kompleksu wyniesie 10^{-5} M co świadczy o tym, że będzie on dominował nad hydrokompleksami miedzi.

Na rys. 6a krzywa 3 pokazuje ładunek powierzchni w roztworze α -terpineolu. Ładunek ten jest mniejszy a w pobliżu ZPC następuje jego zmiana na dodatni - świadczy to o adsorpcji tego odczynnika na powierzchni.

Zmiany pojemności różniczkowej warstwy podwójnej (rys. 6b) krzywa 1 wykazują jedynie katodowe gałęzie krzywej. Anodowe gałęzie leżą po stronie ujemnych pojemności, co może świadczyć o zachodzeniu elektrochemicznej reakcji [24] czyli korozji w przypadku chalkozynu. Przy pH 9 oraz 4,5 osiąga się pojemność zerową co odpowiada punktom izoelektrycznym CuS_2O_3 i $\text{Cu}(\text{OH})_2$. W wyniku działania ogniwa lokalnych powierzchni zmienia się pH roztworu chalkozynu aż osiągnie zerowy ładunek całej powierzchni (krzywa 2). W roztworach α -terpineolu utlenianie powierzchni chalkozynu jest przyspieszane, o czym świadczy osiągnięcie zerowej pojemności przy pH = ZPC (krzywa 3).



Rys. 6. Zależność ładunku (6a) pojemności (6b) oraz energii na granicy faz (6c) od pH roztworu.



Rys. .7. Zależność czasu niezbędnego dla otrzymania 50% uzysków od pH początkowego roztworów wodnych.

Wartości energii międzycząsowej po ustaleniu się równowag czyli wytworzeniu produktów utleniania CuS_2O_3 i $\text{Cu}(\text{OH})_2$ pokazano na rys. 5c (krzywa 1). Rozpuszczanie chalkozynu powinno być najmniejsze przy pH 4,5 i 9. Wskutek reakcji korozji powierzchnia osiąga minimum energii międzycząsowej przy pH = ZPC (krzywa 2) ustalając nowe minimum rozpuszczalności chalkozynu.

Dla flotacji najistotniejsze jest, że zgodnie z teorią Frumkina minimum energii międzycząsowej powinno odpowiadać maksymalnej hydrofobowości. Wykonane doświadczenia flotacyjne chalkozynu pokazano na rys. 7 w postaci krzywych zależności czasu niezbędnego dla osiągnięcia 50% wychodów od pH początkowego flotacji. Wyniki flotowalności są potwierdzeniem badań warstwy podwójnej. Krzywa naturalnej flotowalności chalkozynu (1) wykazuje dwa maksima odpowiadające minimom energii międzycząsowej. Flotacje przy użyciu 4-terpineolu bez zbieracza wykazuje już trzy maksima co jest świadectwem, że terpineol przyspiesza procesy prowadzące do osiągnięcia równowagi końcowej (krzywa 2). Flotacje w roztworze zbieracza (krzywa 3) wykazuje już cztery maksima. Z wykresu można zauważyć, że wpływ ksantogenu przy pH 4 jest niewielki co świadczy o obecności na powierzchni siarki elementarnej (utleniającej się do tiosiarczanu). Następane maksima odpowiadają ZPC i IEP. Maksima przy pH 10,5, które ujawnia się we flotacjach z ksantogieniem odpowiada $\text{EP}(\text{CuOH}^+, \text{Cu}(\text{OH})_4^-)$. Dane te potwierdzają się też przy zużyciach ksantogenu = 10^{-4} M (krzywa 4). Wspólne oddziaływanie zbieracza i spieniacza likwiduje minima na krzywych prowadząc do otrzymywania rozmytego maksimum przy pH ~ 9 (krzywa 5).

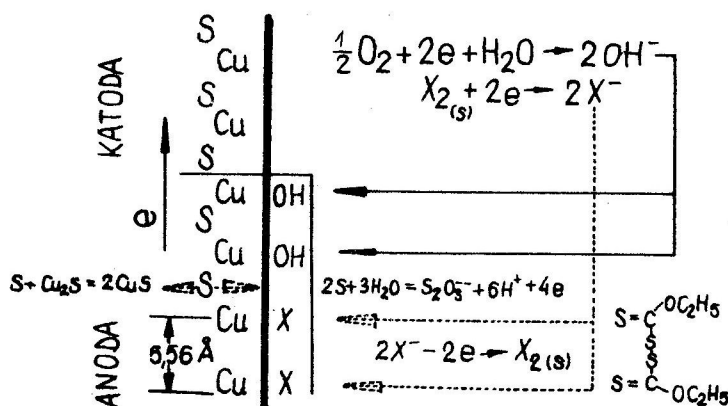
4. Dyskusja wyników

Opracowanie wyników laboratoryjnych prób flotacji rudy miedzi ujawniło, że zależności uzysków od zmian trzech podstawowych czynników posiada postać elipsoidy obrotowej (rys. 1). Istnienie powierzchni izoużytków posiadającej punkt ekstremalnej świadczy o powiązaniu trzech podstawowych parametrów wpływających na proces. W punkcie ekstremalnym istnieją najkorzystniejsze warunki do zachodzenia zjawisk fizykochemicznych decydujących o flotacji, z których

najistotniejszy jest proces hydrofobizacji powierzchni i tym samym współdziałanie - ksantogenian - pH (rys. 2).

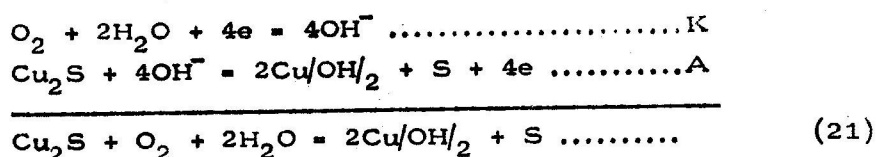
Pomiary potencjałów elektrodowych (rys. 3) wykazały, że ksantogenian miedzi może się tworzyć już w pierwszych minutach kontaktu minerału z odczynnikiem oraz że procesowi temu towarzyszy utlenienie powierzchni. Utlenienie podwyższa potencjał chalkozynu do wielkości, przy których może tworzyć się dwuksantogen w postaci stałej. W takich warunkach flotacja chalkozynu zachodzi intensywnie (rys. 4). Wielu badaczy wykazało, że proces związania ksantogenianu na powierzchni musi być wywołany kompensującym procesem redukcji tlenu [25, 26]. Obecnie dzięki pracom Woodsa [2] oraz Kowala i Pomianowskiego [3] można uznać za wykazane, że również dla chalkozynu reakcja wiązania ksantogenianu jest sprzężona z redukcją tlenu na powierzchni. W tej pracy pokazano, że w warunkach bliskich flotacyjnym (w napowietrzonych roztworach przy pH alkalicznym) reakcja hydrofobizacji musi przebiegać przez reakcję wymiany z produktami utlenienia chalkozynu.

W celu przedstawienia zachodzących procesów posłużono się schematem opracowanym uprzednio [6] dla wyjaśnienia utlenienia chalkozynu (rys. 8).



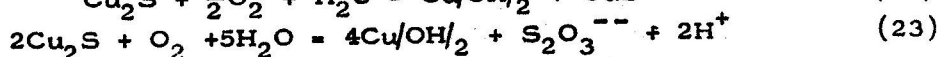
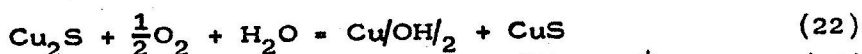
Rys. 8. Schemat reakcji i zachodzących od powierzchni chalkozynu.

Schemat na rys. 2 pokazuje, że reakcją katodową jest redukcja tlenu, której odpowiada anodowe utlenianie chalkozynu:



Sumaryczna reakcja ustala potencjał korozyjny.

Kombinacja reakcji katodowej i anodowych przy uwzględnieniu reakcji wydzielonej siarki daje reakcje sumaryczne:



Reakcje te określają potencjał miejsc anodowych i katodowych powierzchni i mogą po wprowadzeniu reakcji połówkowej rozpadu wody zostać zapisane jako reakcja (4) i (5).

Przy potencjale korozyjnym nie jest konieczne rozdzielanie przestrzenne miejsc anodowych i katodowych jednak dane eksperymentalne [27] wskazują na zasadność takiego postępowania.

Procesy hydrofobizacji powierzchni przy pH alkalicznym muszą zachodzić z produktami utleniania. Reakcja ksantogenianu z wodorkiem miedzi da w wyniku zależności przedstawione równaniami (14) i (15). Reakcje te oczyszczając powierzchnię zwiększają zużycie tlenu przez chalkozyn. Jony ksantogenianu odgrywają tu rolę katalizatora utleniania chalkozynu. Równoległe zachodzą reakcje hydrofobizacji przez adsorpcję ksantogenianu na miejscach anodowych powierzchni prowadząc bezpośrednio do równowag (14) i (15).

Przedstawiony schemat ilustruje powstawanie dwuksantogenu i jego rozpad na jony ksantogenianowe. Na rys. 8 zaznaczono odległość pomiędzy atomami miedzi w chalkozynie. Odległość ta odpowiada wymiarom pomiędzy dwoma węglami w cząsteczce dwuksantogenu. Utrata elektronów przez zaadsorbowane jony ksantogenianu może więc prowadzić do tworzenia dwuksantogenu.

W przedstawionym ujęciu chalkozyn jest katalizatorem tej reakcji.

Dwuksantogen będący produktem reakcji powierzchniowej (powstaje z zaadsorbowanego ksantogenianu) jest równocześnie substratem dla

tworzenia ksantogenianu miedzi na innych miejscach powierzchni. Mechanizm ten wyjaśnia fakt, że dwuksantogen w swej postaci stałej będąc produktem zamkniętego cyklu reakcji elektrochemicznych jest niewykrywalny na powierzchni metodami, które wymagają przerwania tego cyklu (ekstrakcja, suszenie itp).

Pomiary potencjałów elektrodowych oraz ich analiza termodynamiczna wyjaśniają proces hydrofobizacji za pomocą sumarycznych reakcji elektrodowych powstawania ksantogenianu miedzi oraz tworzenia dwuksantogenu, zakres depresji alkalicznej (rys. 5), równowagą ksantogenianu miedzi wodorotlenkiem. Obserwowane we flotacji rudy współdziałania ksantogenianu z pH są zależnościami kinetycznymi i jak widać z porównania przedstawionego na rys. 5 leżą daleko od zakresu depresji alkalicznej. Wyjaśnienia najintensywniejszej flotacji przy pH 9 należy więc poszukiwać w budowie warstwy podwójnej. Wartości potencjału elektrodowego nie zależą od budowy warstwy podwójnej. Znaczenie budowy warstwy podwójnej polega na jej wpływie na szybkość procesów wyładowania i powstawania jonów, a więc na procesy najbardziej istotne dla flotacji. Z tego względu, że w obszarze optymalnym flotacja rudy musi zachodzić w najbardziej kinetycznie dogodnych warunkach, należało przy braku metod badawczych, przynajmniej oszacować podstawowe wielkości charakteryzujące jej budowę.

Rezultaty badań przedstawione w formie zależności ładunku, pojemności i energii na granicy faz od pH potwierdziły uprzednio postawioną hipotezę, w myśl której powierzchnię chalkozynu można traktować jako sumę miejsc utleniającej się siarki i utleniających się jonów miedzi. Bardzo dobra zgodność krzywych flotowalności chalkozynu w wodzie destylowanej, czyli wielkości charakteryzującej naturalną hydrofobowość, z krzywą zmian energii międzypfazowej jest potwierdzeniem teorii Frumkina dla powierzchni siarczkowych.

Pojawienie się minimum ZPC w roztworach α -terpineolu i ksantogenianu świadczy o szybszym zachodzeniu procesów utleniania, potwierdzając tym samym wnioski z pomiarów potencjałów elektrodowych odnośnie ich katalitycznego oddziaływania.

Fakt najintensywniejszego oddziaływania zarówno ksantogenianu jak terpineolu pozwala postawić wniosek, że mechanizm wnikania do

warstwy podwójnej jest dla obu tych odczynników jednakowy. Jak pokazano w pracy [5] dla ksantogenu po etapie adsorpcji następuje tworzenie produktu objętościowego.

Przypisanie reakcji (5) określenia potencjału miejsc anodowych powierzchni, pozwala skalę pH na rys. 7 zastąpić skalą potencjałów i porównać zakresy intensywnej flotowalności z produktami powierzchniowymi i objętościowymi wyodrębnionymi przez Kowala i Pomianowskiego [3]. Wielkości pH 9 odpowiada "pik" woltamperometryczny reakcji objętościowej tworzenia CuX_2 , pH 11 odpowiada reakcja tworzenia powierzchniowego CuX_2 . Porównanie punktów przecięcia linii (5) z (14) i (15) potwierdza to przypuszczenie. "Pik" odpowiadający reakcji powierzchniowej tworzenia CuX znajduje się przy pH 13 dlatego ta reakcja powierzchniowa wydaje się nie mieć praktycznego znaczenia. Ujawnione współdziałanie (rys. 1) ksantogenu z pH oraz terpineolu z pH jest wpływem pH na stan powierzchni. Jedynie przy takich wielkościach pH początkowego gwarantującego osiągnięcie stanu, który odpowiada EP dla pary $\text{Cu}/\text{OH}^+_{\text{p}}$; $\text{Cu}/\text{OH}^-_{\text{3p}}$ lub IEP $\text{Cu}/\text{OH}/_2$ ewentualnie pH_{ZPC} dla Cu_2S jony ksantogenu mogą wnikać w warstwę podwójną. Takie same warunki obowiązują dla terpineolu. Maksimum flotowalności występuje przy pH początkowym około 9, odpowiada to punktowi izoelektrycznemu wodorotlenku miedzi. Należy mieć na uwadze, że zgodnie z metodą prowadzenia prób laboratoryjnych flotacji rudy, do mętów dolewa się wodę (proces periodyczny) tak, że pH końcowe wynosi około 7,5. Podobny spadek pH obserwuje się w zawieszinie ziarn chalkozynu. Jest on wywołany szeregiem reakcji, które doprowadzają do osiągnięcia równowagi końcowej przy $\text{pH} = 7,6$. Oznacza to podwyższenie ujemnego potencjału powierzchni. W przypadku zaadsorbowanego jonu X^- na miejscach anodowych powierzchni np. w IEP $_{\text{S/p}}$, nastąpi związanie tego jonu już przy pH początkowym 9 do produktu objętościowego CuX_2 . Dalsze podwyższenie potencjału spowoduje wytworzenie dwuksantogenu. W przypadku zaadsorbowanego α -terpineolu spowoduje to najpierw desorpcję a następnie po osiągnięciu ZPC ponowną adsorpcję tego odczynnika. Efekty te obserwuje się we flotacji. Zarówno ksantogen jak terpineol przyspieszają flotowalność w punktach izoelektrycznych. W przypadku równoczesnej obecności zbieracza i spieniacza desorpcja terpineolu również ułatwia proces flotacji. Nie występują już na krzywych minima flotowalności.

Efekty te ze względu na ich czasowe działanie nazwałam efektami dynamicznymi /15/.

Współdziałanie ksantogenu z terpineolem w sensie fizykochemicznym polega więc na desorpcji i adsorpcji spieniacza w czasie flotacji.

5. Wnioski

1. Doświadczenia flotacyjne rudy miedzi wykazały, że intensywność procesu zależy od zużycia trzech podstawowych odczynników. Zależność ta posiada ekstremum co mówi o tym, że jedynie przy dobraniu regulatora pH, zbieracza i spieniacza flotacja zachodzi najszybciej.
2. Oddziaływanie regulatora pH polega na wytworzeniu takich warunków początkowych aby powstały na powierzchni mineralnej miejsca o zerowym ładunku EP - ($\text{Cu}/\text{OH}/^+$; $\text{Cu}/\text{OH}/_4^{--}$) przy pH 10,7 lub IEP ($\text{Cu}/\text{OH}/^+$, $\text{Cu}/\text{OH}/_2^-$) przy pH 9 ewentualnie aby cała powierzchnia posiadała ładunek zerowy ZPC. W czasie flotacji pH może ulegać obniżeniu.
Zakresy pH stosowane we flotacji rudy miedzi zapewniają powstanie ksantogenu miedzi oraz wydzielenie się dwuksantogenu na powierzchnię.
3. W zależności od wielkości pH proces hydrofobizacji może zachodzić z różną szybkością.
Najszybciej flotacja przebiega przy zapewnieniu współdziałań między wszystkimi odczynnikami.
4. Fizykochemiczną istotę współdziałania zbieracz - pH oraz spieniacz - pH stanowi możliwość adsorpcji tych odczynników na powierzchni przy pH odpowiadającym EP, IEP lub ZPC. Istota współdziałania zbieracz - spieniacz polega na procesach adsorpcyjno-desorpcyjnych spieniacza w czasie przemiany powierzchni dążącej do osiągnięcia pH = ZPC.
5. Optymalne warunki flotacji rudy miedzi ze względu na kinetykę procesu uzyskuje się przy zapewnieniu regulacji pH tak, aby otrzymać stałą wielkość pH = 9 w pierwszych komorach maszyn flotacyjnych.
6. Objętości maszyn flotacyjnych w warunkach przemysłowych zapew-

niają czasy flotacji przekraczające odpowiednie minimalne czasy wyznaczone laboratoryjnie. Biorąc pod uwagę fakt, że pH mętów flotacyjnych w zakładach LGOM mieści się w granicach 6,5 - 7,8 możliwa jest rezygnacja z regulacji pH. Trudności ruchowe może stwarzać pH wynoszące 7,9 - 8,1, jedynie wówczas należy stosować dozowanie wapna.

Proces technologiczny należy prowadzić stosując równoczesną regulację zużycia zbieracza i spieniacza.

6. Literatura

1. Oktaba W., Metody statystyki matematycznej w doświadczałnictwie, P.W.N., Warszawa 1967.
2. Woods R., J. Phys. Chem., 75, 354 (1971).
3. Pomianowski A., Kowal A., Marczewski W. Badanie odczynników flotacyjnych na granicach fazowych układów flotacyjnych, ze szczególnym uwzględnieniem naturalnych siarczków miedzi.
Sprawozdanie Zakładu Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN Nr 3/06/72.
4. Pomianowski A., Kowal A., Zeszyty Naukowe U.J. Prace Chem. 18.
5. Czarniecki J., Kowal A., Pomianowski A., Fizykochemiczne Problemy Przeróbki Kopalin, z 7, 75, (1973).
6. Lekki J., 23rd Meeting C.I.T.C.E. Stockholm, 1972.
7. Frumkin A.N., Bagockij W.S., Jofa Z.A., Kabanow B.N. Kinetyka elektrodnych processow, Izd. Mosk. Uniwer. Moskwa 1952, s. 5.
8. Stumm W., Morgan J.J., Aquatic Chemistry Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters, Wiley Interscience, New York - London - Sydney - Toronto, 1970, s. 461.
9. Sato ..., Economic Geology, 55, 1202, 1960.
10. Lekki J., Laskowski J., 22nd Meeting C.I.T.C.E. Dubrownik 1971.
11. Grzebieluch Z., Lekki J., Wasilewski W., Prace Inst. Hutnictwa Nr 20, (1968).
12. Natarajan K.A., Iwasaki J., Trans SME/AIME 252, 1972, s. 437.
13. Lekki J., Fizykochemiczne Problemy Przeróbki Kopalin, z 7, s. 93 (1973).
14. Nalimow W.W., Czernowa N.A. Statystyczne metody planowania doświadczeń ekstremalnych WNT Warszawa 1967.

15. Lekki J., Laskowski J., Trans IMM, London Sec.C. 80, 1971, Nr 778, s. 174.
16. Abramow A.A., Obogasc. rud. Nr 3, 26, (1970).
17. Hepel T., Pomianowski A., Fizykochemiczne Problemy Przeróbki Kopalin Z. 7, 43, (1973).
18. Hepel T., Praca doktorska, Inst. Chemii U.J. Kraków 1973.
19. Fuerstenau M.C., Hulatt J. L., Kuhn M.C., Trans. SME/AIME, 250, s. 227 (1971).
20. Lekki J., Badania powierzchni granicznej siarczków w warunkach flotacji, Prace Inst. Przeróbki Kopalin, Gliwice 1972.
21. Oestereicher C.A., McGlashan D.W., Mining Engineering, Dec.1971.
22. Lekki J., Wpływ pH na potencjał dzeta chalkozynu (w przygotowaniu do druku).
23. Kakowski J.A., Tjurin N.G., Dokł. AN. ZSRR, t. 130, Nr 4 (1962).
24. Mjamlin W.A., Pleskow J.W., Elektrochemia półprzewodników, Wyd. N.T., Warszawa 1969, s. 144.
25. Salamy S.G., Nixon J.C., Austral. Journ. Chem. 7, 146 (1954).
26. Tolun R., Kitchener J.A., Trans. Instn. Min. Met. 73, 313 (1964).
27. Czarniecki J., Stolarska E., Szegłowski Z., Fizykochemiczne Problemy Przeróbki Kopalin z 7, 61 (1973).