

Janusz J. LEKKI*

ZASTOSOWANIE DIAGRAMÓW RÓWNOWAG METASTABILNYCH MINERAŁÓW SIARCZKOWYCH W PROCESACH MINERALURGII

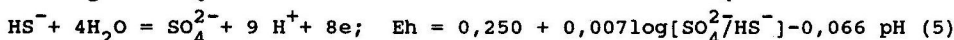
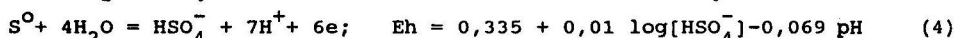
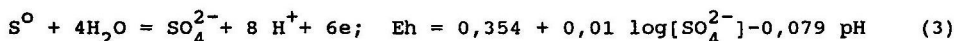
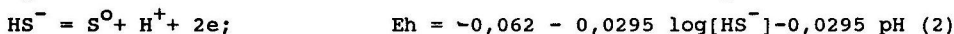
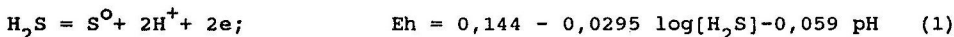
Przedstawiono zasady konstrukcji diagramów Eh-pH równowag stabilnych i metastabilnych układów Me-S-H₂O. Dla minerałów siarczkowych zawierających żelazo zaproponowano uzupełnienie diagramów równowag metastabilnych o reakcje inicjujące utlenianie (określające potencjał). Diagramy takie dla: galeny, chalkozynu, bornitu, chalkopirytu oraz pirytu zastosowano do interpretacji potencjałów stacjonarnych elektrod siarczkowych, jak też do wyjaśnienia flotowalności bezkolektorowej tych minerałów w funkcji potencjału. Dla układów Me-S-HX-H₂O przedstawiono diagramy równowag metastabilnych oraz znane z literatury wyniki flotacji ksantogonianowej w funkcji potencjału. Wykazano celowość wprowadzenia termodynamicznego opisu związków powierzchniowych ksantogeanianu na diagramy równowag metastabilnych galeny i chalkozynu. Założono, że elektrochemiczne związanie ksantogeanianu zachodzi przez proponowane reakcje inicjujące utlenianie, wyjaśniono znana z literatury zależność korelacyjną między uzyskiem a prądem anodowym reakcji ksantogeanianu.

Takie procesy przemysłowe przeróbki rud siarczkowych, jak: hydrometalurgia, flotacja czy geologia złóż mineralnych są oparte na rezultatach badań elektrochemii minerałów siarczkowych. Teoretyczną podstawą tych procesów są diagramy potencjał-pH, niezależnie od stwierdzonych mechanizmów zachodzących reakcji chemicznych i elektrochemicznych. Wykresy takie, opracowane przez szkołę Pourbaix (Pourbaix i wsp., 1963), pozwalają, w określonych warunkach potencjału i pH, przewidywać najbardziej prawdopodobny energetycznie kierunek reakcji elektrochemicznych między metalem a roztworem. Termodynamiczny opis procesów elektrochemii minerałów siarczkowych wymaga opracowania diagramów: metal-siarka-woda, a więc bardziej skomplikowanych niż dla metali. Opierając się na diagramach równowag stabilnych siarka-woda Valensiego (1950), Garrels (1960) oraz Garrels i Christ (1965) przedstawili diagramy równowag stabilnych minerałów siarczkowych.

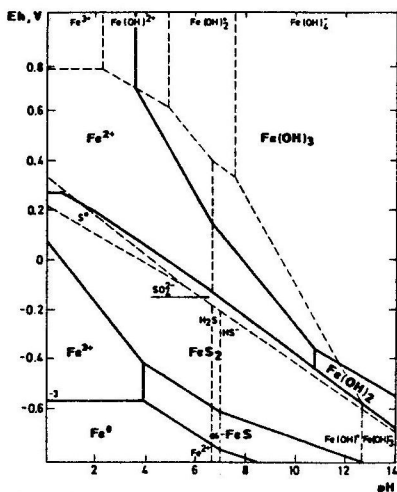
* Katedra Przeróbki Kopaliny i Utylizacji Odpadów Mineralnych Wydziału Górniczego i Geologii Politechniki Śląskiej, ul. Pstrowskiego 2, 44-101 Gliwice

1. ZASADY KONSTRUKCJI DIAGRAMÓW Eh-pH MINERALÓW SIARCZKOWYCH

Podstawą konstrukcji diagramów równowagowych mineralów siarczkowych jest określenie stabilności siarki oraz jej form jonowych. Na płaszczyźnie Eh-pH wyznacza się pola, w których formami dominującymi są H_2S , HS^- , S^0 , HSO_4^- oraz SO_4^{2-} . Granice tych pól to linie proste, które są równowagami reakcji:

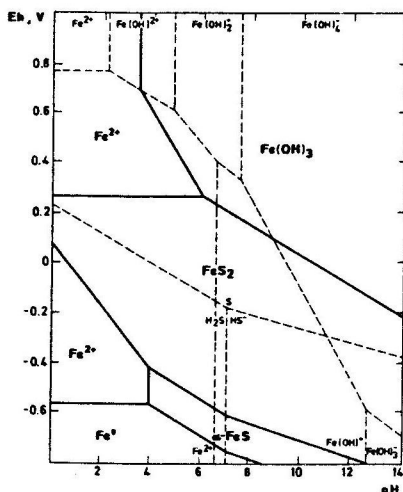


W celu wyjaśnienia istoty konstrukcji diagramów równowag stabilnych na rys. 1 pokazano wykres równowag Eh-pH układu Fe-S-H₂O, na którym liniami przerywanymi zaznaczono równowagi reakcji siarka-woda. Na rysunku widać obszar stabilności siarki. Poniżej tego obszaru formami dominującymi są H_2S i HS^- , powyżej zaś formami dominującymi są jony HSO_4^- i SO_4^{2-} .



Rys.1. Wykres Eh-pH równowag stabilnych układu Fe-S-H₂O (298 K, 1 at, $\Sigma S = 1 \cdot 10^{-3}$ M, $\Sigma Fe = 1 \cdot 10^{-3}$ M. Założono stabilność $Fe(OH)_3$)

Fig.1. Eh-pH stable equilibria diagram for the Fe-S-H₂O system



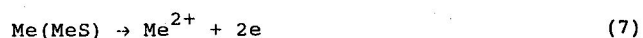
Rys.2. Wykres Eh-pH równowag metastabilnych układu Fe-S-H₂O (298 K, 1 at, $\Sigma S = 1 \cdot 10^{-3}$ M, $\Sigma Fe = 1 \cdot 10^{-3}$ M. Założono stabilności siarki)

Fig.2. Eh-pH metastable equilibria diagram for the Fe-S-H₂O system

Następnym etapem konstrukcji diagramu jest wykreślenie obszarów względnej przewagi form jonowych metali znajdujących się w układzie. Wreszcie wykreśla się granice między substancjami stałymi wraz z rozpuszczalnością tych substancji. Uwzględniano jedynie reakcje, w których uczestniczą substancje znajdujące się we względnej przewodzie. Na rys.1 liniami przerywanymi pokazano względne równowagi pomiędzy formami jonowymi Fe(II) i Fe(III). Linie grube wyznaczają granice stref względnej stabilności żelaza, jego siarczków oraz tlenków. Z rysunku widać, że do wyznaczenia tych stref oblicza się równowagi reakcji, w których uczestniczą rozpuszczalne dominujące formy siarki i żelaza. Wykres ten sporządzono na potrzeby hydrometalurgii. Założono, że produktem utleniania jest wodorotlenek żelaza (III), a więc produkt niestabilny. Dla geochemii należy przyjąć któryś ze stabilnych tlenków żelaza. W przeciwieństwie do diagramów Eh-pH metali, na których równowagi reakcji elektrochemicznych jedno- lub dwuelektronowych mogą się realizować, na diagramach minerałów siarczkowych linie równowag są najczęściej jedynie formalnym zapisem sumarycznego procesu jako reakcji elektrochemicznej. Proces taki może zachodzić przez szereg pośrednich etapów chemicznych i elektrochemicznych, paralelnych i następczych, często katalizowanych substancjami obecnymi w roztworze. W procesach powstawania złóż mineralnych czas reakcji może być liczony w epokach geologicznych i tym samym mogą zachodzić procesy przedstawione na diagramach. Dlatego diagramy równowag stabilnych stanowią podstawę geochemii. W procesach mineralurgicznych większość reakcji ujętych w diagramach równowag stabilnych ulega silnemu zahamowaniu, dlatego diagramy takie nie mogą adekwatnie opisywać przemian zachodzących podczas rozpuszczania minerałów (M. Sato, 1960; Hepel i Pomianowski, 1972).

2. DIAGRAMY RÓWNOWAG METASTABILNYCH

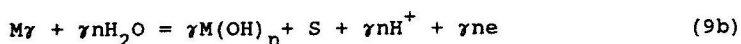
Obecnie stosowanie diagramów Eh-pH jest w mineralurgii ogólnie przyjęte. Do konstrukcji diagramów równowag metastabilnych formalnie wystarczające jest założenie zachodzenia jedynie reakcji (1) i (2). Założenie takie jest uzasadnione kinetycznie, bo w roztworach elektrolitów obojętnych, nie zawierających jonów własnych, na powierzchni zachodzą z tą samą szybkością dwie reakcje elektrodowe



Ponieważ nawet śladowe ilości tlenu w roztworze utleniają jony siarczkowe



zachowanie iloczynu rozpuszczalności siarczku wymaga zwiększenia stężenia metalu przy powierzchni i prowadzi do szybkiego wzrostu potencjału w kierunku anodowym (Nowak, 1991). Sumaryczna reakcja anodowa w ogólnej postaci może być zapisana jako



Jedynie ten pierwszy etap utleniania minerałów siarczkowych ma charakter elektrochemiczny (Tributsch i Gerischer, 1976). Zahamowanie reakcji prowadzących do powstania produktów stabilnych jest spowodowane wysokim nadpotencjałem reakcji (3). Według Petersa (Peters, 1986) wynosi on 0,52 V, co daje eksperymentalną zależność dla reakcji (3)

$$E_{\text{eksp}} = 0,875 + 0,01 \log[SO_4^{2-}] - 0,079 \text{ pH} \quad (3a)$$

Wydzielona siarka utlenia się przez jony tiosiarczanowe do jonów siarczanowych. Sumaryczne procesy, zapisane jako reakcje elektrochemiczne, można przedstawić na diagramach równowag metastabilnych Eh-pH, przy konstrukcji których zakłada się trwałość siarki, ewentualnie trwałość tiosiarczanu.

Na rys.2 pokazano diagram, skonstruowany przy założeniu trwałości siarki, układu Fe-S-H₂O, stosowany do interpretacji eksperymentów woltamperometrycznych (Hamilton, Woods, 1981). Diagramy zakładające trwałość tiosiarczanu stosowano (Toperi, Tolun, 1969) do interpretacji potencjałów stacjonarnych. Wprowadzenie bilansu masy pozwoliło opracować diagramy pokazujące ilość przereagowanego ksantogenianu (w %) w funkcji pH i Eh (Pritzker i Yoon, 1984; Pritzker i wsp., 1985) dla trzech przypadków: stabilności siarki, tiosiarczanu i siarczanu. Tak otrzymane krzywe korelowano z uzyskami flotacyjnymi.

W ostatnich latach opracowano tzw. chemiczne modele pulp flotacyjnych (Eriksson, 1979; Forssberg i wsp., 1984; Bertil i wsp., 1988; Bertil i wsp., 1989) pozwalające otrzymywać równowagi termodynamiczne w warunkach zbliżonych do przemysłowych. Celem konstrukcji diagramów równowag metastabilnych jest możliwość

przewidywania najbardziej prawdopodobnego energetycznie kierunku reakcji elektrochemicznych pomiędzy minerałem siarczkowym a roztworem. Jedynie diagramy zakładające trwałość siarki mają uzasadnienie kinetyczne, mogą więc być stosowane w tym celu.

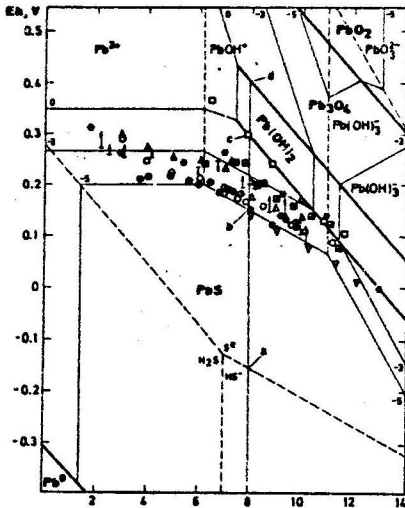
Dla minerałów siarczkowych, zawierających w swym składzie żelazo elektrochemiczne, reakcje mogą być trójelektronowe. Z ogólnych zależności kinetyki chemicznej wiadomo, że reakcje takie nie mogą zachodzić. Dlatego w niniejszej pracy zaproponowano w takich przypadkach wprowadzenie na diagramy reakcji inicjujących utlenianie, pokazując ich przydatność do interpretacji potencjałów stacjonarnych, jak i flotowalności w funkcji potencjału.

3. DIAGRAMY RÓWNOWAG METASTABILNYCH - POTENCJAŁY STACJONARNE - - FLOTACJA BEZKOLEKTOROWA

3.1. Galena

W pierwszych badaniach elektrochemicznych przyjmowano, że praca Sato (1960), że w alkalicznych roztworach powstaje siarka elementarna oraz wodorotlenek ołowiu. Pokazany na rys.3 diagram Eh-pH układu Pb-S-H₂O (Lekki, Chmielewski, 1987) świadczy, że potencjały stacjonarne, mierzone przez wielu autorów (Kamieński, 1931; Pomianowski, 1955; Pawlikowska-Czubak, 1961; Mukai-Wakamatsu, 1964; Toperi i Tolun, 1969; Richardson i Maust, 1976; Ahmed, 1978) w szerokim zakresie pH, odpowiadają dobrze potencjałom równowagowym reakcji z udziałem jonów ołowiu - Pb²⁺, PbOH⁺, Pb(OH)³ i siarki. Rezultat ten pozostaje w zgodzie z badaniami elektrochemicznymi (Pritzker i Yoon, 1984; Lamache i wsp., 1984; Hamilton i Woods, 1984).

Pokazane na diagramie reakcje, jako najszybsze, decydują o potencjale, choć, jak wskazują badania XPS, na powierzchni galeny (Buckley i Woods, 1984) tworzą się siarczki o niedomiarze ołowiu (nadmiarze siarki) względem składu stechiometrycznego. Autorzy ci stwierdzają siarkę elementarną jedynie w silnie utleniających warunkach. Świadczy to o tym, że reakcje potencjałotwórcze, pokazane na diagramie Eh-pH, zachodzą na bardzo małych elementach utleniającej się powierzchni galeny. Na rys. 3 prosta pionowa przy pH 8 pokazano warunki eksperymentów flotacyjnych Guya i Trahara (1984) przedstawionych na rys. 4. Porównanie flotowalności z potencjałami równowagowymi reakcji wykazuje, że galena ta nie wykazuje flotowalności naturalnej. Flotacja bezkolektorowa jest wywołana bądź wydzieleniem siarki (po osiągnięciu potencjału "a") po wprowadzeniu Na₂S, bądź wydzieleniem siarki w reakcjach anodowych po osiągnięciu potencjałów "b" i "c".

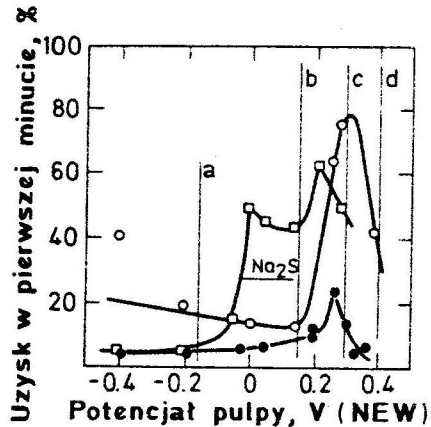
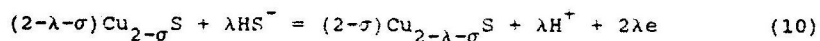


Rys.3. Wykres Eh-pH równowag metastabilnych układu Pb-S-H₂O 1 at) (298 K, 1₃at, ΣS₅ - 1·10⁻²⁵ M, ΣPb - 10⁻³, 10⁻⁴, 10⁻⁵ M. Założono stabilność siarki). Potencjały stacjonarne- Rest potentials; o - Kamiński (1931), ^ - Pomianowski (1955) pot. początkowy i po 7 min., o-30 s, 24 h Pawlikowska-Czubak (1961), [] - Mukai-Wakamatsu (1964), - Toperi Tolun (1969), * - Richardson Maust (1976), o - Ahmed (1978), [] - potencjał stacjonarny w zawiesinie ziarn (pomiar własne) Linia pionowa przy pH 8 zaznaczono warunki prowadzenia flotacji w pracy Guya i Trahara (1984)

Fig.3. Eh-pH metastable equilibria diagram for the Pb-S-H₂O system

3.2. Chalkozyn

Siarczki miedzi tworzą cztery fazy termodynamicznie stabilne w temperaturze pokojowej: kowelin - CuS, anilit-Cu_{1,75}S, djurleit - Cu_{1,94-1,96}S i chalkozyn - Cu₂S (Potter, 1977). Jeżeli w układzie Cu-S-H₂O występują jony siarczkowe, prawdopodobnie energetycznie jest zachodzenie reakcji



Rys.4. Porównanie flotacji bezkolektorowej galeny w funkcji potencjału (Guy i Trahar, 1984) z potencjałami równowagowymi reakcji utleniania (liniami a, b, c, d zaznaczono potencjały równowagowe reakcji z rys. 3)

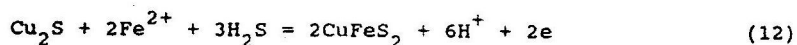
Fig.4. Comparison of the collectorless flotation vs potential of galena with the equilibrium potential of the electrochemical oxidation reaction

Konstrukcja diagramu Cu-S-H₂O wymaga więc sprecyzowania założeń dotyczących udziału jonów siarczkowych w układzie. Po odsłonięciu świeżej powierzchni chalkozynu pojawiają się na niej jony Cu⁺ oraz jony S²⁻ (Nowak, 1992), ich stężenie w układzie jest nieznane, dlatego nie można skonstruować diagramu adekwatnie opisującego badany układ. Należy raczej konstruować diagramy, sprawdzając przy jakich założeniach otrzymuje się zgodność z danymi pomiarowymi. I tak, mierzone potencjały stacjonarne chalkozynu dobrze odpowiadają potencjałom równowagowym reakcji, kiedy założy się reakcje anodowe chalkozynu z wydzieleniem kowelinu, czyli brak jonów siarczkowych w układzie, dla zaś kowelinu reakcje anodowe z wydzieleniem siarki.

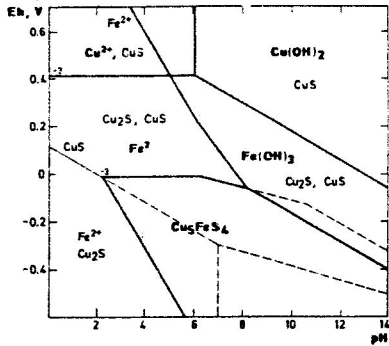
Na rys. 5 prostą pionową zaznaczono pH 9,2 odpowiadające flotacji bezkolektorowej chalkozynu w pracy Walkera i wsp. (Walker, Stout and Richardson, 1984). Na rys. 6, pokazującym zależność uzysku w funkcji potencjału, zaznaczono potencjały równowagowe rozważanych reakcji. Jak widać z rysunku, zakres potencjałów, gdzie zachodzi flotacja (krzywe 1 i 3), mieści się między potencjałami równowagowymi reakcji "b" i "d", flotacja w funkcji potencjału (krzywa 2) mieści się natomiast pomiędzy potencjałami równowagowymi reakcji "c" i "e". Diagram, przy założeniu niedomiaru jonów siarczkowych (nadmiar Cu₂S), wyjaśnia flotowalność pokazaną krzywą 1 współistnieniem faz Cu₂S i CuS od potencjału "b" do potencjału "d", przy którym może utleniać się Cu₂S z wydzieleniem CuS, diagram zaś zakładający nadmiar jonów siarczkowych wyjaśnia krzywą 2 tworzeniem kowelinu przy potencjale "b", a następnie wytraceniem siarki przy potencjale "c" hydrofobizującej kowelin aż do potencjału "e".

3.3. Bornit i chalkopiryt

Bornit i chalkopiryt są minerałami miedzi mającymi duże znaczenie technologiczne. Formalnie można przyjąć, że minerały te mogą się tworzyć w reakcjach anodowych

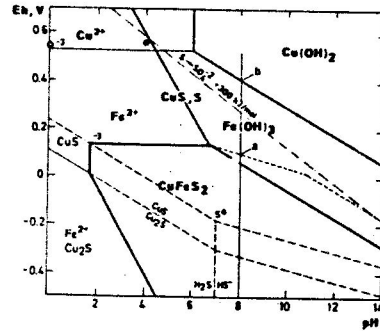


Jeśli w układzie Cu-S-H₂O będzie niedomiar siarki w stosunku do CuS, to w obecności jonów Fe²⁺ powstanie bornit. W przypadku nadmiaru siarki powstanie chalkopiryt.



Rys. 7. Wykres Eh-pH równowag metastabilnych układu $\text{Cu}_5\text{FeS}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (linia przerywana oznaczono równowagi reakcji inicjujących utlenianie) (298 K, 1 at, ΣS , ΣCu , $\Sigma\text{Fe} = 1 \cdot 10^{-3}\text{M}$), Potencjał stacjonarny; Rest potential; * - (Majima, 1969)

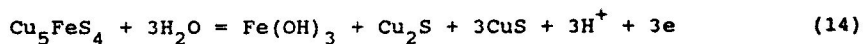
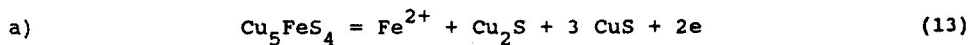
Fig. 7. Eh - pH metastable equilibria diagram for the $\text{Cu}_5\text{FeS}_4 - \text{H}_2\text{O}$ system (dotted lines represent equilibrium potentials of reactions initiating oxidation)



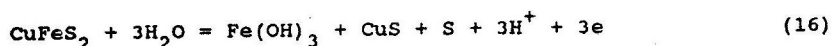
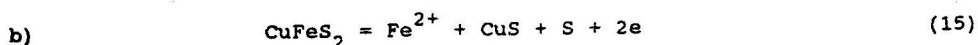
Rys. 8. Wykres równowag metastabilnych Eh-pH układu $\text{CuFeS}_2 - \text{H}_2\text{O}$ (298 K, 1 at, ΣS , ΣCu , $\Sigma\text{Fe} = 1 \cdot 10^{-3}\text{M}$). (Prosta pionowa zaznaczono warunki flotacji w pracy Hayesa i Trahara (1977)). Potencjał stacjonarny; Rest potential; * - (Majima 1969), o - (Shuey 1975)

Fig. 8. Eh-pH metastable equilibria diagram for the $\text{CuFeS}_2 - \text{H}_2\text{O}$ system

Pierwszymi produktami utleniania tych minerałów, jak pokazują badania XPS (Buckley i wsp. 1984; Buckley i wsp. 1985), są nietrwałe siarczki miedzi: Cu_5S_4 i CuS_2 . Ich rozkład prowadzi do utworzenia: trzech cząsteczek kowelinu na jedną chalkozynu na bornicie oraz kowelinu i siarki na chalkopirycie. Dla obu minerałów po wprowadzeniu tych założeń można skonstruować diagramy metastabilnych równowag. Sygnalizują to linie przerywane na rys. 7 oraz rys. 8. Powyżej tych linii jest energetycznie możliwe zachodzenie reakcji dla: a) bornitu z wydzieleniem kowelinu i chalkozynu i b) chalkopiryty z wydzieleniem kowelinu i siarki:

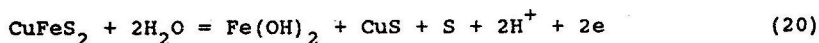
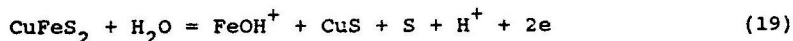
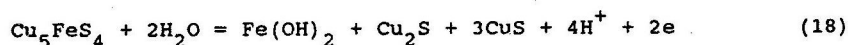
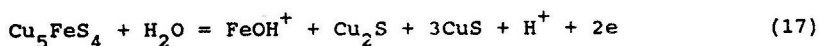


Zgodnie z założeniami przy wyższych potencjałach może reagować chalkozyn z wydzieleniem kowelinu. Jak pokazano na rys. 7, potencjał spoczynkowy z pracy Majimy (1969) dobrze odpowiada takiej reakcji.



Przy wyższych potencjałach mogą zachodzić jedynie reakcje kowelinu z wydzieleniem siarki. Linie równowag tych reakcji dobrze odpowiadają potencjałowi stacjonarnemu z cytowanej pracy Majimy (rys. 8.) oraz pracy Shuey'a (1975).

Konstrukcja diagramów wymaga formalnego zapisu procesów sumarycznych jako reakcji wieloelektronowej. Z ogólnych zależności kinetyki chemicznej wiadomo, że samorzutnie zachodzić mogą reakcje jedno- lub dwuelektronowe. Dla bornitu i chalkopirytu reakcjami takimi będą odpowiednio reakcje:



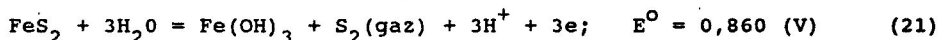
Równowagi tych reakcji pokazano na rys. 7 i 8 liniami przerywanymi. Nietrwale termodynamicznie w tych warunkach Eh wodorotlenek żelaza (II) będzie przechodził w wodorotlenek żelaza (III), prowadząc do trójelektronowej reakcji sumarycznej, pokazanej na obu diagramach linia ciągła.

Reakcje trójelektronowe w pracach Buckleya i wsp. (1984) oraz Gardnera i Woodsa (1979) przyjmowane są jako zachodzące na elektrodach bornitowej i chalkopirytowej. W reakcjach inicjujących utlenianie, jedynie na chalkopirycie wydziela się siarka hydrofobizująca ten minerał, dlatego na rys. 8 prosta zaznaczono warunki prowadzenia flotacji w funkcji potencjału w pracy Hayes'a i Trahara (1977). Dane pomiarowe tych autorów, jako krzywe uzysku w funkcji potencjału, pokazano na rys. 9. Z rysunku widać, że osiągnięcie przez minerał potencjału "a", inicjującego utlenianie, odpowiada początkowi flotacji niezależnie od tego, czy proces prowadzi się jako bezkolektorowy, czy w

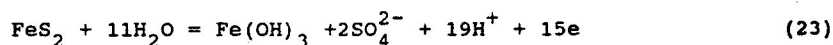
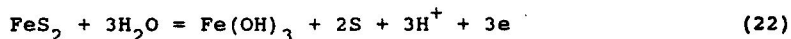
obecności ksantogenianu. Zanik flotowalności przy potencjale "b" odpowiada równowadze reakcji utleniania kowelinu do wodorotlenku miedzi (II).

3.4. Piryt

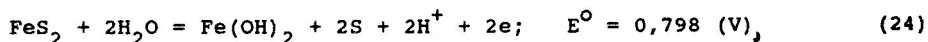
Piryt jest minerałem sprawiającym badaczom najwięcej trudności interpretacyjnych. Aby otrzymać zgodność mierzonych wartości potencjału stacjonarnego z obliczonym, Sato (1960) zmuszony był uczynić wyjątek dla tego minerału przyjmując, że na jego powierzchni zachodzi reakcja



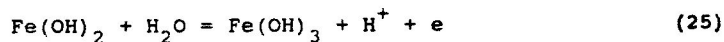
Diagramy Eh-pH pirytu, pokazane na rys. 1 oraz rys. 2, Hamilton i Woods (1981) zastosowali do wyjaśnienia rezultatów badań elektrochemicznych. Obserwowany na krzywych anodowych wzrost prądu autorzy ci tłumaczą reakcjami tworzenia metastabilnego $\text{Fe}(\text{OH})_3$ w reakcjach



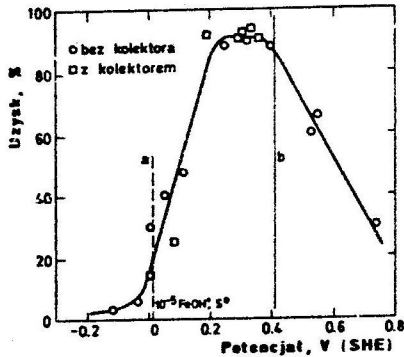
Z kinetyki chemicznej wiadomo, że samorzutnie mogą zachodzić reakcje jedno- lub dwuelektronowe. Diagramy skonstruowane dla pirytu (rys. 1 oraz 2) są jedynie formalnym zapisem procesów sumarycznych jako reakcji elektrochemicznej. Aby prawidłowo zinterpretować procesy elektrochemiczne, należy na diagram metastabilny wprowadzić reakcje inicjujące utlenianie i zaproponować reakcje następcze, prowadzące do sumarycznej reakcji pokazanej na diagramie. W pracy Lekkiego i Chmielewskiego (1990) przyjęto, że dla pirytu reakcja inicjująca jest



reakcja następcza zaś

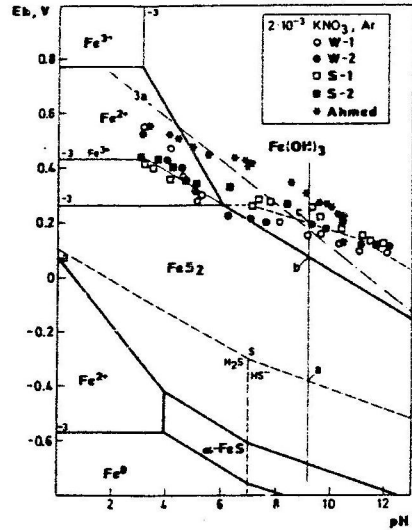


Suma reakcji (22) oraz (23) daje proces sumaryczny, zapisany równaniem (20) i przedstawiony na diagramie (rys. 2). Ponieważ przy potencjale



Rys. 9. Porównanie flotowalności chalkopiryty w funkcji potencjału wg Hayesa i Trahara (1977) z potencjałami równowagowymi reakcji utleniania (liniami a i b zaznaczono potencjały równowagowe reakcji z rys. 8)

Fig. 9. Comparison of flotation vs potential of chalcopyrite with the equilibrium potential of electrochemical oxidation reaction



Rys. 10. Wykres Eh-pH równowag metastabilnych układu Fe-S-H₂O

(linia przerywana oznaczono równowagi reakcji inicjujących utlenianie) (298 K, 1₃ at, ΣS = 1·10⁻³ M, ΣFe = 1·10⁻³ M, założono stabilność siarki. Potencjały stacjonarne; Rest potentials; * - (Ahmed, 1978) roztw. natlenione, o - (W-1), o - (W-2) piryty węglowe, [] - (S-1), [] - (S-2), piryty skalne - (pomiar własne). (Linia pionowa zaznaczono warunki pomiarów prądów korozji oraz flotacji bezkolektorowej piryty różnego pochodzenia z pracy Nowaka i Chmielewskiego, 1992)

Fig. 10. Eh-pH metastable equilibria diagram for the Fe-S-H₂O system (dotted

lines-initial stage of oxidation)

reakcji (22) siarka jest również niestabilna (nadpotencjał reakcji 3a zostaje przekroczony), przechodzi ona w stabilną formę SO₄²⁻. Suma reakcji (3) oraz (20) daje sumaryczny proces (21), pokazany na rys. 1 jako reakcja elektrochemiczna.

Na rys. 10 pokazano diagram Eh-pH wraz z postulowanymi reakcjami inicjującymi utlenienie. Pokazano też wyniki pomiarów potencjału

stacjonarnego pirytów węglowych i skalnych oraz potencjał stacjonarny w natlenionym roztworze z pracy Ahmeda (1978). Z rysunku widać, że potencjał równowagowy postulowanych reakcji inicjujących utlenianie w zakresie alkalicznym jest zbliżony do potencjału stacjonarnego elektrod pirytowych i nie zależy od ich pochodzenia. W natlenionych roztworach (Ahmed, 1978) mierzony potencjał odpowiada potencjałowi równowagowemu reakcji

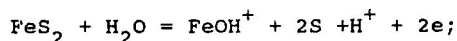


To sugeruje, że w roztworach natlenionych metastabilny wodorotlenek żelaza (III) przechodzi w formy stabilne. W pracy Lekkiego i Chmielewskiego (1990) sugerowano wpływ mikrostruktury pirytu na tworzenie się określonej formy krystalicznej powstających stabilnych tlenków żelaza.

4. FLOTOWALNOŚĆ BEZKOLEKTOROWA PIRYTU

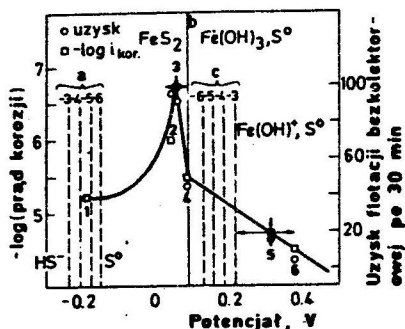
Piryt nie wykazuje flotowalności bezkolektorowej (Heyes i Trahar, 1984), ponieważ potencjał reakcji (22) inicjującej utlenienie, w której wydziela się hydrofobowa siarka, jest na tyle wysoki, że siarka ta może się utleniać do hydrofilnego siarczanu. W roztworach siarczków flotacja bezkolektorowa pirytu rozpoczyna się, zgodnie z termodynamiką, od potencjałów równowagowych reakcji (2). Stosując do interpretacji danych pomiarowych Chmielewskiego i Nowaka (1992) diagram pokazany na rys. 10, można wykazać, że niektóre piryty mają flotowalność naturalną.

Na rys. 11 pokazano flotowalność pirytów różnego pochodzenia w funkcji ich potencjałów stacjonarnych zestawioną z ujemnym logarytmem prądów korozji zmierzonych na tych pirytach przez Chmielewskiego i Nowaka. Prostymi pionowymi na rysunku 10 zaznaczono potencjały równowagowe reakcji: (2), (20) oraz reakcji inicjującej utlenienie, tj



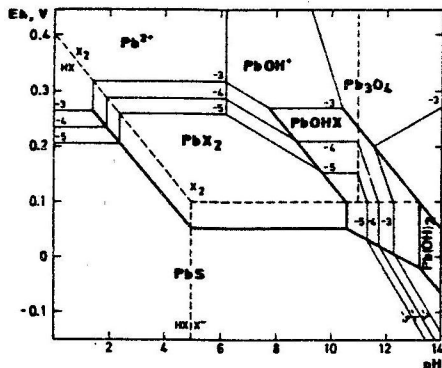
$$\text{Eh} = 0,567 + 0,0295 \log[\text{FeOH}^+] - 0,0295\text{pH} \quad (27)$$

oznaczone na rysunku odpowiednio jako "a", "b" oraz "c". Z rysunku widać, że jedynie piryty, na których prądy korozji są niewielkie, odznaczają się wysoką hydrofobowością. Odpowiadające im potencjały stacjonarne znajdują się w zakresie odporności na diagramie (rys. 10). Przy wyższych i niższych potencjałach, gdzie prądy korozji są wysokie, uzyski flotacyjne są niewielkie.



Rys.11. Porównanie flotacji bezkolektorowej piritów oraz prądów korozji w funkcji ich potencjałów stacjonarnych z pracy Nowaka i Chmielewskiego (1992) (liniami a), b), c) oznaczono potencjały równowagowe reakcji z rys. 10. o - uzysk, [] - prąd korozji. Piryty z: 1 - Rio Tinto (Hiszpania), 2 - Halemba (Polska), 3 - Huanzala (Peru), 4 - Elba, 5 - Iowa (USA), 6 - Illinois#6 (USA)

Fig.11. Comparison of the pyrite recovery vs rest potentials with corrosion current density vs rest potential

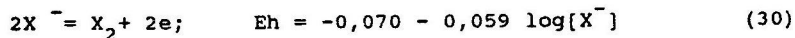
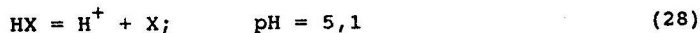


Rys.12. Wykres Eh-pH równowag metastabilnych układu Pb-S-HX-H₂O (298 K, 1 at₅ ΣPb = 1·10⁻³, 1·10⁻⁴, 1·10⁻⁵ M; ΣX = 1·10⁻³ M, założono stabilność siarki)

Fig.12. Eh-pH metastable equilibria diagram for the Pb-S-HX-H₂O system

5. DIAGRAMY RÓWNOWAG METASTABILNYCH UKŁADÓW Me-S-HX-H₂O

Wprowadzenie ksantogenu do układu wymaga obliczenia równowag



Nanosi się je w postaci prostych na wykres, wyznaczając tym samym obszar dominacji HX, X⁻, X₂. Na rysunkach od 12 do 17 proste te oznaczono liniami przerywanymi. Następnie oblicza się równowagi reakcji z udziałem dominującej w wyznaczonym obszarze formy ksantogenu. Jeśli obliczona

równowaga reakcji znajdzie się na diagramie poza obszarem swej przewagi, może być wyeliminowana. Przykładowo dla sfalerytu:



oraz kowelinu:



wartości E° są większe od E° reakcji (32), co oznacza, że obszary przewagi ksantogenianu cynku i miedzi nie wystąpią. Ten rezultat obliczeń pozostaje w zgodności z danymi eksperymentalnymi. Na ZnS reakcja elektrochemiczna sorpcji ksantogenianu nie zachodzi (Nowak i Strojek, 1980). Jako produkt sorpcji ksantogenianu na kowelinie stwierdzono jedynie dwuksantogen (Allison i wsp., 1972).

Jak to pokazano na rysunkach od 12 do 15, na diagramach równowag metastabilnych pozostałych układów obszary stabilności ksantogenianów metali występują w obszarach przewagi kwasu ksantogenowego, jonów ksantogenianowych i dwuksantogenu. Dla układu Fe-S-HX-H₂O (rys. 16) zasadowy ksantogenian żelaza jedynie w małym zakresie pH współistnieje z jonami ksantogenianu, a w szerokim zakresie współistnieje z dwuksantogenem. Należy zauważyć, że w układach zawierających miedź obszar dominacji CuX₂ pokrywa się z obszarem dominacji dwuksantogenu, ponieważ dla reakcji

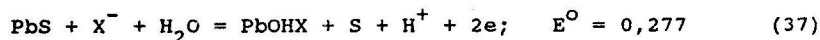
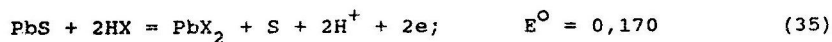


$E^\circ = -0,069$ i jest w granicach błędu obliczeniowego, równa standardowemu potencjałowi reakcji (30) (zgodnie z danymi Hepela i Pomianowskiego, 1973). Formalnie obszar ten jest uwzględniany na prezentowanych diagramach. Zbliżone wartości potencjałów standardowych tych reakcji wskazują jednak, że jest energetycznie możliwe zachodzenie reakcji:



5.1. Galena

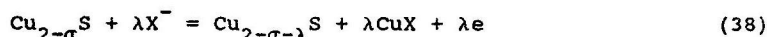
Diagram równowag metastabilnych układu Pb-S-HX-H₂O pokazano na rys. 12. Wykres ten sporządzono, zakładając utlenienie H₂S i HS⁻ do siarki elementarnej. Z wykresu widać, że galena współistnieje z kwasem ksantogenowym i jonami ksantogenianu w całym zakresie pH do osiągnięcia potencjałów równowagowych reakcji:



Faza ksantogenianu ołowiawego jest stabilna do osiągnięcia potencjałów równowagowych reakcji jego rozkładu do dwuksantogenu i odpowiednich form jonowych Pb(II).

5.2. Chalkozyn

Skonstruowanie diagramu Eh-pH układu Cu-S-HX-H₂O wymaga założenia określonego stężenia H₂S lub HS⁻ w roztworze. Jeśli przyjmie się stężenie jonów siarczkowych za wystarczające do przeprowadzenia chalkozynu w kowelin, nie wystąpi obszar ksantogenianu Cu(I) oraz Cu(II). Jest jedynie prawdopodobne utlenianie ksantogenianu do dwuksantogenu. Jeśli założy się, że w układzie brak jest jonów siarczkowych, można postulować zachodzenie reakcji chalkozynu z wydzieleniem siarki (diagram taki przedstawiono w pracy Lekkiego, 1990) lub z wydzieleniem kowelinu przez reakcje pośrednie



Reakcje te na rys. 13 pokazano od chalkozynu do kowelinu, odpowiednio

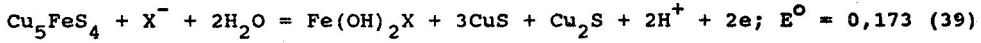
σ	λ	E°
0,0	0,04	-0,379
0,04	0,03	-0,373
0,07	0,18	-0,308
0,25	0,75	-0,278

Powstający w tych reakcjach ksantogenian Cu(I) jest stabilny do potencjałów równowagowych reakcji (29) oraz (30), wyznaczających obszar dominacji dwuksantogenu. W obszarze tym jest energetycznie możliwe powstawanie ksantogenianu Cu(II).

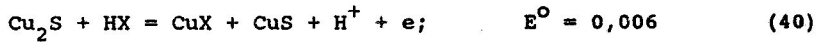
5.3. Bornit

Podczas konstrukcji diagramu pokazanego na rys. 14 założono niedomiary jonów siarczkowych w obszarze przewagi chalkozynu. Przy takim

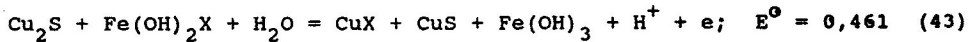
założeniu jest prawdopodobne zachodzenie reakcji chalkozynu z wydzieleniem kowelinu, co pokazują proste przerywane (rys. 14). Bornit może reagować tworząc trzy cząsteczki kowelinu na jedną chalkozynu. Obszar odporności bornitu jest więc ograniczony liniami przedstawiającymi równowagi reakcji anodowych, w których powstają formy jonowe Fe(II) i wodorotlenek Fe(III) oraz 3CuS i $1\text{Cu}_2\text{S}$. Energetycznie możliwa jest tylko jedna reakcja z jonami ksantogenianu



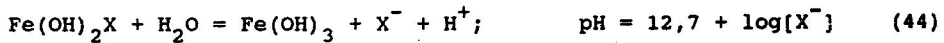
Wydzielony chalkozyn w reakcjach (13) i (14) oraz (39) może reagować z ksantogenianem



oraz z $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{X}$



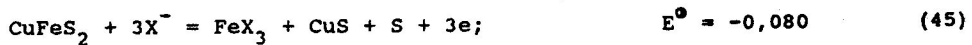
Obszar przewagi $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{X}$ w środowisku alkalicznym jest ograniczony reakcją

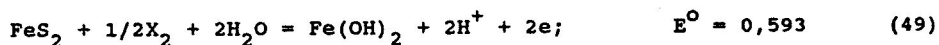
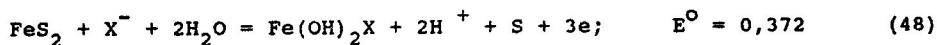


Linie równowag tych reakcji pokazano na rys. 14. Z rysunku widać, że obszary dominacji CuX i CuX_2 współistnieją z jonowymi formami Fe(II) oraz z wodorotlenkiem żelaza (III).

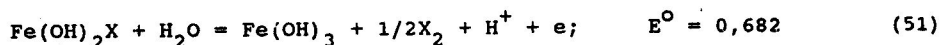
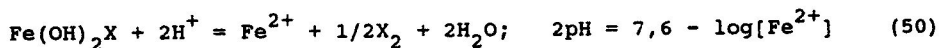
5.4. Chalkopiryty

Na rys. 15 przedstawiono diagram Eh-pH chalkopiryty. Liniami przerywanymi zaznaczono równowagi $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CuS}$ oraz między H_2S i HS^- a siarką elementarną. Założenie takie pozwala wytypować jako prawdopodobne reakcje chalkopiryty z ksantogenianem, zachodzące z wydzieleniem kowelinu lub siarki (powyżej linii przerywanych).





oraz reakcji rozkładu $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{X}$:



Obliczone linie równowag tych reakcji wyznaczają obszar dominacji $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{X}$ pokazany na rys.16. Z rysunku widać współistnienie dwuksantogenu z jonami Fe^{2+} oraz faza $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

6. FLOTACJA

Badania elektrochemiczne korozyjnego modelu hydrofobizacji minerałów siarczkowych Salamy'ego i Nixona (1954) zapoczątkował Pomianowski, (1967) na układzie modelowym rtęć-ksantogeanian. Obecnie badania takie prowadzone są na wszystkich minerałach siarczkowych i cytowane w pracach (Woods Richardson, 1986; Guy Trahar, 1984).

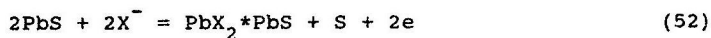
Próby weryfikacji rezultatów badań podstawowych na drodze prowadzenia testów flotowalności w funkcji potencjału wykazały, że flotacja chalkozynu i galeny rozpoczyna się przy potencjałach niższych od potencjałów równowagowych reakcji elektrochemicznych prowadzących do utworzenia faz ksantogeanianów odpowiednich metali. Na rys. 17 pokazano często przytaczane wyniki flotowalności minerałów siarczkowych w funkcji potencjału.

Obliczone potencjały równowagowe reakcji tworzenia ksantogeanianu miedzi (I) z chalkozynem (dla stosowanego w badaniach stężenia ksantogeanianu i pH) wynoszą odpowiednio -0,084 V dla reakcji (38) z wydzieleniem djurleitu oraz (0,005 V) dla reakcji (41) z wydzieleniem kowelinu. Flotacja rozpoczyna się jednak już przy potencjale -0,3 V. Galena zaczyna flotować przy potencjale 0,0 V, podczas gdy potencjał równowagowy reakcji tworzenia ksantogeanianu ołowiu (II) (reakcja 33) wynosi 0,149 V.

Diagramy równowag metastabilnych, na których są ujęte tylko równowagi reakcji roztworowych, okazały się więc mniej przydatne do

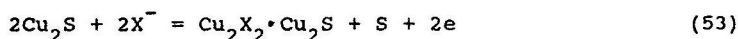
wyjaśnienia dolnego limitu flotowalności w porównaniu z krzywymi woltamperometrycznymi. Na krzywych tych można obserwować reakcje powierzchniową w postaci tzw. przedpiku adsorpcyjnego. Dlatego w pracach podsumowujących rezultaty badań flotowalności w funkcji potencjału, flotowalność korelowana jest zwykle z krzywymi woltamperometrycznymi bez względu na stosowane w badaniach stężenie ksantogenu. Przykładowo, w pracach Guya i Trahara (1985) oraz Woodsa i Richardsona (1986) zestawiane są wyniki badań flotowalności galeny przy stężeniu $1,4 \cdot 10^{-5}$ M KX z wynikami pomiarów elektrochemicznych przy stężeniu 10^{-2} M KX.

W celu uwzględnienia stężenia kolektora zaproponowano (Lekki, 1990) wprowadzenie na diagramy Eh-pH termodynamicznego opisu związków powierzchniowych z zastosowaniem modelu faz powierzchniowych T.Hepela, M.Hepel i Pomianowskiego (1973) (model I) lub modelu dwuskładnikowych mieszanych faz powierzchniowych Lepinena i Rastasa (1986) (model II). Jeżeli związek powierzchniowy na galenie ma wzór $PbX_2 \cdot PbS$, na chalkozynie $Cu_2X_2 \cdot Cu_2S$ potencjał równowagowy reakcji powierzchniowych wyniesie



$$Eh = -0,245 - 0,059 \log[X^-] \quad (\text{model I})$$

$$Eh = -0,243 + 0,0295 \log \frac{4\theta^2}{(2-\theta)(4+\theta)} - 0,059 \log[X^-] \quad (\text{model II})$$



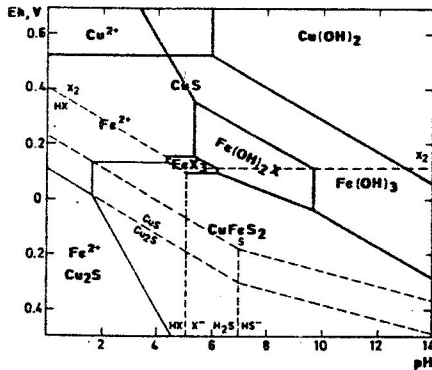
$$Eh = -0,360 - 0,059 \log[X^-] \quad (\text{model I})$$

$$Eh = -0,473 + 0,131 \frac{\theta}{(2-\theta)} - 0,028 \left(\frac{\theta}{(2-\theta)} \right)^2 +$$

$$+ 0,029 \log \frac{4\theta^2}{(2-\theta)(4+\theta)} - 0,059 \log[X^-] \quad (\text{model II})$$

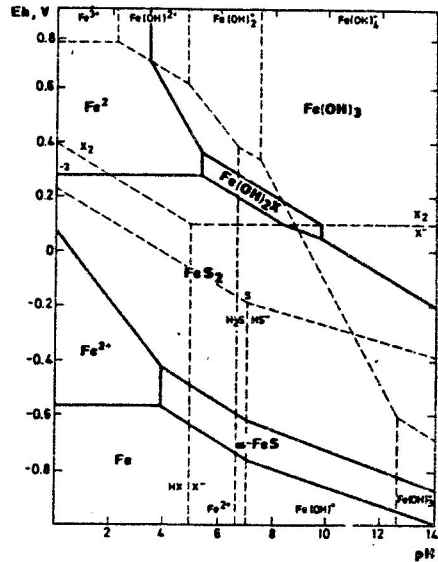
Na rys. 17 dane pomiarowe dla chalkozynu i galeny zestawiono z obliczonym stopniem pokrycia - θ dla reakcji (52) i (53). Z rysunku widać dobre skorelowanie obliczonych krzywych z wynikami pomiarowymi. Istnieje zatem konieczność uwzględniania związków powierzchniowych w interpretacji danych flotacyjnych.

Jak to sugerowano w pracach szkoły krakowskiej, obecność związków powierzchniowych jest wystarczająca do efektywnej flotacji (Pomianowski,



Rys. 15. Wykres Eh-pH równowag metastabilnych układu $\text{CuFeS}_2\text{-HX-H}_2\text{O}$ (298 K, 1 at, ΣCu , ΣFe , $\Sigma\text{X} - 1 \cdot 10^{-3}$ M)

Fig. 15. Eh-pH metastable equilibria diagram for the $\text{CuFeS}_2\text{-HX-H}_2\text{O}$ system



Rys.16. Wykres Eh-pH równowag metastabilnych układu $\text{Fe-S-HX-H}_2\text{O}$ (298 K, 1 at, ΣFe , $\Sigma\text{X} - 1 \cdot 10^{-3}$ M)

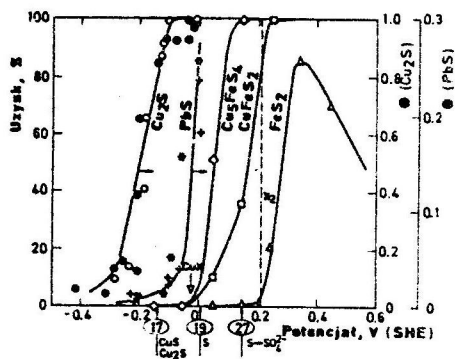
Fig.16. Eh-pH metastable equilibria diagram for the $\text{Fe-S-HX-H}_2\text{O}$ system

1967; Pomianowski i Czarnecki 1974). Można je uwzględnić na diagramach równowag metastabilnych Eh-pH, tak jak to zaproponowano w pracach Lekkiego (1990), (1991), przyjmując jeden z opisów termodynamicznych. Te same zależności uzysku chalkopiryty i piryty w funkcji potencjału (Richardson i Walker, 1985), które pokazano na rys. 17 w pracy Leppinen i wsp. (1989), skorelowano z krzywymi voltamperometrycznymi oraz ilością obserwowanego produktu sorpcji w eksperymentach, w których stosowano stężenie ksantogenianu 10^{-3} M KX. Przy założeniu takiego stężenia sporządzono diagramy pokazane na rys. 14, 15 i 16.

Z rysunków widać obszar dominacji $\text{Fe(OH)}_2\text{X}$. Przy stężeniach flotacyjnych obszar ten nie występuje. Przyjmując zachodzenie reakcji (17), (19) oraz (27) inicjujących utlenianie, można wyjaśnić flotowalność na podstawie prezentowanych diagramów. Na rys. 17 pokazano strzałkami potencjały równowagowe tych reakcji zakładając stężenie FeOH^+ $1 \cdot 10^{-5}$ M. Przy potencjałach równowagowych rozpoczyna się jedynie flotacja chalkopiryty, bo produktem reakcji (19) jest hydrofobowa siarka. Potencjał równowagowy reakcji (27) inicjującej utlenianie piryty jest na tyle wysoki, że nadpotencjał reakcji (3a) zostaje osiągnięty i siarka ta

Rys.17. Porównanie uzysków w funkcji potencjałów: chalkozynu, galeny, bornitu, chalkopirytu i pirytu z izoterma adsorpcji związku powierzchniowego na galenie (52) i chalkozynie (53) oraz potencjałami równowagowymi reakcji inicjujących utlenianie (17, 19, 27) oraz powstawanie CuX (41) i X_2 (30) Cu_2S (Pritzker i wsp., 1985); o - pH 5; o - pH 8; $1 \cdot 10^{-5}$ M KX PbS - (Guy i Trahar, 1984); $\frac{1}{2}$ - pH 8; x - pH 11; $2,3 \cdot 10^{-5}$ M KX. $CuFeS$, $CuFeS$, FeS (Richardson i Walker, 1985); pH 9,2; $2 \cdot 10^{-3}$ M KX

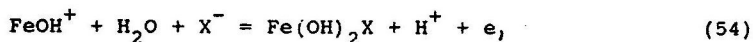
Fig.17. Comparison of the flotation recovery vs potentials for chalcocite, galena, bornite, chalcopyrite, and pyrite with the adsorption isotherm of the surface compounds PbS, (52) Cu_2S , (53) and equilibrium potential reaction of the initial stage of oxidation (17, 19, 27) and formation of CuX (41) and X_2 (30)



może utleniać się do jonów siarczanowych hydrofilizujących powierzchnię i flotacja pirytu nie zachodzi.

Produkty reakcji inicjujących utlenianie mogą reagować z ksantogeanem. I tak w obszarze dominacji chalkozynu (rys. 14) jest możliwe utworzenie CuX z wydzieleniem kowelinu zgodnie z reakcją (41). Potencjał równowagowy dla danych pomiarowych oznaczono na rys. 17 strzałką. Wydzielony w reakcji (19) kowelin nie może reagować elektrochemicznie, zachodzi na nim jedynie katalityczne utlenianie jonów ksantogeanu do dwuksantogenu wg reakcji (28). Potencjał równowagowy tej reakcji pokazuje prosta przerywana na rys. 17.

Produkty reakcji inicjującej utlenianie pirytu (tj. $FeOH^+$ i jony siarczanowe) przechodzą do roztworu. Na powierzchni pirytu może zachodzić katalityczny proces tworzenia dwuksantogenu. Dla stężeń ksantogeanu, przy których pojawia się faza $Fe(OH)_2X$, postuluje się tworzenie tej substancji w reakcji



prowadzącej przez reakcje (51) do utworzenia dwuksantogenu dla chalkopirytu i pirytu oraz przez reakcje (43) do CuX dla bornitu. W warunkach prowadzenia eksperymentów woltamperometrycznych (Leppinen i wsp., 1989), tj. pH 9,2; $1 \cdot 10^{-3}$ M KX, potencjał równowagowy reakcji (43)

wynosi 0,139 V. Powyżej tego potencjału obserwuje się wzrost prądu na krzywych woltamperometrycznych oraz mierzalne ilości dwuksantogenu w cytowanej pracy Leppinena i wsp. Ponieważ potencjał ten jest zbliżony do potencjałów równowagowych reakcji inicjujących utlenianie chalkopirytu i pirytu, dlatego jest możliwe korelowanie krzywych woltamperometrycznych z uzyskami flotacyjnymi pomimo różnicy dwóch rzędów wartości stosowanych stężeń ksantogenianu.

Pracę sfinansował KBN, Grant nr 9 0451 91 01

LITERATURA

- Ahmed S.M., (1978), *Int. J. of Mineral Processing*, 5,2, 163.
Allison S.A., Goold L.A., Nicol M.J., Grenville A., (1972), *Metall. Trans.* 3: 613-2618.
Bertil I., Palsson, Forssberg, K.S.E., (1988), *Int. Jour. of Min. Processing*, 23, 93-121.
Bertil I., Palsson, Forssberg, K.S.E., (1989), *Int. Jour. of Min. Processing*, 26, 223-258.
Buckley A.N., Hamilton I.C., Woods R., (1984), *J. Appl. Electrochem.*, 14; 63-74.
Buckley A.N., Woods R., (1984), *Appl. Surface Sci.*, 17, 401.
Buckley A.N., Hamilton I.C., Woods R., (1985), *Flotation of Sulphide Minerals* (editor K.S.E.Forssberg) *Developments in Mineral Processing*, Vol.6, Elsevier.
Eriksson, G.A., (1979), *Anal. Chim. Acta*, 112, 375-383.
Forssberg, K.S.E., Antti B.M., Palsson, B.I., (1984), *Reagents in the Minerals Industry*. Ed. Jones M.J., Oblatt R., *Inst.Min.Metall.*, London, 251-264.
Gardner J.R., Woods R., (1979), *Int. J. Miner. Process.*, 6; 1-16.
Garrels R.M., (1960), *Mineral Equilibria*.
Garrels R.M., Christ C.L., (1967), *Equilibres des mineraux et de leurs solutions aqueuses*, Gauthier-Villars, Paris.
Guy P.J., Trahar W.J., (1984), *Int. J. Min. Process.*, 12, 15-38.
Guy P.J., Trahar W.I., (1985), *Flotation of Sulphide Minerals*, Forssberg K.S.E., Elsevier, The Netherlands, 61-79.
Hamilton I.C., Woods R., (1983), *J. Electroanal. Chem.*, 118, 27-343
Hepel T., Pomianowski A., (1977), *Int. J. Miner. Process.*, 4, 345-361.
Hepel M., Pomianowski A., (1972), *Zeszyty Naukowe U.J. Prace chem*, Nr 18.
Hepel T., Pomianowski A., Hepel M., (1973), *Fiz. Probl. Przer. Kop.*, 7, 23-42.
Heyes G.W., Trahar, W.J., (1984), *Proceedings, the Electrochemical Society*, Vol. 84 - 10, 219-232.
Kamieński B., (1931) *Przemysł Chem.*, 15, 201.
Lekki J., (1990), *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 22, 89-99.
Lekki J., (1991), *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 24, 139-150.
Lekki J., Chmielewski T., (1987), *XXI Krakowska Konferencja Nauk. - Tech. Przeróbki Kopalni, Koninki 1987*, Wyd AGH. Kraków, 125.
Lekki J., Chmielewski T., (1990), *Processing and Utilization of High-Sulfur Coals III*, Ed.R. Markuszewski, T.D.Wheelock, Elsevier, 145-158.
Leppinen J.O., Rastas J.K. (1988) *Colloids and Surfaces*, 29, 205-220.
Leppinen J.O., Basilio C.I., Yoon R.H., (1989), *Int. J. Miner. Process* 26, 259-274
Majima H., (1968), *Can. Metall. Quart.*, 7, 269-273
Nowak P. (1991), *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 24, 127-138.
Nowak P., Strojek J.W., (1980), *Adsorpcja na elektrodach i inhibowanie reakcji elektrodowych* pod redakcją Z.Galusa, PWN, Warszawa-Lódz, 253-259.

- Pawlikowska-Czubak, M., (1961), *Roczniki Chemii*, 35, 285.
Pomianowski A., (1955), *Konfer. elektrochem. PAN*, Warszawa, 167.
Pomianowski A., (1967), *Rocz. Chem.*, 41, 775-790
Pomianowski A., Czarnecki J., (1974), *J. Coll. Int. Sci.*, 47, 315
Potter R.W.:II, (1977), *Economic Geology*, 72, 1524
Pourbaix M. et al., (1966), "Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions", Pergamon Press, Oxford et Cebelcor, Bruxelles.
Peters E., (1986), in: *Advances in Mineral Processing*, Ed. Samasundaran, SME, Littleton, Colorado, 445-462.
Pritzker, M.D., Yoon R.H., (1984), *Int. J. Miner. Proc.*, 12, 95-125.
Pritzker, N.D., Yoon, R.H., Basilio, C, Choi, W.Z., (1985), *Can. Metall. Q.*, 24, 27-38
Richardson P.E., Maust E.E., (1976), in: *Flotation, A.G. Gaudin Memorial Volume*, Ed. M.C. Fuerstenau, AIME, Ch. 12, V. 1, New York.
Salamy S.G., Nixon J.C., (1954), *Austral. J. Chem.*, 7, 146.
Sato M., (1960), *Econ. Geol.*, 55, 1262.
Shuey R.T., 1975, *Semiconducting Ore Minerals*, Elsevier, Amsterdam.
Toperi D., Tolun R., (1969), *Trans. Instn. Min. Metall. Sec. C*, 78, C191.
Tributsch H., Gerischer H., (1976), *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 26(7), 747.
Valensi G., (1950), *Compt. Rend. 2-eme Reunion, CFTCE*, Milan, 51.
Walker G.W., Stout J.W., Richardson P.E., (1984), *Int. J. Miner. Process.*, 12, 55-72.
Woods R., Richardson P.E., (1986), in: *Advances in Mineral Processing*, Ed. Samasundaran, SME, Littleton, Colorado, 154-169.

Lekki J.J., (1993), Application of metastable equilibria diagrams of sulphide minerals in mineral processing, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 27, 13-36. (Polish text)

Principles of the construction of Eh-pH stable and metastable equilibria diagrams of Me-S-H₂O systems have been presented. It was proposed to complete the metastable diagrams with initial oxidation reactions (potential determining) for sulphide minerals containing iron. Such diagrams for PbS, Cu₂S, Cu₅FeS₄, CuFeS₂, and FeS₂ were used for interpretation of the rest potentials of sulphide electrodes, as well as for explanation of collectorless flotability of these minerals vs potential. It has been shown that the metastable diagrams of Me-S-HX-H₂O systems correlate well with literature data on xanthate flotability results vs potential. Introduction of thermodynamical description of xanthate surface compounds with metastable diagrams for galena and chalcocite was proved necessary. Assuming that the electrochemical xanthate bond takes place through the proposed initial stage reactions, the well known from literature dependence of correlation between recovery and the anode density xanthate reaction was explained.