

Tomasz CHMIELEWSKI*
Beata WALASZEK*

PROCESY ELEKTROCHEMICZNE W UKŁADACH: CuFeS_2 - KtX I CuFeS_2 - Na_2S

Wykonano pomiary potencjometryczne, woltamperometryczne i pomiary potencjałów zwarcia w celu określenia elektrochemicznych warunków wiązania KtX z powierzchnią chalkopirytu, wydzielania siarki elementarnej na drodze utleniania jonów S^{2-} i HS^- oraz redukcji produktów obu reakcji na tym minerale. Wykazano istotny wpływ potencjału na wydzielanie $(\text{EtX})_2$ i S^0 na CuFeS_2 . W wyniku tworzenia przez chalkopiryt ogniw galwanicznych z żelazem, ołowiem, miedzią i stalą 1H18N9T zmiany potencjału chalkopirytu prowadzą do redukcji produktów hydrofobizacji, osadzonych na powierzchni minerału.

WPROWADZENIE

Flotacyjne wzbogacanie rud polega na wykorzystaniu naturalnych lub zwielokrotnionych odczynnikami chemicznymi różnic w zwilżalności minerałów. Naturalne właściwości hydrofobowe, wynikające ze specyfiki budowy krystalicznej, wykazują m.in. molibdenit (MoS_2), siarka i grafit.

Odrębną grupę stanowią minerały nie wykazujące naturalnych właściwości hydrofobowych, ale ulegające tzw. flotacji bezkolektorowej, tj. flotacji wywołanej wcześniejszą modyfikacją powierzchni ich ziarn bez stosowania odczynników zbierających. Ten typ flotacji dotyczy w zasadzie wyłącznie minerałów siarczkowych i wywołany jest albo obecnością niedomiarowych połączeń typu Me_{1-x}S , albo elementarnej siarki wydzielonej na minerałach, np. w procesie ich utlenienia. Badania flotowalności chalkopirytu (Gardner i Woods 1979), chalkozynu (Walker et al. 1984), pirytu (Janetski et al. 1977, Hamilton i Woods 1981), pirotynu (Hamilton i Woods 1981) i galeny (Richardson i Maust 1976, Gardner i Woods 1979), prowadzone za pomocą metod elektrochemicznych, przyczyniły się do poznania szczegółów mechanizmu tego typu flotacji.

Dopiero jednak autorzy prac poświęconych zastosowaniu spektroskopii XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) w badaniach powierzchni siarczków (Buckley i Woods 1984) wykazali, że początkowi flotacji bezkolektorowej nie zawsze towarzyszy utworzenie fazowej warstewki siarki. Hydrofobowymi właściwościami cechują się również te siarczki, na powierzchni których udało się stwierdzić obecność niedomiarowych połączeń typu Me_{1-x}S , powstałych w pierwszym etapie powolnego wzbogacania minerału w siarkę, ale bez wydzielania jej w postaci fazy. Buckley i Woods wykazali, że warstewki Me_{1-x}S mają strukturę siarczków naturalnie hydrofobowych. Dopiero dalsze utlenianie powoduje wydzielenie fazowej warstewki siarki na powierzchni minerału.

Flotacja większości minerałów wymaga zastosowania kolektorów. We flotacji siarczków stosuje się

* Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiotków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej,
ul. Smoluchowskiego 23, 50-370 Wrocław

zazwyczaj ksantogeniany, wśród których najpowszechniej stosowany jest etylowy ksantogenian potasu (KEtX). Jony ksantogenianowe (EtX⁻) wiążą się z powierzchnią siarczków bądź na drodze reakcji wymiany z produktami utlenienia minerałów, bądź w wyniku elektrosorpcji (poprzedzonej w niektórych przypadkach wydzieleniem monowarstwowego pokrycia rodnikami ksantogenianowymi przy potencjałach znacznie niższych od potencjału wydzielania fazy ksantogenianu metalu), tworząc w obu przypadkach hydrofobowe pokrycia trudno rozpuszczalnego ksantogenianu metalu.

Anion ksantogenianu etylu może również utleniać się do dwuksantogenu, (EtX)₂, a następnie sorbować na powierzchni flotowanej substancji, powodując jej hydrofobizację. Ten typ reakcji dotyczy zwłaszcza metali szlachetnych (Woods 1971) lub niektórych siarczków o szczególnie wysokim nad napięciu anodowego utleniania (FeS₂, CuFeS₂) (Gardner i Woods 1979, Janetski et al. 1977, Hamilton i Woods 1981, 1984).

Badania flotowalności prowadzi się zwykle na czystych układach mineralnych, stąd próby odniesienia uzyskanych wyników do układów rzeczywistych napotykają na duże trudności. W rzeczywistych układach flotacyjnych występują bowiem trudne do określenia wzajemne oddziaływania różnych składników pulpy flotacyjnej (minerały, cząstki metali, części aparatury). Do bardziej istotnych należą oddziaływania galwaniczne: np. tworzenie mikroogniw minerał-minerał lub minerał-metal. Zmiany potencjałów ziarn flotujących minerałów wywołane tymi efektami mogą doprowadzić do znacznych zmian stopnia pokrycia minerałów kolektorem, co może prowadzić do zmiany uzysków flotacji w porównaniu z tymi, jakich oczekiwano na podstawie badań czystych układów. Klasycznym przykładem minerału wywołującego znaczące efekty galwaniczne jest piryt (Rao et al. 1976, Majima i Takeda 1968).

Środowisko mielenia wpływa na proces flotacji sfalerytu (Ray i Formanek 1960): dobrą flotację obserwowano dla ZnS w warunkach utleniających oraz silną jej depresję w warunkach redukujących (wywołanych kontaktem z ziarnami żelaza). Kontakt pirotynu z metalami prowadzi do katodowej polaryzacji tego siarczku, połączonej z równoczesną anodową korozją metalu, co niekorzystnie wpływa na flotację (Pawlica i Iwasaki 1985, Adam et al. 1984, Adam i Iwasaki 1984). Podobne efekty zaobserwowano dla galeny (Ray i Formanek 1960, Fahlstrom 1960), która flotowała źle w wyniku kontaktu z miękkimi stalami. Stale miękkie zostały uznane za najbardziej aktywne elektrochemicznie w kontakcie z wieloma minerałami (Bushel i Veitch 1975).

Nowak et al. (1984) zaproponowali następujące uszeregowanie par różnych minerałów według wzrastających efektów galwanicznych: chalkopiryt - piryt < galena - chalkopiryt < chalkozyn - chalkopiryt < chalkozyn - piryt < galena - piryt.

Z powyższego wynika, że rodzaj tworzywa, z którego jest wykonana aparatura do rozdrabniania i flotacji, może mieć znaczący wpływ na uzyski flotacyjne siarczków. Efekty galwaniczne minerał-metal mogą przyspieszyć szybkość korozji powierzchni metalu, stąd przy projektowaniu aparatury flotacyjnej należy brać pod uwagę również powyższe zjawiska.

Celem niniejszej pracy było, w oparciu o dane literaturowe, określenie elektrochemicznych warunków wiązania ksantogenianu i wydzielania elementarnej siarki na chalkopirycie, wykazanie możliwości powstawania efektów galwanicznych w wyniku kontaktu chalkopiryty z niektórymi metalami (żelazo, miedź, ołów, stal chromoniklowa), a także określenie ewentualnych skutków tego typu efektów na procesy elektrosorpcji KEtX lub tworzenia hydrofobowych pokryć bezkolektorowych w wyniku utlenienia jonów siarczkowych do siarki elementarnej. Ze względu na półprzewodnikowe własności chalkopiryty, jak też elektrochemiczny charakter procesów hydrofobizacji tego minerału, w badaniach zastosowano metody

elektrochemiczne (potencjometria, woltamperometria, pomiary potencjałów zwarcia).

CZEŚĆ EKSPERYMENTALNA

Materiały i sposób wykonania elektrod

Badane elektrody wykonano z naturalnych próbek chalkopirytu ze złóż LGOM, (Lubin Zach.) i złoża japońskiego. Badania rentgenograficzne wykazały dużą czystość tych minerałów (ok. 98% CuFeS_2).

Wybraną próbkę minerału szlifowano i obrabiano ręcznie na papierze ściernym do postaci prostopadłościanu o powierzchni ścian ok. 0,3-0,4 cm^2 . Kontakt elektryczny próbki z przewodem miedzianym osiągnęto za pomocą przewodzącej żywicy epoksydowej (Traduct BA-2902) firmy Tracon (USA). Po utwardzeniu połączenia próbkę zalewano żywicą nieprzewodzącą, elektrodę po związaniu żywicy szlifowano i polerowano na mokro papierami ściernymi 600 i 800. W podobny sposób wykonano elektrody metalowe, do przygotowania których wykorzystano próbki z czystego żelaza Armco, ze spektralnie czystej miedzi, ołowiu oraz stali chromoniklowej 1H18N9T.

Roztwory

Roztwory sporządzono z odczynników cz.d.a. i wody podwójnie destylowanej. Pomiary prowadzono w odtlenionych roztworach o pH 4,65 (bufor octanowy) i pH 9,2 (bufor boranowy). Ponieważ roztwory EtX łatwo ulegają rozkładowi (Jones i Woodcock 1982, Harris 1984), przygotowywano je świeże przed każdą serią pomiarową z przekrystalizowanego w acetonie ksantogenu (Loba-Chemie, Austria). Roztwory siarczku sodowego otrzymywano przez dodanie wcześniej przygotowanego 0,1 M roztworu Na_2S do odpowiedniego roztworu buforowego. Do odtlenienia roztworów przed pomiarami używano azotu odtlenianego w podwójnej płucze pirogallolowej.

Aparatura i pomiary

Pomiary woltamperometryczne prowadzono w układzie trójelektrodowym. Wszystkie potencjały mierzono względem nasyconej elektrody kalomelowej (NEK). Szczegóły dotyczące pomiarów można znaleźć we wcześniejszych pracach (Chmielewski i Lekki, 1989; Chmielewski i Wheelock, 1991).

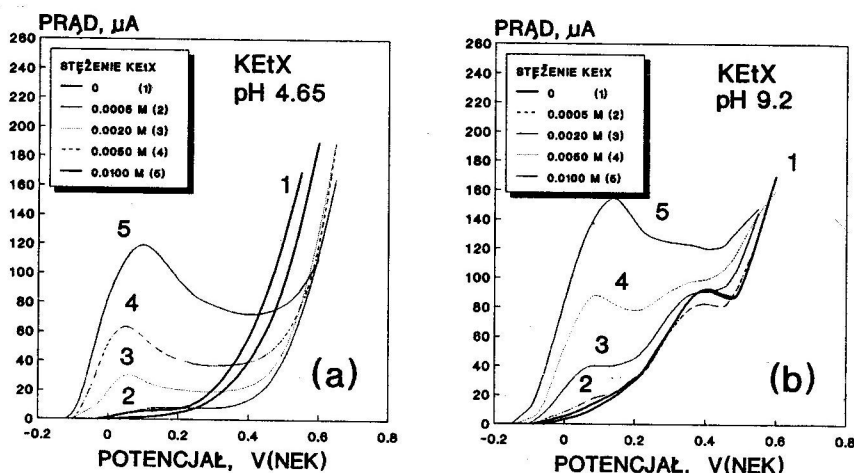
Pomiary potencjometryczne rejestrowano w ciągu ok. 5 min. dla elektrody chalkopirytowej i metalowej, a następnie elektrody zwierano i rejestrowano potencjał zwarcia, zaś po rozwarciu rejestrowano potencjał elektrody chalkopirytowej.

WYNIKI I ICH DYSKUSJA

Polaryzacja elektrody chalkopirytowej w roztworach KEtX

Rysunki 1a i b przedstawiają serie pomiarów woltamperometrycznych elektrod chalkopirytowych w roztworach buforowych o pH 4,65 i pH 9,2, zawierających i nie zawierających etylowy ksantogenu potasowy (KEtX). Przebiegi krzywych potencjał-prąd zarejestrowane w czystych buforach dla obu próbek minerałów pochodzących z różnych złóż były identyczne, potwierdzając dużą ich czystość oznaczoną rentgenograficznie.

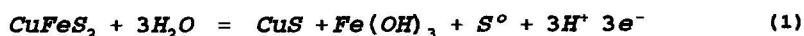
Krzywe woltamperometryczne zarejestrowane w buforach ilustrują proces anodowego utleniania chalkopirytu od potencjału spoczynkowego do około 0,5 V (NEK). Do ok. 0,25 V prąd anodowy jest niewielki, co świadczy o tym, że anodowe utlenianie chalkopirytu jest w tym obszarze nieznaczne. Wzrost prądu przy potencjałach wyższych od 0,25 V dowodzi przyspieszenia procesu utleniania minerału. Krzywe



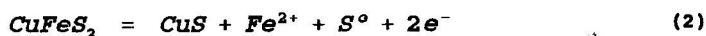
Rys.1. Krzywe voltamperometryczne dla chalkopirytu w roztworach buforowych o pH 4,65 (a) i 9,2 (b) zawierających KEtX.

Fig.1. Voltammetric curves for chalcopyrite electrode in buffered solutions of KEtX; (a) - pH 4.65, (b) - pH 9.2.

pokazane na rys.1b różnią się od krzywych z rys. 1a, a różnice wynikają ze zmiany szybkości i mechanizmu utleniania chalkopirytu w zależności od pH roztworu (Gardner i Woods 1979):



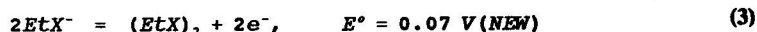
w roztworach zasadowych (rys.1b) i



w roztworach kwaśnych (rys.1a). Dla pH 9,2 i przy potencjale 0,4 V pojawia się pik (rys.1b), pochodzący od $\text{Fe}(\text{OH})_3$ tworzącego się zgodnie z reakcją (1). Piku anodowego w tym zakresie potencjałów nie obserwuje się dla pH 4,65, tj. wówczas gdy anodowe utlenianie chalkopirytu przebiega według reakcji (2).

Elektrochemiczne utlenianie chalkopirytu zostało potwierdzone metodami spektroskopii XPS (Buckley et al. 1985). Stwierdzono, że w zależności od pH w pierwszym etapie ma miejsce wydzielenie CuS , S^0 oraz Fe lub $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Ponowny wzrost prądu przy potencjałach wyższych od 0,5 V spowodowany jest roztwarzaniem chalkopirytu z wydzieleniem jonów Fe^{2+} i Cu^{2+} (roztwory kwaśne) lub tworzeniem stałych produktów hydrolizy tych jonów (roztwory alkaliczne).

Wzrost prądu anodowego w obecności KEtX (rys.1a, b) obserwowano w zakresie potencjałów, w którym szybkość utleniania samego minerału była niewielka. Ponieważ kształt pików rejestrowanych przy potencjale od ok. 0,06 do 0,1 V nie był zależny od pH roztworu, za najbardziej prawdopodobną przyjęto reakcję tworzenia dwuksantogenu:



co zgodne jest z najnowszymi danymi spektroelektrochemicznymi (Leppinen et al. 1988, 1989).

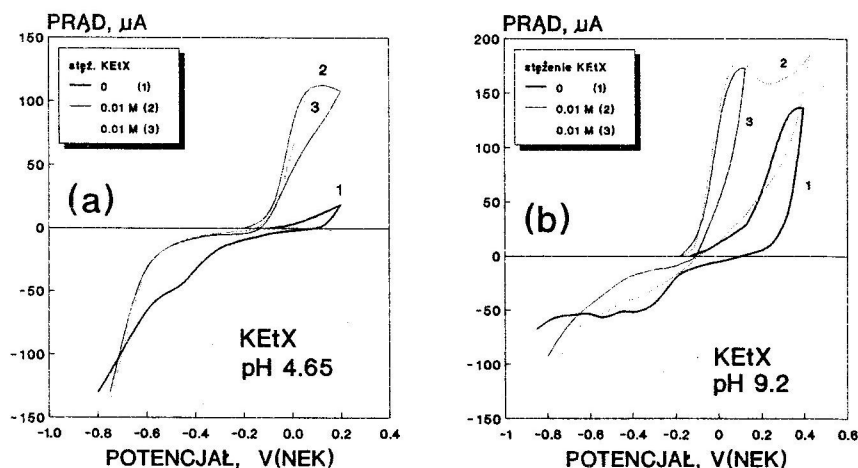
Wzrost natężenia prądu anodowego w układzie CuFeS_2 - KEtX obserwowany jest do potencjału około 0,1 V (rys. 1a,b). Powyżej potencjału 0,1 V widoczny jest spadek natężenia, a następnie ponowny wzrost przy potencjałach wyższych od 0,4 V (dla stężenia $\text{KEtX} = 0,005\text{M}$), związany z utlenianiem samego chalkopiryty. Można więc przyjąć, że zahamowanie procesu utlenienia EtX^- do $(\text{EtX})_2$ na chalkopirycie spowodowane jest obecnością dwuksantogenu (Allison et al. 1972). Późniejsze badania (Richardson i Walkera 1985) wykazały możliwość tworzenia połączenia CuEtX na powierzchni chalkopiryty w reakcji:



Potencjał równowagowy tej reakcji, wyliczony dla stężenia KEtX przyjętego w pracy Richardsona i Walkera ($2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$), wynosi -0,34 V i jest zgodny z potencjałem początku flotacji chalkopiryty, którego wartość leży nieco poniżej potencjału równowagowego reakcji tworzenia $(\text{EtX})_2$. Elektrochemiczne badania (Roos et al. 1990) uzupełnione testami flotacyjnymi doprowadziły do wniosku, że największa hydrofobowość chalkopiryty w roztworach KEtX związana jest z równoczesnym pojawieniem się na powierzchni tego minerału CuEtX i $(\text{EtX})_2$. Autorzy ci przyjęli również, że początkowi flotacji przy potencjałach niższych od -0,3 V (NEK) odpowiada bezpośrednia reakcja chalkopiryty z ksantogenianem z utworzeniem CuEtX . Roos sugeruje również możliwość tworzenia CuEtX w reakcji między produktami utlenienia chalkopiryty i jonami EtX^- z roztworu.

Istotna zmiana poglądów na temat mechanizmu hydrofobizacji CuFeS_2 nastąpiła z chwilą zastosowania analizy produktów powierzchniowych za pomocą spektroskopii FTIR (Fourier Transform Infrared) "in situ" (Leppinen et al. 1988). Bez względu na proponowany mechanizm, najistotniejsze stało się wykazanie przez autorów braku flotacji ksantogenianowej chalkopiryty przy potencjale niższym od -0,3 V (NEK), to jest w zakresie, gdzie wg naszych wyników nie obserwuje się jeszcze utleniania KEtX (rys. 1a, b). Reakcję (4) należy traktować z dużą ostrożnością, ponieważ nie przedstawiono żadnych dowodów obecności obu produktów na powierzchni CuFeS_2 . Późniejsze spektroelektrochemiczne wyniki Leppinena i współpracowników kwestionują poprawność tej reakcji. Analiza widm FTIR - ATR (Fourier Transform Infrared - Attenuated Total Reflexion) "in situ" pokazuje, że tworzenie CuEtX nie następuje zanim chalkopiryt nie utleni się do wolnego jonu Cu^{2+} . Widma "in situ" ATR dla układu CuFeS_2 - KEtX (pH 9,2, stężenie $\text{KEtX} = 10^{-3} \text{ M}$) (Leppinen 1988) pokazały, że dwuksantogen jest pierwszą formą, jaka pojawia się na powierzchni chalkopiryty przy potencjale 0,15 V. Miedziawy ksantogenian etylu współistnieje z dwuksantogenem od wartości potencjału 0,3V, czyli od początku utleniania samego chalkopiryty. W świetle powyższych danych najpoprawniejsza wydaje się interpretacja otrzymanych przez nas wyników zgodnie z mechanizmem podanym przez Leppinena i współpracowników.

Redukcja katodowa jest jedną z metod identyfikacji produktów utworzonych na elektrodzie w procesie anodowym. Pozwala ona na określenie potencjałów, przy których możliwa będzie desorpcja tych produktów. Z rysunków 2a i b widać, że krzywe katodowe (1) dla chalkopiryty, zarejestrowane w czystych roztworach buforowych, różnią się od krzywych katodowych (2, 3) rejestrowanych w roztworze KEtX . W czystym roztworze buforowym o pH 9,2 (rys. 2b) pojawiają się dwa piki przy -0,4 V i -0,55 V, odpowiadające redukcji $\text{Fe}(\text{OH})_3$ i siarki elementarnej. Dla pH 4,65 (rys. 2a) przy potencjale -0,5 V obserwowany jest tylko pik redukcji siarki. W roztworach zawierających KEtX prądy katodowe są mniejsze



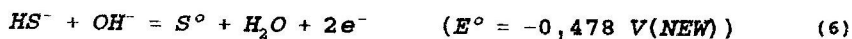
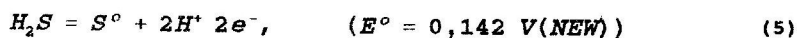
Rys.2. Krzywe anodowe i katodowe dla elektrody chalkopirytowej w roztworach buforowych o pH 4,65 i 9,2 w obecności KEtX

Fig.2. Anodic and cathodic curves for chalcopirite electrode in buffered solutions of KEtX; (a) - pH 4.65, (b) - pH 9.2

od rejestrowanych w roztworach bez ksantogenu. Jest to spowodowane blokowaniem powierzchni chalkopirytu przez dwuksantogen, którego redukcji towarzyszy większe nadnapiecie niż redukcji S^0 i $Fe(OH)_3$. Począwszy od potencjału $-0,6$ V obserwuje się wzrost prądu odpowiadający katodowej redukcji (desorpcji) dwuksantogenu według reakcji odwrotnej do reakcji (3). Prądy redukcji rosną ze wzrostem ilości wydzielonego dwuksantogenu.

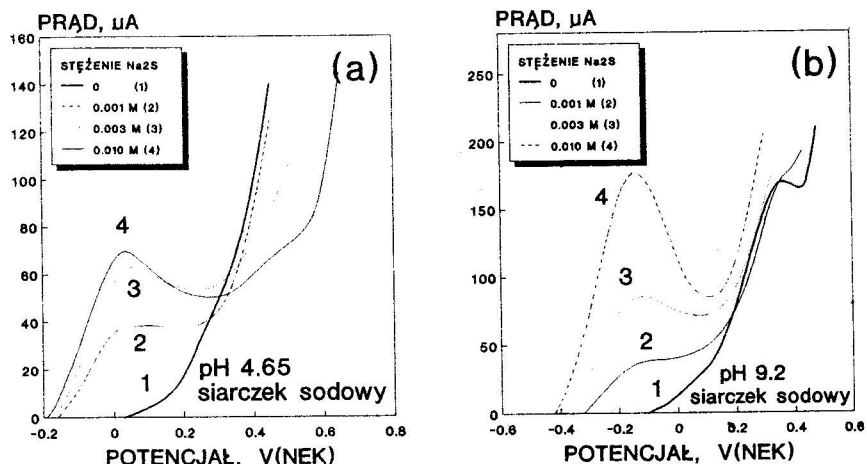
Polaryzacja elektrody chalkopirytowej w roztworach siarczku sodowego

Chalkopiryt może ulegać flotacji bezkolektorowej (Gardner i Woods 1979, Walter et al. 1986, Heyes i Trahar 1977). Hydrofobowość tego minerału wywołana jest obecnością siarki, która na jego powierzchni pojawia się bądź w wyniku utlenienia samego minerału (reakcje 1 i 2), bądź w wyniku utlenienia się H_2S , jonów HS^- i S^{2-} na powierzchni chalkopirytu:



Najnowsze dane elektrochemiczne (Woods et al. 1988) wykazały ponadto możliwość tworzenia polisiarczków S_x^{2-} obok elementarnej siarki. Gardner i Woods (1979) określili potencjał, przy którym następuje wydzielanie elementarnej siarki (reakcja 1 i 2). Jest to wartość bliska potencjałowi, przy którym obserwowano (Guy i Trahar 1985) początek bezkolektorowej flotacji chalkopirytu.

Rysunki 3a i b przedstawiają krzywe anodowe zarejestrowane na elektrodzie chalkopirytowej w roztworach Na_2S . Maksimum pików utleniania H_2S i HS^- , rosnących ze stężeniem siarczku, występuje przy

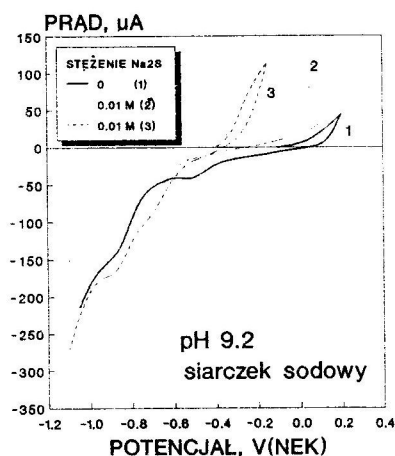


Rys.3. Krzywe woltamperometryczne dla elektrody chalkopirytowej w roztworach buforowych o pH 4,65 (a) i 9,2 (b) zawierających siarczek sodowy

Fig.3. Voltammetric curves for chalcopyrite electrode in buffered solutions of Na_2S : (a) - pH 4.65, (b) - pH 9.2

potencjałe ok. 0 V(NEK). Wydzielające się na powierzchni chalkopirytu produkty blokują tę powierzchnię, powodując spadek natężenia prądu w zakresie potencjałów od 0 V do 0,3 V. Wzrost prądu przy potencjałach wyższych od 0,3 V wiąże się z anodowym roztrawianiem samego chalkopirytu.

Obecność elementarnej siarki (blokującej powierzchnię elektrody) jako rezultat utleniania H_2S , można z całą pewnością stwierdzić jedynie w doświadczeniach prowadzonych w roztworach o pH 4,65 (rys.3a). Pomiary w roztworach o pH 9,2 (rys.3b) nie wykazały hamowania procesu anodowego przy potencjałach wyższych od 0,1 V. Potwierdzono tym samym słuszność wniosków Woodsa i współpracowników (Woods et al. 1988), którzy wykazali przeważający udział polisulfidów (S_x^{2-}) w produktach utleniania HS^- na elektrodzie chalkopirytowej w roztworach alkalicznych. Pomiary na elektrodzie chalkopirytowej wykazały (Hamilton i Woods 1984), że utlenienie jonów HS^- do S^{2-} na powierzchni CuFeS_2 przy pH 9,2 jest silniej hamowane niż np. na złocie, galenie czy pirycie. Przyczyną hamowania jest obecność stałych produktów utleniania chalkopirytu (polisulfidów). Stwierdzono równocześnie, że potencjał redukcji siarki na chalkopirycie jest o około 0,2 V przesunięty w kierunku katodowym w porównaniu z potencjałem dla pirytu czy galeny. Przesu-



Rys.4. Krzywe woltamperometryczne dla układu $\text{CuFeS}_2\text{-Na}_2\text{S}$ (bufor pH 9,2)

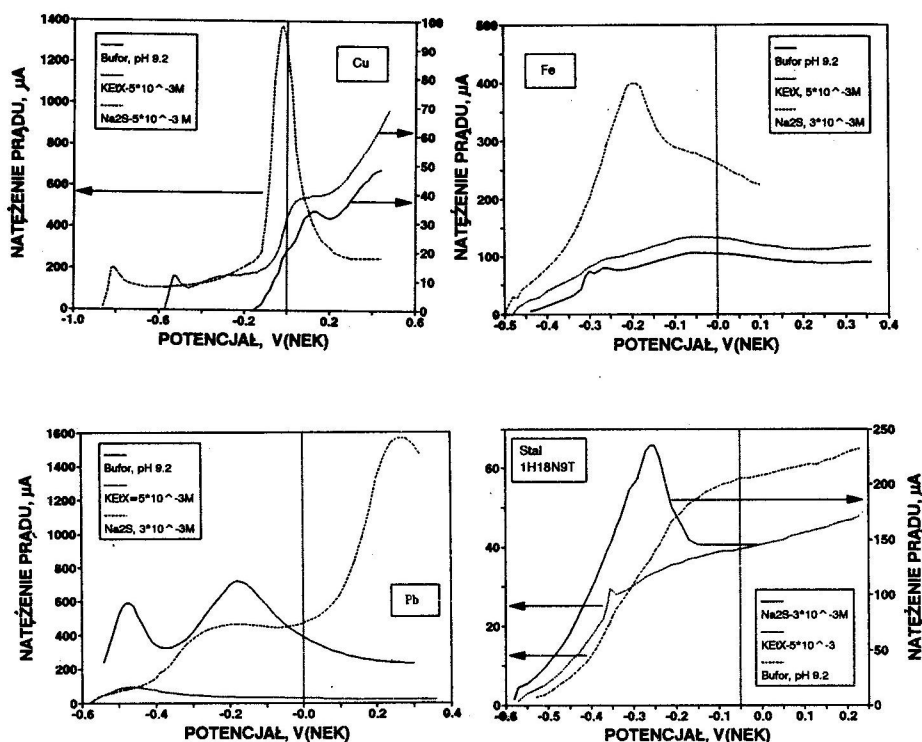
Fig.4. Voltammetric curves for $\text{CuFeS}_2\text{-Na}_2\text{S}$ system (buffer pH 9.2))

niecie takie widoczne jest również na krzywych katodowych zarejestrowanych przy pH 9,2 (rys.4).

Katodowa polaryzacja CuFeS_2 , następująca po procesie anodowym (rys.4), pozwala zidentyfikować obecność produktów na powierzchni i określić potencjał ich redukcji. Krzywą 1 zarejestrowano w czystym roztworze buforowym, kolejne (2 i 3) ilustrują katodową redukcję różnej ilości siarki wydzielonej z roztworu Na_2S . Stąd od wartości potencjału -0,6 V widoczny jest wzrost prądu katodowego, związany z redukcją siarki wydzielonej w procesie anodowym. Próby identyfikacji siarki na powierzchni chalkopirytu i powiązanie jej ilości z flotowalnością nie doprowadziły dotychczas do jednoznacznych wniosków (Luttrell i Yoon 1984).

Jednak bez względu na mechanizm hydrofobizacji bezkolektorowej, z pomiarów voltamperometrycznych można określić zarówno zakresy potencjałów, w których dochodzi do utworzenia produktów hydrofobowych, jak też zakresy potencjałów redukcji produktów hydrofobowych, np. w wyniku tworzenia mikroogniw.

Jeśli więc wywołane zostaną zmiany potencjału na granicy chalkopiryt-roztwór (dodanie utleniacza lub reduktora, utworzenie mikroogniw) spodziewać się można istotnych zmian w stopniu pokrycia minerału kolektorem lub siarką, a stąd i istotnych zmian flotowalności minerału.



Rys.5. Polaryzacja elektrod Cu, Fe, Pb i stali 1H18N9T w roztworach KEX i Na_2S o pH 9,2

Fig.5. Polarization of Cu, Fe, Pb, and 1H18N9T steel electrodes in KEX and Na_2S solutions (pH 9.2)

Korozja anodowa metali w obecności KEtX i Na_2S

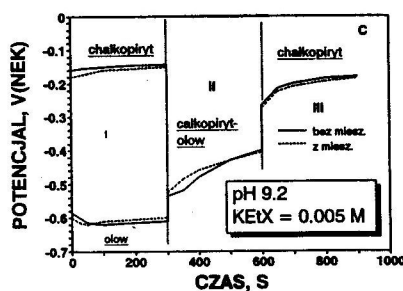
Ponieważ w krótkozwartym ogniwie siarczek-metal, ten ostatni pełni zwykle rolę anody, wykonano pomiary polaryzacji anodowej elektrod metalowych w czystych buforach. w obecności KEtX oraz Na_2S , a przykładowe zależności przedstawiono na rys. 5a, b, c, d. Na podstawie otrzymanych wyników można przyjąć, że korozja żelaza, miedzi, ołowiu i stali 1H18N9T będzie bardziej intensywna w obecności Na_2S niż KEtX, a jej efektem będzie tworzenie siarczków lub ksantogenianów odpowiednich metali. Zwiększonej korozji metali towarzyszyć będą zwiększone efekty galwaniczne par: chalkopiryt-metal. Okazało się, że można oczekiwać wzrostu efektu galwanicznego w obecności siarczków zarówno w roztworach słabo kwaśnych (pH 4,65), jak i w alkalicznych (pH 9,2). Można też oczekiwać, że efekty galwaniczne ulegną zwiększeniu w środowisku słabokwaśnym w obecności KEtX.

Pomiary potencjałów zwarcia

Chalkopiryt znajdujący się w kontakcie z metalem o niższym niż ten mineral potencjale spoczynkowym (bardziej aktywnym anodowo) stanie się katodą w tak utworzonym ogniwie. Wpływ ogniwa na proces wiązania kolektora lub wydzielania hydrofobowej warstewki siarki zależy od głębokości zmian potencjału CuFeS_2 zwanego z metalem. Zmiany potencjału ziarn chalkopiryty na bardziej ujemne mogą prowadzić do hamowania sorpcji kolektora lub wręcz do jego desorpcji. Efekt ten można najlepiej ocenić porównując wartości potencjałów par galwanicznych CuFeS_2 -metal ze zmierzonymi wcześniej (rys. 1 i 3) krzywymi woltamperometrycznymi chalkopiryty w obecności KEtX lub Na_2S .

Na rys. 6 pokazano przykładowy pomiar potencjałów rozwartych (I) i zwartych (II) elektrod ołowianej i chalkopirytowej oraz potencjału elektrody chalkopirytowej po rozwarciu (III) w roztworze buforowym o pH 9,2 w obecności KEtX. W tabeli I zestawiono natomiast wartości potencjałów chalkopiryty i potencjałów zwarcia dla wszystkich badanych par elektrod. Pomiary wykazały, że największe obniżenie potencjału chalkopiryty ma miejsce w przypadku jego zwarcia z żelazem i ołowiem; najmniejsze zaś w przypadku zwarcia z miedzią i stalą 1H18N9T.

Porównanie wartości potencjałów zwarcia chalkopiryt-metal z wynikami pomiarów woltamperometrycznych chalkopiryty w obecności ksantogenianu lub siarczku sodowego prowadzi do wniosku, że kontakt ziarn chalkopiryty z żelazem lub ołowiem wywołuje znaczne obniżenie potencjału chalkopiryty. Takie obniżenie zawsze uniemożliwi wydzielanie lub doprowadzi do zredukowania hydrofobowych produktów wydzielonych na chalkopirycie. Kontakt ziaren chalkopiryty z miedzią lub stalą 1H18N9T spowoduje mniejsze efekty lub nie wywoła ich w ogóle, w zależności od pH roztworu. Biorąc jednak pod uwagę elektrochemiczny charakter oddziaływań chalkopiryt-KEtX lub chalkopiryt - S^{2-} i HS^- uzyskane zależności uświadamiają konieczność uwzględniania efektów galwanicznych, które w pewnych przypadkach mogą drastycznie zmienić właściwości flotacyjne chalkopiryty.



Rys. 6. Potencjały spoczynkowe i potencjały zwarcia w układzie CuFeS_2 -Pb w roztworze o pH 9,2

Fig. 6. Rest potentials and short circuit potentials for CuFeS_2 -Pb system (pH 9.2)

Tabela 1. Porównanie potencjałów spoczynkowych chalkopirytu z potencjałami zwarcia chalkopiryt-metal w roztworach KEtX i Na_2S

ROZTWÓR	POTENCJAŁ, V (NEK)				
	CuFeS_2	$\text{CuFeS}_2\text{-Fe}$	$\text{CuFeS}_2\text{-Pb}$	$\text{CuFeS}_2\text{-Cu}$	$\text{CuFeS}_2\text{-stal}$
roztwór buforowy, pH 4.65	+0.04 - +0.09	-0.57	-0.48	-0.02	-0.10
rozt. bufor., pH 4.65 + 0.005 M KEtX	-0.06 - +0.08	-0.60	-0.53	-0.10	-0.14
rozt. bufor., pH 4.65 + 0.005 M Na_2S	-0.04 - +0.05	-0.69	-0.52	-0.18	-
rozt. buforowy, pH 9.2 + 0.005 M Na_2S	-0.10 - -0.14	-0.23	-0.47	-0.10	-0.15
rozt. buforowy, pH 9.2 + 0.005 M KEtX	-0.1 - -0.15	-0.36	-0.40	-0.22	-0.26
rozt. buforowy, pH 9.2 + 0.005 M Na_2S	-0.32	-0.45	-0.50	-0.36	-

PODSUMOWANIE

Woltamperometryczne pomiary elektrody chalkopirytowej w roztworach KEtX i Na_2S wykazały, że elektrochemiczne procesy wiązania ksantogenianu oraz wydzielania produktów utlenienia jonów siarczkowych zachodzą w zakresie potencjałów, w którym nie obserwuje się utleniania samego chalkopirytu. W oparciu o uzyskane wyniki i dane literaturowe stwierdzono, iż produktem utlenienia KEtX , zarówno w roztworach kwaśnych jak i alkalicznych, jest dwuksantogen $(\text{EtX})_2$, zaś produktem utlenienia jonów siarczkowych jest siarka (roztwory kwaśne) lub mieszanina siarki i wielosiarczków (roztwory alkaliczne).

Pomiary polaryzacji elektrod Fe, Pb, Cu i stali 1H18N9T oraz potencjałów zwarcia w układach chalkopiryt-metal wykazały możliwość powstawania ogniw galwanicznych, w których chalkopiryt pełni funkcje katody. W wyniku efektów galwanicznych zachodzi znacznie obniżenie potencjału chalkopirytu. Efekt ten może doprowadzić do całkowitego zahamowania wydzielania $(\text{EtX})_2$ i S^0 (miedź, stal), bądź do katodowej redukcji i desorpcji wcześniej utworzonych produktów. Można zatem oczekiwać istotnego obniżenia flotowalności chalkopirytu w przypadku jego kontaktu z tymi metalami.

Niniejsza praca została wykonana w ramach Projektu Badawczego Nr 3 0336 91 01, finansowanego przez Komitet Badań Naukowych.

LITERATURA

- Adam K., Natarajan K. A., Iwasaki I., *Int. J. Min. Process.* 12(1984)39-54.
 Adam K., Iwasaki I., in: *Proc. Inter. Symp. on Electrochemistry in Mineral and Metal Process.*, Eds: P.E. Richardson, S. Srinivasan and R. Woods, *Electrochem. Soc. Inc.*, Pennington, (1984) p.66.
 Allison S.A., Gould L.A., Nicol M.J., Granville A., *Metall. Trans.*, 3(10)- (1972)2613-2618.
 Buckley A.N., Woods R., in: *Electrochemistry in Mineral and Metal Processing.*, Eds. P.E. Richardson, S. Srinivasan, R. Woods, *The Electrochemical Society, Inc.*, Pennington 1984, p.286-297.
 Bushell L.A., Veitch M.L., *J. South. Afr. Inst. Min. Met.* 76(1975)143.

- Chmielewski T., Lekki J., *Minerals Engng.*, 2(3)(1989)387-391.
- Chmielewski T., Wheelock T.D., in: *Processing and Utilization of High Sulfur Coals IV*, P.R.Dugan, D.R.Quigley, and Y.A.Attia (Eds.), Elsevier, Amsterdam 1991, pp.295-307.
- Fahlstrom P. H., Discussions., *Proceed.Int.Min.Process.Congr.* 1960, I.M.M., London, p.382.
- Gardner J. R., Woods R., *Int.J.Minor.Process.*, 6(1979)1-16.
- Gardner J.R., Woods R., *J.Electroanal.Chem.*, 100(1979)447-459.
- Guy P.J., Trahar W.J., in: *Flotation of Sulphide Minerals*, K.S. Eric Forssberg (Editor) Elsevier, Amsterdam - Oxsford - New York - Tokio, 1985, pp.91- 109.
- Hamilton I.C., Woods R., *J.Electroanal.Chem.*, 118(1981)327-343.
- Hamilton I.C., Woods R., in: *Electrochemistry in Mineral and Metal Processing*, Richardson P.E., Srinivasan S., Woods R., (Editors), *Electrochem. Soc. Inc.*, Pennington 1984, pp.250-285.
- Harris P.J., *S.Afr.J.Chem.*, 37(1984)91-95.
- Heyes G.W., Trahar W.J., *Int.J.Minor.Process.* 4(1977)317-344.
- Janetski N.D., Woodburn S.I., Woods R., *Int.J.Minor. Process.*, 4(1977)227- 239.
- Jones M.H., Woodcock J.T., *Int.J.Minor.Process.* 10(1982)1-24.
- Leppinen J.O., Basilio C.I., Yoon R.H., in: *Electrochemistry in mineral and metal processing II*, Richardson P.E., Woods R. (Editors), *Electrochem.Soc.Inc.*, Pennington 1988, pp.49-65.
- Leppinen J.O., Basilio C.I., Yoon R.H., *Int.J.Minor.Process.*, 26(1989)259- 274.
- Luttrell G.H., Yoon R.H., *Int.J.Min.Proces.*, 1984, In press.
- Majima H., Takeda M., *Trans SME/AIME*, 241(1968)431.
- Nowak P., Krauss E., Pomianowski A., *Hydrometallurgy* 12(1984) 95-110.
- Pavlica J.J., Iwasaki I., *SME/AIME*, 272(1984)1885.
- Rao S.R., Moon K.S., Leja J., M.C. Fuerstenau (Editor), *Flotation*, A.M. Gaudin Memorial Volume, Vol.1. *Am.Inst.Min.Metall. Eng.*, 1976, p.509.
- Ray M., Formanek V., in: *Proceed.Int.Min.Process.Congr.* 1960, I.M.M. London, p.343.
- Richardson P.E., Maust E.E., Jr., in: M.C. Fuerstenau (Editor), *Flotation*, A.M. Gaudin Memorial Volume, Vol.1. *Am.Inst.Min.Metall. Eng.*, 1976 p.364-392.
- Richardson P.E., Walker G.W., in: *Proc. XVth Int. Min. Proc. Congres, Cannes, tom II*, pp.198-210, 1985.
- Roos J.R., Celis J.P., Sudarsono A. S., *Int.J.Minor.Process.*, 28(1990)- 231-245.
- Walker G.W., Stout III J.V., Richardson P.E., *Int.J.Minor.Process.*, 12(1984)55-72.
- Walker G.W., Watters C.P., Richardson P.E., *Int.J.Minor.Process.*, 18(1986)- 119-137.
- Woods R., *J.Phys.Chem.*, 75(1971)354-362.
- Woods R., Constable D.C., Hamilton I.C., in: *Electrochemistry in Mineral and Metal Processing II*, Richardson P.E., Woods R. (Editors), *The Electrochem.Soc.Inc.*, Pennington 1988, pp.113-130.

CHMIELEWSKI T. and WALASZEK B., *Electrochemical processes in the CuFeS₂-K₂EtX and CuFeS₂-Na₂S systems. Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 25 (1992), 111-121 (Polish text)

Potentiometric, voltammetric and short circuit potential measurements have been performed with CuFeS₂ to determine the electrochemical conditions of formation of dixanthogen and deposition of elemental sulphur by oxidation of S²⁻ and HS⁻ ions as well as reduction of both (EtX)₂ and S₀ on the chalcopyrite surface. An essential influence of the applied potential was established on formation of (EtX)₂ and S⁰. The evidences were also presented indicating remarkable decrease of the potential due to galvanic contact of CuFeS₂ with Fe, Pb, Cu, and stainless steel. This leads to the reduction of hydrophobic products on the mineral surface. The significant decrease in flotation recovery is expected for chalcopyrite being short circuited with examined metals.