

Janusz Laskowski
 Profesor Visitante
 Departamento de Minas
 Universidad de Chile, SANTIAGO

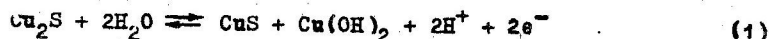
FLOTACJA NIESIARCZKOWYCH MINERAŁÓW MIEDZI

Do minerałów niesiarczkowych miedzi, ważnych gospodarczo, należy przede wszystkim zaliczyć malachit $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, chryzokolę $\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, oraz tenoryt CuO i kupryt Cu_2O . Flotacja tych minerałów staje się coraz częściej jednym z głównych problemów badawczych ośrodków naukowych w krajach eksploatujących złoża rud miedzi i produkujących miedź.

Doniesienie niniejsze jest próbą wstępnego zebrania i przedstawienia danych nakreślających jeden z kierunków badań i jako takie nie pretenduje do wysuwania poglądów ugruntowanych i do końca sprawdzonych.

Wnioski wynikające z badań elektrochemicznych chalkozynu

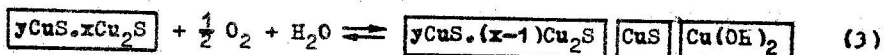
W roku 1960 M. Sato (1) w obszernej publikacji poświęconej badaniom elektrochemicznym minerałów siarczkowych podał następującą reakcję utleniania chalkozynu

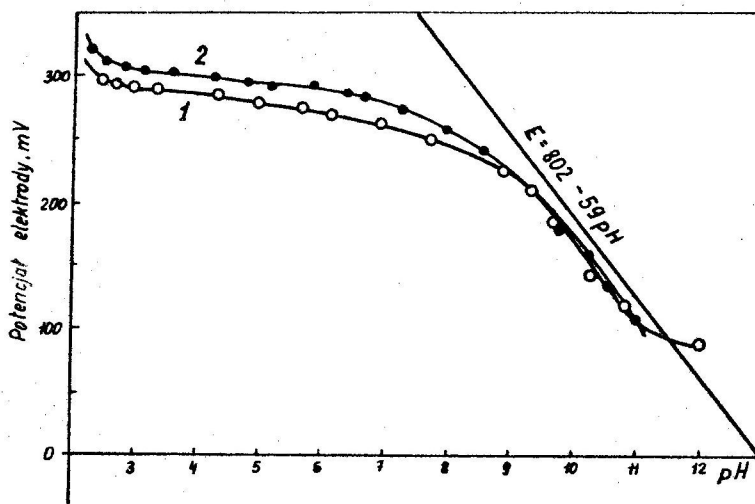


$$\Delta h = 0,802 - 0,0594 \text{ pH} \quad (2)$$

W metodyce doświadczalnej zastosowanej w swoich badaniach Sato mierzył równocześnie potencjał redox układu (E_h) i potencjał elektrody chalkozynowej (E). Przez zastosowanie odpowiednich związków (redox) otrzymano warunki, w których $E = E_h$, co pozwalało interpretować wartość potencjału E w oparciu o dane termodynamiczne. Zależność podana przez Sato została potwierdzona ostatnio przez Lekkiego i Laskowskiego (2) w badaniach, w których użyto chalkozyn syntetyczny.

Pomiary potencjału elektrody - jak to widać z rys. 1 - pokrywają się z wartościami liczonymi z równania (2). Dla wytłumaczenia tej zależności zaproponowano równanie:





Rys. 1. Potencjał elektrody chalkozynowej (chalkozyn syntetyczny) w funkcji pH

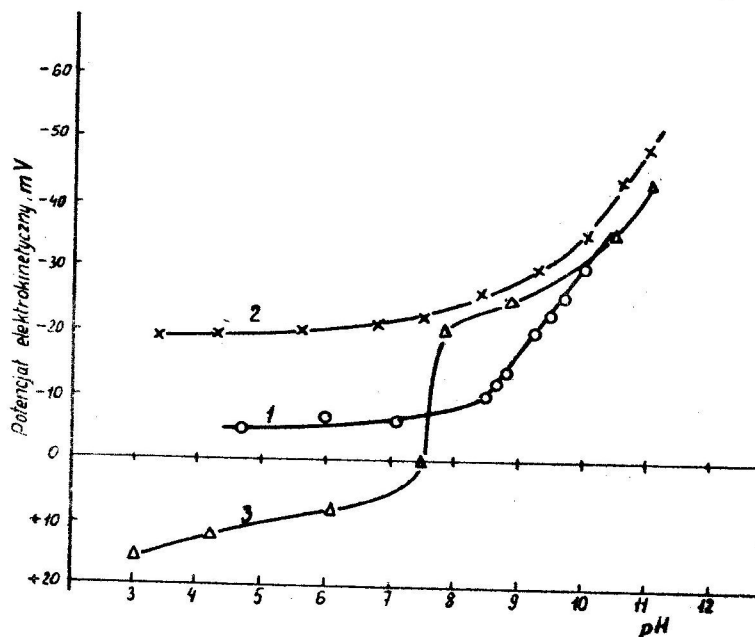
1 - tylko w obecności HCl lub NaOH; 2 - 10^{-4} M roztwór CuSO_4

Równanie to tłumaczy reakcje zachodzące w chalkozynie (3) z CuS dyfundującym w głąb elektrody chalkozynowej i $\text{Cu}(\text{OH})_2$ dyfundującym do roztworu. Wyniki doświadczenia wskazują dodatkowo, że dyfuzja tych produktów, będąc prawdopodobnie procesem powolnym, nie nadąża z ich usuwaniem w wyniku czego powierzchnia chalkozynu pokryta jest warstewką wodorotlenku miedzi. Przy takiej interpretacji ładunek powierzchni chalkozynu w roztworach wodnych (w środowisku alkalicznym) można tłumaczyć amfoterycznym charakterem $\text{Cu}(\text{OH})_2$ podobnie jak to się robi dla powierzchni minerałów tlenkowych.

Dodatkowe potwierdzenie dla takiego wniosku znaleziono w pomiarach potencjału elektrokinetycznego chalkozynu (rys. 2). Na rysunku tym pokazano również krzywe 2 i 3 zaczerpnięte z pracy Ostereichera i McGlashana (4). Krzywa 2 odnosi się do chalkozynu świeżego, krzywa 3 do chalkozynu utlenianego przez 24 godz. powietrzem w środowisku wodnym przy pH = 9. Przebieg obu krzywych w zasadzie potwierdza nasze pomiary wskazując, że nasze doświadczenia były prawdopodobnie wykonane na chalkozynie w pewnym stopniu utlenionym.

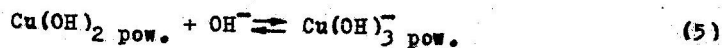
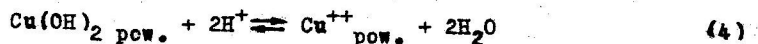
Krzywa 1 na rys. 2 wyraźnie dzieli się na dwie części: dla pH > 8 i dla pH < 8. Sugeruje to różną budowę powierzchni chalkozynu w tych obszarach pH. Część krzywej dla pH > 8 odpowiada odcinkowi opisywanemu równaniem (2) na rys. 1. Przyjmując, że w tych warunkach na powierzchni występuje $\text{Cu}(\text{OH})_2$, z przecięcia prostej części krzywej 1 na rys. 2 z osią $\xi = 0$ otrzymuje się ZPC dla $\text{Cu}(\text{OH})_2$ poniżej pH 8. W publikacji Yoon'a i

Salmana (5) znaleziono ZPC dla $\text{Cu}(\text{OH})_2$ pomiędzy pH 7,7 - 7,3. Zgodność ta wydaje się być zupełnie wystarczająca i wskazuje, że w warunkach alkalicznych na powierzchni chalkozynu występuje rzeczywiście warstewka $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

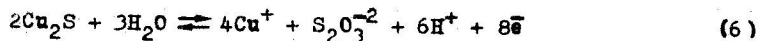


Rys. 2. Potencjał elektrokinetyczny chalkozynu w funkcji pH
1 - pomiary własne (2); 2 - świeży chalkozyn (4); 3 - chalkozyn utleniany powietrzem w roztworze wodnym o pH 9 (4)

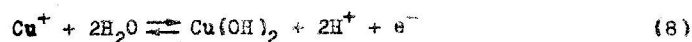
Potwierdzeniem dla tego rodzaju wniosków jest również cytowana już praca Ostereichera i McGlashana (4). Dowodzą oni, że produktem utlenienia powierzchni chalkozynu jest CuO , który z wodą daje $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Dla wyłuszczenia ładunku elektrycznego powierzchni chalkozynu zaproponowali oni następujące reakcje



Warto tu również zwrócić uwagę na publikacje Abramowa (6). Wykazuje on, że na powierzchni chalkozynu w środowisku o pH < 9 występuje $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, a $\text{Cu}(\text{OH})_2$ przy pH > 9. Między innymi przytacza następujące reakcje dla opisanego zachodzących na powierzchni chalkozynu

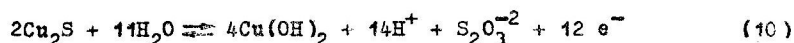


$$Eh = + 0,716 + \frac{1}{2} \cdot 0,059 \lg [Cu^{+}] - \frac{3}{4} \cdot 0,059 \cdot pH + \frac{1}{8} \cdot 0,0591 \lg [S_2O_3^{-2}] \quad (7)$$



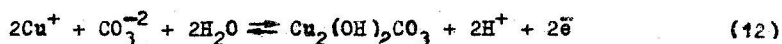
$$Eh = + 0,697 - 0,059 \cdot \lg [Cu^{+}] - 2 \cdot 0,059 \cdot pH \quad (9)$$

Ze sumowania tych reakcji otrzymano (7)



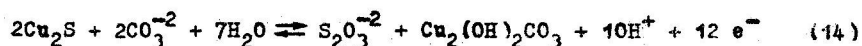
$$Eh = + 0,710 - \frac{7}{6} \cdot 0,059 \cdot pH + \frac{1}{12} \cdot 0,059 \cdot \lg [S_2O_3^{-2}] \quad (11)$$

Abramow podaje również równania:



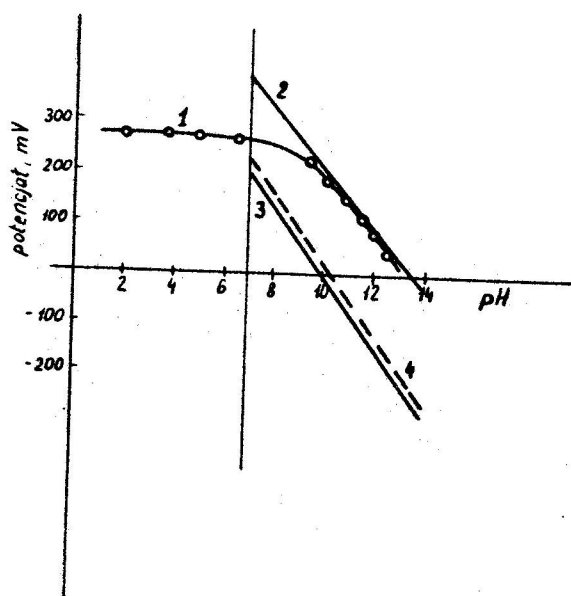
$$Eh = - 0,018 - 0,059 \lg [Cu^{+}] - \frac{1}{2} \cdot 0,059 \lg [CO_3^{-2}] - 0,059 pH \quad (13)$$

które łącznie z równaniami (6) i (7) dają sumarycznie



$$Eh = 0,471 - \frac{5}{6} \cdot 0,059 \cdot pH - \frac{1}{6} \cdot 0,059 \lg [CO_3^{-2}] + \frac{1}{12} \cdot 0,059 \lg [S_2O_3^{-2}] \quad (15)$$

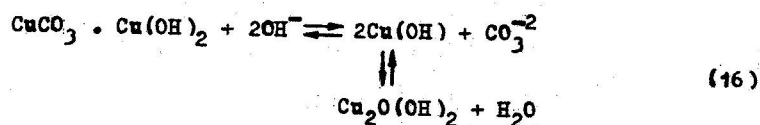
Obie te zależności (równania 11 i 15) zostały pokazane na rys. 3 (7). Krzywą 1 otrzymano z danych doświadczalnych przy użyciu ohałkozynu naturalnego (jak widać wyniki te pokrywają się z danymi rys. 1). Prosta 2 jest graficzną postacią równania (2) podanego przez Sato, proste 3 i 4 są graficzną postacią równania (11). Dla wyliczenia wartości prostej 3 przyjęto stężenie $S_2O_3^{-2} \cdot 10^{-5}$ m, dla prostej 4 stężenie to wynosi 1 m. Jak widać w obu przypadkach dane eksperymentalne (krzywa 1) znacznie odbiegają od tych wartości. Podobnie przedstawia się sytuacja z równaniem (15), dla którego dane liczone znacznie odbiegają od punktów eksperymentalnych. Rozwiązania te potwierdzają słuszność równania podanego przez Sato, jak również wniosków pracy Lekkiego i Laskowskiego (2).



Rys. 3. Potencjał elektrodowy chalkozynu naturalnego w funkcji pH
1 - pomiary własne (7); 2 - równanie (2); 3 - równanie (11). stężenie $S_2O_3^{2-} 10^{-5}$ M; 4 - równanie (11), stężenie $S_2O_3^{2-} 1$ M

Badania flotacji malachitu

W publikacjach omawiających zagadnienie flotacji malachitu zwracano uwagę na różne aspekty: własności malachitu w roztworach wodnych (8), zastosowanie długołańcuchowych zbieraczy typu kwasów tłuszczowych (9) oraz flotację z siarczowaniem (10, 11, 12). Pryor i Lowe (8) wykazali, że wprowadzenie malachitu do roztworów wodnych prowadzi do usuwania jonów OH^- na miejsce których przechodzą z minerału do roztworu jony CO_3^{2-} . Leja i Rogers (13) reakcję tą opisali następującą zależnością:



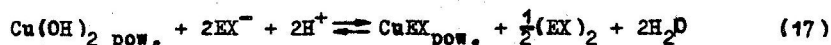
Miareczkowanie zawiesiny malachitu roztworami NaOH wykazuje istnienie określonej pojemności wymiennej a reakcja zachodzi z wyraźną zmianą koloru potwierdzając powstawanie warstewki Cu_2O . Zachowanie malachitu w środowisku wodnym przypomina więc w tym względzie całkowicie własności syderytu (14).

Malachit może być flotowany np. z użyciem ksantogenu amylowego również i bez siarczowania. Gorsze wyniki w stosunku do minerałów siarczowych Guadin (15) przypisuje słabej adhezji warstewki ksantogenu miedzi do ziarn malachitu. Sugestia ta nie została potwierdzona przez Abramowa (10).

Flotacja może być usprawniona przez uprzednie siarczowanie. Woods (16) analizując olbrzymi materiał dowodowy opublikowany przez wielu autorów, jak również własne wyniki, dochodzi do wniosku, że dla skutecznego działania ksantogenu jako kolektora jest nieodzowne jego katalityczne utlenianie na powierzchni danego minerału do dwuksantogenu. Wynika z tego, że nie może być on dobrym zbieraczem dla minerałów typu izolatorów, krzemionów, węglanów i tlenków. W takim ujęciu siarczowanie wpływa na poprawę flotacji na skutek powstawania na pow. minerału półprzewodnikowej warstewki siarczku na której może już zachodzić utlenianie ksantogenu (10).

P o d s u m o w a n i e

Wyniki publikacji i bieżących prac przedstawione powyżej wskazują, że tak na powierzchni chalkozynu jak i na powierzchni malachitu, w środowisku alkalicznym występuje warstewka wodorotlenku miedzi. Powstaje zatem interesujące pytanie co jest rzeczywistym powodem różnic we flotacyjnych właściwościach tych dwóch minerałów? Pytanie tym bardziej na czasie, że M.C. Fuerstenau ze współpracownikami (17) dla wytłumaczenia flotacji minerałów siarczowych miedzi w środowiskach alkalicznych zaproponowali ostatnio równanie



L i t e r a t u r a

1. Sato M.: Oxidation of sulphide ore bodies. *Economic Geology*, **55**, 1960 1202.
2. Lekki J., and Laskowski J.: On the chalcocite/solution interface at alkaline pH. 22nd Meeting of Intern. Society of Electrochemistry (CITCE), Dubrownik, September 1971.
3. Grzebieluch Z., Lekki J., Wasilewski W.: Mechanizm utleniania siarczowych minerałów miedzi. *Prace Instytutów Hutnictwa*, No 20, 1968, 181
4. Osterleicher C.A. and McGlashan D.W.: Surface oxidation of chalcocite. Manuskrypt. Abstrakt został opublikowany w *Mining Engineering*, Dec. 1971, str. 75.

5. Yoon R.H. and Salman T.: Zero point of charge of cupric hydroxide and surface area determination by dye adsorption. Canadian Metallurgical Quarterly, vol. 10, 1971, 171.
6. Abramow A.A.: O nieobohodimoy koncentracji ksantogenata pri flotacji sulfidow miedzi. Obogaszczeniye rud, 1970, No 3, s. 26.
7. Busch M. and Laskowski J.: Condiciones redox para el sistema calcoocita - solucion acuosa en relacion a su flotacion. Primera Reunion Latinoamericana de Electroquimica. Buenos Aires, Agosto 1972. W druku.
8. Pryor E.J. and Lowe G.M. Changes in copper solubility during flotation of malachite. Trans. IMM, 65, 1955-56, 469; 67, 1957-58, 9.
9. Baruh J. and Fierens P.: Relation between the flotation yields of malachite with fatty acids and certain conditioning factors. Chim. Ind. Genie Chim., 99, 1968, 556; 99, 1968, 865 i 871.
10. Abramow A.A.: Role of sulphidizing agent in the flotation of oxidized minerals. Cwietnaja Metalurgia - Izv. WUZ, 1969, Nr 5, s. 7.
11. Soto H. and Laskowski J.: Redox conditions in the flotation of malachite with sulphidizing agent. Trans. IMM, Section C, w druku.
12. N. Salame, Goldfarb J., Laskowski J.: Estudio de la flotacion de malaquita por sulfidizacion en medio acuoso. MINERALES. W druku.
13. Leja J. and Rogers J.: Written contribution to the paper by E.J. Pryor and G.M. Lowe. Bull. IMM, No 601, Dec. 1956, s. 107-111.
14. Krukiewicz R. i Laskowski J.: Powstawanie magnetycznych tlenków żelaza w wyniku działania roztworu NaOH na syderyt. X Seminarium.
15. Gaudin A.M.: Flotation. McGraw Hill Book Comp., New York 1957, s.253
16. Woods R.: The oxidation of ethyl xanthate on platinum, gold, copper and galena electrodes. Relation to the mechanism of mineral flotation. J. Phys. Chem., 75, 1971, 354.
17. Feuerstenau M.C., Hulatt J.L. and Kuhn M.C.: Dithiophosphate vs. xanthate flotation of chalcocite and pyrite. Trans. SME of AIME. 250 1971, 227.