

Janusz J. LEKKI

Katedra Przeróbki Kopalini i Utylizacji Odpadów
Politechnika Śląska, Gliwice

TERMODYNAMICZNA INTERPRETACJA BEZKOLEKTOROWEJ ORAZ KSANTOGENIANOWEJ FLOTACJI RUDY MIEDZI W KONTROLOWANYCH WARUNKACH POTENCJAŁU REDOKS

Streszczenie. Podano wyniki laboratoryjnych prób flotacji polkowickiej rudy miedzi w funkcji potencjału redoks oraz ich termodynamiczną interpretację. W wyniku flotacji bezkolektorowej otrzymano koncentraty miedzi z uzyskiem do 60% jedynie w obszarze dominacji CuS oraz Fe(OH)₃.

THERMODYNAMICAL INTERPRETATION OF COLLECTORLESS AND XANTHATE FLOTATION OF COPPER ORE IN CONTROLLED REDOX POTENTIAL

Summary. Flotation tests of copper ore from Polkowice as a function of redox potential are presented with thermodynamical interpretation. Copper recovery about 60% was effected as a result of collectorless flotation only in domination area of CuS and Fe(OH)₃.

1. Wprowadzenie

Flotowalność bezkolektorowa minerałów siarczkowych jest wywołana wydzieleniem hydrofobowych produktów utleniania [1,2,3] lub wydzieleniem elementarnej siarki w wyniku utleniania jonów siarczkowych na powierzchni minerału [4].

Testy bezkolektorowej flotacji minerałów siarczkowych w funkcji potencjału, jak też flotometryczna analiza flotacji bezkolektorowej [5], wskazują na możliwość wykorzystania tego zjawiska dla sterowania procesem flotacji rudy nawet w skali przemysłowej [6,7,8].

Próby flotacji polskich rud miedzi bez stosowania kolektorów pokazały, że flotacja bezkolektorowa zachodzi z uzyskami około 50%, a jakość koncentratów rośnie, kiedy maleje aktywność powierzchniowa stosowanych spieniaczy flotacyjnych [9]. Flotometryczna ocena bezkolektorowej flotowalności siarczków z lubińsko-głogowskiego zagłębia miedziowego wskazuje na ich bardzo niską hydrofobowość [10]. Badania klasycznego zestawu odczynników: zbieracz, speniacz, regulator pH metodą statystycznego planowania eksperymentów flotacji, w warunkach laboratoryjnych i opisywania wyników w formie równań regresji pozwoliły wykazać, że płaszczyzna izouzysków posiada postać paraboloidy eliptycznej [11]. Dla rudy lubińskiej obszar maksymalnych uzysków można było otrzymać jedynie przy dobraniu wielkości pH od 9 do 10, zużycia ksantogenu 80 do 100g/t [12]. Podobne zależności stwierdzono też dla rudy polkowickiej [13]. W warunkach technologicznych proces flotacji prowadzony jest przy naturalnym pH mętów ok. 7,5, ze względu na trudności w dozowaniu regulatora pH.

Ponieważ bezkolektorowa i ksantogenuowa flotowalność siarczków są funkcją potencjału redoks [14] i pH pulpy flotacyjnej, wydawało się celowe wykonanie laboratoryjnych prób flotowalności rudy miedzi w roztworze samego spieniacza, używanego obecnie w technologii, w funkcji tych parametrów oraz ocenić ich wpływ na uzysk miedzi we flotacji ksantogenuowej. W niniejszej pracy podano wyniki laboratoryjnych prób flotacji rudy polkowickiej, w kontrolowanych lub regulowanych warunkach redoks, wraz z ich termodynamiczną interpretacją.

2. Materiały, odczynniki, urządzenia

Materiałem do przeprowadzenia testów flotowalności była ruda polkowicka, której skład ziarnowy oraz zawartość miedzi w poszczególnych klasach ziarnowych podano w tabeli 1. Analizy granulometryczne wykonano na zestawach sitowych przy użyciu wibratora sitowego Fritsch "Analysette 3".

Tabela 1

Analiza sitowa rudy surowej

Klasa ziarnowa [mm]	Wychód [%]	Zawartość Cu [%]
+0.12	75.6	1.73
0.12-0.075	2.8	2.32
0.075-0.035	2.6	2.62
-0.035	19.0	1.42

Do mielenia używano laboratoryjnego młyna kulowego o objętości komory 1,3 dm³ produkcji IMN lub ucieraka agatowego. Mielenie prowadzono na mokro. W obu przypadkach czas mielenia dobrano tak, aby otrzymać 91% klasy ziarnowej -0,075mm. Testy flotacyjne prowadzono w maszynie subaeracyjnej produkcji IMN, o pojemności komory 1dm³, stosując zagęszczenie 300g/dm³.

Pomiarów pH oraz potencjału redoks Eh dokonywano za pomocą pH-metru Beckman model 71. Potencjał redoks regulowano przez odpowietrzanie pulpy flotacyjnej azotem przepuszczanym przez płuczkę z pirrogallem lub dodając siarczku sodu. Pomiaru potencjału elektrody platynowej dokonywano względem elektrody kalomelowej. Wszystkie wyniki podano względem elektrody wodorowej (SHE). Testy flotacyjne prowadzono w wodzie wodociągowej, stosując jako odczynnik pianotwórczy Corflot w ilości 40g/t. We flotacji ksantogenianowej używano etylowego ksantogenianu sodu firmy "Merck", oczyszczonego przez krystalizację. We wszystkich próbach stosowano zużycie tego odczynnika zbliżone do warunków przemysłowych, tj. 100g/t.

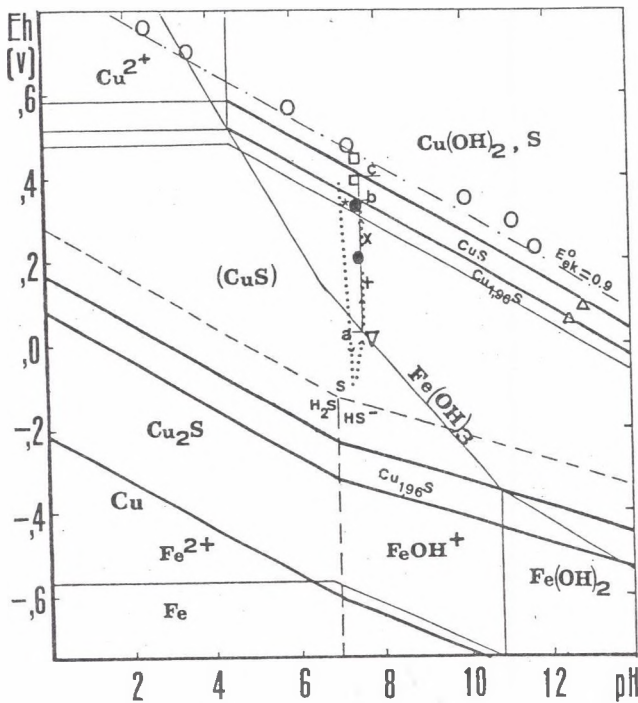
3. Flotacja bezkolektorowa rudy miedzi w kontrolowanych warunkach potencjału redoks

3.1. Wyniki pomiarów

Od pracy Guya i Trahara [15] wiadomo, że mielenie w młynie porcelanowym wytwarza środowisko utleniające, a w młynie stalowym redukujące. Dlatego w pierwszym etapie pracy przeprowadzono mielenie w młynie agatowym i stalowym, mierząc potencjał redoks. Po mieleniu w młynie stalowym pulpa flotacyjna posiadała pH=7,1, a Eh=0,09V(SHE). Po mieleniu w młynie agatowym pH wynosiło 7,5 a Eh=0,428V. Stwierdzono też, że różnica zawartości żelaza w rudzie mielonej w młynie stalowym i agatowym wynosi 0,7g. Oznacza to, że

podczas mielenia w młynie stalowym tak duża ilość żelaza przechodzi do mlewa. Tym samym przy całkowitym rozтворzeniu żelaza stężenie jonowych form może wynosić ok. $1,2 \cdot 10^{-2}$ kmol/m³.

Ponieważ podstawowym minerałem miedzi w rudzie polkowickiej jest chalkozyn, dla interpretacji uzyskanych wyników sporządzono diagram równowag metastabilnych układu: Cu₂S-H₂O, na który naniesiono linie równowag reakcji dla układu Fe-H₂O i pokazano na rys. 1, 2.



Rys. 1. Wykresy Eh-pH równowag metastabilnych układów: Cu-S-H₂O oraz Fe-H₂O. (298K, 1at, SFe=10⁻³kmol/m³)

(Punkty pomiarowe oznaczają warunki Eh, pH:

~ - wody redestylowanej oraz pulp flotacyjnych;

o - mielonych w ucieraku agatowym;

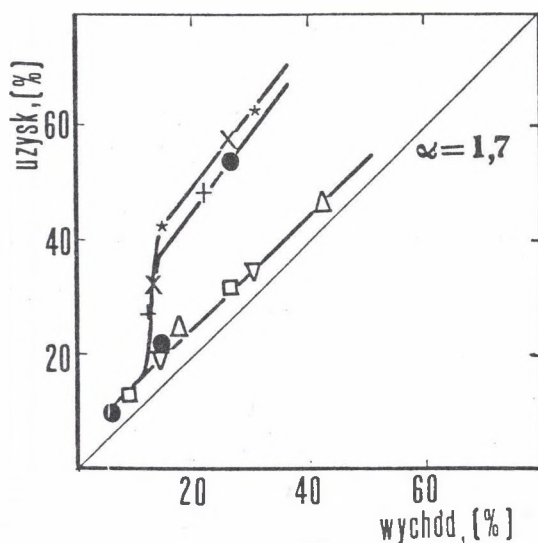
● - napowietrzanych w czasie flotacji;

+, x, ∇ - przedmuchiwanym azotem;

* - napowietrzanych przed flotacją;

Δ - siarczokwanych

Fig. 1. Eh-Ph metastable equilibria diagrams for the Cu-S-H₂O and Fe-H₂O systems



Rys.2. Zależność uzysku od wychodu we flotacji bezkolektorowej; (oznaczenie punktów pomiarowych jak na rys.1)

Fig. 2. Relation between copper recovery and yield of concentrate in the collectorless flotation of copper ore

Dla układu: $\text{Cu}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ pokazano jedynie dwie skrajne reakcje dla zachowania przejrzystości rysunku 1. Z termodynamiki układu wynika, że w obecności jonów siarczkowych występuje obszar stabilności kowelinu, aż do utworzenia fazy $\text{Cu}(\text{OH})_2$ w równowadze z siarką. Przy braku jonów siarczkowych w układzie będzie obecny jedynie chalkozyn. Jego utlenianie rozpoczyna się wydzielaniem: djurleitu, anilitu, kowelinu, a w końcu siarki.

Na rysunek 1 naniesiono wyniki pomiarowe potencjału redoks natlenionych roztworów wodnych, które odpowiadają znanej [16] zależności eksperymentalnej; $E_{\text{eks}} = 0,90 - 0,059\text{pH}$.

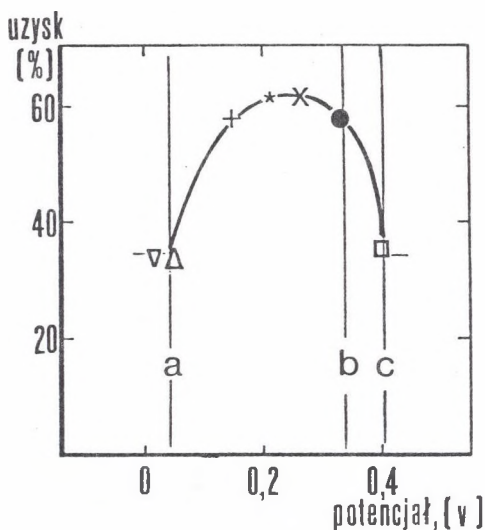
Pokazano też zmiany potencjału redoks w czasie mielenia rudy w otwartym ucieraku agatowym. Zawiesina surowej rudy w wodzie wodociągowej posiada potencjał redoks odpowiadający odtlenionej wodzie, który w trakcie mielenia rośnie do wartości obserwowanej w roztworach napowietrzanych.

Linia punktowana na rys. 1 odpowiada obserwowanym zmianom potencjału redoks podczas przygotowania pulpy do mielenia oraz po mieleniu w młynie stalowym. Po wprowadzeniu

zeniu surowej rudy miedzi do wody wodociągowej potencjał redoks jest zbliżony do odpowiadającemu odtlenionym roztworom wodnym. W czasie mielenia następuje obniżenie potencjału do wartości, $E_h = -0,09$ V (mierzone po otwarciu młyna). Wszystkie operacje przygotowania nadawy do flotacji wywołują wzrost potencjału aż do osiągnięcia w czasie flotacji bezkolektorowej (punkty czarne) potencjału redoks odpowietrzonych roztworów wodnych.

Po rozcieńczeniu wodą i przeniesieniu mlewa do komory flotacyjnej potencjał redoks osiągał stałą wartość $E_h = 0,212$ V. Od tej wartości potencjał można było łatwo regulować. Napowietrzanie pulpy flotacyjnej wywoływało jego wzrost do około 0,35V, a przedmuchiwanie azotem przez 30 min. spadek do ok. 0,0V. Dobranie czasu odtleniania azotem pozwala otrzymać pośrednie wartości potencjału redoks, umożliwiając przeprowadzenie flotacji 3-minutowej praktycznie bez zmiany potencjału redoks. Punkty pomiarowe na rys. 1 pokazują pH i E_h pulp flotacyjnych. Takie same punkty pomiarowe pokazują pH i E_h po flotacji. Z rysunku widać, że wprowadzenie siarczku sodu dla obniżenia potencjału redoks w tych warunkach powoduje jedynie wzrost pH. W operacjach przygotowawczych oraz samej flotacji zachodzi wzrost potencjału redoks do wielkości charakterystycznej dla odtlenionych roztworów wodnych.

Wyniki bezkolektorowej flotacji przy zastosowaniu jedynie odczynnika spieniającego Corflotu w ilości 40g/t w postaci krzywych wzbogacalności pokazano na rys. 2, zachowując takie same oznaczenia punktów pomiarowych jak na rys. 1. Na rys. 2 przekątna pokazuje brak wzbogacania. Niezależnie od warunków flotacji część punktów pomiarowych tworzy prostą równoległą do przekątnej. Jest to spowodowane tworzeniem się na powierzchni pulpy flotacyjnej frakcji pływającej, która daje 5% uzysk nawet przy braku wzbogacenia flotacyjnego. Pierwszy czarny punkt na prostej pomiarowej to wychód i uzysk po zebraniu tej frakcji bez włączenia wirnika maszyny flotacyjnej. Następne punkty pomiarowe można przybliżyć dwoma prostymi wyznaczającymi pierwszą część krzywych wzbogacalności we flotacji bezkolektorowej. Dla pokazania wpływu potencjału redoks na wyniki flotacji bezkolektorowej z rys.2 odczytano uzyski odpowiadające 30% wyniesieniu i przedstawiono je w funkcji potencjału redoks na rys. 3. Na rysunku tym prostymi pionowymi a) ,b) oraz c) zaznaczono potencjały równowagowe reakcji pokazane na rys. 1 {punkty a), b) oraz c)}. Rys. 3 wykazuje, że flotacja bezkolektorowa zachodzi w zakresie potencjałów zawartych między tymi punktami.



Rys.3. Zależność uzysku od potencjału redoks we flotacji bezkolektorowej dla wychodów $\gamma=30\%$; (oznaczenie punktów pomiarowych jak na rys. 1)

Fig. 3. Relation between copper recovery and arid potential

3.2. Dyskusja wyników bezkolektorowej flotacji rudy miedzi

W polskich rudach miedzi podstawowym siarczkiem miedzionośnym jest chalkozyn. Rudy te zawierają też bornit i chalkopiryt oraz niewielką ilość kowelinu. Pozostałe minerały siarczkowe to galena, piryt oraz sfaleryt. Znane są stałe Hamakera minerałów siarczkowych, w tym chalkozynu i kowelinu [17]. Przeliczenie tych wartości na γ^d pozwala, przy założeniu jedynie oddziaływań dyspersyjnych, obliczyć teoretyczny kąt zwilżania. Rezultaty obliczeń podano w tabeli 2.

Tabela 2

Stała Hamakera (wg [17]) siarki i siarczkowych minerałów miedzionośnych, obliczone wartości składowej dyspersyjnej energii powierzchniowej oraz kąt zwilżania

Minerał	Stała Hamakera A_{11} (10^{-20} J)	Składowa dysper. γ^d (erg/cm ²)	Kąt zwilżania Θ (stopnie)
S	23.0	112.0	69
Cu ₂ S	21.0	102.3	73
Cu ₅ FeS ₄	7.4	36.0	103
CuFeS ₂	3.3	16.1	118
CuS	2.8	13.6	122
FeS ₂	12	58.5	91
ZnS	14	68.2	87
PbS	33	160.8	51

Jak pokazuje tab. 2, siarka i zawarte w rudzie minerały siarczkowe byłyby hydrofobowe (w obszarze Eh-pH ich stabilności), jeśli oddziaływałyby jedynie siłami dyspersji. Znane z literatury testy flotowalności minerałów w funkcji potencjału, porównane z obszarami dominacji faz na diagramach równowag metastabilnych [18], wykazują, że w obszarach stabilności: Cu_2S , Cu_5FeS_4 czy CuFeS_2 minerały te są hydrofilne - nie flotują. Jest to świadectwem oddziaływań siłami niedispersyjnymi powierzchni mineralów siarczkowych z wodą, rezultatem których są związki powierzchniowe o budowie :



zgodnie z propozycją przedstawioną w pracy [19] dla galeny.

Chalkozyn flotuje jedynie w obszarze dominacji CuS , a chalkopiryt w obszarze dominacji CuS , S wraz z $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Pomiar kąta zwilżania w funkcji potencjału na chalkoźynie wykazały jego całkowitą hydrofilność o (0°), nawet w przypadku kiedy zachodzi na nim proces utleniania jonów siarczkowych do siarki [20]. Z danych Woodsa [21] wynika, że produktami utleniania minerałów siarczkowych nie zawierających miedzi (w środowisku alkalicznym) są wodorotlenki metali oraz siarka, a dla minerałów miedzionośnych: chalkoźynu, chalkopiryty oraz bornitu, prócz wodorotlenku; siarczki uboższe w miedź, odpowiednio $\text{Cu}_{2-\lambda}\text{S}$, CuS_2 oraz Cu_5S_4 . Powstające na chalkopirycie i bornicie fazy CuS_2 oraz Cu_5S_4 są nietrwałe, można więc przyjąć, że będą się rozkładały odpowiednio do kowelinu i siarki oraz kowelinu i chalkoźynu, co prowadzi do wniosku, że hydrofobowe są jedynie: siarka i kowelin. Mogą one być przyczyną hydrofobowości innych minerałów siarczkowych, kiedy są produktami ich utleniania.

Dane eksperymentalne Walkera i wsp. [22] wskazują, że proces hydrofobizacji powierzchni chalkoźynu rozpoczyna się, kiedy osiągnane są potencjały redoks odpowiadające równowagowym, dla reakcji elektrochemicznych tworzenia faz coraz bogatszych w miedź: $\text{Cu}_2\text{S} \rightarrow \text{Cu}_{1,92-1,96} \rightarrow \text{Cu}_{1,75}\text{S} \rightarrow \text{CuS}$ prowadzących do powstania djurleitu, a w końcu kowelinu. W zakresie Eh, gdzie dominuje kowelin - flotowalność rośnie. Po osiągnięciu potencjału równowagowego utleniania kowelinu do wodorotlenku i siarki - gwałtownie spada.

Bezkolectorowa flotacja rudy miedzi (rys. 3) zachodzi jedynie we wspólnym obszarze dominacji CuS oraz $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (rys. 1). Na obu rysunkach ten wspólny zakres pokazują punkty a, b, c.

Chalkozyn oraz inne minerały miedzionośne L.G.O.M. są hydrofobowe jedynie w niewielkim stopniu [10]. Kiedy rudę mielono w ucieraku agatowym, flotacja bezkolektorowa nie zachodziła. (rys. 1 punkty □).

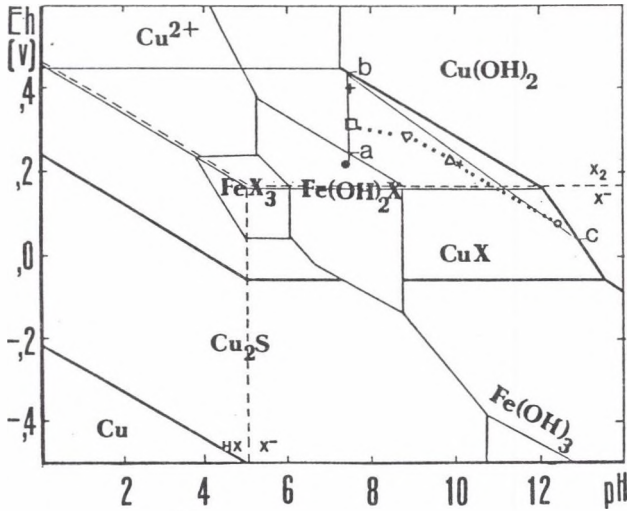
W czasie mielenia rudy miedzi w młynie stalowym do roztworu przechodzi ok. 10^{-3} kmol/m³ jonów żelaza. Jony żelaza II są łatwo utleniane tlenem z powietrza do jonów żelaza III, które są efektywnym akceptorem elektronów i są łatwiej redukowane przez powierzchnię siarczków niż tlen [23]. Można więc przyjąć, że bezkolektorowa flotowalność rudy miedzi jest wywołana pojawieniem się kowelinu jako produktu utleniania chalkozynu w wyniku ługującego działania żelaza III i jak wynika z diagramu (rys. 1), jest to Fe(OH)₃.

4. Ksantogenianowa flotacja rudy miedzi w kontrolowanych warunkach potencjału redoks

4.1. Wyniki pomiarów

Sporządzono diagramy Eh-pH dla dwu układów: Cu₂S-HX-H₂O oraz Fe-HX-H₂O. Linie równowag naniesiono na wspólny wykres pokazany na rys. 4. Z rysunku widać, że w układach tych pojawiają się fazy stałe ksantogenianu odpowiednio CuX oraz FeX₃ wraz z Fe(OH)₂X (Fazę FeOHX₂ pominięto). Jeżeli nie prowadzi się napowietrzania ani przedmuchiwania azotem regulując jedynie pH (NaOH lub wapno), wtedy potencjał redoks pulp flotacyjnych zmienia się zgodnie z linią zaznaczoną punktami na rys. 4. Napowietrzanie pulpy przy naturalnym pH (linia pionowa a-b na rys. 4) wywołuje wzrost potencjału do ok. 0,4V, a odpowietrzanie azotem jego spadek do ok. 0,2V.

W zależności od pH oraz Eh pulpy otrzymuje się różną wzbogacalność rudy miedzi ksantogenianem etylowym. Wyniki w formie krzywych wzbogacalności pokazano na rys. 5 zachowując takie same oznaczenia punktów pomiarowych, jak na rys. 4. Dla pokazania wpływu tych parametrów na uzysk z krzywych wzbogacania (rys. 5) odczytano uzyski odpowiadające wychodom $\gamma = 20\%$ i naniesiono na wspólny wykres, jako zależność uzysku od potencjału redoks i pokazano na rys. 6.



Rys.4. Wykresy Eh-pH układów: $\text{Cu}_2\text{S-HX}$ oraz Fe-HX ; (założono; $\Sigma\text{Fe}=10^{-3}\text{kmol/m}^3$, $\Sigma\text{HX}=10^{-4}\text{kmol/m}^3$).

(Punkty pomiarowe oznaczają Eh oraz pH pulp flotacyjnych:

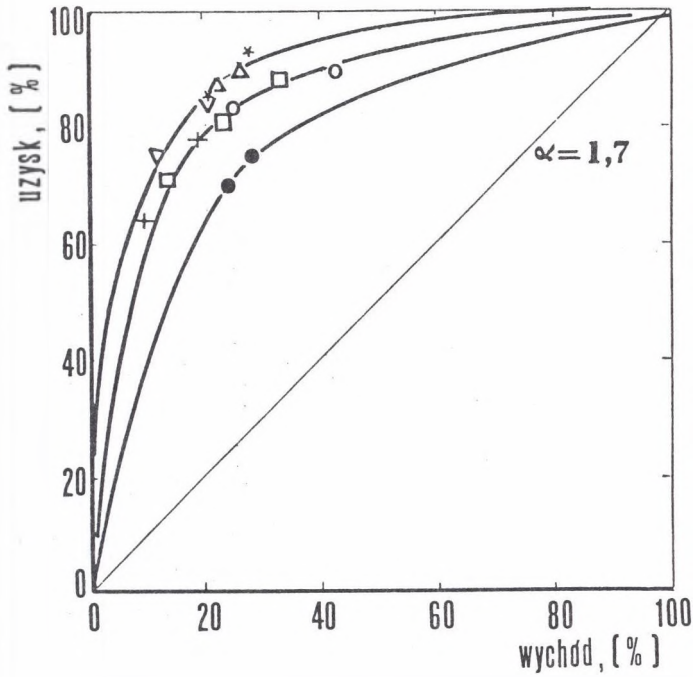
□, ▽, △ - napowietrzanie w czasie flotacji, pH regulowano NaOH;

*- napowietrzanie w czasie flotacji, pH regulowano wapnem;

○ - siarczowanie; + napowietrzanie przed flotacją;

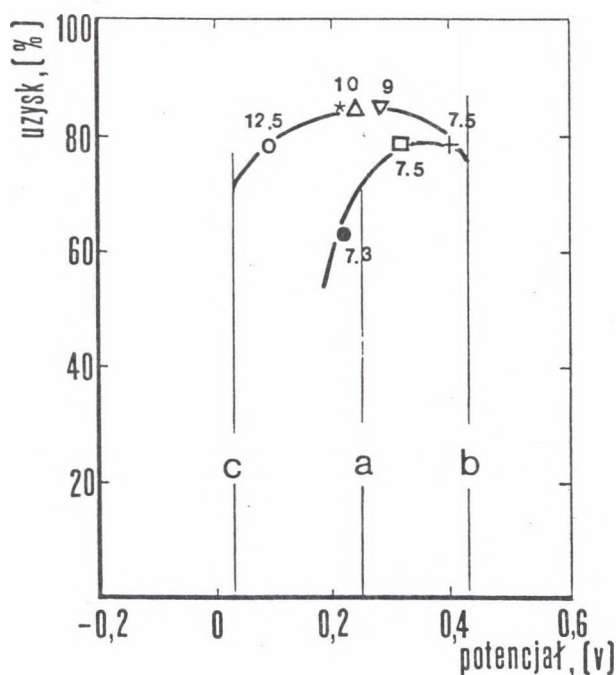
● - przedmuchiwanie azotem)

Fig. 4. Eh-Ph metastable equilibria diagrams for the $\text{Cu}_2\text{S-HX}$ and Fe-HX systems



Rys.5. Zależność uzysku od wychodu we flotacji ksantogenianowej, (oznaczenie punktów pomiarowych jak na rys.4)

Fig. 5. Relation between copper recovery and yield of concentrate in the xanthates flotation of copper ore



Rys.6. Zależność uzysku od potencjału redoks we flotacji ksantogenianowej dla wychodów $\gamma=20\%$, (oznaczenie punktów pomiarowych jak na rys.4; liczby przy punktach pomiarowych oznaczają pH)

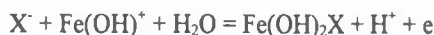
Fig. 6. Relation between copper recovery and potential in the xanthates flotation of copper ore

4.2. Dyskusja wyników ksantogenianowej flotacji rudy miedzi

Obserwowane zależności we flotacji rudy miedzi można wyjaśnić przyjmując, że wprowadzone w czasie mielenia w młynie stalowym duże ilości jonów żelaza powodują:

- intensyfikację procesów utlenienia siarczkowych minerałów miedziowych,
- wytrącenie się w roztworze dihydroksyksantogenianu żelaza (III).

Przy naturalnym pH mętów flotacyjnych proces hydrofobizacji powierzchni jest całkowicie odmienny od proponowanego w pracach podstawowych. Prawdopodobnie udział reakcji wymiany pomiędzy jonem ksantogenianu a produktami utlenienia powierzchni jest większy od udziału reakcji elektrochemicznych. Jest też energetycznie możliwe wytrącenie hydrofilnego $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{EtX}$ w myśl reakcji:



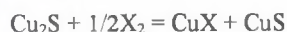
Hydrofobowe pokrycie ksantogenianem miedzi (I) może wtedy powstawać bezpośrednio w reakcji :



lub po rozkładzie dihydroksy ksantogenianu żelaza (III)



w reakcji:

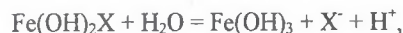


Mechanizm taki jest niekorzystny, bo bezpośrednia reakcja zachodzi między ciałami stałymi, a reakcje pośrednie wymagają wysokich potencjałów redoks roztworów.

Reakcja hydrofobizacji chalkozynu:



W takich warunkach może zachodzić jedynie w alkalicznym środowisku, pod warunkiem że zużycie ksantogenianu nie będzie wysokie. Przy wyższych zużyciach kolektora zakres pH przewagi $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{X}$ jest poszerzany zgodnie z reakcją:



Oznacza to, że przy stałej wartości pH zwiększenie zużycia ksantogenianu wpływa niekorzystnie na uzysk miedzi w koncentracie. W eksperymentach czynnikowych flotacji rudy efektem będzie ujemne współdziałanie zbieracz-pH. I takie właśnie współdziałanie stwierdzono flotując rudę zarówno z Lubina [12], jak Polkowic [13].

Jeżeli w warunkach przemysłowych w trakcie kruszenia i mielenia rudy wprowadzane są do mlewa ilości jonów żelaza rzędu $0,001 \text{ kmol/m}^3$, należy się spodziewać takich samych zależności dających możliwość zastąpienia ok. 30% zużywanego kolektora regulatorem pH.

Jest możliwe, że zużywany w produkcji tej nadmiarowej ilości ksantogenianów ług sodowy byłby wystarczający do alkalizacji pulpy flotacyjnej. Biorąc pod uwagę ceny odczynników, wprowadzenie tej operacji powinno być uzasadnione ekonomicznie. Jak pokazują wyniki flotacji, istnieje też możliwość wprowadzenia taniego wapna jako regulatora pH. Wymagałoby to jednak precyzyjnego dozowania odczynników.

Podstawą wyeliminowania wapna w zakładach flotacyjnych rud miedzi była praca przeprowadzona w Zakładzie Doświadczalnym KGHM [24]. W pracy tej wykazano statystycznie nieistotny wpływ wapna na wyniki flotacji. Nie próbowano jednak obniżyć stosowanego w przemyśle zużycia ksantogenianu etylowego. Jak wynika z naszych poprzednich prac, dla rudy lubińskiej oraz dla rudy polkowickiej [13] można, w warunkach przedawkowania kolektora, spodziewać się nawet obniżenia uzysków wskutek ujemnego współdziałania zbieracza z regulatorem pH.

5. Wnioski

1. Mielenie rudy miedzi w laboratoryjnym młynie kulowym wytwarza środowisko redukujące (pH około 7, Eh około 0,20V). Dostarczana przez młyn ilość jonów żelaza zapewnia ich stężenie w pulpie flotacyjnej rzędu $0,001 \text{ kmol/m}^3$. W takich warunkach zachodzi flotacja bezkolektorowa z uzyskiem 60%. Można łatwo regulować Eh przedmuchiując pulpę azotem lub powietrzem. Tak obniżenie potencjału redoks, jak i jego podwyższenie powoduje spadek flotowalności bezkolektorowej. Analiza termodynamiczna układów: $\text{Cu}_2\text{S-H}_2\text{O}$ oraz $\text{Fe-H}_2\text{O}$ wskazuje, że flotacja bezkolektorowa zachodzi jedynie we wspólnym obszarze dominacji CuS oraz Fe(OH)_3 na diagramach równowag metastabilnych.
2. Flotacja ksantogenianowa zachodzi w takim samym zakresie potencjałów redoks jak flotacja bezkolektorowa. Maksymalne uzyski można otrzymać przy potencjale redoks ok 0,20V. Potencjały takie zapewnia alkalizacja ługiem sodowym lub wapnem do zakresu pH od 9 do 10. Przy naturalnym pH pulpy flotacyjnej podwyższenie potencjału redoks nie powoduje zmian uzysków, natomiast obniżenie do 0,20V wywołuje jego spadek o około 10%. Analiza termodynamiczna tych układów wskazuje, że obszarowi flotacji ksantogenianowej odpowiada wspólny obszar dominacji CuX wraz z Fe(OH)_3 . W obszarze dominacji $\text{Fe(OH)}_2\text{X}$ zachodzi obniżenie uzysków.

3. Obszar Eh-pH dominacji dihydroksyksantogenianu żelaza III w zakresie obojętnych wartości pH jest przyczyną depresji flotacji, z czym poradziła sobie technologia wprowadzając tzw. flotację alkaliczną rud siarczkowych.
4. Jeżeli w warunkach przemysłowych LGOM w trakcie kruszenia i mielenia rudy wprowadzane są do młewa podobne ilości jonów żelaza, należy się spodziewać takich samych zależności, tj. obniżenia uzysków w zakresie obojętnych pH, których nie da się podwyższyć zwiększonym zużyciem ksantogenianu lub napowietrzaniem. Prowadzenie przez zakłady przeróbki w LGOM flotacji przy naturalnym pH mętów flotacyjnych jest równoznaczne ze zgodą na stratę 3 do 4% uzysku miedzi.

Podziękowania

Panu mgr. inż. Zbigniewowi Galdzie dziękuję za wykonanie laboratoryjnych testów flotacji rudy.

Prace sfinansował KBN, Grant No 9 T12A 031 09.

LITERATURA

1. Woods R., Richardson P.E.: The flotation of sulfide minerals - electrochemical aspects, in *Advances in Mineral Processing*, Samasundaran P., Ed., Soc. Min. Eng., Littleton 1986, s.154-170.
2. Leroux M., et al.: Collectorless flotation in the processing of complex sulphide ores, *Adv. Coal Miner. Process. Using Flotation*, Proc. Eng. Found. Conference, Published by: Soc. Min. Eng. AIME, Littleton 1989, s.71-76.
3. Heyes R.A., Ralston J.: Collectorless flotation and separation of sulphide minerals by Eh control, *Inst. J.Min. Process.*, 23(1-2) (1988) s.55-84
4. McCarron J.J., Walker G.W., Buckley A.N.: X-ray photoelectron spectroscopic investigations chalcopyrite and pyrite surfaces after conditioning in sodium sulphide solutions, *Int. J. Min. Process.*, 30 (1-2) (1990) s.1-16

5. Lekki J.J., Drzymała J.: Flotometric Analysis of the Collectorless Flotation of Sulphide Materials, *Colloids and Surfaces*, 44(1990) s.179-190.
6. Rao S.R., Laboute G., Finch J.A.: Electrochemistry in the plant, in: *Innovations in Flotation Technology*, Mavros P. and Matis K.A., Eds., Kluwer Academic Publ., 1992, s.57-100.
7. Heimala S et al.: Use of electrochemistry to control the flotation of metal sulphides, 173rd Meeting of the Electrochemical Society, Inc., Atlanta, May 15-20, 1988
8. Kirjavainen V. and oth.: Study on using potentiostatic control in selective sulphide flotation, *Min. Engng.*, 5(10-12), 1992 s. 1279-1286.
9. Lekki J., Laskowski J.: Proceedings of the 11th IMP Congress, Cagliari (1975) s. 427-448.
10. Drzymała J., Szulmanowicz A., Łuszczkiewicz A., Chmielewski T.: Bezkolectorowa flotowalność siarczków z lubińskiego-głogowskiego zagłębia miedziowego., XXV KRAKOWSKA KONFERENCJA NAUKOWO-TECHNICZNA PRZERÓBKI KOPALIN, PAN, Centrum PPGSMiE, Sympozja i Konferencje, Nr8, Kraków 1993, 133-142.
11. Lekki J.: Fizykochemiczne podstawy reżimu odczynnikowego we flotacji rud miedzi, *Fizykochemiczne Problemy Przeróbki Kopalin*, Wrocław 1974, 47-72.
12. Lekki J.: Optymalizacja zużycia odczynników zbierających i spieniających we flotacji rud miedzi w badaniach laboratoryjnych i prognozowanie prób przemysłowych. *Fizykochemiczne Problemy Przeróbki Kopalin*, zeszyt 9, Wrocław 1975, s. 93-104.
13. Lekki J.: Raport Katedry Przeróbki Kopalin Pol. Sl.; "Określenie wpływu współdziałania kolektora z regulatorami pH na wskaźniki flotacji rudy miedzi". Gliwice 1996.
14. Richardson P. E., Walker G.W.: The flotation of chalcocite, bornite, chalcopyrite and pyrite in an electrochemical flotation cell, *Proc. VXth Int. Min. Proces. Congress*, Cannes-France, vol.2, 1985, s. 198-210.
15. Guy P.J., Trahar W.J.: The influence of grinding and flotation environments on the laboratory batch flotation of galena, *Int. Jour. of Mineral Processing*, 12, (1984), 15-38.
16. Natarajan K.A., Iwasaki I.: Practical implications of Eh measurements in sulfide flotation circuits, *Trans. SME/AIME*, vol254, (1973), 323-328.

17. Lins F.F., Middea A., Adamian R.: "Hamaker constants of hydrophobic minerals" in Processing of hydrophobic minerals and fine coal. Proceedings of the 1st UBC-McGill Bi-annual In Symp., Ed, J.S. Laskowski, G.W. Poling, 1995, 61-77.
18. Lekki J.J.: Zastosowanie diagramów równowag metastabilnych minerałów siarczkowych w procesach mineralurgii, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 27(1993) 13-36.
19. Sun Z.X., Forsling W.: Mineral surface complexation in flotation, in Innovation in Flotation Technology, P.Mavros, K.A. Matis, NATO ASI Series, Applied Science Ser.E Vol.208, London 1992, 262-261.
20. Walker G.W., Walters C.P., Richardson P.E.: Correlation of the electrosorption of sulfur and thiol collectors with contact angle and flotation, *Electrochemistry in Mineral and Metal Processing*, 1984, 202-218.
21. Woods R.: Electrochemistry of sulfide flotation, in Principles of Mineral Flotation, The Wark Symposium (M.H. Jones, J.T. Woodcock), Australasian Inst. of Mining and Metallurgy, Victoria, 91-116.
22. Walker G.W., Stout J.W., Richardson P.E.: Electrochemical flotation of sulfides: reactions of chalcocite in aqueous solutions, *Int. J. Miner. Process.*, (1984) 12: 55-72.
23. Tributsch H., Gerischer H.: The oxidation and self-heating of metal sulphides as an electrochemical corrosion phenomenon. *J. of applied Chem. and Biotechnology* 26, nr.7, (1976) 747.
24. Gładysz J.: Sprawozdanie 25/t, Z.D. Cuprum (1984).

Recenzent: Dr Stanisława Sanok-Rydlewska

Wpłynęło do Redakcji 24.09.1996 r.

Abstract

Flotation tests of copper ore from Polkowice as a function of redox potential are presented with thermodynamical interpretation. Copper recovery about 60% was effected as a result of collectorless flotation only in domination area of CuS and $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Using ethyl xanthate maximum recovery was obtained in pH 9-10 with redox potential 0,2-0,3 V in stability area of CuX and $\text{Fe}(\text{OH})_3$.