

ZOFIA OCIEPA\*

## Elektrokinetyka i flotowalność wybranych siarczków miedzi oraz galeny w roztworach $\text{CuSO}_4$

### Słowa kluczowe

Siarczki miedzi, elektrokinetyka, flotowalność, galena, roztwór  $\text{CuSO}_4$ 

### Streszczenie

Przedmiotem badań były wybrane siarczki miedzi, takie jak: chalkozyn, bornit i chalkopiryt oraz galena. W wyniku doświadczeń flotacyjnych stwierdzono, że w obecności siarczanu miedzi wszystkie badane minerały ulegały depresji, jednak w stopniu zróżnicowanym w zależności od czasu flotacji, ilości  $\text{CuSO}_4$  oraz sposobu jego podawania (przed czy po dodaniu ksantogenianu). W całym badanym zakresie stężeń  $\text{CuSO}_4$  (50—300 g/Mg) najsilniejszej depresji ulegał chalkozyn, niezależnie od czasu flotacji i sposobu podawania odczynników. Najmniejszej depresji ulegała galena. Flotowalność pozostałych siarczków (chalkopiryty, bornitu) w znaczącym stopniu zależała od wymienionych parametrów flotacji. Wraz z wydłużaniem czasu flotacji rósł wychód chalkopiryty i malały różnice pomiędzy wychodami galeny i wychodami siarczków miedzi. Można wnioskować, że selektywny rozdział omawianych siarczków miedzi od galeny, w obecności siarczanu miedzi będzie w sposób istotny zależał od ich ilościowego udziału w nadawie kierowanej do flotacji.

Wyznaczone wartości elektrokinetycznego potencjału dzeta wykazały, że zarówno w wodzie destylowanej, jak i w obecności siarczanu miedzi badane siarczki wykazywały ujemne wartości potencjału dzeta.

## 1. Wprowadzenie

Polskie rudy miedzi występujące w rejonie lubińsko-głogowskim charakteryzują się dużą niejednorodnością tak pod względem składu litologicznego, jak i form i sposobu okruszczenia. Skład litologiczny rudy jest parametrem niezmiernie istotnym, ponieważ wiąże się z nim nie

---

\* Zakład Przeróbki Kopaliny, Ochrony Środowiska i Utylizacji Odpadów, Wydział Górnictwa i Geoinżynierii AGH, Kraków.

tylko skład mineralogiczny i chemiczny skał tworzących złoża, ale również rodzaj i ilość zarówno minerałów miedzi, jak i minerałów towarzyszących, a także wielkość wprysnięć oraz rodzaj zrostów minerałów kruszcowych. Podstawowymi minerałami miedzi decydującymi o wartości przemysłowej złoża są: chalkozyn, bornit i chalkopiryt, występujące w różnych ilościach w zależności od rodzaju skał, w których występują (Harańczyk 1972; Konstantynowicz-Zielińska 1993; Piestrzyński i in. 1996). Ze względu na bardzo drobną formę okruszczenia (zdecydowana większość siarczków miedzi występuje w postaci bardzo drobnych wprysnięć, wielkości poniżej 74 lub 45  $\mu\text{m}$ ) podstawowym procesem wzbogacania rud z monokliny przedsudeckiej jest flotacja. Flotacja siarczkowych minerałów miedzi prowadzona jest przy użyciu ksantogenianów jako zbieraczy. W tych warunkach do koncentratu miedziowego wraz z minerałami miedzi przechodzą te pierwiastki, które występują w siarczkach miedzi w formie podstawień izomorficznych, tworzą własne minerały siarczkowe, występują w postaci rodzimej lub jako domieszki w innych minerałach siarczkowych, takich jak np.: sfaleryt, piryt, galena. Ołów zaliczany jest do tych pierwiastków, których obecność w koncentracie miedziowym podwyższa koszty pozyskiwania miedzi metalicznej. Wprawdzie średnia zawartość ołowiu w rudzie dla całego złoża jest niewielka i wynosi około 0,111%, tylko w niektórych obszarach (np. w rejonie Lubina) wynosi około 0,16%, to jednak forma jego występowania powoduje, że jest on przedmiotem wnikliwej analizy. W omawianych rudach ołów występuje głównie w postaci siarczkowej, w formie bardzo drobno uziarnionej galeny — poniżej 35  $\mu\text{m}$ . Tylko bardzo niewielka ilość ołowiu występuje także w postaci takich siarczków, jak: bietehtinit —  $\text{Pb}_2(\text{Cu,Fe})_2\text{S}_{16}$ , burnonit —  $2\text{PbS Cu}_2\text{S Sb}_2\text{S}_3$  czy polkowicyt —  $\text{Pb}_3\text{GeS}_4$ . Również niewielką ilość stanowią utlenione minerały ołowiu (Harańczyk 1972). W procesie flotacji siarczki ołowiu przechodzą do koncentratu miedziowego i średnia zawartość ołowiu w tych koncentratkach bardzo często przekracza 2%. Są to już zawartości mające istotne znaczenie dla procesów metalurgicznych.

Badania nad selektywną flotacją siarczków miedzi i ołowiu od wielu lat były i są nadal prowadzone w wielu ośrodkach zarówno w świecie, jak i w Polsce (Bortel i in. 1985, 1987; Laskowski i in. 1970; Lembas i in. 1994; Łuszczkiewicz i in. 1995; Ociepa, Sanak-Rydlowska 2001). Literatura przedmiotowa podaje wiele sposobów flotacji, w których stwierdzono lepszy lub gorszy rozdział tych minerałów (Abramov 1986; Bogdanov 1980; Ronald D. Crozier 1992; Szubov 1973). Problem jest jednak niezmiernie trudny, ponieważ zarówno rodzaj odczynników flotacyjnych, jak i wyniki flotacji zależą od bardzo wielu czynników, między innymi od rodzaju i ilości (wzajemnego stosunku) flotowanych siarczków miedzi, genezy ich powstania, ilości galeny, a także od rodzaju i ilości minerałów i pierwiastków towarzyszących. Dlatego bardzo często wyniki badań laboratoryjnych nie znajdują potwierdzenia w praktyce przemysłowej.

W zakładach przemysłowych prowadzących selektywną flotację siarczkowych rud miedzi i ołowiu najczęściej stosuje się depresję siarczków miedzi przy użyciu cyjaników, z dodatkiem różnych dodatkowych odczynników poprawiających selektywność rozdziału. Zużycie cyjaników jest wysokie i na ogół przekracza 1 kg/Mg nadawy kierowanej do flotacji. Prowadząc flotację w takich warunkach, z uwagi na wysoką toksyczność cyjaników, należy zachować szczególne warunki bezpieczeństwa, a także brać pod uwagę dodatkowe straty miedzi, ponieważ cyjaniki rozpuszczają siarczki miedzi. Selektywną flotację z użyciem cyjaników prowadzi się np. w zakładach wzbogacania w Rosji, w Japonii (Abramov 1986).

Inny, opisywany bardzo często sposób selektywnej flotacji zaleca depresję galeny przy użyciu chromianów w ilości powyżej 0,5 kg do kilku kg/Mg nadawy. Ten sposób flotacji zaleca się wtedy, gdy nadawa zawiera niewielkie — do kilku procent — ilości miedzi, a dużo galeny. W ten sposób, jak podaje literatura, prowadzi się selektywną flotację siarczków miedzi i ołowiu w Szwecji, Finlandii (Bogdanov 1980).

W kraju w wielu ośrodkach prowadzono badania nad wydzieleniem galeny z rud lub koncentratów miedziowych. Badania obejmowały zarówno metody grawitacyjne (stoły koncentracyjne, hydrocyklony), jak i flotację (Bortel i in. 1985; Lembas i in. 1994; Łuszczkiewicz i in. 1994). Problem okazał się bardzo trudny, a wyniki rozdziału były niezadowalające. Powodem najprawdopodobniej jest bardzo drobne uziarnienie zarówno siarczków miedzi, jak i galeny i duże jej rozproszenie. Ponadto galena i siarczki miedzi z natury wykazują bardzo zbliżone właściwości flotacyjne, a obecne w naszych rudach substancje organiczne — bituminy, dodatkowo utrudniają proces rozdziału.

Badania prowadzone w latach dziewięćdziesiątych w AGH nad obniżeniem zawartości ołowiu w koncentratkach miedziowych produkowanych w ZWR „Rudna” wykazały, że w wyniku dodatkowej, selektywnej flotacji czyszczącej, w pewnych warunkach istnieje możliwość uzyskania koncentratów o zróżnicowanej zawartości ołowiu i miedzi. Jeden koncentrat byłby produktem o obniżonej poniżej 1(0,8)% zawartości ołowiu, a w drugim zawartość ołowiu byłaby wyższa. Koncentraty te mogłyby być kierowane do dalszej przeróbki różnymi metodami. Takie zróżnicowane co do zawartości ołowiu i miedzi koncentraty otrzymano między innymi wykonując flotację czyszczącą w obecności siarczanu miedzi ( $\text{CuSO}_4$ ) w ilości około 200 do 300 g/Mg (Sprawozdanie... 1995—1996).

Koncentraty miedziowe zawierają różne siarczki miedzi, dlatego interesujące było, jak flotują w obecności siarczanu miedzi poszczególne z nich i czy istnieje istotne zróżnicowanie ich flotowalności w stosunku do galeny. Wykonano odpowiednie badania, a ich wyniki są przedmiotem niniejszego opracowania.

## 2. Przedmiot i metodyka badań

Przedmiotem badań były wybrane okruchy siarczków miedzi (chalkozyn, bornit i chalkopiryt) pochodzące ze złóż miedzi z rejonu lubińsko-głogowskiego oraz galena ze złoża z rejonu chrzanowskiego. O wyborze galeny z tego rejonu zdecydowało to, że galena występująca w rudach miedzi jest bardzo drobno wprysnięta (poniżej 35  $\mu\text{m}$ ), silnie rozproszona i nie było możliwości wyselekcjonowania odpowiedniej próbki potrzebnej do badań.

Badania dotyczyły określenia flotowalności tych minerałów oraz wyznaczenia elektrokinetycznego potencjału dzeta. Wybrane, minerały rozdrobiono do uziarnienia poniżej 63  $\mu\text{m}$  i stanowiły one nadawę do flotacji, a po dodatkowym ucieraniu służyły do badań elektrokinetycznych.

Pomiary elektrokinetyczne polegały na wyznaczeniu ruchliwości elektroforetycznej badanych siarczków. Próbki minerałów przeznaczone do tych badań ucierano w moździerzu agalutowym do uziarnienia poniżej 20  $\mu\text{m}$  w dniu poprzedzającym pomiary i przechowywano w zamkniętych naczyniach. Przed pomiarem, w celu odświeżenia powierzchni, próbka była dodatkowo ucierana.



Skład chemiczny badanych siarczków podano w tabeli 1. W tabeli tej podano także gęstości omawianych minerałów wyznaczone metodą piknometryczną. Oznaczenia te wykonano, ponieważ do wyznaczenia (przyjętą metodą) ruchliwości elektroforetycznej potrzebna jest gęstość fazy stałej, będącej przedmiotem badań.

Podane w tabeli 1 zawartości miedzi oraz gęstości odbiegają od wartości teoretycznych, co świadczy o obecności także innych, nie analizowanych składników.

TABELA 1

Skład chemiczny badanych minerałów i ich gęstości wyznaczone metodą piknometryczną

TABLE 1

Chemical composition of tested minerals and their densities determined by the picnometric method

Minerał	Zawartość [%]						Gęstość [g/cm <sup>3</sup> ]
	Cu	Fe	Pb <sub>c</sub>	Pb <sub>utl.</sub>	Zn <sub>c</sub>	Zn <sub>utl.</sub>	
1. Chalkozyn	70,68	2,08	—	—	—	—	5,01
2. Bornit	49,60	8,84	—	—	—	—	4,12
3. Chalkopiryt	29,63	10,83	—	—	—	—	3,70
4. Galena	0,011	0,89	82,46	0,65	1,3	0,44	7,12

### 2.1. Badania flotacyjne

Do flotacji używano minerały o uziarnieniu 0—63 μm. Flotacje wykonano we flotowniku typu mechanicznego, o pojemności komory 250 cm<sup>3</sup>, przy ustalonej zawartości części stałych około 10 g. Ilości podawanych odczynników flotacyjnych dobierano tak, aby stężenie danego odczynnika w komorze flotacyjnej odpowiadało stężeniu jakie byłoby we flotacji przy gęstości 200 g części stałych w 1 dm<sup>3</sup> mętów flotacyjnych.

Przed flotacją próbkę minerału moczo, celem zwilżenia, przez około 20 minut. Doświadczenia flotacyjne wykonano w warunkach naturalnego pH mętów, które wahało się w przedziale około 6,8—7,4. Do flotacji używano odczynniki chemicznie cz.d.a.:

— etylowy ksantogenian potasu (EtXK) — (firmy Fluka AG, Szwajcaria) — jako zbieracz (czas agitacji był stały i wynosił 2 minuty),

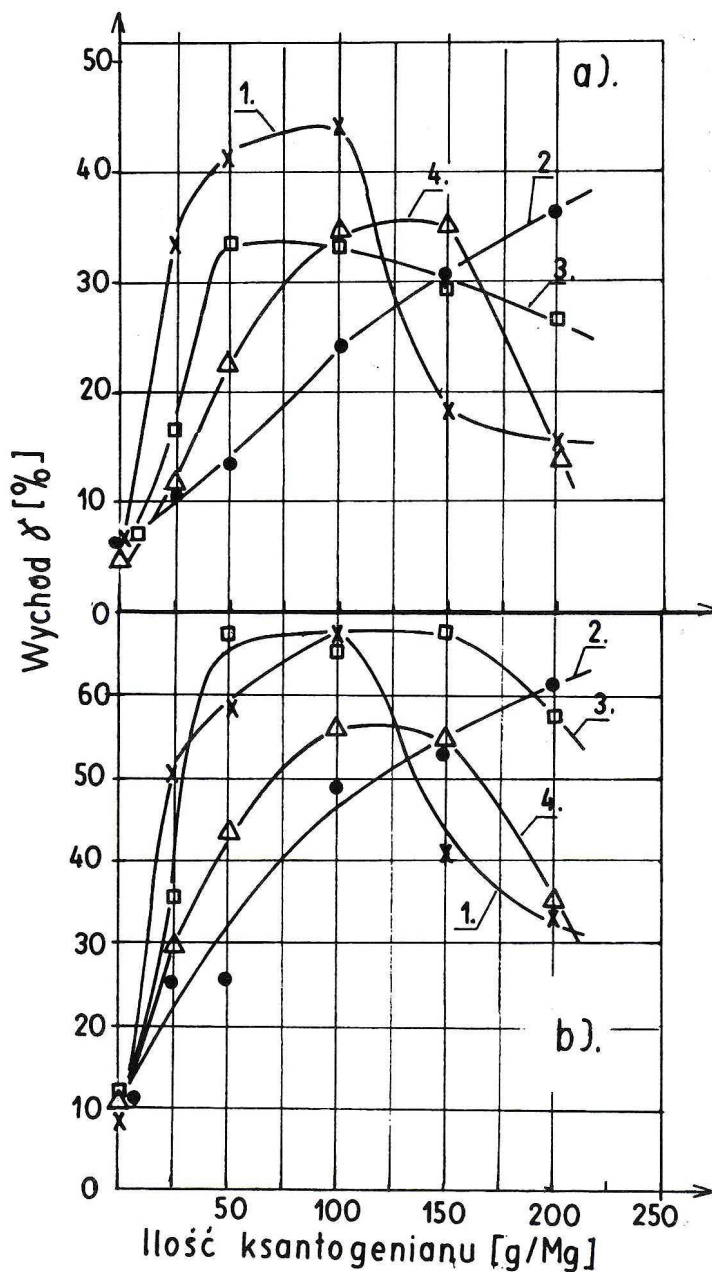
— olej sosnowy w ilości około 50 g/Mg nadawy,

— siarczan miedzi (CuSO<sub>4</sub>), jako modyfikator powierzchni siarczków — czas agitacji stały — 5 minut.

Wyniki flotacji przedstawiono w postaci wykresów na rysunkach 1—3.

### 2.2. Wyznaczanie elektrokinetycznego potencjału dzeta

Potencjał elektrokinetyczny dzeta wyznaczono z pomiarów ruchliwości elektroforetycznej. Do pomiarów ruchliwości elektroforetycznej wykorzystano „Zeta Potential Analyzer”, model 1202, firmy Micromeritics Instrument Corporation, Georgia, USA. Metoda pomiaru wyko-



Rys. 1. Wyniki flotacji siarczków w zależności od ilości EtXK, dla ustalonego czasu flotacji:

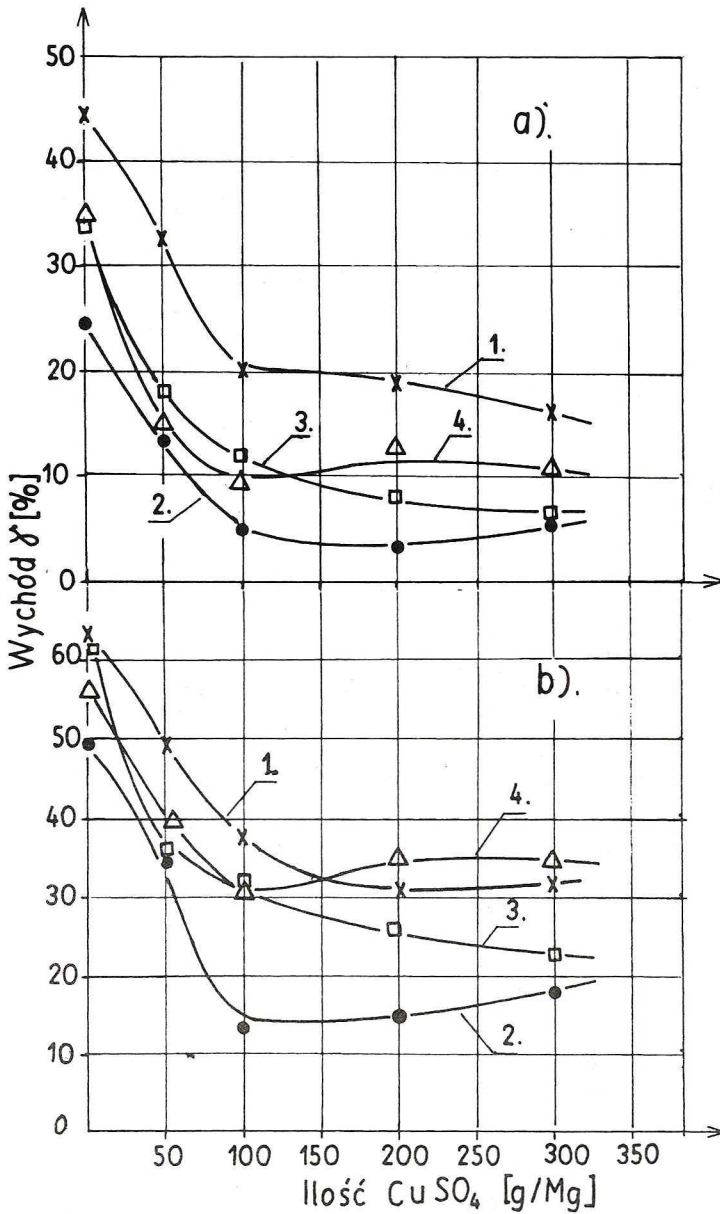
a) 30 sek., b) 120 sek.

1 — galena, 2 — chalcocyn, 3 — bornit, 4 — chalkopiryt

Fig. 1. Results of sulfides flotation depending on the concentration of EtXK for different flotaton time:

a) 30 sec., b) 120 sec.

1 — galena, 2 — chalcocite, 3 — bornite, 4 — chalcopyrite



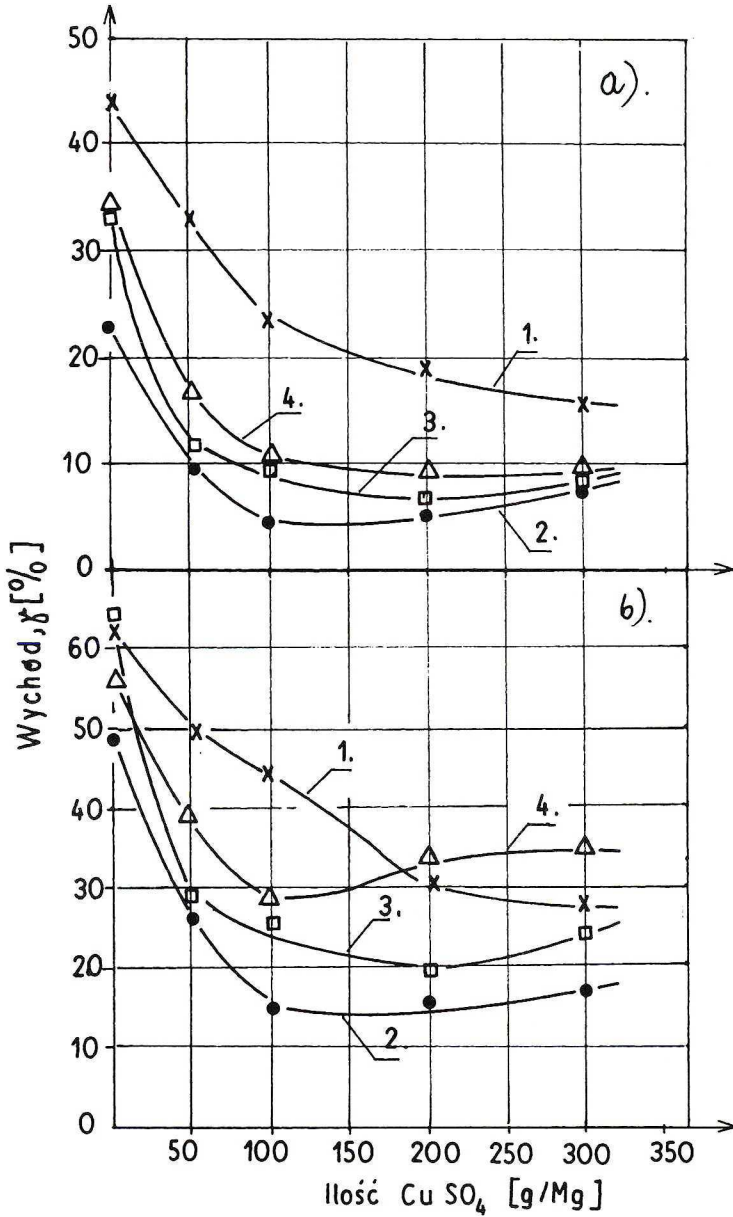
Rys. 2. Wyniki flotacji siarczków w zależności od stężenia  $\text{CuSO}_4$ , podawanego przed zbieraczem, przy stałej dawce EtXK - 100 g/Mg, dla ustalonego czasu flotacji:  
a) 30 sek., b) 120 sek.

1 — galena, 2 — chalcocyn, 3 — bornit, 4 — chalkopiryt

Fig 2. Results of sulfides flotation depending on the concentration  $\text{CuSO}_4$  given before the collector at the constant dose EtXK - 100 g/Mg for different flotation time:

a) 30 sec., b) 120 sec.

1 — galena, 2 — chalcocite, 3 — bornite, 4 — chalcopyrite



Rys. 3. Wyniki flotacji siarczków w zależności od stężenia  $\text{CuSO}_4$ , podawanego po zbieraczu, przy stałej dawce EtXK — 100 g/Mg, dla ustalonego czasu flotacji:  
a) 30 sek., b) 120 sek.

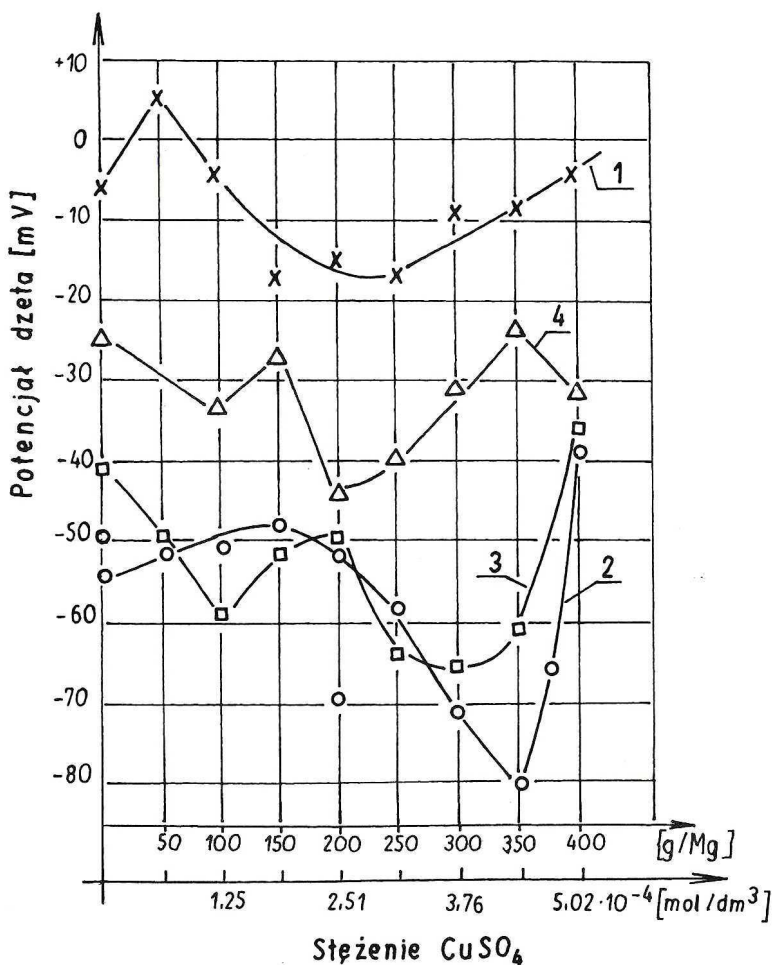
1 — galena, 2 — chalcocyn, 3 — bornit, 4 — chalkopiryt

Fig. 3. Results of sulfides flotation depending on the concentration  $\text{CuSO}_4$  given after the collector at the constant dose EtXK — 100 g/Mg for different flotation time:

a) 30 sec., b) 120 sec.

1 — galena, 2 — chalcocite, 3 — bornite, 4 — chalcopyrite

rzystana w tym urządzeniu oparta jest na zjawisku elektroforezy z uwzględnieniem efektu transportu mas. Metoda ta, zgodnie z zaleceniem jej twórców, może być wykorzystana dla zawiesin zawierających 5—50% części stałych. Ruch cząstek w zawiesinie odbywa się pomiędzy elektrodami zainstalowanymi naprzeciw siebie w komorze pomiarowej. Podczas pomiaru komora poddawana jest ruchowi obrotowemu z prędkością około 30 obrotów na minutę, co zapobiega ewentualnej sedimentacji cząstek. Pomiar wykonywany jest przy stałym natężeniu prądu i przy ustalonym, zadanym czasie pomiaru. Cząstki obdarzone ładunkiem elektrycznym, w zależności od znaku ładunku, wędrują w kierunku elektrody umieszczonej w naczyniu pomiarowym lub w kierunku przeciwnym. Po ustalonym czasie zachodzi różnica koncentracji cząstek w naczyniu pomiarowym. Ta zmiana zawartości oznaczana jest wagowo



Rys. 4. Zmiany elektrokinetycznego potencjału dzeta w zależności od stężenia  $\text{CuSO}_4$   
1 — galena, 2 — chalkozyn, 3 — bornit, 4 — chalkopiryt

Fig. 4. Changes of the electrokinetic potential dzeta depending on the concentration of  $\text{CuSO}_4$   
1 — galena, 2 — chalcocite, 3 — bornite, 4 — chalkopyrite



jako różnica masy naczynka napełnionego zawiesiną przed i po pomiarze. Ruchliwości elektroforetyczne wyliczano z odpowiedniego dla tej metody wzoru i wykorzystano je do obliczenia wartości elektrokinetycznego potencjału dzeta.

Wyniki przedstawiono na rysunku 4, w postaci funkcyjnej zależności elektrokinetycznego potencjału dzeta od stężenia  $\text{CuSO}_4$  w roztworze.

### 3. Omówienie wyników badań

#### 3.1. Wyniki flotacji

Celem oceny zdolności flotacyjnej badanych minerałów, w pierwszej kolejności wykonano flotacje w zależności od ilości podawanego zbieracza — etylowego ksantogenu potasu (EtXK) w ilości od zera (tylko pianotwórczy — olej sosnowy w ilości ok. 50 g/Mg) do 200 g/Mg nadawy. Wyniki flotacji przedstawiono graficznie na rysunkach 1a i 1b — odpowiednio po 30 i 120 sek. flotacji.

Przy ocenie flotowalności badanych minerałów brano pod uwagę wychody produktów pianowych. Analizując uzyskane wyniki stwierdza się znaczące różnice w wychodach badanych siarczków, niezależnie od czasu flotacji. Jednak przy krótkim czasie flotacji (30 sek.) minerałem najlepiej flotującym była galena, której wychody wynosiły powyżej 40% (max. ok. 44,4% przy ilości zbieracza ok. 100 g/Mg). Przy dłuższym czasie flotacji (120 sek.) wychód galeny wynosił około 62,6%.

Z badanych siarczków miedzi, najłatwiej flotował bornit. Największy wychód tego minerału — około 33,4% — uzyskano przy ilości ksantogenu około 50 g/Mg, po 30 sek. flotacji i około 66,5% po 2 minutach flotacji.

Badany chalkozyn można określić jako trudno flotujący. Wskazuje na to przebieg krzywych przedstawionych na rysunku 1. Najwyższe wychody chalkozynu uzyskano przy dawkach ksantogenu około 200 g/Mg nadawy (wychód ok. 36,5% — po 30 sek. i ok. 62,2% — po 2 min.)

Ogólnie można stwierdzić, że przy użyciu EtXK w ilości około 50 do 100 g/Mg nadawy i czasie flotacji 30 sek., najłatwiej flotującym minerałem była galena, dalej bornit, chalkopiryt, a najgorzej flotował chalkozyn.

W literaturze przedmiotowej chalkozyn wymieniany jest jako najlepiej flotujący siarczek miedzi. Niektórzy autorzy podkreślają jednak, że zdolność flotacyjna chalkozynu zależy od genezy jego powstania. Jeżeli chalkozyn jest minerałem wtórnym, to bardzo często flotuje gorzej niż minerały pierwotne, szczególnie przy drobnym i bardzo drobnym uziarnieniu (Glembockij, Klassen, Plaksin 1961). Zdolność flotacyjna zależy bowiem nie tylko od składu chemicznego, ale też od sposobu wykrywania minerału, który ma wpływ na podatność minerału na utlenienie.

Z badanych siarczków miedzi chalkozyn wykazuje najwyższą skłonność do utlenienia. Być może te czynniki oraz zanieczyszczenia (których nie określono) miały wpływ na niską zdolność flotacyjną badanego chalkozynu.

Do dalszych doświadczeń przyjęto stałą dawkę ksantogenu — 100 g/Mg nadawy. Na rysunkach 2 i 3 przedstawiono wyniki flotacji badanych siarczków w obecności siarczanu miedzi podawanego w ilości około 50 do 300 g/Mg nadawy.

Jak wiadomo, w procesie flotacji istotnym czynnikiem jest kolejność podawania odczynników, szczególnie dotyczy to modyfikatorów flotacji. Mając to na uwadze wykonano dwie serie doświadczeń. W jednej z nich  $\text{CuSO}_4$  podawano przed ksantogeanem (rys. 2 — EtXK podawano po 5 minutach mieszania z  $\text{CuSO}_4$ ), w drugiej po zbieraczu (siarczan miedzi podawano po 2 minutach agitacji mętów z ksantogeanem — rys. 3).

Przy ocenie wyników flotacji, jako punkt odniesienia przyjęto wyniki flotacji bez dodatku  $\text{CuSO}_4$ , przy zużyciu EtXK 100 g/Mg nadawy.

Analizując wyniki flotacji można stwierdzić, że w badanym zakresie stężeń  $\text{CuSO}_4$  (50—300 g/Mg) wszystkie siarczki ulegały depresji, jednak w stopniu wyraźnie zróżnicowanym. Jeżeli czas flotacji był krótki (30 sek. — rys. 2a i 3a), najlepiej flotującym minerałem była galena, a najsilniejszej depresji ulegał chalkozyn. Wychody bornitu i chalkopiryty były zbliżone. Wydłużenie czasu flotacji do 2 minut powodowało wzrost wychodów i zmniejszanie się różnic we flotowalności omawianych minerałów (rys. 2b i 3b). Różnice w wychodach wyraźnie zależą od ilości siarczanu miedzi i sposobu jego podawania. Najwyższe różnice w wychodach wszystkich siarczków obserwuje się przy dawce  $\text{CuSO}_4$  około 100 g/Mg nadawy. Przy dawkach 200 i 300 g/Mg istotnie zmieniają się różnice w wychodach chalkopiryty i bornitu — silniejsza jest depresja bornitu.

Ogólnie można stwierdzić, że w obecności siarczanu miedzi chalkozyn ulega silnej depresji niezależnie od ilości i sposobu podawania odczynników. Dla pozostałych siarczków można wyróżnić dwa zakresy stężeń  $\text{CuSO}_4$ , dla których obserwuje się istotne różnice w wychodach. Przy stężeniu około 100 g/Mg najlepiej flotuje galena, bornit i chalkopiryt flotują podobnie z tym, że różnice w wychodach galeny i pozostałych siarczków są większe o około 10%, jeżeli  $\text{CuSO}_4$  podawano po zbieraczu. Przy dawce siarczanu miedzi w ilości około 200 i 300 g/Mg, niezależnie od sposobu podawania odczynników, istotny jest czas flotacji. Wraz z wydłużeniem czasu flotacji do 2 minut rosną wychody chalkopiryty i maleją różnice pomiędzy wychodami galeny i siarczków miedzi. Flotowane minerały można wtedy uszeregować według ich malejącej zdolności flotacyjnej w sposób następujący:

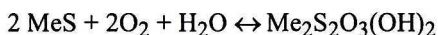
chalkopiryt > galena > bornit > chalkozyn

Z przedstawionych wyników flotacji można wnioskować, że selektywny rozdział omawianych siarczków w obecności siarczanu miedzi będzie w sposób istotny zależał od ich ilościowego udziału w nadawie do flotacji. Można oczekiwać, że selektywność flotacji będzie wyższa, jeżeli rozdziałowi będzie podlegał chalkozyn i galena, natomiast przy udziale bornitu i chalkopiryty selektywność flotacji może być niższa.

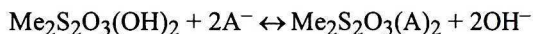
Dla potwierdzenia tych wniosków należałoby jednak wykonać flotacje dla próbek będących mieszaniną omawianych siarczków. Wiadomo bowiem, że flotowalność danego minerału zależy nie tylko od jego właściwości powierzchniowych i uziarnienia, ale także od obecności i ilościowego udziału poszczególnych minerałów oraz ich wzajemnego oddziaływania na siebie w mętach flotacyjnych.

W literaturze przedmiotowej podkreśla się, jak ważną rolę w procesie hydrofobizacji powierzchni minerałów siarczkowych odgrywa tlen (Gaudin 1963; Mitrofanov 1967; Tjurin 1975; Abramov 1978; Kremer 1981). W jego obecności, w roztworze wodnym siarka znajdująca się na powierzchni siarczku utlenia się i powstają tiosiarczany (Tjurin 1975) według reakcji utlenienia:





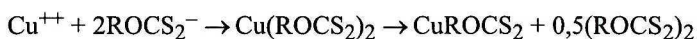
Z kolei kationy metalu znajdujące się na powierzchni zachowują swoje dotychczasowe położenie oraz wartościowości i na powierzchni minerału siarczkowego powstają swobodne ładunki dodatnie umożliwiające wiązanie jonów zbieracza ( $\text{A}^-$ ) według reakcji:



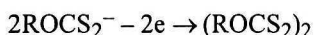
W ten sposób na powierzchni siarczku tworzą się odpowiednio trwałe chemiczne połączenia zbieracza, dzięki czemu powierzchnia staje się hydrofobowa.

Stopień hydrofobizacji powierzchni zależy od podatności powierzchni siarczku na utlenienie, rodzaju kationów znajdujących się w siatce krystalicznej (tym samym i na powierzchni) minerału, ilości centrów aktywnych zdolnych do adsorpcji zbieracza.

Jeżeli zbieraczem jest ksantogeanian, to w obecności kationów  $\text{Cu}^{++}$ , oprócz ksantogeanianu miedziowego powstaje także dwuksantogen według reakcji:



Z powyższej reakcji widać, że ksantogeanian redukuje kation miedzi z dwuwartościowej do jednowartościowej, natomiast sam ulega utlenieniu do dwuksantogeanianu:



Procesy te mogą zachodzić zarówno w roztworze, jak i na powierzchni minerałów siarczkowych, wpływając na ich flotowalność. Dwuksantogeanian oddziałuje z ksantogeanianem zaadsorbowanym na powierzchni minerału i podwyższa hydrofobowość powierzchni.

Pomimo wielu badań, jednoznaczne wyjaśnienie roli tlenu i mechanizmu jego działania jest nadal bardzo trudne z dwóch powodów:

- 1) powierzchnia badanego siarczku powinna być wolna od produktów pierwotnego utlenienia,
- 2) stężenie tlenu w układzie powinno być ściśle kontrolowane, a układ izolowany od atmosfery.

### 3.2. Wyniki pomiarów elektrokinetycznych

Istnieje bardzo bogata literatura opisująca zagadnienia dotyczące właściwości powierzchniowych i flotowalności minerałów siarczkowych. Wyniki badań wielu autorów (np: Kowal, Pomianowski 1973; Lekki 1998; Nowak 1990; Richardson i in. 1984), wykazały i potwierdziły, że adsorpcja ksantogeanianów na powierzchni siarczków ma charakter adsorpcji chemicznej i nie ma bezpośredniej zależności pomiędzy potencjałem elektrokinetycznym dzeta a flotowalnością tych minerałów ksantogeanianami. Flotowalność minerałów siarczkowych wiąże ze zmianami potencjału elektrodowego. Jednak w roztworach, w obecności różnych jonów, na powierzchni mogą zachodzić reakcje powodujące zmiany stanu energetycznego powierzchni, co może przejawiać się zmianami potencjału elektrokinetycznego dzeta. Wyznaczone potencjały dzeta

mogą wtedy posłużyć do określenia stanu energetycznego powierzchni i wyjaśnienia niektórych zjawisk towarzyszących flotacji także minerałów siarczkowych. Dlatego wielu autorów (Bessiere i in. 1994; Bessonov i in. 1954; Salatic i in. 1975; Stachurski 1969), wykorzystało pomiary potencjału dzeta do opisu stanu powierzchni minerałów przewodzących.

Kierując się tymi przesłankami podjęto próbę oceny stanu energetycznego powierzchni badanych siarczków w roztworach siarczanu miedzi przez pomiar ruchliwości elektroforetycznej. W tabeli 2 podano wartości potencjału dzeta badanych siarczków w wodzie destylowanej, przy pH około 5,8. Na rysunku 4 przedstawiono zależności zmian potencjału dzeta w funkcji stężenia  $\text{CuSO}_4$  (wartości podane w g/Mg wyliczono dla warunków, gdy zawartość części stałych w  $1 \text{ dm}^3$  mętów wynosiłaby 200 g).

TABELA 2

Wartości potencjału dzeta badanych siarczków w wodzie destylowanej

TABLE 2

Dzeta potential values of the tested sulfides in distilled water

Siarczek	Wartość potencjału dzeta [mV]
Galena	-6
Chalkozyn	-54
Bornit	-41
Chalkopiryt	-25

Przedstawione w tabeli 2 oraz na rysunku 4 wyniki wskazują, że zarówno w wodzie destylowanej, jak i w roztworach siarczanu miedzi, w zakresie stężeń do około  $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$  (od ok. 50 do 400 g/Mg nadawy) wszystkie badane siarczki wykazują ujemne wartości potencjału dzeta. Potwierdza to wcześniejsze wyniki wielu autorów, którzy wyznaczając zmiany potencjału dzeta różnych siarczków w funkcji pH uzyskiwali wartości ujemne w szerokim zakresie pH.

Dla badanych siarczków stwierdzono duże zróżnicowanie co do bezwzględnej wartości potencjału dzeta tak w zależności od rodzaju minerału, jak i od stężenia  $\text{CuSO}_4$ . Ogólnie można stwierdzić, że najniższe co do bezwzględnej wartości potencjału dzeta wykazuje galena (max. do ok.  $-19,4 \text{ mV}$ ), najwyższe ujemne wartości — chalkozyn (do ok.  $-80 \text{ mV}$  — rys. 4).

Najmniej wrażliwy na obecność siarczanu miedzi był chalkozyn. Dla niskich stężeń  $\text{CuSO}_4$  — do około 250 g/Mg, różnice potencjału dzeta w stosunku do wody destylowanej są niewielkie i nie przekraczają kilku mV, dopiero przy wyższych stężeniach obserwuje się zmiany co do bezwzględnej wartości rzędu około 20(25) mV (rys. 4).

Analizując zmiany potencjału dzeta dla bornitu, z pewnym uproszczeniem można przyjąć, że w obecności siarczanu miedzi charakter zmian jest podobny jak dla chalkozynu. Tylko w dwóch zakresach stężeń (ok. 100 i 350 g/Mg) obserwuje się znaczące różnice pomiędzy wartościami potencjału dzeta tych siarczków.

Dla chalkopiryty, można przyjąć, że przebieg zmian wartości potencjału dzeta jest podobny jak dla galeny (rys. 4) z tym, że co do bezwzględnej wartości potencjału dzeta chalkopiryty są wyższe i przyjmują wartości pośrednie pomiędzy potencjałami galeny i pozostałych siarczków.



Według A.A. Abramova (1986) w roztworach wodnych w obecności tlenu siarczan miedzi powoduje powierzchniowe rozpuszczanie minerałów siarczkowych.

#### 4. Podsumowanie wyników badań

Na podstawie wyników doświadczeń flotacyjnych stwierdzono, że w obecności etylowego ksantogenu potasu najgorzej flotował chalkozyn, dla którego najwyższe wychody około 62,2% uzyskano po 2 minutach flotacji, przy dawce ksantogenu około 200 g/Mg nadawy. Dla pozostałych siarczków najwyższe wychody uzyskano przy dawce ksantogenu około 50—100 g/Mg nadawy i najlepiej flotowała galena, dalej bornit, chalkopiryt.

W obecności siarczanu miedzi wszystkie badane minerały ulegały depresji, jednak w stopniu zróżnicowanym w zależności od czasu flotacji, ilości  $\text{CuSO}_4$  oraz sposobu jego podawania (przed czy po ksantogenu). W całym badanym zakresie stężeń (50—300 g/Mg) chalkozyn ulegał silnej depresji niezależnie od czasu flotacji i sposobu dozowania odczynników. Flotowalność pozostałych siarczków była w znacznym stopniu zależna od wymienionych parametrów flotacji. Przy niższych zużyciach  $\text{CuSO}_4$  (ok. 100 g/Mg) najlepiej flotowała galena, wychody dla bornitu i chalkopiryty były podobne i niższe niż dla galeny. Przy wyższych dawkach (200 i 300 g/Mg), niezależnie od sposobu podawania odczynników (ksantogenu przed lub po siarczanie miedzi), istotny był czas flotacji. Wraz z wydłużeniem czasu flotacji rosła flotowalność chalkopiryty i malały różnice pomiędzy wychodami galeny i siarczków miedzi. Badane minerały można wtedy uszeregować według malejącej ich flotowalności w sposób następujący:

chalkopiryt > galena > bornit > chalkozyn

Uogólniając można stwierdzić, że selektywny rozdział omawianych siarczków w obecności siarczanu miedzi, będzie w sposób istotny zależał od ich ilościowego udziału w nadawie do flotacji. Można oczekiwać, że selektywność flotacji będzie wyższa, jeżeli rozdziałowi będzie podlegać chalkozyn i galena, przy udziale pozostałych (szczególnie chalkopiryty) selektywność flotacji może być niższa.

W procesie rozdziału ważnym czynnikiem jest czas flotacji, który jak wykazują doświadczenia powinien być krótki. Wydłużenie czasu flotacji powoduje wzrost flotowalności wszystkich siarczków.

Wyznaczone wartości elektrokinetycznego potencjału dzeta wykazały, że zarówno w wodzie destylowanej, jak i w wodnych roztworach siarczanu miedzi — w zakresie stężeń około  $6,2 \cdot 10^{-5}$  do około  $5 \cdot 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup> — badane siarczki wykazują ujemne wartości potencjału. Najniższe co do bezwzględnej wartości potencjały dzeta wykazywała galena, najwyższe chalkozyn. Obecność siarczanu miedzi powodowała na ogół istotny wzrost ujemnych wartości potencjału dzeta za wyjątkiem chalkozynu, dla którego — w zakresie stężeń do około  $3 \cdot 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup> — zmiany potencjału były bardzo małe, rzędu dwóch, trzech mV.

Wysokie, ujemne wartości potencjału dzeta mogły być powodem obserwowanego w roztworach siarczanu miedzi spadku flotowalności badanych siarczków. Duże jony  $\text{S}_n\text{O}_m^{2-}$  gro-

madząc się wokół powierzchni mogły utrudniać jej kontakt z jonami ksantogenowymi i obniżać ich adsorpcję na powierzchni flotowanego siarczku. Przyczyną obserwowanych zmian flotowalności mogło też być bezpośrednie, zachodzące w mętach flotacyjnych oddziaływanie pomiędzy jonami miedzi i ksantogenianem. Przypuszcza się, że w obecności  $\text{CuSO}_4$  mogło zachodzić wytrącanie się w roztworze koloidalnego ksantogenianu miedzi, który nie brał udziału w adsorpcji na powierzchni flotowanych minerałów.

Badania wykonano w ramach pracy statutowej nr: 11.11.100.238.

#### LITERATURA

- Abramov A.A., 1978 — Teoreticheskie osnovy optimizacii selektivnoj flotacii sulfidnyh rud. Nedra, Moskva.
- Abramov A.A., 1986 — Technologija obogaszczeniya oksislennyh i smeszannyh rud cvetnyh metallov. Nedra, Moskva.
- Bessiere J., Etahiri A., 1994 — Dielectric study of the depression of galena by nickel and cobalt hydroxides using potassium amylxanthate as collector. *Int.J.Miner. Process.* 42.
- Bessonov S.V., Plaksin I.I., 1954 — Vlijanie kisloroda na flotirujemost galenita i chalkopirita. *Izv. Akademii Nayk SSSR, Otdelenie Techn. Nauk* nr 1.
- Bogdanov O.S., 1980 — Teorija i tehnologija flotacii rud. Nedra, Moskva.
- Bortel R., Kubacz N., Grzebieluch Z., 1985 — Zachowanie się metali towarzyszących w procesie wzbogacania krajowych rud miedzi. *Mat. III Sympozjum nt. „Stan i perspektywy rozwoju przeróbki rud miedzi w Polsce”*, AGH, Kraków.
- Bortel R., Kubacz N., Grzebieluch Z., 1987 — Problemy związane z występowaniem ołowiu w krajowych rudach miedzi. *Zesz. Nauk. AGH, Górnictwo* z. 132.
- Gaudin A.M., 1963 *Flotacja*. Wyd. „Śląsk”, Katowice.
- Glembockij V.A., Klassen V.I., Plaksin I.N., 1961 — *Flotacja*. Wyd. GOSTORTECHIZDAT, Moskva.
- Harańczyk Cz., 1972 — Mineralizacja kruszcowa dolnoechejsztyńskich osadów cuksynicznych monokliny przedsudeckiej. *Archiwum Mineralogiczne* t. XXX, z.1 i 2.
- Kowal A., Pomianowski A., 1973 — Cyclic voltammetry of ethyl xanthate on a natural copper sulphide electrode. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* nr 46.
- Konstantynowicz-Zielińska D., 1993 — Kruszcze towarzyszące mineralizacji miedziowej łupków oraz interpretacja ich współczynników korelacji. *Rudy i Met. Nieżel.* t. 38, nr 10.
- Kremer V.A., 1981 — Fiziczeskaja chimija rastvorov flotacionnyh reagentov. Nedra, Moskva
- Laskowski J., Wojtowicz J., Lekki J., Iskra J., 1970 — Rola jonów miedzi we flotacji rud miedzi z rejonu Lubina. *Fizykochemiczne Problemy Przeróbki Kopalini* z. 4, Gliwice.
- Lekki J., 1998 — Termodynamiczny opis i fotometryczna ocena związków powierzchniowych ksantogenianu. *Fizykochem. Problemy Mineralurgii* nr 32.
- Lembas S., Spalińska B., Wieniewski A., 1994 — Aktualne problemy wzbogacania polskich rud miedzi. *Mat. Intern. Conf. On Copper Ore Processing, Świeradów Zdrój*.
- Łuszczkiewicz A., Drzymała J., Grotowski A., 1995 — Problemy flotacyjnego rozdziału siarczków miedzi i ołowiu. *Rudy i Met. Nieżel.* t. 40, nr 8.
- Mitrofanov S.I., 1967 — Selektivnaja flotacja. Nedra, Moskva.
- Nowak P., 1990 — Elektrosorpcja jonu ksantogenianowego na siarczku miedzi o różnym składzie stechiometrycznym. *Fizykochem. Problemy Mineralurgii* nr 2.
- Ociepa Z., Sanak-Rydlowska S., 2001 — Depresja siarczków miedzi za pomocą tiomocznika. *Gosp. Sur. Min.* t. 17, zesz. spec.
- Piestrzyński A. i in., 1996 — Jakość złoża KGHM Polska Miedź S.A. w świetle najnowszych wyników badań. *Sesja Nauk. 40-lecie Odkrycia Złóż Rud Miedzi, Warszawa-Lubin*.

- Richardson P.E., Stout J.V. i in., 1984 — Electrochemical flotation of sulfides: chalcocite-ethylxanthate interactions. *Int. J. of Min. Processing* nr.12.
- Ronald D. Crozier, 1992 — Flotation — theory, reagents and ore testing. Oxford—New York—Seoul—Tokyo.
- Salatić D., Puštrić S., Djaković D., 1975 — Influence of copper and zinc salts on the surface phenomena of galena, chalcopyrite and sphalerite and the correlation between their zeta potential and floatability. XI I.M.P.C., Cagliari.
- Sprawozdanie 1995—1996 — Opracowanie technologii obniżenia zawartości ołowiu w koncentracie miedzi kombinowanymi metodami chemiczno-przeróbczymi. ZPKOŚiUO, AGH, Kraków. Praca wykonana pod kierunkiem dr hab. S. Sanak-Rydlowskiej (niepubl).
- Stachurski J., 1969 — Rola pewnych zjawisk elektrycznych w procesie flotacji. *Zeszyty Problemowe Górnictwo PAN* t. 7, z. 1.
- Szubov L. Ja., 1974 — Zapatentovannye flotacionnye reagenty i ich primenenie. Nedra, Moskva.
- Tjurin N.G., 1975 — Mechanizm zakreplenija anionovych sobirateliej na povierchnosti sulfidnych mineralov. *Cvetnye Metaly* nr 5.

ZOFIA OCIEPA

ELEKTROCINETICS AND FLOATABILITY OF SELECTED COPPER SULFIDES AND GALENA IN THE  $\text{CuSO}_4$  SOLUTIONS

Key words

Flotation, copper sulfides, galena, elektrokinetic potential

Abstract

Subject of investigations was of copper sulfides such as chalcocite, bornite and chalcopyrite as well as galena. As a result of flotation investigations it has been noted that in the presence of copper sulfate all the tested minerals underwent depression though to a different degree depending on the time of flotation, amount of  $\text{CuSO}_4$  and the time it was supplied — before or after xanthate. In the whole tested range of concentrations (50—300 g/Mg) chalcocite underwent the greatest depression regardless the time of flotation and the way of supplying the reagents. Galena underwent the least depression. Flotability of the remaining sulfides depended, to a considerable degree on the mentioned flotation parameters. Together with the extension of flotation time, flotability of chalcopyrite increased and differences between the flows-off of galena and those of copper sulfides decreased. It can be concluded that the selective separation of the discussed copper sulfides from galena in the presence of copper sulfates will depend considerably on their participation in the feed given to flotation.

Results of the electrokinetic potential dzeta showed that both in distilled water and in the presence of copper sulfate, the tested sulfides showed negative values of the potential.