УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ

РУДАРСКО-ГЕОЛОШКИ ФАКУЛТЕТ

Ђурица Н. Никшић

Флотабилност халкопирита из полиметаличне руде рудника „Рудник”

Докторска дисертација

Београд 2022.

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF MINING AND GEOLOGY

Đurica N. Nikšić

Chalcopyrite flotability from polymetallic "Rudnik" mine ore

Doctoral Dissertation

Belgrade 2022

Ментори:

Др Предраг Лазић, редовни професор

Универзитет у Београду – Рударско-геолошки факултет

Ужа научна област, Припрема минералних сировина

Др Милена Костовић, редовни професор

Универзитет у Београду – Рударско-геолошки факултет

Ужа научна област, Припрема минералних сировина

Чланови комисије:

Др Драган Радуловић, виши научни сарадник

Институт за технологију нуклеарних и других минералних сировина у Београду

Ужа научна област, Припрема минералних сировина

Датум одбране: _____

Захвалност

Ова докторска дисертација је производ заједничког рада аутора и ментора. Посебну захвалност дугујем менторима проф. др Предрагу Лазићу и проф. др Милени Костовић, редовним професорима на Рударско-геолошком факултету на несебичном ангажовању и стручној помоћи при реализацији научно-истраживачког рада. Од великог значаја ми је била помоћ при одабиру литературе од значаја за тему докторске дисертације, организовању испитивања, одабиру метода испитивања, интерпретацији добијених резултата, техничкој и лекторској подршци. Такође, захвалан сам и на моралној подршци коју су ми ментори пружили, без које реализација докторске дисертације не би била могућа.

Велику захвалност дугујем др Драгану Радуловићу, вишем научном сараднику на Институту за нуклеарне и друге минералне сировине, члану комисије за оцену и одбрану докторске дисертације за помоћ око реализације експерименталних испитивања, интерпретацију добијених резултата и пружање моралне подршке при изради докторске дисертације.

Ништа мању захвалност исказујем овом приликом др Рудолфу Томанецу, професору у пензији Рударско-геолошког факултета; проф. др. Александру Пачевском, ванредном професору на Рударско-геолошком факултету; др Бојани Вишић, вишем научном сараднику на Институту за физику; др Славици Лазаревић, вишем научном сараднику на Технолошко-металуршком факултету; дипл. физ. хем. Марији Марковић, истраживачу сараднику на Институту за нуклеарне и друге минералне сировине; др Душици Вучинић, професору у пензији Рударско-геолошког факултета; доц. др Марији Илић, доценту на Рударско-геолошком факултету, Аци Илићу, Љиљани Обреновић, Саши Јањићу, Миловану Николићу и Петру Ђорђевићу радницима предузећа Рудник и флотација д.о.о.

Захвалан сам члановима Катедре за Припрему минералних сировина и колегама на Рударско-геолошком факултету на пружању подршке. Захваљујем се породици и пријатељима на стрпљењу, указаном поверењу и подршци.

Докторску дисертацију посвећујем својим родитељима.

Сажетак:

Докторска дисертација под насловом ***Флотабилност халкопирита из полиметаличне руде рудника „Рудник“*** се састоји од две целине. Прву целину чини општи део у коме су приказане теоријске основе процеса флотацијске концентрације, флотацијске особине халкопирита, утицај појединих флотацијских реагенаса и механизам деловања на флотацијске особине халкопирита. У овом делу је описан и процес флотацијске концентрације полиметаличне руде рудника „Рудник“.

Другу целину чини специјални део у коме су приказане коришћене методе испитивања, начин узимања, обрада и припрема узорака за испитивање, порекло и припрема коришћених реагенаса, процедура извођења експеримената, приказ и дискусија резултата, закључак и коришћена литература.

Карактеризација узорка халкопирита издвојеног из руде рудника „Рудник“, је вршена методама волуметријске титрације, скенирајуће електронске микроскопије (SEM), рендгенске дифрактометрије (XRD), одређивањем специфичне површине (BET) и рудно-микроскопским испитивањима.

Методом безпене флотације је вршено испитивање флотабилности халкопирита на чистом узорку класе крупноће -75 + 53 μm. Одређивањем оксидо-редукционог потенцијала на граници халкопирит – флотацијска пулпа, одређивањем електрокинетичког потенцијала халкопирита, спектрометријом у ултраљубичастој и видљивој области (UV-VIS) и Фуријеовом трансформисаном инфрацрвеном ометаном тоталном рефлексијом (FTIR-ATR) су праћене промене на површини халкопирита у функцији његове флотабилности.

Утврђено је да испитивани халкопирит има изражену самоиндуковану флотабилност. У присуству колектора калијум амил ксантата (KAX) показује веома изражену флотабилност. Натријум цијанид (NaCN) има снажан, али нестабилан депримирајући ефекат на халкопирит. Карактер флотацијске пулпе има значајан утицај на одвијање процеса на површини халкопирита. При селективној концентрацији халкопирита из полиметаличне руде рудника „Рудник“ (флотирање у претходном циклусу депримираног халкопирта) концентрација слободних цијано јона (CN^-) и карактер флотацијске пулпе имају одлучујући утицај на флотабилност халкопирита.

Кључне речи: Халкопирит, флотацијска концентрација, KAX, NaCN, pH пулпе

Научна област: Рударско инжењерство

Ужа научна област: Припрема минералних сировина

УДК број: 622.772(497.11)(043.3)

Abstract:

The doctoral dissertation ***Chalcopyrite flotability from polymetallic "Rudnik" mine ore*** consists of two parts. The first part is a general part in which the theoretical foundations of the flotation concentration process, the flotation properties of chalcopyrite, the influence of certain flotation reagents and the mechanism of action on the flotation properties of chalcopyrite are presented. This part also describes the process of flotation concentration of polymetallic ore from the "Rudnik" mine.

The second part is a special part in which the used examinations methods, the method of taking, processing and preparing samples for examinations, the origin and preparation of the used reagents, the procedure of performing the experiments, presentation and discussion of the obtained results, the conclusion and the literature used are presented.

The characterization of the chalcopyrite sample extracted from the ore of the "Rudnik" mine was carried out by the methods of volumetric titration, scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffractometry (XRD), determination of the specific surface area (BET) and microscopic examinations.

Using the frothless flotation method, chalcopyrite flotability was examinated on a clean sample of the -75 + 53 μm size fraction. The changes on the surface of chalcopyrite as a function of its flotability were monitored by determining the redox potential at the chalcopyrite - flotation pulp interface, by determining the electrokinetic potential of chalcopyrite, by spectrometry in the ultraviolet and visible region (UV-VIS) and Fourier transform infrared attenuated total reflection (FTIR-ATR).

It was found that the examined chalcopyrite has self-induced flotability. In the presence of potassium amyl xanthate (KAX) collector, it shows a very emphasized flotability. Sodium cyanide (NaCN) has a strong but unstable depressing effect on chalcopyrite. The pH of the flotation pulp has a significant influence on processes on the surface of chalcopyrite. During the selective concentration of chalcopyrite from the polymetallic ore of the "Rudnik" mine (flotation of in the previous cycle depressed chalcopyrite), the concentration of free cyano ions (CN^-) and the pH of the flotation pulp have a decisive influence on the flotation of chalcopyrite.

Key words: Chalcopyrite, flotation concentration, KAX, NaCN, pulp pH

Scientific field: Mining engineering

Scientific subfield: Mineral processing

UDC: 622.772(497.11)(043.3)

Садржај

Списак слика: 10
Списак табела: 13
1.0 Увод у општи део 1
2.0 Теоријске основе флотирања 2
3.0 Флотабилност халкопирита 7
3.1 Флотабилност халкопирита без присуства колектора 7
3.2 Флотабилност халкопирита у присуству колектора 13
3.3 Утицај NaCN на флотабилност халкопирита 20
4.0 Опис процеса припреме Pb-Zn-Cu руде рудника "Рудник" 23
5.0 Увод у специјални део 27
6.0 Методе испитивања 27
6.1 Волуметријска титрација 28
6.2 Скенирајућа електронска микроскопија (SEM) 29
6.3 Рендгенска дифрактометрија (XRD) 32
6.4 Рудно-микроскопска испитивања 35
6.5 Одређивање специфичне површине БЕТ (Brunauer-Emmett-Teller) методом 35
6.6 Експерименти безпеног флотирања 37
6.7 Одређивање оксидо-редукционог потенцијала 39
6.8 Одређивање електрокинетичког (ζ) потенцијала 43
6.9 Спектрометрија у ултраљубичастој и видљивој области (UV-VIS) 45
6.10 Фуријеова трансформисана инфрацрвена спектрометрија са ометаном тоталном рефлексијом (FTIR-ATR) 48
7.0 Узорци за испитивања и реагенси 50
8.0 Процедура извођења експеримената 58
8.1 Процедура одређивања бакра јодометријском титрацијом 58
8.2 Процедура извођења скенирајуће електронске микроскопије (SEM) 61
8.3 Процедура извођења рендгенске дифракционе анализе (XRD) 61

8.4 Процедура извођења рудно-микроскопских испитивања 61
8.5 Процедура одређивања специфичне површине БЕТ методом 61
8.6 Процедура извођења експеримената безпеног флотирања 62
8.7 Процедура одређивања оксидо-редукционог потенцијала 64
8.8 Процедура одређивања електрокинетичког (ζ) потенцијала 67
8.9 Процедура испитивања адсорпције колектора на површину халкопирита спектрометријом у ултраљубичастој и видљивој области (UV-VIS) 69
8.10 Процедура извођења експеримената одређивања површинских једињења Фуријеовом трансформисаном инфрацрвеном ометаном тоталном рефлексијом (FTIR-ATR) 72
9.0 Приказ и дискусија резултата 74
9.1 Серија 1 - Флотабилност халкопирита без присуства колектора 74
9.1.1 Безпена флотација 74
9.1.2 Оксидо-редукциони потенцијал 75
9.1.3 Електрокинетички потенцијал 76
9.1.4 Дискусија резултата 76
9.2 Серија 2 - Флотабилност халкопирита у функцији концентрације колектора КАХ 82
9.2.1 Безпена флотација 82
9.2.2 Оксидо-редукциони потенцијал 83
9.2.3 Електрокинетички потенцијал 83
9.2.4 Дискусија резултата 84
9.3 Серија 3 - Флотабилност халкопирита у функцији pH, у присуству колектора КАХ 87
9.3.1 Безпена флотација 87
9.3.2 Оксидо-редукциони потенцијал 88
9.3.3 Електрокинетички потенцијал 89
9.3.4 Адсорпција колектора 90
9.3.5 Дискусија резултата 91
9.4 Серија 4 - Флотабилност халкопирита у функцији концентрације NaCN, при pH пулпе 9,20 и КАХ 4 mg/l 94
9.4.1 Безпена флотација 94
9.4.2 Дискусија резултата 95
9.5 Серија 5 - Флотабилност халкопирита у функцији концентрације NaCN, при pH пулпе 9,20 и КАХ 0,25 mg/l 95

9.5.1 Безпена флотација 95
9.5.2 Оксидо-редукциони потенцијал 96
9.5.3 Електрокинетички потенцијал 97
9.5.4 Дискусија резултата 98
9.6 Серија 6 - Флотабилност халкопирита у функцији pH пулпе, при 0,36 mg/l NaCN и 0,25 mg/l KAX, са декантирањем 100
9.6.1 Безпена флотација 100
9.6.2 Адсорпција колектора 101
9.6.3 Дискусија резултата 102
9.7 Серија 7 – Испитивање могућности поновног флотирања минерала халкопирита након његовог депримирања у претходном циклусу флотирања у функцији концентрације колектора KAX 103
9.7.1 Безпена флотација 103
9.7.2 Оксидо-редукциони потенцијал 104
9.7.3 Електрокинетички потенцијал 105
9.7.4 Дискусија резултата 106
9.8 Серија 8 – Испитивање могућности поновног флотирања минерала халкопирита након његовог депримирања у претходном циклусу флотирања у функцији pH 108
9.8.1 Безпена флотација 108
9.8.2 Оксидо-редукциони потенцијал 109
9.8.3 Електрокинетички потенцијал 110
9.8.4 Адсорпција колектора 111
9.8.5 Одређивање површинских једињења (FTIR-ATR) 112
9.8.6 Дискусија резултата 116
10. Закључак 124
15. Литература 125

Списак слика:

Слика 1 – Површина хидрофилног и хидрофобног минерала у води.....3

Слика 2 – Слободна површинска енергија на граници фаза (Manojlovic-Gifing, 1989) 4

Слика 3 – Шема хемисорпције ксантата на површину халкопирита (E_{rev}^{Xads} реверзибилни потенцијал анодне оксидације ксантата према реакцији 28, $E_{rest}^{CuFeS_2}$ оксидо-редукциони потенцијал халкопирита, $E_{rev}^{O_2}$ реверзибилни потенцијал катодне редукције кисеоника према реакцији 29, E_{mix}^{Xads} мешовити потенцијал за реакције 28 и 29) 18

Слика 4 – Шема адсорпције ксантата на површину халкопирита стварањем металног ксантата ($E_{rev}^{MX_2}$ реверзибилни потенцијал анодне оксидације ксантата према реакцијама 31, 32 и 33; $E_{rest}^{CuFeS_2}$ оксидо-редукциони потенцијал халкопирита, $E_{mix}^{MX_2}$ мешовити потенцијал за реакције 31, 32, 33 и 29) 19

Слика 5 - Шема адсорпције ксантата на површину халкопирита ($E_{rev}^{X_2}$ реверзибилни потенцијал анодне оксидације ксантата према реакцији 37; $E_{rest}^{CuFeS_2}$ оксидо-редукциони потенцијал халкопирита, , $E_{mix}^{MX_2}$ мешовити потенцијал за реакције 28 и 29) 20

Слика 6 – Шема припреме руде за процес концентрације 24

Слика 7 - Поједностављена шема циклуса флотирања минерала олова.....25

Слика 8 - Поједностављена шема циклуса флотирања минерала бакра 26

Слика 9 - Поједностављена шема циклуса флотирања минерала цинка.....27

Слика 10 – Принципијелна шема SEM микроскопа (https://images.app.goo.gl/vv8rrqrm5yo6neej8).....29

Слика 11 – Врсте електрона и електромагнетног зрачења насталог бомбардовањем површине узорка са високоенергетским електронима.....30

Слика 12 – Настајање карактеристичног рендгенског зрачења.....31

Слика 13 – Дифракција рендгенских зрака на атомским равнима кристалне решетке 32

Слика 14 – Конструктивна интерференција одбијених рендгенских зрака 33

Слика 15 – Принципијелна шема XRD.....33

Слика 16 – Повећање специфичне површине при уситњавању 35

Слика 17 – Шема апаратуре за безпено флотирање 38

Слика 18 – Халкопиритна електрода 42

Слика 19 – Апаратура за одређивање оксидо-редукционог потенцијала.....43

Слика 20 – Двојни електрични слој (Vucinic & Popov, 2014) 44

Слика 21 – Апаратура за кондиционирање узорка халкопирита 45

Слика 22 – Ћелија за одређивање електрокинетичког потенцијала (Yang & Wang, 2018) 45

Слика 23 – Принципијелна шема UV-VIS спектрометра 47

Слика 24 – Шема пропагирања инфрацрвеног зрачења код FTIR-ATR 49

Слика 25 – Израчунавање површине траке 50

Слика 26 - Асоцијација минерала у испитиваној руди и типичне структурне карактеристике (халкопирит са пратећим минералима) 51

Слика 27 – Зрна узорка халкопирита 53

Слика 28 – Зрна узорка халкопирита 53

Слика 29 – Зрна узорка халкопирита 53

Слика 30 – Површина узорка халкопирита 54

Слика 31 – Површина узорка халкопирита 54

Слика 32 – Површина узорка халкопирита 54

Слика 33 – Површина узорка халкопирита 55

Слика 34 – Места на којима је извршена микроанализа 55

Слика 35 – XRD спектар испитиваног узорка 56

Слика 36 – Шема извођења титрације (Tissue, 2013) 59

Слика 37 – Пребацивање узорка у ћелију за одређивање електрокинетичког потенцијала (https://www.malvernpanalytical.com/en/assets/ccm0027-how-to-use-zts1240-to-validate-zetasizer-nano_tcm50-63784.pdf) 67

Слика 38 – UV-VIS спектар воденог раствора КАХ концентрације $4{,}94 \cdot 10^{-5}$ mol/dm^3 (10 mg/l) 70

Слика 39 – UV-VIS калибрациона крива за КАХ 70

Слика 40 - Искоришћење халкопирита у функцији pH, без присуства колектора 74

Слика 41 - Оксидо-редукциони потенцијал на граници халкопирит - пулпа у функцији pH, без присуства колектора 75

Слика 42 – Електрокинетички потенцијал халкопирита у функцији pH, без присуства колектора 76

Слика 43 – Вредности ζ потенцијала испитиваног халкопирита и халкопирита кондиционираног при различитим условима у испитивањима других научника (1, 2 и 3 свеже уситњени халкопирит кондициониран у атмосфери ваздуха; 4 елементарни сумпор кондициониран у атмосфери ваздуха; 5 свеже уситњени халкопирит кондициониран у атмосфери водоник пероксида; 6 свеже уситњени халкопирит кондициониран у атмосфери азота) 77

Слика 44 – Дијаграм термодинамичке стабилности за систем $CuFeS_2 - H_2O$ (Yang, et al.,2015) 78

Слика 45 – Дистрибуциони дијаграм хемијских врста за јоне Fe^{2+} (Yang, et al.,2015).80

Слика 46 - Дистрибуциони дијаграм хемијских врста за јоне Cu^{2+} (Yang, et al.,2015) .80

Слика 47 - Дистрибуциони дијаграм хемијских врста за јоне S^{2-} (Yang, et al.,2015)....80

Слика 48 - Искоришћење халкопирита у функцији концентрације колектора КАХ, при pH 6,20.....82

Слика 49 - Оксидо-редукциони потенцијал халкопирита у функцији концентрације колектора КАХ, при pH 6,20.....83

Слика 50 - Електрокинетички потенцијал халкопирита у функцији концентрације колектора КАХ.....84

Слика 51 - Дијаграм термодинамичке стабилности за систем $CuFeS_2$-X-H_2O (Yang, et al.,2015) 85

Слика 52 - Искоришћење халкопирита у функцији pH, при концентрацији колектора од 4 mg/l.....88

Слика 53 - Оксидо-редукциони потенцијал халкопирита у функцији pH пулпе, при концентрацији колектора КАХ од 4 mg/l 89

Слика 54 - Електрокинетички потенцијал халкопирита у функцији pH, при концентрацији колектора КАХ од 4,00 mg/l 90

Слика 55 - Статистички монослојеви адсорбованог колектора на површини халкопирита, у функцији pH, за концентрацију колектора КАХ од 200 mg/l.....91

Слика 56 – Електрокинетички потенцијал халкопирита у функцији pH пулпе, са и без присуства колектора 92

Слика 57 - Искоришћење халкопирита у функцији концентрације деприматорa NaCN, при концентрацији колектора КАХ 4 mg/l и pH 9,20.....95

Слика 58 - Искоришћење халкопирита у функцији концентрације деприматорa NaCN, при концентрацији колектора КАХ 0,25 mg/l и pH 9,20.....96

Слика 59 – Оксидо-редукциони потенцијал халкопирита у функцији концентрације деприматорa NaCN, при концентрацији колектора КАХ 0,25 mg/l и pH пулпе 9,20.97

Слика 60 - Електрокинетички потенцијал халкопирита у функцији концентрације деприматорa NaCN, при концентрацији колектора КАХ 0,25 mg/l и pH пулпе 9,20.98

Слика 61 – Дијаграм термодинамичке стабилности за систем $CuFeS_2 - \mathrm{NaCN} - H_2O$ (Yang, et al., 2015) 99

Слика 62 – Дистрибуциони дијаграм CN^- јона за концентрацију 25 mg/l (Ma, Y., et al., 2016) 100

Слика 63 - Искоришћење халкопирита у функцији pH, при 0,36 mg/l NaCN и 0,25 mg/l КАХ, са декантирањем 101

Слика 64 - Количина адсорбованог колектора КАХ на површини халкопирита у функцији pH, са декантирањем.....102

Слика 65 - Флотацијско искоришћење при поновном флотирању претходно депримираног халкопирита у функцији концентрације КАХ, при pH 8,20.....104

Слика 66 - Оксидо-редукциони потенцијал халкопирита у функцији концентрације КАХ, при поновном флотирању претходно депримираног халкопирита.....105

Слика 67 - Електрокинетички потенцијал халкопирита при његовом поновном флотирању у функцији концентрације КАХ.....106

Слика 68 - Флотацијско искоришћење при поновном флотирању претходно депримираног халкопирита у функцији pH.....109

Слика 69 - Оксидо-редукциони потенцијал халкопирита у функцији pH, при поновном флотирању претходно депримираног халкопирита.....110

Слика 70 - Електрокинетички потенцијал халкопирита при његовом поновном флотирању у функцији pH.....111

Слика 71 - Адсорпција колектора КАХ у присуству NaCN, у функцији pH.....112

Слика 72 – FTIR-ATR спектар халкопирита на којем су вршена испитивања.....112

Слика 73 – FTIR-ATR спектар пречишћеног колектора КАХ који је коришћен у испитивањима 113

Слика 74 – FTIR-ATR спектар халкопирита кондиционираног са КАХ, при pH 9,20114

Слика 75 - FTIR-ATR спектар халкопирита кондиционираног са NaCN, а потом са КАХ, при pH 9,20.....115

Слика 76 - FTIR-ATR спектар халкопирита кондиционираног са NaCN, а потом са КАХ, при pH 8,20.....115

Слика 77 – Упоредне вредности оксидо-редукционог потенцијала халкопирита у функцији pH, при флотирању и поновном флотирању претходно депримираног халкопирита 118

Слика 78 – Флотацијско искоришћење претходно депримираног и недепримираног халкопирита, при 4 mg/l КАХ у функцији pH 119

Слика 79 – Електрокинетички потенцијал претходно депримираног и не депримираног халкопирита, при 4 mg/l КАХ у функцији pH 120

Слика 80 - Адсорпција колектора КАХ на површини халкопирита у присуству и без присуства деприматора NaCN, у функцији pH.....121

Слика 81 - FTIR-ATR спектри халкопирта кондиционираног при различитим условима.....122

Списак табела:

Табела 1 – Резултати јодометријског одређивања бакра у узорку халкопирита.....52

Табела 2 - Резултати EDS микроанализе 55

Табела 3 – Положаји линија у дифракционом спектру испитиваног узорка.....57

Табела 4 – Искоришћење халкопирита у функцији pH, без присуства колектора 74

Табела 5 – Оксидо-редукциони потенцијал на граници халкопирит - пулпа у функцији pH, без присуства колектора 75

Табела 6 – Електрокинетички потенцијал халкопирита у функцији pH, без присуства колектора 76

Табела 7 - Искоришћење халкопирита у функцији концентрације колектора KAX, при pH 6,20.....82

Табела 8 - Оксидо-редукциони потенцијал халкопирита у функцији концентрације колектора KAX, при pH 6,20.....83

Табела 9 – Електрокинетички потенцијал халкопирита у функцији концентрације колектора KAX, при pH 6,20.....84

Табела 10 – Искоришћење халкопирита у функцији pH, при концентрацији колектора од 4 mg/l.....87

Табела 11 – Оксидо-редукциони потенцијал халкопирита у функцији pH пулпе, при концентрацији колектора KAX од 4 mg/l 88

Табела 12 - Електрокинетички потенцијал халкопирита у функцији pH, при концентрацији колектора KAX од 4,00 mg/l 89

Табела 13 - Статистички монослојеви адсорбованог колектора на површини халкопирита, у функцији pH, за концентрацију колектора KAX од 200 mg/l.....90

Табела 14 - Искоришћење халкопирита у функцији концентрације депримatора NaCN, при концентрацији колектора KAX 4 mg/l и pH 9,20.....94

Табела 15 – Искоришћење халкопирита у функцији концентрације депримatора NaCN, при концентрацији колектора KAX 0,25 mg/l и pH 9,20.....96

Табела 16– Оксидо-редукциони потенцијал халкопирита у функцији концентрације депримatора NaCN, при концентрацији колектора KAX 0,25 mg/l и pH пулпе 9,20.97

Табела 17 - Електрокинетички потенцијал халкопирита у функцији концентрације депримatора NaCN, при концентрацији колектора KAX 0,25 mg/l и pH пулпе 9,20.98

Табела 18 – Искоришћење халкопирита у функцији pH, при 0,36 mg/l NaCN и 0,25 mg/l KAX, са декантирањем 101

Табела 19 - Количина адсорбованог колектора KAX на површини халкопирита у функцији pH, са декантирањем.....101

Табела 20 – Флотацијско искоришћење при поновном флотирању претходно депримираног халкопирита у функцији концентрације KAX, при pH 8,20.....103

Табела 21 - Оксидо-редукциони потенцијал халкопирита у функцији концентрације KAX, при поновном флотирању претходно депримираног халкопирита.....104

Табела 22 – Електрокинетички потенцијал халкопирита при његовом поновном флотирању у функцији концентрације KAX.....105

Табела 23 - Флотацијско искоришћење при поновном флотирању претходно депримираног халкопирита у функцији pH.....108

Табела 24 - Оксидо-редукциони потенцијал халкопирита у функцији pH, при поновном флотирању претходно депримираног халкопирита.....109

Табела 25 – Електрокинетички потенцијал халкопирита при његовом поновном флотирању у функцији pH.....110

Табела 26 – Адсорпција колектора KAX у присуству NaCN, у функцији pH.....111

ОПШТИ ДЕО

1.0 Увод у општи део

Савремени начин експлоатације минералних сировина најчешће подразумева њено масовно откопавање применом механизације великог капацитета. На овај начин откопана минерална сировина најчешће не задовољава критеријуме које прописује тржиште или прерађивачка индустрија. Откопана минерална сировина се подвргава процесима припреме минералне сировине у циљу добијања производа чије карактеристике задовољавају захтеве тржишта и индустрије.

Основни процес припреме минералних сировина је концентрација. Процесом концентрације се добијају минимум два производа, концентрат и јаловина. Концентрат је производ у коме је садржај корисних компоненти повећан до нивоа који је прописан стандардом или захтевима тржишта, а истовремено је садржај некорисних и штетних компоненти смањен на прописани прихватљив ниво. Насупрот концентрату, јаловина је производ у коме је садржај корисних компоненти минималан, а садржај некорисних и штетних компоненти максималан. На основу изнесеног се може закључити да се процесом концентрације раздвајају минералне компоненте сировине у засебне производе.

Полиметаличну минералну сировину карактерише присуство више корисних компоненти чији су носиоци минерали. Како би се ови минерали раздвојили у посебне производе неопходно је раскинути њихове међусобне везе. Ово се остварује уситњавањем минералне сировине, при чему се минерална сировина уситњава до релативно мале крупноће која је условљена начином срастања, структурно-текстурним особинама минерала присутних у руди и примењеном методом концентрације. Метода процеса концентрације која омогућава добијање кондиционих производа из релативно фино уситњене полиметаличне руде је флотацијска концетрација.

Флотацијска концентрација се највише примењује за припрему металичних и полиметаличних руда у којима су носиоци корисних компонената сулфидни минерали. Флотацијском концентрацијом се годишње преради око милијарду тона сулфидне руде (Fuerstenau, et al., 2007). Ова метода концентрације се заснива на разликама у стању површине минерала који се издвајају у засебне производе и омогућава економичну прераду сиромашних руда.

У овој докторској дисертацији под називом ***Флотабилност халкопирита из полиметаличне руде рудника „Рудник“*** су испитиване особине халкопирита издвојеног из ове руде од значаја за процес флотацијске концентрације.

Докторска дисертација је подељена у две целине. Општи део чини прву целину у којој су приказани теоријски основи флотирања, флотабилност халкопирита без присуства колектора, флотабилност халкопирита у присуства колектора и утицај NaCN на флотабилност халкопирита.

Флотабилност је мерило вероватноће преласка минерала из флотацијске пулпе у минерализовану пену.

Стање површине минерала има директан утицај на флотабилност минерала. У општем делу је описан и процес припреме Pb-Zn-Cu руде рудника "Рудник".

Другу целину докторске дисертације чини специјални део у коме су приказане коришћене методе испитивања, начин узимања, обраде и припреме узорака халкопирита за испитивања, порекло и припрема коришћених реагенаса, процедура извођења експеримената, резултати и дискусија резултата, закључак и коришћена литература.

Испитивања су вршена у циљу одређивања утицаја флотацијских реагенаса на флотабилност халкопирита. Флотабилност чистог халкопирита је испитивана методом безпене флотације на узорку класе крупноће -75 + 53 μm. Испитиван је утицај карактера флотацијске пулпе на флотабилност халкопирита без присуства колектора, у присуству колектора калијум амил ксантата (KAX), у присуству колектора калијум амил ксантата (KAX) и деприматорa натријум цијанида (NaCN). Такође, испитивана је флотабилност халкопирита при поновном флотирању у претходном циклусу депримираног халкопирита.

Промене на површини халкопирита у току испитивања су праћене следећим методама: одређивањем оксидо-редукционог потенцијала на граници халкопирит – флотацијска пулпа, одређивањем електрокинетичког потенцијала халкопирита, спектрометријом у ултраљубичастој и видљивој области (UV-VIS) и Фуријеовом трансформисаном инфрацрвеном ометаном тоталном рефлексијом (FTIR-ATR).

2.0 Теоријске основе флотирања

Минералну сировину чине њене компоненте. Разликују се основне корисне компоненте, пратеће корисне компоненте, примесе, штетне компоненте и некорисне компоненте (јалове компоненте). Процес концентрације подразумева издвајање компоненти минералне сировине у засебне производе. Флотацијском концентрацијом се врши раздвајање минералних компоненти у засебне производе на основу разлика у стању површине минерала који представљају одређену компоненту.

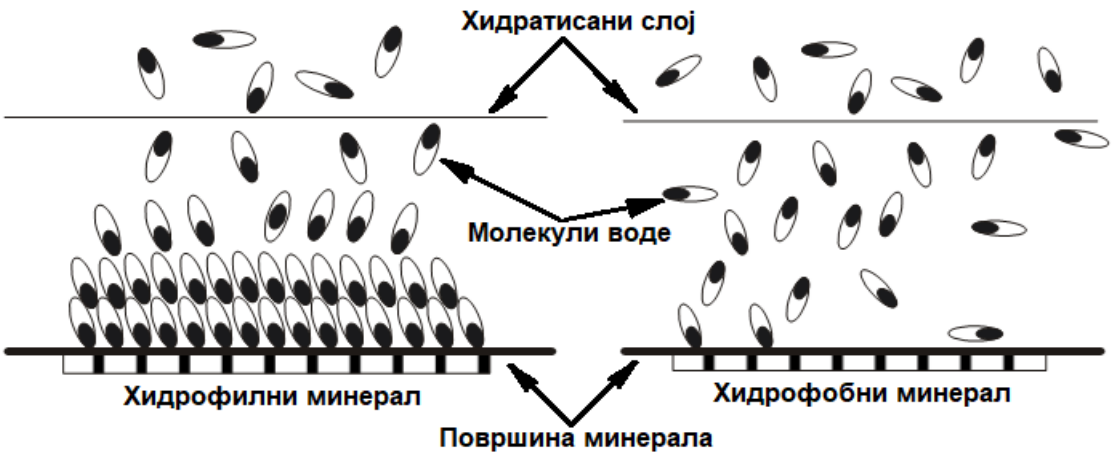
Процес флотацијске концентрације је сложен и одвија се на граничним површинама између фаза присутних у процесу. Чврсту фазу у процесу чине минерална зрна, течну фазу чини вода у којој су растворени реагенси и гасовиту фазу чини ваздух.

Са становишта флотацијске концентрације се разликују минерали чија је површина квашљива водом, називају се хирдофилнима и минерали чија површина није квашљива водом, називају се хидрофобнима.

За процес флотацијске концентрације је неопходно уситњавање минерала носиоца компоненти сировине како би се ослободили међусобних веза и како би се обезбедила одговарајућа крупноћа погодна за процес концентрације (Ralston, 1992; Cveticanin, 2017). Приликом уситњавања минералне сировине долази до раскидања хемијских веза унутар минерала.

Минерали у којима су конституенти кристалне решетке молекули повезани ван дер Валсовим (van der Vaals) везама се називају аполарним. Уситњавањем аполарних минерала долази до раскидања релативно слабих хемијских веза и новонастале површине карактерише одсуство незасићених веза. Површина ових минерала има малу хемијску реактивност. Када се овакви минерали нађу у води интеракција њихове површине са диполима воде је веома мала, односно адхезија молекула воде и површине минерала је вишеструко мања у односу на кохезију међу молекулима воде. Површина ових минерала је хидрофобна.

Уситњавањем минерала код којих су конституенти кристалне решетке повезани јонским, ковалентним или металним везама је праћено појавом незасићених веза на новоствореним површинама. Поменути типови хемијских веза су релативно јаки у односу на раније поменуте везе. Када се овакви минерали нађу у води долази до интензивне интеракције њихове површине и молекула воде. Јаке незасићене везе на површини минерала привлаче диполе воде и ствара се хидратисани слој. Код ових минерала је адхезија молекула воде на површину минерала већа у односу на кохезију између молекула воде. Површина ових минерала је поларна и има хидрофилан карактер. На слици 1 је приказана интеракција површине хидрофобних и хидрофилних минерала са водом.



Слика 1 – Површина хидрофилног и хидрофобног минерала у води

Флотацијска концентрација започиње стварањем флотацијске пулпе у процесу млевења минералне сировине, где се руди додаје вода. Уситњена минерална сировина се у виду пулпе одводи у стадијум кондиционирања. Кондиционирање је интензивно мешање флотацијске пулпе са флотацијским реагенсима.

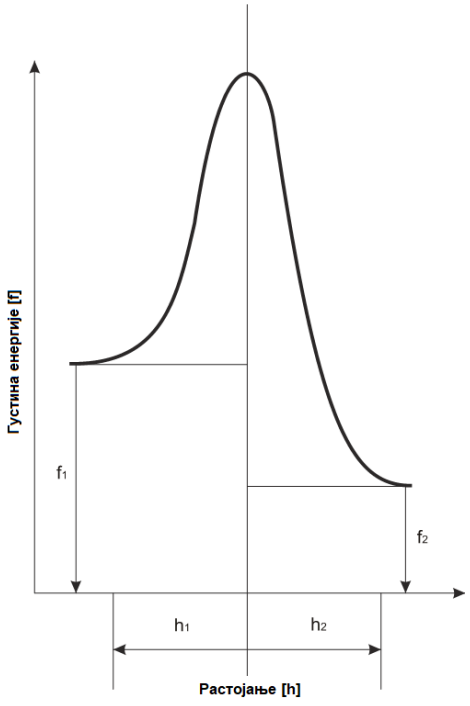
Флотацијски реагенси су хемијска једињења чијим се додавањем у флотацијску пулпу мењају особине од значаја за процес концентрације, о којима ће касније бити више речи. Додавањем реагенаса из групе колектора у флотацијску пулпу се остварује колектирање минералних зрна.

Колектирање се може остварити додавањем колектора у кондиционер или флотацијску машину. Након колектирања се у флотацисјку пулпу уводе ваздушни мехурићи у стадијуму аерације.

Увођењем ваздушних мехурића у флотацијску пулпу постиже се контакт ваздушног мехурића са површином минералних зрна.

Код хидрофобног минералног зрна долази до везивања ваздушног мехурића на његовој површини релативно лако услед мале разлике у поларности на граници фаза. На површини хидрофилног минералног зрна није могуће везивање ваздушног мехурића, јер је оно обавијено хидратисаним слојем који је изразито поларан и постоји велика разлика у поларности на граници фаза.

Ваздух је аполарна смеша гасова која има вишеструко мању густину у односу на воду. Разлика у поларности воде и ваздуха проузрокује да се површина ваздушног мехурића незнатно кваси водом и да је површина контакта мала. На граници контакта долази до појаве површинског напона услед разлика у густини и поларности фаза које се додирују. Привлачне силе молекула воде на граници фаза нису компензоване, кохезија између молекула воде је знатно већа у односу на адхезију према ваздуху што доводи до појаве тангенцијалне силе на граници контакта, која се назива површински напон. Слободна површинска енергија одговара вредности површинског напона, јавља се у површинском слоју дебљине од 10^{-9} до 10^{-8}[m], и достиже свој максимум на самој граници фаза (Ćalić, 1990). На слици 2 приказана је расподела слободне површинске енергије на граници фаза.



Слика 2 – Слободна површинска енергија на граници фаза (Manojlovic-Gifing, 1989)

Ваздушни мехурић везан за површину хидрофобног минерала чини комплекс минерално зрно – ваздушни мехурић. Овакав комплекс има мању густину у односу на окружење и има тенденцију да испливава ка површини флотацијске пулпе, односно на границу фаза течно – гасовито. Стадијум левитације подразумева настајање комплекса минерално зрно – ваздушни мехурић и његово испливавање на површину флотацијске пулпе, а назива се још и основни акт флотирања. Хидрофилни минерали за које није могуће везивање ваздушног мехурића остају у запремини флотацијске пулпе. На овај начин се врши раздвајање минерала на основу разлика у квашљивости њихове површине водом.

Релативно је мали број минерала у природи чија је површина хидрофобна. Конституенти кристалне решетке сулфидних минерала су повезани ковалентним везама и приликом уситњавања долази до раскидања ових веза. На овај начин на површини сулфидних минерала долази до појаве незасићених ковалентних веза. Релативна јачина ковалентних веза је мања у односу на јонске везе, што површину сулфидних минерала чини слабије поларном. Слабије поларна површина сулфидних минерала их чини умерено хидрофилним. Како би се извршило раздвајање сулфидних минерала од других минерала присутних у руди или раздвајање различитих сулфидних минерала у засебне производе неопходно је селективно мењати стање њихове површине. Ово се постиже употребом флотацијских реагенаса.

Као што је већ речено, неизмењена површина сулфидних минерала је хидрофилна. Оксидацијом ове површине у присуству кисеоника из ваздуха долази до њене промене. Продукти процеса умерене оксидације на површини минерала имају хидрофобан карактер и омогућују везивање ваздушног мехурића. Повећање концентрације хидрофобних продуката оксидације на површини минерала повећава могућност везивања ваздушног мехурића и тиме повећава његову флотабилност. Флотабилност је мерило могућности издвајања минерала у флотацијској пени у процесу концентрације.

Флотабилност сулфидних минерала изазвана променама на њиховој површини процесом оксидације је умерена. За остваривање максималне флотабилности сулфидних минерала се користе флотацијски реагенси из групе колектора. Колектори су површински активне материје које се састоје од поларне групе и угљоводоничног радикала. Адсорпција колектора на површину сулфидног минерала се остварује везивањем поларне групе за катјоне настале оксидацијом површине, при чему се ланац угљоводоничног радикала оријентише ка флотацијској пулпи. Угљоводонични радикал има хидрофобан карактер и омогућује везивање ваздушног мехурића, јер је разлика у поларности између угљоводоничног радикала и ваздушног мехурића мала. На овај начин се повећава могућност настајања комплекса минерално зрно – ваздушни мехурић и повећава се флотабилност минерала.

За флотирање сулфидних минерала се највише користе колектори из групе ксантата и додају се у процесу флотацијске концентрације најчешће у стадијуму кондиционирања (Adkins & Pearse, 1992).

Адсорпција колектора на површини сулфидних минерала није селективна, што изазива повећање флотабилности свих минерала сулфида присутних у флотацијској пулпи. Како би се остварила селективна адсорпција колектора на површину минерала употребљавају се флотацијски реагенси из групе модификатора. Реагенси из ове групе се деле на 3 подгрупе: регулатори pH, депримatори и активатори.

Регулисањем pH вредности флотацијске пулпе се утиче на њен хемијски састав што изазива промену хемијских врсти на површини минерала. Такође, врши се утицај на брзину и смер одигравања појединих електрохемијских реакција на површини минерала и у флотацијској пулпи. Промена pH вредности пулпе утиче на флотабилност минерала присутних у њој.

Улога депримatора је да онемогући везивање ваздушног мехурића за површину минерала. При употреби депримatора се разликује неколико механизма његовог деловања. Деприматор се може адсорбовати на површину минерала и спречити адсорпцију колектора на његовој површини. Адсорпција хидрофилних једињења на површини минерала спречава његову флотацију. Када је колектор претходно адсорбован на површини минерала употребом депримatора се врши десорпција колектора са површине минерала. Правилним избором депримatора и колектора је могуће извршити селективно депримирање и колектирање једног или више минерала у флотацијској пулпи. Другим речима, употребом одговарајућег депримatора могуће је спречити флотацију неке минералне врсте уз истовремено флотирање друге минералне врсте. На овај начин се постиже раздвајање минералних врста у посебне производе.

Активатори су хемијске материје чијом употребом се поништава дејство депримatора и омогућава се адсорпција колектора на површину минерала који је раније депримиран. На активирану површину минерала се адсорбује колектор који је чини хидрофобном и омогућава настајање комплекса минерално зрно – ваздушни мехурић.

При издизању комплекса минерално зрно – ваздушни мехурић ка површини флотацијске пулпе долази до пуцања ваздушног мехурића услед великог површинског напона на граници флотацијска пулпа – ваздух. Пуцање ваздушног мехурића изазива распадање комплекса минерално зрно – ваздушни мехурић и враћање минералног зрна у флотацијску пулпу. Како би се ово избегло примењују се флотацијски реагенси из групе пенушача. Пенушачи су површински активне материје које се адсорбују на граници фаза течно – гасовито и смањују површински напон. Поларни део молекула пенушача се оријентише ка води, а неполарни ка ваздуху. Ово омогућује формирање стабилне минерализоване пене на површини флотацијске пулпе. Уклањањем флотацијске пене се издвајају флотабилна минерална зрна, док се она нефлотабилна задржавају у пулпи.

Основни акт флотирања је доминантан начин доспевања минералних зрна у флотацијску пену. Осим на овај начин, минерална зрна се у флотацијској пени могу наћи механички заробљена између зрна везаних у комплексе и филтрирањем пулпе кроз пену.

Описани начини доспевања минералних зрна у флотацијску пену нису селективни, па се поред флотабилних у пени налазе и нефлотабилна минерална зрна. Услед ове појаве се у једном стадијуму флотацијске концентрације не може добити производ задовољавајућег квалитета, па се процес одвија у неколико стадијума пречишћавања.

3.0 Флотабилност халкопирита

3.1 Флотабилност халкопирита без присуства колектора

Почетком двадесетог века се сматрало да су разлике у флотацијским особинама сулфидних минерала проузроковане њиховим хемијским саставом. Разлике у флотабилности минерала исте врсте, из различитих лежишта, су објашњаване суптилним варијацијама хемијског састава и оксидацијом површине минерала. Тада се сматрало да процес оксидације површине негативно утиче на флотацијске особине минерала. Резултати ранијих испитивања су указивали да површина халкопирита има хидрофилан карактер (Sutherland, & Wark, 1955). Значајнија испитивања флотацијских особина халкопирита у одсуству колектора су започета седамдесетих година двадесетог века. У овим испитивањима је утврђено да халкопирит флотира у одсуству колектора (Lepetic, 1974). У поређењу са другим сулфидним минералима халкопирит испољава највише изражену флотабилност у одсуству колектора (Heyes, & Trahar, 1977; Ralston, 1991). Појава елементарног сумпора на површини халкопирита је наведена као могући узрок његове хидрофобности, али корелација између количине екстрахованог сумпора са површине халкопирита и флотацијског искоришћења није успостављена (Finkelstein, et al., 1975).

Осим елементарног сумпора на површини халкопирита се налазе и јони сумпора из његове кристалне решетке. Јони сумпора услед релативно великог јонског радијуса слабо хидратишу и чине хидрофобне центре на површини халкопирита, који омогућавају везивање ваздушног мехурића (Fuerstenau, & Sabacky, 1981; Hayes, & Ralston, 1988).

Мерењем оксидо-редукционог потенцијала пулпе у току флотацијске концентрације халкопирита је утврђено да халкопирит флотира без присуства колектора у опсегу оксидо-редукционог потенцијала од -100 до +100 mV (Heyes, & Trahar, 1977). Као могући узрок његове флотабилности је претпостављено формирање елементарног сумпора на његовој површини услед оксидације, иако присуство елементарног сумпора на површини није утврђено.

Каснијим испитивањима је потврђено да халкопирит флотира без колектора у одређеном распону оксидо-редукционог потенцијала на граници минерал - флотацијска пулпа (Guy & Trahar, 1984; Hayes, & Ralston, 1988). Утврђено је да халкопирит показује незнатну флотабилност за редукционе вредности оксидо-редукционог потенцијала, док је за оксидационе вредности флотабилност значајно изражена.

Са повећањем вредности оксидационог потенцијала, преко критичне вредности долази до губитка флотабилности халкопирита у одсуству колектора. Као могући узрок флотабилности халкопирита у одсуству колектора је наведена површинска оксидација, при којој долази до стварања нових хемијских врста на површини минерала. Настајање нових хемијских врста на површини је у зависности од оксидо-редукционог потенцијала и pH вредности пулпе.

У киселој средини, у присуству атмосферског кисеоника, на површини халкопирита се одиграва електрохемијска реакција анодне оксидације. Почетна оксидација се одиграва према следећој реакцији (Gardner, & Woods, 1979):

$$CuFeS_2 \rightarrow CuS + Fe^{2+} + S^0 + 2e^- \qquad (1)$$

Према овој реакцији на површини халкопирита долази до настајања елементарног сумпора и бакар сулфида чији стехиометријски однос одговара ковелину, уз отпуштање феро јона у раствор. Реверзибилни електродни потенцијал халкопиритове електроде, за електрохемијску реакцију, се може израчунати помоћу Нернстове (Nernst) једначине, познавањем промене слободне Гибсове (Gibbs) енергије (Vucinic, & Popov, 2014). За електрохемијску реакцију 1 реверзибилни електродни потенцијал халкопирита износи: $E_h = 0{,}276 + 0{,}0295 log\,[Fe^{2+}]$.

У неутралној и базној средини, у присуству атмосферског кисеоника се на површини халкопирита одиграва електрохемијска реакција анодне оксидације. Почетна оксидација се одиграва према следећој реакцији (Gardner, & Woods, 1979):

$$CuFeS_2 + 3H_2O \rightarrow CuS + Fe(OH)_3 + S^0 + 3H^+ + 3e^- \qquad (2)$$

Према овој реакцији на површини халкопирита настаје елементарни сумпор, бакар сулфид, где је однос бакра према сумпору 1:1 и гвожђе(III) хидроксид. Реверзибилни електродни потенцијал халкопирита за ову реакцију износи: $E_h = 0{,}536 - 0{,}059pH$.

Анодном оксидацијом површине халкопирита према реакцијама 1 и 2 долази до настајања хидрофобних центара елементарног сумпора на површини халкопирита, који омогућују везивање ваздушних мехурића и флотацију без присуства колектора (Gardner, & Woods, 1979).

Даљим испитивањима је утврђено да халкопирит не флотира без колектора у одсуству кисеоника, а да при кондиционирању у присуству кисеоника флотира у већ поменутом опсегу оксидо-редукционог потенцијала (Trahar, 1984). Ова чињеница иде у прилог претпоставци да је за флотабилност халкопирита одговоран елементарни сумпор настао оксидацијом површине.

Одређивањем количине екстрахованог сумпора са површине халкопирита, у функцији оксидо-редукционог потенцијала, дошло се до сазнања да је сумпор присутан у редукционим и оксидационим условима. Утврђена чињеница је у супротности са тврдњом да је елементарни сумпор узрок хидрофобности халкопирита, јер халкопирит не показује флотабилност у редукционим условима.

Спектрометријским испитивањем површине халкопирита у алкалним условима је утврђена незнатна количина елементарног сумпора, што је у супротности са количином екстрахованог сумпора и флотацијским искоришћењем халкопирита у алкалној средини. На основу тога је претпостављено да је за флотабилност халкопирита одговорна нека друга хемијска врста, поред елементарног сумпора.

Претпостављено је да у алкалним условима, услед оксидације долази до настајања бакар полисулфида, хидрофобне врсте, чије је настајање фаворизовано у односу на елементарни сумпор, према следећој реакцији (Luttrell, & Yoon, 1984):

$$2Cu^{+} + S_x^{2-} \rightarrow Cu - S_x - Cu \tag{3}$$

Према овој реакцији је претпостављено стварање ланца од 2-8 атома сумпора који се чврсто адсорбују на јонима бакра, на површини халкопирита. Овако адсорбован полисулфид је хидрофобан, што омогућује везивање ваздушног мехурића и флотацију халкопирита.

Испитивањима је утврђено да са повећањем количине елементарног сумпора екстрахованог са површине халкопирита расте и његово флотацијско искоришћење, што је сагласно претпоставци да је за хидрофобност површине халкопирита заслужан елементарни сумпор (Kelebek, & Smith, 1989a, 1989b).

Испитивањем оксидације површине халкопирита у киселој и алкалној средини, поред већ наведених електрохемијских реакција 1 и 2, предложене су и следеће почетне реакције оксидације (Biegler, & Home, 1985):

$$CuFeS_2 \rightarrow Cu_{0.75}S_2 + 0{,}25Cu^{+} + Fe^{2+} + 0{,}5e^{+} \tag{4}$$

$$CuFeS_2 \rightarrow 0{,}75CuS + 0{,}25Cu^{2+} + Fe^{2+} + 1{,}25S^{0} + 2{,}5e^{-} \tag{5}$$

Према реакцији 4, у киселој средини се у раствор поред феро јона отпуштају и купро јони, при чему долази до формирања метал дефицитног бакар сулфида. У на овај начин насталом бакар сулфиду стехиометријски однос бакра према сумпору износи 0,75:2. У алкалној средини, према реакцији 5, оксидација халкопирита праћена је настајањем бакар сулфида, стехиометријског односа који одговара ковелину, елементарног сумпора, уз отпуштање јона гвожђа и бакра у раствор.

При умереним вредностима оксидационог потенцијала продукти настали на површини халкопирита оксидацијом у киселој средини (реакција 1), даље прогресивно оксидишу према следећој реакцији (Gardner, & Woods, 1979):

$$CuS \rightarrow Cu^{2+} + S^{0} + 2e^{-} \tag{6}$$

Према електрохемијској реакцији 6 на површини халкопирита настаје елементарни сумпор, док се у раствор отпуштају купри јони. На овај начин површина халкопирита постаје све више метал дефицитна.

Настали елементарни сумпор чини хидрофобне центре на којима је могуће везивање ваздушног мехурића. Реверзибилни електродни потенцијал халкопирита за ову реакцију износи: $E_h = 0{,}590 + 0{,}0295\log\,[Cu^{2+}]$.

При изразито високим вредностима оксидационог потенцијала, у киселој средини, даља оксидација халкопирита се одвија према следећим реакцијама (Pang, & Chander, 1990; Hu, et al., 2009):

$$2CuFeS_2 + 3H_2O \rightarrow 2CuS + 2Fe^{2+} + {S_2O_3}^{2-} + 6H^+ + 8e^- \qquad (7)$$

$$2CuS + 3H_2O \rightarrow 2Cu^{2+} + {S_2O_3}^{2-} + 6H^+ + 8e^- \qquad (8)$$

Према овим реакцијама даља оксидација халкопирита у киселој средини, у присуству кисеоника, на површини минерала доводи до настајања тиосулфата. Настајањем хидрофилног тиосулфата, оксидацијом елементарног сумпора, долази до онемогућавања везивања ваздушног мехурића за површину халкопирита, јер на површини минерала више нема хидрофобних центара. Реверзибилни електродни потенцијал халкопирита за реакције 7 и 8 износе: $E_h = 0{,}331 - 0{,}044pH$ и $E_h = 0{,}44 - 0{,}044pH$, тим редом.

У алкалној средини, при умереним вредностима оксидационог потенцијала, продукти настали почетном оксидацијом (реакција 2) се даље оксидишу према следећој реакцији (Gardner, & Woods, 1979):

$$CuS + 2H_2O \rightarrow Cu(OH)_2 + S^0 + 2H^+ + 2e^- \qquad (9)$$

Према реакцији 9 на површини халкопирита настаје елементарни сумпор и бакар хидроксид. Реверзибилни електродни потенцијал халкопирита за ову реакцију износи: $E_h = 0{,}862 + 0{,}059pH$.

У алкалној средини, при изразито високим вредностима оксидо-редукционог потенцијала почетни продукти оксидације се даље оксидишу према следећим реакцијама (Hu, et al., 2009):

$$2CuFeS_2 + 9H_2O \rightarrow 2CuS + 2Fe(OH)_3 + {S_2O_3}^{2-} + 12H^+ + 10e^- \qquad (10)$$

$$2CuS + 7H_2O \rightarrow 2Cu(OH)_2 + {S_2O_3}^{2-} + 10H^+ + 8e^- \qquad (11)$$

Према овим реакцијама даља оксидација халкопирита праћена је настајањем тиосулфата, гвожђе хидроксида и бакар хидроксида. На овај начин настала површинска једињења онемогућују везивање ваздушног мехурића за површину халкопирита услед своје хидрофилности. Реверзибилни електродни потенцијал халкопирита за реакције 10 и 11 износе: $E_h = 0{,}48 - 0{,}071pH$ и $E_h = 0{,}635 - 0{,}0738pH$, тим редом.

Насупрот до сада изнетом механизму површинске оксидације халкопирита, праћену настајањем елементарног сумпора, у неким испитивањима није потврђено присуство елементарног сумпора на његовој површини. На основу ове чињенице је претпостављено да на површини халкопирита нека друга хемијска врста узрокује флотабилност, осим елементарног сумпора.

Предложена реакција оксидације површине халкопирита у алкалној средини гласи (Buckley, & Woods, 1984; Buckley, et al., 1985):

$$CuFeS_2 + 3H_2O \rightarrow CuS_2 + Fe(OH)_3 + 3H^+ + 3e^- \quad (12)$$

Према овој реакцији оксидација површине халкопирита је праћена отпуштањем јона гвожђа из кристалне решетке и настајањем гвожђе дефицитног бакар сулфида, у коме је однос сумпора према бакру 2:1. На основу приказаног је закључено да хидрофобност халкопирита изазива гвожђе дефицитни површински слој, у коме је повећан садржај сумпора.

Насупрот механизму описаном реакцијом 12, на основу каснијих електрохемијских и површинских испитивања оксидације халкопирита у алкалној средини, предложена је следећа електрохемијска реакција механизма почетне оксидације халкопирита (Page, 1988):

$$CuFeS_2 + 3H_2O \rightarrow 0{,}5Cu_2S + 1{,}5S^0 + Fe(OH)_3 + 3H^+ + 3e^- \quad (13)$$

Према овој реакцији почетна оксидација површине халкопирита у алкалним условима доводи до настајања елементарног сумпора, гвожђе хидроксида и гвожђе дефицитног бакар сулфидног слоја. Стехиометријски однос бакра и сумпора у насталом сулфидном слоју одговара халкозину.

Свака од наведених електрохемијских реакција оксидације површине халкопирита је праћена одговарајућом равнотежном реакцијом редукције. Катодна реакција редукције кисеоника присутног у пулпи је равнотежна реакција оксидације халкопирита. Ова реакција се може одвијати у корацима, при чему у првом кораку настаје водоник пероксид који се потом оксидише до воде (Ahmed, 1978; Rand, & Woods, 1984):

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2 \quad (14)$$

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O \quad (15)$$

Збирна реакција катодне редукције кисеоника гласи:

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O \quad (16)$$

Реверзибилни електродни потенцијал за ову реакцију износи $Eh = 1{,}23 - 0{,}059pH$.

Резултати испитивања флотабилности халкопирита без присуства колектора су често у међусобној колизији. Разлике вредности оксидо-редукционог потенцијала у чијем опсегу халкопирит флотира без присуства колектора се могу објаснити применом различитих радних електрода за мерење потенцијала.

Коришћењем минералне електроде, сачињене од минерала чије се особине испитују, добијају се најпоузданији резултати, јер се на овај начин одређује потенцијал на граници минерал - флотацијска пулпа (Rand, & Woods, 1984). Мерењем потенцијала на граници халкопирит - флотацијска пулпа је утврђено да халкопирит показује незнатну флотабилност у одсуству колектора, за ниске редукционе вредности потенцијала.

За умерене вредности оксидационог потенцијала халкопирит испољава значајну флотабилност у одсуству колектора. Са повећањем вредности оксидационог потенцијала повећава се и флотабилност халкопирита до одређене границе, после које флотабилност нагло опада.

Као што је већ наведено, у одсуству кисеоника или неког другог оксидационог реагенса није забележена флотабилност халкопирита у одсуству колектора. На основу ове чињенице и чињенице да халкопирит флотира при оксидационим вредностима потенцијала, може се закључити да је за флотирање халкопирита у одсуству колектора неопходна оксидација његове површине.

Приказани механизми површинске оксидације халкопирита предвиђају настајање различитих површинских хемијских врста у функцији вредности оксидо-редукционог потенцијала и pH. Применом метода за испитивање површине минерала је потврђено да се површинске хемијске врсте на површини халкопирита мењају у функцији ових параметара (Yin, et al., 2000; Todd, et al., 2003). За редукционе вредности потенцијала површина халкопирита остаје непромењена. За умерене вредности оксидационог потенцијала, у киселој средини, на површини халкопирита долази до настајања елементарног сумпора, метал дефицитног сулфида и јона бакра и гвожђа. У алкалној средини, за умерене вредности оксидационог потенцијала, на површини халкопирита долази до настајања елементарног сумпора, метал дефицитног сулфида, поли-сулфида и оксида/хидроксида бакра и гвожђа.

Метал дефицитни сулфид је површинска врста у којој је садржај сумпора у кристалној решетки халкопирита повећан у односу на остале конституенте (Fe, Cu). Ова врста заједно са поли-сулфидом и елементарним сумпором чини хидрофобне центре, који омогућују везивање ваздушних мехурића и проузрокују флотабилност халкопирита.

Отпуштени јони гвожђа и бакра из кристалне решетке халкопирита, у киселој средини формирају оксиде, а у алкалној средини оксиде/хидроксиде. Ове хемијске врсте имају хидрофилан карактер. Адсорпција и преципитација оксида-хидроксида на измењени површински слој халкопирита онемогућује везивање ваздушног мехурића, што га чини нефлотабилним у одсуству колектора.

При умереној оксидацији халкопирита однос хидрофобних и хидрофилних хемијских врста на његовој површини дефинише његову флотабилност.

У почетној фази оксидације количина отпуштених јона метала у пулпи је мала, а површина халкопирита је делимично запоседнута хидрофобним центрима. Даљом оксидацијом у пулпи се повећава количина хидрофилних хемијских врста и започиње њихова адсорпција и преципитација на површину халкопирита (Fairthorne, et al., 1997).

Овај процес повећава количину хидрофилних врста на површини и смањује флотабилност халкопирита.

На површини оксидисаног халкопирита, гвожђе хидроксид се јавља у више облика: као континуалан танак слој, различите дебљине; као продукт оксидације ситних зрна халкопирита адсорбованих на површини крупних зрна и у виду флокула, преципитираних на површини (Smart, 1991). Испод овог танког слоја се налази хидрофобни метал дефицитни слој (Mielczarski, et al., 1996).

Даљом оксидацијом површине халкопирита, при високим оксидационим вредностима потенцијала на граници минерал - флотацијска пулпа, долази до настајања хидрофилних хемијских врста. У киселој средини долази до настајања тиосулфата, сулфата и оксида бакра и гвожђа. У алкалној средини настаје тиосулфат, сулфат и оксиди/хидроксиди бакра и гвожђа. Интензивно оксидисана површина халкопирита сачињена од ових хемијских врста нема могућност везивања ваздушног мехурића, па халкопирит не флотира у одсуству колектора.

Брзина оксидације површине халкопирита расте са повећањем pH (Nicol, 2019), а количина хидроксилних јона у пулпи се повећава. Ово може бити разлог опадања флотабилности халкопирита са повећањем pH. Брзина одвијања процеса оксидације је одређена и брзином дифузије јона гвожђа из унутрашњости халкопирита ка упражњеним местима у кристалној решетки, на његовој површини (Vaughan, et al., 1995). Отпуштање јона гвожђа из кристалне решетке халкопирита је фаворизовано у односу на јоне бакра и њихов однос износи 5:1, у корист гвожђа (Holliday, & Richmond, 1990; Yin, et al., 1995).

Електрохемијски процес анодне оксидације халкопирита је реверзибилан. У редукционим условима продукти оксидације површине халкопирита се редукују, при чему долази до настајања сумпор дефицитне површине и враћања јона гвожђа у кристалну решетку халкопирита. Настајање сумпор дефицитне површине је праћено стварањем водоник сулфида (Zachwieja, et al., 1989). На овај начин површина халкопирита остаје без хидрофобних врста које би омогућиле везивање ваздушног мехурића. Поред тога, оксиди метала настали на површини халкопирита његовом оксидацијом остају стабилни у редукционим условима, што негативно утиче на његову флотабилност (Velasquez, et al., 1998).

3.2 Флотабилност халкопирита у присуству колектора

Самоиндукована, односно „природна“ флотабилност халкопирита најчешће није довољна за постизање задовољавајућег искоришћења халкопирита у процесу флотацијске концентрације.

Како би се омогућило веће флотацијско искоришћење, за повећање флотабилности халкопирита користе се реагенси из групе колектора. Највише употребљавани колектори за флотирање сулфидних минерала, а самим тим и халкопирита су ксантати (Tajadod, 1997; Bulatovic, 2011; Bowden, 2016; An & Zhang, 2020).

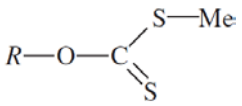
Ксантати спадају у групу анјонских сулфхидрилних колектора и продукт су следећих хемијских реакција:

$$ROH + M_eOH \rightarrow ROM_e + H_2O \tag{17}$$

Где је R угљоводонични ланац, а M_e може бити K^+, Na^+ или H^+.

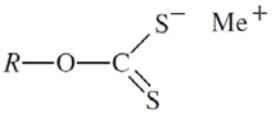
$$ROM_e + CS_2 \rightarrow ROCS_2M_e \tag{18}$$

Према хемијској реакцији 17 у првом ступњу одговарајући алкохол реагује са алкалним хидроксидом и гради одговарајући алкохолат. У другом ступњу, према реакцији 18, алкални алкохолат реагује са угљен дисулфидом и гради алкил дитиокарбонат (ксантат). Структура ксантата може бити приказана следећом формулом:



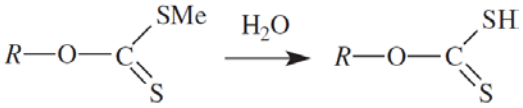
(19)

Према структурној формули 19 може се видети да се ксантат састоји од неполарног дела (угљоводоничног ланца R) и поларног неорганског остатка молекула. Растворљивост ксантата у води је велика при чему долази до дисоцијације молекула на ксантатни анјон и метални катјон. Дисоцијација молекула ксантата у води је дата следећом структурном формулом:



(20)

У неутралној и умерено алкалној средини дисоцијацијом ксантата у води долази до настајања ксантатне киселине (Bulatovic, 2011):



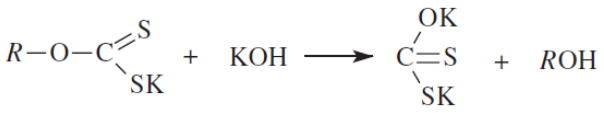
(21)

У киселој средини ксантатна киселина је нестабилна и са повећањем киселости долази до њене интензивне разградње на угљен дисулфид и одговарајући алкохол (Bulatovic, 2011):

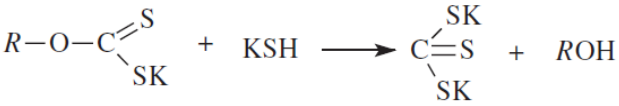


(22)

У јако алкалној средини долази до разградње ксантатне киселине на одговарајући алкохол и форме приказане реакцијама 23 и 24 (Bulatovic, 2011):



(23)



(24)

Употреба ксантата као колектора за флотирање халкопирита је ограничена на умерено алкалне вредности јер је хидролизовани ксантатни анјон (ксантатна киселина) стабилан само у овим условима. Повећање флотабилности халкопирита се остварује адсорпцијом ксантатног анјона на површини халкопирита. Поларни део ксантатног анјона се адсорбује на катјонске површинске центре халкопирита, док се неполарни део (угљоводонични ланац) оријентише ка течној фази. На овај начин настају хидрофобни површински центри на халкопириту за које се могу везати ваздушни мехурићи.

Тачан механизам адсорпције ксантатног анјона на површини халкопирита није у потпуности утврђен. Разликују се два начина адсорпције, хемијска и физичка адсорпција. Код хемисорпције долази до формирања хемијских веза велике енергије, у Штерновом (Shtern) слоју, продирањем ксантатног анјона у кристалну решетку халкопирита на површини халкопирита. На овај начин настаје ковалентна веза између ксантатног анјона и металног катјона на површини халкопирита, при чему настаје метал – ксантатна со. Флотабилност халкопирита зависи од растворљивости настале метал – ксантатне соли и површине минерала. Ако је растворљивост метал – ксантатне соли мања од растворљивости површине халкопирита настало једињење је стабилно и омогућује флотабилност халкопирита (Taggart, et al., 1934). У супротном, ако је растворљивост насталог једињења већа у односу на растворљивост површине халкопирита или оксидацијом измењене површине оно се раствара и онемогућује везивање ваздушног мехурића на површину халкопирита. Овакво објашњење не може да објасни флотабилност свих сулфидних минерала у присуству ксантата јер неке метал – ксантатне соли имају већу растворљивост од минерала, а истовремено показују изражене флотацијске особине (Wark & Cox, 1934).

Физисорпција подразумева адсорпцију ксантатног анјона у дифузном слоју, која је праћена малим енергијама и одсуством правих хемијских веза. Оваква адсорпција је заснована на електростатичким силама привлачења и кохезионим водоничним (van der Waals) везама.

Раније је поменуто да површина халкопирита у пулпи, у присуству кисеоника подлеже оксидацији.

У почетној фази оксидације долази до отпуштања металних катјона из кристалне решетке халкопирита што проузрокује негативно наелектрисање његове површине, односно вредност ζ потенцијала има негативан предзнак.

Могућност везивања ксантатног анјона на негативно наелектрисану површину халкопирита значајно је смањена услед електростатичке силе одбијања. Повећање флотабилности халкопирита у присуству ксантата се може објаснити адсорпцијом електронеутралног молекула ксантатне киселине на његовој површини (Cook & Nixon, 1950). Као што је раније поменуто ксантатна киселина настаје хидролизом ксантатног анјона. Адсорпција електронеутралног молекула на негативно наелектрисану површину халкопирита има већу вероватноћу у односу на ксантатни анјон. Овакво објашњење механизма адсорпције ксантата на површину халкопирита није опште прихваћено, с обзиром да је вредност енергије везе код хемисорпције око 100 пута већа од енергије везе физисорпције.

Енергија везе код хемисорпције износи 1 – 10 eV, а енергија везе код физисорпције износи 10 – 100 meV (Murr, 2009).

Након почетне фазе оксидације и иницијалног отпуштања металних катјона са површине халкопирита даљом оксидацијом долази до повећања концентрације отпуштених јона у пулпи. Истовремено долази до реадсорпције отпуштених јона у облику оксида или хидроксида и даље оксидације површине уз формирање сулфата и тио сулфата на површини халкопирита. Концентрације ксантата које се користе у флотацији халкопирита обезбеђују изразиту доминацију ксантатних анјона у пулпи. При оваквим условима долази до измене јона присутних на површини халкопирита са ксантатним јонима из пулпе, при чему настају хидрофобни центри (Sutherland & Wark, 1955; Gaudin, 1957).

Најпотпуније објашњење адсорпције ксантата на површини халкопирита је дато са становишта електрохемије (Gaudin, 1957; Plaksin, et al., 1957; Allison, et al., 1972; Finkelstein, et al., 1975; Woods, et al., 1990; Fuerstenau, et al., 1990; Cheng & Iwasaki, 1992; Guo, & Yen, 2003). Електрохемија посматра одигравање хемијских реакција кроз размену наелектрисања између реактаната. При свакој електрохемијској реакцији долази до размене наелектрисања у процесима оксидације и редукције, било да се ради о електронима или јонима као носиоцима наелектрисања. Реактант који предаје наелектрисање другом реактанту се оксидише, а реактант који преузима наелектрисање се редукује. Свака електрохемијска реакција се може написати као збир полуреакција оксидације и редукције.

$$A^{n+} + ne^- \rightarrow A^0 \tag{25}$$

$$B^0 - ne^- \rightarrow B^{n+} \tag{26}$$

$$A^{n+} + B^0 \rightleftarrows A^0 + B^{n+} \tag{27}$$

Где је са R^{n+} обележено оксидовано стање реактанта, са R^0 редуковано стање реактанта, а n представља број електрона који учествују у реакцији.

Током флотације халкопирита на његовој површини се одигравају реакције оксидације и редукције. На граници халкопирит – флотацијска пулпа долази до разлике потенцијала услед разлике унутрашњих електричних потенцијала катјона у минералу и катјона присутних у пулпи.

Познавањем термодинамичких параметара реактаната и употребом Нернстове (Nernst) једначине могуће је израчунати оксидо-редукциони потенцијал на граници халкопирит – флотацијска пулпа за било које услове (детаљније објашњено у поглављу методе испитивања, стр.39).

Мерењем оксидо-редукционог потенцијала халкопирита и његовим упоређивањем са израчунатом вредношћу потенцијала за конкретне услове могуће је одредити смер одвијања електрохемијских реакција на његовој површини.

У зависности од оксидо-редукционих услова на граници халкопирит – флотацијска пулпа разликују се три начина адсорпције ксантата на површини халкопирита. За адсорпцију ксантата је неопходно присуство кисеоника.

При ниским вредностима оксидо-редукционог потенцијала долази до анодне оксидације ксантатног анјона и његове хемисорпције на површини халкопирита, према следећим реакцијама (Hu, et al.,2009):

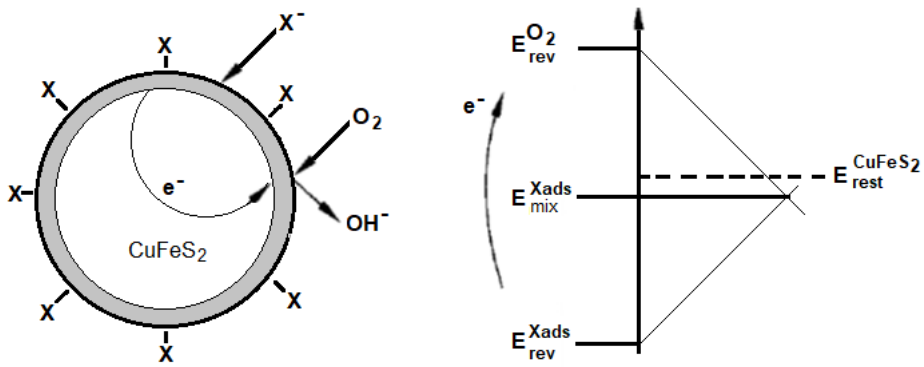
$$X^- \rightarrow X_{ads} + e^- \tag{28}$$

$$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- \tag{29}$$

$$2X^- + \frac{1}{2}O_2 + H_2O \rightarrow 2X_{ads} + 2OH^- \tag{30}$$

У реакцији 28 је са X^- представљен ксантатни анјон, а X_{ads} представља адсорбовани ксантат. Према овој реакцији адсорпција ксантатног анјона се одвија предајом електрона катјонским центрима на површини халкопирита. Како би се задржала електронеутралност примљени електрон на површини халкопирита прелази на кисеоник присутан у пулпи, при чему долази до његове катодне редукције, што је приказано реакцијом 29. Реакције 28 и 29 се одигравају истовремено на различитим деловима површине халкопирита, односно нема директне интеракције ксантатног анјона и кисеоника (Ahmed, 1978). Реакција 30 је укупна реакција електрохемијске адсорпције ксантата на површини халкопирита. Када се анодна полуреакција оксидације ксантата и катодна полуреакција редукције кисеоника одвијају коначним брзинама, халкопирит заузима потенцијал одређен овим реакцијама. Овакав потенцијал, одређен електрохемијском реакцијом у којој учествује више оксидо-редукционих парова се назива мешовити потенцијал.

Како би се адсорпција ксантата на површини халкопирита одвијала на описани начин неопходно је да вредност оксидо-редукционог потенцијала халкопирита буде изнад вредности мешовитог потенцијала за реакције 28 и 29. Адсорпција ксантата према овом механизму је приказана на слици 3.



Слика 3 – Шема хемисорпције ксантата на површину халкопирита (E_{rev}^{Xads} реверзибилни потенцијал анодне оксидације ксантата према реакцији 28, $E_{rest}^{CuFeS_2}$ оксидо-редукциони потенцијал халкопирита, $E_{rev}^{O_2}$ реверзибилни потенцијал катодне редукције кисеоника према реакцији 29, E_{mix}^{Xads} мешовити потенцијал за реакције 28 и 29)

При умереним вредностима оксидо-редукционог потенцијала одвија се адсорпција ксантата на површини халкопирита стварањем металног ксантата (бакар-ксантат) према следећим реакцијама (Hu, et al.,2009):

$$MS + 2X^- \rightarrow MX_2 + S^0 + 2e^- \quad (31)$$

$$MS + 2X^- + 4H_2O \rightarrow MX_2 + SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e^- \quad (32)$$

$$2MS + 4X^- + 3H_2O \rightarrow 2MX_2 + S_2O_3^{2-} + 6H^+ + 8e^- \quad (33)$$

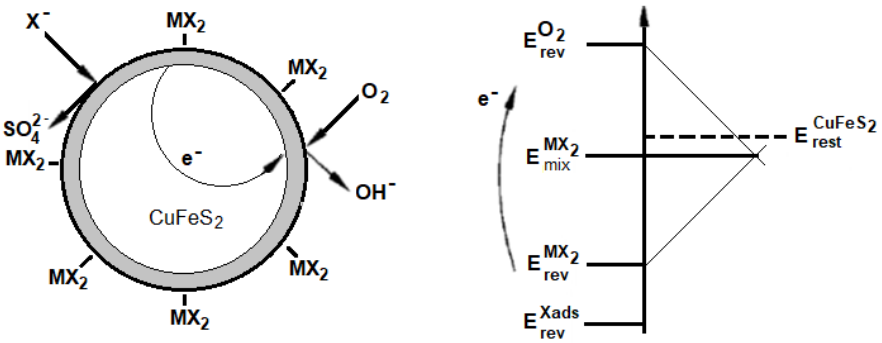
$$MS + 2X^- + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow MX_2 + S^0 + H_2O \quad (34)$$

$$MS + 2X^- + 2O_2 \rightarrow MX_2 + SO_4^{2-} \quad (35)$$

$$2MS + 4X^- + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow 2MX_2 + S_2O_3^{2-} \quad (36)$$

У реакцијама 31, 32 и 33 је халкопирит представљен са MS, метал-ксантатна со са MX_2. Према овим реакцијама ксантатни анјон се оксидише предајом електрона металним катјонима на површини халкопирита и гради метал-ксантатну со. Истовремено се са овим реакцијама анодне оксидације ксантата одиграва реакција катодне редукције кисеоника 29, на већ описан начин. Реакције 34, 35 и 36 су укупне електрохемијске реакције адсорпције ксантата на површини халкопирита. Адсорпција ксантата на површини халкопирита се одвија на описани начин ако је вредност оксидо-редукционог потенцијала халкопирита већа од мешовитог потенцијала за реакције 31, 32 и 33.

На слици 4 је приказана шема адсорпције ксантата на површини халкопирита стварањем металног ксантата.



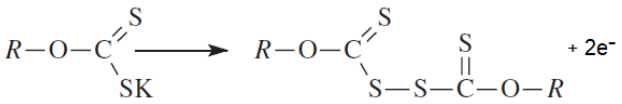
Слика 4 – Шема адсорпције ксантата на површину халкопирита стварањем металног ксантата ($E_{rev}^{MX_2}$ реверзибилни потенцијал анодне оксидације ксантата према реакцијама 31, 32 и 33; $E_{rest}^{CuFeS_2}$ оксидо-редукциони потенцијал халкопирита, $E_{mix}^{MX_2}$ мешовити потенцијал за реакције 31, 32, 33 и 29)

За високе вредности оксидо-редукционог потенцијала адсорпција ксантата на површини халкопирита се одвија оксидацијом ксантата до диксантогена, према следећим реакцијама (Hu, et al.,2009):

$$2X^- \rightarrow X_2 + 2e^- \tag{37}$$

$$2X^- + \frac{1}{2}O_2 + H_2O \rightarrow X_2 + 2OH^- \tag{38}$$

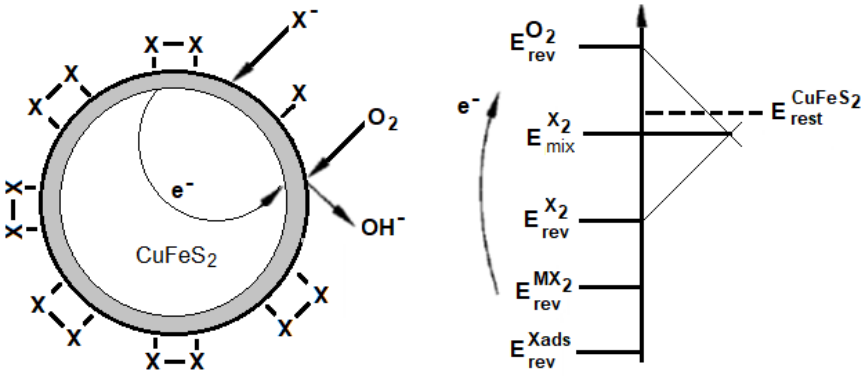
Према реакцији 37 ксантатни анјони се оксидишу на површини халкопирита предајући електроне металним катјонима и граде диксантоген. На овај начин настао диксантоген је адсорбован на површини халкопирита. Једначином 39 је приказана структурна формула диксантогена.



(39)

Истовремено се са реакцијом анодне оксидације ксантата одиграва реакција катодне редукције кисеоника 29, на већ описан начин. Реакција 38 је укупна електрохемијска реакција адсорпције диксантогена на површини халкопирита. Адсорпција диксантогена на површини халкопирита се одвија ако је вредност оксидо-редукционог потенцијала халкопирита већа од мешовитог потенцијала за реакцију 37 и 38.

На слици 5 је приказана шема адсорпције ксантата на површини халкопирита према описаном механизму.



Слика 5 - Шема адсорпције ксантата на површину халкопирита ($E^{X_2}_{rev}$ реверзибилни потенцијал анодне оксидације ксантата према реакцији 37; $E^{CuFeS_2}_{rest}$ оксидо-редукциони потенцијал халкопирита, , $E^{X_2}_{mix}$ мешовити потенцијал за реакције 28 и 29)

На основу описаних механизама може се закључити да је за адсорпцију ксантата на површини халкопирита неопходно присуство кисеоника. Растварање ваздуха у флотацијској пулпи обезбеђује присуство кисеоника довољно за потпуну оксидацију ксантата. Сви продукти описаних механизама оксидације ксантата имају хидрофобан карактер. Присуство ових продуката на површини халкопирита обезбеђује центре на којима је могуће везивање ваздушних мехурића и омогућује флотацију халкопирита.

3.3 Утицај NaCN на флотабилност халкопирита

Производња селективних концентрата метала из полиметаличне сулфидне руде се успешно остварује флотацијском концентрацијом. Као што је већ речено повећање хидрофобности површине сулфидних минерала се постиже употребом ксантата као колектора. Како би се произвели селективни концентрати метала неопходно је постојање разлике у флотацијским особинама минерала носиоца метала у присуству ксантата. Да би се површина једног или више минерала учинила хидрофилном у присуству ксантата употребљавају се реагенси из групе деприматорa. Улога деприматорa је да селективно онемогући адсорпцију колектора (ксантата) на површини минерала или да изврши десорпцију колектора са површине минерала и тиме онемогући њихову флотацију. Један од највише коришћених деприматорa за флотацију сулфидних минерала је натријум цијанид (NaCN) (Tajadod, 1997).

NaCN је неорганска со која се у води добро раствара и хидролизује према следећим једначинама (Ma, et al., 2016):

$$NaCN + H_2O \rightleftarrows HCN + NaOH \quad (40)$$

$$CN^- + H_2O \rightleftarrows HCN + OH^- \quad (41)$$

$$HCN \rightleftarrows CN^- + H^+ \quad (42)$$

Реакције 41 и 42 описују стварање и дисоцијацију цијановодоничне киселине. Повећањем pH вредности изнад 9,2 равнотежа ове реакције је у потпуности померена у правцу настајања слободних цијано јона (Ma, et al., 2016). Цијановодонична киселина је испарљива и веома токсична, па је примена цијанида ограничена на алкалну средину.

Депримирајући ефекат NaCN на халкопирит се постиже присуством слободних CN^- јона у пулпи. У присуству слободних цијано јона у пулпи прво долази до растварања површинског слоја халкопирита, при чему катјони бакра из кристалне решетке халкопирита са цијано јонима граде релативно нерастворну $CuCN_2$ со. Настајање ове соли је описано реакцијом 43 и она преципитира на површини халкопирита (Wang, 1989).

$$Cu^{2+} + 2CN^- \rightleftarrows CuCN_{2(ppt)} \tag{43}$$

Присуство преципитиране бакар цијанидне соли на површини халкопирита онемогућује адсорпцију ксантата, јер нема слободних бакрових катјонских центара за које би се колектор везао. Даљом интеракцијом са CN^- јонима присутним у пулпи долази до комплексације преципитиране соли на површини халкопирита и стварања стабилних бакар цијанидних комплекса, према следећим једначинама (Wang & Forssberg, 1996):

$$CuCN_{2(ppt)} + CuCN_{(s)} \rightleftarrows \frac{1}{2} CuCN_{2(g)} \tag{44}$$

$$CuCN_{(s)} + CN^- \rightleftarrows Cu(CN)_2^- \tag{45}$$

$$Cu(CN)_2^- + CN^- \rightleftarrows Cu(CN)_3^{2-} \tag{46}$$

$$Cu(CN)_3^{2-} + CN^- \rightleftarrows Cu(CN)_4^{3-} \tag{47}$$

Растворљивост $CuCN_2$ је већа у односу на комплексе приказане у претходним реакцијама, па се слободни CN^- јони троше на растварање површине халкопирита и стварање бакар цијанидних комплекса. Присуство бакар цијанидне соли и бакар цијанидних комплекса на површини халкопирита онемогућује адсорпцију ксантата, услед недостатка слободних катјонских центара. Насупрот овој тврдњи резултати појединих испитивања су указивали да $Cu(CN)_2^-$ нема депримирајући ефекат на сулфидне минерале бакра (Wark, 1938).

Осим катјона бакра на површини халкопирита се налазе и катјони гвожђа. У присуству CN^- јона у пулпи долази до растварања површине халкопирита и стварања стабилних гвожђе цијанидних комплекса, према следећој реакцији (Wang & Forssberg, 1996):

$$Fe^{2+} + 6CN^- \rightleftarrows Fe(CN)_6^{3-} \tag{48}$$

Као и у случају бакра, гвожђе цијанидни комплекси спречавају адсорпцију ксантата на површини халкопирита везивањем слободних катјонских центара у комплексе.

NaCN има изражену особину да раствара адсорбоване ксантате на површини халкопирита. Растварање металног ксантата и диксантогена на површини халкопирита у присуству слободних цијанидних јона се одвија према следећој реакцији (Wang & Forssberg, 1996; Leja, 2012):

$$Cu_2X_2 + 8CN^- \rightleftarrows 2Cu(CN)_4^- + 2X^- \quad (49)$$

$$(\mathrm{RO}CSS)_2 + 2CN^- \rightarrow 2(\mathrm{RO}CSS)^- + (CN)_2 \quad (50)$$

$$2(\mathrm{RO}CSS)^- + CN^- \rightarrow (\mathrm{RO}CS)_2S + SCN^- \quad (51)$$

Према реакцији 49 десорпција бакар ксантатне соли са површине халкопирита је праћена стварањем стабилних бакар цијанидних комплекса што доводи до уклањања хидрофобних центара и онемогућава флотацију халкопирита. Такође, могуће је одвијање директне редукције диксантогена у два ступња. У првом ступњу се одвија редукција диксантогена до ксантатног јона, реакција 50. У другом ступњу ксантатни анјон реагује са слободним цијано јоном градећи ди алкил моно сулфид и тиоцијанид, реакција 51.

Поред утицаја на флотабилност халкопирита у присуству колектора, NaCN има изражен утицај и на његову „природну“ самоиндуковану флотабилност. Елементарни сумпор присутан на површини халкопирита настао њеном оксидацијом реагује са слободним CN^- јонима и гради тиоцијанид, што је приказано следећом реакцијом (Wang & Forssberg, 1996):

$$S^0 + CN^- \rightleftarrows SCN^- \quad (52)$$

Везивањем хидрофобног елементарног сумпора у хидрофилни тиоцијанид, на површини халкопирита се смањује број хидрофобних центара на којима је могуће везивање ваздушних мехурића, што директно проузрокује смањење флотабилности халкопирта. Такође, слободни CN^- јони реагују са хидрофобним метал дефицитним поли сулфидом на површини халкпирита градећи тиоцијанид, према следећој једначини (Wang & Forssberg, 1996):

$$(x-1)CN^- + S_x^{2-} \rightleftarrows (x-1)SCN^- + S^{2-} \quad (53)$$

Као што је већ речено, стварање хидрофилног тиоцијанида на површини халкопирита онемогућава његову флотацију.

Стабилност површине халкопирита и ксантатних једињења адсорбованих на његовој површини у односу на њихове метал цијанидне комплексе је у директној зависности од концентрације CN^-јона (Wang & Forssberg, 1996).

Са становишта електрохемије NaCN се може посматрати као изузетно снажан редукујући реагенс. Ово је важна чињеница с обзиром да халкопирит флотира у одређеном опсегу оксидо-редукционог потенцијала (Guo & Yen, 2005). У присуству NaCN у флотацијској пулпи, на граници халкопирит – флотацијска пулпа долази до пада оксидо-редукционог потенцијала.

Раније је речено да су врста ксантатних једињења и механизам адсорпције ксантата на површини халкопирита у функцији оксидо-редукционог потенцијала на граници халкопирит – флотацијска пулпа.

Увођењем NaCN у флотацијску пулпу долази до пада оксидо-редукционог потенцијала испод вредности мешовитог потенцијала за пар $2X^-/(X)_2$. Ово проузрокује спречавање оксидације колектора до диксантогена, а самим тим и његову адсорпцију у том облику на површини халкопирита. Даљим снижавањем вредности оксидо-редукционог потенцијала у област испод мешовитог потенцијала за $2X^-/(MX)_2$ и X^-/X_{ads} парове онемогућава се адсорпција ксантата на површини халкопирита. На овај начин површина халкопирита остаје без хидрофобних ксантатних врста, што онемогућава његову флотацију.

Раније је речено да је флотација халкопирита, без и са присуством ксантата, могућа искључиво у присуству раствореног кисеоника у флотацијској пулпи. Кисеоник је неопходан за одигравање баланс реакције катодне редукције при анодној оксидацији површине халкопирита и ксантата. NaCN реагује са кисеоником из ваздуха присутним у флотацијској пулпи и гради цијаноген и цијанат, према следећим реакцијама (Wang & Forssberg, 1996):

$$2CN^- + O_2 \rightarrow 2CNO^- \tag{54}$$

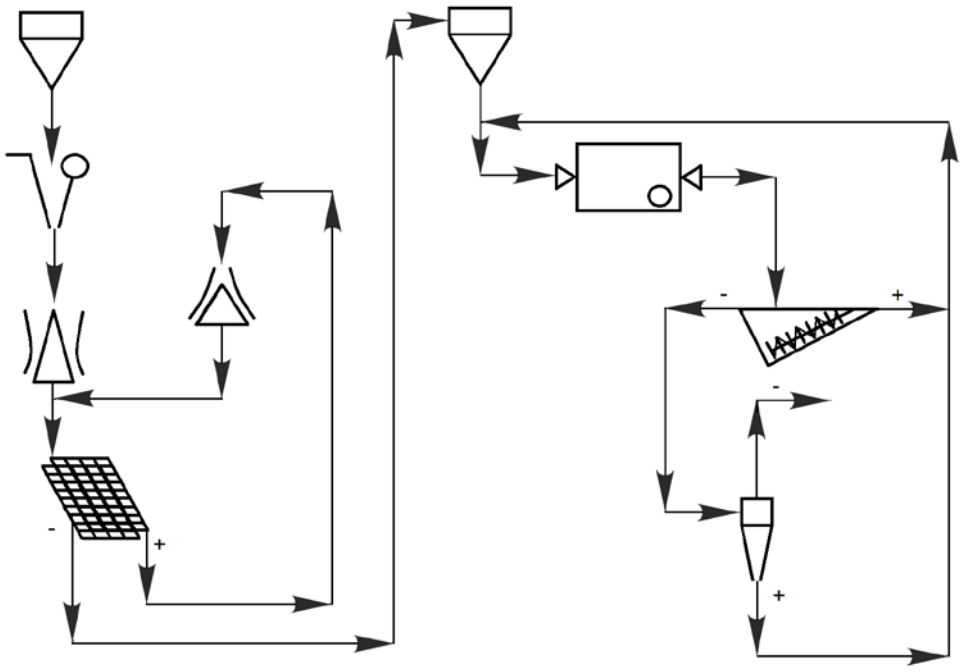
$$2CN^- + H_2O + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow (CN)_{2(g)} + 2OH^- \tag{55}$$

$$(CN)_2 + \frac{1}{2}O_2 + 2OH^- \rightarrow CNO^- + H_2O \tag{56}$$

Према реакцијама 54, 55 и 56 стварање цијаногена и цијаната је праћено потрошњом кисеоника присутног у флотацијској пулпи, чиме се спречава оксидација површине халкопирита и адсорпција ксантата.

4.0 Опис процеса припреме Pb-Zn-Cu руде рудника "Рудник"

Полиметалична руда рудника „Рудник“ се откопава методама подземне експлоатације. Откопана руда се кроз поткоп отпрема рудничком железницом на површину. Одатле се камионским транспортом превози до платоа испред бункера за пријем ровне руде. На платоу се врши хомогенизација руде која потиче са више радилишта из лежишта. Хомогенизована руда се допрема у бункер за ровну руду. Надаље се припрема руде за процес концентрације врши према шеми приказаној на слици 6.



Слика 6 – Шема припреме руде за процес концентрације

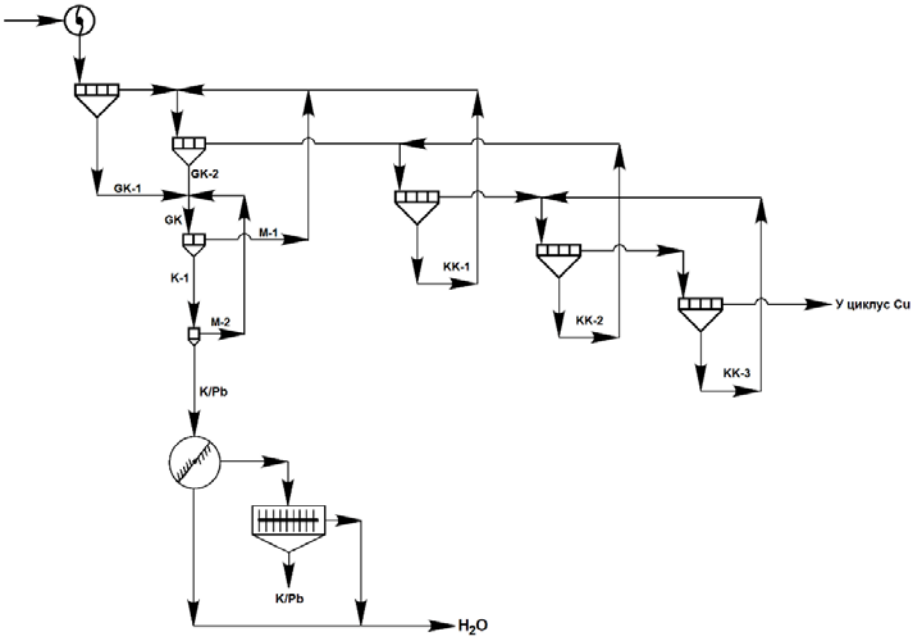
Руда крупноће ггк 450 mm се из бункера ровне руде плочастим додавачем дозира у чељусну дробилицу са једном распоном плочом. У чељусној дробилици се врши примарно дробљење руде до крупноће ггк 125 mm. Издробљена руда се транспортном траком транспортује до стандардне конусне дробилице. У овој дробилици се врши секундарно дробљење руде. Секундарно издробљена руда се транспортном траком доводи на вибро сито са две просевне површине, величине отвора 30 x 50 mm и 18 x 36 mm. Одсеви вибро сита се транспортном траком одводе на терцијарни стадијум дробљења.

За терцијарно дробљење се користи краткоконусна дробилица. Терцијарно издробљена руда се спаја са секундарно издробљеном и заједно одводи на вибро сито. На тај начин се остварује дробљење у затвореном циклусу. Просев вибро сита се транспортном траком и реверзибилним додавачем одводи у бункер издробљене руде.

Из бункера издробљене руде се руда преко тракастих додавача и транспортне траке дозира у млин са куглама. Додатком потребне количине воде се у млину ствара пулпа са садржајем чврсте фазе од 78%. Поред воде у млин се додају флотацијски реагенси из групе модификатора. За регулисање pH пулпе се користи CaO, а за депримирање минерала бакра и цинка се користи NaCN. Млин се гравитацијски празни кроз решетку и измлевена руда се у виду пулпе уводи у доњу трећину спиралног механичког класификатора. У класификатору се одржава густина пулпе додавањем воде на излазу из млина како би се на преливу класификатора добио садржај чврсте фазе од 50%. Садржај класе крупноће -0,074 mm се креће од 40 до 50% у преливу класификатора. Песак класификатора се враћа у млин како би се уситнио до одговарајуће крупноће. Прелив механичког класификатора се мулном пумпом доводи до хидроциклона. Песак хидроциклона садржи од 50 до 65% чврсте фазе и заједно се са песком механичког класификатора враћа у млин на домељавање.

Прелив хидроциклона садржи 45% чврсте фазе и од 65 до 70% класе крупноће -0,074 mm. Прелив хидроциклона се гравитацијски транспортује у процес концентрације.

До 1984. године је технолошки процес концентрације полиметаличне Pb-Cu-Zn руде подразумевао издвајање Pb-Cu колективног концентрата и издвајање селективног концентрата Zn. Од 1984. године на основу резултата технолошких испитивања др Косте Мишића започиње примена процеса флотацијске концентрације према којем се основне корисне компоненте издвајају у селективне концентрате (Misic, 1986 a,b). Изворна технолошка шема се уз промене до данашњег дана примењује на постројењу флотације рудника „Рудник“. Поједностављена шема циклуса флотирања минерала олова је приказана на слици 7.

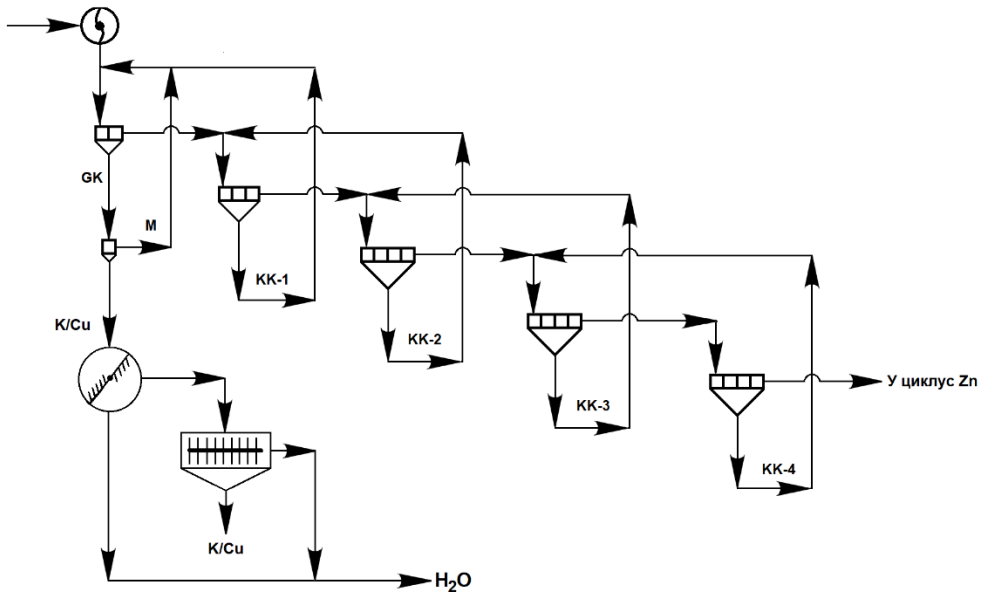


Слика 7 - Поједностављена шема циклуса флотирања минерала олова

Флотацијска концентрација се одвија у субаерацијским ћелијама, а пулпа се гравитацијски креће кроз процес флотирања. Прелив хидроциклона се доводи у кондиционер. У кондиционер се дозира колектор КАХ. Грубо флотирање се изводи у две флотацијске машине, при pH флотацијске пулпе око 9,20. Из кондиционера се пулпа уводи у флотацијску машину коју чине 4 ћелије, при чему се у прву дозира пенушач Dowfroth D-200. Оток ове машине се доводи у машину са 3 флотацијске ћелије. Концентрати ових флотацијских машина се спајају и чине груби концентрат олова. Груби концентрат се одводи на двостепено пречишћавање у флотацијске машине са 2 и 1 ћелијом, при pH око 9,50. За регулацију pH у пречишћавању се у прву ћелију пречишћавања дозира CaO. Након двостепеног пречишћавања добија се кондициони концентрат Pb који потом одлази на згушњавање и филтрирање. Оток првог пречишћавања се враћа у другу машину грубог флотирања. Оток другог пречишћавања се враћа у прво пречишћавање. Оток друге машине грубог флотирања се одводи у контролно флотирање. Контролно флотирање се одвија у три флотацијске машине са по 4 флотацијске ћелије. Концентрат првог контролног флотирања се враћа у другу машину грубог флотирања.

Оток првог контролног флотирања се одводи у друго контролно флотирање. Концентрати другог и трећег контролног флотирања се враћају у машине претходног контролног флотирања. Оток другог контролног флотирања се одводи у треће контролно флотирање. Оток трећег контролног флотирања се одводи даље у процес флотирања минерала бакра. На основу свега изнесеног се може видети да се процес флотацијске концентрације минерала олова одвија у затвореном циклусу.

Поједностављена шема циклуса флотирања минерала бакра је приказана на слици 8.

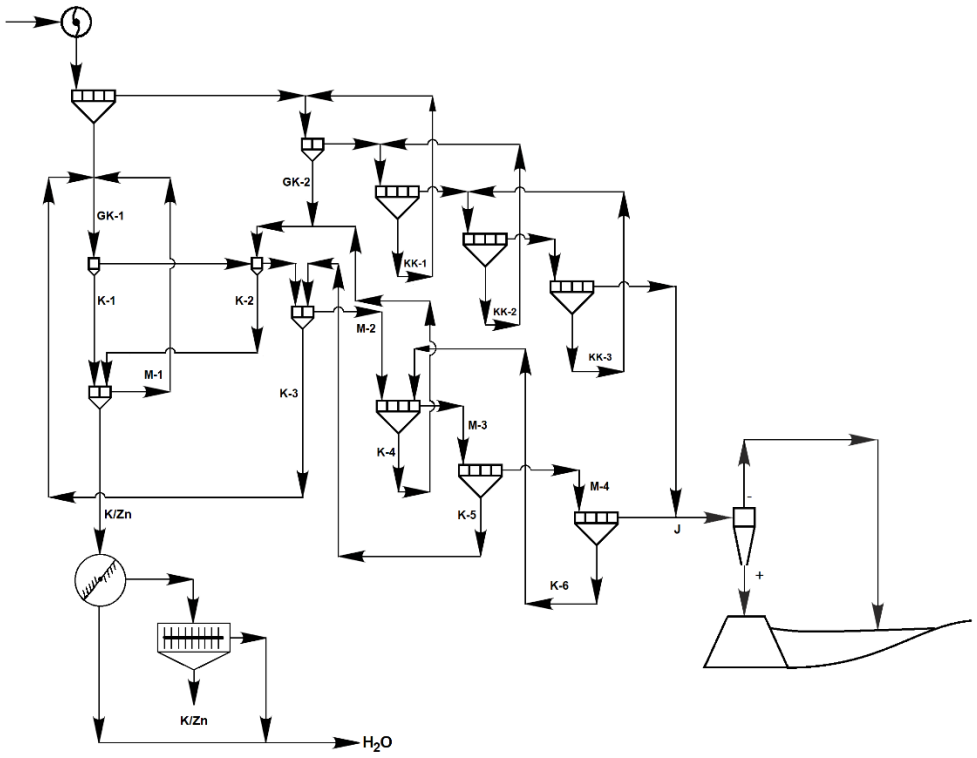


Слика 8 - Поједностављена шема циклуса флотирања минерала бакра

Оток циклуса флотирања минерала Pb се муљном пумпом доводи у кондиционер у циклусу флотирања минерала Cu, одакле се пулпа даље креће гравитацијски. У кондиционер се дозира регулатор pH $FeSO_4$, депримator минерала цинка $ZnSO_4$ и колектор КАХ. Флотирање минерала бакра се одвија при pH пулпе 8,20.

Из кондиционера се пулпа доводи у флотацијску машину са 2 ћелије, где се одвија грубо флотирање. Груби концентрат одлази на једно пречишћавање у флотацијској машини са 1 ћелијом, након чега се добија кондициони концентрат Cu. Овај концентрат потом одлази на згушњавање и филтрирање Оток пречишћавања се враћа у грубо флотирање, а оток грубог флотирања одлази у контролно флотирање. Прво контролно флотирање се одвија у машини са 3 ћелије, при чему се концентрат контролног флотирања враћа у грубо флотирање. Оток првог контролног флотирања одлази у 3 машине са 4 ћелије у којима се одвија друго, треће и четврто контролно флотирање. Концентрати ових флотацијских машина се враћају у претходне стадијуме контролног флотирања, а оток четвртог контролног флотирања одлази у циклус флотирања минерала цинка.

На слици 9 је приказана поједностављена шема циклуса флотирања минерала цинка.



Слика 9 - Поједностављена шема циклуса флотирања минерала цинка

Оток из циклуса флотирања минерала бакра се мућном пумпом доводи у кондиционер у циклусу флотирања минерала цинка. У кондиционер се дозира активатор $CuSO_4$, регулатор pH пулпе CaO и колектор KAX. Из кондиционера се пулпа одводи на грубо флотирање. Минерали Zn се флотирају при pH 11 – 11,50. Грубо флотирање минерала Zn се одвија у две флотацијске машине. Прва машина има 4 ћелије, а друга машина има 2 ћелије. Груби концентрати се одводе на вишестепено пречишћавање чиме се добија кондициони концентрат Zn, који потом одлази на згушњавање и филтрирање. Отоци грубог флотирања се одводе на три контролна флотирања у три машине са по 4 ћелије. Основно флотирање минерала цинка и пречишћавање грубог концентрата се одвија у отвореном циклусу, а њихов отоци чине дефинитивну јаловину.

СПЕЦИЈАЛНИ ДЕО

5.0 Увод у специјални део

Испитивањима у овој дисертацији вршено је утврђивање флотацијских особина халкопирита из полиметаличне руде лежишта рудника „Рудник“. Испитиван је утицај појединих флотацијских реагенаса на флотабилност испитиваног халкопирита. Вршено је утврђивање механизама који доводе до промена флотацијских особина халкопирита.

У специјалном делу ове дисертације су приказане научне методе којима су вршена испитивања у циљу одређивања флотацијских особина халкопирита, утицаја флотацијских реагенаса на флотабилност халкопирита и промена на самом халкопириту при употреби флотацијских реагенаса. Свака од метода је детаљно објашњена и наведене су могућности одређивања карактеристичних параметара које свака од метода омогућује.

Након приказа коришћених научних метода испитивања приказано је порекло, место, начин узимања и обраде узорака халкопирита на којима су вршена испитивања. Наведена је врста флотацијских реагенаса који су коришћени у испитивањима, њихово порекло и начин припреме.

Извођење експеримената на халкопириту је груписано у серије како би се утврдио утицај испитиваног параметра. Детаљно је описана процедура извођења сваког експеримента за сваку примењену методу испитивања.

Приказани су резултати изведених експеримената и дискусија добијених резултата. Након дискусије добијених резултата дат је закључак и предлог смера даљих испитивања утврђених феномена.

На крају дисертације је приказан списак коришћене литературе.

6.0 Методе испитивања

За израду ове докторске дисертације коришћено је неколико метода испитивања. Волуметријска титрација је коришћена за одређивање садржаја бакра у узорку халкопирита на коме су вршена испитивања. Поред волуметријске титрације, за карактеризацију узорка је коришћена скенирајућа електронска микроскопија (SEM) са додатком за енергетску дисперзиону спектрометрију (EDS), рендгенска дифрактометрија (XRD) и рудно-микроскопска испитивања на полираним препаратима. Одређивање специфичне површине узорка је вршено БЕТ (Brunauer-Emmett-Teller) методом. Испитивање флотабилности халкопирита вршено је у лабораторијској ћелији за безпено флотирање „Лившиц“ (Livshitis).

Одређивање оксидо-редукционог и електрокинетичког потенцијала површине халкопирита је вршено у симулираним условима флотације. Одређивање једињења присутних на површини халкопирита је вршено помоћу инфрацрвене Фуријеове (Fourier) трансформисане ометане тоталне рефлексије (FTIR-ATR). Одређивање адсорпције колектора на површину халкопирита је вршено спектрометријом у ултраљубичастој и видљивој области (UV-VIS).

6.1 Волуметријска титрација

Волуметријске методе се заснивају на мерењу запремине раствора. Оне спадају у групу аналитичких метода којима се одређује садржај елемената и једињења у испитиваним узорцима. Заједничко за све волуметријске методе је употреба титрације (Rattenbury, 1966).

Титрација је поступак при коме се раствору испитиваног узорка додаје раствор познате концентрације (стандардни раствор). Елемент или хемијско једињење које се налази у испитиваном раствору се назива титранд, а стандардни раствор који се додаје испитиваном раствору се назива титрант. Титрант стехиометријски реагује са титрандом. Додавање титранта се одвија постепено до потпуног завршетка хемијске реакције. Тренутак у коме се хемијска реакција потпуно завршава се назива завршна тачка реакције. Завршна тачка реакције се може одредити променом боје индикатора или физичко-хемијским мерењима (Hussain & Kecili, 2020).

За одређивање садржаја бакра у узорку халкопирита, на коме су вршена испитивања, коришћења је јодометријска титрација. Ова метода користи јод за индиректно одређивање садржаја бакра, па се назива јодометријско одређивање бакра. Метода је заснована на оксидо-редукционим реакцијама и чињеници да јони двовалентног бакра Cu^{2+}, у слабо киселој средини (pH 4-5), ослобађају еквивалентну количину јона јода J^- оксидацијом из вишка калијум јодида (KJ) присутног у раствору (Rattenbury, 1966). Овај процес се одиграва према следећој реакцији:**Error! Bookmark not defined.**

$$2\mathrm{Cu}^{2+} + 4J^- \rightarrow 2CuJ + J_2 \qquad (57)$$

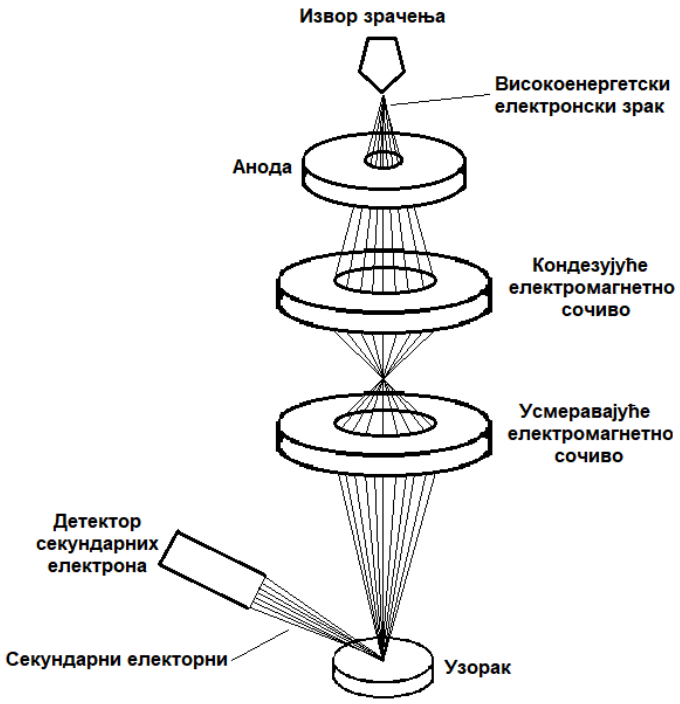
На овај начин издвојени елементарни јод, који се налази у испитиваном раствору, се титрише натријум тиосулфатом ($Na_2S_2O_3$). Натријум тиосулфат се при титрацији оксидише до натријум тетратионата ($Na_2S_4O_6$) и редукује елементарни јод, према следећој реакцији:

$$2{S_2O_3}^{-2} + J_2 \rightarrow {S_4O_6}^{-2} + 2J^- \qquad (58)$$

Код јодометријске методе се као индикатор користи скроб, јер са елементарним јодом гради комплекс интензивно плаве боје. Завршна тачка титрације је идентификована обезбојењем испитиваног раствора (Conner & Brovik, 1944; Peat et al., 1947).

6.2 Скенирајућа електронска микроскопија (SEM)

Скенирајућа електронска микроскопија је метода која омогућава добијање података о површинским особинама минералног зрна, његовом облику, величини, елементарном и хемијском саставу. Заснована је на интеракцији зрака високоенергетских електрона и испитиваног узорка. Уређај који омогућава примену ове методе се назива електронски скенирајући микроскоп. На слици 10 је приказана принципијелна шема овог уређаја.



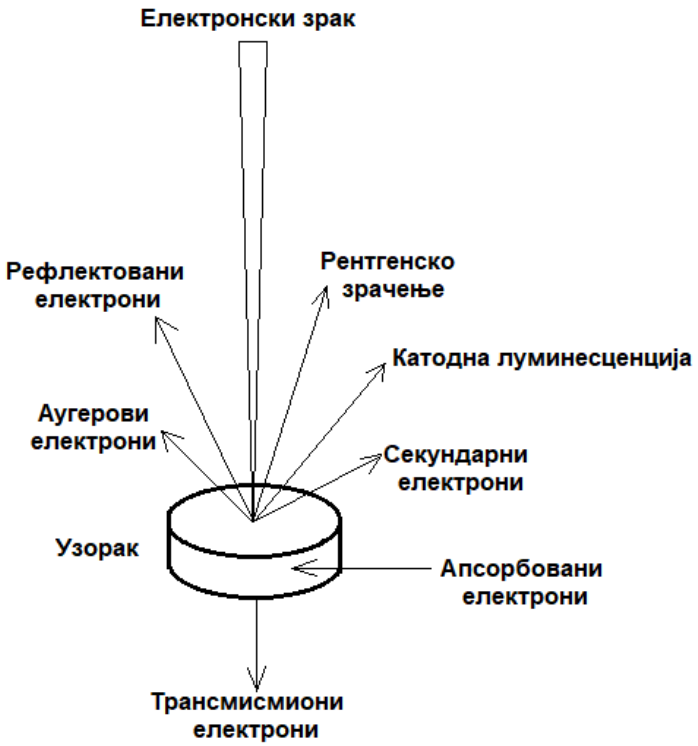
Слика 10 – Принципијелна шема SEM микроскопа (https://images.app.goo.gl/vv8rrqrm5yo6neej8)

Уређај се састоји од извора електронског зрачења, који је најчешће израђен од волфрамског влакна.

У зависности од конструкције, волфрамско влакно се налази у вакууму изложено деловању јаког електричног поља или је изложено загревању на температури од око 2800 K. У овим условима волфрамско влакно емитује електроне који се крећу ка аноди, чије се наелектрисање налази у опсегу 1-30 keV (Visic, 2013; Farre & Barcelo, 2012). Овако наелектрисана анода саопштава електронима значајно убрзање. Убрзани електрони се затим сабијају и усмеравају у узак зрак помоћу електромагнетних сочива. Узак зрак високоенергетских електрона се затим усмерава на површину узорка.

При удару електрона о површину испитиваног узорка долази до интеракције. Један део електрона се одбија о површину или продире у узорак па се одбија од конституената и напушта узорак, при чему задржава већи део енергије. Ови електрони се зову рефлектовани електрони. Ако се електрони који су продрли у унутрашњост узорка сударе са валентним електронима атома градитеља узорка, долази до делимичног преноса енергије и удаљавања валентних електрона из атома узорка. Овакви електрони се називају секундарни електрони.

Ако електрони који су продрли у унутрашњост узорка имају довољну енергију да приликом судара избаце електрон из орбитале у близини језгра долази до емитовања карактеристичног рендгенског зрачења. Део електрона који су продрли у узорак бива апсорбован и они се називају апсорбовани електрони. Део електрона који пролази кроз узорак без интеракције са конституентима се назива трансмисионим електронима. Поред наведених појава долази до катодне луминесценције и емитовања Аугерових (Auger) електрона, који нису од значаја за методе коришћене у овој дисертацији. На слици 11 је приказана шема емисије електрона и електромагнетног зрачења при бомбардовању површине узорка високоенергетским електронима.



Слика 11 – Врсте електрона и електромагнетног зрачења насталог бомбардовањем површине узорка са високоенергетским електронима

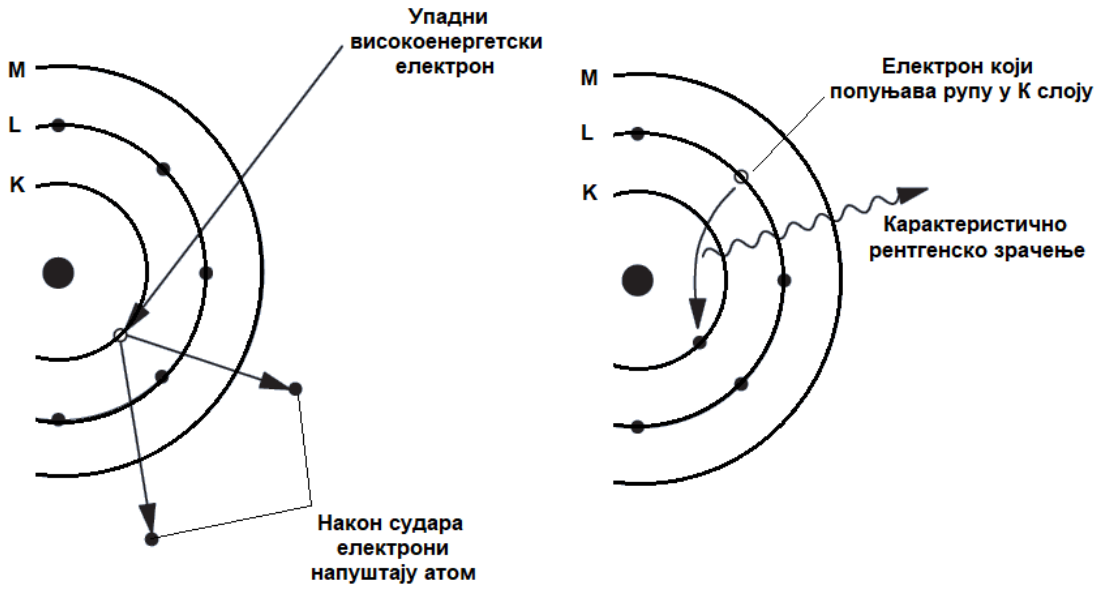
Као што је већ речено, емисија секундарних електрона настаје при судару високоенергетских електрона усмерених на површину узорка и валентних електрона атома градитеља узорка. Секундарни електрони остварују низ еластичних и нееластичних судара са конституентима узорка, губећи енергију. Ако секундарном електрону преостане довољна количина енергије он ће напустити узорак. Секундарна емисија електрона истиснутих из атома узорка даје податке о површинском слоју узорка нанометарске дебљине, јер само електрони из овог слоја могу задржати довољно енергије да успешно напусте узорак. Енергија секундарних електрона не прелази 50 eV. Дебљина површинског слоја из које се емитују секундарни електрони износи до 10 nm (Gunzler & Williams, 2001).

Прелажењем зрака електрона преко површине узорка долази до емитовања секундарних електрона који се прикупљају детектором.

Детектор претвара секундарне електроне у сигнал који приказује слику врло високе резолуције на монитору или се чува у дигиталном формату. На добијеној слици избочине и ивице имају светлију боју у односу на ниже и равне делове површине узорка, јер интензитет емисије секундарних електрона веома зависи од упадног угла високоенергетског зрака (Balaz, 2008). Како би се избегла контаминација целокупна апаратура и узорак се налазе у вакууму.

Рефлектовани електрони имају већу енергију од секундарних електрона што им омогућава да са веће дубине напусте узорак. Количина рефлектованих електрона зависи од величине атома (атомског броја) градитеља узорка. Са порастом величине атома расте и количина рефлектованих електрона. Детектовањем ових електрона настаје слика на којој светлије регије чине већи атоми, а тамније регије чине атоми мање величине. На овај начин се могу добити подаци о саставу узорка.

Раније је речено да при бомбардовању узорка високоенергетским електронима долази до емисије карактеристичног рендгенског зрачења. Ударом високоенергетског електрона у електрон који се налази у нижим енергетским слојевима атома градитеља узорка, долази до удаљавања електрона из атома. На овај начин долази до појаве електронских рупа у атому. Настале рупе се попуњавају електронима из виших енергетских нивоа уз емитовање одређене количине енергије у виду рендгенског зрачења. Емитована количина енергије представља разлику између енергетског нивоа на коме се налази електронска рупа и енергетског нивоа на коме се налази електрон који попуњава електронску рупу. Ова количина енергије је карактеристична за сваки хемијски елемент. На слици 12 је приказана принципијелна шема настајања карактеристичног рендгенског зрачења.



Слика 12 – Настајање карактеристичног рендгенског зрачења

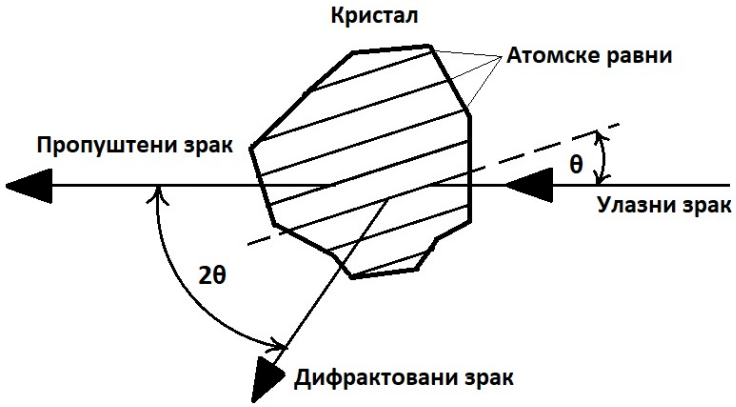
Спектрометар дисперзије енергије (EDS) је најчешће саставни део скенирајућег електронског микроскопа. Спектрометар омогућава детекцију карактеристичног рендгенског зрачења које емитује узорак.

Целокупан спектар рендгенског зрачења свих енергија се детектује истовремено. Емитовано зрачење потиче са дубине од неколико стотина нанометара (Visic, 2013). На овај начин добијени спектри приказују таласне дужине емитованог зрачења у функцији интензитета. Емитовано зрачење је карактеристично за сваки елемент и његова детекција омогућује идентификацију елементарног састава узорка као и, међусобни однос елемената присутних у узорку (Wogelius & Vaughan, 2000).

За испитивања у оквиру ове докторске дисертације је коришћен „FE-SEM, Supra 35 VP, Carl Zeiss“ SEM микроскоп. Овај микроскоп је опремљен интегрисаним EDS детектором.

6.3 Рендгенска дифрактометрија (XRD)

Рендгенско зрачење је електромагнетно зрачење опсега таласних дужина 0,01-10 nm. Таласна дужина зрачења које се користи у лабораторији се креће у опсегу од 0,05 до 0,23 nm (Toraya, 2016). Таласна дужина рендгенског зрачења обично одговара растојању између атомских равни кристалне решетке. Ово зрачење карактерише велика енергија и мала таласна дужина. Када се монохроматско рендгенско зрачење усмери на површину испитиваног узорка долази до интеракције. Део зрачења пролази кроз узорак, а део зрачења се одбија од атомске равни кристалне решетке узорка. Зрачење одбијено од атомске равни заузима одређен угао у односу на зрачење које пролази кроз узорак, односно долази до дифракције зрачења. На слици 13 је приказана шема дифракције рендгенских зрака на атомским равнима кристала.

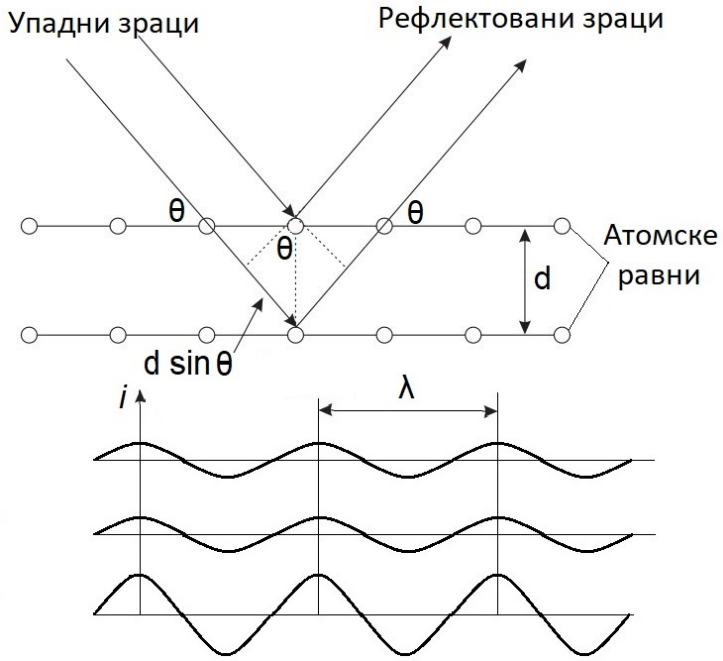


Слика 13 – Дифракција рендгенских зрака на атомским равнима кристалне решетке

Ако је растојање између суседних атомских равни једнако целом броју таласне дужине рендгенског зрака, односно ако су зраци одбијени од две суседне атомске равни у фази, долази до конструктивне интерференције и појаве максимума. Дифракција рендгенских зрака и појава максимума је описана Браговим (Bragg) законом (Balaz, 2008):

$$n\lambda = 2dsin\theta \qquad (59)$$

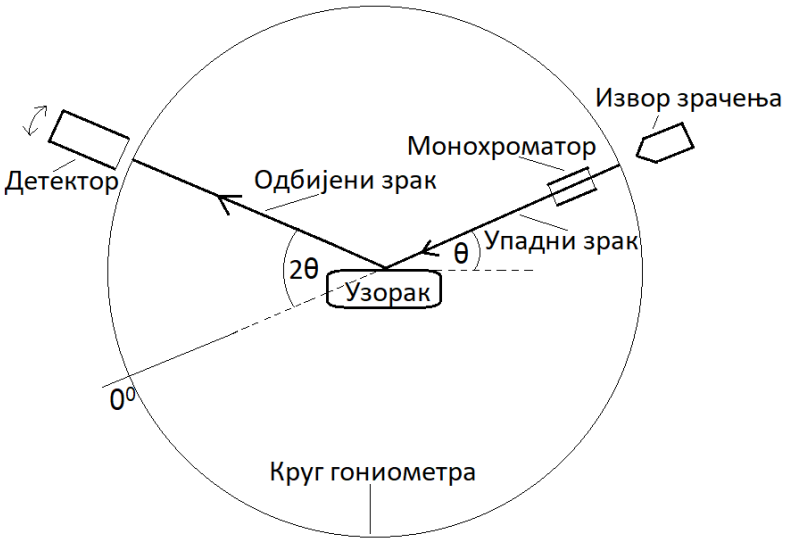
Где је n позитиван цео број, λ таласна дужина рендгенског зрачења, d растојање између атомских равни и θ угао одбијања рендгенског зрака од атомских равни. На слици 14 је приказана конструктивна интерференција рендгенских зрака, одбијених од атомских равни.



Слика 14 – Конструктивна интерференција одбијених рендгенских зрака

За прашкасте материјале је карактеристично да се састоје од великог броја кристала, насумично оријентисаних у простору.

Скенирањем оваквог материјала рендгенским зрачењем у распону углова од 2θ и ротацијом око једне осе, могу се добити сви правци зрака одбијених од атомске равни. Уређај којим се ово постиже се назива рендгенски дифрактометар (XRD). На слици 15 је приказана принципијелна шема уређаја.



Слика 15 – Принципијелна шема XRD

Уређај се састоји од извора рендгенског зрачења који најчешће чини рендгенска цев. У рендгенској цеви усмерени зрак убрзаних електрона удара у катоду израђену од бакра или молибдена, при чему долази до избацивања електрона са нижих енергетских нивоа атома градитеља катоде. На овај начин настале електронске рупе у енергетским нивоима се попуњавају електронима из виших енергетских нивоа атома, при чему долази до емисије карактеристичног рендгенског зрачења. Ово зрачење се назива бело зрачење.

Ово зрачење затим пролази кроз монохроматор који обезбеђује да зраци који стижу до површине узорка имају исту таласну дужину. За Cu катоду ово зрачење има таласну дужину λ= 1,54178 Å и енергију од 8KeV (Alderton, 2020; Veselinovic, 2016).

Монохроматско рендгенско зрачење се помоћу прореза трансформише у зрак одређене величине који се затим усмерава на површину узорка, под одређеним углом. Зрачење које продире у узорак се одбија од атомске равни под углом чија је вредност једнака упадном углу θ.

Одбијено зрачење се прихвата детектором који се креће по кружници око узорка. Кретање детектора је у распону 2θ, а узорак се истовремено ротира на постољу. Бележењем положаја детектора (угла дифракције) и интензитета одбијеног зрачења добија се рендгенски дифракциони спектар. Дифракциони спектар карактерише појава линија (пикова), различитог интензитета, за одређене углове дифракције. Позиција линија у спектру је одређена структуром материје, односно растојањем атомских равни у кристалној решетки испитиваног узорка. Свака испитивана материја даје јединствен спектар. Упоређивањем добијеног спектра са базама спектара могуће је утврдити тачан хемијски састав испитиваног узорка.

Поред хемијског састава, могуће је одредитити појаву дефеката кристалне решетке и величину минералног зрна. Ова својства се могу одредити на основу појаве дефеката линија добијеног спектра у односу на идеалне линије референтног спектра (Balaž, 2008).

Један од начина одређивања величине минералног зрна је употреба Дебај-Шерерове (Debeye-Scherrer) једначине (Visic, 2013):

$$L = \frac{K\lambda}{\beta cos\theta} \qquad (60)$$

Где је L ефективна величина минералног зрна, K коефицијент који описује облик минералног зрна и β ширење линије на полуширини изражено у радијанима.

За испитивања у оквиру ове докторске дисертације коришћен је „Bruker AXS D4 Endeavor“ рендгенски дифрактометар (Karlsruhe, Немачка). Извор зрачења овог уређаја је бакарна катода Cu-$K_{\alpha 1}$, а детектор одбијеног зрачења је Sol-X. Опсег угаоног кретања детектора је од 5^0 до 75^0, са кораком од $0{,}04^0$.

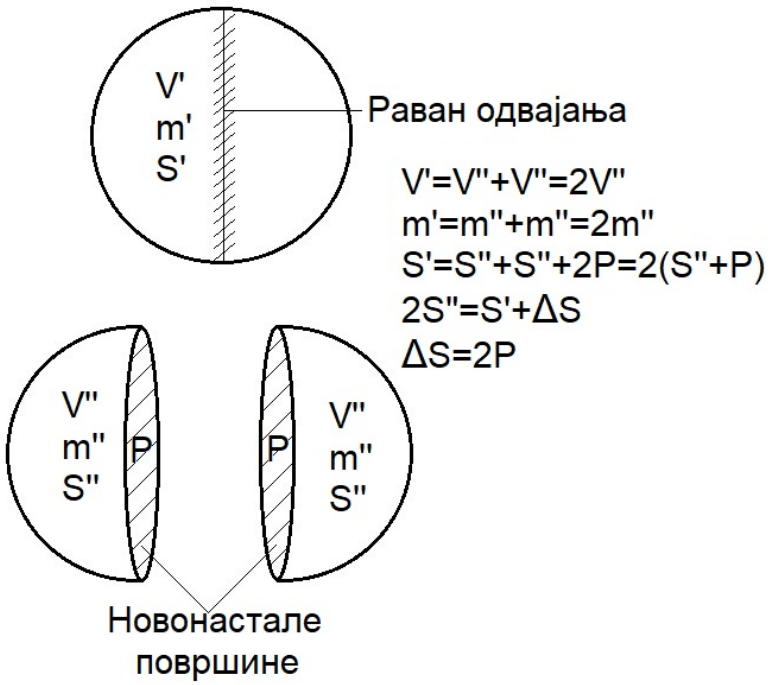
6.4 Рудно-микроскопска испитивања

У склопу метода испитивања минералног састава полазне сировине, из које су касније издвајане мономинералне фракције халкопирита, рађена су рудно-микроскопска испитивања на полираним рудним препаратима. Испитивања су вршена на репрезентативним минералошким узорцима од којих су сечени специмени са карактеристичном асоцијацијом минерала. Испитивања су вршена у рефлектованој светлости A.O. Spenser рудним микроскопом на 6 полираних препарата.

6.5 Одређивање специфичне површине БЕТ (Brunauer-Emmett-Teller) методом

Смањење крупноће минералне сировине је праћено повећањем специфичне површине. Специфична површина материје (минералног зрна) је укупна површина равни које ограничавају минерално зрно одређене масе, а изражава се у јединици површине по јединици масе (cm^2/g или m^2/kg).

Ако уситњавањем минералног зрна настају два мања минерална зрна, а укупна маса насталих минералних зрна одговара маси минералног зрна пре уситњавања, укупна површина насталих минералних зрна ће бити већа у односу на површину минералног зрна пре уситњавања. Повећању површине новонасталих зрна доприносе две нове граничне површине, настале на равни одвајања минералних зрна. На слици 16 је приказано повећање специфичне површине током уситњавања ΔS.



Слика 16 – Повећање специфичне површине при уситњавању

Где су V', m' и S' запремина, маса и површина минералног зрна пре уситњавања; V'', m'' и S'' запремина, маса и површина сваког минералног зрна насталог уситњавањем и P површина новонастале граничне равни.

Постоји низ метода које омогућују одређивање специфичне површине прахова (Sautel, et al., 2000; Cepuritis et al., 2017). Метода која се најчешће користи за одређивање специфичне површине уситњеног материјала је (BET) метода (Momcilovic, 2012; Shina, et al., 2019). Ова метода се заснива на мерењу количине физички адсорбованог гаса, у монослоју, на површини испитиване чврсте материје. Метода се састоји из два дела. У првом делу се конструишу адсорпционе изотерме са којих се одређује запремина гаса адсорбованог у монослоју. У другом делу се врши израчунавање специфичне површине. За материјале различитих особина ове изотерме могу имати различите облике (Rouquerol, 1999). Теоријска заснованост ове методе је приказана следећом једначином (Brunauer et al., 1938):

$$v = \frac{v_m \cdot cp}{(p_0 - p)[1 + (c-1) \cdot \frac{p}{p_0}]} \tag{61}$$

Где је v укупна запремина адсорбованог гаса, v_m запремина гаса адсорбованог у монослоју, p равнотежни притисак гаса на температури адсорпције, p_0 притисак гаса при засићењу на температури адсорпције, c је BET константа. Изражавањем ове једначине као линеарне зависности релативног притиска p/p_0 добија се следећи израз (Brunauer et al., 1938):

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{n - (1 - \frac{p}{p_0})} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c-1}{v_m c}\frac{p}{p_0} \tag{62}$$

Графичком интерпретацијом левог дела претходне једначине у функцији p/p_0 добија се адсорпцијска изотерма. Ова изотерма има приближно праволинијски облик и њен нагиб представља следећи израз (Momcilovic, 2012):

$$s = \frac{c-1}{v_m c} \tag{63}$$

Одсечак изотерме на ординати има следећу вредност (Momcilovic, 2012):

$$i = \frac{1}{v_{mc}} \tag{64}$$

На основу ове изотерме и једначина 63 и 64 могуће је одредити константу c и запремину гаса адсорбованог у монослоју v_m, према следећем изразу (Momcilovic, 2012):

$$v_m = \frac{1}{s+i} \tag{65}$$

Када су ове вредности познате израчунавање специфичне површине испитиване материје се врши према следећој једначини:

$$S = \frac{v_m \, N_A A}{22400 \cdot \mathrm{m}}, [m^2/g] \tag{66}$$

Где је N_A Авогадров број, A површина коју заузима један молекул адсорбованог гаса у монослоју, m маса испитиваног узорка и 22400 представља запремину једног мола гаса при нормалним условима.

Овако израчуната специфична површина представља површину коју заузимају молекули гаса који су се адсорбовали у монослоју.

Уситњени материјал често садржи поре. Према величини њиховог пречника поре се деле у три групе: макропоре > 50 nm, мезопоре 2-50 nm и микропоре <2 nm (Sing, 1991). Методе којима се одређује запремина пора из сваке групе се међусобно разликују.

За одређивање укупне запремине пора може се користити десорпциона изотерма при дефинисаном односу релативних притисака. За одређивање запремине мезопора може се користити BJH метода (Barrett, et al., 1951). Одређивање запремине микропора се може остварити употребом методе Alpha-s дијаграма (Sing & Williams, 2005).

Порозност узорка је дата као однос запремине пора и запремине узорка заједно са порама.

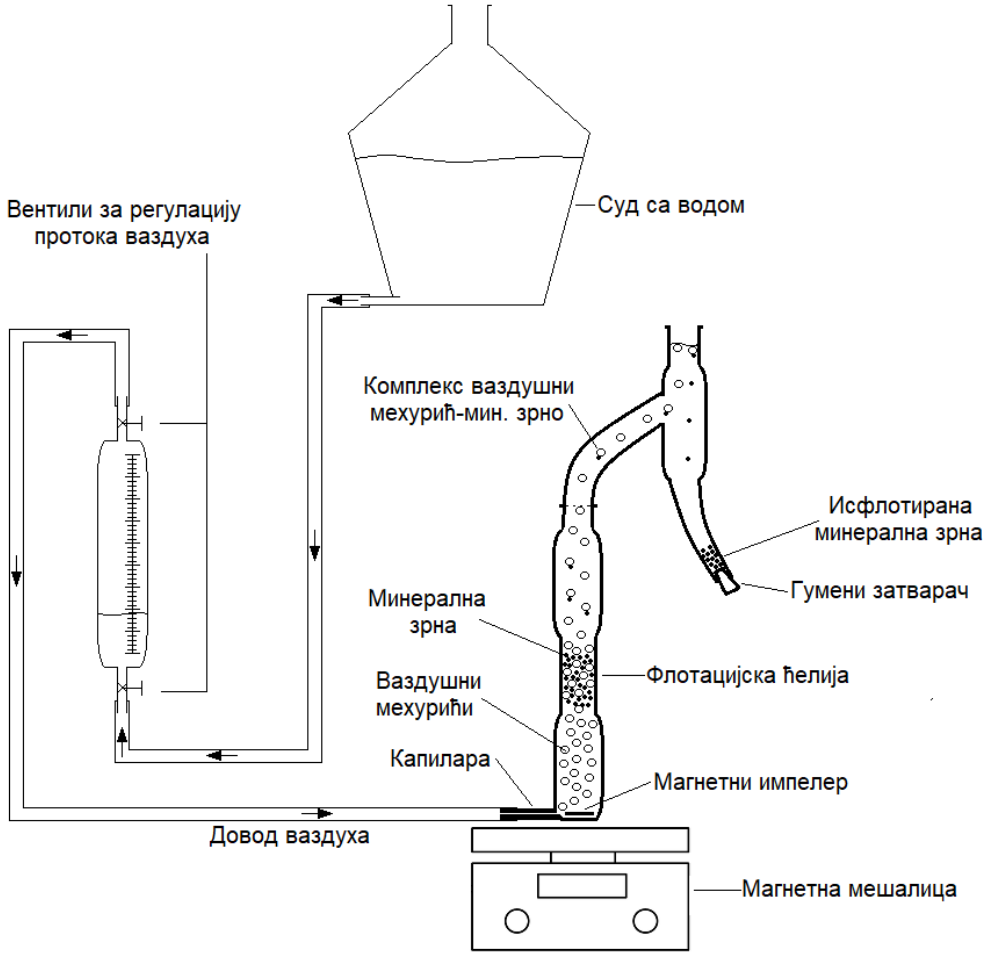
$$\varepsilon = \frac{V_p}{V_p + V_u} = \frac{V_p}{V} \tag{67}$$

Где је V_p укупна запремина пора, V_u запремина узорка без пора и V запремина узорка са порама.

За одређивање специфичне површине узорка, при изради ове докторске дисертације, коришћен је уређај „Micrometrics ASAP 2020“. Специфична површина је одређена БЕТ методом, израдом адсорпционо-десорпционе изотерме, за адсорпцију азота на температури течног азота.

6.6 Експерименти безпеног флотирања

Испитивање флотацијских особина халкопирита је вршено у лабораторијској флотацијској ћелији за безпену флотацију, типа „Livshits“. Ова флотацијска ћелија је израђена од стакла. Састоји се из два дела, вертикалне цеви која је у средишњем делу сужена и наставка у облику Грчког малог слова λ. На слици 17 је приказана шема апаратуре за извођење експеримената безпене флотацијске концентрације.



Слика 17 – Шема апаратуре за безпено флотирање

Ваздух се кроз капилару уводи на дну стаклене цеви. Капилара омогућује настајање ваздушних мехурића одговарајуће величине. Количина ваздуха која се у јединици времена уводи у флотацијску ћелију контролише се вентилима. Континуално снабдевање ваздухом се обезбеђује изједначавањем разлика хидростатичког притиска у спојеним судовима. Запремина утрошеног ваздуха одговара запремини течности (воде) која је истиснула ваздух из градуисаног суда.

На дну стаклене цеви, непосредно до капиларе, налази се магнетни импелер (мешач) који остварује равномерну расподелу ваздушних мехурића и мешање минералних зрна халкопирита. Импелер је покретан магнетном мешалицом изнад које је позиционирана флотацијска ћелија. Регулацијом броја обртаја импелера се постиже подизање свих минералних зрна халкопирита са дна стаклене цеви и њихово турбулентно кретање у суженом делу цеви.

У суженом делу цеви се одиграва сударање минералних зрна халкопирита и ваздушних мехурића. Зрна халкопирита чија је површина хидрофобна при судару са ваздушним мехурићем граде комплекс минерално зрно - ваздушни мехурић. Овај комплекс се издиже кроз стаклени наставак до границе течно - гасовито (површине флотацијске пулпе). На граници течно - гасовито долази до пуцања ваздушног мехурића и распадања комплекса минерално зрно - ваздушни мехурић.

Исфлотирало зрно халкопирита се под дејством силе гравитације креће кроз флотацијску пулпу и таложи у делу за исфлотирани производ.

Минерална зрна халкопирита чија је површина хидрофилна не подлежу везивању за ваздушни мехурић и настављају своје кретање у суженом делу стаклене цеви.

По завршетку експеримента флотацијске концентрације исфлотирани производ се издваја отпуштањем гуменог затварача, а неисфлотирана минерална зрна остају на дну ћелије. На овај начин добијени производи се филтрирају и суше на филтер папиру. Осушеним производима се мери маса и врши се израчунавање масеног процентуалног удела производа у односу на количину узорка на улазу у процес концентрације.

Метода беспене флотацијске концентрације омогућава утврђивање утицаја различитих фактора на флотабилност испитиваних минерала. Неки од фактора чији се утицај на флотабилност минерала може испитивати су: врста колектора, концентрација колектора, pH вредност флотацијске пулпе, време кондиционирања, време флотирања, температура флотацијске пулпе, оксидо-редукциони потенцијал пулпе, крупноћа минералних зрна, крупноћа ваздушних мехурића, количина ваздуха за аерацију пулпе и сл. Метода омогућава добијање прецизних и репродуктивних резултата.

6.7 Одређивање оксидо-редукционог потенцијала

Приликом флотацијске концентрације површина минерала бива изложена дејству реагенаса и атмосферских гасова присутних у флотацијској пулпи.

Хемијске реакције које се одвијају на површини минерала су праћене разменом наелектрисања и називају се електрохемијске реакције. Услед нееквивалентне размене наелектрисања долази до разлике потенцијала на граници минерал - флотацијска пулпа. Разлика унутрашњих електричних потенцијала фаза на граници додира се назива електродни потенцијал. Електродни потенцијал и електродна реакција која се одиграва на граници фаза су карактеристични за сваку електроду. Општи облик електродне реакције се може приказати следећим изразом:

$$M^{n+} + e^{-} \rightleftarrows M \qquad (68)$$

Где је M^{n+}оксидовани облик, M редуковани облик и e^- електрон. Према овој једначини на површини електроде долази до отпуштања јона метала из кристалне решетке електроде, при чему на електроди остају слободни електрони. Овај процес је реверзибилан, па отпуштени јон може примити електрон и вратити се у кристалну решетку електроде. Јони метала су оксидовани облик, а процес отпуштања електрона се назива оксидација. Примање електрона се назива редукција, а облик настао примањем електрона се назива редукованим.

Електродни потенцијал при стандардним условима се назива стандардни електродни потенцијал (E^0).

Вредност електродног потенцијала неке електроде се мери индиректно као разлика потенцијала између две спрегнуте електроде. Познавајући вредност стандардног електродног потенцијала референтне електроде и мерењем разлике потенцијала између спрегнутих електрода одређује се потенцијал испитиване (радне) електроде. За нулту вредност потенцијала усвојен је потенцијал стандардне водоничне електроде (SHE). Упоређивањем потенцијала испитиване електроде са потенцијалом стандардне водоничне електроде могу се добити позитивне или негативне вредности.

При стандардним условима, када је активност јона у пулпи (раствору) једнака 1, равнотежа реакције 68 може бити померена у страну оксидације или у страну редукције. Ако је равнотежа померена у страну оксидације електрода има израженију тенденцију ка отпуштању електрона, а њен стандардни електродни потенцијал има негативну вредност. Насупрот изнесеном, ако је реакција 68 померена у страну редукције електрода има израженију тенденцију ка примању електрона, а њен стандардни електродни потенцијал има позитивну вредност.

Електрохемијски потенцијал је дефинисан хемијским и унутрашњим електричним потенцијалом и може се представити следећом једначином:

$$\bar{\mu} = \mu + nF\Phi \tag{69}$$

Где је $\bar{\mu}$ електрохемијски потенцијал, μ хемијски потенцијал, n наелектрисање јона, F Фарадејева (Faraday) константа и Φ унутрашњи електрични потенцијал.

Померање равнотеже електродне реакције је узроковано разликом унутрашњих електричних потенцијала јона присутних у металу и јона присутних у раствору, јер су њихови електрохемијски потенцијали у равнотежи.

Разлика унутрашњих електричних потенцијала је заправо потенцијал електроде и може се представити следећом једначином:

$$E_{M^{n+}/M} = \Delta\Phi = -\frac{\mu_M - \mu_{M^{n+}}}{nF}\ [V] \tag{70}$$

Где је $E_{M^{n+}/M}$ потенцијал електроде, μ_{Mn^+} хемијски потенцијал катјона у раствору и μ_M хемијски потенцијал катјона у металу.

Промена Гибсове (Gibbs) слободне енергије, при преласку једног мола јона са електроде у раствор или обрнуто, једнака је разлици хемијских потенцијала на граници електрода - раствор. На основу овог сазнања се једначина 70 може написати у следећем облику:

$$\mathrm{E^0}_{M^{n+}/M} = \Delta\Phi = -\frac{\Delta G}{nF}\ [V] \tag{71}$$

Где је $\mathrm{E^0}_{M^{n+}/M}$ или E^0 стандардни електродни потенцијал. Ако се у једначини 71 изрази промена слободне енергије, добија се следећа једначина:

$$-\Delta G = nF\mathrm{E}^0{}_{M^{n+}/M}\,[J] \tag{72}$$

Где је ΔG промена слободне енергије.

На основу познавања термодинамичких параметара, односно промене слободне енергије при преласку једног мола јона са електроде у раствор или обрнуто, могуће је израчунати вредност стандардног електричног потенцијала за сваку електроду.

Најчешће услови у којима се налази електрода нису стандардни, па се за израчунавање електродног потенцијала користи Нернстова (Nernst) једначина:

$$E_{M^{n+}/M} = \mathrm{E}^0{}_{M^{n+}/M} - \frac{\mathrm{RT}}{nF}\,ln\frac{aM^{n+}}{aM}\,[V] \tag{73}$$

Где је $E_{M^{n+}/M}$ електродни потенцијал електроде, R универзална гасна константа, T температура изражена у K, F Фарадејева (Faraday) константа, aM^{n+} активност јона у пулпи и aM активност јона у електроди.

Општи облик Нернстове једначине гласи:

$$E_{oks/red} = \mathrm{E}^0{}_{oks/red} - \frac{\mathrm{RT}}{nF}\,ln\frac{a_{oks}}{a_{red}}\,[V] \tag{74}$$

На основу једначине 74 се може закључити да на електродни потенцијал електроде утиче температура, притисак и активност потенцијал одређујућих јона. За мале концентрације јона присутних у пулпи коефицијент активности тежи јединици, па се активности оксидованих и редукованих облика у једначини 74 могу заменити њиховим концентрацијама. Такође, у овој једначини се природни логаритам може заменити логаритмом са основом 10 како би се добио једноставнији облик:

$$E_{oks/red} = \mathrm{E}^0{}_{oks/red} - 2{,}3026\frac{\mathrm{RT}}{nF}\,log\frac{c_{oks}}{c_{red}}\,[V] \tag{75}$$

Где су c_{oks} и c_{red} концентрације оксидованих и редукованих облика.

Ако у електрохемијској реакцији учествују водонични јони, онда електродни потенцијал електроде зависи и од концентрације водоничних јона, односно зависи од pH. У овом случају ће вредност равнотежног електродног потенцијала опадати са порастом pH.

Мерењем вредности електродног потенцијала и његовим упоређивањем са вредношћу равнотежног електродног потенцијала за услове мерења могуће је установити смер одвијања електрохемијске реакције. Ако мерени електродни потенцијал има већу вредност од равнотежног електродног потенцијала за услове мерења реакција ће се одвијати у правцу оксидације. Насупрот изнетом, ако мерени електродни потенцијал има мању вредност од равнотежног електродног потенцијала за услове мерења реакција ће се одвијати у правцу редукције.

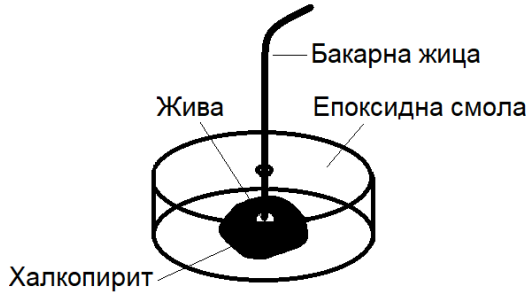
Ако у електрохемијској реакцији учествује један оксидо-редукциони пар или више парова који се налазе у равнотежи, применом Нернстове (Nernst) једначине се добија реверзибилни равнотежни потенцијал. Ако у електрохемијској реакцији учествује више оксидо-редукционих парова који нису у равнотежи, сваки од парова ће имати различите вредности реверзибилног електродног потенцијала. У овом случају потенцијал добијен применом Нернстове једначине ће бити мешовити потенцијал, а његова ће се вредност налазити између вредности потенцијала оксидо-редукционих парова који учествују у реакцији (Rand & Woods, 1984).

Креирањем дијаграма зависности електродног потенцијала (електрохемијског потенцијала E_h) у функцији pH, за систем одређеног хемијског састава, могуће је предвидети смер одвијања електрохемијских реакција и настајање одређених хемијских врсти. Упоређивањем вредности измереног оксидо-редукционог потенцијала са овим дијаграмима могуће је предвидети појаву одређених хемијских врста на површини минерала и у флотацијској пулпи, у току процеса флотацијске концетрације (Chander & Fuerstenau, 1974; Rand & Woods, 1984; Lepinnen et al., 1998; Allison, et al., 1972; Chander, 1991; Ralston, 1991; Tolley, et al., 1996; Goktepe, 2002; Yu, et al., 2011).

За успешно одређивање оксидо-редукционог потенцијала неопходно је израдити халкопиритну минералну електроду. Ова електрода је најпогоднија за мерење оксидо-редукционог потенцијала при испитивању флотабилности халкопирита (Rand, & Woods, 1984). Електрода је израђена од монолитног зрна чистог халкопирита, из лежишта „Рудник“, пречника око 10 mm. Минерално зрно је заливено у епоксидну смолу тако да је део површине минералног зрна изложен атмосфери. Изложени део минералног зрна је фино исполиран. Кроз омотач од епоксидне смоле је провучена бакарна жица. На месту контакта бакарне жице и минералног зрна халкопирита се налази кап живе, која омогућава адекватан контакт. На слици 18 је приказана халкопиритна електрода.



Електрода



Слика 18 – Халкопиритна електрода

Одређивање оксидо-редукционог потенцијала је вршено у спрези са референтном електродом. Засићена каломелова електрода је коришћена као референтна електрода. Радна (халкопиритна) и референтна електрода су повезане на уређај „Radiometer Copenhagen phm 62 Standard ph meter“ на коме је очитавана разлика потенцијала између електрода. Очитана вредност је затим прерачунавана на потенцијал према стандардној водоничној електроди (SHE).

Како би се одредио оксидо-редукциони потенцијал у току флотацијске концентрације коришћена је апаратура чија је шема приказана на слици 19.



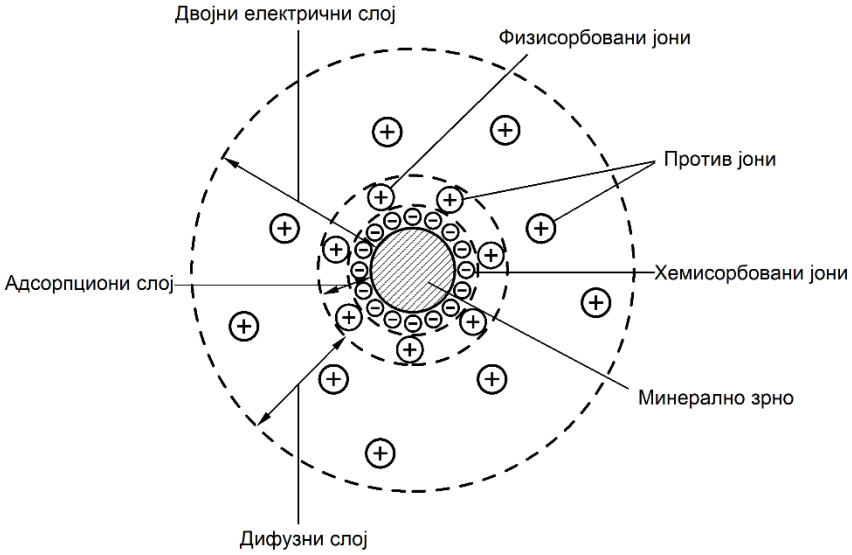
Слика 19 – Апаратура за одређивање оксидо-редукционог потенцијала

Апаратура приказана на слици 10 омогућује излагање халкопиритне електроде условима који су владали у флотацијској ћелији за безпено флотирање, при испитивању флотабилности халкопирита. Мерење оксидо-редукционог потенцијала у флотацијској ћелији за безпено флотирање није могуће због величине електрода.

6.8 Одређивање електрокинетичког (ζ) потенцијала

Минерално зрно је у флотацијској пулпи окружено јонима и молекулима флотацијских реагенаса, воде и растворених минерала. Ови јони и молекули се могу адсорбовати на површину минералног зрна. Непосредно на површину минералног зрна се хемисорбују јони од чијег наелектрисања зависи наелектрисање површине минералног зрна. Јони супротног знака од хемисорбованих се физисорбују на површину хемисорбованих јона. Хемисорбовани и физисорбовани јони заједно чине адсорпциони слој који је чврсто везан за површину минералног зрна.

Изнад адсорпционог слоја се налази дифузни слој у коме је знатно мања концентрација супротно наелектрисаних јона у односу на хемисорбоване у адсорпционом слоју. Величина дифузног слоја је одређена радијусом чији је центар минерално зрно изнад кога је концентрација јона једнака концентрацији јона у флотацијској пулпи. Јони у дифузном слоју се могу кретати, а њихова концентрација опада експоненцијално са удаљавањем од површине минералног зрна. Адсорпциони и дифузни слој заједно чине двојни електрични слој. На слици 20 је приказана шема двојног електричног слоја.



Слика 20 – Двојни електрични слој (Vucinic & Popov, 2014)

Број хемисорбованих јона у адсорпционом слоју премашује број физисорбованих, па овај слој поседује извесно наелектрисање. Јони распоређени у дифузном слоју компензују наелектрисање адсорпционог слоја и чине двојни електрични слој електронеутралним.

Ако се минерално зрно нађе у спољном електричном пољу доћи ће до нарушавања структуре двојног електричног слоја. Минерално зрно и чврсто везани адсорпциони слој ће се кретати ка електроди супротног наелектрисања, услед деловања електростатичких сила привлачења. Јони из дифузног слоја ће се кретати ка супротно наелектрисаној електроди. Раздвајање слојева се одиграва на замишљеној хидродинамичкој равни смицања (Vucinic & Popov, 2014). Пад потенцијала на овој равни се назива електрокинетички потенцијал или зета потенцијал (ζ). Вредност електрокинетичког потенцијала се може одредити експериментално на више начина (Salatic, 1967).

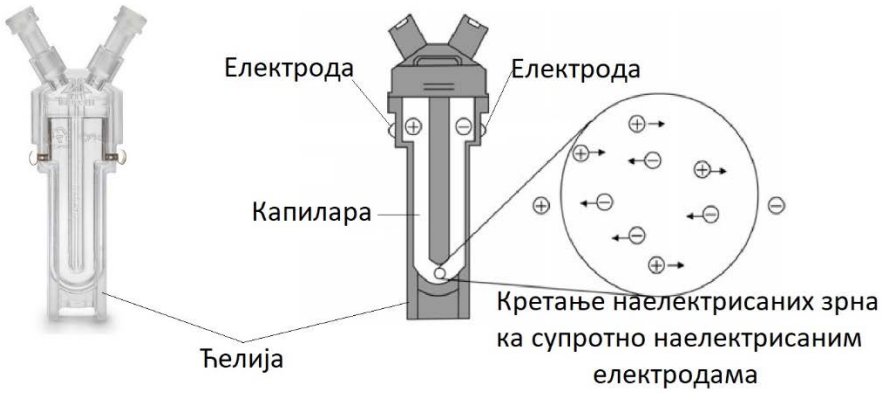
Одређивање вредности електрокинетичког потенцијала, његовог знака и промене његове вредности су од значаја за утврђивање адсорпције јона који се на минерално зрно адсорбују из флотацијске пулпе (Mangalam & Khangaonkar, 1983; Fullston, et al., 1999; Ignatkina, at al., 2017).

Излагање узорка халкопирита различитим условима који су владали у процесу флотацијске концентрације је постигнуто коришћењем апаратуре приказане на слици 21.



Слика 21 – Апаратура за кондиционирање узорка халкопирита

Одређивање електрокинетичког потенцијала халкопирита је вршено методом електрофорезе, при чему је коришћен уређај „Malvern Panalytical Zetasizer Nano Z“. На слици 22 је приказана ћелија за одређивање електрокинетичког потенцијала овог уређаја.



Слика 22 – Ћелија за одређивање електрокинетичког потенцијала (Yang & Wang, 2018)

6.9 Спектрометрија у ултраљубичастој и видљивој области (UV-VIS)

Електромагнетно зрачење опсега таласних дужина 100-780 nm припада области ултраљубичастог и видљивог зрачења (Gunzler & Williams, 2001). Енергија електромагнетног зрачења је дата следећим изразом (Moraes, et al., 2008):

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu}\,[J] \tag{76}$$

Где је h Планкова (Planck) константа, ν фреквенција, λ таласна дужина, с брзина светлости и $\bar{\nu}$ реципрочна вредност таласне дужине која се назива таласни број.

Енергија електромагнетног зрачења из ултраљубичасте и видљиве области одговара количини енергије која је потребна за прелазак електрона са нижег на виши енергетски ниво. Прелазак електрона са молекулских орбитала ниже енергије на орбитале више енергије се назива електронски прелаз и праћен је апсорпцијом електромагнетног зрачења. Таласна дужина апсорбованог електромагнетног зрачења одговара енергији потребној за електронски прелаз и ова енергија је квантирана. Енергија потребна да електрон са орбитале најниже енергије пређе на орбиталу највише енергије једнака је збиру јединичних енергија – кваната. Молекул изложен UV-VIS зрачењу апсорбоваће електромагнетне таласе различитих таласних дужина које одговарају енергијама електронских прелаза између орбитала. Ова енергија је одређена молекулском структуром и везом међу молекулима.

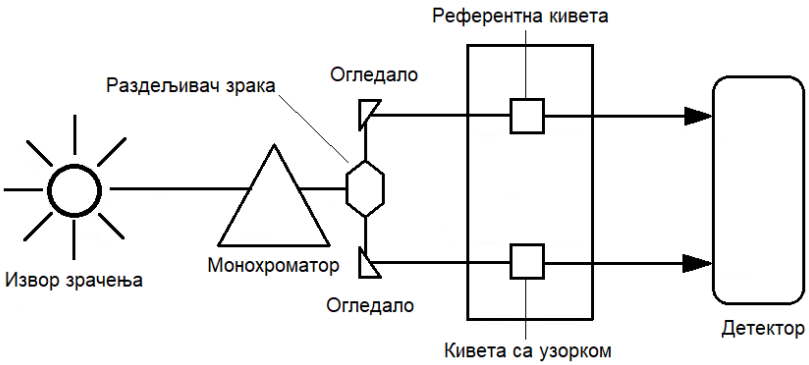
Испитивани узорак изложен електромагнетном зрачењу различитих таласних дужина и познатог интензитета апсорбоваће део зрачења. Део зрачења који није апсорбован ће напустити узорак. Количник интензитета зрачења упућеног на узорак и интензитета пропуштеног зрачења се назива транспаренција.

$$\mathrm{T}=\frac{I}{I_0}100[\%] \tag{77}$$

Где је I интензитет зрачења пре контакта са узорком, а I_0 интензитет зрачења које је узорак пропустио. Транспаренција је мера којом узорак пропушта зрачење. Апсорбанција је мера којом узорак апсорбује зрачење и дата је следећим изразом:

$$A = -logT = log\frac{I_0}{I} \tag{78}$$

Апсорбанција или транспаренција приказана у функцији таласне дужине електромагнетног зрачења се назива спектар. На основу распореда и интензитета трака у спектру могуће је извршити квалитативну и квантитативну анализу (Pomianowski & Leja 1963; Passos, et al., 2018; Picollo, et al., 2018). Уређај који омогућује спектралну анализу се назива UV – VIS спектрометар. На слици 23 је приказана принципијелна шема овог уређаја.



Слика 23 – Принципијелна шема UV-VIS спектрометра

Уређај се састоји од извора електромагнетног зрачења, где се за UV опсег користи деутеријумова лампа, а за VIS опсег користи волфрамова лампа (Diffey, 2002). Настало електромагнетно зрачење се усмерава на монохроматор који обезбеђује електромагнетни зрак тачно одређене таласне дужине. Овај зрак се затим дели и усмерава на две кивете.

Кивете су израђене веома прецизно од материјала транспарентног за овај опсег зрачења, најчешће од кварца. Прецизна израда је неопходна да би се обезбедила иста дужина пута зрака кроз обе кивете. У кивету за узорак се убацује испитивани раствор, а у референтну кивету се убацује растварач.

Електромагнетни зрак пролази кроз кивету и стиже до детектора где му се мери интензитет. На основу разлике интензитета зрака који је прошао кроз референтну и кивету за узорак израчунава се транспаренција, односно апсорбанција. Референтна кивета омогућује поништавање утицаја растварача на вредност апсорбанције.

Таласна дужина зрачења које се усмерава на кивете се монохроматором мења у целом опсегу. На тај начин се добија спектар зависности апсорбанције од таласне дужине апсорбованог зрачења. Са овог спектра се може очитати вредност таласне дужине електромагнетног зрачења за коју је вредност апсорбанције највећа. Квантитативна анализа се врши на овој таласној дужини, на основу Ламберт-Беровог (Lambert-Beer) закона (Vucinic & Popov, 2014):

$$A = abc \tag{79}$$

Где је A апсорбанца, a моларни апсорпциони коефицијент, b дебљина слоја апсорбујуће материје и c концентрација апсорбујуће материје.

На основу израза 79 се може закључити да постоји линеарна зависност апсорбанције од концентрације испитиване супстанце, пута зрака кроз узорак и моларног апсорпционог коефицијента. Моларни апсорпциони коефицијент је карактеристика сваке материје и константан је. Кивете у уређају обезбеђују константну дужину пута зрака кроз узорак. Одређивањем вредности апсорбанције за серију раствора познате концентрације формира се калибрациона крива. Калибрациона крива описује зависност концентрације од апсорбанције.

Линеарни део ове криве подлеже Ламберт-Беровом закону и са њега се директно може очитати вредност концентрације испитиване материје за вредност добијене апсорбанције.

Електромагнетно зрачење из инфрацрвене и микроталасне области изазива промену у енергији ротације и вибрације молекула. Енергија зрачења из UV-VIS области је већа у односу на инфрацрвену и микроталасну област, што доводи до промена у енергији ротације и вибрирања молекула поред електронских прелаза. Ова чињеница доприноси формирању комплексних трака у спектру што отежава квалитативну анализу, па се ова метода користи претежно за квантитативну анализу.

У овој докторској дисертацији је спектрометрија у UV-VIS области коришћена за утврђивање количине колектора који се адсорбовао на површину испитиваног халкопирита. За добијање спектара је коришћен уређај „SHIMADZU UV-1800 240V IVDD“.

6.10 Фуријеова трансформисана инфрацрвена спектрометрија са ометаном тоталном рефлексијом (FTIR-ATR)

Електромагнетно зрачење опсега таласних дужина 780-3x10^5 nm (12820-33 cm^{-1}) се назива инфрацрвено зрачење.

Средња област инфрацрвеног опсега 2,5x10^3-33x10^3 nm (4000-300 cm^{-1}) изазива промену у енергији вибрације молекула (Vucinic & Popov, 2014). Абсорпцијом електромагнетног зрачења долази до повећања енергије вибрације молекула, односно до повећања фреквенције осциловања око равнотежног положаја. Сваки молекул може имати више енергија вибрирања.

Најнижа енергија вибрације молекула одговара нултом нивоу енергије. Свако повећање енергије вибрирања доводи до преласка у виши енергетски ниво. Енергија вибрирања је дата следећим изразом (Vucinic & Popov, 2014):

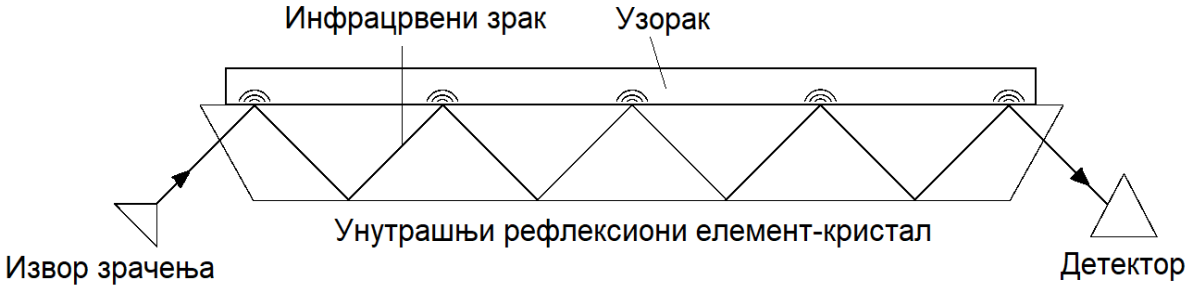
$$E = \left(v + \frac{1}{2}\right) hv_0 \qquad (80)$$

Где је v вибрациони квантни број и може имати вредност целих бројева, v_0 основна фреквенција молекула која одговара нултој енергији.

Прелазак са нижег на виши енергетски ниво вибрације је дозвољен само између суседних енергетских нивоа и праћен је апсорпцијом тачно одређене количине енергије. Ова енергија је одређена јачином везе између атома у молекулу и њиховим масама. Другим речима, молекул или функционална група ће апсорбовати електромагнетно зрачење оне таласне дужине која одговара преласку са нижег на виши енергетски ниво вибрације.

FTIR-ATR је аналитичка техника која омогућава идентификацију једињења присутних на површини минералног зрна (Mielczarski, 1986; Leppinen, et al., 1988; Leppinen, 1990; Cases & Donato, 1991; Mielczarski, et al., 1996).

Код ове технике се инфрацрвено зрачење свих таласних дужина опсега усмерава на кристал, под одређеним углом. Зрак инфрацрвеног зрачења продире у кристал и одбија се од унутрашње површине кристала. На површини кристала се налази узорак. Инфрацрвени зрак продире у унутрашњост узорка до дубине од неколико микрометара и потом се рефлектује назад у кристал. Рефлектовани зрак се поново одбија од унутрашње површине кристала и поново продире у узорак, што се понавља док зрак коначно не напусти кристал. На слици 24 је приказана шема пропагирања инфрацрвеног зрака.



Слика 24 – Шема пропагирања инфрацрвеног зрачења код FTIR-ATR

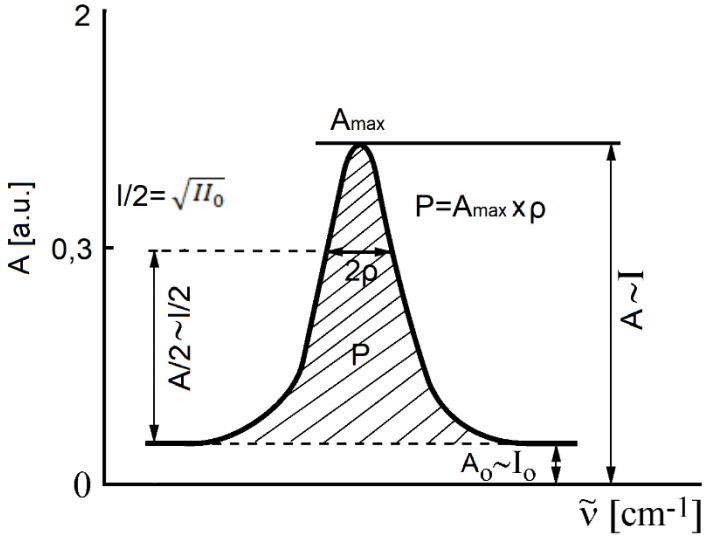
Након напуштања кристала инфрацрвени зрак стиже до детектора. Сигнал који стиже до детектора се математички обрађује Фуријеовом (Fourier) трансформацијом (Berthomieu & Hienerwadel, 2009). Упоређивањем интензитета упадног зрака и зрака који је напустио кристал добија се инфрацрвени апсорпциони спектар испитиваног узорка.

На апсциси спектра се налазе таласни бројеви инфрацрвеног зрачења, а на ординати се налази вредност апсорбанције. Положај траке је дефинисан таласном дужином апсорбованог зрачења, а интензитет апсорпције зрачења апсорбанцијом. На основу добијених спектара могуће је квалитативно и квантитативно одређивање хемијских једињења присутних на површини испитиваног узорка, јер је дубина продирања инфрацрвеног зрака релативно мала, 1-5 μm (Kendix, 2009).

Квалитативна анализа се заснива на положају трака у спектру, јер је таласна дужина апсорбованог зрачења карактеристична за сваки молекул или функционалну групу.

Квантитативна анализа се заснива на линеарној зависности апсорбанције од количине супстанце која апсорбује зрачење, њене апсорпционе особине и дужине пута зрака кроз узорак. Ова зависност је дата Ламбер - Беровим законом.

Ако се ширина траке у спектру не мења са концентрацијом испитиване супстанце за промену концентрације је довољно упоређивати максималне вредности апсорбанције. Међутим, ако се ширина траке мења са променом концентрације неопходно је одредити површину траке, која представља интегралну апсорбанцију. Површина траке се израчунава као производ полуширине траке и максимума апсорбанције траке. Полуширина траке је половина вредности ширине траке на половини вредности максималне апсорбанције траке. На слици 25 је приказано одређивање полуширине траке и израчунавање површине траке.

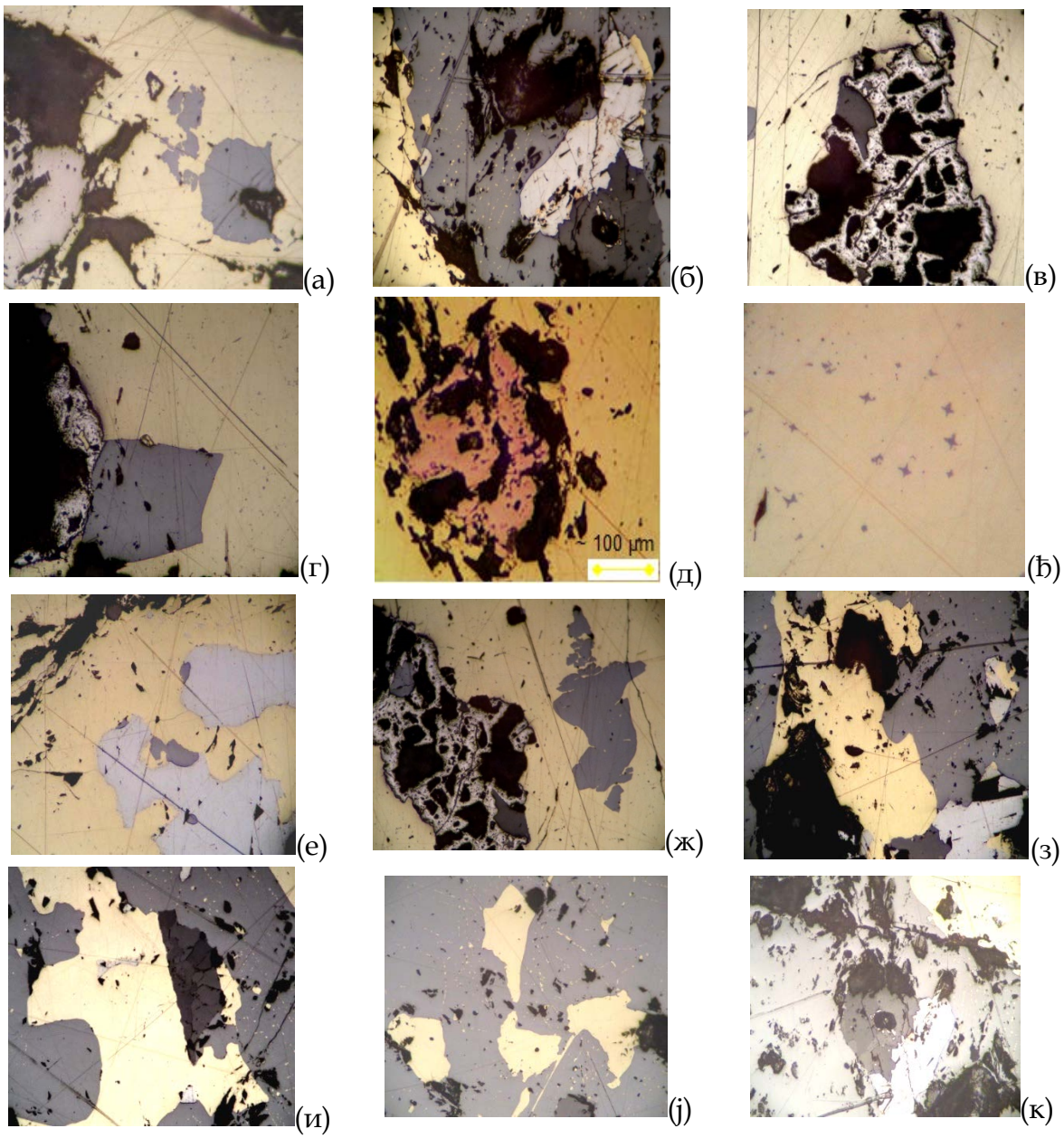


Слика 25 – Израчунавање површине траке

Спектрометрија у инфрацрвеној области (FTIR-ATR) је коришћена за квалитативно одређивање једињења присутних на површини испитиваног халкопирита. Ова испитивања су обављена на уређају „Thermo Fisher Scientific Nicolet IS-50“. Овај уређај користи дијамант као рефлектујући кристал.

7.0 Узорци за испитивања и реагенси

Репрезентативни узорци минералне сировине, са повећаним садржајем халкопирита, су узимани из свеже руде рудника „Рудник“. Од ових узорака су сечени специмени са карактеристичном асоцијацијом минерала и израђивани су полирани рудни препарати. Израђено је 6 полираних препарата на којима су извршена рудно-микроскопска испитивања. Испитивања су вршена у рефлектованој светлости A.O. Spenser рудним микроскопом. Карактеристичне структурне особине и типични агрегати кристала приказани су на сликама 26(а-к). Уз сваку микрофотографију дат је детаљан опис и основне карктеристике идентификованих минерала, релевантних за ову дисертацију.



Слика 26 - Асоцијација минерала у испитиваној руди и типичне структурне карактеристике (халкопирит са пратећим минералима)

Легенда - Кратак опис структурних карактеристика минерала и њихових парагенетских односа са халкопиритом који је испитиван у овој дисертацији: а) Релативно ситни марматити уклопљени у великим кристалима халкопирита; б) Високотемпературни марматити са капљичастим издвајањима халкопирита. Ова издвајања су величине од 2-6 µm. Лево, зрнаста структура срастања марматита, галенита и халкопирита; в) Једна од најинтересантнијих структурних форми за испитивања у овој дисертацији. Реликтне каверозне структуре пирита, чије су изоловане каверне испуњене прашкастим оксидима гвожђа. Ове појаве су веома учестале у млађим халкопиритима, а шупљине могу бити величине од 10-400 µm. Реликтне форме су остаци, производ распадања најстаријих пиротина или халкопирита до пирита или последњих продуката распада оксида; г) Проста срастања марматита са халкопиритом и фрагменти галенита; д) Крупнозрни агрегат пиротина цементован млађим халкопиритом;

ђ) Сфалеритске звездице у халкопириту. Типична структура распадања чврстих засићених раствора; е) Проста срастања старијег галенита кога потискује и цементује млађи халкопирит. Ослобађање минерала са оваквом структуром се релативно лако постиже; ж) Реликтна каверозна структура пирита, са кавернама испуњеним прашкастим остацима оксида гвожђа; з) Проста прорастања крупнозрних агрегата кристала халкопирита са марматитом. Марматити са емулзионом структуром издвајања капљица халкопирита и срастања са галенитом; и) Проста прорастања крупнозрних агрегата кристала халкопирита са марматитом. Марматити са емулзионом структуром издвајања капљица халкопирита; ј) Захваћени агрегати халкопирита са марматитом богатим бакром; к) Ретки случајеви простих срастања галенита са пиротином и потискивање старијег марматита.

Репрезентативни узорци су издвајани из свеже руде рудника „Рудник“, са визуелно повећаним садржајем халкопирита. Ови узорци су ручно уситњавани и издвајана су чиста зрна халкопирита уз помоћ лупе. Просечна крупноћа издвојених зрна је износила око 1 mm. На овај начин издвојена зрна су даље уситњавана ручно у ахатном авану. Сувим просејавањем на лабораторијским ситима отвора 75 и 53 μm издвојена је класа крупноће -75+53 μm. Узорак је потом пречишћен ручно на лабораторијском електромагнету да би се уклонили присутни магнетични минерали пиротина који су носиоци нечистоће.

Овако припремљен узорак је у циљу провере хемијске и минералошке чистоће подвргнут хемијској анализи. Извршено је јодометријско одређивање садржаја бакра. Резултати ове анализе су приказани у табели 1.

Табела 1 – Резултати јодометријског одређивања бакра у узорку халкопирита

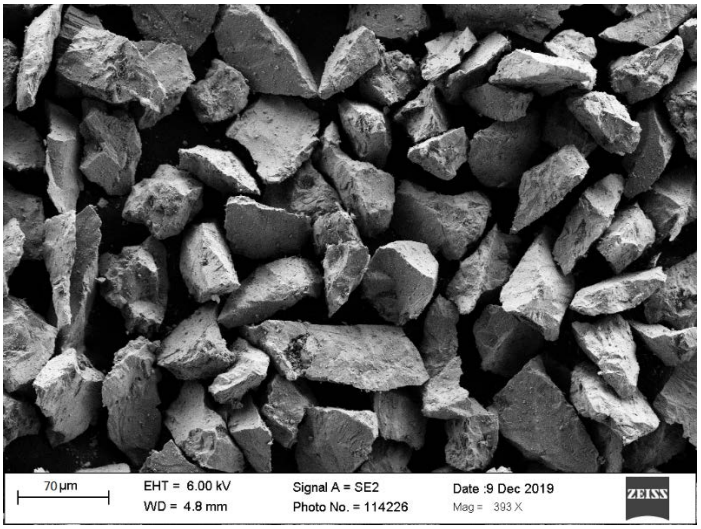
Узорак број:	Садржај Cu [%]	Просечни садржај Cu [%]
1	33,50	33,50
2	33,48	
3	33,53	

Хемијском анализом је утврђено да је узорак халкопирита на коме су рађена испитивања садржао 33,50% Cu, што у односу на просечан садржај бакра присутан у халкопириту из лежишта „Рудник“ износи 99,40% минералошке чистоће. Ово имплицира да при поменутој класи крупноће још увек не долази до потпуног ослобађања међусобних веза халкопирита и инклузија нечистоћа. Ако се овај садржај бакра прерачуна на апсолутно чист минерал халкопирит без присуства примеса, онда минералошка чистоћа износи 96,19%.

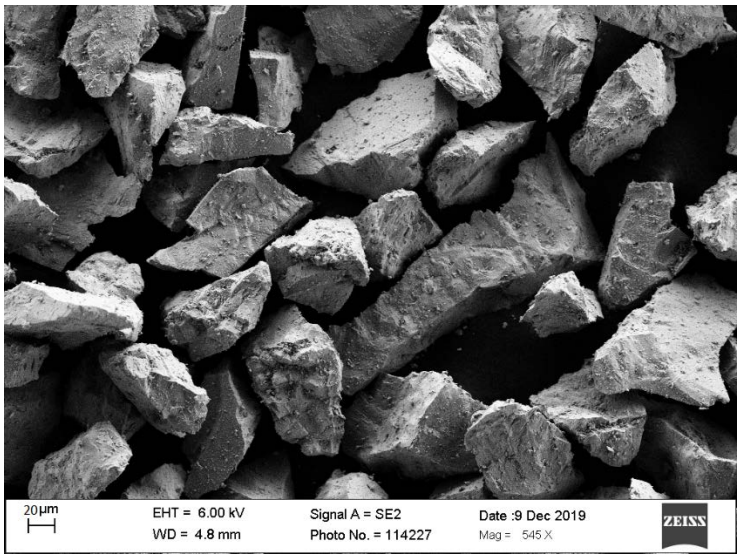
Поред хемијске анализе узорак је подвргнут испитивању скенирајућом електронском микроскопијом. На сликама 27-29 се виде зрна халкопирита, а при већем увећању, на сликама 30-33 се види површина зрна.



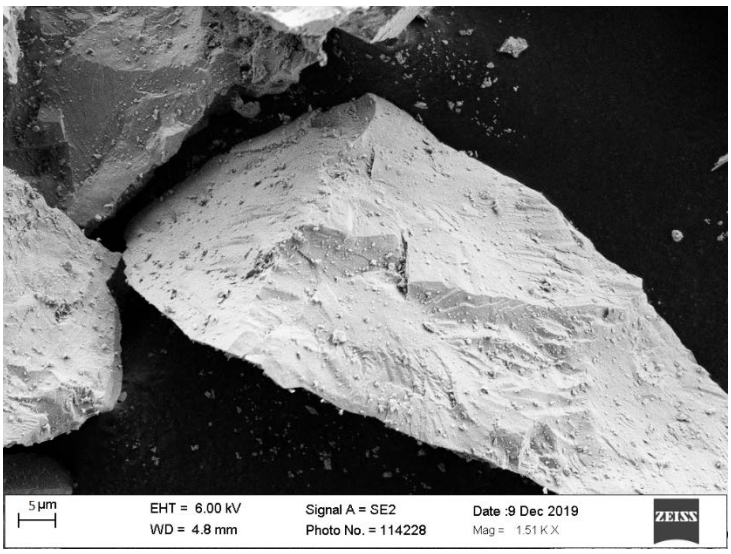
Слика 27 – Зрна узорка халкопирита



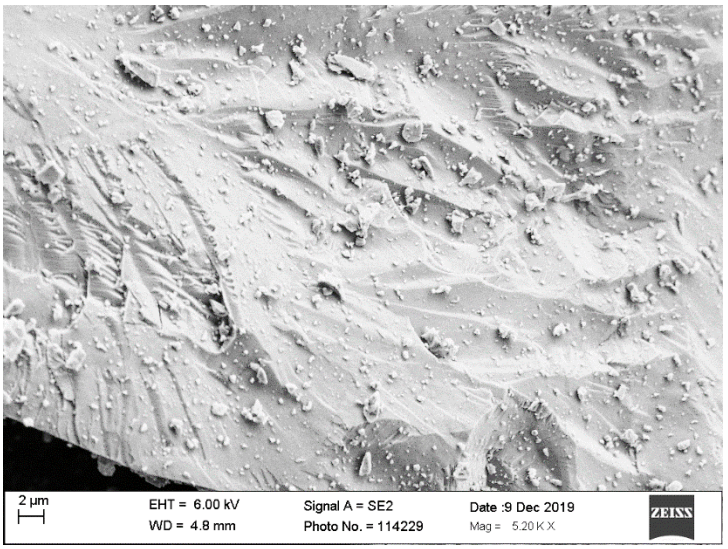
Слика 28 – Зрна узорка халкопирита



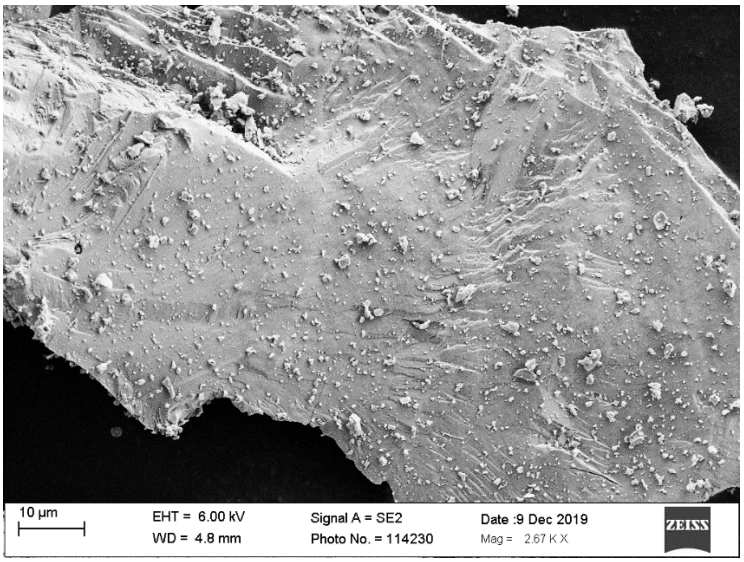
Слика 29 – Зрна узорка халкопирита



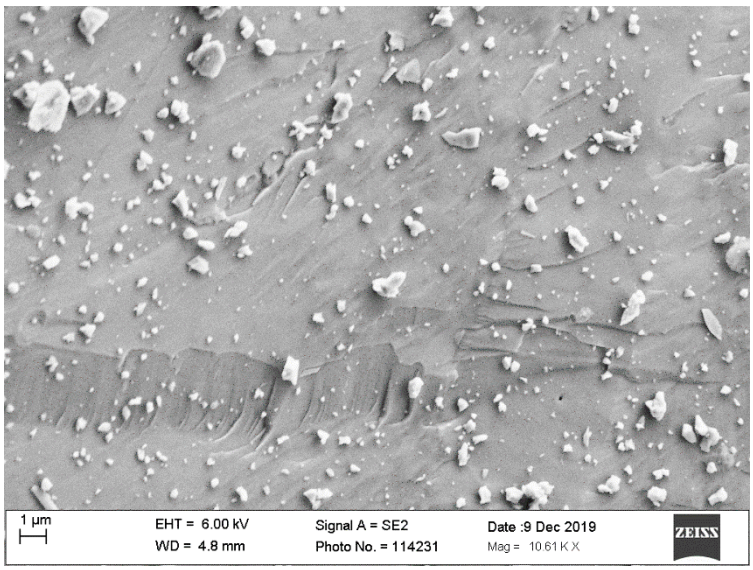
Слика 30 – Површина узорка халкопирита



Слика 31 – Површина узорка халкопирита



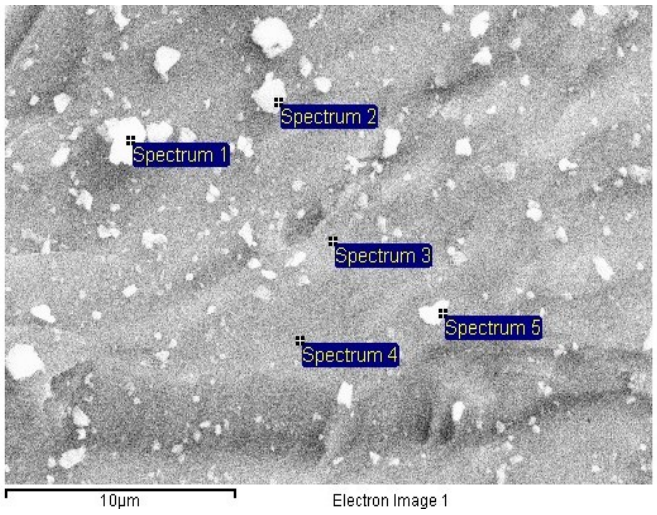
Слика 32 – Површина узорка халкопирита



Слика 33 – Површина узорка халкопирита

На основу приказаних слика 27-29 се може закључити да је морфолошки узорак састављен од великих, хомогених зрна величине око 70 µm. Површина ових зрна је покривена субмикронским зрнима истог састава.

У оквиру SEM је извршена EDS микроанализа. На слици 34 су приказана места на површини узорка на којима је извршена микроанализа. У табели 2 су приказани резултати микроанализе.



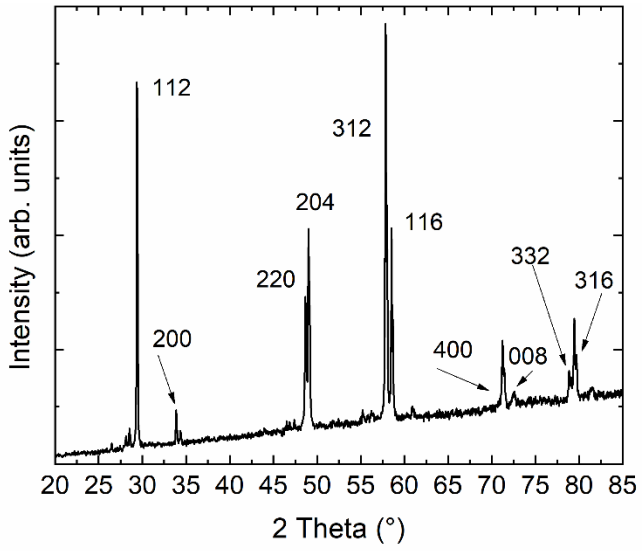
Слика 34 – Места на којима је извршена микроанализа

Табела 2 - Резултати EDS микроанализе

Атомски [%]	Cu	Fe	S	C	O	Al	Si
Спектар 1	8	9	17	50	14	0,4	0,8
Спектар 2	18	19	33	30	-	-	-
Спектар 3	19	19	37	25	-	-	-
Спектар 4	18	19	35	28	-	-	-
Спектар 5	18	19	36	26	-	-	-

Резултати EDS микроанализе потврђују присуство Cu, Fe и S у атомском односу 1:1:2. Овај однос одговара хемијском саставу халкопирита $CuFeS_2$. Детектовани угљеник потиче из графитне траке која се користи као подлога на коју се наноси узорак. Повремено се могу наћи трагови алуминијума и силицијума, чији удео је мањи од 1 % укупног атомског односа. Ова контаминација потиче од абразивне траке којом је третирана површина узорка пре уситњавања.

Рендгенска дифракциона анализа је извршена на узорку халкопирита. На слици 35 је приказан XRD спектар испитиваног узорка.



Слика 35 – XRD спектар испитиваног узорка

Упоређивањем дифракционог спектра са JCPDS картицом број 01-083-0983 може се закључити да положај линија у спектру одговара халкопириту. Линије у спектру које се јављају на позицијама за угао мањи од 29,3° потичу од извора зрачења (K_β линија или W) и експериментална су грешка, односно не потичу од самог узорка. Раст позадинског сигнала потиче од флуоросценције гвожђа (Mos, et al., 2018).

У табели 3 су приказани положаји линија у спектру, полуширина линија (FWHM), релативни интензитет са највишом линијом нормализованом на 100%, Милерови индекси кристалографских равни (hkl) и величина минералног зрна (L) рачуната по Дибај-Ширер (Debye-Sherrer)-овој формули. Овај начин рачунања величине кристала даје поуздане резултате за зрна величине до пар микрометара, а за већа зрна даје потцењене резултате.

Табела 3 – Положаји линија у дифракционом спектру испитиваног узорка

Редни број	Позиција [°2Θ]	FWHM [°2Θ]	Рел.интензитет [%]	hkl	L [nm]
1	28,11	0,24	2	-	400
2	28,51	0,10	5	-	900
3	29,38	0,10	93	112	900
4	33,86	0,08	8	200	1200
5	34,40	0,16	2	004	600
6	48,66	0,06	32	220	2000
7	49,03	0,07	46	204	1500
8	57,86	0,10	100	310	1500
9	58,03	0,07	52	312	2010
10	58,54	0,10	45	116	1500
11	58,70	0,07	23	303	2100
12	60,87	1,15	1	224	150
13	71,24	0,10	16	400	2500
14	72,52	0,58	2	008	500
15	78,87	0,14	7	332	3000
16	79,46	0,14	18	316	3000

На основу приказаних карактеристичних структурних особина идентификованих минерала, може се закључити да је руда из које је издвајана фракција халкопирита за ова испитивања, високотемпературна парагенеза поменутог минерала са следећим, веома битним за ова испитивања, пратећим минералима: крупни агрегати кристала халкопирита карактеришу врло чести уклопци пиротина, или су то реликтни остаци раније формираног и "распаднутог" пиротина, а који се сада манифестује као реликтни кавернозни пирит чије су каверне испуњене оксидима гвожђа. Друга важна карактеристика су учестале структуре сфалеритских "звездица" (величине пар микрометара) које носи сам халкопирит.

Карактеристика халкопирита је и често захватање марматита, такође препуног инклузијама халкопирита (капљице до неколико микрометара). Идентификовани галенит не би имао значајнијег утицаја на испитивања у овом раду, јер су непосредни контакти са халкопиритом врло ретка појава.

На основу резултата хемијске анализе, SEM, EDS и XRD испитивања може се закључити да припремљени узорак халкопирита, класе крупноће -75+53 μm, има велику чистоћу. Већу чистоћу од постигнуте није могуће остварити због комплексне структуре минерала у руди из које је халкопирит издвајан. Из овог узорка су издвојени подузорци масе од по 1 g, који су чувани у ексикатору, и на њима су вршена сва даља испитивања.

Реагенси коришћени у испитивањима су припремани непосредно пред сваки експеримент. За справљање флотацијске пулпе и за растварање реагенаса је коришћена дестилована вода. Као колектор је коришћен калијум амил ксантат (КАХ) индустријског квалитета (Жупа-Крушевац), који је пречишћен рекристализацијом из ацетона.

Маса од 150 g КАХ индустријског квалитета је пребачена у лабораторијску чашу запремине 500 cm^3 и додато је 300 ml ацетона (C_3H_6O). Растварање је вршено агитационо помоћу магнетне мешалице, на собној температури. Добијени раствор је филтриран на филтер папиру. Из добијеног филтрата је преципитиран КАХ додатком 2 dm^3 петролејског етра. Преципитирани КАХ је филтриран на филтер папиру, а добијени кек је још два пута сукцесивно подвргнут растварању у ацетону и преципитирању са петролејским етром. На овај начин добијени кек КАХ је испран петролејским етром и чуван у ексикатору.

За регулацију pH су коришћени натријум хидроксид (NaOH) и сумпорна киселина (H_2SO_4) аналитичке чистоће. За депримирање халкопирита је коришћен натријум цијанид (NaCN) аналитичке чистоће. Натријум нитрат ($NaNO_3$) аналитичке чистоће је коришћен за одржавање константне јонске јачине раствора при одређивању електрокинетичког потенцијала.

8.0 Процедура извођења експеримената

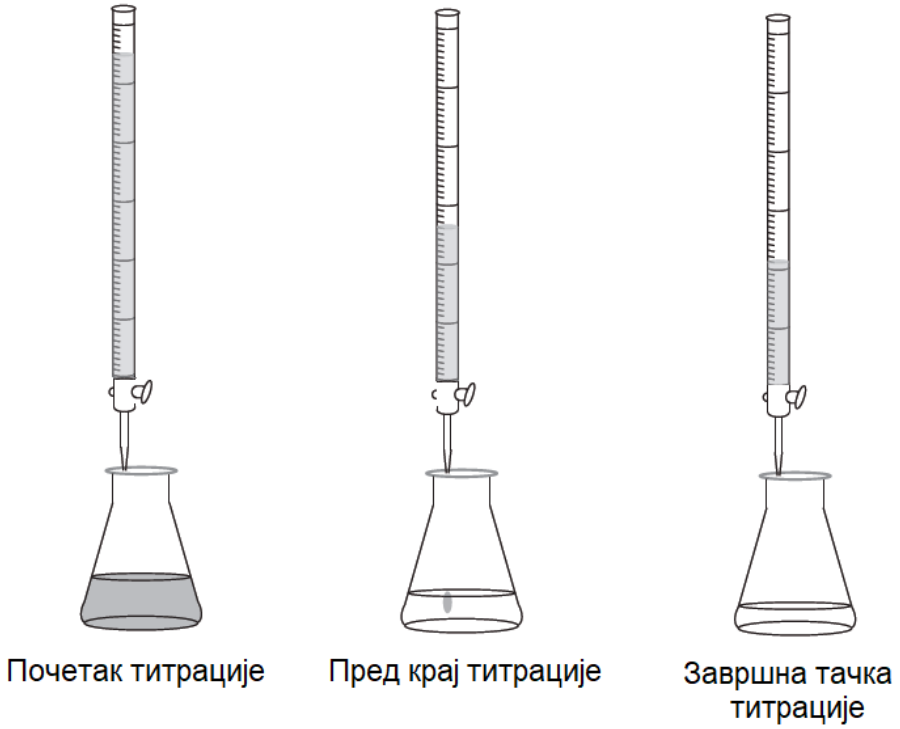
8.1 Процедура одређивања бакра јодометријском титрацијом

Поступак одређивања бакра започиње стандардизацијом титрационог раствора према електролитичком бакру. Узорак електролитичког бакра (99,99% чистоће) масе 0,1 g, мерене са тачношћу на пет децимала, се квантитативно преноси у чашу запремине 400 cm^3. У чашу се затим додаје 15 cm^3 азотне киселине (HNO_3, 2:1 водени раствор) и врши растварање бакра. Растворени бакар се упарава до сувог на азбестној плочи, при температури 70–80°C.

Упареном бакру се додаје 15 cm^3 концентроване азотне киселине (HNO_3, конц.) и 1–2 g калијум хлората ($KClO_3$, кристални). Растварање се обавља пажљиво, уз полако мешање на што нижој температури. Раствор се потом упарава на азбестној плочи до сувог, на температури од 60°C. По хлађењу остатка упаравања раствора додаје се 50 cm^3 амонијачне смеше (2 kg NH_4Cl + 8 dm^3 NH_4OH + 12dm^3 H_2O) и загрева до кључања. У тренутку кључања у раствор се додаје 20 cm^3 засићеног раствора бромне воде. Кључање раствора се одржава у времену 2–3 минута, а потом се раствор хлади.

Охлађени раствор се преноси у нормални суд запремине 250 cm^3, додаје му се 50 cm^3 амонијум хидроксида (NH_4OH, 2:1 водени раствор) и допуњава се дестилованом водом до запремине од 250 cm^3 означене цртом.

Раствор се потом филтрира на квантитативном филтер папиру, средње брзине филтрације и 100 cm^3 филтрата се додаје у нормални суд запремине 250 cm^3. Филтрат се потом упарава на малу запремину и додаје се 8 cm^3 сирћетне киселине (CH_3COOH, 80% водени раствор). Након хлађења, филтрату се додаје 4 cm^3 калијум јодида (KJ, 25% водени раствор) и 5 cm^3 скроба (скроб, 0,2% водени раствор), што у раствору ствара комплекс јод-скроб плаве боје. Раствор се потом подвргава титрацији са натријум тиосулфатом ($Na_2S_2O_3$, 0,05M водени раствор). Титрант се додаје постепено у капима из бирете до обезбојења, што је завршна тачка титрације. Титрација се одиграва према реакцији 58. На слици 36 је приказано принципијелно извођење титрације.



Слика 36 – Шема извођења титрације (Tissue, 2013)

По завршетку титрације, на основу запремине потрошеног натријум тиосулфата, се врши израчунавање количине бакра која одговара 1 cm^3 титрационог раствора. Израчунавање се врши према следећим изразима:

$$0{,}1\ g\ Cu : 250\ cm^3 = x : 100\ cm^3$$
$$\rightarrow x = 0{,}04\ g\ Cu \tag{81}$$

$$\mathrm{c} = \frac{0{,}04}{\mathrm{V_r}}\,[gcm^{-3}] \tag{82}$$

Где је c концентрација бакра која одговара 1 cm^3 запремине титрационог раствора, V_r запремина потрошеног титрационог раствора натријум тиосулфата (средња вредност) [cm^3].

Цео поступак се понавља још минимум два пута на узорку како би се проверила прецизност извођења поступка и потврдили добијени резултати.

У случају да концентрација бакра која одговара 1 cm^3 запремине титрационог раствора нема исту вредност као у претходним мерењима, поступак се понавља док се не добију узастопне идентичне вредности.

Након успешне стандардизације титрационог раствора приступа се одређивању садржаја бакра у припремљеним узорцима. Од испитиваног узорка се издвајају три парцијална узорка масе од по 1 g, мерене са тачношћу на пет децимала, и квантитативно се пренесу у чашу запремине 400 cm^3. Затим се у чашу додаје 15 cm^3 азотне киселине (HNO_3, 2:1 водени раствор) и 20 cm^3 хлороводоничне киселине (HCl, 2:1 водени раствор). Узорак се затим загрева на азбестној плочи до температуре од 70–80°C уз лагано мешање. Узорак се загрева до упаравања.

Упареном узорку се додаје 15 cm^3 концентроване азотне киселине (HNO_3, конц.) и 1–2 g калијум хлората ($KClO_3$, кристални). Растварање се обавља пажљиво, уз полако мешање на што нижој температури. Раствор се потом упарава на азбестној плочи до сувог, на температури од 60°C. По хлађењу остатка упаравања раствора додаје се 50 cm^3 амонијачне смеше (2 kg NH_4Cl + 8 dm^3 NH_4OH + 12dm^3 H_2O) и загрева до кључања. У тренутку кључања у раствор се додаје 20 cm^3 засићеног раствора бромне воде. Кључање раствора се одржава у времену 2–3 минута, а потом се раствор хлади.

Охлађени раствор се преноси у нормални суд запремине 250 cm^3, додаје му се 50 cm^3 амонијака (NH_4OH, 2:1 водени раствор) и допуњава се дестилованом водом до запремине од 250 cm^3 означене цртом. Раствор се потом филтрира на квантитативном филтер папиру, средње брзине филтрације и 100 cm^3 филтрата се додаје у нормални суд запремине 250 cm^3. Филтрат се потом упарава на малу запремину и додаје се 8 cm^3 сирћетне киселине (CH_3COOH, 80% водени раствор). Након хлађења, филтрату се додаје 4 cm^3 калијум јодида (KJ, 25% водени раствор) и 5 cm^3 скроба (скроб, 0,2% водени раствор), што у раствору ствара комплекс јод-скроб плаве боје. Раствор се потом подвргава титрацији са натријум тиосулфатом ($Na_2S_2O_3$, 0,05M водени раствор) до обезбојења, што је завршна тачка титрације. Титрација се одвија према реакцији 58.

По завршетку титрације, на основу запремине потрошеног натријум тиосулфата, се врши израчунавање количине бакра присутног у испитиваном узорку. Израчунавање се врши према следећим изразима:

$$c_{Cu} = \frac{c \cdot V_r \cdot 100}{m}\ [\%] \tag{83}$$

Где је c_{Cu} процентуални удео бакра у испитиваном узорку, с концентрација бакра која одговара 1 cm^3 запремине титрационог раствора, V_r запремина потрошеног титрационог раствора натријум тиосулфата (средња вредност) [cm^3] и m маса испитиваног узорка која се налази у раствору. Маса испитиваног узорка која се налази у раствору се израчунава према следећој пропорцији:

$$\begin{gathered} 1\ g\ C_u : 250\ cm^3 = x\ g : 100\ cm^3 \\ \rightarrow x = 0{,}4\ g\ C_u \end{gathered} \tag{84}$$

Да би резултати испитивања били релевантни неопходно је да садржај бакра у испитиваним парцијалним узорцима има исту вредност. У случају да се ове вредности разликују неопходно је поновити испитивања.

Јодометријска титрација, у поређењу са другим волуметријским методама, даје прецизније и поузданије резултате (Acanski, 2008).

8.2 Процедура извођења скенирајуће електронске микроскопије (SEM)

Припремљени узорак халкопирита, класе крупноће -75+53 μm, је причвршћен за постоље микроскопа графитном траком. Направљено је 6 слика површине узорка при различитом увећању. На узорку је извршена и EDS микроанализа. Анализа је извршена на 5 тачака. Резултати анализа су приказани у делу који се односи на карактеризацију припремљеног узорка.

8.3 Процедура извођења рендгенске дифракционе анализе (XRD)

Припремљени узорак халкопирита, класе крупноће -75+53 μm, је постављен на постоље уређаја. Вршено је снимање интензитета рендгенског зрачења за опсег углова од 0 до 90º. Корак промене угла је износио 0,02º, а време мерења је износило 5 s по кораку. Резултати испитивања су приказани у делу који се односи на карактеризацију припремљеног узорка.

8.4 Процедура извођења рудно-микроскопских испитивања

Узети су узорци свеже миниране Pb-Cu-Zn руде из рудника „Рудник“, величине око 100 mm. Од ових узорака су сечени специмени са карактеристичном асоцијацијом минерала. Специмени су заливени у епоксидну смолу и полирани у циљу израде рудних препарата. Израђено је 6 рудних препарата на којима су вршена испитивања рудним микроскопом A.O. Spenser. Испитивање је вршено у рефлектованој светлости. Резултати ових испитивања су приказани у поглављу 7.

8.5 Процедура одређивања специфичне површине БЕТ методом

Подузорци халкопирита масе од по 1 g, класе крупноће -75+53 μm, су подвргнути одређивању специфичне површине.

Ови узорци су коришћени за испитивање флотабилности халкопирита безпеном флотацијом и одређивање оксидо-редукционог потенцијала халкопирита. Подузорци масе од по 1 g су уситњавани ручно у ахатном авану, у трајању од 10 min. Овако уситњени узорци су имали крупноћу -5+0 μm. На овај начин уситњени узорци су коришћени за испитивање електрокинетичког потенцијала, спектрометрију у ултраљубичастој, видљивој и инфрацрвеној области (UV-VIS, FTIR-ATR).

На овако припремљеним узорцима је вршено одређивање специфичне површине БЕТ методом.

Узорци су дегазирани на притиску 1,33 Pa, на температури од 180^{O}C у трајању од 10 часова. Загревање се вршило постепено са кораком од 5^{o}C / min. Адсорпција и десорпција гасовитог азота је вршена на температури течног азота, 77 K. Специфична површина је одређена на основу БЕТ методе из адсорпционо / десорпционих изотерми. Укупна запремина пора је одређена из десорпционе изотерме, при односу p/p_0 = 0,998. Запремина мезопора је одређена из десорпционе изотерме по BJH методи, а запремина микро пора по методи Alpha-s дијаграма.

За сваки узорак су вршена по два мерења, а у резултатима су приказане просечне вредности.

8.6 Процедура извођења експеримената безпеног флотирања

Испитивање флотацијских особина халкопирита је вршено у лабораторијској флотацијској ћелији за безпену флотацију, типа „Livshits“. Испитивање је вршено у серијама на узорцима чистог халкопирита, класе крупноће -75+53 μm и масе 1 g.

Припремљени узорак халкопирита је пребациван у нормални суд запремине 100 ml. У нормални суд је додавана дестилована воде и одговарајућа количина реагенаса. Нормални суд је затим допуњаван до запремине 100 ml дестилованом водом, чија је pH унапред регулисана на жељену вредност. Потом је вршено ручно кондиционирање у времену од 3 min. Након кондиционирања флотацијска пулпа је пребачена из нормалног суда у флотацијску ћелију и вршена је флотацијска концентрација. Флотацијска концентрација је вршена у времену од 10 min. Стабилност пулпе је одржавана магнетним импелером при константном броју обртаја. Аерација пулпе је вршена ваздухом при константном протоку од 100 ml/min.

Као регулатори pH су коришћени водени раствори H_2SO_4 и NaOH у свим експериментима. Као растварач реагенаса и за формирање флотацијске пулпе је коришћена дестилована вода. За одређивање pH пулпе је коришћен „Eutech pH 700“ уређај.

Производи флотацијске концентрације су филтрирани на квантитативном филтер папиру и сушени на ваздуху. Након сушења је мерена маса производа и израчунаван је масени процентуални удео производа у односу на масу целокупног узорка (1 g). Мерење је вршено на аналитичкој ваги са прецизношћу од 5 децимала.

Маса производа је израчунавана као разлика масе филтер папира са производом и масе филтер папира пре филтрирања. Сваки експеримент је понављан 3 пута, а приказане су просечне вредности.

У првој серији експеримената вршено је испитивање флотабилности чистог халкопирита без присуства колектора у функцији pH. Извршено је 6 експеримената, а pH пулпе је износила: 6,20; 7,20; 8,20; 9,20; 10,20 и 11,20. Вредност pH пулпе без додатка регулатора средине, „природна“ pH, је износила 6,90.

У другој серији експеримената вршено је испитивање флотабилности чистог халкопирита у функцији концентрације колектора калијум амил ксантата (KAX), при константној pH пулпе. Вредност pH пулпе је износила 6,20. Извршено је 5 експеримената, а концентрације колектора KAX су износиле: 0; 0,25; 1; 2,25 и 4 mg/l.

У трећој серији експеримената вршено је испитивање флотабилности чистог халкопирита у функцији pH пулпе, при концентрацији колектора од 4 mg/l. Извршено је 5 експеримената, а pH пулпе је износила: 6,20; 7,20; 8,20; 9,20; 10,20.

У четвртој серији експеримената је вршено испитивање утицаја деприматорa NaCN на искоришћење чистог халкопирита. Испитивање је извршено при концентрацији колектора KAX од 4 mg/l и pH пулпе 9,20. Извршено је 7 експеримената, а потрошња деприматорa NaCN је износила: 0; 0,06; 0,25; 1; 5; 12,25 и 25 mg/l. Кондиционирање са деприматорoм је вршено у времену од 2 min. Затим је додавана одговарајућа количина воденог раствора колектора KAX и вршено је кондиционирање у времену од 1 min. Укупно време кондиционирања је износило 3 min.

У петој серији експеримената је вршено испитивање утицаја деприматорa NaCN на искоришћење чистог халкопирита. Испитивање је извршено при концентрацији колектора KAX од 0,25 mg/l и pH пулпе 9,20. Извршено је 7 експеримената, а потрошња деприматорa NaCN је износила: 0; 0,01; 0,09; 0,25; 0,36; 0,49 и 0,64 mg/l. Кондиционирање са деприматорoм је вршено у времену од 2 min. Затим је додавана одговарајућа количина воденог раствора колектора KAX и вршено је кондиционирање у времену од 1 min. Укупно време кондиционирања је износило 3 min.

У шестој серији експеримената је вршено испитивање утицаја деприматорa NaCN на искоришћење чистог халкопирита у функцији pH, са декантирањем. Извршена су 2 експеримента. Испитивање је извршено при концентрацији деприматорa NaCN 0,36 mg/l и колектора KAX од 0,25 mg/l. Вредност pH пулпе је износила 8,20 и 9,20.

Кондиционирање са деприматорoм је вршено у времену од 2 min. Након кондиционирања је на отвор нормалног суда постављан филтер папир и вршено је декантирање течне фазе. По декантирању течне фазе узорку је додавана дестилована вода и одговарајућа количина воденог раствора колектора KAX. Потом је вршено кондиционирање у времену од 1 min. Укупно време кондиционирања је износило 3 min.

У седмој серији експеримената вршено је испитивање могућности поновног флотирања минерала халкопирита након његовог депримирања у претходном циклусу флотирања. Извршена су 4 експеримента. Сваки експеримент се састојао из два дела. У првом делу је вршено флотирање халкопирита при концентрацији деприматора NaCN од 0,36 mg/l и колектора KAX од 0,25 mg/l, а pH пулпе је износила 8,20. У другом делу је вршена флотација депримираног халкопирита при различитим потрошњама колектора KAX и pH пулпе 8,20. Потрошња колектора KAX у овом делу експеримента је износила: 1; 2,25; 4 и 6,25 mg/l.

У првом делу експеримента кондиционирање са деприматором је вршено у времену од 2 min. Затим је додавана одговарајућа количина воденог раствора колектора KAX и вршено је кондиционирање у времену од 1 min. Укупно време кондиционирања је износило 3 min. Потом је вршена флотацијска концентрација у времену од 10 min.

По завршетку првог дела експеримента течна фаза запремине 80 ml је са неисфлотираним производом пребацивана у нормални суд. У нормални суд су додаване одговарајуће количине реагенаса и вршено је кондиционирање у времену од 3 min. Након кондиционирања вршена је флотацијска концентрација.

У осмој серији експеримената је вршено испитивање утицаја pH пулпе на флотабилност депримираног халкопирита у претходном циклусу флотирања. Извршено је 5 експеримента. Сваки експеримент се састојао из два дела. У првом делу је вршено флотирање халкопирита при концентрацији деприматора NaCN од 0,36 mg/l и колектора KAX од 0,25 mg/l, а pH пулпе је износила 9,20. У другом делу експеримента је вршена флотација депримираног халкопирита при концентрацији колектора KAX од 4 mg/l, а pH пулпе је имала следеће вредности: 6,20; 7,20; 8,20; 9,20; 10,20.

У првом делу експеримента кондиционирање са деприматором је вршено у времену од 2 min. Затим је додавана одговарајућа количина воденог раствора колектора KAX и вршено је кондиционирање у времену од 1 min. Укупно време кондиционирања је износило 3 min. Потом је вршена флотацијска концентрација у времену од 10 min.

По завршетку првог дела експеримента течна фаза запремине 80 ml је са неисфлотираним производом пребацивана у нормални суд. У нормални суд су додаване одговарајуће количине реагенаса и вршено је кондиционирање у времену од 3 min. Након кондиционирања вршена је флотацијска концентрација.

8.7 Процедура одређивања оксидо-редукционог потенцијала

Оксидо-редукциони потенцијал је одређиван помоћу халкопиритске електроде. Халкопиритска електрода је радна електрода и спрегнута је са засићеном каломеловом електродом, која је имала улогу референтне електроде. Разлика потенцијала између радне и референтне електроде је очитавана на уређају „Radiometer Copenhagen phm 62 Standard ph meter“. Очитана вредност је затим прерачунавана на потенцијал према стандардној водоничној електроди (SHE).

Површина халкопиритске електроде је полирана непосредно пред сваки експеримент. Полирање је вршено ручно помоћу алуминијум-оксидне шмиргле, градације 2000.

Испитивање оксидо-редукционог потенцијала у току симулиране флотацијске концентрације је вршено у серијама, на узорцима чистог халкопирита, класе крупноће -75+53 μm и масе 1 g. Као растварач реагенаса и за справљање флотацијске пулпе је коришћена дестилована вода. За регулацију pH пулпе су коришћени водени раствори H_2SO_4 и NaOH. Одређивање pH је вршено „Eutech pH 700“ уређајем.

У лабораторијску чашу запремине 150 ml је пребациван припремљени узорак халкопирита. У лабораторијску чашу је додавана дестилована вода и одговарајуће количине реагенаса до запремине од 100 ml. Потом су у чашу урањане електроде и капилара за довод ваздуха. Кондиционирање је вршено без довођења ваздуха, при константном броју обртаја магнетног импелера, у трајању од 3 min. Вредности оксидо-редукционог потенцијала на граници минерал - флотацијска пулпа су бележене непосредно по завршетку кондиционирања. По завршетку кондиционирања је вршена симулација услова који су владали у ћелији за безпено флотирање, при испитивању флотабилности халкопирита, односно вршено је кондиционирање са довођењем ваздушних мехурића, при протоку ваздуха од 100 ml/min и константном броју обртаја магнетног импелера. Време симулације флотирања је износило 10 min. Вредности оксидо-редукционог потенцијала на граници халкопирит - флотацијска пулпа су бележене непосредно по завршетку кондиционирања и по завршетку симулације флотирања. Сваки експеримент је понављан 3 пута, а приказане су просечне вредности.

У првој серији експеримената је вршено одређивање оксидо-редукционог потенцијала на граници минерал – флотацијска пулпа у функцији pH. Извршено је 6 експеримената, а pH пулпе је износила: 6,20; 7,20; 8,20; 9,20; 10,20 и 11,20.

У другој серији експеримената је вршено одређивање оксидо-редукционог потенцијала на граници минерал – флотацијска пулпа у функцији концентрације колектора калијум амил ксантата (KAX), при константној pH пулпе. Вредност pH пулпе је износила 6,20. Извршено је 5 експеримената, а концентрације колектора KAX су износиле: 0; 0,25; 1; 2,25 и 4 mg/l.

У трећој серији експеримената је вршено одређивање оксидо-редукционог потенцијала на граници минерал – флотацијска пулпа у функцији pH пулпе, при концентрацији колектора од 4 mg/l. Извршено је 5 експеримената, а pH пулпе је износила: 6,20; 7,20; 8,20; 9,20; 10,20.

У четвртој серији експеримената су симулирани услови који су владали у флотацијској ћелији при испитивању утицаја депримatора NaCN на искоришћење чистог халкопирита. Испитивање је извршено при концентрацији колектора KAX од 0,25 mg/l и pH пулпе 9,20. Извршено је 7 експеримената, а концентрација депримatора NaCN је износила: 0; 0,01; 0,09; 0,25; 0,36; 0,49 и 0,64 mg/l. Време кондиционирања халкопирита са депримatором је износило 2 min.

По истеку 2 min. у лабораторијску чашу је додавана одговарајућа количина реагенаса, до укупне запремине од 100 ml. Кондиционирање је вршено без довођења ваздуха, при константном броју обртаја магнетног импелера. Време кондиционирања је износило 1 min.

У петој серији експеримената су симулирани услови који су владали у флотацијској ћелији при испитивању могућности поновног флотирања минерала халкопирита након његовог депримирања у претходном циклусу флотирања. Извршена су 4 експеримента. Сваки експеримент се састојао из два дела.

У првом делу су симулирани услови флотирања халкопирита при концентрацији депримратора NaCN од 0,36 mg/l, колектора KAX од 0,25 mg/l и pH пулпе 8,20. У другом делу су симулирани услови поновног флотирања претходно депримираног халкопирита при различитим концентрацијама колектора KAX и pH пулпе 8,20. Концентрација колектора KAX у овом делу експеримента је износила: 1; 2,25; 4 и 6,25 mg/l.

У првом делу експеримента време кондиционирања халкопирита са депримратором је износило 2 min. По истеку 2 min у лабораторијску чашу је додавана одговарајућа количина колектора и регулатора pH, до укупне запремине од 100 ml. Кондиционирање је вршено без довођења ваздуха, при константном броју обртаја магнетног импелера. Време кондиционирања је износило 1 min.

Након завршетка првог дела експеримента 20 ml раствора реагенаса из лабораторијске чаше је уклањано. У лабораторијску чашу је додавана одговарајућа количина колектора, регулатора pH и дестиловане воде до укупне запремине од 100 ml. Потом су у чашу урањане електроде и капилара за довод ваздуха. Кондиционирање је вршено без довођења ваздуха, при константном броју обртаја магнетног импелера. Време кондиционирања је износило 3 min. По завршетку кондиционирања је вршена је симулација флотирања са довођењем ваздушних мехурића, при константном броју обртаја магнетног импелера. Време симулације флотирања је износило 10 min.

У шестој серији експеримената су симулирани услови који су владали у флотацијској ћелији при испитивању утицаја pH пулпе на флотабилност халкопирита претходно депримираног у претходном циклусу флотирања. Извршено је 5 експеримента. Сваки експеримент се састојао из два дела. У првом делу су симулирани услови флотирања халкопирита при концентрацији депримратора NaCN од 0,36 mg/l и колектора KAX од 0,25 mg/l, а pH пулпе је износио 9,20. У другом делу експеримента су симулирани услови флотирања претходно депримираног халкопирита при концентрацији колектора KAX од 4 mg/l, а pH пулпе је имала следеће вредности: 6,20; 7,20; 8,20; 9,20; 10,20.

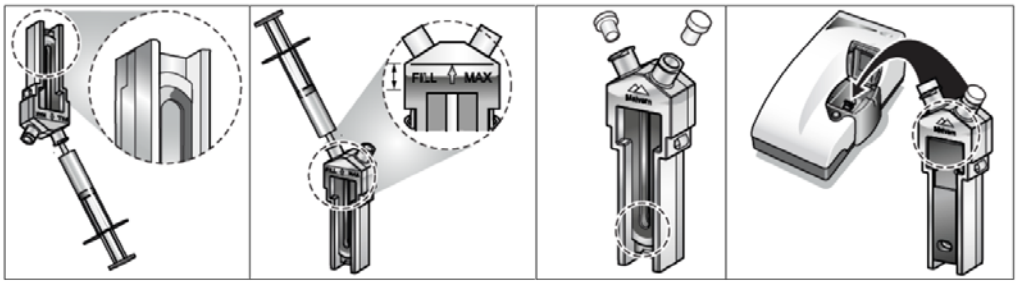
У првом делу експеримента време кондиционирања халкопирита са депримратором је износило 2 min. По истеку 2 min у лабораторијску чашу је додавана одговарајућа количина колектора и регулатора pH, до укупне запремине од 100 ml. Кондиционирање је вршено без довођења ваздуха, при константном броју обртаја магнетног импелера. Време кондиционирања је износило 1 min.

Након завршетка првог дела експеримента 20 ml раствора реагенаса из лабораторијске чаше је уклањано. У лабораторијску чашу је додавана одговарајућа количина колектора, регулатора pH и дестиловане воде до укупне запремине од 100 ml. Потом су у чашу урањане електроде и капилара за довод ваздуха. Кондиционирање је вршено без довођења ваздуха, при константном броју обртаја магнетног импелера. Време кондиционирања је износило 3 min.

По завршетку кондиционирања је вршена је симулација флотирања са довођењем ваздушних мехурића, при константном броју обртаја магнетног импелера. Време флотирања је износило 10 min.

8.8 Процедура одређивања електрокинетичког (ζ) потенцијала

Одређивање електрокинетичког потенцијала на граници минерал - течна фаза је вршено у серијама, на узорцима халкопирита крупноће -5+0 μm. Припрема узорка је вршена непосредно пред сваки експеримент, уситњавањем 1 g халкопирита класе крупноће -75+53 μm у ахатном авану. Време уситњавања је износило 10 min. Затим је на аналитичкој ваги одмеравана маса од 10 mg узорка који је потом кондициониран при одговарајућим условима. Кондиционирање је вршено у лабораторијској чаши запремине 150 ml, при константном броју обртаја магнетног импелера. За регулацију pH су коришћени водени раствори H_2SO_4 и NaOH у свим експериментима. За одржавање константне јонске јачине раствора је коришћен водени раствор $NaNO_3$. Одређивање pH је вршено „WTW inoLab pH 7110“ уређајем. По завршетку кондиционирања узимано је 10 ml шприцом из пулпе, при константном броју обртаја магнетног импелера. Узети узорак је пребациван у ћелију уређаја за одређивање електрокинетичког потенцијала и одређивана је вредност електрокинетичког потенцијала. На слици 37 је приказано пребацивање узорка у ћелију. Сваки експеримент је понављан 3 пута, а приказане су просечне вредности.



Слика 37 – Пребацивање узорка у ћелију за одређивање електрокинетичког потенцијала (https://www.malvernpanalytical.com/en/assets/ccm0027-how-to-use-zts1240-to-validate-zetasizer-nano_tcm50-63784.pdf)

У првој серији експеримената је вршено одређивање електрокинетичког потенцијала халкопирита у функцији pH пулпе. Извршено је 11 експеримената, а вредности pH су износиле: 2,21; 3,22; 4,21; 5,18; 5,57; 6,30; 7,20; 8,17; 9,18; 10,20 и 11,23.

Припремљени узорак масе 10 mg је пребациван у лабораторијску чашу и додавано је 50 ml дестиловане воде.

Регулисана је pH пулпе додавањем одговарајуће количине регулатора. Затим је додавана одговарајућа количина дестиловане воде, чији је pH унапред регулисан на жељену вредност, до запремине од 100 ml. Кондиционирање је вршено у трајању од 10 min.

У другој серији експеримената је вршено одређивање електрокинетичког потенцијала халкопирита у функцији концентрације колектора KAX, при pH пулпе 6,20. Извршено је 5 експеримената, а концентрације колектора KAX су износиле: 0; 0,25; 1; 2,25 и 4 mg/l.

Припремљени узорак масе 10 mg је пребациван у лабораторијску чашу. Додавано је 50 ml дестиловане воде, одговарајућа количина колектора KAX и регулисана је pH пулпе додавањем одговарајуће количине регулатора. Затим је додавана одговарајућа количина дестиловане воде, чији је pH унапред регулисан на жељену вредност, до запремине од 100 ml. Кондиционирање је вршено у трајању од 10 min.

У трећој серији експеримената је вршено одређивање електрокинетичког потенцијала халкопирита при концентрацији колектора KAX од 4 mg/l у функцији pH. Извршено је 9 експеримената, а вредности pH пулпе су износиле: 2,21; 3,21; 5,20; 6,14; 7,12; 8,22; 9,21; 10,19 и 11,19.

Припремљени узорак масе 10 mg је пребациван у лабораторијску чашу. Додавано је 50 ml дестиловане воде, 4 mg/l колектора KAX и регулисана је pH пулпе додавањем одговарајуће количине регулатора. Затим је додавана одговарајућа количина дестиловане воде, чији је pH унапред регулисан на жељену вредност, до запремине од 100 ml. Кондиционирање је вршено у трајању од 10 min.

У четвртој серији експеримената је вршено одређивање електрокинетичког потенцијала халкопирита при концентрацији колектора KAX од 0,25 mg/l и pH 9,20 у функцији концентрације деприматорa NaCN. Извршено је 6 експеримената, а концентрације деприматорa NaCN су износиле: 0,01; 0,09; 0,25; 0,36; 0,49 и 0,64 mg/l.

Припремљени узорак масе 10 mg је пребациван у лабораторијску чашу. Додавано је 50 ml дестиловане воде, одговарајућа количина деприматорa NaCN и регулисана је pH пулпе додавањем одговарајуће количине регулатора. Вршено је кондиционирање у трајању од 3 min. Затим је додавана одговарајућа количина колектора KAX како би се постигла концентрација од 0,25 mg/l у запремини од 100 ml и одговарајућа количина дестиловане воде, чији је pH унапред регулисан на жељену вредност, до запремине од 100 ml. Кондиционирање је вршено у трајању од 10 min.

У петој серији експеримената је вршено одређивање електрокинетичког потенцијала претходно депримираног халкопирита у функцији концентрације колектора KAX, при pH пулпе 8,20. Извршено је 4 експеримента, а концентрације колектора KAX су износиле: 1; 2,25; 4 и 6,25 mg/l.

Припремљени узорак масе 10 mg је пребациван у лабораторијску чашу. Додавано је 50 ml дестиловане воде, одговарајућа количина деприматорa NaCN како би се постигла концентрација од 0,36 mg/l и регулисана је pH пулпе додавањем одговарајуће количине регулатора.

Вршено је кондиционирање у трајању од 3 min. Затим је додавано 0,25 mg/l колектора КАХ и вршено је кондиционирање у трајању од 10 min.

Потом је додавана одговарајућа количина колектора КАХ, регулисана је pH пулпе додавањем одговарајуће количине регулатора и одговарајућа количина дестиловане воде, чији је pH унапред регулисан на жељену вредност, до запремине од 100 ml. Кондиционирање је вршено у трајању од 10 min.

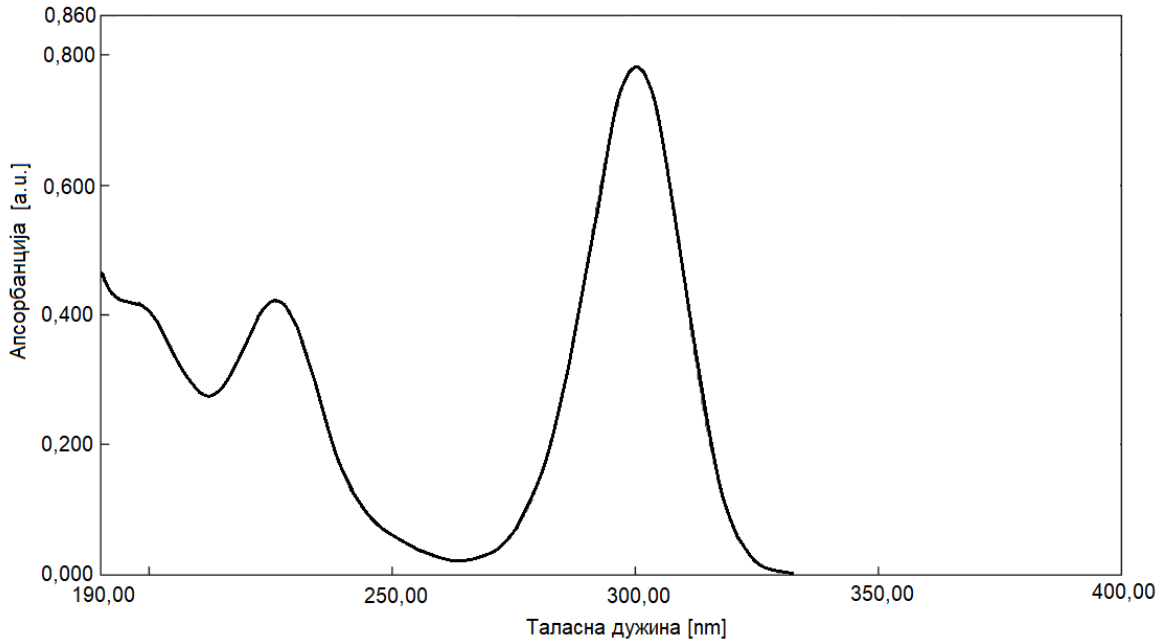
У шестој серији експеримената је вршено одређивање електрокинетичког потенцијала претходно депримираног халкопирита у функцији pH при концентрацији колектора КАХ од 4 mg/l. Извршено је 6 експеримента, а вредности pH пулпе су износиле: 6,15; 7,07; 8,13; 9,18; 10,20 и 11,21.

Припремљени узорак масе 10 mg је пребациван у лабораторијску чашу. Додавано је 50 ml дестиловане воде, одговарајућа количина деприматорa NaCN како би се постигла концентрација од 0,36 mg/l и регулисана је pH пулпе додавањем одговарајуће количине регулатора. Вршено је кондиционирање у трајању од 3 min. Затим је додавано 0,25 mg/l колектора КАХ и вршено је кондиционирање у трајању од 10 min.

Потом је додавано 4 mg/l колектора КАХ, регулисана је pH пулпе додавањем одговарајуће количине регулатора и одговарајућа количина дестиловане воде, чији је pH унапред регулисан на жељену вредност, до запремине од 100 ml. Кондиционирање је вршено у трајању од 10 min.

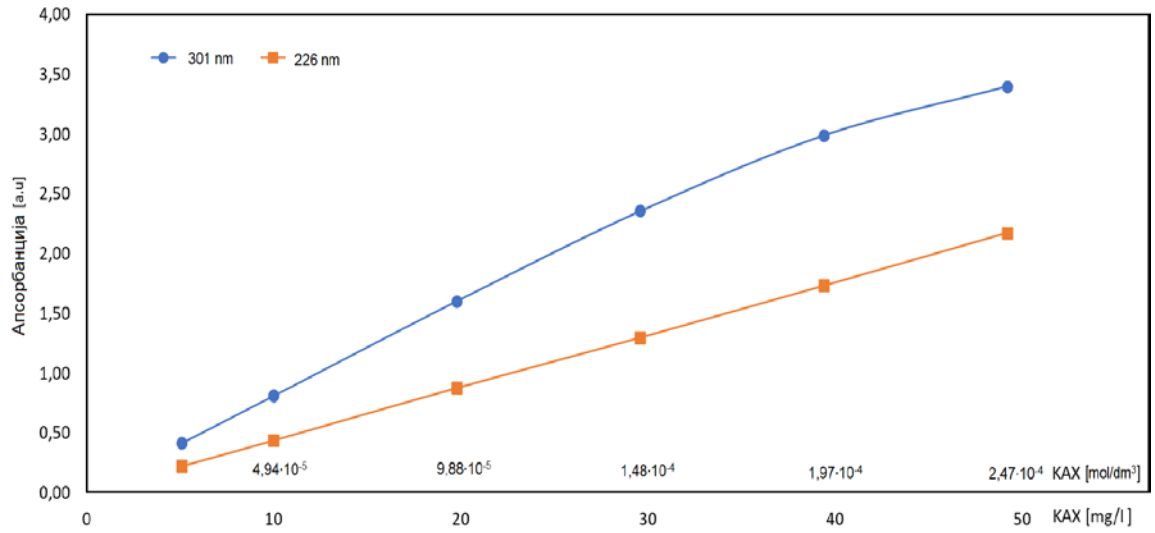
8.9 Процедура испитивања адсорпције колектора на површину халкопирита спектрометријом у ултраљубичастој и видљивој области (UV-VIS)

Водени раствор КАХ, концентрације $4{,}94 \cdot 10^{-5}$ mol/dm^3 (10 mg/l) је пребачен у кивету израђену од кварца. Референтна кивета је испуњена дестилованом водом која је коришћена као растварач реагенса. Пут зрачења кроз кивету је износио 10 mm. Раствор КАХ је изложен електромагнетном зрачењу таласних дужина у опсегу од 190 до 400 nm. На спектру су добијена два максимума на 226 и 301 nm. Амил ксантатни јон AX^- који потиче из калијум амил ксантата, апсорбује електромагнетно зрачење таласне дужине 301 nm. Ди амил ди ксантат $(AX)_2$ је продукт оксидације КАХ и апсорбује електромагнетно зрачење таласне дужине 226 nm. (Pomianowski & Leja, 1963; Montalti, et al., 1991; Hao, et al., 2008). На слици 38 је приказан спектар воденог раствора КАХ концентрације $4{,}94 \cdot 10^{-5}$ mol/dm^3 (10 mg/l).



Слика 38 – UV-VIS спектар воденог раствора KAX концентрације 4,94·10-5 mol/dm3 (10 mg/l)

На приказаном спектру јасно се могу уочити два максимума на таласним дужинама 226 и 301 nm. Да би се успешно извршило испитивање адсорпције колектора KAX на површину халкопирита неопходно је конструисање калибрационе криве за овај реагенс. Направљена је серија водених раствора KAX, концентрација: $2{,}47\cdot10^{-5}$; $4{,}94\cdot10^{-5}$; $9{,}88\cdot10^{-5}$; $1{,}48\cdot10^{-4}$; $1{,}97\cdot10^{-4}$ и $2{,}47\cdot10^{-4}$ mol/dm^3 (5; 10; 20; 30; 40 и 50 mg/l). За ове растворе је одређивана вредност апсорбанције на таласним дужинама 226 и 301 nm. За сваку концентрацију експеримент је понављан 3 пута, а приказане су просечне вредности. На основу добијених резултата формиране су криве зависности апсорбанције од концентрације KAX, приказане на слици 39.



Слика 39 – UV-VIS калибрациона крива за KAX

За одређивање концентрације раствора КАХ коришћена је крива за таласну дужину 301 nm, јер је апсорпција електромагнетног зрачења на овој таласној дужини највећа. На основу калибрационе криве може се закључити да за концентрације раствора испод $1{,}48 \cdot 10^{-4}$ mol/dm^3 раствор подлеже Ламберт-Беровом закону. Сва мерења су извршена при концентрацији мањој од $9{,}88 \cdot 10^{-5}$ mol/dm^3 у опсегу апсорбанције од 0 до 1,5 одговарајућим разблаживањем испитиваног раствора.

Испитивање адсорпције колектора на површину халкопирита је вршено у серијама, на узорцима халкопирита крупноће -5+0 μm. Припрема узорка је вршена непосредно пред сваки експеримент, уситњавањем 1 g халкопирита класе крупноће -75+53 μm у ахатном авану. Време уситњавања је износило 10 min. Затим је на аналитичкој ваги одмеравана маса од 250 mg узорка који је потом кондиционiран при одговарајућим условима. Кондиционирање је вршено у лабораторијској чаши запремине 100 ml, при константном броју обртаја магнетног импелера. За регулацију pH су коришћени водени раствори H_2SO_4 и NaOH у свим експериментима. По завршеном кондиционирању вршено је филтрирање на квантитативном филтер папиру. Филтрат је разблаживан до 1/10 вредности почетне концентрације и пребациван у кивету израђену од кварца. Мерена је вредност апсорбанције за испитивани раствор и на основу добијене вредности је одређивана концентрација испитиваног раствора. Из разлике концентрација раствора пре и после кондиционирања је утврђивана количина колектора који се адсорбовао на површину халкопирита. Сваки експеримент у серији је понављан 3 пута и приказане су просечне вредности добијених резултата. Коришћена апаратура је приказана на слици 21.

У првој серији експеримената вршено је испитивање адсорпције колектора КАХ на површину халкопирита у функцији pH пулпе. Извршено је 6 експеримената, а вредности pH пулпе су износиле: 6,20; 7,20; 8,20; 9,20; 10,20 и 11,20.

Припремљеном узорку је додавано 25 ml дестиловане воде, одговарајућа количина колектора КАХ како би се постигла концентрација од $9{,}88 \cdot 10^{-4}$ mol/dm^3 (200 mg/l) у запремини од 50 ml и одговарајућа количина регулатора средине до успостављања жељене pH. Додавана је одговарајућа количина дестиловане воде, чији је pH унапред регулисан на жељену вредност, до запремине од 50 ml. Кондиционирање је вршено у трајању од 10 min.

У другој серији експеримената вршено је испитивање адсорпције колектора КАХ на површину халкопирита у функцији pH пулпе, уз присуство депримatора. Извршено је 5 експеримената. Као депримatор је коришћен NaCN концентрације $1{,}22 \cdot 10^{-3}$ mol/dm^3 (60 mg/l), а вредности pH пулпе су износиле: 7,20; 8,20; 9,20; 10,20 и 11,20.

Припремљеном узорку је додавано 25 ml дестиловане воде, $1{,}22 \cdot 10^{-3}$ mol/dm^3 (60 mg/l) депримatора NaCN и одговарајућа количина регулатора средине до успостављања жељене pH. Потом је вршено кондиционирање у трајању од 3 min. Након кондиционирања са NaCN у пулпу је додавана одговарајућа количина колектора КАХ како би се постигла концентрација од $9{,}88 \cdot 10^{-4}$ mol/dm^3 (200 mg/l) у запремини од 50 ml и одговарајућа количина регулатора средине до успостављања жељене pH.

Додавана је одговарајућа количина дестиловане воде, чији је pH унапред регулисан на жељену вредност, до запремине од 50 ml. Кондиционирање је вршено у трајању од 10 min.

У трећој серији експеримената вршено је испитивање адсорпције колектора КАХ на површину халкопирита у функцији pH пулпе, уз присуство депримatора. Испитивање је вршено са декантирањем раствора депримatора. Извршено је 2 експеримента. Као депримator је коришћен NaCN концентрације $1{,}22 \cdot 10^{-3}$ mol/dm^3 (60 mg/l), а вредности pH пулпе су износиле: 8,20 и 9,20.

Припремљеном узорку је додавано 25 ml дестиловане воде, $1{,}22 \cdot 10^{-3}$ mol/dm^3 (60 mg/l) депримatора NaCN и одговарајућа количина регулатора средине до успостављања жељене pH. Потом је вршено кондиционирање у трајању од 3 min. Након кондиционирања са NaCN извршено је декантирање течне фазе на филтер папиру. Чврста фаза је враћена у лабораторијску чашу, додавано је 25 ml дестиловане воде и одговарајућа количина регулатора средине до успостављања жељене pH. Потом је у пулпу додавана одговарајућа количина колектора КАХ како би се постигла концентрација од $9{,}88 \cdot 10^{-4}$ mol/dm^3 (200 mg/l) у запремини од 50 ml и одговарајућа количина регулатора средине до успостављања жељене pH. Додавана је одговарајућа количина дестиловане воде, чији је pH унапред регулисан на жељену вредност, до запремине од 50 ml. Кондиционирање је вршено у трајању од 10 min.

На основу површине коју заузима ксантатни јон (AX^-) од $25 \cdot 10^{-16}$ cm^2 и специфичне површине узорка халкопирита одређиван је статистички број моно слојева адсорбованог колектора (Tajadod, 1997).

8.10 Процедура извођења експеримената одређивања површинских једињења Фуријеовом трансформисаном инфрацрвеном ометаном тоталном рефлексијом (FTIR-ATR)

Одређивање једињења присутних на површини халкопирита је вршено на узорцима халкопирита крупноће -5+0 μm. Припрема узорка је вршена непосредно пред сваки експеримент, уситњавањем 1 g халкопирита класе крупноће -75+53 μm у ахатном авану. Време уситњавања је износило 10 min. Затим је на аналитичкој ваги одмеравана маса од 250 mg узорка који је потом кондициониран при одговарајућим условима. Кондиционирање је вршено у лабораторијској чаши запремине 100 ml, при константном броју обртаја магнетног импелера. За регулацију pH су коришћени водени раствори H_2SO_4 и NaOH у свим експериментима. Након кондиционирања узорак је филтриран на филтер папиру. Исфилтриран узорак је испран малом количином дестиловане воде како би се уклонио заостали раствор реагенаса. Издвојен је подузорак и смештен на површину дијамантског кристала уређаја, а потом је извршено снимање спектра. Коришћена апаратура је приказана на слици 21.

У првом експерименту је извршено снимање FTIR-ATR спектра пречишћеног КАХ који је као колектор коришћен у испитивањима.

На аналитичкој ваги је одмерено 250 mg КАХ, чуваног у ексикатору. Одмерена маса КАХ је потом уситњена у ахатном авану и хомогенизована. Изузет је подузорак и смештен на површину дијамантског кристала уређаја, а потом је извршено снимање спектра.

У другом експерименту је извршено снимање FTIR-ATR спектра халкопирита. Из хомогенизоване масе од 250 mg халкопирита, класе крупноће -5+0 μm, је издвојен подузорак и смештен на површину дијамантског кристала уређаја, а потом је извршено снимање спектра.

У трећем експерименту је извршено снимање FTIR-ATR спектра халкопирита кондиционираног са колектором КАХ, при pH пулпе 9,20.

Припремљеном узорку је додавано 25 ml дестиловане воде, одговарајућа количина колектора КАХ како би се постигла концентрација од $9{,}88 \cdot 10^{-4}$ mol/dm^3 (200 mg/l) у запремини од 50 ml и одговарајућа количина регулатора средине до успостављања жељене pH. Додавана је одговарајућа количина дестиловане воде, чији је pH унапред регулисан на жељену вредност, до запремине од 50 ml. Кондиционирање је вршено у трајању од 10 min.

У четвртом експерименту је извршено снимање FTIR-ATR спектра халкопирита кондиционираног са депримatором NaCN и колектором КАХ, при pH пулпе 9,20.

Припремљеном узорку је додавано 25 ml дестиловане воде, $1{,}22 \cdot 10^{-3}$ mol/dm^3 (60 mg/l) депримatора NaCN и одговарајућа количина регулатора средине до успостављања жељене pH. Затим је вршено кондиционирање у трајању од 3 min. Након кондиционирања је додавана одговарајућа количина колектора КАХ како би се постигла концентрација од $9{,}88 \cdot 10^{-4}$ mol/dm^3 (200 mg/l) у запремини од 50 ml и одговарајућа количина регулатора средине до успостављања жељене pH. Додавана је одговарајућа количина дестиловане воде, чији је pH унапред регулисан на жељену вредност, до запремине од 50 ml. Кондиционирање је вршено у трајању од 10 min.

У петом експерименту је извршено снимање FTIR-ATR спектра халкопирита кондиционираног са депримatором NaCN и колектором КАХ, при pH пулпе 8,20.

Припремљеном узорку је додавано 25 ml дестиловане воде, $1{,}22 \cdot 10^{-3}$ mol/dm^3 (60 mg/l) депримatора NaCN и одговарајућа количина регулатора средине до успостављања жељене pH. Затим је вршено кондиционирање у трајању од 3 min. Након кондиционирања је додавана одговарајућа количина колектора КАХ како би се постигла концентрација од $9{,}88 \cdot 10^{-4}$ mol/dm^3 (200 mg/l) у запремини од 50 ml и одговарајућа количина регулатора средине до успостављања жељене pH. Додавана је одговарајућа количина дестиловане воде, чији је pH унапред регулисан на жељену вредност, до запремине од 50 ml. Кондиционирање је вршено у трајању од 10 min.

9.0 Приказ и дискусија резултата

У овом поглављу су приказани резултати испитивања флотабилности халкопирита и дискусија добијених резултата.

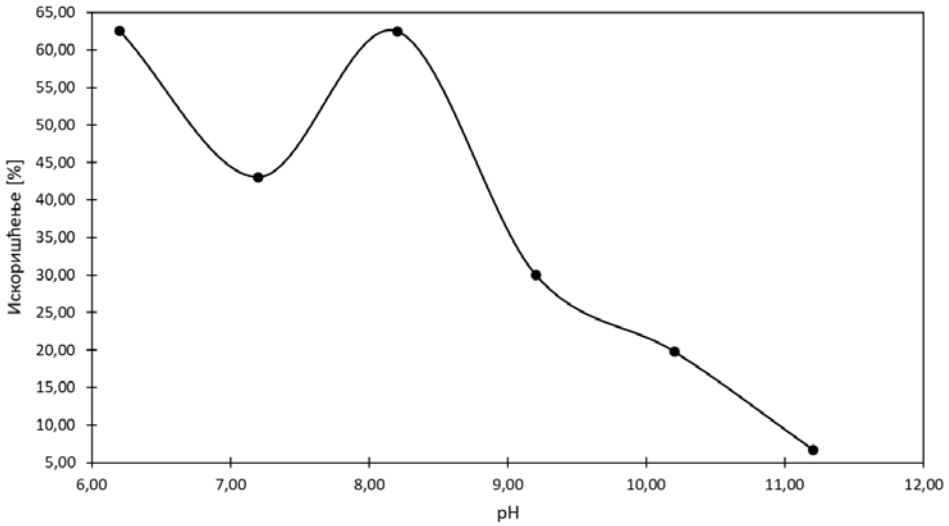
9.1 Серија 1 - Флотабилност халкопирита без присуства колектора

9.1.1 Безпена флотација

Методом безпене флотације је испитивана флотабилност халкопирита без присуства колектора. Резултати ових експеримената у којима је испитиван утицај pH на флотацијско искоришћење халкопирита су приказани у табели 4 и на слици 40.

Табела 4 – Искоришћење халкопирита у функцији pH, без присуства колектора

pH	Искоришћење [%]
6,20	62,56
7,20	43,05
8,20	62,53
9,20	30,10
10,20	19,82
11,20	6,75



Слика 40 - Искоришћење халкопирита у функцији pH, без присуства колектора

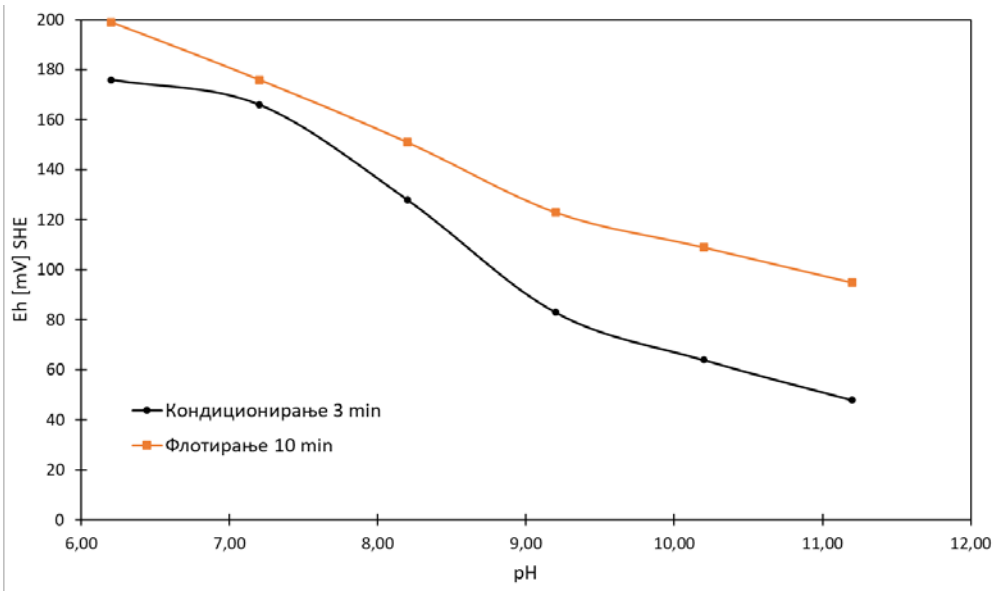
Највеће искоришћење халкопирита је постигнуто у благо киселој и благо алкалној средини, за вредности pH од 6,2 и 8,20, и износило је 62,56% и 62,53%. Нешто мање искоришћење је забележено у неутралној средини за pH 7,20. Повећање алкалности средине изнад 8,20 прати нагло опадање искоришћења. Минимално флотацијско искоришћење је износило 6,75% за pH 11,20.

9.1.2 Оксидо-редукциони потенцијал

Одређивање оксидо-редукционог потенцијала на граници минерал - флотацијска пулпа омогућује увид у процесе који се одигравају на површини минерала. Резултати експеримената одређивања оксидо-редукционог потенцијала халкопирита у функцији pH су приказани у табели 5 и на слици 41.

Табела 5 – Оксидо-редукциони потенцијал на граници халкопирит - пулпа у функцији pH, без присуства колектора

pH	Кондиционирање 3 min. Eh [mV]-SHE	Симул. Флотирања 10 min Eh [mV]-SHE
6,20	176	199
7,20	166	176
8,20	128	151
9,20	83	123
10,20	64	109
11,20	48	95



Слика 41 - Оксидо-редукциони потенцијал на граници халкопирит - пулпа у функцији pH, без присуства колектора

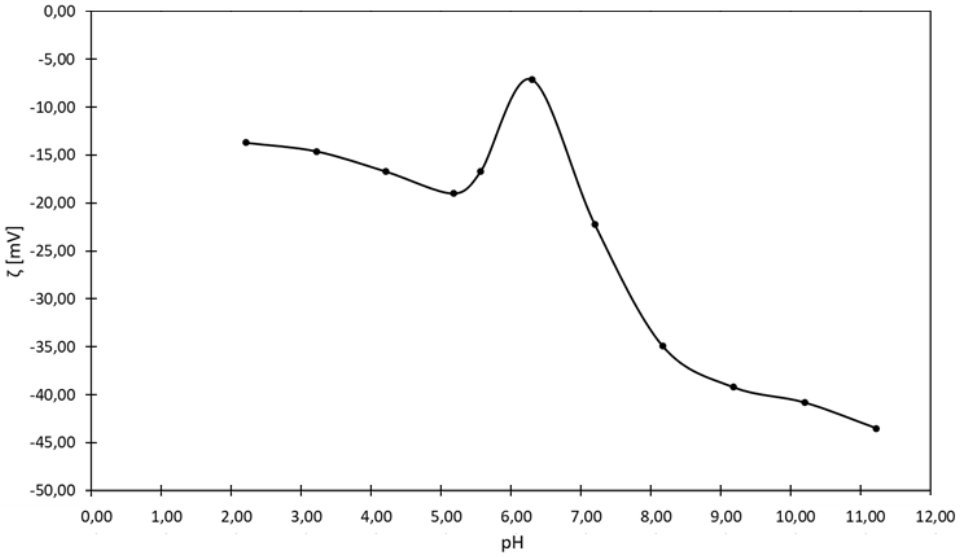
Након 3 min кондиционирања без довођења ваздуха у присуству регулатора средине забележено је опадање оксидо-редукционог потенцијала халкопирита са повећањем алкалности пулпе. Максимална вредност E_h од 176 mV је забележена у благо киселој средини на pH 6,20, а минимална вредност E_h од 48 mV је забележена у јако алкалној средини на pH 11,20. Вредности оксидо-редукционог потенцијала халкопирита након 10 min симулације флотирања прате тренд претходно добијених резултата уз померање ка вишим оксидационим вредностима.

9.1.3 Електрокинетички потенцијал

Одређивање електрокинетичког потенцијала система халкопирит – вода - регулатор pH омогућује увид у процесе који се одигравају на граници минерал - течна фаза. Резултати експеримената одређивања електрокинетичког потенцијала су приказани у табели 6 и на слици 42.

Табела 6 – Електрокинетички потенцијал халкопирита у функцији pH, без присуства колектора

pH	ζ [mV]
2,21	-13,70
3,22	-14,60
4,21	-16,70
5,18	-19,00
5,57	-16,70
6,30	-7,10
7,20	-22,20
8,17	-34,90
9,18	-39,20
10,20	-40,80
11,23	-43,50



Слика 42 – Електрокинетички потенцијал халкопирита у функцији pH, без присуства колектора

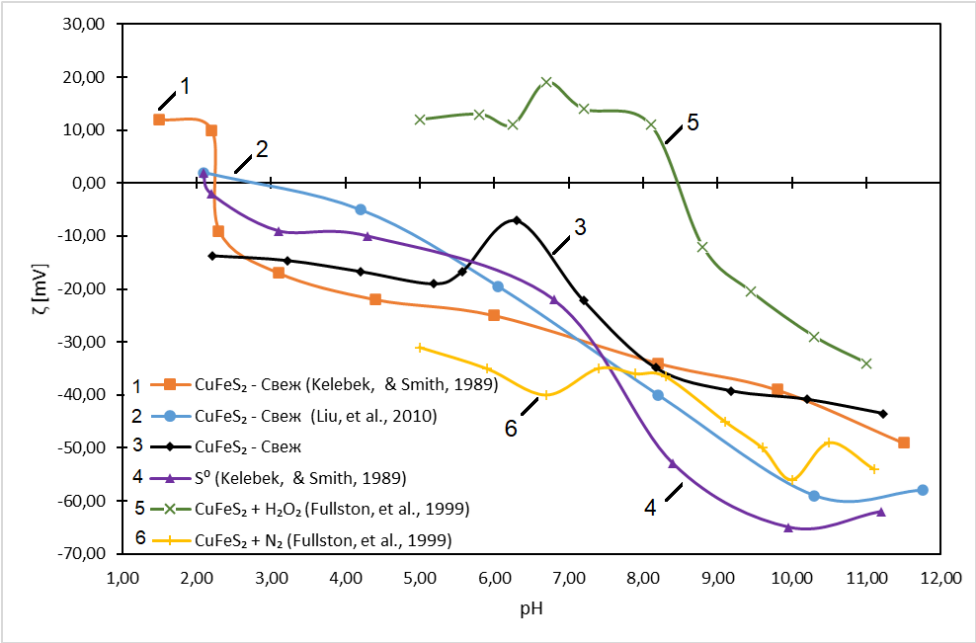
Након кондиционирања у присуству регулатора средине забележено је негативно наелектрисање површине халкопирита, за цео распон pH од 2,21 до 11,23.

9.1.4 Дискусија резултата

Знак наелектрисања на хидродинамичкој равни смицања (ζ потенцијал) је у директној зависности од адсорбованих јона на површини испитиваног минерала.

Са променом pH вредности мења се јонски састав пулпе, односно однос водоничних и хидроксилних јона, а самим тим и хемијских врста које се адсорбују на површини минерала. Вредност pH за коју ζ потенцијал износи 0, односно мења знак се назива изоелектрична тачка. Изоелектрична тачка се за неоксидисани халкопирит креће у границама од 2 до 3 (Kelebek, & Smith, 1989a, 1989b; Liu, et al., 2010).

За вредности pH мање од изоелектричне тачке ζ потенцијал халкопирита је позитиван. Ово је проузроковано интеракцијом водоничних јона присутних у пулпи са јонима сумпора на површини халкопирита, при чему настају SH и SH^+ хемијске врсте. ζ потенцијал халкопирита има негативан знак за вредности pH веће од изоелектричне тачке. Негативном наелектрисању површине халкопирита доприносе S_2^-, OH^-, HS^- јони и различити облици полисулфида и метал дефицитног сулфида присутних у површинском слоју халкопирита. На слици 43 су приказане вредности ζ потенцијала испитиваног халкопирита и халкопирита кондиционираног при различитим условима у испитивањима других научника.

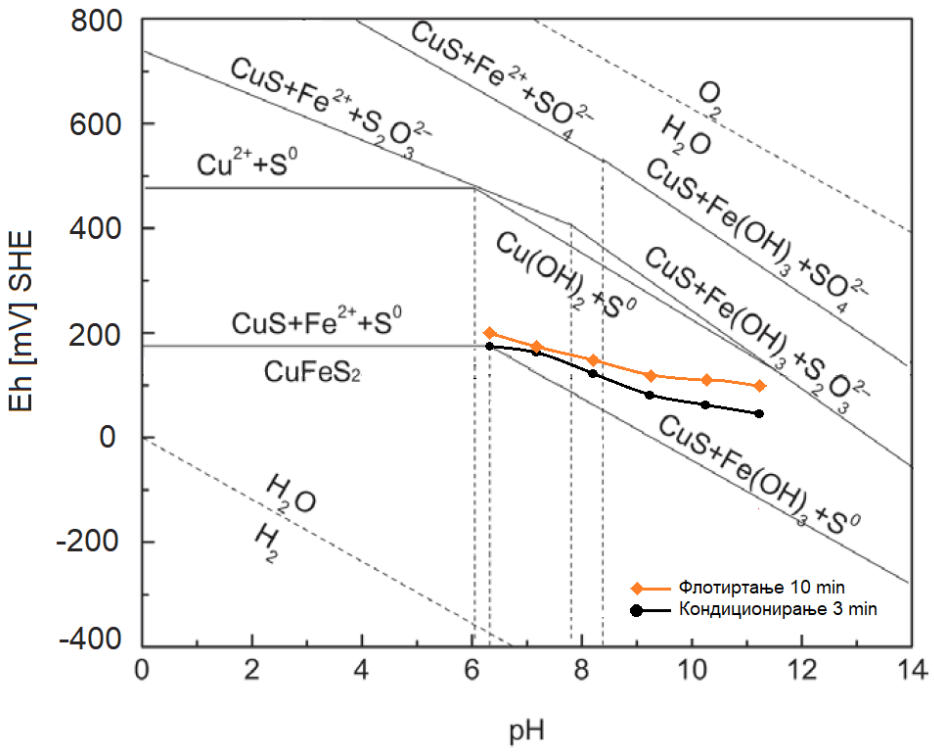


Слика 43 – Вредности ζ потенцијала испитиваног халкопирита и халкопирита кондиционираног при различитим условима у испитивањима других научника (1, 2 и 3 свеже уситњени халкопирит кондициониран у атмосфери ваздуха; 4 елементарни сумпор кондициониран у атмосфери ваздуха; 5 свеже уситњени халкопирит кондициониран у атмосфери водоник пероксида; 6 свеже уситњени халкопирит кондициониран у атмосфери азота)

На слици 43 се може видети да вредност ζ потенцијала свеже уситњеног халкопирита, кондиционираног у атмосфери ваздуха (крива 3) приближно одговара вредностима ζ потенцијала елементарног сумпора (крива 4), у киселој и благо алкалној средини. Такође, може се видети да вредности ζ потенцијала испитиваног халкопирита прате тренд ζ потенцијала халкопирита кондиционираног у атмосфери ваздуха у испитивањима других научника (криве 1 и 2). У алкалној средини вредност ζ потенцијала испитиваног халкопирита постаје мање негативна у односу на елементарни сумпор, са повећањем pH.

Смањење негативности ζ потенцијала халкопирита у овој области може бити последица умерене оксидације при чему долази до отпуштања јона гвожђа и бакра из кристалне решетке и њихове преципитације на површини халкопирита у облику оксида/хидроксида. Такође, максимум на кривој 3 око вредности pH 6,5 може указивати на смањење негативности ζ потенцијала испитиваног халкопирита услед преципитације гвожђе оксида/хидроксида на површини халкопирита, јер се изоелектрична тачка ове хемијске врсте налази на вредности pH 6,5 (Fullston, et al., 1999; Liu, et al., 2010). На слици 37 се може видети да се вредности ζ потенцијала које су приказане кривом 3 налазе између кривих 6 и 5, при чему знатно ближе кривој 6. Кривом 6 су приказане вредности ζ потенцијала халкопирита кондиционираног у атмосфери азота, док су кривом 5 приказане вредности халкопирита кондиционираног уз присуство водоник пероксида. На основу претходно изнесеног може се закључити да је површина испитиваног халкопирита умерено оксидисала.

Мерењем вредности оксидо-редукционог потенцијала на граници минерал – флотацијска пулпа могуће је претпоставити смер одигравања карактеристичних реакција на површини халкопирита. На слици 44 је приказан дијаграм термодинамичке стабилности за систем халкопирит – вода, са обележеним вредностима оксидо-редукционог потенцијала халкопирита добијеним испитивањем.



Слика 44 – Дијаграм термодинамичке стабилности за систем CuFeS2 - H2O (Yang, et al.,2015)

На основу дијаграма приказаног на слици 44 се може видети да је халкопирит термодинамички стабилан у киселој средини за умерене вредности потенцијала. У алкалној средини са повећањем pH опадају вредности потенцијала за које је халкопирит стабилан.

Измерене вредности потенцијала халкопирита на граници минерал – флотацијска пулпа, при кондиционирању и симулацији флотирања, се налазе у зони умерене оксидације. Почетна фаза процеса оксидације халкопирита у умерено киселој средини се одвија према реакцијама 1, 4 и 5.

Према реакцији 1 процес оксидације површине халкопирита започиње отпуштањем јона гвожђа из кристалне решетке и на тај начин формирања метал дефицитне површине. Истовремено долази до оксидације јона сумпора до елементарног сумпора на површини халкопирита. Реакције 4 и 5 предвиђају осим јона гвожђа отпуштање и јона бакра у пулпу, при чему долази до настајања метал дефицитног сулфида и елементарног сумпора на површини халкопирита. Овако настале хемијске врсте чине хидрофобне центре на површини халкопирита за које је могуће везивање ваздушног мехурића, што омогућује флотацију халкопирита.

У неутралној и алкалној средини почетак процеса оксидације халкопирита се одиграва према реакцијама 2, 3, 12 и 13.

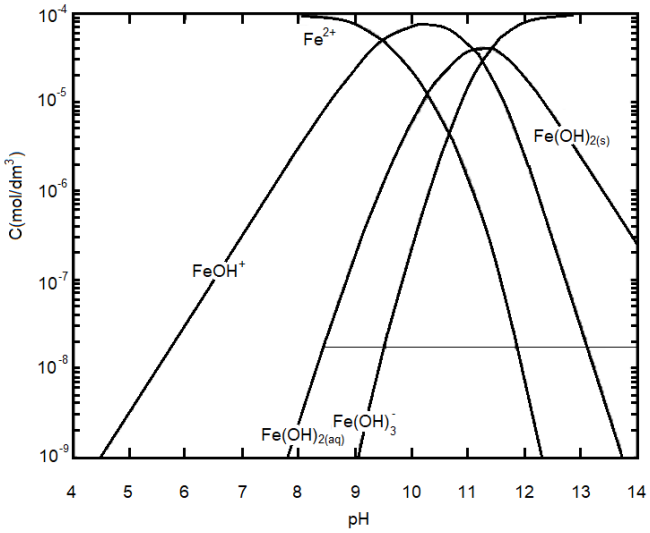
Према овим реакцијама процес оксидације халкопирита започиње отпуштањем јона гвожђа из кристалне решетке халкопирита. На тај начин настаје метал дефицитни површински слој у коме је стехиометријски однос бакра према сумпору варира. Такође, истовремено долази до оксидације јона сумпора до елементарног сумпора. Овако настале хемијске врсте чине површинске центре хидрофобног карактера које омогућују везивање ваздушних мехурића на површину халкопирита.

У алкалној средини отпуштени јони метала (гвожђа и бакра) из кристалне решетке халкопирита реагују са хидроксилним јонима присутним у пулпи и граде различите хидрофилне хемијске врсте. На овај начин настале хемијске врсте преципитирају на површини халкопирита градећи хидрофилни слој који прекрива оксидацијом измењену површину (метал дефицитну површину са елементарним сумпором) и онемогућава његову флотацију.

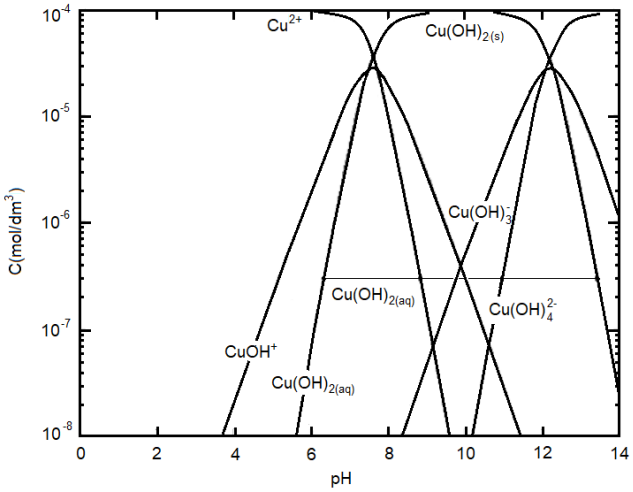
У почетној фази оксидације халкопирита количина отпуштених јона из кристалне решетке је мала, па је и мала количина реадсорбованих хемијских врста на његовој површини. Са повећањем интензитета оксидације се повећава количина отпуштених јона, а самим тим и количина реадсорбованих хемијских врста на површини халкопирита.

На основу до сада изнесеног се може закључити да флотабилност халкопирита без присуства колектора зависи од међусобног односа хидрофобних површинских центара насталих умереном оксидацијом и адсорбованих хидрофилних хемијских врста на његовој површини.

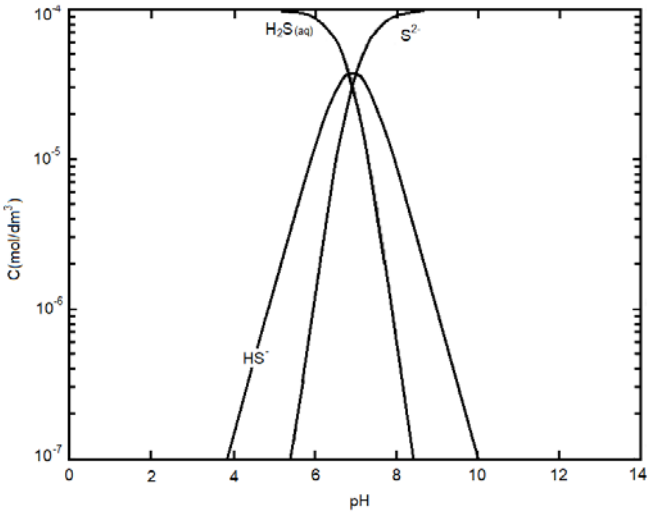
На сликама 45, 46 и 47 су приказани дистрибуциони дијаграми хемијских врста насталих отпуштањем јона гвожђа, бакра и сумпора, за концентрацију 10^{-4} mol/dm^3. Од свих сулфидних минерала бакра халкопирит карактерише најмања растворљивост, па је концентрација отпуштених јона мала и не прелази 10^{-4} mol/dm^3 (Fullston, et al.,1999).



Слика 45 – Дистрибуциони дијаграм хемијских врста за јоне Fe^{2+} (Yang, et al.,2015)



Слика 46 - Дистрибуциони дијаграм хемијских врста за јоне Cu^{2+} (Yang, et al.,2015)



Слика 47 - Дистрибуциони дијаграм хемијских врста за јоне S^{2-} (Yang, et al.,2015)

Према слици 46 максимална концентрација $CuOH^+$ јона у пулпи одговара вредности pH око 7,5. При pH 7,20 је у пулпи присутан и $Cu(OH)_2$ у знатној мери. Осим јона бакра у пулпи су присутни и јони гвожђа и сумпора. Према слици 45 јони гвожђа су у пулпи присутни у облику $FeOH^+$ при pH 7,20. Максимална концентрација ове хемијске врсте се налази на pH око 10,30. Такође, према слици 47 максимална концентрација HS^- јона у пулпи се налази на pH око 7. Анализирајући криву флотацијског искоришћења халкопирита у функцији pH (слика 40) може се видети пад искоришћења за вредност pH 7,20 у односу на суседне вредности 6,20 и 8,20. Пад искоришћења може бити изазван реадсорпцијом јона отпуштених из кристалне решетке халкопирита на његову површину у следећим облицима: $CuOH^+$, $Cu(OH)_2$, $FeOH^+$ и HS^-. Отпуштање јона гвожђа из кристалне решетке халкопирита је фаворизовано у односу на јоне бакра и њихов однос износи 5:1, у корист гвожђа (Holliday, & Richmond, 1990; Yin, et al., 1995). Узимајући у разматрање ову чињеницу тешко је рећи која врста адсорбованих јона на површини халкопирита има одлучујући утицај на смањење његове флотабилности.

Даљом анализом флотацијског искоришћења халкопирита (слика 40) може се видети да са повећањем pH пулпе изнад 8,20 искоришћење нагло опада. Брзина оксидације површине халкопирита расте са повећањем pH (Nicol, 2019), а количина хидроксилних јона у пулпи се повећава. Овој тврдњи одговара чињеница да су разлике оксидо-редукционог потенцијала халкопирита пре и након симулације флотирања постајале веће са повећањем pH (слика 41). Повећање вредности оксидо-редукционог потенцијала халкопирита након симулације флотирања у односу на његово кондиционирање указује на оксидацију површине халкопирита изазвано кисеоником из ваздуха, присутним у флотацијској пулпи.

Према слици 45 са повећањем pH од 8,20 до 9,20 у пулпи се повећава концентрација $FeOH^+$, $Fe(OH)_2$ и $Fe(OH)_3^-$ хемијских врста. Такође, при поменутом интервалу повећања pH долази до повећања концентрације $Cu(OH)_2$ и $Cu(OH)_3^-$ хемијских врста, слика 46. Преципитација ових хемијских врста на површини халкопирита доводи до смањења његове флотабилности.

Даљим повећавањем pH до 11,20 се у пулпи повећава концентрација $FeOH^+$, $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3^-$, $Cu(OH)_2$, $Cu(OH)_3^-$ и $Cu(OH)_4^{2-}$ хемијских врста. Интензивирање процеса оксидације површине халкопирита са повећањем pH и преципитација наведених хемијских врста на површини халкопирита доводи до формирања хидрофилног слоја који проузрокује смањење његове флотабилности.

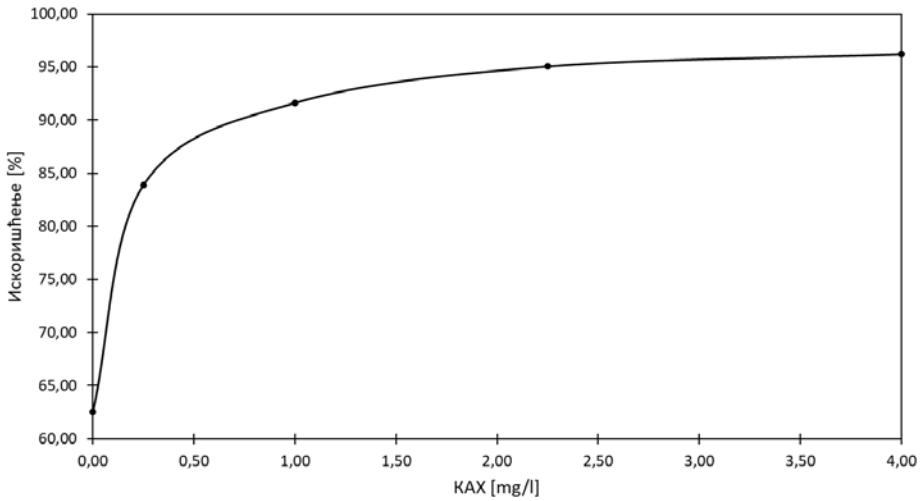
9.2 Серија 2 - Флотабилност халкопирита у функцији концентрације колектора KAX

9.2.1 Безпена флотација

Методом безпене флотације испитивана је флотабилност халкопирита у функцији концентрације колектора KAX, при константној pH пулпе од 6,20. Резултати ових експеримената су приказани у табели 7 и на слици 48.

Табела 7 - Искоришћење халкопирита у функцији концентрације колектора KAX, при pH 6,20

KAX [mg/l]	Искоришћење [%]
0,00	62,56
0,25	83,90
1,00	91,64
2,25	95,07
4,00	96,21



Слика 48 - Искоришћење халкопирита у функцији концентрације колектора KAX, при pH 6,20

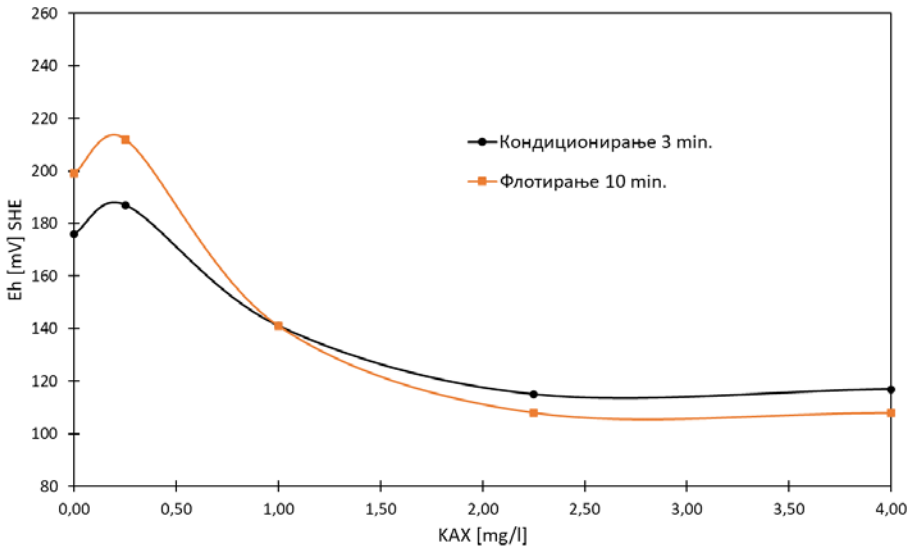
На дијаграму приказаном на слици 48 се може видети да за интервал концентрације колектора KAX од 0 до 0,50 mg/l нагло расте флотацијско искоришћење халкопирита. Са повећањем концентрације колектора од 0,50 до 1,50 mg/l умерено расте искоришћење халкопирита. Даљим повећавањем концентрације колектора до 4,00 mg/l остварује се мали прираст флотацијског искоришћења халкопирита. Максимално флотацијско искоришћење халкопирита од 96,21% се постиже при концентрацији колектора KAX од 4,00 mg/l. При 4 пута мањој концентрацији колектора од 1,00 mg/l остварено је искоришћење халкопирита од 91,64%.

9.2.2 Оксидо-редукциони потенцијал

Резултати експеримената одређивања оксидо-редукционог потенцијала халкопирита у функцији концентрације колектора, при pH 6,20 су приказани у табели 8 и на слици 49.

Табела 8 - Оксидо-редукциони потенцијал халкопирита у функцији концентрације колектора KAX, при pH 6,20

KAX [mg/l]	Кондиционирање 3 min. Eh [mV]-SHE	Симул. Флотирања 10 min Eh [mV]-SHE
0,00	176	199
0,25	187	212
1,00	141	141
2,25	115	108
4,00	117	108



Слика 49 - Оксидо-редукциони потенцијал халкопирита у функцији концентрације колектора KAX, при pH 6,20

Након 3 min. кондиционирања са одговарајућом количином колектора и без довођења ваздуха установљено је да за најмању употребљену концентрацију колектора од 0,25 mg/l оксидо-редукциони потенцијал благо расте. Повећање концентрације колектора од 0,25 до 2,25 mg/l је праћено опадањем оксидо-редукционог потенцијала. Даљим повећањем концентрације колектора од 2,25 до 4,00 mg/l забележена је стабилна вредност оксидо-редукционог потенцијала. Вредности оксидо-редукционог потенцијала халкопирита након 10 min симулације флотирања прате тренд претходно добијених резултата.

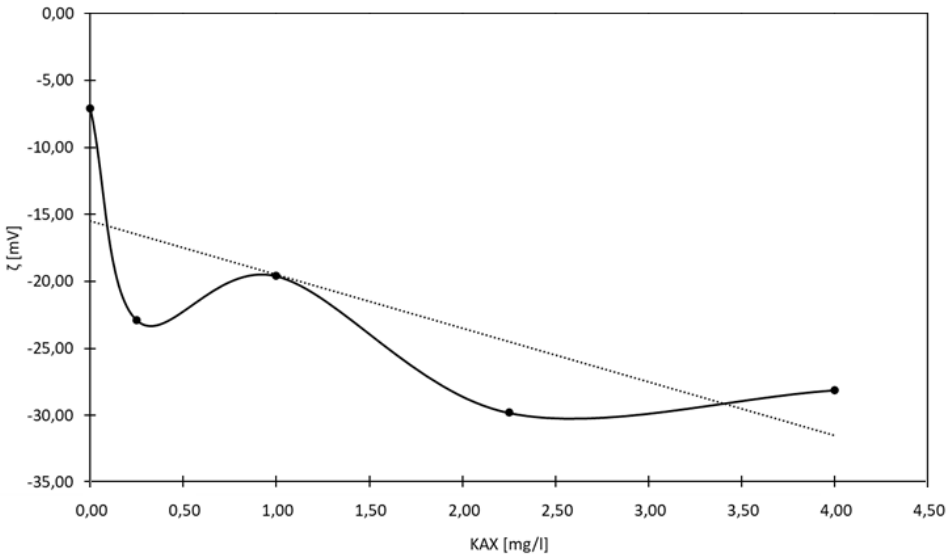
9.2.3 Електрокинетички потенцијал

Одређивање електрокинетичког потенцијала система халкопирит – вода – колектор - регулатор pH омогућује увид у процесе који се одигравају на граници минерал - течна фаза.

Резултати експеримената одређивања електрокинетичког потенцијала у функцији концентрације колектора КАХ, при pH 6,20 су приказани у табели 9 и на слици 50.

Табела 9 – Електрокинетички потенцијал халкопирита у функцији концентрације колектора КАХ, при pH 6,20

KAX [mg/l]	ζ [mV]
0,00	-7,10
0,25	-22,90
1,00	-19,60
2,25	-29,80
4,00	-28,10



Слика 50 - Електрокинетички потенцијал халкопирита у функцији концентрације колектора КАХ

Дијаграм на слици 50 показује колебање ζ потенцијала халкопирита са променом концентрације колектора. При концентрацији колектора од 0,25 mg/l долази до наглог опадања вредности ζ потенцијала. Повећање концентрације колектора од 0,25 до 1,00 mg/l прати повећање вредности ζ потенцијала. Даље повећање концентрације колектора до 4,00 mg/l изазива опадање вредности ζ потенцијала, уз мање колебање. Генерално вредности ζ потенцијала имају негативни предзнак за све концентрације колектора и постоји опадајући тренд са повећањем концентрације колектора.

9.2.4 Дискусија резултата

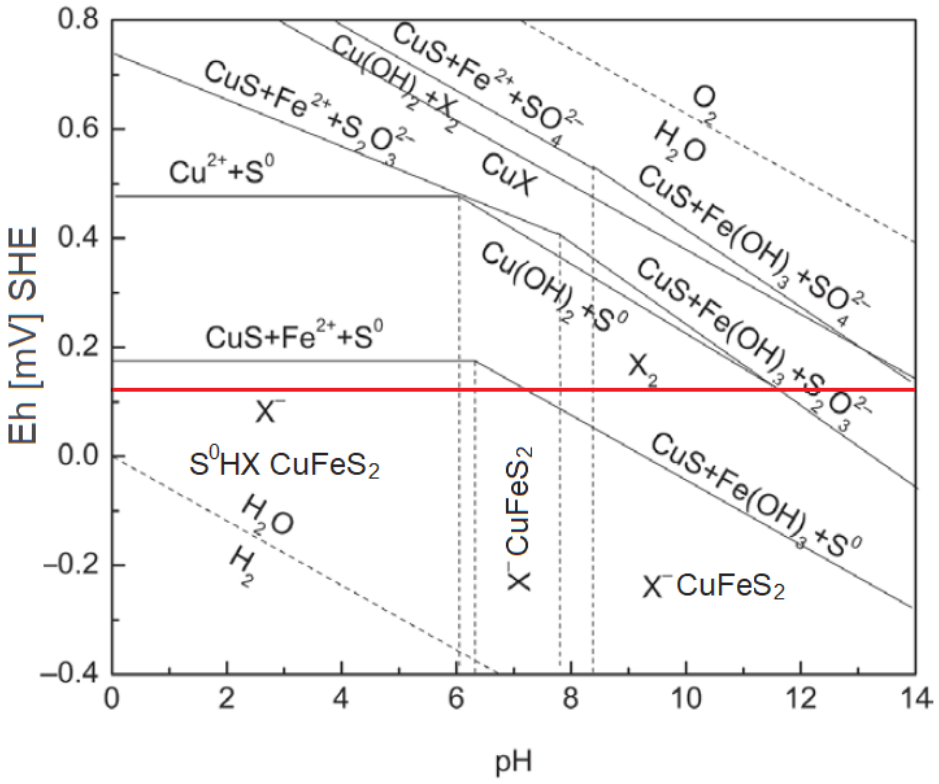
На основу резултата одређивања електрокинетичког потенцијала халкопирита у функцији концентрације колектора приказаних на слици 50, може се видети да у присуству колектора ζ потенцијал има негативни предзнак за све концентрације. При иницијалној концентрацији колектора ζ потенцијал нагло опада. Опадање електрокинетичког потенцијала халкопирита, односно повећање његове негативности са повећањем концентрације колектора указује на повећање густине адсорпције ксантата на његовој површини.

Такође, ово указује и на велики афинитет површине халкопирита према јонима ксантата. Ова тврдња је у складу са резултатима безпеног флотирања халкопирита.

На основу дијаграма на слици 48 може се видети да крива флотацијског искоришћења халкопирита у функцији концентрације колектора КАХ има облик правоугаоне хиперболе. У почетку се највећи прираст искоришћења халкопирита постиже малим повећањем концентрације колектора. При повећању концентрације колектора од 0 до 1,00 mg/l, раст искоришћења износи 29,08%.

Са повећањем концентрације колектора уочава се опадање ζ потенцијала уз мање колебање. Може се видети да повећање концентрације колектора од 2,25 до 4,00 mg/l прати мала промена ζ потенцијала, што указује на малу промену густине адсорпције колектора на површини халкопирита. Ово је у складу са резултатима безпене флотације где се за поменуто повећање концентрације колектора постиже мало повећање флотацијског искоришћења халкопирита од 1,14%.

На слици 51 је приказан дијаграм термодинамичке стабилности за систем халкопирит – ксантат – вода.



Слика 51 - Дијаграм термодинамичке стабилности за систем $CuFeS_2$ – X - H_2O (Yang, et al.,2015)

Измерене вредности оксидо-редукционог потенцијала на граници халкопирит – флотацијска пулпа су на граници или непосредно испод границе изнад које се одвија оксидација површине халкопирта и адсорпција колектора КАХ.

Међутим, флотацијско искоришћење халкопирита нагло расте са повећањем концентрације колектора КАХ, што је сигурна назнака његове адсорпције на површини халкопирита. Такође, флотацијско искоришћење халкопирита од 62,56% у одсуству колектора је последица умерене оксидације површине халкопирита.

Оксидисаност површине халкопирита је предуслов за адсорпцију колектора, па је у присуству колектора у флотацијској пулпи очекивана његова адсорпција на површини халкопирита. Механизам самоиндуковане флотабилности је раније објашњен. Упоређивањем измерених вредности оксидо-редукционог потенцијала халкопирита са дијаграмом термодинамичке стабилности, приказаним на слици 51, могуће је претпоставити механизам одвијања адсорпције ксантата на површини халкопирита. За концентрације колектора КАХ 0,25 и 1,00 mg/l измерене вредности оксидо-редукционог потенцијала халкопирита су изнад вредности мешовитог потенцијала за реакцију оксидације ксантатног анјона до диксантогена од 136 mV, SHE (Liu, et. al., 2020). За измерене вредности оксидо-редукционог потенцијала оксидација ксантатног анјона на површини халкопирита до диксантогена се одвија према следећим реакцијама:

$$2AX^- \longrightarrow (AX)_2 + 2e^- \tag{85}$$

$$CuFeS_2 + 2AX^- = Cu(AX)_2 + 2S^0 + Fe^{2+} + 4e^- \tag{86}$$

Према реакцији 85 дисосовани молекули амил ксантата на површини халкопирита предају електроне минералу и оксидишу се до амил диксантогена. Кисеоник присутан у пулпи на површини халкопирита преузима електрон, редукује се и гради хидроксилни јон. За концентрације колектора КАХ 0,25 и 1,00 mg/l на површини халкопирита се адсорбује ксантат у облику амил диксантогена и формира хидрофобне центре према реакцији 86. Ови хидрофобни центри омогућују везивање ваздушних мехурића и на тај начин повећавају флотабилност халкопирита.

При концентрацијама колектора КАХ 2,25 и 4,00 mg/l измерене вредности оксидо-редукционог потенцијала халкопирита су нешто ниже од граничне вредности мешовитог потенцијала за реакцију оксидације ксантатног анјона до диксантогена. За ове вредности оксидо-редукционог потенцијала у пулпи се налазе слободни јони ксантата. Слободни амил ксантатни анјони настају дисоцијацијом амил ксантатне киселине према следећој реакцији:

$$HAX \rightarrow AX^- + H^+ + e^- \tag{87}$$

Ксантатни анјони се електрохемијски адсорбују на површини халкопирита или адсорпцијом на његовој површини граде метал-ксантатну со. Електрохемијска адсорпција ксантата се одвија према следећој реакцији (Roos, et al., 1988,1990; Richardson, & Walker, 1985; Mielczarski, et al., 1996, 1997):

$$CuFeS_2 + AX^- = CuAX + FeS_2 + e^- \tag{88}$$

Реакција 88 описује оксидацију амил ксантатног анјона предајом електрона халкопириту на његовој површини и његову адсорпцију на расположивим катјонима бакра. Овако адсорбовани ксантат чини хидрофобне центре који повећавају флотабилност халкопирита.

Настајање металног ксантата адсорпцијом амил ксантатног анјона на површини халкопирита се одвија према следећој реакцији:

$$CuFeS_2 + 2AX^- = CuAX_2 + 2S^0 + Fe^{2+} + 4e^- \quad (89)$$

Реакција 89 се не одвија директно већ метал-ксантатна со настаје у три ступња.

$$CuFeS_2 + 3H_2O = CuS + Fe(OH)_3 + S^0 + 3H^+ + 3e^- \quad (90)$$

$$CuS + 2H_2O = Cu(OH)_2 + S^0 + 2H^+ + 2e^- \quad (91)$$

$$Cu(OH)_2 + 2AX^- = CuAX_2 + 2OH^- \quad (92)$$

За одвијање реакција 86, 88 и 89 неопходно је присуство катјона бакра на површини халкопирита. Ови катјони су продукт оксидације површине. Другим речима, за успешну адсорпцију калијум амил ксантата на површини халкопирита неопходно је да та површина буде умерено оксидисана, што се обезбеђује кисеоником из ваздуха присутним у флотацијској пулпи. Такође, кисеоник је неопходан за успешну адсорпцију колектора КАХ на површини халкопирита, јер се при оксидацији и адсорпцији колектора истовремено одиграва редукција кисеоника, према реакцији 29.

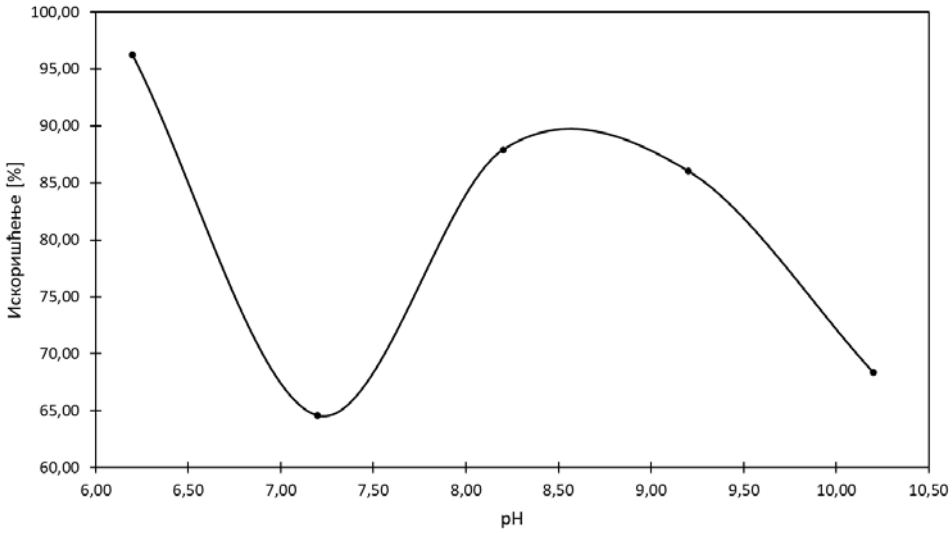
9.3 Серија 3 - Флотабилност халкопирита у функцији pH, у присуству колектора КАХ

9.3.1 Безпена флотација

Испитивање флотабилности халкопирита у функцији pH пулпе, при концентрацији колектора КАХ од 4 mg/l, вршено је методом безпене флотације. Резултати ових експеримената су приказани у табели 10 и на слици 52.

Табела 10 – Искоришћење халкопирита у функцији pH, при концентрацији колектора од 4 mg/l

pH	Искоришћење [%]
6,20	96,21
7,20	64,56
8,20	87,90
9,20	86,06
10,20	68,37



Слика 52 - Искоришћење халкопирита у функцији pH, при концентрацији колектора од 4 mg/l

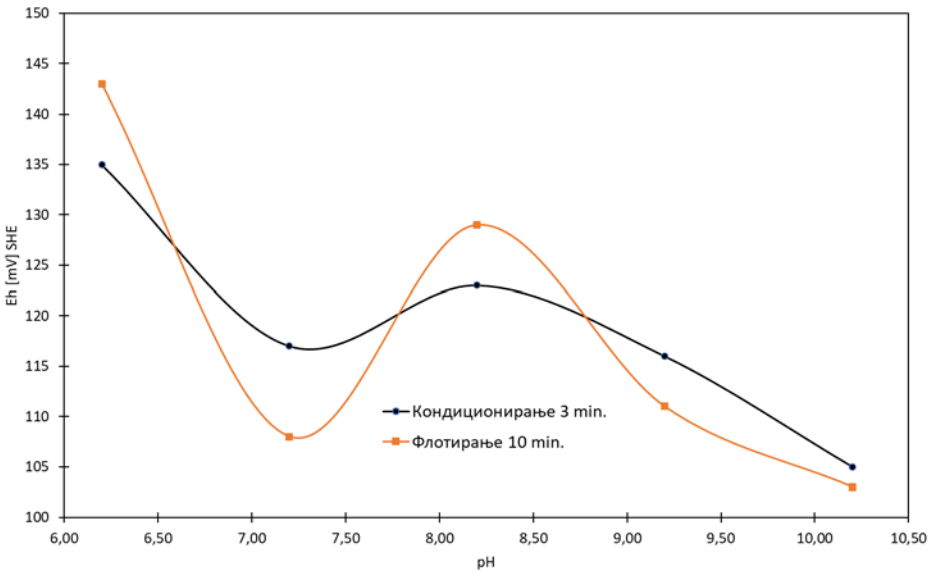
На основу дијаграма приказаног на слици 52 може се видети да се највеће флотацијско искоришћење халкопирита од 96,21% постиже у благо киселој средини, при pH пулпе 6,20. Са повећањем pH вредности пулпе опада и флотацијско искоришћење халкопирита. Искоришћење халкопирита за pH пулпе од 7,20 опада на забележени минимум од 64,56%. За вредност pH 8,20 искоришћење халкопирита се повећава на 87,90% и задржава сличну вредност од 86,06% за pH 9,20. Даљим повећањем pH пулпе до 10,20 долази до смањења флотацијског искоришћења халкопирита на 68,37%.

9.3.2 Оксидо-редукциони потенцијал

Резултати експеримената одређивања оксидо-редукционог потенцијала халкопирита у функцији pH пулпе, при концентрацији колектора KAX од 4 mg/l су приказани у табели 11 и на слици 53.

Табела 11 – Оксидо-редукциони потенцијал халкопирита у функцији pH пулпе, при концентрацији колектора KAX од 4 mg/l

pH	Кондиционирање 3 min. Eh [mV]-SHE	Симул. Флотирања 10 min Eh [mV]-SHE
6,20	135	143
7,20	117	108
8,20	123	129
9,20	116	111
10,20	105	103



Слика 53 - Оксидо-редукциони потенцијал халкопирита у функцији pH пулпе, при концентрацији колектора KAX од 4 mg/l

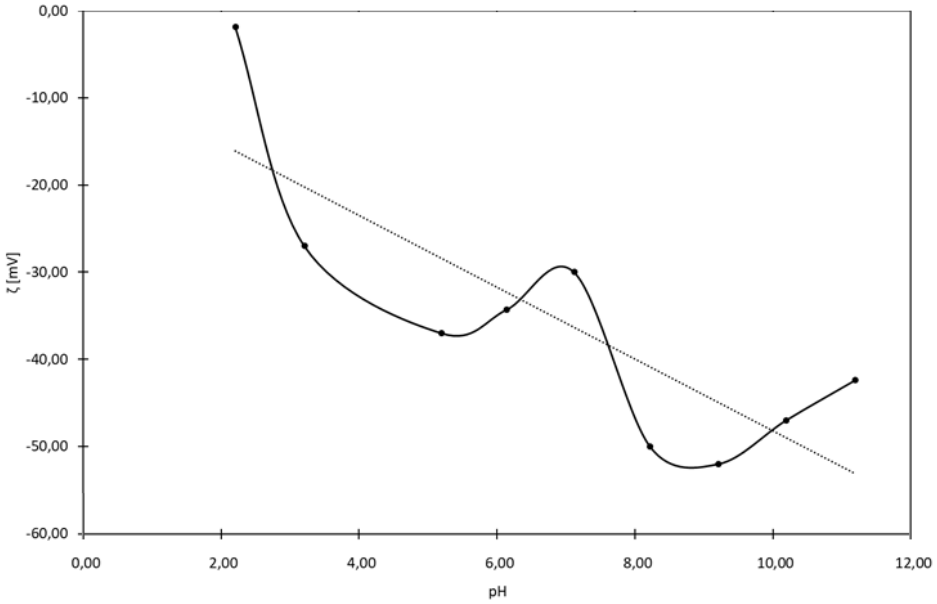
За кондиционирање халкопирита без довођења ваздуха дијаграм на слици 53 показује опадање оксидо-редукционог потенцијала халкопирита са променом pH пулпе од умерено киселе до неутралне вредности. Са даљим повећањем алкалности пулпе до pH 8,20 долази до благог повећања оксидо-редукционог потенцијала халкопирита, а даље повећање pH пулпе прати опадање потенцијала, закључно са pH 10,20. Вредности оксидо-редукционог потенцијала након 10 min. симулације флотирања халкопирита имају сличан тренд измерених при кондиционирању.

9.3.3 Електрокинетички потенцијал

Резултати експеримената одређивања електрокинетичког потенцијала у функцији pH, при концентрацији колектора KAX од 4,00 mg/l су приказани у табели 12 и на слици 54.

Табела 12 - Електрокинетички потенцијал халкопирита у функцији pH, при концентрацији колектора KAX од 4,00 mg/l

pH	ζ [mV]
2,21	-1,88
3,21	-27,00
5,20	-37,00
6,14	-34,30
7,12	-30,00
8,22	-50,00
9,21	-52,00
10,19	-47,00
11,19	-42,40



Слика 54 - Електрокинетички потенцијал халкопирита у функцији pH, при концентрацији колектора KAX од 4,00 mg/l

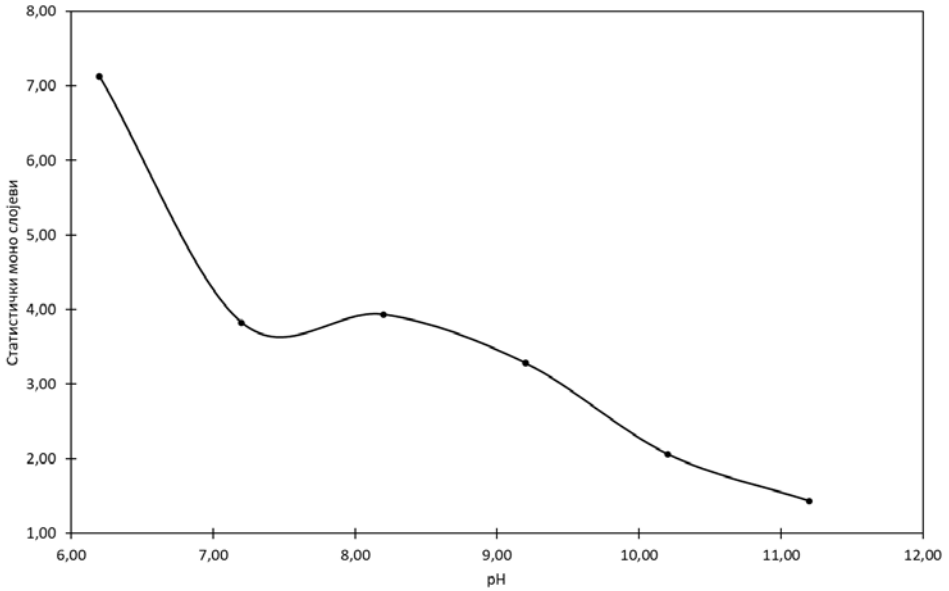
Дијаграм на слици 54 приказује негативне вредности ζ потенцијала за цео испитивани опсег pH пулпе. На овом дијаграму се може видети генерално опадајући тренд ζ потенцијала са повећањем pH пулпе, уз колебања око неутралне вредности и веома алкалне вредности pH. За вредност pH пулпе од 7,20 измерено је смањење негативности ζ потенцијала халкопирита у односу на вредност 6,20. Повећање pH пулпе од 7,20 до 9,20 прати опадање ζ потенцијала, да би даљим повећањем до 11,20 измерено његово повећање.

9.3.4 Адсорпција колектора

Спектометријом у ултраљубичастој и видљивој области је одређивана количина колектора KAX која се адсорбује на површини халкопирита. У табели 13 и на слици 55 приказан је број статистичких монослојева адсорбованог колектора у функцији pH, при концентрацији колектора KAX од 200 mg/l.

Табела 13 - Статистички монослојеви адсорбованог колектора на површини халкопирита, у функцији pH, за концентрацију колектора KAX од 200 mg/l

pH	Монослој [број]
6,20	7,13
7,20	3,82
8,20	3,93
9,20	3,28
10,20	2,06
11,20	1,43

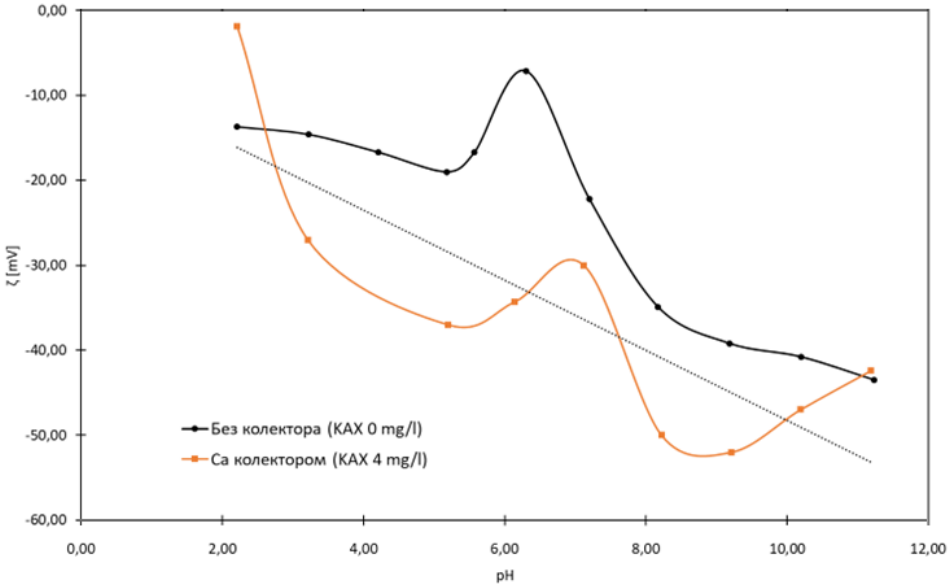


Слика 55 - Статистички монослојеви адсорбованог колектора на површини халкопирита, у функцији pH, за концентрацију колектора KAX од 200 mg/l

На основу дијаграма на слици 55 се може видети да адсорпција колектора на површини халкопирита опада са повећањем алкалности пулпе. Највећа адсорпција колектора од 7,13 статистичких монослојева је утврђена у умерено киселим условима, pH 6,20. Са повећањем pH пулпе до 7,20 нагло опада број статистичких монослојева адсорбованог колектора. Повећањем алкалности пулпе до pH 8,20 утврђено је благо повећање адсорпције колектора. Даљим повећањем алкалности пулпе до pH 11,20 утврђено је постепено опадање адсорпције колектора, до 1,43 адсорбована статистичка монослоја.

9.3.5 Дискусија резултата

На основу дијаграма на слици 52 се може видети да се највеће флотацијско искоришћење халкопирита од 96,21%, за концентрацију колектора KAX од 4,00 mg/l остварује у умерено киселој средини, при pH 6,20. Упоређивањем измерене вредности оксидо-редукционог потенцијала, након 3 min. кондиционирања халкопирита, од 135 mV (слика 53) са дијаграмом термодинамичке стабилности (слика 51), може се претпоставити да се адсорпција KAX на површини халкопирита одвија оксидацијом колектора до амил диксантогена, према реакцији 86. Након 10 min. флотирања оксидо-редукциони потенцијал халкопирита је порастао са 135 на 143 mV (слика 53). Повећање оксидо-редукционог потенцијала халкопирита указује на померање равнотеже редокс реакција у правцу оксидације. Оксидација површине халкопирита производи металне катјоне на којима се одиграва адсорпција колектора. На слици 56 су приказане вредности ζ потенцијала халкопирита у функцији pH, без и са присуством колектора.



Слика 56 – Електрокинетички потенцијал халкопирита у функцији pH пулпе, са и без присуства колектора

На основу слике 56 се за pH 6,20 може видети пад ζ потенцијала халкопирита у присуству колектора. Разлика вредности ζ потенцијала халкопирита без и са присуством колектора, за pH 6,20 износи -27,20 mV. Пораст негативности наелектрисања на хидродинамичкој равни смицања може бити последица адсорпције јона колектора на површини халкопирита. За pH 6,20 је измерена највећа адсорпција колектора на површини халкопирита (слика 55), што је у сагласности са резултатима безпене флотације.

Повећање pH флотацијске пулпе од 6,20 до 7,20 прати нагли пад искоришћења халкопирита до 64,56% (слика 52). Истовремено је за ову промену pH пулпе измерен пад оксидо-редукционог потенцијала халкопирита, након 3 min. кондиционирања, од 135 до 117 mV (слика 53). Измерена вредност оксидо-редукционог потенцијала халкопирита од 117 mV према дијаграму термодинамичке стабилности (слика 51), се налази нешто испод границе изнад које долази до адсорпције колектора KAX. Ово може бити разлог смањења адсорпције колектора и опадања флотацијског искоришћења халкопирита на сличне вредности остварене при флотирању без колектора. Опадање вредности оксидо-редукционог потенцијала халкопирита, након 10 min. флотирања, од 117 до 108 mV (слика 53) указује на померање равнотеже реакција у правцу редукције. Другим речима успорава се процес оксидације. Са повећањем pH пулпе од 6,20 до 7,20 измерен је раст електрокинетичког потенцијала халкопирита у присуству колектора (слика 54), али је ова вредност ζ потенцијала халкопирита негативнија у односу на измерену без присуства колектора. Ово указује на адсорпцију јона колектора на површини халкопирита. Разлика ζ потенцијала халкопирита без и са присуством колектора при pH 7,20 износи -7,80 mV. Мања промена ζ потенцијала при pH 7,20 у односу на pH 6,20 би могла указивати на смањење адсорпције колектора.

Дијаграм на слици 55 приказује нагло опадање адсорпције колектора на површини халкопирита при повећању алкалности флотацијске пулпе од pH 6,20 до 7,20, што је у складу са оствареним нижим флотацијским искоришћењем халкопирита од 64,56%.

Повећање алкалности флотацијске пулпе од 7,20 до 8,20 прати повећање искоришћења халкопирита до 87,90% (слика 52). За pH 8,20 измерено је благо повећање оксидо-редукционог потенцијала халкопирита, након 3 min. кондиционирања, до 123 mV (слика 53). Ова вредност оксидо-редукционог потенцијала халкопирита, према дијаграму термодинамичке стабилности (слика 51), претпоставља електрохемијску адсорпцију ксантатног анјона и настајање металног ксантата на површини халкопирита, према реакцијама 88 и 89. Након 10 min. флотирања оксидо-редукциони потенцијал халкопирита је порастао са 123 на 129 mV (слика 53). Повећање оксидо-редукционог потенцијала халкопирита указује на померање равнотеже редокс реакција у правцу оксидације. Разлика ζ потенцијала халкопирита без и са присуством колектора при pH 8,20 износи -15,10 mV (слика 56). Померање ζ потенцијала у правцу негативних вредности указује на могућу адсорпцију јона колектора на површини халкопирита. За pH 8,20 утврђено је благо повећање адсорпције колектора на површини халкопирита (слика 55).

За pH пулпе 9,20 флотацијско искоришћење халкопирита износи 86,06%. Ова вредност искоришћења халкопирита је мања за 1,84% у односу на вредност искоришћења оствареног при pH пулпе од 8,20. Оксидо-редукциони потенцијала халкопирита, након 3 min. кондиционирања, износи 116 mV (слика 53). За ову вредност потенцијала механизам адсорпције колектора је описан једначинама 88 и 89. Након 10 min. флотирања оксидо-редукциони потенцијал халкопирита је опао са 116 на 111 mV (слика 53). На основу ове чињенице се може претпоставити успоравање процеса оксидације у току флотације. Разлика ζ потенцијала халкопирита без и са присуством колектора при pH 9,20 износи -12,08 mV (слика 56). За pH 9,20 утврђено је опадање адсорпције колектора на површини халкопирита (слика 55).

За даље повећање pH пулпе од 9,20 до 10,20 утврђено је нагло опадање флотацијског искоришћења халкопирита од 86,06 до 68,37%. Повећање pH пулпе до 10,20 праћено је опадањем оксидо-редукционог потенцијала халкопирита, након 3 min. кондиционирања до 105 mV(слика 53). За ову вредност потенцијала механизам електрохемијске адсорпције колектора је описан једначинама 88 и 89. Након 10 min. флотирања измерен је незнатан пад оксидо-редукционог потенцијала халкопирита од 105 до 103 mV (слика 53). Разлика ζ потенцијала халкопирита без и са присуством колектора при pH 10,20 износи -6,2 mV (слика 56). За pH 10,20 утврђено је опадање адсорпције колектора на површини халкопирита (слика 55).

Постизање високог флотацијског искоришћења халкопирита у умерено алкалној пулпи, за pH 8,20 – 9,20 последица је адсорпције колектора KAX на површини халкопирита. На основу дијаграма термодинамичке стабилности (слика 51) и вредности оксидо-редукционог потенцијала халкопирита за распон pH 8,20 – 9,20 може се претпоставити да се на површини халкопирита одвија електрохемијска адсорпција ксантатног анјона и формирање металног ксантата.

За поменути опсег pH утврђено је опадање вредности ζ потенцијала халкопирита при употреби колектора KAX (слика 56). Повећање негативног наелектрисања на хидродинамичкој равни смицања халкопирита је условљено адсорпцијом AX^- јона.

Разлика у количини адсорбованог колектора (слика 55) за опсег pH 8,20 – 9,20 и концентрацију колектора KAX 4,00 mg/l има мали утицај на флотацијско искоришћење халкопирита.

Нагло опадање флотацијског искоришћења халкопирита са повећањем pH пулпе изнад 9,20 проузроковано је смањеном адсорпцијом колектора на површини халкопирита. Опадање количине адсорбованог колектора са порастом pH је приказано на слици 55. Са повећањем pH пулпе повећава се концентрација OH^- јона присутних у пулпи. У присуству колектора KAX при pH пулпе изнад 9,20 долази до конкурентске адсорпције AX^- и OH^- јона на површини халкопирита. За одржавање константне густине адсорпције ксантата на површини минерала, при повећању pH вредности за 1, неопходно је десетоструко повећање концентрације колектора (Fuerstenau, et al.,1990).

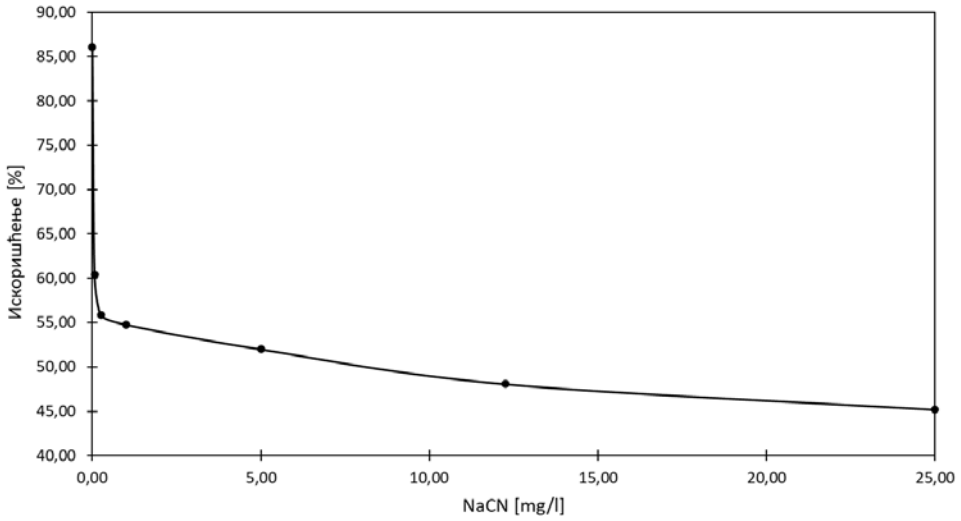
9.4 Серија 4 - Флотабилност халкопирита у функцији концентрације NaCN, при pH пулпе 9,20 и KAX 4 mg/l

9.4.1 Безпена флотација

Методом безпене флотације вршено је испитивање флотабилности халкопирита у функцији концентрације деприматорa NaCN, при концентрацији колектора KAX 4 mg/l и pH пулпе 9,20. Резултати извршених експеримената су приказани у табели 14 и на слици 57.

Табела 14 - Искоришћење халкопирита у функцији концентрације деприматорa NaCN, при концентрацији колектора KAX 4 mg/l и pH 9,20

NaCN [mg/l]	Искоришћење [%]
0,00	86,06
0,06	60,43
0,25	55,87
1,00	54,78
5,00	52,00
12,25	48,08
25,00	45,20



Слика 57 - Искоришћење халкопирита у функцији концентрације деприматорa NaCN, при концентрацији колектора KAX 4 mg/l и pH 9,20

9.4.2 Дискусија резултата

На основу дијаграма приказаног на слици 57 се може видети да мала промена концентрације NaCN изазива значајан пад флотацијског искоришћења халкопирита. Већ при концентрацији од 0,25 mg/l NaCN флотацијско искоришћење халкопирита опада за 30,19%. Међутим, са даљим повећањем NaCN се не постиже задовољавајућа депримираност халкопирита. За изразито високу концентрацију од 25,00 mg/l NaCN флотацијско искоришћење халкопирита износи 45,20%. Могући разлог недовољне депримираности халкопирита, чак и при високим концентрацијама деприматорa, може бити висока концентрација колектора KAX присутног у флотацијској пулпи. Како би се ова претпоставка проверила извршено је испитивање флотабилности халкопирита у функцији концентрације деприматорa NaCN, при нижој концентрацији колектора KAX, у следећој серији експеримената.

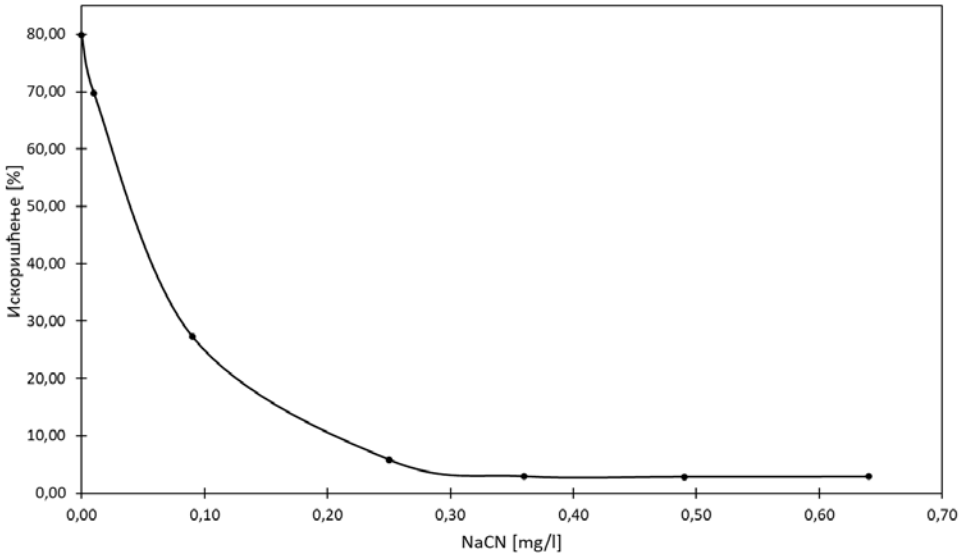
9.5 Серија 5 - Флотабилност халкопирита у функцији концентрације NaCN, при pH пулпе 9,20 и KAX 0,25 mg/l

9.5.1 Безпена флотација

Методом безпене флотације вршено је испитивање флотабилности халкопирита у функцији концентрације деприматорa NaCN, при концентрацији колектора KAX 0,25 mg/l и pH пулпе 9,20. Резултати извршених експеримената су приказани у табели 15 и на слици 58.

Табела 15 – Искоришћење халкопирита у функцији концентрације депримatора NaCN, при концентрацији колектора KAX 0,25 mg/l и pH 9,20

NaCN [mg/l]	Искоришћење [%]
0,00	79,83
0,01	69,67
0,09	27,30
0,25	5,86
0,36	2,94
0,49	2,86
0,64	2,89



Слика 58 - Искоришћење халкопирита у функцији концентрације депримatора NaCN, при концентрацији колектора KAX 0,25 mg/l и pH 9,20

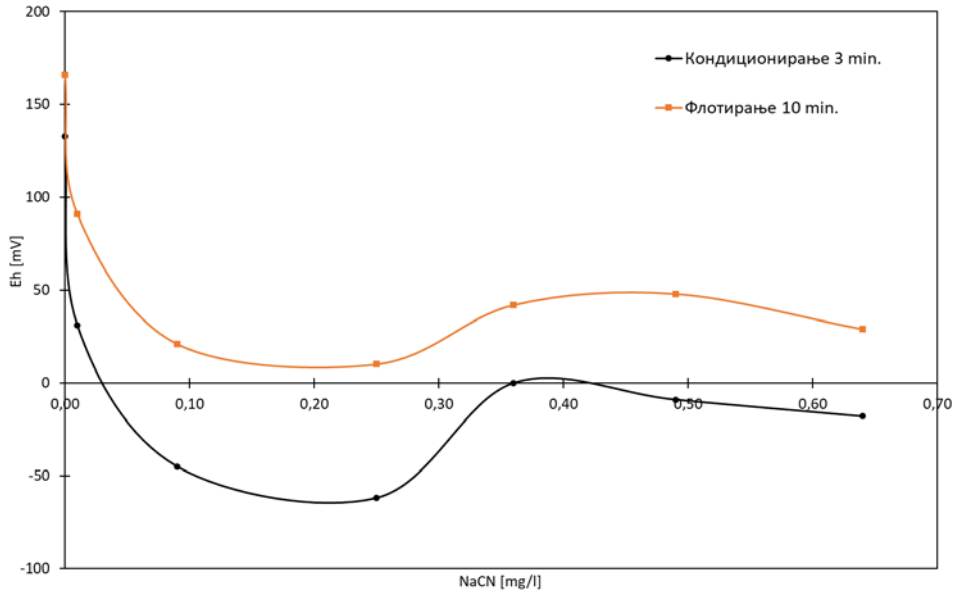
Флотацијско искоришћење халкопирита нагло опада у присуству NaCN. При концентрацији депримatора од 0,36 mg/l се постиже добро депримирање халкопирита, чије искоришћење износи 2,94%.

9.5.2 Оксидо-редукциони потенцијал

Резултати експеримената одређивања оксидо-редукционог потенцијала халкопирита у функцији концентрације депримatора NaCN, при концентрацији колектора KAX 0,25 mg/l и pH пулпе 9,20 су приказани у табели 16 и на слици 59.

Табела 16– Оксидо-редукциони потенцијал халкопирита у функцији концентрације депримaтора NaCN, при концентрацији колектора KAX 0,25 mg/l и pH пулпе 9,20

NaCN [mg/l]	Кондиционирање 3 min. Eh [mV]-SHE	Симул. Флотирања 10 min Eh [mV]-SHE
0,00	133	166
0,01	31	91
0,09	-45	21
0,25	-62	10
0,36	0	42
0,49	-9	48
0,64	-18	29



Слика 59 – Оксидо-редукциони потенцијал халкопирита у функцији концентрације депримaтора NaCN, при концентрацији колектора KAX 0,25 mg/l и pH пулпе 9,20

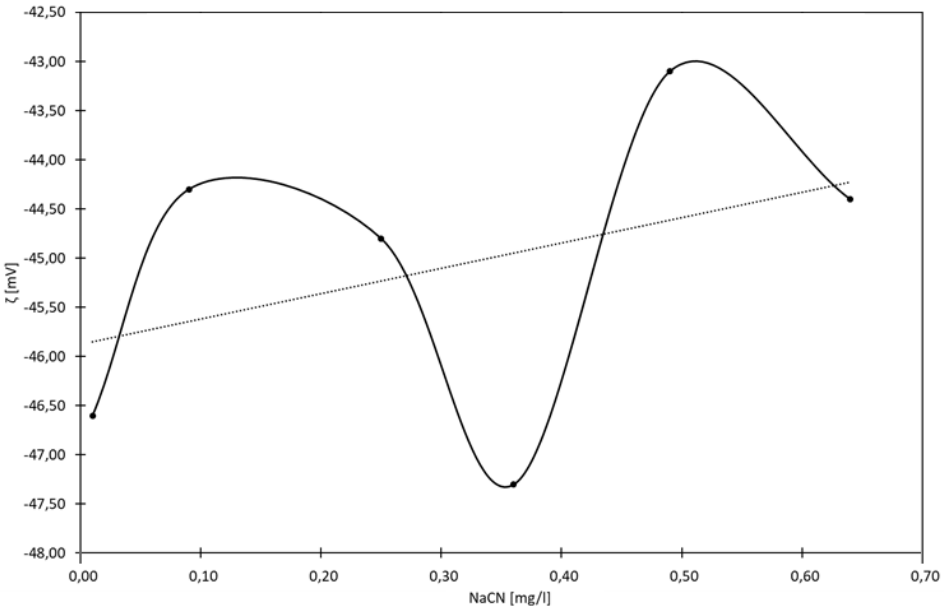
У присуству NaCN је утврђено опадање оксидо-редукционог потенцијала на граници халкопирит – флотацијска пулпа.

9.5.3 Електрокинетички потенцијал

Резултати експеримената одређивања електрокинетичког потенцијала халкопирита у функцији концентрације депримaтора NaCN, при концентрацији колектора KAX 0,25 mg/l и pH пулпе 9,20 су приказани у табели 17 и на слици 60.

Табела 17 - Електрокинетички потенцијал халкопирита у функцији концентрације депримatора NaCN, при концентрацији колектора KAX 0,25 mg/l и pH пулпе 9,20

NaCN [mg/l]	ζ [mV]
0,01	-46,60
0,09	-44,30
0,25	-44,80
0,36	-47,30
0,49	-43,10
0,64	-44,40



Слика 60 - Електрокинетички потенцијал халкопирита у функцији концентрације депримatора NaCN, при концентрацији колектора KAX 0,25 mg/l и pH пулпе 9,20

Електрокинетички потенцијал халкопирита задржава негативни предзнак у присуству NaCN.

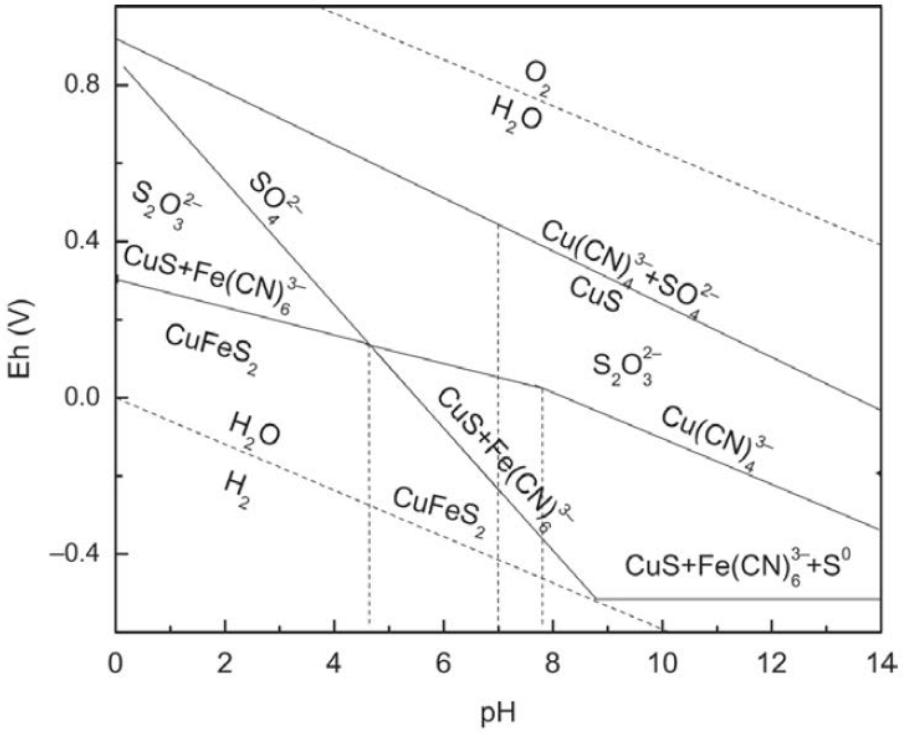
9.5.4 Дискусија резултата

На основу флотацијског искоришћења халкопирита приказаног на слици 58 се може видети значајан утицај NaCN на флотабилност халкопирита. Већ при малим концентрацијама флотабилност халкопирита нагло опада. При повећању концентрације NaCN од 0 до 0,36 mg/l флотацијско искоришћење халкопирита опада са 79,83 на 2,94%. Даље повећање концентрације NaCN нема већи утицај на флотацијско искоришћење халкопирита, јер се оно задржава на нивоу око 2,90%.

На слици 59 се може видети да кондиционирање халкопирита у присуству NaCN, при повећању концентрације NaCN од 0 до 0,25 mg/l изазива опадање оксидо-редукционог потенцијала на граници халкопирит – флотацијска пулпа. Опадање оксидо-редукционог потенцијала у правцу редукционих вредности је последица присуства NaCN који је јако редукционо средство.

Даљим повећањем концентрације NaCN до 0,64 mg/l вредност оксидо-редукционог потенцијала задржава негативан предзнак, уз мало колебање за концентрацију од 0,36 mg/l. Измерене вредности оксидо-редукционог потенцијала након 10 min. флотирања прате тренд вредности измерених при кондиционирању, и у односу на њих су благо повећане у правцу оксидације. Ова чињеница указује на одвијање процеса површинске оксидације халкопирита у присуству кисеоника раствореног у флотацијској пулпи.

На слици 61 је приказан дијаграм термодинамичке стабилности за систем халкопирит – натријум цијанид - вода.



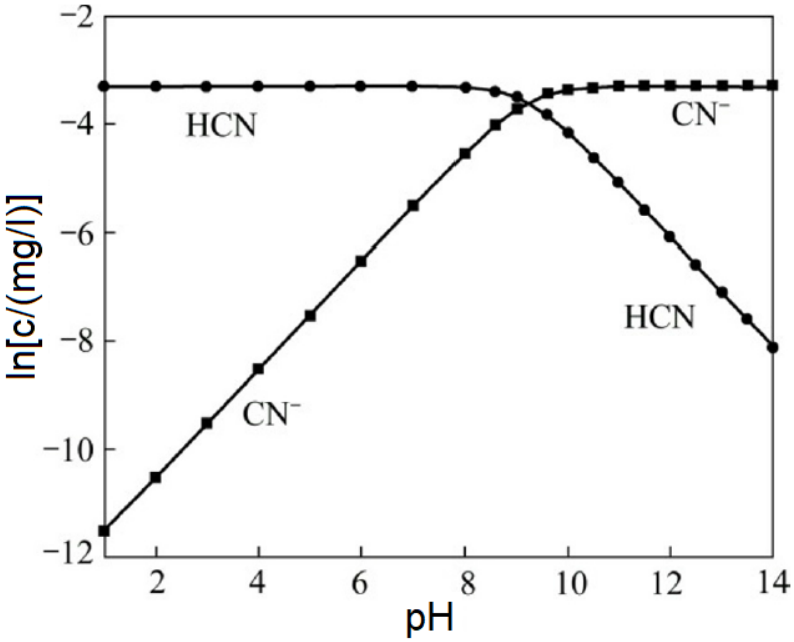
Слика 61 – Дијаграм термодинамичке стабилности за систем $CuFeS_2$- $NaCN$- H_2O (Yang, et al., 2015)

Упоређивањем измерених вредности оксидо-редукционог потенцијала на граници халкопирит – флотацијска пулпа, за концетрације NaCN од 0,36 до 0,64 mg/l, са дијаграмом термодинамичке стабилности (слика 61) може се претпоставити да се на површини халкопирита доминантно налазе $Cu(CN)_4^{3-}$ комплекси. Настајање бакар цијанидних комплекса се одвија према реакцији 47. Ови комплекси су хидрофилни и онемогућавају везивање ваздушног мехурића на површини халкопирита и тиме га чине не флотабилним.

На основу вредности оксидо-редукционог потенцијала при којима настају карактеристичне хемијске врсте, приказаним на дијаграмима термодинамичке стабилности за системе халкопирит – ксантат - вода и халкопирит – натријум цијанид – вода (слике 51 и 61), може се видети да $Cu(CN)_4^{3-}$ цијанидни комплекси настају при нижим вредностима потенцијала у односу на вредност потенцијала при којима долази до адсорпције ксантата на површини халкопирита.

Настајање цијанидних комплекса на површини халкопирита спречава адсорпцију ксантата и на тај начин онемогућава његову флотацију.

Вредности електрокинетичког потенцијала халкопирита у функцији концентрације NaCN се крећу у границама од - 43,10 до – 47,30 mV (слика 60). Минимум ζ потенцијала је забележен за концентрацију NaCN од 0,36 mg/l. Негативни предзнак указује на адсорпцију анјона на катјонским Cu и Fe центрима, на површини халкопирита. На слици 62 је приказана дистрибуција CN^- јона у функцији pH.



Слика 62 – Дистрибуциони дијаграм CN^- јона за концентрацију 25 mg/l (Ma, Y., et al., 2016)

Дијаграм на слици 62 приказује да је цијано водонична киселина у потпуности дисосована за pH изнад 9,2. Повећавањем концентрације NaCN се повећава концентрација слободних CN^- јона у флотацијској пулпи. Ови јони се конкурентски адсорбују у односу на AX^- јоне на катјонским центрима површине халкопирита. Када концентрација слободних цијано јона постане довољна за запоседање свих доступних катјонских центара на површини халкопирита онемогућава се адсорпција AX^- јона. Ово површину халкопирита чини хидрофилном, што спречава његову флотацију.

9.6 Серија 6 - Флотабилност халкопирита у функцији pH пулпе, при 0,36 mg/l NaCN и 0,25 mg/l KAX, са декантирањем

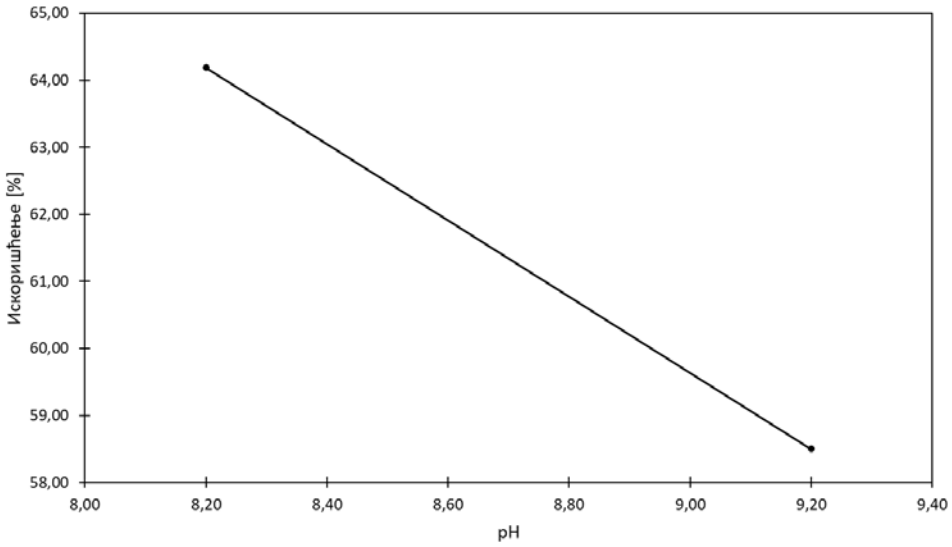
9.6.1 Безпена флотација

Методом безпене флотације је испитиван утицај pH пулпе на флотабилност халкопирита, при концентрацији деприматорa NaCN од 0,36 mg/l и колектора KAX од 0,25 mg/l.

Након кондиционирања са деприматором је вршено декантирање флотацијске пулпе, а потом је вршено кондиционирање са колектором и флотирање халкопирита. Резултати ових експеримената су приказани у табели 18 и на слици 63.

Табела 18 – Искоришћење халкопирита у функцији pH, при 0,36 mg/l NaCN и 0,25 mg/l KAX, са декантирањем

pH	Искоришћење [%]
8,20	64,19
9,20	58,50



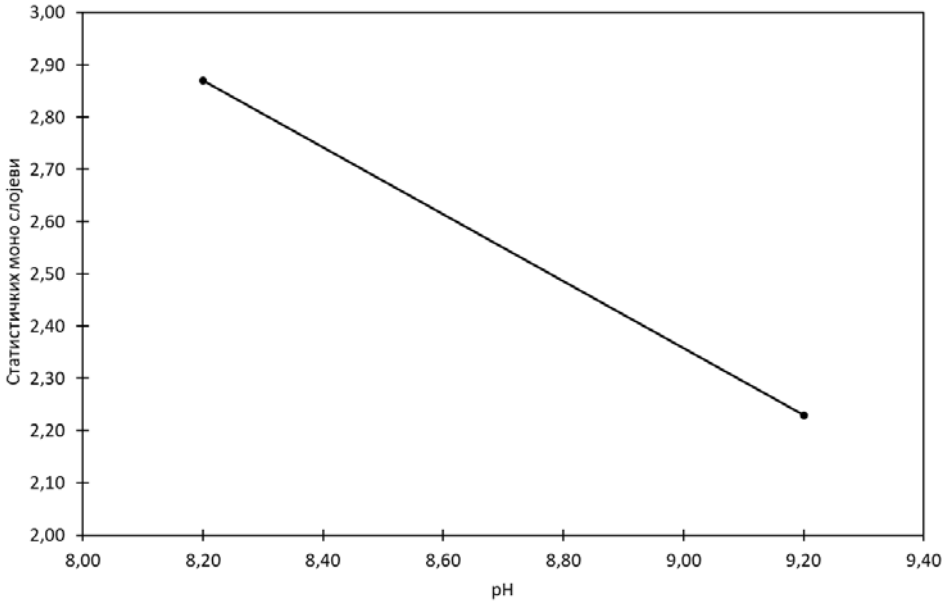
Слика 63 - Искоришћење халкопирита у функцији pH, при 0,36 mg/l NaCN и 0,25 mg/l KAX, са декантирањем

9.6.2 Адсорпција колектора

Методом спектрометрије у ултраљубичастој и видљивој области (UV-VIS) одређивана је количина адсорбованог колектора KAX на површини халкопирита у функцији pH. Халкопирит је кондициониран са деприматорм, потом је извршена декантација течне фазе и вршено је кондиционирање са колектором. Резултати одређивања количине адсорбованог колектора KAX на површини халкопирита су приказани у табели 19 и на слици 64.

Табела 19 - Количина адсорбованог колектора KAX на површини халкопирита у функцији pH, са декантирањем

pH	Монослој [број]
8,20	2,87
9,20	2,23



Слика 64 - Количина адсорбованог колектора КАХ на површини халкопирита у функцији pH, са декантирањем

9.6.3 Дискусија резултата

На основу приказаних резултата се може видети да се кондиционирањем у присуству NaCN и декантирањем течне фазе пре процеса колектирања са колектором КАХ не постиже задовољавајуће депримирање халкопирита. Флотацијско искоришћење халкопирита за услове (NaCN 0,36 mg/l; КАХ од 0,25 mg/l; pH 9,20) без декантирања износи 2,94%. За исте услове флотацијско искоришћење халкопирита са декантирањем износи 58,50%. Депримирање халкопирита се остварује настајањем стабилних Cu и Fe цијанидних комплекса на његовој површини. За настајање и одржавање ових комплекса је неопходно присуство слободних CN^- јона у флотацијској пулпи. Декантирањем након кондиционирања са депримatором се из флотацијске пулпе уклањају слободни цијано јони. У недостатку слободних цијано јона долази до могуће разградње $Cu(CN)_4^{3-}$ комплекса, јер је он хемијски мање постојан у односу на $Fe(CN)_6^{3-}$ (Clysters, Adams & Verbeek, 1976). Такође, кисеоник из ваздуха присутан у флотацијској пулпи оксидише површину халкопирита. На овај начин се ослобађају катјонски центри Cu на површини халкопирита на којима је могућа адсорпција амил ксантата. Осим тога, у недостатку слободних CN^- јона у флотацијској пулпи је могућа оксидација амил ксантата до амил диксантогена и његова адсорпција на површини халкопирита. Адсорбовани ксантат на површини халкопирита омогућава везивање ваздушног мехурића и флотацију халкопирита. Забележено повећање флотацијског искоришћења халкопирита у експерименту са декантирањем од 55,56% у односу на експеримент без декантирања је у складу са овом претпоставком.

На исправност изнете претпоставке да је за депримирање халкопирита неопходно присуство слободних цијанидних јона указује и чињеница да је остварено боље депримирање халкопирита при pH 9,20 у односу на pH 8,20.

Према дистрибуционом дијаграму приказаном на слици 62 концентрација слободних CN^- јона у флотацијској пулпи је већа при pH 9,20 у односу на pH 8,20. На основу дијаграма приказаног на слици 64 се може видети да количина адсорбованог колектора на површини халкопирита за pH 8,20 износи 2,87 статистичких моно слојева, док је за pH 9,20 количина адсорбованог колектора 2,23 статистичких моно слојева. Смањење количине адсорбованог колектора при повећању алкалности флотацијске пулпе од 8,20 до 9,20 је последица повећања концентрације слободних CN^- јона у флотацијској пулпи и у складу је са вредностима флотацијског искоришћења халкопирита.

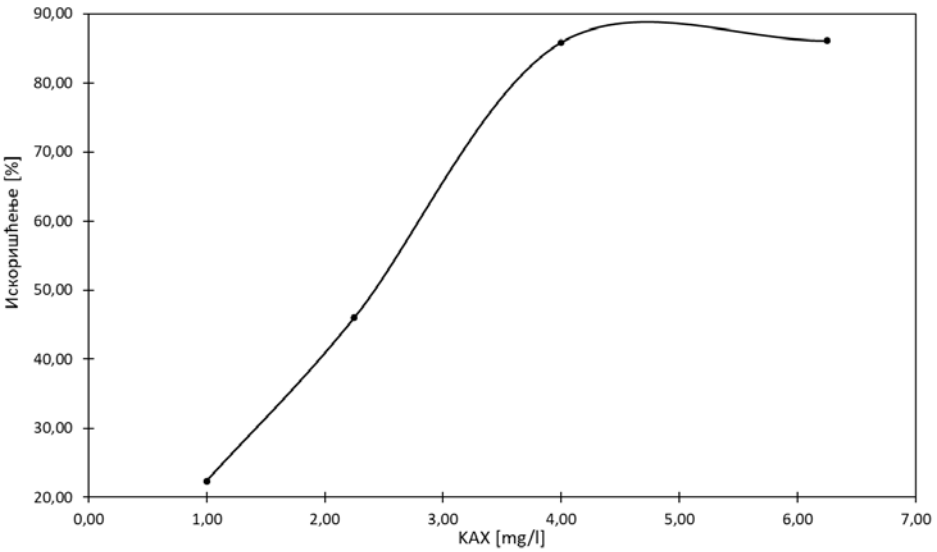
9.7 Серија 7 – Испитивање могућности поновног флотирања минерала халкопирита након његовог депримирања у претходном циклусу флотирања у функцији концентрације колектора KAX

9.7.1 Безпена флотација

Испитивање могућности поновног флотирања претходно депримираног халкопирита је вршено методом безпене флотације. Сваки експеримент се састојао из два дела. У првом делу је вршено флотирање депримираног халкопирта, при pH пулпе 8,20. Флотацијско искоришћење депримираног халкопирита се кретало у интервалу од 4,36 до 6,13%, а просечно је износило 5,09%. У другом делу експеримента је вршено испитивање могућности поновне флотације претходно депримираног халкопирита у функцији концентрације колектора KAX, при pH 8,20. Резултати ових експеримената су приказани у табели 20 и на слици 65.

Табела 20 – Флотацијско искоришћење при поновном флотирању претходно депримираног халкопирита у функцији концентрације KAX, при pH 8,20

KAX [mg/l]	Искоришћење [%]
1,00	22,37
2,25	46,02
4,00	85,86
6,25	86,09



Слика 65 - Флотацијско искоришћење при поновном флотирању претходно депримираног халкопирита у функцији концентрације KAX, при pH 8,20

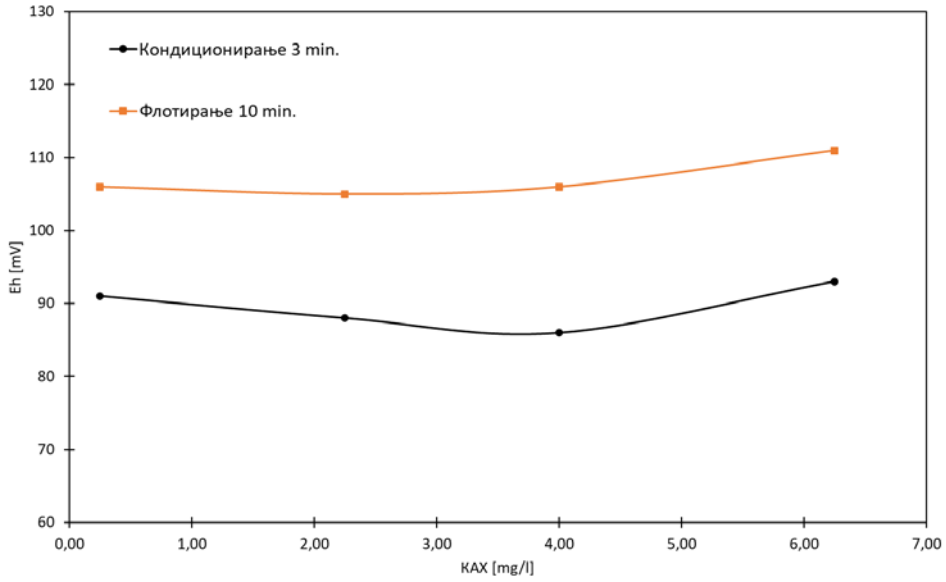
Флотацијско искоришћење халкопирита нагло расте са повећањем колектора KAX од 1 до 4 mg/l. Са даљим повећањем концентрације колектора се постиже незнатно повећање искоришћења халкопирита.

9.7.2 Оксидо-редукциони потенцијал

Вредности оксидо-редукционог потенцијала на граници халкопирит – флотацијска пулпа при флотирању депримираног халкопирита (први део експеримента) су просечно износиле: након кондиционирања 49 mV; након флотирања 87 mV. Резултати одређивања оксидо-редукционог потенцијала на граници халкопирит – флотацијска пулпа при испитивању могућности поновног флотирања депримираног халкопирита у функцији концентрације колектора KAX (други део експеримента) су приказани у табели 21 и на слици 66.

Табела 21 - Оксидо-редукциони потенцијал халкопирита у функцији концентрације KAX, при поновном флотирању претходно депримираног халкопирита

KAX [mg/l]	Кондиционирање 3 min. Eh [mV]-SHE	Симул. Флотирања 10 min Eh [mV]-SHE
0,25	91	106
2,25	88	105
4,00	86	106
6,25	93	111



Слика 66 - Оксидо-редукциони потенцијал халкопирита у функцији концентрације KAX, при поновном флотирању претходно депримираног халкопирита

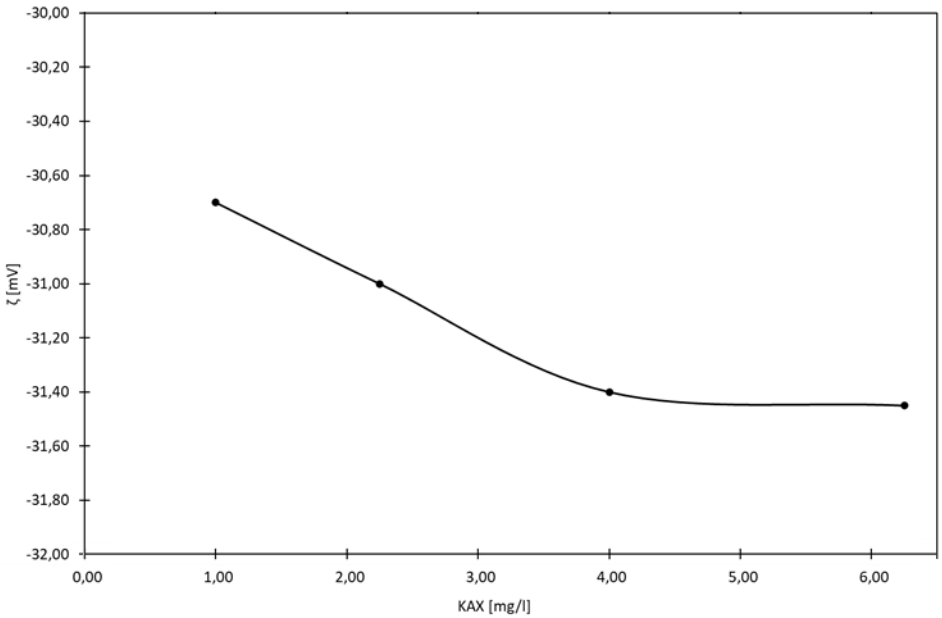
Вредност оксидо-редукционог потенцијала на граници халкопирит – флотацијска пулпа је релативно стабилна уз мале осцилације при повећању концентрације колектора KAX.

9.7.3 Електрокинетички потенцијал

Резултати одређивања електрокинетичког потенцијала халкопирита при испитивању могућности његовог поновног флотирања су приказани у табели 22 и на слици 67.

Табела 22 – Електрокинетички потенцијал халкопирита при његовом поновном флотирању у функцији концентрације KAX

KAX [mg/l]	ζ [mV]
1,00	-30,70
2,25	-31,00
4,00	-31,40
6,25	-31,45



Слика 67 - Електрокинетички потенцијал халкопирита при његовом поновном флотирању у функцији концентрације KAX

Повећање концентрације колектора KAX је праћено малом променом ζ потенцијала халкопирита, у правцу негативних вредности.

9.7.4 Дискусија резултата

На основу дијаграма приказаног на слици 65 може се видети да флотацијско искоришћење при поновном флотирању депримираног халкопирита расте са повећањем концентрације колектора KAX. Повећање концентрације колектора од 1 до 4 mg/l изазива повећање флотацијског искоришћења халкопирита од 22,37 до 85,86%. Даљим повећањем концентрације колектора до 6,25 mg/l се постиже мали прираст искоришћења и оно износи 86,09%. У поређењу са просечним флотацијским искоришћењем депримираног халкопирита од 5,09% при поновном флотирању са концентрацијом колектора од 4 mg/l је постигнуто повећање искоришћења од 80,73%.

У првом делу експеримента, након кондиционирања са NaCN и KAX, вредност оксидо-редукционог потенцијала је износила 49 mV. Према дијаграму термодинамичке стабилности за систем халкопирит – ксантат - вода (слика 51) ова вредност оксидо-редукционог потенцијала се налази непосредно испод границе изнад које се одвија адсорпција ксантата. При поменутој вредности површина халкопирита је непромењена оксидацијом, а у пулпи се налазе слободни AX^- јони. Такође, за вредност оксидо-редукционог потенцијала од 49 mV у присуству слободних цијано јона је према дијаграму термодинамичке стабилности за систем халкопирит – цијанид – вода (слика 61) предвиђено доминантно присуство $Cu(CN)_4^{3-}$ комплекса. Упоређивањем података са ових дијаграма може се видети да се настајање $Cu(CN)_4^{3-}$ комплекса одвија при нижим вредностима оксидо-редукционог потенцијала у односу на вредности потенцијала при којима долази до електрохемијске и адсорпције ксантата уз настајање металне соли.

Настајање цијанидних комплексних једињења на површини халкопирита је описано реакцијама 47 и 48, а праћено је запоседањем слободних Cu и Fe катјонских центара што онемогућује адсорпцију ксантата и умањује флотабилност халкопирита. Након 10 min. флотирања вредност оксидо-редукционог потенцијала је износила 87 mV. Дијаграми термодинамичке стабилности приказани на сликама 51 и 61 за вредност оксидо-редукционог потенцијала од 87 mV предвиђају доминанто присуство $Cu(CN)_4^{3-}$ комплекса, електрохемијску адсорпцију КАХ и настајање металног ксантата на површини халкопирита. Као што је већ речено, $Cu(CN)_4^{3-}$ комплекси настају при нижим вредностима оксидо-редукционог потенцијала у односу на адсорпцију ксантата на површини халкопирита. Повећање вредности оксидо-редукционог потенцијала указује на одвијање процеса оксидације у присуству кисеоника у флотацијској пулпи. Кисеоник у флотацијску пулпу доспева из ваздуха који се доводи у флотацијску ћелију. Део слободних CN^- јона који нису учествовали у настајању комплексних једињења реагује са кисеоником и ствара цијаноген и цијанат према реакцијама 55 и 56. Осим тога, слободни CN^- јони реагују са елементарним сумпором и полисулфидом насталим оксидацијом површине халкопирита градећи тиоцијанид, према реакцијама 52 и 53. На овај начин и претходно описаним стварањем комплексних једињења концентрација слободних CN^- јона се у пулпи брзо смањује (Tajadod, 1997). При смањеној концентрацији слободних цијанидних јона у флотацијској пулпи кисеоник из ваздуха учествује у оксидацији површине халкопирита и омогућује стварање слободних површинских Cu катјонских центара. Према дијаграму термодинамичке стабилности за систем халкопирит – вода (слика 44) за вредност оксидо-редукционог потенцијала од 87 mV катјони бакра се налазе у $Cu(OH)_2$ облику.

На дијаграму приказаном на слици 66 се може видети да је у другом делу експеримента при кондиционирању са колектором КАХ претходно депримираног халкопирита вредност оксидо-редукционог потенцијала на граници халкопирит – флотацијска пулпа остала готово непромењена за све концентрације колектора и просечно је износила 89,5 mV. Евидентна је минорна промена оксидо-редукционог потенцијала у правцу оксидативних вредности у односу на потенцијал измерен након флотирања у првом делу експеримента. Под претпоставком да се при смањеној концентрацији слободних CN^- јона у пулпи ксантат адсорбује на површини халкопирита на катјонима бакра, за вредност оксидо-редукционог потенцијала од 89,5 mV дијаграм термодинамичке стабилности (слика 51) предвиђа електрохемијску адсорпцију ксантата и адсорпцију уз настајање металног ксантата на површини, према реакцијама 88 и 89. На овај начин настају хидрофобни центри на површини халкопирита и поспешују флотабилност халкопирита.

Вредност оксидо-редукционог потенцијала након поновног флотирања халкопирита прати тренд вредности измерених при кондиционирању и повећана је. Раст оксидо-редукционог потенцијала током флотације указује на одвијање процеса оксидације.

На основу слике 67 се може видети да су промене електрокинетичког потенцијала халкопирита при поновном флотирању мале. За све концентрације колектора КАХ зета потенцијал има негативни предзнак.

Са повећањем концентрације колектора од 1 до 4 mg/l је забележен мали пад ζ потенцијала. Даље повећање концентрације колектора до 6,25 mg/l готово да нема утицај на ζ потенцијал. Мале промене ζ потенцијала при повећању концентрације колектора КАХ су последица конкурентске адсорпције AX^- и OH^- јона на површини халкопирита. Односно, долази до замене OH^- јона везаних за катјоне бакра на површини халкопирита AX^- јонима при чему долази до незнатне промене густине наелектрисања у двојном електричном слоју.

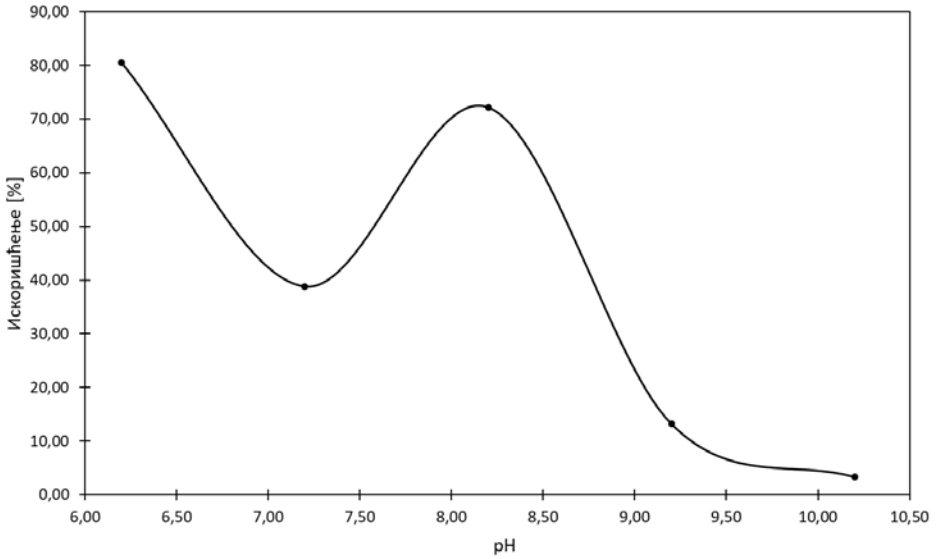
9.8 Серија 8 – Испитивање могућности поновног флотирања минерала халкопирита након његовог депримирања у претходном циклусу флотирања у функцији pH

9.8.1 Безпена флотација

Испитивање могућности поновног флотирања претходно депримираног халкопирита је вршено методом безпене флотације. Сваки експеримент се састојао из два дела. У првом делу је вршено флотирање депримираног халкопирта, при pH пулпе 9,20. Флотацијско искоришћење депримираног халкопирита се кретало у интервалу од 2,78 до 3,53%, а просечно је износило 3,03%. У другом делу експеримента је вршено испитивање могућности поновне флотације претходно депримираног халкопирита у функцији pH. Резултати ових експеримената су приказани у табели 23 и на слици 68.

Табела 23 - Флотацијско искоришћење при поновном флотирању претходно депримираног халкопирита у функцији pH

pH	Искоришћење [%]
6,20	80,52
7,20	38,82
8,20	72,24
9,20	13,20
10,20	3,28



Слика 68 - Флотацијско искоришћење при поновном флотирању претходно депримираног халкопирита у функцији pH

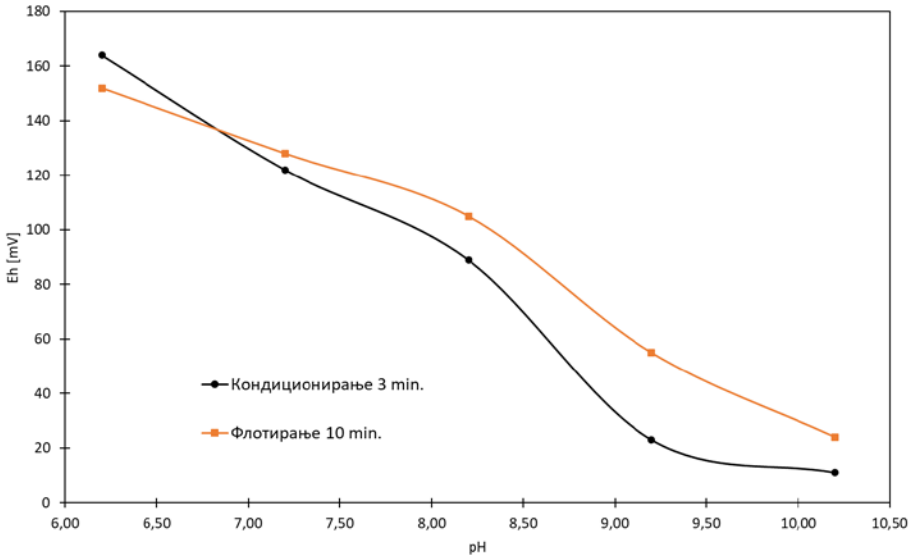
Флотацијско искоришћење депримираног халкопирита при поновном флотирању генерално заузима опадајући тренд са порастом алкалности пулпе.

9.8.2 Оксидо-редукциони потенцијал

Вредности оксидо-редукционог потенцијала на граници халкопирит – флотацијска пулпа при флотирању депримираног халкопирита (први део експеримента) су просечно износиле: након кондиционирања 13 mV; након флотирања 28 mV. Резултати одређивања оксидо-редукционог потенцијала на граници халкопирит – флотацијска пулпа при испитивању могућности поновног флотирања депримираног халкопирита у функцији pH (други део експеримента) су приказани у табели 24 и на слици 69.

Табела 24 - Оксидо-редукциони потенцијал халкопирита у функцији pH, при поновном флотирању претходно депримираног халкопирита

pH	Кондиционирање 3 min. Eh [mV]-SHE	Симул. Флотирања 10 min Eh [mV]-SHE
6,20	164	152
7,20	122	128
8,20	89	105
9,20	23	55
10,20	11	24



Слика 69 - Оксидо-редукциони потенцијал халкопирита у функцији pH, при поновном флотирању претходно депримираног халкопирита

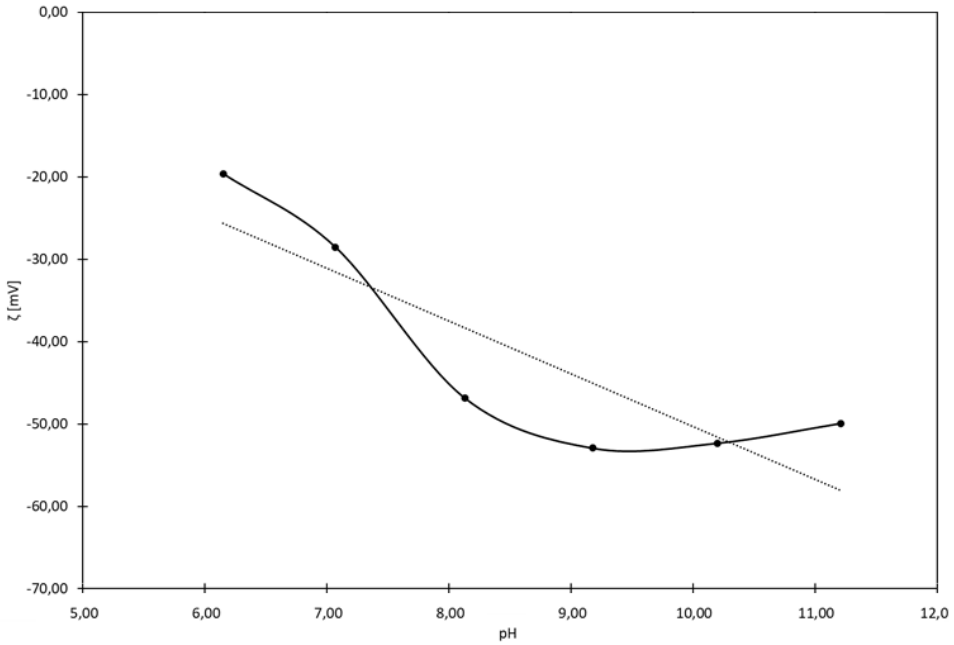
Вредност оксидо-редукционог потенцијала на граници халкопирит – флотацијска пулпа опада са повећањем алкалности пулпе.

9.8.3 Електрокинетички потенцијал

Резултати одређивања електрокинетичког потенцијала халкопирита при испитивању могућности његовог поновног флотирања у функцији pH пулпе су приказани у табели 25 и на слици 70.

Табела 25 – Електрокинетички потенцијал халкопирита при његовом поновном флотирању у функцији pH

pH	ζ [mV]
6,15	-19,6
7,07	-28,5
8,13	-46,8
9,18	-52,9
10,2	-52,3
11,21	-49,9



Слика 70 - Електрокинетички потенцијал халкопирита при његовом поновном флотирању у функцији pH

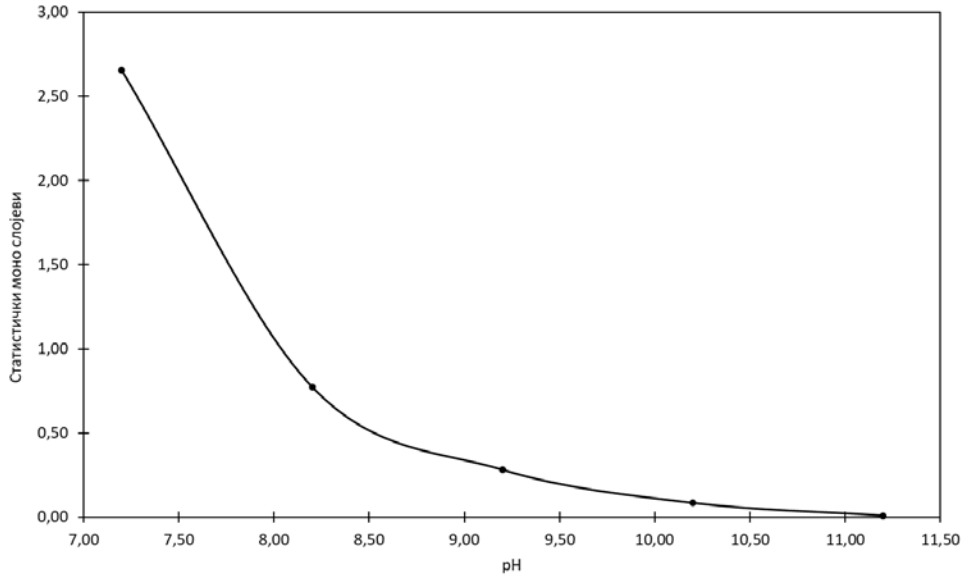
Вредности електрокинетичког потенцијала халкопирита при његовом поновном флотирању генерално имају опадајући тренд са повећањем pH пулпе.

9.8.4 Адсорпција колектора

Методом спектрометрије у ултраљубичастој и видљивој области је одређивана количина колектора KAX која се адсорбује на површини халкопирита у присуству деприматорa NaCN, при промени pH пулпе. Резултати ових испитивања су приказани у табели 26 и на слици 71.

Табела 26 – Адсорпција колектора KAX у присуству NaCN, у функцији pH

pH	Монослој [број]
7,20	3,878
8,20	1,129
9,20	0,410
10,20	0,123
11,20	0,013

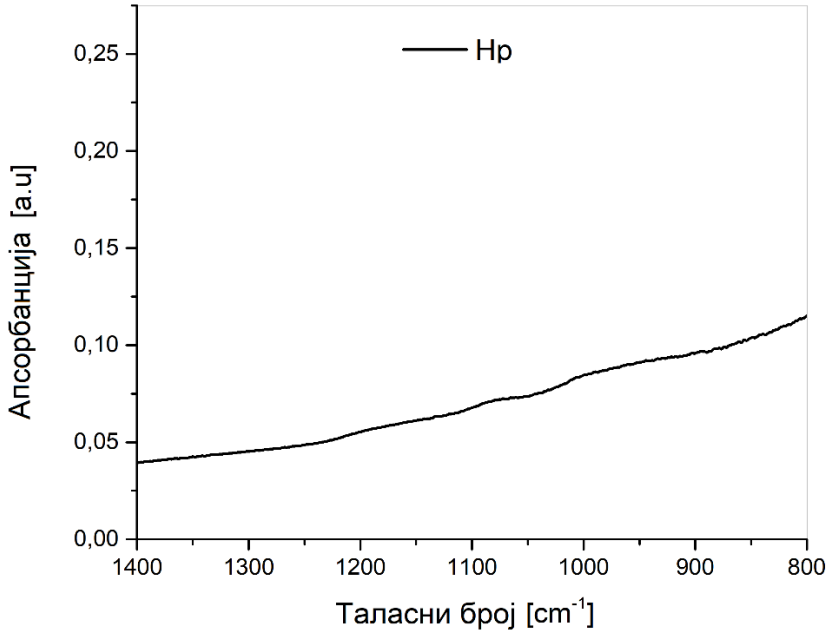


Слика 71 - Адсорпција колектора КАХ у присуству NaCN, у функцији pH

Количина колектора адсорбованог на површини халкпоирита опада са порастом pH пулпе.

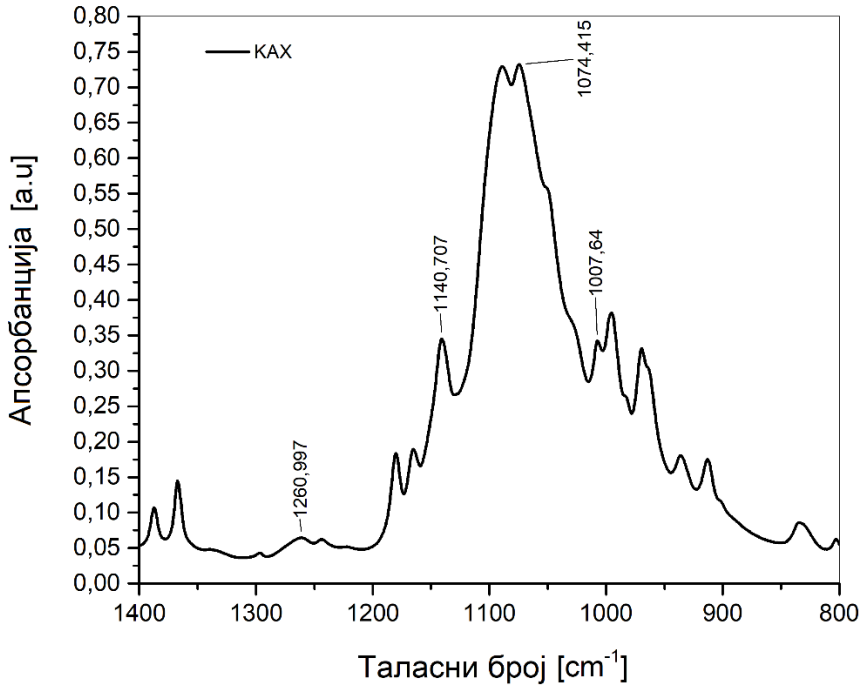
9.8.5 Одређивање површинских једињења (FTIR-ATR)

Методом Фуријеове трансформисане инфрацрвене ометане тоталне рефлексије вршено је одређивање једињења присутних на површини халкопирита. На слици 72 и 73 су приказани спектри халкопирита на којем су вршена испитивања и колектора КАХ који је коришћен у испитивањима. На слици 74 је приказан увећан спектар халкопирита кондиционираног са колектором КАХ, при pH 9,20.



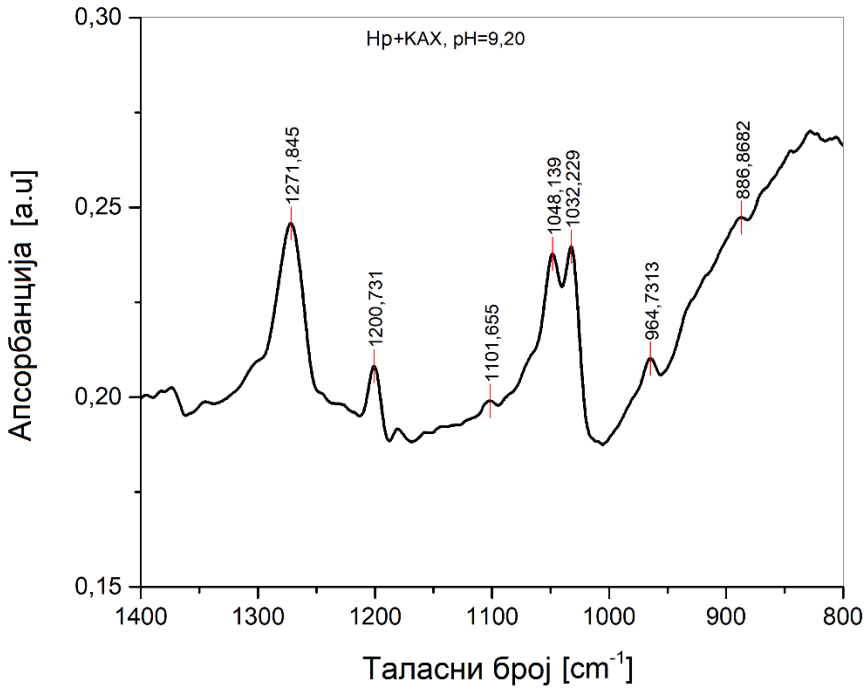
Слика 72 – FTIR-ATR спектар халкопирита на којем су вршена испитивања

Спектар приказан на слици 72 нема карактеристичних трака које чине спектар. Односно, приликом снимања спектра халкопирита је добијен празан спектар.



Слика 73 – FTIR-ATR спектар пречишћеног колектора KAX који је коришћен у испитивањима

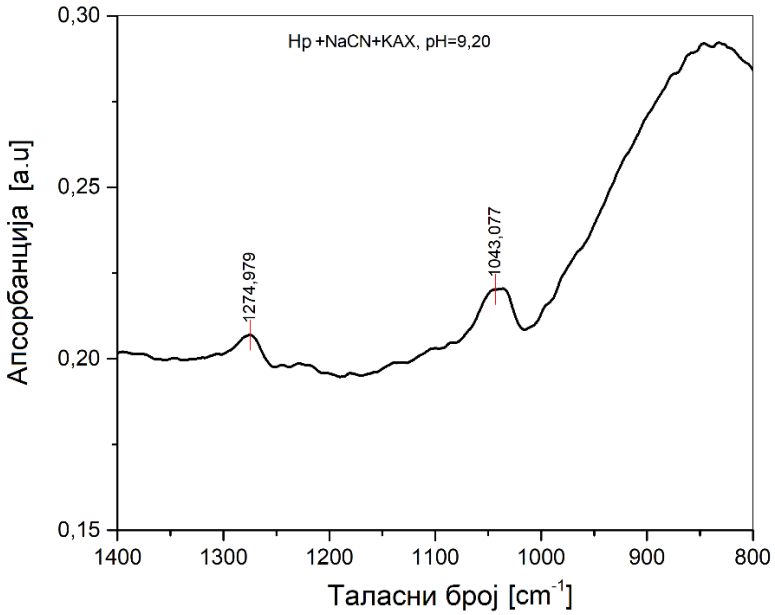
На спектру приказаном на слици 73 се могу уочити карактеристичне траке које припадају KAX. Трака са врхом око таласног броја 1260 cm^{-1} је мало померена ка вишим таласним бројевима у односу на 1258 cm^{-1} и одговара истежућој вибрацији везе C=S у молекулу амил диксантогена $[(AX)_2]$ (Shankaranarayana & Patel, 1961). Трака са врхом око таласног броја 1140 cm^{-1} одговара истежућој вибрацији везе C-O-C у молекулу амил ксантата [AX] (Tajadod, 1997). Траке са врхом око таласних бројева 1075 и 1008 cm^{-1} одговарају молекулу амил ксантата у чврстом стању (Cases & Donato, 1991).



Слика 74 – FTIR-ATR спектар халкопирита кондиционираног са KAX, при pH 9,20

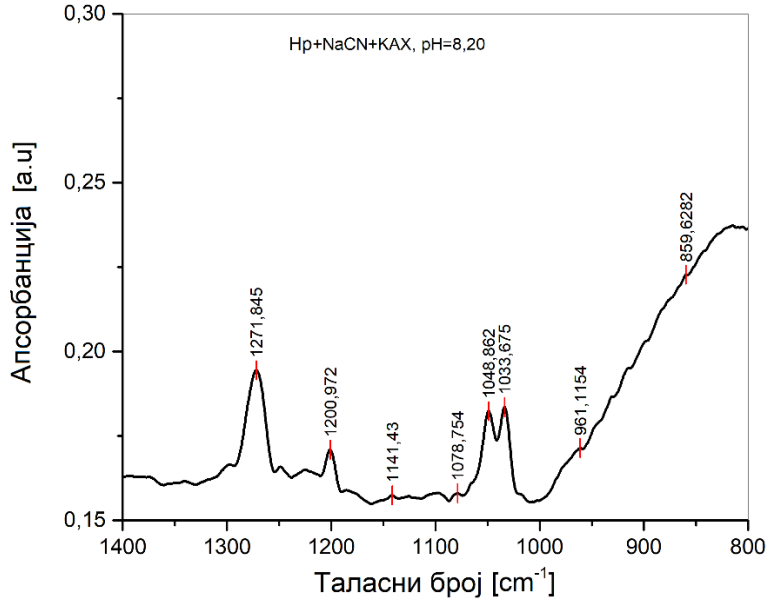
На спектру приказаном на слици 74 се може видети трака са врхом око таласног броја 1271 cm^{-1} која је мало померена ка вишим таласним бројевима у односу на 1269 cm^{-1} и одговара асиметрично истежућој вибрацији везе C-O-C у молекулу $[(AX)_2]$ (Mielczarski, Mielczarski & Cases, 1996). Траке са врхом око таласног броја 1200, 1032 и 886 cm^{-1} одговарају купро амил ксантату [CuAX] (Shankaranarayana & Patel, 1961; Mielczarski, Mielczarski & Cases, 1996; Tajadod, 1997). Трака са врхом око 1100 cm^{-1} одговара истежућој вибрацији везе C-O-C у молекулу $[(AX)_2]$ (Tajadod, 1997). Трака са врхом око таласног броја 1048 cm^{-1} је мало померена ка вишим таласним бројевима у односу на 1044 cm^{-1} и одговара купро амил ксантату [CuAX] (Mielczarski, Mielczarski & Cases, 1996). Трака са врхом око таласног броја 964 cm^{-1} одговара истежућој вибрацији везе C-S у молекулу металног ксантата (Tajadod, 1997).

На сликама 75 и 76 су приказани увећани спектри халкопирита претходно кондиционираног са NaCN, а потом са KAX, при pH 9,20 и 8,20.



Слика 75 - FTIR-ATR спектар халкопирита кондиционираног са NaCN, а потом са KAX, при pH 9,20

Спектар приказан на слици 75 се састоји из две траке. Трака са врхом око таласног броја 1274 cm^{-1} је мало померена ка вишим таласним бројевима у односу на 1269 cm^{-1} и одговара асиметрично истежућој вибрацији везе C-O-C у молекулу $[(AX)_2]$ (Mielczarski, Mielczarski & Cases, 1996). Трака са врхом око таласног броја 1043 cm^{-1} је проширена, нејасног врха и одговара купро амил ксантату [CuAX] (Mielczarski, Mielczarski & Cases, 1996).



Слика 76 - FTIR-ATR спектар халкопирита кондиционираног са NaCN, а потом са KAX, при pH 8,20

На спектру приказаном на слици 76 се може видети трака са врхом око таласног броја 1271 cm^{-1} која је мало померена ка вишим таласним бројевима у односу на 1269 cm^{-1} и одговара асиметрично истежућој вибрацији везе C-O-C у молекулу $[(AX)_2]$ (Mielczarski, Mielczarski & Cases, 1996). Траке са врхом око таласног броја 1200, 1033 и 859 cm^{-1} одговарају купро амил ксантату [CuAX] (Shankaranarayana & Patel, 1961; Mielczarski, Mielczarski & Cases, 1996; Tajadod, 1997). Трака са врхом око таласног броја 1141 cm^{-1} одговара истежућој вибрацији везе C-O-C у молекулу ксантата (Tajadod, 1997). Трака са врхом око таласног броја 1078 cm^{-1} одговара симетричној истежућој вибрацији везе C-O у молекулу амил ксантата (Shankaranarayana & Patel, 1961). Трака са врхом око таласног броја 1048 cm^{-1} је мало померена ка вишим таласним бројевима у односу на 1044 cm^{-1} и одговара купро амил ксантату [CuAX] (Mielczarski, Mielczarski & Cases, 1996). Трака са врхом око таласног броја 961 cm^{-1} одговара истежућој вибрацији везе C-S у молекулу металног ксантата (Tajadod, 1997).

9.8.6 Дискусија резултата

У првом делу експеримента је флотирањем депримираног халкопирита при pH 9,20 остварено просечно флотацијско искоришћење од 3,03%. У седмој серији експеримената је флотирањем депримираног халкопирита при pH 8,20 остварено просечно флотацијско искоришћење од 5,09%. Са повећањем pH вредности пулпе је остварено боље депримирање халкопирита. Флотацијско искоришћење халкопирита при повећању pH вредности пулпе од 8,20 до 9,20 је опало за 2,06%.

Слична зависност флотацијског искоришћења халкопирита од pH пулпе је добијена у другом делу експеримента. Дијаграм приказан на слици 68 показује тренд опадања флотацијског искоришћења поновно флотираног халкопирита са повећањем алкалности пулпе. За интервал pH од 6,20 до 8,20 искоришћење халкопирита опада од 80,52 до 72,24%, уз постојање аномалије за вредност pH 7,20 при којој искоришћење халкопирита износи 38,82%. Повећање pH пулпе изнад 8,20 прати нагло опадање искоришћења халкопирита. За pH 9,20 искоришћење износи 13,20%, а за pH 10,20 износи 3,28%.

Након кондиционирања и флотирања депримираног халкопирита (први део експеримента) просечне вредности оксидо-редукционог потенцијала су износиле 13 и 28 mV, тим редом. Упоређивањем ових вредности са оним измереним у седмој серији испитивања може се видети да је оксидо-редукциони потенцијал на граници халкопирит – флотацијска пулпа опао за 36 mV након кондиционирања и 59 mV након флотирања, са повећањем pH пулпе од 8,20 до 9,20. За вредност оксидо-редукционог потенцијала од 13 mV дијаграм термодинамичке стабилности (слика 61) у присуству NaCN предвиђа доминантно присуство $Cu(CN)_4^{3-}$ комплекса на површини халкопирита. За исту вредност оксидо-редукционог потенцијала дијаграм термодинамичке стабилности (слика 51) у присуству ксантата предвиђа електрохемијску адсорпцију и настајање металног ксантата на површини халкопирита. Већ је речено да се адсорпција $Cu(CN)_4^{3-}$ комплекса на површини халкопирита одвија при нижим вредностима оксидо-редукционог потенцијала у односу на адсорпцију ксантата.

Стварање цијанидних комплекса са катјонима Cu на површини халкопирита смањује адсорпцију ксантата, што негативно утиче на његову флотабилност.

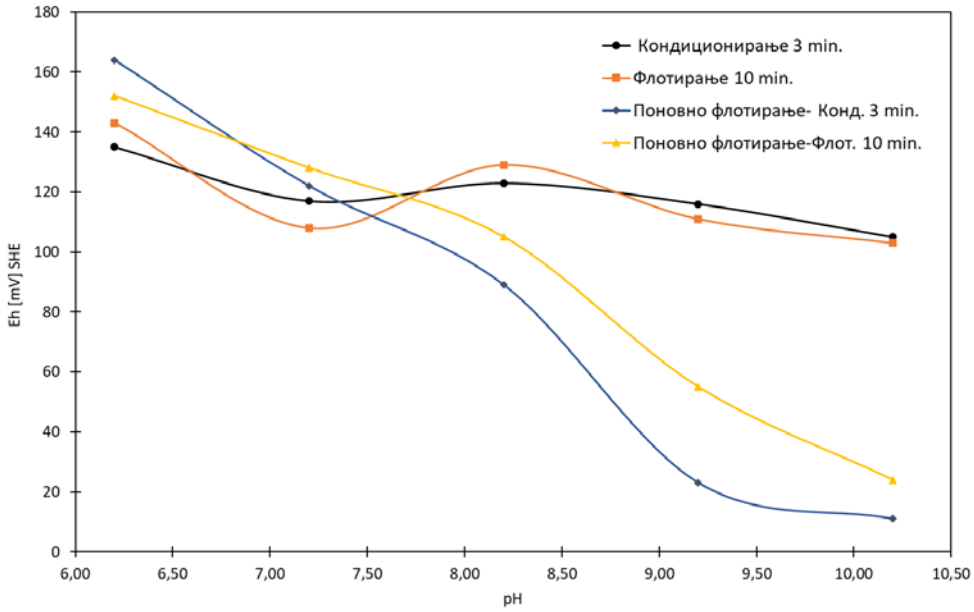
У претходном циклусу флотирања (први део експеримента) су се слободни CN^- јони трошили на стварање цијанидних комплекса на површини халкопирита према реакцији 47, на стварање тиоцијанида у реакцији са елементарним сумпором или полисулфидом као продуктима оксидације површине халкопирита према реакцијама 52 и 53, и на стварање цијаногена и цијаната према реакцијама 54 и 55.

Под претпоставком да је концентрација слободних CN^- јона у флотацијској пулпи веома мала, при повећању концентрације колектора КАХ долази до његове адсорпције на површини халкопирита. Дијаграм на слици 69 показује опадање оксидо-редукционог потенцијала са повећањем pH пулпе при поновном флотирању депримираног халкопирита. Према дијаграму термодинамичке стабилности за систем халкопирит – ксантат – вода (слика 51) вредност оксидо-редукционог потенцијала након кондиционирања од 164 mV, при pH 6,20 предвиђа адсорпцију амил диксантогена на површини халкопирита, што је у складу са оствареним високим флотацијским искоришћењем. Адсорпција амил диксантогена се одвија према реакцијама 85 и 86. Измерена вредност оксидо-редукционог потенцијала након кондиционирања за pH од 7,20 се налази непосредно испод границе изнад које се одвија адсорпција ксантата на површини халкопирита.

Ово може бити узрок пада флотацијског искоришћења халкопирта при pH 7,20, јер је површина халкопирта делимично запоседнута $Cu(CN)_4^{3-}$ комплексима уз смањену адсорпцију колектора непогодна за везивање ваздушног мехурића.

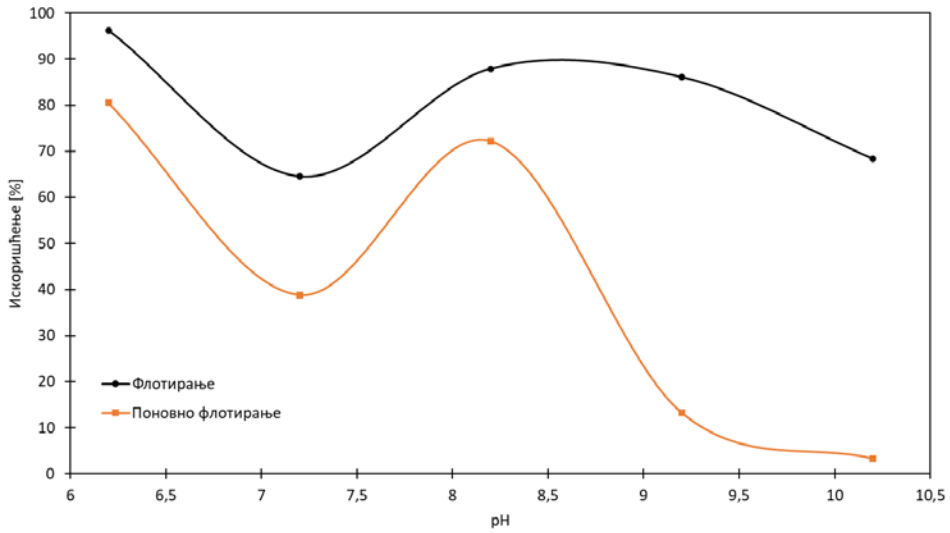
За интервал pH од 7,20 до 10,20 вредности оксидо-редукционог потенцијала након кондиционирања се налазе испод границе мешовитог потенцијала за пар $2X^-/X_2$ и према дијаграму термодинамичке сатабилности (слика 51) одговарају електрохемијској и адсорпцији AX^- јона уз стварање металног ксантата на површини халкопирита. Електрохемијска адсорпција и стварање металног ксантата се одвија према реакцијама 88 и 89. Вредности оксидо-редукционог потенцијала измерене након флотирања прате тренд измерених при кондиционирању и благо су повишене, осим за киселу средину. Пораст вредности оксидо-редукционог потенцијала у току флотирања указује на одвијање процеса оксидације.

На слици 77 су приказане вредности оксидо-редукционог потенцијала на граници халкопирит – флотацијска пулпа измерене при флотирању халкопирита са 4 mg/l КАХ у функцији pH (серија 3) и при поновном флотирању у претходном циклусу депримираног халкопирита са 4 mg/l КАХ у функцији pH (серија 9).



Слика 77 – Упоредне вредности оксидо-редукционог потенцијала халкопирита у функцији pH, при флотирању и поновном флотирању претходно депримираног халкопирита

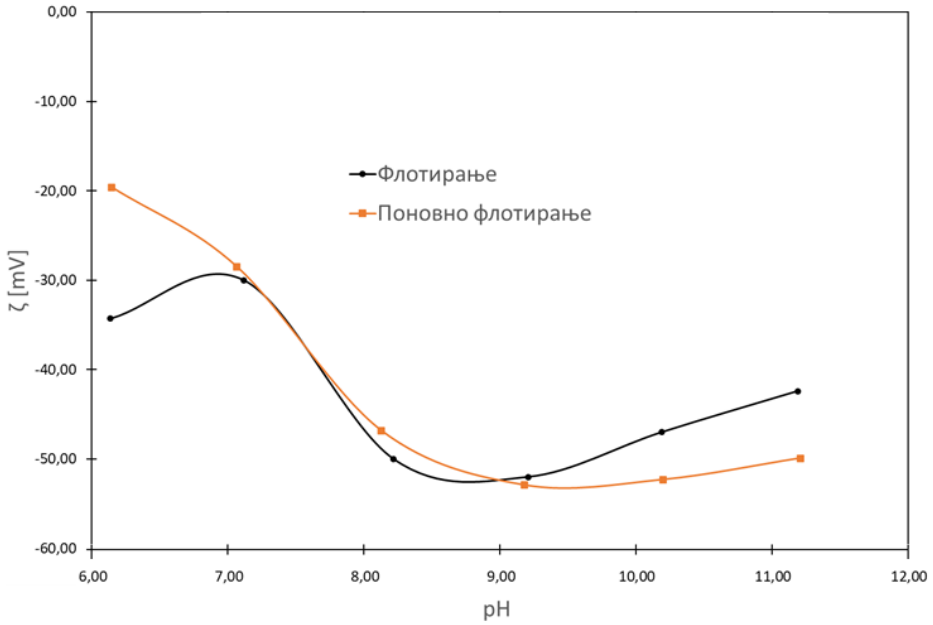
Упоређивањем вредности оксидо-редукционог потенцијала приказаним на слици 77 се може видети да су измерени потенцијали за интервал pH од 6,20 до 7,20 нешто виши при поновном флотирању депримираног халкопирита у односу на флотирање без депримирања. Са повећањем pH пулпе од 7,20 до 10,20 долази до значајног опадања оксидо-редукционог потенцијала претходно депримираног халкопирита у односу на флотирани без деприматора. Разлике у вредности оксидо-редукционог потенцијала постају веће са порастом алкалности пулпе. Могући узрок нижег оксидо-редукционог потенцијала при поновном флотирању халкопирита може бити присуство $Fe(CN)_6^{3-}$ и $Cu(CN)_4^{3-}$ комплекса на површини халкопирита, заосталог након претходног циклуса флотирања. $Fe(CN)_6^{3-}$ је термодинамички стабилнији у односу на $Cu(CN)_4^{3-}$, па је његово присуство на површини халкопирита знатно веће. Као потврда ове претпоставке може послужити разлика у оствареном флотацијском искоришћењу при поновном флотирању претходно депримираног халкопирита и његовом флотирању без депримирања. На слици 78 су приказани упоредни резултати флотацијског искоришћења халкопирита у функцији pH.



Слика 78 – Флотацијско искоришћење претходно депримираног и недепримираног халкопирита, при 4 mg/l KAX у функцији pH

На основу резултата приказаних на слици 78 може се видети да је при поновном флотирању претходно депримираног халкопирита остварено ниже флотацијско искоришћење за цео испитивани опсег pH. Постојање заосталог $Cu(CN)_4^{3-}$ комплекса на површини халкопирита смањује број слободних катјонских центара Cu на којима се одвија адсорпција ксантата. Ово смањује количину адсорбованог колектора на површини халкопирита и негативно утиче на његову флотабилност. За интервал pH од 6,20 до 8,20 флотацијско искоришћење је просечно ниже за 19,03% при поновном флотирању депримираног халкопирита. Највеће разлике у искоришћењу су остварене за интервал pH од 9,20 до 10,20. За pH 9,20 је искоришћење при поновном флотирању депримираног халкопирита ниже за 72,86%, а за pH 10,20 за 65,09%. Значајно опадање флотацијског искоришћења поновно флотираног халкопирита са повећањем pH изнад 8,20 се не може објаснити присуством ниске концетрације $Cu(CN)_4^{3-}$ комплекса заосталог на површини халкопирита, јер би пад искоришћења имао исти тренд за цео испитивани опсег pH.

Вредност електрокинетичког потенцијала при поновном флотирању у претходном циклусу депримираног халкопирта (слика 70) опада са порастом алкалности пулпе. За интервал pH од 6,20 до 9,20 утврђено је постепено опадање ζ потенцијала. Са повећањем pH пулпе изнад 9,20 вредност ζ потенцијала је релативно стабилна и без већих промена. На слици 79 је приказан електрокинетички потенцијал при поновном флотирању у претходном циклусу депримираног халкопирта (серија 9) и при флотирању халкопирита (серија 4) без депримирања.



Слика 79 – Електрокинетички потенцијал претходно депримираног и не депримираног халкопирита, при 4 mg/l KAX у функцији pH

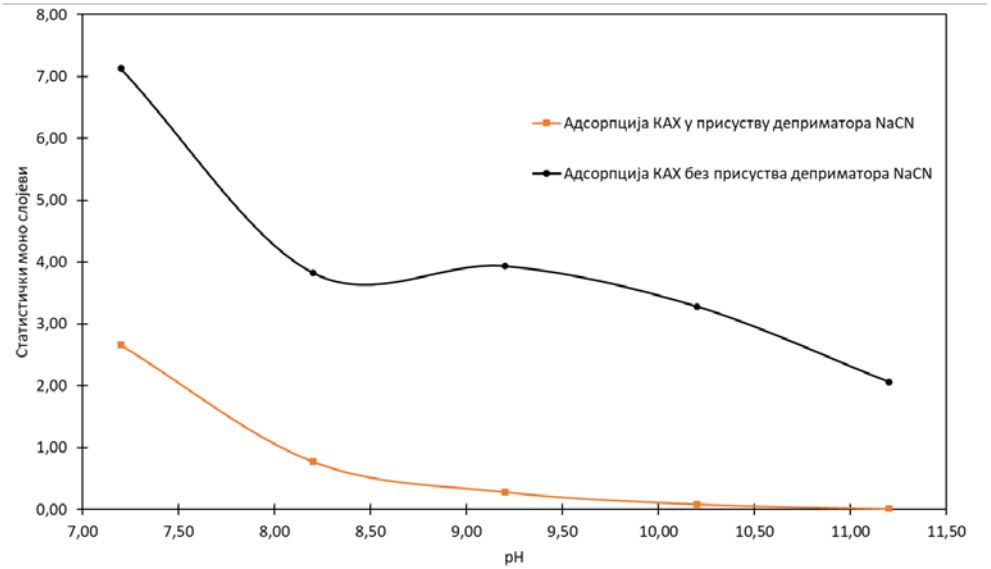
На основу слике 79 се може видети да за pH 6,20 ζ потенцијал при поновном флотирању депримираног халкопирта има позитивнију вредност у односу на флотиран без претходног депримирања. За интервал pH од 7,20 до 9,20 вредности ζ потенцијала имају релативно сличну вредност. За pH изнад 9,20 се вредност ζ потенцијала не депримираног халкопирита благо помера у правцу позитивних вредности, док је код поновно флотираног халкопирита ова промена врло мала. При pH изнад 9,20 је вредност ζ потенцијала при поновном флотирању депримираног халкопирта нижа у односу на вредности измерене при флотирању халкопирита без претходног депримирања.

Негативни предзнак ζ вредности потенцијала указује на адсорпцију анјона на површини халкопирита у адсорпционој зони двојног електричног слоја. За pH изнад 9,20 померање ζ потенцијала у правцу позитивних вредности указује на промену наелектрисања у адсорпционом слоју. Ово се може објаснити могућом адсорпцијом позитивних јона на површини халкопирта.

Приликом поновног флотирања у претходном циклусу депримираног халкопирта у флотацијској пулпи се налазе анјони колектора AX^- и OH^- јони. Са порастом pH се повећава концентрација OH^- јона у пулпи. Према дистрибуционом дијаграму хемијских врста за Cu^{2+} јоне (слика 46) највећа концентрација $Cu(OH)_2$ је у опсегу pH од 9 до 11. Флотирањем халкопирита у интервалу pH од 9,20 до 11,20 на површини халкопирита долази до конкурентске адсорпције AX^- и OH^- јона на слободним катјонским Cu центрима. Код поновног флотирања у претходном циклусу депримираног халкопирта се на његовој површини налазе $Fe(CN)_6^{3-}$ и $Cu(CN)_4^{3-}$ комплекси, заостали из претходног циклуса флотирања.

Већ је речено, да је концентрација $Fe(CN)_6^{3-}$ на површини поновно флотираног халкопирта значајно већа у односу на $Cu(CN)_4^{3-}$, услед разлика у њиховој термодинамичкој сатабилности. Постојање поменутих цијанидних комплекса на површини халкопирта смањује број слободних Fe и Cu катјонских центара на којима је могућа адсорпција OH^- јона. Флотирањем у претходном циклусу депримираног халкопирта у интервалу pH од 9,20 до 11,20 на његовој површини долази до смањења адсорпције AX^-јона у корист OH^- јона. Резултати флотацијског искоришћења халкопирта приказани на слици 78 су у складу са овом претпоставком. Осим тога, смањењу адсорпције AX^-јона доприноси могућа реадсорпција катјона на површини халкопирита, присутних у флотацијској пулпи. Катјони присутни у флотацијској пулпи су производ оксидације површине халкопирита. Према дистрибуционим дијаграмима (слика 45 и 46) могућа је реадсорпција Fe^{2+}, $FeOH^+$, Cu^{2+} и $CuOH^+$. Ове хемијске врсте су хидрофилне и њихова адсорпција на површини халкопирита негативно утиче на његову флотабилност.

На основу резултата испитивања адсорпције колектора KAX на површини халкопирта у присуству NaCN (слика 71) се може видети да количина адсорбованог колектора опада са порастом pH пулпе. Ови резултати су у складу са тврдњом да се при повећању алкалности пулпе повећава концентрација OH^- јона, што негативно утиче на адсорпцију AX^-јона. На слици 80 су приказани резултати адсорпције колектора KAX на површини халкопирита у присуству и без присуства депримatора NaCN, у функцији pH.

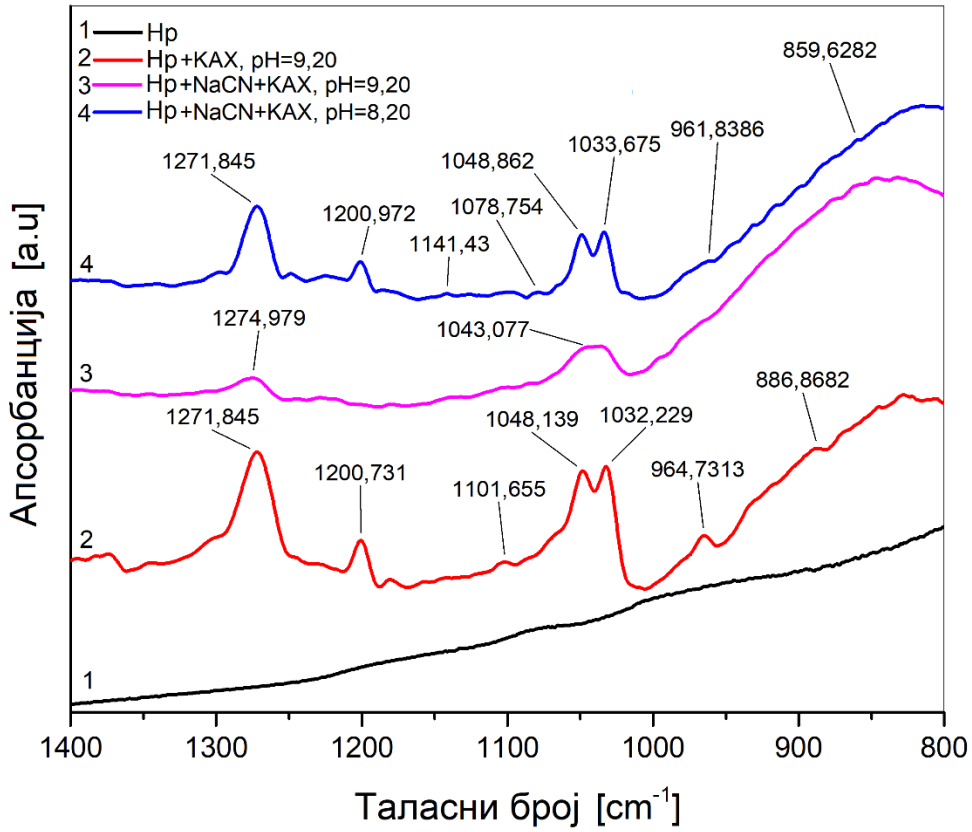


Слика 80 - Адсорпција колектора KAX на површини халкопирита у присуству и без присуства депримatора NaCN, у функцији pH

На основу резултата приказаних на слици 80 се може видети да је адсорпција колектора у присуству NaCN очекивано нижа. Такође, за интервал pH од 9,20 до 11,20 се може видети да су разлике у количини адсорбованог колектора на површини халкопирта мање у присуству депримatора у односу на адсорпцију без NaCN.

Смањени број слободних Fe и Cu центара у присуству NaCN уз повећање концентрације OH^- јона у пулпи узрок су смањења адсорпције колектора на површини халкопирита. Претпоставка да се у присуству $Fe(CN)_6^{3-}$ на површини поновног флотираног халкопирита за pH изнад 8,20 смањује количина адсорбованог колектора је у складу са овим резултатима.

На слици 81 су упоредо приказани увећани FTIR-ATR спектри халкопирта кондиционираног при различитим условима.



Слика 81 - FTIR-ATR спектри халкопирта кондиционираног при различитим условима

На слици 81 је бројем 1 обележен спектар испитиваног халкопирта. На овом спектру нису забележене карактеристичне траке. Спектар 2 припада халкопириту кондиционираном са колектором KAX при pH 9,20. На овом спектру су обележене траке које припадају различитим формама ксантата адсорбованим на површини халкопирита. Поменуте траке одговарају амил диксантогену $(AX)_2$ и купро ксантату (CuX).

Спектар 3 припада халкопириту првобитно кондиционираном са деприматором NaCN, а потом са колектором KAX, при pH 9,20. На овом спектру се налазе две карактеристичне траке које одговарају $(AX)_2$и CuX. Трака са врхом око 1274 cm^{-1} која одговара амил диксантогену је нешто померена ка вишим вредностима таласног броја у односу на спектар 2 и њен врх није оштар. Трака са врхом око 1043 cm^{-1} која одговара купро ксантату је јако проширена и без јасног врха. У односу на спектар 2 уочљиво је да се широка трака налази у опсегу таласних бројева за који се на спектру 2 налазе две јасне траке.

У спектру 3 евидентно недостају траке нижег интензитета забележене у спектру 2. Интензитет трака на спектру 3 је значајно нижи у односу на спектар 2. Смањење интензитета трака указује на смањење количине адсорбованог КАХ на површини халкопирита.

Спектар 4 припада халкопириту првобитно кондиционираном са деприматором NaCN, а потом са колектором КАХ, при pH 8,20. На спектру се налазе 4 јасно изражене карактеристичне траке. Трака са врхом око 1271 cm^{-1} одговара амил диксантогену, јасно израженог врха и нижег интензитета у односу на траку у спектру 2.

Траке са врхом око 1200, 1048 и 1033 cm^{-1} одговарају CuX. Ове траке су са јасно израженим врховима и нижег интензитета у односу на траке у спектру 2. Ово указује на нижу адсорпцију колектора КАХ на површини халкопирта. У односу на спектар 3 траке у спектру 4 су јасно изражене и вишег су интензитета.

На основу спектара приказаних на слици 81 се може видети да је адсорпција колектора КАХ на површини халкопирита смањена у присуству деприматорa NaCN. При pH 8,20 је у присуству NaCN на површини халкопирита адсорбована већа количина КАХ у односу на pH 9,20.

10. Закључак

Циљ испитивања у овој дисертацији је утврђивање флотацијских особина халкопирита из полиметаличне руде рудника “Рудник“. Извршеним испитивањима су утврђене флотацијске особине халкопирита без присуства и у присуству флотацијских реагенаса. Осим тога, утврђен је утицај примењених флотацијских реагенаса на флотабилност халкопирта и утврђиван је механизам којим се ове промене одвијају на површини минерала.

Утврђено је да халкопирит из лежишта рудника „Рудник“ има изражену „природну“ флотабилност односно, да флотира са значајним искоришћењем без употребе колектора. У случају халкопирита се ова особина назива још и самоиндукована флотабилност јер је могућност халкопирита да флотира без присуства колектора последица умерене оксидације његове површине. Оксидацијом површине халкопирита на њој настаје елементарни сумпор, метал дефицитни сулфид или полисулфид. Ово су хидрофобне хемијске врсте које омогућују везивање ваздушног мехурића на површини халкопирита и омогућују његово флотирање. Карактер флотацијске пулпе има велики утицај на самоиндуковану флотабилност халкопирита. Са порастом pH пулпе повећава се концентрација OH^-јона који се адсорбују на оксидацијом измењену површину халкопирта и тиме је чине хидрофилном, што негативно утиче на његову флотабилност.

Флотабилност халкопирита у присуству колектора КАХ је израженија у односу на самоиндуковану. Слободни јони колектора AX^- се адсорбују на катјонима бакра на површини халкопирита која има велики афинитет према овим јонима. Cu катјони су продукти умерене оксидације површине халкопирита. Адсорпцијом јона колектора на површини халкопирита настају електрохемијски адсорбован ксантат (CuAX), метални ксантат ($CuAX_2$) и адсорбовани амил диксантоген ($Cu(AX)_2$). Настала једињења су хидрофобна и омогућавају везивање ваздушног мехурића на површини халкопирита, што позитивно утиче на његову флотабилност. Карактер флотацијске пулпе има сличан утицај на флотабилност халкопирита у присуству КАХ у односу на самоиндуковану флотабилност. На површини халкопирита се одвија конкурентска адсорпција AX^- и OH^- јона. Са порастом pH пулпе се повећава концентрација OH^- јона што негативно утиче на адсорпцију колектора и флотабилност халкопирита.

Присуство деприматорa NaCN у флотацијској пулпи има значајан негативни утицај на флотабилност халкопирта. Претходним кондиционирањем са NaCN на површини халкопирита се адсорбују CN^- јони градећи $Cu(CN)_4^{3-}$ и $Fe(CN)_6^{3-}$ комплексе који су хидрофилни. Настали комплекси онемогућавају адсорпцију AX^- на Cu катјонима и чине површину халкопирита хидрофилном. Депримираност халкопирита натријум цијанидом је нестабилна и условљена присуством слободних CN^- јона у флотацијској пулпи.

У процесу флотирања се CN^- јони троше на стварање $Cu(CN)_4^{3-}$ и $Fe(CN)_6^{3-}$ цијанидних комплекса на површини халкопирита.

Осим тога, у реакцији са S^0на површини халкопирита се троше на стварање SCN^- и у реакцији са O_2 присутним у флотацијској пулпи се троше на стварање CNO^- и $(CN)_2$. У процесу флотирања са временом опада концентрација CN^- јона у флотацијској пулпи. При поновном флотирању у одсуству слободних CN^- јона долази до оксидације површине халкопирита и растварања $Cu(CN)_4^{3-}$ комплекса на површини халкопирита. У присуству колектора КАХ долази до адсорпције AX^- јона на ослобођеним Cu катјонима, што позитивно утиче на његову флотабилност. Мање изражена флотабилност при поновном флотирању у претходном циклусу депримираног халкопирита је последица постојања термодинамички стабилног $Fe(CN)_6^{3-}$ комплекса на његовој површини и ниске концентрације $Cu(CN)_4^{3-}$. При поновном флотирању халкопирита који је у претходном циклусу флотирања био депримиран pH флотацијске пулпе има значајан утицај. Услед постојања $Fe(CN)_6^{3-}$ комплекса на површини халкопирита смањен је број катјона на којима је могућа адсорпција OH^- јона. При вишим вредностима pH, где је концентрација OH^- јона повећана долази до конкурентске адсорпције AX^- и OH^- јона на катјонима Cu. Ово узрокује смањење адсорпције КАХ на површини халкопирита при вишим вредностима pH, што негативно утиче на његову флотабилност. Осим тога, повећана концентрација хидроксилних јона изазива померање равнотеже електрохемијске реакције катодне редукције кисеоника (реакција 29) у правцу продуката. Односно, долази до оксидације OH^- јона што спречава одвијање оксидације колектора КАХ и његову адсорпцију на површини халкопирита.

У даљим испитивањима би требало усмерити пажњу на кинетику одвијања промена на површини халкопирита у присуству деприматорa NaCN. Експерименте би требало организовати тако да се на основу њихових резултата стекне увид у промену концентрације слободних CN^- јона у флотацијској пулпи током флотирања халкопирита и да се утврди утицај ове промене на његову флотабилност.

15. Литература

Acanski, M. (2008). Comparation of fundamental analytical methods for quantitative determination of copper (II) ion, Hem. Ind. 62 (2) 85-89, Faculty of Technology, University of Novi Sad, (on Serbian)

Adkins, S. J., & Pearse, M. J. (1992). The influences of collector chemistry on kinetics and selectivity in base-metal sulphide flotation. Minerals Engineering, 5(3-5), 295–310.

Ahmed, S. M. (1978). Electrochemical studies of sulphides, I. The electrocatalytic activity of galena, pyrite and cobalt sulphide for oxygen reduction in relation to xanthate adsorption and flotation. International Journal of Mineral Processing, 5(2), 175-182.

Alderton, D. (2020). X-Ray Diffraction (XRD). Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences.

Allison, S. A., Goold, L. A., Nicol, M. J., & Granville, A. (1972). A determination of the products of reaction betweer various sulfide minerals and aqueous xanthate solution, and a correlation of the products with electrode rest potentials. Metallurgical Transactions, 3(10), 2613–2618.

An, D., & Zhang, J. (2020). A Study of Temperature Effect on the Xanthate's Performance during Chalcopyrite Flotation. Minerals, 10(5), 426.

Azizkarimi, M., Tabaian, S. H., & Rezai, B. (2014). Electrochemical Investigation of Chalcopyrite Oxidation in Alkaline Solutions. Separation Science and Technology, 49(16), 2595–2601.

Balaz, P. (2008). Mechanochemistry in nanoscience and minerals engineering, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg

Barrett, E. P., Joyner, L. G., & Halenda, P. P. (1951). The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. Journal of the American Chemical Society, 73(1), 373–380.

Berthomieu, C., & Hienerwadel, R. (2009). Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. Photosynthesis Research, 101(2-3), 157–170.

Biegler, T., Rand, D.A., & Woods, R. (1975). Oxygen reduction on sulphide minerals: Part I. Kinetics and mechanism at rotated pyrite electrodes. Journal of Electroanalytical Chemistry, 60, 151-162.

Biegler,T., & Home, M. D. (1985). The electrochemistry of surface oxidation of chalcopyrite. J. Electrchem. Soc., 132: 1363 - 1369

Bowden, J. (2016). Xanthate chemisorption at copper and chalcopyrite surfaces. Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 116(6), pp.503-508.

Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. Journal of the American Chemical Society, 60(2), 309–319.

Buckley, A. N., & Woods, R. (1984). An X-ray photoelectron spectroscopic investigation of the surface oxidation of sulphide minerals.

Buckley, A. N., Hamilton, I. C., Woods, R. (1985). Investigation of the surface oxidation of sulphide minerals by linear potential sweep and X-ray photoelectron. In: K. S. E.Forssberg(ed.), Flotationof Sulphide Minerals, Elsevier. Amsterdam, 6: 41- 60

Bulatovic, S. (2011). Handbook of flotation reagents. Amsterdam: Elsevier.

Cases, J. M., & De Donato, P. (1991). FTIR analysis of sulphide mineral surfaces before and after collection: galena. International Journal of Mineral Processing, 33(1-4), 49–65.

Cepuritis, R., Garboczi, E. J., Ferraris, C. F., Jacobsen, S., & Sørensen, B. E. (2017). Measurement of particle size distribution and specific surface area for crushed concrete aggregate fines. Advanced Powder Technology, 28(3), 706–720

Chander, S. (1991). Electrochemistry of sulfide flotation: Growth characteristics of surface coatings and their properties, with special reference to chalcopyrite and pyrite. International Journal of Mineral Processing, 33(1-4), 121–134.

Chander, S., & Fuerstenau, D. W. (1974). The effect of potassium diethyldithiophosphate on the electrochemical properties of platinum, copper and copper sulfide in aqueous solutions. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 56(2), 217–247.

Cheng, X., & Iwasaki, I. (1992). Pulp Potential and Its Implications to Sulfide Flotation. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 11(4), 187–210.

Clysters, H., Adams, F., & Verbeek, F. (1976). Potentiometric determinations with the silver sulfide membrane electrode . Analytica Chimica Acta, 83, 27–38.

Conner, H. A., & Bovik, R. W. (1944). Ground Starch as Indicator in Iodometry. Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition, 16(12), 772–772.

Cook, M. A., & Nixon, J. C. (1950). The Theory of Water-Repellent Films on Solids Formed by Adsorption from Aqueous Solutions of Heteropolar Compounds. The Journal of Physical and Colloid Chemistry, 54(4), 445–459.

Cveticanin, L. (2017), Effect of galena grain size on flotation kinetics, Doctoral Dissertation, RGF Belgrade (on Serbian)

CaliC, N. (1990), Teorijski osnovi pripreme mineralnih sirovina, RGF Beograd, 353. (on Serbian)

Diffey, B. L. (2002). Sources and measurement of ultraviolet radiation. Methods, 28(1), 4–13.

Farre, M., & Barcelo, D. (2012). Introduction to the Analysis and Risk of Nanomaterials in Environmental and Food Samples. Analysis and Risk of Nanomaterials in Environmental and Food Samples, 1–32.

Fairthorne, G., Fornasiero, D., & Ralston, J. (1997). Effect of oxidation on the collectorless flotation of chalcopyrite. International Journal of Mineral Processing, 49(1-2), 31–48.

Finkelstein, N.P., Allison, A., Lovell, V.M. and Stewart, B.V. (1975). Advances in Interf Pheno. of Particulate/Solution/Gas Systems (Eds. P. Somasundaran and R.B. Grieves). AIChE: New York. 71(150), 165-175.

Fuerstenau, M. C., & Sabacky, B. J. (1981). On the natural floatability of sulfides. International Journal of Mineral Processing, 8(1), 79–84.

Fuerstenau, M. C., Natalie, C. A., & Rowe, R. M. (1990). Xanthate adsorption on selected sulfides in the virtual absence and presence of oxygen, Part 1. International Journal of Mineral Processing, 29(1-2), 89–98.

Fuerstenau, M.C., Chander, S. and Woods, R. (Editors), 2007. Sulfide Mineral Flotation. In Maurice C. Fuerstenau, Graeme Jameson, and Roe-Hoan Yoon, (Ed), Froth flotation a century of Innovation. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. (SME), Littleton, Colorado, 425-464 pp.

Fullston, D., Fornasiero, D., & Ralston, J. (1999). Zeta potential study of the oxidation of copper sulfide minerals. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 146(1-3), 113–121.

Gardner, J. R., & Woods, R. (1979). An electrochemical investigation of the natural flotability of chalcopyrite. International Journal of Mineral Processing, 6(1), 1–16.

Gaudin, A. M. (1957). Flotation. 2nd ed. New York (N.Y.): McGraw-Hill.

Goktepe, F. (2002). Efect of pH on Pulp Potential and Sulphide Mineral Flotation. Turkish journal of engineering and environmental sciences 26, 309 - 318.

Günzler, H., & Williams, A. (2001). Handbook of analytical techniques. Evolution, 1, 1-2.

Guo, H., & Yen, W.-T. (2003). Pulp potential and floatability of chalcopyrite. Minerals Engineering, 16(3), 247–256.

Guy, P.J., & Trahar, W.J. (1984). The effects of oxidation and mineral interaction on sulphide flotation. In: Forssberg, K.S.E. Editor, editor/s. Flotation of Sulphide Minerals; Elsevier, 6: 91- 109

Hao, F., Davey, K. J., Bruckard, W. J., & Woodcock, J. T. (2008). Online analysis for xanthate in laboratory flotation pulps with a UV monitor. International Journal of Mineral Processing, 89(1-4), 71–75.

Hayes, R. A., & Ralston, J. (1988). The collectorless flotation and separation of sulphide minerals by Eh control. International Journal of Mineral Processing, 23(1-2), 55–84.

Heyes, G. W., & Trahar, W. J. (1977). The natural flotability of chalcopyrite. International Journal of Mineral Processing, 4(4), 317–344.

Holliday, R. I., & Richmond, W. R. (1990). An electrochemical study of the oxidation of chalcopyrite in acidic solution. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 288(1-2), 83–98.

Hu, Y., Sun, W., & Wang, D. (2009). Electrochemistry of flotation of sulphide minerals. Beijing: Tsinghua University Press.

Hussain, C. M., & Kecili, R. (2020). Wet chemical techniques in environmental analysis. Modern Environmental Analysis Techniques for Pollutants, 121–131

Ignatkina, V. A., Bocharov, V. A., Aksenova, D. D., & Kayumov, A. A. (2017). Zeta potential of the surface of ultrafine sulfides and floatability of minerals. Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 58(2), 95–100.

Kelebek, S., & Smith, F. W. (1989a). Collectorless flotation of galena and chalcopyrite: Correlation between flotation rate and the amount of extracted sulfur. Mining, Metallurgy & Exploration, 6(3), 123–129.

Kelebek, S., & Smith, G. W. (1989b). Electrokinetic properties of a galena and chalcopyrite with the collectorless flotation behaviour. Colloids and Surfaces, 40, 137–143

Kendix, E. L. (2009). Transmission and Reflection (ATR) Far-Infrared Spectroscopy Applied in the Analysis of Cultural Heritage Materials, Dottorato di Ricerca. Science For Conservation, Alma Mater Studiorum-Universita di Bologna.

Leja, J. (2012). Surface chemistry of froth flotation. Springer Science & Business Media.

Lepetic, V. M. (1974). Flotation of chalcopyrite without collector after dry, autogenous grinding.

Leppinen, J. O. (1990). FTIR and flotation investigation of the adsorption of ethyl xanthate on activated and non-activated sulfide minerals. International Journal of Mineral Processing, 30(3-4), 245–263.

Leppinen, J. O., Basilio, C. I., & Yoon, R. H. (1988). FTIR study of thionocarbamate adsorption on sulfide minerals. Colloids and Surfaces, 32, 113–125.

Leppinen, J. O., Hintikka, V. V., Kalapudas, R. P. (1998). Effect of electrochemical control of selective flotation of copper and zinc from complex ores, Minerals Engeneering, vol. 11, 39-51

Liu, R., Lu, H., Xu, Z., Wang, C., Sun, W., Wu, M., Bai, L. (2020). New insights into the reagent-removal mechanism of sodium sulfide in chalcopyrite and galena bulk flotation: a combined experimental and computational study. Journal of Materials Research and Technology, 9(3), 5352–5363.

Liu, R., Sun, W., Hu, Y., & Wang, D. (2010). Surface chemical study of the selective separation of chalcopyrite and marmatite. Mining Science and Technology (China), 20(4), 542–545.

Luttrell, G. H., & Yoon, R. H. (1984). Surface studies of the collectorless flotation of chalcopyrite. Colloids and Surfaces, 12, 239–254.

Ma, Y., Han, Y., Zhu, Y., Li, Y., & Liu, H. (2016). Flotation behaviors and mechanisms of chalcopyrite and galena after cyanide treatment. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 26(12).

Mangalam, V., & Khangaonkar, P. R. (1983). Zeta potential and flotation studies of chalcopyrite fines with 8-hydroxy quinoline. Colloids and Surfaces, 7(3), 209–220.

Manojlovic-Gifing, M. (1989). Phases of flotation pulp, RGF Beograd (on Serbian)

Mielczarski, J. (1986). In situ ATR-IR spectroscopic study of xanthate adsorption on marcasite. Colloids and Surfaces, 17(3), 251–271.

Mielczarski, J. A., Cases, J. M., Alnot, M., & Ehrhardt, J. J. (1996). XPS Characterization of Chalcopyrite, Tetrahedrite, and Tennantite Surface Products after Different Conditioning. 1. Aqueous Solution at pH 10. Langmuir, 12(10), 2519–2530.

Mielczarski, J. A., Mielczarski, E., & Cases, J. M. (1996). Interaction of Amyl Xanthate with Chalcopyrite, Tetrahedrite, and Tennantite at Controlled Potentials. Simulation and Spectroelectrochemical Results for Two-Component Adsorption Layers. Langmuir, 12(26), 6521–6529.

Mielczarski, J. A., Mielczarski, E., & Cases, J. M. (1997). Infrared Evaluation of Composition and Structure of Ethyl Xanthate Monolayers Produced on Chalcopyrite, Tetrahedrite, Tennantite at Controlled Potentials. Journal of Colloid and Interface Science, 188(1), 150–161.

Misic K. (1986), Possibility of selective activation and flotation of previously depressed chalcopyrite from polymetallic ore of the Rudnik deposit, Rudarski glasnik 2 (25), pages 15-19 (on Serbian)

Misis K. (1986), Study of the possibility of selective flotation of galena and chalcopyrite from polymetallic ore of the deposit "Rudnik", doctoral dissertation, RGNF Zagreb (on Serbian)

Momcilovic, M. (2012). Kinetic and equilibrium parameters of adsorption processes under removal of certain harmful cationic ingrediants from aqueous solutions using activated carbons derived by thermochemical treatment of chestnut kernel and Black pine cones, [Doctoral thesis, University of Nis]. Nis (on Serbian)

Montalti, M., Fornasiero, D., & Ralston, J. (1991). Ultraviolet-visible spectroscopic study of the kinetics of adsorption of ethyl xanthate on pyrite. Journal of Colloid and Interface Science, 143(2), 440–450.

Moraes, L. G. P., Rocha, R. S. F., Menegazzo, L. M., Araújo, E. B. de, Yukimito, K., & Moraes, J. C. S. (2008). Infrared spectroscopy: a tool for determination of the degree of conversion in dental composites. Journal of Applied Oral Science, 16(2), 145–149.

Mos, Y. M., Vermeulen, A. C., Buisman, C. J. N., & Weijma, J. (2018). X-Ray Diffraction of Iron Containing Samples: The Importance of a Suitable Configuration. Geomicrobiology Journal, 35(6), 511–517.

Murr, L. E. (2009). Imaging systems and materials characterization. Materials Characterization, 60(5), 397–414.

Nicol, M. J. (2019). The electrochemistry of chalcopyrite in alkaline solutions. Hydrometallurgy, 187, 134–140.

Page, P.W. (1988). Electrochemical behaviour of pyrite, pyrrhotite, pentlanditeand chalcopyrite. [Doctoral thesis, University of London]. London.

Pang, J., & Chander, S. (1990). Oxidation and wetting behavior of chalcopyrite in the absence and presence of xanthates. Mining, Metallurgy & Exploration, 7(3), 149–155

Passos, M. L. C., Sarraguça, M. C., Saraiva, M. L. M. F. S., Prasada Rao, T., & Biju, V. M. (2018). Organic Compounds. Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering.

Peat, S., Bourne, E. & Thrower, R. (1947). A New Indicator for Iodometric Analysis. Nature 159, 810–811

Picollo, M., Aceto, M., & Vitorino, T. (2018). UV-Vis spectroscopy. Physical Sciences Reviews, 0(0).

Plaksin, I. N., and Bessonov, S. V. (1957), Role of gases in flotation reactions, in Proceedings of the Second International Congress of Surface Activity, Vol. 3, Butterworths, London, pp. 361-367.

Pomianowski, A., & Leja, J. (1963). Spectrophotometric study of xanthate and dixanthogen solutions, Canadian Journal of Chemistry, 41(9), 2219–2230.

Ralston, J. (1991). Eh and its consequences in sulphide mineral flotation. Minerals Engineering, 4(7-11), 859–878

Ralston, J. (1992). The influence of particle size and contact angle in flotation. Colloid Chemistry in Mineral Processing, 203–224.

Rand, D. A. J., & Woods, R. (1984). Eh measurements in sulphide mineral slurries. International Journal of Mineral Processing, 13(1), 29–42.

Rattenbury, E. M. (1966). Iodometric Titrations. Introductory Titrimetric and Gravimetric Analysis, 108–129.

Rattenbury, E. M. (1966). Introductory Titrimetric and Gravimetric Analysis, Introduction and General Principles, 3-23

Richardson, P. E., & Walker, G. W. (1985). The Rotation of Chalcopyrite, Bornite, Chalcopyrite and Pyrite in an Electrochernical Flotation Cell. Proc XV 1nl Min Process Congr, Cannes, France, Vol H, 198-210.

Roos, J. R., Celis, J. P., & Sudarsono, A. S. (1988). Investigation of xanthate interaction on platinum and chalcopyrite by small amplitude cyclic voltammetry. International Journal of Mineral Processing, 24(1-2), 91-110.

Roos, J. R., Celis, J. P., & Sudarsono, A. S. (1990). Electrochemical control of metallic copper and chalcopyrite-xanthate flotation. International Journal of Mineral Processing, 28(3-4), 231-245.

Rouquerol, F., Rouquerol, J., & Sing, K. (1999). Adsorption by Powders and Porous Solids, Academic Press, London

Salatic, D. (1967). Application of electrophoretic zetameter in mineral processing, Mining Herald, year VI, No. 3, pp 33-46

Sautel, M., Elmaleh, H., & Leveiller, F. (2000). Comparison of Specific Surface Areas of a Micronized Drug Substance as Determined by Different Techniques. Characterisation of Porous Solids V, 633–642.

Shankaranarayana, M. L., & Patel, C. C. (1961). Infrared spectra and the structures of xanthates and dixanthogens. Canadian Journal of Chemistry, 39(8), 1633–1637. doi:10.1139/v61-209

Sing, K. S. W. (1991). Characterization Of Porous Solids: An Introductory Survey. Studies in Surface Science and Catalysis, 1–9.

Sing, K. S. W., & Williams, R. T. (2005). Empirical Procedures for the Analysis of Physisorption Isotherms. Adsorption Science & Technology, 23(10), 839–853.

Sinha, P., Datar, A., Jeong, C., Deng, X., Chung, Y. G., & Lin, L.-C. (2019). Surface Area Determination of Porous Materials Using the Brunauer-Emmett-Teller (BET) Method: Limitations and Improvements. The Journal of Physical Chemistry C.

Sutherland, K. L., & Wark, I. W. (1955). Principles of Flotation, Australarian Inst. Min, Met. Inc., Melbourne, 489.

Taggart, A.F., del Giudice, G.R.M. and Ziehl, O.A.; The case for the chernical theory of flotation, Trms. M, 112. Mmng Metho& 1934. pp. 348-38 1.

Tajadod, J. (1997). Flotation chemistry of enargite and chalcopyrite using potassium amyl xanthate and depressants, [Doctoral thesis, Queen`sUniversity, Kingston]. Ontario, Canada

Tissue, B. M. (2013). Basics of analytical chemistry and chemical equilibria. John Wiley & Sons.

Todd, E., Sherman, D., & Purton, J. (2003). Surface oxidation of chalcopyrite (CuFeS2) under ambient atmospheric and aqueous (pH 2-10) conditions: Cu, Fe L- and O K-edge X-ray spectroscopy. Geochimica et Cosmochimica Acta, 67(12), 2137–2146

Tolley, W., Kotlyar, D., & Van Wagoner, R. (1996). Fundamental electrochemical studies of sulfide mineral flotation. Minerals Engineering, 9(6), 603–637.

Toraya, H. (2016). Introduction to X-ray analysis using the diffraction method, Rigaku journal, volume 32, No.2

Trahar, W. J. (1983). A laboratory study of the influence of sodium sulphide and oxygen on the collectorless flotation of chalcopyrite. International Journal of Mineral Processing, 11(1), 57–74.

Trahar, W. J. (1984). The influence of pulp potential in sulphide flotation.

Vaughan, D., England, K., Kelsall, G. & Yin, Q. (1995). Electrochemical oxidation of chalcopyrite ($CuFeS_2$) and the related metal-enriched derivatives $Cu_4Fe_5S_8$, $C_{u9}Fe_9S_{16}$, and $Cu_9Fe_8S_{16}$. American Mineralogist, 80(7-8), 725-731.

Velasquez P., Gomez H., Ramos-Barrado J. R., and Leinen D. (1998). Voltammetry and XPS analysis of a chalcopyrite $CuFeS_2$ electrode. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects140, 369–375.

Veselinovic, Lj. (2016). Crystal structure and electrical properties of $BaTi_1$-$XSnXO_3$ and $CaCu_3Ti_4$-$XRuXO_{12}$ perovskites materials, doctoral dissertation, pp 27-41, Faculty of Physical Chemistry, Belgrade

Visic, B. (2013). Physical properties of nanoflakes produced by exfoliation of MoS[sub]2 nanotubes and their respective polymer nanocomposites, [Doctoral thesis, University of Ljubljana]. Ljubljana

Vucinic, D. & Popov, S. (2014). Physic chemistry, Colloidal chemistry, p 223. (On Serbian)

Wang, X.-H., & Forssberg, K. S. E. (1996). The solution electrochemistry of sulfide-xanthate-cyanide systems in sulfide mineral flotation. Minerals Engineering, 9(5), 527–546.

Wark, I.W., Cox, A.B.; An experimental study of the effect of xanthates on contact angles at mineral surfaces, Trms AliME. 112. Millng Methods, 1934, pp. 189-244.

Wogelius, R.A. and Vaughan, D.J. (2000) Analytical, experimental and computational methods in environmental mineralogy. In: D.J. Vaughan and R.A. Wogelius (Eds.) EMU Notes in Mineralogy. Eotwos University Press, Budapest, Vol. 2, pp. 7â€“87.

Woods, R., Young, C. A., & Yoon, R. H. (1990). Ethyl xanthate chemisorption isotherms and Eh-pH diagrams for the copper/water/xanthate and chalcocite/water/xanthate systems. International Journal of Mineral Processing, 30(1-2), 17–33.

Yang, G., & Wang, Y. (2018). Dynamic Light Scattering of DNA-Ligand Complexes. Bacterial Chromatin, 161–176.

Yang, X., Huang, X., Qiu, T., & Jiao, X. (2015). Application of Eh–pH diagram for activation of depressed chalcopyrite in cyanidation tailings. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review.

Yin, Q., Kelsall, G. H., Vaughan, D. J., & England, K. E. R. (1995). Atmospheric and electrochemical oxidation of the surface of chalcopyrite (CuFeS2). Geochimica et Cosmochimica Acta, 59(6), 1091–1100.

Yin, Q., Vaughan, D. J., England, K. E. R., Kelsall, G. H., & Brandon, N. P. (2000). Surface Oxidation of Chalcopyrite (CuFeS2) in Alkaline Solutions. Journal of The Electrochemical Society, 147(8), 2945.

Yu, J., Yang, H., & Fan, Y. (2011). Effect of potential on characteristics of surface film on natural chalcopyrite. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 21(8), 1880–1886.

Zachwieja, J. B., McCarron, J. J., Walker, G. W., & Buckley, A. N. (1989). Correlation between the surface composition and collectorless flotation of chalcopyrite. Journal of Colloid and Interface Science, 132(2), 462–468.

Биографија

Ђурица (Никола) Никшић, мастер инжењер рударства рођен је 28. децембра 1983. године, у Вршцу. Основну школу је завршио 1998. године у Пландишту. Средњу хемијску школу је завршио 2002. године у Вршцу. Дипломирао је на Рударско-геолошком факултету у Београду 2014. године на модулу за припрему минералних сировина, са просечном оценом 8,39 и оценом на дипломском раду 10. Звање мастер инжењера рударства стиче 2015. године, по завршетку мастер студија на Рударско-геолошком факултету, на модулу за припрему минералних сировина, са просечном оценом 9,60 и оценом на одбрани мастер рада 9.

Докторске студије на студијском програму Рударско Инжењерство, на Рударско-геолошком Факултету уписује 2015. године.

На Катедри за Припрему минералних сировина се запошљава 2014. године у својству сарадника у настави. У својству асистента запошљен је на истоименој Катедри од 2015. године, при чему је задужен за извођење вежби из предмета који се предају на Катедри. Поред одржавања вежби задужен је за извођење теренске наставе. Такође, помаже студентима у експерименталном раду при изради њихових дипломских и мастер радова. Од 2015. до 2018. године обавља дужност шефа Лабораторије за Припрему минералних сировина. Од 2018. године обавља дужност секретара Катедре за Припрему минералних сировина.

У оквиру докторских студија бави се флотацијском концентрацијом полиметаличних минералних сировина, првенствено олово-цинково-бакрових руда. Научноистраживачки рад је усмерен на фундаментална лабораторијска испитивања на чистим минералима, као и на лабораторијска испитивања на комплексним рудама из појединих лежишта.

Као аутор или коаутор се појављује у научним радовима. Учествује у изради већег броја технолошких студија на металичним и енергетским минералним сировинама.

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Ђурица Никшић

Број индекса Р704/15

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Флотабилност халкопирита из полиметаличне руде рудника „Рудник"

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис аутора

У Београду, 21.11.2022.

_____

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Ђурица Никшић

Број индекса Р704/15

Студијски програм Рударско инжењерство

Наслов рада Флотабилност халкопирита из полиметаличне руде рудника „Рудник"

Ментори проф. др Предраг Лазић и проф. др Милена Костовић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду.**

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис аутора

У Београду, 21.11.2022.

_____

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Флотабилност халкопирита из полиметаличне руде рудника „Рудник”

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.

Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора

У Београду, _____21.11.2022._____

_____