

Janusz LEKKI *,
Tomasz CHMIELEWSKI **,
Piotr SIMICZYJEW *

WPŁYW MIKROSTRUKTURY POWIERZCHNI NA FLOTOWALNOŚĆ PIRYTÓW WĘGLOWYCH I SKALNYCH

W pracy przedstawiono wyniki badań mineralogicznych, rentgenograficznych, flotowalności oraz elektrochemicznych piritów różnego pochodzenia - zarówno węglowych jak i skalnych. Stwierdzono, że niezależnie od pochodzenia i mikrostruktury powierzchni są one dobrymi elektrokatalizatorami w reakcji tworzenia dwuksantogenu. Wykazano, że różnice w sorpcji dwuksantogenu są wywołane różnicami w mikrostrukturze powierzchni badanych piritów i korelacyjnie związane z ich flotowalnością. Flotowalność nie zależy od pochodzenia minerałów i innych badanych parametrów.

Wprowadzenie

Węgiel kamienny zawiera siarkę, która jest jego szkodliwym zanieczyszczeniem, ponieważ w procesie spalania przedostaje się do atmosfery w postaci trujących związków. Siarka zawarta w węglu może występować w postaci związków organicznych, siarczanów lub siarczków (najczęściej w pirycie). Zarówno siarczany jak i siarczki mogą znajdować się w węglu bądź w formie ziarn o wymiarach umożliwiających ich uwolnienie w procesie mielenia i tym samym rozdział metodami przeróbczymi, bądź w postaci rozproszonej - o wymiarach ziarn uniemożliwiających ich uwolnienie. W tym przypadku skuteczne odsiarczanie zapewniają jedynie metody hydrometalurgiczne.

Ze względu na formy występowania piryty można podzielić na piryty o strukturach biogenicznych i piryty nieorganiczne. Jak wynika z danych

* Instytut Górnictwa Politechniki Wrocławskiej

** Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich
Politechniki Wrocławskiej

literaturowych [1,2,3,4] od 70 do 90% piryków węglowych posiada strukturę nieorganiczną, tworząc skupienia masywne lub krystaliczne o różnym stopniu upakowania. Pozostała część stanowią piryty o biogenicznej strukturze wykształcenia, tworząc framboidy i impregnacje struktur roślinnych. Ten rodzaj piryków w polskich złożach węglowych stanowi problem marginalny. Ponieważ piryty pochodzenia nieorganicznego tworzą na ogół ziarna o wielkościach umożliwiającich ich uwolnienie podczas mielenia, tylko one stanowią zagadnienie istotne z punktu widzenia przeróbki, stąd wnioski wynikające z niniejszej pracy dotyczą jedynie tego typu piryków.

Flotacyjnie można oddzielić piryk od węgla dwoma sposobami:

1. Na drodze flotacji węgla i depresji pirytu lub przez zastosowanie selektywnych kolektorów węgla nie działających na piryk [5].
2. Przez odflotowanie pirytu z mułu węglowego lub koncentratu wydzielonego jak w punkcie 1 [6,7].

W Stanach Zjednoczonych stosuje się przemysłowo dwustopniową metodę odsiarczania węgla koksowego [8]. W pierwszym stopniu odflotowuje się węgiel pozostawiając w odpadach drobnoziarnisty piryk. W drugim stopniu - z koncentratu węglowego po depresji węgla - wydziela się drobnoziarnisty piryk wraz ze zrostami. Sposób odsiarczania węgla podany w punkcie 2 oraz stosowany przemysłowo w drugim etapie technologii amerykańskiej wymaga zastosowania ksantogenu jako kolektora pirytu. Jak wynika z pracy [9] ksantogenowa flotacja piryków węglowych jest znacznie trudniejsza od flotacji piryków skalnych.

Dzięki szeroko prowadzonym badaniom [10, 11, 12, 13, 14] mechanizm ksantogenowej flotacji pirytu można uznać za wyjaśniony. Przyjmuje się, że formą odpowiedzialną za flotację pirytu jest dwuksantogen tworzący się na powierzchni minerału.

W niniejszej pracy wykazano, że niezależnie od pochodzenia (węglowe czy skalne) oraz rodzaju i ilości skały płonnej, piryty są dobrymi elektrokatalizatorami reakcji tworzenia dwuksantogenu, zaś różnice w ich flotowalności wynikają jedynie z różnej sorpcji kolektora (duksantogen) na powierzchni tych minerałów. Z kolei własności sorpcyjne piryków zależą od mikrostruktury ich powierzchni i wymiarów ich komórek elementarnych. Pokazano, że na powierzchniach krystalicznych sorpcja ta jest dobra zarówno w przypadku piryków skalnych jak i węglowych, zaś na powierzchniach porowatych-gąbczastych sorpcja kolektora zachodzi źle, bez różnicy czy jest to piryk skalny, czy węglowy. Zauważono, że piryty tworzące powierzchnię krystaliczną posiadają większe wymiary swoich komórek elementarnych niż piryty tworzące powierzchnię porowato-gąbczastą.

Materiały

Do badań używano naturalnych pirytów węglowych oraz skalnych. Piryty węglowe pochodziły z kopalni "Halemba" (Zagłębie Górnośląskie) oraz z kopalni "Bogdanka" (Zagłębie Lubelskie). Piryty skalne pochodziły z kamieniołomu granitu "Andrzej" koło Strzegomia. Piryt ze skały zasadowej był nieznanego pochodzenia. Piryty te oznaczono w następujący sposób; Piryty skalne; S-1 (nieznanego pochodzenia), S-2 (kamieniołom "Andrzej"), W-1 (kopalnia "Halemba"), W-2 (kopalnia "Bogdanka"). Z wybranych ręcznie okazów minerałów wielkości kilku cm^3 sporządzono elektrody; pozostałe okazy przygotowano w następujący sposób; po kruszeniu próbki doczyszczano na mokro za pomocą urządzenia do wzbogacania grawitacyjnego (mikropaner, Chas W. Cook and Sons Ltd). Otrzymany materiał rozdzielono na klasy ziarnowe. Do badań używano pirytu o uziarnieniu $-0,12+0,045 \text{ mm}$. Dla scharakteryzowania materiału przeznaczonego do prób flotacji określono kulistość ziarn, przeprowadzono analizę rentgenograficzną a także oznaczono procentową zawartość siarki i żelaza. W celu oszacowania składu jakościowego i ilościowego zrostów przeprowadzono analizę spektralną ilościową oraz analizę mikroskopową.

Określenie kulistości ziarn polegało na mikroskopowym oznaczeniu stosunku najkrótszej do najdłuższej osi ziarna (dla 300 ziarn w każdej próbce). Wyniki tych oznaczeń podaje tabela 1.

Tabela 1
Średnia kulistość ziarn pirytów
przeznaczonych do flotacji

Rodzaj pirytu	Średnia kulistość
W-1	0,605
W-2	0,683
S-1	0,672
S-2	0,637

Dyfraktogramy próbek otrzymano przy pomocy rentgenowskiego dyfraktometru DRON-2 (lampa Fe/K α). Z otrzymanych dyfraktogramów odczytano kąt 2θ , który przeliczono na odległości międzypłaszczyznowe i porównano z wielkościami tablicowymi Michiejewa [15].

Dyfraktogramy badanych próbek nie zawierały widm, które mogłyby być przypisane innym minerałom, zaś wyznaczone odległości międzypłaszczyznowe odpowiadają danym literaturowym dla pirytu [15, 16]. Opierając się na wyznaczonych odległościach międzypłaszczyznowych badanych próbek obliczono średnie wielkości komórek elementarnych badanych pirytów.

Tabela 2
Wielkości komórek elementarnych a_0 pirytów węglowych i skalnych

Rodzaj pirytu	Komórka elementarna a_0
W-1	5,4226
W-2	5,4065
S-1	5,4203
S-2	5,4109

Tabela 3
Wyniki analizy chemicznej i mikroskopowej pirytów węglowych i skalnych

Rodzaj pirytu	Analiza chemiczna			Analiza mikroskopowa	
	Fe %	S %	Fe+S %	min. nie przezro- czyste	min. prze- źroczyste
W-1	42,82	49,18	92,00	96,50	3,5
W-2	43,50	49,95	93,45	98,30	1,7
S-1	42,02	48,28	90,30	99,50	0,8
S-2	43,70	50,20	93,90	98,60	1,4

Tabela 4
Wyniki półilościowej analizy chemicznej pirytów węglowych i skalnych

Rodzaj pirytu	Si %	Al %	Mg %	Ca %
W-1	10^0	10^0	$10^{-1} - 10^0$	10^0
W-2	10^0	10^0	$10^{-1} - 10^0$	10^0
S-1	$10^0 - 10^{+1}$	$10^{-1} - 10^{-1}$	$10^{-1} - 10^0$	10^{-1}
S-2	10^{+1}	$10^0 - 10^{+1}$	$10^{-1} - 10^0$	$10^{-2} - 10^{-1}$

tów i zestawiono w tabeli 2.

Wyniki oznaczeń ilościowych siarki i żelaza w badanych próbkach pokazuje tabela 3. W tabeli tej pokazano też wyniki analizy badanych próbek wraz z oszacowaniem zawartości minerałów płonnych, planimetrując ilość ziarn nieprzezroczystych. Wyniki te uzupełnione o analizę spektralną - półilościową pozwalają stwierdzić, że piryty węglowe W-1 i W-2 posiadają zrosty z minerałami płonnymi, które w przewodzie zawierają węglany, natomiast w pirytach skalnych S-1 i S-2 minerały płonne zawierają głównie glinokrzemiany (tab. 4).

Aparatura i stosowane odczynniki

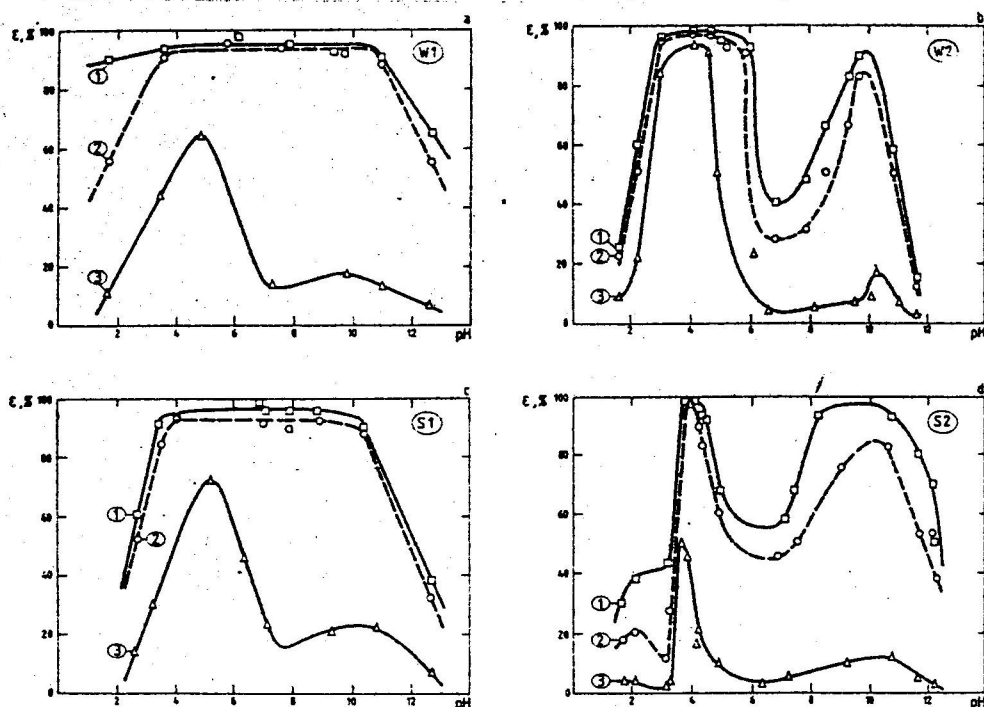
Jako odczynnik flotacyjny stosowano etylowy ksantogenian potasu (KXEt) produkcji firmy Reachim, podwójnie krystalizowany, którego roztwór przygotowywano bezpośrednio przed flotacją. Do regulacji pH podczas flotacji używano 0,1n roztworu H_2SO_4 (cz.d.a.) lub 0,1n roztworu NaOH (cz.d.a.). Doświadczenia wykonywano w jednopęcherzykowym aparacie Hallimonda zasilanym argonem ($2,2 \text{ dm}^3/\text{h}$). Przyjęto następującą procedurę doświadczeń flotacyjnych: Naważkę minerału umieszczano w roztworze odczynnika o określonym pH i mieszano przez 10 minut. Po 10 minutach mieszania mierzono pH zawiesiny a następnie przenoszono ją do aparatu Hallimonda. Zmierzoną wartość pH przyjmowano jako początkowe pH flotacji. Po otwarciu zaworu doprowadzającego argon mierzono przyrost minerału w odbieralniku w czasie. Po wyflotowaniu 100% materiału lub po 30 minutach flotacji mierzono pH końcowe. Własności flotacyjne pirytów oceniano prowadząc badania flotowalności naturalnej (bez odczynnika flotacyjnego a jedynie z regulatorem pH), flotowalności przy użyciu etylowego ksantogenianu potasu (KXEt) jako zbieracza oraz przy użyciu oleju napędowego jako kolektora.

Pomiary woltamperometryczne prowadzono w odpowiednich roztworach buforowych o pH = 5,05 (bufor octanowy), 7,6 i 8,3 (bufory boranowe). Bufory przygotowywano z odczynników cz.d.a. Przyjęte wartości pH roztworów odpowiadały zakresom maksimów flotowalności (pH = 5 i 8) oraz minimum flotowalności (pH=7) badanych pirytów. Stężenie ksantogenianu zmieniano w zakresie od 0 do $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

Do badań elektrochemicznych stosowano typowy układ trójelektrodowy, w którym elektroda pirytowa stanowiła elektrodę pomiarową. Potencjał elektrod kontrolowano względem nasyconej elektrody kalomelowej (NEK). Zestaw aparatury pomiarowej składał się z potencjostatu PS-80, generatora programującego typ 711 (Unipan), mV-pH-metru N-512 (Mera-Elwro) oraz rejestratora XY (Sefram). Elektrody pomiarowe wykonane zostały z ręcznie wybranych okazów pirytów. Kontakt elektryczny pirytu z przewodem elektrycznym uzyskano przez umieszczenie końca przewodu w otworze wywierconym w jednej ze ścian próbki pirytu. Elektrodę zalewano żywicą epoksydową i po związaniu obrabiano mechanicznie na papierze ściernym o gradacji 600 a następnie polerowano proszkiem szlifierskim - 800. Przed pomiarem elektrodę myto wodą destylowaną i umieszczano w naczyniu pomiarowym. Używano wody podwójnie destylowanej. Roztwory przed pomiarami odpowietrzano za pomocą azotu przepuszczanego przez płuczkę pirogallolową.

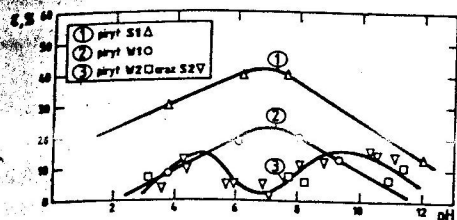
Wyniki badań

Testy flotowalności pirytów prowadzono i ich wyniki opracowano według sposobu podanego w pracy (3). Sposób ten polega na objętościowym pomiarze wyniesionych ziarn dla otrzymania całej krzywej kinetycznej. Opracowanie tak przeprowadzonego testu flotacyjnego wymaga odczytania uzysków odpowiadających plateau krzywej kinetycznej i przedstawienia ich jako zależności od pH końcowego oraz odczytaniu uzysków po krótkich czasach i przedstawieniu ich w funkcji pH początkowego. Rezultaty takiego opracowania testów flotowalności badanych pirytów pokazuje rysunek 1. Warunki prowadzenia prób podano w podpisie pod rysunkiem.

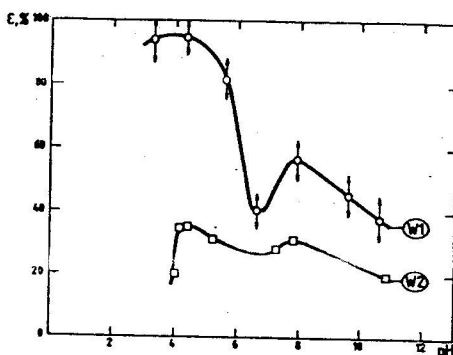


Rys. 1. Zależności uzysków pirytów węglowych i skalnych od pH. Krzywa 1 - po 30 min. flotacji, krzywa 2 - po 20 min. flotacji, krzywa 3 - po 30 min. flotacji. Uziarnienie $-0.12+0.045$ mm, zagęszczenie ziarn $0.7\text{g}/0.1\text{dm}^3$, stężenie KETX - 10^{-4} kmol/ m^3 , czas agitacji - 10 min., przepływ argonu - $2.25\text{dm}^3/\text{h}$. (Flotownik Hallimonda).

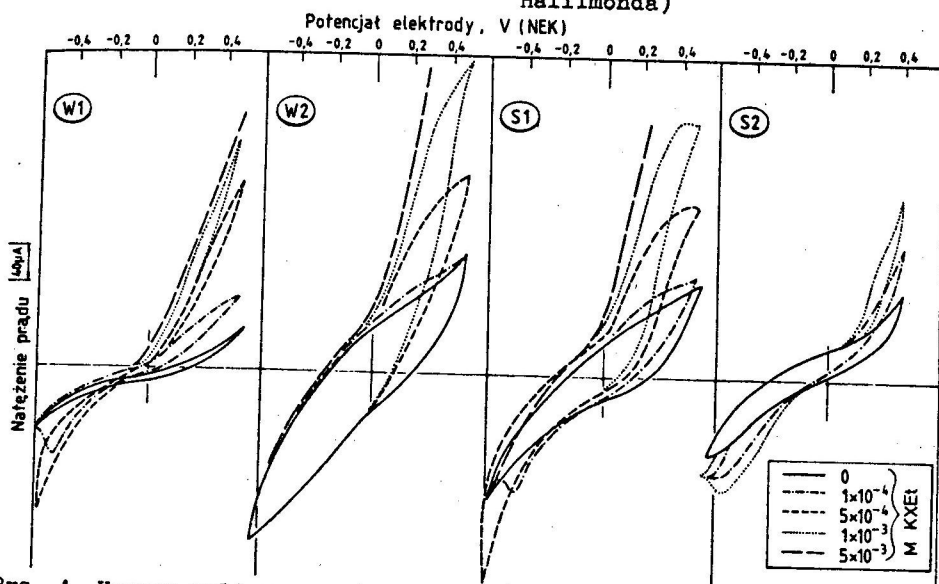
Rysunek 2 pokazuje flotowalność naturalną badanych pirytów w roztworach wodnych nie zawierających żadnych odczynników a jedynie regulatory pH.



Rys. 2. Flotowalność naturalna pirytów węglowych i skalnych. Krzywa 1 - piryt S-1, krzywa 2 - piryt W-1, krzywa 3 - piryt W-2, i S-2. (Uziarnienie $-0.12+0.045$ mm, zagęszczenie ziarn $0.7\text{g}/0.1\text{ dm}^3$, przepływ argonu - $2.25\text{ dm}^3/\text{h}$. Flotownik Hallimonda)

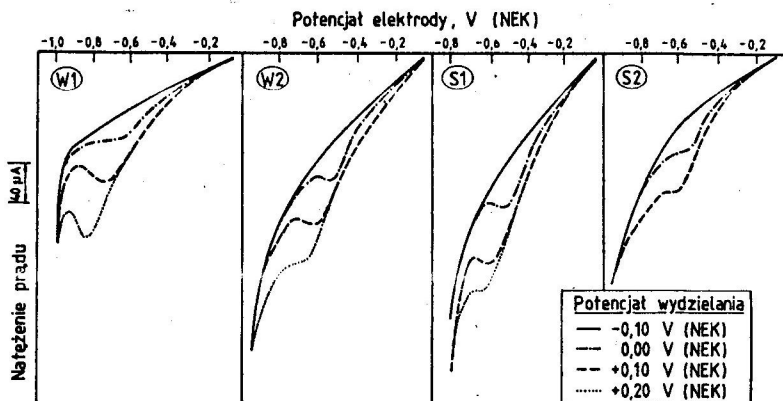


Rys. 3. Zależność uzysku pirytów węglowych od pH podczas flotacji prowadzonej przy użyciu oleju napędowego jako kolektora. (Uziarnienie $-0.12+0.045$ mm, zagęszczenie ziarn $0.7\text{g}/0.1\text{ dm}^3$, stężenie emulsji olejowej $-12.5\text{ mg}/\text{dm}^3$, czas agitacji - 10 min. Flotownik Hallimonda)

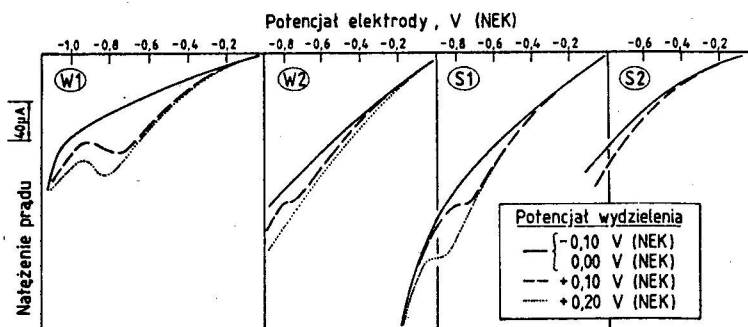


Rys. 4. Krzywe woltamperometryczne na elektrodach pirytowych mierzone w roztworze KEX o pH = 5.05. Szybkość zmian potencjału $dE/dt = 5\text{ mV/s}$.

Flotowalność obu pirytów węglowych za pomocą oleju napędowego pokazano na rys. 3 w formie zależności uzysku od pH końcowego po 30 min. flotacji.



Rys. 5. Krzywe redukcji katodowej dwuksantogenu wydzielonego potencjostatycznie na elektrodach pirytowych w roztworze o pH = 5.05. (Stężenie K₂EtX $4 \cdot 10^{-3}$ kmol/m³, czas wydzielania - 1 min., szybkość zmiany potencjału dE/dt = 5 mV/s).



Rys. 6. Krzywe redukcji katodowej dwuksantogenu wydzielonego potencjostatycznie na elektrodach pirytowych z roztworu o pH = 7.6. (Stężenie K₂EtX = $4 \cdot 10^{-3}$ kmol/m³, czas wydzielania - 1 min., szybkość zmian potencjału dE/dt = 5 mV/s).

Przebiegi krzywych woltamperometrycznych zarejestrowanych na elektrodach pirytowych w zakresie potencjałów od -0,600 do +0,500 V (NEK), przy szybkości zmian potencjału 5 mV/s w mieszanych roztworach K₂EtX o pH = 5,05 przedstawiono na rys. 4. Rysunki 5 i 6 pokazują krzywe katodowej redukcji dwuksantogenu wydzielanego potencjostatycznie na elektrodach wykonanych z badanych pirytów. Proces wydzielania (I_{Et})₂ prowadzono w czasie 1 min przy potencjałach +0,200, +0,100, 0,000 i -0,100 V (NEK).

Omówienie wyników

Przeprowadzona charakterystyka badanych pirytów pozwala stwierdzić, że nie zawierają one innych minerałów siarczkowych. Piryty te nie różnią się granulometrycznie (ta sama klasa ziarnowa $-0,12+0,045$ mm, zbliżone współczynniki kulistości ziarn (tab. 1)). Różnią się natomiast ilością minerałów płonnych zawartych w zrostach (tab. 3) i ich składem chemicznym (tab. 4). W pirytach węglowych są to węglany, w pirytach skalnych - glinokrzemiany. Stwierdzono też różnice w wielkościach komórek elementarnych (tab. 2). Piryty W-1 i S-1 posiadają komórki elementarne większe od komórek elementarnych pirytów W-2 i S-2. Mniejsza ilość pików na dyfraktogramach pirytów W-1 i S-1 pozwala sądzić, że posiadają one uboższą strukturę krystalograficzną.

Flotacja

Porównanie flotowalności maksymalnej (krzywe 1 na rys. 1 a,b,c,d) pirytów węglowych W-1 i W-2 z flotowalnością pirytów skalnych S-1 i S-2 pokazuje, że piryty W-1 i S-1 (rys. 1 a,c) flotują podobnie. Ich zakresy flotowalności mieszczą się w granicach pH od 3,5 do 10,0. Zakres flotowalności pirytów W-2 i S-2 jest przedzielony zakresem depresji (rys. 1 b,d). Ich flotowalność różni się więc istotnie od flotowalności pirytów W-1 i S-1. Brak 100% uzysków w zakresach flotacji pirytów W-2 i S-2 wyjaśnia się obecnością nieflotujących zrostów pirytów z minerałami płonnymi, co sprawdzono mikroskopowo. Zależności kinetyczne pokazane na rys. 1 (krzywe 2 i 3) pokazują, że piryty W-1 i S-1 flotują szybciej niż piryty W-2 i S-2.

Rys. 2 pokazuje, że naturalna flotowalność pirytów W-2 i S-2 jest najmniejsza w zakresie, gdzie występuje obszar depresji we flotacji ksantogenianowej. Piryty W-1 i S-1 posiadają maksimum flotowalności naturalnej przy pH około 7. Należy zauważyć, że taka sama zależność zostaje zachowana również wtedy, gdy kolektorem pirytów węglowych był olej napędowy (rys. 3). Piryty W-1, dobrze flotujący ksantogenianem i posiadający maksimum flotowalności naturalnej przy pH około 7, flotuje i w tym przypadku zdecydowanie lepiej od pirytu W-2, który wykazywał we flotacji ksantogenianowej obszar depresji, zaś minimum flotowalności naturalnej przy pH ok. 7.

Pomiary elektrochemiczne

Pomiary elektrochemiczne obejmowały sprawdzenie elektrokatalitycznej aktywności pirytów różnego pochodzenia w procesie tworzenia dwuksantogenu - $(\text{XEt})_2$ - w zależności od pH i stężenia ksantogenu oraz ocenę ich sorpcyjnych własności.

Ocenę tę prowadzono porównując piki katodowej redukcji dwuksantogenu wydzielanego potencjostatycznie na tych minerałach przy coraz niższych potencjałach tj. +0,200, +0,100, 0,000 i -0,100 V (NEK).

Przebiegi woltamperometryczne na elektrodach pirytowych znane są w literaturze z prac Woodsa i współpracowników [11, 13]. Znane są również własności elektrokatalityczne pirytu w roztworach ksantogenu [17, 18]. Dane te ułatwiły interpretację zależności pokazanych na rys. 4. Obserwowany wzrost prądu anodowego w roztworach KXEt ponad krzywą w roztworze elektrolitu podstawowego przy potencjale ok. 0,000 V (NEK) można było przypisać elektrochemicznemu procesowi powstawania dwuksantogenu;



W ramach tej pracy wykonano pomiary woltamperometryczne na elektrodach z pirytów węglowych i skalnych w zależności od stężenia ksantogenu przy trzech wartościach pH (5,05, 7,6 i 8,4) w roztworach mieszanych i niemieszanych. Stwierdzono na wszystkich elektrodach wzrost prądu anodowego w obecności ksantogenu. Stwierdzono również, że w roztworach mieszanych wzrost ten był większy niż w niemieszanych. Obserwowano zmniejszanie się prądu, anodowego w roztworze ksantogenu ze wzrostem pH. Fakty te są zgodne z danymi literaturowymi [10], dlatego wyników tych nie prezentowano w pracy.

Pewnym zaskoczeniem ze względu na dotychczasowe dane literaturowe o złej flotowalności pirytów węglowych [9] stanowi obserwowana wysoka elektroaktywność pirytów węglowych, stąd na rys. 4 przykładowo pokazane porównanie krzywych woltamperometrycznych otrzymanych na elektrodach z pirytów węglowych i skalnych. Obserwowane na rys. 4 różnice w wartościach prądu na poszczególnych elektrodach pirytowych są świadectwem różnej elektroaktywności badanych pirytów w procesie tworzenia $(\text{XEt})_2$ (przy założeniu identycznej powierzchni elektrod). Otrzymane wyniki pomiarów woltamperometrycznych pozwalają wprowadzić zaobserwować różnice w elektroaktywnościach badanych pirytów, wyjaśniając zmiany ich flotowalności z pH; nie tłumaczą jednak różnic we flotowalności poszczególnych ich rodzajów. Tworzenie dwuksantogenu na drodze elektrochemicznego utleniania XEt^- obserwowano bowiem na wszystkich elektrodach pirytowych przy wszystkich badanych wartościach pH.

Wiadomo, że o flotowalności decyduje kolektor sorbowany na powierzchni flotowanego minerału. Wytworzony na elektrodach dwuksantogen nie musi być we wszystkich przypadkach trwale związany z ich powierzchnią. Wykonane badania woltamperometryczne dostarczają wprawdzie informacji o szybkości tworzenia dwuksantogenu na powierzchni minerałów, nie dostarczają jednak informacji o ilości dwuksantogenu sorbowanego na tych powierzchniach. Ilość $(\text{XEt})_2$ trwale związanej z powierzchnią można oszacować na podstawie wielkości pików jego katodowej redukcji, dlatego przystąpiono do przeprowadzenia pomiarów katodowej redukcji dwuksantogenu wydzielonego potencjostatycznie z roztworów ksantogenianu poddawanych mieszaniu. W ten sposób ilość dwuksantogenu wydzielonego i sorbowanego na powierzchni elektrody pirytowej przy określonym jej potencjale charakteryzuje własności sorpcyjne pirytu, z którego wykonano elektrodę. Na rys. 5 pokazano krzywe katodowej redukcji dwuksantogenu wydzielonego potencjostatycznie na elektrodach pirytowych z roztworu ksantogenianu o stężeniu $4 \cdot 10^{-3}$ i $\text{pH} = 5,05$. Z rysunku widać, że obniżanie potencjału wydzielania od $+0,200$ do $-0,100$ V (NEK) prowadzi najpierw do obniżania pików redukcji $(\text{XEt})_2$ a następnie do zaniku tych pików przy potencjale wydzielania $-0,100$ V. Należy zauważyć, że na wszystkich rodzajach elektrod obserwuje się obecność zaadsorbowanego dwuksantogenu, jego ilość maleje jednak z potencjałem wydzielania.

Analogiczne krzywe katodowej redukcji $(\text{XEt})_2$ przy $\text{pH} = 7,6$ pokazuje rys. 6. Porównanie otrzymanych wyników z danymi na rys. 5 wskazuje na to, że wzrost pH roztworu wywołuje zmniejszenie ilości $(\text{XEt})_2$ sorbowanego na elektrodach. Już przy potencjale $0,000$ V (NEK) obserwuje się zanik piku katodowej redukcji dwuksantogenu w roztworze o $\text{pH} = 7,6$. Podwyższenie pH do $7,6$ doprowadziło również do zróżnicowania krzywych otrzymanych na poszczególnych elektrodach. W warunkach, gdy na elektrodach W-1 i S-1 obserwuje się jeszcze piki katodowej redukcji $(\text{XEt})_2$ na elektrodach W-2 i S-2 piki te są minimalne i przesunięte w kierunku bardziej ujemnych potencjałów.

Identyczne zależności jak dla roztworu o $\text{pH} = 7,6$ otrzymano również podczas pomiarów prowadzonych w roztworze o $\text{pH} = 8,4$, dlatego wyników tych nie zamieszczono.

Przedstawione wyniki katodowej redukcji dwuksantogenu pozwalają więc w sposób jakościowy odróżnić poszczególne piryty ze względu na ich własności sorpcyjne. Stwierdzono więc, że wytworzony dwuksantogen dobrze sorbuje się na pirytach ze złoża skalnego (S-1 i S-2) i węglowego (W-1 i W-2) jedynie przy $\text{pH} = 5,05$. Sorpcja ta jest znacznie mniejsza na pirycie węglowym W-1 i skalnym S-2 w roztworach o $\text{pH} = 7,6$ i $8,4$. Porównanie otrzymanych rezultatów badań elektrochemicznych z wynikami flotacji pozwala stwierdzić, że w środowisku kwaśnym, gdzie wszystkie piryty

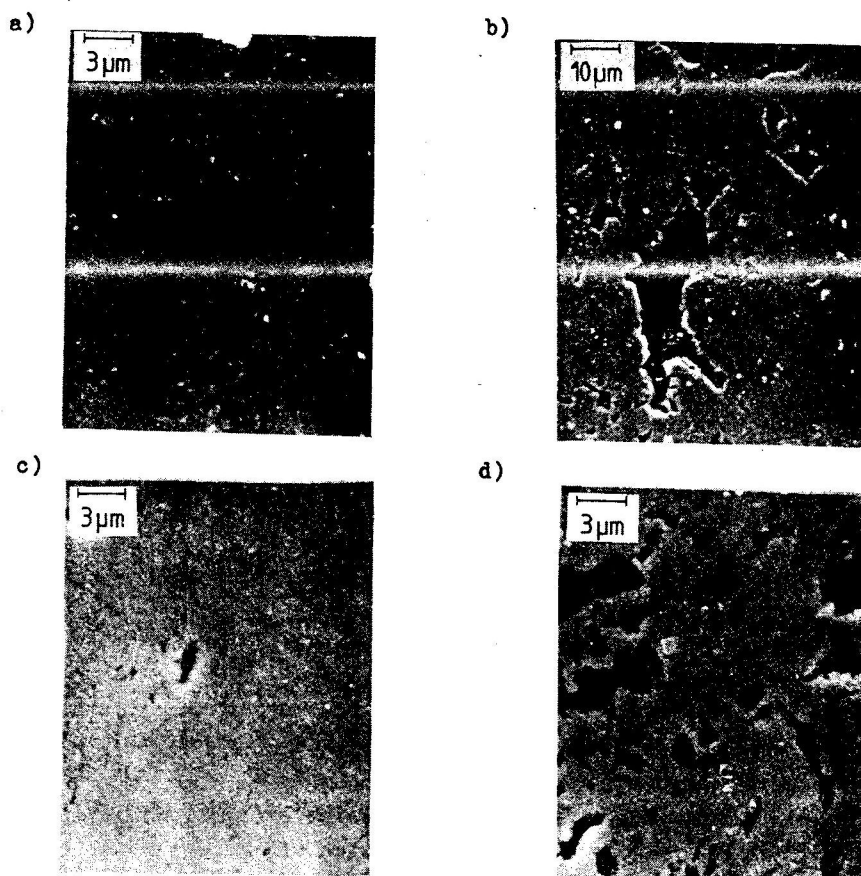
flotują dobrze, na wszystkich elektrodach stwierdza się tworzenie dwuksantogenu oraz jego dobrą sorpcję (rys. 4 i 5). Przy $\text{pH} = 7,6$, gdzie flotacja zachodzi mniej intensywnie, (krzywe 2 rys. 1) obserwuje się mniejszą szybkość wydzielania dwuksantogenu zaś piryty W-2 i S-2 posiadające obszar depresji (krzywe 1 rys. 1 b,d) minimalnie sorbuja wydzielony dwuksantogen (rys. 6).

Różne własności sorpcyjne badanych piritów są więc główną przyczyną ich różnej flotowalności. Przedstawione wyniki badań elektrochemicznych wykazują więc, że niezależnie od rodzaju pirytu (węglowy czy skalny) zachodzi na jego powierzchni proces tworzenia dwuksantogenu. Na krzywych katodowej redukcji $(\text{XEt})_2$ nie we wszystkich przypadkach obserwowana jest jednak jego obecność, co pozwala przyjąć hipotezę, że wydzielony dwuksantogen może się trwale sorbować na powierzchni pirytu lub może być z niej łatwo usuwany w czasie mieszania. Jeżeli hipoteza ta jest prawdziwa, to również użycie dowolnego, niepolarnego kolektora tworzącego emulsję powinno wykazać podobny typ zależności. Flotowalność piritów węglowych olejem napędowym (rys. 2) potwierdza tę hipotezę. Piryty węglowy W-1, dobrze sorbuja dwuksantogen, flotował przy użyciu oleju napędowego znacznie lepiej od pirytu węglowego W-2, na którym dwuksantogen sorbował się słabiej.

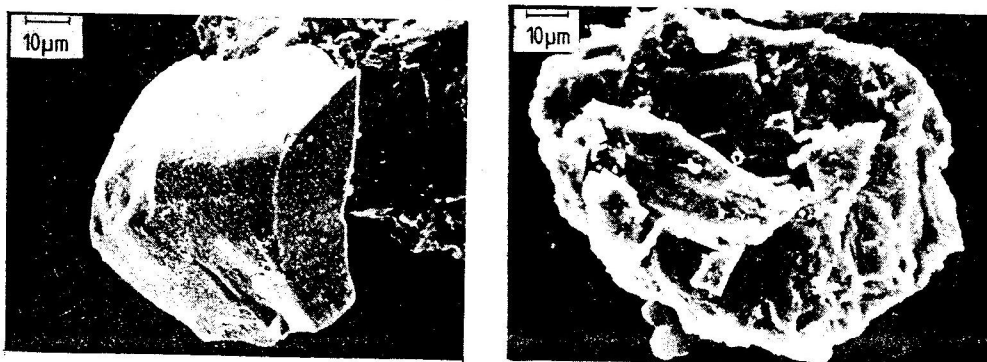
Przedstawiona hipoteza o gorszych własnościach sorpcyjnych powierzchni piritów W-2 i S-2 wyjaśnia obserwowane efekty tj. różną flotowalność ksantogenu i olejem napędowym. Przyjęte wyjaśnienie powinno znaleźć potwierdzenie w budowie powierzchni zarówno elektrod jak i ziarn badanych piritów. Mikroskopowe badania struktury powierzchni polerowanych elektrod piritowych pokazuje rysunek 7. Z rysunku 7a i 7c widać, że elektrody z piritów W-1 i S-1 posiadają powierzchnie gładkie, zaś powierzchnie elektrod z piritów W-2 i S-2 (rys. 7b i 7d) ujawniają przy powiększeniach 1020x porowatość wynikającą z gąbczastej struktury tych siarczków.

W celu prześledzenia niejednorodności ziarn piritów, w każdej z prób wykonano badania morfologiczno-strukturalne przy użyciu mikroskopu Stereoscan 180. Obserwacje te ujawniły niejednorodny skład i budowę ziarn piritów przeznaczonych do badań. We wszystkich próbach przy powiększeniu 100-200x zidentyfikowano dwa typy ziarn; gładkie (rys. 8a) i porowate (rys. 8b). Stwierdzono różnice w ilości tych ziarn w poszczególnych próbach. Piryty W-1 i S-1 zawierają w przeważającej ilości ziarna gładkie natomiast piryty W-2 i S-2 reprezentowane są głównie przez ziarna porowate.

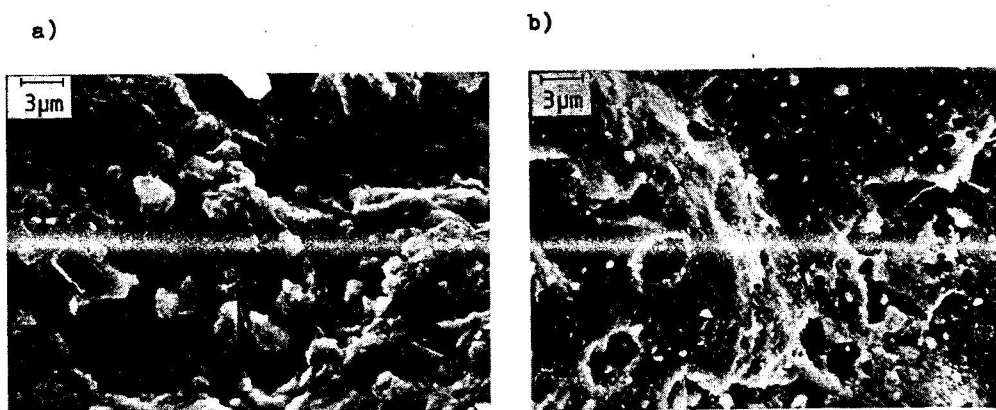
Wszystkie ziarna porowate przy powiększeniu 3200x ujawniają dwa typy powierzchni; mikrokrystaliczną (konglomerat kryształów o pokroju regularnym, rys. 9a) i gąbczastą-pumeksowatą (rys. 9b). Powierzchnia



Rys. 7. Scanningowy obraz powierzchni elektrod pirytowych
a) - piryt W-1, b) - piryt W-2, c) - piryt S-1, d) - pi-
ryt S-2. (rys. 7a, c, d - powiększenie 1020x, 7b - po-
większenie 3300x)



Rys. 8. Ziarna pirytów: a) piryt (W-1) o powierzchni gładkiej; b) piryt
(W-2) o powierzchni porowatej. Powiększenie 200x.



Rys. 9. Scanningowy obraz powierzchni ziarn pirytów:
a) piryt W-1, b) piryt W-2. Powiększenie 3200x

porowatych ziarn pirytów W-1 i S-1 posiada strukturę mikrokrystaliczną natomiast powierzchnia ziarn porowatych będących głównym składnikiem pirytów W-2 i S-2 posiada powierzchnię gąbczastą-pumeksowatą.

Podsumowanie

W pracy przedstawiono badania flotowalności naturalnej i ksantogennowej czterech typów pirytów różniących się między sobą:

- pochodzeniem (węglowe i skalne),
- zawartością i rodzajem skały płonnej (glinkokrzemiany i węglany),
- wymiarami komórki elementarnej,
- mikrostrukturą powierzchni.

Pochodzenie pirytu nie wpływa na flotowalność. Piryt węglowy W-1 i skalny S-1 flotują dobrze zaś piryt węglowy W-2 i skalny S-2 flotują źle. W identyczny sposób wykluczony jest wpływ zanieczyszczeń minerałami płonnymi na flotowalność. Piryty węglowe i skalne zanieczyszczone są zbliżoną ilością minerałów płonnych, co pozwala wykluczyć wpływ tego parametru na flotowalność. Minerałami płonnymi w pirytach węglowych są węglany natomiast w pirytach skalnych - glinkokrzemiany. Dobra flotowalność pirytu węglowego W-1 i skalnego S-1 wyklucza również wpływ rodzaju zanieczyszczeń mineralnych.

Wszystkie typy pirytów są dobrymi elektrokatalizatorami reakcji tworzenia dwuksantogenu. Istnieje korelacyjny związek między własnościami sorpcyjnymi powierzchni badanych pirytów (ocenianymi na podstawie redukcji katodowej dwuksantogenu) a flotowalnością. Piryty W-1 i S-1

dobrze sorbujące dwuksantogen flotują dobrze natomiast piryty W-2 i S-2 wykazujące słabe własności sorpcyjne (ISt)₂ flotują źle.

Te różne własności sorpcyjne decydujące o flotowalności są korelacyjnie związane z wielkością komórki elementarnej oraz mikrostrukturą powierzchni. Na obecnym etapie badań nie można jednak stwierdzić czy wymiar komórki elementarnej wpływa na mikrostrukturę powierzchni. Tym niemniej przedstawione w pracy rezultaty badań są mocnym argumentem potwierdzającym zależność flotowalności pirytów od mikrostruktury powierzchni.

Wpływ mikrostruktury powierzchni pirytów obserwowano również w procesie ługowania [19]. Stwierdzono, że piryty posiadające budowę drobno krystaliczną ługują się źle w przeciwieństwie do pirytów o kryształach dobrze wykształconych. Wyjaśnia się to pojawieniem się na powierzchni pirytu drobnokrystalicznego warstewki $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, podczas gdy produkty utleniania pirytu posiadającego dobrze wykształcone kryształy przechodzą do roztworu. W pracy [20] stwierdza się, że podczas reakcji zachodzących na pirycie drobnokrystalicznym (reakcje te zachodzą w ciele stałym) większość pozycji atomowych nie ulega zmianie i zachowana jest pełna zgodność sieci krystalicznej końcowej i wyjściowej tzn. wytworzony $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ jest częścią kryształów FeS_2 . Reakcje takie określa się mianem topochemicznych.

Jest prawdopodobnym, że obserwowany w niniejszej pracy wpływ mikrostruktury na sorpcję i flotowalność jest spowodowany takimi właśnie reakcjami topochemicznymi na pirytach W-2 i S-2, prowadzącymi do pojawienia się produktów utleniania, które są hydrofilne. Na pirytach W-1 i S-1 produkty utleniania nie są związane z powierzchnią, tym samym nie powodują jej hydrofilności. Stwierdzenia te noszą charakter hipotezy, którą zamierzamy zweryfikować prowadząc identyfikację powstających produktów na badanych pirytach.

Literatura

- [1] Greer R.T. Evaluation of pyrite particle size, shape, and distribution factors energy sources, Volume 4, Number 1, 1978, pp. 23-51.
- [2] Greer R.T., Coal microstructure and pyrite distribution, Reprint from ACS SYMPOSIUM SERIES, No 64, Coal Desulfurization 1977, pp. 1-15.
- [3] Greer R.T., Coal microstructure and the significance of pyrite inclusions, Scanning Electron Microscopy 1977, Vol. I, pp. 79-84.
- [4] Greer R.T., Colloidal pyrite growth in coal. Colloid and Interface Science, Vol. 5, 1976, pp. 411-423.

- [5] Aplan P.P., Coal flotation, "Flotation" A.M. Goudin Memorial Volume, New York 1976, pp. 1235-1264.
- [6] Leonard J.W. (editor), Coal preparation, 4th ed., AIME, New York, 1979.
- [7] Hucko R.B., Beneficiation of coal by selective flocculation, a laboratory study. U.S. Bureau of Mines, Report of Invest. 8234, 1977.
- [8] Miller K.J., Coal - Pyrite flotation, Trans. AIME, 244 (1969), pp. 158-167.
- [9] Chronosky J., Lyon F.N., Comparison of the flotation and adsorption characteristics coal pyrite with ethyl xanthate. Trans. Soc. Mining Eng. ASME 1972, 252, No 1, pp. 11-14.
- [10] Janetski H.D., Woodburn S.I., Woods R., An electrochemical investigation of pyrite flotation and depression. Int. J. Min. Proc., 4, (1977), pp. 227-239.
- [11] Woods R., Electrochemistry of sulphide flotation, Flotation, A.M. Goudin Memorial Volume, New York, 1976, pp. 298-333.
- [12] Gardner J.R., Woods R., An electrochemical investigation of contact angle and flotation in the presence of alkylxanthates. II. Galena and pyrite surfaces, Aust. J. Chem. 30, (1977), pp. 981-991.
- [13] Woods R., Mixed potential mechanism in metallurgical systems, in: Advances in flotations, vol. 3, Castro S., Alvarez J. (editores), Universidad de Concepcion, 1977, pp. 3-29.
- [14] Ball R.S., The chemistry of pyrite flotation and depression Flotation, A.M. Goudin Memorial Volume, Fuerstenauf M.C. (editor). A. I. M. M., New York 1976, pp. 458-484.
- [15] Michiejev B., Rentgenometricheski opredelitel mineralov, Gosgeoltehnizat, Moskva 1957, p. 308.
- [16] Ramdohr P., Die Erzminerale und ihre Verwachsungen, Akademie Verlag, Berlin 1975, pp. 848-863.
- [17] Achmed S.M., Electrochemical studies of sulphides, I. The electrocatalytic activity of galena, pyrite and cobalt sulphide for oxygen reduction in relation to xante adsorption and flotation. Int. J. Min. Proc. 5, (1978), pp. 163-174.
- [18] Achmed S.M., Electrochemical studies of sulphides. II Measurement of the general mechanism of oxygen reduction and xantate adsorption on sulphides in relation to flotation. Int. J. Min. Proc., 5, (1978), 1975-1982.
- [19] Burkin A.R., Mechanizm okislennykh reakcji na twierdych powierzchniach pri wyszczelaczowaniu, Materiały międzynarodowego sympozjum po metalurgji, Dallas 1963 (perewod z angielskiego. Izdatelstwo "Metalurgia", Moskva 1971, str. 7-22.

- [20] Burkin A.R., The Chemistry of hydrometallurgical processes, E and F.N. Spon Ltd, London 1966, p. 88.
- [21] Mulak W., Mechanizm reakcji powierzchniowych zachodzących w procesie ługowania. II Sympozjum; Pierwiastki Rzadkie i Metalurgia Cz. II, Prace Naukowe Inst. Chemii Nieorganicznej i Met. Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej Nr 17, seria konferencje Nr 2, Wrocław 1973, str. 257-272.

Praca została wykonana na zlecenie Głównego Instytutu Górnictwa

ABSTRACT

Lekki J., Chmielewski T., Simiczijew P., 1985. Flotability of coal and rock pyrites versus the microstructure of their surfaces. Physicochem. Probl. Miner. Process., 17; 51-67, (polish text)

Mineralogical, X-ray, and electrochemical investigations as well as the flotabilities are presented for pyrites of various origin, namely, coal-pyrites and rock-pyrites. These pyrites exhibited remarkable electrocatalytic behaviour for formation of dixanthogen regardless on both their origin and microstructure of surface. However, certain differences were observed in dixanthogen sorption on examined pyrites and were explained in terms of various microstructure of the pyrite surface and correlated with adequate flotabilities. Moreover, flotability of pyrites was not dependent on the origin and other examined operation variables.

СОДЕРЖАНИЕ

Лекки Я., Хмелевски Т., Симичиев П., 1985. Влияние микроструктуры поверхности на флотированность породных и угольных пиритов. Физико-химические вопросы обогащения, 17; 51-67.

В работе представлены результаты минералогических, рентгенографических и электрохимических исследований, а также флотированности пиритов различного происхождения, как угольных, так и породных. Определено, что независимо от происхождения и микроструктуры поверхности, они являются хорошими электрокатализаторами при реакции образования диксантогената. Показано, что различия при сорбции диксантогената вызваны различиями в микроструктуре поверхности исследуемых пиритов и коррелятивно связаны с их флотированностью. Флотированность не зависит от происхождения минералов и других исследуемых параметров.