

Janusz LEKKI

Zakład Przetwórczości Kopalin
Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii
Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej

FIZYKOCHEMICZNE UZASADNIENIE ZAKRESU FLOTOWALNOŚCI MINERAŁÓW SIARCZKOWYCH

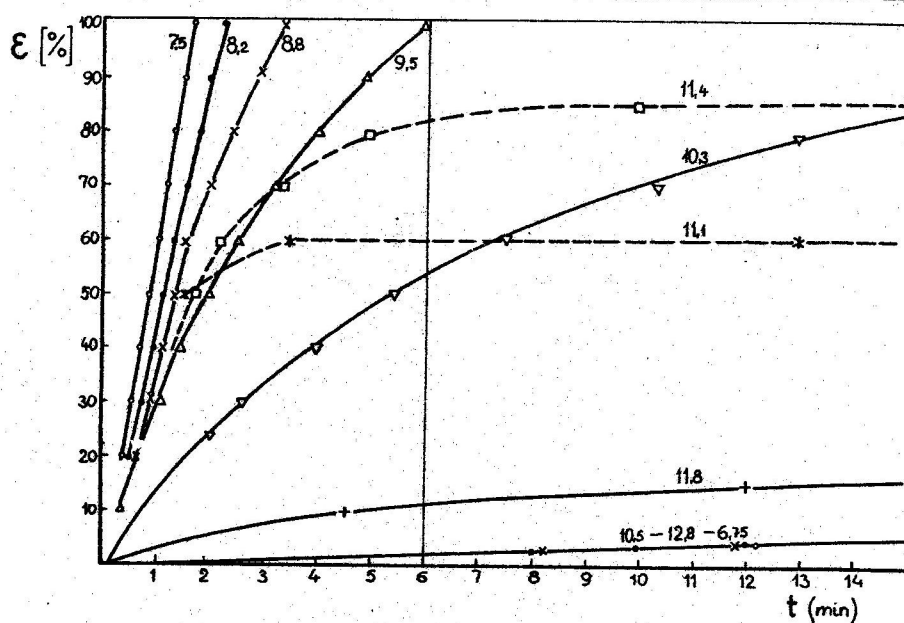
pH krytyczne jest wielkością, która daje informacje o zakresie flotowalności minerałów. Wielkości te dla minerałów siarczkowych zostały wyznaczone przez Warka dla stężenia ksantogenu 25 mg/l a przez Kakowskiego dla stężenia 10^{-4} M przez pomiar przytwierdzenia pęcherzyka powietrza. Dane te są przytaczane we wszystkich monografiach [1,2,3] stanowiąc podstawę dla rozdziału tych minerałów we flotacji.

Abramow dla wyznaczenia krytycznych wielkości pH zastosował metodę flotacyjną polegającą na flotowaniu małej naważki minerału w aparacie bezpianowym o dużej objętości tak aby można było pominąć zmianę stężenia kolektora wskutek adsorpcji. Autor ten stwierdza dużą zgodność otrzymanych wyników pomiarowych dla galeny, pirytu i markazytu z wynikami otrzymanymi metodą uwięziny pęcherzyka [4,5].

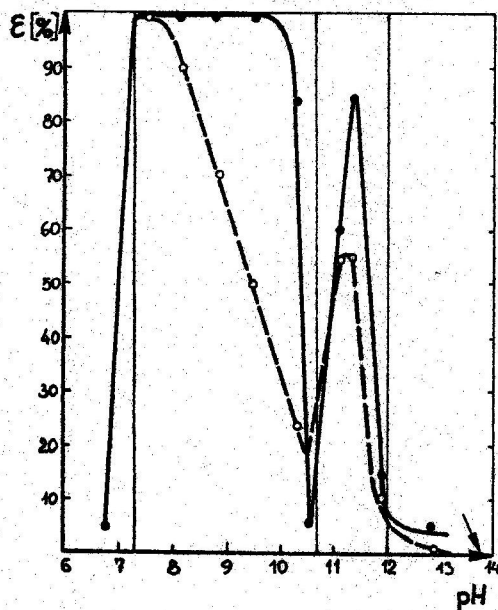
1. Metoda prowadzenia prób flotacji

W pracy zastosowano metodę flotacyjną polegającą na wykonaniu serii flotacji w różnym pH w stałym czasie a następnie powtórzeniu tych serii dla dłuższego czasu flotowania. Przecięcie prostych łączących wychody flotacyjne otrzymane przy tym samym czasie flotacji daje wielkości pH przy której flotacja nie zachodzi.

Dla ilustracji metody oraz interpretacji wyników, na rysunku 1 pokazano wyniki flotowalności chalkozynu syntetycznego w roztworze o stężeniu ksantogenu 10^{-4} kmol/m³ o różnym pH w zależności od czasu flotacji. Czas mieszania z odczynnikami wynosił 1 min. Flotacje prowadzono w jednopęcherzykowym aparacie Hallimonda. Prostymi pionowymi zaznaczono wychody chalkozynu po czasie 2 min oraz po czasie 15 minut. Te wielkości wychodów naniesiono na wykres rysunku 2. Przecięcie prostych 1 i 2 na rysunku 2 wyznacza pH krytyczne flotowalności. Z kinetyk flotowalności pokazanych na rysunku 1 widać, że w zakresie pH 7-10,5 można otrzymać 100% wyniesienia minerału. W drugim zakre-



Rys. 1. Kinetyka flotowalności chalkozynu w roztworze ksantogenianu 10^{-4} kmol/ m^3 (pH zawiesiny oznaczono na krzywych)



Rys. 2. Zależność uzysku chalkozynu od pH dla czasu flotacji 2 i 5 minut

sie flotowalności pH 10,5-11,9 nie otrzymuje się 100% wyniesienia (w realnych przedziałach czasowych) co wykazują kinetyki flotowalności pokazane na rysunku 1. Powyżej pH 12 istnieje jeszcze trzeci zakres flotowalności, którego nie pokazano dla większej przejrzystości rysunku. Dla sfalerytu pirytu i markazytu podobnych przedziałów flotowalności w zakresie alkalicznym nie stwierdzono. Przecięcie prostych wyznaczających krytyczny zakres wypada jednak często przy wysokich wychodach bo dochodzących np. dla galeny do 60%, co przypisuje się naturalnej flotowalności tych minerałów.

W celu interpretacji danych pomiarowych posłużono się analizą termodynamiczną. Wielkości ΔG dla pirytu i markazytu wzięto z pracy [6], dla tlenków i wodorotlenków żelaza z [7]. Pozostałe dane termodynamiczne dla siarczków i tlenków miedzi ołowiu oraz cynku zaczerpnięto z [8].

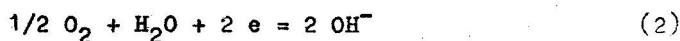
Dla pary X_2-2X^- przyjęto za Hepelem wartość $-3,22$ kcal/mol [9]. Dane termodynamiczne dla ksantogenianów miedzi i ołowiu wzięto z prac Kakowskiego [10,11].

2. Wyniki pomiarów

Wykonano serie pomiarów flotowalności dla "czystych" minerałów: sfalerytu, galeny, pirytu, markazytu chalkozynu oraz dla aktywowanego sfalerytu. Po opracowaniu wyników wg podanej metody odczytane wielkości pH podano w tabeli 1, w której dla porównania oraz dyskusji wyników zamieszczono dane Warka [2], Kakowskiego [12] oraz Abramowa [4,5,13].

3. Omówienie wyników

Z pracy Woodsa [14] wiadomo iż ksantogenian staje się kolektorem minerałów siarczkowych kiedy minerał jest katalizatorem dla reakcji ksantogenianu z tlenem:



Jeżeli stwierdzenie Woodsa jest prawidłowe znając p_{O_2} przy powierzchni minerału można wyznaczyć zakres pH w którym dominuje dwu-

T a b e l a 1

Krytyczne zakresy flotowalności minerałów siarczkowych

Minerał	Metoda uwłężonego pęcherzyka		Metoda flotacji	
	WARC 25 mg/l	KAKOWSKI 10 ⁻⁴ M	ABRAMOW 10 ⁻⁴ M	Pomiary własne 10 ⁻⁴ kmol/m ³
ZnS	π	8,1	brak danych	7,8
PbS	10,4	11	10-10,2	10,0
p-FeS ₂	10,5	10,35	10,2-10,3	10,2
m-FeS ₂	11,0	brak danych	10,4-10,6	10,3
CuS	13,2	brak danych	11,9	brak
aktywowana blendą	13,3	brak danych	brak danych	11,9
Cu ₂ S	14	13,8	12,5	10,8

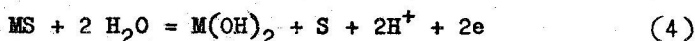
π - brak przyoczeplenia w całym zakresie pH
(indeks p oznacza piryt, indeks m - markazyt)

ksantogen i tym samym interpretować zmierzone krytyczne wielkości pH.

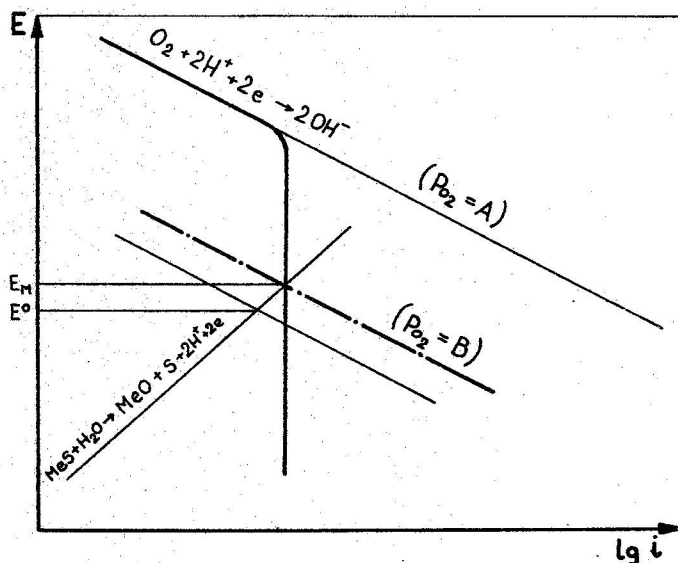
Oszacowanie wilkości pO_2 dla warstwy powierzchniowej minerałów siarczkowych jest możliwe z następujących powodów: Sato wykazał [15], że o potencjale elektrod siarczkowych w roztworze jonów własnych decyduje reakcja



która dla obszaru alkalicznego przyjmuje postać



Obecnie jest już wiadomo, że potencjały stacjonarne elektrod siarczkowych są potencjałami mieszanymi na których zachodzi równocześnie z reakcją anodowego rozpuszczania siarczku katodowa redukcja tlenu.



Rys. 3. Schemat reakcji elektrodowych utleniania minerałów siarczkowych

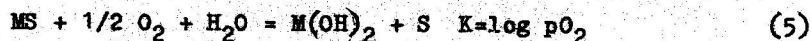
Stwierdzono, że w zawiesinie ziarn mineralnych potencjały elektrod siarczkowych odpowiadają równowagowym potencjałom tworzenia wodorotlenków lub tlenków metali. Dla różnych siarczków otrzymuje się potencjały stacjonarne bliskie odpowiadającym im potencjałom nernstowskiem [16].

Dane te prowadzą do stwierdzenia, że o szybkości redukcji tlenu decyduje potencjał elektrody, który jest bliski potencjałowi nerstowskiemu reakcji anodowej. Wyjaśnia to fakt, że potencjały elektrod siarczkowych są takie same w roztworach napowietrznych jak i pozbawionych tlenu.

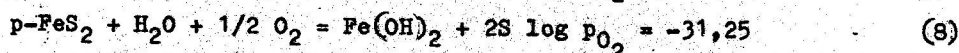
Dla graficznego przedstawienia powyższych zależności na rysunku 3 pokazano zależność potencjału od $\log i$. Wynika z niego, że potencjał stacjonarny elektrody siarczkowej w roztworze pozbawionym tlenu zawierającym jony własne odpowiada nerstowskiemu potencjałowi E^0 .

W zawieszinie ziarn mineralnych stwierdza się zużywanie tlenu [16] pomimo, że potencjał elektrodowy nie zmienia swej wielkości. W zawieszinie ziarn mineralnych przy napowietrzeniu roztworu potencjał stacjonarny jest potencjałem mieszanym E_m , przy którym prąd reakcji anodowej jest równy prądowi katodowej redukcji tlenu. Kiedy o szybkości reakcji katodowej decyduje potencjał elektrody, potencjał mieszany E_m zbliża się do potencjału nerstowskiego E^0 co formalnie można zapisać jako zmniejszenie efektywnego stężenia tlenu z wielkości $p_{O_2} = A$ do $p_{O_2} = B$ co pokazuje rysunek 3.

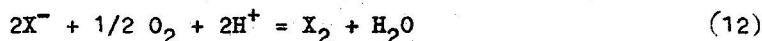
Dlatego wydaje się poprawne obliczenie p_{O_2} jako równowagowego stężenia tlenu dla reakcji sumarycznej



Dla reakcji elektrodowych odpowiadających potencjałom stacjonarnym poszczególnych siarczków obliczono reakcje sumaryczne i odpowiadające im ciśnienia równowagowe tlenu:



Przyjmując za Woodsem, że utlenienie ksantogenianu odbywa się na powierzchni minerałów siarczkowych, obliczone wielkości p_{O_2} można zastosować do obliczenia zakresów dominacji dwuksantogenu w warstwie powierzchniowej minerału siarczkowego:



(gdzie X oznacza ksantogenian etylowy).

Otrzymując zależności:

sfaleryt $\log \{X^- \} = \text{pH} - 11,8$

galena $\log \{X^- \} = \text{pH} - 14,0$

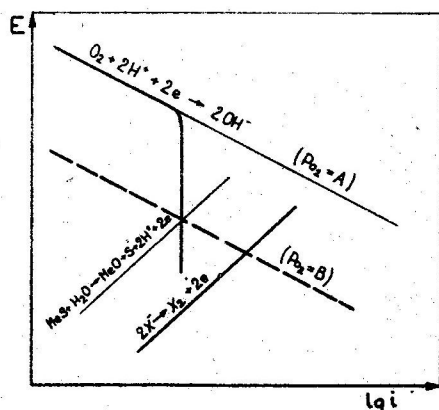
piryt $\log \{X^- \} = \text{pH} - 14,1$

markazyt $\log \{X^- \} = \text{pH} - 14,3$

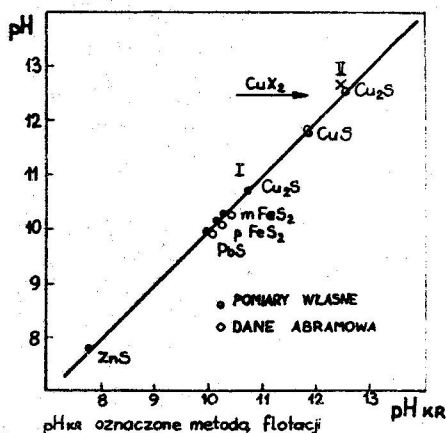
kowelin $\log \{X^- \} = \text{pH} - 15,8$

chalkozyn $\log \{X^- \} = \text{pH} - 14,7$

Przyjmując elektrochemiczny mechanizm tworzenia dwuksantogenu zależności te należy interpretować jako zrównanie się anodowego prądu utlenienia ksantogenianu z prądem redukcji tlenu co przedstawia rysunek 4.



Rys. 4. Schemat utlenienia ksantogenianu do dwuksantogenu w warstwie powierzchniowej minerału siarczkowego



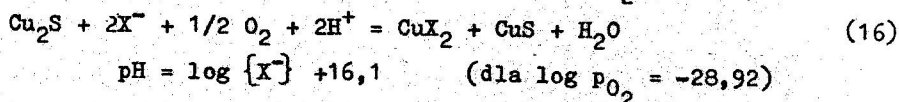
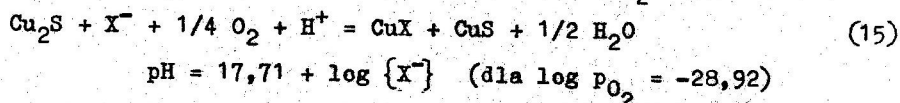
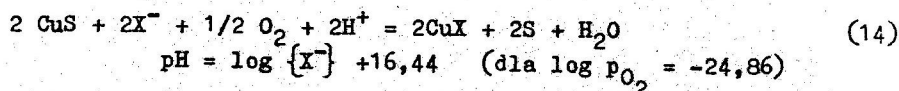
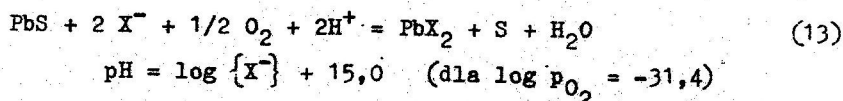
Rys. 5. Zależność krytycznych wielkości pH minerałów siarczkowych wyznaczonych metodą flotacyjną od pH wyznaczającego zakres przewagi dwuksantogenu

Dla porównania na rysunku 5 pokazano zależność krytycznych wielkości pH dla minerałów siarczkowych oznaczonych metodą flotacyjną od wielkości pH wyznaczającego zakres dominacji dwuksantogenu. Na rysunku tym zamieszczono też wyniki pomiarów Abramowa odczytane z wykresów podanych w jego pracach [4, 5, 13].

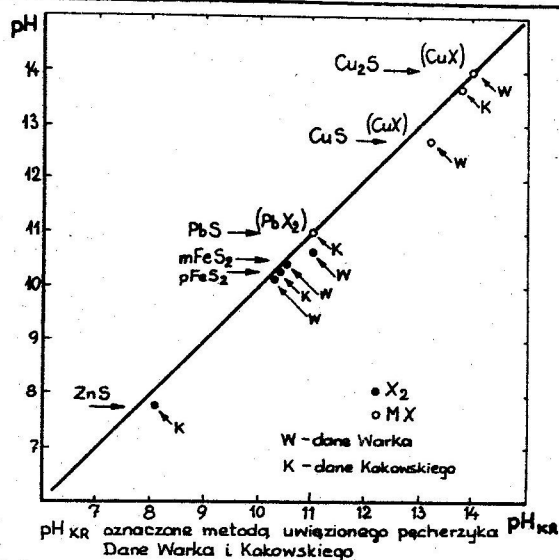
Jak pokazuje rysunek 5 wielkości zmierzone bardzo dobrze odpowiadają wyliczonym, można więc wnioskować, że krytyczny zakres pH wyznaczony metodą flotacyjną jest zakresem dominacji dwuksantogenu. Porównanie pomiarów własnych z pomiarami Abramowa wykazuje, że istotna różnica istnieje jedynie dla chalkozynu oznaczone pH_{KR} przez Abramowa odpowiada drugiemu zakresowi pH pokazanemu na rysunku 2 gdzie nie otrzymano 100% wychodów chalkozynu. Jak pokazano w dalszej części pracy ta wielkość pH_{KR} odpowiada zakresowi dominacji CuX_2 .

Porównanie zakresu dominacji dwuksantogenu z zakresem krytycznej wielkości pH wyznaczonej przez Warka lub Kakowskiego metodą uwiecznionego pęcherzyka (tabela 1) wykazuje, że wielkości te dla danych Warka i Kakowskiego są niezgodne dla chalkozynu i kowelinu. Dla galeny krytyczna wielkość wyznaczona przez Warka dobrze odpowiada zakresowi dominacji dwuksantogenu podczas gdy wielkość podana przez Kakowskiego przewyższa obliczeniową o jednostkę pH.

Cechą charakterystyczną tych minerałów tj. galeny, chalkozynu i kowelinu jest niższy potencjał normalny tworzenia ksantogenianów metali od potencjału normalnego dla układu: ksantogenian-dwuksantogen co oznacza poszerzenie zakresu pH dla ksantogenianów odpowiednich metali. Dla sprawdzenia tego wniosku obliczono następujące równowagi:



Posługując się powyższymi zależnościami obliczono zakresy dominacji PbX_2 , CuX , CuX_2 i dla porównania z krytycznymi wielkościami pH oznaczonymi przez Warka i Kakowskiego przedstawiono na rysunku 6. Pokazane na rysunku 6 zakresy przyczepności pęcherzyka dobrze odpowiadają obliczonym zakresom dominacji dwuksantogenu dla sfalerytu, pirytu, markazytu a dla danych Warka również dla galeny.



Rys. 6. Zależność krytycznych wielkości pH minerałów siarczkowych wyznaczonych metodą przyczepienia pęcherzyka od pH wyznaczającego obszar dominacji ksantogenianu ołowiu i miedzi (PbS , CuS , Cu_2S)

Dla chalkozynu, kowelinu oraz danych Kakowskiego dla galeny zakresy dominacji odpowiednich ksantogenianów metali dobrze odpowiadają wielkościom pH wyznaczonym metodą uwiecznionego pęcherzyka. Zależność 16 wyjaśnia pH_{KR} obserwowane przez Abramowa we flotacji chalkozynu.

Pokazane zależności są potwierdzeniem przypuszczeń Woodsa, że ksantogenian metalu nie zapewnia dostatecznej dla flotacji hydrofobowości powierzchni minerałów siarczkowych; obserwuje się wtedy przyczepianie pęcherzyka powietrza - jednak jak wykazują doświadczenia - flotacja już nie zachodzi tak intensywnie i z całkowitym wyniesieniem minerałów.

Należy zauważyć, że krytyczne wielkości pH wyznaczone metodą flotacyjną zastosowaną w tej pracy dobrze odpowiadają wielkościom wyznaczonym przez Abramowa, z tym że autor stwierdza jedynie dobrą zgodność z metodą uwiecznionego pęcherzyka dla galeny, pirytu i markazytu nie dyskutując dużych różnic między danymi dla chalkozynu i kowelinu.

Pokazana metoda obliczeń krytycznych zakresów flotowalności jest ogólna. Na przykład obliczone w ten sposób zakresy flotowalności dla Cu^0 i Ni^0 wynoszą odpowiednio

$$\text{pH} = 11,5 + \log \{X^-\}, \quad \text{pH} = 3,0 + \log \{X^-\}$$

Jak z powyższego wynika proszek niklu nie powinien flotować, pomimo tego, że jak stwierdzili Pomianowski i Leja [17] adsorbuje on o rząd wielkości więcej ksantogenianu od sfalerytu a mniej od proszku miedzi. Autorzy ci stwierdzają, że najlepiej flotuje proszek miedzi, następnie sfaleryt, podczas gdy proszek niklu praktycznie nie flotuje.

Obliczenie zakresów flotowalności dla germanu oraz rtęci uzasadnia występowanie jedynie kwaśnego zakresu flotowalności germanu [18] oraz flotowalność rtęci w całym zakresie pH.

4. Wnioski

1. Krytyczne zakresy flotowalności minerałów siarczkowych odpowiadają zakresom dominacji dwuksantogenu przy założeniu elektrochemicznego mechanizmu tworzenia tego związku.

2. Krytyczne zakresy przyczepności pęcherzyka dla minerałów siarczkowych, których potencjał normalny tworzenia ksantogenianu metalu jest niższy od potencjału normalnego układu ksantogenian dwuksantogen, odpowiadają zakresom dominacji odpowiednich ksantogenianów metali. Dla pozostałych minerałów zakresy te są wyznaczone przez obszar dominacji dwuksantogenu.

3. Stosowane metody uwięzionego pęcherzyka w doświadczeniach elektrochemicznych może prowadzić do błędnych wniosków.

4. Przedstawiona praca w pełni potwierdza wnioski Woodsa odnośnie mechanizmu hydrofobizacji powierzchni siarczkowych przez ksantogenian.

LITERATURA

- 1 GAUDIN A.M., Flotacja, Wyd. Śląsk, Katowice 1963.
- 2 SUTHERLAND K.L., WARK I.W., Principles of flotation, Melbourne.
- 3 MITROFANOW S.I., Selektivnaja flotacija, Nedra, Moskwa 1967.
- 4 ABRAMOW A.A., Termodinamiczeskij analiz wzaimodejstwa ksantogenata i diksantogenata s powierzchnostiu galenita, Trudy Inst.Mechan. T.T. Leningrad 1968, s. 279-293.
- 5 ABRAMOW A.A., O nieobchodimoi koncentracii ksantogenata pri flotacji sulfidow zeleza, Trudy Inst. Mechanobr., Leningrad 1968, s. 323-332.

- 6 KARPOW I.K., KASZIK S.A., PAMPURA W.D., Konstanty wieszczestw dla termodynamicznych rozrachunków w geochimii i petrologii. Izd. Nauka, Moskwa 1968.
- 7 NAUMOW G.W., RYZENKO B.N., CHODAKOWSKI I.A., Sprawozdanie termodynamicznych wielkości, Izd. Atomizdat, Moskwa 1971.
- 8 GARRELS R.M., CHRIST Ch.L., Solutions, Minerals and Equilibria. Harper Row, New York 1965.
- 9 HEPPEL T., Praca doktorska, Uniwersytet Jagielloński, Kraków 1973.
- 10 KAKOWSKI I.A., Trudy Inst. Gornogo dela, Izd. AN ZSRR 1956, t. III, s. 283.
- 11 KAKOWSKI I.A., WIERSZYNIN E.A., GREBNIEW A.N., Dokł. AN ZSRR, 1962, 143, No 3, s. 649-652.
- 12 GLEBOCKI W.A., Fizykochemia flotacyjnych procesów, Izdat. Nedra, Moskwa 1972, s. 276.
- 13 ABRAMOW A.A., O nieobchodimoy koncentracji ksantogenata pri flotacji sulfidow miedzi, Obogaszczanie rud 1970, 3, s. 26-33.
- 14 WOODS R., The Oxidation of Ethyl Xanthate on Platinum, Gold, Copper and Galena Electrodes. Relation to the Mechanism of Mineral Flotation. J. Phys. Chem., Vol. 75, 3, 1971, s. 354-362.
- 15 SATO M., Oxidation of Sulfide ore Bodies II. Oxidation mechanism of Sulfide Minerals at 25 °C Economic Geology, 55, 1960, s. 1202-1234.
- 16 LEKKI J., A method of estimating the reaction of electrodes at the surface of sulphide minerals in conditions of flotation, 23rd NEETING C.I.T.C.E. Stockholm 1972, s. 156-159.
- 17 POMIANOWSKI A., LEJA J., Equimolar solutions of xanthate and alkyl trimethyl ammonium bromide adsorption on copper, nickel and sphalerite powders, Trans. AIME 229, 307, 1964.
- 18 KIELKOWSKA M., Praca doktorska, Politechnika Śląska, Gliwice 1974.