

Mgr inż. Janusz Girczys
Doc. dr inż. Janusz Laskowski

Zjawiska towarzyszące adsorpcji
ksantogenianu amyłowego na sfalerycie

1. Wstęp

Flotacja jest podstawowym procesem przeróbczym przy wzbogacaniu rud cynkowo-ołowiowych.

Dla optymalnego ustawienia tego procesu konieczne jest przebadanie i poznanie mechanizmu zjawisk fizykochemicznych zachodzących w czasie flotacji.

Z pośród badanych zjawisk jednym z najważniejszych dla flotacji rud siarczkowych jest adsorpcja ksantogenianu. Zagadnieniem tym zajmowano się w wielu pracach (1-12). W niniejszym referacie przedstawiono wyniki radiometrycznych badań adsorpcji amyłowego ksantogenianu potasu na sfalerycie. Wyniki te stanowią część badań prowadzonych dla rud cynkowo-ołowiowych niecki bytomskiej. Omówiono wpływ aktywacji sfalerytu roztworami CuSO_4 na proces adsorpcji ksantogenianu oraz zmiany w procesie sorpcji spowodowane przechowywaniem ksantogenianu.

2. Metody badań

2.1. Surowce

Sfaleryt - Do badań użyto klasę ziarnową 0,06-0,2 mm otrzymaną przez ręczną selekcję skruszonych okazów blendy, zmielenie wybranego materiału i przesianie. Sfaleryt ten poddano analizie mineralogicznej i chemicznej (tabl. 1).

Tabela 1

Analiza mineralogiczna

Zroasty

ZnS	-	89,31%	Zn S ze skałą płoną	0,10%
PbS	-	5,18%	Pb S ze skałą płoną	0,10%
FeS ₂	-	1,59%	Zn S + FeS ₂	" 0,32%
			Pb S + PbCO ₃	0,10%

Analiza chemiczna

Zn _{całk.}	ZnO	Pb _{całk.}	PbO	Fe _{całk.}	FeS ₂
57,08	0,50	4,38	0,25	2,72	2,75

Próbkę sfalerytu o podanym uziarnieniu i składzie przygotowano do badań przez przemycie 0,01 n HCl a następnie wodą destylowaną. Po przemyciu suszono sfaleryt w atmosferze azotu w temperaturze 105°C. Przygotowany do pomiarów sfaleryt aktywowano przez mieszanie 40 g próbki z 250 ml roztworu CuSO₄ o odpowiednim stężeniu. Po 25 min. mieszaninę sączono na lejku Büchnera a osad suszono w 105°C w atmosferze azotu. Przed przystąpieniem do pomiarów adsorpcji zmierzono powierzchnię właściwą sfalerytu, która wynosiła 7,3 m²/g.

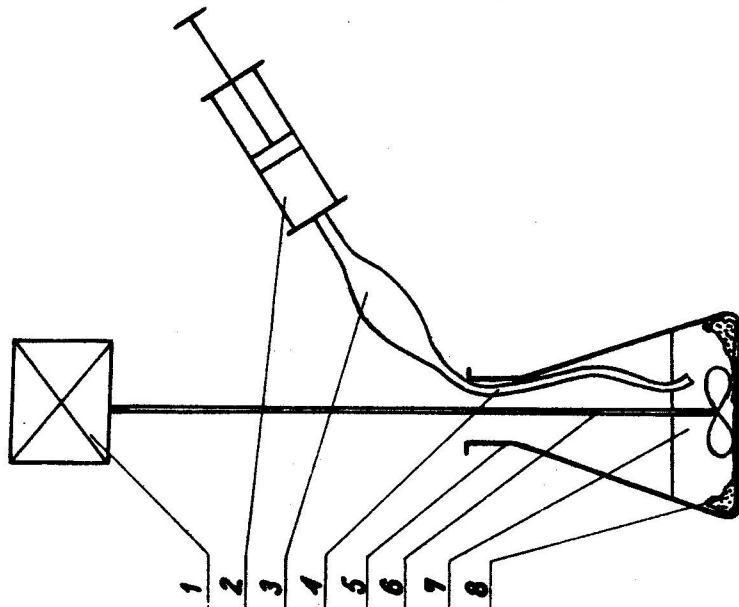
Pomiary wykonano metodą BET przez adsorpcję chlorku etylu.

Amylowy ksantogenian potasuznaczony S³⁵ - 99,99% ksantogenian otrzymywano z bezpośredniej syntezy alkoholanu i CS₂ znaczonego S²⁵. Po syntezie ksantogenian poddawano czyszczeniu przez krystalizację z eteru etylowego.

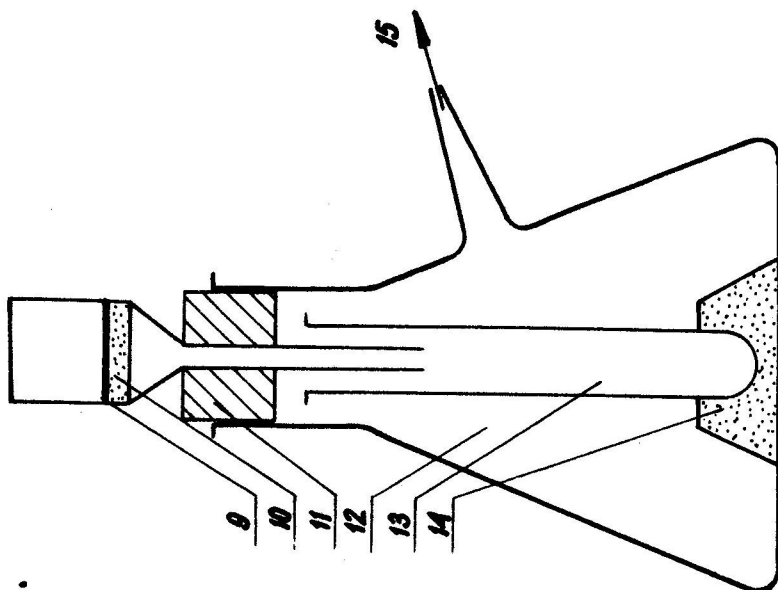
Krystaliczny ksantogenian o aktywności 0,1-1 mC/mmol przechowywano w atmosferze azotu (techniczny) w obecności żelu krzemionkowego.

Siarczan miedzi - czyste kryształy CuSO₄ · 5H₂O otrzymano przez podwójną krystalizację siarczanu miedzi z roztworu wodnego. Kryształy CuSO₄ · 5H₂O przechowywano w szczelnie zamkniętym naczyniu w obecności nasyconego roztworu CuSO₄.

a.



b.



Rys. 1. Zestaw do pomiarów adsorpcji

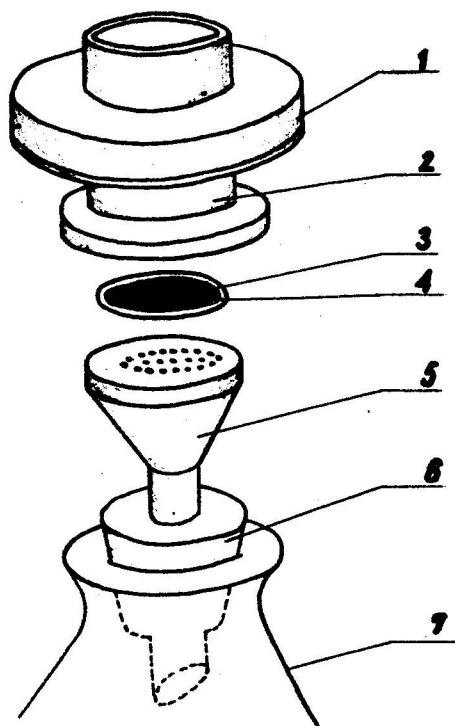
1 - silniczek 1000 obr/min, 2 - strzykawka, 3 - zbiorniczek, 4 - wężyk, 5 - kolba 100 ml, 6 - mieszadełko, 7 - roztwór ksantogenianu, 8 - sfaleryt, 9 - sączek, 10 - soplek, 11 - korek, 12 - kolba, 13 - probówka, 14 - podstawa, 15 - do pompki wodnej

2.2. Przebieg doświadczenia

Pomiar adsorpcji ksantogenianu na sfalerycie prowadzono przez oznaczanie radioaktywności roztworu ksantogenianu pozostającego w kontakcie z próbą sfalerytu.

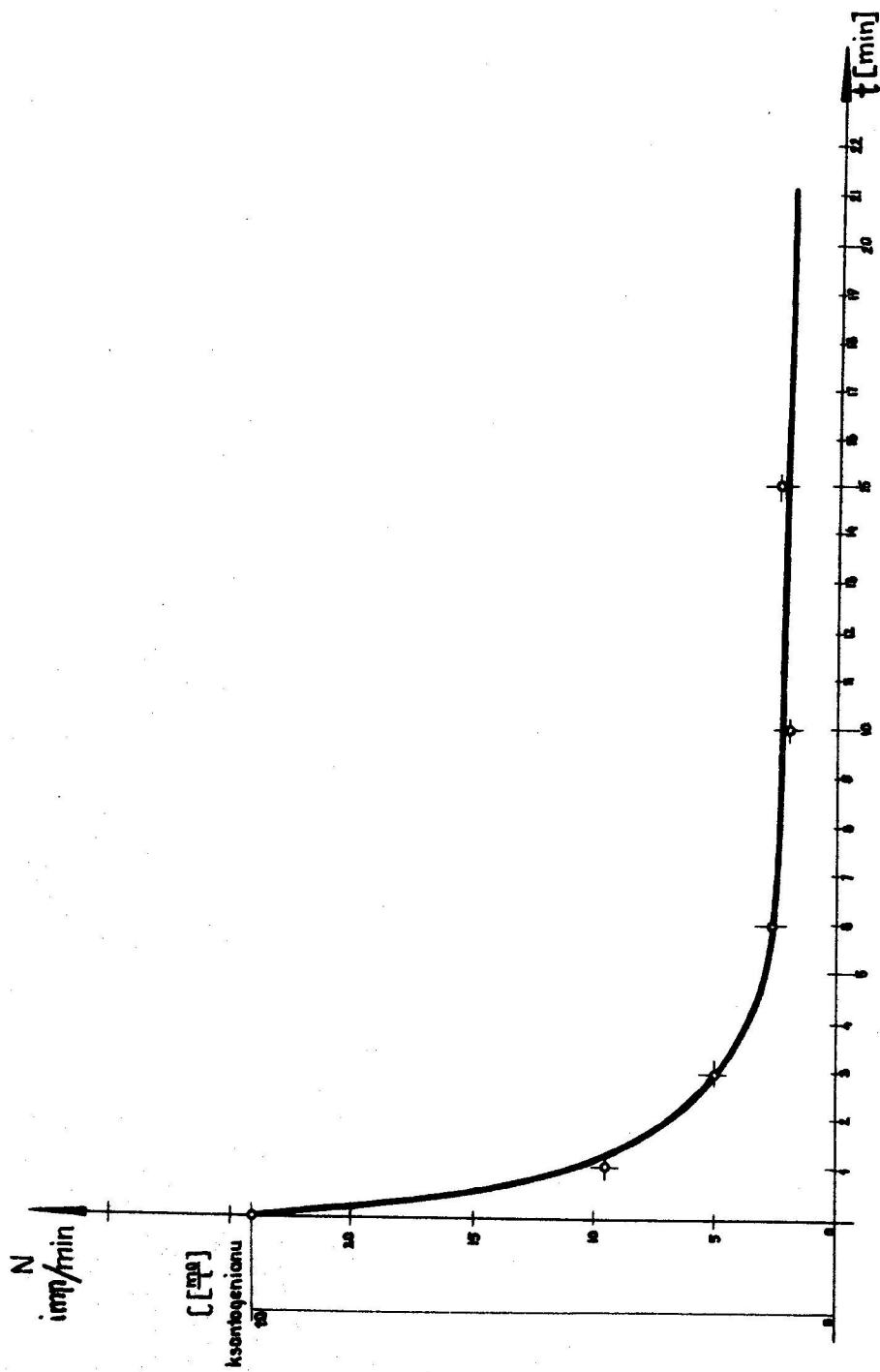
W kolbie stożkowej o pojemności 100 ml zaopatrzonej w mieszadełko (1000 obr/min) (rys. 1a) umieszczano 5 g sfalerytu i 25 ml roztworu ksantogenianu, a następnie intensywnie mieszano. W ustalonych odstępach czasu pobierano z kolby próbki (ok. 1,6 ml) mieszaniny i sączono je na lejku ze spiekem szklanym

(rys. 1b). Z otrzymanego przesączu odpipetowywano po 1,2 ml roztworu który poddawano utlenieniu 30% H_2O_2 w alkalicznym środowisku (KOH). Przed utlenianiem dodawano stałą ilość roztworu Na_2SO_4 jako nośnika. Po utlenieniu próbkę zakwaszano HCl i zadawano roztworem $BaCl_2$ (w nadmiarze)..Wytrącony osad sączono na lejku Büchnera dla osadów radioaktywnych (rys. 2).Otrzymany osad umieszczano razem z sączkiem na miseczce aluminiowej i po wysuszeniu mierzono jego aktywność licznikiem GM (typ AAH).Aktywność osadu była wprost proporcjonalna do stężenia ksantogenianu w badanym roztworze. Zarówno proces otrzymywania jak i pomiar stężenia roztworów ksantogenianu znacznego S^{35} podano w osobnym opracowaniu (13). W wyniku



Rys. 2. Lejek Büchnera do sączenia osadów radioaktywnych

1-pierścień dociskowy, 2 - część cylindryczna, 3 - osad, 4 - sączek, 5 - lejek, 6 - korek gumowy, 7 - kolba ssawkowa



Rys. 3. Spadek stężenia roztworu ksantogenu w zależności od czasu kontaktu ze sferytem

opisanego postępowania rejestrowano spadek stężenia ksantogenu w roztworze w czasie kontaktu roztworu ze sfalerytem.

Otrzymane wyniki nanoszono na wykres w układzie przedstawionym na rys. 3.

3. Wyniki badań

Interpretując krzywe spadków stężeń roztworów ksantogenu pozostających w kontakcie z odpowiednio aktywowanym sfalerytem uzyskano dane określające wpływ stężenia CuSO_4 (A) na adsorpcję ksantogenu.

Na rys. 4 przedstawiono zależność maksymalnej sorpcji ksantogenu amylo-potasowego na sfalerycie (czas kontaktu roztworu ze sfalerytem 30 min) w zależności od stężenia roztworu CuSO_4 użytego do aktywacji.

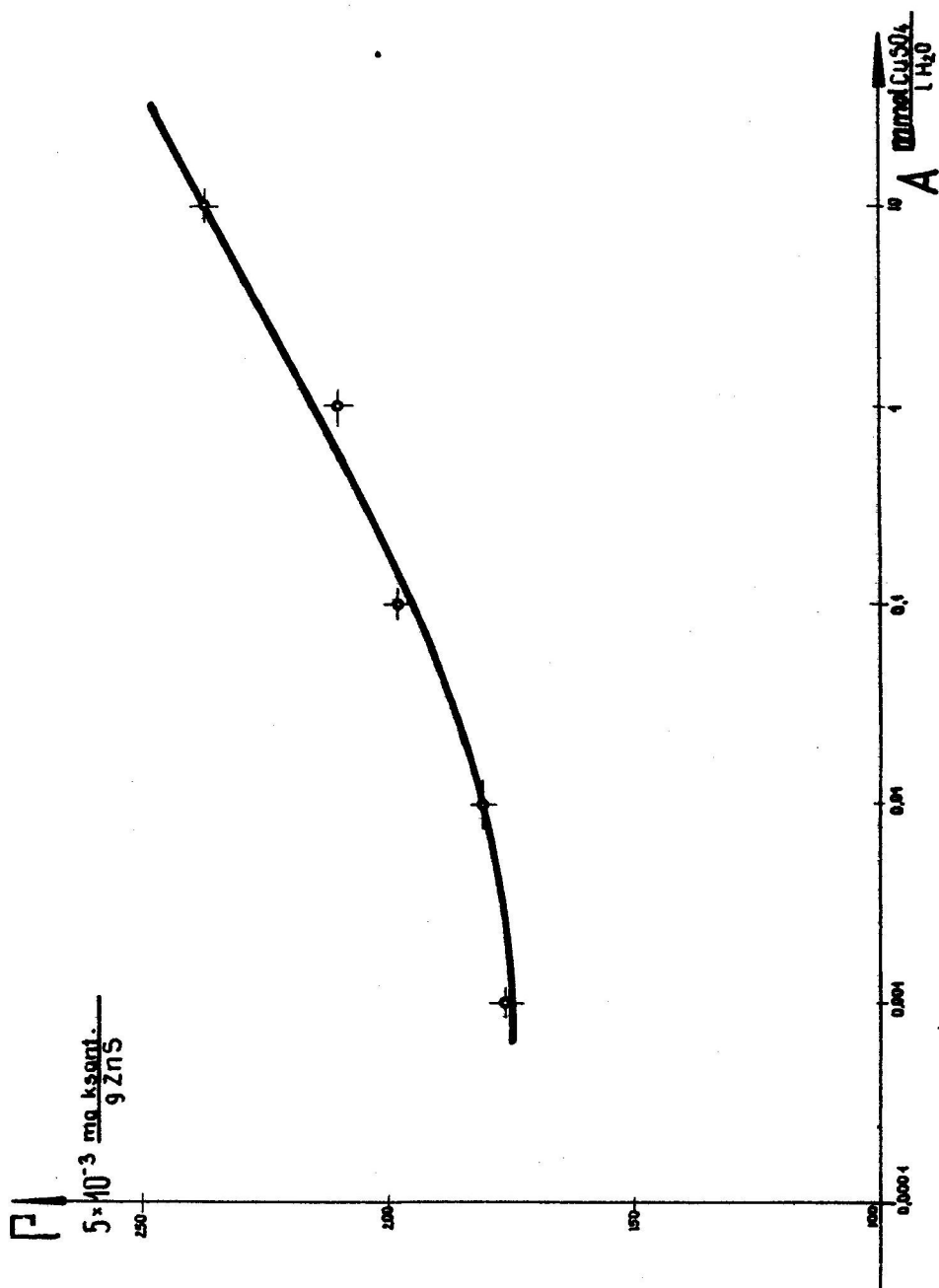
Używając roztworów ksantogenu o stężeniu 250 mg/l przeprowadzono pomiary spadku stężenia ksantogenu (jak na rys. 3) podczas kontaktu z próbkami sfalerytu aktywowanymi roztworami CuSO_4 o stężeniu od 10^{-3} do 10 mmoli Cu/l H_2O . Różniczkując uzyskane krzywe w punkcie $t=0$ uzyskano zależność kinetyki adsorpcji - $(\frac{\partial C}{\partial t})_C$ począt. od stężenia aktywatora A. Otrzymaną zależność przedstawiono na rys. 5.

Wykonując pomiary maksymalnego spadku stężenia roztworów ksantogenu w czasie trwającego 90 min. kontaktu z próbkami sfalerytu stwierdzono zależność między adsorpcją i aktywacją sfalerytu (stężeniem roztworu CuSO_4 , którym aktywowano sfaleryt).

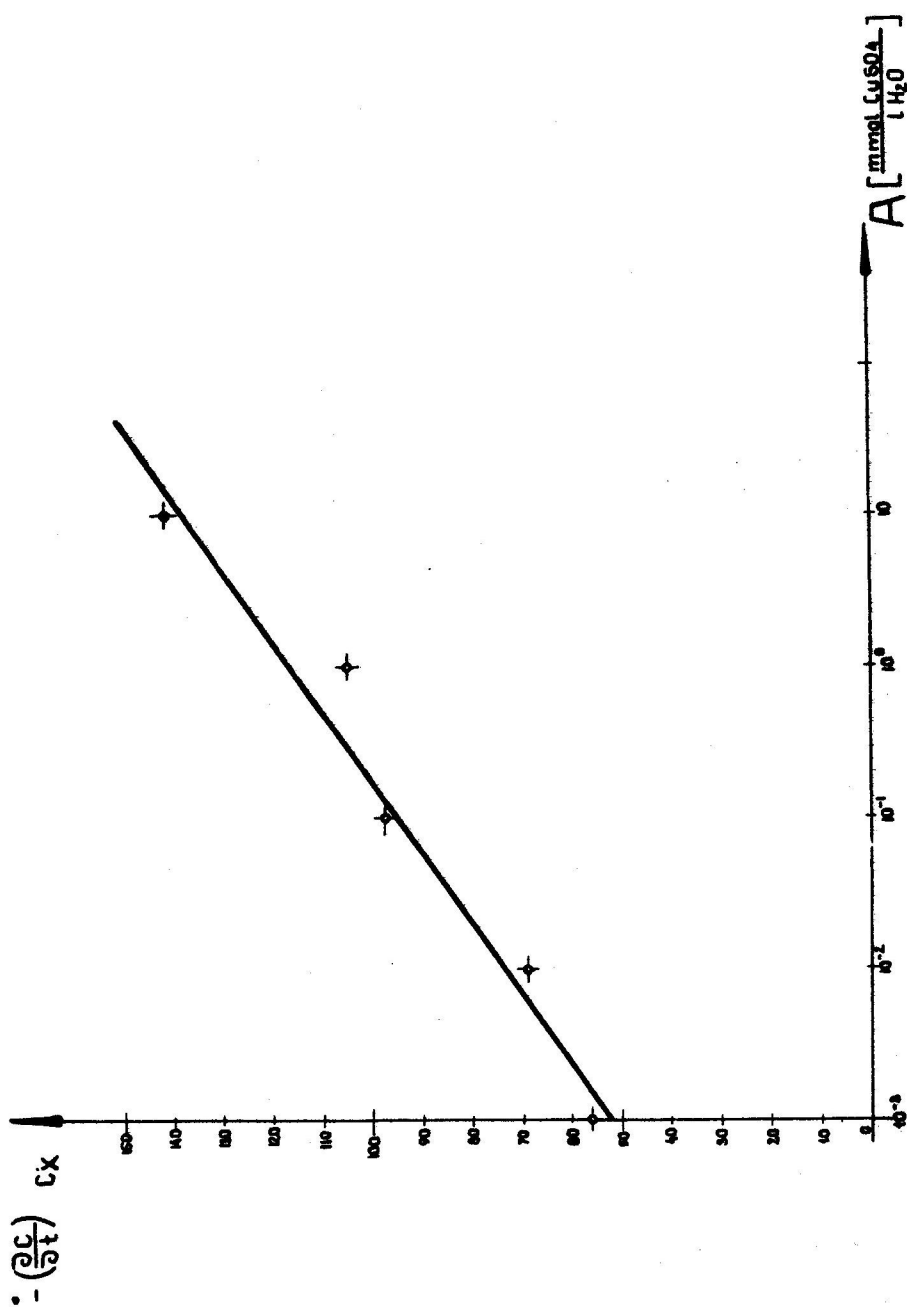
Otrzymane wyniki naniesiono na wykresy w układach: adsorpcja - stężenie ksantogenu po adsorpcji ($C_{\text{końców}}$) i adsorpcja - stężenie początkowe ksantogenu przed adsorpcją (C_{pocz}).

Otrzymane w tych układach izotermy adsorpcji pokazano na rys. 6a i 6b.

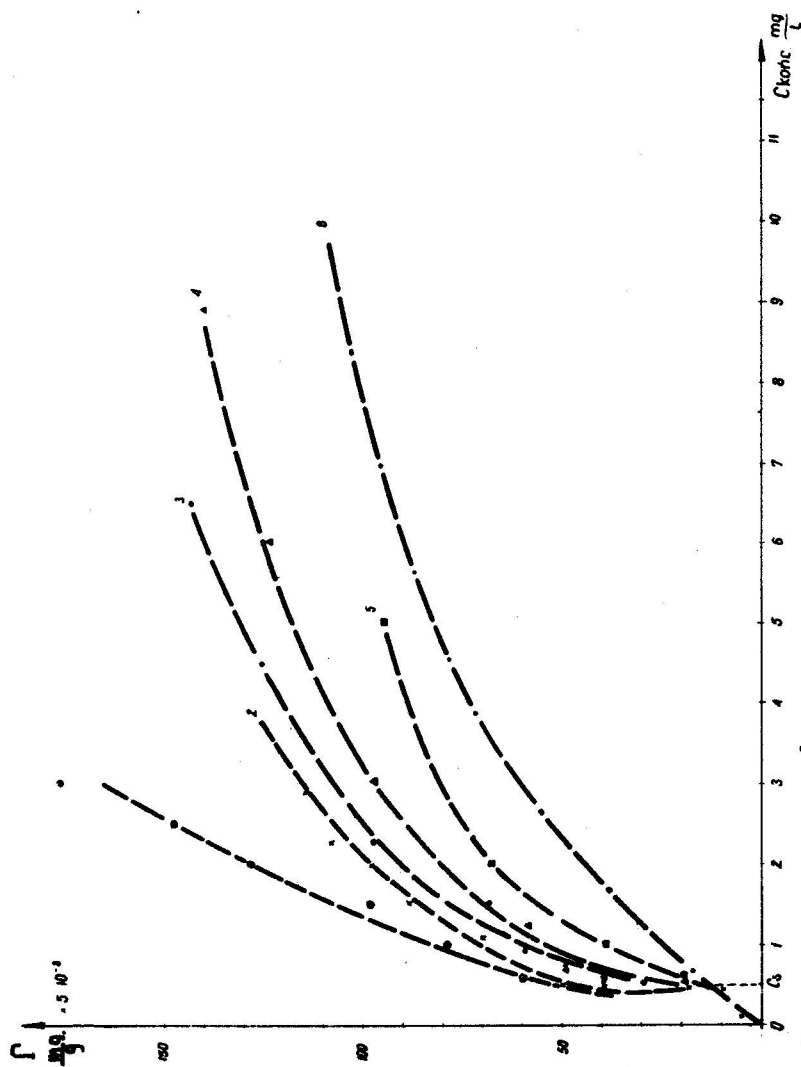
W czasie pomiarów stwierdzono, że stężenie końcowe ksantogenu po adsorpcji w określonym przedziale nie zależy od stężenia początkowego i posiada stałą wartość zaznaczoną na rys. 6a jako C_s . Powtórnie wykonane pomiary wykazały przesunięcie



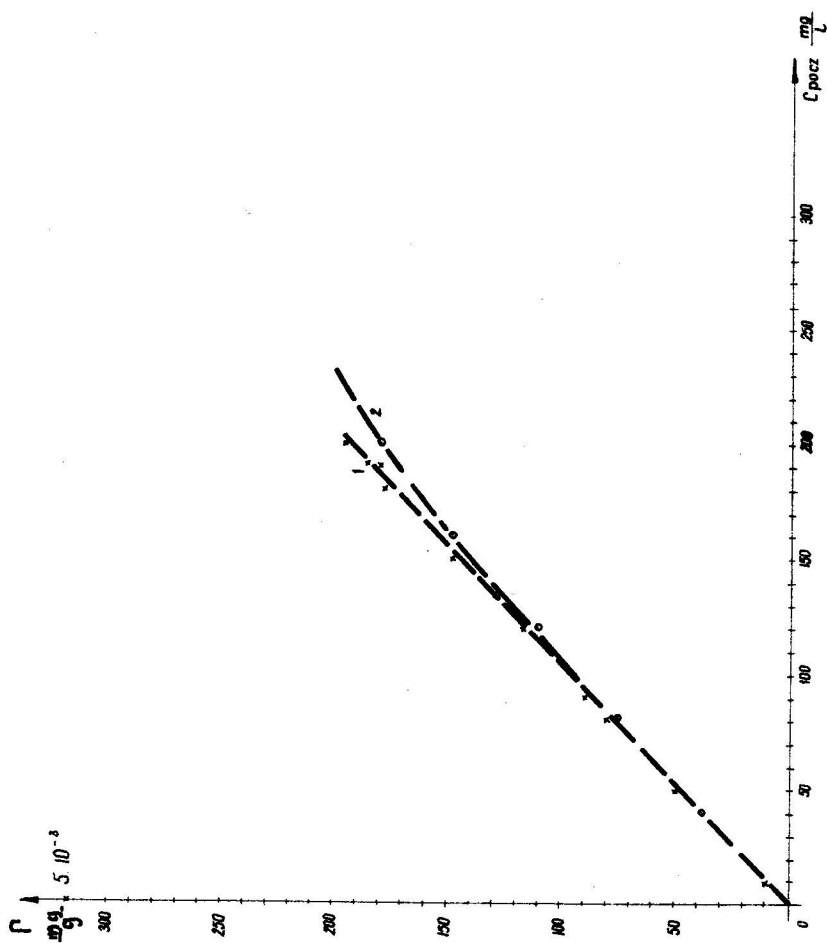
Rys. 4. Adsorpcja ksantogenu na sfalerycie aktywowanym roztworami CuSO_4 o różnych stężeniach



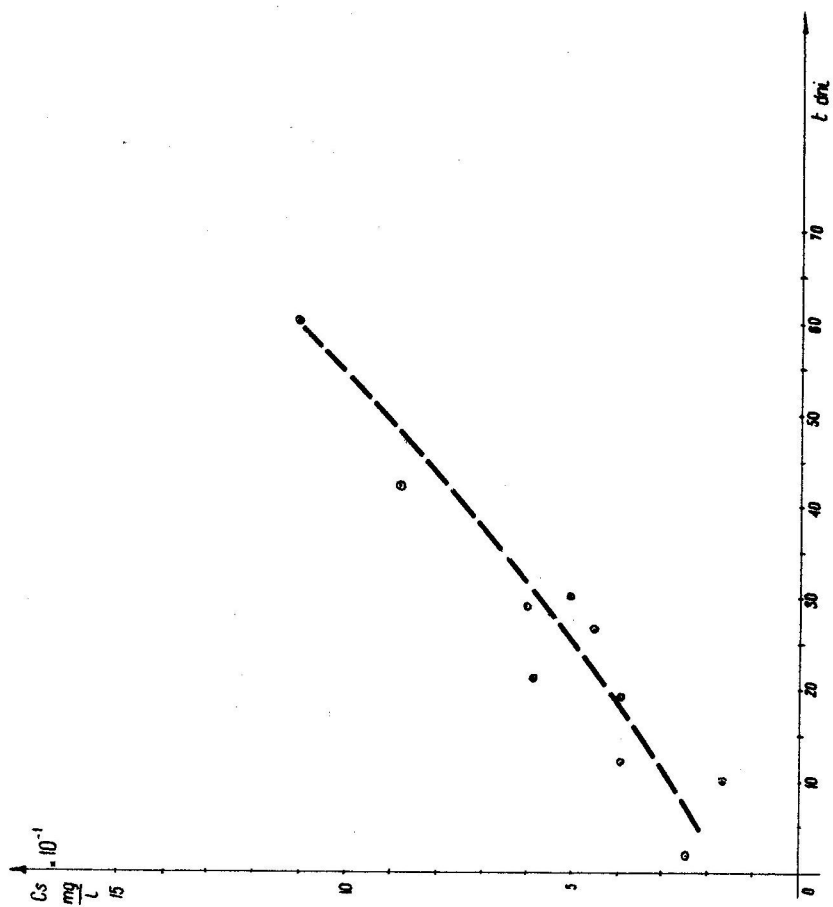
Rys. 5. Prędkość adsorpcji ksantogenianu z roztworów o stężeniu początkowym 250 mg/l na sfalerycie aktywowanym roztworami CuSO_4 o różnych stężeniach



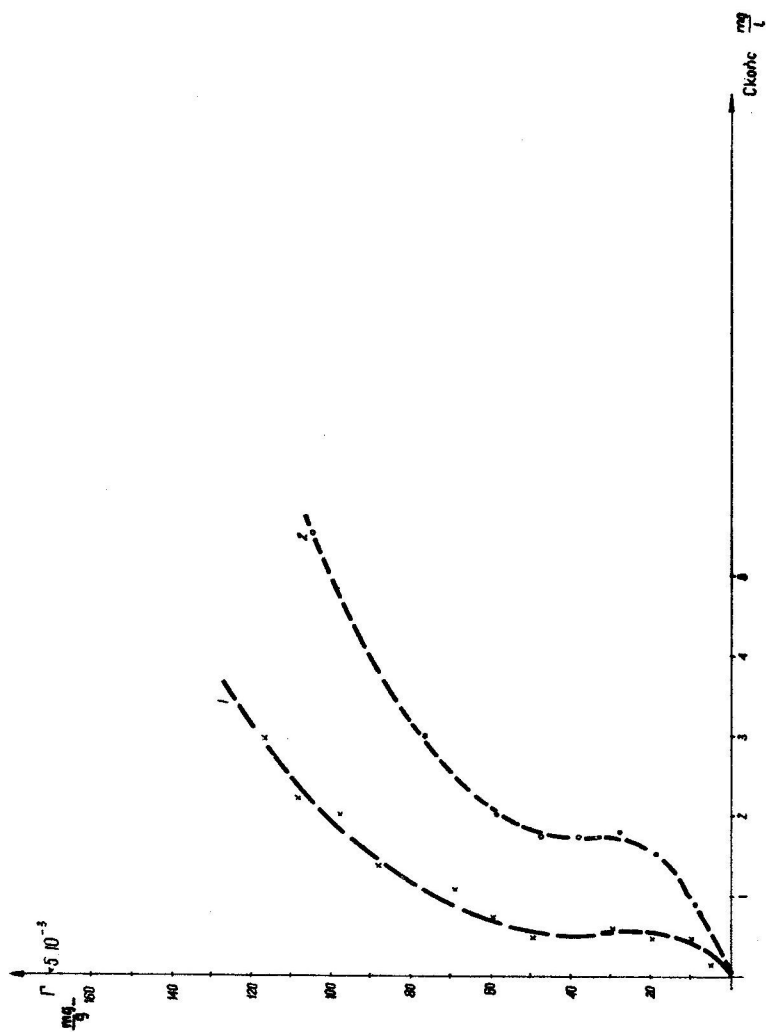
Rys. 6a. Adsorpcja jako funkcja stężenia ksantogenu po adsorpcji (stężenie równowagowe) dla sfalerytu aktywowanego roztworami CuSO_4
 1 - 10 mmoli $\text{Cu/l H}_2\text{O}$, 2 - 1 mmoli $\text{Cu/l H}_2\text{O}$, 3 - 10^{-1} mmoli $\text{Cu/l H}_2\text{O}$, 4 - 10^{-2} mmoli $\text{Cu/l H}_2\text{O}$, 5 - 10^{-3} mmoli $\text{Cu/l H}_2\text{O}$, 6 - nieaktywowany



Rys. 6b. Adsorpcja z roztworów ksantogenu o różnej koncentracji początkowej
 1 -- dla sfalerytu aktywowanego roztworem CuSO_4 o stężeniu 1 mmol/l, 2 -- dla sfalerytu nieaktywowanego



Rys. 7. Stężenie ksantogenu po adsorpcji (C_s) z roztworów ksantogenu krystalicznego przechowywanego przez różny okres czasu



Rys. 8. Izotermy adsorpcji (jak na rys. 6a) dla sfalerytu aktywowanego CuSO_4 o stężeniu 1 mmol $\text{Cu}/1 \text{ H}_2\text{O}$
 1 - ksantogenian krystaliczny przechowywany 7 dni, 2 - ksantogenian krystaliczny przechowywany 90 dni

C_s w kierunku większych stężeń. W wyniku wielokrotnie powtarzanych pomiarów stwierdzono wpływ czasu przechowywania ksantogenu krystalicznego na wartość C_s rys. 7, a także na wielkość adsorpcji w szerszym zakresie stężeń rys. 8. Należy zaznaczyć, że analiza chemiczna nie wykazała zmian własności przechowywanego ksantogenu.

4. Dyskusja wyników

Użyty do badań sfaleryt posiada strukturę metakoloidalną co związane jest z mocno rozwiniętą powierzchnią. Powierzchnia właściwa oznaczona metodą BET jest 130 razy większa od powierzchni właściwej sfalerytu użytego do badań przez Yonezawę [3].

Uwzględniając ilość roztworu CuSO_4 używanego do aktywacji i rozwinięcia powierzchni badanej próby sfalerytu dokonano porównania zmierzonej adsorpcji ksantogenu z wynikami podanymi w pracy T. Yonezawy.

Maksymalne stężenie aktywatora używane w czasie badań wynosiło $10 \text{ mmol Cu/l H}_2\text{O}$ co odpowiada stężeniu rzędu $10^{-5} \text{ mmol Cu/l H}_2\text{O}$ w pracy Yonezawy str. 342 rys. 16. Wielkości adsorpcji w równoważnych warunkach aktywacji wynoszą w cytowanej pracy

$$\frac{15 \mu\text{g}}{\text{g ZnS}} = 0,027 \mu\text{g/cm}^2$$

w pracy niniejszej $0,017 \mu\text{g/cm}^2$, a więc adsorpcja jest tego samego rzędu. Nieco niższe wyniki otrzymane dla sfalerytu z nieckiej bytomskiej mogą wynikać ze struktury powierzchni, której znaczna część może być niedostępna dla jonów ksantogenowych. Dokonane porównanie świadczy o jednakowych własnościach adsorpcyjnych powierzchni badanych prób przy znacznej różnicy ich powierzchni właściwych.

Badając zależność adsorpcji ksantogenu od stężenia aktywatora zmieniano stężenie CuSO_4 w zakresie $10^{-3} - 10 \text{ mmol Cu/l H}_2\text{O}$.

Wraz ze wzrostem stężenia aktywatora rosła ilość adsorbującego się ksantogenianu - rys. 4.

Zmiany adsorpcji zaobserwowane w czasie pomiarów są o wiele niższe od zmian podanych w pracy Yonezawy dla identycznego zakresu stężeń aktywatora. Po uwzględnieniu jednak ilości aktywatora przypadających na 1 cm^2 badanego sfalerytu można stwierdzić, że badany zakres stężeń CuSO_4 odpowiada zakresowi w którym Yonezawa również nie obserwował dużych zmian adsorpcji ksantogenianu.

O wiele bardziej niż sama adsorpcja zmienia się prędkość adsorpcji ksantogenianu w zależności od stężenia roztworu aktywatora - rys. 5. Z doświadczeń flotacyjnych wiadomo, że flotacja blendy cynkowej wyraźnie zależy od stężenia aktywatora. Nasuwa się zatem wniosek, że decydującym dla hydrofobowości powierzchni flotowanych ziarn jest nie tyle ilość adsorbującego się ksantogenianu ile struktura powstającej w wyniku adsorpcji warstwy powierzchniowej [6, 7, 8].

Doświadczenia adsorpcyjne prowadzone przy swobodnym dostępie tlenu atmosferycznego do badanego układu, co jak wiadomo może prowadzić do katalitycznego utlenienia ksantogenianu do dwuksantogenianu w trakcie adsorpcji [9, 10], ponieważ należy przyjąć, że ilość dwuksantogenianu w homogenicznych roztworach ksantogenianu nie zależy od ilości tlenu [11].

Z rysunku 7 i 8 widać wyraźnie, że adsorpcja zależała od czasu przechowywania ksantogenianu. Może to być spowodowane powstawaniem w przechowywanym ksantogenianie amyłowym związków o innej aktywności adsorpcyjnej. Należy przy tym pamiętać, że analiza chemiczna nie wykazała zmiany ilości czynnego ksantogenianu w czasie przechowywania.

Bez względu na początkowe stężenie roztworu ksantogenianu w pewnym zakresie stężeń adsorbuje się zawsze tyle ksantogenianu, że w roztworze pozostaje ta sama ilość dająca stężenie stałe oznaczone na rys. 6a jako C_s .

Jak widać z rys. 8 dłuższy czas przechowywania krystalicznego ksantogenianu wpływał na zwiększenie tego stężenia. Zatem jeżeli ksantogenian jest "starszy" wówczas tej samej ilości za-

adsorbowanego ksantogenu odpowiada wyższe stężenie równowagowe w roztworze. Mogłoby to świadczyć o tym, że w zależności od czasu przechowywania ksantogenu amyłowego w trakcie adsorpcji powstaje na powierzchni pewna ilość jakiegoś związku, który przechodząc do roztworu daje stężenie Cs. Wydaje się, że stężenie to zależy od wielkości powierzchni i od czasu przechowywania ksantogenu.

Uzyskane wyniki wykazują, że trudno znaleźć prostą zależność między hydrofobowością powierzchni flotowanych ziarn sfalerytu a koncentracją ksantogenu w roztworze kontaktującym się z rudą. Wynika z tego, że proponowana w literaturze metoda regulacji procesu flotacji na podstawie pomiaru koncentracji zbieracza w mętach flotacyjnych [14, 15, 16] nie może znaleźć zastosowania w przypadku flotacji rud niecki bytomskiej.

LITERATURA

- [1] A.M. Gaudin, P.L. Bruyn, Olay Mellgren: Adsorption of Ethyl Xanthate on Pyrite Mining Eng. 1956, t.8, nr 1, s.65/70.
- [2] S.I. Mitrofanow, W.G. Kusznirowa: Wlianie dliny cepi ksantogenata na kinetiku jego adsorpcji na powierzchni pirita, chalkopirita i galenita i desorpcji siernistym natriem. Sbornik Trudow Gincwietmieta Nr 19 Miedalurgizdat 1962, s. 19/22.
- [3] T. Yonezawa: Eksperimental Study of Adsorption and Desorption of Xanthate by Sphalerite. Bull. Inst. Min. Metall. - Transactions of IMM 70/1961 nr 6 s. 329/353.
- [4] I.N. Płaksin, R.S. Szafiejew: O wlijanii powierchnostnych swoistw sulfidnych minierałow na adsorpciju flotacyjnych rieagentow. Obogaszczienije rud i uglej. Izd. A.N. SSSR 1963 r, s. 81/90.

- [5] P. Siedler, G. Standstedt, H. Frank: Über die Abhängigkeit der Flotierbarkeit von Mineralien vom Bedeckungsgrad ihrer Oberfläche mit Sammlerionen. *Erzmetall* 1962, t. 15, Nr 6, s. 293/299.
- [6] J. Leja, L.H. Little, G.M. Poling: Xanthate Adsorption Studies Using Infra-red Spectroscopy. *Transactions Inst. Min. Metall.* 72 Nr 6 str. 407, 1962-63.
- [7] G.W. Poling, J. Leja: Infrared Study of Xanthate Adsorption on Vacuum Deposited Films of Lead Sulfide and Metallic Copper under Conditions of Controlled Oxidation. *J. Phys. Chem.* 1963, t. 67, s. 21.
- [8] M.G. Fleming, J.A. Kitchener: Development of the Theory of the Flotation of Sulphide Ores. *Endeavour* 24, nr 92, str. 101, 1965 r.
- [9] A.A. Golikow, F.I. Nagirniak: Kataliticheskoje okislenije ksantogenata w wodnom rastworie w prisutstwi sulfidnych minierałow. *Cwietnyje Metally* 1961 Nr 4, s. 9.
- [10] I.N. Plaksin, R.S. Szafiejew: A Study of the Influence of Some Surface Semi-Conductivity Properties on the Interaction between Potassium Butyl-Xanthate and Sulphide Minerals. 3rd International Congress of Surface Activity, vol 2, s. 104, Cologne 1960.
- [11] N.P. Finkelstein: Kinetic and Thermodynamic Aspects of the Interaction between Potassium Ethyl Xanthate and Oxygen in Aqueous Solution. *Trans. Inst. Min. Metall.* 1967 Section C, 76, s. 51.
- [12] A.S. Joy, A.J. Robinson: Flotation Recent Progress in Surface Science. Academic Press New York-London, t. 2, s. 129/260, 1964 r.
- [13] J. Girczys, Z. Horzela: Pomiar stężenia roztworów wodnych ksantogenu znaczonego Rudy Metale R:12, 1967, nr 6, s. 310/312.

- [14] I.N. Płaksin, A.M. Okołowicz: Ksantogenat w żidkoj fazie flotacyjnej pulpy. Kontrol raspriedielienija ksantogenata w processie fłotacji. Izd. "Nauka" Moskwa 1965 r. s. 26/48.
- [15] R.Ł. Popow, A.Ł. Kudriawcew: Regulirowanije rozchoda ksantogienata i pH sriedy w usłowijach fłotacji polimietaliczeskich rud (jak 13) s. 49/62.
- [16] B.J. Rewazaszwili, E.A. Iwanow: Primienienie mietodow matematycznej statistiki dlja nahożdzenija optimalnogo raschoda ksantogenata (jak 13) s. 63/85.