

Mgr inż. Janusz GIRCZYS
Doc. dr inż. Janusz LASKOWSKI
KGH "Orzeł Biały" Brzeziny Śląskie
Katedra Przeróbki Mechanicznej Kopalin Pol. Śl.

RADIOMETRYCZNE BADANIA ADSORPCJI JONÓW
MIEDZI I KSANTOGENIANÓW NA SFALERYCIE
Z NIECKI BYTOMSKIEJ

Praktyka przemysłowa wielu krajów potwierdza całkowicie badania laboratoryjne - flotacja sfalerytu przy użyciu ksantogenianów bez aktywacji przebiega bardzo źle. Steininger w ostatnio publikowanej pracy [1] utrzymuje, że można prowadzić flotację sfalerytu bez aktywacji o ile zbieracz charakteryzuje się niskim stopniem dysocjacji. Ksantogeniany - mocne elektrolity - do tej grupy związków nie należą. Tak więc głównym problemem jest aktywacja, powszechnie stosuje się aktywację jonami Cu^{++} .

Mechanizm aktywacji sfalerytu jonami miedzi badany był wielokrotnie. Joy i Robinson dali ostatnio przegląd tych publikacji [2]. Wnioski z tych prac można podsumować jak następuje:

1. Jony miedzi zastępują jony cynku w sfalerycie co najmniej w trzech warstwach przy powierzchni ziarna mineralnego.
2. Prędkość tego procesu jest bardzo wysoka przy wszystkich koncentracjach miedzi.
3. Proces nie może być zatrzymany przez wprowadzenie do roztworu jonów Zn^{++} , do tego konieczna byłaby 10^{19} razy większa koncentracja jonów Zn^{++} od Cu^{++} .
4. Tlen ma mały wpływ na aktywację.

Wiadomo powszechnie, że do depresji sfalerytu aktywowanego miedzią stosuje się cjanki. Można znaleźć dane [2], że siarczany żelazawy również depresuje sfaleryt aktywowany miedzią i uważa się, że jest to wynikiem podstawienia Cu przez Fe z późniejszym powstawaniem uwodnionych tlenków żelaza.

Yonezawa badając mechanizm adsorpcji ksantogenianów na sfalerycie stwierdził [3], że przy pełnym wysyceniu, ilości Cu^{++} na sfalerycie odpowiada stechiometryczna ilość ksantogenianu etylowego.

Przeprowadzone przez nas obserwacje potwierdzają dużą zależność kinetyki sorpcji zbieracza od stężenia roztworu siarczanu miedzi użytego do aktywacji sfalerytu [4]. W pracach Mitrofanowa [5,6,7] badano adsorpcję miedzi na powierzchni różnych minerałów. Porównanie tych danych [6] z wynikami Yonezawy [3] wskazuje na zbliżone wartości adsorpcji Cu, najprawdopodobniej uwarunkowane podobną budową i własnościami sfalerytów używanych do badań przez tych autorów. Dlatego też uznaliśmy za konieczne przebadanie adsorpcji miedzi na sfalerycie z niecki bytomskiej. Sfaleryt ten był przez nas używany do badań w niniejszym cyklu prac i jak wiadomo charakteryzuje się tzw. budową metakoloidalną.

Badania adsorpcji jonów metalicznych na cząstkach mineralnych prowadzone z roztworów o niskich koncentracjach wymagają dużej czułości stosowanej metody analitycznej. Właśnie dlatego, do tego celu, od wielu lat stosuje się metody radio-wskaźników [8]. Stosowanie znaczników promieniotwórczych posiada jeszcze tę zaletę, że pozwala na pomiary bezpośrednie z warstwy zaadsorbowanej a nie tylko z roztworu pozostającego w kontakcie z minerałem.

Przedstawione wyniki pozwalają na skorelowanie wartości adsorpcji ksantogenianu na sfalerycie z adsorpcją miedzi co może mieć duże znaczenie dla wyjaśnienia własności sfalerytu z niecki bytomskiej.

Metody badań

Surowce. Do badań używano sfalerytu wydzielonego z okazów blendy z niecki bytomskiej. Wyniki analizy mineralogicznej i chemicznej podano w referacie na V Seminarium [4].

Roztwory siarczanu miedzi znaczonego Cu^{64} otrzymywano przez dodanie do roztworu rekrytalizowanego siarczanu miedzi [4]

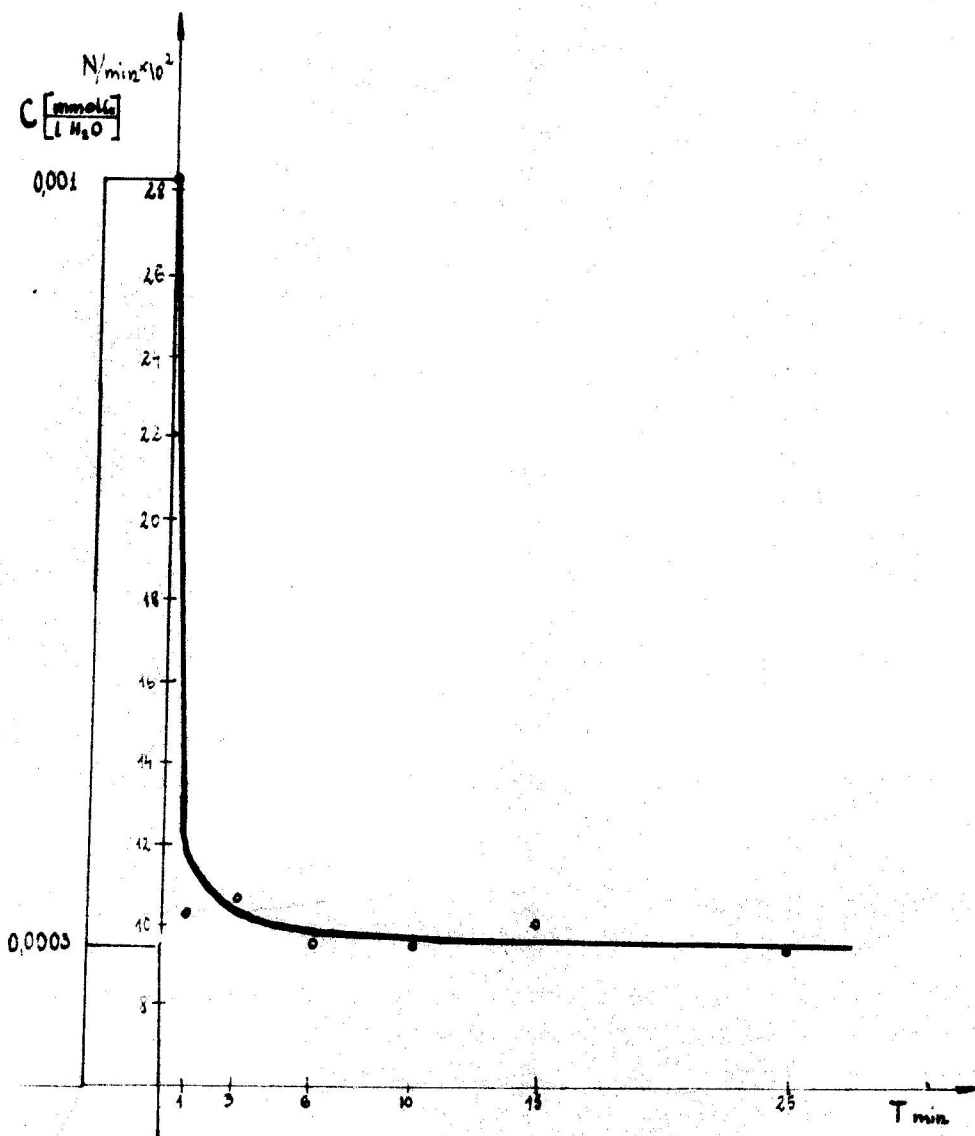
CuSO_4 o dużej aktywności właściwej zawierającego radioaktywny izotop Cu^{64} o $T_{1/2} = 12,9$ godz. Roztwory były używane do badań natychmiast po sporządzeniu.

Przebieg doświadczenia. Pomiary adsorpcji miedzi z roztworu pozostającego w kontakcie ze sfalerytem mierzono oznaczając radioaktywność roztworu przed i po zakończeniu doświadczenia. Równocześnie oznaczono radioaktywność próbek sfalerytu po adsorpcji.

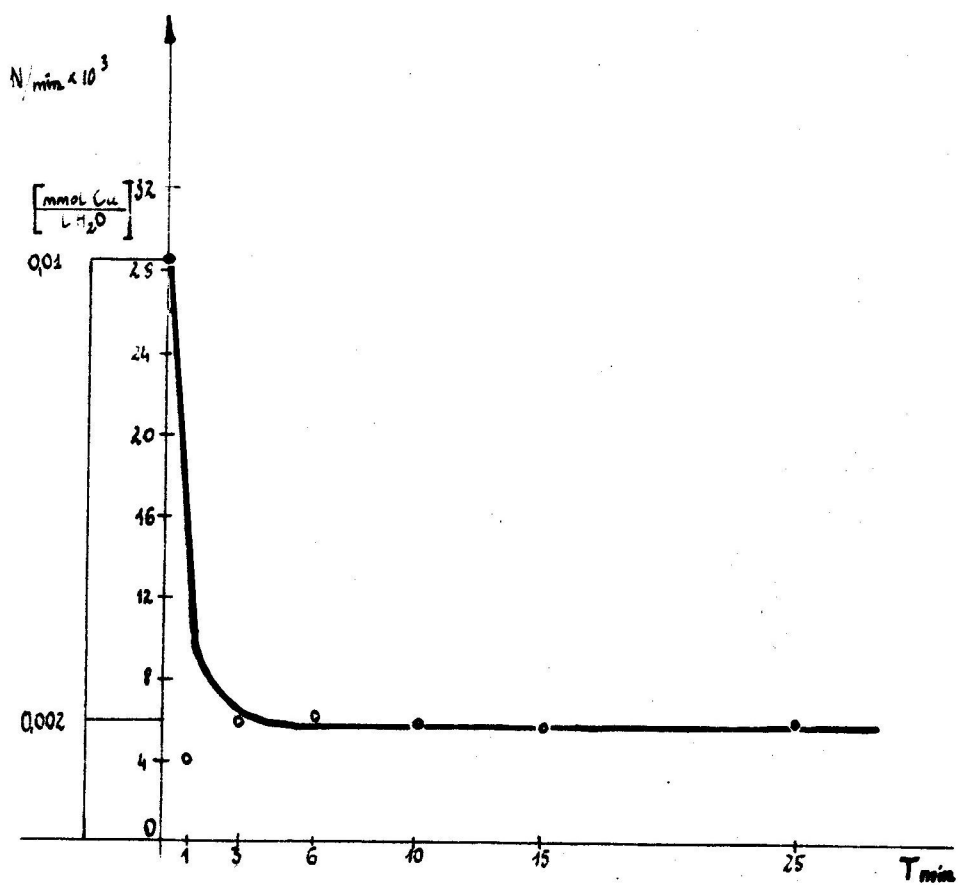
W kolbie stożkowej o pojemności 300 ml przemywano 15 g próbkę sfalerytu 200 ml 0,01 n HCl a następnie wodą destylowaną do odczynu obojętnego. Po dekantacji wody, próbkę zadawano 100 ml znaczonego roztworu CuSO_4 o odpowiednim stężeniu i poddawano intensywnemu mieszaniu przez 25 minut. W ustalonych odstępach czasu pobierano z kolby próbki roztworu (1,2 ml), które umieszczano w miseczkach pomiarowych. Próbki te suszono pod lampą. Aktywność wysuszonej pozostałości mierzono licznikiem GM (typ BAH) w ustalonej geometrii, notując równocześnie czas pomiaru. Po uwzględnieniu poprawki czasowej aktywność preparatu była proporcjonalna do stężenia Cu^{++} w pobranej próbce roztworu. Otrzymane wyniki nanoszono na wykresy (rys. 1-5), przedstawiające kinetykę adsorpcji oraz całkowity spadek stężenia miedzi w roztworze pozostającym w kontakcie ze sfalerytem.

Niezależnie od pomiarów aktywności roztworu, po zakończeniu mieszania odsączano próbki sfalerytu i po przemyciu wodą destylowaną suszono a następnie mierzono ich aktywność. Aby uniknąć kłopotliwych poprawek (poza poprawką na czas pomiaru wynikająca z krótkiego półokresu rozpadu Cu^{64}) pomiar wykonywano zachowując stałą geometrię i stałą masę powierzchniową dla wszystkich mierzonych próbek.

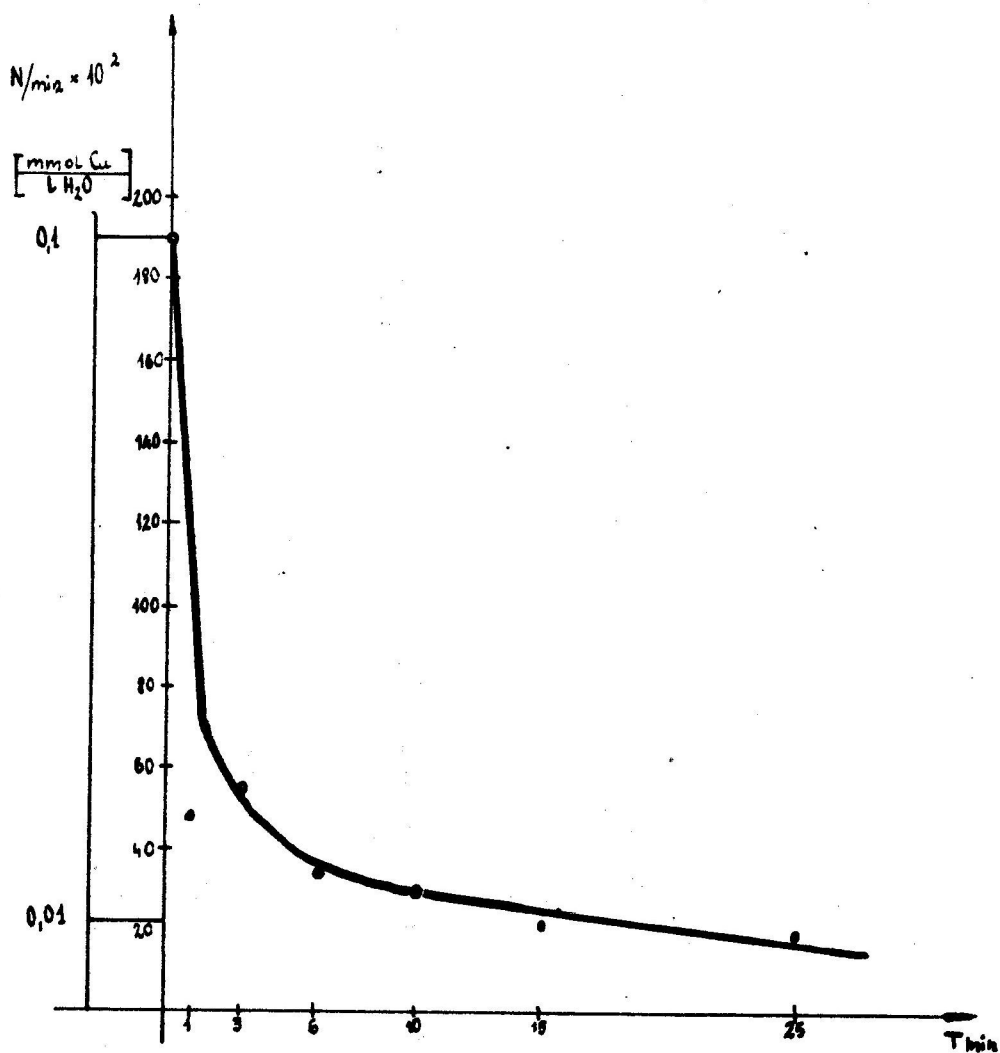
Pomiary adsorpcji miedzi z roztworów o różnym pH wykonywano nie zmieniając metody postępowania. Do pomiarów tych używano roztworów o stężeniu CuSO_4 10 mmol/l i 10^{-1} mmol/l. pH nastawiono przy pomocy NaOH przed wprowadzeniem roztworu do kolby z próbką sfalerytu, do pomiarów stosowano pH-metr typu 5A.



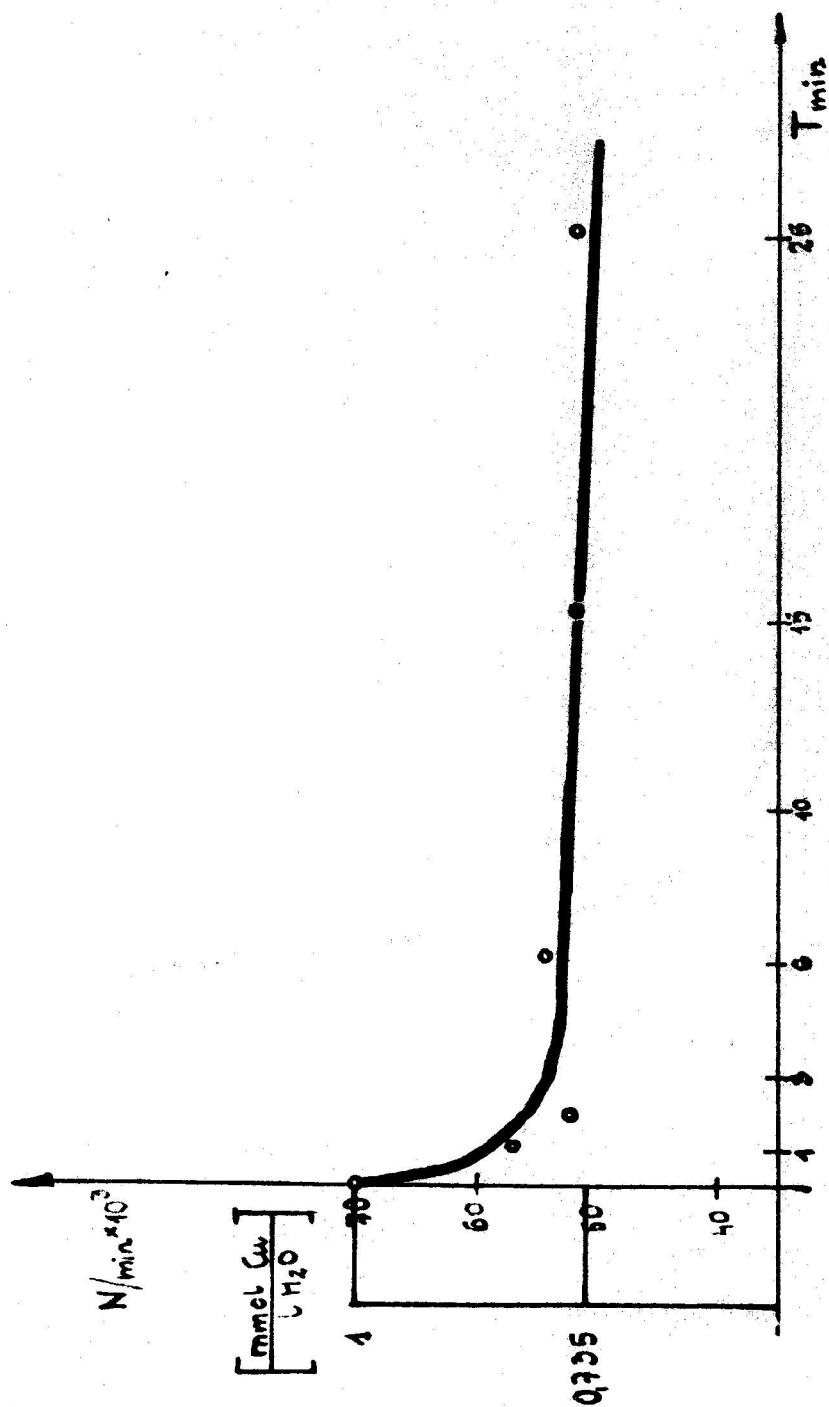
Rys. 1. Spadek stężenia miedzi w roztworze kontaktującym się z próbką sfalerytu. Stężenie początkowe 10^{-3} mmol CuSO_4 /litr



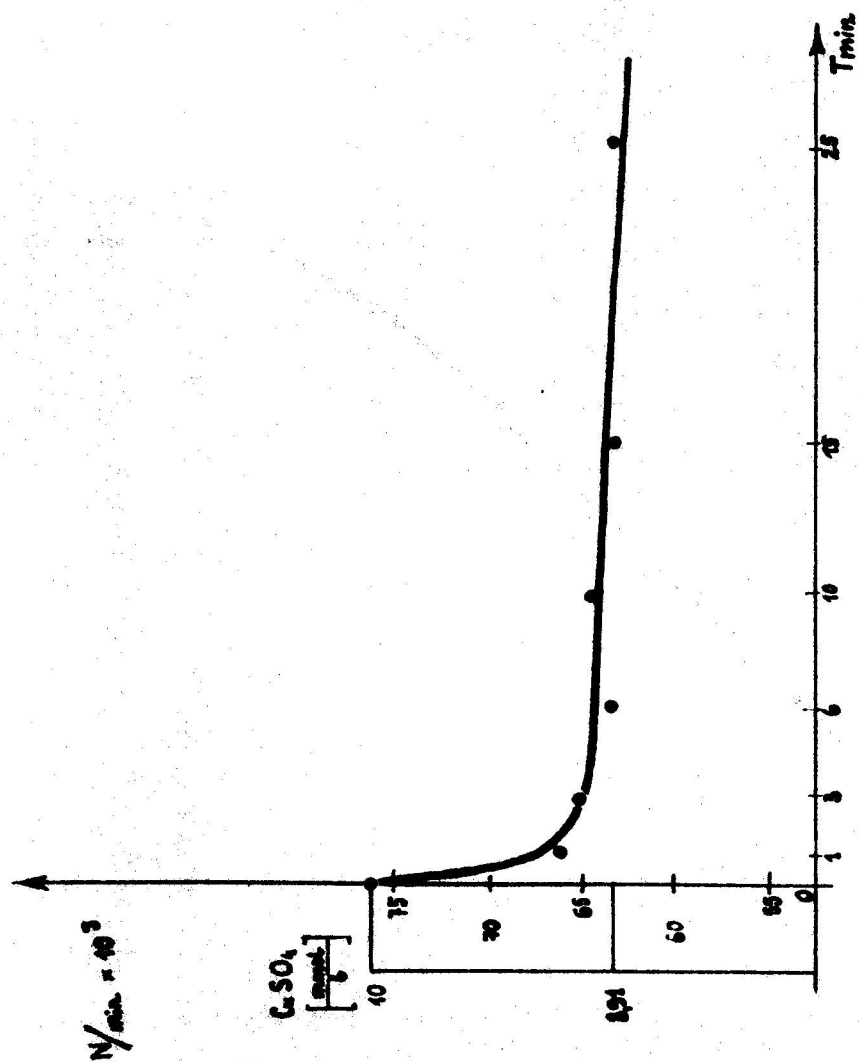
Rys. 2. Spadek stężenia miedzi w roztworze kontaktującym się z próbką sfalerytu. Stężenie początkowe 10^{-2} mmol $CuSO_4$ /litr



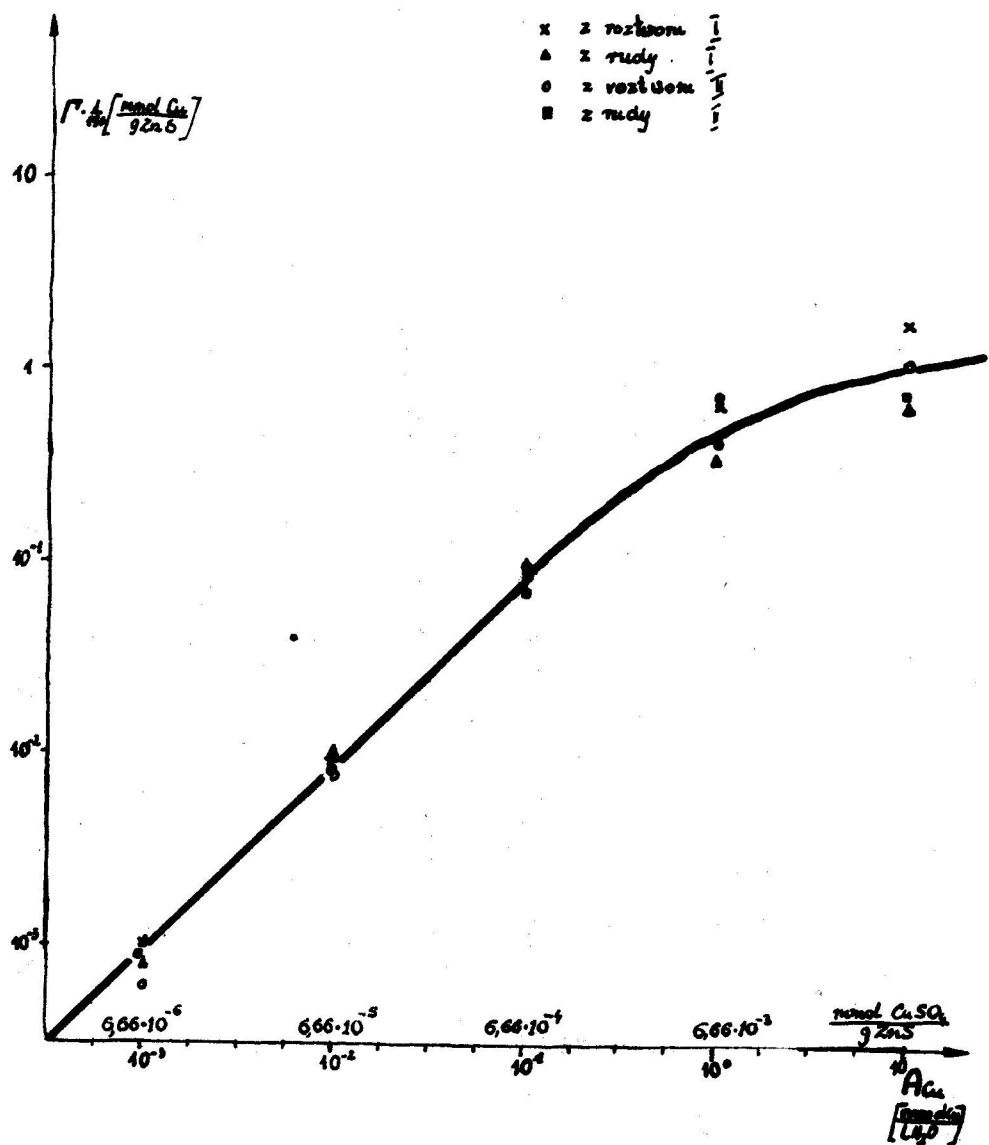
Rys. 3. Spadek stężenia miedzi w roztworze kontaktującym się z próbką sfalerytu. Stężenie początkowe 10^{-1} mmol $CuSO_4$ /litr



Rys. 4. Spadek stężenia miedzi w roztworze kontaktującym się z próbą sfalerytu.
Stężenie początkowe 10^0 mmol $\text{CuSO}_4/\text{liter}$



Rys. 5. Spadek stężenia miedzi w roztworze kontaktującym się z próbką sfalerytu.
Stężenie początkowe 10^1 mmol $CuSO_4$ /litr



Rys. 6. Adsorpcja miedzi na sfalerycie przy różnych początkowych stężeniach roztworu CuSO_4

Wyniki badań

Krzywe na rysunkach 1-5 przedstawiają kinetykę sorpcji Cu^{++} z roztworów o stężeniach początkowych odpowiednio 10^{-3} , 10^{-2} , 10^{-1} , 1 i 10 mmoli CuSO_4 na litr, przy pH około 4,5. Szybkość adsorpcji można ocenić porównując przebieg krzywych na tych rysunkach. Jak widać proces adsorpcji dla dużych stężeń przebiega wolniej.

Całkowitą adsorpcję miedzi na sfalerycie w zależności od początkowego stężenia w roztworze przedstawiono na rys. 6. Krzywą na rys. 6 uzyskano z interpretacji krzywych przedstawionych na rys. 1-5 oraz na podstawie pomiarów aktywności próbek sfalerytu, które ujmują tabl. I i II. W tablicach I i II natężenie promieniowania mierzone licznikiem GM zapisywano jako J . Po uwzględnieniu poprawki czasowej $e^{\lambda t}$ otrzymano porównywalne ze sobą wartości natężenia promieniowania J_0 . Natężenie promieniowania J_0 przeliczano na wartość proporcjonalną do adsorpcji Γ po uwzględnieniu poprawki na rozcieńczenie izotopowe. Uzyskano dobrą zgodność pomiędzy wynikami otrzymanymi z pomiaru spadku aktywności roztworu i z bezpośredniego pomiaru natężenia promieniowania próbek sfalerytu po adsorpcji.

Tablica I

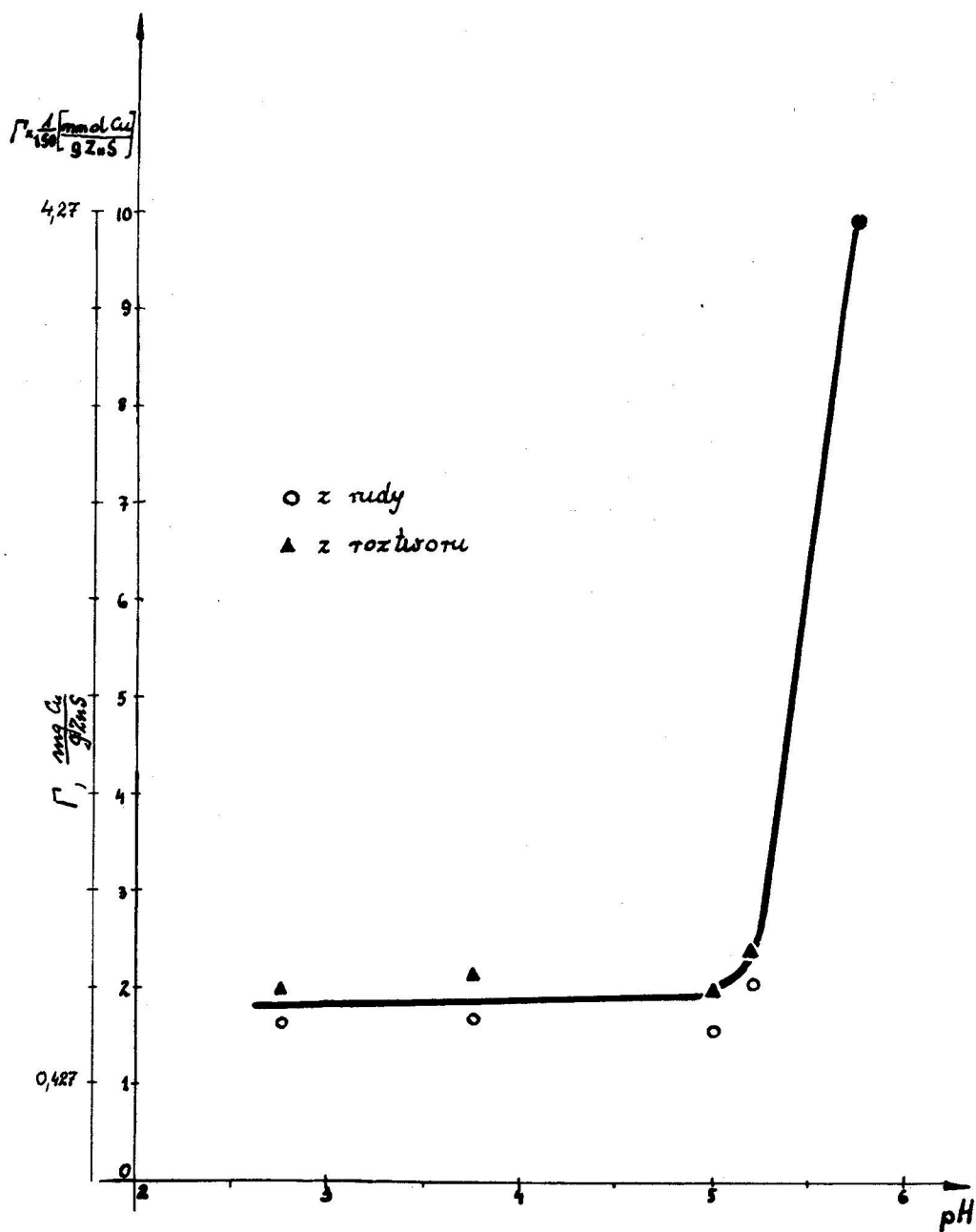
Próba $\frac{\text{mmol Cu}}{\text{l H}_2\text{O}}$	J J mp/min	t min.	$e^{\lambda t}$	J_0	Γ
10^{-3}	4000	0	1,00	$4,10^5$	$4,10^5$
10^{-2}	46163	15	1,01	$4,6 \cdot 10^6$	$4,65 \cdot 10^6$
10^{-1}	45101	45	1,04	$4,5 \cdot 10^7$	$4,65 \cdot 10^7$
10^0	164330	65	1,06	$1,64 \cdot 10^8$	$1,74 \cdot 10^8$
10	27118	155	1,15	$2,7 \cdot 10^8$	$3,1 \cdot 10^8$

Tablica II

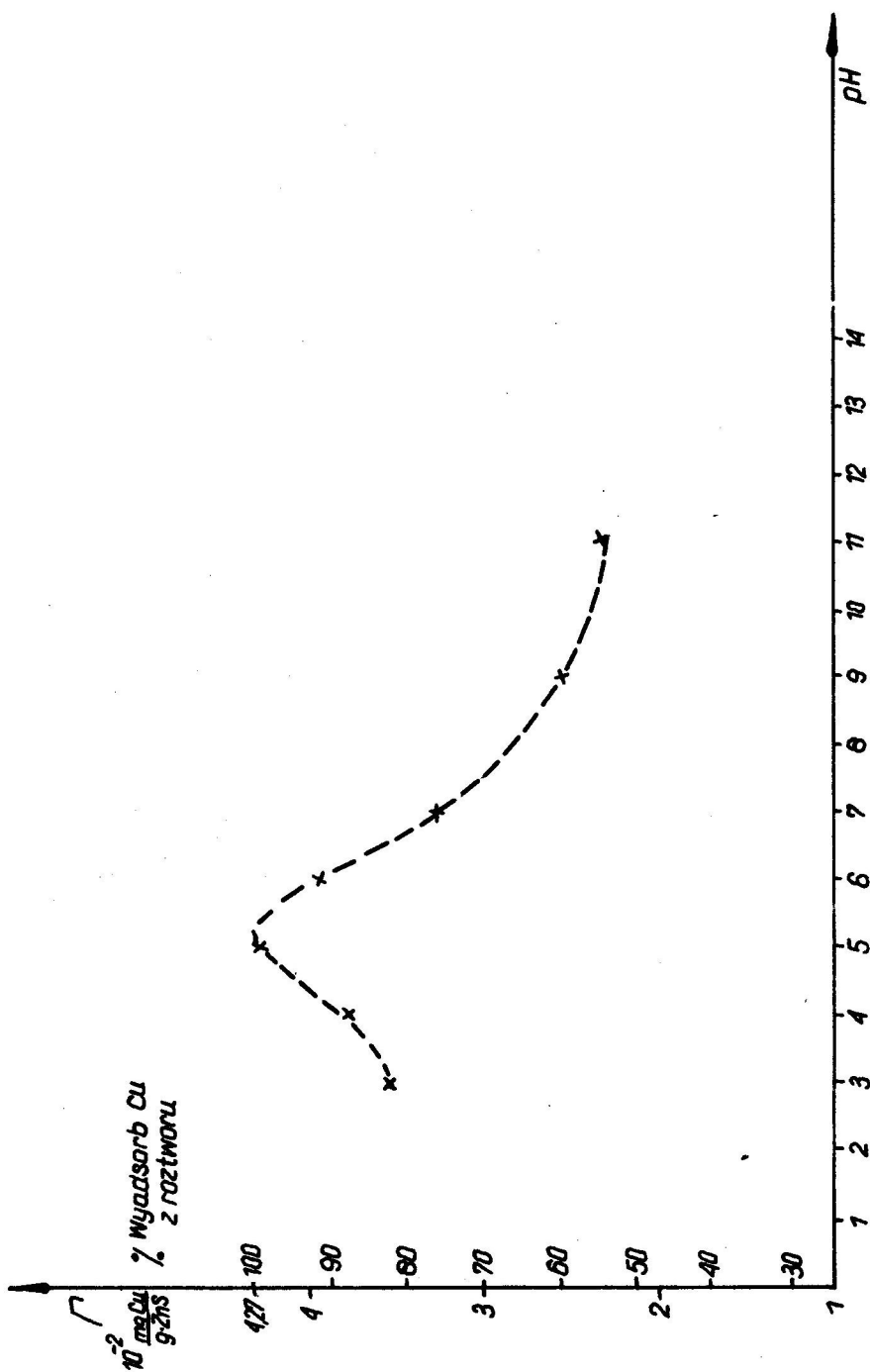
Próba $\frac{\text{mmol Cu}}{\text{l H}_2\text{O}}$	J J mp/min	t min.	$e^{\lambda t}$	J_0	r
10^{-3}	2456	0	1,00	2456	2456
10^{-2}	29558	5	1,00	29558	29558
10^{-1}	217217	10	1,01	219990	219990
1	31741	10	1,01	32058	1270000
10	5155	15	1,02	5232	2200000

Na rys. 7 przedstawiono zależność adsorpcji miedzi na sfalerycie od pH roztworu (w zakresie pH 2,8 - 5,1). Próby te prowadzono z roztworem CuSO_4 o stężeniu 10 mmol/l. W zakresie pH powyżej 5,1 na skutek hydrolizy jonu miedziowego następuje ilościowe wytrącenie miedzi na powierzchni sfalerytu. W kwaśnym środowisku (pH 2,8 - 5) nie obserwowano zmiany adsorpcji ze zmianą pH. Wynik taki odpowiada stwierdzonej [9] stałej koncentracji jonów Cu^{++} w środowisku kwaśnym poniżej pH = 5 i adsorpcji miedzi przez podstawienie jonów Zn^{++} w ZnS jonami Cu^{++} [8,10,11].

Na rys. 8 przedstawiono pomiary adsorpcji miedzi w zależności od pH przy początkowym stężeniu 10^{-1} mmol CuSO_4 /l. Przy takim stężeniu nie przekracza się iloczynu rozpuszczalności wodorotlenku miedzi, a zatem możliwy jest wtedy w szerokim zakresie pH pomiar adsorpcji. Otrzymana krzywa potwierdza wyniki Mitrofanowa [12].



Rys. 7. Adsorpcja miedzi na sfalerycie w zależności od pH przy stężeniu początkowym CuSO_4 10 mmol/litr



Rys. 8. Adsorpcja miedzi na sfalerycie w zależności od pH przy stężeniu początkowym $\text{CuSO}_4 \cdot 10^{-1}$ mmol/litr

Omówienie wyników

Zakres stężeń aktywatora w którym badano adsorpcję ksantogenianu amylogowego na sfalerycie [4] odpowiada tylko w zakresie stężeń CuSO_4 do 10^{-1} mmol/l wprost proporcjonalnej zależności między ilością zaadsorbowanej miedzi a stężeniem początkowym CuSO_4 podczas aktywacji. Stosowane w pomiarach adsorpcji ksantogenianu i miedzi ilości aktywatora pozwoliły na przebadanie procesu w zakresie stężeń przy których następuje wysycenie powierzchni blendy adsorbowaną miedzią (rys. 6).

Przy stężeniach niskich (10^{-3} - 10^{-1}) w warunkach pomiarowych następuje prawie całkowite usunięcie miedzi z roztworu. Zaobserwowano, że czas adsorpcji zależy od stężenia początkowego i przy aktywacji roztworami CuSO_4 o większym stężeniu proces przygotowania próby do flotacji (przed wprowadzeniem ksantogenianu) należy prowadzić około 6 minut. Wytrącanie się wodorotlenku miedzi w zakresie obojętnego pH może sugerować inny mechanizm osadzania Cu na powierzchni sfalerytu w tym zakresie pH. Doświadczenia flotacyjne przeprowadzone przez J. Steininger [9] potwierdzają taki wniosek, wykazując złą flotację blendy cynkowej w zakresie obojętnego pH.

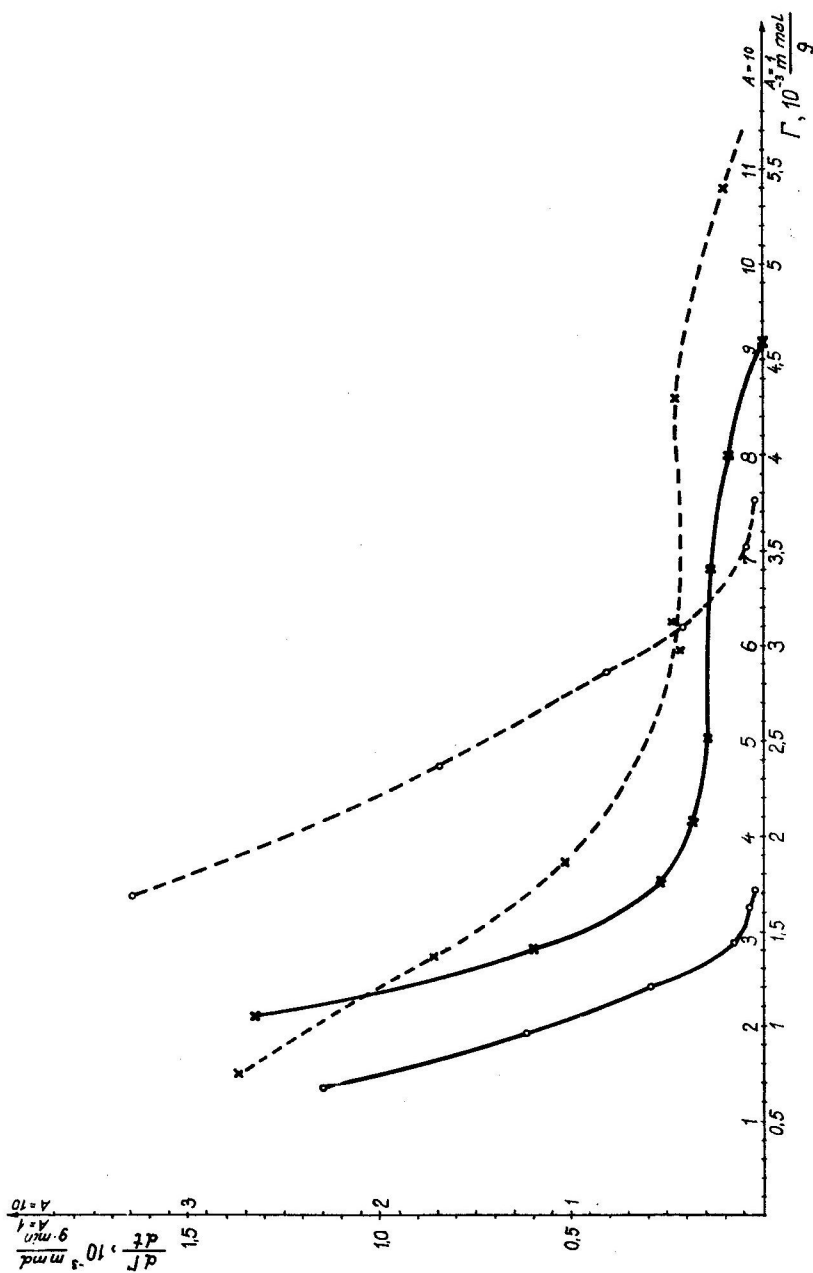
Całkowita ilość zaadsorbowanej miedzi na powierzchni sfalerytu jaką stwierdzono w wykonywanych pomiarach jest wielokrotnie większa od ilości podawanych w innych pracach [3,6]. W obu wymienionych pracach adsorpcja jonów miedzi odpowiadająca wysyceniu powierzchni sfalerytu wynosiła odpowiednio $1,31 \cdot 10^{-7}$ mol/g i $6 - 25 \cdot 10^{-7}$ mol/g. Ponieważ 1 atom miedzi reprezentuje powierzchnię $10,4 \text{ \AA}^2$ badanym próbom sfalerytu można więc przypisać powierzchnię rzędu $800 \text{ cm}^2/\text{g}$. Wartość ta odpowiadała w przybliżeniu powierzchni właściwej oznaczonej metodą BET.

Pomiary na sfalerycie z niecki bytomskiej wykonane w warunkach wysycenia powierzchni dały dla adsorpcji miedzi wartość $13 \cdot 10^{-6}$ mol/g co odpowiada pokryciu miedzią powierzchni około $8.000 \text{ cm}^2/\text{g}$. Przeprowadzone ostatnio - metodą BET sorpcji kryptonu w temperaturze ciekłego azotu - w Katedrze Chemii Górniczego AGH pomiary powierzchni właściwej sfalerytu użytego przez

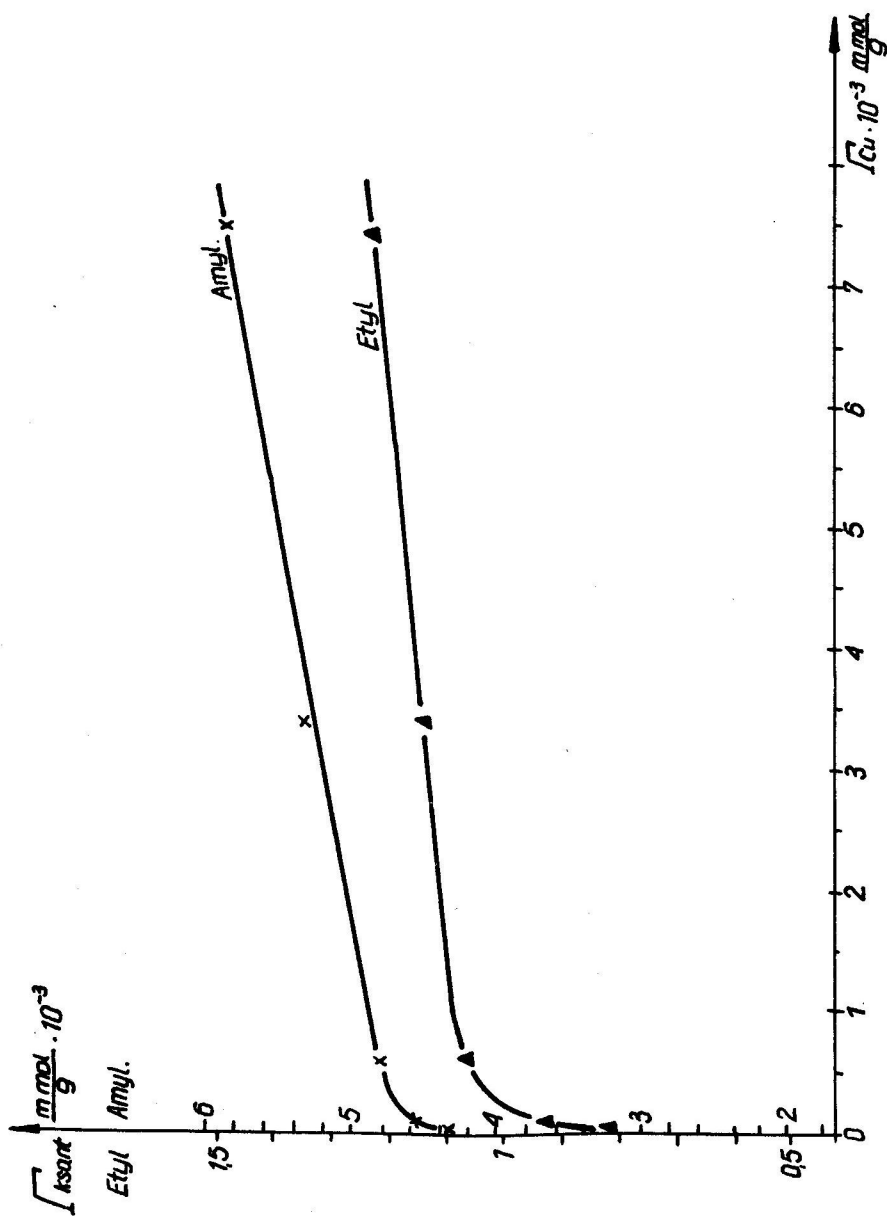
nas do tej serii doświadczeń średnio dały wynik około $1000 \text{ cm}^2/\text{g}$. Wynik ten sugeruje więc wielowarstwowe wnikanie jonów miedzi w głąb ziarn blendy cynkowej. Może to być związane ze stwierdzaną wielokrotnie metakoloidalną strukturą blendy z nieckii bytomskiej. Na marginesie podanej tu analizy pomiarów należałoby jeszcze przypomnieć, że w poprzednim opracowaniu [4] dla badanego sfalerytu podaliśmy $7,3 \text{ m}^2/\text{g}$. Wynik ten otrzymany był również metodą BET jednakże z adsorpcji chlorku etylu w temperaturze 0°C zgodnie z metodyką stosowaną w laboratoriach Katedry Chemii Fizycznej Politechniki Śląskiej. Obie porównywane tu próby sfalerytu wydzielane były z rudy w różnych okresach czasu, mogły się więc nieco różnić (patrz np. rys. 9) jednakże nie można na tej podstawie wytłumaczyć różnic dochodzących do dwóch rzędów wielkości. Należy jeszcze zwrócić uwagę, że wynik $1000 \text{ cm}^2/\text{g}$ otrzymany był w temperaturze ciekłego azotu, podczas gdy poprzedni wynik $73.000 \text{ cm}^2/\text{g}$ otrzymano w temperaturze 0°C . Kontrakcja zachodząca z pewnością przy obniżaniu temperatury nie może również tłumaczyć aż tak znacznych różnic. Dlatego też dalsze analizowanie opisanych tu zjawisk może być prowadzone dopiero po wyjaśnieniu tego zagadnienia.

Dla skorelowania adsorpcji miedzi i ksantogenianu amylogowego i etylowego naniesiono na rys. 10 wartości adsorpcji miedzi i odpowiadające im wartości adsorpcji ksantogenianów. Podobnie jak w pracy T. Yonezawy lecz tylko w zakresie mocniejszych aktywacji, uzyskano liniową zależność między adsorpcją miedzi a adsorpcją ksantogenianów. W zakresie słabej aktywacji sfalerytu można zauważyć, że już niewielka ilość aktywatora powoduje znaczny wzrost adsorpcji ksantogenianu. Może to sugerować, że początkowo miedź podstawia jony Zn^{++} jedynie na powierzchni sfalerytu, później wnika również w głąb minerału.

Z rys. 10 widać, że dla ksantogenianu amylogowego stosunek molowy zaadsorbowanego ksantogenianu do zaadsorbowanej miedzi w przybliżeniu równy jest jedności. Dla ksantogenianu etylowego stosunek ten w przybliżeniu ma się jak 1:4. Zatem adsorpcja ksantogenianu amylogowego jest ponad 4-krotnie większa od adsorpcji ksantogenianu etylowego. Trudno jest zrozumieć dlaczego



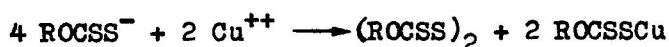
Rys. 9. Prędkość sorpcji miedzi na dwóch próbkach sfalerytu wydzielonego w różnych okresach czasu z tej samej rudy (próbkka nr 1 - ta sama co w doświadczeniach z ksantogenianem amylowym, próbkka nr 2 - ta sama co w doświadczeniach z ksantogenianem etylowym)



Rys. 10. Zależność adsorpcji ksantogenu od pokrycia miedzią
powierzchni sfalerytu

cząsteczka ksantogenianu etylowego adsorbuje się jedynie na co czwartym atomie Cu, podczas gdy na każdym atomie Cu adsorbuje się cząsteczka ksantogenianu amyłowego. Jak już podano, wszystko wskazuje na to, że powierzchnia sfalerytu użytego do doświadczeń z ksantogenianem amyłowym była bardziej rozwinięta. Na rys. 8 pokazano, że prędkość adsorpcji Cu prawie cały czas była niezmienna dla sfalerytu Nr 2 (użyty w badaniach adsorpcji ksantogenianu etylowego), podczas gdy wyraźnie zmienia się w czasie dla sfalerytu Nr 1 (użyty w badaniach adsorpcji ksantogenianu amyłowego). Nie wydaje się jednak, żeby mogło to tłumaczyć zaobserwowane różnice w adsorpcji ksantogenianu przy identycznej aktywacji CuSO_4 . Należy podkreślić, że podobną zależność stwierdził Yonezawa [3].

Reakcja ksantogenianu z miedzią zachodzi zgodnie z reakcją [13]:



Następuje więc równocześnie utlenienie części ksantogenianu do dwuksantogenu. Znaczenie tego ostatniego dla hydrofobizacji minerału siarczkowego było stwierdzane niejednokrotnie [14]. W cytowanej tu pracy [13] stwierdzono jednak, że stosunek zaadsorbowanego dwuksantogenu do ksantogenianu miedzi zmienia się wraz z pH. Ponadto stwierdzono również, że utlenienie ksantogenianu do dwuksantogenu zachodzi tym łatwiej im większy jest rodnik węglowodorowy ksantogenianu [15]. Można więc przypuszczać, że większa adsorpcja ksantogenianu amyłowego od ksantogenianu etylowego wynika z faktu, że ten pierwszy adsorbuje się w znacznych ilościach w postaci dwuksantogenu podczas gdy dla ksantogenianu etylowego stosunek ten jest znacznie niższy.

Tego rodzaju wnioski nie są zupełnie jednoznaczne w świetle wcześniejszych prac Płaksina [16], należy jednak pamiętać, że już wtedy zwrócono uwagę na wpływ zawartości żelaza w blendzie cynkowej na omawiane tu procesy.

LITERATURA

- [1] J. Steininger: Collector Ionization in Sphalerite Flotation with Sulfhydryl Compounds. Trans. of the Society of Mining Engineers AIME, September 1967, str. 251-257.
- [2] A.S. Joy, A.J. Robinson: Flotation. Recent Progress In SURFACE SCIENCE. Academic Press, New York - London 1964, vol. 2, str. 169-260.
- [3] T. Yonezawa: Eksperymental Study of Adsorption and Desorption of Xanthate by Sphalerite. Bull.Inst. Min.Metall. - Transactions of IMM 70/1961, nr 6 s., 329-353.
- [4] J. Girczys, J. Laskowski: Zjawiska towarzyszące adsorpcji ksantogenianu amylogowego na sfalerycie. V Seminarium: Fizykochemiczne problemy przeróbki mechanicznej kopalin. Wydział Górniczy Politechniki Śląskiej, Gliwice 1967 r.
- [5] S.J. Mitrofanow, W.G. Kusznikowa: Sorbcja kationow miedzi i cinka na niektórych minierałach. Sbornik naucznych trudow Ginewietnieta Nr 19, Metalurgizdat, Moskwa 1962, s. 34-39.
- [6] J.M. Bazanowa, S.J. Mitrofanow: K woprosu aktywacji i dezaktywacji cinkowej obmanki. Ibid, s. 75-87.
- [7] A.W. Kuroczkina, S.J. Mitrofanow: Adsorbcja miedzi i aktywacja molibdienita. Ibid, s. 96-102.
- [8] G.G. Eicholz, W.N. Roberts: The Adsorption of Tracers on Mineral Particles. Unitet Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy. Genewa 1958, vol. 19, s. 240-248.
- [9] J. Steininger: The Depression of Sphalerite and Pyrite by Basic Complexes of Copper and Sulphydryl Flotation Collectors. Trans. of the Society of Mining Engineers AIME, Marzec 1968, s. 34-42.
- [10] C.Du. Rietz: Chemisorption of collectors. Surface Chemistry, 1965 s. 21-37.

- [11] A.M. Gaudin: Flotacja. Wyd. Śląsk, Katowice 1963.
- [12] S.I. Mitrofanow: Sielektiwnaja flotacija. Wyd. II. Izdat. Nedra, Moskwa 1967, s. 267.
- [13] R.E. Coleman i inni: Infrared Studies of Products of the Reaction between Activated Zinc Sulfide and Potassium Ethyl Xanthate. Trans. of the Society of Mining Engineers AIME, December 1967, s. 408.
- [14] J. Leja i inni: Xanthate Adsorption Studies Using Infra-red Spectroscopy. Trans. IMM, t. 72, 1962-63, s. 407.
- [15] E. Wottgen, D. Luft: Untersuchungen zur Sammler wirkung der Xanthogenate. Freiburger Forschungshefte, A 437, 1968, s. 23-29.
- [16] I.N. Plaksin i inni: Izv. Ak. Nauk SSSR, OTN, Nr 5, 1954, s. 95; Ibid, Nr 8, 1954, s. 123.