

Jerzy SZCZYPA
ZAKŁAD CHEMII FIZYCZNEJ UMCS
LUBLIN

O MECHANIZMIE AKTYWUJĄCEGO DZIAŁANIA SIARCZKÓW
PODZAS FLOTACYJNEGO WYNOŚZENIA WAPIENI
TOWARZYSZĄCYCH SIARCE

Jedną z trudności technologii flotacji siarki jest częściowa flotowalność wapieni towarzyszących rudzie tarnobrzesckiej. Wapienie mimo ich odrębnych właściwości powierzchniowych, w stosunku do siarki, ulegają współflotacji łącznie z kopaliną użyteczną. W efekcie tego zjawiska obserwuje się dużo stosunkowo grubych ziarn wapienia, których ilość wyraźnie wzrasta w miarę przedłużania się czasu flotacji.

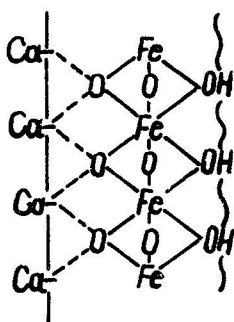
W kilku naszych wcześniejszych pracach^{1,5} wykazaliśmy, iż jedną z przyczyn flotacyjnego uaktywniania się wapienia, jest obecność siarczków i siarkowodoru zawartego w kopalniach wodach złożowych. Przeprowadzone przez nas doświadczenia wykazały, że wzrost stężenia jonów siarczkowych w zawieszinie flotacyjnej powodował wyraźny wzrost szybkości flotacji i wyniesienia minerału do piany, kosztem jednak bardzo zaniżonej zawartości siarki w koncentrat¹. Na tej podstawie wyprowadzono wniosek, że jony siarczkowe winny ulegać adsorpcji na powierzchni wapienia odpowiednio ją modulując.

Wniosek ten został potwierdzony na drodze bezpośrednich pomiarów adsorpcji jonów siarczkowych na kalcycie², a jako mechanizm procesu postulowano w cytowanej pracy tworzenie się powierzchniowych siarczków wapnia. Ponieważ jednak siarczki wapnia ulegają w wodzie hydrolizie, co niwelowałoby ich szkodliwe działanie w procesie flotacji, wysunięto przypuszczenia, iż dużą rolę w aktywującym działaniu siarczków na powierzchni wapienia mogą odgrywać ewentualne zanieczyszczenia tego minerału jonami metali wielowartościowych np. żelaza⁶. Jony żelazowe, których znaczne ilości znajdują się w wapieniu towarzyszącym siarce tarnobrzesckiej winny tu odgrywać szczególną rolę jeżeli zważymy, że jon Ca^{+2} posiada podobny promień do jonu Fe^{+2} . Stąd istnieje możliwość tworzenia kryształów mieszanych z wbudowanymi w wapień jonami żelaza. Obok tego jony żelazowe wykazują znaczną zdolność do okluzji na kryształach kalcytu, tworząc na tym minerale powierzchnię, uwodnione tlenki żelaza. Obecność przeto tego typu zanieczyszczeń w wapieniu towarzyszącym siarce winno powodować tworzenie, w silnie alkalicznych środowiskach siarczków, trudno rozpuszczalnych siarczków żelaza, na których może nastąpić dalsza adsorpcja jonów siarczkowych. Przyjęcie takiego modelu tłumaczyłoby, z jednej strony specyficzną adsorpcję jonów siarczkowych na powierzchni wapienia, z drugiej zaś aktywację tego minerału. Poznanie w związku z

tym roli i charakteru tego typu zanieczyszczeń na powierzchni minerału, o-
bok aspektów ściśle poznawczych, pozwoli na wyciągnięcie szeregu ważnych z
praktycznego punktu widzenia wniosków. Omówione zjawisko stało się przed-
miotem naszych bardziej szczegółowych dociekań.

Szczególnie istotnym dla poznania mechanizmu aktywacji wapienia, wydaje
się poznanie budowy i charakteru tworzących się związków powierzchniowych
jako zanieczyszczeń. Badanie charakteru tych połączeń prowadzono poprzez po-
miary adsorpcji jonów siarczkowych na odpowiednio modulowanych jonami że-
łaza powierzchniach krystalicznego węglanu wapnia⁷.

Analiza uzyskanych danych doświadczalnych pozwala przyjąć, że na powierzch-
ni minerału podczas jego modulacji jonami żelazowymi, tworzą się uwodnione
tlenki żelaza, których strukturę przedstawia schematycznie rysunek 1^{8,9}.



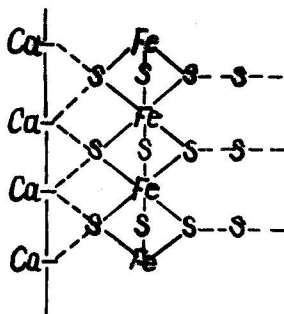
Rys. 1

Zachodzący na takich powierzchniach proces adsorp-
cji jonów siarczkowych, jest procesem konkurencyj-
nym w stosunku do wolnej, niezajętej przez żelazo
powierzchni marmuru. W pierwszym rzędzie przy nie-
wielkich stężeniach siarczków w roztworze, następuje
adsorpcja na centrach aktywnych powierzchni, utworzo-
nych z tlenku żelazowego, z utworzeniem odpowied-
nich połączeń chemicznych. Dopiero gdy w wyniku ad-
sorpcji siarczków wytworzą się siarczki żelaza, war-
tość adsorpcji gwałtownie rośnie, co odpowiada two-
rzeniu się wielosiarczków, jako wynik adsorpcji po-
liwarstwowej. Mecklenburg i Rhodt¹⁰ podają, że wie-
losiarczki metali alkalicznych tworzą z żelazem po-
łączenia sulfitowe, niestechiometryczne typu addycyj-
nego (FeS_xS). W omawianym przypadku mając na uwa-

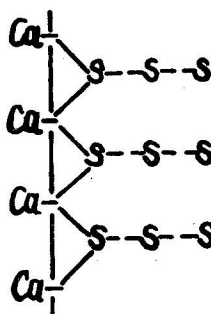
dze wysoką wartość adsorpcji, należy przyjąć tworzenie się tego typu połą-
czeń⁷. Podobne zachowanie się jonów siarczkowych podczas procesów adsorp-
cyjnych na minerałach siarczkowych zaobserwował I.N. Płaksin¹¹. Stosunki
stechiometryczne tworzących się połączeń oraz odpowiednio ilości warstewek
powierzchniowych siarczków zależą od pierwotnej ilości tlenku żelaza na po-
wierzchni marmuru, jak i stężenia siarczku w roztworze. W omawianych do-
świadczeniach, w badanych zakresach stężeń stwierdzono, że przy granicz-
nych stężeniach siarczków i niewielkiej ilości powierzchniowego tlenku że-
łaza, stosunek Fe/S jest jak 1:32. Odpowiada to 16 warstwom powierzchni-
wym adsorbentu. Wzrost ilości uwodnionego tlenku żelaza na minerale dawał
przy stałym stężeniu siarczków malejące grubości pokryć, jako wynik proce-
sów adsorpcyjnych.

Schematycznie, tworzenie się omawianych połączeń można przedstawić jak na
rys. 2 1 3.

Rysunek 2 odpowiada strukturze wytworzonego wilosiarczku żelaza, a rysunek
3 przedstawia połączenia powierzchniowe powstające na wolnej, nie zajętej
przez żelazo, powierzchni minerału.

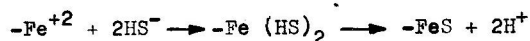


Rys. 2

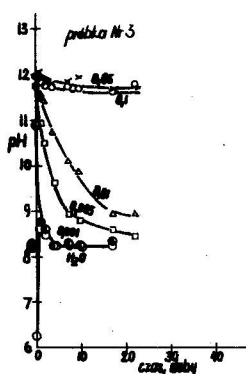


Rys. 3

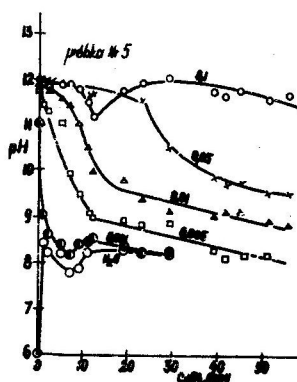
Procesy adsorpcji siarczków na modulowanych jonami żelaza powierzchniach marmuru prowadzą do spadku pH środowiska adsorpcji. Śledzenie procesów ustalania się równowagi pomiędzy minerałem, a roztworem informują, że omawiane zjawisko przebiega dwuetapowo. W etapie pierwszym, następuje adsorpcja jonów siarczkowych, głównie na centrach aktywnych utworzonych z jonów Fe. Omawiany w tym etapie (tzw. równowaga "pierwotna") spadek pH środowiska jest tłumaczony następującą reakcją powierzchniową:



Reakcja tłumaczy uwalnianie się jonów wodorowych i związany z tym spadek pH. Z drugiej strony na wolnej od żelaza powierzchni minerału, w alkalicznych środowiskach, zachodzą reakcje prowadzące do wytworzenia się powierzchniowego $-\text{CaOH}^{12}$, oraz zastępowanie jonów OH^- jonami S^{-213} . Ponieważ jednak szybkość reakcji pierwszej jest o wiele większa, stąd więcej uwalnianych się jonów wodorowych i spadek pH środowiska podczas ustalania się tzw. równowagi "pierwotnej". W etapie drugim (przy niewielkich stężeniach siarczków w roztworze), następuje dalsze tworzenie się powierzchniowego CaOH i uwalnianie się w wyniku tej reakcji jonów wodorowych, co powoduje dalszy wzrost stężenia jonów wodorowych. Stąd w efekcie, przy niewielkich stężeniach siarczków, wobec ich praktycznego wychwycenia przez powierzchnię obserwujemy procesy takie, jakie zachodzą gdy czysty kalcyt zanurzymy do wody redest. Układ taki dąży do pH odpowiadającego zerowemu ładunkowi powierzchni minerału równego 8,2¹². Opisywane zjawisko przedstawia rys. 4. Wobec znacznych pokryć powierzchni minerału uwodnionymi tlenkami żelaza, czas ustalania się równowagi układu jest znacznie dłuższy, a pH odpowiadające zerowej wartości ładunku powierzchni minerału waha się w granicach 10-11. Powierzchnia tak modulowanego minerału jest niejako powierzchnią FeS , a punkt równoważny odpowiada wartości jaką posiada czysty siarczek żelaza. Przedstawione zmiany są zilustrowane na rysunku 5.



Rys. 4.



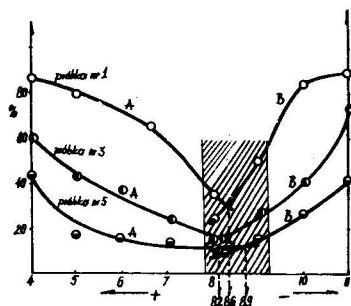
Rys. 5

Opisywany układ można więc rozpatrywać jako złożony z dwóch związków FeS i CaCO_3 . Dla pierwszego jonami potencjałotwórczymi są jony Fe i S , ale wobec znikomej rozpuszczalności tego związku w alkalicznym środowisku oraz dużej przewagi jonów OH , obecność niewielkiej ilości FeS na powierzchni minerału, praktycznie nie wpływa na przesunięcie się punktu równoważnego. Dopiero znaczne ilości siarczku żelaza przesuwają punkt równoważny minerału.

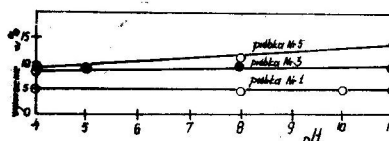
Wytworzone na powierzchni marmuru siarczki żelaza zmieniają właściwości powierzchniowe tego minerału. Zmiany te winny się także przejawiać w odmiennym zachowaniu się flotacyjnym tak modulowanego węglanu wapnia. Badania zmian flotowalności minerału dokonywano poprzez próby flotacji modulowanego siarczkami żelaza marmuru, wobec siarczanu dodecylowego i octanu lauryloaminy, w zależności od pH ¹⁴. Jako wynik tych prób otrzymano wyraźne zmniejszenie flotowalności minerału, w miarę wzrostu ilości siarczku na powierzchni marmuru. Jak to widać z rysunku 6, przedstawiającego flotację 3 prób wobec zmiennego pH , przy stałym stężeniu zbieraczy, najslabiej jest flotowany minerał oznaczony jako próba nr 5, na powierzchni którego ilość siarczku wynosi 93%. W tym przypadku mamy do czynienia niejako z flotacją siarczku żelaza, który nie jest wynoszony do koncentratu przy pomocy stosowanych tu zbieraczy. Opisywane próby flotacji pozwalają jednocześnie na wyznaczenie tą drogą punktu odpowiadającego zerowemu ładunkowi powierzchni minerału. Przy założeniu bowiem jedynie elektrostatycznego charakteru oddziaływań kolektora z powierzchnią mineralną, flotacja przy pomocy odpowiedniego zbieracza zachodzi tym lepiej im dalej od punktu równoważnego znajduje się minerał. W punkcie odpowiadającym zerowej wartości ładunku powierzchni, flotacja minerału, za pomocą obu kolektorów jest minimalna. Zmiana charakteru powierzchni minerału, poprzez jego modulację siarczkami, objawia się także wzrostem jego hydrofobowych właściwości¹⁴. Przedstawione na rysunku 7 próby flotacji w rurce Hallimonda, informują, że przy znacz-

nych pokryciach powierzchni minerału siarczkami, wyniesiona zostaje pod działaniem dodekamu około 15% ilość minerału.

Przedstawione doświadczenia uzasadniają mechanizm współflotacji wapienia, aktywowanego siarczkami, w warunkach doświadczenia modelowego.

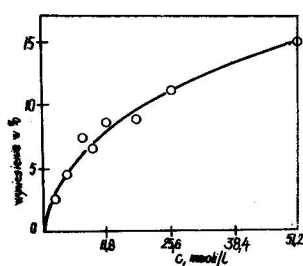


Rys. 6



Rys. 7

Omawiane doświadczenia potwierdzają wyniki flotacji mlewa wapienia klasy $-0,2 + 0,063$ mm, otrzymanego z okazów mineralogicznych tego minerału towarzyszącego rudzie tarnobrzeskiej. Ponieważ wapienie te zawierają około 5% tlenków żelaza należy się spodziewać, że w obecności siarczków winny się tworzyć siarczki żelaza powodujące częściową flotowalność tego minerału za pomocą kolektorów apolarnych. Przeprowadzone doświadczenia, których ilustracją jest rys. 8, potwierdzają ten wniosek. Jak widać z rysunku wzrost stężenia jonów siarczkowych w zawieszynie flotacyjnej, powoduje wyniesienie coraz to większej ilości osiarkowanego wapienia do piany. I tak przy stężeniu ok. $51,2$ mmol/l Na_2S , co odpowiada średniej zawartości siarczków w kopalnianych wodach złożowych, ilość wyflotowanego do piany wapienia wynosi 15%



Rys. 8

Podobne ilości wapienia obserwuje się podczas flotacyjnego wzbogacania siarki w koncentraty flotacji pierwszej. Przedstawione wyniki tłumaczą więc mechanizm aktywacji wapienia. Należy podkreślić, że problem współflotacji węglanu wapnia, łącznie z kopaliną użyteczną, jest zagadnieniem o wiele szerszym, nieograniczającym się jedynie do flotacji rudy siarkonośnej. Tak np. przy flotacji rud cynkowo-ołowiowych zachodzi konieczność siarczowania nadawy. Wobec znacznych ilości żelaza, którym jest impregnowany kalcyt towarzyszący rudzie, problem tworzenia się pokryć siarczku żelaza na tym mineralu jest zagadnieniem dość istotnym. Podobnie, trudności w siarczowaniu cerusytu, podczas jego flotacyjnego wzbogacania, związane z zawyżonymi rozchodami siarczków, można wytłumaczyć powstawaniem zaokludowanych siarczków na kalcycie.

LITERATURA

- ¹Waksmundzki A., Szczypa J., Wójcik W. Biuletyn "S" 9, 545 (1966).
 - ²Szczypa J., Waksmundzki A., Wójcik W. Ann.UMCS XXI, secAA, 9,93 (1967).
 - ³Szczypa J., Waksmundzki A., Chibowski E., Wójcik W. Przem.Chem. 5,277 (1969).
 - ⁴Szczypa J., Waksmundzki A., Chibowski E. Przem.Chem. 7,405 (1969).
 - ⁵Waksmundzki A., Szczypa J., Wójcik W., Chibowski E., Przem.Chem. w druku.
 - ⁶Szczypa J., Przem.Chem. w druku.
 - ⁷Szczypa J., Przem.Chem. w druku.
 - ⁸Parks G.A., de Bruyn P.L. J.Phys.Chem 6,967 (1962).
 - ⁹Ahmed S.M., Maksimov D., can.J.Chem 46, 3841 (1965).
 - ¹⁰W. Mecklemburg, Rhodt V. Mitt.Mineral. 35, 34 (1917), Z.anogr.Chem.102. 142 (1918).
- Gemelins Handbuch der anorganisch. Chemie.
- ¹¹Plaksin I.N. i wsp. Izv.A.N. CCCP OTN 8,123 (1954)
 - ¹²Sumasundaran P., Agar G.E., J.Coll.Inter.Sci. 24, 433 (1967).
 - ¹³Szczypa J. Przem.Chem. w druku.
 - ¹⁴Szczypa J. Rudy i Metale Nieżelazne w druku.