

Janusz J. LEKKI *

FLOTOMETRYCZNA OCENA FLOTOWALNOŚCI NATURALNEJ, BEZKOLEKTOROWEJ ORAZ KSANTOGENIANOWEJ MINERAŁÓW SIARCZKOWYCH

Opierając się na diagramach równowag metastabilnych minerałów siarczkowych zdefiniowano hydrofobowość i flotowalność: naturalną, bezkolektorową i ksantogenianową. Przyjmując, że przyczyną hydrofobowości bezkolektorowej są produkty utleniania, tj. siarka lub kowelin zajmujące powierzchnię zgodną z ich stechiometrycznym udziałem w reakcjach anodowych, obliczono maksymalne średnice ziaren, które jeszcze mogą flotować. Przyjmując za Warkiem, że w roztworach ksantogenianu osiągnęte są kąty zwilżania 60° , we flotacji dwuksantogenem zaś 70° obliczono średnice ziaren flotujących. Pokazano, że między obliczonymi średnicami ziarna D_1^0 a wyznaczonymi w dotychczasowych badaniach flotometrycznych, określających hydrofobowość (flotacja ziaren pojedynczych) istnieje zależność liniowa o współczynniku korelacji równym 0,99, zaś określającymi bezkolektorową flotowalność (flotacja zbioru ziaren) (D_z , cm) istnieje zależność, którą można opisać równaniem paraboli:

$$\left(D_1^0 - 0,01\right)^2 = 0,415D_z (\pm 0,003)$$

flotowalność ksantogenianową i dwuksantogenową natomiast równaniem:

$$\left(D_1^0 - 0,03\right)^2 = 0,144D_z (\pm 0,003) \quad (D_1, D_z \text{ w cm})$$

Zależności te eliminują wpływ agregacji ziaren na flotację, pozwalając z oszacowanych lub obliczonych średnic ziaren D_1 obliczyć wskaźnik flotometryczny $L_{50} = D_z \rho'$, gdzie ρ' jest gęstością ziarna w wodzie w $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Flotowalność zbioru ziaren w rurce Hallimonda oceniana flotometrycznym wskaźnikiem $L_{50\text{max}}$ wynika z termodynamiki układu oraz energii międzyfazowej na trzech granicach faz.

HYDROFOBOWOŚĆ A FLOTOWALNOŚĆ

Hydrofobowość charakteryzuje się kątem zwilżania. Jest to kąt jaki tworzy kropla wody na powierzchni mineralnej lub pęcherzyk powietrza kontaktujący się z minerałem zanurzonym w wodzie. Graniczny kąt zwilżania będący funkcją

* Katedra Przeróbki Kopalni i Utylizacji Odpadów, Politechnika CEI'ska, ul Akademicka 2, 44-101 Gliwice.

termodynamiczną procesu przytwierdzenia ziarna do pęcherzyka decyduje o flotacji. Mogą flotować jedynie substancje hydrofobowe na których tworzy się określony kąt zwilżania. Parametr ten nie opisuje jednak procesu przytwierdzenia ziarna do pęcherzyka, tj. podstawowego aktu flotacji, ponieważ nie uwzględnia oporów jakie zachodzą podczas zbliżania się tych obiektów. Opory te powstają wskutek pojawienia się warstw hydratacyjnych na powierzchni mineralnej (Laskowski 1969).

Hydrofobowość powierzchni minerałów można też charakteryzować kątem, dla którego zachodzi podczas flotacji odrywanie pęcherzyka od ziarna o maksymalnej średnicy, stosując uproszczone równanie Scheludki i wsp. (Scheludko i in. 1976). Równanie to opisuje równowagę pomiędzy kapilarną siłą przytwierdzenia ziarna do pęcherzyka a grawitacyjnymi siłami odrywającymi. Stanowi ono dobre przybliżenie dla kątów mniejszych od 40°. Równanie uwzględniające pozostałe składowe sił odrywających podał Drzymała (Drzymała 1994b):

$$0,5\pi D_{\max} \delta (1 - \cos \beta_d) - \left(\frac{1}{6} \pi D_{\max}^3 \rho_p g - \frac{1}{8} \pi D_{\max}^3 \rho_w g \right) \left\{ \frac{2}{3} + \cos \frac{\beta_d}{2} - \frac{1}{3} \cos^3 \frac{\beta_d}{2} \right\} - 0,25\pi D_{\max}^2 (1 - \cos \beta_d) \left(\frac{\rho}{R} - R \rho_w g \right) = 0 \quad (1)$$

gdzie:

- D_{\max} – średnica ziarna,
- β_d – kąt odrywu,
- R – promień pęcherzyka,
- g – przyspieszenie ziemskie,
- ρ_p – gęstość ziarna,
- ρ_w – gęstość wody,
- δ – napięcie powierzchniowe na granicy faz woda/pęcherzyk.

Opisanie zjawiska przytwierdzenia ziarna do pęcherzyka za pomocą kąta odrywu staje się możliwe, ponieważ obliczone za pomocą równania (1) kąty odrywu uwzględniają opory kinetyczne. Wyznacza się je bowiem flotując pojedyncze ziarna danego minerału. Stąd wydaje się celowe wprowadzenie terminu hydrofobowość flotacyjna dla podkreślenia, że wyznaczony kąt odrywu uwzględnia opory kinetyczne wynikające z istnienia na powierzchni warstw hydratacyjnych.

Hydrofobowość flotacyjna nie pozwala jeszcze określić flotowalności rozumianej jako flotacja zbioru ziaren, bo, jak pokazano w pracy Lekkiego i Drzymały (1990), średnica maksymalnych ziaren flotowanych pojedynczo jest zawsze większa niż flotowanych ze zbioru ziaren utworzonego wskutek ich agregacji D_z . Pokazano, że dla wielu zbiorów ziaren minerałów spełniona jest zależność liniowa:

$$L_{\max} = D_z \rho' \quad (2)$$

flotacja ziaren pojedynczych zaś spełnia zależność:

$$D_z^2 \rho' = \text{const} \quad (3)$$

gdzie L_{\max} jest wskaźnikiem flotometrycznym, ρ' zaś gęstością ziarna w wodzie.

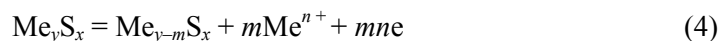
Zależność między średnicami flotowanych pojedynczych ziaren a ziaren flotowanych ze zbioru pozwala dopiero na opis flotowalności za pomocą hydrofobowości flotacyjnej.

Dotychczasowe dane flotometryczne dotyczące flotacji minerałów siarczkowych są fragmentaryczne. Brak jest systematycznych pomiarów flotowalności ziaren pojedynczych oraz flotacji zbioru ziaren wykonanych na minerałach tego samego pochodzenia. Stwierdzono (Lekki, Drzymała 1990), że flotacja bezkolektorowa zbioru ziaren zachodzi od wyniesienia mechanicznego $L_{50} = 0,022 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}$ do $L_{50\max} = 0,14 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}$. We flotacji ksantogenianowej (Lekki, Drzymała 1991) maksymalne wskaźniki flotometryczne wynoszą odpowiednio $L_{50\max} = 0,34 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}$, $L_{50\max} = 0,44 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}$. Wyznaczono też maksymalne średnice flotowanych pojedynczo ziaren: siarki (Lekki, Drzymała 1990), pirytu (Drzymała 1994), chalkozynu i bornitu (Galda 1997) oraz galeny pokrytej parafiną (Drzymała 1997) lub dwuksantogenem (Lekki, Drzymała 1990). Celem pracy jest wykazanie, że flotowalność ziaren pojedynczych wynika z pojawienia się na powierzchni minerałów siarczkowych hydrofobowych faz (zgodnych z termodynamiką układu równowag metastabilnych), powodujących zmianę energii międzyfazowej na trzech granicach fazowych. Flotowalność zbioru ziaren w rurce Hallimonda natomiast, oceniana flotometrycznym wskaźnikiem $L_{50\max}$, dodatkowo uwzględnia jeszcze agregację ziaren.

ZASTOSOWANIE DIAGRAMÓW Eh–pH DO INTERPRETACJI HYDROFOBOWOŚCI I FLOTOWALNOŚCI NATURALNEJ, BEZKOLEKTOROWEJ I KSANTOGENOWEJ

Hydrofobowość i flotowalność naturalna oraz bezkolektorowa

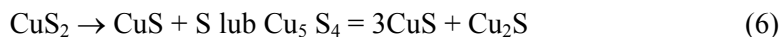
Pierwszym etapem utleniania minerałów siarczkowych jest utworzenie powierzchni wzbogaconej w siarkę zgodnie z reakcją (Buckley i in. 1984, 1985), (Buckley, Woods 1984):



Powierzchnie takie są hydrofobowe i minerały mogą flotować bezkolektorowo. Dopiero następne etapy prowadzą do wydzielenia siarki:



zaś dla minerałów miedzionośnych do wydzielenia nietrwałych w tym układzie produktów, tj. CuS_2 i Cu_5S_4 , rozkładających się do kowelinu i siarki lub kowelinu i chalkozynu:



Zgodnie z propozycją stosowania diagramów równowag reakcji metastabilnych dla interpretacji flotowalności (Lekki 1993) dla tych układów są rozważane sumaryczne reakcje metastabilne które zebrano w tabeli 1.

Tabela 1. Metastabilne reakcje utleniania minerałów siarczkowych w środowisku kwaśnym

$\alpha \text{ZnS} - 2e = \text{Zn}^{2+} + \text{S}$	$E^\circ = 0,265$
$\text{Cu}_5\text{FeS}_4 - 2e = \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}_2\text{S} + 3\text{CuS}$	$E^\circ = 0,070$
$\text{CuFeS}_2 - 2e = \text{Fe}^{2+} + \text{CuS} + \text{S}$	$E^\circ = 0,228$
$\text{FeS}_2 - 2e = \text{Fe}^{2+} + 2\text{S}$	$E^\circ = 0,367$
$\text{PbS} - 2e = \text{Pb}^{2+} + \text{S}$	$E^\circ = 0,354$
$\text{Cu}_2\text{S} - 0,08e = 0,04\text{Cu}^{2+} + \text{Cu}_{1,96}\text{S}$	$E^\circ = 0,458$
$\text{Cu}_2\text{S} - 2e = \text{Cu}^{2+} + \text{CuS}$	$E^\circ = 0,502$
$\text{CuS} - 2e = \text{Cu}^{2+} + \text{S}$	$E^\circ = 0,618$

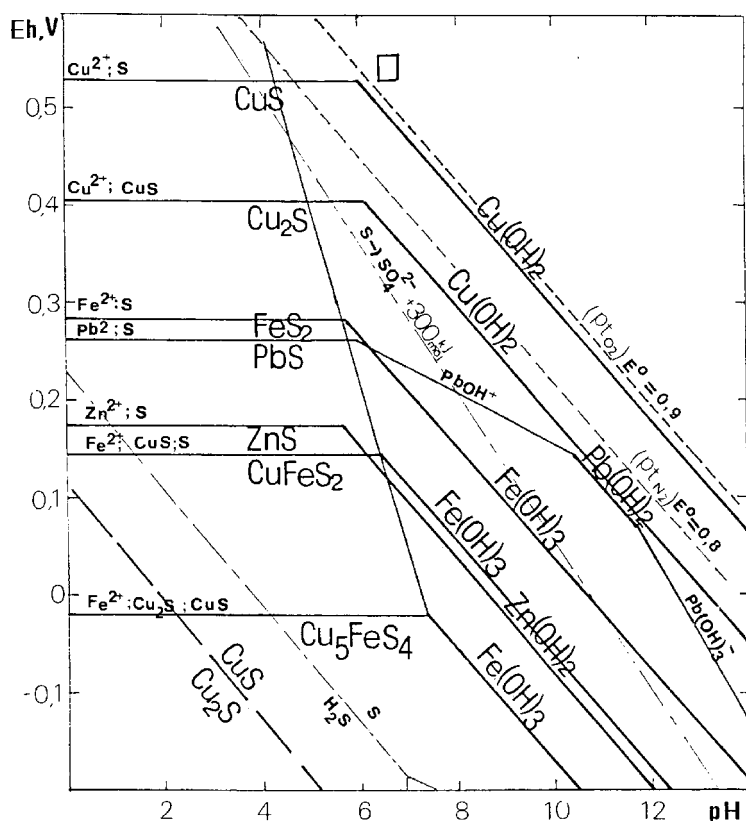
Dla zilustrowania termodynamicznych zależności na rys.1 pokazano linie równowag metastabilnych reakcji anodowego utleniania minerałów siarczkowych dla stężenia form jonowych $0,001 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ w roztworach pozbawionych CO_2 . Dla uproszczenia rysunku pominięto reakcje w środowisku silnie kwaśnym oraz silnie alkalicznym. Poniżej linii równowagowych podano wzór chemiczny danego minerału siarczkowego, powyżej zaś – wszystkie produkty reakcji w środowisku kwaśnym. W środowisku alkalicznym jony metali przechodzą w wodorotlenki metali stąd na rysunku nie zaznaczono już pozostałych produktów, ograniczając się jedynie do wzoru chemicznego danego wodorotlenku. Cienkimi liniami przerywanymi pokazano też równowagi reakcji między siarką a siarkowodorem oraz jonami HS^- . Reakcje te należy uwzględnić nawet wtedy, gdy siarczek sodu nie jest wprowadzany do roztworu, ponieważ siarka może pojawić się na powierzchni jako produkt utleniania. Wtedy w reakcji katodowej może dochodzić do wydzielania H_2S lub HS^- .



lub w przypadku niestechiometrycznych siarczków do reakcji:



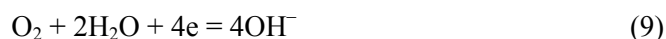
Pojawienie się siarkowodoru w układzie $\text{Cu}_2\text{S} - \text{H}_2\text{O}$ prowadzi do kowelinizacji chalkozynu. Równowagę takiej reakcji ilustruje gruba prosta przerywana na dole wykresu.



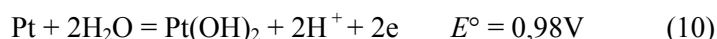
Rys.1. Linie równowag metastabilnych reakcji anodowego utleniania minerałów siarczkowych w roztworach bez CO₂ dla stężenia form jonowych równego 0,001 kmol·m⁻³

Dowodem na istnienie równowag metastabilnych ustalających się z wydzieleniem siarki jest to, że do utlenienia siarki do jonów siarczaniowych potrzeba znacznych nadpotencjałów. Według Petersa (1986) nad napięcie to odpowiada energii swobodnej reakcji, równej 300 kJ·mol⁻¹. Linie równowagi reakcji utlenienia siarki do jonów siarczaniowych z uwzględnieniem nadpotencjału pokazano na rysunku jako prostą przerywaną.

Odwracalny potencjał normalny elektrody tlenowej na platynie, odpowiadający reakcji:



którego wartość obliczona wynosi 1,23V, trudno jest zrealizować doświadczalnie. Ustalenie się potencjału odwracalnego jest utrudnione wskutek pokrywania się platyny tlenkiem lub wodorotlenkiem:



W wyniku tego na platynie powstają potencjały mieszane. Według Natarajana i Iwasakiego (1973, 1974) w roztworach napowietrzonych otrzymuje się eksperymentalną wartość potencjału:

$$E_{Pt} = (\text{od } 0,9 \text{ do } 0,95) - 0,059 \text{ pH} \quad (11)$$

zaś w odpowietrzonych:

$$E_{Pt} = 0,8 - 0,059 \text{ pH} \quad (12)$$

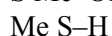
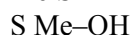
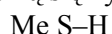
Obie proste eksperymentalne w postaci linii przerywanych pokazano w górnej części rys. 1. Elektroda platynowa mierzy potencjał redoks–Eh jedynie w roztworze odpowietrzonym, kiedy w roztworze jest zdefiniowana para redoks.

Rysunek 1 może być pomocny do interpretacji hydrofobowości oraz flotowalności naturalnej i bezkolektorowej. Jeżeli przyjmiemy, że w roztworze o określonym Eh oraz pH odsłaniana jest powierzchnia minerału (jak podczas mielenia), oznacza to, że w roztworze nie ma jonów siarczkowych lub siarkowodoru. Dla takiego układu minerał może posiadać hydrofobowość i flotowalność naturalną jedynie w obszarze swej odporności elektrochemicznej, tj. w warunkach stabilności fazy danego siarczku. Warunki takie odpowiadają jedynie wartościom Eh–pH poniżej linii równowagowych dla danego minerału siarczkowego. Powyżej linii równowagowych może zachodzić utlenianie minerału z wydzieleniem hydrofilnych jonów metalu lub hydrofilnej fazy wodorotlenku metalu wraz z fazami stałymi, tj. siarką lub kowelinem względnie chalkozynem. Właśnie hydrofobowość tych faz stałych może być przyczyną flotowalności bezkolektorowej, jeżeli fazy te gromadzą się na powierzchni minerałów siarczkowych. Hydrofobowość wywołana obecnością siarki na powierzchni minerału siarczkowego jest możliwa jedynie w zakresie potencjałów od potencjału równowagowego danej reakcji anodowego utleniania do nadpotencjału, przy którym zachodzi utlenienie siarki do hydrofilnych jonów siarczanowych.

Dla bornitu, chalkopirytu i pirytu zaproponowano wprowadzenie reakcji inicjujących utlenianie (Lekki 1993), (Lekki, Chmielewski 1990), (Chmielewski, Lekki 1990). Obszar stabilności tych minerałów jest poszerzony do potencjałów równowagowych odpowiednich reakcji inicjujących utlenianie. W tym obszarze Eh–pH posiadają one hydrofobowość naturalną. Kiedy powierzchnia minerału siarczkowego jest odsłaniana w natlenionych roztworach wodnych ($E_{Pt}^0 = \text{od } 0,9 \text{ do } 0,95 \text{ V}$) wszystkie minerały siarczkowe będą hydrofilne, ponieważ w tych warunkach może utleniać się kowelin oraz siarka (nadpotencjał reakcji utleniania siarki do hydrofilnych jonów siarczanowych zostaje przekroczony). Interpretację taką potwierdzają wyniki bezkolektorowej flotacji rudy miedzi z Polkowic (Lekki 1996) mielonej w otwartym ucieraku agatowym. W takich warunkach Eh–pH otrzymane uzyski są zbliżone do wychodów. Kiedy rudę mielono w młynie stalowym (Eh = 0,2 V) otrzymano uzyski 60% dla 30% wychodów. Podobnie można wyjaśnić pomiary hydrofobowości minerałów siarczkowych z LGOM (Drzymała i in. 1993), (Drzymała, Bigosiński 1995). Na rysunku prostokątem oznaczono zakresy Eh–pH odpowiadające

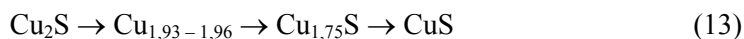
danym pomiarowym. Jest widoczne, że obszar pomiarowy odpowiada warunkom utleniania siarki do jonów siarczanowych i, jak pokazują dane Drzymały i wsp. (1993), wszystkie minerały są hydrofobowe w niewielkim stopniu.

Znane z literatury testy flotowalności minerałów w funkcji potencjału, porównane z wynikami dotyczącymi obszarów dominacji faz na diagramach równowag metastabilnych (Lekki 1993) wykazują, że w obszarach stabilności: PbS, FeS₂, Cu₂S, Cu₅FeS₄ czy CuFeS₂ flotuje jedynie galena, a pozostałe minerały są hydrofilne i nie flotują. Jest to dowodem, że powierzchnia minerałów siarczkowych reaguje z wodą i tworzą się hydrofilne związki powierzchniowe o budowie:



zgodnie z propozycją przedstawioną w pracy Suna i Forslinga (1992) dla galeny oraz dla sfalerytu (Ronngren i in. 1991).

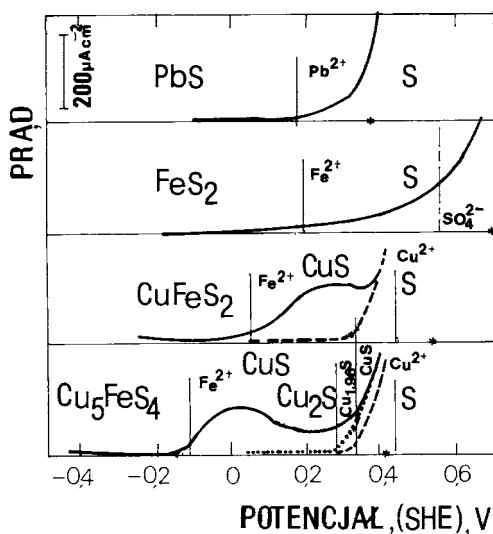
Analiza literaturowych wyników flotacji w funkcji potencjału wskazuje, że w grupie minerałów siarczkowych zawierających miedź chalkozyn flotuje jedynie w obszarze dominacji CuS, chalkopiryt zaś w obszarze dominacji CuS, S wraz z Fe(OH)₃. Pomiary kąta zwilżania w funkcji potencjału na chalkozynie wykazały jego całkowitą hydrofilność (0°), nawet w przypadku, kiedy zachodzi na nim proces utleniania jonów siarczkowych do siarki (Walker i in. 1984). Dane eksperymentalne Walkera i wsp. (1984) wskazują, że proces hydrofobizacji powierzchni chalkozynu rozpoczyna się, kiedy osiągnęte są potencjały redoks odpowiadające równowagowym, dla reakcji elektrochemicznych tworzenia faz coraz bogatszych w miedź:



prowadzących do powstania djurleitu, a w końcu kowelinu. W zakresie Eh – gdzie dominuje kowelin – flotowalność rośnie. Po osiągnięciu potencjału równowagowego utleniania kowelinu do wodorotlenku i siarki flotowalność gwałtownie maleje.

Z danych Woodsa (1984) wynika, że produktami utleniania minerałów siarczkowych nie zawierających miedzi (w środowisku alkalicznym) są wodorotlenki metali oraz siarka, dla takich minerałów miedzionośnych zaś jak chalkozyn, chalkopiryt oraz bornit oprócz wodorotlenku tworzą się siarczki uboższe w miedź: Cu_{2-λ}S, CuS₂ oraz Cu₅S₄. Powstające na chalkopirycie i bornicie fazy CuS₂ oraz Cu₅S₄ są nietrwałe, rozkładają się do kowelinu i siarki lub kowelinu i chalkozynu. Takie założenie przyjęto przy konstrukcji diagramów równowag metastabilnych (Lekki 1993). Porównanie danych literaturowych – flotowalności w funkcji potencjału z diagramami równowag reakcji metastabilnych – wskazuje, że flotowalność naturalną posiada jedynie galena i kowelin, bo flotują w zakresie Eh, w którym są odporne. Kowelin oraz siarka mogą być przyczyną flotowalności innych minerałów siarczkowych, kiedy są produktami ich utleniania. Jest to flotowalność bezkolektorowa.

Wykresy równowag elektrochemicznych wskazują, czy określona reakcja może zachodzić. Stwierdzenie, że dana reakcja jest możliwa nie jest równoznaczne ze stwierdzeniem, że reakcja ta rzeczywiście zachodzi. Aby stwierdzić, czy reakcje podane w tabeli zachodzą, należy znać ich szybkość (umownie w pracach Pourbaix jako zauważalną szybkość reakcji przyjmuje się $10^{-8} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-1}$). Na rysunku 2 porównano potencjały równowagowe metastabilnych reakcji anodowych minerałów siarczkowych (z tablicy 1 dla stężenia jonów metali $10^{-6} \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$) z krzywymi anodowymi wziętymi z pracy Woodsa i Richardsona (1986).



Rys. 2. Porównanie potencjałów równowagowych metastabilnych reakcji anodowych minerałów siarczkowych dla stężenia jonów metali $10^{-6} \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ z krzywymi anodowymi otrzymanymi przez Woodsa i Richardsona (1986) dla tych minerałów. (— PbS, FeS₂, CuFeS₂, Cu₅FeS₄; - - CuS; • • • Cu₂S) (Punkty oznaczają potencjały stacjonarne z pracy Majimy (1969)) (roztwory o pH = 4)

Rysunek 2 pokazuje, że w szerokim zakresie potencjałów minerały siarczkowe są odporne, procesy ich utleniania rozpoczynają się dopiero po osiągnięciu potencjałów równowagowych metastabilnych reakcji anodowych. W przypadku chalkopirytu i bornitu jest możliwe dalsze utlenianie do kowelinu lub chalkozynu po osiągnięciu potencjałów równowagowych utleniania.

PARAMETRY FIZYKOCHEMICZNE DECYDUJĄCE O HYDROFOBOWOŚCI I FLOTOWALNOŚCI

Potencjały równowagowe zależą tylko od parametrów termodynamicznych. W przypadku reakcji odwracalnych potencjał równowagi reakcji jest równy potencjałowi redoks. Kiedy potencjał elektrody jest większy (bardziej dodatni) od potencjału równowagowego reakcji, może ona zachodzić wyłącznie w kierunku utleniania. W roztworach napowietrzonych w obwodach otwartych, tak jak to ma miejsce w czasie flotacji minerału w rurce Hallimonda, każda z reakcji anodowych podanych w tab. 1 jest kompensowana reakcją katodową redukcji tlenu. Krzywe polaryzacji nieodwracalnej

reakcji redukcji tlenu mają odmienny przebieg na powierzchni każdego z minerałów siarczkowych (Rand 1997). Z tego powodu potencjały stacjonarne tych minerałów w obwodach otwartych są różne. Porównanie potencjałów stacjonarnych w roztworach o $\text{pH} = 4$ (Majima 1969) z krzywymi polaryzacji dla redukcji tlenu na tych elektrodach wskazuje, że minerały siarczkowe szeregują się w kolejności odpowiadającej coraz mniejszej nieodwracalności (coraz mniejszego napięcia) reakcji redukcji tlenu na ich powierzchni, czyli coraz większemu działaniu katalitycznemu na szybkość redukcji tlenu. Na rysunku 2 punktami zaznaczono potencjały stacjonarne z pracy Majimy (1969). Z rysunku tego wynika, że dla tych potencjałów zachodzi wydzielenie substancji hydrofobowych, tj. siarki lub kowelinu, powodujących flotowalność bezkolektorową. W obecności ksantogenianu potencjały te znajdują się w obszarach dominacji faz ksantogenianów metali lub dwuksantogenu, przy niższych potencjałach zaś mogą powstawać związki powierzchniowe ksantogenianu (Woods 1971), (Kowal, Pomianowski 1973).

Dlatego obecnie uznano, że potencjał redoks jest parametrem procesu flotacji (Ralston 1991). Warunek, aby potencjał elektrody lub potencjał redoks był większy od potencjału równowagowego, jest warunkiem koniecznym, ale nie wystarczającym. Stwierdzono, że flotowalność zależy od pochodzenia minerału, jego struktury krystalicznej oraz historii. Istotnym czynnikiem flotowalności naturalnej i bezkolektorowej jest pochodzenie minerału. Stwierdzono różną flotowalność galen (Lekki, Chmielewski 1987) i pirytów (Lekki, Chmielewski 1990) pochodzących z różnych złóż. Galena ze złoża „Bytom” nie wykazuje naturalnej flotowalności; flotuje ona bezkolektorowo dopiero po 6-ciogodzinnym przetrzymywaniu w napowietrzonych roztworach wodnych. Galena „Bułgaria” posiada natomiast flotowalność naturalną i flotuje bezkolektorowo (Lekki, Chmielewski 1987). Czynniki takie jak pochodzenie minerału, struktura krystaliczna czy historia decydują o jakości powierzchni, od jakości powierzchni zaś zależy prąd wymiany. Stwierdzono (Nowak 1993), że gęstość prądu wymiany decyduje o podatności minerałów siarczkowych na utlenianie, natomiast kinetyka reakcji przeniesienia jonu metalu przez granicę faz minerał/roztwór kontroluje podatność zarówno galen, jak pirytów różnego pochodzenia na flotację bezkolektorową (Nowak, Chmielewski 1994), (Chmielewski, Nowak 1992). Stwierdzono, że wraz ze wzrostem prądu wymiany dla obu grup minerałów następuje zmniejszanie się flotowalności bezkolektorowej – od całkowitego wyniesienia aż do braku wyniesienia. Tym samym obserwowany we flotometrii wzrost wskaźnika L od charakterystycznego dla wyniesienia mechanicznego aż do maksymalnego, znajduje wyjaśnienie zmniejszeniem prądu wymiany. Pomiar prądu wymiany również dla tych samych minerałów, których flotowalność bezkolektorową oceniono flotometrycznie, pozwolił wykazać, że gęstość prądu wymiany jest drugim ważnym parametrem flotacji po potencjale redoks.

OKREŚLENIE ODDZIAŁYWAŃ POWIERZCHNI
MINERAŁÓW SIARCZKOWYCH Z ROZTWOREM WODNYM
ZA POMOCĄ FLOTOMETRII ZIAREN POJEDYNCZYCH

Hydrofobowość określana za pomocą kąta zwilżania wynika z energetyki granic fazowych, hydrofobowość flotacyjna zaś – czyli kąt obliczony z równania (1) (przez wyznaczenie średnicy flotujących ziaren) – uwzględnia dodatkowo opory warstw hydratacyjnych.

Tym samym stwierdzenie, że kąty te są identyczne, świadczy o tym, że brak jest oporu tych warstw. Należy jednak mieć na względzie sposób przygotowania powierzchni do pomiaru. Pomiar kąta zwilżania na minerałach siarczkowych wymaga sporządzenia zglądu i polerowania powierzchni. Sposób postępowania omówiony jest w monografii Sutherlanda i Warka (1958). Otrzymuje się w takich warunkach powierzchnie hydrofilne. Rozłupanie zaś minerału i pomiar metodą leżącej kropli daje kąty skrajne rzędu 60–80° (Płaksin 1950). Jakość powierzchni odgrywa więc decydującą rolę. Istnieje jednak możliwość obliczenia kąta zwilżania inną drogą. Kiedy znane są stałe Hamakera minerałów lub substancji, którymi minerały te pokryto, to, jak pokazano w pracy Drzymały (1994), można obliczyć składową dyspersyjną energii powierzchniowej. Wartości γ_s^d obliczone z równania podanego przez Israelachvili (1985)

$$\gamma_s^d = \frac{A_{11} \cdot 10^{13}}{0,20527} \quad (14)$$

są bowiem zgodne z wynikami pomiarów Fowkesa (1964). Znajomość γ_s^d z kolei pozwala na podstawie równania Fowkesa (15) obliczyć kąt zwilżania β dla $N = 0$ oraz $\Pi e = 0$:

$$\gamma_w \cos \beta = -\gamma_w + 2(\gamma_s^d \gamma_w^d)^{1/2} + N - \Pi e \quad (15)$$

gdzie:

$$\gamma_{sw} = \gamma_s - \Pi e,$$

γ_{sw} – swobodna energia powierzchniowa ciała stałego z filmem wody,

Πe – obniżka swobodnej energii powierzchniowej ciała stałego γ_s spowodowana filmem wody,

γ_{sw} – swobodna energia międzyfazowa ciało stałe–woda,

γ_w – napięcie powierzchniowe wody,

β – kąt zwilżania.

Ten hipotetyczny kąt dla przypadku, gdy rozpatrywana substancja oddziałuje z wodą tylko siłami dyspersyjnymi, można porównać z wyznaczoną eksperymentalnie hydrofobowością flotacyjną i określić, czy istnieje jeszcze inny rodzaj oddziaływań.

Wygodniej jest jednak z równania (1) obliczyć maksymalną średnicę flotującego ziarna. Kiedy obliczona tym sposobem średnica ziarna będzie równa lub zbliżona do wyznaczonej eksperymentalnie, istnieją podstawy aby sądzić, że substancje, którymi pokryto minerał lub sam minerał oddziałują z roztworem wodnym jedynie siłami dyspersyjnymi.

Znane są stałe Hamakera parafiny, siarki oraz minerałów siarczkowych, w tym chalkozynu i kowelinu (Lins i in. 1995). Przeliczenie tych wartości na γ^d pozwala przy założeniu, że istnieją jedynie oddziaływania dyspersyjne, obliczyć teoretyczny kąt zwilżania oraz – stosując równanie (1) – średnicę ziaren mineralnych, które mogą jeszcze flotować. Rezultaty obliczeń podano w tabeli 2.

Tabela 2. Porównanie średnic ziaren D_1^0 obliczonych z równania (1) z wyznaczonymi eksperymentalnie (D_1^0)

Stałe Hamakera parafiny (Greenhill, McDonald 1953), siarki i siarczkowych minerałów (Lins i in. 1995).
Obliczone wartości składowej dyspersyjnej energii powierzchniowej oraz kąty zwilżania

Substancja lub minerał	Stała Hamakera A_{11} [10^{-13} erg]	Skład dyspersyjny γ^d [erg·cm ⁻²]	Kąt zwilżania β [stopnie]	D_1^0 [cm]	D_1 [cm]
Parafina PbS(P)	6,3–7,3	33,1	105	0,164	0,160 ^a
Dwuksantogen			70	0,126	0,120 ^b
PbS(X ₂)	23,0	112,0	60	0,244	0,241 ^b
MeS(X ⁻)					
S					
CuS					
PbS					
ZnS					
Cu ₂ S					
FeS ₂					
CuFeS ₂					
Cu ₅ FeS ₄					
	2,8	13,6	122	0,213	
	33	160,8	51	0,101	
	14	68,2	87	0,198	
	21,0	102,3	73	0,150	> 0,112 ^c
	12	58,5	91	0,182	> 0,120 ^a
	3,3	16,1	118	0,228	> 0,115 ^c
	7,4	36,0	103	0,195	

PbS(P.) – parafinowane ziarna galeny, PbS(X₂) – ziarna galeny pokryte dwuksantogenem.
Dane zaczerpnięto z: a – (Drzymała 1997), b – (Lekki, Drzymała 1990), c – (Galda 1996).

Dla ksantogenu oraz dwuksantogenu etylowego pokrywającego powierzchnie minerałów siarczkowych brak jest zarówno stałych Hamakera, jak i składowej energii oddziaływań siłami dyspersyjnymi, natomiast dla układu: minerały siarczkowe – roztwór ksantogenu etylowego we wszystkich podręcznikach i monografiach podawane są wyniki pomiarów kąta zwilżania Warka i Coxa (1934). Otrzymali oni maksymalny kąt zwilżania równy $60 \pm 2^\circ$ niezależnie od minerału siarczkowego, jego pochodzenia czy przygotowania powierzchni do pomiaru. Otrzymane przez nich

wartości kąta zwilżania dla rozważanych w niniejszej pracy minerałów wynoszą: 59, 60, 60, 60° dla PbS, CuFeS₂, Cu₅FeS₄, FeS₂. Taką samą wartość kąta zwilżania, tj. 60°, otrzymano też dla chalkozynu.

W pracach, w których obserwowano wydzielanie się dwuksantogenu na elektrodach mineralnych, notuje się wartości około 70° (Woods 1976). Podobną wartość (69°) podaje Drzymała (1997b) jako średnią kąta postępującego $\beta_A = 104^\circ$ i cofającego $\beta_R = 34^\circ$. Dla tego układu można z równania (1) obliczyć maksymalną średnicę flotujących ziaren i porównać z wyznaczoną eksperymentalnie. Wyniki takich obliczeń podano w tabeli 2.

Jak wynika z tabeli 2, maksymalne średnice ziaren galeny pokrytych parafiną PbS (P), dwuksantogenu PbS (X₂), jak i ziarna siarki flotowane pojedynczo są praktycznie identyczne ze średnicami ziaren ze wyznaczonymi stałych Hamakera. Można więc przyjąć, że oddziałują one z wodą jedynie siłami dyspersyjnymi. Natomiast maksymalna średnica ziaren flotowanych minerałów siarczkowych jest mniejsza od obliczonej ze stałych Hamakera, co oznacza, że minerały te oddziałują z wodą również siłami niedyspersyjnymi. Wszystkie minerały siarczkowe byłyby hydrofobowe (w obszarze Eh–pH ich stabilności), jeśli oddziaływałyby jedynie siłami dyspersyjnymi. Zatem przyczyną flotowalności minerałów siarczkowych nie jest ich naturalna hydrofobowość, wynikająca z oddziaływań dyspersyjnych, ale hydrofobowość pojawiająca się wskutek gromadzenia na powierzchni produktów utleniania minerałów siarczkowych i wzajemnych relacji pomiędzy hydrofilnymi i hydrofobowymi produktami.

Dla wytypowania tych produktów hydrofobowych i hydrofilnych przydatne są wykresy równowag metastabilnych pokazane w pracy Lekkiego (1993). W tabeli 1 zebrano reakcje anodowe. Górny zakres obszarów stabilności minerałów siarczkowych jest wyznaczony przez te reakcje. W warunkach równowagowych stosunek ilości produktów do substratów wynika ze stechiometrii równań reakcji anodowych. Przyjęto, że równowagowa ilość produktu zajmuje powierzchnię proporcjonalną do kwadratu promienia cząsteczkowego substancji i może być obliczona z jej gęstości. Obliczenia takie pokazuje tabela 3.

Tabela 3. Obliczone promienie cząsteczkowe siarki i minerałów siarczkowych

Minerał	Gęstość	Objętość molowa	Promień
S	2,1	15,27	1,54
PbS	7,6	31,48	1,96
ZnS	4,0	24,36	1,80
Cu ₂ S	5,7	27,92	1,88
FeS ₂	5,0	23,99	1,79
CuFeS ₂	4,2	43,69	2,18

Cu ₅ FeS ₄	5,0	100,37	2,88
CuS	4,8	19,90	1,68

Przyjmując, że w warunkach równowagi hydrofobowość powierzchni minerałów siarczkowych jest proporcjonalna do powierzchni zajętej przez produkty hydrofobowe i hydrofilowe, szacowano udział miejsc hydrofobowych powierzchni, przyjmując, że całkowita powierzchnia jest sumą kwadratów promieni molowych substratów i produktów reakcji anodowych i wynosi 1, natomiast udziały faz stałych są proporcjonalne do kwadratów ich promieni molowych. Wyniki obliczeń zebrano w tabeli 4.

Tabela 4. Udział faz stałych w stopniu pokrycia powierzchni Θ utlenionych minerałów siarczkowych

Minerał siarczkowy	Udział produktów utlenienia w pokryciu powierzchni
Galena	0,62 (PbS) 0,38 (S)
Sfaleryt	0,58 (ZnS) 0,42 (S)
Piryt	0,4 (FeS ₂) 0,6 (S)
Chalkozyn	0,56 (Cu ₂ S) 0,44 (CuS)
Chalkopiryt	0,48 (CuFeS ₂) 0,28 (CuS)
Bornit	0,24 (S)
	0,41 (Cu ₅ FeS ₄) 0,59 (CuS)

Dla powierzchni złożonych z miejsc o różnej hydrofobowości lub miejsc hydrofobowych i hydrofilnych między stopniem pokrycia powierzchni substancją hydrofobową a kosinusem kąta zwilżania istnieje zależność liniowa. Przyjmując za pracą Philippoffa et al. (1952), że adhezja cieczy do powierzchni ciała stałego w roztworze wodnym zależy od stopnia pokrycia powierzchni substancją hydrofobową:

$$W_m = \Theta W_1 + (1 - \Theta) W_2 \quad (16)$$

Podstawiając równania na pracę adhezji

$$W_m = \gamma_c(1 + \cos\beta_m), \quad W_1 = \gamma_c(1 + \cos\beta_1)$$

oraz

$$W_2 = \gamma_c(1 + \cos\beta_2)$$

otrzymamy:

$$1 + \cos\beta_m = \Theta(1 + \cos\beta_1) + (1 - \Theta)(1 + \cos\beta_2) \quad (17)$$

Dla czystej hydrofilnej powierzchni minerału $\cos\beta_2 = 1$ i wtedy równanie przyjmie postać:

$$1 - \cos\beta_m = \Theta(1 - \cos\beta_1) \quad (18)$$

Dla minerałów siarczkowych utleniających się z wydzieleniem siarki należy przyjąć dla siarki $\beta_2 = 69^\circ$ (ponieważ istnieje dobra zgodność pomiędzy obliczoną i wyznaczoną flotometrycznie średnicą ziarna).

W tej grupie minerałów naturalną hydrofobowość wykazuje galena o kącie zwilżania $\beta_1 = 52^\circ$ (obliczony ze stałej Hamakera, tab.1). Podstawiając oszacowany stopień pokrycia powierzchni (tabela 4) oraz te dane do równania otrzymamy:

$$1 + \cos\beta_m = 0,62(1 + \cos 52) + 0,38(1 + \cos 69)$$

stąd

$$\beta_m = 58,8^\circ$$

lub dla galeny nie wykazującej flotowalności naturalnej a jedynie flotowalność bezkolektorową:

$$1 + \cos\beta_m = 0,62(1 + \cos 0) + 0,38(1 + \cos 69)$$

stąd $\beta_m = 40,8^\circ$

Dla sfalerytu i pirytu otrzymuje się odpowiednio:

$$1 + \cos\beta_m = 0,58(1 + \cos 0) + 0,42(1 + \cos 69)$$

stąd $\beta_m = 43,0^\circ$

$$1 + \cos\beta_m = 0,40(1 + \cos 0) + 0,60(1 + \cos 69)$$

stąd $\beta_m = 52,0^\circ$

Minerały siarczkowe zawierające miedź rozpoczynają flotować bezkolektorowo po wzbogaceniu powierzchni w siarkę. Końcowym produktem wzbogacania jest kowelin. W celu oszacowania hydrofobowości tych minerałów skorzystano z wyników pomiarów kąta zwilżania metodą leżącej kropli, wykonanych w naszym laboratorium. Wielkości te zmieniały się od 76° do 80° , do obliczeń wzięto wartość 78° . Tym samym przyjęto, że powierzchnia kowelinu składa się z miejsc hydrofobowych

– o kącie zwilżania 122° (tab. 2) oraz miejsc hydrofilnych o kącie zwilżania 0° . Opierając się na równaniu (17) można obliczyć udział hydrofilnych miejsc powierzchni:

$$1 + \cos 78 = 2\Theta + (1 - \Theta)(1 + \cos 122)$$

stąd $\Theta = 0,48$. Hydrofilne związki powierzchniowe zajmują więc 48% hydrofobowej powierzchni kowelinu. Przy takim założeniu oszacowano hydrofobowość minerałów siarczkowych zawierających miedź otrzymując:

chalkozyn:

$$1 + \cos\beta_m = 0,56 \cdot 2 + 0,44(1 + \cos 78)\beta = 49,5^\circ$$

chalkopiryt:

$$1 + \cos\beta_m = 0,28(1 + \cos 78) + 0,24(1 + \cos 69) + 0,48 \cdot 2\beta_m = 51,4^\circ$$

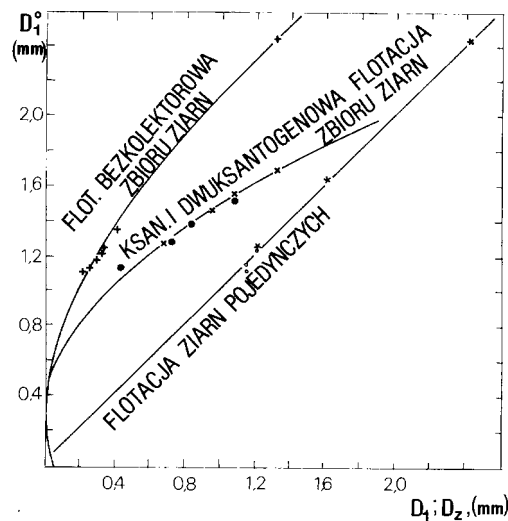
bornit:

$$1 + \cos\beta_m = 0,41 \cdot 2 + 0,59(1 + \cos 78) \beta_m = 48,1^\circ$$

Z tablicy 5 wynika, że obliczone średnice ziaren odpowiadają dobrze średnicom ziaren flotowanych pojedynczo. Można więc przyjąć założenie, że o hydrofobowości flotacyjnej minerałów siarczkowych decydują produkty utleniania, tj. siarka lub kowelin obecne na powierzchni. Można ponadto zauważyć widoczną korelację między obliczonymi średnicami ziaren a średnicami wyznaczonymi flotometrycznie. Analiza tych danych pokazuje na istnienie zależności, którą można opisać funkcją:

$$(D_1^0 - 0,01)^2 = 0,415D_z (\pm 0,003)$$

gdzie: D_1^0 , D_z jest wyrażone w cm. Zależność tę pokazano na rys. 3.



Rys. 3. Zależność obliczonych lub oszacowanych średnic ziaren (D_1^0) od średnic ziaren wyznaczonych eksperymentalnie w flotacji ziaren pojedynczych (D_1) oraz flotacji bezkolektorowej i ksantogenianowej zbioru ziaren (D_z)

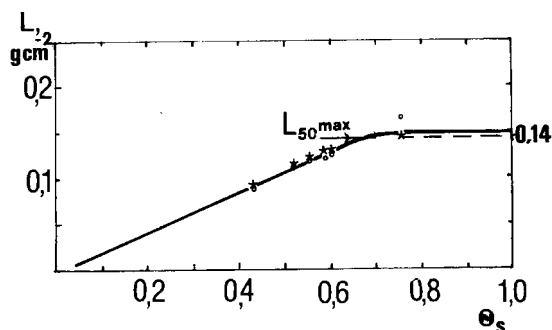
Wartości oszacowanych wielkości kąta zwilżania posłużyły do obliczenia średnic ziaren z równania (1) i porównania ich z danymi pomiarowymi, co pokazuje tabela 5.

Tabela 5. Porównanie oszacowanych wielkości kątów zwilżania i odpowiadających im średnic ziaren minerałów siarczkowych z pomiarowymi wynikami flotacji bezkolektorowej ziaren pojedynczych (D_1) oraz flotacji bezkolektorowej zbioru ziaren minerałów siarczkowych (D_2)

Minerał	Oszacowany kąt β_m [°]	Obliczone D_1^0 [cm]	Wyznaczone flotometrycznie			
			D_1 [cm]	D_z [cm]	$L_{50 \max}$	Θ
PbS	58,8	0,111		0,0215 ^d	0,140	0,74
ZnS	43,0	0,121		0,031 ^e	0,093	0,42
FeS ₂	52,0	0,124	0,120 ^a	0,032 ^d	0,128	0,60
Cu ₂ S	49,5	0,112	0,108 ^c	0,025 ^d	0,118	0,55
CuFeS ₂	51,4	0,135		0,041 ^d	0,131	0,59
Cu ₅ FeS ₄	48,1	0,117	0,108 ^c	0,028 ^d	0,112	0,52
S	69	0,224	0,241 ^b	0,13 ^d	0,143	1,0

a – Drzymała 1997, b – Lekki, Drzymała 1990, c – Galda 1996, d – Lekki, Drzymała 1990,
e – Lekki 1997.

Aby pokazać wpływ stopnia pokrycia powierzchni minerałów siarczkowych siarką, w ostatnim wierszu tabeli podano oszacowane wartości Θ dla sfalerytu i pirytu, dla galeny, chalkozynu, chalkopirytu i bornitu oszacowane kąty β_m przeliczono (korzystając z równania (18)) na hipotetyczny stopień pokrycia powierzchni siarką, który, jak pokazuje rys. 4, dobrze wyjaśnia obserwowaną w pracy Lekkiego i Drzymały (1990) maksymalną wartość wskaźnika flotometrycznego $L_{50\max} = 0,14 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}$.



Rys. 4. Zmiana flotometrycznego wskaźnika L_{50} w funkcji stopnia pokrycia oraz hipotetycznego stopnia pokrycia powierzchni minerałów siarczkowych siarką

FLOTOMETRIA FLOTACJI KSANTOGENIANOWEJ I DWUKSANTOGENOWEJ

Przyjmując, że dla wszystkich minerałów siarczkowych w roztworze ksantogenianu etylowego otrzymuje się kąty zwilżania równe 60° , natomiast w roztworze dwuksantogenu 70° – wyniki obliczeń średnic ziaren porównano z rezultatami flotometrycznych badań zbioru ziaren. Rezultaty pokazano w tab. 6.

Tabela 6. Porównanie obliczonych wartości średnic ziaren ze średnicami wyznaczonymi flotometrycznie dla zbioru ziaren flotowanych ksantogenianem lub dwuksantogenem

Minerał	Gęstość	D_1^0 (60°) [cm]	D_z [cm]	D_1^0 70° [cm]	D_z [cm]
PbS	7,6	0,113	0,043 ^a	0,126	0,067 ^b
Cu ₂ S	5,7	0,130	0,072 ^a	0,146	0,095 ^b
FeS ₂	5,0	0,139	0,083 ^a	0,156	0,108 ^b
CuFeS ₂	4,2	0,152	0,108 ^a	0,170	0,132 ^b

a – Lekki 1994, b – Lekki, Drzymała 1990b.

Między tymi parametrami istnieje zależność:

$$(D_1^0 - 0,03)^2 = 0,144D_z(\pm 0,004) \quad (20)$$

którą pokazano na rys. 3. Otrzymane zależności (19) oraz (20) świadczą o tym, że flotacja zbioru ziaren w rurce Hallimonda zarówno bezkolektorowa, jak i ksantogenianowa oraz dwuksantogenowa jest funkcją hydrofobowości flotacyjnej oraz agregacji ziaren, którą uwzględniają stałe w równaniach (19) oraz (20). Jeżeli przyjmiemy za Lekkim i Drzymałą (1990b), że stopień agregacji ziaren n jest stosunkiem średnic

$$n = \frac{D_1}{D_z} \quad (21)$$

to z rys. 3 wynika, że agregacja ziaren zmniejsza się wraz ze wzrostem hydrofobowości flotacyjnej oraz że jest ona większa we flotacji bezkolektorowej niż ksantogenianowej. Jest to sprzeczne z wynikami pracy Rebindera (1950).

Podstawiając do tych równań flotometryczny wskaźnik $L_{50} = D_z \rho'$, otrzymuje się:

$$L_{50\max} = 2,410 \rho' (D_1^0 - 0,01)^2 \quad (22)$$

$$L_{50\max} = 6,944 \rho' (D_1^0 - 0,03)^2 \quad (23)$$

Równania (22) oraz (23) nadają sens fizyczny flotometrycznemu wskaźnikowi $L_{50\max}$ stosowanemu do oceny flotowalności. Wskaźnik ten jest funkcją: hydrofobowości flotacyjnej, gęstości ziaren w wodzie oraz agregacji flotowanych ziaren.

PODSUMOWANIE

- Przyjmując jak w pracach Poubaix (1978) stężenie jonów metalu równe 10^{-6} kmol·m⁻³ dla korozji metali i konstruując diagramy równowag metastabilnych minerałów siarczkowych, przy założeniu stabilności siarki, otrzymuje się na diagramie Eh–pH obszary: odporności, korozji oraz pasywacji. Obszar odporności jest obszarem dominacji minerału siarczkowego. Obszar korozji to obszar dominacji jonów metalu oraz siarki. Dla chalkozynu jest to obszar dominacji jonów miedzi oraz siarczków miedzi coraz uboższych w miedź, aż do osiągnięcia składu kowelinu Cu₂S > CuS. Minerale miedzionośne, zawierające żelazo, jak chalkopiryt i bornit, w obszarze korozji tworzą jony żelaza oraz nietrwale fazy stałe CuS₂ oraz Cu₅S₄, rozkładające się do CuS i S lub CuS i Cu₂S. Obszar pasywacji odpowiada dominacji wodorotlenku metalu.

- W obszarze odporności reakcja korozji minerałów siarczkowych jest energetycznie niemożliwa. Reakcje hydratacji powierzchni prowadzą do jej hydrofilizacji pomimo tego, że oddziaływania dyspersyjne minerałów siarczkowych są zbliżone do oddziaływań dla substancji hydrofobowych. W tych obszarach hydrofobowość posiadają tylko galena oraz kowelin.

- W obszarach korozji oraz pasywacji powierzchnię minerałów siarczkowych mogą hydrofobizować produkty reakcji korozji – siarka oraz kowelin, jeżeli się na niej gromadzą. W obszarach tych formą dominującą metalu są jony metali lub ich wodorotlenki. Substancje te hydrofilizują powierzchnię. Od ilości wydzielonych substancji oraz ich stosunku na powierzchni zależy hydrofobowość utlenianego minerału siarczkowego. Ilość wydzielonych substancji zależy od kinetyki korozji. Kinetyka procesu jest funkcją jakości powierzchni minerału siarczkowego. Parametrem określającym tę jakość jest prąd korozji (wymiany). Hydrofobowość minerałów siarczkowych jest funkcją trzech parametrów: Eh, pH oraz prądu korozji (wymiany). Jeżeli wartość Eh oraz pH jest zawarta w obszarze odporności, czyli dominacji minerału siarczkowego, to jest to hydrofobowość oraz flotowalność naturalna. Jeżeli w obszarach korozji – jest to hydrofobowość oraz flotowalność bezkolektorowa.

- Wartości Eh i pH dotyczą powierzchni granicznej minerał siarczkowy–roztwór. Pomiar potencjału stacjonarnej elektrody mineralnej określa Eh. Stosowanie roztworu buforowego pozwala przyjąć, że pH roztworu jest równe wartości pH na powierzchni mineralnej. W doświadczeniach flotometrycznych warunki te nie są spełnione. Tym niemniej pomiar pH oraz Eh pozwala wytypować na diagramach równowag metastabilnych dominujące substancje hydrofobowe i hydrofilne. We flotacji ziaren pojedynczych, flotowanych w redestylowanej wodzie pomiary potencjału stacjonarnej elektrod mineralnych przy pH naturalnym wskazują, że dla PbS, ZnS oraz FeS₂ substancją hydrofobową jest siarka. Wniosek ten wydaje się

sprzeczny z wynikami badań wskazującymi na tworzenie się powierzchni wzbogaconej w siarkę, zgodnie z elektrochemiczną reakcją (4). Ponieważ reakcja (5) zachodzi już bez przeniesienia ładunku, jest kwestią formalną, czy siarkę wydzieloną w reakcji sumarycznej ((4) + (5)) traktować jako fazę na powierzchni minerału siarczkowego czy miejsce powierzchni tego minerału z niedoborem metalu. Tak samo należy uzasadnić przyjęcie CuS oraz Cu₂S jako końcowych produktów utleniania zamiast identyfikowanych na powierzchni substancji pośrednich, tj. CuS₂ na chalkopirycie oraz Cu₅S₄ na bornicie.

- Hydrofobowość charakteryzowana zmierzonym kątem zwilżania lub średnicą ziarna, które może jeszcze flotować (obliczoną z równania (1) dla mierzonego kąta), nie opisuje podstawowego aktu flotacji. Nie uwzględnia ona bowiem oporów warstw hydratacyjnych. Hydrofobowość flotacyjna, charakteryzowana wyznaczoną eksperymentalnie (we flotacji ziaren pojedynczych) średnicą ziarna lub obliczonym kątem odrywu (równanie (1)), uwzględnia opory warstw hydratacyjnych. Porównanie tych kątów lub średnic ziaren stanowi kryterium, które rozstrzyga, z jakim układem ma się do czynienia. Kiedy wartości kątów lub średnic ziaren są zbliżone, opory warstw hydratacyjnych można pominąć. Oznacza to, że powierzchnia minerału oddziaływa z wodą siłami dyspersyjnymi. (W równaniu Fowkesa (15) $N = 0$ oraz $\Pi = 0$). Układ taki to: siarka oraz parafinowane lub pokryte dwuksantogenem ziarna galeny (tab. 2). Maksymalne średnice ziaren flotowanych bezkolektorowo minerałów siarczkowych są mniejsze od wyznaczonych teoretyczne. Oznacza to, że ich powierzchnia oddziaływa z wodą jeszcze innym rodzajem sił niż siły dyspersyjne.

- Równanie Philippoffa (16) pozwala obliczyć kąt zwilżania powierzchni złożonych. Uwzględnia ono opory warstw hydratacyjnych przez uwzględnienie udziału miejsc hydrofilnych w budowie powierzchni. Obliczone tym sposobem kąty zwilżania lub średnice ziaren dla powierzchni złożonych odpowiadają wtedy hydrofobowości flotacyjnej. Dla bezkolektorowej flotacji minerałów siarczkowych oszacowanie powierzchni zajętej przez produkty tworzące dominujące fazy na diagramach równowag metastabilnych i obliczenie kątów zwilżania z równania Philippoffa (16), a następnie przeliczenie ich stosując równanie (1) na średnice ziaren daje w rezultacie ich bardzo dobrą zgodność z wartościami pomiarowymi (tab. 5).

- Wszystkie obliczone średnice ziaren D_1^0 są korelacyjnie związane ze średnicami ziaren flotowanych ze zbioru. Zależności te można przybliżyć równaniami parabol. Dla flotacji bezkolektorowej minerałów siarczkowych i siarki – równaniem (19), dla flotacji ksantogenianowej i dwuksantogenowej zaś równaniem (20). Otrzymane zależności pozwalają wnioskować, że we flotacji bezkolektorowej nie tylko piryt, chalkozyn i bornit, których flotacje ziaren pojedynczych testowano, ale również pozostałe minerały siarczkowe, tj. galena, sfaleryt i chalkopiryt posiadają powierzchnie złożone z miejsc hydrofobowych i hydrofilnych. Powierzchnia ich

oddziaływa z wodą nie tylko siłami dyspersyjnymi, ale istnieje też inny rodzaj oddziaływań. Otrzymana zależność (20) dla flotacji ksantogenianowej i dwuksantogenowej galeny, chalkozynu, pirytu i chalkopirytu pozwala sądzić, że gdy powierzchnia tych minerałów pokryta jest całkowicie kolektorem, oddziałują one z roztworem wodnym jedynie siłami dyspersyjnymi.

- Wskaźnik flotometryczny $L_{50\max}$ stosowany do oceny flotowalności w rurce Hallimonda jest funkcją: hydrofobowości flotacyjnej, gęstości ziaren w wodzie oraz agregacji flotowanych ziaren.

Pracę sfinansował KBN, Grant Nr 9 T 12A 031 09.

LITERATURA

- BUCKLEY A. N., HAMILTON I. C., WOODS R., 1984, *Investigation of the surface oxidation of bornite by linear potential sweep voltammetry and X-ray photoelectron spectroscopy*, J. Appl. Electrochem., 14, 63–74.
- BUCKLEY A. N., HAMILTON I. C., WOODS R., 1985, *Investigation of the surface oxidation of sulphide minerals by linear potential sweep voltammetry and X-ray photoelectron spectroscopy*, [w:] *Flotation of sulphide minerals*, K. S. E. Forssberg (ed.), Developments in Mineral Processing, Vol.6, Elsevier.
- BUCKLEY A. N., WOODS R., 1984, *An X-ray photoelectron spectroscopic study of the oxidation of galena*, Appl. Surface Sci., 17, 401–44.
- CHMIELEWSKI T., NOWAK P., 1992, *Impedance characteristics of pyrites in relation to their collectorless flotation*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 25, 59–67.
- CHMIELEWSKI T., LEKKI J., 1993, *Mechanizm elektrosorpcji K₂S na utleniającej się powierzchni chalkopirytu*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 27, 45–54.
- DRZYMA³A J., 1997, *Characterization of materials by Hallimond tube flotation. Part 4. Maximum size of floating and interacting particles*, (przygotowane do druku, Intern. J. Mineral Process)
- DRZYMA³A J., 1997b, (dane nie publikowane)
- DRZYMA³A J., BIGOSIŃSKI J., 1995, *Collectorless flotation of sulfides occurring in the fore-Sudetic copper minerals deposit of SW Poland*, Mineralogia Polonica, 26, No 1, 63–78.
- DRZYMA³A J., 1994a, *Hydrofobicity and collectorless flotation of inorganic materials*, Advances in Colloid and Interface Science, 50, 143–185.
- DRZYMA³A J., 1994b, *Characterization of materials by Hallimond tube flotation. Part 2. Maximum size floating particles and contact angle*, Intern. J. Mineral Process, 42, 153–167.
- DRZYMA³A J., SZULMANOWICZ A., ŁUSZCZKIEWICZ A., CHMIELEWSKI T., 1993, *Bezkolektorowa flotowalność siarczków z Lubińskiego-Głogowskiego Zagłębia Miedziowego*, XXV Krakowska Konferencja Przeróbki Kopalni, nr 8, 133–142.
- FOWKES F. M., 1964, *Attractive forces at interfaces*, Ind. Eng. Chem., 56 (12), 40–52.
- GALDA Z., 1997, *Porównanie hydrofobowości siarczków z LGOM z hydrofobowości¹ siarczków innego pochodzenia* (przygotowane do druku).
- HEYES R. A., RALSTON J., 1988, *Collectorless flotation and separation of sulphide minerals by Eh control*, Inst. J. Min. Process., 23 (1–2), 55–84.
- ISRAELACHVILI J., 1985, *Intermolecular and surface forces*, Academic Press, London.
- KOWAL A., POMIANOWSKI A., 1973, *Cyclic voltammetry of ethyl xanthate on a natural copper sulphide electrode*, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., 71, 285–296

- LASKOWSKI J., 1969, *Chemia fizyczna w mechanicznej przeróbce kopalin*, ĆEI'sk, Katowice.
- LEKKI J., CHMIELEWSKI T., 1987, *Wpływ mikrostruktury na flotowalność galeny w obecności etylowego ksantogenu potasowego*, XXI Krakowska Konferencja Naukowo-Techniczna, Koninki 19–21 X, 1987, Akademia Górniczo-Hutnicza, 125–124.
- LEKKI J., CHMIELEWSKI T., 1987, *Wpływ mikrostruktury na flotowalność bezkolektorów galeny*, XXI Krakowska Konferencja Naukowo-Techniczna, Koninki 19–21.X.1987, Akademia Górniczo-Hutnicza, 125–142.
- LEKKI J., CHMIELEWSKI T., 1990, *The role of surface morphology in flotation of coal and mineral pyrites* [In:] 3rd Conf. Processing and Utilisation of High-Sulfur Coals R. Markuszewski, T. D. Wheelock, (Eds.), 145–158.
- LEKKI J., DRZYMA³A J., 1990b, *Flotometryczna analiza procesu agregacji w układach flotacyjnych*, Prace Naukowe Instytutu Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej, Nr 63, Konferencje Nr 15, 38–44.
- LEKKI J., 1994, *Ilościowa ocena flotowalności węgla energetycznych i minerałów siarczkowych*, Sprawozdanie Instytutu Przeróbki Kopalin i Utylizacji Odpadów Mineralnych Politechniki ĆEI'skiej (1991–1993), Grant nr 9 0451 91 01.
- LEKKI J., DRZYMA³A J., 1990, *Flotometric analysis of the collectorless flotation of sulphide materials*, Colloids and Surfaces, 44, 179–190.
- LEKKI J., DRZYMA³A J., 1991, *Flotometric investigation of hydrophobic sulphide-diethyl dixanthogen systems*, Colloids and Surfaces, 55, 271–278.
- LEKKI J., 1993, *Zastosowanie diagramów równowag metastabilnych minerałów siarczkowych w procesach mineralurgii*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 27, 13–36
- LEKKI J., 1996, *Termodynamiczna interpretacja bezkolektorowej oraz ksantogenuowej flotacji rudy miedzi w kontrolowanych warunkach potencjału redoks*, Zeszyty Naukowe Politechniki ĆEI'skiej, Seria GÓRNICtwo z. 231, 315–331.
- LINS F.F., MIDDEA A., ADAMIAN R., 1995, *Hamaker constants of hydrophobic minerals* [w:] *Processing of hydrophobic minerals and fine coal*, Proceedings of the 1st UBC-McGill Bi-annual In. Symp., Ed J.S. Laskowski, G.W. Poling, 61–77.
- NATARAJAN K.A., IWASAKI I., 1974, *Significance of mixed potentials in Eh measurements with platinum electrodes*, Trans. SME/AIME, 255, 82–86.
- NATARAJAN K.A., IWASAKI I., 1973, *Practical implications of Eh measurements in sulfide flotation circuits*, Trans. SME/AIME, vol. 254, 323–328.
- NOWAK P., 1993, *Exchange current density for the reaction of exchange of metal ions between metal sulfides and solution as the measure of susceptibility of sulfide minerals to oxidation*, Fizykochem. Problemy Mineralurgii 27, 37–43.
- NOWAK P., CHMIELEWSKI T., 1994, *Surface reactivity and collectorless flotation of galena*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 28, 21–28.
- PETERS E., 1986, *Leaching of sulfides* [In:] *Advances in Mineral Processing*, Samasundaran (Ed.), AIME, New Orleans, Louisiana, March 3–5, 445–462.
- PHILIPPOFF W., COOKE S.R., CADWELL D.E., 1952, *Contact Angles and Surface Coverage*, Mining Engineering, 3, 283–299.
- PLAKSIN I.N., 1950, *Rol gazow i chemiczeskoje wzaimodjejtwie z reagentami wo flotacionnych processach. Rol gazow i reagentow w processach flotacji*, Izd. Akademia Nauk SSSR, 32–57
- POURBAIX M., 1978, *Wyk³ady z korozji elektrochemicznej*, PWN, Warszawa.
- RALSTON J., 1991, *Eh and its consequences in sulphide mineral flotation*, Minerals Engineering, 4, 859–878.
- REBINDER P.A., 1950. *Znaczenije f³okulacii i pionoobrazowanija w processach f³otacionnogo obogaszczeniya. Sbornik, Rol gazow i rieagentow w processach f³otacji*, Moskwa, Izd. AN SSSR.

- RONNGREN L., SJOBERG S., SUN Z.X., 1991, FORSLING W., SCHINDLER P.W., *Surface reactions in aqueous metal sulfide system. 2. Ion exchange and acid base properties at ZnS-H₂O interface*, J. Colloid Interface Sci 145 (2), 396–404.
- SCHELUDKO A., TOSHEV B.V., BOJADJIEV D.T., 1976, *Attachment of particles to a liquid surface. Capillary theory of flotation*, J. Chem Soc., Faraday Trans. I., 12, 2815–2828.
- SUN Z.X., FORSLING W., 1992, *Mineral surface complexation in flotation* [In:] Innovations in flotation technology, P. Mavros, M.A. Matis (eds.), NATO ASI Series E, Vol. 208, Kluwer Academic Publishers, 263–281.
- SUTHERLAND K.L., WARK I., 1958, *Principy flotacji*, Moskwa, Gosgortiechizdat.
- WALKER G.W., STOUT J.W., RICHARDSON P.E., 1984, *Electrochemical flotation of sulfides, reactions of chalcocite in aqueous solutions*, Int. J. Miner. Process., 12, 55–72.
- WALKER G.W., WALTERS C.P., RICHARDSON P.E., 1984, *Correlation of the electrosorption of sulfur and thiol collectors with contact angle and flotation* [In:] Electrochemistry in Mineral and Metal Processing, 202–218
- WARK I., COX A., 1934, *Principles of flotation*, I. Trans. AIMME, 112, 189–244.
- WOODS R., 1976, *Electrochemistry of sulfide flotation* [In:] Flotation, A.M. Gaudin Memorial Volume, Vol.1 M.C. Fuerstenau (ed.), 298–333.
- WOODS R., 1984, *Electrochemistry of sulfide flotation* [In:] Principles of Mineral Flotation, The Wark Symposium (M.H. Jones, J.T. Woodcock), Australasian Inst. of Mining and Metallurgy, Victoria, 91–116.
- WOODS R., 1971, *The oxidation of ethyl xanthate on platinum, gold, copper, and galena electrodes, relation to the mechanism of mineral flotation*, J. Phys. Chem, 75, 354–362.
- WOODS R., RICHARDSON P.E., 1986, *The flotation of sulfide minerals– electrochemical aspects* [In:] Advances in Mineral Processing, P. Somasundaran (ed.), Society of Mining Engineers, Colorado, 154–170.

Lekki J., Flotometric evaluation of natural, collectorless and xanthate flotation of sulfide minerals. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 31, 175–196 (in Polish)

On the basis of metastable equilibria for sulfide minerals, the natural, collectorless and xanthate hydrophobicity as well as floatability were defined. Assuming that the collectorless hydrophobicity is determined by oxidation products, that is sulfur or covellite occupying the area on the surface which is proportional to the stoichiometry of the anodic reactions, the maximum diameter of particles which can float was calculated. Utilizing Wark's data indicating that the contact angle for sulfide mineral in xanthate solutions is 60° and 70° for systems with dixanthogen, the diameters of the floating particles were calculated. It was found that there is a linear correlation between the calculated and experimental values of the maximum diameter of a floating particle and the correlation coefficient is equal to 0.99 when the particles are subjected to flotation individually. The relationship between calculated values of the maximum diameter of floating particles (D_1^0 , cm) and the experimental values for collectorless flotation of an ensemble of particles (D_z , cm) is, $(D_1^0 - 0.01)^2 = 0.415D_z$ and its accuracy is ± 0.003 , while for the xanthate and dixanthogen flotation the equation assumes the form, $(D_1^0 - 0.03)^2 = 0.144D_z$ with the accuracy of ± 0.003 . These equations eliminate the influence of aggregation of particles and allow to calculate the flotometric index L_{50} , where $L_{50} = D_z \rho'$ and ρ' stands for the particle density in water. The floatability of an ensemble of particles determined in a Hallimond tube and characterized by L_{50} index results from the thermodynamics of the flotation system and the interfacial energies of the three interfaces involved.