

Janusz J. LEKKI*

ROLA MINERAŁÓW AKCESORYCZNYCH WE FLOTACJI NIEAKTYWOWANEGO SFALERYTU

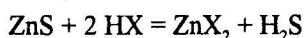
Badano syntetyczny wurcyt (β -ZnS) zawierający 30% sfalerytu (α -ZnS) oraz naturalne sfaleryty (α -ZnS „Bytom” i „Olkusz”). W wyniku statystycznych badań losowo wybranych ziarn, za pomocą mikrosondy rentgenowskiej ustalono, że zawarte w naturalnych sfalerytach metale tworzą minerały własne. Analiza w podczerwieni (IR ATR) produktów sorpcji ksantogenianu etylowego oraz testy flotowalności pokazały, że na syntetycznych minerałach β -ZnS wraz z α -ZnS ksantogenian nie sorbuje się; minerały te nie flotują. Produktem sorpcji ksantogenianu na powierzchni naturalnych sfalerytów są PbX_2 , X_2 i ZnX_2 i minerały te flotują. Termodynamiczna analiza wykazała, że z siarczków cynku jedynie bezpostaciowa forma ZnS_{ppt} na metastabilnych diagramach Eh–pH konstruowanych przy założeniu stabilności siarki, ma obszar dominacji ZnX_2 i flotuje, formy zaś krystaliczne β - i α -ZnS nie posiadające tego obszaru nie flotują. Pokazano, że diagramy fazowe układu ZnS–X uzupełnione takimi diagramami dla akcesorycznych minerałów siarczkowych wyjaśniają identyfikowane na powierzchni produkty oraz obserwowane zależności flotacyjne.

WPROWADZENIE

Siarczek cynku występuje w trzech odmianach, jako: bezpostaciowy (ZnS_{ppt}), wurcyt (β -ZnS) oraz sfaleryt (α -ZnS). Minerały naturalne na ogół zawierają domieszki o różnym charakterze: od podstawień diadochiowych (przy podobieństwie rozmiarów zastępowanie cynku w sieci krystalicznej metalami ziem rzadkich) do izomorficznych (kiedy tworzą się te same struktury minerałów podstawionych w obrębie struktury siarczku cynku). Domieszki te mogą występować również jako mechaniczne wtrącenia siarczków miedzi lub ołowiu. Żelazo, magnez, złoto, srebro itp. mogą znajdować się zarówno jako podstawienia izomorficzne, jak i mechaniczne. Najczęściej występującym metalem domieszkowym w siarczku cynku jest żelazo. Przyjęto uważać za małożelaziste sfaleryty zawierające do 10% tego metalu, pozostałe zaś za wysokożelaziste, aż do utworzenia odmiany nazywanej marmatytem $(Fe, Zn)S$. Flotacja ksantogenianem siarczkowych minerałów cynku bez ich uprzedniej aktywacji jest przyczyną nieselektywnego rozdziału minerałów rudnych. Dlatego zarówno flotacja, jak i sam mechanizm hydrofobizacji stanowią przedmiot zainteresowania technologów i badaczy. Badania naukowe nie wykazały do dzisiaj, czy sfaleryt flotuje ksantogenianami tworząc ksantogenian cynku, czy jego flotowalność wywołują domieszki. Według Gaudina (1930) oraz

* Katedra Przeróbki Kopaliny i Utylizacji Odpadów Mineralnych, Politechnika Śląska, ul. Akademicka 2, 44-100 Gliwice.

Sutherlanda i Warka (1955) sfaleryt nie flotuje ksantogenianem etylowym. Do takiego samego stwierdzenia doszedł Czanturia ze wsp. (1980) badając 6 próbek sfalerytu różniących się ilością domieszek. Sfaleryt czysty o zawartości poniżej 0,002% Fe i Cu nie flotował ksantogenianem butylowym. Według Fuerstenau'a i wsp. (1974) istnieje regularna zależność flotowalności od długości łańcucha węglowodorowego ksantogenianu; od etylowego do heksylowego. Powodem jest tworzenie się ksantogenianów cynku w roztworze i ich adsorpcja na warstwie chemisorbowanych rodników ksantogenianu na sfalerycie. Poglądy te weryfikowali Nowak i Strojek (1980) za pomocą eksperymentów spektroelektrochemicznych wykonanych na wytrąconym siarczku cynku. Stwierdzili oni wytrącanie się w roztworze ksantogenianu cynku, nie wykrywając chemisorbowanych rodników ksantogenianowych na powierzchni. Zaproponowano (Lekki 1980) chemiczny mechanizm sorpcji:



jako najlepiej wyjaśniający warunki, w których flotuje wytrącony z roztworu siarczek cynku. Flotowalność nieaktywowanych naturalnych sfalerytów wyjaśnia się autoaktywacją jonami metali Fe, Cu, Pb, które są zawsze obecne w naturalnych minerałach (Okołowicz i Figurkova 1977; Girczys i Laskowski 1972; Mielczarski 1985; Bogdanow, Podniek i Siemienowa 1965). Ponieważ w literaturze podaje się jedynie chemiczną analizę sfalerytu, nie wiadomo, czy używane do badań sfaleryty zawierały domieszki pod postacią minerałów akcesorycznych, czy były podstawieniami w siatce sfalerytu. Z przedstawionych danych literaturowych wynika, że brak jest odpowiedzi na pytanie, czy sfaleryt flotuje ksantogenianem etylowym tworząc ksantogenian cynku, czy wskutek autoaktywacji jonami metali tworzą się inne produkty sorpcji. Nie jest wyjaśniony mechanizm autoaktywacji. Przyjmuje się, że uczestniczą w nim jony metali. Opierając się na wynikach analizy mineralogiczno-strukturalnej (wykonanej za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego, dyfraktometru rentgenowskiego, mikroskopu skaningowego oraz mikrosondy rentgenowskiej) (Lekki, Simiczyjew 1986) wykazującej, że w badanych naturalnych sfalerytach są obecne minerały akcesoryczne – w niniejszej pracy pokazano, że minerały te spełniają rolę nośnika w procesie flotacji. Metastabilne diagramy równowag Eh–pH sporządzone dla sfalerytu i minerałów akcesorycznych wyjaśniają obserwowane zależności.

METODYKA BADAŃ

W badaniach stosowano: syntetyczny siarczek cynku oraz dwa naturalne sfaleryty. Osad ZnS otrzymano w sposób podany w pracy Lekkiego (1986a). Siarczek ten po wygrzewaniu pastylkowano, a po kruszeniu wydzielano klasę ziarnową 0,2–0,075 mm. Z okazów minerałów naturalnych wybierano ręcznie najmniej poprzrastane minerały, które kruszono i wzbogacano grawitacyjnie (mikropanner) oraz elektromagnetycznie (separator Franz). Materiał po wzbogaceniu przesiewano, wydzielając do badań klasę ziarnową 0,2–0,075 mm. Wyniki analizy mineralogiczno-strukturalnej i chemicznej

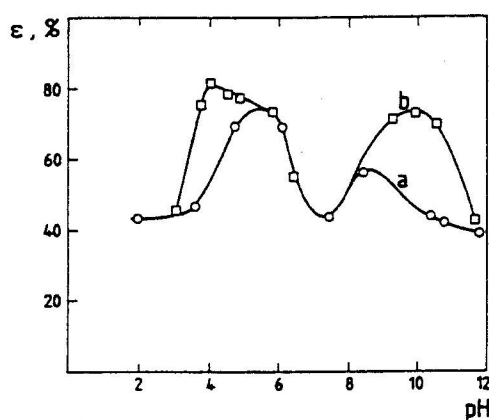
tych próbek podano w tabeli 1. Przyjęto opisaną wcześniej procedurę prowadzenia testów flotacyjnych (Lekki 1986b), polegającą na flotowaniu minerału aż do osiągnięcia plateau na krzywych kinetycznych. Flotowalnością przyjęto w tej pracy nazywać możliwość całkowitego wyniesienia. Kiedy plateau na krzywych kinetycznych osiąga się dla niższych od 100% uzysków – flotowalność taką nazywa się częściową. Widma IR ATR rejestrowano spektrofotometrem Specord 71-IR wyposażonym w jednowiązkową przystawkę ATR (Kielkowska, Łapkowski, Strojek) i element refleksyjny wykonany z germanu.

Tabela 1. Wyniki analizy mineralogiczno-strukturalnej próbek ZnS (wykonane za pomocą: mikroskopu polaryzacyjnego, dyfraktometru rentgenowskiego, mikroskopu skaningowego, mikrosondy rentgenowskiej z pracy Lekkiego i Simiczjewa (1986))

Oznaczenie próbki, mineral podstawowy, wymiar komórki elementarnej	Minerały akcesoryczne	Wskaźnik krystaliczności*	Charakter powierzchni ziaren
Wurcyt .99% β -ZnS 5,4134 Å	α -ZnS	15,2	gładka, spękana
Sfaleryt „Bytom” 91% α -ZnS 5,4048 Å	PbS, PbSO ₄ FeS ₂ , Σ Fe = 1,5% CaCO ₃ (~7%)	19,0	porowata, gąbczasta
Sfaleryt „Olkusz” 95% α -ZnS 5,4196 Å	PbS, FeS ₂ , (Fe, Zn)S S ⁰ na powierzchni Σ Fe = 1%, CaCO ₃ (2%)	23,0	gładka, szklista
* Według Meersscha i Feneau-Duponta (1984) jest to stosunek wysokości refleksów na dyfraktogramach do ich szerokości (średnia dla odległości międzypłaszczyznowych: (111), (200), (311)).			

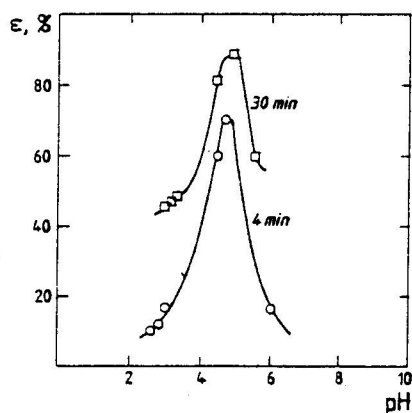
WYNIKI

Siarczki cynku, których mineralogiczno-strukturalną charakterystykę podano w tabeli 1., flotowano w roztworze ksantogenianu etylowego. Z termodynamiki układu wynika, że czysty β -ZnS, zawierający jako minerał akcesoryczny α -ZnS, może reagować z ksantogenianem, gdy jego stężenie będzie wyższe od wynikającego z iloczynu rozpuszczalności ZnX_2 , dlatego wszystkie próby prowadzone były przy stężeniu $2 \cdot 10^{-2}$ kmol/m³. Naturalne sfaleryty flotowano przy stężeniach $1 \cdot 10^{-3}$ kmol/m³. Wyniki testów flotowalności porównywano z flotowalnością bezkolektorową tych minerałów podaną w pracy Lekkiego (1990). Testy flotowalności β -ZnS w roztworze ksantogenianu etylowego wykazały brak zmiany uzysku w porównaniu z jego bezkolektorową flotacją, toteż wyników nie podano. Aby ocenić wpływ ksantogenianu na flotacje sfalerytu „Olkusz”, posiadającego wysoką flotowalność bezkolektorową (Lekki 1990), należałoby flotować ziarna grubsze. Wyższej klasy ziarnowej nie można było jednak



Rys. 1. Wpływ ksantogenu na kinetykę flotacji sfalerytu „Olkusz”: a – flotacja bezkolektorowa, b – flotacja w roztworze $1 \cdot 10^{-3}$ kmol/m³ KX, (czas flotacji 4 min, uziarnienie 0,15+0,045, zagęszczenie 0,7 g/0,1 dm³, czas agitacji 10 min, przepływ powietrza 2,25 dm³/h)

Fig. 1. Influence of xanthogenate on the flotation kinetics of the “Olkusz” sphalerite: a – collectorless flotation, b – flotation in solution of $1 \cdot 10^{-3}$ kmol/m³ KX (time of flotation 4 min., graining 0.15+0.045, condensation 0.7 g/0.1 dm³, agitation time 10 min., air flow 2.25 dm³/h)

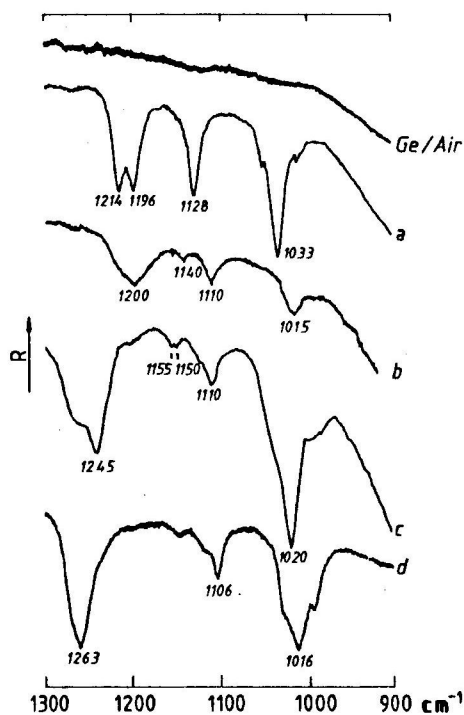


Rys. 2. Zależność uzysku sfalerytu „Bytom” od pH w roztworze ksantogenu $1 \cdot 10^{-3}$ kmol/m³, po 4 i 30 min flotacji (pozostałe warunki jak na rys. 1.)

Fig. 2. Dependence of the “Bytom” sphalerite yield on pH in solution of xanthogenate $1 \cdot 10^{-3}$ kmol/m³ after 4 and 30 min. of flotation. (Other conditions as in Fig. 1)

oczyszczyć, dlatego zdecydowano się oceniać wpływ ksantogenu na wzrost szybkości flotacji ponad flotowalność bezkolektorową tego minerału. Na rysunku 1. pokazano zmiany uzysku tego minerału w funkcji pH po 4 min flotacji i wskazano, że w roztworze ksantogenu o stężeniu $1 \cdot 10^{-3}$ kmol/m zwiększa się szybkość flotacji w dwóch zakresach pH – kwaśnym i alkalicznym. Sfaleryt „Bytom”, który nie flotuje bezkolektorowo (Lekki 1990), flotuje częściowo w roztworze ksantogenu o odczynie kwaśnym (rys. 2.).

Na rysunku 3. pokazano widma ATR wytrąconych z roztworu i oczyszczonych przez krystalizację etyloksantogenu



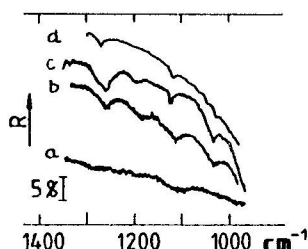
Rys. 3. Widma ATR: a – ZnX₂, b – PbX₂, c – X₂ (emulsja), d – X₂ (stały)

Fig. 3. ATR spectra: a – ZnX₂, b – PbX₂, c – X₂ (emulsion), d – X₂ (solid)

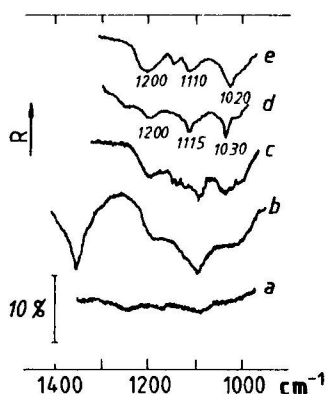
cynku (krzywa a), ołowiu (krzywa b) oraz dwuksantogenianu etylowego. Ten ostatni wydzielono elektrolitycznie na elektrodzie platynowej i albo sporządzono z niego emulsję w wodzie (krzywa c), albo analizowano jako związek krystaliczny (krzywa d). Badania jakościowe produktów sorpcji ksantogenianu na β -ZnS wykazały obecność jedynie roztworu ksantogenianu, który prawdopodobnie wnika w szczeliny na powierzchni tego minerału (tab. 1.). Wyniki pomiarów produktów sorpcji na powierzchni sfalerytu „Olkusz” pokazano na rys. 4.

Rys. 4. Widma refleksyjne sfalerytu „Olkusz”
($KX \cdot 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$): a – pH = 3,5; b – pH = 4,8; c – pH = 9,1;
d – pH = 6,5

Fig. 4. Reflection spectra of the “Olkusz”
($KX \cdot 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$): a – pH = 3.5; b – pH = 4.8; c – pH = 9.1;
d – pH = 6.5



Z rysunku tego widać, że na powierzchni pojawia się dwuksantogen (pasmo 1260 cm^{-1}). W zakresach pH, przy których flotacja tego minerału ulega przyspieszeniu (rys. 1.), na powierzchni (rys. 4 krzywe b i c) pojawia się pasmo 1200 cm^{-1} charakterystyczne dla PbX_2 . Spektralna analiza produktów na powierzchni sfalerytu „Bytom” (rys. 5.) pokazała, że natychmiast po mieleniu ukazuje się na powierzchni niewielka ilość produktów utleniania (krzywa a). Przetrzywanie próbek w roztworze elektrolitu przez 24 h powoduje, że na powierzchni rośnie ilość tych produktów (krzywa b). Prawdopodobnie są to tlenki i węglany wraz z tlenowymi połączeniami siarki. Sfaleryt ten, kontaktowany po zmieleniu z kwaśnym roztworem ksantogenianu o stężeniu $1 \cdot 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$ (krzywa e) ma widmo zbliżone do PbX_2 , w roztworze alkalicznym (krzywa c) kształt widma jest natomiast zbliżony do otrzymanego w KNO_3 , co wskazuje na pojawianie się produktów utleniania. Zwiększenie stężenia ksantogenianu w odczynie kwaśnym (krzywa d) powoduje przesunięcie pasma 1110 do 1115 cm^{-1} , zaś pasma 1020 do 1030 cm^{-1} . Świadczy to o utworzeniu ZnX_2 .

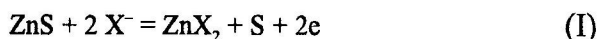


Rys. 5. Widma refleksyjne sfalerytu „Bytom” w kontakcie z:
a – roztworem wodnym 30 min po mieleniu,
b – $1 \cdot 10^{-2} \text{ KNO}_3$ – 24 h po mieleniu,
c – $KX - 1 \cdot 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$, pH = 9,0,
d – $KX - 1 \cdot 10^{-2} \text{ kmol/m}^3$, pH = 5,
e – $KX - 1 \cdot 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$, pH = 5

Fig. 5. Reflection spectra of the “Bytom” sphalerite in contact with:
a – water solution 30 min. after grinding,
b – $1 \cdot 10^{-2} \text{ kmol/m}^3 \text{ KNO}_3$ – 24 hours after grinding,
c – $KX - 1 \cdot 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$, pH = 9.0,
d – $KX - 1 \cdot 10^{-2} \text{ kmol/m}^3$, pH = 5,
e – $KX - 1 \cdot 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$, pH = 5

OMÓWIENIE WYNIKÓW

W pracy Lekkiego (1986a) pokazano, że wytrącony z roztworu bezpostaciowy siarczek cynku ZnS_{ppt} flotuje całkowicie ksantogenianem etylowym oraz izoamylovym, na powierzchni zaś tworzą się odpowiednio etylowy i izoamylový ksantogenian cynku. Przedstawione w niniejszej pracy rezultaty wskazują, że z pozostałych odmian krystalicznych $\beta\text{-ZnS}$ zawierający $\alpha\text{-ZnS}$ nie reaguje z ksantogenianem i nie flotuje. Sfaleryt „Olkusz” reaguje z ksantogenianem, tworząc na powierzchni dwuksantogen (rys. 4), flotując szybciej niż bez kolektora. Na powierzchni sfalerytu „Bytom” powstaje ksantogenian ołowiaowy (rys. 5). Sfaleryt ten flotuje jedynie częściowo (rys. 2). Badacze radzieccy (Czanturia i in. 1980) obserwowali pojawianie się flotowalności sfalerytów ze wzrostem w nich zawartości Fe, Cu, Pb. Sfaleryt pozbawiony tych domieszek nie flotował nawet ksantogenianem butylowym. Dane literaturowe, łącznie z wynikami prezentowanymi w niniejszej pracy, pozwalają przypisać flotowalność sfalerytów minerałom akcesorycznym. Z czystych siarczków cynku ZnS_{ppt} , $\beta\text{-ZnS}$ oraz $\alpha\text{-ZnS}$, flotuje jedynie odmiana bezpostaciowa tj. ZnS_{ppt} . Można wykazać, że nieflotujące odmiany krystaliczne – wurcyt i sfaleryt na diagramach Eh–pH (konstruowanych przy założeniu stabilności siarki), nie mają pola dominacji ksantogenianu cynku, jedynie odmiana bezpostaciowa ma taki obszar. W tym celu posłużono się iloczynami rozpuszczalności ksantogenianów cynku, podanymi przez Kakowskiego (1957) i obliczono potencjały standardowe reakcji I



oraz reakcji II



Potencjały standardowe dla reakcji (II) w przypadku ksantogenianów wyższych od etylowego obliczono, przyjmując za Kakowskim, że potencjał ten wzrasta o 30 mV wraz ze wzrostem długości łańcucha o CH_2 . W tabeli 2. zestawiono wyniki obliczeń. Z tabeli tej wynika, że tylko dla odmiany bezpostaciowej ZnS_{ppt} , E°_{II} jest bardziej ujemny od E°_{I} , co oznacza, że jedynie dla tej odmiany na diagramach Eh–pH pojawi się obszar dominacji ksantogenianu cynku. Pozostałe odmiany krystaliczne, bez względu na długość łańcucha ksantogenianu na diagramach Eh–pH, nie mają pola dominacji ksantogenianów cynku.

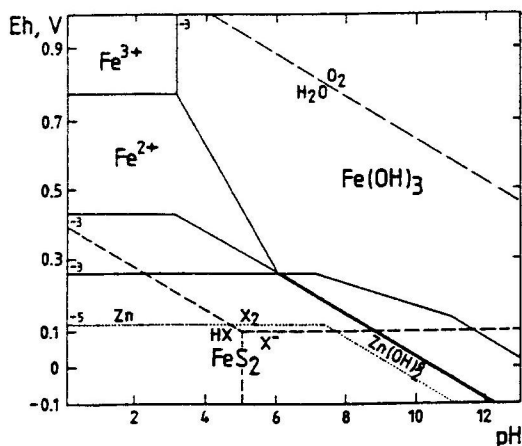
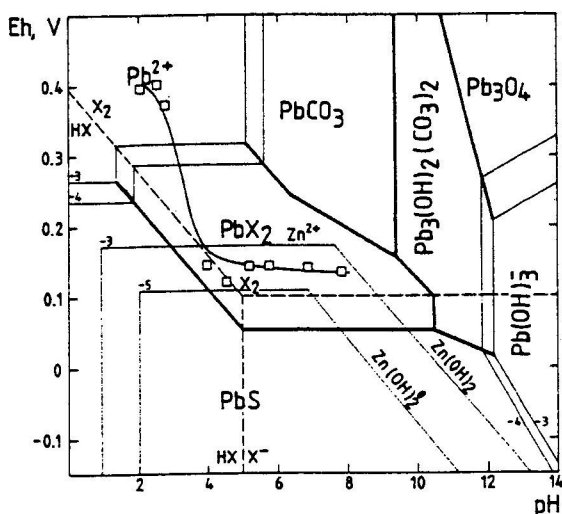
Tabela 2. Zależność standardowych potencjałów reakcji (I) i (II) od długości łańcucha węglowodorowego dla trzech odmian krystalicznych ZnS

Numer	Rodnik	E°_{II}	$E^\circ_{\text{I}}, \alpha\text{-ZnS}$	$E^\circ_{\text{II}}, \beta\text{-ZnS}$	ZnS_{ppt}
1	etyl	–0,07	+0,017	–0,050	–0,072
2	propyl	–0,10	–0,015	–0,084	–0,106
3	butyl	–0,13	–0,043	–0,133	–0,135
4	amyl	–0,16	–0,085	–0,154	–0,175
5	heksyl	–0,19	–0,117	–0,186	–0,208

Pokazana w tab. 2. zależność w pełni wyjaśnia obserwowane związki flotacyjne; ZnS_{ppt} flotuje całkowicie (Lekki 1986a), $\beta\text{-ZnS}$ nie flotuje. Należy się więc spodziewać, że czysty, pozbawiony domieszek $\alpha\text{-ZnS}$ nie może flotować. Flotację naturalnych sfalerytów mogą wywoływać jedynie: siarka na powierzchni ($\alpha\text{-ZnS}$ „Olkusz”) oraz minerały akcesoryczne reagujące z ksantogenianem. Analiza strukturalno-mineralogiczna (tab. 1) pokazała, że podstawowe domieszki zawarte w obu minerałach tworzą własne minerały siarczkowe. Wydaje się więc uzasadnione oparcie wyjaśnienia flotowalności sfalerytów na podstawowych zależnościach roztworowych – ksantogenianu z minerałami tworzącymi te podstawienia. Jako możliwe rozważono układy: galena/KX, piryt /KX oraz marmatyt/KX. Zakładając, że izomorficznie podstawione żelazo w sfalerycie można formalnie traktować jako $\beta\text{-pirotyn}$, zastąpiono tym samym układ marmatyt/KX układem $\beta\text{-pirotyn/KX}$. Na rysunkach 6; 7, i 8. pokazano diagramy Eh–pH tych układów. Na diagramy te naniesiono reakcje anodowe

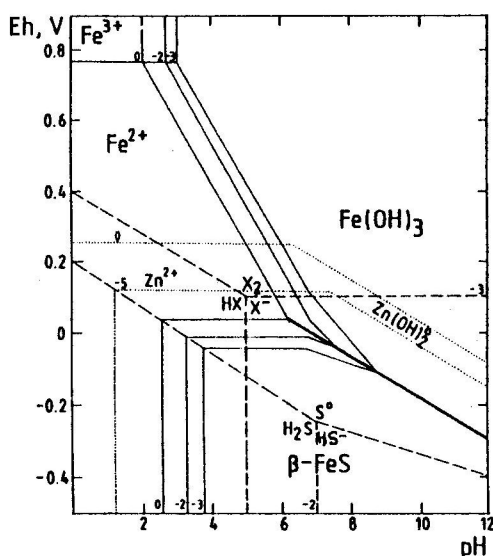
Rys. 6. Diagram równowag metastabilnych Eh–pH układu $\text{PbS-HX-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ w 25 °C oraz zależność potencjału redoks zawiesiny ziarn sfalerytu „Bytom” od pH. $\Sigma X = 1 \cdot 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$.

Liniami kropkowanymi zaznaczono równowagi reakcji anodowych $\alpha\text{-ZnS}$.
Fig. 6. Diagram of Eh–pH metastable equilibria of the $\text{PbS-HX-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ in 25 °C and dependence of the redox potential “Bytom” of the sphalerite grains suspension on pH. $\Sigma X = 1 \cdot 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$. Dotted lines show equilibria of $\alpha\text{-ZnS}$ anode reactions



Rys. 7. Diagram równowag metastabilnych Eh–pH układu $\text{FeS}_2\text{-HX-H}_2\text{O}$ w 25 °C, $\Sigma X = 1 \cdot 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$. Liniami kropkowanymi zaznaczono równowagi reakcji anodowych $\alpha\text{-ZnS}$.

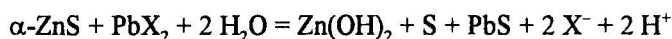
Fig. 7. Diagram of Eh–pH metastable equilibria of the $\text{FeS}_2\text{-HX-H}_2\text{O}$ system in 25 °C, $\Sigma X = 1 \cdot 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$. Dotted lines show equilibria of $\alpha\text{-ZnS}$ anode reactions



Rys. 8. Diagram równowag metastabilnych Eh-pH układu β -FeS-HX-H₂O w 25 °C, $\Sigma X = 1 \cdot 10^{-3}$ kmol/m³. Liniami kropkowymi zaznaczono reakcje anodowe α -ZnS

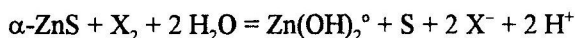
Fig. 8. Diagram of Eh-pH metastable equilibria of the β -FeS-HX-H₂O system in 25 °C, $\Sigma X = 1 \cdot 10^{-3}$ kmol/m³. Dotted lines show α -ZnS anode reactions

roztwarzania sfalerytu. Na rysunku 5. przedstawiono zależność potencjału redoks od pH zawiesiny ziarn ZnS „Bytom”. Potencjał ten jest wyższy od równowagowych potencjałów anodowego roztwarzania sfalerytu, co świadczy o prawdopodobieństwie zachodzenia tych reakcji. Można wywnioskować, że istnieją obszary dominacji odpowiednio PbX_2 oraz X_2 w równowadze ze sfalerytem. W obszarach dominacji PbX_2 oraz X_2 w alkalicznych roztworach pojawia się $Zn(OH)_2^0$ lub faza $Zn(OH)_2$. Granicę między tymi obszarami opisują zależności;



$$pH = 14,5 + \log\{X^-\} + 0,5 \log\{Zn(OH)_2^0\} \quad (III)$$

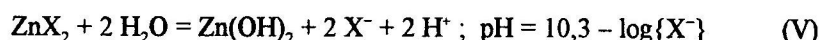
oraz



$$pH = 11,7 + \log\{X^-\} + 0,5 \log\{Zn(OH)_2^0\} \quad (IV)$$

W pracy Lekkiego (1990) pokazano, że na gładkich powierzchniach sfalerytu „Olkusz” produkty utleniania przechodzą do roztworu, w przeciwieństwie do powierzchni gąbczastych sfalerytu „Bytom” utrzymujących produkty utleniania na swej powierzchni. Wyniki niniejszej pracy potwierdzają te spostrzeżenia; na sfalerycie „Olkusz”, którego wskaźnik krystaliczności wynosi 23,0 (tab. 1), w alkalicznych roztworach stwierdza się jedynie dwuksantogen na powierzchni (rys. 4); na sfalerycie „Bytom” o wskaźniku krystaliczności 19,0, oprócz PbX_2 , można natomiast identyfikować produkty utleniania (rys. 5). Obserwacje te sugerują, że w roztworach ksantogenianu górny limit flotowalności sfalerytu „Olkusz” odpowiada krytycznemu pH pirytu bez

względem na produkty utleniania sfalerytu, co znajduje potwierdzenie w testach flotacyjnych (rys. 1). Górny natomiast limit flotowalności sfalerytu „Bytom” jest wyznaczony równowagą reakcji (III). Aby zweryfikować tę tezę w tabeli 3. pokazano krytyczne pH sfalerytu „Bytom” wyznaczone metodą flotacyjną w pracy Lekkiego (1979), w której sugerując się dobrą zgodnością z równowagowym pH reakcji



błędnie przyjęto, że ZnX_2 jest produktem hydrofobizującym powierzchnie.

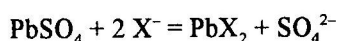
Bardzo dobra zgodność danych pokazana w tab. 3., wraz z rezultatami badań produktów powierzchniowych IR ATR (rys. 4.), jest świadectwem, że o flotowalności sfalerytu „Bytom” decyduje ksantogenian ołowiu, tworzący się na powierzchni, górny limit flotacji, czyli pH_{cr} , jest spowodowany utrzymywaniem się na tej powierzchni hydrofilnych produktów utleniania sfalerytu.

Tabela 3. Porównanie krytycznych pH sfalerytu „Bytom” z obliczonym równowagowym pH reakcji (III) dla $\{\text{Zn}(\text{OH})_2^0\} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ kmol/m}^3$

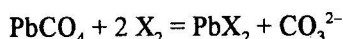
Stężenie KX kmol/m^3	pH_{cr} wg Lekkiego (1979)	pH równowagowe reakcji (III)
$1 \cdot 10^{-5}$	6,8	6,7
$1 \cdot 10^{-4}$	7,8	7,6
$1 \cdot 10^{-3}$	8,8	8,7

W pracy Fuerstenaua i wsp. (1974) pokazano, że sfaleryt o zawartości 0,8% Fe floatuje identycznie jak zawierający 8,8% Fe. Te dane wskazują, że mineralogiczna forma występowania danego metalu w sfalerycie jest dla flotacji istotniejsza niż sumaryczna zawartość tego metalu. Badane w niniejszej pracy sfaleryty posiadały żelazo w postaci marmatyty i pirytu, ołów pod postacią galeny, ceruzytu i anglezytu. Jest prawdopodobne, że dopiero wspólne oddziaływanie tych minerałów akcesorycznych w napowietrzonym roztworze ksantogenianu wywołuje efektywną flotację. Należy zauważyć, że produktem sorpcji ksantogenianu na sfalerycie „Bytom” jest PbX_2 (rys. 4.). Mineral ten zawiera między innymi składniki akcesoryczne – piryt i galenę (tab. 1.). Produktem sorpcji na sfalerycie „Olkusz” jest X_2 wraz z PbX_2 (rys. 4.), a minerałami akcesorycznymi są: piryt, galena i marmatyt (tab. 1). Można sądzić, że dla obu układów piryt może spełniać rolę aktywnej katody do redukcji tlenu. Na galenie może zachodzić wtedy anodowy proces związania ksantogenianu do PbX_2 (ZnS – „Bytom”) i towarzyszyć mu proces tworzenia dwuksantogenu (ZnS – „Olkusz”). Hipotezy te można zweryfikować, jeśli dysponuje się większą ilością materiału o różnym składzie minerałów akcesorycznych. Nie można porównywać danych literaturowych, gdyż autorzy podają jedynie chemiczne analizy sumarycznej zawartości metali w badanych przez nich sfalerytach. Można dokonać jedynie takiego porównania z wspaniale udokumentowanymi pracami Mielczarskiego (1987) dotyczącymi sfalerytu „Bytom” o zbliżonej zawartości Fe i Pb (w jego pracach sfaleryt I). Autor ten wykonał badania sorpcji, analizę produktów na powierzchni (metodą IR ATR oraz XPS) oraz testy flotacji. Badania prowadził, przy

stężeniu początkowym etylowego ksantogenu $7 \cdot 10^{-5}$ kmol/m³, w roztworach kwaśnych (pH około 5 oraz 6) i alkalicznych (pH około 9). Dla pH = 5 stwierdzał dobrą flotację przy monowarstwowym pokryciu PbX₂ ($\epsilon = 60\%$). Przy pH = 6 identyfikował fazową formę PbX₂ pokrywającą wysepkowo powierzchnię. Uzysk spadał wtedy do 15%, przy pH = 9 zaś stwierdzał brak flotacji i produktów na powierzchni. Mieszanie ziarn w roztworach kwaśnych (pH = 5) umożliwiało flotację w alkalicznym pH przy monowarstwowym pokryciu powierzchni PbX₂. Ponieważ badany sfaleryt pochodził ze złoża „Bytom” i zawierał Pb i Fe w ilościach zbliżonych do podanych w niniejszej pracy, można przyjąć, że ołów był zawarty w postaci takich samych minerałów akcesorycznych w (tab. 1.), tj. galeny, ceruzytu i anglezytu. W roztworach kwaśnych mikrowprysnięcia ceruzytu ulegają rozpuszczeniu, dostarczając jonów Pb²⁺. Jony te aktywują sfaleryt: $\alpha\text{-ZnS} + \text{Pb}^{2+} = \text{PbS} + \text{Zn}^{2+}$. Sfalerit ulega pokryciu warstwą PbS i reaguje z ksantogenianem dając PbX₂. Mielczarski mógł więc obserwować równomierne pokrycie powierzchni produktem powierzchniowym przy tym pH, jak również po sorpcji ksantogenu w alkalicznym pH, ale na ziarnach sfalerytu uprzednio przetrzymywanych przy pH = 5. Jeżeli sorpcje ksantogenu i flotacje prowadzono w zakresach pH, w których ceruzyt jest trwały, z ksantogenianem mogły reagować jedynie obszary powierzchni sfalerytu zajęte przez mikrowprysnięcia minerałów akcesorycznych. Możliwe jest wtedy tworzenie się PbX przez reakcje wymiany z anglezytem



oraz ceruzytem



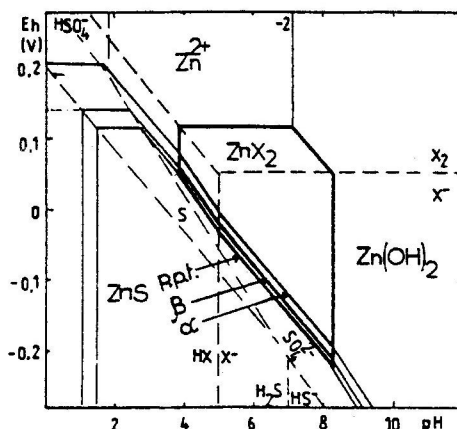
lub elektrochemicznie z galeną. Powstający produkt PbX₂ jest rozmieszczony w postaci wysepek na minerałach akcesorycznych, co obserwował Mielczarski (1987). Dane te pozwalają stwierdzić, że autoaktywacja sfalerytu może mieć różny charakter: jeśli sfalerit jest aktywowany jonami metali, pochodzącymi z rozpuszczania minerału akcesorycznego, aktywację taką należałoby nazwać jonową. Jeśli zaś ziarna sfalerytu flotują dzięki zhydrofobizowaniu miejsc na powierzchni sfalerytu zajętych przez mikrowprysnięcia minerałów akcesorycznych, autoaktywację taką należałoby nazwać nośnikową.

Przedstawiona hipoteza autoaktywacji sfalerytu minerałami akcesorycznymi jest oparta na założeniu, że anodowe reakcje związania ksantogenu zachodzą na mikropowierzchniach zajętych przez siarczkowe minerały akcesoryczne, na sfalerycie zaś reakcje takie nie mogą zachodzić (tab. 2.). Nie oznacza to jednak, że w układzie nie może się pojawić ZnX₂. Substancja ta może powstawać, jeżeli jej iloczyn rozpuszczalności zostanie przekroczony, co ilustruje krzywa d na rys. 5. Formalnie powstawanie ZnX₂ w układzie ZnS-KX może na diagramie równowag produktów stabilnych być zapisane, jako proces elektrochemiczny wieloelektronowy, co pokazano na rys. 9. Z rysunku tego widać, że – niezależnie od odmiany krystalicznej ZnS – pojawia się obszar dominacji ZnX₂. Wytracony w roztworze ksantogen cynku, w zależności od właściwości powierzchni sfalerytu, może się na niej sorbować. Istnieje też możliwość jego sorpcji na mikrowprysnięciach akcesorycznych minerałów siarczkowych pokrytych

Rys. 9. Diagram równowag stabilnych Eh-pH układu ZnS-HX-H₂O w 25 °C, $\Sigma X = 1 \cdot 10^{-2}$ kmol/m³.

Na diagramie pokazano reakcje anodowe trzech odmian ZnS: ppt, α oraz β

Fig. 9. Diagram of Eh-pH stable equilibria of the ZnS-HX-H₂O system in 25 °C, $\Sigma X = 1 \cdot 10^{-2}$ kmol/m³. In the diagram: ppt, α - and β -ZnS anode reactions was shown



dwuksantogenem lub ksantogenianem ołowiowym. Jest możliwe pojawienie się ZnX_2 w warunkach technologicznych flotacji sfalerytu, co pokazali Palsson i Forssberg (1989), konstruując diagramy Eh-pH uwzględniające bilans masowy oparty na danych analitycznych zakładu przeróbki rud cynkowych.

WNIOSKI

Syntetyczny β -ZnS zawierający α -ZnS nie sorbuje ksantogenianu i nie flotuje. Naturalne sfaleryty: „Bytom” i „Olkusz” zawierają siarczkowe minerały akcesoryczne, sorbują ksantogenian i flotują. Produktami sorpcji na naturalnych sfalerytach są: ksantogenian ołowiawy, dwuksantogen oraz ksantogenian cynku. Diagramy fazowe konstruowane przy założeniu stabilności siarki dla układu ZnS-KX wraz z diagramami dla minerałów akcesorycznych, wyjaśniają identyfikowane na powierzchni produkty oraz obserwowane zależności flotacyjne.

LITERATURA

- BOGDANOW O.S., PODNIEK A.K., SIEMIENOWA E.A. (1965), *Issledovanie dejstvia flotacionnykh reagentov*, Leningrad, Trudy Inst. Mechanobr., Vypusk 135, s. 7–44.
- CZANTURIA W.A., TIEPLAKOWA M.W., DMITRIEWA L.L. (1980), *Teoretičeskie osnovy i kontrol processov flotacji*, Moskva, Izd. Nauka, s. 62–70.
- FUERSTENAU M.C., CLIFFORD K.J., KUHN (1974), *Int. J. Miner. Proc.*, 1, s. 307–318.
- GAUDIN A.M. (1930), *Trans. AIME*, vol. 87, s. 417–428.
- GIRCZYS J., LASKOWSKI J. (1972), *Trans. Instn. Min. Metall. (Sec. C)*, vol. 81, s. C118–119.
- KAKOWSKI I.E. (1957), *Proceed. 2nd International Congress of Surface Activity*, London, Butterworths, s. 225–237.
- KIEŁKOWSKA M., ŁAPKOWSKI M., STROJEK J., Patent PRL nr 110 960.

- LEKKI J. (1979), *Prace Naukowe Inst. Chemii Nieorg. i Metalurgii Pierw. Rzadkich Pol.* Wrocław. 41, Seria Monografie 16, Wrocław 1979.
- LEKKI J. (1986a), *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 18, s. 151–168.
- LEKKI J. (1986b), V Gliwickie Sympozjum Teorii i Praktyki Procesów Przeróbczych, Wyd. Pol. Śl. Gliwice, s. 51–56.
- LEKKI J., SIMICZYJEW P. (1986), Raport Nr I-11/S-159/86, Inst. Górnictwa Politechniki Wrocławskiej, s. 149.
- LEKKI J. (1990), *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Seria: Górnictwo*, z. 190, nr kol. 1088, s. 135–144.
- MEERSSCHE M., FENEAU-DUPONT J. (1984), *Krystalografia i chemia strukturalna*, Warszawa, PWN.
- MIELCZARSKI J. (1985), *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 17, s. 89–98.
- MIELCZARSKI J.A. (1987), *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Chemia*, nr 1014, Gliwice.
- NOWAK P., STROJEK J.W. (1980), *Adsorpcja na elektrodach i inhibitowanie reakcji elektrodowych*. Praca pod red. Z. Galusa, Warszawa–Łódź, PWN, s. 253–259.
- OKOŁOWICZ A.M., FIGURKOWA L.I. (1977), *Osobennosti flotacji sfaleryta iz polimetalicheskikh sulfidnykh rud*, Izd. Nauka, s. 114.
- PALSON B.I., FORSSBERG K.S.E. (1989), *Int. Journal of Min. Processing*, 26, s. 223–258.
- SUTHERLAND K.L., WARK I. (1955), *Principles of Flotation*, Australasian Inst. Min. Met., Melbourne.

Lekki J.J., (1994), The role of accessory minerals in sphalerite flotation, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 28, 9–20 (Polish text)

Synthetic β -ZnS containing 30% α -ZnS and two samples of sphalerite were investigated. One sample, sphalerite "Bytom", was from the Bytom Mine. Another sample, sphalerite "Olkusz", was from the Olkusz deposit. The adsorption of the ethyl xanthate on the surface of β -ZnS and both samples of sphalerite was investigated utilizing internal reflection spectroscopy in infrared range (IR ATR). Also microflotation tests were used. No adsorption and no flotation were obtained on synthetic β -ZnS. Both samples of sphalerite contained accessory minerals. The flotation experiments showed that a good floatability of sphalerite samples was obtained where the surface was covered by chemisorbed products such as PbX_2 , X_2 , ZnX_2 . Eh-pH diagrams were constructed for sphalerite and accessory minerals in the presence of potassium ethyl xanthate and could be used to explain experimental data.