

Janusz LEKKI *

FLOTACJA NIEAKTYWOWANEGO SIARCZKU CYNKU KSANTOGENIANEM ETYLOWYM

Badano flotowalność syntetycznego ZnS - naturalną oraz w roztworze ksantogenianu etylowego. Identyfikowano produkty na powierzchni ZnS (IR ATR), mierzono potencjał redox oraz potencjał dzeta. Przyjęto, że flotowalność naturalną wywołuje siarka wydzielona w anodowym procesie roztrawiania: $Zn = Zn^{2+} + S + 2e$, zaś pH maksimum flotowalności naturalnej zależy od utleniania powierzchni siarczku: dla ziarn nieutlenionych maksimum odpowiada i.e.p. ZnS, dla ziarn utlenionych i.e.p. ZnO. Dla wyjaśnienia sorpcji i flotacji w roztworze ksantogenianu etylowego zaproponowano mechanizm chemiczny o reakcji sumarycznej $ZnS + 2 HX = ZnX_2 + H_2S$, który najlepiej wyjaśnia eksperymentalne fakty.

1. Wprowadzenie

W procesie flotacji przemysłowej rud cynkowo-ołowiowych naturalna flotowalność, jak też flotowalność nieaktywowanego sfalerytu ksantogenianami są przyczyną nieselektywnego rozdzielu minerałów rudnych. Dlatego oba rodzaje flotowalności były od dawna i są obecnie badane. Naturalną flotowalność sfalerytu wyjaśniano obecnością na powierzchni minerału elementarnej siarki [1,2] zaś flotowalność nieaktywowanego sfalerytu ksantogenianami autoaktywacją jonami metali Fe, Cu, Pb, które są zawsze obecne w naturalnych minerałach [3,4,5,6,7]. Od ukazania się pracy Gaudina [8] utrzymywał się pogląd, że sfaleryt nie flotuje etylowym ksantogenianem, dopiero Fuerstenau i współl. [9] wykazali regularną zależność flotowalności od długości łańcucha węglowodorowego ksantogenianu od etylowego do heksylowego. W pracy tej proponowano [9]

*Instytut Górnictwa Politechniki Wrocławskiej

następujący mechanizm sorpcji ksantogenianu - najpierw tworzenie warstwy chemisorbowanych rodników ksantogenianu, na której sorbuje się wytrącony w roztworze ksantogenian cynku.

Badania spektroelektrochemiczne [10] potwierdziły rolę wytrąconego w roztworze ksantogenianu cynku w procesie hydrofobizacji powierzchni siarczku cynku. Autorzy tej pracy dochodzą jednak do wniosku, że proces ten jest poprzedzony anodowym roztwarzaniem siarczku.

Celem niniejszej pracy była weryfikacja poglądów o flotowalności naturalnej oraz ksantogenianowej w warunkach flotacji syntetycznego siarczku cynku. W rezultacie prowadzonych prób pokazano że położenie maksimum flotowalności naturalnej na skali pH zależy od stopnia utleniania powierzchni siarczku zaś analiza termodynamiczna wyników pomiarowych w roztworach ksantogenianu doprowadziła do zaproponowania chemicznego mechanizmu związywania ksantogenianu.

2. Materiały

Siarczek cynku otrzymano w następujący sposób: Przez roztwór siarczanu cynkowego o stężeniu $2 \cdot 10^{-2}$ kmol/m³ przepuszczano argon. Po odtlenieniu wprowadzono stechiometryczną ilość siarczku sodu wytrącając z roztworu siarczki cynku. W zawieszynie zmierzono pH (HCl-KOH) i mierzono potencjał elektrody platynowej oraz potencjał dzeta po 100-u krotnym rozcieńczeniu. Pozostałe eksperymenty prowadzono na ziarnach ZnS otrzymanych następująco. Wytrącony osad ZnS odsączono i po przemyciu suszono. Suchy osad prasowano w pastylki, które następnie kruszono wydzielając klasę ziarnową -0,2+0,04 mm stosowaną do badań flotacji zaś klasę poniżej 0,04 mm do badań dzetametrycznych. Rentgenograficzne badanie otrzymanych ziarn wykazało, że otrzymany siarczek cynku posiada strukturę skrytokrystaliczną o średniej komórce elementarnej równej 5,40185 Å bliskiej brunckitowi ($\bar{a}_0 = 5,408 \pm 0,02$) [11]. Używany w badaniach ZnO był spektralnie czysty produkcji Politechniki Śląskiej zaś ZnCO₃ otrzymano wg. preparatyki podanej przez Gałęckiego [12].

3. Aparatura i stosowane odczynniki

Jako odczynnik flotacyjny używano etylowego ksantogenianu potasu (KX) produkcji firmy REACHIM, podwójnie krystalizowany którego roztwór przygotowano bezpośrednio przed flotacją. Testy flotacyjne wykonywano w jednopęcherzykowym aparacie Hallimonda zasilanym powietrzem 2,2 dm³/h wg. sposobu opisanego w pracy [13]. Widma produktów na powierzchni ziarn

siarczku cynku rejestrowano za pomocą techniki ATR spektrofotometrem "SPECORD 71 IR" wyposażonym w jednowiązkową przystawkę ATR[14]. Stosowano element refleksyjny wykonany z monokryształu germanu o parametrach $n = 4$, $Q = 45^\circ$, $N = 17$. Przed każdym pomiarem kontrolowano czystość powierzchni elementu refleksyjnego rejestrując widmo układu Ge-powietrze i uzyskując w ten sposób linie tła. Pomiarów ruchliwości elektroforytycznej dokonywano w celce kwarcowej o wymiarach: długość 100 mm, szerokość 1,3 mm, wysokość 1,3 mm, stosując zasilacz produkcji Politechniki Śląskiej[15] i mikroskop BTV-1 produkcji PZO-Warszawa z obiektywem 10x, 20x i okulem 6,3x. Pomiarów dokonywano na górnym i dolnym poziomie celki wynikającym ze wzoru White'a[16]. Potencjał dzeta (wg. Smoluchowskiego) obliczano dla średniej szybkości cząstek obserwowanej na obu poziomach pomiarowych.

4. Wyniki pomiarów

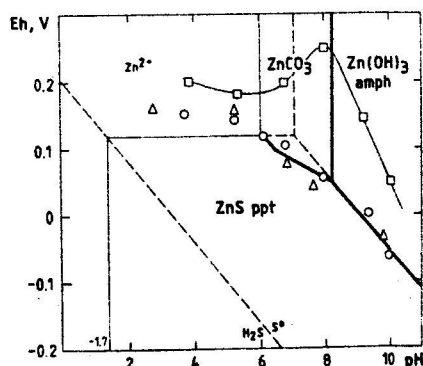
Wyniki pomiarów potencjału elektrody platynowej zanurzonej w zawieszynie siarczku cynku wytrąconego z odtlenionego argonem roztworu pokazuje rys. 1. Eksperyment ten jest powtórzeniem pomiarów dokonanych przez Sato[17]. Stąd dla porównania pokazano też jego wyniki pomiarowe. Stwierdzono, że potencjały te utrzymują stałą wartość przez wiele godzin po zaprzestaniu mieszania roztworu argonem. Natomiast potencjał elektrody platynowej w zawieszynie ziarn otrzymanych po odmyciu i wysuszeniu osadu ZnS osiągają wyższe wartości (rys. 1). Zgodnie z Sato[17] mierzonym wartościom potencjału stacjonarnego można przypisać metastabilne równowagi reakcji (1) i (2) (podane w uzupełnieniu I). Ponieważ następne pomiary wykonywano przy dostępie powietrza atmosferycznego zawierającego CO_2 dane te uzupełniono o linie równowag reakcji (3) i (4).

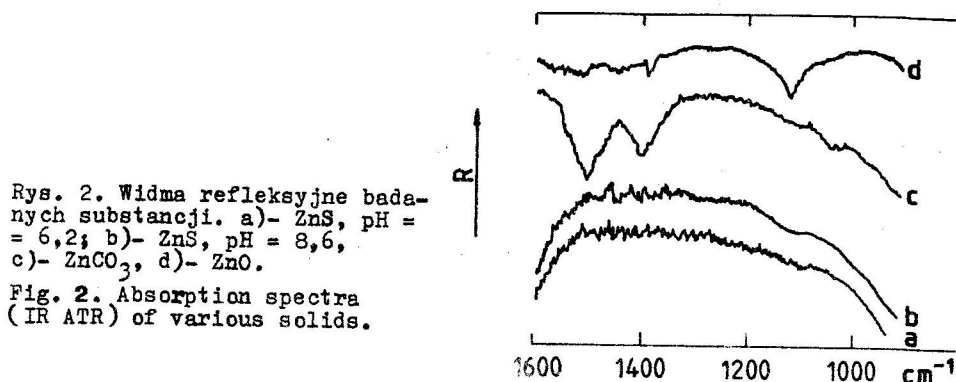
Rys. 1. Potencjał stacjonarny elektrody Pt w zawieszynie ziarn ZnS w funkcji pH roztworu oraz potencjał równowagowy reakcji (1), (2), (3), (4) (o $E_{\text{Pt}}-\text{Ar}$; Δ pomiary Sato[17];

$\square E_{\text{Pt}} - \text{powietrze}$).

Fig. 1. Steady state potential of Pt electrode in ZnS suspension as a function of pH and equilibrium potential of reaction: (1), (2), (3), (4) (o $E_{\text{Pt}}-\text{Ar}$; Δ Sato's measurements [17],

$\square E_{\text{Pt}} - \text{air}$).

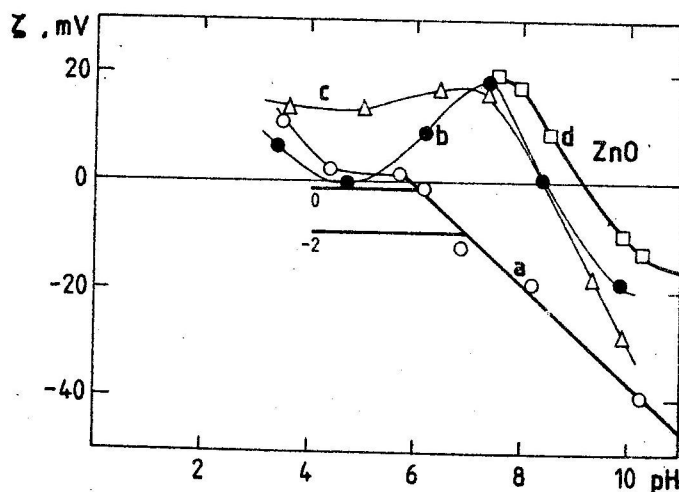




Rys. 2. Widma refleksyjne badanych substancji. a)- ZnS, pH = 6,2; b)- ZnS, pH = 8,6, c)- ZnCO_3 , d)- ZnO.

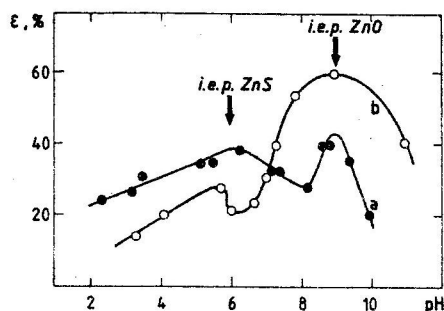
Fig. 2. Absorption spectra (IR ATR) of various solids.

Na rys. 2 pokazano widma substancji wzorcowych tj. ZnO i ZnCO_3 oraz rezultaty badania powierzchni ziarn ZnS przeznaczonych do flotacji. Z rysunku jest widoczne, że na powierzchni ziarn obecne są tlenki, brak natomiast węglanu cynku. Pomiary potencjału dzeta rys. 3 obejmowały pomiar świeżo wytrąconego ZnS po 100 krotnym rozcieńczeniu w wodzie (krzywa a) oraz w roztworze KNO_3 (krzywa b) oraz pomiar przemywanego i suszonego ZnS (krzywa c). Dla porównania na rys. 3 pokazano też przebieg potencjału dzeta spektralnie czystego ZnO (krzywa d). Rezultaty prób flotowalności naturalnej ZnS w roztworze wodnym oraz w roztworze KNO_3



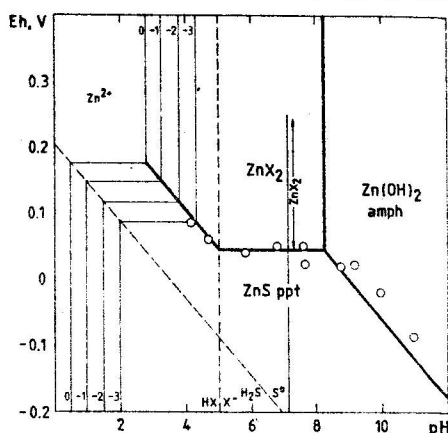
Rys. 3. Zależność potencjału dzeta od pH roztworu. a)- ZnS, b)- ZnS $\text{KNO}_3 - 10^{-3}$ kmol/m³, c)- ZnS suszony, d)- ZnO. (Prostymi oznaczono oszacowany potencjał ζ - Appendix II).

Fig. 3. Zeta potential as a pH function. (Solid lines represent estimated ζ potential - Appendix II).



Rys. 4. Zależność maksymalnego uzysku od pH roztworu we flotacji naturalnej ZnS. a) - H_2O , b) - KNO_3 10^{-2} kmol/m^3 .

Fig. 4. Maximum possible recovery of natural flotation for ZnS as a function of pH.



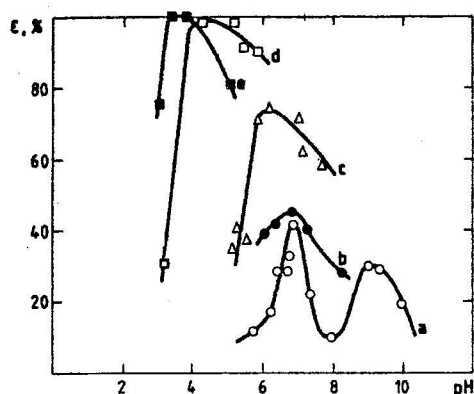
Rys. 5. Potencjał stacjonarny elektrody Pt w zawiesinie ziarn ZnS w funkcji pH roztworu etylowego ksantogenianu potasu 10^{-2} kmol/m^3 oraz potencjał równowagowy reakcji (10), (11), (14).

Fig. 5. Steady state potential of Pt-electrode as a function of pH in ZnS suspension containing 10^{-2} kmol/m^3 ethyl xanthate and equilibrium potential of reactions (10), (11), (14).

przedstawia rys. 4 (krzywe a i b). Na krzywych tych można stwierdzić dwa maksima przy $\text{pH} = 6$ oraz $\text{pH} = 9$, które można korelować z pomiarowymi punktami izoelektrycznymi ZnS i ZnO.

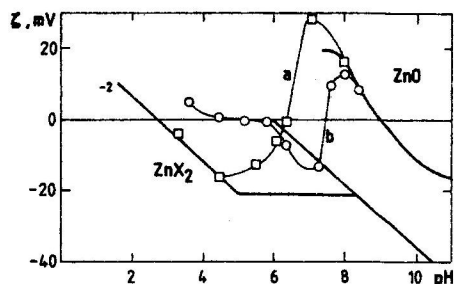
Wyniki pomiarów potencjału stacjonarnego elektrody platynowej w zawiesinie flotowanych ziarn ZnS zawierającej 10^{-2} kmol/m^3 ksantogenianu pokazuje rys. 5. Na rys. tym prostą pionową zaznaczono zakres doświadczeń spektroelektrochemicznych Nowaka i Strojka [10] zaś strzałką zaznaczono potencjał od którego począwszy badacze ci obserwują pojawienie się ksantogenianu cynkowego na powierzchni syntetycznego ZnS.

Prostymi oznaczono równowagi reakcji metastabilnych (10) i (11). Na rysunku widoczna jest dobra zgodność obliczonych wartości z wynikami pomiarów. Próby flotacji siarczku cynku w takich warunkach (rys. 6, krzywa-a) wykazały nikłą flotację minerału niższą od flotowalności naturalnej (rys. 4). Porównanie przebiegu potencjału dzeta ZnS w roztworze ksantogenianu z przebiegiem potencjału dzeta ksantogenianu cynku przedstawia rys. 7. Na rysunku widać, że w zakresie pH od 3 do 7 potencjał ten jest zbliżony do potencjału dzeta ZnS w roztworze wodnym (rys. 3, krzywa a). Analiza spektroskopowa rys. 8 (krzywa b) pokazała



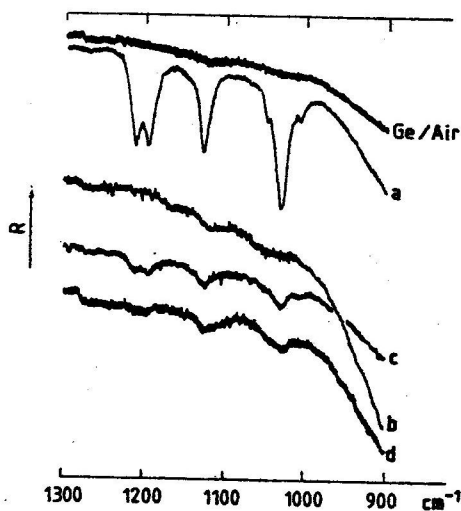
Rys. 6. Zależność maksymalnego uzysku ZnS od pH roztworu. a) - 10^{-2} KX, 10^{-2} b) - H_2O_2 , 10^{-2} KX, c) - UV , 10^{-2} KX, 10^{-2} d) - $2 \cdot 10^{-3}$ $ZnSO_4$, 10^{-2} KX, e) $7 \cdot 10^{-2}$ KX ($kmol/m^3$).

Fig. 6. Maximum possible recovery of ZnS as a function of pH.



Rys. 7. Zależność potencjału dzeta od pH. a) - ZnX_2 -roztwór nasycony, b) - ZnS 10^{-2} $kmol/m^3$ KX. (Prosty- mi oznaczono oszacowany potencjał - Appendix II).

Fig. 7. Zeta potential as a pH function. a) - ZnX_2 saturated solution, b) - ZnS 10^{-2} $kmol/m^3$ KX. (Solid lines represent estimated potential - Appendix II).



Rys. 8. Widma refleksyjne. a) - ZnX_2 , b) - ZnS 10^{-2} KX, c) - ZnS 10^{-2} KX, $2 \cdot 10^{-3}$ $ZnSO_4$, pH = 4,2, d) - ZnS $7 \cdot 10^{-2}$ KX, pH = 3,5.

Fig. 8. Absorption spectra (IR ATR).

obecność jonów ksantogenianu na powierzchni nie stwierdzono natomiast ksantogenianu cynku.

Niska flotowalność oraz brak produktów sorpcji były powodem sprawdzenia poglądów o kluczowej roli produktów utleniania [18], czy też naświetlania powierzchni siarczku cynku promieniowaniem ultrafioletowym [19] na proces hydrofobizacji. Wykonano próby flotacji siarczku, który uprzednio mieszano 10 min. w 5% H_2O_2 (rys. 6, krzywa - b) oraz flotowano ZnS, który przed flotacją naświetlano lampą kwarcową przez 5 min. (rys. 6, krzywa - c). Jak pokazuje rys. 6, te wstępne operacje nie spowodowały całkowitego wyniesienia materiału. Utlenianie powierzchni spowodowało jedynie wzrost flotowalności do flotowalności naturalnej. Naświetlanie ziarn przed flotacją zwiększyło około dwukrotnie uzysk lecz pomimo przedłużania czasu naświetlania ziarn nie doprowadziło do całkowitego wyniesienia.

Próby zwiększenia flotowalności przez wprowadzenie roztworu soli Zn^{2+} nie powiodły się, ponieważ następowało wytrącenie się drobnego osadu ZnX_2 w roztworze. Natomiast duże ziarna siarczku cynku pozostawały hydrofilne. Wprowadzenie kryształów $ZnSO_4$ do zawiesiny i mieszanie przez 10 min. powodowało hydrofobizację ziarn. Mierząc stężenie ksantogenianu (UV) stwierdzono, że wprowadzenie $2 \cdot 10^{-3}$ kmol/ m^3 cynku powoduje związanie dwukrotnej w stosunku do cynku ilości ksantogenianu przy pH początkowym około 4. Flotacja tak przygotowanych ziarn zachodzi całkowicie (rys. 6, krzywa - d).

Identyfikacja spektrofotometryczna produktu sorpcji wyflotowanych ziarn wskazuje, że jest to ksantogenian cynku (rys. 7, krzywa - c). Wykonano też pomiary kontrolne flotacji ZnS przy stężeniu ksantogenianu stosowanym przez Clifford'a (cytowane za [20]) tj. $7 \cdot 10^{-2}$ kmol/ m^3 (rys. 6, krzywa - e) oraz flotowano ZnS ksantogenianem izoamylowym - 10^{-3} kmol/ m^3 (rys. 8). Pomiary te wykazały prawidłowość przyjętego sposobu testowania. Otrzymano całkowite wyniesienie przy pH = 3,5 stosując ksantogenian etylowy oraz takie wyniesienie w zakresie pH od 3,5 do około 7 dla ksantogenianu izoamylowego.

5. Dyskusja

W odtlenionej zawieszynie wytrąconego osadu ZnS ustala się stan bliski równowagi. Wtedy warunki pomiaru są zdefiniowane i można porównać doświadczalnie wyznaczone zależności potencjału od pH z diagramem metastabilnym, jak to pokazał Sato [17], a dla układów hydrometalurgicznych stosowali Hepelowie i Pomianowski [21]. Można przypuszczać, że w

takich warunkach pomiarowych również obliczony potencjał Sterna ψ_s można porównać z wynikami pomiarów potencjału dzeta. Porównań takich dokonano na rys. 1 oraz 3 stwierdzając dość dobrą zgodność zmierzonego potencjału elektrody platynowej w zawiesinie ziarna ZnS z równowagami reakcji (1) i (2) oraz mierzonego potencjału dzeta z oszacowanym potencjałem ψ_s .

W układzie flotacyjnym, kiedy do napowietrzonego roztworu wodnego o określonym pH wprowadza się ziarna ZnS, mierzony potencjał stacjonarny jest potencjałem mieszanym - korozyjnym, a diagramy metastabilne mogą wskazywać jedynie kierunek prawdopodobnych przemian. Stąd położenie krzywej b (rys. 1) w obszarze stabilności siarki oraz jonów Zn^{2+} $ZnCO_3$ i $Zn(OH)_2$ wskazuje na prawdopodobieństwo zachodzenia reakcji od (1) do (4). Dopiero udokumentowanie w wielu pracach obecności siarki na powierzchni ZnS np. [22] wraz z informacją pokazaną w niniejszej pracy, że obecne są również tlenki, względnie wodorotlenek cynku na powierzchni (rys. 2) pozwala przyjąć diagram równowag metastabilnych pokazany na rys. 1 bez uwzględniania CO_2 jako prawidłowo wskazujący kierunek przemian w układzie flotacyjnym. Przyjmując za pracę [1], że siarka wydzielona w reakcjach (1) i (2) wywołuje naturalną flotację ZnS, należy się spodziewać wystąpienia maksimum flotacji w warunkach, gdy powierzchnia pozbawiona jest ładunku [23]. I taką właśnie zależność obserwuje się flotując ZnS (rys. 4, krzywa a).

Metodą spektroskopową IR ATR stwierdzono, że w roztworze elektrolitu KNO_3 tlenek lub wodorotlenek cynku powstaje szybciej i w większych niż w wodzie ilościach. Potwierdzają to również pomiary dzetametryczne (rys. 2). Te fakty eksperymentalne sugerują, że elektrolit przyspiesza procesy korozji zwiększając ilość wydzielonych tlenków lub wodorotlenków oraz siarki. Wskutek dużej rozpuszczalności fizycznej $Zn(OH)_2^0$, na powierzchni pojawi się $Zn(OH)_2(st)$ dopiero po nasyceniu roztworu. W ten sposób można oczekiwać zwiększenia udziału miejsc powierzchni zajętych przez hydrofobową siarkę w stosunku do miejsc zajętych przez hydrofilny wodorotlenek cynku i próbować wyjaśnić maksimum flotowalności przy i.e.p. ZnO oraz wzrost flotacji w roztworze KNO_3 .

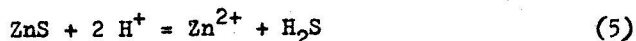
Flotacja ksantogenianem etylowym nieaktywowanego siarczku cynkowego jest procesem dość osobliwym w porównaniu z flotacją innych minerałów siarczkowych. Flotując minerały siarczkowe zauważa się maksimum na krzywych uzysków względem pH. Przedłużenie czasu flotacji ujawnia jednak zakres pH, w którym minerał można wyflotować całkowicie (100%). Natomiast cechą charakterystyczną flotacji ZnS jest występowanie ostrego maksimum, które praktycznie nie ulega zmianie nawet przy bardzo długich czasach flotowania.

W niniejszej pracy zastosowano sposób prowadzenia prób flotacji opisany wcześniej[13], w którym za Abramowem[24] przyjmuje się za kryterium flotowalności możliwość całkowitego wyniesienia minerału. Stąd wszystkie próby prowadzono aż do osiągnięcia plateau na krzywych kinetycznych. Wyniki flotacji na rys. 6 pokazują tym samym maksymalne możliwe wyniesienie ZnS. Pozwalają więc stwierdzić, że zakres flotacji całkowitej jest tak wąski, iż należy raczej mówić o punkcie pH, w którym ZnS flotuje. Wyznaczone dwa punkty flotacji są dość dokładnie określone: pierwszy dla stężenia ksantogenu $7 \cdot 10^{-2} \text{ kmol/m}^3$ i $\text{pH} = 3,5$, odpowiadający warunkom optimum stwierdzonego w pracy Clifford'a (cytowane za pracą[20]), drugi przy wprowadzeniu jonów cynku o stężeniu $2 \cdot 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$ przy $\text{pH} = 4,5$, dla stężenia ksantogenu $1 \cdot 10^{-2} \text{ kmol/m}^3$. Wyznaczone parametry flotacji umożliwiły weryfikację proponowanych mechanizmów sorpcji przez poszukiwanie mechanizmu pozwalającego przewidzieć te eksperymentalnie wyznaczone parametry. Wzięto pod uwagę: a) możliwość związania ksantogenu w reakcji elektrochemicznej, b) wytrącenia ksantogenu cynku w roztworze, a następnie sorpcję tego produktu na powierzchni. W przypadku b) należało rozważyć możliwość dostarczania jonów do roztworu na drodze chemicznej oraz elektrochemicznej, ponieważ obie drogi roztrawiania są możliwe[25].

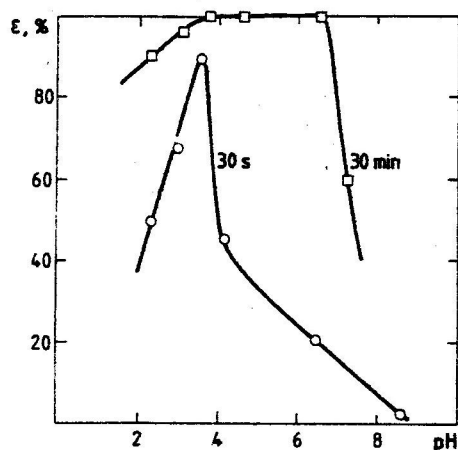
Termodynamiczną podstawę prawdopodobnych reakcji dla bezpośredniego związania ksantogenu stanowi diagram pokazany na rys. 10, z którego jest widoczne, że ksantogen cynku posiada swój obszar dominacji nie odpowiadający wyznaczonym punktom flotowalności. Ten mechanizm procesu można więc wyeliminować.

Dobra zgodność pomiarów potencjału stacjonarnego z równowagami reakcji (10) i (11) pokazana na rys. 5 wynika więc z faktu, że elektroda utrzymuje potencjał redox reakcji (7) i (8). Wykluczenie tej drogi reakcji zgodne jest z wynikami pracy Nowaka i Strojka[10]. Pokazane na rys. 5 ich wyniki pomiarowe otrzymane były techniką spektrowoltamperometrią. Autorzy więc pomimo stwierdzenia ZnX_2 (IR ATR) już od potencjału równowagowego reakcji(11) mogli wykluczyć mechanizm elektrochemiczny, bo nie otrzymali zmian na krzywych woltamperometrycznych.

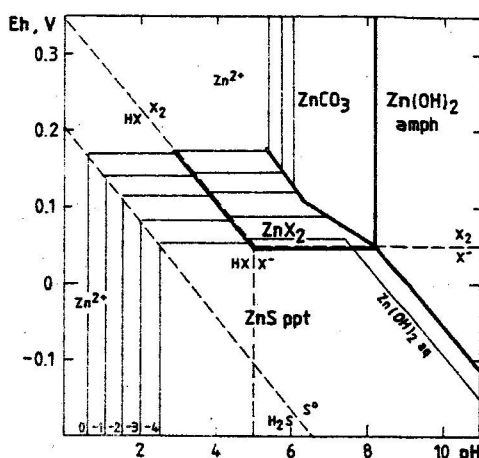
W analizie mechanizmu wytrącania ksantogenu cynku w roztworze trzeba przyjąć, że musi zostać przekroczony jego iloczyn rozpuszczalności równy $4,9 \cdot 10^{-9}$ co wymaga pojawienia się w roztworze jonów cynku o aktywności $1,22 \cdot 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$. Chemiczna realizacja zapotrzebowania na jony cynku zachodzi zgodnie z równaniem.



$$\text{pH} = -0,55 - 0,5 \log(\text{Zn}^{2+}) - 0,5 \log(\text{H}_2\text{S})$$

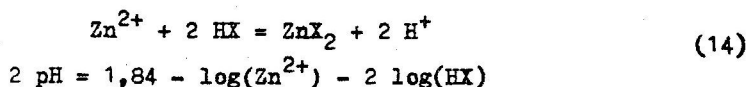


Rys. 9. Zależność uzysku ZnS od pH roztworu ksantogenu izoamylowego. 30sec - flotowalność szybka, 30min - maksymalnie możliwy uzysk. Fig. 9. Effect of pH on the recovery of ZnS isoamyl xanthate. 30sec - rapid flotability curve, 30min - maximum possible recovery.

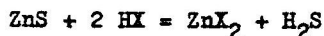


Rys. 10. Diagram Eh-pH układu: Zn-S-KX-CO₂-H₂O dla temperatury 25°C. $HX + 2X^{-2} + X_2(aq) = 1 \cdot 10^{-2}$ kmol/m³, $H_2S = 5 \cdot 10^{-2}$ kmol/m³, $CO_2 = 1 \cdot 10^{-2}$. Fig. 10. Eh-pH diagram for Zn-S-KX-CO₂-H₂O system at 25°C.

i wymaga zakwaszenia roztworu do pH = 3,45. Przy tej wartości pH w roztworze ksantogenu formą dominującą jest kwas ksantogenowy. Dlatego z równania



można policzyć równowagowe stężenie kwasu ksantogenowego - wynosi ono $7 \cdot 10^{-2}$ kmol/m³. Obliczone stężenie i pH odpowiadają dokładnie pierwszemu punktowi flotowalności siarczku cynku. Wprowadzenie do roztworu ksantogenu o stężeniu $1 \cdot 10^{-2}$ kmol/m³; jonów cynku o stężeniu $2 \cdot 10^{-3}$ kmol/m³ zgodnie z równaniem (14) doprowadzi do wytrącenia ZnX₂ przy pH = 4,27, co dokładnie odpowiada drugiemu punktowi flotacji siarczku cynku. Proponowany mechanizm, który można zapisać sumarycznie jako



w pełni wyjaśnia flotowalność siarczku cynku rozumianą jako możliwość całkowitego wyniesienia (100% uzysku), (rys. 6), stwierdzoną spektralnie obecność ksantogenu cynku na powierzchni wyflotowanych ziarn (rys. 8, krzywe c, d) oraz rolę kwasu ksantogenowego w tym procesie.

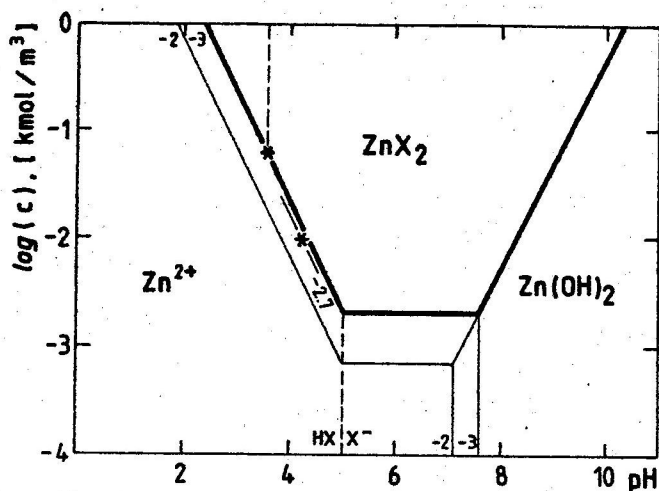
Zapotrzebowanie na jony cynku może być również zrealizowane drogą elektrochemiczną, co wymaga zgodnie z równaniem(1) osiągnięcia przez roztwór potencjału 0,087(V) przy powierzchni ZnS. Taki potencjał redox osiąga się jedynie w roztworze ksantogenu $2 \cdot 10^{-3}$ kmol/m³ co wynika z równania(7). Natomiast przy wyższych stężeniach ksantogenu jak stosowane w pracy $1 \cdot 10^{-2}$ oraz $7 \cdot 10^{-2}$ roztwory osiągną ten potencjał zgodnie z równaniem(8) przy pH = 4,36 oraz pH = 3,51. Testy flotowalności siarczku cynku w obliczonych warunkach wykazują flotowalność jedynie przy pH = 3,5 dla stężenia ksantogenu $7 \cdot 10^{-2}$ kmol/m³, ale w tym wypadku zachodzi już chemiczne roztwarzanie minerału. Elektrochemiczna droga dostarczania do roztworu jonów cynku o stężeniu zapewniającym wytrącenie ksantogenu cynkowego w roztworze nie jest więc możliwa.

Natomiast wydaje się uzasadnione założenie, że w warstwie powierzchniowej minerału może tą drogą dojść do lokalnego przekroczenia ilości rozpuszczalności. Wtedy każdy czynnik przesuwający równowagę reakcji anodowego rozpuszczania siarczku w prawo będzie sprzyjał zarówno flotowalności naturalnej jak i wytrąceniu ksantogenu cynku w warstwie powierzchniowej minerału. Stąd obserwowany wzrost flotowalności naturalnej pod wpływem elektrolitu (krzywa b, rys. 4), czy też wpływ utleniania powierzchni wodą utlenioną (krzywa b, rys. 6) wreszcie wpływ naświetlania siarczku cynku przed flotacją (krzywa c, rys. 6) może być wyjaśniony w ten sposób.

Należy jednak zauważyć, że siarczek cynku we wszystkich tych próbach flotował jedynie częściowo. Ilość produktów była zbyt mała aby można było identyfikować je metodą IR ATR lub dzetametrycznie. Flotacja ksantogenu izoamylowym pokazuje, że całkowite wyniesienie siarczku cynku obserwuje się aż do pH 7. Ponieważ chemiczne roztwarzanie nie może już w takich warunkach zachodzić, wydaje się uzasadnione założenie, że zachodzi tutaj elektrochemiczne roztwarzanie siarczku. Zaś przy pH = 3,5, gdzie na krzywej flotowalności szybkiej obserwuje się ostre maksimum, decydujący jest mechanizm chemiczny.

6. Podsumowanie

Zawieszina wytrąconego osadu siarczku cynku utrzymuje potencjał równowagowy reakcji(1) i (2). Oszacowany przebieg potencjału Sterna względem pH na podstawie pomiarowych wartości i.e.p. = 6, siły jonowej $2 \cdot 10^{-4}$ kmol/m³ oraz modelu Sterna p.w.e. dobrze przybliży przebieg potencjału dzeta względem pH przy założeniu całkowitej pojemności warstwy sztywnej $K_{sz} = 0,65$ uF/cm².



Rys. 11. Diagram rozpuszczalności ZnX_2 . * - wyznaczone eksperymentalnie warunki flotacji, ---- pH równowagowe reakcji(5).

Fig. 11. Solubility diagram of ZnX_2 . * - experimental determined conditions of flotation, ---- equilibrium pH of reaction(5).

W roztworze elektrolitu lub po wysuszeniu ziarn siarczku cynku jego i.e.p. zbliża się do i.e.p. spektralnie czystego ZnO , a na widmach IR pojawia się pasmo absorpcyjne charakterystyczne dla tlenku cynku. Flotowalność naturalna ZnS jest częściowa. Na krzywej uzysków pojawiają się dwa maksima flotacji odpowiadające punktom izoelektrycznym siarczku i tlenku cynku. Ponieważ nie stwierdzono produktów utlenienia siarki (tiosiarczanów czy siarczanów), natomiast wolną siarkę zidentyfikowano[22], wydaje się uzasadnione przyjąć, że naturalną flotowalność powoduje siarka wydzielona w reakcjach anodowego roztwarzania siarczku zaś maksima na krzywych uzysku względem pH zależą od utlenienia ZnS i są wywołane budową podwójnej warstwy elektrycznej.

W roztworze etylowego ksantogenianu istnieje prawdopodobieństwo związywania ksantogenianu z siarczkiem cynku na drodze bezpośredniej reakcji anodowej (rys. 10). Ten mechanizm sorpcji wyklucza testy flotacji, co jest zgodne z badaniami podstawowymi[10]. Sorpcja ksantogenianu może zachodzić jedynie po przekroczeniu iloczynu rozpuszczalności ksantogenianu cynkowego w roztworze[9,10]. Istnieją dwa drogi zapewnienia w roztworze niezbędnego stężenia jonów cynku: przez roztwarzanie chemiczne lub elektrochemiczne. Warunki flotacji, w których otrzymuje się całkowite wyniesienie odpowiadają obliczonym, przy założeniu roztwarzania chemicznego. W takich warunkach flotacji jedynym produk-

tem na powierzchni flotowanych ziarn jest ksantogenian cynku (rys. 8). Obserwowane zależności ilustruje rys. 11 na którym w obszarze stabilności ksantogenianu cynkowego pokazano przerywaną prostą pionową równowagowe pH reakcji chemicznego roztwarzania siarczku cynku zaś gwiazdkami warunki całkowitego wyniesienia minerału.

W roztworach ksantogenianów o dłuższym od etylowego łańcuchach węglowodorowych oprócz postulowanego mechanizmu sorpcji w pH = 3,5 jest prawdopodobny mechanizm elektrochemicznego roztwarzania zaproponowany przez Nowaka i Strojka [10], o czym mogą świadczyć próby sprawdzające flotacji siarczku cynku ksantogenianem izoamylowym.

7. Literatura

1. Rao S.R., Moon K.S., Leja J., Effect of grinding media on the surface reactions and flotation of heavy metal sulphides, Flotation-A.M. Gaudin Memorial Volume, New York 1976, vol. 1, 590-527.
2. Majima, H., "How Oxidation Affect Selective Flotation of Complex Sulphide Ores", Can. Met. Quart., 1969, 8, 269-273.
3. Okołowicz A.M., Figurkova L.I., "Osobiennosti flotacji sfalerity z polimetaliczeskich sulfidnych rud", Nauka 1977, 114.
4. Czanturia W.A., Tiepljakowa M.W., Dmitriewa L.L., "Osobiennosti adsorpcji ksantogenatu i jego pochodnych na powierzchni sfalerity rozliczonowo sostawa", Teoreticheskie osnovy i kontrol processow flotacji, Nauka, 1980, 62-70.
5. Girczys J., Laskowski J., "Mechanism of the Flotation of Unactivated Sphalerite with Xanthates", Trans. Instn. Min. Metall., vol. 81, C118-119.
6. Mielczarski J., "Spektralne IRS-Ir i XPS badania adsorpcji etylowego ksantogenianu na nieaktywowanym sfalerycie", Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, Wrocław 1985, z. nr 17, 89-98.
7. Bogdanow O.S., Podniek A.K., Siemienowa E.A., "Issledowanije flotacji roznovidnostiej sfalerita", Issledowanije diejstwia flotacionnych reagentow, Leningrad 1965, 7-44.
8. Gaudin A.M., "Effect of Xanthates, Copper Sulphate and Cyanides on Flotation of Sphalerite", AIME Trans, vol. 87, 1930, 417-428.
9. Fuerstenau M.C., Clifford K.L., Kuhn, "The role of Zinc-Xanthate Precipitation in Sphalerite Flotation", Internat. J. Miner. Proc., vol. 1, 4, 1974, 307-318.
10. Nowak P., Strojek J.W., "Spektrofotometryczne badania połączeń powierzchniowych, powstających na elektrodach siarczkowych w trakcie

- polaryzacji anodowej w roztworach etylowego ksantogenianu potasu", Adsorpcja na elektrodach i inhibowanie reakcji elektrodowych pod redakcją Zbigniewa Galusa, PWN, Warszawa-Łódź, 1980, 253-259.
11. Michejev W.I., Rentgenometricheskij opredelitel mineralov, Gosgeoltechizdat, Moskva, 1957.
 12. Gałęcki J., Preparatyka nieorganiczna, WNT Warszawa, 1964.
 13. Lekki J., "Określenie flotowalności minerałów przez wyznaczenie: krytycznych pH, zakresów flotacji, krzywej flotowalności szybkiej oraz obszarów flotacji", Fizykochemiczne Metody Wzbogacania Kopalín, V Gliwickie Sympozjum Teorii i Praktyki Procesów Przeróbczych, Gliwice, 1986, 51-56.
 14. Kiełkowska M., Łapkowski M., Strojek J., Przystawka całkowitego wewnętrznego odbicia do spektrofotometrów, Patent PRL nr 110960.
 15. Lekki J., Sobieraj S., Gosiewski K., Instrukcja obsługi dzetametry produkcji Politechniki Śląskiej, Gliwice, 1972, 27.
 16. White P., The Theory of Electro-osmotic Circulation Closed Vessels, Phil. Mag. S. 7, vol 23, 1927, 811-823.
 17. Sato M., "Oxidation of sulphide ore bodies, II Oxidation mechanism of sulphide minerals at 25°C", Economic Geology, t. 55, 1960, 1202-1234.
 18. Yamasaki L., Usui S., "IR Spectroscopic Studies of Xanthate Adsorbed on ZnS", Trans. AIME, vol. 232, 1965, 34-45.
 19. Dixon D.R., James R.O., Healy T.W., "Photochemical reactions at the ZnS-H₂O interface", Trans. Amer. Inst. Min. Metall. Petrol. Engrs. 1975, 258-281.
 20. Finkelstein N.P., Allison S.A., "The Chemistry of Activation, Deactivation and Depression in The Flotation of Zinc Sulfide: A Review Flotation-AM., Gaudin Memorial Volume, New York, 1976, vol. 1, 414-455.
 21. Hepel T., Hepel M., Pomianowski A., "Elektroekstrakcja hydrometalurgiczna miedzi z rud siarczkowych", Prace Naukowe Instytutu Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej, Nr 17, 1973, Konferencje 2, Wrocław, 105-122.
 22. Clifford R.K., Miller J.D., "Formation and detection of elemental sulphur on the surface of sphalerite in aqueous solution", Meeting of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, 1974, Dallas, USA.
 23. Derjagin B.W., Szukakidze M.D., "Zawisimost flotirujemosti antimonita ot wieliczyny dzeta potencjaka", Doklady Akademii Nauk SSSR, t. 134, 1960, nr 2, 376-379.
 24. Abramow A.A., Termodinamicheski analiz wzaimodiejstwia ksantogenata i diksantogena z powierzchnistiu galenita", Trudy Inst. Mechanobr, Leningrad, 1968, 279-293

25. Naragoudar R.A., Johnson J.W., Keefe T.J., "The Anodic Dissolution of ZnS Electrodes in Sulfuric Acid Solution", 1982, Hydrometallurgy, 9, 37-55.
26. Garrels R.M., Christ C.L., "Solutions Minerals and Equilibria", Harper and Row, New York, 1965.
27. Naumov G.B., Ryżenko B.N., Chodakowski I.L., "Sprawocznik Termodynamicznych Wieliczyn", Atomizdat, Moskwa, 1971.
28. Hepel T., Pomianowski A., Termodynamika układów występujących w procesie flotacji, cz. II. Diagramy potencjał-pH dla układu $\text{Cu-KEtX-H}_2\text{O}$, Fizykochemiczne Problemy Przeróbki Kopalin, Zeszyt nr 7, Gliwice, 1973, 43-60.
29. Fuerstenau M.C., "Thiol collector adsorption processes", The physical chemistry of mineral-reagent interactions, Inf. Circ. U.S. Bur.Mines 8818, 1980, 7-24.
30. Kakowski I.E., "Physicochemical Properties of Some Flotation Reagents", Proc. 2d Internat. Cong. of Surface Activity, London 1957.
31. De Bruyn P.L., Agar G.E., "Surface Chemistry of Flotation", Froth Flotation, 50th Anniversary Volume, New York, 1962, 91-138.

8. Appendix

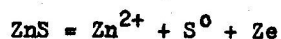
I. Do obliczeń równowag reakcji wzięto entalpie tworzenia w 25°C ΔG_f° dla siarczku cynku wytrąconego Zn_{ppt} zaś dla wodorotlenku cynku amorficznego $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{amph})$ z pracy Garrelsa i Christa [26]. Dla pozostałych substancji jonowych skorzystano z danych Naumowa i współz. [27]. Dla substancji zawierającym w swoim składzie grupę X^- utworzono pary tych substancji sposobem przez Hepela i Pomianowskiego [28], które podano w tabeli 1 (w kcal/mol).

Tabela nr 1

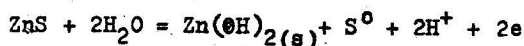
Dane termodynamiczne układów Zn-KX

Substancja	Różnica $\Delta \Delta G_f^\circ$	Źródło
$\text{I}_2(\text{s}) - 2\text{X}^-$	-3,22	przyjęto za [28]
$\text{I}_2(\text{aq}) - 2\text{X}^-$	+3,72	" " [28]
$\text{I}_2(\text{s}) - \text{I}_2 \text{ aq}$	-6,95	" " [28]
$\text{HX} - \text{X}^-$	-6,82	obl. z [29]
$\text{ZnX}_2 - 2\text{X}^-$	-46,51	obl. z [30]

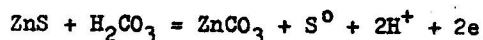
Ważniejsze reakcje oraz ich równowagi używane w tekście:



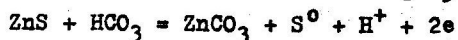
$$E_h = 0,173 + 0,0295 \log(\text{Zn}^{2+}) \dots\dots\dots (1)$$



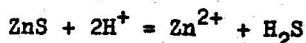
$$E_h = 0,520 - 0,059 \text{ pH} \dots\dots\dots (2)$$



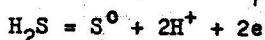
$$E_h = 0,377 - 0,029 \log(\text{H}_2\text{CO}_3) - 0,059 \text{ pH} \dots\dots\dots (3)$$



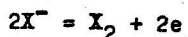
$$E_h = 0,188 - 0,0295 \log(\text{HCO}_3^-) - 0,029 \text{ pH} \dots\dots\dots (4)$$



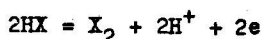
$$\text{pH} = -0,55 - 0,5 \log(\text{Zn}^{2+}) - 0,5 \log(\text{H}_2\text{S}) \dots\dots\dots (5)$$



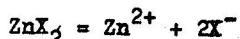
$$E_h = 0,142 - 0,059 \text{ pH} - 0,0295 \log(\text{H}_2\text{S}) \dots\dots\dots (6)$$



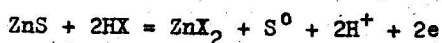
$$E_h = -0,07 - 0,059 \log(\text{X}^-) \dots\dots\dots (7)$$



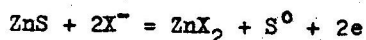
$$E_h = 0,226 - 0,059 \log(\text{HX}) - 0,059 \text{ pH} \dots\dots\dots (8)$$



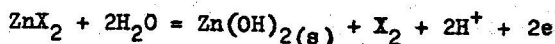
$$2 \log \text{X}^- = -8,31 - \log(\text{Zn}^{2+}) \dots\dots\dots (9)$$



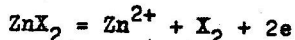
$$E_h = 0,228 - 0,059 \log(\text{HX}) - 0,059 \text{ pH} \dots\dots\dots (10)$$



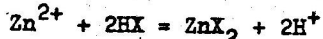
$$E_h = -0,072 - 0,059 \log(\text{X}^-) \dots\dots\dots (11)$$



$$E_h = 0,538 - 0,059 \text{ pH} \dots\dots\dots (12)$$



$$E_h = 0,176 + 0,0295 \log(\text{Zn}^{2+}) \dots\dots\dots (13)$$



$$2\text{pH} = 1,84 - \log(\text{Zn}^{2+}) - 2 \log(\text{HX}) \dots\dots\dots (14)$$

II. Oszacowanie potencjału Sterna

W modelu podwójnej warstwy elektrycznej Sterna zależność pomiędzy całkowitym spadkiem potencjału ψ_0 , ładunkiem powierzchni δ_s oraz spadkiem potencjału w warstwie dyfuzyjnej ψ_s opisuje się zależnością [31]:

$$\psi_s = \psi_0 - \frac{\delta_s}{K_{sz}}$$

gdzie: K_{sz} - jest pojemnością całkową warstwy sztywnej, zaś

$$\delta_s = -\delta_d = [(2 RT/\pi) C_0]^{1/2} \sinh(ZF \psi_s / RT)$$

Dla $\psi_s < 40$ mV popełni się niewielki błąd rozkładając tę zależność w szereg i ograniczając się do pierwszego wyrazu tego szeregu, wtedy po podstawieniu stałych $\delta_s = -\delta_d = 228,5 \sqrt{C_0} \psi_s$. Podstawiając otrzymuje się zależność pozwalającą oszacować potencjał ψ_s

$$\psi_s \approx \psi_0 / (1 + 228,5 \sqrt{C_0} / K_{sz})$$

Dla siarczku cynku otrzymano $pH_{i.e.p.} = 6,0$, co pozwala obliczyć $E_{i.e.p.}$ z równania (2) otrzymując $\psi_0 = E_h - E_{i.e.p.}$ dla równań (1) i (2) oraz (10) i (11). Ponieważ zawiesinę $ZnS \cdot 10^{-2}$ kmol/m³ rozcieńczono 100 krotnie $C_0 = 2 \cdot 10^{-4}$ kmol/m³, przyjmując $K_{sz} = 0,65 \mu F/cm^2$, podstawiając te dane otrzymuje się: ψ_s (mV) funkcji pH dla równań (1), (2) oraz (10) i (11) oznaczając je indeksem a

$$\psi_s \approx -1,4 + 4,53 \log(Zn^{2+}) \quad (1a)$$

$$\psi_s \approx 54,0 - 9 \text{ pH} \quad (2a)$$

$$\psi_s \approx 7 - 9 \log(HX) - 9 \text{ pH} \quad (10a)$$

$$\psi_s \approx -38,8 - 9 \log(X^-) \quad (11a)$$

ABSTRACT

Lekki J., 1986. Flotation of non-activated zinc sulphide by ethyl xanthate. Physicochem. Probl. Miner. Process., 18; 151-168, (polish text).

Flotability of synthetic ZnS has been investigated. At the conditions of natural flotability and ethyl xanthate flotation the products on the ZnS surface were identified as well as redox and zeta potential measured. It was assumed that the natural flotability is caused by

sulphur being created in anodic dissolution of ZnS: $\text{ZnS} = \text{Zn}^{2+} + \text{S} + 2\text{e}$. pH's maximum natural flotability (pH_{max}) are dependent on the surface oxidized of ZnS, for the unoxidized grains $\text{pH}_{\text{max}} = \text{i.e.p. of Zn}$, for the oxidized grains $\text{pH}_{\text{max}} = \text{i.e.p. of ZnO}$. In the case of ethyl xanthate flotation of synthetic ZnS the following chemical mechanism has been proposed: $\text{ZnS} + 2\text{HX} = \text{ZnX}_2 + \text{H}_2\text{S}$. The mechanism proposed seems to be the best for explanation of the observed experimental results.

СОДЕРЖАНИЕ

Я.Лекки, 1986. Флотация неактивированного ZnS. Физико-химические вопросы обогащения, 18; 151-168.

Исследованы натуральная флотированность синтетического ZnS и в растворе этилового ксантогената. Идентифицированы продукты на поверхности ZnS (IR-ATR), измерен потенциал дзета. Принято, что натуральную флотированность вызывает сера, выделенная в анодном процессе растворения: $\text{ZnS} = \text{Zn}^{2+} + \text{S} + 2\text{e}$, а максимумы натуральной флотированности от pH зависят от окисления поверхности сульфида: для зерен неокисленных максимум соответствует i.e.p. ZnS, для окисленных зерен i.e.p. ZnO. Для выяснения сорпции и флотации в растворе этилового ксантогената предложен химический механизм с суммарной реакцией $\text{ZnS} + 2\text{HX} = \text{ZnX}_2 + \text{H}_2\text{S}$ которая лучше всего выясняет экспериментальные факты.