

Janusz Józef LEKKI

WPŁYW STRUKTURY SIARCZKÓW CYNKU NA ICH BEZKOLEKTOROWĄ FLOTOWALNOŚĆ

Streszczenie. Przeprowadzono badania dzetametryczne, spektralne (IR ATR) oraz wykonano testy flotowalności czterech próbek siarczku cynku: - syntetycznego ZnS_{ppt} ; - syntetycznego β - ZnS ; - naturalnego α - ZnS "Bytom"; - naturalnego α - ZnS "Olkusz". Pokazano, że wartości pomiarowe potencjału dzeta badanych próbek (do 30 min. po zmieleniu) są skorelowane z oszacowanym potencjałem Sterna. W warunkach korozji (napowietrzony roztwór elektrolitu) dla interpretacji potencjału dzeta przedstawiono hipotetyczny model powierzchni złożonej z dwóch produktów utleniania: hydrofobowej siarki i hydrofilnego ZnO . Pomiar spektroskopowy (IR ATR) potwierdził obecność ZnO na syntetycznym ZnS_{ppt} . Stwierdzono zmniejszenie flotowalności bezkolektorowej wraz ze zmianą struktury krystalicznej od α - ZnS do ZnS_{ppt} , co odpowiada wzrostowi siły napędowej utleniania tych odmian krystalicznych i jest skorelowane z potencjałem dzeta. W obrębie jednej odmiany krystalicznej flotowalność bezkolektorowa zależy od mikrostruktury powierzchni i jest całkowita dla sfalerytu, posiadającego ziarna gładkie i siarkę elementarną na powierzchni a częściową dla sfalerytu o ziarnach porowatych.

WPROWADZENIE

Flotacja sfalerytu bez stosowania kolektora (metoda Pottera) [1] była pierwszym procesem przemysłowym, w którym wykorzystano naturalną hydrofobowość minerałów siarczkowych. Badania Gaudina [2] oraz Fuerstenausa i Sackby'ego [3] pokazały, że flotacja bezkolektorowa minerałów siarczkowych, w tym sfalerytu, może zachodzić nawet w odtlenionych roztworach. Flotację bezkolektorową wyjaśniano obecnością siarki elementarnej na powierzchni [4, 5].

Badania XPS (X - ray photoelectron spectroscopy) wykazały, że pierwszym produktem utleniania minerałów siarczkowych jest utworzenie niedomiaru metali (czyli nadmiaru siarki) w warstwie powierzchniowej, co czyni strukturę powierzchni zbliżoną do laminarnych struktur naturalnie hydrofobowych siarczków (molibdenit) i wyjaśnia ich bezkolektorową flotowalność [6]. Dotychczasowe rezultaty badań flotacji bezkolektorowej podsumowano w obszernej pracy [7]. Flotometryczne badania tego procesu pokazały, że bezkolektorowa flotacja minerałów siarczkowych może być porównana z flotowalnością siarki [8].

Celem niniejszej pracy jest wykazanie wpływu struktury krystalicznej oraz mikrostruktury powierzchni w obrębie jednej odmiany krystalicznej na flotowalność bezkolektorową siarczku cynku.

MATERIAŁY

Do badań wybrano cztery próbki. Analiza strukturalno-mineralogiczna pokazała, że są to:

- ZnS_{ppt} - syntetyczny siarczek cynku, bezpostaciowy, z częściowym uporządkowaniem struktury,
- β - ZnS - syntetyczny siarczek cynku o strukturze heksagonalnej wurcyt,
- α - ZnS - naturalny siarczek cynku o strukturze regularnej, zawierający "Olkusz" podstawienia mechaniczne: S, PbS, FeS₂ oraz marmatyt podstawiony izomorficznie,
- α - ZnS - naturalny siarczek cynku o strukturze regularnej, zawierający "Bytom" podstawienia mechaniczne: PbS, FeS₂, PbCO₃ oraz podstawienia izomorficzne marmatytom.

METODYKA BADAŃ

P o m i a r y f l o t o w a l n o ś c i

Testy flotacyjne wykonano w jednopęcherzykowym aparacie Hallimonda, zasilanym powietrzem według sposobu opisanego w pracy [9].

P o m i a r y s p e k t r o f o t o m e t r y c z n e

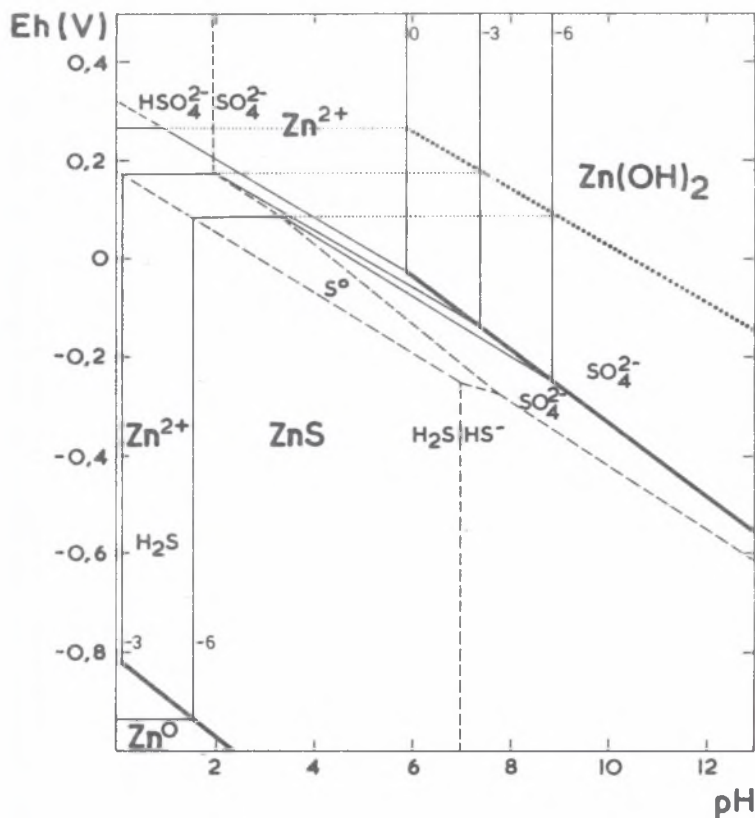
Widma produktów na powierzchni ziarn sfalerytu rejestrowano za pomocą techniki IR ATR spektrofotometrem SPECORD 71 IR, wyposażonym w jednowiązkową przystawkę ATR [10]. Stosowano element refleksyjny, wykonany z monokryształu germanu o parametrach: $n = 4$; $Q = 45^{\circ}$; $N = 17$. Przed każdym pomiarem kontrolowano czystość powierzchni elementu refleksyjnego, rejestrując widmo układu german-powietrze i uzyskując w ten sposób linię tła.

P o m i a r y p o t e n c j a l u d z e t a

Pomiarów ruchliwości elektroforetycznej dokonywano w celce kwarcowej o wymiarach 100 mm x 1,3 mm x 25 mm, stosując zasilacz produkcji Politechniki Śląskiej [11]. Pomiarów dokonywano w górnym i dolnym poziomie celki, wynikającym ze wzoru White'a [12]. Potencjał dzeta (wg Smoluchewskiego) obliczono dla średniej szybkości cząstek na obu poziomach pomiarowych.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

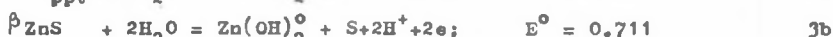
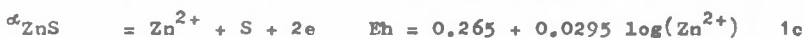
W napowietrzonych roztworach wodnych sfaleryt ulega utlenianiu. Stabilne produkty utleniania pokazuje rys. 1, skonstruowany przy założeniu utleniania siarki zawartej w ZnS do jonu siarozanowego. Można przyjąć [13], że pierwszym etapem reakcji prowadzonych do równowag pokazanych na rys. 1, są metastabilne reakcje utleniania siarki siarczkowej do elementarnej zaznaczone na tym rysunku prostymi kropkowanymi.



Rys. 1. Wykres równowagowy Eh-pH układu Zn-S-H₂O (298 K, 1 at)
Suma rozpuszczonej siarki $1 \cdot 10^{-2}$, jonowych form Zn - 10^{-1} , 10^{-3} , 10^{-6}
(Kmol/m³)

Fig. 1. Balance diagram of the Eh-pH system Zn-S-H₂O (298 K, 1 at)
Amount of dissolved sulphur 1×10^{-2} ionic forms Zn - 10^{-1} , 10^{-3} , 10^{-6}
(Kmol/m³)

Dla rozważanych trzech odmian ZnS wynoszą one:



Kiedy układ jest zdefiniowany, jak to ma miejsce dla strąconego ZnS i pozostającego w równowadze z odpowietrzonym roztworem wodnym, mierzony potencjał redoks jest zbliżony do równowag reakcji (1a) i (2a) i wtedy oszacowany potencjał Sterna dobrze przybliża mierzony potencjał dzeta, co pokazano w pracy [14], w której podano sposób szacowania potencjału Sterna. Oszacowanie takie dla trzech odmian ZnS daje takie same zależności względem pH, niezależnie od struktury (oznaczono je indeksem A)

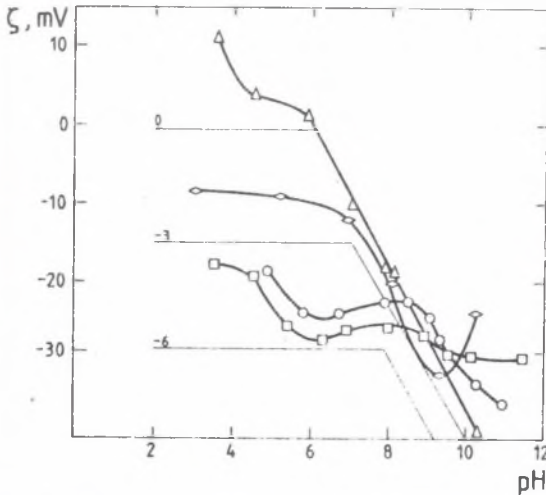
$$\Psi_G^r = 1,4 + 4,53 \log(\text{Zn}^{2+}) \quad 1A$$

$$\Psi_G^r = 54,0 - 9 \text{ pH} \quad 2A$$

$$\Psi_G^r = 69,3 - p \text{ pH} + 4,5 \log(\text{Zn}/\text{OH}_2^0) \quad 3A$$

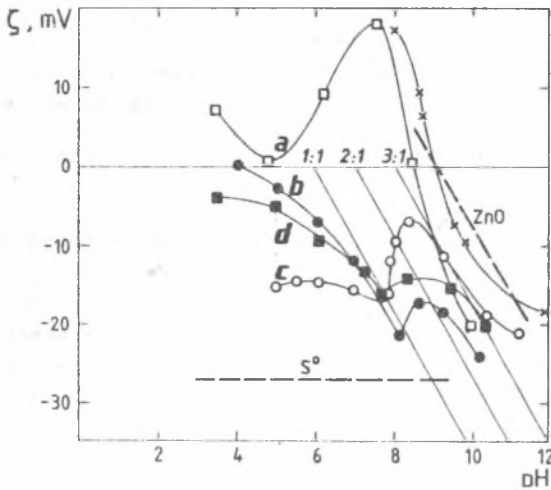
Na rys. 2 podano wyniki pomiarów potencjału (do 30 min. po zmieleniu) czterech badanych próbek ZnS wraz z oszacowanym potencjałem Sterna dla trzech stężeń Zn^{2+} , 10^0 , 10^{-3} oraz 10^{-6} . Z rysunku widać korelacyjną zależność pomiędzy strukturą ZnS a wielkością potencjału dzeta w roztworach kwaśnych, którą można wyjaśnić różną rozpuszczalnością badanych próbek ZnS w procesie korozji. Ponieważ w napowietrzonych roztworach potencjał redoks wynosi $E_h = 0,8 - 0,059 \text{ pH}$ siła napędowa utleniania ZnS jest największa dla $\text{ZnS}_{(\text{ppt})}$ następnie β -ZnS, a najmniejsza dla α -ZnS. Można przyjąć, że w warunkach do 30 minut po zmieleniu ZnS, jak to miało miejsce w eksperymentach, pokazanych na rys. 2, powierzchnia ZnS jest pokryta jonami Zn^{2+} w roztworach kwaśnych, zaś w obojętnych i alkalicznych $\text{Zn}(\text{OH})_2^0$ lub $\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{s})}$.

Natomiast w całym zakresie pH siarką elementarną. Dłuższe napowietrzanie lub wprowadzenie elektrolitu zwiększa ilość tych powierzchniowych produktów korozji i doprowadza do ich wydzielenia jako fazy. W zależności od struktury siarczku produkty te mogą pozostawać na powierzchni bądź



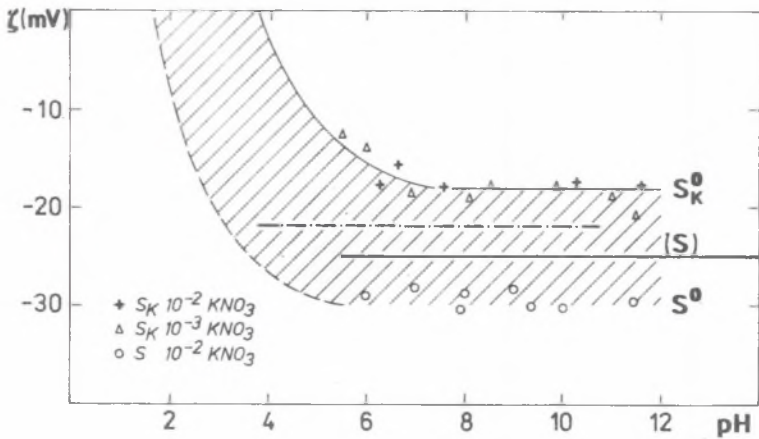
Rys. 2. Zależność potencjału dzeta od pH roztworu Δ ZnS(ppt), \diamond β ZnS, \circ α - ZnS "Bytom", \square α - ZnS "Olkusz"
 Prostymi oznaczono oszacowany potencjał Sterna

Fig. 2. Dependence of the zeta potential on the pH of the solution Δ ZnS(ppt), \diamond β ZnS, \circ α - ZnS "Bytom", \square α - ZnS "Olkusz"
 The straight lines denote the estimated Stern potential



Rys. 3. Zależność potencjału dzeta od pH roztworu $\text{KNO}_3 \cdot 10^{-3} \text{Kmol/m}^3$
 a) ZnS(ppt); b) β - ZnS; c) α - ZnS "Bytom"; d) α - ZnS "Olkusz"
 Prostymi przerywanymi oznaczono potencjał dzeta ZnO(x) oraz S^0 - z rys. 4,
 prostymi ciągłymi powierzchnie o składzie ZnO: S = 1:1, 2:1 i 3:1

Fig. 3. Dependence of the zeta potential on the pH of the LNO_3 solution 10^{-3}Kmol/m^3
 a) ZnS(ppt); b) β - ZnS; c) α - ZnS "Bytom"; d) α - ZnS "Olkusz"
 The broken lines denote the zeta potential of ZnO(x) and S^0 from Fig. 4,
 the full lines denote surfaces with the composition ZnO: S = 1:1, 2:1 and 3:1



Rys. 4. Zależność potencjału dzeta siarki od pH roztworów
 + - 10^{-2} KNO_3 , siarka krystaliczna, - 10^{-3} KNO_3 , siarka krystaliczna,
 o - 10^{-2} KNO_3 , siarka wytrącona z roztworu
 - - - - - dane pomiarowe - Moignard, Dixon, Healy (1977), Proc. Aus.
 I.M.M. 263 (1977) 31 -.-.-.-.- dane pomiarowe - Chibowski, Wakmundzki,
 (1980), Fiz. Prob. Min. Zesz. 12, Wrocław 1980, 145

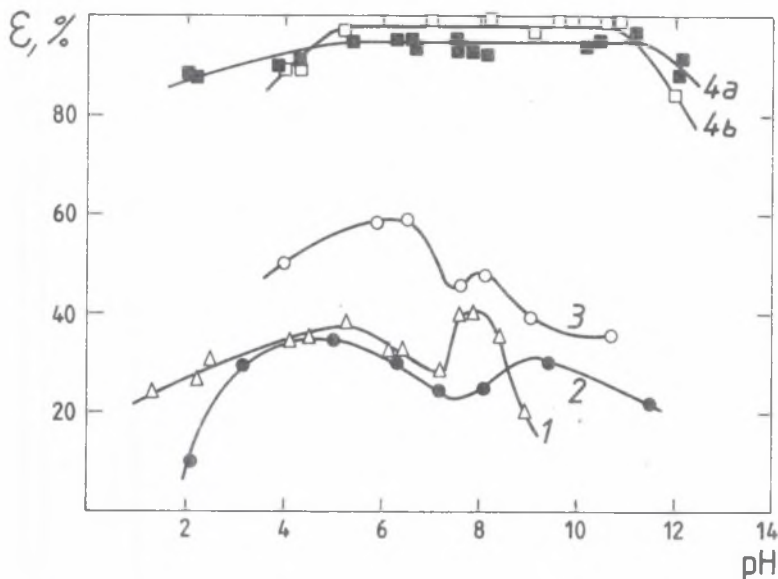
Fig. 4. Dependence of the zeta potential of sulphur on the pH of the solutions

+ - 10^{-2} KNO_3 , oryctalline sulphur, - 10^{-3} KNO_3 , crystalline sulphur,
 o - 10^{-2} KNO_3 , sulphur precipitated from the solution
 - - - - - Measuring data - Maignard, Dixon, Healy (1977), Proc. Aus.
 I.M.M. 263 (1977), 3; -.-.-.-.- measuring data - Chibowski, Wakmundzki,
 (1980).

przebieg potencjału dzeta badanych próbek ZnS w roztworze $\text{KNO}_3 = 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$. W celu interpretacji tych zależności, na rysunku pokazano też zmianę potencjału dzeta ZnO oraz przyjęty na podstawie pomiarów (rys. 4) potencjał dzeta siarki, równy - 27 mV. Suma potencjału dzeta ZnO i S daje oszacowanie powierzchni o składzie stechiometrycznym ZnO: S = 1:1.

Na rysunku 3 pokazano hipotetyczne powierzchnie ZnS o składzie ZnO: S = 2:1 oraz 3:1.

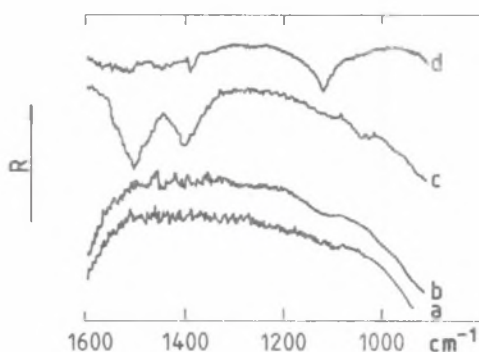
Z rysunku 3 widać, że oszacowany tą drogą potencjał dzeta powierzchni o składzie ZnO: S = 1:1, jest identyczny z oszacowanym potencjałem Sterna (równanie 2A) W świetle dokonanych oszacowań zmiany potencjału dzeta w roztworze elektrolitu należy przypisać przyspieszeniu procesu korozji prowadzących do powstania dużej ilości ZnO_{st} na powierzchni mineralnej. Ponieważ podział produktów między powierzchnię a roztwór zależy od wielu parametrów, nie można w prosty sposób związać rezultatów badań dzetometrycznych z flotowalnością naturalną tych minerałów, pokazaną na rys. 5.



Rys. 5. Fletowalność naturalna siarczków cynku w zależności od pH
 1. $ZnS_{(ppt)}$; 2. β -ZnS; 3. α ZnS "Bytom"; 4. α ZnS "Olkusz"
 a. fletownik Hallimonda, b. fletownik Fuerstenau'a
 Usiarnianie $-0,15 + 0,045$ mm, zagęszczenie siarni $0,7$ g/ $0,1$ dm³, czas agi-
 tacji przed dekantacją 10 min, czas fletacji 30 min, przepływ powietrza
 $2,25$ dm³/h, fletownik Hallimonda

Fig. 5. Natural floatability of zinc sulphides depending on pH
 1. $ZnS_{(ppt)}$; 2. β -ZnS; 3. α ZnS "Bytom"; 4. α ZnS "Olkusz"
 a) Hallimond's flotation tube, b) Fuerstenau's flotation tube
 Grain-size distribution $-0,15 + 0,045$ mm, solid rata $0,7$ g/ $0,1$ dm³, time
 of agitation preceding the decantation, 10 min, time of flotation 30 min,
 passage of air $2,25$ dm³/h, Hallimond's tube

Jednak podstawowe zależności zostają zachowane a mianowicie, fletowalność naturalna rośnie od Zn_{ppt} do α -ZnS; podobnie zmienia się potencjał dzeta od dodatnich wartości ZnS_{ppt} do ujemnych α -ZnS. Różnice we fletacji naturalnej dwóch próbek α -ZnS wynikają z różnicy w ich mikrostrukturze powierzchni i zawartości domieszek. Sfaleryt "Bytom" posiadający mikrostrukturę porowatą (gąbkostrukturalną) fletuje gorzej od sfalerytu "Olkusz", który posiada powierzchnię gładką, a potencjał dzeta zbliżony jest do siarki elementarnej (obecność której stwierdzono metodą rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej) i fletuje całkowicie w całym zakresie pH. Badania produktów na powierzchni (IR ATR) wykazały obecność ZnO jedynie na próbkach syntetycznych ZnS_{ppt} (rys. 6). Natomiast na sfalerytach naturalnych stwierdzono produkty utleniania jedynie, kiedy były one przetrzymywane przez 24 godziny w napowietrzonych roztworach wodnych. Zmiany w widmie wskazują jednak na pojawienie się po tym czasie również tlenowych połączeń siarki.



Rys. 6. Widma refleksyjne badanych substancji

a) - ZrS , pH = 6,2; b) - ZnS pH = 8,6; c) - $ZnCO_3$; d) - ZnO

Fig. 6. Reflective spectra of the tested substances

a) - ZnS , pH = 6,2; b) - ZnS pH = 8,6; c) - $ZnCO_3$; d) - ZnO

Podobnie Buckley ze współpracownikami [15] badając produkty powierzchniowe (XPS) na naturalnych sfalerytach, stwierdzili jedynie nieznaczne utlenienie cynku i siarki. Brakiem niedomiarowych w cynku powierzchni, autorzy [15] wyjaśniają małą flotowalność bezkolektorową.

PODSUMOWANIE

Przedstawione rezultaty pomiarów pozwalają flotowalność naturalną siarcz-
ków cynku przedstawić jako proces pojawiania się hydrofobowości minerału
wskutek anodowych reakcji utleniania, z wydzieleniem siarki elementarnej
na powierzchni. Porównanie wyników dla trzech odmian krystalicznych siarcz-
ku cynku wykazuje, że rolę struktury krystalicznej jest jej wpływ na siłę
napędową procesu utleniania. Podział drugiego z produktów hydrofilizującego
powierzchnię, pomiędzy roztwór a tę powierzchnię, jest uzależniony od jej
mikrostruktury. Na powierzchniach gąbczastych (porowatych) produkty te
utrzymują się łatwiej, stąd można np. identyfikować ZnO na powierzchni
 ZnS_{ppt} , zmiany potencjału dzeta w warunkach korozji (KNO_3) dają świadectwo
obecności tej substancji również na ZnS "Bytom" o podobnej mikrostrukturze
powierzchni, co pozostaje w zgodności z wynikami flotowalności naturalnej
tych minerałów. Wurcyt oraz sfaleryt "Olkusz", posiadające powierzchnie
krystaliczne, flotują podobnie w całym zakresie pH, podczas kiedy ZnS_{ppt}
i ZnS "Bytom" o mikrostrukturze porowatej wykazują spadek flotowalności
w roztworach alkalicznych.

LITERATURA

- [1] Potter V.: Victorian Patent No 18775 (1901).
- [2] Gaudin A.M.: J. Coll. Interf. Sci., 47, 309-314, (1974).
- [3] Fuerstenau M.C., Sabaoky B.J.: Int. J. Min. Proc., 6, 79-84, (1981).
- [4] Rao S.R., Moon K.S., Leja J.: Flotation - A.M. Gaudin Memorial Volume, New York, vol. 1, 509-527, 1976.
- [5] Majima H.: Can. Met., Quart., 269-273, 1969, 8.
- [6] Buckley A.N., Woods R.: Int. Symp. on Electrochemistry in Mineral and Metal Processing, Richardson P., Srinivasan S., Woods R., ed. The Electrochemical Society, Inc., NJ, 286-302.
- [7] Hayes R.A., Price D.M., Ralston J., Smith R.W.: Collectorless flotation of sulphide minerals. Min. Proc. and Extr. Met. Review 1987, vol. 12, pp. 203-234.
- [8] Lekki J., Drzymała J.: Flotometric analysis of collectorless flotation of sulphide minerals, Colloids and Surfaces (w druku).
- [9] Lekki J.: Określenie flotowalności minerałów przez wyznaczenie: krytycznych pH, zakresów flotacji, krzywej flotowalności szybkiej oraz obszarów flotacji. Fizykochemiczne metody wzbogacania kopalin. V Gliwickie Sympozjum Teorii i Praktyki Procesów Przerobczych, 51-56, Gliwice, 1986.
- [10] Kielkowska M., Łapkowski M., Strojek J.: Przystawka całkowitego wewnętrznego odbicia do spektrofotometrów, Patent PRL Nr 110960.
- [11] Lekki J., Sobieraj S., Gosiewski K.: Instrukcja obsługi dzetametru produkcji Politechniki Śląskiej, 27, Gliwice, 1972.
- [12] White P.: The Theory of Electro-osmotic Circulation, Glased Vessels, Phil. Mag. s. 7, vol. 23, 811-823, 1972.
- [13] Sato M.: Oxidation of sulphide ore bodies, II Oxidation mechanism of sulphide minerals at 25°C, Economic Geology, t. 55, 1202-34, 1960.
- [14] Lekki J.: Flotacja nieaktywowanego siarczku cynku ksantogenianem etylowym, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 18, 151-168, (1986).
- [15] Buckley A.N., Woods R., Wouterlood H.J.: Inr. J. Miner. Process, No 1-2, 26, 29-49, 1989.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ СЕРНИСТЫХ ЦИНКОВ НА ИХ БЕЗКОЛЛЕКТОРНУЮ ФЛОТАЦИЮ

Резюме

Проведены дзетаметрические и спектральные исследования, а также выполнены флотационные тесты на четырех образцах сернистого цинка: синтетического ZnS_{ppt} , синтетического β - ZnS , природного α - ZnS "Бытом", природного α - ZnS "Олькуш". Показано, что измерительная величина потенциала дзета исследуемых образцов (до 30 мин. после измельчения) коррелируется с оценкой Штерна. В условиях коррозии насыщенный воздухом раствор для интерпретации потенциала дзета представлена гипотетическая модель поверхности, состоящей из двух оксидатов: гидрофобной серы и гидрофильного ZnO . Спектроскопические измерения (IR ATR) подтвердили присутствие ZnO на синтетическом ZnS_{ppt} . Установлено снижение безколлекторной флотационности наряду с изменением кристаллической структуры от ZnS до ZnS_{ppt} , что соответствует росту силы тяги окисления тех кристаллических видов и коррелирует с потенциалом

дзета. В рамках одного кристаллического вида безколлекторная флотационность зависит от микроструктуры поверхности и является: полной для сфалерита, обладающего гладкими зернами и элементарной серры на поверхности и частичной для сфалерита, обладающего пористыми зернами.

INFLUENCE OF ZINC SULPHIDES STRUCTURE ON THEIR NON-COLLEKTOR FLOTABILITY

S u m m a r y

Zetametric and spectral investigations (IR ATR) have been carried out, as well as tests of the floatability of four zinc sulphide samples: synthetic ZnS_{ppt} ; synthetic $\beta - ZnS$; natural $\alpha - ZnS$ "Bytom" and natural $\alpha - ZnS$ "Olkusz". It has been shown that the measured values of the zeta potential of the tested samples (up to 30 minutes after grinding) are correlated with the estimated Stern potential. In the case of corrosion (aerated electrolyte solution) the zeta potential has interpreted by means of a hypothetical model of a surface consisting of two oxidation products: hydrophobic sulphur and hydrophilic ZnO . Spectroscopic measurements (IR ATR) confirmed the presence of ZnO on synthetic ZnS_{ppt} . It has been found that collectorless floatability decreases with the change of the crystal structure from αZnS to ZnS_{ppt} , which corresponds to the increase of the driving force of oxidation of these crystalline forms being correlated with the zeta potential. Within one crystalline form the collectorless floatability depends on the microstructure of the surface, being absolute in the case of sphalerite, which has smooth grains and elementary sulphur on its surface, and only partial in the case of sphalerite with porous grains.