

Z Katedry Chemii Fizycznej Wydziału Mat. Fiz. Chem. UMCS
Kierownik: prof. dr Andrzej Waksmundzki

Jerzy SZCZYPA, Andrzej WAKSMUNDZKI,
Wiesław WÓJCIK

**Wpływ stężenia siarczków na uaktywnianie się kalcytu
w procesie flotacji siarki**

**Влияние концентрации сульфитов на активацию флотационных
свойств кальцита в процессе обогащения серы**

**Influence of the Sulphide Concentration on the Activation
of the Flotation of Calcite in the Sulphur Enrichment Process**

Jedną z zasadniczych trudności flotacji krajowych złóż siarkonośnych jest współflotacja kalcytu z siarką. Kalcyt stanowiący główny składnik skały płonej, mimo odrębnych właściwości powierzchniowych niż siarka, ulega w znacznym stopniu wynoszeniu do piany w procesie flotacji. W rezultacie tego otrzymuje się koncentraty, których drobne frakcje zawierają duże ilości czystego kalcytu. Powszechnie stwierdzonym więc zjawiskiem jest duża flotowalność drobnych frakcji skały płonej, wyraźnie wzrastająca w miarę przedłużania się czasu flotacji. Jak wykazały poprzednie badania [1], silny wpływ na selektywność procesu flotacji rudy siarkowej wywiera między innymi obecność w nadawie flotacyjnej siarkowodoru i siarczków. Wpływ ten zaznacza się w postaci niewielkiego zwiększenia się wyniesienia i uzysku siarki, kosztem wyraźnego zmniejszenia się selektywności procesu wzbogacania. W rezultacie otrzymuje się koncentraty stosunkowo ubogie w siarkę (uboższe niż ma to miejsce w przypadku flotacji bez dodatku siarczków), wyraźnie obniżające swoją jakość w miarę wzrostu stężenia H_2S i siarczków. W koncentratach takich spotykamy duże ilości czystego kalcytu.

W poprzedniej pracy [1] wysunięto na tej podstawie przypuszczenie, iż powodem takiego stanu może być uaktywnianie się powierzchni

kalcytu przez zawarte w zawieszynie flotacyjnej siarczki. W wyniku tego kalcyt ulega flotacji z siarką.

Celem niniejszej pracy było stwierdzenie czy flotacyjne uaktywnianie się kalcytu następuje na skutek adsorpcji jonów siarczkowych na powierzchni tego minerału.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

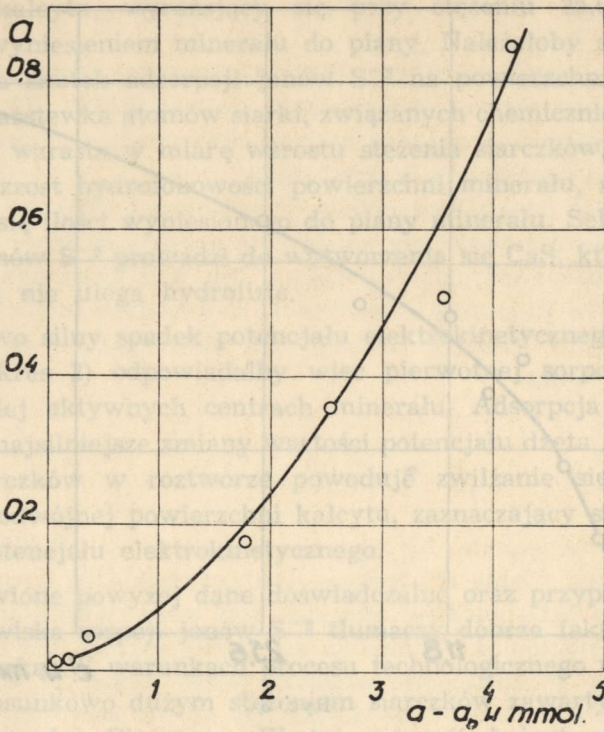
Badania nad mechanizmem uaktywniania się kalcytu prowadzono stosując następującą metodykę:

1. Pomiary adsorpcji S^{-2} na powierzchni kalcytu z roztworów Na_2S .
2. Pomiary zmian potencjału elektrokinetycznego kalcytu wobec roztworów Na_2S .
3. Próby flotacji kalcytu z roztworów siarczku sodowego.

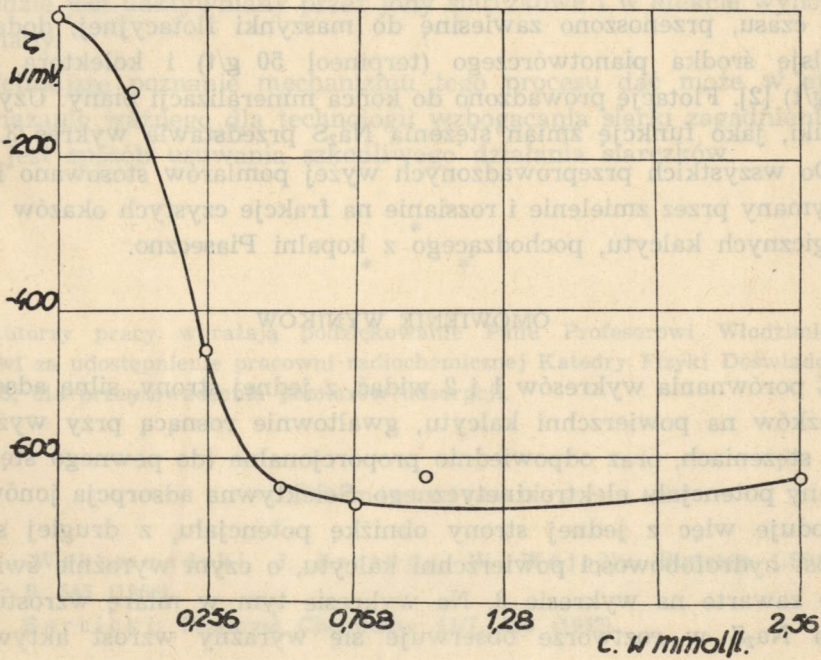
Pomiary adsorpcji prowadzono stosując izotop promieniotwórczy siarki S^{35} jako wskaźnik. Metodyka pomiaru wyglądała następująco: Odważkę 5 g ziarna kalcytowego o klasie $-0,2 + 0,088$ mm zadawano w kolbie Erlenmayera roztworem o odpowiednim stężeniu siarczku sodowego i stałej aktywności właściwej substancji wskaźnikowej, równej $0,1 \mu C/ml$ (Na_2S^{35}). Mieszaninę wytrząsano w ciągu 8 godzin celem zapewnienia ustalenia się równowagi adsorpcyjnej, a następnie odsączano od osadu. Przesącz w ilości 2 ml umieszczano w aluminiowej miseczce radiochemicznej i poddawano zliczeniu ilość impulsów za pomocą licznika BAT-25 w stałych warunkach geometrycznych układu. Jako układ przeliczający stosowano przelicznik typu LL-1. Z różnic aktywności przed i po adsorpcji wyliczano zmiany stężenia, skąd wyznaczano ilość zaadsorbowanej substancji na 1 gram minerału. Dane w postaci izotermy adsorpcji przedstawia wykres 1.

Pomiary potencjału. Celem zarejestrowania zmian własności powierzchniowych kalcytu na skutek sorpcji jonów S^{-2} , przeprowadzono pomiary potencjału elektrokinetycznego. Pomiary potencjału ζ prowadzono metodą elektroendosmotyczną w aparacie Gortikowa. Do sporządzania membran używano kalcytu o klasie ziarna $-0,088$ mm. Uzyskane wyniki zmian potencjału ζ jako funkcję stężenia siarczku sodowego przedstawia wykres 2.

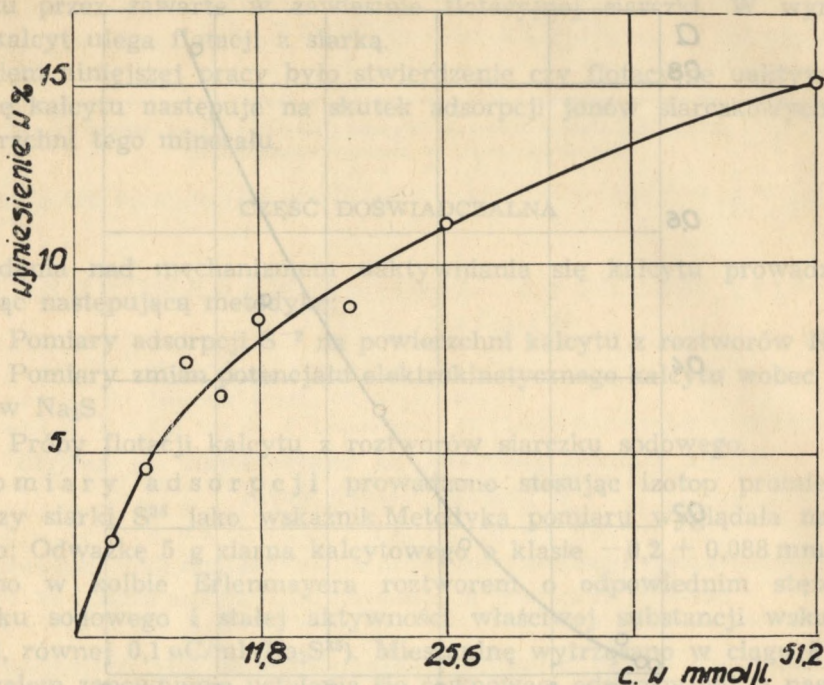
Pomiary flotacji. Dla bezpośredniego stwierdzenia wpływu siarczków na uaktywnianie się kalcytu przeprowadzono próby flotacji czystego minerału wobec roztworów siarczku sodowego o różnym stężeniu. Próby przeprowadzono w samoaerującej maszynie flotacyjnej, w następujący sposób. Naważkę 110 g ziarna kalcytowego o klasie $-0,088$ mm, zadawano roztworem Na_2S o odpowiednim stężeniu (gęstość zawiesiny flotacyjnej 1:4) i wytrząsano w przeciągu 2 godzin. Po upływie



Ryc. 1



Ryc. 2



Ryc. 3

tego czasu, przenoszono zawiesinę do maszynki flotacyjnej, dodawano emulsję środka pianotwórczego (terpineol 50 g/t) i kolektora (nafta 400 g/t) [2]. Flotację prowadzono do końca mineralizacji piany. Uzyskane wyniki, jako funkcję zmian stężenia Na_2S przedstawia wykres 3.

Do wszystkich przeprowadzonych wyżej pomiarów stosowano kalcyt otrzymany przez zmielenie i rozszanie na frakcje czystych okazów mineralogicznych kalcytu, pochodzącego z kopalni Piaseczno.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Z porównania wykresów 1 i 2 widać, z jednej strony, silną adsorpcję siarczków na powierzchni kalcytu, gwałtownie rosnącą przy wyższych jego stężeniach, oraz odpowiednio proporcjonalne (do pewnego stężenia) zmiany potencjału elektrokinetycznego. Selektywna adsorpcja jonów S^{-2} powoduje więc z jednej strony obniżkę potencjału, z drugiej strony wzrost hydrofobowości powierzchni kalcytu, o czym wyraźnie świadczą dane zawarte na wykresie 3. Na wykresie tym w miarę wzrostu stężenia Na_2S w roztworze obserwuje się wyraźny wzrost aktywności

flotacyjnej kalcytu, wyrażający się przy stężeniu 25,6 mmol/l Na_2S 11%-owym wyniesieniem minerału do piany. Należałoby stąd wywnioskować, że na skutek adsorpcji jonów S^{-2} na powierzchni kalcytu wytwarza się warstewka atomów siarki, związanych chemicznie z jonami Ca. Jej spoistość wzrasta w miarę wzrostu stężenia siarczków, co powoduje w efekcie wzrost hydrofobowości powierzchni minerału, a tym samym zwiększenie się ilości wyniesionego do piany minerału. Selektywna więc adsorpcja jonów S^{-2} prowadzi do wytworzenia się CaS, który w warunkach flotacji nie ulega hydrolizie.

Początkowo silny spadek potencjału elektrokinetycznego powierzchni kalcytu (wykres 2) odpowiadały więc pierwotnej sorpcji jonów S^{-2} na najbardziej aktywnych centrach minerału. Adsorpcja ta wywołuje stosunkowo najsilniejsze zmiany wartości potencjału dzeta. Dalszy wzrost stężenia siarczków w roztworze powoduje zwilżanie się elektrycznej warstewki podwójnej powierzchni kalcytu, zaznaczający się niewielkimi zmianami potencjału elektrokinetycznego.

Przedstawione powyżej dane doświadczalne oraz przypuszczalny mechanizm zjawiska sorpcji jonów S^{-2} tłumaczy dobrze fakt współflotacji kalcytu z siarką. W warunkach procesu technologicznego mamy do czynienia ze stosunkowo dużym stężeniem siarczków zawartych w wodach złożowych kopalni Piaseczno. W tej sytuacji kalcyt znajdujący się w rudzie jest uaktywniany przez jony siarczkowe i w efekcie wynoszony do piany.

Pemniejsze poznanie mechanizmu tego procesu dać może w efekcie rozwiązanie ważnego dla technologii wzbogacania siarki zagadnienia, jakim jest sposób usuwania szkodliwego działania siarczków.

*
* *
*

Autorzy pracy wyrażają podziękowanie Panu Profesorowi Włodzimierzowi Zukowi za udostępnienie pracowni radiochemicznej Katedry Fizyki Doświadczalnej UMCS, dla przeprowadzenia pomiarów adsorpcji.

Piśmiennictwo

1. A. Waksmundzki, J. Szczypa, W. Wójcik: Biuletyn „Surowce” nr 9, 545 (1966).
2. J. Barcicki: Przemysł Chemiczny 41/7, 393 (1962).

РЕЗЮМЕ

Проведены исследования активации кальцита, вызванной действием водных растворов сероуглерода и сульфидов. Проведены измерения адсорбции сернистого натрия кальцитом с применением изотопа S^{35} , дзета-потенциала и флотации.

Установлены сильная адсорбция сульфидных ионов на поверхности кальцита и соответствующие изменения электрокинетического потенциала. Это позволяет сделать вывод, что под действием сульфидов на поверхности кальцита образуется CaS , вызывающий повышение его гидрофобных свойств. Вывод был подтвержден лабораторными опытами флотации.

SUMMARY

Activation of calcite by aqueous solutions of hydrogen sulphide was investigated. Using S^{35} isotope, the adsorption of sodium sulphide on calcite, the zeta-potential and flotation were determined.

Strong adsorption of S^{-2} ions on the calcite surface and corresponding changes of the electrokinetic potential were found. It was concluded that sulphide ions cause the formation of calcium sulphide on the calcite surface, with resulting increase of its hydrophobic properties. The conclusion was confirmed by laboratory flotation experiments.

