

Janusz LEKKI*

Tomasz CHMIELEWSKI**

MECHANIZM SORPCJI KSANTOGENIANU NA POWIERZCHNI GALENY W ZAKRESIE STĘŻEŃ STOSOWANYCH W PRAKTYCE FLOTACYJNEJ

Pomiary woltamperometryczne na elektrodach galenowych w roztworach ksantogenianu etylowego (KETX) o stężeniach $2 \cdot 10^{-5}$ do $1,7 \cdot 10^{-3}$ kmol/m³ i pH=9,2 wykazały, że znany z literatury mechanizm elektrochemiczny tworzenia $Pb(EtX)_2$ poprzedzony sorpcją rodnika zachodzi jedynie w zakresie stężeń powyżej 10^{-4} kmol/m³. W zakresie stężeń stosowanych w praktyce flotacyjnej tj. poniżej 10^{-4} kmol/m³ przy niskich potencjałach daje się wyodrębnić elektrochemiczny proces tworzenia rodnika zaś przy potencjałach wyższych elektrochemiczną reakcję roztworzenia galeny. Analiza spektralna w podczerwieni (IR ATR) ekstraktów produktów wydzielonych na elektrodzie przy potencjałach roztworzenia galeny, pokazała, że są to $Pb(EtX)_2$ oraz $(EtX)_2$. W oparciu o termodynamiczną analizę układu rezultaty badań wyjaśniono przyjmując, że $Pb(EtX)_2$ tworzy się w chemicznej reakcji roztworowej zaś drugi produkt tj. $(EtX)_2$ powstaje z dwu rodników ksantogenianu. Utworzone w reakcji pośredniej:

$$PbS + 4 EtX^- = Pb(EtX)_2 + (EtX)_2 + S + 4 e^-$$

produkty zapewniają najlepszą flotowalność galeny.

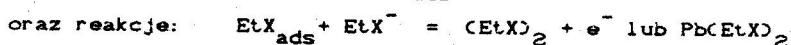
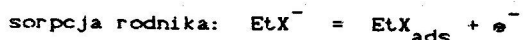
Wprowadzenie

W technologii flotacji rud siarczkowych wydzielenie galeny prowadzi się w roztworach alkalicznych (pH od 8 do 9) stosując zużycia KXET

*Instytut Górnictwa Politechniki Wrocławskiej, 50-370 Wrocław

**Instytut Chemii Nieorg. i Met. Pierw. Rzadkich, Politechniki Wrocławskiej

odpowiadające stężeniom około 10^{-5} do 10^{-4} kmol/m³. W tych warunkach mechanizm sorpcji może być chemiczny jeśli powierzchnia galeny była pokryta produktami utleniania lub elektrochemiczny - korozyjny na świeżo odsłoniętych powierzchniach. Ze względu na bardzo łatwą łupliwość galeny udział reakcji elektrochemicznych może być znaczny. W literaturze przyjmuje się, że na powierzchni galeny znajdującej się w kontakcie z roztworem etylowego ksantogenu potasowego zachodzą następujące procesy elektrochemiczne [1]:



jak również bezpośrednia reakcja elektrochemicznego tworzenia ksantogenu ołowiowego:



Taki mechanizm reakcji w układzie PbS-roztwór KEtX przyjęto w literaturze za Woodsem, który prowadził pomiary w roztworach KEtX o stężeniach powyżej $1 \cdot 10^{-3}$ M, najczęściej zaś cytowane wyniki tego autora otrzymane zostały w roztworach o stężeniu ok. 10^{-2} M. [2] Powyższej interpretacji Woodsa nie można utrzymać dla wyników pomiarowych otrzymanych przy stężeniach KEtX poniżej 10^{-4} M, stąd w niniejszej pracy podjęto próbę przedstawienia własnej interpretacji wyników otrzymanych w tym zakresie stężeń kolektora.

Materiały, odczynniki, metodyka badań.

Pomiary voltamperometryczne prowadzono na elektrodach wykonanych z próbek naturalnych minerałów (PbS -Bułgaria i PbS-Bytom), które były wysokiej czystości ($>98\%$ PbS). Szczegółowy opis konstrukcji elektrod pomiarowych, przygotowanie roztworów, oraz użytej aparatury przedstawiono w innych pracach [3,4]. Elektrody przed pomiarem szlifowano na mokro na papierze ściernym 800, myto strumieniem wody destylowanej i umieszczano w odtlenionym roztworze buforowym ($0.1 \text{ M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{pH}=9.2$) przy potencjale zabezpieczającym ok. -0.4 V (SHE) (dla zachowania powierzchni w stanie nieutlenionym).

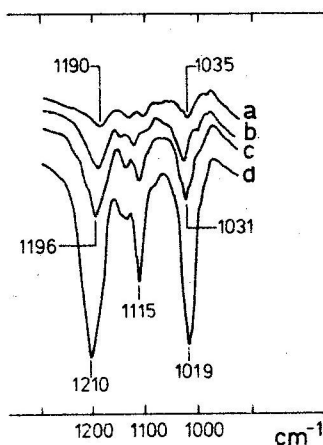
Stężenie ksantogenu w roztworze pomiarowym regulowano, dodając odpowiednią objętość 10^{-2} M roztworu KEtX przygotowanego z przekrystalizowanego KEtX tuż przed pomiarem.

Skład produktów tworzących się na powierzchni elektrod galenowych w warunkach potencjostatycznych, dla stężenia $\text{KEtX}=1 \cdot 10^{-4}$ M, analizowano techniką IR-ATR na spektrofotometrze Specord 71 IR (Carl Zeiss Jena,

GDR) wyposażonym w jednowiązkową przystawkę ATR o parametrach: $n=4$, $Q=45^\circ$, $N=17$ [5]. Przed każdym pomiarem kontrolowano czystość elementu refleksyjnego, rejestrując widmo układu german.-powietrze i uzyskując w ten sposób linię tła. Produkty reakcji elektrodowych wydzielone w trakcie 10-40 minutowej polaryzacji potencjostatycznej galeny (PbS-Bytom) w 0.1M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ zawierającym KETX o stężeniu $1 \times 10^{-4}\text{M}$ analizowano po skontaktowaniu powierzchni elektrody z elementem refleksyjnym, na którym naniesiona była kropla acetonu. Do ekstrakcji wybrano aceton, ponieważ rozpuszcza on ksantogenian ołowiu i dwuksantogen, nie rozpuszcza natomiast sorbowanych rodników $(\text{EtX})_{\text{ads}}$. Rozpuszczalnik ten jest obojętny chemicznie zarówno w stosunku do samego minerału jak i produktów wydzielonych na jego powierzchni. W trakcie pomiarów spektroskopowych kontrolowano również czystość acetanu niosząc go na element refleksyjny i odparowując przed pomiarem. Widma produktów elektrodowych rejestrowano również po odparowaniu acetanu. W celu identyfikacji tych widm porównywano je z widmami czystych substancji, rejestrowanymi dla cienkich warstw syntetycznego ksantogenianu ołowianego. W trakcie rejestracji widm obserwowano zmiany położenia pików w przypadku pokryw elementu refleksyjnego produktami o grubości poniżej monowarstwy. Na rys.1 pokazano standardowe widma IR-ATR ksantogenianu ołowianego "pokrywającego" w różnym stopniu geometryczną powierzchnię germanowego elementu refleksyjnego. Te różne

Rys.1 Widma refleksyjne ksantogenianu ołowiu w funkcji stopnia pokrycia elementu refleksyjnego.

Fig.1 Reflection spectra of lead ethyl xanthate vs degree of the reflection plate coverage. a-0,12 ; b-1,32 ; c-2,52 ; d-14,52.



"pokrycia" otrzymano nanosząc tę samą objętość acetonowego roztworu $\text{Pb}(\text{EtX})_2$ (1cm^3) o różnych stężeniach na całą powierzchnię płytki germanowej i odparowując aceton. Obserwowano zmiany intensywności oraz położenia pasm wraz ze stopniem pokrycia powierzchni: przesunięcie pasma 1210 cm^{-1} do 1190 , pasma 1019 cm^{-1} w kierunku fal dłuższych oraz wyrównanie wysokości pasm 1142 i 1112 cm^{-1} . Przyjmując za pracę [6]

wymiar cząsteczki $\text{Pb}(\text{EtX})_2$; $13,3 \times 4,3 \times 22,7 \text{ \AA}$ zakładając jej pionowe ułożenie, zależności pokazane na rys.1 przedstawiono w ilości umownych "monowarstw" na elemencie refleksyjnym spektrofotometru ($4,8\text{cm} \times 3,0\text{cm}$). Otrzymany wzorec pozwala identyfikować małe ilości $\text{Pb}(\text{EtX})_2$ pokrywające ten element (przesunięcie charakterystycznych pików i zmniejszenie ich intensywności). Przesunięcia takiego nie obserwowano podczas rejestracji standardowych widm dla $(\text{EtX})_2$, nanoszonego na element refleksyjny w coraz to większej ilości. Mikroskopowa obserwacja powierzchni elementu refleksyjnego pokazała, że po odparowaniu acetonu, dwuksantogen tworzy mikrokrople na powierzchni tego elementu. Obserwacje te pozwalają więc na identyfikację obu substancji oraz oszacowanie stopnia pokrycia ksantogenianem ołowiu.

Wyniki badań

W celu interpretacji danych eksperymentalnych sporządzono diagram równowagowy E_h -pH, przy założeniu stabilności siarki elementarnej, jak to obecnie przyjmuje się dla minerałów siarczkowych [7]. Dla wyliczenia równowag reakcji posłużono się danymi tablicowymi entalpii tworzenia ΔG_f° w 25°C , substancji stałych z pracy Garrelsa i Christa [8] zaś entalpie tworzenia form jonowych i substancji rozpuszczalnych wzięto z danych Naumowa i wsp. [9]. Do obliczenia równowag reakcji w których biorą udział substancje zawierające w swoim składzie grupę EtX utworzono pary tych substancji i sposobem podanym przez Hepela i Pomianowskiego [10] obliczono $\Delta\Delta G$ tych par. Tabela 1 podaje obliczone wartości oraz dane literaturowe z których korzystano;

Tabela I

Dane termodynamiczne.

Substancja	Różnica $\Delta\Delta G_f^\circ$ (kcal/mol)	Zródło
$(\text{EtX})_{2(s)} - 2 \text{EtX}^-$	-3,22	przyjęto za [10]
$(\text{EtX})_{2(s)} - (\text{EtX})_{2(aq)}$	-6,95	przyjęto za [10]
$\text{HEtX} - \text{EtX}^-$	-6,82	oblicz. z [11]
$\text{Pb}(\text{EtX})_2 - 2 \text{EtX}^-$	-27,93	oblicz. z [12]

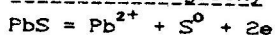
Ważniejsze reakcje oraz ich równowagi niezbędne dla skonstruowania diagramu podano w tabeli II. W tabeli tej podano również równowagi reakcji powierzchniowych. Dla ich obliczenia przyjęto idee faz adsorpcyjnych Hepela i Pomianowskiego [13] zgodnie z którą równowagę fazy powierzchniowej z jonem EtX^- w roztworze opisuje się przesunięciem

Zakładając sumaryczne stężenia jonowych form ołowiu : $10^{-5,6}$; $10^{-5,2}$ wynikające odpowiednio - z iloczynu rozpuszczalności $Pb(EtX)_2$, - jako stężenie równowagowe wytrącania fazy $Pb(EtX)_2$ w $pH=9,2$

Tabela II.

Reakcje oraz ich równowagi.

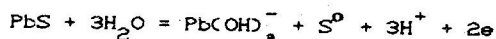
Roztworzenie galeny



$$E_h = 0,354 + 0,0295 \log(Pb^{2+}) \quad (1)$$

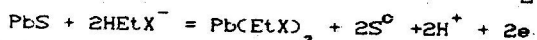


$$E_h = 0,539 + 0,0295 \log(PbOH^+) - 0,0295 pH \quad (2)$$

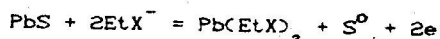


$$E_h = 1,184 - 0,088 pH + 0,0295 \log(Pb(OH)_3^-) \quad (3)$$

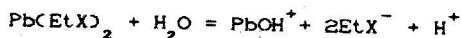
Reakcje z udziałem $HETX$, EtX^- lub $(EtX)_2$.



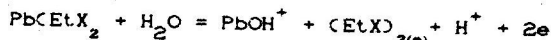
$$E_h = 0,170 - 0,59 \log(HETX) - 0,059 pH \quad (4)$$



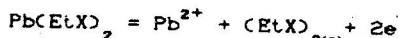
$$E_h = -0,125 - 0,059 \log(EtX^-) \quad (5)$$



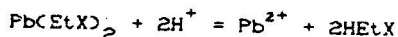
$$pH = 22,4 + \log(PbOH^+) + 2 \log(EtX^-) \quad (6)$$



$$E_h = 0,592 + 0,295 \log(PbOH^+) - 0,0295 pH \quad (7)$$



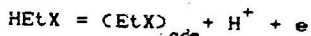
$$E_h = 0,409 + 0,0295 \log(Pb^{2+}) \quad (8)$$



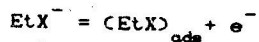
$$2pH = -6,2 - \log(Pb^{2+}) - 2 \log(HETX) \quad (9)$$

Reakcje oraz równowagi "faz powierzchniowych"

$$\Delta E = -0,120V$$

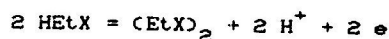


$$E^a = 0,050 - 0,059 \log(HETX) - 0,059 pH \quad (10)$$

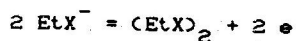


$$E^a = -0,245 - 0,059 \log(EtX^-) \quad (11)$$

Utlenianie $HETX$ oraz EtX^- do $(EtX)_2$

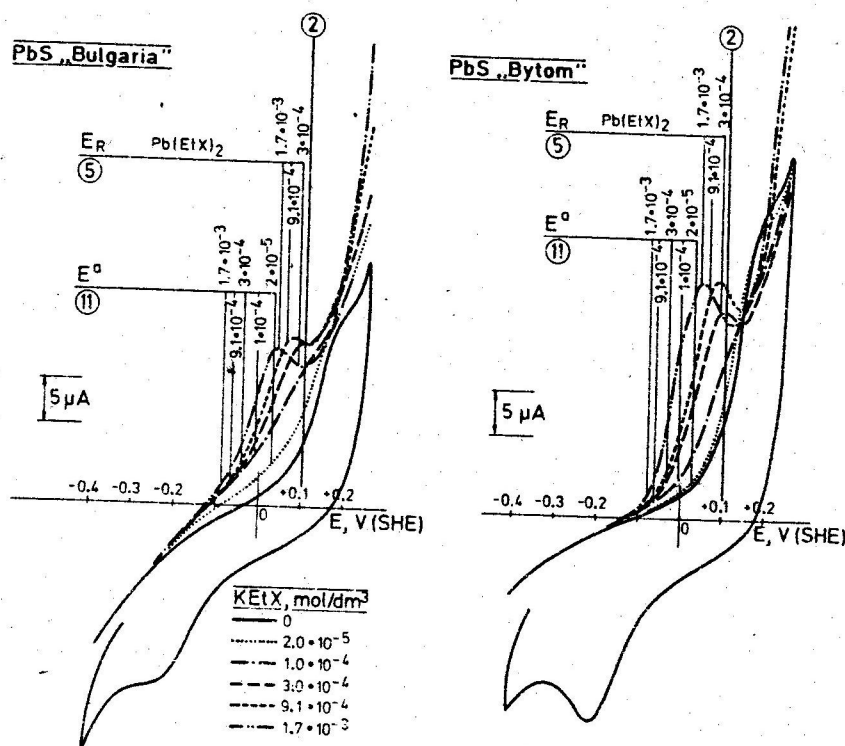


$$E_h = 0,226 - 0,059 \log(\text{HEtX}) - 0,059 \text{ pH} \quad (12)$$



$$E_h = -0,07 - 0,059 \log(\text{EtX}^-) \quad (13)$$

oraz $1 \cdot 10^{-4}$ przyjęte arbitralnie. Linia pionowa przy $\text{pH}=9.2$ zaznaczono zakres zmian potencjału stosowany w doświadczeniach woltamperometrycznych (rys. 4 ab).



Rys. 4 Krzywe woltamperometryczne elektrod galenowych.

E_R -potencjał równowagowy reakcji (5) i (2).

E^a -potencjał adsorpcyjny reakcji (11).

Fig. 4 Current-potential for two different PbS electrodes.

E_R -the equilibrium potential for reaction (5) and (2).

E^a -the adsorption potential for reaction (11).

Na rys. (4 a, b) przedstawiono krzywe woltamperometryczne

zarejestrowane na dwu elektrodach galenowych PbS-Bytom oraz PbS-Buġariaw 0,1 M roztworze $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ oraz w tym samym roztworze zawierającym KETX o stężeniach 2×10^{-5} , 1×10^{-4} , 3×10^{-4} , $9,1 \times 10^{-4}$ i $1,7 \times 10^{-3}$. Na rysunkach zaznaczono liniami pionowymi wartości potencjałów adsorpcyjnych (wyliczone dla poszczególnych stężeń ksantogenu zgodnie z równaniem (11) oraz potencjały równowagowe wyliczone zgodnie z równaniem (8). Linia pionowa (2) przy potencjale +0,110V (SHE) określa granicę powyżej której dla stężenia 1×10^{-4} M KETX może pojawić się $\text{Pb}(\text{EtX})_2$ w układzie jako wynik chemicznej reakcji (6) (Tab. II).

Widma IR-ATR produktów reakcji elektrodowych wydzielonych potencjostatycznie (+0,135, +0,145 i +0,155V, SHE) z buforowego (0,1M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) roztworu 10^{-4} M KETX pokazano na rys.5.

Omówienie wyników

Krzywe woltamperometryczne (rys.4ab) rejestrowane na elektrodach galenowych wykonanych z minerałów o różnym pochodzeniu i różniących się w sposób zasadniczy swymi własnościami flotacyjnymi [14,15] wykazują, że w badanych procesach elektrodowych oba minerały zachowują się podobnie i to zarówno w czystym roztworze buforowym jak i w obecności KETX. Z rysunku widać, że dla obu próbek wzrost prądu anodowego w roztworze ksantogenu jest większy w porównaniu z czystym roztworem buforowym. Wzrost prądu w roztworze zawierającym ksantogen rozpoczyna się od wartości potencjału adsorpcyjnego, wyliczonego dla reakcji sorpcji rodnika (reakcja 11, tab.II) dla badanego stężenia KETX. Bez wątpienia obszarowi krzywej powyżej wartości tego potencjału przypisać można elektrosorpcyjne wiązanie ksantogenu. Wzrost potencjału prowadzi albo do prądów, których wartości są bliskie tym, jakie rejestrowano w czystym roztworze buforowym, (dla stężeń poniżej 10^{-4} M KETX) albo do wzrostu prądu anodowego (dla stężeń powyżej 10^{-4} M) wywołanego procesem wydzielania $\text{Pb}(\text{EtX})_2$ (reakcja 5). Reakcję (5) obserwować można od potencjału równowagowego którego wartości wyliczone zgodnie z równaniem (5) tab. II dla poszczególnych stężeń KETX również zamieszczono na rys. 1a i 1b. Jeśli jako warunek pojawienia się fazy $\text{Pb}(\text{EtX})_2$ (zakresowane pole na rys. 3) przyjąć wartość równowagową stężenia jonów $\text{Pb}(\text{II})$ wynikającą z iloczynu rozpuszczalności ($10^{-5,6}$ M) jak to zrobiono podczas konstrukcji diagramu wtedy faza $\text{Pb}(\text{EtX})_2$ pojawi się w zakresach pH wynikających z równowag reakcji (9) i (6). Jak widać z diagramu, przy $\text{pH}=9,2$, a więc a w warunkach prowadzenia eksperymentu woltamperometrycznego faza $\text{Pb}(\text{EtX})_2$ nie pojawia się. W alkalicznych roztworach, których pH jest wyższe niż wynika to z równowagi (6) faza

$Pb(ETX)_2$ może pojawić się jedynie po dostarczeniu przez elektrodę jonów $PbOH^+$ zgodnie z równowagą reakcji (2). Ten warunek dla stosowanego stężenia $KEtX$ ($1 \times 10^{-4} M$) pokazuje proste odpowiadające stężeniu $PbOH^+$ równemu $10^{-5,2} M$, przy $pH=9,2$ stężenie to może zostać osiągnięte w reakcji (2) przy potencjale ok. $+0,11V$, SHE (prosta pionowa (2) na rys. 1).

Dla tych warunków sporządzono diagram $E_h-p(ETX)$ (rys. 3) pokazujący równowagi w formie dogodniejszej dla interpretacji krzywych woltamperometrycznych (rys. 4ab). Pokazany diagram (rys. 3) pozwala przyjąć następującą interpretację: Przy stosowanych stężeniach $KEtX$ jest termodynamicznie prawdopodobne utworzenie rodnika (reakcja 11). O tym, że proces ten zachodzi świadczy wzrost prądu anodowego na krzywych woltamperometrycznych. Dla stężeń powyżej $10^{-4} M$ $KEtX$ jest termodynamicznie możliwe wiązanie ksantogenianu w elektrochemicznej reakcji (5), chociaż reakcji tej towarzyszy wytrącanie $Pb(ETX)_2$ w roztworze [16]. Natomiast dla stężeń $KEtX$ poniżej $10^{-4} M$ możliwe jest jedynie elektrochemiczne roztwarzanie galeny zgodnie z reakcją (2).

Analogiczne zmiany obserwuje się na krzywych woltamperometrycznych. Jedynie dla w obecności $KEtX$ powyżej $10^{-4} M$ na krzywych widoczny jest silny wzrost prądu anodowego ponad wartości obserwowane w elektrolicie podstawowym, natomiast przy stężeniach ksantogenianu poniżej 1×10^{-4} prądy anodowe praktycznie nie różnią się od prądów w elektrolicie podstawowym, co sugeruje, że dominującym procesem elektrochemicznym jest w tym obszarze stężeń rozpuszczanie elektrody galenowej. Oznacza to, że proces tworzenia $Pb(ETX)_2$ w reakcji elektrochemicznej, przyjmowany w literaturze jako dowiedziny, w tych warunkach nie zachodzi. Warunki te odpowiadają tym jakie powszechnie stosuje się w praktyce flotacyjnej (roztwory alkaliczne, stężenie $KEtX$ ca $10^{-4} M$).

Wiadomo, że produkt elektrosorpcji ksantogenianu na powierzchni galeny (rodnik EtX_{ads}) jest nierozpuszczalny w acetonie. Rozpuszczalna jest natomiast faza $Pb(ETX)_2$. Te własności produktów wykorzystano podczas ich identyfikacji na powierzchni elektrody techniką IR-ATR. Produkty te wydzielano potencjostatycznie ($+0,150V$, SHE) z $1 \times 10^{-4} M$ roztworu $KEtX$. Przyjęta wartość potencjału wydzielania odpowiadała równości prądów anodowych w roztworze ksantogenianu o stężeniu $10^{-4} M$ i czystym buforze boranowym (rys. 4ab). Obserwowane widma (rys. 5) w oparciu o pokazane na rysunkach wzorcowe widma cienkich warstw można przypisać fazowej formie $Pb(ETX)_2$ oraz, co jest zaskoczeniem, formie $(ETX)_2$. Należy zauważyć, że wysokość pików charakterystycznych dla dwuksantogenu i ksantogenianu ołowianego są porównywalne, można również oszacować ilość $Pb(ETX)_2$ obecnego na elektrodzie po potencjometrycznym

wydzielaniu.

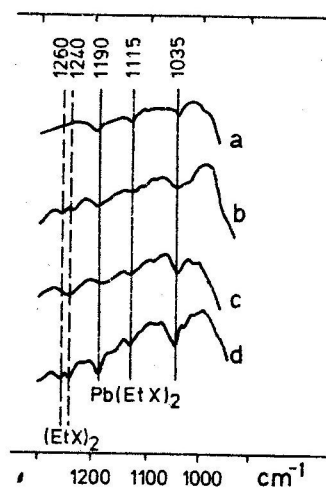
Rys.5 Widma refleksyjne produktów ekstrahowanych acetonem z powierzchni elektrody galenowej (PbS-Bytom) w funkcji pH, potencjału i czasu wydzielania.

Fig.5 Reflection spectra of the extracts of products formed on galena electrode vs pH, potential and formation time. a-pH=6,9 ; E=145 mV(SHE) ; t=30 min.

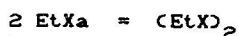
b-pH=9,2 ; E=135 mV(SHE) ; t=30 min.

c-pH=9,2 ; E=145 mV(SHE) ; t=10 min.

d-pH=9,2 ; E=155 mV(SHE) ; t=40 min.



Przyjmując, że wysokość pików absorpcyjnych przy 1190cm^{-1} dla analizowanej próbki oraz próbki standardowej o pokryciu 0,12 "monowarstwy" są zbliżone zaś stosunek powierzchni geometrycznej elementu refleksyjnego do powierzchni elektrody wynosił ok. 7,5 : 1 oznaczana ilość $\text{Pb}(\text{EtX})_2$ na elektrodzie odpowiada ok. monowarstwowemu pokryciu. Ponieważ z eksperymentów woltamperometrycznych (rys.4ab.) wynika, że reakcją elektrodową jest rozpuszczanie galeny (reakcja 2) należy sądzić, że elektrochemiczne roztwarzanie PbS o powierzchni pokrytej rodnikami ksantogenianowymi sprzyja reakcji:



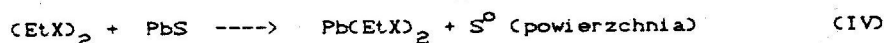
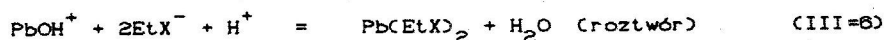
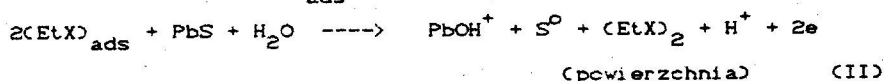
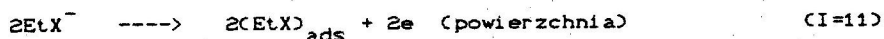
Za taką interpretacją przemawia fakt, że jeśli taki sam eksperyment wykonano w roztworze o pH=6,9 wówczas na powierzchni PbS identyfikowano jedynie fazę $\text{Pb}(\text{EtX})_2$ (rys.5). Z diagramu E_p -pH (rys.2) wynika, że w tych warunkach oczekiwać można elektrochemicznej reakcji wiązania ksantogenianu (reakcja 5).

Dane te, wraz z wynikami pomiarów woltamperometrycznych pozwalają przedstawić hipotezę mechanizmu reakcji hydrofobizacji galeny.

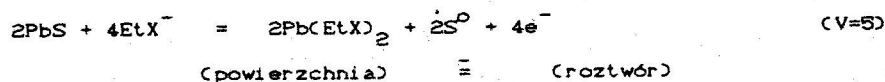
Propozycja mechanizmu sorpcji ksantogenianu na galenie.

Na podstawie otrzymanych danych eksperymentalnych (rys.4ab) można przyjąć, że mechanizm reakcji wiązania ksantogenianu z powierzchnią galeny zależy od stężenia KETX przy danym pH roztworu. W zakresach

stężeń KEtX i pH, w których możliwe jest pojawienie się fazy $\text{Pb}(\text{EtX})_2$ mechanizm wiązania ksantogenianu z galeną ma naturę elektrochemiczną (reakcje 10 i 4 oraz 11 i 5). W tym układzie dwuksantogen może pojawić się jedynie przy wysokich nadpotencjałach reakcji (13). Dlatego w naszych pracach [17,18] przyjęliśmy, że powstaje on w reakcji elektrochemicznej jonu ksantogenianowego z rodnikiem ksantogenianowym na powierzchni PbS. W środowisku alkalicznym faza $\text{Pb}(\text{EtX})_2$ może pojawić się jedynie po dostarczeniu z elektrody w procesie anodowym jonów ołowiu Pb(II) o stężeniu, przy którym iloczyn rozpuszczalności $\text{Pb}(\text{EtX})_2$ zostanie przekroczony. Eksperymentalnym dowodem takiego przebiegu reakcji są zarówno wyniki pomiarów woltamperometrycznych jak i identyfikacja $\text{Pb}(\text{EtX})_2$ w pomiarach IR-ATR. Przyjmując, że dwuksantogen identyfikowany spektroskopowo (rys. 5) może tworzyć się na drodze reakcji chemicznej dwu rodników na rozpuszczającej się powierzchni PbS, można zaproponować następujący mechanizm sorpcji KEtX na galenie:

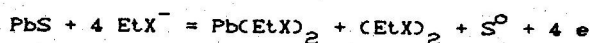


sumarycznie proces ten można zapisać:



Mechanizm ten jest zgodny z danymi eksperymentalnymi pokazanymi w tej pracy tj: utworzeniem rodników EtX_{ads} przejawiającym się wzrostem prądu anodowego na galenie, obserwowanym dla wszystkich stężeń ksantogenianu. Przy wyższych potencjałach galena pokryta sorbowanymi rodnikami ksantogenianowymi ulega roztwarzaniu, dostarczając jonów PbOH^+ do roztworu. Jony PbOH^+ dyfundujące w głąb roztworu reagują z jonami ksantogenianowymi dyfundującymi do powierzchni elektrody, wytracając $\text{Pb}(\text{EtX})_2$ w roztworze. Utworzony dwuksantogen, jako produkt niestabilny termodynamicznie w tym zakresie potencjałów, reaguje z powierzchnią PbS, dając produkt stabilny - $\text{Pb}(\text{EtX})_2$. Sumaryczna reakcja staje się zgodna z termodynamiką układu Pb-S-HX (reakcja 5) i jest taka sama jak dla mechanizmu elektrochemicznego. Różnica polega na tym, że w warunkach pH i stężenia KEtX , w których może pojawiać się faza $\text{Pb}(\text{EtX})_2$, reakcja (5) może się realizować - zachodzi proces elektrochemiczny. W środowisku

alkalicznym i w warunkach, gdy faza $Pb(EtX)_2$ może pojawić się tylko po dostarczeniu odpowiedniej ilości jonów $PbOH^+$ do roztworu przyjęty zapis reakcji (reakcja V=5) jest tylko formalny, ponieważ jest to proces sumaryczny składający się z reakcji elektrochemicznych i chemicznych, powierzchniowych i roztworowych. Proponowany mechanizm jest zbieżny z proponowanym przez Pomianowskiego [19] mechanizmem sorbcji ksantogenianu na rtęci. W naszym ujęciu warunki flotowalności galeny w alkalicznych roztworach ksantogenianu będą najbardziej korzystne, jeśli nie doprowadzi się do równowagi z roztworem (reakcja V=5) lecz flotację rozpocznie się, gdy na powierzchni minerału ukaże się, nietrwała w tych warunkach, faza $(EtX)_2$. Najkorzystniejsze dla flotacji, w tym ujęciu są etapy reakcji od I do III których suma może być zapisana jako



Literatura.

1. R. Woods, Flotation of sulfide Minerals. Rozdz. 2 w Reagents in mineral technology, P. Somasundaran, B. M. Maudigil, (editors), Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 1988, (354-362).
2. R. Woods, J. Phys. Chem., 75(3) (1971) 354-362.
3. J. Lekki, T. Chmielewski, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 19 (1987), 99-110.
4. T. Chmielewski, J. Lekki, Electrochemical investigation on adsorption of $KEtX$ on galena, Minerals Engineering, (w druku)
5. M. Kiełkowska, M. Łapkowski, J. Strojek, Przystawka całkowitego wewnętrznego odbicia do spektrofotometrów. Patent PRL Nr. 110960.
6. H. Hagihara, The crystal structure of lead ethylxanthate, Acta Crystallographica, vol. 21, Part 3, Sept. 1966, 350-358.
7. E. Peters, Leaching of sulfides, w: Advances in Mineral Processing. Proc. Symp., New Orleans 1986, P. Somasundaran (Editor), Soc. Min. Engineers, Inc., Littleton, Colorado 1986, 445-482.
8. R. M. Garrels, C. L. Christ, Solutions Minerals and Equilibria, Harper and Row, New York, 1965.
9. G. B. Naumov, B. N. Ryzenko, I. L. Chodakowski, Sprawocznik Termodynamicznych Wieliczyń. Atomizdat, Moskwa, 1971.
10. T. Hepel, A. Pomianowski, Diagrams of electrochemical equilibria of the system copper-potassium ethylxanthate water at 25°C, Inst. J. Miner. Process., 1977, 4, 345-361.
11. M. C. Fuerstenau, Thiol collector adsorption processes, The physical chemistry of mineral-reagent Interactions, Inf. Circ. U. S. Bur. Mines 8818, 1980, 7-24.
12. I. E. Kakowski, Physicochemical Properties of Some Flotation

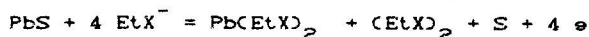
- Reagents. Proc. 2d Internat. Cong. of Surface Activity, London 1987.
13. T. Hepel, M. Hepel, A. Pomianowski, Termodynamika układów występujących w procesie flotacji. Cz.1 Próba opisu faz adsorpcyjnych w układzie $\text{Hg-KEtX-H}_2\text{O}$. Fizykochemiczne Problemy Przeróbki Kopalin, Z. No. 7, 1973, 23-42.
 14. J. Lekki, T. Chmielewski, Wpływ mikrostruktury na flotowalność bezkolektorową galeny. XXI Krakowska Konferencja Naukowo Techniczna Przeróbki Kopalin. Koninki 1987. Wydawnictwo AGH. Kraków 1987, str. 125-142.
 15. J. Lekki, T. Chmielewski, Wpływ mikrostruktury na flotowalność galeny w roztworach etylowego ksantogenianu potasowego. XXI Krakowska Konferencja Naukowo Techniczna Przeróbki Kopalin. Koninki 1987, Wydawnictwo AGH. Kraków 1987, str. 143-153.
 16. P. Nowak, J. W. Strojek, Spektrofotometryczne badania połączeń powierzchniowych, powstających na elektrodach siarczkowych w trakcie polaryzacji anodowej w roztworach etylowego ksantogenianu potasu., Adsorpcja na elektrodach i inhibitowanie reakcji elektrodowych pod redakcją Zbigniewa Galusa, PWN, Warszawa-Łódź, 1980, 253-259.
 17. T. Chmielewski, J. Lekki. Powstawanie dwuksantogenu na powierzchni galeny. Zjazd Naukowy PTChem. Łódź wrzesień 1988 (komunikat)
 18. J. Lekki, T. Chmielewski. Powstawanie dwuksantogenianu na powierzchni galeny różnego pochodzenia. Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii. 1988, 20, str. 114-124.
 19. A. Pomianowski, Praca hab. Uniwersytet Jag. Kraków, 1967.

Abstract

J. Lekki., T. Chmielewski., 1989. Mechanism of sorption of xanthate on galena surface. Phisicochemicals Problems of Mineral Processing ;20(polish text). 127-140.

The voltamperometric measurements were performed of the galena electrodes in solution ethyl xanthate (KEtX) at concentration from 2×10^{-5} to $1.7 \times 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$ and pH equal to 9,2. Results have proved that the well known electrochemical mechanism involving formation of $\text{Pb}(\text{EtX})_2$ preceded by sorption of radicals took place only at the KEtX concentration exceeding 10^{-4} kmol/m^3 . Within the concentration range usually used in flotation practice i.e. below 10^{-4} kmol/m^3 , an electrochemical formation of radicals is possible at lower potentials. On the other hand at higher values of potential the electrochemical dissolution of galena takes place. The infrared (IR

ATR) investigation of the extracts of products formed on galena electrode at its dissolution potential showed the presence of $Pb(EtX)_2$ and $(EtX)_2$ species. According to the thermodynamical consideration these results could be explained in terms of the chemical reaction leading to $Pb(EtX)_2$ and formation of $(EtX)_2$ from two xanthate radicals. Therefore, the following, indirect reaction could be derived:



The best floatability of galena seems to be governed by the presence of $Pb(EtX)_2$, $(EtX)_2$ and S.

СОДЕРЖАНИЕ

А.Лекки, Хмелевски Т, 1989. Механизм сорбции ксантогената на поверхности галенита в пределе концентраций, применяемых во флотационной практике. Физикохимические вопросы обогащения, 21; 127-140.

Вольтамперометрические измерения на галениновых электродах в растворах этилового ксантогената ($KEtX$) концентрацией $2 \cdot 10^{-5}$ - $1,7 \cdot 10^{-3}$ кмоль/м³ и pH = 9,2 показали, что известный из литературы электрохимический механизм образования $Pb(EtX)_2$, опереженный сорбцией радикала, происходит только в пределе концентраций выше 10^{-4} кмоль/м³. В пределе концентраций, применяемых во флотационной практике, т.е. менее 10^{-4} кмоль/м³ при низких потенциалах можно выделить электрохимический процесс образования радикала, а при высоких потенциалах - электрохимическую реакцию растворения галенита. Спектральный анализ в инфракрасной части ИК-область экстрактов продуктов, осажженных на электроде при потенциалах растворения галенита, показал, что это $Pb(EtX)_2$ и $(EtX)_2$. На основании термодинамического анализа системы результаты исследований выяснены принимая, что $Pb(EtX)_2$ образуется в химической реакции, а второй продукт, т.е. $(EtX)_2$ образуется из двух радикалов ксантогената. Образование в посредственной реакции: $PbS + 4 EtX^{\cdot-} =$

