

Janusz J. LEKKI\*

## **TERMODYNAMICZNY OPIS I FLOTOMETRYCZNA OCENA ZWIĄZKÓW POWIERZCHNIOWYCH KSANTOGENIANU**

Przedstawiono termodynamiczny opis związków powierzchniowych ksantogenianu. W oparciu o ten opis przeanalizowano dostępne dane literaturowe flotowalności minerałów siarczkowych w funkcji potencjału. Pokazano korelacyjną zależność pomiędzy stopniem pokrycia kolektorem ich powierzchni a uziarnieniem i gęstością flotowanych ziaren wykazując celowość uwzględniania tego parametru dla precyzyjnego opisu wpływu związków powierzchniowych ksantogenianu oraz ksantogenianów metali lub dwuksantogenu na flotację.

### **WPROWADZENIE**

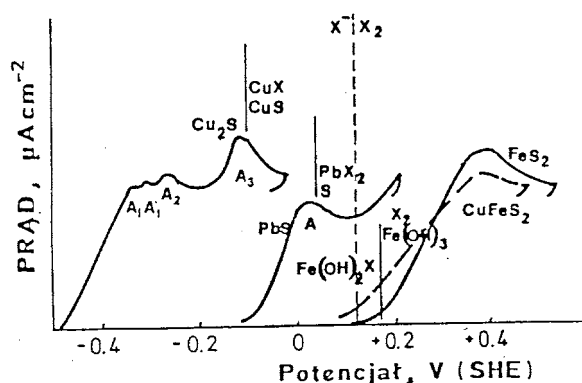
Rezultatem elektrochemicznych badań procesu sorpcji ksantogenianu na rtęci (Pomianowski, 1967), galenie (Woods, 1971) oraz chalkozynie (Kowal, Pomianowski, 1973) było wykazanie, że proces związkiwania ksantogenianu do produktu powierzchniowego zachodzi przy potencjałach niższych od potencjałów równowagowych tworzenia faz ksantogenianów odpowiednich metali. Przeprowadzenie flotacji minerału w funkcji potencjału redox ( $E_{Pt}$ ) (Guy, Trahar, 1984) potwierdziło pogląd Pomianowskiego o decydującym znaczeniu związków powierzchniowych we flotacji. Praca ta cytowana we wszystkich opracowaniach przeglądowych oraz monografiach zapoczątkowała podobne badania na innych minerałach siarczkowych.

Dla wyjaśnienia otrzymanych krzywych: uzysk–potencjał analizowano termodynamikę układów prowadzących do powstania fazy ksantogenianu Pb (II) lub Cu (I) w reakcjach elektrochemicznych prowadzących do powstania stabilnych ( $SO_4^{2-}$ ) produktów utleniania siarki siarczkowej lub metastabilnych (S lub  $S_2O_3^{2-}$ ). Najpełniej termodynamikę tych układów opisują diagramy Eh–pH z bilansem masy, pozwalającym obliczyć procentową zawartość fazy ksantogenianu metalu (Pallson, Forsberg, 1988). Zestawienie takich obliczeń z wynikami flotacji pokazało dobre

---

\*Katedra Przeróbki Kopalni i Utylizacji Odpadów, Politechnika Śląska, ul. Akademicka 2, 44-101 Gliwice.

dopasowanie górnego limitu flotacji czyli depresji przy wysokich potencjałach. Dla wyjaśnienia dolnego limitu flotacji czyli szybkiego wzrostu flotacji przy niskich potencjałach przyjmowano korelowanie krzywej uzysku z woltamperogramem na którym pojawia się tzw. przedpik świadczący o zachodzeniu reakcji powierzchniowej – sorpcji rodnika. Sytuację ilustruje rys. 1, na którym zebrano woltamperogramy z pracy Nowaka (1990), Chmielewskiego i Lekkiego (1989) oraz Lekkiego i Chmielewskiego (1990).



Rys. 1. Krzywe anodowe na chalkozynie (Nowak, 1990), galenie (Chmielewski, Lekki, 1989), pirycie (Lekki, Chmielewski, 1990) oraz chalkopirycie (Chmielewski, Lekki, 1993) w roztworze ksantogenianu  $1 \cdot 10^{-3}$  kmol/m<sup>3</sup> (Cu<sub>2</sub>S – pH = 8, pozostałe siarczki pH = 9,2)

Na rysunku tym jest widoczne, że reakcje objętościowe prowadzące do utworzenia faz ksantogenianów metali tj. CuX na chalkozynie i PbX<sub>2</sub> na galenie (proste pionowe na rys. 1) poprzedzają reakcje powierzchniowe: A<sub>1</sub>, A<sub>1</sub>' i A<sub>2</sub> na chalkozynie oraz A na galenie. Elektrochemiczne procesy związywania ksantogenianu na chalkozynie i galenie jako jedno i dwuelektronowe mogą zachodzić. Krzywe woltamperometryczne na elektrodach chalkozynowej i galenowej pokazują, że procesy te są odwracalne. Na krzywych anodowych obserwuje się przedpiki adsorpcyjne zaś na krzywych katodowych piki świadczące o desorpcji utworzonych związków powierzchniowych. Diagramy Eh–pH nie ujmują związków powierzchniowych ksantogenianu. Dlatego w pracach bilansujących rezultaty badań elektrochemicznych w tym podsumowaniach Guy'a i Trahara (1985) oraz Woodsa i Richardsons (1986) zestawiane są dane flotacyjne i woltamperogramy otrzymane przy stężeniach ksantogenianu różniących się o trzy rzędy wielkości.

Na elektrodach sporządzonych z minerałów siarczkowych zawierających w swym składzie żelazo zachodzi jedynie elektrochemiczny proces utleniania jonów ksantogenianu do dwuksantogenu (prosta przerywana na rys. 1 pokazuje równowagę tej reakcji dla stężenia ksantogenianu  $1 \cdot 10^{-3}$  kmol/m<sup>3</sup>).

Wyjaśnienie flotowalności minerałów siarczkowych wymaga termodynamicznego opisu związków powierzchniowych ksantogenianu. Jeżeli dysponuje się jedynie wynikami badań woltamperometrycznych można łatwiejsze związkiwanie ksantogenianu do produktu powierzchniowego charakteryzować przesunięciem przedpiku woltamperometrycznego względem piku reakcji objętościowej – model faz adsorpcyjnych Hepelów i Pomianowskiego (1973). Model ten jest uproszczonym zapisem równowagi pomiędzy powierzchnią a roztworem. Związek powierzchniowy traktowany jest jak faza pokrywająca powierzchnię w nieznanym stopniu. W oparciu o ten model przedstawiono reakcje powierzchniowe na chalkozynie i galenie w postaci równań uwzględniających stężenie ksantogenianu (Lekki, 1992).

Pomianowski (1967 i (Leja, 1973) pokazali wieloetapowość tworzenia związku powierzchniowego. W pierwszym etapie zachodzi sorpcja jonu ksantogenianowego bez przeniesienia ładunku, w drugim przeniesienie ładunku. Trzeci etap to reakcja sorbowanego rodnika z jonem ksantogenianu prowadząca do powstania fazy ksantogenianu metalu.

Jeżeli przyjąć za Woodsem (1971), że związek powierzchniowy jest rodnikiem, wtedy chemisorpcja ksantogenianu na chalkozynie (Woods i in., 1990) i galenie (Buckley i Woods, 1994) może być opisana izotermą Frunkina adaptowaną przez Schultze'go (1980) dla przeniesienia ładunku w procesie chemisorpcji.

$$\Theta/(1 - \Theta) \exp(g\Theta) = K [X^-] \exp(\gamma EF/RT) \quad (1)$$

Dla chalkozynu (Woods i in., 1990) oraz Buckley i Woods (1994) otrzymali wartości  $g$ ,  $K$  oraz  $\gamma$  podane w tabeli 1.

Tabela 1. Wyznaczone w pracach (Woods i in., 1990), (Buckley, Woods, 1994) wartości  $g$ ,  $K$  oraz  $\gamma$  dla chalkozynu i galeny

| Minerał           | $g$ | $K$              | $\gamma$ | Źródło               |
|-------------------|-----|------------------|----------|----------------------|
| Cu <sub>2</sub> S | 4   | $8,4 \cdot 10^9$ | 1,6      | Woods i in., 1990    |
| PbS               | 5   | $2,2 \cdot 10^4$ | 1,4      | Buckley, Woods, 1994 |
| PbS(a)            | 8   | $5,8 \cdot 10^3$ | 1,4      | Buckley, Woods, 1994 |

Podany w tabeli 1 termodynamiczny opis dotyczy dwóch pierwszych etapów chemisorpcji.

Jeśli natomiast przyjmie się za Nowakiem (1993), że produktem jest kompleks powierzchniowy, którego sorpcję opisuje izoterma Frumkina, wtedy opis ten dotyczy końcowego produktu na powierzchni i dobrze wyjaśnia dotychczas zebrane fakty eksperymentalne dla galeny (Lekki, 1997). Niezależnie od mechanizmu tworzenia takiego związku zakłada się sorpcje form rozpuszczalnych: CuX(aq), PbX<sub>2</sub>(aq) oraz Fe(OH)<sub>2</sub>X(aq) na powierzchni z utworzeniem kompleksów powierzchniowych: CuX·CuS (na chalkozynie), PbX<sub>2</sub>·2PbS (na galenie), Fe(OH)<sub>2</sub>X·FeS<sub>2</sub> (na pirycie i

markazycie),  $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{X}\cdot\text{CuFeS}_2$  (na chalkopirycie) oraz  $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{X}\cdot\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  (na bornicie). Założenie takie pozwala opisać równowagę izotermą adsorpcji.

Przyjmując opis związku powierzchniowego ksantogenianu jako kompleksu powierzchniowego (Lekki, 1997) oraz założenia takie jak przy konstrukcji diagramów równowag metastabilnych (Lekki, 1990), otrzymuje się ogólną zależność:

$$\Theta/(1 - \Theta) \exp(-2a\Theta) = KQ \exp(nE_F F/RT) \quad (2)$$

opisującą stopień pokrycia kompleksem powierzchniowym powierzchni minerału w funkcji potencjału i stężenia reagentów.

Korzystając z danych pomiarowych Leppinena i Rastasa (1986) oraz Leppinena i Mielczarskiego (1996) w pracy Lekkiego (1997) wyznaczono stałe proponowanej izotermi dla galeny. Gephard i in. (1985) podali wyznaczoną eksperymentalnie zależność stopnia pokrycia chalkozynu i pirytu ksantogenianem etylowym w funkcji potencjału. Przyjmując, iż pełne pokrycie powierzchni chalkozynu ksantogenianem etylowym odpowiada potencjałowi równowagowemu wydzielenia fazy  $\text{CuX}$  natomiast pokrycie już 1/3 powierzchni pirytu odpowiada potencjałowi równowagowemu wydzielenia fazy  $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{X}$ , obliczono stałe w równaniu (2). Z pracy Nowaka (1990) wynika, że dla siarczków miedzi różniących się składem stechiometrycznym przesunięcie piku adsorpcyjnego względem potencjału reakcji objętościowej jest stałe. Prowadzi to do wniosku, że wartość potencjału  $E_F$  w równaniu (2) zależy jedynie od wartości potencjału standartowego analogicznej reakcji objętościowej tego minerału z ksantogenianem co pozwala oszacować stałe  $K$  w równaniu (2) dla markazytu, chalkopiryty i bornitu oraz kowelinu. Stałe izotermi wyznaczone z danych pomiarowych dla  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{PbS}$  i  $\text{FeS}_2$  oraz oszacowane dla markazytu, chalkopiryty i bornitu oraz kowelinu podano w tabeli 2.

Tabela 2. Wyznaczone oraz oszacowane wartości  $a$  oraz  $K$  izotermi w równaniu (2) wraz z wartościami  $n$  i  $Q$

| Minerał                   | Kompleks powierzchniowy                                      | Produkt utlenienia siarki | Nr izotermi | $a$  | $K$                | $n$ | $Q$                                  |
|---------------------------|--------------------------------------------------------------|---------------------------|-------------|------|--------------------|-----|--------------------------------------|
| $\text{Cu}_2\text{S}$     | $\text{CuX}\cdot\text{CuS}$                                  | $\text{CuS}^*$            | 1           | -0,6 | $8,6\cdot 10^7$    | 1   | $[\text{X}^-]$                       |
| $\text{PbS}$              | $\text{PbX}_2\cdot 2\text{PbS}$                              | S                         | 2           | -4,5 | $2,1\cdot 10^9$    | 2   | $[\text{X}^-]^2$                     |
| $\text{PbS}$              | $\text{Pb}(\text{OH})\text{X}\cdot 2\text{PbS}$              | S                         | 3           | -4,5 | $5,0\cdot 10^{-5}$ | 2   | $[\text{X}^-][\text{H}^+]$           |
| $\text{CuS}$              | $\text{CuX}_2\cdot 2\text{CuS}$                              | S                         | 4           | -4,5 | $7,5\cdot 10^5$    | 2   | $[\text{X}^-]^2$                     |
| $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ | $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{X}\cdot\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ | $\text{Cu}_5\text{S}_4$   | 5           | -6,5 | 5,8                | 3   | $[\text{X}^-][\text{H}^+]^{-2}$      |
| $\text{CuFeS}_2$          | $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{X}\cdot\text{CuFeS}_2$          | $\text{CuS}_2$            | 6           | -6,5 | $2,5\cdot 10^{-5}$ | 3   | $[\text{X}^-]^{-1}[\text{H}^+]^{-2}$ |
| $\text{FeS}_2(\text{m})$  | $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{X}\cdot\text{FeS}_2(\text{m})$  | S                         | 7           | -6,5 | $5\cdot 10^{-8}$   | 3   | $[\text{X}^-]^{-1}[\text{H}^+]^{-2}$ |
| $\text{FeS}_2(\text{p})$  | $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{X}\cdot\text{FeS}_2(\text{p})$  | S                         | 8           | -6,5 | $5\cdot 10^{-8}$   | 3   | $[\text{X}^-]^{-1}[\text{H}^+]^{-2}$ |

\*Wchodzi w skład kompleksu powierzchniowego.

Obecnie przyjęto, że reakcjami elektrochemicznymi ksantogenianu są procesy chemisorpcji prowadzące do powstania związków powierzchniowych z których tworzą się fazy ksantogenianu ołowiu (II) i ksantogenianu miedzi (I) odpowiednio na galenie i chalkozynie oraz utlenianie jonów ksantogenianu do dwuksantogenu na minerałach siarczkowych zawierających w swym składzie żelazo. Flotacje minerałów siarczkowych w funkcji potencjału wyjaśnia się obecnością tych produktów.

Przyjęcie tworzenia kompleksów powierzchniowych ksantogenianu nie wymaga zmiany tych poglądów jako, że postulowane trójelektronowe reakcje ksantogenianu na minerałach siarczkowych zawierających żelazo nie mogą zachodzić – są jedynie zapisem sumarycznej reakcji jako elektrochemicznej. Wyjaśniają obserwowaną niewielką sorpcję ksantogenianu. Nie wyjaśniają flotacji. W niniejszej pracy pokazano, że w warunkach dominacji fazy  $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{X}$  powierzchnia minerałów siarczkowych jest hydrofilna. Istnieją też przesłanki do przyjęcia hipotezy hydrofilności kompleksów powierzchniowych o budowie:  $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{X}$ -minerał siarczkowy zawierający żelazo. Rozkład fazy  $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{X}$  oraz desorpcja kompleksów uwalnia powierzchnię na której mogą tworzyć się hydrofobowe pokrycia. Taki model dobrze wyjaśnia flotacje siarczkowych minerałów zawierających żelazo.

## CEL PRACY

Celem niniejszej pracy jest flotometryczna ocena związków powierzchniowych ksantogenianu na minerałach siarczkowych i tym samym wykazanie konieczności uwzględniania dotychczas pomijanych w interpretacji flotacji czynników tj. uziarnienia i gęstości minerału. Dla osiągnięcia tego celu należało:

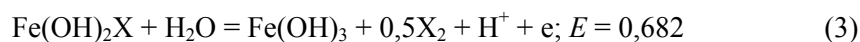
- Pokazać, że flotacja minerałów siarczkowych zawierających w swym składzie żelazo jest limitowana obecnością na powierzchni hydrofilnej fazy  $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{X}$  lub hydrofilnego związku powierzchniowego w przeciwieństwie do hydrofobowych faz oraz związków powierzchniowych ksantogenianu na galenie i chalkozynie.

- Wyznaczyć stopień pokrycia powierzchni ksantogenianem  $\Theta$  (galeny i chalkozynu oraz wyznaczyć powierzchnię odsłanianą przez hydrofilne związki powierzchniowe  $\Theta = 1 - \Theta_x$  (pirytu, markazytu, chalkopiryty oraz bornitu).

Dopiero dopasowanie izoterm adsorpcji związków powierzchniowych ksantogenianu do wyników flotacji galeny i chalkozynu lub izoterm desorpcji dla pirytu, markazytu, chalkopiryty i bornitu w funkcji potencjału umożliwia wyznaczenie 50% uzysków poszczególnych minerałów w funkcji stopnia pokrycia ich powierzchni ksantogenianem w zależności od gęstości i uziarnienia.

## DIHYDROKSYKSANTOGENIAN ŻELAZA W UKŁADACH FLOTACYJNYCH

W układzie  $\text{Fe-X-H}_2\text{O}$  pojawiają się trzy fazy zawierające w swoim składzie ksantogenian, są to:  $\text{FeX}_3$ ,  $\text{Fe(OH)X}_2$  oraz  $\text{Fe(OH)}_2\text{X}$ . Ponieważ faza  $\text{Fe(OH)X}_2$  dominuje jedynie w zakresie około 0,3 pH w konstrukcji diagramów została pominięta (Lekki, 1993). W alkalicznych roztworach, w których prowadzi się proces flotacji zakres dominacji fazy dihydroksyksantogenianu żelaza (III) jest ograniczony przez reakcje rozkładu tej fazy:



oraz



Elektrochemiczne reakcje związania ksantogenianu do dihydroksyksantogenianu żelaza (III) na bornicie, chalkopirycie, markazycie oraz pirycie jako trójelektronowe nie mogą zachodzić. Ich zapis jako reakcji elektrochemicznych jest jedynie formalny jest jednak niezbędny dla pokazania na diagramach Eh–pH. Cytowane na rys. 1 krzywe woltamperometryczne pirytu i chalkopiryty wykazują, że poniżej objętościowej reakcji  $\text{X/X}_2$  nie obserwuje się wzrostu prądu ponad prąd utleniania tych minerałów. Natomiast gwałtowny wzrost prądu zachodzi po przekroczeniu potencjału równowagowego reakcji (3). (Prosta pionowa na rys. 1 pokazuje potencjał równowagowy tej reakcji dla  $\text{pH} = 9,2$ .) Zaproponowano hipotezę według której (Lekki, Chmielewski, 1990), (Chmielewski, Lekki, 1993)  $\text{Fe(OH)}_2\text{X}$  powstaje w jedno-elektronowej reakcji roztworowej:



Gwałtowny wzrost prądu odpowiada reakcji rozkładu (3).

Spektralne (IR ATR) i dzetametryczne badania wodnych zawiesin etylowego ksantogenianu żelaza (III) pozwoliły wykazać, że  $\text{Fe(OH)}_2\text{X}$  istnieje jedynie na granicy faz  $\text{FeX}_3$  lub  $\text{X}_2$  (Lekki, 1997) lub na powierzchni pirytu (Fuerstenau, Mishra, 1980) i można go identyfikować jedynie dzetametrycznie.

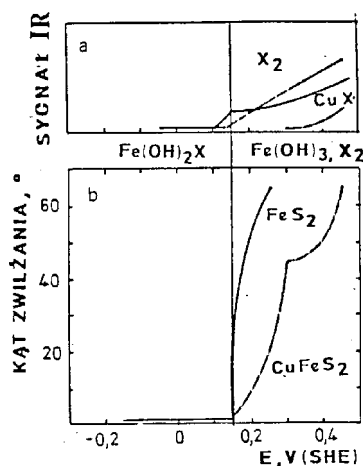
Na rysunku 2 zestawiono identyfikowane przez Leppinena i in. (1989) produkty sorpcji na powierzchni pirytu i chalkopiryty (rys. 2a) oraz wyniki pomiarów kąta zwilżania na pirycie (Gardner, Woods, 1997) i chalkopirycie (Lekki, 1997) (rys. 2b).

Faza  $\text{Fe(OH)}_2\text{X}$  jest hydrofilna o czym świadczy wzrost kątów zwilżania od potencjału równowagowego reakcji (3) (rys. 2b) na pirycie (z pracy Gardniera i Woodsa (1977) w roztworze ksantogenianu o stężeniu  $6,25 \cdot 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$  oraz pomiary na chalkopirycie w roztworze ksantogenianu  $1 \cdot 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$  ponieważ potencjał równowagowy tej reakcji nie zależy od stężenia. Prosta pionowa na rys. 2 pokazuje potencjał równowagowy tej reakcji dla  $\text{pH} = 9,2$ . Z rys. 2b widać, że

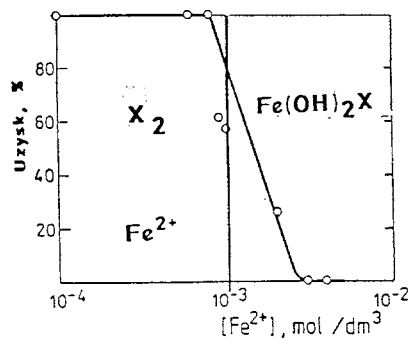
minerały uzyskują hydrofobowość dopiero przy potencjałach wyższych od równowagowego reakcji (3).

Na rys. 3 zestawiono wyniki flotacji w funkcji stężenia chlorku żelaza (II) ze stężeniem równowagowym Fe obliczonym dla reakcji rozkładu  $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{X}$ . Rysunek jest doskonałą ilustracją wpływu hydrofilnego  $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{X}$  na flotację. Pokazuje on, że dopiero rozkład tej substancji dostarcza dwuksantogenu i flotacja staje się możliwa.

Rozkład  $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{X}$  w roztworach ksantogenianu odpowiada równowadze reakcji (4). Pomiary potencjału dzeta pirytu w roztworach ksantogenianu etylowego w funkcji pH (Fuerstenau, Mishra, 1980) wskazują, że zmiany te są zbliżone do obserwowanych na  $\text{FeX}_3$  (Lekki, 1989). Można je więc przypisać obecności  $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{X}$  na powierzchni. Zmiany potencjału dzeta w funkcji pH świadczące o chemisorpcji ksantogenianu Fuerstenau i Mishra (1980) otrzymali w całym zakresie pomiarowym tj. do  $\text{pH} = 10,5$  podczas kiedy obliczone dla reakcji (4)  $\text{pH}$  równowagowe wynosi od 8,7 do 9,7 dla stosowanych przez nich stężeń ksantogenianu. Stanowi to przesłankę do przyjęcia hipotezy Nowaka (1993) sorpcji obojętnej molekuly  $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{X}(\text{aq})$  na powierzchni pirytu. Za taką interpretacją przemawiają też dane pomiarowe Mielczarskiego (1986, 1987), który stwierdził w pierwszych etapach sorpcji ksantogenianu na pirycie i markazycie wiązanie ksantogenianu z atomami żelaza bezpośrednio na powierzchni siarczku. Mielczarski (1986) połączenia takie obserwował przy  $\text{pH}$  wyższych od równowagowych reakcji (4). I tak na markazycie w roztworze ksantogenianu  $5 \cdot 10^{-5} \text{ kmol/m}^3$  o  $\text{pH} 10,1\text{--}10,2$  po 30 min sorpcji pokrycie ksantogenianem wynosiło 15%. W tym zakresie stężeń i  $\text{pH}$  żadna faza zawierająca w swym składzie ksantogenian nie występuje.



Rys. 2. Produkty identyfikowane na powierzchni pirytu i chalkopirytu (z prac Leppinen i in., 1989, Gardner, Woods, 1977) w roztworze ksantogenianu  $1 \cdot 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$ ;  $\text{pH} = 9,2$  (a) oraz zależność kąta zwilżania od potencjału dla pirytu



Rys. 3. Uzysk pirytu w funkcji stężenia chlorku żelaza (II) w roztworze ksantogenianu etylowego o stężeniu  $2 \cdot 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$  i  $\text{pH} = 5,3$  (dane: M.C. Fuerstenau, M.C. Kuhn, D.A. Elgillani, 1968). Prostą pionową oznaczono

oraz dla chalkopiryty (badania własne) (b) równowagę reakcji  $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{X} + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + 0,5\text{X}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $2\text{pH} = 7,6 - \log[\text{Fe}^{2+}]$  dla podanych warunków

Procesy związywania ksantogenianu do kompleksu powierzchniowego na bornicie, chalkopirycie, markazycie oraz pirycie jako trójelektronowe nie mogą zachodzić. Ich zapis jako reakcji elektrochemicznych jedynie formalny. Cytowane na rys. 1 krzywe woltamperometryczne wykazują, że poniżej objętościowej reakcji  $\text{X}^-/\text{X}_2$  nie obserwuje się wzrostu prądu ponad prąd utleniania tych minerałów. Natomiast zachodzi wtedy niewielka sorpcja ksantogenianu (krzywe; absorbanca–potencjał w pracach: Richardson, Walker (1985) oraz Gebhard i in. (1985). W niniejszej pracy przyjęto więc, że rozkład hydrofilnych związku powierzchniowych ksantogenianu żelaza odsłania powierzchnię która jest hydrofobowa lub powstają na niej hydrofobowe produkty sorpcji ksantogenianu. W zakresie dominacji jonów ksantogenianu proces rozkładu związków powierzchniowych opisuje izoterma

$$\Theta/(1 - \Theta) \exp(-2a\Theta) = KQ \exp(-nE_F F/RT) \quad (6)$$

gdzie stałe wynoszą  $n = 3$ ,  $\Theta = [\text{X}^-][\text{H}^+]^4$ ,  $a = -6,5$

W tabeli 3 podano produkty rozkładu oraz stałe  $K$ .

Tabela 3. Produkty rozkładu kompleksów powierzchniowych oraz ich stałe  $K$  w równaniu (6)

| Kompleks powierzchniowy                                        | Produkty rozkładu                                                     | $K$                  | Nr izotermy |
|----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|----------------------|-------------|
| $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{X} \cdot \text{FeS}_2(\text{p})$  | $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , $\text{X}^-$ , S                           | $1,71 \cdot 10^{54}$ | 9           |
| $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{X} \cdot \text{FeS}_2(\text{m})$  | $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , $\text{X}^-$ , S                           | $1,40 \cdot 10^{52}$ | 10          |
| $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{X} \cdot \text{CuFeS}_2$          | $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , $\text{X}^-$ , CuS, S                      | $3,45 \cdot 10^{49}$ | 11          |
| $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{X} \cdot \text{Cu}_5\text{FeS}_4$ | $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , $\text{X}^-$ , $\text{Cu}_2\text{S}$ , CuS | $1,20 \cdot 10^{44}$ | 12          |

W zakresach dominacji dwuksantogenu oraz ksantogenianu miedzi (I) stałe izotermy (6) wynoszą:  $n = 4$ ,  $\Theta = [\text{H}^+]^4$ ,  $a = -6,5$

W tabeli 4 podano produkty rozkładu oraz stałe  $K$ .

Tabela 4. Produkty rozkładu kompleksów powierzchniowych oraz ich stałe  $K$  w równaniu (6)

| Kompleks powierzchniowy                                       | Produkty rozkładu                                | $K$                  | Nr izotermy |
|---------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|----------------------|-------------|
| $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{X} \cdot \text{FeS}_2(\text{p})$ | $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , $\text{X}_2$ , S      | $5,18 \cdot 10^{52}$ | 13          |
| $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{X} \cdot \text{FeS}_2(\text{m})$ | $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , $\text{X}_2$ , S      | $2,28 \cdot 10^{51}$ | 14          |
| $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{X} \cdot \text{CuFeS}_2$         | $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , $\text{X}_2$ , CuS, S | $2,30 \cdot 10^{48}$ | 15          |



|                                                   |                                                              |                      |    |
|---------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|----------------------|----|
| $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{X Cu}_5\text{FeS}_4$ | $\text{Fe}(\text{OH})_3, \text{X}_2, \text{CuX}, \text{CuS}$ | $1,30 \cdot 10^{39}$ | 16 |
|---------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|----------------------|----|

### FLOTOMETRYCZNA OCENA ZWIAZKÓW POWIERZCHNIOWYCH KSANTOGENIANU

Dopasowanie izoterm adsorpcji do zależności uzysku w funkcji potencjału pozwala ujawnić dotychczas nie uwzględniane parametry to jest wielkość flotowanych ziarn oraz ich gęstość. Rezultaty dopasowania izoterm do krzywych uzysk–potencjał zebrano w tabeli 5.

Tabela 5. Wyznaczony z krzywych uzysk–potencjał<sup>3</sup> stopień pokrycia powierzchni minerałów siarczkowych ksantogenianem etylowym niezbędny dla otrzymania 50% uzysków oraz odpowiadający im wskaźnik flotometryczny  $L_{50}$ .

| Minerał                                    | Dane literaturowe |        |                          | Wyznaczone $\Theta_x$ oraz $L_{50}$ |                         |             |          |
|--------------------------------------------|-------------------|--------|--------------------------|-------------------------------------|-------------------------|-------------|----------|
|                                            | Klasa ziarn, mm   | $D$ mm | Literatura               | $\Theta$                            | $\Theta_x = 1 - \Theta$ | Nr izotermy | $L_{50}$ |
| $\text{FeS}_2$<br>$\rho = 5$               | 0,043–0,1         | 0,072  | Fuerstenau, Mishra, 1980 | 0,75                                | 0,25                    | 13          | 0,029    |
|                                            | 0,3–0,42          | 0,36   | Gebhardt i in., 1985     | 0,45                                | 0,55                    | 13          | 0,144    |
|                                            | 0,59–0,84         | 0,72   | Richardson i in., 1985   | 0,1                                 | 0,9                     | 13          | 0,286    |
| $\text{CuFeS}_2$<br>$\rho = 4,2$           | 0,59–0,84         | 0,715  | Richardson i in., 1985   | 0,1                                 | 0,9                     | 11          | 0,229    |
| $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$<br>$\rho = 5,00$ | 0,59–0,84         | 0,715  | Richardson i in., 1985   | 0,15                                | 0,95                    | 16          | 0,286    |
| $\text{Cu}_2\text{S}$<br>$\rho = 5,7$      | 0,147–0,104       | 0,126  | Basilio i in., 1985      | 0,25                                |                         | 1           | 0,059    |
|                                            | 0,3–0,42          | 0,36   | Gebhardt i in., 1985     | 0,70                                |                         | 1           | 0,169    |
|                                            | 0,59–0,84         | 0,715  | Richardson i in., 1985   | >1,0                                |                         | 1           | 0,336    |
| $\text{PbS}$<br>$\rho = 7,55$              |                   | 0,035  | Guy, Tharar 1984         | 0,05                                |                         | 2           | 0,023    |

W tabeli tej podano klasę ziarnową flotowanego minerału oraz średni wymiar ziaren. Wyznaczony stopień pokrycia powierzchni ksantogenianem –  $\Theta_x$  odpowiadający pięćdziesięcioprocentowym uzyskom. Dla galeny i chalkozynu jest to stopień pokrycia powierzchni związkiem powierzchniowym ksantogenianu zaś dla: pirytu, chalkopirytu i bornitu jest to powierzchnia zajęta przez produkty rozkładu hydrofilnych związków powierzchniowych ksantogenianu tj. dwuksantogen dla pirytu, markazytu i chalkopirytu (izotermi 13, 14), kowelin lub związek powierzchniowy ksantogenianu (izoterma 4) powstający na wydzielonym kowelinie w reakcji rozkładu kompleksu powierzchniowego chalkopirytu (izoterma 11). Związki

powierzchniowe ksantogenianu oraz ksantogenian miedzi (I) na chalkozynie i kowelinie, które są produktami rozkładu kompleksu powierzchniowego bornitu (izoterma 16).

Flotometria pozwala ilościowo ocenić flotację. Opiera się na empirycznej zależności flotowalności grubych ziarn od ich gęstości w aparacie Hallimonda (Drzymała, Lekki, 1980, 1989, 1989b).

$$D\rho' = L_m \quad (7)$$

Równanie to jest spełnione również w innych zmodyfikowanych flotownikach, w tym flotownikach ze spiekami porcelanowym (Drzymała i in., 1992). Ponieważ w omawianych w niniejszej pracy eksperymentach flotowalności w funkcji potencjału stosowano takie flotowniki (za wyjątkiem flotacji PbS), zaś czas flotacji dobrano do ilości materiału, równanie flotometryczne można było zastosować do obliczenia wskaźnika  $L$  dla 50% wyniesienia.

$$D\rho' = L_{50} \quad (8)$$

Obliczone wartości  $L_{50}$  podano w ostatnim wierszu tabeli 5. Na rysunku 4 pokazano wskaźniki flotometryczne  $L_{50}$  w funkcji stopnia pokrycia powierzchni minerałów siarczkowych (z tablicy 5). Rysunek uzupełniono o rezultaty flotacji nieutlenionego chalkozynu z pracy Barzyk i in. (1981), w której flotowano klasę ziarnową 60–75  $\mu\text{m}$ .

Dla porównania na rysunku zaznaczono wskaźniki flotometryczne odpowiadające: wyniesieniu mechanicznemu, maksymalnej flotacji bezkolektorowej siarczków i siarki (Lekki, 1997), flotacji ksantogenianowej (Lekki, 1994) oraz flotacji dwuksantogenem (Lekki, Drzymała, 1991).

Z rysunku jest widoczna korelacja pomiędzy wskaźnikiem flotometrycznym a stopniem pokrycia powierzchni siarczków ksantogenianem. Przyjmując liniową zależność pomiędzy tymi parametrami, można na poziomie istotności 0,001 zależność tą opisać równaniem;

$$L_{50} = -0,0368 + 0,341 \Theta \quad (9)$$

o współczynniku korelacji  $r = 0,973$ .

Otrzymana korelacyjna zależność pomiędzy wskaźnikiem flotometrycznym a stopniem pokrycia powierzchni siarczków ksantogenianem wymaga wyjaśnienia.

#### PRÓBA INTERPRETACJI OTRZYMANEJ KORELACYJNEJ ZALEŻNOŚCI WSKAŹNIKA FLOTOMETRYCZNEGO OD STOPNIA POKRYCIA POWIERZCHNI SIARCZKÓW KSANTOGENIANEM

Dla rozważanego w niniejszej pracy układu minerały siarczkowe–roztwór ksantogenianu etylowego maksymalne kąty zwilżania zostały wyznaczone przez

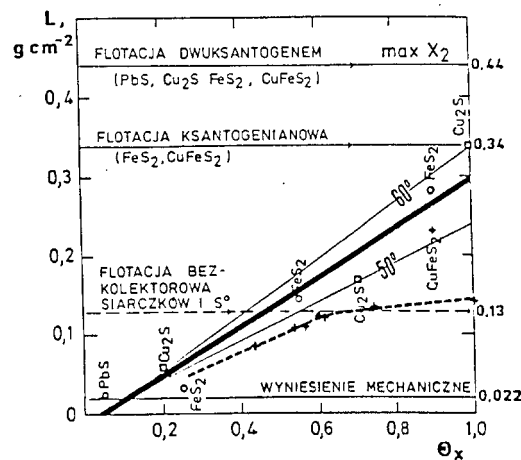
Warka i Coxa (1934). Otrzymali oni maksymalny kąt zwilżania równy  $60^\circ \pm 2$  niezależnie od minerału siarczowego, jego pochodzenia czy przygotowania powierzchni do pomiaru. W pracy Lekkiego (1997) pokazano, że równanie Philippoffa i in. (1952) prowadzi do zależności:

$$1 - \cos \beta_m = \Theta (1 - \cos \beta_{\max}) \quad (10)$$

wiążącej kąt zwilżania  $\beta$  od stopnia pokrycia hydrofilnej powierzchni zbieraczem o hydrofobowości  $\beta_{\max}$ . Dla  $\beta_{\max} 50^\circ$  oraz  $60^\circ$  obliczono  $\beta_m$  dla rozważanych minerałów siarczowych. Następnie z równania Drzymały (1994):

$$0,5\pi D_{\max} \delta (1 - \cos \beta_d) - \left( \frac{1}{6} \pi D_{\max}^3 \rho_p g - \frac{1}{8} D_{\max}^3 \rho_w g \left[ \frac{2}{3} + \cos \frac{\beta_d}{2} - \frac{1}{3} \cos^3 \frac{\beta_d}{2} \right] \right) - 0,25\pi D_{\max}^2 (1 - \cos \beta_d) \left( \frac{\rho}{R} - R \rho_w g \right) = 0 \quad (11)$$

gdzie:  $D_{\max}$  – średnica ziarna,  $\beta_d$  – kąt odrywu,  $R$  – promień pęcherzyka,  $g$  – przyspieszenie ziemskie,  $\rho_p$  – gęstość ziarna,  $\rho_w$  – gęstość wody,  $\delta$  – napięcie powierzchniowe na granicy faz woda–pęcherzyk obliczono średnice pojedynczych ziaren  $D_1$ , które mogą flotować. Ponieważ pomiędzy średnicami ziaren pojedynczych a wskaźnikiem flotometrycznym we flotacji ksantogenu oraz dwuksantogenu istnieje eksperymentalna zależność (Lekki, 1997)



Rys. 4. Porównanie wskaźnika flotometrycznego  $L_{50}$  w funkcji pokrycia powierzchni mineralnej siarczowych ksantogenu z dotychczasowymi wynikami flotacji bezkolektorowej, ksantogenu

i dwuksantogenowej tych minerałów (linią przerywaną oznaczono flotację bezkolektorową siarczków w funkcji pokrycia siarką z pracy Lekkiego 1997)

$$L_{50\max} = 6,944 \rho'(D_1 - 0,03)^2 \quad (12)$$

można obliczyć wskaźniki flotometryczne w funkcji pokrycia powierzchni ksantogenianem dla zbioru ziaren. W rezultacie otrzymuje się zależności które w postaci prostych oznaczonych jako; 50° oraz 60° pokazano na rys. 4. Jak widać na rys. 4 dane pomiarowe mieszczą się w zakresach  $L_{50}$  obliczonych dla maksymalnych kątów zwilżania 50° oraz 60° a więc w zakresach które odpowiadają maksymalnym kątom zwilżania jakie otrzymuje się prowadząc pomiary w roztworach buforowych (pH = 9,2) w funkcji potencjału.

#### PRÓBA OSZACOWANIA ODDZIAŁYWANIA POWIERZCHNI MINERAŁÓW SIARCZKOWYCH Z ROZTWOREM WODNYM W ZALEŻNOŚCI OD STOPNIA POKRYCIA KSANTOGENIANEM

Przyjmując, że powierzchnia minerałów siarczkowych całkowicie pokryta ksantogenianem oddziałuje z roztworem wodnym jedynie siłami dyspersyjnymi, w równaniu Fowkesa (1964):

$$\gamma_w \cos \beta = -\gamma_w + 2(\gamma_s^d \gamma_w^d)^{1/2} + N - \Pi e \quad (13)$$

gdzie:  $\gamma_{sw} = \gamma_s - \Pi e$ ,  $\gamma_{sw}$  – swobodna energia powierzchniowa ciała stałego z filmem wody,  $\Pi e$  – obniżka swobodnej energii powierzchniowej ciała stałego  $\gamma_s$  spowodowana filmem wody,  $\gamma_{sw}$  – swobodna energia międzyfazowa ciało stałe–woda,  $\gamma_w$  – napięcie powierzchniowe wody,  $\beta$  – kąt zwilżania należy przyjąć  $N = 0$  oraz  $\Pi e = 0$ .

Z kolei dla całkowitego pokrycia powierzchni ksantogenianem należy do równania (10) podstawić  $\beta_{\max} = 60^\circ$  otrzymując zależność kąta zwilżania od stopnia pokrycia powierzchni minerałów siarczkowych ksantogenianem etylowym;

$$\cos \beta = 1 - 0,5 \Theta \quad (14)$$

Przyjmując że pokryty ksantogenianem minerał oddziałuje z wodą jedynie siłami dyspersji i po wprowadzeniu dla wody wartości  $\gamma_e$  oraz  $\gamma^d$  otrzymuje się zależność;

$$\gamma_s^d = 60,78 (2 - 0,5 \Theta)^2 \quad (15)$$

pokazującą, że ze wzrostem stopnia pokrycia hydrofilnej powierzchni minerałów siarczkowych rośnie hydrofobowość powierzchni wywołana siłami dyspersji. Dla  $\Theta = 0$  otrzymuje się wartość  $\gamma_s^d = 243,12 \text{ erg/cm}^2$  powyżej której, według Laskowskiego i Kitchenera (1969), ciała stałe są hydrofobowe. Całkowite pokrycie powierzchni  $\Theta = 1$  daje dla ksantogenianu etylowego  $\gamma_s^d = 136,76 \text{ erg/cm}^2$ . Wartość ta wydaje się realna,

biorąc pod uwagę regularny wzrost mierzonego kąta zwilżania ze wzrostem długości łańcucha węglowodorowego do  $100^\circ$  dla ksantogenianu posiadającego 14 węgli. Dla takiego kąta zwilżania z równania (10) otrzymuje się  $\gamma_s^d = 41,5 \text{ erg/cm}^2$  czyli wartość zbliżoną do parafin stałych (Greenhill, McDonald, 1953).

## WNIOSKI

- Fazy ksantogenianów metali:  $\text{CuX}$  oraz  $\text{PbX}_2$  na powierzchni minerałów siarczkowych są hydrofobowe natomiast faza  $\text{Fe(OH)}_2\text{X}$  jest hydrofilna. Utworzenie ksantogenianów metali jest poprzedzone utworzeniem związków powierzchniowych ksantogenianu. Niezależnie od mechanizmu tworzenia takich związków można przyjąć sorpcje form rozpuszczalnych  $\text{CuX(aq)}$ ,  $\text{PbX}_2\text{(aq)}$  oraz  $\text{Fe(OH)}_2\text{X(aq)}$  na powierzchni z utworzeniem kompleksów powierzchniowych:  $\text{CuX}\cdot\text{CuS}$  (na chalkozynie),  $\text{PbX}_2\cdot 2\text{PbS}$  (na galenie),  $\text{Fe(OH)}_2\text{X}\cdot\text{FeS}_2$  (na pirycie i markazycie),  $\text{Fe(OH)}_2\text{X}\cdot\text{CuFeS}_2$  (na chalkopirycie) oraz  $\text{Fe(OH)}_2\text{X}\cdot\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  (na bornicie). Założenie takie pozwala opisać równowagę izotermą adsorpcji  $\Theta/(1 - \Theta) \exp(-2a\Theta) = KQ \exp(nE_F F/RT)$ :

- Dopasowanie izoterm adsorpcji kompleksów powierzchniowych na galenie i chalkozynie do krzywych uzysk–potencjał pozwala wyznaczyć stopień pokrycia ksantogenianem ich powierzchni niezbędny dla otrzymania 50% uzysków.

- Dopasowanie izoterm desorpcji kompleksów powierzchniowych na pirycie, markazycie, chalkopirycie oraz bornicie do krzywych uzysk–potencjał pozwala wyznaczyć stopień pokrycia powierzchni dwuksantogenem na pirycie, markazycie i chalkopirycie oraz  $\text{CuX}$  na bornicie niezbędny dla otrzymania 50% uzysków (jako powierzchni niezajętej przez hydrofilny kompleks).

- Między stopniem pokrycia powierzchni minerałów siarczkowych ksantogenianem a rozmiarami ziaren i ich gęstością istnieje zależność flotometryczna:

$$D_{50}\rho' = L_{50} = 0,0368 + 0,341 \Theta.$$

- Dla dokładnego opisu roli związków powierzchniowych we flotacji istnieje konieczność uwzględnienia rozmiaru flotowanych ziaren oraz ich gęstości.

- Wzrost stopnia pokrycia powierzchni minerałów siarczkowych ksantogenianem wywołuje wzrost oddziaływań dyspersyjnych zgodnie z zależnością:  $\gamma_s^d = 60,78 (2 - 0,5 \Theta)^2$ .

## LITERATURA

- BARZYK W., MALYSA K., POMIANOWSKI A., 1981, *The influence of surface oxidation of chalcocite on its floatability and ethyl xanthate sorption*, Int. J. Miner. Process., 8, 17–29.
- BASILIO C., PRITZKER M.D., YOON R.H., 1985, *Thermodynamics, electrochemistry and flotation of the chalcocite–potassium ethyl xanthate system*, SHE-AIME Annual Meeting, New York, February, Preprint 10, 85–86.
- BUCKLEY A.N., WOODS R., 1994, *Xanthate chemisorption on lead sulfide*, Colloids and Surfaces A, Physicochemical and Engineering Aspects, 89, 71–76.
- CHMIELEWSKI T., LEKKI J., 1989, *Electrochemical investigation on adsorption of potassium ethyl xanthate on galena*, Minerals Engineering, Vol.2, No. 3, 387–391.
- CHMIELEWSKI T., LEKKI J.J., 1993, *Mechanizm elektrosorpcji KXEt na utleniającą się powierzchnię chalkopirytu*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 27, 45–54.
- DRZYMAŁA J., 1994, *Characterization of materials by Hallimond tube flotation. Part 2. Maximum size floating particles and contact angle*, Int. J. Mineral Process, 42, 153–167.
- DRZYMAŁA J., CHMIELEWSKI T., WOLTERS K.L., BIRLINGMAIR D.H., WHEELLOCK T.D., 1992, *Microflotation measurements based on modified Hallimond tube*, Trans. IMM Sect. C, 101, 17–24.
- DRZYMAŁA J., LEKKI J., 1988, *Application of flotometry for characterizing flotation in the presence of particles aggregation*, Minerals Engineering, Vol. 1, No. 4, 327–336.
- DRZYMAŁA J., LEKKI J., 1989, *Flotometr – another way of characterizing flotation*, Journal of Colloid and Interface Science, Vol 130, No. 1, 205–210.
- DRZYMAŁA J., LEKKI J., 1989, *Mechanical, Contactless, and Collector Flotation in the Hallimond Tube*, Journal of Colloid and Interface Science, Vol 130, No. 1, 197–204.
- FOWKES F.M., 1964, *Attractive forces at interfaces*, Ind. Eng. Chem., 56 (12), 40–52.
- FUERSTENAU D.W., MISHRA R.K., 1980, *On the mechanism of pyrite flotation with xanthate collectors*, in Complex Sulfide Ores, ed. M.J. Jones, Inst. Min. Metall., 272–278.
- FUERSTENAU M.C., KUHN M.C., ELGILLANI D.A., 1968, *The role of dixanthogen in xanthate flotation of pyrite*, Trans. Am. Inst. Min. Engrs., 241, 148–156.
- GARDNER J.R., WOODS R., 1977, *An electrochemical investigation of contact angle and of flotation in the presence of alkylxanthates. II. Galena and pyrite surfaces*, Aust. J. Chem., 30, 9, 81–91.
- GEBHARDT J.E., DESNAP N.F., RICHARDSON P.E., 1985, *Electrochemical Conditioning of a Mineral Particle Bed Electrode for Flotation*, Bureau of Mines Report of Investigations, 8951, 10.27.
- GEBHARDT J.E., DEWSNAP N.F., RICHARDSON P.E., 1985, *Bureau of Mines Report of Investigations*, R. i 8951.
- GREENHILL E.B., McDONALD S.R., 1953, *Surface free energy of solid paraffin wax*, Nature, 3, 37.
- GUY P.J., TRAHAR W.J., 1985, *The effects of oxidation and mineral interaction on sulphide flotation* [In:] Flotation of Sulphide Minerals [Ed.] Forssberg K.S.E., The Netherlands, Elsevier, 61–79.
- GUY P.J., TRAHAR W.J., 1984, *The influence of grinding and flotation environments on the laboratory batch flotation of galena*, Int. J. Mineral Processing, 12, 15–38.
- HEPEL T., HEPEL M., POMIANOWSKI A., 1973, *Termodynamika układów występujących w procesie flotacji*, Cz.I. *Próba opisu faz adsorpcyjnych w układzie Hg–KEtX–H<sub>2</sub>O*, Fiz. Probl. Przer. Kop. 7, 23–42.
- KOWAL A., POMIANOWSKI A., 1973, *Cyclic voltammetry of ethyl xanthate on a natural copper sulphide electrode*, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., 46, 411–20.
- LASKOWSKI J., KITCHENER J.A., 1969, *The hydrophilic–hydrophobic transition on silica*, J. Colloid. Interface Sci., 29, 670–679.
- LEKKI J., DRZYMAŁA J., 1990, *Flotometric Analysis of the Collectorless Flotation of Sulphide Materials*, Colloids and Surfaces, 44, 179–190.

- LEKKI J., 1997, *Flotometryczna ocena flotowalności naturalnej, bezkolektorowej oraz ksantogenu mineralów siarczkowych*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 31, 175–196.
- LEKKI J., CHMIELEWSKI T., 1990, *The role of surface morphology in flotation of coal and mineral pyrites*. Processing and Utilization of High-Sulfur Coals III., [Eds.] R. Markuszewski, T.D. Wheelock, Amsterdam, Elsevier Science Publishers B.V., 145–158.
- LEKKI J.J., 1990, *Próba termodynamicznego opisu związków powierzchniowych na diagramie Eh–pH. (Układ PbS–KXEt oraz Cu<sub>2</sub>S–KXEt)*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 22, 89–99.
- LEKKI J.J., DRZYMAŁA J., 1991, *Flotometric investigation of hydrophobic sulphide–diethyl dioxanthogen systems*, Colloids and Surfaces, 55, 271–278.
- LEKKI J.J., 1989, *Spektralne (IR-ATR) i detektometryczne badania wodnych zawiesin etylowego ksantogenu żelaza*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 21, 115–125.
- LEPPINEN J.O., BASILIO C.I., YOON R.H., 1989, *In-situ FTIR study of ethyl xanthate adsorption on sulfide minerals under conditions of controlled potential*, Int. J. Miner. Process., 26, 259–274.
- MIELCZARSKI J., 1986, *In Situ ATR IR Spectroscopic Study of Xanthate Adsorption on Marcasite*, Colloids Surfaces, 17, 251–71.
- MIELCZARSKI J.A., 1987, Polit. Śląska, Zeszyty Naukowe Nr 1014, Gliwice (praca habilitacyjna).
- NOWAK P., 1990, *Elektrosorpcja jonu ksantogenu na siarczku miedzi o różnym składzie stechiometrycznym*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 22, 13–20.
- NOWAK P., 1993, *Xanthate adsorption at PbS surfaces: molecular model and thermodynamic description*, Colloids and Surfaces A, Physicochemical and Engineering Aspects, 76, 65–72.
- PALSSON B.I., FORSSBERG K.S.E., 1988, *Computer-assisted calculations of thermodynamic equilibria in the galena–ethyl xanthate system*, Int. J. Miner. Process., 23, 93–121.
- PHILIPPOFF W., COOKE S.R., CADWELL D.E., 1952, *Contact Angles and Surface Coverage*, Mining Engineering, 3, 283–299.
- POMIANOWSKI A., 1967, *Elektryczne i powierzchniowe własności układu: rtęć–roztwór wodny ksantogenu i czwartorzędowej soli amoniowej–powietrze* (praca habilitacyjna), Kraków 1967.
- RICHARDSON P.E., STOUT J.V. III, PROCTOR C.L., WALKER G.W., 1984, *Electrochemical flotation of sulfides: chalcocite ethylxanthate interactions*, Int. J. Miner. Process., 12, 73–93.
- RICHARDSON P.E., WALKER G.W., 1985, *The flotation of chalcocite, bornite, chalcopyrite and pyrite in electrochemical-flotation cell*, XVth International Mineral Processing Congress, Cannes, France, vol. II, 198–210.
- SCHULTZE J.W., 1980, *Proceedings 3<sup>rd</sup> Symposium on Electrode Processes*, 1979, Vol. 80–3 S. Bruckenstein., J.D.E. McIntyre, B. Miller, E. Yeager (Eds.), The Electrochemical Society, Princeton, NJ, 167–189.
- WARK I., COX A., 1934, *Principles of flotation*, I. Trans. AIME, 112, 189–244.
- WOODS R., 1971, *The oxidation of ethyl xanthate on platinum, gold, copper and galena electrodes: relation to the mechanism of mineral flotation*, J. Phys. Chem., 75, 354–62.
- WOODS R., RICHARDSON P.E., 1986, *The flotation of sulfide minerals – electrochemical aspects* [In:] *Advances in Mineral Processing*, (Ed.) Somasundaran, Soc. Min. Engineers, Colorado, 154–169.
- WOODS R., YOUNG C.S., YOON R., 1990, *Ethyl xanthate chemisorption isotherms and Eh–pH diagrams for the copper/water/xanthate and chalcocite/water/xanthate systems*, Int. J. Miner. Process., 30, 17–33.

**Lekki J.**, Thermodynamic delineation and flotometric evaluation of surface xanthate compounds. *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 32, 109–123 (in Polish)

A thermodynamic delineation of the xanthate surface compounds was presented in the paper. On the basis of this approach, available data on flotation of sulfide minerals as a function of potential were analyzed. A correlation between the degree of coverage of the sulfide surface with the xanthate collector and the size of particles and the density of particles subjected to flotation was presented. It was shown

that it is necessary to take into account this parameter for a precise description of the influence of surface xanthate compounds and metal xanthates or dixanthogen on flotation.