

Janusz J. LEKKI *

PRÓBA TERMODYNAMICZNEGO OPISU ZWIĄZKÓW POWIERZCHNIOWYCH KSANTOGENIANU NA DIAGRAMACH pEtX-pH. UKŁADY: PbS-KEtX I Cu₂S-KEtX

Przyjęto, że pierwszymi produktami sorpcji etylowego ksantogenianu na galenie oraz na chalkozynie są związki powierzchniowe ksantogenianu o budowie odpowiednio: $PbX_2 \cdot PbS$; $Cu_2X_2 \cdot Cu_2S$ i $(CuX_2)_2 \cdot Cu_2S$. Przy założeniu stabilności siarki elementarnej skonstruowano diagramy rozpuszczalności pX-pH ksantogenianów metali wraz z liniami równowag termodynamicznych reakcji, w których uczestniczą związki powierzchniowe.

WPROWADZENIE

Związkami powierzchniowymi ksantogenianu nazywane są substancje przejściowe, z których powstają ksantogeniany metali. Zaproponowano ich stechiometrię i termodynamiczny opis na diagramach Eh-pH (Lekki, 1990). Opis taki ułatwia interpretację eksperymentów flotacyjnych wykonywanych przy zmiennym potencjale (Lekki, 1991). Niniejsza praca jest próbą poszerzenia termodynamicznego opisu związków powierzchniowych na reakcje chemiczne i przedstawienia rezultatów na diagramach pX-pH w nadziei, że zależności te pozwolą interpretować najczęściej stosowane we flotacji minerałów krzywe: uzysk lub wyniesienie w funkcji pH lub w funkcji stężenia ksantogenianu.

STECHIOMETRIA ZWIĄZKÓW POWIERZCHNIOWYCH ORAZ ICH TERMODYNAMICZNY OPIS

W literaturze istnieją dwa modele opisu związków powierzchniowych: model faz powierzchniowych T. Hepela, M. Hepel i Pomianowskiego, (1973) oraz model dwuskładnikowych mieszanych faz powierzchniowych Lepinena i Rastasa, (1986). Zgodnie z modelem faz powierzchniowych łatwiejsze wiązanie jonu ksantogenianowego z powierzchnią charakteryzuje się wielkością przesunięcia potencjału adsorpcyjnego (ΔE) względem potencjału równowagowego reakcji objętościowej. Na krzywych woltamperometrycznych obserwuje się tzw. przedpiki ($A_1, A_2, \dots$) wywołane adsorpcją ksantogenianu na powierzchni elektrody przed pojawieniem się pików reakcji, w wyniku której tworzy się nowa faza. W literaturze są dostępne takie dane dla układów Hg-HX-H₂O oraz Cu₂S-HX-H₂O (Kowal, Pomianowski, 1973), jak też dla układu PbS-HX-H₂O (Lekki, Chmielewski, 1987; Chmielewski, Lekki, 1989). W tabeli 1 zebrano wartości ΔE dla galeny i chalkozynu.

*) Politechnika Śląska, Katedra Przetwórczości Kopalni i Utylizacji Odpadów Mineralnych.

Tabela 1. Przesunięcie potencjału adsorpcyjnego ΔE względem potencjału równowagowego reakcji objętościowej

Minerał	pik	ΔE [V]	Autor
PbS	pik A_1	-0,120	Lekki, Chmielewski, 1987 Chmielewski, Lekki, 1989
Cu_2S	pik A_1	-0,185	Kowal, Pomianowski, 1973
	pik A_2	-0,120	

Przyjmując, że reakcjami objętościowymi są reakcje tworzenia ksantogenianów metali i siarki, można obliczyć potencjał realny jako $E_r^A = E^0 + \Delta E$ i podać zależność potencjału równowagowego w funkcji stężenia ksantogenianu (Lekki, 1991). W tabeli 2 podano założone reakcje objętościowe oraz obliczone potencjały równowagowe dla postulowanych związków powierzchniowych.

Tabela 2. Potencjały równowagowe elektrochemicznych reakcji powierzchniowych według modelu faz powierzchniowych

Minerał	Reakcja objętościowa	Reakcja powierzchniowa i jej potencjał równowagowy, [V]	
		oznacz.	$E = E^0 + \Delta E - 0,059 \log[X]^-$ ($E^0 + \Delta E = E^A$)
PbS	$PbS + 2X^- = PbX_2 + S + 2e$	pik A_1	$2PbS + 2X^- = PbX_2 + PbS + S + 2e$ $Eh = -0,245 - 0,059 \log[X^-]$
	$Eh = -0,125 - 0,059 \log[X^-]$		
Cu_2S	$Cu_2S + 2X^- = 2CuX + S + 2e$	pik A_1	$2Cu_2S + 2X^- = Cu_2X_2 + Cu_2S + S + 2e$ $Eh = -0,360 - 0,059 \log[X^-]$
	$Eh = -0,175 - 0,059 \log[X^-]$	pik A_2	$Cu_2X_2 + Cu_2S + 2X^- = (CuX_2)_2 + Cu_2S + 2e$ $Eh = -0,259 - 0,059 \log[X^-]$

Pokazane w tabeli 2 zależności potencjału równowagowego od stężenia ksantogenianu pozwalają posługiwać się nimi niezależnie od tego, czy przyjmie się określony wzór stechiometryczny utworzonego związku powierzchniowego, czy też traktuje się go jako rodnik ksantogenianowy, jak to jest przyjęte w pracach Woodsa (1971). Przyjmując, że związek

powierzchniowy na galenie posiada wzór $\text{PbX}_2^* \text{PbS}$, a na chalkozynie $\text{Cu}_2\text{X}_2^* \text{Cu}_2\text{S}$. Lekki (1990) zaproponował wprowadzenie izotermy Lepinena i Rastasa do elektrochemicznych równań opisujących równowagę pomiędzy powierzchnią a roztworem. W tabeli 3 podano reakcje prowadzące do powstania produktów powierzchniowych o założonej stechiometrii oraz równania równowag termodynamicznych tych reakcji.

Tabela 3. Potencjały równowagowe elektrochemicznych reakcji powierzchniowych wg modelu dwuskładnikowych mieszanych faz powierzchniowych

Minerał	Reakcja powierzchniowa i jej równanie równowagi termodynamicznej
PbS	$2 \text{PbS} + 2\text{X}^- = \text{PbX}_2^* \text{PbS} + \text{S} + 2\text{e}$ $\text{Eh} = -0,243 + 0,0295 \log 4 \theta^2 / (2-\theta)(4+\theta) - 0,059 \log \text{X}^-$ $(\text{dla } \theta=1 \text{ Eh} = -0,246 - 0,059 \log [\text{X}^-])$
Cu_2S	$2\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{X}^- = \text{Cu}_2\text{X}_2^* \text{Cu}_2\text{S} + \text{S} + 2\text{e}$ $\text{Eh} = -0,473 + 0,131(2-\theta) - 0,028(\theta/(2-\theta))^2 +$ $+ 0,0291 \log \frac{4 \theta^2}{(2-\theta)(4+\theta)} - 0,059 \log [\text{X}^-]$ $(\text{dla } \theta=1 \text{ Eh} = -0,373 - 0,059 \log [\text{X}^-])$
	$\text{Cu}_2\text{X}_2^* \text{Cu}_2\text{S} + 2\text{X}^- = (\text{CuX}_2)_2 \text{Cu}_2\text{S} + 2\text{e}$ $\text{Eh} = ?$

Porównując dane (potencjały adsorpcyjne) z tabeli 2 z normalnymi potencjałami równowagowymi odpowiadającymi monowarstwowym pokryciom powierzchni podanymi w tabeli 3 widać ich identyczność (w granicach błędu obliczeniowego). Jest to świadectwem, że opis związków powierzchniowych za pomocą potencjału adsorpcyjnego (model Hepelów i Pomianowskiego) wykazuje dobrą zgodność z modelem mieszanych faz powierzchniowych Lepinena i Rastasa. Ta zgodność wyników opisu pierwszego z produktów powierzchniowych na galenie ($\text{PbX}_2^* \text{PbS}$) i chalkozynie ($\text{Cu}_2\text{X}_2^* \text{Cu}_2\text{S}$) upoważnia do przyjęcia, dla drugiego z produktów sorpcji ksantogenu na chalkozynie ($(\text{CuX}_2)_2^* \text{Cu}_2\text{S}$), opisu za pomocą potencjału adsorpcyjnego. Opierając się na wynikach podanych w tabelach 1 i 2 w dalszej części pracy obliczono równowagi chemiczne reakcji w układach $\text{PbS-HX-H}_2\text{O}$ oraz $\text{Cu}_2\text{S-HX-H}_2\text{O}$.

RÓWNOWAGI REAKCJI W ROZTWORACH ORAZ REAKCJI Z UDZIAŁEM ZWIĄZKÓW POWIERZCHNIOWYCH ZAWIERAJĄCYCH KSANTOGENIAN

Dla sporządzenia diagramów pX-pH równowag metastabilnych z udziałem galeny, jak też chalkozynu, posłużono się sposobem obliczeń podanym przez Hepela i Pomianowskiego (1973), polegającym na tworzeniu par substancji zawierających w swym składzie grupy ksantogenianowe (X) i wyznaczeniu różnicy zmian potencjałów termodynamicznych tworzenia ($\Delta\Delta G_{298}^{\circ}$) dla każdej z tych par (tabela 4).

Tabela 4. Dane termodynamiczne układów $PbS-X-H_2O$ oraz Cu_2S-X-H_2O

Substancje	Różnica, $\Delta\Delta G_{298}^{\circ}$ [Kcal/mol]	źródło
PbX_2-2X^-	-27,93	Kakowski (za Mitrofanowem, 1958)
$PbOHX-X^-$	-66,07	Kakowski (za Abramowem, 1968)
$CuX-X^-$	-14,26	Hepel, Pomianowski, 1973
CuX_2-2X^-	-15,84	Hepel, Pomianowski, 1973
$X_{2(S)}-2X^-$	-3,22	Hepel, Pomianowski, 1973
$HX-X^-$	-6,82	Fuerstenau, 1980

Tabela 5. Dane termodynamiczne substancji zawierających grupy powierzchniowe ksantogenianu

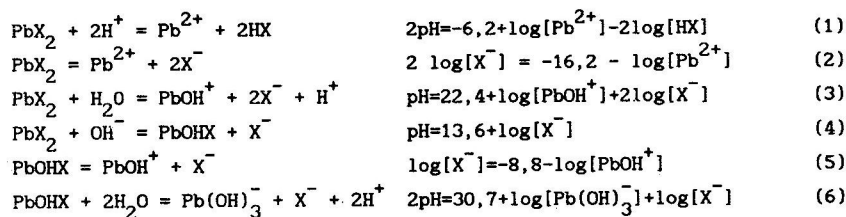
Substancje	Różnica, $\Delta\Delta G_{298}^{\circ}$ (Kcal/mol)	Źródło
$PbX_2^*PbS-2X^-$	-55,6	z tab.2
	$-55,5 + 1,36 \log \frac{4\theta^2}{(2-\theta)(4+\theta)}$	z tab.3
$Cu_2X_2^*Cu_2S-2X^-$	-57,5	z tab.2
	$-62,72+6,04 [\theta/(2-\theta)]-1,29[\theta/(2-\theta)]^2+$ $+1,34 \log (4\theta^2/(2-\theta)(4+\theta))$	z tab.3
$(CuX_2)_2^*Cu_2S-$ $-Cu_2X_2^*Cu_2S-2X^-$	-11,95	z tab.2

Dla wyznaczenia równowag reakcji zawierających w swym składzie związki powierzchniowe, różnice zmiany potencjałów termodynamicznych tworzenia obliczono z potencjału adsorpcyjnego (dla modelu faz powierzchniowych) lub potencjału równowagowego wraz z izoterma adsorpcji (dla modelu mieszanych faz powierzchniowych). Wyniki zebrano w tabeli 5.

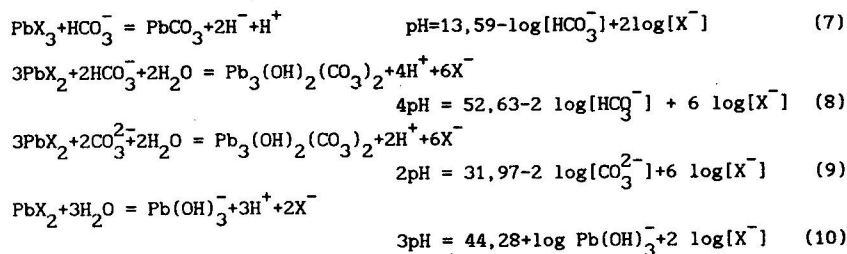
Dalszych obliczeń dokonano dla różnych substancji, a standardowy potencjał termodynamiczny tworzenia dla PbS , PbCO_3 , $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ wzięto z pracy Garrelsa i Christa (1965), dla Cu_2S i CuS z pracy Pottera (1977), zaś wszystkich form jonowych - z pracy Naumova i współ. (1971). Stosując te dane wyznaczono równania i równowagi termodynamicznych reakcji chemicznych, prowadzących do powstawania faz ksantogenianów ołowiu i miedzi oraz reakcji, w których powstaje produkt powierzchniowy, zawierający ksantogenian. Dla każdego z układów zachowano oddzielną numerację reakcji. Równowagi reakcji, w których uczestniczy produkt powierzchniowy traktowany jako faza (model Hepelów i Pomianowskiego), odpowiadają równowagom dla $\theta=1$ w modelu mieszanych faz powierzchniowych Lepinena i Rastasa. Oznaczono je indeksem prim na rysunkach 1, 2 oraz 3.

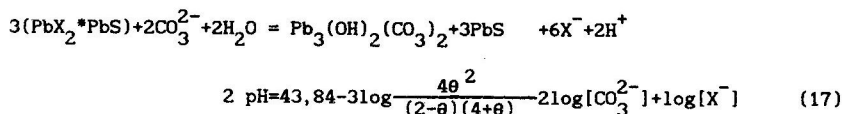
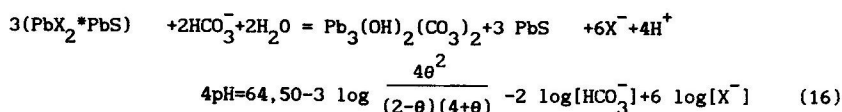
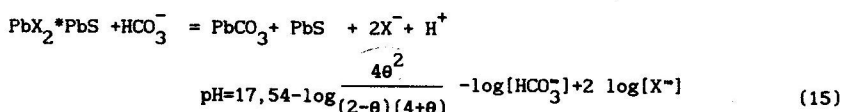
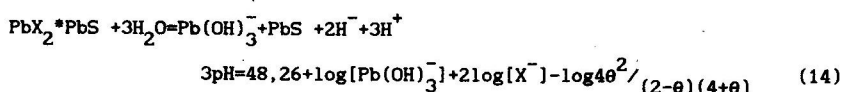
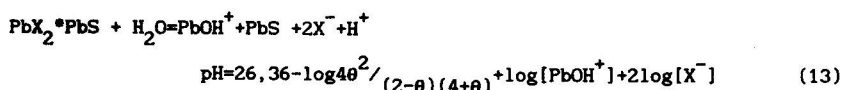
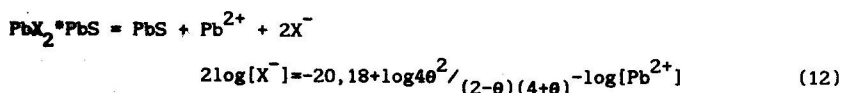
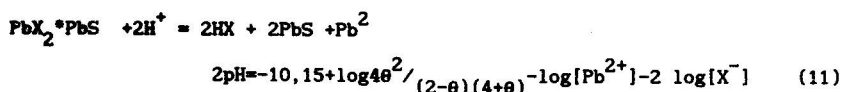
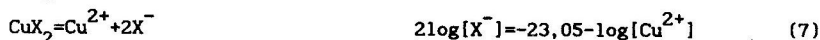
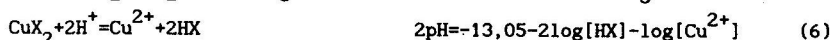
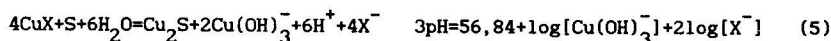
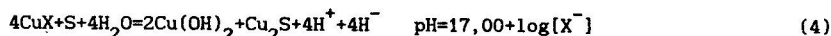
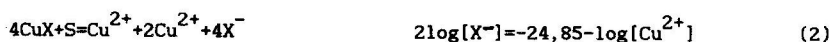
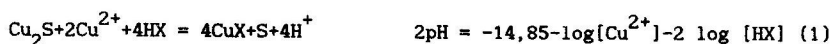
Tabela 6. Reakcje oraz ich równania równowagi

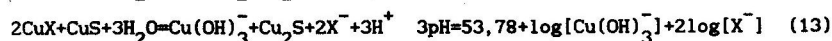
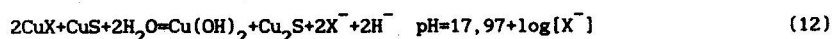
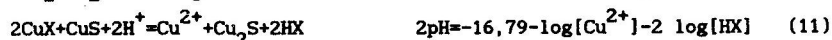
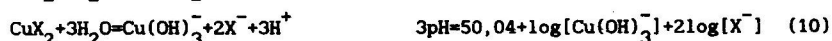
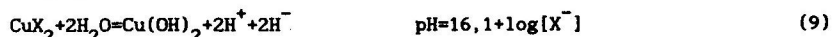
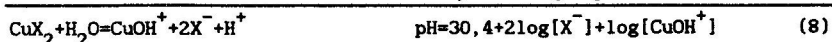
Układ: $\text{PbS-HX-H}_2\text{O}$ (równowagi objętościowe):



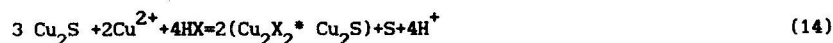
Układ $\text{PbS-HX-H}_2\text{O-CO}_2$ (równowagi objętościowe):



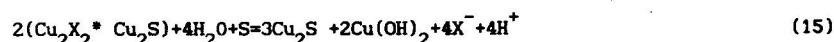
Układ PbS-HX-H₂O (reakcje powierzchniowe)Układ Cu₂S-HX-H₂O (reakcje objętościowe):



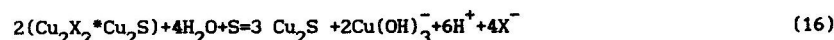
Układ $\text{Cu}_2\text{S}-\text{HX}-\text{H}_2\text{O}$ (reakcje powierzchniowe):



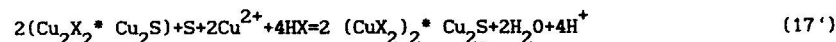
$$2\text{pH} = -24,93 + 4,43\left(\frac{\theta}{2-\theta}\right) - 0,95\left(\frac{\theta}{2-\theta}\right)^2 + 0,98 \log\left(\frac{4\theta^2}{(2-\theta)(4+\theta)}\right) - \log[\text{Cu}^{2+}] - 2\log[\text{HX}]$$



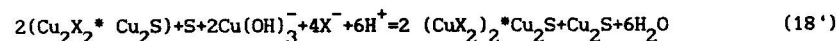
$$\text{pH} = 21,90 - 2,22\left(\frac{\theta}{2-\theta}\right) - 0,47\left(\frac{\theta}{2-\theta}\right)^2 - 0,49 \log\left(\frac{4\theta^2}{(2-\theta)(4+\theta)}\right) + \log[\text{X}^-]$$



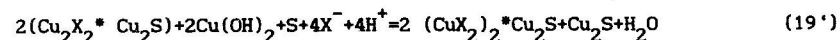
$$3\text{pH} = 61,92 - 4,43\left(\frac{\theta}{2-\theta}\right) + 0,95\left(\frac{\theta}{2-\theta}\right)^2 - 0,98 \log\left(\frac{4\theta^2}{(2-\theta)(4+\theta)}\right) + \log[\text{Cu(OH)}_3^-] + 2\log[\text{X}^-]$$



$$2\text{pH} = -18,91 - \log[\text{Cu}^{2+}] - 2\log[\text{HX}]$$



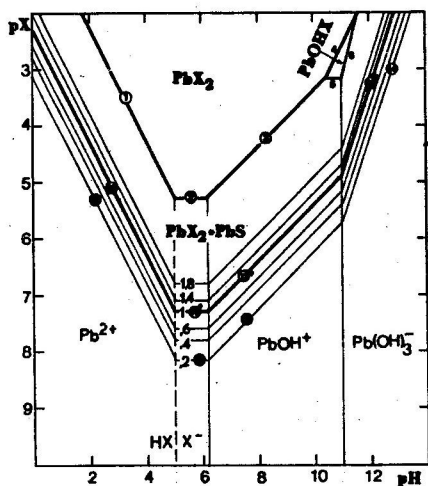
$$3\text{pH} = 55,90 + \log[\text{Cu(OH)}_3^-] + 2\log[\text{X}^-]$$



$$\text{pH} = 19,03 + \log[\text{X}^-]$$

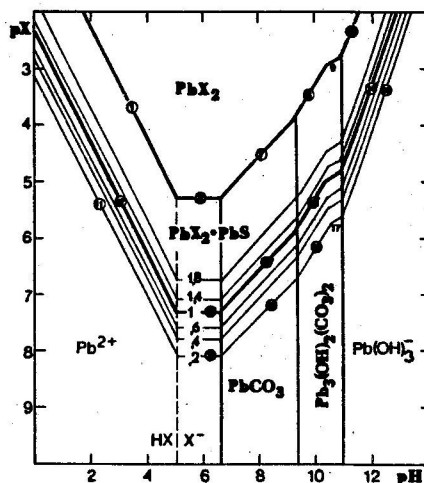
DIAGRAMY pX-pH RÓWNOWAG REAKCJI W UKŁADACH: $\text{Pb}-\text{X}-\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_2\text{S}-\text{X}-\text{H}_2\text{O}$

Obliczone równowagi reakcji objętościowych oraz reakcji powierzchniowych pokazano na rys 1-3. Numeracja prostych odpowiada numeracji reakcji w tabeli 6. Indeksami oznaczono równowagi reakcji powierzchniowych, obliczone zgodnie z modelem "dwuskładnikowych mieszanych faz powierzchniowych" dla monowarstwowego pokrycia powierzchni. Odpowiadają one równowagom reakcji powierzchniowych w modelu "faz powierzchniowych". Z rysunków widoczny jest obszar dominacji fazy ksantogenu ołowianego (rys.1 i 2) oraz ksantogenu miedzi (I) i (II) (rys.3).



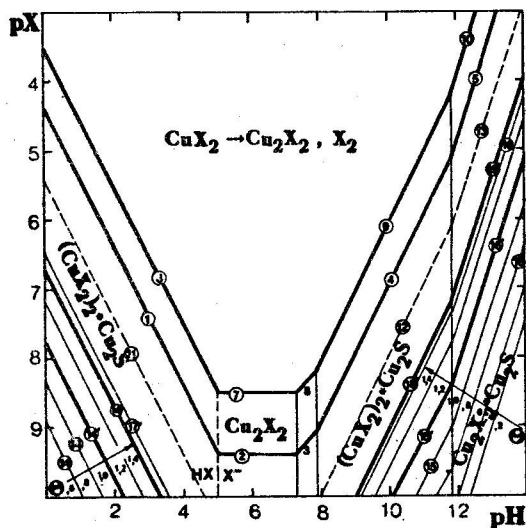
Rys.1. Diagram pX-pH układu PbS-HX-H₂O.
($T=298^\circ\text{K}$, $\Sigma\text{Pb}=10^{-5,6}$)

Fig.1. The pX-pH diagram for the PbS-HX-H₂O system.



Rys.2. Diagram pX-pH układu PbS-HX-H₂O-CO₂.
($T=298^\circ\text{K}$, $\Sigma\text{Pb}=10^{-5,6}$, $p_{\text{CO}_2}=10^{-3,5}$)

Fig.2. The pX-pH diagram for the PbS-HX-H₂O-CO₂ system.



Rys.3. Diagram pX-pH układu Cu₂S-HX-H₂O.

Fig.3. The pX-pH diagram for the Cu₂S-HX-H₂O system.

Związki powierzchniowe o budowie $PbX_2 \cdot PbS$ oraz $Cu_2X_2 \cdot Cu_2S$ i $(CuX_2)_2 \cdot Cu_2S$ posiadają szersze obszary dominacji od odpowiadających im obszarów przewagi ksantogenianów metali. W literaturze przyjęto przedstawianie diagramów równowag dla stężeń form jonowych równego 10^{-5} lub 10^{-6} mol/l. W celu pokazania różnic pomiędzy rozpuszczalnością ksantogenianu ołowianego a rozpuszczalnością związku powierzchniowego ksantogenianu na galenie diagramy na rys.1 i 2 sporządzono zakładając stężenie jonu Pb^{2+} równe $10^{-5,6}$, jak to wynika z iloczynu rozpuszczalności PbX_2 . Tym samym na rys.1 i 2 prosta (2), zgodnie z przyjętym iloczynem rozpuszczalności, odpowiada $pX=5,3$. Wynika to z równania (2), w którym stała $pL(PbX_2) = 16,2$. Natomiast dla związku powierzchniowego ksantogenianu na galenie stała ta wynosi 21,8; 20,1; 18,8; 16,7 - odpowiednio dla θ równego 0,2; 1,0; 1,9; 1,999; (równanie (12)). Zatem, wraz ze wzrostem pokrycia powierzchni minerału związkiem powierzchniowym ksantogenianu, stała $pL(PbX_2 \cdot PbS)$ zbliża się do $pL(PbX_2)$. Z rys.1 widać, że kiedy roztwór jest pozbawiony CO_2 związek powierzchniowy pozostaje w równowadze z galeną i jonowymi formami ołowiu. Kiedy przyjmiemy, że ciśnienie CO_2 jest takie jak w atmosferze, co zrobiono konstruując rys.2, wtedy związek powierzchniowy pozostaje w równowadze również z fazami stałymi $PbCO_3$ oraz $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$.

Dla układu Cu_2S-HX na diagramie $pX-pH$ (rys.3) formami dominującymi są ksantogenian miedzi (I) i (II). Ponieważ ksantogenian $Cu(II)$ jest nietrwały, rozkłada się na ksantogenian miedziawy i dwuksantogen (zaznaczono to na rys.3). Tym samym należy przyjąć, że formą dominującą w całym obszarze wyznaczonym przez proste od (1) do (5) jest ksantogenian miedziawy. Jak pokazali Kowal i Pomianowski (1973), istnieją również dwa związki powierzchniowe ksantogenianu na chalkozynie, odpowiadające przedpikom A_1 oraz A_2 na woltamperogramach, podczas gdy w badaniach spektralnych (Mielczarski, 1987) stwierdzono jedynie związek powierzchniowy $Cu(I)$ oraz ksantogenian miedziawy związany z powierzchnią chalkozynu. W pracy Lekkiego (1990) przyjęto, że pierwszy ze związków powierzchniowych ma wzór $Cu_2X_2 \cdot Cu_2S$, zaś drugi $(CuX_2)_2 \cdot Cu_2S$. Oba związki można opisać modelem faz powierzchniowych, natomiast przyjmując model dwuskładnikowych mieszanych faz powierzchniowych udało się opisać (Lekki, 1990) jedynie pierwszy z nich (do $\theta=1,4$). Stąd na rys.3 zaznaczono równowagi reakcji z udziałem tego związku do tej wartości θ , zaś reakcje z udziałem drugiego (proste 17'; 18' i 19' na rys.3) obliczono jedynie dla modelu "faz powierzchniowych". Jest prawdopodobne, że drugi ze związków powierzchniowych rozkłada się podobnie jak ksantogenian miedzi(II), ponieważ proste charakteryzujące równowagi termodynamiczne postulowanej substancji są zbliżone do metastabilnych dla tego układu reakcji tworzenia CuX wraz z kowelinem (reakcje i odpowiadające im na rys.3 proste przerywane 11-13).

Przedstawione na rysunkach diagramy pokazują, że reakcje z udziałem związków powierzchniowych poprzedzają reakcje objętościowe, prowadzące do pojawienia się ksantogenianów metali w postaci fazy stałej (wytrącenia osadów). Obliczone równania równowag termodynamicznych reakcji dla obu modeli dotyczą warunków istniejących w doświadczeniach woltamperometrycznych, tj. stałej siły jonowej i stałego stężenia ksantogenianu (zmianę stężenia ksantogenianu wskutek sorpcji można pominąć). Ponieważ zbliżone warunki panują przy prowadzeniu flotacji "czystych" minerałów, gdzie stosunek

fazy stałej (minerału) do roztworu wynosi 1:100, a nawet 1:1000, przedstawione diagramy mogą być pomocne w interpretacji rezultatów takich eksperymentów.

PODZIĘKOWANIE

Pracę sfinansował KBN, Grant nr 9 0451 91 01.

LITERATURA

- Abramov A. A., *Trudy Inst. Mechan., Leningrad* 1968, 279-293.
- Chmielewski T., Lekki J., *Minerals Eng., Vol.2, No.2, (1989)* 387-391.
- Fuerstenau M. C., "Thiol collector adsorption processes", *Inf. Circ. U.S. Bur. Mines* 8818, (1980) 7-24.
- Garrels R. M., Christ C. L., "Solutions, Minerals and Equilibria" Harper and Row, New York, 1965.
- Hepel T., Hepel M., Pomianowski A., *Fiz. Prob. Przer. Kop. Zesz.7, Gliwice* 1973, 23-42.
- Hepel T., Pomianowski A., *Fiz. Probl. Przer. Kop., Zeszyt 7, (1973)* 43-60.
- Kowal A., Pomianowski A., *Electroanal. Chemistry, Interf. Electrochem.* 46 (1973) 411-420
- Lekki J. J., *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 22 (1990) 89-99.
- Lekki J., Chmielewski T., *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii* 19, (1987) 99-110.
- Lekki J., *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 24, (1991) 139-150
- Leppinen J. O., Rastas J.K., *Colloids Surfaces*, 20, (1986) 221-265.
- Mielczarski J. A., *Zesz. Nauk. Pol. Śl. Zeszyt 116, Gliwice, (1987)*
- Mitrofanov S. I., *Selektywa Flotacja, Moskwa* 1958 (str. 100), (Ros.)
- Naumov G. B., Ryzenko B. N., Chodakovski I. L., *Zbiór danych termodynamicznych, Atomizdat, Moskwa* 1971 (Ros.).
- Potter R. W., *Economic Geology* 72, 1524, (1977).
- Woods R., *J. Phys. Chem.*, 75 (3), (1971) 354-362.

Lekki J.J. Thermodynamical analysis of surface compounds in the pEtX-pH diagrams for the PbS-KEtX and Cu₂S-KEtX systems. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 25 (1992) 101 - 110 (Polish text).

It was assumed that PbX₂*PbS was the surface product on galena whereas Cu₂X₂*Cu₂S and (CuX₂)₂*Cu₂S were assumed to form on chalcocite in aqueous ethyl xanthate (X) solutions. Surface compounds were considered in the pEtX-pH diagrams for the nPbS-KEt and Cu₂S-KEtX systems calculated with the assumption of metastability of elemental sulphur.