

Janusz LEKKI *

Tomasz CHMIELEWSKI **

POWSTAWANIE DWUKSANTOGENU NA POWIERZCHNI GALENY RÓŻNEGO POCHODZENIA

Wykonano pomiary woltamperometryczne i potencjostatyczne w roztworach K₂EtX na dwu próbkach galeny, różniących się zasadniczo swoimi własnościami flotacyjnymi (PbS-Bytom i PbS-Bulgaria). Zaobserwowano, że procesy elektrochemicznego wiązania ksantogenianu są na obu galenach identyczne. Przyjęto, że obecny na elektrodach dwuksantogen – identyfikowany za pomocą spektroskopii IR-ATR – tworzy się w reakcji sorbowanego rodnika z jonem ksantogenianowym z roztworu. Analizy produktów wydzielonych potencjostatycznie na powierzchni obu próbek minerałów pozwoliły stwierdzić w nich różny względny udział dwuksantogenu. Uznano, że fakt ten spowodowany jest różną mikrostrukturą PbS, która bądź preferuje tworzenie jednego z produktów, bądź powoduje różny rozdział wydzielonych $Pb(EtX)_2$ i $(EtX)_2$ między powierzchnię siarczku i roztwór.

WPROWADZENIE

Chemisorpcja ksantogenianu na galenie odgrywa istotną rolę we flotacji tego minerału. Elektrochemiczne badania podstaw procesu chemisorpcji K₂EtX doprowadziły ich autorów do zgodnego wniosku, że chemisorpcyjne wiązanie ksantogenianu z galeną poprzedzone jest utworzeniem rodnika ksantogenianowego zaadsorbowanego na powierzchni minerału (Woods R., 1971; Nowak P., Strojek J.W., 1980). Rola tego rodnika w dalszych etapach procesu chemisorpcji nie została dotychczas jednoznacznie wyjaśniona. Część autorów jest zdania, że bierze on udział w procesie tworzenia dwuksantogenu lub ksantogenianu ołowianego (Richardson P.E., O'Dell C.S., 1985) większość natomiast reprezentuje

* Instytut Górnictwa Politechniki Wrocławskiej

** Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej

pogląd, że do utworzenia $(\text{EtX})_2$ na powierzchni galeny w ogóle nie dochodzi (Nowak P., Strojek J.W., 1980; Mielczarski J., 1987; Greenler R., 1969).

W naszej poprzedniej pracy (Chmielewski T., Lekki J., 1988) pokazaliśmy możliwość tworzenia dwuksantogenu w układzie: galena - roztwór etylowego ksantogenu potasowego, sugerując, że powstaje on w reakcji sorbowanego rodnika z jonem ksantogenu z roztworu, która wymaga znacznych nadpotencjałów. Wytypowaliśmy również galeny różnego pochodzenia o wysokim stopniu czystości (powyżej 99% PbS) różniące się zasadniczo właściwościami flotacyjnymi i to zarówno w odniesieniu do flotacji bezkolektorowej (Lekki J., Chmielewski T., 1987(a)) jak i ksantogenu (Lekki J., Chmielewski T., 1987(b)). Zauważyliśmy, że procesy elektrochemiczne w układzie: galena-roztwór KEtX są identyczne, a podział powstających produktów utlenienia między powierzchnię siarczku a roztwór jest funkcją ich mikrostruktury. Celowym więc w tej pracy stało się sprawdzenie roli badanej wcześniej mikrostruktury (Lekki J., Chmielewski T., 1987(a)) w procesie powstawania dwuksantogenu na tych samych naturalnych minerałach.

MATERIAŁY I METODYKA POMIARÓW

Pomiary woltamperometryczne prowadzono na elektrodach wykonanych z próbek naturalnych minerałów ze złóż polskich (PbS-"Bytom") i bułgarskich (PbS-"Bułgaria"). Obie próbki galeny różniły się w sposób zasadniczy flotowalnością bezkolektorową (Lekki J., Chmielewski T., 197(a)) jak i ksantogenu (Lekki J., Chmielewski T., 1987(b)). Szczegółowy sposób wykonania elektrod pomiarowych opisano we wcześniejszych pracach (Lekki J., Chmielewski T., 1987(a); Lekki J., Chmielewski T., 1987(c)). Krzywe polaryzacyjne rejestrowano w roztworach buforowych o $\text{pH} = 9,2$ ($0,1 \text{ M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) odpowietrzanych za pomocą azotu przepuszczanego przez podwójną płuczkę pirogallolową. Stosowano standardowy układ trójelektrodowy, w którym elektroda galenowa stanowiła elektrodę badaną. Potencjał elektrody badanej kontrolowano względem nasyconej elektrody kalomelowej (NEK). Zestaw stosowanej aparatury pomiarowej był identyczny jak w pracach wcześniejszych (Lekki J., Chmielewski T., 1987(a); Lekki J., Chmielewski T., 1987(b); Lekki J., Chmielewski T., 1987(c)).

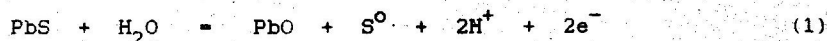
Elektrody galenowe szlifowano przed każdym pomiarem papierem ściernym o gradacji 600, myto wodą destylowaną i umieszczano w naczynku pomiarowym przy potencjale zabezpieczającym $-0,6 \text{ V(NEK)}$ lub $-0,8 \text{ V(NEK)}$. Roztwór przedmuchiwano azotem przez kilkadziesiąt sekund, po czym wyłączano przepływ azotu i rozpoczynano rejestrację krzywych prąd-potencjał. Ten sposób przygotowania powierzchni galeny zapewniał

zachowanie jej w stanie nieutlenionym, a własności elektrokatalityczne minerału w procesie wiązania KETX były identyczne jak w przypadku elektrody siarczowanej na drodze elektrochemicznego wydzielania świeżej warstewki PbS (Lekki J., Chmielewski T., 1988) lub przełamanej w odtlenionym roztworze ksantogenu (Lekki J., Chmielewski T., 1987(c)).

Skład produktów tworzących się na powierzchni elektrod galenowych w warunkach potencjostatycznych analizowano techniką IR-ATR na spektrofotometrze Specord 71 IR (Carl Zeiss Jena) wyposażonym w jednowiązkową przystawkę ATR o parametrach: $n = 4$, $Q = 45^\circ$, $N = 17$ (Kiełkowska M. et al.). Przed każdym pomiarem kontrolowano czystość elementu refleksyjnego, rejestrując widmo układu: powietrze-german i uzyskując w ten sposób linię tła. Widma wzorcowe wykonywano dla czystych, kilkakrotnie krystalizowanych substancji ($Pb(EtX)_2$, $(EtX)_2$ oraz ich mieszanin. Produkty reakcji elektrodowych wydzielone w trakcie 5-minutowej, potencjostatycznej polaryzacji na obu próbkach galeny z roztworu KETX o stężeniu $1 \cdot 10^{-3} M$ poddano analizie IR-ATR przez skontaktowanie elektrody z elementem refleksyjnym, na którym naniesiona była kropla acetonu. Widma rejestrowano po odparowaniu acetonu. W celu identyfikacji produktów reakcji elektrodowych otrzymane widma porównywano z widmami czystych substancji i ich mieszanin w określonych stosunkach.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Na rys.1 przedstawiono krzywe woltamperometryczne zarejestrowane na elektrodach galenowych: PbS-„Bytom” i PbS-„Bułgaria”. Rejestracje krzywych prowadzono zarówno w roztworze buforowym bez ksantogenu (rys.1a) jak i w roztworze KETX o stężeniu $1 \cdot 10^{-3} M$ (rys.1a,b). Zgodnie z danymi Gardniera i Woodsa (Gardner J., R., Woods R., 1979) oraz Pritzker (Pritzker M. D. et al., 1985), którzy badali reakcje elektrochemiczne na powierzchni galeny, wzrostowi prądu anodowego, obserwowanemu na krzywej rejestrowanej w roztworze bez ksantogenu (rys.1a) można przypisać proces utleniania galeny zgodnie z reakcją:



Rys.1 Krzywe woltamperometryczne zarejestrowane na elektrodach galenowych (PbS-"Bytom" i PbS-"Bułgaria") w roztworze buforowym o pH=9,2 (0,1 M czteroboran sodowy) oraz w obecności KEtX o stężeniu 0,01M. Szybkość polaryzacji: $dE/dt = 20 \text{ mV/s}$.

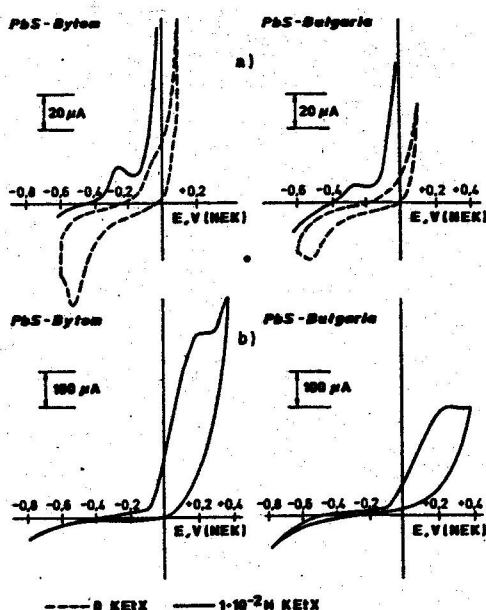
(a) w zakresie: $-0,6 \rightarrow +0,1 \text{ V}$

(b) w zakresie: $-0,8 \rightarrow +0,4 \text{ V}$

Fig.1. Voltammetric curves for galena electrodes (PbS-"Bytom" and PbS-"Bułgaria") in 0,1 M sodium tetraborate (pH=9.2) (dotted lines) and in 0,01M KEtX (solid lines). Sweep rate: $dE/dt = 20 \text{ mV/s}$.

(a) potential range: $-0,6 \rightarrow +0,1 \text{ V}$

(b) potential range: $-0,8 \rightarrow +0,4 \text{ V}$

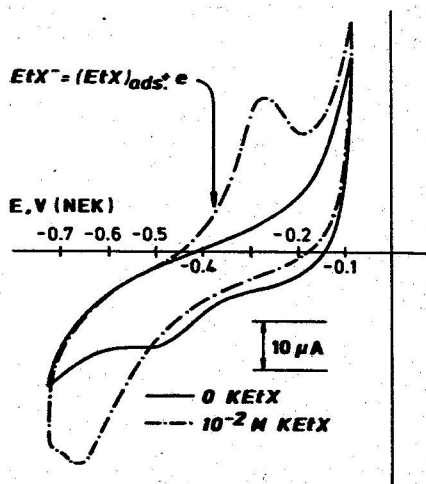


Pik widoczny w katodowej części krzywej odpowiada redukcji produktów utlenienia galeny wydzielonych na jej powierzchni w reakcji (1).

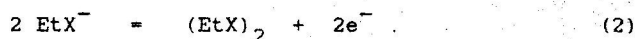
W roztworze ksantogenianu o stężeniu $1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ na obu galenach rejestrowano pik w zakresie potencjałów od $-0,40 \text{ V}$ do $-0,10 \text{ V (NEK)}$, któremu – zgodnie z sugestiami Woodsa (Woods R., 1971) oraz Richardsona i O'Della (Richardson P.E., O'Dell C.S., 1985) – odpowiada utworzenie rodnika ksantogenianowego na powierzchni PbS. W naszej wcześniejszej pracy (Lekki J., Chmielewski T., 1987(c)) pokazaliśmy sposób wyodrębnienia pików adsorpcji i desorpcji produktu powierzchniowego, wyznaczyliśmy potencjał adsorpcyjny i wartość jego przesunięcia ($\Delta E = -0,12 \text{ V}$) w stosunku do potencjału równowagowego dla objętościowej reakcji tworzenia $\text{Pb}(\text{EtX})_2$.

Rys.2. Krzywe woltamperometryczne zarejestrowane na elektrodzie galenowej w 0,1 M roztworze czteroboranu sodowego (pH=9,2) oraz w obecności 0,01M KEtX. Szybkość polaryzacji: $dE/dt=10$ mV/s. Potencjał adsorpcyjny (zaznaczony strzałką) wyznaczono w oparciu o wcześniejsze dane (Lekki J., Chmielewski T., 1987).

Fig.2. Voltammetric curves for galena electrode in 0.1M sodium tetraborate and in 0.01M KEtX. Sweep rate: $dE/dt=10$ mV/s. Adsorption potential (indicated by the arrow) was calculated after Lekki and Chmielewski (1987).

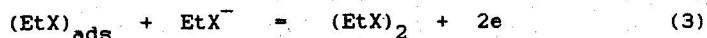


Na rys.2 pokazano fragment krzywej polaryzacji zarejestrowanej na galenie "Bytom" w roztworze ksantogenu w zakresie potencjałów od -0,7 do -0,1 V(NEK), na którym dobrze widoczny jest przedpik reakcji powierzchniowej. Ładunek elektryczny odpowiadający temu pikowi ($261,5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) jest równoważny 2,84 monowarstwowi zaadsorbowanego rodnika w odniesieniu do geometrycznej powierzchni elektrody. Wzrost prądu obserwowany powyżej potencjału pikowego stanowi sugestię, że w obszarze tym zachodzą zarówno reakcje objętościowe (gęstość prądu w zakresie potencjałów powyżej potencjału pikowego rośnie ze wzrostem stężenia KEtX w roztworze (Lekki J., Chmielewski T., 1987(c)) jak i reakcje zaadsorbowanego rodnika ksantogenu z jonem ksantogenu z roztworu. Spektroelektrochemiczne pomiary prowadzone przez Nowaka i Strojka (Nowak P., Strojek J.W., 1980) na galenie w obecności KEtX doprowadziły autorów do wniosku, że pierwszym etapem sorpcji ksantogenu na powierzchni PbS jest powstanie monomolekularnej warstewki chemisorbowanych rodników ksantogenu, a następnie powolne tworzenie się ksantogenu ołowianego. Autorzy wykazali, że w zakresie potencjałów do 0,0 V(NEK) w produktach reakcji na powierzchni PbS obecna jest jedynie faza $\text{Pb}(\text{EtX})_2$. Nie stwierdzili oni obecności dwuksantogenu, chociaż przy stosowanym przez nich stężeniu ksantogenu ($1 \cdot 10^{-3} \text{M KEtX}$) potencjał równowagowy wyliczony dla reakcji objętościowej:

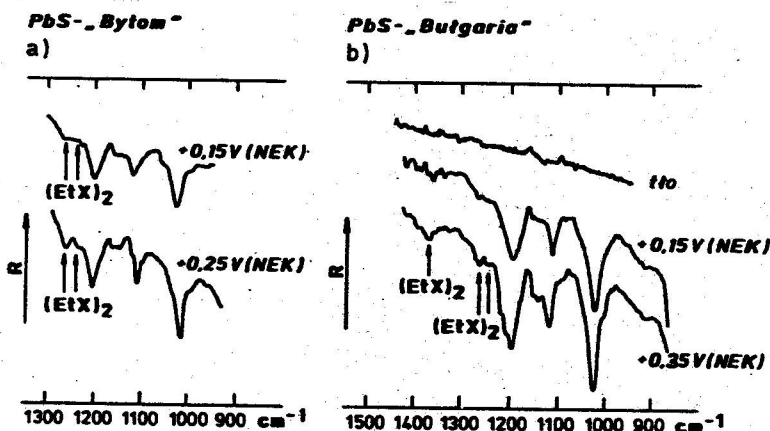


wynosi -0,138 V(NEK) (Toperi D., Tolun R., 1969).

Dwuksantogen może pojawić się w układzie: galena-roztwór KETX bądź w wyniku reakcji objętościowej (2), bądź jako produkt reakcji jonu ksantogenianowego z roztworu z sorbowanym rodnikiem na powierzchni PbS:



Możliwość takiej reakcji sugerował Woods (Woods R., 1971) na podstawie badań elektrochemicznych oraz – bez przedstawienia dowodów – Richardson i O'Dell (Richardson P.E., O'Dell C.S., 1985).



Rys.3. Widma IR-ATR produktów wydzielanych potencjostaticznie na elektrodach galenowych. Potencjały wydzielania: +0,15 i +0,25V(NEK) dla PbS-Bytom (a) oraz +0,15 i +0,35 V(NEK) dla PbS-Bulgaria (b). Zaznaczono widmo układu: german-powietrze (tł0).

Fig.3. IR-ATR spectra for electrode products formed potentiostatically on the PbS electrodes under the following potentials:

(a) PbS-Bytom – +0,15 and +0,25 V(SCE)

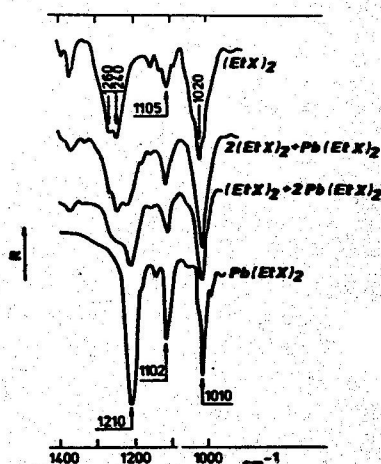
(b) PbS-Bulgaria – +0,15 and +0,35 V(SCE)

The background spectrum for germanium-air system is indicated as "tł0".

Na rys.1b przedstawiono przebiegi krzywych woltamperometrycznych w roztworze KETX o stężeniu $1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ w rozszerzonym do +0,40 V(NEK) zakresie potencjałów, w którym obserwować można rozwój procesów objętościowych. Wzrost prądu powyżej potencjału -0,10 V(NEK) i powstanie piku przy potencjale ok. +0,20 V stanowiły sugestię, że utworzenie dwuksantogenu na galenie wymaga znacznych nadpotencjałów. Rezultaty pomiarów woltamperometrycznych wykonanych na obu próbkach galeny wykazały, że ich własności elektrokatalityczne są w badanych procesach identyczne; rozważono więc konieczność identyfikacji produktów obecnych na powierzchni elektrod.

Rys.4. Widma IR-ATR czystych: $(\text{EtX})_2$ i $\text{Pb}(\text{EtX})_2$ oraz ich mieszanin w podanych stosunkach.

Fig.4. IR-ATR spectra for analytical grade $(\text{EtX})_2$ and $\text{Pb}(\text{EtX})_2$ as well as their mixtures in different weight ratios.



W celu zidentyfikowania produktów reakcji elektrodowych na badanych galenach, wykonano eksperymenty ich potencjostatycznego wydzielenia w czasie 5 minut, a następnie analizy produktów reakcji technika IR-ATR (rys.3a,b). Wydzielanie prowadzono z roztworu ksantogenu o stężeniu $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, przy potencjałach +0,15 i +0,25 V(NEK) – w przypadku galeny "Bytom" oraz +0,15 i +0,35 V(NEK) – w przypadku galeny "Bułgaria". Dla ułatwienia interpretacji otrzymanych widm, na rys.4 pokazano widma wzorcowe czystych: $\text{Pb}(\text{EtX})_2$ i $(\text{EtX})_2$ oraz mieszanin tych substancji w podanych stosunkach. Otrzymane widma produktów reakcji elektrodowych (rys.3) dowodzą, że na powierzchni galeny – "Bytom" (rys.3a) tworzy się dwuksantogen w mieszaninie z ksantogenianem ołowiowym (pojawienie się charakterystycznego pików przy 1260 cm^{-1}). Kształt otrzymanych widm produktów wydzielonych na galenie – "Bytom" jest zbliżony do kształtu widma wzorcowego mieszaniny, w której stosunek $\text{Pb}(\text{EtX})_2$ do $(\text{EtX})_2$ wynosi 2:1. Wzrost pików 1260 cm^{-1} , zarejestrowanego dla produktów wydzielonych przy potencjale +0,25 V świadczy o wzroście względnego udziału $(\text{EtX})_2$ ze wzrostem potencjału wydzielenia.

Widmo IR-ATR produktów wydzielonych na powierzchni galeny "Bułgaria" (rys.3b) świadczy o tym, że głównym produktem powstałym na powierzchni tego minerału jest ksantogenian ołowiawy. W przeciwieństwie do galeny "Bytom" można przyjąć, że względny udział $(\text{EtX})_2$ w produktach na powierzchni PbS – "Bułgaria" jest przy potencjale +0,15V znacznie niższy. Dopiero przy potencjale +0,35 V obserwuje się wyraźny wzrost udziału $(\text{EtX})_2$ w produktach.

PODSUMOWANIE

Wykazana wcześniej możliwość tworzenia dwuksantogenu na galenie została potwierdzona na dwu naturalnych galenach, różniących się zasadniczo swoimi własnościami flotacyjnymi (PbS – "Bytom" i

PbS-"Bułgaria"). Wykazano, że w przypadku obu siarczków sorpcja ksantogenu zachodzi z utworzeniem rodnika przy potencjałach niższych od potencjału równowagowej objętościowej reakcji tworzenia $Pb(EtX)_2$. Pokazano, że tworzenie rodnika zachodzi identycznie na obu elektrodach (uwzględniając różnice ich powierzchni geometrycznych).

Rozwinięcie procesów objętościowych wykazało, że również te procesy zachodzą na obu elektrodach identycznie, podczas gdy względny udział dwuksantogenu w produktach wydzielonych na elektrodach jest różny. Na elektrodzie PbS-"Bytom" obserwowano większy względny udział $(EtX)_2$ w wydzielonych produktach w porównaniu z elektrodą PbS-"Bułgaria". Dane te są świadectwem roli mikrostruktury powierzchni badanych galen w procesie tworzenia dwuksantogenu.

Obserwowane fakty eksperymentalne (takie same przebiegi krzywych polaryzacyjnych) sugerowały, że również i skład produktów powinien być podobny. Tym samym rolę mikrostruktury galeny w procesie tworzenia $(EtX)_2$ upatrywać można bądź w dystrybucji produktów między powierzchnię a roztwór, bądź w preferowaniu tworzenia jednego z produktów tj. $(EtX)_2$ lub $Pb(EtX)_2$. W badanym przypadku mikrostruktura galeny "Bytom" preferuje tworzenie dwuksantogenu.

L I T E R A T U R A

Gardner J.R., Woods R., 1979, J.Electroanal.Chem. 100, 447-459.

Greenler R., 1969, J.Phys.Chem., 66, 269.

Kiełkowska M., Łapkowski M., Strojek J., Przystawka całkowitego wewnętrznego odbicia do spektrofotometrów, Patent PRL Nr.110960.

Chmielewski T., Lekki J., 1988, Powstawanie dwuksantogenu na powierzchni galeny, Zjazd Naukowy PTChem., Łódź, wrzesień 1988 (komunikat).

Lekki J., Chmielewski T., 1987 (a), Wpływ mikrostruktury na flotowalność bezkolektorowa galeny, XXI Krakowska Konferencja Naukowo-Techniczna Przeróbki kopalin, Koninki 1987, Wydawnictwo AGH, Kraków 1987, str.125-142.

Lekki J., Chmielewski T., 1987 (b) Wpływ mikrostruktury na flotowalność galeny w roztworach etylowego ksantogenu potasowego, XXI Krakowska Konferencja Naukowo-Techniczna Przeróbki Kopalin, Koninki 1987, Wyd. AGH Kraków 1987, str.143-153.

Lekki J., Chmielewski T., 1987(c) Elektrochemiczne badania sorpcji $KETX$ na galenie, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii 19, 99-110.

Mielczarski J.A., 1987. Struktura warstwy adsorpcyjnej tiolowych odczynników flotacyjnych na miedzi i minerałach siarczkowych, Politechnika Śląska, Zeszyty Naukowe Nr.1014, Gliwice 1987 (praca habilitacyjna).

Nowak P., Strojek J.W., 1980. Spektrofotometryczne badania połączeń powierzchniowych powstających na elektrodach siarczkowych w trakcie polaryzacji anodowej w roztworach etylowego ksantogenu potasowego, w pracy: „Adsorpcja na elektrodach i inhibitowanie reakcji elektrodowych” (pod redakcją Z.Galusy), PWN Warszawa-Lódź 1980, str.253-259.

Pritzker M.D., Yoon R.H., Basilio C., Choi W.Z., 1985, Can.Met.Q., 24(1), 27-38.

Richardson P.E., O'Dell C.S., 1985, J.Electrochem.Soc., 132(6),1350-1353.

Toperi D., Tolun R., 1969, Trans.Inst.Min.Metall., 78,191.

Woods R., J.Phys.Chem., 1971, 75(3),354-362.

ABSTRACT

Lekki J., Chmielewski T., The formation of dixanthogen on the surface of galena of different origin, Physicochem.Probl.Minor.Proc.,20 (polish text). 115-124.

Voltammetric and potentiostatic experiments in K₂S₂O₈ solutions have been carried out using electrodes cut from galena samples of different flotabilities. Electrochemical processes of xanthate binding to the electrode surface were found to be identical for both galena samples. Dixanthogen analysed by IR-ATR spectroscopy was assumed to be formed during a reaction of adsorbed EtX radical with xanthate ion from solution.

The analysis of electrode products formed potentiostatically revealed a difference in dixanthogen content on the surfaces of both galena specimens. We suggested that this difference results from the microstructure of PbS specimens, i.e. the formation of Pb(EtX)₂ or (EtX)₂ is preferred or these products are distributed in different ways between the PbS surface and the solution as a separate phase.

СОДЕРЖАНИЕ

Я.Лекки, Т.Хмелевски, 1988. Образование двуксантогената на поверхности галенита различного происхождения. Физикохимические вопросы обогащения, 20; 115-124.

Произведены вольтамперметрические и потенциостатические измерения в растворах K₂S₂O₈ на двух видах галенита, резко отличающихся флотационными свойствами (PbS -Бытом и PbS -Болгария). Замечено, что процессы

электрохимического связывания ксантогената на поверхности каждого рода галенита являются одинаковыми. Принято, что двуксантогенат, присутствующий на исследованных электродах (идентифицированный методом спектроскопии IR-ATR) образуется после реакции адсорбируемого радикала EtX с ионом ксантогената из раствора.

Анализ продуктов, образовавшихся потенциостатическим путем на поверхности исследованных минералов, показал разное содержание двуксантогената. Доказано, что за этот факт отвечает микроструктура галенитов, которая или предпочитает образование одного из продуктов или вызывает разный раздел возникнувших веществ $\text{Pb}(\text{EtX})_2$ и $(\text{EtX})_2$ между поверхностью сульфида и раствором.